

►► **BiOX (X=Cl、I) /TiO₂**
纳米复合阵列
的可控构筑及其
有机污染物降解性能研究 ◀◀

BiOX(X=Cl、I)/TiO₂ NAMI FUHE ZHENLIE
DE KEKONG GOUZHU JIQI
YOUJI WURANWU JIANGJIE XINGNENG YANJIU

刘家琴 吴玉程 著



合肥工业大学出版社
HEFEI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

BiOX($X=\text{Cl}, \text{I}$)/ TiO_2 纳米 复合阵列的可控构筑及其 有机污染物降解性能研究

刘家琴 吴玉程 著



合肥工业大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

BiOX(X=Cl,I)/TiO₂纳米复合阵列的可控构筑及其有机污染物降解性能研究/刘家琴,吴玉程著. —合肥:合肥工业大学出版社,2017.4
ISBN 978-7-5650-3341-4

I. ①B… II. ①刘…②吴… III. ①纳米材料—复合材料—研究
IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 088699 号

BiOX(X=Cl,I)/TiO₂纳米复合阵列的可控构筑及其有机污染物降解性能研究

刘家琴 吴玉程 著

责任编辑 权 怡

出 版	合肥工业大学出版社	版 次	2017 年 8 月第 1 版
地 址	合肥市屯溪路 193 号	印 次	2017 年 6 月第 1 次印刷
邮 编	230009	开 本	710 毫米×1010 毫米 1/16
电 话	总 编 室:0551-62903038 市场营销部:0551-62903198	印 张	9
网 址	www.hfutpress.com.cn	字 数	138 千字
E-mail	hfutpress@163.com	印 刷	安徽联众印刷有限公司
		发 行	全国新华书店

ISBN 978-7-5650-3341-4

定价: 25.00 元

如果有影响阅读的印装质量问题,请与出版社市场营销部联系调换。

前 言

本书研究工作是在吴玉程教授的悉心指导下完成的,在此谨向我的导师吴玉程教授致以崇高的敬意和衷心的感谢。本书基于研究成果总结而成。此研究得到了国家自然科学基金“纳米制造的基础研究”重大研究计划培育项目(91023030)、国家自然科学基金(51272062, 51302060, 51402078, 51128201, 51172059)、安徽省自然科学基金(1408085QE85)、安徽省国际科技合作计划项目(10080703017)和合肥工业大学学术新人提升计划B项目(JZ2016HGTB0711)等项目的资助,以铋系层状半导体化合物 BiOX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)和有序 TiO_2 纳米管阵列(TiO_2 Nanotube Arrays, TNTAs)应用于光催化技术为目的,进行新型高性能光催化材料的可控制备与有机污染物降解性能研究:采用有效方法实现了 BiOX ($X = \text{Cl}, \text{I}$)纳米片在有序 TiO_2 纳米管内外表面的可控负载,发展了新型 BiOX ($X = \text{Cl}, \text{I}$)/ TiO_2 纳米复合阵列薄膜光催化材料;针对 $\text{BiOCl}/\text{TiO}_2$ 体系仅对紫外光响应的应用瓶颈,进一步将Ag纳米颗粒导入 $\text{BiOCl}/\text{TiO}_2$ 体系,调控制备了一种可见光响应的新型Ag-BiOCl/ TiO_2 纳米复合阵列薄膜光催化材料;此外,通过引入一种可生物降解的表面活性剂PVA,发展了一种简易、环境友好、微结构与性能可调控的微纳分级结构BiOCl光催化材料的合成方法;针对上述几种目标材料对有机物污染物的催化降解性能与机理进行了深入探究,取得了一系列原创性的研究成果,为半导体光催化材料的发展提供了理论依据和技术支撑。

在本书的研究过程中,得到了合肥工业大学材料科学与工程学院黄新民、刘宁、杜晓东、吕琚、张勇、谢奎、苏海林、郑玉春、舒霞、徐光青、马勇、王岩、崔接武等老师在各个方面的指导和建议,得到了中科院固体物理研究所孟国文、李广海、孔明光老师和合肥工业大学分析测试中心刘衍芳、汪洋、洪雨、张竞成、章天赐等老师在样品表征和分析方面给予的支持和帮助,以及本人所在课题组的胡小晔、周琪、秦永强、郑红梅、刘灵娟、胡家佳、卞海东、张鹏杰、惠佳宁、阮丽丽、徐娟和张剑芳等成员的支持和帮助,在此一并向他们表示衷心的感谢。

由于作者水平有限,写作中难免出现错误,敬请读者批评指正!

作 者

2016 年 11 月于合肥

目 录

第一章 绪 论	(001)
1.1 前言	(001)
1.2 有机污染物及其处理技术	(002)
1.2.1 有机污染物现状及危害	(002)
1.2.2 有机污染物处理技术	(003)
1.3 光催化技术	(004)
1.3.1 光催化技术概述	(004)
1.3.2 光催化技术的特点	(005)
1.3.3 光催化原理	(006)
1.4 半导体光催化材料概述	(007)
1.5 BiOX(X=Cl、Br、I)光催化材料的研究进展	(008)
1.5.1 BiOX(X=Cl、Br、I)光催化材料概述	(008)
1.5.2 BiOX(X=Cl、Br、I)光催化材料的制备方法	(011)
1.5.3 BiOX(X=Cl、Br、I)光催化材料研究中的关键问题	(012)
1.5.4 提高 BiOX(X=Cl、Br、I)光催化性能的有效途径	(013)
1.6 TiO ₂ 纳米管阵列薄膜光催化材料的研究进展	(022)
1.6.1 TiO ₂ 纳米管阵列概述	(022)
1.6.2 TiO ₂ 纳米管阵列的制备方法	(022)
1.6.3 TiO ₂ 纳米管阵列的改性	(024)
1.7 研究的内容及意义	(028)

第二章 BiOCl/TiO ₂ 纳米复合阵列的可控制备与性能	(030)
2.1 引言	(030)
2.2 实验部分	(031)
2.2.1 实验设备	(031)
2.2.2 材料及药品	(032)
2.2.3 BiOCl/TiO ₂ 纳米复合阵列的制备	(032)
2.2.4 样品的表征	(034)
2.2.5 光催化实验和光电流测试	(035)
2.3 结果与讨论	(036)
2.3.1 TNTAs 的 FESEM 分析	(036)
2.3.2 BiOCl/TNTAs 的 FESEM 和 HRTEM 分析	(037)
2.3.3 XRD 分析	(044)
2.3.4 XPS 分析	(045)
2.3.5 BET 比表面积分析	(046)
2.3.6 BiOCl/TNTAs 对有机污染物光催化降解性能分析	(048)
2.3.7 光催化性能增强机理分析	(050)
2.3.8 瞬时光电流响应分析	(053)
2.4 本章小结	(055)
第三章 BiOI/TiO ₂ 纳米复合阵列的可控制备及性能	(056)
3.1 引言	(056)
3.2 实验部分	(057)
3.2.1 实验设备、材料及药品	(057)
3.2.2 BiOI/TiO ₂ 纳米复合阵列的制备	(057)
3.2.3 样品的表征	(058)
3.2.4 光电催化实验和光电流测试	(058)
3.3 结果与讨论	(059)
3.3.1 FESEM 和 HRTEM 分析	(060)

3.3.2	XRD 分析	(062)
3.3.3	XPS 分析	(063)
3.3.4	UV-vis DRS 分析	(064)
3.3.5	BET 比表面积分析	(065)
3.3.6	BiOI/TNTAs 对有机污染物光电催化降解性能分析 ..	(066)
3.3.7	光电催化活性增强机理分析	(068)
3.3.8	瞬时光电流响应分析	(070)
3.4	本章小结	(072)
第四章	Ag-BiOCl/TiO ₂ 纳米复合阵列的可控制备与性能	(073)
4.1	引言	(073)
4.2	Ag 和 BiOCl 的负载顺序优化	(074)
4.3	实验部分	(076)
4.3.1	实验设备、材料及药品	(076)
4.3.2	Ag-BiOCl/TiO ₂ 纳米复合阵列的制备	(076)
4.3.3	样品的表征	(077)
4.3.4	光催化实验	(077)
4.4	结果与讨论	(078)
4.4.1	FESEM 和 HRTEM 分析	(078)
4.4.2	XRD 分析	(083)
4.4.3	XPS 分析	(084)
4.4.4	UV-vis DRS 分析	(086)
4.4.5	BET 比表面积分析	(087)
4.4.6	Ag-BiOCl/TNTAs 对有机污染物光催化降解性能分析	(088)
4.5	本章小结	(094)
第五章	微纳分级结构 BiOCl 光催化材料的可控合成及性能	(095)
5.1	引言	(095)

5.2 实验部分	(096)
5.2.1 样品的制备	(096)
5.2.2 样品的表征	(096)
5.2.3 光催化实验	(097)
5.3 实验结果与讨论	(097)
5.3.1 XRD 分析	(097)
5.3.2 FESEM 和 HRTEM 分析	(098)
5.3.3 微纳分级结构 BiOCl 花状微球的形成机理分析	(100)
5.3.4 BET 比表面积分析	(102)
5.3.5 光学吸收特性分析	(103)
5.3.6 微纳分级结构 BiOCl 对有机污染物光催化降解性能分析	(104)
5.3.7 PVA 引入量对目标 BiOCl 产物微观结构和光催化性能的 影响分析	(105)
5.4 本章小结	(108)
第六章 总结与展望	(109)
6.1 全书总结	(109)
6.2 创新之处	(111)
6.3 工作展望	(112)
参考文献	(114)

第一章 绪 论

1.1 前 言

环境污染问题是 21 世纪人类面临的重大挑战之一。环境是人类生存和活动的场所,人类为了满足生活和生产活动的需求,一方面向环境索取资源和能源,一方面又将生活和生产中产生的废物排泄到环境中^[1]。伴随地球人口数量的不断膨胀和人类活动能力的不断增强,当人类向环境的索取超过了环境所能提供的能力、排放到环境中的废物超越了环境的自净能力,环境质量就会下降,即发生了环境污染,人类的生存和发展就会受到危害^[2]。

环境污染给生态系统造成直接的破坏和影响,如沙漠化、森林破坏等,也会给人类社会造成间接的危害,如温室效应、酸雨和臭氧层破坏等^[3]。环境污染的直接后果是人类生存环境的恶化,影响人类的生活质量、身体健康和生产活动,例如大气环境污染造成空气质量下降、人类发病率和死亡率上升等,水环境污染使水质严重恶化,饮用水质量下降,引起胎儿早产或畸形等,这些环境污染问题严重威胁着人类的健康与发展^[4]。然而,由环境污染所衍生的环境效应往往具有滞后性,污染发生当时不易被察觉,一旦发现就表示环境污染到相当严重的程度。因此,环境污染治理新技术以及新材料的研发和应用,是当今各国政府投资和研究的热点与重点,对实现人类社会的可持续发展具有重要意义。

1.2 有机污染物及其处理技术

1.2.1 有机污染物现状及危害

水环境是地球生态环境的一部分,是人类生命之源。水环境污染是指水体因某种物质的介入,而导致其化学、物理、生物或者放射性污染等方面特性的改变,从而影响水的有效利用,危害人体健康或者破坏生态环境,造成水质恶化的现象。日趋加剧的水环境污染,已对人类的生存和发展构成严重威胁,成为人类健康、社会可持续发展的重大障碍。据世界权威机构调查,在发展中国家,各类疾病中有 8% 是由于饮用不安全水而传播的,每年因饮用不安全水至少造成全球 2000 万人死亡,因此,水污染被称作“世界头号杀手”^[5]。

国内外统计资料和研究报道表明:水体中的污染物主要来自于有机物。水体中的有机物大致可分为两大类:一类是天然有机物(NOM),主要是指动植物在自然循环过程中经腐烂分解所产生的大分子有机物,包括腐殖质、微生物分泌物、溶解的植物组织和动物废弃物;另一类是人工合成的有机物(SOC),包括农药、商业用途的合成物及一些工业废弃物。水体中的有机物主要来源于两大方面^[6-7]:一是外界向水体中排放的有机物,二是生长在水体中的生物群体产生的有机物以及水体底泥释放的有机物。前者包括地面径流和浅层地下水从土壤中渗沥出的有机物,主要是腐殖质、农药、杀虫剂、化肥及城市污水和工业废水向水体排放的有机物、大气降水携带的有机物、水面养殖投加的有机物等,后者的排放量在总的有机物中所占比例很小,但是对于富营养化水体,如湖泊、水库,则是不可忽略的因素。

水体中的有机污染物已被发现大量存在,如三氯甲烷(CHCl_3)、多氯联苯(PCBs)、杀虫剂、卤代脂肪烃、多环芳烃(PAHs)等^[6],其种类繁多,成分复杂,大多具有毒性,尤其是持久性有机污染物(POPs)。与常规有机污染物不同,持久性有机污染物对人类健康和自然环境危害更大,在自然界中滞留时间长,极难降解,毒性强,能导致全球性的传播,被生物体摄入后不易分解,

并沿着食物链放大^[8]。很多持久性有机污染物不仅具有致癌、致畸、致突变性,而且还具有内分泌干扰作用^[9]。研究表明持久性有机污染物对人类影响会持续几代,对人类生存繁衍和可持续发展构成重大威胁。因此,发展高效的有机污染物处理技术已经成为亟需解决的全球性重要课题。

1.2.2 有机污染物处理技术

目前,水体中有机污染物处理技术主要概括为以下几类。

(1)生物处理技术:是利用微生物的生化作用,将有害的有机物分解、转化成无害物质,达到废水净化的目的^[10-11]。例如,利用生物过滤法和活性污泥法处理生活污水或有机生产废水,将有机物转化或降解成无机盐等。生物技术是当前主要应用的有机污染物处理技术,据统计全世界生物法处理的废水量占总处理水量的65%。

(2)化学氧化技术:是利用强氧化剂的氧化性将废水中的有机污染物氧化降解为无害物质,从而达到去除有机污染物的目的。主要包括臭氧氧化法、氯化法、焚烧法等,常见的氧化剂有氯、二氧化氯、臭氧、双氧水(过氧化氢)、高氯酸和次氯酸盐等^[12-14]。

(3)物化技术:是指采用物理化学的基本方法来去除水中的有机污染物,主要包括吸附法、萃取法等^[12,15]。物理吸附法主要是利用活性炭、吸附树脂、硅藻土、高岭土等吸附剂对大多数有机污染物进行吸附去除。萃取法是利用可溶性有机污染物在两种溶剂中的溶解度不同来分离和去除有机污染物。

(4)催化氧化技术:包括电催化氧化法、湿式催化氧化法、光催化法等^[12-14]。电催化氧化法是在外加电场作用下,通过阳极反应直接降解有机物或者产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、臭氧等强氧化剂来降解有机物的方法;湿式催化氧化法是在一定温度、压力和催化剂作用下,经空气氧化使污水中的有机物被氧化分解成无机物或有机小分子等无害物质,达到净化目的;光催化法是一种利用催化剂在光照条件下产生的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)等强氧化性基团,将有机污染物彻底降解成 H_2O 、 CO_2 等无机分子,从而有效去除有机污染物的高效、绿色的高级氧化技术。

常规有机污染物处理方法都不同程度地存在各自缺点:生物法对于含

有难生化降解有机污染物废水的处理,往往难以满足净化要求。化学氧化法虽然能够将难生化降解有机污染物直接矿化或通过氧化提高有机污染物的可生化性,然而通常使用的臭氧、H₂O₂、氯系、KMnO₄等氧化剂具有氧化能力不够强、有选择性等缺点,因而不能够有效地将种类繁多的有机污染物彻底地氧化降解。物化技术的缺点是去除效率低、运转费用高,并可能会带来二次污染。电催化氧化法需要外加电场作用,湿式催化氧化法需要在一定的温度和压力条件下进行,这在一定程度上也制约了其在有机污染物处理中的发展和应用。因此,氧化能力强、降解速率快、无二次污染、反应条件温和、成本低、易操作、有望利用太阳能的光催化技术为有机污染物治理提供了一条全新的绿色途径。

1.3 光催化技术

1.3.1 光催化技术概述

光催化(Photocatalysis)是光与催化的合成词,是一种在光的辐照下,自身不发生化学变化,却可以促进化学反应的物质,就像植物光合作用中的叶绿素。1972年,日本著名科学家 Fujishima 和 Honda^[16]用 380nm 的紫外光照射半导体 TiO₂单晶电极,发现了水的光解反应产生氢气,即半导体材料的“本多-藤岛效应”,开创了非均相光催化的新纪元,同时掀起了利用光催化分解水来解决能源危机的研究热潮。20世纪70年代后期,Fank 和 Bard^[17]关于水中氰化物在 TiO₂上的光分解研究以及 Carey 等^[18]关于 TiO₂在紫外光下催化降解多氯联苯的研究,为光催化技术的迅速发展起到了极大的推动作用。人们第一次清楚地认识到半导体催化材料对有机污染物的氧化分解功能则始于 1983 年 Ollis 等^[19,20]人在 TiO₂敏化体系中发现的卤化有机物如三氯乙烯、三氯甲烷等的光催化氧化分解现象,这一功能的发现为利用清洁的太阳能解决环境污染和能源危机两大难题提供了新的方法和手段,因而立即成为半导体光催化研究中最活跃的领域。

大量的研究表明:半导体光催化技术不仅能够有效清除水和空气

中的各种有机污染物(烷烃、酚类、芳香化合物及相应卤代物、染料、杀虫剂等),而且能够将无机污染物转化为无毒形式,此外,光催化技术还可以用于除菌,杀死癌细胞等。如今,光催化技术已经发展成为一门新兴的交叉学科。广泛而深入的研究表明:大量的半导体材料具有光催化作用,光催化机理也逐步被揭示,数百种主要的有机或无机污染物都可用光催化氧化的方法分解。Blake^[21]报道列举了 300 多种可被光催化降解的有机物。因此,光催化技术为土壤、水和大气有机物污染治理提供了一条全新的、充满希望的途径。利用光催化技术可将大多数有害有机物、污染物臭气、病毒等氧化降解成无毒物质,如 CO_2 、 H_2O 及各种无机离子等,从而实现无害化;同时,光催化过程采用半导体材料作为光催化剂,在常温常压下进行,并有望利用太阳光做光源,从而大大降低了污染物处理成本。

1.3.2 光催化技术的特点

半导体光催化技术与其他污染物处理技术相比,具有以下特点和优势:

(1) 半导体光催化材料廉价、无毒、稳定,便于运输、储存。

(2) 氧化能力强,对降解对象无选择性。光催化降解过程中的氧化剂主要是羟基自由基($\cdot\text{OH}$),其氧化性高于常见的臭氧、双氧水、高锰酸钾、次氯酸等,对于难以氧化的某些有机物如三氯甲烷、四氯化碳、六氯苯等都能够有效的氧化分解。对所降解的对象无选择性,可以将难降解有机污染物在内的绝大多数污染物彻底氧化降解。

(3) 降解速率快。利用半导体光催化技术将有机污染物完全转化为无毒的无机分子或离子,一般只需要几分钟到几小时即可取得良好的净化处理效果。

(4) 反应条件温和。光催化氧化是在常温常压下将水、大气和土壤中的有机污染物完全氧化成无毒无害物质,而传统的焚烧处理技术则需要在极高温下才能将污染物焚毁,即便是常规催化氧化技术也需要较高的温度条件。

(5) 能耗低,成本低。光催化技术可以利用太阳作为光源来活化光催化剂,驱动氧化还原反应,并且光催化剂在反应过程中并不被消耗,因此,从节约能源和资源角度出发,光催化技术的应用具有很广阔的应用前景。

1.3.3 光催化原理

1.3.3.1 固体能带理论

固体能带理论是用量子力学的方法研究固体内部电子运动的理论。由于晶体中原子之间的相互作用,使原子某个轨道的能级分裂成一组能量非常相近的能级,称为能带。根据核外电子能级的不同,把它们的能级划分为三种能带^[22]:导带、价带(满带)和禁带。全部被电子充满的能带称为价带,部分被电子充满的能带称为导带,在电场作用下,导带中的电子可以从较低能级跃迁到较高能级,形成电流;没有电子的能带称为禁带,禁带将导带和价带分开。禁带宽度可以根据下式来计算:

$$E_g = E_c - E_v$$

其中 E_c 和 E_v 分别为导带底(Conduction Band)和价带顶(Valence Band)对应的能量。

对于导体来说,大量电子处于导带,电场作用下导带电子可以自由移动成为载流子。如果能隙很小或者为零,则固体为金属材料,电子很容易获得能量跃迁至导带成为载流子而导电。绝缘体材料能隙较大,价带电子很难获得足够能量跃迁至导带,所以无法导电。一般半导体材料的带隙为 1.0~3.0 eV,介于导体和绝缘体之间,给予适当条件的能量激发,或是改变其能隙间距,价带电子可以跃迁至导带而成为载流子导电。

1.3.3.2 半导体光催化原理

半导体光催化是一个复杂的物理化学过程,目前倾向于用固体能带理论来阐释光催化原理。半导体光催化材料一般由充满电子的低能价带和空的高能导带构成。半导体材料在光的照射下,被能量大于其禁带宽度的光子所激发,价带电子跃迁至导带,价带上产生相应的空穴,如图 1-1 所示。

光生电子(e)和空穴(h)在电场力作用下相互分离并向表面运动迁移,迁移过程中有可能在半导体材料的内部或表面发生复合,以热能的形式释放出来或者其他形式散发掉^[23]。如半导体材料表面或者体相中存在俘获剂或表面缺陷等时,光生电子和空穴就可能被俘获,从而抑制了光生载流子的复合。迁移至表面的空穴具有很强的得电子能力,因而具有强氧化性,可以

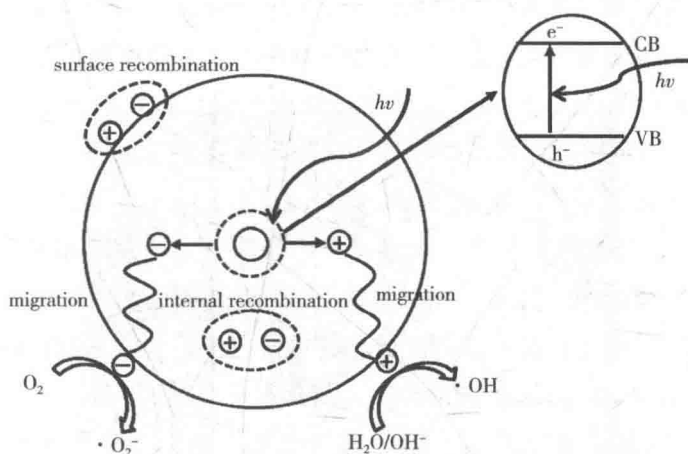


图 1-1 半导体光催化机理示意图

直接或者与溶液中的 OH^- 、 H_2O 等结合生成羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 等强氧化性活性物种而氧化降解有机物; 迁移至表面的光生电子具有强还原性, 一般与半导体表面吸附的溶解氧 (O_2) 等结合生成强氧化性超氧基自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$) 等活性物种, 而后这些活性物种再将各种有机物氧化降解成 CO_2 、 H_2O 等无机小分子; 由于它们的氧化能力强, 光催化反应一般不停留在中间步骤, 因而不存在中间产物。此外, 半导体价带、导带位置以及被吸附物质的氧化还原电位的高低决定了光生电子和空穴向半导体表面迁移的速率和概率, 并且价带电位越正、导带电位越负, 则对应光生电子和空穴的氧化还原能力就越强, 对有机物的降解能力和效率就越高^[24-25]。

1.4 半导体光催化材料概述

稳定高性能的半导体光催化材料是光催化技术的核心, 因而, 高性能半导体光催化材料的研发成为当今材料、环境和能源等领域的研究前沿和热点。半导体光催化材料种类繁多, 大致可分为氧化物、硫化物及氮化物等, 如 TiO_2 ^[26-27]、 ZnO ^[28-29]、 WO_3 ^[30-32]、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ^[33]、 Cu_2O ^[34]、 CdS ^[35-36]、 ZnS ^[37]、 PbS ^[38]、 MoS_2 ^[39]、 CdSe ^[36,40]、 GaN ^[41]、 Ta_3N_5 ^[42-43]、 SrTiO_3 ^[44-46] 等。

大多数窄带半导体光催化材料如: CdS、CdSe、ZnS、PbS、MoS₂、Cu₂O 等对可见光的吸收能力较强,但是易发生化学和光化学腐蚀而致使催化剂部分失活,并生成有害物质,因而无法满足高性能光催化材料的要求; α -Fe₂O₃、SnO₂和 WO₃虽然对可见光响应且化学稳定性良好,但是光催化活性较低; 宽带隙半导体光催化材料如 TiO₂、ZnO、ZnS、SrTiO₃等一般具有较高光催化活性,但是光吸收能力较差,量子产率小,因而光催化效率低。

目前开发的半导体光催化材料中, TiO₂因其氧化能力强、催化活性高、稳定、无毒、价廉等优势一直是光催化材料研究中的核心,因而 TiO₂成为被研究和应用最为广泛深入的半导体光催化材料。然而, TiO₂是一种本征宽禁带半导体,量子效率低和太阳能利用率低这两大技术难题始终制约着 TiO₂光催化剂的大规模工业应用。因此,研究人员一直积极致力于 TiO₂光催化材料的改性和开发新型高效的可见光(占太阳光总能量的 43%)响应光催化材料。

铋系半导体光催化材料如 BiOX(X=Cl、Br、I)^[47-50]、Bi₂O₃^[51-52]、BiVO₄^[52-55]、Bi₂WO₆^[56-58]、Bi₄Ti₃O₁₂^[59-60]、Bi₂Mo₃O₁₂^[61]等由于其独特的晶体结构和电子结构,因而表现出较高的可见光催化活性,特别是对可见光具有明显的吸收作用,这是铋系半导体光催化材料的共同特点和显著优势,其中具有代表性的是 BiOX(X=Cl、Br、I)系列化合物。特别值得一提的是,铋系半导体光催化材料还具有对难降解有机物高催化活性的独特优势,其应用于环境有机污染物处理已经成为国内外研究的热点之一,并取得了较大进展,随着纳米及相关技术的发展,铋系半导体光催化材料将以其独特优势应用于更宽广的领域。因此,有关铋系半导体光催化材料的可控制备、改性及性能研究成为光催化领域新兴的研究热点。

1.5 BiOX(X=Cl、Br、I)光催化材料的研究进展

1.5.1 BiOX(X=Cl、Br、I)光催化材料概述

BiOX(X=Cl、Br、I)是一类新型层状半导体化合物,晶体结构为四方