

3D 球状 BiOI 耦合过一硫酸盐可见光降解金橙 II

张舒萌, 成先雄*, 连军锋, 王磊, 苏浩杰, 刘鑫

(江西理工大学 赣江流域水质安全保障工程技术研究中心, 江西 赣州 341000)

摘要: 以 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 KI 为原料, 乙二醇为溶剂, 采用溶剂热法通过水热温度的控制对 BiOI 进行形貌调控, 制备了 3D 球状 BiOI 光催化剂。通过 SEM、EDS、XRD、UV-Vis 对其结构进行了表征, 将 BiOI 与过一硫酸盐 (PMS) 耦合在可见光下降解金橙 II, 探究了 BiOI 投加量、PMS 投加量、金橙 II 质量浓度、pH 及常见阴离子对降解体系的影响。结果显示, BiOI 具有良好的可见光响应性能, 禁带宽度约为 1.8 eV, 在 BiOI 投加量为 0.2 g/L、PMS 浓度为 0.2 mmol/L、金橙 II 质量浓度为 100 mg/L 时降解效率最好, 高达 97.0%, 降解过程符合准二级动力学模型。降解过程中可见光激发 BiOI 产生光生载流子, 一方面光生载流子与 PMS 反应, 生成 $\cdot\text{SO}_4^-$ 和 $\cdot\text{OH}$, 另一方面光生载流子与体系中的溶解氧反应生成 $\cdot\text{O}_2^-$, $\cdot\text{O}_2^-$ 与 H_2O 中 H^+ 反应生成单线态氧 ($^1\text{O}_2$), 同时 PMS 自分解产生 $^1\text{O}_2$, 说明降解过程是多途径的非均相反应, $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $^1\text{O}_2$ 是降解过程中的主要自由基。

关键词: BiOI; 过硫酸盐; 可见光催化; 光生电子空穴对; 金橙 II; 水处理技术

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2022) 11-2348-07

Degradation of orange II by 3D spherical BiOI coupled with activated persulfate under visible light

ZHANG Shumeng, CHENG Xianxiong*, LIAN Junfeng, WANG Lei, SU Haojie, LIU Xin

(Research Center for Water Quality Security Technology at Ganjiang River Basin, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi, China)

Abstract: 3D spherical BiOI photocatalyst, which was prepared from $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, KI and ethylene glycol via solvothermal method with morphology controlled by hydrothermal temperature and structure characterized by SEM, EDS, XRD and UV-Vis, was coupled with persulfate (PMS) to degrade orange II under visible light. The effects of BiOI dosage, PMS dosage, orange II mass concentration, pH and common anions on degradation system were investigated. The results showed that BiOI had a good visible light response with a band gap of ~ 1.8 eV. The degradation efficiency of orange II with a mass concentration of 100 mg/L reached 97.0% when BiOI dosage was 0.2 g/L and PMS dosage was 0.2 mmol/L respectively. The degradation process fitted to the quasi-second-order kinetic model. Photogenerated carriers, generated by BiOI upon visible light excitation, reacted with PMS to produce $\cdot\text{SO}_4^-$ and $\cdot\text{OH}$, while, at the same time, it reacted with dissolved oxygen in the system to generate $\cdot\text{O}_2^-$, which further reacted with H^+ in H_2O to generate singlet oxygen ($^1\text{O}_2$). Meanwhile, $^1\text{O}_2$ was also produced by PMS self-decomposition. All these demonstrated that the degradation process was a multi-channel heterogeneous reaction with $\cdot\text{O}_2^-$ and $^1\text{O}_2$ the main free radicals.

Key words: BiOI; persulfate; visible light catalysis; photogenerated electron hole pair; orange II; water treatment technology

偶氮染料广泛应用于造纸、纺织、皮革、塑料、医药和食品加工领域^[1], 其结构中的发色基团和天

然色素分子之间有一个或多个强偶氮键, 导致其稳定性高, 难以降解^[2]。染料废水的色度还会干扰浮

收稿日期: 2022-02-28; 定用日期: 2022-06-06; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220172

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金 (51808268)

作者简介: 张舒萌 (1998—), 女, 硕士生, E-mail: zhangshumengme@126.com。联系人: 成先雄 (1977—), 男, 副教授, E-mail: 2233950601@qq.com。

游植物的光合作用而引起水生环境失衡。对于偶氮染料废水的传统处理技术, 例如: UV/H₂O₂、电催化氧化以及混凝等, 不仅能耗大还会形成大量污泥^[3]。光催化氧化技术因生态友好、低成本、效率高等优点而受到广泛关注, 是一种有前途的废水处理工艺。

铋 (Bi) 是自然界中唯一低毒、低放射性的重金属元素, 属于绿色资源。铋基半导体是拥有可见光响应的光催化剂^[4]。其中, 卤氧化铋 (BiOX, X=Cl、Br、I) 因为独特的[Bi₂O₂]²⁺层和双 X 层交替排列的类石墨层状结构^[5]、较窄的禁带宽度和间接跃迁方式而拥有良好的光催化活性, BiOI 相比于 BiOCl 和 BiOBr 拥有更窄的禁带宽度, 可以更有效地利用可见光。

光催化与基于过硫酸盐 (PS) 的高级氧化技术 (AOP) 的耦合可以大大提高催化剂的光催化活性, 使 PS 产生强氧化性的·SO₄⁻ (氧化还原电位为 2.5~3.1 eV), 从而提升高浓度污染物的降解效果。目前, PS 的活化途径有光、热、紫外、臭氧、金属氧化物、过渡金属离子等^[6]。其中, 可见光诱导激活 PS 的光催化剂受到越来越多的关注^[7]。

微观形貌的不同决定了 BiOI 暴露平面不同, 因而本文以乙二醇为溶剂, 通过控制水热反应温度对 BiOI 进行形貌调控, 成功制备了 3D 球状 BiOI, 球状的形貌更大地暴露了其活性位点, 有助于光生载流子的分离。相对于复合材料, 单独的 BiOI 同样对可见光有良好的响应, 将其直接引入高级氧化体系, 作为过一硫酸盐 (PMS) 的活化剂, 在很低的用量下就能达到对高浓度污染物的高效去除。通过 XRD、SEM、UV-Vis 等方法对制备的 BiOI 催化剂进行了表征, 探索了催化剂用量、PMS 用量、pH、无机阴离子等因素对降解体系的影响, 确定 BiOI 活化过一硫酸盐可见光降解金橙 II 的优化参数, 并进行了动力学分析, 通过自由基猝灭和紫外-可见光谱图的分析, 确定了 BiOI 的吸收边缘和禁带宽度, 推测了催化反应的主要活性物种及光催化氧化可能的机理。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

五水合硝酸铋 [Bi(NO₃)₃·5H₂O]、碘化钾 (KI)、乙二醇, 国药集团化学试剂有限公司; 过硫酸氢钾 (KHSO₅·0.5KHSO₄·0.5K₂SO₄, KHSO₅ 质量分数 42%~46%)、草酸钠、L-组氨酸、对苯醌 (C₆H₄O₂, BQ), 上海麦克林生化科技有限公司; 无水乙醇、碳酸氢钠、氢氧化钠、氯化钠、硫酸钠、叔丁醇, 西陇科学股份有限公司; 碳酸钠、硫酸、金橙 II (C₁₆H₁₁N₂NaO₄S)、硝酸钠, 罗恩试剂有限公司。

以上试剂均为分析纯。

X130W/TMP 型扫描电子显微镜, 荷兰 PHILIPS 公司; GENESIS 型 X 射线能谱仪, 美国 EDAX 公司; SMART APEX II 型 X 射线多晶衍射分析仪 (XRD), 德国布鲁克 AXS 公司; UV-3600 型紫外-可见光谱仪, 日本岛津公司; BBZM-I 型氙灯光源, 安徽郎溪博贝照明厂; 100 mL 四氟乙烯内衬型水热反应釜, 上海秋佐科技公司; RXF1200-4.5-12 型箱式电阻炉, 上海热凡高温设备有限公司; UV-1800 型紫外-可见分光光度计, 上海美谱达仪器有限公司。

1.2 制备

用简单的溶剂热法制备 BiOI。称取 1.455 g Bi(NO₃)₃·5H₂O (3 mmol)、0.498 g KI (3 mmol), 使 $n(\text{Bi}^{3+}) : n(\text{I}^-) = 1 : 1$ 。然后, 将 Bi(NO₃)₃·5H₂O 溶于 20 mL 乙二醇中得到溶液 A, KI 溶于 20 mL 乙二醇中得到溶液 B, 溶液 A 缓慢滴加进溶液 B 中, 获得橙黄色溶液, 继续搅拌 1 h, 使各物质混合均匀。将混合溶液转移至内衬 100 mL 的聚四氟乙烯高压反应釜中, 反应釜置于马弗炉中, 控制水热反应温度为 120 °C 保持 6 h, 待冷却至室温后, 用去离子水洗涤 3 次, 再用无水乙醇洗涤 3 次, 以去除残留的化学物质。最后, 将其在 60 °C 烘箱中干燥 12 h, 得到橙黄色粉末, 即为 BiOI。

1.3 表征

SEM: 使用扫描电子显微镜, 加速电压 20 kV, 工作距离 WD=11.5 mm。EDS: 采用 X 射线能谱仪, 加速电压 20 kV, 脉冲 8.57 kcps。XRD: 采用 X 射线多晶衍射分析仪对材料进行物相组成分析。紫外-可见漫反射光谱 (UV-Vis-DRS): 采用紫外-可见光谱仪测定材料的吸收光波长及强度。

1.4 催化实验

取 100 mL 100 mg/L 的金橙 II 溶液于烧杯中, 加入一定量的粉末状催化剂 BiOI, 在黑暗条件下搅拌 30 min 达到吸附-解吸平衡后, 加入一定量的 PMS, 在 350 W 氙灯 (可见光范围) 照射下进行降解反应, 反应时长为 60 min。分别在 0、5、10、20、30、40、50、60 min 取 2 mL 水样, 经 0.45 μm 滤膜过滤水样得到滤液, 再加入 2 mL 乙醇, 猝灭残留自由基, 使反应终止。在波长为 484 nm 的紫外-可见分光光度计上测量其吸光度, 计算降解率并进行动力学拟合, 降解效率和速率常数分别由式 (1) 和式 (2) 得出。

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

$$1/\rho - 1/\rho_0 = k_{\text{obs}} \cdot t \quad (2)$$

式中: ρ_0 为初始污染物质量浓度, mg/L; ρ 为降解体系中某时刻的污染物质量浓度, mg/L; k_{obs} 为准

二级动力学常数, $L/(mg \cdot min)$; t 为反应时间, min 。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

2.1.1 SEM 和 EDS 分析

利用 SEM 对 BiOI 的表面形貌进行了表征, 结果如图 1a、b 所示。利用 EDS 对其表面元素进行了分析, 结果如图 2 所示。

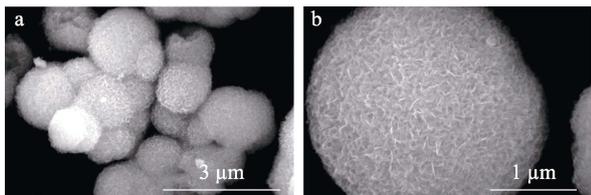


图 1 不同放大倍数下 BiOI 的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of BiOI at different magnifications

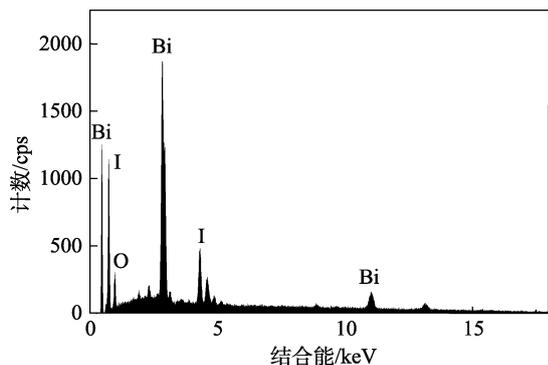


图 2 BiOI 的 EDS 图

Fig. 2 EDS spectrum of BiOI

从图 1 可以看出, BiOI 呈现出 3D 球状结构, 形状规则, 尺寸均一, 球体直径范围为 1~2 μm , 球体结构由大量轻薄的纳米片组合而成, 纳米片之间有一定的间隙。表面的这种薄片结构增大了材料的比表面积, 增加了活性位点, 降低了电子-空穴对的复合, 提高了活化效能。在图 2 中出现了 Bi、I、O 的相关峰, 计算得出 Bi 与 I 的原子数之比为 1 : 0.7 (存在一定的误差, 与样品条件、仪器状态及操作人员的水平因素等有关系), 除了有少量的 C 元素 (图中未标出) 存在外, 并没有其他杂质元素存在, 进一步证实了制备的材料为 BiOI。

2.1.2 XRD 分析

利用 XRD 分析了材料的晶体结构, 结果如图 3 所示。

由图 3 可知, BiOI 样品的 XRD 图谱与标准卡 (PDF#10-0445) BiOI 特征峰高度重合, 表明成功制备了四方晶型 BiOI。在 $2\theta=9.66^\circ$ 、 24.29° 、 29.65° 、

31.66° 、 45.38° 、 55.15° 处分别出现了 (001)、(101)、(102)、(110)、(200)、(212) 晶面的特征峰。其特征峰尖锐平整, 分离度好, 表明 BiOI 的结晶度很好, 充分证明了 BiOI 的成功制备。

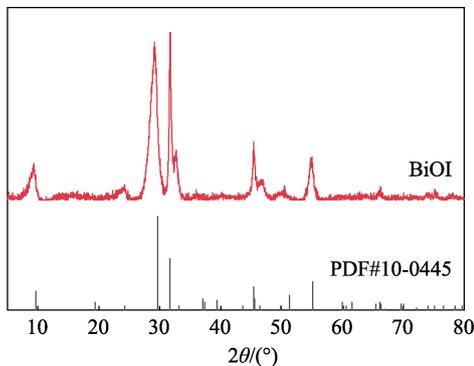


图 3 BiOI 样品的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD pattern of BiOI

2.1.3 UV-Vis DRS 光谱分析

通过 UV-Vis DRS 测定 BiOI 的光学特征, 推断其禁带宽度及吸收边带位置。通过 Tauc、Davi-Mott 等^[8]提出的公式 [式 (3)] 推算 BiOI 禁带宽度。

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/n} \quad (3)$$

式中: α [$L/(g \cdot cm)$]、 $h\nu$ (J·s)、 A 、 E_g (eV) 分别为吸收系数、光子能量、吸光度和禁带宽度; n 的取值取决于半导体的跃迁方式, 直接跃迁半导体取 $n=1$, 间接跃迁半导体取 $n=1/2$ ^[9]。BiOI 为间接跃迁带隙半导体^[10], 故取 $n=1/2$ 。

材料的禁带宽度可从 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 对 $h\nu$ 的曲线中的切线推算得知, 结果如图 4 所示。BiOI 的吸收边约为 650 nm, 推测出 BiOI 的禁带宽度约为 1.80 eV, 表明 BiOI 在可见光区域内有良好的吸收能力, 窄的禁带宽度有利于光生电子-空穴对的分离和电子的传输, 有利于光催化反应的进行。

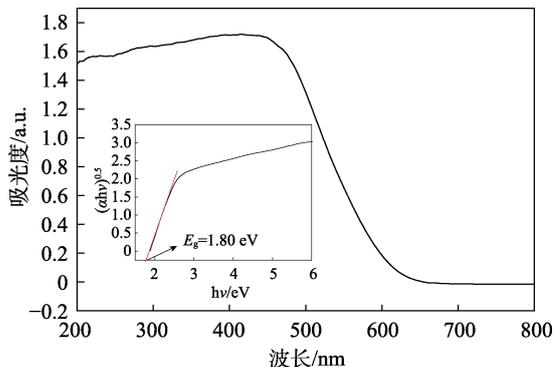


图 4 BiOI 的紫外-可见漫反射光谱图

Fig. 4 UV-Vis diffuse reflectance spectra of BiOI

2.2 BiOI 的光催化活性

研究了不同体系中金橙 II 的降解效率随时间的变化。图 5 展示了 BiOI/PMS/light、BiOI/PMS、BiOI/light、PMS/light、BiOI、PMS 这 6 种体系中金橙 II 浓度 (ρ/ρ_0) 随光照时间的变化 (图中 0 min 时的浓度为暗反应结束后体系中金橙 II 的浓度, 以此浓度作为降解初始浓度, 下同)。

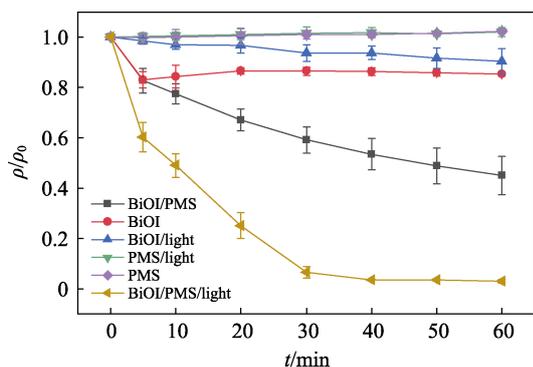


图 5 不同体系对金橙 II 降解的影响

Fig. 5 Effects of different systems on degradation of orange II

在初始条件 BiOI 质量浓度为 0.2 g/L、PMS 浓度为 0.2 mmol/L、金橙 II 质量浓度为 100 mg/L、pH 为 6.5 时, 研究结果显示, BiOI 对金橙 II 的吸附大概在 30 min 内达到吸附-解吸平衡, 金橙 II 降解率约为 14.6%。PMS 在黑暗或者可见光条件下对金橙 II 的降解效果几乎可以忽略, 表明 PMS 本身不能降解金橙 II, 也不能被可见光激活。相比于 BiOI/PMS 体系, 可见光的加入使 BiOI/PMS/light 体系对金橙 II 的降解效率提高了大约 1.76 倍, 降解效率达到 97%。这是由于可见光促进了 BiOI 光生载流子的移动, 提高 PMS 的活化效率, 使得 BiOI/PMS/light 在金橙 II 降解中占据优势。不同体系对金橙 II 的降解过程的动力学拟合结果如表 1 所示。由表 1 可知, 准二级动力学更符合其降解过程, 相关系数 R^2 均在 0.93 以上, BiOI/PMS 体系的速率常数为 0.0253 min^{-1} , BiOI/PMS/light 体系的速率常数为 0.9103 min^{-1} 。表明 BiOI/PMS/light 体系对金橙 II 的降解速率最快。

表 1 不同体系对金橙 II 的降解动力学拟合

Table 1 Degradation kinetic parameters of orange II in different systems

催化体系	准二级动力学		
	速率方程	$k_{\text{obs}}/\text{min}^{-1}$	R^2
BiOI+PMS+light	$1/\rho-1/\rho_0=0.9103x-4.7638$	0.9103	0.9320
BiOI+PMS	$1/\rho-1/\rho_0=0.0253x+0.099$	0.0253	0.9927
BiOI+light	$1/\rho-1/\rho_0=0.0022x+0.008$	0.0022	0.9731

2.3 偶氮染料降解的影响参数

2.3.1 催化剂投加量对降解效率的影响

在金橙 II 质量浓度为 75 mg/L、PMS 浓度为 0.5 mmol/L、温度为 25 °C、pH 为 6.5、光照强度为 350 W 的初始条件下, 研究 BiOI 的投加量对金橙 II 降解效果的影响, 结果如图 6 所示。

由图 6 发现, 当 BiOI 的投加量从 0.1 g/L 增加到 0.2 g/L 时, 60 min 下金橙 II 的降解率从 52.5% 增加到 95.2%, 速率常数从 0.04 min^{-1} 提升到 0.79 min^{-1} , 催化剂用量的增加使体系中的活性位点增多, 与污染物的接触几率增大, 使其催化性能提升。当 BiOI 的投加量继续增加到 0.7 g/L 时, 金橙 II 降解效率没有明显变化。同时, 速率常数虽然提高了, 但是拟合的相关系数降低了。一个原因是催化剂的积累会阻碍光的透射; 另一方面因为催化剂的活性位点被 PMS 占据, 产生的 $\cdot\text{SO}_4$ 发生自猝灭, 生成氧化性较低的物质, 如过一硫酸根自由基 ($\text{SO}_5\cdot$)、硫酸根离子 (SO_4^{2-}), 导致光催化与 PMS 反应活性降低^[11]。考虑到催化效果和成本, 后续实验选择催化剂的最佳用量为 0.2 g/L。

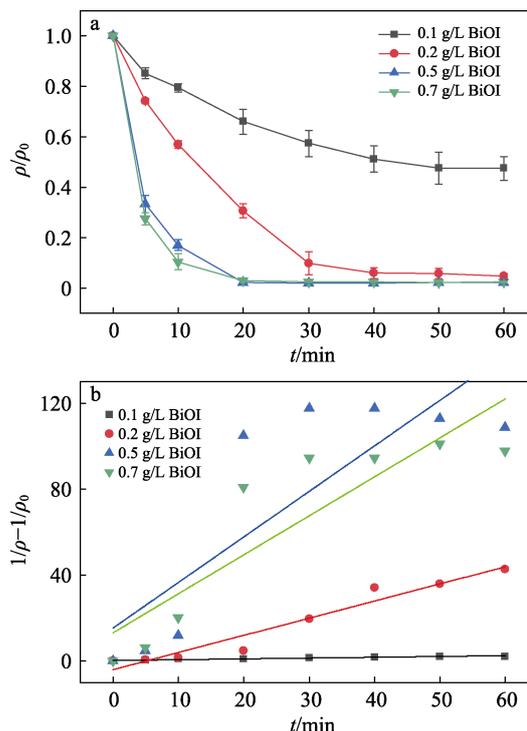


图 6 不同催化剂用量对金橙 II 降解的影响 (a) 及金橙 II 的降解动力学拟合曲线 (b)

Fig. 6 Effect of different catalyst dosage on degradation of orange II (a) and degradation kinetics fitting curves of orange II (b)

2.3.2 氧化剂用量对降解效率的影响

在金橙 II 质量浓度为 75 mg/L、BiOI 质量浓度为 0.2 g/L、温度为 25 °C、pH 为 6.5、光照强度为

350 W 条件下, 探究了 PMS 浓度对金橙 II 降解效率的影响, 结果如图 7 所示。

由图 7 可知, 随着 PMS 用量的增加, 降解效率呈现出先增加后减小的趋势, 当 PMS 浓度从 0.1 mmol/L 增加到 0.2 mmol/L, 60 min 下金橙 II 的降解率从 87.1% 增加到 97.3%。这是由于体系中活性物种量的增多使其降解效率增加。当 PMS 浓度继续增加至 0.7 mmol/L 时, 金橙 II 的降解效率又降低至 54.5%, 是因为过量的 PMS 会使 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 发生猝灭反应, 自由基数量减少使降解效率受到限制。所以, 后续实验选择氧化剂的最佳用量为 0.2 mmol/L。

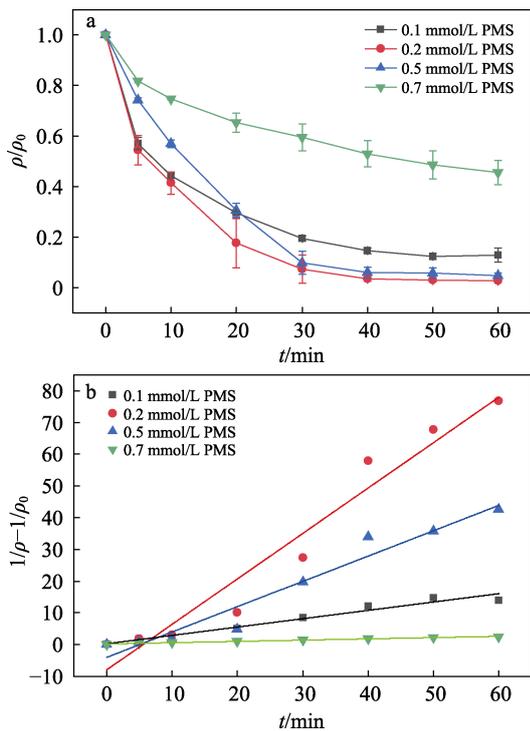


图 7 不同 PMS 用量对金橙 II 降解的影响 (a) 及金橙 II 的降解动力学拟合曲线 (b)

Fig. 7 Effects of different PMS dosage on degradation of orange II (a) and degradation kinetics fitting curves of orange II (b)

2.3.3 污染物质量浓度对金橙 II 降解率的影响

图 8 显示了在 BiOI 质量浓度为 0.2 g/L、PMS 浓度为 0.2 mmol/L、温度为 25 °C、pH 为 6.5、光照强度为 350 W 的体系中污染物浓度对降解效率的影响。

由图 8 可知, 随着污染物浓度的升高, 降解效率逐渐降低。当污染物质量浓度从 50 mg/L 升高到 150 mg/L 时, 降解效率从 97.9% 逐渐降低至 81.4%, 表明该催化反应在污染物浓度较高时也能保持相对良好的去除能力。金橙 II 的浓度不断增加、催化剂及氧化剂的量固定时, 产生的活性自由基是有限的, 同时反应中产生的中间产物也与污染物分子竞争, 导致降解效率降低。所以, 在接下来的实验中选择金橙 II 的质量浓度为 100 mg/L。

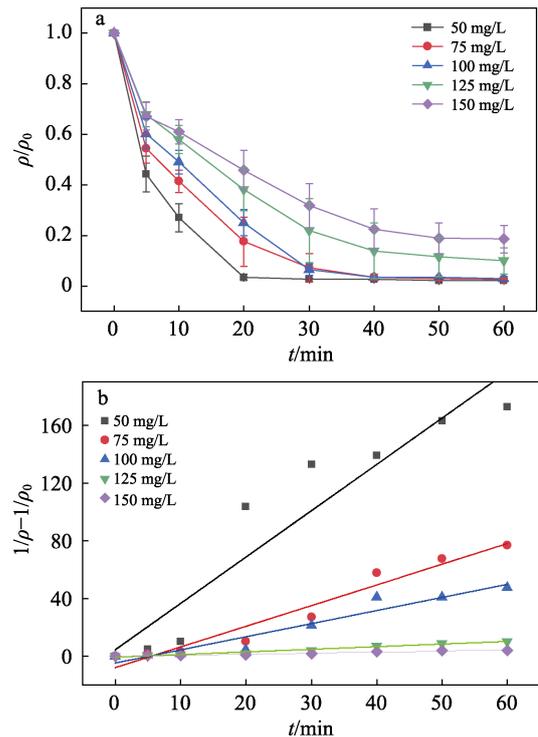


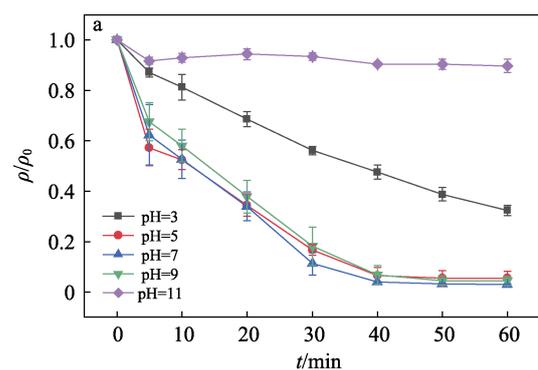
图 8 不同污染物质量浓度对金橙 II 降解的影响 (a) 及金橙 II 的降解动力学拟合曲线 (b)

Fig. 8 Effect of different mass concentrations of pollutants on degradation of orange II (a) and degradation kinetics fitting curves of orange II (b)

2.3.4 溶液初始 pH 对金橙 II 降解率的影响

溶液的 pH 是影响催化反应的重要因素。当污染物质量浓度为 100 mg/L、BiOI 质量浓度为 0.2 g/L、PMS 浓度为 0.2 mmol/L 时, 分别调节溶液初始 pH 至 3、5、7、9、11。考察了初始 pH 对金橙 II 降解效率的影响, 结果见图 9。

由图 9 可见, 在 pH 为 5~9 时, 金橙 II 的降解效率均能达到 95% 以上, 表明 BiOI 在较宽的 pH 条件下都能有效降解金橙 II。在强酸 (pH=3) 条件下, 金橙 II 的降解率为 67.6%, 在强碱 (pH=11) 条件下, 金橙 II 的降解率仅为 10.2%。在强碱条件下, 金橙 II 的颜色从橙黄色变为深红色, 其次, pH 的变化使 BiOI 和金橙 II 之间存在静电斥力^[12], 金橙 II 无法与 BiOI 表面相接触, 从而降解能力降低。



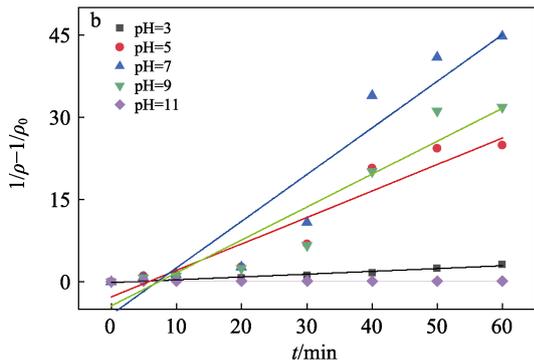


图 9 不同初始 pH 对金橙 II 降解的影响 (a) 及金橙 II 的降解动力学拟合曲线 (b)

Fig. 9 Effect of different initial pH on degradation of orange II (a) and degradation kinetics fitting curves of orange II (b)

2.3.5 无机阴离子种类对金橙 II 降解率的影响

根据文献报道, 无机阴离子的存在会影响污染物的降解^[13]。在 BiOI 质量浓度为 0.2 g/L, PMS 浓度为 0.2 mmol/L, 金橙 II 质量浓度为 100 mg/L, 温度为 25 °C, pH 为 6.5 的条件下进行降解反应, 不同阴离子在 BiOI/PMS/light 光催化系统中对金橙 II 降解性能的影响见图 10。

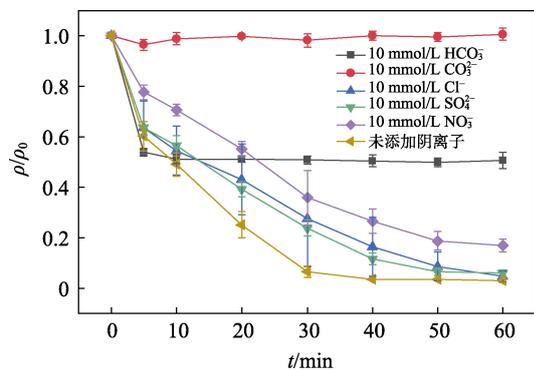


图 10 无机阴离子对金橙 II 降解的影响

Fig. 10 Effect of inorganic anions on degradation of orange II

由图 10 可知, Cl⁻、SO₄²⁻对金橙 II 的降解影响不大, NO₃⁻有略微的抑制作用, HCO₃⁻、CO₃²⁻对金橙 II 的降解抑制效果明显。这是因为碳酸盐的加入会升高溶液的 pH, 碱性环境会降低金橙 II 的降解效果。同时, HCO₃⁻是 SO₄⁻和•OH 的有效清除剂。所以, 反应体系中 HCO₃⁻、CO₃²⁻浓度需严格控制。

2.4 机理分析

2.4.1 自由基猝灭机理

为了研究金橙 II 降解反应过程中的主要自由基, 分别用无水乙醇 (捕获•SO₄⁻、•OH)、叔丁醇 (捕获•OH)、草酸钠 (捕获 h⁺)、L-组氨酸 (捕获 ¹O₂)、对苯醌 (捕获•O₂⁻) 作为猝灭剂。在 BiOI 质量浓度为 0.2 g/L、PMS 浓度为 0.2 mmol/L、金橙 II 质量浓

度为 100 mg/L、温度为 25 °C、pH 为 6.5、光照强度为 350 W 的条件下进行猝灭反应, 以无水乙醇, 叔丁醇为猝灭剂时, n(PMS) : n(猝灭剂)=1 : 3000, 以草酸钠, L-组氨酸, 对苯醌为猝灭剂时, n(PMS) : n(猝灭剂)=1 : 100, 结果如图 11 所示。

由图 11 可知, 与无猝灭剂 (降解率 97.0%) 相比, 当添加无水乙醇和叔丁醇猝灭时, 降解率分别降低了 18.0%、8.1%, 说明有•SO₄⁻和•OH 的产生。加入草酸钠猝灭剂后降解率降低了 20.8%, 说明当光能≥BiOI 的带隙能时, BiOI 被激发使光生电子 (e⁻) 从价带 (VB) 跃迁至导带 (CB), 并且在 VB 留下空穴 (h⁺), e⁻和 h⁺会与氧化物或污染物发生氧化还原反应^[14]。加入对苯醌猝灭剂后降解率降低了 59.0%, 加入 L-组氨酸后几乎完全抑制了降解, 表明体系中生成了•O₂⁻和 ¹O₂ 并发挥着重要作用。

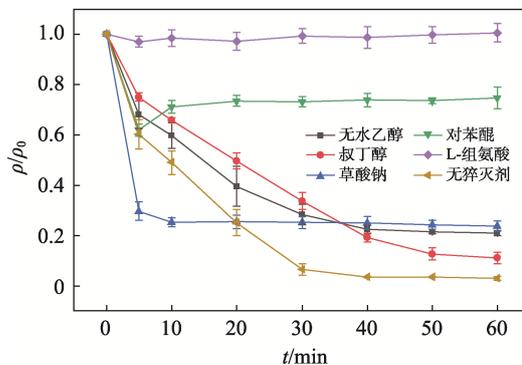


图 11 不同猝灭剂对催化体系的影响

Fig. 11 Effect of different quench agents on catalytic system

因此, 提出了 BiOI/PMS/light 体系可能的降解机制, 如图 12 所示。

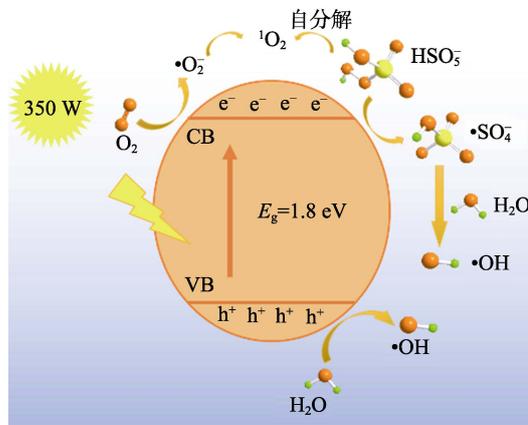
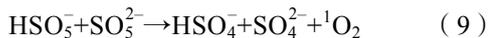
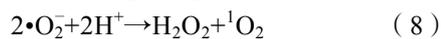
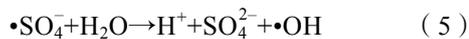


图 12 金橙 II 的降解机理

Fig. 12 Degradation mechanism on orange II

BiOI 导带上的 e⁻与 PMS 反应, 使—O—O—断裂, 产生•SO₄⁻, 因为•SO₄⁻的氧化还原电位[E(•SO₄⁻/SO₄²⁻)=

2.5~3.1 eV]大于 $\bullet\text{OH}$ 的氧化还原电位[$E(\bullet\text{OH}/\text{H}_2\text{O})=1.7\sim 1.8\text{ eV}$],所以 $\bullet\text{SO}_4$ 可以通过氧化 H_2O 生成 $\bullet\text{OH}$,如式(4)~式(5)所示^[15]。由于 $E(\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-)>E(\bullet\text{OH}/\text{H}_2\text{O})$,所以VB上的 h^+ 可以将体系中的 $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ 氧化生成 $\bullet\text{OH}$,如式(6)所示。BiOI的CB高于溶于体系中 O_2 转化为 $\bullet\text{O}_2^-$ 所需的电位,所以可以将 O_2 还原为 $\bullet\text{O}_2^-$,如式(7)所示^[7]。同时, $\bullet\text{O}_2^-$ 显示出与 $^1\text{O}_2$ 的伴随关系,生成的 $\bullet\text{O}_2^-$ 在 H^+ 的存在下可作为 $^1\text{O}_2$ 的前体,这也很好地解释了催化剂在酸性条件下表现出较高的活化性能。同时,也有文献称PMS的自分解可缓慢生成 $^1\text{O}_2$ ^[16],如式(8)~式(9)所示,在BiOI表面形成的 $\bullet\text{O}_2^-$ 和 $^1\text{O}_2$ 被释放到偶氮染料溶液中,破坏其分子结构使金橙II降解^[17]。综上,BiOI耦合PMS在可见光条件下降解金橙II是多途径的,是多种自由基共同作用的结果,是非均相反应。



2.4.2 金橙II降解过程中的紫外-可见光谱变化

为了研究BiOI耦合PMS可见光降解金橙II的降解过程,将不同反应时间后的金橙II溶液进行了紫外-可见光谱测试,在BiOI质量浓度为0.2 g/L, PMS浓度为0.2 mmol/L,金橙II质量浓度为100 mg/L,温度为25 °C, pH为6.5的条件下进行降解反应,结果如图13所示。

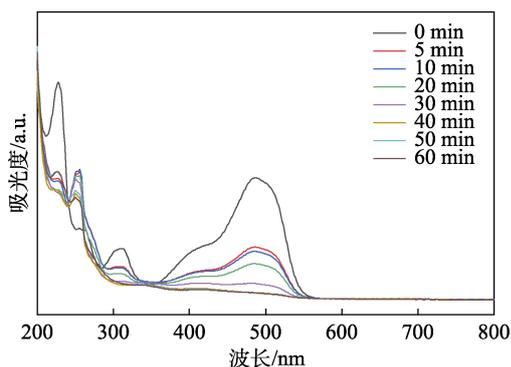


图 13 金橙II降解过程的UV-Vis光谱

Fig. 13 UV-Vis spectra of orange II degradation progress

图13中有3个较为明显的特征峰,位于230 nm处的峰属于金橙II中的苯环结构,306 nm处的吸收峰代表着金橙II的萘环结构,484 nm处的峰表示金橙II的脘式结构。金橙II中的发色基团主要为偶氮键($-\text{N}=\text{N}-$)和不饱和的 $-\text{S}=\text{O}-$ 。金橙II在溶液中会发生异构互变效应,产生脘结构,以偶氮-脘的混合形式存在,430 nm处的肩峰为金橙II的偶

氮结构^[18],峰的强度随时间的延长逐渐降低,可以说明体系中的自由基攻击金橙II中的偶氮键使其断裂,然后进一步破坏其萘环结构和苯环结构,最终矿化为 CO_2 、 H_2O 。证明BiOI耦合PMS在可见光条件下对金橙II有良好的降解效果。

3 结论

(1)通过简单的溶剂热法,控制水热反应温度,在120 °C下对BiOI进行形貌调控,合成了一种高效的3D球状BiOI光催化剂,其表面由纳米薄片组成,提供了较大的比表面积和活性位点,同时拥有良好的可见光响应和窄的禁带宽度,在氙灯照射下,BiOI激活PMS降解金橙II的催化活性显著提高。

(2)在金橙II质量浓度为100 mg/L、BiOI投加量为0.2 g/L、初始PMS浓度为0.2 mmol/L时,金橙II的降解效率能达到97.0%,并且在较宽的pH范围下(5~9)都有良好的降解效果,降解效率均能达到95%以上。除 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 外,其余无机阴离子对降解体系的影响不大。

(3)猝灭实验和UV-Vis光谱变化情况表明,金橙II的偶氮键和发色基团在 $^1\text{O}_2$ 、 $\bullet\text{O}_2^-$ 、 h^+ 、 $\bullet\text{SO}_4^-$ 、 $\bullet\text{OH}$ 等活性自由基的作用下断裂分解为小分子物质,其中起主要作用的是 $^1\text{O}_2$ 、 $\bullet\text{O}_2^-$,降解过程是多途径的非均相反应。

BiOI的循环利用性、稳定性及自然水体中有机质对降解体系的影响需进一步探索。

参考文献:

- [1] SHI Y Q, YANG Z L, XING L, *et al.* Ethanol as an efficient cosubstrate for the biodegradation of azo dyes by *Providencia rettgeri*: Mechanistic analysis based on kinetics, pathways and genomics[J]. *Bioresource Technology*, 2021, 319: 124117.
- [2] KHALED J M, ALYAHYA S A, GOVINDAN R, *et al.* Laccase producing bacteria influenced the high decolorization of textile azo dyes with advanced study[J]. *Environmental Research*, 2021, 200: 112211.
- [3] ONGA L, KORNEV L, PREIS S. Oxidation of reactive azo-dyes with pulsed corona discharge: Surface reaction enhancement[J]. *Journal of Electrostatics*, 2020, 103: 103420.
- [4] LIU S T, SUN J P, REN G M, *et al.* Vacancy-engineered bismuth-based semiconductor with enhanced photocatalytic activity: A review[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2022, 137: 106230.
- [5] SU X D, YANG J J, YU X, *et al.* *In situ* grown hierarchical 50% BiOCl/BiOI hollow flowerlike microspheres on reduced graphene oxide nanosheets for enhanced visible-light photocatalytic degradation of rhodamine B[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 433: 502-512.
- [6] ZHONG X, ZHANG K X, WU D, *et al.* Enhanced photocatalytic degradation of levofloxacin by Fe-doped BiOCl nanosheets under LED light irradiation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 383: 123148.
- [7] YANG L W, JIA Y Y, PENG Y Q, *et al.* Visible-light induced activation of persulfate by self-assembled EHPDI/TiO₂ photocatalyst toward efficient degradation of carbamazepine[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 783: 146996.

(下转第2363页)