

于瀚博,陈凝露,李奥祥,等.生物炭与氧空位共修饰溴氧化铋光催化降解四环素 [J]. 中国环境科学, 2025,45(1):310-321.

Yu H B, Chen N L, Li A X, et al. Photocatalytic degradation of tetracycline by bismuth oxybromide co-modified with biochar and oxygen vacancies [J]. China environmental Science, 2025,45(1):310-321.

生物炭与氧空位共修饰溴氧化铋光催化降解四环素

于瀚博^{1,2},陈凝露^{1,2},李奥祥^{1,2},胡炜^{1,2},李业旺^{1,2},冀雪婷^{1,2},陈艾昕^{1,2},赵宇^{1,2},熊婷^{3*} (1.长沙理工大学水利与环境工程学院,湖南长沙 410114; 2.洞庭湖水环境治理与生态修复湖南省重点实验室,湖南长沙 410114; 3.湖南工商大学前沿交叉学院,湖南长沙 410205)

摘要: 通过水热法开发了一种负载生物炭的富氧空位溴氧化铋复合光催化剂(BC/OV-BiOBr, BOVB),以四环素(TC)为目标污染物考察其光催化性能,同时对染料类污染物对催化效果进行验证分析.结果表明,最佳配比的BOVB复合物在可见光下60min内对TC的去除率达到99.8%,40min内即可实现对罗丹明B(RhB)的完全降解,降解速率分别是纯BiOBr的8.92倍和9.82倍.污染物降解过程对酸碱度变化和低浓度共存离子具有较强的抗性.物相表征和光电化学性能测试结果表明,添加生物炭使材料形貌由片状向花状转变,并提高氧空位浓度,有利于提高光响应能力、加速电荷转移.活性物种捕获及产量实验证明,生物炭与氧空位在驱动自由基链式反应方面具有协同作用,提高体系中超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)浓度的同时,将其进一步转化为羟基自由基($\cdot\text{OH}$),为污染物降解提供丰富的强氧化活性物种.此外,所得催化剂在连续5次降解实验中表现出良好的循环稳定性.

关键词: 光催化; 溴氧化铋; 生物炭; 氧空位; 四环素; 自由基链式反应

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2025)01-0310-12

Photocatalytic degradation of tetracycline by bismuth oxybromide co-modified with biochar and oxygen vacancies. YU Han-bo^{1,2}, CHEN Ning-lu^{1,2}, LI Ao-xiang^{1,2}, HU Wei^{1,2}, LI Ye-wang^{1,2}, JI Xue-ting^{1,2}, CHEN Ai-xin^{1,2}, ZHAO Yu^{1,2}, XIONG Ting^{3*} (1.School of Hydraulic and Environmental Engineering, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410114, China; 2.Key Laboratory of Dongting Lake Aquatic Eco-Environmental Control and Restoration of Hunan Province, Changsha 410114, China; 3.School of Advanced Interdisciplinary Studies, Hunan University of Technology and Business, Changsha 410205, China). *China environmental Science*, 2025,45(1): 310~321

Abstract: A composite photocatalyst of bismuth oxybromide with oxygen vacancies covered by biochar (BC/OV-BiOBr, BOVB) was developed by hydrothermal method. Its photocatalytic performance was investigated with tetracycline (TC) as the target pollutant, and the catalytic effect was verified by dye pollutants. The results showed that 99.8% of tetracycline (TC) and 100% Rhodamine B(RhB) could be decomposed within 60min or 40min under visible light, of which degradation rates were 8.92 times and 9.82 times that of pure BiOBr, respectively. The degradation process of pollutants had strong resistance to pH change and low concentration co-existing ions. The results of phase characterization and photoelectrochemical performance test showed that the morphology was changed from flake to flower and the concentration of oxygen vacancies was increased after adding biochar, which were beneficial to improve the photoresponse and accelerate the charge transfer. Due to the synergistic effect between biochar and oxygen vacancies in driving the free radical chain reaction, the concentration of superoxide free radical ($\cdot\text{O}_2^-$) in the system was increased, which was further transformed it into hydroxyl free radical ($\cdot\text{OH}$), providing abundant strong oxidizing active species for pollutant degradation. In addition, good cyclic stability was certified by 5 consecutive degradation experiments.

Key words: photocatalysis; bismuth oxybromide; biochar; oxygen vacancies; tetracycline; free radical chain reaction

我国是抗生素生产和使用大国,然而抗生素在生物体内吸收性较差,以原药形式排至环境会导致水生动物生理紊乱以及加剧耐药基因的形成和传播,对公共卫生构成了严重威胁^[1-2].因此,开发新型抗生素污染水体修复技术对维护生态安全十分重要.

光催化技术在光照条件下即可产生强氧化性基团,促使有机污染物断键分解,具有反应条件温和、无

二次污染、低能耗且易维护等优势^[3].溴氧化铋(BiOBr)是铋系光催化剂的典型代表,然而纯BiOBr的比表面积小、带隙宽,且光生电荷复合速度快,导致其活性位点贫乏、可见光响应范围窄、活性物种产量

收稿日期: 2024-06-25

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目(2022JJ40503);湖南省青年骨干教师资助计划

* 责任作者, 讲师, xiong_hnu@163.com

低,限制了其在废水处理中的应用^[4-5].构建氧空位(OV)是增强 BiOBr 光催化性能的有效途径,其可提高材料对可见光的吸收、增强载流子的分离、降低超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)生成的反应能垒^[6-8].硼氢化合物后处理法是构建氧空位的常用方法,利用强还原性通过电子迁移过程捕获氧原子使其逃逸,具有反应条件温和、氧空位浓度可控等优点,在铋系材料、过渡金属氧化物等催化剂改性中被广泛使用^[9-11].然而氧空位源于 BiOBr 催化剂本体,难以实现光生电子和空穴在空间上的分离,对污染物的光催化降解效果提升有限.

生物炭(BC)是由废弃生物质在缺氧或绝氧条件下热解产生的环境友好型碳质材料,在污染物催化去除领域常被用作催化剂改性剂^[12-13].近期研究发现,碳材料与氧空位共同修饰光催化剂能同时增强光生电荷在微观体相和宏观空间上分离效果,呈现协同效应^[14].然而对于碳材料与氧空位协同作用的研究多集中于促进电子转移方面,二者在自由基链式反应过程中是否存在协同作用尚待探索.

本文利用硼氢化钾的还原性通过水热法合成生物炭和氧空位共修饰的溴氧化铋(BC/OV-BiOBr, BOVB),并表征分析复合催化剂物相结构和光电性能的变化.以 TC 为典型污染物,探究 BOVB 在不同水质条件下光催化性能,揭示生物炭与氧空位对活性物种生成过程的协同调控机理.

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

试剂:五水硝酸铋($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$),溴化钠(NaBr),聚乙烯吡咯烷酮 K30(PVP-K30),硼氢化钾(KBH_4),氯化硝基四氮唑蓝(NBT, $\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{N}_{10}\text{O}_6\text{Cl}_2$),邻苯二甲酸氢钾($\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$),碘化钾(KI),异丙醇(IPA, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$)均为分析纯,购自国药化学试剂有限公司.盐酸四环素(TC, $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{ClN}_2\text{O}_8$),罗丹明 B(RhB, $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$)均由上海麦克林生化有限公司提供,生物炭由河南嘉禾净水材料有限公司生产,原料为椰壳.

仪器:台式高速离心机(TG16-WS,湖南湘仪实验仪器开发有限公司),电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9140A,上海精宏实验设备有限公司),超声

波清洗机(KQ-100VDE,昆山市超声仪器有限公司),氙灯光源(PLS-SXE300D,北京泊菲莱科技有限公司),紫外/可见分光光度计(UV-2700,SHIMADZU),电化学工作站(CHI660E,上海辰华仪器有限公司).

1.2 样品制备

采用水热法合成了 BiOBr 和 BC/BiOBr(BB).将 0.97g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于 20mL 超纯水,然后加入适量生物炭,记为 A 溶液.同时将 0.31g NaBr 溶解到 10mL 超纯水,记为 B 溶液.将 B 滴入 A 中,所得混合物超声与搅拌各 10min 后,转移到高压反应釜中于 180℃ 下加热 6h,沉淀物冷却后洗涤 3 次即得目标样品.生物炭的添加质量分别为 0.00、6.10、18.30、30.50 和 42.70mg,分别命名为 BiOBr、BB-1、BB-3、BB-5 和 BB-7.

采用原位还原法制备 OV-BiOBr(OVB) 和 BC/OV-BiOBr(BOVB).将 0.20g BiOBr 分散于含有 50mL 超纯水和 0.02g PVP-K30(保护剂)的烧杯中,搅拌 10min.然后在混合溶液中滴入 8mL KBH_4 (65mmol/L),于 25℃ 条件下搅拌 1h,陈化 1h,洗涤 3 次后得到 OVB.此外,BOVB 以相同的方法合成,但以 BB 代替 BiOBr 作为原料.以 BB-3 为反应物, KBH_4 的浓度为 $x\text{mmol/L}$ ($x=35,45,55,65$ 和 75)制得的材料分别记为 BOVB- x ($x=35,45,55,65$ 和 75);以 BB- n ($n=1,3,5,7$)为反应物, KBH_4 浓度为 65mmol/L 制得的材料分别表示为 BOVB-65- n ($n=1,3,5,7$).

1.3 光催化剂的表征

采用德国 Bruker D8Advance 型 X 射线衍射仪(XRD)分析制备样品的晶体信息,扫描角度范围为 5°~90°,扫描速率为 10°/min;使用美国 Thermo Scientific ESCALAB Xi+型 X 射线光电子能谱仪(XPS)分析样品的化学价态和化学组成;使用美国 Thermo Scientific Nicolet iS20 型傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR)对样品进行结构分析;利用拉曼光谱仪(德国 WITec alpha300R 型)和 325nm 激光记录拉曼光谱;采用 AMBER GMH 型扫描电子显微镜(SEM)和日本 JEM-F200 型透射电子显微镜(TEM)观察材料表面形貌和内部微观结构;采用日立 U-3900/3900H 分光光度计观察样品的紫外-可见漫反射光谱(DRS),测定其光吸收性能.

1.4 光催化性能测试

在可见光(配备 420nm 截止滤光片的氙灯)条件下,以 TC 溶液的降解效率来评价光催化剂的性能.将 25mg 光催化剂和 50mL 目标污染物溶液(20mg/L)投加至装有冷却套的石英容器中,黑暗中达到吸附-解吸平衡后打开氙灯开始光降解.每隔 10min 取出 3mL 悬浮液,经针式过滤器(0.45 μ m)过滤,用分光光度计在 $\lambda=357\text{nm}$ 处测定浓度.用 $(C_0-C)/C_0 \times 100\%$ 计算对目标污染物的光催化降解效率(C_0 和 C 分别为目标污染物溶液光反应前和某时刻的浓度).

1.5 光催化捕获实验

为鉴定催化降解过程中的主要活性物质,向反应溶液分别添加 5mmol/L 异丙醇、甲醇、三氯甲烷作为羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、空穴(h^+)和超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)的捕获剂^[12-13].

1.6 H_2O_2 产生和分解实验

H_2O_2 产生实验:取 50mg 催化剂于 100mL IPA 溶液(10vol%),置于有冷却水循环的石英反应器中,保持黑暗 30min 后置于可见光下,每隔 20min 收集 3mL 溶液,通过 0.45 μ m 针状滤头分离催化剂.

H_2O_2 分解实验:操作步骤与 H_2O_2 产生实验相似,用 H_2O_2 溶液(0.15mmol/L)替代 IPA 溶液.

用碘量法测定 H_2O_2 含量.在样品溶液中加入 1mL $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$ 溶液(0.1mmol/L)和 1mL KI 溶液(0.4mmol/L),通过分光光度计在 350nm 处定量测定碘三离子(I_3^-)生成浓度,间接指示 H_2O_2 浓度.

1.7 超氧自由基产量实验

为了评估 $\cdot\text{O}_2^-$ 对自由基链式反应的贡献,基于 NBT 能够被 $\cdot\text{O}_2^-$ 还原并生成紫色还原性物质的事实^[15],将污染物溶液替换为 0.015mmol/L NBT,测定产物浓度.由于 1 个 NBT 分子可以被 4 个 $\cdot\text{O}_2^-$ 还原,因此可以通过将 NBT 摩尔浓度的还原量乘以 4 来得到体系中 $\cdot\text{O}_2^-$ 的摩尔浓度.

1.8 电化学表征

使用辰华多通道电化学工作站在三电极(工作电极:覆盖 FTO 玻璃的样品,对电极:铂线,参比电极:饱和甘汞电极)系统上进行光电化学测量.电解液为 0.5mol/L Na_2SO_4 水溶液.首先,将样品(5mg)初始分散在萘酚溶液(萘酚:乙醇 = 1:9)溶剂中,得到浆液.然后将浆液涂覆在 FTO 玻璃上,在烤箱中干燥过夜得到各工作电极.在 100KHz~0.1Hz 的 10mV 交流扰动信号下测定电化学阻抗谱(EIS).在 1000Hz 频率

下,以 5mV/s 的扫描速率记录莫特-肖特基图.

2 结果与讨论

2.1 材料表征分析

2.1.1 X 射线衍射仪(XRD)谱图分析 图 1(a)显示了 BiOBr、BB、OVB 和 BOVB 的 XRD 谱图.对于 BiOBr 和 OVB,在 10.91 $^\circ$ 、21.91 $^\circ$ 、25.20 $^\circ$ 、31.72 $^\circ$ 、32.24 $^\circ$ 、39.33 $^\circ$ 、44.69 $^\circ$ 、50.66 $^\circ$ 、53.38 $^\circ$ 、57.16 $^\circ$ 和 67.47 $^\circ$ 位置有明显的 2θ 衍射峰,分别对应了四方相 BiOBr(JCPDS:78-0348)的(001)、(002)、(101)、(102)、(110)、(112)、(004)、(104)、(211)、(212)和(220)晶面^[16].BB 的 XRD 谱图与纯 BiOBr 无明显差异,然而其尖峰宽度有所增加,结晶度有所降低,与生物炭的成功引入有关. BOVB 复合材料的衍射峰明显减弱,意味着生物炭与氧空位共存对降低结晶度有协同效应,有利于产生更多缺陷.由于生物炭结晶度低、用量少,且特征衍射峰主要位于 20 $^\circ$ ~30 $^\circ$ 之间,与 BiOBr 的(002)、(101)衍射峰位置相近,因而无法在复合物 XRD 中观察到生物炭衍射峰,与已有报道现象类似^[17-19].XRD 结果表明,BOVB 复合物制备成功,没有任何其他杂质.电子顺磁共振(ESR)缺陷态表征结果(图 1(b))进一步证实生物炭会促进 BOVB 中氧空位生成^[8].

2.1.2 X 射线光电子能谱(XPS)分析 采用 XPS 对 BiOBr 和 BOVB 的元素组成和化学状态进行了研究. Bi 4f 的高分辨 XPS 光谱(图 2(b))显示 164.18eV 和 158.84eV 处存在两个拟合峰,为 Bi^{3+} 的特征峰^[16];此外,金属 Bi 的特征峰在 162.66eV 和 157.42eV 处几乎观测不到,表明制备的含 OV 催化剂中几乎无 Bi 单质干扰^[8].图 2(c)中,529.53eV($\text{O}_{\text{p}1}$)处特征峰与 $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ 层的晶格 O 原子有关,而 530.94eV($\text{O}_{\text{p}2}$)处的峰与表面羟基氧有关^[20].BOVB 中 $\text{O}_{\text{p}1}$ 的强度减弱且结合能降低,而 $\text{O}_{\text{p}2}$ 的强度有所增强,主要由化学吸附氧所导致,再次证明 OV 的生成.复合材料中 C-C、C=C、C-O 化学键峰强度呈明显升高(图 2(d)),表明外源性碳物质含量增加,生物炭被成功引入^[21].此外, Bi 4f、O 1s 和 Br 3d 的特征峰均出现蓝移,表明引入生物炭和氧空位使 BiOBr 电子密度增加,形成生物炭/氧空位上的贫电子区和 BiOBr 本体上的富电子区,强化了复合催化剂中的内建电场,有利于光生电荷的定向转移^[5].

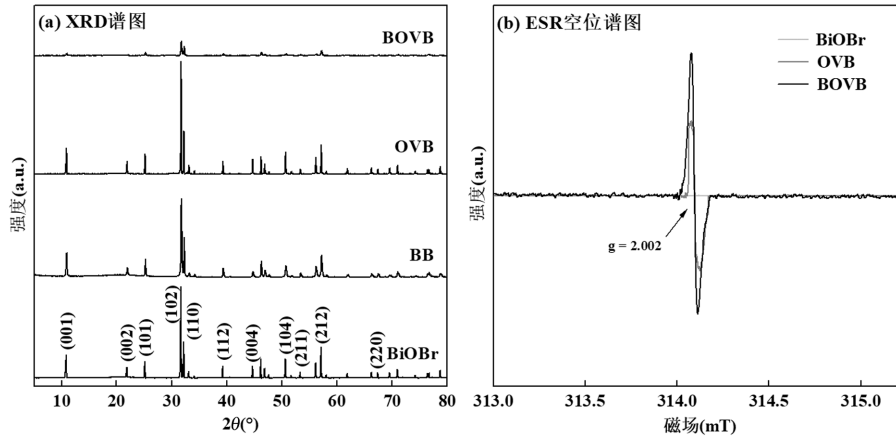


图1 不同样品的X射线衍射谱图和ESR缺陷谱图

Fig.1 XRD patterns and ESR defect patterns of different samples

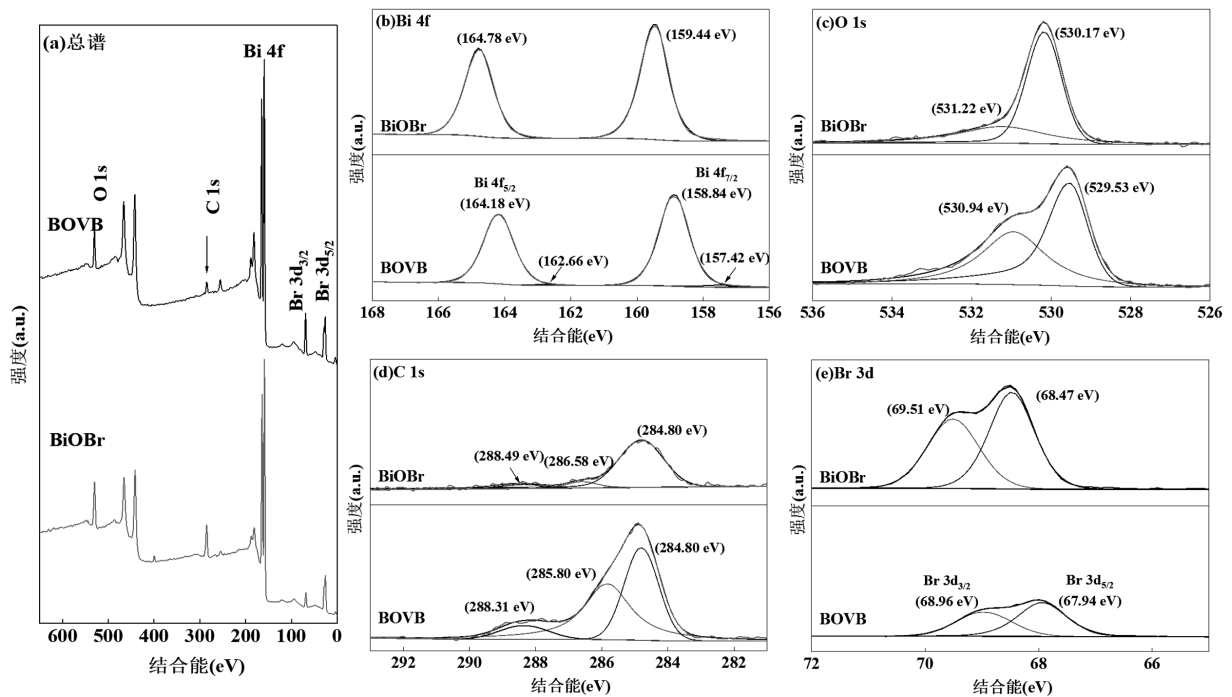


图2 BiOBr与BOVB的XPS谱图

Fig.2 The XPS spectra of BiOBr and BOVB

2.1.3 傅里叶变换红外光谱(FT-IR)和拉曼光谱(Raman)分析 BiOBr和BOVB的FT-IR光谱如图3(a)所示。两种材料均观察到 509cm^{-1} 处的Bi-O振动吸收峰,以及 3430cm^{-1} 处和 1654cm^{-1} 处的自由水O-H拉伸和弯曲振动宽吸收峰^[22]。然而BOVB复合物的图谱中新增了 2920cm^{-1} 和 1280cm^{-1} 处的特征峰,分别属于生物炭中的C-H拉伸振动和复合材料中的Bi-C振动^[23-24]。同时在 $1500\sim 1000\text{cm}^{-1}$ 范围内出现多个吸收峰,表明多种官能团(如脂肪族C-O-C、C-O、C-H和C-C)的存在,这与生物炭表面丰富的官能团

相对应^[24]。以上结果进一步表明BOVB复合材料的成功合成。图3(b)为BiOBr和BOVB的Raman光谱(光源为 532nm 激光),二者在 69.2 、 115.7 和 161.3cm^{-1} 处均可以观察到BiOBr的拉曼特征波段,分别属于 A_{1g} (平面外)、 A_{1g} (平面内)和 E_g (平面内)的Bi-Bi拉伸模式^[25]。在BOVB复合材料中,C在 1352.0 和 1649.3cm^{-1} 处存在D带和G带,说明复合材料引入了C并存在 sp^2 杂化,也表明材料存在表面缺陷^[26]。以上结果说明成功合成了带有缺陷的生物炭/BiOBr复合物,且BiOBr的基本结构未发生变化。

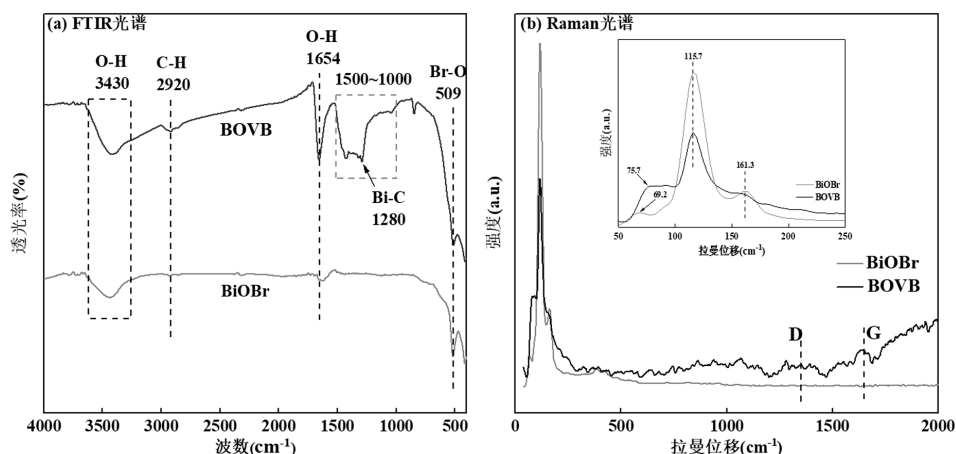


图3 BiOBr 与 BOVB 的 FT-IR 谱图和拉曼谱图

Fig.3 FT-IR spectra and Raman spectra of both BiOBr and BOVB

2.1.4 形貌结构分析 采用扫描电镜(SEM)分析了制备样品的表面形貌和元素分布情况(图 4)。BiOBr 呈光滑的圆形片状结构,直径约 2~5 μm 。OVB 亦为片状,但其表面粗糙度增加,厚度和直径明显减小。而引入生物炭后,催化剂纳米片交错排列成花状结构,使其具有更高的比表面积和更多的活性位点,同时也说明椰壳基生物炭材料可以降低 BiOBr 的表面能,调控材料表面性质。值得注意的是,原始生物炭为块状多孔结构,断面可观察到颗粒纤维,然而复合材料 SEM 图像无法观察到生物炭块体,初步推测生物炭在水热环境下发生了解体,以微小结构负载于催化剂表面。EDS 元素映射图像显示 C、O、Br、Bi 元素在复合材料表面均匀分布;能谱点扫结果中 C 元素占比为 48.07%,且 O 元素占比(16.54%)略低于 Bi(17.47%)和 Br(17.92%),说明材料中存在外源碳质和氧空位。

用透射电镜 TEM(图 5)进一步观察 BOVB 复合材料的微观结构。结果显示生物炭由微米级块体解体成松散的薄莎状,其由大量直径约 5nm、长度约 200nm 的纤维组成,紧密覆盖在富含氧空位的 BiOBr 表面。已有工作也报道了类似现象,生物炭在水热条件下不稳定易解体成为微小结构,负载在催化剂表面有助于增大比表面积、提供丰富活性位点^[18,27-28]。HRTEM 图像显示 BiOBr 主要暴露晶面为(110)面^[29],其表面和边缘存在大量不均匀的生物炭非晶结构,与 XRD 衍射峰强降低现象相吻合。

2.1.5 紫外-可见吸收光谱分析 通过紫外-可见吸收光谱(UV-vis DRS)探究光催化剂的光学性能。

由图 6 可知,BiOBr 半导体在可见光区的吸光度较低,吸收边仅为 440nm,引入生物炭后材料吸收边红移至 459nm。相比之下,含氧空位的 OVB 和 BOVB 催化剂在 200~800nm 范围内均有更强的吸收能力,有利于提高可见光利用率;且 BOVB 的吸收强度最大,由 XRD 结果推测可能是由于生物炭的加入提高了氧空位的浓度,从而缩小了带隙^[25]。BiOBr 为间接带隙半导体,在 Tauc Plot 公式中 n 值取 2 可得 BiOBr、BB、OVB 和 BOVB 的带隙(E_g)分别为 2.73、2.54、2.16 和 1.65eV。以上结果表明生物炭与氧空位共修饰的溴化铋复合物更易被可见光激发,有利于光催化性能的提升。

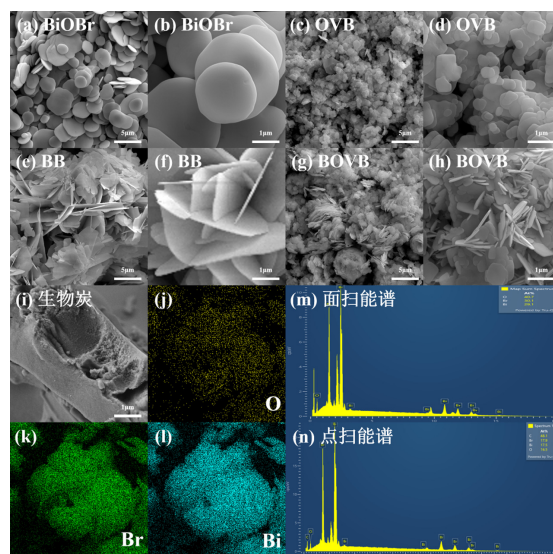


图4 不同样品的 SEM 图像和 EDS 能谱

Fig.4 SEM images and elemental mapping images of different samples

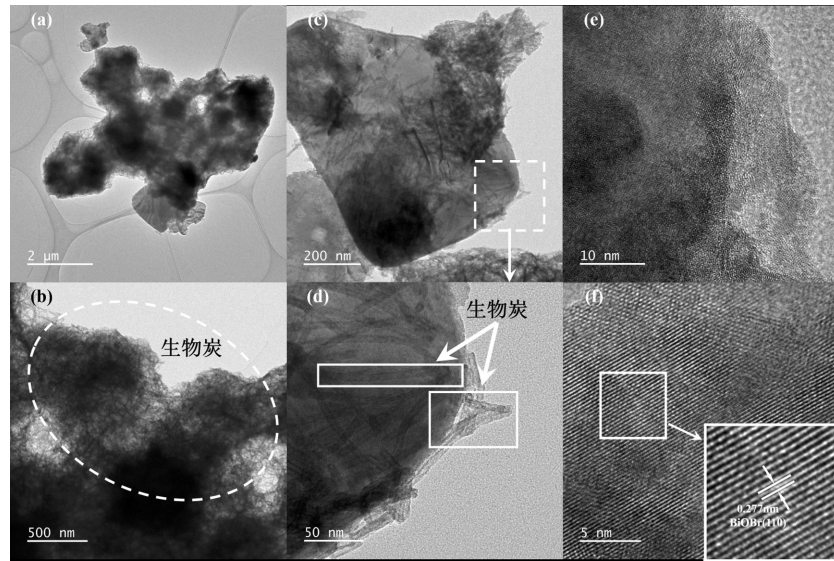


图5 BOVB复合物的TEM图

Fig.5 TEM images of BOVB composites

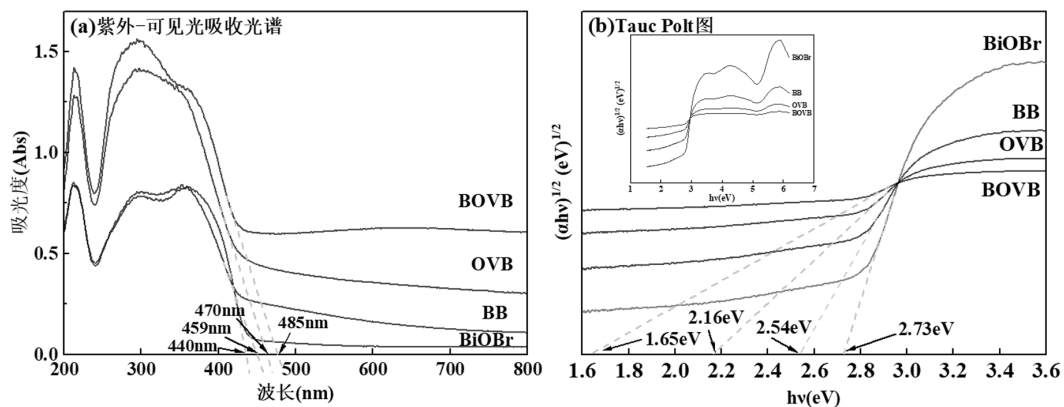


图6 不同样品的紫外-可见吸收光谱和 Tauc Plot 图

Fig.6 UV-vis DRS spectra and Tauc Plots of different samples

2.2 材料光催化降解抗生素性能研究

本文选择四环素(TC)为代表性抗生素污染物,研究所制备材料的光催化活性,并以罗丹明 B(RhB)验证降解实验的准确性.如图7所示,BC和OV共修饰使BiOBr的降解活性明显提高,在可见光下60min内对TC的去除率达到99.8%,而BiOBr、BB和OVB的降解率分别为41.7%、76.0%和62.4%.由于RhB的光敏化特性,所制备催化剂只需40min即可将其降解完全.无催化剂时TC和RhB的自降解率分别为3.2%和6.9%,且暗反应终点已达到吸附平衡,说明以上结果均源自光催化降解.将数据利用伪一阶动力学模型进行拟合可得,BOVB对TC和RhB的降解速率常数分别为 0.0785min^{-1} 和 0.1247min^{-1} ,分别是BiOBr的8.92倍和9.82倍,是

OVB的5.10倍和1.28倍,说明生物炭和氧空位对于增强光催化性能有协同作用,主要归因于生物炭和氧空位在光响应能力、活性位点暴露以及光生电荷传输等方面的贡献.

基于生物炭和氧空位对光催化剂活性的改性作用,进一步考察不同 KBH_4 添加量(35,45,55,65和75mmol/L)和不同生物炭添加量(1%,3%,5%和7%)的BOVB-x和BOVB-65-n复合材料对TC降解效果.由图8可知,随着 KBH_4 的增加,复合材料对TC的光催化降解性能呈现出先上升后下降的趋势,这是由于材料表面氧空位含量随 KBH_4 的增加而不断增多,最终由光生电子捕获中心转变成光生载流子的复合中心^[30].当 KBH_4 用量固定调整生物炭投加量时,各材料对TC降解率的差别较小,然而降解速率

出现先增后降的趋势.生物炭能够有效增强半导体的导电性,对分离和传输光生载流子具有促进作用.少量的生物炭对导电性的增强有限,而过多的生物炭则会包裹在 BiOBr 表面,遮挡入射光子,导致材料激发过程受阻.随着反应体系中降解产物的积累,生

物炭投加量少的催化剂表面活性位点逐渐被占据饱和,而生物炭投加占比多的材料则仍有活性位点用于捕获 TC 分子,因而降解反应后期 BOVB-65-*n* 的降解率趋于一致^[31].本实验投加 65mmol/L KBH₄ 和 3%生物炭可兼顾成本与效率.

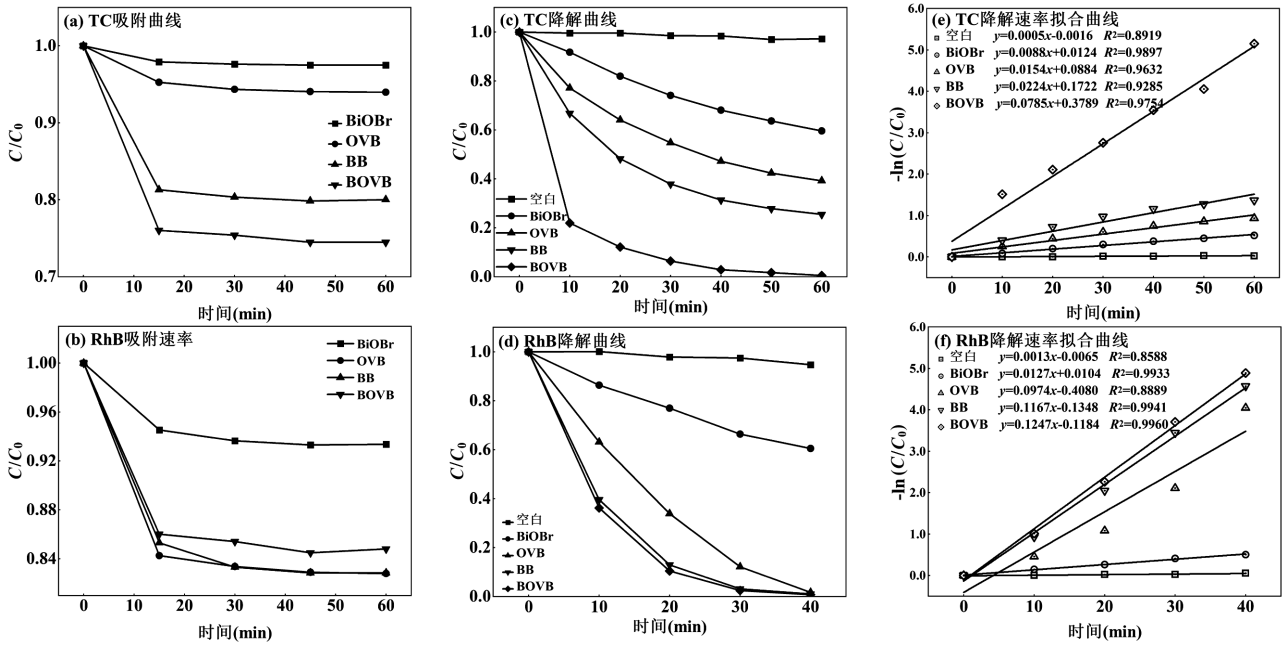


图7 模拟可见光下对 TC 和 RhB 的降解

Fig.7 Degradation processes of TC and RhB under simulated visible light irradiation

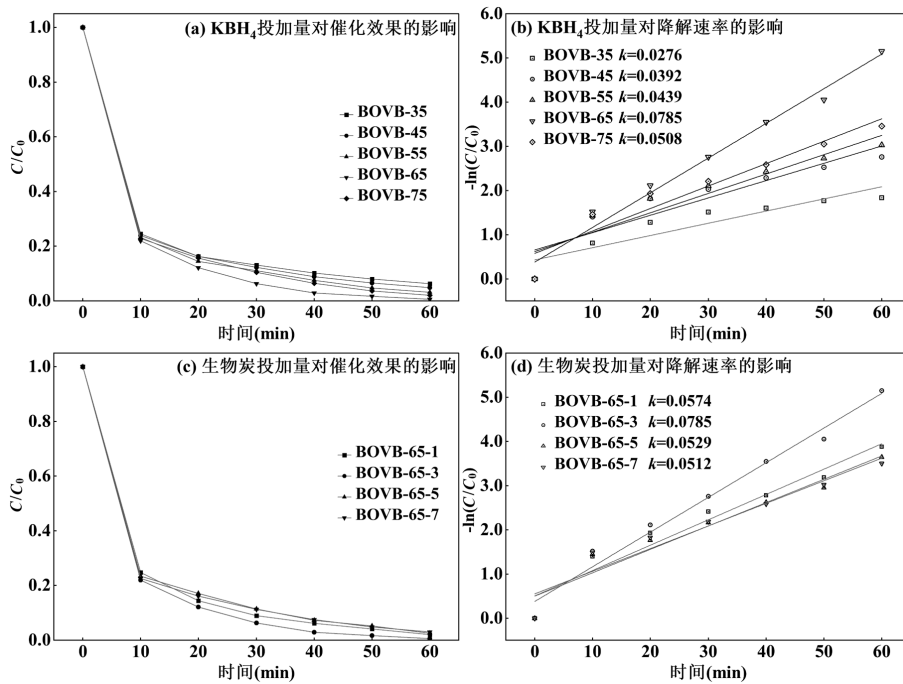


图8 材料制备过程中 KBH₄ 和生物炭投加量对 TC 降解的影响

Fig.8 The effects of KBH₄ and BC quantities during material preparation process on the compositions of TC

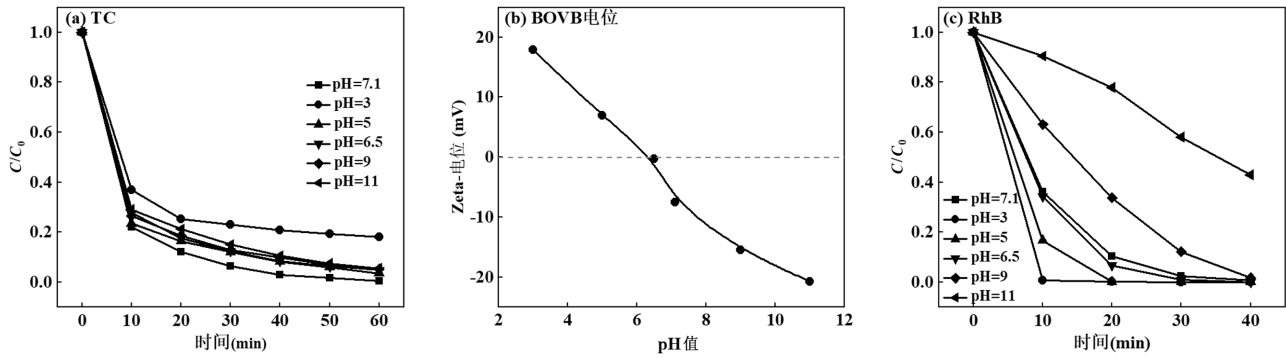


图9 pH值对TC和RhB降解的影响

Fig.9 The effects of pH values on the compositions of TC and RhB

污染物溶液 pH 值对污染物降解效率具有显著影响.如图 9 所示,TC 和 RhB 溶液的初始 pH 值均为 7.1 左右.当溶液 pH 值逐渐升高或降低时,TC 的降解率均呈现微弱的下降趋势,这归因于在酸性和碱性条件下 TC 与催化剂表面电性相同,亲和力下降,局部浓度降低,反应速率减小^[32].具体而言,TC 是一种具有多个可电离官能团的两性分子,在 $\text{pH} < 3.4$ 、 $3.4 < \text{pH} < 7.6$ 和 $\text{pH} > 7.6$ 时分别表现为阳离子 (TCH_3^+)、两性离子 (TCH_2^0) 和阴离子 (TCH^- 、 TC^{2-})^[33];Zeta 电位测试结果表明,BOVB 在 pH 值为 3~6 时带有正电荷,在 pH 值为 6.5~11 时带有负电荷;可见其在 pH 值为 3、9、11 时与 TC 分子电性相同,二者相斥,在 pH 值为 5、6.5、7.1 时对 TC 两性分子的亲和力强度取决于 zeta 电位绝对值.前期文献有报道认为强酸环境下降解率明显下降是 BiOBr 物相结构发生改变造成的^[34],然而在 BOVB 降解 RhB 实验中发现,酸性条件下催化剂对 RhB 的降解速率加快,说明强酸环境下 BOVB 依然具有较高的催化活性,TC 降解受抑制与其自身性质有关.通过以上分析可知,使用生物炭和氧空位共同修饰的 BiOBr 催化剂降解 TC 时无需调节溶液 pH 值.

实际废水中含有多种无机盐离子,因此有必要研究它们对光催化过程的影响.本文探讨了不同无机阴离子和阳离子 (Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^-) 对光催化降解的影响.如图 10 所示, Na^+ 、 Ca^{2+} 、 K^+ 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 对光催化过程影响不大,说明 BOVB 光催化过程对低浓度共存离子具有抗干扰能力. Mg^{2+} 的引入影响了 BOVB 复合材料对 TC 的降解效果,这可能与 TC 能够络合 Mg^{2+} 占据 TC 的结合位点有关^[35].此外, CO_3^{2-} 也会阻碍反

应的进行,造成该现象的原因可能是 Na_2CO_3 水解生成了 OH^- 离子和 HCO_3^- 离子,导致 pH 值上升,碱性条件会抑制 BOVB 对 TC 的光催化降解;另一方面,反应过程中产生的羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 会被 HCO_3^- 离子和 CO_3^{2-} 离子淬灭,生成弱氧化性的 $\text{CO}_3^{\cdot-}$,从而导致反应速率减慢^[36].

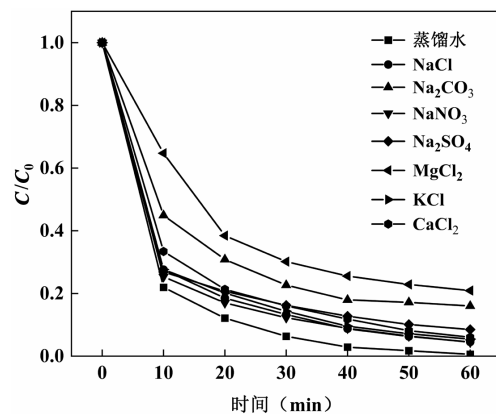


图10 共存离子对TC降解的影响

Fig.10 The effects of coexisting ions on the compositions of TC

2.3 光催化剂的稳定性

在相同的条件下,研究了 BOVB 复合材料的可循环利用性,将 BOVB 光催化实验后的样品离心收集,经乙醇清洗 3 次烘干得回收的催化剂,用于下一次光降解实验.图 11 表明,所制备的 BOVB 复合材料经过 5 次重复实验后,光催化降解 TC 效果仍保持在 90% 以上.此外,通过 XRD 和电镜测试对回收的 BOVB 进行了表征,反应前后材料的晶体结构没有发生明显变化,且依然保持花状层级结构,证明了生物炭与氧空位共修饰的溴氧化铋复合材料的良好化学稳定性.

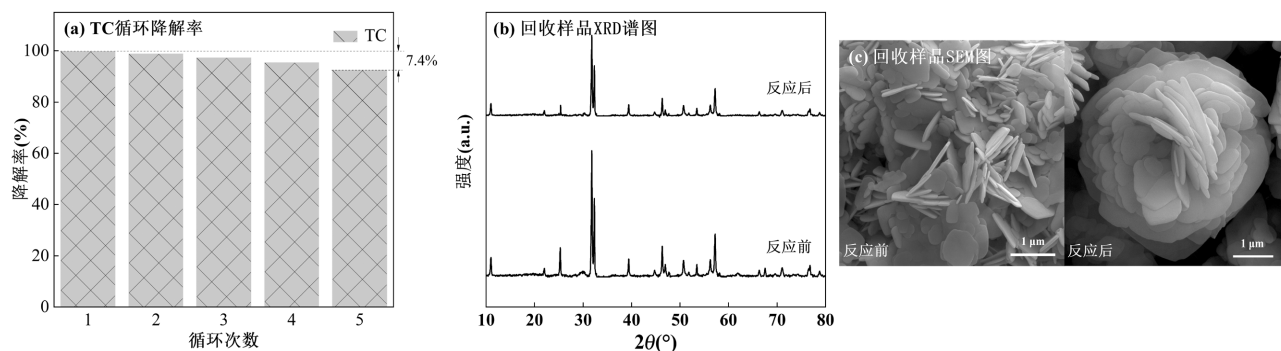


图 11 BOVB 对 TC 降解的循环实验以及催化剂使用后物相表征结果

Fig.11 Recycling runs of BOVB for the degradation of TC and the phase characterization results of the used catalyst

2.4 光催化机理研究

光电化学测试可以很好地反映半导体中光生电子空穴对的分离效率.对所制备四种催化剂进行了光电流测试,分析了光电子的电荷分离和转移动力学.从图 12 可以看出,BOVB 的光电流密度远大于 BiOBr 以及其他对照组,说明 BOVB 的电子-空穴分离效率更高,归因于 BiOBr 与 BC 之间的强相互作用和化学键合,同时氧空位的形成也可以加速

电子转移到活性位点,从而提高污染物降解效率^[37].电化学阻抗谱(EIS)测试中,Nyquist 弧半径可以反映电极界面处的电荷转移效率,电弧半径越大,电荷转移和电子-空穴对分离效率越低.所制备样品的弧半径依次为 BiOBr>OVB>BB>BOVB,说明生物炭对电荷转移具有重要贡献.与氧空位的协同作用使 BOVB 光生载流子的分离和转移能力最强,与光电流结果一致.

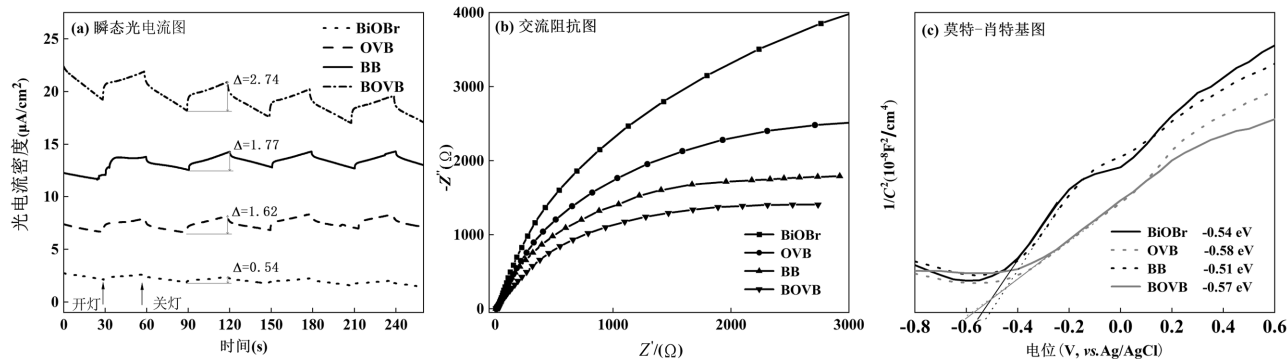


图 12 所制备催化剂的瞬态光电流图、交流阻抗图和莫特-肖特基图

Fig.12 Transient photocurrent response, EIS Nyquist plots and Mott-Schottky plots of as-prepared catalysts

采用 Mott-Schottky 方法研究了 4 种催化剂的物理化学性质,包括半导体类型、平带电位(E_{fb})和半导体能带结构.4 种材料莫特-肖特基曲线的线性部分斜率均为正值,说明其为 n 型半导体^[38].通过绘制莫特-肖特基曲线的切线,由 X 轴截距可计算 BiOBr、OVB、BB、BOVB 的 E_{fb} 值分别为 -0.54 、 -0.58 、 -0.51 和 -0.57 V vs. Ag/AgCl.用 $E_{fb}(\text{vs. NHE}) = E_{fb}(\text{vs. Ag/AgCl}) + 0.20$ 将测得的 Ag/AgCl 电位转换为标准氢电极(NHE)电位^[39],算得标准氢电极体系下 4 种催化剂的 E_{fb} 分别为 -0.34 、 -0.38 、 -0.31 和 -0.37 V.通

常 n 型半导体的导带(CB)负于 E_{fb} 约 0.2 V,则 BiOBr、OVB、BB、BOVB 的 CB 电位分别为 -0.54 、 -0.58 、 -0.51 和 -0.57 eV vs. NHE,进而结合 E_g 算出价带(VB)电位分别为 2.19 、 1.96 、 1.65 和 1.08 eV.

活性物质在光催化降解实验中具有重要作用.为探究 TC 光催化降解的内在机理,以三氯甲烷、异丙醇和甲醇分别作为 O_2^- 、 $\cdot OH$ 和 h^+ 的清除剂,分析了超氧自由基阴离子($\cdot O_2^-$)、羟基自由基($\cdot OH$)和光生空穴(h^+)3 种主要活性物质在反应中的贡献.如图 13 所示,在添加三氯甲烷后 TC 的降解受到显著抑制,

降解效率从 99.8% 降至 22.1%, 表明 $\cdot\text{O}_2^-$ 在整个反应过程中起到重要作用. 异丙醇亦会影响 TC 降解, 表明 $\cdot\text{OH}$ 也会参与污染物去除过程. 而在甲醇存在的情况下, TC 的分解只受到了轻微抑制, 说明 h^+ 不是该反应的主要活性物质.

为评估反应体系中 $\cdot\text{O}_2^-$ 的产量, 进一步开展了氮蓝四唑(NBT)探针实验. 理论上, 1mol NBT 可被 4mol $\cdot\text{O}_2^-$ 还原为蓝色产物甲臍, 因此可用 NBT 还原量的 4 倍估算 $\cdot\text{O}_2^-$ 产量^[25]. 可见光照射 60min 后 BiOBr、BB、

OVB 和 BOVB 样品的 $\cdot\text{O}_2^-$ 自由基产量分别为 15.15、4.98、38.03 和 18.95 $\mu\text{mol/L}$, 说明氧空位促进 $\cdot\text{O}_2^-$ 生成, 而生物炭会降低 $\cdot\text{O}_2^-$ 在体系中的浓度. 为探究 $\cdot\text{O}_2^-$ 减少的原因, 对所制备样品在可见光照射下的 H_2O_2 产生量和分解量进行了测试. 结果显示, 在生物炭存在的情况下, H_2O_2 产生量较高, 然而在添加氧空位后, H_2O_2 被大量分解, 与 $\cdot\text{O}_2^-$ 生成实验结果恰好相反, 这表明生物炭是产生 H_2O_2 的关键物质, 而 OV 则主要促进 H_2O_2 的分解反应.

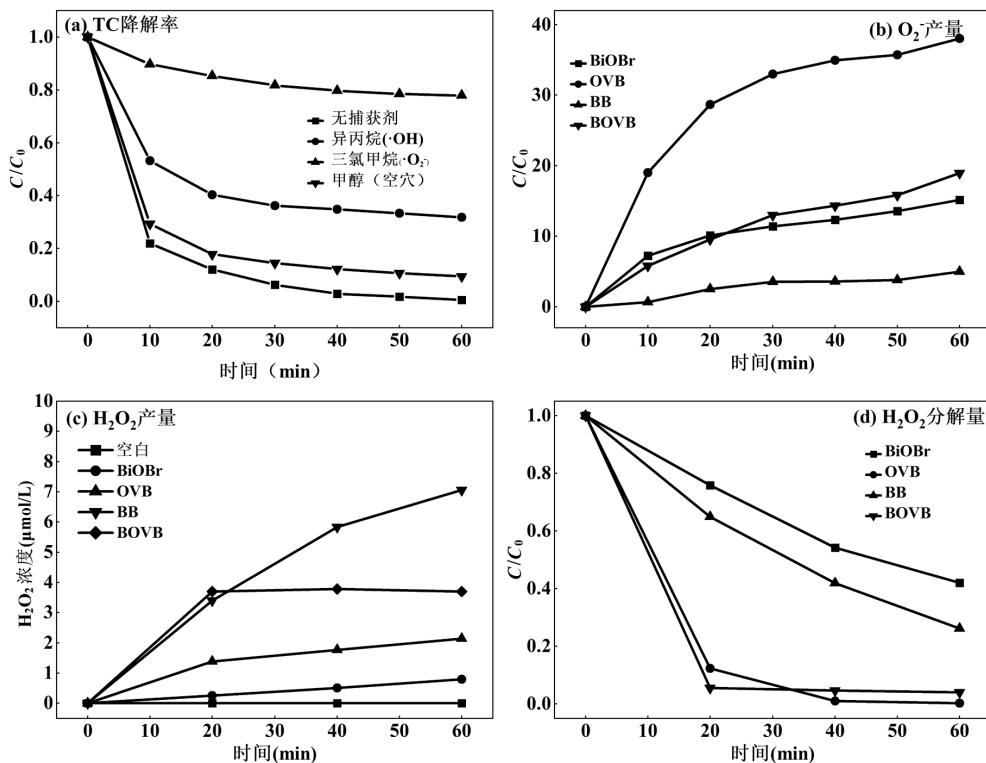
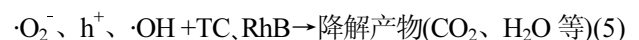
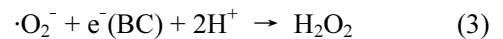
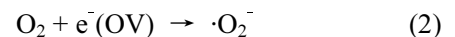


图 13 捕获剂对 TC 降解的影响; 光催化过程中 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 H_2O_2 的产量和分解量

Fig. 13 The effects of trapping agents on the degradation of TC; The production and decomposition of $\cdot\text{O}_2^-$ and H_2O_2

基于催化实验与表征结果, 提出了生物炭与氧空位共修饰的溴氧化铋光催化体系中自由基链式反应机理, 如图 14 所示. 引入 OV 后, BiOBr 的可见光吸附能力增强, 带隙变窄. 在可见光照射下, 更多的电子由 BiOBr 价带跃迁至 OV 中间能级和导带, 形成光生电子-空穴对. 由于生物炭具有较大的环状结构, 具有极佳的电子吸收特性, BiOBr 表面的一部分光生电子可快速转移到生物炭表面, 实现电子与空穴的空间分离. 由于 BOVB 的 VB 电位(1.08eV)低于 $\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 的正电位(2.27V vs. NHE)^[40], 因此价带不会产生 $\cdot\text{OH}$. 同时由于 BiOBr 的 CB 电位(-0.57eV)比

$\text{O}_2/\cdot\text{O}_2^-$ 的氧化还原电位(-0.33V vs. NHE)更高^[41], O_2 可被 OV 及 CB 上的电子还原为 $\cdot\text{O}_2^-$ ($\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \cdot\text{O}_2^-$), 而部分 $\cdot\text{O}_2^-$ 在生物炭上的电子作用下继续反应生成 H_2O_2 ($\cdot\text{O}_2^- + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$), 进而再次与 OV 上的电子反应产生 $\cdot\text{OH}$ ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \cdot\text{OH}$), 间接提高该催化体系的氧化能力. 反应过程如下所示:



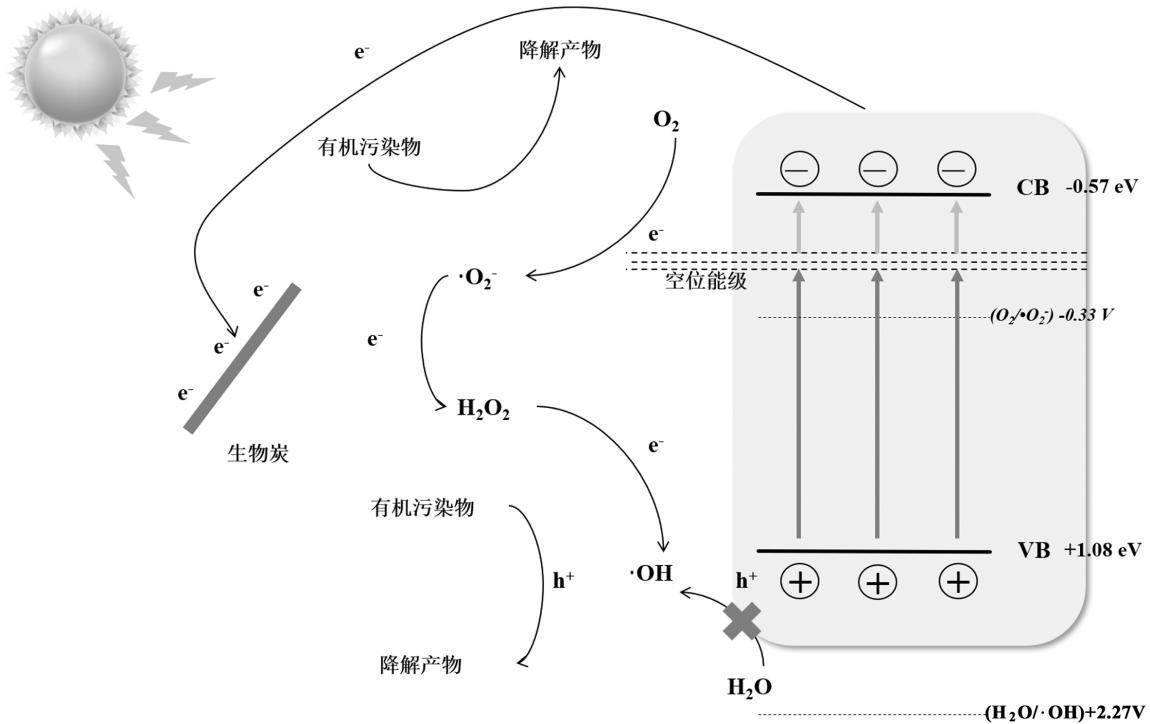


图 14 光催化降解 TC 的机理

Fig.14 The photocatalytic degradation mechanism of TC

3 结论

3.1 利用水热法制备了一种负载生物炭的富氧空位溴氧化铋复合光催化剂,ESR、XPS、SEM、TEM 等表征结果证明生物炭可使材料由片状转变为花状,并提高氧空位的浓度,为底物提供结合位点。

3.2 BOVB 复合材料在可见光下对四环素类抗生素具有显著的降解效果,60min 内可完全降解 TC 和 RhB,其光催化活性显著优于其他对照组,抵抗低浓度共存离子干扰的能力较强。

3.3 氧空位与生物炭在拓宽材料光响应范围,加速光生载流子分离效率方面具有协同作用,氧空位主导 O_2 还原为 $\cdot O_2^-$,生物炭继而促使部分 $\cdot O_2^-$ 转化为 H_2O_2 ,再由氧空位将其分解为 $\cdot OH$,增强光催化体系的氧化能力。

参考文献:

- [1] Wang N, Li S, Shi M, et al. Trajectory of antibiotic resistome response to antibiotics gradients: A comparative study from pharmaceutical and associated wastewater treatment plants to receiving river [J]. Water Research, 2024,266:122444.
- [2] 赵富强,高会,李瑞婧,等.环渤海区域典型河流下游水体中抗生素赋存状况及风险评估 [J]. 中国环境科学, 2022,42(1):109-118.
- Zhao F, Gao H, Li R, et al. Occurrences and risk assessment of

antibiotics in water bodies of major rivers in Bohai Rim Basin [J]. China Environmental Science, 2022,42(1):109-118.

- [3] Feng Y, Liang Y, Ding C, et al. Sustainable design of photo-Fenton-like oxidation process in actual livestock wastewater through the highly dispersed $FeCl_3$ anchoring on a $g-C_3N_4$ substrate [J]. Water Research, 2024,259:121889.
- [4] Yu H, Huang J, Jiang L, et al. Steering photo-excited electrons towards active sites: Intensified substrates affinity and spatial charge separation for photocatalytic molecular oxygen activation and pollutant removal [J]. Chemical Engineering Journal, 2021,408:127334.
- [5] Yu H, Huang J, Jiang L, et al. In situ construction of Sn-doped structurally compatible heterojunction with enhanced interfacial electric field for photocatalytic pollutants removal and CO_2 reduction [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021,298:120618.
- [6] Li X, Han T, Zhou Y, et al. Boosting photoelectrocatalytic hydrogen evolution of $Bi@OV-BiOBr/Cu_3P$ high-low heterojunction with dual-channel charge transfer [J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy, 2024,350:123913.
- [7] 王国景,陈永辉,张秀芹,等.氧空位控制 $BiVO_4$ 晶面异质结的磁性和光电催化性能 [J]. 化学学报, 2024,82(4):409-415.
- Wang G, Chen Y, Zhang X, et al. Magnetic and photoelectrocatalytic properties of $BiVO_4$ surface heterojunctions controlled by oxygen vacancies [J]. Acta Chimica Sinica, 2024,82(4):409-415.
- [8] Dong X, Zhang W, Sun Y, et al. Visible-light-induced charge transfer pathway and photocatalysis mechanism on Bi semimetal@defective $BiOBr$ hierarchical microspheres [J]. Journal of Catalysis, 2018, 357:41-50.
- [9] Gong S, Rao F, Zhang W, et al. Au nanoparticles loaded on hollow $BiOCl$ microstructures boosting CO_2 photoreduction [J]. Chinese Chemical Letters, 2022,33(9):4385-4388.
- [10] Wang C, Chang L, Zhang X, et al. Promoting oxygen vacancies utility for tetracycline degradation via peroxymonosulfate activation by reduced Mg-doped Co_3O_4 : Kinetics and key role of electron transfer pathway [J]. Environmental Research, 2024,252(2):118892.

- [11] Xue M, Lu C, Zhang P, et al. A two-dimensional Aurivillius oxide for enhanced solar energy driven hydrogen evolution and waste water treatment [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024,78: 1214–1223.
- [12] Jin Z, Xiao S, Dong H, et al. Adsorption and catalytic degradation of organic contaminants by biochar: Overlooked role of biochar's particle size [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021,422:126928.
- [13] Niu L, Hu Y, Hu H, et al. Kitchen-waste-derived biochar modified nanocomposites with improved photocatalytic performances for degrading organic contaminants [J]. *Environmental Research*, 2022, 214(4):114068.
- [14] Soni V, Sonu, Singh P, et al. Fabricating cattle dung-derived nitrogen-doped biochar supported oxygen-deficient ZnO and Cu₂O-based novel step-scheme photocatalytic system for aqueous Doxycycline hydrochloride mitigation and Cr (VI) reduction [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023,11(5):110856.
- [15] Worsfold J, Marshall M, Ellis E. Enzyme detection using phenazine methosulphate and tetrazolium salts: Interference by oxygen [J]. *Analytical Biochemistry*, 1977,79(1/2):152–156.
- [16] Nie Q, Jia L, Cui Y, et al. Enhancing visible-light-driven photocatalytic degradation of nitric oxide with lignite-derived graphene quantum dots/BiOBr heterojunctions [J]. *Separation and Purification Technology*, 2024,343:127118.
- [17] Buu T, Hai N, Cong C, et al. A case study of different bismuth oxyhalides BiOX (X=F, Cl, Br, and I)/biochar-derived rice husk@graphitic carbon nitride for the robustness of H₂O₂ photoproduction and antibiotic photodegradation [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2024,57:104558.
- [18] Wang X, Zhang X, Xie Y, et al. Construction of novel biochar/g-C₃N₄/BiOBr heterojunction with S-scheme mechanism for efficient photocatalytic degradation of tetracycline [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024,12(5):113469.
- [19] Tu X, Luo S, Chen G, et al. One-pot synthesis, characterization, and enhanced photocatalytic activity of a BiOBr-graphene composite [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2012,18(45):14359–14366.
- [20] Ren K, Shao F, Li H, et al. Preparation of BiOBr_xCl_{1-x} solid solution photocatalyst with oxygen vacancies for degradation of methyl orange under simulated sunlight [J]. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 2024,71(5):465–473.
- [21] Wang M, Xu H, Li Q, et al. Panda manure biochar-based green catalyst to remove organic pollutants by activating peroxymonosulfate: Important role of non-free radical pathways [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021,9(6):106485.
- [22] Fu T, Huang G, Liu K, et al. Multifunctional magnetic bentonite induced hierarchical BiOBr coupling Bi nanoparticles and oxygen vacancies for enhanced photocatalytic performance [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023,306:122555.
- [23] Zhao C, Li W, Liang Y, et al. Synthesis of BiOBr/carbon quantum dots microspheres with enhanced photoactivity and photostability under visible light irradiation [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2016,527: 127–136.
- [24] Hu H, Wang T, Ling X, et al. Preparation and photocatalytic CO₂ reduction performance of BiOBr-OV/RGO composite [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2023,39(2):234–244.
- [25] Yu H, Huang J, Jiang L, et al. Enhanced photocatalytic tetracycline degradation using N-CQDs/OV-BiOBr composites: Unraveling the complementary effects between N-CQDs and oxygen vacancy [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020,402:126187.
- [26] 黄婷,张山,苏明雪,等.污泥基生物炭结构的共焦显微拉曼技术应用 [J]. *中国环境科学*, 2022,42(7):3378–3384.
- Huang T, Zhang S, Su M, et al. Application of confocal Raman microscopy on the structure of sludge-based biochar [J]. *China Environmental Science*, 2022,42(7):3378–3384.
- [27] Wang H, Zhang X, Hu C, et al. Layered perovskite piezoelectric Bi₃TiNbO₉ as a piezo-photocatalyst: Synergistically enhanced catalytic activity and mechanism [J]. *Applied Surface Science*, 2024,650: 159214.
- [28] Yang Q, Li X, Tian Q, et al. Synergistic effect of adsorption and photocatalysis of BiOBr/lignin-biochar composites with oxygen vacancies under visible light irradiation [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2023,117:117–129.
- [29] Qing Y, Huang E, Cao L, et al. Facile synthesis of PA photocatalytic membrane based on C-PANI@BiOBr heterostructures with enhanced photocatalytic removal of 17 β -estradiol [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024,490:151617.
- [30] Zhang C, Deng Y, Wan Q, et al. Built-in electric field boosted exciton dissociation in sulfur doped BiOCl with abundant oxygen vacancies for transforming the pathway of molecular oxygen activation [J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2024,343:123557.
- [31] 何志强,王悦,刘金香,等.茶渣生物炭/g-C₃N₄复合材料可见光催化还原水中U(VI)的特性 [J]. *材料工程*, 2023,51(5):165–173.
- He Z, Wang Y, Liu J, et al. Visible light photocatalytic reduction of U(VI) in water by tea waste biochar/g-C₃N₄ composites [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2023,51(5):165–173.
- [32] Cui W, Zhang C, Li S, et al. The construction of Z-scheme heterojunction ZnIn₂S₄@CuO with enhanced charge transfer capability and its mechanism study for the visible light degradation of tetracycline [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024,669: 402–418.
- [33] Chao Y, Yang L, Ji H, et al. Graphene-analogue molybdenum disulfide for adsorptive removal of tetracycline from aqueous solution: Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies [J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2017,36(3):815–821.
- [34] Xu M, Dong F, Zhang Z, et al. A novel Z-type 0D/2D BiOCl/NiAl-LDH heterojunction for photodegradation of multiple antibiotics in industrial wastewater: Degradation pathways and toxicity analysis [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024,991:174543.
- [35] Wu Z, Wang M, Bai Y, et al. Upcycling of nickel iron slags to hierarchical self-assembled flower-like photocatalysts for highly efficient degradation of high-concentration tetracycline [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023,464:142532.
- [36] Zhang B, He X, Yu C, et al. Degradation of tetracycline hydrochloride by ultrafine TiO₂ nanoparticles modified g-C₃N₄ heterojunction photocatalyst: Influencing factors, products and mechanism insight [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2022,33(3):1337–1342.
- [37] Liu Z, Zheng Y, Zhang S, et al. (1-x)Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-xBiFeO₃ solid solutions with enhanced piezocatalytic dye degradation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022,290:120831.
- [38] Ye B, Han X, Yan M, et al. Fabrication of metal-free two dimensional/two dimensional homojunction photocatalyst using various carbon nitride nanosheets as building blocks [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017,507:209–216.
- [39] Zhang L, Gao Y, Ding X, et al. High-performance photoelectrochemical cells based on a binuclear ruthenium catalyst for visible-light-driven water oxidation [J]. *ChemSusChem*, 2014,7(10):2801–2804.
- [40] Huang L, Zheng J, Ke J, et al. Enhancing the photodegradation of tetracycline in aquaculture wastewater via iron(III)-alginate: Degradation pathway transformation and toxicity reduction [J]. *Chemosphere*, 2023,341:140021.
- [41] Liu G, Niu P, Yin L, et al. α -Sulfur crystals as a visible-light-active photocatalyst [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(22):9070–9073.

作者简介: 于瀚博(1995-),男,湖南长沙人,讲师,博士,主要研究方向为新污染物治理.发表论文 20 余篇,yhb@csust.edu.cn.