

NH₂-UiO-66/BiOBr/Bi₂S₃ 光催化剂的合成及其光催化性能

胡长朝¹, 蔡露², 李钰², 陈子银², 张瑞²

(1. 中国石油化工股份有限公司石油勘探开发研究院, 北京 100083; 2. 西南石油大学化学化工学院, 四川 成都 610500)

摘要: 采用溶剂热法制备 NH₂-UiO-66/BiOBr/Bi₂S₃(UBB)三元复合光催化剂, 利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)表征该催化剂的晶体结构和微观形貌, 为了评价其光催化活性及稳定性, 在可见光下催化降解有色染料亚甲基蓝(MB, 20 mg/L)和罗丹明 B(RhB, 20 mg/L)。结果表明: NH₂-UiO-66 的含量为 2% 时, UBB 的光催化活性最好, 对 MB 的降解率在 60 min 内达到 93.5%, 对 RhB 的降解率在 30 min 内达到 98.3%; MB 和 RhB 初始浓度提高到 100 mg/L 时, 光催化降解率仍保持在 70% 以上; 4 次循环试验后, UBB 的催化活性无明显降低。本文采用紫外可见漫反射光谱(UV-vis DRS)、荧光光谱(PL)和阻抗(EIS)的 3 种表征方法, 分析 UBB 光催化性能变化的原因, 并结合莫特-肖特基(M-S)曲线、活性物质捕捉实验结果, 提出适用于 UBB 三元体系的双 Z 型电子转移机制。

关键词: 复合光催化剂; BiOBr; 光降解; 染料; 双 Z 型

中图分类号: O643.36; O644.1; X703 文献标志码: A 文章编号: 1673-159X(2022)04-0001-10

doi:10.12198/j.issn.1673-159X.4504

Study on Synthesis and Photocatalytic Performance of NH₂-UiO-66/BiOBr/Bi₂S₃ Photocatalyst

HU Changchao¹, CAI Lu², LI Yu², CHEN Ziyin², ZHANG Rui²

(1. Petroleum Exploration and Production Research Institute, SINOPEC, Beijing 100083 China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500 China)

Abstract: A ternary composite photocatalyst NH₂-UiO-66/BiOBr/Bi₂S₃ was successfully prepared by solvent thermal method. The crystal structure and microscopic morphology of the photocatalyst were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The photocatalytic activity and stability was investigated by catalytic degradation of colored dyes methylene blue (MB, 20 mg/L) and Rhodamine B (RhB, 20 mg/L) under visible light. The results show that UBB composite photocatalyst has the best photocatalytic performance when the content of NH₂-UiO-66 is 2%, and the degradation rate of MB

收稿日期: 2022-03-20

基金项目: 国家重点研发计划(2019YFC1805503); 国家自然科学基金(51508573); 中国石油化工股份有限公司技术开发项目(320075, P21023)。

第一作者: 胡长朝(1981—), 男, 高级工程师, 博士, 主要研究方向为采出水处理及其资源化利用。

ORCID: 0000-0002-8842-1293 E-mail: hucc2049@163.com

引用格式: 胡长朝, 蔡露, 李钰, 等. NH₂-UiO-66/BiOBr/Bi₂S₃ 光催化剂的合成及其光催化性能[J]. 西华大学学报(自然科学版), 2022, 41(4): 1-10.

HU Changchao, CAI Lu, LI Yu, et al. Study on Synthesis and Photocatalytic Performance of NH₂-UiO-66/BiOBr/Bi₂S₃ Photocatalyst[J]. Journal of Xihua University(Natural Science Edition), 2022, 41(4): 1-10.

(20 mg/L) and RhB (20 mg/L) could reach 93.5% in 60 minutes, 98.3% in 30 minutes, respectively. The photocatalytic degradation rate remains above 70% when the initial concentration of MB and RhB increases to 100 mg/L. After four cycles of experiments, the photocatalytic activity of UBB could not decrease significantly. Using ultraviolet-visible diffuse reflectance spectrum (UV-vis DRS), fluorescence spectroscopy (PL) and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), the reasons for the photocatalytic performance change of UBB were studied. Combining with Mott-Schottky (M-S) curves and active substance trapping experiments, a double Z-type electron transfer mechanism of this ternary system was proposed.

Keywords: composite photocatalyst; BiOBr; photodegradation; dye; double Z-scheme

除了药物与个人护理品(PPCPs)污染物外,纺织、塑料、造纸等行业广泛使用的染料对水体和土壤的污染也受到关注。当染料被释放到周围环境中时,它们会污染水生环境,阻止水暴露在阳光下,从而阻碍光合作用。有机染料不仅具有剧毒,而且具有致突变性和致癌性,在排放前必须从废水中去除^[1-2]。随着绿色化学的发展,染料污染修复策略的研究和评价在很多方面都取得了特别的进展,尤其是纳米科学提供的新材料合成技术^[3]。在用于去除染料分子的各种修复方法中,异相光催化在科学研究领域变得非常重要^[4-6]。与单一半导体光催化剂相比,Z型光催化剂是由两种具有合适带隙的半导体材料组成。采用单一Z型转移机制设计的光催化剂,往往因为相对高的光诱导载流子复合率,应用范围受限。构建双Z型光催化体系能降低光诱导载流子传输的阻抗且为其传输提供更多路径,因此构建双Z型光催化体系可以带来更高的降解活性,并拓宽适用范围。

比表面积大、孔隙率高、柔韧性好、稳定性好等特点是多孔金属有机骨架(MOFs)功能材料的优势^[7-12]。MOFs的独特性质,例如暴露的活性位点、不饱和金属中心和催化活性有机配体,使其成为催化和光催化应用的最佳候选者^[13-14]。NH₂-UiO-66(Zr)是一种典型的可见光响应MOFs,由Zr₆O₄(OH)₄八面体和2-氨基对苯二甲酸接头^[15-16]组成。其中,Zr-O键强,Zr配位数高,-NH₂基团和氧供体可以提供稳定的催化活性位点。最近,由于其协同效应的优势,半导体@MOF异质结构得到了发展^[17],如ZnIn₂S₄/NH₂-UiO-66^[18]、CdS/NH₂-UiO-66^[19-21]、Cd_{0.2}Zn_{0.8}S/NH₂-UiO-66^[22]、Bi₂S₃/MOFs^[23]和Bi₂S₃/ZIF-8^[24]。利用NH₂-UiO-66的高比表面积可以使半导体纳米材料粒子更加分散,更重要的是,其丰富的活性位点可以为光生电子的迁移提供

更多的通道。Bi₂S₃和BiOBr形成的异质结是一种具有高光催化活性的复合材料^[25-28]。Bi₂S₃带隙较窄,为系统吸收更多的光能;BiOBr为电子转移提供了足够的空间和位置。研究表明,Bi₂S₃/BiOBr异质结具有一定的光催化活性,如光催化还原Cr(VI)^[29-30]。然而,二元复合催化剂在实际应用中仍存在光生载流子分离效率不高的缺陷,光催化降解效率不理想。

本文通过溶剂热法制备出了一种三元复合光催化剂NH₂-UiO-66/Bi₂S₃/BiOBr(UBB),以其作为催化剂,在光照下降解不同浓度的有色染料亚甲基蓝(MB)和罗丹明B(RhB),评价UBB的光催化性能,并提出了适用于该三元复合体系的双Z型电子转移机制,以期促进光催化技术在污水处理领域的应用。

1 实验部分

1.1 实验药品

五水硝酸铋(Bi(NO₃)₃·5H₂O)、氯化锆(ZrCl₄)、亚甲基蓝(C₁₆H₁₈ClN₃S)、罗丹明B(C₂₈H₃₁ClN₂O₃)、乙酸(C₂H₄O₂)、N,N-二甲基甲酰胺(HCON(CH₃)₂)、2-氨基对苯二甲酸(C₈H₇NO₄)、溴化钠(NaBr)、九水硫化钠(Na₂S·9H₂O)、乙二醇((CH₂OH)₂)、乙醇(C₂H₅OH)、甲醇(CH₃OH)均购买于成都科龙化学试剂厂,分析纯,使用前未提纯。实验使用纯水。

1.2 光催化剂制备

1.2.1 NH₂-UiO-66的制备

将1 mmol ZrCl₄和1 mmol 2-氨基对苯二甲酸加入到60 mL的N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中,搅拌30 min使固体完全溶解,再加入7 mL乙酸,超声10 min。将制备的溶液转移至100 mL聚四氟乙烯高温高压反应釜中,在120 °C下反应24 h。待溶液冷却至室温后,用DMF和甲醇反复洗涤产物,最后在60 °C下干燥24 h。

1.2.2 $\text{NH}_2\text{-UiO-66/Bi}_2\text{S}_3/\text{BiOBr}$ 的制备

将一定量的 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 加入到 20 mL 乙醇中, 超声 30 min 使其完全分散, 将 1 mmol 的 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 20 mL 乙二醇中, 超声 10 min, 然后加入分散后的 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$, 搅拌 30 min。另外, 将 0.08 g 的 NaBr 和 0.07 g 的 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 20 mL 的纯水中, 再滴加到上述溶液中, 继续搅拌 30 min。最后, 将得到的悬浮液转移至聚四氟乙烯高温高压反应釜中, 在 160 °C 下保持 12 h, 冷却至室温后, 用纯水和无水乙醇反复离心洗涤, 在 60 °C 干燥 8 h 即得到所需的三元复合光催化剂 $\text{NH}_2\text{-UiO-66/Bi}_2\text{S}_3/\text{BiOBr}$ (UBB)。其中, $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 的质量分数分别为 2%、4%、6%、8%, 对应的三元复合光催化剂分别命名为 2% UBB、4% UBB、6% UBB、8% UBB。

相同参数条件下, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 和 NaBr 反应得到纯 BiOBr , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 反应得到纯 Bi_2S_3 。

1.3 结构表征

利用 X 射线衍射 (XRD) 仪研究光催化剂的晶体结构变化。利用扫描电子显微镜 (SEM, ZEISS EV0 MA15, 德国卡尔蔡司公司) 观察光催化剂的微观形貌。利用光致发光光谱仪 (美国铂金埃默默公司) 测试光催化剂光生载流子的分离效率。利用紫外可见漫反射光谱 (UV-vis DRS) 获得光催化剂的禁带宽度。

1.4 光催化性能测定

将 50 mg 光催化剂分别加入到 50 mL (质量浓度分别为 20 mg/L、50 mg/L、100 mg/L) 的亚甲基蓝 (MB) 或罗丹明 B (RhB) 溶液中, 超声分散 5 min 后, 于黑暗中搅拌 30 min 以使光催化剂和污染物达到吸附-解吸平衡。将上述溶液置于功率为 200 W 的白炽灯下开始光催化反应, 液面与灯的距离约为 10 cm, 光谱范围为 400~1000 nm。每隔 5 min 取出一定量的悬浮液, 离心后将上清液置于紫外可见分光光度计中进行吸光度测定 (最大吸收波长为 278 nm)。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构与微观形貌分析

利用 XRD 研究制备的光催化剂的晶体结构和结晶度, 如图 1 所示。纯 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 在 7.34° 和

8.44° 两个位置具有明显的衍射峰, 与已报道的文献吻合度较高。图 1 中, $2\theta = 15.7^\circ$ 、 17.6° 、 22.4° 、 25.0° 、 28.6° 、 31.8° 、 33.9° 、 45.5° 、 46.6° 、 52.7° 处的特征衍射峰分别对应于 (020)、(120)、(220)、(130)、(211)、(221)、(311)、(002)、(431)、(351) 晶面, 与正交晶系半导体 Bi_2S_3 的标准卡片 (JCPDS 17-0320) 一致。在三元复合光催化剂的 XRD 谱图中可以看到位于 10.9° 、 21.9° 、 25.3° 、 31.8° 、 39.4° 、 46.3° 、 50.8° 、 53.5° 、 57.3° 处的衍射峰分别对应于 BiOBr 的 (001)、(002)、(011)、(012)、(112)、(020)、(014)、(211)、(212) 晶面 (JCPDS No.73-2061)。同时, 还存在与 Bi_2S_3 的 (130) 晶面相对应的主要衍射峰, 但是宽信号和叠加信号说明了结晶度较低, 这也正是其结晶顺序低于 BiOBr 的结果。在三元复合光催化剂中没有出现 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 的特征峰, 主要是因为其掺杂量较低和分散性良好, 在后续的结晶过程中可能被包裹, 无法在晶体表面被扫描。不过由于 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 的引入, (001)、(014) 晶面对应的峰强度降低, 说明有机物质的包覆导致 BiOBr 的结晶度减弱, UBB 光催化剂可能沿着表面能更高的 (110) 晶面方向生长。

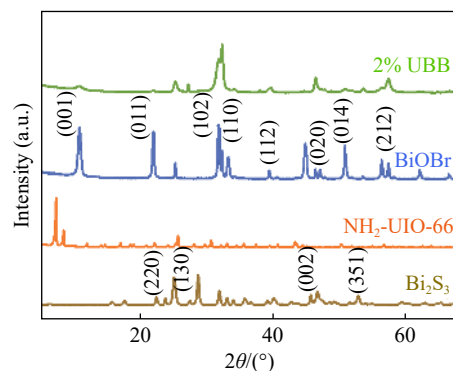


图 1 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 、 Bi_2S_3 、 BiOBr 和 2% UBB 的 XRD 谱图

通过 SEM 表征了所制备材料的微观形貌。从图 2(a) 中可以看出, $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 呈现的是颗粒大小均匀的八面体结构, 直径约为 200 nm, 其以配位金属 Zr 为中心, 配体 2-氨基对苯二甲酸分布在六个角上, 赋予了该材料更多的活性位点。在 160 °C 下制备得到的 BiOBr 是由铋氧层 (Bi_2O_2)²⁺ 和卤素层 (Br^-) 交替排列形成的开放式结构, 呈现出一种圆形的纳米片层结构, 厚度约为 20 nm, 见图 2(b)。图 2(c) 显示的是纳米棒状的 Bi_2S_3 单体形貌, 因其分子结构的作用力原因, 形成的链状结构呈现的是

层状排布,而这种结构带来的缺陷是电子空穴对易复合。从图 2(d)可以看出,因为结晶度和结晶顺序的影响,大量存在的是片层状的 BiOBr,与 BiOBr 单体相比平均直径更小,有利于材料之间的紧密接触,使得光生电子空穴对更易于分离。从图 2(d)中也可以找到一些短棒状的 Bi₂S₃ 材料,说明在

Bi₂S₃ 形成过程中结晶受到限制,但这也使得其比表面积更大,有利于降低电子空穴对的复合率。对于掺杂进去的含量为 2% 的 NH₂-UiO-66,较难找到其完整的形貌,原因可能是在结晶过程中,活性位点上形成了 BiOBr 和 Bi₂S₃ 晶体。包裹得更加紧密的异质结有利于电子的传导。

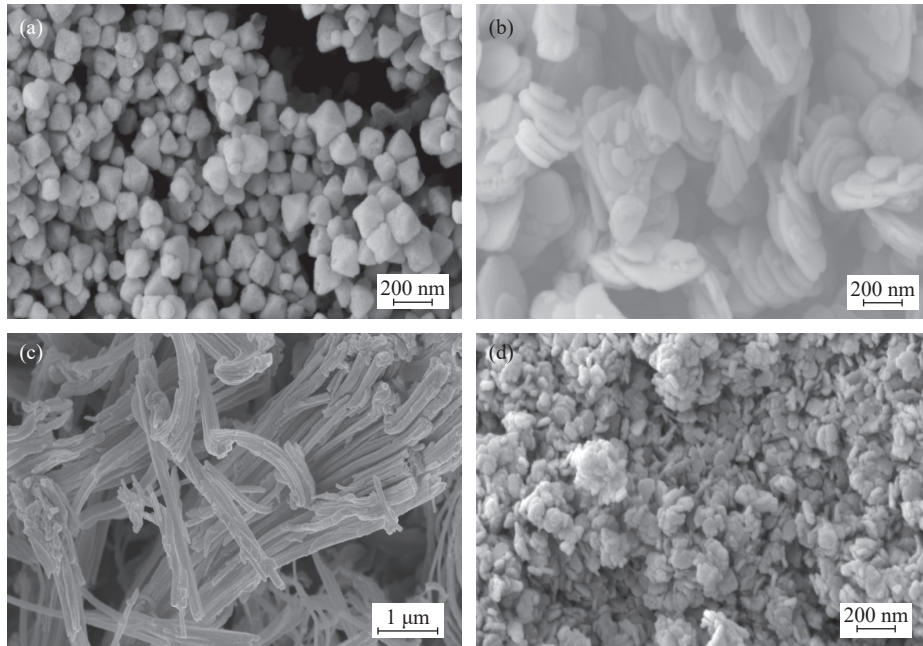


图 2 (a) NH₂-UiO-66、(b) BiOBr、(c) Bi₂S₃、(d) 2% UBB 的扫描电镜图像

2.2 光学性质分析

光催化材料的光电性能是影响其光催化活性较直接的因素,光生电子空穴对复合时会以荧光的形式释放能量,因此通过捕获其释放的荧光能量强弱便能映射出光生载流子的分离效率。利用荧光光谱仪测试了 NH₂-UiO-66、BiOBr、BiOBr/Bi₂S₃、2% UBB 的荧光光谱,结果如图 3(a)所示。激发波长为 325 nm,扫描波长范围在 350~575 nm。BiOBr

在 425 nm 处出现最强的发射峰,随着 Bi₂S₃ 的引入,荧光强度明显减弱,光生载流子的分离效率变高。在图 3(a)的插图中可以看出,在同样的激发波长下, NH₂-UiO-66 在 450 nm 处出现最强的发射峰,不过强度低于 BiOBr。因此,进一步掺入 2% 的 NH₂-UiO-66 后,荧光强度进一步降低,2% UBB 表现出最低的荧光强度也就意味着它的光生载流子复合率最低,具有最高的光催化活性。

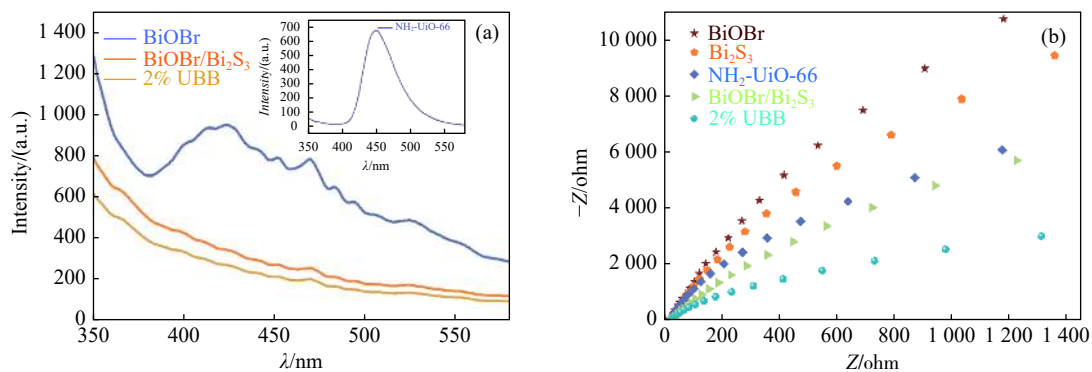


图 3 (a) NH₂-UiO-66、BiOBr、BiOBr/Bi₂S₃ 和 2% UBB 的荧光吸收曲线; (b) BiOBr、Bi₂S₃、NH₂-UiO-66、BiOBr/Bi₂S₃ 和 2% UBB 的阻抗曲线

利用电化学工作站研究了制备的 5 种光催化剂的电流阻抗现象。从图 3(b) 可以看到, 圆弧半径的大小排序为 BiOBr > Bi₂S₃ > NH₂-UiO-66 > BiOBr/Bi₂S₃ > 2% UBB。二元复合光催化剂的光生载流子复合率比 BiOBr 和 Bi₂S₃ 更低, 说明 BiOBr/Bi₂S₃ 复合形成的异质结显著提高了电荷的传导和分离效率。具有较多活性位点的 NH₂-UiO-66 的引入, 使得光生电子空穴对的分离效率进一步提高, 因此 2% UBB 具有最小的圆弧半径, 进一步证明其具有最佳的光催化活性。

2.3 光催化性能评价

2.3.1 BiOBr : Bi₂S₃ 的比例对光催化活性的影响

各组分的比例是影响复合光催化剂活性最重要的因素之一。在所制备的光催化剂中, BiOBr 由于其独特的层状晶体结构使得电子空穴对有足够的空间分离, 而 Bi₂S₃ 则是对整个波长的光都有良好的吸收, 对太阳光的利用率很高。如何控制二者的比例从而达到最佳的光催化活性, 对三元复合光催化剂 UBB 的活性强弱有着至关重要的影响。为此, 我们研究了制备过程中 BiOBr 和 Bi₂S₃ 的比例对复合光催化剂光催化活性的影响, 结果如图 4 所示。由图可知: BiOBr 和 Bi₂S₃ 的比例为 4 : 3 时,

过量 Bi₂S₃ 的存在使得光生电子空穴对的分离受到限制, 因此活性明显较低; 当 BiOBr 的含量提高后, 光催化降解效率表现出一定的升高趋势。以上实验结果证明, BiOBr : Bi₂S₃ = 8 : 1 是最佳的摩尔含量配比。由此可见, 各组分的比例直接影响复合光催化剂的光催化性能。

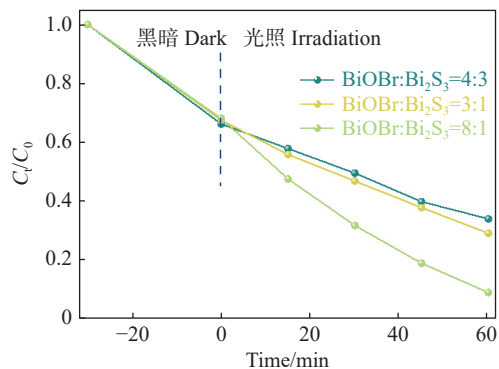


图 4 不同比例的 BiOBr 和 Bi₂S₃ 对亚甲基蓝的光催化降解曲线

2.3.2 NH₂-UiO-66 含量对光催化性能的影响

所制备的光催化剂对 MB 和 RhB 的光催化降解活性如图 5 所示。在黑暗条件下吸附 30 min 后, BiOBr、Bi₂S₃、NH₂-UiO-66 3 种单体都表现出一定的吸附能力, 其中 Bi₂S₃ 的吸附性能更佳, 可能是因为较小直径的纳米棒状结构带来更大的比

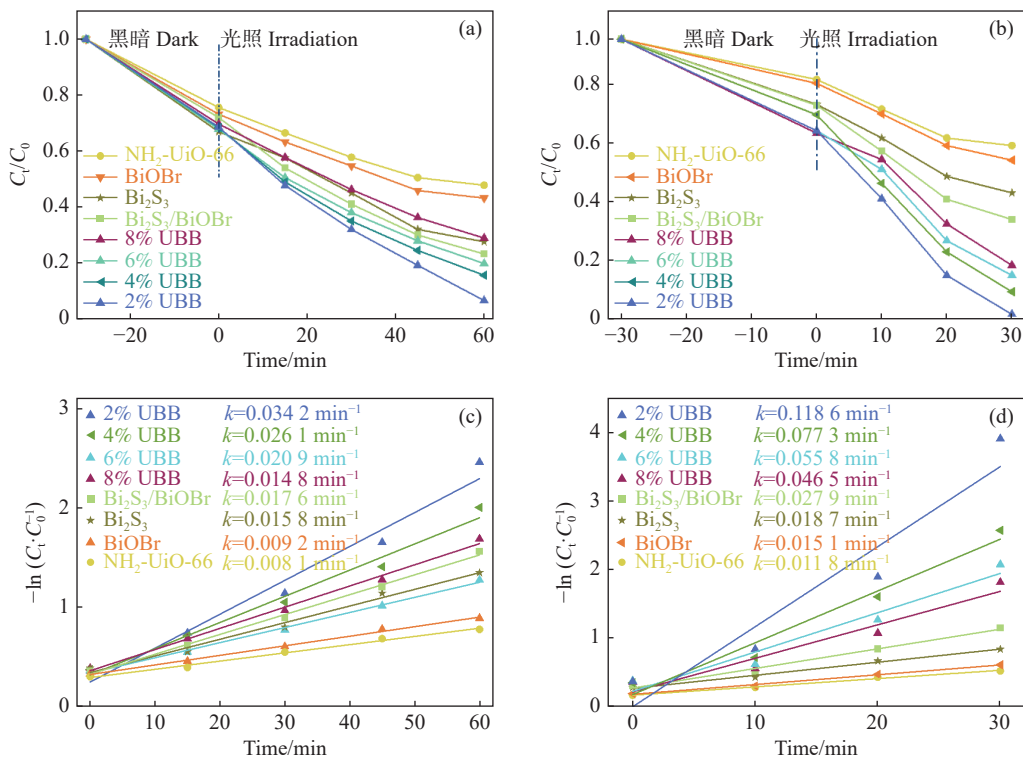


图 5 制备的催化剂对 (a) MB 和 (b) RhB 的降解曲线; 不同样品降解 (c) MB 和 (d) RhB 的光催化反应一级动力学曲线

表面积。同样,因为 Bi_2S_3 的引入,二元复合光催化剂 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{BiOBr}$ 的暗处理吸附效果也较好。在三元复合光催化剂中, $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 的引入以及结晶度和结晶顺序的影响,导致得到的 BiOBr 和 Bi_2S_3 的纳米直径与单体相比更小,UBB 的吸附效果比单体和二元复合光催化剂更好。通过对 MB(20 mg/L) 光照 60 min 和对 RhB 光照 30 min 的光催化活性评价结果可知,UBB 的光催化效果优于单体和 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{BiOBr}$ 。 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 的掺入量对三元复合材料光催化活性的影响见图 5(a) 和图 5(b),随着 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 含量从 2% 增加到 8%,光催化效率呈现降低的趋势。造成这一结果的原因可能是, $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 的特殊结构使其孔隙率较高,在 UBB 晶体制备过程中, $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 含量过多会使部分 BiOBr 和 Bi_2S_3 进入其内部而被包裹,影响了 UBB 对光能的吸收以及电子转移。适量活性位点的引入才能带来更高效的降解率, $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 的引入量为 2% 时,UBB 对 MB 和 RhB 的降解率可分别达到 93.5% 和 98.3% 以上。

$$-\ln(C_t/C_0) = kt \quad (1)$$

式中: C_0 和 C_t 分别是染料的初始浓度和时间 t 时的浓度; k 为反应速率常数, min^{-1} 。根据公式 (1) 对光催化降解的速率进行伪一级动力学计算研究,结果如图 5(c) 和 (d) 所示。2% UBB 对 MB 和 RhB 的一阶反应速率常数分别是 0.0342 min^{-1} 和 0.1186 min^{-1} ,对 MB 和 RhB 的降解速率分别是 BiOBr 和 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 单体的 4 倍和 9 倍左右,和同系列的三元复合材料相比,也达到了 8% UBB 的 2 倍以上。因此,无论从最终的降解效率还是过程中的降解速率比较来看, $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 的含量为 2% 都是最优的选择。

2.3.3 MB 和 RhB 初始浓度对降解率的影响

在实际废水中,污染物的浓度变化很大,研究初始浓度对光催化剂光催化活性的影响具有实际应用价值。本文评价了 2% UBB 在相同光照条件下对不同浓度(20 mg/L、50 mg/L、100 mg/L) MB 和 RhB 的降解效果,结果如图 6 所示。当初始 MB 和 RhB 浓度为 20 mg/L 时,降解率分别为 93.5% 和 98.3%。随着降解对象浓度进一步增加到 50 mg/L,降解率分别降低到 83.2% 和 87.2%,说明较高的初始浓度对光降解过程有明显的影

响。这种现象可以用可见光透过率和中间体的积累来解释。具体来说,高浓度的污染物不可避免地会导致低透光率,而较少的光子会抑制催化剂上电荷的激发。此外,反应过程中生成的中间体增多,加剧了催化剂表面与有机污染物分子的吸附竞争,从而阻碍了污染物的降解。当污染物浓度增加至 100 mg/L 时,相同光照时间内对 MB 和 RhB 的降解率分别为 72.6% 和 78.8%。2% UBB 对高浓度污染物的降解率虽然有所下降,但仍然保持在较高的降解水平,说明构建的双 Z 型 UBB 光催化剂对于实际水环境的污染物降解具有适用性。

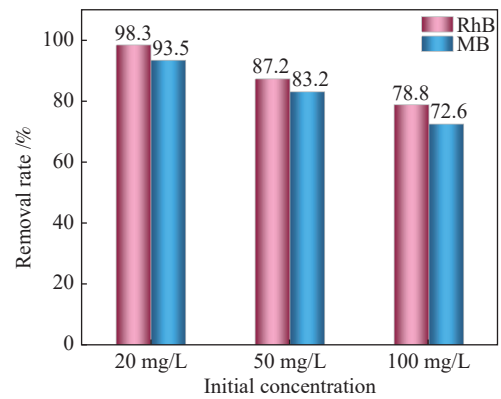


图 6 2% UBB 对不同初始浓度 MB 和 RhB 溶液的光降解率

2.3.4 UBB 的光催化稳定性评价

通过循环使用的手段测试了 UBB 的光催化稳定性。将 2% UBB 用于降解 MB(20 mg/L),然后通过离心将其分离,洗涤烘干,再进行下一次光催化实验,如此循环使用 4 次。降解效率如图 7 所示,经过 4 次循环使用后,对 MB 的降解率为 88% 以上,降解速率也保持了较高的稳定性,表明制备的 UBB 复合光催化材料具有一定的稳定性

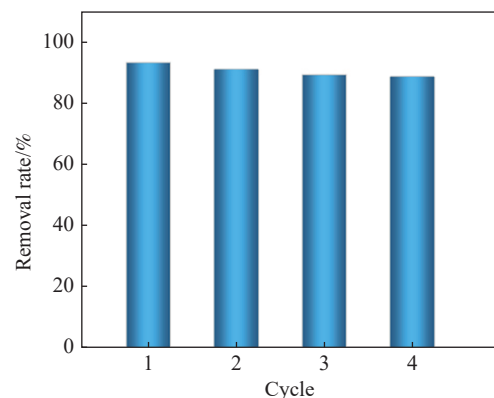


图 7 2% UBB 的 4 次循环降解 MB 结果

能,有利于其更广泛地推广应用。

2.4 光催化机理分析

2.4.1 UV-vis DRS 光谱与 Mott-Schottky 曲线

用 UV-vis DRS 分析光催化剂的光吸收性能,结果如图 8(a) 所示。 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 和 BiOBr 的吸收边带在 450 nm 左右,因此在可见光区域的吸收能力较弱。二元复合光催化剂 $\text{BiOBr/Bi}_2\text{S}_3$ 的吸收能

力显著增强,得益于在整个波长范围内吸收都非常好的 Bi_2S_3 的加入。当引入 2% 的 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 后,吸收有所减弱,但是整体保持较好的吸收,吸收能力的增强会显著影响光催化活性的变化。当然,更重要的是光生载流子的分离率对降解效率起决定性作用。

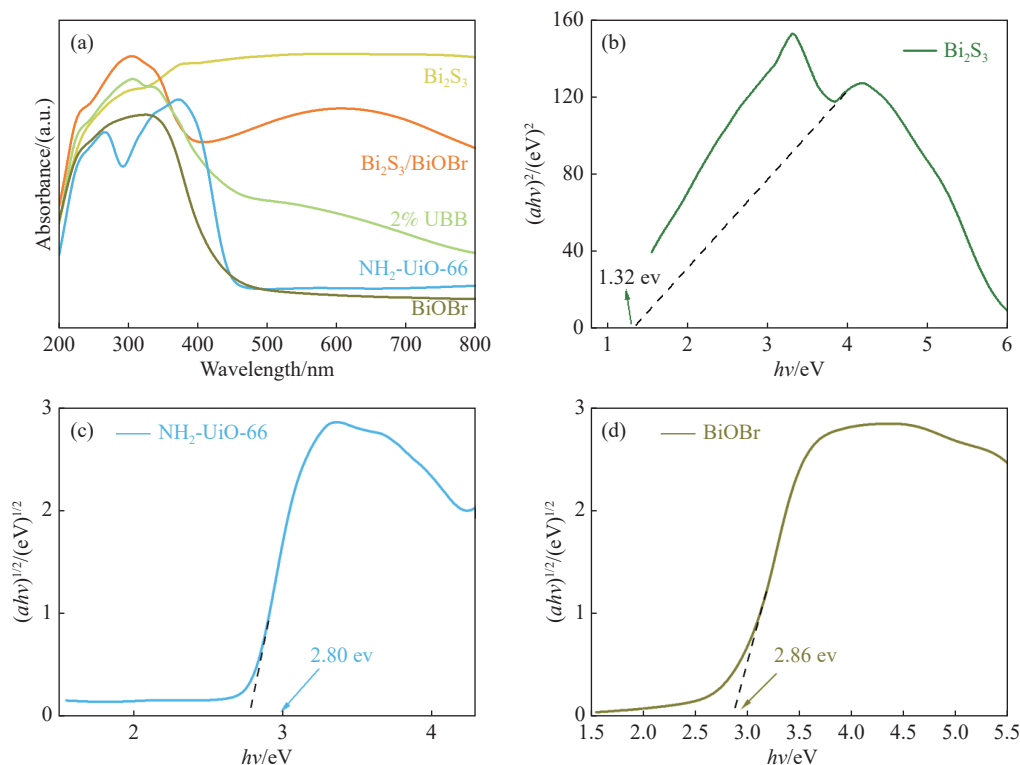


图 8 (a) BiOBr 、 Bi_2S_3 、 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 、 $\text{BiOBr/Bi}_2\text{S}_3$ 和 2% UBB 的紫外可见漫反射曲线; (b) Bi_2S_3 、(c) $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 和 (d) BiOBr 的 Kubelka-Munk 曲线

基于紫外可见漫反射数据,可以进一步计算得到 Kubelka-Munk 曲线,进而推测材料的降解机理。其中, Bi_2S_3 和 BiOBr 是间接过渡半导体催化剂, $n = 4$, 而 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 是直接跃迁的半导体, $n = 1$ 。

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

式中: α 为吸收系数; h 为普朗克常数; ν 为光子频率; A 是比例常数; E_g 为曲线与横坐标相交而获得的截距。利用公式 (2), 计算得到 Kubelka-Munk 曲线, 如图 8(b)–(d) 所示, 进而得到 Bi_2S_3 、 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 、 BiOBr 3 种半导体的禁带宽度值, 分别为 1.32、2.80、2.86 eV。

利用电化学工作站测试了光催化剂的 Mott-Schottky 曲线, 如图 9 所示。进一步计算得到 Bi_2S_3 、 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 、 BiOBr 的平带电势分别为 -0.42 、 -0.83 、

2.7eV (vs. SCE)。因为 $\text{NHE} = \text{SCE} + 0.245\text{V}$, 所以 Bi_2S_3 、 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 、 BiOBr 的标准氢电势分别为 -0.175 、 -0.585 、 2.945eV 。结合曲线图以及查阅文献可知, Bi_2S_3 和 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 的斜率为正, 因此是 n 型半导体, BiOBr 的斜率为负, 因此是 p 型半导体。因此, Bi_2S_3 和 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 的 CB 值分别位于 -0.275 和 -0.685eV (vs. NHE), BiOBr 的 VB 值为 3.045eV (vs. NHE)。结合 UV-vis DRS 推导计算的 Bi_2S_3 、 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 、 BiOBr 的禁带宽度值分别为 1.32、2.80、2.86 eV, 可以得到 Bi_2S_3 和 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 的 VB 值分别为 1.045 和 2.115 eV, BiOBr 的 CB 值位于 0.185 eV。以上能带分布情况的计算结果对于讨论复合光催化剂的机理起着至关重要的作用。

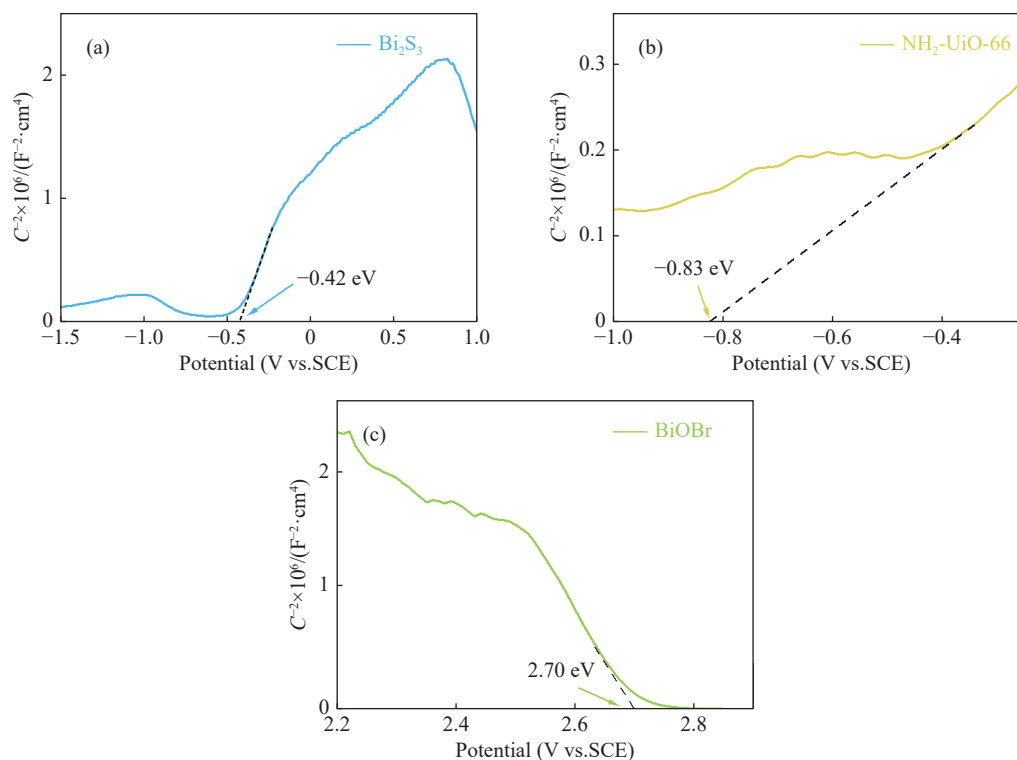


图9 (a) Bi_2S_3 、(b) $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 、(c) BiOBr 的莫特-肖特基曲线

2.4.2 反应活性物种分析

活性物种是光催化反应得以顺利进行的关键。为进一步探索 UBB 的光催化降解机理,通过自由基捕获实验研究了 UBB 在光催化降解 MB 过程中发挥主要作用的主要活性物种。将 3 种捕获剂异丙醇 (IPA)、苯醌 (BQ) 和乙二胺四乙酸二钠 (EDTA-2Na) 分别添加到反应溶液中,用以捕获羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$)、超氧负离子 ($\cdot\text{O}_2^-$) 和空穴 (h^+), 结果如图 10 所示。IPA 的加入使得光催化降解率下降了 40% 左右, 表明该体系中的羟基自由基发挥了一定的活性作用。捕获剂 BQ 的加入对光催化降解率影响不大, 因此可以推测, 尽管 Mott-Schottky

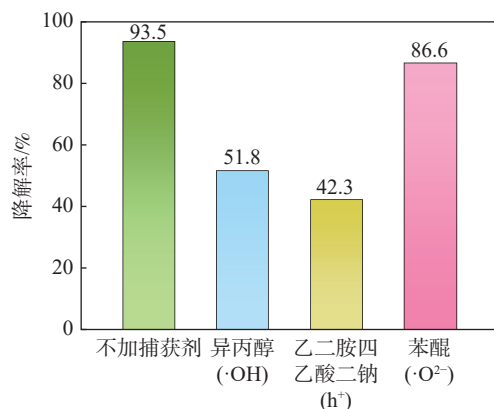


图 10 加入不同捕获剂后 UBB 的光催化降解率对比

结果表明 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 的 CB 值高于 $E(\text{O}_2/\cdot\text{O}_2^-) = -0.33 \text{ eV}$, 但其含量过低无法产生足够的光生电子还原氧气分子。EDTA-2Na 的加入导致光催化降解率降低到 41.2%。产生该现象的原因是, 在结晶过程中产生的大量层状 BiOBr 晶体被光照激发转移了光生电子后, 留下了大量具有氧化性能的 h^+ , 其不仅将水分子氧化为 $\cdot\text{OH}$, 在污染物的降解上也发挥了主要的作用。

2.4.3 双 Z 型光催化机理

基于以上 UV-vis DRS 谱图、Mott-Schottky 曲线的结果, 提出了一种可能的电子转移机制, 见图 11。在可见光的驱动下, BiOBr 、 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 和 Bi_2S_3 都能被激发产生光生电子空穴对。大量存在的 BiOBr 纳米粒子因其特有的层状晶体结构, 使得更多的光生电子可以转移到其导带上, 然后分别转移到复合在其中的 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 和 Bi_2S_3 的价带上, 留下了大量的空穴发挥氧化能力。其中, $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 独特的晶体结构使其拥有较多的反应活性位点以及电子传导能力, 自身激发以及从 BiOBr 的 CB 上转移来的光生电子可以更快地转到其 CB 上, 将溶解的氧气分子被还原成 $\cdot\text{O}_2^-$ 。不过, 因其含量较低, 产生的光生电子发挥的作用有限, 更多的

是协助 BiOBr 转移电子, 提高光生载流子的分离效率。另一方面, Bi_2S_3 提高了复合体系对可见光的利用率, 并降低了 BiOBr 光生载流子的复合率。因此, 在 BiOBr 的 VB 上留下的大量空穴便发挥了重要作用, 将水分子氧化为 $\cdot\text{OH}$ 。

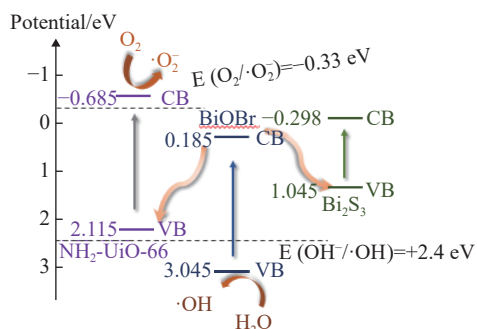


图 11 UBB 的光催化机理

3 结论

1) UBB 中, $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 、 BiOBr 与 Bi_2S_3 单体之间形成的双 Z 型异质结构, 可以延长可见光响应范围, 增强可见光吸收能力, 提高单体之间的协同效应, 从而提高复合光催化剂光生载流子分离效率。

2) 各组分的比例直接影响复合光催化剂的光催化性能, $\text{BiOBr} : \text{Bi}_2\text{S}_3 = 8 : 1$ 、 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 含量为 2% 时, 制备的 UBB 的光催化活性最好, 对 MB (20 mg/L) 的降解率在 60 min 能达到 93.5%, 对 RhB (20 mg/L) 的降解率在 30 min 可达 98.3%; MB 和 RhB 初始浓度提高到 100 mg/L, 光催化降解率仍保持在 70% 以上; 将 UBB 分离后进行 4 次循环试验, UBB 的光催化活性无明显降低。

3) 对可见光敏感的 Bi_2S_3 使 UBB 能够激发更多的光生载流子, 其光吸收特性得到改善; Bi_2S_3 和 BiOBr 异质结的形成, 以及具有更多活性位点的 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 的引入, 提高了载流子性能和分离效率。

4) UBB 中降解污染物的主要活性物种是羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 和空穴 (h^+), 结合 UV-vis DRS 谱图、Mott-Schottky 曲线, 提出了适用于 UBB 三元复合体系的双 Z 型电子转移机制。

参 考 文 献

[1] 郝迪. 抗生素在水环境中的生态效应及危害防御[J]. 现代农村科技, 2019(4): 101.

[2] 陆一达, 刘国光, 王枫亮, 等. $\text{ZnFe}_2\text{O}_4 / \text{TiO}_2$ 复合材料的制备及其在模拟太阳光下光催化降解吡啶美辛的动力学和机理研究[J]. 环境化学, 2017, 36(12): 2550 - 2557.

[3] 习海玲, 韩世同, 左言军, 等. TiO_2 光催化降解乙酰甲胺磷[J]. 环境化学, 2008(5): 559 - 564.

[4] REDDY P A K, REDDY P V L, KWON E, et al. Recent advances in photocatalytic treatment of pollutants in aqueous media[J]. Environment International, 2016, 91: 94 - 103.

[5] 万建新, 任学昌, 刘宏伟, 等. $\text{ZnO/g-C}_3\text{N}_4$ 复合型光催化剂的制备及其光催化性能[J]. 环境化学, 2018, 37(4): 792 - 797.

[6] MAJHI D, DAS K, MISHRA A, et al. One pot synthesis of $\text{CdS/BiOBr/Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$: A novel ternary double Z-scheme heterostructure photocatalyst for efficient degradation of atrazine[J]. Applied Catalysis B:Environmental, 2020, 260: 118222.

[7] LUO J M, ZHANG S Q, SUN M. A critical review on energy conversion and environmental remediation of photocatalysts with remodeling crystal lattice, surface and interface[J]. ACS Nano, 2019, 13(9): 9811 - 9840.

[8] YANG Q H, XU Q. Metal-organic frameworks meet metal nanoparticles: synergistic effect for enhanced catalysis[J]. Chemical Society Reviews, 2017, 46(15): 4774 - 4808.

[9] ZHENG J J, JIAO Z B. Modified Bi_2WO_6 with metal-organic frameworks for enhanced photocatalytic activity under visible light[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2017, 488: 234 - 239.

[10] GUO J, WAN Y, ZHU Y, et al. Advanced photocatalysts based on metal nanoparticle/metal-organic framework composites[J]. Nano Research, 2020, 14(7): 2037 - 2052.

[11] 彭钦天, 田海林, 顾彦, 等. $\text{MIL-53(Fe)/g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料的制备及其光催化性能[J]. 环境化学, 2020, 39(8): 2120 - 2128.

[12] CHEN X, CAI Y, LIANG R, et al. $\text{NH}_2\text{-UiO-66(Zr)}$ with fast electron transfer routes for breaking down nitric oxide via photocatalysis[J]. Applied Catalysis B:Environmental, 2020, 267(15): 118687.

[13] DU Q, WU P, SUN Y, et al. Selective photodegradation of tetracycline by molecularly imprinted $\text{ZnO@NH}_2\text{-UiO-66}$ composites[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 390: 124614.

- [14] CHEN X, CAI Y, LING R, et al. $\text{NH}_2\text{-UiO-66(Zr)}$ with fast electron transfer routes for breaking down nitric oxide via photocatalysis[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2020, 267: 118687.
- [15] 陈倩, 吴一楠, 蒋天遥, 等. UiO-66(Zr) @多孔陶瓷复合材料的制备及对络合态重金属 EDTA-Cu(II) 的去除[J]. *环境化学*, 2020, 39(3): 677 – 686.
- [16] YANG H F, JIE Y W, RONG F D, et al. Temperature modulation of defects in $\text{NH}_2\text{-UiO-66(Zr)}$ for photocatalytic CO_2 reduction[J]. *RSC Advances*, 2019, 9: 37733 – 37738.
- [17] WANG X, CHEN W, ZHANG L, et al. Uncoordinated amine groups of metal-organic frameworks to anchor single Ru sites as chemoselective catalysts toward the hydrogenation of quinoline[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(28): 9419 – 9422.
- [18] ZHAO C, ZHANG Y, JIANG H, et al. Combined effects of octahedron $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ and flowerlike ZnIn_2S_4 microspheres for photocatalytic dye degradation and hydrogen evolution under visible light[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(29): 18037 – 18049.
- [19] ZHAO H, YANG X, XU R, et al. $\text{CdS/NH}_2\text{-UiO-66}$ hybrid membrane reactors for the efficient photocatalytic conversion of CO_2 [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(41): 20152 – 20160.
- [20] XIE X F, DAO X Y, ZHANG X Y, et al. Synergistic effect of CdS and $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ on photocatalytic reduction of CO_2 under visible light irradiation[J]. *Chemistry Select*, 2020, 5(13): 4001 – 4007.
- [21] XU H Q, YANG S, MA X, et al. Unveiling charge separation dynamics in CdS/MOF composites for enhanced photocatalysis[J]. *Acs Catalysis*, 2018, 8(12): 116159 – 11621.
- [22] SU Y, ZHANG Z, LIU H, et al. $\text{Cd}_0.2\text{Zn}_0.8\text{S}@\text{UiO-66-NH}_2$ nanocomposites as efficient and stable visible-light-driven photocatalyst for H_2 evolution and CO_2 reduction[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2017, 200: 448 – 457.
- [23] WANG Y, KANG C, XIAO K, et al. Fabrication of $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{MOFs}$ composites without noble metals for enhanced photoreduction of Cr(VI) [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 241: 116703.
- [24] DING Y, ZHANG X, ZHANG N, et al. A visible-light driven $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{ZIF-8}$ core-shell heterostructure and synergistic photocatalysis mechanism[J]. *Dalton Trans*, 2017, 10: 1039.
- [25] CUI Y, JIA Q, LI H, et al. Photocatalytic activities of $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{BiOBr}$ nanocomposites synthesized by a facile hydrothermal process[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 290:233 – 239.
- [26] HONG Y Z, LI C S. In situ synthesis of a nanoplate-like Bi-based heterojunction for photocatalytic degradation of ciprofloxacin[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2017, 224: 69 – 77.
- [27] JIAO H P, YU X, LIU Z Q, et al. One-pot synthesis of heterostructured $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{BiOBr}$ microspheres with highly efficient visible light photocatalytic performance[J]. *RSC Advances*, 2015, 5:16239 – 16249.
- [28] XU F, XU C, WU D, et al. $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{BiOBr}$ hybrid structure prepared via anion exchange for enhanced photocatalytic nitrogen fixation performance[J]. *Materials Letters*, 2019, 253:1839 – 186.
- [29] LONG Z, ZHANG G, DU H, et al. Preparation and application of $\text{BiOBr-Bi}_2\text{S}_3$ heterojunctions for efficient photocatalytic removal of Cr(VI) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 407: 124394 – 124394.
- [30] EI-SHEIKH S, AZZAM A, GEIOUSHY R A, et al. Visible-light-driven 3D hierarchical $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{BiOBr}$ hybrid structure for superior photocatalytic Cr(VI) reduction - ScienceDirect[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 857: 157513.

(编校:夏书林)