

BiOI/Brookite TiO₂复合材料光催化降解四环素的研究

芦寒寒, 阳静思, 徐瑾蕾*

武汉工程大学化学与环境工程学院, 湖北 武汉

收稿日期: 2024年1月2日; 录用日期: 2024年3月4日; 发布日期: 2024年3月11日

摘要

以板钛矿TiO₂为研究对象, 采用水热法将BiOI对其进行复合制备了BiOI/brookite复合材料。利用X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(FESEM)对复合材料进行了表征, 对样品的晶相组成及形貌进行了分析讨论。以四环素(TC)为目标降解物, 考察了BiOI/brookite复合材料的光催化活性。结果表明, 在可见光照射下, 110 min内8 mol% BiOI/brookite复合材料对TC的降解率高达82%。

关键词

BiOI, 板钛矿, 光催化降解

Study of the Photocatalytic Degradation of Tetracycline by BiOI/Brookite TiO₂ Composites

Hanhan Lu, Jingsi Yang, Jinlei Xu*

School of Chemical and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan Hubei

Received: Jan. 2nd, 2024; accepted: Mar. 4th, 2024; published: Mar. 11th, 2024

Abstract

The research focused on brookite TiO₂, and BiOI/brookite composite materials were prepared by combining BiOI with it using a hydrothermal method. X-ray diffraction (XRD) and field emission scanning electron microscope (FESEM) were used to characterize the composites, and the crystal

*通讯作者。

phase composition and morphology of the sample were analyzed and discussed. Using tetracycline as the target pollutant, the photocatalytic activity of BiOI/brookite composites was investigated. The results indicated that under visible light irradiation, the 8 mol% BiOI/brookite composites achieved a degradation rate of 82% for tetracycline within 110 min.

Keywords

BiOI, Brookite, Photocatalytic Degradation

Copyright © 2024 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

四环素是一种常见的抗生素污染物，高浓度的四环素对水生生物具有一定的致死和亚致死效应，影响生物的正常生长[1] [2]。其在水里很难被完全降解，并且会产生一系列毒性更大的降解中间产物，长期残留在水源中，会破坏生态平衡，对环境造成严重的危害。因此解决抗生素污染刻不容缓，光催化降解技术因其高效、绿色清洁等优势，在环境治理领域具有良好的应用前景[3] [4]。

TiO₂ 是因其优异的光催化性能而被广泛研究[5]。TiO₂ 是一种多晶型的半导体材料，其中板钛矿由于不易制备而未被广泛研究。近年来，随着 brookite 制备方法的进一步探索和改进，其已被证明是一种有趣的光催化材料[6] [7]。然而板钛矿 TiO₂ 具有较宽的带隙(3.2 eV)，导致其仅在紫外光谱中有响应；同时较高的电子 - 空穴复合效率使得其无法在实际中大面积应用[8] [9]。半导体材料复合被认为是提高板钛矿 TiO₂ 光催化活性的有效手段[10]。在众多半导体光催化剂中，BiOI 因其出色的光催化性能和可见光响应能力备受关注[11]。BiOI 是一类典型的 p 型半导体，由 Bi₂O₂²⁺ 层和 I 层交替排列而成。这种层状结构赋予 BiOI 较大的比表面积，有利于光催化反应的进行[12]。Wang 等[13]制备了 p-n 异质结构的 BiOI/TiO₂ 纳米片阵列具有较大的比表面积和优异的光吸收性能。Li 等[14]合成的 S - 型 BiOI/TiO₂ 异质结不仅具有较大的比表面积可以提供活性位点，而且实现了更有效的光生载流子分离效率。

本论文以板钛矿为研究对象，用 TiCl₄ 作钛源，采用水热法制备得到了稳定的高纯相板钛矿。通过二次水热构建了 BiOI/板钛矿异质结，采用了 FESEM、XRD 等表征探究了 BiOI/brookite TiO₂ 的形貌和微观结构。以 TC 为目标降解物，探究了 BiOI/brookite TiO₂ 在可见光下的光催化降解活性。

2. 实验部分

2.1. 试剂与仪器

四氯化钛(TiCl₄)、尿素(CH₄N₂O)、乳酸钠水溶液(C₃H₅NaO₃)、硝酸铋(Bi(NO₃)₃·5H₂O)、碘化钾(KI)，所有药品均为分析纯，无需进一步纯化。

Bruker axs D8 Advance X - 射线衍射仪；Zeiss-Sigma 场发射扫描电镜；PLS-SXE 300 氙灯稳流电源；INESA-L8 双光束紫外 - 可见分光光度计。

2.2. 板钛矿 TiO₂ 的制备

将 3 g 的 TiCl₄ 滴入到 50.0 mL 的冰水中，随后在搅拌的条件下加入 3.0 g 尿素。待尿素完全分散后，在混合溶液中滴加 3.0 mL 乳酸钠溶液，持续搅拌一段时间。随后，将混合溶液转移到高压釜中，在 200℃

条件下反应 20 小时。冷却至室温后，经离心分离(8000 rpm)收集白色沉淀，随后用去离子水和无水乙醇洗涤几次，在 60℃烘箱中干燥。最后，以 5℃ min⁻¹ 的升温速率在 500℃时煅烧 3 小时。

2.3. BiOI/Brookite TiO₂ 的制备

将 0.2 g 制备好的 brookite TiO₂ 粉末分散到 40 mL 去离子水中，搅拌均匀。再向混合溶液中加入一定量的 KI 固体，随后按 Bi:I = 1:1 的摩尔比加入一定量的 Bi(NO₃)₃·5H₂O 固体，继续搅拌 30 min。随后将混合溶液转移到反应釜中，在 160℃水热反应 10 h。反应结束，自然冷却至室温，将收集到的沉淀用去离子水和无水乙醇洗涤数次，最后在 60℃干燥，所得材料即为 BiOI/brookite TiO₂ 纳米复合材料，记为 x mol% BOI (x 为 Bi/Ti 的摩尔比)。

2.4. 光催化活性测试

将 30 mg 的光催化剂分散到含有 100 mL TC 溶液(20 mg/L)的光反应器中，将混合物在黑暗中搅拌分散 30 分钟，以建立污染物与催化剂的吸附 - 解吸平衡。使用带有 UV 滤光片($\lambda > 400\text{nm}$)的氙灯作为可见光源，光源与光反应器的距离为 15 厘米。每隔一定时间，取出 5 mL 溶液并过滤，使用紫外可见分光光度计测定 TC 溶液在最大吸收波长($\lambda = 356\text{ nm}$)处的吸光度值。TC 溶液的降解率(η)由公式 1 计算得到：

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

式中 C_0 为 TC 的原始浓度， C_t 为降解规定时间后 TC 的浓度。

3. 结果与讨论

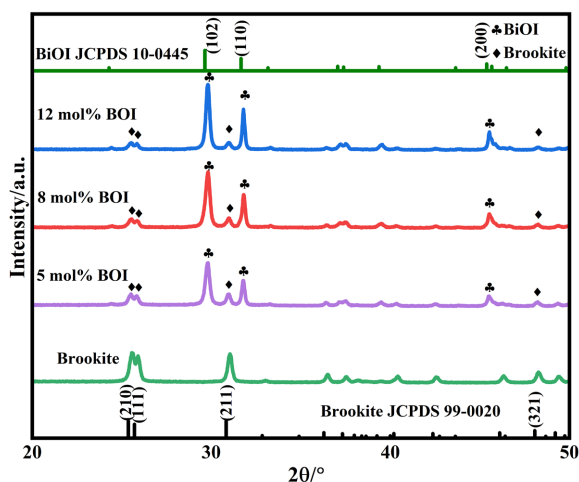


Figure 1. X-ray diffraction spectra of brookite and BOI composites

图 1. Brookite 和 BOI 复合材料的 XRD 图

图 1 显示了制备的 brookite 和 BOI 复合材料的 XRD 图谱。从图中可以看出 brookite 的主要衍射峰能够很好地与板钛矿 TiO₂ 标准卡片(JPDCS 99-0020)吻合，其中位于 $2\theta = 25.4^\circ$, 25.7° , 30.9° , 48.1° 处的衍射峰，分别对应于板钛矿 TiO₂ 的(210), (111), (211), (321)晶面的晶面衍射。在 brookite 的谱图中没有显示其它物质的衍射峰，表明制备的板钛矿具有高纯相度。观察 BOI 复合材料的 XRD 图谱，可以明显观察到属于 BiOI (JPDCS 10-0445)的衍射峰。在 $2\theta = 29.7^\circ$, 31.7° , 45.4° 处的衍射峰，与 BiOI 的(102), (110), (200)晶面的衍射峰一一对应。并且随着 BiOI 复合量的增加，其衍射峰强度也逐渐增强。而板钛矿的特征峰逐渐变弱，是因为当 BiOI 附着在板钛矿表面上，当 X 射线穿过表层的 BiOI 时，入射射线会发生折射、

散射、透射、吸收等作用，从而影响 X 射线对下层板钛矿的作用。XRD 谱图中未出现其它衍射峰，说明制备的样品为 BiOI 和 brookite 的复合材料。

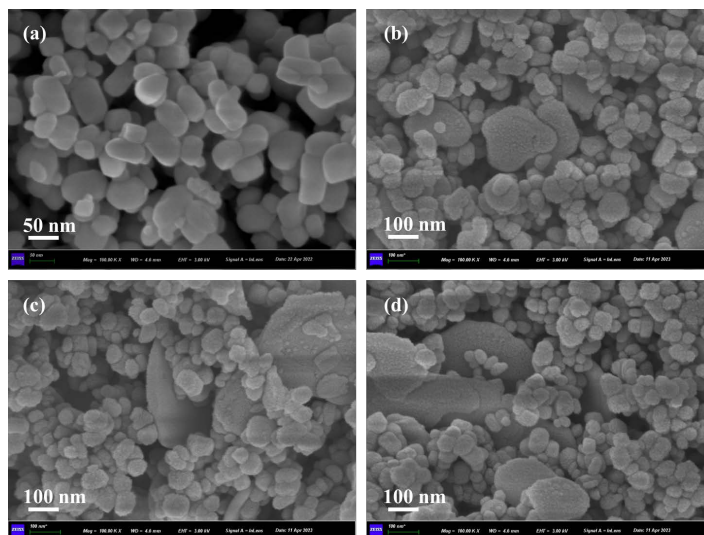


Figure 2. FESEM images of brookite (a), 5 mol% BOI (b), 8 mol% BOI (c) and 12 mol% BOI (d)
图 2. Brookite (a)、5 mol% BOI (b)、8 mol% BOI (c)和 12 mol% BOI (d)的 FESEM 图

通过 FESEM 对 brookite 及 BOI 复合材料的形貌进行了表征。如图 2(a)所示，纯 brookite 呈现出纳米颗粒的形貌，纳米颗粒具有良好的分散性，且表面光滑。brookite 纳米颗粒具有相对均匀的粒径，其平均粒径在 50 nm 左右。在 BOI 复合材料的 FESEM 图中观察到纳米片和纳米颗粒两种形貌，纳米片即为复合的 BiOI 材料。在图 2(b)中，板钛矿纳米颗粒分散在 BiOI 纳米片周围，纳米片的长度约为 200 nm。而在图 2(c)中可以清晰的观察到随着复合材料中 BiOI 含量的增加，BiOI 纳米片的粒径尺寸也随之增加。经过二次水热处理，板钛矿纳米颗粒的粒径尺寸未发生明显变化，但表面变得粗糙。二次水热使材料分子间的热运动加剧，这一过程导致板钛矿出现了轻微的表面团聚现象，如图 2(d)所示团聚的板钛矿纳米颗粒逐渐覆盖住 BiOI 纳米片的表面。

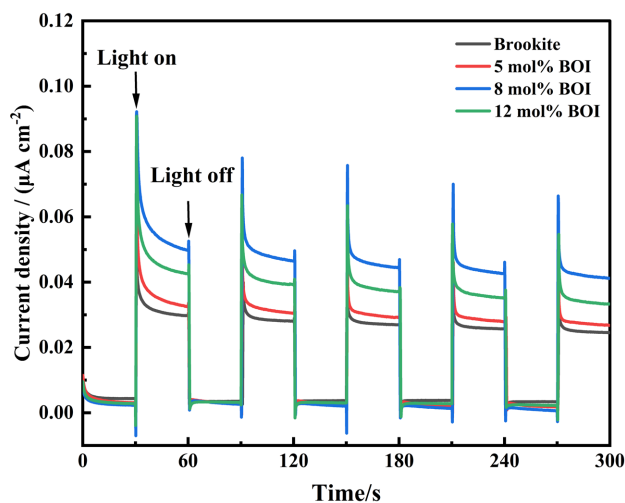


Figure 3. Photocurrent-time curves of brookite and BOI composites under visible light irradiation ($\lambda > 400$ nm)
图 3. Brookite 和 BOI 复合样品在可见光($\lambda > 400$ nm)下的光电流 - 时间响应曲线

图3为 brookite 和 BOI 复合样品的光电流 - 时间响应曲线, 分析了样品的光生电子空穴分离效率。在可见光下, 所有样品均表现出了较高的瞬态光电流密度。由于光催化剂表面有积累的光生空穴会与跃迁的电子发生复合, 因此样品的瞬态光电流密度会随着光照时间的增加而逐渐减弱。其中, 其中 8 mol% BOI 样品显示出最强的瞬态光电流密度, 说明 8 mol% BOI 样品的光生电荷分离效率最高。

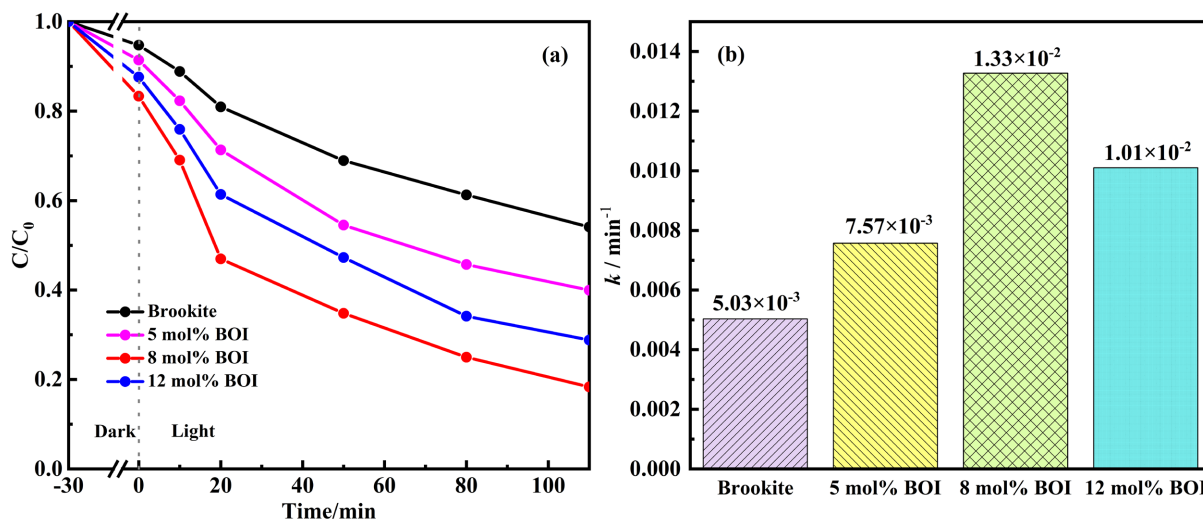


Figure 4. The photocatalytic degradation activity for TC (a); Kinetics rate constant diagram of photocatalytic degradation of TC (b) under visible light irradiation ($\lambda > 400 \text{ nm}$)

图4. 可见光下($\lambda > 400 \text{ nm}$) brookite 和 BOI 复合材料降解 TC 的光催化性能图(a); 可见光下降解 TC 的反应动力学速率常数图(b)

为了评价制备的 brookite 和 BOI 复合材料的光催化降解活性, 以 TC 为污染物模型, 在可见光下对其进行了光催化活性测试。图4(a)是 brookite 及其复合材料在可见光下降解 TC 的性能分析图。从图中可以观察到在可见光下反应 110 min 后, 板钛矿对 TC 的降解率为 46%。当引入 BiOI 对板钛矿进行改性后, 体系对 TC 的降解率显著提高。当 BiOI 的复合量由 5 mol% 增加至 8 mol% 时, 相应的 TC 去除率由 60% 增长至 82%, 而 BiOI 的复合量继续增加到 12 mol% 时, 对 TC 的降解率反而下降。图4(b)分析了 brookite 和 BOI 复合材料降解 TC 的反应动力学, 反应动力学常数 k 由一级动力学方程: $-\ln(C_t/C_0) = kt$ 拟合得到。其中, 8 mol% BOI 复合材料的 k 值(1.33×10^{-2})约是 brookite (5.03×10^{-3})的 2.6 倍, 表明 8 mol% BOI 具有最佳的光催化降解 TC 的活性。

这是因为 brookite TiO_2 和 BiOI 复合形成异质结, 可以促进光生电子空穴的分离。而且片状的 BiOI 具有较大的比表面积, 可以提供更多的光反应活性位点去吸附污染物, 因而 BOI 复合样品表现出更强的光催化活性。然而, 随着 BiOI 复合量的进一步增加, 板钛矿纳米颗粒会堆积在 BiOI 纳米片的表面, 导致部分活性位点被覆盖。因此, 即使在相同光照条件下, 12 mol% BOI 样品的光催化活性反而降低。

4. 结论

综上所述, 本文采用水热法构建了 BiOI/brookite 复合材料。在可见光照射下, BiOI/brookite 复合材料表现出了优异的光催化降解性能, 在 110 min 内最高可去除 82% 的 TC。这归因于形成的 BiOI/brookite 复合材料具有较大的比表面积, 可以提供更多的反应活性位点。同时光电化学测试结果表明 BiOI/brookite 复合材料具有良好的光生电子空穴分离效率, 从而有效提高板钛矿 TiO_2 的光催化降解作用与性能。该方法为光催化处理污水提供了一个参考方向。

参考文献

- [1] Nagamine, M., Osial, M., Jackowska, K., *et al.* (2020) Tetracycline Photocatalytic Degradation under CdS Treatment. *Journal of Marine Science and Engineering*, **8**, Article 873. <https://doi.org/10.3390/jmse8070483>
- [2] Zuo, Y., Zheng, T., Zhang, Y., *et al.* (2022) Facile Access to High-Efficiency Degradation of Tetracycline Hydrochloride with Structural Optimization of TiN. *Environmental Science and Pollution Research*, **29**, 36854-36864. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-18661-w>
- [3] Lin, Y., Lu, C. and Wei, C. (2019) Microstructure and Photocatalytic Performance of BiVO₄ Prepared by Hydrothermal Method. *Journal of Alloys and Compounds*, **781**, 56-63. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.071>
- [4] Kozlovskiy, A.L. and Zdorovets, M.V. (2020) Study of the Photocatalytic Activity of Irradiated WO₃ Microparticles. *Applied Physics A*, **126**, 1-11. <https://doi.org/10.1007/s00339-020-03827-5>
- [5] Malakootian, M., Nasiri, A. and Amiri Gharaghani, M. (2019) Photocatalytic Degradation of Ciprofloxacin Antibiotic by TiO₂ Nanoparticles Immobilized on a Glass Plate. *Chemical Engineering Communications*, **207**, 56-72. <https://doi.org/10.1080/00986445.2019.1573168>
- [6] Jiang, L., Li, Y., Yang, H., *et al.* (2017) Low-Temperature Sol-Gel Synthesis of Nitrogen-Doped Anatase/Brookite Biphasic Nanoparticles with High Surface Area and Visible-Light Performance. *Catalysts*, **7**, Article 376. <https://doi.org/10.3390/catal7120376>
- [7] Kominami, H., Kohno, M. and Kera, Y. (2000) Synthesis of Brookite-Type Titanium Oxide Nano-Crystals in Organic Media. *Journal of Materials Chemistry*, **10**, 1151-1156. <https://doi.org/10.1039/a908528i>
- [8] Hezam, M., Qaid, S.M.H., Bedja, I.M., *et al.* (2019) Synthesis of Pure Brookite Nanorods in a Nonaqueous Growth Environment. *Crystals*, **9**, Article 562. <https://doi.org/10.3390/cryst9110562>
- [9] Zou, Y., Huang, X., Yu, T., *et al.* (2020) Cu-doped TiO₂ Brookite Photocatalyst with Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity. *Materials Science-Poland*, **38**, 644-653. <https://doi.org/10.2478/msp-2020-0074>
- [10] Fang, T., Chen, X., Wang, M., *et al.* (2020) Cuprous Oxide/Titanium Dioxide Composite Photocatalytic Decolorization of Reactive Brilliant Red X-3B Dyes Wastewater under Visible Light. *Research on Chemical Intermediates*, **46**, 5459-5477. <https://doi.org/10.1007/s11164-020-04272-y>
- [11] Tian, R., Liu, D., Wang, J., *et al.* (2018) Three-Dimensional BiOI/TiO₂ Heterostructures with Photocatalytic Activity under Visible Light Irradiation. *Journal of Porous Materials*, **25**, 1805-1812. <https://doi.org/10.1007/s10934-018-0594-3>
- [12] Teng, Q., Zhou, X., Jin, B., *et al.* (2016) Synthesis and Enhanced Photocatalytic Activity of a BiOI/TiO₂ Nanobelt Array for Methyl Orange Degradation under Visible Light Irradiation. *RSC Advances*, **6**, 36881-36887. <https://doi.org/10.1039/C6RA01707J>
- [13] Yang, L., Wang, R., Zhou, N., *et al.* (2022) Construction of p-n Heterostructured BiOI/TiO₂ Nanosheets Arrays for Improved Photoelectrochemical Water Splitting Performance. *Applied Surface Science*, **601**, Article 154277. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.154277>
- [14] Liao, X., Li, T.T., Ren, H.T., *et al.* (2022) Construction of BiOI/TiO₂ Flexible and Hierarchical S-Scheme Heterojunction Nanofibers Membranes for Visible-Light-Driven Photocatalytic Pollutants Degradation. *Science of the Total Environment*, **806**, Article 150698. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150698>