

# 液相法制备BiOX (X = F, Cl, Br)微纳米材料研究进展

徐红娟, 卞豪, 崔莹, 丁妍, 黄清, 王淼\*

南通大学化学与化工学院, 江苏 南通

收稿日期: 2022年7月21日; 录用日期: 2022年8月17日; 发布日期: 2022年8月25日

## 摘要

高效光催化剂的开发一直是光催化降解领域的研究热点。BiOX (X = F, Cl, Br)微纳米材料作为一种新型半导体光催化剂, 近年来已有许多学者对其展开了深入研究。本文综述了液相法制备BiOX微纳米材料的研究进展, 分别从水热/溶剂热法、共沉淀法、溶胶-凝胶法、水解法等分别列举了各方法制备BiOX微纳米材料的一些示例和流程; 分析了阻碍BiOX微纳米材料实际应用的原因, 从构建异质结和元素掺杂角度概述了提高BiOX微纳米材料光催化性能的方法。最后, 对BiOX微纳米材料今后的研究方向进行了展望。

## 关键词

液相法, 微纳米材料, BiOX (X = F, Cl, Br), 光催化剂

# Recent Advances in the Preparation of BiOX (X = F, Cl, Br) Micro/Nanomaterials by Liquid Phase Method

Hongjuan Xu, Hao Bian, Ying Cui, Yan Ding, Qing Huang, Miao Wang\*

College of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu

Received: Jul. 21<sup>st</sup>, 2022; accepted: Aug. 17<sup>th</sup>, 2022; published: Aug. 25<sup>th</sup>, 2022

## Abstract

The development of photocatalysts with high efficiency has always been research hot in the field of photocatalytic degradation. As a new type of semiconductor photocatalyst, BiOX (X = F, Cl, Br)

\*通讯作者。

文章引用: 徐红娟, 卞豪, 崔莹, 丁妍, 黄清, 王淼. 液相法制备 BiOX (X = F, Cl, Br)微纳米材料研究进展[J]. 纳米技术, 2022, 12(3): 145-156. DOI: 10.12677/nanotechnology.2022.123017

micro/nanomaterials have been intensively studied in recent years. In this paper, the research progress of the preparation of BiOX micro/nanomaterials by liquid phase method is reviewed, and some examples of the preparation of BiOX micro/nanomaterials by various methods are listed, including hydrothermal/solvothermal method, co-precipitation method, sol-gel method and hydrolysis method, etc. The reasons hindering the practical application of BiOX micro/nanomaterials are analyzed, and the methods to improve the photocatalytic performance of BiOX micro/nanomaterials are summarized from the perspective of constructing heterojunctions and element doping. Finally, the future research direction of BiOX micro/nanomaterials was prospected.

## Keywords

Liquid Phase Method, Micro/Nanomaterials, BiOX (X = F, Cl, Br), Photocatalyst

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

过去,人们对 BiOX (X = F, Cl, Br)材料的认知停留在水解产生色素层面,它们常作为颜料被用于化妆品、珠宝行业中[1]。随着科技的发展,BiOX 的微观结构被人熟知,BiOX 是层状四方晶体结构,其晶格由[Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]平面和双[X]平面交错组成,层与层之间通过范德华力连接。这种独特的层状结构使其(0 0 1)晶面是紧密排列的,而(0 1 0)晶面则呈现出一个空隙较大的通道[2]。该结构为原子核轨道的极化提供了空间,使 BiOX 中产生内部静电场。此外,BiOX 间接光学跃迁的特性也降低了光生电子与空穴的复合概率,从而延长光诱导载流子的寿命[3] [4]。以上特点使得 BiOX 与其他半导体材料不同,赋予了它拥有更高的量子效率。

众所周知,由于纳米材料的组分、尺寸、形貌等微观结构会影响其物理和化学性质,这就使得纳米材料与块体材料的性能迥异,因此,对纳米材料的控制和合成性质的研究已经成为现在纳米科学研究的重要组成部分。人们发现 BiOX 微纳米材料在水介质中具有化学稳定性、无毒等优点。结合其自身的结构特点,因此 BiOX 微纳米材料打破了传统光催化剂在紫外光下方能激发应用的瓶颈,成为一种可见光下有响应的半导体材料。研究成果表明 BiOX 微纳米材料在气相和液相光催化技术中的应用越来越广泛。例如,液相中的大多数染料、醇类、酚类、其他芳香族化合物、重金属以及细菌[5]-[10]在可见光照射下都能被 BiOX 材料催化降解。本文系统总结了文献中采用液相法制备 BiOX 微纳米材料的一般流程和一些示例,以及该材料在降解染料方面的应用,以及增强其光催化性能的各种策略。

## 2. 液相法可控合成 BiOX (X = F, Cl, Br)微纳米材料

近年来,采用包括液相法、固相等各种方法合成 BiOX (X = F, Cl, Br)微纳米材料文献报道已有很多。其中液相法具有许多优点,如对设备要求不高、反应条件相对温和、样品纯度高、形貌及化学组成可控等,已成为制备该材料主要合成途径。

### 2.1. 水热/溶剂热法

Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O 是水热法制备 BiOX (X = F, Cl, Br)过程中使用较多的铋源,卤素源则以 NaX、KX 及 NH<sub>4</sub>X 为主。采用水热法制备 BiOX 时,先将反应物溶解在去离子水中,待混合均匀后将溶液转移至聚

四氟乙烯内衬的反应釜中, 最后将反应釜至于高温高压的环境中使得前驱体溶液中各物质反应一段时间, 便可合成各种 BiOX 产品。经洗涤、干燥等步骤处理后, 即可对产品进行下一步表征。水热合成也可以与微波、光辐射、超声波等其他方法相结合制备新材料[6]。典型的水热法合成 BiOX 微纳米材料的原料、反应条件及产物形貌对比见表 1。

**Table 1.** Summary of the raw materials and morphologies of the BiOX (X = F, Cl, Br) micro/nanomaterials synthesized by hydrothermal method

**表 1.** 水热法合成 BiOX (X = F, Cl, Br)微纳米材料的原料及产物形貌汇总表

产物	原料	形貌
BiOBr [7] [8]	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , KBr	纳米片状
BiOBr [9]	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , KBr, 柠檬酸	花状微球
BiOBr [10] [11]	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , CTAB	薄片状
BiOCl [12] [13] [14]	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , KCl	纳米片状
BiOCl [15]	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , NaCl, PVP	超薄纳米片
BiOCl [16]	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , KCl, 麦芽糖	玫瑰花状

溶剂热合成与水热合成的流程相似, 不同的是水热法合成 BiOX 时选用水作反应载体, 溶剂热法使用的是有机溶剂。通常情况下, 采用溶剂热合成 BiOX 时选择的有机溶剂为各种醇类, 其中乙二醇最为常见。典型的溶剂热法合成 BiOX 微纳米材料的原料、反应条件及产物形貌对比见表 2。

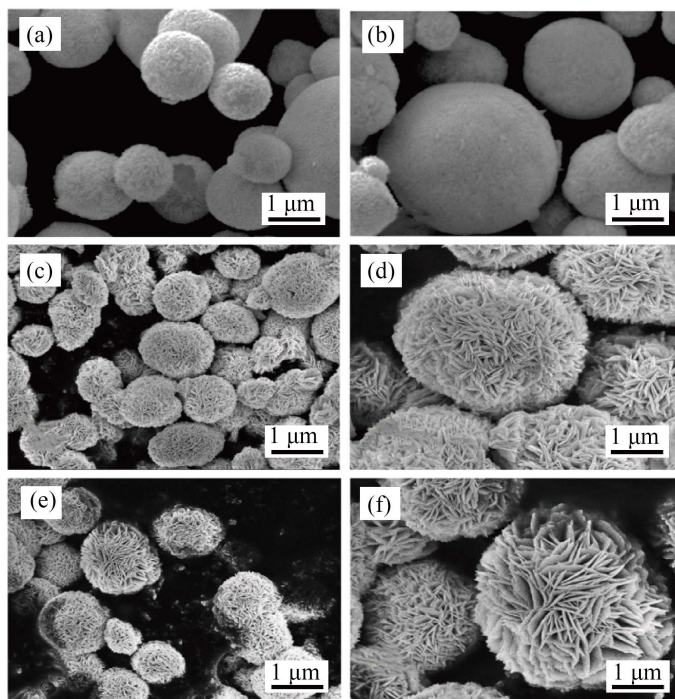
**Table 2.** Summary of the raw materials and morphologies of the BiOX (X = F, Cl, Br) micro/nanomaterials synthesized by solvothermal method

**表 2.** 溶剂热法合成 BiOX (X = F, Cl, Br)微纳米材料的原料及产物形貌汇总表

产物	原料	形貌
BiOF [17]	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , NaF, 乙二醇	团簇型花球状
BiOBr [18]	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , KBr, 乙二醇, SDS	微米花状
BiOBr [19]	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , CTAB, 乙二醇	微米花状
BiOBr [20]	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , KBr, 乙二醇	微米花状
BiOBr [21]	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , CTAB, 乙二醇, PVP	花状微球
BiOCl [22]	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , NaCl, 乙二醇, 二甘醇	方形片状
BiOCl [23]	$\text{BiCl}_3$ , 吡啶	不规则片状
BiOCl [24]	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 氯化钾, PVP	微球状
BiOCl [25]	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , NaCl, 丙三醇	纳米片状
BiOCl [26]	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , NaCl, PVP, 甘露醇	纳米片状

在制备 BiOX 过程中, 卤源种类、反应时间和温度对产品的形貌有重要影响[7]-[26]。Diaz [27]等人采用溶剂热法合成得到了 BiOBr 样品。在制备过程中分别将不同的溴源(KBr、[Bmim] Br 即 1-丁基-3-甲基咪唑溴盐)和  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  溶解在乙二醇中, KBr 对应的混合溶液在 145℃ 下反应 18 小时, 与[Bmim] Br 分别在 120℃ 和 145℃ 下反应 18 小时, 以此形成三种 BiOBr。由图 1 可以看出以 KBr 为溴源得到的产物呈微球状, 且表面粗糙多孔。由[Bmim] Br 所得的样品为纳米片随机排列堆叠成的结构。该论文进一步

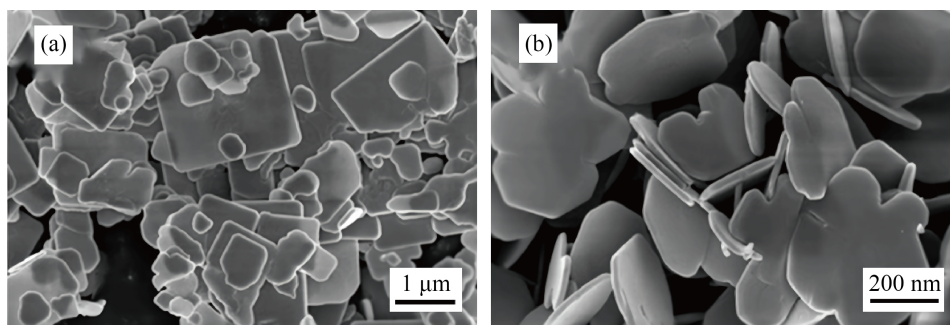
研究了三种不同形貌的 BiOBr 产品对咖啡酸的降解情况,发现在 25 W 氙灯的照射下,溴源为[Bmim] Br 反应温度为 145°C 时所得产物具有最强的光催化性质,降解率约为 80%。



**Figure 1.** The SEM images of BiOBr under different reaction conditions: (a), (b) [Bmim]Br, 120°C; (c), (d) [Bmim]Br, 145°C; (e), (f) KBr, 145°C

**图 1.** 不同反应条件下所得 BiOBr 的 SEM 图: (a)、(b) [Bmim] Br, 120°C; (c)、(d) [Bmim] Br, 145°C; (e) (f) KBr, 145°C

在 Zhang [28] 等人的研究中,以 KBr 为溴源,  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  为铋源水热合成了 BiOBr 样品。在反应温度为 160°C, 反应时间为 3 小时的条件下, 制得了如图 2(a) 所示的片状 BiOBr。将反应时间调整为 16 小时, 形成的片状样品如图 2(b) 所示。显然, 这两种样品表现出片状结构存在很大差异, 反应 16 小时的样品具有更加完整的片状结构。在 9 W LED 灯的照射下, 两种样品对汞的去除率分别为 38.6% 和 42.6%。

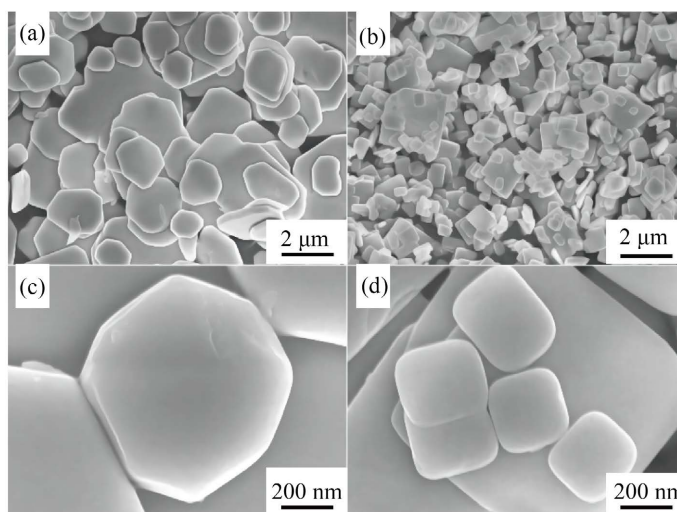


**Figure 2.** The SEM images of BiOBr under different reaction times: (a) 3 h; (b) 16 h

**图 2.** 不同反应时间下 BiOBr 的 SEM 图: (a) 3 h; (b) 16 h

在水热/溶剂热法制备 BiOX 微纳米材料的过程中, 加入结构导向剂也是一种有助于可控合成材料的

选择。Hao [29]等人在水热合成  $\text{BiOCl}$  时, 选择柠檬酸作为结构导向剂。在混合  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnCl}_2$  以及柠檬酸后, 在反应温度为  $180^\circ\text{C}$ , 反应时间为 12 小时的条件下制得样品。如图 3 所示, 与不添加柠檬酸的样品相比, 柠檬酸辅助合成的样品呈现更小、更规则的方形板状。在 300 W 氙灯模拟的阳光照射下, 柠檬酸辅助合成的样品在对 RhB 的降解过程中展现出更优异的光催化性能, 甚至在经过 5 次循环的光催化试验后, 仍保持较高的光催化性能。由此可见, 在水热法合成  $\text{BiOX}$  微纳米材料的过程中加入适当的结构导向剂, 可以得到较小尺寸较小、形态规则的产品。众所周知, 产物的形貌和尺寸大小是光催化性能的重要因素。



**Figure 3.** The SEM images of as-prepared  $\text{BiOCl}$ : (a), (c) without citric acid; (b), (d) with citric acid

**图 3.** 水热法合成  $\text{BiOCl}$  的 SEM 图: (a)、(c) 未加柠檬酸; (b)、(d) 添加柠檬酸

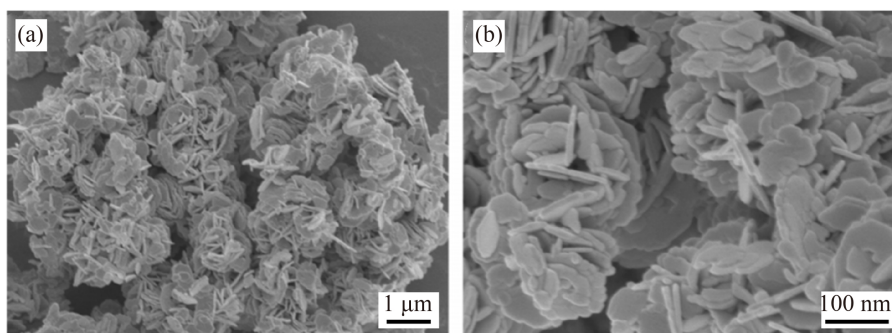
## 2.2. 共沉淀法

共沉淀法也是  $\text{BiOX}$  微纳米材料的常用方法, 和水热/溶剂热法相比, 共沉淀法通常需要的反应温度较低, 并且持续时间较短。采用共沉淀法制备纳米材料时, 先按化学计量比配制金属盐水溶液, 搅拌下将碱性沉淀剂加入到含有金属盐类的水溶液中, 洗去样品吸附的杂质离子, 经过滤、干燥和焙烧制得产物[30]。

Wang [31]等人采用共沉淀法成功制备了  $\text{BiOCl}$ 。先将  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  溶解于冰醋酸水溶液中, 然后将  $\text{NaCl}$  溶液缓慢加入含铋源的溶液中, 持续搅拌 12 小时后得到的产物为白色沉淀。制得的  $\text{BiOCl}$  样品的形貌如图 4 所示, 呈现出微米花状。该样品在 300 W 氙灯的照射 30 分钟后对 RhB 的降解率可达 95.3%。

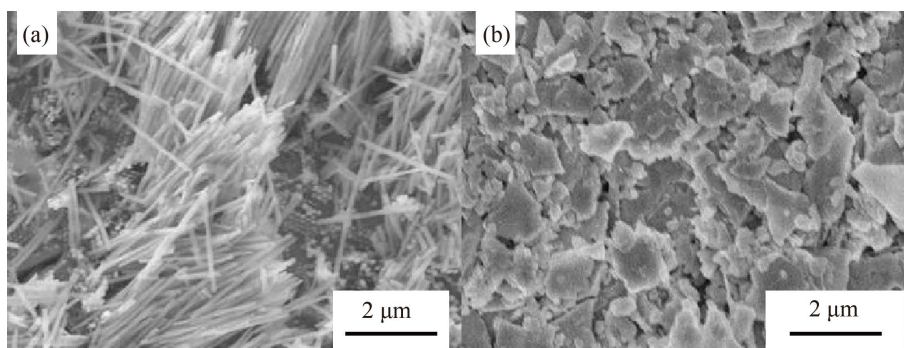
## 2.3. 溶胶 - 凝胶法

溶胶 - 凝胶法也是制备半导体材料的常用方法。在制备过程中, 因为各组分的充分混合, 使得最终产物具有良好的均匀性。基本原理是以金属醇盐和一些无机盐作为前驱体, 然后让溶质在均相溶液中水解, 水解产物凝聚成粒径约为 1 nm 的胶体颗粒, 并进一步形成凝胶。凝胶经过一定的热处理后, 即可得到所需样品[33]。与其他制备方法相比, 溶胶 - 凝胶法的优点在于设备操作简单、产物的均匀性良好、纯度高。但该合成方法也存在着反应时间长、成本高、在煅烧过程中容易团聚和干燥收缩的问题[34], 这也是限制其在材料合成中应用的原因。



**Figure 4.** The SEM images of BiOCl: (a) low magnification; (b) high magnification  
**图 4.** BiOCl 的 SEM 图: (a) 低倍率; (b) 高倍率

Wu [35]等人在采用溶胶-凝胶法合成 BiOCl 的过程中, 先将  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  溶解在高度浓缩的盐酸中, 然后将所得的纯 BiOCl 溶解在乙醇中并通过加入盐酸调节溶液的 pH 为 1。接着, 在反应温度为  $60^\circ\text{C}$  的条件下搅拌 3 小时形成溶胶。使溶胶在真空条件下通过 AAO 模板(阳极氧化铝模板)结晶。经洗涤、干燥后得到 BiOCl 样品。此外, 他们还用同样的方法在玻璃衬底上合成得到了 BiOCl 样品。两种样品的形貌如图 5 所示, 分别呈现出薄片状、纳米线阵列状结构。在玻璃衬底上合成得到的样品对 RhB 的降解率仅为 3%。与它相比另两种样品对 RhB 的去除率有显著提高, 可达 42%。



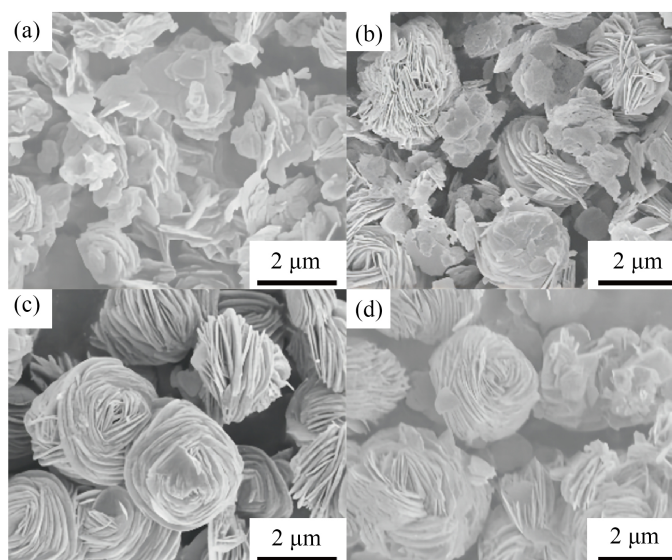
**Figure 5.** The SEM images of BiOCl samples obtained by different crystallization modes: (a) AAO templates; (b) glass substrates  
**图 5.** 不同结晶方式得到的 BiOCl 样品的 SEM 图: (a) AAO 模板; (b) 玻璃衬底

## 2.4. 水解法

水解法是制备 BiOX 纳米材料较早、较简单的方法[36]。由于水解法对反应装置的要求不像水热法那么高, 所以从经济的角度看, 它很适合大规模生产使用, 但它也有产品分散性差、结构和形貌难以控制等缺点。在水解法制备 BiOX 微纳米材料的过程中, 作为铋源的  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  中的  $\text{Bi}^{3+}$  先和水作用生成  $\text{BiONO}_3$  和  $\text{H}^+$ , 然后卤素离子和  $\text{BiONO}_3$  反应生成产物 BiOX [2]。

作为制备 BiOX 微纳米材料较早使用的方法, 目前已有许多相关研究人员报道了他们的成果。Ye [37] 等人以  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  为原料, 室温下溶解后形成  $\text{BiONO}_3$ , 然后在盐酸中发生水解反应成功合成了 BiOCl。研究发现, 在前驱体溶液中加入盐酸后, 通过调节搅拌时间可得到不同形貌的样品。图 6 显示了四种样品的形貌, 搅拌 20 分钟得到的样品为厚度约为 50 nm 的纳米片状, 当搅拌时间增加到 40 分钟形成花状, 纳米片数量减少。延长搅拌时间到 60 分钟, 样品呈现出规则的花状层次结构。随着反应时间的进一步延长, 120 分钟后, 由于过度生长, 会对半导体的花状形态产生负面影响。在 500 W 氙灯的照射

下, 搅拌 60 分钟得到的样品对 RhB 的去除效果最好, 表现出最强的光催化活性。



**Figure 6.** The SEM images of BiOCl prepared with different stirring times: (a) 20 min; (b) 40 min; (c) 60 min; (d) 120 min

**图 6.** 不同搅拌时间制得 BiOCl 的 SEM 图: (a) 20 分钟; (b) 40 分钟; (c) 60 分钟; (d) 120 分钟

本文对目前报道的 BiOX ( $X = F, Cl, Br$ )微纳米材料的光催化活性进行了汇总比较, 研究发现在氙灯或者卤素灯模拟的可见光辐照下, 光源的种类、光源的功率大小、污染物的种类及浓度等变化, 对染料的降解时间和降解效率都有明显影响, 如表 3 所示。

**Table 3.** Summary of the photocatalytic performances of BiOX micro/nanomaterials towards organic pollutants

**表 3.** 部分 BiOX 样品光催化降解有机污染物情况汇总表

样品	光源	污染物	降解时间	降解效果
BiOCl 纳米板[29]	300 W 氙灯	100 mL 10 mg/L RhB	300 分钟	接近 100%
BiOCl 微米花[31]	300 W 氙灯	100 mL 10 mg/L RhB	30 分钟	95.3%
BiOF 颗粒[32]	200 W 卤素灯	300 mL 双氯酚酸钾	160 分钟	约 15%
BiOBr 微球[34]	25 W 氙灯	250 mL 10 mg/L 咖啡酸	60 分钟	约 80%
BiOCl 薄片[35]	35 W 氙灯	20 mL 0.01 mmol RhB	90 分钟	42%
BiOCl 纳米花[36]	350 W 氙灯	50 mL 2.5 mg/L CBZ	40 分钟	约 57%
BiOCl 纳米板[37]	300 W 氙灯	100 mL 10 mg/L RhB	10 分钟	约 99%
BiOCl 微米花[37]	500 W 氙灯	100 mL 10 mg/L RhB	30 分钟	接近 100%
BiOF 纳米片[38]	300 W 氙灯	200 mL 7.5 mg/L RhB	90 分钟	约 70%
BiOBr 纳米片[39]	300 W 氙灯	50 mL 2.5 mg/L CBZ	20 分钟	约 90%

### 3. 增强 BiOX ( $X = F, Cl, Br$ )光催化性能的方法

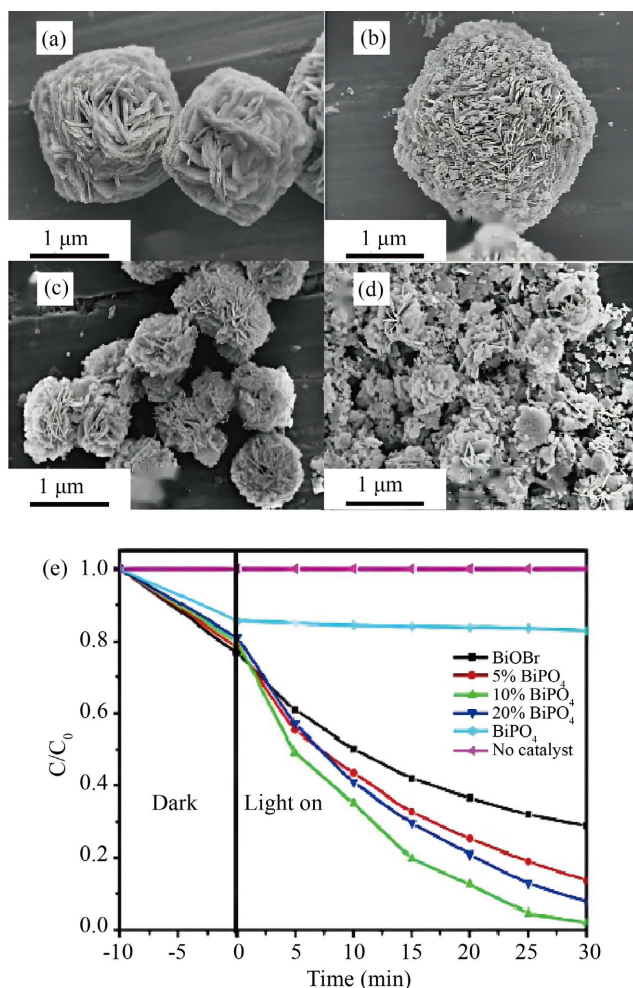
尽管 BiOX 微纳米材料本身光催化性能已较为优越, 但由表 3 可见其在实际应用中仍然面临着许多

问题,部分材料降解有机物的效果仍不理想。研究表明,  $\text{BiOF}$  和  $\text{BiOCl}$  的带隙较大,使得它们只对紫外光响应。 $\text{BiOBr}$  在可见光照射下能发挥其催化作用,但光生电子与空穴的复合使其光催化性能仍不理想[40]。所以,对  $\text{BiOX}$  材料而言,很难同时保持敏感的光响应性、良好的载流子迁移效率和较强的氧化还原能力。为解决以上问题,常用的方法有构造异质结、元素掺杂等[2] [3] [4] [5]。

### 3.1. 构造异质结

异质结结构的合成需要有两个或两个以上能带结构匹配良好的半导体之间相互耦合。与单一组分的  $\text{BiOX}$  相比,与其他半导体光催化剂耦合的复合材料可以有效地抑制电子-空穴对的重组,拓宽光催化剂的吸收波长[41],使材料的适用范围从紫外光区向可见光区移动。人们通常选用铋基半导体材料、金属氧化物等材料来和  $\text{BiOX}$  进行耦合。

铋基半导体是与  $\text{BiOX}$  耦合中应用最广泛的材料之一。Liu [42]等人采用溶剂热法合成了  $\text{BiPO}_4/\text{BiOBr}$  复合材料。该异质结为 p-n 型,其中  $\text{BiPO}_4$  为 n 型半导体材料,  $\text{BiOBr}$  为 p 型半导体材料。在合成过程中,通过调节  $\text{BiPO}_4$  的含量为 5%、10% 和 20%,得到了三种样品。如图 7(a)所示,纯  $\text{BiOBr}$  为纳米片组



**Figure 7.** The SEM images of the composites prepared by coupling different contents of  $\text{BiPO}_4$ : (a) 0; (b) 5%; (c) 10%; (d) 20%; (e) the image of degradation efficiency

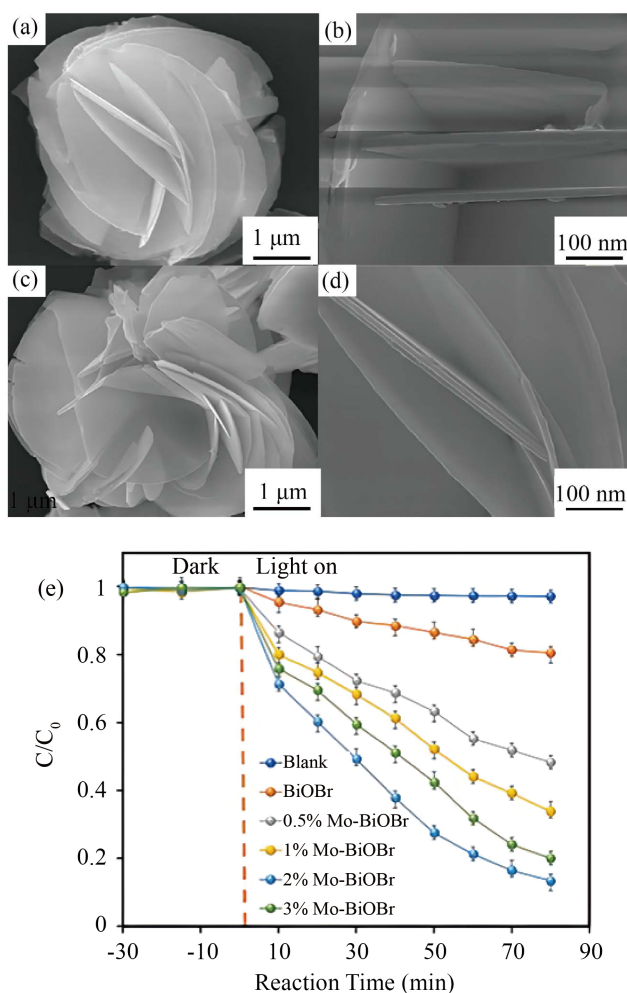
**图 7.** 耦合不同含量的  $\text{BiPO}_4$  后复合材料 SEM 图: (a) 0; (b) 5%; (c) 10%; (d) 20%; (e) 降解效果图



成的微球状。随着  $\text{BiPO}_4$  的添加可以看到在  $\text{BiOBr}$  的表面出现了  $\text{BiPO}_4$  纳米颗粒, 但当  $\text{BiPO}_4$  的含量增加到 20% 时, 部分  $\text{BiOBr}$  微球就会分解, 不利于形成  $\text{BiPO}_4/\text{BiOBr}$  异质结构, 如图 7(b)~(d) 所示。 $\text{BiOBr}$  及三种复合材料降解  $\text{RhB}$  的效果如图 7(e) 所示。在没有光催化剂的条件下,  $\text{RhB}$  的浓度变化十分微弱, 这说明在可见光照射下,  $\text{RhB}$  的降解可以忽略不计。可见光照射 30 分钟后, 纯  $\text{BiOBr}$  对  $\text{RhB}$  的去除率为 71.3%, 而三种复合材料对  $\text{RhB}$  的去除率均优于纯  $\text{BiOBr}$ , 分别为 86.4%、98% 和 92.3%。这说明  $\text{BiPO}_4$  的添加是提升  $\text{BiOBr}$  光催化活性的关键, 且添加 10%  $\text{BiPO}_4$  得到的复合材料拥有最强的光催化活性。

### 3.2. 元素掺杂

除构建异质结外, 元素掺杂也是一种增强  $\text{BiOX}$  微纳米材料光催化活性的常见方法。元素掺杂的原理是将非金属或金属杂原子引入晶面, 从而进一步减小带隙, 扩大光吸收范围, 促进光生载流子的分离 [41]。根据掺杂元素的种类不同, 可以将该方法分为非金属掺杂、金属掺杂以及双掺杂。非金属中, B、C、N、S 和 I 均已被报道适合做  $\text{BiOCl}$ 、 $\text{BiOBr}$  的掺杂剂。在金属元素中, Al、Zn、Sn、In、Pt 等元素也可以用于制备金属掺杂的  $\text{BiOX}$ 。



**Figure 8.** The SEM images of  $\text{BiOBr}$  after doping different contents of Mo: (a)~(b) 0; (c)~(d) 2%; (e) the image of degradation efficiency  
**图 8.** 掺杂不同量 Mo 制得  $\text{BiOBr}$  的 SEM 图: (a)~(b) 0; (c)~(d) 2%; (e) 降解效果图

Wu [43]等人采用溶剂热法合成得到了掺杂 Mo 的 BiOBr 纳米材料。通过调整掺杂剂浓度为 0.5%、1%、2% 和 3%，共制得四种样品。其中 2% Mo-BiOBr 与纯 BiOBr 的形貌对比如图 8(a)~(d)所示。低分辨率下两种样品均为规则的纳米花状结构。局部放大后发现，未掺杂的 BiOBr 呈现出均匀分散的片状，而 Mo 掺杂剂的引入并没有引起 BiOBr 形貌的明显变化。在 300 W 氙灯模拟的太阳光照射下，各样品对磺酰胺的降解效果如图 8(e)所示。结果显示掺杂了 Mo 的 BiOBr 比纯 BiOBr 拥有更强的光催化活性。当 Mo 的含量为 2% 时，得到的材料光催化活性最强，其性能是未掺杂样品的 2.3 倍。在降解过程中，羟基自由基和超氧负离子发挥了至关重要的作用，而空穴  $h^+$  的贡献较小，这也说明掺杂特定金属元素能提高 BiOX 微纳米材料的光催化活性。

#### 4. 结论与展望

本文主要综述了液相法合成 BiOX (X = F, Cl, Br)微纳米材料的研究进展，并概括了一些影响样品形貌和光催化活性的因素。作为重要光催化剂之一，BiOX (X = F, Cl, Br)的合成方法远不止局限于本文所述的四类。评价任何光催化剂首先都会从制备方法的难易入手。对于 BiOX (X = F, Cl, Br)微纳米材料而言，现有的制备方法已十分简化。所以，未来研究的重点应该在提高材料的光催化效率上，同时降低合成成本、实现大规模生产和使用也是值得人们关注的。科学研究从不缺少机会和挑战，希望在全体相关研究人员的努力之下，BiOX (X = F, Cl, Br)微纳米材料的研究能够取得突破性进展。

#### 基金项目

感谢江苏省大学生创新训练项目(202210304023Z, 202210304099Y)和南通大学大型仪器测试基金(KFJN2206、KFJN2211)的支持。

#### 参考文献

- [1] Maile, F.J., Pfaff, G. and Reynders, P. (2005) Effect Pigments—Past, Present and Future. *Progress in Organic Coatings*, **54**, 150-163. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2005.07.003>
- [2] Meng, L.Y., Qu, Y., Jing, L.Q., et al. (2021) Recent Advances in BiOBr-Based Photocatalysts for Environmental Remediation. *Chinese Chemical Letters*, **32**, 3265-3276. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2021.03.083>
- [3] Ye, L.Q., Su, Y.R., Jin, X.L., et al. (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>
- [4] Chen, Z., Zeng, J., Di, J., et al. (2017) Facile Microwave-Assisted Ionic Liquid Synthesis of Sphere-Like BiOBr Hollow and Porous Nanostructures with Enhanced Photocatalytic Performance. *Green Energy & Environ*, **2**, 124-133. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2017.01.005>
- [5] Yang, C., Deng, K., Peng, T., et al. (2011) Enhanced Solid-Phase Photocatalytic Degradation Activity of a Poly(vinyl chloride)-TiO<sub>2</sub> Nanocomposite Film with Bismuth Oxyiodide. *Chemical Engineering & Technology*, **34**, 1-8. <https://doi.org/10.1002/ceat.201000450>
- [6] Ahmad, I., Shukrullah, S., Naz, M.Y., et al. (2022) Designing and Modification of Bismuth Oxyhalides BiOX (X = Cl, Br and I) Photocatalysts for Improved Photocatalytic Performance. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **105**, 1-33. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.09.030>
- [7] 董腾飞, 蒋官澄, 李奕政, 等. BiOBr 光催化处理聚合物水基钻井液[J]. 钻井液与完井液, 2021, 38(6): 748-753.
- [8] 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>
- [9] 季璐璐, 许雪棠, 黄经发, 等. BiOBr 微纳米材料的制备及其光催化降解含酚废水的研究[J]. 无机盐工业, 2018, 50(8): 78-81.
- [10] 张凯, 姜正松. 溴化氧铋的水热合成及其电化学性能研究[J]. 江苏理工学院学报, 2019, 25(6): 37-42.
- [11] 赵琨. BiOBr 光催化降解均三甲苯研究[D]: [硕士学位论文]. 济南: 山东大学, 2018.

- [12] 张燕祥. BiOCl 光催化剂的制备及其催化性能[J]. 电子世界, 2017(7): 51-52.
- [13] 赵杨. BiOCl 光催化材料功能化及降解有机污染物研究[D]: [硕士学位论文]. 大连: 大连理工大学, 2020.
- [14] 刘敏毅, 王玉娟, 王亚丽, 等. 氢氧化铋半导的制备及其光催化性能的应用研究[J]. 福建工程学院学报, 2018, 16(4): 356-371.
- [15] 邵良志. BiOCl 纳米片的制备、修饰及催化性能研究[D]: [硕士学位论文]. 淮南: 安徽理工大学, 2018.
- [16] 胡明玥, 李东亚, 孙靖宇, 等. 玫瑰花状分级结构 BiOCl 的制备及其光降解罗丹明 B 的性能[J]. 化工环保, 2018, 38(4): 419-424.
- [17] 王洛. BiOX (X = F, Cl) 的制备及电化学性能研究[D]: [硕士学位论文]. 湘潭: 湘潭大学, 2017.
- [18] 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>
- [19] Yang, Y.X., Geng, L., Guo, Y.H., *et al.* (2017) Morphology Evolution and Excellent Visible-Light Photocatalytic Activity of BiOBr Hollow Microspheres. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **92**, 1236-1247. <https://doi.org/10.1002/jctb.5117>
- [20] Lv, X.C., Yan, D.Y.S., Lam, F.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>
- [21] Chang, L.L., Pu, Y.P., Shen, G.D., *et al.* (2020) Excellent Adsorption-Photocatalysis Synergistic Activity of 3D-3D Flower-Like BiOBr/Grapheme Hydrogel Composite and the Removal of Potassium Butyl Xanthate. *New Journal of Chemistry*, **44**, 2479-2488. <https://doi.org/10.1039/C9NJ06060J>
- [22] Xiong, J., Cheng, G., Li, G.F., *et al.* (2011) Well-Crystallized Square-Like 2D BiOCl Nanoplates: Mannitol-Assisted Hydrothermal Synthesis and Improved Visible-Light-Driven Photocatalytic Performance. *RSC Advances*, **1**, 1542-1552. <https://doi.org/10.1039/c1ra00335f>
- [23] Song, J.M., Mao, C.J., Niu, H.L., *et al.* (2010) Hierarchical Structured Bismuth Oxychlorides: Self-Assembly from Nanoplates to Nanoflowers via a Solvothermal Route and their Photocatalytic Properties. *CrystEngComm*, **12**, 3875-3881. <https://doi.org/10.1039/c003497p>
- [24] Peng, S., Li, L., Zhu, P., *et al.* (2013) Controlled Synthesis of BiOCl Hierarchical Self-Assemblies with Highly Efficient Photocatalytic Properties. *Chemistry: An Asian*, **8**, 258-268. <https://doi.org/10.1002/asia.201200856>
- [25] 郑旭阳, 葛建华, 陈羽冲, 等. 含氧空位 BiOCl 纳米片的制备及光降解性能研究[J]. 安徽理工大学学报(自然科学版), 2021, 41(4): 18-24.
- [26] 杨智民. BiOCl 纳米片/氧化还原染料光致变色体系的构建及性能研究[D]: [硕士学位论文]. 济南: 山东大学, 2020.
- [27] Otilia Diaz, N., Rodríguez, C.A., Duran-Alvarez, J.C., *et al.* (2021) A Theoretical and Experimental Approach for Photocatalytic Degradation of Caffeic Acid Using BiOBr Microspheres. *Materials Science & Engineering B*, **273**, Article ID: 115432. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115432>
- [28] Zhang, Z.P., Li, S., Guan, Y., *et al.* (2021) Rational Fabrication Flowerlike BiOBr with Oxygen Vacancy for Enhancing Photocatalytic Performance to Remove Gaseous Mercury. *Chemical Physics Letters*, **785**, Article ID: 139164. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2021.139164>
- [29] Hao, Z.X., Lv, X.W., Hou, W.X., *et al.* (2021) Facile Synthesis of BiOCl Single-Crystal Photocatalyst with High Exposed (001) Facets and Its Application in Photocatalytic Degradation. *Inorganic Chemistry Communications*, **134**, Article ID: 109038. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2021.109038>
- [30] 杨浩, 郑华艳, 常瑜, 等. 以共沉淀法为基础的铜基催化剂制备新技术的研究进展[J]. 化工进展, 2014, 33(2): 379-386.
- [31] Wang, J.H. and Zhang, Z.M. (2020) Co-Precipitation Synthesis and Photocatalytic Properties of BiOCl Microflowers. *Optik—International Journal for Light and Electron Optics*, **204**, Article ID: 164149. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.164149>
- [32] Alzamly, A., Bakiro, M., Ahmed, S.H., *et al.* (2019) Construction of BiOF/BiOI Nanocomposites with Tunable Band Gaps as Efficient Visible-Light Photocatalysts. *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry*, **375**, 30-39. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.01.031>
- [33] He, D., Hao, H., Chen, D., *et al.* (2016) Rapid Synthesis of Nano-Scale CeO<sub>2</sub> by Microwave-Assisted Sol-Gel Method and Its Application for CH<sub>3</sub>SH Catalytic Decomposition. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **4**, 311-318. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.11.019>

- [34] Xu, Z., Zhang, C., Zhang, Y., *et al.* (2022) BiOCl-Based Photocatalysts: Synthesis Methods, Structure, Property, Application, and Perspective. *Inorganic Chemistry Communications*, **138**, Article ID: 109277. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109277>
- [35] Wu, S.J., Wang, C., Cui, Y.F., *et al.* (2011) BiOCl Nano/Microstructures on Substrates: Synthesis and Photocatalytic Properties. *Materials Letters*, **65**, 1344-1347. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.01.078>
- [36] An, W.J., Cui, W.Q., Liang, Y.H., *et al.* (2015) Surface Decoration of BiPO<sub>4</sub> with BiOBr Nanoflakes to Build Heterostructure Photocatalysts with Enhanced Photocatalytic Activity. *Applied Surface Science*, **351**, 1131-1139. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.06.098>
- [37] Ye, P., Xie, J.J., He, Y.M., *et al.* (2013) Hydrolytic Synthesis of Flowerlike BiOCl and Its Photocatalytic Performance under Visible Light. *Materials Letters*, **108**, 168-171. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.06.059>
- [38] Zhang, A., Teng, F., Zhai, Y.F., *et al.* (2019) Controllable Synthesis and Efficient Photocatalytic Activity of BiOF Nanodisks Exposed with {101} Facets, Instead of {001} Facets. *Journal of Alloys and Compounds*, **794**, 127-136. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.04.239>
- [39] Xu, S., Gao, X.Y., Xu, W.F., *et al.* (2022) Efficient Photocatalytic Degradation of Commercial Pharmaceutical Contaminants of Carbamazepine Using BiOBr Nanosheets under Visible-Light Irradiation. *Materials Science in Semiconductor Processing*, **137**, Article ID: 106207. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.106207>
- [40] 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**, 1-20. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.06.022>
- [41] Li, Y., Jiang, H.Y., Wang, X., *et al.* (2021) Recent Advances in Bismuth Oxyhalide Photocatalysts for Degradation of Organic Pollutants in Wastewater. *RSC Advances*, **11**, 26855-26857. <https://doi.org/10.1039/D1RA05796K>
- [42] Liu, Z.S., Wu, B.T., Niu, J.N., *et al.* (2015) BiPO<sub>4</sub>/BiOBr *p-n* Junction Photocatalysts: One-Pot Synthesis and Dramatic Visible Light Photocatalytic Activity. *Materials Research Bulletin*, **63**, 187-193. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.12.020>
- [43] Wu, Y.Y., Ji, H.D., Liu, Q.M., *et al.* (2022) Visible Light Photocatalytic Degradation of Sulfanilamide Enhanced by Mo Doping of BiOBr Nanoflowers. *Journal of Hazardous Materials*, **424**, Article ID: 127563. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127563>