

本文引用格式:李红,金传玉,张大凤.一步溶剂热法制备 BiOCl/BiOBr 异质结及其光催化性能研究[J].聊城大学学报(自然科学版),2025,38(2):259-267.

Citation format:LI Hong, JIN Chuanyu, ZHANG Dafeng. One-step solvothermal synthesis and photocatalytic performance of BiOCl/BiOBr heterojunction[J]. Journal of Liaocheng University (Natural Science Edition), 2025,38(2):259-267.

文章编号 1672-6634(2025)02-0259-09

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2024110012

一步溶剂热法制备 BiOCl/BiOBr 异质结及其光催化性能研究

李红,金传玉,张大凤

(聊城大学 材料科学与工程学院,山东 聊城,252059)

摘要 光催化技术能够利用太阳能降解有机污染物,近年来受到了广泛关注。开发优良的光催化剂对于高效降解有机污染物具有重要的研究价值和实际意义。以五水合硝酸铋、溴化钾、氯化钠为主要反应物,采用一步溶剂热法制备了 BiOCl/BiOBr 异质结,通过扫描电子显微镜、X 射线衍射、X 射线光电子能谱、紫外可见漫反射等测试手段对样品的形貌、物相组成、表面化学态、光催化性能进行了表征,研究了 BiOCl 和 BiOBr 物质的量比对材料光催化性能的影响。结果表明当 BiOCl 和 BiOBr 的物质的量比为 2 : 8 时,BiOCl/BiOBr 的可见光催化降解罗丹明 B(RhB)的效果最佳,光照 35 min 后降解率为 96.3%。自由基捕获实验发现 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 h^+ 在降解 RhB 中占主导地位,提出了 S 型光催化机理。

关键词 溶剂热法;BiOCl/BiOBr;异质结;光催化性能;罗丹明 B

中图分类号 X703;O643.36;O644.1 **文献标志码** A **开放科学(资源服务)标识码(OSID)**



One-Step Solvothermal Synthesis and Photocatalytic Performance of BiOCl/BiOBr Heterojunction

LI Hong, JIN Chuanyu, ZHANG Dafeng

(School of Materials Science and Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China)

Abstract Photocatalytic technology has attracted widespread attention in recent years due to its eco-friendly nature of utilizing solar energy to degrade organic pollutants. The development of excellent photocatalysts has important research value and practical significance for the efficient degradation of organic pollutants. BiOCl/BiOBr heterojunction photocatalytic materials were prepared by one-step solvothermal method with bismuth nitrate pentahydrate, sodium chloride and potassium bromide as the main reagents and ethylene glycol as the solvent. The morphology, phase composition, surface chemical states and photocatalytic properties of the samples were characterized by scanning electron microscopy, X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, and UV-vis diffuse reflection. The study investigated the impact of the molar ratio of BiOCl to BiOBr on the photocatalytic performance of the material. The results showed that when the molar ratio of BiOCl and BiOBr was 2 : 8, the visible light catalytic degradation of

收稿日期:2024-11-27

基金项目:国家自然科学基金项目(51904148)资助

通信作者:张大凤,女,汉族,硕士,副教授,研究方向:光催化材料,E-mail: zhangdafeng@lcu.edu.cn.

Rhodamine B (RhB) by BiOCl/BiOBr heterojunction photocatalytic material was the best, reaching 96.3% after 35 min light irradiation. The free radical trapping experiment found that $\cdot\text{O}_2^-$ and h^+ played dominant roles in the degradation of RhB, and the S-scheme photocatalytic mechanism was proposed.

Key words solvothermal method; BiOCl/BiOBr; heterojunction; photocatalytic performance; RhB

0 引言

随着工农业的发展,废水中的污染物对人类饮用水安全产生了威胁^[1-3]。废水中的污染物主要有有机染料、抗生素、重金属离子等。去除污染物的方法有很多种,但也有不足之处^[4]。光催化因其无二次污染、降解效率高、成本低、可循环利用、反应条件温和等优点^[5,6],受到了研究学者的广泛关注。

BiOBr 因其合适的能带结构(2.61~2.9 eV)^[7]、优异的光催化性能和独特的电学性质成为理想的光催化剂。BiOBr 具有特殊的层状结构, $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ 层夹在两个 $[\text{Br}_2]^{2-}$ 层之间,层间静电场促进了光生载流子的分离和输运,从而提高了光催化活性^[8]。然而,BiOBr 的光催化活性仍不足以用于实际应用,对 BiOBr 的改性成为光催化领域的研究热点,其中构建异质结被认为是解决光生电子-空穴对复合的有效策略。Qin 等^[9]在二维(2D)g-C₃N₄ 纳米片上原位生长 BiOBr 纳米片,合成了 2D/2D g-C₃N₄/BiOBr 复合光催化材料,对罗丹明(RhB)的降解速率常数为纯 BiOBr 的 2.82 倍。Dou 等^[10]采用水热-沉淀法制备了 Cu₂O/BiOBr 光催化材料,当 Cu₂O 的质量百分含量为 15%时,对 Cr(VI)的还原能力是纯 BiOBr 的 21.75 倍,光催化性能提高的主要原因是形成了 S 型异质结。Hu 等^[11]采用水热-溶剂热法两步制备了 Bi₂WO₆/BiOBr 光催化剂,该异质结催化剂对亚甲基蓝的降解速率是纯 BiOBr 的 6.9 倍,是纯 Bi₂WO₆ 的 4.4 倍;光催化性能提高的主要原因是形成的异质结促进了光生载流子的分离。Senasu 等^[12]制备了 CdS/BiOBr 异质结光催化剂,当 CdS 和 BiOBr 的物质的量比为 1:3 时对诺氟沙星和环丙沙星的去除率达到 100%;研究表明,在光催化过程中,空穴起了主要的作用。Qi 等^[13]通过原位生长技术制备了 Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/BiOBr 催化材料,对亚甲基蓝的去除率在 241 min 时达到了 99.52%。除了二元异质结的构建,Liu 等^[14]制备了 Bi₂O₃/CuBi₂O₄/BiOBr 三元光催化材料,对左氧氟沙星有明显的催化降解作用,提出了双 Z 型光催化机理。以上 BiOBr 基异质结光催化剂的制备采用了两步或者三步合成,制备过程较复杂,需要寻求更简便的制备方法。

本研究采用一步溶剂热法制备了 BiOCl/BiOBr 异质结光催化材料,制备过程操作简单、快捷,对其光催化性能进行了分析,探讨了异质结的光催化降解机理。结果表明,该异质结催化剂可以提高对可见光的响应范围,在 RhB 降解过程中光催化活性明显提高。

1 试剂与方法

1.1 主要试剂

所用五水合硝酸铋 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、氯化钠(NaCl)、溴化钾(KBr)、乙二醇(C₂H₆O₂)、RhB、氢氧化钠(NaOH)和无水乙醇均为分析纯试剂。

1.2 材料制备

通过溶剂热法制备 BiOCl 或 BiOBr,样品的合成过程如图 1 所示。取 1 mmol $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.485 g)加入 20 mL 乙二醇中,搅拌 30 min 至完全溶解,得到溶液 A。将 1 mmol NaCl(0.058 g)或 1 mmol KBr(0.119 g)加入 20 mL 蒸馏水中,剧烈搅拌 30 min,得到溶液 B。然后将溶液 B 滴加到溶液 A 中,连续搅拌 30 min。将混合溶液转移入 100 mL 水热釜中,在 140 °C 水热 8 h。待自然冷却后,离心收集沉淀,用去离子水和乙醇洗涤 3 次。最后,将样品在 60 °C 下干燥 12 h,得到 BiOCl 或 BiOBr。

采用一步溶剂热法制备 BiOCl/BiOBr。将 NaCl 和 KBr 的总加入量保持在 1 mmol 不变,称量物质的量比分别为 2:8、4:6、5:5、6:4 和 8:2 的 NaCl 和 KBr 混合粉末。采用与 BiOCl 或 BiOBr 相同的制备工艺,制得一系列 BiOCl/BiOBr 复合材料,表示为 $x\%\text{BiOCl/BiOBr}$ ($x=20, 40, 50, 60, 80$)。

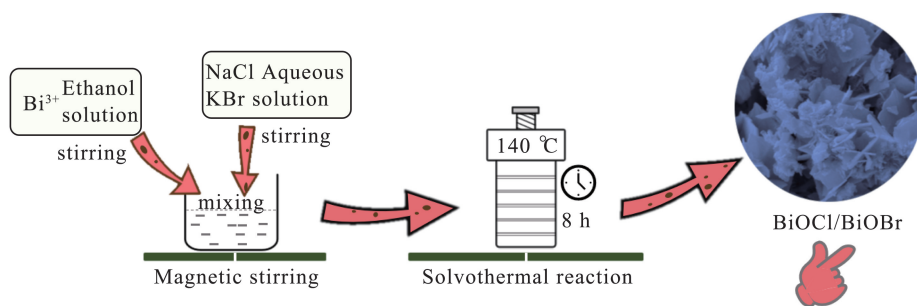


图1 样品的合成示意图

Fig. 1 Schematic illustration of the synthetic process of the samples

1.3 表征方法

使用扫描电子显微镜(SEM, TESCAN MIRA LMS, 捷克)表征样品的微观形貌。采用X射线粉末衍射仪(XRD, D8 ADVANCE, 德国)确定样品的晶体结构。利用X射线光电子能谱仪(XPS, Thermo Scientific ESCALAB Xi+, 美国)分析催化剂的元素组成和价态;采用紫外可见分光光度计(UV5100H, 上海元析仪器有限公司)进行吸光度测定;采用紫外可见漫反射谱(UV-VIS DRS, UV-3600, 日本)分析样品的紫外可见吸收光谱;采用电化学工作站(CHI660E, 上海辰华有限公司)测试样品的电化学性能。

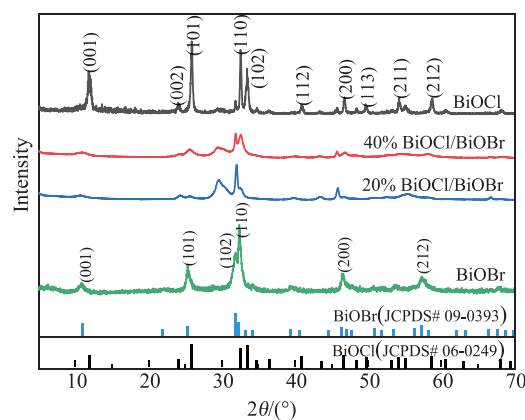
1.4 光催化实验

选择RhB作为光催化降解对象,考察所制备材料的光催化活性。取0.05 g催化剂分散于150 mL RhB溶液(10 mg/L)中,先搅拌1 h进行暗反应,使其达到吸附-脱附平衡。取5 mL悬浮液离心分离,取上部清液用分光光度计测试其在553.5 nm处的吸光度(记为 C_0);然后,在500 W 卤钨灯照射下进行光降解实验,每隔5 min取5 mL悬浮液,测试不同光照时间(t)下RhB溶液的吸光度(记为 C)。以 C/C_0 对 t 和 $-\ln(C/C_0)$ 对 t 绘制动力学曲线,根据动力学曲线分析不同光催化剂的催化性能。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

样品的XRD谱图如图2所示。可以看出纯BiOBr和BiOCl为四方相结构,衍射峰与标准衍射卡片BiOBr(JCPDS # 09-0393)和BiOCl(JCPDS # 06-0249)的XRD谱图一致。 $x\%$ BiOCl/BiOBr与纯BiOBr和BiOCl具有相似的结构,且随着氯含量的增加,(101)晶面的衍射峰逐渐向纯BiOCl衍射峰偏移。此外,复合材料的各衍射峰的峰高比纯BiOBr更弱、更宽。这表明BiOCl和BiOBr形成了复合材料^[15,16]。

图2 BiOCl、BiOBr和 $x\%$ BiOCl/BiOBr的XRD谱图Fig. 2 XRD patterns of BiOCl, BiOBr and $x\%$ BiOCl/BiOBr

2.2 微观形貌分析

图3是所制备材料的SEM图像。由图3(a)和图3(b)可见,纯BiOCl和BiOBr是由2D纳米片组成的花状,直径为500~700 nm,纳米片厚度为15~25 nm。图3(c)是20%BiOCl/BiOBr复合材料的SEM图像,可以看出样品是由散乱的片状结构组成。从图3(d)的能谱(EDS)分析可以看出,样品中含有Bi、O、Cl和Br元素,没有出现其他元素峰。从图3(e~h)可以看出,O和Bi具有基本相同的分布特征,而Cl和Br分布明显不同,说明复合材料中不是形成固溶体,而是形成了BiOCl/BiOBr复合材料。

2.3 XPS分析

图4给出了BiOBr、BiOCl和20%BiOCl/BiOBr的XPS全谱图和各元素精细谱图。图4(a)显示的复合光催化材料全谱中包含了Bi、O、Br和Cl。在图4(b)中,Bi 4f_{5/2}和Bi 4f_{7/2}对应的峰值分别为164.26和

159.44 eV, 这是 BiOCl 中 Bi^{3+} 的特征峰, 表明 Bi^{3+} 的存在^[17,18]。在 20%BiOCl/BiOBr 中, Bi 的电子结合能比 BiOBr 低, 比 BiOCl 高, 这表明 BiOCl 和 BiOBr 之间存在相互作用^[19]。在图 4(c) 中, Cl 2p 的 XPS 精细谱显示出两个结合能分别为 199.36 和 197.74 eV 的峰, 对应于 Cl 2p_{1/2} 和 Cl 2p_{3/2}, 这表明存在 Cl^- ^[20]。在图 4(d) 中, Br 3d 的精细 XPS 谱显示, 在结合能 69.10 和 67.94 eV 存在两个峰, 分别对应轨道态 Br 3d_{3/2} 和 Br 3d_{5/2}, 这来自于 Br^- 离子^[21]。在 20%BiOCl/BiOBr 中, 两个峰移动到 69.80 和 68.75 eV。在 O 1s 的 XPS 精细谱中分别在 530.25 和 529.72 eV 处出现两个峰, 其中 530.25 eV 处的峰是由羟基形成的, 529.72 eV 的结合能归因于 $[-\text{Bi}-\text{O}-]$ 层 Bi—O 键中的晶格氧。与纯 BiOCl 相比, 20%BiOCl/BiOBr 的 O 1s 峰的位置略有偏移, 这是由于 BiOBr 和 BiOCl 界面上的电荷转移引起了电子结合能的变化^[22]。

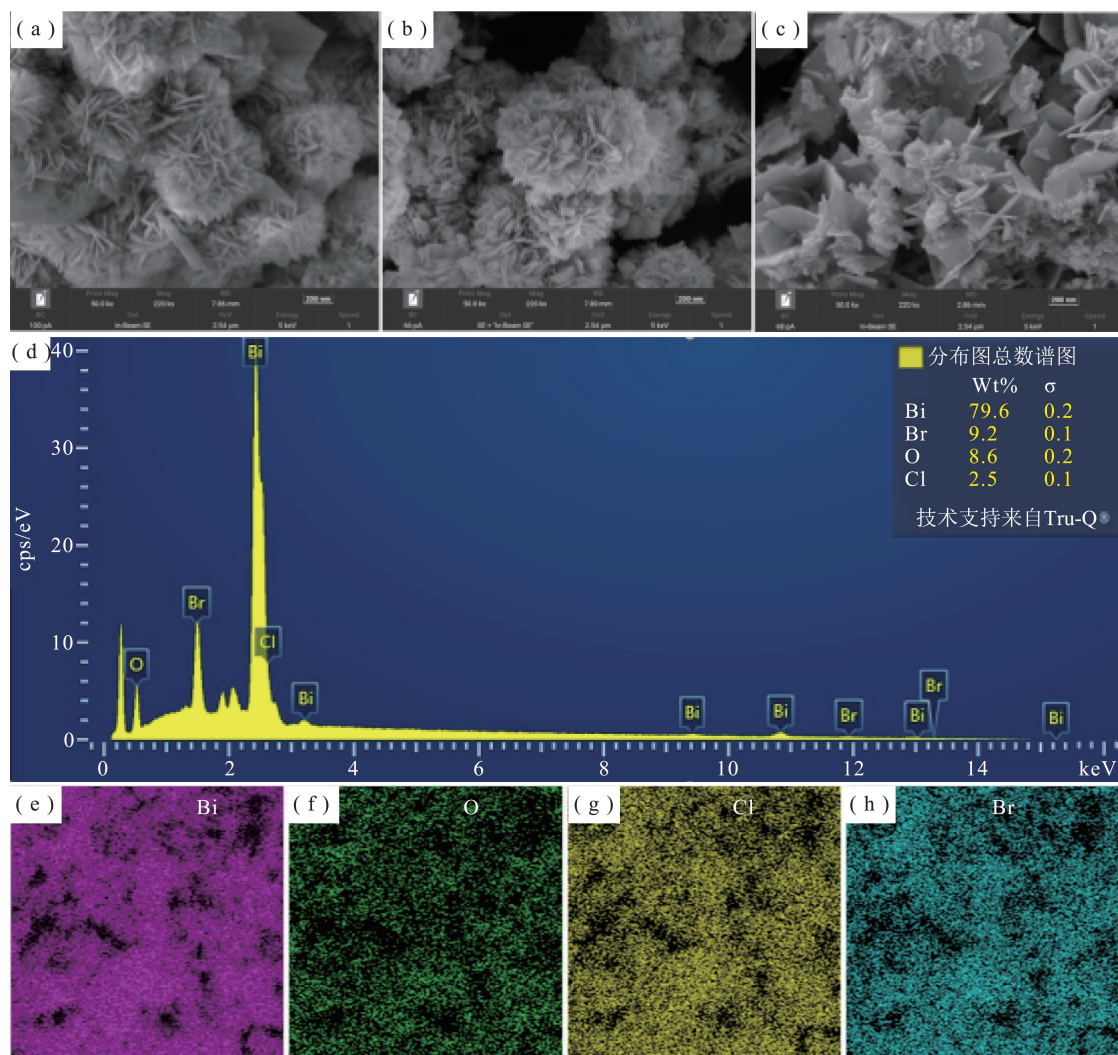


图3 (a) BiOCl、(b) BiOBr 和(c) 20%BiOCl/BiOBr 的 SEM 图像;20%BiOCl/BiOBr 的(d) EDS 图谱和(e~h) 元素分布图

Fig. 3 SEM images of (a) BiOCl, (b) BiOBr and (c) 20%BiOCl/BiOBr; (d) EDS pattern and (e~h) elemental mapping images of 20%BiOCl/BiOBr

2.4 紫外可见漫反射分析

材料的光学性质对半导体光催化性能有着重要的影响。采用 UV-Vis DRS 光谱对催化剂的光学性质进行了表征, 如图 5 所示。纯 BiOCl 对可见光几乎没有响应, 吸收边在 369 nm。与纯 BiOCl 相比, 20%BiOCl/BiOBr 的光吸收能力增强, 光吸收边在 464 nm, 这说明 BiOCl 和 BiOBr 复合后扩大了对可见光的响应范围^[23]。利用 Kubelka-Munk 函数计算了 BiOCl 和 BiOBr 的带隙, 公式为: $\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2}$, 式中 α 、 h 、 ν 、 A 、 E_g 分别为吸收系数、普朗克常数、光频率、常数和带隙^[24]。由于 BiOBr 和 BiOCl 是间接半导体, 则 n 的值为 4。根据 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 和 $h\nu$ 的关系曲线得到 BiOBr 和 BiOCl 的带隙分别为 2.32 和 3.26 eV, 如图 5(b) 所示。为了进一步分析 BiOCl 和 BiOBr 的能带结构, 我们测试了样品的莫特-肖特基曲线。从图 5(c, d) 可

以看出, BiOCl 和 BiOBr 在 1 000 Hz 时斜率为正, 表明两者均为 n 型半导体, 得到 BiOCl 和 BiOBr 的平带电位分别为 -1.29 和 -1.45 V [相对于饱和甘汞电极 (SCE)]。根据方程 $E_{\text{NHE}} = E_{\text{SCE}} + 0.244 \text{ V}^{[25,26]}$, 计算出 BiOCl 和 BiOBr 的费米能级 (E_f) 分别为 -1.046 和 -1.206 V [相对于标准氢电极 (NHE)]。此外, 对于 n 型半导体, 导带 (CB) 电位 (E_{CB}) 比费米能级更负约 $0.2 \text{ V}^{[27]}$, 因此, BiOCl 和 BiOBr 的 CB 电位分别为 -1.246 和 -1.406 V。根据公式 $E_{\text{CB}} = E_{\text{VB}} - E_g^{[28,29]}$, 计算出 BiOCl 和 BiOBr 的价带 (VB) 电位 (E_{VB}) 分别为 2.014 和 0.914 V。

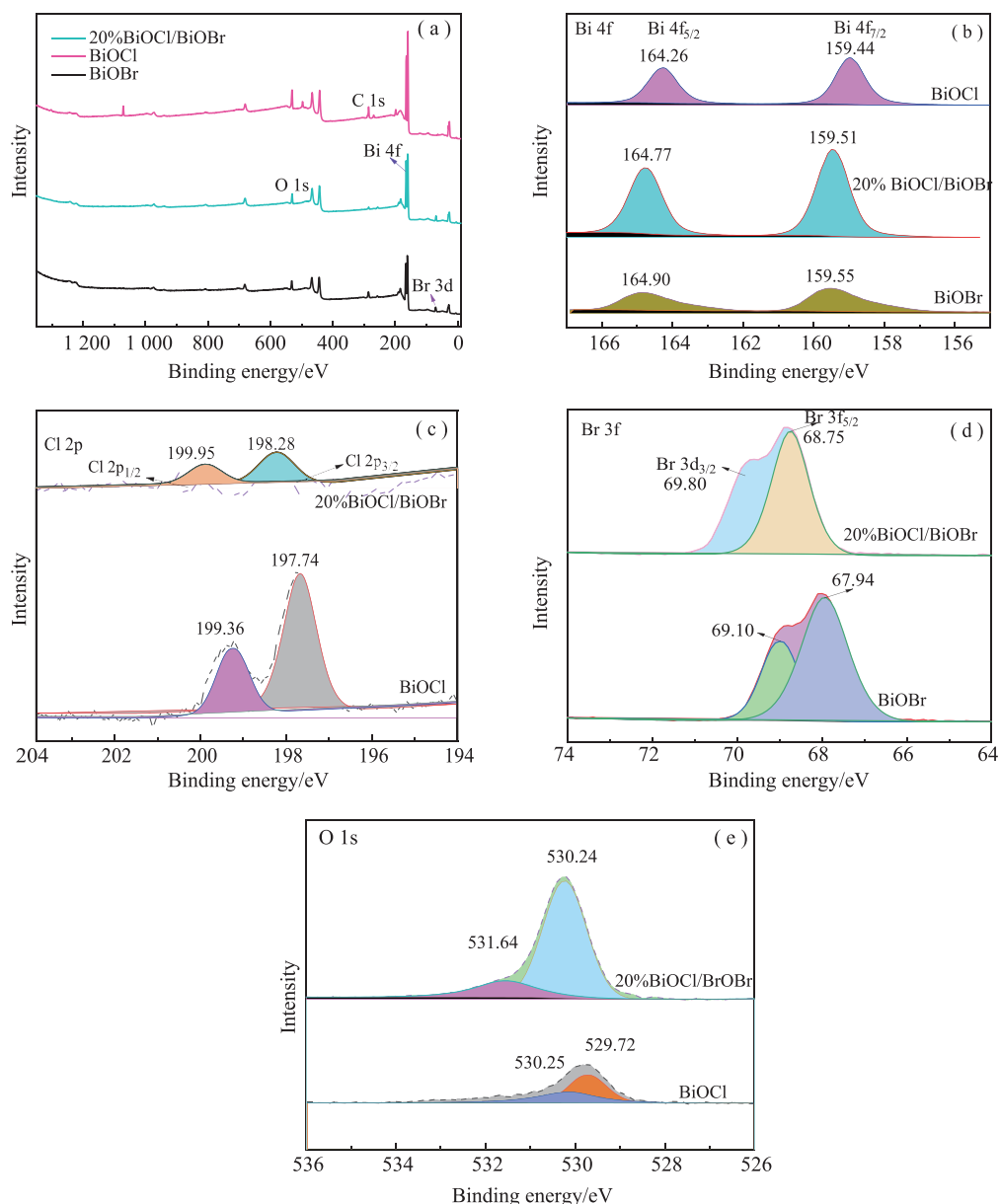


图4 BiOCl, BiOBr 和 20%BiOCl/BiOBr 的 XPS 光谱 (a)全谱; (b) Bi 4f; (c) Cl 2p; (d) Br 3d; (e) O 1s

Fig. 4 (a) Survey; (b) Bi 4f; (c) Cl 2p; (d) Br 3d and (e) O 1s XPS spectra of BiOCl, BiOBr and 20%BiOCl/BiOBr

2.5 光催化性能分析

在可见光照射下, 以 RhB 溶液为目标污染物, 评价了材料的光催化性能。如图 6(a)所示, BiOCl 的降解性能较差, 35 min 后降解率仅为 11.4%, BiOBr 的降解性能优于 BiOCl。而 BiOCl/BiOBr 的光催化效率则大大提高。光照 35 min 后, 80%BiOCl/BiOBr、60%BiOCl/BiOBr、50%BiOCl/BiOBr、40%BiOCl/BiOBr 和 20%BiOCl/BiOBr 对 RhB 的降解率分别为 71%、76.2%、79.8%、92.9%和 96.3%。20%BiOCl/BiOBr 的光降解性能最好, 这是因为 BiOCl/BiOBr 异质结的形成能扩大可见光的响应范围, 促进光生电子-空穴对的有效分离, 从而提升了材料的光催化性能。由图 6(b)可见, 反应符合准一级反应动力学模型, 直线的斜率为

光降解速率常数(k)。20%BiOCl/BiOBr的反应速率常数是纯BiOBr和纯BiOCl的6倍和25倍。

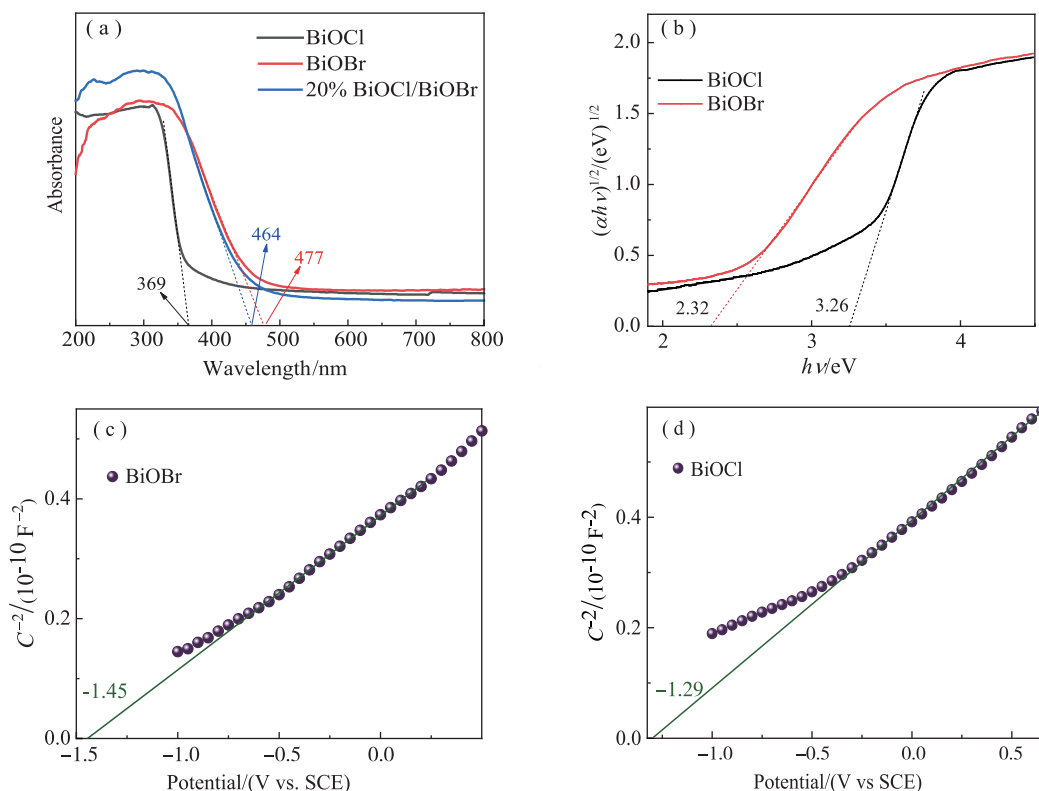


图5 BiOBr、20%BiOCl/BiOBr和BiOCl的(a) UV-Vis DRS谱和(b) $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 和 $h\nu$ 的关系曲线;
(c) BiOBr和(d) BiOCl的莫特-肖特基曲线

Fig. 5 (a) UV-vis DRS spectra and (b) $(\alpha h\nu)^{1/2}$ - $h\nu$ curves of BiOBr, 20% BiOCl/BiOBr and BiOCl;
Mott-Schottky curves of (c) BiOBr and (d) BiOCl

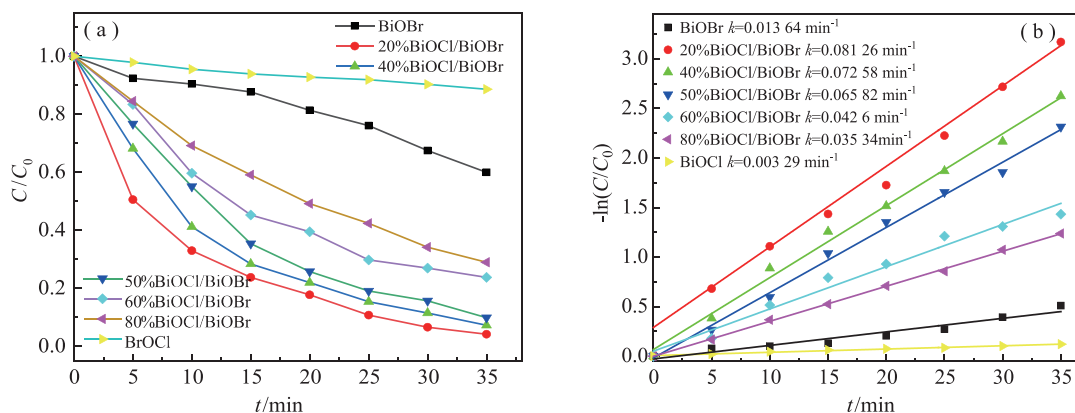


图6 样品对RhB的(a)可见光光降解曲线和(b)相应的动力学线性拟合曲线

Fig. 6 (a) Visible-light photo-degradation of RhB and (b) corresponding kinetic linear fitting curves

2.6 光电性能分析

光催化剂的光电流与光生电子-空穴对的分离有关。图7(a)为光催化剂的光电流曲线,可以看出,不开灯时光电流密度接近于零,但在开灯时,电流密度急剧增加。20%BiOCl/BiOBr复合光催化剂的光电流密度最高,表明BiOCl/BiOBr异质结有效增强了光生电子与空穴的分离^[30]。利用奈奎斯特图进行电化学交流阻抗谱(EIS)测量,一般来说,圆弧半径越小,电荷转移电阻越低,越有利于电子-空穴对的传输和分离^[31]。从图7(b)可以看出,20%BiOCl/BiOBr催化剂的弧半径最小。因此BiOBr和BiOCl之间形成的异质结构可以降低光生载流子的界面输运阻力,具有更高的电荷分离和电子转移效率^[32]。

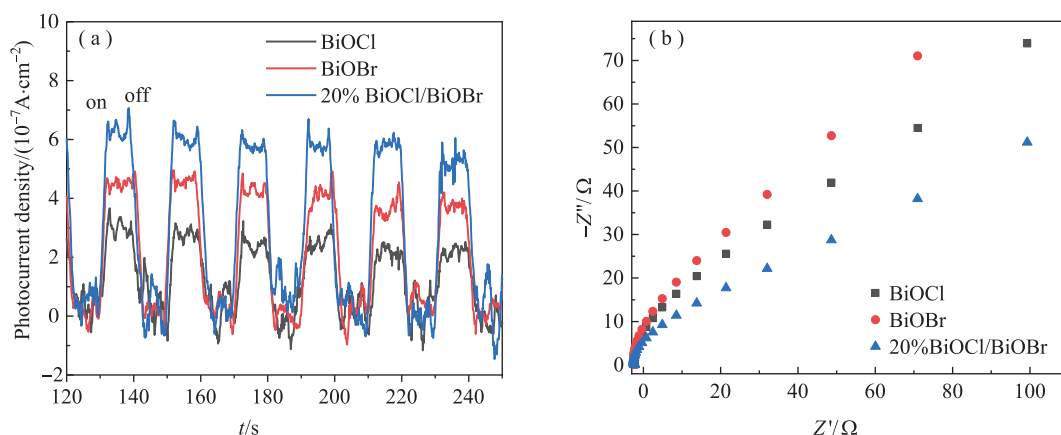


图7 光催化剂的(a)光电流曲线和(b)EIS曲线

Fig. 7 (a) Photocurrent curves and (b) EIS curves of photocatalysts

2.7 光催化反应机理

以异丙醇(IPA)、乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)和苯醌(BQ)分别作为羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、光生空穴(h^+)和超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)^[33]的捕获剂,通过自由基捕获实验研究了20%BiOCl/BiOBr异质结光催化降解RhB中重要的活性物种。在图8中,BQ的加入导致降解效率从96.3%下降到48.6%,表明 $\cdot\text{O}_2^-$ 在降解过程中发挥了关键作用^[34]。EDTA-2Na的加入也使降解效率从96.3%下降到53.5%。当添加IPA时,降解效率下降到70.8%,说明 $\cdot\text{OH}$ 起的作用最小。因此,BiOCl/BiOBr降解RhB时最重要的活性物种是 $\cdot\text{O}_2^-$,其次是 h^+ 和 $\cdot\text{OH}$ 。

根据UV-Vis DRS谱、莫特-肖特基曲线以及自由基捕获实验结果,提出了S型异质结光催化机理。图9(a)为接触前BiOCl和BiOBr的能带结构图,可以看出BiOBr的费米能级(-1.206 V)高于BiOCl的费米能级(-1.046 V)。当两者接触后[图9(b)],BiOBr的CB中的 e^- 可以自发转移到BiOCl的CB中,直到费米能级相同;BiOBr由于失去电子则界面带正电荷,BiOCl侧积累电子而带负电荷,从而形成了由BiOBr指向BiOCl的内建电场。同时,BiOBr的能带边缘由于电子的损失而向上弯曲,而BiOCl的能带边缘由于电子的积累而向下弯曲,促进了BiOCl导带电子和BiOBr价带空穴的复合^[35]。这保留了还原能力较强的BiOBr导带电子和氧化能力较强的BiOCl价带空穴,从而形成了S型光催化机理。如图9(c)所示,在可见光照射下,BiOCl和BiOBr的电子从VB激发到CB,在VB中留下空穴,形成电子-空穴对。单一光催化剂的电子-空穴对容易复合,导致光催化活性较低。BiOCl/BiOBr异质结形成后,由于BiOBr的 E_{CB} (-1.406 V)小于 $\text{O}_2/\cdot\text{O}_2^-$ (-0.33 V),因此BiOBr导带中的 e^- 与溶解的 O_2 反应生成 $\cdot\text{O}_2^-$ ^[36,37]。与 $\text{H}_2\text{O}/\cdot\text{OH}$ (2.40 V)相比,BiOCl的VB电位更负,因此 h^+ 不能直接氧化 H_2O 形成 $\cdot\text{OH}$ ^[38]。 H_2O 与 $\cdot\text{O}_2^-$ 反应生成 H_2O_2 ,随后,生成 $\cdot\text{OH}$ ^[39]。最终,在 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 h^+ 和 $\cdot\text{OH}$ 的作用下将RhB降解为 H_2O 、 CO_2 或其他小分子。

3 结论

采用简单的一步溶剂热法制备了S型异质结光催化材料,研究了BiOCl和BiOBr不同物质的量比对材料光催化性能的影响。结果表明:通过构建BiOCl/BiOBr异质结,可提高催化剂对可见光的响应范围,降低光生电子和空穴的复合速率,提高材料的光催化性能。20%BiOCl/BiOBr具有最佳的RhB光催化降解性

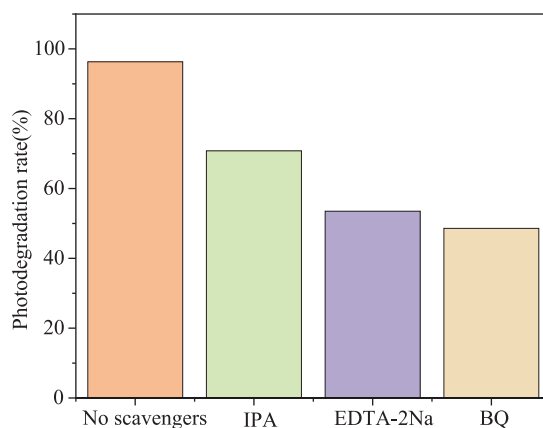


图8 加入不同捕获剂后20%BiOCl/BiOBr对RhB光降解效率

Fig. 8 Photodegradation rates of RhB by 20%BiOCl/BiOBr after adding different capture agents

能,其光降解速率常数分别是纯 BiOBr 和纯 BiOCl 的 6 倍和 25 倍。催化反应的主要活性物质种 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 h^+ 和 $\cdot\text{OH}$ 。提出了 S 型半导体光催化机理。该研究为卤氧化铋基高性能光催化剂的设计和制备提供了借鉴。

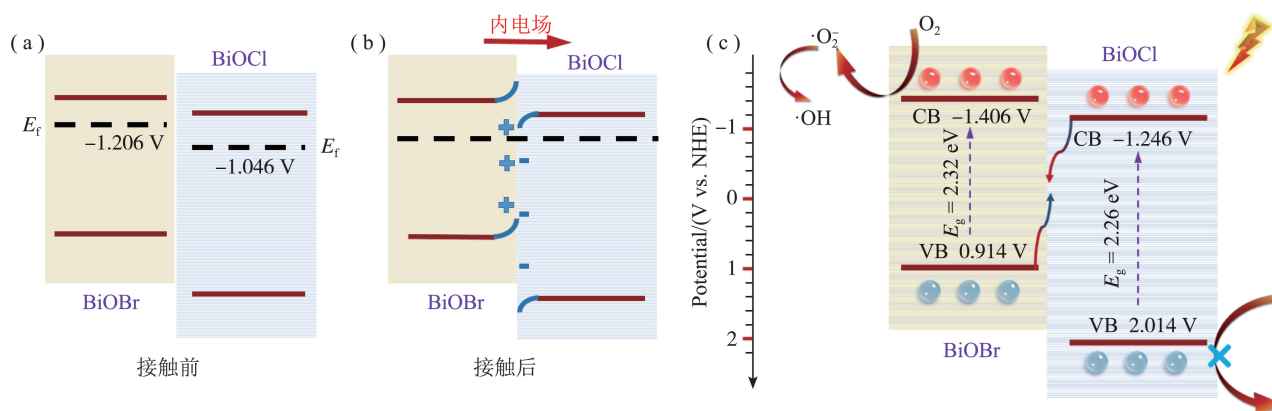


图 9 BiOBr 和 BiOCl(a) 接触前和(b) 接触后的能带结构;(c) S 型光催化机理示意图

Fig. 9 Band structures of BiOBr and BiOCl (a) before and (b) after contact; (c) Diagram of S-scheme mechanism

参 考 文 献

- [1] ZHANG M Y, TAN P F, YANG L, et al. Sulfur vacancy and p-n junction synergistically boosting interfacial charge transfer and separation in $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{NiWO}_4$ heterostructure for enhanced photocatalytic hydrogen evolution[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2023, 634: 817-826.
- [2] WU Q, SONG Y T. Enhanced interfacial charge migration through fabrication of p-n junction in $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{biochar}$ composite for photocatalytic doxycycline hydrochloride degradation[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 453: 139745.
- [3] WANG J Z, WANG L M, CHU C. Photocatalytic properties of bismuth-rich $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2/\text{BiOBr}$ flowers prepared by one-step solvothermal method were studied[J]. Optical Materials, 2024, 156: 115958.
- [4] TIAN X M, WANG Y, HUSSIAN S, et al. A versatile one-stone-two-birds strategy for facile fabrication of molecularly imprinted BiOBr composites: an efficient approach for selective removal of target contaminants from water[J]. Journal of Cleaner Production, 2024, 463: 142767.
- [5] SONG Z T, WANG L M. Construction of Ag/Ag₂S nanoparticles modified $\text{CoS}_x/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ heterojunction for boosting photocatalytic organics degradation[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 937: 168419.
- [6] YAN X W, WANG B, ZHAO J Z, et al. Hierarchical columnar $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{BiVO}_4$ Z-scheme heterojunctions with carrier highway boost photocatalytic mineralization of antibiotics[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 452: 139271.
- [7] ZHANG Y M, YU J T, QI S Y, et al. Understanding the photocatalytic mechanisms of the BiOBr/BiOCl heterostructures: first-principles study[J]. Physica B: Condensed Matter, 2023, 651: 414582.
- [8] WU Y Y, JI H D, LIU Q M, et al. Visible light photocatalytic degradation of sulfanilamide enhanced by Mo doping of BiOBr nanoflowers[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 424(C): 127563.
- [9] QIN Q Q, ZHANG S Z, SONG B, et al. Construction of 2D/2D protonated g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{BiOBr}$ heterojunction composite with high photocatalytic degradation performance[J]. Materials Today Communications, 2024, 39: 108980.
- [10] DOU X C, ZHANG C L, SHI H F. The simultaneous promotion of Cr(VI) photoreduction and tetracycline removal over 3D/2D $\text{Cu}_2\text{O}/\text{BiOBr}$ S-scheme nanostructures[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 282: 120023.
- [11] HU T P, YANG Y, DAI K, et al. A novel Z-scheme $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{BiOBr}$ photocatalyst for enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation[J]. Applied Surface Science, 2018, 456: 473-481.
- [12] SENASU T, NIJANICH S, JUABRUM S, et al. CdS/BiOBr heterojunction photocatalyst with high performance for solar-light-driven degradation of ciprofloxacin and norfloxacin antibiotics[J]. Applied Surface Science, 2021, 567: 150850.
- [13] QI S Y, MA N L, ZHANG R Y, et al. Preparation and photocatalytic properties of $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}/\text{BiOBr}$ heterojunction[J]. Chemical Physics Letters, 2022, 791: 139381.
- [14] LIU L, LI Y H, WANG K, et al. A novel persulfate activation strategy by double Z-Scheme $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{BiOBr}$ heterojunction: non-radical dominated pathway for levofloxacin degradation[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12: 114139.
- [15] 高美超, 孙兆楠, 巩云云, 等. $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})\text{Cl}/\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 异质结的构筑及其光催化合成 H_2O_2 性能研究[J]. 聊城大学学报(自然科学版),

2024, 37(6):39-48.

- [16] 牛杰,王亮,孟祥超,等. Mo-Zn_{0.5}Cd_{0.5}S@NiCo₂S₄ 掺杂-异质结体系的制备及其双功能光催化性能研究[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2024, 37(1):36-45.
- [17] ZHAO Y H, WANG B Z, FANG Q M, et al. Design and structural control of g-C₃N₄/(Pd)/BiOBr photocatalyst for comprehensive degradation of multi-component wastewater[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12(5): 113575.
- [18] ZHANG J X, DANG J J, GUAN W S. Construction of Z-scheme Fe₃O₄/BiOBr/BiOI heterojunction with magnetically recyclable for enhanced photocatalytic reaction activity[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2024, 210: 382-392.
- [19] LIN L, XIE D, XU L, et al. One-step synthesis of floatable BiOCl/BiOBr@FACs enriched in oxygen vacancies for improved photocatalytic activity via peroxydisulfate activation[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2023, 676: 132165.
- [20] LIU Z Y, NIE H W, KONG B, et al. Enhanced visible-light photocatalytic activity of BiOBr/BiOCl heterojunctions: a hybrid density functional investigation on the key roles of crystal facet and I-doping[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 51: 733-747.
- [21] ZHANG S F, ZHAO M X, XU C F, et al. Core-shell ZnO/BiOBr p-n heterojunction with excellent photocatalytic performance in degradation of tetracycline hydrochloride[J]. Materials Research Bulletin, 2024, 170: 112545.
- [22] ZHANG P F, LIANG H O, LIU H, et al. A novel Z-scheme BiOI/BiOCl nanofibers photocatalyst prepared by one-pot solvothermal with efficient visible-light-driven photocatalytic activity[J]. Materials Chemistry and Physics, 2021, 272: 125031.
- [23] WANG H T, FAN X R, YAN M M, et al. BiOBr nanosheets coupling with biomass carbon derived from locust leaves for enhanced photocatalytic degradation of rhodamine B[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2024, 74: 31-43.
- [24] NIE Q Q, JIA L H, LUAN J F, et al. Graphene quantum dots/BiOCl visible-light active photocatalyst for degradation of NO[J]. Chemical Engineering Science, 2024, 285: 119614.
- [25] ZHAO F P, YAO X T, ZHAO Y T, et al. A novel photothermal-assisted FeNi₂S₄@Mn_{0.3}C_{0.7}S S-scheme heterojunction for enhanced photo-catalytic hydrogen evolution[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2024, 675: 471-480.
- [26] ZHANG D, ZHU M H, QIN R, et al. Rational construction of CuFe₂O₄@C/Cd_{0.9}Zn_{0.1}S S-scheme heterojunction photocatalyst for extraordinary photothermal-assisted photocatalytic H₂ evolution[J]. Journal of Energy Chemistry, 2024, 92: 240-249.
- [27] YU J H, SU P, ZHANG D, et al. A S-scheme 0D/2D heterojunction formed by decorating Cd_{0.5}Zn_{0.5}S nanoparticles on Cu₂MoS₄ plates for efficient photocatalytic hydrogen generation[J]. Separation and Purification Technology, 2025, 354: 128694.
- [28] SHANG Y H, WANG T, XIAO Y, et al. Constructing BiOBr/CoO_x/g-C₃N₄ Z-scheme photocatalyst with CoO_x as both redox mediator and cocatalyst for phenol degradation[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 875: 159998.
- [29] ZHANG B L, LIU F X, SUN B, et al. Hierarchical S-scheme heterojunctions of ZnIn₂S₄-decorated TiO₂ for enhancing photocatalytic H₂ evolution[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2024, 59: 334-345.
- [30] ZHANG Y B, CHEN D Y, LI N J, et al. Fabricating 1D/2D Co₃O₄/ZnIn₂S₄ core-shell heterostructures with boosted charge transfer for photocatalytic hydrogen production[J]. Applied Surface Science, 2023, 610: 155272.
- [31] WANG B H, CHEN J F, ZHONG J B, et al. Sorghum straw carbon assisted preparation of thin-sheet like BiOCl with boosted photocatalytic activity toward detoxification of three contaminants[J]. Applied Surface Science, 2024, 644: 158750.
- [32] WU Y N, WANG J Z, HUANG Q Z. Noble metal-free Mn_{0.2}Cd_{0.8}S/NiSe₂ nanocomposites for efficient photothermal-assisted photocatalytic H₂ evolution[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12(3): 112611.
- [33] FU S, YUAN W, LIU X M, et al. A novel 0D/2D WS₂/BiOBr heterostructure with rich oxygen vacancies for enhanced broad-spectrum photocatalytic performance[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2020, 569: 150-163.
- [34] YIN Y B, FENG Y M, WANG Z, et al. A novel binary composite catalyst DiCoPc/BiOCl for synergistic photocatalytic degradation of dyes[J]. Journal of the Indian Chemical Society, 2024, 101(9): 101203.
- [35] JI M X, WEN J, XU Q Y, et al. Highly efficient visible-light-driven water splitting for H₂ evolution and degradation of ECs using CdS/ZnIn₂S₄ S-scheme heterojunction with built-in electric field[J]. Fuel, 2024, 374:132444.
- [36] YU G L, SUN Q F, YANG Y, et al. S-scheme heterojunction construction of Fe/BiOCl/BiVO₄ for enhanced photocatalytic degradation of ciprofloxacin[J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2024, 34(2): 290-303.
- [37] TANG X L, LIU H H, YANG C, et al. In-situ fabrication of Z-scheme CdS/BiOCl heterojunctions with largely improved photocatalytic performance[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 599: 124880.
- [38] YUE Y Q, ZOU J Z. One-step hydrothermal synthesis of rhombohedral ZnIn₂S₄ with high visible photocatalytic activity for aqueous pollutants removal[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2023, 640: 270-280.
- [39] SUN Y L, WANG X L, LEE H L. Enhanced photodegradation of ceftazidime by BiOBr(110)/BiOCl(110) composite: its synthesis, mechanism, and degradation pathways[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12(5): 113332.

(责任编辑:赵海军)