

卤氧化铋光催化剂改性的研究进展及应用

李晓晖¹, 彭冬¹, 袁小亚², 张敏¹, 丛大龙¹, 何庆兵¹

(1.西南技术工程研究所, 重庆 400039; 2.重庆交通大学, 重庆 400074)

摘要: 随着全球环境问题与能源问题的不断加剧, 人们迫切需要开发一些高效、环保、稳定的光催化剂。卤氧化铋(BiOX, X=Cl、Br、I)因其独特的层状结构, 优异的光学、电学性能, 在光催化领域受到了越来越多的关注。虽然BiOX光催化剂在光催化反应中展现出了优异性能, 但其光催化效率仍有待提高。简要叙述了BiOX的结构与性能以及当前主流的制备方法, 主要概述了最近几年卤氧化铋光催化剂改性的研究进展。改性方法主要有微结构调控、晶面与缺陷调控、掺杂、构造异质结等, 这些方法主要是通过提高卤氧化铋或卤氧化铋复合物的光吸收能力、光生载流子的分离和运输效率、以及活性位点的暴露量来实现改性。介绍了其在环境、能源和生物等领域的应用, 同时对BiOX的发展提出了问题和展望。

关键词: 卤氧化铋; 光催化; 改性; 应用; 合成; 光生载流子

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2020.08.013

中图分类号: V216 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2020)08-0085-06

Research Progress and Application on Bismuth Oxyhalide Photocatalyst Modification

LI Xiao-hui¹, PENG Dong¹, YUAN Xiao-ya², ZHANG Min¹, CONG Da-long¹, HE Qing-bing¹

(1. Southwest Technology and Engineering Research Institute, Chongqing 400039, China;

2. Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, China)

ABSTRACT: With the aggravation of the global environment and energy problems, people urgently need to develop some efficient, environmentally friendly and stable photocatalysts. Bismuth oxyhalide (BiOX, X=Cl, Br, I) has attracted more and more attention in the field of photocatalysis because of its unique layered structure and excellent optical and electrical properties. Although BiOX photocatalyst exhibits excellent performance in photocatalytic reaction, its photocatalytic efficiency still needs to be improved. The structure and properties of BiOX and the current mainstream methods for preparing BiOX were briefly described. The research progress in the modification of bismuth oxyhalide photocatalyst in recent years was summarized. The main modification methods included microstructure control, crystal plane and defect control, doping, structure heterojunction, etc. These methods could achieve modification by improving the light absorption capacity, the separation and transport efficiency of photogenerated carriers and the exposure of active sites of bismuth oxyhalide or bismuth oxyhalide compounds. The application in the fields of environment, energy and biology was introduced. At the same time, the problems and prospects for the development of BiOX were put forward.

KEY WORDS: bismuth oxyhalide; photocatalysis; modification; applications; synthesis; photo-generated carriers

收稿日期: 2020-02-26; 修订日期: 2020-04-15

Received: 2020-02-26; Revised: 2020-04-15

作者简介: 李晓晖(1971—), 女, 高级工程师, 主要研究方向为特种功能复合材料及表面工程。

Biography: LI Xiao-hui(1971—), Female, Senior engineer, Research focus: special functional composite materials and surface engineering.

随着全球环境与能源问题的不断恶化,一些传统的光催化材料已经不能满足高效与环保的需求。 TiO_2 和 ZnO 都是传统典型的长禁带宽度半导体光催化材料,只能在紫外光范围内产生光响应,且这两种氧化物均具有毒性,很难在实际中大规模地应用^[1-3]。近年来,这些传统的光催化剂逐渐被一些无毒、性能更突出且能在可见光下响应的光催化剂所取代。目前,在光催化领域中卤氧化铋(BiOX , $\text{X}=\text{Cl}$ 、 Br 、 I)光催化剂备受关注和重视,因其具有优异的光学性能、电学性能和独特的层状结构, BiOX 具备较强的光催化活性^[4]。在含不同卤元素的 BiOX 光催化剂中, BiOCl 带隙最宽,在紫外光下具有最佳光催化活性,甚至优于传统的 TiO_2 ; BiOI 带隙最窄,对有机污染物具有最优的可见光光催化活性; BiOBr 带隙介于两者之间,在全光谱照射下其光催化氧化和还原活性最好。虽然 BiOX 光催化剂在光催化反应中展现了优异性能,但其光催化效率仍有待提高^[5]。为进一步提升 BiOX 光催化剂的光催化性能,满足在太阳光下实际应用的要求,仍需继续提高其光吸收能力、光生载流子的分离和运输效率以及活性位点的暴露量。

1 卤氧化铋光催化剂概述

1.1 卤氧化铋的结构与性能

BiOX 化合物是由 V-VI-VII 族元素组成的三元化合物半导体,均为四方的氟氯铅矿结构。 BiOX 是以 $[\text{X}-\text{Bi}-\text{O}-\text{Bi}-\text{X}]$ 为薄层单元,通过卤素原子沿 c 轴的范德华力相互作用而堆积在一起,形成一个典型的层状结构。在每个 $[\text{X}-\text{Bi}-\text{O}-\text{Bi}-\text{X}]$ 层中,铋原子被四个氧原子和四个卤素原子包围,从而产生几何不对称的十面体结构^[6-7]。 BiOX 中较强的层内共价键和较弱的层间范德华力,使其具有高度各向异性的结构和优异的光学、电学与力学性能。实验表明, BiOCl 、 BiOBr 、 BiOI 的带隙分别为 3.22、2.64、1.77 eV^[5]。禁带宽度随着 Cl 、 Br 、 I 原子序数的增加逐渐减小,光响应范围也从 UV 光区逐渐向可见光区移动。 BiOX 独特的性能,使其在光催化领域的应用前景十分广泛。

1.2 卤氧化铋的液相合成方法

近年来,液相策略蓬勃发展,大量地应用于合成不同形貌、不同尺寸、不同暴露晶面的 BiOX 材料^[8]。这些液相合成法主要包括水热合成法、溶剂热合成法、界面介导法、模板合成法、反相微乳液合成法、回流法、声化学合成法和阴离子交换合成法等^[9]。在这些合成方法中,水热合成法和溶剂热合成法是制备各种纳米或微米结构 BiOX 最常用的方法,这两种方法通常是在高温高压的反应釜中进行,可合成高结晶度和高均匀性的 BiOX 样品。此外还可以通过改变实验条件,如温度、时间、反应物浓度、添加表面活性

剂等,合成不同形貌、不同尺寸、不同暴露晶面的 BiOX 样品,来增强其光催化性能。

1) 水热合成法。水热合成法是通过水溶液中的化学试剂在高温高压下发生化学反应来合成样品,该方法简单,广泛地应用于各种纳米结构的合成。合成 BiOX 的具体操作是将一定摩尔比的 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 与卤化钾(KX , $\text{X}=\text{Cl}$ 、 Br 、 I 等)混合溶解于一定量的水溶液中,然后将混合溶液转移到高压反应釜中,加热到一定温度保温一定时间即可获得 BiOX 样品。如 PENG 等^[10]通过水热法合成了(110)晶面的 BiOCl 。SHI 等^[11]通过 PVP 辅助水热法成功合成出了具有多级花状结构的 BiOBr 材料。

2) 溶剂热合成法。溶剂热合成法是由水热合成法衍生而来的,溶剂不再是水,而是有机物等非水溶剂(如甲醇、乙二醇等)。这些非水溶剂具有较高的介电常数,能够溶解高极性的无机和有机化合物。在制备 BiOX 样品的过程中,可使 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、卤盐溶解在其中,形成清澈的溶液,确保 BiOX 稳定生长。如崔文权等^[12]以乙二醇为溶剂,采用溶剂热合成法成功制备出了具有花状结构的 BiOBr 微球。

2 卤氧化铋光催化剂改性的研究进展

BiOX 纳米半导体材料因其独特的层状结构与优异的特性,在光催化领域表现出较好的光催化活性。为了进一步提高 BiOX 光催化剂在可见光照射下的光催化性能,国内外学者采用了多种改性方法来提高其可见光的吸收能力、光生载流子分离与传输能力、以及活性位点的暴露量。目前这些改性方法主要包括微结构调控、晶面与缺陷调控、掺杂、构造异质结等^[9]。

2.1 微结构调控

材料的尺寸、形貌、比表面积等微观结构常与其物理化学性质密切相关,这些微观结构通常会影响到材料活性位点的暴露。材料的尺寸越小,比表面积越大,就意味着等质量的材料会暴露更多的活性位点,从而增强光催化性能。目前, BiOX 纳米材料典型的结构有一维(1D)纳米纤维与纳米线、二维(2D)纳米片与纳米板、以及三维(3D)微球与多级结构等。WANG 等^[13]以静电纺丝 $\text{PAN}+\text{BiCl}_3$ 为前驱体,在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下对所制的电纺复合纤维烧结 10 h,最终制得 1DBiOCl 纳米纤维,其在紫外光光催化下降解罗丹明 B (RhB) 染料的速率是相同条件下合成的 Bi_2O_3 纳米纤维的 3 倍。YE 等^[14]通过煅烧 BiI_3 制备了高度对称的 BiOI 单晶纳米片,其在可见光照射下对 RhB 染料的降解率约为形貌不规则 BiOI 的 7 倍,他们还发现 BiOI 单晶纳米片的厚度可通过煅烧温度来调控。ZHANG 等^[15]采用乙二醇辅助溶剂热合成法合成了由 BiOBr 纳米片组装而成的 3D BiOBr 微球,其在可

见光照射下对甲基橙 (MO) 的光催化活性明显优于板状的 BiOBr 的光催化活性。

2.2 调控晶面与缺陷调控

由于光催化作用在光催化材料的表面发生,不同的晶面由于其几何结构和电子结构的不同,即使是同一种材料裸露不同的晶面其光催化性能也会有所不同。此外,在光催化材料表面引入缺陷(如:氧缺陷、金属原子缺陷)同样也能提高其光催化活性,因为缺陷可以改变光催化材料的电子结构、表面性质、以及减小光生载流子的复合效率。JIANG 等^[16]用水热合成法分别合成了裸露(001)晶面的 BiOCl(BiOCl-001)与(010)晶面的 BiOCl(BiOCl-001), BiOCl-001 纳米片在紫外光下表现出更高的 MO 污染物降解活性。WANG 等^[17]以多元羧酸为改性剂,结合溶剂热法与可见光照射,成功合成了表面含有大量氧空位的 BiOBr-001 纳米片,在可见光照射下,具有表面氧空位的 BiOBr 纳米片的 MO 降解率是纯 BiOBr 纳米片的 5.3 倍。

2.3 元素掺杂

光催化材料的光学性质取决于其潜在的电子结构和能带结构,这些结构可以通过掺杂外来元素调节。通过对 BiOX 纳米材料进行元素掺杂,可以有效地促进其光生载流子的传输与分离,并且提高其对光的捕获能力。目前,已经报道过的用于 BiOX 纳米材料改性的金属掺杂元素主要有 Mn、Fe、Ti、Sn 等^[18-21]。如 WEI 等^[22]通过水热法成功制备了 Mn 掺杂的 BiOBr 微球(Mn 的质量分数分别为 0%、0.5%、1%、5%、10%),他们发现, Mn 的质量分数为 5% 时的 BiOBr 微球可见光下降解 RhB 的效果最好,且明显优于未掺杂样品的,这主要是由于 Mn 掺入 BiOBr 后,样品的可见光吸收能力增强,载流子寿命延长。非金属元素主要有 C、N、I、F、S 等^[23-27]。ZHANG 等^[25]采用自掺杂的方式合成了 I 掺杂的 BiOI,通过密度泛函理论计算发现, I 掺杂后 BiOI 由间接带隙转变为直接带隙,从而促进了光生电荷的分离。WANG 等^[28]通过一锅水热法同时将 C、N 掺杂到 BiOCl 中,制备了双掺杂的 C,N-BiOCl 花状多级结构,双掺杂后的 BiOCl 可见光吸收能力明显增强,显著地增强了其在可见光下的光催化性能。

2.4 异质结构造

将 BiOX 与适合的材料复合形成异质结,可以加速光生载流子的分离,并拓宽其光响应范围。BiOX 与不同的材料复合可以形成不同的异质结,按照复合材料的不同可将这些异质结光催化剂大致分为四类:半导体-半导体型、半导体-金属型、半导体-碳型、多组分型。其中最典型的异质结类型为半导体-半导体型异质结,其原理如图 1 所示。半导体 A 被能量大

于或等于其禁带宽度的光照射,价带(VB)上的电子被激发而跃迁到导带(CB)上,同时在 VB 上形成空穴。同理,半导体 B 也被激发而在其 VB 和 CB 上形成空穴和电子。由于异质结光催化剂中存在内电场,于是半导体 A 中 CB 上的电子会向高电势移动而迁移到半导体 B 的 CB 上,同理半导体 B 中的 VB 上空穴会在内电场的作用下向低电势移动而迁移到半导体 A 的 VB 上,从而减少可见光生载流子的复合,让更多的光生电子与空穴参与光催化反应来增强光催化剂的光催化性能^[29-30]。如 LYU 等^[31]采用溶剂热合成法成功将 BiOBr 生长在窄禁带宽度的 g-C₃N₄ 上,制备出了 g-C₃N₄/BiOBr 异质结复合物,其光催化效果相比纯 BiOBr 明显增强。GUO 等^[32]通过 PVP 辅助的原位还原法在室温下合成了均匀的 BiOBr/Bi 半导体-金属型异质结光催化剂,并且 Bi 还具有等离子体效应,因此 BiOBr/Bi 异质结光催化剂具有优异的光催化效果。此外常见的 BiOX 基异质结复合物还有 Bi₂O₂CO₃/BiOCl、BiOI/CdS、BiOBr/MoS₂、BiOBr/Graphene 等^[33-36]。

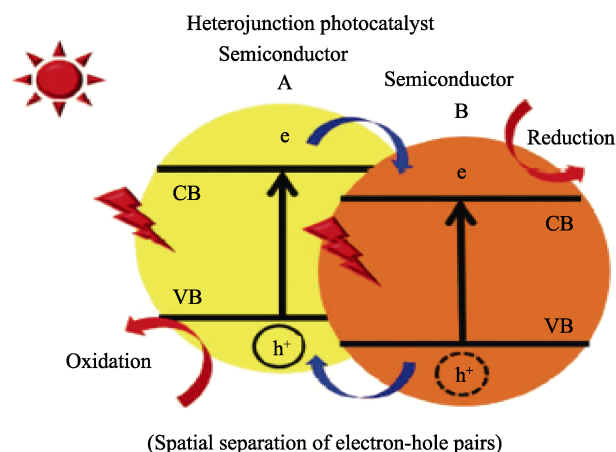


图 1 异质结光催化原理

Fig.1 Principle of heterojunction photocatalyst

3 卤氧化铋光催化剂的应用

BiOX 光催化剂的催化活性较高,且通过上述方法对其进行改性后,BiOX 类光催化剂(卤氧化铋或卤氧化铋复合物)的各项性能都得到了显著增强。于是 BiOX 类光催化剂在环境、能源和生物等领域得到十分广泛的应用。

3.1 环境领域中的应用

近年来,随着环境的恶化以及人们对环境的重视,光催化剂已被广泛应用于环境领域。BiOX 类光催化剂由于具有较好的光催化性能而被大量地应用于染料污染物(如罗丹明 B、双酚)的降解、重金属(如 Cr⁶⁺)的还原、空气污染物(如 NO)的氧化等方面。如 TIAN 等^[37]采用溶剂热合成法合成的 BiOBr

微球能在太阳光照射下将 20 mg/L 的双酚在 90 min 内完全去除。QAMAR 等^[38]制备的 BiOCl 能在紫外光下将 95% 的 60 mg/L Cr^{6+} 还原成无毒的 Cr^{3+} 。AI 等^[39]使用溶胶凝胶法制得的 BOBr 微球对 NO 污染物有较好的氧化效果且强于传统的 C 掺杂的 TiO_2 光催化剂。

3.2 能源领域中的应用

BiOX 类光催化剂在能源领域中的应用主要有两方面, 一方面是制备环保的 H_2 能源, 虽然 BiOX 的 CB 电位较低, 达不到将 H^+ 还原的电位, 但可以对 BiOX 进行改性来实现。如 YE 等^[40]采用溶剂热法合成的黑色超薄的 BiOCl/Pt 复合物在可见光下的产氢效率可达 $79.2 \mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$ 。BiOX 类光催化剂在能源领域中另一方面是用于将 CO_2 转化为燃料 (如 CO 、 CH_4)。YE 等^[41]采用溶剂热合成法合成的 BiOI-001 纳米片, 由于具有高的导带位置、低的光生载流子复合率、较强的 CO_2 吸附能力等性质, 其在可见光下将 CO_2 转化为 CO 与 CH_4 的产率可分别达到 $5.18 \mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$ 和 $1.78 \mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$ 。

3.3 生物领域中的应用

BiOX 在生物领域中的应用主要是灭菌。BiOX 光催化剂被激发而产生光生电子、光生空穴、羟基自由基和超氧自由基, 这些活性物种会对细菌的细胞壁、细胞膜以及细胞内部构成进行破坏使其死亡, 从而实现灭菌的目的。如王亚等^[42]采用溶剂热合成法制备 BiOBr 分级微球, 在可见光下照射 12 h, 0.5 mg/mL 的 BiOBr 对菌悬液浓度为 10^5 CFU/mL 的大肠杆菌的杀菌率可以达到 70% 以上。ZHU 等^[43]采用溶剂热法与光沉积法制备了纳米结构的 Ag/BiOI 复合材料, 在可见光下照射 10 min, 0.5 g/L 的 Ag/BiOI 对大肠杆菌 ($\sim 5 \times 10^7$ CFU/mL) 的光催化杀菌率高达 99.99%。

4 结语

目前国内外在 BiOX 光催化剂的制备与改性方面做了大量的计算模拟与实验方面的研究工作, 在 BiOX 光催化剂的开发方面积累了丰富的技术与经验。对 BiOX 光催化剂的改性主要是通过提升光生载流子的分离效率, 增强光催化剂的可见或紫外光吸收强度, 增加光催化剂活性位点的暴露等来实现。改性后的 BiOX 类光催化剂的光催化性能得到显著的提升, 并被广泛应用于环境、能源和生物等领域。然而目前绝大多数的研究成果与应用都集中在实验室层面, 在今后应深入探索 BiOX 光催化剂的改性机理, 进一步提升 BiOX 类光催化剂的光催化性能, 同时确保 BiOX 类光催化剂的稳定性, 逐渐将 BiOX 类光催化剂推向工程化应用。

参考文献:

- [1] 刘海梅. 纳米 TiO_2 包覆微米 Cr_2O_3 粒子的制备及表征研究[J]. 装备环境工程, 2017, 14(9): 6-9.
LIU Hai-mei. Preparation and Characterization of Micron Cr_2O_3 Particles Coated by TiO_2 Nanoparticles[J]. Equipment Environmental Engineering, 2017, 14(9): 6-9.
- [2] 杨文龙. 氧化锌基光催化剂的制备方法研究进展[J]. 山东化工, 2018(16): 75-76.
YANG Wen-long. Research Progress of ZnO-based Photocatalyst[J]. Shandong Chemical Industry, 2018(16): 75-76.
- [3] 葛畅. 纳米氧化锌和纳米二氧化钛对尾草履虫急性毒性效应的比较研究[J]. 中国农学通报, 2019, 35(33): 131-136.
GE Chang. Acute Toxicity of Nano- TiO_2 and Nano-ZnO on Paramecium Caudatum: A Comparative Study[J]. Chinese Agriculture Science Bulletin, 2019, 35(33): 131-136.
- [4] 吴峰, 张喜和. 卤氧化铋材料制备及其光电特性研究进展[J]. 应用物理, 2019, 9(1): 51-62.
WU Feng, ZHANG Xi-he. Progress in Preparation and Photoelectric Properties of Bismuth Halogen Oxide[J]. Applied Physics, 2019, 9(1): 51-62.
- [5] CHENG H, HUANG B, DAI Y. Engineering BiOX (X=Cl, Br, I) Nanostructures for Highly Efficient Photocatalytic Applications[J]. Nanoscale, 2014, 6(4): 2009-2026.
- [6] ZHANG K L, LIU C M, HUANG F Q, et al. Study of the Electronic Structure and Photocatalytic Activity of the BiOCl Photocatalyst[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2006, 68(3-4): 125-129.
- [7] 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.
- [8] 王燕琴, 瞿梦, 冯红武, 等. 卤氧化铋光催化剂的研究进展[J]. 化工进展, 2014, 33(3): 660-667.
WANG Yan-qin, QU Meng, FENG Hong-wu, et al. Research Progress Bismuth Oxyhalide Compounds Photocatalyst[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2014, 33(3): 660-667.
- [9] LI J, YU Y, ZHANG L. Bismuth Oxyhalide Nanomaterials: Layered Structures Meet Photocatalysis[J]. Nanoscale, 2014, 6(15): 8473-8488.
- [10] PENG Y, MAO Y G, KAN P F, et al. Controllable Synthesis and Photoreduction Performance towards Cr(VI) of BiOCl Microrods with Exposed(110) Crystal Facets[J]. New Journal of Chemistry, 2018, 42(20): 16911-16918.
- [11] SHI X, CHEN X, CHEN X, et al. PVP Assisted Hydrothermal Synthesis of BiOBr Hierarchical Nanostructures and High Photocatalytic Capacity[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 222: 120-127.
- [12] 崔文权, 安伟佳, 刘利, 等. 花状微球 BiOBr 光催化剂

- 的制备及光催化活性研究[J]. 功能材料, 2013, 44(22): 3266-3270.
- CUI Wen-quan, AN Wei-jia, LIU Li, et al. Study of Preparation and Photocatalytic Activity of Flower-like BiOBr[J]. Journal of Functional Materials, 2013, 44(22): 3266-3270.
- [13] WANG C, SHAO C, LIU Y, et al. Photocatalytic Properties BiOCl and Bi₂O₃ Nanofibers Prepared by Electrospinning[J]. Scripta Materialia, 2008, 59(3): 332-335.
- [14] YE L, TIAN L, PENG T, et al. Synthesis of Highly Symmetrical BiOI Single-crystal Nanosheets and Their {001} Facet-dependent Photoactivity[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(33): 12479-12484.
- [15] ZHANG J, SHI F, LIN J, et al. Self-assembled 3-D Architectures of BiOBr as a Visible Light-driven Photocatalyst[J]. Chemistry of Materials, 2008, 20(9): 2937-2941.
- [16] JIANG J, ZHAO K, XIAO X, et al. Synthesis and Facet-dependent Photoreactivity of BiOCl Single-crystalline Nanosheets[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(10): 4473-4476.
- [17] WANG X, ZHAO Y, LI F, et al. A Chelation Strategy for In-situ Constructing Surface Oxygen Vacancy on {001} Facets Exposed BiOBr Nanosheets[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 24918.
- [18] PARE B, SARWAN B, JONNALAGADDA S B. Photocatalytic Mineralization Study of Malachite Green on the Surface of Mn-doped BiOCl Activated by Visible Light Under Ambient Condition[J]. Applied Surface Science, 2011, 258(1): 247-253.
- [19] LIU Z, WU B, ZHU Y, et al. Fe-ions Modified BiOBr Mesoporous Microspheres with Excellent Photocatalytic Property[J]. Catalysis Letters, 2012, 142(12): 1489-1497.
- [20] WANG R, JIANG G, WANG X, et al. Efficient Visible-light-induced Photocatalytic Activity over the Novel Ti-doped BiOBr Microspheres[J]. Powder Technology, 2012, 228: 258-263.
- [21] TU X, QIAN S, CHEN L, et al. The Influence of Sn(II) Doping on the Photoinduced Charge and Photocatalytic Properties of BiOBr Microspheres[J]. Journal of Materials Science, 2015, 50(12): 4312-4323.
- [22] WEI Z, JIANG G, SHEN L, et al. Preparation of Mn-doped BiOBr Microspheres for Efficient Visible-light-induced Photocatalysis[J]. MRS Communications, 2013, 3(3): 145-149.
- [23] YU J, WEI B, ZHU L, et al. Flowerlike C-doped BiOCl Nanostructures: Facile Wet Chemical Fabrication and Enhanced UV Photocatalytic Properties[J]. Applied Surface Science, 2013, 284: 497-502.
- [24] JIANG G, LI X, WEI Z, et al. Growth of N-doped BiOBr Nanosheets on Carbon Fibers for Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants Under Visible Light Irradiation[J]. Powder Technology, 2014, 260: 84-89.
- [25] ZHANG X, ZHANG L. Electronic and Band Structure Tuning of Ternary Semiconductor Photocatalysts by Self Doping: the Case of BiOI[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(42): 18198-18206.
- [26] ZHANG S, WANG D, SONG L. A Novel F-doped BiOCl Photocatalyst with Enhanced Photocatalytic Performance[J]. Materials Chemistry and Physics, 2016, 173: 298-308.
- [27] LI X, JIANG G, WEI Z, et al. One-pot Solvothermal Preparation of S-doped BiOBr Microspheres for Efficient Visible-light Induced Photocatalysis[J]. MRS Communications, 2013, 3(4): 219-224.
- [28] WANG P Q, BAI Y, LIU J Y, et al. N, C-codoped BiOCl Flower-like Hierarchical Structures[J]. Micro & Nano Letters, 2012, 7(9): 876-879.
- [29] JANG J S, KIM H G, LEE J S. Heterojunction Semiconductors: A Strategy to Develop Efficient Photocatalytic Materials for Visible Light Water Splitting[J]. Catalysis Today, 2012, 185(1): 270-277.
- [30] 高英, 段继周. Fenton 反应及其参与的光催化体系的机理研究进展[J]. 装备环境工程, 2019, 16(9): 79-83.
- GAO Ying, DUAN Ji-zhou. Research Progress on Mechanism of Fenton Reaction and Its Involved Photocatalytic System[J]. Equipment Environmental Engineering, 2019, 16(9): 79-83.
- [31] LYU J, DAI K, ZHANG J, et al. Facile Constructing Novel 2D Porous g-C₃N₄/BiOBr Hybrid with Enhanced Visible-light-driven Photocatalytic Activity[J]. Separation and Purification Technology, 2017, 178: 6-17.
- [32] GUO Y, ZHANG Y, TIAN N, et al. Homogeneous {001}-BiOBr/Bi Heterojunctions: Facile Controllable Synthesis and Morphology-dependent Photocatalytic Activity[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4(7): 4003-4012.
- [33] YU L, ZHANG X, LI G, et al. Highly Efficient Bi₂O₂CO₃/BiOCl Photocatalyst Based on Heterojunction with Enhanced Dye-sensitization Under Visible Light[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 187: 301-309.
- [34] KANDI D, MARTHA S, THIRUMURUGAN A, et al. Modification of BiOI Microplates with CdS QDs for Enhancing Stability, Optical Property, Electronic Behavior toward Rhodamine B Decolorization, and Photocatalytic Hydrogen Evolution[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2017, 121(9): 4834-4849.
- [35] DI J, XIA J, GE Y, et al. Facile Fabrication and Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity of Few-layer MoS₂ Coupled BiOBr Microspheres[J]. Dalton Transactions, 2014, 43(41): 15429-15438.
- [36] ZHANG W, DONG F, XIONG T, et al. Synthesis of BiOBr-graphene and BiOBr-graphene Oxide Nanocomposites with Enhanced Visible Light Photocatalytic Performance[J]. Ceramics International, 2014, 40(7): 9003-9008.
- [37] TIAN H, LI J, GE M, et al. Removal of Bisphenol A by Mesoporous BiOBr Under Simulated Solar Light Irradiation[J]. Catalysis Science & Technology, 2012, 2(11):

- 2351-2355.
- [38] QAMAR M, YAMANI Z H. Bismuth Oxychloride-mediated and Laser-induced Efficient Reduction of Cr(VI) in Aqueous Suspensions[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2012, 439: 187-191.
- [39] AI Z, HO W, LEE S, et al. Efficient Photocatalytic Removal of NO in Indoor Air with Hierarchical Bismuth Oxybromide Nanoplate Microspheres Under Visible light[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(11): 4143-4150.
- [40] YE L, JIN X, LENG Y, et al. Synthesis of Black Ultrathin BiOCl Nanosheets for Efficient Photocatalytic H₂ Production Under Visible Light Irradiation[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 293: 409-415.
- [41] YE L, JIN X, JI X, et al. Facet-dependent Photocatalytic Reduction of CO₂ on BiOI Nanosheets[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 291: 39-46.
- [42] 王亚, 林立, 李贝贝, 等. 分级微球 BiOBr 光催化材料制备及可见光灭菌性能研究[J]. *生物技术通报*, 2016, 32(8): 242-248.
WANG Ya, LIN Li, LI Bei-bei, et al. Preparation of Hierarchical Microsphere BiOBr Catalyst and Its Photocatalytic Disinfection Performance Under visible Light[J]. *Biotechnology Bulletin*, 2016, 32(8): 242-248.
- [43] ZHU L, HE C, HUANG Y, et al. Enhanced Photocatalytic Disinfection of E. coli 8099 Using Ag/BiOI Composite Under Visible Light Irradiation[J]. *Separation & Purification Technology*, 2012, 91: 59-66.