



# 溶剂热法合成铁酸铋/硫化铋材料及其光催化活化过硫酸盐降解罗丹明 B 的性能

扶 勇,张恩榕,李园春,尹思敏

(浙江理工大学机械工程学院,杭州 310018)

**摘 要:** 为了获得高效过硫酸盐(Persulfate, PDS)活化剂,采用溶剂热法在莫来石相铁酸铋( $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ )纳米片表面进行硫化铋( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ )纳米针的原位生长,制备了片-针状铁酸铋/硫化铋( $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9/\text{Bi}_2\text{S}_3$ )材料,通过 SEM、XRD、XPS、UV-Vis 等方法对复合材料的微结构进行表征,对可见光下活化 PDS 催化降解罗丹明 B(Rh B)的性能进行了研究。结果表明:溶剂的使用和硫代乙酰胺(TAA)的添加量对复合材料的制备具有显著影响,在乙二醇和乙醇混合溶剂下能成功制备复合材料;以 0.6 mmol TAA 所制备的  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9/\text{Bi}_2\text{S}_3$ -0.6(BFO-BS-0.6)复合材料禁带宽度最小,约为 1.32 eV;在可见光( $\lambda > 420\text{ nm}$ )下,50 min 内对 Rh B 降解效率达 98%(Rh B 20 mg/L, PDS 1.5 mmol/L),降解速率是  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  的 2.24 倍;所制备的  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9/\text{Bi}_2\text{S}_3$  材料稳定性良好,在 pH 值为 3~5 的环境下能够保持 98%的降解效率,3 次循环实验后降解效率能够保持 85%以上;PDS 活化降解 Rh B 过程中的主要活性物质为 $^1\text{O}_2$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 。该研究可为高效铋基 PDS 活化剂的设计制备提供新思路。

**关键词:** 铁酸铋( $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ );硫化铋( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ );过硫酸盐;光催化;罗丹明 B;有机物降解

**中图分类号:** TB34

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-3851(2025)01-0020-14

**引文格式:**扶勇,张恩榕,李园春,等. 溶剂热法合成铁酸铋/硫化铋材料及其光催化活化过硫酸盐降解罗丹明 B 的性能[J]. 浙江理工大学学报(自然科学),2025,53(1):20-33.

**Reference Format:** FU Yong,ZHANG Enrong,LI Yuanchun,et al. Solvothermal synthesis of bismuth ferrite/bismuth sulfide composites and their photocatalytic activation of persulfate for rhodamine B degradation[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University,2025,53(1):20-33.

## Solvothermal synthesis of bismuth ferrite/bismuth sulfide composites and their photocatalytic activation of persulfate for rhodamine B degradation

FU Yong,ZHANG Enrong,LI Yuanchun,YIN Simin

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

**Abstract:** To achieve high-efficiency persulfate (PDS) activator, the specific plate-needle structured bismuth ferrite/bismuth sulfide ( $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9/\text{Bi}_2\text{S}_3$ ) composites were successfully synthesized via a solvothermal method by an in-situ growth of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  nano-needles on mullite bismuth ferrite ( $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ) nanoplates. The microstructures were systematically investigated by SEM, XRD, XPS and UV-Vis, and the photocatalytic property of the as-synthesized  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9/\text{Bi}_2\text{S}_3$  was analyzed in the degradation of rhodamine B (Rh B) via the activation of PDS under visible light irradiation. It was revealed that the existence of solvents and the amount of thioacetamide (TAA) used all exerted remarkable influence in adjusting the formation of the composites. And the composites were successfully prepared only when ethylene glycol and ethanol were used, and the  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9/\text{Bi}_2\text{S}_3$ -0.6 (BFO-BS-0.6) composites prepared with 0.6 mmol TAA exhibited a narrowed bandgap of about 1.32 eV, showing a booster photocatalytic

收稿日期: 2024-08-09 网络出版日期: 2024-09-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(51602286)

作者简介: 扶 勇(2000—),男,湖南娄底人,硕士研究生,主要从事光催化材料方面的研究。

通信作者: 尹思敏, E-mail: yinsm@zstu.edu.cn

degradation efficiency of 98% towards Rh B within 50 min under visible light ( $\lambda > 420$  nm, PDS of 1.5 mmol/L, and Rh B of 20 mg/L). And the degradation rate was about 2.24 times higher than that of pristine  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ . The as-prepared  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9/\text{Bi}_2\text{S}_3$  possessed good chemical stability with the degradation efficiency remaining to be 98% under the 3-5 pH range, and the degradation efficiency above 85% after three consecutive degradation runs towards Rh B. The main active substances in the activation of PDS were confirmed to be  $^1\text{O}_2$  and  $\cdot\text{O}_2^-$ . This study provides a new avenue for the preparation of bismuth-based composites as effective PDS activators.

**Key words:** bismuth ferrite ( $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ); bismuth sulfide ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ); persulfate; photocatalytic; rhodamine B; degradation of organics

## 0 引 言

伴随着社会经济飞速发展,工业生产和人类生活排放的大量废水给生态系统带来了巨大威胁,高效的污水净化处理技术受到广泛关注<sup>[1-2]</sup>。基于过硫酸盐(Persulfate, PDS)的高级氧化工艺(Advanced oxidation processes, AOPs)具有较强的氧化能力和较高的选择性,被广泛应用于水中有机污染物的处理<sup>[3-7]</sup>。PDS可以通过热<sup>[8]</sup>、过渡金属离子(如  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$  等)<sup>[9]</sup>和紫外光<sup>[10]</sup>等方法活化,产生具有强氧化能力的自由基( $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{SO}_4^-$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ )和非自由基( $^1\text{O}_2$ ),从而有效降解水中的有机污染物。 $\text{Fe}^{2+}$ 在非均相体系中具有优异的 PDS 活化特性和环境友好性<sup>[1,11]</sup>,因此在非均相催化剂中,采用铁基半导体氧化物如  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 、铁硫化物等来实现 PDS 的活化受到越来越多的关注<sup>[12-17]</sup>。此外,光催化与 PDS 耦合对有机污染物的降解具有积极的协同作用<sup>[18-19]</sup>。一方面,铁基半导体氧化物能够活化 PDS 产生具有强氧化能力的活性物质来实现有机物分子的降解;另一方面,PDS 可以作为电子受体,捕获半导体光催化剂产生的光生电子,有效抑制电子-空穴复合,从而提高光催化反应,并促进 PDS 活化<sup>[18-19]</sup>。因此,制备环境友好型的铁基半导体氧化物 PDS 活化剂,将光催化与过硫酸盐活化作用进行耦合,是一种提高催化剂有机物降解效率的可行方法。

莫来石相铁酸铋( $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ )是一种典型的铁基半导体氧化物,由铋铁氧化物层、 $[\text{FeO}_6]$ 八面体层和 $[\text{FeO}_4]$ 四面体层组成,具有良好的稳定性,禁带宽度为 2.1 eV,对可见光具有良好的响应,是一种典型的光催化剂材料<sup>[20-23]</sup>;  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  中含有能够活化 PDS 的铁元素,也是一种理想的过硫酸盐活化剂,在光催化活化 PDS 降解有机物领域具有很大潜力<sup>[14-16,20]</sup>,但单相  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  材料光生载流子复合严重,极大制约着其催化性能的提升<sup>[20,24-25]</sup>。构建半

导体复合材料、形成具有紧密界面的异质结构是一种提高催化剂材料光生载流子分离效率的有效方法。选择具有合适的带隙结构的半导体材料,通过化学方法与  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  相结合构建有效的复合结构,有望提高催化剂材料的光吸收效率,促进界面处载流子分离效率,从而进一步提高催化活性。

硫化铋( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ )是一种铋基金属硫化物,禁带宽度为 1.3~1.7 eV,具有良好的光吸收特性<sup>[26]</sup>。研究发现, $\text{Bi}_2\text{S}_3$  与 CdS、BiOCl 和  $\text{BiFeO}_3$  等半导体催化剂材料复合,可以在复合结构中实现高效的光生载流子分离并提升光催化性能<sup>[27-29]</sup>。通过原位生长的方式,选择铋基氧化物作为衬底和主要反应物,原位生长含铋的复合结构,有利于实现复合材料中紧密界面的构建,从而有可能实现界面对光生载流子的迁移调控<sup>[30-32]</sup>。Ma 等<sup>[33]</sup>以硫代乙酰胺(Thiacetamide, TAA)为硫源,在水热条件下通过原位阴离子交换成功制备了  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  空心微球复合材料。通过在  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  表面负载  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  构建了紧密的接触界面,高效地促进了光生载流子的分离和输运,从而提高了  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  的量子效率,所制备的复合材料在 120 min 内对 Rh B 的降解效率达 71.3%,分别是单相  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  和  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  的 28.3 倍和 2.12 倍<sup>[33]</sup>。然而目前对  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  在光催化 PDS 活化领域中的相关研究还较少,因此以  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  为衬底材料和 Bi 源,在其表面原位生长  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  制备具有紧密接触界面的  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9/\text{Bi}_2\text{S}_3$  材料,并研究复合材料的光催化 PDS 活化的协同降解 Rh B 的性能,对提升铋铁氧基半导体材料在光催化活化 PDS 降解有机污染物领域具有重要意义。

本文以莫来石相  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  纳米片为衬底材料、TAA 作为硫源,采用溶剂热法以乙二醇和乙醇为混合溶剂在  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  表面原位生长  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  纳米针,合成了具有片-针状的  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9/\text{Bi}_2\text{S}_3$  材料;通过 XRD、SEM、XPS 以及 UV-Vis 等对复合材料的形成、理化性能和反应机理进行了研究,并测试复合材

料在不同体系下光催化活化 PDS 降解 Rh B 的催化性能和主要的活性物质;探究了催化剂用量、PDS 浓度以及初始 pH 值对 Rh B 降解速率的影响,探讨了催化剂的循环性能和降解过程中活性物质可能的生成途径和降解机理,以期为高效光催化活化 PDS 催化剂的制备和性能优化提供了新思路。

## 1 实验部分

### 1.1 主要实验试剂

五水合硝酸铋( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )、九水合硝酸铁( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )、硫代乙酰胺( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$ )、氢氧化钠( $\text{NaOH}$ )、无水乙醇( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )、乙二醇( $(\text{CH}_2\text{OH})_2$ )、罗丹明 B(Rh B)和乙二胺四乙酸二钠( $\text{CHN}_2\text{Na}_2\text{O}_8$ )均购自麦克林生化科技有限公司,冰醋酸( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )购自杭州腾宇新材料科技有限公司,叔丁醇(TBA)、糠醇(FFA)和对苯醌(p-BQ)和过硫酸钾( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , PDS)均购自阿拉丁试剂公司。以上试剂均为分析纯。

### 1.2 催化剂的合成

#### 1.2.1 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 单晶纳米片的制备

采用水热法制备  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  纳米片,具体步骤为:将 1.0 : 1.5 mmol 的  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  均匀地分散于 40.0 mL 的混合溶液(去离子水 37.5 mL,冰醋酸 2.5 mL),磁力搅拌 30 min 后,得到红色混合溶液。向上述混合溶液中加入 16 g NaOH,磁力搅拌 2 h,得到红褐色的悬浮液。将混合物转移到容量为 50 mL 不锈钢高压釜的聚四氟乙烯内衬中,在 180 °C 下水热反应 12 h;待样品自然冷却至室温后,离心收集沉淀,用去离子水和无水乙醇洗涤至中性,在 60 °C 的烘箱中干燥 12 h,得到  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  单晶纳米片,记为 BFO。

#### 1.2.2 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9/\text{Bi}_2\text{S}_3$ (BFO-BS)材料的制备

采用溶剂热法制备  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9/\text{Bi}_2\text{S}_3$  材料,具体步骤为:将 0.1 g  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  纳米片均匀分散于 30 mL 的混合溶液(乙二醇 20 mL,无水乙醇 10 mL),持续磁力搅拌,得到红色的混合溶液。向上述混合溶液中分别加入 0.5、0.6 mmol 和 0.7 mmol TAA,磁力搅拌 30 min,得到褐色的混合溶液;将混合溶液转移到容量为 50 mL 不锈钢高压釜的聚四氟乙烯内衬中,在 150 °C 下反应 6 h;待样品自然冷却至室温后,离心收集沉淀,用去离子水和无水乙醇洗涤至中性,在 60 °C 的烘箱中干燥 12 h,得到  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9/\text{Bi}_2\text{S}_3$  材料,记为 BFO-BS。TAA 的加入

量为 0.5、0.6 mmol 和 0.7 mmol 的样品分别记为 BFO-BS-0.5、BFO-BS-0.6 和 BFO-BS-0.7。

#### 1.2.3 水相合成样品的制备

采用水相合成样品的步骤为:将 0.1 g  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  纳米片均匀分散在 30 mL 的去离子水中,持续磁力搅拌,得到红色的混合溶液,向上述混合溶液中加入 0.6 mmol TAA,磁力搅拌 30 min,得到褐色的混合溶液;将混合溶液转移到容量为 50 mL 不锈钢高压釜的聚四氟乙烯内衬中,在 150 °C 下反应 6 h。待样品自然冷却至室温后,离心收集沉淀,用去离子水和无水乙醇洗涤至中性,然后在 60 °C 的烘箱中干燥 12 h,得到水相合成的样品。

### 1.3 测试与表征

#### 1.3.1 形貌表征

使用 ULTRA-66 型场发射扫描电子显微镜(SEM, Carl Zeiss)对样品形貌进行表征,加速电压为 3 kV。

#### 1.3.2 物相表征

使用 XRD-6000 型 X 射线衍射仪(XRD, 日本岛津)对样品的物相组成及晶体结构进行分析,放射源为  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ ),扫描范围为  $10^\circ \sim 70^\circ$ 。

#### 1.3.3 表面元素测试

使用 ESCALAB250Xi 型 SEM 配套的 X 射线能量色散谱仪(EDX)对表面元素分布进行定性分析;使用 X 射线光电谱(XPS, 美国 Thermo Scientific 公司)测定样品表面元素状态,光源为  $\text{Al K}\alpha$  1486.6 eV,所有测量数据均以 C 1s 峰(284.8 eV)为参照进行校正。

#### 1.3.4 光学特性测试

使用 Tensor 27 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, 德国布鲁克)分析样品表面的官能团,扫描波数范围为  $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。使用 UV-2600 紫外-可见分光光度计(UV-Vis, 日本岛津)采集样品的紫外可见吸收光谱。使用 F-4600 型荧光分光光度计(日本日立)测定样品的稳态光致发光(PL, Photoluminescence emission spectrum)光谱。

#### 1.3.5 催化性能测试

选择 Rh B 作为模型污染物,考察制备样品的催化性能。在配有 420 nm 滤波片,功率为 300 W 的氙灯(PLS-SXE300D, 北京泊菲莱科技有限公司)的照射下进行降解反应,以评估合成催化剂的催化性能。

在典型的降解测试中,将 0.4 g/L 的催化剂加



入到 50 mL (20 mg/L) 的 Rh B 溶液中,在黑暗条件下搅拌 30 min,以达到吸附-解吸平衡,在上述混合溶液中加入 1.5 mmol/L 的 PDS,将溶液快速暴露在可见光下。在光照期间,使用水循环系统将实验温度维持在 25 °C 左右。每隔 10 min 取 3 mL 混合液,并迅速加入 50 mg 硫代硫酸钠进行淬灭反应;将混合物在 3900 r/min 的转速下离心 3 min,分离固体催化剂,收集液体;使用紫外分光光度计测试辐射后 Rh B 的吸光度变化。在所有的降解实验中均未调整初始 pH 值,为了考察不同初始 pH 值对反应体系的影响,分别用 0.1 mol/L 的 HCl 和 0.1 mol/L 的 NaOH 将初始 pH 值从 3 调整至 11。

通过改变 PDS 浓度 (0~4 mmol/L)、催化剂质量浓度 (0.1~0.6 g/L) 和初始 pH 值 (3~11) 进行对照实验。在淬灭实验中,分别加入 3 mmol/L 的 p-BQ 和 300 mmol/L 的 FFA、TBA、EtOH 和 EDTA-2Na 淬灭剂来鉴定活性氧的种类。

### 1.3.6 循环性能测试

为了测试所制备催化剂的稳定性和可重复使用性,在相同条件下连续 3 次进行降解实验。每次循

环降解实验结束后,用去离子水和无水乙醇充分清洗催化剂,在 60 °C 的烘箱中干燥 12 h,然后再加入 50 mL 质量浓度为 20 mg/L 的 Rh B 水溶液中重复降解实验。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同合成方式下制备的样品的形貌和物相

图 1 为水热制备的  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  单晶纳米片、水相合成的样品以及溶剂热法合成的 BFO-BS 材料的 SEM 照片。图 1 显示: $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  单晶纳米片的边长约为 600 nm,厚度约为 150 nm,表面光滑,暴露面规则;水相合成的样品具有 2 种形貌,产物分别为纳米针状的团聚体和不规则的块状大颗粒,其中针状的团聚体和不规则的块状大颗粒尺寸约为 600 nm,产物中未观察到正方形纳米片;溶剂热法合成的 BFO-BS 材料中可以观察到具有规则暴露面的正方形纳米片表面覆盖生长着纳米针状晶体,产物为复合形貌。其中,长度约为 500 nm 的纳米针生长在  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  纳米片表面,形成了片-针状的复合材料。

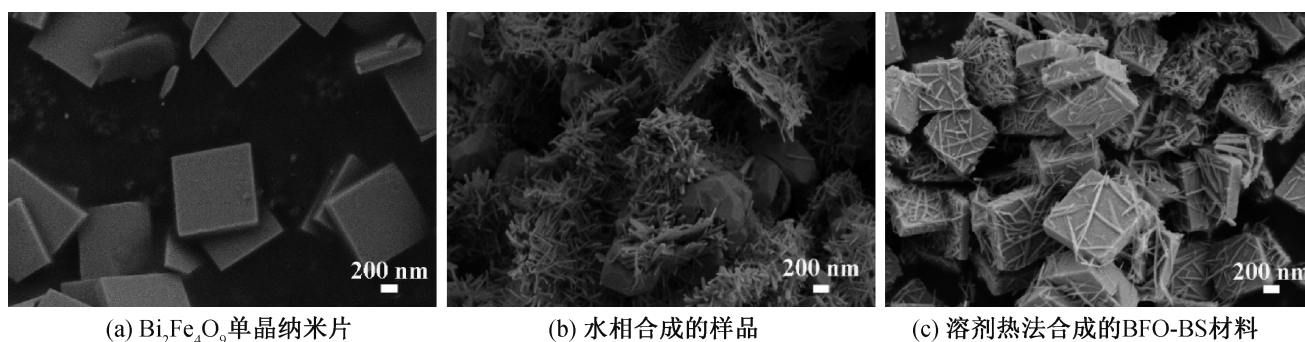


图 1  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  单晶纳米片、水相合成的样品以及溶剂热法合成的 BFO-BS 材料的 SEM 照片

采用 XRD 对上述合成的样品进行物相分析,结果如图 2 所示。由图 2 可知:14.7°、28.2°、28.9°、29.8°和 33.7°处的衍射峰,分别对应莫来石相  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  (JCPDS: 25-0090) 的 (001)、(121)、(211)、(002) 和 (130) 的晶面,产物衍射峰中未发现明显杂质衍射峰,说明所制备的  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  单晶纳米片纯度高,结晶度良好<sup>[20]</sup>;在 BFO-BS 材料的合成方式中,水相方法合成的产物的 XRD 图谱包含两种物相的衍射峰,分别为位于 22.4°、28.6°、31.8°和 32.9°对应  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  (JCPDS: 84-2079) 的 (022)、(121)、(122) 和 (130) 的晶面特征峰以及位于 35.6°、49.5°和 54.1°处对应  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (JCPDS: 86-2368) 的 (110)、(024) 和 (116) 的晶面特征峰, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  在高温 TAA 水溶液中可能作为反应物被完全腐蚀溶解成 Bi 离子和 Fe 离子,并与 TAA 发生化学反应生成了纳米针状

$\text{Bi}_2\text{S}_3$  团聚体和不规则块状大颗粒  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,从而无法得到复合材料<sup>[34-35]</sup>,这与图 1(b) 的 SEM 结果相吻合;溶剂热法合成的 BFO-BS 材料的 XRD 衍射峰为  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  (JCPDS: 25-0090) 和  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  (JCPDS: 84-2079),未发现氧化物杂峰,说明  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  在 TAA 的乙二醇和乙醇混合溶剂的共同作用下,单晶纳米片表面发生溶解,原位生长成了  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,获得单分散的片-针状 BFO-BS 材料,这也与图 1(c) 的 SEM 图所对应。上述结果表明,在水相体系中未获得具有明显界面接触的 BFO-BS 材料,而通过溶剂热法成功制得了 BFO-BS 材料。

### 2.2 溶剂热条件下合成的 BFO-BS 材料的形貌和物相分析

图 3 为 BFO-BS-0.5、BFO-BS-0.6 和 BFO-BS-



0.7 材料的 SEM 照片。由图 3 可知:当 TAA 的添加量为 0.5 mmol 时, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  表面生长的  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  纳米针负载量较低, $\text{Bi}_2\text{S}_3$  尺寸较小,负载不均匀;当 TAA 的添加量为 0.6 mmol 时, $\text{Bi}_2\text{S}_3$  在  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  表面均匀生长,密集分布,其长度约为 500 nm;当 TAA 的添加量增加至 0.7 mmol 时, $\text{Bi}_2\text{S}_3$  纳米针在  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  表面密集生长,且出现轻微团聚,表明反应物 TAA 添加量的增加有利于  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  在  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  表面的晶体生长。采用 EDX 对 BFO-BS-0.6 材料进行了元素组成分析,复合材料包含 Bi、Fe、O 和 S 元素,且均匀分布(见图 3(d)——(h))。

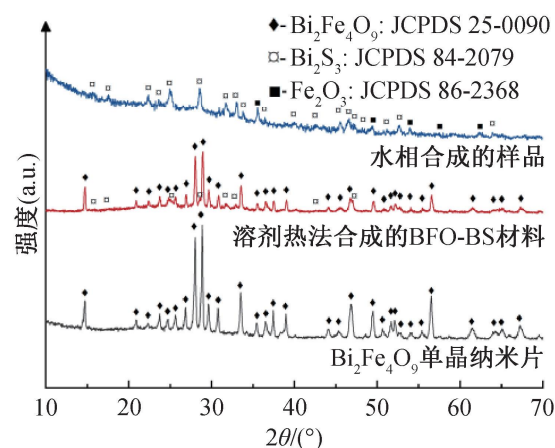


图 2  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  单晶纳米片、水相合成的样品以及溶剂热法合成的 BFO-BS 材料的 XRD 谱图

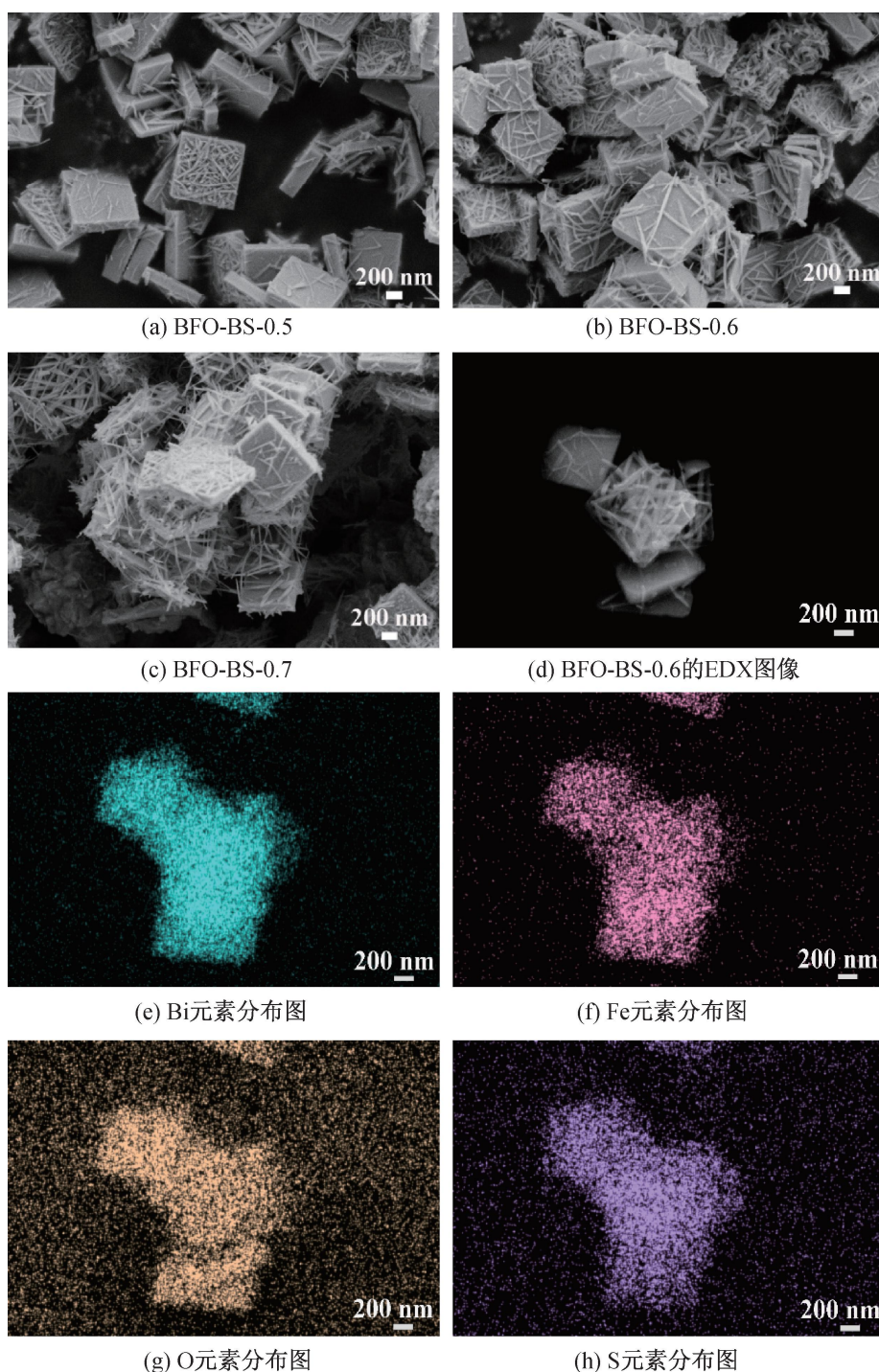
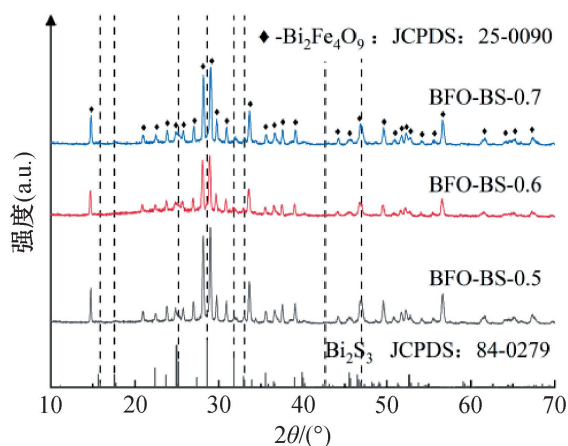


图 3 BFO-BS-0.5、BFO-BS-0.6 和 BFO-BS-0.7 材料的 SEM 照片以及 BFO-BS-0.6 的元素分布谱图

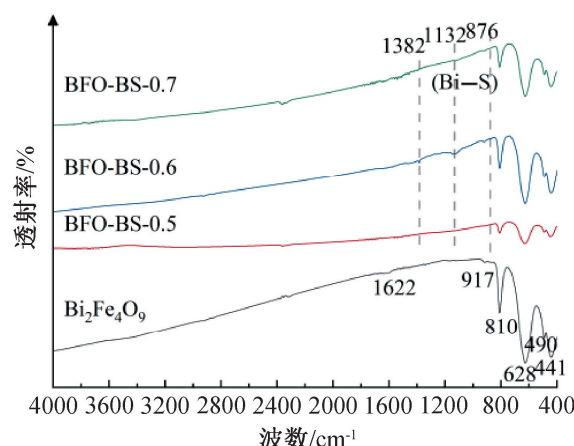
图 4 (a) 为上述制备的 BFO-BS-0.5、BFO-BS-0.6 和 BFO-BS-0.7 材料的 XRD 图谱。由图 4(a) 可知:所制备的样品的衍射峰均由两种物相的衍射峰组成,分别对应正交莫来石相  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  (JCPDS: 25-0090) 和  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  (JCPDS: 84-0279);随着 TAA 添加量的增加,BFO-BS 材料中  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  的衍射峰强度逐渐增加,说明复合材料中的  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  的生长和结晶程度提高,这与图 3 的 SEM 结果一致。

进一步采用 FT-IR 对所制备的  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  和 BFO-BS 材料的表面官能团进行分析,结果如图 4 (b) 所示。图 4 (b) 显示: $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  纳米片和 BFO-BS

材料在 441、490、628、810、917  $\text{cm}^{-1}$  和 1622  $\text{cm}^{-1}$  处均出现了红外峰,其中 411  $\text{cm}^{-1}$  和 490  $\text{cm}^{-1}$  处的红外峰分别为  $\text{FeO}_6$  八面体中的  $\text{Fe}-\text{O}$  拉伸振动以及  $\text{FeO}_4$  四面体中的  $\text{O}-\text{Fe}-\text{O}$  弯曲振动,629  $\text{cm}^{-1}$  和 810  $\text{cm}^{-1}$  的红外峰为  $\text{FeO}_4$  四面体中的  $\text{Fe}-\text{O}$  拉伸振动,917  $\text{cm}^{-1}$  处的红外峰可能与  $\text{Bi}-\text{Fe}$  键合有关,1622  $\text{cm}^{-1}$  处的红外峰为  $-\text{OH}$  基团的弯曲振动<sup>[36]</sup>;在 BFO-BS 材料中观察到 876、1132  $\text{cm}^{-1}$  和 1382  $\text{cm}^{-1}$  红外峰,这些峰为典型的  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  红外信号,由  $\text{Bi}-\text{S}$  键的振动引起<sup>[37-38]</sup>,进一步证实了复合材料是由  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  和  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  组成的,与 SEM 和 XRD 分析结果相吻合。



(a) XRD 谱图



(b) FT-IR 谱图

图 4  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  以及不同复合材料的 XRD 图谱和 FT-IR 图谱

使用 XPS 对  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  和 BFO-BS-0.6 材料的表面化学状态进行了分析,结果如图 5 所示。图 5 (a) 为 Bi 4f 高分辨谱,在  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  样品中位于 158.6 eV 和 163.9 eV 处的特征峰分别对应了  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  中的  $\text{Bi} 4f_{7/2}$  和  $\text{Bi} 4f_{5/2}$  原子轨道<sup>[16]</sup>,在 BFO-BS 材料中有明显的 4 个特征峰 158.3、159.1、163.6 eV 和 164.7 eV,其中 159.1 eV 和 164.7 eV 属于  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ,158.3 eV 和 163.6 eV 处的峰属于  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ <sup>[31-32]</sup>。图 5 (b) 为 Fe 2p 高分辨谱,在  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  样品中可以观察到位于 709.8 eV 的  $\text{Fe} 2p_{3/2}$  峰可以分解为 2 个次级峰 709.7 eV 和 711.3 eV,分别对应了  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$ ,以及位于 724.1 eV 的  $\text{Fe} 2p_{1/2}$  峰可以分解为 2 个次级峰 723.1 eV 和 725 eV,分别对应着  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$ <sup>[20]</sup>;位于 718.3 eV 和 731.8 eV 处的特征峰对应到了  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  的 2 个卫星峰;与  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  相比,BFO-BS 中的 Bi 4f 和 Fe 2p 的结合能都呈现出明显的正偏移,这也归因于  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  与  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  的紧密接触界面,使得  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  与  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  之间形成了强烈的界面相互作用<sup>[20]</sup>。图 5 (c) 为 S 2p 的 XPS 光谱,在 BFO-BS 中可以观察到

161.1 eV 和 162.1 eV 的 2 个峰,分别对应了  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  中的  $\text{S} 2p_{3/2}$  和  $\text{S} 2p_{1/2}$ <sup>[39]</sup>。图 5 (d) 为 O 1s 的 XPS 光谱,在  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  样品中位于 529.5、531.5 eV 和 533.1 eV 的 3 个特征峰分别对应着晶格氧、氧空位以及表面吸附氧<sup>[25]</sup>。在 BFO-BS 的 O 1s 光谱中,结合能 531.4 eV 处的氧空位峰的面积明显增强,这也说明  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  与  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  形成复合材料后提供了大量的氧空位。复合材料氧空位峰面积增加的原因是,TAA 的加入,在  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  的表面原位生长导致了  $\text{Bi}-\text{O}$  键的断裂并在溶液中形成了  $\text{Bi}^{3+}$ ,然后  $\text{Bi}^{3+}$  与溶液中的  $\text{S}^{2-}$  结合在  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  的表面形成了  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,原位生长导致表面缺陷增加,降低了结构的完整性,从而提高了氧空位的含量<sup>[40]</sup>。综合 SEM、XRD 以及 XPS 的测试结果表明 BFO-BS 材料被成功合成, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  与  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  紧密的接触界面产生了强烈的界面相互作用, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  在 TAA 的乙二醇/乙醇溶剂作用下形成的 BFO-BS 材料提高了复合材料的氧空位含量。

### 2.3 复合材料光学性能分析

使用紫外-可见分光光度计分析了不同样品的



光吸收特性,结果如图 6 所示。从图 6 可知, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  纳米片样品在 200~600 nm 波长内具有较强的光响应范围,而合成的 BFO-BS-0.6 材料在 200~800 nm 波段显示明显的光响应,相对于  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ,复合之后的材料对光的响应吸收范围具有明显的拓展;使用 Tauc Plot 法对紫外-可见漫反射光谱进行拟合<sup>[32]</sup>,计算得到  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  纳米片和

BFO-BS-0.6 的禁带宽度分别为 2.07 eV 和 1.32 eV。上述结果表明  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  与  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  形成复合材料后,光响应范围和光吸收能力都比纯相  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  增强,进一步说明,紧密复合界面的构建能够拓展半导体催化剂材料的光吸收范围<sup>[36]</sup>,其中合成的 BFO-BS-0.6 材料获得了更小的带隙,在光催化反应过程中可能对全光/可见光产生更有效的吸收和利用。

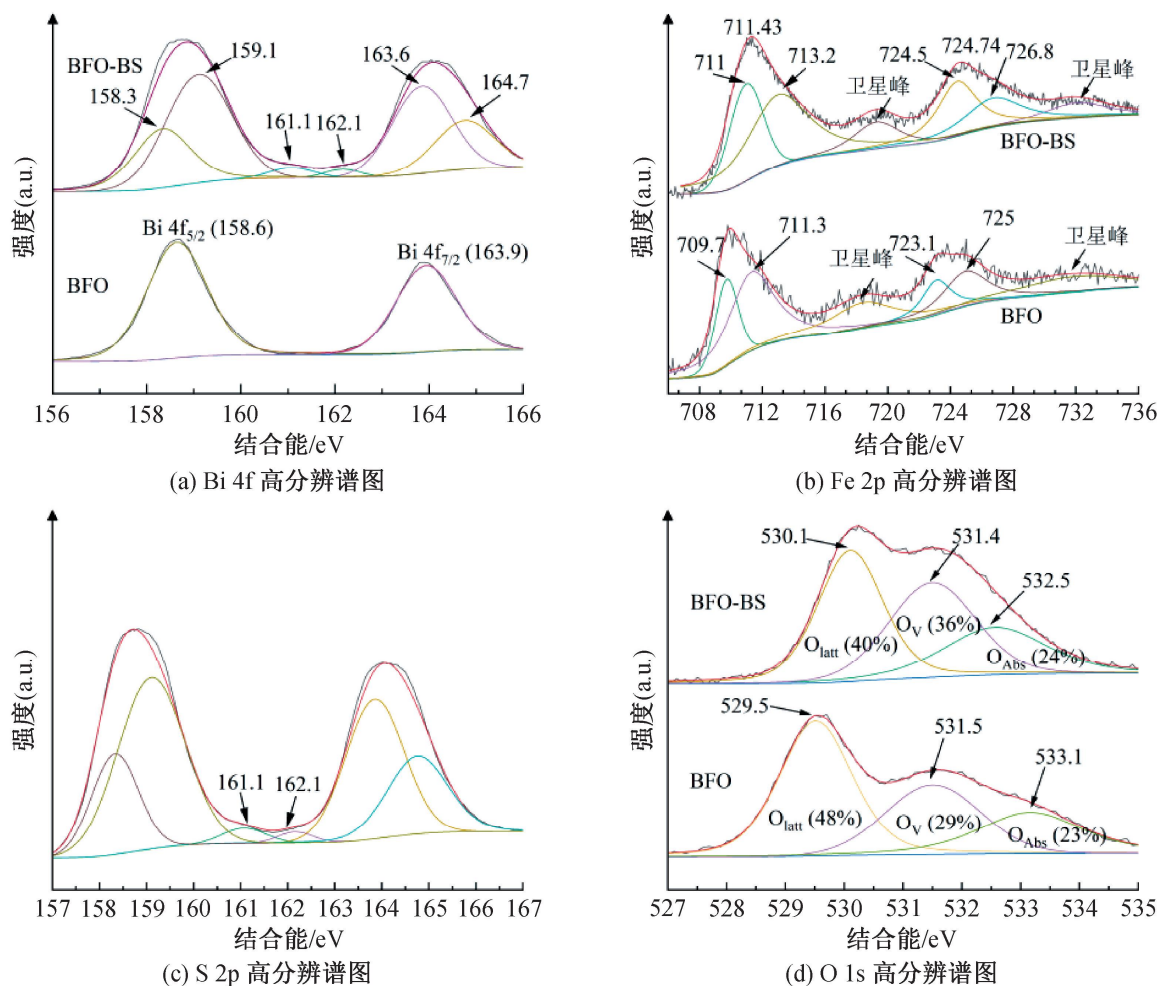


图 5  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  纳米片及 BFO-BS-0.6 材料中各元素的高分辨 XPS 图谱

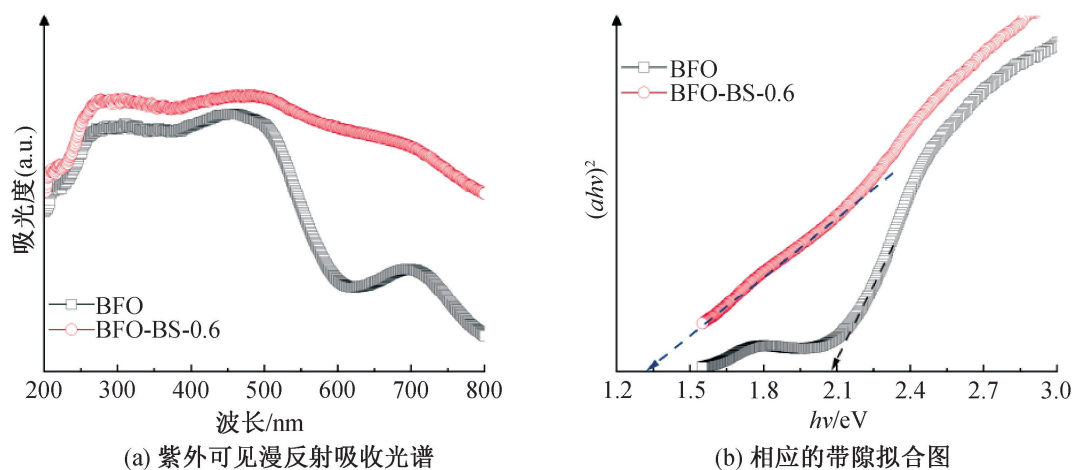


图 6  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  纳米片以及 BFO-BS-0.6 材料的紫外-可见漫反射吸收光谱图和相应的带隙拟合图

进一步通过 PL 测定了  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  和 BFO-BS-0.6 材料中光生载流子的分离效率,结果如图 7 所示。从图 7 可知:在 260 nm 波长的激光作用下,

$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  纳米片和 BFO-BS-0.6 材料在 785 nm 左右均出现了发光峰, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  强度远高于 BFO-BS-0.6 材料的峰, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  的光生载流子复合更加严



重; BFO-BS-0.6 材料的荧光强度明显低于  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  纳米片,这说明了  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  和  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  之间的紧密界面可以促进光生载流子的分离。

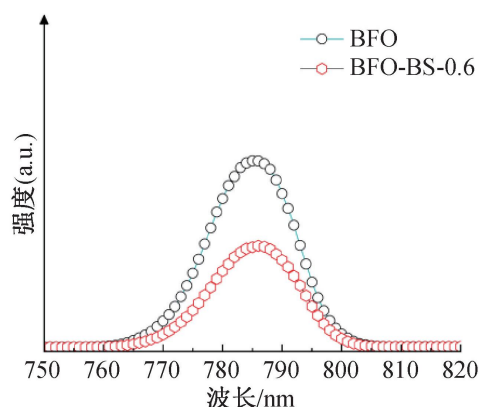
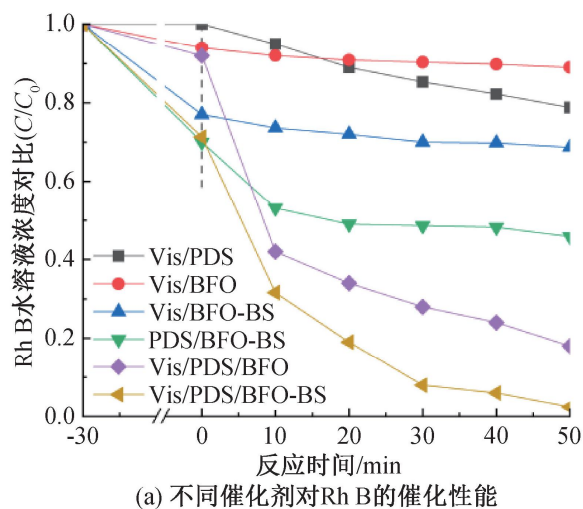


图 7  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  纳米片和 BFO-BS-0.6 材料的 PL 光谱

## 2.4 光催化活化 PDS 降解 Rh B 性能

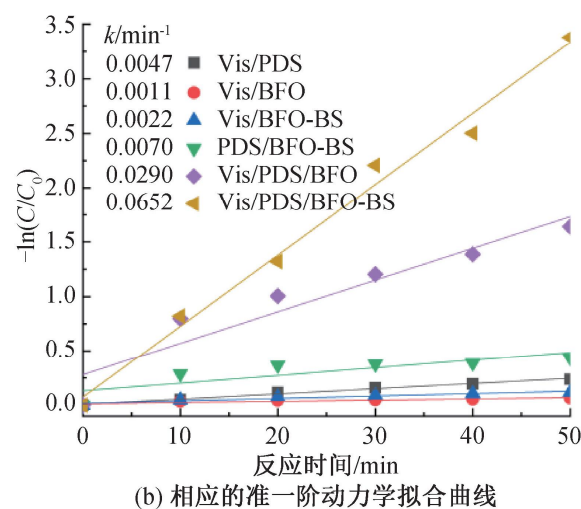
图 8 为  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  及 BFO-BS-0.6 材料在不同体系下活化降解 Rh B 的降解性能曲线图和相应的准一级动力学拟合曲线。拟合方程为:  $-\ln(C/C_0) = kt$ , 其中:  $C_0$  为催化反应起始前 Rh B 的初始浓度,  $C$  为降解  $t$  时刻后的 Rh B 的即时浓度,  $k$  为准一级动力学速率常数,  $t$  为降解时间。从图 8 可知: 在可见光下, 纯相  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  在 50 min 内对 Rh B 的



(a) 不同催化剂对 Rh B 的催化性能

降解效率为 11%, 而通过与  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  结合形成复合材料后, Rh B 的降解效率在 50 min 内达到了 32%; 活化 PDS 降解实验中, BFO-BS 对 Rh B 的降解效率达到了 55%。将可见光和 PDS 同时引入, 在没有催化剂的条件下, Rh B 的降解效果较差, 这说明可见光对 PDS 的活化作用较差; 当分别加入  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  和 BFO-BS-0.6 后, 纯相  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  在 50 min 内对于 Rh B 的降解效率为 82%, BFO-BS 在 50 min 内对于 Rh B 的降解效率可达 98%, Rh B 的降解效率都发生了显著的变化。进一步对图 8(a) 的降解曲线进行动力学拟合, 结果如图 8(b) 所示, 从图中可以看出: Vis/PDS/BFO-BS 体系的反应速率常数为  $0.0652 \text{ min}^{-1}$ , 是 Vis/PDS/BFO 体系的 2.24 倍。

上述结果表明, BFO-BS 材料在可见光下可以活化 PDS 降解 Rh B。通过空白对照组和纯相  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  催化结果可知, 复合材料降解性能的提升是可见光辐照与 PDS 活化协同作用的结果: a)  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  表面的铁元素促进 PDS 活化; b) 复合界面的形成拓宽了光响应范围并获得更小带隙, 促进载流子的分离效率, 增强光响应能力, 使得更多载流子迁移至材料表面参与降解或促进 PDS 活化。



(b) 相应的准一阶动力学拟合曲线

图 8  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  及 BFO-BS-0.6 材料在不同体系下活化降解 Rh B 的性能曲线图

## 2.5 不同因素对于 Rh B 降解性能的影响

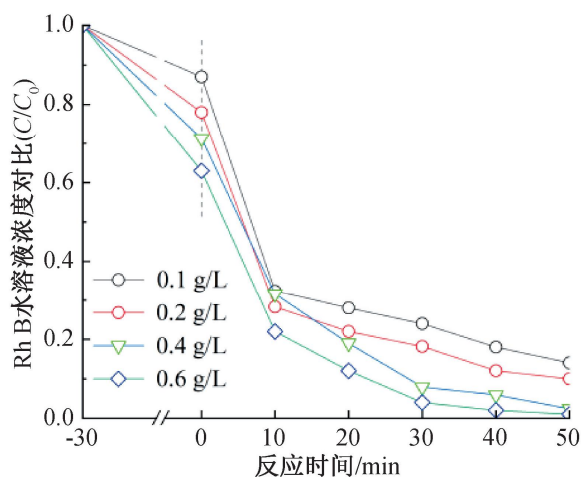
图 9 (a) 和图 9 (b) 为不同催化剂用量 (0.1 ~ 0.6 g/L) 对 Rh B 的降解曲线图以及相应的准一级动力学拟合曲线, 从图中可以看出, 催化剂的用量不断增加, Rh B 的降解效率不断提高, 同时反应速率常数从  $0.0318 \text{ min}^{-1}$  增至  $0.0744 \text{ min}^{-1}$ 。这可能是由于催化剂用量的增加, 既增大了 BFO-BS 与 Rh B 的吸附, 又增大了 BFO-BS 与 PDS 的接触, 促进了 PDS 活化, 从而更有效地生成活性物质参与降解反应<sup>[39]</sup>。

图 9 (c) 和图 9 (d) 为不同 PDS 浓度 (0 ~

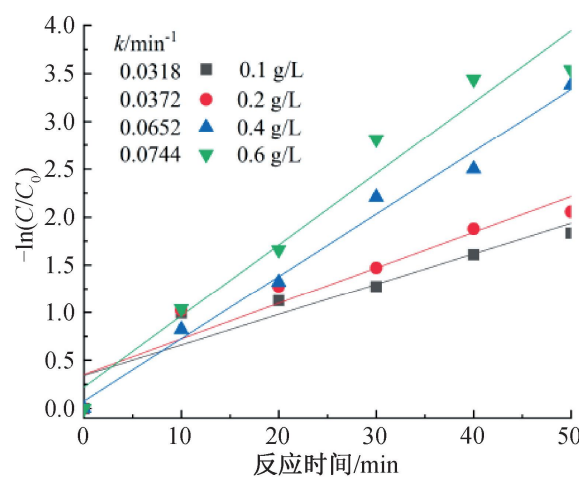
4 mmol/L) 对 Rh B 的降解曲线图和相应的准一阶动力学拟合曲线, 从图中可以看出: 当 PDS 的浓度由 0 mmol/L 增至 2 mmol/L 时, 50 min 内 Rh B 的降解效率显著提高, 由 32% 提升至 98%, 相应的反应速率常数由  $0.0021 \text{ min}^{-1}$  提升至  $0.0652 \text{ min}^{-1}$ ; 当 PDS 的浓度增至 4 mmol/L 时, 降解效率为 95% 呈下降趋势, 其反应速率降至  $0.0467 \text{ min}^{-1}$ 。这可能是由于适量的 PDS 浓度能够产生更多的活性物质, 而由于 BFO-BS 材料的活性位点不足, 无法激活过量的 PDS 产生活性物质; 同时, 过量的 PDS 会与自身发生淬灭反应, 从而抑制 Rh B 的降解<sup>[41]</sup>。

溶液的初始 pH 值会影响催化剂的表面状态以及活性物质的生成,这也是激活 PDS 产生活性物质降解 Rh B 的关键因素<sup>[42]</sup>。由图 9(e)和图 9(f)可知,在酸性(pH 值 3)和弱酸性(pH 值 5)环境下,复合材料对于 Rh B 的降解效率均保持较高的催化性能,反应速率常数分别为  $0.0786 \text{ min}^{-1}$  和  $0.0652 \text{ min}^{-1}$ 。当初始 pH 提升至 7~11 后,Rh B 的降解效率逐渐被抑制,反应速率从  $0.0652 \text{ min}^{-1}$  降至  $0.0090 \text{ min}^{-1}$ 。图 9 实验结果可知,BFO-BS 材料在弱酸性和酸性环境下能够保持较高的催化活

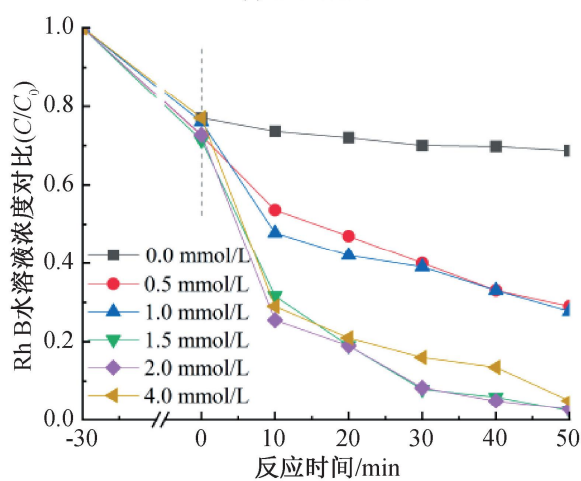
性。这是由于 PDS 更倾向于通过非自由基途径进行分解,在碱性环境中,非自由途径被抑制;同时,PDS 氧化后生成的  $\text{Fe}^{3+}$  在碱性环境中会转换为金属氢氧化物,导致后续生成活性物质的组分减少,从而降低了对 Rh B 的降解<sup>[39]</sup>。在酸性环境下,BFO-BS 表面的  $\text{Fe}^{2+}$  更容易浸出到反应溶液中,并且  $\text{H}^{+}$  也能够促进  $^1\text{O}_2$  的生成,从而提高 PDS 活化性能<sup>[43]</sup>。结果表明,Vis/PDS/BFO-BS 体系在初始 pH 值 3~5 的范围内都具有较好的 PDS 活化



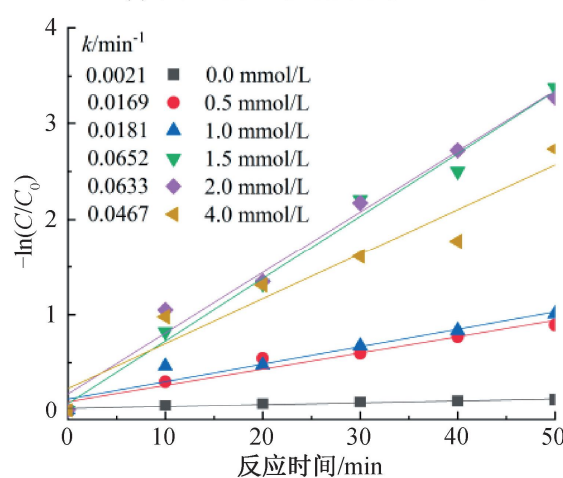
(a) 催化剂用量



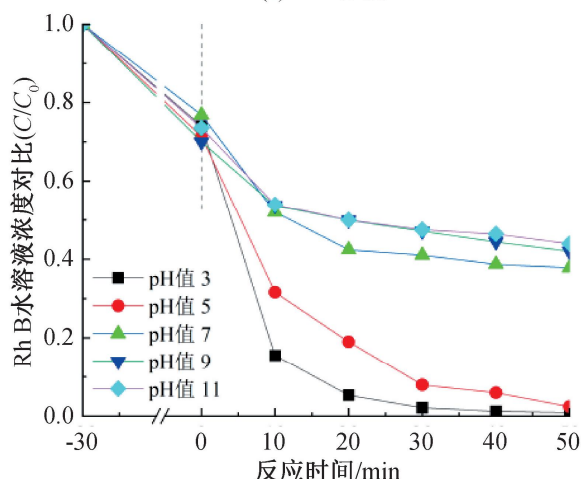
(b) 相应的准一阶动力学拟合曲线



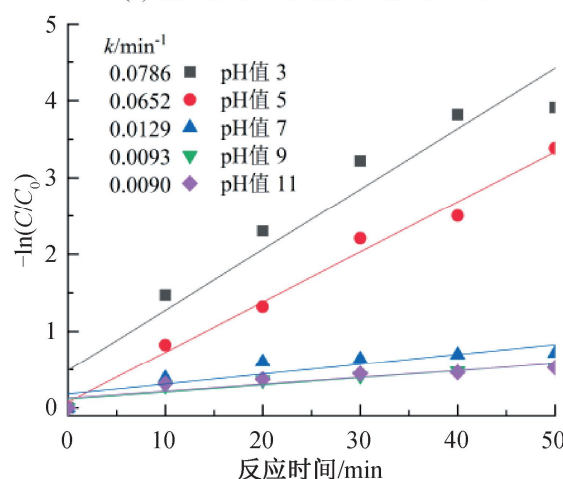
(c) PDS 浓度



(d) 相应的准一阶动力学拟合曲线



(e) 初始 pH 值



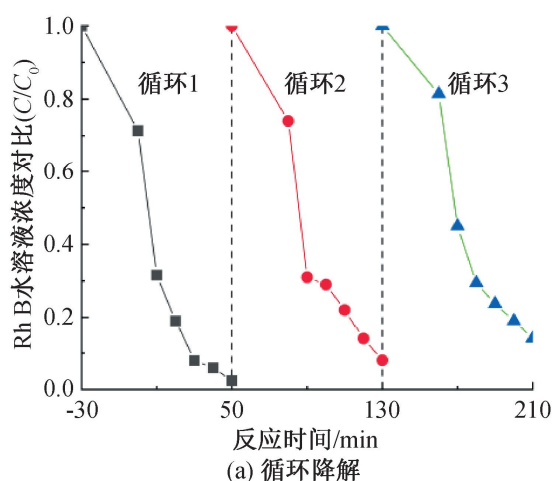
(f) 相应的准一阶动力学拟合曲线

图 9 BFO-BS-0.6 材料在不同影响因素作用下光催化活化 PDS 降解 Rh B 的曲线图

注:反应条件为催化剂质量浓度 0.4 g/L,PDS 浓度 1.5 mmol/L,Rh B 质量浓度 20 mg/L,温度 25 °C 和初始 pH 值 5。

## 2.6 催化剂的循环稳定性分析

催化剂的稳定性和重复利用是影响催化剂应用的重要指标,因此对所制备的 BFO-BS-0.6 进行了 3 次循环降解实验,结果如图 10 (a) 所示。图 10 (a) 显示:BFO-BS-0.6 材料在经过 3 个循环后依然保持 85% 以上的降解效率,表明 BFO-BS 材料在可见光下活化 PDS 降解 Rh B 方面具有良好的稳定性。对反应前后的样品进行了 FT-IR 光谱分析,结果如图 10 (b) 所示。图 10 (b) 显示:在反应前后的样品均中能观察到  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  和  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  位于



441、490、628、810、876、1132  $\text{cm}^{-1}$  和 1382  $\text{cm}^{-1}$  的红外峰,反应后的样品的 FT-IR 图谱中可以观察到位于 1163  $\text{cm}^{-1}$  处的 C—芳基键、1428  $\text{cm}^{-1}$  处的 C—N 键的拉伸振动以及 1575  $\text{cm}^{-1}$  的芳香环的振动,这些峰是由于 Rh B 在 BFO-BS 表面吸附和反应引起的,3 次循环后性能有所降低,可能是由于 Rh B 在材料表面的吸附阻碍了催化剂与 PDS 之间的相互作用,且随着反应的进行,催化剂表面的活性成分减少,进一步导致催化活性降低<sup>[44-45]</sup>。

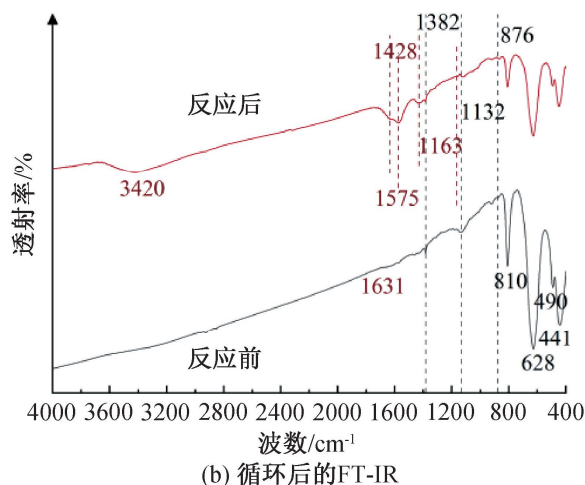


图 10 BFO-BS-0.6 材料 3 次循环降解曲线图和反应前后的 FT-IR 图谱

## 2.7 催化降解过程中的活性物质分析

光催化活化 PDS 降解有机物过程中产生的主要活性物质包括硫酸根自由基 ( $\cdot\text{SO}_4^-$ )、羟基自由基 ( $\cdot\text{OH}$ )、超氧自由基 ( $\cdot\text{O}_2^-$ ) 以及非自由基 ( $^1\text{O}_2$ )<sup>[46]</sup>。通过淬灭实验进一步确定催化活化 PDS 所产生的活性物质种类,在降解过程中分别使用了 EtOH、TBA、FFA、p-BQ 以及 EDTA-2Na 作为淬灭剂<sup>[47-48]</sup>,结果如图 11 所示。从图 11 可知:在 Rh B 水溶液中分别使用 EtOH、TBA、FFA、p-BQ 和 EDTA-2Na 后, Rh B 的降解效率分别为 61%、72%、45%、55% 和 60%, EtOH 和 TBA 的加入 Rh B 的降解率没有明显降低,这说明了  $\cdot\text{SO}_4^-$  和  $\cdot\text{OH}$  在催化过程中并不是起主要作用的活性物质;相比之下, p-BQ 和 FFA 的加入使得 Rh B 的降解率被显著抑制,这也说明  $^1\text{O}_2$  和  $\cdot\text{O}_2^-$  是该体系中起主要作用的活性物质。而 EDTA-2Na 的加入也对催化剂的催化活性起到了抑制作用,这是因为  $\text{h}^+$  在催化过程中参与了直接氧化 Rh B 的作用。综上所述,每种活性物质对 Rh B 降解的活化顺序依次为  $^1\text{O}_2$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\text{h}^+$ 、 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{SO}_4^-$ 。

## 2.8 降解前后催化剂表面化学态对比分析

为研究 BFO-BS-0.6 材料光催化活化 PDS 反

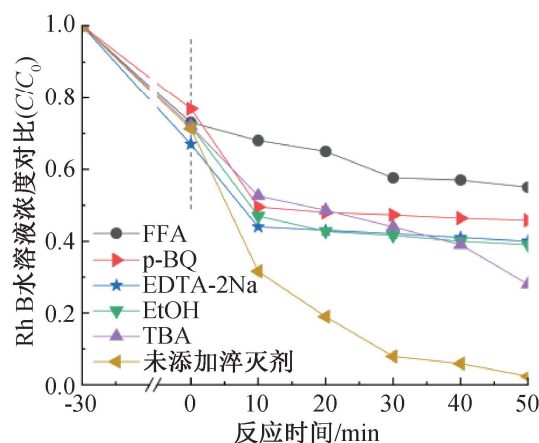


图 11 添加不同淬灭剂后 BFO-BS-0.6 材料光催化 PDS 活化降解 Rh B 的降解曲线图

应机理,对反应前后的 BFO-BS-0.6 材料进行了 XPS 的对比分析,结果如图 12 所示。从图 12 (a) 可知:反应后的 BFO-BS 材料的 O 1s 的 XPS 谱图存在 3 个明显的特征峰分别在 529.3、530.7 eV 和 531.3 eV,分别对应了晶格氧 ( $\text{O}_\text{L}$ )、氧空位 ( $\text{O}_\text{V}$ ) 和表面吸附水 ( $\text{O}_\text{A}$ )<sup>[39]</sup>;通过对比相应峰的面积,可以得出  $\text{O}_\text{L}$  的比例保持不变,而  $\text{O}_\text{V}$  的比例从 36% 降至 30%,这表明  $\text{O}_\text{V}$  参与了 PDS 的活化,在催化氧化反应过程中  $\text{O}_\text{V}$  被消耗形成了  $^1\text{O}_2$  和  $\cdot\text{O}_2^-$ <sup>[40]</sup>;反应后 O 1s 的 XPS 结合能位置发生了明显的偏移,这



可能是与  $O_V$  作为电子的捕获、转移以及催化活性位点的功能密切相关<sup>[49-50]</sup>。图 12 (b) 显示:反应后的  $Fe^{2+}$  的含量从 43% 增至 57%,  $Fe^{3+}$  的含量从 57% 降至 43%。这也证实了催化反应将复合材料表面大量的  $Fe^{3+}$  转换为  $Fe^{2+}$ , 而生成的  $Fe^{2+}$  促进

了氧化还原循环的过程,加速了活化 PDS 的效率。综上所述,复合材料表面铁离子价态的变化以及氧空位的消耗与催化性能的提高密切相关,与文献报道的结果<sup>[51]</sup>相一致。

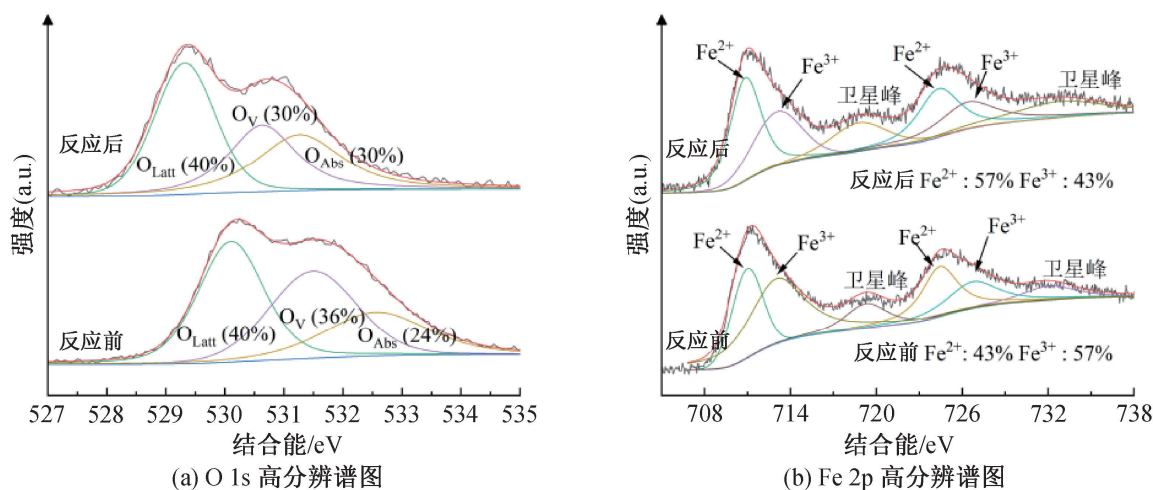


图 12 反应前后 BFO-BS-0.6 的 XPS 高分辨谱

## 2.9 光催化活化 PDS 降解 Rh B 的过程

基于上述结果和理论分析,本文提出了 BFO-BS-0.6 材料光催化活化 PDS 降解 Rh B 可能的过程,示意图见图 13。复合材料受到可见光激发后产生光生电子和空穴(式(1));当 PDS 加入到溶液中时,部分 PDS 捕获光生电子或水解形成  $\cdot SO_4^-$  和  $\cdot O_2^-$ (式(2)~(3)),另一部分被复合材料表面的  $Fe^{2+}$  激活并生成  $\cdot SO_4^-$ (式(4)),少量的  $\cdot SO_4^-$  与  $H_2O$  反应生成  $\cdot OH$ (式(5)),  $Fe^{3+}$  可以通过捕获光生电子进行氧化还原循环(式(6))<sup>[48,51]</sup>; BFO-BS-0.6 表面丰富的氧空位也可直接与 PDS 反应生成大量  $\cdot O_2^-$ (式(7)),生成的  $\cdot O_2^-$  与  $\cdot OH$  重组形

成  $^1O_2$ (式(8))<sup>[51]</sup>。这些生成的活性物质协同作用实现可见光下 Rh B 的高效降解。

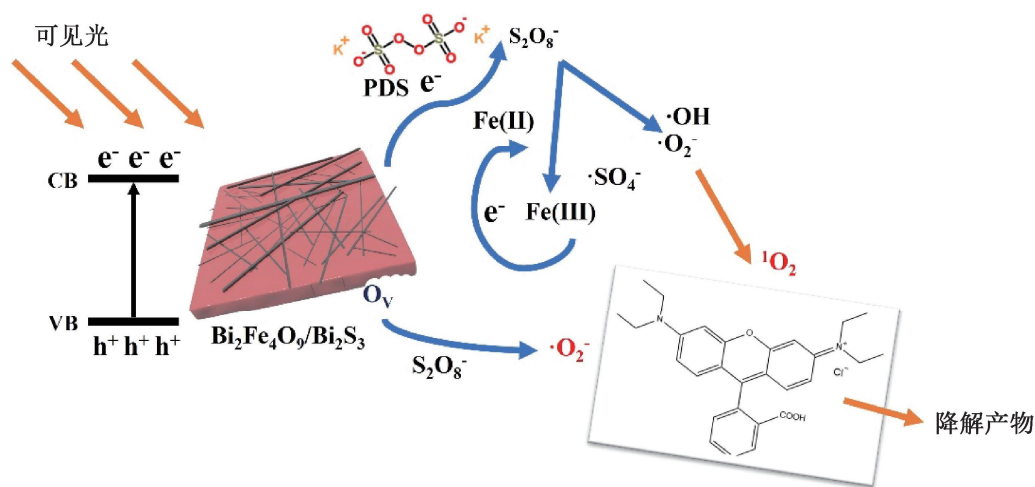
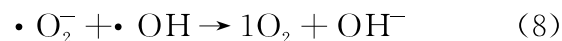
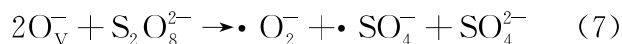
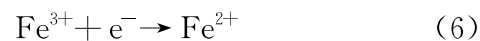
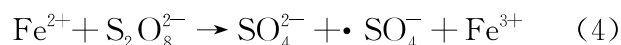
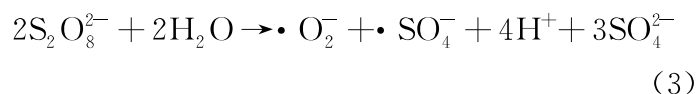
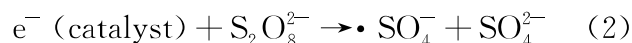
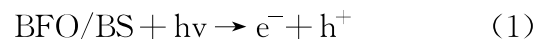


图 13 BFO-BS-0.6 材料光催化活化 PDS 降解 Rh B 可能的过程示意图

## 3 结 论

本文通过溶剂热法成功制备了原位生长的

BFO-BS 复合材料,研究了复合材料的微结构及其在可见光条件下催化活化 PDS 降解 Rh B 水溶液的性能,并分析了降解机制,主要结论如下:

a)以乙二醇和乙醇混合液为溶剂,在  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  纳米片表面原位生长了  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  纳米针,制备的 BFO-BS 材料呈片-针状形貌且具有紧密的接触界面。TAA 的添加量对  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  表面的  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  生长具有较大影响:随着 TAA 的添加量的提高,复合材料表面负载的  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  由均匀分布逐渐到团聚。

b)以 0.6 mmol 的 TAA 所制备的 BFO-BS-0.6 复合材料,禁带宽度约为 1.32 eV,在 200~800 nm 范围内具有较强的光吸收能力,具有较强的光生载流子分离能力和高效可见光活化 PDS 催化降解 Rh B 的性能,在 0.4 g/L 的催化剂和 1.5 mmol/L 的 PDS 条件下,催化剂在 50 min 内对 20 mg/L 的 Rh B 溶液降解效率达 98%;BFO-BS 材料具有良好的稳定性,在 pH 值为 3~5 范围内对 Rh B 的降解效率可保持在 98%左右,在 3 次循环降解后,复合材料的降解效率保持在 85%以上。

c)BFO-BS 活化 PDS 过程中产生的主要活性物质是 $^1\text{O}_2$  和  $\cdot\text{O}^{2-}$ ,复合材料表面的氧空位和  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  氧化还原循环促进了 PDS 活化过程中 $^1\text{O}_2$  和  $\cdot\text{O}^{2-}$  的形成,从而提升了催化活化的降解效率,每种活性物质对 Rh B 降解活化顺序依次为 $^1\text{O}_2$ 、 $\cdot\text{O}^{2-}$ 、 $\text{h}^+$ 、 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{SO}_4^-$ 。

## 参考文献:

- [1] He S X, Chen Y X, Li X, et al. Heterogeneous photocatalytic activation of persulfate for the removal of organic contaminants in water: A critical review[J]. ACS ES&T Engineering, 2022, 2(4):527-546.
- [2] 唐凌枫,高文森,叶宸硕,等. 铁酸铋/钴镍层状双氢氧化物复合材料的制备及光催化活化过硫酸盐降解罗丹明 B 的性能[J]. 浙江理工大学学报(自然科学), 2024, 51(5): 598-608.
- [3] Zhang L, Li B, Xu H Y. Visible-light-driven peroxydisulfate activation by  $\text{BiOI}/\text{g-C}_3\text{N}_4$  heterojunction for high-concentration dyes degradation: A comprehensive study [J]. Journal of Materials Research, 2022, 37(12):2093-2107.
- [4] Ma D S, Yi H, Lai C, et al. Critical review of advanced oxidation processes in organic wastewater treatment [J]. Chemosphere, 2021, 275:130104.
- [5] Chen Y D, Duan X G, Zhou X, et al. Advanced oxidation processes for water disinfection: Features, mechanisms and prospects [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 409: 128207.
- [6] Tufail A, Price W E, Mohseni M, et al. A critical review of advanced oxidation processes for emerging trace organic contaminant degradation: Mechanisms, factors, degradation products, and effluent toxicity[J]. Journal of Water Process Engineering, 2021, 40:101778.
- [7] Chen G Y, Yu Y, Liang L, et al. Remediation of antibiotic wastewater by coupled photocatalytic and persulfate oxidation system: A critical review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 408:124461.
- [8] Liu C, Zhang G W, Zhang H, et al. Construction of  $\text{Ag}/\text{MoS}_2$  @ Fe-CS aerogel as excellent PMS activator via synergistic photocatalysis and photothermal effects [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 455:140814.
- [9] Wang J Q, Hasaer B, Yang M, et al. Anaerobically-digested sludge disintegration by transition metal ions-activated peroxymonosulfate (PMS): Comparison between  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  [J]. Science of The Total Environment, 2020, 713:136530.
- [10] Lin Y T, Liang C J, Chen J H. Feasibility study of ultraviolet activated persulfate oxidation of phenol [J]. Chemosphere, 2011, 82(8):1168-1172.
- [11] Dong X B, Duan X D, Sun Z M, et al. Natural illite-based ultrafine cobalt oxide with abundant oxygen-vacancies for highly efficient Fenton-like catalysis [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 261: 118214.
- [12] Talukdar K, Jun B M, Yoon Y, et al. Novel Z-scheme  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -activated biochar photocatalyst with enhanced visible-light catalytic performance toward degradation of bisphenol A[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 398: 123025.
- [13] Wang L, Ye Y X, Zeng Z K, et al. Efficient removal of tetracycline in water by a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -mediated persulfate activation and biodegradation coupled system: Performance, validation, and mechanism [J]. Journal of Water Process Engineering, 2023, 53:103718.
- [14] Su C J, Li R H, Li C L, et al. Piezo-promoted regeneration of  $\text{Fe}^{2+}$  boosts peroxydisulfate activation by  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  nanosheets [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2022, 310:121330.
- [15] Rao Y F, Zhou C Y, Wu P Q, et al. Molecular structure-dependent contribution of reactive species to organic pollutant degradation using nanosheet  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  activated peroxymonosulfate[J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 452:131240.
- [16] Zhang Y Y, Zhou C Y, Long H M, et al. Efficient oxidation of ibuprofen by nano-plate  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  activated peroxymonosulfate [J]. Separation and Purification Technology, 2023, 319: 124044.
- [17] Ma X Y, Ye C, Deng J, et al. Elucidating the role of Fe (IV) and radical species for CBZ degradation in  $\text{FeS}_2/\text{PS}$  system, separation and purification technology [J]. Separation and Purification Technology, 2021, 274:118982.
- [18] Chen D N, Xie Z J, Zeng Y Q, et al. Accelerated photocatalytic degradation of quinolone antibiotics over Z-scheme  $\text{MoO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$  heterostructure by peroxydisulfate under visible light irradiation: Mechanism; kinetic; and products [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2019, 104:250-259.
- [19] Zhang T H, Liu Y J, Rao Y D, et al. Enhanced photocatalytic

- activity of  $\text{TiO}_2$  with acetylene black and persulfate for degradation of tetracycline hydrochloride under visible light[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 384:123350.
- [20] Peng G W, Xie Y Y, Wang Y, et al. Triggering sustainable regeneration of  $\text{Fe}^{2+}$  by S-scheme  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9/\text{BiOBr}$  hetero-junction toward highly efficient peroxymonosulfate activation for visible-light-driven removal of thiabendazole[J]. Applied Surface Science, 2023, 631:157567.
- [21] Wu Z Z, Liu J W, Shi J, et al.  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9/\text{rGO}$  nanocomposite with visible light photocatalytic performance for tetracycline degradation, environmental research[J]. Environmental Research, 2024, 249: 118361.
- [22] Qi S Y, Guan L, Zhang R Y, et al. Study on the photocatalytic degradation of rhodamine B by  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  heterojunction photocatalyst[J]. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2023, 33(11): 3675-3683.
- [23] Qi S Y, Guan L, Zhang R Y, et al. Efficient degradation of rhodamine B with the  $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  heterojunction photocatalyst[J]. Langmuir, 2023, 39(48):17146-17153.
- [24] Ramirez F E N, Cabrera-Pasca G A, Mestnik-Filho J, et al. Magnetic and transport properties assisted by local distortions in  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$  and  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  multiferroic compounds[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 651:405-413.
- [25] Das K, Bariki R, Pradhan S K, et al. Boosting the photocatalytic performance of  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  through formation of Z-scheme heterostructure with  $\text{In}_2\text{S}_3$ : Applications towards water decontamination[J]. Chemosphere, 2022, 306:135600.
- [26] Wang W N, Zhang C Y, Zhang M F, et al. Precisely photothermal controlled releasing of antibacterial agent from  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  hollow microspheres triggered by NIR light for water sterilization[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 381: 122630.
- [27] Li P, Zhang X H, Hou C C, et al. Highly efficient visible-light driven solar-fuel production over tetra (4-carboxyphenyl) porphyrin iron (III) chloride using  $\text{CdS}/\text{Bi}_2\text{S}_3$  heterostructure as photosensitizer[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 238:656-663.
- [28] Liu W J, Wang S, Zhao Y, et al. PVP-induced  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{BiOCl}$  photocatalyst with open hollow structures for the removal of ciprofloxacin under visible-light irradiation [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 861:157995.
- [29] Ma Y, Lv P, Duan F, et al. Direct Z-scheme  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{BiFeO}_3$  heterojunction nanofibers with enhanced photocatalytic activity [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 834:155158.
- [30] Liu K X, Li N, Ding J, et al. One-step synthesis of  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{Bi}_2\text{S}_3$  S-scheme heterostructure with enhanced photoactivity towards dibutyl phthalate degradation under visible light[J]. Chemosphere, 2023, 324:138357.
- [31] Chen Q, Long H M, Chen M J, et al. In situ construction of biocompatible Z-scheme  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{CuBi}_2\text{O}_4$  heterojunction for NO removal under visible light [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 272:119008.
- [32] Long Z Q, Zhang G M, Du H B, et al. Preparation and application of  $\text{BiOBr-Bi}_2\text{S}_3$  heterojunctions for efficient photocatalytic removal of Cr (VI) [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 407:124394.
- [33] Ma F Y, Wang K, Zhang Y, et al. In-situ construction of  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  hollow microsphere with regulable oxygen vacancies for full-spectrum photocatalytic performance [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 921:166146.
- [34] Peng B, Cao A H, Lv P W. In-situ stirring assisted hydrothermal synthesis of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  nanowires on  $\text{BiVO}_4$  nanostructures for improving photocatalytic performances [J]. Inorganic Chemistry Communications, 2021, 134:109012.
- [35] 王沙沙, 陆徐云, 常亚楠, 等. 微波法快速、原位合成 NiFe LDH 纳米片陈列用于高效电催化水氧化 [J]. 科学通报: 1-12. (2024-06-11)[2024-09-18]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1784.n.20240607.0946.006.html>.
- [36] Pooladi M, Shokrollahi H, Lavasani S A N H, et al. Investigation of the structural, magnetic and dielectric properties of Mn-doped  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  produced by reverse chemical co-precipitation[J]. Materials Chemistry and Physics, 2019, 229:39-48.
- [37] Li Z, Zhang Q W, Liu X Z, et al. Mechanochemical synthesis of novel heterostructured  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{Zn-Al}$  layered double hydroxide nano-particles as efficient visible light reactive Z-scheme photocatalysts [J]. Applied Surface Science, 2018, 452:123-133.
- [38] Bhoi Y P, Mishra B G. Single step combustion synthesis, characterization and photocatalytic application of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{S}_3$  heterojunctions for efficient and selective reduction of structurally diverse nitroarenes[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 316: 70-81.
- [39] Li M X, Liu C, Zhang Z, et al. Ultrathin Cu-Fe oxide nanosheets boosting persulfate activation to remove organic pollutants with coupling and transformation between radical and nonradical mechanism [J]. Separation and Purification Technology, 2022, 281:119978.
- [40] Koo P L, Choong Z Y, He C, et al. Effect of metal doping (Me = Zn, Cu, Co, Mn) on the performance of bismuth ferrite as peroxymonosulfate activator for ciprofloxacin removal [J]. Chemosphere, 2023, 318:137915.
- [41] Yang Q, Bai C W, Sun Y J, et al. Efficient degradation of antibiotics by heterojunction photocatalysts driving peroxydisulfate activation under visible light irradiation[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 473:145221.
- [42] Pang Y Q, Zhou J P, Yang X L, et al. Rationally designed  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SnO}_2$  activated peroxymonosulfate for the elimination of chloramphenicol [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 418:129401.
- [43] Tang S F, Zhao M Z, Yuan D L, et al.  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles promoted electrochemical oxidation coupling with persulfate activation for tetracycline degradation [J]. Separation and



- Purification Technology, 2021, 255:117690.
- [44] Wan D, Li W B, Wang G H, et al. Adsorption and heterogeneous degradation of rhodamine B on the surface of magnetic bentonite material [J]. Applied Surface Science, 2015, 349:988-996.
- [45] Liu J, Wu N, Jing W W, et al. Boosting peroxymonosulfate activation to mineralize organic pollutant by 2D defected CoMn bimetallic oxide catalyst through the enhanced non-radical pathway [J]. Separation and Purification Technology, 2022, 287:120593.
- [46] Liu P, Zhong D J, Xu Y L, et al. Nitrogen doped Cu/Fe@PC derived from metal organic frameworks for activating peroxymonosulfate to degrade Rhodamine B [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(3):107595.
- [47] Gao L W, Guo Y, Zhan J H, et al. Assessment of the validity of the quenching method for evaluating the role of reactive species in pollutant abatement during the persulfate-based process [J]. Water Research, 2022, 211:118730.
- [48] Meng X Y, Song T T, Zhang C, et al. Magnetic  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles anchored on sludge-derived biochar in activating peroxydisulfate for levofloxacin degradation: mechanism, degradation pathways and cost analysis [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(3):110241.
- [49] Liu B H, Guo W Q, Jia W R, et al. Insights into the oxidation of organic contaminants by Co(II) activated peracetic acid: The overlooked role of high-valent cobalt-oxo species [J]. Water Research, 2021, 201:117313.
- [50] Wang R Y, Su S N, Ren X H, et al. Polyoxometalate intercalated La-doped NiFe-LDH for efficient removal of tetracycline via peroxymonosulfate activation [J]. Separation and Purification Technology, 2021, 274:119113.
- [51] Liu L, Li Y N, Li W, et al. The efficient degradation of sulfisoxazole by singlet oxygen ( $^1\text{O}_2$ ) derived from activated peroxymonosulfate (PMS) with  $\text{Co}_3\text{O}_4$ - $\text{SnO}_2$ /RSBC [J]. Environmental Research, 2020, 187:109665.

(责任编辑:张会巍)