

基于 BiOX(X=Cl、Br、I)新型高性能光催化材料的最新研究进展

刘家琴^{1,2}, 吴玉程²

(1. 合肥工业大学 工业与装备技术研究院, 合肥 230009; 2. 纳米功能材料与器件安徽省重点实验室, 合肥 230009)

摘要: 铋系半导体 BiOX(X=Cl、Br、I)因其独特的层状结构和合适的禁带宽度而表现出优异的光催化活性与稳定性, 已成为光催化材料领域极具应用前景的材料体系。本文首先针对 BiOX(X=Cl、Br、I)光催化材料研究中的关键科学问题进行了深入分析, 进一步综述了国内外解决上述关键问题所采取的有效措施, 包括: 微结构调控、半导体复合、贵金属沉积、离子掺杂和表面敏化等, 并针对纳米结构 BiOX(X=Cl、Br、I)负载于合适载体上实现固载的研究进展进行了概述, 从而对基于 BiOX(X=Cl、Br、I)新型高性能光催化材料的最新研究进展进行了全面深入的综述, 最后展望了 BiOX 光催化材料的研究方向与趋势。

关键词: BiOX(X=Cl、Br、I); 半导体; 光催化; 改性; 固载; 综述

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Recent Advances in the High Performance BiOX(X=Cl, Br, I) Based Photo-catalysts

LIU Jia-Qin^{1,2}, WU Yu-Cheng²

(1. Industry & Equipment Technology Institute of Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 2. Anhui Key Laboratory of Advanced Functional Materials and Devices, Hefei 230009, China)

Abstract: Bismuth-based semiconductor of BiOX(X=Cl, Br, I) has proved to be a new promising photocatalytic material due to its unique layered crystal structure and suitable band gaps, which exhibits superior photocatalytic performance and high stability. In this review, some key scientific topics in terms of photocatalysis of BiOX(X=Cl, Br, I) were firstly addressed, then the effective modification methods were comprehensively summarized, including microstructure adjustment, heterojunction construction, noble-metal deposition, doping, surface sensitization, etc. In addition, the research progress in catalyst immobilization by loading nano-structured BiOX(X=Cl, Br, I) onto appropriate carriers were also reviewed. Generally, this review presents the most recent advances of high performance of the BiOX(X=Cl, Br, I) based photocatalysts in depth and also prospects the research trend of the BiOX(X=Cl, Br, I) catalyst.

Key words: BiOX(X=Cl, Br, I); semiconductor; photocatalytic; modification; immobilization; review

稳定、廉价、高性能的半导体光催化材料是光催化技术的核心, 因而, 高性能半导体光催化材料

的研发成为当今材料、环境和能源等领域的研究前沿与热点。目前开发的半导体光催化材料中, TiO₂

收稿日期: 2015-01-28; 收到修改稿日期: 2015-04-14

基金项目: 国家自然科学基金(51402078, 51172059); 安徽省自然科学基金(1408085QE85)

National Natural Science Foundation of China (51402078, 51172059); Natural Science Foundation of Anhui Province, China(1408085QE85)

作者简介: 刘家琴(1981-), 女, 博士, 副研究员. E-mail: jqliu@hfut.edu.cn

通讯作者: 吴玉程, 教授. E-mail: ycwu@hfut.edu.cn

以其氧化能力强、催化活性高、稳定、无毒、价廉等优势成为光催化材料研究的核心。然而, TiO_2 是一种本征宽禁带半导体, 其量子效率低与太阳能利用率低的难题始终制约着 TiO_2 光催化材料的大规模工业应用^[1-3]。因此, 研究人员一直积极致力于 TiO_2 材料的改性与新型高效、可见光(占太阳光总能量 43%)响应光催化材料的开发。

铋系半导体光催化材料, 如 BiOX ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)^[4-7]、 Bi_2O_3 ^[8-9]、 BiVO_4 ^[9-11]、 Bi_2WO_6 ^[12-14]、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ^[15-16] 等以其独特的晶体与电子结构, 表现出较高的光催化活性, 特别是对可见光响应明显。此外, 铋系半导体光催化材料还具有对难降解有机物高催化活性的独特优势。随着纳米材料及相关技术的发展, 铋系半导体光催化材料必将应用于更为宽广的领域, 其中最具代表性的是 BiOX ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 系列化合物。

自从 2006 年 Zhang 等^[17]首次报道了纳米结构 BiOCl 紫外光催化降解甲基橙(MO)时, 比商用纳米 TiO_2 (P25)表现出更高的活性以来, 国内外科研人员在单体 BiOX ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 的可控合成方面开展了大量的研究工作, 取得了丰硕的研究成果, 分别采用水解法^[17-18]、水(溶剂)热法^[4, 19-24]、模板法^[25-26]、反相微乳液法^[7]、静电纺丝法^[27]和快速放热固态反应法^[28]等实现了零维纳米颗粒^[7, 18]、一维纳米纤维/棒/带^[19, 25, 27]、二维纳米片^[17, 20, 26]、三维微纳分级结构^[21-24] BiOX ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 材料的调控制备。已有相关文献^[29-30]针对不同形貌和微结构 BiOX ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 的调控制备进行了全面的总结与概述, 此文不再赘述。本文首先针对 BiOX ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 光催化材料研究中的关键科学问题进行深入分析, 进一步综述国内外解决上述关键科学问题所采取的有效措施, 从而对基于 BiOX ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 新型高性能光催化材料的最新研究进展进行全面深入的总结与分析。

1 BiOX ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 的物质结构与物化性质

BiOX ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 是一类新型层状半导体化合物, 晶体结构为四方 PbFCl 型, 也可看作沿 c 轴方向的双 X^- 层和 $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ 层交替排列构成的层状结构^[31-32], 其晶体结构如图 1 所示。 BiOX ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 禁带宽度随 X 从 Cl 到 I 依次减小^[4-7, 31], 其中 BiOCl (~ 3.40 eV) 只对紫外光响应, BiOBr (~ 2.77 eV) 对可见光响应范围较窄, 仅 BiOI (~ 1.86 eV) 对可见光有较强吸收。

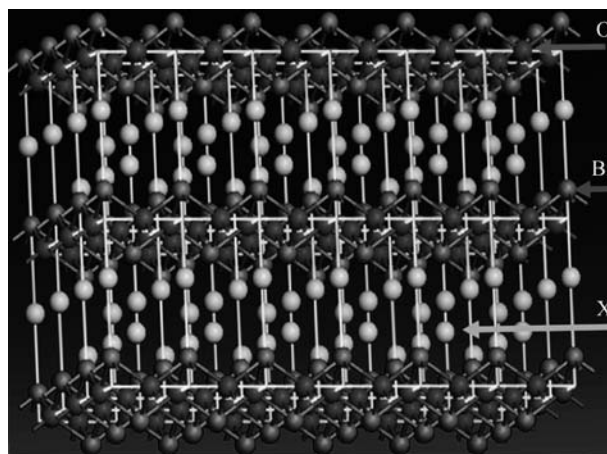


图 1 BiOX ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 晶体结构示意图
Fig. 1 Crystal structure diagram of BiOX ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

采用 DFT(density functional theory)和 TB-LMTO (tight-binding linear muffin-tin orbital) 法对 BiOX ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 电子结构和能带结构进行计算^[33-34], 结果表明: BiOX ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 为间接带隙半导体, 价带主要是 X_{np} ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ 时, $n=3, 4, 5$) 和 O_{2p} 占据, 导带主要是 Bi_{6p} 轨道的贡献, 当光子把 X_{np} 上的电子激发到 Bi_{6p} 上时, 产生一个光生电子-空穴对; 同时层状结构 BiOX ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 拥有足够空间来极化相应的原子和原子轨道, 这一诱导偶极矩能够有效分离光生电子和空穴, 从而有利于催化活性的提高。此外, 由于 BiOX ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 属于间接带隙跃迁, 激发电子必须穿过某些 k 层才能到达价带, 从而降低光生电子与空穴的复合几率。 BiOX ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 独特的层状结构和间接带隙跃迁模式均有利于光生电子-空穴对的有效分离和电荷转移, 因而表现出优异的催化活性。

2 BiOX ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 光催化材料研究的关键问题

尽管 BiOX ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 被视为新一代高性能、环境友好、可见光响应的光催化材料, 但是 BiOX ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 在光催化领域的实际应用仍然受到以下三大关键科学问题的制约:

(1) 单体 BiOX ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 量子效率低

BiOX ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 独特的层状结构和间接带隙跃迁模式虽然有利于光生电子-空穴对的有效分离与电荷转移, 但是单体 BiOX ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 中光生电子和空穴在迁移过程中仍然存在较大的复合几率, 大大降低了其光催化效率, 使其在处理一些含有难降解有机物或者有机物浓度较高、量较大的工业废水时, 难以

满足使用要求。

(2) 宽带隙 BiOX(X=Cl、Br)对太阳能利用率低

宽带隙 BiOCl 仅对紫外光响应, BiOBr 对可见光响应范围有限, BiOI 虽然对可见光具有较强的吸收, 然而提供 I⁻ 的碘盐, 如 NaI、KI 价格昂贵, 不利于 BiOI 的大规模应用。因此, 如何拓展宽带隙 BiOX(X=Cl、Br)对可见光的响应范围, 提高量子产率, 成为 BiOX(X=Cl、Br、I)材料研究中亟需解决的关键问题之一。

(3) BiOX(X=Cl、Br、I)纳米光催化剂的固载

目前, 所合成的不同微结构形式 BiOX(X=Cl、Br、I)均为粉体材料。粉体催化剂虽然在反应液中分散性好、与反应液接触面积大、催化效率高, 但是存在易团聚、难以回收循环利用和二次污染的问题。薄膜型光催化材料可以有效克服纳米粉体光催化材料易团聚、难以分离回收、易产生二次污染的问题。然而, 目前基于 BiOX(X=Cl、Br、I)的薄膜型光催化材料尚未见报道。因此, 如何将 BiOX(X=Cl、Br、I)纳米结构单元引入合适载体中来实现催化剂固载, 已经成为 BiOX(X=Cl、Br、I)光催化材料研究中的又一关键问题。

3 BiOX(X=Cl、Br、I)光催化剂的改性

针对上述关键问题, 研究人员近年来开展了大量的研究工作, 通过微结构调控、半导体复合、贵金属沉积、离子掺杂、染料敏化等途径对 BiOX(X=Cl、Br、I)材料进行改性, 提高其可见光催化活性与效率。

3.1 微结构调控

随着纳米科技的发展, 研究人员发现催化剂的活性与效率不仅取决于其自身的化学组分, 还很大程度上受其微观结构的影响, 包括: 形貌、尺寸、孔道结构、晶型、暴露晶面和比表面积等。

Zan 研究组^[35]通过水解分子前驱体 $\text{Bi}_n(\text{Tu})_x\text{Cl}_{3n}$ 制备了 BiOCl 纳米片(Tu 为硫脲), 其 {001} 晶面的暴露比例可以通过调整分子前驱体中 BiCl_3 : Tu 比例来调控, 研究结果表明: 高比例暴露 {001} 晶面的 BiOCl 纳米片表现出更高的光催化活性, 是由于在紫外光照射下, 高氧原子密度的 {001} 晶面可以产生更多的氧空位, 氧空位会促进光生电子与空穴的分离, 因而 {001} 晶面暴露比例越高, 目标产物的催化活性越高。该研究组又采用 Ar 气保护的紫外光辐照法合成了高氧空位密度的黑色 BiOCl^[36], 它对有机染料 RhB 的可见光催化降解活性比常规白色 BiOCl 高出 20 倍, 如图 2 所示。

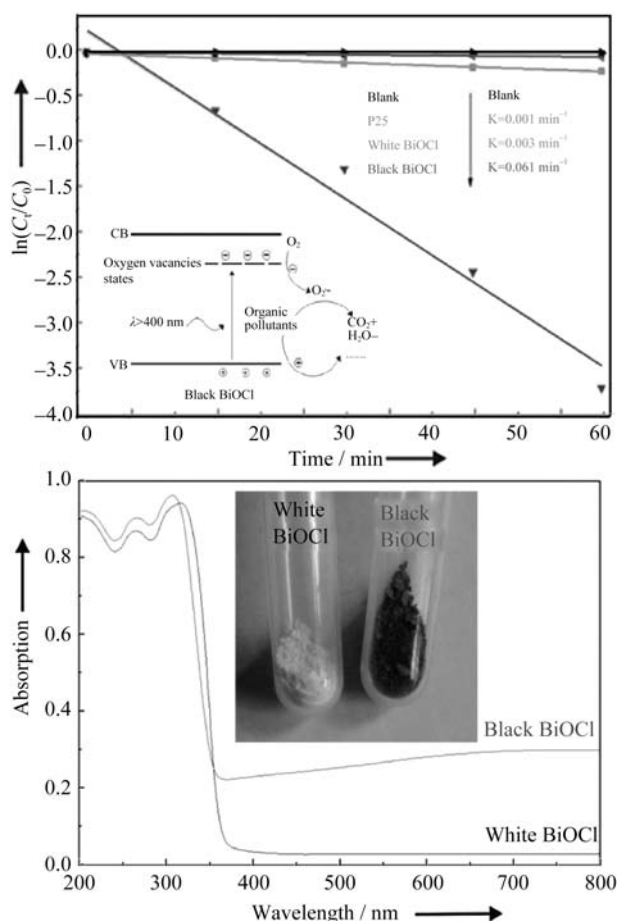


图 2 黑、白 BiOCl 纳米粉体的 UV-Vis DRS 谱图、对 RhB 的可见光催化降解反应速率常数以及可见光催化活性提高机理^[36]

Fig. 2 UV-Vis DRS spectrum and photocatalytic degradation curves of black and white BiOCl nanocatalysts^[36]

由低维纳米结构单元组装而成的微纳分级结构, 不仅能够发挥纳米光催化材料的优势, 还具有抗团聚、易于从反应体系中分离、存在大量便于有机小分子迁移的孔道结构等特点, 因而较一般纳米结构具有更高的催化活性与效率。当前, 设计与合成微纳分级结构半导体光催化材料已经成为光催化领域的研究热点之一。Zhu^[37]、Xia^[22]和 Xiao^[23]等采用不同工艺方法合成了不同微纳分级结构 BiOCl、BiOBr 和 BiOI 光催化剂, 研究表明: 微纳分级结构通常比常规片状结构 BiOX(X=Cl、Br、I)表现出更高的光催化活性与效率, 这是由于微纳分级结构使半导体光催化剂具有更大的比表面、表面/体积比。此外, 其多孔结构有利于入射光的多次反射与吸收, 从而有效增加光子捕获率。

目前, 微纳分级结构 BiOX(X=Cl、Br、I)的制备基本是采用溶剂热或模板法, 大多具有工艺复杂、能耗高、微结构难以调控以及引入有机溶剂等弊端。因而, 发展简易、环境友好、微结构可调控

且适于规模化生产的制备方法对于 $\text{BiOX}(\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$ 光催化材料的发展与应用至关重要。

3.2 半导体复合

半导体复合是提高半导体材料光催化活性与效率最有效手段之一。复合半导体光催化剂也称为“异质结”光催化剂,一般是由一种宽带隙且导带位置较低的半导体与另一种窄带隙且导带位置较高的半导体构建而成,一方面窄带半导体可以有效拓宽光谱响应范围,大大提高量子产率;另一方面能带结构差异使异质结两侧出现空间电势差,该内电场作为驱动力可以有效促进光生载流子的分离,提高量子效率。

Lee 等^[38]报道了一种新型可见光响应的 $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 异质结光催化剂,它在有机物催化降解与转化过程中比单体 BiOCl 和 Bi_2O_3 表现出更高的可见光催化活性与效率。这一方面是由于窄带隙 Bi_2O_3 作为光敏剂可以吸收可见光,另一方面是由于能带位置相匹配的异质结构使得 BiOCl 价带电子可以迁移至 Bi_2O_3 价带,从而在 BiOCl 价带上产生的空穴会参与后续催化氧化反应,如图 3 所示。Shamaila 等^[39]采用固相研磨法制备的一系列不同质量比的 WO_3/BiOCl 异质结光催化剂,研究表明:在 WO_3/BiOCl 体系中, WO_3 可以作为光敏剂吸收可见光,其中 10% $\text{WO}_3/$

BiOCl 表现出最高的光催化活性。

Kong 等^[40]采用共沉积法合成了 AgBr/BiOBr 异质结型光催化剂,其中 0.2wt% AgBr/BiOBr 表现出最高的可见光催化活性。Zhang 课题组^[41]采用软化学法合成了不同 Ti/Bi 摩尔比的 BiOI/TiO_2 纳米异质结光催化剂,其中 50% BiOI/TiO_2 的光催化活性最高,明显高于单体的 BiOI 和 TiO_2 。

此外,研究人员采用不同工艺方法实现了不同带隙 $\text{BiOX}(\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$ 之间的复合。黄富强研究组^[42]最先采用两步软化学法合成了片状 $x\text{BiOI}-(1-x)\text{BiOCl}$ 复合光催化剂,复合体系的价带位置比 BiOI 更高,使其可见光催化降解 MO 时比单体 BiOI 和 BiOCl 表现出更高的光催化活性,其中 0.8 $\text{BiOI}-0.2\text{BiOCl}$ 光催化活性最高。黄柏标课题组^[43]采用一步水热法合成了 $\text{BiOCl}_{1-x}\text{Br}_x$ 异质结光催化剂,复合体系中 Bi^{3+} 空位对光生载流子的俘获作用使其光催化活性大大提高,其中 $\text{BiOBr}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ 的光催化活性最高。

3.3 贵金属沉积

贵金属沉积能够在贵金属与半导体接触处形成肖特基势垒^[44],肖特基势垒犹如高效电子俘获剂,可以有效抑制光生电子-空穴对的简单复合,极大地提高了量子效率。目前,对半导体光催化剂进行

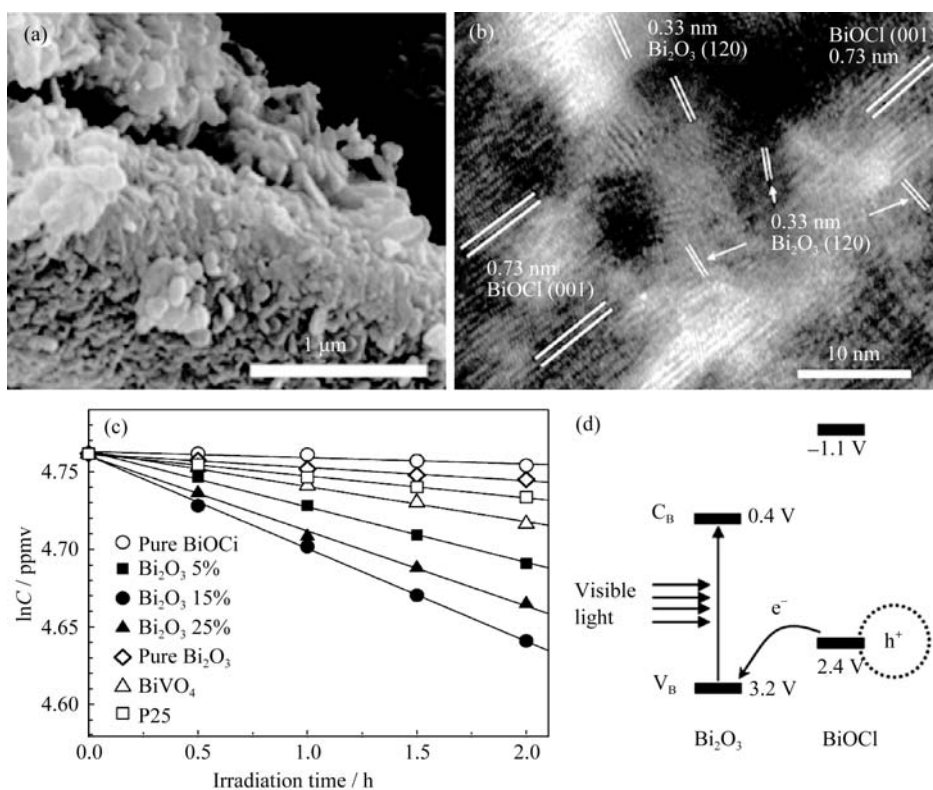


图 3 $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 纳米异质光催化剂的 SEM、HRTEM 表征、对有机物(异丙醇)可见光降解性能及光催化活性提高机理^[38]
Fig. 3 Morphology, photocatalytic performance and activity enhancement mechanism of heterostructured $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ catalysts^[38]

贵金属沉积改性主要使用 Pt、Ag、Au 及 Pd 等, 其中以 Pt 和 Ag 最为常见, 沉积方法主要有电化学沉积、光分解沉积和水热沉积等。

Yu 研究组^[45]采用光分解沉积法制备了 Ag/BiOX(X=Cl、Br、I)复合光催化剂, Ag 纳米颗粒的表面等离子体共振吸收效应及其对光生电子的高效俘获作用可以显著增强 BiOX(X=Cl、Br、I)可见光催化活性和效率, 如图 4 所示。此后, 该研究组又发展了一系列 Rh、Pd、Pt/BiOX(X=Cl、Br、I)复合光催化剂^[46], 研究表明: 适量贵金属纳米颗粒修饰可以使 BiOX(X=Cl、Br、I)吸收边产生红移, 并且有效抑制光生 e^-/h^+ 复合, 从而显著提高 BiOX(X=

Cl、Br、I)的可见光催化活性, 并且不同贵金属对 BiOX(X=Cl、Br、I)光催化活性的增强效果不一。

3.4 离子掺杂

离子掺杂包括金属和非金属离子掺杂, 能够有效拓宽催化剂的光谱响应范围、抑制光生载流子的复合。Pare 等^[47]利用水解法制备了 Mn 掺杂的 BiOCl 纳米光催化剂, 研究结果表明: Mn 掺杂有效减小了 BiOCl 带隙, 提高了光生载流子寿命, Mn-BiOCl 在催化降解有机物 MG 时表现出良好的可见光催化活性, 如图 5 所示。Wang 等^[48]采用溶剂热法制得的 Ti-BiOBr 花状微球在可见光催化降解 RhB 时表现出比 BiOBr 更高的活性和效率, 分析结果表明: 该样品的化学成

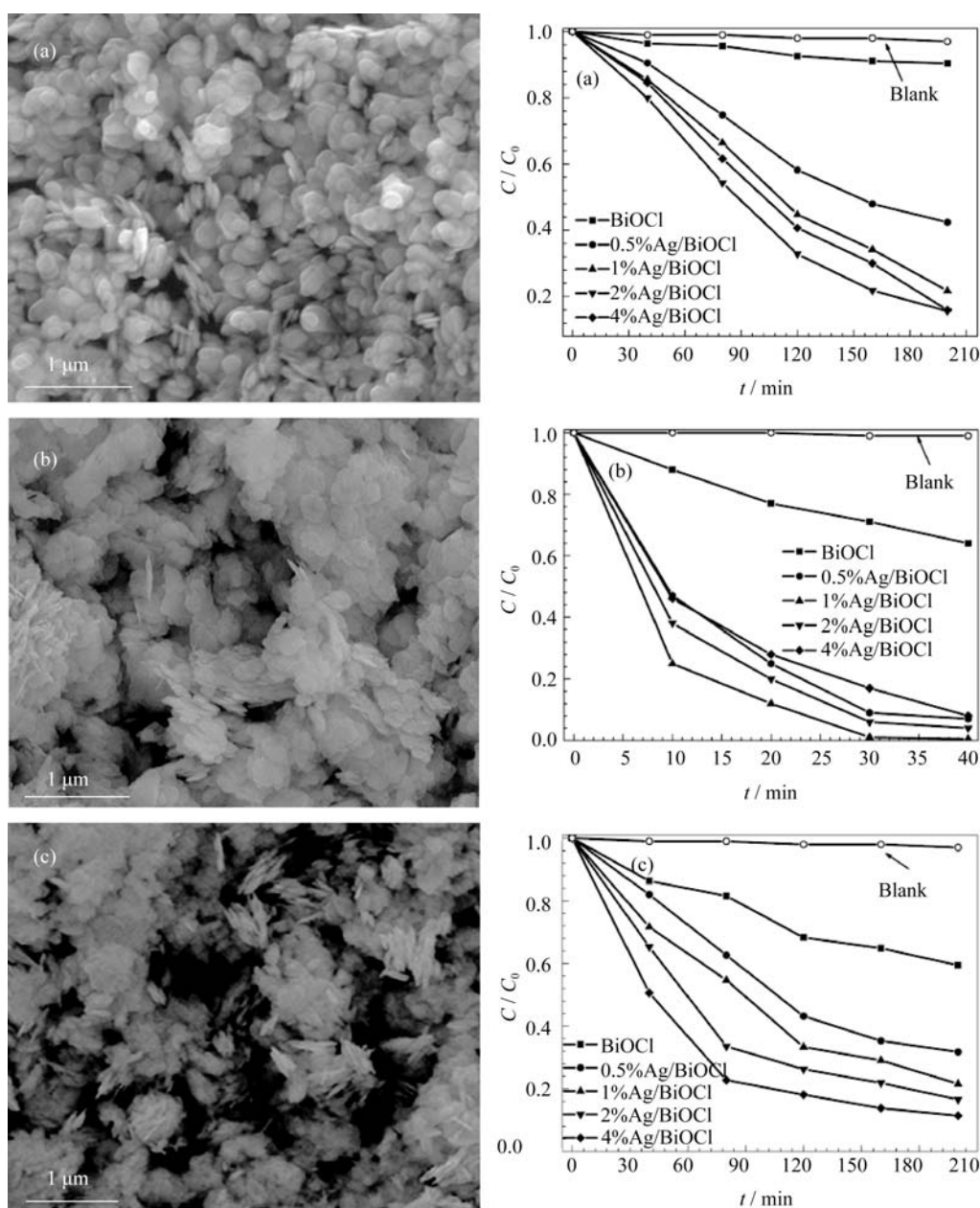


图 4 Ag/BiOX(X=Cl、Br、I)纳米复合光催化剂的 FESEM 形貌以及 Ag 沉积量对 BiOX 光催化降解有机物活性的影响^[45]
Fig. 4 Morphology and influence of Ag deposition amounts on the Ag/BiOX(X=Cl, Br, I) photocatalytic activity^[45]

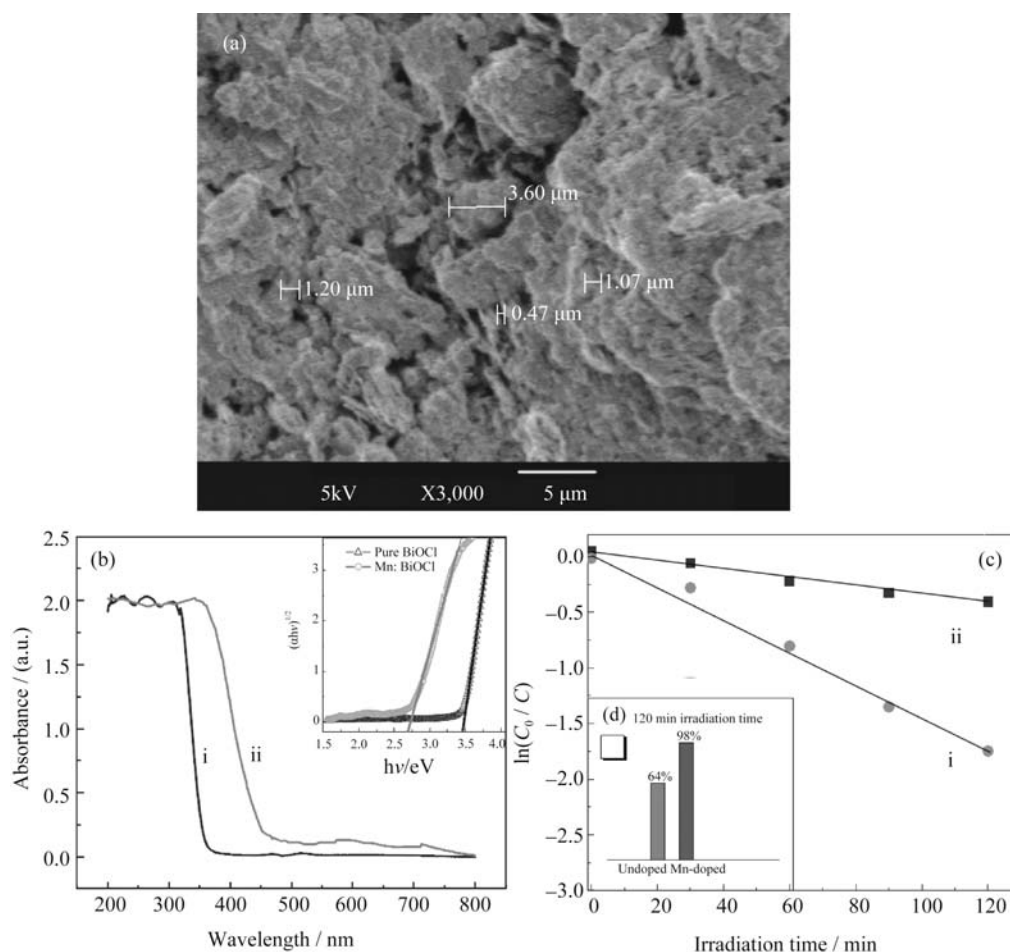


图 5 Mn-BiOCl 光催化剂的形貌、光学吸收特性及可见光催化降解有机物性能分析^[47]

Fig. 5 Morphology (a), optical absorption characteristic (b) and photocatalytic performance (c, d) of undoped and Mn-doped BiOCl particles under visible light irradiation^[47]

分为 $\text{Ti}_{0.22}\text{BiO}_{1.48}\text{Br}$, Ti 掺杂不仅拓宽了样品的光谱响应范围, 而且有利于电子穿过 Ti 原子中心进行迁移, 从而极大地降低了光生载流子的复合几率。

Zhang 等^[49]采用共沉淀法制得 I-BiOCl 核壳微球, 通过添加 PVP 和控制 I 掺杂量来调控目标 I-BiOCl 的形貌, 研究表明: I 掺杂可以有效拓宽 BiOCl 对可见光的响应范围, 对有机染料 RhB 的可见光催化降解活性远高于报道的 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x\text{F}_y$ 和 Bi_2WO_6 催化剂。Zhang 等^[50]采用软化学法制得自掺杂的 BiOI_x , 当 $x=1.5$ 时, 可见光下对 MO 催化降解活性最高, 对 NO 的 30 min 去除率可达 32%。密度泛函理论(DFT)计算及表征结果表明: 自掺杂 BiOI_x 价带态密度和分散度的增加使得光生空穴具有更强的氧化能力; 导带位置降低使得能隙变窄, 可见光吸收阈值红移; I 自掺杂还促进了光生载流子的分离与迁移。

然而, 目前科研人员对通过离子掺杂来提高光催化材料性能的可能性与机理尚存在一定异议, 认为掺杂所形成的不同性质区域有可能成为光生载流子

的复合中心而导致其光电性能下降。

3.5 表面敏化

表面敏化是将与宽带隙半导体导带和价带能量匹配的一些光敏剂吸附到半导体表面上, 利用光敏剂对可见光的强吸收将体系的光谱响应范围延伸到可见区, 提高量子产率, 促进光生电子-空穴对的分离, 但是性能稳定的光敏剂较少, 且表面敏化后的光催化剂应用范围将受到很大限制, 因此利用表面敏化来提高宽带隙 BiOX ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) 光催化性能的研究报道较少。Ye 等^[51]选用 $\text{Bi}_n(\text{Tu})_x\text{Cl}_{3n}$ 作为光敏剂对 BiOCl 进行敏化处理(Tu 为硫脲), 大幅度提高了 BiOCl 可见光催化降解 RhB 的活性。

4 BiOX ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 纳米光催化剂的固载技术

目前, BiOX ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 纳米光催化剂的固载基体主要局限于硅片、钛片、导电玻璃等常规载体。

Jia 等^[52]采用酸性条件下 Bi_2O_3 薄膜与 Cl^- 反应法在 Ti 片表面成功制备了微纳分级结构 BiOCl 薄膜, 该 BiOCl 薄膜在紫外光催化降解和可见光敏化降解多种有机染料时, 比 TiO_2 薄膜均表现出更高的催化活性和效率。Liu 等^[53]采用溶剂热法在 FTO 玻璃表面制备了 BiOBr 薄膜光催化剂, 薄膜厚度和形貌取决于溶剂热温度, 其中 180°C 溶剂热条件下获得的 BiOBr 薄膜对 MO 的 5h 可见光催化降解率可达 47.2%。Ye 等^[54]采用低温化学气相传输法(CVT)在 FTO 导电玻璃表面制得了高比例暴露 {001} 晶面的 BiOI 薄膜, 在氙灯辐照下, 它对 RhB 的 120 min 催化降解率可达 90%, 远高于 TiO_2 薄膜, 这主要是由于 BiOI 独特的层状结构、良好的光电化学特性以及所暴露 {001} 晶面的高氧原子密度。

由于 BiOX(X=Cl、Br、I)与钛片、FTO 玻璃等一类载体的表面结合力不强, 易脱落, 因此, 解决 BiOX(X=Cl、Br、I)纳米光催化剂固载技术的关键是选择具有多孔特性、大比表面积为载体, 能够保证 BiOX(X=Cl、Br、I)纳米单元被有效固载, 并且不影响后续降解液的浸入以及催化剂与降解液的充分接触。

有序 TiO_2 纳米管阵列(TiO_2 nanotube arrays, TNTAs)不仅具备 TiO_2 材料的诸多优点, 还具有高度有序特性、超大比表面、有利于电子传输的几何特

征、独特的光学与电学特性^[55-57]。此外, TNTAs 薄膜结构还有利于后续器件化与应用化, 可以有效克服纳米粉体催化剂易团聚、难回收、易产生二次污染的应用瓶颈, 其多孔特性和超大比表面使其能够成为良好的载体来固载其他纳米粒子。近年来, 笔者采用阳极氧化结合化学浴循环浸渍沉积法将 BiOX(X=Cl、Br、I)纳米结构导入有序 TiO_2 纳米管阵列^[58-60], 发展了新型 BiOX(X=Cl、Br、I)/ TiO_2 纳米异质阵列薄膜光催化材料; 针对 BiOCl/ TiO_2 体系仅对紫外光响应的应用瓶颈, 将 Ag 纳米颗粒进一步导入 BiOCl/ TiO_2 体系, 调控构筑了可见光响应的新型 Ag-BiOCl/ TiO_2 纳米复合阵列薄膜光催化材料^[58](图 6)。以上薄膜型光催化材料在降解 MO 时均表现出较高的催化活性和效率。

5 结束语

BiOX(X=Cl、Br、I)作为一类新型的半导体光催化剂, 它独特的层状结构、能带位置和间接跃迁模式使其在可见光范围内比 TiO_2 表现出更高的光催化活性, 继而成为新一代高性能的光催化材料。本文首先剖析了制约 BiOX(X=Cl、Br、I)在光催化领域实际应用的单体 BiOX(X=Cl、Br、I)量子效率

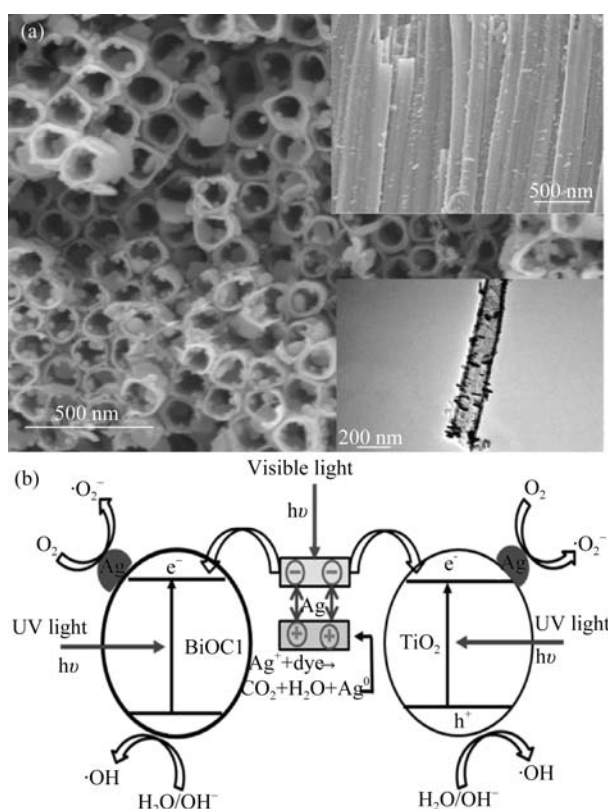


图 6 Ag-BiOCl/TNTAs 纳米异质阵列薄膜的形貌及光催化活性提高机理^[58]

Fig. 6 Morphology (a) and photocatalytic activity enhancement mechanism (b) of Ag-BiOCl/TNTAs film catalyst under sunlight irradiation^[58]

低、宽带隙 BiOX(X=Cl、Br)对太阳光利用率低以及 BiOX(X=Cl、Br、I)纳米光催化剂的固载等三大关键科学问题,然后综述了国内外解决上述关键问题所采取的改性措施,包括微结构调控、半导体复合、贵金属沉积、离子掺杂和表面敏化等。上述每种改性方法在提高 BiOX(X=Cl、Br、I)的光催化活性和效率方面各有优势,但均有不足,能否协同发挥几种改性手段的优势,设计和合成出基于 BiOX(X=Cl、Br、I)的新型高性能可见光响应的光催化材料是研究人员共同的愿望。此外,针对纳米结构 BiOX(X=Cl、Br、I)负载于合适载体上实现固载的研究进展也进行了概述。目前,研究人员主要关注 BiOX(X=Cl、Br、I)在催化降解有机污染物领域的应用,未来可以进一步拓展其在染料敏化太阳能电池、光解水制氢、光催化杀菌等领域中的应用。

参考文献:

- [1] HASHIMOTO K, IRIE H, FUJISHIMA A. TiO₂ photocatalysis: a historical overview and future prospects. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2005, **44**(12): 8269–8285.
- [2] KUMAR S G, DEVI L G. Review on modified TiO₂ photocatalysis under UV/visible light: selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics. *J. Phys. Chem. A*, 2011, **115**(46): 13211–13241.
- [3] DAGHRIR R, DROGUI P, ROBERT D. Modified TiO₂ for environmental photocatalytic applications: a review. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, **52**(10): 3581–3599.
- [4] ZHANG X, AN Z H, JIA F L, *et al.* Generalized one-pot synthesis, characterization, and photocatalytic activity of hierarchical BiOX (X = Cl, Br, I) nanoplate microspheres. *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112** (3): 747–753.
- [5] AN H Z, DU Y, WANG T M, *et al.* Photocatalytic properties of BiOX (X = Cl, Br, and I). *Rare Metals*, 2008, **27**(3): 243–250.
- [6] CHANG X F, HUANG J, CHENG C, *et al.* BiOX (X = Cl, Br, I) photocatalysts prepared using NaBiO₃ as the Bi source: characterization and catalytic performance. *Catal. Comm.*, 2010, **11**(5): 460–464.
- [7] HENLE J, SIMON P, FRENZEL A, *et al.* Nanosized BiOX (X = Cl, Br, I) particles synthesized in reverse microemulsions. *Chem. Mater.*, 2007, **19**(3): 366–373.
- [8] ZHOU L, WANG W Z, XU H L, *et al.* Bi₂O₃ hierarchical nanostructures: controllable synthesis, growth mechanism, and their application in photocatalysis. *Chem. Eur. J.*, 2009, **15**(7): 1776–1782.
- [9] SAISON T, CHEMIN N, CHANÉAC C, *et al.* Bi₂O₃, BiVO₄, and Bi₂WO₆: impact of surface properties on photocatalytic activity under visible light. *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**(13): 5657–5666.
- [10] KOHTANI S, KOSHIKO M, KUDO A, *et al.* Photodegradation of 4-alkylphenols using BiVO₄ photocatalyst under irradiation with visible light from a solar simulator. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2003, **46**(3): 573–586.
- [11] TOKUNAGA S, KATO H, KUDO A. Selective preparation of monoclinic and tetragonal BiVO₄ with scheelite structure and their photocatalytic properties. *Chem. Mater.*, 2001, **13**(12): 4624–4628.
- [12] TANG J W, ZOU Z G, YE J H. photocatalytic decomposition of organic contaminants by Bi₂WO₆ under visible light irradiation. *Catal. Lett.*, 2004, **92**(1/2): 53–56.
- [13] ZHANG C, ZHU Y F. synthesis of square Bi₂WO₆ nanoplates as high-activity visible-light-driven photocatalyst. *Chem. Mater.*, 2005, **17**(13): 3537–3545.
- [14] FU H B, PAN C S, YAO W Q, *et al.* Visible-light-induced degradation of rhodamine b by nanosized Bi₂WO₆. *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**(47): 22432–22439.
- [15] YAO W F, WANG H, XU X H, *et al.* Synthesis and photocatalytic property of bismuth titanate Bi₄Ti₃O₁₂. *Mater. Lett.*, 2003, **57**(13/14): 1899–1902.
- [16] HOU D F, LUO W, HUANG Y H, *et al.* Synthesis of porous Bi₄Ti₃O₁₂ nanofibers by electrospinning and their enhanced visible-light-driven photocatalytic properties. *Nanoscale*, 2013, **5**: 2028–2035.
- [17] ZHANG K L, LIU C M, HUANG F Q, *et al.* Study of the electronic structure and photocatalytic activity of the BiOCl photocatalyst. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2006, **68**(3/4): 125–129.
- [18] PARE B, SARWAN B, JONNALAGADDA S B. The characteristics and photocatalytic activities of BiOCl as highly efficient photocatalyst. *J. Mol. Struct.*, 2012, **1007**: 196–202.
- [19] DENG H, WANG J W, PENG Q, *et al.* Controlled hydrothermal synthesis of bismuth oxyhalide nanobelts and nanotubes. *Chem. Euro. J.*, 2005, **11**: 6519–6524.
- [20] JIANG J, ZHAO K, XIAO X Y, *et al.* Synthesis and facet-dependent photoreactivity of BiOCl single-crystalline nanosheets. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134** (10): 4473–4476.
- [21] ZHANG J, SHI F J, LIN J, *et al.* Self-Assembled 3-D architectures of BiOBr as a visible light-driven photocatalyst. *Chem. Mater.*, 2008, **20**(9): 2937–2941.
- [22] XIA J X, YIN S, LI H M, *et al.* Improved visible light photocatalytic activity of sphere-like BiOBr hollow and porous structures synthesized via a reactable ionic liquid. *Dalton Trans.*, 2011, **40**: 5249–5258.
- [23] XIAO X, ZHANG W D. Facile synthesis of nanostructured BiOI microspheres with high visible light-induced photocatalytic activity. *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**: 5866–5870.
- [24] SHI X J, CHEN X L, CHEN X, *et al.* Solvothermal synthesis of BiOI hierarchical spheres with homogeneous sizes and their high photocatalytic performance. *Mater. Lett.*, 2012, **68**: 296–299.
- [25] CAO C B, LV R T, ZHU H S. Preparation of single-crystal BiOCl nanorods via surfactant soft-template inducing growth. *J. Metastab. Nanocryst. Mater.*, 2005, **23**: 79–82.
- [26] SHANG M, WANG W Z, ZHANG L. Preparation of BiOBr lamellar structure with high photocatalytic activity by CTAB as Br source and template. *J. Hazard. Mater.*, 2009, **167**(1/2/3): 803–809.

- [27] WANG C H, SHAO C L, LIU Y C, *et al.* Photocatalytic properties BiOCl and Bi₂O₃ nanofibers prepared by electrospinning. *Scripta Mater.*, 2008, **59**(3): 332–335.
- [28] PERERA S, ZELENSKI N A, PHO R E, *et al.* Rapid and exothermic solid-state synthesis of metal oxyhalides and their solid solutions via energetic metathesis reactions. *J. Solid State Chem.*, 2007, **180**(10): 2916–2925.
- [29] 魏平玉, 杨青林, 郭林. 卤氧化铋化合物光催化剂. 化工进展, 2009, **21**(9): 1734–1741.
- [30] 王燕琴, 瞿梦, 冯红武, 等. 卤氧化铋光催化剂的研究进展. 化工进展, 2014, **33**(3): 660–667.
- [31] 张喜. 新型卤化铋 BiOX(X=Cl、Br、I)光催化剂的合成、表征及催化性能研究. 武汉: 华中师范大学博士论文, 2010.
- [32] HUANG W L, ZHU Q S. Electronic structures of relaxed BiOX (X=F, Cl, Br, I) photocatalysts. *Comput. Mater. Sci.*, 2008, **43**(4): 1101–1108.
- [33] HUANG W L. Electronic structures and optical properties of BiOX (X = F, Cl, Br, I) via DFT calculations. *J. Comput. Chem.*, 2009, **30**(12): 1882–1891.
- [34] HUANG W L, ZHU Q S. DFT calculations on the electronic structures of BiOX (X = F, Cl, Br, I) photocatalysts with and without semicore Bi 5d states. *J. Comput. Chem.*, 2009, **30**(2): 183–190.
- [35] YE L Q, ZAN L, TIAN L H, *et al.* The {001} facets-dependent high photoactivity of BiOCl nanosheets. *Chem. Commun.*, 2011, **47**: 6951–6953.
- [36] YE L Q, DENG K J, XU F, *et al.* Increasing visible-light absorption for photocatalysis with black BiOCl. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**: 82–85.
- [37] ZHU L P, LIAO G H, BING N C, *et al.* Self-assembled 3D BiOCl architectures: tunable synthesis and characterization. *Cryst. Eng. Comm.*, 2010, **12**: 3791–3796.
- [38] CHAI S Y, KIM Y J, JUNG M H, *et al.* Heterojunctioned BiOCl/Bi₂O₃, a new visible light photocatalyst. *J. Catal.*, 2009, **262**(1): 144–149.
- [39] SHAMAILA S, SAJJAD A K L, CHEN F, *et al.* WO₃/BiOCl, a novel heterojunction as visible light photocatalyst. *J. Colloid Interface Sci.*, 2011, **356**(2): 465–472.
- [40] KONG L, JIANG Z, LAI H H, *et al.* Unusual reactivity of visible-light-responsive AgBr-BiOBr heterojunction photocatalysts. *J. Catal.*, 2012, **293**: 116–125.
- [41] ZHANG X, ZHANG L Z, XIE T F, *et al.* Low-temperature synthesis and high visible-light-induced photocatalytic activity of BiOI/TiO₂ heterostructures. *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**(17): 7371–7378.
- [42] WANG W D, HUANG F Q, LIN X P. xBiOI-(1-x)BiOCl as efficient visible light driven photocatalysts. *Scripta Mater.*, 2007, **56**(8): 669–672.
- [43] LIU Y Y, SON W J, LU J B, *et al.* Composition dependence of the photocatalytic activities of BiOCl_{1-x}Br_x solid solutions under visible light. *Chem. Eur. J.*, 2011, **17**(34): 9342–9349.
- [44] CHEN H, CHEN S, QUAN X, *et al.* Structuring a TiO₂-based photonic crystal photocatalyst with schottky junction for efficient photocatalysis. *Environ. Sci. Technol.*, 2010, **44**(1): 451–455.
- [45] YU C L, CAO F F, SHU Q, *et al.* Preparation, characterization and photocatalytic performance of Ag/BiOX (X=Cl, Br, I) composite photocatalysts. *Acta Phys-Chim. Sin.*, 2012, **28**(3): 647–653.
- [46] YU C L, CAO F F, LI G, *et al.* Novel noble metal (Rh, Pd, Pt)/BiOX(Cl, Br, I) composite photocatalysts with enhanced photocatalytic performance in dye degradation. *Sep. Purif. Technol.*, 2013, **120**: 110–122.
- [47] 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. *Appl. Surf. Sci.*, 2011, **258**(1): 247–253.
- [48] WANG R J, JIANG G H, WANG X H, *et al.* Efficient visible-light-induced photocatalytic activity over the novel Ti-doped BiOBr microspheres. *Power Technol.*, 2012, **228**: 258–263.
- [49] ZHANG K, ZHANG D Q, LIU J, *et al.* A novel nanoreactor framework of iodine-incorporated BiOCl core-shell structure: enhanced light-harvesting system for photocatalysis. *Cryst. Eng. Comm.*, 2012, **14**: 700–707.
- [50] ZHANG X, ZHANG L Z. Electronic and band structure tuning of ternary semiconductor photocatalysts by self doping: the case of BiOI. *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**(42): 18198–18206.
- [51] YE L Q, GONG C Q, LIU J Y, *et al.* Bi₄(Tu)₃Cl_{3n}: a novel sensitizer and its enhancement of BiOCl nanosheets's photocatalytic activity. *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**: 8354–8360.
- [52] LI K, TANG Y P, XU Y L, *et al.* A BiOCl film synthesis from Bi₂O₃ film and its UV and visible light photocatalytic activity. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2013, **140-141**: 179–188.
- [53] LIU Z S, WU B T, NIU J N, *et al.* Solvothermal synthesis of BiOBr thin film and its photocatalytic performance. *Appl. Surf. Sci.*, 2014, **288**: 369–372.
- [54] YE L Q, CHEN J N, TIAN L H, *et al.* BiOI thin film via chemical vapor transport: photocatalytic activity, durability, selectivity and mechanism. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2013, **130-131**: 1–7.
- [55] GRIMES C A. Synthesis and application of highly ordered arrays of TiO₂ nanotubes. *J. Mater. Chem.*, 2007, **17**: 1451–1457.
- [56] GRIMES C A, MOR G K. TiO₂ Nanotube Arrays: Synthesis, Properties, and Applications. Springer: Heidelberg, 2009: 129–146.
- [57] CHEN X B, MAO S S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chem. Rev.*, 2007, **107**: 2891–2959.
- [58] 刘家琴. BiOX(X=Cl、I)/TiO₂ 纳米复合阵列的可控构筑及其有机污染物降解性能研究. 合肥: 合肥工业大学博士学位论文, 2014.
- [59] LIU J Q, RUAN L L, ADELOJU S B, *et al.* BiOI/TiO₂ nanotube arrays, a unique flake-tube structured p-n junction with remarkable visible-light photoelectrocatalytic performance and stability. *Dalton Trans.*, 2014, **43**: 1706–1715.
- [60] RUAN L L, LIU J Q, ZHOU Q, *et al.* A flake-tube structured BiOBr-TiO₂ nanotube array heterojunction with enhanced visible light photocatalytic activity. *New J. Chem.*, 2014, **38**: 3022–3028.