

引用:李鑫玉,赵亦倩,刘艳萍,等. BiOCl 基光催化材料的改性及应用[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2025, 38(3): 370-382.

Citation: LI Xinyu, ZHAO Yiqian, LIU Yanping, et al. Modification and application of BiOCl-based photocatalysts[J]. Journal of Liaocheng University (Natural Science Edition), 2025, 38(3): 370-382.

文章编号 1672-6634(2025)03-0370-13

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2024100005

BiOCl 基光催化材料的改性及应用

李鑫玉, 赵亦倩, 刘艳萍, 李世杰

(浙江海洋大学 国家海洋设施养殖工程技术研究中心, 浙江 舟山 316022)

摘要 光催化技术在环境和能源领域有着广阔应用前景。氯化铋(BiOCl)作为一种高性能的光催化材料,受到极大的关注。然而,BiOCl 的性能受到几个因素的限制,例如可见光响应能力弱、光生载流子的复合严重、催化活性位点匮乏等。为了克服以上弊端,科研人员研发了一系列的材料改性策略,包括异质结构建、元素掺杂和缺陷工程等。重点讨论异质结构建、元素掺杂和缺陷工程三种策略在增强 BiOCl 光催化性能方面的作用,以及 BiOCl 基光催化材料在实际应用方面的研究进展。尽管 BiOCl 基光催化材料在污染物降解、二氧化碳还原、制氢和一氧化氮脱除方面已展现出巨大应用潜力,但仍需进一步优化和创新,推动其产业化应用。

关键词 氯化铋;光催化;异质结;环境保护;能源生产

中图分类号 O643.36;O644.1

文献标志码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Modification and application of BiOCl-based photocatalysts

LI Xinyu, ZHAO Yiqian, LIU Yanping, LI Shijie

(National Engineering Research Center for Marine Aquaculture, Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316022, China)

Abstract Photocatalytic technology has broad application prospects in the fields of environment protection and energy production. Bismuth oxychloride (BiOCl), as a potential photocatalyst, has garnered significant attention. However, the performance of BiOCl is limited by several factors, such as weak visible light response, severe recombination of photogenerated charge carriers, and a lack of active catalytic sites. To overcome these drawbacks, various material modification strategies have been employed, including the construction of heterostructures, elemental doping, and defect engineering. This review focuses on the roles of these three strategies, including heterostructure construction, elemental doping, and defect engineering, in enhancing the photocatalytic performance of BiOCl, as well as the research progress of BiOCl-based photocatalysts in practical applications. In summary, although BiOCl-based photocatalysts have demonstrated enormous potential for pollutant degradation, carbon dioxide reduction, hydrogen production, and nitrogen oxide removal, further optimization and innovation are still needed to promote their in-

收稿日期:2024-10-15

基金项目:国家自然科学基金项目(U1809214);浙江省自然科学基金项目(LY20E080014)资助

通信作者:李世杰,男,汉族,博士,副研究员,研究方向:光催化技术,E-mail: lishijie@zjou.edu.cn.

dustrial applications.

Keywords bismuth oxychloride; photocatalysis; heterojunction; environment protection; energy production

0 引言

在世界人口急速增长和环境污染与能源短缺的大背景下^[1],多种污染物被大量排放到环境中,导致土地和水资源受到严重污染^[2]。抗生素被用于治疗人类和动植物疾病,然而动植物对于抗生素的吸收代谢能力有限^[3],且抗生素大多不能自降解^[4],导致抗生素在环境中积累,这不仅会导致细菌耐药性增加,还对陆地植物和水生生物产生毒性作用,最终通过食物链对人类健康构成威胁^[5]。其他污染物如染料和工业排放物等也会对环境 and 动植物以及人类造成严重危害,未经处理排放人工合成染料会引起致癌、致畸、致突变等多种严重后果^[6]。工业排放的废气、废液和废料等同样会对环境和人体健康造成危害。因此开发能够经济、绿色、稳定且高效地去除环境中污染物的技术尤为重要。如今能源短缺也是当今世界正在面临的重要问题,传统常规能源如煤炭、石油、天然气等均属于不可再生资源,大量使用此类能源容易造成严重的环境污染,如产生温室效应、酸雨、化学烟雾等^[7]。因此开发可再生、环境友好和成本低廉的新型能源已经成为目前解决环境和能源问题的关键所在。

光催化技术是一种利用半导体材料在可见光或紫外光照射下通过氧化还原反应将化合物降解的一种高级氧化技术^[8]。由于其具有绿色、经济、低毒性、无二次污染和反应条件温和等优点,常用于环境污染治理和能源开发利用等领域^[9]。光催化技术还可以将光能直接转化为化学能,其关键在于利用稳定的光源和开发具有强氧化还原能力的光催化剂^[10],因此开发具有优异的光催化性能的新型半导体材料具有重要意义。氯氧化铋(BiOCl)光催化材料由于具有特殊的结构和优异的性能而被广泛地应用于光催化领域,其作为具有巨大发展潜力的新型光催化材料值得深入探讨和研究。

1 BiOCl 结构和特性

BiOCl 是一种典型的 p 型半导体光催化材料^[11],是由 $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ 层内的共价键和 Cl^- 双层间的范德华力相互作用而组成的独特的层状结构^[12-13]。BiOCl 纳米片不仅具有暴露的(001)晶面,还具有交错的层状结构,这使得内部原子可以沿(001)方向极化,从而形成有利于光生载流子分离和将电子激发到催化剂表面的内部静电场^[14-15]。

BiOCl 由于具有独特的层状结构,近年来广泛地应用于环境修复和能源开发等多个领域。但是,由于 BiOCl 具有较宽的带隙(3.02~3.50 eV),只能利用太阳光中仅占 3%左右的紫外光^[16]。BiOCl 纳米片由于容易团聚,导致其表面活性位点减少^[17],而且其光生电子(e^-)-空穴(h^+)对容易复合,以上种种问题严重限制了 BiOCl 的光催化活性,阻碍了其实际应用^[18]。为此,科研人员发现可以通过材料改性策略有效提高其光催化活性。

2 BiOCl 光催化剂的改性策略

2.1 异质结的构建

构建异质结是最常用的光催化剂改性策略之一,所谓异质结即将两个具有不同能带结构的半导体进行耦合,从而达到促进光生载流子分离、加速电荷转移和提高结构稳定性等目的^[19]。

2.1.1 I 型异质结。跨接间隙(I 型)异质结的示意图见图 2(a),其特点是某一半导体光催化剂的导带(CB)

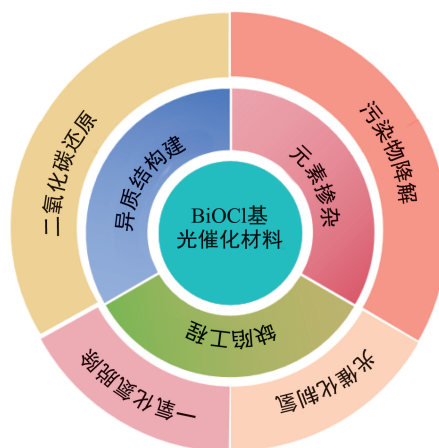
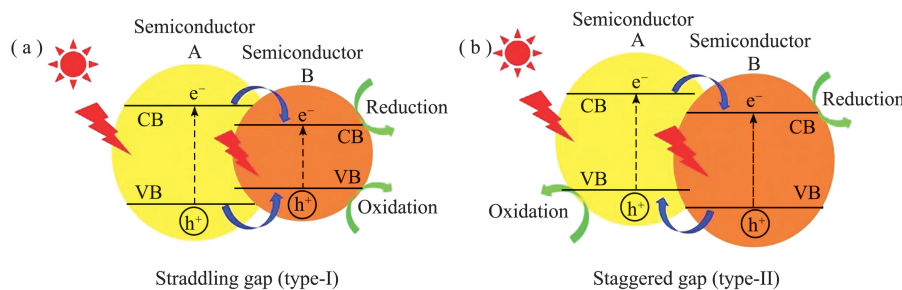


图 1 用于光催化应用的改性 BiOCl 基光催化材料

Fig. 1 Modified BiOCl-based photocatalytic materials for photocatalytic applications

位置高于另一半导体,而价带(VB)位置低于另一半导体,当两个半导体复合并受到光激发后,CB位置更高的半导体中的电子转移到另一半导体的CB中,VB位置更低的半导体中的空穴则转移到另一半导体的VB中。可见光生电子和空穴会积累在同一个半导体上,因此并不能实现电子-空穴对的有效分离^[20]。



注:(a) I型;(b) II型异质结^[20]。

图2 传统光响应异质结光催化剂中电子-空穴对分离的两种类型

Fig. 2 Schematic illustration of the two different types of separation of electron-hole pairs in the case of conventional light-responsive heterojunction photocatalysts

2.1.2 II型异质结。交错间隙(II型)异质结的示意图如图2(b)所示,其结构较I型异质结有所改善,虽然可以实现光生电子-空穴对的有效分离,但是导致电子集中在CB电位较低的半导体中,空穴则集中在VB氧化能力较低的半导体中,反而不利于半导体的氧化还原反应^[20]。

Ding等人采用离子交换法制备了具有不同质量比的 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}-\text{BiOCl}$ II型复合光催化材料。异质结中的内建电场驱动电子从 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 的CB向 BiOCl 迁移,有效促进了 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 中空穴和电子的分离。在可见光照射60 min后, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 和 BiOCl 仅能去除少量的六价铬 $[\text{Cr}(\text{VI})]$,而25- $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}/\text{BiOCl}$ 光催化剂则能完全去除 $\text{Cr}(\text{VI})$ ^[21]。Yang等人则通过简单的水热法合成了 $\text{ZnO}/\text{S}-\text{BiOCl}$ II型复合光催化剂,光照60 min后就可以降解约91.3%的盐酸四环素(TC),比 ZnO/BiOCl 和 $\text{S}-\text{BiOCl}$ 具有更高的光催化活性^[22]。

2.1.3 p-n型异质结。p-n型异质结的示意图见图3,p-n异质结是由p型和n型半导体复合而成。由于两个半导体相互作用使得费米能级达到平衡状态,且在p-n异质结界面形成内部电场。在光照条件下,p型和n型半导体被激发产生电子-空穴对,在内部电场的作用下p型半导体中的电子转移到n型半导体的CB中,而n型半导体中的空穴转移到p型半导体的VB中,从而实现光生载流子的有效分离^[20]。

当形成的p-n异质结与氧空位(OVs)产生协同作用时可以显著增强异质结的光催化活性。Qi等人使用秸秆作为碳源和尿素一起合成氮掺杂的碳量子点(N-CQDs)。通过p-n异质结〔图4(a,b)〕、 BiO_{2-x} 氧空位和N-CQDs富电子性能协同作用,成功提升了N-CQD/ $\text{BiO}_{2-x}/\text{BiOCl}$ (BBN)复合光催化剂的光催化性能。BBN在光照30 min条件下对于磺胺甲恶唑(SMX)的降解率可以达到96.48%^[23]。

Gong等人通过化学还原法成功制备了 $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}/\text{BiOCl}$ (ABOC)光催化剂,p-n异质结的形成有效促进了光生载流子的分离,从而增强了其对可见光的吸收能力。在可见光的照射下ABOC表现出良好的 CO_2 还原性能, CO 和 CH_4 的生成率分别提高了6.9倍和5.3倍。图5清晰地呈现了在不同波长光照射下 CO_2

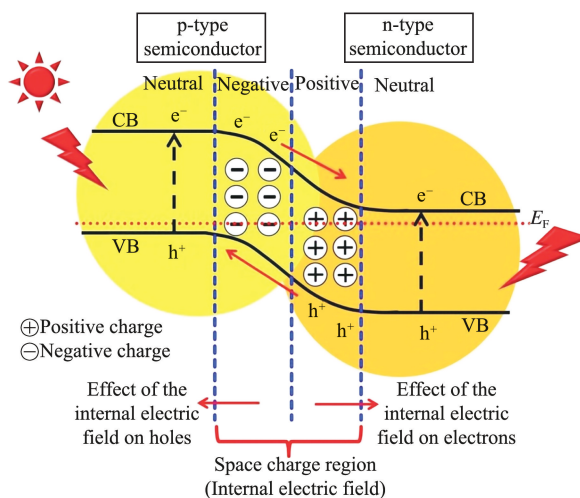
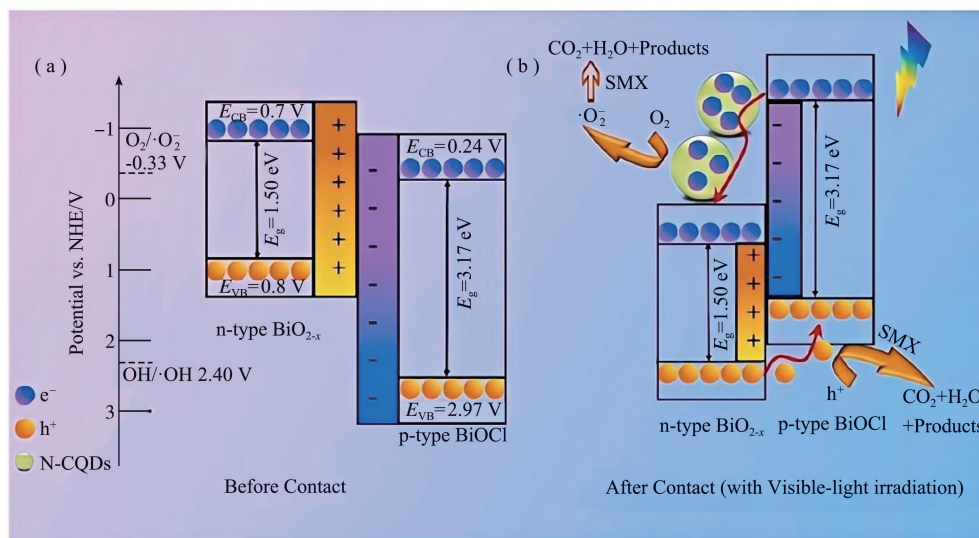


图3 在内部电场影响下p-n异质结光催化剂的电子-空穴对分离示意图^[20]

Fig. 3 Schematic illustration of the electron-hole pairs separation under the influence of the internal electric field of a p-n heterojunction photocatalyst under light irradiation^[20]

光还原反应中 CO 和 CH₄ 的生成速率^[24]。



注:(a) 接触前;(b) 接触后和可见光照射下^[23]。

图4 BBN p-n 异质结示意图

Fig. 4 Schematic illustration of the BBN p-n heterojunction

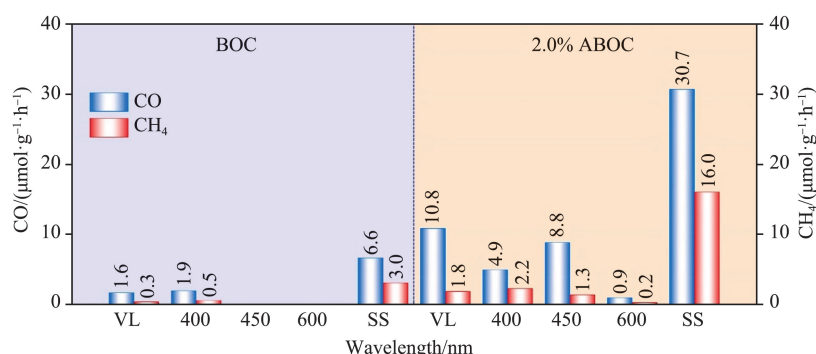


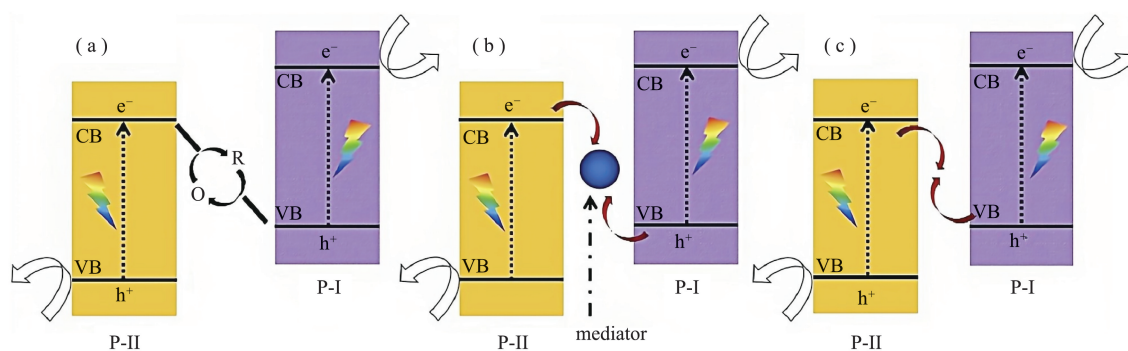
图5 不同波长光照射下 CO₂ 光还原反应中 CO 和 CH₄ 的生成速率^[24]

Fig. 5 CO and CH₄ generation rates in the CO₂ photoreduction reaction under light irradiation with different wavelengths^[24]

2.1.4 Z型异质结。Z型异质结的机理图如图6所示,是由两个具有交错能带结构和不同费米能级的半导体耦合而成,当光照射时半导体被激发产生光生电子-空穴对,光生电子从费米能级高的半导体转移到费米能级低的半导体,并与光生空穴进行复合,而电子留在具有较高还原能力的CB中,空穴留在具有较高氧化能力的VB中,极大地增强了氧化还原能力^[25]。

碳量子点(CQD)由于具有优异的导电性常被引入半导体光催化材料中充当电荷转移的桥梁。Jiang等人通过简单的水热法合成了CQD-SnNb₂O₆/BiOCl Z型三元复合光催化材料,CQD的引入与形成的Z型异质结共同作用提高了复合材料的光催化活性。在光照90 min的条件下,CQD-SnNb₂O₆/BiOCl能够实现对于苯佐卡因(BC)高达99.1%的降解效率^[26]。

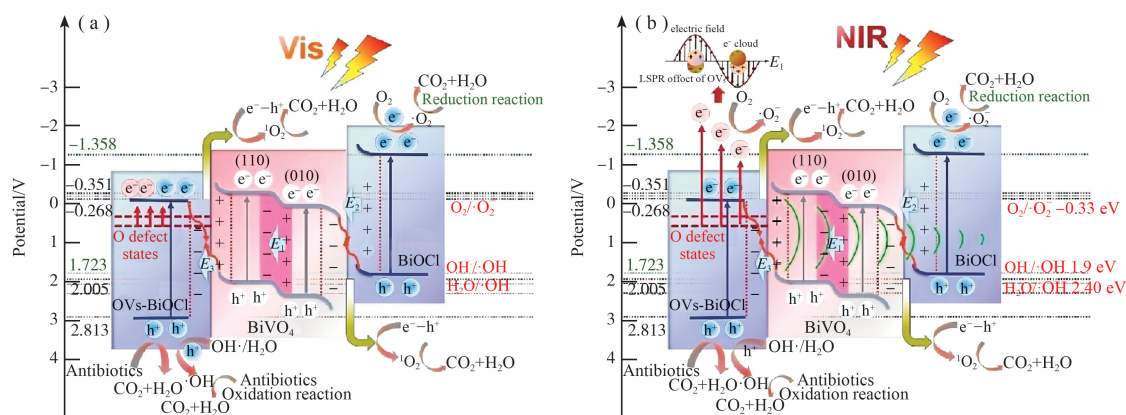
另外,几个不同类型异质结串联可以实现优势互补,从而进一步提升光生载流子的分离效率。Yang等人合成了BiVO₄@BiOCl复合光催化材料,在光照条件下,该催化剂在内建电场E₁、E₂和E₃的作用下形成了S-Z型异质结[图7(a, b)]。S-Z型异质结的构建显著提高了光催化剂的光催化活性,在可见光照射180 min后BiVO₄@BiOCl-2对TC的降解率达到90.32%,同时展现出对多种污染物的降解能力和较强的广谱降解能力^[27]。



注:(a) 液相 Z 型异质结;(b) 全固态 Z 型异质结;(c) 直接 Z 型异质结。

图 6 Z 型异质结的机理^[25]

Fig. 6 Mechanisms of Z-scheme heterojunctions^[25]



注:(a) 可见光;(b) 近红外光。

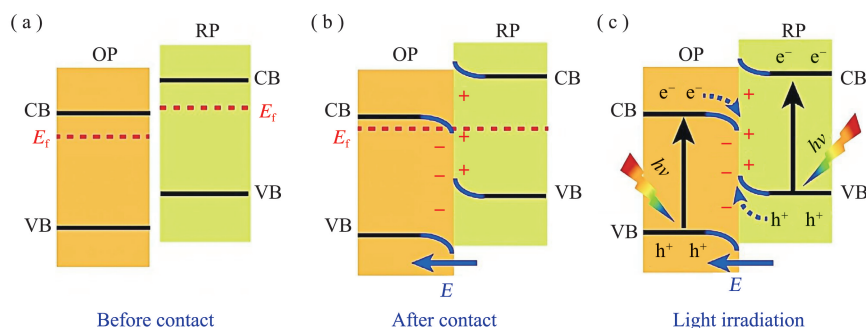
图 7 $\text{BiVO}_4@\text{BiOCl}$ 异质结光催化剂的全光谱光催化增强机理图^[27]

Fig. 7 Full-spectrum photocatalytic enhancement mechanism diagram of the $\text{BiVO}_4@\text{BiOCl}$ heterojunction photocatalyst^[27]

2.1.5 S 型异质结。S 型异质结的示意图如图 8 所示,当还原光催化剂(RP)和氧化光催化剂(OP)耦合时,异质结区域发生电子转移,导致 RP 半导体界面处带正电促进 RP 的能带结构向上弯曲,同样地 OP 的能带结构向下弯曲,OP 导带中的电子和 RP 价带中的空穴由于库仑力的吸引在界面处结合,使得原本不在同一层面的费米能级 E_f 处于同一水平。因此电子被保留在具有更高还原能力 RP 的 CB 半导体中,而空穴被保留在具有更高氧化能力 OP 的 VB 半导体中,不仅有效地抑制了光生电子空穴对的快速复合,还使得形成的 S 型异质结具有更强的氧化还原能力^[28]。

光催化材料的能带结构是否匹配是形成 S 型异质结的关键因素之一。Li 等人通过溶剂热法合成了 $\text{Ta}_3\text{N}_5/\text{BiOCl}$ (TN/BOC) 复合光催化材料。得益于能带结构的匹配、能带弯曲以及内建电场的协同效应,在可见光照射下 BOC 中的电子与 TN 中的空穴复合,具有高还原能力的电子被保留在 TN 中,而具有高氧化能力的空穴被保留在 BOC 中,形成了 S 型异质结,显著提高了光催化活性。当 TN 的质量分数为 20% 时, TN/BOC 复合材料在 60 min 内对 TC 的降解率可达 89.6%^[29]。

Wu 等人采用溶剂热法合成 $\text{BiOCl}/\text{CuBi}_2\text{O}_4$ (BOC/CBO) 复合光催化材料,40-BOC/CBO 复合材料是由 BOC 纳米片和 CBO 纳米棒构成的微球结构组成[图 9(a, b)]。在可见光照射下 BOC 的光生电子从 VB 迁移到氧空位缺陷能级,随后迁移到 CB,同时在 VB 中留下空穴。在 BOC 的 CB 或缺陷能级积累的电子和在 CBO 的 VB 处的光生空穴复合,具有较强氧化还原能力的电子和空穴被留在异质结中,参与双氯芬酸(DCF)的降解和 NO 的去除,该研究还提出了 S 型异质结电荷转移可能的机理[图 9(c)]。在 60 min 可见光照射下,40-BOC/CBO 异质结对 DCF 的光催化降解率达到 90%^[30]。

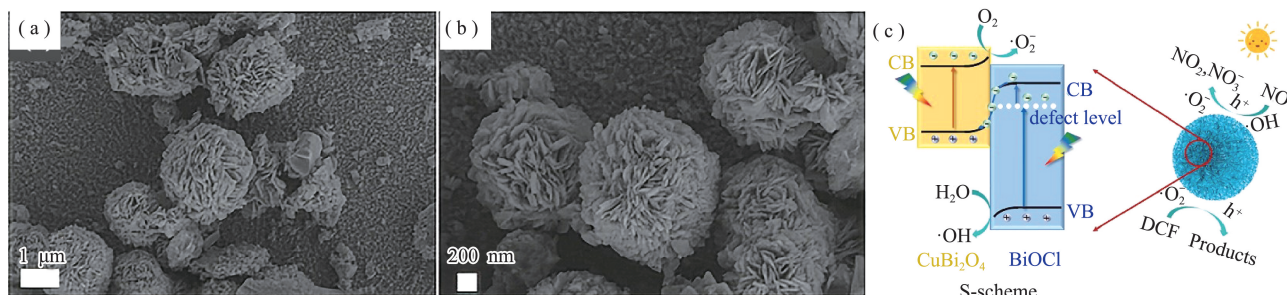


注:(a) 接触前;(b) 接触后;(c) 光照下光生电荷载流子转移过程。

图8 S型异质结中的电荷转移过程示意图^[28]

Fig. 8 Charge-transfer processes in an S-scheme heterojunction^[28]

综上所述,I型和II型异质结会导致电子集中在还原能力较弱的半导体的CB上,同时空穴集中在氧化能力较弱的半导体的VB上,这削弱了光催化体系的氧化还原能力;p-n型异质结通过费米能级的平衡和内建电场的形成,展现出了更优越的光催化性能。值得一提的是,新兴的Z型和S型异质结展现了高氧化还原能力和快速光生载流子分离能力,实现了强还原性电子和强氧化性空穴的高效利用,特别是S型异质结,得益于能带结构弯曲和内建电场(IEF)的作用,具有更为高效的光生载流子分离能力,从而显著提升了材料的光催化性能,因此,S型异质结成为了当下最为前沿的异质结体系。



注:(a, b) 40-BOC/CBO的扫描电子显微镜图像;(c) BOC/CBO S型异质结可能的电荷转移机制的示意图。

图9 样品的扫描电子显微图像和机理示意图^[30]

Fig. 9 Scanning electron microscope images of samples and schematic illustration^[30]

2.2 元素掺杂

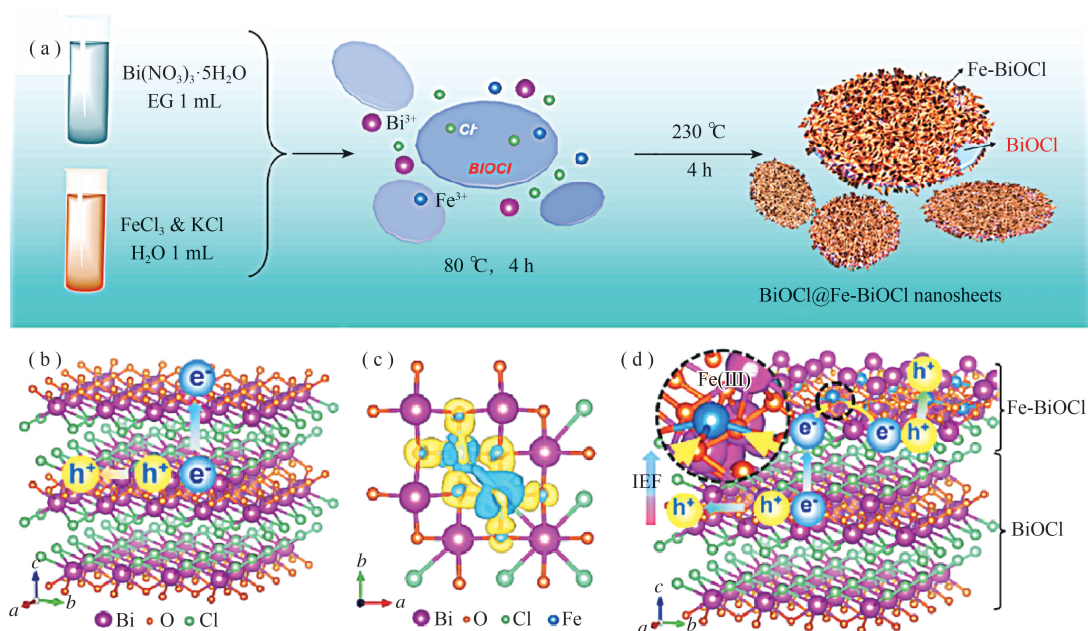
元素掺杂主要分为金属元素掺杂和非金属元素掺杂两类,金属元素掺杂不仅能够扩展半导体材料的光吸收范围,有助于光生电子-空穴对的分离和转移,还可以起到优化能带结构的作用^[31]。非金属可以弥补金属掺杂成本过高的问题,同时也可以起到拓宽光吸收范围和调节带隙的作用^[32]。

2.2.1 金属元素掺杂。Wu等人采用溶液蒸发结合煅烧法制备了BiOCl@Fe-BiOCl核壳结构纳米片[图10(a)],其中BOCl作为电子供体将电子转移到Fe(III)的电子捕获中心,有效分离了光生载流子,并加速了电荷的分离和转移速率,图10(b~d)展示了BiOCl和BiOCl@Fe-BiOCl的电荷转移路径。在H₂O₂的辅助下,BiOCl@Fe-BiOCl核壳结构纳米片在光照100 min对苯酚的降解效率可达到100%^[33]。

Cao等人研究了Mn掺杂对BiOCl的影响,发现Mn的掺杂引入了缺陷能级,这促进了光生电子的转移并抑制了其与空穴的复合,并且显著改善了BiOCl的光吸收能力。在光照60 min后15%掺杂比例的Mn-BiOCl对于甲硝唑(MTZ)的去除率可达到91.6%。Mn掺杂促进了空穴将OH⁻氧化成·OH,还有助于在BiOCl的表面引入更多的OVs,这些因素共同作用提高了光催化活性^[34]。

2.2.2 非金属元素掺杂。Zhang等人通过在BiOCl中掺杂S元素,成功合成了S-BiOCl(SBOC)复合光催化材料,证明由于S元素的引入产生了更多的OVs,而这些OVs与S元素的协同作用显著提升了复合材料

的电荷分离和转移能力,图 11 展示了光生电荷分离和转移示意图。在可见光照射下,SBOC-3 在光照 20 min 后可以完全将环丙沙星(CIP)去除,其出色的激子解离和空间电荷分离能力赋予了它优异的光催化性能^[35]。



注:(a) BiOCl@Fe-BiOCl 核壳纳米片合成示意图;(b) BiOCl 的电荷转移示意图;(c) Fe-BiOCl 的电荷密度差异(黄色和蓝色等值面分别表示电荷积累和电荷耗尽);(d) BiOCl@Fe-BiOCl 的电荷转移示意图。

图 10 样品的合成示意图和电荷转移分析^[33]

Fig. 10 Scheme illustration of sample synthesis and charge transfer analysis^[33]

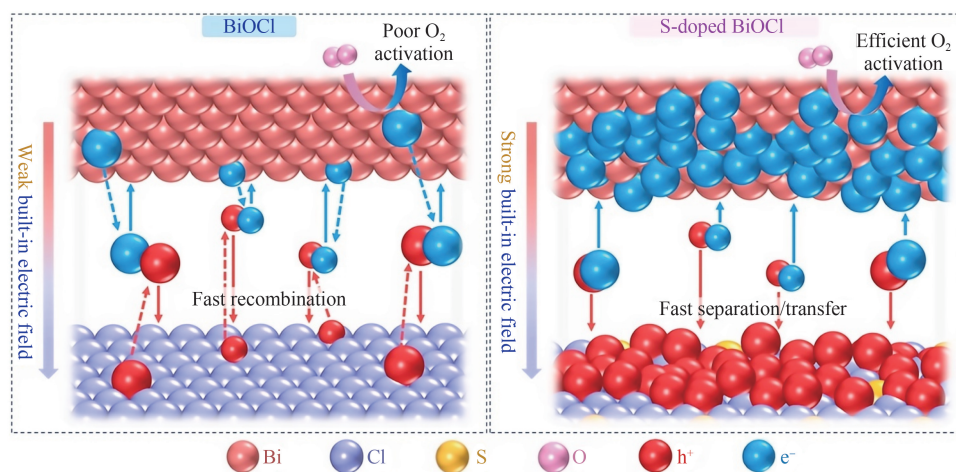


图 11 原始 BOC 和 SBOC 中光生电荷载流子的分离和迁移示意图^[35]

Fig. 11 Schematic illustrations of the separation and migration of photogenerated charge carriers in the BOC and SBOC^[35]

Ma 等人进行了如下研究,采用原位还原法掺杂 Bi 元素制得 Bi/Black Phosphorus Nanosheets/P-doped BiOCl (Bi/BPNs/P-BiOCl) Z 型光催化剂。在 BPN 和 P-BiOCl 异质结之间构建了内建电场,得益于 P—P 键的形成以及金属 Bi 的协同效应,进一步促进电荷的分离和转移。在光照射 180 min 后 15%-BPNs/P-BiOCl 和 Bi/BPNs/P-BiOCl-20 表现出最佳 H_2O_2 产生速率,分别达到了 2.5 和 $4.92 \mu\text{mol/h}$,且在光照射 30 min 后 Bi/BPNs/P-BiOCl-20 对罗丹明 B(RhB)的降解率可以达到 99%^[36]。

综上所述,元素掺杂是在半导体材料中引入单个或多个元素进行掺杂,以提高半导体材料光催化活性的一种有效方法。过去许多研究足以证明元素掺杂对于提高半导体材料的光催化活性至关重要,主要是通过拓宽

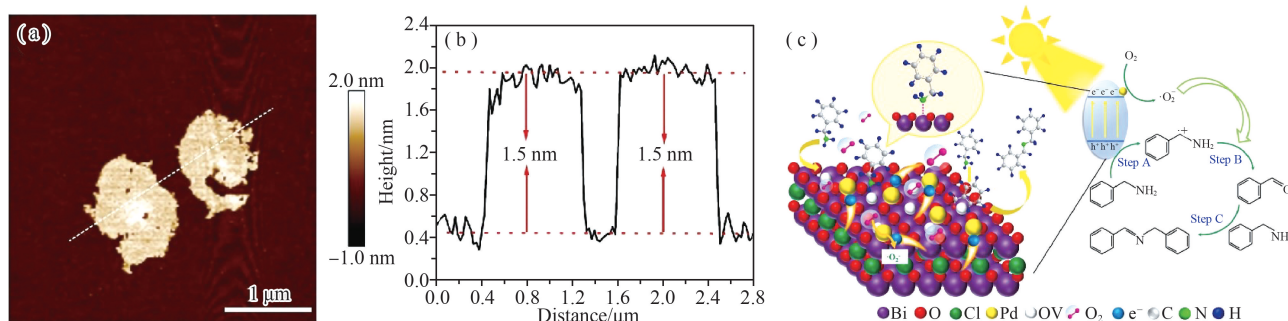
光催化材料的可见光吸收范围和提升光生载流子分离转移效率等方式实现。

2.3 缺陷工程

缺陷工程改性策略是通过脱除原子或者分子使得光催化材料表面形成缺陷,进而改善光催化材料固有性质的有效方法^[37]。氧空位(OVs)是缺陷工程中很典型的一种缺陷,BiOCl纳米片因其独特的结构,在光照或加热的条件下,氧原子容易从晶格中逸出从而形成氧空位^[38]。

构建氧空位可以有效改善 BiOCl 的光催化性能,捕获电子的同时降低光生载流子的复合速率,从而提高光催化活性。Kumar 等人通过高温下使用乙二醇在 BiOCl(110)晶面上形成 OV_s,这些 OV_s 作为电子捕获中心,促进了 BiOCl-OV 界面间的电子转移,有效抑制了光生电子-空穴对的复合,从而提高了材料的光催化性能。在 1.5 h 可见光照射下,4-WS₂/BiOCl-OV 对 CIP 的降解效果可以达到 94.3%^[39]。

氧空位的浓度对于半导体材料的光催化活性具有一定的影响。Wei 等人合成了富含 OV_s 的 BiOCl 纳米片(NS-OV),并在其表面沉积 Pd 纳米粒子,合成的复合样记为 Pd_{0.5}/NS-OV,通过原子力显微镜(AFM)测量结果[图 12(a, b)]表明生成的 NS-OV 是具有两个原子层厚度的超薄结构,这种结构有助于产生更多的 OV_s。在可见光照射下 Pd_{0.5}/NS-OV 对苯胺(BA)的光催化转化率达到 95.1%,并且产物中 N-亚苄基苄胺的占比达到 98.2%,展现了其产物的高度选择性,图 12(c)给出了在可见光照射下材料对 BA 的选择性氧化偶联反应机理^[40]。



注:(a) AFM 图像;(b) 高度剖面图;(c) 可见光照射下 BA 在 Pd_{0.5}/NS-OV 催化剂上的光催化选择性氧化偶联的机制。

图 12 NS-OV 催化剂的 AFM 分析及机制示意图^[40]

Fig. 12 AFM analysis and mechanism of NS-OV catalyst^[40]

Chen 等人采用溶剂热法合成了 S 型 OV/BiOCl-TiO₂ (VBiTNA)复合光催化剂,该研究发现,引入 OV_s 可以将复合样的光吸收范围拓展至可见光区域,表征结果表明 OV_s 的引入有助于光生载流子的分离,且 OV_s 充当电子介质显著提高了电子-空穴对的分离转移效率。VBiTNA 复合光催化剂表现出最佳的光催化降解效率,在光照 15 min 后可以降解 62.2%的诺氟沙星(NOR),60 min 后降解率更是达到了 90.2%^[41]。

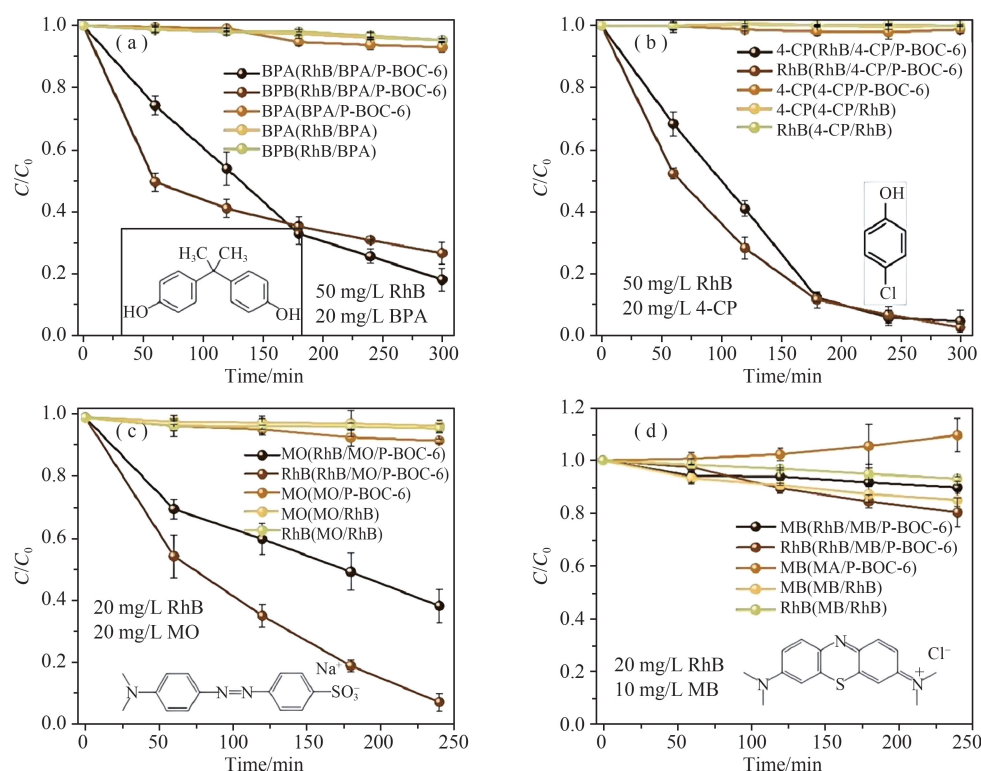
综上所述,缺陷工程策略尤其是 OV_s 缺陷工程可以有效改善光催化材料的光催化性能,OV_s 作为电子捕获中心不仅可以改善光生电子-空穴对的分离和转移效率,还可以在光催化材料表面产生更多的活性位点,从而大幅增强光催化活性。

3 BiOCl 基复合光催化剂的应用

3.1 污染物降解

光催化材料可以应用于水体和空气中的污染物去除,水体中存在多种类型污染物,包括染料、抗生素等药物残留和工业重金属等有害物质。近年来,BiOCl 材料因其优异的光催化性能被广泛地研究和应用。

Mei 等人的研究表明 BiPO₄/BiOCl (P-BOC)异质结的形成提高了光催化活性。尤其是 P-BOC-6 在多种混合污染物体系中均展现出了较高的光催化降解性能。在含有 RhB 和双酚 A(BPA)的混合体系中,可见光照射 5 h 后 BPA 的去除率可达 81.9%[图 13(a)]。在 4-氯苯酚(4-CP)和 RhB 混合体系中,可见光照射 5 h 后其降解率分别达到 96.2%和 98.2%[图 13(b)]。在甲基橙(MO)和 RhB 混合体系中,可见光照射 4 h 后其降解率分别达到 61%和 93%[图 13(c)],然而对于 RhB 和阳离子染料(MB)混合体系污染液降解率较低[图 13(d)]^[42]。



注: (a) BPA; (b) 4-CP; (c) MO; (d) MB。

图 13 可见光照射下不同体系中的染料敏化降解。插图对应于各种污染物的分子结构^[42]

Fig. 13 Dye-sensitizing degradation in different systems under visible-light irradiation. The insets correspond to the molecular structures of various pollutants^[42]

Lin 等人采用两步水热法合成了 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{BiOCl}$ (CFO-BOC) 复合光催化材料。该材料在全谱光照和可见光照射下对 RhB 和 TC 的降解率均超过 80%。在低强度光照射条件下结合超声波处理, CFO-BOC 复合样可以去除高达 90% 的 TC。此外, 在 100 min 的光照与超声波协同作用下, 复合样可以降解 85% 的 BPA, 在同样条件下可以降解 80% 的苯酚^[43]。

3.2 二氧化碳还原

空气污染是当今世界必须重视的环境污染问题之一, 大气中具有多种含硫、含氮、含碳的污染物, 特别是 CO_2 的过量排放会导致温室效应加剧、臭氧层受损以及水体酸化等一系列严重问题, 许多研究表明 BiOCl 在光催化还原 CO_2 方面具有潜在的应用价值。

Li 等人发现在模拟太阳光照射下 Co-BiOCl 对 CO_2 的还原性能远超 BiOCl 纳米片, 在生成的产物中有 65.9% 可以转化为 CH_4 , 而 76.9% 可以转化为碳氢化合物 (C_xH_y), 显示出较高的选择性。如图 14 所示的由开尔文探针力显微镜 (KPFM) 测试可以看出, Co-BiOCl 具有更强的内建电场, 可以增强光生电荷的分离和转移效率^[44]。

Wang 等人合成的 $\text{Ag}/\text{BiOCl-OV NFs}$ 光催化剂, 由于光吸收增强和激子解离效率提高, 显著提高了光催化还原 CO_2 的效率。图 15(a) 为固-液和固-气相结构中光催化反应示意图, 其中以水蒸气作为水源在固-气界面光催化还原 CO_2 , $\text{Ag}/\text{BiOCl-OV NFs}$ 复合光催化材料在光照条件下, CO 的最高释放速率可以达到 $40.5 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, CH_4 的释放速率为 $3.7 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。当体系中加入碳纸时, CO 的释放速率可以进一步提升至 $76 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。图 15(b~e) 为 BiOCl 和 $\text{Ag}_{1.0}/\text{BiOCl-OV NF}$ 分别在石英玻璃和碳纸上的表面温度变化以及对应的红外热图像, 碳纸可以将热能锁在其表面起到加热的作用, 而高温可以提高 CO 的生成率^[45]。

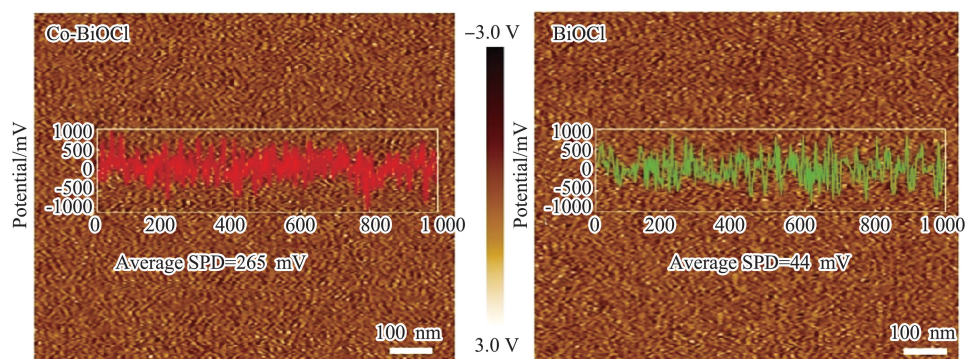
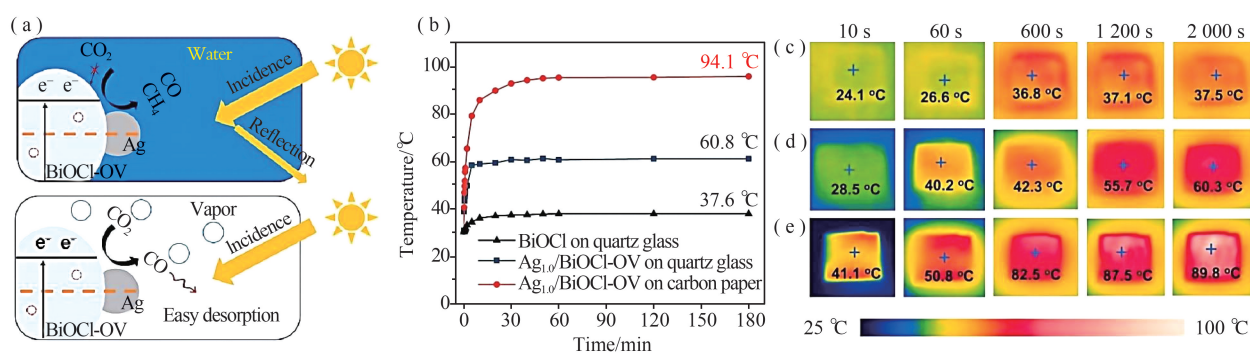


图 14 通过 KPFM 表征得到的 Co-BiOCl 和 BiOCl 的平均表面电位分布 (SPD) 图像 ($1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$)^[44]

Fig. 14 Average surface potential distribution (SPD) images ($1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$) of Co-BiOCl and BiOCl by KPFM characterization^[44]



注:(a) 固-液和固-气相配置中光催化反应的示意图;(b) 石英玻璃上的 BiOCl 和 Ag_{1.0}/BiOCl-OV NF 以及碳纸上的 Ag_{1.0}/BiOCl-OV NF 的表面温度变化和(c~e) 相应的红外热图像。

图 15 光催化剂的催化反应示意图及光热性能^[45]

Fig. 15 Schematic diagrams of photocatalytic reactions and infrared thermal performance of photocatalyst^[45]

3.3 制氢

氢气能源被认为是最具发展潜力的清洁能源之一,氢气可以从可再生资源水中得到,有望有效替代化石资源。利用太阳光照射进行光催化分解水产氢是一种高效的制氢技术,研究表明 BiOCl 基光催化材料在这一领域具有潜在的应用价值。

Cavdar 等人研究发现,通过光催化析氢(PHE)评估了在复合光催化材料中沉积 Pt 后的性能改善情况,最终结果显示,4%BiOCl@ZnIn₂S₄/0.062 5%Pt 复合样表现出最佳的 PHE 速率约为 $674\ \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,这是 BiOCl 和 ZnIn₂S₄ 之间的协同效应以及适量的 Pt 沉积共同作用的结果^[46]。

Guo 等人添加 Na₂S 和 Na₂SO₃ 作为牺牲剂,在光照 180 min 后 Sn 掺杂的 ZnO/BiOCl (ZBC-S)复合光催化材料在水中的析氢速率最高可以达到 $491.54\ \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,将牺牲剂替换为质量分数为 10%的三乙醇胺水溶液,析氢速率可以达到 $220.00\ \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。当添加 0.434 mg/L 的曙红(EY)作为敏化剂时 ZBC-S 的析氢产量显著提高了 18.85 倍。这一现象归因于 ZnO 和 BiOCl 形成的 Z 型异质结促进了光生载流子的生成和分离,进而提升了产氢效率^[47]。

3.4 一氧化氮脱除

NO 对人体具有毒性作用,在空气中积累会破坏臭氧层,其氧化产物 NO₂ 不仅会导致酸雨形成,还会引发人类呼吸道疾病^[48]。然而,BiOCl 被证明可以与其他光催化剂复合从而有效脱除 NO。

Shen 等人通过将 Mn₃O₄ 与 BiOCl 复合形成异质结,观察到在 BOC 中 OV 的数量增加,这些 OV 可以活化吸附氧气产生活性物种,进而提高了 NO 的光催化去除率。相比之下,单组分 Mn₃O₄ 和 BiOCl 对于 NO 的去

除率很低,而 $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{BiOCl}$ 在光照 10 min 后可以去除 75%左右的 NO ,并且在反应过程中有效抑制了 NO_2 的生成^[49]。Li 等人研究发现, BiOCl 和 C_3N_5 形成异质结能够有效分离光生电子和空穴,从而提高光催化活性。 BiOCl 和 C_3N_5 对于 NO 的去除率分别达到 13.4%和 8.9%,而经过优化的 $\text{BiOCl}/\text{C}_3\text{N}_5$ -2 复合光催化剂对于 NO 的去除率最高可达 40.6%,还可以显著抑制 NO_2 的生成^[50]。

综上所述, BiOCl 基复合光催化材料可以广泛应用于多个领域,这些领域包括环境污染治理方面的应用,例如在水体、大气和土壤等多个实际应用场景降解污染物,以及在大气中 CO_2 的还原和 NO 的脱除等。此外,在能源短缺方面也展现出具体应用前景,如通过光催化制取氢气以及在太阳能电池技术中的应用。

4 结论

BiOCl 因其特殊的层状结构、化学结构稳定以及可调控的能带结构,在光催化领域得到了广泛应用。但 BiOCl 的宽带隙、光利用率较低和光生载流子快速复合等缺点严重限制了其应用潜力。为了克服这些限制,科研工作者采取了多种改性策略来优化 BiOCl 的结构,以提升其光催化活性,从而更好地将其应用于光催化反应中。虽然目前关于 BiOCl 的研究已经取得了一定的成绩,但是 BiOCl 光催化材料在实际应用方面仍存在许多问题。(1) 虽然 BiOCl 基光催化材料的短期循环活性在目前的研究中都得到了验证,但在现实复杂环境中的长期循环使用效果还未明确。(2) 关于 BiOCl 基异质结构建方面的工作较多,其他改性方法探究不够深入,而且现有的研究工作主要集中在光催化降解水体中污染物,而在水分解产氢、固氮、杀菌和太阳能电池研发等方面的研究相对欠缺。(3) 通过一系列活性改性方法可以提升 BiOCl 的光催化活性,但活性的提升仍然不够,且目前的研究大多停留在相对理论化和理想化的层面,对于实际应用和效益转化探究较少。(4) BiOCl 基光催化材料生产过程能耗大,制造出的光催化材料回收利用困难和存在二次污染,以及光催化材料的大规模开发和利用等问题还有待进一步发展和研究。(5) 光催化机理有待进一步阐明,急需高端的仪器在原子或分子尺度上揭示其催化机理。

参 考 文 献

- [1] YANG Y, ZHANG C, LAI C, et al. BiOX ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) photocatalytic nanomaterials: applications for fuels and environmental management[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2018, 254: 76-93.
- [2] ANH H Q, LE T P Q, DA LE N, et al. Antibiotics in surface water of East and Southeast Asian countries: a focused review on contamination status, pollution sources, potential risks, and future perspectives[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 764: 142865.
- [3] QIN K N, ZHAO Q L, YU H, et al. A review of bismuth-based photocatalysts for antibiotic degradation: insight into the photocatalytic degradation performance, pathways and relevant mechanisms[J]. *Environmental Research*, 2021, 199: 111360.
- [4] YANG W Q, LI J, YAO Z L, et al. A review on the alternatives to antibiotics and the treatment of antibiotic pollution: current development and future prospects[J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 926: 171757.
- [5] CAI Y-Y, ZHANG Q Q, YAN X T, et al. Antibiotic pollution in lakes in China: emission estimation and fate modeling using a temperature-dependent multimedia model[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 842: 156633.
- [6] LIN J Y, YE W Y, XIE M, et al. Environmental impacts and remediation of dye-containing wastewater[J]. *Nature Reviews Earth & Environment*, 2023, 4(11): 785-803.
- [7] YAO L. New energy utilization in environmental design and realization[J]. *Energy Reports*, 2022, 8: 9211-9220.
- [8] LIU K, CHEN J F, SUN F F, et al. Historical development and prospect of intimately coupling photocatalysis and biological technology for pollutant treatment in sewage: a review[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 835: 155482.
- [9] WEI Z D, LIU J Y, SHANGGUAN W F. A review on photocatalysis in antibiotic wastewater: pollutant degradation and hydrogen production[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2020, 41(10): 1440-1450.
- [10] BALAPURE A, RAY DUTTA J, GANESAN R. Recent advances in semiconductor heterojunctions: a detailed review of the fundamentals of photocatalysis, charge transfer mechanism and materials[J]. *RSC Applied Interfaces*, 2024, 1(1): 43-69.
- [11] JIN X L, LÜ C D, ZHOU X, et al. A bismuth rich hollow $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ photocatalyst enables dramatic CO_2 reduction activity[J]. *Nano Energy*, 2019, 64: 103955.
- [12] YANG X L, SUN S D, CUI J, et al. Synthesis, functional modifications, and diversified applications of hybrid BiOCl -Based heterogeneous photo-

- catalysts: a review[J]. *Crystal Growth & Design*, 2021, 21(11): 6576-6618.
- [13] HAO L J, SANG H R, HOU Y W, et al. Advances in the improvement of photocatalytic activity of BiOCl nanomaterials under visible light[J]. *Reviews in Inorganic Chemistry*, 2024, 44(1): 25-63.
- [14] LI H, ZHANG L Z. Photocatalytic performance of different exposed crystal facets of BiOCl[J]. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 2017, 6: 48-56.
- [15] MENGTING Z, KURNIAWAN T A, DUAN L, et al. Advances in BiOX-based ternary photocatalysts for water technology and energy storage applications: research trends, challenges, solutions, and ways forward[J]. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 2022, 21(2): 331-370.
- [16] CHENG J S, WANG C, CUI Y F, et al. Visible light photocatalytic properties and thermochromic phenomena of nanostructured BiOCl microspheres[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2014, 30(11): 1130-1133.
- [17] PHAM H A L, NGUYEN V H, LEE T, et al. Construction of BiOCl/bismuth-based halide perovskite heterojunctions derived from the metal-organic framework CAU-17 for effective photocatalytic degradation[J]. *Chemosphere*, 2024, 357: 142114.
- [18] YU G L, SUN Q F, YANG Y, et al. BiOCl-based composites for photocatalytic degradation of antibiotics: a review of synthesis method, modification, factors affecting photodegradation and toxicity assessment[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, 981: 173733.
- [19] CHONG D S, FOO J J, TAN X-Q, et al. Evolutionary face-to-face 2D/2D bismuth-based heterojunction: the quest for sustainable photocatalytic applications[J]. *Applied Materials Today*, 2022, 29: 101636.
- [20] LOW J, YU J, JARONIEC M, et al. Heterojunction photocatalysts[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(20): 1601694.
- [21] DING D, LIU X, CHEN J W, et al. Novel Bi₂O₂Se/BiOCl with high visible light photocatalytic activity for environmental remediation: effective layer to layer interfacial charge transfer based on heterojunction[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2024, 47: 104229.
- [22] YANG X L, SUN S D, YE L, et al. One-pot integration of S-doped BiOCl and ZnO into type-II photocatalysts: simultaneously boosting bulk and surface charge separation for enhanced antibiotic removal[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 299: 121725.
- [23] QI K M, YE Y P, WEI B, et al. N-CQDs from reed straw enriching charge over BiO_{2-x}/BiOCl p-n heterojunction for improved visible-light-driven photodegradation of organic pollutants[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 432: 128759.
- [24] GONG S W, RAO F, XU J, et al. A self-stable, plasmonic Ag/p-Ag₂O/n-BiOCl heterojunction with enhanced photocatalytic CO₂ reduction[J]. *Materials Today Physics*, 2023, 36: 101189.
- [25] YUAN Y, GUO R-T, HONG L-F, et al. A review of metal oxide-based Z-scheme heterojunction photocatalysts: actualities and developments [J]. *Materials Today Energy*, 2021, 21: 100829.
- [26] JIANG R R, LU G H, YAN Z H, et al. Insights into a CQD-SnNb₂O₆/BiOCl Z-scheme system for the degradation of benzocaine: influence factors, intermediate toxicity and photocatalytic mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 374: 79-90.
- [27] YANG Q, TAN G Q, YIN L X, et al. Full-spectrum broad-spectrum degradation of antibiotics by BiVO₄@BiOCl crystal plane S-type and Z-type heterojunctions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 467: 143450.
- [28] XU Q L, ZHANG L Y, CHENG B, et al. S-Scheme heterojunction photocatalyst[J]. *Chem*, 2020, 6(7): 1543-1559.
- [29] LI S J, CAI M J, WANG C C, et al. Rationally designed Ta₃N₅/BiOCl S-scheme heterojunction with oxygen vacancies for elimination of tetracycline antibiotic and Cr(VI): performance, toxicity evaluation and mechanism insight[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 123: 177-190.
- [30] WU S S, YU X, ZHANG J L, et al. Construction of BiOCl/CuBi₂O₄ S-scheme heterojunction with oxygen vacancy for enhanced photocatalytic diclofenac degradation and nitric oxide removal[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 411: 128555.
- [31] FAN K H, YU C, CHENG S T, et al. Metallic Bi self-deposited BiOCl promoted piezocatalytic removal of carbamazepine[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2021, 26: 101335.
- [32] ZHANG Q, HOU T, SHEN H, et al. Optical and photocatalytic properties of S doped BiOCl nanosheets with tunable exposed {0 0 1} facets and band gap[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 600: 154020.
- [33] WU Z H, SHEN J, LI W L, et al. Electron self-sufficient core-shell BiOCl@Fe-BiOCl nanosheets boosting Fe(III)/Fe(II) recycling and synergetic photocatalysis-Fenton for enhanced degradation of phenol[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 330: 122642.
- [34] CAO J Y, LI J J, CHU W, et al. Facile synthesis of Mn-doped BiOCl for metronidazole photodegradation: optimization, degradation pathway, and mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 400: 125813.
- [35] ZHANG C Y, DENG Y C, WAN Q F, et al. Built-in electric field boosted exciton dissociation in sulfur doped BiOCl with abundant oxygen vacancies for transforming the pathway of molecular oxygen activation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2024, 343: 123557.
- [36] MA H C, WANG Y M, ZHANG Z A, et al. A superior ternary Z-scheme photocatalyst of Bi/Black Phosphorus nanosheets/P-doped BiOCl containing interfacial P-P bond and metallic mediator for H₂O₂ production and RhB degradation[J]. *Chemosphere*, 2023, 330: 138717.
- [37] BAI S, ZHANG N, GAO C, et al. Defect engineering in photocatalytic materials[J]. *Nano Energy*, 2018, 53: 296-336.

- [38] LI H, LI J, AI Z H, et al. Oxygen vacancy-mediated photocatalysis of BiOCl: reactivity, selectivity, and perspectives[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 57(1): 122-138.
- [39] KUMAR A, SINGH P, NGUYEN V-H, et al. DFT and experimental studies of the facet-dependent oxygen vacancies modulated WS₂/BiOCl-OV S-scheme structure for enhanced photocatalytic removal of ciprofloxacin from wastewater[J]. *Environmental Research*, 2024, 250: 118519.
- [40] WEI S, ZHONG H X, WANG H T, et al. Oxygen vacancy enhanced visible light photocatalytic selective oxidation of benzylamine over ultrathin Pd/BiOCl nanosheets[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 305: 121032.
- [41] CHEN R X, GAN W, GUO J, et al. Internal electric field and oxygen vacancies synergistically boost S-scheme VO/BiOCl-TiO₂ heterojunction film for photocatalytic degradation of norfloxacin[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 489: 151260.
- [42] MEI J, TAO Y, GAO C, et al. Photo-induced dye-sensitized BiPO₄/BiOCl system for stably treating persistent organic pollutants[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 285: 119841.
- [43] LIN E, HUANG R, WU J, et al. Recyclable CoFe₂O₄ modified BiOCl hierarchical microspheres utilizing photo, photothermal and mechanical energy for organic pollutant degradation[J]. *Nano Energy*, 2021, 89: 106403.
- [44] LI W J, ZHANG Y P, RAN W G, et al. Spin polarization regulates photocatalytic CO₂ into hydrocarbons by Co doped BiOCl[J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2024, 351: 123978.
- [45] WANG F, GUO J C, HAN L H, et al. Oxygen vacancy-engineered BiOCl nanoflake with silver decoration for enhanced photocatalytic CO₂ reduction at solid-gas interface[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 478: 147365.
- [46] CAVDAR O, BALUK M, MALANKOWSKA A, et al. Photocatalytic hydrogen evolution from glycerol-water mixture under visible light over zinc indium sulfide (ZnIn₂S₄) nanosheets grown on bismuth oxychloride (BiOCl) microplates[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 640: 578-587.
- [47] GUO Y R, QI C L, LU B, et al. Enhanced hydrogen production from water splitting by Sn-doped ZnO/BiOCl photocatalysts and Eosin Y sensitization[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(1): 228-241.
- [48] YANG Y C, MAO J P, YIN D M, et al. Synergy of S-vacancy and heterostructure in BiOCl/Bi₂S_{3-x} boosting room-temperature NO₂ sensing[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 455: 131591.
- [49] SHEN T, SHI X K, GUO J X, et al. Photocatalytic removal of NO by light-driven Mn₃O₄/BiOCl heterojunction photocatalyst: optimization and mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 408: 128014.
- [50] LI C J, ZHANG J L, CHEN X L, et al. Upgraded charge transfer by an internal electric field in 2D/2D BiOCl/N-rich C₃N₅ heterojunctions for efficiently visible-light catalytic NO removal[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 468: 143753.

(责任编辑:蒲锡鹏)