

# 铝碳酸镁/溴氧化铋异质结的制备及光催化性能研究

罗贝夫<sup>1</sup>, 王林涓<sup>1</sup>, 幸林广<sup>2</sup>, 周雪芸<sup>\*2</sup>, 莫英<sup>2</sup>, 王浩南<sup>1</sup>, 董丽辉<sup>1</sup>

(1. 广西大学 化学化工学院, 广西 南宁 530004; 2. 广西南宁百会药业集团有限公司, 广西 南宁 530032)

**摘要:** 溴氧化铋 (BiOBr) 被认为是最有前景的光催化材料之一, 但是其对可见光吸收较小、电子-空穴复合率高、吸附性较差的问题导致其光催化性能不尽人意, 限制了溴氧化铋的广泛应用。针对上述问题, 构建了铝碳酸镁/溴氧化铋异质结光催化剂, 以提高其光催化性能。研究表明: 铝碳酸镁的加入调节了溴氧化铋的能带结构和吸附性能、提高了可见光的吸收、促进了光生电子-空穴对的分离。此外由于两者独特的能带结构形成了 Z 型异质结。相较于纯铝碳酸镁和纯溴氧化铋, 异质结光催化剂光催化降解盐酸四环素 (TC-HCl) 的能力有了显著提升, 并且在模拟真实废水的复杂离子环境中依然保持较高光催化活性。证明了铝碳酸镁/溴氧化铋 Z 型异质结是十分有前景的光催化剂。

**关键词:** 铝碳酸镁; 溴氧化铋; 异质结策略; 抗生素降解; 光催化性能

**中图分类号:** O65 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-3283(2024)11-0042-07

**DOI:** 10.13822/j.cnki.hxsj.2024.0255

**Synthesis and Photocatalytic Performance of Aluminum Magnesium Carbonate/BiOBr Heterojunctions** LUO Bei-fu<sup>1</sup>, WANG Lin-juan<sup>1</sup>, XING Lin-guang<sup>2</sup>, ZHOU Xue-yun<sup>\*2</sup>, MO Ying<sup>2</sup>, WANG Hao-nan<sup>1</sup>, DONG Li-hui<sup>1</sup> (1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China; 2. Baihui Pharmaceutical Group Co., Ltd., Nanning 530032, China)

**Abstract:** Bismuth oxybromide (BiOBr) is considered to be one of the most promising photocatalytic materials, but its low absorption of visible light, high electron-hole recombination rate, and poor adsorption ability lead to unsatisfactory photocatalytic performance, which limits its wide application. To solve these problems, a heterojunction photocatalyst was constructed to improve its photocatalytic performance. The results showed that the addition of aluminum magnesium carbonate (suggested using chemical formula here and thereafter) could regulate the band structure and adsorption properties of bismuth oxybromide, therefore improved the absorption of visible light and promote the separation of photogenerated electron-hole pairs. In addition, a Z-scheme heterostructure was formed thanks to the unique energy band positions of the two components. The photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride (TC-HCl) by heterojunction photocatalyst was significantly improved compared with pure aluminum magnesium carbonate and pure bismuth bromide, and it still maintained high photocatalytic activity in the complex ionic environment simulating real wastewater. It was proved that the Z-type heterojunction of aluminum magnesium carbonate/bismuth oxybromide is a very promising photocatalyst.

**Key words:** aluminum magnesium carbonate; BiOBr; heterojunction strategy; antibiotic degradation; photocatalytic property

近年来, 由于工业生产的排放和抗生素不能被生物充分吸收、难以自然降解, 形成了大量含有抗生素的废水, 严重危害着环境和人们的健康安全, 急需得到有效治理。而只需要太阳光或人造光作为驱动的光催化技术被认为是一种绿色、高效、有前景的治理抗生素有机污染的策略<sup>[1-5]</sup>。

溴氧化铋 (BiOBr) 具有独特的层状结构和合适的禁带宽度 (2.69 eV), 有着良好的光催化性能、稳定性和独特的电子结构, 被认为是最有前景的光催化剂材料之一<sup>[6-8]</sup>。但是它对于可见光的响应范围较窄、电子-空穴复合率高, 这些缺点限制了它的应用。对溴氧化铋进行掺杂、构建异质结等手段进行改性以提升其光催化活性近些年来

已成为研究热点。例如, Wang 等<sup>[9]</sup>采用水热法制备了 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/BiOBr 双 Z 型异质结复合光催化剂, 这种三相异质结调节了能带结构, 提高了光催化性能, 对四环素 (TC) 表现出优异的光

收稿日期: 2024-04-17; 网络首发日期: 2024-05-29

基金项目: 南宁市科学研究与技术开发计划项目 (20213120)。

作者简介: 罗贝夫 (2000-), 男, 湖南株洲人, 硕士生, 主要研究方向为物理化学。

通讯作者: 周雪芸, E-mail: 443575647@qq.com。

引用本文: 罗贝夫, 王林涓, 幸林广, 等. 铝碳酸镁/溴氧化铋异质结的制备及光催化性能研究 [J]. 化学试剂, 2024, 46(11): 42-48。

催化降解能力;葛健宇等<sup>[10]</sup>通过水热法合成了空心花球状 Fe 掺杂 BiOBr 光催化剂,Fe 的引入调节了 BrOBr 的能带结构,光照 180 min,刚果红的降解率为 89.66%。铝碳酸镁( $Mg_a Al_b(OH)_c(CO_3)_d \cdot nH_2O$ )是一种阴离子型化合物,是由带正电荷的金属氢氧化物层( $Mg^{2+}$ 、 $Al^{3+}$ )和带负电荷的层间阴离子( $CO_3^{2-}$ )构成的层状双金属复合氢氧化物(LDHs)。该化合物具有较大的比表面积和孔径,易接受客体分子,具有良好的吸附性、化学稳定性和热稳定性,并且其具有独特的能带结构和层状结构<sup>[11-13]</sup>。将之与溴氧化铋共同构成异质结有望调节能带结构、加强可见光吸收、促进光生电子-空穴对的分离,从而得到高性能光催化剂。

因此,本文设计合成了铝碳酸镁/溴氧化铋异质结光催化剂,首先确定了异质结光催化剂的物相结构和元素组成、观察了异质结光催化剂的微观形貌,测试了紫外-可见吸收光谱(UV-Vis),研究了异质结光催化剂的能带结构。考虑到对环境的危害程度,选择了大分子盐酸四环素(TC-HCl)作为目标降解材料,测试了异质结光催化剂对 TC-HCl 的光催化降解性能,并测试了异质结光催化剂在杂质离子存在条件下的工作情况。最后进行了猝灭实验和瞬态光电流测试,开展了对铝碳酸镁/溴氧化铋异质结光催化剂的催化机理的研究。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与试剂

V-1800PC 型可见分光光度计(上海美谱达仪器有限公司);UV2600 型紫外-可见分光光度计(香港天美有限公司);A24A10 布鲁克 D8 型 X 射线衍射仪(德国 BRUKER AXS GMBH 公司);FEI Quattro S 型场发射扫描电子显微镜、ARL Advant'X IntellipowerTM 3600 型 X 射线荧光光谱仪、Nicolet iS50 型傅里叶变换红外光谱(FT-IR)(美国赛默飞世尔科技公司);BL-CHX-V 型光化学反应仪(上海比朗仪器制造有限公司);CHI660e 型电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)。

九水合硝酸铝、无水碳酸钠、氢氧化钠、溴化钾(广东光华科技股份有限公司);六水合硝酸镁(天津大茂化学试剂厂);五水合硝酸铋(国药集团化学试剂有限公司);乙二醇(天津富宇精细化工有限公司);所用试剂均为分析纯。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 纯铝碳酸镁的制备

控制  $n(Mg) : n(Al) = 2 : 1$ ,将 4.87 g(19 mmol)六水合硝酸镁、3.56 g(9.5 mmol)九水合硝酸铝溶解于 15 mL 去离子水得到盐溶液,另称取 1.67 g(15.75 mmol)无水碳酸钠和 2.16 g(54 mmol)氢氧化钠溶于 15 mL 去离子水得到碱溶液,随后在剧烈搅拌条件下将盐溶液缓慢加入到碱溶液中,得到糊状物质,然后将其转移至反应釜中,放入烘箱 110 °C 水热反应 24 h,自然冷却后离心收集,用去离子水、乙醇各洗涤 3 次、烘箱干燥过夜制得纯铝碳酸镁(LDH)。

#### 1.2.2 铝碳酸镁/溴氧化铋异质结的制备

将制备得到的 0.09 g(0.19 mmol)铝碳酸镁和 0.238 g(2 mmol)KBr 放入 50 mL 的乙二醇(EG)中,超声直至溶解。随后向该溶液中加入 10 mL 去离子水,磁力搅拌 20 min 后加入 0.97 g(2 mmol)五水合硝酸铋,继续磁力搅拌 20 min。将得到的溶液转移到反应釜中,放入烘箱 160 °C 水热反应 3 h。最后将得到的产物收集、洗涤,然后 80 °C 干燥过夜,得到铝碳酸镁/溴氧化铋异质结光催化剂。纯溴氧化铋(BOB)的制备与上述制备过程基本相同,只是在开始时不加入铝碳酸镁。

#### 1.2.3 表征/测试方法

在 X 射线衍射仪上测得了各样品的粉末 X 射线衍射谱图,扫描范围  $10^\circ \sim 80^\circ$ ,扫速  $10^\circ/\text{min}$ 。用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)测定了各样品的化学组成和官能团,扫描范围为  $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 。将各样品在乙醇中超声分散,滴涂于铝箔上,通过 SEM 观察样品的表面微观形貌和结构特征。紫外-可见光(UV-Vis)吸收谱图通过 UV2600 紫外-可见分光光度计测绘,扫描波长范围  $800 \sim 200 \text{ nm}$ ,扫速  $5 \text{ nm/s}$ 。

光催化活性测试均采用配备 300~400 W 氙灯的光化学反应仪评价样品的光催化活性。具体过程如下:向光反应管中加入 50 mg 光催化剂样品和磁子,再加入 100 mL(20 mg/L)盐酸四环素溶液。将光反应管放入反应器中,先暗反应 30 min,超声分散至达到吸附平衡。随后打开带有滤波片( $\lambda > 420 \text{ nm}$ )的氙灯光源,开始光反应。在光降解过程中,每间隔一定时间取上层清液样,用滤膜过滤,采用 V-1800PC 可见分光光度计测试波长在 365 nm 的吸光度值,记为  $A$ ,用  $A/A_0$  的

值表示反应前 TC-HCl 的浓度 ( $C_0$ ) 和反应过程中 TC-HCl 浓度 ( $C$ ) 的比值 ( $C/C_0$ )。

**瞬态光电流 ( $i-t$ ) 测试:** 称取 20 mg 的光催化剂, 加入 1.5 mL 无水乙醇、0.5 mL 水和 50  $\mu$ L Nafign 溶液, 超声分散均匀。取 20  $\mu$ L 上述溶液滴在 2 cm $\times$ 2 cm 预处理过的氧化铟锡 (ITO) 导电玻璃上, 保持成膜面积为 1 cm $\times$ 1 cm 并 100  $^{\circ}$ C 干燥 10 h。通过使用标准三电极电解池在电化学工作站测试。以 0.2 mol/L 的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  水溶液作为电解质, 以涂有光催化剂的导电玻璃为工作电极、铂片为对电极、Ag/AgCl 电极为参比电极。通过测试开路电压达到稳定后再进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 光催化剂的表征

#### 2.1.1 XRD 测试

图 1 分别为纯溴氧化铋、铝碳酸镁/溴氧化铋异质结光催化剂、纯铝碳酸镁的 XRD 谱图。经过 XRD 物相分析, 纯铝碳酸镁和纯溴氧化铋的 XRD 谱图分别与 PDF 卡片 51-1525 号化学式为  $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  的碱式铝碳酸镁和 09-0393 号化学式为  $\text{BiOBr}$  的四方溴氧化铋谱图吻合。纯铝碳酸镁 XRD 谱图的  $11.68^{\circ}$ 、 $23.53^{\circ}$ 、 $34.88^{\circ}$ 、 $39.47^{\circ}$ 、 $46.99^{\circ}$ 、 $60.72^{\circ}$ 、 $62.12^{\circ}$  的衍射峰分别对应 (003)、(006)、(222)、(225)、(228)、(600)、(603) 晶面。纯溴氧化铋 XRD 谱图的  $10.9^{\circ}$ 、 $21.93^{\circ}$ 、 $25.16^{\circ}$ 、 $31.69^{\circ}$ 、 $32.22^{\circ}$ 、 $39.38^{\circ}$ 、 $46.21^{\circ}$ 、 $57.13^{\circ}$  衍射峰分别对应 (001)、(002)、(101)、(102)、(110)、(112)、(200)、(212) 晶面。制备得到的铝碳酸镁/溴氧化铋异质结的 XRD 谱图与四方溴氧化铋的 PDF 卡片对应良好, 但未观察到铝碳酸镁的衍射峰。这是由于铝碳酸镁的衍射峰强度较溴氧化铋小, 并且在复合物中含量相对较少, 所以衍射峰被溴氧化铋的衍射峰所掩盖。但可以明显地观察到, 异质结对应的 (001)、(002) 晶面的衍射峰强度相对纯溴氧化铋降低, (102)、(110)、(112)、(200)、(212) 晶面的衍射峰强度升高。这是由于异质结中溴氧化铋相在结晶生长过程中, 与之紧密结合的铝碳酸镁调节了溴氧化铋的表面能, 从而增强了四方溴氧化铋向上述晶面的生长。并且异质结衍射峰相对纯溴氧化铋峰较宽, 这是由于异质结的形成略微降低了溴氧化铋相的结晶度。XRD 初步证明了铝碳酸镁/溴氧化铋异质结的成功合成。

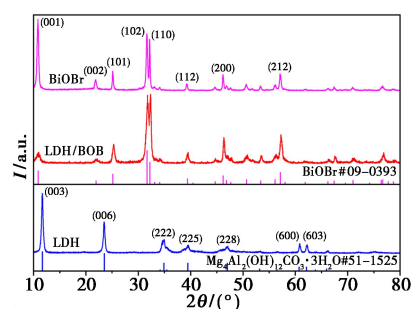


图 1 样品的 XRD 谱图

Fig.1 XRD spectra of samples

#### 2.1.2 FT-IR 测试

图 2 分别为铝碳酸镁、铝碳酸镁/溴氧化铋异质结、溴氧化铋的 FT-IR 谱图。图中  $3452$ 、 $2935$   $\text{cm}^{-1}$  左右的峰为样品中 O—H 基团的特征峰, 其中  $1631$   $\text{cm}^{-1}$  左右的峰归属于吸附  $\text{H}_2\text{O}$  分子的弯曲振动。  $1373$   $\text{cm}^{-1}$  左右的峰为 C—O 基团的特征峰, 铝碳酸镁和异质结中的 C—O 基团主要来源于碳酸根, 溴氧化铋也有微弱的 C—O 基团特征峰, 这可能来源于对空气中  $\text{CO}_2$  的吸附。在  $400\sim 800$   $\text{cm}^{-1}$  范围内, 纯溴氧化铋和异质结均在  $513$   $\text{cm}^{-1}$  左右出现典型的 Bi—O 基团特征峰, 异质结中 Bi—O 基团来源于溴氧化铋相。铝碳酸镁和异质结谱图均观察到  $640$   $\text{cm}^{-1}$  左右的峰和  $455$   $\text{cm}^{-1}$  左右的峰, 分别归属为 Al—O 基团和 Mg—O 基团的特征峰<sup>[14]</sup>, 异质结中的 Al—O 基团和 Mg—O 来源于铝碳酸镁相。并且异质结红外谱图对于铝碳酸镁和溴氧化铋的峰形保持良好, 证明铝碳酸镁相和溴氧化铋相的成功保留<sup>[15]</sup>, 在 XRD 基础上进一步证明了异质结的成功合成。

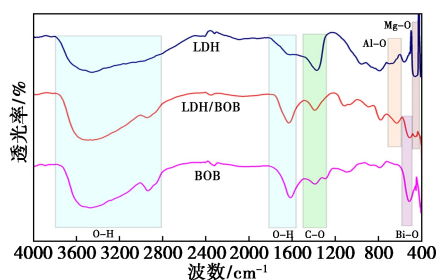


图 2 样品的红外光谱图

Fig.2 FT-IR spectra of samples

#### 2.1.3 XRF 测试

用 X 射线荧光光谱对异质结元素分析结果如表 1 所示。检测到了 Bi、Br、Al、Mg 元素的存在, 分别来源于异质结中的溴氧化铋相和铝碳酸镁相。其中测得  $M(\text{Bi}):M(\text{Br}) = 2.73$ , 与溴氧化

铋的  $M(\text{Bi}) : M(\text{Br})$  的理论值 2.62 接近。Al 的含量相对较多可能是催化剂在合成中对 Al 的额外吸附所导致。

表 1 异质结 X 射线荧光光谱分析结果

Tab.1 Results of X-ray fluorescence spectrometric analysis of heterojunction

元素	Bi	Br	Al	Mg
百分含量/%	72.16	26.45	1.30	0.11

### 2.1.4 UV-Vis DRS 测试及能带结构分析

图 3 显示了铝碳酸镁、溴氧化铋和异质结的紫外-可见吸收光谱图和铝碳酸镁、溴氧化铋的禁带宽度图。从图 3a 可以看出,铝碳酸镁的吸收边缘  $< 400 \text{ nm}$ ,说明铝碳酸镁仅对紫外光有吸收,而对可见光吸收效果不佳;溴氧化铋的吸收边缘约为  $440 \text{ nm}$ ,铝碳酸镁/溴氧化铋异质结的吸收边缘约为  $460 \text{ nm}$ ,异质结光催化剂对可见光吸收更强。当铝碳酸镁与溴氧化铋复合后,虽然铝碳酸镁本身对可见光吸收很差,形成异质结结构后,两种材料间的强相互作用使得铝碳酸镁/溴氧化铋异质结对可见光的吸收反而增强了。另外,根据图 3b 的估算结果,铝碳酸镁的禁带 ( $E_g$ ) 值约为  $4.65 \text{ eV}$ ,溴氧化铋的  $E_g$  值约为  $2.63 \text{ eV}$ ,均与文献[16,17]接近。因此,参考文献[16,17]铝碳酸镁、溴氧化铋的导带 ( $E_c$ ) 宽度,再根据本文得到的  $E_g$  值,根据公式  $E_g = E_c - E_v$  (价带),得到铝碳酸镁、溴氧化铋的  $E_c$ 、 $E_v$  值分别为:  $-2.51$ 、 $-0.43 \text{ eV}$ ;  $2.14$ 、 $2.2 \text{ eV}$ 。

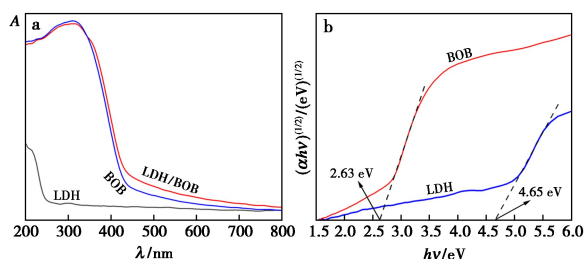


图 3 样品的 UV-Vis 谱图(a)和禁带宽度图(b)

Fig.3 UV-Vis DRS spectra (a) and band gap (b) of samples

### 2.1.5 SEM 测试

使用 SEM 观察了各样品的表面形貌。由图 4a、4b 可以观察到铝碳酸镁微观形貌为直径约为  $100 \text{ nm}$  的纳米片状结构,表面富有细密裂纹。由图 4c、4d 可以观察到溴氧化铋为纳米棒堆积而成的花状结构,花状结构直径大约为  $1 \mu\text{m}$ ,其中纳米棒长大约为  $150 \text{ nm}$ 。由图 4e、4f 可以观察到异

质结保留了一定的溴氧化铋的花状结构,花的直径稍微膨胀,花由纳米片和纳米棒结构共同组状而成,分别对应铝碳酸镁和溴氧化铋的晶体形貌,推测这种结构有利于增大光催化反应活性位点,适度加强了异质结的吸附能力,有利于异质结光催化剂光催化性能的提高。综合 XRD、FT-IR、XRF、SEM 的结果,探明了铝碳酸镁/溴氧化铋异质结光催化剂的物相结构、官能团情况、元素组成和微观形貌,证明了铝碳酸镁/溴氧化铋异质结的成功合成。

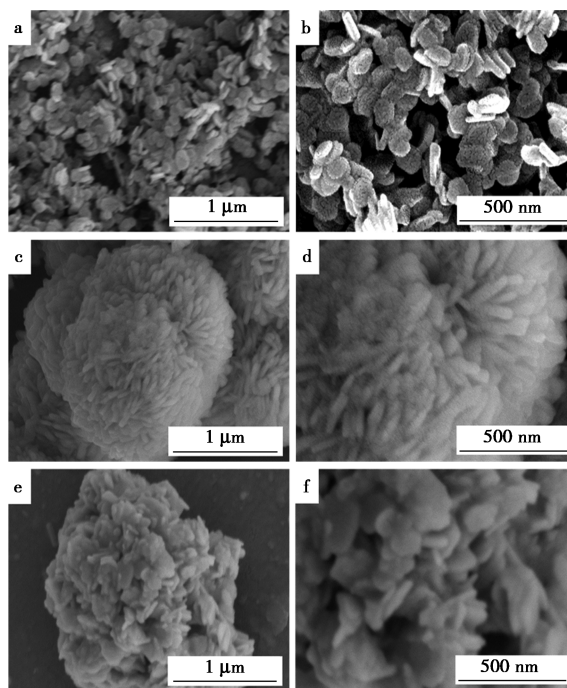


图 4 铝碳酸镁 SEM 图(a)、放大图(b);  
溴氧化铋 SEM 图(c)、放大图(d);  
异质结 SEM 图(e)、放大图(f)

Fig.4 SEM (a), magnification (b) of LDH; SEM (c), magnification (d) of bismuth oxybromide; SEM (e), magnification (f) of heterojunction

### 2.1.6 TEM 测试

图 5 为异质结的 TEM 和 HRTEM 图。由图 5a 的低倍 TEM 图可以看出,异质结由铝碳酸镁纳米片和生长在其上的溴氧化铋纳米棒构成,这与 SEM 测试结果一致,并且进一步观察到纳米棒纵横交错、互相支撑,这种独特的 2D/1D 结构有利于减少团聚、形成更多空隙空间,从而增大光催化反应面积、提供更多反应活性位点。图 5b 高倍 HRTEM 图可以清晰地观察到不同方向紧密结合的晶格条纹和它们之间重合产生的栅格。其中晶格间距为  $0.228 \text{ nm}$  的晶格条纹对

应于  $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  的 (225) 晶面, 晶格间距为 0.278 nm 的晶格条纹对应于  $\text{BiOBr}$  的 (110) 晶面, 条纹间距与 XRD 分析中通过布拉格公式计算得到的结果吻合良好。TEM 测试结果与 XRD 测试结果完美吻合。TEM 测试结果表明: 异质结的构建策略成功调控了纳米材料的空间维度, 形成了 2D/1D 结构; 并且铝碳酸镁和溴氧化铋之间的紧密结合, 直观地证实了铝碳酸镁/溴氧化铋异质结的成功合成。铝碳酸镁和溴氧化铋的紧密结合有利于调控能带结构, 优化光生载流子的运输路径。

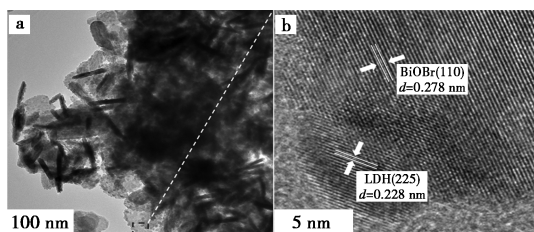


图 5 异质结的 TEM 图像(a)和 HRTEM 图像(b)

Fig.5 TEM image (a) and HRTEM image (b) of heterojunction

## 2.2 异质结光催化剂的性能测试

### 2.2.1 各样品降解 TC-HCl 的活性

为了进一步考察不同样品的光催化活性, 在光催化反应器中进行 TC-HCl 的可见光降解实验, 结果如图 6a 所示。可以观察到溴氧化铋具有一定的光催化活性, 90 min 催化降解了 50.9% 的 TC-HCl, 这是因为其可以吸收部分可见光并激发光生电子, 但由于其光生电子-空穴的复合率高和较弱可见光吸收, 降解效果不佳; 铝碳酸镁对 TC-HCl 有较强的吸附, 但光催化活性基本为零, 这是因为其只在紫外光区有吸收, 而几乎不吸收可见光; 形成鲜明对比的, 铝碳酸镁/溴氧化铋异质结有优异的光催化活性, 90 min 可以降解 86% 的 TC-HCl, 并且有合适的吸附强度。作为对照, 按照与异质结相同的比例加入了铝碳酸镁、溴氧化铋的简单混合物, 其性能远远不如铝碳酸镁/溴氧化铋异质结, 证明了异质结的形成对活性的提高作用。进一步探索了异质结光催化剂在含有不同离子的溶液中的光催化性能, 以研究杂质离子对其性能的影响, 所有离子浓度均为 5 mmol/L, 结果如图 6b 所示。在  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$  溶液中, 90 min 异质结对 TC-HCl 的降解量分别为 75.9%、80.4%、82.6%。在复杂离子环境中, 虽然异质结光催化剂活性略有下降, 但对 TC-HCl 还

是有极强的降解能力。可见铝碳酸镁/溴氧化铋异质结光催化剂在实际废水的处理中有较大应用前景。

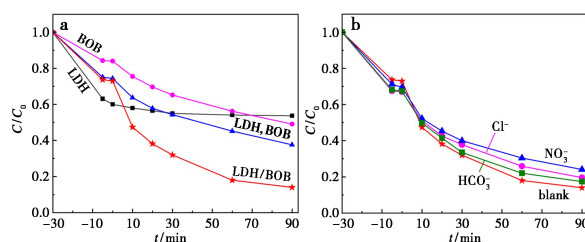


图 6 不同样品光催化降解 TC-HCl 反应曲线(a)和异质结在离子存在条件下的反应曲线(b)

Fig.6 Reaction curves of photocatalytic degradation of TC-HCl for different samples (a) and reaction curve of heterojunction in the presence of ions (b)

### 2.2.2 自由基猝灭实验

对铝碳酸镁/溴氧化铋异质结进行了自由基猝灭实验, 研究了其光催化活性物质的组成。除了一开始向每一组 TC-HCl 溶液中加入分别加入 5 mL (0.1 mmol/L) 自由基猝灭剂外, 其他操作均与光催化活性测试相同。分别选用对苯醌(BQ)、草酸钠(SO)、三乙醇胺(TEOA)和异丙醇(IPA)捕获  $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\text{e}^-$ 、 $\text{h}^+$  和  $\cdot\text{OH}$ , 根据异质结光催化反应效率降低的程度来评价这些活性物种各自对异质结光催化反应的贡献<sup>[16]</sup>, 结果如图 7 所示。加入 IPA 后, TC-HCl 的降解率从 86% 略微下降到 73.5%, 说明  $\cdot\text{OH}$  对光催化反应的影响非常小, 其不是异质结光催化反应的活性物种。加入 TEOA 后, TC-HCl 降解率下降到 59.3%, 说明  $\text{h}^+$  对光催化反应有一定贡献, 为异质结光催化反应的次要活性物质。相比之下, 在加入 BQ 捕获超氧自由基后 TC-HCl 的光降解率大幅降至 42.5%, 这表明在光激发下产生了大量  $\cdot\text{O}_2^-$  活性物质。此外, SO 的加入也显著降低了 TC-HCl 的光解速率(41.4%), 这表明  $\text{e}^-$  对异质结光催化反应也有很大的贡献,

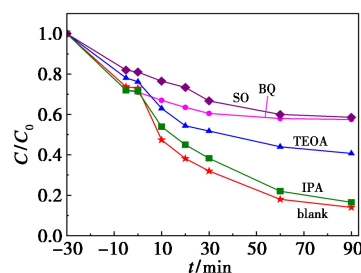


图 7 异质结的猝灭实验反应曲线

Fig.7 Reaction curves of radical trapping experiments for heterojunction

·O<sub>2</sub><sup>-</sup>和 e<sup>-</sup>都是主要的光催化活性物质。猝灭实验证明了异质结光催化反应的活性物种组成为:·O<sub>2</sub><sup>-</sup>和 e<sup>-</sup>是主要的活性物种;h<sup>+</sup>为次要活性物种;·OH 不是异质结光催化反应的活性物种。

### 2.2.3 瞬态光电流测试

为了进一步确定异质结光催化活性提高的内在机理,研究了异质结的光电性能。利用瞬态光电流测试研究了光生载流子的分离和转移能力。与暗室灭灯状态相比,开灯后光激发电流信号越强,光生载流子对的分离和传输效率越高。如图 8 所示,可以观察到铝碳酸镁光电信号很弱,这是由于单纯的铝碳酸镁只吸收紫外光且禁带宽度大,难以产生光生载流子。而与铝碳酸镁、溴氧化铋形成鲜明对比,铝碳酸镁/溴氧化铋异质结的光电流信号最强,说明异质结具有较好的电子-空穴分离和转移效率。

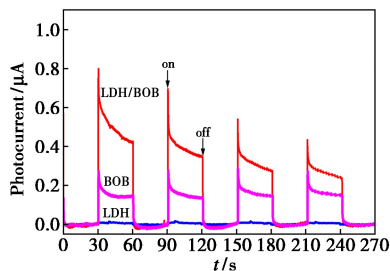


图 8 瞬态光电流图

Fig.8 Transient photocurrent plots

### 2.2.4 异质结光催化机理分析

前文通过计算得到铝碳酸镁、溴氧化铋的  $E_C$ 、 $E_V$  值分别为: -2.51、-0.43 eV; 2.14、2.2 eV。可以发现铝碳酸镁和溴氧化铋的能带呈交错分布,因此推测铝碳酸镁/溴氧化铋异质结为 Z 型异质结<sup>[18]</sup>,其光催化机理如图 9 所示。受到光照激发,铝碳酸镁和溴氧化铋都产生光生电子与空穴,但由于能带的交错结构,位于溴氧化铋  $E_C$  (-0.43 eV) 的光生电子优先与位于能级较近的铝碳酸镁  $E_V$  (2.14 eV) 上的空穴结合,从而使得位于铝碳酸镁  $E_C$  (-2.51 eV) 上的光生电子只能与位于溴氧化铋  $E_V$  (2.2 eV) 上的空穴结合,这样增大了光生电子与空穴能量差,使得光生电子-空穴分离加强,这样的结构有很强的氧化还原能力。由于铝碳酸镁的  $E_C$  电位远比 O<sub>2</sub>/·O<sub>2</sub><sup>-</sup> 电位 (-0.33 eV vs.NHE) 更负<sup>[19]</sup>,铝碳酸镁的具有强还原性的光生电子可以轻易将 O<sub>2</sub> 还原为超氧自由基离子。同时,溴氧化铋的价带电位比 OH<sup>-</sup>/·OH 电位 (2.40 eV vs.NHE) 更负,位于溴氧化铋

$E_V$  上的 h<sup>+</sup> 难以将 OH<sup>-</sup> 氧化为·OH。按照此机理分析推出主要光催化活性物质为·O<sub>2</sub><sup>-</sup>和 e<sup>-</sup>;h<sup>+</sup> 为次要活性物质;·OH 对光催化反应几乎没贡献,这与自由基猝灭实验结果完美吻合。并且瞬态光电流也证实了异质结光生电子-空穴对的分离加强。因此,具体光催化机理为:由于 Z 型异质结结构,加强了光生电子-空穴分离,铝碳酸镁的  $E_C$  中的光生电子捕获溶解在 H<sub>2</sub>O 中的 O<sub>2</sub>,将其还原为强氧化性的·O<sub>2</sub><sup>-</sup>;·O<sub>2</sub><sup>-</sup> 可以将 TC-HCl 氧化为无机物,并且未参与反应突破限制的自由光生电子可以直接将 TC-HCl 降解为 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O,同时 h<sup>+</sup> 可以协同氧化 TC-HCl。由于以上机理,铝碳酸镁/溴氧化铋异质结具有极强的光催化活性。

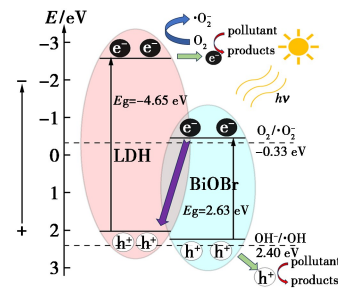


图 9 异质结光催化反应机理图

Fig.9 Diagram of heterojunction photocatalytic reaction mechanism

## 3 结论

**3.1** 采用水热法合成了铝碳酸镁/溴氧化铋异质结光催化剂,该材料由铝碳酸镁纳米片和在其上原位生长的溴氧化铋纳米棒构成,维度调控使其具有独特的纳米棒均匀负载于纳米片上的 2D/1D 结构,并且铝碳酸镁和溴氧化铋有紧密的结合。

**3.2** 异质结光催化剂在可见光下对 TC-HCl 具有很强的光催化活性,90 min 可以降解 86% 的 TC-HCl,并且在复杂离子环境中也有较强活性。

**3.3** 铝碳酸镁和溴氧化铋紧密结合形成了 Z 型异质结,加强了对可见光的吸收能力、增强了光生电子-空穴对的分离和传输能力,从而提高了光催化性能;并且铝碳酸镁/溴氧化铋异质结光催化剂对 TC-HCl 有合适的吸附性能,具有独特的 2D/1D 结构,有利于暴露更多光催化反应活性位点,从而提高了光催化性能。因此铝碳酸镁/溴氧化铋异质结光催化剂光催化性能的提升是纳米材料维度调控和 Z 型异质结协同作用的结果。本文对通过构建异质结来研发新型高效光催化剂提供了思路。

## 参考文献:

- [1] DONG J, LI P, JI X, et al. Electrons of *d*-orbital (Mn) and *p*-orbital (N) enhance the photocatalytic degradation of antibiotics by biochar while maintaining biocompatibility: A combined chemical and biological analysis [J]. *J. Hazard Mater.*, 2023, **451**: 131-138.
- [2] 王昊, 陈芳, 张国新. 非金属掺杂  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  光催化的研究进展 [J]. *化学试剂*, 2023, **45**(8): 8-16.
- [3] ZHANG Z, LIANG J, ZHANG W, et al. Modified-pollen confined hybrid system: A promising union for visible-light-driven photocatalytic antibiotic degradation [J]. *Appl. Catal. B Environ.*, 2023, **330**: 122-131.
- [4] YU W, ZHANG J, XIONG Y, et al. Construction of  $\text{UiO-66-NH}_2/\text{BiOBr}$  heterojunctions on carbon fiber cloth as macroscale photocatalyst for purifying antibiotics [J]. *J. Clean. Prod.*, 2023, **415**: 137-146.
- [5] 陈玲霞, 朱蓓蓓, 李百裕, 等.  $\text{CdS}/\text{Nb}_2\text{O}_5$  异质结材料的制备、表征及光催化降解环丙沙星研究 [J]. *化学试剂*, 2024, **46**(3): 49-55.
- [6] 孙泽鑫, 张丽媛, 李鹏飞, 等. 新型复合溴化氧铋光催化材料在废水处理中的研究进展 [J]. *应用化工*, 2018, **47**(12): 2711-2714.
- [7] 曹聪丽. 溴氧化铋纳米材料的制备及其光催化去除有机污染物研究 [D]. 上海: 上海应用技术大学, 2022.
- [8] 张安超, 张旭, 张倩倩, 等. 三维球状  $\text{BiOI}/\text{BiOBr}$  异质结光催化剂制备及其光催化脱汞性能 [J]. *河南理工大学学报(自然科学版)*, 2024, **43**(1): 78-87.
- [9] WANG Y, DING L, LIU C.  $0\text{D}/2\text{D}/2\text{D}$   $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{BiOBr}$  double Z-scheme heterojunctions for the removal of tetracycline antibiotics by permonosulfate activation: Photocatalytic and non-photocatalytic mechanisms, radical and non-radical pathways [J]. *Sep. Purif. Technol.*, **283**: 120-164.
- [10] 葛健宇, 陈冬生, 李军, 等. Fe 掺杂  $\text{BiOBr}$  空心花球光催化剂的制备及其降解刚果红性能研究 [J]. *矿冶工程*, 2023, **43**(5): 154-158.
- [11] 汪港, 范展华, 邹煦, 等. 尿素水热生长法合成不同形貌镁铝水滑石及其对活性红染料的吸附性能 [J]. *天津师范大学学报(自然科学版)*, 2021, **41**(3): 17-23.
- [12] 连泽宇. 铝碳酸镁反应结晶过程机理和工艺研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2022.
- [13] 齐英科, 栗琰, 马名杰, 等. 镁铝水滑石的结构调控以及对甲基橙阴离子染料的吸附性能 [J]. *河南化工*, 2022, **39**(3): 21-27.
- [14] 陈和生. 铝碳酸镁及其伪品的结构鉴定 [J]. *分析仪器*, 2010, (5): 36-38.
- [15] 杨灵富. 溴氧化铋基异质结复合材料的制备及其光催化性能研究 [D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2023.
- [16] WANG H, WU M, CHEN Y, et al. Construction of amorphous/crystalline Z-scheme heterojunctions in  $2\text{D}/2\text{D}$  novel  $\text{B-g-C}_3\text{N}_4/\text{BiOBr}$  for efficient and stable degradation of tetracycline hydrochloride [J]. *Mat. Sci. Semicon. Proc.*, 2024, **175**: 108-115.
- [17] 许杰. 金属改性镁铝水滑石光催化还原  $\text{CO}_2$  机理研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2022.
- [18] XU Q, ZHANG L, CHENG B, et al. S-scheme heterojunction photocatalyst [J]. *Chemistry*, 2020, **6**(7): 1543-1559.
- [19] WU M, HUANG M, ZHANG B, et al. Construction of  $3\text{D}$  porous  $\text{BiOBr}/\text{MIL-101}(\text{Cr})$  Z-scheme heterostructure for boosted photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride [J]. *Sep. Purif. Technol.*, 2023, **307**: 122-131.