

过硫酸盐辅助不同形貌的溴氧铋光催化降解卡马西平

程梦茜, 赵慧平*

武汉工程大学化学与环境工程学院, 绿色化工过程教育部重点实验室, 新型反应器与绿色化工工艺湖北省重点实验室, 湖北 武汉

收稿日期: 2022年10月17日; 录用日期: 2022年11月12日; 发布日期: 2022年11月22日

摘 要

通过X射线粉末衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)和物理吸附仪表征发现采用溶剂热法在不同溶剂中合成了不同形貌的BiOBr样品, 且溶剂对BiOBr的比表面积有一定影响。活性测试结果表明, 与样品直接光催化效果相比, 过二硫酸盐(PDS)存在时样品光催化降解卡马西平(CBZ)具有更大的优势。紫外-可见漫反射光谱(DRS)和荧光光谱(PL)结果表明, 优异的光响应能力和光生电子空穴分离性能有利于提升PDS辅助BiOBr光催化降解CBZ的活性。循环实验结果表明性能最优的BiOBr样品具有较好的循环使用和稳定性能。

关键词

溴氧铋, 可见光, 过二硫酸盐, 卡马西平

Persulfate Assisted Photocatalytic Degradation of Carbamazepine by Bismuth Bromide with Different Morphologies

Mengxi Cheng, Huiping Zhao*

Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Hubei Key Laboratory of Novel Reactor and Green Chemical Technology, School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan Hubei

Received: Oct. 17th, 2022; accepted: Nov. 12th, 2022; published: Nov. 22nd, 2022

*通讯作者。

文章引用: 程梦茜, 赵慧平. 过硫酸盐辅助不同形貌的溴氧铋光催化降解卡马西平[J]. 材料科学, 2022, 12(11): 1132-1144. DOI: 10.12677/ms.2022.1211125

Abstract

The results of Powder X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and physical adsorption apparatus showed that BiOBr samples with different morphologies were synthesized by solvothermal methods in various solvents, and the solvents also had certain effects on specific surface area of BiOBr. It was found in experiments that the photocatalytic degradation of carbamazepine (CBZ) by BiOBr samples in the presence of peroxydisulfate (PDS) activation under visible light exhibited better activity compared with the direct photocatalytic activity. UV-vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS) and fluorescence spectroscopy (PL) implied that excellent light response and photogenerated electron hole separation performance were conducive to enhancing PDS assisted BiOBr-based photocatalytic performance for CBZ degradation. Cycling experiments indicated that the BiOBr sample which possessed the best CBZ degradation activity among all samples had relatively excellent recyclability and stability.

Keywords

Bismuth Oxybromide, Visible Light, Peroxydisulfate, Carbamazepine

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

光催化是一种绿色、清洁和可持续的有机污染物处理技术[1] [2]。光催化技术是利用半导体材料在光照下产生的电子、空穴及各种自由基等作用于目标分子,从而实现水中有机污染物的降解去除[3] [4] [5]。但载流子传输效率低及光生电子空穴的快速复合极大地限制了光催化的应用[6]。因此针对这些问题研究提升光催化性能的策略具有重要意义。

在众多半导体光催化材料中,溴氧铋(BiOBr)作为带隙可调的可见光响应型半导体之一,在光催化领域具有一定的潜力[7]。BiOBr的结构由 $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ 层和双 $[\text{Br}]^-$ 层通过范德华力沿c轴形成的 $[\text{Br}-\text{Bi}-\text{O}-\text{Bi}-\text{Br}]$ 层组成,其中 $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ 层与 $[\text{Br}]^-$ 层之间产生的内部静电场有利于光生电子与空穴的有效分离[8]。有文献报道通过调节BiOBr纳米片的厚度[9]、对BiOBr进行表面羟基修饰[10]等方式均可有效促进载流子分离,进而提升对目标分子的光催化降解性能。此外,由于光生载流子对目标分子的作用通常发生在催化剂材料表面,提高目标分子在光催化剂上的吸附能够促进目标分子被空穴氧化[11] [12] [13]。目前已有研究表明调控材料的形貌、尺寸等性质可通过优化材料对目标分子的吸附性能从而提升目标分子在材料表面的降解[14]。通过改变合成条件可得到不同性质的BiOBr材料,有文献表明溶剂热法中使用不同的溶剂可通过影响 $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ 层和 $[\text{Br}]^-$ 层的预组装过程诱导合成不同形貌结构的BiOBr等材料[15]。例如,以水为溶剂合成的BiOBr多为片状[9],而在乙二醇[11]、一缩二乙二醇[16]等多元醇作为溶剂的条件下制备所得的多级微球结构具有更丰富的活性位点和更优良的污染物吸附能力,从而对诺氟沙星、卡马西平等药物具有更优异的光催化降解性能。

除了从材料设计与调控角度提升光催化效率外,通过添加电子受体(如过氧化氢、过硫酸盐等)不仅可以抑制光生电子空穴的复合,还可以生成额外的活性物种,从而提高光催化降解污染物分子的性能[17]

[18]。近年来, 已有不少关于过硫酸盐辅助光催化体系有效降解有机污染物的研究报道。例如, Wang 等人利用过硫酸盐(PS)辅助氨基功能化双金属有机框架 Fe/Ti-MOF-NH₂ 可见光催化降解有机染料酸性橙 II, 其中 PS 接受光生电子而活化, 其与光催化的协同作用使酸性橙 II 在 10 分钟内被完全去除[19]。Liu 等人发现过二硫酸盐(PDS)能够有效提升钒酸铋(BiVO₄)可见光催化降解己烯雌酚(DES)的活性[20]。Cui 等人采用氮掺杂二氧化钛/活性炭复合材料(N-TiO₂/AC)与 PS 在可见光下构筑的 N-TiO₂/AC/PS/Vis 系统能高效降解苯酚, 研究结果表明 PS 作为电子受体阻止了电子和空穴复合, 还生成了强氧化性的自由基, 使反应速率常数明显增大[21]。由此可见, 通过适当的策略提高半导体光催化剂的吸附性能以及光生载流子的分离效率可一定程度提高材料对目标分子的直接光催化氧化作用, 与此同时将过硫酸盐用于电子受体进一步促进光生电子空穴的分离, 有望提升光催化降解目标分子的性能。

目前关于过硫酸盐辅助 BiOBr 光催化降解有机污染物的研究较少。因此, 本工作通过溶剂热法在不同溶剂条件下对 BiOBr 的形貌进行调控, 从而优化其吸附性能和光生电子空穴的分离能力等性质, 并将过二硫酸盐(PDS)用于辅助 BiOBr 的可见光催化过程。通过不同表征手段分析溶剂类别对材料组成、形貌结构和比表面积的影响, 以降解药物分子卡马西平(CBZ)为目标污染物对比 PDS 对不同 BiOBr 样品可见光催化促进作用的差异, 并通过表征样品的光响应能力和电子空穴分离性能分析不同样品活性差异产生的原因。选择样品中性能最优的样品, 进一步研究不同反应条件下 PDS 辅助样品可见光催化降解 CBZ 的性能, 并通过循环实验评价材料的稳定性和循环使用性能, 以分析其实际使用的可能性。

2. 实验部分

2.1. 实验试剂

五水合硝酸铋(Bi(NO₃)₃·5H₂O)、甘露醇、乙二醇(EG)、一缩二乙二醇(DEG)、二缩三乙二醇(TEG)、过二硫酸盐(K₂S₂O₈, PDS)和溴化钠(NaBr)均购自国药集团化学试剂有限公司(上海)。卡马西平(CBZ)购自阿拉丁化学试剂有限公司。以上试剂均为分析纯, 无需进一步处理即可直接使用。色谱级甲醇购自赛默飞世尔科技(中国)有限公司。

2.2. 样品的制备

不同溶剂中溶剂热法合成 BiOBr: 准确称取 0.485 g (1 mmol)硝酸铋和 0.103 g (1 mmol)溴化钠加入到装有 20 mL 去离子水的圆底烧瓶中, 超声分散均匀后将其置于磁力搅拌器上搅拌 30 分钟, 再将溶液转移至 50 mL 含有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中, 置于 180°C 烘箱中反应 3 小时。待反应釜自然冷却至室温后, 离心分离所得固体沉淀用去离子水和乙醇洗涤 5 次, 在 40°C 下干燥 12 小时, 得到的 BiOBr 样品记为 BOR-1。不同 BiOBr 样品通过改变合成时所使用的溶剂制备得到。具体合成条件如表 1 所示。

Table 1. Reaction conditions for solvothermal synthesis of different BiOBr samples

表 1. 溶剂热法合成不同 BiOBr 样品的反应条件

样品编号	溶质摩尔比(Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O: NaBr)	溶剂
BOR-1	1: 1	去离子水
BOR-2	1: 1	0.1 mol/L 甘露醇水溶液
BOR-3	1: 1	乙二醇
BOR-4	1: 1	一缩二乙二醇
BOR-5	1: 1	二缩三乙二醇

2.3. 样品的表征

通过 X 射线粉末衍射仪(XRD, Bruker axs D8 Advance)测试样品的物相组成, 使用 Cu 靶的 $K\alpha$ 线($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)为辐射源, 扫描范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$, 扫描速度为 10° 每分钟。采用冷场扫描电子显微镜(SEM, Hitachi SU8010)对样品的形貌进行分析。使用物理吸附仪(Micromeritics ASAP 2020)测定样品的比表面积和粒径, 测试前所有样品均在 100°C 下脱气 6 小时。通过紫外-可见漫反射分光光度计(DRS, Hitachi UH 4150)测得样品的紫外可见漫反射光谱。采用荧光分光光度计(PL, Hitachi F4600)测定样品的荧光光谱, 激发波长为 240 nm , 扫描范围为 $300 \sim 800 \text{ nm}$ 。

2.4. 样品直接光催化及 PDS 辅助光催化活性测试

所合成样品的光催化及 PDS 辅助光催化的活性通过降解药物卡马西平(CBZ)的反应来评价。样品的活性测试实验在配有白光 LED (可见光, 波长大于 400 nm)的光化学反应系统(Perfect light PCX 50C)中进行。PDS 辅助样品可见光催化活性测试实验: 将 15 mg 样品分散在装有 30 mL CBZ 溶液(10 mg/L)的 50 mL 石英反应瓶中, 在避光条件下搅拌 30 分钟以使催化剂与污染物达到吸附-脱附平衡, 再加入 0.3 mL PDS 溶液(0.1 mol/L), 搅拌片刻待其混合均匀后打开光源进行反应, 每隔一定时间取出 1 mL 均匀悬浊液, 离心分离得到的上清液用 $0.22 \text{ }\mu\text{m}$ 聚醚砜水系滤膜过滤备用。样品的直接光催化实验中无需加入 PDS 溶液, 其他条件与前述实验相同。采用高效液相色谱仪(HPLC, Agilent 1260 LC)搭配反相色谱柱(ZORBAX Eclipse XDB-C18, $4.6 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$, $5 \text{ }\mu\text{m}$)和光二极管阵列检测器(1260 Infinity II)对反应过程中的 CBZ 进行定量分析, 其中检测波长为 287 nm , 流动相为 80% 甲醇水溶液, 流速为 0.6 mL/min 。

3. 结果与讨论

3.1. 样品的物相结构与性质分析

图 1 为通过溶剂热法在不同溶剂条件下合成所得 BOR-1、BOR-2、BOR-3、BOR-4 和 BOR-5 样品的粉末 X 射线衍射(XRD)图谱。由图可知, 所有样品的衍射峰均与 BiOBr 标准卡片(073-2061)的特征衍射峰一一对应, 且未检测出其它杂峰, 表明采用溶剂热法在不同溶剂条件下均成功制备得到了纯度较高的 BiOBr 样品。从 $30^\circ \sim 34^\circ$ 处的 XRD 放大图谱中可看出, 分别以水和甘露醇为溶剂合成的 BOR-1 及 BOR-2 样品的衍射峰峰形均较为尖锐, 两个样品的(102)晶面强度高于(110)晶面, 且 BOR-1 样品比 BOR-2 样品具有更强的(001)晶面强度; 而分别以 EG、DEG 和 TEG 为溶剂合成的 BOR-3、BOR-4 和 BOR-5 的特征衍射峰峰形变宽, (102)晶面强度明显低于(110)晶面强度。说明合成时溶剂的不同可能对样品的晶面生长有影响。

图 2(a)~(j)为合成所得 BOR-1、BOR-2、BOR-3、BOR-4 和 BOR-5 样品的扫描电镜(SEM)图。由图 2(a)和图 2(b)可知, 以水为溶剂合成的 BOR-1 为不规则的微米片状材料, 粒径分布于 $0.5 \sim 4 \text{ }\mu\text{m}$ 之间。从图 2(c)和图 2(d)可看出以甘露醇为溶剂合成的 BOR-2 呈现出平均粒径约为 100 nm 的均匀二维纳米片。分别以 EG、DEG 和 TEG 为溶剂合成的 BOR-3 (图 2(e)和图 2(f))、BOR-4 (图 2(g)和图 2(h))和 BOR-5 (图 2(i)和图 2(j))均为二维纳米片组装的三维多级微球结构, 其中纳米片的堆叠逐渐变得无序、紧密。图 2(k)为 BOR-3、BOR-4 和 BOR-5 样品的粒径分布图, 可知三种微球的平均粒径分别约为 1.2 、 1.9 和 $3.4 \text{ }\mu\text{m}$ 。以上结果说明合成时使用的溶剂种类对 BiOBr 的形貌和尺寸有明显影响。

图 3 为样品的氮气等温吸附-脱附曲线与孔径分布图。由图可知, 所有样品的吸附-脱附等温曲线均为 IV 型吸附等温线, 并有明显 H3 型回滞环的特征, 说明材料具有一定的介孔结构[22]。根据计算得到样品的比表面积、孔体积和孔径如表 2 所示, 形貌为片状结构的 BOR-1 和 BOR-2 的比表面积分别为 2.14 和

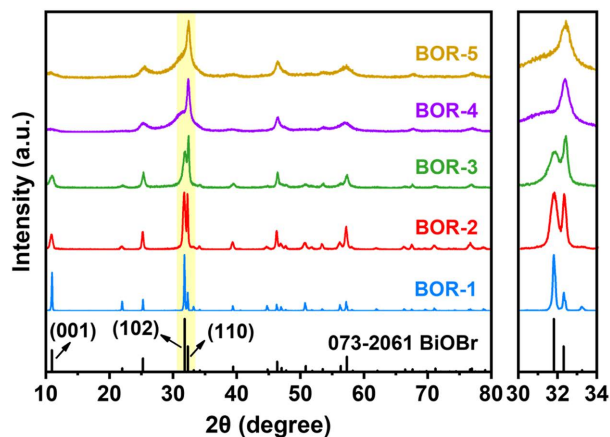


Figure 1. XRD and local magnification patterns of BOR-1, BOR-2, BOR-3, BOR-4 and BOR-5 samples prepared in different solvents by solvothermal method

图 1. 不同溶剂中溶剂热法合成的 BOR-1、BOR-2、BOR-3、BOR-4 和 BOR-5 样品的 XRD 和局部放大图谱

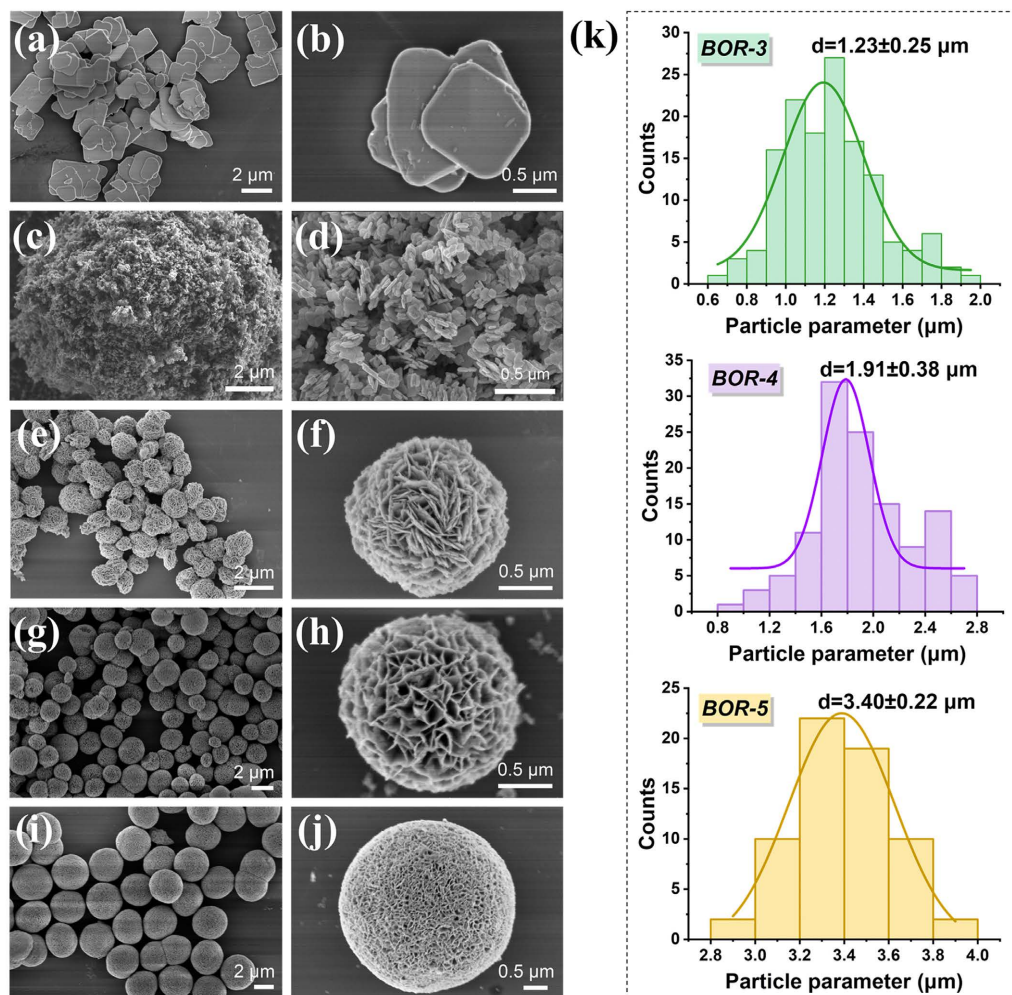


Figure 2. SEM images of BOR-1 ((a), (b)), BOR-2 ((c), (d)), BOR-3 ((e), (f)), BOR-4 ((g), (h)) and BOR-5 ((i), (j)) as well as (k) the size distribution of BOR-3, BOR-4 and BOR-5

图 2. BOR-1 ((a), (b))、BOR-2 ((c), (d))、BOR-3 ((e), (f))、BOR-4 ((g), (h))和 BOR-5 ((i), (j))的扫描电镜图以及 BOR-3、BOR-4 和 BOR-5 的粒径分布图(k)

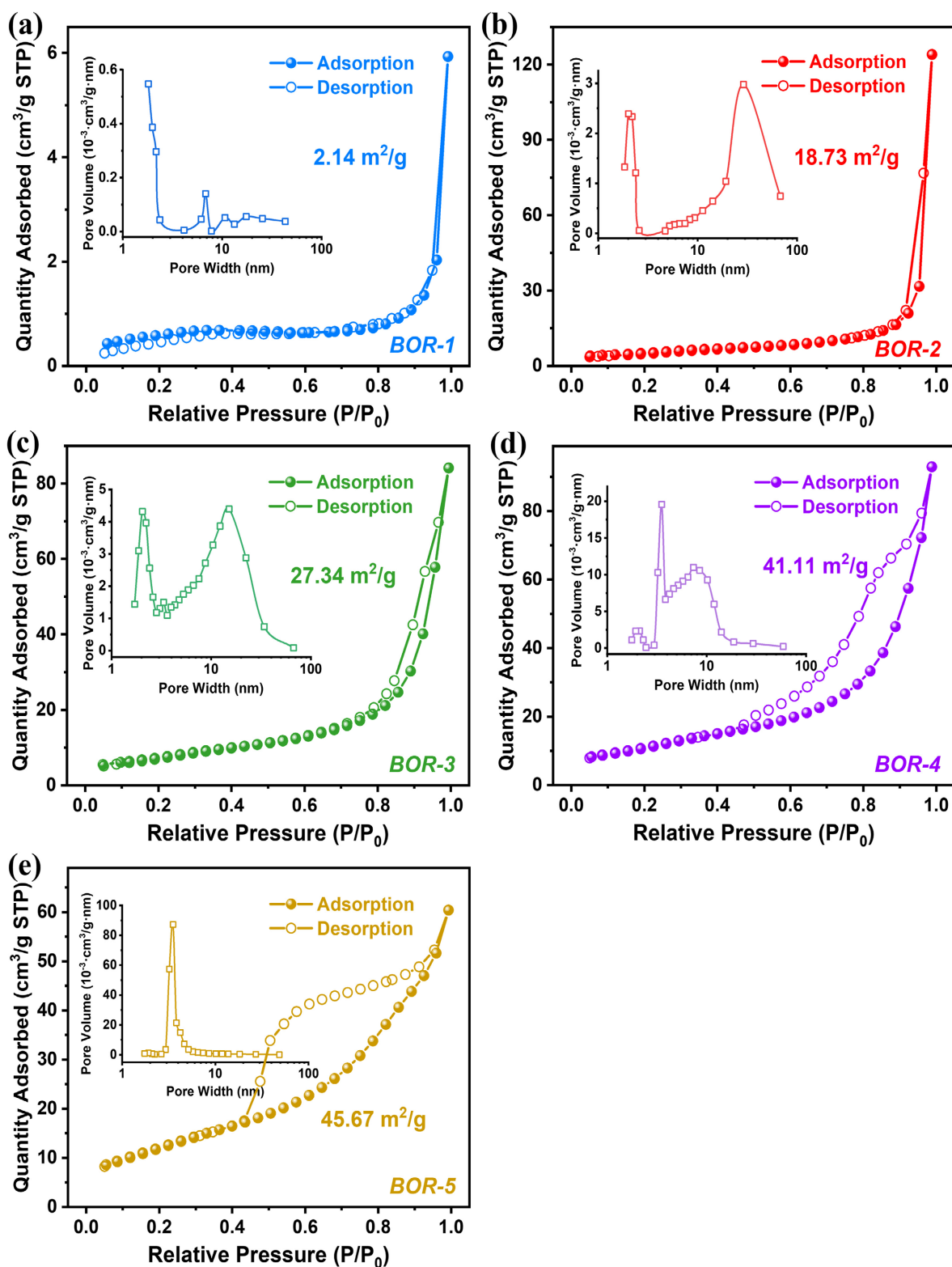


Figure 3. N₂ adsorption-desorption isotherm and the corresponding pore size distribution of BOR-1 (a), BOR-2 (b), BOR-3 (c), BOR-4 (d) and BOR-5 (e) samples

图 3. BOR-1 (a)、BOR-2 (b)、BOR-3 (c)、BOR-4 (d)和 BOR-5 (e)样品的氮气吸附 - 脱附曲线和孔径分布图

Table 2. Surface areas and pore volumes of prepared samples**表 2.** 所合成样品的比表面积和孔体积

样品	比表面积(m^2/g)	孔体积(cm^3/g)
BOR-1	2.14	0.0092
BOR-2	18.73	0.1918
BOR-3	27.34	0.1301
BOR-4	41.11	0.1438
BOR-5	45.67	0.0934

$18.73 \text{ m}^2/\text{g}$, 说明更小尺寸的片状材料具有更大的比表面积; 具有微球多级结构的 BOR-3、BOR-4 和 BOR-5 的比表面积分别为 27.34 、 41.11 和 $45.67 \text{ m}^2/\text{g}$, 结合 SEM 图可知微球结构表面存在大量孔隙, 因此具有较大的比表面积。由表可知, BOR-2 在 5 个样品中具有最大的孔体积($0.1918 \text{ cm}^3/\text{g}$), 有利于污染物分子的吸附和扩散, 并促进催化反应的进行[9]。以上结果表明, 不同形貌的 BiOBr 样品具有不同的比表面积和孔隙体积。

3.2. 样品直接光催化及 PDS 辅助光催化活性分析

图 4(a)和图 4(b)分别为可见光条件下, 不同样品直接光催化降解 CBZ 和 PDS 存在条件下样品光催化降解 CBZ 的降解效率随光照时间的变化曲线。如图 4(a)所示, 不同 BiOBr 样品对 CBZ 表现出不同的

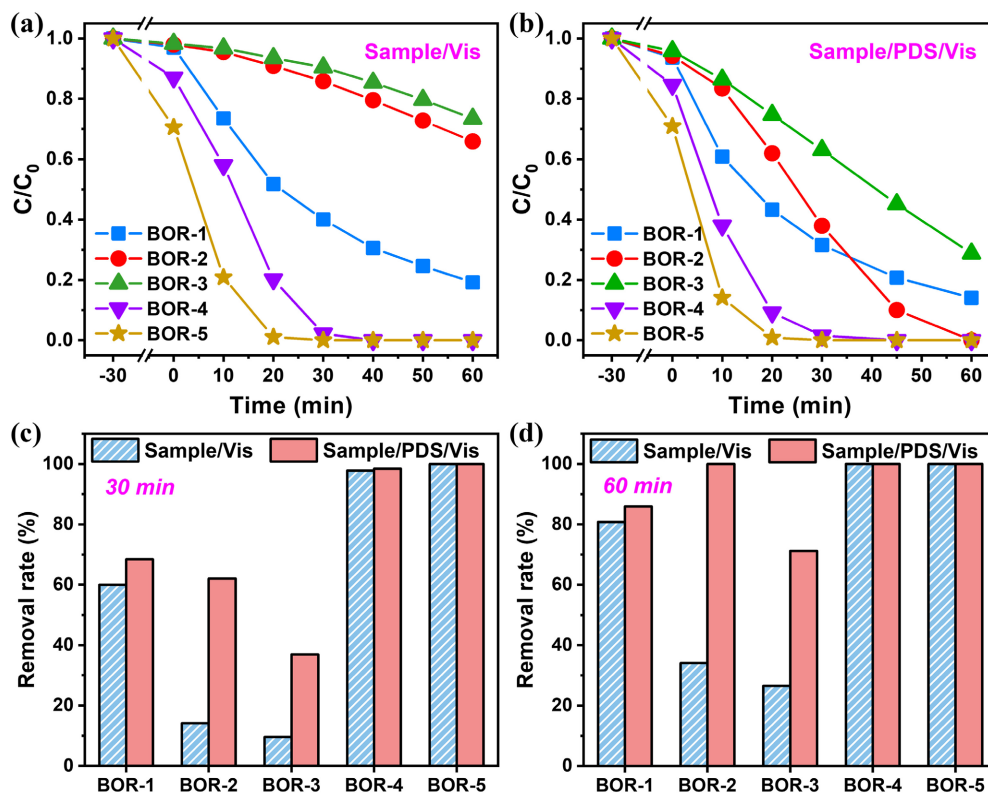


Figure 4. Comparison of CBZ degradation activity between photocatalysis and PDS-assisted photocatalysis under visible light by prepared samples

图 4. 可见光下样品光催化和 PDS 辅助光催化降解 CBZ 的活性对比

降解性能。可见光光照 1 小时后, BOR-1, BOR-2, BOR-3, BOR-4 和 BOR-5 样品降解 CBZ 的降解率分别为 80%, 34%, 26%, 100% 和 100%。其中 BOR-4 和 BOR-5 样品的可见光催化降解 CBZ 的性能明显优于 BOR-1, BOR-2 和 BOR-3 样品。由图 4(b)可知, PDS 加入后不同样品可见光下降解 CBZ 的活性均有不同程度的提升, 说明 PDS 对不同的 BiOBr 样品的光催化效果均有提升作用。图 4(c)和图 4(d)分别为反应 30 分钟和 60 分钟时 BOR-1~BOR-5 样品直接光催化降解及 PDS 辅助光催化对 CBZ 的降解率。由图可知, 虽然 BOR-4 和 BOR-5 样品对 CBZ 具有较为显著的直接光催化降解效果, 但 PDS 加入后对 CBZ 的降解效率提升不明显。PDS 的加入对 BOR-1 样品光催化效果的提升有微弱的作用。然而, PDS 对 BOR-2 和 BOR-3 样品的光催化降解 CBZ 活性表现出明显的促进作用。光照 30 分钟时, BOR-2/PDS/Vis 和 BOR-3/PDS/Vis 对 CBZ 的降解率分别为 62% 和 37%, 分别是 BOR-2 和 BOR-3 直接光催化活性的 4.4 和 3.9 倍; 在光照 60 分钟时, BOR-2 和 BOR-3 在可见光下活化 PDS 对 CBZ 降解率分别为 100% 和 71%, 分别是材料直接光催化降解效果的 2.9 和 2.6 倍。由此可见, PDS 存在时对 BOR-2 光催化降解 CBZ 性能的提升作用相对于其它样品更为明显。

由于 BOR-2/PDS/Vis 体系相对于 BOR-2/Vis 体系有明显的提升效果, 选择 BOR-2 样品进行进一步研究。图 5(a)为不同条件下 BOR-2 样品对 CBZ 的降解活性。由图可知, 可见光或 PDS 单独存在时 CBZ 的

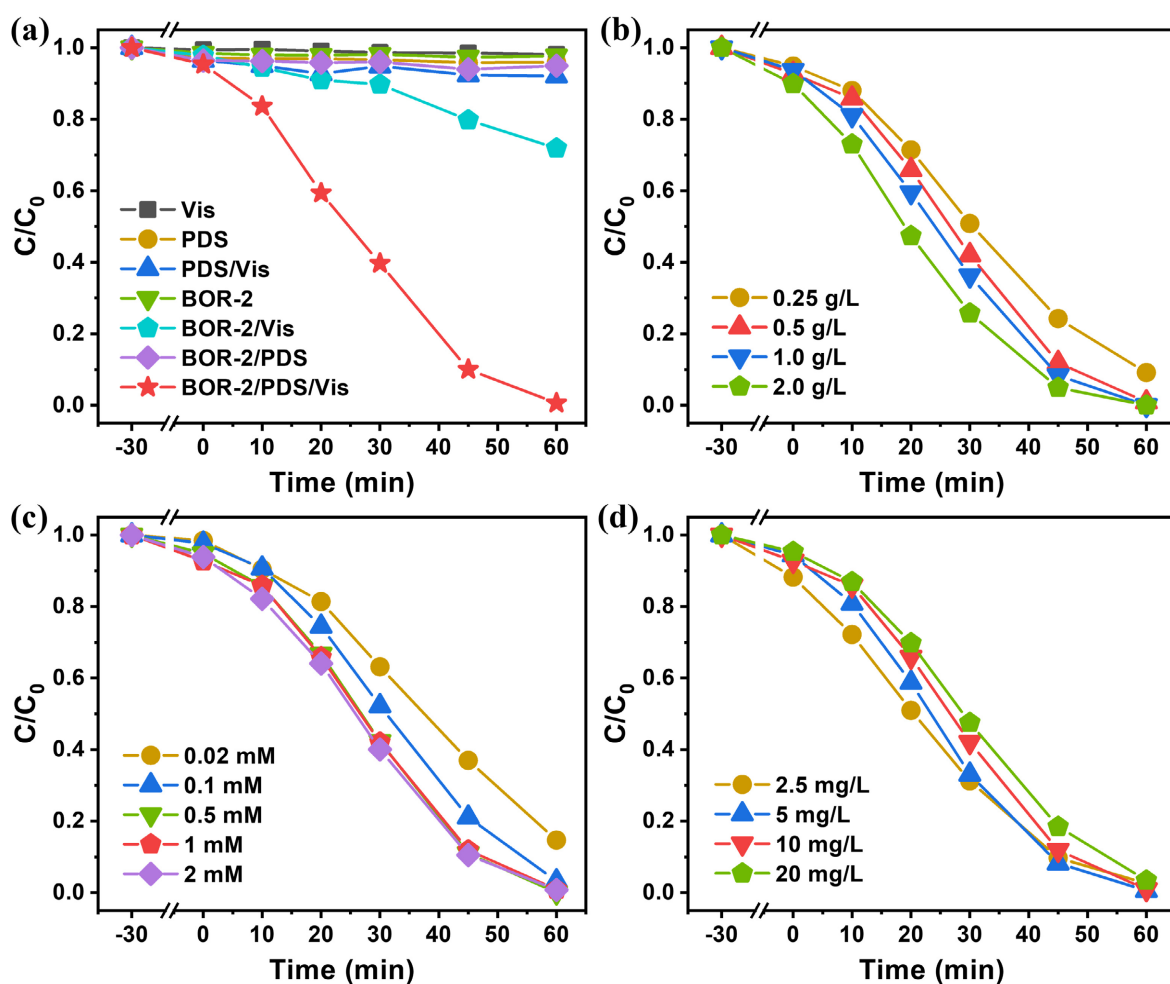


Figure 5. Degradation of CBZ activity by BOR-2 under different conditions

图 5. 不同反应条件下 BOR-2 对 CBZ 的降解活性

浓度基本不变, 说明 CBZ 具有较好的稳定性; PDS/Vis 体系中 CBZ 的降解率不足 10%, 表明 PDS 不会促进可见光对 CBZ 的降解; 在无光条件下, BOR-2 和 BOR-2/PDS 不会使 CBZ 的浓度下降, 说明 BOR-2 本身或与 PDS 同时存在时不会与 CBZ 产生反应; 在可见光下, BOR-2 能催化去除约 35% 的 CBZ, 而加入 PDS 后 CBZ 的降解率提升至 100%, 说明 PDS 可能加快了 BOR-2 在光催化过程中电子向 PDS 的转移, 从而抑制了光生载流子的分子, 进而促进了污染物的降解。为了进一步探究 PDS 对 BOR-2 光催化降解 CBZ 的促进作用, 不同催化剂用量、不同 PDS 浓度及不同 CBZ 浓度等条件下 BOR-2/PDS/Vis 对 CBZ 的降解性能依次如图 5(b)~(d) 所示。如图 5(b) 所示, 在 PDS 浓度为 1 mM 条件下, BOR-2 用量由 0.25 g/L 增加到 0.5 g/L 时 CBZ 的降解率由 90% 提升至 100%, 继续将用量增加至 2 g/L, CBZ 的降解效果无明显提升, 说明催化剂用量不会明显影响 CBZ 的降解; 由图 5(c) 可知, BOR-2 用量为 0.5 g/L 时, 当 PDS 浓度由 0.02 mM 增加至 1 mM, 体系中 CBZ 的降解率由 85% 提升至 100%, 此后再增加 PDS 用量也不会进一步提升 CBZ 的降解效果; 由图 5(d) 可知, BOR-2/PDS/Vis 体系对不同浓度的 CBZ 均有较好的降解效果。以上结果说明, 只有当 BOR-2、PDS 和可见光同时存在时才能有效降解 CBZ。

3.3. PDS 辅助样品光催化降解活性提升作用差异原因分析

图 6(a) 为不同形貌的 BiOBr 样品的紫外-可见漫反射光谱(DRS)谱图。由图可知, BOR-1、BOR-2、BOR-3、BOR-4 和 BOR-5 样品的吸收边位置分别在 434、434、429、416 和 416 nm。可看出 BOR-1 样品在可见光区的吸收强度最弱; 虽然 BOR-2 和 BOR-1 吸收边位置相同, 但 BOR-2 对可见光的吸光度强于 BOR-1, 说明 BOR-2 比 BOR-1 具有更强的光响应能力[23]; BOR-3 在可见光区具有最强的吸收强度, 表明 BOR-3 的光响应能力也较强。这可能导致 BOR-2 和 BOR-3 样品更容易被可见光激发从而产生电子空穴。BOR-4 和 BOR-5 样品在可见光区的吸收强度略弱于 BOR-2 样品, 说明这两个样品具有相对较差的可见光响应能力。如图 6(b) 所示, 将材料对光的吸收强度转化为 $(Ah\nu)^{1/2}$ 对光子能量 $(h\nu)$ 作图, 通过切线处理得到样品的带隙值[24]。由图可知 BOR-1、BOR-2、BOR-3、BOR-4 和 BOR-5 样品的带隙值分别为 2.73、2.49、2.67、2.76 和 2.76 eV。其中 BOR-1、BOR-4 和 BOR-5 的带隙值相对较大且较为接近, 具有相似的光响应能力, 然而从 XRD 图谱中可看出 BOR-1 样品具有强度较高的(001)晶面, 有文献报道具有较多(001)暴露面的 BiOBr 纳米片通常具有较好的光催化性能[25], 这可能是 BOR-1 比 BOR-2 纳米片

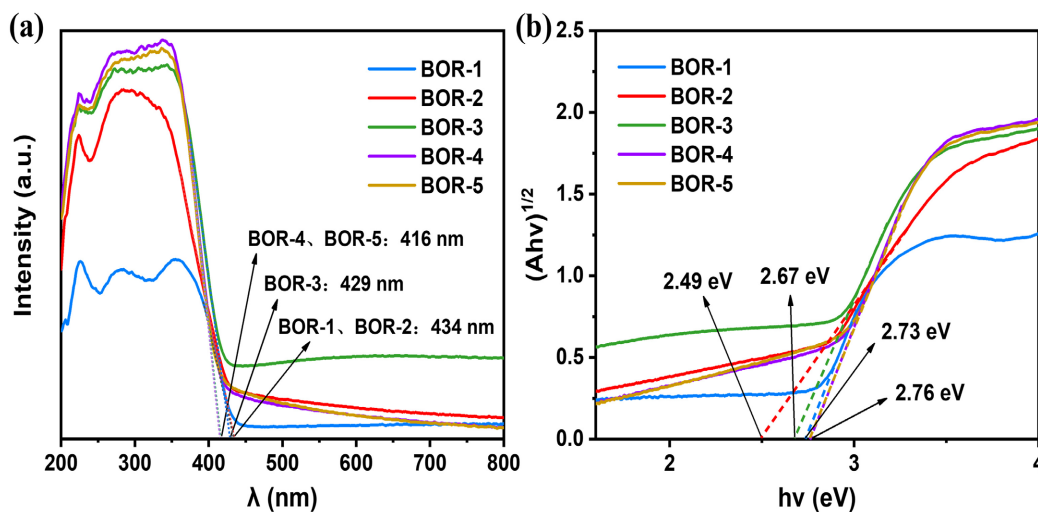


Figure 6. UV-vis diffuse reflectance spectra (DRS) (a) and $(Ah\nu)^{1/2} - E_g$ plots (b) of samples
图 6. 样品的紫外 - 可见漫反射光谱(DRS) (a)和 $(Ah\nu)^{1/2} - E_g$ 图(b)

具有更好直接光催化效果的原因, 然而其比表面积最小, 可能导致其比具有更大比表面积的 BOR-4 和 BOR-5 更难以实现材料与污染物分子之间的有效传质作用[11], 因而 BOR-4 和 BOR-5 能够在短时间内光催化去除 CBZ。BOR-2 和 BOR-3 在所有样品中具有相对较小的带隙值, 但是 BOR-2 和 BOR-3 的比表面积相对较小, 材料表面暴露的活性位点较少, 因而受到光激发时产生的光生载流子可能难以被有效利用, 这可能是 BOR-2 和 BOR-3 直接光催化降解 CBZ 效果较差的原因; 而 PDS 加入之后则可能促进了 BOR-2 和 BOR-3 材料表面光生电子的迁移[26], 从而降低了光生电子空穴的复合率, 提升了材料光催化降解 CBZ 的活性。

通过荧光光谱(PL)对不同样品的光生电子与空穴的分离能力进行分析, 结果如图 7 所示。由图可知, 所有样品中 BOR-1 样品的荧光强度最高, 说明 BOR-1 的光生电子和空穴最容易复合[9], 这可能导致材料中的光生电子难以转移给 PDS [27], 从而使得 PDS 对 BOR-1 光催化性能的促进效果较弱。BOR-2 样品的荧光强度最低, 而 BOR-3 样品的荧光强度比 BOR-2 稍强, 说明表明 BOR-2 样品的光生电子空穴的分离能力比 BOR-3 样品更强, 因此 BOR-2 产生的光生电子相对于 BOR-3 样品有更大的概率被传递给 PDS, 进一步提升光催化效果。

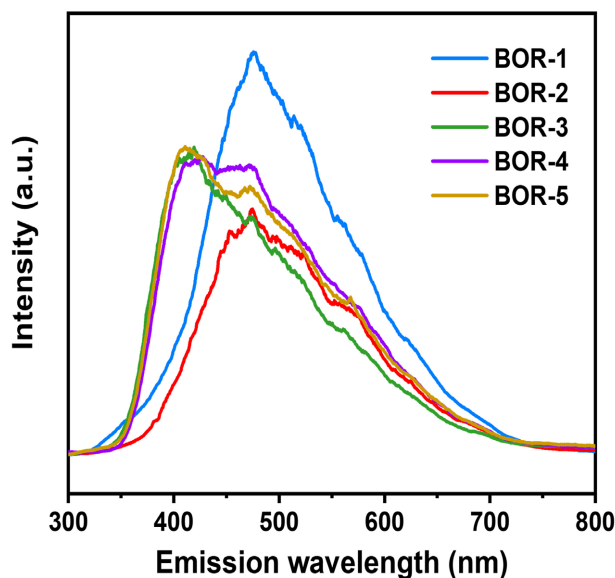


Figure 7. Photoluminescence spectra (PL) of prepared samples
图 7. 合成所得样品的荧光光谱

3.4. BOR-2 样品稳定性分析

在前面的实验中发现 BOR-2/PDS/Vis 体系在较低的 PDS 浓度条件下也能较好地降解 CBZ, 因此设想利用该体系中的 BOR-2 样品进行连续降解实验, 在 BOR-2/PDS/Vis 体系降解 CBZ 反应结束后(光照 60 分钟为一次反应), 向反应后的溶液中加入极少量高浓度的 CBZ, 使反应体系中的 CBZ 浓度为 10 mg/L, 再进行反应。继续重复上述步骤 5 次, 结果如图 8(a)所示。由图可知, 6 次反应后 CBZ 的去除率仍达 85% 以上, 说明 BOR-2 反复使用 6 次仍能实现 CBZ 的有效去除, 此外, 这种连续使用的方法可避免将样品回收再利用时导致的损耗, 并且反应体系中的 PDS 可持续利用。对回收的 BOR-2 进行了 XRD 表征, 结果如图 8(b)所示, 可见 6 次循环实验后回收样品与反应前样品的 XRD 图谱无明显差别, 表明材料的组成未发生明显变化, 具有较好的循环使用性能。

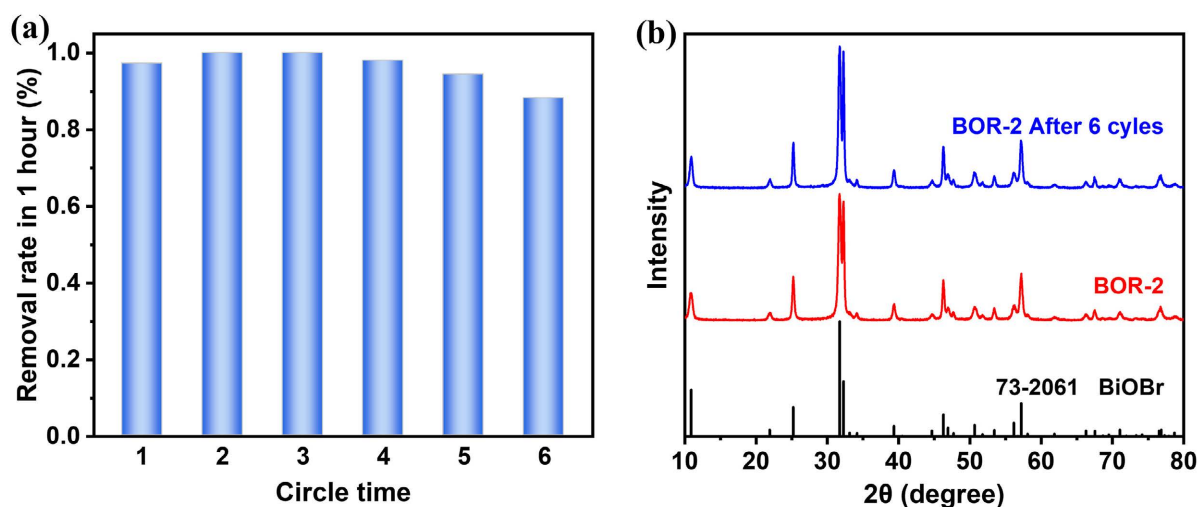


Figure 8. Cycle experiments of BOR-2 (a) and XRD patterns of BOR-2 after reaction (b)

图 8. BOR-2 的循环实验(a)及反应后的 XRD 图(b)

4. 结论

采用溶剂热法在不同溶剂条件下合成了不同的 BiOBr 样品, XRD、SEM 和 BET 表征结果说明不同溶剂条件下均成功合成了 BiOBr 材料, 但 BiOBr 的形貌、比表面积各不相同。PDS 辅助光催化提升作用最明显的样品在 60 分钟内完全降解 CBZ, 是样品直接光催化效果的 4.4 倍。通过对 BOR-2/PDS/Vis 体系降解 CBZ 进行研究发现, 可见光、BOR-2 和 PDS 是 CBZ 降解的必要条件。通过 DRS、PL 表征结果说明不同溶剂下合成的 BiOBr 具有不同的可见光响应性能和光生电子空穴分离能力, 其与样品的形貌、比表面积等本征性质共同影响 PDS 辅助光催化的效果。循环实验表明 BOR-2 具有较好的循环使用性能和稳定性。

参考文献

- [1] Gao, P., Yang, Y.N., Yin, Z., *et al.* (2021) A Critical Review on Bismuth Oxyhalide Based Photocatalysis for Pharmaceutical Active Compounds Degradation: Modifications, Reactive Sites, and Challenges. *Journal of Hazardous Materials*, **412**, 125186-125215. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125186>
- [2] Subhiksha, V., Kokilavani, S. and Sudheer Khan, S. (2022) Recent Advances in Degradation of Organic Pollutant in Aqueous Solutions Using Bismuth Based Photocatalysts: A Review. *Chemosphere*, **290**, 133228-133246. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.133228>
- [3] Wang, B.B., Li, P., Du, C.L., *et al.* (2019) Synergetic Effect of Dual Co-Catalysts on the Activity of BiVO₄ for Photocatalytic Carbamazepine Degradation. *RSC Advances*, **9**, 41977-41983. <https://doi.org/10.1039/C9RA07152K>
- [4] Lv, J.L., Dai, K., Zhang, J.F., *et al.* (2017) Facile Constructing Novel 2D Porous g-C₃N₄/BiOBr Hybrid with Enhanced Visible-Light-Driven Photocatalytic Activity. *Separation and Purification Technology*, **178**, 6-17. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.01.019>
- [5] Guo, F.R., Chen, J.C., Zhao, J.Z., *et al.* (2020) Z-Scheme Heterojunction g-C₃N₄@PDA/BiOBr with Biomimetic Polydopamine as Electron Transfer Mediators for Enhanced Visible-Light Driven Degradation of Sulfamethoxazole. *Chemical Engineering Journal*, **386**, 124014-124026. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124014>
- [6] Wang, Y.T., Zuo, G.C., Kong, J.J., *et al.* (2022) Sheet-on-Sheet TiO₂/Bi₂MoO₆ Heterostructure for Enhanced Photocatalytic Amoxicillin Degradation. *Journal of Hazardous Materials*, **421**, 126634-126644. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126634>
- [7] Imam, S.S., Adnan, R. and Kaus, N.H.M. (2021) The Photocatalytic Potential of BiOBr for Wastewater Treatment: A Mini-Review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **9**, 105404-105421. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105404>

- [8] Wang, Y., Long, Y., Yang, Z.Q., *et al.* (2018) A Novel Ion-Exchange Strategy for the Fabrication of High Strong BiOI/BiOBr Heterostructure Film Coated Metal Wire Mesh with Tunable Visible-Light-Driven Photocatalytic Reactivity. *Journal of Hazardous Materials*, **351**, 11-19. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.02.027>
- [9] Xu, S., Gao, X.Y., Xu, W.F., *et al.* (2022) Efficient Photocatalytic Degradation of Commercial Pharmaceutical Contaminants of Carbamazepine Using BiOBr Nanosheets under Visible-Light Irradiation. *Materials Science in Semiconductor Processing*, **137**, 106207-106214. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.106207>
- [10] Du, C.W., Nie, S.Y., Feng, W.W., *et al.* (2022) Hydroxyl Regulating Effect on Surface Structure of BiOBr Photocatalyst toward High-Efficiency Degradation Performance. *Chemosphere*, **287**, 132246-132254. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132246>
- [11] Lv, X.C., Yan, D.Y.S., Lam, F.L.Y., *et al.* (2020) Solvothermal Synthesis of Copper-Doped BiOBr Microflowers with Enhanced Adsorption and Visible-Light Driven Photocatalytic Degradation of Norfloxacin. *Chemical Engineering Journal*, **401**, 126012-126023. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126012>
- [12] Jin, Y., Li, F., Li, T., *et al.* (2022) Enhanced Internal Electric Field in S-Doped BiOBr for Intercalation, Adsorption and Degradation of Ciprofloxacin by Photoinitiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, **302**, 120824-120831. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120824>
- [13] Meng, F.P., Wang, J., Tian, W.J., *et al.* (2021) Effects of Inter/Intralayer Adsorption and Direct/Indirect Reaction on Photo-Removal of Pollutants by Layered g-C₃N₄ and BiOBr. *Journal of Cleaner Production*, **322**, 129025-129033. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.129025>
- [14] Patil, S.P., Patil, R.P., Mahajan, V.K., *et al.* (2016) Facile Sonochemical Synthesis of BiOBr-Graphene Oxide Nanocomposite with Enhanced Photocatalytic Activity for the Degradation of Direct Green. *Materials Science in Semiconductor Processing*, **52**, 55-61. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2016.05.008>
- [15] Sun, J.L., Jiang, C.B., Wu, Z.Y., *et al.* (2022) A Review on the Progress of the Photocatalytic Removal of Refractory Pollutants from Water by BiOBr-Based Nanocomposites. *Chemosphere*, **308**, Article ID: 136107. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136107>
- [16] Gao, X.Y., Zhang, X.C., Wang, Y.W., *et al.* (2015) Rapid Synthesis of Hierarchical BiOCl Microspheres for Efficient Photocatalytic Degradation of Carbamazepine under Simulated Solar Irradiation. *Chemical Engineering Journal*, **263**, 419-426. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.10.110>
- [17] Chen, G.Y., Yu, Y., Liang, L., *et al.* (2021) Remediation of Antibiotic Wastewater by Coupled Photocatalytic and Persulfate Oxidation System: A Critical Review. *Journal of Hazardous Materials*, **408**, 124461-124476. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124461>
- [18] Guo, Z.C., Chen, B., Mu, J.B., *et al.* (2012) Iron Phthalocyanine/TiO₂ Nanofiber Heterostructures with Enhanced Visible Photocatalytic Activity Assisted with H₂O₂. *Journal of Hazardous Materials*, **219**, 156-163. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.03.068>
- [19] Wang, M.H., Yang, L.Y., Guo, C.P., *et al.* (2018) Bimetallic Fe/Ti-Based Metal-Organic Framework for Persulfate-Assisted Visible Light Photocatalytic Degradation of Orange II. *ChemistrySelect*, **3**, 3664-3674. <https://doi.org/10.1002/slct.201703134>
- [20] Liu, Y., Zhang, Y.L., Guo, H.G., *et al.* (2017) Persulfate-Assisted Photodegradation of Diethylstilbestrol Using Monoclinic BiVO₄ under Visible-Light Irradiation. *Environmental Science and Pollution Research*, **24**, 3739-3747. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-8020-3>
- [21] Cui, Y., Zeng, Z.Q., Zheng, J.F., *et al.* (2021) Efficient Photodegradation of Phenol Assisted by Persulfate under Visible Light Irradiation via a Nitrogen-Doped Titanium-Carbon Composite. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, **15**, 1125-1133. <https://doi.org/10.1007/s11705-020-2012-z>
- [22] Liu, C., Mao, S., Shi, M.X., *et al.* (2021) Peroxymonosulfate Activation through 2D/2D Z-Scheme CoAl-LDH/BiOBr Photocatalyst under Visible Light for Ciprofloxacin Degradation. *Journal of Hazardous Materials*, **420**, 126613-126626. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126613>
- [23] Cui, W.Q., An, W.J., Liu, L., *et al.* (2014) Novel Cu₂O Quantum Dots Coupled Flower-Like BiOBr for Enhanced Photocatalytic Degradation of Organic Contaminant. *Journal of Hazardous Materials*, **280**, 417-427. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.08.032>
- [24] Wang, F., Ma, N., Zheng, L., *et al.* (2022) Interface Engineering of p-p Z-Scheme BiOBr/Bi₁₂O₁₇Br₂ for Sulfamethoxazole Photocatalytic Degradation. *Chemosphere*, **307**, 135666-135678. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135666>
- [25] Huang, M.N., Li, J., Su, W.L., *et al.* (2020) Oriented Construction of S-Doped, Exposed {001} Facet BiOBr Nanosheets with Abundant Oxygen Vacancies and Promoted Visible-Light-Driven Photocatalytic Performance. *CrystEngComm*, **22**, 7684-7692. <https://doi.org/10.1039/D0CE01187H>
- [26] Gao, Z.Y., Yao, B.H., Yang, F., *et al.* (2020) Preparation of BiOBr-Bi Heterojunction Composites with Enhanced

Photocatalytic Properties on BiOBr Surface by in-Situ Reduction. *Materials Science in Semiconductor Processing*, **108**, 104882-1048890. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.104882>

- [27] Lin, L., Yu, D., Xu, L., *et al.* (2022) Enhanced Photocatalytic Performance and Persulfate Activation Properties by BiOBr Supported Waste Rock Wool Fibers under LED Blue Light. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **10**, 107963-107972. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107963>