

# $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7/\text{CeO}_2$ Z型异质结光催化剂 在可见光下降解有机污染物性能研究

王妮都<sup>1</sup>, 汪业勇<sup>2</sup>, 王逸菲<sup>1</sup>, 沈正千<sup>2</sup>, 黄江华<sup>1</sup>, 竺柏康<sup>1</sup>, 杨淑清<sup>1\*</sup>

(1. 浙江海洋大学石油化工与环境学院, 浙江舟山 316022;

2. 舟山市质量技术监督检测研究院, 浙江舟山 316021)

**摘要:**利用水热法将  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  纳米颗粒负载到  $\text{CeO}_2$  微球上制备 Z 型异质结光催化剂并用于光催化降解水污染物。结果表明, 在光照下 60 min 时, 优化的  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7/\text{CeO}_2$  (BSC-5) 对盐酸四环素的降解效率达到 88.4% (反应速率常数  $k=0.0334\text{ min}^{-1}$ ), 是  $\text{CeO}_2$  的 8.25 倍和  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  的 4.71 倍。Z 型异质结可以形成更多暴露的活性中心, 具有更好的光电子-空穴对分离效率、优异的氧化还原能力以及有效产生超氧自由基 ( $\cdot\text{O}_2^-$ ) 和羟基自由基 ( $\cdot\text{OH}$ )。此外,  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7/\text{CeO}_2$  在光催化降解实验中表现出良好的稳定性, 经过 5 次循环后降解效率保持在 85% 以上。同时, 在实验研究的基础上阐明了  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7/\text{CeO}_2$  光催化剂的光催化机理。

**关键词:**  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7/\text{CeO}_2$ ; Z 型异质结; 四环素

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)03-0175-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.03.031

## Degradation of organic pollutants by $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7/\text{CeO}_2$ Z-type heterojunction photocatalyst in visible light

WANG Ni-du<sup>1</sup>, WANG Ye-yong<sup>2</sup>, WANG Yi-fei<sup>1</sup>, SHEN Zheng-qian<sup>2</sup>, HUANG Jiang-hua<sup>1</sup>,  
ZHU Bai-kang<sup>1</sup>, YANG Shu-qing<sup>1\*</sup>

(1. School of Petrochemical Engineering & Environment, Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316022, China;

2. Zhoushan Institute of Calibration and Testing for Quality and Technology Supervision, Zhoushan 316021, China)

**Abstract:**  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  nanoparticles are loaded onto  $\text{CeO}_2$  microspheres via hydrothermal method to produce Z-type heterojunction for photocatalytic degradation of contaminants in water. Results show that the degradation efficiency of tetracycline hydrochloride by the optimized  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7/\text{CeO}_2$  (BSC-5) reaches 88.4% after 60 minutes of exposure to light (reaction rate constant  $k=0.0334\text{ min}^{-1}$ ), which is 8.25 times that over  $\text{CeO}_2$  and 4.71 times that over  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ . Z-type heterojunction can form more exposed active centers, presenting better photoelectron-hole pair separation efficiency and excellent redox ability, and effectively generating superoxide radicals ( $\cdot\text{O}_2^-$ ) and hydroxyl radicals ( $\cdot\text{OH}$ ). In addition,  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7/\text{CeO}_2$  shows good stability in photocatalytic degradation experiments, and delivers a degradation efficiency above 85% after 5 cycles. Meanwhile, the photocatalytic mechanism of  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7/\text{CeO}_2$  photocatalyst is elucidated on the basis of experimental study.

**Key words:**  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7/\text{CeO}_2$ ; Z-type heterojunction; tetracycline

抗生素的广泛使用对人类、动物健康和环境造成持久的影响<sup>[1-2]</sup>。四环素类抗生素如盐酸四环素作为一类广谱抗生素广泛用于医疗和农业。未被利用的抗生素在人体和动物体内残留并通过排泄进入环境,引起细菌耐药性等问题<sup>[3-6]</sup>,对人体、农业和畜牧业都带来严重影响。目前治理四环素类抗生素的方法包括生物处理法<sup>[7]</sup>、物理处理法和化学处理法<sup>[8-9]</sup>。化学处理中的光催化降解技术因具有简单、高效、绿色无二次污染的特点而受到广泛关

注<sup>[10-14]</sup>。光催化降解技术利用半导体催化剂在光照条件下通过氧化还原反应降解污染物,达到净化环境的目的<sup>[15-16]</sup>。

作为典型的铋基半导体材料  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  呈现出特有的烧绿石结构,近年来受到了广泛关注。 $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  的烧绿石结构是由八面体  $\text{SnO}_6$  构成,八面体  $\text{SnO}_6$  通过共用顶点相互连接形成网状结构。Bi 和 Sn 在价带最大值 (VBM) 和导带最小值 (CBM) 中的相互杂化作用产生了高度分散的电子配置,有助

收稿日期: 2023-05-05; 修回日期: 2024-01-08

基金项目: 国家自然科学基金-浙江省两化融合联合基金 (U1809214)

作者简介: 王妮都 (1999-), 女, 硕士生, 研究方向为新能源材料的合成与应用, wangnidu@zjou.edu.cn; 杨淑清 (1974-), 女, 博士, 副教授, 研究方向为离子液体的催化应用以及轻质油品中硫化物的组成结构分析, 通讯联系人, ysqjane@163.com。

于促进光生空穴和电子的迁移。但是,与其他单组分光催化剂一样,单组分  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  受到光生载流子快速复合限制了其在实际废水处理中的应用。为克服该缺点,目前可采取形态调整、缺陷工程、元素掺杂和异质结制造等策略<sup>[17-21]</sup>,其中构建异质结是改善催化性能的一种有效且可行的策略,通过将  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  与其他光催化材料如二维  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  结合建立异质结结构,可以提高光催化剂的氧化还原能力<sup>[22]</sup>。

二氧化铈( $\text{CeO}_2$ )作为一类稀土氧化物具有较宽的禁带带隙(约 2.8~3.1 eV),由于其优异的电子、光学和化学性能引起了科学界的极大兴趣。到目前为止,已经成功合成了具有不同纳米结构的  $\text{CeO}_2$  材料,包括纳米棒、纳米线、纳米立方体、纳米片和纳米球<sup>[23-26]</sup>。相比经典光催化剂  $\text{TiO}_2$  来说, $\text{CeO}_2$  理论上能够产生更多的光生电子-空穴对,但电子-空穴对的高复合率限制了其实际应用。

笔者利用  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  与  $\text{CeO}_2$  的交错能带结构构造了具有界面效应的  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7/\text{CeO}_2$  Z 型异质结。通过简单的制备策略将  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  微球和 3D  $\text{CeO}_2$  纳米球巧妙地组合 Z 型异质结,界面电场的构建可以有效地改善能带结构、促进光生电子-空穴对的分离。优化后的  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7/\text{CeO}_2$  Z 型异质结可以同时保持较强的氧化还原能力,从而进一步提高光催化性能。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂

硝酸铋五水合物 [ $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ]、硝酸铈六水合物 [ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ]、锡酸钠二水合物 ( $\text{Na}_2\text{Sn}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、尿素 [ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ]、乙醇、乙二醇(EG)、四环素(TC)、对苯醌(BQ)、草酸铵(AO)、异丙醇(IPA)、铁氰化钾( $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ )、亚铁氰化钾( $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ )、氯化钾(KCl)、无水硫酸钠( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ),均为分析级,国药集团化学试剂有限公司生产。

### 1.2 样品的合成

$\text{CeO}_2$  微球的制备:将 1.3 g  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和 3.6 g  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  溶解在 80 mL 去离子水中并不断搅拌 30 min,转移到 100 mL 特氟隆内衬高压釜中并在 120℃ 下水热 3 h。冷却至室温后,离心分离出白色沉淀,用去离子水和乙醇洗涤 3 次,在 60℃ 干燥 5 h。最后,在 400℃ 下放入马弗炉中煅烧 2 h,得到  $\text{CeO}_2$  微球粉末。

$\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7/\text{CeO}_2$  异质结的制备:将  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  溶解在 5 mL 2 mol/L 的硝酸溶液中并快速搅拌至液体澄清。将  $\text{Na}_2\text{Sn}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  放入 20 mL 去离子水中并剧烈搅拌 30 min。将 2 种溶液分别混合,然后边搅拌边用 2.0 mol/L NaOH 溶液调节 pH 至 13.0。随后将 0.2 g  $\text{CeO}_2$  加入上述混合液中,继续搅拌 1 h 得到均匀的悬浮液。将悬浮液倒入 100 mL 特氟隆内衬的高压釜中,在 200℃ 下反应 24 h,然后自然冷却。最后,将沉淀物离心,用去离子水和无水乙醇洗涤,并在 80℃ 下干燥 15 h。得到  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7/\text{CeO}_2$  摩尔比分别为 5%、10%、15% 和 20% 的  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7/\text{CeO}_2$  异质结,记为 BSC-5、BSC-10、BSC-15、BSC-20。 $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  的制备方法与上述方法类似,在制备过程中不加入  $\text{CeO}_2$ 。

### 1.3 表征方法

利用 X 射线衍射仪(XRD, Bruker-AXS)研究其晶体结构和结晶度,扫描步长为 0.02°,扫描范围为 5~80°。利用扫描电镜(SEM, ZEISS Sigma 300)和透射电镜(TEM, JEOL JEM 2100F)对样品的形貌、粒径以及元素分布进行分析。利用 BET(Brunauer-Emmett-Teller, Micromeritics ASAP 2460)在 77 K 下根据氮吸收数据测量粉末样品的比表面积。以 Al K $\alpha$  射线为激发源,利用 Escalab250XI 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)表征了合成样品的元素组成和结合能。利用日本岛津 UV-2600 型紫外-可见漫反射光谱仪(UV-Vis DRS)在 200~1 200 nm 的扫描范围内对样品的光吸收特性进行分析。利用常规三电极系统的电化学工作站(CHI 660E, 辰华)测量瞬态光电流响应(TPR)。电化学阻抗谱(EIS)测试在常规三电极系统上进行,频率范围为 1 mHz~10<sup>6</sup> Hz。

### 1.4 TC 的光催化降解

通过去除模拟水中的 TC 研究光催化剂对海洋溢油污染物的降解作用。光催化反应在光学反应器上进行,光源选用 300 W Xe 灯( $\lambda > 420$  nm)。实验过程中,将 30 mg 制备好的样品分散在 100 mL 模拟污染物溶液(四环素,质量浓度为 30 mg/L)中,采用循环水浴系统将温度控制在(25±3)℃。为了达到吸收平衡,混合物在黑暗中持续搅拌 30 min。在辐照期间,以给定的时间间隔提取 5 mL 反应溶液。利用紫外-可见分光光度计(TU-1901, 谱析)测定 NAP 浓度,采用 0.45  $\mu\text{m}$  膜过滤去除催化剂。光催化实验中脱除率( $\eta$ )的计算式为:

$$\eta(\%) = (1 - C/C_0) \times 100\% \quad (1)$$

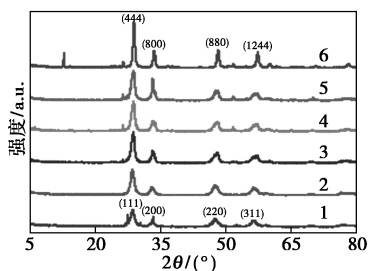
式中: $C_0$  和  $C$  分别为光照前后过滤液浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂成分、结构和形态特征

#### 2.1.1 XRD 分析

通过 XRD 对不同质量分数  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  的  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7/\text{CeO}_2$  样品、 $\text{CeO}_2$  和  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  样品的组成和相结构进行分析,结果如图 1 所示。



1— $\text{CeO}_2$ ; 2—BSC-5; 3—BSC-10; 4—BSC-15;  
5—BSC-20; 6— $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$

图 1  $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  和  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7/\text{CeO}_2$  的 XRD 图谱

从图 1 中可以看出,  $2\theta$  为  $28.9^\circ$ 、 $33.5^\circ$ 、 $44.1^\circ$ 、 $57.2^\circ$  的特征峰分别对应  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  的 (4 4 4)、(8 0 0)、(8 8 0)、(12 4 4) 晶面<sup>[27]</sup>。在  $28.6^\circ$ 、 $33.1^\circ$ 、 $47.6^\circ$  和  $56.4^\circ$  处的特征峰分别对应于  $\text{CeO}_2$  的 (1 1 1)、(2 0 0)、(2 2 0) 和 (3 1 1) 晶面。随着  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  的质量分数的不断增加,  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7/\text{CeO}_2$  异质结在  $33.1^\circ$  处的特征峰逐步增大, 同时,  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7/\text{CeO}_2$  异质结的 (111) 和 (200) 晶面的峰位置发生了偏移, 偏向于  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  的 (444) 和 (800) 晶面, 证明了  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  和  $\text{CeO}_2$  的存在。

#### 2.1.2 XPS 分析

通过 XPS 进一步表征了  $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  和  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7/\text{CeO}_2$  之间的元素组成和化学状态, 结果如图 2 所示。

从图 2(a) 中可以看出, 光谱中含有 Ce、Bi、Sn 和 O, 表明  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  和  $\text{CeO}_2$  在 BSC-5 复合材料中共存。从图 2(b) 中可以看出, Ce 3d 的高分辨率 XPS 光谱中检测到 4 对信号峰, 归因于以 Ce 为中心的 Ce  $3d_{3/2}$  和 Ce  $3d_{5/2}$ 。此外, 885.20 eV 和 903.35 eV 处的特征峰对应于  $\text{Ce}^{3+}$ , 而其他峰则归因于  $\text{Ce}^{4+}$ , 结果表明  $\text{Ce}^{3+}$  和  $\text{Ce}^{4+}$  同时存在<sup>[22]</sup>。从图 2(c) 中可以看出, 164.00 eV 和 158.75 eV 处的 2 个突出峰对应于 Bi  $4f_{5/2}$  和 Bi  $4f_{7/2}$ , 表明 Bi 以  $\text{Bi}^{3+}$  的形式存在。从图 2(d) 中可以看出, 494.10 eV 和 485.56 eV 处的峰归因于 Sn  $3d_{3/2}$  和 Sn  $3d_{5/2}$ , 表明 Sn 以  $\text{Sn}^{4+}$  的形式

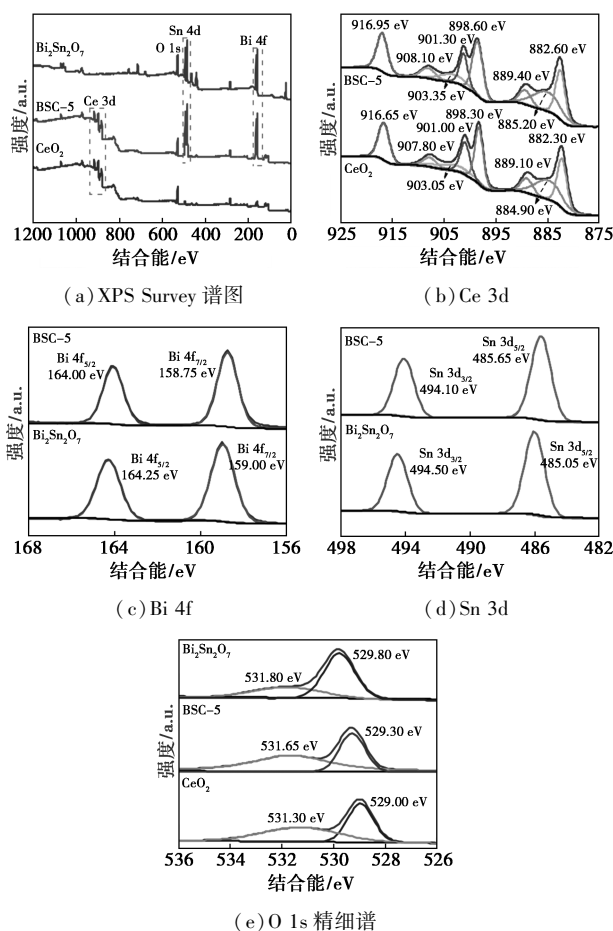
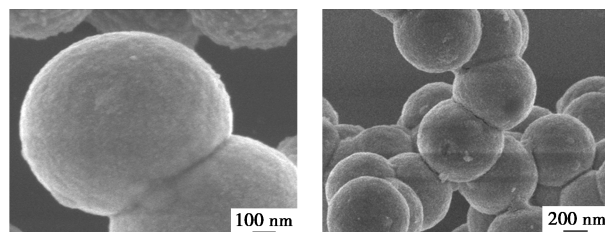


图 2  $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  和  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7/\text{CeO}_2$  的 XPS 图谱

存在<sup>[28]</sup>。从图 2(e) 中可以看出, BSC-5 在 529.30 eV 和 531.65 eV 处的特征峰属于晶格氧和羟基氧。与  $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  相比, BSC-5 中 Bi 4f、Sn 3d 和 O 1s 结合能的负位移和 Ce 3d、O 1s 结合能的正位移证明  $\text{CeO}_2$  和  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  之间的强电子相互作用。

通过 SEM 对  $\text{CeO}_2$  和  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7/\text{CeO}_2$  异质结的形貌特征和微观结构进行表征, 结果如图 3 所示。从图 3(a)~图 3(c) 中可以看出,  $\text{CeO}_2$  呈规则的球状结构, 直径约为 740 nm, 且大小均匀。当  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$   $\text{CeO}_2$  结合后, 从图 3(d)~图 3(f) 中可以看出,  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  以纳米颗粒的形式分布在  $\text{CeO}_2$  球体的表面。结果表明  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7/\text{CeO}_2$  异质结的形成。



(a)  $\text{CeO}_2$  的 SEM 图

(b)  $\text{CeO}_2$  的 SEM 图

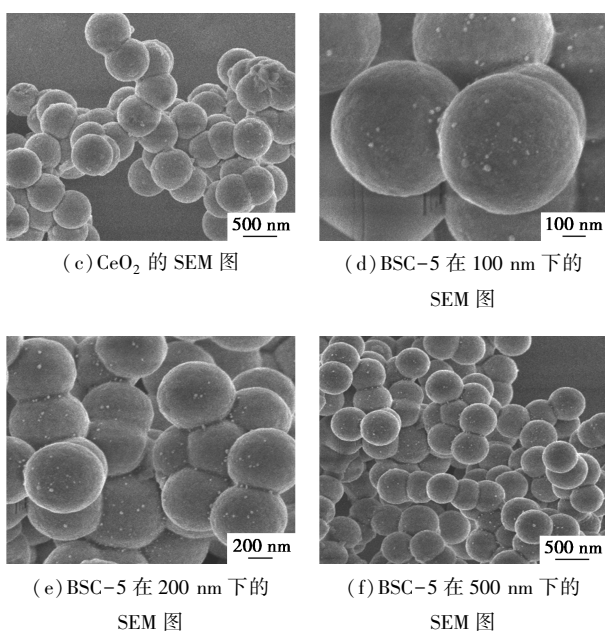


图 3 CeO<sub>2</sub> 和 BSC-5 的 SEM 图

## 2.2 光学性质和能带结构

利用 UV-Vis DRS 对 CeO<sub>2</sub> 和 Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 的光学

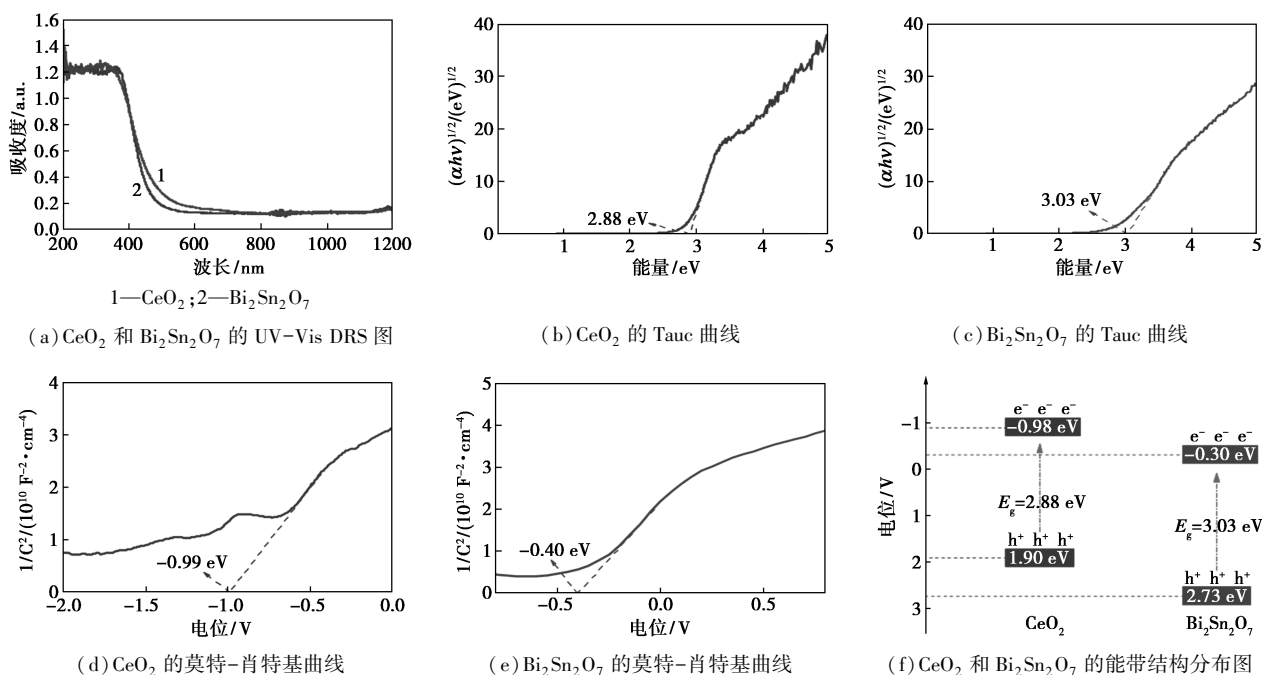


图 4 CeO<sub>2</sub> 和 Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 的光学性能

$E_{fb}$  通过用  $x$  轴外推截距的切线来获得,如图 4 (d)、图 4(e) 所示。从 4(d)、图 4(e) 中可以看出, CeO<sub>2</sub> 和 Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 的  $E_{fb}$  确定为  $-0.99$  eV 和  $-0.40$  eV。值得注意的是,通常 n 型半导体的导带位置  $E_{CB}$  比平带位置  $E_{fb}$  高约  $0.1$  V。因此, CeO<sub>2</sub> 和 Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 的  $E_{CB}$  分别为  $-1.09$  eV 和  $-0.50$  eV。借助等式  $E_{NHE} = E_{Ag/AgCl} + 0.197$ , 其对应的  $E_{CB}$  分别约为

特性进行表征,结果如图 4(a) 所示。从图 4(a) 中可以看出, CeO<sub>2</sub> 和 Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 都表现出强烈的可见光吸收,其吸收边缘分别为  $440$  nm 和  $480$  nm,与文献[25,27]中的报道一致。

根据 Kubelka-Munk 公式:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2} \quad (2)$$

CeO<sub>2</sub> 和 Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 的 Tauc 带隙 ( $E_g$ ) 曲线如图 4(b)、图 4(c) 所示。从图 (b)、图 4(c) 中可以看出, CeO<sub>2</sub> 和 Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 的  $E_g$  值分别为  $2.88$  eV 和  $3.03$  eV<sup>[26,29]</sup>。之后,用莫特-肖特基测量结果进一步揭示氧化还原能力以及 M-S 曲线的正斜率,结果表明 CeO<sub>2</sub> 和 Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 呈现典型的 n 型半导体特性。

此外,可以使用以下公式确定 Z 型半导体的平带电位 ( $E_{fb}$ )<sup>[30]</sup>:

$$1/C^2 = 2/(e\epsilon\epsilon_0 N_d) [E - E_{fb} - (K_B T)/e] \quad (3)$$

其中:  $N_d$ 、 $\epsilon_0$ 、 $\epsilon$ 、 $N_d$ 、 $e$ 、 $C$ 、 $T$ 、 $E$  和  $K_B$  分别是施主密度、真空介电常数、相对介电常数、受主密度、电子电荷、界面电容、绝对温度、应用势和玻尔察曼常数。

$-0.98$  eV 和  $-0.30$  eV。因此,使用 Nernst 公式:

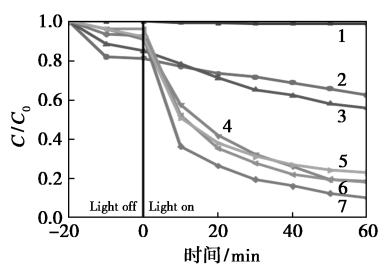
$$E_{CB} = E_{VB} - E_g \quad (3)$$

计算可得 CeO<sub>2</sub> 和 Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 的  $E_{VB}$  为  $1.90$  eV 和  $2.73$  eV。基于莫特-肖特基的计算结果, CeO<sub>2</sub> 和 Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 的能带结构如图 4(f) 所示。

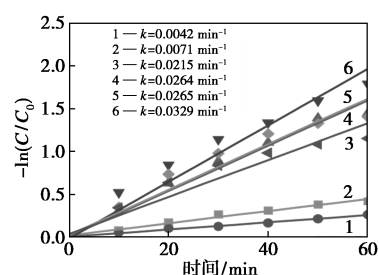
## 2.3 光催化活性

光催化剂的光催化活性通过在可见光照射下四

环素 TC 的光降解效率进行评估,结果如图 5 所示,空白试验表明 TC 的自降解效率可以忽略不计。



1—TC 自降解;2— $\text{CeO}_2$ ;3— $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ;4—BSC-1;  
5—BSC-20;6—BSC-10;7—BSC-5  
(a) 不同催化剂对 TC 的降解效率



1— $\text{CeO}_2$ ;2— $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ;3—BSC-1;4—BSC-20;  
5—BSC-10;6—BSC-5  
(b) 伪一阶动力学常数

图 5 可见光下  $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  和 BSC- $x$  ( $x$  分别为 1、5、10、20) 悬浮液中 TC 的光降解情况  
注:TC 的质量浓度为 20 mg/L;光催化剂质量为 30 mg。

从图 5 中可以看出,对于原始  $\text{CeO}_2$  和  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ,在照射 60 min 后只有 38% 和 42% 的降解效率,原因是光生载流子的严重复合。由  $\text{CeO}_2$  和  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  构成的  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7/\text{CeO}_2$  异质结能够进一步提高光催化性能,BSC-5 的 TC 降解效率高达 89.4%。因此,适量  $\text{CeO}_2$  的引入有利于异质结界面电荷的有效迁移。光降解趋势符合准一级动力学:

$$\ln(C_0/C) = kt \quad (4)$$

其中: $k$  为动力学常数, $C_0$  和  $C$  分别为辐照时间 0 和  $t$  时 TC 的浓度,光降解速率常数( $k$ )通过数据的拟合并计算出拟合后曲线的斜率得出。从图 5(b) 中可以观察到,BSC-5 的 TC 降解  $k$  值最高( $0.0329 \text{ min}^{-1}$ ),比  $\text{CeO}_2$  ( $0.0042 \text{ min}^{-1}$ ) 和  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  ( $0.0071 \text{ min}^{-1}$ ) 分别高了约 7.83 倍和 4.63 倍。

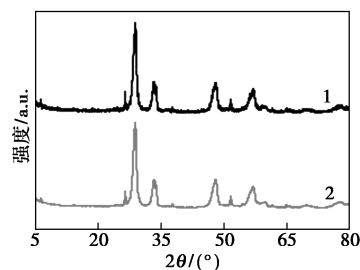
BSC-5 复合材料的循环稳定性实验结果如表 1 所示。

表 1 BSC-5 的循环性实验

循环次数	1	2	3	4	5
降解效率/%	89.4	89.2	88.7	88.1	87.8

从表 1 中可以看出,BSC-5 循环 5 次后,TC 光催化降解的效率基本没有下降,在第 5 次循环实验中 TC 的降解率仍然能达到 85%。

循环实验结束后回收的 BSC-5 复合材料的 XRD 谱图如图 6 所示。



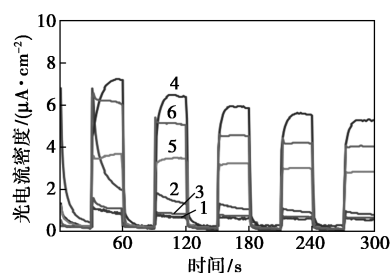
1—循环前;2—循环后

图 6 BSC-5 五次循环前后的 XRD 谱图

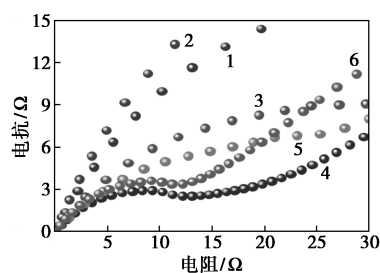
从图 6 中可以看出,与原来合成的 BSC-5 复合材料相比,复合材料经过循环性实验之后的微观结构几乎没有太大的变化,进一步证明了 BSC-5 复合材料的良好稳定性。因此,BSC-5 具有高活性、良好的稳定性以及可重复利用性。

## 2.4 光催化降解机理

提高光催化性能的关键是有效抑制光生电子-空穴对的快速复合,通过测量瞬态光电流响应以及电化学阻抗以评估  $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  和 BSC-5 的电荷分离效率,结果如图 7 所示。



1— $\text{CeO}_2$ ;2— $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ;3—BSC-1;4—BSC-5;  
5—BSC-10;6—BSC-20  
(a) 瞬态光电流响应图(TPR)



(b) 电化学阻抗谱(EIS)

图 7  $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  和 BSC- $x$  ( $x=1, 5, 10, 20$ ) 光生载流子性能测试

从图 7(a) 中可以看出,  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7/\text{CeO}_2$  异质结显示出良好的光电流再现性, 在所有催化剂中, BSC-5 复合材料的光电流响应强度明显高于  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 、 $\text{CeO}_2$  以及其他摩尔比复合材料的样品, 表明 BSC-5 异质结的电子-空穴复合效率最低, 也就是说 BSC-5 异质结具有更有效的电荷分离和转移能力。同时, 从图 7(b) 中可以看出, 与  $\text{CeO}_2$  和  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  相比, BSC-5 复合材料表现出更小的圆半径, 表明其具有相对较低的界面电荷转移电阻、更加优越的电荷转移效率。TPR 和 EIS 分析结果表明, 由于 BSC-5 异质结界面电场的形成, 从而有效促进界面电荷转移, 使其成功地抑制了光生电子-空穴对的复合, 有助于提高其光催化性能。

为了确定 TC 光催化降解过程中的主要活性自由基, 进行了自由基捕获实验, 结果如表 2 所示。

表 2 BSC-5 在 TC 光降解中的自由基捕获实验

清除剂	无	对苯醌	异丙醇	草酸铵
降解效率/%	89.4	40.3	86.4	62.9

从表 2 中可以看出, 在没有任何猝灭剂的情况下, 88.4% 的 TC 被 BSC-5 降解。由于 BQ、IPA 和 AO 的引入使得 BSC-5 的降解效率从 88.4% 分别下降到 40.3%、86.4% 和 62.9%, 说明  $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\cdot\text{OH}$  是 TC 降解的主要活性物种。改善的光催化活性的机理如图 8 所示。

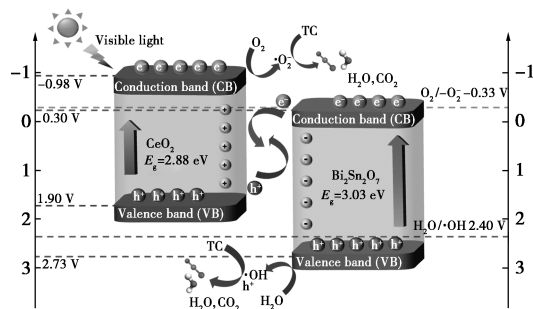


图 8 改善的光催化活性的机理

### 3 结论

通过在  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  微球上负载  $\text{CeO}_2$  成功合成了一种新型  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7/\text{CeO}_2$  异质结。 $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7/\text{CeO}_2$  异质结在可见光下表现出显著的光催化消除四环素抗生药的行为。 $\text{CeO}_2$  和  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  紧密接触界面中的 Z 型电荷传输机制主要解释了增强的光催化性能, 赋予光生电荷载流子的分离升级和高氧化还原能力。 $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7/\text{CeO}_2$  异质结上的光催化机理是

基于活性物质捕获实验提出。因此, 该工作不仅为制备用于修复药物抗生药的分级 Z 型异质结提供了一种可行的策略, 而且可以启发未来探索用于环境修复的分级 Z 型异质结。

### 参考文献

- [1] Christou A, Agüera A, Bayona J M, *et al.* The potential implications of reclaimed wastewater reuse for irrigation on the agricultural environment: The knowns and unknowns of the fate of antibiotics and antibiotic resistant bacteria and resistance genes—A review [J]. *Water Research*, 2017, 123: 448–467.
- [2] Kim H, Hong Y, Park J E, *et al.* Sulfonamides and tetracyclines in livestock wastewater [J]. *Chemosphere*, 2013, 91(7): 888–894.
- [3] Ghoreishian S M, Ranjith K S, Lee H, *et al.* Hierarchical N-doped  $\text{TiO}_2@ \text{Bi}_2\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$  core-shell nanofibers for boosting visible-light-driven photocatalytic and photoelectrochemical activities [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 391: 122249.
- [4] Ghoreishian S M, Raju G S R, Ranjith K S, *et al.* Construction of 2D/2D/2D rGO/p-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Cu<sub>3</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> heterostructure as an efficient catalytic platform for cascade photo-degradation and photoelectrochemical activity [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 511: 145469.
- [5] Zhang H, Nengzi L C, Wang Z, *et al.* Construction of  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CuNiFe}$  LDHs composite and its enhanced photocatalytic degradation of lomefloxacin with persulfate under simulated sunlight [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 383: 121236.
- [6] Luo J, Ning X, Zhan L, *et al.* Facile construction of a fascinating Z-scheme  $\text{AgI}/\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_8$  photocatalyst for the photocatalytic degradation of tetracycline under visible light irradiation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 255: 117691.
- [7] Saidi M, Fourcade F, Bellakhal N, *et al.* Nickel foam as a new material for chlortetracycline electrochemical oxidation: Biodegradability improvement and biological treatment [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2020, 878: 114543.
- [8] Li Z, Guo C, Lyu J, *et al.* Tetracycline degradation by persulfate activated with magnetic  $\text{Cu}/\text{CuFe}_2\text{O}_4$  composite: Efficiency, stability, mechanism and degradation pathway [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 373: 85–96.
- [9] Hu X, Sun Z, Song J, *et al.* Synthesis of novel ternary heterogeneous  $\text{BiOCl}/\text{TiO}_2/\text{sepiolite}$  composite with enhanced visible-light-induced photocatalytic activity towards tetracycline [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 533: 238–250.
- [10] Yan X, Xia M, Xu B, *et al.* Fabrication of novel all-solid-state Z-scheme heterojunctions of 3DOM- $\text{WO}_3/\text{Pt}$  coated by mono- or few-layered WS<sub>2</sub> for efficient photocatalytic decomposition performance in Vis-NIR region [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 232: 481–491.
- [11] Meng P, Huang J, Liu X. Extended light absorption and enhanced visible-light photocatalytic degradation capacity of phosphotungstate/polyimide photocatalyst based on intense interfacial interaction and alternate stacking structure [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 465: 125–135.

- [12] Wu Y, Zhao X, Huang S, *et al.* Facile construction of 2D g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> supported nanoflower-like NaBiO<sub>3</sub> with direct Z-scheme heterojunctions and insight into its photocatalytic degradation of tetracycline [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 414: 125547.
- [13] Xiang Y, Zhou Q, Li Z, *et al.* A Z-scheme heterojunction of ZnO/CDots/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for strengthened photoresponsive bacteria-killing and acceleration of wound healing [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2020, 57: 1-11.
- [14] Song S, Xing Z, Wang K, *et al.* 3D flower-like mesoporous Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>I<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> Z-scheme heterojunction with optimized photothermal-photocatalytic performance [J]. *Green Energy & Environment*, 2023, 8: 200-212.
- [15] Talreja N, Afreen S, Ashfaq M, *et al.* Bimetal (Fe/Zn) doped BiOI photocatalyst: An effective photodegradation of tetracycline and bacteria [J]. *Chemosphere*, 2021, 280: 130803.
- [16] Antoniadou M, Daskalaki V M, Balis N, *et al.* Photocatalysis and photoelectrocatalysis using (CdS-ZnS)/TiO<sub>2</sub> combined photocatalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 107(1): 188-196.
- [17] Yu H, Jiang L, Wang H, *et al.* Modulation of Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>-based materials for photocatalytic water splitting and environmental application: A critical review [J]. *Small*, 2019, 15(23): 1901008.
- [18] He R A, Cao S, Zhou P, *et al.* Recent advances in visible light Bi-based photocatalysts [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2014, 35(7): 989-1007.
- [19] Hu T, Li H, Liang Z, *et al.* Facile synthesis of indium hydroxide nanosheet/bismuth molybdate hierarchical microsphere heterojunction with enhanced photocatalytic performance [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 545: 301-310.
- [20] Wang F, Li Q, Xu D. Recent progress in semiconductor-based nanocomposite photocatalysts for solar-to-chemical energy conversion [J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(23): 1700529.
- [21] Ye R, Zhao J, Wickemeyer B B, *et al.* Foundations and strategies of the construction of hybrid catalysts for optimized performances [J]. *Nature Catalysis*, 2018, 1(5): 318-325.
- [22] Gao Q, Sun K, Cui Y, *et al.* In situ growth of 2D/3D Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/CeO<sub>2</sub> heterostructures toward enhanced photodegradation and Cr(VI) reduction [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 285: 120312.
- [23] Ma Z, Sheng L, Wang X, *et al.* Oxide catalysts with ultrastrong resistance to SO<sub>2</sub> deactivation for removing nitric oxide at low temperature [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(42): 1903719.
- [24] Dai Q, Zhang Z, Yan J, *et al.* Phosphate-functionalized CeO<sub>2</sub> nanosheets for efficient catalytic oxidation of dichloromethane [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(22): 13430-13437.
- [25] Zhang Y, Yang F, Gao R, *et al.* Manganese-doped CeO<sub>2</sub> nanocubes as highly efficient catalysts for styrene epoxidation with TBHP [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 471: 767-775.
- [26] Gao Q, Cui Y, Wang S, *et al.* Enhanced photocatalytic activation of peroxymonosulfate by CeO<sub>2</sub> incorporated ZnCo-layered double hydroxide toward organic pollutants removal [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 263: 118413.
- [27] Li S, Wang C, Liu Y, *et al.* Photocatalytic degradation of tetracycline antibiotic by a novel Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> S-scheme heterojunction: Performance, mechanism insight and toxicity assessment [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 429: 132519.
- [28] Zhang D, Yang Z, Hao J, *et al.* Boosted charge transfer in dual Z-scheme BiVO<sub>4</sub>@ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> heterojunctions: Towards superior photocatalytic properties for organic pollutant degradation [J]. *Chemosphere*, 2021, 276: 130226.
- [29] Gnanamoorthy G, Muthamizh S, Sureshbabu K, *et al.* Photocatalytic properties of amine functionalized Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/rGO nanocomposites [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2018, 118: 21-31.
- [30] Wu Y, Yue Z, Liu A, *et al.* P-Type Cu-doped Zn<sub>0.3</sub>Cd<sub>0.7</sub>S/graphene photocathode for efficient water splitting in a photoelectrochemical tandem cell [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4(5): 2569-2577. ■

## (上接第 174 页)

- [7] 袁权, 李海红, 刘浩杰. HNO<sub>3</sub> 改性活性炭对不同价态离子的电吸附规律 [J]. *化工进展*, 2022, (9): 041.1-14.
- [8] 张腾, 李海红, 韩豆豆. PPY/AC 的制备工艺优化与性能表征 [J]. *西安工程大学学报*, 2021, 35(3): 24-30.
- [9] 白小杰, 宋生南, 卓祖优, 等. 丝瓜络基 3D 多级孔结构掺氮活性炭的制备及其储能特性 [J]. *材料导报*, 2023, (5): 1-11.
- [10] 陈丽楠, 鹏飞, 靳长迎, 等. 响应面法优化板栗苞中抑制痢疾杆菌活性成分的提取工艺 [J]. *精细化工*, 2013, 40(1): 101-108.
- [11] 李昌新, 张庆武, 李立. 高炉渣基沸石分子筛材料的制备及其响应面优化 [J]. *安全与环境学报*, 2023, 23(2): 521-529.
- [12] 秦玉莹, 李豪飞, 陈方方, 等. 活性炭孔结构对吸附除磷的影响 [J]. *应用化工*, 2022, 51(6): 1624-1628.
- [13] Chen Y, An D, Sun S, *et al.* Reduction and removal of chromium VI in water by powdered activated carbon [J]. *Materials*, 2018, 11: 269.
- [14] 赵曼淑, 刘涛, 鹿文慧, 等. 基于 CTAC 改性活性炭的信封式膜包用于水溶液中六价铬去除 [J]. *环境化学*, 2020, 39(9): 2593-601.
- [15] Hu Q, Liu H, Zhang Z, *et al.* Nitrate removal from aqueous solution using polyaniline modified activated carbon: Optimization and characterization [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 309(1): 113057.
- [16] Yang S, Li L, Xiao T, *et al.* Promoting effect of ammonia modification on activated carbon catalyzed peroxymonosulfate oxidation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2016, 160: 81-88.
- [17] 李肖肖, 毛磊, 童仕唐, 等. 表面氧化改性制备活性炭电极材料及其电化学性能研究 [J]. *化工新型材料*, 2015, 43(3): 173-175. ■