

形貌可控的 C 掺杂 BiOBr 高效光催化剂的制备及其对抗生素废水降解的性能研究

刘福跃, 田浩然, 刘崎峰*, 刘章沛, 韩博宇, 邵月辉
(内蒙古大学生态与环境学院, 内蒙古呼和浩特 010000)

摘要:以 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为 Bi 源、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为 Br 源和表面活性剂、无水乙酸为溶剂和螯合剂, 采用溶剂热的方法成功制备了形貌可控的 C 掺杂 BiOBr(C-BiOBr)。利用 XRD、SEM、TEM、BET、XPS、PL 和 UV-Vis 等对其进行表征, 并以环丙沙星(CIP)作为模拟污染物评价催化剂的性能。结果表明, 所制备的样品禁带宽度均比纯 BiOBr(2.7 eV)明显缩减, 光催化性能较好, 重复利用性更强。

关键词:光催化; 形貌可控; C 掺杂; BiOBr

中图分类号: X523

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)07-0103-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.07.021

Preparation of a morphologically controllable C-doped BiOBr photocatalyst and study on its performance for degradation of antibiotic wastewater

LIU Fu-yue, TIAN Hao-ran, LIU Qi-feng*, LIU Zhang-pei, HAN Bo-yu, TAI Yue-hui
(School of Ecology and Environment, Inner Mongolia University, Hohhot 010000, China)

Abstract: Using $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ as Bi source, cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) as Br source and surfactant, anhydrous acetic acid as solvent and chelating agent, the morphology-controllable carbon-doped BiOBr (C-BiOBr) is successfully prepared via a solvothermal method. The samples are characterized by XRD, SEM, TEM, BET, XPS, PL and UV-Vis, and their performances are evaluated with ciprofloxacin (CIP) as a simulated pollutant. It is shown that the band gap of the prepared samples is significantly narrower than that of pure BiOBr (2.7 eV), the photocatalytic performance is better, and the reusability is stronger.

Key words: photocatalysis; controllable morphology; C-doping; BiOBr

随着人类社会工业化进程不断加快, 各类有机废水排放量随之增加, 给生态环境带来了严重的污染^[1]。目前, 抗生素类药物应用广泛, 在治疗疾病的同时, 严重影响了生态环境^[2]。我国每年所使用的抗生素已经超过 16 万 t, 其中兽药用量约为 52%, 医疗用量约为 48%, 在使用过程中, 有超过 5 万 t 的抗生素排入土壤和水环境^[3]。面对抗生素类有机废水, 传统的生物处理方法具有操作复杂、处理难度高等缺点^[4-5], 因而传统的处理方法并不适用于处理抗生素类有机废水。

光催化技术是处理有机废水的重要方式, 其优点在于可以利用太阳光降解有机污染物, 使水中的有机污染物完全被氧化为 CO_2 、 H_2O 等无害物质^[6-9]。 TiO_2 因其优异的紫外光催化活性和稳定性, 在半导体光催化剂领域被广泛研究^[10]。但是,

由于其禁带宽度较宽(纯锐钛矿禁带宽度约为 3.2 eV), 只能响应紫外光, 严重限制了自然光利用率^[11]。BiOBr 作为一种新型的光催化半导体材料, 由于其具有独特的层状结构和较小的禁带宽度等优点, 逐渐成为光催化领域内一个新的研究方向^[12]。与此同时, 有研究者揭示材料的形貌、尺寸大小、比表面积等因素都可以影响 BiOBr 的光催化活性^[13-14]。而单一的催化剂往往都面临着载流子复合率高、光催化性能不够优异等问题, 科研工作者发现通过元素掺杂来提高和改善材料的光催化性能, 如 Zn-BiOBr^[15]、 La^{3+} -BiOBr^[16]、B-BiOBr^[17]等。目前, 应用 BiOBr 光催化降解酚类、染料类有机物报道较多^[18-19], 但关于降解抗生素类有机物的相关研究报道还比较少。

笔者采用传统的溶剂热方法, 以五水硝酸铋作

收稿日期: 2021-07-10; 修回日期: 2022-05-08

基金项目: 内蒙古自治区科技重大专项(ZDZX2018054); 国家自然科学基金地区基金(51868054); 内蒙古自治区科技创新引导项目(KCBJ2018005)

作者简介: 刘福跃(1997-), 男, 硕士研究生, 研究方向为水污染控制, liufuyue1997@163.com; 刘崎峰(1978-), 男, 博士, 教授, 研究方向为水污染防治与资源化, 通讯联系人, 21349914@qq.com。

为铋源、十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 为表面活性剂,无水乙醇、水和无水乙酸作为溶剂,通过改变无水乙醇和水的混合比例溶解五水硝酸铋,在 CTAB 和无水乙酸的共同作用下,制备了形貌可控的 C 掺杂 BiOBr (C-BiOBr) 纳米片堆积状光催化剂。并利用 XRD、SEM、TEM、BET、XPS、PL 等手段对催化剂进行了表征测试,在可见光下对环丙沙星进行光降解实验并检验评估其光催化活性。

1 材料与方法

1.1 材料及仪器

材料:五水硝酸铋、无水乙醇、无水乙酸、十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB),均为分析纯,上海麦克林生化材料科技有限公司生产;实验所用的超纯水为实验室自制。

仪器:UV-2700 型紫外-可见分光光度计;Rigaku MAX-2500 型 X 射线衍射仪;SU 8220 型扫描电子显微镜;美国 FEI 公司生产的 Tecnai G20 型透射电子显微镜;美国康塔仪器生产的 Autosorb-iQ 型气体吸附分析仪;美国赛盟公司生产的 Thermo ESCA lab 250 光电子能谱仪;UV-3600 紫外-可见漫反射吸收光谱仪;FLS 980 光谱仪(爱丁堡仪器生产)。

1.2 样品制备

将 2.66 g CTAB 溶于 30 mL 无水乙酸溶液中,磁力搅拌 30 min,定义为 A 溶液;将 2.0 g 五水硝酸铋分别溶于 30 mL 无水乙醇、15 mL 无水乙醇+15 mL 水中、30 mL 水中,剧烈搅拌 30 min,定义为 B 溶液,分别标为 CB-1、CB-2 和 CB-3。搅拌结束后的 A 溶液滴入 B 溶液中混合搅拌 1 h,将混合溶液转移至 100 mL 带有不锈钢外壳的聚四氟乙烯内衬中,在 160℃ 的条件下水热 16 h,冷却至室温后,将所得到的物质用无水乙醇和超纯水分别离心水洗 3 遍。水洗结束后将药品烘干,烘干后的样品置于马弗炉中 380℃ 焙烧 2 h。最终得到 C-BiOBr,样品编号分别标为 CB-1、CB-2 和 CB-3。

1.3 光催化剂的活性评价

选取环丙沙星 (CIP) 为目标污染物,取 0.1 g 光催化剂加入至 30 mg/L 的 CIP 溶液中,并不断搅拌,暗吸附 30 min,达到吸附/解吸平衡。通过外接冷凝水控制反应温度在 20℃,将加入催化剂的 CIP 溶液置于 20 W LED 可见光下,液面与灯的距离为 10 cm,每隔 30 min 进行取样,取离心后的上清液在紫外-

可见分光光度计下进行光谱测量,读取 CIP 溶液在 276 nm 处的特征吸收峰,并计算和评价 CIP 的降解效率:

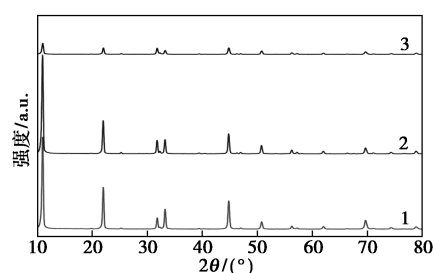
$$D(\%) = [(C_0 - C_t)/C_0] \times 100\%$$

其中: C_0 和 C_t 分别为溶液初始浓度和 t min 后的浓度。

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射分析

CB-1、CB-2 和 CB-3 光催化剂 XRD 图如图 1 所示。



1—CB-1;2—CB-2;3—CB-3

图 1 CB-1、CB-2 和 CB-3 光催化剂 XRD 图

从图 1 可以看出,3 个样品所展示的晶相均为 BiOBr 晶相,其中, 2θ 在 10.9、21.9、25.2、31.7、33.2、40.5、50.7、56.3、62.0、69.7、74.5、78.7° 对应的分别为 (001)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(104)、(114)、(105)、(006)、(106)、(116) 晶面。随着水质量分数的增加,所制备的样品衍射峰强度呈现出明显降低的趋势,表明样品的结晶度随着水质量分数的增加而降低。说明水的引入能够使所制备的样品出现明显的缺陷,这是因为水的极性较强,有利于引入表面氧空位/晶格空位。

2.2 形貌结构

CB-1、CB-2、CB-3 的扫描电镜 (SEM) 结果如图 2 所示。由图 2 中可以看出,3 个样品均为纳米片状,且为纳米片堆积形成层状结构,随着水质量分数的增加,其纳米片形状变得规则有序,表明适当的水质量分数能够调整 BiOBr 的层状结构,当醇水体积比达到 15:15 时,形状最为规则,继续放大观察的倍数能够清晰地看到正方形层片,而且相较于其他 2 个样品,层片的堆积排列也最为有序。其中 CB-3 样品虽然仍然是纳米片堆积的层状结构,但其形状较 CB-1、CB-2 样品并不规则,说明在纯水条件下溶解的五水硝酸铋并不能有利于纳米片的规则生长与堆积。进一步证明了体系中适当的水有利于调控

BiOBr 的形貌。

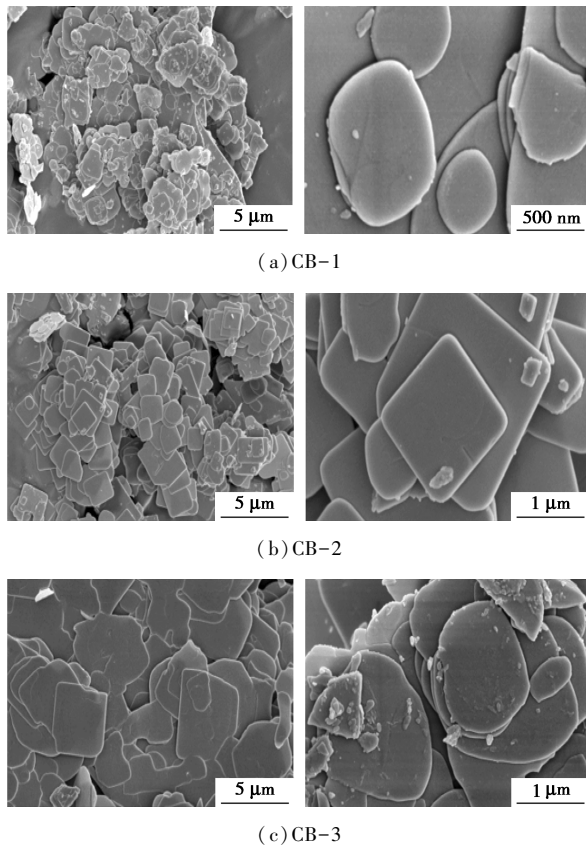


图 2 CB-1、CB-2 和 CB-3 催化剂 SEM 图像

选取形状最为规则、排列最为有序的 CB-2 样品的一个光滑纳米片表面进行 EDS 能谱测试,结果如图 3 所示。

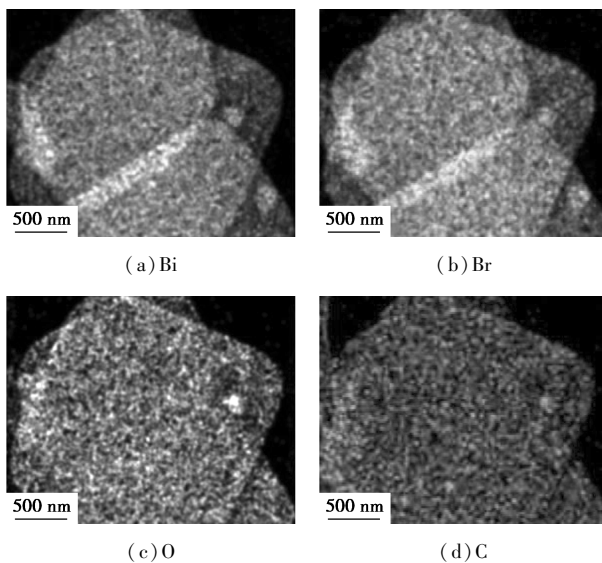


图 3 CB-2 样品 EDS 元素分布图

由图 3 中可以看出, Bi、O、Br、C 4 种元素均匀分布且比例一致,表明形成了具有均匀 C 掺杂的 BiOBr 样品,其中 C 的来源为制备过程中所使用的

有机溶剂与 CTAB 共同提供。

2.3 样品的比表面积

为进一步研究样品的结构特征,对 3 个样品进行了比表面积测试,结果如表 1 所示。

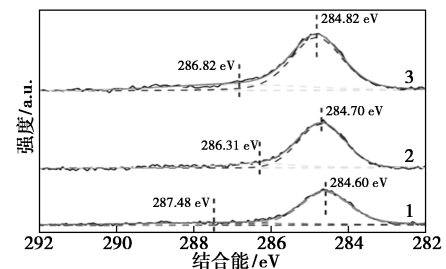
表 1 CB-1、CB-2 和 CB-3 催化剂比表面积和孔径

样品编号	CB-1	CB-2	CB-3
比表面积/($\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	2.4759	3.3682	5.9795
孔径/nm	160.32	74.85	73.31

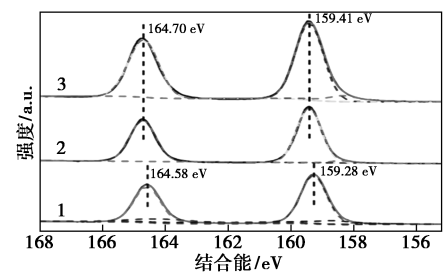
由表 1 中可以看出,因为其独特的层片堆积结构,导致所制备的样品比表面积都比较小,孔径为大孔,并且随着材料制备体系中水质量分数的增加比表面积逐渐增加,孔径明显减小。其中 CB-3 样品具有最小的孔径和最大的比表面积,则是因为其层片堆积结构相对不规则,杂乱的堆积结构使得材料的孔径变小,与此同时造成比表面积的增加。

2.4 X 射线光电子能谱分析

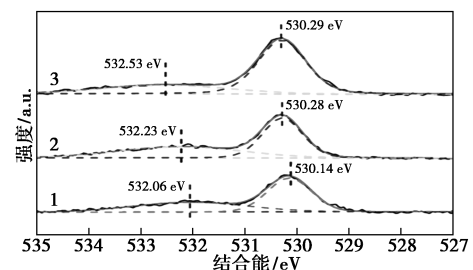
CB-1、CB-2 和 CB-3 光催化剂的 C1s、Bi4f、O1s 和 Br3d 的精细图谱如图 4 所示。



(a) C1s



(b) Bi4f



(c) O1s

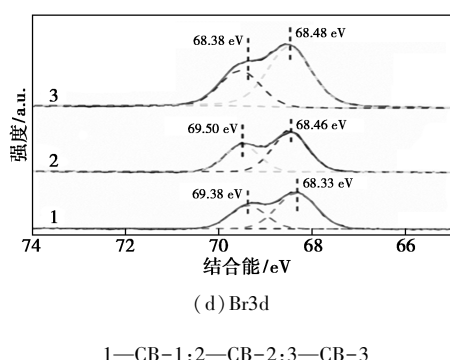


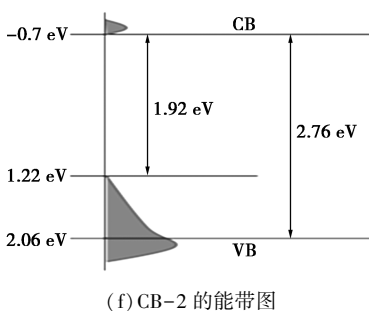
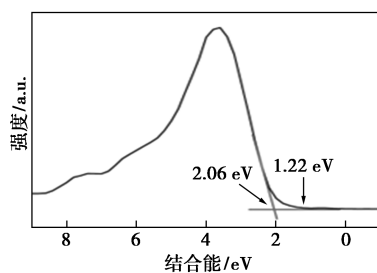
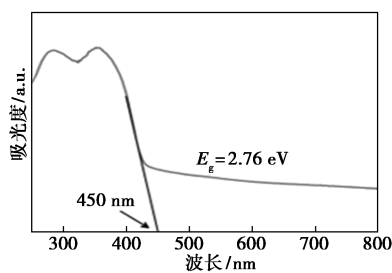
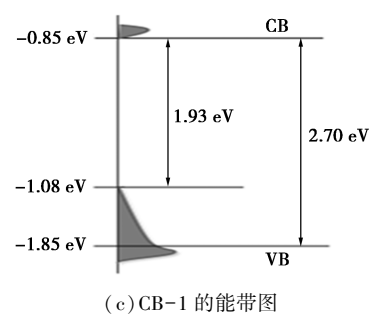
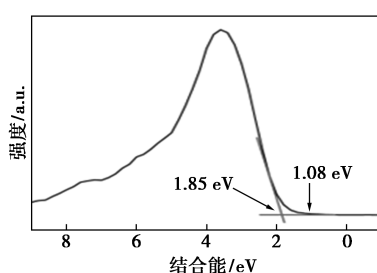
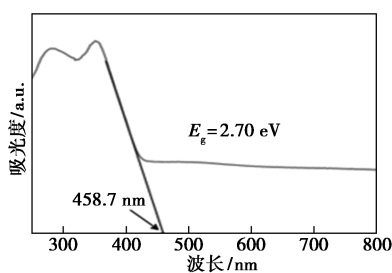
图 4 CB-1、CB-2 和 CB-3 光催化剂的 C1s、Bi4f、O1s 和 Br3d 精细图谱

图 4(a) 中可以看出, 3 个样品均为 C 掺杂, 峰位置与峰强有一定的差异。其中 284.5~284.9 eV 处所对应的特征峰为 C=C 键^[20], 3 个样品在此处的特征峰强度均比较高, 表明所制备的光催化剂中碳掺杂组分是在制备过程中引入的有机碳, 并非外来污染碳源。位于 286.3~286.9 eV 之间的特征吸收峰对应于 C—O 键^[21-23], CB-1 样品在该范围内并没有出现特征峰, 对比 CB-2 和 CB-3 样品, 随着水的加入开始在该范围内出现特征峰, 并且随着水质量分数的增加, 特征峰向着结合能方向移动, 电子云密度随之降低。287.4~288.1 eV 之间的特征吸收峰对应于 C=O, 该特征峰归属于无水乙酸中的 C=O 键^[21-23], CB-2 和 CB-3 样品在该范围内并没有出现特征吸收峰, 这是因为随着水质量分数的增加, 导致整个体系中的无水乙酸浓度降低, 从而在该范围内没有出现特征吸收峰。从图 4(b) 中可以看

出, 在 159.2~159.5 eV 之间和 164.5~167.7 eV 之间出现 2 个特征峰, 分别对应 Bi4f_{7/2} 和 Bi4f_{5/2}。Bi4f_{7/2} 和 Bi4f_{5/2} 2 个峰为 BiOBr 中的 Bi³⁺ 的位置^[24-25]。CB-1 样品与其他 2 个样品略有差别, 其特征峰均向着高结合能方向移动, 表明 CB-2 和 CB-3 样品 Bi³⁺ 电子云密度降低, 这是因为在材料的制备体系中随着水质量分数的增加, 使得五水硝酸铋水解速率更快, 更容易形成 Bi₂O₃ 中间层状体, 更有利于 BiOBr 层状结构的形成。从图 4(c) 中可以看出, 530.1~530.3 eV 处特征峰对应为晶格中 O²⁻ 阴离子^[26], 且随着水质量分数的增加特征峰向着高结合能方向移动; 在 532.0~532.6 eV 处特征峰对应为表面羟基或掺杂组分中的 C=O 基团^[27], 并且特征峰随着水质量分数的增加发生明显移动, 同 C1s 精细谱图相对应。从图 4(d) 中可以看出, 在 68.3~68.5 eV 和 69.3~69.5 eV 之间出现 2 个特征吸收峰, 分别对应于 BiOBr 中的 Br3d_{5/2} 和 Br3d_{3/2}^[28], 随着水质量分数的增加, Br3d_{5/2} 处特征峰向着高结合能方向移动。而在 Br3d_{3/2} 处的特征吸收峰, CB-2 样品的特征峰向着高结合能方向移动, 电子云密度降低, 结合先前的 SEM 和 TEM 分析结果, 出现该现象的原因则是因为 CB-2 样品具有最为稳定、有序的结构。

2.5 光催化剂的光吸收特性、VB-XPS 及能带结构分析

CB-1、CB-2、CB-3 的紫外-可见漫反射图谱、XPS 价带谱以及能带结构谱图如图 5 所示。



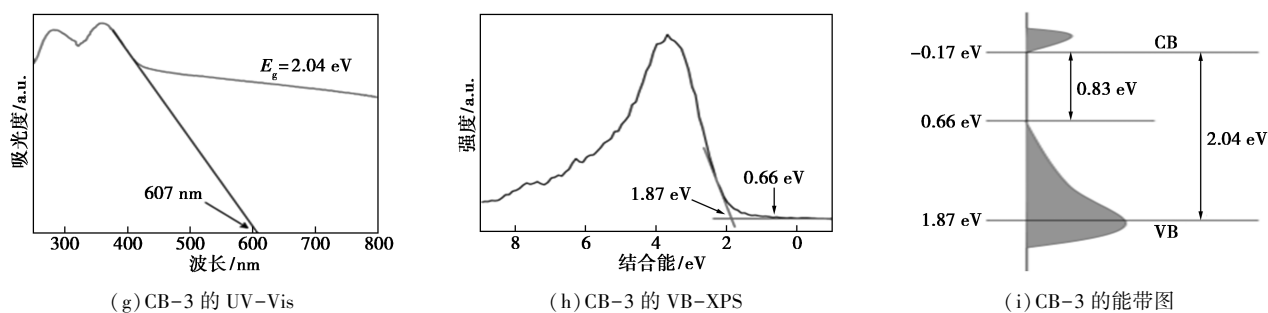


图 5 CB-1、CB-2 和 CB-3 光催化剂的 UV-Vis 图谱、VB-XPS 图谱和能带结构示意图

从图 5 中可以看出,所有样品都出现了较为明显的红移现象,对可见光均有较强的光响应能力。通过计算阈值得到 CB-1 至 CB-3 样品的禁带宽度分别为 2.70、2.76 eV 和 2.04 eV。其中 CB-3 光吸收能力最强,在可见光区的延伸也最为明显,这是因为 CB-3 样品结晶度较差,具有大量的缺陷,使得其光吸收能力增加。通过 VB-XPS 谱图分析可知, CB-1、CB-2、CB-3 价带位置分别为 1.85、2.06 和 1.87,对比 CB-1 和 CB-2 样品发现,随着制备体系中水质量分数的增加使得价带位置正向移动,表明氧化能力随着水质量分数的增加而增强,而 CB-3 样品价带位置没有进一步的向着正向移动,导致其氧化能力随之降低。同时,在 VB-XPS 谱图中可以明显地看到,所有样品均出现了价带尾态,这是因为碳氧类物质掺杂在 BiOBr 价带边引入了附加的扩散电子态,导致禁带宽度的进一步缩减。结合 UV-Vis 和 VB-XPS 图谱计算得到 CB-1、CB-2、CB-3 三个样品的导带位置分别为 -0.85、-0.7 eV 和 -0.17 eV,随着醇水比例的下降,导带位置正向移动,使得材料的还原能力逐渐降低,其中 CB-3 样品的氧化还原能力最差。由于价带尾态的存在,使得禁带宽度进一步缩减,CB-1、CB-2、CB-3 样品的价带尾态分别为 1.08、1.22 eV 和 0.66 eV,经过计算得出 3 个样品的最终禁带宽度分别为 1.93、1.92 eV 和 0.83 eV, CB-3 样品具有最窄的禁带宽度,这是因为其缺陷过多,且具有最差的氧化还原能力。

2.6 光致发光光谱分析 (PL)

光生载流子的分离在光催化反应过程中发挥着十分重要的作用,为了检验光生载流子-空穴的复合率,在 380 nm 的激发波长下进行了光致发光光谱的测试,结果如图 6 所示。

由图 6 中可以看出,随着醇水体积比降低,样品的载流子复合率呈现出先下降后升高的趋势,表明适当的醇水体积比能够降低载流子的复合率,从而

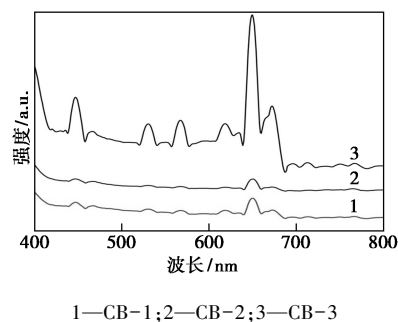


图 6 CB-1、CB-2 和 CB-3 光催化剂光致发光光谱

增加光生电子的寿命。其中 CB-3 样品因结晶度最差、缺陷最多,且为不规则的、无序的破碎层片堆积结构,导致其层状结构相较于其他 2 个样品原本的有序结构被破坏,从而使得其载流子复合率最高。

2.7 样品的光催化活性

3 个样品在 430~460 nm 的 LED 可见光下对 30 mg/L 环丙沙星 (CIP) 的降解效果如图 7(a) 所示。从图 7(a) 中可以看出,在暗吸附阶段,3 个样品吸附能力并没有明显的差别。随着醇水体积比的增加,CB-2 样品对环丙沙星的总体去除率达到了 90% 以上,CB-1 样品的总体去除率也达到了 85% 左右,相较于 CB-3 样品,污染物的去除效果均有明显的提升,表明适当的醇水体积比有利于提升材料的光催化性能。其中 CB-2 样品具有最为优异的光催化性能,这与 2 个样品在 XRD、PL 等图谱所表现出来的趋势一致,表明水的引入使得晶格缺陷增加,适当的晶格缺陷则有利于材料光催化性能的提升。虽然 CB-3 样品具有最窄的禁带宽度、最强的光吸收响应能力与最优异的可见光区延伸,但是因为其结构被破坏、结晶度过差,从而导致了其载流子复合率最高,光催化性能也随之下降。CB-2 样品对 30 mg/L CIP 的循环降解图如图 7(b) 所示。从图 7(b) 中可以看出,在前 3 轮降解过程中,催化剂依然具有较高的光催化活性,在第 5 轮降解中不仅光

催化活性降低,且吸附能力下降,但是整体去除率仍然保持在 80%以上,证明所制备的光催化剂具有良好的稳定性和高效性。

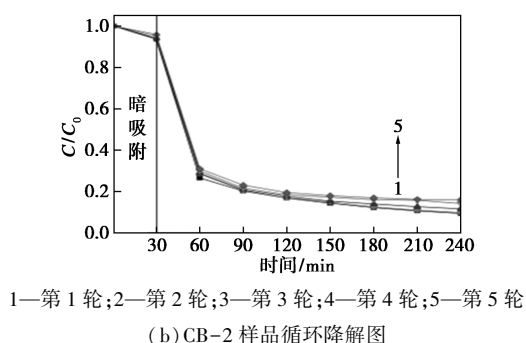
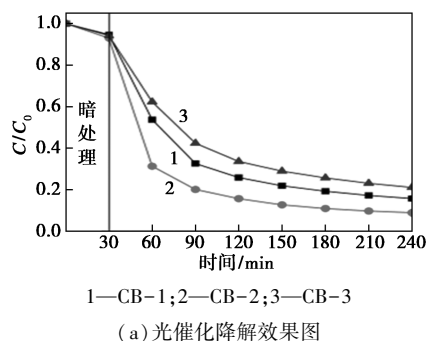


图 7 CB-1、CB-2 和 CB-3 样品的光催化降解及 CB-2 样品的循环降解图

2.8 自由基淬灭实验

用对苯醌 (BQ)、乙二胺四乙酸二钠 (EDTA-2Na)、异丙醇 (IPA) 和 L-组氨酸 (His) 等自由基淬灭剂分别消除超氧自由基 ($\cdot O_2^-$)、空穴 (h^+)、羟基自由基 ($\cdot OH$) 和单线态氧 (1O_2), 选取环丙沙星作为目标污染物, 在光照之前投加适量的自由基淬灭剂。自由基淬灭实验降解图如图 8 所示。从图 8 中可以看出, 随着 IPA 和 His 的加入, 催化活性略有降低, 而 BQ 和 EDTA-2Na 的加入, 使得催化活性明显下降, 表明羟基自由基 ($\cdot OH$) 和单线态氧 (1O_2) 并不是该催化剂在降解环丙沙星过程中的主要活性物种。

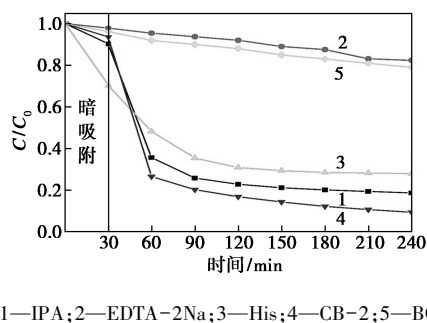


图 8 使用不同自由基淬灭剂的可见光催化环丙沙星效果图

种,超氧自由基 ($\cdot O_2^-$) 和空穴 (h^+) 在该降解过程中发挥了主要作用。

2.9 光催化反应机理

结合能带结构和自由基淬灭实验,探究了光催化剂的降解机理,如图 9 所示。

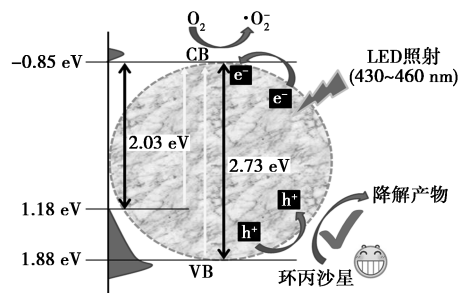


图 9 CB-2 样品光催化降解环丙沙星机理

当 430~460 nm 的可见光照射至 CB-2 样品表面时,价电子被激发,价带出现空穴,空穴进攻和分解 CIP 分子;另一方面,跃迁至导带的电子与溶液中的溶解氧相结合,形成超氧自由基,光生空穴、超氧自由基同时作用,使得 CIP 被快速降解。

3 结论

采用溶剂热法,以表面活性剂 CTAB 为溴源、整合剂无水乙酸为 CTAB 的溶剂,通过调整五水硝酸铋的溶剂、无水乙醇与水的比例成功制备合成了形貌可控的 C 掺杂 BiOBr (C-BiOBr),在可见光的照射条件下,其对环丙沙星表现出高效性,得益于优异的光生电子-空穴分离能力和良好的光吸收性能。通过循环降解实验发现,该催化剂具备优异的稳定性。此外,探究了 C-BiOBr 催化剂在降解环丙沙星过程中的光催化反应机理,表明超氧自由基 ($\cdot O_2^-$) 和空穴 (h^+) 是该反应的主要活性物种。

参考文献

[1] Lee Y H, Dai Y M, Fu J Y, *et al.* A series of bismuth-oxychloride/bismuth-oxiodide/graphene-oxide nanocomposites: Synthesis, characterization, and photocatalytic activity and mechanism [J]. *Molecular Catalysis*, 2017, 432: 196-209.

[2] Jd A, Jx A, Mj A, *et al.* Advanced photocatalytic performance of graphene-like BN modified BiOBr flower-like materials for the removal of pollutants and mechanism insight [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 183: 254-262.

[3] Hsu C Y, Hsu B M, Ji W T, *et al.* A potential association between antibiotic abuse and existence of related resistance genes in different aquatic environments [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*,

- 2015, 226(1): 1-9.
- [4] Ma X, Li S, Qu Z, *et al.* A highly active Z-scheme NiGa₂O₄/anthraquinone/MoO₃ photocatalyst via charge transfer for sunlight photocatalytic simultaneous conversions of nitrite and sulfite [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019, 78: 303-314.
- [5] Pasikhani J V, Gilani N, Pirbazari A E. The effect of the anodization voltage on the geometrical characteristics and photocatalytic activity of TiO₂ nanotube arrays [J]. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 2016, 8: 7-14.
- [6] 马冬梅, 李建章, 钟俊波, 等. BiOCl_(1-x)I_x 固溶体的制备及光催化降解苯酚研究 [J]. *安全与环境学报*, 2019, 109(1): 245-252.
- [7] Schwarzenbach R P, Escher B I, Fenner K, *et al.* The challenge of micropollutants in aquatic systems [J]. *Science*, 2006, 313(5790): 1072-1077.
- [8] 张颀平, 王贝贝, 周舟, 等. 半导体材料在光催化低浓度氮氧化物的研究进展 [J]. *化工学报*, 2021, 72(1): 259-275.
- [9] Enesca A, Andronic L. Photocatalytic activity of S-scheme heterostructure for hydrogen production and organic pollutant removal; A mini-review [J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(4): 871.
- [10] Jin C, Dai Y, Wei W, *et al.* Effects of single metal atom (Pt, Pd, Rh and Ru) adsorption on the photocatalytic properties of anatase TiO₂ [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 426: 639-646.
- [11] Hashimoto K, Irie H, Fujishima A. TiO₂ photocatalysis: A historical overview and future prospects [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2005, 44(12): 8269-8285.
- [12] Intaphong P, Phuruangrat A, Karthik K, *et al.* Effect of pH on phase, morphology and photocatalytic properties of BiOBr synthesized by hydrothermal method [J]. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2020, 30(3): 714-721.
- [13] 刘超, 刘俊阳, 李玉佩, 等. 离子液体辅助合成 BiOBr 微球和纳米片及其光催化性能 [J]. *材料导报*, 2016, 30(8): 29-32.
- [14] Wu X, Ng Y H, Wang L, *et al.* Improving the photo-oxidative capability of BiOBr via crystal facet engineering [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(17): 8117-8124.
- [15] Jg A, Xin L A, Mhl B, *et al.* Experimental and DFT insights of the Zn-doping effects on the visible-light photocatalytic water splitting and dye decomposition over Zn-doped BiOBr photocatalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 243: 502-512.
- [16] He, Minqiang, Di, *et al.* La³⁺ doped BiOBr microsphere with enhanced visible light photocatalytic activity [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, 513: 160-167.
- [17] Liu Z S, Liu J L, Wang H Y, *et al.* Boron-doped bismuth oxybromide microspheres with enhanced surface hydroxyl groups: Synthesis, characterization and dramatic photocatalytic activity [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, 463: 324-331.
- [18] Guo W, Qin Q, Geng L, *et al.* Morphology-controlled preparation and plasmon-enhanced photocatalytic activity of Pt-BiOBr heterostructures [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 308: 374-385.
- [19] Tu X, Qian S, Lin C, *et al.* The influence of Sn(II) doping on the photoinduced charge and photocatalytic properties of BiOBr microspheres [J]. *Journal of Materials Science*, 2015, 50(12): 4312-4323.
- [20] Liu J, Zhang Q, Yang J, *et al.* Facile synthesis of carbon-doped mesoporous anatase TiO₂ for the enhanced visible-light driven photocatalysis [J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(90): 13971-13974.
- [21] Li L L, Qi G B, Yu F, *et al.* An adaptive biointerface from self-assembled functional peptides for tissue engineering [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(20): 3181-3188.
- [22] Chen J Z, Liao W Y, Hsieh W Y, *et al.* All-vanadium redox flow batteries with graphite felt electrodes treated by atmospheric pressure plasma jets [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 274: 894-898.
- [23] Liu W, Wang X, Zhang L, *et al.* A novel interfacial synthesis of MnO-NiO-reduced graphene oxide hybrid with enhanced pseudocapacitance performance [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(67): 54138-54147.
- [24] Madhusudan P, Zhang J, Cheng B, *et al.* Photocatalytic degradation of organic dyes with hierarchical Bi₂O₂CO₃ microstructures under visible-light [J]. *CrystEngComm*, 2013, 15(2): 231-240.
- [25] Ming, Ge, Yafei, *et al.* Bi₂O₃/Bi₂WO₆ Composite microspheres: Hydrothermal synthesis and photocatalytic performances [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(13): 5220-5225.
- [26] Luciu I, Bartali R, Laidani N. Influence of hydrogen addition to an Ar plasma on the structural properties of TiO_{2-x} thin films deposited by RF sputtering [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2012, 45(34): 345302.
- [27] Nagaveni K, Hegde M S, Ravishankar N, *et al.* Synthesis and structure of nanocrystalline TiO₂ with lower band gap showing high photocatalytic activity [J]. *Langmuir*, 2004, 20(7): 2900-2907.
- [28] Ye L, Jin X, Liu C, *et al.* Thickness-ultrathin and bismuth-rich strategies for BiOBr to enhance photoreduction of CO₂ into solar fuels [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2016, 187: 281-290. ■