

DOI:10.13232/j.cnki.jnju.2026.01.001

层状 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 异质结的构建及其光催化机理研究

杨洁¹, 魏树夏², 江倩¹, 章峻^{2*}, 曹世海¹

(1. 南京工程学院环境工程学院, 南京, 211167; 2. 南京师范大学化学与材料科学学院, 南京, 210023)

摘要: 典型抗生素污染物磺胺甲噁唑的高效去除是水处理领域面临的重大挑战。针对单一 Bi_2WO_6 因其与污染物界面亲和力不足及光生载流子快速复合导致的极低光催化效率, 通过溶剂热-原位生长法成功构建了层状 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 异质结光催化剂。表征结果证实, 两种组分之间形成了紧密的异质结界面。其中, $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2/\text{Bi}_2\text{WO}_6-0.3$ (BOB/BWO-0.3) 表现最佳, 可见光照射 90 min 后对磺胺甲噁唑的降解率高达 83%, 表观反应动力学常数 (k_{app}) 为 0.0183 min^{-1} , 与单一 Bi_2WO_6 (降解率为 3%, k_{app} 为 $0.000277 \text{ min}^{-1}$) 比较, 该复合材料的降解性能提升了约 26.7 倍, k_{app} 提升了约 65 倍。活性物种捕获实验结果表明超氧自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$) 在降解过程中起主要作用。结合 Mott-Schottky 测试与 X 射线光电子能谱等表征结果, 进一步揭示了异质结结构促进光生载流子分离与迁移的内在机制。该机制不仅有效促进了光生载流子的分离与转移, 也显著改善了催化剂表面对污染物的界面作用。循环实验证实了 BOB/BWO-0.3 具有良好的稳定性。本研究通过构建异质结, 成功克服了单一 Bi_2WO_6 的性能瓶颈, 为高效铋基光催化剂的设计提供了新策略。

关键词: 磺胺甲噁唑, 异质结, 光催化, 能带结构

中图分类号: X703

文献标志码: A

Construction and photocatalytic mechanism of layered $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ heterojunctions

Yang Jie¹, Wei Shuxia², Jiang Qian¹, Zhang Jun^{2*}, Cao Shihai¹

(1. School of Environmental Engineering, Nanjing Institute of Technology, Nanjing, 211167, China;

2. School of Chemistry and Material Science, Nanjing Normal University, Nanjing, 210023, China)

Abstract: The efficient removal of the typical antibiotic pollutant sulfamethoxazole (SMX) currently poses a major challenge in the field of water treatment. The practical application of pure Bi_2WO_6 is severely hampered by its low photocatalytic efficiency, which is a consequence of inadequate interfacial interaction with pollutants and rapid charge carrier recombination. To tackle this issue, we designed and synthesized a layered $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ heterojunction photocatalyst through a solvothermal - *in situ* growth approach. Characterization results confirmed the formation of intimate heterojunction interfaces between the two components. Among them, $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2/\text{Bi}_2\text{WO}_6-0.3$ (BOB/BWO-0.3) exhibits the optimal performance. Under visible light irradiation for 90 minutes, its degradation rate of sulfamethoxazole reaches as high as 83%, with an apparent reaction kinetic constant (k_{app}) of 0.0183 min^{-1} . Compared with pure Bi_2WO_6 (degradation rate: 3%, $k_{\text{app}}=0.000277 \text{ min}^{-1}$), the degradation performance of this composite material is improved by approximately 26.7 times, and k_{app} is enhanced by about 65 times. Active species trapping experiments indicated that superoxide radicals ($\cdot\text{O}_2^-$) play the primary role in the degradation process. Combined with Mott-Schottky measurements, X-ray photoelectron spectroscopy, and other characterization results, the internal mechanism of the heterojunction in promoting the separation and migration of photogenerated carriers was further elucidated. This mechanism not only effectively facilitates the separation and transfer of

基金项目: 国家自然科学基金(22408153, 52300206), 江苏省青年基金项目(BK20230705)

收稿日期: 2025-11-07

* 通信联系人, E-mail: zhangjun3@njnu.edu.cn

photogenerated charge carriers but also significantly improves the interfacial interaction between the catalyst surface and the pollutant molecules. Recycling tests confirmed the excellent stability of BOB/BWO-0.3. Through the construction of this heterojunction, this study successfully overcame the performance limitations of pure Bi_2WO_6 , thereby providing a new strategy for the design of highly efficient bismuth-based photocatalysts.

Keywords: sulfamethoxazole, heterojunction, photocatalysis, energy band structure

随着现代工业、农业和医疗健康事业的快速发展,抗生素的滥用和不当处置导致其在水环境中频繁被检出^[1-2]. 这些新兴的持久性污染物对生态系统安全和人类健康构成了严重威胁. 磺胺甲噁唑作为一种广泛使用的磺酰胺类抗生素^[3], 因其在水中稳定性高、难生物降解且可能促进微生物产生耐药性, 已成为全球水污染控制的重点目标. 吸附、生物降解等传统废水处理工艺对磺胺甲噁唑的去除效率有限, 且可能产生毒性更强的中间产物, 引发二次污染风险^[4-5]. 因此, 迫切需要开发高效、绿色、可持续的深度净化技术来处理水中的磺胺甲噁唑.

近年来, BiOX , Bi_2WO_6 , BiVO_4 等铋基半导体材料凭借其独特的层状结构、适宜的带隙宽度和优异的光电化学性能, 在光催化领域展现出显著的应用潜力^[6-7]. 其中, 富铋光催化材料 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 因其较窄的带隙和较高的光生载流子分离效率, 在可见光催化降解有机污染物方面具有突出优势^[8-9]. 然而, 纯 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 中光生电子-空穴对的复合率较高, 限制了光催化性能的进一步提升^[10]. 研究表明, 构建异质结可有效促进光生载流子的分离, 提高光催化活性^[11-12]. 例如, Bi_2WO_6 凭借其独特的层状结构和可见光响应特性, 在光催化降解有机污染物方面表现良好^[13-14]. 但纯 Bi_2WO_6 同样存在光生载流子复合率高的问题^[14]. Ren et al^[15] 通过水热法成功构建了超薄 N-CQDs/ Bi_2WO_6 S 型异质结, 超薄结构与 S 型异质结的协同作用促进了光生电荷的有效分离. Zhang et al^[16-17] 采用水热-球磨法制备 $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ Z 型异质结, 该异质结在界面处能够有效分离光生载流子, 并扩大可见光吸收范围. 异质结的构建不仅能整合各组分的优势, 还可优化能带结构和界面特性, 有效地促进光生载流子的分离.

本研究提出构建 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 异质结光

催化剂, 进一步提升对磺胺甲噁唑的降解性能. 通过水热法和原位生长法成功合成了 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 异质结, 并系统研究了其光催化降解磺胺甲噁唑的性能及机理. 该研究不仅为开发高效异质结光催化剂提供了新思路, 也为水环境中抗生素污染物的处理提供了理论依据和技术支持. 此外, 通过自由基捕获实验和电子顺磁共振分析明确了光催化降解过程中的主要活性物种, 为深入理解异质结光催化机理提供了重要参考.

1 实验部分

1.1 化学试剂 使用的所有化学试剂均为分析纯. 五水合硝酸铋 ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、磺胺甲噁唑 (SMX)、铁氰化钾 ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$) 和亚铁氰化钾 ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 购自阿拉丁化学试剂有限公司; 溴化钾 (KBr) 购自上海凌峰化学试剂有限公司; 对苯醌 (PBQ) 购自上海麦克林生化科技有限公司. 氨水 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 25%~28%)、二水合钨酸钠 ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、硫酸钠、无水乙醇、乙二醇 (Ethylene Glycol, EG)、异丙醇 (IPA) 均购自国药集团化学试剂有限公司; 乙二胺四乙酸二钠 (EDTA-2Na) 购自西陇科学股份有限公司. 实验用水为去离子水 (18.2 M Ω ·cm).

1.2 材料的制备 采用溶剂热法合成 Bi_2WO_6 纳米球. 首先, 将 1.944 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 50 mL EG 中, 持续搅拌 30 min 后, 向上述溶液中加入 0.66 g $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 继续搅拌 60 min. 混合均匀后, 将溶液转移至 100 mL 聚四氟乙烯衬里的不锈钢高压反应釜中, 在 190 °C 下反应 2 h. 产物经去离子水和无水乙醇交替洗涤各三次后, 在 60 °C 下真空干燥过夜, 收集得到 Bi_2WO_6 纳米球.

制备 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 复合材料时, 将 2.425 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和一定量的上述 Bi_2WO_6 纳米球分散在 40 mL EG 中, 搅拌 30 min 后, 加入 0.59 g

KBr,继续搅拌 30 min. 然后,在室温搅拌条件下,将 8 mL 去离子水和 12 mL 氨水的混合液缓慢滴加至上述溶液中,再搅拌 4 h. 将所得混合液转移至 100 mL 聚四氟乙烯衬里的高压反应釜中,在 140 °C 下保持 20 h. 作为对比,在不添加 Bi_2WO_6 的情况下,按照相同步骤合成纯 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$. 最终产物经去离子水和无水乙醇反复洗涤各三次,在 60 °C

下真空干燥过夜. 将合成的材料置于马弗炉中以 $5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率升至 300 °C,再煅烧 2 h. 分别添加 0.2, 0.3, 0.4 和 0.5 g Bi_2WO_6 制备复合材料,并依次命名为 BOB/BWO-0.2, BOB/BWO-0.3, BOB/BWO-0.4 和 BOB/BWO-0.5. 样品制备过程的示意图如图 1 所示.

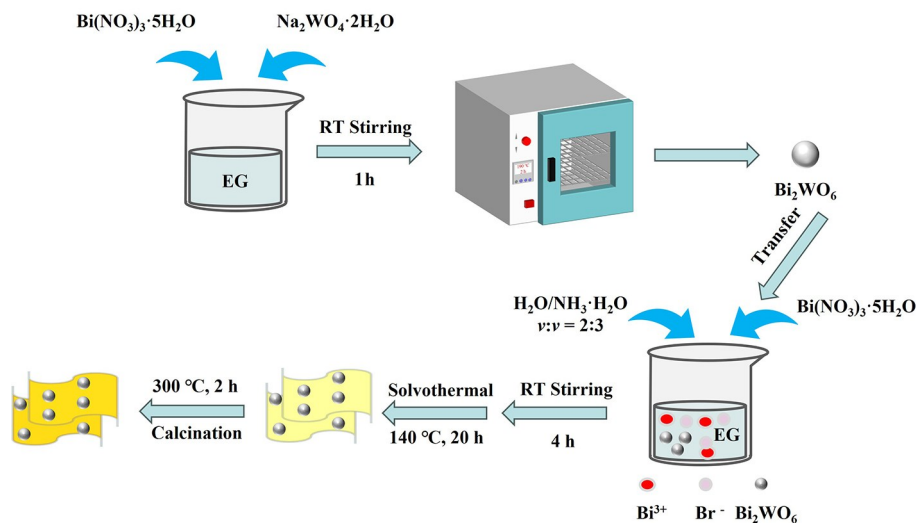


图 1 样品制备过程的示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the sample preparation process

1.3 材料表征 采用日本理学 D/max 2500VL/PC 型 X 射线衍射仪 (XRD), 以 $\text{Cu-K}\alpha$ 辐射 ($\lambda = 1.5406\text{ \AA}$) 测定合成样品的物相组成和晶体结构,扫描范围为 $5^\circ\sim 80^\circ$,扫描速率为 $10^\circ\cdot\text{min}^{-1}$. 利用扫描电子显微镜 (SEM, ZEISS-300) 和透射电子显微镜 (TEM, 包括高分辨透射电子显微镜 HRTEM, 日本电子 JEM-2100F) 观察材料的形貌和微观结构. 通过 X 射线光电子能谱仪 (XPS, 赛默飞世尔科技 K-Alpha) 分析元素的化学状态. 使用麦克 ASAP2420 进行氮气吸附-脱附等温线测试,并通过 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 模型计算材料的比表面积. 使用 Cary 5000 型分光光度计测定样品在 250~800 nm 波长范围内的紫外-可见漫反射光谱 (UV-Vis DRS). 采用布鲁克 A300 型波谱仪记录电子顺磁共振 (EPR) 光谱.

1.4 SMX 的光催化降解性能测试 在配备 350 W 氙灯和 420 nm 截止滤光片的 XPA-7 型光化学反应器中进行 SMX 的光催化降解实验. 将

30 mg 光催化剂分散在 50 mL $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 SMX 水溶液中. 首先,在黑暗中搅拌悬浮液 45 min,建立吸附-脱附平衡;开启光源后,每 15 min 取样 3 mL,用 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤,用 TU-1900 型紫外-可见分光光度计在 SMX 的特征波长 262 nm 处测定滤液吸光度,监测其浓度变化. 为确定降解过程中产生的主要活性物种,进行捕获剂实验:加入 IPA 捕获羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$),PBQ 捕获超氧自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$),EDTA-2Na 捕获光生空穴 (h^+).

1.5 光电化学性能测试 采用上海辰华仪器有限公司的 CHI660 型电化学工作站,以标准三电极体系表征材料的光电化学性能. 工作电极为负载样品的氟掺杂氧化锡 (FTO) 玻璃电极;参比电极为 Ag/AgCl 电极;对电极为铂 (Pt) 电极. Mott-Schottky 测试和瞬态光电流测试在 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaSO_4 水溶液中进行. 电化学阻抗谱 (EIS) 测试在含有 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 和 KCl 的混合溶液中进行.

1.6 循环实验 光催化降解实验结束后,将反应混合液静置 5 min,然后在 $8000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 转速下离心 5 min 分离光催化剂.回收的催化剂经去离子水和无水乙醇交替洗涤各三次,在 60°C 下真空干燥过夜.经上述步骤回收的催化剂被直接用于下一次降解实验,如此连续重复五次,以考察其循环稳定性.为评估光催化剂的结构稳定性,收集回收后的催化剂的 XRD 图谱.

2 结果与讨论

2.1 XRD 与 FTIR 的表征分析 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 和 Bi_2WO_6 的 XRD 谱图如图 2a 所示,所得产物的衍射峰均与单斜相 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ (JCPDS#37-0699) 和单斜相 Bi_2WO_6 (JCPDS#73-1126) 高度匹配,与此

前报道的结果一致^[18-19].在不同比例的 BOB/BWO 复合材料中,XRD 图谱中的衍射峰分别匹配 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 和 Bi_2WO_6 .随着 Bi_2WO_6 含量的增加, Bi_2WO_6 的衍射峰强度逐渐增强,而 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 的衍射峰强度相应减弱,反映了复合材料中两种组分的相对含量变化.通过 FTIR 对所得样品进行进一步的结构分析(图 2b).所有样品在 3475 cm^{-1} 处的吸收带对应于水分子的 O—H 伸缩振动和 O—H 不对称振动^[20].纯 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 在 537 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 Bi—O 的伸缩振动.同时纯 Bi_2WO_6 在 725 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 Bi—O, W—O 以及 W—O—W^[21].值得注意的是,随着 Bi_2WO_6 含量的增加, 725 cm^{-1} 处的吸收峰发生了红移,这表明 Bi_2WO_6 被成功引入复合材料.

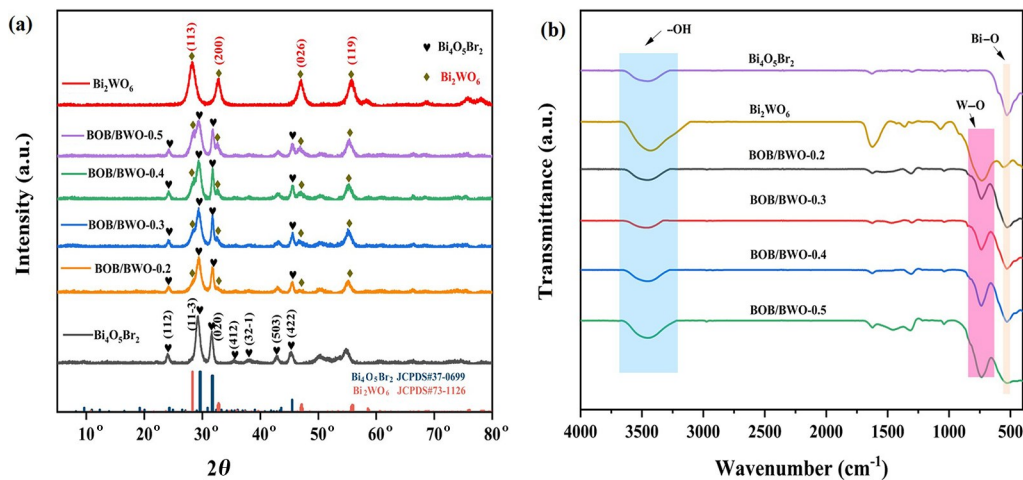


图 2 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$, Bi_2WO_6 和 BOB/BWO- x 的 XRD 图(a)和 FTIR 图(b)

Fig. 2 XRD patterns (a) and FTIR spectra (b) of $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$, Bi_2WO_6 , and BOB/BWO- x

2.2 形貌表征分析 通过 SEM, TEM, HRTEM 观察了 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$, Bi_2WO_6 以及 BOB/BWO-0.3 的表面形貌和微观结构.图 3a~c 分别为纯 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 、纯 Bi_2WO_6 以及 BOB/BWO-0.3 的 SEM 图像.其中,纯 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 呈现出不规则的层状堆叠结构,而 Bi_2WO_6 显示为纳米球状,并且有一定程度的团聚,其平均直径约为 500 nm. BOB/BWO-0.3 的形貌同样显示出与 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 相似的堆叠层状形貌.图 3d 和图 3e 分别为 BOB/BWO-0.3 的 TEM 和 HRTEM 图. TEM 图显示 BOB/BWO-0.3 为纳米片状结构(图 3d),而 HRTEM 图展示了清晰的晶格条纹,晶界处(图 3e)呈现高对比度

的晶格条纹($d=0.27 \text{ nm}$ 和 0.31 nm),分别对应 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 的(021)晶面和 Bi_2WO_6 的(113)晶面.这进一步表明材料具有较高的结晶度.另外,图中明显的异质界面表明, $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 纳米片紧密附着在 Bi_2WO_6 纳米片表面,丰富的异质界面的形成有利于光生载流子的快速迁移.图 3f~j 为 BOB/BWO-0.3 的元素映射图,其中 Bi, O, Br 和 W 元素分布均匀,结合 SEM, XRD, FTIR 和 HRTEM,证明 BOB/BWO-0.3 异质结的成功形成,此为光催化过程中电子-空穴的有效分离提供了结构基础.

2.3 XPS 分析 图 4 展示了 BOB/BWO-0.3 复

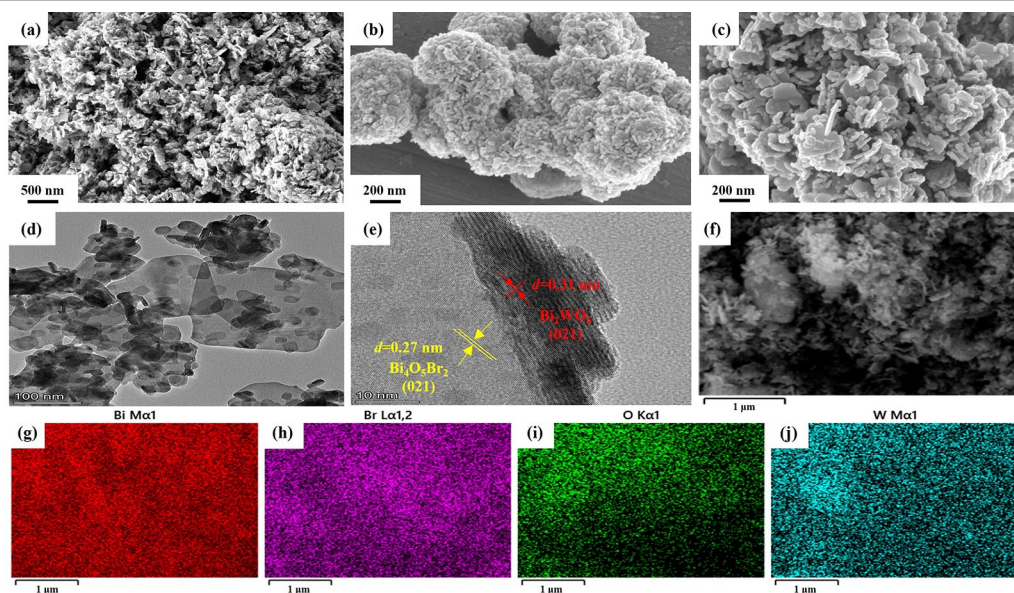


图3 (a) $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$, (b) Bi_2WO_6 和(c) BOB/BWO-0.3的SEM图;BOB/BWO-0.3的TEM图(d)和HRTEM图(e); (f~j)为BOB/BWO-0.3元素分布图

Fig. 3 (a) SEM images of (a) $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$, (b) Bi_2WO_6 , and (c) BOB/BWO-0.3; TEM image (d) and HRTEM image (e) of BOB/BWO-0.3, respectively; (f~j) elemental mapping images of BOB/BWO-0.3

合材料及 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 和 Bi_2WO_6 的X射线光电子能谱图,图4e显示BOB/BWO-0.3复合材料中存在Bi, O, Br和W元素, XRD和EDS的结果证明了 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 和 Bi_2WO_6 的偶联. 图4a为Bi 4f高分辨谱图,其中BOB/BWO-0.3的Bi 4f_{7/2}和Bi 4f_{5/2}结合能(158.7和164 eV)与 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ (158.9和164.2 eV)及 Bi_2WO_6 (159.3和164.6 eV)相比,向低结合能方向移动,说明Bi的化学环境发生改变,表明 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 和 Bi_2WO_6 在复合后形成了新的电子结构^[22]. 图4b为O 1s谱图,BOB/BWO-0.3的O 1s峰相较于单一的 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 和 Bi_2WO_6 ,峰位置有所偏移,可能与表面羟基或氧空位的变化相关^[23-24]. 图4c为Br 3d谱图,BOB/BWO-0.3的Br 3d_{5/2}和Br 3d_{3/2}结合能(68.1和69.1 eV)与 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ (68.4和69.5 eV)相比,向低结合能方向移动,说明Br元素的电子环境也发生了变化,进一步验证了 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 在复合体系中的化学变化而不是物理接触. 图4d为W 4f谱图,BOB/BWO-0.3的W 4f_{7/2}和W 4f_{5/2}结合能(34.9和37 eV)相较于 Bi_2WO_6 (35.5和37.6 eV)有所降低,表明 $[\text{WO}_6]$ 的八面体框架受到了 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 的影响^[25]. 以上XPS结果表明BOB/BWO-0.3中各元素的

结合能均发生了不同程度的偏移,表明 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 和 Bi_2WO_6 之间形成了强烈的电子相互作用,有助于促进光生载流子的分离,从而提高光催化性能.

2.4 BET数据分析 对样品 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$, Bi_2WO_6 和BOB/BWO-0.3进行了比表面积和孔隙结构分析(图5). N_2 吸附-脱附等温线显示所有样品均具有IV类吸附曲线和H3型滞后环^[26],这说明材料存在介孔结构,孔径分布主要在5~50 nm. $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$, Bi_2WO_6 和BOB/BWO-0.3的比表面积与孔隙数据见表1. Bi_2WO_6 拥有最大的比表面积($99.28 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$),但在形成异质结后,比表面积显著地下降. 一方面这是由于煅烧后, $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 的层状结构出现坍塌;另一方面, Bi_2WO_6 在 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 表面紧密排列,造成比表面积的降低. 此外,与 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 和 Bi_2WO_6 相比,BOB/BWO-0.3的孔径最大(21.65 nm),这为光催化反应过程提供了更多的反应位点,有利于提高光催化反应效率^[27].

2.5 光电性能分析 为了探究 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$, Bi_2WO_6 以及BOB/BWO的可见光吸收能力,进行了固体紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)测试. 图6a中 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 和 Bi_2WO_6 吸收边缘分别为

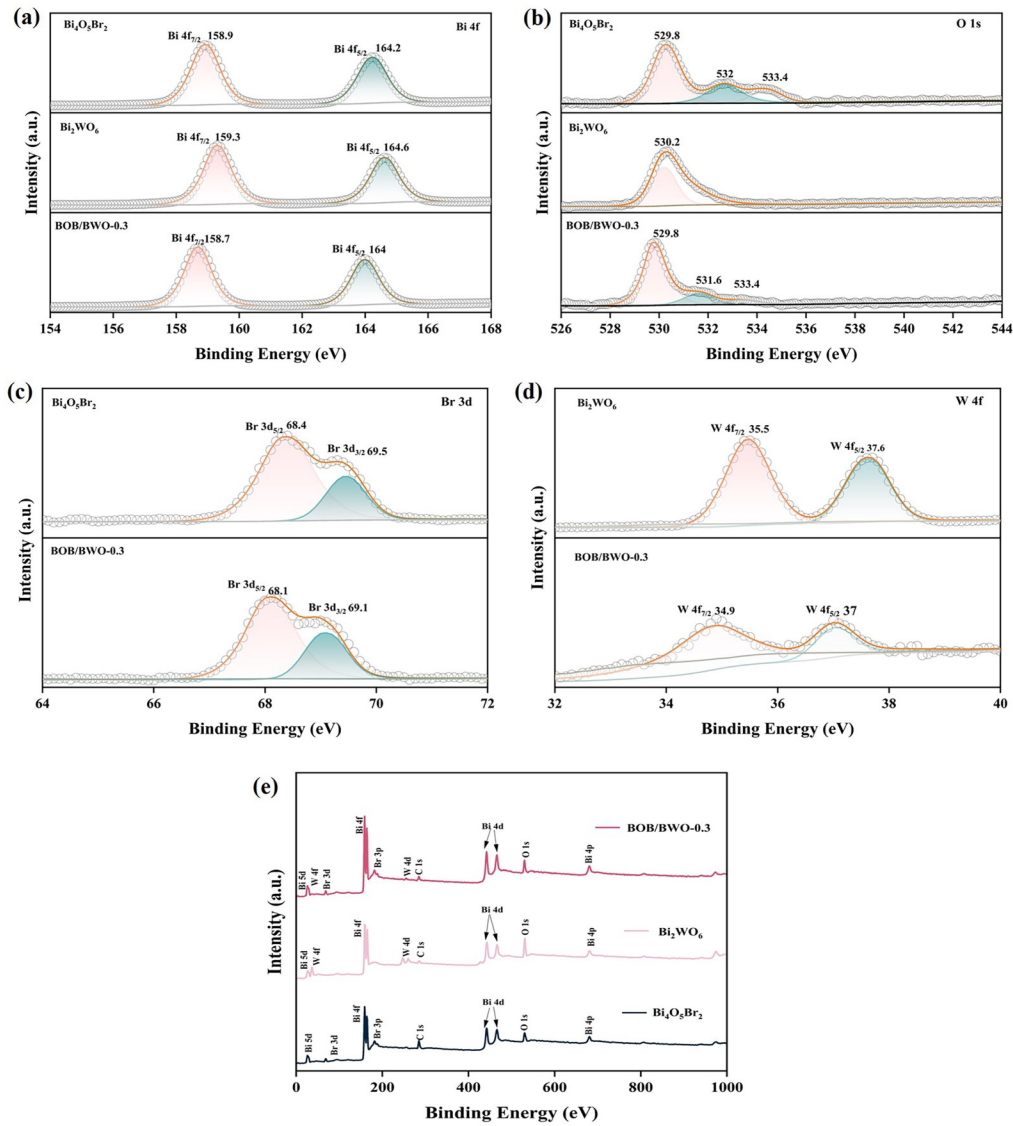


图 4 (a)和(b)分别为 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$, Bi_2WO_6 和 BOB/BWO-0.3 的 Bi 4f 和 O 1s 高分辨 XPS 谱;
(c) $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 和 BOB/BWO-0.3 的 Br 3d 高分辨 XPS 谱;(d) Bi_2WO_6 和 BOB/BWO-0.3 的 W 4f 的高分辨 XPS 谱;
(e) $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$, Bi_2WO_6 和 BOB/BWO-0.3 的 XPS 全光谱

Fig. 4 (a~b) High-resolution XPS spectra of Bi 4f and O 1s for $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$, Bi_2WO_6 , and BOB/BWO-0.3, respectively;
(c) high-resolution XPS spectra of Br 3d for $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ and BOB/BWO-0.3; (d) high-resolution XPS spectra of W 4f for Bi_2WO_6 and BOB/BWO-0.3; (e) survey XPS spectra of $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$, Bi_2WO_6 and BOB/BWO-0.3

512 和 430 nm. 复合异质结材料 BOB/BWO 的可见光吸收边缘明显高于单一的 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 和 Bi_2WO_6 . 这说明构建异质结能够有效地提高材料对可见光的利用能力. 为了进一步探究光催化材料的光电性能, 采用电化学工作站对 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$, Bi_2WO_6 以及 BOB/BWO-0.3 进行光电化学测试, 图 6b 为不同样品的 $i-t$ 曲线, 与 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 和 Bi_2WO_6

相比, BOB/BWO-0.3 的电流密度最高, 这意味着 BOB/BWO-0.3 异质结能够有效地促进光生电荷的分离. 图 6c 为 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$, Bi_2WO_6 以及 BOB/BWO-0.3 的 EIS Nyquist 曲线. 通常, Nyquist 曲线弧半径越小, 光生载流子的传输阻力越小, 电荷传输能力则越强^[28]. BOB/BWO-0.3 的弧半径最小, 表明 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 与 Bi_2WO_6 之间形成的异质结能

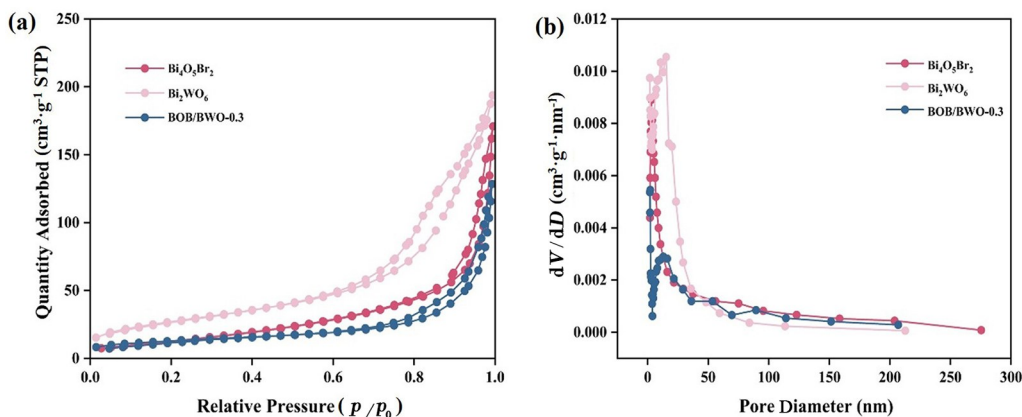


图5 Bi₄O₅Br₂, Bi₂WO₆和BOB/BWO-0.3的N₂吸附-脱附等温线(a)和孔径分布曲线(b)
Fig. 5 N₂ adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution curves (b) of Bi₄O₅Br₂, Bi₂WO₆, and BOB/BWO-0.3

表1 不同样品的比表面积与孔结构参数

Table 1 Specific surface area and pore structure parameters of different samples

Sample	BET (m ² ·g ⁻¹)	Pore volume (cm ³ ·g ⁻¹)	Pore size (nm)
Bi ₄ O ₅ Br ₂	49.15	0.26	16.57
Bi ₂ WO ₆	99.28	0.29	11.79
BOB/BWO-0.3	46.18	0.19	21.65

够有效地降低界面与界面之间的电子传输阻力,从而促进载流子的传递与转移.

2.6 光催化性能分析 SMX具有显著的杀菌作用,并广泛用于疾病防护,但因其化学稳定性很难被降解.为了去除SMX并评估材料的光催化活性,进行了一系列的光催化实验.进行光催化实验之前,在黑暗中搅拌悬浮液45 min达到吸附-解吸平衡后,开始光催化降解实验(详见1.4).图7a~d展示了BOB/BWO复合材料对目标污染物

的光催化降解性能.图7a为紫外-可见吸收光谱,随着光照时间的增加,污染物的吸收峰逐渐降低,表明其浓度持续下降,SMX被有效去除.图7b显示了不同催化剂的降解效率,其中单一Bi₄O₅Br₂对SMX的降解效率仅为49%.而单一的Bi₂WO₆对SMX的降解效率仅为3%,这是由于Bi₂WO₆表面与SMX的亲合力不足,导致产生的活性物质无法直接攻击SMX,吸附降解效果差^[29].BOB/BWO复合材料的降解性能显著提高,随着复合材料中Bi₂WO₆含量的增加,其对SMX的降解效率先增后减,其中BOB/BWO-0.3对SMX的降解效果最好,降解率达到83%.这表明形成的Bi₄O₅Br₂和Bi₂WO₆的异质结界面可以促进光生电子-空穴对的分散和转移^[30].为了进一步评估BOB/BWO-0.3的性能优势,我们将其与此前报道的其他用于降解SMX的光催化剂进行了对比(表2).如表2所示,BOB/BWO-0.3表现出优

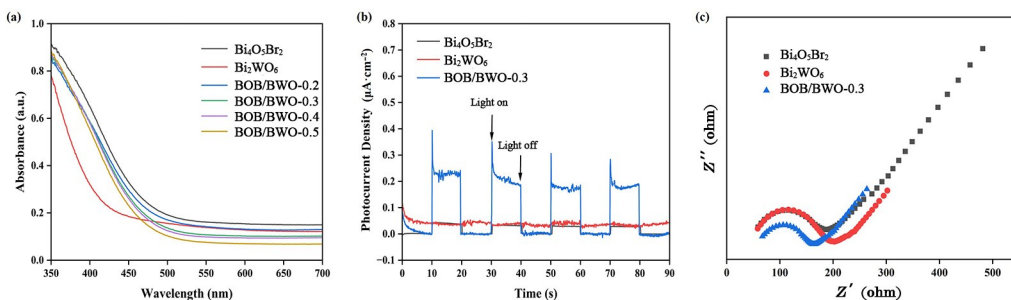


图6 (a)不同光催化剂的UV-Vis DRS图;Bi₄O₅Br₂, Bi₂WO₆和BOB/BWO-0.3的*i-t*图(b)和阻抗图(c)
Fig. 6 (a) UV-Vis DRS spectra of different photocatalysts; *i-t* curves (b) and EIS Nyquist plots (c) of Bi₄O₅Br₂, Bi₂WO₆, and BOB/BWO-0.3

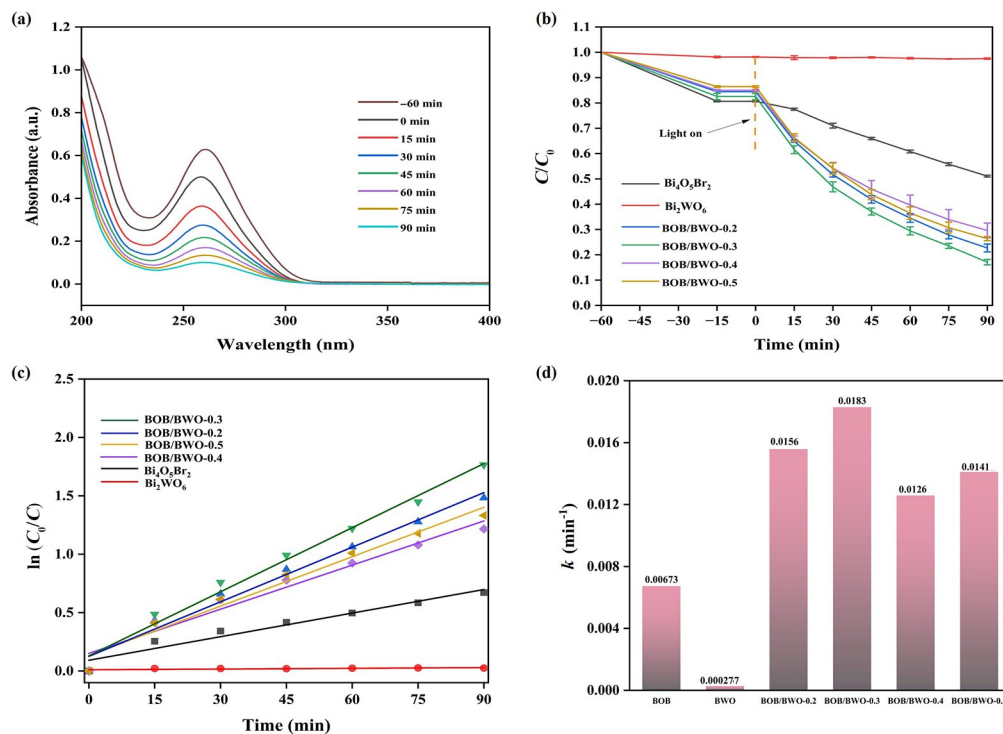


图 7 SMX 的吸收光谱(a)、降解曲线(b)、一级动力学拟合曲线(c)与反应速率常数(d)

Fig. 7 Absorption spectra (a), degradation curves (b), first-order kinetic fitting curves (c), and reaction rate constants of sulfamethoxazole (d), respectively

于或相当于许多需要在特定 pH 条件或更长时间下才能达到类似效果的催化体系^[31-35]. 图 7c 和图 7d 中给出了采用准一级动力学模型拟合 $\ln(C_0/C)$ 与时间的关系曲线, 结果表明所有催化剂均符合准一级动力学模型. 其中 BOB/BWO-0.3 的拟合曲线斜率最大, k_{app} 为 0.0183 min^{-1} , 远高于 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 的 0.00673 min^{-1} 和 Bi_2WO_6 的 $0.000277 \text{ min}^{-1}$, 以及其他 BOB/BWO 复合材料. 这些结果表明, BOB/BWO-0.3 具有最高的光催化活性, 可能因为 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 与 Bi_2WO_6 的协同作用, 提高了光

生电子-空穴分离效率, 从而增强了光催化降解能力. 表 3 记录了光催化反应前后溶液总有机碳的浓度, BOB/BWO-0.3 在 90 min 内对 SMX 的矿化率为 34.7%.

2.7 光催化机理探究 为探究不同活性物种的作用, 在反应体系中分别添加以下捕获剂: PBQ 用于淬灭 $\cdot\text{O}_2^-$, IPA 用于淬灭 $\cdot\text{OH}$, EDTA-2Na 则作为空穴(h^+)路径的抑制剂. 图 8a 展示了不同自由基捕获剂对降解效率的影响, 其中未加捕获剂时降解效率为 81%, 加入 IPA 后降解效率降至

表 2 本文研究的光催化剂与其他光催化剂的对比

Table 2 Comparison of the degradation efficiency of this study's photocatalyst with other photocatalysts

Samples	Lamp	Dosage ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Antibiotic	Removal	Time (min)	Ref.
$\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{MoS}_2$	Vis.	0.2	SMX ($20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	99%	60	[31]
$\text{Cu}_2\text{O}/\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$	35 W Xe	0.2	SMX ($10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	85%	120	[32]
$\text{S-Bi}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$	200 W LED	0.5	SMX ($5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	86%	240	[33]
$\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$	300 W Xe	0.5	CIP* ($10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	67%	140	[34]
BOB-R	86 W LED	0.3	CIP* ($30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	81%	120	[35]
BOB/BWO-0.3	350 W Xe	0.6	SMX ($10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	83%	90	This work

*: CIP 为环丙沙星 (Ciprofloxacin)

表3 反应前后的总有机碳浓度

Table 3 Total organic carbon (TOC) concentrations before and after the reaction

Time (min)	TOC concentration (ppm)	Mineralization rate
-60	4.99	0
90	3.26	34.7%

75%,表明在降解过程中产生了一定量的 $\cdot\text{OH}$. 加入PBQ后,降解效率大幅下降至17.6%,说明 $\cdot\text{O}_2^-$ 在光催化反应中起主导作用. 加入EDTA-2Na后降解效率降至57.3%,表明 h^+ 在降解过程中发挥重要作用. 图8b~d为EPR测试结果,进一步验证了光催化体系中的活性物种. 当2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物(2,2,6,6-tetramethylpiperidinoxy, TEMPO)与 h^+ 发生反应时,TEMPO的信号则会降低. 图8b显示,在光照下TEMPO的信号强度明显低于黑暗时,这意味着在光照条件下BOB/BWO-0.3产生了大量的光生空穴. 同样地,当水中的溶解氧被还原成 $\cdot\text{O}_2^-$ 时,会与5,5-

二甲基-1-吡咯啉氮氧化物(5,5-Dimethyl-1-pyrroline-N-oxide, DMPO)发生反应,进而被检测到. 图8c中DMPO- $\cdot\text{O}_2^-$ 的信号在光照后显著增强,表明光催化过程中生成了大量的 $\cdot\text{O}_2^-$. 图8d中DMPO- $\cdot\text{OH}$ 的信号在光照下增强,进一步证明了 $\cdot\text{OH}$ 的贡献. 自由基捕获实验与EPR测试结果均表明BOB/BWO-0.3光催化降解污染物的主要活性物种包括 $\cdot\text{O}_2^-$, $\cdot\text{OH}$ 和 h^+ ,其中 $\cdot\text{O}_2^-$ 对降解过程起主导作用. 实验结果为BOB/BWO-0.3光催化机理的推理提供了关键依据.

此外,为了进一步探究光催化机理,并深入研究Bi₄O₅Br₂和Bi₂WO₆界面之间电荷的转移和分离,分析了Bi₄O₅Br₂和Bi₂WO₆的能带位置. 通过Mott-Schottky曲线计算了Bi₄O₅Br₂和Bi₂WO₆的平带电位. 由图9a和图9b可知,Bi₄O₅Br₂和Bi₂WO₆的平带电位分别为-0.55和-0.66 V (vs. Ag/AgCl, pH=7). 通过式(1),将参比电极转化为标准氢电极(vs. NHE, pH=0).

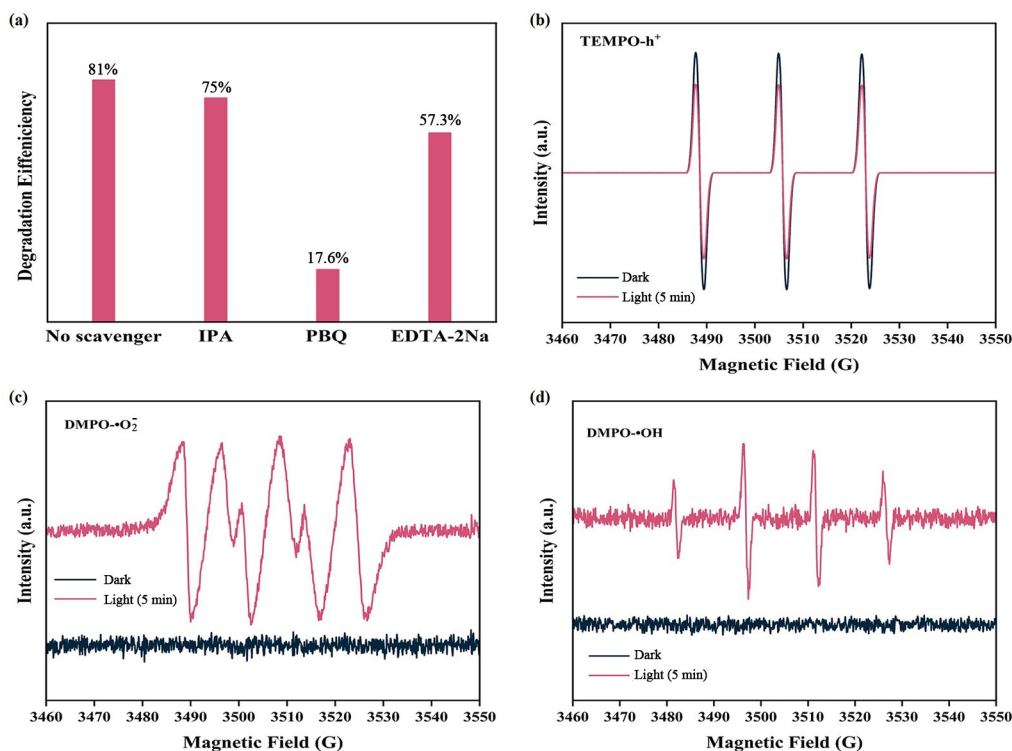


图8 (a)加入不同捕获剂(捕获剂浓度为 $0.1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)时SMX的降解效率图(催化剂用量为 30 mg , SMX浓度为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), (b) TEMPO- h^+ , (c) DMPO- $\cdot\text{O}_2^-$ 和(d) DMPO- $\cdot\text{OH}$ 的EPR谱

Fig. 8 (a) Degradation efficiency of SMX with different scavengers (scavenger dosage: $0.1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; catalyst dosage: 30 mg ; SMX concentration: $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), EPR spectra of (b) TEMPO- h^+ , (c) DMPO- $\cdot\text{O}_2^-$ and (d) DMPO- $\cdot\text{OH}$

$$E(\text{vs. NHE}) = E(\text{vs. Ag/AgCl}) + E_0(\text{Ag/AgCl}) + 0.059\text{pH} \quad (1)$$

其中, $E_0(\text{Ag/AgCl})$ 取 0.2 V, 最后 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 和 Bi_2WO_6 的平带电位分别为 -0.35 和 -0.46 V (vs. NHE, $\text{pH}=0$). 由 Mott-Schottky 曲线可知, $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 和 Bi_2WO_6 的斜率均为正, 这表明它们都是 n 型半导体. 在 n 型半导体中, 平带电位近似导带电位^[36]. 因此, $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 和 Bi_2WO_6 的 E_{CB} 分别为 -0.35 和 -0.46 V. 此外, 根据 Kubelka-Munk 方程

(式(2))来计算 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 和 Bi_2WO_6 的 E_g .

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2} \quad (2)$$

其中, α 为吸光指数, h 为普朗克常量, ν 为频率, E_g 为半导体材料的禁带带隙, A 与 n 均为常数, 直接半导体 n 取 4, 间接半导体 n 取 1, $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 和 Bi_2WO_6 均为间接半导体^[37-38]. 因此, $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 和 Bi_2WO_6 的 E_g 分别为 2.21 和 2.59 eV (图 9c 和图 9d). 根据 $E_{\text{VB}} = E_{\text{CB}} + E_g$, 可计算出 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 和 Bi_2WO_6 的 E_{VB} 分别为 1.86 和 2.13 V (详见表 4).

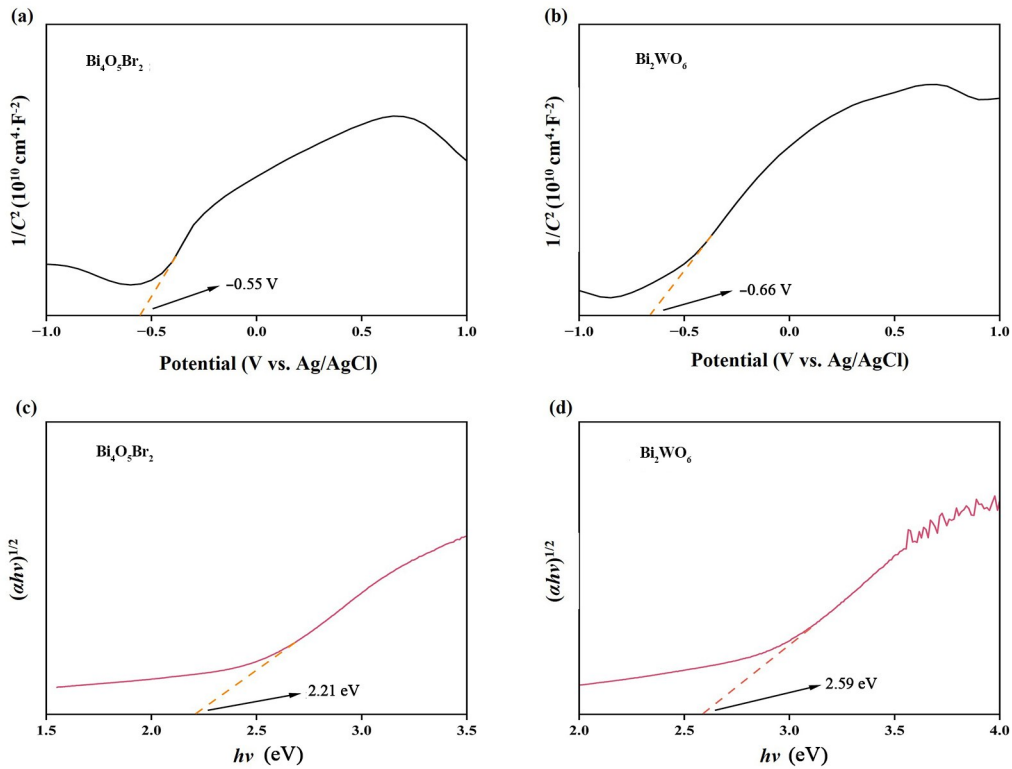


图 9 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 的 Mott-Schottky 曲线(a)和 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 与 $h\nu$ 的关系图(c);

Bi_2WO_6 的 Mott-Schottky 曲线(b)和 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 与 $h\nu$ 的关系图(d)

Fig. 9 Mott-Schottky curves (a) and plots of $(\alpha h\nu)^{1/2}$ versus $h\nu$ (c) for $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$, Mott-Schottky curves (b) and plots of $(\alpha h\nu)^{1/2}$ versus $h\nu$ (d) for Bi_2WO_6

表 4 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 和 Bi_2WO_6 的能带位置

Table 4 Band positions of $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ and Bi_2WO_6

催化剂	E_g (eV)	E_{CB} (vs. NHE, V)	E_{VB} (vs. NHE, V)
$\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$	2.21	-0.35	1.86
Bi_2WO_6	2.59	-0.46	2.13

结合上述实验结果, 图 10 为 BOB/BWO- x 光催化材料可能的光催化机理. 由于 Bi_2WO_6 的导带位置比 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 更负, 且均低于 $\bullet\text{O}_2^-$ ($\text{O}_2/\bullet\text{O}_2^-$,

-0.33 V vs. NHE), 因此电子能更容易地转移至 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 的导带, 与水中的溶解氧反应, 生成 $\bullet\text{O}_2^-$. 同样地, Bi_2WO_6 的价带位置比 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 更正, h^+ 通过异质结界面从 Bi_2WO_6 转移到 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 上. 但是, $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 的 VB 电位 (1.86 V vs. NHE) 低于 $\text{OH}^-/\bullet\text{OH}$ (1.99 V vs. NHE). 在此基础上, BOB/BWO- x 光催化材料降解机理可能如下: 可见光照射时, $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 和 Bi_2WO_6 生成光生电子与

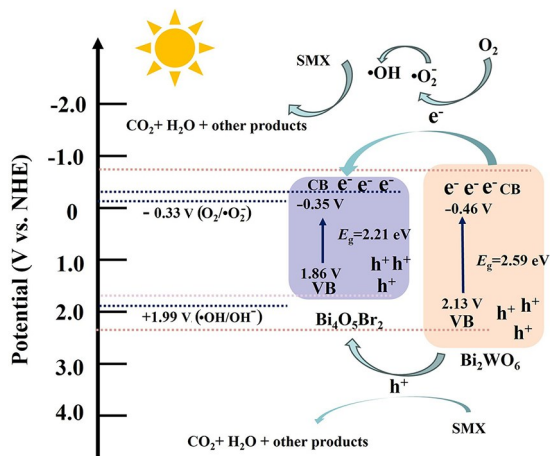
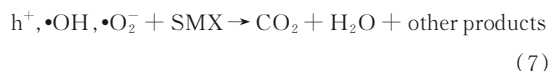
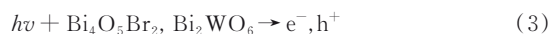


图10 BOB/BWO-x异质结光催化材料的机理图

Fig. 10 Schematic illustration of the photocatalytic mechanism for the BOB/BWO-x heterojunction

h^+ ; Bi₂WO₆的导带电子通过异质结传输至Bi₄O₅Br₂上,同时与水中的氧气反应生成 $\cdot\text{O}_2^-$;生成的 $\cdot\text{O}_2^-$ 与光生电子和 H^+ 继续发生反应,产生 H_2O_2 ; H_2O_2 则分解为 $\cdot\text{OH}$. 上述反应加速了电子

的消耗,从而促进了载流子的分离.与此同时,Bi₂WO₆的价带上的 h^+ 传输至Bi₄O₅Br₂上.最终生成的 h^+ , $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 联合起来攻击催化剂表面吸附的SMX,生成中间产物并最终矿化为 CO_2 和 H_2O .根据以上推论,可能的光催化反应过程如式(3)~(7)所示.



2.8 循环实验 在光催化降解过程中,光催化剂的稳定性和重复利用性是评价光催化活性的重要指标.如图11a所示,BOB/BWO-0.3在连续四次循环后,光催化效率仍能达到78%.此外,从图11b可见,循环四次前后,BOB/BWO-0.3的XRD图没有明显变化,进一步说明BOB/BWO-0.3异质结光催化剂是一种重复性良好的光催化材料.

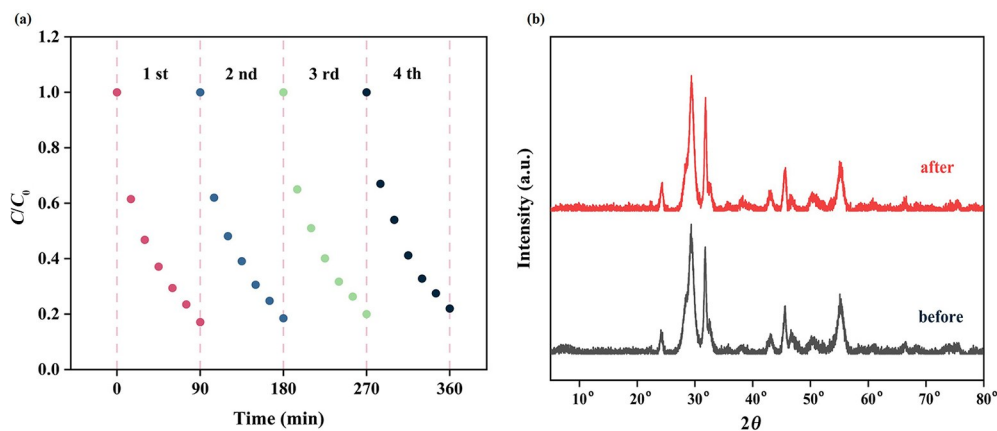


图11 (a) BOB/BWO-0.3光催化降解SMX的循环实验图;(b)循环前后的XRD图

Fig. 11 (a) Cycling test curves of SMX photodegradation over BOB/BWO-0.3,

(b) XRD patterns of BOB/BWO-0.3 before and after cycling tests

3 结论

研究成功构建了一种高效的层状Bi₄O₅Br₂/Bi₂WO₆异质结光催化剂,旨在克服单一Bi₂WO₆因界面亲和力不足、与载流子快速复合导致的催化性能瓶颈.在系列样品中,BOB/BWO-0.3表现出最优的催化性能,对SMX的降解率与矿化率

分别达到83%和34.7%,其降解效率与 k_{app} 相较于单一Bi₂WO₆分别提升约26.7倍和65倍,充分体现了异质结在提升光催化性能方面的显著优势.系统的表征结果表明,BOB/BWO-0.3具有紧密的异质结界面、强烈的界面电子相互作用、优异的电荷分离能力和最小的界面传输电阻.机理

分析进一步揭示, $\bullet\text{O}_2^-$ 为降解过程中的主要活性物种, 能带结构匹配与界面化学行为共同促成了有利于电荷分离与转移的异质结机制, 从本质上解释了光生活性物种的高效生成与界面传质优化的内在原因. 循环实验证实 BOB/BWO-0.3 具有良好的结构稳定性与重复使用性能, 具有在实际水处理中的应用潜力. 本研究不仅为 SMX 的深度去除提供了一种性能稳定的光催化材料, 也为通过调控界面微环境与能带结构以设计高效铋基异质结催化剂提供了理论依据与技术路径.

参考文献

- [1] Zhao T B, Ali A, Su J F, et al. Removal of sulfamethoxazole from water by biosurfactant - modified sludge biochar: Properties and mechanism. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(6):114200.
- [2] Cui E P, Fan X Y, Cui B J, et al. The introduction of influent sulfamethoxazole loads induces changes in the removal pathways of sulfamethoxazole in vertical flow constructed wetlands featuring hematite substrate. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 469: 133964.
- [3] Niu X R, Wei J, Jiang Z J, et al. New insights into the pH - dependent removal of sulfamethoxazole in peracetic acid activation systems: From mechanistic exploration to practical application potentials. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 474: 134674.
- [4] Hao Z M, Hu M, Kang Z Y, et al. Cu modified ZnS photocatalysts for enhancing the photocatalytic H_2 production activity. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2025, 106: 403 - 410.
- [5] El Messaoudi N, Miyah Y, Singh N, et al. A critical review of allura red removal from water: Advancements in adsorption and photocatalytic degradation technologies, and future perspectives. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(6):114843.
- [6] Li H P, Wang G A, Deng Q H, et al. Metal-alcohol coordination promoted reduction of bismuth (III) in bismuth - based semiconductors for enhanced photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2024, 344: 123652.
- [7] Li X L, Tang Y, Jiang Y, et al. Fe-MIL tuned and bound with $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ for boosting photocatalytic reduction of CO_2 to CH_4 under simulated sunlight. *Catalysis Science & Technology*, 2021, 11(8):2864 - 2872.
- [8] Shi H X, Wang W, Zhang L H, et al. Enhancement of photocatalytic disinfection performance of the $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ with the modification of silver quantum dots. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(5):105867.
- [9] Shi H X, Wan J, Dong X Y, et al. Ag bridged step-scheme $\text{MoS}_2/\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ heterojunction for enhanced visible light driven photocatalytic disinfection activity. *Applied Surface Science*, 2023, 607: 155056.
- [10] Xia G H, Chen M H, Ye Y L, et al. Use of Ce doping to modulate the interfacial electric field and enhance the photocatalytic performance of $\text{BiOCl}/\text{UiO} - 66$ heterojunctions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2025, 13(2):115479.
- [11] Pan X, Wang X G, Zhang Z Y, et al. S - scheme $\gamma - \text{Ga}_2\text{O}_3/\text{CdS}$ heterojunction with good photocatalytic overall water splitting performance. *Journal of Alloys and Compounds*, 2025, 1013: 178595.
- [12] Chen T M, Xu C C, Zou C, et al. Self-assembly of $\text{PDINH}/\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ nanocomposites for improved photocatalytic activity based on a rapid electron transfer channel. *Applied Surface Science*, 2022, 584: 152667.
- [13] Jiang X N, Chen S, Zhang X R, et al. Carbon-doped flower - like Bi_2WO_6 decorated carbon nanosphere nanocomposites with enhanced visible light photocatalytic degradation of tetracycline. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2023, 6(1):47.
- [14] Jiang H Q, An Q, Zang S Y. Ultrathin $\text{RuO}_2/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ and $\text{PtO}_2 - \text{Pt}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ heterojunction nanosheets toward efficient photocatalytic CO_2 reduction under visible light irradiation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(5):110960.
- [15] Ren H T, Wang S C, Labidi A, et al. Nanoengineering of ultrathin N - CQDs/ Bi_2WO_6 S - scheme heterojunction for enhanced photodegradation of antibiotics as emerging contaminants: Mechanism insight and toxicity assessment. *Separation and Purification Technology*, 2025, 362(Part 1):131717.
- [16] Zhang H, Meng F M, Wei H N, et al. Novel Z - scheme $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ heterojunction for efficient photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride: Mechanistic insight, degradation

- pathways and density functional theory calculations. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 652 (Part B):1282–1296.
- [17] Zhang Q, Chen J X, Xie Y Y, et al. Inductive effect of poly (vinyl pyrrolidone) on morphology and photocatalytic performance of Bi₂WO₆. *Applied Surface Science*, 2016, 368:332–340.
- [18] Zhan M M, Hong Y, Fang Z, et al. Visible light - driven photocatalytic degradation of microcystin -LR by Bi₂WO₆/reduced graphene oxide heterojunctions: Mechanistic insight, DFT calculation and degradation pathways. *Chemosphere*, 2023, 321:138105.
- [19] Yang X T, Ma Y F, Liu Y, et al. Defect-induced Ce-doped Bi₂WO₆ for efficient electrocatalytic N₂ reduction. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(17):19864–19872.
- [20] Huang L Y, Qiu L, Li Y L, et al. Construction S - scheme Bi₄O₅Br₂/BiOI composite for accelerated charge separation and enhanced photocatalytic degradation and antibacterial performance. *Process Safety and Environmental Protection*, 2024, 191(Part B):2140–2153.
- [21] Wang H Q, Chen Z H, Shang Y R, et al. Boosting carrier separation on a BiOBr/Bi₄O₅Br₂ direct Z-scheme heterojunction for superior photocatalytic nitrogen fixation. *ACS Catalysis*, 2024, 14(8):5779–5787.
- [22] Yu X M, Liu M L, Xu H M, et al. Improving adsorption and purification performance of Bi₂WO₆/BiOCl by oxygen vacancies. *Environmental Pollution*, 2024, 363(Part 2):125296.
- [23] Dong X, Shao Y K, Ren X N, et al. Inserting Bi atoms on the [WO₆] framework: Photochromic WO₃/Bi₂WO₆ nanoparticles enable visual sunlight UV sensing. *Applied Surface Science*, 2023, 636:157783.
- [24] Yanagimachi A, Kono T, Ota K, et al. Investigation of ultramicroporous structure of one - dimensional lepidocrocite titanates using carbon dioxide and nitrogen gases. *Langmuir*, 2024, 40(32):16929–16935.
- [25] Yu L Q, Xie W J, Ji X M, et al. Anchoring MoS₂ on ZnCdS to accelerate charge migration to promote photocatalytic water decomposition performance. *Materials Today Communications*, 2024, 41:110336.
- [26] Qiu G Y, Yang X Y, Zhang Y M, et al. Highly dispersed MoC quantum dots assist CeO₂ for photocatalytic hydrogen production under visible light. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2025, 106:423–431.
- [27] He T X, Liu X, Lü S H, et al. Three - dimensional graded porous structure and compressible KGM-GO/CS/SA composite aerogel spheres for efficient adsorption of antibiotics. *Separation and Purification Technology*, 2024, 346:127547.
- [28] Liu H J, Wang B J, Chen M, et al. Simple synthesis of BiOAc/BiOBr heterojunction composites for the efficient photocatalytic removal of organic pollutants. *Separation and Purification Technology*, 2021, 261:118286.
- [29] Qin W X, Fang G D, Wang Y J, et al. Mechanistic understanding of polychlorinated biphenyls degradation by peroxymonosulfate activated with CuFe₂O₄ nanoparticles: Key role of superoxide radicals. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 348:526–534.
- [30] Zhan X Y, Zeng Y X, Hong B, et al. Enhancing photocatalytic H₂O₂ production with S - type heterojunctions of CeO₂ coupled N - vacancy - rich carbon nitride. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2025, 681:44–52.
- [31] Liang H J, Guo J Y, Yu M C, et al. Porous loofah - sponge - like ternary heterojunction g - C₃N₄/Bi₂WO₆/MoS₂ for highly efficient photocatalytic degradation of sulfamethoxazole under visible - light irradiation. *Chemosphere*, 2021, 279:130552.
- [32] Huang Y, Nengzi L C, Li X L, et al. Fabrication of Cu₂O/Bi₂₅FeO₄₀ nanocomposite and its enhanced photocatalytic mechanism and degradation pathways of sulfamethoxazole. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2020, 109:104932.
- [33] Parida V K, Srivastava S K, Chowdhury S, et al. Visible light-assisted degradation of sulfamethoxazole on 2D/0D sulfur-doped Bi₂O₃/MnO₂ Z-scheme heterojunction immobilized photocatalysts. *Langmuir*, 2023, 39(51):18846–18865.
- [34] Zhao J Z, Ji M X, Di J, et al. Synthesis of g - C₃N₄/Bi₄O₅Br₂ via reactable Ionic liquid and its cooperation effect for the enhanced photocatalytic behavior towards ciprofloxacin degradation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2017, 347:168–176.
- [35] Xiao B, Zhao W H, Xiang Y B, et al. Vis - NIR responsive Bi₂₄O₃₁Br₁₀ and corresponding composite

- with up - conversion phosphor towards efficient photocatalytic oxidation. *Applied Surface Science*, 2019, 489: 210–219.
- [36] Liu H Z, Ding H W, Zahid A H, et al. CTAB - assisted construction of 3D flower - sphere S - scheme $\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{Br}_2/\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ heterojunction with enhanced visible - light photocatalytic performance. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 654: 130029.
- [37] Yang W J, Sun K L, Wan J, et al. Boosting holes generation and O_2 activation by bifunctional NiCoP modified $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ for efficient photocatalytic aerobic oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 320: 121978.
- [38] Tai R, Gao S, Tang Y, et al. Defect engineering of Bi_2WO_6 for enhanced photocatalytic degradation of antibiotic pollutants. *Small*, 2024, 20(29): 2310785.

(责任编辑 杨贞)