



## Fe<sup>3+</sup>掺杂BiOCl光催化剂降解盐酸四环素的性能

余关龙 李培媛 杨凯 孙琪芳 阳艺

**Performance study of Fe(III)-doped BiOCl photocatalyst for degradation of tetracycline hydrochloride**

YU Guanlong, LI Peiyuan, YANG Kai, SUN Qifang, YANG Yi

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230117.002>

### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

##### 带状 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO异质结光催化剂光催化降解四环素

Photocatalytic degradation of tetracycline by band-like  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO heterojunction photocatalyst

复合材料学报. 2021, 38(5): 1535–1542 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200826.001>

##### Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-BiOCl/煤矸石复合光催化剂的制备及光催化性能

Preparation and photocatalytic properties of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-BiOCl/coal gangue composite photocatalysts

复合材料学报. 2017, 34(8): 1847–1852 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20161124.001>

##### TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MIL-101 (Cr) 磁性复合光催化材料的制备及其光催化性能

Preparation and photocatalytic activity of magnetic TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MIL-101(Cr) composites

复合材料学报. 2017, 34(7): 1596–1602 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20161018.007>

##### RGO-MIL-68(Fe)复合材料的静电自组装合成及光催化还原Cr(VI)的性能

Preparation of RGO-MIL-68(Fe) composites by a simple self-assembly strategy for photocatalytic reduction of Cr(VI)

复合材料学报. 2019, 36(9): 2147–2154 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190301.002>

##### Fe-F/TiO<sub>2</sub>复合微球的制备与光降解部分水解聚丙烯酰胺机制

Preparation of Fe-F/TiO<sub>2</sub> microsphere and its photodegradation mechanism for partially hydrolyzed polyacrylamide

复合材料学报. 2017, 34(6): 1367–1373 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20161114.002>

##### MoS<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>复合光催化剂的制备及其可见光催化性能

Preparation of MoS<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> composite photocatalyst and its visible-light-driven photocatalytic activity

复合材料学报. 2019, 36(7): 1716–1727 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20181017.002>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20230117.002

# Fe<sup>3+</sup>掺杂 BiOCl 光催化剂降解盐酸四环素的性能



分享本文

余关龙\*, 李培媛, 杨凯, 孙琪芳, 阳艺

(长沙理工大学 水利与环境工程学院, 长沙 410114)

**摘要:** 盐酸四环素 (TC-HCl) 结构稳定, 可通过排泄物释放到水环境, 对水生系统和人体健康构成潜在威胁。BiOCl 作为备受关注的光催化材料之一, 太阳光利用率低和光生电子-空穴对复合率高的问题限制了其发展应用。本文在不添加表面活性剂的情况下, 采用一锅溶剂热法合成了由二维纳米片自组装的 Fe 掺杂 BiOCl 多孔微球, 研究其对 TC-HCl 的降解性能。结果表明: Fe 掺杂缩小了 BiOCl 的禁带宽度, 从而提高其光吸收强度并拓宽其光响应范围至可见光区; Fe 掺杂加速了光生载流子的分离, 提升了 BiOCl 的光催化性能。制得的 0.15-Fe/BiOCl 对 TC-HCl (30 mg/L) 的去除效果最佳, 经暗吸附和光催化过程后去除率可达 92%。本文结合实验结果阐述了 Fe 掺杂 BiOCl 在可见光下光催化降解 TC-HCl 的机制, 分析了导致循环活性降低的原因, 为制备具有高效光催化活性的过渡金属掺杂 BiOCl 材料提供了一种有前景的方法, 并为改善材料循环活性提供了可行的见解。

**关键词:** BiOCl; Fe 掺杂; Fe/BiOCl; 光催化; 盐酸四环素

中图分类号: O643.36; O644.1; TB333

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2023)11-6182-12

## Performance study of Fe(III)-doped BiOCl photocatalyst for degradation of tetracycline hydrochloride

YU Guanlong\*, LI Peiyuan, YANG Kai, SUN Qifang, YANG Yi

(School of Hydraulic and Environmental Engineering, Changsha University of Science &amp; Technology, Changsha 410114, China)

**Abstract:** Tetracycline hydrochloride (TC-HCl), which can be released into the aquatic environment through excreta, poses a potential threat to aquatic systems and human health due to its stable structure and difficult biodegradability. As one of the photocatalytic materials of great interest, BiOCl development applications are limited by the low solar light utilization and the hight rate of photogenerated electron-hole recombination. In this study, Fe-doped BiOCl porous microspheres self-assembled from two-dimensional nanosheets were synthesized by a one-pot solvothermal method without the addition of surfactants, and the degradation properties for TC-HCl was investigated. The results showed that Fe doping narrowed the forbidden band width of BiOCl, thereby improving the light absorption intensity and broadening the photoresponse range to the visible region. Fe doping accelerated the separation of photogenerated carriers and improved the photocatalytic performance of BiOCl. The 0.15-Fe/BiOCl had the best removal effect on TC-HCl (30 mg/L), and the removal rate could reach 92% after dark adsorption and photocatalysis. Combined with the experimental results, the mechanism of photocatalytic degradation of

收稿日期: 2022-11-10; 修回日期: 2022-12-17; 录用日期: 2022-12-31; 网络首发时间: 2023-01-17 16:21:59

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230117.002>

基金项目: 湖南省研究生科研创新项目 (CX20210784); 湖南省自然科学基金项目 (2021JJ30728); 湖南省生态环境厅科研项目 (HBKT-2021012); 湖南省水利科技项目 (XSKJ2022068-03)

Postgraduate Scientific Research Innovation Project of Hunan Province (CX20210784); Hunan Provincial Natural Science Foundation of China (2021JJ30728); Scientific Research Projects of Ecology and Environment Department of Human (HBKT-2021012); Water Conservancy Science and Technology Project of Hunan Province (XSKJ2022068-03)

通信作者: 余关龙, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为光催化材料及污水处理 E-mail: [ygl079@csust.edu.cn](mailto:ygl079@csust.edu.cn)引用格式: 余关龙, 李培媛, 杨凯, 等. Fe<sup>3+</sup>掺杂 BiOCl 光催化剂降解盐酸四环素的性能 [J]. 复合材料学报, 2023, 40(11): 6182-6193.

YU Guanlong, LI Peiyuan, YANG Kai, et al. Performance study of Fe(III)-doped BiOCl photocatalyst for degradation of tetracycline hydrochloride[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(11): 6182-6193(in Chinese).

TC-HCl by Fe-doped BiOCl under visible light is revealed in this study, and the reasons for the reduction of cycling activity are analyzed, which provides a promising method for the preparation of transition metal-doped BiOCl materials with high photocatalytic activity and feasible insights for improving the cycling activity of materials.

**Keywords:** BiOCl; Fe-doped; Fe/BiOCl; photocatalysis; tetracycline hydrochloride

近年来, 抗生素作为一种新兴的污染物, 良好的抗菌性和化学稳定性使其难以自然降解<sup>[1]</sup>。其中盐酸四环素(TC-HCl)是一种广谱抗生素, 被广泛应用于人类和动物细菌感染的预防和治疗<sup>[2]</sup>。但是, TC-HCl 在人体内仅进行部分代谢, 难以被完全吸收利用, 大部分 TC-HCl 以活性形式进入水环境<sup>[3]</sup>, 继而对水生和陆生动物产生环境毒性, 甚至威胁人类健康。更加严重的是, 河流中已检测到含量较高的 TC-HCl。如北京温榆河检测到 9.5 μg/L 的 TC-HCl, 巴西河流中的 TC-HCl 含量可高达 110 μg/L<sup>[2, 4]</sup>。此外, 在废水样品中发现 TC-HCl 含量大于 100 ng/L, 在水产样品中也检测到了低于 100 ng/L 的 TC-HCl<sup>[3]</sup>。由于四环素类药物具有稳定的化学结构, 环境中的 TC-HCl 可生物积累并诱导耐药基因产生抗生素耐药性, 潜在威胁生态环境和人类健康。因此, 有必要寻找高效、环保的方法来解决水体中抗生素污染所带来的隐患。

可见光光催化技术作为一项有前途的绿色技术, 能通过利用太阳能向化学能的转化而催化降解水体中抗生素。近年来, Bi 基层状半导体光催化剂 BiOX(X = Cl, Br, I)因其良好的能带结构、独特的理化性质和可见光吸收光催化作用而备受关注<sup>[5]</sup>。其中 BiOCl 更凭借其良好的稳定性、环境友好性和低成本而成为最具研究价值的光催化材料之一<sup>[6]</sup>。然而, BiOCl 的宽带隙导致其只能被占太阳能 5% 的紫外光激发, 难以被可见光激发, 且光生载流子重组速度快, 严重限制了其性能<sup>[7-9]</sup>。因此, 需要对 BiOCl 进行改性以克服其以上缺点。

在现有改性方法中, 过渡金属(TMs)离子掺杂可以增强 BiOCl 的可见光响应能力并拓宽光吸收范围, 还可以作为模板剂增加材料的比表面积( $S_{\text{BET}}$ ), 是一种经济可行的可控途径<sup>[10-11]</sup>。Huang 等<sup>[8]</sup>采用溶剂热法合成层叠 BiOCl 微花, 并采用浸渍法将 Fe<sup>3+</sup>嫁接到其表面, 使 BiOCl 的光催化活性拓展到了可见光区。Yu 等<sup>[12]</sup>制备了 Fe<sup>3+</sup>掺杂 BiOCl 纳米片, 具有高  $S_{\text{BET}}$  和优异的光催化活性, 可去除 93% 的罗丹明 B(RhB)。Rameshbabu 等<sup>[13]</sup>制备的 Fe<sup>3+</sup>/BiOCl 在可见光范围内具有较强的吸收能力, 对 RhB 和甲基橙(MO)具有优异的光催

化活性。以往报道的文献中, Fe/BiOCl 的制备过程较复杂并且关于采用 Fe/BiOCl 直接光催化降解抗生素的研究很少。因此, 本文通过采用制备过程较简单的一锅溶剂热法制备 Fe<sup>3+</sup>掺杂 BiOCl 光催化剂材料并用于可见光下 TC-HCl 的处理, 结合表征结果揭示其光催化机制。

## 1 实验材料及方法

### 1.1 原材料

本文中实验用水均为超纯水, 除特殊标注外所有使用的化学品均为分析纯; 五水合硝酸铋(Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O)、KCl、KI、九水合硝酸铁(Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O)、草酸钠(SO)、抗坏血酸(AA)和异丙醇(IPA)均购自国药集团化学试剂有限公司; 乙二醇(EG)、盐酸四环素购自上海麦克林生化科技有限公司。

### 1.2 Z-Fe/BiOCl 的合成

采用简便的一锅溶剂热法制备 Z-Fe/BiOCl, 具体步骤如下: 称取 2 mmol Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O、2 mmol KCl 和不同剂量比的 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 加入到 60 mL EG 中, 搅拌 2 h 至完全溶解。随后, 将烧杯中的混合物转移至 100 mL 含聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中, 并置于烘箱中, 在 180℃ 下进行 2 h 的溶剂热反应。再使用真空抽滤器收集所得产物, 用去离子水和无水乙醇反复洗涤, 80℃ 下干燥后得到不同摩尔比的 Z-Fe/BiOCl 光催化剂材料(Z=Fe/(Bi+Fe)=0.05、0.10、0.15、0.20)。制备过程中不加入 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 以获得纯的 BiOCl。

### 1.3 样品表征

XRD 图谱(Cu 钝, K<sub>α</sub> 射线; 5°/min, 2θ=5°~80°)由日本理学株式会社提供的 Smart Lab SE X 射线衍射仪测定, 测试数据经 JADE 6 软件进行分析。通过 TESCAN MIRA3LMH 场发射扫描电镜和 One Max 20 X 射线能谱分析获得了 SEM 图像和 EDS 图像。通过 Thermo Fisher Scientific 提供的 Nicolet iN10傅里叶红外光谱仪确定材料的红外吸收光谱。使用 X 射线光子能谱仪(岛津 AXIS SUPRA+, Al K<sub>α</sub> 射线)获得材料的元素组成和价态信息。通过 Micromeritics ASAP2460 全自动比表面积和孔隙分析仪测定了材料的比表面积( $S_{\text{BET}}$ )、孔容( $V_p$ )和

孔径。通过岛津 3600 plus 紫外可见光分光光度计获得 UV-vis 漫反射光谱 ( $\text{BaSO}_4$  衬底；扫描范围为 200~800 nm)。使用上海辰华 CHI 660E 型三电极电化学工作站分析测定电化学阻抗谱 (EIS) 和瞬态光电流响应 (PC)。通过德国布鲁克 EMX plus 顺磁共振波谱仪得到电子自旋共振 (ESR) 光谱以确定体系中的活性物质。

## 1.4 光催化性能测试

以装有滤光片 (UVCUT420) 的 300 W 氙气灯 (PLS-SXE300D) 作为可见光源，光源距溶液液面约 12 cm，以 TC-HCl 为目标污染物考察催化剂的光催化活性。将 0.50 g/L 光催化剂样品投加到含 TC-HCl 溶液 (30 mg/L, 100 mL) 的 25°C 循环水夹套烧杯中，恒定反应温度，在黑暗条件下搅拌 45 min 达到吸附-解吸平衡后置于光源下进行光反应实验。在光反应过程中，每 15 min 取 3 mL 悬浮液并通过 0.22  $\mu\text{m}$  滤头过滤去除催化剂，用紫外-可见光分光光度计 (UV-2600) 在 357 nm 处测定吸光度，以确定 TC-HCl 溶液的剩余浓度，并通过下式计算光催化效率：

$$\eta = \left( 1 - \frac{C_t}{C_0} \right) \times 100\% \quad (1)$$

其中， $C_t$  和  $C_0$  分别为  $t$  时刻和初始时刻的 TC-HCl 浓度。计算误差始终在  $\pm 2\%$  以内。

## 2 结果与讨论

### 2.1 表征结果分析

#### 2.1.1 晶体结构、物相组成和微观形貌分析

采用 XRD 表征光催化剂的物相组成和晶体结构。如图 1(a) 所示，所有样品衍射峰均与四方晶相 BiOCl (JCPDS No.06-0249) 一致，位于  $2\theta=25.9^\circ$  和  $32.6^\circ$  的两个主峰分别对应 BiOCl 的 (101) 和 (110) 晶面。未检测到  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$  等杂质对应的衍射峰。此外，在 0.15-Fe/BiOCl 中未发现铁相关化合物的特征衍射峰，但衍射峰强度变弱。值得注意的是，0.15-Fe/BiOCl 光催化剂的衍射峰向右偏移，图 1(b) 可观察到  $32.56^\circ$  处的峰在掺杂  $\text{Fe}^{3+}$  后出现了明显右移，该现象可归因于原子半径较小的  $\text{Fe}^{3+}$  ( $0.079 \text{ nm}$ ) 进入 BiOCl 晶格时取代了晶格内的  $\text{Bi}^{3+}$  ( $0.103 \text{ nm}$ )，造成晶格畸变<sup>[14-15]</sup>。根据 Bragg 方程， $\text{Fe}^{3+}$  掺杂会降低 BiOCl 的晶格常数，从而导致衍射峰的向右偏移<sup>[12]</sup>。以上分析证实了  $\text{Fe}^{3+}$  在 BiOCl 中的晶格掺杂，表明 0.15-Fe/BiOCl 已成功合成。

通过 FTIR 表征样品以进一步研究样品的化学结构，所得 FTIR 图谱及其局部图如图 1(c)、图 1(d) 所示。0.15-Fe/BiOCl 和 BiOCl 在  $3440 \text{ cm}^{-1}$  和  $1620 \text{ cm}^{-1}$  处出现的吸收峰可归因于吸附水引起的—OH 的拉伸振动，且 0.15-Fe/BiOCl 的吸收峰更加宽而尖锐，表明其具有更多的表面羟基，这与其良好的吸附能力有关<sup>[16]</sup>。BiOCl 在  $1079$ 、 $1384$ 、 $528 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰分别归属于 Bi—Cl 键的对称、不对称伸缩振动和 Bi—O 键的振动<sup>[17-18]</sup>。0.15-Fe/BiOCl 的 Bi—Cl 键和 Bi—O 键峰值均发生一定程度左移，这可能与  $\text{Fe}^{3+}$  的掺入有关。结合 XRD 结果分析表明 0.15-Fe/BiOCl 已成功合成。

采用 SEM 对 BiOCl 和 0.15-Fe/BiOCl 进行样品的形貌和微观结构分析，并通过 EDS 表征 0.15-Fe/BiOCl 的元素分布。如图 2(a) 所示，BiOCl 呈不规则球状，由直径约为  $0.8\text{--}1 \mu\text{m}$  的纳米片紧密堆叠而成。0.15-Fe/BiOCl 显现了与 BiOCl 相似的不规则球体结构 (图 2(b))，由于  $\text{Fe}^{3+}$  原位取代了 BiOCl 中的  $\text{Bi}^{3+}$ ，使微球变得更大 (直径约  $0.8\text{--}2 \mu\text{m}$ ) 且更加蓬松<sup>[14]</sup>。 $\text{Fe}^{3+}$  的加入也导致了直径更小 (小于  $200 \text{ nm}$ )、更薄 ( $35 \text{ nm}$ ) 的纳米片堆叠而成的多孔微球的生长，而不是由厚纳米片形成的致密微球<sup>[15]</sup>，并且纳米片之间形成了许多孔隙，此结构有利于提高材料的吸附和光催化性能<sup>[19]</sup>。多孔微球的形成证实了  $\text{Fe}^{3+}$  在 BiOCl 的自组装过程中具有关键作用。图 2(c) 为 0.15-Fe/BiOCl 的 EDS 图，结果表明，该样品 Bi、Cl、O 和 Fe 元素共存且分布均匀，进一步证实了  $\text{Fe}^{3+}$  掺杂 BiOCl 的成功合成。

#### 2.1.2 BET 比表面积和孔径分布

为了进一步研究样品的微观结构，采用  $\text{N}_2$  吸附-脱附实验对样品的  $S_{\text{BET}}$  和孔径进行了分析。BiOCl 和 0.15-Fe/BiOCl 的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线曲线如图 3(a) 所示，二者均表现出典型的 IV 型等温线和毛细凝聚现象，且具有 H3 型迟滞回线，表明它们存在介孔结构<sup>[12]</sup>。BJH 孔径分布图 (图 3(b)) 进一步表明它们属于典型的介孔结构<sup>[20]</sup>，0.15-Fe/BiOCl 光催化剂的孔径分布更广，并产生了更小的孔径。介孔的存在可以在一定程度上增加材料的  $S_{\text{BET}}$ <sup>[21]</sup>。

BiOCl 和 0.15-Fe/BiOCl 的  $S_{\text{BET}}$ 、 $V_p$  和孔径如表 1 所示。0.15-Fe/BiOCl 的  $S_{\text{BET}}$  可达 BiOCl 的 2.6 倍且具有较小的孔径，更大  $S_{\text{BET}}$  和更小的孔径有利于污染物分子的吸附，这与其良好的吸附能力

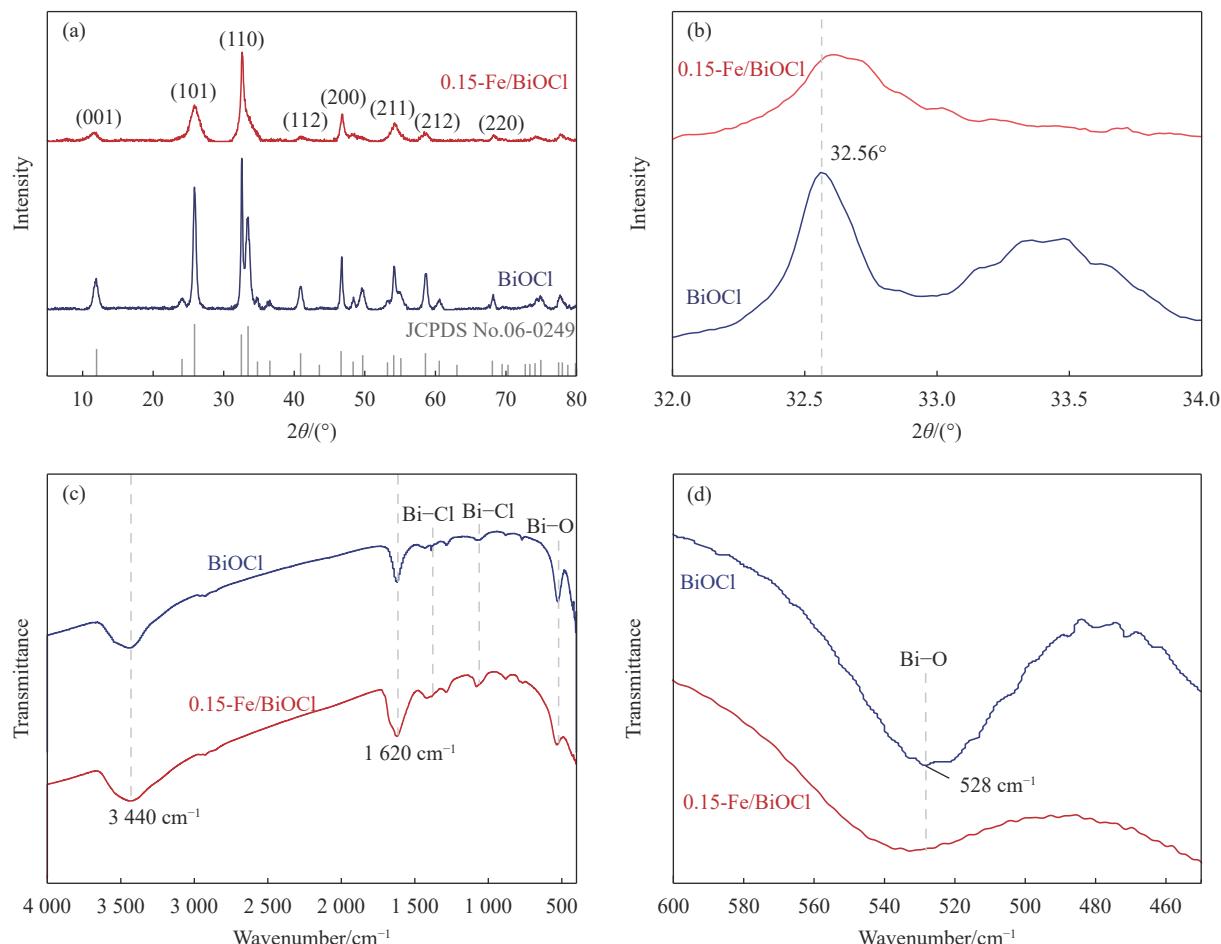


图 1  $\text{BiOCl}$  和 0.15-Fe/ $\text{BiOCl}$  的 XRD 图谱:  $5^\circ\sim 80^\circ$  (a) 和  $32^\circ\sim 34^\circ$  (b);  $\text{BiOCl}$  和 0.15-Fe/ $\text{BiOCl}$  的 FTIR 图谱:  $4\,000\sim 400\text{ cm}^{-1}$  (c) 和  $600\sim 450\text{ cm}^{-1}$  (d)

Fig. 1 XRD patterns of  $\text{BiOCl}$  and 0.15-Fe/ $\text{BiOCl}$ :  $5^\circ\sim 80^\circ$  (a) and  $32^\circ\sim 34^\circ$  (b); FTIR spectra of  $\text{BiOCl}$  and 0.15-Fe/ $\text{BiOCl}$ :  $4\,000\sim 400\text{ cm}^{-1}$  (c) and  $600\sim 450\text{ cm}^{-1}$  (d)

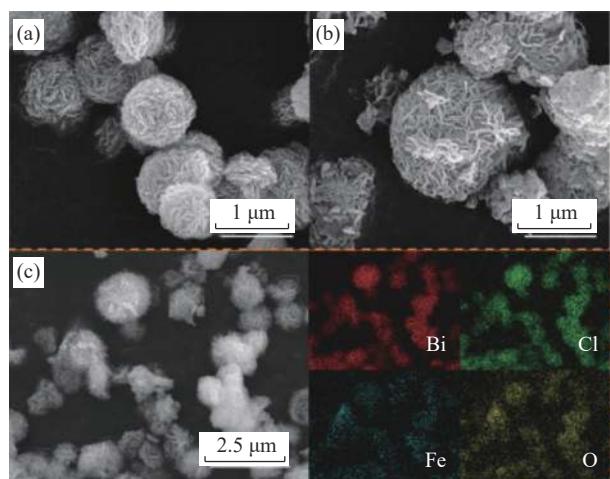


图 2  $\text{BiOCl}$  (a) 和 0.15-Fe/ $\text{BiOCl}$  (b) 的 SEM 图像; (c) 0.15-Fe/ $\text{BiOCl}$  的 EDS 图像

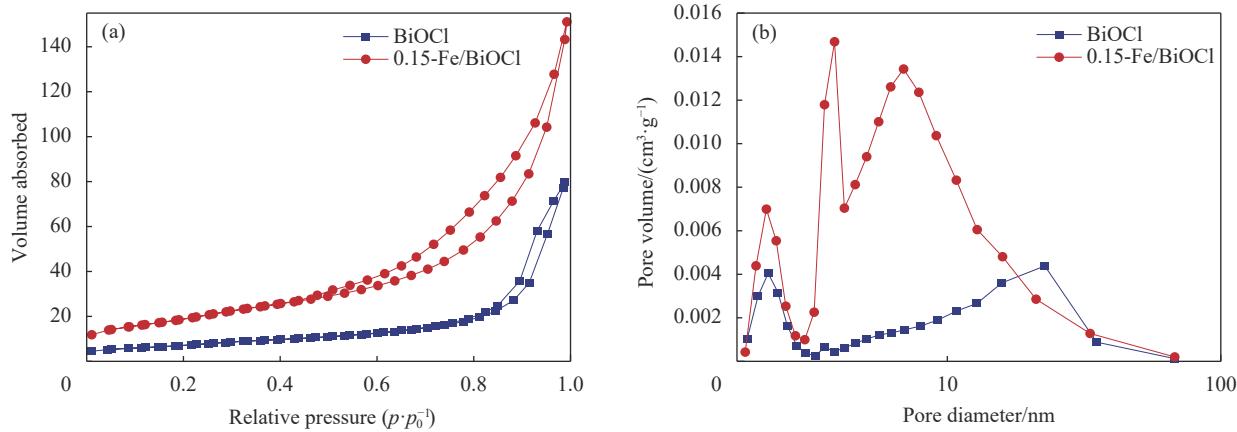
Fig. 2 SEM images of  $\text{BiOCl}$  (a) and 0.15-Fe/ $\text{BiOCl}$  (b); (c) EDS diagram of 0.15-Fe/ $\text{BiOCl}$

是一致的<sup>[22]</sup>。0.15-Fe/ $\text{BiOCl}$  的  $V_p$  达到了  $\text{BiOCl}$  的 1.9 倍, 这有利于提供更多的活性位点, 从而提高

光催化活性<sup>[23-24]</sup>。 $\text{BiOCl}$  和 0.15-Fe/ $\text{BiOCl}$  的吸附和光催化性能序列分别与  $S_{\text{BET}}$  和  $V_p$  数据一致。

### 2.1.3 元素组成及价态分析

采用 XPS 研究了  $\text{BiOCl}$  和 0.15-Fe/ $\text{BiOCl}$  的化学组成和表面化学状态。XPS 全谱和各元素精细谱如图 4(a)~4(e) 所示, 所有 XPS 能谱的结合能在  $\text{C}1s=284.8\text{ eV}$  下进行校正。在全谱图(图 4(e))中可观察到 Fe、C、Bi、O 和 Cl 元素, 其中 C 元素的  $\text{C}1s$  信号由测试仪器本身引入所致。0.15-Fe/ $\text{BiOCl}$  的元素组成也与 2.1.1 中的 EDS 图(图 2(c))的组成相同。图 4(a)~4(d) 分别为  $\text{Bi}4f$ 、 $\text{Cl}2p$ 、 $\text{O}1s$  和  $\text{Fe}2p$  的精细图谱。0.15-Fe/ $\text{BiOCl}$  的  $\text{Fe}2p$  图谱如图 4(d) 所示, 两主峰分别位于  $710.4\text{ eV}$  和  $724.4\text{ eV}$ , 分别归属于  $\text{Fe}^{3+}$  的  $\text{Fe}2p_{3/2}$  和  $\text{Fe}2p_{1/2}$ <sup>[17]</sup>, 在  $713.1\text{ eV}$  处的结合能可归因于  $\text{Fe}^{3+}$  的表面信号<sup>[25]</sup>。如图 4(a) 所示,  $\text{BiOCl}$  在  $164.7\text{ eV}$  和  $159.4\text{ eV}$  的峰归属于  $\text{Bi}^{3+}$  的  $\text{Bi}4f_{5/2}$  和  $\text{Bi}4f_{7/2}$ <sup>[15, 26]</sup>, 两峰在 0.15-

图 3 BiOCl 和 0.15-Fe/BiOCl 的  $N_2$  吸附-解吸等温线曲线 (a) 和 BJH 法的孔径分布图 (b)Fig. 3  $N_2$  adsorption-desorption isotherm curves of BiOCl and 0.15-Fe/BiOCl (a) and pore size distribution by BJH method (b)表 1 BiOCl 和 0.15-Fe/BiOCl 的比表面积 ( $S_{\text{BET}}$ )、孔容 ( $V_p$ ) 和孔径数据Table 1 Specific surface area ( $S_{\text{BET}}$ ), total pore volume ( $V_p$ ) and pore size data for BiOCl and 0.15-Fe/BiOCl

Sample	$S_{\text{BET}}/\text{(m}^2\cdot\text{g}^{-1}\text{)}$	$V_p/\text{(cm}^3\cdot\text{g}^{-1}\text{)}$	Pore size/nm
BiOCl	26.96	0.087	16.65
0.15-Fe/BiOCl	70.75	0.164	11.22

Fe/BiOCl 中的位置相较于 BiOCl 均向低结合能方向偏移，表明发生了由 Fe 向 Bi 的电子转移，Bi 周围电子云密度增加，优化了 Bi 的电子性质，提高其光催化活性<sup>[27]</sup>。样品 BiOCl 和 0.15-Fe/BiOCl

的 Cl2p 信号峰如图 4(b) 所示，BiOCl 中 Cl<sup>-</sup> 的 Cl2p<sub>3/2</sub> 和 Cl2p<sub>1/2</sub> 分别位于 198.1 eV 和 199.7 eV<sup>[28]</sup>，而 0.15-Fe/BiOCl 同样出现了向低结合能方向的偏移，表明 Fe<sup>3+</sup>的掺入改变了其化学环境<sup>[29-30]</sup>。各样品的 O1s 精细谱如图 4(c) 所示，BiOCl 在 530.1 eV 和 531.3 eV 处的峰分别归属于 BiOCl 的晶格氧和吸附氧<sup>[14]</sup>。0.15-Fe/BiOCl 的 O1s 谱由 529.9 eV(晶格氧)、531.0 eV(吸附氧) 和 532.3 eV(化学吸附或表面吸附羟基)处的 3 个峰组成<sup>[15, 17, 31-32]</sup>。Bi—O 键(晶格氧)和吸附氧的对应峰值在 Fe 掺杂后均转移到了较低的结合能，这可归因于 Fe—O 键的形成<sup>[29]</sup>。以上分析表明，0.15-Fe/BiOCl 已成功合成。

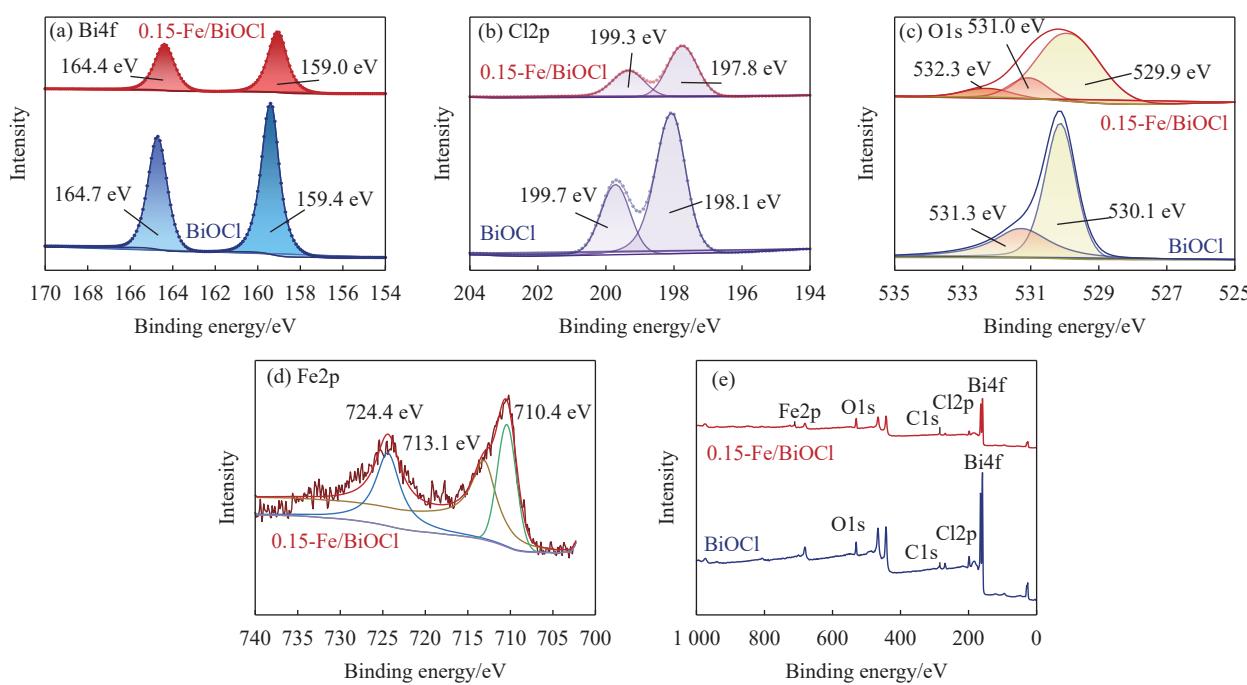


图 4 BiOCl 和 0.15-Fe/BiOCl 的 XPS 图谱：(a) Bi4f; (b) Cl2p; (c) O1s; (d) Fe2p; (e) 全谱

Fig. 4 XPS spectra of BiOCl and 0.15-Fe/BiOCl sample: (a) Bi4f; (b) Cl2p; (c) O1s; (d) Fe2p; (e) Survey spectra

### 2.1.4 光吸收特性与带隙分析

半导体的光学吸收特性是影响其光催化活性的关键因素之一。在图 5(a)所示的 UV-vis DRS 图谱中, BiOCl 的光吸收边缘为 362 nm, 仅在紫外光区具有较强的光响应能力 [9, 33], 其带隙能 ( $E_g$ ) 为 3.425 eV(图 5(b))。Fe<sup>3+</sup>的掺杂使 BiOCl 的光响应区域拓展到了可见光区, 且吸收强度略微增加。这意味着 0.15-Fe/BiOCl 可以比 BiOCl 吸收更多的入射光 [33], Fe<sup>3+</sup>掺杂可促进光生电子-空穴对的分离, 抑制光生载流子复合 [10, 12, 30]。此外, 0.15-Fe/BiOCl 更大的粒径及由更小的纳米片堆叠形成的具有较大  $V_p$  的多孔微球结构也有利于可见光多次反射 [19]。通过 Kubela-Munk 函数计算出各样品的  $E_g$ , 得到各样品的带隙图(图 5(b))。0.15-Fe/BiOCl 明显缩短的  $E_g$  可归因于 Fe<sup>3+</sup>掺杂可以在 BiOCl 的能带隙中引入杂质能级 (IELs), 从而导致电子结构的变化 [34]。在图 5(c) 中, 0.15-Fe/BiOCl 的价带 (VB) 约 1.9 eV, 低于 BiOCl 的 VB 值 ( $\approx 2.4$  eV),

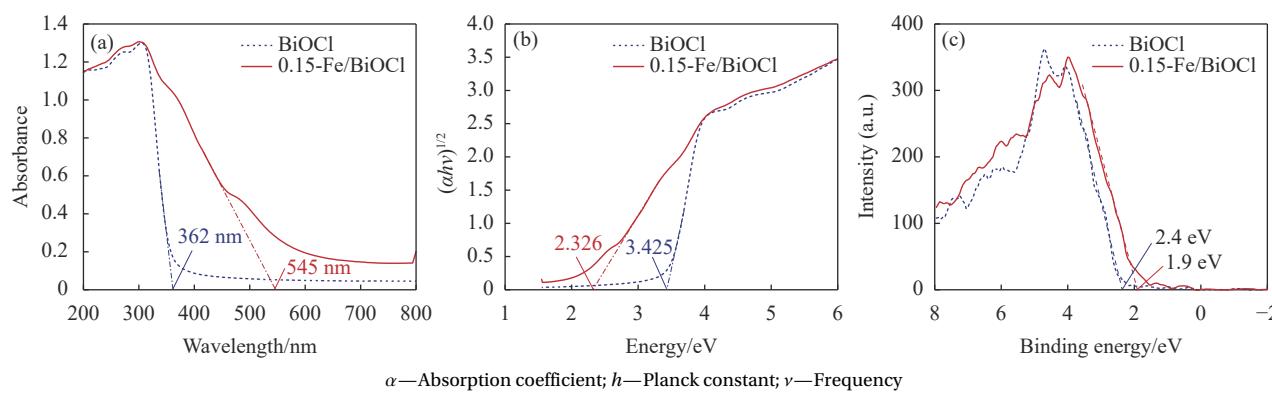


图 5 BiOCl 和 0.15-Fe/BiOCl 的 UV-Vis DRS 图谱 (a)、带隙图 (b)、VB-XPS 图 (c)

Fig. 5 UV-Vis diffuse reflectance spectrum (a), band gap diagram (b), and VB-XPS (c) of BiOCl and 0.15-Fe/BiOCl

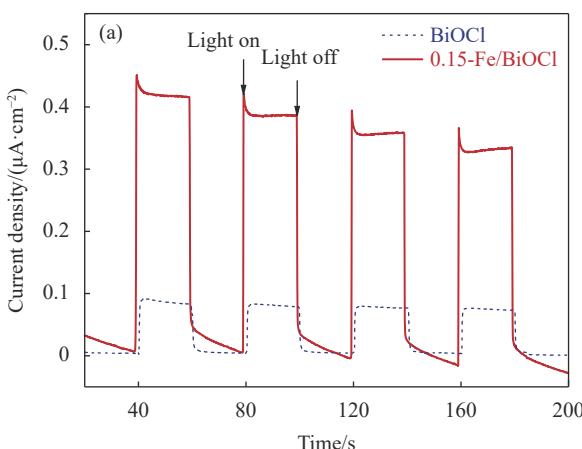


图 6 BiOCl 和 0.15-Fe/BiOCl 的瞬态光电流响应 (PC) (a) 和电化学阻抗谱 (EIS) (b)

Fig. 6 Transient photocurrent responses (PC) (a) and electrochemical impedance spectra (EIS) (b) of BiOCl and 0.15-Fe/BiOCl

表明 Fe<sup>3+</sup>的引入导致了 BiOCl 的 VB 上移<sup>[30]</sup>。当电子在 VB、IELs 和导带 (CB) 之间跳跃时,  $E_g$  会减小<sup>[20, 35]</sup>。较小的  $E_g$  通过吸收低能量的光子促进了电子转移, 从而增强光吸收活性<sup>[10, 36]</sup>。

### 2.1.5 光电化学分析

为了考察 Fe<sup>3+</sup>掺杂后 BiOCl 的光诱导载流子分离过程, 对 BiOCl 和 0.15-Fe/BiOCl 进行了 PC 和 EIS 分析。如图 6(a) 所示, 0.15-Fe/BiOCl 的光电流密度高于 BiOCl, 表明 Fe<sup>3+</sup>的掺杂增强了其光催化活性。与 BiOCl 相比, 0.15-Fe/BiOCl 的 EIS 半圆弧表现出较小的半径 (图 6(b)), 表明其光生载流子有较低的转移电阻。以上分析表明, 0.15-Fe/BiOCl 中 Fe<sup>3+</sup>的掺入可以促进光生载流子的分离, 提高电荷转移效率<sup>[15, 29]</sup>。

## 2.2 光催化性能及机制分析

### 2.2.1 光催化活性测试

图 7(a) 为整个实验过程中 TC-HCl 浓度的变化情况。在空白实验中, 30 mg/L 的 TC-HCl 在黑暗

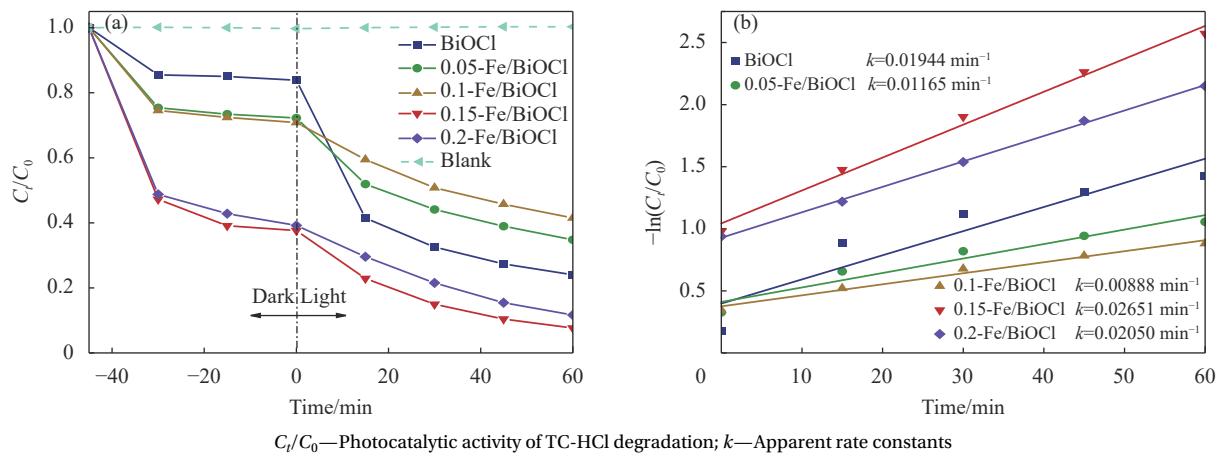


图 7 BiOCl 和 Z-Fe/BiOCl 的可见光降解盐酸四环素 (TC-HCl) 曲线 (a) 和对应样品的准一级动力学拟合 (b)

Fig. 7 Visible light degradation curves (a) and quasi-first-order kinetic fitting (b) of tetracycline hydrochloride (TC-HCl) by BiOCl and Z-Fe/BiOCl

和光照条件下都保持相对稳定的浓度，表明其无法在光照条件下进行自我降解。分别投加 0.50 g/L 不同的光催化剂后，出现差异明显的降解效果。经过 45 min 的暗吸附和随后的 60 min 可见光光照后，0.15-Fe/BiOCl 表现出最佳的 TC-HCl 去除效果，达到 92%。而 BiOCl、0.05-Fe/BiOCl、0.1-Fe/BiOCl 和 0.2-Fe/BiOCl 样品对 TC-HCl 的去除率分别只有 76%、65%、59% 和 88%。此外，所有 Z-Fe/BiOCl 样品的吸附性能均有不同程度提升，这可归因于 Fe<sup>3+</sup> 的掺入，这与 2.1.2 的分析是一致的。

根据拟一级动力学方程拟合  $\ln(C_t/C_0)$  与光照时间 (min) 的关系，计算出表观速率常数  $k$ 。拟合结果如图 7(b) 所示，0.15-Fe/BiOCl 的  $k$  值为  $0.02651 \text{ min}^{-1}$ ，是 BiOCl 的 1.4 倍且高于其他样品，表明 0.15-Fe/BiOCl 具有最佳的光催化性能。不同掺杂量的 Z-Fe/BiOCl 的光催化性能具有明显差异，过量的 Fe<sup>3+</sup> 掺杂可能导致晶格饱和，形成新的复合中心，不利于 Fe/BiOCl 的吸附和光催化性能。

不同 TC-HCl 浓度下 0.15-Fe/BiOCl 的可见光降解曲线如图 8 所示，固定光催化剂 0.15-Fe/BiOCl 投加量 (0.50 g/L)，TC-HCl 浓度范围为 20~50 mg/L。所有反应体系中的 0.15-Fe/BiOCl 光催化剂材料对 TC-HCl 去除率随初始浓度的增加而降低，其主要原因可能是 [37]：(1) 较高浓度的 TC-HCl 溶液会增加其色度，降低透光率；(2) 大量 TC-HCl 分子被吸附在光催化剂表面，限制了活性物质的生成，导致体系中活性物质占比降低。

不同初始 pH 值下，0.15-Fe/BiOCl 在可见光下对 TC-HCl 的降解效果如图 9(a) 所示。随着 TC-HCl 体系 pH 的增加，0.15-Fe/BiOCl 对 TC-HCl 的

降解效率先升高后降低，在自然 pH (pH=5 和 pH=7) 下达到最大值。这可归因于污染物分子和光催化剂之间的静电斥力作用。由图 9(b) 可知，0.15-Fe/BiOCl 光催化剂的零点电荷 pH (pH<sub>ZPC</sub>) 约为 3.65，而 TC-HCl 作为两性化合物，在不同 pH 条件下有不同的存在形式：pH≤3.30 时，TC-HCl 以质子化形式 ( $\text{TCH}_3^+$ ) 存在；碱性条件下，TC-HCl 表面发生负电荷转变，TC-HCl 主要以单阴离子形式 ( $\text{TCH}^-$ ) 存在 [38-39]。因此，pH=3 时，TC-HCl 分子与 0.15-Fe/BiOCl 之间的静电斥力会抑制 TC-HCl 的吸附从而导致光催化效率的降低 [40]。同时，该 pH 下溶液中的 Cl<sup>-</sup> (由调节 pH 所用的 HCl 引入) 也可能竞争光催化剂表面的吸附位点，不利于后续光催化过程。随着 pH 的增加，0.15-Fe/BiOCl 表面电荷的负电荷增加。当 pH=11 时，

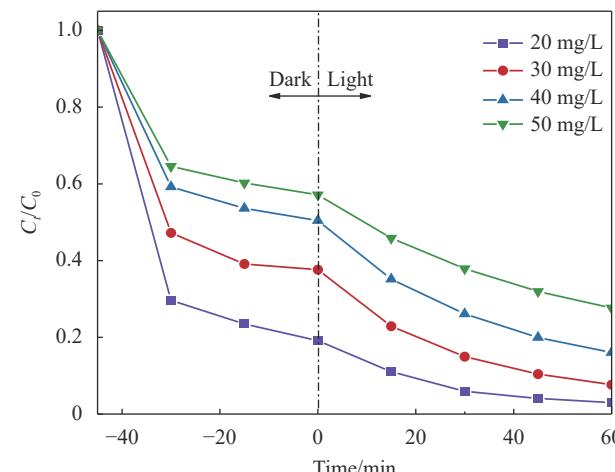


图 8 不同 TC-HCl 浓度下 0.15-Fe/BiOCl 的可见光降解曲线

Fig. 8 TC-HCl concentrations effect of operating conditions on visible light degradation by 0.15-Fe/BiOCl

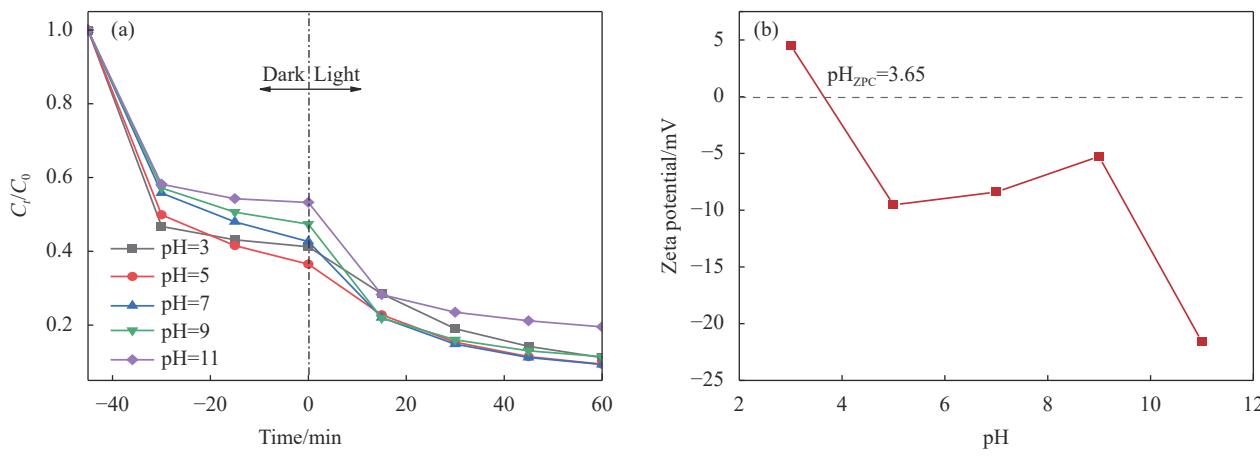


图 9 (a) 不同 pH 对 0.15-Fe/BiOCl 可见光降解 TC-HCl 的影响; (b) 不同 pH 下 0.15-Fe/BiOCl 的 Zeta 电位值

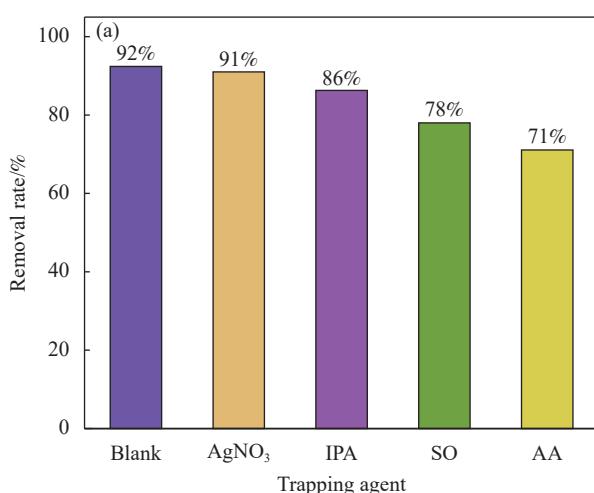
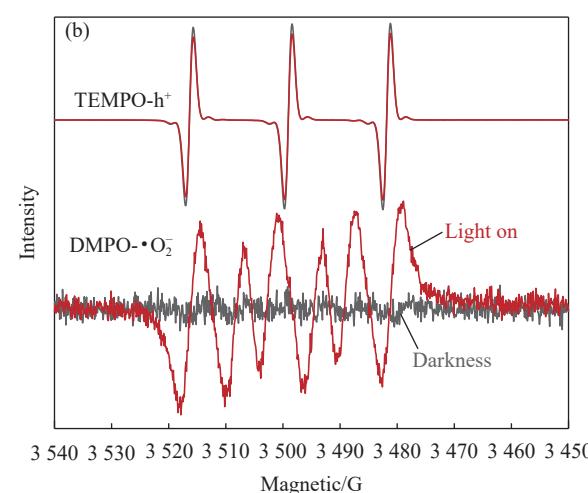
Fig. 9 (a) pH effect of operating conditions on visible light degradation of TC-HCl by 0.15-Fe/BiOCl;  
(b) Zeta potential values of 0.15-Fe/BiOCl at different pH

TC-HCl 分子主要以较强的负电离形式存在 (即  $\text{TC}^{2-}$ )<sup>[41]</sup>。因此, pH 的增加可以促进  $\text{TCH}^-$  或  $\text{TC}^{2-}$  与 0.15-Fe/BiOCl 带负电荷的表面斥力, 降低材料对 TC-HCl 去除效果。

## 2.2.2 光催化机制分析

为了探究 0.15-Fe/BiOCl 的内部光催化机制, 采用捕获实验和 ESR 技术确定光催化体系中的活性物质。捕获实验采用 1 mmol 的  $\text{AgNO}_3$ 、异丙醇 (IPA)、草酸钠 (SO) 和抗坏血酸 (AA) 作为  $e^-$ 、 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{h}^+$  和  $\cdot\text{O}_2^-$  的捕获剂进行光催化活性测试 (TC-HCl: 30 mg/L; 光催化剂: 0.50 g/L)。如图 10(a)

所示,  $\text{AgNO}_3$  对反应的影响可忽略不计, 加入 IPA 后 0.15-Fe/BiOCl 对 TC-HCl 的降解效率仅下降 6%, 表明  $e^-$  和  $\cdot\text{OH}$  并不是该反应体系的主要活性物质。不同的是, AA 和 SO 的加入明显抑制了 TC-HCl 的降解, 降解效率分别从 92% 下降至 71% 和 78%。以上结果表明  $\cdot\text{O}_2^-$  和  $\text{h}^+$  是主要的活性物质。采用 5, 5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物 (DMPO) 为  $\cdot\text{O}_2^-$  的捕获剂, 2, 2, 6, 6-四甲基-4-甲基哌啶 (TEMPO) 为  $\text{h}^+$  的捕获剂, 进行 ESR 测试。如图 10(b) 所示, 0.15-Fe/BiOCl 在光照条件下可检测到 DMPO- $\cdot\text{O}_2^-$  峰型及相对于黑暗条件下强度降低的

图 10 (a) 添加不同捕获剂对 0.15-Fe/BiOCl 光催化效果的影响; (b) 0.15-Fe/BiOCl 样品 5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物 (DMPO)- $\cdot\text{O}_2^-$  和 2,2,6,6-四甲基-4-甲基哌啶 (TEMPO)- $\text{h}^+$  的 ESR 图谱Fig. 10 (a) Effect of adding different capture agents on the photocatalytic effect of 0.15-Fe/BiOCl; (b) ESR spectra of 5,5-dimethyl-1-pyrroline-N-oxide (DMPO)- $\cdot\text{O}_2^-$  and 2,2,6,6-tetramethylpiperidine (TEMPO)- $\text{h}^+$  in 0.15-Fe/BiOCl samples

TEMPO- $\text{h}^+$ 信号，表明该体系中存在 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\text{h}^+$ <sup>[19, 29]</sup>，这与捕获实验结果一致。

基于以上实验结果，提出了0.15-Fe/BiOCl光催化剂降解TC-HCl的反应机制，如图11所示。在可见光照射下，VB中的光生电子可以被激发到CB，在BiOCl和0.15-Fe/BiOCl的VB中分别留下光生空穴。BiOCl具有较宽的 $E_g$ ，这导致应跃迁至CB的光生电子大部分返回VB，使其光生电子-空穴对复合率较高<sup>[9]</sup>，不利于光降解。Fe<sup>3+</sup>的掺杂引入了IELs并导致了VB上移，0.15-Fe/BiOCl的光生电子可以从VB被激发到IELs上，然后进一步跃迁到CB。由于0.15-Fe/BiOCl的导带值( $E_{\text{CB}}=-0.4\text{ eV}$ )比 $\text{O}_2/\cdot\text{O}_2^-(-0.33\text{ eV})$ 的氧化还原电位值更负<sup>[40]</sup>。因此，位于CB的光生电子可以与可溶性氧分子( $\text{O}_2$ )反应，形成具有强氧化性的 $\cdot\text{O}_2^-$ ，进一步降解吸附在光催化剂表面的TC-HCl。大量的光生电子被转移到了光催化剂的表面，因此可以在VB产生大量的光生空穴<sup>[28]</sup>，直接参与TC-HCl的氧化。少量的Fe<sup>3+</sup>被表面少量的光生电子还原为Fe<sup>2+</sup>，抑制了光生载流子的重组<sup>[42]</sup>。此外，催化剂的孔隙结构也有利于吸附和光催化过程的发生。因此，通过优化Fe<sup>3+</sup>的掺杂量，能够提升增强光催化剂的吸附性能、促进光生电子-空穴对的分离、拓宽光响应范围，从而提升对TC-HCl的去除效率。可能涉及的反应如下<sup>[12]</sup>：

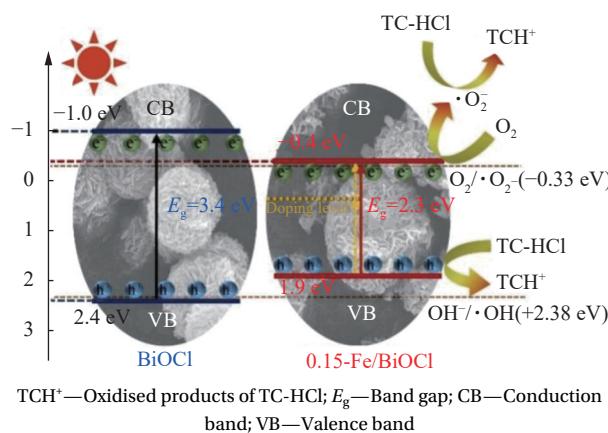


图11 0.15-Fe/BiOCl光催化机制示意图

Fig. 11 Schematic diagram of the photocatalytic mechanism of 0.15-Fe/BiOCl



### 2.2.3 0.15-Fe/BiOCl光催化剂的循环稳定性

对0.15-Fe/BiOCl进行了3次循环降解实验(TC-HCl: 30 mg/L；光催化剂: 0.50 g/L)以进一步研究样品性能。如图12(a)所示，在第一次光降解实验中，0.15-Fe/BiOCl对TC-HCl的去除率为92%，而后续两个周期仅为42%和32%。其中，首次光降解实验中0.15-Fe/BiOCl对TC-HCl的吸附率可达62%，后续两个周期的吸附性能显著下降，分别下降至17%和12%，与单纯的循环吸附去除率(仅45 min吸附过程，无后续光催化过程)相近，表明光照对其循环过程中的吸附作用影响较小。而后续光催化性能的小幅度下降可能与吸附性能的降低有关。为了进一步分析0.15-Fe/BiOCl的循环性能，采用一系列表征分析了反应前后样品的晶体结构、物相组成及元素组成等物化性质。样品反应前后的XRD图谱如图12(b)所示，材料的峰型没有明显变化，结果表明催化剂的晶体结构没有明显变化，催化剂是稳定的。图12(d)、图12(e)为反应后样品的Bi4f和O1s的XPS精细谱，Bi4f<sub>5/2</sub>、Bi4f<sub>7/2</sub>、晶格氧、吸附氧和化学吸附或表面吸附羟基所对应的结合能相较于反应前的样品均发生明显左移。结合2.1.3的分析可知，该现象可能与Fe—O的断裂有关。在O1s图谱中，反应后样品的吸附氧(531.5 eV)/晶格氧(530.3 eV)的比值上升。晶格氧能够参与TC-HCl的催化反应，初次降解结束后，会消耗晶格氧形成氧空位(OVs)，OVs会捕捉反应产物的碳酸盐及氢氧化物，导致表面吸附氧增多，而晶格氧的大量损失会降低其催化活性<sup>[41, 43]</sup>。基于以上分析，导致0.15-Fe/BiOCl循环性能下降的原因可能有：(1)吸附的TC-HCl及中间产物难以洗脱；(2)反应后少量Fe丢失或Fe—O键的断裂导致Bi周围电子云密度降低，降低了0.15-Fe/BiOCl的光催化性能；(3)反应后样品的微观形貌未有明显改变，但其纳米片堆叠更加紧密且微球表面变得粗糙(图12(c))，其 $S_{\text{BET}}$ 、 $V_p$ 和孔径可能发生改变，影响反应活性位点，从而降低其去除性能；(4)表面吸附氧的增多和晶格氧的减少不利于TC-HCl的降解去除。

## 3 结论

(1)采用一锅溶剂热法合成了Fe掺杂的具有多孔微球结构的0.15-Fe/BiOCl光催化剂。0.15-Fe/BiOCl具有最佳的吸附和光催化性能，可去除

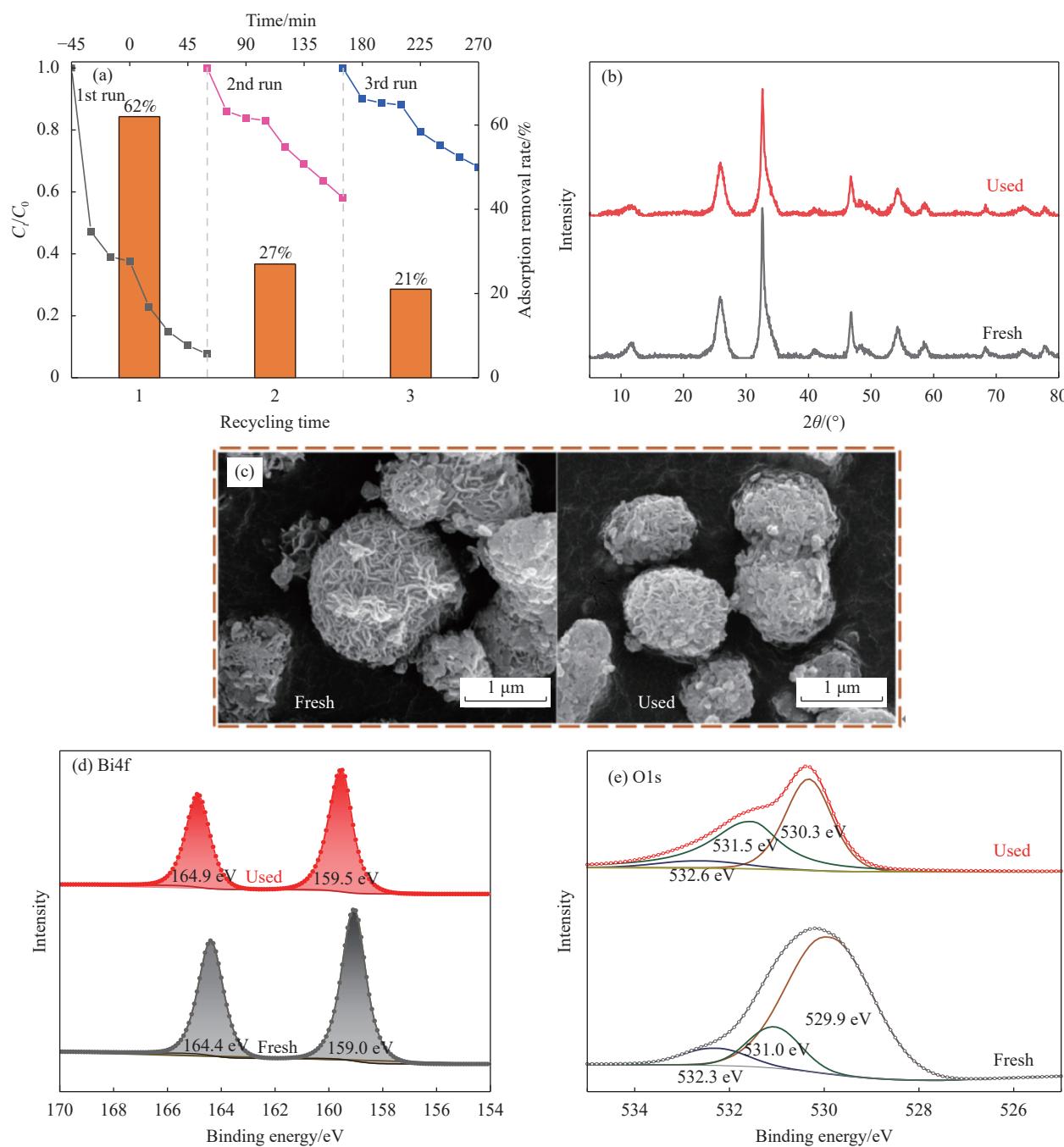


图 12 (a) 0.15-Fe/BiOCl 循环性能; 首次反应前后 0.15-Fe/BiOCl 样品的 XRD 图谱 (b)、SEM 图像 (c) 和 XPS 图谱: Bi4f(d); O1s(e)

Fig. 12 (a) Cycle performance of 0.15-Fe/BiOCl; XRD patterns (b), SEM images (c) and XPS spectra of 0.15-Fe/BiOCl samples before and after the first reaction: Bi4f (d), O1s (e)

92% 的盐酸四环素 (TC-HCl) (30 mg/L)。

(2) 0.15-Fe/BiOCl 较差的循环性能可能与 Fe—O 键的断裂、晶格氧和反应活性位点的减少等原因有关。

(3) •O<sub>2</sub><sup>-</sup> 和 h<sup>+</sup> 是该光催化体系中的主要活性物质。e<sup>-</sup> 和 O<sub>2</sub> 形成的具有强氧化性的•O<sub>2</sub><sup>-</sup>, 可进一步降解吸附在光催化剂表面的 TC-HCl。同时,

Fe<sup>3+</sup> 被表面的少量 e<sup>-</sup> 还原为 Fe<sup>2+</sup>, 从而抑制光生电子-空穴对的复合, 使材料表面的 h<sup>+</sup> 可以直接降解有机物。

(4) Fe 掺杂可以调整 BiOCl 的能带位置, 拓宽其光响应范围并缩短带隙能 ( $E_g$ ), 使材料更容易被激发形成 e<sup>-</sup> 和 h<sup>+</sup>。同时, Fe<sup>3+</sup> 引入能够提高 BiOCl 的比表面积 ( $S_{BET}$ ) 并提供更丰富的介孔结构,

显著提升了其吸附性能，并为光催化过程提供了更多的反应活性位点。

## 参考文献：

- [1] PENG R F, KANG Y X, DENG X H, et al. Topotactic transformed face-to-face heterojunction of BiOCl/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> for improved tetracycline photodegradation[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(6): 106750.
- [2] TALREJA N, AFREEN S, ASHFAQ M, et al. Bimetal (Fe/Zn) doped BiOI photocatalyst: An effective photodegradation of tetracycline and bacteria[J]. *Chemosphere*, 2021, 280: 130803.
- [3] TALREJA N, ASHFAQ M, CHAUHAN D, et al. Strategic doping approach of the Fe-BiOI microstructure: An improved photodegradation efficiency of tetracycline[J]. *ACS Omega*, 2021, 6(2): 1575-1583.
- [4] XU L Y, ZHANG H, XIONG P, et al. Occurrence, fate, and risk assessment of typical tetracycline antibiotics in the aquatic environment: A review[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 753: 141975.
- [5] WU Y H, YUAN B, LI M R, et al. Well-defined BiOCl colloidal ultrathin nanosheets: Synthesis, characterization, and application in photocatalytic aerobic oxidation of secondary amines[J]. *Chemical Science*, 2015, 6(3): 1873-1878.
- [6] YANG X L, SUN S D, YE L, et al. One-pot integration of S-doped BiOCl and ZnO into type-II photocatalysts: Simultaneously boosting bulk and surface charge separation for enhanced antibiotic removal[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 299: 121725.
- [7] TAO S S, SUN S D, ZHAO T, et al. One-pot construction of Ta-doped BiOCl/Bi heterostructures toward simultaneously promoting visible light harvesting and charge separation for highly enhanced photocatalytic activity[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 543: 148798.
- [8] HUANG C J, HU J L, CONG S, et al. Hierarchical BiOCl microflowers with improved visible-light-driven photocatalytic activity by Fe(III) modification[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 174: 105-112.
- [9] CAO P, ZHANG Z C, BAI X, et al. Completing the BiOCl nano-roundels based hollow microbasket induced by chitosan for dramatically enhancing photocatalytic activity[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2022, 1254: 132339.
- [10] ZHANG X C, WEI J B, LI R, et al. DFT + U predictions: Structural stability, electronic and optical properties, oxidation activity of BiOCl photocatalysts with 3D transition metals doping[J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(6): 4494-4506.
- [11] LYU X C, YAN D Y S, LAM F L Y, et al. Solvothermal synthesis of copper-doped BiOBr microflowers with enhanced adsorption and visible-light driven photocatalytic degradation of norfloxacin[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 401: 126012.
- [12] YU Y, SHANG Z C, YANG Z X, et al. One-step synthesis via solution combustion of Fe(III)-doped BiOCl nanoparticles with high photocatalytic activity[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2022, 103(1): 309-318.
- [13] RAMESHBABU R, PECCHI G, DELGADO E J, et al. BiOCl ultrathin nanosheets modified with Fe<sup>3+</sup> for enhanced visible light driven photocatalytic activity[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2021, 411: 113211.
- [14] SHEN Z F, LI F F, LU J R, et al. Enhanced N<sub>2</sub> photofixation activity of flower-like BiOCl by in situ Fe(III) doped as an activation center[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 584: 174-181.
- [15] WANG X N, WU L, WANG J X, et al. Oxygen vacancies and interfacial iron sites in hierarchical BiOCl nanosheet microflowers cooperatively promoting photo-Fenton[J]. *Chemosphere*, 2022, 307: 135967.
- [16] ZOU P, LI Z, JIA P, et al. Enhanced photocatalytic activity of bismuth oxychloride by in-situ introducing oxygen vacancy[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 623: 126705.
- [17] WU L, JIANG G, WANG X, et al. Amorphous iron oxides anchored on BiOCl nanoplates as robust catalysts for high-performance photo-Fenton oxidation[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 622: 62-74.
- [18] GAO X Y, PENG W, TANG G B, et al. Highly efficient and visible-light-driven BiOCl for photocatalytic degradation of carbamazepine[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 757: 455-465.
- [19] 余关龙, 王世涛, 杨凯, 等. BiOI/BiOBr<sub>0.9</sub>I<sub>0.1</sub>光催化剂的制备及其对2, 4-二氯苯氧乙酸的降解性能[J]. 复合材料学报, 2023, 40(1): 201-211.  
YU Guanlong, WANG Shitao, YANG Kai, et al. Preparation of BiOI/BiOBr<sub>0.9</sub>I<sub>0.1</sub> photocatalyst and its degradation performance on 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2023, 40(1): 201-211(in Chinese).
- [20] YIN Y X, YAO Y, QIAN X Y, et al. Fabrication of Fe/BiOCl/RGO with enhanced photocatalytic degradation of ciprofloxacin under visible light irradiation[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2022, 140: 106384.
- [21] GUO Y R, QI C L, LU B, et al. Enhanced hydrogen production from water splitting by Sn-doped ZnO/BiOCl

- photocatalysts and Eosin Y sensitization[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(1): 228-241.
- [22] LI X Q, ZHANG L, YANG Z Q, et al. Adsorption materials for volatile organic compounds (VOCs) and the key factors for VOCs adsorption process: A review[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 235: 116213.
- [23] MA W J, DONG X A, WANG Y, et al. Highly enhanced photocatalytic toluene degradation and in situ FT-IR investigation on designed Sn-doped BiOCl nanosheets[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 578: 152002.
- [24] LIU C, REN Y, WANG Z, et al. Flowerlike BiOCl nanospheres fabricated by an in situ self-assembly strategy for efficiently enhancing photocatalysis[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 607: 423-430.
- [25] GROSVENOR A P, KOBE B A, BIESINGER M C, et al. Investigation of multiplet splitting of Fe2p XPS spectra and bonding in iron compounds[J]. *Surface and Interface Analysis*, 2004, 36(12): 1564-1574.
- [26] WANG X, ZHU J Q, FU X H, et al. Boosted visible-light photocatalytic performance of Au/BiOCl/BiOI by high-speed spatial electron transfer channel[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 890: 161736.
- [27] ZHANG N, LI L G, SHAO Q, et al. Fe-doped BiOCl nanosheets with light-switchable oxygen vacancies for photocatalytic nitrogen fixation[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, 2(12): 8394-8398.
- [28] LIU G, CHEN Y L, LIU X M, et al. BiOCl microspheres with controllable oxygen vacancies: Synthesis and their enhanced photocatalytic performance[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2022, 306: 122751.
- [29] AN W J, HU S N, YANG T, et al. Oxygen vacancies enhance Fe-doped BiOCl photocatalysis-Fenton synergy degradation of phenol[J]. *Materials Letters*, 2022, 322: 132466.
- [30] TIAN F, LI G F, ZHAO H P, et al. Residual Fe enhances the activity of BiOCl hierarchical nanostructure for hydrogen peroxide activation[J]. *Journal of Catalysis*, 2019, 370: 265-273.
- [31] YU H B, GE D, WANG Y, et al. Facile synthesis of Bi-modified Nb-doped oxygen defective BiOCl microflowers with enhanced visible-light-driven photocatalytic performance[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 786: 155-162.
- [32] YI F, MA J, LIN C, et al. Electronic and thermal transfer actuating memory catalysis for organic removal by a plasmonic photocatalyst[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 427: 132028.
- [33] SHAHID M Z, MEHMOOD R, ATHAR M, et al. BiOCl nanoplates doped with Fe<sup>3+</sup> ions for the visible-light degra-
- tion of aqueous pollutants[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2021, 4(1): 746-758.
- [34] ZHONG X, ZHANG K X, WU D, et al. Enhanced photocatalytic degradation of levofloxacin by Fe-doped BiOCl nanosheets under LED light irradiation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 383: 123148.
- [35] MI Y, WEN L Y, WANG Z J, et al. Fe(III) modified BiOCl ultrathin nanosheet towards high-efficient visible-light photocatalyst[J]. *Nano Energy*, 2016, 30: 109-117.
- [36] GUAN M H, REN G M, ZHANG X C, et al. Regulating electronic properties of BiOBr to enhance visible light response via 3D transition metals doping: DFT + U calculations[J]. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2021, 121(7): e26568.
- [37] MOHSENI N, HAGHIGHI M, SHABANI M. Sunlight-activated 3D-mesoporous-flowerlike Cl-Br bismuth oxides nanosheet solid solution: In situ EG-thermal-sonication synthesis with excellent photo decomposition of ciprofloxacin[J]. *Environmental Research*, 2020, 188: 109810.
- [38] CHEN X, ZHOU J B, CHEN Y, et al. Degradation of tetracycline hydrochloride by coupling of photocatalysis and peroxyomonosulfate oxidation processes using CuO-BiVO<sub>4</sub> heterogeneous catalyst[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2021, 145: 364-377.
- [39] GENG A X, LIN H, ZHAO Y X, et al. Self-assembly of hollow, pompon-like and nanosheet-structured carbon nitride for photodegradation of tetracycline hydrochloride[J]. *Particle & Particle Systems Characterization*, 2022, 39(1): 2100235.
- [40] LU T, GAO Y, YANG Y, et al. Efficient degradation of tetracycline hydrochloride by photocatalytic ozonation over Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>[J]. *Chemosphere*, 2021, 283: 131256.
- [41] 袁艺鸣. FeS<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>降解盐酸四环素的性能与机理研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2020.
- YUAN Yiming. Study on the performance and mechanism of degradation of tetracycline hydrochloride by FeS<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>[D]. Chongqing: Chongqing University, 2020(in Chinese).
- [42] ZHANG T T, CHEN L F, JIANG T, et al. Chemical precipitation synthesis of Bi<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>OCl nanosheets via Fe(III)-doped BiOCl for highly visible light photocatalytic performance[J]. *Materials Today Communications*, 2021, 26: 102145.
- [43] GAO E H, SUN G J, ZHANG W, et al. Surface lattice oxygen activation via Zr<sup>4+</sup> cations substituting on A<sup>2+</sup> sites of MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> forming Zr<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalysts for enhanced NH<sub>3</sub>-SCR performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 380: 122397.