

$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{BiOBr}$ 异质结的制备及其可见光降解盐酸四环素的研究

唐新德*, 王正容, 刘宁

(湖南工学院材料与化学工程学院, 湖南 衡阳 421002)

摘要:通过共沉淀法制备 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 纳米片, 采用化学蚀刻法制备异质结型光催化剂 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{BiOBr}$ 。利用 XRD、TEM 和 UV-Vis DRS 等手段对其物相、形貌及光吸收性能进行表征, 并对其可见光降解盐酸四环素溶液的性能和稳定性进行了评估。结果表明, 与纯 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 和 BiOBr 相比, 异质结光催化剂 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{BiOBr}$ 展现了增强的可见光降解活性, 这归因于 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 与 BiOBr 之间异质结的形成有效分离了光生电子和空穴。 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{BiOBr}$ 具有较高的稳定性, 其在可见光降解盐酸四环素过程中的主要活性物种是超氧自由基。

关键词: $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{BiOBr}$; 异质结; 光降解; 盐酸四环素

中图分类号: O643.32; TB39

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)11-0137-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.11.029

Preparation of $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{BiOBr}$ heterojunction and its application in photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride under visible light irradiation

TANG Xin-de*, WANG Zheng-rong, LIU Ning

(College of Materials and Chemical Engineering, Hunan Institute of Engineering, Hengyang 421002, China)

Abstract: $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ nanosheets are synthesized by coprecipitation method. $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{BiOBr}$ heterojunctions are then synthesized by using a chemical etching method. The phase, morphology and optical absorption performance of the heterojunctions are characterized by XRD, TEM and UV-Vis DRS, respectively, and its photocatalytic activity is evaluated through degrading tetracycline hydrochloride under visible light irradiation. It is found that the as-prepared $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{BiOBr}$ heterojunctions exhibit an enhanced photocatalytic activity than pure $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ or BiOBr , which may be attributed to the efficient separation of electron-hole pairs caused by the formation of heterojunction between $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ and BiOBr . $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{BiOBr}$ heterojunctions show high stability. Superoxide radicals are main active species in the degradation process of tetracycline hydrochloride under visible light irradiation.

Key words: $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{BiOBr}$; heterojunction; photo-degradation; tetracycline hydrochloride

盐酸四环素作为放线菌产生的广谱抗生素, 因价格低廉、抗菌谱广及毒性副作用小而广泛地用于人类和动物的疾病处理^[1-3]。然而, 盐酸四环素因含苯骨架不能完全降解, 在畜牧业和水产养殖生产的广泛应用导致一系列的残留物, 这些残留物危害生态环境和人体健康, 因此, 从环境中去除盐酸四环素是非常重要的。

在盐酸四环素处理方法中, 光催化氧化技术具有环保、方便、高效的优势^[4-6]。近年来铋基氧盐光催化剂在光催化领域获得了极大的关注^[7-12]。铋基氧盐光催化剂 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 具有 Aurivillius 型结构, $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ 层与 CO_3^{2-} 离子层正交交错叠加有利于光生空穴-电子的分离, 据报道其具有良好的光催化性能^[11]。然而, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 带隙较宽, 且需要增强其可见光催化效率才能实际应用, 构筑异质结光催化

剂是一种非常有效地增强光催化活性的方法。近些年来, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 与其他半导体构建的异质结光催化剂均表现出优异的可见光催化性能, 如 $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ^[13]、 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ^[14]、 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ^[15] 和 $\text{Bi}_2\text{O}_4/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ^[16] 等。 BiOBr 具有独特的层状结构, 因为双 Br^- 离子层和 $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ 层交替排列而具有奇异的光学和电子特性^[17]。 BiOBr 与 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 具有相似的层状结构, 有助于两者构筑异质结光催化剂。实际上, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{BiOBr}$ 异质结光催化剂可高效降解罗丹明 B 废水^[18], 然而却没有处理抗生素类废水方面的报道。因此, 笔者通过共沉淀法和化学蚀刻法制备了异质结光催化剂 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{BiOBr}$, 研究了其可见光降解盐酸四环素的性能, 并探讨了其可见光降解机理。

收稿日期: 2019-01-16; 修回日期: 2019-09-08

基金项目: 湖南省自然科学基金项目(2015JJ2043); 湖南省应用特色学科材料科学与工程学科资助项目([2018]469)

作者简介: 唐新德(1973-), 男, 博士, 教授, 主要从事功能催化材料的制备与性能研究, 通讯联系人, 0734-3452163, txd738011@126.com。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:五水合硝酸铋、碳酸钠、硝酸、40% (质量分数) 氢溴酸、盐酸四环素、无水乙醇等,均为分析纯;自制去离子水。

仪器:UV-2700 型紫外-可见分光光度计 (UV-Vis DRS);Lab XRD-6100 型 X 射线衍射仪 (XRD);TECNAI G2 F20 型透射电子显微镜;KS8-6-16 型马弗炉;BF-700 型氙灯光源;GA2003 型电子天平;D2F-605 型真空干燥箱;GT10-11 型高速台式离心机。

1.2 催化剂的制备

1.2.1 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 光催化剂的制备

采用共沉淀法制备 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 。精确称量 11.64 g 五水合硝酸铋倒入 500 mL 的烧杯中,加入 60 mL 1 mol/L 硝酸溶液,进行磁力搅拌。待五水合硝酸铋溶解后,缓慢加入 240 mL 0.6 mol/L 碳酸钠水溶液,该过程伴随大量白色沉淀生成,继续磁力搅拌 15 min 后,放入真空干燥箱中 60℃ 下反应 12 h。反应完成后将其离心过滤,并用无水乙醇和去离子水洗涤数次,所得产物在 60℃ 下真空干燥 6 h,得到白色产物 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 。

1.2.2 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{BiOBr}$ 异质结光催化剂的制备

采用化学蚀刻法制备 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{BiOBr}$ 异质结光催化剂。首先调配 1 mol/L 的氢溴酸溶液,于阴凉处保存待用。然后准确称量 0.51 g (0.001 mol) 已制备的 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 倒入 100 mL 烧杯中,加入 40 mL 去离子水,超声 30 min 使其充分分散,并在室温下磁力搅拌 30 min,加入 1.5 mL 1 mol/L 氢溴酸,继续搅拌反应 2 h;反应完成后进行离心过滤,并用无水乙醇和去离子水洗涤数次,所得产物在 60℃ 下真空干燥 6 h,得到 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{BiOBr}$ 异质结复合催化剂。在上述过程中,加入 4 mL 1 mol/L 的氢溴酸可得到纯 BiOBr。

1.3 光降解活性的评估

光降解反应于自制的 100 mL pyrex 玻璃反应器中进行。装有 420 nm 滤光片的 300 W 氙灯作为可见光模拟光源,15 mg 催化剂和 50 mL 10 mg/L 盐酸四环素水溶液置于反应器中,暗室搅拌 30 min 建立吸附-解吸平衡后,在可见光下进行光降解反应,每间隔 10 min 取样,离心后取上层液体,于波长 356 nm 处测定其吸光度。计算盐酸四环素溶液的降解率 ($D, \%$):

$$D = (1 - A_t/A_0) \times 100\%$$

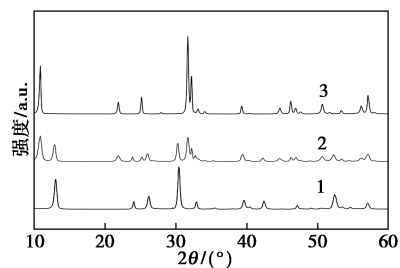
式中: A_0 为光照前盐酸四环素水溶液的吸光度; A_t 为光照 t 时间后盐酸四环素水溶液的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 光催化剂的表征

2.1.1 X-射线衍射 (XRD) 分析

$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 、BiOBr 和 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{BiOBr}$ 异质结光催化剂的 XRD 图谱如图 1 所示。从图 1 中可知,制备的 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 的所有特征衍射峰与四方晶系 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 标准卡片 (JCPDS card no.41-1488) 基本一致,而制备的 BiOBr 特征衍射峰与四方晶系 BiOBr 标准卡片 (JCPDS card no.09-0393) 基本吻合,没有其他杂峰,说明合成了高纯度的 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 和 BiOBr。 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{BiOBr}$ 异质结光催化剂的 XRD 图谱中各衍射峰的位置对应 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 和 BiOBr 的特征衍射峰,没有发现其他的晶相峰,说明异质结光催化剂由 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 和 BiOBr 组成。



1— $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$; 2— $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{BiOBr}$; 3—BiOBr

图 1 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 、BiOBr 和 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{BiOBr}$ 异质结光催化剂的 XRD 图

2.1.2 透射电镜 (TEM) 分析

$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 、BiOBr 和 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{BiOBr}$ 异质结光催化剂的透射电镜 (TEM) 图谱及高倍透射电镜 (HRTEM) 图谱如图 2 所示。从图 2(a) 和图 2(b) 可知, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 和 BiOBr 由尺寸均一的一维纳米薄片组成,且 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 的片径大于 BiOBr 的片径。从图 2(c) 可知, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{BiOBr}$ 则由大小不等的薄片组成,通过 HBr 化学蚀刻法处理后,BiOBr 薄片在 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 薄片上原位生长。由图 2(d) 可以看出,晶格条纹间距 $d = 0.279$ nm 的薄片对应 BiOBr 的 (110) 面,晶格条纹间距 $d = 0.295$ nm 的薄片对应 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 的 (013) 面,进一步说明异质结光催化剂中存在 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 和 BiOBr。

2.1.3 紫外-可见漫反射光谱 (UV-Vis DRS) 分析

$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 、BiOBr 和 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{BiOBr}$ 异质结光催化剂的 UV-Vis DRS 如图 3 所示。从图 3 中可以

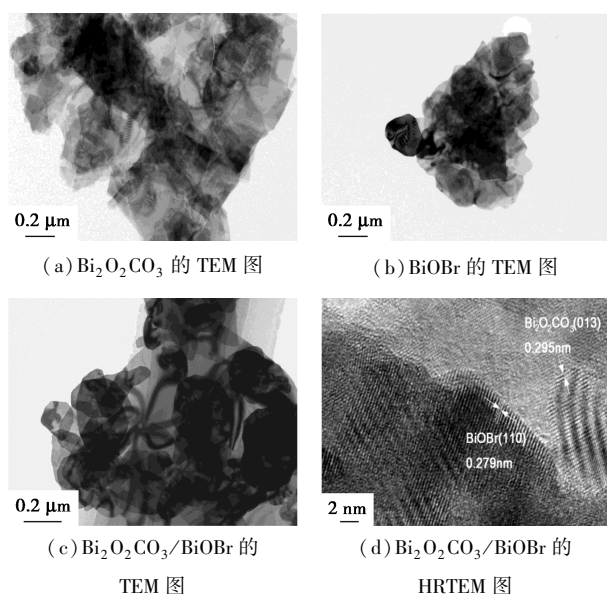
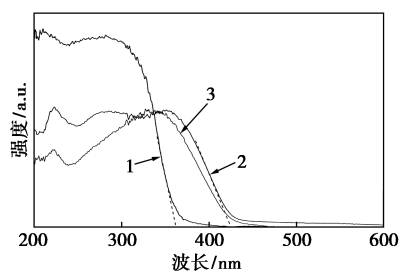


图2 Bi₂O₂CO₃、BiOBr 的 TEM 图谱及 Bi₂O₂CO₃/BiOBr 的 TEM 和 HRTEM 图谱



1—Bi₂O₂CO₃; 2—BiOBr; 3—Bi₂O₂CO₃/BiOBr

图3 Bi₂O₂CO₃、BiOBr 和 Bi₂O₂CO₃/BiOBr

异质结光催化剂的 UV-Vis 漫反射光谱图

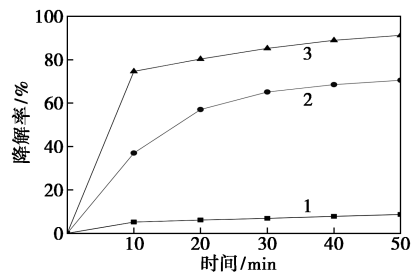
看出, Bi₂O₂CO₃ 仅在紫外光区域内有较强的吸收; 而 BiOBr 在可见光区有吸收, 在紫外光区域内的吸收弱于 Bi₂O₂CO₃; 利用切线法可得到 Bi₂O₂CO₃ 和 BiOBr 的吸收边分别大约为 365 nm 和 425 nm, 根据公式 $E_g = 1240/\lambda_g$ 可得其带隙宽度约为 3.40 eV 和 2.91 eV; 相较于 Bi₂O₂CO₃, 通过 HBr 处理后生成的 Bi₂O₂CO₃/BiOBr 异质结光催化剂的吸收边红移, 这是由于生成的 BiOBr 带隙宽度相较于 Bi₂O₂CO₃ 较窄。

2.2 催化剂的光降解性能及稳定性

2.2.1 催化剂的光降解性能

在可见光照射下, Bi₂O₂CO₃、BiOBr 和 Bi₂O₂CO₃/BiOBr 对盐酸四环素降解效果如图 4 所示。由图 4 中可以看出, Bi₂O₂CO₃/BiOBr 异质结光催化剂的光降解活性显著高于纯 Bi₂O₂CO₃ 和 BiOBr, 在可见光照射 50 min 时, Bi₂O₂CO₃/BiOBr 对盐酸四环素的降解率高达 91.2%, Bi₂O₂CO₃ 对盐酸

四环素的降解率仅 8.7%, BiOBr 对盐酸四环素的降解率则为 70.5%。这主要归因于 BiOBr 和 Bi₂O₂CO₃ 之间形成了异质结, 其内建电场有效地分离了光生电子和空穴^[18]。

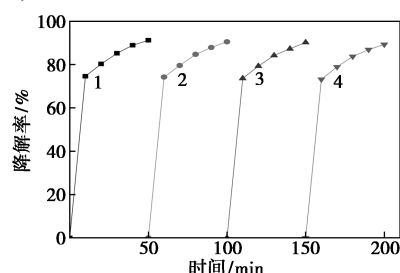


1—Bi₂O₂CO₃; 2—BiOBr; 3—Bi₂O₂CO₃/BiOBr

图4 Bi₂O₂CO₃、BiOBr 和 Bi₂O₂CO₃/BiOBr 对盐酸四环素的降解效果

2.2.2 催化剂的稳定性

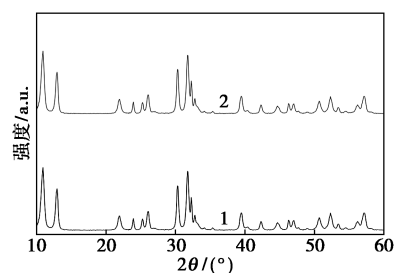
通过降解盐酸四环素考察了 Bi₂O₂CO₃/BiOBr 异质结光催化剂的重复使用性。每次完成光降解实验后, 离心并用去离子水和无水乙醇分别清洗 3 次, 得到的 Bi₂O₂CO₃/BiOBr 于真空 70℃ 干燥 2 h 用于后续实验, 结果如图 5 所示。



1—第 1 次; 2—第 2 次; 3—第 3 次; 4—第 4 次

图5 Bi₂O₂CO₃/BiOBr 异质结光催化剂可见光降解盐酸四环素的重复使用性

Bi₂O₂CO₃/BiOBr 异质结光催化剂重复使用 4 个循环后, 其光降解活性没有明显降低。同时, Bi₂O₂CO₃/BiOBr 4 次重复使用前后的 XRD 分析结果如图 6 所示。由图 6 可以看出, 未发现其特征峰



1—重复前; 2—重复后

图6 Bi₂O₂CO₃/BiOBr 异质结光催化剂可见光重复降解盐酸四环素前后 XRD 图

有明显变化。重复使用性实验和 XRD 分析结果表明, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{BiOBr}$ 异质结光催化剂在降解盐酸四环素过程中是稳定的。

2.3 催化剂的光降解机理

在光降解过程中, 通常光生的羟基($\cdot\text{OH}$)、空穴(h^+)、超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)为活性物种^[19]。为了确认活性物种在 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{BiOBr}$ 可见光降解盐酸四环素过程中所起的作用, 进行了一系列的捕获实验, 其中, 三乙醇胺(TEOA)作为 h^+ 的捕获剂, 异丙醇(IPA)作为 $\cdot\text{OH}$ 的捕获剂, 对苯醌(BQ)作为 $\cdot\text{O}_2^-$ 的捕获剂, 加入捕获剂的浓度均为 1.0 mmol/L, 光照时间为 50 min。不同的捕获剂对 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{BiOBr}$ 可见光降解盐酸四环素的影响如表 1 所示。从表 1 中可以看出, TEOA 和 IPA 的加入对盐酸四环素的降解率影响不大; 而加入 BQ 时, 盐酸四环素的降解率剧降到 7.3%。表明 $\cdot\text{O}_2^-$ 在可见光降解盐酸四环素过程中起主要作用。

表 1 捕获剂对 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{BiOBr}$ 异质结光催化剂可见光降解盐酸四环素的影响

捕获剂	没捕获剂	TEOA	BQ	IPA
盐酸四环素的降解率/%	91.2	89.7	7.3	80.6

3 结论

通过共沉淀法和化学蚀刻法成功制备了 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{BiOBr}$ 异质结光催化剂, 其展现了较高的可见光降解盐酸四环素性能, 明显优于纯 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 和 BiOBr , 这归因于 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 和 BiOBr 之间形成的异质结改善了光生电子和空穴的分离效率。 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{BiOBr}$ 异质结光催化剂在降解盐酸四环素过程中是稳定的, 其可见光降解盐酸四环素过程中主要活性物种是超氧自由基。

参考文献

- [1] Wang S L, Wang H. Adsorption behavior of antibiotic in soil environment: A critical review[J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2015, 9(4): 565-574.
- [2] Dagherir R, Drogui P. Tetracycline antibiotics in the environment: A review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2013, 11(3): 209-227.
- [3] Liu L, Liu Y H, Liu C X, et al. Potential effect and accumulation of veterinary antibiotics in *Phragmites australis* under hydroponic conditions[J]. *Ecological Engineering*, 2013, 53(4): 138-143.
- [4] Chen Y, Liu K. Preparation and characterization of nitrogen-doped $\text{TiO}_2/\text{diatomite}$ integrated photocatalytic pellet for the adsorption-degradation of tetracycline hydrochloride using visible light[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 302: 682-696.
- [5] Gan H, Zhang G, Huang H. Enhanced visible-light-driven photocatalytic inactivation of *Escherichia coli* by $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ composites[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 250-251: 131-137.
- [6] Guo Y, Zhang G, Liu J, et al. Hierarchically structured a- $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ composite for photocatalytic degradation of organic contaminants under visible light irradiation[J]. *RSC Advances*, 2013, 3(9): 2963-2970.
- [7] Zhang L, Chen D, Jiao X. Monoclinic structured BiVO_4 nanosheets: Hydrothermal preparation, formation mechanism, and coloristic and photocatalytic properties[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(6): 2668-2673.
- [8] Zhang C, Zhu Y F. Synthesis of square Bi_2WO_6 nanoplates as high-activity visible-light-driven photocatalysts[J]. *Chemistry of Materials*, 2005, 17(13): 3537-3545.
- [9] Shimodaira Y, Kato H, Kobayashi H, et al. Photophysical properties and photocatalytic activities of bismuth molybdates under visible light irradiation[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(36): 17790-17797.
- [10] Pan C S, Xu J, Wang Y J, et al. Dramatic activity of $\text{C}_3\text{N}_4/\text{BiPO}_4$ photocatalyst with core/shell structure formed by self-assembly[J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(7): 1518-1524.
- [11] Zheng Y, Duan F, Chen M, et al. Synthetic $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ nanostructures: Novel photocatalyst with controlled special surface exposed[J]. *Journal of Molecular Catalysis A*, 2010, 317(1-2): 34-40.
- [12] Ye L Q, Liu J Y, Gong C Q, et al. Two different roles of metallic Ag on $\text{Ag}/\text{AgX}/\text{BiOX}$ (X=Cl, Br) visible light photocatalysts: Surface plasmon resonance and Z-scheme bridge[J]. *ACS Catalysis*, 2012, 2(8): 1677-1683.
- [13] Madhusudan P, Ran J, Zhang J, et al. Novel urea assisted hydrothermal synthesis of hierarchical $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ nanocomposites with enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 110: 286-295.
- [14] Liang N, Wang M, Jin L, et al. Highly efficient $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ p-n heterojunction photocatalysts with improved visible-light responsive activity[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(14): 11698-11705.
- [15] Xiong M, Chen L, Yuan Q, et al. Facile fabrication and enhanced photosensitized degradation performance of the g $\text{C}_3\text{N}_4-\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ composite[J]. *Dalton Transactions*, 2014, 43(22): 8331-8337.
- [16] Sun M, Li S, Yan T, et al. Fabrication of heterostructured $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{Bi}_2\text{O}_4$ photocatalyst and efficient photodegradation of organic contaminants under visible-light[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 333: 169-178.
- [17] 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(1-3): 803-809.
- [18] Qiu F, Li W, Wang F, et al. Preparation of novel p-n heterojunction $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{BiOBr}$ photocatalysts with enhanced visible light photocatalytic activity[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, 517(3): 25-32.
- [19] Cui Y, Huang J, Fu X, et al. Metal-free photocatalytic degradation of 4-chlorophenol in water by mesoporous carbon nitride semiconductors[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2012, 2: 1396-1402. ■