



离子交换法制备碘掺杂 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br}$ 纳米管及其光催化性能

张子淳, 吴小平, 崔 灿

(浙江理工大学理学院, 杭州 310018)

摘要: 为提高 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br}$ 的光催化性能, 通过一步水热法合成 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br}$ 纳米管($\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br-T}$), 再利用离子交换法将碘离子掺入到 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br-T}$ 中, 制备得到碘掺杂的 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br}$ 纳米管($\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br-I}$); 对 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br-I}$ 的组成、微观结构和光学性能进行测试。结果表明: 与初始的 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br-T}$ 相比, $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br-I}$ 微观结构没有明显变化; 碘掺杂减少了 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br-T}$ 的带隙宽度, 增强了可见光吸收和光生载流子的分离效率。 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br-I}$ 对盐酸四环素(TC)的 30 min 降解率从 53% 提高到 79%, 光催化机理为吸附在 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br-I}$ 表面的 TC 被光生空穴直接氧化。该研究为卤氧化铋基光催化剂的改性提供了新思路。

关键词: 卤氧化铋; 碘掺杂; 光催化; 盐酸四环素; 降解

中图分类号: TB33

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2026)03-0143-10

引文格式: 张子淳, 吴小平, 崔灿. 离子交换法制备碘掺杂 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br}$ 纳米管及其光催化性能[J]. 浙江理工大学学报(自然科学), 2026, 55(2): 143-152.

Reference Format: ZHANG Zichun, WU Xiaoping, CUI Can. Ion-exchange synthesis of I-doped $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br}$ nanotubes and their photocatalytic activity[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2026, 55(2): 143-152.

Ion-exchange synthesis of I-doped $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br}$ nanotubes and their photocatalytic activity

ZHANG Zichun, WU Xiaoping, CUI Can

(School of Science, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: To enhance the photocatalytic performance of $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br}$, a one-step hydrothermal method was used to synthesize $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br}$ nanotubes ($\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br-T}$). Then, iodine ions were incorporated into $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br-T}$ via an ion exchange method, resulting in iodine-doped $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br}$ nanotubes ($\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br-I}$). The composition, microstructure, and optical properties of $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br-I}$ were tested. The results showed that compared to the initial $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br-T}$, the microstructure of $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br-I}$ showed no significant change. Iodine doping reduced the bandgap of $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br-T}$, enhancing visible light absorption and the separation efficiency of photogenerated carriers. The degradation rate of tetracycline hydrochloride (TC) by $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br-I}$ increased from 53% to 79% within 30 minutes. The photocatalytic mechanism involved the direct oxidation of TC adsorbed on the surface of $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br-I}$ by photogenerated holes. This study provides new insights into the modification of bismuth oxyhalide-based photocatalysts.

Key words: bismuth oxychloride; I-doped; photocatalyst; tetracycline hydrochloride; degradation

收稿日期: 2025-03-17 网络出版日期: 2025-05-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(U23A20569)

作者简介: 张子淳(1999—), 男, 辽宁抚顺人, 硕士研究生, 主要从事光催化材料方面的研究。

通信作者: 崔 灿, E-mail: cancui@zstu.edu.cn

0 引言

抗生素类污染物具有生物毒性、致癌性、不易分解等特点^[1-3],而传统污水处理技术如吸附、化学沉淀以及生物处理等方式^[4-7]很难高效且经济地去除抗生素。新兴的光催化氧化法具有反应条件温和、适用范围广、经济成本低、绿色环保、可重复使用等优点,成为最具有发展前景的污水处理方法之一^[8-12]。

溴氧化铋(BiOBr)被广泛应用于二氧化碳还原^[13]、固氮^[14-15]、光催化制氢^[16]、降解污染物^[17-20]等领域。BiOBr具有二维片层状晶体结构,由双层 Br^- 层与夹在中间的 $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ 层构成^[21-24], Br^- 层和 $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ 层之间的离子极化有利于形成垂直于层状结构的内建电场^[25],此电场为光生电子和空穴的分离提供了动力。BiOBr的带隙约为2.8 eV,不利于吸收可见光,并且块状的BiOBr晶体内严重的载流子复合也限制了其光催化效率。为了提高BiOBr的光催化效率,有必要对其进行改进。目前,对BiOBr的改进策略有形貌调控^[15,19]、晶面调控^[15,26]、氧空位调控^[14]、元素掺杂^[13,19]和构建异质结^[17-18,20]等,主要目的是增强其可见光吸收能力,并减少载流子的复合。

提高BiOBr中铋(Bi)元素的比例,可在保留其内部层状结构的同时增强内建电场,进而促进光生电子与空穴的分离^[27-30]。其中Bi含量最高的 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br}$ 成为光催化领域的重点研究对象。常规方法合成的 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br}$ 晶体尺寸较大,晶体内产生的光生载流子在传输到表面的过程中容易复合损失掉;块状 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br}$ 的比表面积比较小,表面活性位点较少。减小 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br}$ 的晶体尺寸有利于减少载流子复合并增加表面活性位点数量^[31-33]。通过在水热法中引入离子液体或表面活性剂,可以有效调控晶体生长^[32,34],进而制备具有纳米尺度的 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br}$ 。在纳米尺度 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br}$ 生成这一过程中,氧空位随之生成^[31,34]。氧空位能够改变纳米管表面的电荷分布,形成局部电场,提供反应活性位点,增强光催化性能^[34]。 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br}$ 对可见光的吸收能力弱,这限制了其在抗生素降解方面的应用。离子交换法能够调节卤氧化铋基半导体的成分,从而优化光催化性能。Zhang等^[35]采用离子交换法,对BiOCl纳米片掺杂 Br^- ,成功调节了能带结构并提高了载流子分离效率,进而提升了固氮效率。

针对 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br}$ 对可见光的吸收能力不足及载流子复合率高的问题,本文提出了一种碘(I)掺杂 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br}$ 纳米管($\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br-I}$)的制备策略,采用水热法

合成 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br-I}$,将 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br-I}$ 分散到不同浓度的碘化钾溶液中,得到 I^- 掺杂的 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br}$ 纳米管($\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br-I}$)。在此基础上,采用X射线粉末衍射(XRD)、场发射扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、电子顺磁共振(EPR)、X射线光电子能谱(XPS)和光致发光光谱(PL)等表征方法,分析不同掺杂浓度下 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br-I}$ 的微观结构、表面化学状态以及光催化机理,并以盐酸四环素(TC)作为目标抗生素,通过TC的降解效率评价光催化剂的催化效率。

1 实验部分

1.1 实验材料

溴化1-辛基-3-甲基咪唑($\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{BrN}_2$)、氢氧化钠(NaOH)、五水合物硝酸铋($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、乙二胺四乙酸二钠($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)购自上海麦克林生化科技股份有限公司,甘露醇($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$)、盐酸四环素($\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_8 \cdot \text{HCl}$)、碘化钾(KI)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司,无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)、甲醇(CH_3OH)购自杭州高晶精细化工有限公司,硝酸(HNO_3)购自湖州双林化学科技有限公司,所有试剂均为分析纯度,未进行二次纯化。

1.2 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br-T}$ 的制备

取0.4 mmol的溴化1-辛基-3-甲基咪唑,溶解于20 mL浓度为0.08 mol/L的甘露醇水溶液中,于50 mL反应釜内胆中搅拌60 min;将2 mmol($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)溶解于5 mL浓度为1 mol/L的 HNO_3 中,在持续搅拌的同时逐滴加入甘露醇溶液中;将2 mol/L的NaOH水溶液逐滴加入上述溶液,直至pH值为11,保持pH值搅拌1 h。将反应釜内胆装入不锈钢高压水热反应釜中,在120 °C下密闭加热6 h,冷却后得到白色沉淀。先后用去离子水和无水乙醇洗涤所得沉淀2次,放入真空干燥箱60 °C干燥12 h,即得到白色的 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br-T}$ 。

1.3 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br-I}$ 的制备

采用离子交换法制备 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br-I}$,具体步骤如下:将0.2 g的 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br-T}$ 分散至10 mL去离子水中,于25 °C下超声1 h,待 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br-T}$ 均匀分散后,保持搅拌,待用。分别取2.5、5.0、7.5、10.0 mL和15.0 mL质量浓度为10 g/L的KI水溶液,加入对应量的去离子水,保持溶液总体积为15 mL;将配置好的KI溶液加入 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br-T}$ 悬浊液中,剧烈搅拌12 h,并将所得悬浊液转移到离心管内,离心得到淡黄色沉淀。先后用去离子水和无水乙醇洗涤沉淀2

次,放入真空干燥箱 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 12 h ,获得 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br-I}$ (命名为 I-2.5、I-5、I-7.5、I-10、I-15)。

1.4 光催化降解测定

使用带有 400 nm 截止滤光片的氙灯光源降解 TC 水溶液,以评价催化剂的可见光光催化性能。取 10 mg 光催化剂分散于 20 mL 去离子水中,超声 15 min ,取 80 mL 质量浓度为 37.5 mg/L 的 TC 溶液,转移至光反应器,保持搅拌,加入分散后的光催化剂,在暗态避光条件下搅拌 30 min 以达到吸附-脱附平衡;打开氙灯进行光催化反应,间隔 5 min 取混合液约 2.5 mL ,通过 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 的过滤器彻底去除光催化剂。使用紫外分光光度计测量 TC 溶液在其最大吸收波长 (356 nm) 下的吸收值,作为 TC 浓度的测定依据;采用 EPR 测定超氧自由基和羟基自由基,具体方法如下:在自由基捕获实验中,将同等浓度光催化剂分散到甲醇中,光照 10 min 以测定超氧自由基,分散到水中,光照 10 min 以测定羟基自由基;掩蔽实验步骤如下:在进行 TC 降解过程中,向溶液中添加乙二胺四乙酸二钠,使其质量浓度达到 40 mg/L 以掩蔽空穴。

1.5 测试与表征

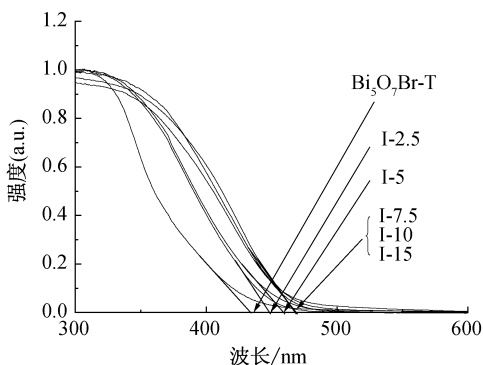
通过紫外-可见分光光度计 (UV-vis DRS, UV-2600, Shimadzu) 测定样品的光吸收性能;使用 X 射线粉末衍射仪 (XRD, D8 Advance, Bruker) 分析样品物相组成和晶体结构;采用场发射扫描电子显微镜 (SEM, S-4800, Hitachi) 表征样品的形貌及其元素分布;采用高分辨率透射电子显微镜 (TEM,

JEM-2100, Hitachi) 观察样品的微观结构和尺寸分布;采用 X 射线光电子能谱仪 (XPS, Xi+, ESCALAB) 探究样品的化学组成和价态,以碳 C 1s (284.8 eV) 峰进行校正结合能;通过电子自旋共振波谱仪 (EPR, ER 073, Bruker) 测试样品的氧空位及自由基;通过稳态瞬态荧光光谱仪 (PL, Time300, PicoQuant Fluo) 测试样品的光致发光光谱和通过电化学工作站 (CHI-660B, Thermo Scientific) 测试样品的瞬态光电流响应密度和导带电位。

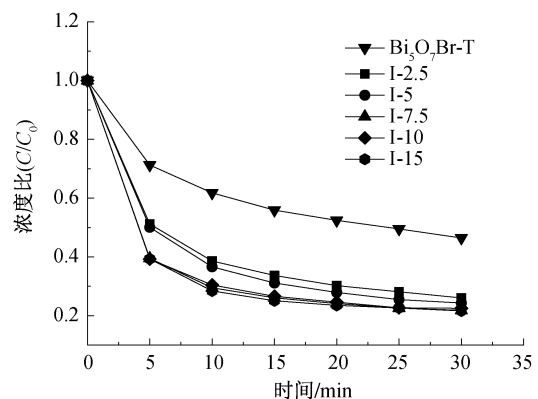
2 结果与讨论

2.1 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br-I}$ 的光吸收性能及降解效率

图 1(a) 显示了样品 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br-T}$ 、I-2.5、I-5、I-7.5、I-10 及 I-15 的 UV-vis DRS 吸收曲线。随着 I^- 加入量的增加,样品的吸收边从 438.1 nm 红移到 460.7 nm ,其中 I-7.5 与 I-10、I-15 的吸收边一致,说明加入 $7.5\text{ mL } 10\text{ g/L}$ 的 KI 时已经可以实现最大 I 掺杂。图 1(b) 为样品的光催化降解 TC 曲线图。由图 1(b) 可以看出:在 30 min 内, $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br-T}$ 降解了约 53% 的 TC。随着 I^- 掺杂浓度的提高,光催化效率出现了显著的提高;在 30 min 内对 TC 的降解率从 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br-T}$ 的 53% 提升到 I-2.5 的 74% 、I-5 的 76% 和 I-7.5 的 79% ,其中, I-7.5、I-10 和 I-15 样品对 TC 的降解率基本相同。综上所述, I-7.5 已经达到最大 I^- 掺杂程度。在后续实验中,本文以 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br-T}$ 、I-2.5、I-5 和 I-7.5 为研究对象。



(a) 紫外-可见漫反射光谱图



(b) TC 的降解曲线图

图 1 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br-T}$ 和 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br-I}$ 的紫外-可见漫反射光谱图和降解曲线图

2.2 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br-I}$ 的微观结构分析

图 2(a) 为 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br-T}$ 、I-2.5、I-5、I-7.5 的 XRD 图谱。 28.3° 、 33.4° 的衍射峰对应 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br}$ (JCPDS: No. 38-0493) 的 (312)、(600) 晶面, I-2.5、I-5、I-7.5 的 XRD 图谱在 28.3° 、 33.4° 附近有峰形相似的特征衍射峰,表明 I^- 掺杂不影响纳米管的晶

体结构。图 2(b) 显示了样品在 33.4° 附近 (600) 晶面对应的衍射峰向低角度偏移,且随着 I^- 掺杂浓度的增加,峰偏移程度增大。XRD 峰发生偏移是由于 I^- (0.220 nm) 的半径比 Br^- 的半径 (0.196 nm) 大, I^- 部分取代了 Br^- , 导致晶格膨胀, 这表明了 I^- 已经成功掺杂进 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br-T}$ 晶体内。

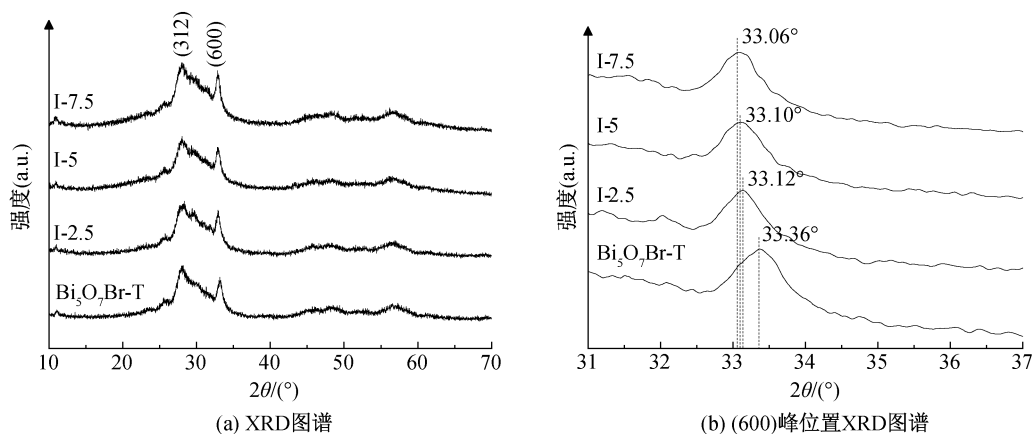
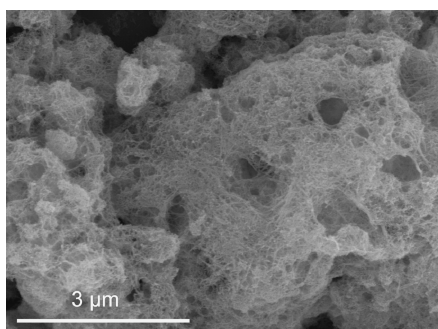


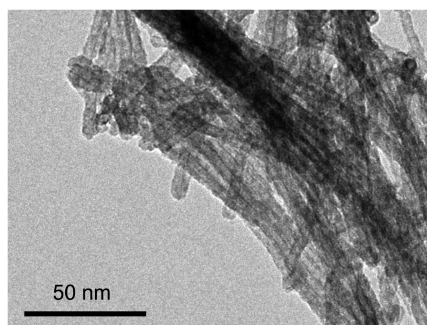
图2 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br-T}$ 、I-2.5、I-5、I-7.5的XRD图

图3(a)为 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br-T}$ 的SEM照片, $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br-T}$ 为团聚在一起的一维纳米结构。由图3(b)可以看出:一维纳米结构两侧衬度比中间深,在一维纳米结构端部能够看到圆形的结构,为纳米管的管口, $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br-T}$ 为直径约为8 nm的纳米管。

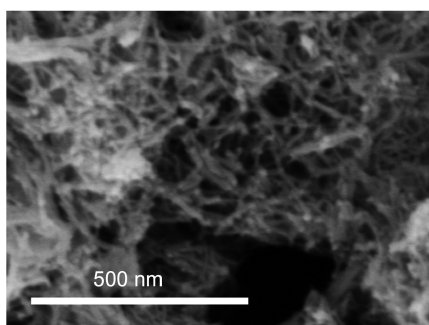
图3(c)~(h)显示了I-2.5、I-5和I-7.5的SEM和TEM照片,在I⁻掺杂后,纳米管的形貌和尺寸没有发生明显变化。SEM和TEM结果表明I⁻的掺杂没有改变催化材料的形貌,仍为均匀的 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br-T}$ 。



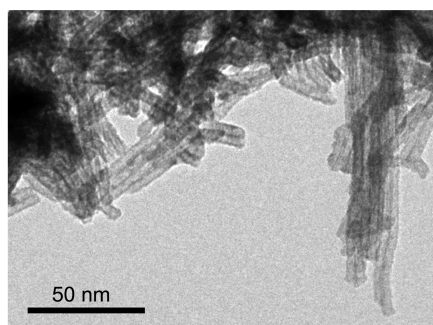
(a) $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br-T}$ 的SEM图



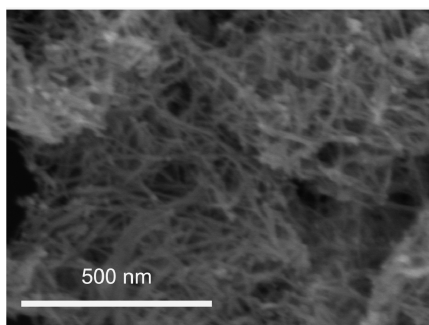
(b) $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br-T}$ 的TEM图



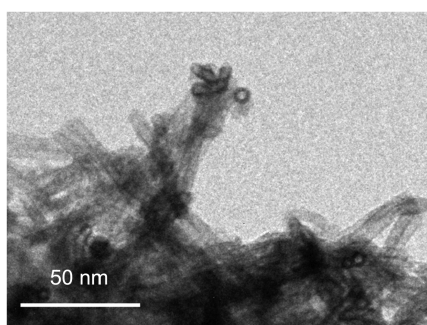
(c) I-2.5的SEM图



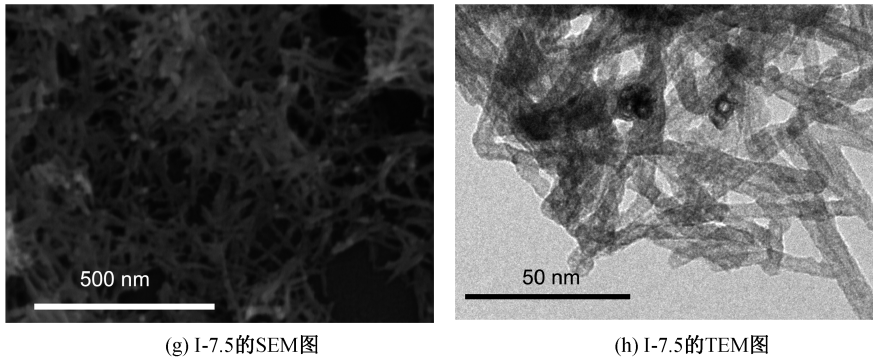
(d) I-2.5的TEM图



(e) I-5的SEM图



(f) I-5的TEM图



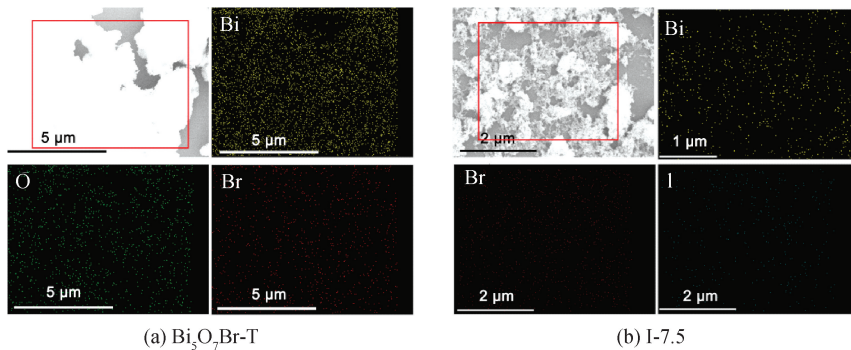
(g) I-7.5的SEM图

(h) I-7.5的TEM图

图 3 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br-T}$ 、I-2.5、I-5、I-7.5 的 SEM 和 TEM 图

图 4 显示了 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br-T}$ 和 I-7.5 EDS 测试结果。从图 4(a)可知,在 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br-T}$ 中,Bi、O、Br 元素分布均匀,且分布范围与 EDS 扫描的范围中晶体分布一致。从图 4(b)可知,I-7.5 中 Bi、Br 元素

均匀分布,同时能够探测到均匀分布的 I 元素的信号,3 种元素与 EDS 扫描范围中晶体分布一致,说明了 I^- 能够通过离子交换法掺杂到 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br-T}$ 中。

(a) $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br-T}$

(b) I-7.5

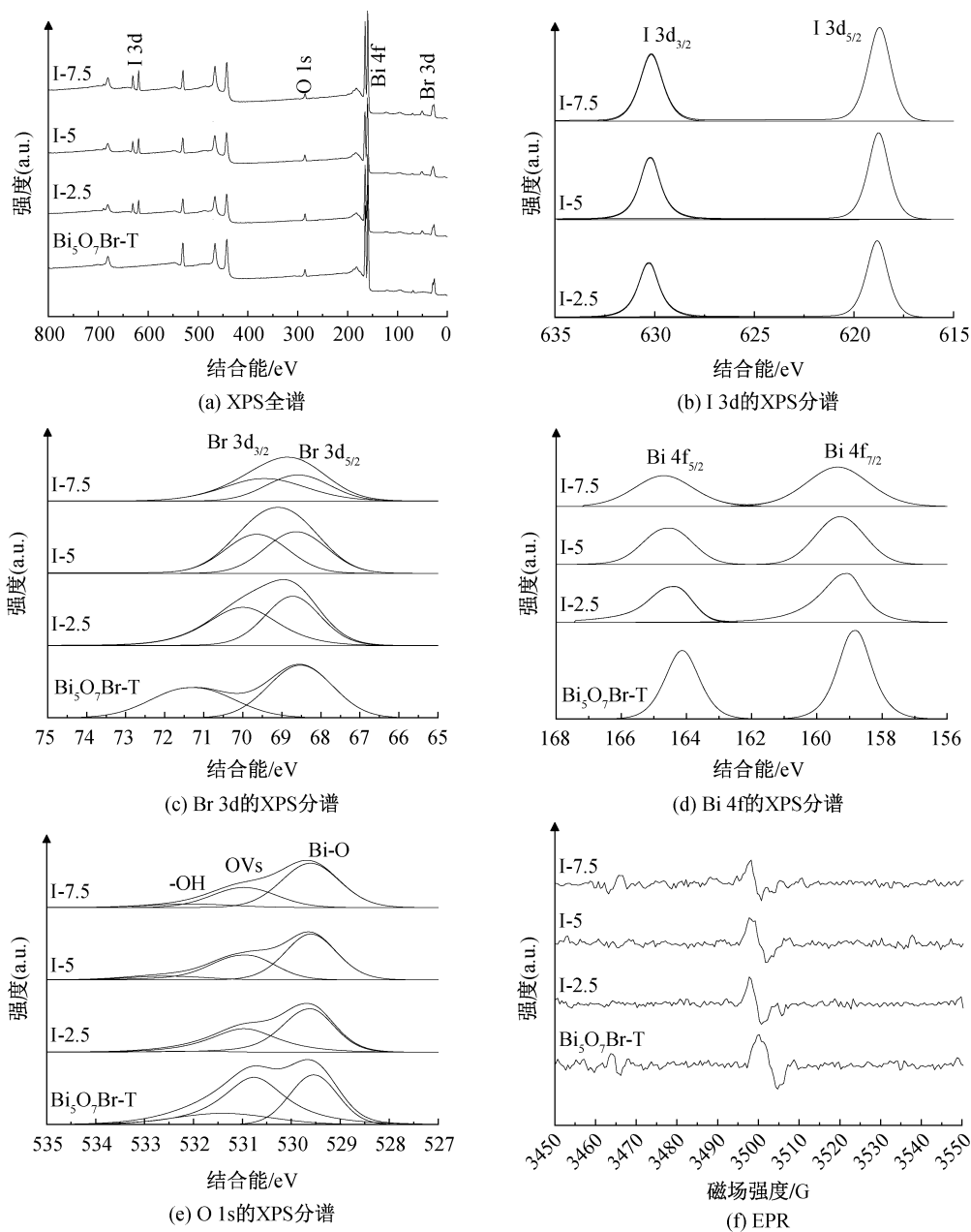
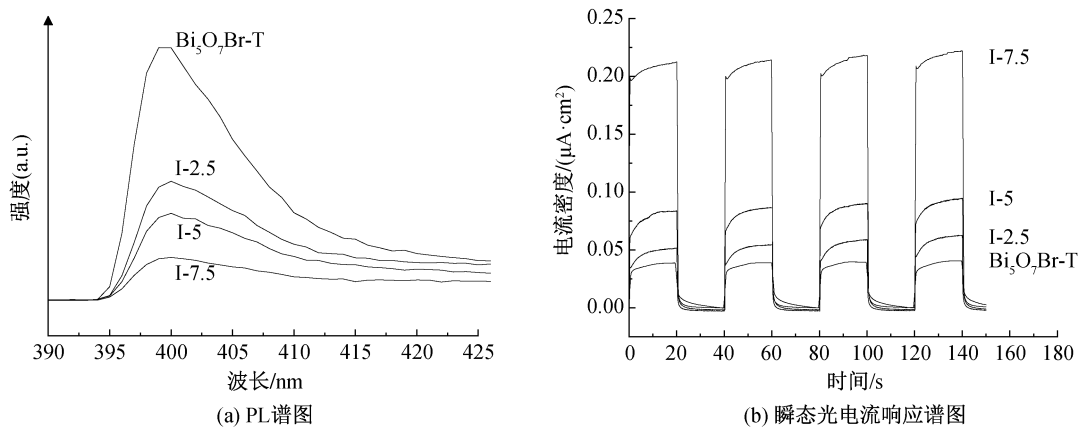
图 4 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br-T}$ 和 I-7.5 的 EDS 测试图

图 5 为 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br-T}$ 和 I^- 掺杂样品(I-2.5、I-5、I-7.5)的 XPS 谱图和 EPR 图。图 5(a)显示:在 625 eV 附近可以观察到 2 个归属于 I 3d 的特征峰,证实 I 元素成功掺杂到 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br-T}$ 中。图 5(b)显示,随着 KI 质量浓度的增加,样品中 I 3d_{3/2} 和 I 3d_{5/2} 对应的特征峰峰强均逐步增加, $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br}$ 样品中 I^- 加入量的提升。图 5(c)显示,随着 I^- 的引入,I-2.5、I-5 和 I-7.5 样品中 Br 3d_{3/2} 的峰位也发生了明显改变,从初始的 71.25 eV 分别移动到 70.00、69.65 eV 和 69.45 eV。这种现象产生的原因是 I^- 取代了 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br}$ 中的 Br^- , I^- 较低的电负性影响了 Br^- 的电荷分布,使得 Br 3d 的峰发生了偏移,且峰位偏移程度随着 I^- 加入量的增加而增加。由图 5(d)可以看出:相较于 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br-T}$,随着 I^- 掺杂量的增加,I-2.5、I-5 和 I-7.5 样品中 Bi 4f_{5/2} 的峰位置分别从 164.15 eV 移动到 164.35、164.55 eV 和 164.65 eV;对应的 Bi 4f_{7/2} 的峰位置分别从初始的 158.8 eV 移动到 159.05、159.20 eV 和 159.35 eV。这种 Bi 4f 的峰位置向高结合能方向移动是因为 I^- 电负性低于 Br^- ,随着 I^- 加入量的增加, Bi^{3+} 和 I^-

之间相互作用增大,导致 Bi^{3+} 的结合能升高。图 5(e)给出了 O 1s 的 XPS 谱,拟合后得到 3 个特征峰,分别对应晶体内参与组成的晶格氧(529.6 eV),空位氧(530.9 eV)和羟基氧(531.9 eV)^[29,36-40]。这 3 种不同状态的氧峰位无明显变化,说明 I^- 的引入并未改变氧的化学状态。图 5(f)为 EPR 谱图,表明掺杂 I^- 前后,在磁场强度约 3500 G 处能够检测到强度近似的氧空位信号^[31,34],说明了掺杂 I^- 前后,样品均含有氧空位,且氧空位没有受到掺杂的 I^- 影响。

2.3 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br-I}$ 的光电性能分析

图 6(a)为 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br}$ 样品的 PL 谱图。由图 6(a)可以看出: $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br-T}$ 的发光峰强度最高,表明 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br-T}$ 中光生电子和光生空穴的复合率较高;随着 I^- 掺杂浓度的增加,PL 发光峰强度降低,这表明 I^- 的加入使得光生载流子的分离显著提升,光生电子和光生空穴的复合受到了抑制。 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br-T}$ 和 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br-I}$ 都以本身存在的氧空位作为活性位点,而在 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br-I}$ 中取代了 Br^- 的 I^- 由于具有不同的电负性,也能够形成晶体表面的局部电场,作为活性位点促进载流子的分离。

图5 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br-T}$ 、I-2.5、I-5、I-7.5的XPS和EPR图图6 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br-T}$ 、I-2.5、I-5、I-7.5的PL谱图和瞬态光电流响应谱图

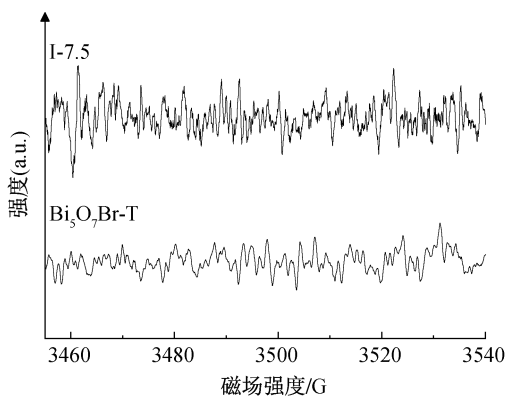
通过瞬态光电流测试进一步表征样品的光电性能,结果如图 6(b)所示。图 6(b)显示: $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br-T}$ 的瞬态光电流响应密度最低,约为 $0.040 \mu\text{A}/\text{cm}^2$,且随着 I^- 的掺杂浓度逐步提升,样品的瞬态光电流响应密度也逐步提高,从 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br-T}$ 的 $0.040 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 提高到 I-2.5 的 $0.055 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、I-5 的 $0.085 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、I-7.5 的 $0.22 \mu\text{A}/\text{cm}^2$,表明随着 I^- 掺杂浓度的提高,样品内部的光生电子与光生空穴的分离与转移的效率得到了明显的提升;随着 I^- 的掺杂浓度逐步提升,样品的可见光吸收能力的增强也促进了光电流的提高;随着测试时间的延长,光电流响应密度未出现显著衰减,这也证明了样品在光照条件下具有良好的光稳定性。综上所述,随着 I^- 的掺杂, $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br-T}$ 载流子的分离效率得到了增强,同时结合其光吸收增强的性能,能够表现出更好的光响应特性。

2.4 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br-I}$ 的光催化性能机理分析

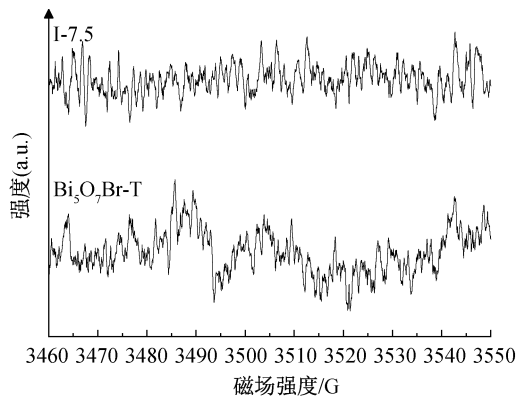
为了进一步探索光催化剂的降解机理,通过 EPR 和捕获实验分析参与反应的活性物质。在光催化过程中,光生电子和光生空穴移动到催化剂表面参与反应,能够生成一系列具有氧化性的活性物质,进而与待降解物发生反应,将待降解物氧化为小分子有机物甚至二氧化碳等。光催化降解机制主要

涉及 3 种活性物质:超氧自由基,羟基自由基和空穴。EPR 能够用来探测超氧自由基和羟基自由基。图 7(a)显示,在 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br-T}$ 和 I-7.5 样品中未探测到明显的超氧自由基特征峰,表明超氧自由基不是 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br-T}$ 和 I-7.5 降解 TC 的主要活性物质。同样,如图 7(b)所示,也未探测到明显的羟基自由基特征峰,表明羟基自由基也不是 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br-T}$ 和 I-7.5 的主要活性物质。通过在降解 TC 的过程中添加掩蔽剂乙二胺四乙酸二钠,探究空穴是否为主要的活性物质,结果如图 7(c)所示。当空穴掩蔽剂存在时,30 min 的 TC 降解率从 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br-T}$ 的 53% 和 I-7.5 的 79% 降低到 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br-T-h}^+$ 的 26% 和 I-7.5-h⁺ 的 49%,TC 的降解受到了明显抑制。由此可见,空穴是降解 TC 的主要活性物质。

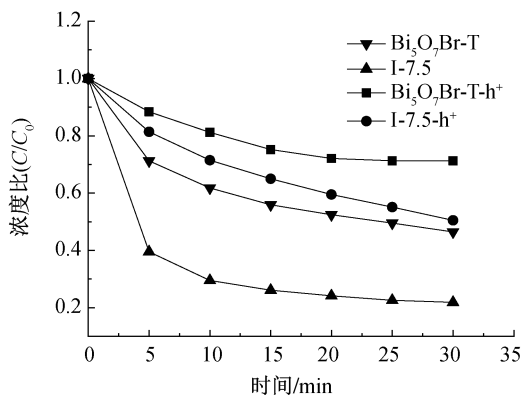
为了研究 I^- 掺杂过程中的能带变化,根据 Tauc plot 法对紫外-可见漫反射光谱拟合计算,结果如图 7(d)。图 7(d)表明: $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br-T}$ 的禁带宽度为 2.59 eV, I-2.5 的禁带宽度为 2.57 eV, I-5 的禁带宽度为 2.52 eV, I-7.5 的禁带宽度为 2.51 eV;随着 I^- 的掺杂,样品的禁带宽度有了明显的减少。通过莫特肖特基测试探究样品的能带位置(见图 7(e)),相对银-氯化银电极, $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br-T}$ 的导带电位为 -0.27 eV , I-2.5 为 -0.38 eV , I-5 为 -0.45 eV ,



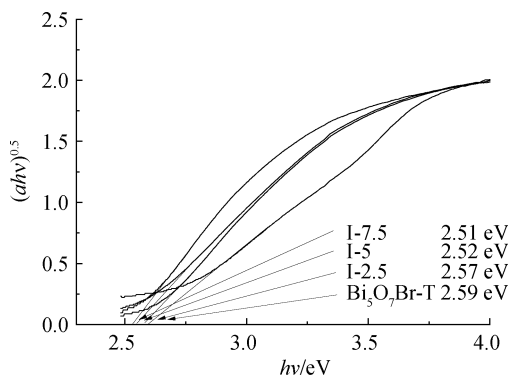
(a) 超氧自由基的 EPR 捕获图



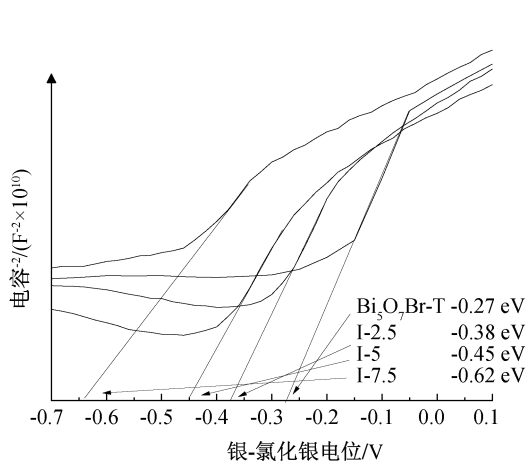
(b) 羟基自由基的 EPR 捕获图



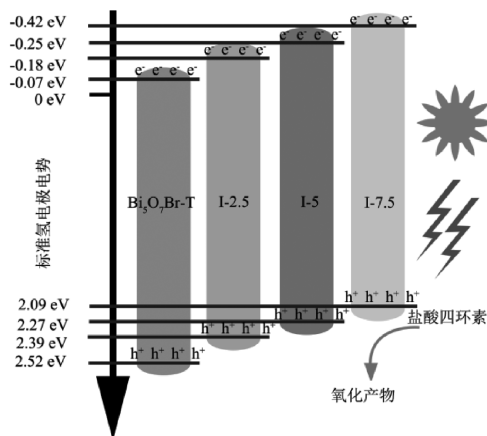
(c) 空穴捕获实验图



(d) 带隙拟合图



(e) 莫特肖特基图



(f) 能带结构示意图

图7 Bi₅O₇Br-T、I-2.5、I-5、I-7.5的降解机理

I-7.5 为 -0.62 eV, I⁻ 的加入降低了 Bi₅O₇Br-T 的导带电位。通过换算^[33]得知,相对于标准氢电极(NHE),Bi₅O₇Br-T、I-2.5、I-5 和 I-7.5 的导带底的电位为 -0.07 、 -0.18 、 -0.25 、 -0.42 eV。根据经验公式 $E_g = E_{VB} - E_{CB}$ 计算得到 Bi₅O₇Br-T、I-2.5、I-5 和 I-7.5 的价带顶的电位为 2.52 、 2.39 、 2.27 、 2.09 eV。通过以上数据可以得到 I⁻ 掺杂前后 Bi₅O₇Br-T 的能带结构。可见光照射到 Bi₅O₇Br-I 上,激发出光生电子和光生空穴。随后光生空穴传输到 Bi₅O₇Br-I 表面,直接氧化吸附在表面上的 TC (图 7(f)),实现了对抗生素的降解。随着 I⁻ 掺杂浓度的逐步升高,光催化剂的导带逐步降低,价带同样逐步降低,同时 Bi₅O₇Br-I 带隙减小。因此光催化剂对可见光的吸收能力显著提高,能够在可见光下产生更多载流子参与光催化降解反应。这表明通过离子交换法改变 I⁻ 掺杂浓度,光催化剂的能带位置能够得到精确的控制,这也为卤氧化铋基光催化剂的精确改性提供了一种方法和思路。

3 结论

本文通过一步水热法成功制备了 Bi₅O₇Br-T, 采用离子交换法实现 I⁻ 对 Bi₅O₇Br-T 表面 Br⁻ 的替换,通过表征和测试分析了 I⁻ 掺杂前后 Bi₅O₇Br-T 的性质,探究了 Bi₅O₇Br-I 对 TC 的降解性能和机理,得到主要结论如下:

a) 通过离子交换法, I⁻ 能够部分取代 Bi₅O₇Br-T 中的 Br⁻, 实现元素掺杂。

b) I⁻ 的掺杂降低了 Bi₅O₇Br-T 的导带电位和价带电位,同时降低了 Bi₅O₇Br-T 的禁带宽度,增强了 Bi₅O₇Br-T 对可见光的吸收能力,因而产生了

更多的载流子; I⁻ 能够产生局部电场,增强载流子的转移速率和分离效率。

c) I⁻ 掺杂后, TC 的 30 min 降解率得到了显著提高,从 Bi₅O₇Br-T 的 53% 提升到 I-7.5 的 79%; 结合捕获实验结果,推断出 Bi₅O₇Br-T 和 Bi₅O₇Br-I 的降解机理为空穴直接氧化吸附在纳米管上的 TC。

综上所述,通过离子交换法能够实现 Bi₅O₇Br-T 的掺杂, I⁻ 的加入能够实现带隙的减小,光催化剂的载流子分离效率增强,光催化效率增强以及能带的调控。本文提出的 I 掺杂 Bi₅O₇Br-T 制备方法以及卤素离子交换工艺为卤氧化铋基光催化剂材料改性提供了新思路,有望推动光催化剂能带调控技术的发展。

参考文献:

- [1] Chen W, Chang L, Ren S B, et al. Direct Z-scheme 1D/2D WO_{2.72}ZnIn₂S₄ hybrid photocatalysts with highly-efficient visible-light-driven photodegradation towards tetracycline hydrochloride removal [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 384: 121308.
- [2] Sharma V K, Feng M B. Water depollution using metal-organic frameworks-catalyzed advanced oxidation processes: A review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 372: 3-16.
- [3] Xu Y B, He X L, Huang J X, et al. Antagonistic effects of the combination of both zinc and cefradine on the growth and morphology of the opportunistic pathogen Pseudomonas fluorescens YZ2 [J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2016, 111: 85-92.
- [4] Sarmah A K, Meyer M T, Boxall A B A. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment [J].

- Chemosphere, 2006, 65(5): 725-759.
- [5] Homem V, Santos L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices: A review [J]. Journal of Environmental Management, 2011, 92(10): 2304-2347.
- [6] Karoui S, Arfi R B, Ghorbal A, et al. Innovative sequential combination of fixed bed adsorption/desorption and photocatalysis cost-effective process to remove antibiotics in solution [J]. Progress in Organic Coatings, 2021, 151: 106014.
- [7] Phoon B L, Ong C C, Mohamed Saheed M S, et al. Conventional and emerging technologies for removal of antibiotics from wastewater [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 400: 122961.
- [8] Deng F, Zhao L, Luo X, et al. Highly efficient visible-light photocatalytic performance of $\text{Ag}/\text{AgIn}_5\text{S}_8$ for degradation of tetracycline hydrochloride and treatment of real pharmaceutical industry wastewater [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 333: 423-433.
- [9] Ren A, Liu C B, Hong Y Z, et al. Enhanced visible-light-driven photocatalytic activity for antibiotic degradation using magnetic $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$ heterostructures [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 258: 301-308.
- [10] Wu Y, Wang H, Sun Y, et al. Photogenerated charge transfer via interfacial internal electric field for significantly improved photocatalysis in direct Z-scheme oxygen-doped carbon nitrogen/CoAl-layered double hydroxide heterojunction [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 227: 530-540.
- [11] Wu Y, Wang H, Tu W, et al. Quasi-polymeric construction of stable perovskite-type $\text{LaFeO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ heterostructured photocatalyst for improved Z-scheme photocatalytic activity via solid p-n heterojunction interfacial effect [J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 347: 412-422.
- [12] Yan Y, Liu X L, Fan W Q, et al. InVO_4 microspheres: Preparation, characterization and visible-light-driven photocatalytic activities [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 200: 310-316.
- [13] Hao J, Zhang Y, Zhang L, et al. Restructuring surface frustrated Lewis acid-base pairs of BiOBr through isomorphous Sn doping for boosting photocatalytic CO_2 reduction [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 464: 142536.
- [14] Ren G, Shi M, Li Z, et al. Electronic metal-support interaction via defective-induced platinum modified BiOBr for photocatalytic N_2 fixation [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2023, 327: 122462.
- [15] Chen X, Zhang X, Li Y-H, et al. Transition metal doping BiOBr nanosheets with oxygen vacancy and exposed $\{102\}$ facets for visible light nitrogen fixation [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 281: 119516.
- [16] Chang C J, Kao Y C, Lin K S, et al. Carbon fiber cloth@ BiOBr/CuO as immobilized membrane-shaped photocatalysts with enhanced photocatalytic H_2 production activity [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2023, 149: 104998.
- [17] Long Z, Zhang G, Du H, et al. Preparation and application of $\text{BiOBr}-\text{Bi}_2\text{S}_3$ heterojunctions for efficient photocatalytic removal of $\text{Cr}(\text{VI})$ [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 407: 124394.
- [18] Tang Q Y, Yang M J, Yang S Y, et al. Enhanced photocatalytic degradation of glyphosate over 2D CoS/BiOBr heterojunctions under visible light irradiation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 407: 124798.
- [19] Lv X, Yan D Y S, Lam F L-Y, et al. Solvothermal synthesis of copper-doped BiOBr microflowers with enhanced adsorption and visible-light driven photocatalytic degradation of norfloxacin [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 401: 126012.
- [20] Xu L, Wu X-Q, Li C Y, et al. Sonocatalytic degradation of tetracycline by $\text{BiOBr}/\text{FeWO}_4$ nanomaterials and enhancement of sonocatalytic effect [J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 394: 136275.
- [21] Li J, Yu Y, Zhang L. Bismuth oxyhalide nanomaterials: layered structures meet photocatalysis [J]. Nanoscale, 2014, 6 (15): 8473-8488.
- [22] Wang H, Chen S C, Yong D Y, et al. Giant electron-hole interactions in confined layered structures for molecular oxygen activation [J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(13): 4737-4742.
- [23] Yu L, Li H, Shang H, et al. Locally Asymmetric BiOBr for Efficient exciton dissociation and selective O_2 activation toward oxidative coupling of amines [J]. ACS Nano, 2023, 17(15): 15077-15084.
- [24] Zhang H, Liu L, Zhou Z. First-principles studies on facet-dependent photocatalytic properties of bismuth oxyhalides (BiOXs) [J]. RSC Advances, 2012, 2(24): 9224-9229.
- [25] Luo Z, Ye X, Zhang S, et al. Unveiling the charge transfer dynamics steered by built-in electric fields in BiOBr photocatalysts [J]. Nature Communications, 2022, 13: 2230.
- [26] Wu Y, Ji H, Liu Q, et al. Visible light photocatalytic degradation of sulfanilamide enhanced by Mo doping of BiOBr nanoflowers [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 424: 127563.
- [27] Xiong J, Song P, Di J, et al. Bismuth-rich bismuth oxyhalides: A new opportunity to trigger high-efficiency photocatalysis [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8 (41): 21434-21454.
- [28] Hua J, Feng S, Ma C, et al. An innovative 2D/2D $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br}/\text{NiFe-LDH}$ Z-scheme heterojunction for enhanced photoreduction CO_2 activity [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(6): 111290.
- [29] Li R, Xie F, Liu J, et al. Synthesis of $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ from reorganization of BiOBr and its excellent visible light photocatalytic activity [J]. Dalton Transactions, 2016, 45 (22): 9182-9186.
- [30] Zhang L, Yue X, Liu J, et al. Facile synthesis of $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br}/\text{BiOBr}$ 2D/3D heterojunction as efficient visible-light-driven

- photocatalyst for pharmaceutical organic degradation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 231: 115917.
- [31] Guo N, Cao X, Li Q, et al. Oxygen-vacancy-rich Ag/Bi₅O₇Br nanosheets enable improved photocatalytic NO removal and oxygen evolution under visible light exposure [J]. *Advanced Powder Technology*, 2023, 34(1): 103927.
- [32] Wang Y, He H, Wang Y, et al. Surface defect and lattice engineering of Bi₅O₇Br ultrathin nanosheets for efficient photocatalysis [J]. *Nano Research*, 2023, 16(1): 248-255.
- [33] Wang Y, Wang K, Meng J, et al. Constructing atomic surface concaves on Bi₅O₇Br nanotube for efficient photocatalytic CO₂ reduction [J]. *Nano Energy*, 2023, 109: 108305.
- [34] Mao D, Yang S, Hu Y, et al. Efficient CO₂ photoreduction triggered by oxygen vacancies in ultrafine Bi₅O₇Br nanowires [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 321: 122031.
- [35] Zhang Y, Zhang F, Wei D, et al. Facile synthesis of BiOCl/BiOBr heterojunctions via anion exchange reactions [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2024, 186: 111793.
- [36] Chen Y, Wu Y, Zhang P, et al. Direct liquefaction of *Dunaliella tertiolecta* for bio-oil in sub/supercritical ethanol-water [J]. *Bioresource Technology*, 2012, 124: 190-198.
- [37] He M, Sun K, Xia J, et al. Reactable ionic liquid-assisted solvothermal synthesis of flower-like bismuth oxybromide microspheres with highly visible-light photocatalytic performances [J]. *Micro & Nano Letters*, 2013, 8(8): 450-454.
- [38] Kong P, Tan H, Lei T, et al. Oxygen vacancies confined in conjugated polyimide for promoted visible-light photocatalytic oxidative coupling of amines [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 272: 118964.
- [39] Li C, Jang H, Kim M G, et al. Ru-incorporated oxygen-vacancy-enriched MoO₂ electrocatalysts for hydrogen evolution reaction [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 307: 121204.
- [40] Wu D, Yue S, Wang W, et al. Boron doped BiOBr nanosheets with enhanced photocatalytic inactivation of *Escherichia coli* [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 192: 35-45.

团队介绍

崔灿教授团队包括教授 1 名,副教授 3 名,硕博研究生 40 余名。崔灿,博士,教授,博士生导师,浙江省真空学会常务理事。2001 年 7 月毕业于浙江大学物理系获理学学士学位,2006 年 6 月毕业于浙江大学硅材料国家重点实验室获工学博士学位。2008 年 1 月—2009 年 8 月在日本东北大学(Tohoku Univ.)做博士后,从事晶体生长和表面结构的研究。2014 年 2 月至 2014 年 8 月在日本国立物质材料研究所(NIMS)访问,从事晶体表面结构和性质的研究。现主要从事半导体材料的晶体生长、杂质和缺陷以及光伏器件的研究。先后主持国家自然科学基金 2 项,省部级科研项目 and 横向合作项目 10 余项,省级教学改革项目 1 项,在 *Advanced Functional Materials*, *Advanced Science*, *Appl. Phys. Lett.*, *J. Appl. Phys.* 等学术期刊发表学术论文 100 余篇,授权发明专利 10 余项,获得浙江省教学成果二等奖和浙江省研究生教育学会教学成果一等奖各 1 项。

(责任编辑:张会巍)