

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.
DOI:10.13300/j.cnki.hnlkxb.2021.03.021

BiOI/BiOBr 异质结催化剂的制备及光催化降解罗丹明 B

谭海燕^{1,2,3},张世龙¹,吴德勇¹,杨艳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 采用水热法合成异质结复合光催化材料 BiOI/BiOBr,探究其对罗丹明 B 的降解能力,并与纯的 BiOBr 以及 BiOI 的降解情况进行比较。通过 X 射线衍射 XRD、场发射扫描电子显微镜 FESEM、紫外-可见漫反射光谱 DRS 以及稳态、瞬态荧光光谱 PL 等表征方法对合成的异质结复合光催化剂 BiOI/BiOBr 样品进行了结构、形貌、光学性质的表征。采用分光光度法分析罗丹明 B 的降解率,结果显示,BiOI/BiOBr 异质结光催化材料对 100 mg/L 的罗丹明 B 有很好的降解能力,在 40 min 内对罗丹明 B 的降解率为 100%,明显高于纯的 BiOBr (80%)和 BiOI(72%);其一级动力学速率常数为 0.1028 min^{-1} ,分别为 BiOBr(0.0403 min^{-1})和 BiOI(0.0344 min^{-1})的 2.6 倍和 3 倍。这种异质结光催化剂不仅可以有效促进光生电荷分离而且可以保持复合材料的强氧化还原能力,这可能是 BiOI/BiOBr 异质结高效降解罗丹明 B 的内在原因。

关键词 异质结;罗丹明 B;污水处理;光催化降解;电荷分离;绿色高效处理;绿色降解

中图分类号 O 643 **文献标识码** A **文章编号** 1000-2421(2021)03-0187-08

工业染料废水的绿色高效处理仍然是人类实现可持续发展的重大挑战^[1-2]。罗丹明 B 由于颜色鲜亮、染色能力强以及不易褪色等优点被广泛用于工业染料,但是其产生的残余废水具有致癌以及致突变性,且难以降解,如果直接排入水中将对环境以及生物体产生极大的危害,如何高效环保地去除水中的罗丹明 B 是众多科研工作者研究的热点问题^[3-4]。

目前光催化降解罗丹明 B 的主要光催化剂有 3 类:金属氧化物、金属硫化物以及非金属有机光催化材料。在金属氧化物光催化材料中,马克伟等^[5]以 MOF-Co 为前驱体制备了比表面积较大的四氧化三钴,以此降解罗丹明 B,其降解率达到 92.9%,其催化性能优于直接以水热法合成的 Co_3O_4 颗粒的光催化性能,但是以 MOF-金属为前驱体制备相应的氧化物时,合成 MOF 需要消耗较多的有机溶剂如乙醇以及 N,N-二甲基甲酰胺等,同时反应周期较长且产率较低,并没有实现制备过程中的绿色高

效环保等绿色化学理念。Yan 等^[6]采用一锅溶剂热法制备了铂铈合金纳米颗粒用于罗丹明 B 的光催化降解,在 12 min 内使罗丹明 B 的去除率达到 97.0%以上,但是贵金属价格昂贵,其推广价值有待商讨。陈今浩等^[7]以聚苯乙烯为基体,以铁掺杂氧化锌制备出纳米材料用于罗丹明 B 的降解,降解率为 80.2%,其活性还有待进一步提高。在金属硫化物中,刘慧^[8]制备的 CdIn_2S_4 /导电聚合物纤维复合材料,对罗丹明 B 水溶液的降解率为 96.2%;Co 离子掺杂 CdIn_2S_4 /导电聚合物纤维复合材料对罗丹明 B 水溶液的降解率为 90.4%。Win^[9]制备的 CoS 超薄纳米片在 80 min 内使罗丹明 B 降解 97.3%,这些金属硫化物在罗丹明 B 的降解过程中,展现了较好的光催化活性,但是硫化物制备过程中臭味太浓,对实验室环境污染比较大,硫化物的光响应范围比较窄,光生电子-空穴容易复合,这些特点使它们在后续的使用中受到了一定的限制。在非金属有机光催化材料中,皇甫慧君等^[10]通过原位水热技术制备

收稿日期:2021-01-21

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(PT092013);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

谭海燕,E-mail:Jftanhaiyan@sina.com

通信作者:胡卫兵,E-mail:chemistryhu@126.com

了石墨烯负载复合光催化剂 $\text{Co}_2\text{Pc}_2/\text{Pss-Gr}$ 用于罗丹明 B 的降解,其降解率达到 93.2%。马祥英等^[11] 制备了碳自掺杂的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂用于罗丹明 B 的降解,其降解率达到 87.6%,他们结合紫外-可见吸收光谱以及荧光探讨了光催化降解罗丹明 B 的微观机制。时晓羽等^[12] 制备了氧掺杂的高比表面积 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂,用于光催化降解罗丹明 B,其降解率优异,研究结果表明氧掺杂能够有效降低光生-电子空穴的复合几率从而有效提高光催化活性,这为减少电子-空穴的复合提供了重要的参考,如何高效地减少电子-空穴的复合一直是研究者重点探讨的问题。

光催化剂中卤氧化铋 BiOX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 合成时容易形成片层结构,其中的 $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ 层和 X^- 层容易形成交替结构进而形成内建电场,可进一步促进光生电子和空穴的分离,从而增强其光催化活性^[13],在光催化降解应用中有巨大的应用前景。卤氧化铋这种独特的片层结构逐渐引起研究者的关注,但是单独的 BiOX 光催化活性并不高,为了进一步提高 BiOX 的光催化性能,国内外学者采用了掺杂、晶面调控以及构筑异质结等改性方法来提高其光催化性能,其中构筑异质结对提高光催化性能较为有效^[14]。在 BiOX 中碘氧化铋的带隙 E_g 最窄(约为 1.7~1.9 eV),光吸收范围广几乎可以包括全部可见光(400~700 nm),对可见光有很好的响应,是理想的光催化材料。但是单一的 BiOI 中光生电子与空穴容易复合,为了克服上述缺点,有研究者以能级匹配的半导体构筑片层异质结来有效地分离电子与空穴,从而提高其分离效率,另外片层结构更利于形成内建电场^[15]。作为卤氧化铋的一种, BiOBr 在紫外和可见光区都有较好的响应,具有良好的光催化性能,可以较好地克服传统光催化剂太阳能利用率和量子产率低的缺点^[16],同时 BiOBr 具有制备简单、价格低廉、环境友好等特点^[17]。基于上述优点,本研究以 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为铋源,制备出片层状的 BiOI ,以此为基体,进一步制备出 BiOI/BiOBr 梯形异质结材料,用于废水中罗丹明 B 的降解研究,并与单独的 BiOBr 和 BiOI 光催化剂对罗丹明 B 的光催化降解性能进行对比,探讨 BiOI/BiOBr 异质结材料对罗丹明 B 的降解机制,旨在为高浓度的有机染料的绿色降解提供有意义的参考。

1 材料与方法

1.1 试剂

试验中所用的化学试剂均购自国药集团,其中乙酸、乙醇、抗坏血酸、异丙醇、三乙醇胺、罗丹明 B、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 KBr 、 KI 等均为分析纯。

1.2 光催化剂的合成与表征

1) BiOBr 的合成。将 9.70 g (20.00 mmol) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 加入烧杯中,加入 30.00 mL 乙酸中使之超声溶解,在另一烧杯中加入 2.38 g (20.00 mmol) 溴化钾,用 500.00 mL 去离子水溶解,用吸管将溶解的硝酸铋逐滴加入到溶解的溴化钾溶液中,快速搅拌 3~4 h,然后离心分离,再用蒸馏水洗涤 3 次,离心分离后干燥。

2) BiOI/BiOBr 的合成。在烧杯①中固定 BiOBr 的质量为 3.96 g,超声分散 30 min,将 0.97 g (2.00 mmol) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 加入烧杯②中,加入 10.00 mL 乙酸使之溶解,在烧杯③中加入 0.332 g (2.00 mmol) 碘化钾,用 160.00 mL 蒸馏水溶解,分别将②③烧杯中的溶液倒入烧杯①中搅拌 2~3 h,然后装入 200 mL 的反应釜中,在 120 °C 下加热 24 h,反应后冷却至室温,离心分离,用蒸馏水洗涤 3 次,再次离心分离后干燥,得到 15% 的 BiOI/BiOBr (BiOI 占 15%,后文表示的百分含量比一样)。按照相同方法制备不同比例的(5% BiOI/BiOBr 和 30% BiOI/BiOBr) 的复合材料。

1.3 催化剂的表征

催化剂的物相分析在 D/Max-RB (Rigaku, Japan) 型粉末 X 射线衍射仪 (XRD) 上进行,采用的 X 射线为 Cu 的 κ 线,波长为 0.155 nm,扫描速度为 0.05 °/s。催化剂的形貌由扫描电子显微镜 (JSM 7500F, Japan) 获得、催化剂的紫外-可见漫反射光谱以 BaSO_4 作背底、通过紫外-可见分光光度计测定 (UV2600, Shimadzu, Japan) 得到,荧光光谱测试在爱丁堡-稳态/瞬态荧光光谱仪 FLS1000 上进行。

1.4 罗丹明 B 的降解试验以及降解率的计算

试验时分别将 0.05 g 的 BiOBr 、 BiOI 以及 BiOI/BiOBr 光催化剂分别加入 100 mL 的 RhB 溶液中 (100 mg/L),在加入光催化剂后暗反应搅拌 30 min 以使光催化剂对 RhB 达到吸附脱附平衡。光降解 RhB 溶液使用的光源为中教金源的全光谱氙灯 (功率 300 W)。降解反应在搅拌条件下分别进行光催化反应 10、20、30、40、50、60 min 等不定时间

点,每次取出 5 mL 离心分离使固体颗粒完全沉淀,再取各自的上清液,采用紫外分光光度计测试对应的吸光度 ABS 值(吸收波长为 553 nm),罗丹明 B 的降解剩余比: $\eta = C_t/C_0$,其中, C_0 和 C_t 分别代表染料的初始浓度和染料溶液 t 时刻的质量浓度,单位 mg/L。

2 结果与分析

2.1 BiOI/BiOBr 的最佳复合配比

图 1 是不同光催化剂对罗丹明 B 溶液的光催化降解效果图。从图 1 可知,15%BiOI/BiOBr 降解 100 mg/L 罗丹明 B 的效果最好,在 30 min 时 C_t/C_0 为 0.04,几乎完全降解,而达到 40 min 时罗丹明 B 完全降解。(5%,30%) BiOI/BiOBr 在 30 min 时 C_t/C_0 都约为 0.09,BiOBr 在 30 min 时 C_t/C_0 为 0.34,BiOI 在 30 min 时 C_t/C_0 为 0.44。而 (5%,30%) BiOI/BiOBr 在 40 min 时 C_t/C_0 都约为 0.06,BiOBr 在 40 min 时 C_t/C_0 为 0.19,BiOI 在 40 min 时 C_t/C_0 约为 0.27,上述结果表明,15% BiOI/BiOBr 的复合材料对罗丹明 B 的降解效果最好(15%BiOI/BiOBr 后面记为 BiOI/BiOBr 复合材料)。为了考察光催化材料的稳定性,试验中以具有最好降解能力的 BiOI/BiOBr 复合材料对罗丹明 B 进行了 5 次降解试验,在质量浓度为 100 mg/L 的罗丹明 B 溶液中,加入 0.05 g 的 BiOI/BiOBr 光催化剂,结果显示在进行了 5 次循环试验之后,降解率依然保持在 85%,这表明 BiOI/BiOBr 复合材料有好的光催化稳定性。

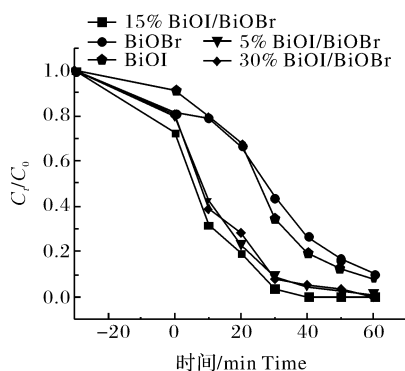


图 1 不同光催化剂对 100 mg/L 罗丹明 B 溶液的光催化降解效果

Fig.1 Photocatalytic degradation of rhodamine B (100 mg/L) solution with different catalysts

光催化剂 15% BiOI/BiOBr、BiOBr、BiOI、5% BiOI/BiOBr、30% BiOI/BiOBr 降解 100 mg/L 罗丹明 B 的一级动力学曲线如图 2 所示,通过计算可知,对应的一级动力学速率常数分别为 0.102 8、0.034 4、0.040 3、0.078 25、0.083 42。一级速率常数显示 15% BiOI/BiOBr 的降解速率值最高,降解效果最好。

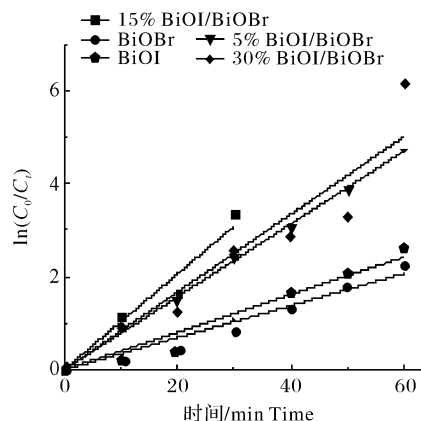


图 2 不同光催化材料对罗丹明 B 的降解动力学拟一级反应曲线

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

2.2 光催化材料的 XRD 图

3 种光催化材料的 XRD 如图 3 所示。由图 3 可知,BiOBr 的特征峰主要在 10.7° 、 32.2° 、 46.3° 、 57.2° 、 67.7° ,BiOBr 材料的峰形尖锐,表明 BiOBr 材料的结晶度较好,这与文献[16]中 BiOBr 的特征衍射峰位置一致;BiOI 的特征峰主要在 9.9° 、 32.2° 、 46.1° 、 56.1° 、 66.8° ,BiOI 的特征峰峰形也比较明显,显示其较好的结晶度,且与文献[18]中报道的 BiOI 的特征衍射峰出峰位置基本一致;BiOI/BiOBr 复合材料的主要特征峰在 10.9° 、 31.2° 、 46.3° 、 57.3° 、 67.5° ,这些主要的特征峰与 BiOBr 和 BiOI 的主要

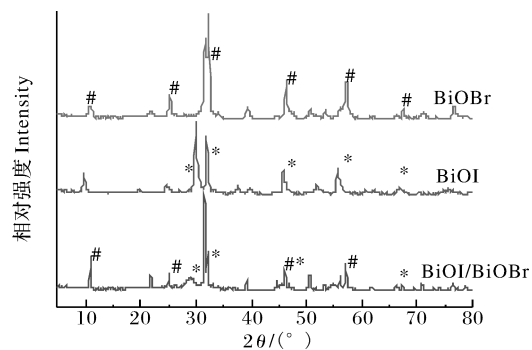


图 3 不同光催化材料的 XRD 图

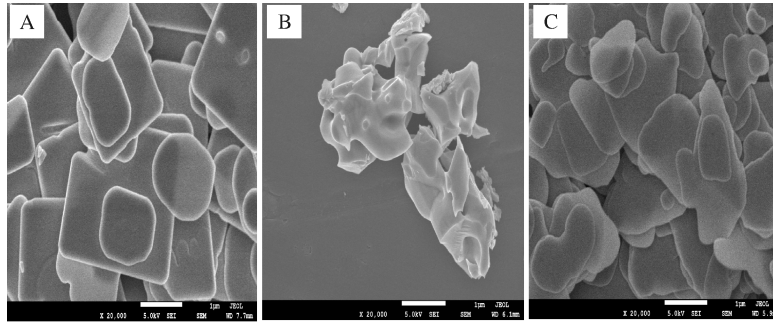
Fig.3 XRD patterns of different catalysts

特征峰吻合,表明我们合成了相应的 BiOI/BiOBr 复合材料。

2.3 光催化材料的扫描电镜图

图 4 是光催化材料的 FESEM(场发射扫描电子显微镜)图片。图 4A 是材料 BiOBr 的电镜图,从

图 4A 可以看出,BiOBr 是比较薄的片层,颗粒有一定的分散性。图 4B 是 BiOI 的电镜图,BiOI 是块状物质,分散性不太均匀。图 4C 是复合材料 BiOI/BiOBr 的电镜图片,从图 4C 可以看出,BiOI/BiOBr 是较为均匀的片层状分散体系。



A: BiOBr; B: BiOI; C: BiOI/BiOBr.

图 4 不同光催化材料的 FESEM 图谱

Fig.4 FESEM images of catalysts BiOBr(A), BiOI(B), BiOI/BiOBr(C)

2.4 光催化材料的紫外可见漫反射光谱图

图 5 是样品的紫外-可见漫反射光谱图。由图 5A 可知,BiOBr 的吸收边为 455 nm,BiOI/BiOBr 复合材料的吸收边为 680 nm,BiOI 的吸收边为 760 nm,复合材料对可见光的吸收能力介于 BiOBr 和 BiOI 之间。运用公式(1)计算光催化材料中的禁带宽度^[19]。

其中, α 是吸收系数, h 是普朗克常数, $eV \cdot s$, ν 是光子频率,Hz, A 是常数, E_g 是禁带宽度, eV 。BiOBr 和 BiOI 都是间接半导体, n 值取 4^[16,20]。通过 $(ah\nu)^{1/2}$ 对 $(h\nu)$ 的曲线作图,再做出切线,所得截距即是对应材料的禁带宽度值,如图 5B 所示,BiOBr 的禁带宽度为 2.75 eV,BiOI/BiOBr 复合材料的禁带宽度为 1.83 eV,BiOI 的禁带宽度为 1.66 eV。

$$ah\nu = A (h\nu - E_g)^{n/2} \quad (1)$$

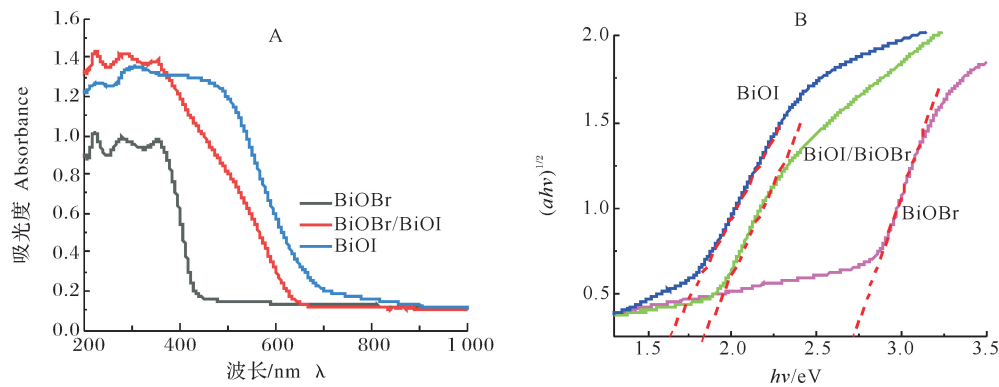


图 5 不同光催化材料的紫外-可见漫反射图谱 (A) 及能隙图 (B)

Fig.5 UV-vis adsorption spectra (A) and band gap (B) of the synthetic materials

我们同时对 BiOI/BiOBr 复合材料进行了自由基捕获试验,试验中通过加入 L-抗坏血酸捕获超氧自由基($\cdot O_2^-$),异丙醇(IPA)捕获羟基自由基($\cdot OH$),三乙醇胺(TEOA)捕获空穴(h^+)。试验中分别取 4 份 100 mg/L 的罗丹明 B 100 mL,分别加入 0.050 g 的 BiOI/BiOBr 复合光催化材料,其中 1 个不加猝灭剂,其余 3 个分别加入 0.50 g 的抗坏血

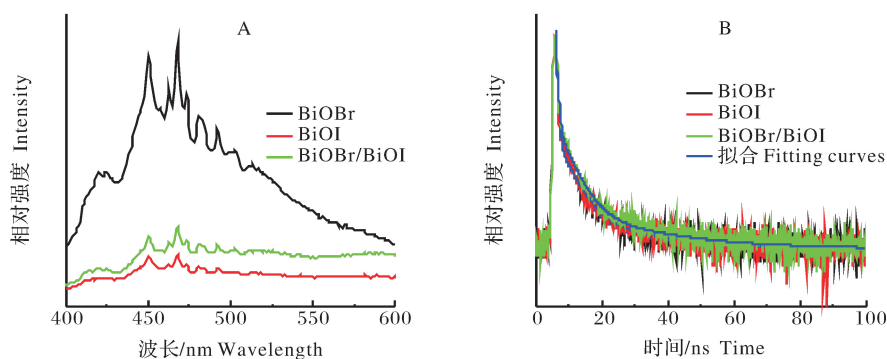
酸、1.00 mL 的异丙醇以及 0.50 mL 的三乙醇胺进行降解试验,试验结果显示,在 60 min 时,没有添加猝灭剂、添加抗坏血酸、添加异丙醇以及添加三乙醇胺的降解率分别是 100%、60%、93% 以及 12%。因此,在三乙醇胺存在的情况下,BiOI/BiOBr 的光催化效果被显著抑制,表明是空穴 h^+ 起主要的光催化降解作用,超氧自由基($\cdot O_2^-$)起次要作用,而羟基

自由基($\cdot\text{OH}$)的影响效果较小。

2.5 光催化材料的荧光光谱

图 6 是光催化材料的荧光光谱图。从图 6A 可以看出, BiOBr、BiOI 以及 BiOI/BiOBr 复合材料在 450 nm 以及 460 nm 处均有 1 个明显的发射峰, 这是由光生电子空穴对的复合而导致的。同时从图 6A 可以明显看到, BiOBr 材料的发射峰最强, 表明其电子-空穴的复合能力最强。BiOI/BiOBr 复合材料的发射峰相对 BiOBr 弱一些, 表明复合材料的光生电子空穴对的复合被有效地抑制了。图 6B 是光催化材料的瞬态荧光图谱, 表 1 是对图 6B 拟合后

计算出的光催化剂的平均荧光寿命图, 从图 6B 可以看出, 复合材料 BiOI/BiOBr 的荧光衰减寿命均长于 BiOI 或者 BiOBr 材料。同时表 1 的结果显示复合材料 BiOI/BiOBr 的平均荧光寿命为 3.0 ns, BiOBr 的平均荧光寿命为 2.1 ns, BiOI 的平均荧光寿命为 2.6 ns, 显然复合材料 BiOI/BiOBr 的平均荧光寿命最长, 这归因于 BiOI 与 BiOBr 形成了异质结材料, 在光照条件下, 激发出来的电子从 BiOBr 有效地转移到了 BiOI 上, 使得光生电子空穴对的复合被有效地抑制, 从而延长了复合材料 BiOI/BiOBr 的平均荧光寿命。



A: 稳态荧光 Steady-state PL spectra; B: 瞬态荧光 Transient-state PL spectra.

图 6 光催化材料的荧光光谱图

Fig.6 The fluorescence spectra of different catalysts

表 1 光催化剂的平均寿命

Table 1 Average lifetime of photocatalyst

样品 Samples	衰变时间/ns Decay time			比例/% Relative percentage			平均寿命/ns Average lifetime
	τ_1	τ_2	τ_3	I_1	I_2	I_3	
BiOBr	0.44	3.73	20.00	73.16	22.22	4.62	2.1
BiOI	0.41	3.65	21.74	74.32	18.16	7.52	2.6
BiOBr/BiOI	0.45	3.94	22.77	67.71	24.62	7.67	3.0

2.6 材料的静电势

密度泛函理论(DFT)计算通过 VASP 软件执行。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。密度泛函理论(DFT)计算进一步证实了 BiOBr 和 BiOI 之间 S 型异质结构的产生。一般认为, 在 2 个半导体的界面处, 电子将从具有较高费米能级的半导体转移到另一个具有较低费米能级的半导体。如图 7 所示, 图 7A 是 (002) 面 BiOBr 的静电势, 图 7B 是

BiOI 的 (002) 面的静电势, 结果表明, BiOI 的功函数小于 BiOBr 的功函数, 两者接触时, 可以在 BiOBr 和 BiOI 的界面间产生一个内建电场, 电场方向从 BiOI 指向 BiOBr。在光照条件下, BiOBr 和 BiOI 价带中的电子被激发到导带上, 在 BiOI 指向 BiOBr 内建电场的作用下, 氧化型半导体(BiOBr)导带上还原能力弱的电子与还原型半导体(BiOI)价带上氧化能力弱的空穴发生转移并复合, 而氧化能力强的空穴 h^+ 被保留, 光催化时具有强氧化能力的空穴对罗丹明 B 有好的降解能力, 以此提高复合材料的光催化降解效果。其作用机制如图 8 所示。

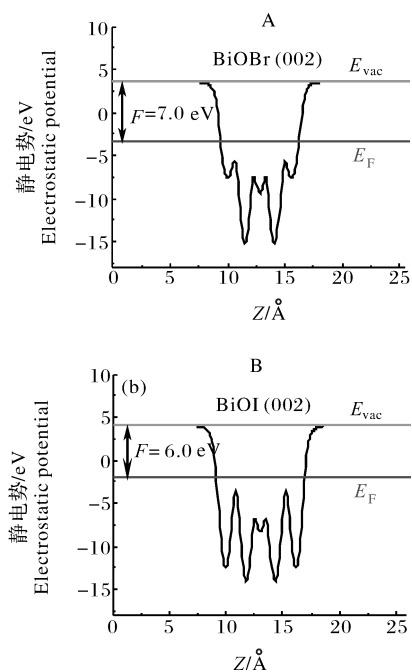


图 7 BiOBr(002)和 BiOI(002)面的静电势

Fig.7 The electrostatic potential of BiOBr (002) and BiOI (002)

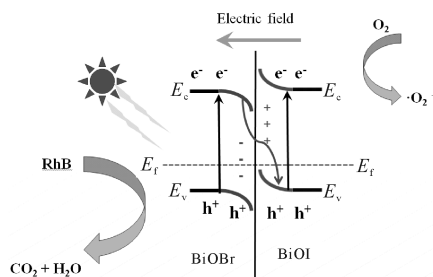


图 8 BiOI/BiOBr 异质结光催化降解 RhB 机制图

Fig.8 Photocatalytic mechanism scheme of BiOI/BiOBr heterostructures degradation RhB

3 讨论

本研究采用简单的水热法合成了具有较好片层结构的 BiOI/BiOBr 复合材料,用于降解较高浓度的罗丹明 B (100 mg/L),高于一般文献中罗丹明 B 的降解质量浓度 (10 mg/L),并与单独使用 BiOBr 和 BiOI 材料的光降解行为进行了比较。结果表明, BiOI/BiOBr 复合光催化材料对 100 mg/L 的罗丹明 B 有很好的降解能力,在 30 min 就可以达到 96% 的降解率,40 min 时即完全降解, BiOBr 单独降解罗丹明 B 时 30 min 其降解率只有 64%, 40 min 时降解率为 80%, BiOI 单独降解罗丹明 B 时 30 min 降解率只有 54%, 40 min 时降解率只有

72%。这些结果表明, BiOI/BiOBr 复合光催化材料的光催化性能优于单独的 BiOBr 和 BiOI 材料。

BiOI/BiOBr 复合光催化材料具有优异的光催化降解能力,主要归因于以下两点:第一,从结构上来说, BiOI/BiOBr 具有较好的片层结构,有利于电子空穴的转移;第二, DFT 计算结果表明, BiOBr 与 BiOI 的功函数大小可以使其形成 S 形异质结,这种异质结光催化时在它们的界面处产生了一个内建电场(电场方向为 BiOI 指向 BiOBr),在内建电场的作用下,氧化型半导体 (BiOBr) 导带上还原能力弱的电子与还原型半导体 (BiOI) 价带上氧化能力弱的空穴发生转移并复合,使得氧化能力强的空穴 h^+ 被保留,由此提高了复合材料的光催化降解效果。

参考文献 References

- [1] 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: 56-68.
- [2] 谭海燕, 孟泽, 冯翰林, 等. TiO₂/MIL-53(Al) 和 TiO₂/Al₂O₃ 催化剂的制备及其光催化性能研究[J]. 华中农业大学学报, 2020, 39(3): 68-74. TAN H Y, MENG Z, FENG H L, et al. Preparation of TiO₂/MIL-53(Al) and TiO₂/Al₂O₃ catalysts and their photocatalytic performance[J]. Journal of Huazhong Agricultural University, 2020, 39(3): 68-74 (in Chinese with English abstract).
- [3] TRAN D A, PHAM C T, NGOC T N, et al. One-step synthesis of oxygen doped g-C₃N₄ for enhanced visible-light photodegradation of Rhodamine B[J/OL]. Journal of physics and chemistry of solids, 2021, 151: 109900[2021-03-07]. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2020.109900>.
- [4] ZHANG X L, ZHANG H, JIN S L, et al. Fe₃Pt-Ag nanoparticles: a novel generic approach towards detection and reduction for Rhodamine B[J/OL]. Journal of solid state chemistry, 2021, 293: 121802[2021-01-21]. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121802>.
- [5] 马克伟, 朱琳娜, 孙丽霞, 等. MOF 模板法制备 Co₃O₄ 及其光催化降解罗丹明 B[J]. 水处理技术, 2020, 46(9): 58-62. MA K W, ZHU L N, SUN L X, et al. MOF-templated synthesis of Co₃O₄ material and photocatalytic degradation of Rhodamine B[J]. Technology of water treatment, 2020, 46(9): 58-62 (in Chinese with English abstract).
- [6] YAN Q, WANG X Y, FENG J J, et al. Simple fabrication of bimetallic platinum-rhodium alloyed nano-multipods: a highly ef-

- fective and recyclable catalyst for reduction of 4-nitrophenol and rhodamine B[J]. Journal of colloid and interface science, 2021, 582: 701-710.
- [7] 陈今浩, 张丽霞, 陆旭冉. 聚苯乙烯/铁掺杂氧化锌纳米复合膜的制备及其光催化降解性能研究[J]. 塑料科技, 2020, 10: 67-70. CHEN J H, ZHANG L X, LU X R. Study on the preparation and photocatalytic degradation performance of polystyrene/iron doped zinc oxide nanocomposite films[J]. Plastics science and technology, 2020, 10: 67-70 (in Chinese with English abstract).
- [8] 刘慧. 多元金属硫化物/导电聚合物纤维复合材料的制备及光催化应用[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2014. LIU H. Preparation of diversified metal sulfides/conductive polymer fiber composites and its photocatalytic performance[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2014 (in Chinese with English abstract).
- [9] WIN T Y. MS_x ($M = Co, Mo$) 超薄纳米片的制备及其降解罗丹明 B 性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019. WIN T Y. Study on the preparation of MS_x ($M = Co, Mo$) ultrathin nanosheets and their degradation performances for Rhodamine B dye[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019 (in Chinese with English abstract).
- [10] 皇甫慧君, 任蕊, 李丛妮, 等. 石墨烯负载金属酞菁的制备及其在降解染料废水中的应用[J]. 应用化工, 2020, 49(12): 3111-3114. HUANGFU H J, REN R, LI C N, et al. Metal polyphthalocyanine enhanced catalytic activity of oxide graphene for degradation of dyes in wastewater[J]. Applied chemical industry, 2020, 49(12): 3111-3114 (in Chinese with English abstract).
- [11] 马祥英, 廖艳娟, 覃方红, 等. 碳自掺杂 $g-C_3N_4$ 光催化性能的原位光微量热-荧光光谱研究[J]. 高等学校化学学报, 2020, 11: 2526-2537. MA X Y, LIAO Y J, QIN F H, et al. Study on the photocatalytic performance of carbon doped $g-C_3N_4$ based on in situ photomicrocalorimeter-fluorescence spectrometry [J]. Chemical journal of Chinese universities, 2020, 11: 2526-2537 (in Chinese with English abstract).
- [12] 时晓羽, 李会鹏, 赵华, 等. 氧掺杂高比表面积 $g-C_3N_4$ 的制备及其光催化性能研究[J]. 化学工程, 2020, 48(9): 6-10. SHI X Y, LI H P, ZHAO H, et al. Preparation of oxygen-doped porous $g-C_3N_4$ and efficient photocatalytic activity[J]. Chemical engineering (China), 2020, 48(9): 6-10 (in Chinese with English abstract).
- [13] 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. HE R A, CAO S W, YU J G. Recent advances on bismuth oxyiodide photocatalysts[J]. Materials China, 2017, 36(1): 17-24 (in Chinese with English abstract).
- [14] 李晓晖, 彭冬, 袁小亚, 等. 卤氧化铋光催化剂改性的研究进展及应用[J]. 装备环境工程, 2020, 17(8): 85-90. LI X H, PENG D, YUAN X Y, et al. Research progress and application on bismuth oxyhalide photocatalyst modification[J]. Equipment environmental engineering, 2020, 17(8): 85-90 (in Chinese with English abstract).
- [15] 刘超, 檀林, 范鹏凯, 等. 蒙脱石负载 BiOI/BiOBr 的合成及光催化降解罗丹明 B[J]. 工业水处理, 2020, 40(1): 48-51. LIU C, TAN L, FAN P K, et al. Synthesis of montmorillonite-supported BiOI/BiOBr and its photocatalytic degradation of RhB[J]. Industrial water treatment, 2020, 40(1): 48-51 (in Chinese with English abstract).
- [16] 赵星鹏, 王娅乔, 高生旺, 等. BiOBr/CeO₂ 复合材料的制备及光催化降解磺胺异恶唑[J/OL]. 应用化学, 2020: 1-13 [2021-03-08]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/22.1128.O6.20201104.1357.018.html>. ZHAO X P, WANG Y Q, GAO S W, et al. Synthesis of BiOBr/CeO₂ composites for photocatalytic degradation of sulfisoxazole[J/OL]. Chinese journal of applied chemistry, 2020: 1-13 [2021-03-08]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/22.1128.O6.20201104.1357.018.html> (in Chinese with English abstract).
- [17] 王栋焱, 郭盛祺. BiOBr 碳基复合材料制备及光催化产氢性能研究[J]. 河北工业大学学报, 2020, 49(6): 46-51. WANG L Y, GUO S Q. Preparation of BiOBr/carbon and study of photocatalytic activity for hydrogen evolution[J]. Journal of Hebei University of Technology, 2020, 49(6): 46-51 (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: 3771-3778.
- [19] YE S, QIU L G, YUAN Y P, et al. Facile fabrication of magnetically separable graphitic carbon nitride photocatalysts with enhanced photocatalytic activity under visible light[J]. J Mater Chem A, 2013, 1(9): 3008-3015.
- [20] ZOU W, SHAO Y, PU Y, et al. Enhanced visible light photocatalytic hydrogen evolution via cubic CeO₂ hybridized $g-C_3N_4$ composite [J]. Appl Catal B, 2017, 218: 51-59.

Preparation of BiOI/BiOBr heterojunction catalyst and its photocatalytic degradation of rhodamine B

TAN Haiyan^{1,2,3}, ZHANG Shilong¹, WU Deyong¹, YANG Yan¹, 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 BiOI/BiOBr heterojunction composite catalytic material was synthesized with solvothermal method. Its degradation ability of rhodamine B was investigated. The photocatalytic performance of the BiOI/BiOBr heterojunction, BiOBr and BiOI was compared. The structure, morphology and optical properties of the samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FESEM), UV-vis diffuse reflection spectrum (UV-vis DRS), steady-state and transient-state PL spectra. The degradation rate of rhodamine B was analyzed by spectrophotometry. The results showed that the BiOI/BiOBr heterojunction photocatalytic materials had good degradation ability to 100 mg/L rhodamine B, indicating that the degradation rate of rhodamine B was 100% in forty minutes, significantly higher than that of pure BiOBr (80%) and BiOI (72%). The first order kinetic rate constant was 0.1028 min^{-1} , 2.6 times of BiOBr (0.0403 min^{-1}) and 3 times of BiOI (0.0344 min^{-1}), respectively. This heterojunction photocatalyst can both effectively promote the photogenerated charge separation and maintain the strong redox ability of the composites, which may be the internal reason for efficient degradation of Rhodamine B by BiOI/BiOBr heterostructures.

Keywords heterojunction; rhodamine B; sewage treatment; photocatalytic degradation; charge separation; green and efficient processing; green degradation

(责任编辑:陆文昌)