

S-BiOI/BiOBr吸附型光催化剂的制备及其对2,4-二氯苯氧乙酸的去除性能

姚丹 阳艺 郑安妮 王绍兵 余关龙

Preparation of S-BiOI/BiOBr adsorption photocatalyst and its removal properties for 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid

YAO Dan, YANG Yi, ZHENG Anni, WANG Shaobing, YU Guanlong

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240219.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

MoS₂/Sb₂S₃复合光催化剂的制备及其可见光催化性能

Preparation of MoS₂/Sb₂S₃ 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>

WS₂/g-C₃N₄异质结光催化分解水制氢性能及机制

H₂ production performance of photocatalyst and mechanism of WS₂/g-C₃N₄ heterojunction

复合材料学报. 2021, 38(2): 591–600 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201011.001>

新型异质结LaCO₃OH/In(OH)₃/In₂S₃的制备及其可见光下催化降解罗丹明B的性能

Preparation and visible-light photocatalytic degradation for Rhodamin B of novel heterostructure LaCO₃OH/In(OH)₃/In₂S₃

复合材料学报. 2020, 37(4): 962–970 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190730.003>

带状γ-Fe₂O₃/ZnO异质结光催化剂光催化降解四环素

Photocatalytic degradation of tetracycline by band-like γ-Fe₂O₃/ZnO heterojunction photocatalyst

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

Bi₂S₃-BiOCl/煤矸石复合光催化剂的制备及光催化性能

Preparation and photocatalytic properties of Bi₂S₃-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>

石墨烯桥联的ZnO/Ag₃PO₄复合材料的制备及其对环丙沙星的降解性能

Preparation of graphene bridged ZnO/Ag₃PO₄ composite and its degradation performance for ciprofloxacin

复合材料学报. 2021, 38(7): 2254–2264 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200909.001>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20240219.001

S-BiOI/BiOBr 吸附型光催化剂的制备及其对 2,4-二氯苯氧乙酸的去除性能



分享本文

姚丹¹, 阳艺², 郑安妮², 王绍兵¹, 余关龙^{*2,3}

(1. 湖南省水资源中心, 长沙 410007; 2. 长沙理工大学 水利与环境工程学院, 长沙 410114;

3. 洞庭湖水环境治理与生态修复湖南重点实验室, 长沙 410114)

摘要: 水体的农药污染对人体健康构成潜在威胁。采用一步溶剂热法合成了一种新型 $S_{0.1}-(0.3/0.7)BiOI/BiOBr(S_{0.1}BBI_{0.3})$ 光催化剂。通过 XRD、SEM、XPS、UV-Vis DRS、EIS 等手段表征其结构、形貌和光学性能等理化性质。 $S_{0.1}BBI_{0.3}$ 呈二维纳米片堆积而成的花状微球结构, Z 型异质结和 S 掺杂双策略共修饰拓宽了 BiOBr 的光响应范围, 有效防止光生电子-空穴对在 $S_{0.1}BBI_{0.3}$ 内部复合, 提高光生载流子的氧化还原能力, 同时能够提高比表面积, 提供更丰富的介孔结构, 显著提升吸附性能, 并为光催化反应提供了更多的活性位点。光催化实验结果表明, 合成的 $S_{0.1}BBI_{0.3}$ 在可见光下对 2,4-二氯苯氧乙酸 (2,4-D) 具有最佳的吸附和光催化性能, 在 45 min 黑暗和 120 min 光照条件下, 2,4-D 去除率最高可达 91.8%。电子自旋共振技术 (ESR) 证实 $\cdot O_2^-$ 是 $S_{0.1}BBI_{0.3}$ 的光催化活性物质。

关键词: BiOBr; S 掺杂; 异质结; 2,4-二氯苯氧乙酸; 农药; 光催化

中图分类号: O643.36; O644.1; TB332

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2024)11-6065-12

Preparation of S-BiOI/BiOBr adsorption photocatalyst and its removal properties for 2,4-dichlorophenoxyacetic acid

YAO Dan¹, YANG Yi², ZHENG Anni², WANG Shaobing¹, YU Guanlong^{*2,3}

(1. Water Resources Center of Hunan Province, Changsha 410007, China; 2. School of Hydraulic and Environmental Engineering, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410114, China; 3. Key Laboratory of Dongting Lake Aquatic Eco-Environmental Control and Restoration of Hunan Province, Changsha 410114, China)

Abstract: Pesticide pollution of water body is a potential threat to human health. In this study, a new $S_{0.1}-(0.3/0.7)BiOI/BiOBr(S_{0.1}BBI_{0.3})$ photocatalyst was synthesized by one-step solvothermal method. The structure, morphology and optical properties were characterized by XRD, SEM, XPS, UV-Vis DRS, EIS and other methods. $S_{0.1}BBI_{0.3}$ is a flower-like microsphere structure formed by the accumulation of two-dimensional nanosheets. Z-type heterojunction and S-doped dual-strategy co-modification broaden the photoresponse range of BiOBr, effectively prevent the photogenerated electron-hole pair recombination in $S_{0.1}BBI_{0.3}$, improve the photogenerated carrier redox ability, and increase the specific surface area. It provides more mesoporous structures, significantly improves adsorption properties, and provides more active sites for photocatalytic reactions. The photocatalytic experiment results showed that $S_{0.1}BBI_{0.3}$ had the best adsorption and photocatalytic performance for 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) under visible light, and the removal rate of 2,4-D was up to 91.8% under 45 min darkness and 120 min light conditions. Electron spin resonance (ESR) technology confirmed that $\cdot O_2^-$ is a photocatalytic active

收稿日期: 2023-12-19; 修回日期: 2024-01-24; 录用日期: 2024-01-28; 网络首发时间: 2024-02-20 12:38:14

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240219.001>

基金项目: 湖南省水利科技项目 (XSKJ2022068-03; XSKJ2023059-37); 湖南省生态环境厅科研项目 (HBKT-2021012)

Water Technology Project of Hunan Province (XSKJ2022068-03; XSKJ2023059-37); Department of Ecology and Environment Research Project of Hunan Province (HBKT-2021012)

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

引用格式: 姚丹, 阳艺, 郑安妮, 等. S-BiOI/BiOBr 吸附型光催化剂的制备及其对 2,4-二氯苯氧乙酸的去除性能 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(11): 6065-6076. YAO Dan, YANG Yi, ZHENG Anni, et al. Preparation of S-BiOI/BiOBr adsorption photocatalyst and its removal properties for 2,4-dichlorophenoxyacetic acid[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(11): 6065-6076(in Chinese).

substance of $S_{0.1}BBi_{0.3}$.

Keywords: BiOBr; S-doped; heterojunction; 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid; pesticide; photocatalysis

众所周知, 除草剂是一种用于控制杂草生长的农用化学品, 旨在提高作物产量。2, 4-二氯苯氧乙酸 (2, 4-D) 是最早被广泛应用于杂草防治的合成生长素除草剂之一, 因成本低、选择性好、有效而稳定, 至今仍是世界上最常用的除草剂之一^[1-2]。但 2, 4-D 水溶性高, 是最常检测到的水污染物^[3]。人类通过受污染的水长期接触 2, 4-D 受到严重的皮肤和眼睛刺激甚至导致癌症, 2, 4-D 已被世界卫生组织 (WHO) 列为人类和动物的 II 类毒性物质^[4]。这些事实表明, 水是人类接触 2, 4-D 的主要来源, 迫切需要从受污染的水中去除 2, 4-D。

迄今为止, 多种用于去除水中 2, 4-D 的方法取得了一定程度的成功, 如吸附法^[5]和高级氧化法 (AOPs)^[6]等。使用合适的吸附剂去除 2, 4-D 是迄今为止在温和的操作条件下最适合应用于大规模工业的方法^[3]。但吸附仅仅是将 2, 4-D 汇集转移, 需要进一步处理。如今, AOPs 已被提出作为传统处理的补充方法, 以消除污染物, 显示出比单独使用传统方法显著的优势^[7]。AOPs 旨在产生非选择性自由基, 破坏目标污染物^[8]。近年来, 光催化作为一种 AOPs, 以绿色高效地去除污水中 2, 4-D 而得到了全世界的广泛关注^[9]。

光催化被定义为一种由固体催化剂吸收光子而引起的化学反应, 是一种新兴的废水处理技术, 用于降解有机污染物和染料, 包括 2, 4-D^[7, 9]。当光催化材料暴露在与光催化剂带隙能量相等或更大的光下时, 产生电子-空穴对, 合成自由基, 氧化还原被吸附在光催化剂表面的分子^[10]。迄今为止, 已经发现了许多具有优异光催化活性的光催化剂, 如 TiO_2 ^[11]、 $BiOX$ ($X=Cl$ 、 Br 、 I)^[12-13]、 $g-C_3N_4$ ^[14]和 MOF ^[15]等。其中, $BiOX$ 光催化剂因其良好的光催化活性而引起广泛关注。

BiOBr 属于层状晶体结构, 由 $[Bi_2O_2]^{2+}$ 层和双 Br 原子层交错排列组成, 之间通过弱范德华力连接, 有利于极化相关原子和轨道, 产生内部电场, 促进光生电子和空穴的分离^[12]。然而光吸收效率低和光生载流子复合率高等特点限制了 BiOBr 的进一步发展和应用, 需要对 BiOBr 进行进一步改性。余关龙等^[9]发现 BiOBr/BiOI 异质结的构建促进了光生载流子的分离, 改善了 BiOBr 的光响应能力, 对 2, 4-D 的去除率明显高于 BiOBr 和 BiOI,

但因光生载流子复合率高, 2, 4-D 的去除效果依旧不佳。而先前的研究发现, S 掺杂不仅可以减少复合材料的带隙, 增加可见光的利用率, 还可以起到内部电场调谐器的作用, 有效改善体电荷分离, 证明了 S 掺杂 BiOBr 光降解药物的潜力^[16-17]。

综上所述, 本文采用一步溶剂热法成功合成 S 掺杂 BiOBr/BiOI 吸附型光催化剂, 研究异质结和 S 掺杂共修饰对 BiOBr 去除水中 2, 4-D 的影响。通过多种表征技术分析其晶体结构、形貌、孔隙、元素、能带和光电性能。最后结合结果推测系统内部的光催化降解 2, 4-D 的机制。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

实验用水均为超纯水; 除特殊标注外, 药剂纯度均为分析纯。五水合硝酸铋 ($Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$)、溴化钾 (KBr)、碘化钾 (KI)、硫脲 (CH_4N_2S)、乙二醇 (EG)、氢氧化钠 (NaOH)、浓盐酸 (38%, HCl)、2, 4-D (97%)、硫酸钠 (Na_2SO_4)、聚乙烯吡咯烷酮 K30 (PVP) 均购自上海麦克林生化科技有限公司。

1.2 材料制备

称取 1.358 g $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 置于 30 mL EG 中, 超声 1 h, 得到无色透明 $Bi(NO_3)_3$ 溶液。称取 0.465 g (x) KI 和 0.333 g (y) KBr 置于 20 mL EG 中 ($x+y=1$, $x=0$ g、0.1 g、0.2 g、0.3 g、0.4 g、1 g), 搅拌 0.5 h, 得到无色透明 KI 和 KBr 混合溶液。称取 0.213 g (z) CH_4N_2S ($z=0$ g、0.05 g、0.10 g、0.15 g、0.20 g) 置于 20 mL EG 中, 搅拌 0.5 h, 得到无色透明 CH_4N_2S 溶液。将 $Bi(NO_3)_3$ 溶液与 KI 和 KBr 的混合溶液混合, 搅拌 0.5 h, 得到黄色透明混合溶液。将 CH_4N_2S 溶液与混合溶液混合, 搅拌 0.5 h 使其混合均匀。将混合溶液倒入 100 mL 聚四氟乙烯衬里的反应釜中, 在 160℃ 下反应 12 h, 自然冷却。将反应后的悬浮液过滤保留滤渣, 分别用去离子水和乙醇洗涤数次, 在 60℃ 下干燥 8 h, 得到灰绿色粉末材料记为 $S_z-(x/y)BiOI/BiOBr$ 。如表 1 所示, 为方便起见, 将 $(x/y)BiOI/BiOBr$ 记为 BBI_x , 将 $S_z-(x/y)BiOI/BiOBr$ 记为 S_zBBI_x 。 S_zBBI_x 的制备流程如图 1 所示。

1.3 表征方法

通过日本 Rigaku SmartLab SE X 射线衍射仪测试 XRD 图谱 (Cu 靶, $K\alpha$ 射线; $2\theta=5^\circ\sim90^\circ$)。美国

表 1 $S_z-(x/y)\text{BiOI}/\text{BiOBr}$ ($S_z\text{BBI}_x$) 样品制备参数

Table 1 Preparation parameters of $S_z-(x/y)\text{BiOI}/\text{BiOBr}$ ($S_z\text{BBI}_x$) sample

Sample	$m_{\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}/\text{g}$	m_{KI}/g	m_{KBr}/g	$m_{\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}}/\text{g}$	V_{EG}/mL	I/Br content/mol	S/Bi content/mol
BiOBr	1.358	0	0.333	0	50	0/1	0/1
BiOI	1.358	0.465	0	0	50	1/0	0/1
$\text{BBI}_{0.3}$	1.358	0.140	0.233	0	50	0.3/0.7	0/1
$\text{S}_{0.1}\text{BBI}_{0.1}$	1.358	0.047	0.300	0.0213	50	0.1/0.9	0.1/1
$\text{S}_{0.1}\text{BBI}_{0.2}$	1.358	0.093	0.266	0.0213	50	0.2/0.8	0.1/1
$\text{S}_{0.1}\text{BBI}_{0.3}$	1.358	0.140	0.233	0.0213	50	0.3/0.7	0.1/1
$\text{S}_{0.1}\text{BBI}_{0.4}$	1.358	0.186	0.200	0.0213	50	0.4/0.6	0.1/1
$\text{S}_{0.05}\text{BBI}_{0.3}$	1.358	0.140	0.233	0.0107	50	0.3/0.7	0.05/1
$\text{S}_{0.1}\text{BBI}_{0.3}$	1.358	0.140	0.233	0.0213	50	0.3/0.7	0.1/1
$\text{S}_{0.15}\text{BBI}_{0.3}$	1.358	0.140	0.233	0.0320	50	0.3/0.7	0.15/1
$\text{S}_{0.2}\text{BBI}_{0.3}$	1.358	0.140	0.233	0.0426	50	0.3/0.7	0.2/1

Notes: $m_{\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}$ —Mass of $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; m_{KI} —Mass of KI; m_{KBr} —Mass of KBr; $m_{\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}}$ —Mass of $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$; V_{EG} —Volume of EG.

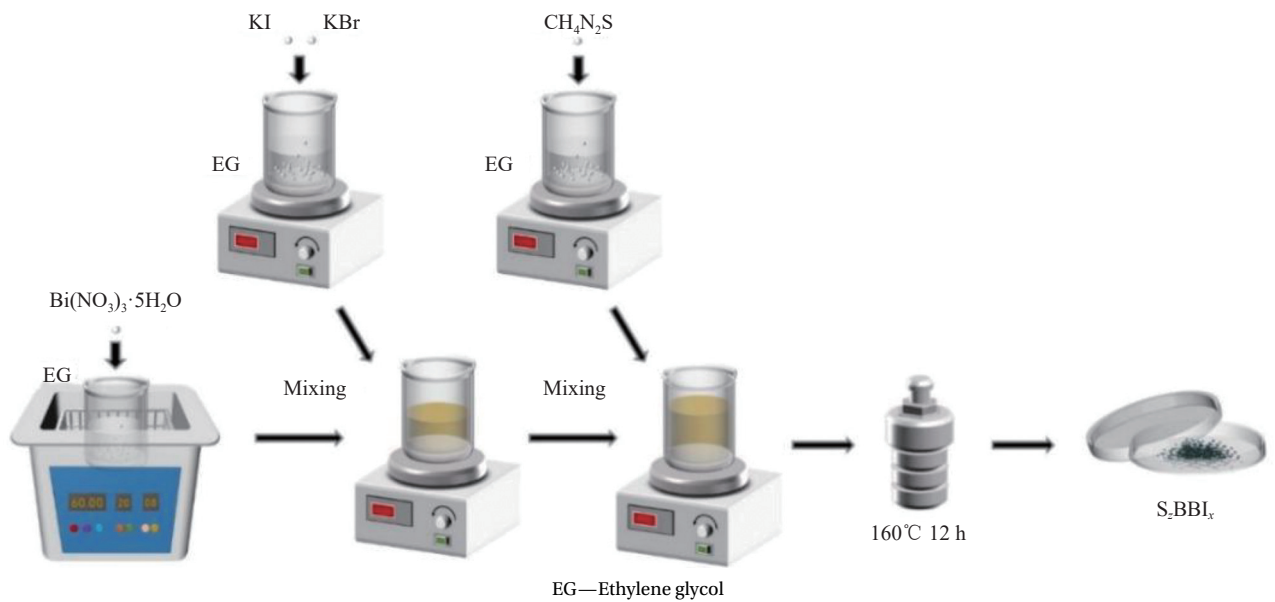


图 1 $S_z-(x/y)\text{BiOI}/\text{BiOBr}$ ($S_z\text{BBI}_x$) 的制备流程图

Fig. 1 Flow chart of preparation of $S_z-(x/y)\text{BiOI}/\text{BiOBr}$ ($S_z\text{BBI}_x$)

Thermo Scientific iN10 红外光谱仪测试 FTIR 图谱 (KBr 压片法, 扫描的范围为 $4\,000\sim400\text{ cm}^{-1}$)。通过泰斯肯 MIRA4 场发射扫描电镜获得 SEM 图像及 EDS 元素分布图。通过美国 Micromeritics APSP 2460 型号的 4 站式全自动比表面积分析仪测试 BET 图谱 (真空 120°C 预处理 8 h, 77 K 液氮进行氮气吸脱附测试)。通过美国 Thermo Fischer X 射线光电子能谱仪获得材料元素组成及价态分布信息 (Al $\text{K}\alpha$ 射线)。通过日本岛津 3600plus 紫外可见分光光度计获得 UV-Vis DRS 漫反射光谱 (BaSO_4 衬底, 扫描范围: $200\sim800\text{ nm}$)。通过上海辰华 CHI-660E 获得样品电化学阻抗 (EIS) 图谱和光电流图谱。

1.4 去除 2,4-D 性能测试

将 $100\text{ mL } 10\text{ mg/L}$ 2,4-D 溶液置于夹套烧杯中,

通过磁力搅拌保持转速 600 r/min , 通过水域恒温水箱循环保持反应温度 25°C , 加装有滤光片 (UVCUT420) 的 300 W 氙灯 (泊菲莱 PLS-SXE300D) 作为可见光光源, 光源距液面约 15 cm 。整个实验过程分别在暗环境和光照环境进行。首先, 向 2,4-D 溶液投加 50 mg 光催化剂后, 将夹套烧杯放在不透光的暗箱中, 始终保持溶液处于搅拌状态, 待混合溶液达到吸附-解吸平衡, 开始进行光照实验。光照阶段每隔 30 min 取一次溶液样品。取样时用胶头滴管吸取 3 mL 悬浮液, 再用装有 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤头的注射器过滤后, 收集滤液待测。随后用紫外-可见分光光度计 (岛津 UV-2600) 在 282 nm 处测试吸光度, 确定 2,4-D 溶液浓度, 并计算光催化降解效率。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构及物相组成分析

采用 XRD 表征材料的晶体结构、物相组成及复合材料相较于单体的晶体结构演变。如图 2(a) 所示, 合成样品衍射图谱的峰型尖锐, 说明催化剂结晶度较高^[18]。BiOBr 样品在 $2\theta=10.9^\circ$ 、 21.5° 、 25.5° 、 32.0° 、 32.5° 、 43.8° 、 46.6° 、 55.4° 、 57.5° 和 67.8° 处的特征峰分别对应于 BiOBr 标准卡片 PDF#73-2061 的 (001)、(002)、(011)、(012)、(110)、(004)、(020)、(114)、(212) 和 (220) 晶面^[16]。BiOI 样品中 $2\theta=10.4^\circ$ 、 20.6° 、 27.5° 、 29.6° 、 31.9° 、 36.1° 、 45.7° 和 55.3° 处的衍射峰也与 BiOI 标准卡片 PDF#10-0445 的 (001)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(200) 和 (212) 晶面相匹配, 表明样品制备成功且无任何杂质^[18]。 $S_{0.1}BBI_{0.3}$ 峰型与 BiOBr 和 BiOI 相似, 继承了 BiOBr 和 BiOI 的 (001) 主晶面, 具有较 (102) 主晶面更优越的电荷分离效率, 有利于光催化反应的进行^[19]。 $S_{0.1}BBI_{0.3}$ 中并未检测到 S 相关物质的特征峰, 说明没有合成 Bi_2S_3 等相关物质, 且 S 元素在 $S_{0.1}BBI_{0.3}$ 中含量较少, 分散度极高^[16-17]。

通过 FTIR 进一步分析了不同光催化剂的组成, 结果如图 2(b) 所示。 $S_{0.1}BBI_{0.3}$ 和 BiOI 的 $3\,429\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,619\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰分别对应水分子和羟基, 或者是化学吸附的水^[20]。BiOBr 在 $2\,511\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰是由 C—H 拉伸引起的^[21]。在 $1\,375$ 和 $1\,048\text{ cm}^{-1}$ 处观察到的 FTIR 吸收峰归因于 BiOI 和 BiOBr 结构上的四方晶体键的不对称和对称伸缩振动^[22]。 874 和 587 cm^{-1} 处的吸收峰来自 Bi—O 键的对称性拉伸振动^[21]。 $S_{0.1}BBI_{0.3}$ 同时含有上述几种吸收峰, 结合 XRD 结果分析, 说明复合光催化剂制备成功。

2.2 微观形貌及元素分布分析

为分析样品的形貌和微观结构, 采用 SEM 对 BiOBr、BiOI 和 $S_{0.1}BBI_{0.3}$ 进行形貌和元素分布表征。图 3(a) 所示 BiOBr 呈直径 $1.5\sim 2\,\mu\text{m}$ 的纳米片卷积而成花状球体, 图 3(b) 中 BiOI 花球直径范围在 $4\sim 5\,\mu\text{m}$ 之间。图 3(c) 中 $S_{0.1}BBI_{0.3}$ 样品相似的花状微球形貌, 说明与 BiOBr 和 BiOI 相比, S 的掺杂和异质结的构建并没有实质性地改变 BiOBr 的形貌^[17]。构建异质结 S 掺杂之后, $S_{0.1}BBI_{0.3}$ 微球的直径明显减小, 约为 $1\sim 1.5\,\mu\text{m}$, 形成更多孔隙, 一方面能够增加材料的表面积有助于污染物

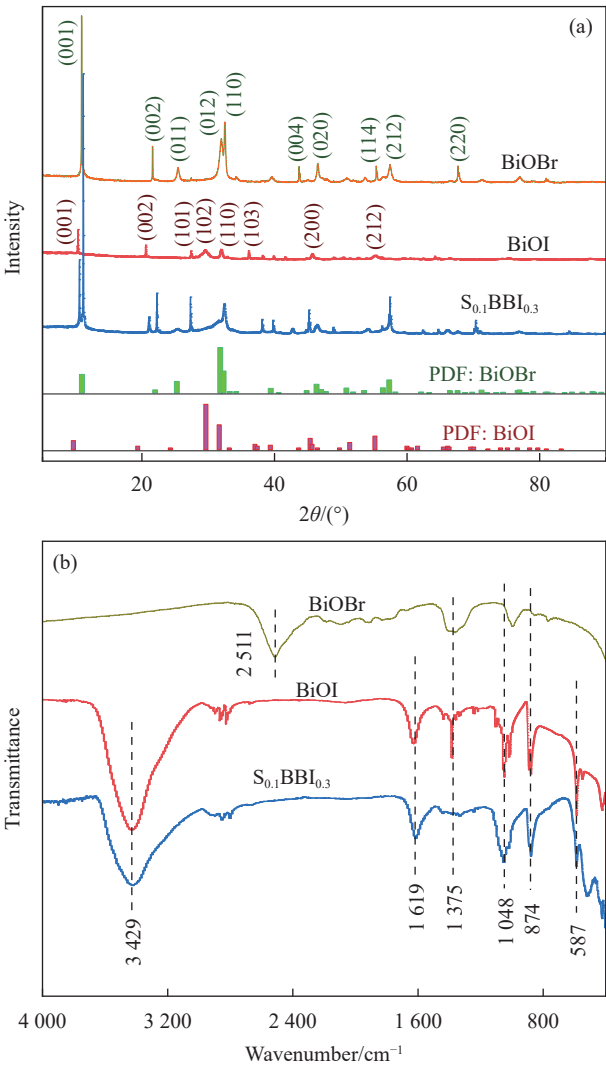


图 2 BiOBr、BiOI 和 $S_{0.1}BBI_{0.3}$ 的 XRD 图谱 (a) 和 FTIR 图谱 (b)

Fig. 2 XRD patterns (a) and FTIR spectras (b) of BiOBr, BiOI and $S_{0.1}BBI_{0.3}$

的吸附, 另一方面也有助于入射光在材料内部多次反射, 延长光路, 从而增强对光的吸收^[23]。

为了进一步表征制备样品的元素组成, 用 EDS 进行了分析。如图 4 所示, $S_{0.1}BBI_{0.3}$ 中 Br、I、O、Bi 和 S 元素均分布均匀, 说明 S 掺杂成功^[16-17]。

$S_{0.1}BiOBr$ 、 $S_{0.1}BiOI$ 和 $S_{0.1}BBI_{0.3}$ 的元素质量百分比如表 2 所示, $S_{0.1}BiOI$ 中未检测到 S 元素的存在, 表明在当前制备条件下, S 元素没有掺杂进 BiOI 中, 因此 S 在 $S_{0.1}BBI_{0.3}$ 中掺杂在 BiOBr 中。 $S_{0.1}BBI_{0.3}$ 中 Br 原子的减少及 S 原子的加入, 表明 S 取代了 $S_{0.1}BBI_{0.3}$ 中的 Br 原子^[24]。

2.3 孔隙结构分析

为进一步探究各样品的微观结构, 利用 N_2 吸附-脱附实验对样品做了比表面积和孔径分布的分

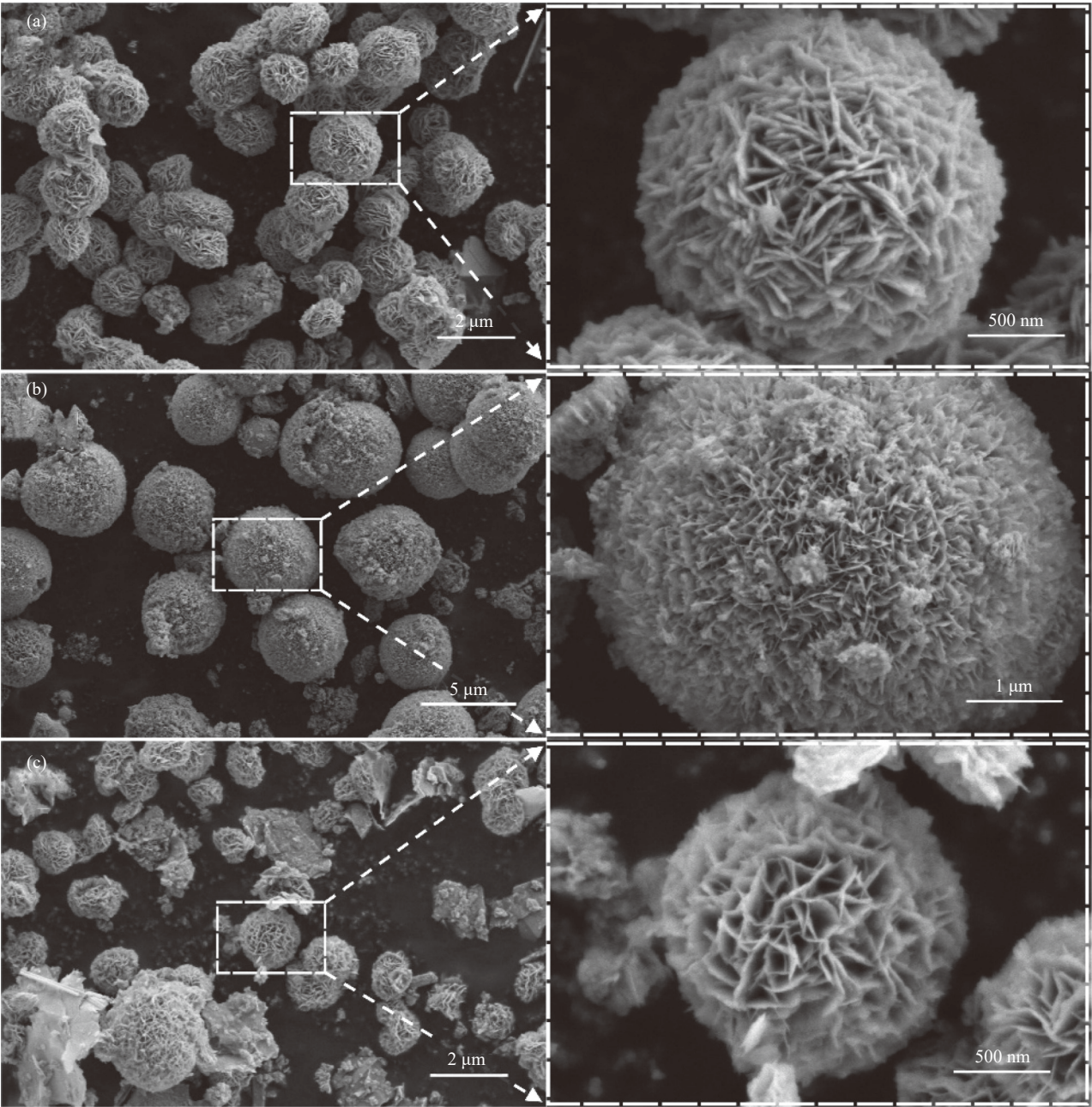


图3 BiOBr (a)、BiOI (b) 和 $S_{0.1}BBi_{0.3}$ (c) 的 SEM 图像

Fig. 3 SEM images of BiOBr (a), BiOI (b) and $S_{0.1}BBi_{0.3}$ (c)

析。BiOBr、BiOI 和 $S_{0.1}BBi_{0.3}$ 的 N_2 吸附-脱附等温曲线如图 5 所示，均属于 IV 型等温线、H3 型滞回线。孔径分布情况如表 3 所示，BiOBr、BiOI 和 $S_{0.1}BBi_{0.3}$ 属于介孔材料， $S_{0.1}BBi_{0.3}$ 孔隙分布更广泛，小孔径有利于污染物的吸附，而大孔径利于光生孔的扩散，提高其光催化性能^[23]。

2.4 元素组成及价态分析

BiOBr、BiOI 和 $S_{0.1}BBi_{0.3}$ 的 XPS 全谱和各元素精细谱如图 6 所示。图 6(a) 所示样品的 XPS 全谱

符合对应化学组成，其中 C1s 信号来自 XPS 仪器本身，所有 XPS 能谱的结合能在 $C1s=284.8\text{ eV}$ 下进行校正^[25]。图 6(b)~图 6(e) 为样品 Br3d、I3d、O1s 和 Bi4f 的精细谱。

BiOBr 和 $S_{0.1}BBi_{0.3}$ 的 Br3d 精细谱如图 6(b) 所示，BiOBr 的 $Br3d_{5/2}$ 和 $Br3d_{3/2}$ 峰的结合能分别为 67.6 和 68.7 eV，而 $S_{0.1}BBi_{0.3}$ 样品的 $Br3d_{5/2}$ 和 $Br3d_{3/2}$ 峰出现高角度偏移，分别为 68.3 和 69.4 eV，两个样品 Br 自旋-轨道分量均在 1.0 eV 左右，说

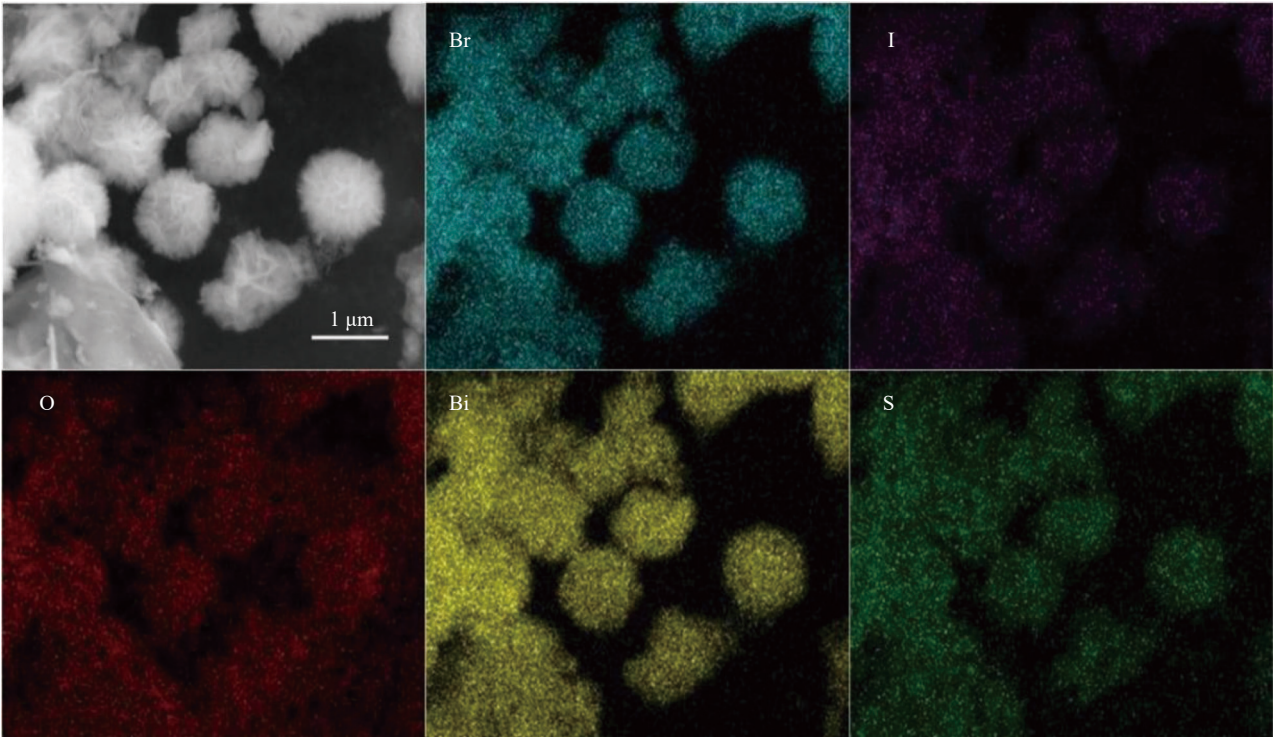


图 4 $S_{0.1}BBI_{0.3}$ 的 EDS 图像

Fig. 4 EDS diagram of $S_{0.1}BBI_{0.3}$

表 2 $S_{0.1}BiOBr$ 、 $S_{0.1}BiOI$ 和 $S_{0.1}BBI_{0.3}$ 的 EDS 数据

Table 2 EDS data for $S_{0.1}BiOBr$, $S_{0.1}BiOI$ and $S_{0.1}BBI_{0.3}$

Sample	Relative content of element/wt%				
	O	Bi	Br	I	S
$S_{0.1}BiOBr$	7.10	68.87	23.71	—	0.33
$S_{0.1}BiOI$	8.08	68.39	—	23.53	—
$S_{0.1}BBI_{0.3}$	11.06	68.09	17.90	2.91	0.03

表 3 $BiOBr$ 、 $BiOI$ 和 $S_{0.1}BBI_{0.3}$ 的 BET 数据

Table 3 BET data for $BiOBr$, $BiOI$ and $S_{0.1}BBI_{0.3}$

Sample	$S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	$V_p/(cm^3 \cdot g^{-1})$	Pore size/nm
$BiOBr$	18.68	0.108	19.60
$BiOI$	17.99	0.115	19.87
$S_{0.1}BBI_{0.3}$	26.09	0.123	15.83

Notes: S_{BET} —Specific surface area; V_p —Total pore volume.

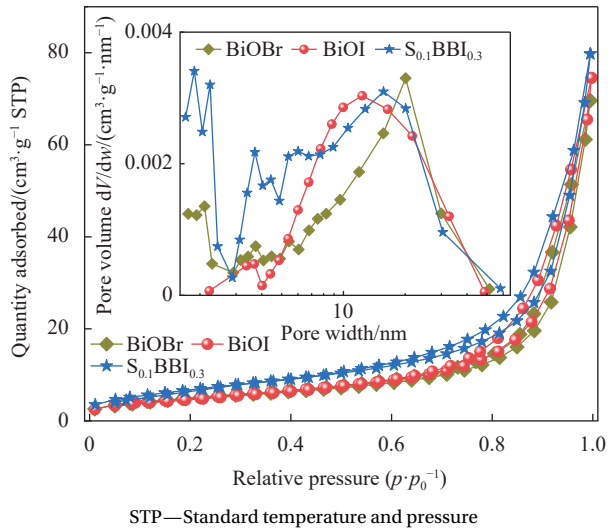


图 5 $BiOBr$ 、 $BiOI$ 和 $S_{0.1}BBI_{0.3}$ 的 N_2 吸附-脱附等温线和 BJH 孔径分布曲线 (插图)

Fig. 5 N_2 adsorption-desorption isotherm curves and pore size distribution by BJH method (Inset part) of $BiOBr$, $BiOI$ and $S_{0.1}BBI_{0.3}$

明样品中 Br 的价态为 -1 ^[17, 23, 25]。 $BiOI$ 和 $S_{0.1}BBI_{0.3}$ 的 $I3d$ 精细谱如图 6(c) 所示, $BiOI$ 的 $I3d_{5/2}$ 和 $I3d_{3/2}$ 峰的结合能分别为 618.7 和 630.2 eV, 而 $S_{0.1}BBI_{0.3}$ 样品的 $I3d_{5/2}$ 和 $I3d_{3/2}$ 峰也出现了高角度偏移, 分别为 619.0 和 630.6 eV, 两峰的结合能差约为 11.6 eV, 表明 I 以 -1 价的形式存在于两个样品中^[18-20, 25]。 $BiOBr$ 、 $BiOI$ 和 $S_{0.1}BBI_{0.3}$ 的 $O1s$ 精细谱如图 6(d) 所示, $S_{0.1}BBI_{0.3}$ 在 530.0、531.3 和 533.1 eV 处的 $O1s$ 峰, 分别归因于 $BiOX$ 层状结构中 $[Bi_2O_2]^{2+}$ 的 $Bi-O$ 键、表面吸附氧和表面吸附 H_2O 或 OH 的 $O-H$ 键^[26]。如图 6(e) 所示, $BiOBr$ 、 $BiOI$ 和 $S_{0.1}BBI_{0.3}$ 的 $Bi4f$ 自旋-轨道分量差均为 5.3 eV 左右, 表明 Bi 以 $+3$ 价的形式存在于各样品中, 其中 $S_{0.1}BBI_{0.3}$ 样品检测出 $S2p_{3/2}$ 和 $S2p_{1/2}$ 两峰, 结合能分别为 159.7 和 165.6 eV, XPS 结果确

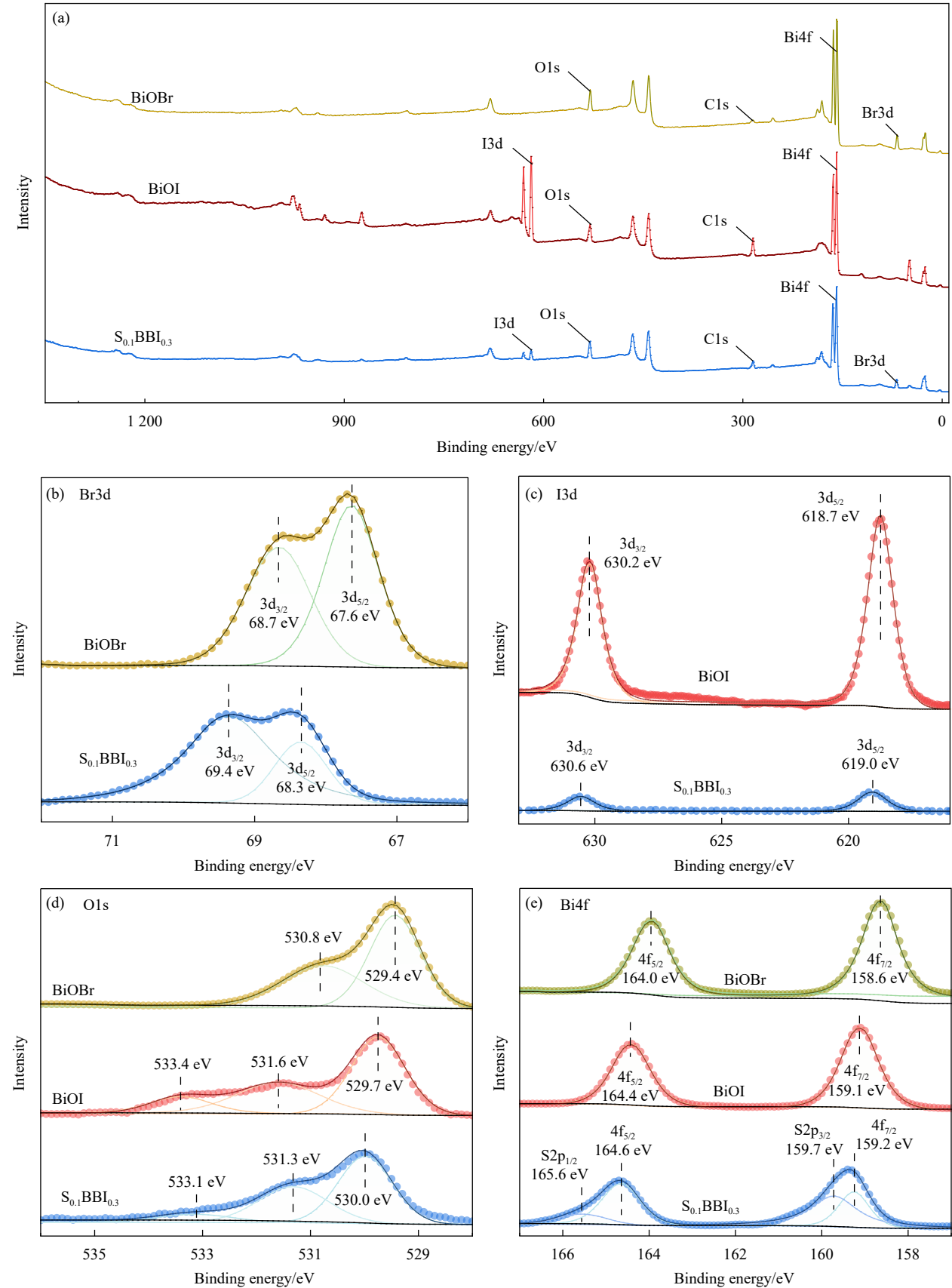


图 6 BiOBr、BiOI 和 $S_{0.1}BBI_{0.3}$ 样品的 XPS 图谱: (a) 全谱; (b) Br3d; (c) I3d; (d) O1s; (e) Bi4f

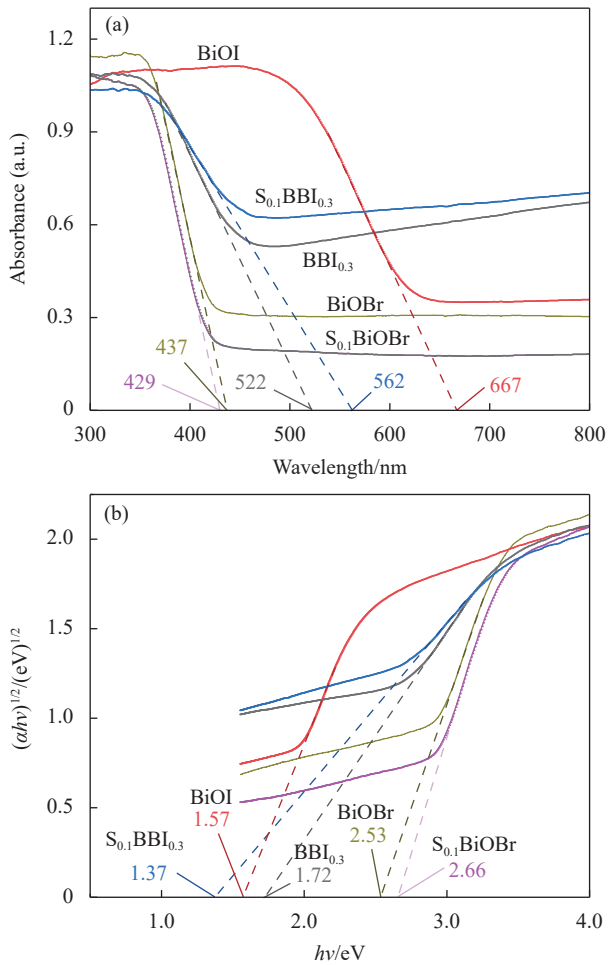
Fig. 6 XPS spectras of BiOBr, BiOI and $S_{0.1}BBI_{0.3}$ samples: (a) Survey; (b) Br3d; (c) I3d; (d) O1s; (e) Bi4f

定了 S 元素以 S^{2-} 的形式分散在 $S_{0.1}BBi_{0.3}$ 晶格中^[16-17]。综上所述, $S_{0.1}BBi_{0.3}$ 元素组成与 EDS 元素映射一致, S 掺杂 $BBi_{0.3}$ 合成成功。

2.5 光吸收特性及能带结构分析

为研究半导体的光学吸收特性是影响其光催化活性, 测试了样品的 DRS 光谱。如图 7(a) 所示, $BiOBr$ 、 $BiOI$ 、 $BBi_{0.3}$ 、 $S_{0.1}BiOBr$ 和 $S_{0.1}BBi_{0.3}$ 的吸收边缘分别为 437、667、522、429 和 562 nm。构建异质结后, $S_{0.1}BBi_{0.3}$ 继承了 $BiOI$ 可见光吸收范围的优点, 解决了 $BiOBr$ 光活性缺陷问题。

通过 Kubela-Munk 函数计算得到各样品的带隙如图 7(b) 所示, $BiOBr$ 、 $BiOI$ 、 $BBi_{0.3}$ 、 $S_{0.1}BiOBr$ 和 $S_{0.1}BBi_{0.3}$ 的带隙宽度 (E_g) 分别为 2.53、1.57、1.72、2.66 和 1.37 eV。S 掺杂和构建异质结结构, $S_{0.1}BBi_{0.3}$ 的禁带宽度最低, 促进了光生电子的转



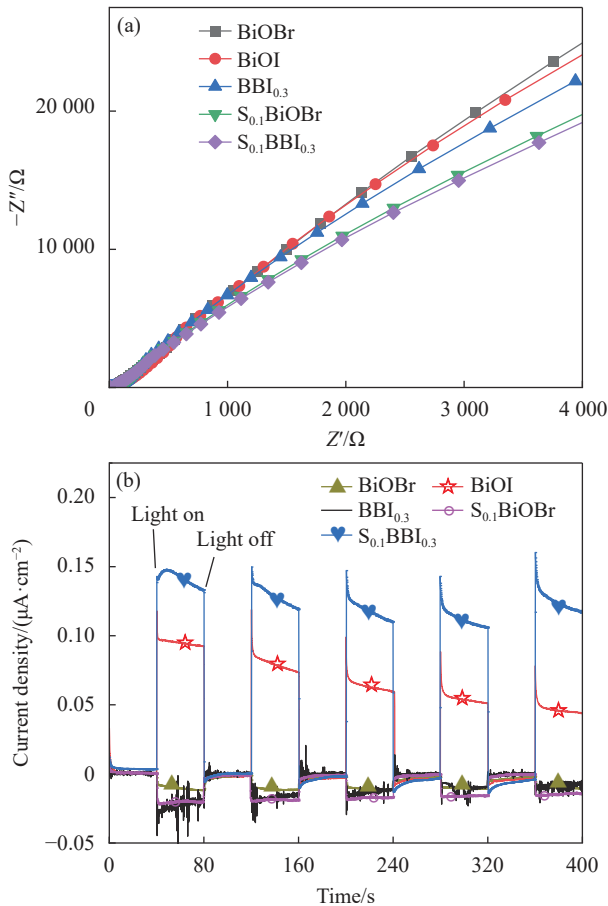
α—Absorbance; h—Planck constant; ν—Light frequency
图 7 $BiOBr$ 、 $BiOI$ 、 $BBi_{0.3}$ 、 $S_{0.1}BiOBr$ 和 $S_{0.1}BBi_{0.3}$ 的 UV-Vis DRS 图谱 (a) 和带隙宽度 (E_g) 图谱 (b)

Fig. 7 UV-Vis DRS spectrum (a) and band gap (E_g) diagram (b) of $BiOBr$, $BiOI$, $BBi_{0.3}$, $S_{0.1}BiOBr$ and $S_{0.1}BBi_{0.3}$

移, 增强光吸收活性^[9, 25-26]。

2.6 光/电化学特性

样品的光生载流子分离和转移的情况如图 8(a) 所示, $S_{0.1}BiOBr$ 的 EIS 半径较 $BiOBr$ 小, 且 $BBi_{0.3}$ 的 EIS 半径较 $BiOBr$ 和 $BiOI$ 小, 意味着 S 掺杂和构建异质结结构均减小了 $BiOBr$ 的转移电阻, 使光生载流子更容易分离, 减小了电子-空穴对的复合率。 $S_{0.1}BBi_{0.3}$ 的 EIS 半径较 $S_{0.1}BiOBr$ 和 $BBi_{0.3}$ 的更小, 意味着 $S_{0.1}BBi_{0.3}$ 中光生载流子的转移电阻最小, 说明 S 掺杂和构建异质结两种改性间存在协同作用, 可以减小 $BiOBr$ 的阻抗。样品的瞬时光电流响应情况如图 8(b) 所示, 在可见光照射下, $S_{0.1}BBi_{0.3}$ 表现出最强的光电流响应, 光电流密度明显高于 $BiOBr$ 、 $BBi_{0.3}$ 和 $S_{0.1}BiOBr$, 这表明异质结的构建和 S 掺杂改性提高了光催化活性。根据 EIS 和瞬时光电流结果, 异质结和掺杂双策略修



Z' —Real part of the impedance; Z'' —Imaginary part of the impedance
图 8 $BiOBr$ 、 $BiOI$ 、 $BBi_{0.3}$ 、 $S_{0.1}BiOBr$ 和 $S_{0.1}BBi_{0.3}$ 的 EIS 图谱 (a) 和光电流图谱 (b)

Fig. 8 EIS nyquist plots (a) and photocurrent curves (b) of $BiOBr$, $BiOI$, $BBi_{0.3}$, $S_{0.1}BiOBr$ and $S_{0.1}BBi_{0.3}$

饰的 $S_{0.1}BBI_{0.3}$ 提升了光生电子的分离效率，从而提高了光降解效率^[9, 26]。

2.7 去除 2,4-D 性能分析

2,4-D 的光催化降解实验结果如图 9(a)、图 9(b)

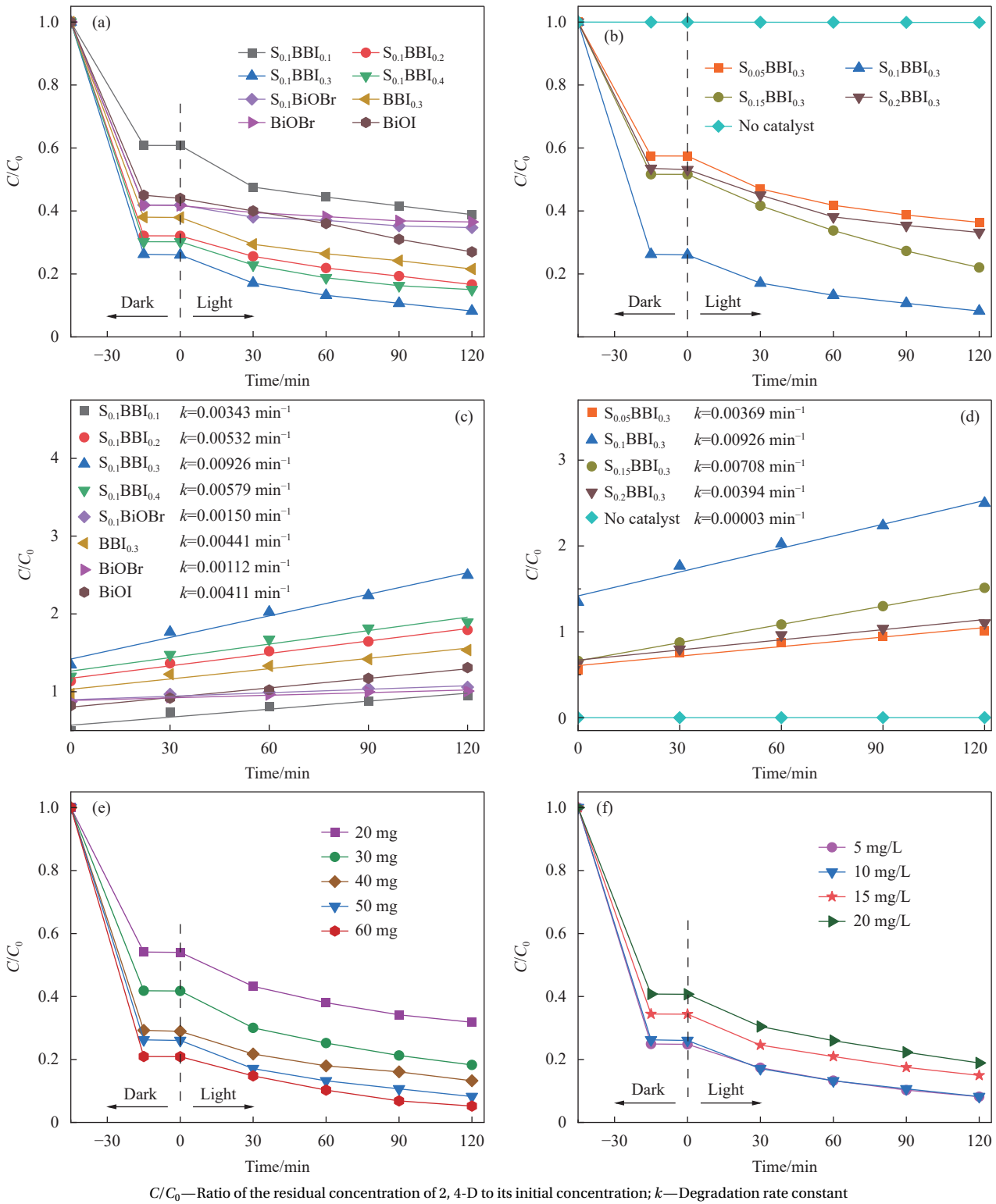


图9 BiOBr、BiOI、BBI_{0.3}、 $S_{0.1}BBI_x$ 和 $S_2BBI_{0.3}$ 去除2,4-D曲线((a),(b))、准一级动力学拟合((c),(d))、不同 $S_{0.1}BBI_{0.3}$ 投加量和去除不同浓度2,4-D曲线((e),(f))

Fig. 9 Removal curves of 2,4-D by BiOBr, BiOI, BBI_{0.3}, $S_{0.1}BBI_x$ and $S_2BBI_{0.3}$ ((a), (b)), quasi-first-order kinetic fitting ((c), (d)), and curves of different dosages of $S_{0.1}BBI_{0.3}$ and removal of different concentrations of 2,4-D ((e), (f))

所示，2,4-D 无自我分解，BiOBr 和 BiOI 的 2,4-D 去除率不高，分别为 63.5% 和 72.8%，这可能是由于 BiOBr 样品的光响应能力较弱，而 BiOI 内部产生的光生电子较少。BBI_{0.3} 和 S_{0.1}BiOBr 的 2,4-D 去除率较 BiOBr 更高，而 S_{0.1}BBI_{0.3} 的 2,4-D 去除率较 BBI_{0.3} 和 S_{0.1}BiOBr 明显提升，说明掺杂 S 和构建异质结可以协同调节 BiOBr 的带隙结构和提高光生载流子的数量，有利于光催化剂产生活性物质，进而促进降解 2,4-D。与 S_{0.1}BBI_x 和 S₂BBI_{0.3} 相比，S_{0.1}BBI_{0.3} 表现出最佳吸附和光催化效果，2,4-D 去除率达到 91.8%。这可归因于体系中异质结结构和 S 掺杂促进吸附和光催化效率的提升。

为更深入研究降解数据，对各样品 2,4-D 光催化降解的数据进行准一级动力学拟合，图 9(c)、图 9(d) 表示，BiOBr 和 BiOI 的降解速率常数 *k* 分别为 0.00112 min⁻¹ 和 0.00411 min⁻¹。在 S_{0.1}BBI_x 和 S₂BBI_{0.3} 中，S_{0.1}BBI_{0.3} 的 *k* 最大，分别是 BiOBr 和 BBI_{0.1} 的 8.3 倍和 2.3 倍。过低和过高的掺杂比和异质结比例均不能实现最佳的光催化效果，这可能由于复合结构无法有效形成或覆盖光吸收活性位点^[17,26]。

适宜的投加量能最大效率地降解水体中的污染物，S_{0.1}BBI_{0.3} 的投加量影响因素试验如图 9(e) 所示，设定 2,4-D 浓度为 10 mg/L，初始容量为 100 mL，S_{0.1}BBI_{0.3} 的投加量为 20、30、40、50 和

60 mg。随着投加量的增多，S_{0.1}BBI_{0.3} 对 2,4-D 的吸附率也随之提升，但投加 60 mg 时，2,4-D 去除率提升不大。这说明溶液中催化剂浓度为 0.5 g/L 时已接近饱和状态，再投加过多的催化剂，反而会阻碍光的吸收，从而影响降解效率^[26]。2,4-D 浓度的影响因素试验如图 9(f) 所示，设定 S_{0.1}BBI_{0.3} 的投加量为 50 mg，2,4-D 浓度为 5、10、15 和 20 mg/L，初始容量为 100 mL。5 和 10 mg/L 2,4-D 的去除率相差不大，但当 2,4-D 浓度超过 10 mg/L，随着污染物浓度的增加，2,4-D 去除率有所降低，这说明在水体中催化剂浓度为 0.5 g/L 时，能去除的最大污染物浓度为 10 mg/L。

2.8 光催化活性物质分析

为确认 S_{0.1}BBI_{0.3} 降解 2,4-D 过程中的活性物质，利用 ESR 技术测定体系中的自由基。其中 5,5-二甲基-1-吡咯烷氧化物 (DMPO) 作为 •O₂⁻ 和 •OH 的捕获剂，2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物 (TEMPO) 是 h⁺ 的捕获剂。如图 10(a) 所示，S_{0.1}BBI_{0.3} 在黑暗条件下检测不到 DMPO-•O₂⁻ 信号，表明材料在黑暗条件下不产生 •O₂⁻，而在光照条件下可以检测到典型 DMPO-•O₂⁻ 的六重峰信号，说明光催化降解过程中存在 •O₂⁻。图 10(b)、图 10(c) 显示 S_{0.1}BBI_{0.3} 在光照条件下并未产生 h⁺ 和 •OH。S_{0.1}BBI_{0.3} 降解 2,4-D 过程中的活性物质为 •O₂⁻。

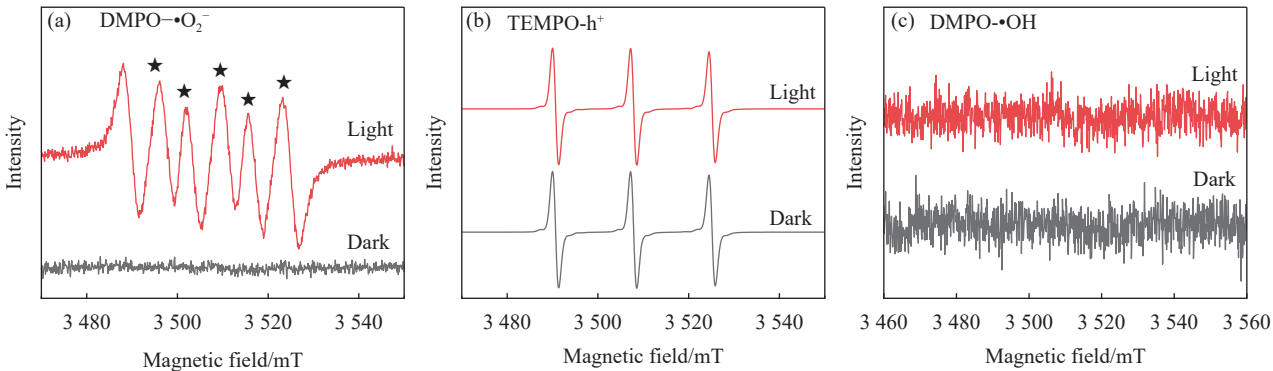


图 10 S_{0.1}BBI_{0.3} 的 ESR 光谱: (a) 5,5-二甲基-1-吡咯烷氧化物 (DMPO)-•O₂⁻; (b) 2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物 (TEMPO)-h⁺; (c) DMPO-•OH

Fig. 10 ESR spectras of S_{0.1}BBI_{0.3}: (a) 5,5-dimethyl-1-pyrrolidine oxide (DMPO)-•O₂⁻; (b) 2,2,6,6-tetramethylpiperidine oxide (TEMPO)-h⁺; (c) DMPO-•OH

2.9 能带结构及机制分析

通过 VB-XPS 光谱法测量光催化剂的价带电位 (*E*_{VB})，BiOBr、BiOI、BBI_{0.3}、S_{0.1}BiOBr 和 S_{0.1}BBI_{0.3} 的 *E*_{VB} 分别为 1.35、1.40、1.84、2.33 和 2.09 eV，如图 11 所示。结合 BiOBr、BiOI、BBI_{0.3}、S_{0.1}BiOBr 和 S_{0.1}BBI_{0.3} 的带隙宽度 (*E*_g) 分别为 2.53、

1.57、1.72、2.66 和 1.37 eV，能带结构及机制如图 12 所示。

S_{0.1}BBI_{0.3} 的活性物质只有 •O₂⁻，意味着 S_{0.1}BiOBr 与 BiOI 形成 Z 型异质结。在可见光照射下，光生电子从价带 (VB) 被激发到导带 (CB)，BiOI 的 CB 上的光生电子通过异质结转移到 S_{0.1}BiOBr 上。Z

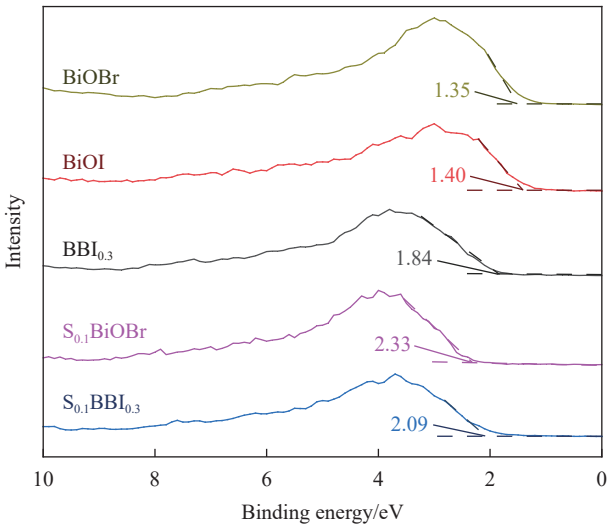


图 11 BiOBr、BiOI、BBI_{0.3}、S_{0.1}BiOBr 和 S_{0.1}BBI_{0.3} 的 VB-XPS 光谱
Fig. 11 VB-XPS spectra of BiOBr, BiOI, BBI_{0.3}, S_{0.1}BiOBr and S_{0.1}BBI_{0.3}

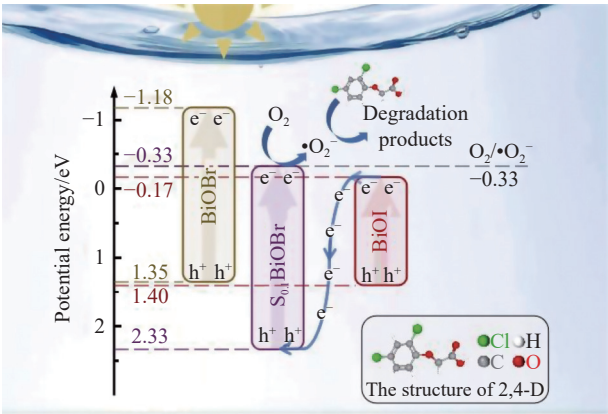
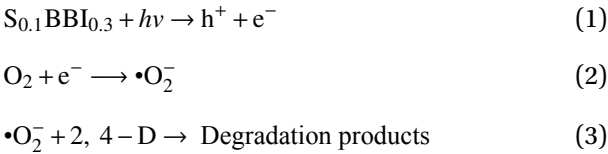


图 12 S_{0.1}BBI_{0.3} 光催化机制示意图
Fig. 12 Schematic diagram of the photocatalytic mechanism of S_{0.1}BBI_{0.3}

型异质结的构建和 S 掺杂导致 S_{0.1}BiOBr 的导带电位 (E_{CB}) (-0.33 eV) 达到 $O_2/\bullet O_2^-$ (-0.33 eV) 的氧化还原电位, 因此 S_{0.1}BiOBr 的 CB 上的光生电子与 O_2 反应, 形成具有强氧化性的 $\bullet O_2^-$, 进一步降解吸附在光催化剂表面的 2,4-D^[9, 26]。此外, 由于 S 掺杂和异质结改性, BiOBr 的孔隙结构增加, 增加了污染物的吸附位点, 促进了吸附和光催化反应。通过优化 S 掺杂比和 BiOBr/BiOI 异质结比, 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, 提升对 2,4-D 的去除效率。可能涉及的反应如下:



3 结论

(1) 采用一步溶剂热法合成了 S 掺杂和 Z 型异质结共修饰 BiOBr 的花状微球结构的 S_z-(x/y) BiOI/BiOBr(S_{0.1}BBI_{0.3}) 光催化剂。

(2) S_{0.1}BBI_{0.3} 在可见光下对 2,4-二氯苯氧乙酸 (2,4-D) 进行有效降解, 降解过程符合准一级动力学模型, 当 BiOBr 与 BiOI 的摩尔比为 7:3, S 掺杂比为 10% 时, 吸附和光催化活性最高, 在 45 min 黑暗条件和 120 min 光照条件下, 对 2,4-D 去除率最高达到 91.8%, 光催化降解速率常数分别是 BiOBr 的 8.3 倍。

(3) 通过 ESR 技术可以确定 S_{0.1}BBI_{0.3} 光催化反应过程中的活性物质为 $\bullet O_2^-$ 。e⁻ 和 O_2 形成的具有强氧化性的 $\bullet O_2^-$, 可进一步降解吸附在光催化剂表面的 2,4-D。

(4) 光催化反应中, S 掺杂和 Z 型异质结的构建能调节 BiOBr 的能带位置, 拓宽其光响应范围并减小了带隙宽度 (E_g), 同时能够提高 BiOBr 的比表面积 (S_{BET}), 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] SONG Y L. Insight into the mode of action of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid (2, 4-D) as an herbicide[J]. *Journal of Integrative Plant Biology*, 2014, 56(2): 106-113.

[2] DA SILVA A P, MORAIS E R, OLIVEIRA E C, et al. Does exposure to environmental 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid concentrations increase mortality rate in animals? A meta-analytic review[J]. *Environmental Pollution*, 2022, 303: 119179.

[3] ABIGAIL M E A, SAMUEL M S, NEEDHIDASAN S, et al. Stratagems employed for 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid removal from polluted water sources[J]. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 2017, 19(6): 1607-1620.

[4] ISLAM F, WANG J, FAROOQ M A, et al. Potential impact of the herbicide 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid on human and ecosystems[J]. *Environment International*, 2018, 111: 332-351.

[5] BLACHNIO M, KUSMIEREK K, SWIATKOWSKI A, et al. Adsorption of phenoxyacetic herbicides from water on carbonaceous and non-carbonaceous adsorbents[J]. *Molecules*, 2023, 28(14): 5404.

[6] ZHU X W, WANG B Y, KANG J, et al. Interfacial mechanism of the synergy of biochar adsorption and catalytic ozone micro-nano-bubbles for the removal of 2, 4-dichlorophen-

- oxyacetic acid in water[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 299: 121777.
- [7] GIRÓN-NAVARRO R, LINARES-HERNÁNDEZ I, TEUTLI-SEQUEIRA E A, et al. Evaluation and comparison of advanced oxidation processes for the degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid (2, 4-D): A review[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, 28(21): 26325-26358.
- [8] MUSZYNSKI P, BRODOWSKA M S, PASZKO T. Occurrence and transformation of phenoxy acids in aquatic environment and photochemical methods of their removal: A review[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27(2): 1276-1293.
- [9] 余关龙, 王世涛, 杨凯, 等. BiOI/BiOBr_{0.9}I_{0.1} 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_{0.9}I_{0.1} photocatalyst and its degradation performance for 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2023, 40(1): 201-211(in Chinese).
- [10] KOE W S, LEE J W, CHONG W C, et al. An overview of photocatalytic degradation: Photocatalysts, mechanisms, and development of photocatalytic membrane[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27(3): 2522-2565.
- [11] KEERTHIGA G, BALAKRISHNAN A, SATHIASIVAN K. Response surface methodology based optimization of photocatalytic degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid[J]. *Desalin Water Treat*, 2022, 251: 57-63.
- [12] YUAN Z M, JIANG Z Y. Applications of BiOX in the photocatalytic reactions[J]. *Molecules*, 2023, 28(11): 4400.
- [13] MENGTING Z, KURNIAWAN T A, DUAN L, et al. Advances in BiOX-based ternary photocatalysts for water technology and energy storage applications: Research trends, challenges, solutions, and ways forward[J]. *Reviews in Environmental Science and Bio-Technology*, 2022, 21(2): 331-370.
- [14] LIU Y B, WEI Y, LIU C, et al. Efficient photodegradation of 2, 4-D by B-doped g-C₃N₄ nanosheets prepared by a two-step thermal polymerization method[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2023, 49(11): 5061-5082.
- [15] HAYATI P, MEHRABADI Z, KARIMI M, et al. Photocatalytic activity of new nanostructures of an Ag(I) metal-organic framework (Ag-MOF) for the efficient degradation of MCPA and 2, 4-D herbicides under sunlight irradiation[J]. *New Journal of Chemistry*, 2021, 45(7): 3408-3417.
- [16] LIU Y, HU Z F, YU J C. Photocatalytic degradation of ibuprofen on S-doped BiOBr[J]. *Chemosphere*, 2021, 278: 130376.
- [17] WANG C Y, ZENG Q, ZHU G C. Novel S-doped BiOBr nanosheets for the enhanced photocatalytic degradation of bisphenol A under visible light irradiation[J]. *Chemosphere*, 2021, 268: 128854.
- [18] SU J L, XIAO Y, REN M. Direct hydrolysis synthesis of BiOI flowerlike hierarchical structures and its photocatalytic activity under simulated sunlight irradiation[J]. *Catalysis Communications*, 2014, 45: 30-33.
- [19] XIAO Y X, WU J, JIA T, et al. Fabrication of BiOI nanosheets with exposed (001) and (110) facets with different methods for photocatalytic oxidation elemental mercury[J]. *Colloid and Interface Science Communications*, 2021, 40: 100357.
- [20] DU M X, DU Y, FENG Y B, et al. Advanced photocatalytic performance of novel BiOBr/BiOI/cellulose composites for the removal of organic pollutant[J]. *Cellulose*, 2019, 26(9): 5543-5557.
- [21] GAO J C, GAO Y, SUI Z Y, et al. Hydrothermal synthesis of BiOBr/FeWO₄ composite photocatalysts and their photocatalytic degradation of doxycycline[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 732: 43-51.
- [22] JING H X, GAO Y L, WANG X, et al. Preparation of Z-scheme spherical BiOI/Fe₂O₃/BiOBr for water pollution treatment[J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2023, 37(2): e6953.
- [23] AHMAD A, MENG X C, YUN N, et al. Preparation of hierarchical BiOBr microspheres for visible light-induced photocatalytic detoxification and disinfection[J]. *Journal of Nanomaterials*, 2016, 2016: 1373725.
- [24] WANG Q, LIU Z, LIU D, et al. Oxygen vacancy-rich ultrathin sulfur-doped bismuth oxybromide nanosheet as a highly efficient visible-light responsive photocatalyst for environmental remediation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 360: 838-847.
- [25] YU G L, YANG Y, WANG S T, et al. Preparation of Bi₂O₂CO₃/BiOBr_{0.9}I_{0.1} photocatalyst and its degradation performance for 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 952: 169835.
- [26] 余关龙, 李培媛, 杨凯, 等. Fe³⁺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 of Fe³⁺-doped BiOCl photocatalyst for degradation of tetracycline hydrochloride[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2023, 40(11): 6182-6193(in Chinese).