

Progress in Preparation and Photoelectric Properties of Bismuth Halogen Oxide

Feng Wu*, Xihe Zhang

Changchun University of Science and Technology, Changchun Jilin
Email: 624012981@qq.com

Received: Jan. 7th, 2019; accepted: Jan. 21st, 2019; published: Jan. 28th, 2019

Abstract

As a novel semiconductor photocatalytic, BiOX exhibit excellent photocatalytic activities owing to specific layer structure and tunable band gap, compared with TiO₂. In this review, the recent research and development in the preparation methods, control means and important results in photocatalytic applications have been comprehensively reviewed, then the route to improve photocatalytic properties of BiOX has been analyzed. Finally, the application in photodetection of BiOX has been prospected.

Keywords

BiOX, Layer Structure, Photocatalytic, Photodetector

卤氧化铋材料制备及其光电特性研究进展

吴峰*, 张喜和

长春理工大学, 吉林 长春
Email: 624012981@qq.com

收稿日期: 2019年1月7日; 录用日期: 2019年1月21日; 发布日期: 2019年1月28日

摘要

卤氧化铋BiOX (X = Cl, Br, I)是一种新型的半导体光催化材料,与TiO₂相比,其特有的层状结构和可调节的禁带宽度,使其展现出更为优异的光催化性能。在此方面,本文主要介绍了目前卤氧化铋的合成方法、控制手段以及光催化应用中的重要结果,总结了现有提高卤氧化铋光催化特性的主要途径。最后对卤氧化铋材料的光探测研究方向进行了展望。

*通讯作者。

关键词

卤氧化铋, 层状结构, 光催化, 光探测器

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

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

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



Open Access

1. 引言

近年来, 原子级厚度的层状材料, 如石墨烯、六方氮化硼、过渡金属硫化物、钙钛矿等以其特有的物理化学特性, 在光电子、催化和能源存储等方面具有很大的应用背景[1] [2] [3] [4]。在上述层状结构中, 卤氧化铋(BiOX , $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{F}$)的晶体结构更为稳定, 物理化学特性优秀, 且材料自身无毒性、制备成本低、耐腐蚀, 因此成为一种新出现的片状结构的典型代表。它包含了 V-VI-VII 等三族元素, 为 $P4/nmm$ 群结构, 层与层之间依靠范德华力, 采用 $X\text{-Bi-O-Bi-X}$ 的形式沿着 c 轴方向堆垛而成。在每一层中, 一个铋原子周围围绕 4 个氧原子和 4 个卤素原子, 共同构成非对称十面体几何结构。层内间的共价键和层层间的靠范德华力增强了这种结构的各向异性、电学、光学和机械韧性等性能[5] [6] [7]。这意味着卤氧化铋此类材料在催化、生物、光电子等多个领域有着极大的应用潜力。

有效控制材料尺度是实现新颖物理化学性能的主要方式[8] [9]。随着材料尺度的降低, 材料表面原子数与悬挂件增多, 比表面积急剧增大。这样促进材料的化学活性、降低金属熔点、增加相变压力、提高合金固溶度等。因此对于卤氧化铋而言, 其纳米结构的生长控制仍是主要的研究方向。在卤氧化铋材料合成中已经开展了大量的研究工作, 其主要集中在材料形貌控制以及提高催化特性等方面。但很少关注片层材料中, 层内的相互作用以及所引起的催化特性。然而对于片层状卤氧化铋来说, 其片状结构具备两种特有优势: 1) 片层结构对周边环境的 pH 值较为敏感。这表明只要控制卤氧化铋材料合成环境中的酸碱度, 就可以控制晶相变化, 如实现全部统一的单一晶面控制, 即晶面可控的片层结构生长过程。这对于光的吸收能力、载流子或电荷的转移特性、氧化还原电位等性能的改变十分重要。通过对卤氧化铋晶面的控制, 光生电子和氧气分子间的相互作用可以被更加精细的控制, 从而使我们更好的控制氧气分子的激活过程和光催化反应过程[10] [11]。2) $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$ 和卤素元素间电荷分布不均匀将导致相关原子极化以及存在一个沿卤素元素到 $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$ 间的内部静电场, 这个在片层材料所特有的内部静电场可以更为有效的分离光生电子和空穴, 并将其由材料内部转移至材料表面。这种效应不仅有利于提高半导体材料的光催化特性, 且同样适用于高性能探测器的研制[12] [13]。

综上, 不难发现对于卤氧化铋材料而言, 这种特有的片状结构赋予其特有的优异性能, 使其成为近年来各国研究人员的关注热点, 目前在能源、催化、生物医药以及多种光电子应用领域均开展了大量研究。本文从两个方面对卤氧化铋材料现阶段的研究进展进行了总结, 一是卤氧化铋材料合成技术研究, 包括制备条件优化、材料表面改性等; 二是晶面效应所引起的光催化机制等。最后对其在光探测领域应用进行了介绍及展望。

2. 卤氧化铋材料的制备技术研究

光电子材料之所以能够展现出令人兴奋的物理化学性能, 无意依赖于材料的制备手段和条件。通过对纳米材料制备技术的优化、可以实现材料在 1 维、2 维、3 维、分级结构和各种中空纳米结构间的相互

转换。在此基础上, 建立材料维度、尺度、形貌、晶相、裸露晶面与光电性能间的联系是制备技术领域研究中的重要任务。

2.1. 卤氧化铋的液相合成

液相方式是目前制备卤氧化铋材料最广泛的合成手段。通过将铋和卤族元素的前驱体在水相或有机溶剂中进行混合, 铋的前驱体可由 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, NaBiO_3 或者 Bi_2O_3 提供, 而十六烷基三甲基铵硝酸盐, 含卤素的酸均可以作为卤族前驱体。液相方式主要包括水热合成、溶剂热、模板辅助、超声波辅助化学合成、阴离子交换合成等, 卤氧化铋的纳米结构主要包括: 纳米片、纳米带、纳米线、纳米纤维及中空的纳米结构(如图 1 所示) [14]。

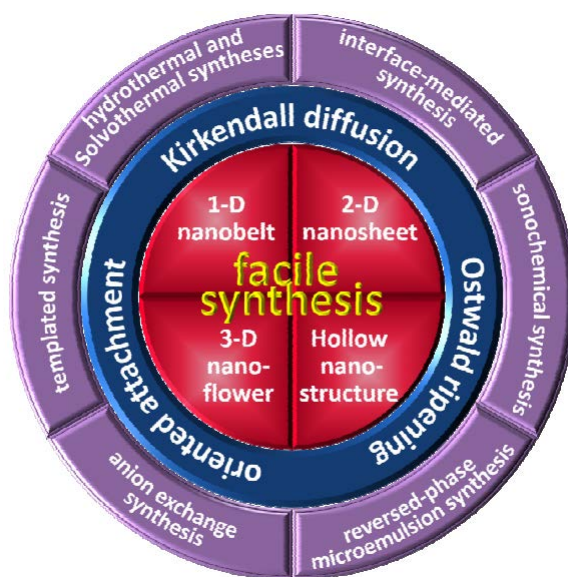


Figure 1. Schematic illustration of liquid-phase synthesis strategies and growth mechanisms of nanostructured bismuth oxyhalides [14]

图 1. 卤氧化铋材料分类及相关合成手段[14]

在水热或溶剂热合成中, 需将配置好的前驱体溶液置于聚四氟乙烯反应釜内, 用以接吸收界热能, 此外还可以依靠自身提供的内部压力促进反应过程, 反应结束将样品用去离子水反复冲洗去除表面残留反应物, 并烘干待用。通过调节此类热力学反应过程中的参数, 如前驱体浓度、反应温度和时间等条件实现对材料形貌和结构参数的调控。例如 2012 年, Zhang 等人采用水热方式合成具有不同形貌的卤氧化铋微晶, 通过改变 BiCl_3 , 乙烯基吡咯烷酮和柠檬酸的配比, 实现了由片层状结构向花状结构以及中空球状结构的形貌控制[15]。此外利用模板辅助方式也是一种对卤氧化铋进行表面形貌控制的有效手段, 即通过预先引入生长模板来控制材料的晶核成核过程。其中比较典型的是 2012 年, Wu 等利用 AAO 模板辅助合成了卤氧化铋的纳米线[16]。此外, 例如 Geng 等人采用超声波辅助化学合成方式实现了非表面活性剂控制的 BiOCl 的纳米片[17]。而 Xiong 等与 2013 年尝试利用 Bi 的金属颗粒与 FeCl_3 直接反应制备卤氧化铋, 其反应过程如下(图 2)所示, Bi 颗粒在 FeCl_3 溶液中, 由于溶液的腐蚀作用使得其表面被刻蚀, 随着 Bi 离子的析出, 其余 Cl 离子发生反应生成 BiOCl , 随着反应时间的继续盐城, Bi 的颗粒骨架逐渐“坍塌”, 最终形成花状的 BiOCl 片状结构[18]。Cheng 等于 2012 年通过原位阴离子交换反应以 BiOCl 获得带隙可控的 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{BiOCl}$ 杂化结构。

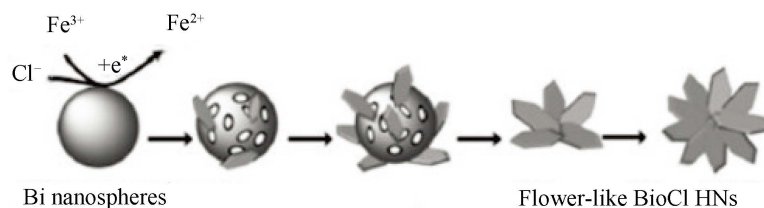


Figure 2. Schematic illustration of the fabrication of BiOCl [33]

图 2. FeCl₃ 中 BiOCl 片状结构的生长过程[33]

Table 1. Summary of typical synthesis methods, morphology and photocatalytic activity of BiOX [26]

表 1. 卤氧化铋材料的合成方式、表面形貌以及催化效率的对应关系[26]

	Synthesis method	Morphology	Photocatalytic activity
	Solvothermal process: Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O, ethylene glycol, KX (X = Cl, Br, I); 160 °C for 12 h.		Substrate: MO UV-visible: BiOI > BiOBr > BiOCl > P25; Visible: BiOI > BiOBr > BiOCl > C-TiO ₂
	Precipitate process: NaBiO ₃ ·2H ₂ O, HX (X = Cl, Br, I); Room temperature.		Substrate: PCP-Na Xenon-lamp: BiOI > BiOBr > BiOCl > P25
BiOX	Precipitate process: Bi ₂ O ₃ , HX (X = Cl, Br, I); Room temperature.		Substrate: RhB; O ₂ evolution UV-visible: BiOI > BiOBr > BiOCl > C-TiO ₂
	Solvothermal process: Bi, NaCl, H ₂ O ₂ (36% in v/v); 160 °C~200 °C for 10 h.		NO data
	Reverse Microemulsions: Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O, KX (X = Cl, Br, I), Marlophen NP5; Room temperature.		NO data

在形貌控制方面, 目前能够获得的卤氧化铋形貌如表 1 所示。其中包括 2D 的纳米片, 3D 的多级结构等。在 Kaskel 的研究结果中[19], 给出了适合卤氧化铋合成的通用条件, 如反应温度范围(160°C~180°C), 反应时间(>12 h)和溶液酸碱度(pH = 8)等, 在此基础上, 可以得到 3~22 nm 的 BiOCl, 5.5~22 nm 的 BiOBr, 4~18 nm 的 BiOI 的系列材料。

2.2. 生长机制

研究材料的生长机制与机理对于控制材料合成参数十分重要。对于大多数卤氧化铋而言, 其表面形貌大多为纳米片结构和 3D 的多级结构。纳米片结构的合成过程较为简单, 在液相反应中, 由于{001}晶面的表面能较低因此生长趋于平面结构。在固相反应中, 生长过程基本是化学传输。以 BiOI₃ 纳米线生长为例, 如图 3 所示。其以 BiI₃ 为生长原料, 当温度高于 350°C 时[20], BiOI₃ 与 O₂ 反应生长 BiOI 和 I 蒸汽。BiI₃ 升华的同时释放大量的 Bi 气体, 随着气体的释放, BiOI 逐层从 BiI₃ 体材料表面剥落, 最终形成一层一层的片状结构。

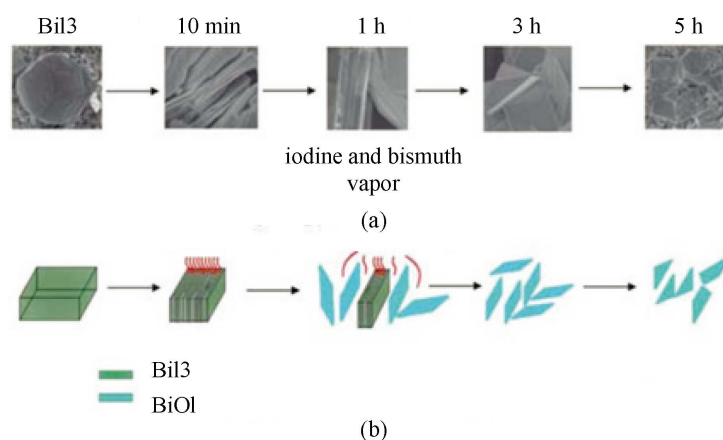


Figure 3. Illustration of formation mechanism of BiOI SCNs: (a) Original formation process; (b) Simulation formation process [26]

图 3. BiOI 片状结构的固相生长过程: (a) 实际形成过程; (b) 合成过程示意图[26]

2.3. 片层结构所引起的材料电子结构特性

近些年, 基于第一性原理开展了大量的关于 BiOX 材料与其光催化特性的研究工作, 主要内容涵盖以下几方面工作: 本征 BiOX 的电子结构、卤族元素替代、掺杂和受控于晶面活性的表面电子结构。此类研究工作在实验上开展 BiOX 材料的合成与调、以及反应机理的理解和认知提供了较为重要的理论研究基础。所有的卤氧化铋材料, 包括(Cl、Br 和 I)均具有 PbFC 的结构特点, 即[X-Bi-O-Bi-X]逐层堆垛的方式, 且通过范德瓦尔斯力成键。VBM 主要由 O 2p 和 X np (n = 3, 4, 5)电子态共同构成, Bi 的 6p 电子态构成 CBM。随着原子序数增大, X 的 ns 电子态贡献也将越来越大。最显著的效果是引起能带收缩, 导致带隙变窄。显然卤氧化铋材料的能带、氧化还原电位均与卤族元素有关, 及片层结构的材料组分[21]-[26]。相关的实验数据也对理论计算进行了验证, 例如 BiOCl、BiOBr 和 BiOI 的带隙宽度分别为 3.4 eV, 2.8 eV 和 1.8 eV。

2.4. 片层结构所引起晶相转变及裸露晶面

层状结构的卤氧化铋材料与周边环境的酸碱度异常敏感。一般来说, 生长环境的 pH 值将对材料结

构和化学组分产生影响, 即与 pH 有关的晶面结构和晶体相变。在酸性环境下, 高的 H^+ 将影响卤氧化铋的表面吸附特性, 因此可以实现层状结构的晶面选择性生长, 最终达到控制裸露晶面的目的。J. Jiang 等 [27] 的研究结果中实现了不同晶面裸露的 $BiOCl$ 。其中 $\{001\}$ 晶面的 $BiOCl$ 具有较高密度的 O 原子截止表面和较高的表面能, 而在晶体生长过程中, 由于总的反应能量是逐渐降低的, 因此这个晶面将很快速的消失。为了防止 $\{001\}$ 晶面消失, 通常有意添加 H^+ 作为表面覆盖物, 其原因在于 H^+ 与 $\{001\}$ 晶面的截止表面中的 O 原子相互作用时, 将形成极强的作用键。因此这种 $\{001\}$ 晶面的 $BiOCl$ 材料通常的合成条件中, pH 基本为 1 左右。预计这个原理, 如果加入 OH^- 将 pH 调整为 6, 会得到 $\{010\}$ 晶面的 $BiOCl$ 。 OH^- 的加入将降低 H^+ , 减弱 H^+ 与 $\{001\}$ 晶面 O 原子的成键, 其结果就是加速了 $\{010\}$ 晶面的生, 如图 4 所示, 即通过 H^+ 实现 $\{001\}$ 向 $\{010\}$ 的晶面控制。

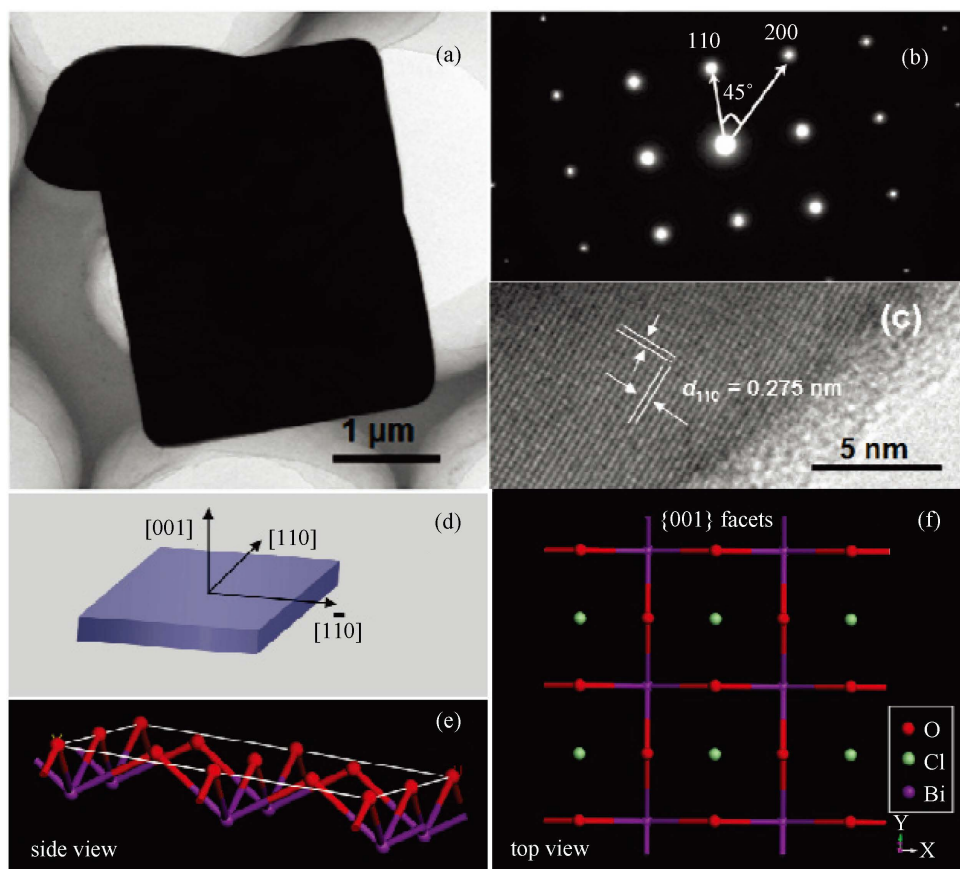


Figure 4. (a) TEM image, (b) SAED pattern, and (c) HRTEM image of the BOC-001 SCNSs. (d) Schematic illustration of the crystal orientation of the nanosheet. (e), (f) Atomic structure of the $\{001\}$ facets: (e) side view; (f) top view [14]

图 4. $BiOCl$ 片状结构 TEM (a), SAED 图像(b), 高分辨 TEM 图像(c), (d)晶面结构示意图, (e), (f)侧面及表面原子结构示意图[14]

在接下来的研究中, 研究人员很发现了 $BiOX$ 的光催化特性受控于裸露的晶面结构。在紫外光激发下, $\{001\}$ 晶面的 $BiOCl$ 展现出了优于直接带隙半导体的光催化性能。而在可见光激发下, $\{010\}$ 晶面占主导的 $BiOCl$, 由于 $\{010\}$ 晶体对甲基橙有着特别的吸附效果, 因此这种晶面的材料会对甲基橙有着特定的催化效果, 如图 5 所示。上述研究结果不仅对 $BiOX$ 的催化原理进行了系统分析和阐述, 其更对于如何设计并利用 $BiOX$ 指明了发展方向。

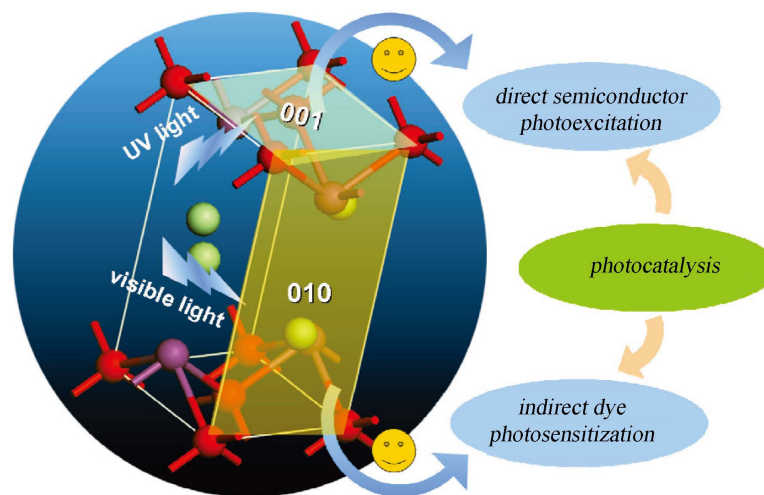


Figure 5. Schematic illustration of facet-dependent photoreactivity of BiOCl single-crystalline nanosheets [14]

图 5. 受控于 BiOCl 特定晶面的催化效果示意图[14]

3. BiOX 基光催化材料的研究现状

与 BiOX 的生长控制研究相对应, 其光催化特性也是重要的研究领域。然后其能带宽度所对应的光谱吸收范围, 以及由此导致的低的吸收、分离与转移特性等均在一定程度上影响了材料的催化性能。例如 BiOCl 仅能吸收太阳光中占比 4% 的紫外光部分。尽管 BiOBr 和 BiOI 能够吸收可见光, 然而还存在着载流子复合速率快等问题。因此针对上述 BiOX 材料中普遍存在的问题, 例如光响应波段范围较窄, 可见光部分利用率不高, 以及提高载流子利用效率方面的关键问题, 国内相关领域的研究人员在材料改性、建立多种异质结构以及复合或修饰等方面进行了深入的探讨与尝试。主要工作可以概述为: 杂质掺杂; 依靠内部电场调控催化特性; 材料表面功能化等三个类别。

3.1. 杂质掺杂方面

2011 年, Pare 等人开展了 Mn 掺杂 BiOCl 材料合成工作[28], 并将其带隙由 3.48 eV 减小至 2.75 eV, 从而实现了可见光的吸收效果。且研究发现 Mn²⁺ 掺入, 其能够扮演双重捕获陷阱的效果, 实现对光生电子和空穴的控制, 进而延长了光生载流子寿命。针对这个实验结果 2012 年 Fan 等人利用第一性原理理论计算了 Mn 掺杂 BiOCl 材料的电子结构、成键形式、能带分布等物理特性[29], 在他的研究结果, Mn-O 成键的键能显著高于 Bi-O 键, 同时其可以扩散光学带隙, 将光学吸收谱线的吸收边扩展至 550 nm 的可见光部分。进一步验证了之前实验结果的正确性。此外对于卤素元素, 由于 Cl、Br 和 I 的排异性小, BiOCl、BiOBr 和 BiOI 自然可以形成不同能带宽度的光学带隙。固其均可以被用于掺杂。例如 Liu 等[30] 报道了 BiOCl_{1-x}Br_x 四元化合物材料特性和催化特性的研究工作。不同的掺杂浓度下此种化合物展现出不同的催化特性。除此之外, N、C 也可作为掺杂剂实现 BiOX 的杂质掺杂, 例如 Wang 所报道的 N、C 共掺杂 BiOCl 材料[31], 采用共掺杂方式, N 和 C 将改变 BiOCl 的能带结构和电子结构, 在保证光生电子高效转移的同时, 兼具强的还原能力, 该研究结果为 BiOX 的掺杂研究提供了新的方向和思路。

3.2. 依靠内部电场调控催化特性

如前所述, [Bi₂O₂] 平面间是通过内部共价键而成键, 而与其上下的卤素双平面是通过范德瓦尔斯力成键。其结构会造成电荷分布不均匀, 将导致相关原子极化以及存在一个沿卤素元素到[Bi₂O₂]间的内部

静电场, 简称 IEF。这个特有的 IEF 可以更为有效的分离光生电子和空穴。正是基于这个固有属性, 使得 BiOX 片状结构具有比别的其他材料在催化领域具有优势。此方面的证据不仅来自于催化性能的提升, 在很多研究结果中, 如光电流信号的, 快速的光致发光淬灭特性也是这方面性能的具体体现, 如图 6 所示。

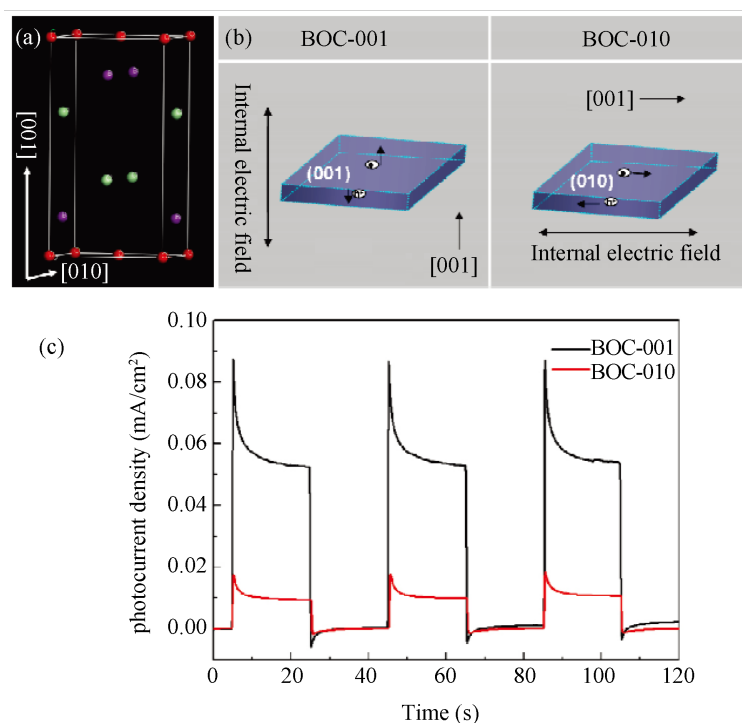


Figure 6. (a) Crystal structure of BiOCl; (b) Model showing the direction of the internal electric field in each of the BiOCl; (c) Photocurrent responses of BiOCl [27]

图 6. {001}{010} 晶面的光电流比对结果(a) BiOCl 晶体结构; (b) BiOCl 材料不同晶面的内建电场方向示意图; (c) BiOCl 材料不同晶面材料的光电流谱[27]

在此基础上, 如何提高 IEF 这个固有属性将是 BiOX 研究领域的一个重点内容。最常规的思路就是通过控制某一裸露晶面的合成比例, 例如在 $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ 研究中, 如果将 86% 占比的 {001} 材料提高至 95%, 整体的 IEF 能力也将得到提高, 使得其催化效率将得到极大提高[32]-[37]。

3.3. 材料表面功能化方面

考虑到光催化反应都是发生在半导体材料表面, 因此材料的表面特性对光催化性能也起着重要影响 [34] [35] [36] [37]。其中一种表面功能化方式是在材料表面引入 O 空位缺陷, O 空位将提供两种优势: 一是与 O 有关的缺陷将改变材料表面气体分子(CO , H_2O , O_2 和 H_2)的吸附量; 二是 O 缺陷可以更为有效的调控材料表面电子, 提高吸光量并增快电荷转移。另一种表面功能化方式采用有机基团对材料表面进行修饰, 如图 7 所示。这种有机基团可作为电子或空穴的“捕手”, 抑制二者复合。

还有一类表面功能化方式是构建异质结结构, 包括金属或半导体。贵金属粒子的等离子体共振增强效应通常会对可见光产生强烈的吸收特性, 已被广泛应用于光催化领域来解决光催化材料光响应范围窄和量子效率低等问题。对于 BiOX 来说, Ag 或者 Pt 是较为合理的选择, Ag/BiOCl 和 Pt/BiOCl 复合材料

有着强烈的光吸收特性, 同时金属和半导体接触多数为肖特基结构, 这种结效应也能够实现光生载流子的快速分离。相比单一半导体纳米结构, 半导体复合结构中的结效应对于提高材料的光电性能起着重要作用。从能带分布角度考虑, 一般来说可以将半导体异质结分为三类, 分别是 I 型、II 型和 III 型(破隙)异质结结构, 如图 8 所示。其中 II 型异质结在光催化和光响应领域有着较为重要的应用, 其主要原因是界面载流子分离效应促进光生电子和空穴分离, 由此提高催化或相关器件性能。

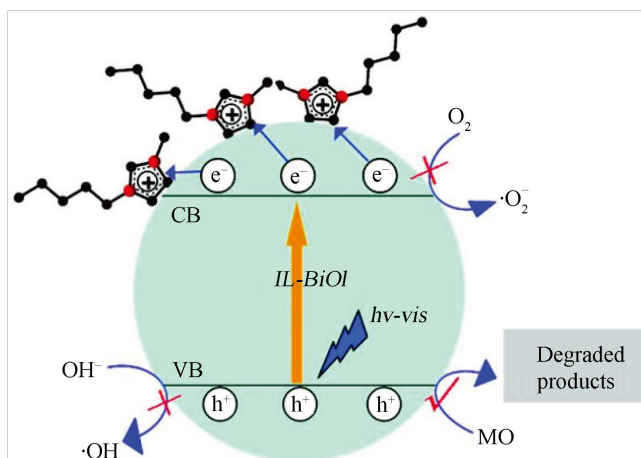


Figure 7. Schematic illustration of the MO photodegradation process over ionic liquids modified BiOI [33]

图 7. 有机基团修饰的材料表面及其载流子俘获过程[33]

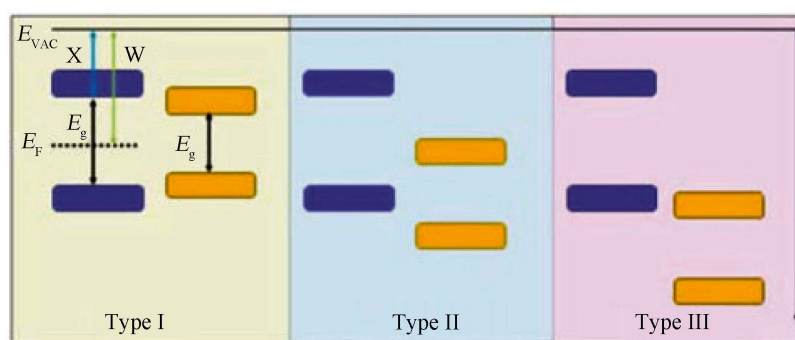


Figure 8. Three types of semiconductor heterojunction band offset diagram [33]

图 8. 三种半导体异质结能带结构示意图[33]

以 BiOCl 为例, 其带隙为 3.46 eV, 为了形成 II 型结构, 通常采用带隙较窄的半导体材料与其构成异质结, 同时这种异质结还具有扩宽响应光谱范围的效果。例如 2009 年 Lee 等人利用 HCl 处理 Bi₂O₃ [38], 获得 BiOCl/Bi₂O₃ 异质结。这种异质结中, BiOCl 为主要的 photocatalyst, 其具有较强的氧化作用。但 Bi₂O₃ 带隙较窄, 能够吸收可见光, 因此体现出较强的光生载流子分离特性, 进而体现出比 P25 更好的催化特性。除此之外, 目前还开发出如 WO₃/BiOCl, Fe₃O₄/BiOCl, 以及三元的 NaBiO₃/BiOCl, 和更为复杂的 WO₃/BiOCl/Bi₂O₃ 等性能优异的催化材料[39] [40] [41]。

4. 结论与展望

与 TiO₂ 相比, 卤氧化铋特有的片状结构特性使其具有更大的比表面积和更高的光催化特性。更为重要的是通过调控卤族元素种类可以改进其禁带宽度, 有望获得高效率的可见光型光催化材料。总体来

说, 依靠掺杂、表面修饰等方式, 提高卤氧化铋光生载流子的分离效率是目前提高其光催化特性的主要方式。此外, 半导体光电探测领域也将是卤氧化铋重要的研究方向。

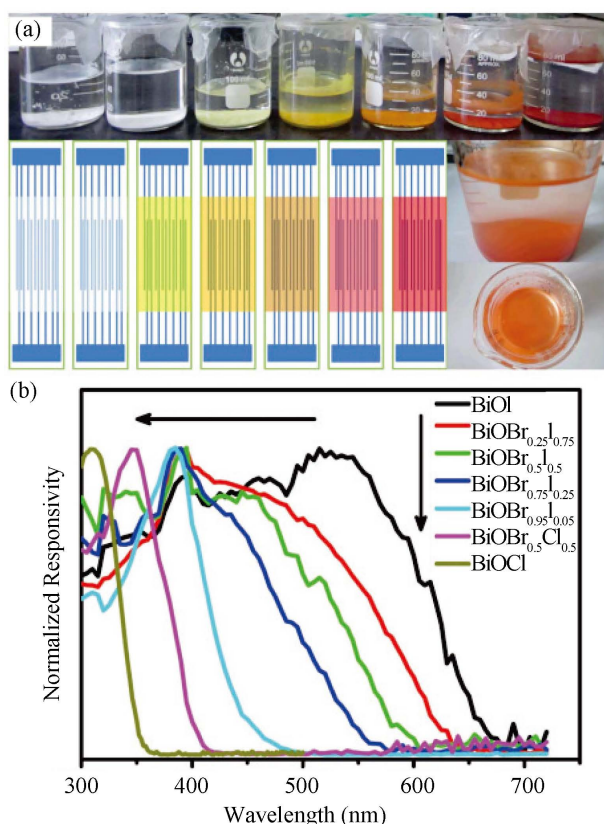


Figure 9. Normalized response spectra of the BiOBr photodetectors [42]

图 9. BiOBr 二维纳米片的可调节光响应谱[42]

半导体光电探测器由于体积小, 重量轻, 响应速度快, 灵敏度高, 易于与其它半导体器件集成, 在探测预警、光通讯、环境监测等军事和国民经济的各个领域发挥着巨大的作用。在影响光电探测器的诸多因素中, 光生电子 - 空穴的分离及传输效率对探测器的性能有重要影响, 而这方面要求恰好与高效光催化材料一致。此方面研究中, Xu 等人合成了 BiOBr 二维纳米片[42], 并通过气 - 液界面自组装方法得到了由纳米片构成的薄膜, 制备了 MSM 结构的光电探测器, 实现了高响应速度, 光开关的上升及下降时间为毫秒量级, 信噪比达到 3 个数量级, 如图 9 所示。此外, BiOX 材料的禁带宽度随着卤素原子序数的增加逐渐减小, 通过改变卤素 X 的种类($X = F, Cl, Br, I$)以及调控两种卤素的比例, BiOX 基合金材料的禁带宽度可以从 4.0 eV(BiOF)调节到 1.8 eV(BiOI), 其中包括一系列 $BiOF_xCl_{1-x}$ 、 $BiOCl_xBr_{1-x}$ 、 $BiOBr_xI_{1-x}$ 等材料, 其对应的波长范围可覆盖可见区域到紫外区域, 将其用于构建响应截止波长可调的探测器无疑具有很大的优势。

参考文献

- [1] Geim, A.K. and Grigorieva, I.V. (2013) Van der Waals Heterostructures. *Nature*, **499**, 419-425. <https://doi.org/10.1038/nature12385>
- [2] Chhowalla, M., Shin, H.S., Eda, G., Li, L.J., Loh, K.P. and Zhang, H. (2013) The Chemistry of Two-Dimensional

Layered Transition Metal Dichalcogenide Nanosheets. *Nature Chemistry*, **5**, 263-275.

<https://doi.org/10.1038/nchem.1589>

- [3] Nicolosi, V., Chhowalla, M., Kanatzidis, M.G., Strano, M.S. and Coleman, J.N. (2013) Liquid Exfoliation of Layered Materials. *Science*, **340**, Article ID: 1226419. <https://doi.org/10.1126/science.1226419>
- [4] Golberg, D., Bando, Y., Huang, Y., Terao, T., Mitome, M., Tang, C.C. and Zhi, C. (2010) Boron Nitride Nanotubes and Nanosheets. *ACS Nano*, **4**, 2979-2993. <https://doi.org/10.1021/nn1006495>
- [5] Guo, L., Xiao, Y.C., Xu, Z.K., Lin, S.-Y., Wang, H., Chu, X.F., Gao, X.H., Zhou, L., Chi, Y.D. and Yang, X.T. (2018) Band Alignment of BiOCl/ZnO Core Shell Nanosheets by X-Ray Photoelectron Spectroscopy Measurements. *Ferroelectrics*, **531**, 31-37.
- [6] Briand, G.G. and Burford, N. (1999) Bismuth Compounds and Preparations with Biological or Medicinal Relevance. *Chemical Reviews*, **99**, 2601-2658. <https://doi.org/10.1021/cr980425s>
- [7] Poznyak, S.K. and Kulak, A.I. (1990) Photoelectrochemical Properties of Bismuth Oxyhalide Films. *Electrochimica Acta*, **35**, 1941-1947. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(90\)87103-9](https://doi.org/10.1016/0013-4686(90)87103-9)
- [8] Xu, M.S., Liang, T., Shi, M.M. and Chen, H.Z. (2013) Graphene-Like Two-Dimensional Materials. *Chemical Reviews*, **113**, 3766-3798. <https://doi.org/10.1021/cr300263a>
- [9] Wang, X.C., Maeda, K., Thomas, A., Takanabe, K., Xin, G., Carlsson, J.M., Domen, K. and Antonietti, M. (2009) A Metal-Free Polymeric Photocatalyst for Hydrogen Production from Water under Visible Light. *Nature Materials*, **8**, 76-80. <https://doi.org/10.1038/nmat2317>
- [10] Kato, H., Asakura, K. and Kudo, A. (2003) Highly Efficient Water Splitting into H₂ and O₂ over Lanthanum-Doped NaTaO₃ Photocatalysts with High Crystallinity and Surface Nanostructure. *Journal of the American Chemical Society*, **125**, 3082-3089. <https://doi.org/10.1021/ja027751g>
- [11] Xiao, X.Y., Jiang, J. and Zhang, L.Z. (2013) Selective Oxidation of Benzyl Alcohol into Benzaldehyde over Semiconductors under Visible Light: The Case of Bi₁₂O₁₇Cl₂ Nanobelts. *Applied Catalysis B: Environmental*, **142**, 487-493. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.05.047>
- [12] Zhang, K.L., Liu, C.M., Huang, F.Q., Zheng, C. and Wang, W.D. (2006) Study of the Electronic Structure and Photocatalytic Activity of the BiOCl Photocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, **68**, 125-129. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.08.002>
- [13] Wang, P., Wang, Y., Ye, L., Wu, M.Z., Xie, R.Z., Wang, X.D., Chen, X.S., Fan, Z.Y., Wang, J.L. and Hu, W.D. (2018) Ferroelectric Localized Field-Enhanced ZnO Nanosheet Ultraviolet Photodetector with High Sensitivity and Low Dark Current. *Small*, **14**, Article ID: 1800492.
- [14] Li, J., Yu, Y. and Zhang, L.Z. (2014) Bismuth Oxyhalide Nanomaterials: Layered Structures Meet Photocatalysis. *Nanoscale*, **6**, 8473-8488. <https://doi.org/10.1039/C4NR02553A>
- [15] Zhang, K., Liang, J., Wang, S., Liu, J., Ren, K.X., Zheng, X., Luo, H., Peng, Y.J., Zou, X., Bo, X., Li, J.H. and Yu, X.B. (2012) BiOCl Sub-Microcrystals Induced by Citric Acid and Their High Photocatalytic Activities. *Crystal Growth & Design*, **12**, 793-803. <https://doi.org/10.1021/cg201112j>
- [16] Yu, Z.Y., Detlef, B., Ralf, D., Song, L. and Lu, L.Q. (2012) Aerobic Oxidation of 4-Tert-Butyltoluene over Cobalt and Manganese Supported Hexagonal Mesoporous Silicas as Heterogeneous Catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **365**, 194-202. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2012.09.004>
- [17] Geng, J., Hou, W.H., Lv, Y.N., Zhu, J.J. and Chen, H.Y. (2005) One-Dimensional BiPO₄ Nanorods and Two-Dimensional BiOCl Lamellae: Fast Low-Temperature Sonochemical Synthesis, Characterization, and Growth Mechanism. *Inorganic Chemistry*, **44**, 8503-8509. <https://doi.org/10.1021/ic050674g>
- [18] Xiong, J.Y., Jiao, Z.B., Lu, G.X., Ren, W., Ye, J.H. and Bi, Y.P. (2013) Facile and Rapid Oxidation Fabrication of BiOCl Hierarchical Nanostructures with Enhanced Photocatalytic Properties. *Chemistry: A European Journal*, **19**, 9472-9475. <https://doi.org/10.1002/chem.201300384>
- [19] Henle, J., Simon, P., Frenzel, A., Scholz, S. and Kaskel, S. (2007) Nanosized BiOX (X = Cl, Br, I) Particles Synthesized in Reverse Microemulsions. *Chemistry of Materials*, **19**, 366-373. <https://doi.org/10.1021/cm061671k>
- [20] Ye, L., Tian, L., Peng, T. and Zan, L. (2011) Synthesis of Highly Symmetrical BiOI Single-Crystal Nanosheets and Their {001} Facet-Dependent Photoactivity. *Journal of Materials Chemistry*, **21**, 12479-12484. <https://doi.org/10.1039/c1jm11005e>
- [21] Zhao, L.J., Zhang, X.C., Fan, C.M., Liang, Z.H. and Han, P.D. (2012) First-Principles Study on the Structural, Electronic and Optical Properties of BiOX (X = Cl, Br, I) Crystals. *Physica B: Condensed Matter*, **407**, 3364-3370. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2012.04.039>
- [22] Zhang, X.C., Zhao, L.J., Fan, C.M., Liang, Z.H. and Han, P.D. (2012) Effects of Oxygen Vacancy on the Electronic Structure and Absorption Spectra of Bismuth Oxychloride. *Computational Materials Science*, **61**, 180-184.

- <https://doi.org/10.1016/j.commat.2012.04.023>
- [23] Zhang, H.J., Liu, L. and Zhou, Z. (2012) First-Principles Studies on Facet-Dependent Photocatalytic Properties of Bismuth Oxyhalides (BiOXs). *RSC Advances*, **2**, 9224-9229.
- [24] Wang, W.C., Yang, W.J., Chen, R., Duan, X.B., Tian, Y.L., Zeng, D.W. and Shan, B. (2012) Investigation of Band Offsets of Interface BiOCl:Bi₂WO₆: A First-Principles Study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **14**, 2450-2454. <https://doi.org/10.1039/c2cp23186g>
- [25] Zhang, H.J., Liu, L. and Zhou, Z. (2012) Towards Better Photocatalysts: First-Principles Studies of the Alloying Effects on the Photocatalytic Activities of Bismuth Oxyhalides under Visible Light. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **14**, 1286-1292. <https://doi.org/10.1039/C1CP23516H>
- [26] Ye, L., Su, Y., Jin, X., Xie, H. and Zhang, C. (2014) Recent Advances in BiOX (X = Cl, Br and I) Photocatalysts: Synthesis, Modification, Facet Effects and Mechanisms. *Environmental Science: Nano*, **1**, 90-112. <https://doi.org/10.1039/c3en00098b>
- [27] Jiang, J., Zhao, K., Xiao, X.Y. and Zhang, L.Z.J. (2012) Synthesis and Facet-Dependent Photoreactivity of BiOCl Single-Crystalline Nanosheets. *Journal of the American Chemical Society*, **134**, 4473-4476. <https://doi.org/10.1021/ja210484t>
- [28] Pare, B., Sarwan, B. and Jonnalagadda, S.B. (2011) Photocatalytic Mineralization Study of Malachite Green on the Surface of Mn-Doped BiOCl Activated by Visible Light under Ambient Condition. *Applied Surface Science*, **258**, 247-253. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.08.040>
- [29] Zhang, X.C., Zhao, L.J., Fan, C.M., *et al.* (2012) First-Principles Investigation of Impurity Concentration Influence on Bonding Behavior, Electronic Structure and Visible Light Absorption for Mn-Doped BiOCl Photocatalyst. *Physica B*, **407**, 4416-4424. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2012.08.002>
- [30] Liu, Y.Y., Son, W.J., Lu, J.B., *et al.* (2011) Composition Dependence of the Photocatalytic Activities of BiOCl_{1-x}Br_x Solid Solutions under Visible Light. *Chemistry: A European Journal*, **17**, 9342-9349. <https://doi.org/10.1002/chem.201100952>
- [31] Wang, P.Q., Bai, Y., Liu, J.Y., *et al.* (2012) N,C-Codoped BiOCl Flower-Like Hierarchical Structures. *Micro & Nano Letters*, **7**, 876-879. <https://doi.org/10.1049/mnl.2012.0496>
- [32] Li, J., Zhang, L.Z., Li, Y.J. and Yu, Y. (2014) Synthesis and Internal Electric Field Dependent Photoreactivity of Bi₃O₄Cl Single-Crystalline Nanosheets with High {001} Facet Exposure Percentages. *Nanoscale*, **6**, 167-171. <https://doi.org/10.1039/C3NR05246J>
- [33] Cheng, H.F., Huang, B.B. and Dai, Y. (2014) Engineering BiOX (X = Cl, Br, I) Nanostructures for Highly Efficient Photocatalytic Applications. *Nanoscale*, **6**, 2009-2026. <https://doi.org/10.1039/c3nr05529a>
- [34] Liu, G., Yu, J.C., Lu, G.Q. and Cheng, H.M. (2011) Crystal Facet Engineering of Semiconductor Photocatalysts: Motivations, Advances and Unique Properties. *Chemical Communications*, **47**, 6763-6783. <https://doi.org/10.1039/c1cc10665a>
- [35] Batzill, M. (2011) Fundamental Aspects of Surface Engineering of Transition Metal Oxide Photocatalysts. *Energy & Environmental Science*, **4**, 3275-3286. <https://doi.org/10.1039/c1ee01577j>
- [36] Caruso, F. (2001) Nanoengineering of Particle Surfaces. *Advanced Materials*, **13**, 11-22. [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(200101\)13:1<11::AID-ADMA11>3.0.CO;2-N](https://doi.org/10.1002/1521-4095(200101)13:1<11::AID-ADMA11>3.0.CO;2-N)
- [37] Campbell, C.T. and Sauer, J. (2013) Introduction: Surface Chemistry of Oxides. *Chemical Reviews*, **113**, 3859-3862. <https://doi.org/10.1021/cr4002337>
- [38] Chai, S.Y., Kim, Y.J., Jung, M.H., Chakraborty, A.K., Jung, D. and Lee, W.I. (2009) Heterojunctioned BiOCl/Bi₂O₃, a New Visible Light Photocatalyst. *Journal of Catalysis*, **262**, 144-149.
- [39] Shamaila, S., Sajjad, A., Chen, F. and Zhang, J. (2011) WO₃/BiOCl, a Novel Heterojunction as Visible Light Photocatalyst. *Journal of Colloid and Interface Science*, **356**, 465-472. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.01.015>
- [40] Yue, D., Chen, D., Wang, Z., Ding, H., Zong, R. and Zhu, Y. (2014) Enhancement of Visible Photocatalytic Performances of a Bi₂MoO₆-BiOCl Nanocomposite with Plate-on-Plate Heterojunction Structure. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **16**, 26314-26321. <https://doi.org/10.1039/C4CP03865G>
- [41] Yoon, H.J., Choi, Y.I., Jang, E.S. and Sohn, Y. (2015) Graphene, Charcoal, ZnO, and ZnS/BiOX (X = Cl, Br, and I) Hybrid Microspheres for Photocatalytic Simulated Real Mixed Dye Treatments. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **32**, 137-152. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.08.010>
- [42] Xu, Z.K., Han, L., Lou, B.H., Zhang, X.W. and Dong, S.J. (2014) BiOBr_xI(Cl)_{1-x} Based Spectral Tunable Photodetectors Fabricated by a Facile Interfacial Self-Assembly Strategy. *Journal of Materials Chemistry C*, **2**, 2470. <https://doi.org/10.1039/c3tc32400a>

知网检索的两种方式：

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2160-7567，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：app@hanspub.org