

$\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}/\text{BiOBr}$ 的控制合成及其光催化性能

曾小星^{1,2}, 万益群³, 弓晓峰^{1*}, 徐招弟^{3*}

(1. 南昌大学 资源环境与化工学院, 江西 南昌 330031; 2. 南昌大学 光伏研究院, 江西 南昌 330031;
3. 南昌大学 分析测试中心, 江西 南昌 330031)

摘要: 以十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 和 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 三乙醇胺 (TEOA) 为 pH 调节剂, 通过溶剂热法制备 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}/\text{BiOBr}$ 。运用 XRD、SEM、BET、UV-vis 等手段对其结构进行了表征。结果表明: 改变 TEOA 的体积, 调节 Br 和 Bi 物质的量比可调控所得物质的组成、微结构和形貌。通过在可见光 ($\lambda \geq 420 \text{ nm}$) 下降解环丙沙星 (CIP) 来评价所制得样品的光催化性能。结果表明, 当 TEOA 的体积为 8 mL、Br 和 Bi 物质的量比为 1.0 : 1.0 时, 所得样品 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}/\text{BiOBr}$ (S-1.0-8) 具有最佳的光催化性能, 比表面积为 $28.20 \text{ m}^2/\text{g}$, CIP 降解率为 97.00%, 反应速率常数为不加 TEOA 所得纯 BiOBr 的 3.93 倍。S-1.0-8 最佳的光催化性能除了与光生电子和空穴的迁移有关外, 还归因于其高的比表面积和表面丰富的氧空穴。

关键词: 溶剂热法; 环丙沙星; 三乙醇胺; 反应速率常数; 功能材料

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2018) 09-1478-08

Controllable Synthesis of $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}/\text{BiOBr}$ and Its Photocatalytic Performance

ZENG Xiao-xing^{1,2}, WAN Yi-qun³, GONG Xiao-feng^{1*}, XU Zhao-di^{3*}

(1. School of Resource Environmental & Chemical Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, Jiangxi, China; 2. Institute of Photovoltaics, Nanchang University, Nanchang 330031, Jiangxi, China; 3. Center of Analysis and Testing, Nanchang University, Nanchang 330031, Jiangxi, China)

Abstract: $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}/\text{BiOBr}$ composite was synthesized by a facile solvothermal method with cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) and $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ as materials, triethanolamine (TEOA) as pH regulator and characterized by X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscope (SEM), specific surface area (BET) measurement and UV-vis absorption spectrometer. The results showed that the composition, microstructure and morphology of sample could be easily controlled by tuning the amount of TEOA and the atomic ratio of bromide to bismuth in the reaction system. The photocatalytic activities of samples were evaluated by the degradation of ciprofloxacin (CIP) under visible light irradiation ($\lambda \geq 420 \text{ nm}$). When the volume of TEOA was 8 mL and the molar ratio of bromide to bismuth source was 1.0 : 1.0, the obtained $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}/\text{BiOBr}$ (S-1.0-8) composite with a BET surface area of $28.20 \text{ m}^2/\text{g}$ exhibited the highest photocatalytic activity, and the degradation of CIP was 97.00%. The reaction rate constant of composite was about 3.93 times higher than that of pure BiOBr, which was mainly attributed to the charge transfer between BiOBr and $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$. Besides, the large specific surface area of material and abundant oxygen vacancies on the surface of composite also contributed to the improvement of photocatalytic activity.

Key words: solvothermal method; ciprofloxacin; triethanolamine; reaction rate constant; functional materials

Foundation items: National Natural Science Foundation of China (41761095, 21563020); Project of Science

收稿日期: 2017-08-20; 定用日期: 2017-12-12; DOI: 10.13550/j.jxhg.20170682

基金项目: 国家自然科学基金 (41761095, 21563020); 江西省高等学校科技落地计划项目 (KJLD 14007)

作者简介: 曾小星 (1982—), 女, 实验师, 博士。联系人: 弓晓峰 (1962—), 女, 教授, 博士生导师, E-mail: xfgong@ncu.edu.cn; 徐招弟 (1976—), 女, 高级实验师, E-mail: xuzhaodi@ncu.edu.cn。

and Technology of Jiangxi Provincial Education Department (KJLD 14007)

近年来, 由于光催化技术是一种很有前景的清洁能源技术, 因而倍受关注, 其被广泛用于太阳能转化、储备以及环境净化等方面^[1-6]。 BiOBr 是一类由沿 $c(z)$ 轴方向的双 Br^- 层和 $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ 层交替排列构成的层状新型半导体化合物, 在可见光照射下具有较好的光催化性能和稳定性^[7-12]。但是, 单相 BiOBr 光生电子和空穴在迁移过程仍然存在较大的复合几率, 使其在应用于难降解的有机污染物时受到限制。针对这个问题, 近年来研究人员开展了大量的工作来修饰和调控 BiOBr , 包括形貌控制^[13-15], 暴露不同的晶面^[7, 16-17], 半导体复合^[18-22]等。其中, 半导体复合能够有效地促进光生载流子的分离, 从而提高光催化效率。此外, 富 Bi 技术也能有效地提高卤氧化物的光催化性能^[23]。密度函数理论证明, 卤氧化物价带顶部主要是由 Br 4p 和 O 2p 杂化轨道组成, 导带底部主要由 Bi 6p 轨道组成^[24], 增加卤氧化铋中 Bi 的含量可以提高导带的位置而价带位置不变, 从而禁带宽度 (E_g) 变小, 有利于对可见光的吸收, 进而提高卤氧化物的催化活性。文献报道, $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br}$ ^[25], $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Br}$ ^[26] 和 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$ ^[27] 在可见光下表现了很好的光催化性能。

因此, 构建 BiOBr 和富 Bi 类的溴氧化铋类复合物会是一种提高 Bi 类复合物光催化性能的有效途径。Li^[28] 等用离子液体法合成 $\text{BiOBr}/\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$ 化合物, 所得化合物具有高吸附, 光催化降解罗丹明 [B(RhB)] 和甲基橙的性能。Peng^[29] 等通过在空气中 400 °C 煅烧前驱体 $\text{BiOBr}/\text{Bi}(\text{OHC}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 获得了 $\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{Br}_2/\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$ 化合物。然而, 用简便的方法来获得高效的溴氧化铋及富 Bi 类溴氧化物复合物目前还具有一定的挑战性。此外, 鲜见关于光催化降解对环境有害且难以降解的环丙沙星类抗生素的报道。

本文以 TEOA 为 pH 调节剂, 考察了 TEOA 及 Br 源 (CTAB) 用量对 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}/\text{BiOBr}$ 复合物性能的影响, 并着重探究了不同条件下制备的样品在可见光 ($\lambda \geq 420 \text{ nm}$) 激发下降解 CIP 的效率。本工作有助于潜在推动 Bi 类溴氧化物复合物在光催化领域的应用。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)、三乙醇胺 (TEOA), 国药集团化学试剂有限公司; 乙二醇 (EG)、乙醇, 天津大茂化学试

剂厂; 环丙沙星 (CIP), 阿拉丁试剂公司, 所用试剂均为 AR; 水为自制二次超纯水。

D1 system X 射线衍射仪, 英国 Bede 公司; JSM 6701F 型扫描电子显微镜, 日本电子株式会社; JW-BK132F 型比表面积测定仪, 北京精微高博科学技术有限公司; Hitachi F-4500 型荧光光谱仪, 日本 Hitachi 公司; TU-1900 紫外-可见漫反射吸收光谱仪, 北京普析通用仪器有限责任公司; UV-2501PC 紫外-可见分光光度计, 日本 Shimadzu 公司; Milli-QS 超纯水器, 美国 Millipore 公司; 300 W 氙灯光源, 北京泊菲莱科有限公司。

1.2 制备

催化剂制备在本课题组前期工作的基础上进行^[30]。将 3.88 g (8.0 mmol) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于 30 mL 乙二醇中, 搅拌至完全溶解; 然后加入不同体积的 TEOA。同时, 取 2.92 g (8.0 mmol) CTAB 溶于另外一份 30 mL 乙二醇中, 搅拌至均匀, 慢慢将其滴入上一份溶液中。反应溶液搅拌 30 min 后, 移入 100 mL 聚四氟乙烯反应釜中, 将反应釜放入烘箱中, 160 °C 保持 16 h, 自然冷却到室温。将沉淀物分别用二次蒸馏水和乙醇洗数遍, 于烘箱中 60 °C 烘干。所得产品标为 S-1.0- m (m 表示 TEOA 的体积, $m=0, 2, 4, 8, 15 \text{ mL}$)。为了制备 Br 和 Bi 不同物质的量比的样品, 固定 TEOA 体积为 8 mL、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为 8.0 mmol, CTAB 物质的量分别为 1.6、3.2、6.4、8.0 和 16.0 mmol, 其他操作同上, 获得的产品标为 S- n -8 (n 表示 Br 和 Bi 的物质的量比, $n=0.2, 0.4, 0.8, 1.0, 2.0$)。

1.3 光催化实验

所制备样品的光催化活性通过降解无色的环丙沙星 (CIP) 水溶液来评价。采用 300 W Xe 灯作光源, 使光通过波长大于 420 nm 的滤波片, 过滤掉紫外光部分。套杯外层通入冷凝水以确保催化反应的温度恒定。反应器中加入 250 mL 20 mg/L 的 CIP 溶液和 0.15 g 光催化剂, 光催化反应前, 先在暗处吸附搅拌 40 min 以确保达到吸附平衡, 光照后反应 180 min, 每 20 min 取样一次, 每次取样 5 mL, 取样后, 液体通过 0.22 μm 水系膜, 以去除试样中残留的少量催化剂, 使用紫外-可见光谱仪检测滤液吸光度, 利用朗伯-比尔定律可计算出滤液中 CIP 质量浓度。所制备催化剂的光催化降解率通过以下公式计算。

$$\text{降解率} / \% = (1 - \rho / \rho_0) \times 100$$

式中: ρ_0 为暗处吸附搅拌过程中达到吸附平衡时 CIP 的质量浓度, mg/L; ρ 为不同光照时间下 CIP

残留质量浓度, mg/L。

光催化降解 CIP 遵循一阶反应动力学^[31], 可以表示为:

$$\ln(\rho_0 / \rho) = kt$$

式中: k 为反应速率常数, min^{-1} ; t 为反应时间, min 。

1.4 测试条件

XRD 测试采用 $\text{Cu K}\alpha$ 为辐射源, $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描范围 $2\theta = 4^\circ \sim 80^\circ$; 荧光光谱测试条件: 激发波长为 360 nm, 扫描范围为 400~600 nm; 紫外-可见漫反射吸收光谱测试条件: 用 BaSO_4 作标准, 通过 Kubelka-Munk 方法将漫反射转换为吸光度^[32]。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

所制样品 S-1.0- m ($m = 0, 2, 4, 8, 15 \text{ mL}$) 的 XRD 图谱如图 1a 所示, 样品 S- n -8 ($n = 0.2, 0.4, 0.8, 1.0, 2.0$) 的 XRD 图谱如图 1b 所示。由图 1a 可知, 不加入 TEOA 和加 TEOA 体积为 2 和 4 mL 时, 所得样品的 XRD 曲线在 $2\theta = 31.6^\circ, 46.2^\circ$ 和 57.1° 处出现特征衍射峰, 对应于 (102), (200) 和 (212) 晶面, 这与正方晶相 BiOBr PDF 标准卡片 (JCPDS#09-0393) 相一致, 说明这 3 种物质是 BiOBr 单相。当 TEOA 的体积为 8 和 15 mL 时, 样品的 XRD 曲线除了与前面 3 种物质一样, 在 $2\theta = 31.7^\circ, 46.2^\circ$ 和 57.1° 处出现特征衍射峰外, 还在 $2\theta = 5.9^\circ, 29.0^\circ, 29.8^\circ, 31.8^\circ$ 处出现特征衍射峰, 分别对应于 (002), (304), (213) 和 (117) 面, 与单斜晶相 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$ PDF 标准卡片 (JCPDS#75-0888) 相一致, 说明样品 S-1.0-8 和 S-1.0-15 是正方晶相 BiOBr 和单斜晶相 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$ 的复合物。随着 TEOA 加入量的增加, $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$ 相的 (002) 面峰强增加, 说明 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$ 纳米片向 (001) 方向取向生长。此外, 相比于样品 S-1.0-8, 样品 S-1.0-15 中 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$ 特征衍射峰增强, 而 BiOBr 的特征衍射峰减弱, 甚至消失。所以, 增加 TEOA 体积有利于 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$ 晶相的生长和形成。

由图 1b 可知, 所有样品都含有正方晶相 BiOBr 和单斜晶相 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$, 但增大 Br 和 Bi 的物质的量比时, $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$ 相 (002) 晶面的衍射峰强度增加, 而 (304)、(213) 和 (117) 晶面衍射峰强度逐渐减弱, BiOBr 相 (102) 晶面的衍射峰强度也减弱。所以, 提高 CTAB 的用量能促进 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$ 的 (002) 晶面生长, 抑制其他晶面的生长。

2.2 晶体形貌和微结构分析

图 2 为 Br 和 Bi 的物质的量为 1.0、TEOA 用量

不同时所获得样品的 SEM 图。由图 2 可知, 不加 TEOA 时, 样品 S-1.0-0 是由纳米片构建的微球, 直径为 2~4 μm , 组成微球的纳米片厚度约为 50 nm (图 2a、b); 当加入 2 mL TEOA 时, 所得样品为分散的纳米片结构 (图 2c、d); 当 TEOA 的量为 4 mL 时, 纳米片重新构建为金菊花状微球, 并且有少量的纳米片覆盖在微球上 (图 2e、f); 当 TEOA 体积增加到 8 mL 时, 金菊花状的微球变大, 表面覆盖了更多的纳米片 (图 2g、h)。进一步增加 TEOA 的体积到 15 mL 时, 样品的形貌又变成了分散的纳米片 (图 2i、j)。所以, TEOA 用量不同会影响样品的形貌。

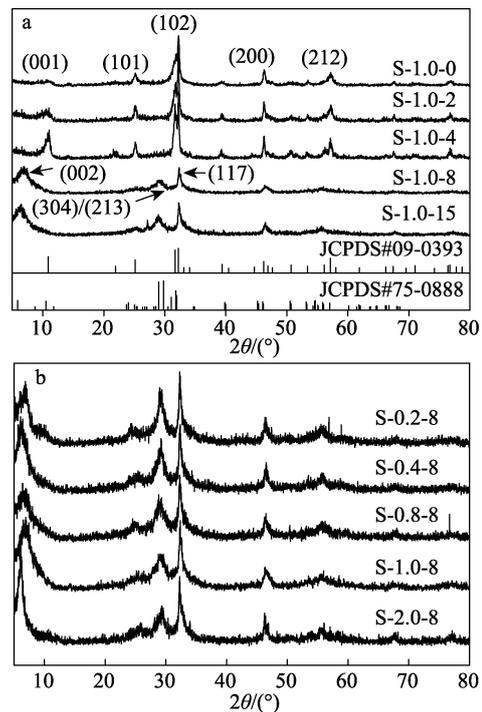
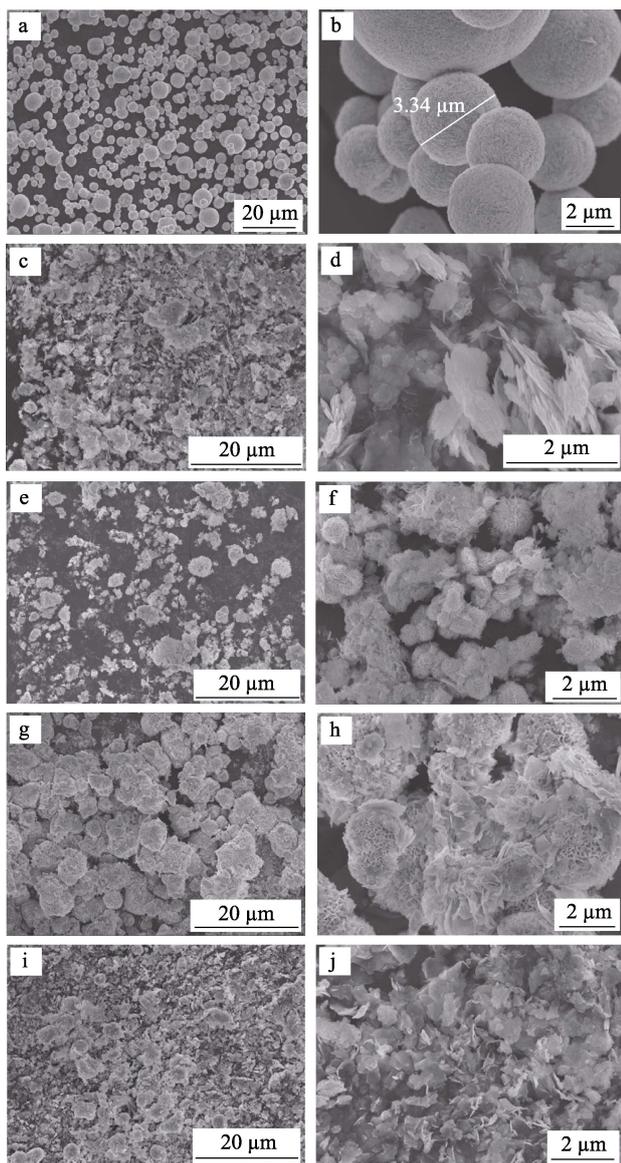


图 1 加入不同体积 TEOA (a) 和 Br 和 Bi 不同物质的量比 (b) 所制样品的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of samples obtained (a) by adding different amounts of TEOA and (b) with different molar ratios of Br to Bi

考察了 Br 和 Bi 不同物质的量比对所制备样品形貌的影响, 结果见图 3。由图 3 可知, Br 和 Bi 物质的量比为 0.2 (S-0.2-8) 时, 样品由纳米片组成, 这些纳米片紧密地聚集成更大的无规则片状形貌 (图 3a、b); 增加 CTAB 用量, 样品 S-0.4-8 包含了无规则大的纳米片和花状的微球 (图 3c、d); 当 Br 和 Bi 物质的量比为 0.8 (S-0.8-8) 时, 样品由直径为 1~9 μm 的金菊花状的微球组成, 微球由纳米片构建 (图 3e、f); 继续增加 Br 和 Bi 物质的量比至 2.0 时, 小的微球数量减小, 大的微球数量逐渐增加 (图 3g、h)。因此, Br 和 Bi 物质的量比也对样品的形貌有很大影响。



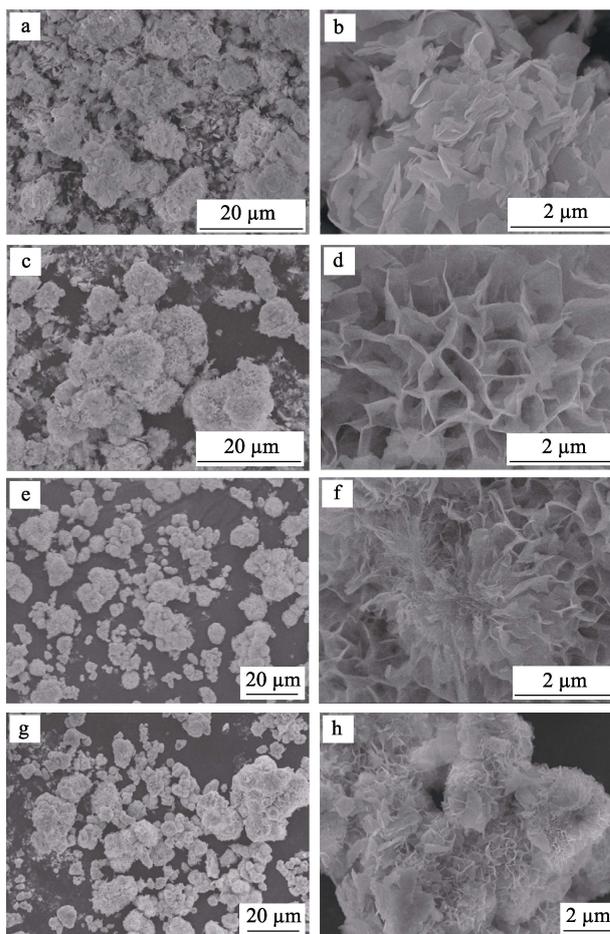
a, b—0 mL; c, d—2 mL; e, f—4 mL; g, h—8 mL; i, j—15 mL

图 2 加入不同体积 TEOA 所获得样品的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of samples obtained by adding different amounts of TEOA into the reaction system

2.3 比表面积分析

不同样品的比表面积数据见表 1。从表 1 可以看出, 加入 TEOA 时, 样品的比表面积先增加后下降。改变 Br 和 Bi 的物质的量比时, 样品的比表面积随着 Br 和 Bi 物质的量比的增加先增大后减小。其中, S-1.0-8 的比表面积最大, 为 28.20 m²/g, S-1.0-0 的比表面积最小, 为 9.95 m²/g。结果表明, TEOA 的体积对样品的比表面积起到关键作用, 而 Br 和 Bi 物质的量比有较大影响, 这与 SEM 的结论一致。催化剂比表面积大有助于吸附活性物质, 催化剂和污染物能够得到更好的接触, 这将有助于提高催化剂的光催化活性^[33]。因此, 催化剂比表面积是影响其光催化性能的一个重要因素。



a, b— $n(\text{Br})/n(\text{Bi})=0.2$; c, d— $n(\text{Br})/n(\text{Bi})=0.4$; e, f— $n(\text{Br})/n(\text{Bi})=0.8$; g, h— $n(\text{Br})/n(\text{Bi})=2.0$

图 3 Br 和 Bi 不同物质的量比时所获得样品的 SEM 图
Fig. 3 SEM images of samples obtained with different molar ratios of Br to Bi

表 1 所得样品的比表面积, 禁带宽度和反应速率常数
Table 1 BET surface area, band gap and reaction rate constant of samples

样品	比表面积 / (m ² /g)	禁带宽度 (E _g)/eV	反应速率常数/min ⁻¹
S-1.0-0	9.95	2.49	0.00418
S-1.0-2	25.46	2.10	0.01078
S-1.0-4	25.50	2.42	0.01042
S-1.0-8	28.20	2.30	0.01644
S-1.0-15	10.26	2.05	0.00710
S-0.2-8	14.03	2.01	0.00342
S-0.4-8	16.96	2.40	0.00503
S-0.8-8	24.29	2.28	0.00978
S-2.0-8	16.16	2.41	0.00708

2.4 光吸收性能测定

不同样品的紫外-可见漫反射光谱如图 4 所示。由图 4 可知, 所有样品都吸收可见光, 没有杂质峰出现。导体的禁带宽度可以通过下式计算。

$$\alpha E_{\text{photon}} = A(E_{\text{photon}} - E_g)^{n/2}$$

式中： E_g 为禁带宽度 (eV)， α 是吸收系数 (cm^{-1})， E_{photon} 是光子能量 (eV)， A 为常数。 n 为间接带隙时等于 1，为直接带隙时是 4^[33]。本文所制样品为间接带隙。

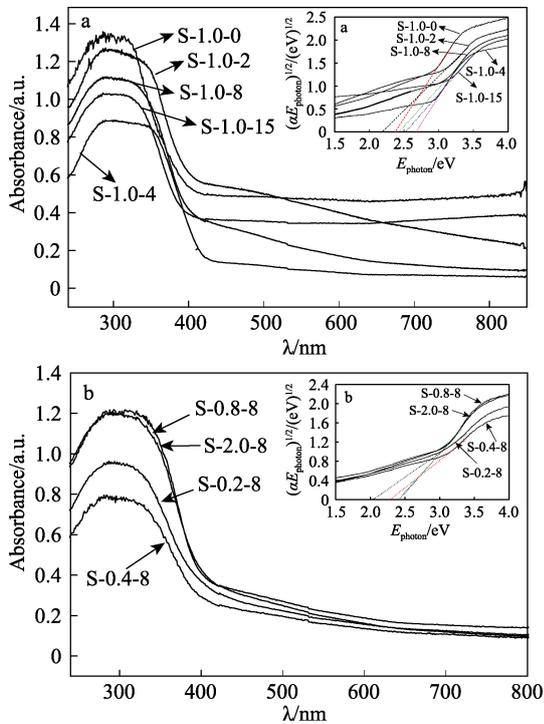


图 4 加入不同体积 TEOA (a) 和 Br 和 Bi 不同物质的量比 (b) 所制样品的紫外-可见漫反射光谱图 (插图为 $(\alpha E_{\text{photon}})^{1/2}$ - E_{photon} 关系曲线)

Fig. 4 UV-vis diffuse reflectance spectra of samples obtained (a) by adding different amounts of TEOA and (b) with different molar ratios of Br to Bi [inset is plots of $(\alpha E_{\text{photon}})^{1/2}$ vs. E_{photon} curves of the samples]

图 4 插图中， $(\alpha E_{\text{photon}})^{1/2}$ 为 0 时， E_{photon} 等于样品的禁带宽度。通过外推法得到，S-1.0-0 的 E_g 为 2.49 eV，相比文献报道的 BiOBr(2.78~2.93 eV)^[34-35] 有较窄的禁带宽度。样品 S-1.0-8 的 E_g 为 2.30 eV。所以，制备方法不同导致产物禁带宽度不同。所有样品的 E_g 均列于表 1 中。

2.5 荧光发射光谱测定

荧光发射光谱用来研究半导体中电荷的捕获、转移和电子-空穴对的复合等情况，一般认为越低的荧光强度代表越低的电子-空穴复合率和相对较高的光催化活性^[36-37]。为了考察催化剂中光生电子和空穴的转移和复合情况，本文对样品进行了荧光发射光谱测试。图 5 为在 360 nm 波长激发下，催化剂在 400~600 nm 内的荧光发射图谱。由图 5a 可以看出，样品 S-1.0-8 荧光强度最弱。从图 5b 可以看出，

当 Br 和 Bi 物质的量比为 1.0 时，样品具有最弱的荧光强度。总之，当 TEOA 体积为 8 mL，Br 和 Bi 物质的量比为 1.0 时，获得的样品在可见光下具有最低的电子和空穴复合率，具有最佳的光催化活性。

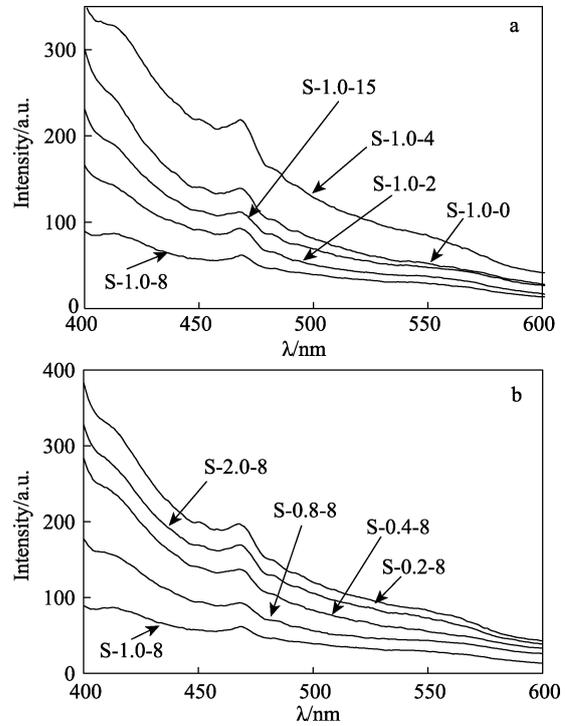


图 5 加入不同体积 TEOA(a)和 Br 和 Bi 不同物质的量比 (b) 所制样品的荧光光谱图

Fig. 5 PL spectra of samples obtained (a) by adding different amount of TEOA and (b) with different molar ratios of Br to Bi

2.6 光催化活性测定

为了评价所制备样品的光催化性能，在可见光照射下，使用 CIP 溶液作为模拟污染物进行光催化降解实验。图 6 为 S-1.0-8 存在下，CIP 溶液吸收光谱在可见光照射下随着反应时间的变化情况，其他样品存在下，CIP 溶液吸收光谱图的峰形和图 6 一致。从图 6 可以看出，CIP 溶液最大吸收峰处波长为 276 nm，吸收强度随着反应时间的增加而减弱。说明 CIP 溶液在 S-1.0-8 存在下，CIP 浓度随着反应时间增加逐渐减小。

为了让 CIP 溶液和催化剂充分达到吸附-解吸平衡，将含有催化剂的 CIP 溶液超声 10 min，暗搅拌 40 min。图 7 为 CIP 降解率与反应时间的关系图。从图 7a 可以看出，暗反应 40 min 后，样品 S-1.0-0、S-1.0-2、S-1.0-4、S-1.0-8 和 S-1.0-15 的降解率分别为 15.59%、17.22%、23.73%、43.07%和 37.60%，所以，加 TEOA 到反应体系中有利于提高样品的吸附性能。光照 180 min 后，样品 S-1.0-0 对 CIP 有最低的降解率，约为 60.42%，样品 S-1.0-8 对 CIP 降解率为 97.00%。其他 3 个样品相比 S-1.0-8 有更较

小的降解率。从图 7b 可以看出, 0 min 时, 在 Br 和 Bi 物质的量比为 0.8 和 1.0 时, 所得样品有相同的降解率。光照 180 min 时, 随着 Br 和 Bi 物质的量比的增大, 降解率呈现先提高后下降的趋势。

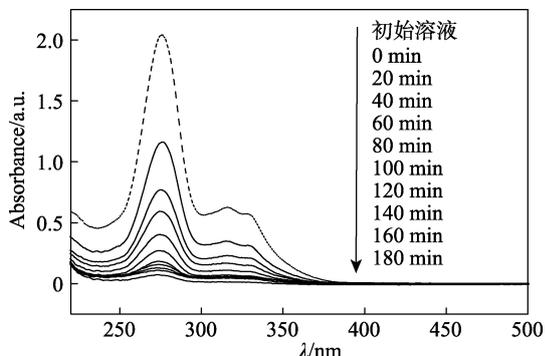


图 6 在样品 S-1.0-8 存在下 CIP 溶液随光照时间变化的紫外-可见光谱图

Fig. 6 UV-vis absorption spectral changes of CIP aqueous solution as a function of irradiation time in the presence of S-1.0-8

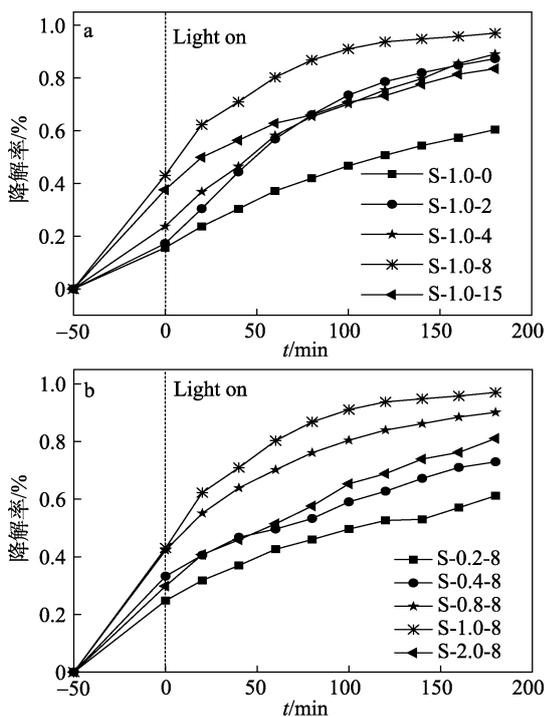


图 7 加入不同体积的 TEOA (a) 和 Br 和 Bi 不同物质质量比 (b) 所制样品对 CIP 溶液的光催化降解率

Fig. 7 Photocatalytic performance for CIP solution under visible light irradiation of samples obtained (a) by adding different amounts of TEOA and (b) with different molar ratios of Br to Bi

样品的 $\ln(\rho_0/\rho)$ 和反应时间的线性关系如图 8 所示。由图 8 可知, 样品的 $\ln(\rho_0/\rho)$ 和反应时间遵循一级反应动力学, 反应速率常数列入表 1。从图 8a 可以看出, 随着 TEOA 的加入, 样品的反应速率常数先增大后减小, 当 TEOA 为 8 mL 时, 反应速

率常数最大。从图 8b 可以看出, 样品的反应速率常数随着 Br 和 Bi 物质的量比的增大先增加后降低, 在 Br 和 Bi 物质的量比为 1.0 时, 样品 S-1.0-8 有最大的反应速率常数, 为 0.01644 min^{-1} , 为样品 S-1.0-0 的 3.93 倍。

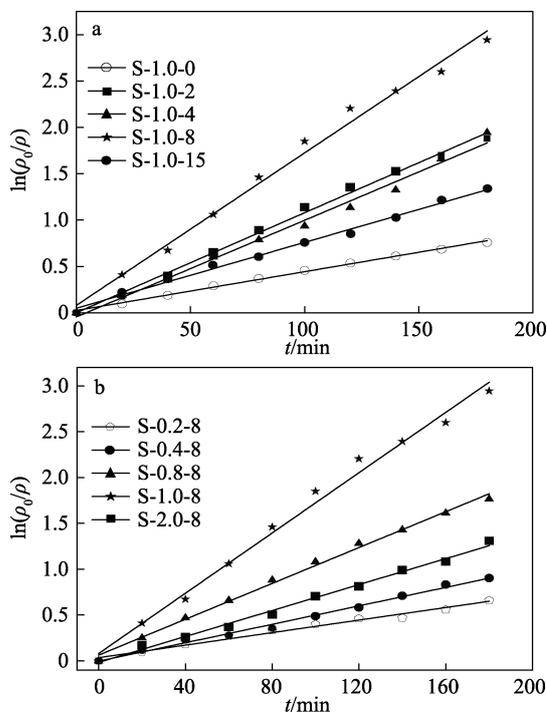


图 8 加入不同体积的 TEOA (a) 和 Br 和 Bi 不同物质的量比 (b) 所制样品在可见光下降解 CIP 溶液时 $\ln(\rho_0/\rho)$ 与光照时间之间的关系

Fig. 8 Plots of $\ln(\rho_0/\rho)$ as a function of visible light irradiation time for photodegradation of CIP solution containing of samples obtained (a) by adding different amounts of TEOA and (b) with different molar ratios of Br to Bi

2.7 光催化机理推测

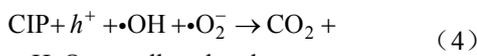
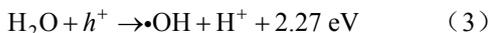
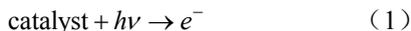
一般认为催化剂的光催化活性取决于光生电子和空穴的有效分离及光激发活性物质的数量。对于复合物催化剂, 电子转移的两个条件是半导体复合物的禁带宽度和电子密度差异^[38]。BiOBr 和 Bi₂₄O₃₁Br₁₀ 的价带电势 (E_{VB}) 通过物质电负性理论计算, 公式如下:

$$E_{VB} = \chi - E^c + \frac{1}{2} E_g$$

式中: χ 为半导体的绝对电负性(eV)^[39]; E^c 为标准电位下自由电子能量取值, 为 4.5 eV; E_g 为半导体的禁带宽度(eV), 导带电势 $E_{CB} = E_{VB} - E_g$ 。

BiOBr 和 Bi₂₄O₃₁Br₁₀ 的绝对电负性值为 6.18 和 6.03, Bi₂₄O₃₁Br₁₀ 的 E_g 为 2.52 eV^[27], 根据公式算出 BiOBr 的导带和价带电势分别为 0.48 和 2.88 eV, Bi₂₄O₃₁Br₁₀ 导带和价带电势分别为 0.27 和 2.79 eV。

样品 S-1.0-8 在可见光激发下电荷转移途径如图 9 所示。由于 BiOBr 和 Bi₂₄O₃₁Br₁₀ 都具有吸收可见光的性能, BiOBr 和 Bi₂₄O₃₁Br₁₀ 价带上的电子被激发至相应的导带上, 相应价带上产生空穴(反应式 1), 并将吸附在催化剂表面的氧分子还原成超氧自由基(反应式 2)^[30]。由于 Bi₂₄O₃₁Br₁₀ 具有更负的电势, Bi₂₄O₃₁Br₁₀ 导带 (0.27 eV) 上所激发的电子转移到 BiOBr 的导带 (0.48 eV) 上。而 BiOBr 价带 (2.88 eV) 上拥有更多的正电势值, BiOBr 上的空穴容易转移到 Bi₂₄O₃₁Br₁₀ 的价带 (2.79 eV) 上。相比于单相的 BiOBr, 光生载流子在 Bi₂₄O₃₁Br₁₀ 和 BiOBr 之间转移, 更容易延长载流子的寿命, 从而提高催化剂的光催化性能。由于 Bi₂₄O₃₁Br₁₀ 的价带电势 (2.79 eV) 比 (•OH/H₂O) (2.27 eV vs. 标准氢电极) 的电势和水的氧化还原电位 (1.23 eV vs. 标准氢电极) 更正, Bi₂₄O₃₁Br₁₀ 价带上空穴 (h⁺) 可将水分子氧化形成•OH(反应式 3)。最后吸附在催化剂上的 CIP 被空穴 (h⁺), 羟基自由基 (•OH) 和超氧自由基 (•O₂⁻) 氧化成最终产物(反应式 4)。具体反应步骤如下所示:



根据 XRD 和光催化实验结果可知, 尽管本文所制备物质都拥有相同的 Bi₂₄O₃₁Br₁₀ 和 BiOBr 相, 但是他们降解 CIP 溶液的催化活性是有差异的。通过表征结果可知, 样品 S-1.0-8 最佳的催化性能除了与光生电子和空穴的迁移有关外, 高的比表面积和表面丰富的氧空穴也是重要的影响因素。

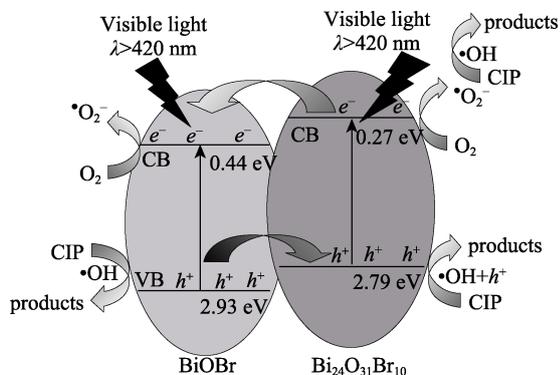


图 9 Bi₂₄O₃₁Br₁₀/BiOBr 复合物纳米片在可见光下电子-空穴对分离及降解 CIP 可能的反应机理图

Fig. 9 Schematic diagram of electron-hole pairs separation and the possible reaction mechanism over Bi₂₄O₃₁Br₁₀/BiOBr composite nanosheets under visible light irradiation

3 结论

考察了 TEOA 用量及 Bi 和 Br 物质的量比对产物组成、形貌及微观结构的影响。XRD 结果表明, 当 TEOA 用量逐渐增大至 8 mL 时, 所得样品由 BiOBr 单一物质转变成 Bi₂₄O₃₁Br₁₀/BiOBr 复合物; TEOA 用量及原料物质的量比不同改变了产物的形貌, 导致产物的比表面增大; 产物为 Bi₂₄O₃₁Br₁₀/BiOBr 复合物时, 其光吸收能力增强, 光生电子和空穴复合降低, 可见光下降解 CIP 效率更高。当 TEOA 用量为 8 mL、Bi 和 Br 物质的量比为 1.0 时, 所得样品具有最佳的光催化活性, 其反应速率常数为 0.01644 min⁻¹, CIP 降解率为 97.00%。本文结果在制备复合材料时具有一定的借鉴作用。

参考文献:

- [1] Colmenares J C, Luque R. Heterogeneous photocatalytic nanomaterials: prospects and challenges in selective transformations of biomass-derived compounds[J]. Chemical Society Reviews, 2014, 43(3): 765-778.
- [2] Gu Y, Xu Z D, Guo L, et al. ZnO nanoplate-induced phase transformation synthesis of the composite ZnS/In(OH)₃/In₂S₃ with enhanced visible-light photodegradation activity of pollutants[J]. Cryst Eng Comm, 2014, 16(48): 10997-11006.
- [3] Andersen J, Pelaez M, Guay L, et al. NF-TiO₂ photocatalysis of amitrole and atrazine with addition of oxidants under simulated solar light: Emerging synergies, degradation intermediates, and reusable attributes[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 260 (15): 569-575.
- [4] Zhu S Y, Liang S J, Bi J H, et al. Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O to CH₄ over ultrathin SnNb₂O₆ 2D nanosheets under visible light irradiation [J]. Green Chemistry, 2016, 18(5): 1355-1363.
- [5] Deng Qin (邓沁), Xiao Xinyan (肖新颜), Liao Dongliang (廖东亮), et al. Kinetics study of photocatalytic degradation of methyl orange on titania film TiO₂[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2003, 20(12): 721-724.
- [6] Liao Dongliang (廖东亮), Xiao Xinyan (肖新颜), Chen Huanqin (陈焕钦). Influence of preparation conditions of TiO₂ film on performance of photocatalytic degradation of formaldehyde[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2003, 20(3): 134-139.
- [7] Duan F, Wang X F, Tan T T, et al. Highly exposed surface area of {001} facets dominated BiOBr nanosheets with enhanced visible light photocatalytic activity[J]. Physical Chemistry Chemistry Physics, 2016, 18(8): 6113-6121.
- [8] Wang Q Z, Jiao D H, Lian J H, et al. Preparation of efficient visible-light-driven BiOBr/Bi₂O₃ heterojunction composite with enhanced photocatalytic activities[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 649(15): 474-482.
- [9] 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 (21): 15148-15155.
- [10] Xia J X, Yin S, Li H M, et al. Improved visible light photocatalytic activity of sphere-like BiOBr hollow and porous structures synthesized via a reactable ionic liquid[J]. Dalton Transactions, 2011, 40(19): 5249-5258.
- [11] Xu Z K, Han L, Lou B H, et al. High-performance BiOBr ultraviolet photodetector fabricated by a green and facile interfacial self-

- assembly strategy[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(1): 145-150.
- [12] Zhao Y, Yu T, Tan X, *et al.* SDS-assisted solvothermal synthesis of rose-like BiOBr partially enclosed by {111} facets and enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. *Dalton Transactions*, 2015, 44(47): 20475-20483.
- [13] Huo Y N, Zhang J, Miao M, *et al.* Solvothermal synthesis of flower-like BiOBr microspheres with highly visible-light photocatalytic performances[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 111(12): 334-341.
- [14] Feng Y C, Li L, Li J W, *et al.* Synthesis of mesoporous BiOBr 3D microspheres and their photodecomposition for toluene[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 192(2): 538-544.
- [15] Zhang J, Shi F J, Lin J, *et al.* Self-assembled 3D architectures of BiOBr as a visible light-driven photocatalyst[J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(13): 2937-2941.
- [16] Fan Z, Zhao Y B, Zhai W, *et al.* Facet-dependent performance of BiOBr for photocatalytic reduction of Cr(VI)[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(3): 2028-2031.
- [17] Zhang D, Li J, Wang Q G, *et al.* High (001) facets dominated BiOBr lamellas: facile hydrolysis preparation and selective visible-light photocatalytic activity [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013,1(30): 8622-8629.
- [18] Li Y L, Liu Y M, Wang J S, *et al.* Titanium alkoxide induced BiOBr- Bi_2WO_6 mesoporous nanosheet composites with much enhanced photocatalytic activity[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(27): 7949-7956.
- [19] Yan T J, Yan X Y, Guo R R, *et al.* Ag/AgBr/BiOBr hollow hierarchical microspheres with enhanced activity and stability for RhB degradation under visible light irradiation[J]. *Catalysis Communications*, 2013, 42(5): 30-34.
- [20] Ye L Q, Liu J Y, Jiang Z, *et al.* Facets coupling of BiOBr-g- C_3N_4 composite photocatalyst for enhanced visible-light-driven photocatalytic activity[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 142: 1-7.
- [21] Shenawi-Khalil S, Uvarov V, Fronton S, *et al.* A novel heterojunction BiOBr/Bismuth oxyhydrate photocatalyst with highly enhanced visible light photocatalytic properties[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012,116 (20): 11004-11012.
- [22] Di J, Xia J X, Ji M X, *et al.* Advanced photocatalytic performance of graphene-like BN modified BiOBr flower-like materials for the removal of pollutants and mechanism insight[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 183: 254-262.
- [23] Shang J, Hao W C, Wang T M, *et al.* Bismuth oxybromide with reasonable photocatalytic reduction activity under visible light[J]. *ACS Catalysis*, 2014, 4(3): 954-961.
- [24] Xiao X, Liu C, Hu R P, *et al.* Oxygen-rich bismuth oxyhalides: generalized one-pot synthesis, band structures and visible-light photocatalytic properties[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(43): 22840-22843
- [25] Su Y R, Ding C H, Dang Y L, *et al.* First hydrothermal synthesis of $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br}$ and its photocatalytic properties for molecular oxygen activation and RhB degradation[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 346(15): 311-316
- [26] Wang J L, Yu Y, Zhang L Z. *et al.* Highly efficient photocatalytic removal of sodium pentachlorophenate with $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Br}$ under visible light[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 112 (5): 136-137.
- [27] Xiao X, Hu R P, Liu C, *et al.* Facile microwave synthesis of novel hierarchical $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$ nanoflakes with excellent visible light photocatalytic performance for the degradation of tetracycline hydrochloride[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 225(1): 790-797.
- [28] Li F T, Wang Q, Ran J R, *et al.* Ionic liquid self-combustion synthesis of BiOBr/ $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$ heterojunctions with exceptional visible-light photocatalytic performances[J]. *Nanoscale*, 2015,7(3): 1116-1126.
- [29] Peng Y, Yu P P, Chen Q G, *et al.* Facile fabrication of $\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{Br}_2/\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$ Type II heterostructures with high visible photocatalytic activity[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2015,119(23): 13032-13040.
- [30] Zeng X X, Wan Y Q, Gong X F, *et al.* Additive dependent synthesis of bismuth oxybromide composites for photocatalytic removal of the antibacterial agent ciprofloxacin and mechanism insight[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(58): 36269-36278.
- [31] Di J, Xia J X, Ji M X, *et al.* Controllable synthesis of $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ ultrathin nanosheets for photocatalytic removal of ciprofloxacin and mechanism insight[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(29): 15108-15118.
- [32] Walowit Eric, Mccarthy Cornelius J, Berns Roy S. An algorithm for the optimization of Kubelka-Munk absorption and scattering coefficients[J]. *Color Research and Application*, 1987, 12(6): 340-343
- [33] Xu J, Meng W, Zhang Y, *et al.* Photocatalytic degradation of tetrabromobisphenol A by mesoporous BiOBr: efficacy, products and pathway[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*,2011, 107(3/4): 355-362.
- [34] 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(1/2/3): 803-809.
- [35] Xiao X, Liu C, Hu R P, *et al.* Oxygen-rich bismuth oxyhalides: generalized one-pot synthesis, band structures and visible-light photocatalytic properties[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22 (43): 22840-22843.
- [36] Nagaveni K, Hegde M S, Madras G. Structure and photocatalytic activity of $\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2+\delta}$ ($M = \text{W}, \text{V}, \text{Ce}, \text{Zr}, \text{Fe}, \text{and Cu}$) synthesized by solution combustion method[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(52): 20204-20212.
- [37] Fan H M, Jiang T F, Li H Y, *et al.* Effect of BiVO_4 crystalline phases on the photoinduced carriers behavior and photocatalytic activity[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(3): 2425-2430.
- [38] Sze S M, Kwok K N. *Physics of semiconductor devices*[M]. 3ed. New York: John Wiley & Sons, 2007.
- [39] Nethercot H. Prediction of Fermi energies and photoelectric thresholds based on electronegativity concepts[J].*Physical Review Letters*, 1974, 33(18): 1088-1091.