文章编号:1673-0062(2016)02-0103-04

BiOBr 可见光催化降解环丙沙星的晶面依赖性能

邱 亮,赵玉宝*,樊 造,刘 彪,欧阳兵

(南华大学化学化工学院,湖南 衡阳 421001)

摘 要:采用水热法制得了分别择优暴露{110}、{010}和{001}晶面的 BiOBr.XRD 研究结果显示,相应样品{110}与{102}衍射峰的强度之依次减小;可见光下 BiOBr 光催化降解环丙沙星的实验结果表明,BiOBr{110}、BiOBr{010}和 BiOBr{001}上环 丙沙星降解反应速率常数依次为 0.008 9、0.001 2 和 0.000 9 min⁻¹,即暴露的{110}晶 面越多,其光催化降解环丙沙星的活性越高.BiOBr {110}晶面具有强的内电场,应是 其高催化性能的内在原因. 关键词:晶面;光催化;环丙沙星;速率常数

午醒前:雷희;尤能花;亦因乃至;逐半带数 中图分类号:0643 文献标识码:B

Facets-dependent Performance of BiOBr for Photocatalytic Degradation of Ciprofloxacin Under Visible Light

QIU Liang, ZHAO Yu-bao*, FAN Zao, LIU Biao, OUYANG bing

(School of Chemistry and Chemical Engineering, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China)

Abstract: The BiOBr samples with $\{110\}$, $\{010\}$ or $\{001\}$ facets were obtained by hydrothermal methods. The results of XRD show that their intensity ratios of diffraction peak $\{110\}$ to $\{102\}$ decrease accordingly. The reaction rate constants of BiOBr $\{110\}$, BiOBr $\{010\}$ and BiOBr $\{001\}$ for photocatalytic decomposing ciprofloxacin under visible light irradiation were 0.008 9,0.001 2 and 0.000 9 min⁻¹, respectively. That is to say, the more the $\{110\}$ facets exposed, the higher the photocatalytic efficiency of BiOBr. The strong internal electric field of BiOBr with $\{110\}$ facets is shown to be the intrinsic factor for its high photocatalytic performance.

key words: facet; photocatalysis; ciprofloxacin; rate constants

收稿日期:2016-03-08

基金项目:湖南省教育厅科学研究优秀青年基金资助项目(13B100)

作者简介:邱 亮(1989-),女,湖南娄底人,南华大学化学化工学院硕士研究生.主要研究方向:功能材料的合成与 应用.*通讯作者.

0 引 言

环丙沙星作为第三代喹诺酮类抗生素,在被 广泛用于医疗、畜牧及水产养殖等领域的同时,已 进入到包括饮用水在内的各种水体环境中.难以 生物降解的环丙沙星,可使环境中的细菌产生抗 药性,从而对生态环境及人类健康构成潜在 危害^[1].

卤氧化铋 BiOX 因具有稳定的层状结构及特 定方向上内电场利于光生载流子的分离等特点, 已成为重要的新型半导体光催化材料之一^[24].彭 一珠^[5]等的研究表明,BiOBr 对农药高效氯氰菊 酯的光催化降解有非常好的效果;Li^[6]等合成的 BiOBr 对降解罗丹明 B 具有高活性,并主要归因 于其所暴露{001}晶面的比例较高及其强吸附能 力;Zhang^[7]等合成了分层结构的微米球 BiOBr, 与 TiO₂ 及 C-TiO₂ 相比,表现出更强的光催化降 解甲基橙活性.本文通过水热合成法,合成了暴露 不同晶面的 BiOBr^[8],探究了不同晶面的 BiOBr 光催化降解环丙沙星的性能研究.

1 试验部分

1.1 样品制备

参考文献水热合成方法,合成了分别暴露 {001}晶面、{010}晶面和{110}^[8]晶面的 BiOBr.

BiOBr{001}和BiOBr{010}的制备:在室温条件下,将4mmol的五水合硝酸铋和12mmol的溴化钾加入至60mL的蒸馏水中,在室温条件下搅拌得到微黄色浑浊物;然后用2mol/L的NaOH溶液调节上述混合液的pH值为6;继续搅拌15min后,将液体转移至100mL的带有PTFE内衬的水热釜中,在160℃下反应2h;待冷却至室温后,将沉淀用水和无水乙醇离心充分洗涤,在60℃下干燥6h;所得样品主导晶面为{010},记作BOB-010.若不调节溶液的pH值,则经上述过程得到样品的主导晶面为{001},记为BOB-001.

BiOBr{110}的制备:3.5 mmol的五水合硝酸 铋和 0.2 g的聚乙烯吡咯烷酮(PVP)缓慢加入至 75 mL的乙二醇中,同时加入等摩尔量的溴化钾; 混合物经超声波震荡和强力搅拌后,形成均匀的 微黄色混合物;将液体转移至 100 mL的带有 PTFE 内衬的水热釜中,在 120 ℃下反 12 h;冷至 室温,将沉淀用蒸馏水和无水乙醇充分洗涤,在 60 ℃下干燥 6 h,得到暴露{110}晶面的 BiOBr, 记作 BOB-110.

1.2 物性表征

采用 S4800 型场发射扫描电子显微镜观测样 品形貌, X'pert PRO 型 X 射线粉末衍射仪进行物 相鉴定(Cu-Kα 为辐射源, 扫描速度为 2°/min), Tristar 3000 型自动吸附仪于 77 K 下通过测定 N₂ 吸附分析其比表面积, UV 3100 型紫外可见光谱 仪收集其漫反射光谱.

1.3 BiOBr 光催化环丙沙星(CIP)的性能评价

光催化降解环丙沙星的实验以 18 W 的 LED 灯为光源,在 100 mL 的反应器中.取 20 mg BiOBr 样品加入到 100 mL,10 mg/L 的环丙沙星溶液中, 避光搅拌 30 min 来确保反应体系达到吸附/脱附 平衡.开灯进行光催化反应,每间隔 15 min 取样, 经离心分离取上清液测定其在 270 nm 处的吸光 度值.根据 Lambert-beer 定律,环丙沙星的浓度变 化 *c_i/c₀*可用相应的吸光度来表示,由此可计算环 丙沙星的降解率(*DR*):

$$DR = \left(1 - \frac{A_t}{A_0}\right) \times 100\%$$

其中 A₀ 和 A_i 分别表示初始时刻及某一时刻反应体系的吸光度值.

2 结果与讨论

2.1 SEM 观测

由图 1 给出的暴露不同晶面 BiOBr 的 SEM 图可以看出,样品 BOB-110 是由片状组装而成的 直径约为 1 μm(图 1a)花球状,尺度较为均匀(图 1b);与 BOB-010 为宽度 500 nm 左右纳米片的情 况不同(图 1c),BOB-001 则是厚度为 40 nm 左 右、宽度大约为 1 μm 的纳米片(图 1d).



Fig.1 SEM images of BiOCl samples

图 2 为暴露不同晶面 BiOBr 的 XRD 图,所有 样品的衍射峰与标准谱库中 BiOBr(JCPDS No 09-0393)的峰位置相一致,表明所得样品为纯相的 BiOBr.样品 BOB-110 的{110}晶面衍射峰为其最 强峰,BOB-001 和 BOB-010 的峰均较尖锐,说明 样品具有较好的结晶度.BOB-110、BOB-010 和 BOB-001 的{110}峰与{102}的峰强度的之比分 别为 4,0.84 和 0.33,表明 BOB-110 暴露最多的 {110}晶面.鉴定研究表明,样品 BOC-001、BOC-010 及 BOC-110^[8] 各自的主导晶面为{001}、 {010}和{110}.



2.3 紫外可见漫反射

图 3 为暴露不同晶面 BiOBr 的紫外可见漫反射图.对此光谱数据分析,可以得到半导体的带隙(禁带宽度) *E*_g^[1]: BOB-110、BOB-010 和 BOB-001 的 *E*_g 分别为 2.72、2.66 及 2.65 eV.



图 3 BiOBr 的紫外可见漫反射图及其带隙

Fig.3 UV-vis diffuse reflectance spectra of the samples and the band gap energies (Eg) of BiOCl

一般认为,催化剂半导体的价带能量 E_{vB} 越 正,其受激发产生的空穴氧化能力也越强.由公式 $E_{vB}/eV = X+0.5E_g-4.5(X 为半导体的绝对电负$ 性,对本文成分恒定的 BiOBr 而言其值为常 $数^[9])容易算得,样品 BOB-110 的 <math>E_{vB}$ 较 BOB-010 及 BOB-001 约高出 0.03 eV.具有较高 E_{vB} 的 BOB-110,可望表现出较高的光催化氧化活性.

2.4 光催化性能

暴露不同晶面的 BiOBr 对光催化降解 CIP 的 活性不同.如图 4 所示,对 BOB-110、BOB-010 和 BOB-001 光催化降解 CIP 进行拟一级动力学分 析,得到相应样品的速率常数 k 分别为 0.0089、 0.0012和 0.0009 min⁻¹,即暴露不同晶面的 BiOBr 降解 CIP 的活性顺序为:{110}>{010}>{001}.为 消除样品比表面积差异的影响,进而将上述速率 常数 k 除以其比表面积,得到比速率常数 k'(表 1).表 1 中的结果显示,BOB-110 的比速率常数 k' 大约是 BOB-010 和 BOB-001 的 5.5 倍.



图 4 不同晶面的 BiOBr 光催化降解环 丙沙星活性 a 及相应的速率常数 b Fig.4 Photocatalytic activity of different BiOBr samples for CIP degradation a and the corresponding apparent first-order rate constants b

表	1	BiOBr 的比表面积及速率常数				
Table 1	Sp	ecific surface areas for BiOBr and the	e			
rate constants						

样品	$\text{BET/}(m^2 \boldsymbol{\cdot} g^{-1})$	$k/(10^{-3} \mathrm{min}^{-1})$	$k'(10^{-4}\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\text{min}^{-1})$
BOB-110	18.5	8.9	4.81
BOB-010	13.75	1.2	0.874
BOB-001	10.2	0.9	0.882

前已述及, BOB-110 的价带位置仅比 BOB-010 和 BOB-001 高出 0.03 eV.如此微小的差别,难 以解释其数倍于 BOB-010 和 BOB-001 的催化活 性.研究表明, BiOBr 有着特殊的层状结构,在其特 定方向的晶面上可产生内电场,内电场的存在有 利于减少电子-空穴对的复合几率.基于晶面结构 的分析表明,暴露{010}晶面的 BiOBr 样品不存 在内电场;而 BiOBr 中由带正电的[BiO]层和具 有负电性的[Br]原子层交叠组成的{001}晶面, 则会产生有利于光生电子-空穴对分离的内电 场^[10];同样,由正电性的[BiBr]层和负电性的 [O]层构成的{110}晶面产生较强的内电场^[11]. 与 BOB-001 相比,具有更强内电场的 BOB-110 样 品可在更大程度上降低光生电子-空穴对的复合 几率,从而提高其光催化降解环丙沙星的效率.

3 结 论

本文通过水热合成法制备了主导晶面分别为 {001}、{010}及{110}晶面的 BiOBr,对比研究了 在可见光下 BiOBr 光催化降解环丙沙星的晶面依 赖性能.结果表明,与{001}及{010}晶面相比,以 {110}为主导晶面的 BiOBr 表现出最高的活性: 相同质量的催化速率常数约为前者的 8 倍,单位 表面的比速率常数为前者的 5 倍以上.基于能带 结构及其晶面特征的分析表明,暴露{110}晶面 BiOBr 高催化活性的内在原因主要是,沿其[110] 方向上具有强的内电场,该内电场有利于降低其 光生电子-空穴对的复合几率,从而提高其光催化 降解效率.

参考文献:

- [1] Zhang X, Li R, Jia M, et al. Degradation of ciprofloxacin in aqueous bismuth oxybromide (BiOBr) suspensions under visible light irradiation: A direct hole oxidation pathway[J].Chem.Eng.J., 2015, 274:290-297.
- [2] Briand G G, Burford N.Bismuth compounds and preparations with biological or medicinal relevance [J]. Chem. Rev., 1999,99(9):2601-2658.
- [3] Peng H, Chan C K, Meister S, et al. Shape evolution of layer-structured bismuth oxychloride nanostructures via low-temperature chemical vapor transport [J]. Chem. Mater., 2009, 21(2):247-252.
- [4] 王燕琴, 瞿梦, 冯红武, 等. 卤氧化铋光催化剂的研究 进展[J]. 化工进展, 2013, 33(3):660-667.
- [5] 彭一珠,赵小蓉,贾漫珂,等.溴氧化铋可见光催化降 解高效氯氰菊酯的研究[J].环境科学,2014,35(5): 1798-1802.
- [6] Li Y Q, Wang Z Y, Huang B B, et al.Synthesis of BiOBr-PVP hybrids with enhanced adsorption-photocatalytic properties[J].Appl.Surf.Sci., 2015, 347:258-264.
- Zhang X, Ai Z H, Jia F L, et al. Generalized one-pot synthesis, characterization, and Photocatalytic activity of hierarchical BiOX (X = Cl, Br, I) nanoplate microspheres
 J.J.Phys.Chem.C, 2008, 112(3):747-753.
- [8] Shi X J, Chen X, Yuan L, et al. PVP assisted hydrothermal synthesis of BiOBr hierarchical nanostructures and high photocatalytic capacity [J]. Chem. Eng. J., 2013, 222 (15): 120-127.
- [9] Cao J, Luo B D, Chen S F, et al. Thermodecomposition synthesis of WO₃/H₂WO₄ heterostructures with enhanced visible light photocatalytic properties[J].Appl. Catal.B,2012,111-112:288-296.
- [10] Cui Z K, Mi L W, Zeng D W. Oriented attachment growth of BiOCl nanosheets with exposed {110} facets and photocatalytic activity of the hierarchical nanostructures[J].J.Alloys Comp., 2013, 549:70-76.
- [11] Fan Z,Zhao Y B,Zhai W, et al.Facet-dependent performance of BiOBr for photocatalytic reduction of Cr(VI)[J]. RSC Adv.,2016,3:2028-2031.