朱青, 万济铭, 刘园, 等. 卤氧化铋基改性光催化剂的制备及环境修复领域的应用进展[J]. 净水技术, 2024, 43(10): 20-28,39. ZHU Q, WAN J M, LIU Y, et al. Preparation of bismuth oxyhalide-based modified photocatalysts and application progress in environment remediation [J]. Water Purification Technology, 2024, 43(10): 20-28,39.

# 卤氧化铋基改性光催化剂的制备及环境修复领域的应用进展

朱 青1,万济铭2,刘 园1,刘一帆3,余美睿3,王 俏3,\*

(1.广东省九域工程技术咨询有限公司,广东广州 510635;2.南京林业大学生命科学学院,江苏南京 210023;3.广东工业大学土木与交通工程学院,广东广州 510006)

**摘 要** 卤氧化铋(BiOX,X=Cl,Br,I)作为一种新型光催化剂,因其独特的层状结构和适宜的禁带宽度,受到环境领域研究 者的广泛关注。然而,光生电荷易复合的不足限制了其进一步应用,对 BiOX 进行改性以提高其光催化活性是解决上述问题 的关键手段。文中综述了近年来改性卤氧化铋光催化技术方面的研究进展,详细阐述了富铋型、掺杂、缺陷、异质结、形貌调 控等多种改性 BiOX 的合成策略,并总结了改性 BiOX 在环境修复领域中的发展现状,最后对改性 BiOX 光催化技术未来的发 展趋势及面临的挑战进行了总结和展望。

关键词 卤氧化铋(BiOX) 光催化 改性策略 合成方法 环境修复
中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2024)10-0020-10
DOI: 10.15890/j. enki. jsjs. 2024. 10.003

## Preparation of Bismuth Oxyhalide-Based Modified Photocatalysts and Application Progress in Environment Remediation

ZHU Qing<sup>1</sup>, WAN Jiming<sup>2</sup>, LIU Yuan<sup>1</sup>, LIU Yifan<sup>3</sup>, YU Meirui<sup>3</sup>, WANG Qiao<sup>3,\*</sup>

(1. Guangdong Jiuyu Engineering and Technology Consulting Co., Ltd., Guangzhou 510635, China;

2. College of Life Sciences, Nanjing Forestry University, Nanjing 210023, China;

3. School of Civil and Transportation Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

**Abstract** As a novel photocatalyst, bismuth oxyhalide (BiOX, X=Cl, Br, I), has attracted extensive attention from environmental researchers due to its unique layered structure and suitable band gap. However, the lack of rapid recombination of photoelectron-hole pairs limits its further applications. Modification of BiOX to improve its photocatalytic activity is a key strategy to solve the above issue. In this review, the research progress in photocatalytic technology of modified bismuth oxyhalide in recent years is summarized, and the synthesis strategies of bismuth-rich BiOX, doping, defect, heterojunction, morphology regulation and other modified BiOX are described in detail. Moreover, the development status of modified BiOX in the field of environmental remediation is reviewed. Finally, the development trend and challenges of modified BiOX photocatalytic technology in the future are summarized and prospected. **Keywords** bismuth oxyhalide (BiOX) photocatalysis modification strategy synthetic method environmental remediation

近年来,全球工业的快速发展导致了较为严重 的环境污染问题,而半导体光催化技术作为一种解 决环境修复的有效手段受到了研究者的广泛关 注<sup>[1]</sup>。卤氧化铋(BiOX,X=Cl、Br、I)作为一类可见 光响应的光催化剂,其晶体框架由双卤素层[X]和 夹在双卤素层之间的萤石状层[Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]构成,形成开 放式的[X-Bi-O-Bi-X]层状结构(图1)<sup>[2]</sup>。同时由 于层状结构可以提供足够的空间来极化相关原子和 轨道,激发(Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sup>2+</sup>层和卤素层之间形成内部电场 (IEF)效应,从而在解决环境问题方面表现出了优 异的催化性能。然而 BiOX 光催化技术仍然存在一 些不足,例如对可见光吸收能力有限,以及光生的复

<sup>[</sup>收稿日期] 2023-09-18

<sup>[</sup>基金项目] 国家自然科学基金青年基金项目(22006200);广州市 科技计划基础与应用基础研究项目(202102020348)

<sup>[</sup>作者简介] 朱青(1975— ),男,高级工程师,研究方向为水污染 处理技术,E-mail:249786015@qq.com。

<sup>[</sup>通信作者] 王俏,副教授,研究方向为水污染处理技术, E-mail: wangqiao@gdut.edu.cn。

合速率较快等,这在一定程度上限制了其可见光催 化活性的进一步提高及在环境修复领域的实际工程 应用<sup>[3]</sup>。因此,针对 BiOX 进行改性研究并构建高 效光催化剂,是现阶段的研究热点之一且具有重要 实际意义。本文针对近年来开发的多种 BiOX 光催 化剂改性策略及其在环境领域的应用进展进行了综 述,以期为开发高效新型的 BiOX 光催化材料及环 境领域后续应用研究提供参考。



(a) BiOX晶体单胞 (b) 具有[X-Bi-O-Bi-X]层状结构的三维BiOX晶体

**图 1** BiOX 的晶体框架 Fig. 1 Crystal Frame of BiOX

## 1 BiOX 基光催化剂的改性策略

## 1.1 富铋型 BiOX

从能带理论的角度分析,BiOX 的导带(CB)主要由 Bi 6p 轨道构成,而价带(VB)轨道主要由 O 2p 和 X  $np(n=3,4 \ and 5, X=Cl, Br \ and I)$ 杂化构成,通过调控 BiOX 材料中的 Bi: O: X 比值可有效调节 禁带宽度和能带位置,从而调节光催化活性。量子力学计算研究表明,通过脱卤作用增大 Bi 与 X 的比值,构建富铋型 Bi<sub>x</sub>O<sub>y</sub>X<sub>z</sub> 结构可增强 CB 杂化程度, 有利于光子的有效吸收并促进光生电子-空穴对( $e^{-}/h^{+}$ )的快速分离<sup>[4]</sup>,因此合成 Bi<sub>x</sub>O<sub>y</sub>X<sub>z</sub> 是一种有效的 BiOX 改性策略。目前,水热法、高温煅烧法和分子前 驱体法是制备 Bi<sub>x</sub>O<sub>x</sub>X<sub>z</sub>(x:z>1)的主要方法。

水热法/溶剂热法是制备  $Bi_xO_yX_2$  材料最常用 的方法。Chen 等<sup>[5]</sup>以  $Bi(NO_3)_3$  和 KBr 为 Bi 和 Br 源,通过调节水热体系的酸碱度,可制备出不同形貌 的  $Bi_xO_yBr_2$ 。在 pH 值由 1 变化到 14 时,样品形貌 先由三维花状结构转化为纳米片,再逐渐转变为棒 状结构。Wang 等<sup>[6]</sup>通过水热法合成了带隙较窄的  $Bi_{12}O_{17}Cl_2$  纳米带,在可见光照射 2 h 下,双酚 A (BPA)降解率超过了 95%,其光催化活性分别为 BiOCl 和 TiO<sub>2</sub> 的 20 倍和 40 倍,这也是由于 Bi : O : Cl 比例改变,从而使能带结构优化,光催化活性 增强。Dong 等<sup>[7]</sup>以 0.1 mol/L 的甘露醇溶液为溶 剂,同时添加 Bi(NO\_3)\_3·5H\_2O 和聚乙烯吡咯烷酮为 前驱体,并控制反应体系 pH 值为 11.5,在 140 ℃下 反应 24 h 可合成 Bi<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Cl,所制备的 Bi<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Cl 具有比 BiOCl 更窄的带隙<sup>[8]</sup>,对四环素(TC)的降解表现出 更优异的光反应性(73.4%),反应速率是 BiOCl 的 1.8 倍。

此外,富铋型 BiOX 还可通过 BiOX 前驱体结合 碱溶液浸泡或高温煅烧的方法来合成。Zhou 等<sup>[9]</sup> 以灰白色的 BiOBr 为前驱体,在空气中以 2 ℃/min 的加热速率在 500 ℃的马弗炉中煅烧 5 h 制成深黄 色的 Bi<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Br,其在 150 min 可见光照射下可实现对 有机染料甲基橙(MO)的有效降解,与前驱体 BiOBr 相比, Bi<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Br 的催化活性提高了 1.5 倍。此外 Bi<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Br还可以实现对亚甲基蓝(MB)、罗丹明 B (RhB)等其他染料的降解。Han 等<sup>[10]</sup>以 Bi(NO<sub>3</sub>), 5H<sub>2</sub>O 和 NH<sub>4</sub>Cl 为原料通过溶剂热(或水热)的方法 制备前驱体,再经过 500 ℃煅烧 5 h 制备 Bi<sub>\*</sub>O<sub>\*</sub>X<sub>\*</sub>, 通过调节前驱体制备过程中 Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O 和 NH<sub>4</sub>Cl的用量,可制得一系列富铋型 BiOX(Bi<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Cl、 Bi<sub>12</sub>O<sub>15</sub>Cl<sub>6</sub>、Bi<sub>12</sub>O<sub>17</sub>Cl<sub>2</sub>和Bi<sub>24</sub>O<sub>31</sub>Cl<sub>10</sub>),其中Bi<sub>12</sub>O<sub>15</sub>Cl<sub>6</sub> 表现出最高的光催化活性,其对 RhB 的光催化效率 在 30 min 内可以达到 99.85%, 与前驱体 BiOCl 相 比,Bi<sub>12</sub>O<sub>15</sub>Cl<sub>6</sub>的光催化活性提高了 2.3 倍。

## 1.2 元素掺杂

元素掺杂作为一种有效提高光催化效能的改性 策略,是通过引入外部或内部元素改变物相组成与 能带结构,进而达到促进光生 e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>的有效分离、扩 大光响应范围的目的<sup>[11]</sup>。元素掺杂包括金属掺杂、 非金属掺杂和双掺杂 3 大类<sup>[12]</sup>。迄今为止,金属元 素(如 Ti、Fe、Mn、Co 和稀土元素)和非金属元素(如 C、N、S 和 I)在 BiOX 中的掺杂改性策略都得到了广 泛研究。

在基本不改变层状结构情况下,金属元素掺杂 通过在 CB 下方形成掺杂能级来调控能带结构,也 可以对 BiOX 的形貌及高能晶面的暴露进行可控调 节,从而实现光催化效能的有效提高<sup>[13-14]</sup>。Wang 等<sup>[15]</sup>通过一步水热法制备了 Co 掺杂的 Bi/BiOBr 纳米片,Co 元素在 BiOBr 的带隙间形成掺杂能级, 有效地提高了光生电荷跃迁效率,从而提高了光催 化效能。与纯 Bi/BiOBr 相比,Co-Bi/BiOBr 在可见 光照射下对 BPA 的催化活性显著提高,在可见光照 射 30 min 内,去除率达到了 94%。Intaphong 等<sup>[16]</sup> 通过声化学方法成功合成了不同铕(Eu)含量的 Eu 掺杂 BiOI 样品,当 Eu-BiOI 受到可见光照射时, Eu3+ 掺杂剂作为电子清除剂可以接受 CB<sub>BOI</sub> 中的电子形 成 Eu<sup>2+</sup>, 而形成的 Eu<sup>2+</sup>可以释放电子到吸附的 O<sub>2</sub> 上产生超氧自由基阴离子(0;~),从而使 BiOI 光生  $e^{-}/h^{+}$ 的复合受到抑制,实现了 RhB 有效去除。相 比于纯 BiOI 和 1%~10% Eu 掺杂的 BiOI 纳米带, 1% Eu 掺杂的 BiOI 纳米带在 240 min 内表现出 98.4%的最佳光催化活性。Li 等<sup>[17]</sup>采用稀土金属 镧(La)掺杂策略,通过一步溶剂热法对 BiOI 微球 进行修饰, La3+通过取代 Bi3+进入 BiOI 晶格中, 减小 了 BiOI 带隙,从而增强了其光吸收能力;同时引入 氧空位(OVs),并通过解离水分子促进了更多的羟 基自由基的形成,基于3种因素共同促进了光催化 氧化活性,其中 0.3%La/BiOI 光催化氧化 NO 转化 率达到了74%。

非金属元素掺杂(例如硼、硫、碳等)通过在 VB 上方形成掺杂能级,有效实现对能带结构的调控和 光生电荷分离效应的增强。Dong 等<sup>[7]</sup> 通过溶剂热 法将硼元素引入了的 Bi<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Cl 超薄纳米片(BOC-B) 中,发现其具有优异的光吸收能力和光生  $e^{-}/h^{+}$ 分 离能力。由于硼原子的掺杂有效地诱导产生中间能 带的产生,使得催化剂的能带宽度从 2.79 eV 缩小 到 2.66 eV,将光响应区域从 450 nm 扩展到 557 nm;同时,形成电子捕获中心加速光生载流子的分 离,延长载流子寿命,提高 e<sup>-</sup>和 h<sup>+</sup>的利用率,使更多 的 e<sup>-</sup>和 h<sup>+</sup>参与到光催化反应中。因此,在可见光照 射下 BOC-B 可实现高效光催化 BPA (去除率为 30.7%,纯 Bi<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Cl 的 2.1 倍)和环丙沙星(CIP)的 降解(去除率为 92.3%, 纯 Bi<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Cl 的 3 倍)。Zeng 等<sup>[18]</sup>利用了水热法成功地制备了碳掺杂 BiOI(C-BiOI),碳掺杂使光催化材料比表面积增大、晶体尺 寸减小,并且在 BiOI 晶体内形成碳掺杂能级,拓宽 了可见光吸收范围,促进了光生载流子的分离,从而 实现光催化效能的有效提高。在可见光下,最优的 C-BiOI 样品对 MO 的降解率比纯 BiOI 高出 4.44 倍,且光催化合成氨的生成速率是 BiOI 的 3.7 倍。 此外,非金属元素掺杂和 OVs 的引入之间,也存在 协同效应。Wang 等<sup>[19]</sup>利用简单的热溶剂法成功地 合成了富有 OVs 的硫掺杂超薄 BiOBr 纳米片(BBxS),在可见光照射下,最佳 BB-5S 样品在 120 min 内对氯酚(4-CP)的降解效率为98%,分别是原始超 薄 BiOBr 和硫掺杂 BiOBr 的4.9 倍和18.0 倍。这 一优异的光催化性能是来源于硫掺杂与 OVs 协同 形成的新能带扩大了可见光吸收范围,并实现了有 效的电荷分离。

#### 1.3 表面缺陷

在本征 BiOX 表面引入一定浓度的缺陷点位, 可以使 BiOX 的微观结构、电子结构、原子配位数、 电荷传递等发生改变,甚至可以通过调节缺陷种类 和浓度来调控 BiOX 的微观结构和宏观性质。表面 缺陷主要包含阴离子缺陷、阳离子缺陷和多重缺陷 3 大类,其中 OVs 作为最常见的阴离子缺陷,其形成 能较低,是各类缺陷点位中最易形成的,因此吸引了 研究者们的广泛关注<sup>[20-21]</sup>。Zhang 等<sup>[22]</sup>用光诱导 法制备了具有可再生 OVs 的 BiOCl 纳米片, OVs 的 存在不仅增强了 BiOCl 对 CO, 的捕获能力, 而且提 高了  $e^{-}/h^{+}$ 的分离效率,从而实现了光照 8 h 内高达 8.1 μmol/g 的 CO 与 1.2 μmol/g 的 CH<sub>4</sub> 产量。同 时,由于氧原子密度高而双氧键能低,即使过量氧原 子已经填补了 BiOCl 结构中的 OVs, 光辐照也可以 使 OVs 再生,从而实现了催化剂活性的长期稳定。 Liao 等<sup>[23]</sup>使用水/乙二醇(EG)混合溶剂合成了 BiOCl,具有还原性的 EG 可在 BiOCl 表面诱导产生 大量 OVs。OVs 加速了光催化局域电子的捕获和转 移,有效活化分子氧为 0;-,且 OVs 改变了一氧化氮 (NO)的转化途径,从而有效将 NO 去除效率从 5.6%提高到 36.4%。除 OVs 之外, Guan 等<sup>[24]</sup>研究 发现,碘空位是 BiOX 中的一类新型缺陷,通过煅烧 法构筑了具有新型的碘空位的花状 BiOI1-\* 光催化 剂,当分别引入 6.25% 和 50% 的 I 空位时, BiOI 带 隙均减小,价带最大值(VBM)和导带最小值(CBM) 普遍下移。密度函数理论计算(DFT)表明,BiOI, 具有正的 VBM 位置,显著增强了氧化能力,因此有 效提高了光催化性能。

#### 1.4 异质结

构建异质结是一种有效提高光催化性能的方法,异质结是通过2种半导体材料界面紧密结合而 形成,从而实现光生电子的有效转移。传统的异质 结根据半导体材料导电类型的不同,可以分类为 nn型异质结<sup>[25]</sup>、p-p型异质结<sup>[26]</sup>和 p-n型异质结,其 中关于 p-n 结的研究最为广泛。BiOX 是 p 型半导 体,当与 n 型半导体相结合时,会在异质结界面处形

— 22 —

成空间电势差,从而构建内建电场,使光生 $e^{-}/h^{+}$ 在 微电场的作用下快速分离,延长载流子的寿命并提 高光催化效能。Li 等<sup>[27]</sup> 制备了基于 BiOCL/ BiOCOOH的 p-n 型异质结,通过提高载流子的分离 能力,显著增强光催化去除 MO 和 TC 的效能。降解 试验表明,投加了 0.6 mmol KCl 的 BiOCl/BiOCOOH 样品光催化活性最高,在 50 min 内可实现对 MO 的 完全去除,其降解速率常数为 0.059 9 min<sup>-1</sup>,是纯 BiOCOOH 和 BiOCl 样品的 9.7 倍和 2.9 倍: 同时光 照 60 min 后 TC 去除率为 80.4%,也明显高于纯 BiOCl (41.4%)和 BiOCOOH (21.1%)的去除率。 这是由于构建 BiOCl/BiOCOOH 异质结后加强了对 载流子的有效利用,在可见光照射下 BiOCl 和 BiOCOOH都能捕获光子,并在 CB 和 VB 中分别产  $\pm e^{-} \pi h^{+},$  光生  $e^{-}/h^{+}$  可以很容易地通过界面分别 聚集在 BiOCOOH 的 CB 和 BiOCl 的 VB 上,从而有 效地分离电子和空穴并提高光催化性能。Zhu 等<sup>[28]</sup>合成了 p-n 型 BiOCl/BiVO<sub>4</sub> 异质结材料,由于 p-n 界面的存在,在复合材料内引发了内建电场和 梯度 OVs,从而促进了载流子的分离迁移效率并提 高光催化降解苯酚的活性。此外,大量的 p-n 结光 催化剂,如 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/BiOI<sup>[29]</sup>、BiOI/Zn,TiO<sub>4</sub><sup>[30]</sup>、TiO<sub>2</sub>/ BiOBr<sup>[31]</sup>等也被研究者们进行了广泛研究。

同时,根据异质结中2种不同半导体(半导体 A、半导体 B)能带排列位置的不同,又可以划分为 Type-I型、Type-II型、Z型和S型异质结<sup>[32]</sup>。对于 Type-I型异质结,半导体 A 的 CB 和 VB 分别高于 和低于相应半导体 B 的能带,因此,在可见光的照 射下,光生  $e^{-}/h^{+}$ 将分别聚集在半导体 B 的 CB 和 VB上, $e^{-}$ 和 $h^{+}$ 都聚集在同一半导体 B上,Type-I型 异质结光催化剂无法有效分离光生 e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>,氧化还 原反应发生在氧化还原电位较低的半导体 B 上。 而对于 Type-Ⅱ型异质结,半导体 A 的 CB 和 VB 能 级高于半导体 B 的相应能级,因此,光生 e<sup>-</sup>将转移 到半导体 B, 而光生  $h^+$ 的迁移与 Type- I 型异质结类 似,与 Type-Ⅰ型异质结不同, Type-Ⅱ型异质结还原 反应和氧化反应分别发生在具有较低还原电位的半 导体 B 和具有较低氧化电位的半导体 A 上 [图 2 (a)]。其中,Type-II因其适当的能带边缘位置,可 产生有效的电荷分离而成为研究者们广泛关注的类 型。Peng 等<sup>[33]</sup>通过在 400 ℃空气中煅烧 BiOBr/Bi  $(OHC_2O_4) \cdot 2H_2O$  制备了  $Bi_{12}O_{17}Br_2/Bi_{24}O_{31}Br_{10}$ Type-II型异质结, Type-II型结构使其更有效吸收可 见光, 同时具有 2 种不同能级  $Bi_{12}O_{17}Br_2/Bi_{24}O_{31}Br_{10}$ 系统的异质结结构的形成可以增强光生  $e^- \pi h^+$ 的 分离, 相比于纯  $Bi_{12}O_{17}Br_2$ ,  $Bi_{12}O_{17}Br_2/Bi_{24}O_{31}Br_{10}$  系 统在降解 RhB(或苯酚)表现出更高的光催化性能, 在可见光照射下  $Bi_{12}O_{17}Br_2/Bi_{24}O_{31}Br_{10}$  光催化体系 1 h 可降解 97%的 RhB 溶液, 是纯  $Bi_{12}O_{17}Br_2$  的 2.2 倍, 并且, 在 4 h 内可以降解 60%的苯酚。 Khampuanbut 等<sup>[34]</sup> 采用常温沉淀法合成 WO<sub>3</sub>/ BiOBr Type-II 型异质结, 与纯 BiOBr 和 WO<sub>3</sub> 相比, WO<sub>3</sub>/BiOBr 异质结由于具有高 OVs 浓度和光生  $e^-/h^+$ 有效分离的特性, 从而在可见光照射下将胺高效 氧化偶联为亚胺。

在 Z 型异质结中,由于低能量载流子通过异质 结界面相复合,使得剩余光生 e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>实现空间分离 效应并具有更高能的电势[图 2(b)],因此该类型 异质结不仅具有传统异质结中提高光生载流子分离 效率的优点,而且还具有增强光生载流子的氧化还 原能力,进而实现光催化活性的显著提高。Wang 等<sup>[35]</sup>通过水热法成功地合成了具有不同 AgBr 含量 的新型 Z 机制 AgBr/BiO(HCOO)0.75 I0.25 异质结,Z 型结构使其具有更高的氧化还原电位和更优的载流 子分离效率,提高了对 BPA 的降解速度,异质结的 反应速率常数分别为纯 BiO(HCOO)0.75 I0.25 和纯 AgBr 样品的 1.9 倍和 7.5 倍,同时异质结对 BPA 也 表现出了优异的矿化能力,在0.5h可见光照射下 总有机碳去除率可达 37.1%。而与 Z 型异质结相 类似的S型异质结,其中强大氧化还原能力的光激 发电荷被保留参与界面催化反应,而弱的光激发电 荷由于内置电场的作用而重新组合。因此,该类型 异质结不仅可以增强光激发载流子的氧化还原能 力,还可以有效促进其分离和传输<sup>[36]</sup>,从而大大提 高S型异质结体系的催化反应速率,该体系中的电 荷转移路径在宏观上类似一个"阶梯"「图 2(c)]。 Wu 等<sup>[37]</sup> 通过溶剂热法合成的新型 S 机制的 BiOCl/CuBi,O<sub>4</sub> 异质结(BOC/CBO),有用的光生 e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>被分别保留在 BiOCl(BOC)的 VB 和 CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (COB)的 CB 中,而无用的光生  $e^{-}/h^{+}$ 重新结合,因 此该 S 型异质结在可见光照射下去除双氯芬酸 (DCF)时表现出增强的光催化性能,去除率高达 90%,远高于纯 BOC 和 COB。Xu 等<sup>[38]</sup>开发了一种基于 BiOI/BiVO<sub>4</sub> 复合材料的新型 S 型异质结, BiOI/BiVO<sub>4</sub> 异质结比 BiVO<sub>4</sub> 具有更高的  $e^-/h^+$ 分离度,基

于这种异质结构建光催化体系后,TC 和 RhB 在可见 光下的降解速率显著提高,分别是纯 BiVO<sub>4</sub> 的 3.1 倍 和 14.7 倍。



图 2 Type-Ⅱ型与 Z 型、S 型异质结的机理对比

Fig. 2 Comparison of Mechanism among Type-II , Z-Scheme and S-Scheme Heterojunction

#### 1.5 形貌调控

光催化剂的催化活性与其形貌密切相关。近年 来,BiOX 的多种纳米结构,如一维结构(纳米线/纤 维/管)、二维结构(纳米片/带)和三维结构(纳米 棒、花状、微球和纳米球状结构、量子点和空心纳米 结构)等,已被研究者们通过多种合成手段成功制 备,它们均具有更大的比表面积,可为光催化反应提 供更多的活性位点。Liang 等<sup>[39]</sup> 通过水热法合成了 BiOBr 三维纳米微球材料,由于其比表面积巨大,对 水中有机染料 RhB 具有强富集效应,使得高浓度的 RhB 可在光催化 0.5 h 后被完全去除。Liao 等<sup>[40]</sup> 以 Bi,O, 为前驱体,室温下水解法制备了具有高能 晶面(001)暴露的 BiOCl 纳米线阵列,成功将 BiOCl 的禁带宽度缩减至可见光范围,在90 min 光照下将 10 μmol/L 的 RhB 染料完全降解。Chen 等<sup>[41]</sup>开发 了一种 L-半胱氨酸辅助溶剂热合成二维 BiOBr 纳 米片的方法,半胱氨酸中的硫醇基团具有强稳定作 用,更优先与 Bi<sup>3+</sup>进行配位,从而使得 BiOBr 晶体沿 (110)方向定向生长为二维纳米片形貌。与精氨酸 和甘氨酸相比,以半胱氨酸导向的 BiOBr 纳米片对 头孢类药物展示出更优的光催化活性。

同时另有研究指出,不同溶剂黏度会影响离子 解离速率和粒子生长速率,从而对光催化剂的表面 形貌和光催化效率产生影响<sup>[42-43]</sup>。Arumugam 等<sup>[44]</sup>通过溶剂热法,使用不同的溶剂[水、甲醇 (MeOH)、乙醇(EtOH)和乙二醇(EG)]分别合成了 具有不同形貌的二维方形纳米片和三维分层花状的 BiOI 样品。其中三维花状微球 EG-BiOI 表现出最 高的光催化还原效率(98.8%),这归因于三维花状 微球比表面积更大,有利于在颗粒表面形成更多的 孔隙,从而为催化反应提供大量的活性位点,实现光 催化效能的有效提高。

#### 1.6 固溶体

固溶体是在不改变光催化剂整体晶体结构和对 称性的前提下,通过取代晶体结构中的部分原子,从 而实现半导体电子结构有效重构的光改性策略<sup>[45]</sup>。 目前,研究者们已成功研发一系列固溶体光催化剂, 例如 Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S<sup>[46]</sup> 和 Mn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>S<sup>[47]</sup> 等,并证实了其 具有有效提高光催化性能的能力。He 等<sup>[48]</sup>利用水 热法成功地构建了具有富 OVs 的 BiOBr. I.\_. 固溶体 光催化剂。其中 BiOCl 晶体结构中的 Br 被 I 取代, 扩展了可见光吸收范围:且固溶体与 OVs 的协同作 用产生了高效电荷分离能力,从而使 BiOCl\_I\_\_ 在 BPA 降解中表现出优越的光催化活性。Wang 等<sup>[49]</sup> 运用一步水热法制备了 BiO(HCOO)<sub>x</sub>I<sub>1-x</sub> 固溶体, 其独特的超薄结构具有大比表面积,有利于污染物 的吸附和传质,促进了自由基与污染物之间的氧化 还原反应:并目引入碘原子形成固溶体后,缩小了本 征甲酸氧铋(BiOCOOH)的带隙,提高了载流子分离 迁移效率,从而使光催化活性大幅度提高。降解试 验表明,在可见光照射 30 min 内可实现 BPA 的 100%去除。Zhang 等<sup>[50]</sup> 通过溶剂热法成功制备了 禁带宽度可连续调节的 BiOBr<sub>a</sub>I<sub>1-a</sub> 固溶体材料(带 隙为 1.95~2.95 eV),其中 BiOBr<sub>0.75</sub>I<sub>0.25</sub> 表现出最 优的光催化活性。该样品可见光催化对甲酚的降解 效率高达 99%,降解速率是纯 BiOBr 的 31 倍和纯 BiOI的1.7倍,并可有效减少对甲酚溶液中33%的 总有机碳质量分数。固溶体的形成使光催化剂带隙

— 24 —

可连续调节,有助于光吸收能力和氧化还原电位之间实现最佳平衡,从而获得优异的光催化活性。此外,该催化体系具有普适性,可高效降解多种不同取代基的烷基酚和内分泌干扰化合物(EDCs)。

## 2 改性 BiOX 在环境修复领域的应用

随着工业化和城市化进程的加快,不同形式污染物如有机污染物、聚合物废弃物和生物质污染物等的存在已成为一个严重的社会问题。即使污染物的浓度很低,也可能具有高生态毒性,从而对生态系统和人类健康造成严重威胁。传统的污染物处理技术并不能完全去除这些化合物,而且在实际处理过程中可能产生多种有害副产物,因此亟需一种高效绿色技术,实现污染物的快速有效去除。半导体光催化技术被认为是解决环境问题和能源危机的一种高效、绿色和有前景的解决方案。迄今为止,BiOX 基改性光催化剂,因其独特的层状结构和优异的物理化学性质而受到广泛的关注,在环境修复方面已经取得了许多成果,具有巨大的光催化应用潜力。

## 2.1 光催化降解有机污染物和细菌灭活

改性 BiOX 光催化剂对污水中多种污染物如有 机染料、EDCs、抗生素等都具有显著的光催化降解 效果,同时还可快速杀灭水中细菌,使其失活<sup>[2]</sup>。 关于有机污染物降解过程,通常是分阶段进行,首先 目标污染物裂解成多种不同的中间产物,随后中间 产物再进一步被多种自由基氧化还原乃至矿化,从 而实现目标物的有效去除。Zhang 等<sup>[51]</sup> 制备了 La<sup>3+</sup>/Sm<sup>3+</sup>共掺杂的 Bi<sub>5</sub>O<sub>7</sub>I 纳米材料, 对 TC 和 RhB 均具有良好的光催化降解能力。在晶格中引入双离 子显著提高了碘氧化铋的可见光吸收能力、促进光  $\pm e^{-}/h^{+}$ 的分离,并形成了大量的表面缺陷,其中 4%La<sup>3+</sup>/Sm<sup>3+</sup>-Bi<sub>5</sub>O<sub>7</sub>I复合材料表现出最优的光催化 活性,在可见光照射下实现有机污染物的完全去除。 Ding 等<sup>[52]</sup> 通过室温共沉淀法构建了三元 Z 型 Bi/ BiOI/BiOCl 异质结,Z 型界面效应增强了光生载流 子分离迁移效率,从而实现光照 1.5 h 后 TC 的高效 去除。Guo 等<sup>[53]</sup>通过调控对 BiOI 的煅烧温度,成 功制备出不同化学计量比的富铋型 Bi\_O\_I,随之催 化剂中x:z值的增大,内建电场强度和VB位置均 增大,从而显著增大了光生载流子的分离效率和氧 化能力,实现了 10 min 内快速光催化去除 BPA。 Liu 等<sup>[54]</sup>合成了 OVs 辅助 Z 型 BiO<sub>2-x</sub>/BiOBr 异质 结光催化剂,在 LED 光照下,对多种有机染料、抗生 素、大肠杆菌、金黄色葡萄球菌等均展示出了优异的 光催化去除效应。

## 2.2 CO<sub>2</sub> 光催化还原

CO, 是大气中最丰富的温室气体, 随着化石燃 料使用的增加,其浓度呈单调增长趋势,已成为严重 的环境问题之一。近20年来,光催化技术被认为是 将 CO,转化为有价值的碳氢燃料并消除温室效应 的绿色方法。BiOX 不仅具有高效分解有机污染物 能力,同时还具有较高的光催化还原电位,可将 CO, 转化为可再生能源<sup>[55]</sup>。Miao 等<sup>[56]</sup>制备了具有表面 OVs的BiOBr/Bi,S,异质结用于还原CO,其中前驱 体硫脲投加量为 1.2 mmol 的异质结对 CO, 光催化 还原效果最优。在可见光照射3h后,CO和CH4的 产量可达 100.8 µmol/(h·g)和8.5 µmol/(h·g),分 别是纯 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 的 17.5 倍和 1.35 倍,同时也是纯 BiOBr 的 2.3 倍和 4.7 倍。Guan 等<sup>[57]</sup>采用光诱导 法制备了富 OVs 的 Zn 掺杂 BiOCl 纳米片, OVs 作为 陷阱中心而掺杂的 Zn 原子使能带结构更分散,在 它们的协同效应下,不仅增强了对 CO,的捕获能 力,同时提高了光生  $e^{-}/h^{+}$ 的分离效率,从而实现了 改性后 CH, 产量增加了 1.75 倍。Ye 等<sup>[58]</sup>基于超薄 形貌和富铋耦合改性策略,设计制备了Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub>三维 微球并用于光还原 CO,,其中超薄形貌和富铋策略发 挥了不同的作用,超薄的厚度可促进 CO 的生成,而 富铋策略提高了光还原生成 CH<sub>4</sub> 的选择性。

## 2.3 光催化氧化 NO

NO 作为大气的主要污染物之一,会对人体的 呼吸系统产生伤害,且是酸雨和光化学污染的形成 原因之一。光催化净化 NO 属于催化氧化反应,且 NO 去除过程要求催化体系具有较强的氧化性,这 与 BiOX 对分子氧的高活化能力相一致。 Hojamberdiev 等<sup>[59]</sup> 制备了  $Er^{3+}$ 掺杂诱导形成的正 交/单斜  $Bi_5O_7I$  异质结构。在可见光照射下, $Er^{3+}$ - $Bi_5O_7I$ 光催化体系内的 NO 浓度显著降低,在 8 min 后可达到稳定状态,且 NO 的去除效率与  $Er^{3+}$ 掺杂 量有关,研究结果显示 7% $Er^{3+}$ -Bi<sub>5</sub>O<sub>7</sub>I 对 NO 的光催 化氧化效率最高(54.0%)。Li 等<sup>[17]</sup>制备 La 掺杂的 BiOI 微球,其中 0.3% La/BiOI 表现出最高的 NO 转 化率(74%),显著高于本征 BiOI 的转化率(44%)。 NO 在 La/BiOI 体系内的主要氧化产物为 NO<sub>2</sub>,并且 生成的 NO<sub>2</sub> 容易从催化剂表面脱离,可以被尾碱液 完全吸收,从而既保持了催化位点的完整性,也有效 避免了对大气的二次污染问题。

#### 2.4 重金属的去除

BiOX 纳米材料作为可见光催化剂,近年来研究 表明它们在光催化去除重金属方面同样具有巨大的 潜力<sup>[60]</sup>。Long 等<sup>[61]</sup>通过离子交换法成功制备了具 有高效光催化 Cr( VI)还原性能的 BiOBr-Bi,S, 异质 结,并探究了不同 pH 和前驱体硫代硫酸钠用量对 BiOBr-Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>异质结性能的影响规律。其研究结果 表明, pH 值=6 且添加 2 mmol 的硫代硫酸钠制备出 的 BiOBr-Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 异质结光催化效果最优,其去除效率 在12 min 内达到100%,还原速率分别比纯 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>和 BiOBr 高约 28.9 倍和 184.6 倍。Hussain 等<sup>[62]</sup>在室 温下以聚乙烯吡咯烷酮为表面活性剂原位合成了 BiOCl<sub>0.8</sub>Br<sub>0.2</sub>固溶体,并用于可见光下还原 Cr( $\mathbf{VI}$ )。 试验结果显示, 与纯 BiOCl 或 BiOBr 相比, BiOCl<sub>0</sub><sub>8</sub>Br<sub>0</sub>,会在很大程度上增加比表面积并有效 促进电子转移和分离,从而表现出更高的光催化活 性,在 20 min 的可见光照射下, Cr( VI) 吸收峰强度 随着照射时间的增加而逐渐降低至 0,同时 BiOCl<sub>0.8</sub>Br<sub>0.2</sub>复合材料的催化活性在几个循环后仍 然没有明显下降,具有良好的稳定性。除了 Cr( Ⅵ) 的催化降解,近年来气态汞金属作为环境污染物也 受到了广泛研究者的关注。Liu 等<sup>[63]</sup>采用煅烧法合 成了具有碘空位的新型 TiO<sub>2</sub>/BiOI<sub>1-x</sub>Z 型异质结构, 并将其应用于光催化去除气相 Hg<sup>0</sup>。碘空位和 Z 型 异质结的协同作用提高了光生电荷的迁移效率,并 保留了具有高氧化还原能力的  $e^-$ 和  $h^+$ ,有效增强了 光催化活性,试验结果表明,在协同效应的影响下, TiO<sub>2</sub>/BiOI<sub>1-\*</sub>复合材料具有优异的光催化去除单质 汞的效率,去除效率高达81.9%。

## 3 结语与展望

BiOX 作为一种十分有前景的光催化材料,在环境修复领域引起了研究者的广泛关注,但同样也面临着的光利用率低 e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>快速复合的瓶颈问题。本文通过对元素掺杂、形貌控制、表面缺陷、构建异质结等改性策略展开讨论,同时介绍了改性 BiOX 在环境修复领域的多种不同应用。然而,基于改性BiOX 光催化体系在实际工程应用中仍具有一定的局限性,还需进一步深化研究。

(1)高效改性 BiOX 光催化剂的制备过程仍较 为繁琐,难以大规模量产,并且制备过程中添加了如 表面活性剂等化学药剂,会伴随着增加经济成本和 造成二次污染的问题。因此,如何通过一步合成路 线,制备出高效、经济、简便的光催化剂,实现大规模 量产高效且环境友好的 BiOX 改性光催化材料仍是 一个巨大的挑战。

(2)目前制备的改性 BiOX 光催化剂多为粉末 态材料,在环境应用中难以实现高效分离回收及再 利用,因此开发在磁性材料上的负载或与膜反应器 相结合的工艺是走向实际工程应用的可行方向。

#### 参考文献

- [1] AHMAD I, ZOU Y, YAN J, et al. Semiconductor photocatalysts: A critical review highlighting the various strategies to boost the photocatalytic performances for diverse applications
   [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2023, 311: 102830. DOI: 10.1016/j.cis.2022.102830.
- [2] GAO P, YANG Y, YIN Z, et al. A critical review on bismuth oxyhalide based photocatalysis for pharmaceutical active compounds degradation: Modifications, reactive sites, and challenges [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 412: 125186. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.125186.
- [3] LIU X, DUAN X, BAO T, et al. High-performance photocatalytic decomposition of PFOA by BiOX/TiO<sub>2</sub> heterojunctions: Self-induced inner electric fields and band alignment [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 430: 128195. DOI: 10.1016/j.jhazmat. 2021. 128195.
- ZHAO C, WANG J, CHEN X, et al. Bifunctional Bi<sub>12</sub>O<sub>17</sub>Cl<sub>2</sub>/ MIL-100 (Fe) composites toward photocatalytic Cr (VI) sequestration and activation of persulfate for bisphenol A degradation[J]. Science of the Total Environment, 2021, 752; 141901. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.141901.
- [5] CHEN H, LEE W, CHUNG W, et al. Controlled hydrothermal synthesis of bismuth oxybromides and their photocatalytic properties [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2014, 45: 1892 – 1909. DOI: 10.1016/j. jtice. 2013. 12. 015.
- [6] WANG C Y, ZHANG X, QIU H B, et al. Photocatalytic degradation of bisphenol A by oxygen-rich and highly visible-light responsive Bi<sub>12</sub>O<sub>17</sub>Cl<sub>2</sub> nanobelts [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 200: 659 665. DOI: 10.1016/j. apcatb. 2016. 07. 054.
- [7] DONG Y, XU D, WANG Q, et al. Tailoring the electronic structure of ultrathin 2D Bi<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Cl sheets by boron doping for enhanced visible light environmental remediation [J]. Applied Surface Science, 2021, 542: 148521. DOI: 10.1016/j. apsusc.

-26 -

2020. 148521.

- [8] ZHAO Y, YIN B X, ZHANG G Y, et al. Facile fabrication of plate-like Bi<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Cl for visible-light-driven photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride [J]. Micro & Nano Letters, 2018, 13: 9–11. DOI: 10.1049/mnl.2017.0490.
- ZHOU Q, JIANG J. Bi<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Br nanoplates as an efficient piezophotocatalyst for organic dye degradation [J]. Modern Physics Letters B, 2021, 35: 2150119. DOI: 10.1142/S02179849215 01190.
- [10] HAN N, ZHANG Q F. Stoichiometry-dependent photocatalytic performance of bismuth-based oxychlorides Bi<sub>x</sub>O<sub>y</sub>Cl[J]. Applied Surface Science, 2021, 562: 150215. DOI: 10.1016/j. apsusc. 2021.150215.
- [11] SURESH R, RAJENDRAN S, KUMAR P, et al. Halides and oxyhalides-based photocatalysts for abatement of organic water contaminants – An overview [J]. Environmental Research, 2022, 212: 113149. DOI:10.1016/j.envres.2022.113149.
- [12] LI Y, JIANG H, WANG X, et al. Recent advances in bismuth oxyhalide photocatalysts for degradation of organic pollutants in wastewater[J]. RSC Advances, 2021, 11(43): 26855.
- LI R, CHEN T, LU J, et al. Metal-organic frameworks doped with metal ions for efficient sterilization: Enhanced photocatalytic activity and photothermal effect [J]. Water Research, 2023, 229: 119366. DOI: 10.1016/j.watres.2022.119366.
- [14] RAO F, ZHU G, HOJAMBERDIEV M, et al. Uniform Zn<sup>2+</sup> doped BiOI microspheres assembled by ultrathin nanosheets with tunable oxygen vacancies for super-stable removal of NO[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2019, 123 (26). DOI: 10.1021/acs. jpcc. 9b03961.
- [15] WANG Q, CAO Y, YU Y, et al. Enhanced visible-light driven photocatalytic degradation of bisphenol A by tuning electronic structure of Bi/BiOBr[J]. Chemosphere, 2022, 308: 136276. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.136276.
- [16] INTAPHONG P, PHURUANGRAT A, THONGTEM T, et al. Photocatalytic degradation of rhodamine B by Eu-doped BiOI nanobelts induced by visible radiation [J]. Journal of the Australian Ceramic Society, 2019, 55: 1021 - 1025. DOI: 10.1007/s41779-019-00314-w.
- [17] LI Q, HU J, ZHOU Y, et al. La-doped BiOI microspheres for efficient photocatalytic oxidation of NO under visible light illumination[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2021, 37(8); 2009100. DOI: 10.3866/PKU.WHXB202009100.
- [18] ZENG L, ZHE F, WANG Y, et al. Preparation of interstitial carbon doped BiOI for enhanced performance in photocatalytic nitrogen fixation and methyl orange degradation [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 539: 563 - 574. DOI: 10.1016/j.jcis.2018.12.101.
- [19] WANG Q, LIU Z, LIU D, et al. Oxygen vacancy-rich ultrathin sulfur-doped bismuth oxybromide nanosheet as a highly efficient

visible-light responsive photocatalyst for environmental remediation [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 360: 838-847. DOI: 10.1016/j.cej.2018.12.038.

- [20] BI F, MENG Q, ZHANG Y, et al. Defect engineering in 0D/2D S-Scheme heterojunction photocatalysts for water activation: Synergistic roles of nickel doping and oxygen vacancy[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(26): 31409-31420.
- [21] FANG Q, HONG C, LIU Z, et al. Oxygen vacancy defect enhanced NIR-II photothermal performance of bioxcl nanosheets for combined phototherapy of cancer guided by multimodal imaging[J]. Advanced Healthcare Materials, 2024, 13(9): 2303200. DOI:10. 1002/adhm. 202303200.
- ZHANG L, WEN Z W, JIANG D, et al. Photoreduction of CO<sub>2</sub> on BiOCI nanoplates with the assistance of photoinduced oxygen vacancies [J]. Nano Research, 2015, 8: 821 831. DOI: 10.1007/s12274-014-0564-2.
- [23] LIAO J Z, LI K L, MA H, et al. Oxygen vacancies on the BiOCl surface promoted photocatalytic complete NO oxidation via superoxide radicals [ J]. Chinese Chemical Letters, 2020, 31 (10): 2737-2741.
- [24] GUAN Y, WU J, MAN X, et al. Rational fabrication of flower-like BiOI<sub>1-x</sub> photocatalyst by modulating efficient iodine vacancies for mercury removal and DFT study [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 396: 125234. DOI: 10.1016/j. cej. 2020. 125234.
- [25] YANG Y, JI W, LI X, et al. Insights into the degradation mechanism of perfluorooctanoic acid under visible-light irradiation through fabricating flower-shaped Bi<sub>5</sub>O<sub>7</sub>L/ZnO n-n heterojunction microspheres[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 420: 129934. DOI: 10.1016/j.cej.2021.129934.
- [26] YOSEFI L, HAGHIGHI M. Fabrication of nanostructured flowerlike p-BiOI/p-NiO heterostructure and its efficient photocatalytic performance in water treatment under visible-light irradiation [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 220: 367-378. DOI: 10.1016/j.apcatb.2017.08.028.
- [27] LI S, CHEN J, JIANG W, et al. Facile construction of flowerlike bismuth oxybromide/bismuth oxide formate p-n heterojunctions with significantly enhanced photocatalytic performance under visible light [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 548: 12-19. DOI: 10.1016/j.jcis. 2019.04.024.
- [28] ZHU L, ZHANG B, SU Q, et al. Enhancing photocatalytic degradation via the synergetic effect of vacancies and built-in potential in a BiOCL/BiVO<sub>4</sub> p-n heterojunction[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(33); 39332-39341.
- [29] LI J, GUAN L, JIANG L, et al. Construction of 2D/3D g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/BiOI photocatalysts with p-n heterojunction and their performance in photocatalytic degradation of amaranth dye[J]. ACS omega, 2024, 9(1): 361–370.

- [30] LI T, TAO R, WANG Y, et al. Construction of bismuth oxide iodide (BiOI)/zinc titanium oxide (Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>) p-n heterojunction nanofibers with abundant oxygen vacancies for improving photocatalytic carbon dioxide reduction[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2024, 655: 841 – 851. DOI: 10.1016/j. jcis. 2023. 11.014.
- [31] CHI Q, ZHU G, JIA D, et al. Built-in electric field for photocatalytic overall water splitting through a TiO<sub>2</sub>/BiOBr P-N heterojunction[J]. Nanoscale, 2021, 13(8): 4496-4504.
- [32] ZHU B, SUN J, ZHAO Y, et al. Construction of 2D S-Scheme heterojunction photocatalyst[J]. Advanced Materials, 2024, 36 (8): 2310600.
- [33] PENG Y, YU P P, CHEN Q G, et al. Facile fabrication of Bi<sub>12</sub>O<sub>17</sub>Br<sub>2</sub>/Bi<sub>24</sub>O<sub>31</sub>Br<sub>10</sub> type II heterostructures with high visible photocatalytic activity [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119: 13032 - 13040. DOI: 10.1021/ACS. JPCC. 5B02132.
- KHAMPUANBUT A, SANTALELAT S, PANKIEW A, et al. Visible-light-driven WO<sub>3</sub>/BiOBr heterojunction photocatalysts for oxidative coupling of amines to imines: Energy band alignment and mechanistic insight [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2020, 560: 213 - 224. DOI: 10.1016/j. jcis. 2019. 10.057.
- [35] WANG Q, CAO Y, YU M, et al. Facile construction of Z-scheme AgBr/BiO (HCOO)<sub>0.75</sub>I<sub>0.25</sub> photocatalyst for visible-light-driven BPA degradation: Catalytic kinetics, selectivity and mechanism[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 302; 122087. DOI: 10.1016/j. seppur. 2022. 122087.
- [36] WAGEH S, AL-GHAMDI A A, AL-HARTOMY O A, et al. CdS/polymer S-scheme H<sub>2</sub>-production photocatalyst and its *insitu* irradiated electron transfer mechanism [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2022, 43(3): 586-588.
- [37] WU S S, YU X, ZHANG J L, et al. Construction of BiOCl/ CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> S-scheme heterojunction with oxygen vacancy for enhanced photocatalytic diclofenac degradation and nitric oxide removal [ J ]. Chemical Engineering Journal, 2021, 411: 128555. DOI: 10.1016/j.cej.2021.128555.
- XU Z D, QIN C, ZHONG J B, et al. In-situ preparation of S-scheme BiOI/BiVO<sub>4</sub> heterojunctions with enhanced photocatalytic performance [ J]. Solid State Sciences, 2022, 129: 106908.
   DOI: 10.1016/j. solidstatesciences. 2022. 106908.
- [39] LIANG C, MA J, CAO Y, et al. Adsorption of BiOBr microspheres to rhodamine B and its influence on photocatalytic reaction [J]. Chemosphere, 2022, 304: 135320. DOI: 10.1016/j. chemosphere. 2022. 135320.
- [40] LIAO X, LAN X, NI N, et al. Bismuth oxychloride nanowires for photocatalytic decomposition of organic dyes [J]. ACS Applied Nano Materials, 2021, 4(4): 3887–3892.
- [41] CHEN Y, TIAN H, ZHU W, et al. l-Cysteine directing

synthesis of BiOBr nanosheets for efficient cefazolin photodegradation: The pivotal role of thiol [J]. Journal of hazardous materials, 2021, 414: 125544. DOI: 10.1016/j. jhazmat. 2021. 125544.

- [42] JI X, LI C, LIU J, et al. Controlled synthesis and visible-lightdriven photocatalytic activity of biobr particles for ultrafast degradation of pollutants[J]. Molecules, 2023, 28(14): 5558.
- [43] SUN J, JIANG C, WU Z, et al. A review on the progress of the photocatalytic removal of refractory pollutants from water by BiOBr-based nanocomposites [J]. Chemosphere, 2022, 308: 136107. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.136107.
- [44] ARUMUGAM M, YU Y, JUNG H J, et al. Solvent-mediated synthesis of BiOI with a tunable surface structure for effective visible light active photocatalytic removal of Cr(VI) from wastewater[J]. Environmental Research, 2021, 197: 111080. DOI: 10.1016/j.envres.2021.111080.
- [45] ZHANG L, JIANG Y, ZHU K, et al. Fe-doped SDC solid solution as an electrolyte for low-to-intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2024, 16(4): 4648-4660.
- [46] LIN S, LI S, HUANG H, et al. Synergetic piezo-photocatalytic hydrogen evolution on Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub> S solid-solution 1D nanorods
   [J]. Small, 2022, 18(8): 2106420.
- [47] ZHANG J, SUN P, MO Z, et al. Adjacent Mn site boosts photocatalytic hydrogen evolution of Mn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub> S solid solution through a dual-metal-site design [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2023, 652: 470–479. DOI: 10.1016/j.jcis. 2023.08.029.
- [48] HE H, LIU C, LI M, et al. Synergistic photocatalytic degradation mechanism of BiOCl<sub>x</sub>I<sub>1-x</sub> OVs based on oxygen vacancies and internal electric field-mediated solid solution [J]. Chemosphere, 2023, 5: 266 281. DOI: 10.1007/s42765 022–00220–0.
- [49] WANG Q, LÜ G, CAO Y, et al. Rational design of 2D ultrathin BiO(HCOO)<sub>x</sub>I<sub>1-x</sub> composite nanosheets: The synergistic effect of ultrathin structure and hybridization in the effective elimination of BPA under visible light irradiation [J]. Separation and Purification Technology, 2022, 282: 120153. DOI: 10.1016/j. seppur. 2021. 120153.
- [50] ZHANG H, TEE J C L, JAENICKE S, et al. BiOBr<sub>n</sub>I<sub>1-n</sub> solid solutions as versatile photooxidation catalysts for phenolics and endocrine disrupting chemicals [ J ]. Catalysis Today, 2021, 375: 547-557. DOI: 10.1016/j.cattod.2020.01.009.
- [51] ZHANG T, ZHANG S, WU C, et al. Novel La<sup>3+</sup>/Sm<sup>3+</sup> co-doped Bi<sub>5</sub>O<sub>7</sub>I with efficient visible-light photocatalytic activity for advanced treatment of wastewater: Internal mechanism, TC degradation pathway, and toxicity analysis [J]. Chemosphere, 2023, 313: 137540. DOI: 10.1016/j. chemosphere. 2022. 137540.

(下转第39页)

-28 -

- [40] XIAO K, LIANG F, LIANG J, et al. Magnetic bimetallic Fe, Ce-embedded N-enriched porous biochar for peroxymonosulfate activation in metronidazole degradation: Applications, mechanism insight and toxicity evaluation [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 433: 134387. DOI: 10.1016/j. cej. 2021.134387.
- [41] CAI S, ZHANG Q, WANG Z, et al. Pyrrolic N-rich biochar without exogenous nitrogen doping as a functional material for bisphenol A removal: Performance and mechanism[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 291; 120093. DOI: 10.1016/j.apcatb.2021.120093.
- MA D, YANG Y, LIU B, et al. Zero-valent iron and biochar composite with high specific surface area via K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> fabrication enhances sulfadiazine removal by persulfate activation [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 408: 127992. DOI: 10.1016/j. cej. 2020. 127992.
- [43] LI X, JIA Y, ZHANG J, et al. Efficient removal of tetracycline by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> activated with iron-doped biochar: Performance,

(上接第28页)

- [52] DING J, SU G, ZHOU Y, et al. Construction of Bi/BiOI/BiOIC Z-scheme photocatalyst with enhanced tetracycline removal under visible light[J]. Environmental Pollution, 2024, 341: 122942.
   DOI: 10.1016/j. envpol. 2023. 122942.
- [53] GUO Y, SHI W, ZHU Y, et al. Enhanced photoactivity and oxidizing ability simultaneously via internal electric field and valence band position by crystal structure of bismuth oxyloidde
  [J]. Applied Catalysis B; Environmental, 2020, 262; 118262.
  DOI: 10.1016/j. apcatb. 2019. 118262.
- [54] LIU J, HUANG L, LI Y, et al. Construction of oxygen vacancy assisted Z-scheme BiO<sub>2-x</sub>/BiOBr heterojunction for LED light pollutants degradation and bacteria inactivation [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 600: 344 - 357. DOI: 10.1016/j. jcis. 2021. 04. 143.
- [55] ZHANG X, LI T, GUAN X, et al. Theoretical insights into effective electron transfer and migration behavior for CO<sub>2</sub> reduction on the BiOBr(001) surfaces[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2022, 24(4): 2032–2039.
- [56] MIAO Z, ZHANG Y, WANG N, et al. BiOBr/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> heterojunction with S-scheme structureand oxygen defects: In-situ construction and photocatalytic behavior for reduction of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, 620: 407-418. DOI: 10.1016/j. jcis. 2022. 04.035.
- [57] GUAN C, HOU T, NIE W, et al. Enhanced photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> on BiOBr under synergistic effect of Zn doping and induced oxygen vacancy generation [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2023, 633: 177–188. DOI: 10.1016/j. jcis. 2022. 11. 106.

mechanism, and degradation pathways [J]. Chinese Chemical Letters, 2022, 33(4): 2105-2110.

- [44] XIN S, LIU G, MA X, et al. High efficiency heterogeneous Fenton-like catalyst biochar modified CuFeO<sub>2</sub> for the degradation of tetracycline: Economical synthesis, catalytic performance and mechanism [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 280: 119386. DOI: 10.1016/j. apcatb. 2020. 119386.
- [45] XIN S, MA B, LIU G, et al. Enhanced heterogeneous photo-Fenton-like degradation of tetracycline over CuFeO<sub>2</sub>/biochar catalyst through accelerating electron transfer under visible light
  [J]. Journal of Environmental Management, 2021, 285: 112093. DOI: 10.1016/j.jenvman.2021.112093.
- [46] XIN S, HUO S, ZHANG C, et al. Coupling nitrogen/oxygen self-doped biomass porous carbon cathode catalyst with CuFeO<sub>2</sub>/ biochar particle catalyst for the heterogeneous visible-light driven photo-electro-Fenton degradation of tetracycline [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2022, 305: 121024. DOI: 10.1016/j.apcatb.2021.121024.
- [58] YE L, JIN X, LIU C, et al. Thickness-ultrathin and bismuthrich strategies for BiOBr to enhance photoreduction of CO<sub>2</sub> into solar fuels [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 187: 281-290. DOI: 10.1016/j. apcatb. 2016. 01. 044.
- [59] HOJAMBERDIEV M, ZHU G, LI S, et al. Er<sup>3+</sup>-doping induced formation of orthorhombic/monoclinic Bi<sub>5</sub>O<sub>7</sub>I heterostructure with enhanced visible-light photocatalytic activity for removal of contaminants [ J ]. Materials Research Bulletin, 2019, 123: 110701. DOI: 10.1016/j.materresbull.2019.110701.
- [60] YANG Y, ZHANG C, LAI C, et al. BiOX (X = Cl, Br, I) photocatalytic nanomaterials: Applications for fuels and environmental management [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2018, 254: 76-93. DOI: 10.1016/j. cis. 2018.03.004.
- [61] LONG Z Q, ZHANG G M, DU H B, et al. Preparation and application of BiOBr-Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> heterojunctions for efficient photocatalytic removal of Cr (VI) [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 407: 124394. DOI: 10.1016/j. jhazmat. 2020.124394.
- [62] HUSSAIN M B, KHAN M S, LOUSSALA H M, et al. The synthesis of a BiOCl<sub>x</sub>Br<sub>1-x</sub> nanostructure photocatalyst with high surface area for the enhanced visible-light photocatalytic reduction of Cr( VI) [ J]. RSC Advances, 2020, 10(8): 4763–4771.
- [63] LIU G L, WU J X, ZHANG M L, et al. Construction of TiO<sub>2</sub>/ BiOI<sub>1-x</sub> Z-scheme heterojunction with iodine vacancy for enhancing photocatalytic oxidation of elemental mercury [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(6): 106652. DOI:10.1016/j.jece. 2021.106652.