文章编号: 1001-3555(2022)05-0433-13

# 氯氧化铋催化剂的电子结构调控及其光催化性能研究

张灏昱<sup>1</sup>,郭纪伟<sup>1</sup>,宫建仁<sup>1</sup>,辛 昕<sup>1</sup>,李华伟<sup>2</sup>,杨佳敏<sup>1</sup>,黄妹妹<sup>1\*</sup>

(1. 内蒙古工业大学 轻工与纺织学院, 内蒙古 呼和浩特 010080; 2. 乌海市生态环境监控监测中心, 内蒙古 乌海 016040)

**摘要**:以不同 Bi : Cl 摩尔比例为原料设计合成了一系列 BiOCl 半导体催化材料.扫描电子显微镜、XRD 衍射峰 拟合等分析结果显示, Bi : Cl 比例的改变对 BiOCl 的形貌、表面结构、微观电子结构均具有一定的调控作用.以 Bi : Cl =1 : 1 为原料合成的 BiOCl 光催化剂具有最窄的带隙值(E<sub>g</sub>=3.18 eV),使得其具有较强的光响应能力. 光催化去除罗丹明 B(RhB)结果表明,随着 Bi : Cl 摩尔比例的减小,BiOCl 的催化性能呈现先增强后减弱的趋势. Bi : Cl =1 : 1 样品具有最优的催化活性,源于其较优异的光吸收性能以及特殊的表面特性.光催化机理研究表明,光催化去除 RhB 的过程中,起作用的活性物质主要为光生电子、空穴以及半导体表面产生的超氧自由基. 关键词:BiOCl;光催化;罗丹明 B;活性物质

中图分类号: 0643.32 文献标志码: A **DOI**: 10.16084/j.issn1001-3555.2022.05.003

目前,环境污染和能源短缺成为制约全世界发展的两大难题.同时,国务院关于生态环境保护明确提出"生态文明建设和生态环境保护体系加快形成,全面节约资源有效推进,大气、水、土壤污染防治行动计划深入实施"的相关意见,因此解决环境污染势在必行.据报道称约17%~20%的水污染是与纺织品的后整理以及印染行业有关<sup>[1]</sup>.其中,有机染料具有较稳定的化学性质,不易被生物降解,在被使用的过程中对生态环境造成一定危害<sup>[2]</sup>.过滤、吸附等传统处理技术大部分属于简单的物理分离,并未将废水中有机污染物完全地矿化为无毒无害的小分子或离子,易产生二次污染.能够利用太阳能能源的多相光催化技术有望实现将废水中的有机污染物分解成无害小分子物质的目标<sup>[3]</sup>.

近年来,具有层状结构的卤氧化铋(BiOX, X=Cl、Br、I)受到研究者的广泛关注<sup>[4]</sup>. BiOX属于 典型四方结构的V-VI-VII化合物,具有由卤素原子 层交替插入[Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]层组成的层状结构<sup>[5]</sup>. BiOX开 放式的层状晶体结构为极化相关的原子和轨道提 供了足够大的空间,在垂直于[Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]层和卤素层 之间产生内部静电场,有助于电子-空穴的分离和 迁移<sup>[6]</sup>.同时,BiOX具有间接跃迁带隙,意味着被 激发的电子迁移至价带(VB)需经过一定的k空间距 离,可有效降低光生电子-空穴的复合<sup>[7]</sup>.此外,多 数呈纳米片结构的BiOX催化材料,其比表面积较 大,表面伴随着大量的反应活性位点,有助于表面 与反应物分子的相互作用.因此,BiOX可作为高效 的催化材料将有机污染物分解成无毒小分子,用于 环境修复.尽管BiOX表现出良好的光催化性能,但 其实际催化能力仍然受制于其光吸收能力弱和载 流子复合效率高[8]等因素.研究者们常采用引入缺 陷、元素掺杂、构建异质结结构等多种合成策略以 提高BiOX的光催化性能<sup>[9]</sup>. Li等<sup>[10]</sup>通过研究具有 不同浓度氧空位的BiOCl证明了表面氧空位的存在 不仅提高了催化剂的可见光吸收性能,而且其表面 对于0,的活化能力也显著增强,因此在处理废水污 染物方面获得了较优异的催化活性. Mao 等<sup>[11]</sup>研究 发现BiOCl(001)面上的氧空位浓度对于其表面原子 以及电子结构均具有决定性的作用,影响了氧活性 物种种类的形成,最终调控了光催化反应方式.同 时,通过BiOX光催化剂组成成份的改变(如X的种 类、Bi:X的比例等),可实现对其能带结构、光吸收

收稿日期: 2022-06-25;修回日期: 2022-08-02.

基金项目:内蒙古自治区自然科学基金项目(No. 2021BS02004);内蒙古工业大学博士科研启动项目(No. BS2020035);内蒙古工业大学自然科学项目 (No.ZZ202011)及内蒙古工业大学大学生创新训练计划项目(No. 2021183009)资助(Supported by Natural Science Foundation of Inner Mongolia Autonomous Region of China (2021BS02004); Research Funds of Inner Mongolia University of Technology (BS2020035); Scientific Research Project of Inner Mongolia University of Technology (ZZ202011) and Technology Innovation Training Program for College Students of Inner Mongolia University of Technology (2021183009)).

作者简介:张灏昱(1997-),男,硕士研究生,多相催化方向(Zhang Hao-yu(1997-), male, postgraduate, heterogeneous catalysis).

<sup>\*</sup> 通信联系人, E-mail: hss11@imut.edu.cn.

性能、表面性能以及光催化活性的调控<sup>[12]</sup>.

因此,我们通过改变合成原料中Bi:Cl的摩尔 比例,制备一系列BiOCl光催化剂,以探究Bi:Cl比 例对光催化剂的电子能带结构、光吸收性能、形貌 以及光催化活性的调控作用.同时,探究了BiOCl光 催化降解RhB的催化作用机理.

## 1 实验部分

#### 1.1 仪器和试剂

X-射线粉末衍射(XRD)(帕纳科 Panalytical

Empyream)确定样品的相结构. S-4800型扫描电子显微镜(SEM)(日本日立公司). Perkin Elmer公司生产的型号为UV/VS/NIR Lambda750s分光光度计.

硝酸铋、氯化钾、乙二醇、去离子水和无水乙醇.

#### 1.2 实验方法

实验条件详见表1,具体制备工艺流程如下:分 别将称量好的5组Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O和KCl(x:y摩尔 比分别设定为6.5:1、2:1、1:1、1:2)在10 mL 乙二醇中溶解,加入10 mL蒸馏水后,以强磁力持 续搅拌6h进行反应.将得到的固体进行过滤、洗涤

Table 1 The dosage of precursor for preparation of BiOCl samples				
	6.5 : 1	2:1	1:1	1:2
Bismuth(III) nitrate entahydrate(x)	1.576 g	0.485 g	0.243 g	0.243 g
Potassium chloride(y)	0.037 g	$0.037~{ m g}$	0.037 g	0.075 g
Ethylene glycol	10 mL	10 mL	10 mL	10 mL
Deionized water	10 mL	10 mL	10 mL	10 mL

表1 制备BiOCI催化剂的原料用量

(使用二次水和无水乙醇分别冲洗3次从而清除反应 过程中残留的离子和有机溶剂).清洗干净的固体再 次置于烘箱内干燥,设定干燥时间为60 min,温度为 60℃,烘干得到样品.

### 1.3 光催化去除 RhB 性能测试

光催化降解 RhB 作为模型反应去评估 BiOC1的 催化性能.实验过程如下:15 mg样品置于含有 30 mL RhB溶液(20 mg/L)的 100 mL 石英管中形成均一 的悬浊液.首先,溶液在无光条件下持续搅拌 120 min,以达到染料溶液在样品表面的吸/脱附平衡.反 应悬浮液在具有滤光片的氙灯(300 W, λ ≥ 420 nm) 下进行反应. 在指定的时间间隔下, 取出3 mL的 反应溶液, 然后在离心机里进行固液分离. 最后将 上层清液置于石英比色皿中, 使用UVIKON XL/XS 分光光度计测试评估催化剂对 RhB的光催化去除 性能.

### 2 结果与讨论

图1所示为以不同B:Cl摩尔比为原料制备得 到BiOCl的XRD图.样品的XRD衍射峰均与立方相



图1 BiOCl光催化剂的XRD图(a)和XRD的放大图(b)

Fig.1 X-ray diffraction patterns (a) and the enlarged XRD patterns (b) of the prepared BiOCl

BiOCl标准卡片(JCPS: 00-006-0249)峰一一对应,没 有任何杂质峰的出现,表明所制备的光催化剂为纯 相BiOCl.图1(a)显示随着Bi:Cl摩尔比例的减小, BiOCl催化剂的XRD衍射峰强度逐渐增强,表明所 合成BiOCl的结晶性逐渐提高.同时,如图1(b)所 示,随着Bi:Cl摩尔比例的减小,BiOCl样品的XRD 衍射峰往高角度方向发生一定程度的偏移.因此, Bi:Cl摩尔比例的改变,不仅改变了BiOCl光催化 剂的结晶度大小,同时改变了其面结构,可能在光 催化过程中有着关键性作用<sup>[13]</sup>.

采用Gsas软件对样品的XRD衍射峰进行精修, 以研究Bi:Cl摩尔比例的改变对BiOCl催化剂晶胞 参数的影响规律.使用正方晶系的氯氧化铋原胞(空 间群:P4/nm)作为标准对样品的XRD衍射峰精修, 结果如图2所示.合理的拟合参数(表2)表明以原胞 为标准对样品具有较高的拟合度.图2(e)显示出所



图 2 BiOCl 光催化剂的 XRD 衍射峰精修结果图(a), (b), (c), (d) 和样品的晶胞体积和粒径大小(e) Fig.2 Rietveld refinement of the diffraction patterns (a), (b), (c), (d) and cell volume and particle size (e) of all BiOCl samples

Table 2 Lattice parameter of the as-prepared BiOCl samples						
Sample(Bi : Cl)	(a=b)/nm	c /nm	Cell volume $(nm^3)$	$R_{ m wp}$	$R_{ m p}$	$\chi^2$
6.5 : 1	0.3903	0.7608	0.1159	0.0782	0.0618	2.3240
2:1	0.3882	0.7425	0.1119	0.0712	0.0554	1.8350
1:1	0.3886	0.7397	0.1117	0.0756	0.0586	1.9770
1:2	0.3883	0.7380	0.1113	0.1019	0.0778	3.8370

表2 BiOCl样品的晶胞参数

合成 BiOCl 催化剂的晶胞体积随着 Bi: Cl 摩尔比例 的增加呈现逐渐减小的趋势.同时, BiOCl 的平均粒 径尺寸可根据谢乐公式(D=kλ/β cos θ)计算,如图 2(e).很明显, BiOCl 晶胞体积的减小伴随着催化剂 平均粒径的增大.因此,通过改变加入Bi: Cl 的比例 实现对 BiOCl 光催化剂晶胞参数以及颗粒尺寸的有

效调控,对催化剂与反应底物的相互接触有着一定的影响.

由图3和图4电镜图片可知,以不同比例Bi:Cl 制备的BiOCl均由不规则的纳米片组成.并且随着 Bi:Cl摩尔比例的增加BiOCl纳米片自组装形成 了花朵状.同时,图4中的HRTEM图片结果表明



图 3 Bi : Cl = 6.5 : 1(a)、Bi : Cl = 2 : 1(b)、Bi : Cl = 1 : 1(c)和Bi : Cl = 1 : 2(d)样品的扫描电子显微镜图片 Fig.3 Typical scanning electron microscope (SEM) images of BiOCl samples prepared by Bi : Cl = 6.5 : 1(a), Bi : Cl = 2 : 1(b), Bi : Cl = 1 : 1(c) and Bi : Cl = 1 : 2(d)



图 4 Bi : Cl = 6.5 : 1(a)、Bi : Cl = 2 : 1(b)、Bi : Cl = 1 : 1(c)和Bi : Cl = 1 : 2(d)样品的透射电子显微镜图片 (插图为高分辨透射电子显微镜图片)

Fig.4 Typical transmission electron microscope (TEM) images of BiOCl samples prepared by Bi : Cl = 6.5 : 1 (a), Bi : Cl = 2 : 1 (b),

Bi : Cl = 1 : 1 (c) and Bi : Cl = 1 : 2 (d)

(Inset figures are HRTEM images of samples)

Bi: Cl摩尔比例的改变导致BiOCl催化剂沿着不同的晶面生长.因此,SEM和TEM测试结果显示,不同比例的Bi: Cl对于BiOCl纳米片的尺寸和结晶性有一定的影响,与XRD结果相符.

BiOCl 光催化剂的化学组成及元素价态由 X-射 线光电子能谱(XPS)进行测定.图5(a)所示 BiOCl 由 Bi、O和Cl 3种元素组成.BiOCl 的Bi 4f高分辨 XPS 谱(图5(b))分裂为两个位于~159.3和~164.6 eV 的 特征峰,分别对应Bi<sup>3+</sup>的4f<sub>7/2</sub>和4f<sub>5/2</sub>,说明催化剂中 Bi元素以+3价存在<sup>[9]</sup>.Cl 2p的XPS谱(图5(d))中 存在两个特征峰,分别为-1价Cl 的2p<sub>3/2</sub>(~198.0 eV) 和2p<sub>1/2</sub>(199.6 eV),证明了催化剂中Cl<sup>-1</sup>的形成<sup>[9]</sup>. 如图 5(c) 所示, O 1s的 XPS 谱表明 BiOCl 催化剂中 3种氧的存在,其中结合能为~530.0和~531.0 eV 处 的峰归属于半导体中的晶格氧及表面羟基氧.此外, ~532.0 eV 的峰与催化剂表面产生的缺陷相关,即缺 陷氧(O<sub>ad</sub>),可促进光生电荷载流子的有效分离,提 高催化剂的光催化活性<sup>[11]</sup>.图5(c)中拟合结果显示, Bi : Cl=1 : 1样品中O<sub>ad</sub>所占比例最大(18.69%),可 能会使其具有较优的光催化性能.样品的电子磁旋 共振(EPR) 谱图(图 6(a))中g值为2.03的共振信号, 归属于具有单电子氧缺陷的特征信号,进一步证明 了样品中含有氧缺陷,并且Bi : Cl=1 : 1样品具有 最大的氧缺陷含量.Bi : Cl=1 : 1样品具有最小的荧



图 5 BiOCl样品的XPS全谱(a)、Bi 4*f*(b)、O 1*s*(c)和Cl 2*p*(d)高分辨XPS谱图 Fig.5 XPS survey spectra of BiOCl (a), High-solution XPS spectra of Bi 4*f*(b), O 1*s*(c) and Cl 2*p*(d) of the obtained samples

光光谱强度(图6(b))以及最大的超氧自由基电子磁 旋共振谱强度(图6(d)),证明了其具有最大的光生 载流子分离效率,与XPS的分析结果一致.同时,瞬 态荧光光谱测试了光生电子的寿命,如图6(c).拟合 结果显示,Bi:Cl=1:1样品具有最小的平均光生电 子寿命(1.45 ns),表明其表面具有较高效的光生电 子转移.

图7(a)表明,BiOCl光催化剂在紫外光区有良好的响应性能,而可见光吸收能力较差.文献报道指出,BiOCl在可见光区的光催化活性可能源于其表面或结构缺陷(如:氧缺陷等)<sup>[14]</sup>.经公式换算(图7(b)),Bi:Cl=1:1制备的BiOCl样品的带隙值

为3.18 eV. 图7(a)插图为BiOCl样品的带隙值,表明 Bi: Cl的改变对BiOCl光催化剂的微观电子结构具 有一定的调控作用.

Bi: Cl比例的改变对BiOCl微观电子结构的调 控作用在其带边势的大小上也有一定体现.结晶相 BiOCl的导带位置可由密立根电负性理论进行计算, 公式如下:  $E_{CB} = X - E^{e} - 0.5E_{g}$ . 其中 $E_{CB}$  是半导体的 导带边势. X 是半导体的绝对电负性,等于组成原子 电负性的几何平均值.  $E^{e}$ 是氢标下自由电子的能量 (4.5 eV)<sup>[15]</sup>.  $E_{g}$ 是半导体的带隙值. 文献报道指出, BiOCl的X值为6.64 eV<sup>[16]</sup>. 同时,可由公式 $E_{g}=E_{VB} - E_{CB}$ 计算得出BiOCl的价带边位置. 计算结果如表3



图 6 样品的电子顺磁共振谱(a)、稳态荧光光谱(b)、瞬态荧光光谱(TRPL)(c) 和超氧自由基电子顺磁共振谱(d) Fig.6 The EPR spectra (a), steady-state photoluminescence (PL) spectra (b), TRPL spectra (c) and EPR spectra for •O<sub>2</sub><sup>-</sup>(d) of the prepared samples

Sample	$E_g$ /eV	$E_{\it CB}/{ m eV}$	$E_{VB}$ /eV
6.5 : 1	3.32	0.48	3.80
2:1	3.25	0.52	3.77
1:1	3.18	0.56	3.74
1:2	3.37	0.46	3.83

表3 BiOCl催化剂的带边势
-----------------





 $Fig. 7 \ \text{UV-visible diffuse reflectance spectra of the as-prepared BiOCl photocatalysts} (a) and the optical band gap energy of BiOCl photocatalysts (b) and the optical band gap ener$ 

prepared by Bi : Cl = 1 : 1 (b)

(Inset figure shows the band gap energies of the prepared BiOCl samples by different Bi : Cl)





Fig.8 Electronic structures of the obtained BiOCl samples

所示.BiOCl的电子结构示意图(图8)表明,Bi:Cl 比例的改变对BiOCl半导体的微观电子结构具有一 定的调控作用.

图 9(a) 所示为可见光照射下 BiOCl 对 RhB 的降

解图.从图中可知,所有样品对RhB均具有一定的 去除效果.同时,在没有催化剂存在的情况下,RhB 浓度基本没有发生变化.因此,光催化去除RhB过 程中光照和催化剂必须存在.图9(a)显示Bi:Cl比



图 9 不同比例 Bi : Cl 制备的 BiOCl 光催化剂在可见光照射下对罗丹明 B 的降解图(a) 和动力学曲线(b) Fig.9 Normalized concentration of Rhodamine B (RhB) versus visible light irradiation time in the presence of as-prepared photocatalysts (a), relationship between ln (C<sub>q</sub>/C) and irradiation time for the degradation of RhB over all samples (b)

例的变化对BiOCl光催化性能的影响规律为:随着 Bi:Cl比例的减小,光催化去除RhB的活性先增加 后减小,以Bi:Cl=1:1摩尔比为原料合成的BiOCl 具有最优的催化性能,在光照40min后催化效率达 到98.0%.通过动力学拟合可以看出BiOCl降解RhB 属于准一级动力学反应,反应速率符合如下公式:

 $-\ln(C/C_0) = kt \tag{1}$ 

其中*k*是反应速率常数.以-ln(*C*/*C*<sub>0</sub>)对*t*作图(图 9(b)).根据线性拟合方程*y*=*a*+*bx*对反应动力学数据 进行拟合,所得斜率即为反应速率常数k(表4).以

Table 4 The value of rate constant.				
Samples (Bi : Cl)	Rate constant $k \times 10^{-3} / (\min^{-1})$	$R^2$		
6.5 : 1	17.38	0.9957		
2:1	28.76	0.9983		
1:1	62.25	0.8492		
1:2	3.19	0.9771		

表4 反应速率常数 k 值表

Bi: Cl = 1:1制备的BiOCl具有最大的速率常数为 0.062 min<sup>-1</sup>.结合DRS数据分析结果可知,Bi: Cl = 1:1样品具有最好的催化活性可能是由于其具有 较窄的带隙值,从而具有较强的光响应能力.同时, 总有机碳含量测试结果(图 10)表明BiOCl光催化剂对罗丹明B具有一定的矿化作用.但是,光照40 min后,RhB的有机碳含量只减小了44.19%,说明BiOCl并没有将RhB完全矿化为CO2和H2O,可能只将其侧链碳脱去.图11结果显示经过3次循环实验,BiOCl对RhB的去除效率为87.3%,但降解速率明显减弱.XRD结果显示3次循环后,BiOCl的相结构没有发生明显变化.因此,BiOCl催化去除RhB的稳定性能还有待进一步提高.



总有机碳含量分析

Fig.10 TOC analysis of RhB after adsorption and degradation





光催化去除有机污染物起作用的活性物种主要包含h<sup>+</sup>(光生空穴)、e<sup>-</sup>(光生电子)、·O<sub>2</sub><sup>-</sup>(超氧自由基)和·OH(羟基自由基)<sup>[17]</sup>.加入不同的捕获剂以研究催化过程中的有效活性物种.加入0.01g对苯

醌(BQ)、0.1 g草酸铵(AO)、0.1 g硝酸银(AgNO<sub>3</sub>)和 2.5 mL叔丁醇(TBA)分别作为·O<sub>2</sub>-、h<sup>+</sup>、e<sup>-</sup>和·OH 的捕获剂<sup>[18]</sup>.图12(a)表明,当加入草酸铵、硝酸银 和对苯醌时,BiOCI去除RhB效率明显减小,而加入



图 12 可见光照射下不同捕获剂对 BiOC1样品降解罗丹明 B 的影响(a) 和样品的超氧自由基的电子顺磁共振谱(b) Fig.12 Effects of different scavengers on Rhodamine B degradation in the presence of BiOCl under visible light irradiation (a) and EPR spectra for •O<sub>2</sub><sup>-</sup> of sample(b)

叔丁醇后催化活性有了一定的提高. 捕获实验结果 表

表明,在去除RhB过程中起主要作用的活性物质是

价带上产生的空穴、导带上产生的电子以及催化剂 表面产生的超氧自由基.同时,不同光照时间下样 品的电子自旋谱图中超氧自由基(•O<sub>2</sub><sup>-</sup>)信号强度 随着光照时间的延长不断增加(图12(b)),表明了在 实验过程中催化剂表面有•O<sub>2</sub><sup>-</sup>的生成.

文献报道指出氧空位缺陷的存在可形成新的能级,从而提高半导体催化剂的可见光响应能力以及 光生载流子分离效率<sup>[19]</sup>.因此,BiOCl可见光下催 化去除RhB的反应机理可能如图13.可见光照射下, BiOCl光催化剂可形成光生电子和空穴.由氧缺陷 形成的新能级可作为光生电子的捕获位点以及氧分 子吸附和活化位点,从而促进光生电子-空穴的分 离效率和超氧自由基( •O<sub>2</sub>)的形成.光生电子可继 续被激发至BiOCl的导带上,并有部分电子与表面 氧分子结合形成超氧自由基,进一步催化罗丹明B. 同时,留在价带上的空穴也参与到催化去除罗丹明 B过程中,形成最终产物.





Fig.13 A proposed schematic mechanism for photocatalytic degradation RhB over BiOCl under visible light irradiation

## 3 结论

以不同摩尔比的Bi:Cl为原料,设计合成一系列BiOCl半导体光催化剂.探究了Bi:Cl比例的改变对BiOCl晶胞参数、带结构等的调控作用.并以有机染料RhB的催化去除作为模型反应测定了Bi:Cl比例的改变对BiOCl性能的调控作用.结果表明,Bi:Cl=1:1的样品具有最优的光催化性能,可见光照射40min时对RhB的去除效率达98.0%.同时,对BiOCl催化去除RhB的机理进行了研究,表明起到关键性作用的活性物种为光生电子、空穴以及表面产生的超氧自由基.

#### 参考文献:

- [1] Ajmal A, Majeed I, Malik R N, et al. Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO<sub>2</sub> based photocatalysts: A comparative overview
   [J]. RSC Adv, 2014, 4: 37003–37026.
- [2] Wang C, Zhang J, Wang P, et al. Adsorption of methylene

blue and methyl violet by camellia seed powder: Kinetic and thermodynamic studies [ J ]. *Desalin Water Treat*, 2015, **53**: 3681–3690.

 [3] a. Bo Z J, Lin T, Gong M C, *et al.* Effect of metal doping into Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> on photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>/Ce<sub>0.45</sub>Zr<sub>0.45</sub>-M<sub>0.1</sub>OX(M=Y, La, Mn) [J]. *J Hazard Mater*, 2007, 143: 516–521.

b. Qin Hong-yu(秦宏宇), Ke Yi-hu(柯义虎), Li Jing-yun (李景云), *et al.* Application of photo-thermal synergistic effect in catalytic reactions(光热协同效应在催化反应 中的应用研究进展) [J]. *J Mol Catal* (*China*) (分子催化), 2021, **35**(4): 375–389.

c. Chen Han-yang(陈寒阳), Li Rui-zhen(李瑞桢), Chen Yu(陈 宇), *et al.* Preparation of BiOCl/BiPO<sub>4</sub> photocatalyst composite and its properties study(BiOCl/BiPO<sub>4</sub>复合光 催化剂的制备及其性能研究) [J]. *J Mol Catal* (*China*) (分子催化), 2021, **35**(2): 130–140.

d. Zhao Li min(赵丽敏), Jin Rui fa(靳瑞发), Ma Feng ying(马凤英), *et al.* The prepartion of Er<sup>3+</sup>: V<sub>0.01</sub>Y<sub>2.99</sub>Al<sub>5</sub>-N<sub>0.01</sub>F<sub>0.01</sub>O<sub>11.98</sub>/BiPO<sub>4</sub>/Pt photocatalyst and its application in the photocatalytic degradation of methylene blue in wastewater(Er<sup>3+</sup>: V<sub>0.01</sub>Y<sub>2.99</sub>Al<sub>5</sub>N<sub>0.01</sub>F<sub>0.01</sub>O<sub>11.98</sub>/BiPO<sub>4</sub>/Pt光催 化剂的制备及其在降解废水中亚甲基蓝的应用)[J]. *J Mol Catal*(*China*)(分子催化), 2020, **34**(3): 201–209. e. Zhang Xu(张旭), Yang Ping(杨萍), Liu Wei hua(刘卫 华). Self doped synthesis of the Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>X<sub>2</sub>(X =Br, I) heterojunction catalysts and application in degradation oil field waste(自掺杂改性Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>X<sub>2</sub>(X =Br, I) 异质结催化剂的 合成及在油田废液处理上的应用)[J]. *J Mol Catal* (*China*)(分子催化), 2020, **34**(2): 133–149.

- [4] Li J H, Zhou Q, Yang F, et al. Uniform flower-like BiOBr/ BiOI prepared by a new method: Visible-light photocatalytic degradation, influencing factors and degradation mechanism[J]. New J Chem, 2019, 43: 14829–14840.
- [5] Ye L Q, Su Y R, Jin X L, et al. Recent advances in BiOX (X = Cl, Br and I) photocatalysts: Synthesis, modification, facet effects and mechanisms[J]. Environ Sci: Nano, 2014, 1: 90–112.
- [6] Zhang K L, Liu C M, Huang F Q, *et al.* Study of the electronic structure and photocatalytic activity of the BiOCl photocatalyst[J]. *Appl Catal B Environ*, 2006, **68**: 125–129.
- Wang W C, Yang W J, Chen R, et al. Investigation of band offsets of interface BiOCl : Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>: A firstprinciples study[J]. PCCP, 2012, 14: 2450-2454.
- [8] He R A, Cao S W, Zhou P, et al. Recent advances in visible light Bi-based photocatalysts
   [J]. Chin J Catal, 2014, 35: 989–1007.
- [9] Tong H J, Shi B F, Zhao S L. Facile synthesis of a direct Z-scheme BiOCl-phosphotungstic acid heterojunction for the improved photodegradation of tetracycline[J]. RSC Adv, 2020, 10: 17369–17376.
- [10] Li H, Shi J G, Zhao K, et al. Sustainable molecular oxygen activation with oxygen vacancies on the {001} facets of BiOCl nanosheets under solar light[J]. Nanoscale, 2014, 6: 14168-14173.
- [11] Mao C L, Cheng H G, Tian H, et al. Visible light driven selective oxidation of amines to imines with BiOCl: Does oxygen vacancy concentration matter? [J]. Appl Catal B Environ, 2018, 228: 87–96.
- [12] Wang S L, Wang L L, Ma W H, et al. Moderate valence band of bismuth oxyhalides (BiOXs, X=Cl, Br, I) for the best photocatalytic degradation efficiency of MC-LR[J]. *Chem Eng J*, 2015, 259: 410–416.
- [13] Liu W, Yang Q, Wang Z, et al. Photocatalytic degradation of trichloroethylene over BiOCl under UV irradiation [J]. Appl Org Chem, 2018, 32: 4354–4363.
- [14] Li H, Jiang F Z, Drdova S, et al. Dual-function surface

hydrogen bonds enable robust O<sub>2</sub> activation for deep photocatalytic toluene oxidation[J]. *Catal Sci Technol*, 2021, **11**: 319–331.

- [15] Su Y, Xin X, Wang Y F, et al. Unprecedented catalytic performance in disordered nickel niobate through photosynergistic promotion [J]. Chem Commun, 2014, 50: 4200-4202.
- [16] Zhang D, Tan G Q, Wang M, et al. The formation of direct Z-scheme Ag/BiOCl/AgIO<sub>3</sub> heterojunction and its degradation stability[J]. Appl Surf Sci, 2020, 530: 147228.
- [17] Wang T T, Lang J Y, Zhao Y J, et al. Simultaneous doping and heterojunction of silver on Na<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>6</sub> nanoparticles for visible light driven photocatalysis: The relationship between tunable optical absorption, defect chemistry and photocatalytic activity[J]. CrystEngComm, 2015, 17: 6651-6660.
- [18] Lang J Y, Li C Y, Wang S W, et al. Coupled heterojunction Sn<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub>@SnO<sub>2</sub>: Cooperative promotion of effective electron-hole separation and superior visible-light absorption[J]. ACS Appl Mater Inter, 2015, 7: 13905– 13914.
- [19] Yang C, He Y X, Zhong J B, et al. Photocatalytic performance of rich OVs-BiOCl modified by polyphenylene sulfide[J]. Adv Powder Technol, 2022, 33: 103427.

# Study on the Electronic Structure Modulation and Photocatalytic Performance of Bismuth Oxychloride Photocatalysts

ZHANG Hao-yu<sup>1</sup>, GUO Ji-wei<sup>1</sup>, GONG Jian-ren<sup>1</sup>, XIN xin<sup>1</sup>, LI Hua-wei<sup>2</sup>, YANG Jia-min<sup>1</sup>, HUANG Shu-shu<sup>1\*</sup>

(1. College of Light Industry and Textile, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot, 010080, China;
 2. Ecological Environment Monitoring and Monitoring Center Wuhai, Wuhai 016040, China )

**Abstract**: A series of BiOCl semiconductor photocatalysts was obtained by using different molar ratio Bi : Cl as raw materials. The results of SEM, refined XRD and other analysis results demonstrated that the morphologies, surface properties and micro-electronic structures of BiOCl were regulated by changing Bi : Cl. The BiOCl sample prepared by Bi : Cl = 1 : 1 owned a narrowest band gap energy of 3.18 eV and the strongest absorption property. The results of photocatalytic RhB degradation cleared that the photocatalytic performance of BiOCl increased at first and then decreased as the Bi : Cl decreased. The BiOCl photocatalyst prepared by Bi : Cl = 1 : 1 achieved the optimal photocatalytic activity towards RhB, which might be originated from its superior light absorption performance and special surface property. Additionally, the quenching effects of different scavengers suggested that the dominated active species in the photodegradation reaction were photogenerated e<sup>-</sup>, h<sup>+</sup> and  $\cdot O_2^{-}$ . **Key words**: BiOCl; photocatalysis; RhB; active species