

谭海燕,石新雨,程新华,等.梯形异质结 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{BiOI}$ 的制备及降解四环素的机制研究[J].华中农业大学学报,2021,40(6):84-90.

DOI:10.13300/j.cnki.hnlkxb.2021.06.011

梯形异质结 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{BiOI}$ 的制备及降解四环素的机制研究

谭海燕^{1,2,3},石新雨¹,程新华¹,吴德勇¹,江雪超¹,胡卫兵¹

1.超轻弹性体材料绿色制造国家民委重点实验室/湖北民族大学化学与环境工程学院,恩施 445000;

2.广西民族大学广西林产化学与工程重点实验室,南宁 530006;

3.武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室,武汉 430070

摘要 以绿色焙烧方法制备梯形异质结复合材料 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{BiOI}$,将复合材料 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{BiOI}$ 用于抗生素生产废水中四环素的降解,并与纯的 Bi_2O_3 与 BiOI 的降解效果进行对比。以 X 射线衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)对 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{BiOI}$ 样品物相组成和形貌进行表征分析,采用分光光度法测试并计算 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{BiOI}$ 样品降解四环素,结果显示:降解率为 92.4%,一级动力学常数为 0.01859 min^{-1} 。密度泛函理论计算显示, Bi_2O_3 与 BiOI 的功函数分别为 3.0、6.0 eV。梯形异质结复合材料 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{BiOI}$ 在光催化反应时,在内建电场和能带弯曲的共同作用下, BiOI 中导带上还原能力较弱的电子将与 Bi_2O_3 价带中氧化能力较弱的空穴部分复合,从而保留较强还原以及氧化能力的光生电子和空穴,这可能是梯形异质结复合材料 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{BiOI}$ 具有较高光催化活性的原因。

关键词 梯形异质结;四环素;抗生素废水;光催化降解;电荷分离;光催化材料;铋系化合物

中图分类号 O 643 **文献标识码** A **文章编号** 1000-2421(2021)06-0084-07

四环素是一种典型的抗生素,它被广泛地应用于人体治疗、畜牧业和水产养殖^[1-3],具有强烈的杀菌作用,对革兰阴性菌、革兰阳性菌、螺旋体、衣原体、立克次氏体、支原体、放线菌和阿米巴原虫都有较强的抑制作用。抗生素的大量使用导致其通过各种途径进入到污水处理厂^[4]、地表水^[5]等环境介质中。水环境中四环素类药物的存在,会对水体细菌进行选择或诱导,使水环境里面出现大量的耐药细菌^[6],导致环境中残留的四环素类抗生素对生态环境和人类健康产生巨大威胁^[7]。制药厂排放废水中残余的四环素不易被生物体吸收,难以在环境中降解,且在常规的污水处理系统中难以彻底去除,对生态系统和人类健康造成严重威胁^[8]。为了有效去除水体中的四环素,研究者采用不同方法对其进行降解。崔运秋等^[9]运用大气压降膜 DBD 等离子体去除废水中四环素,降解率为 90%,其降解率有待进一步提高。吴玉凤等^[10]采用生物方法即蚯蚓过腹处理对污泥中的四环素进行降解,该方法绿色环保,但降解效果较低。因此,研发高效绿色的技术去除

废水中的四环素显得尤为重要。不同于高级氧化法、生物处理法、膜过滤法和吸附法,光催化降解法以其高效、低能耗、绿色环保等优点,在污水处理中表现出良好的应用前景^[11]。

单一光催化剂的光生载流子易复合,构建传统 II 型异质结是实现光生电子和空穴分离的常见有效策略,II 型异质结虽能够实现电子-空穴的有效分离,但削弱了电子-空穴的还原氧化能力,新型的梯形异质结可以克服这一缺点。梯形异质结由 1 个氧化型与 1 个还原型半导体组成,2 个半导体在费米能级差的作用下,一些电子会从费米能级高的半导体转移到费米能级低的半导体,从而在界面两侧积累相反的电荷,形成定向内建电场,在内建电场的作用下还原能力较弱的电子与氧化能力较弱的空穴将部分复合,从而保留导带 CB 上还原能力较弱的电子和价带 VB 中氧化能力较强的空穴。在内建电场的驱动下,梯形异质结中光生电子与空穴的转移路径与传统 II 型异质结不同,它会使整个复合材料具有更强的氧化还原能力和更高的光催化性能^[12]。

收稿日期:2021-06-18

基金项目:国家自然科学基金项目(21769009);超轻弹性体材料绿色制造国家民委重点实验室开放项目(PT092101);广西林产化学与工程重点实验室开放项目(GXFK1904);广西科技基地和人才专项(桂科 AD 18126005);湖北省“双一流”建设专项;湖北民族大学博士启动基金(MY2018B022)

谭海燕,E-mail:Jftanhaiyan@sina.com

通信作者:胡卫兵,E-mail:1119697104@qq.com

部分研究者^[13-14]合成了梯形异质结用于光催化反应,证明其不仅能有效地分离光生电子和空穴,且导带上还原能力低的电子和价带上氧化能力弱的空穴复合,保留氧化还原能力强的空穴和电子,使得复合物保留了最大的氧化还原能力,这为提高异质结复合光催化材料的光催化活性打开了一扇新的大门。

铋系化合物是一类重要的光催化材料,其中碘氧化铋(BiOI)带隙较窄光吸收范围较大,但是单一的BiOI光催化性能较差^[15-16]。基于上述情况,本研究先制备出片层状的BiOI,以此为基体浸渍硝酸铋溶液,然后焙烧从而制备出Bi₂O₃/BiOI梯形异质结材料,用于抗生素生产废水中四环素的降解研究,并与单独的Bi₂O₃和BiOI光催化剂对四环素的光催化降解性能进行对比,探讨Bi₂O₃/BiOI梯形异质结材料对四环素的降解机制,为深入研究梯形异质结复合光催化材料的降解机制进一步提供研究基础。

1 材料与方 法

1.1 试验试剂

试验中所用的化学试剂均购于国药集团,其中醋酸、乙醇、四环素、Bi(NO₃)₃·5H₂O、KI等均为分析纯。

1.2 光催化剂的合成与表征

1) BiOI的合成与Bi₂O₃的合成。将19.40 g (0.04 mol) Bi(NO₃)₃·5H₂O加入烧杯中,加入60.00 mL冰醋酸,在超声的条件下使其溶解,记为A溶液。称取6.4 g (0.04 mol) KI,加入650.00 mL去离子水使其溶解,记为B溶液,用移液管将A溶液逐滴加入到B中,搅拌直至完全沉淀,静置1~2 h,离心过滤,用去离子水洗涤干净后干燥备用。Bi₂O₃是将Bi(NO₃)₃·5H₂O在500 °C条件下高温焙烧而成。

2) Bi₂O₃/BiOI的合成。电子天平称取1.700 4 g的Bi(NO₃)₃·5H₂O,8 mL冰醋酸溶解,用30 mL去离子水溶解7.020 1 g的BiOI,将上述溶解的Bi(NO₃)₃·5H₂O倒入其中,加热搅拌1~2 h,干燥,得到相应的混合颗粒,然后在500 °C下焙烧,得到10%的Bi₂O₃/BiOI复合材料。后面用相同的方法制备出5% Bi₂O₃/BiOI和20% Bi₂O₃/BiOI复合材料。

1.3 光催化材料的表征

制备的材料其XRD物相分析在D/Max-RB (Rigaku, Japan)型粉末X射线衍射仪上测试,采用

的X射线为Cu的K α 线,波长为0.155 nm,扫描速度为0.05 °/s。化合物中元素的价态采用美国Thermo Scientific公司生产的ESCALab 250 Xi型X射线光电子能谱仪(XPS)表征。

1.4 四环素的降解试验

在5个烧杯中分别加入100 mL的四环素溶液(其质量浓度均为10 mg/L),在5个烧杯中各自加入0.050 0 g的Bi₂O₃、BiOI、5% Bi₂O₃/BiOI、10% Bi₂O₃/BiOI以及20% Bi₂O₃/BiOI光催化材料,光催化反应前暗反应30 min达到吸附平衡,降解反应使用中教金源的全光谱氙灯(功率300 W),在降解时间分别为30、60、90、120 min时取出降解后的溶液进行测试。每次吸取5 mL溶液使用针孔滤膜过滤,其清液在紫外分光光度计下测试其吸光度,测试波长为356 nm,其去除效果可以用降解率或者剩余率表示。

降解率 $T = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\%$, C_0 和 C_t 分别代表四环素的起始质量浓度和 t 时刻的质量浓度,单位mg/L。剩余率 $\eta = 1 - T = C_t / C_0$ 。

2 结果与分析

2.1 光催化材料的降解图

不同光催化材料对四环素溶液的降解效果如图1所示,其降解或者去除效果用剩余率表示。从图1可知,降解2 h后,Bi₂O₃、BiOI、5% Bi₂O₃/BiOI、10% Bi₂O₃/BiOI、20% Bi₂O₃/BiOI的剩余率分别为12.7%、19.4%、10.4%、7.6%、9.5%;5% Bi₂O₃/BiOI、10% Bi₂O₃/BiOI、20% Bi₂O₃/BiOI复合异质结材料的降解效果均优于单独的Bi₂O₃或者BiOI材料,不同Bi₂O₃含量的复合材料中,10% Bi₂O₃/BiOI的异质结材料光催化活性相对最好,经过2 h光催化反应,四环素溶液降解率为92.4%,剩余率为7.6%。

2.2 光催化材料的降解动力学曲线

5种光催化材料Bi₂O₃、BiOI、5% Bi₂O₃/BiOI、10% Bi₂O₃/BiOI、20% Bi₂O₃/BiOI降解10 mg/L四环素的一级动力学曲线如图2所示,其一级速率常数计算式为 $\ln(C_0/C_t) = k_t t$,其中 C_0 为四环素没有降解前的质量浓度, C_t 为四环素在 t 时刻的降解质量浓度,根据计算分别得到速率常数为0.015 61、0.011 77、0.010 04、0.018 59、0.014 19 min⁻¹,结果表明10% Bi₂O₃/BiOI的降解速率值最高,其光催化降解效果相对较好。

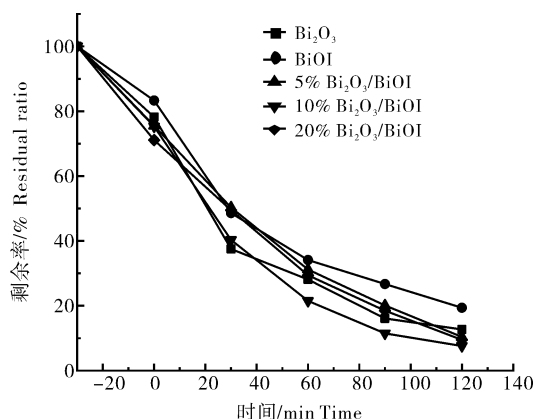


图1 不同光催化剂对 10 mg/L 四环素溶液的光催化降解效果

Fig.1 Photocatalytic degradation of tetracycline (10 mg/L) solution with different catalysts

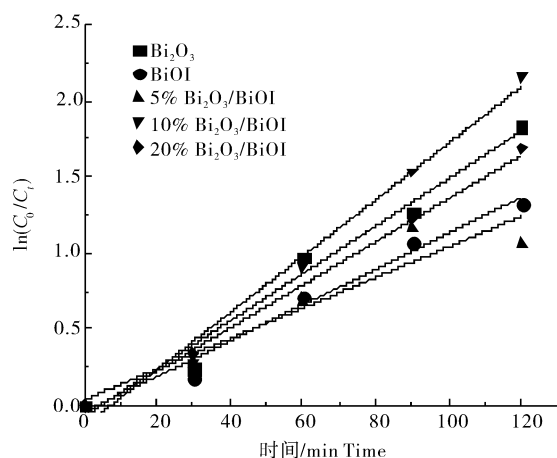


图2 不同光催化材料对四环素的降解动力学拟一级反应曲线

Fig.2 First-order kinetic fitting of the photodegradation of tetracycline with different catalysts

2.3 自由基淬灭试验

图3为10% $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{BiOI}$ 复合异质结材料的自由基淬灭试验结果,其中,A、B、C、D分别表示没有加淬灭剂、加 1.00 mL 异丙醇 IPA 捕获羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、加 0.50 mL 三乙醇胺(TEOA)捕获空穴(h^+)、加入 0.500 0 g 抗坏血酸捕获超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)后的降解效果图,降解率分别为92.4%、91.8%、60.1%、22.8%。从图3可以看出,加入异丙醇后降解效果几乎没有改变,降解率约为91.8%;加入三乙醇胺后降解效果有所下降,其降解率为60.1%;加入抗坏血酸之后,极大地降低了异质结复合材料的光催化活性,其降解率下降到22.8%。显然,抗坏血酸极大地抑制了10% $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{BiOI}$ 复合

异质结材料的光催化效果,表明在四环素的降解过程中超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)起了主要作用,空穴(h^+)有少许的氧化作用,羟基自由基($\cdot\text{OH}$)对光催化活性几乎没有影响。

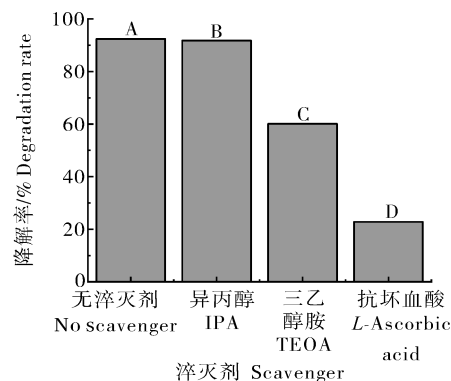


图3 四环素降解时催化剂的自由基淬灭试验

Fig.3 Species trapping experiments of the synthetic material during tetracycline degradation

2.4 光催化材料的 XRD 图

从图4可知, Bi_2O_3 的出峰位置主要在 25.8° 、 27.5° 、 33.2° 、 51.7° ,这些出峰位置与文献[17]的出峰位置基本一致。 BiOI 的出峰位置主要位于 10.1° 、 30.1° 、 32.2° 、 46.1° 、 56.3° , BiOI 的特征峰峰形较为明显,表明合成的 BiOI 材料的结晶度较好,这与文献[18]报道的 BiOI 材料的出峰位置一致,证明合成了 BiOI 材料。 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{BiOI}$ 异质结材料主要衍射峰的出峰位置与 Bi_2O_3 和 BiOI 的主要特征峰出峰位置一致,这显示合成了 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{BiOI}$ 异质结光催化材料。

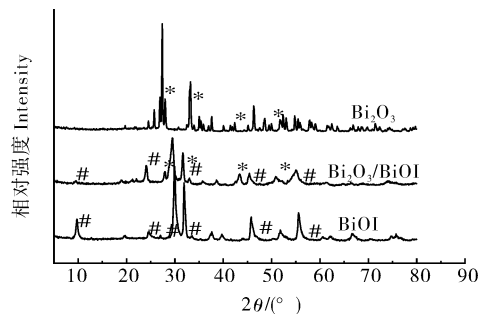


图4 不同光催化材料的 XRD 图

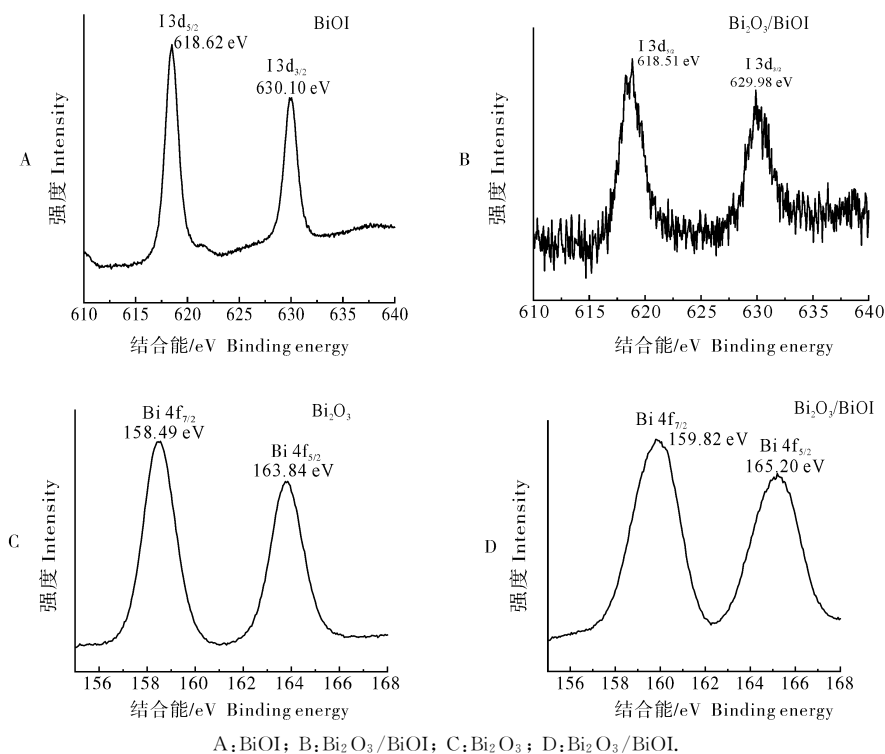
Fig.4 XRD patterns of different catalysts

2.5 光催化材料的 XPS 图

图5为光催化材料的XPS图谱,其中图5A、B分别为 BiOI 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{BiOI}$ 中I 3d的电子结合能;图5C、D分别为 Bi_2O_3 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{BiOI}$ 中Bi 4f的电子结合能。据文献[19-20]可知, $\text{Bi } 4f_{5/2}$ 与 $\text{Bi } 4f_{7/2}$ 的电

子,其结合能的出峰位置分别位于 164、159 eV 附近;而 $\text{I } 3\text{d}_{3/2}$ 与 $\text{I } 3\text{d}_{5/2}$ 的电子,其结合能的出峰位置分别位于 618、630 eV 附近。从图 5A 可以看出纯 BiOI 中 $\text{I } 3\text{d}_{5/2}$ 和 $\text{I } 3\text{d}_{3/2}$ 的结合能分别为 618.62、630.10 eV,从图 5B 可以看出 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{BiOI}$ 中 $\text{I } 3\text{d}_{5/2}$ 和 $\text{I } 3\text{d}_{3/2}$ 的电子结合能分别为 618.51、629.98 eV。显然 BiOI 与 Bi_2O_3 形成异质结 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{BiOI}$ 之后碘元素的电子结合能减小,向低结合能偏移,表明材料

结合后 BiOI 接受了转移出的自由电子。从图 5C 可以看出纯 Bi_2O_3 中 $\text{Bi } 4\text{f}_{7/2}$ 与 $\text{Bi } 4\text{f}_{5/2}$ 的结合能分别为 158.49、163.84 eV,从图 5D 可以看出 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{BiOI}$ 中 $\text{Bi } 4\text{f}_{7/2}$ 与 $\text{Bi } 4\text{f}_{5/2}$ 的电子结合能分别为 159.82、165.20 eV,XPS 结果显示 BiOI 与 Bi_2O_3 形成异质结之后铋元素的电子结合能增大,向高结合能偏移,表明电子从 Bi_2O_3 转移到了 BiOI 上,与碘元素的结合能偏移结果一致。



A: BiOI ; B: $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{BiOI}$; C: Bi_2O_3 ; D: $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{BiOI}$.

图 5 复合材料的 XPS 曲线图

Fig.5 XPS curves of the catalysts

2.6 光催化材料的静电势图计算

1) 计算模型。为了比较 Bi_2O_3 和 BiOI 的静电势的大小,以密度泛函理论(DFT)为计算依据,采用 VASP 软件进行计算。分别以 Bi_2O_3 和 BiOI 的 001 面为计算模型(图 6),模拟计算的截断

能和 K 点对所有模型分别设置为 500 eV 及 $6 \times 6 \times 3$ 。在几何优化过程中,收敛标准设置为 1.0×10^{-4} eV/原子能,最大应力设置为 0.03 eV/Å。在建立表面模型时,使用 20 Å 的真空层来消除表面在 Z 轴方向的相互作用。

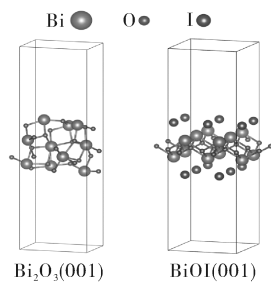


图 6 Bi_2O_3 和 BiOI 的计算模型图

Fig.6 Calculation model diagram of Bi_2O_3 and BiOI

2) Bi_2O_3 和 BiOI 的静电势。 Bi_2O_3 和 BiOI 的静电势如图 7 所示,其中图 7A 是 001 面的 Bi_2O_3 的静电势图,通过计算得出 Bi_2O_3 的功函数为 3.0 eV,图 7B 是 001 面的 BiOI 的静电势图,通过计算得出 BiOI 的功函数为 6.0 eV,显然 Bi_2O_3 的功函数小于 BiOI 的功函数,其费米能级大于 BiOI 的费米能级,在能级差的作用下,光催化反应时,一些电子会从费米能级高的 Bi_2O_3 半导体上转移到费米能级低的 BiOI 半导体上,从而在界面两侧积累

相反的电荷而形成定向内置电场,且电场方向将由费米能级较高的 Bi_2O_3 指向费米能级较低的 BiOI,显然静电势的计算结果与前面 XPS 的电子结合能表征结果一致。因此,复合材料在此内建

电场的作用下 Bi_2O_3 的电势升高, BiOI 的电势降低,使得 Bi_2O_3 的能带边缘上弯, BiOI 的能带边缘下曲,这些结果均表明 Bi_2O_3 和 BiOI 两种材料可以形成梯形异质结材料。

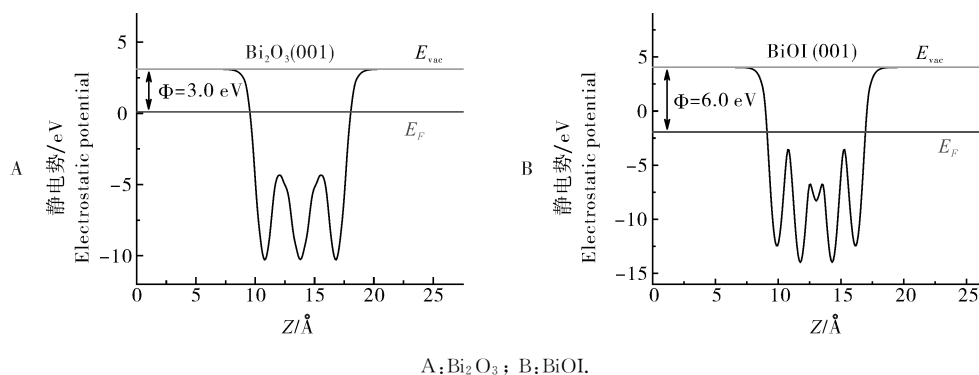


图7 Bi_2O_3 (001)和 BiOI(001)面的静电势

Fig.7 The electrostatic potential of Bi_2O_3 (001) and BiOI (001)

2.7 光催化材料的降解机制

Bi_2O_3 的功函数为 3.0 eV, BiOI 的功函数为 6.0 eV,当两者形成异质结后, Bi_2O_3 的电子会向 BiOI 上转移,直到两者的费米能级 E_f 接近平衡,从而在界面处形成一个由 Bi_2O_3 指向 BiOI 方向的内建电场,此时 Bi_2O_3 失去电子,电势升高,使得 Bi_2O_3 的能带边缘上弯, BiOI 得到电子,电势降低,使得 BiOI 的能带边缘下曲。在光照条件下,由于内建电场、能带弯曲和库仑引力的共同作用, BiOI 中导带上较弱的电子将与 Bi_2O_3 价带上较弱的空穴部分重组,只剩下氧化性较强的光生空穴与还原性较强的光生电子。 BiOI 的价带上具有较强氧化能力的空穴,而 Bi_2O_3 导带上保持了较强还原能力的电子,将氧气还原为超氧自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$)。结合前面的自由基淬灭试验,可知在四环素的光催化降解中,超氧自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$) 与空穴 (h^+) 均起到氧化作用,可以氧化四环素从而破坏其结构(图 8)。

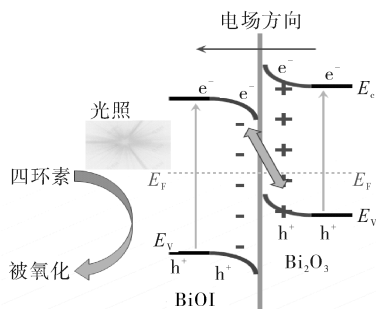


图8 Bi_2O_3 /BiOI 异质结光催化降解四环素机制图

Fig.8 Photocatalytic mechanism scheme of Bi_2O_3 /BiOI heterostructures degradation tetracycline

3 讨论

本研究以绿色环保的方法制备了 Bi_2O_3 /BiOI 梯形异质结光催化材料,用于抗生素生产废水中四环素的降解,试验结果显示, Bi_2O_3 /BiOI 梯形异质结光催化材料对四环素有较好的降解能力,经过 2 h 光催化反应,使 10 mg/L 四环素的降解率为 92.4%,其一级速率常数为 0.01859 min^{-1} ,其光催化活性高于 Bi_2O_3 或者 BiOI 单一材料的光催化活性。XPS 结果表明, BiOI 与 Bi_2O_3 形成异质结 Bi_2O_3 /BiOI 之后碘元素的电子结合能减小、铋元素的电子结合能增大,这与前面 Bi_2O_3 和 BiOI 的静电势计算结果一致。自由基淬灭试验表明,在四环素的降解过程中超氧自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$) 与空穴 (h^+) 同时起到较强的氧化作用。而密度泛函理论计算结果表明其具备形成梯形异质结的条件,其降解机制分析显示梯形异质结中光生电子与空穴的转移路径与传统 II 型异质结完全不同,在内建电场、能带弯曲和库仑引力的共同作用下, BiOI 中导带上的电子将与 Bi_2O_3 价带中的空穴部分重组,无用的电子空穴通过重组被消除。而在 Bi_2O_3 的导带 (CB) 和 BiOI 的价带 (VB) 中,还原能力强的光生电子和氧化能力强的空穴被保留下来,这些保留下来的空穴-电子通过重组后分别具有更强的氧化能力和还原能力,使得氧化与还原反应可以同时进行。本研究表明梯形异质结更有利于保留还原型半导体导带上较强的电子、氧化型半导体价带上较强的空穴,这对光催化反应极为有利。

参考文献 References

- [1] 张元龙, 魏琛, 盛贵尚. BiFeO₃可见光协同活化过硫酸盐降解四环素的研究[J]. 广州化学, 2020, 45(6): 30-35. ZHANG Y L, WEI C, SHENG G S. Degradation of tetracycline by BiFeO₃ visible light activated persulfate [J]. Guangzhou chemistry, 2020, 45(6): 30-35 (in Chinese with English abstract).
- [2] TANG L, ZENG G M, SHEN G L, et al. Rapid detection of picloram in agricultural field samples using a disposable immunomembrane-based electrochemical sensor [J]. Environmental science & technology, 2008, 42(4): 1207-1212.
- [3] YANG Z H, XU R, ZHENG Y, et al. Characterization of extracellular polymeric substances and microbial diversity in anaerobic co-digestion reactor treated sewage sludge with fat, oil, grease [J]. Bioresource technology, 2016, 212: 164-173.
- [4] GAO L H, SHI Y L, LI W H, et al. Occurrence of antibiotics in eight sewage treatment plants in Beijing, China [J]. Chemosphere, 2012, 86(6): 665-671.
- [5] LIU X H, LU S Y, GUO W, et al. Antibiotics in the aquatic environments: a review of lakes, China [J]. Science of the total environment, 2018, 627: 1195-1208.
- [6] 蔡毓文, 魏砾宏, 石冬妮, 等. UiO-66/BiVO₄复合光催化剂的制备及其对四环素的光解[J]. 中国环境科学, 2021, 41(3): 1162-1171. QI Y W, WEI L H, SHI D N, et al. Preparation of UiO-66/BiVO₄ composite photocatalyst and its photodegradation of tetracycline [J]. China environmental science, 2021, 41(3): 1162-1171 (in Chinese with English abstract).
- [7] 展海银, 周启星. 环境中四环素类抗生素污染处理技术研究进展[J]. 环境工程技术学报, 2021, 11(3): 571-581. ZHAN H Y, ZHOU Q X. Research progress on treatment technology of tetracycline antibiotics pollution in the environment [J]. Journal of environmental engineering technology, 2021, 11(3): 571-581 (in Chinese with English abstract).
- [8] 敖蒙蒙, 魏健, 陈忠林, 等. 四环素类抗生素环境行为及其生态毒性研究进展[J]. 环境工程技术学报, 2021, 11(2): 314-324. AO M M, WEI J, CHEN Z L, et al. Research progress on environmental behaviors and ecotoxicity of tetracycline antibiotics [J]. Journal of environmental engineering technology, 2021, 11(2): 314-324 (in Chinese with English abstract).
- [9] 崔运秋, 程久珊, 籍海峰, 等. 大气压降膜 DBD 等离子体去除废水中四环素[J]. 环境工程学报, 2020, 14(2): 359-371. CUI Y Q, CHENG J S, JI H F, et al. Removal of tetracycline from wastewater by atmospheric pressure falling film dielectric barrier discharge plasma [J]. Chinese journal of environmental engineering, 2020, 14(2): 359-371 (in Chinese with English abstract).
- [10] 吴玉凤, 居静, 宓文海, 等. 蚯蚓过腹处理对污泥中四环素降解及大量营养元素赋存的影响[J]. 环境工程学报, 2019, 13(12): 2990-2997. WU Y F, JU J, FU W H, et al. Effect of earthworm swallowing on the tetracycline degradation and accumulation of macro-mineral element in sewage sludge [J]. Chinese journal of environmental engineering, 2019, 13(12): 2990-2997 (in Chinese with English abstract).
- [11] 陈鸿毅, 华涛, 李冬梅, 等. IL/GO/88A 的制备及其对四环素的光催化降解性能[J]. 环境工程学报, 2021, 15(6): 1862-1872. CHEN H Y, HUA T, LI D M, et al. Synthesis of IL/GO/88A and its photocatalytic degradation performance for tetracycline [J]. Chinese journal of environmental engineering, 2021, 15(6): 1862-1872 (in Chinese with English abstract).
- [12] XU Q L, ZHANG L Y, CHENG B, et al. S-Scheme heterojunction photocatalyst [J]. Chem, 2020, 6(7): 1543-1559.
- [13] WANG J, WANG G H, CHENG B, et al. Sulfur-doped g-C₃N₄/TiO₂ S-scheme heterojunction photocatalyst for Congo Red photodegradation [J]. Chinese journal of catalysis, 2021, 42(1): 56-68.
- [14] 谭海燕, 张世龙, 吴德勇, 等. BiOI/BiOBr 异质结催化剂的制备及光催化降解罗丹明 B [J]. 华中农业大学学报, 2021, 40(3): 187-194. TAN H Y, ZHANG S L, WU D Y, et al. Preparation of BiOI/BiOBr heterojunction catalyst and its photocatalytic degradation of rhodamine B [J]. Journal of Huazhong Agricultural University, 2021, 40(3): 187-194 (in Chinese with English abstract).
- [15] 赫荣安, 曹少文, 余家国. 碘氧化铋光催化材料的研究进展[J]. 中国材料进展, 2017, 36(1): 17-24, 39. HE R A, CAO A W, YU J G. Recent advances on bismuth oxyiodide photocatalysts [J]. Materials China, 2017, 36(1): 17-24, 39 (in Chinese with English abstract).
- [16] 杜国勇, 林晨, 奚君男. 碘氧铋光催化材料研究进展[J]. 石化技术, 2021, 28(2): 72-73. DU G Y, LIN C, XI J N. Advances in photocatalytic materials of BiOI [J]. Petrochemical industry technology, 2021, 28(2): 72-73 (in Chinese with English abstract).
- [17] 薛文兴, 谢丽燕, 王万军, 等. 多级结构形貌 β-Bi₂O₃/BiOOH 复合光催化剂的制备及其光催化性能[J]. 材料研究学报, 2020, 34(4): 311-320. XUE W X, XIE L Y, WANG W J, et al. Preparation and photocatalytic properties of composite photocatalyst β-Bi₂O₃/BiOOH with hierarchical structure [J]. Chinese journal of materials research, 2020, 34(4): 311-320 (in Chinese with English abstract).
- [18] LIU Z, XU X X, FANG J Z, et al. Microemulsion synthesis, characterization of bismuth oxyiodine/titanium dioxide hybrid nanoparticles with outstanding photocatalytic performance under visible light irradiation [J]. Applied surface science, 2012, 258(8): 3771-3778.
- [19] 王子衿, 刘芳洋, 贾明, 等. 新型 Bi₂O₃/ZnFe₂O₄ 光阳极的制备及其光电催化降解有机物性能[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(5): 1320-1329. WANG Z J, LIU F Y, JIA M, et al. Preparation and photoelectrochemical property of novel Bi₂O₃/ZnFe₂O₄ photoanode [J]. The Chinese journal of nonferrous metals, 2021, 31(5):

1320-1329(in Chinese with English abstract).

[20] HE R, CHEN R, LUO J H, et al. Fabrication of graphene quantum dots modified BiOI/PAN flexible fiber with enhanced photocatalytic activity[J/OL]. *Acta physico chimica sinica*, 2020;

2011022[2021-06-19]. https://www.researchgate.net/publication/347344106_Fabrication_of_Graphene_Quantum_Dots_Modified_BiOIPAN_Flexible_Fiber_with_Enhanced_Photocatalytic_Activity. DOI:10.3866/PKU.WHXB202011022.

Preparation of $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{BiOI}$ step-scheme heterojunction photocatalyst and its degradation mechanism of tetracycline

TAN Haiyan^{1,2,3}, SHI Xinyu¹, CHENG Xinhua¹, WU Deyong¹, JIANG Xuechao¹, HU Weibing¹

1. *Key Laboratory of Green Manufacturing of Super-light Elastomer Materials of State Ethnic Affairs Commission, School of Chemistry and Environmental Engineering, Hubei Minzu University, Enshi 445000, China;*

2. *Guangxi Key Laboratory of Chemistry and Engineering of Forest Products, Guangxi University for Nationalities, Nanning 530006, China;*

3. *State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China*

Abstract $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{BiOI}$ step-scheme heterojunction photocatalyst was synthesized with green calcination method and its degradation ability of tetracycline was investigated. The photocatalytic performance of the $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{BiOI}$ heterojunction, Bi_2O_3 and BiOI was compared. The structure and morphology of the samples were characterized with X-ray diffraction (XRD), X-ray-photoelectron spectrograph (XPS). The degradation rate of tetracycline was analyzed with spectrophotometry. The result of calculation showed that the degradation rate of tetracycline was 92.4% in two hours. The first order kinetic rate constant was 0.01859 min^{-1} . The result of calculation with density functional theory showed that the work function of Bi_2O_3 and BiOI was 3.0 eV and 6.0 eV, respectively. When this step-scheme heterojunction was used as a photocatalyst, the weaker electrons in the conduction band of BiOI were combined with the weaker holes in the Bi_2O_3 valence band under the combined effect with built-in electric field and band bending, retaining strong reducing and oxidizing ability of photoelectrons and holes, which may be the reason why $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{BiOI}$ step-scheme heterojunction has higher photocatalytic activity.

Keywords step-scheme heterojunction; tetracycline; antibiotic wastewater; photocatalytic degradation; charge separation; photocatalytic materials; Bi compounds

(责任编辑:陆文昌)