

BiOBr基光催化剂的制备与应用

张 涵, 孟凡明*

安徽大学材料科学与工程学院, 安徽 合肥

收稿日期: 2022年4月19日; 录用日期: 2022年5月23日; 发布日期: 2022年5月31日

摘 要

通过光催化来高效利用太阳能是解决环境问题和可持续发展未来的理想选择。BiOBr的半导体因其独特的窄带隙和层状结构, 且具有优异的可见光吸收能力、低毒性和高光催化活性等优点, 被广泛用作环境修复的光催化剂。正因为BiOBr的应用广泛且前景广阔, 所以人们专注于对BiOBr的深入研究。本文综述了BiOBr基光催化剂在环境修复方面的最新发展及其制备与应用。重点介绍了控制产物形貌的合成策略, 以及提高光催化活性的有效改性策略。其包括通过电荷分离增强本体相, 增强空间电荷分离。本文还从污染物净化和二氧化碳减排两个方面综述了BiOBr基光催化剂在环境方面的应用。最后, 讨论了BiOBr基材料在未来光催化研究中的挑战和机遇。

关键词

BiOBr, 复合材料, 半导体, 可见光催化, 环境修复

Preparation and Application of BiOBr Based Photocatalyst

Han Zhang, Fanming Meng*

School of Materials Science and Engineering, Anhui University, Hefei Anhui

Received: Apr. 19th, 2022; accepted: May 23rd, 2022; published: May 31st, 2022

Abstract

The efficient utilization of solar energy through photocatalysis is an ideal choice for solving environmental problems and sustainable development in the future. BiOBr semiconductors are widely used as photocatalysts for environmental remediation because of their unique narrow band gap and layered structure, excellent visible light absorption ability, low toxicity and high photocata-

*通讯作者。

lytic activity. Because of the wide application and broad prospect of BiOBr, people focus on the in-depth study of BiOBr. This paper reviews the latest development, preparation and application of BiOBr based photocatalysts in environmental remediation. The synthesis strategies to control the morphology of the products and the effective modification strategies to improve the photocatalytic activity were introduced. It includes enhancing the bulk phase and space charge separation through charge separation. This paper also summarizes the application of BiOBr based photocatalyst in environment from two aspects: pollutant purification and carbon dioxide emission reduction. Finally, the challenges and opportunities of BiOBr based materials in future photocatalytic research are discussed.

Keywords

BiOBr, Compound Material, Semiconductor, Visible Photocatalysis, Environmental Remediation

Copyright © 2022 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/>



Open Access

1. 引言

随着当今社会的迅速发展, 环境污染问题也越来越严重, 光催化利用清洁的可再生太阳能来处理污染物, 使其成为解决当前环境问题和能源问题的有效方法之一。光催化将太阳能转化为化学能或电能, 以实现可持续发展。在光催化过程中, 产生具有强氧化能力的活性物质, 包括空穴、超氧自由基和羟基自由基。这种氧化物质可以有效地将有害的有机污染物转化为低毒的小分子物质, 因此不会对环境造成二次污染[1]。此外, 光催化的反应条件稳定且温和, 因此易于管理, 具有较高的实用价值。高效光催化剂的开发以及对光催化机理的深入探索引起了越来越多的人关注。然而, 虽然目前已经取得了一些进展, 但仍有许多方面需要深入研究。

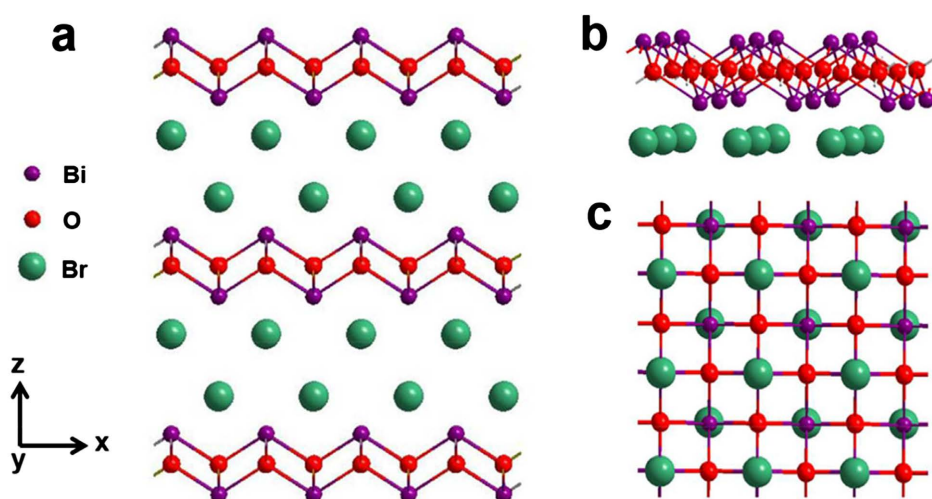
高效半导体光催化剂的发展一直是科学技术研究的热点。许多材料到目前为止已经被证明了具有光催化活性, 如金属氧化物(如 TiO_2 、 ZnO 和 SnO), 金属硫化物(如 ZnS 、 MoS_2 和 CdS), 钙钛矿光催化剂(如 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 、 BiFeO_3 和 SrTiO_3), 铋基光催化剂(如 BiOX , 其中 $\text{X} = \text{Cl}$, Br 和 I , BiVO_4 和 Bi_2WO_6), 银基光催化剂(如 Ag_3PO_4 和 AgX , 其中 $\text{X} = \text{Cl}$, Br 和 I), 类聚合物光催化剂(如 $\text{g-C}_3\text{N}_4$), 有机聚合物和导电聚合物(如 PANI)和其他材料(如 MOFs 和 COFs)。其中, 二氧化钛因其良好的化学稳定性、低成本、无毒性而成为应用最广泛的半导体光催化剂。然而, 二氧化钛只在紫外线光(UV)下响应, 不能最大限度地利用太阳能, 从而极大地限制了太阳能的利用效率[2]。因此, 寻找具有宽光响应、增强电荷分离和强表面催化能力的高效光催化剂对光催化研究具有重要意义。

太阳光谱仅由 5% 紫外光组成, 其中近 47% 是由可见光组成, 由此可见开发具有可见光响应的光催化剂是非常有必要的。从物理学的角度来看, 具有窄带隙的半导体可以对可见光作出响应。到目前为止, 人们已经合成了许多半导体, 这些半导体被发现具有光催化活性, 但它们狭窄的带隙使光生载流子容易重组[3]。

近些年来, BiOBr 的窄带隙为 2.7~2.9 eV, 由于其具有优越的可见光吸收能力、低毒性和高光催化活性, 作为一种替代光催化剂引起了越来越多的关注。 BiOBr 是一种典型的 V-VI-VII 三元型半导体, 其导带最小值(CBM)和价带最大值(VBM)位于不同的位置, 这为 BiOBr 提供了一种间接的带隙半导体特性[4]。在此方面, BiOBr 电子态密度计算表明 $\text{O}2\text{p}$ 和 $\text{Br}4\text{p}$ 是 VBM 的主要贡献轨道, $\text{Bi}6\text{s}$ 轨道有一个小助推器,

能产生高迁移率的光生空穴。值得注意的是, Bi6p 和 O2p 或 Br4p 态的杂化存在于 VB 的底部和中间。另一方面, BiOBr 的 CBM 主要由 Bi6p 贡献, 而 Bi6s 轨道的参与较少。同时, BiOBr 中 CB 的上部主要由 Br4s 态组成。BiOBr 的这种特殊的电子结构, 特别是由 CB 和 VB 共同贡献的 Bi6s 轨道的存在, 诱导了高电荷迁移率和可调谐的电子态, 有利于提高光活性[5]。

BiOBr 化合物由 Bi₂O₂ 层组成, 它们与两个 Br 原子板交织, 结晶成 PbFCl 型结构。如图 1 所示, Bi 和 O 通过强共价键连接在 Bi₂O₂ 层内。相比之下, [BiOBr]单分子层以及 Bi₂O₂ 和 Br 层之间的相互作用是基于范德华力, 产生开放和间接的过渡晶体结构。在 BiOBr 中, 晶体结构在能量和热力学上都有利于形成由许多 BiOBr 单层组成的层状构型, 其中每个单层由 Bi₂O₂ 和溴层组成。开放层状晶体结构为原子和轨道的极化提供了充足的空间, 导致形成垂直于 Bi₂O₂ 和溴层的内部电场。这种层状结构有助于将电子从空穴中分离出来。同时, Bi-O 与 BiOBr 双层之间的空间较大, 导致光电子具有足够的间接跃迁能力。后者在间接跃迁的分离方面有利于电子空穴的形成。



(经授权转载[6])。

Figure 1. Schematic diagrams of the lamellar crystalline structure of BiOBr. (a) The front view, (b) The side view, and (c) The top view of BiOBr crystal unit cells

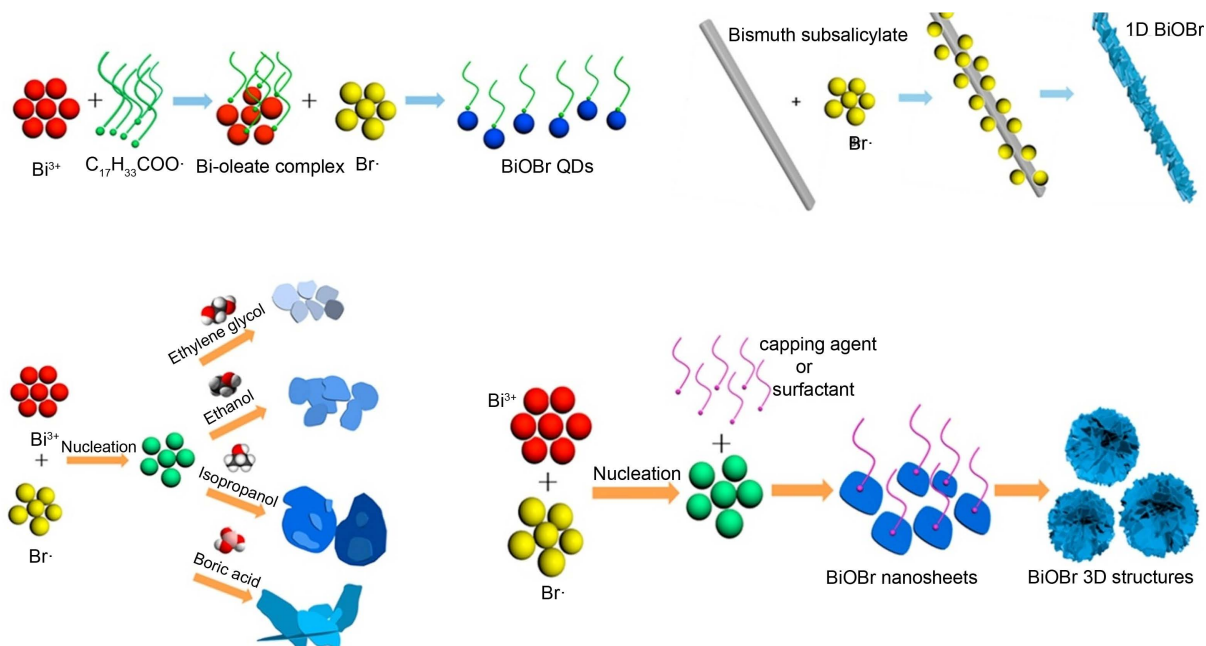
图 1. BiOBr 的层流晶体结构示意图。(a) 前视图, (b) 侧视图, 以及(c) BiOBr 晶体单元格的俯视图

迄今为止, 人们已经发表了许多关于 BiOBr 的综述。例如, 黄等人提出了裁剪 BiOCl、BiOBr 和 BiOI 的纳米结构以提高其光催化性能的新兴策略[7]。郭等人讨论了含卤氧化铋材料的设计和改性以提高其太阳能转化率[8]。他们还讨论了含氧铋基光催化剂在析氧、析氢、二氧化碳还原、固氮、有机合成和污染物去除等领域的光催化应用。然而, 只有少数综述涉及卤氧化铋中的 BiOBr。

目前只有少数的综述集中于描述单个 BiOBr 基光催化剂。同时, 关于 BiOBr 基光催化剂的优势和光催化性能的出版物数量也在大幅增加。因此, 总结目前 BiOBr 基光催化材料的相关工作, 对于指导未来可见光驱动光催化材料的高效合成和设计具有重要意义。所以本文综述了最近出现的增强电荷分离和促进光活性的改性策略。

2. 纳米结构 BiOBr 的合成

根据其结构特点和理化性质, 合成具有特定形貌的 BiOBr 基材料仍然具有挑战性。如图 2 所示, 合成了具有不同形态的 BiOBr 基材料, 如零维(0D), 一维(1D), 二维(2D)和三维(3D)结构[9]。此外, 已经开发了几种合成 BiOBr 的方法, 包括水热/溶剂热法, 水解法, 沉淀法, 溶胶凝胶法和微波辅助法。



(经授权转载[9])。

Figure 2. Schematic diagram of formation process of 0D BiOBr quantum dots, 1D, 2D and 3D BiOBr samples

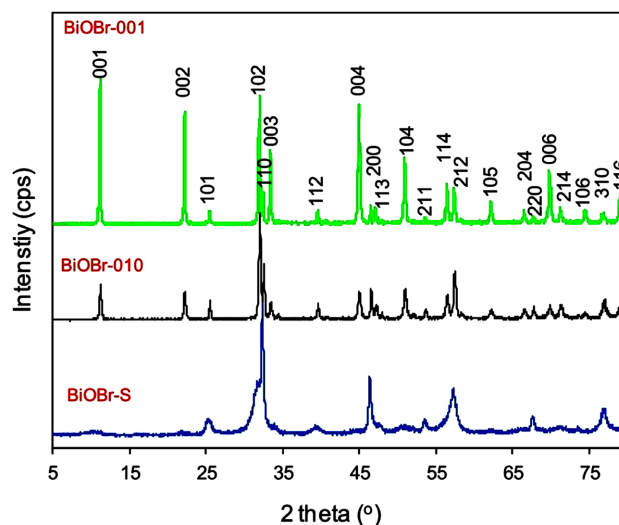
图 2. 0D BiOBr 量子点、1D、2D 和 3D BiOBr 样品形成过程示意图

2.1. 水热/溶剂热法

水热法是在高温高压下以水为溶剂在密封压力容器中的化学反应。通过水热法获得的粉末通常具有良好的结晶度，而无需执行进一步的烧结过程，可有效防止晶粒生长，避免混合烧结过程中杂质。安等人以 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 KBr 为原料，在 160°C 下进行 12 h 的简单水热法制备 BiOBr 纳米片[10]。王等人在 160°C 下进行水热反应 12 h，合成了具有不同暴露晶体面的 BiOBr 纳米片[11]。在此过程中，将 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 KBr 依次溶解在稀的硝酸水溶液中，通过滴入氢氧化钠溶液来调整该溶液的 pH 值。赵等人注意到 BiOBr 中有较强的内部电场，主要于(110)方向突发暴露晶体面。带负电荷的[O]层和带正电荷的[BiBr]层也可以沿(110)方向交替排列，从而有效地沿(110)方向分离光电子-空穴对，从而提高光催化活性[12]。韩等人在酸性条件下的水热法中，通过改变 pH 值，得到主要于(001)或(010)方向暴露晶体面的 BiOBr [13]。在 $\text{pH} = 6$ 时， H^+ 在 O 原子端(001)表面的吸附阻止了材料在(001)平面方向上的生长，使该平面具有更高的固有活性。在 $\text{pH} > 6$ 时，由于(010)表面的光氧化活性升高，使其有益于(010)平面的生长。BiOBr 样品为结晶态，其衍射图样分别符合相应的四方 BiOX 结构，没有发现额外的峰，表明样品的纯度很高(如图 3)。

从扫描电镜下，溶剂热法制备的 BiOX-S 样品由厚度为 30 nm 的纳米片聚集成 $2\sim 7 \mu\text{m}$ 大小的微球(图 4(a)~(c))。相比之下，未使用有机溶剂制备的 BiOBr-001 和 BiOBr-010 形成了片晶，但没有聚集成微球(图 4(d), 图 4(e))。这些片晶比溶剂热合成形成的片晶要大。BiOBr-001 的尺寸范围为 $0.5\sim 3 \mu\text{m}$ ，厚度为 100~200 nm，BiOBr-010 的厚度为 50~100 nm。

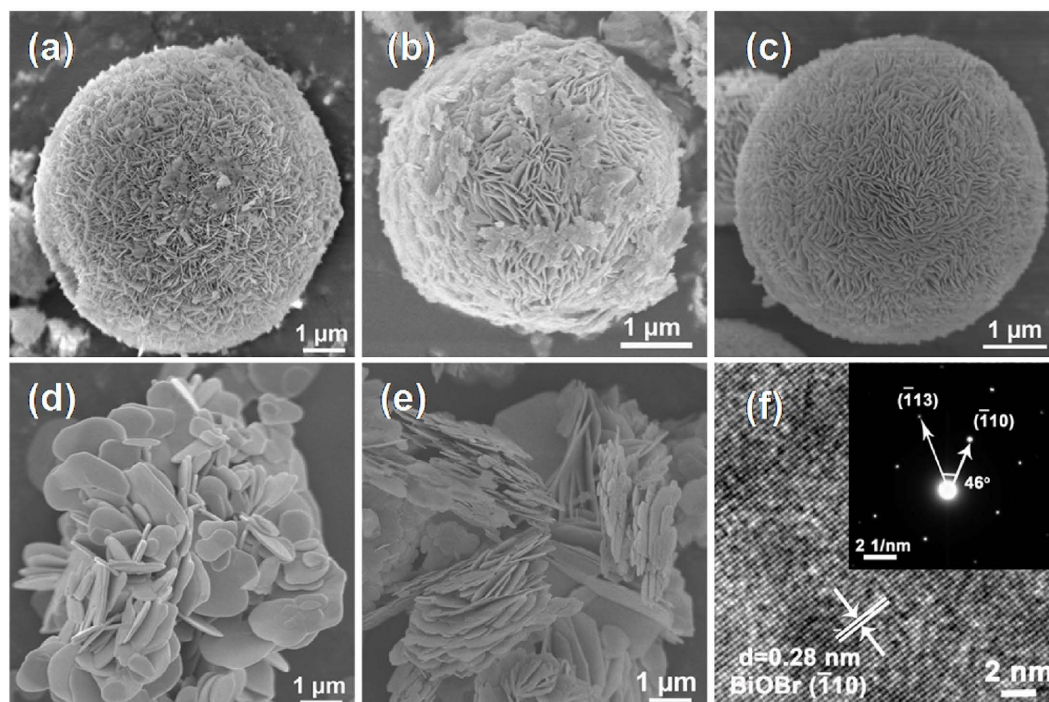
BiOBr-S 的高分辨率透射电子显微图显示出清晰的晶格条纹，平面间晶格间距为 0.28 nm，对应于 $(\bar{1}10)$ 平面(图 4(f))。在选定区域的电子衍射图样中， 46° 的标记角与四方对称群的 $(\bar{1}10)$ 平面和 $(\bar{1}13)$ 平面的理论值吻合较好。因此，衍射点可以被引到[110]区轴上。这与 XRD 的结果一致，即在 32.4° 处的(110)峰是最强烈的峰。这表明(110)切面在 BiOBr-S 的纳米片中占主导地位，同样，BiOBr-001 和 BiOBr-010 的显性暴露面分别为(001)和(010)。



(经授权转载[13])。

Figure 3. XRD of BiOBr-S, BiOBr-001 and BiOBr-010

图 3. BiOBr-S, BiOBr-001 和 BiOBr-010 的 XRD



(经授权转载[13])。

Figure 4. SEM images of (a) BiOCl-S, (b) BiOI-S, (c) BiOBr-S, (d) BiOBr-001, (e) BiOBr-010 and (f) HRTEM image of BiOBr-S

图 4. (a) BiOCl-S, (b) BiOI-S, (c) BiOBr-S, (d) BiOBr-001、(e) BiOBr-010 的扫描电镜图像和(f) BiOBr-S 的 HRTEM 图像

BiOBr 的另一种合成路线是溶剂热法, 这是基于水热法开发的。两者之间的区别取决于所使用的溶剂。水热法采用水作为溶剂, 而溶剂热法采用有机溶剂。对于涉及对水敏感的化合物的反应, 使用有机溶剂可以有效地阻止反应物与水的反应、水解或不稳定组分的分解。霍等人以乙二醇(EG)和异丙醇为溶

剂, 以十二烷基苯磺酸钠(SDBS)为表面活性剂, 通过溶剂热法从纳米片上合成花状的纳米球。获得的花状纳米球在光下表现出多级反射, 促进光吸收和大大提高了光催化活性。蒲等人通过溶剂热法在 160°C 下加热 10 h 合成 3D 花 BiOBr 纳米球(直径 2~6 μm) [14]。吕等人以 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为 Bi 源, KBr 为 Br 源, EG 为溶剂, 采用溶剂热法合成 BiOBr 微花。在此过程中, 将反应物放在 160°C 的高压釜中, 在自生压力下加热 12 h, 得到直径约为 1 μm 的微花[15]。杨等人在 140°C 下采用溶剂热法成功制备了 BiOBr, 使用的试剂有 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、CTAB、2-甲氧基乙醇、乙醇和聚乙烯吡咯烷酮(PVP) [16]。通过改变溶剂类型和反应时间, 得到了空心花状 BiOBr、微球形 BiOBr 和微花状 BiOBr。赵等人以十二烷基硫酸钠(SDS)为密封剂, 采用简单的溶剂热法合成了部分暴露于(111)晶面的 BiOBr 微花。所得到的具有(111)晶面的 BiOBr 具有良好的电化学性能和光催化活性[17]。

水热法和溶剂热法都是原料在加热反应器中进行的高压液相反应。封闭反应体系允许使用高温和高压, 从而促进成核和结晶。

2.2. 水解法

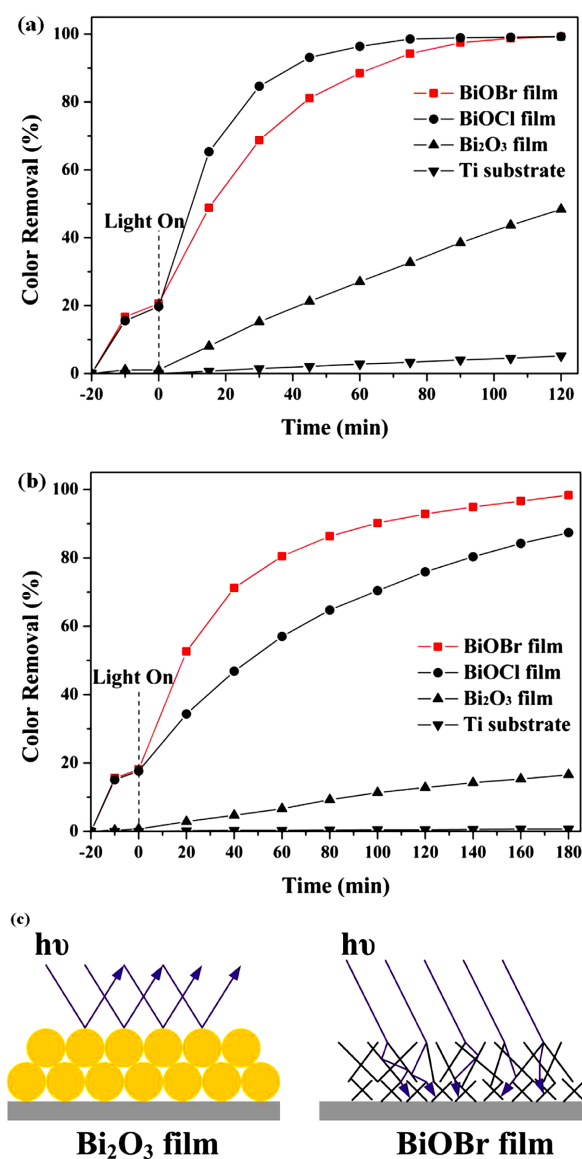
水解法是通过水或其他介质来分解物质形成新的物质。因其具有加工简单, 原料简单且经济等优点, 所以适合大规模生产。在此过程中, 通常使用 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 作为 Bi 源, 其中 Bi^{3+} 与水反应生成 BiONO_3 和 H^+ , 然后 Br 与 BiONO_3 反应形成 Br-Bi-O-Bi-Br 层。吴等人提出一种使用 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 NaBr 的简单水解方法。在不添加任何表面活性剂或胶囊的情况下通过调整温度和溶剂, 在水解过程中很容易形成厚度从 9 nm 到 32 nm 的 BiOBr 纳米片。郭等人在室温下通过简单的水解法合成了直径小于 5 nm 的 BiOBr 量子点[9]。由于量子点通过锚定在衬底上, 如石墨烯或其他结晶光催化剂上, 所得到的 0D BiOBr 表现出了高性能的光活性。范等人在 pH = 1 的条件下, 通过简单的水解法获得了 3D BiOBr 光催化剂[18]。其首先将 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 NaBrO₃ 溶解在蒸馏水中, 然后, 将 Br 源加入 Bi 中连续搅拌 3 h 后, 通过调整 pH 值来生成产物。李等人通过加入硫酸, 将溴化钠溶液的 pH 值调整为 2, 制备了含有 Br 和 H^+ 的溶液, 然后, 将装载 Bi_2O_3 膜的 Ti 膜浸入溶液中, 通过连续水解 Bi_2O_3 膜, 在衬底 Ti 膜上沉积双层白色 BiOBr 膜。得到的花状层状 BiOBr 薄膜的厚度为 10 nm, 平面尺寸为 1.2 mm。所得到的双层结构不仅增加了表面积, 而且由于入射光的多次反射而具有更高的光利用效率[19]。

通过 50 mL 5 mg·L⁻¹ 罗丹明 B 溶液在紫外光和可见光下的 PC 降解, 分别研究了所制备的 BiOBr 膜的 PC 活性, 结果如图 5 所示。利用 Bi_2O_3 薄膜和 BiOCl 薄膜来评价 BiOBr 薄膜的 PC 性能。在不固定化任何光催化剂的情况下, 无论在紫外光还是可见光照射下, 光降解都能去除小于 5% 的 RhB。

所制备的 Bi_2O_3 薄膜也是一种有效的光催化剂, 可以被部分可见光激发且其带隙能(2.7 eV)甚至比 BiOBr (2.5 eV)更宽, 表明其 PC 活性强于 BiOBr 薄膜。然而, 无论在紫外光还是可见光下, BiOBr 膜的 RhB 去除效率都远高于 Bi_2O_3 膜。这种高效率去除 RhB 的主要原因可能是由于 BiOBr 薄膜的分层结构: 1) 分层结构比用固体纳米球构建的 Bi_2O_3 薄膜提供了更大的表面积; 2) 分层结构有利于 RhB 的吸附, 约 20% 的 RhB 可以吸附在 BiOBr 膜表面, 吸附 20 min 后, Bi_2O_3 膜表面没有吸附; 3) 分层结构能有效捕获更多的光。BiOBr 薄膜的这种集光特性很难用直接数据来证实。李等人合成了类似的分层结构二氧化钛管, 并将其 PC 活性与机械破碎的样品进行了比较。由于两个样品具有相同的晶体结构和相似的表面积, 入射光在这种独特的层次结构中的多次反射从而使活性显著增强。如图 5(c) 所示, 当光照射时, 大部分光会反射在 Bi_2O_3 薄膜表面而被浪费。然而, 对于 BiOBr 薄膜, 大部分的反射光将被分层结构捕获。此外, BiOBr 薄膜的内层比外层更密集, 这种双层结构可能更有利于光捕获。

由于 BiOBr 和 BiOCl 薄膜都具有分层结构, 且具有相似的 RhB 吸附能力, 因此将 BiOBr 薄膜与 BiOCl

薄膜的比较更有意义。如图 5(a)所示, 在紫外光照射下, BiOCl 膜获得的 RhB 去除效率优于 BiOBr 膜。30 min 紫外照射后, BiOCl 膜去除色率为 83%, BiOBr 膜去除显色率约为 70%。由于 BiOCl (3.2 eV) 比 BiOBr (2.5 eV) 宽, BiOCl 膜的氧化活性肯定强于 BiOBr 膜。当可见光照射时, 如图 5(b)所示, 与 BiOBr 薄膜获得的 RhB 去除效果则明显好于 BiOCl 薄膜。经 60 min 照射后, BiOBr 膜去除的 RhB 大于 80%, 而 BiOCl 膜去除的 RhB 小于 55%。BiOCl 由于其宽频带隙能量, 不能被可见光激发, 而 RhB 只能通过光敏化过程被去除。由于 BiOBr 薄膜具有较强的 RhB 吸附能力, 因此在其表面也会发生这种光敏化降解。然而, 由于 BiOBr 的带隙能适合于可见光的激发, 因此可以利用部分可见光激发 BiOBr 直接氧化 RhB, 从而在可见光下更好地去除 RhB。



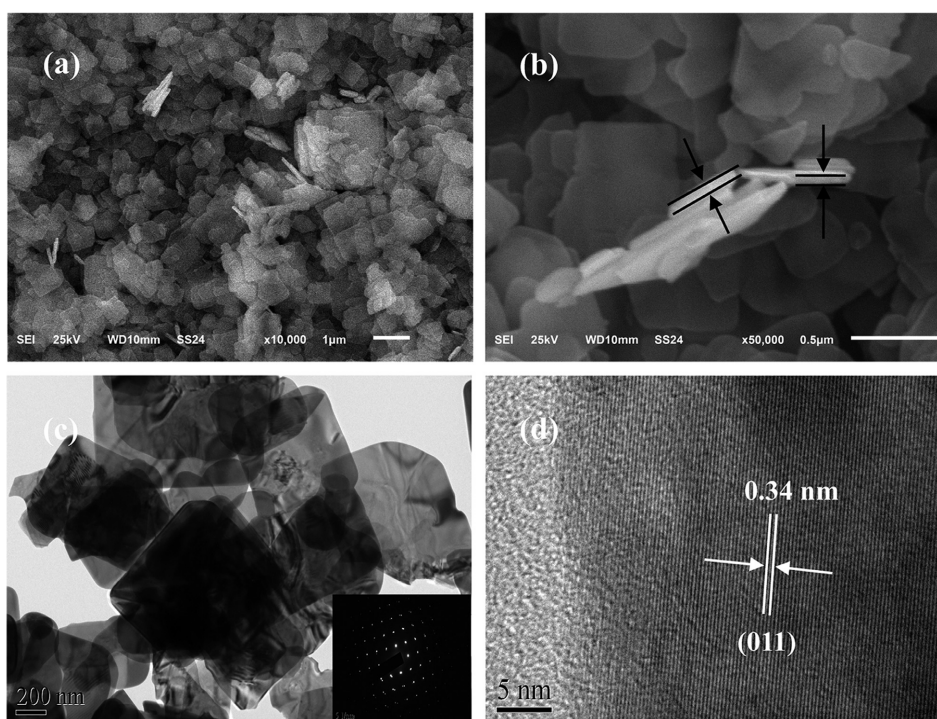
(经授权转载[19])。

Figure 5. The color removal of 50 mL 5 mg·L⁻¹ RhB using BiOBr film, BiOCl film and Bi₂O₃ film under (a) UV light and (b) visible light. (c) Schematic diagram of light reflection on the surface of Bi₂O₃ film and BiOBr film (rotating speed 60 rpm)

图 5. 采用 BiOBr 膜、BiOCl 膜和 Bi₂O₃ 膜在 (a) 紫外光和 (b) 可见光下去除 50 mL 5 mg·L⁻¹ RhB 的脱色。 (c) Bi₂O₃ 薄膜和 BiOBr 薄膜表面的光反射示意图 (转速 60 rpm)

2.3. 沉淀法

沉淀法是将各种活性物质溶解在溶剂中, 然后在一定条件下反应形成不溶性的化合物。然后对所得到的沉淀物进行适当的热处理, 以获得最终的纳米粉末。这种工艺路线具有加工简单、成本低的优点。例如, 王等人采用沉淀法制备了 BiOBr 纳米片, 首先分别以 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 和 KBr 作为 Bi 和 Br 前驱体, 然后将两种溶液在 100°C 下混合 1 小时, 形成沉淀的 BiOBr。制备的 BiOBr 纳米片在载体上垂直生长, 产生 100 nm 左右的高度[20]。张等人以水/甘油混合溶液为溶剂, 合成了 BiOBr 纳米颗粒。在反应溶液中加入不同比例的甘油, 从而控制了反应体系的粘度。相反, 粘度控制了生长长度约为 $1\ \mu\text{m}$ 的 BiOBr 小颗粒的各向异性生长, 然后组装成直径约为 500 nm 的三维纳米结构[21]。董等人通过将 KBr 溶解在水溶液中, 并将 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶解在乙酸水溶液中, 获得了 BiOBr 纳米片。然后, 将 KBr 溶液逐滴加入到 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 的混合物中, 将得到的悬浮液陈化 4 小时, 得到厚度约为 58 nm 、尺寸为 $220\sim 620\text{ nm}$ 的纳米片[22]。如图 6, 光滑纳米片的聚集有助于形成层状结构(图 6(a)), 单个纳米片的厚度约为 58 nm (图 6(b))。TEM 图像显示(图 6(c))存在大量相对规则的纳米片, 纳米片的大小为 $220\sim 620\text{ nm}$ 。SAED 图(插图见图 6(c))证实了 BiOBr 为单晶纳米片并具有良好的结晶结构。通过图 6(d)清楚地观察到晶格的平面间距为 0.34 nm , 对应于 BiOBr 的(011)平面。



(经授权转载[22])。

Figure 6. SEM (a and b), TEM (c), and HRTEM (d) images and SAED patterns (inset of c) of the as-synthesized BiOBr
图 6. (a)和(b) BiOBr 的 SEM, (c) TEM 和(d) HRTEM 图像以及(c)中插图) SAED 图像

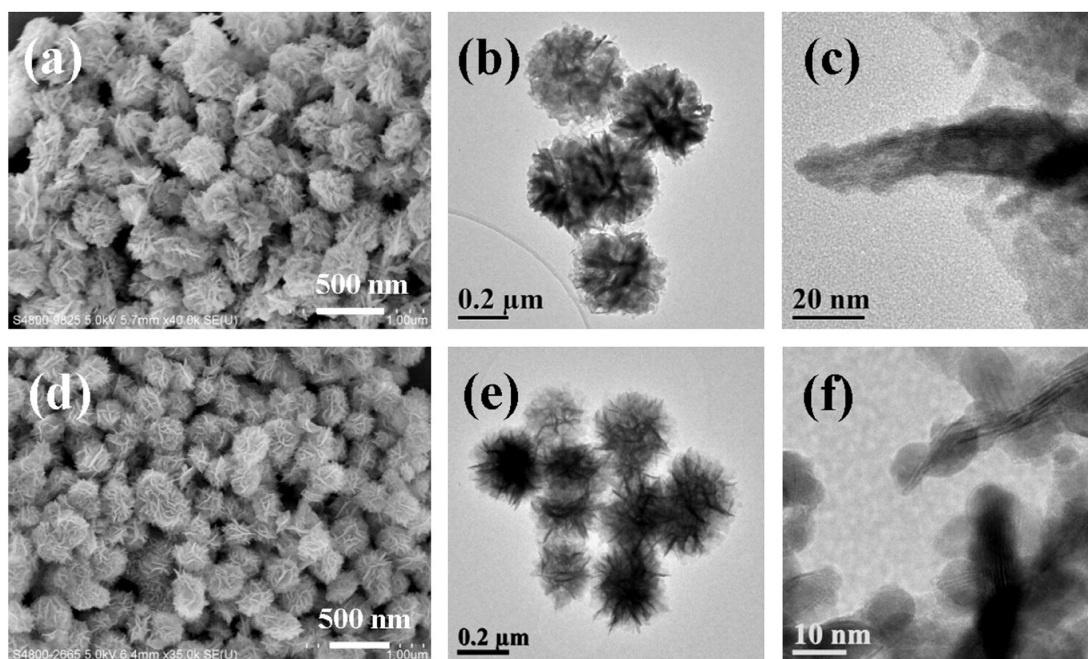
2.4. 溶胶 - 凝胶法

结合水解沉淀法的溶胶 - 凝胶工艺被广泛应用于在液相环境中均匀混合反应物来制备纳米材料。溶解的前驱体被水解和缩合形成溶胶体系, 然后老化和聚合生成凝胶。最后, 经过干燥和固化得到纳米材料。艾等人以 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$ (CTAB)为前驱体, 采用非水溶胶 - 凝胶法合成 BiOBr 微球。所制备

的 BiOBr 微球具有良好的催化活性和长期稳定性, 其独特的层状结构有助于 NO 氧化中间体和最终产物的扩散[23]。蔡等人以 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 KBr 为原料[24], 采用溶胶-凝胶法合成了 BiOBr 纳米片, 将 BiOBr 纳米片和 TiO_2 偶合成 $\text{BiOBr}@\text{TiO}_2$ 异质结, 有效促进界面电荷转移, 提高光生电子空穴的分离效率。所得材料具有良好的光催化活性和良好的有机污染物分解性能。

2.5. 微波辅助法

在微波辅助工艺中, 反应物在微波照射下进行化学反应, 以产生所需的纳米材料。微波辅助法有利于热能的高效利用, 且具有无污染、加热迅速、生产出的纳米材料粒径均匀等优点。例如, 陈等人将 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、溴化钾和 CTAB 溶解在甘露醇溶液中, 然后将混合物置于 110°C 的微波反应器中反应 30 min [25]。然后将沉淀物洗涤并干燥, 得到具有良好光催化性能的花状 BiOBr。苗等人以 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 CTAB 为反应物[26], 采用微波辅助法制备层状 BiOBr 微立方体。这些微立方体由层状 BiOBr 自组装而成, 在可见光照射下具有良好的光催化降解活性、良好的稳定性和较强的矿化能力。图 7(a)和图 7(d)中 SEM 图像显示, 样品由大量均匀的花状分层纳米结构组成, 直径为 200~300 nm。图 7(b)和图 7(e)进一步显示了花状纳米结构的微观结构特征, 图中显示分层纳米结构是由一系列薄片构成的, 这些薄片松散排列, 通过中心相互连接, 形成花状纳米结构。TEM 图像(图 7(c)和图 7(f))清楚地显示, 纳米片是由许多小的纳米颗粒构成的。



(经授权转载[25])。

Figure 7. SEM and TEM images of BiOCl (a)~(c) and BiOBr (d)~(f) nanostructures synthesized from CTAC and CTAB in 0.1 M mannitol solution

图 7. 由 CTAC 和 CTAB 在 0.1 M 甘露醇溶液中合成的 BiOCl (a)~(c) 和 BiOBr (d)~(f) 纳米结构的 SEM 和 TEM 图像

表 1 总结了 BiOBr 的合成方法。在上述方法中, 水热/溶剂热反应是合成不同形貌 BiOBr 基光催化剂的最常用的方法。利用这种路线, 在合成过程中也可以控制暴露的平面和空位。然而, 每种方法都会有一些局限性, 这就非常有必要开发出新颖高效的制备 BiOBr 基光催化剂的方法, 以获得增强电荷分离和提高活性的材料。

Table 1. BiOBr photocatalysts prepared by different synthesis methods
表 1. 采用不同合成方法制备的 BiOBr 光催化剂

样本	合成方法	大小	文献
BiOBr 纳米片	水热法在 160°C 下 12 小时。	直径为 1.5~2.7 μm , 厚度为 150~300 nm。	[10]
BiOBr 纳米片	水热法在 160°C 下 12 小时。	宽度为 1.5~3.5 μm , 厚度为 100~200 nm。	[11]
3D-花状 BiOBr 微球	溶剂热法在 160°C 下以 EG 为溶剂 10 小时。	直径约为 2~6 μm 。	[14]
BiOBr 微花	溶剂热法使用 EG 作为溶剂, 在 160°C 下 12 小时。	直径约 1 μm 。	[15]
空心花状 BiOBr	溶剂热法使用 2-甲氧基乙醇和 PVP 在 140°C 下 0.5~12 小时。	外径为 2.4 μm , 外壳厚度为 600 nm, 纳米片厚度为 24 nm。	[16]
3D BiOBr	pH 值为 1.1 时的水解法。	直径 6 μm 。	[18]
BiOBr 纳米片	通过陈化 4 小时的沉淀法。	厚度约为 58 nm, 尺寸为 220~620 nm。	[22]
BiOBr 纳米片	使用 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 KBr 作为试剂的溶胶凝胶法。	粒径为 135~380 nm, 厚度为 15~20 nm。	[24]
花状 BiOBr	微波辅助法在 110°C 下 30 分钟。	直径为 200~300 nm。	[25]
层状 BiOBr 立方体	在 160°C 下进行不同时间处理的微波辅助方法。	由厚度小于 50 nm 的纳米片组装的 4 μm 的均匀微立方体。	[26]

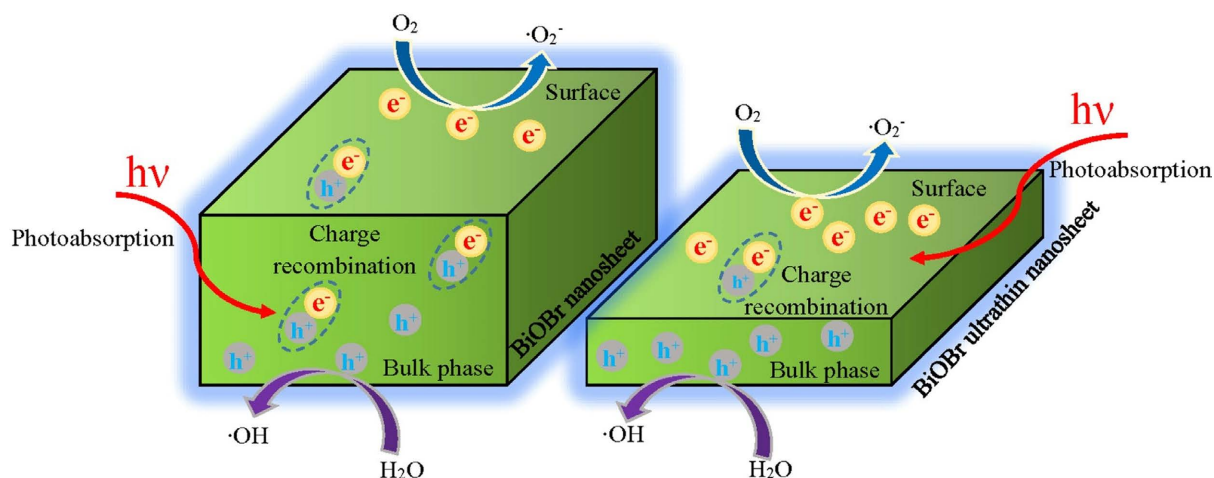
3. 促进光活性的有效策略

根据光催化机理, BiOBr 基材料的光活性可以通过提高电荷分离和提高表面催化能力来实现。由于正 CB 的存在, 对低热力学能量的光电子的利用不足, 从而导致 BiOBr 的电荷分离较差。电荷分离的另一个障碍与体电荷分离转移有关。因此, 通过有效的策略来增强电荷分离将显著增强光活性。本综述讨论了提高 BiOBr 光活性的有效策略, 包括增强本体相电荷转移, 增强空间电荷分离, 为未来研究提供更好的指导作用。

3.1. 增强本体相电荷转移

通过超薄二维结构缩短扩散距离

在光催化过程中, 光产生的电子和空穴在几飞秒内被激发, 它们从整体迁移到表面活性位点可能只需要数百皮秒。电子和空穴之间的复合只需要几皮秒到几十纳秒。特别是, 催化剂体相的复合只需要几皮秒, 因此比电荷传输和电荷消耗催化都要快得多, 大多数电子和空穴在到达表面之前更倾向于在光催化剂体中重新结合。为了减少载流子的重组, 制备了超薄二维纳米片的光催化剂。由于纳米片的厚度比空间电荷层要薄得多, 因此可以忽略空间电荷层的影响。光产生的电子和空穴可以通过简单的扩散从内部或体迁移到表面。较薄的纳米片需要更短的迁移距离从体到表面传播电子和空穴[27]。如图 8 所示, 有效地降低了体相中电子与空穴的复合, 显著提高了光催化性能。因此, 构建超薄的 BiOBr 纳米片可以有效地增强光催化活性。根据这一观点, 夏等人合成了平均直径为 200~300 nm, 厚度为 3~4 nm 的 BiOBr 纳米片, 将二维纳米片的厚度调整为多层或单层, 导致光催化剂过程中光生载流子的分离效率显著提高, 超薄纳米片结构提供的电子和空穴转移扩散距离较短, 从而抑制了光诱导电子和空穴的重组, 有效地提高了光催化性能[26]。刘等人制造了厚度小于 3 nm 的超薄 2D BiOBr 纳米片[28], 与厚度为 25 nm 的样品相对比, 超薄 BiOBr 具有更高的光催化活性。



(经授权转载[27])。

Figure 8. Migration of photogenerated carriers in bulk BiOBr nanosheets and BiOBr ultrathin nanosheets
图 8. BiOBr 纳米片和 BiOBr 超薄纳米片中光生载流子的迁移

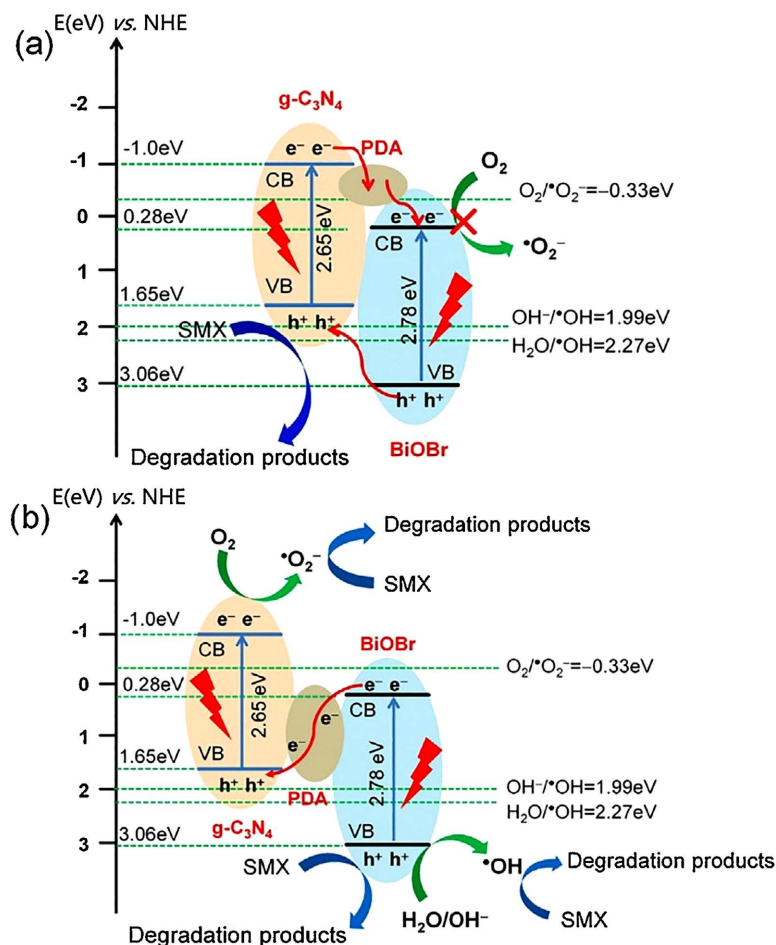
3.2. 增强空间电荷分离

3.2.1. 传统异质结的构建

异质结结构通常用于光诱导产生的电子和空穴分离，界面电场的驱动可以驱动光生电子和空穴的空间定向分离，形成的异质结同时会促进光生电子和空穴的定向转移，以及光生载流子的重组。因此，异质结的形成可以比单一的光催化剂更有效地提高光催化性能。张等人合成了一种光催化活性强的可见光驱动的 BiOI/BiOBr 异质结构[29]，所得到的 BiOBr 通过有效地减缓电子和空穴的重组，促进光催化反应，并有利于高能电子的转移。陈等人通过原位生长 g-C₃N₄/BiOBr 异质结，其中在碳纤维上形成了 g-C₃N₄ 纳米片和 BiOBr 层[30]，在可见光照射下，由于合适的带隙和二者之间的电位差，可以激发 g-C₃N₄/BiOBr 异质结产生电子和空穴。由于 g-C₃N₄ 的 CB 比 BiOBr 的负，g-C₃N₄ CB 带的光生电子很容易通过排列良好的跨带结构转移到 BiOBr 相邻界面的 CB 上。同时，由于 BiOBr 的 VB 中产生的空穴比 g-C₃N₄ 的 VB 中产生的空穴更容易转移到 g-C₃N₄ 的 VB 中。徐等合成了一种具有高光催化活性的 BiOBr/Fe₃O₄ 异质结光催化剂。由于 BiOBr 是一种 p 型半导体光催化剂，而 Fe₃O₄ 是一种 n 型半导体光催化剂，形成的 p-n 异质结产生了有效的电荷分离，从而降低了光生电荷对的重组[31]。

3.2.2. Z 型异质结的构建

Z 型异质结纳米复合材料在过去几十年得到了广泛的研究，Z 型异质结光催化剂结合两种窄带隙半导体，有利于增强电荷分离和可见光的吸收。例如，詹等人制备的 Z 型异质结光催化剂 g-C₃N₄@聚多巴胺(PDA)/BiOBr(简称 CNPB)，在可见光照射下对磺胺甲恶唑(SMX)降解的光催化性能显著提高[32]。他们用自由基清除和电子自旋共振(ESR)捕获实验证实发生了 Z 型电荷转移机制，其中空穴和自由基点·O²⁻确定为氧化 SMX 的主要反应物质。如图 9 所示，Z 型异质结 CNPB 暴露在可见光下，导致 BiOBr 的 CB 中的光生电子通过 PDA 转移到 g-C₃N₄ 的 VB 中，并与空穴结合，这一过程在 g-C₃N₄ 的 CB 和 BiOBr 的 VB 中分别积累了更多的电子和空穴。Sin 等人报道了一种新型的 Z 型 BiOBr/MnFe₂O₄ 纳米复合材料，其中光电子载流子的自发迁移促进了光电子-空穴的分离，降低了光电子-空穴对的重组速率[33]。另一方面，这又延长了光催化反应载体的寿命，同时也提高了光催化剂的光催化性能。吴等人报道了一种三维层状 BiOBr/BiOIO₃Z 型异质结，其中 Z 型异质结的形成促进了电子-空穴对的分离和转移效率，并使半导体保持其高氧化还原速率[34]。这些特性有利于氧化还原反应的发生，并有效地提高了光催化性能。



(经授权转载[32])。

Figure 9. Two possible mechanisms of charge transfer and photocatalytic degradation of SMX by CNPB under visible light irradiation. (a) Traditional heterojunction-type and (b) Z-scheme type

图 9. CNPB 在可见光照射下对 SMX 进行电荷转移和光催化降解的两种可能机制的示意图。(a) 传统异质结型和(b) Z 型异质结

3.2.3. S 型异质结的构建

余等人最近提出了一种新型的 S 型异质结。S 型异质结是由交错带结构的还原光催化剂和氧化光催化剂组成。例如，王等人合成了用于去除 NO 的 $\text{Sb}_2\text{WO}_6/\text{BiOBr}$ 2D 纳米复合 S 型光催化剂。光催化机理表明， BiOBr 和 Sb_2WO_6 都可以在可见光照射下被激发，从而将激发电子从 Sb_2WO_6 的 CB 转移到 BiOBr 的 CB 上。同时， Sb_2WO_6 的 VB 从 BiOBr 的 VB 上接收空穴，通过有效的电荷分离和有限的电子-空穴重组，诱导具有改进的光催化性能的空间电荷分离[35]。李等人将简单的液相超声与溶剂热法相结合，制备了层状黑磷(BP)/ BiOBr 异质结。界面之间的化学键耦合产生了 BiOBr 和 BP 分子之间的大接触面积和费米能级差异，证实了 S 型异质结机制的发生。由于内部电场和带边弯曲相互作用，来自 BiOBr 的 CB 的相对无用的电子与来自 BP 的 VB 的空穴结合，同时保留了具有更高氧化还原电位的有用电荷。

4. 在环境修复中的应用

4.1. 污染物净化

正的 VB 电位为光生空穴提供了足够的热力学能量，可用于氧化有机污染物。这些空穴也可以将水

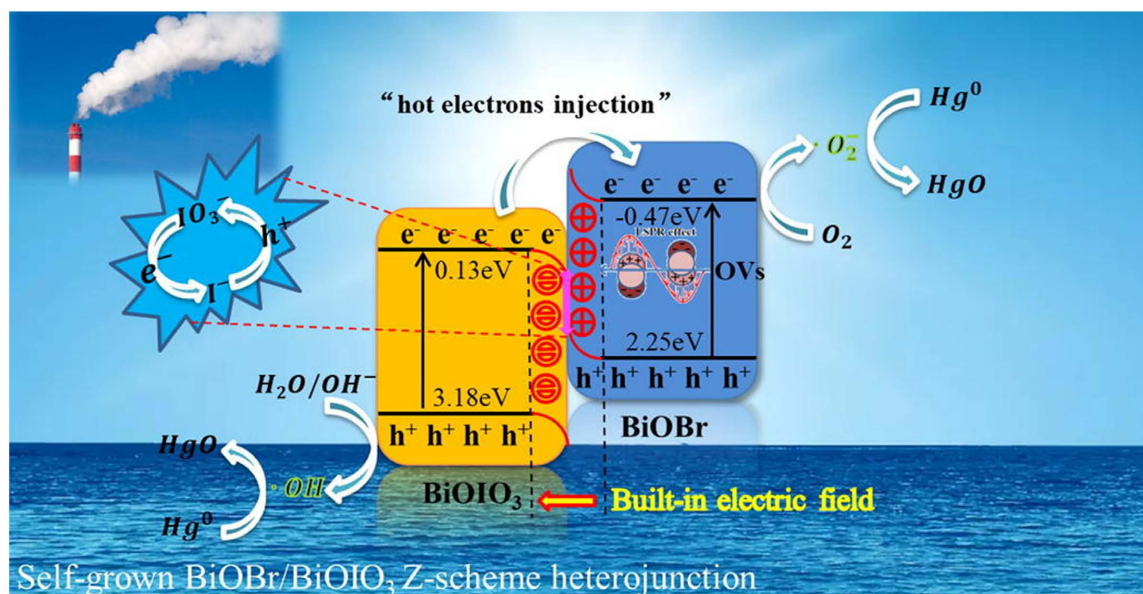
分子氧化成适合氧化的羟基自由基, 尽管光电子在热力学方面激活 O_2 缓慢, 但上述策略有效地提高了电荷分离和光活性。基于 BiOBr 的光催化剂已被广泛用于去除污染物, 包括布洛芬, 环丙沙星, 酮洛芬, 重金属汞, 水溶液 Cr(VI), NO, 盐酸四环素, 有害有机气体, 阿特拉津和卡马西平[36]。

4.1.1. 染料降解

染料对环境具有巨大危害且是一种致癌物质。染料化合物排放到水体中会限制光向水生生物的传递, 并增加了化学和生物的氧需求(COD 和 BOD), 从而恶化了环境和生态系统。染料化合物的光催化降解具有绿色、环保、高效等优点。因此, 在学术界和工业界引起了越来越多人的关注。例如, Kanagaraj 等人采用浸渍法制备了不同重量比例的 $SrTiO_3$ -BiOBr 异质结催化剂[37], 所得到的钛酸锶(10%)-BiOBr 的电子-空穴重组率最低, 电子转移电阻最低。在制备的催化剂中, 异质结催化剂钛酸锶(10%)-BiOBr 对活性蓝 198、活性黑 5 和活性黄 145 的降解都具有最高的光催化活性。在可见光照射下, 所有染料在反应 20 min 内脱色。在光催化过程中, 染料被矿化形成有机盐, 如醋酸盐、甲酸盐、二氧化碳和水。

4.1.2. 去除重金属

重金属的不断积累对环境和人类健康都具有毒性。通过广泛的研究表明可以通过光催化来缓解重金属累积问题。基于这一观点, 吴等人通过原位自生长成功地合成了具有丰富 OV 和碘离子的 3D BiOBr/BiOIO₃ Z 型异质结, 在此过程中, 2D BiOIO₃ 纳米片可以在 3D BiOBr 微球上均匀生长, 所得催化剂的独特分层结构对重金属汞的吸附具有很高的效率[38]。如图 10 所示, IO₃/I 的存在作为一种电子介质, 促进了载流子的分离和转移。同时, BiOBr/BiOIO₃ 中由 Z 型异质结和 OV 组成的载流子迁移不仅提高了电子-空穴对分离和转移的效率, 而且保证了氧化还原反应的高效进行。因此, BiOBr/BiOIO₃ 在可见光条件下对烟气中重金属汞的去除具有较高的光催化活性, 可达到 90.25% [34]。罗等人采用溶剂热法合成了 Z 型 rGO/Bi₂S₃-BiOBr 异质结光催化剂, Z 型异质结降低了 rGO/Bi₂S₃-BiOBr 异质结暴露的 BiOBr (102)面, 并且对还原溶液中 2-硝基苯酚(2NP)和 Cr(VI)的降解具有高稳定性[38], Cr(VI)还原效率和 2NP 降解效率分别达到 95%和 67%。



(经授权转载[37])。

Figure 10. The schematic diagram of possible charge separation mechanism for direct Z-scheme BiOBr/BiOIO₃ nanocomposite under visible-light irradiation

图 10. Z 型 BiOBr/BiOIO₃ 纳米复合材料在可见光照射下可能存在的电荷分离机理示意图

4.2. 还原二氧化碳

化石燃料燃烧所排放出的大量二氧化碳导致了非常严重的全球变暖问题, 光催化通过将这些排放的二氧化碳还原为可利用的碳产品, 因此成为一种解决当前能源问题和减少温室效应的有效途径。在可见光照射下, 二氧化碳分子在适当的光催化剂和水的作用下, 可被还原为 CO、甲醛、甲酸、甲醇、甲烷和乙醇。在光催化剂中, BiOBr 是一种无毒的、可见光响应良好的层状半导体。但在热力学上 BiOBr 的正 CB 电位不足以还原二氧化碳, 为了提高 BiOBr 对二氧化碳还原的活性, 人们通过形成空位和添加掺杂剂开发了几种有效途径。例如, 陈等人通过在室温下合成 1-十六烷基-3-甲基咪唑溴离子液辅助二氧化碳还原为 CO, 成功制备了 Bi 空位可调的 BiOBr 超薄纳米片, Bi 空位可调的 BiOBr 超薄纳米片具有 $20.1 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 的一氧化碳生成速率, 相当于 BiOBr 超薄纳米片的 3.8 倍[39]。谢等人通过一种简单的水热法将 Gd^{3+} 原位掺杂到由纳米片组成的 BiOBr 微球中, 与纯 BiOBr 相比, 掺杂 Gd 的 BiOBr 基光催化剂在二氧化碳还原方面表现出更优异的性能, 甲醇生成速率提高了近 5 倍。由于在二氧化碳还原过程中, Gd^{3+} 离子混合到 BiOBr 的晶格中, 导致掺杂 Gd 的 BiOBr 基光催化剂的二氧化碳光还原活性显著增强[40]。虽然目前这些合成方法已有显著进展, 但现有的 BiOBr 基光催化剂还原二氧化碳的效率仍然很低, 因此需要进一步的研究。

5. 总结与展望

在环境修复方面, BiOBr 基光催化剂的引用前景十分广阔。因此, 我们需要对 BiOBr 的电子、晶体和尺寸形态结构进行回顾和讨论, 以获得更好的理解, 并为今后的研究提供良好的指导。本综述介绍了不同的 BiOBr 合成方法, 包括水热路线和溶剂热路线, 以及水解沉淀和微波辅助策略。这些方法可以有效地控制 BiOBr 的形貌和调节空位。本综述还阐述了增强电荷分离的策略, 包括用于体电荷转移的超薄二维结构的制备、用于光电子调节的异质结纳米复合材料的构建。最后, 对 BiOBr 基光催化剂在污染物降解和二氧化碳还原中的应用进行了总结和讨论。

虽然目前已经取得了重大进展, 但 BiOBr 基光催化剂在环境修复中的优势仍需进一步探索。以下观点值得研究关注:

1) 由于光吸收边缘在 460 nm 左右时, BiOBr 的可见光响应仍然有限, 虽然掺杂方法可以缩小带隙, 提高可见光响应, 但稳定性差和热力学能量的损失会对活性产生不利影响。从 BiOBr 的电子结构来看, 在富 Bi 或富 O BiOBr 材料(如 $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{Br}$ 等)中, 在 BiOBr 的合成过程中通过调整 Bi、O 和 Br 的比例是一种有效的方法。

2) 在获得高光活性的 BiOBr 基材料方面, 电荷分离仍然具有挑战性。耦合二氧化钛和氧化锡等宽带隙氧化物可以有效地增强电荷分离, 通过将可见光激发的光电子转移到高水平的 CB 中, 从而驱动电荷分离, 保持热力学能量。在这种情况下, 寻找具有合理带隙和 CB 电位的合适半导体将有助于与 BiOBr 构建高质量的接口。此外, 构建 II 型、z 型和 s 型等非均匀结可以改善光的吸收和电荷的分离。一些有机半导体和分子光催化剂, 如 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、酞菁金属、金属卟啉和共价有机框架, 由于其狭窄的带隙和非常负的 CB 底部成为很好的候选材料。一方面, 极性半导体材料在自发极化、外部应力或电场作用下形成的极化场驱动光生电子和空穴流向相反的电极上, 有效地促进了电荷分离, 大大提高了光催化反应活性。因此, 具有层状结构的 BiOBr 也有望通过极化场的构建来促进电荷分离。另一方面, 深入了解电荷转移、带弯曲和载流子动力学等光物理过程, 将有助于通过时间分辨率超快光谱、原位技术和理论计算来完成对 BiOBr 基材料的改性。

3) BiOBr 基光催化剂表面催化能力不足导致电荷复合差和活性差。因此, 在 BiOBr 上构建更多的催化位点将能有效地提高光催化活性。OVs 具有丰富的局域电子态, 对反应物具有很强的吸附能力和活化

能力。然而, 对缺陷类型、数量和光催化性能之间的关系缺乏深入了解, 所以需要进一步研究。在催化剂设计过程中, 控制缺陷的数量和多个缺陷的比例, 并结合性能评价, 能有效提高光催化性能。

4) 扩展 BiOBr 基光催化剂的应用对可见光光催化发展具有重要意义。通过氧化污染物和产生 H_2 的电子空穴, 可以实现环境和能源的双重功能。具有空轨道的铋离子很容易暴露在 BiOBr 表面, 导致具有长对电子的反应物拥有高选择性, 空穴诱导反应的选择性会形成分离的电子, 以实现更好的还原过程, 这使得 BiOBr 在环境和能源方面具有双重功能。

参考文献

- [1] Pálmai, M., Zahran, E.M., Angaramo, S., Bálint, S., Pászti, Z., Knecht, M.R. *et al.* (2017) Pd-Decorated m-BiVO₄/BiOBr Ternary Composite with Dual Heterojunction for Enhanced Photocatalytic Activity. *Journal of Materials Chemistry A*, **5**, 529-534. <https://doi.org/10.1039/C6TA08357A>
- [2] Huang, Y., Wu, Z., Zhang, N. and Xie, X. (2020) Artificial Nitrogen Fixation over Bismuth-Based Photocatalysts: Fundamentals and Future Perspectives. *Journal of Materials Chemistry A*, **8**, 4978-4995. <https://doi.org/10.1039/C9TA13589H>
- [3] Lin, L.L., Wang, X.G., Zhang, J. (2017) A Review on the Application of Photocatalytic Materials. *Materials in Environmental Engineering*, 469-476.
- [4] Kim, S.R. and Jo, W.K. (2019) Boosted Photocatalytic Decomposition of Nocuous Organic Gases over Tricomposites of N-Doped Carbon Quantum Dots, ZnFe₂O₄, and BiOBr with Different Junctions. *Journal of Hazardous Materials*, **380**, Article ID: 120866. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120866>
- [5] Zhang, S., Chen, X. and Song, L. (2018) Preparation of BiF₃/BiOBr Heterojunctions from Microwave-Assisted Method and Photocatalytic Performances. *Journal of Hazardous Materials*, **367**, 30-315. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.12.060>
- [6] Xue, X., Chen, R., Chen, H., *et al.* (2018) Oxygen Vacancy Engineering Promoted Photocatalytic Ammonia Synthesis on Ultrathin Two-Dimensional Bismuth Oxybromide Nanosheets. *Nano Letters*, **18**, 37327-7377. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b03655>
- [7] Cheng, H., Huang, 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>
- [8] Di, J., Xia, J., Li, H., *et al.* (2017) Bismuth Oxyhalide Layered Materials for Energy and Environmental Applications. *Nano Energy*, **41**, 172-192. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.09.008>
- [9] Han, L., Guo, Y., Lin, Z., *et al.* (2020) 0D to 3D Controllable Nanostructures of BiOBr via a Facile and Fast Room-Temperature Strategy. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **603**, Article ID: 125233. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125233>
- [10] Wu, D., Yue, S., Wang, W., *et al.* (2016) Boron Doped BiOBr Nanosheets with Enhanced Photocatalytic Inactivation of *Escherichia coli*. *Applied Catalysis B Environmental*, **192**, 35-45. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.03.046>
- [11] Wu, D., Wang, B., Wang, W., *et al.* (2015) Visible-Light-Driven BiOBr Nanosheets for Highly Facet-Dependent Photocatalytic Inactivation of *Escherichia Coli*. *Journal of Materials Chemistry A*, **3**, 15148-15155. <https://doi.org/10.1039/C5TA02757H>
- [12] Fan, Z., Zhao, Y., Zhai, W., *et al.* (2018) Facet-Dependent Performance of BiOBr for Photocatalytic Reduction of Cr(vi) Rsc Advances Communication. *RSC Advances*, **6**, 2028-2031.
- [13] Han, A., Zhang, H., Chuah, G.K., *et al.* (2017) Influence of the Halide and Exposed Facets on the Visible-Light Photoactivity of Bismuth Oxyhalides for Selective Aerobic Oxidation of Primary Amines. *Applied Catalysis B: Environmental*, **219**, 269-275. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.07.050>
- [14] Chang, L., Pu, Y., Shen, G., *et al.* (2020) Excellent Adsorption-Photocatalysis Synergistic Activity of 3D-3D Flower-Like BiOBr/Graphene Hydrogel Composite and the Removal of PBX. *New Journal of Chemistry*, **44**, 2479-2488. <https://doi.org/10.1039/C9NJ06060J>
- [15] Lv, X., Yan, D., Lam, L.Y., *et al.* (2020) Solvothermal Synthesis of Copper-Doped BiOBr Microflowers with Enhanced Adsorption and Visible-Light Driven Photocatalytic Degradation of Norfloxacin. *Chemical Engineering Journal*, **401**, Article ID: 126012. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126012>
- [16] Yang, Y., Geng, L., Guo, Y. and Guo, Y. (2017) Morphology Evolution and Excellent Visible-Light Photocatalytic Activity of BiOBr Hollow Microspheres. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **92**, 1236-1247. <https://doi.org/10.1002/jctb.5117>

- [17] Zhao, Y., Yu, T., Tan, X., *et al.* (2015) SDS-Assisted Solvothermal Synthesis of Rose-Like BiOBr Partially Enclosed by {111} Facets and Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity. *Dalton Transactions*, **44**, 20475-20483. <https://doi.org/10.1039/C5DT03315B>
- [18] Zhang, L., *et al.* (2020) Facile Synthesis of Bi₅O₇Br/BiOBr 2D/3D Heterojunction as Efficient Visible-Light-Driven Photocatalyst for Pharmaceutical Organic Degradation. *Separation & Purification Technology*, **231**, Article ID: 115917. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115917>
- [19] Kan, L., Zhang, H., Tang, Y., *et al.* (2015) Photocatalytic Degradation and Electricity Generation in a Rotating Disk Photoelectrochemical Cell over Hierarchical Structured BiOBr Film. *Applied Catalysis B Environmental*, **164**, 82-91. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.09.017>
- [20] Yu, X., Qiu, H., Wang, B., *et al.* (2020) A Ternary Photocatalyst of All-Solid-State Z-Scheme TiO₂-Au-BiOBr for Efficiently Degrading Various Dyes. *Journal of Alloys and Compounds*, **839**, Article ID: 155597. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155597>
- [21] Wu, X., Zhang, K., Zhang, G., *et al.* (2017) Facile Preparation of BiOX (X = Cl, Br, I) Nanoparticles and Up-Conversion Phosphors/BiOBr Composites for Efficient Degradation of NO Gas: Oxygen Vacancy Effect and Near Infrared Light Responsive Mechanism. *Chemical Engineering Journal: Lausanne*, **325**, 59-70. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.05.044>
- [22] Zhang, W., Qin, Z., Fan, D. (2013) Visible-Light Photocatalytic Removal of NO in Air over BiOX (X = Cl, Br, I) Single-Crystal Nanoplates Prepared at Room Temperature. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **52**, 6740-6746. <https://doi.org/10.1021/ie400615f>
- [23] Ai, Z., Ho, W., Lee, S. and Zhang, L. (2009) Efficient Photocatalytic Removal of NO in Indoor Air with Hierarchical Bismuth Oxybromide Nanoplate Microspheres under Visible Light. *Environmental Science & Technology*, **43**, 4143-4150. <https://doi.org/10.1021/es9004366>
- [24] Cai, Y., Song, J., Liu, X., *et al.* (2018) Soft BiOBr@TiO₂ Nanofibrous Membranes with Hierarchical Heterostructures as Efficient and Recyclable Visible-Light Photocatalysts. *Environmental Science: Nano*, **5**, 2631-2640. <https://doi.org/10.1039/C8EN00866C>
- [25] Li, G., *et al.* (2013) BiOX (X = Cl, Br, I) Nanostructures: Mannitol-Mediated Microwave Synthesis, Visible Light Photocatalytic Performance, and Cr(VI) Removal Capacity. *Journal of Colloid and Interface Science*, **409**, 43-51. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.07.068>
- [26] Miao, Y., Lian, Z., Huo, Y., *et al.* (2018) Microwave-Assisted Ionothermal Synthesis of Hierarchical Microcube-Like BiOBr with Enhanced Photocatalytic Activity. *Chinese Journal of Catalysis*, **39**, 1411-1417. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(18\)63080-3](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(18)63080-3)
- [27] Meng, C., Wang, B., Ji, M., *et al.* (2020) One-Step Mechanical Synthesis of Oxygen-Defect Modified Ultrathin Bi₁₂O₁₇Br₂ Nanosheets for Boosting Photocatalytic Activity. *ChemistrySelect*, **5**, 11177-11184. <https://doi.org/10.1002/slct.202003267>
- [28] Wang, Z., Chu, Z., Dong, C., Wang, Z., Yao, S., Gao, H., *et al.* (2020) Ultrathin BiOX (X = Cl, Br, I) Nanosheets with Exposed {001} Facets for Photocatalysis. *ACS Applied Nano Materials*, **3**, 1981-1991. <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c00022>
- [29] Wang, Y., Tang, S. and Dai, J.S. (2018) Kinematics and Gait Analysis of a Linkage-Jointed Wheel-Legged Robot. *Journal of Mechanical Engineering*, **54**, 11-19. <https://doi.org/10.3901/JME.2018.07.011>
- [30] Shi, Z., Zhang, Y., Shen, X., *et al.* (2020) Fabrication of G-C₃N₄/BiOBr Heterojunctions on Carbon Fibers as Weaveable Photocatalyst for Degrading Tetracycline Hydrochloride under Visible Light. *Chemical Engineering Journal*, **386**, Article ID: 124010. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124010>
- [31] Guo, C., Gao, S., Lv, J., *et al.* (2017) Assessing the Photocatalytic Transformation of Norfloxacin by BiOBr/Iron Oxides Hybrid Photocatalyst: Kinetics, Intermediates, and Influencing Factors. *Applied Catalysis B Environmental*, **205**, 68-77. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.12.032>
- [32] Guo, F., Chen, J., Zhao, J., Chen, Z., Xia, D., Zhan, Z., *et al.* (2020) Z-Scheme Heterojunction G-C₃N₄@PDA/BiOBr with Biomimetic Polydopamine as Electron Transfer Mediators for Enhanced Visible-Light Driven Degradation of Sulfamethoxazole. *Chemical Engineering Journal*, **386**, Article ID: 124014.
- [33] Jesab, C., Smlab, D., Hza, B., *et al.* (2020) Z-Scheme Heterojunction Nanocomposite Fabricated By Decorating Magnetic MnFe₂O₄ Nanoparticles on BiOBr Nanosheets for Enhanced Visible Light Photocatalytic Degradation of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid and Rhodamine B. *Separation and Purification Technology*, **250**, Article ID: 117186. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117186>
- [34] Tao, J.A., Jiang, W., Jie, S.C., *et al.* (2020) *In Situ* Self-Growing 3D Hierarchical BiOBr/BiOIO₃ Z-Scheme Heterojunction with Rich Oxygen Vacancies and Iodine Ions as Carriers Transfer Dual-Channels for Enhanced Photocatalytic Activity. *Chemical Engineering Journal*, **396**, Article ID: 125258. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125258>

-
- [35] Wang, Y., Wang, K., Wang, J., *et al.* (2020) Sb₂WO₆/BiOBr 2D Nanocomposite S-Scheme Photocatalyst for NO Removal, *Journal of Materials Science & Technology*, **56**, 236-243. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.03.039>
- [36] Yang, F., X Chu, Sun, J., *et al.* (2020) Efficient Singlet Oxygen Generation by Excitonic Energy Transfer on Ultrathin G-C₃N₄ for Selective Photocatalytic Oxidation of Methyl-Phenyl-Sulfide with O₂. *Chinese Chemical Letters*, **31**, 2784-2788. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2020.07.033>
- [37] Kanagaraj, T. and Thiripuranthagan, S. (2017) Photocatalytic Activities of Novel SrTiO₃-BiOBr Heterojunction Catalysts Towards the Degradation of Reactive Dyes. *Applied Catalysis B: Environmental*, **207**, 218-232. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.01.084>
- [38] Li, H., Deng, F., Zheng, Y., Hua, L., Qu, C. and Luo, X. (2019) Visible-Light-Driven Z-Scheme RGO/Bi₂S₃-BiOBr Heterojunctions with Tunable Exposed BiOBr (102) Facets for Efficient Synchronous Photocatalytic Degradation of 2-Nitrophenol and Cr(VI) Reduction. *Environmental Science: Nano*, **6**, 3670-3683. <https://doi.org/10.1039/C9EN00957D>
- [39] Di, J., Chen, C., Zhu, C., *et al.* (2019) Bismuth Vacancy-Tuned Bismuth Oxybromide Ultrathin Nanosheets toward Photocatalytic CO₂ Reduction. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **11**, 30786-30792. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b08109>
- [40] Wu, J., Xie, Y., Ling, Y., *et al.* (2020) One-Step Synthesis and Gd³⁺ Decoration of BiOBr Microspheres Consisting of Nanosheets toward Improving Photocatalytic Reduction of CO₂ into Hydrocarbon Fuel. *The Chemical Engineering Journal*, **400**, Article ID: 125944. <https://doi.org/10.1016/j.ccej.2020.125944>