

# 卤氧化铋薄膜的制备及其在海洋防污应用中的进展

杨治庆<sup>1,2,3,4</sup>, 王毅<sup>1,3,4</sup>, 张盾<sup>1,3,4</sup>

(1.中国科学院海洋研究所 中国科学院海洋环境腐蚀与生物污损重点实验室, 山东 青岛 266071; 2.中国科学院大学, 北京 100049; 3.青岛海洋科学与技术国家实验室 海洋腐蚀与防护开放工作室, 山东 青岛 266237; 4.中国科学院海洋大科学研究中心, 山东 青岛 266071)

**摘 要:** 海洋生物污损引起的一系列经济损失和安全问题, 是海洋开发过程中必须面临的重要问题之一, 因此开发新型高效的防污技术具有重要意义。随着光催化抗污技术的发展, 其在海洋防污的应用受到了广大研究者的关注。卤氧化铋 (BiOX, X=Cl、Br、I) 薄膜作为一种新型半导体薄膜, 由于具有优异光催化性能、较高的机械强度和易于回收等优点, 而成为应用于光催化防污领域中新的研究热点。综述了 BiOX 半导体薄膜的制备方法及其应用领域的最新进展。首先, 在海洋污损与现存防污技术的研究背景下, 概述了光催化技术应用于海洋防污的潜力。其次, 综述了国内外当前 BiOX 薄膜制备技术及其应用领域, 并介绍了各种方法的优缺点。之后总结了 BiOX 半导体膜在海洋防污领域的最新应用研究, 其中特别强调了海洋环境中膜材料应用的必要性。最后, 展望了 BiOX 半导体薄在海洋防污领域的发展前景, 概述了可能产生突破性研究成果的发展方向, 为进一步将 BiOX 薄膜应用于海洋防污领域打开了新的视角。

**关键词:** 海洋; 生物污损; 半导体薄膜; 卤氧化铋; 光催化; 防污

中图分类号: TG174.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2019)07-0175-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.07.019

## Progress in Preparation and Photocatalytic Marine Antifouling Application of Bismuth Oxyhalide Thin Film

YANG Zhi-qing<sup>1,2,3,4</sup>, WANG Yi<sup>1,3,4</sup>, ZHANG Dun<sup>1,3,4</sup>

(1.CAS Key Laboratory of Marine Environmental Corrosion and Bio-fouling, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 2.University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3.Open Studio for Marine Corrosion and Protection, Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao 266237, China; 4.Center for Ocean Mega-Science, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China)

**ABSTRACT:** A series of economic losses and safety problems caused by marine biofouling are the important issues faced in the marine development. Therefore, the development of new and efficient anti-fouling technology is of great significance. With the development of photocatalytic antifouling technology, its application in marine antifouling has attracted the attention of re-

收稿日期: 2018-10-24; 修订日期: 2019-01-18

Received: 2018-10-24; Revised: 2019-01-18

基金项目: 国家自然科学基金资助 (41776090); 山东省重点研发计划 (2018GHY115038)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (41776090), and Key Research and Development Program of Shandong Province (2018GHY115038)

作者简介: 杨治庆 (1990—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为环境友好海洋防污材料。

Biography: YANG Zhi-qing (1990—), Male, Doctoral candidate, Research focus: environmentally friendly marine antifouling materials.

通讯作者: 张盾 (1965—), 女, 博士, 研究员, 主要研究方向为海洋腐蚀与生物污损防控。邮箱: zhangdun@qdio.ac.cn

Corresponding author: ZHANG Dun (1965—), Female, Doctor, Researcher, Research focus marine corrosion and biofouling control and protection. E-mail zhangdun@qdio.ac.cn

searchers. As a new type of semiconductor film, bismuth oxyhalide (BiOX, X=Cl, Br, I) film has become a new research hotspot in the field of photocatalytic antifouling due to excellent photocatalytic performance, high mechanical strength and easy recycling. The work summarized BiOX film preparation technology and the recent advances in application. Firstly, the potential application of photocatalytic technology in Marine pollution prevention was summarized under the background of marine biofouling and existing anti-fouling technology. Secondly, BiOX thin film preparation technology at home and abroad and corresponding application fields were summarized, and the advantages and disadvantages of various methods were introduced. Later, the latest application research of BiOX semiconductor film in marine anti-fouling field was concluded, in which the necessity of film application in marine environment was highlighted. Finally, the perspective on the future development of BiOX semiconductor thin films in marine anti-fouling field was expected and the possible direction to yield breakthrough was outlined to open a new perspective for further application of BiOX thin films in marine anti-fouling field.

**KEY WORDS:** marine; biofouling; semiconductor film; bismuth oxyhalide; photocatalysis; antifouling

海洋生物污损指海洋污损生物附着于海洋人工设施表面, 并对其正常运转与使用寿命产生影响<sup>[1-2]</sup>。例如, 污损生物导致船舶航速降低和燃料耗费增加<sup>[3]</sup>。同时会造成生物入侵, 影响当地生态环境<sup>[4]</sup>。据报道全球海洋污损生物大约有 4000 种<sup>[5-6]</sup>, 主要包括污损微生物(细菌, 藻类等)和大型污损生物(藤壶和贝类等)<sup>[7-8]</sup>, 全球每年由于生物污损造成的经济损失超过 2000 亿美元<sup>[9]</sup>。电解海水和防污涂料是目前国际上常用的两种防污方法。电解防污是利用电能电解海水生成杀菌活性物质来达到防污的目的<sup>[10-11]</sup>, 但由于其需要持续电流供应与导电涂层完整, 因此能耗较高且不宜维护<sup>[12]</sup>。而自从 20 世纪广泛采用的有机锡防污涂料会影响海洋生物生殖系统, 破坏海洋生态系统<sup>[13-14]</sup>, 自 2008 年开始全面禁用<sup>[15-16]</sup>。目前其替代品也暂时无法取得与之相比的防污效果, 且大多也不具有环境友好性。因此, 开发高效且环境友好型的防污新材料一直是国内外研究焦点。

自 1988 年 Matsunaga<sup>[17]</sup>报道了  $\text{TiO}_2$  在紫外光照下展现出良好的杀菌性能以来, 光催化杀菌成为研究热点。目前的光催化杀菌机理主要有三种: 氧化辅酶 A (CoA)、破坏细胞壁和细胞膜、破坏遗传物质。半导体材料在受到能量高于其禁带宽度的光照激发下, 价带 (VB) 电子 ( $e^-$ ) 将会跃迁到导带 (CB) 位置, 并在 VB 上形成数量相同的光生空穴 ( $h^+$ )<sup>[18-20]</sup>。光生电子和空穴可以直接与 CoA 发生反应, 使其二硫键键合为二聚体, 导致 CoA 活性丧失, 抑制细菌的呼吸作用, 进而导致微生物死亡<sup>[21-22]</sup>。另外由于光生空穴具有很强的氧化能力, 所以其能够将半导体材料表面的  $\text{H}_2\text{O}$  或  $\text{OH}^-$  氧化成具有强氧化能力的羟基自由基 ( $\cdot\text{OH}$ ), 同时光生电子  $e^-$  可以将周围环境中的氧气还原成超氧根自由基 ( $\cdot\text{O}_2^-$ )。  $\cdot\text{O}_2^-$  进一步与  $\text{H}_2\text{O}$  反应生成过氧化氢 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )<sup>[23-24]</sup>。这些光生自由基 ( $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 可以直接攻击细胞壁和细胞膜, 进而导致其破裂, 胞内物质泄漏, 细菌死亡<sup>[25-26]</sup>。同时也有研究报道, 活性自由基破坏细胞壁和细胞膜后, 将进一步与遗传物质 (DNA) 反应, 使

其双链断裂, 导致微生物死亡<sup>[27]</sup>。光催化杀菌机理可总结如图 1 所示。

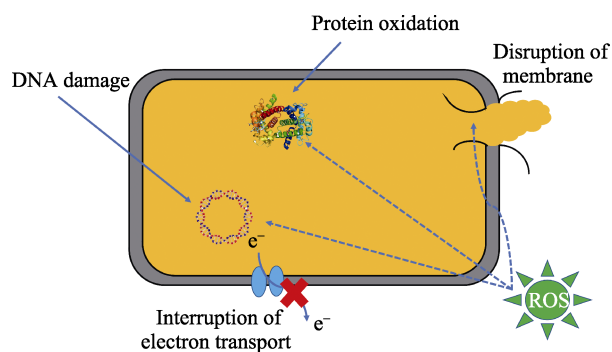


图 1 光催化杀菌机理图

Fig.1 Schematic illustration of photocatalytic sterilization

二氧化钛 ( $\text{TiO}_2$ ) 由于光催化活性高、稳定性好和价格便宜等优点, 一直是研究热点<sup>[28-29]</sup>。但其禁带宽度 (3.2 eV) 较宽, 吸收范围局限于紫外光区 (约占太阳光的 5%), 限制了  $\text{TiO}_2$  在光催化领域的实际应用<sup>[30]</sup>。在过去几十年中, 除对  $\text{TiO}_2$  改性处理外<sup>[31-33]</sup>, 科研工作者也一直致力于开发可见光响应的光催化材料。卤氧化铋 ( $\text{BiOX}$ , X=Cl, Br, I) 是一类重要的三元型半导体材料。由于其具有独特的层状结构, 合适的禁带宽度, 较好的可见光响应等优点而成为研究热点<sup>[34]</sup>。 $\text{BiOX}$  晶体结构属于四方晶系, 如图 2 所示。双层卤原子镶嵌于  $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$  层中<sup>[35]</sup>。同时存在于  $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$  层与卤素原子之间的静电场使得光致电子-空穴对能够有效沿 c 轴方向分离, 从而使  $\text{BiOX}$  具有较高的光催化活性。密度泛函理论计算表明<sup>[36]</sup>,  $\text{BiOX}$  禁带宽度随卤素原子电负性降低而降低<sup>[37]</sup>。 $\text{BiOCl}$  禁带宽度在 3.2~3.5 eV 之间, 只能吸收紫外光<sup>[38]</sup>。与之相比, 具有更低禁带宽度的  $\text{BiOBr}$  (2.7 eV) 和  $\text{BiOI}$  (1.7 eV) 表现出更好的可见光吸收活性。常见的  $\text{BiOX}$  制备技术有水解法、水热法 (溶剂热法) 和软模板法等<sup>[39-41]</sup>。但  $\text{BiOX}$  粉体材料无法直接应用于海洋防污, 因此  $\text{BiOX}$  薄膜至关重要。

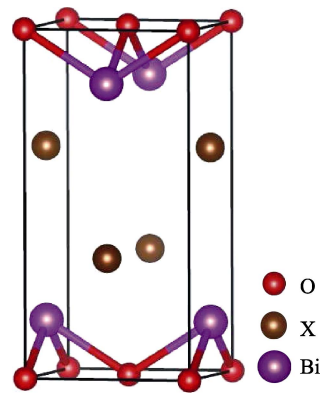


图 2 BiOX (X=Cl、Br、I) 的晶体结构  
Fig.2 Crystal structure of BiOX (X=Cl, Br, I)

1 BiOX 薄膜制备方法

生长在固体基底上的 BiOX 薄膜凭借其在光催化过程中容易回收和再利用的特点受到了广泛关注。从表 1 中可以看出，薄膜制备方法主要有水热法、浸渍法、电化学合成法和水解法等。

表 1 BiOX 半导体薄膜制备方法及基底选择  
Tab.1 Preparation method and substrate selection of BiOX semiconductor film

BiOX	Method	Substrate	Reference
BiOCl	Hydrothermal	FTO	[42]
	Dip	Si plate	[43]
	Dip	ITO	[44]
	Electrochemistry	Ti plate	[45]
	Hydrolysis	Stainless steel	[46]
BiOI	Hydrothermal	Glass	[47]
	Hydrothermal	FTO	[48]
	Hydrothermal	Stainless steel	[49]
	Dip	FTO	[50]
	Electrochemical	ITO	[51]
	Electrochemical	FTO	[52]
	Chemical vapor transport	FTO	[53]
	Spray pyrolysis	FTO	[54]
BiOBr	Hydrothermal	Glass	[55-56]
	Hydrothermal	FTO	[57]
	Dip	Fiber glass	[58]
	Electrochemical	Bi plate	[59]
	Hydrolysis	Ti plate	[60]
	Thermal evaporation	Glass	[61]

1.1 水热法

水热法是制备 BiOX 薄膜最常用的方法，通过控制反应参数（pH、反应温度、反应时间和表面活性剂种类等）实现对膜厚度和形貌的初步控制[42,47-49,55-57,62-64]。Mu 等[42]通过水热合成法在 FTO 表面生长了垂直取向的 BiOCl 纳米片阵列薄膜，其生

长过程主要分为 3 步（图 3）：1）BiOCl 在 FTO 表面成核；2）溶液中形成纳米片在成核的 FTO 表面自组装形成所有取向的纳米片；3）新生成的纳米片进一步占据 FTO 表面空位形成半导体薄膜。光催化结果表明，该 BiOCl 纳米片阵列在紫外光照射下具有比 TiO<sub>2</sub> 薄膜更好的降解甲基橙速率和更强的耐久性，而更高的光催化稳定性可能受益于 BiOCl 纳米片阵列和 FTO 基质之间更强的连接，这导致了光催化反应后的层状结构外观的完整性。同时结合 PDMS 制备的通道反应器，不仅为导电基底上生长 BiOCl 纳米结构薄膜提供了一种简单的方法不仅为导电基底上生长 BiOCl 纳米结构薄膜提供了一种简单的方法，更为半导体薄膜在制备微型光催化反应器方面提供了一种新的思路。

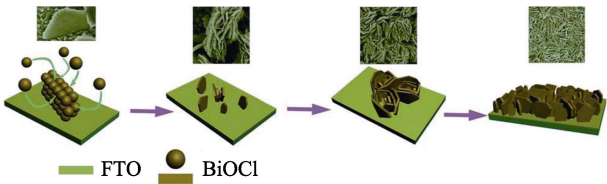


图 3 BiOCl 薄膜生长机理示意图  
Fig.3 Schematic illustration of the growth mechanism of BiOCl film

除 BiOCl 外，BiOI 和 BiOBr 薄膜也可以通过水热法制备。Huo 等[55]通过水热合成法在玻璃表面有序自组装 BiOBr 纳米片，制备了纳米片阵列薄膜，制备的薄膜可通过多重反射吸收富集光线，诱导电子空穴快速分离，同时其具有较快的表面电荷转移速率和较大的比表面积，进而可以实现对有机污染物的快速吸附与光催化降解。结合光化学沉淀法可继续制备不同 Ag 含量的 Ag/BiOBr 半导体薄膜[56]，贵金属修饰的半导体薄膜展现出优于纯半导体膜的光催化性能，但贵金属的修饰也增加了制备成本。因此，科研者们研究开发其他方法来增强半导体膜。例如，Cui 等[47]采用水热合成结合煅烧的方法在玻璃表面制备了具有 I 缺陷的 BiOI 半导体薄膜。利用 Bi—O—Si 键作用，该薄膜在玻璃表面展现出很好的机械强度。同时碘缺陷可以增强内部电场作用，增加半导体薄膜电子空穴的分离速度，进而增强其光催化活性，该方法为利用卤素元素缺陷制备高性能卤氧化铋半导体膜奠定了理论基础。本课题组[49]以乙二醇/水为溶剂，利用聚乙烯吡咯烷酮（PVP）作为稳定剂，采用水热原位生长法，在柔性基底不锈钢网表面成功制备了高机械强度的 BiOI 薄膜。该方法制备的 BiOI 半导体膜在可见光照射下表现出很好的广谱抗菌能力。Li 等[62]通过水热合成法在碳布基底上制备了 BiOX（X=Cl、Br、I）纳米片阵列薄膜，并探究了其光催化降解污染物的能力，该方法为在柔性基底上生长卤氧化铋半导体膜打开了新的视角。总体来说，水热合成卤氧化

铋薄膜法的制备工艺简单,易于控制,且制备薄膜均匀,对基底选择性不高,各种基底都可在其上生长卤氧化铋薄膜。

## 1.2 浸渍法

浸渍法制备半导体薄膜有两种方式:一种是将处理后的基底浸入反应溶液中,在基底表面发生反应,生成半导体薄膜<sup>[43-44, 50, 65]</sup>。例如, Cao 等<sup>[43]</sup>首先采用射频磁控溅射法在 Si 基底上喷射金属铋,随后将其浸入  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{HCl}$  的混合水溶液中反应,生成了片状结构的  $\text{BiOCl}$  薄膜。Wu 等<sup>[44]</sup>通过浸渍法在 ITO 表面制备了 001 取向的  $\text{BiOCl}$  薄膜。Wang 等<sup>[50]</sup>通过连续离子层吸附反应法在 FTO 表面制备了交叉  $\text{BiOI}$  纳米片阵列薄膜。这几种通过浸渍方式在基底上原位生成卤氧化铋薄膜的方法,对设备要求低且对基底选择性不高,易于操作,适合大规模生产。另一种是将制备的粉体材料制备成悬浊液,之后将基底浸入悬浊液,物理吸附后,烘干制备成半导体膜<sup>[58]</sup>。例如, Jia 等<sup>[58]</sup>通过浸渍涂布结合光沉淀的方法制备了一系列不同含量的  $\text{Pt/BiOBr}$  薄膜。随着浸渍次数的不同,生成的  $\text{BiOBr}$  薄膜厚度也不同,浸渍涂布 7 次的 0.22%  $\text{Pt/BiOBr}$  薄膜光催化降解性能最好,在太阳光照射 90 min 下,双酚 A 被全部降解。这几种制备方式虽然具有与上一种浸渍方法相似的优点,且能够制备性能较强的卤氧化铋半导体薄膜,但由于物理固化法机械强度低,在动态开放体系中容易破裂,限制了其在海洋领域的实际应用。

## 1.3 电化学方法

电化学方法<sup>[45, 51-52, 59]</sup>具有易控制、制备方法温和

简单快速的优点,广泛应用于制备  $\text{BiOX}$  膜。Zhang 等<sup>[45]</sup>在室温条件下结合阴极电沉积和阳极氧化的电化学技术,通过两步法在 Ti 板上制备了  $\text{BiOCl}$  半导体膜。其制备方法如图 4 所示。首先以 Ti 基板作为阴极, Pt 作为阳极, 硝酸铋酸性溶液作为电解质, 在 Ti 基板上阴极电沉积一层金属 Bi 薄膜。随后, 以其作为阳极, 石墨电极作为阴极,  $\text{NaCl}$  溶液作为电解液, 采用双电极系统进行阳极氧化, 制备  $\text{BiOCl}$  薄膜。该薄膜的形貌和性能都与阳极氧化时的电压密切相关: 随着电压升高, 成功制备出优势暴露晶面为 (110) 晶面的  $\text{BiOCl}$  半导体薄膜。该方法制备的取向薄膜展现出很好的光催化降解性能, 为制备取向卤氧化铋薄膜及其应用于光催化领域提供了奠定了新的理论基础。此外, 利用阳极氧化技术和直接电沉积技术及二者结合应用于制备  $\text{BiOBr}$  和  $\text{BiOI}$  薄膜的方法也有报道, 例如, Hu 等<sup>[59]</sup>通过采用结合电沉积和阳极氧化技术的手段, 在 Bi 板和 Ti 表面分别制备了多孔  $\text{BiOBr}$  半导体薄膜和 Bi 纳米片薄膜, 为进一步合成两种薄膜材料打开了新的视野。Kazyrevich 等<sup>[51]</sup>以  $[\text{BiI}_4]$  和苯醌的酸性溶液 ( $\text{pH}=2.6$ ) 作为电解质, 采用恒电压电化学沉积技术在 ITO 表面制备了  $\text{BiOI}$  纳米片薄膜。Gan 等<sup>[52]</sup>结合阴极电沉积和溅射方法在 FTO 表面制备了高性能光解水的纳米金修饰  $\text{BiOI}$  半导体膜, 该方法不仅为贵金属修饰  $\text{BiOI}$  薄膜提供了新的制备思路, 也进一步拓宽了  $\text{BiOI}$  薄膜的应用范围。总体来说, 采用电化学方法能制备出高取向的卤氧化铋薄膜, 且薄膜均匀性好、厚度易于控制, 但与其他方法相比, 其对基底选择性较高, 无法在不导电的基底表面进行生长薄膜材料, 限制了其在实际环境中的应用。

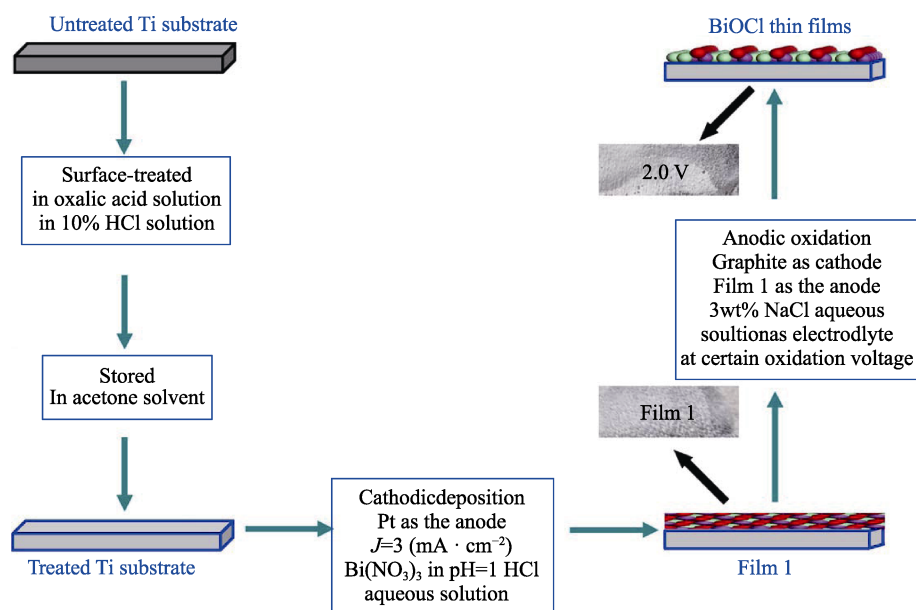
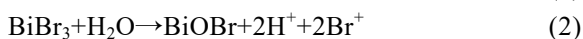
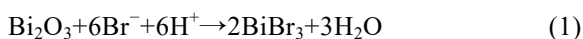


图 4 电化学制备  $\text{BiOCl}$  膜  
Fig.4 Electrochemical preparation of  $\text{BiOCl}$  film



## 1.4 水解法

水解法无论是在粉体<sup>[66-67]</sup>, 还是在薄膜的制备上都比较常见的方法<sup>[46,60]</sup>。水解法制备方法简单、条件要求低, 用于水解的化合物主要有  $\text{BiCl}_3$  和  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  等。Li 等<sup>[60]</sup>在 Ti 板表面通过水解  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  薄膜制备了  $\text{BiOBr}$  半导体薄膜。制备方法简单, 仅需要预先将制备好的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  薄膜浸入含有  $\text{NaBr}$  的酸性溶液 ( $\text{pH}=2$ ) 中 30 min, 即可水解获得  $\text{BiOBr}/\text{Ti}$  半导体薄膜。在水解过程中  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  不仅作为 Bi 源, 也作为晶核为  $\text{BiOBr}$  纳米片提供附着点。水解过程为两步: 首先  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  与  $\text{Br}^-$  和  $\text{H}^+$  按照方程式 (1) 进行反应。随后生成的  $\text{BiBr}_3$  立刻按照方程式 (2) 在  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  表面水解生成  $\text{BiOBr}$ 。



由于  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  薄膜内部的颗粒更密集, 故水解过程中内部提供的晶核大于外部形成的晶核, 导致水解生成双层分级  $\text{BiOBr}$  纳米片薄膜。该方法制备的薄膜表现出优异的吸附性能 (20% 的罗丹明 B 可以被其吸附) 和光催化性能 (可见光照射 60 min, 80% 的罗丹明 B 被降解)。此外 Li 等<sup>[46]</sup>水解  $\text{BiCl}_3$  乙醇溶液制得了  $\text{BiOCl}$  纳米片薄膜。用 FDTS 修饰后, 该  $\text{BiOCl}$  半导体膜表现出超强的抗紫外疏水性, 为卤氧化铋在室外自洁涂料方面的应用奠定了基础。

## 1.5 其他方法

随着研究的深入, 也出现了许多其他制备高性能  $\text{BiOX}$  薄膜的方法, 例如, Ye 等<sup>[53]</sup>以  $\text{BiI}_3$  为 Bi 与 I 源, 采用低温化学气相传输法 (CVT) 在 FTO 导电玻璃上制得 (001) 优势暴露晶面的  $\text{BiOI}$  薄膜, CVT 固定化以及 (001) 面 100% 的终端氧原子使其具有很好的光催化性、耐久性和选择性。Mullins 等<sup>[54]</sup>以  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  和  $\text{NH}_4\text{I}$  的乙二醇溶液为前驱体, 首次报道了利用喷雾热解的方法制备 n 型  $\text{BiOI}$  纳米片阵列半导体薄膜, 为制备 n 型  $\text{BiOX}$  半导体薄膜开拓了新的思路。Cuellar 等<sup>[61]</sup>采用热蒸发  $\text{BiOBr}$  粉体的方法, 在玻璃表面制备了优势暴露晶面为 (001) 晶面的  $\text{BiOBr}$  纳米片半导体膜, 填补了  $\text{BiOBr}$  取向薄膜的空白。相信随着技术的进一步发展, 将会出现更多的  $\text{BiOX}$  薄膜制备方法, 同时随着研究的深入, 已有的方法将会得到进一步的完善与发展。成熟的制备方法和工艺是制备高性能  $\text{BiOX}$  薄膜的必要条件。

## 2 $\text{BiOX}$ 薄膜在海洋防污中的应用

目前光催化技术不仅仅应用在污染物降解上, 也广泛应用于处理水体中的各种微生物, 例如杀灭水体

中的大肠杆菌<sup>[68-69]</sup>、金黄色葡萄球菌<sup>[70]</sup>、藻类等各类微生物<sup>[71]</sup>, 因此光催化技术在防治微生物污损展现出广阔的研究前景。至今, 科研工作者已经开发了许多光催化材料应用于光催化杀菌领域, 例如  $\text{TiO}_2$ <sup>[72]</sup>、 $\text{AgVO}_3$ <sup>[73]</sup>、 $\text{C}_3\text{N}_4$ <sup>[74]</sup>和  $\text{BiOX}$  半导体材料<sup>[75-80]</sup>等。其中, 由于卤氧化铋半导体材料具有合适的禁带宽度、较好的可见光响应等优点, 在光催化杀菌领域也已经得到了广泛的认可。但由于禁带宽度的限制, 目前可见光光催化杀菌的  $\text{BiOX}$  单体材料主要集中在  $\text{BiOI}$  和  $\text{BiOBr}$  两类。例如, Jamil 等<sup>[75]</sup>通过利用不同溶剂控制合成了纳米级  $\text{BiOI}$  材料, 该材料在可见光照射下, 对大肠杆菌展现出很好的杀灭作用。Zhang 等<sup>[76]</sup>利用离子热方法合成分级  $\text{BiOBr}$  微球结构, 在可见光照射 360 min 下, 90% 的里拉微球菌可以被光催化杀灭。Wu 等<sup>[77]</sup>通过调节 pH 值, 分别制备了两种不同暴露晶面的  $\text{BiOBr}$  单体材料。可见光催化杀菌实验表明, 暴露晶面为 {001} 晶面的  $\text{BiOBr}$  表现出比 {010} 更好的抗菌性能, 该实验为卤氧化铋半导体材料的暴露晶面对杀菌性能的影响提供了理论基础。该课题组进一步通过水热法制备了硼 (B) 元素掺杂  $\text{BiOBr}$  半导体材料<sup>[78]</sup>。研究发现, 掺杂 B 元素后, 光催化杀菌效果得到了显著的增强。该研究为通过掺杂元素制备高性能  $\text{BiOX}$  光催化杀菌剂提供了一种新的思路。与其他两种  $\text{BiOX}$  半导体材料相比,  $\text{BiOCl}$  作为紫外响应的卤氧化铋半导体材料, 在光催化抗菌领域, 其主要是通过与其他半导体材料复合来增强其可将光吸收范围。例如 Wei 等<sup>[79]</sup>利用 SPR 效应, 通过纳米银和  $\text{AgCl}$  修饰  $\text{BiOCl}$ , 实现  $\text{BiOCl}$  的可见光吸收。光催化杀菌实验表明, 其制备的  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{BiOCl}$  光催化材料的光催化性能优于  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{BiOCl}$ 。此外, 由于单体  $\text{BiOX}$  材料的电子空穴复合速率较快, 通过复合手段提高光催化性能的研究也有报道。例如, wang 等<sup>[80]</sup>复合  $\text{BiOI}$  和  $\text{BiOBr}$  两种  $\text{BiOX}$  半导体材料, 制备了 3D 分级  $\text{BiOI}/\text{BiOBr}$  异质结微球, 在可见光照射下, 该复合材料比单体材料表现出更好的光催化抗菌性能。本课题组也在光催化杀菌领域进行了大量的研究, 开发了  $\text{BiVO}_4$ <sup>[81-83]</sup>、 $\text{BiOI}$ <sup>[84]</sup>和  $\text{BiWO}_4$ <sup>[85]</sup>等一系列光催化杀菌剂。此外, 我们通过利用光催化技术对硫酸盐还原菌<sup>[86]</sup>等海洋污损微生物的杀灭, 进一步证明了光催化杀菌技术在海洋污损控制领域的潜在应用价值。之后, 在常温常压下合成了  $\text{BiOI}$  纳米花球状粉体材料, 其在可见光下展现出很好的抗菌活性<sup>[84]</sup>。但粉体材料无法在海洋环境中应用, 为解决这个阻碍  $\text{BiOX}$  材料在海洋实际环境中应用的问题, 本课题组<sup>[49]</sup>进一步在柔性基底不锈钢网表面成功制备了高机械强度的  $\text{BiOI}$  薄膜 (图 5 和图 6)。该  $\text{BiOI}$  膜在可见光照射下表现出很好的光催化广谱抗菌能力, 光照

120 min 对革兰阴氏细菌（大肠杆菌）和革兰阳氏细菌（金黄色葡萄球菌）的杀灭率超过 99.9%（图 7）。其优秀的广谱抗菌能力为 BiOX 薄膜在海洋防污领域中的应用奠定了基础。在此之后，为进一步解决单体 BiOI 薄膜光生载流子分离速度慢、光催化能力低的缺点，我们在上述 BiOI 半导体单体薄膜的基础上，利用四丁基溴化铵作为缓释溴源，采用离子交换法制备了 BiOBr/BiOI 二元复合半导体薄膜<sup>[87]</sup>。研究表明，该半导体薄膜在可见光照射下可以将细菌质粒 DNA 分解，这进一步丰富了光催化杀菌抗污机理（图 8）。

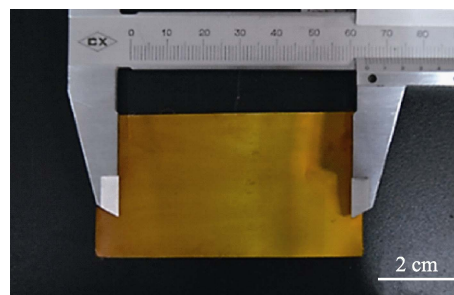


图 5 涂有 BiOI 薄膜的 304SS 金属丝网基底的数码照片  
Fig.5 Photographic image of the 304SS wire mesh substrate coated with the BiOI film

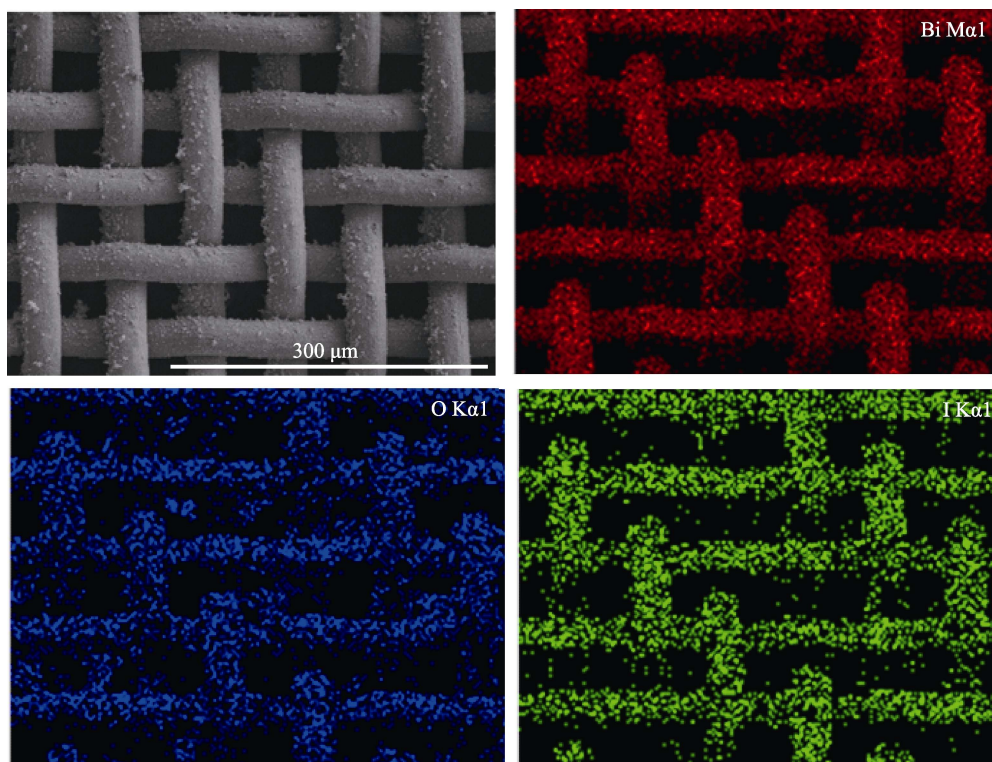


图 6 在 304SS 丝网基板上制备的 BiOI 薄膜中 Bi、O 和 I 原子的元素分布图  
Fig.6 Element mapping of Bi, O, and I atoms in fabricated BiOI films on 304SS wire mesh substrates

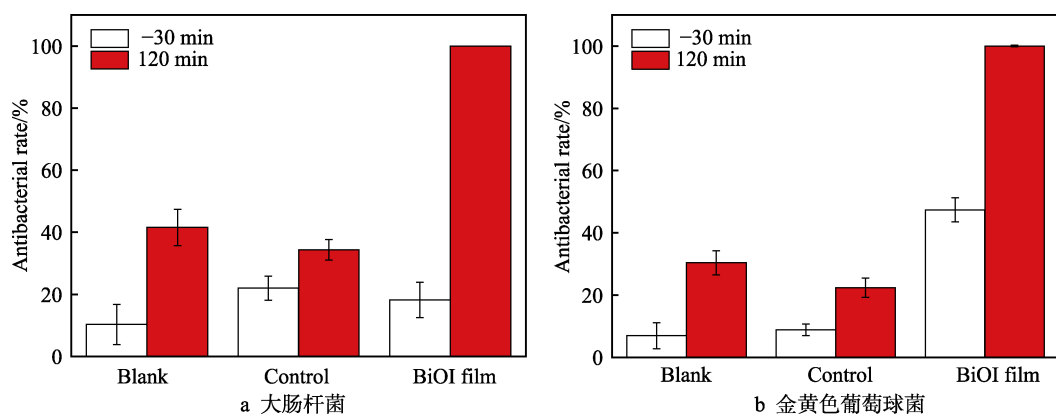


图 7 304SS 丝网基底上的 BiOI 膜在黑暗中 30 min (-30 min) 和在可见光下 120 min 的抗菌率  
Fig.7 Antibacterial rate of the BiOI film on the 304SS wire mesh substrate in the darkness for 30 min (-30 min) and under the visible light for 120 min: a) *E. coli*; b) *S. aureus*

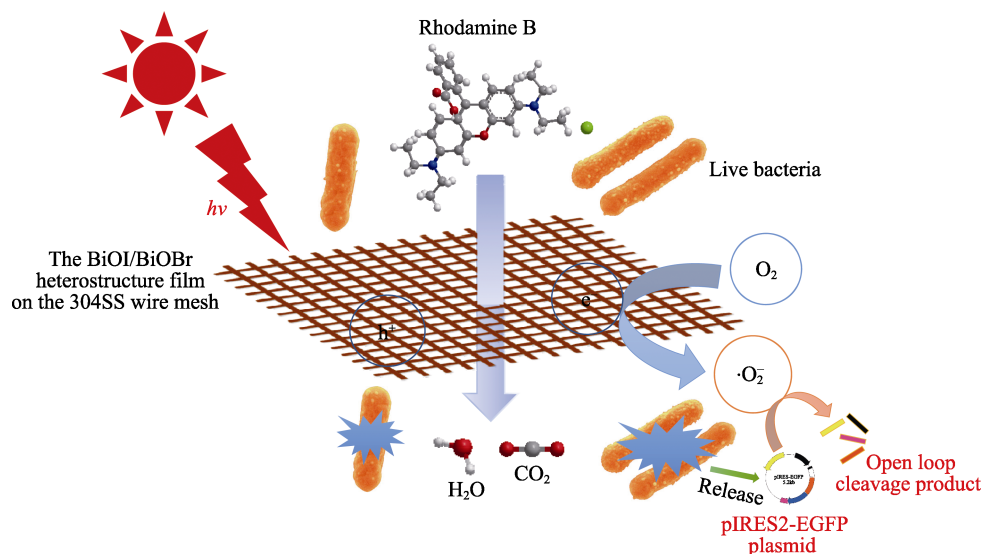


图 8 304SS 丝网基底上的 BiOI/BiOBr 异质结构薄膜的光催化机理

Fig.8 Photocatalytic mechanism of the BiOI/BiOBr heterostructure film on the 304SS wire mesh substrate

### 3 结论及展望

BiOX 薄膜作为一种新型半导体薄膜, 由于具有优异的光催化性能、较高的机械强度和易于回收等优点, 引起了科研工作者的广泛关注。本文对 BiOX 薄膜的制备方法进行了分析, 综述了国内外制备 BiOX 半导体薄膜的方法与其在各自领域的应用, 包括光催化降解污染物、太阳能电池、光电分解水和海洋防污领域。但目前对 BiOX 半导体薄膜研究最多的应用领域是光催化降解污染物, 而在海洋防污领域应用研究则相对较少, 可以对其进行开发研究, 以拓宽 BiOX 光催化剂的应用。同时, 由于海洋环境是一个开放动态的环境, 因此制备高机械强度、高稳定性的 BiOX 薄膜是实际应用中的必要条件。

#### 参考文献:

- [1] 张盾, 王毅, 王鹏, 等. 海水环境生物腐蚀污损与防护[J]. 装备环境工程, 2016, 13(4): 22-27.  
ZHANG Dun, WANG Yi, WANG Peng, et al. Biocorrosion and biofouling in seawater and their Protection[J]. Equipment environmental engineering, 2016, 13(4): 22-27.
- [2] YEBRA D M, KIIL S, KIM D G. Antifouling technology—past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings[J]. Progress in organic coatings, 2004, 50(2): 75-104.
- [3] LEWIN R. Microbial adhesion is a sticky problem[J]. Science, 1984, 224(4647): 375-377.
- [4] COUTTS A D M, VALENTINE J P, EDGAR G J, et al. Removing vessels from the water for biofouling treatment has the potential to introduce mobile non-indigenous marine species[J]. Marine pollution bulletin, 2010, 60(9): 1533-1540.
- [5] 庆宜, 马春风, 张广照. 海洋防污材料[J]. 科学, 2017, 69(1): 27-31.  
QING Yi, MA Chun-feng, ZHANG Guang-zhao. Marine antifouling materials[J]. science, 2017, 69(1): 27-31.
- [6] SCHULTZ M P, BENDICK J A, HOLM E R, et al. Economic impact of biofouling on a naval surface ship[J]. Biofouling, 2011, 27(1): 87-98.
- [7] 王珊珊, 张瑞标, 刘振华, 等. 海洋污损生物附着及防除途径[J]. 河北渔业, 2016(11): 42-45.  
WANG Shan-shan, ZHANG Rui-biao, LIU Zhen-hua, et al. Marine fouling organisms adhesion and prevention[J]. Hebei fisheries, 2016(11): 42-45.
- [8] BANERJEE I, PANGULE R C, KANE R S. Antifouling coatings: Recent developments in the design of surfaces that prevent fouling by proteins, bacteria, and marine organisms[J]. Advanced materials, 2011, 23(6): 690-718.
- [9] PIOLA R F, DAFFORN K A, JOHNSTON E L. The influence of antifouling practices on marine invasions[J]. Biofouling, 2009, 25(7): 633-644.
- [10] 李军威, 田俊杰, 马光皎. 电解防污技术及其实际应用情况探析[J]. 全面腐蚀控制, 2015, 29(10): 44-47.  
LI Jun-wei, TIAN Jun-jie, MA Guang-jiao. Electrolytic anti-fouling system and actual applying cases analysis[J]. Total corrosion control, 2015, 29(10): 44-47.
- [11] CRISTIANI P, PERBONI G. Antifouling strategies and corrosion control in cooling circuits[J]. Bioelectrochemistry, 2014, 97(1): 120-126.
- [12] 付大海, 曹京宜. 舰船涂料的发展趋势[J]. 中国涂料, 2003, 18(1): 49-53.  
FU Da-hai, CAO Jing-yi. Development trend of ship coatings[J]. China coating, 2003, 18(1): 49-53.
- [13] CHAMBERS L D, STOKES, K R, WALSH F C, et al. Modern approaches to marine antifouling coatings[J]. Surface and coatings technology, 2006, 201(6): 3642-3652.
- [14] MORA S J D, STEWART C, PHILLIPS D. Sources and

- rate of degradation of tri(N-butyl)tin in marine sediments near auckland, New Zealand[J]. Marine pollution bulletin, 1995, 30(1): 50-57.
- [15] 刘丽萍, 曹秀凤. 环境友好型海洋防污涂层的研究进展[J]. 材料导报, 2014, 28(23): 355-357.  
LIU Li-ping, CAO Xiu-feng. Development of environmental friendly marine antifouling coatings[J]. Materials review, 2014, 28(23): 355-357.
- [16] HU Z, FINLAY J A, CHEN L, et al. Photochemically cross-linked perfluoropolyether-based elastomers: Synthesis, physical characterization, and biofouling evaluation[J]. Macromolecules, 2009, 42(18): 6999-7007.
- [17] MATSUNAGA T, TOMODA R, NAKAJIMA T, et al. Continuous-sterilization system that uses photoconductor powders[J]. Applied and environmental microbiology, 1988, 54(6): 1330-1333.
- [18] TOKODE O, PRABHU R, LAWTON L A, et al. Controlled periodic illumination in semiconductor photocatalysis[J]. Journal of photochemistry and photobiology A chemistry, 2016, 319-320: 96-106.
- [19] LEE J H, KANG M, CHOUNG S J, et al. The preparation of TiO<sub>2</sub> nanometer photocatalyst film by a hydrothermal method and its sterilization performance for giardia lamblia[J]. Water research, 2004, 38(3): 713-719.
- [20] BUECHLER K J, ZAWISTOWSKI T M, NOBLE R D, et al. Investigation of the mechanism for the controlled periodic illumination effect in TiO<sub>2</sub> photocatalysis[J]. Industrial & engineering chemistry research, 2001, 40(4): 1097-1102.
- [21] PELAEZ M, NOLAN N T, PILLAI S C, et al. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications[J]. Applied catalysis B environmental, 2012, 125(33): 331-349.
- [22] GAO M, AN T, LI G, et al. Genetic studies of the role of fatty acid and coenzyme A in photocatalytic inactivation of *escherichia coli*[J]. Water research, 2012, 46(13): 3951-3957.
- [23] CAO J, XU B, LUO B, et al. Preparation, characterization and visible-light photocatalytic activity of AgI/AgCl/TiO<sub>2</sub>[J]. Applied surface science, 2011, 257(16): 7083-7089.
- [24] CHEN L, JIANG D, HE T, et al. In-situ ion exchange synthesis of hierarchical AgI/BiOI microsphere photocatalyst with enhanced photocatalytic properties[J]. Crystengcomm, 2013, 15(37): 7556-7563.
- [25] SAITO T, IWASE T, HORIE J, et al. Mode of photocatalytic bactericidal action of powdered semiconductor TiO<sub>2</sub> on *mutans streptococci*[J]. Journal of Photochemistry & photobiology B biology, 1992, 14(4): 369-379.
- [26] ZHANG L S, WONG K H, YIP H Y, et al. Effective photocatalytic disinfection of *E. coli* K-12 using AgBr-Ag-Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> nanojunction system irradiated by visible light: The role of diffusing hydroxyl radicals[J]. Environmental science and technology, 2010, 44(4): 1392-1398.
- [27] CAI L. Chemical oxidation and DNA damage catalysed by inorganic sunscreen ingredients[J]. Febs letters, 1997, 418(1-2): 87-90.
- [28] YUAN R, CHEN T, FEI E, et al. Surface chlorination of TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts: A way to remarkably improve photocatalytic activity in both UV and visible region[J]. ACS catalysis, 2013, 1(3): 200-206.
- [29] LIU S, YU J, JARONIEC M. Anatase TiO<sub>2</sub> with dominant high-energy {001} facets: Synthesis, properties and applications[J]. Chemistry of materials, 2011, 23(18): 4085-4093.
- [30] KUBACKA A, FERNÁNDEZGARCÍA M, COLÓN G. Advanced nanoarchitectures for solar photocatalytic applications[J]. Chemical reviews, 2016, 112(3): 1555-1614.
- [31] ASAH I R, MORIKAWA T, OHWAKI T, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides[J]. Science, 2001, 293(5528): 269-71.
- [32] SONG J, WANG X, YAN J, et al. Soft Zr-doped TiO<sub>2</sub> nanofibrous membranes with enhanced photocatalytic activity for water purification[J]. Scientific reports, 2017, 7(1): 1-12.
- [33] HU Y, LI D, ZHENG Y, et al. BiVO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocrystalline heterostructure: A wide spectrum responsive photocatalyst towards the highly efficient decomposition of gaseous benzene[J]. Applied catalysis B environmental, 2011, 104(1): 30-36.
- [34] YE L, SU Y, JIN X, et al. Recent advances in BiOX(X=Cl, Br and I) photocatalysts: Synthesis, modification, facet effects and mechanisms[J]. Environmental science nano, 2014, 1(2): 90-112.
- [35] WANG G, LUO X, HUANG Y, et al. BiOX/BiOY(X, Y=F, Cl, Br, I) superlattices for visible light photocatalysis applications[J]. RSC advances, 2016, 6(94): 91508-91516.
- [36] ZHANG X, AI Z, JIA F, et al. Generalized One-pot synthesis, characterization, and photocatalytic activity of hierarchical BiOX(X=Cl, Br, I) nanoplate microspheres[J]. Journal of physical chemistry C, 2008, 112(3): 747-753.
- [37] BHACHU D S, MONIZ S J A, SATHASIVAM S, et al. Bismuth oxyhalides: Synthesis, structure and photoelectrochemical activity[J]. Chemical science, 2016, 7(8): 4832-4841.
- [38] PARE B, SARWAN B, JONNALAGADDA S B. Photocatalytic mineralization study of malachite green on the surface of Mn-doped BiOCl activated by visible light under ambient condition[J]. Applied surface science, 2011, 258(1): 247-253.
- [39] SHANG M, WANG W Z, ZHANG L. Preparation of BiOBr lamellar structure with high photocatalytic activity by CTAB as Br source and template[J]. Journal of hazardous materials, 2009, 167(1): 803-809.
- [40] JIANG J, ZHAO K, XIAO X, et al. Synthesis and facet-dependent photoreactivity of BiOCl single-crystalline nanosheets[J]. Journal of the american chemical society,



- 2012, 134(10): 4473-4476.
- [41] HENLE J, SIMON P, FRENZEL A, et al. Nanosized BiOX(X=Cl, Br, I) particles synthesized in reverse microemulsions[J]. *Chemistry of materials*, 2007, 19(3): 366-373.
- [42] MU Q, ZHANG Q, WANG H, et al. Facile growth of vertically aligned BiOCl nanosheet arrays on conductive glass substrate with high photocatalytic properties[J]. *Journal of materials chemistry*, 2012, 22(33): 16851.
- [43] CAO S, GUO C, LYU Y, et al. A novel BiOCl film with flowerlike hierarchical structures and its optical properties[J]. *Nanotechnology*, 2009, 20(27): 275702.
- [44] WU S, WANG C, CUI Y. Controllable growth of BiOCl film with high percentage of exposed {001} facets[J]. *Applied surface science*, 2014, 289: 266-273.
- [45] ZHANG X, LIU X, FAN C, et al. A novel BiOCl thin film prepared by electrochemical method and its application in photocatalysis[J]. *Applied catalysis B: Environmental*, 2013, 132-133: 332-341.
- [46] LI Y, LIU J, JIANG J, et al. UV-resistant superhydrophobic BiOCl nanoflake film by a room-temperature hydrolysis process[J]. *Dalton trans*, 2011, 40(25): 6632.
- [47] CUI S, SHAN G, ZHU L. Solvothermal synthesis of I-deficient BiOI thin film with distinct photocatalytic activity and durability under simulated sunlight[J]. *Applied catalysis B: Environmental*, 2017, 219: 249-258.
- [48] WANG M, GAO J, ZHU G, et al. One-step solvothermal synthesis of Fe-doped BiOI film with enhanced photocatalytic performance[J]. *RSC advances*, 2016, 108: 106615-106624.
- [49] WANG Y, LONG Y, ZHANG D. Facile in situ growth of high strong BiOI network films on metal wire meshes with photocatalytic activity[J]. *ACS sustainable chemistry & engineering*, 2017, 5(3): 2454-2462.
- [50] WANG K, JIA F, ZHENG Z, et al. Crossed BiOI flake array solar cells[J]. *Electrochemistry communications*, 2010, 12(12): 1764-1767.
- [51] KAZYREVICH M E, MALASHCHONAK M V, MAZANIK A V, et al. Photocurrent switching effect on platelet-like BiOI electrodes: Influence of redox system, light wavelength and thermal treatment[J]. *Electrochimica acta*, 2016, 190: 612-619.
- [52] GAN J, RAJEEVA B B, WU Z, et al. Hydrogen-reduced bismuth oxyiodide nanoflake arrays with plasmonic enhancements for efficient photoelectrochemical water reduction[J]. *Electrochimica acta*, 2016, 219: 20-27.
- [53] YE L, CHEN J, TIAN L, et al. BiOI thin film via chemical vapor transport: Photocatalytic activity, durability, selectivity and mechanism[J]. *Applied catalysis B: Environmental*, 2013, 130-131: 1-7.
- [54] HAHN N T, HOANG S, SELF J L, et al. Spray pyrolysis deposition and photoelectrochemical properties of n-type BiOI nanoplatelet thin films[J]. *ACS nano*, 2012, 6(9): 7712.
- [55] HUO Y, HOU R, CHEN X, et al. BiOBr visible-light photocatalytic films in a rotating disk reactor for the degradation of organics[J]. *Journal of materials chemistry A*, 2015, 3(28): 14801-14808.
- [56] HOU R, GAO Y, ZHU H, et al. Coupling system of Ag/BiOBr photocatalysis and direct contact membrane distillation for complete purification of N-containing dye wastewater[J]. *Chemical engineering journal*, 2017, 317: 386-393.
- [57] LIU Z, WU B, NIU J, et al. Solvothermal synthesis of BiOBr thin film and its photocatalytic performance[J]. *Applied surface science*, 2014, 288: 369-372.
- [58] JIA Y, YANG Y, GUO Y, et al. Simulated sunlight photocatalytic degradation of aqueous p-nitrophenol and bisphenol A in a Pt/BiOBr film-coated quartz fiber photoreactor[J]. *Dalton trans*, 2015, 44(20): 9439-9449.
- [59] HU Y, LI R, FAN C, et al. One-step synthesis of porous BiOBr film and Bi nanopowder simultaneously from Bi plate via electrochemical method[J]. *Materials letters*, 2015, 161: 41-44.
- [60] LI K, ZHANG H, TANG Y, et al. Photocatalytic degradation and electricity generation in a rotating disk photoelectrochemical cell over hierarchical structured BiOBr film[J]. *Applied catalysis B: Environmental*, 2015, 164: 82-91.
- [61] CUELLAR E L, MARTÍNEZ-DE L C A, TORRES N C, et al. Deposition of BiOBr thin films by thermal evaporation and evaluation of its photocatalytic activity[J]. *Catalysis today*, 2015, 252: 2-6.
- [62] LI L, ZHANG M, LIU Y, et al. Direct growth of bismuth oxyhalides nanosheet arrays on carbon cloth for recycled photocatalytic degradation of dye and 4-nitrophenol[J]. *Nano*, 2015, 10(5): 1550066.
- [63] LIU Z, RAN H, WU B, et al. Synthesis and characterization of BiOI/BiOBr heterostructure films with enhanced visible light photocatalytic activity[J]. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, 2014, 452: 109-114.
- [64] YIN H, CHEN X, HOU R, et al. Ag/BiOBr film in a rotating-disk reactor containing long-afterglow phosphor for round-the-clock photocatalysis[J]. *ACS applied materials interfaces*, 2015, 7(36): 20076-20082.
- [65] CONG Y, JI Y, GE Y, et al. Fabrication of 3D Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BiOI heterojunction by a simple dipping method: Highly enhanced visible-light photoelectrocatalytic activity[J]. *Chemical engineering journal*, 2017, 307: 572-582.
- [66] ZHANG K L, LIU C M, HUANG F Q, et al. Study of the electronic structure and photocatalytic activity of the BiOCl photocatalyst[J]. *Applied catalysis B: Environmental*, 2006, 68(3): 125-129.
- [67] 王云燕, 彭文杰, 柴立元, 等. 硝酸铋转化水解法制备片状 BiOCl 粉末的研究[J]. *金属材料与冶金工程*, 2003, 31(3): 20-23.
- WANG Yun-yan, PENG Wen-jie, CHAI Li-yuan, et al.

- Study on preparation of sheet BiOCl powder by the method of bismuth nitrate transformation and hydrolysis[J]. Metal materials and metallurgy engineering, 2003, 31(3): 20-23.
- [68] BENABBOU A K, DERRICHE Z, FELIX C, et al. Photocatalytic inactivation of *escherichia coli*: Effect of concentration of TiO<sub>2</sub> and microorganism, nature, and intensity of UV irradiation[J]. Applied catalysis B environmental, 2007, 76(3): 257-263.
- [69] CHEN F, YANG X, WU Q. Photocatalytic oxidation of *escherichia coli*, *aspergillus niger*, and formaldehyde under different ultraviolet irradiation conditions[J]. Environmental science & technology, 2009, 43(12): 4606-4611.
- [70] KRÝSA J, MUSILOVÁ E, ZITA J. Critical assessment of suitable methods used for determination of antibacterial properties at photocatalytic surfaces[J]. Journal of hazardous materials, 2011, 195(1): 100-106.
- [71] PELLER J R, WHITMAN R L, GRIFFITH S, et al. TiO<sub>2</sub> as a photocatalyst for control of the aquatic invasive alga, cladophora, under natural and artificial light[J]. Journal of photochemistry & photobiology A chemistry, 2007, 186(2): 212-217.
- [72] SUNADA K, WATANABE T, HASHIMOTO K. Studies on photokilling of bacteria on TiO<sub>2</sub> thin film[J]. Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry, 2003, 156(1): 227-233.
- [73] SINGH A, DUTTA D P, BALLAL A, et al. Visible light driven photocatalysis and antibacterial activity of AgVO<sub>3</sub> and Ag/AgVO<sub>3</sub> nanowires[J]. Materials research bulletin, 2014, 51: 447-454.
- [74] WANG W, YU J C, XIA D, et al. Graphene and g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets cowrapped elemental  $\alpha$ -Sulfur as a novel metal-free heterojunction photocatalyst for bacterial inactivation under visible-light[J]. Environmental science & technology, 2013, 47(15): 8724-8732.
- [75] JAMIL T S, MANSOR E S, AZAB EL-LIETHY M. Photocatalytic inactivation of *E. coli* using nano-size bismuth oxyiodide photocatalysts under visible light[J]. Journal of environmental chemical engineering, 2015, 3(4): 2463-2471.
- [76] ZHANG D, WEN M, JIANG B, et al. Ionothermal synthesis of hierarchical BiOBr microspheres for water treatment[J]. Journal of hazardous materials, 2012, 211-212: 104-111.
- [77] WU D, WANG B, WANG W, et al. Visible-light-driven BiOBr nanosheets for highly facet-dependent photocatalytic inactivation of *Escherichia coli*[J]. Journal of materials chemistry A, 2015, 3(29): 15148-15155.
- [78] WU D, YUE S, WANG W, et al. Boron doped BiOBr nanosheets with enhanced photocatalytic inactivation of *escherichia coli*[J]. Applied catalysis B: Environmental, 2016, 192: 35-45.
- [79] WEI D, TIAN F, LU Z, et al. Facile synthesis of Ag/AgCl/BiOCl ternary nanocomposites for photocatalytic inactivation of *S. aureus* under visible light[J]. RSC advances, 2016, 6(57): 52264-52270.
- [80] WANG Y, LIN L, LI F, et al. Enhanced photocatalytic bacteriostatic activity towards *escherichia coli* using 3D hierarchical microsphere BiOI/BiOBr under visible light irradiation[J]. Photochemical & photobiological sciences, 2016, 15(5): 666-672.
- [81] JU P, WANG P, LI B, et al. A novel calcined Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/BiVO<sub>4</sub> heterojunction photocatalyst with highly enhanced photocatalytic activity[J]. Chemical engineering journal, 2014, 236(2): 430-437.
- [82] XIANG Z, WANG Y, ZHANG D, et al. BiOI/BiVO<sub>4</sub> p-n heterojunction with enhanced photocatalytic activity under visible-light irradiation[J]. Journal of industrial and engineering chemistry, 2016, 40: 83-92.
- [83] XIANG Z, WANG Y, JU P, et al. Controlled synthesis and photocatalytic antifouling properties of BiVO<sub>4</sub> with tunable morphologies[J]. Journal of electronic materials, 2017, 46(2): 758-765.
- [84] LONG Y, WANG Y, ZHANG D, et al. Facile synthesis of BiOI in hierarchical nanostructure preparation and its photocatalytic application to organic dye removal and biocidal effect of bacteria[J]. Journal of colloid and interface science, 2016, 481: 47-56.
- [85] XIANG Y, JU P, WANG Y, et al. Chemical etching preparation of the Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/BiOI p-n heterojunction with enhanced photocatalytic antifouling activity under visible light irradiation[J]. Chemical engineering journal, 2016, 288: 264-275.
- [86] WAN Y, ZHANG D, WANG Y, et al. Vancomycin-functionalised Ag@TiO<sub>2</sub> phototoxicity for bacteria[J]. Journal of hazardous materials, 2011, 186(1): 306-312.
- [87] WANG Y, LONG Y, YANG Z. A novel ion-exchange strategy for the fabrication of high strong BiOI/BiOBr heterostructure film coated metal wire mesh with tunable visible-light-driven photocatalytic reactivity[J]. Journal of hazardous materials, 2018, 351(5): 11-19.