

PS 协同 Z 型异质结二维 BiOI/g-C₃N₄ 光催化降解四环素

殷超, 刘亚利*, 吕舒怡, 吕昕雅

(南京林业大学 土木工程学院, 江苏 南京 210037)

摘要: 以三聚氰胺为前驱体, 采用简单的热聚合法制备了超薄石墨相氮化碳 (g-C₃N₄), 并用原位沉积-沉淀法在 g-C₃N₄ 表面生成 BiOI, 复合构筑了不同 BiOI 与 g-C₃N₄ 质量比的二维 BiOI/g-C₃N₄ (2D/BiOI/g-C₃N₄, BICN-x) Z 型异质结。通过 XRD、FTIR、SEM、HRTEM、BET、UV-Vis DRS 对其结构、表面官能团、形貌、比表面积和光学性能进行了表征分析。探讨了过二硫酸盐 (PS) 对 2D/BiOI/g-C₃N₄ 光催化降解四环素 (TC) 的影响。结果表明, BiOI 与 g-C₃N₄ 质量比为 2 : 1 时, 制备的 BICN-3 具有密切的界面耦合, 其光生电子-空穴对分离效率较高, 光生 e⁻ 以更快的迁移速度到达结构表面, 并且在 LED 照射 60 min 内, BICN-3 (0.25 g/L) 与 PS (2.0 mmol/L) 形成的催化体系 (BICN-3/PS) 对质量浓度为 10 mg/L 的四环素的降解率为 88.2%, 降解速率常数是单独 BICN-3 的 3.82 倍。

关键词: 石墨相氮化碳; BiOI; 过二硫酸盐; 电子-空穴对; 水处理技术

中图分类号: X703; O643.36; O644.1 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2022) 07-1457-08

Photocatalytic degradation of tetracycline by PS synergizing with Z-type heterojunction two-dimensional BiOI/g-C₃N₄

YIN Chao, LIU Yali*, LYU Shuyi, LYU Xinya

(School of Civil Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, Jiangsu, China)

Abstract: Two-dimensional BiOI/g-C₃N₄ (2D/BiOI/g-C₃N₄, BICN-x) Z-type heterojunctions with different mass ratios of BiOI to g-C₃N₄ were constructed *via in situ* deposition-precipitation of BiOI on the surface of ultra-thin graphitic phase carbon nitride (g-C₃N₄), which was synthesized by simple thermal polymerization of melamine. The structure, surface functional groups, morphology, specific surface area and optical properties of the samples were characterized and analyzed by XRD, FTIR, SEM, HRTEM, BET and UV-Vis DRS. Furthermore, the effect of persulfate (PS) on 2D/BiOI/g-C₃N₄ photocatalytic degradation of tetracycline (TC) was investigated. The results showed that BICN-3 with a mass ratio of BiOI to g-C₃N₄ of 2 : 1 displayed higher separation efficiency of photoelectron-hole pair *via* close interfacial coupling, and faster migration speed of the photogenerated e⁻ to the structure surface. The catalytic system formed by BICN-3 (0.25 g/L) and PS (2.0 mmol/L) (BICN-3/PS) exhibited a degradation rate of 88.2% for TC at a mass concentration of 10 mg/L under LED irradiation for 60 min, and the degradation rate constant was 3.82-fold that of BICN-3 alone.

Key words: graphite-phase carbon nitride; BiOI; persulfate; electron-hole pair; water treatment technology

在治理难降解的微污染物方面, 半导体光催化技术具有环保、可回收利用、低能耗和无二次污染的优点, 引起了科学界极大的兴趣^[1-3]。在近些年研

究的半导体光催化剂中, 2D 层状材料石墨相氮化碳 (g-C₃N₄) 易于合成, 具有可见光响应性、合适的禁带宽隙和稳定的物理化学特性, 使其成为一种具

收稿日期: 2022-02-11; 定用日期: 2022-04-12; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220126

基金项目: 国家自然科学基金 (51808282); 江苏省自然科学基金 (BK20160937)

作者简介: 殷超 (1996—), 男, 硕士生, E-mail: fenaz091@163.com. 联系人: 刘亚利 (1982—), 女, 副教授, E-mail: liuyali0418@163.com.

有实际应用的光催化剂,但是导带(CB)上的光生电子(e^-)很容易与价带(VB)上的空穴(h^+)复合,其应用仍受到限制^[4]。因此,为了进一步给予g-C₃N₄充足的活性位点和较高的光生电子-空穴对的分离效率,科研人员通过能带工程将g-C₃N₄与其他半导体复合构建异质结,如TiO₂/Ti₃C₂/g-C₃N₄^[5]、WO₃/g-C₃N₄^[6]、g-C₃N₄/MoS₂^[7]、g-C₃N₄/碳纳米管/Bi₂WO₆^[8]等,在抑制电子-空穴对复合的同时,让其拥有更强的氧化还原能力。

碘氧化铋(BiOI)是由交错的[Bi₂O₂]²⁺板和双I板组合而成,2D的枫叶状结构有利于内部电场的形成和光生载流子的迁移^[9]。对于光催化材料而言,光的吸收范围极其重要,BiOI拥有非常窄的禁带宽度(1.8~2.0 eV),这意味着从可见光到红外光谱区域有相当大的光吸收范围,但是Bi 6s轨道和O 2p轨道的杂化导致其光生电子-空穴对复合率较高^[10]。梁家驰等^[11]和孙海杰等^[12]发现,BiOI和g-C₃N₄都具有2D层状结构,且能带匹配合适,通过在g-C₃N₄表面原位生成BiOI构建Z型异质结(BICN),即能保留BiOI优异的可见光吸收能力,又能很好地抑制电子-空穴对复合,该Z型异质结已经在降解偶氮染料和化工原料方面表现出良好的光催化性能。除了通过能带工程改善材料自身的结构缺陷外,光催化体系与过二硫酸盐(Persulfate, PS)相结合的高级氧化技术也是近些年研究的热点^[13]。PS可以被光催化剂活化产生具有强氧化能力的硫酸根自由基($\cdot\text{SO}_4^-$),其氧化还原电位(E_0)为2.5~3.0 eV,氧化能力与羟基自由基($\cdot\text{OH}$)($E_0=2.8$ eV)相似,但其在水中持续存在的时间长达35~45 μs ,比 $\cdot\text{OH}$ 更持久,且pH适应范围广(2~8),对含不饱和键和芳香结构的有机物选择性高^[14-15]。更为重要的是,PS能够反哺光催化剂,利用含氧阴离子的氧化性,作为 e^- 陷阱来降低电子-空穴对的复合效率,从而提高光催化体系的性能^[16]。

本文拟采用简单的热聚合和原位沉积-沉淀法来制备BICN,并利用XRD、FTIR、SEM、HRTEM、UV-Vis DRS对光催化剂的结构、表面官能团、形貌特征和光学性能进行分析。以四环素(TC)为目标污染物,LED为光源,研究不同光催化体系对TC的降解性能。通过PS初始浓度对比实验、活性物质猝灭实验和无机阴离子影响实验,详细探究了PS对BICN催化体系中电子-空穴对的影响,以期对PS协同Z型光催化剂的进一步理论研究提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

Bi(NO₃)₃·5H₂O, AR, 阿拉丁试剂(上海)有限

公司; KI, TC, AR, 上海麦克林生化科技有限公司; 叔丁醇(TBA)、三聚氰胺, AR, 南京化学试剂有限公司; PS、乙二胺四乙酸二钠(Na₂EDTA)、乙二醇、甲醇(MeOH), AR, 国药集团化学试剂有限公司。

Ultima IV X射线衍射仪(XRD), 日本理学公司; VERTEX 80V型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR), 德国布鲁克公司; Regulus 8100冷场发射扫描电子显微镜(SEM), 日本日立公司; JEM-2100 UHR高分辨率透射电子显微镜(HRTEM), 日本电子株式会社; ASAP2020 HD88全自动比表面及孔隙度分析仪, 美国麦克公司; L5S紫外-可见分光光度计, 中国上海仪电分析仪器有限公司。

1.2 催化剂的制备

1.2.1 g-C₃N₄的制备

称取3 g三聚氰胺放入30 mL氧化铝坩埚中, 然后将其置于马弗炉中, 以5 °C/min的升温速率加热至550 °C, 并保温3 h, 然后将冷却至室温后的淡黄色固体研磨成粉末, 得到g-C₃N₄, 并用去离子水 and 无水乙醇分别清洗3次后离心(4000 r/min), 最后在70 °C下干燥12 h。

1.2.2 BiOI/g-C₃N₄的制备

将0.236 g KI和一定量的g-C₃N₄加入到20 mL去离子水中, 室温搅拌, 形成分散液A; 在另一只烧杯中加入0.689 g Bi(NO₃)₃·5H₂O和20 mL乙二醇, 超声30 min, 形成分散液B; 再将分散液B缓慢逐滴加入分散液A中, 用磁力搅拌器搅拌3 h; 然后4000 r/min离心得到橘红色沉淀物, 用去离子水和无水乙醇依次各洗涤3次, 在70 °C下干燥12 h。根据g-C₃N₄的投加量, 将BiOI和g-C₃N₄质量比分别为1:2、1:1和2:1制得的催化剂命名为BICN-x(x=1、2和3)。

1.3 表征和性能测试

XRD测试: 以Cu K α 为辐射源, 扫描范围为 $2\theta=10^\circ\sim 70^\circ$, 扫描速度为2 (°)/min。FTIR测试: 样品与纯KBr都经过干燥处理, 研磨到粒径<2 μm , 然后压成半透明薄片测样, 波数范围500~4000 cm^{-1} 。SEM测试: 将样品贴于黑色导电胶上, 真空喷金后进行测样, 加速电压为1.0 kV。HRTEM测试: 用无水乙醇将样品稀释到质量分数为1%, 再超声混匀后滴在超薄碳支持膜上, 装样测试。BET测试: 先将样品90 °C脱水处理1 h, 随后升温至350 °C在真空度10 Pa下脱气4 h。UV-Vis DRS测试: 采用紫外-可见分光光度计, 扫描波长范围300~800 nm。

1.4 光催化性能评价及PS对其催化体系的影响

配制质量浓度为1、3、5、10、20、40 mg/L的TC溶液, 采用紫外-可见分光光度计在357 nm下测试各溶液的吸光度(A), 得到吸光度与TC质量浓

度 (ρ , mg/L) 标准曲线方程为 $A=0.0323\rho+0.0015$, $R^2=0.9999$ 。

以 30 W LED 为光源来光催化降解 TC 水溶液 (质量浓度为 10 mg/L), 在 100 mL TC 溶液中加入 25 mg 光催化剂; 照射前, 悬浮液在黑暗中搅拌 30 min 以确保 TC 在光催化剂上能达到吸附-脱附平衡; 光反应 60 min, 根据实验条件加入 PS, 每隔一定时间用 0.22 μm 的滤头取样 2 mL, 用紫外-可见分光光度计检测降解过程中 TC 的质量浓度。光催化降解 TC 的动力学曲线拟合方程和降解率 (或吸附率) 如式 (1)、(2) 所示:

$$-\ln(\rho/\rho_0) = kt \quad (1)$$

$$\eta/\% = \Delta\rho/\rho_0 \times 100 = [(\rho_0 - \rho)/\rho_0] \times 100 \quad (2)$$

式中: ρ 为 t 时刻 TC 的质量浓度, mg/L; ρ_0 为初始 TC 的质量浓度, mg/L; η 为降解率 (或吸附率), %; $\Delta\rho$ 为 t 时间后 TC 降低的质量浓度, mg/L; k 为反应速率常数, min^{-1} ; t 为反应时间, min。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

2.1.1 XRD 及 FTIR 分析

对原始 BiOI 和 BICN- x 样品进行了 XRD 及 FTIR 测试, 结果见图 1。

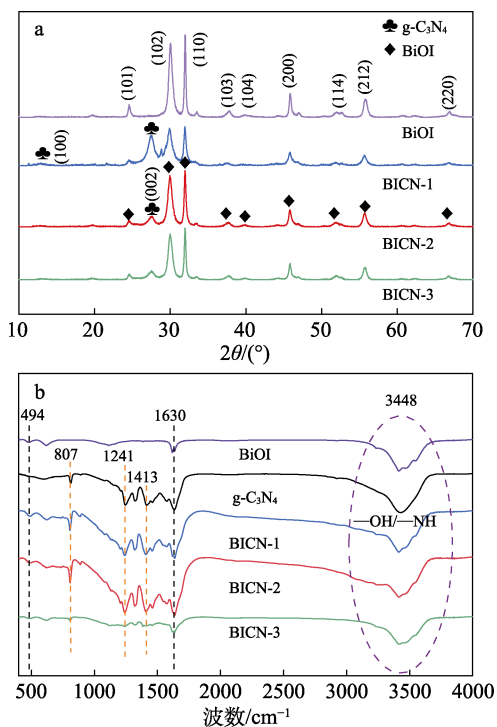


图 1 BiOI 和 BICN- x 的 XRD 谱图 (a) 及 FTIR (b) 谱图
Fig. 1 XRD patterns (a) and FTIR spectra (b) of BiOI and BICN- x

由图 1a 可见, BICN- x 在 $2\theta=12.9^\circ$ 和 27.5° 处的衍射峰对应于正交相 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 (100) 和 (002) 晶面,

分别归属于三嗪环结构和共轭芳香体系层间堆积的特征峰, 这与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 标准卡片 (JCPDS No. 87-1526) 相符^[17], 而纯 BiOI 样品衍射峰也能完美对应 BiOI 的标准卡片 (JCPDS No. 10-0445), 其中, $2\theta=30.1^\circ$ 和 31.9° 处的衍射峰对应 BiOI(102) 和 (110) 晶面^[10]。在 BICN- x 的 XRD 谱图中均能观察到 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 BiOI 的衍射峰, 表明两种半导体成功结合, 但随着 BiOI 占比的增加, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的衍射峰强度逐渐减弱。由图 1b 可知, 在 807 及 1241~1630 cm^{-1} 之间的吸收峰分别归属于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 中典型的三嗪单元和芳香族 C—N 键的伸缩振动, 而 3448 cm^{-1} 处归属于 O—H 键和 N—H 键的拉伸振动^[18]。BiOI 在 494 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 Bi—O 键的伸缩振动, 在 1630 cm^{-1} 处的吸收峰对应于—OH 的弯曲振动。对于 BICN- x 的 FTIR 谱图, 可以同时观察到 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 BiOI 的特征吸收峰。

2.1.2 SEM 和 HRTEM 分析

为了证明 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 BiOI 之间形成了异质结, 采用 SEM 对 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、BiOI 和 BICN-3 的形貌进行了分析, 采用 HRTEM 对 BICN-3 进行了测试, 结果如图 2 所示。

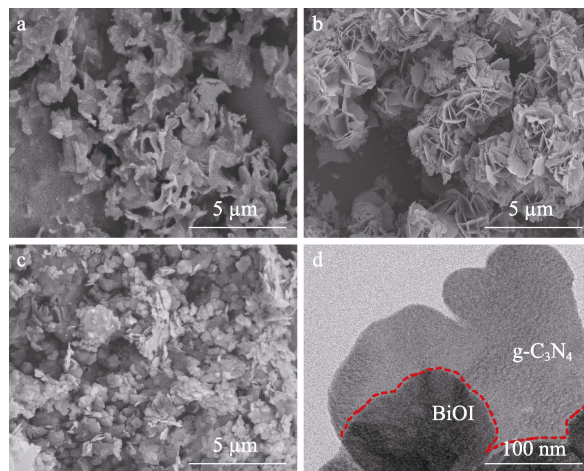


图 2 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (a)、BiOI (b) 和 BICN-3 (c) 的 SEM 图及 BICN-3 的 HRTEM 图 (d)

Fig. 2 SEM images of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (a), BiOI (b) and BICN-3(c) as well as HRTEM image of BICN-3 (d)

由图 2a 可见, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 具有典型的不规则 2D 层状结构, 呈现出松散的团聚体。由图 2b 可清楚地观察到, 纯 BiOI 是由纳米板组成的 2D 枫叶层状结构, 更加规则均匀^[19]。由图 2c 可见, BICN-3 的层状结构表现出 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 BiOI 共同的优点, 层状结构均匀且纳米片更小, 从枫叶状裂解为雪花状。由图 2d 可以明显观察到, BiOI 纳米片沉积在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 上, 说明该 Z 型异质结构建成功。

2.1.3 BET 分析

对 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 BICN- x 样品进行了 BET 测试, 结果如表 1 所示。

表 1 g-C₃N₄ 与 BICN-x 异质结的结构参数Table 1 Texture properties of g-C₃N₄ and BICN-x catalysts

样品	比表面积/(m ² /g)	总孔容/(cm ³ /g)	平均孔径/nm
g-C ₃ N ₄	6.336	0.0396	19.1323
BICN-1	18.521	0.1257	14.7584
BICN-2	31.787	0.2150	17.5014
BICN-3	40.663	0.2474	20.0864

由表 1 可知, g-C₃N₄ 的比表面积非常小, 只有 6.336 m²/g, 证明了 g-C₃N₄ 存在容易团聚的问题。而 BICN-x 的比表面积比 g-C₃N₄ 大幅度增大, 原因可能是 BiOI 的 2D 层状结构相比于 g-C₃N₄ 更加规则均匀, 当 BiOI 与 g-C₃N₄ 复合构成异质结, 解决了 g-C₃N₄ 易团聚的问题。随着 BiOI 占比的逐渐增加, 样品的比表面积逐渐增大, 其中, BICN-3 比表面积最大, 为 40.663 m²/g, 是 g-C₃N₄ 的 6.42 倍, 具体顺序为 BICN-3>BICN-2>BICN-1>g-C₃N₄, 这将使 BICN-x 的吸附性能有一定程度的提升。

2.1.4 UV-Vis DRS 分析

对 g-C₃N₄、BiOI 和 BICN-3 进行了 UV-Vis DRS 测试及带隙分析, 结果见图 3。

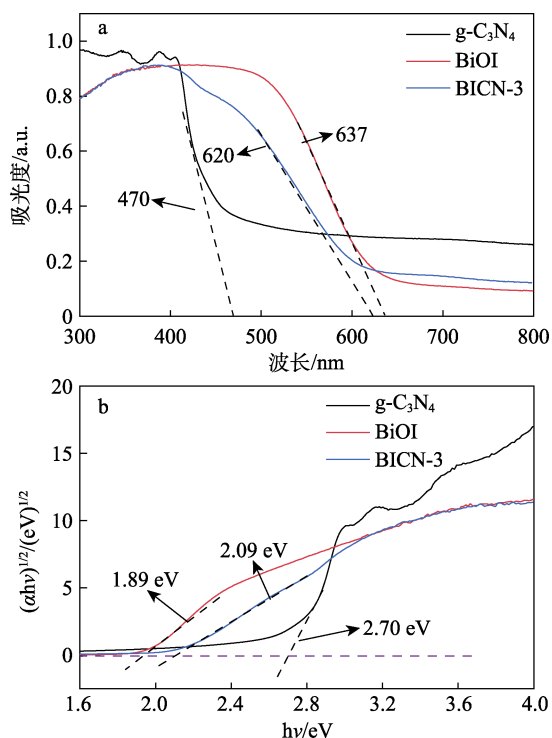


图 3 g-C₃N₄、BiOI 和 BICN-3 的 UV-Vis DRS 谱图 (a) 及带隙图 (b)

Fig. 3 UV-Vis DRS spectra (a) and band gaps (b) of g-C₃N₄, BiOI and BICN-3

由图 3 可知, 所有样品在可见光区域都有吸收, 其中 g-C₃N₄ 的带隙较宽, 吸光性能较差, 基本吸收边缘出现在 470 nm 附近, 而 BiOI 在 637 nm 附近, 吸光性能较强。值得注意的是, 相对于 g-C₃N₄, 构

建的 BICN-3 拥有 BiOI 的特性, 表现出很强的吸光特性, 出现了明显的红移现象, 可见光响应更强, 并且有较窄的禁带宽度。禁带宽度通过 Tauc Plot 公式 (3) 计算得出^[10]:

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (3)$$

式中: α 为吸收系数, cm⁻¹; h 为普朗克常量, J·s; ν 为入射光频率, Hz; A 为常数; E_g 为禁带宽度, eV; n 与催化剂中的光学跃迁类型有关, 这 3 种样品皆属于间接跃迁, 所有 $n=4$ 。

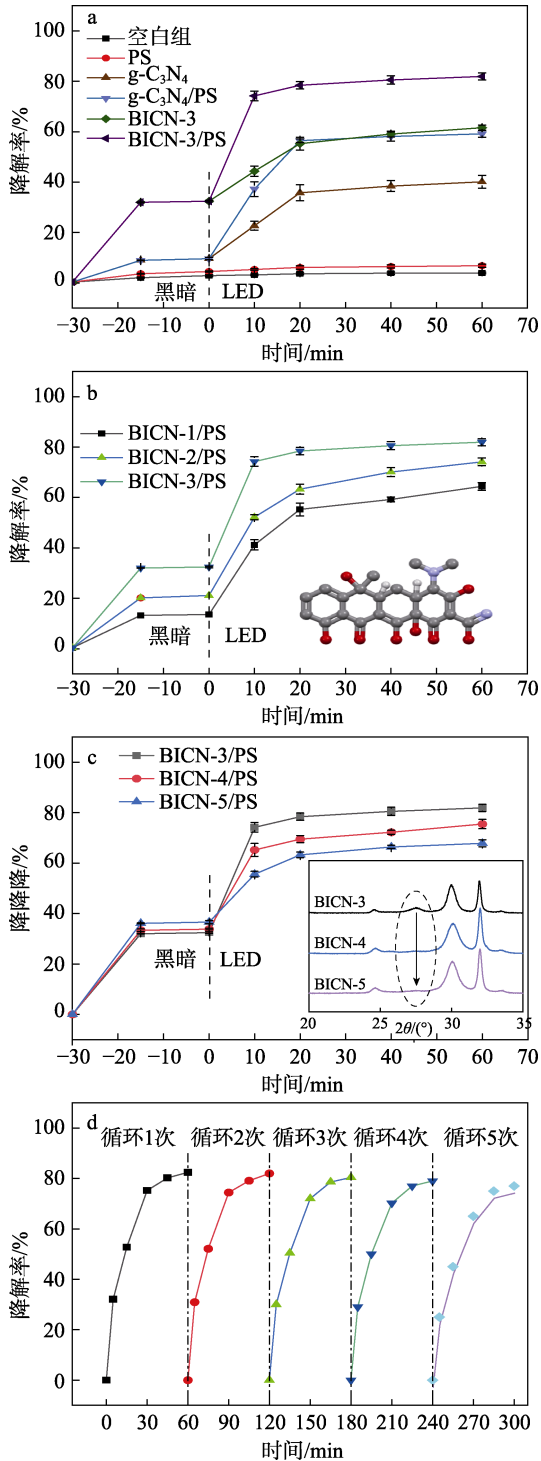
根据式 (3), 以 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 为纵坐标, $h\nu$ 为横坐标绘制带隙图, 结果见图 3b。由图 3b 可知, g-C₃N₄、BiOI 和 BICN-3 的带隙宽度分别为 2.70、1.89 和 2.09 eV, 与上文 UV-Vis DRS 谱图相符, g-C₃N₄ 的带隙宽度比较宽, 但是与 BiOI 复合后形成了非常窄的异质结带隙宽度, 有利于光生载流子从 VB 跃迁到 CB, 从而提高了光生电子-空穴对的生成速率。

2.2 BICN-x/PS 体系性能评价

为了研究 BICN-x/PS 体系的光催化性能, 在 100 mL TC (质量浓度为 10 mg/L) 水溶液中加入 25 mg 光催化剂 (初始质量浓度为 0.25 g/L)、54 mg PS (初始浓度为 2 mmol/L), pH 保持中性, 在 LED 下进行控制实验, 结果见图 4。

由图 4a 可知, 在没有添加任何光催化剂 (空白组) 的条件下, TC 在水环境中是相对稳定的, 而加入 PS 后, TC 降解率也没有明显提高, 说明 PS 在 LED 下无法被充分激活。当引入 BICN-3 后, TC 降解率在 60 min 时达到 62.0%, 是纯 g-C₃N₄ (38.4%) 的 1.61 倍, 且 BICN-3 的暗反应吸附率达到了 32.7%, 是 g-C₃N₄ (10.1%) 的 3.23 倍, 说明 g-C₃N₄ 与 BiOI 复合可以增大催化剂的比表面积, 有助于催化剂吸附更多 TC 分子, 使其与 2D 薄片表面的 e⁻ 反应。此外, g-C₃N₄ 与 BICN-3 添加 PS 后, TC 降解率分别提高到 57.8% 和 88.2%, 证明 PS 在光催化降解过程中发挥着重要作用。由图 4b 可知, 当 BiOI 与 g-C₃N₄ 的质量比达到 2:1 时, TC 降解效果较好, 此时的活性位点被充分激发出来, 并且暗吸附性能与表 1 的比表面积相吻合。然而 BICN-x 在 LED 下对 TC 的光催化降解效果并不是随着 BiOI 质量占比的增加而增强 (图 4c)。本研究进一步制备了 BiOI 和 g-C₃N₄ 质量比为 4:1 和 8:1 的 BICN-x, 分别命名为 BICN-4、BICN-5。尽管 BICN-4 和 BICN-5 在暗吸附上有所增加, 但是效果提升不明显, 并且在光反应阶段明显不如 BICN-3。因为过量的 BiOI 无法与 g-C₃N₄ 产生合适的界面耦合, XRD 谱图表明, BiOI 的质量占比增加, g-C₃N₄ 的衍射峰强度逐渐减小, 两者相互作用力减弱, 电荷迁移效果呈现负相

关。此外, 通过 TC 光降解循环实验, 进一步考察了 BICN-3/PS 在 LED 照射下的稳定性和重复性, 将光催化一个循环后的反应溶液进行过滤得到 BICN-3, 分别用去离子水和无水乙醇洗涤 4 次, 然后在烘箱中 70 °C 下干燥 12 h, 待完全干燥后进行下一个循环, 结果见图 4d。



a—PS 体系对照; b、c—BICN-x/PS; d—BICN-3/PS 循环实验

图 4 不同体系的 TC 降解率和催化体系的循环实验
Fig. 4 Degradation rates of TC in different systems and cyclic experiments of catalytic system

从图 4d 可以看出, 循环实验中 BICN-3/PS 对 TC 的光降解率并没有明显下降, 第 5 次循环的 TC 降解率仍然保持在 80%左右, 说明该光催化体系具有很高的稳定性。综上可以说明, BICN-3/PS 是一种吸附、催化和活化相结合的稳定体系, 有助于其实际应用。后续实验无特殊说明, 均采用 BICN-3 为研究对象。

2.3 初始 PS 浓度对 BICN-3 降解 TC 的影响

PS 浓度是影响 TC 降解的一个重要因素, 过低的投加量会使 TC 降解不完全, 反应不彻底; 而投加浓度过高会使反应饱和, 甚至会对 TC 降解起到负向作用, 抑制降解。为了进一步探讨 PS 浓度对 BICN-3 催化体系的影响, 按 2.2 节实验方法, 在其他实验条件不变的基础上, 考察 PS 浓度 (0.1、1.0、2.0、5.0 和 10 mmol/L) 对 TC 降解率的影响, 结果如图 5 所示。

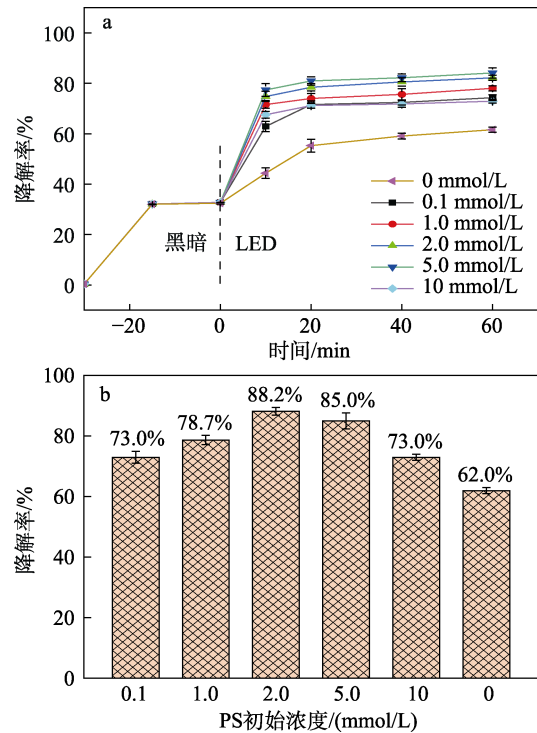
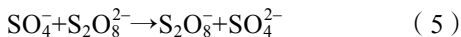


图 5 不同初始 PS 浓度对 TC 降解率的影响
Fig. 5 Effect of different initial PS concentration on TC degradation rates

由图 5 可知, 只需添加微量的 PS (0.1 mmol/L), 就可明显提升 TC 降解率, 有较好的经济性。当 PS 浓度从 0.1 mmol/L 增加到 2.0 mmol/L, TC 的降解率缓慢提高, 从 73.0% 上升到 88.2%。一般来说, 增加氧化剂的投加量会使光催化过程中产生更多的活性氧化物质, 然而, 当从 2.0 mmol/L 继续提高到 10 mmol/L 时, TC 的降解率降低, 一方面可能是由于迁移到 BICN-3 表面的 e⁻ 已经充分发挥作用, 并且 PS 在 BICN-3 表面的覆盖范围有限, e⁻ 无法激活

更多的 PS, 即达到饱和; 另一方面, PS 过量会导致多余的 $S_2O_8^{2-}$ 与 SO_4^{2-} 发生反应, 对 SO_4^{2-} 有一定的猝灭效果, 见式 (4) 和 (5)。因此, 当 TC 和 BICN-3 的质量浓度分别为 10 mg/L 和 0.25 g/L 时, 在分散溶液中添加 2 mmol/L 的 PS, TC 降解率最高。



2.4 猝灭实验

为了确定 BICN-3/PS 光催化降解 TC 过程中主要的活性物质, 进行了自由基和空穴 (h^+) 猝灭实验。分别使用 TBA 和 EDTA 猝灭 $\bullet OH$ 和 h^+ , 用 MeOH 作为 $\bullet OH$ 和 $\bullet SO_4$ 共同的猝灭剂。如图 6a 所示, 在 2.2 节实验条件下, 在光反应体系中加入 5 mmol/L 的 TBA 和 MeOH 后, TC 的降解速率没有太大变化, 说明 $\bullet OH$ 和 $\bullet SO_4$ 并不是该光催化体系主要的活性物质。

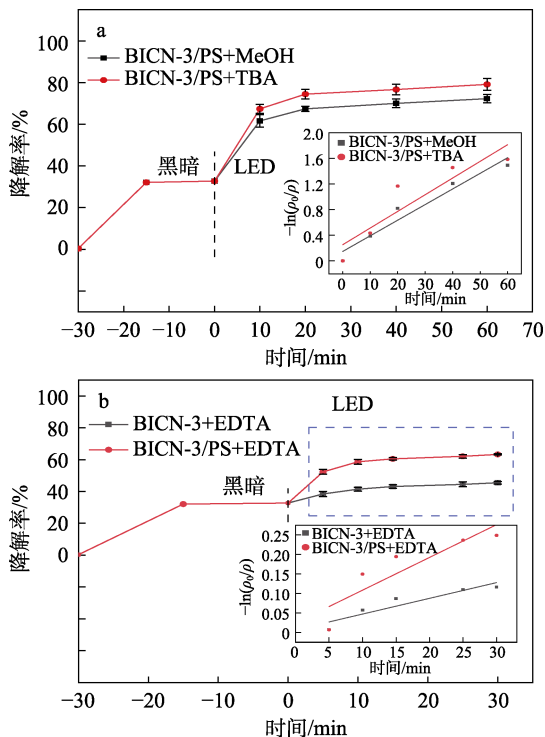


图 6 活性物质 $\bullet OH$ 、 $\bullet SO_4$ 猝灭 (a) 和 h^+ 猝灭 (b)
Fig. 6 Active substance $\bullet OH$, $\bullet SO_4$ quenching (a) and h^+ quenching (b)

此外, 为了得出 h^+ 对 TC 的氧化效果和 PS 对 h^+ 的影响, 在有无 PS 的两种情况下, 光反应 5 min 后再添加 EDTA, 结果如图 6b 所示。由图 6b 可知, 两种体系都存在 EDTA 的情况下, TC 的降解率明显降低, 可以说明 h^+ 是该催化体系主要的活性物质。具体数据如表 2 所示。

由表 2 可知, 添加 PS 后, BICN-3/PS 对 TC 的降解速率常数 (k) 为 0.0386 min^{-1} , 为不加 PS (0.0101 min^{-1}) 的 BICN-3 体系的 3.82 倍。因此,

PS 有助于 h^+ 对 TC 的氧化, 换言之, PS 含氧阴离子 $S_2O_8^{2-}$ 掠夺 e^- 的能力非常强。

表 2 猝灭剂对催化体系的影响
Table 2 Influence of quench agent on catalytic system

催化体系	TC 降解率/%	k/min^{-1}	R^2
BICN-3	62.0	0.0101	0.9368
BICN-3/PS	88.2	0.0386	0.9694
BICN-3/PS+MeOH	72.4	0.0322	0.9515
BICN-3/PS+TBA	80.2	0.0348	0.9289
BICN-3/PS+EDTA	62.2	0.0105	0.9414
BICN-3+EDTA	45.5	0.0049	0.9398

2.5 阴离子对 BICN-3/PS 体系的影响

自然水体中, 一般会存在大量的 Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 等无机阴离子, 其既可能与污染物竞争消耗体系中产生的活性物质, 可以说是水体中自由基的猝灭剂, 也可能与某些离子络合而强化 PS 氧化, 从而在不同程度上影响光催化剂与 PS 的协同效能^[20]。因此, 按 2.2 节实验条件, 探讨了 Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- (各 100 mg/L) 4 种无机阴离子存在下, BICN-3 和 BICN-3/PS 体系对初始质量浓度为 10 mg/L TC 降解率的影响, 并且为了进一步探究阴离子浓度对 BICN-3/PS 体系降解 TC 的影响, 将阴离子质量浓度从 100 mg/L 上升到 200 mg/L, 结果如图 7 所示。

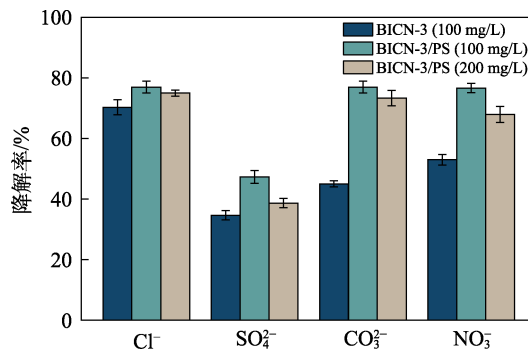
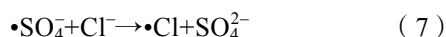


图 7 BICN-3 与 BICN-3/PS 体系反应 60 min 后的 TC 降解率
Fig. 7 TC removal rate after 60 min reaction of BICN-3 and BICN-3/PS system

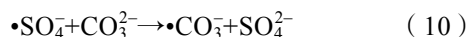
由图 7 可知, 单纯 BICN-3 体系的 TC 降解率为 62.0%, 而在该体系中加入 Cl^- 后, 上升到 66.7%, 因此 Cl^- 有轻微加强作用, 其原因可能是水中少量的 $\bullet OH$ 与 Cl^- 生成具有较弱氧化性的 $\bullet Cl$ 。但是对于 BICN-3/PS 体系而言, 降解效果反而变差了, TC 降解率从 88.2% 下降到 77.4%, 说明 Cl^- 对 BICN-3/PS 体系有一定的抑制作用, 其原因可能是 Cl^- 作为猝灭剂, 同时消耗水体中的 $\bullet OH$ 与 $\bullet SO_4$, 当 Cl^- 浓度上升时, 对 $\bullet OH$ 与 $\bullet SO_4$ 的猝灭效果更加显著, 见式 (6) 和 (7):



SO₄²⁻ 的添加对两种体系都有非常明显的抑制作用, 见式 (8), 尽管会产生一定量的 $\cdot\text{SO}_4$, 但也同时消耗了大量的 h⁺, 由猝灭实验可知, h⁺ 在降解 TC 的过程中起主要作用。因此, SO₄²⁻ 的加入使两种体系的 TC 降解率都大幅度降低, 分别从 62.0% 和 88.2% 下降到 39.9% (200 mg/L) 和 48.4% (100 mg/L)。



CO₃²⁻ 对单独 BICN-3 体系的抑制效果明显比 BICN-3/PS 体系要大得多, 可能如 SO₄²⁻ 一样, 猝灭了比较多的 h⁺, 见式 (9)。但是对于 BICN-3/PS 体系而言, 水体中存在 $\cdot\text{SO}_4$, 能够与 CO₃²⁻ 产生反应, 这样就可以减少 h⁺ 的消耗, 见式 (10)。NO₃⁻ 对该体系的影响与 CO₃²⁻ 相似。



以上结果说明, BICN/PS 体系在复杂环境下对 TC 表现出较好的降解性能, 有潜在的实际应用价值。但是 SO₄²⁻ 对其影响比较突出, 在上文的 PS 初始浓度实验中, 也可以证明这一点。

2.6 BICN-3/PS 体系机理分析

BiOI 和 g-C₃N₄ 在 LED 的照射下立即产生高能级的光生载流子, 如图 8 所示。

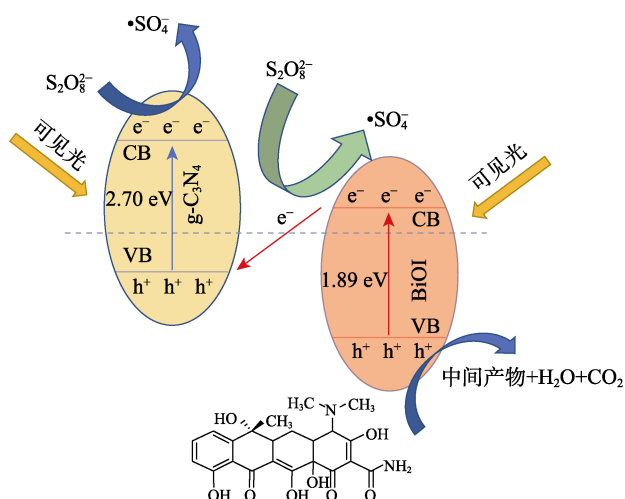


图 8 BICN/PS 降解 TC 的机理图

Fig. 8 Mechanism diagram of TC degradation by BICN/PS

据 UV-Vis DRS 分析, g-C₃N₄ 的 VB 和 CB 分别高于 BiOI 的 VB 和 CB。因此, 对于 Z 型异质结, BiOI (CB) 上的光生 e⁻ 与 g-C₃N₄ (VB) 上的光激发 h⁺ 在异质结界面上结合, 有效促进 BiOI 内部光生 e⁻ 与 h⁺ 的有效分离。而 BiOI (VB) 上的 h⁺ 作为主要的活性物质对 TC 进行降解, 通过猝灭实验已经证

明。此外, PS 作为 e⁻ 陷阱影响 BICN-3 耦合界面的光生 e⁻ 迁移可能体现为两个途径: 一方面, Z 型异质结存在内部电场, S₂O₈²⁻ 可以掠夺从 BiOI (CB) 迁移到 g-C₃N₄ (VB) 的光生 e⁻, 进一步降低 BiOI 内部的电子-空穴对复合率; 另一方面, S₂O₈²⁻ 与 g-C₃N₄ (CB) 的光生 e⁻ 反应, 抑制 g-C₃N₄ 内部的电子-空穴对复合, 促进 Z 型异质结电场光生 e⁻ 的迁移。

3 结论

(1) BiOI 与 g-C₃N₄ 质量比为 2 : 1 时所获得的 BICN-3 具有最佳的催化性能, 其均匀规则的 2D 层状结构有效解决了 g-C₃N₄ 的团聚问题, 其比表面积为 40.663 m²/g, 暗条件下 TC 的吸附率为 32.7%, 分别为原始 g-C₃N₄ (6.336 m²/g, 10.1%) 的 6.42 倍和 3.23 倍。

(2) 在最佳催化条件 (TC 初始质量浓度为 10 mg/L, BICN-3 投加量为 0.25 g/L, PS 初始浓度为 2 mmol/L) 下, BICN-3 在 10 min 内可以快速激活 PS 对 TC 进行高效降解, 60 min 内 TC 降解率达到 88.2%。此外, 该体系是以 LED 为光源, 有较好的环保效能。

(3) 基于活性物质猝灭实验可知, h⁺ 是反应体系中主要的活性物质。PS 作为光生 e⁻ 陷阱影响 BICN-3 耦合界面的光生 e⁻ 迁移, 与无机阴离子 (Cl⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻ 和 NO₃⁻) 产生光生 e⁻ 竞争关系, 抑制了无机阴离子对 h⁺ 的猝灭, 具有一定的实用价值。

参考文献:

- [1] ZHANG J, ZHANG X Y, DONG S S, *et al.* N-doped carbon quantum dots/TiO₂ hybrid composites with enhanced visible light driven photocatalytic activity toward dye wastewater degradation and mechanism insight[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2016, 325: 104-110.
- [2] WANG W (王薇), HUANG Y (黄宇), WANG Z Y (王震宇). Defect engineering in two-dimensional graphitic carbon nitride and application to photocatalytic air purification[J]. *Acta Physico Chimica Sinica (物理化学学报)*, 2020, 37(8): 58-70.
- [3] HUANG L (王磊), CHENG X X (成先雄), LIAN J F (连军锋), *et al.* Degradation of azo dye by catalyzed persulfate with spinel c-CuFe₂O₄[J]. *Fine Chem (精细化工)*, 2021, 38(10): 2117-2124.
- [4] YANG S B, GONG Y J, ZHANG J S, *et al.* Exfoliated graphitic carbon nitride nanosheets as efficient catalysts for hydrogen evolution under visible light[J]. *Advanced Material*, 2013, 25(17): 2452-2456.
- [5] QUANG H V, CHI L T, AFRASYAB K, *et al.* TiO₂/Ti₃C₂/g-C₃N₄ ternary heterojunction for photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Chemosphere*, 2021, 285: 131429.
- [6] JIA Y H (贾永豪), CUI K P (崔康平), HUANG Q L (黄千里). Synthesis of WO₃/g-C₃N₄ heterojunction photocatalyst and its photocatalytic performance[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae (环境科学学报)*, 2021, 41(12): 4852-4861.
- [7] GAN Q M, XIAO Y Y, LI C X, *et al.* g-C₃N₄/MoS₂ based floating solar still for clean water production by thermal/light activation of persulfate[J]. *Chemosphere*, 2021, 280: 130618.

(下转第 1480 页)