

# PVP 辅助溶剂热法制备 $\text{BiOI}_x\text{Cl}_{1-x}$ 纳米复合材料及其光催化性能研究

朱敏<sup>1</sup>, 韩志国<sup>2</sup>, 黄晓晨<sup>1</sup>, 王睿思<sup>2</sup>, 朱禹<sup>2\*</sup>

(1. 南京中医药大学翰林学院, 江苏泰州 225300;

2. 泰州学院医药与化学化工学院, 江苏省手性医药化学品生物制造重点实验室, 江苏泰州 225300)

**摘要:**通过溶剂热法合成了  $\text{BiOI}_x\text{Cl}_{1-x}$  复合材料,并以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)调控结构制备 PVP- $\text{BiOI}_x\text{Cl}_{1-x}$ 。利用 XRD、SEM、HRTEM、XPS、UV-Vis DRS 对系列样品进行表征。以四环素为污染物,在可见光下考察  $\text{BiOI}_x\text{Cl}_{1-x}$  和 PVP- $\text{BiOI}_x\text{Cl}_{1-x}$  复合材料的光催化性能。结果表明,PVP- $\text{BiOI}_x\text{Cl}_{1-x}$  的光催化性能显著增强,其中 0.6PVP- $\text{BiOI}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$  在 1 h 内可以去除 83.6% 的四环素(20 mg/L)。电子自旋共振(ESR)测试发现,·O<sub>2</sub><sup>-</sup>和·OH 活性自由基是光催化降解的主要活性物质。增强的光催化性能主要归因于 BiOI 和 BiOCl 间 Z 型异质结构件,光生电子空穴转移效率显著改善。

**关键词:** 卤氧化铋; 聚乙烯吡咯烷酮; 异质结; 光催化; 抗生素

中图分类号: X592

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)05-0133-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.05.027

## Preparation of $\text{BiOI}_x\text{Cl}_{1-x}$ nanocomposites by PVP-assisted solvothermal method and study on their photocatalytic property

ZHU Min<sup>1</sup>, HAN Zhi-guo<sup>2</sup>, HUNAG Xiao-chen<sup>1</sup>, WANG Rui-si<sup>2</sup>, ZHU Yu<sup>2\*</sup>

(1. Hanlin College, Nanjing University of Chinese Medicine, Taizhou 225300, China;

2. Jiangsu Provincial Key Laboratory for Biomanufacturing of Chiral Pharmaceutical Chemicals, College of Pharmacy and Chemistry & Chemical Engineering, Taizhou University, Taizhou 225300, China)

**Abstract:**  $\text{BiOI}_x\text{Cl}_{1-x}$  composites are synthesized via solvothermal method, and in turn PVP- $\text{BiOI}_x\text{Cl}_{1-x}$  is prepared by using polyvinyl pyrrolidone (PVP) to control the micro-structure. The samples are characterized by means of XRD, SEM, HRTEM, XPS and UV-Vis DRS. The photocatalytic properties of  $\text{BiOI}_x\text{Cl}_{1-x}$  and PVP- $\text{BiOI}_x\text{Cl}_{1-x}$  composites are investigated under visible light with tetracycline as the pollutant. The results indicate that PVP- $\text{BiOI}_x\text{Cl}_{1-x}$  has a significantly enhanced photocatalytic activity, of which 0.6PVP- $\text{BiOI}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$  can remove 83.6% of tetracycline (20 mg·L<sup>-1</sup>) in 1 h. ESR test shows that ·O<sub>2</sub><sup>-</sup> and ·OH radicals are the main active substances in photocatalytic degradation. The enhancement of photocatalytic performance is mainly attributed to Z-type heterostructure between BiOI and BiOCl, therefore the photogenerated electron hole transfer efficiency is significantly improved.

**Key words:** bismuth oxyhalide; polyvinylpyrrolidone; heterojunction; photocatalysis; antibiotics

抗生素常用于治疗各种细菌感染或致病微生物感染类疾病,为人类健康和畜牧业养殖作出了重要贡献,但是抗生素滥用导致的细菌耐药已经成为严重威胁人类健康的焦点问题<sup>[1-2]</sup>。抗生素进入动物体内很难完全代谢,代谢或残余的抗生素排放到自然环境中,严重危害了自然环境和人类健康。其中,四环素具有防治禽畜疾病及促进生长等作用,广泛用于畜禽养殖中且使用量较大。因此,研发有效降解环境中四环素的技术成为当今科学界迫切需要解决的一个问题<sup>[4-6]</sup>。目前抗生素处理技术主要有吸

附法、生物降解、氯化氧化和光催化技术等,其中光催化技术在降解有机污染物方面有着独特的优势<sup>[7-9]</sup>。太阳能光催化技术是一种环境友好、对人体无害的绿色处理技术,是以半导体材料作为光催化反应的催化剂,利用产生的自由基深度高效地降解有机物,在水环境修复和有机废水治理方面表现出潜在的应用前景。

卤氧化铋因高度各向异性的层状结构及其独特的内部电场,表现出优越的光催化降解性能。BiOCl 的禁带宽度约为 3.19~3.60 eV,对可见光的利用率

收稿日期: 2022-12-20; 修回日期: 2023-03-10

基金项目: 江苏省青蓝工程项目; 泰州市科技支撑计划(社会发展)项目(TS202025); 泰州市科技支撑计划(农业)项目(TN202122/SYN20210010)

作者简介: 朱敏(1986-),女,硕士,讲师,主要从事功能材料开发研究, zhumin@njucm.edu.cn; 朱禹(1987-),男,博士,副教授,主要从事金属框架材料制备及性能研究,通讯联系人, zhuyu@tzu.edu.cn。

不高,同时结构中强库仑引力加速光生电子和空穴的复合<sup>[10]</sup>。BiOI 禁带宽度约为 1.7~1.9 eV,具有很强的可见光响应能力,是理论上光催化活性最好的卤氧化铋<sup>[11]</sup>。但是,BiOI 导带位置过正、光生电子还原能力不高导致相对较低的量子效率外,同时其对可见光利用率不高且降解反应速率慢,限制了在光催化方面的应用。利用复合技术构建异质结改善载流子量子效率是有效提升半导体材料的光催化性能的方法之一<sup>[12-13]</sup>。于建强等采用水热法制备了具有 3D 层状微球结构的新型 p-n 异质结光催化剂 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/BiOI,该材料在 1 h 内几乎可以杀灭所有绿脓杆菌、大肠杆菌和金黄色酿脓葡萄球菌及完全降解亚甲基蓝<sup>[14]</sup>。考虑到卤氧化铋中 BiOI 和 BiOCl 的类似层状结构和不同的禁带宽度,构筑 BiOI/BiOCl 异质结可提升两者的光催化性能。王晨凯等<sup>[15]</sup>采用共沉淀法制备三维 BiOI/BiOCl 复合微球光催化剂,光催化脱汞性能大大提升。

笔者利用溶剂热法成功合成了不同质量比的 BiOI<sub>x</sub>Cl<sub>1-x</sub> 复合材料,并利用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)辅助调控 BiOI<sub>x</sub>Cl<sub>1-x</sub> 的结构和形貌,研究其光催化降解四环素性能。通过粉末 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、固体紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)、X 射线光电子能谱(XPS)和电子自旋共振(ESR)等表征分析了材料结构及其光催化增强的构效关系。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

利用 X 射线衍射分析仪(XD-3 型,北京普析生产)表征样品的晶相结构;样品形貌通过扫描电子显微镜(QUANTA 250 型,美国 Fe-SEM 生产)和透射电子显微镜(Tecnai G2 20 型,美国 Fei 生产)进行观察;通过紫外-可见光漫反射测试仪(TU-1901 型,北京普析生产)分析样品的光吸收及能带结构;荧光光谱由分光光度计(FLS-980 型,英国 Edinburgh 生产)进行测试。

五水合硝酸铋(AR)、乙二醇(AR)、无水甲醇(AR)、草酸钠(AR)、二水乙酸锌(AR)、2,2-双(4-羟基苯)丙烷(双酚 A)(CP),国药集团化学试剂有限公司生产;2-甲基咪唑(98%),阿拉丁试剂有限公司生产。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 BiOI 的合成

称取 1.66 g 碘化钾、4.85 g 五水硝酸铋溶解于

80 mL 乙二醇,室温搅拌 1 h,转移至 100 mL 高压反应釜,密封,鼓风干燥箱中 160℃ 下反应 12 h。自然冷却后,离心并用去离子水洗涤 3 次,80℃ 下干燥 12 h。

#### 1.2.2 BiOI<sub>x</sub>Cl<sub>1-x</sub> 复合材料的合成

称取一定量碘化钾、氯化钾、五水硝酸铋溶解于 80 mL 乙二醇,室温搅拌 1 h,转移至 100 mL 高压反应釜,密封,鼓风干燥箱中 160℃ 下反应 12 h。自然冷却后,离心并用去离子水洗涤 3 次,80℃ 下干燥 12 h。 $x$  为 I 元素的摩尔分数。

#### 1.2.3 M-PVP-BiOI<sub>x</sub>Cl<sub>1-x</sub> 复合材料的合成

称取碘化钾、氯化钾、五水硝酸铋、一定质量的 PVP 溶解于 80 mL 乙二醇,室温搅拌 1 h,转移至 100 mL 高压反应釜,密封,鼓风干燥箱中 160℃ 下反应 12 h。自然冷却后离心并用去离子水洗涤 3 次,80℃ 下干燥 12 h。

#### 1.2.4 光催化降解四环素性能测试

配制 100 mL 质量浓度为 20 mg/L 的四环素溶液,将 10 mg 催化剂加入上述溶液中,超声均匀后暗反应 30 min,保证催化剂与 BPA 达到吸附平衡。待暗反应结束之后,吸取待测样品 4 mL。打开 250 W 氙灯,光反应 60 min,每 5 min 吸取 4 mL 待测样品。待测样品用 0.45 μm 滤膜过滤 2 次,采用紫外-可见分光光度计测定其在 357 nm 的吸光度。

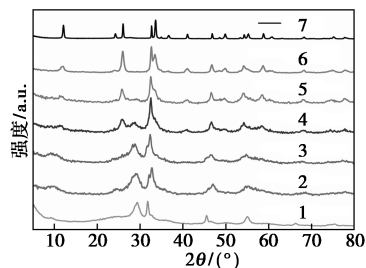
## 2 结果与分析

### 2.1 BiOI<sub>x</sub>Cl<sub>1-x</sub> 系列复合材料的表征和分析

#### 2.1.1 XRD 分析

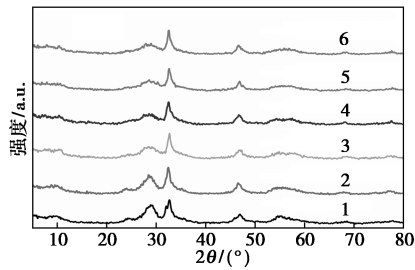
BiOI、BiOCl、BiOI<sub>x</sub>Cl<sub>1-x</sub>、M-PVP-BiOI<sub>x</sub>Cl<sub>1-x</sub> 的 XRD 图谱如图 1 和图 2 所示。

从图 1 中可以看出,BiOI 在 29.55、31.75、45.38° 和 55.09° 出现多个较强的衍射峰,与 JCPDS 73-2062 标准卡片一致<sup>[16]</sup>。BiOCl 的特征衍射峰在



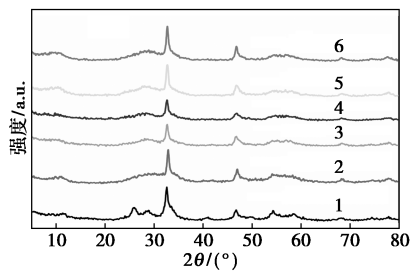
1—BiOI;2—BiOI<sub>0.9</sub>Cl<sub>0.1</sub>;3—BiOI<sub>0.7</sub>Cl<sub>0.3</sub>;4—BiOI<sub>0.5</sub>Cl<sub>0.5</sub>;  
5—BiOI<sub>0.3</sub>Cl<sub>0.7</sub>;6—BiOI<sub>0.1</sub>Cl<sub>0.9</sub>;7—BiOCl

图 1 BiOI、BiOCl 和不同组分 BiOI<sub>x</sub>Cl<sub>1-x</sub> 的 XRD 谱图



1— $\text{BiOI}_{0.7}\text{Cl}_{0.3}$ ; 2—0.2PVP— $\text{BiOI}_{0.7}\text{Cl}_{0.3}$ ;  
3—0.4PVP— $\text{BiOI}_{0.7}\text{Cl}_{0.3}$ ; 4—0.6PVP— $\text{BiOI}_{0.7}\text{Cl}_{0.3}$ ;  
5—0.8PVP— $\text{BiOI}_{0.7}\text{Cl}_{0.3}$ ; 6—1.0PVP— $\text{BiOI}_{0.7}\text{Cl}_{0.3}$

(a) M-PVP— $\text{BiOI}_{0.7}\text{Cl}_{0.3}$  的 XRD 谱图



1— $\text{BiOI}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ ; 2—0.2PVP— $\text{BiOI}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ ;  
3—0.4PVP— $\text{BiOI}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ ; 4—0.6PVP— $\text{BiOI}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ ;  
5—0.8PVP— $\text{BiOI}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ ; 6—1.0PVP— $\text{BiOI}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$

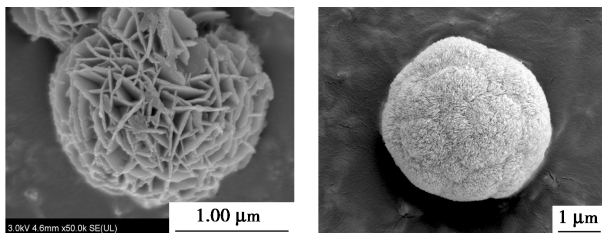
(b) M-PVP— $\text{BiOI}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$  的 XRD 谱图

图 2 M—PVP— $\text{BiOI}_{0.7}\text{Cl}_{0.3}$  及  
M—PVP— $\text{BiOI}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$  的 XRD 谱图

25.87、32.52°和 33.46°等位置,与 JCPDS 82-0485 标准卡片一致<sup>[17]</sup>。两者复合后, $\text{BiOI}_x\text{Cl}_{1-x}$  的 XRD 谱图中可见 BiOI 和 BiOCl 的主要特征峰。随着 I 元素摩尔分数  $x$  的增加, BiOI 的特征峰越强。相反地,  $x$  数值越小,由于 BiOCl 的含量增加, BiOCl 的特征峰越强。从图 2 中可以看出,不同质量分数 PVP 辅助溶剂合成的 PVP— $\text{BiOI}_{0.7}\text{Cl}_{0.3}$  和 PVP— $\text{BiOI}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$  的 XRD 谱图基本保持不变,表明 PVP 的引入,并未影响 PVP— $\text{BiOI}_{0.7}\text{Cl}_{0.3}$  和 PVP— $\text{BiOI}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$  的结构。

### 2.1.2 SEM 和 HRTEM 结果分析

$\text{BiOI}$ 、 $\text{BiOCl}$ 、 $\text{BiOI}_{0.3}\text{Cl}_{0.7}$ 、 $\text{BiOI}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ 、 $\text{BiOI}_{0.7}\text{Cl}_{0.3}$ 、0.6PVP— $\text{BiOI}_{0.7}\text{Cl}_{0.3}$  和 0.6PVP— $\text{BiOI}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$  的扫描电镜图如图 3 所示。



(a) BiOI

(b) BiOCl

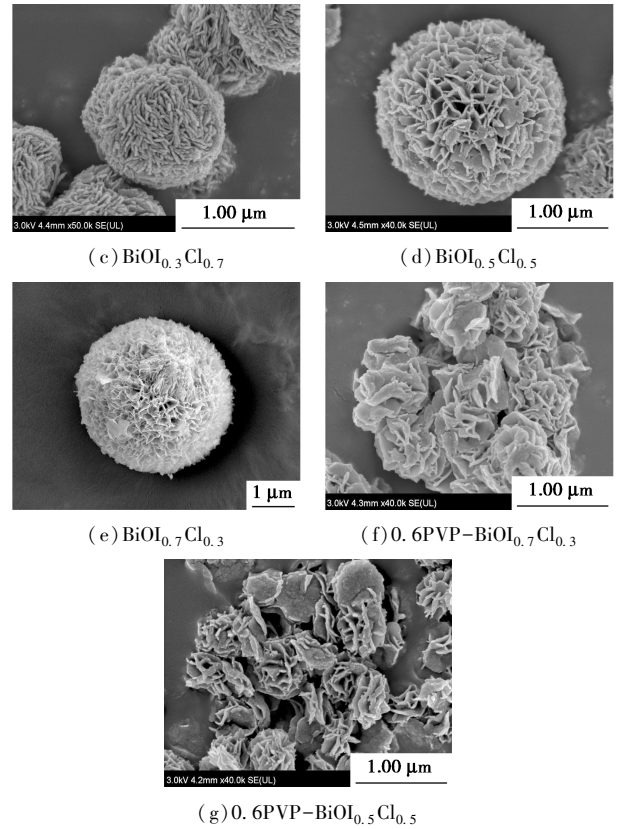
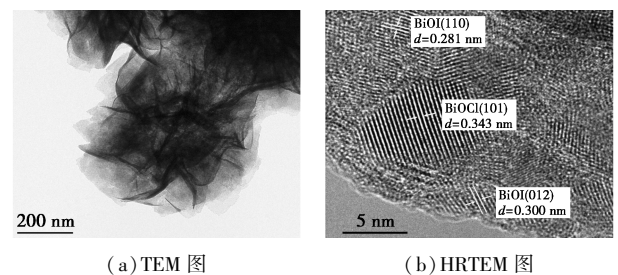


图 3  $\text{BiOI}$ 、 $\text{BiOCl}$ 、 $\text{BiOI}_{0.3}\text{Cl}_{0.7}$ 、 $\text{BiOI}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ 、  
 $\text{BiOI}_{0.7}\text{Cl}_{0.3}$ 、0.6PVP— $\text{BiOI}_{0.7}\text{Cl}_{0.3}$  和  
0.6PVP— $\text{BiOI}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$  的 SEM 图

从图 3 中可以看出, BiOI 呈片状组装的均匀中空花球状结构,花瓣状微球直径约为 2  $\mu\text{m}$ 。BiOCl 则是棒状堆积而成的球状结构,其直径约为 3.5  $\mu\text{m}$ 。当调控 I 和 Cl 元素摩尔比构筑  $\text{BiOI}_x\text{Cl}_{1-x}$  异质结,球状结构保持不变,但微观结构发生改变。其中,由于 Cl 元素摩尔分数较多,  $\text{BiOI}_{0.3}\text{Cl}_{0.7}$  球状结构中棒状结构的 BiOCl 明显多于片状的 BiOI。而随着 I 元素摩尔分数的增加,则呈现 BiOI 的花瓣状微球结构,其表面附着棒状 BiOCl。利用 PVP 辅助合成后, PVP— $\text{BiOI}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$  和 PVP— $\text{BiOI}_{0.7}\text{Cl}_{0.3}$  的微球结构坍塌为平面堆积状。进一步通过高分辨透射电镜 (HRTEM) 验证 0.6PVP— $\text{BiOI}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$  的结构, 0.6PVP— $\text{BiOI}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$  的 TEM 图和 HRTEM 图如图 4



(a) TEM 图

(b) HRTEM 图

图 4 0.6PVP— $\text{BiOI}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$  的 TEM 图和 HRTEM 图

所示。图 4(a) 的 TEM 图与图 3(g) 的 SEM 图较好地对应。从图 4(b) 中可以看出, 间距为 0.281、0.300 nm 和 0.343 nm 的衍射条纹分别对应 BiOI (110)、BiOI (012) 和 BiOCl (101) 晶面, 说明 BiOI<sub>x</sub>Cl<sub>1-x</sub> 异质结的成功构筑。

利用 XPS 分析 PVP-BiOI<sub>0.5</sub>Cl<sub>0.5</sub> 的元素组成和价态, 结果如图 5 所示。

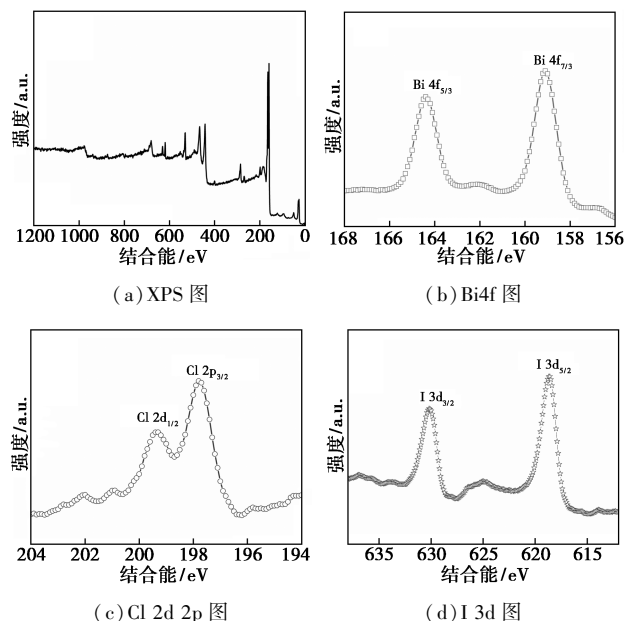


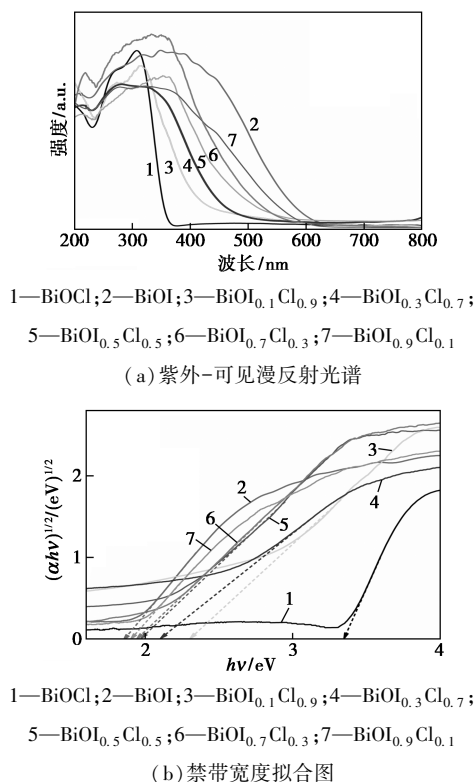
图 5 0.6PVP-BiOI<sub>0.5</sub>Cl<sub>0.5</sub> 的 XPS、Bi4f、Cl 2d 2p、I 3d 谱图

从图 5(a) 中可以看出, 0.6PVP-BiOI<sub>0.5</sub>Cl<sub>0.5</sub> 中含有 Bi、Cl 和 I 3 种元素。从图 5(b) 中可以看出, Bi4f 的 XPS 图谱中位于 164.3 eV 和 159.0 eV 的峰分别归属于 Bi4f<sub>5/2</sub> 和 Bi4f<sub>7/2</sub>, 表明样品中含有 Bi<sup>3+</sup> 元素。从图 5(c) 中可以看出, 199.3 eV 和 197.8 eV 的 2 个峰分别归属于 Cl 2d<sub>1/2</sub> 和 Cl 2p<sub>3/2</sub>, 表明样品中含有 Cl<sup>-</sup>。从图 5(d) 中可以看出, 630.1 eV 和 618.8 eV 的 2 个峰则分别归属于 I 的 I 3d<sub>3/2</sub> 和 I 3d<sub>5/2</sub>。

### 2.1.3 紫外-可见漫反射光谱分析

BiOCl、BiOI 及其 0.6PVP-BiOI<sub>x</sub>Cl<sub>1-x</sub> 复合材料的紫外-可见漫反射光谱和禁带宽度拟合图如图 6 所示。从图 6(a) 中可以看出, BiOCl 和 BiOI 的吸收边分别位于 358 nm 和 610 nm。将 I 元素与 Cl 元素构筑复合材料后, BiOI<sub>x</sub>Cl<sub>1-x</sub> 的吸收边集中于 446 nm 至 580 nm, 并随着 I 元素摩尔分数的增加, 吸收边向可见光区移动。材料禁带宽度通过 Tauc plot 公式 [ $\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2}$ ] 拟合而得, 其中  $\alpha$ 、 $\nu$ 、A 和  $E_g$  分别为吸收系数、光频率、常数和禁带宽度。从图 6

(b) 中可以看出, BiOI 禁带宽度为 1.83 eV, BiOCl 禁带宽度为 3.30 eV。BiOI<sub>0.1</sub>Cl<sub>0.9</sub>、BiOI<sub>0.3</sub>Cl<sub>0.7</sub>、BiOI<sub>0.5</sub>Cl<sub>0.5</sub>、BiOI<sub>0.7</sub>Cl<sub>0.3</sub> 和 BiOI<sub>0.9</sub>Cl<sub>0.1</sub> 的禁带宽度分别为 1.91、1.95、1.98、2.11 eV 和 2.33 eV。同样



(c) 0.6PVP-BiOI<sub>x</sub>Cl<sub>1-x</sub> 的紫外-可见漫反射光谱

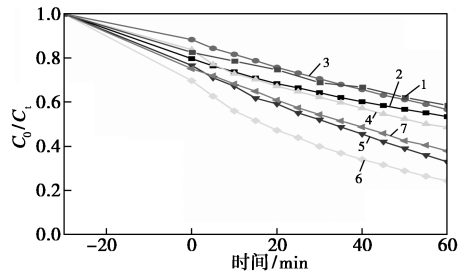
(d) 带隙宽度拟合图

图 6 BiOCl、BiOI 及其 0.6PVP-BiOI<sub>x</sub>Cl<sub>1-x</sub> 复合材料的紫外-可见漫反射光谱和禁带宽度拟合图

地,随着 I 元素摩尔分数的增加,复合材料的禁带宽度逐渐减小。当 PVP 修饰后,禁带宽度有所提高,0.6PVP- $\text{BiOI}_{0.3}\text{Cl}_{0.7}$ 、0.6PVP- $\text{BiOI}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ 和0.6PVP- $\text{BiOI}_{0.7}\text{Cl}_{0.3}$ 的禁带宽度分别为 2.41、2.32 eV 和 2.05 eV,可归因于 PVP 修饰后,纳米材料颗粒减小,光吸收能力提升。

## 2.2 光催化性能及稳定性分析

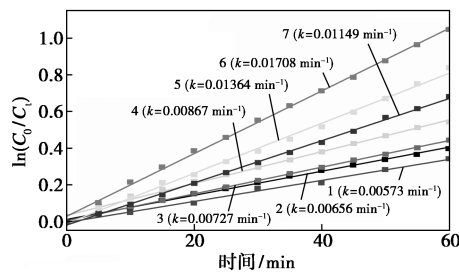
通过开展系列材料在模拟太阳光条件下降解四环素的实验。利用拟一级动力学方程评估其光催化活性: $\ln(C_0/C_t) = kt$ ,式中: $C_0$ 为 0 min 四环素溶液的浓度; $C_t$ 为  $t$  min 四环素溶液的浓度; $k$ 为相对降解速率常数。从图 7(a)中可以看出,暗反应 30 min、光照 60 min 后, BiOI 和 BiOCl 分别去除 41.1%和 43.3%的四环素,相对降解速率常数分别



1—BiOCl; 2—BiOI;  $\text{BiOI}_{0.9}\text{Cl}_{0.1}$ ; 3— $\text{BiOI}_{0.1}\text{Cl}_{0.9}$ ;

4— $\text{BiOI}_{0.3}\text{Cl}_{0.7}$ ; 5— $\text{BiOI}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ ; 6— $\text{BiOI}_{0.7}\text{Cl}_{0.3}$ ; 7— $\text{BiOI}_{0.9}\text{Cl}_{0.1}$

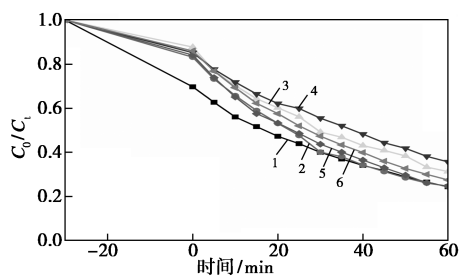
(a) BiOI、BiOCl 和  $\text{BiOI}_x\text{Cl}_{1-x}$  光催化降解四环素曲线



1—BiOCl; 2—BiOI;  $\text{BiOI}_{0.9}\text{Cl}_{0.1}$ ; 3— $\text{BiOI}_{0.1}\text{Cl}_{0.9}$ ;

4— $\text{BiOI}_{0.3}\text{Cl}_{0.7}$ ; 5— $\text{BiOI}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ ; 6— $\text{BiOI}_{0.7}\text{Cl}_{0.3}$ ; 7— $\text{BiOI}_{0.9}\text{Cl}_{0.1}$

(b) BiOI、BiOCl 和  $\text{BiOI}_x\text{Cl}_{1-x}$  光催化降解四环素一级动力学方程

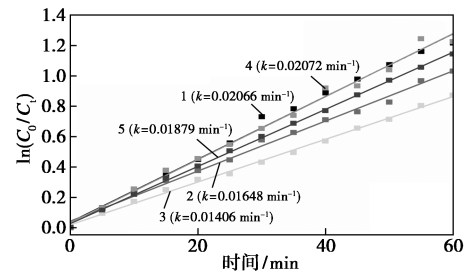


1— $\text{BiOI}_{0.7}\text{Cl}_{0.3}$ ; 2—0.2PVP- $\text{BiOI}_{0.7}\text{Cl}_{0.3}$ ;

3—0.4PVP- $\text{BiOI}_{0.7}\text{Cl}_{0.3}$ ; 4—0.6PVP- $\text{BiOI}_{0.7}\text{Cl}_{0.3}$ ;

5—0.8PVP- $\text{BiOI}_{0.7}\text{Cl}_{0.3}$ ; 6—1.0PVP- $\text{BiOI}_{0.7}\text{Cl}_{0.3}$

(c) M-PVP- $\text{BiOI}_{0.7}\text{Cl}_{0.3}$  系列材料光催化降解四环素曲线

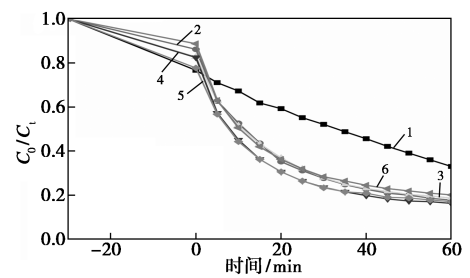


1—0.2PVP- $\text{BiOI}_{0.7}\text{Cl}_{0.3}$ ; 2—0.4PVP- $\text{BiOI}_{0.7}\text{Cl}_{0.3}$ ;

3—0.6PVP- $\text{BiOI}_{0.7}\text{Cl}_{0.3}$ ; 4—0.8PVP- $\text{BiOI}_{0.7}\text{Cl}_{0.3}$ ;

5—1.0PVP- $\text{BiOI}_{0.7}\text{Cl}_{0.3}$

(d) M-PVP- $\text{BiOI}_{0.7}\text{Cl}_{0.3}$  系列材料光催化降解四环素一级动力学方程

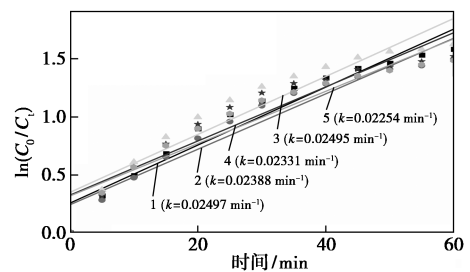


1— $\text{BiOI}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ ; 2—0.2PVP- $\text{BiOI}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ ;

3—0.4PVP- $\text{BiOI}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ ; 4—0.6PVP- $\text{BiOI}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ ;

5—0.8PVP- $\text{BiOI}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ ; 6—1.0PVP- $\text{BiOI}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$

(e) M-PVP- $\text{BiOI}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$  系列材料光催化降解四环素曲线



1—0.2PVP- $\text{BiOI}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ ; 2—0.4PVP- $\text{BiOI}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ ;

3—0.6PVP- $\text{BiOI}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ ; 4—0.8PVP- $\text{BiOI}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ ;

5—1.0PVP- $\text{BiOI}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$

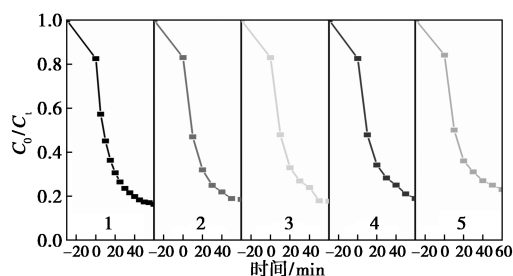
(f) M-PVP- $\text{BiOI}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$  系列材料光催化降解四环素一级动力学方程

图 7 各材料的光催化降解四环素曲线及其一级动力学方程拟合

为  $0.00656 \text{ min}^{-1}$  和  $0.00656 \text{ min}^{-1}$ 。掺杂 I 元素构筑  $\text{BiOI}_x\text{Cl}_{1-x}$  纳米复合材料后,其光催化性能较 BiOI 有一定的提升。掺杂 I 元素的摩尔分数为 10%、30%、50%、70% 和 90% 时,去除率分别为 43.3%、51.3%、67.6%、75.4% 和 62.2%,相对降解速率常数分别为  $0.00727$ 、 $0.00867$ 、 $0.01364$ 、 $0.01708 \text{ min}^{-1}$  和  $0.01149 \text{ min}^{-1}$ 。以其中性能较优的  $\text{BiOI}_{0.7}\text{Cl}_{0.3}$  和  $\text{BiOI}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$  为基础,利用 PVP 辅助溶剂热调控其微

观结构,合成 PVP-BiOI<sub>0.7</sub>Cl<sub>0.3</sub>和 PVP-BiOI<sub>0.5</sub>Cl<sub>0.5</sub> 纳米复合材料。从图 7(c)~图 7(f)中可以看出, PVP 辅助合成后,中空花状微球结构坍塌,因此吸附性能有所弱化,去除率提升并不明显,而光催化性能则有所提升。其中以 0.6 g PVP 辅助合成的 0.6PVP-BiOI<sub>0.7</sub>Cl<sub>0.3</sub> 光催化性能最高, *k* 值提升至 0.020 72 min<sup>-1</sup>,但整体性能提升有限。而 PVP-BiOI<sub>0.5</sub>Cl<sub>0.5</sub> 复合材料则因 PVP 的辅助合成,光催化性能获得显著提升,用 0.2~1.0 g 的 PVP 均能有效改善其光催化活性,去除率分别为 81.9%、82.1%、83.6%、83.1% 和 79.9%,相对降解速率常数在 0.022 54~0.024 97 min<sup>-1</sup> 之间,较 BiOI<sub>0.5</sub>Cl<sub>0.5</sub> 的 0.136 4 min<sup>-1</sup> 的相对降解速率常数提升较大。

光催化剂的循环稳定性是评估其应用性能的重要指标,0.6PVP-BiOI<sub>0.5</sub>Cl<sub>0.5</sub> 光催化降解 TC 的循环实验结果如图 8 所示。



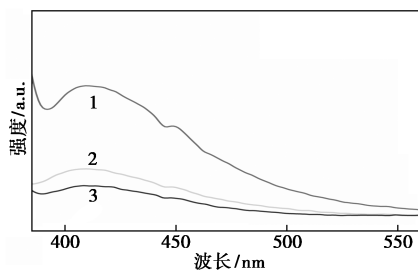
1—第 1 次;2—第 2 次;3—第 3 次;4—第 4 次;5—第 5 次

图 8 0.6PVP-BiOI<sub>0.5</sub>Cl<sub>0.5</sub> 光催化降解 TC 的循环实验

从图 8 中可以看出,经过 5 次循环实验,以 PVP-BiOI<sub>0.5</sub>Cl<sub>0.5</sub> 为光催化剂的降解率从 83.1% 下降到 78.3%,TC 的降解率损失为 3.8%,说明该光催化剂具有较好的稳定性。

### 2.3 固体荧光分析

通过测定光催化剂的荧光光谱,可分析复合材料的光生电子和空穴复合情况,如图 9 所示。从图 9 中可以看出,与 BiOCl 相比,掺杂 I 元素后



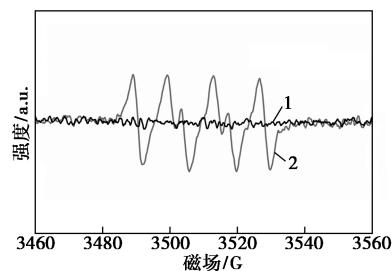
1—BiOCl;2—BiOI<sub>0.5</sub>Cl<sub>0.5</sub>;3—0.6PVP-BiOI<sub>0.5</sub>Cl<sub>0.5</sub>

图 9 BiOCl、BiOI<sub>0.5</sub>Cl<sub>0.5</sub> 和 0.6PVP-BiOI<sub>0.5</sub>Cl<sub>0.5</sub> 的荧光发射光谱

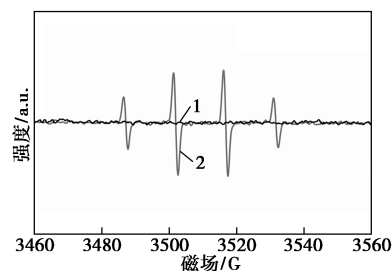
BiOI<sub>0.5</sub>Cl<sub>0.5</sub> 荧光强度明显降低,表明其光生电子空穴分离率显著提升。此外,利用 PVP 辅助合成后,PVP-BiOI<sub>0.5</sub>Cl<sub>0.5</sub> 的荧光强度稍微降低,其光生电子空穴分离率进一步提升,可归因于球状微观结构的坍塌,其光吸收能力略显增强。

### 2.4 电子顺磁共振分析

以 0.6PVP-BiOI<sub>0.5</sub>Cl<sub>0.5</sub> 为光催化剂,5,5-二甲基-1-氧化吡咯啉(DMPO)作为自由基捕集剂,利用电子顺磁共振分析可见光激发后生成的活性物质,结果如图 10 所示。



(a) DMPO-·O<sub>2</sub> 自旋加合物 ESR 信号



(b) DMPO-·OH 自旋加合物 ESR 信号

1—黑暗;2—可见光照(10 min)

图 10 0.6PVP-BiOI<sub>0.5</sub>Cl<sub>0.5</sub> 生成 DMPO-·O<sub>2</sub><sup>-</sup> 和 DMPO-·OH 自旋加合物的 ESR 信号图

从图 10 中可以看出,黑暗中未检测到 DMPO-·O<sub>2</sub><sup>-</sup> 和 DMPO-·OH 自旋加合物 ESR 信号,表明无相应的自由基生成。可见光照射 10 min,明显检测到 DMPO-·O<sub>2</sub><sup>-</sup> 和 DMPO-·OH 加合物的特征峰,说明可见光辐射后,PVP-BiOI<sub>0.5</sub>Cl<sub>0.5</sub> 可产生·O<sub>2</sub><sup>-</sup> 和·OH 自由基。

### 2.5 光催化机理探讨

基于光催化降解性能和 ESR 活性自由基捕集实验,推断出 0.6PVP-BiOI<sub>0.5</sub>Cl<sub>0.5</sub> 的光催化机理,如图 11 所示。BiOCl 和 BiOI 的价带(VB)和导带(CB)电位参考已报道的数据<sup>[7,17]</sup>。BiOI 带隙为 1.80 eV,VB 和 CB 值分别为 2.39 eV 和 0.59 eV。由于 BiOI 带隙窄,VB 上电子经可见光照射可激发到更高的电位(-2.06 eV)<sup>[18]</sup>。如按照 type-II 型异

质结,  $\text{BiOI}$  的 CB 上具有更负电位的电子迁移至  $\text{BiOCl}$  的 CB 上, 由于  $\text{BiOCl}$  的  $E_{\text{CB}}$  比  $\text{O}_2/\cdot\text{O}_2$  更正 ( $-0.33\text{ eV}$ ), 则无法产生活性  $\cdot\text{O}_2$  自由基, 不符合 ESR 测试结果。因此,  $0.6\text{PVP}-\text{BiOI}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$  的光催化更符合 Z 型异质结的电子空穴转移规律,  $\text{BiOCl}$  和  $\text{BiOI}$  形成异质结后, 在内部电场、带边弯曲和库

仑力相互作用下<sup>[15]</sup>,  $\text{BiOCl}$  中 CB 上电子迁移到  $\text{BiOI}$  中 VB 上, 与空穴复合。此时, 电子和空穴分别留在  $\text{BiOI}$  的 CB 和  $\text{BiOI}$  的 VB 上。由于  $\text{BiOI}$  的  $E_{\text{CB}}$  比  $\text{O}_2/\cdot\text{O}_2$  更负, 因此, 其 CB 上电子可将  $\text{O}_2$  转化为活性  $\cdot\text{O}_2$  自由基。相应地,  $\text{BiOCl}$  的  $E_{\text{VB}}$  较  $\cdot\text{OH}/\text{OH}^-$  更正, 可产生活性  $\cdot\text{OH}$  自由基基团。

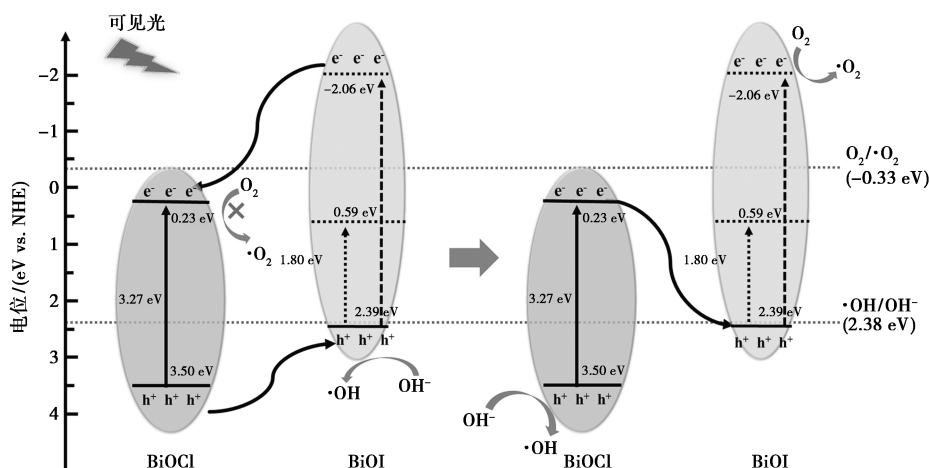


图 11  $0.6\text{PVP}-\text{BiOI}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$  光催化降解四环素的反应机理

### 3 结论

以溶剂热法成功制备一系列  $\text{BiOI}_x\text{Cl}_{1-x}$  复合材料, 与  $\text{BiOI}$  和  $\text{BiOCl}$  单体相比,  $\text{BiOI}_x\text{Cl}_{1-x}$  形成异质结, 其光催化性能显著提升。进一步添加聚乙烯吡咯烷酮调控  $\text{BiOI}_x\text{Cl}_{1-x}$  的球状微观结构获得  $\text{PVP}-\text{BiOI}_x\text{Cl}_{1-x}$ , 其较  $\text{BiOI}_x\text{Cl}_{1-x}$  具有更加优良的光催化活性。通过 ESR 分析,  $\cdot\text{O}_2^-$  和  $\cdot\text{OH}$  自由基是光催化降解的主要活性物质。 $\text{PVP}-\text{BiOI}_x\text{Cl}_{1-x}$  性能的提升主要归因于球状微观结构坍塌为平面堆积结构增强光吸收。经分析,  $\text{BiOI}$  和  $\text{BiOCl}$  之间形成 Z 型异质结, 因此光生电子空穴转移效率显著提升。

### 参考文献

- [1] Alasdair Mac Gowan, Emily Macnaughton. Antibiotic resistance [J]. *Medicine*, 2017, 45(10): 622-628.
- [2] 陈丙彤, 关海滨, 张越, 等. 抗生素菌渣无害化处理技术综合探究 [J]. *现代化工*, 2023, 43(1): 31-36.
- [3] Jun Ma, G Daniel Sheng, Patrick O'Connor. Microplastics combined with tetracycline in soils facilitate the formation of antibiotic resistance in the *Enchytraeus crypticus* microbiome [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 264: 114689.
- [4] Li Shijie, Wang Chunchun, Liu Yanping, et al. Photocatalytic degradation of tetracycline antibiotic by a novel  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  S-scheme heterojunction: Performance, mechanism insight and toxicity assessment [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 429: 132519.
- [5] Zhang Qingchun, Jiang Lei, Wang Jun, et al. Photocatalytic degradation of tetracycline antibiotics using three-dimensional network structure perylene diimide supramolecular organic photocatalyst under visible-light irradiation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 277: 119122.
- [6] Zhu Yu, Han Zhiguo, Zhao Suya, et al. In-situ growth of Ag/AgBr nanoparticles on a metal organic framework with enhanced visible light photocatalytic performance [J]. *Materials Science In Semiconductor Processing*, 2021, 133: 105973.
- [7] Zhu Yu, Xv Qinyun, Wang Dan, et al. Construction of a hollow  $\text{BiOI}/\text{TiO}_2/\text{ZIF-8}$  heterojunction: Enhanced photocatalytic performance for norfloxacin degradation and mechanistic insight [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 914: 165326.
- [8] Halima Al-Hasani, Jamal Al-Sabahi, Buthayna Al-Ghafri, et al. Effect of water quality in photocatalytic degradation of phenol using zinc oxide nanorods under visible light irradiation [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2022, 49: 103121.
- [9] Tang Jijun, Duan Zhengzhou, Xv Qinyun, et al. ZIF-8-derived  $\text{ZnO}$  and  $\text{SnO}_2$  form  $\text{ZnO}@\text{SnO}_2$  composites for enhanced photocatalysis under visible light [J]. *Chemistryselect*, 2022, 7(33): e202201642.
- [10] 胥生元, 郝玮, 王杰, 等. 半导体光催化剂  $\text{BiOCl}$  异质结的构建及应用 [J]. *化工进展*, 2023, 42(3): 1493-1507.
- [11] Wang Jingchao, Li Siyi, Yang Kunlong, et al. Bacitracin-controlled  $\text{BiOI}/\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$  nanosheet assembly and S-scheme heterojunction formation for enhanced photocatalytic performances [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2022, 5: 6736-6749.

(下转第 146 页)

## 参考文献

- [1] Andrew, Coffman, Smith. Carbon tracker: Fossil fuel industry's optimistic demand forecasts are product of skewed thinking[J]. *Snl Energy Coal Report*, 2015, 11(42): 18-18.
- [2] Hojjat, Mohammad, Rahmani-Vahid, *et al.* Optimization of process conditions for biodiesel production over CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalyst using response surface methodology[J]. *Chemické Zvesti*, 2017, 71(3): 689-698.
- [3] Lu Li, Bin Yan, Huaxiao Li, *et al.* SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> as catalyst for upgrading of pyrolysis oil by esterification[J]. *Fuel*, 2018, 226: 190-194.
- [4] 丁立军. 文冠果种仁油制备生物柴油技术的研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古农业大学, 2013: 7-8.
- [5] Zhang R, Zhu F, Dong Y, *et al.* Function promotion of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> catalyst for biodiesel production from sewage sludge[J]. *Renewable Energy*, 2020, 147: 275-283.
- [6] Kiss A A, Dimian A C, Rothenberg G. Biodiesel by catalytic reactive distillation powered by metal oxides[J]. *Energy & Fuels*, 2008, 22(1): 598-604.
- [7] Ding L, Hao Y, Chen J, *et al.* Optimization of one-step production of biodiesel by Sulfuric acid/Stannic oxide-Hangjin2 clay catalyzed xanthoceras sorbifolia bunge kernel[J]. *Energy Sources Part A Recovery Utilization and Environmental Effects*, 2021(4): 1-13.
- [8] Mansir N, Yun T Y, Rashid U, *et al.* Investigation of heterogeneous solid acid catalyst performance on low grade feedstocks for biodiesel production: A review[J]. *Energy Conversion and Management*, 2017, 141: 171-182.
- [9] Yang H, Zhou Y, Tong D, *et al.* Catalytic conversion of cellulose to reducing sugars over clay-based solid acid catalyst supported nanosized SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ZrO<sub>2</sub>[J]. *Applied Clay Science*, 2019, 185: 105376.
- [10] 王薇, 李瑞, 严世强, 改性凹凸棒土用于制备生物柴油[J]. *辽宁化工*, 2007, 36(7): 433-435.
- [11] 杜墨池, 贺新, 向刚伟, 等. 稀土改性负载型催化剂研究进展[J]. *辽宁石油化工大学学报*, 2018, 38(5): 35-42.
- [12] Zhang N, Yan H, Li L, *et al.* Use of rare earth elements in single-atom site catalysis: A critical review—Commemorating the 100th anniversary of the birth of Academician Guangxian Xu[J]. *Journal of Rare Earths*, 2021, 39(3): 233-242.
- [13] 陈静, 董立新, 海波, 等. 掺杂稀土的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 型固体酸催化剂在生物柴油制备中的研究进展[J]. *山东工业技术*, 2020, (4): 73-79.
- [14] 陈冠益, 夏晒歌, 李婉晴, 等. 面向碳中和的生物柴油制备及应用研究进展[J]. *太阳能学报*, 2022, 43(9): 343-353.
- [15] 袁铭霞, 李欣, 蔺华林, 等. 非均相催化剂制备生物柴油的研究进展[J]. *现代化工*, 2021, 41(8): 37-41.
- [16] Bokade V V, Yadav G D. Synthesis of bio-diesel and bio-lubricant by transesterification of vegetable oil with lower and higher alcohols over heteropolyacids supported by clay (K-10)[J]. *Process Safety & Environmental Protection*, 2007, 85(5): 372-377.
- [17] 王会刚. 纳米 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> 固体酸材料的合成及其催化性能研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2017.
- [18] 陈云锋, 任轩, 张永琴. 气相色谱内标法测定生物柴油中脂肪酸甲酯及亚麻酸甲酯含量[J]. *中国油脂*, 2013, 38(11): 75-77.
- [19] 方荣谦. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> 固体酸催化剂在生物柴油原料脱酸中的应用研究[D]. 厦门: 厦门大学, 2006.
- [20] Nuchdang S, Rattanaphra D. Effect of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Derived from thai monazite ore chemical processing on the properties of SO<sub>4</sub><sup>-1</sup>/ZrO<sub>2</sub>[J]. *Key Engineering Materials*, 2019, 821: 195-200.
- [21] Wu L, Hao Y, Chen S, *et al.* Effects of rare earth metal doping on Au/ReZrO<sub>2</sub> catalysts for efficient hydrogen generation from formic acid[J]. *New Journal of Chemistry*, 2021, 45(12): 5704-5711.
- [22] Wang H, Jiang L, Wang Y, *et al.* Synthesis of borneol from  $\alpha$ -pinene catalyzed by a SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/TiO<sub>2</sub>-La<sup>3+</sup> nanometer rare-earth solid superacid[J]. *Inorganic Nano-Metal Chemistry*, 2018, 48(1): 23-30. ■
- (上接第 139 页)
- [12] Sun Xiaoming, Lu Jia, Wu Jiang, *et al.* Enhancing photocatalytic activity on gas-phase heavy metal oxidation with self-assembled BiOI/BiOCl microflowers[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 546: 32-42.
- [13] Tang Jijun, Zhang Tang, Duan Zhengzhou, *et al.* Synthesis of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@BiOI@UiO-66 composites with enhanced photocatalytic activity under visible light[J]. *Chemical Physics Letters*, 2021, 768: 138354.
- [14] Xiang Yuhui, Ju Peng, Wang Yi, *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.
- [15] 王晨凯, 张安超, 张新民, 等. 共沉淀法制备 BiOI/BiOCl 复合微球及其光催化脱汞性能[J]. *环境工程学报*, 2022, 16(7): 2208-2219.
- [16] 余关龙, 王世涛, 杨凯, 等. BiOI/BiOBr<sub>0.9</sub>I<sub>0.1</sub> 光催化剂的制备及其对 2,4-二氯苯氧乙酸降解性能[J]. *复合材料学报*, 2022, 40(0): 1-11.
- [17] Zhu Yu, Zhu Min, Lv Hua, *et al.* Coating BiOCl@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposite with a metal organic framework: Enhanced visible light photocatalytic activities[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 220, 292: 121641.
- [18] Yosefi L, Haghghi M. Fabrication of nanostructured flowerlike p-BiOI/p-NiO heterostructure and its efficient photocatalytic performance in water treatment under visible-light irradiation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 220: 367-378. ■