

溶剂热法制备 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{BiOI}$ 复合光催化材料及对四环素的降解应用

高艳林 景红霞 李龙祥 王旭 杨晓峰

Preparation of $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{BiOI}$ composite photocatalytic material by solvothermal method and its application to the degradation of tetracycline

GAO Yanlin, JING Hongxia, LI Longxiang, WANG Xu, YANG Xiaofeng

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210513.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

带状 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 异质结光催化剂光催化降解四环素

Photocatalytic degradation of tetracycline by band-like $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ heterojunction photocatalyst

复合材料学报. 2021, 38(5): 1535–1542 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200826.001>

$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{WO}_6$ 直接Z-scheme异质结的制备、表征及光催化还原U(VI)的性能

Preparation and characterization of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{WO}_6$ direct Z-scheme heterojunction and photocatalytic reduction of U(VI) under visible light irradiation

复合材料学报. 2021, 38(8): 2646–2654 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201111.004>

Bi/WO_3 复合光催化材料的制备及其抗菌性能

Preparation of Bi/WO_3 composite photocatalytic materials with antibacterial properties

复合材料学报. 2021, 38(12): 4198–4204 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210312.002>

$\text{TiO}_2\text{-g-C}_3\text{N}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 复合异质结构催化材料在水处理中的应用

Application of $\text{TiO}_2\text{-g-C}_3\text{N}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ composite heterogeneous catalytic materials in water treatment

复合材料学报. 2021, 38(9): 3044–3052 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201130.002>

$\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{MIL-101 (Cr)}$ 磁性复合光催化材料的制备及其光催化性能

Preparation and photocatalytic activity of magnetic $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{MIL-101(Cr)}$ composites

复合材料学报. 2017, 34(7): 1596–1602 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20161018.007>

$\text{MoS}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$ 复合光催化剂的制备及其可见光催化性能

Preparation of $\text{MoS}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$ composite photocatalyst and its visible-light-driven photocatalytic activity

复合材料学报. 2019, 36(7): 1716–1727 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20181017.002>

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20210513.001

溶剂热法制备 Bi₂O₃/BiOI 复合光催化材料
及对四环素的降解应用



分享本文

高艳林, 景红霞*, 李龙祥, 王旭, 杨晓峰
(中北大学 理学院, 太原 030051)

摘 要: 四环素作为一种广泛使用的抗生素, 长期存在于水环境中难以自然降解, 对生态环境和人类健康有很大危害。采用简单的室温搅拌法和溶剂热法制备了 BiOI 和 Bi₂O₃/BiOI 光催化剂, 通过 XRD、SEM、FTIR、UV-Vis DRS、PL 和 EIS 等手段对材料的形貌和结构进行了表征, 并考察了不同制备条件对 Bi₂O₃/BiOI 复合光催化材料在模拟太阳光下对四环素降解效果的影响。结果表明, 当 Bi₂O₃ 与 BiOI 的摩尔比为 0.8 : 1 时, 在 pH=5、180℃ 下反应 20 h 得到的 Bi₂O₃/BiOI 复合光催化材料对四环素的降解效果最佳, 在 3 h 内对四环素的降解率可达 75%, 其动力学速率常数分别是单一 BiOI、Bi₂O₃ 的 1.75 倍和 1.56 倍。还提出了一种二元异质结光催化剂的催化机制用于解释提高的光催化活性。

关键词: 溶剂热法; Bi₂O₃/BiOI; 光催化; 四环素; 催化机制

中图分类号: O643.36 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2022)02-0677-08

Preparation of Bi₂O₃/BiOI composite photocatalytic material by solvothermal method
and its application to the degradation of tetracycline

GAO Yanlin, JING Hongxia*, LI Longxiang, WANG Xu, YANG Xiaofeng
(School of Science, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: As a widely used antibiotic, tetracycline exists in water environment for a long time and is difficult to be degraded naturally, which does great harm to ecological environment and human health. BiOI and Bi₂O₃/BiOI photocatalysts were prepared by simple room temperature stirring method and solvothermal method. The morphology and structure of the materials were characterized by XRD, SEM, FTIR, UV-Vis, PL and EIS. The effects of different preparation conditions on the degradation of tetracycline by Bi₂O₃/BiOI composite photocatalytic material under simulated sunlight were investigated. The results show that when the molar ratio of Bi₂O₃ to BiOI is 0.8 : 1, the reaction pH is 5, the reaction temperature is 180℃, the reaction time is 20 h, the composite photocatalytic material has the best degradation effect on tetracycline, which can reach 75% in 3 h. And the kinetic rate constants are 1.75 times and 1.56 times of that of single BiOI and Bi₂O₃, respectively. A catalytic mechanism of binary heterojunction photocatalyst is proposed to explain the improved photocatalytic activity.

Keywords: solvothermal method; Bi₂O₃/BiOI; photocatalysis; tetracycline; catalytic mechanism

近年来随着工业的快速发展, 水污染问题受到越来越多的关注。其中的一部分污染是由抗生素引起的, 如阿莫西林、青霉素、四环素等^[1-5]。四环素(Tetracycline, TC)作为一种普遍使用的抗生素, 因其独特的抗菌作用而被广泛应用于人类

疾病的治疗。然而 TC 长期存在于水环境中难以自然降解, 对生态环境和人类健康有很大危害^[6-10]。因此, 开发一种有效的解决方案来去除水环境中难降解的抗生素是极其重要的。半导体光催化技术因其具有环境友好、无污染、低能耗等优点引

收稿日期: 2021-03-01; 修回日期: 2021-04-26; 录用日期: 2021-05-06; 网络首发时间: 2021-05-13 15:16:59

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210513.001>

基金项目: 山西省自然科学基金(201901D111138); 山西省回国留学人员科研资助项目(2019)

通信作者: 景红霞, 博士, 副教授, 研究生导师, 研究方向为超细材料的制备及应用 E-mail: jhx820215@126.com

引用格式: 高艳林, 景红霞, 李龙祥, 等. 溶剂热法制备 Bi₂O₃/BiOI 复合光催化材料及对四环素的降解应用 [J]. 复合材料学报, 2022, 39(2): 677-684.
GAO Yanlin, JING Hongxia, LI Longxiang, et al. Preparation of Bi₂O₃/BiOI composite photocatalytic material by solvothermal method and its application to the degradation of tetracycline [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(2): 677-684(in Chinese).

起了广泛的研究,成为当今处理有机污染物最有前景的方法之一^[11-13]。

在各种光催化剂中, $\text{BiOX}(X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$ 因其特殊的层状结构、适宜的禁带宽度和较高的稳定性,被广泛用于光降解有机污染物和光催化分解水^[14-15]。其中 BiOI 具有较窄的禁带宽度 (1.77~1.92 eV) 和较宽的可见光响应范围,但由于光生电子空穴对的高复合率,其光催化性能并不理想。将 BiOI 与其他半导体材料相结合被认为是增强光催化性能最有前途的策略,2个或2个以上半导体相结合可以形成半导体/半导体异质结,通过提高光生电子空穴对的分离速率从而提高光催化活性。

Bi_2O_3 的带隙介于 2.1~2.8 eV 之间,由于其具有较强的可见光区响应、无毒、电化学稳定性高、热稳定性好和低成本等特性^[16-18],是一种很有前途的可见光光催化候选材料,可与其他半导体材料形成异质结结构。如 $\text{CdS}/\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ ^[19]、 $\text{GO}/\text{AgI}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ ^[20]、 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ ^[21]、 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnS}$ ^[22] 等。

Wei 等^[23] 采用一锅沉淀法在多孔 Bi_2O_3 纳米棒上成功沉积了 BiOI 纳米片。结果表明:与原始 Bi_2O_3 和 BiOI 相比,50% $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{BiOI}$ 复合材料具有更高的光生电子空穴对分离效率和更大的比表面积,在可见光照射下,其光催化还原 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的活性显著增强。此外,50% $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{BiOI}$ 复合材料还具有优异的光化学稳定性和可回收性。Li 等^[24] 采用化学刻蚀法制备了 $\text{BiOI}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 异质结,在降解苯酚和 4-氯苯酚 (4-CP) 方面表现出良好的光催化活性。其光催化性能的提高是由于 $\text{BiOI}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 异质结的形成促进了电子空穴对的有效分离,并提出了光生电荷转移的过程。

目前所制备的同类光催化剂大多数用于去除水环境中的重金属离子和有机染料等,对降解抗生素类药物的研究较少。本文采用简单的溶剂热法制备了 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{BiOI}$ 复合光催化材料,在模拟太阳光照射下通过降解四环素研究了其光催化性能,探究了 BiOI 与 Bi_2O_3 不同摩尔比、反应温度、反应时间、pH 等条件对光催化性能的影响。并通过活性物种捕捉实验提出了 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{BiOI}$ 复合光催化材料降解四环素可能的机制。

1 实验材料和方法

1.1 原材料

五水硝酸铋 (上海麦克林生化有限公司, AR)、碘化钾 (天津市大茂化学试剂厂, AR)、乙二醇

(天津市北辰方正试剂厂, AR)、四环素 (上海麦克林生化有限公司, AR)。

1.2 实验仪器

EL104 型电子天平 (梅特勒-托利多有限公司)、HC-3018 型高速离心机 (安徽中科中佳科学仪器有限公司)、TGL-5A 台式离心机 (常州润华电器有限公司)、KSW-4D-I2 型马弗炉 (北京中兴伟业仪器有限公司)、HJ-1 型磁力加热搅拌器 (红杉实验设备厂)、101-1A 型电热鼓风干燥箱 (北京中兴伟业仪器有限公司)、721 型可见分光光度计 (上海仪电分析仪器有限公司)、KQ5200E 型超声波清洗器 (昆山市超声仪器有限公司)、250 W 金卤灯 (上海亚明)。

1.3 实验内容

1.3.1 BiOI 光催化材料的制备

称取 1 mmol 五水硝酸铋置于 15 mL 乙二醇中,超声处理 15 min 以获得均匀悬浮液。在不断搅拌下向其中逐滴加入 10 mL 含 1 mmol 碘化钾的水溶液,继续搅拌 2 h。将产物离心,用水和无水乙醇洗涤数次,在 80℃ 下干燥 12 h 得到红色的 BiOI 。

1.3.2 Bi_2O_3 光催化材料的制备

称取一定量的五水硝酸铋,在 600℃ 的马弗炉里煅烧 4 h,冷却至室温后,将产物研磨成粉末状,得到淡黄色的 Bi_2O_3 。

1.3.3 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{BiOI}$ 复合光催化材料的制备

将 1 mmol 五水硝酸铋置于 15 mL 乙二醇中,超声处理 15 min 以获得均匀悬浮液。在不断搅拌下向其中逐滴加入 10 mL 含 1 mmol 碘化钾的水溶液,继续搅拌 2 h。在此期间,用 1 mol/L 的 H_2SO_4 溶液将混合液的 pH 调至 5。然后向上述溶液中加入 0.8 mmol 已制备好的 Bi_2O_3 ,继续搅拌 1 h。将得到的混合溶液转移至 50 mL 聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压反应釜中,在 180℃ 下反应 20 h。自然冷却至室温后,将产物离心,用水和无水乙醇洗涤数次,在 80℃ 下干燥 12 h,得到 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{BiOI}$ 复合光催化材料。

1.3.4 光催化性能测试

使用 250 W 金卤灯模拟太阳光照射,通过降解四环素来评价所制备样品的光催化性能。取 50 mg 制得的光催化材料放入装有 100 mL 25 mg/L TC 溶液的烧杯中,黑暗搅拌 30 min 达到吸附-脱附平衡。然后将混合液置于光反应器中,光照开始计时,每隔 20 min 取 3 mL 样,将样品放入离心机

中离心取其上层清液并测定吸光度。计算四环素的残余率：

$$\eta = C/C_0 \times 100\% = A/A_0 \times 100\%$$

式中：C 和 C₀ 分别表示 t 时刻和初始四环素的质量浓度 (mg·L⁻¹)；A 和 A₀ 分别表示 t 时刻和初始四环素的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 Bi₂O₃/BiOI 复合光催化材料的晶相结构

BiOI、Bi₂O₃ 和 Bi₂O₃/BiOI 的 XRD 图谱如图 1 所示。BiOI 曲线在 9.658°、29.645°、31.657°、37.392°、45.666°、51.345°、55.15°、66.344°和 74.09°处出现的衍射峰分别对应 BiOI(JCPDS 10-0445) 的 (001)、(102)、(110)、(112)、(104)、(114)、(212)、(214) 和 (302) 晶面。Bi₂O₃ 在 21.722°、25.757°、27.377°、33.241°、35.406°、37.595°、42.353°、46.305°、52.373°和 58.563°处出现的衍射峰分别对应 Bi₂O₃(JCPDS 41-1449) 的(020)、(002)、(120)、(200)、(031)、(112)、(122)、(041)、(-321)和 (-331) 晶面。Bi₂O₃/BiOI 同时出现了 Bi₂O₃ 和 BiOI 的主要衍射峰，说明本实验成功制备了 Bi₂O₃/BiOI 复合光催化材料。

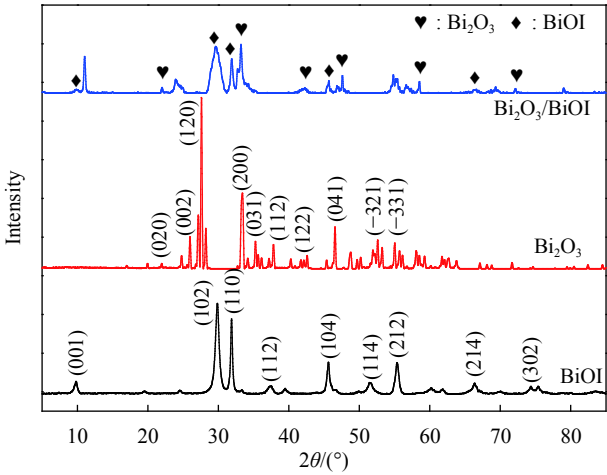


图 1 不同光催化材料的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of different photocatalytic materials

2.2 Bi₂O₃/BiOI 复合光催化材料的微观形貌

通过 SEM 分析了所制备光催化材料的微观形貌，结果如图 2 所示。可以看出，所制备的 BiOI 是由纳米片自组装形成的花状微球；单一 Bi₂O₃ 呈现出不同尺寸、不规则的块状结构。从图 2(c) 可以看出，当 BiOI 与 Bi₂O₃ 复合后，块状 Bi₂O₃ 均匀分散在花状微球的 BiOI 表面。

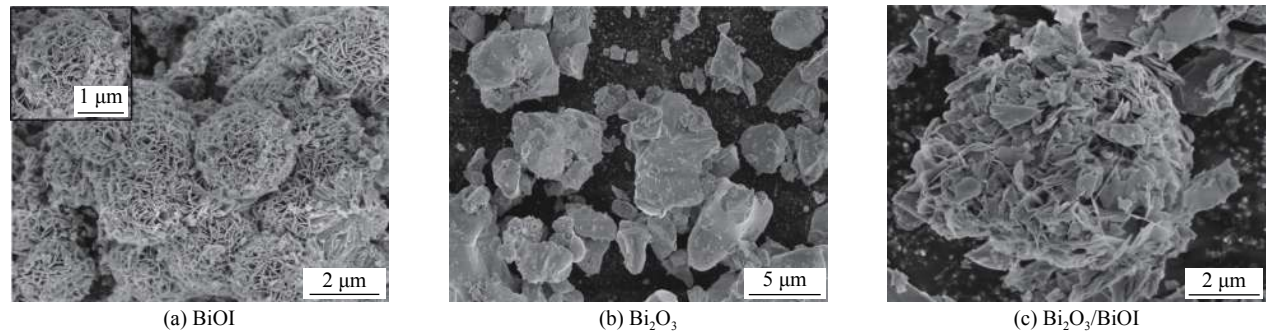


图 2 不同光催化材料的 SEM 图像

Fig. 2 SEM images of different photocatalytic materials

2.3 Bi₂O₃/BiOI 复合光催化材料的结构

样品的 FTIR 图谱如图 3 所示。499 cm⁻¹ 和 760 cm⁻¹ 处是 BiOI 的特征吸收峰，1 617 cm⁻¹ 处的吸收峰对应 Bi₂O₃ 中 Bi—O 键的弯曲振动，再次表明 BiOI 和 Bi₂O₃ 成功复合在一起。

2.4 Bi₂O₃/BiOI 复合光催化材料的光学性能

利用 UV-Vis DRS 分析了所制备样品的光学吸收性能，如图 4 所示。可以看出，纯 BiOI 的吸收边缘位于 681 nm 处，纯 Bi₂O₃ 的吸收边缘位于 477 nm，Bi₂O₃/BiOI 复合光催化材料的光吸收边缘位于 617 nm。与纯 BiOI 相比，Bi₂O₃/BiOI 复合

光催化材料的光吸收边缘有轻微的蓝移，这是由于与 Bi₂O₃ 耦合造成的，但其光吸收范围仍然很宽。

不同光催化材料的紫外漫反射 (αhν)^{1/2}-hν 转换图如图 5 所示。根据 Kubelka-Munk 公式，纯 BiOI、Bi₂O₃ 和 Bi₂O₃/BiOI 对应的禁带宽度 E_g 值分别为 1.82 eV、2.60 eV 和 2.01 eV。

2.5 Bi₂O₃/BiOI 复合光催化材料光生电子空穴对的分离

利用荧光强度来分析光生电子空穴对的复合速率，荧光强度越小，则光生电子复合速率越低，图 6 为不同光催化材料的荧光光谱。可以看出，

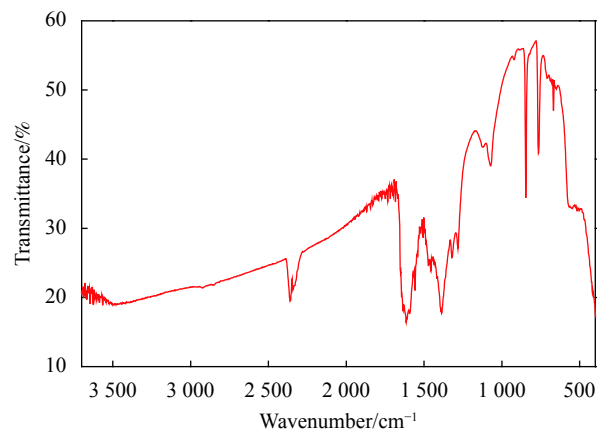


图 3 Bi₂O₃/BiOI 复合光催化材料的 FTIR 图谱

Fig. 3 FTIR spectra of Bi₂O₃/BiOI composite photocatalytic material

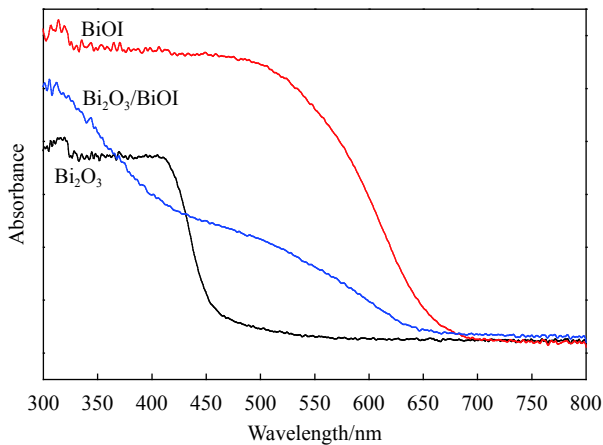


图 4 不同光催化材料的紫外漫反射图谱

Fig. 4 UV-Vis DRS of different photocatalytic materials

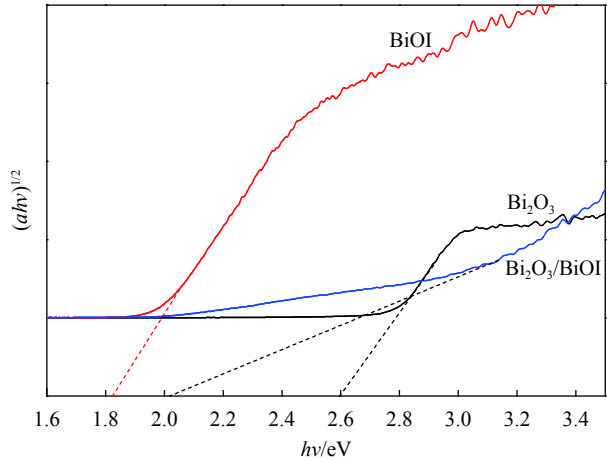


图 5 不同光催化材料的禁带宽度

Fig. 5 Band gaps of different photocatalytic materials

在 520 nm 处, Bi₂O₃/BiOI 的荧光强度低于单一 BiOI 和 Bi₂O₃, 表明复合光催化材料的光生电子空穴对复合速率最低, 光催化活性最高。

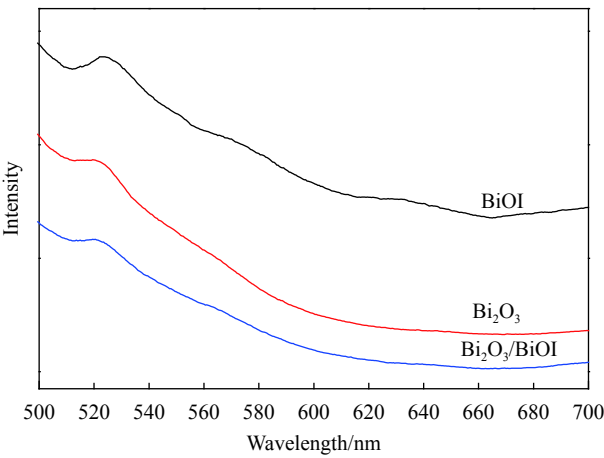


图 6 不同光催化材料的荧光光谱图

Fig. 6 Fluorescence spectroscopy of different photocatalytic materials

通过电化学阻抗法研究了不同光催化材料的电荷转移效率, 结果如图 7 所示。Bi₂O₃/BiOI 的圆弧半径小于单一 BiOI 和 Bi₂O₃, 说明其电荷转移电阻较低, 电导率增强。电化学阻抗图表明 Bi₂O₃/BiOI 能增强光生电子空穴对的电荷转移能力, 提高其分离效率, 这与荧光分析的结果一致。

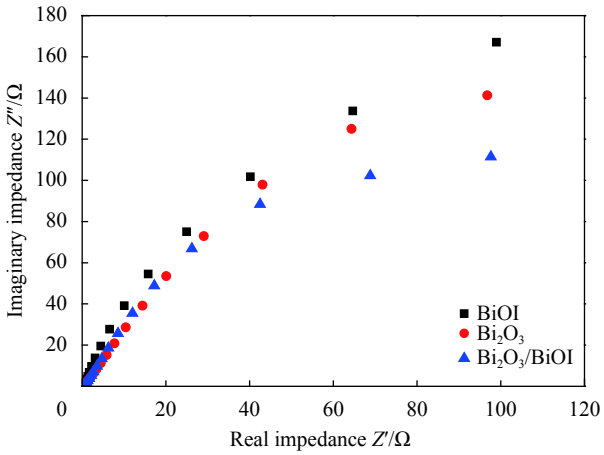


图 7 不同光催化材料的阻抗图

Fig. 7 Impedance diagrams of different photocatalytic materials

2.6 Bi₂O₃/BiOI 复合光催化材料的性能

2.6.1 不同制备条件对光催化性能的影响

通过探究反应物的不同摩尔比、反应温度、反应时间及 pH 对所制备材料的光催化性能的影响。从图 8(a)~8(d) 可以看出: 当 Bi₂O₃ 与 BiOI 的摩尔比为 0.8 : 1 时, 在 pH=5、180℃ 下反应 20 h 得到的 Bi₂O₃/BiOI 复合光催化材料对四环素的降解效果最佳, 在 3 h 内对四环素的降解率可达 75%。

2.6.2 光催化性能

通过在模拟太阳光照射下降解四环素来评价

所制备样品的光催化性能, 图 9(a) 为模拟太阳光照射下降解四环素的曲线图。在 3 h 内, BiOI、Bi₂O₃、Bi₂O₃/BiOI 对四环素的降解率分别为 55%、57%、75%。图 9(b) 为模拟太阳光照射下降解四环

素的动力学曲线, Bi₂O₃/BiOI 的动力学速率常数 (0.007 min⁻¹) 分别是 BiOI(0.004 min⁻¹)、Bi₂O₃ (0.0045 min⁻¹) 的 1.75 倍、1.56 倍。因此, 所制备出的 Bi₂O₃/BiOI 具有较高的光催化活性。

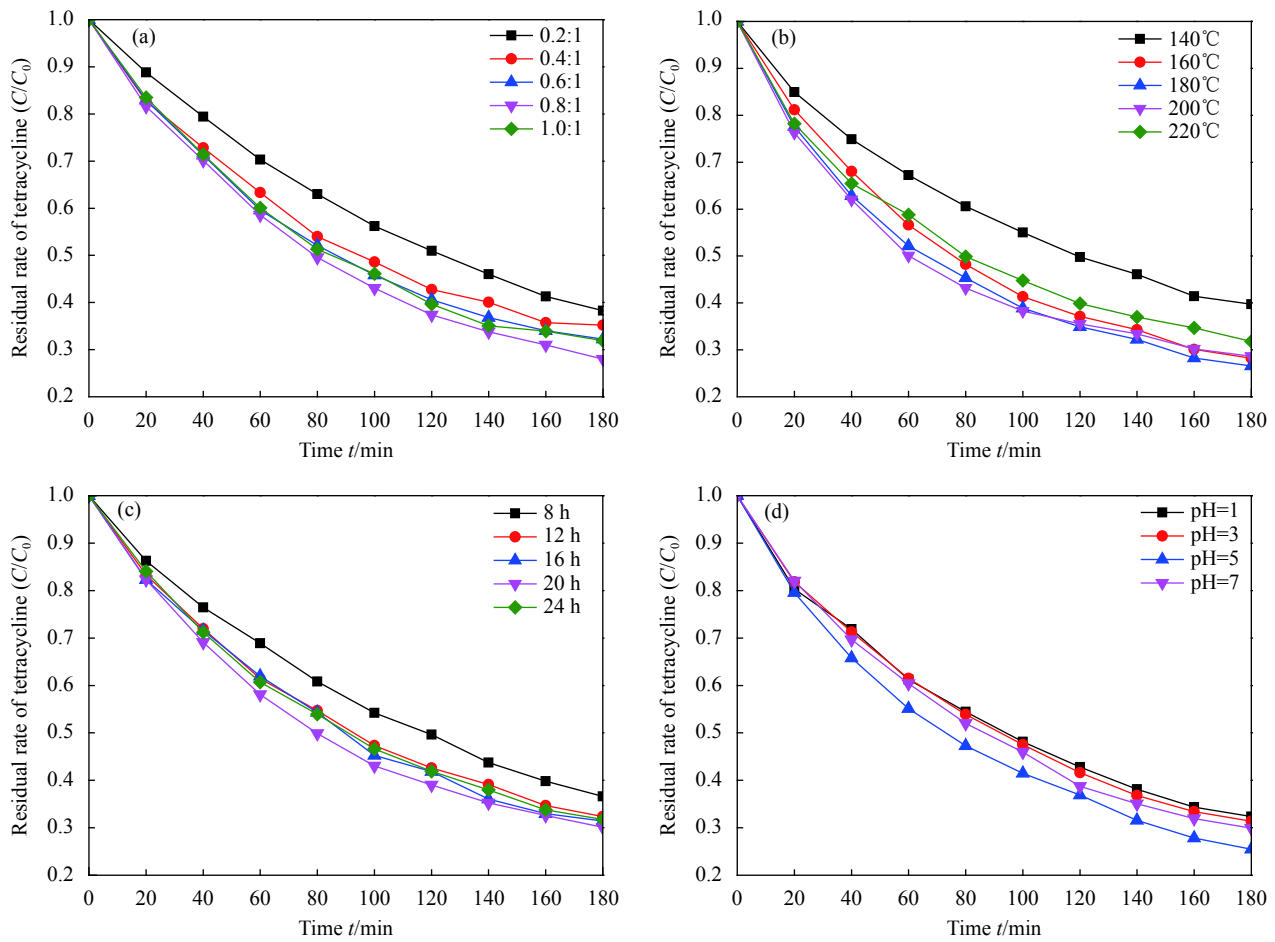


图 8 不同摩尔比 (a)、反应温度 (b)、反应时间 (c) 及 pH (d) 对 Bi₂O₃/BiOI 光催化材料性能的影响

Fig. 8 Effects of different molar ratios (a), reaction temperature (b), reaction time (c) and pH (d) on the properties of Bi₂O₃/BiOI photocatalytic material

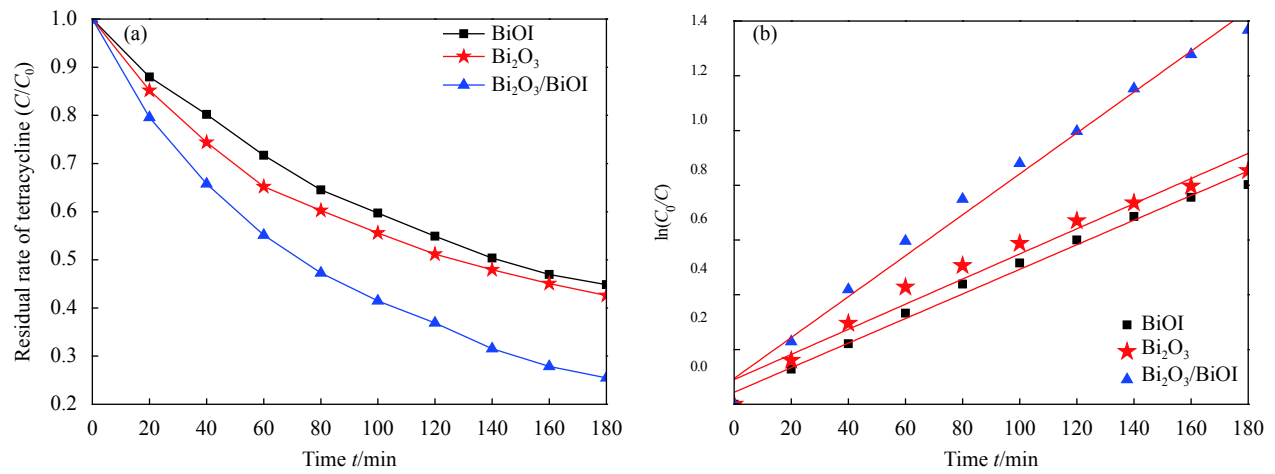


图 9 模拟太阳光照射下不同光催化材料的降解曲线 (a) 及动力学曲线 (b)

Fig. 9 Degradation curves (a) and kinetic curves (b) of different photocatalytic materials under simulated sunlight irradiation

2.7 Bi₂O₃/BiOI 复合光催化材料降解四环素的机制

使用对苯醌 (BQ)、乙二胺四乙酸二钠盐 (EDTA-2Na)、异丙醇 (IPA) 作为·O₂⁻、h⁺、·OH 的捕捉剂, 实验结果如图 10 所示。BiOI 对四环素的

降解率分别为 50%、31%、53%、, 由此可以得出 h⁺是 BiOI 降解四环素的主要活性物质。Bi₂O₃ 对四环素的降解率分别为 55%、52%、35%, 由此可以得出·OH 是 Bi₂O₃ 降解四环素的主要活性物质。

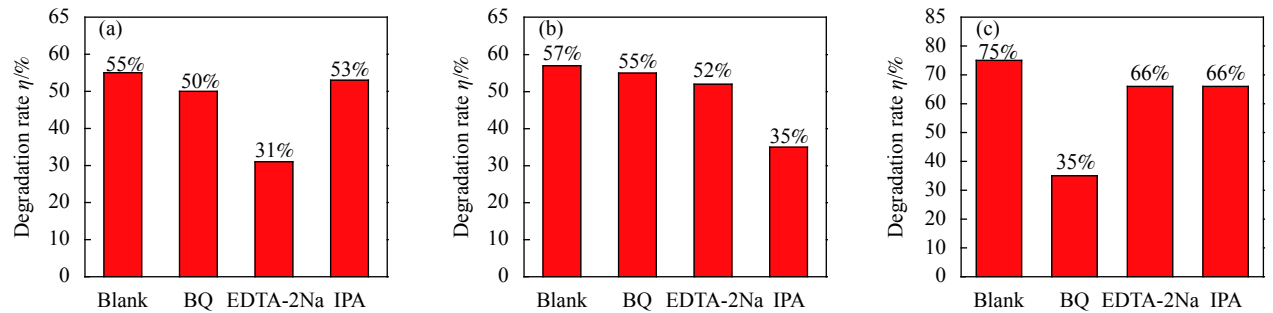


图 10 捕捉 BiOI (a)、Bi₂O₃ (b)、Bi₂O₃/BiOI (c) 中活性物种的柱状图
Fig. 10 Histogram of captured active species in BiOI (a), Bi₂O₃ (b), and Bi₂O₃/BiOI (c)

当 Bi₂O₃ 和 BiOI 复合后形成 Z 型异质结时, Bi₂O₃/BiOI 光催化材料对四环素的降解率分别为 35%、66%、66%, 由此可以得出·O₂⁻是光催化材料降解四环素的主要活性物质。

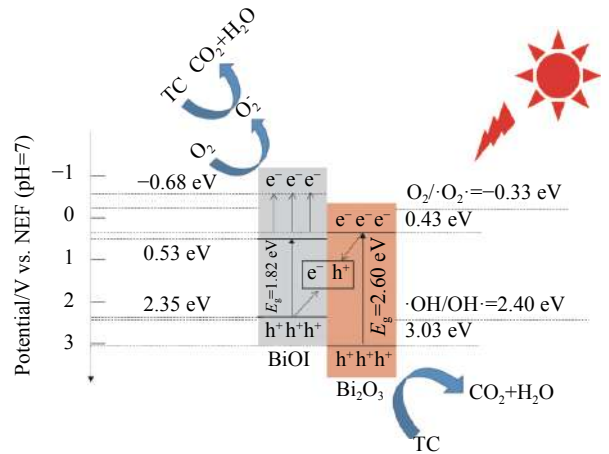
Bi₂O₃/BiOI 异质结的形成可以提高光生电子空穴对的分离速率, 从而提高光催化活性。BiOI、Bi₂O₃ 的导带和价带可以通过下式计算:

$$E_{CB} = X - E^e - 0.5E_g$$

$$E_g = E_{VB} - E_{CB}$$

式中: X 为半导体的电负性, BiOI 和 Bi₂O₃ 的 X 值分别为 5.94 eV 和 6.23 eV; E^e 为自由电子在氢标上的能量 (约为 4.50 eV); E_g 为对应的带隙能量, 由图 3(b) 可以得出 BiOI 和 Bi₂O₃ 的 E_g 值分别为 1.82 eV 和 2.60 eV。因此, BiOI 和 Bi₂O₃ 的导带 (CB) 边缘分别位于 0.53 eV 和 0.43 eV, BiOI 和 Bi₂O₃ 的价带 (VB) 边缘分别位于 2.35 eV 和 3.03 eV。在可见光照射下所制备的 Bi₂O₃/BiOI 异质结被激发并生成光生载流子且 BiOI 比 Bi₂O₃ 的 CB 更正。事实上, 在 Bi₂O₃/BiOI 异质结中, 光子能量会激发 BiOI CB 上的电子到更高的电位位置 (-0.68 eV), 因此 BiOI CB 上的光生电子会转移到 Bi₂O₃ 的 CB 上。同时, Bi₂O₃ VB 上的空穴将转移到 BiOI 的 VB 上。而 Bi₂O₃ CB 上的电子不能与 O₂ 反应生成·O₂⁻ (O₂/·O₂⁻ = -0.33 eV), ·O₂⁻ 是降解四环素的主要活性物质, 这与捕获实验的结果不一致。结合以上结果, 提出了一种更可能的光催化机制, 如图 11 所示。BiOI 和 Bi₂O₃ 在可见光照射下都能产生光生电子空穴对, Bi₂O₃ CB 上的光生电子和 BiOI VB 上的空穴在

库仑力的作用下会重新组合。此外, BiOI 的 CB 上的光生电子可以与 O₂ 反应生成·O₂⁻, 然后·O₂⁻ 与 TC 反应, 有效地实现了 Bi₂O₃/BiOI 异质结的光催化降解过程。综上所述, Bi₂O₃/BiOI 异质结能够有效提高光生电子空穴对的分离效率, 从而显著提高光催化性能。



TC—Tetracycline; E_g—Band gap
图 11 Bi₂O₃/BiOI 复合光催化材料的降解机制
Fig. 11 Degradation mechanism of Bi₂O₃/BiOI composite photocatalytic material

3 结论

(1) 以五水硝酸铋为原料, 采用溶剂热法制备了 Bi₂O₃/BiOI 复合光催化材料, 在制备过程中加入 Bi₂O₃ 可以提高单一 BiOI 的光催化性能, 在 3 h 内对四环素的降解率为 75%, 是单一 BiOI 降解速率的 1.75 倍。

(2) BiOI、Bi₂O₃ 成功复合在一起并形成了异质结结构, Bi₂O₃/BiOI 复合光催化材料通过提高光生电子空穴对的分离速率从而提高光催化活性。

(3) 降解机制研究表明, ·O₂⁻在降解四环素中起主要作用, 且所制得的复合材料可应用于对四环素的降解, 并有望进一步用于对其他抗生素的降解处理以解决实际问题。

参考文献:

- [1] YANG Wen, WANG Ying. Enhanced electron and mass transfer flow-through cell with C₃N₄-MoS₂ supported on three-dimensional graphene photoanode for the removal of antibiotic and antibacterial potencies in ampicillin wastewater[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 282: 119574.
- [2] YU Yutang, WU Kun, XU Weicheng, et al. Adsorption-photocatalysis synergistic removal of contaminants under antibiotic and Cr(VI) coexistence environment using non-metal g-C₃N₄ based nanomaterial obtained by supramolecular self-assembly method[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 404: 124171.
- [3] LIU Shuyuan, RU Jiling, LIU Fanzhe. NiP/CuO composites: Electroless plating synthesis, antibiotic photodegradation and antibacterial properties[J]. *Chemosphere*, 2021, 267: 129220.
- [4] ZHANG Hao, TANG Guogang, WAN Xiong, et al. High-efficiency all-solid-state Z-scheme Ag₃PO₄/g-C₃N₄/MoSe₂ photocatalyst with boosted visible-light photocatalytic performance for antibiotic elimination[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 530: 147234.
- [5] ZHONG Shuang, WANG Xiaozhu, WANG Yu, et al. Preparation of Y³⁺-doped BiOCl photocatalyst and its enhancing effect on degradation of tetracycline hydrochloride wastewater[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 843: 155598.
- [6] ZHU M T, TONNI A K, YOU Y P, et al. Fabrication, characterization, and application of ternary magnetic recyclable Bi₂WO₆/BiOI@Fe₃O₄ composite for photodegradation of tetracycline in aqueous solutions[J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, 270: 110839.
- [7] JIANG Xueding, LAI Shufeng, XU Weicheng, et al. Novel ternary BiOI/g-C₃N₄/CeO₂ catalysts for enhanced photocatalytic degradation of tetracycline under visible-light radiation via double charge transfer process[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 809: 151804.
- [8] YANG Yang, ZENG Zhuotong, ZHANG Chen, et al. Construction of iodine vacancy-rich BiOI/Ag@AgI Z-scheme heterojunction photocatalysts for visible-light-driven tetracycline degradation: Transformation pathways and mechanism insight[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 349: 808-821.
- [9] GUO Siyao, LUO Huihua, LI Ying, et al. Structure-controlled three-dimensional BiOI/MoS₂ microspheres for boosting visible-light photocatalytic degradation of tetracycline[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 852: 157026.
- [10] KANDI Debasmita, BEHERA Arjun, SAHOO Srikant, et al. CdS QDs modified BiOI/Bi₂MoO₆ nanocomposite for degradation of quinolone and tetracycline types of antibiotics towards environmental remediation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 253: 117523.
- [11] HUANG Liying, YANG Lei, LI Yeping, et al. p-n BiOI/Bi₃O₄Cl hybrid junction with enhanced photocatalytic performance in removing methyl orange, bisphenol A, tetracycline and Escherichia coli[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 527: 146748.
- [12] CHEN Yongyang, LIU Yonggang, XIE Xin, et al. Synthesis flower-like BiVO₄/BiOI core/shell heterostructure photocatalyst for tetracycline degradation under visible-light irradiation[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, 30(10): 9311-9321.
- [13] YAN Qishe, WANG Peiying, GUO Yuan, et al. Constructing a novel hierarchical ZnMoO₄/BiOI heterojunction for efficient photocatalytic degradation of tetracycline[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, 30(20): 19069-19076.
- [14] HAO Rong, XIAO Xin, ZUO Xiaoxi, et al. Efficient adsorption and visible-light photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride using mesoporous BiOI microspheres[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 209: 137-145.
- [15] YUAN Ding, HUANG Liying, LI Yeping, et al. A novel AgI/BiOI/pg-C₃N₄ composite with enhanced photocatalytic activity for removing methylene orange, tetracycline and E. coli[J]. *Dyes and Pigments*, 2020, 177: 108253.
- [16] WANG Qi, SHI Xiaodong, LIU Enqin, et al. Facile synthesis of AgI/BiOI-Bi₂O₃ multi-heterojunctions with high visible light activity for Cr(VI) reduction[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 317: 8-16.
- [17] CONG Yanqing, JI Yun, GE Yaohua, et al. Fabrication of 3D Bi₂O₃-BiOI heterojunction by a simple dipping method: Highly enhanced visible-light photoelectrocatalytic activity[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 307: 572-582.
- [18] HAN Suiqi, LI Jia, YANG Kailun, et al. Fabrication of a β-Bi₂O₃/BiOI heterojunction and its efficient photocatalysis for organic dye removal[J]. *Chinese Journal of Catalysis*,

- 2015, 36(12): 2119-2126.
- [19] CHAKRABORTY A K, GANGULI S, BERA S, et al. Preparation of CdS/BiOCl/Bi₂O₃ double composite system for visible light active photocatalytic applications[J]. Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry, 2018, 364: 159-168.
- [20] XIE Xin, WANG Shenbo, ZHANG Yongjiang, et al. Facile construction for new core-shell Z-scheme photocatalyst GO/AgI/Bi₂O₃ with enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 581: 148-158.
- [21] LI Bo, NENGZI Lichao, GUO Ruonan, et al. Novel synthesis of Z-scheme α -Bi₂O₃/g-C₃N₄ composite photocatalyst and its enhanced visible light photocatalytic performance: Influence of calcination temperature[J]. Chinese Chemical Letters, 2020, 31(10): 2705-2711.
- [22] LI Binrong, CHU Jinyu, LI Yi, et al. Preparation and performance of visible-light-driven Bi₂O₃/ZnS heterojunction functionalized porous CA membranes for effective degradation of Rhodamine B[J]. Physica Status Solidi A: Applications and Materials Science, 2018, 215(11): 1701061.
- [23] WEI Zhiping, ZHENG Nan, DONG Xiaoli, et al. Green and controllable synthesis of one-dimensional Bi₂O₃/BiOI heterojunction for highly efficient visible-light-driven photocatalytic reduction of Cr(VI)[J]. Chemosphere, 2020, 257: 127210.
- [24] LI Yongyu, WANG Jianshe, YAO Hongchang, et al. Chemical etching preparation of BiOI/Bi₂O₃ heterostructures with enhanced photocatalytic activities[J]. Catalysis Communications, 2011, 12(7): 660-664.