

S 型 BiOBr/WO₃ 异质结在模拟可见光下高效降解环丙沙星

柴 序^{1,2}, 高生旺², 张宇轩², 王国英³, 高建峰¹

(1. 中北大学化学与化工学院, 太原 030051; 2. 中国环境科学研究院, 北京 100012;
3. 太原理工大学环境科学与工程学院, 太原 030024)

摘 要: 国家高度重视新污染物治理, 抗生素作为重点管控新污染物, 其去除技术受到广泛关注, 基于光催化降解抗生素的水处理技术成为研究热点。采用水热法制备了 WO₃, 并采用室温沉淀法成功构建了 S 型异质结 BiOBr/WO₃ 光催化剂。与 BiOBr 和 WO₃ 相比, S 型异质结的形成提高了光催化活性, 降低了光生电子空穴对复合率, 其中质量分数为 20% 的 BiOBr/WO₃ 复合材料光催化性能最好, 在 120 min 内对环丙沙星的降解率可达 94.93%。电子自旋共振和自由基捕获实验表明·O₂⁻是光催化降解中的主要活性组分。高效液相色谱-质谱联用仪检测结果表明降解过程中产生了 6 种中间体, 并最终矿化为 CO₂、H₂O 和其他无机离子。

关键词: 三氧化钨; 溴化铋; 环丙沙星; 光催化; S 型异质结

中图分类号: X52 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)04-1049-11

网络出版时间: 2023-03-12



Efficient Degradation of Ciprofloxacin by S-Scheme BiOBr/WO₃ Heterojunction under Simulated Visible Light

CHAI Xu^{1,2}, GAO Shengwang², ZHANG Yuxuan², WANG Guoying³, GAO Jianfeng¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 3. College of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: The control of pollutants has attracted considerable recent attention. The removal technology of antibiotics as pollutants becomes a challenge, especially water treatment technology based on photocatalytic degradation of antibiotics. In this paper, WO₃ was prepared by a hydrothermal method, and the S-scheme heterojunction BiOBr/WO₃ was constructed by a precipitation method at room temperature. Compared with BiOBr and WO₃, the formation of S-scheme heterojunction improves the photocatalytic activity, and reduces the recombination rate of photogenerated electron-hole pairs. The optimum photocatalytic performance of BiOBr/WO₃ with a mass fraction of 20% can be achieved, and the degradation rate for ciprofloxacin (CIP) is 94.93% within 120 min. Based on the electron spin resonance and radical trapping experiments, ·O₂⁻ is a primary active component in the photocatalytic degradation of CIP. The results of high-performance liquid chromatography-mass spectrometer system indicate that six intermediates are produced during the degradation of CIP, which are eventually mineralized into CO₂, H₂O and other inorganic ions.

Keywords: tungsten trioxide; bismuth oxybromide; ciprofloxacin; photocatalytic; S-scheme heterojunction

半导体光催化技术在解决能源和环境问题中有诸多应用, 如环境修复、污染物的去除、产氢、二

氧化碳减排和固氮等, 因此得到越来越多研究者的关注^[1-2], 目前已经开发了 TiO₂^[3]、WO₃^[4]、CeO₂^[5]、

收稿日期: 2022-11-09。 修订日期: 2022-12-07。

基金项目: 中国博士后科学基金第 70 批面上资助(2021M700134)。

第一作者: 柴 序(1995—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 张宇轩(1992—), 女, 博士, 助理研究员。

Received date: 2022-11-09. Revised date: 2022-12-07.

First author: CHAI Xu (1995—), female, Master candidate.

E-mail: 2298223441@qq.com

Correspondent author: ZHANG Yuxuan (1992—), female, Ph.D., Assistant Professor.

E-mail: yxzhangstella@163.com

g-C₃N₄^[6]等多种光催化剂。然而,单组分的半导体光催化剂,由于电子与空穴之间的强 Coulomb 力相互作用,光生载流子很容易在光催化剂内部重组。为抑制单组分光催化剂中光生载流子的复合,学者们提出了几种提高光催化活性的策略,如掺杂金属或非金属元素、负载贵金属和构建异质结^[7–8]等。异质结通常由 2 个具有合适能带的半导体组成,可以有效地促进光生载流子的转移和分离^[9–11]。目前,有研究者提出了一种 S 型(阶梯型)异质结用以阐明异质结光催化剂的光催化增强机制^[12–15]。S 型异质结光催化剂通常由交错能带结构的还原半导体(RS)光催化剂和氧化半导体(OS)光催化剂组成。在典型的 S 型异质结光催化剂中,在内电场(IEF)的作用下,电子从一个半导体的导带(CB)流向另一个半导体的价带(VB),该内电场通常存在于 2 个半导体的界面处,呈现出 S 型电子迁移路线。因此,氧化还原能力较弱的电子和空穴被转移和消耗,而氧化还原能力较强的电子和空穴则被保留^[16–18]。

在众多的光催化剂中,WO₃作为一种可见光驱动光催化剂,带隙约为 2.6~2.7 eV,且其价带(*E*_{VB})的电位可达 2.7~3.4 V(vs. NHE, 标准氢电极)^[19]。然而,WO₃光催化活性较差,光生电子空穴对很容易复合^[20–21]。尽管如此,高价带和可见光的优势特性赋予 WO₃ 巨大的潜力用于构建高性能异质结光催化剂。基于 WO₃ 构建的 S 型异质结光催化剂性能与其单组分光催化剂相比,都有所提升,如 CuBi₂O₄@WO₃^[22]、BP/WO₃^[23]、Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/WO₃^[24]等。此外,BiOBr 作为一种典型的二维(2D) n 型半导体光催化剂,具有约 2.7 eV 的窄带隙,在紫外线(UV)和可见光照射下具有显著的光催化性能。同时,BiOBr 具有相对负的导带电位,可与 WO₃ 等氧化型半导体结合制备 S 型光催化材料。尽管 WO₃/BiOBr 光催化材料的制备已有报道^[25–26],然而,关于利用水热法结合室温沉淀法构建 BiOBr/WO₃ S 型异质结来提高 BiOBr 光催化活性的研究鲜有报道。

本工作拟采用水热法结合室温沉淀法制备高效稳定的 BiOBr/WO₃ (BW) 复合材料,以环丙沙星(CIP)为目标污染物研究其催化性能及降解机理,从而为开发高性能光催化剂提供了一种基于能带结构优化的方法。

1 实验

1.1 原料

环丙沙星(CIP),五水硝酸铋(Bi(NO₃)₃·5H₂O),

钨酸钠(Na₂WO₄·2H₂O)和溴化钾(KBr),分析纯,购于阿拉丁试剂(上海)公司。乙醇(C₂H₅OH),乙酸(CH₃COOH),异丙醇((CH₃)₂CHOH)和乙二胺四乙酸二钠(C₁₀H₁₄N₂Na₂O₈),分析纯,购自上海麦克林生化科技公司。

1.2 BiOBr/WO₃ 复合材料的制备

用文献[27]报道的水热法合成了光催化剂 WO₃,将 10 mL 的 2.0 mol/L HCl 溶液滴加到 30 mL 0.1 mol/L Na₂WO₄·2H₂O 中,并在 25 °C 进行磁力搅拌。将获得的悬浮液转移到 50 mL Teflon 内衬的不锈钢高压釜中,并在 180 °C 反应 48 h。之后,过滤处理沉淀物,用蒸馏水洗涤数次,并在 80 °C 干燥 6 h。将样品在 450 °C 烧结 2 h,得到 WO₃。

通过控制 WO₃ 的添加量,采用室温沉淀法制备了不同比例 BiOBr/WO₃ 复合材料。将 10 mmol KBr 和不同质量的 WO₃ 溶于去离子水中,得到溶液 I。再将 10 mmol Bi(NO₃)₃·5H₂O 溶于 50 mL 乙二醇,即溶液 II。将溶液 I 与溶液 II 混合,在磁力搅拌器下搅拌 4 h 后离心,收集沉淀,用去离子水和乙醇交替洗涤数次,70 °C 干燥 12 h 后得到 BiOBr/WO₃ 复合材料。所制备的复合材料中 WO₃ 与 BiOBr 的质量比分别为 0.1:1.0、0.15:1.00、0.2:1.0 和 0.25:1.00,将这些材料分别命名为样品 BW-10、样品 BW-15、样品 BW-20、样品 BW-25。

1.3 样品表征

采用 SU8000(日本 Hitachi)场发射扫描显微镜(FESEM)分析样品的微观形貌。采用 JEM-2100(日本 JEOL)高分辨场发射透射电子显微镜(HR-TEM)分析样品的微区晶体结构。采用 D8 Advance (德国 Bruker)X 射线衍射仪(XRD)对样品的物相组成进行分析,靶源为 Cu K_α 射线。采用 UV-2600(日本岛津科技公司)紫外可见漫反射光谱仪(UV-Vis)分析其紫外带隙。采用 ESCALAB 250Xi(美国赛默飞)X 射线光电子能谱仪(XPS)测定样品表面的元素组成和价态。采用 Q-TOF 6350(美国 Agilent)高效液相色谱-质谱联用仪(HPLC-MS)测定其降解中间产物。

1.4 光降解性能测试

将 50 mg 的光催化剂加入 50 mL 10 mg/L 的 CIP 溶液中,将悬浮液在黑暗中搅拌 30 min,以达到吸附-脱附平衡。在光化学反应仪上进行光催化降解,光源为 500 W 的氙灯。每隔一定时间取出 1.5 mL 悬浮液,使用滤膜将光催化剂与 CIP 水溶液分离,采用高效液相色谱仪(HPLC)测定剩余溶液中 CIP 的浓度变化。色谱柱规格为 4.6 mm×150 mm×5 μm,流动

相配比为质量分数 25% 的纯乙腈和 75% 的乙酸水溶液(乙酸体积分数为 0.1%), 流速控制在 0.8 mL/min, 柱温为 30 °C, 进样量为 10 μ L, 检测波长设置 277 nm。降解过程的中间产物采用高效液相色谱-质谱联用仪(美国安捷伦 1200/6310, LC-MS)测试。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构与物相组成分析

图 1 为所制备的 WO₃、BiOBr 和 WO₃/BiOBr 复合光催化材料的 XRD 谱。WO₃ 的衍射峰归属于单斜相 WO₃ (JCPDS 083-0950), 在 2θ 为 23.1°、23.6°、24.4°、26.6° 和 34.1° 处分别对应(002)、(020)、(200)、(120)和(202)^[28] 晶面。BiOBr 的衍射峰归属于四方 BiOBr 结构(JCPDS 09-0393), BiOBr 的衍射峰在 2θ 为 10.9°、21.8°、25.1°、31.8°、39.3°、46.2°、67.5° 和 76.7° 处分别对应(001)、(002)、(101)、(102)、(112)、(200)、(220)和(310)晶面^[29]。在 BW 的 XRD 谱中, 可以观察到 WO₃ 和 BiOBr 的存在。并且随着 WO₃ 含量的增加, 样品 BW 中 WO₃ 的衍射峰强

度逐渐增强。

2.2 元素价态及组成分析

采用 X 射线光电能谱(XPS)分析了 BiOBr、WO₃ 和 BiOBr/WO₃ 的表面元素组成。如图 2a 所示, XPS 谱表明, BiOBr/WO₃ 复合材料中存在 Bi、W、O 和 Br 元素, 与能谱(EDS)结果一致。此外, 对于

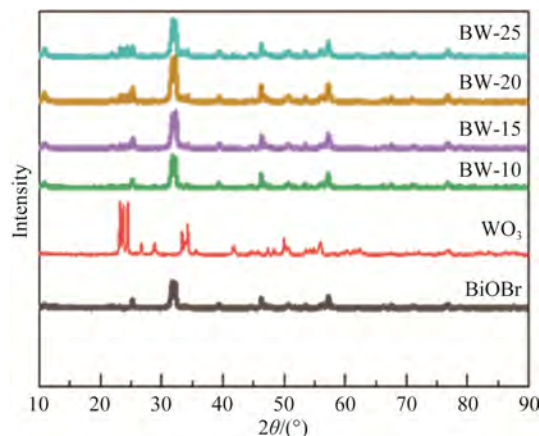
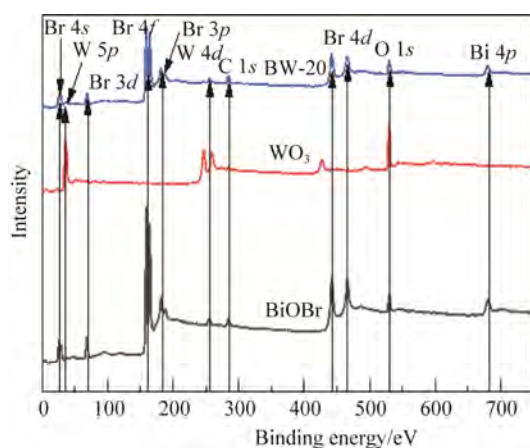
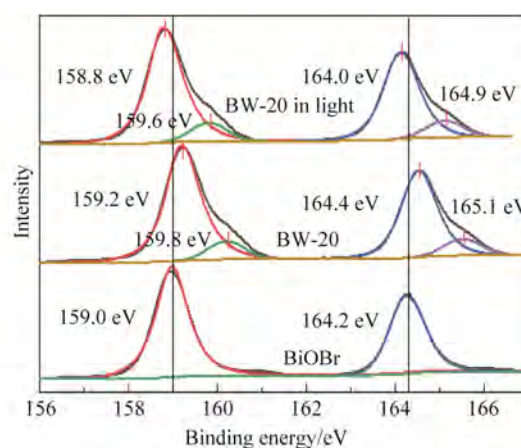


图 1 不同材料的 XRD 谱

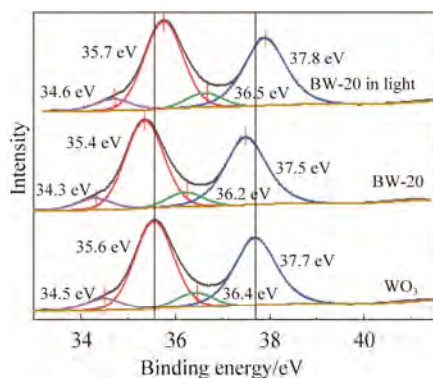
Fig. 1 XRD patterns of prepared materials



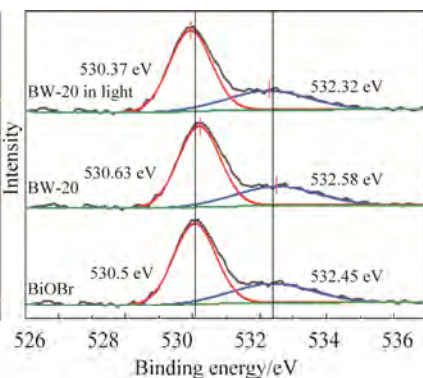
(a) Survey spectra



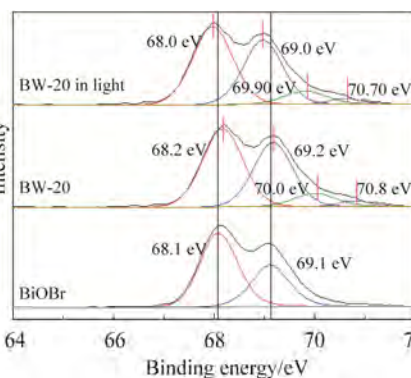
(b) Bi 4f



(c) W 4f



(d) O 1s



(e) Br 3d

图 2 BiOBr, WO₃ 和 BiOBr/WO₃ 半导体材料的 XPS 谱
Fig. 2 XPS spectra of BiOBr, WO₃ and BiOBr/WO₃ composites

Bi 元素, 位于 159.0 eV 和 164.2 eV 的特征峰分别归属于 Bi 4 $f_{7/2}$ 和 Bi 4 $f_{5/2}$, 表明其存在形式为 Bi³⁺[30](图 2b)。对于 W 元素, 位于 35.6 eV 和 37.7 eV 的 2 个峰分别表示 W 4 $f_{7/2}$ 和 W 4 $f_{5/2}$, 在 34.5 eV 和 36.4 eV 处还出现了额外的双峰, 这可能与 W⁶⁺在不同化学环境下的呈现有关[31](图 2c)。位于 530.5 eV 和 532.45 eV 的峰分别归属于 Bi—O 的晶格氧和吸附在材料表面的羟基基团(图 2d)[32]。在图 2e 中, 位于 68.1 eV 和 69.1 eV 2 个特征峰分别为 Br 3 $d_{5/2}$ 和 Br 3 $d_{3/2}$ [33], 然而在样品 BW-20 中还拟合出与 Br 原子相关的 70.0 eV 和 70.8 eV 2 个未知峰, 表明 BiOBr 和 WO₃ 之间发生了化学作用[34]。元素的电子结合能来源于原子外层电子与原子核之间的强 Coulomb 力吸引。同时, 元素结合能的变化可以直接反映电子密度的变化[35]。对 BiOBr/WO₃ 光催化剂进行了常规 XPS 和原位辐照 X 射线光电子能谱(ISI-XPS)测量, 以确定其电子转移。如图 2c 所示, 与 WO₃ 相比, 在黑暗中接触后, BiOBr/WO₃ 的 W 4 f 峰向低结合能偏移, 表明 WO₃ 得到了电子, 电子密度增加。相反, 如图 2b, 图 2d 和图 2e 所示, 与 BiOBr 相比, Bi 4 f 、O 1s 和 Br 3d 的所有峰值都向高结合能方向移动,

表明 BiOBr 失去电子, 其电子密度降低。进一步验证了在黑暗中接触后, 电子从 BiOBr 流向 WO₃。与普通 XPS 分析相似, 光生电子的丢失会导致电子密度的降低和元素结合能的增加。光生电子的吸收将导致电子密度的增加和元素结合能的降低。此外, 在光照下, BiOBr/WO₃ 中 W 4 f 的峰向高结合能方向偏移, Bi 4 f 、O 1s 和 Br 3d 的峰值都向低结合能方向移动。这一现象表明 WO₃ 和 BiOBr 的电子密度分别降低和增加, 证实了在光照条件下光生电子从 WO₃ 转移到 BiOBr。因此, 常规 XPS 和 ISI-XPS 结果为 BiOBr/WO₃ 异质结界面的载流子转移途径提供了重要证据, 其中, 光生电子从 WO₃ 向 BiOBr 的迁移与 S-scheme 机制较吻合。

2.3 半导体光催化剂形貌分析

如图 3a 和图 3b 所示, BiOBr 团聚在一起, WO₃ 分散均匀, 呈现不规则块状, 直径约几百纳米至几微米。图 3c 表明样品 BW-20 分散均匀, 呈现不规则块状。显然, 与 BiOBr 和 WO₃ 相比, 2 种尺寸的纳米颗粒分散在样品 BW-20 中。用 TEM (图 3d) 和 HR-TEM (图 4a) 对样品 BW-20 光催化剂的形貌和结构进行了更充分的表征。从图 4a 可见, 样品 BW-20

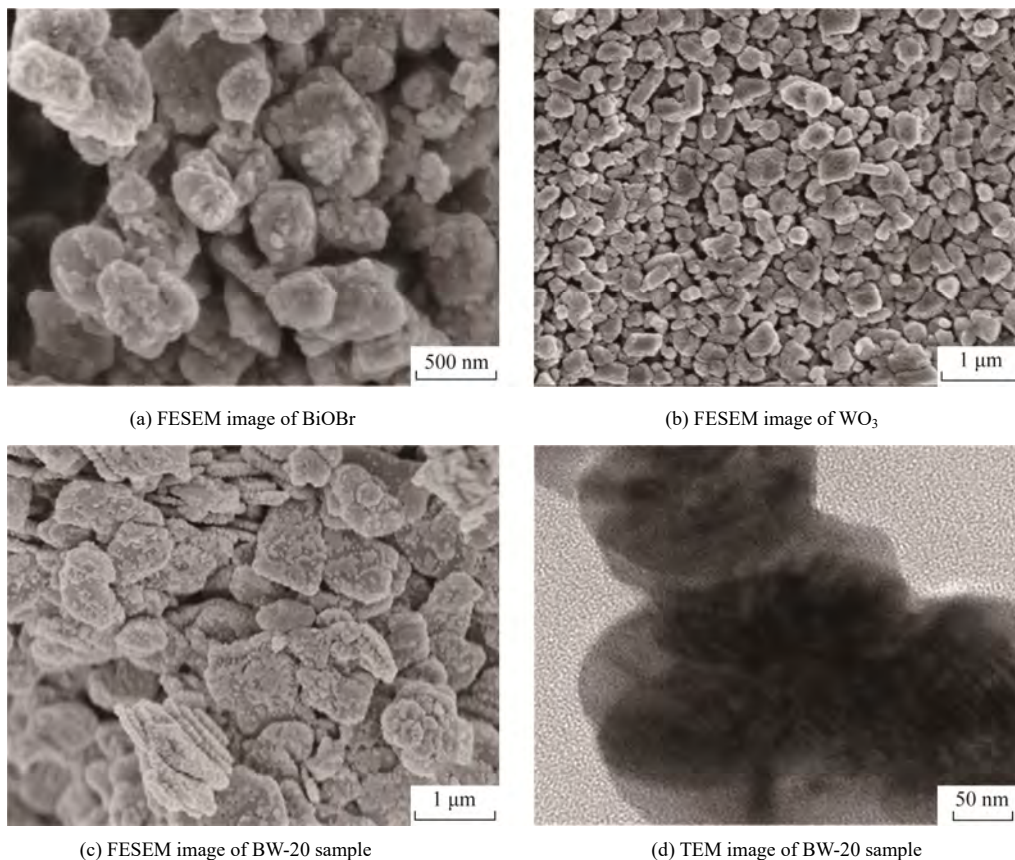


图3 BiOBr、WO₃ 及样品 BW-20 的 FESEM 和 TEM 照片

Fig. 3 Field emission scanning electron microscopy (FESEM) and transmission electron microscopy (TEM) of BiOBr, WO₃ and BW-20 samples

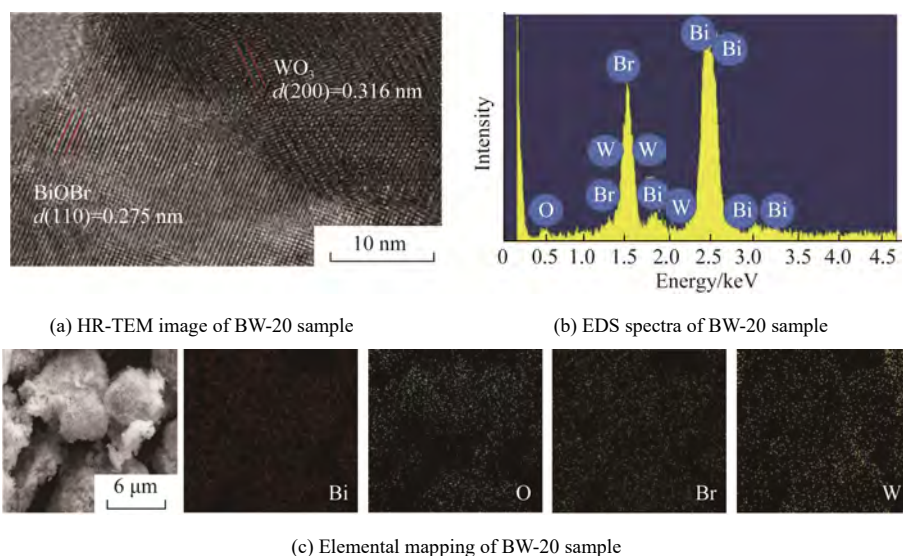


图 4 样品 BW-20 的 HR-TEM 及 EDS

Fig. 4 High resolution-TEM (HR-TEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS) of BW-20 sample

中 BiOBr 的(110)平面晶格间距是 0.275 nm, WO₃ 的(200)平面晶格间距是 0.316 nm。上述结果证实了所制备的复合材料形成了紧密的界面接触,有利于光生电荷的输运。此外,样品 BW-20 元素分布研究表明 Bi、Br、W 和 O 元素分布在样品 BW-20 中(图 4c)。

2.4 紫外可见漫反射吸收光谱分析

图 5 为 WO₃、BiOBr 和样品 BW-20 催化剂的紫外可见漫反射图和估算的能带隙图。由图 5a 可见,WO₃ 和 BiOBr 的波长分别位于 485 nm 和 445 nm,WO₃ 和 BiOBr 偶联形成异质结后,样品 BW-20 出

现了红移,这种光捕获能力有助于提高 WO₃/BiOBr 异质结中的载流子速率。带隙能量估算公式为:

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

其中: α 、 h 、 ν 、 A 、 E_g 分别为吸收系数、Planck 常量、光频率、常量、禁带宽度; n 的取值取决于半导体激子跃迁类型(当为直接跃迁时, $n=1$; 当为间接跃迁时, $n=4$)。间接半导体 WO₃ 或 BiOBr 的 n 为 4。因此,可以推导出 BiOBr、WO₃ 的带隙值分别为 2.67、2.60 eV,样品 BW-20 的带隙值为 2.38 eV。测试结果证实样品 BW-20 具有最窄的能带隙,而能带值的降低归因于异质结的形成。

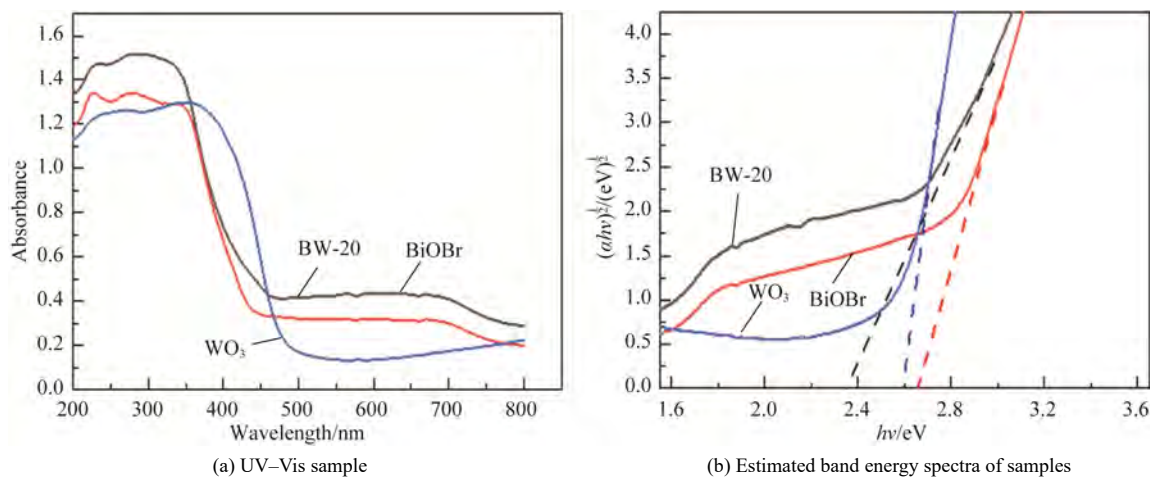


图 5 制备材料的紫外-可见漫反射光谱图和估算的能带隙值

Fig. 5 Ultraviolet-visible (UV-Vis) diffuse reflectance spectra and estimated band energy spectra

2.5 电化学阻抗和荧光光谱分析

图 6 为 BiOBr、WO₃ 和样品 BW-20 的电化学阻抗谱(EIS)和稳态光致发光(PL)光谱。从图 6a 可见,样品 BW-20 异质结的圆弧半径小于纯组分的圆弧

半径。Nyquist 图圆弧半径越小,电阻越小^[36]。这证实了之前的结果,由于有效的电荷转移/分离,该复合材料具有良好的光催化活性。电荷转移效率提高归因于样品 BW-20 界面形成了空间电荷区^[37]。此

外,光生电子-空穴对的复合速率也严重影响了光催化剂的活性。利用稳态光致发光(PL)光谱分析不同样品中光生电子-空穴对的复合速率。由图 6b 可见,

与 BiOBr 和 WO_3 相比,样品 BW-20 的强度明显低于 BiOBr 和 WO_3 ,表明样品 BW-20 对光生电子-空穴对复合的抑制作用最强。

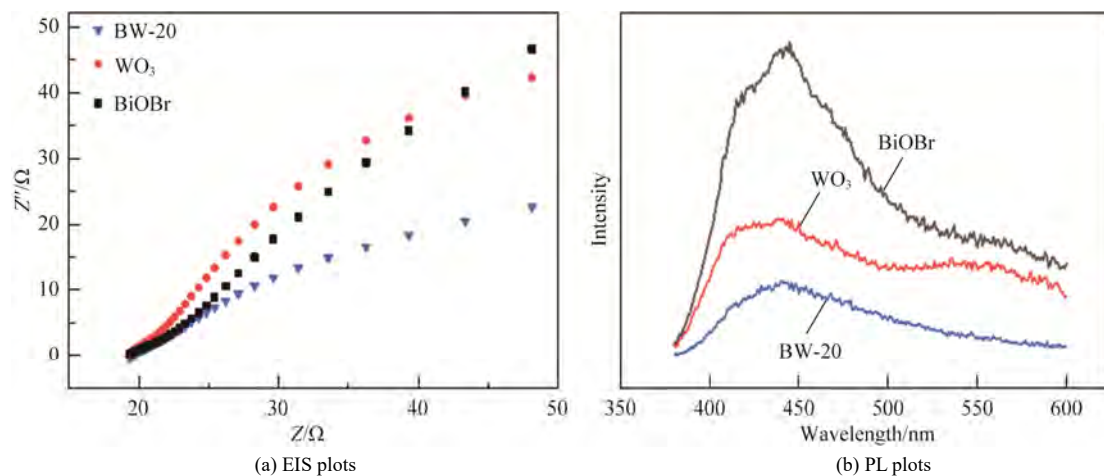


图 6 样品 BW-20、BiOBr 和 WO_3 的 EIS 和 PL 测试

Fig. 6 Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and photoluminescence (PL) measurements of sample BW-20, BiOBr and WO_3

3 讨论

3.1 不同比例复合材料的降解性能

在氙灯照射下,采用不同比例 BW 复合材料光催化降解 CIP,评估所制备催化剂的光催化性能。如图 7 所示,在初始 pH 值为 7,初始 CIP 浓度为 10 mg/L,催化剂用量为 0.5 g/L 的条件下,通过对照实验考察了 WO_3 、BiOBr、样品 BW-10、样品 BW-15、样品 BW-20 和样品 BW-25 的降解效果。在 500 W 氙灯照射下,180 min 内 BiOBr 和 WO_3 对 10 mg/L 环丙沙星的降解率分别为 72.57% 和 17.63%,而样品 BW-20 的降解效率在

120 min 内达到了 94.93%,为 WO_3 和 BiOBr 的最佳复合比例。这可以归因于样品 BW-20 可以形成和暴露最大数量的异质结,导致光生电子-空穴分离效率和活性位点提高^[38]。此外,该结构也具有较高的光吸收利用率。该催化剂的反应动力学方程为:

$$-\ln(c_t/c_0)=kt \quad (2)$$

其中: c_0 和 c_t 分别代表降解底物初始浓度和 t 时刻的浓度, mg/L; k 为伪一级反应动力学常数, min^{-1} ; t 为反应时间, min。样品 BW-20 的降解速率常数 k 为 0.017 min^{-1} ,分别为 BiOBr (0.0024 min^{-1}) 和 WO_3 (0.0018 min^{-1}) 的 4.05 和 9.45 倍。

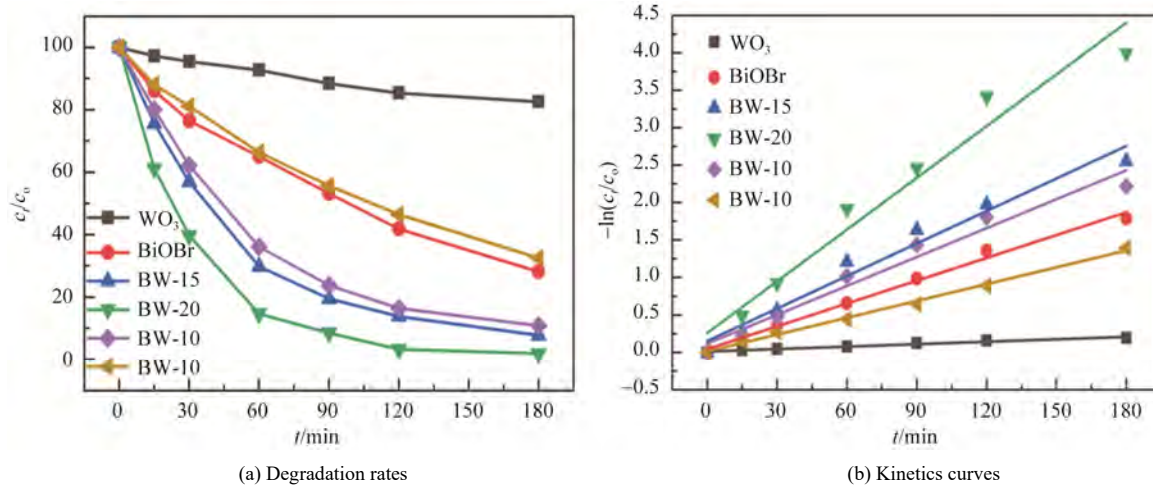


图 7 不同比例的催化剂对环丙沙星的降解率和反应动力学

Fig. 7 Degradation rates and kinetics curves of ciprofloxacin by different proportion catalysts

3.2 催化剂投加量的影响

催化剂用量是影响多相光催化体系效率的主要

参数之一。为了确定催化剂的最佳用量,在初始 CIP 溶液 pH 值为 7,样品 BW-20 投加量分别为 0.20、

0.50、0.75、1.00 g/L 和 1.50 g/L 的条件下,对 10 mg/L 环丙沙星进行降解实验,结果如图 8 所示。从图 8a 可见,样品 BW-20 的加入量从 0.2 g/L 增加到 0.5 g/L 时,环丙沙星的去除率从 80.74% 提高到了 95.1%,推测由于参与反应的光催化剂增加,更多的光能转化为化学能,产生了更多的光生电子参与反应,从而加速了光催化反应。当光催化剂用量超过 0.5 g/L

时,降解效率呈下降趋势。一方面可能是由于当光催化剂加入量增加到一定时,降解反应基本达到平衡,光催化剂用量的不断增加并不会提高环丙沙星的降解速率;另一方面,当光催化剂用量过高时,反应悬浮液浊度增大,容易形成散射,从而影响其透光率,导致降解效率下降^[39]。综合而言,复合材料在催化体系中的最佳质量浓度为 0.5 g/L。

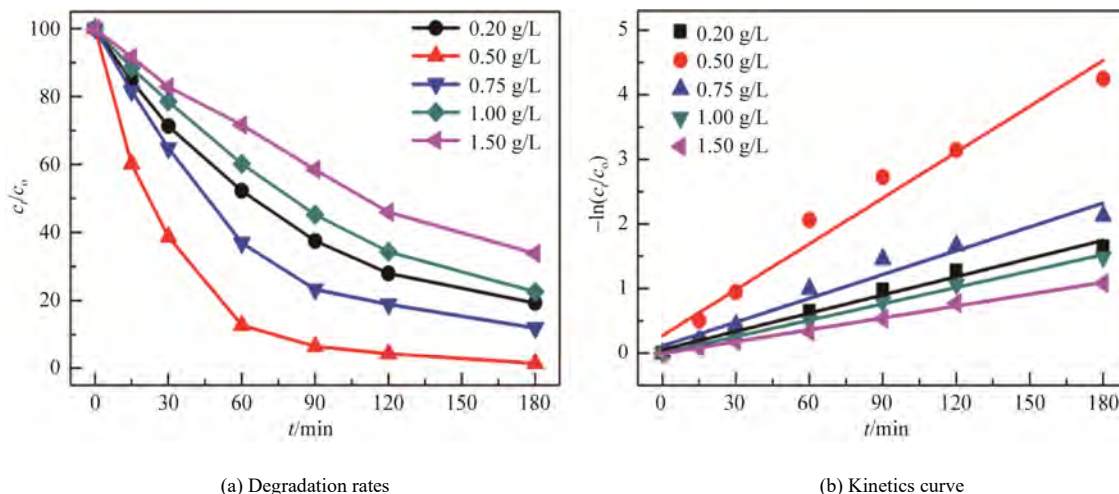


图 8 催化剂投加量对降解 10 mg/L 环丙沙星和其反应动力学的影响

Fig. 8 Effect of composite materials dosage on the degradation rates and reaction kinetics of 10 mg/L ciprofloxacin

3.3 催化剂稳定性分析

催化剂的可重复使用性和稳定性是其实际应用的重要因素。在初始 pH 值为 7, CIP 的初始浓度为 10 mg/L, 催化剂投加量为 0.5 g/L, 研究了样品 BW-20 连续 5 个周期的重复利用率, 结果如图 9 所示。经过 5 次循环实验后, 样品 BW-20 对环丙沙星的降解率仍然能够达到 90.8%, 光催化活性损失很小, 说明样品 BW-20 复合光催化剂具有良好的重复使用性和稳定性。

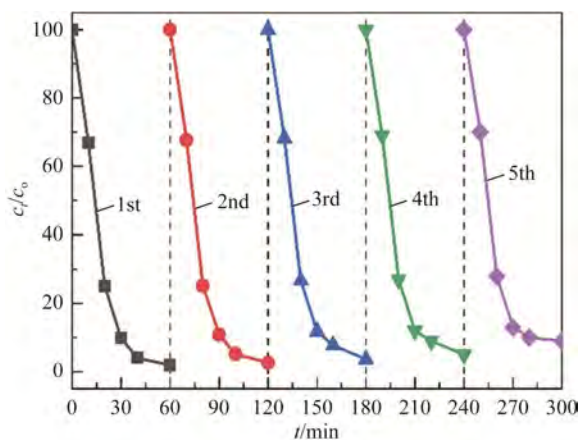


图 9 样品 BW-20 对光催化降解环丙沙星的回收利用性能
Fig. 9 Recycling property of BW-20 sample for photocatalytic degradation of ciprofloxacin

3.4 光催化机理

如图 10 所示, BiOBr 和 WO₃ 为正特征斜率的 n 型半导体, 其平带电位(E_{FB})分别为 -0.58 eV 和 0.73 eV。一般来说, n 型半导体的平带电位(E_{FB})比导带能(E_{CB})高约 0.2 eV^[40], 因此, BiOBr 和 WO₃ 的导带电位(E_{CB})分别为 -0.78 eV 和 0.53 eV。由图 5b 可见, BiOBr、WO₃ 的带隙值分别为 2.67 eV、2.60 eV, 根据经验方程式(3)^[41]:

$$E_{CB} = E_{VB} - E_g \quad (3)$$

可估算出 BiOBr 和 WO₃ 的价带电位(E_{VB})分别为 1.89 eV 和 3.13 eV。根据能带结构的不同, BiOBr/WO₃ 的电荷转移机制可能是 II 型、S 型。为了进一步确定电荷转移机制, 通过诱捕实验研究了自由基物种在环丙沙星光降解中的贡献。在捕集实验中, 采用 1 mmol/L 苯醌(BQ)、乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)和异丙醇(IPA)分别作为超氧自由基($\cdot O_2^-$)、空穴(h^+)、羟基自由基($\cdot OH$)的淬灭剂, 结果如图 11 所示。BQ 的加入使环丙沙星的光催化降解效率显著降低, 说明 $\cdot O_2^-$ 在光降解机理中起着重要作用。添加 EDTA-2Na 后, 效率略有下降, 表明 h^+ 也参与了光催化过程。加入 IPA 后降解率仅下降了 4.4%, 表明 $\cdot OH$ 起的作用很小。再结合电子顺磁共振技术(ESR), 用 DMPO 作为捕获剂, 对 BiOBr、

WO₃ 和样品 BW-20 半导体材料光催化体系中的 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 进行捕获,结果如图 12 所示。从图 12a 可见,样品 BW-20 的 $\cdot\text{O}_2^-$ 强度高于 BiOBr,而 WO₃的 $\cdot\text{O}_2^-$ 强度很弱。这主要是因为 WO₃ 导带上的光生电子的还原电位(+0.73 eV)比 $\text{O}_2/\cdot\text{O}_2^-$ 的氧化还原电位(-0.33 V)更正,所以光生电子不能将分子氧还原为超氧自由基。BiOBr 导带上光生电子的还原电位(-0.78 V)比 $\text{O}_2/\cdot\text{O}_2^-$ (-0.33 eV)更负,可以还原 O_2 。在样品 BW-20 复合材料中观察到了类似 BiOBr 的 ESR 信号,这证明在异质结形成后, BiOBr 仍保留了较强的还原能力。此外, ESR 结果显示,样品 BW-20 的 $\cdot\text{OH}$ 信号明显强于 WO₃,而 BiOBr 的 $\cdot\text{OH}$ 信号非常弱(图 12b)。这是由于 WO₃ 的价带电位(+3.13 eV)比 $\text{OH}^-/\cdot\text{OH}$ (+2.8 eV)的标准氧化还原电

位更正,因此光生空穴容易将氢氧根离子氧化为羟基自由基。BiOBr 不能通过光生空穴直接氧化,但可以通过以下反应形成羟基自由基: $\cdot\text{O}_2^- + \text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\cdot\text{OH}$ 。以上结果表明样品 BW-20 存在通过 h^+ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 两种途径产生 $\cdot\text{OH}$ 。然而,捕获实验证实 $\cdot\text{OH}$ 自由基很少参与环丙沙星的光降解机制。因此, h^+ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 在转化为 $\cdot\text{OH}$ 之前可能消耗完。由于 WO₃ 的导带电位(+0.53 eV)比 $\text{O}_2/\cdot\text{O}_2^-$ (-0.33 eV)的标准氧化还原电位更正,所以不能产生 $\cdot\text{O}_2^-$ 。而捕获实验证明, $\cdot\text{O}_2^-$ 在样品 BW-20 光催化降解 CIP 中起着重要的作用。上述实验结果与 II 型异质结机理相矛盾。综上所述,在 BiOBr/WO₃ 复合材料中最可能的电荷转移路径为 S 型路径(图 13)。在接触前, BiOBr 的 Fermi 能级位置高于 WO₃。经 XPS 证实,在黑暗接

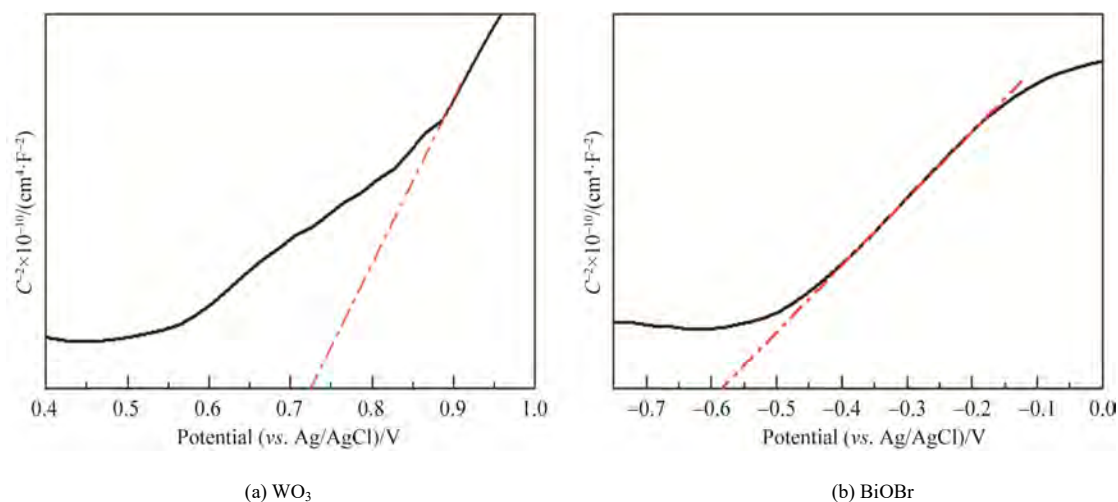
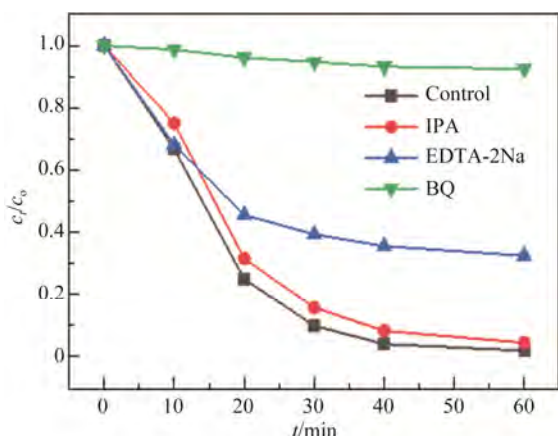


图 10 WO₃ 和 BiOBr 的 Mott-Schottky 曲线
Fig. 10 Mott-Schottky plots of WO₃ and BiOBr

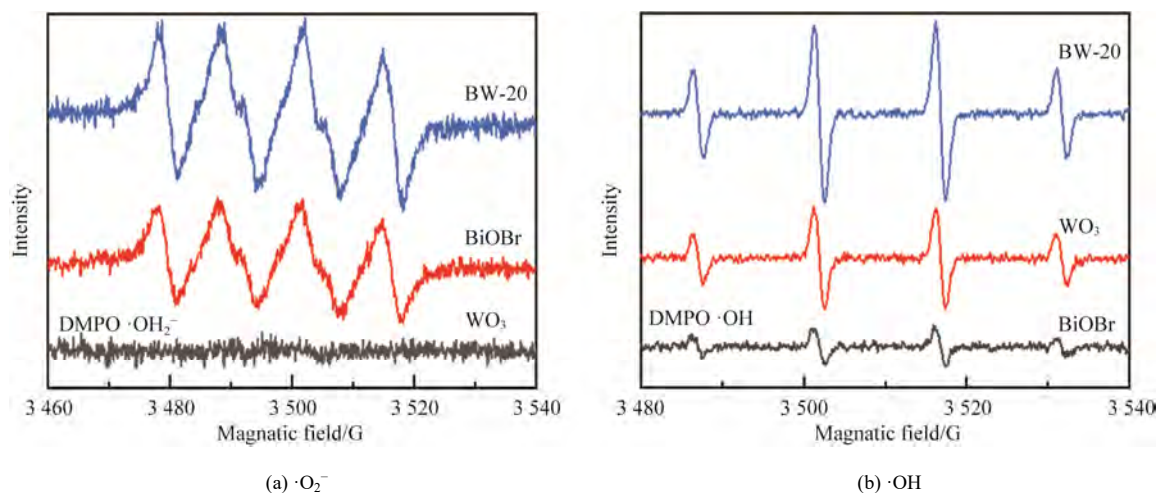
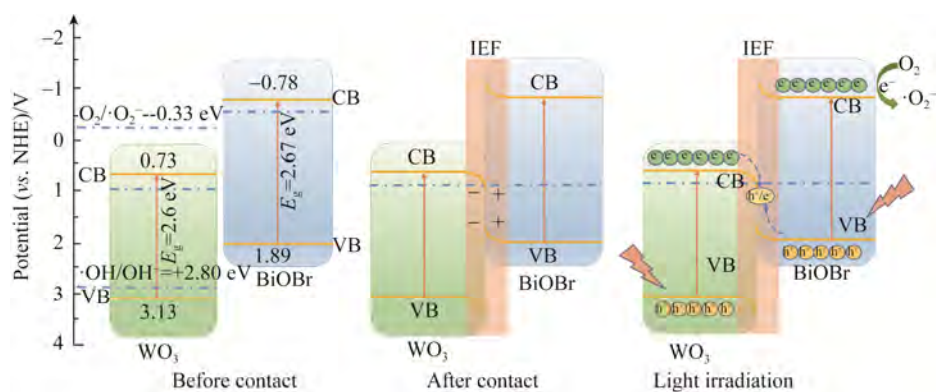


$\rho(\text{CIP})=10 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{BW-20})=0.5 \text{ g/L}$.

图 11 样品 BW-20 降解环丙沙星过程中的自由基捕获实验结果

Fig. 11 Species trapping experimental results for ciprofloxacin degradation by BW-20 sample

触时,由于 BiOBr 比 WO₃ 的 Fermi 能级高,当 BiOBr 和 WO₃ 密切接触时,电子从 BiOBr 转移到 WO₃,直到达到平衡。因此, BiOBr 界面附近的能带向上弯曲, BiOBr 的界面由于电子耗竭而带正电。相反, WO₃ 界面附近的能带向下弯曲, WO₃ 界面由于接受电子而带负电。因此,在 BiOBr 指向 WO₃ 的接口处产生内置电场。此外,在光激发下, WO₃ 的导带中的电子在内建电场的驱动下转移到 BiOBr 的价带。由于内建电场的作用, BiOBr 导带中的光生电子会转移到其表面,而 BiOBr 的价带中的光生空穴会转移到 WO₃ 的界面上,与内建电场驱动下 WO₃ 的光生电子重组。同时, WO₃ 的价带中的空穴会进一步转移到 WO₃ 的表面。因此, BiOBr 的导带中还还原能力强的电子和 WO₃ 的价带中氧化能力强的空穴有效分离^[42]。

图 12 $\cdot\text{O}_2^-$, $\cdot\text{OH}$ 的电子顺磁共振波谱Fig. 12 Electron paramagnetic resonance (ESR) spectra of $\cdot\text{O}_2^-$ and $\cdot\text{OH}$ 

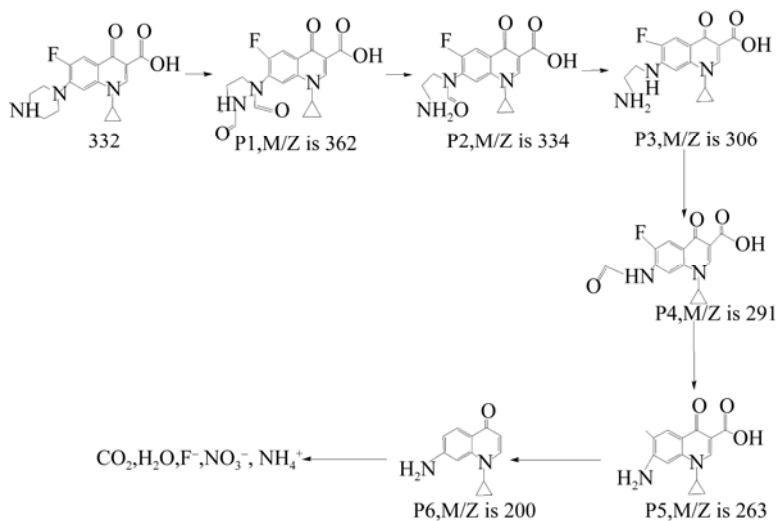
IEF is internal electric field; VB is valence band; CB is conduction band; NHE is normal hydrogen electrode.

图 13 样品 BW-20 在可见光照射下的光催化反应机制

Fig. 13 Photocatalytic reaction mechanism of BW-20 sample under visible light irradiation

为了鉴定 BiOBr/WO₃ 光催化系统 CIP 降解过程中的中间产物, 进行了 HPLC-MS 分析, 根据上述结

果和相关报道, 提出了 CIP 降解途径, 如图 14 所示。途径 I 中, CIP 的哌嗪环(质荷比为 332)由于其高电子



M/Z is mass charge ratio.

图 14 环丙沙星可能的降解途径

Fig. 14 Possible degradation pathways of CIP

密度, 裂解和氧化产生 P1 (质荷比为 362)^[40]。然后通过从 P1 中缺少 1 个羰基生成异构体 P2 (质荷比为 334)^[43]。随后, 另 1 个羰基被消除以产生 P3 (质荷比为 306), 然后进行脱氨基和羰基化反应形成 P4 (质荷比为 291)^[44]。中间产物 P5 (质荷比为 263) 来源于 P4 的脱羰。之后, P5 通过还原脱氟进一步分解为 P6 (质荷比为 200)。最终, 上述所有这些中间产物在自由基的氧化或还原作用下进一步降解为更小的分子, 并矿化为 CO₂、H₂O 以及其他无机离子。可能的无机离子包括 F⁻、NO₃⁻ 和 NH₄⁺, 推测与苯环的脱氟和呋喃环的氮损失相关。

4 结论

采用水热法结合室温沉淀法构建了一种可见光驱动的 BiOBr/WO₃ S 型异质结光催化剂。通过可见光降解环丙沙星, 考察了所制备的系列催化剂的光催化性能。与 WO₃ 纳米块和 BiOBr 相比, BiOBr/WO₃ 表现出更高的光催化性能和优异的稳定性。研究结果表明, BiOBr/WO₃ 复合材料有效抑制了光生电子-空穴对的复合, 从而提高了光催化剂的催化性能。BiOBr/WO₃ 对环丙沙星的光降解效率约为 WO₃ 和 BiOBr 的 9.45 倍和 4.05 倍。此外, 超氧自由基是降解环丙沙星的主要活性物质。根据实验结果, 提出了 S 型异质结增强光催化机理。本工作通过能带结构优化为高性能光催化剂的开发提供了一种很有前途的策略。

参考文献:

- [1] MWAFY E A, MOSTAFA A M, AWWAD N S, et al. Catalytic activity of multi-walled carbon nanotubes decorated with tungsten trioxides nanoparticles against 4-nitrophenol[J]. J Phys Chem Solids, 2021, 158: 110252.
- [2] 聂涛, 余婧, 陈霖, 等. 剥离蒙脱石表面原位构建 Bi₂O₃/Bi₂SiO₅ 异质结及其光催化活性[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(10): 2778–2789.
- [3] NIE Tao, YU Jing, CHEN Bei, et al. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(10): 2778–2789.
- [4] ALHADDAD M, ISMAIL A.A, ALGHAMDI Y G, et al. Co₃O₄ nanoparticles accommodated mesoporous TiO₂ framework as an excellent photocatalyst with enhanced photocatalytic properties[J]. Opt Mater, 2022, 131: 112643.
- [5] PIRIYANON J, TAKHAI P, PATTI S. Performance of sunlight responsive WO₃/AgBr heterojunction photocatalyst toward degradation of Rhodamine B dye and ofloxacin antibiotic[J]. Opt Mater, 2021, 121: 111573.
- [6] MA R, ZHANG S, WEN T. A critical review on visible-light-response CeO₂-based photocatalysts with enhanced photooxidation of organic pollutants[J]. Catal Today, 2019, 335: 20–30.
- [7] LIAO G, YAO W. Facile synthesis of porous isotype heterojunction g-C₃N₄ for enhanced photocatalytic degradation of RhB under visible light[J]. Diam Relat Mater, 2022, 128: 109227.
- [8] PARK J Y, CHOI K I, LEE J H, et al. Fabrication and characterization of metal-doped TiO₂ nanofibers for photocatalytic reactions[J]. Mater Lett, 2013, 97: 64–66.
- [9] XU F Y, ZHANG L Y, CHENG B, et al. Direct Z-scheme TiO₂/NiS core-shell hybrid nanofibers with enhanced photocatalytic H₂-production activity[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2018, 6: 12291–12298.
- [10] SUN Y J, LIAO J Z, DONG F, et al. A Bi/BiOI/(BiO)₂CO₃ heterostructure for enhanced photocatalytic NO removal under visible light[J]. Chin J Catal, 2019, 40: 362–370.
- [11] YU W L, ZHANG S, CHEN J X, et al. Biomimetic Z-scheme photocatalyst with a tandem solid-state electron flow catalyzing H₂ evolution[J]. J Mater Chem A, 2018, 6: 15668–15674.
- [12] LOW J X, DAI B Z, TONG T, et al. In situ irradiated X-ray photoelectron spectroscopy investigation on a direct Z-scheme TiO₂/CdS composite film photocatalyst[J]. Adv Mater, 2019, 31: 1802981.
- [13] CHEN C, ZHOU J L, GENG J F, et al. Perovskite LaNiO₃/TiO₂ step-scheme heterojunction with enhanced photocatalytic activity[J]. Appl Surf Sci, 2020, 503: 144287.
- [14] MEI F F, DAI K, ZHANG J F, et al. Construction of Ag SPR-promoted step-scheme porous g-C₃N₄/Ag₃VO₄ heterojunction for improving photocatalytic activity[J]. Appl Surf Sci, 2019, 488: 151–160.
- [15] WANG J, ZHANG Q, DENG F, et al. Rapid toxicity elimination of organic pollutants by the photocatalysis of environment-friendly and magnetically recoverable step-scheme SnFe₂O₄/ZnFe₂O₄ nano-heterojunctions[J]. Chem Eng J, 2020, 379: 122264.
- [16] WANG L P, CHENG B, ZHANG L Y, et al. In-situ irradiated XPS investigation on S-scheme TiO₂/ZnIn₂S₄ photocatalyst for efficient photocatalytic CO₂ reduction[J]. Small, 2021, 17: 2103447.
- [17] WANG J, WANG G H, CHENG B, et al. Sulfur-doped g-C₃N₄/TiO₂ S-scheme heterojunction photocatalyst for Congo Red photodegradation[J]. Chin J Catal, 2021, 42: 56–68.
- [18] JIA X M, HAN Q F, ZHENG M Y, et al. One pot milling route to fabricate step-scheme AgI/I-BiOAc photocatalyst: Energy band structure optimized by the formation of solid solution[J]. Appl Surf Sci, 2019, 489: 409–419.
- [19] GE H N, XU F Y, CHENG B, et al. S-scheme heterojunction TiO₂/CdS nanocomposite nanofiber as H₂-production photocatalyst[J]. ChemCatChem, 2019, 11: 6301–6309.
- [20] SAYAMA K, HAYASHI H, ARAI T, et al. Highly active WO₃ semiconductor photocatalyst prepared from amorphous peroxy-tungstic acid for the degradation of various organic compounds[J]. Appl Catal B Environ, 2010, 94 (1): 150–157.
- [21] GUO Y, QUAN X, LU N, et al. High photocatalytic capability of self-assembled nanoporous WO₃ with preferential orientation of (002) planes[J]. Environ Sci Technol, 2007, 41(12): 4422–4427.
- [22] ASSADULLAH I, BHAT A A, MALIK J H. Electronic structure, optical, photocatalytic and charge storage performance of WO₃ nanostructures[J]. J Phys Chem Solids, 2022, 165: 110649.
- [23] ZHANG L H, SHEN Q H, HUANG F L, et al. Electrospinning directly synthesis of 0D/1D CuBi₂O₄@WO₃ nanofiber photocatalyst with S-scheme heterojunction[J]. Appl Surf Sci, 2023, 608: 155064.
- [24] CHEN L J, SU G W, WANG C G, et al. S-scheme heterojunction BP/WO₃ with tight interface firstly prepared in magnetic stirring reactor for enhanced photocatalytic degradation of hazardous

- contaminants under visible light[J]. *Sep Purif Technol*, 2022, 292: 120986.
- [24] JIAO Y X, WANG S, LIU Y P, et al. Innovation synthesis of Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/WO₃ S-scheme heterostructures with significantly enhanced photocatalytic activity[J]. *J Phys Chem Solids*, 2022, 171: 110986.
- [25] LING Y L, DAI Y Z. Direct Z-scheme hierarchical WO₃/BiOBr with enhanced photocatalytic degradation performance under visible light[J]. *Appl Surf Sci*, 2020, 509: 145201.
- [26] ZHANG X L, HUANG W, XIA Z X, et al. One-pot synthesis of S-scheme WO₃/BiOBr heterojunction nanoflowers enriched with oxygen vacancies for enhanced tetracycline photodegradation[J]. *Sep Purif Technol*, 2022, 290: 120897.
- [27] LU J S, WANG Y J, LIU F, et al. Fabrication of a direct Z-scheme type WO₃/Ag₃PO₄ composite[J]. *Appl Surf Sci*, 2017, 393: 180–190.
- [28] MOHAN L, AVANI A V, KATHIRVEL P, et al. Investigation on structural, morphological and electrochemical properties of Mn doped WO₃ nanoparticles synthesized by co-precipitation method for supercapacitor applications[J]. *J Alloys Compd*, 2021, 882: 160670.
- [29] KHAMPUNBUT A, KHEAWHOM S, LIMPHIRAT W, et al. Facile synthesis of Ni doped BiOBr nanosheets as efficient photo-assisted charging supercapacitors[J]. *Electrochim Acta*, 2023, 443: 141979.
- [30] ZHANG S, WANG D. Preparation of novel BiOBr/CeO₂ heterostructured photocatalysts and their enhanced photocatalytic activity[J]. *Rsc Adv*, 2015, 5(113): 93032–93040.
- [31] LIU C, MAO S, WANG H L, et al. Peroxymonosulfate-assisted for facilitating photocatalytic degradation performance photocatalytic degradation performance of 2D/2D WO₃/BiOBr S-scheme heterojunction[J]. *Chem Eng J*, 2022, 430: 132806.
- [32] WANG H, YONG D, CHEN S, et al. Oxygen-vacancy-mediated excton dissociation in BiOBr for boosting charge-carrier-involved molecular oxygen activation[J]. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 1760–1766.
- [33] HU T, YANG Y, DAI K, et al. A novel Z-scheme Bi₂MoO₆/BiOBr photocatalyst for enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation[J]. *Appl Surf Sci*, 2018, 456: 473–481.
- [34] KHAMPUNBUT A, SANTALELAT S, PANKIEW A, et al. Visible-light-driven WO₃/BiOBr heterojunction photocatalysts for oxidative coupling of amines to imines: Energy band alignment and mechanistic insight[J]. *J Colloid Interf Sci*, 2019, 560: 213–224.
- [35] ZHANG J J, ZHANG L Y, WANG W, et al. *In situ* irradiated X-ray photoelectron spectroscopy investigation on electron transfer mechanism in S-scheme photocatalyst[J]. *J Phys Chem Lett*, 2022, 13(36): 8462–8469.
- [36] ZENG Z, DENG Z, WANG T, et al. Environmentally friendly synthesis of S-scheme heterojunction UiO-66-NH₂/Bi₇O₉I₃ for promoted degradation of ciprofloxacin under visible light: DFT calculation, degradation mechanism and toxicity evaluation[J]. *Sep Purif Technol*, 2023, 311: 123264.
- [37] ZHOU C, ZENG Z, ZENG G, et al. Visible-light-driven photocatalytic degradation of sulfamethazine by surface engineering of carbon nitride properties, degradation pathway and mechanisms[J]. *J Hazard Mater*, 2019, 380: 120815.
- [38] ZHAO X H, XU Y, WANG X H, et al. Construction and enhanced efficiency of Z-scheme-based ZnCdS/Bi₂WO₆ composites for visible-light-driven photocatalytic dye degradation[J]. *J Phys Chem Solids*, 2021, 154: 110075.
- [39] SWAIN G, SULTANA S, PARIDA K. Constructing a novel surfactant-free MoS₂ nanosheet modified MgIn₂S₄ marigold micro flower: An efficient visible-light driven 2D p–n heterojunction photocatalyst toward HER and pH regulated NRR[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2020, 8: 4848–4862.
- [40] WANG Y, LANG X J, LIU X H, et al. Construction of visible-light driven AgVO₃/BiOBr p–n heterojunction for improving visible-light photocatalytic performance[J]. *Mater Lett*, 2022, 325: 132849.
- [41] XU Q L, ZHANG L Y, CHENG B, et al. S-scheme heterojunction photocatalyst[J]. *Chem*, 2020, 6(7): 1543–1559.
- [42] ZHANG J, YU J, ZHANG Y, et al. Visible light photocatalytic H₂-production activity of CuS/ZnS porous nanosheets based on photoinduced interfacial charge transfer[J]. *Nano Lett*, 2011, 11: 4774–4779.
- [43] FENG M, WANG Z, DIONYSIOU D D, et al. Metal-mediated oxidation of fluoroquinolone antibiotics in water: A review on kinetics, transformation products, and toxicity assessment[J]. *J Hazard Mater*, 2018, 344: 1136–1154.
- [44] SHEN C H, WEN X J, FEI Z H, et al. Visible-light-driven activation of peroxymonosulfate for accelerating ciprofloxacin degradation using CeO₂/Co₃O₄ p–n heterojunction photocatalysts[J]. *Chem Eng J*, 2020, 391(1): 123612.