

Research Progress of Bi-Based Catalysts for Photocatalytic Oxidation of VOCs

Haiyan Yuan¹, Yuyu Zhu², Qi Xu²

¹KunYue Interconnection Environmental Technology (JiangSu) Co., LTD, Yancheng Jiangsu

²School of Chemistry and Chemical Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng Jiangsu

Email: 13626201234@163.com, ycxqsteve@163.com

Received: Feb. 12th, 2020; accepted: Feb. 25th, 2020; published: Mar. 3rd, 2020

Abstract

Volatile organic compounds (VOCs) have caused widespread concern about the harm to the environment. Photocatalytic technology has become a popular method for degrading VOCs due to its simple method, high mineralization rate, and lower cost. Based on the introduction of VOCs and the mechanism of photocatalytic degradation, the applications of Bi-based catalysts are briefly described. Bi-based catalysts are ideal materials for degrading VOCs due to their unique layered structure and suitable forbidden band width. Through doping, recombination, etc. in order to improve its catalytic performance, some ideas for the future research direction of photocatalytic degradation of VOCs are put forward.

Keywords

Bi-Based Catalyst, Volatile Organic Compounds (VOCs), Photocatalysis, Structural Control

Bi系催化剂光催化氧化VOCs研究进展

袁海燕¹, 朱瑜瑜², 许琦²

¹昆岳互联环境技术(江苏)有限公司, 江苏 盐城

²盐城工学院化学化工学院, 江苏 盐城

Email: 13626201234@163.com, ycxqsteve@163.com

收稿日期: 2020年2月12日; 录用日期: 2020年2月25日; 发布日期: 2020年3月3日

摘要

挥发性有机污染物是一类对人体有毒有害的大气污染物。光催化降解技术由于反应条件温和、矿化率高和成本较低等优点, 被广泛地应用于挥发性有机污染物的降解。光催化技术的关键在于催化剂成份的配

伍、结构调控和稳定性能等。本论文综述了Bi系催化剂的结构和适合的禁带宽度,并通过掺杂、复合等手段来提高其光催化性能,并提出了研究方向。

关键词

Bi系催化剂,挥发性有机物(VOCs),光催化,结构调控

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



1. 引言

经济的快速发展使得环境面临严峻考验,其中挥发性有机物(VOCs)是造成雾霾的主要物质,其持久存在和积累性两个特点,对人的生存环境构成严重威胁[1]。光照下,VOCs会造成二次污染,在大气中会和臭氧发生链式反应造成臭氧空洞[2]。因此对VOCs的控制和治理成为重要的研究方向之一。目前治理VOCs主要采用燃烧法、吸收法、冷凝法、吸附法、膜分离技术法、低温等离子体法、光催化等方法[3]-[9]。其中光催化技术方法简单、终产物无毒,是一种比较理想的技术。当前TiO₂[10][11]在光催化降解VOCs领域研究最为广泛,但仅对紫外光有响应,限制了应用。而近几年新兴起来的Bi系光催化剂因其适合的禁带宽度,在可见光下具有良好的催化性能,已在降解有机污染物和去除氮氧化物领域得到研究,本文对Bi系光催化剂的研究进展进行综述,可望能为光催化剂的研究提供帮助。

2. VOCs的概述

2.1. VOCs的现状与危害

世界卫生组织对VOCs的定义为[12]:常压下沸点处于50℃~260℃,室温下饱和蒸汽压不超过133.32 Pa,具有挥发性的有机化合物。随着改革开放政策实施,经济得到快速发展同时也使得我国VOCs的排放量急剧增加。现阶段主要的排放源有四大类:工业、交通、生活和农业。工业源涉及石化、印刷、喷涂和塑料等行业[13];交通源主要是汽车尾气和油品储运;生活源包括生活垃圾的焚烧;农业源包括秸秆焚烧和农药的使用。

VOCs是PM_{2.5}、雾霾及臭氧形成的前驱体,对生物体机能的正常运转和生态环境有着极大危害:1) VOCs多数为含硫、含氯和醛类的有机物,具有刺激性恶臭味,会对人体的呼吸系统和心血管系统造成影响从而引发疾病,另外VOCs中苯系物类对人体有致癌、致畸的危险[14]。2)在光照下,VOCs会发生二次反应,造成雾霾和臭氧等环境污染。

我国对VOCs的控制和管理较其他国家晚,但工业的快速发展,相关的政策和法规在近期才逐渐出台,2013年颁布《挥发性有机物污染防治技术政策》,从生产源头和过程两部分对VOCs管治进行了规定,并对末端治理和利用做了相关规范[15]。2016年8月出台了《重点行业挥发性有机物削减行动计划》(2016~2018年)[16]。2017年推行了《“十三五”挥发性有机物污染防治工作方案》,明确行业性排放VOCs的标准,建立VOCs排污收费标准。

2.2. VOCs的种类

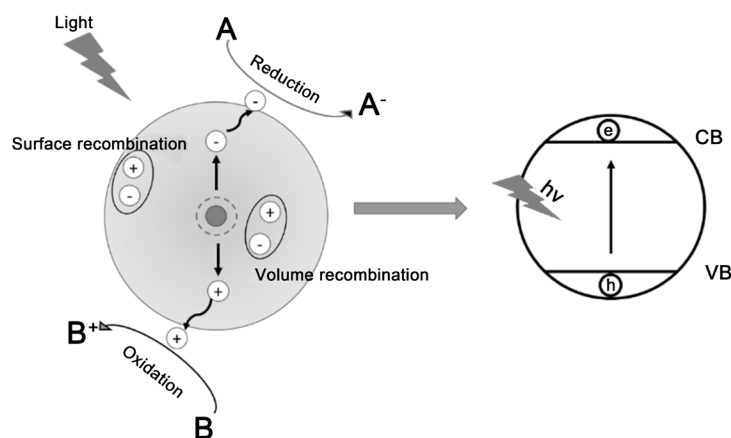
根据化学结构分类,VOCs可分为以下几类,如表1。

Table 1. Classification of VOCs**表 1.** 常见的 VOCs 分类

类别	挥发性有机物
芳香烃类	苯、甲苯、二甲苯等、苯乙烯
脂肪烃类	乙烷、丁烷、正己烷
醇类	甲醇、丙醇、异丙醇、乙二醇
酮类	丙酮、丁酮、环己酮
醚类	乙醚、二氯乙醚、乙二醇单甲醚、环氧氯丙烷
酯类	乙酸乙酯、乙酸丁酯、亚硝酸戊酯
卤代烃类	三氯乙烯、四氯化碳、氯仿
胺、腈类	二甲基甲酰胺、丙烯腈

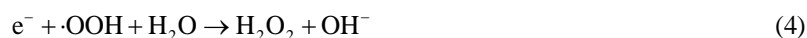
3. Bi 系催化剂光催化降解 VOCs 机理

1972 年, Fujishima 和 Honda [17] 利用 TiO_2 催化剂, 将水分解成了 O_2 和 H_2 , 至此引发了光催化的研究热潮。光催化反应的关键因素是半导体光催化剂, 半导体光催化剂由价带(VB)、导带(CB)和禁带宽度(E_g)这三个部分构成。禁带宽度越小, 电子跃迁所需能量也越小, 光催化反应越易进行。当照射在 Bi 系催化剂表面的光波能量大于等于 E_g 时, Bi 催化剂 VB 上的电子会发生跃迁, 移动到 CB 上。使得 VB 上因电子跃迁而产生一个带有正电的空穴(h^+), 空穴具有氧化性。CB 上会产生一个带负电的高活性电子(e^-), 电子具有还原性[18]。这就是 Bi 系催化剂降解 VOCs 最基本的原理, 由光照 Bi 系催化剂使其产生光生电子-空穴对, 将其周围的 O_2 、 H_2O 转化为 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{HO}_2\cdot$ 自由基, 在空穴和自由基强氧化作用下, 将 VOCs 分解为 CO_2 、 H_2O 和其他小分子, 达到降解的目的[19], 反应过程机理如图 1 所示。

**Figure 1.** Principle of photocatalytic reaction process**图 1.** 光催化反应过程机理

一般光催化反应涉及的主要反应式如(1)~(8) [20] [21]





4. Bi 系光催化剂

Bi 系半导体光催化剂近几年深受研究者的关注, 其位于元素周期表的第六周期、第 VA 族, 具有适当的禁带宽度, 是一种良好的可见光材料。Bi 系光催化剂有 Bi_2WO_6 、 Bi_2MoO_6 [22]、 Bi_2O_3 、 BiOX ($X=\text{F}$ 、 Cl 、 Br 、 I) [23]、 BiPO_4 [24]等。其中 Bi_2WO_6 、 Bi_2MoO_6 、 BiVO_4 [25]均具有 Bi_2O 层和 MO_6 (M 代表 W、Mo、V)八面体层交替排列构成的 Aurivillius 层状结构, 能够有效利用可见光, 在光催化领域受到研究者青睐[26]。

4.1. Bi_2WO_6 光催化材料

Bi_2WO_6 是最简单的 Aurivillius 型化合物之一, 其晶体为斜方晶系, 具有典型的钙钛矿层状结构[27]。 Bi_2WO_6 的禁带宽度约为 2.7 eV, 对可见光有较强的吸收作用, 不容易光腐蚀, 光量子产率高[28]。Kudo 等[29]运用固相法首次制备了 Bi_2WO_6 光催化材料用于分解水产氢产氧, 但制备的颗粒较大, 比表面积小, 严重影响了光催化性能。为此, 通过改进 Bi_2WO_6 的制备方法和形貌来提高其光催化性能。

朱长俊[30]等人通过水热法, 采用不同的添加剂和控制 pH 值制备了四种形态不同的 Bi_2WO_6 (如图 2)。在可见光照射下($\lambda > 420 \text{ nm}$)光催化降解气态甲苯时, 巢状 Bi_2WO_6 (图 2(g)、图 2(h))仅在 20 min 内表现出 100% 的最佳光降解效率, 重复使用八次后催化活性不会显著下降。巢状 Bi_2WO_6 颗粒粒径小, 相比于片状的 Bi_2WO_6 , 带隙能减小至 2.32 eV, 从而扩大到光响应范围, 提高了电子 - 空穴对的分离效率, 抑制了光生载流子的复合, 丰富了催化剂反应活性位点。

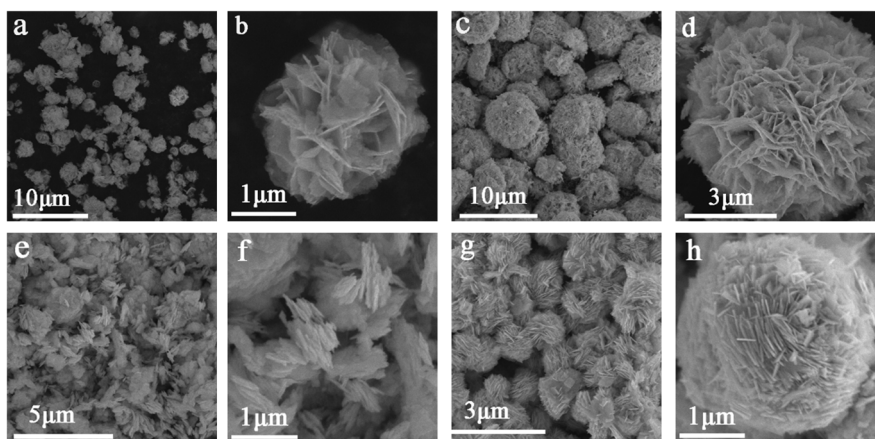


Figure 2. SEM of (a, b) BWO-1, (c, f) BWO-2, (e, f) BWO-3 and (g, h) BWO-4 with different additives and Ph
图 2. 不同添加剂和 pH 的(a, b) BWO-1, (c, d) BWO-2, (e, f) BWO-3 和(g, h) BWO-4 的 SEM 图

谢太平[31]等人在酸性条件下, 通过水热法在单层 Bi_2WO_6 纳米上形成 Bi 空位。硫酸浓度为 1.0 M 时, Bi_2WO_6 对气态甲苯的光催化去除效果最好, 其动力学反应速率常数 k 值是未经酸处理单层 Bi_2WO_6 的 32 倍。EIS 表明, 晶格中引入适量的 Bi 空位, 可以在其周围形成强质子化羟基, 提高捕获光生电子的能力, 抑制电子 - 空穴对的复合率。

4.2. BiOBr 光催化材料

BiOBr 是由双 Br 原子层夹着 $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$ 并通过非键力结合, 片层单元沿轴方向一个接一个堆叠形成空间结构, 使 BiOBr 具有优良的光催化性能[32] [33]。Feng 等人[34]以 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 为 Bi 源, 采用溶剂热法制备了介孔 BiOBr 微球, 其形貌为纯四方向, 带隙能为 2.64 eV。与 Bi_2WO_6 相比, BiOBr 具有更强的光催化活性, 在模拟的紫外-可见灯照射 5 小时后, 甲苯的降解率达到 90% 以上。同时, 通过 GC-MS 对中间产物进行了分析, 推理其光催化反应机理。结果表明在模拟的紫外和紫外-可见光两种光源下, 中间产物无太大区别。由此推测了甲苯降解可能的反应路径(如图 3)。

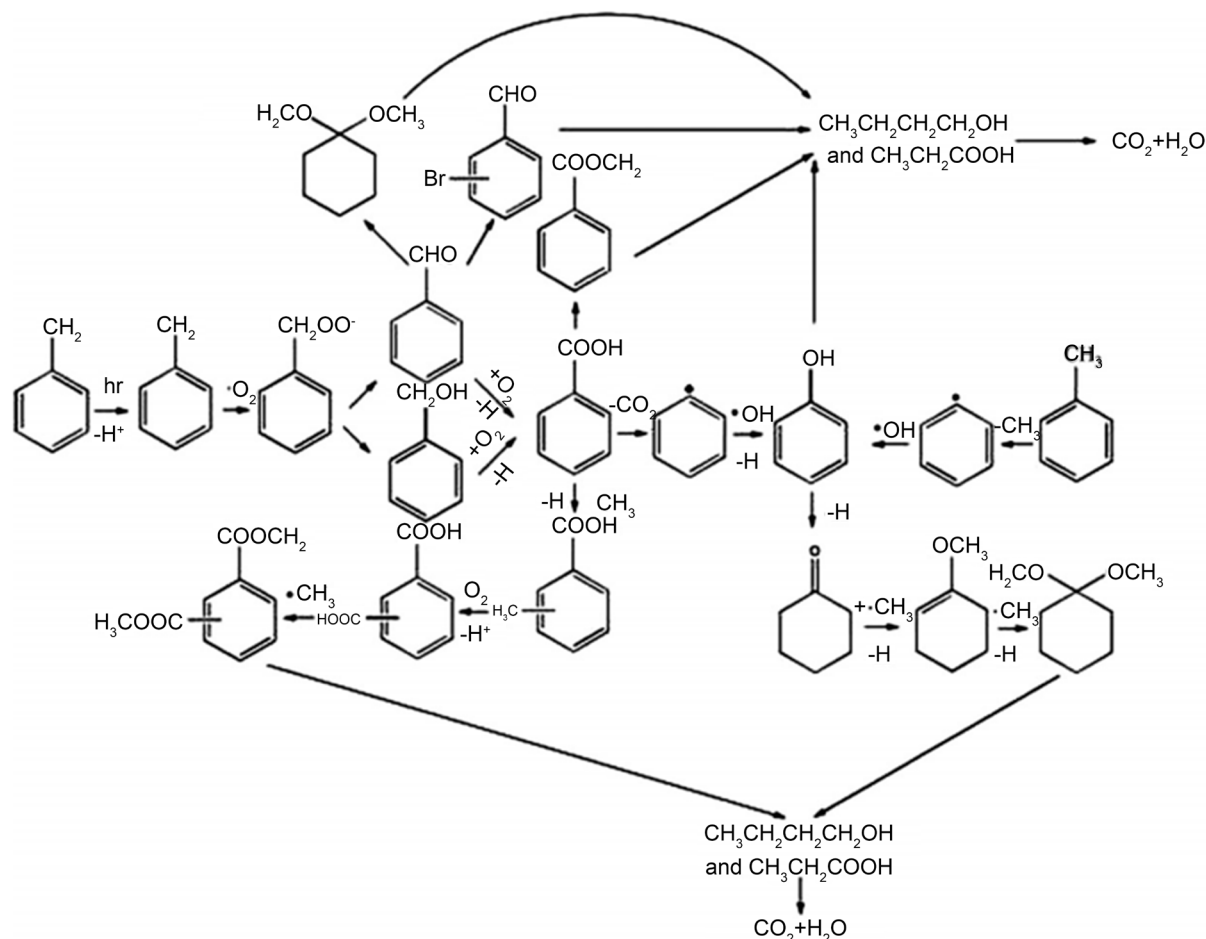


Figure 3. Photodegradation pathway of toluene
图 3. 光降解甲苯路径

4.3. Bi₂O₃ 光催化材料

Bi_2O_3 主要有 α -、 β -、 γ -和 δ -四种晶相, α - Bi_2O_3 和 δ - Bi_2O_3 分别为低温和高温稳定相, 其余晶相为高温亚稳态相[35]。因其具有多种晶型, 导致禁带宽度范围较广, 位于 2.1~3.96 eV, 使其具有良好的介电特性和光致发光性能, 成为光催化领域的热门材料。2006 年, Zhang 等人[36]首次将 α - Bi_2O_3 运用到光催化降解甲基橙, 在可见光照射 100 min 后, 亚甲基蓝的降解率达到 86%。Wang 等人[37]采用溶剂热和热分解相结合的方法制备了一种新型碘缺陷的 $\text{BiO}_{1.2}\text{I}_{0.6}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 光催化剂。2wt% $\text{BiO}_{1.2}\text{I}_{0.6}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 样品对甲苯的光催化降解效果最佳, 在 8 h 的光照条件下, 其矿化率为 55.1%, 分别为 $\text{BiO}_{1.2}\text{I}_{0.6}$ 和 Bi_2O_3 的 14.9 倍和

2.1 倍。与 $\text{BiO}_{1.2}\text{I}_{0.6}$ 和 Bi_2O_3 相比, $2\text{wt}\%\text{BiO}_{1.2}\text{I}_{0.6}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 光电流密度最高, 阻抗最低, 说明 $2\text{wt}\%\text{BiO}_{1.2}\text{I}_{0.6}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 复合催化剂显著提高了光生载流子分离率。Ai 等人[38]将水热法制备的 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 作为前驱体, 之后通过煅烧合成单斜晶 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, 禁带宽度在 2.72 eV 左右, 在卤钨灯辐照下 HCHO 降解率达到 37.4% 。

5. 催化剂改性

5.1. 掺杂复合提高光催化效率

5.1.1. 元素掺杂

元素掺杂和半导体复合是提高光催化效率的主要方法, 金属或非金属元素掺杂都会改变其晶格结构, 在禁带中引入杂质能级, 光辐射催化剂, 电子跃迁到杂质能级, 通过再次吸收能量, 由杂质能级跃迁到导带, 从而降低激发所需的能量[39]。

Guo 等人[40]采用水热浸渍法将 Fe 离子均匀沉积在 Bi_2WO_6 上, 合成了 $\text{Fe-Bi}_2\text{WO}_6$ 介孔催化剂, 掺杂前后并未对 Bi_2WO_6 的晶体形貌产生影响(如图 4)。Fe 离子主要以 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 形式存在, 其中部分 Fe^{3+} 离子取代了 Bi_2O_2 层中的 Bi^{3+} 离子。掺杂的 Fe 离子作为电子和空穴陷阱, 提高了电子和空穴的寿命。ESR 和 XPS 表明, 过量的 Fe^{3+} 离子会团聚在 Bi_2WO_6 纳米薄片表面, 阻碍了 Fe 离子的迁移, 覆盖了催化剂的表面活性位点, 抑制了气态甲苯的光降解。当 Fe 离子掺杂量为 0.1% 时表现出最佳的光催化活性, 在可见光下辐照 45 min 后, 甲苯降解率几乎达到 100% 。

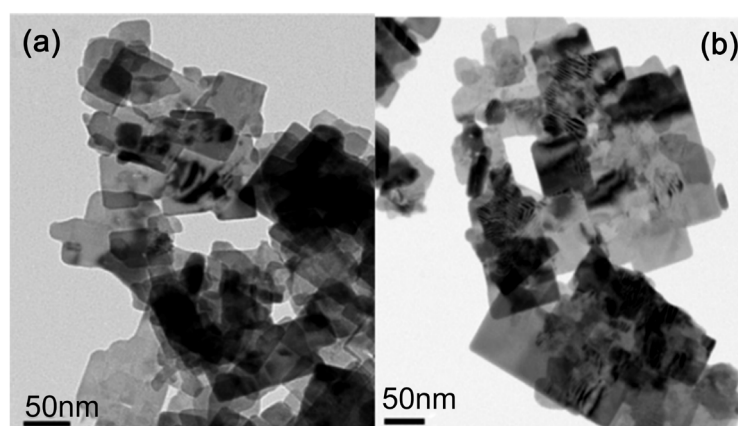


Figure 4. TEM of (a) Bi_2WO_6 (b) $0.1\%\text{Fe-Bi}_2\text{WO}_6$ after Fe ion doping
图 4. Fe 离子掺杂前后 Bi_2WO_6 的 TEM: (a) Bi_2WO_6 ; (b) $0.1\%\text{Fe-Bi}_2\text{WO}_6$

Sun 等人[41]制备了 Cl 掺杂的 $\text{Pt(IV)}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 。在所得样品中, Pt(IV) 均匀地分散在 Bi_2WO_6 不规则纳米片的表面上, 同时 PtCl_4 中的 Cl 与 $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ 形成离子键掺杂到 Bi_2WO_6 中。与纯 Bi_2WO_6 纳米片相比, Cl 掺杂的 $\text{Pt(IV)}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 在可见光照射下 ($420\text{ nm} < \lambda < 780\text{ nm}$) 表现出强烈的甲苯光催化降解活性。含 $1.0\text{wt}\%\text{Pt}$ 的催化剂表现出最佳性能, 在 35 min 内将 25 ppm 的甲苯降解完全。

5.1.2. 半导体复合

将两种能带位置匹配的半导体进行互相修饰, 这种能级耦合的作用可使带隙减小, 从而拓宽复合催化剂对光的吸收波长范围。不同禁带宽度的催化剂相互互补, 有利于电子 - 空穴分离, 提高光生载流子的寿命。

Qian [42]等人将稳定性强的碳量子点(CQDs)与 Bi_2WO_6 结合光催化去除 VOCs, 通过矿化率来评估催化剂的性能。与 Bi_2WO_6 相比, $\text{CQDs}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的复合光催化剂扩展了可见光区域范围, 改善了光生载流

子的分离效率。体相 Bi_2WO_6 矿化能力为 26.8 ppm/h, 复合 $\text{CQDs}_x/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ($x = 2, 3, 4$), 随着 CQDs 负载量增加, CO_2 产率由 28 ppm/h 上升至 47 ppm/h。

Luo [43]等人通过简便的沉积工艺和低温煅烧, 成功合成了新型 CuInS_2 量子点, $\text{CIS-QDs}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 3D 复合材料。P 型 CIS-QDs 高度分散在类花状的 n 型 Bi_2WO_6 纳米片上, 形成三元 p-n 异质结催化剂, 调节了光生载流子的分离效率, 在可见光照射下有良好的光催化降解甲苯效率, 相比于 Bi_2WO_6 , 降解效果提高了 3 倍。光电化学表征表明, CIS-QDs 的引入改变了 Bi_2WO_6 内部电场, 形成的 p-n 异质结结构, 增强了对太阳能的利用效率, 同时 CIS-QDs 和 Bi_2WO_6 之间形成独特的 Bi-S 键, 降低了光诱导电子-空穴的传递势垒。

Wu 等人[44]制备了 $\text{BiOBr}/\text{BiPO}_4$ p-n 异质结催化剂, 在室温可见光照射下催化氧化甲醛。与裸露的 BiOBr 薄片相比, $\text{BiOBr}/\text{BiPO}_4$ p-n 异质结结构表现出优良的光催化氧化甲醛的性能。随着在 BiOBr 纳米片上异质生长的 BiPO_4 纳米颗粒的负载量增加, 光生电子-空穴对的分离和迁移效率得到提高。 BiPO_4 负载量为 30% 时, 可见光照射 120 min 后, HCHO 降解率达到 99%。

5.2. 改良载体提高光催化效率

将催化剂负载于一定的载体材料上, 通过与载体的协同作用, 弥补催化剂自身的缺陷, 从而提高光催化性能。Wang 等人[45]采用水热法制备了不同负载量的 $\text{BiOI}/\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ACF}$ 复合光催化剂。将 $\text{BiOI}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 负载于硝酸改性的活性炭纤维(ACF), 在紫外灯的照射下, 20% mol $\text{BiOI}/\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ACF}$ 催化剂降解甲苯的效率可达到 76.3%。Zhang 等人[46]将 Bi_2WO_6 负载于缕坡石(Pa)得到 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{Pa}$ 复合催化剂, 探讨了不同制备条件对光催化降解苯的影响, 当苯的初始浓度为 $50 \text{ mg}/\text{m}^3$ 时, $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{Pa}$ 质量比为 8:2, 煅烧温度为 250°C , 前体 pH 值为 3 时, 在紫外灯照射 120min 后, 苯的降解效率达到 68.2%, 矿化效率达到 62.7%。

6. 结论

利用可见光催化降解 VOCs 已成为热门的研究课题, 提高光的利用效率、防止电子与空穴的复合、加快电子向表面转移速度、提高 VOCs 的矿化及研究光催化机理是主要探索的方向。Bi 系半导体光催化剂可通过选择不同的元素配伍、通过金属非金属元素掺杂和形貌结构调控等方法, 有效提高氧化能力, 调整带隙, 达到降解 VOCs 目的, 但其存在太阳光利用率低、电子-空穴复合率高、催化剂稳定性差等缺陷, 如何弥补这些缺陷成为日后关注的重点。同时降解 VOCs 过程中, 对矿化率和中间产物以及催化剂反应机理分析较少, 有待于进一步深入研究。

参考文献

- [1] Domingo, J.L., Rovira, J., Vilavert, L., *et al.* (2015) Health Risks for the Population Living in the Vicinity of an Integrated Waste Management Facility: Screening Environmental Pollutants. *The Science of the Total Environment*, **518**, 363-370. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.03.010>
- [2] Weschler, C.J. (2006) Ozone's Impact on Public Health: Contributions from Indoor Exposures to Ozone and Products of Ozone-Initiated Chemistry. *Environmental Health Perspectives*, **114**, 1489-1496. <https://doi.org/10.1289/ehp.9256>
- [3] Liu, P., Wei, G., He, H., *et al.* (2019) The Catalytic Oxidation of Formaldehyde over Palygorskite-Supported Copper and Manganese Oxides: Catalytic Deactivation and Regeneration. *Applied Surface Science*, **464**, 287-293. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.09.070>
- [4] 汪智伟, 陈明功, 王旭浩, 等. 处理技术研究现状与进展[J]. 现代化工, 2018, 38(7): 79-83.
- [5] Belaissaoui, B., Moullec, Y.L. and Favre, E. (2016) Energy Efficiency of a Hybrid Membrane/Condensation Process for VOC (Volatile Organic Compounds) Recovery from Air: A Generic Approach. *Energy*, **95**, 291-302.

- <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.12.006>
- [6] 许伟, 刘军利, 孙康. 活性炭吸附法在挥发性有机物治理中的应用研究进展[J]. 化工进展, 2016, 35(4): 1223-1229.
- [7] 关丽萍. 挥发性有机物(VOCs)末端控制技术实践与发展综述[J]. 现代化工, 2018, 38(9): 64-67.
- [8] Nóbrega, P.H.A., Rohani, V. and Fulcheri, L. (2019) Non-Thermal Plasma Treatment of Volatile Organic Compounds: A Predictive Model Based on Experimental Data Analysis. *Chemical Engineering Journal*, **364**, 37-44. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.100>
- [9] Mo, J., Zhang, Y. and Xu, Q. (2013) Effect of Water Vapor on the By-Products and Decomposition Rate of PPB-Level Toluene by Photocatalytic Oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, **132-133**, 212-218. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.12.001>
- [10] Li, J.J., Weng, B., Cai, S.C., *et al.* (2018) Efficient Promotion of Charge Transfer and Separation in Hydrogenated TiO₂/WO₃ with Rich Surface-Oxygen-Vacancies for Photodecomposition of Gaseous Toluene. *Journal of Hazardous Materials*, **342**, 661-669. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.08.077>
- [11] Wang, Y., Yang, C., Chen, A., *et al.* (2019) Influence of Yolk-Shell Au@ TiO₂ Structure Induced Photocatalytic Activity towards Gaseous Pollutant Degradation under Visible Light. *Applied Catalysis B: Environmental*, **251**, 57-65. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.03.056>
- [12] World Health Organization Regional Office for Copenhagen (1987) Air Quality Guidelines for Europe. WHO Regional Publications, European Series, No. 23.
- [13] Wei, W., Wang, S.X., Chatani, S., *et al.* (2008) Emission and Speciation of Non-Methane Volatile Organic Compounds from Anthropogenic Sources in China. *Atmospheric Environment*, **42**, 4976-4988. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.02.044>
- [14] Shah, K.W. and Li, W. (2019) A Review on Catalytic Nanomaterials for Volatile Organic Compounds VOC Removal and Their Applications for Healthy Buildings. *Nanomaterials*, **9**, 910. <https://doi.org/10.3390/nano9060910>
- [15] 李长英, 陈明功, 盛楠, 等. 挥发性有机物处理技术的特点与发展[J]. 化工进展, 2016, 35(3): 917-925.
- [16] 杜鹏生, 姚建, 李毅, 等. 我国大气污染防治政策的评估与建议[J]. 四川环境, 2015, 34(1): 96-100.
- [17] Fujishima, A. and Honda, K. (1972) Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, **238**, 37-38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>
- [18] 唐锋. 降解室内 VOCs 相关性研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 清华大学, 2010.
- [19] Shayegan, Z., Lee, C.S. and Haghghat, F. (2018) TiO₂ Photocatalyst for Removal of Volatile Organic Compounds in Gas Phase: A Review. *Chemical Engineering Journal*, **334**, 2408-2439. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.153>
- [20] Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W., *et al.* (1995) Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Reviews*, **95**, 69-96. <https://doi.org/10.1021/cr00033a004>
- [21] Mills, A. and Le Hunte, S. (1997) An Overview of Semiconductor Photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **108**, 1-35. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(97\)00118-4](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(97)00118-4)
- [22] Cai, K., Lv, S.Y., Song, L.N., *et al.* (2019) Facile Preparation of Ultrathin Bi₂MoO₆ Nanosheets for Photocatalytic Oxidation of Toluene to Benzaldehyde under Visible Light Irradiation. *Journal of Solid State Chemistry*, **269**, 145-150. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.09.027>
- [23] Sharma, K., Dutta, V., Sharma, S., *et al.* (2019) Recent Advances in Enhanced Photocatalytic Activity of Bismuth Oxyhalides for Efficient Photocatalysis of Organic Pollutants in Water: A Review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **78**, 1-2. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.06.022>
- [24] Guo, Y., Wang, P., Qian, J., *et al.* (2018) Phosphate Group Grafted Twinned BiPO₄ with Significantly Enhanced Photocatalytic Activity: Synergistic Effect of Improved Charge Separation Efficiency and Redox Ability. *Applied Catalysis B: Environmental*, **234**, 90-99. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.04.036>
- [25] Park, Y., McDonald, K.J. and Choi, K.-S. (2013) Progress in Bismuth Vanadate Photoanodes for Use in Solar Water Oxidation. *Chemical Society Reviews*, **42**, 2321-2337. <https://doi.org/10.1039/C2CS35260E>
- [26] 丁星, 杨祥龙, 熊中亮, 等. 铋系光催化剂去除环境污染物[J]. 化学进展, 2017, 29(9): 1115-1126.
- [27] Zhang, L., Wang, H., Chen, Z., *et al.* (2011) Bi₂WO₆ Micro/Nano-Structures: Synthesis, Modifications and Visible-Light-Driven Photocatalytic Applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, **106**, 1-13. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.05.008>
- [28] Gui, M.S., Zhang, W.D., Chang, Y.Q., *et al.* (2012) One-Step Hydrothermal Preparation Strategy for Nanostructured WO₃/Bi₂WO₆ Heterojunction with High Visible Light Photocatalytic Activity. *Chemical Engineering Journal*, **197**, 283-288. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.05.032>

- [29] Kudo, A. and Hiji, S. (1999) H₂ or O₂ Evolution from Aqueous Solutions on Layered Oxide Photocatalysts Consisting of Bi³⁺ with 6s² Configuration and d⁰ Transition Metal Ions. *Chemistry Letters*, **28**, 1103-1104. <https://doi.org/10.1246/cl.1999.1103>
- [30] Zhu, C., Liu, Y., Cao, H., *et al.* (2019) Insight into the Influence of Morphology of Bi₂WO₆ for Photocatalytic Degradation of VOCs under Visible Light. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **568**, 327-333. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.02.029>
- [31] Xie, T., Zhang, Y., Yao, W., *et al.* (2019) Synthesis of Bi-Deficient Monolayered Bi₂WO₆ Nanosheets with Enhanced Photocatalytic Activity under Visible Light Irradiation. *Catalysis Science & Technology*, **9**, 1178-1188. <https://doi.org/10.1039/C8CY02344A>
- [32] 操芳芳. 新型复合 BiOX(X=Cl、Br、I)光催化剂的制备及其光催化性能的研究[D]: [硕士学位论文]. 赣州: 江西理工大学, 2013.
- [33] 张亚萍. Bi 系异质结光催化剂的设计及其抗生素降解机理研究[D]: [硕士学位论文]. 青岛: 青岛科技大学, 2017.
- [34] Feng, Y., Li, L., Li, J., *et al.* (2011) Synthesis of Mesoporous BiOBr 3D Microspheres and Their Photodecomposition for Toluene. *Journal of hazardous materials*, **192**, 538-544. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.05.048>
- [35] Li, L., Yang, Y.W., Li, G.H., *et al.* (2006) Conversion of a Bi Nanowire Array to an Array of Bi-Bi₂O₃ Core-Shell Nanowires and Bi₂O₃ Nanotubes. *Small*, **2**, 548-553. <https://doi.org/10.1002/sml.200500382>
- [36] Zhang, L., Wang, W., Yang, J., *et al.* (2006) Sonochemical Synthesis of Nanocrystallite Bi₂O₃ as a Visible-Light-Driven Photocatalyst. *Applied Catalysis A: General*, **308**, 105-110. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.04.016>
- [37] Wang, S., Guan, Y., Zeng, R., *et al.* (2019) Iodine-Deficient BiO_{1.2}I_{0.6} Coupling with Bi₂O₃ for Degradation of Volatile Organic Compounds under Simulated Sunlight Irradiation. *ChemSusChem*, **12**, 1-9. <https://doi.org/10.1002/cssc.201901627>
- [38] Ai, Z., Huang, Y., Lee, S., *et al.* (2011) Monoclinic α -Bi₂O₃ Photocatalyst for Efficient Removal of Gaseous NO and HCHO under Visible Light Irradiation. *Journal of Alloys and Compounds*, **509**, 2044-2049. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.10.132>
- [39] 李东泽, 李石, 赵东风, 等. 用于 VOCs 降解的 TiO₂ 光催化剂的研究进展[J]. 现代化工, 2017, 37(11): 39-42.
- [40] Guo, S., Li, X., Wang, H., *et al.* (2012) Fe-Ions Modified Mesoporous Bi₂WO₆ Nanosheets with High Visible Light Photocatalytic Activity. *Journal of Colloid & Interface Science*, **369**, 373-380. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.12.007>
- [41] Sun, Z., Li, X., Guo, S., *et al.* (2013) One-Step Synthesis of Cl-Doped Pt (IV)/Bi₂WO₆ with Advanced Visible-Light Photocatalytic Activity for Toluene Degradation in Air. *Journal of Colloid and Interface Science*, **412**, 31-38. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.09.004>
- [42] Qian, X., Yue, D., Tian, Z., *et al.* (2016) Carbon Quantum Dots Decorated Bi₂WO₆ Nanocomposite with Enhanced Photocatalytic Oxidation Activity for VOCs. *Applied Catalysis B: Environmental*, **193**, 16-21. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.04.009>
- [43] Luo, S., Ke, J., Yuan, M., *et al.* (2018) CuInS₂ Quantum Dots Embedded in Bi₂WO₆ Nanoflowers for Enhanced Visible Light Photocatalytic Removal of Contaminants. *Applied Catalysis B: Environmental*, **221**, 215-222. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.09.028>
- [44] Wu, Z., Liu, J., Tian, Q., *et al.* (2017) Efficient Visible Light Formaldehyde Oxidation with 2D p-n Heterostructure of BiOBr/BiPO₄ Nanosheets at Room Temperature. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **5**, 5008-5017. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b00412>
- [45] Wang, Y., Jiang, S., Liu, F., *et al.* (2019) Study on Preparation and Toluene Removal of BiOI/Bi₂WO₆/ACF Photocatalyst. *Applied Surface Science*, **488**, 161-169. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.228>
- [46] Zhang, M., Lu, J., Zhu, C., *et al.* (2019) Photocatalytic Degradation of Gaseous Benzene with Bi₂WO₆/Palygorskite Composite Catalyst. *Solid State Sciences*, **90**, 76-85. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.01.012>