

# 卤氧铋基催化剂结构设计及其在环境与能源领域中的应用研究

李明阳, 胡庆松\*

(扬州大学 环境科学与工程学院, 江苏 扬州 225127)

**摘要:** 随着工业化的不断发展, 资源短缺和环境恶化已成为亟待解决的重大问题。光催化技术自被报道以来, 因其绿色环保、高效节能且符合可持续发展理念的特点, 受到全球研究者的广泛关注, 并在解决能源与环境问题方面展现出巨大潜力。然而, 传统光催化剂存在光响应范围窄、光利用率低、光生载流子复合率高等问题, 严重制约了催化剂的发展和应用。因此, 光催化剂的改性研究成为该领域的热点课题。卤氧铋基 (BiOX, X=Cl、Br、I) 半导体催化剂具有独特的晶体结构, 可调的能带结构、优异的电荷分离能力和光化学稳定性, 因而备受研究者青睐。本文从 BiOX 基催化剂的结构特点出发, 系统总结了提高其光催化活性的改性策略 (包括晶面工程、形貌调控、异质结构建、缺陷工程和元素掺杂), 并概述了 BiOX 基光催化剂在污染物降解、二氧化碳还原、过氧化氢制备和析氢反应等能源转化与环境治理领域的应用。通过典型研究案例, 进一步阐明了其在光催化领域的应用潜力。最后, 对 BiOX 基光催化剂研究面临的挑战和未来发展方向进行了展望。

**关键词:** 光催化; 卤氧铋; 晶体结构; 改性策略; 能源转化; 污染物降解

**中图分类号:** O626 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-3283(2026)--

**DOI:**10.13822/J.CNKI.HXSJ.2026.0071

**Structural Design of Bismuth Oxyhalide-Based Catalysts and Their Applications Research in the Field of Environment and Energy** Li Ming-yang, HU Qing-song\* (School of Environmental Science and Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225127, China)

**Abstract:** With continuous industrialization, resource shortages and environmental deterioration have become major issues that need to be addressed urgently. Since its discovery, the photocatalytic technology has attracted extensive attention from researchers worldwide owing to its green and environmentally friendly nature, high efficiency, energy conservation, and compliance with the concept of sustainable development. Although photocatalysis has great potential for solving energy and environmental problems, the traditional photocatalysts suffer from issues such as a narrow light response range, low light utilization rate, and high recombination rate of photogenerated carriers, which severely restrict their development and application. Therefore, the modification of photocatalysts has become important in this field. Semiconducting halogenated bismuth oxide (BiOX, X = Cl, Br, or I) catalysts are highly favored by researchers owing to their unique crystal structure, adjustable band structure, excellent charge separation capability, and good photochemical stability. This article first outlines the structural characteristics of BiOX-based catalysts, systematically summarizes the modification strategies to improve their photocatalytic activity (including crystal plane engineering, morphology control, heterostructure construction, defect engineering, and element doping), and discusses their applications in the energy conversion and environmental governance fields, such as in pollutant degradation, carbon dioxide reduction, hydrogen peroxide preparation, and hydrogen evolution reaction. Further, the application potential of the BiOX-based catalysts in the field of photocatalysis is clarified using typical research cases. Finally, the challenges and future development directions for BiOX-based photocatalyst research are discussed.

**Key words:** photocatalysis; bismuth oxyhalide; crystal structure; modification strategies; energy conversion; contaminant degradation

**收稿日期:** 2026-03-18; **修回日期:** 2026-05-29; **接受日期:** 2026-06-08

**作者简介:** 李明阳 (2001-), 男, 江苏徐州人, 硕士生, 主要从事铋基光催化剂可控制备及其去除持久性有机污染物研究。

**通讯作者:** 胡庆松, E-mail: [huqs@yzu.edu.cn](mailto:huqs@yzu.edu.cn)

随着全球工业化进程的加速,能源短缺与环境污染问题日益凸显,已成为制约人类社会可持续发展的核心挑战<sup>[1,2]</sup>。开发高效、绿色、可持续的能源转化技术与环境净化技术是目前急需解决的问题。光催化技术作为一种利用太阳能驱动化学反应的绿色技术,在光催化制氢<sup>[3]</sup>、二氧化碳(CO<sub>2</sub>)还原<sup>[4]</sup>、有机污染物降解<sup>[5]</sup>及产过氧化氢(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sup>[6]</sup>等领域展现出巨大的应用潜力,被认为是解决能源与环境问题的有效途径之一。

自1972年,Fujishima和Honda<sup>[7]</sup>发现并报告了二氧化钛(TiO<sub>2</sub>)电极上的水分解反应,标志了光催化技术的产生。催化剂是光催化技术的核心,其性能直接决定了光催化反应的效率与可行性。传统光催化剂(如TiO<sub>2</sub>)存在光响应范围窄(仅局限于紫外光区)、光生载流子复合率高等缺陷,限制了其实际应用<sup>[8]</sup>。因此,开发新型高效的光催化剂成为该领域的研究热点。卤氧铋基材料(BiOX, X=Cl、Br、I)作为一种新型的层状半导体光催化剂,自被发现以来便受到广泛关注。其独特的层状结构赋予了BiOX适宜的能带间隙、良好的电荷分离能力及优异的光化学稳定性<sup>[9]</sup>。此外,BiOX的能带结构可通过调控卤素种类、晶体结构及表面形貌等方式进行精准调控,进一步拓展其光响应范围与催化性能<sup>[10]</sup>。因此,通过合理的结构设计优化卤氧铋基催化剂的性能,推动其在环境与能源领域的应用,具有重要的理论价值与实际意义。因此,本文基于BiOX半导体光催化剂结构的特点,探讨对半导体的改性策略,如图1所示,包括形貌调控<sup>[11]</sup>、晶面工程<sup>[12]</sup>、构建异质结<sup>[13]</sup>等,以及近年来BiOX在光催化领域应用(污染物降解、CO<sub>2</sub>还原、析氢、产过氧化氢等)的研究,并且最后进行总结与展望。

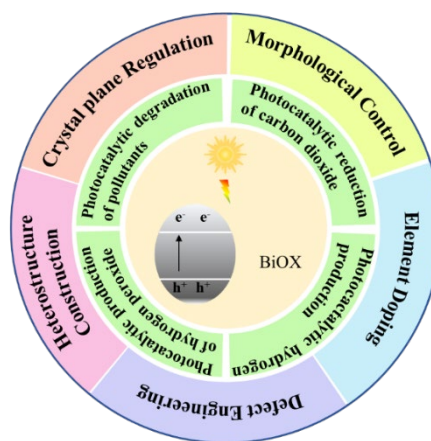


图1 BiOX基催化剂改性策略及应用

Fig.1 Modification Strategies and Applications of BiOX-Based Semiconductors

## 1 卤氧铋的结构特点

BiOX属于四方晶系,如图2所示,其晶体结构的核心是[Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>阳离子层与X<sup>-</sup>阴离子层(Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>)沿c轴方向交替排列,层间通过范德华力连接。这种层状结构使得BiOX具有较大的比表面积与独特的电子结构<sup>[14]</sup>。BiOX的能带间隙随着卤素原子序数的增加而逐渐减小,其中BiOCl的能带间隙约为3.2 eV, BiOBr约为2.8 eV, BiOI约为1.7 eV,对应的光响应范围从紫外光区逐渐拓展至可见光区。此外,BiOX的价带顶主要由O 2p轨道与X np轨道(n=3、4、5)组成,导带底主要由Bi 6p轨道组成,这种轨道组成使得BiOX具有较强的氧化还原能力<sup>[15]</sup>。

具有不同卤素组成的BiOX(X=Cl、Br、I)光催化剂各具特性与优势:BiOCl拥有较高的价带电位,氧化能力突出,在污染物降解方面表现优异;BiOI对可见光具有更强的吸收能力,在可见光驱动制氢反应中具有一定的优势;而BiOBr的可见光响应范围与氧化能力介于二者之间,更适用于CO<sub>2</sub>还原、Cr(VI)还原等反应体系<sup>[4]</sup>。此外,富铋型卤氧铋催化剂(如:Bi<sub>3</sub>O<sub>4</sub>X、Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>X<sub>2</sub>、Bi<sub>5</sub>O<sub>7</sub>X等)同样受到广泛关注。随着卤素(Cl、Br、I)原子序数的增大,其带隙宽度与层间范德华作用力逐渐减小,同时因卤素电负性

降低，催化剂的氧化还原电位也相应减弱。从结构特征来看，层间插氧结构会使卤素层厚度减小，进而增强催化剂内建电场。总体而言，富铋型卤氧铋可视为通过提高 Bi/X 原子比，由传统 BiOX 衍生得到的新型层状半导体催化剂<sup>[16]</sup>。

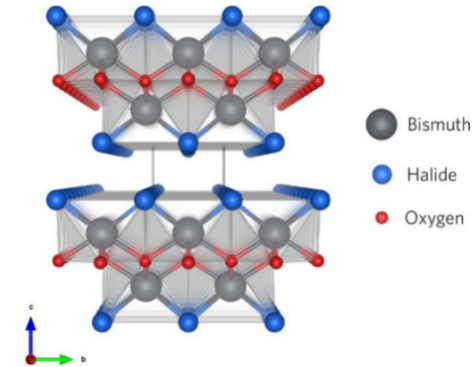


图2 BiOX 的内部 X-Bi-O-Bi-X 结构示意图<sup>[15]</sup>  
Fig.2 Schematic diagram of the internal X-Bi-O-Bi-X structure of BiOX

## 2 卤氧铋光催化剂的改性

卤氧铋的禁带宽度与卤素原子序数的大小有很大关系。且光催化活性与其晶体结构、禁带宽度等密切相关，其中禁带宽度过大，光响应范围小，光利用率低；禁带宽度过小，光生载流子复合率高，严重影响其光催化活性。因此，采用有效的策略对 BiOX 进行改性，从而调控其能带位置、抑制载流子复合、拓宽光响应范围提高光催化活性<sup>[17]</sup>。常用的方法有：形貌调控、构建异质结、元素掺杂、缺陷工程等。

### 2.1 晶面工程

半导体的晶面具有不同的原子排列、表面能与电子结构，直接影响其光催化性能。晶面工程通过控制卤氧铋的暴露晶面，使高活性晶面暴露，进而增强催化活性<sup>[18]</sup>。卤氧铋的层状结构使其在不同合成条件下易暴露特定晶面，如(001)、(100)和(110)晶面。晶面工程是提高光催化材料的有效方法之一。Wang 等<sup>[19]</sup>合成了暴露在(0001)和(1010)晶面的两种 ZnO，且(0001)晶面 ZnO 具有很强的超氧阴离子生成能力，这使得对四环素的降解和大肠杆菌的灭活有很好的效果。Fan 等<sup>[20]</sup>报道了不同晶面的 BiOBr 光催化剂(BOB-110、BOB-001、BOB-

01)，结果表明，(110)晶面的光催化性能最佳，优于(001)和(010)晶面。成为处理 Cr(VI)废水的理想材料。

不同的晶面修饰，其光催化效果也不同。Zhao 等<sup>[21]</sup>证实了不同晶面的氧空位的活化方式也不同，BiOCl 单晶纳米片的表面结构依赖型分子氧活化特性。在 UV 光照射下，如图 3 所示其(001)面通过单电子转移将 O<sub>2</sub> 还原为·O<sub>2</sub><sup>-</sup>，(010)面则经双电子转移生成·O<sub>2</sub><sup>2-</sup>，这一差异由两表面的原子暴露情况和原位生成的氧空位特性共同调控，并且通过实验证明 BOC-001 生成的·O<sub>2</sub><sup>-</sup>更多，BOC-010 产生更多 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>，且二者·OH 生成量和反应路径存在差异。

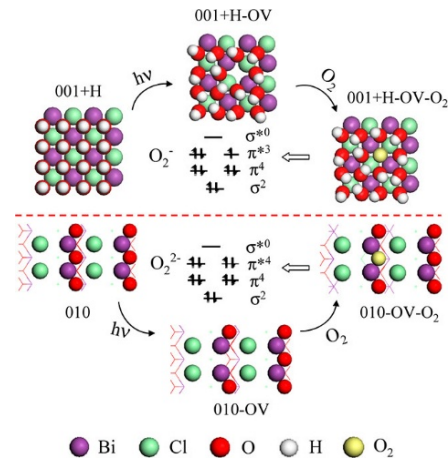


图3 BOC-001 和 BOC-010 表面拟议的分子氧活化过程<sup>[21]</sup>  
Fig.3 Proposed molecular oxygen activation process on the surfaces of BOC-001 and BOC-010

Xu 等<sup>[22]</sup>成功将 Bi 沉积在 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>(001)晶面，形成了 Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>2+</sup>→Bi→MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的电荷转移通道，此外通过密度泛函理论(DFT)计算揭示了(001)晶面上的电荷转移倾向于表面转移，(010)晶面上的电荷转移主要发生于体相转移，使得强化分子氧活化，生成更多活性氧物种。

2.2 形貌调控

形貌调控通过控制卤氧铋的外观与尺寸，调节其比表面积、孔结构与光吸收性质，进而改善其催化性能<sup>[23]</sup>。卤氧铋的层状结构使其可通过不同合成方法形成多种形貌，如纳米片<sup>[24]</sup>、纳米花<sup>[25]</sup>、纳米球<sup>[26]</sup>、纳米棒<sup>[27]</sup>等。形貌调控可以有效的改变催化剂表面的吸附能力以及电子排布，可以更好的提高光

的利用率,从而有利于提高催化剂的光催化活性。

纳米片状结构是卤氧铋催化剂应用最为广泛的形貌之一,其二维(2D)纳米片特征可为光催化反应提供更为丰富的活性位点。Li等<sup>[28]</sup>通过甘露醇介导微波合成法成功制备出了不同形貌的BiOX,一方面是改变卤化物的用量,用量低时BiOX(X=Cl、Br)为小尺寸的纳米颗粒,当采用高用量时为较大的纳米板;一方面是更换前驱体(十六烷基三甲基氯化铵(CTAC)更换为十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)),半导体则变为了由薄纳米片组成的纳米花状结构,且内部包含了大量的纳米颗粒;另一方面是提高甘露醇的使用浓度,BiOX(X=Br、I)由纳米片转换为均匀的花状结构,但是BiOCl仍然是纳米颗粒状。根据表征显示,纳米花状的比表面积大于纳米片,这也促进了光响应范围的拓展。实验结果显示,纳米花状的BiOX(X=Cl、Br、I)对罗丹明B(RhB)和Cr(VI)具有优异的去除能力。Li等<sup>[29]</sup>采用“缺陷工程和形貌调控”的改性策略,首次提出基于铋基金属有机框架(Bi-MOF)通过低温卤化合成了具有氧空位的中空管状BiOX固溶体(OVs-BiOCl<sub>0.5</sub>Br<sub>0.5</sub>/C)。其中空的管状结构具有较大的比表面积(从26.7 m<sup>2</sup>/g增至30.4 m<sup>2</sup>/g),增加了活性点位,且氧空位的引入作为电子陷阱抑制了光生载流子的复合,值得注意的是,固溶体的构建(BiOCl<sub>x</sub>Br<sub>1-x</sub>、BiOBr<sub>x</sub>I<sub>1-x</sub>),通过调控X<sub>m</sub>层的组成,可以增强内建电场的强度,促进电子-空穴的分离,增强光催化活性。

### 2.3 缺陷工程

缺陷工程也可以有效的改善其光催化效果,其通过热处理法、氢气还原法等,在卤氧铋晶体结构中引入缺陷,调整其电子结构,扩展光吸收范围,促进载流子分离。卤氧铋中的缺陷可作为电荷捕获位点抑制载流子复合,或作为活性位点增强表面反应活性。而缺陷还可以进一步分为空位缺陷、取代缺陷和自间隙缺陷等<sup>[17]</sup>。其中空位缺陷是目前光催化技术领域的研究热点,可以实现对O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>等分子的吸附<sup>[30]</sup>。

氧空位(Ov)是BiOX中最常见的缺陷

<sup>[31]</sup>。氧空位在卤氧铋的价带与导带之间引入杂质能级,降低带隙,将光吸收范围扩展至可见光区域。同时,氧空位作为电子捕获位点,捕获光生电子,抑制电子-空穴复合。Ren等<sup>[32]</sup>报道了采用水热法与化学沉淀法合成的BiOX(X=F、Cl、Br、I),使得BiOX表面含有大量的氧空位,如图4所示,DFT进一步证实了氧空位降低COOH<sup>-</sup>形成能垒,提高载流子分离,有趣的是氧空位的引入还进一步促进了CO<sub>2</sub>的吸附和激活,因此促进了对CO<sub>2</sub>的还原能力。

Yu等<sup>[33]</sup>采用溶剂热法合成Bi修饰、Nb掺杂且含氧量空位的BiOCl纳米花,而氧空位的形成主要是因为Bi以金属的形式的沉积在了BiOCl上,Nb<sup>5+</sup>具有较小的原子半径替换了晶格中的部分Bi<sup>3+</sup>。氧空位的引入对材料的光响应范围和载流子分离效率有了显著的提升。虽然缺陷的引入可以有效促进光催化效率,但是过量的引入可能会成为载流子复合中心,从而降低催化性能。所以精准的把握缺陷类型和缺陷浓度是缺陷工程的关键。

### 2.4 异质结构建

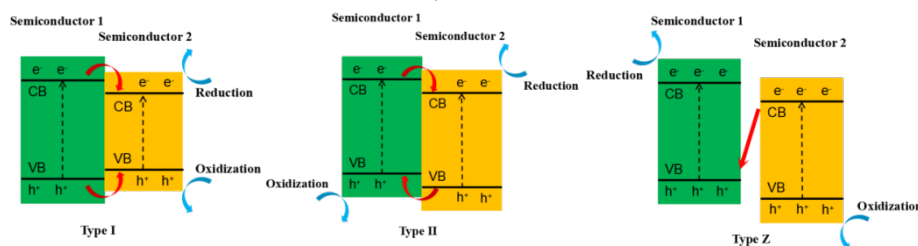
异质界面构建将卤氧铋与其他半导体材料、碳材料或贵金属复合形成异质结,通过界面处的内建电场促进光生载流子的分离。因此构建异质结对于卤氧铋光催化活性的提高有着非常重要的意义<sup>[34]</sup>。

根据半导体的类型可以将异质结分为p-n型、p-p型、n-n型异质结,其中p型半导体的费米能级接近价带,n型异质结的费米能级接近导带。由于两者半导体之间存在电位差,所以p型和n型半导体在接触后两半导体之间会形成内建电场,半导体之间为了实现费米能级达到平衡,会促使电子发生转移,形成p-p型异质结其内部主要是空穴转移,一侧形成空穴耗尽层,另一侧形成空穴积累层。n-n型异质结通过电子转移使费米能级达到平衡<sup>[35,36]</sup>。

此外,如图4所示,异质结还可以根据电荷转移机制分为I型异质结、II型异质结和Z型异质结。Wang等<sup>[37]</sup>报道了一种直接Z型Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/TiO<sub>2</sub>异质结光催化剂,无须电子介质,利用Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>可见光响应扩展TiO<sub>2</sub>光

吸收范围，同时通过界面内部电场促进 Z-scheme 载流子迁移，实现电子保留在 TiO<sub>2</sub> 的 CB 增强还原能力，空穴保留在 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>

的 VB 增强氧化能力，从而提高了光催化活性。



a. I 型异质结; b. II 型异质结; c. Z 型异质结

图 4 根据电荷转移方式分类的异质结类型<sup>[38]</sup>

Fig.4 Types of heterojunctions classified according to charge transfer mode<sup>[38]</sup>

## 2.5 元素掺杂

元素掺杂在改变光催化剂的光响应范围、光生载流子复合率、能带结构等方面发挥着重要的作用。元素掺杂通过将杂质原子引入卤氧铋或其他催化剂的晶格或者表面，常见的掺杂元素包括金属元素（过渡金属、贵金属）与非金属元素（C、N、S、P）。

金属元素的掺杂分为过渡金属和贵金属，金属元素的掺杂可在光催化剂的禁带宽度内产生杂质能级，可以有效降低电子转移和跃迁所需的能量；并且可以有效提高对电子的捕捉，从而抑制电子-空穴的复合<sup>[38]</sup>。Cui 等<sup>[39]</sup>成功将 Ni 负载到 BiOCl 纳米球上，Ni 的引入缩小了 BiOCl 的带隙（从 2.99 eV 到 2.56 eV），形成 Ni 3d 和 O 2p 杂化的缺陷能级，导致吸收边发生红移和可见光吸收增强；同时促进光生载流子高效分离和转移，很好的抑制了复合，值得注意的是，这是首次报道了 Ni 掺杂 BiOCl 并且揭示了带隙缩小和缺陷能级促进电子跃迁的机制，其光催化机理如图 5 所示。

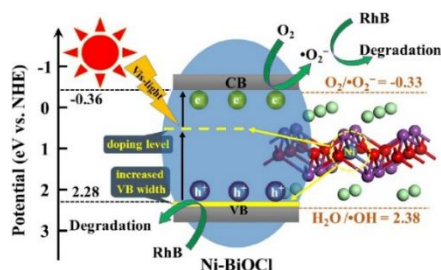


图 5 Ni-BiOCl 光催化降解 RhB 机理图<sup>[39]</sup>

Fig.5 Schematic diagram of the photocatalytic degradation mechanism of RhB by Ni-BiOCl<sup>[39]</sup>

与金属元素不同的是，非金属元素掺杂

主要是改变 BiOX 的能带结构，改变其光吸收范围和可见光利用率。Dong 等<sup>[40]</sup>首次将硫掺杂与氧空位协同引入到 BiOBr<sub>0.5</sub>Cl<sub>0.5</sub> 半导体材料中，并且在掺杂后，缩小了 BiOBr<sub>0.5</sub>Cl<sub>0.5</sub> 的带隙宽度（由 2.91 eV 到 2.47 eV），增强了可见光响应范围；此外随着氧空位浓度的增高，内建电场得到增强，提高了载流子的生成和分离效率。根据实验结果表明，硫掺杂与氧空位的引入促进了 0.5S-BiOBr<sub>0.5</sub>Cl<sub>0.5</sub> 对 RhB（91%）、Cr（VI）（96.58%）、聚合物（79%）的降解效果。并为钻井液无害化的处理提供了新的策略。

综上所述，依据不同文献的研究，BiOX 的发展呈现出明显的演变趋势。在晶面工程改性策略方面，Fan 等<sup>[20]</sup>和 Zhao 等<sup>[21]</sup>通过对“晶面类型-缺陷结构-催化活性”结构关系的研究，表明了不同晶面对光催化效果的提升具有一定的作用；形貌调控方面，文献[28, 29]揭示了 BiOX 从二维纳米片到中空管状结构的形貌转化使得其表面积增大以及暴露了更多的活性位点，从而提高光催化活性；在缺陷工程中，Ren 等<sup>[32]</sup>和 Yu 等<sup>[33]</sup>虽然证实了缺陷工程对载流子分离有促进作用，提高光催化活性，但是浓度过高的缺陷会形成新的复合中心，因此要精确把控缺陷的浓度；异质结构建策略中，I、II 型异质结到 Z 型异质结<sup>[37]</sup>，再到 S 型异质结，层层递进的多元半导体协同效应，多电荷转移方式可以有效的提高光生载流子的分离效率，并且逐渐成为提高载流子分离的主要趋势；元素掺杂中，金属掺杂<sup>[39]</sup>和非金属掺杂<sup>[40]</sup>都是以引入杂质能级，拓宽光响应范围为目的，且可与氧

空位等缺陷协同作用，提高光催化活性。基于以上改性方式，BiOX 逐渐向多策略改性转变。

依据不同的改性方式，表 1 总结了基于

BiOX 催化剂不同改性策略以及光催化活性。可以观察到，经过改性的 BiOX 催化剂的光催化活性得到了显著增强。

表 1 基于 BiOX 催化剂的不同改性策略及光催化效果

Tab.1 Different modification strategies of BiOX catalysts and their photocatalytic effects

Photocatalyst	Modification strategy	Reaction condition (Light resource)	Photocatalytic performance	Ref.
BiOCl/BiOBr	Direct Z-scheme	300 W Xenon lamp ( $\lambda \geq 400$ nm)	Produce hydrogen peroxide (10.8 mmol/L, 2 hour)	[41]
BiOCl-ST	element doping、O vacancy defect	300 W Xenon lamp	Rhodamine B (100%) and tetracycline (82%) degradation	[33]
Ni-BiOCl	element doping	300 W Xenon lamp ( $\lambda \geq 420$ nm)	Rhodamine B (100%) and tetracycline (80%) degradation	[39]
Pt/Bi <sub>24</sub> O <sub>31</sub> Cl <sub>10</sub>	element doping	300 W Xenon lamp ( $\lambda \geq 400$ nm)	Methyl orange degradation (98%) Ofloxacin (98.57%、93.1%)	[42]
2H-MoS <sub>2</sub> @SiO <sub>2</sub> @BiOX (X = Cl、Br)	Direct Z-scheme	300 W Xenon lamp	and tetracycline (87.91%、84.41%) degradation	[43]
BiOI (nanoflower)	morphological control	350 W Xenon lamp ( $\lambda \geq 400$ nm)	Hydrogen production (1316.9 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ )	[44]
KBiO <sub>3</sub> /BiOCl、KBiO <sub>3</sub> /BiOBr、KBiO <sub>3</sub> /BiOI	p-n heterojunction	500 W Xenon lamp ( $\lambda \geq 420$ nm)	crystal violet (95%、95%、98%) degradation	[45]
BiOBr <sub>0.5</sub> I <sub>0.5</sub>	element doping	300 W Xenon lamp ( $\lambda \geq 420$ nm)	Congo-Red Degradation (97.9%)	[46]
Au-BiOCl	element doping	500 W Xenon lamp ( $\lambda \geq 420$ nm)	CO <sub>2</sub> reduction	[38]
CuTNPc/BiOBr	II-scheme	300 W Xenon lamp ( $\lambda \geq 420$ nm)	Methyl orange degradation (97%)	[47]
BiOX/NaBiO <sub>3</sub> (X=Cl、Br、I)	p-n heterojunction	500 W Xenon lamp ( $\lambda \geq 420$ nm) (BiOCl/NaBiO <sub>3</sub> : 125 W Mercury lamp)	Rhodamine B degradation (47.6%、40.1%、17.34%)	[48]

### 3 卤氧铋基催化剂的应用

随着全球工业化进程加快，能源枯竭与环境污染已成为亟待解决的两大难题。一方面，能源过度开采与消耗违背可持续发展理念，并引发温室效应等环境问题；另一方面，农业废弃物、水体中的罗丹明 B (RhB)、四环素 (TC) 等污染物危害日益加剧<sup>[1, 2]</sup>。在

此背景下，光催化研究已从理论逐步转向实际应用。

卤氧铋 (BiOX) 基催化剂因优异的催化性能，在光催化领域展现出突出优势<sup>[10]</sup>。且改性之后的 BiOX 催化剂可应用于污染物降解、CO<sub>2</sub> 还原、产过氧化氢和析氢等领域。

#### 3.1 污染物降解

工业废水和生活污水含有的染料、抗生素、酚类等污染物难以降解，对水环境和人体健康构成严重威胁。如图6所示， $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{O}_2\cdot^-$ 等强氧化性活性物种，将污染物分子分解为 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 及无机离子等无害的产物。经改性后的 $\text{BiOX}$ 能适应多种环境，光催化活性显著提升。

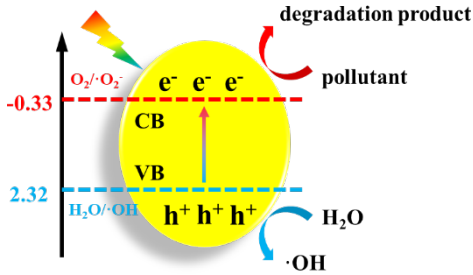
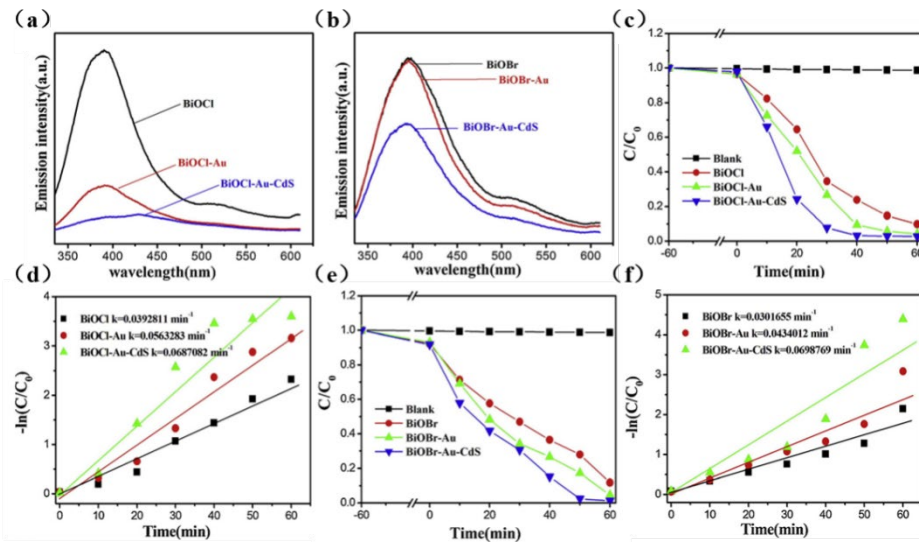


图6 光催化降解污染物的机理及能带示意图<sup>[5]</sup>  
Fig.6 Mechanism of photocatalytic degradation of

pollutants and the energy band diagram<sup>[5]</sup>

目前 $\text{BiOX}$ 基光催化剂已经广泛应用到污水降解，且通过改性的 $\text{BiOX}$ 基催化剂对于降解污染物有更优的光催化活性<sup>[49]</sup>。Zhang等<sup>[5]</sup>通过分布沉积法（光还原沉积Au和化学沉积CdS）成功得到了全固态Z型 $\text{BiOX-Au-CdS}$ 异质结，值得注意的是该团队利用Au纳米颗粒作为电子介质促进了载流子分离，同时通过S-Au的强相互作用诱导CdS原位沉积，使得三者结合，解决了CdS易腐蚀的关键问题；并且Z型异质结的构建成功的拓宽了光响应范围，提高了光生载流子分离效率，因此增强了光催化活性，提高了降解效率，如图7所示，该研究以罗丹明B为目标污染物，其中 $\text{BiOCl-Au-CdS}$ 在40分钟的时候实现完全降解，而 $\text{BiOCl}$ 在60分钟才实现完全降解，纯 $\text{BiOCl}$ 仅降解90%。



a. X = Cl, b. X = Br, 光致发光光谱 (PL) 图; c. X = Cl, e. X = Br, 降解活性图; d. X = Cl, f. X = Br, 反应动力曲线

图7 不同催化剂的表征与活性图<sup>[5]</sup>

Fig.7 Characterization and activity diagrams of different catalysts<sup>[5]</sup>

此外， $\text{BiOX}$ 基催化剂对苯酚类污染物也具有很好的去除效果。Chen<sup>[50]</sup>等报道了首次构建 $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3/\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{SQDs}/\text{WO}_{3-x}$ 双S型异质结，通过多组分协同解决单一催化剂光响应范围窄、光生载流子复合率高等问题，不仅形成了多通道电荷转移路径，而且保留其较强的氧化还原能力，该双S型异质结催化剂在光照下，光生电子从 $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ 和 $\text{WO}_{3-x}$ 导带转移至 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{SQDs}$ 的价带，并与 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{SQDs}$ 的价带上的空穴复合，正因

如此使得 $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ 和 $\text{WO}_{3-x}$ 价带中积累的高氧化性空穴直接氧化苯酚或生成 $\cdot\text{OH}$ ，实现高效降解苯酚类污染物，试验结果表明，BCW-2在60min内对苯酚的去除率达到了100%。

### 3.2 二氧化碳还原

人类活动加剧导致全球变暖， $\text{CO}_2$ 是主要温室气体。因此，控制 $\text{CO}_2$ 排放并实现其资源化利用，对能源可持续发展至关重要。利用太阳光驱动光催化反应，可将 $\text{CO}_2$ 转化

为 CO、CH<sub>4</sub>、CH<sub>3</sub>OH 等高附加值产物，相关催化机理如图 8 所示。研究表明，BiOX 凭借独特结构能高效促进 CO<sub>2</sub>还原，被认为是极具应用前景的光催化 CO<sub>2</sub>还原催化剂。

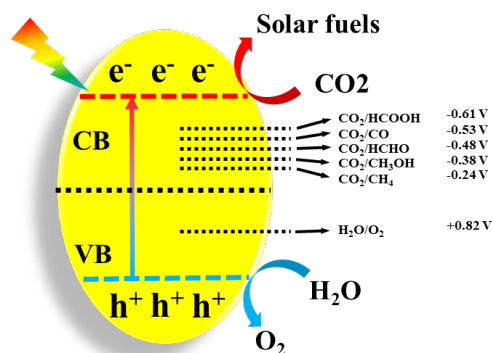
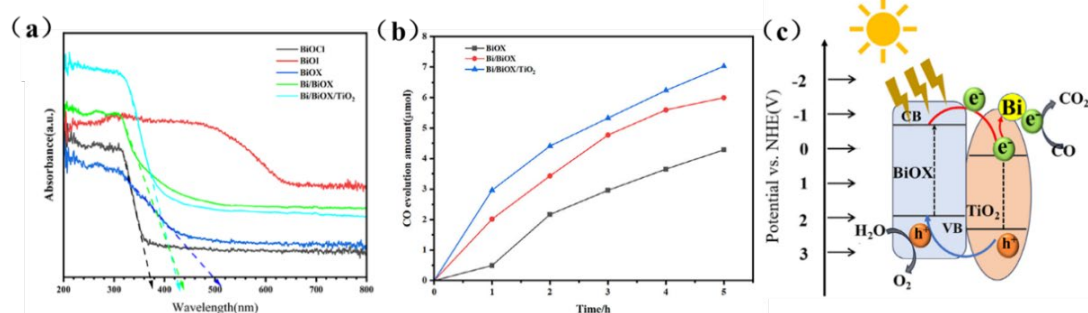


图 8 光催化还原 CO<sub>2</sub> 的机理及能带示意图<sup>[4]</sup>

Fig.8 Mechanism of photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> and the energy band diagram<sup>[4]</sup>

Yu 等<sup>[51]</sup>报道了一种“元素掺杂-异质结构构建-形貌调控”的 BiOX 改性策略，采用两步水热法成功合成了 Bi/BiOX/TiO<sub>2</sub> 花状微球光催化剂。实验表征表明，Bi 的引入提供了更多的光生载流子快速转移的路径和活性位点，促进了对 CO<sub>2</sub>的吸附和活化，并且 Bi/BiOX 与 TiO<sub>2</sub>之间形成了II型异质结，Bi 与 BiOX 之间形成了肖特基结，正是因为这种双重作用进一步加速了电子-空穴的分离，拓宽了光响应范围(从 371 nm 至 422 nm)。值得注意的是 CO<sub>2</sub>是在 Bi 原子的活性位点上被电子还原为 CO，而水则在 TiO<sub>2</sub>价带上的空穴被氧化成 O<sub>2</sub>，其光催化机理及能带结构如图 9 所示。试验结果表明，经过三重改性的 Bi/BiOX/TiO<sub>2</sub> 纳米花 CO 产率 (CO<sub>2</sub>的还原效率以 CO 的产率表示) 为 39.65 μmol/(g·h)。



a. 5 种不同材料的 UV-vis 谱图； b. 3 种材料 5h 的 CO 转化量； c. Bi/BiOX/TiO<sub>2</sub> 光催化机理及能带示意图

图 9 不同材料表征、活性、机理图

Fig.9 Characterization, activity, and mechanism diagrams of different materials

### 3.3 产过氧化氢

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>因绿色环保、应用价值高，被广泛用作化工原料与清洁能源。光催化产 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>机理如图 10 所示：在光照下，半导体导带电子可将 O<sub>2</sub>还原为 ·O<sub>2</sub><sup>-</sup>，再与 H<sup>+</sup>结合生成 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>，即两步单电子路径；也可通过一步双电子路径，由导带电子直接将 O<sub>2</sub>与 H<sup>+</sup>还原为 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>；同时 H<sub>2</sub>O 在价带被空穴氧化为 O<sub>2</sub>和 H<sup>+</sup>。然而，多数催化剂仍存在光生载流子复合严重、可见光利用率低等瓶颈。BiOX 因其独特的层状结构，在光催化产 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>中展现出显著优势，成为当前研究热点。

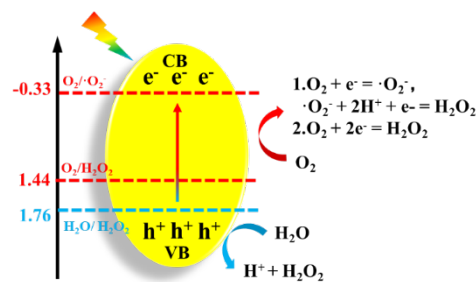


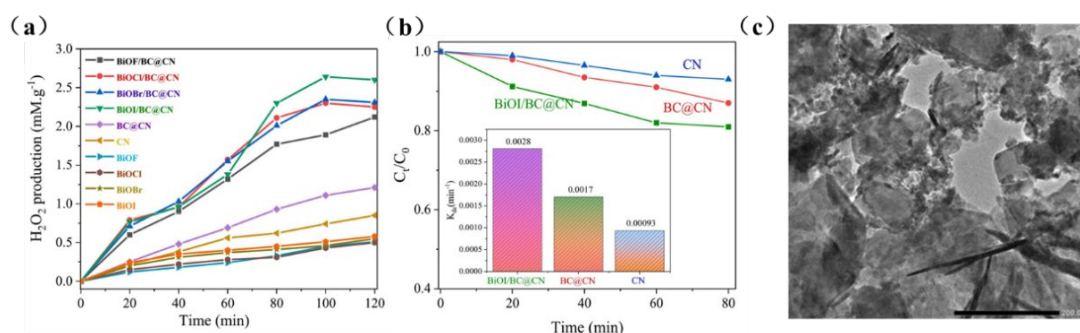
图 10 光催化产过氧化氢的机理及能带示意图<sup>[6]</sup>

Fig.10 Mechanism of photocatalytic production of hydrogen peroxide and the energy band diagram<sup>[6]</sup>

Buu 等<sup>[52]</sup>采用煅烧与水热法，将稻壳基生物炭、石墨相氮化碳 (CN) 与 BiOX (X = F、Cl、Br、I) 复合，成功制备出 BiOX/BC@CN 复合催化剂。该研究的亮点在于，研究者不仅对 BiOX 体系采用了掺杂改性策略，同时构建了异质结结构以协同提

升催化性能。根据表征说明,改性后的 BiOX, 因为碳量子点的引入和 CN 的复合, 形貌变小, 表面多孔, 从而比表面积增大, 提供更多的活性位点, 且三者形成的 Z 型异质结构, 优化了电荷转移路径, 拓宽了光响应范围。实验结果表明, 几种不同卤素的

BiOX/BC@CN 复合材料中 BiOI/BC@CN 复合材料表现最优, 2 h 内过氧化氢的产率达到了 2.89 mmol/(g·L), 不仅如此, 对环丙沙星 (CIP) 的降解率也达到了 99.79%, 如图 11 所示。



a. 不同材料 120min 的过氧化氢产率; b. CN、BC@CN 以及 BiOI/BC@CNd 的过氧化氢分解情况及速率常数  $k_{dc}$ ; c. BiOI/BC@CNd 的 TEM

图 11 不同催化剂活性、表征图<sup>[52]</sup>

Fig.11 Activity and characterization diagrams of different catalysts<sup>[52]</sup>

Zhang 等<sup>[53]</sup> 将两种不同卤素组成的 BiOX 基催化剂复合, 成功构筑了 BiOCl/BiOBr 异质结催化剂。BiOCl 提供强氧化位点, 而 BiOBr 提供强还原位点, 两种半导体复合后, 电子和空穴的双向转移, 不仅促进了光生载流子的分离, 还实现了双通道高效产过氧化氢, 即在价带 (氧化点位) 的空穴将 H<sub>2</sub>O 氧化为 H<sup>+</sup>和·OH 自由基, 使得两个·OH 合成了 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>。实验结果表明, BiOCl/BiOBr 复合催化剂 2 h 内产出的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度可达 10.83 mmol/L。

### 3.4 析氢反应

氢能源因其清洁环保, 对生态环境无污染物排放的显著优势, 受到广大研究者的关注。如图 12 所示, 在光照下半导体的导带上会发生氧还原反应, H<sup>+</sup>与 e<sup>-</sup>结合生成 H<sub>2</sub>, 而 H<sub>2</sub>O 被价带上的 h<sup>+</sup>的氧化成 H<sup>+</sup>与 O<sub>2</sub>, 进一步为导带的还原反应提供足够的条件<sup>[54]</sup>。虽然光催化析氢要求催化剂的还原电位位于 -4.44 eV 甚至更正, 氧化电位位于 -5.67 eV 甚至更负, 但是大多数催化剂的带隙宽度过宽, 这也就导致光催化析氢研究中催化剂的选择是一个重要的问题。BiOX (X = Cl、Br、I) 基催化剂在制氢方面具有独特的优势, BiOX 独特的层状结构使得电荷分布不均匀,

形成内置电场, 促进载流子分离, BiOX 的带隙会随着卤素的变化从 Cl 开始依次减小, 光吸收范围不断拓展。基于上述特性, BiOX 基催化剂在光催化析氢领域备受关注<sup>[55]</sup>。

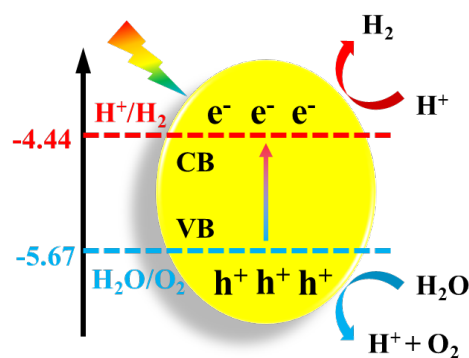


图 12 光催化析氢的机理及能带示意图<sup>[3]</sup>

Fig.12 Mechanism of photocatalytic hydrogen evolution and the energy band diagram<sup>[3]</sup>

Xu 等<sup>[56]</sup>首次采用等价离子取代策略, 将 BiOIO<sub>3</sub>中的 I<sup>5+</sup>替换为 Br<sup>5+</sup>, 制备出纳米花状 BiOBrO<sub>3</sub>催化剂。该工作利用离子交换调控了催化剂内建电场的组成与结构, 改变了晶相对称性, 进而在 BiOBrO<sub>3</sub>表面诱导产生极化电场, 显著提升了光生载流子的分离效率。值得注意的是, 尽管 BiOBrO<sub>3</sub>具有较宽的带隙 (3.768 eV), 但其强内建电场有效

弥补了光响应范围较窄的不足,提升了光子利用率,进而显著增强了光催化活性。光催化析氢测试结果表明, BiOBrO<sub>3</sub> 表现出最优的产氢性能,其析氢速率最高可达 0.088 μmol/h。

## 5 结论与展望

BiOX 基催化剂具有独特的层状结构,由内部 [Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>层与双层 X<sup>-</sup>离子交替堆叠而成,具备可调控的能带结构、优异的电荷分离效率与良好的光化学稳定性,在光催化领域展现出巨大应用潜力。本文系统综述了 BiOX 基催化剂的几种常见改性策略,包括晶面工程、形貌调控、缺陷工程、异质结构建及元素掺杂等。上述改性手段,可有效调控催化剂带隙、拓宽光响应范围、提升光子利用率,优化微观结构以促进光生载流子分离与迁移,从而显著提升光催化活性;文中结合多项研究成果,佐证了各类改性方法对催化性能的强化作用。此外,本文还详细阐述了 BiOX 基催化剂在环境领域的应用场景与相应催化机制,涵盖污染物降解、产过氧化氢、CO<sub>2</sub>还原及光催化析氢等方面。

尽管对于 BiOX 的研究已经取得重要进展,但在实际应用中仍存在一定局限与挑战。

(1)亟需开发新型结构改性策略,例如构建三元、四元等多组分异质结,将多种调控手段耦合联用,实现多组分间的协同增效;

(2)进一步提升光催化剂的结构稳定性,可通过在卤氧铋表面修饰保护层,抑制反应过程中出现的光腐蚀与溶解现象;

(3)深化光催化反应机理研究,借助原位表征技术从微观分子层面揭示反应动态过程,并结合理论计算深入阐明构效关系,为催化剂活性优化与理性设计提供理论支撑。

## 参考文献:

[1] Li S, Liu Y, Wu Y, Hu J R, Zhang Y Q, Sun Q, Sun W L, Geng J G, Liu X Y, Jia D T, You X Q, Qi D Q, Tang M R, Lyu Y T, Kong F G, Cai L L, Ai Y F, Wang Y C, Ni J R. *Natl. Sci. Open*, 2022, **1**(2): 20220029.  
[2] Dimitriou I, García-gutiérrez P, Elder R H, Cuéllar-franca R M, Azapagic A, Allen R W K. *Energy Environ.*

*Sci.*, 2015, **8**(6): 1775-1789.

[3] Molaei M J. *Fuel*, 2024, **365**: 131159.  
[4] Yuan Z M, Jiang Z Y. *Molecules*, 2023, **28**(11): 4400.  
[5] Zhang M, Yin H F, Yao J C, Arif M, Qiu B, Li P F, Liu X H. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects*, 2020, **602**: 124778.  
[6] Hou H L, Zeng X K, Zhang X W. *Angew. Chim. Int. Ed.*, 2020, **59**(40): 17356-17376.  
[7] Fujishima A, Honda K. *Nature*, 1972, **238**(5358): 37-38.  
[8] Ali S, Ismail P M, Khan M, Dang A L, Ali S, Zada A, Raziq F, Khan I, Khan M S, Ateeq M, Khan W, Bakhtiar S H, Ali H, Wu X Q, Ali M I, Vinu A, Yi J B, Xia P F, Qiao L. *Nanoscale*, 2024, **16**(9): 4352-4377.  
[9] Yang Y, Zhang C, Lai C, Zeng G M, Huang D L, Cheng M, Wang J J, Chen F, Zhou C Y, Xiong W P. *Adv. Colloid Interf. Sci.*, **254**: 76-93.  
[10] Wang G Z, Luo X K, Huang Y H, Kuang A L, Yuan H K, Chen H. *RSC Adv.*, 2016, **6**(94): 91508-91516.  
[11] Guo M F, Zhou Z B, Yan S N, Zhou P F, Miao F, Liang S J, Wang J L, Cui X Y. *Sci. Rep.*, 2020, **10**(1): 18401.  
[12] Xiong J, Song P, Di J, Li H M. *J. Mater. Chem. A*, 2020, **8**(41): 21434-21454.  
[13] Xie Q, Wang M, Xu Y, Li X K, Zhou X, Hong L, Jiang L H, Lin W F. *J. Energy Chem.*, 2021, **61**: 210-218.  
[14] Liu X Q, Duan X G, Bao T, Hao D, Chen Z J, Wei W, Wang D B, Wang S B, Ni B J. *J. Hazard. Mater.*, 2022, **430**: 128195.  
[15] Ganose A M, Cuff M, Butler K T, Walsh A, Scanlon D O. *Chem. Mater.*, 2016, **28**(7): 1980-1984.  
[16] Liu M C, Zhao M, Tan C Y, Ni Y F, Fu Q T, Li H Y, Li C D, Wang W J, Zhang Z H. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects*, 2024, **681**: 132763.  
[17] Vinoth S, Ong W J, Pandikumar A. *Coord. Chem. Rev.*, 2022, **464**: 214541.  
[18] Bai S, Gao C, Low J, Xiong Y J. *Nano Res.*, 2019, **12**(9): 2031-2054.  
[19] Wang Q W, Zhou H X, Liu X L, Li T, Jiang C J, Song W H, Chen W. *Environ. Sci.: Nano*, 2018, **5**(12): 2864-2875.  
[20] Fan Z, Zhao Y B, Zhai W, Qiu L, Li H, Hoffmann M R. *RSC Adv.*, 2016, **6**(3): 2028-2031.

- 
- [21] Zhao K, Zhang L Z, Wang J J, Li Q X, He W W, Yin J J. *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**(42): 15750-15753.
- [22] Xu X, Yang N, Wang P, Wang S Y, Xiang Y G, Zhang X H, Ding X, Chen H. *ACS Appl. Mater. Interf.*, **12**(1): 1867-1876
- [23] Di J, Xia J X, Li H M, Guo S J, Dai S. *Nano Energ.*, 2017, **41**: 172-192.
- [24] Zhang L L, Sun X N, Chen R R, Wang J. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2026, **226**: 116249.
- [25] Fernandes R J C, Silva A R, Pinheiro A, Parpot P, Pereira L, Coutinho P J G. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 2026, **472**: 116819.
- [26] Nkudede E, Yan X W, Pang Z Y, Sulemana H, Husein M, Yin S, Xia J X. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects*, 2025, **723**: 137296.
- [27] Zhao S, Dou Z L, Liu Y P, Lv Z P, Cheng Y Z, Wang Y Y, Jiang M, Zhuo S P. *Appl. Organomet. Chem.*, 2020, **34**(10): e5816.
- [28] Li G F, Qin F, Wang R M, Xiao S Q, Sun H Z, Chen R. *J. Colloid Interface Sci.*, 2013, **409**: 43-51.
- [29] Li D W, Dai K J, Xu Y J, Dong J, Zhang J, Ying S Q, Gan H H, Zhang C Q, Ling F Y, Zheng S Z, Hu C Y. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects*, 2026, **731**: 139158.
- [30] Xiao M Q, Kong J J, Wang W J, Yang B, Guo S Q. *J. Alloys Compd.*, 2025, **1046**: 184670.
- [31] Fernández-escamilla H N, Paez-ornelas J I, Gutiérrez-lazos C D, Solís-pomar F J, Guerrero-sánchez J, Pérez-tijerina E G. *Appl. Surf. Sci.*, 2023, **618**: 156583.
- [32] Ren X J, Gao M C, Zhang Y F, Zhang Z Z, Cao X Z, Wang B Y, Wang X X. *Appl. Catal. B Environ.*, 2020, **274**: 119063.
- [33] Yu H B, Ge D, Wang Y, Zhu S Y, Wang X H, Huo M X, Lu Y. *J. Alloys Compd.*, 2019, **786**: 155-162.
- [34] Wang Z P, Lin Z P, Shen S J, Zhong W W, Cao S W. *Chin. J. Catal.*, 2021, **42**(5): 710-730.
- [35] Liu J, Zhang X C, Zhong Q, Li J, Wu H Z, Zhang B, Jin L, Tao H B, Liu B. *J. Mater. Chem. A*, 2020, **8**(7): 4083-4090.
- [36] Salari H, Kohantorabi M. *New J. Chem.*, 2020, **44**(18): 7401-7411.
- [37] Wang Y Q, Yang C, Gan L H. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2023, **48**(51): 19372-19384.
- [38] Fang X, Wang C Y, Zhou L P, Zeng Q, Zhou H D, Wang Q, Zhu G C. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2023, **11**(3): 109986.
- [39] Cui J, Tao S S, Yang X L, Yu X J, Sun S D, Yang Q, Wei W, Liang S H. *Mater. Res. Bull.*, 2021, **138**: 111208.
- [40] Dong T F, Jiang G C, Jiang S H, He Y B, Yang L L. *Gels*, 2025, **11**(9): 684.
- [41] Li H, Li J, Ai Z H, Jia F L, Zhang L Z. *Angew. Chim. Int. Ed.*, 2018, **57**(1): 122-138.
- [42] Xu B R, Li J, Liu L, Li Y D, Guo S H, Gao Y Q, Li N, Ge L. *Chin. J. Catal.*, 2019, **40**(5): 713-721.
- [43] Pei Z Z, Guo H Y. *J. Phys. Chem. Solids*, 2023, **176**: 111236.
- [44] Lee G J, Zheng Y C, Wu J J. *Catal. Today*, 2018, **307**: 197-204.
- [45] Zhang H, Zheng H X, Wang Y, Yan R H, Luo D Y, Jiang W. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2019, **58**(5): 1875-1887.
- [46] Xie J Y, Guan X, Yang M, Jiang D M, Yu H, Dong X T, Yang Y. *ChemistrySelect*, 2025, **10**(37): e04160.
- [47] Jia X Q, Meng X Y, Zhou X J, Zhang M Y. *Mol. Catal.*, **568**: 114522-114532
- [48] Ji L, Wang H R, Yu R M. *Chem. Phys.*, 2016, **478**: 14-22.
- [49] Li Y, Jiang H Y, Wang X, Hong X D, Liang B. *RSC Adv.*, 2021, **11**(43): 26855-26875.
- [50] Chen X, Guo R T, Pan W G, Yuan Y, Hu X, Bi Z X, Wang J. *Appl. Catal. B Environ.*, 2022, **318**: 121839.
- [51] Yu S J, A G X, Yang X Q, Yu Q N, Wu P C, Wu K L. *ChemistrySelect*, **10**(20): 485-497
- [52] Buu T T, Hai N D, Cong C Q, Nam N T H, Khoa T D, Vy D G, Nguyen N T, Oanh D T Y, Hieu N H. *J. Water Process Eng.*, 2024, **57**: 104558.
- [53] Zhang Q, Xie Y, Fu H P, Ren S F, Cheng J Y, Liang Q S, Xiao X F. *ChemistrySelect*, 2025, **10**(8): e202405123.
- [54] Yu W Y, Hu C, Bai L Q, Tian N, Zhang Y H, Huang H W. *Nano Energ.*, 2022, **104**: 107906.
- [55] Tabassum M, Aima T, Yang B, Jia X, Zafar M N. *J. Clean*, 2025, **494**: 144868.
- [56] Dong X D, Zhang Y M, Zhao Z Y. *Inorganic Chemistry*, **60**(12): 8461-8474

