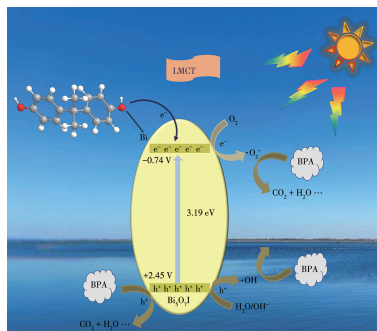


Bisphenol A-sensitized $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ nanosheets
with enhanced visible-light-driven
degradation activity

MA Ran, JIANG Zheng, ZHANG Sai, WEN Tao,
WANG Xiang-Ke

DOI:10.11862/CJIC.2023.021

Chinese J. Inorg. Chem., **2023**, **39**(00):-



Bisphenol A (BPA), as surface ligand to modify $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$, could not only broaden the visible light absorption range of $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$, but also promote the production of more electrons. Ligand-to-metal charge transfer (LMCT)-mediated visible light driven photocatalysis efficiently boosted the self-degradation of BPA.

双酚 A 敏化 Bi₅O₇I 纳米片增强可见光自降解活性

马 冉 姜 铮 张 塞 文 涛* 王祥科

(华北电力大学环境科学与工程学院, 资源环境系统优化教育部重点实验室, 北京 102206)

摘要: 以 BiOIO₃ 为前驱体, 通过高温煅烧法制备了一系列铋(Bi)基材料, 并系统地研究了不同样品的物相组成、微观形貌、光学性能及光催化活性。实验结果表明, Bi₅O₇I 纳米片在可见光($\lambda > 420$ nm)照射 60 min 后, 对双酚 A(BPA)的降解率可达 99.3%, 5 次循环使用后仍能去除 97% 的 BPA, 表现出良好的光催化活性与稳定性。研究表明, BPA 可以作为表面配体, 与 Bi₅O₇I 发生表面配位, 通过配体-金属电荷转移(LMCT)的光敏化机制作用实现太阳光的高效利用并促进其自降解。

关键词: Bi₅O₇I; 双酚 A; 可见光催化; 配体-金属电荷转移

中图分类号: X703; O644.1; O643.36

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2023)00-0000-09

DOI: 10.11862/CJIC.2023.021

Bisphenol A-sensitized Bi₅O₇I nanosheets with enhanced visible-light-driven degradation activity

MA Ran JIANG Zheng ZHANG Sai WEN Tao* WANG Xiang-Ke

(MOE Key Laboratory of Resources and Environmental Systems Optimization, College of Environmental Science and Engineering, North China Electric Power University, Beijing 102206, China)

Abstract: In this work, various Bi-based photocatalysts were prepared via a facile calcination process by using BiOIO₃ as precursor. The microstructure, phase composition, and optical properties of these samples have been systematically studied by a series of characterization techniques. The photoactivities of these as-prepared samples were evaluated by the photodegradation of endocrine disruptor bisphenol A (BPA) under visible light ($\lambda > 420$ nm) irradiation. The results showed that after calcination at 450 °C in air, BiOIO₃ was completely changed into Bi₅O₇I nanosheets, and the degradation efficiency for BPA could reach 99.3% within 60 min. Meanwhile, after 5 photodegradation cycles, the degradation rate of BPA by Bi₅O₇I could still reach 97%, exhibiting remarkable reusability. However, Bi₅O₇I exhibited a wide band gap and could only absorb a small part of visible light. The surface interaction between BPA and Bi₅O₇I might be responsible for its visible light reactivity. To investigate the photocatalytic mechanism, UV-Vis diffuse reflectance spectra (UV-Vis DRS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and electrochemical experiments were performed on Bi₅O₇I before and after BPA adsorption. UV-Vis DRS showed that Bi₅O₇I displayed enhanced absorption in the visible light region after modified by BPA. The intensive visible light harvesting property of Bi₅O₇I might be caused by ligand-to-metal charge transfer (LMCT) mechanism. XPS results confirmed the existence of a strong interaction between BPA and Bi₅O₇I, which might ascribe to surface complexation of BPA on Bi₅O₇I. Besides, the modification of Bi₅O₇I by BPA facilitated the migration and separation of photo-generated electron (e⁻) and hole (h⁺). Quenching experiments revealed that superoxide radical ($\cdot\text{O}_2^-$), h⁺ and hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$) were all participated in the photocatalytic reaction system. Combined with characterizations and experimental

收稿日期: 2022-07-18。收修改稿日期: 2023-01-09。

国家重点研发计划(No.2018YFC1900105)、国家自然科学基金(No.22106047)、科学挑战项目(No.TZ2016004)和北京市杰出青年科学基金项目资助。

*通信联系人。E-mail: twen@ncepu.edu.cn

data, the mechanism of enhanced photodegradation performance through LMCT photosensitization mechanism between $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ and BPA was proposed.

Keywords: $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$; bisphenol A; visible light photocatalysis; ligand-to-metal charge transfer

双酚 A(4,4-二羟基-2,2-二苯丙烷,BPA)是环氧树脂和聚碳酸酯塑料制品等材料中重要的有机化学物质^[1]。然而,其作为一种内分泌干扰物,会破坏内分泌功能,降低生育能力,影响胎儿的生殖、发育及性成熟,甚至会增加乳腺癌、睾丸癌等癌症的发病率^[2]。大规模生产和使用含 BPA 的制品导致其不可避免地释放到自然水体中。因此,如何高效去除水体中的 BPA 成为人们关注的焦点。常用的去除 BPA 的方法有吸附法、膜分离法、生物法、芬顿氧化法和光催化法等。半导体光催化技术以取之不尽、用之不竭的绿色可再生太阳能为驱动力,操作简便,反应条件温和,被广泛应用于环境修复方面。一些传统的光催化剂如 TiO_2 和 ZnO 等由于带隙较宽,只能响应太阳总辐射不足 5% 的紫外光。铋(Bi)基光催化剂具有独特的层状结构和合适的带隙,是一种新型的对可见光响应的光催化剂^[3]。 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 作为一种富铋型铋基卤氧化物(BiOX , $\text{X}=\text{Cl}$ 、 Br 、 I),由碘原子与 $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ 片交错组成,内部电场的存在有效促进了光生电子与空穴的分离,使其具有较高的光催化活性^[4]。然而, $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 的光吸收边缘在 400 nm 左右^[5],为了更加充分地利用太阳能,需要进一步对其进行改性,拓宽光吸收范围。

目前,Bi 基光催化剂主要的改性方法有元素掺杂、半导体复合、贵金属沉积及光敏化等。半导体光敏化即通过物理或者化学作用与具有光敏特性的材料耦合,从而扩展其在可见光波段吸收范围和增强光生电子-空穴对分离效率。传统的敏化剂需要昂贵的金属有机配体或者不稳定的有机染料作为配体。Kim 与 Choi 等^[6]发现在可见光照射下, TiO_2 悬浮液中 4-氯苯酚(4-CP)浓度有所下降,可能是 4-CP 与 TiO_2 发生表面配位,引起了 TiO_2 的可见光吸收。Zhang 等^[7]利用 2,3-二羟基苯甲酸(DHBAs)小分子改性 Bi 基材料,促使有机小分子吸附在半导体表面形成表面配合物,通过配体-金属电荷转移(LMCT)作用使整个体系能够利用可见光。以上研究表明,通过使用目标污染物作为配体,半导体可实现可见光敏化,进而达到有机污染物自敏化降解的目的。

受上述研究启发,本工作采用水热法制备了片状 BiOIO_3 ,并以 BiOIO_3 为自牺牲模板通过高温煅烧法制备了一系列 Bi 基材料。对不同温度生成材料的物相组成、微观形貌和光学吸收进行分析,并系统地评价了这些 Bi 基半导体材料对 BPA 的降解活性。此外,我们对该体系光催化降解反应机理进行了深入的研究。

1 实验部分

1.1 主要试剂、仪器与表征

五水合硝酸铋($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)和碘酸钾(KIO_3)均购于阿拉丁试剂,均为分析纯。实验用水为超纯水。样品重量随温度变化曲线通过 TG-50 同步热分析仪(日本岛津有限公司,温度范围 20~800 $^{\circ}\text{C}$,速率 10 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)进行测试;X 射线衍射仪(XRD, SmartLab SE, 日本理学公司,工作电压 40 kV,电流 40 mA,辐射源为铜靶,波长 $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$,工作电压 40 kV,电流 40 mA,扫描范围为 $5^{\circ}\sim 60^{\circ}$)用于分析催化剂的晶体结构;通过 Quattro 扫描电子显微镜(SEM,赛默飞世尔科技公司,操作电压 10 kV)观察催化剂的微观形貌;不同催化剂的吸光性能及电化学性质分别在 UV-3600 紫外可见分光光度计(日本岛津有限公司,扫描范围 250~800 nm)和 CHI 660D 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)上进行测试;通过 Perkin-Elmer 荧光光谱仪(美国珀金埃尔默有限公司)测试样品的荧光光谱;催化剂的化学组成及元素价态由 ESCALAB Mark II X 射线光电子能谱仪(XPS,英国 VG 科学仪器公司,操作电压 15 kV)测定;BPA 溶液浓度采用 1260 Infinity II 高效液相色谱仪(美国安捷伦科技有限公司)进行确定。

1.2 催化剂的制备

BiOIO_3 前驱体通过水热法制备。将 1 mmol 的 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 加入到 60 mL 去离子水中,室温下搅拌 10 min。然后加入 1 mmol 的 KIO_3 继续搅拌 10 min 后,将白色混合液转移至 100 mL 反应釜中,160 $^{\circ}\text{C}$ 反应 24 h。通过去离子水和乙醇洗去杂质离子,烘干后研磨得到 BiOIO_3 。将 0.1 g BiOIO_3 置于马弗炉中分别在 400、450、500 和 550 $^{\circ}\text{C}$ 条件下煅烧 3

h, 升温速率 $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 得到一系列的 Bi 基材料。

1.3 光催化活性评价

通过在可见光照射下 ($\lambda > 420\text{ nm}$) 降解 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 BPA 来评估不同样品的光催化活性。以 300 W Xe 灯为光源, 光强为 $10\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。将 50 mg 的光催化剂加入 50 mL BPA 溶液中, 在黑暗条件下反应 60 min , 以确保实验达到吸附-脱附平衡。然后打开光源进行光催化反应。每隔一段时间取 2 mL 混合液, 用 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤, 得到的清液通过高效液相色谱检测样液中 BPA 的浓度。

2 结果与讨论

2.1 光催化剂的表征

2.1.1 BiOIO_3 热解分析

BiOIO_3 在空气气氛下的热重-差示扫描量热 (TG-DSC) 曲线如图 1 所示, 其热解过程可分为 3 个阶段: 首先在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 以下, 样品表面吸附的水分挥发, 失重不明显, BiOIO_3 没有发生明显的变化^[8]。其次在 $400\sim 550\text{ }^\circ\text{C}$, 样品失重率达 34% , 对应的 DSC 曲线上在 $540\text{ }^\circ\text{C}$ 出现一个明显的放热峰, 表明 BiOIO_3 开始分解; 升高温度至 $550\sim 750\text{ }^\circ\text{C}$, 样品质量损失约 5% , 随后曲线趋于平稳, DSC 曲线在 $670\text{ }^\circ\text{C}$ 出现一个较小的放热峰, 这是样品的进一步分解。

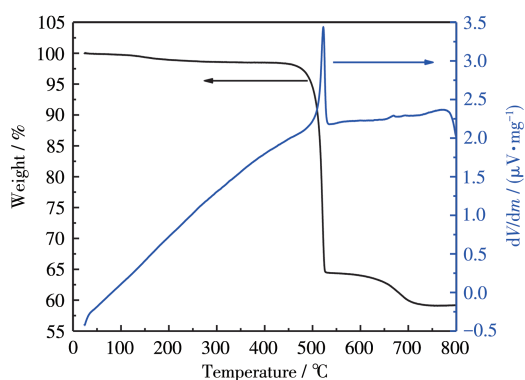


图 1 BiOIO_3 的 TG-DSC 曲线

Fig.1 TG-DSC curves of BiOIO_3

2.1.2 催化剂的组成与形貌

根据 TG 曲线, 将煅烧温度分别设置为 400 、 450 、 500 和 $550\text{ }^\circ\text{C}$, 图 2 为 BiOIO_3 前驱体及其在不同温度下煅烧得到样品的 XRD 图。从图中可知, 在 $2\theta = 8.0^\circ$ 、 27.5° 、 31.2° 、 31.7° 、 32.5° 、 33.1° 、 45.1° 、 45.7° 、 46.0° 、 53.3° 、 53.9° 、 54.9° 和 56.6° 处出现了 BiOIO_3 的特征衍射峰^[9]。当煅烧温度为 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时, $\text{BiOIO}_3(400\text{ }^\circ\text{C})$ 催化剂的 XRD 峰与前驱体 BiOIO_3 相

似, 无杂质峰出现, 且未发生明显偏移, 但峰强度减弱。当煅烧温度增加到 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 出现正交晶相 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 的特征衍射峰 (PDF No.40-0548)^[10]。当温度进一步提高至 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 在 $2\theta = 30.3^\circ$ 、 31.8° 和 32.7° 处出现 3 个新的特征峰, 与四方结构 Bi_2O_3 (PDF No.78-1793) 相吻合^[11], 即样品在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 时转变为 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 复合物, 在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 则完全转变为 Bi_2O_3 。

图 3 是不同样品的 SEM 图, 从图 3a 中可以观察到 BiOIO_3 由不规则的纳米片组成, 表面光滑。经过 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧后的样品 (图 3b) 形貌没有显著变化。当

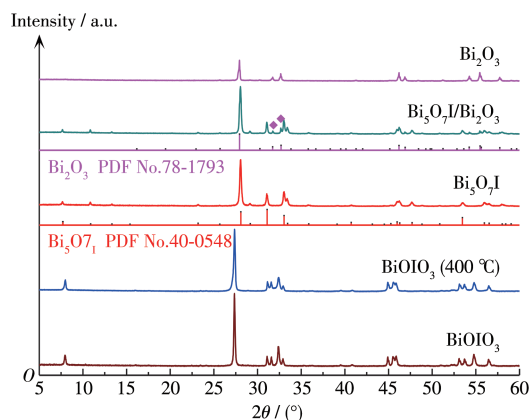


图 2 不同材料的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of different materials

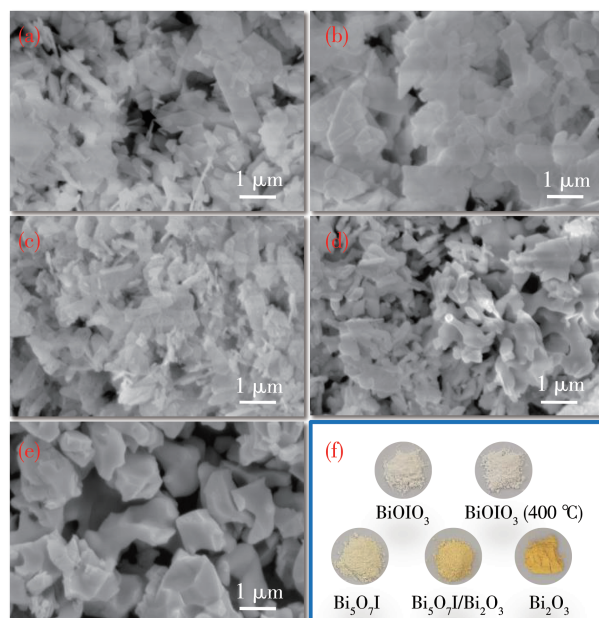


图 3 (a) BiOIO_3 、(b) $\text{BiOIO}_3(400\text{ }^\circ\text{C})$ 、(c) $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 、(d) $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 和 (e) Bi_2O_3 的 SEM 图; (f) 不同样品对应的颜色

Fig.3 SEM images of (a) BiOIO_3 , (b) $\text{BiOIO}_3(400\text{ }^\circ\text{C})$, (c) $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$, (d) $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{Bi}_2\text{O}_3$, and (e) Bi_2O_3 and (f) the corresponding colors of different samples

温度升到 450 °C 时, $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 仍为纳米片结构, 而样品表面变得粗糙(图 3c)。由图 3d 可以看到, $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 中出现一些纳米颗粒, 发生了团聚现象, 而 Bi_2O_3 (图 3e) 则是由一些不规则的块状体构成。 BiOIO_3 经高温煅烧后的颜色变化如图 3f 所示, BiOIO_3 前驱体为白色粉末, 在 400 °C 煅烧后样品颜色变化不明显, 随着煅烧温度进一步升高, 样品颜色发生了从白色到淡黄色, 再到浅黄色, 最后到黄色的转变。

2.1.3 催化剂的光学性质及能带结构

鉴于样品颜色发生了从白色到黄色的转变, 我们进一步通过紫外可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)对不同材料的光吸收特性进行测试。如图 4a 所示, BiOIO_3 前驱体在紫外光范围内有很强的光吸收, 其吸收边界在 385 nm 左右。当样品经 400 °C 煅烧后, $\text{BiOIO}_3(400\text{ °C})$ 在紫外光范围内的光吸收增强, 吸收带边无明显变化。而 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 吸收带边红移到 395 nm, 能够吸收少量可见光。当煅烧温度提高至

500 °C 时, 可以清晰地看出, $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 在可见光范围的光吸收强度变强, 吸收边红移至 540 nm。 Bi_2O_3 在可见光区的光吸收进一步增强, 在紫外光范围的光吸收强度减弱, 吸收带边拓宽至 560 nm。通过 $(\alpha h\nu)^{2/n} = A(h\nu - E_g)$ 方程可以估算不同催化剂的禁带宽度, 其中 α 、 h 、 ν 、 A 以及 E_g 分别表示吸收系数、普朗克常量、入射光子频率、常数和半导体的禁带宽度。以上这些 Bi 基材料均为间接半导体($n=4$)^[12-14], 根据 $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$ 图(图 4b), 计算得 BiOIO_3 、 $\text{BiOIO}_3(400\text{ °C})$ 、 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 和 Bi_2O_3 光催化剂的禁带宽度分别为 3.23、3.23、3.19 和 2.22 eV。 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 光催化剂的莫特-肖特基曲线(图 4c)线性部分斜率为正, 可判断出 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 为 n 型半导体^[15], 切线延长线与横轴交点即为平带电位, $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 的平带电位为 -0.88 V(vs SCE), 即 -0.64 V(vs NHE)。已知 n 型半导体的平带电位近似等于导带电位, 且一般比平带电位高 0.1~0.3 V^[16], 则 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 的导带位置(E_{CB})近似为 -0.74 V(vs NHE)。根据公式 $E_{\text{VB}} = E_{\text{CB}} + E_g$ 可以计算出 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 的价带电位(E_{VB})为

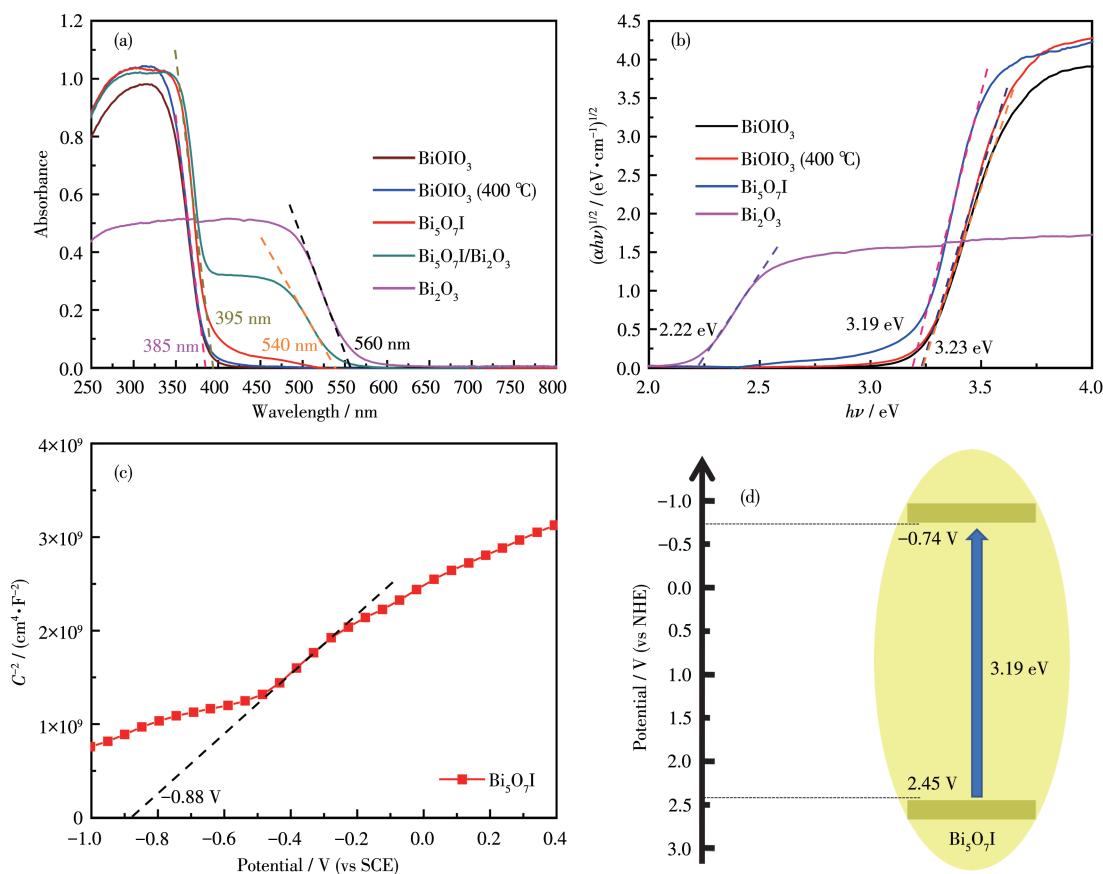


图4 (a) 不同材料的UV-Vis DRS和(b) $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$ 曲线; $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 的(c) 莫特-肖特基曲线和(d) 能带图

Fig.4 (a) UV-Vis DRS and (b) $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$ curves of different photocatalysts; (c) Mott-Schottky plot and (d) energy level diagram of $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$

2.45 V。因此, $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 光催化剂能带分布图如图 4d 所示。

2.2 催化剂的活性评价

在可见光($\lambda > 420 \text{ nm}$)照射下, 评价了不同催化剂对 BPA 的光降解活性。如图 5a 所示, 在没有催化剂的条件下, BPA 的浓度几乎不变, 表明 BPA 在可见光照射下不会发生自降解。加入纯 BiOIO_3 后, 在 60 min 内 BPA 的降解率仅为 22.2%。 $\text{BiOIO}_3(400^\circ\text{C})$ 的光催化效果增强, 60 min 内对 BPA 的降解率达到 40.0%。提高煅烧温度到 450°C 时, BiOIO_3 转变为

$\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$, 材料的催化效率最高, 在 60 min 内可以去除 99.3% 的 BPA。随着煅烧温度继续升高, 样品的催化能力开始下降, $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 对 BPA 的降解率为 63.5%, 而 Bi_2O_3 对 BPA 的去除率仅为 37.6%。为了评估光催化剂的稳定性, 对 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 进行了循环再利用实验, 结果如图 5b 所示。经过 5 次循环后, $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 对 BPA 的降解率依旧保持在 97% 以上, 且 5 次循环使用后样品的 XRD 无明显变化(图 5c), 表明经过相变转化成的 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 具有良好的光催化活性和循环稳定性。

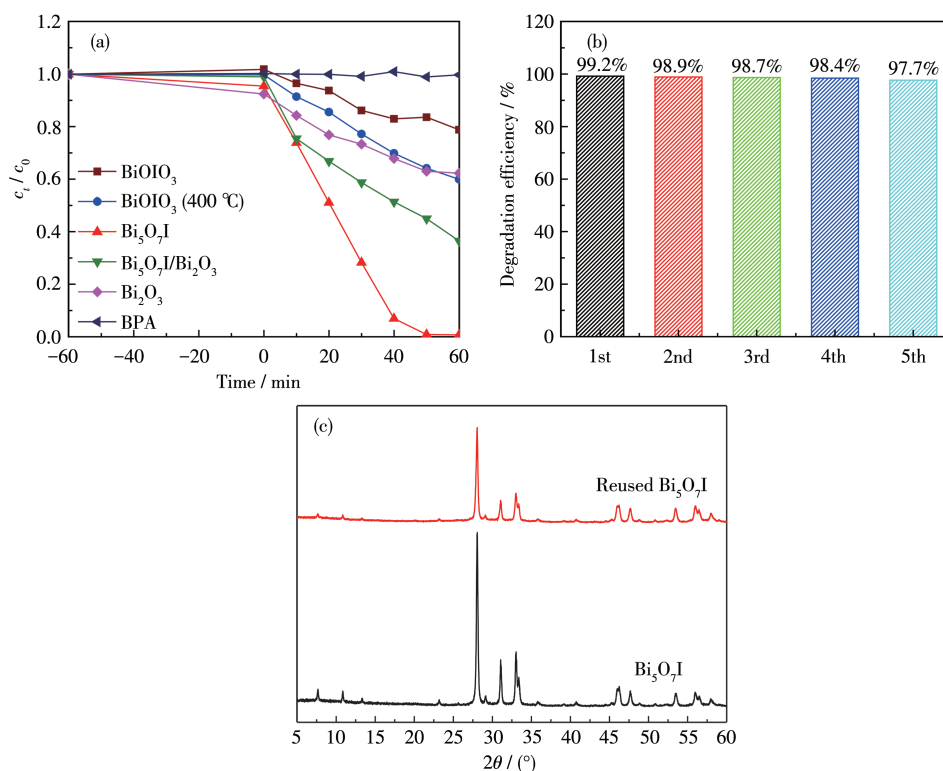


图5 (a) 不同材料对 BPA 的光降解性能; (b) $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 在可见光下循环降解 BPA 的曲线及 (c) 反应前后 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 的 XRD 图

Fig.5 (a) Photocatalytic activities of different photocatalysts for BPA degradation; (b) Cycling tests in photodegradation of BPA over $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ under visible light illumination and (c) XRD patterns of $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ before and after reaction

2.3 催化剂改性前后吸光性能与化学结构

根据上述不同样品的吸光性能和活性评价可知, $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 具有较宽的带隙, 且仅能吸收少量可见光, 反而表现出良好的可见光催化活性。结合之前的报道, 含有酚羟基或者羧基的有机物能够增强半导体的吸光性能, 提高光催化效果^[17-18]。为了证明 BPA 对 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 的作用, 通过吸附法用 BPA 对 BiOIO_3 、 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 与 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 进行表面修饰。分别将 50 mg 的 BiOIO_3 、 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 和 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 加入到 50 mL 浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 BPA 溶液中, 在黑暗条件下搅拌 60

min。反应后的混合液离心后在 40°C 条件下烘干, 得到 $\text{BiOIO}_3\text{-BPA}$ 、 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I-BPA}$ 和 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-BPA}$ 。用 UV-Vis DRS 研究了 BPA 修饰前后样品的光学性质。如图 6 所示, BPA 改性后, BiOIO_3 和 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 的光吸收范围无明显变化, 而 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I-BPA}$ 吸光性能在紫外和可见光区域都明显增强, 且吸收带边红移至 434 nm, 说明 BPA 改性能显著提高 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 的可见光吸收能力。

通过 XPS 对 BPA 修饰前后的 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 光催化剂的元素组成和化学性质进行了表征。从图 7a 的 XPS

谱图可以看到, $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 和 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I-BPA}$ 中含有 I、Bi、O 和 C 元素, 其中碳元素来自于 XPS 仪器中的不定碳^[19]。I3d 的 XPS 谱图(图 7b)中包含 2 个特征峰, 分别位于 619.2 和 630.7 eV, 对应 $\text{I}3d_{5/2}$ 和 $\text{I}3d_{3/2}$, 证明了 I 主要以 I⁻ 的形式存在。BPA 修饰前后材料的 I3d 位置几乎没变。Bi4f 高分辨 XPS 谱图中 2 个 $\text{Bi}4f_{7/2}$ 和 $\text{Bi}4f_{5/2}$ 分别位于 158.9 和 164.2 eV, 表明 Bi 主要以 Bi^{3+} 的形式存在^[20]。图 7c 可以看出, BPA 修饰后, Bi 的 2 个特征峰向高结合能方向偏移至 159.2 和 164.5 eV。O1s 的 XPS 峰(图 7d)可拟合为 2 个位于 529.8 和 531.3 eV 的特征峰, 分别属于 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 晶格中的 Bi—O 键和表面吸附的氧(—OH)^[21]。经 BPA 修饰后, $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 表面的一 OH 峰明显增强, Bi—O 键向高结合能方向偏移, 证实了 BPA 与 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 之间有很强的相互作用, 这可能是因为 BPA 的酚羟基与 Bi 发生了表面配位。

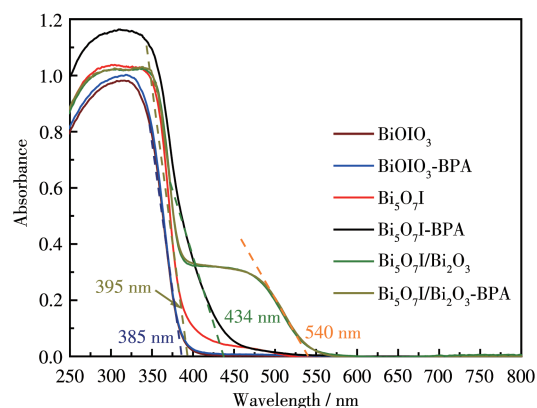
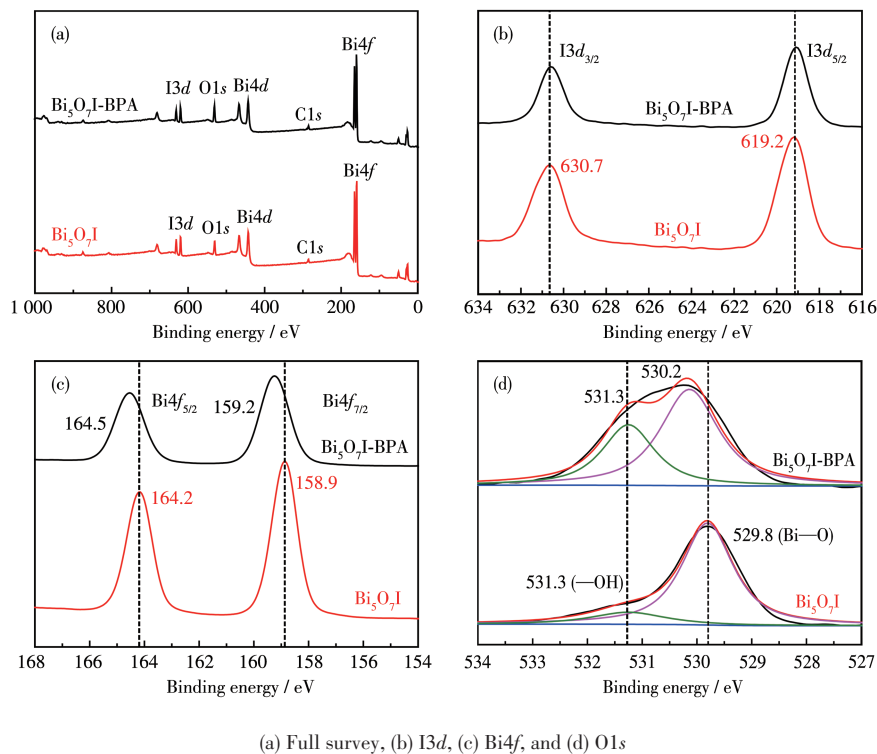


图6 BPA 改性前后 BiOI 、 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 与 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 的 UV-Vis DRS 谱图

Fig.6 UV-Vis DRS spectra of BiOI , $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$, and $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ before and after modification of BPA



(a) Full survey, (b) I3d, (c) Bi4f, and (d) O1s

图7 BPA 吸附前后 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 的 XPS 谱图

Fig.7 XPS spectra of $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ before and after adsorption of BPA

2.4 荧光光谱及光电化学测试

为了探究不同催化剂光生电子、空穴的迁移、分离与复合的情况及 BPA 改性对 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 和 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 的影响, 对不同样品进行光致发光(PL)谱测试及电化学测试。图 8a 为不同样品的 PL 谱图, 激发波长为 240 nm。如图所示, $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 的荧光强度最弱, 意味着其较低电子空穴复合率。然而 BPA 改性

后, $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 和 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 的荧光强度无明显变化。

图 8b 是不同样品在可见光照射下的光电流响应图。由图可知, 在相同实验条件下, 不同温度煅烧后 Bi 基材料产生的光电流密度大小顺序为 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{Bi}_2\text{O}_3 > \text{Bi}_5\text{O}_7\text{I} > \text{BiOI}(\text{400 } ^\circ\text{C}) > \text{Bi}_2\text{O}_3 > \text{BiOI}$, $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 产生的光电流强度弱于 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{Bi}_2\text{O}_3$, 但展现出最佳的光催化活性。经 BPA 改性后, $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ -

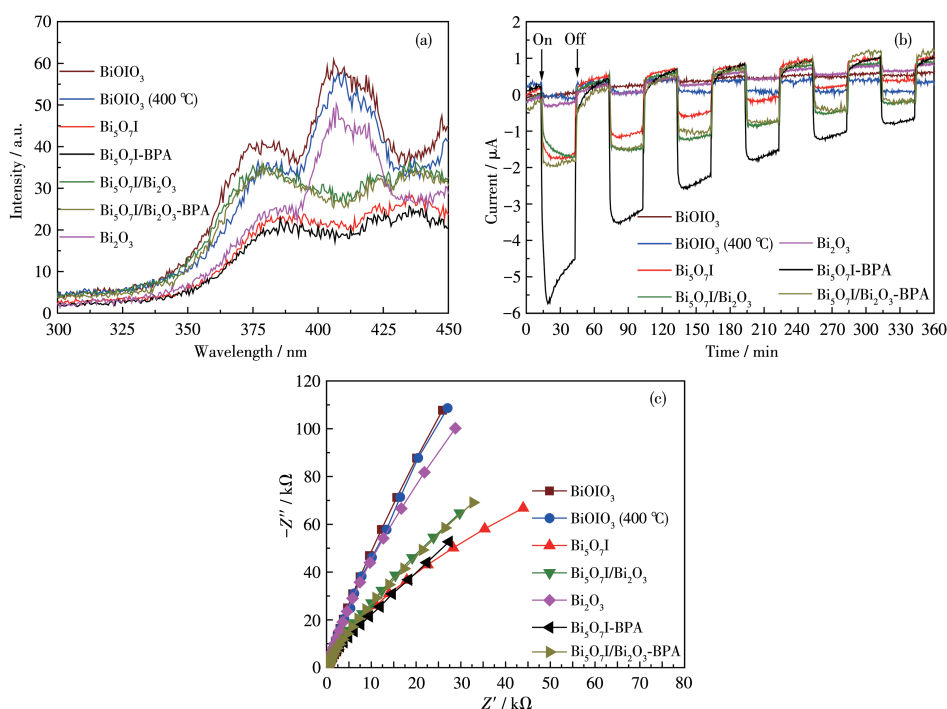


图8 不同材料的(a) PL谱图、(b) 光电流响应图及(c) 交流阻抗谱图

Fig.8 (a) PL spectra, (b) photocurrent response curves, and (c) AC impedance spectra of different samples

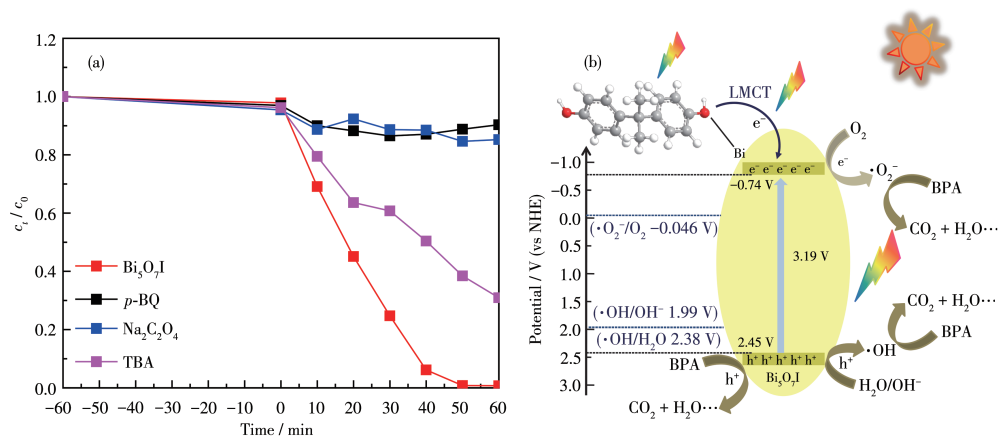
BPA 的光电流强度几乎不变,而 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ -BPA 的光电流强度约为 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 的 3.0 倍,说明 BPA 改性后, $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 能产生更多的光电流,可能是因为 BPA 与 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 发生表面配位,被可见光激发后 BPA 失电子并转移到 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 上。

此外,对比材料的交流阻抗图可知,与其他的材料相比, $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 表现出最小的弧半径(图 8c),说明 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 内载流子迁移的内电阻最小。与 PL 谱图结果一致, $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 和 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 经 BPA 改性后弧半径变

化不明显,表明 BPA 改性不会改变样品内部电子空穴的分离与迁移,而是会提供更多的电子。

2.5 光催化降解机理

为了进一步探究 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 的光催化反应机理,本研究进行了自由基猝灭实验。对苯醌($p\text{-BQ}$)、草酸钠($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$)和叔丁醇(TBA)分别用于猝灭溶液中的超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)、空穴(h^+)和羟基自由基($\cdot\text{OH}$)^[22-23]。实验结果如图 9a 所示, $p\text{-BQ}$ 和草酸钠的加入均能使光催化剂的活性显著降低,说明体系中 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 h^+ 为主

图9 (a) 不同猝灭剂对 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 降解 BPA 的影响和(b) 自敏化光催化反应机理示意图Fig.9 (a) Effect of different quenching agents on the degradation of BPA over $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ and (b) proposed self-sensitized degradation mechanism on $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$

要的活性物种。同时, TBA 的存在也会降低光催化剂的催化效率, 证明 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 h^+ 和 $\cdot\text{OH}$ 均参与光催化反应。

根据猝灭实验及上述表征结果, 对 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 的光催化反应机理进行初步推测, 提出基于 LMCT 介导的 BPA 小分子增强 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 可见光驱动降解机理。图 9b 为该反应体系光降解机理示意图, 首先在暗反应过程中, 含有酚羟基的 BPA 与 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 中 Bi 发生表面配位, 形成 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ -BPA 复合物。在可见光照射下, 复合物被激发后释放电子转移到 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 的导带上^[6], 同时 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 也可以被激发产生光生电子和空穴。由于 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 的导带电位比氧气的还原电位($E(\cdot\text{O}_2^-/\text{O}_2) = -0.046 \text{ V}(\text{vs NHE})$)更负^[24], 溶液中的 O_2 作为电子受体被电子还原生成具有强氧化性的 $\cdot\text{O}_2^-$, 价带电位比 $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ 的氧化还原电位($E(\cdot\text{OH}/\text{OH}^-) = 1.99 \text{ V}(\text{vs NHE})$), $E(\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O}) = 2.38 \text{ V}(\text{vs NHE})$)更高^[25], 可以氧化 $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ 生成 $\cdot\text{OH}$, 参与光催化降解反应。价带上的 h^+ 也可以直接氧化 BPA 分子, 将其转化为 CO_2 和 H_2O 等。同时, BPA 在失电子的过程中也会发生自降解, 达到高效去除污染物的目的。

3 结 论

通过简单的高温煅烧法, 研究了 BiOIO_3 的相变过程。 BiOIO_3 在高温 450°C 时转化为 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 纳米片, 吸收带边约 395 nm , 仅能吸收少量的可见光。光催化活性评价表明, 在可见光的照射下, $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 光催化剂在 60 min 内可以去除溶液中 99.3% 的 BPA。经研究发现, BPA 修饰后 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 的吸光性能在紫外和可见光区域均有所增强, 这可能与光敏机制有关。XPS 表明 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 与 BPA 发生表面配位, 且 BPA 改性能产生更多的光生电子。结合表征和实验结果, 提出了基于 LMCT 作用增强 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 可见光自敏化降解 BPA 机制。此外, 合成的 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 具有良好的循环稳定性, 证明所构建的体系具有良好的应用前景。本研究为设计有前景的可见光驱动光催化剂提供了一种良好的思路。

参考文献:

- [1] Ju L T, Wu P X, Yang Q L, Ahmed Z, Zhu N W. Synthesis of ZnAlTi-LDO supported C_{60} @AgCl nanoparticles and their photocatalytic activity for photo-degradation of bisphenol A. *Appl. Catal. B-Environ.*, **2018**, **224**:159-174
- [2] De Freitas E N, Bubna G A, Brugnari T, Kato C G, Noll M, Rauen T G, Regina D F P M M, Peralta R A, Bracht A, De Souza C G M, Peralta R M. Removal of bisphenol A by laccases from *Pleurotus ostreatus* and *Pleurotus pulmonarius* and evaluation of ecotoxicity of degradation products. *Chem. Eng. J.*, **2017**, **330**:1361-1369
- [3] Li M, Huang H W, Yu S X, Tian N, Zhang Y H. Facet, junction and electric field engineering of bismuth-based materials for photocatalysis. *ChemCatChem*, **2018**, **10**(20):4477-4496
- [4] Lan M, Zheng N, Dong X L, Hua C H, Ma H C, Zhang X F. Bismuth-rich bismuth oxyiodide microspheres with abundant oxygen vacancies as an efficient photocatalyst for nitrogen fixation. *Dalton Trans.*, **2020**, **49**(26):9123-9129
- [5] Gao X M, Gao K L, Fu F, Liang C H, Li Q G, Liu J Q, Gao L J, Zhu Y F. Synergistic introducing of oxygen vacancies and hybrid of organic semiconductor: Realizing deep structure modulation on $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ for high-efficiency photocatalytic pollutant oxidation. *Appl. Catal. B-Environ.*, **2020**, **265**:118562
- [6] Kim S, Choi W. Visible-light-induced photocatalytic degradation of 4-chlorophenol and phenolic compounds in aqueous suspension of pure titania: Demonstrating the existence of a surface-complex-mediated path. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**(11):5143-5149
- [7] Yang J, Zheng D P, Xiao X, Wu X J, Zuo X X, Nan J M. Iodine self-doping and oxygen vacancies doubly surface-modified BiOIO_3 : Facile *in situ* synthesis, band gap modulation, and excellent visible-light photocatalytic activity. *Chem. Eng. J.*, **2019**, **373**:935-945
- [8] Zhang L, Yang J, Zhao X Y, Xiao X, Sun F Q, Zuo X X, Nan J M. Small-molecule surface-modified bismuth-based semiconductors as a new class of visible-light-driven photocatalytic materials: Structure-dependent photocatalytic properties and photosensitization mechanism. *Chem. Eng. J.*, **2020**, **380**:122546
- [9] Lai J H, Jiang X Y, Zhao M, Cui S H, Yang J, Li Y F. Thickness-dependent layered BiOIO_3 modified with carbon quantum dots for photodegradation of bisphenol A: Mechanism, pathways and DFT calculation. *Appl. Catal. B-Environ.*, **2021**, **298**:120622
- [10] Sane P K, Rakte D, Tambat S, Bhalinge R, Sontakke S M, Nemade P. Enhancing solar photocatalytic activity of $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ photocatalyst with activated carbon heterojunction. *Adv. Powder Technol.*, **2022**, **33**(1):103357
- [11] Xiao X, Hu R P, Liu C, Xing C L, Qian C, Zuo X X, Nan J M, Wang L S. Facile large-scale synthesis of $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ nanospheres as a highly efficient photocatalyst for the degradation of acetaminophen under visible light irradiation. *Appl. Catal. B-Environ.*, **2013**, **140-141**:433-443
- [12] Zhou R X, Wu J, Zhang J, Tian H, Liang P K, Zeng T, Lu P, Ren J X, Huang T F, Zhou X, Sheng P F. Photocatalytic oxidation of gas-phase Hg^0 on the exposed reactive facets of $\text{BiOI}/\text{BiOIO}_3$ heterostructures. *Appl. Catal. B-Environ.*, **2017**, **204**:465-474
- [13] Li Q, Li Y L, Li B, Hao Y J, Wang X J, Liu R H, Ling Y, Liu X Y, Li F T. Construction of adjustable dominant {314} facet of $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ and facet-oxygen vacancy coupling dependent adsorption and photocatalytic activity. *Appl. Catal. B-Environ.*, **2021**, **289**:120041
- [14] Yu X, Huang X Q, Huang Y, Feng Q G, Chen W F, Ju C F, Du Y D,

- Bai T F, Wang D B. Crystal phase transition of β -Bi₂O₃ and its enhanced photocatalytic activities for tetracycline hydrochloride. *Colloid. Surface A*, **2021**,**626**:127068
- [15]高美超, 巩云云, 李梓玥, 王百惠, 黄晓清, 于雯娇. 富含光诱导氧空位 Bi₁₂O₁₇Br₂ 的制备及其高效光催化固氮性能. *无机化学学报*, **2022**,**38**(3):542-550
- GAO M C, GONG Y Y, LI Z Y, WANG B H, HUANG X Q, YU W J. Fabrication of Bi₁₂O₁₇Br₂ with efficient photocatalytic N₂ fixation boosted by photoinduced oxygen vacancies. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2022**,**38**(3):542-550
- [16]Zhang S, Song S, Gu P C, Ma R, Wei D L, Zhao G X, Wen T, Jehan R, Hu B W, Wang X K. Visible-light-driven activation of persulfate over cyano and hydroxyl group co-modified mesoporous g-C₃N₄ for boosting bisphenol A degradation. *J. Mater. Chem. A*, **2019**,**7**(10):5552-5560
- [17]Wang N, Zhu L H, Deng K J, She Y B, Yu Y M, Tang H Q. Visible light photocatalytic reduction of Cr(VI) on TiO₂ *in situ* modified with small molecular weight organic acids. *Appl. Catal. B-Environ.*, **2010**,**95**(3/4):400-407
- [18]Kamegawa T, Seto H, Matsuura S, Yamashita H. Preparation of hydroxynaphthalene-modified TiO₂ via formation of surface complexes and their applications in the photocatalytic reduction of nitrobenzene under visible - light irradiation. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2012**,**4**(12):6635-6639
- [19]伍水生, 易兵, 王染, 兰东辉, 谭年元. ZnO 修饰提升花状 BiOBr 的可见光催化降解罗丹明 B 性能. *无机化学学报*, **2022**,**38**(2):211-219
- WU S S, YI B, WANG R, LAN D H, TAN N Y. Enhancing photocatalytic performance of flower-like BiOBr for degradation of rhodamine B by ZnO modification. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2022**,**38**(2):211-219
- [20]Liao H R, Li Z, Luo L M, Zhong J B, Li J Z. Water hyacinth powder-assisted preparation of defects-rich and flower-like BiOI/Bi₅O₇I heterojunctions with excellent visible light photocatalytic activity. *Surf. Interfaces*, **2021**,**27**:101470
- [21]Zhu Z J, Zhu C M, Yang R Y, Yan L F, Hu C Y, Liu B J. Fabrication of 3D Bi₅O₇I/BiOI/O₃ heterojunction material with enhanced photocatalytic activity towards tetracycline antibiotics. *Sep. Purif. Technol.*, **2021**,**265**:118522
- [22]Ma L Z, Duan J L, Ji B, Liu Y F, Li C J, Li C, Zhao W F, Yang Z. Ligand - metal charge transfer mechanism enhances TiO₂/Bi₂WO₆/rGO nanomaterials photocatalytic efficient degradation of norfloxacin under visible light. *J. Alloy. Compd.*, **2021**,**869**:158679
- [23]Zhang S, Liu Y, Ma R, Jia D S, Wen T, Ai Y J, Zhao G X, Fang F, Hu B W, Wang X K. Molybdenum(VI)-oxo clusters incorporation activates g-C₃N₄ with simultaneously regulating charge transfer and reaction centers for boosting photocatalytic performance. *Adv. Funct. Mater.*, **2022**,**32**(38):2204175
- [24]Qian K, Xia L, Wei W, Chen L L, Jiang Z F, Jing J J, Xie J M. Construction of Bi₂Ti₂O₇/Bi₄Ti₃O₁₂ composites with enhanced visible light photocatalytic activity. *Mater. Lett.*, **2017**,**206**:245-248
- [25]Fu S, Zhu H J, Huang Q, Liu X M, Zhang X J, Zhou J G. Construction of hierarchical CuBi₂O₄/Bi/BiOBr ternary heterojunction with Z-scheme mechanism for enhanced broad-spectrum photocatalytic activity. *J. Alloy. Compd.*, **2021**,**878**:160372