

BiOCl/NH₂-UiO-66(Zr) 异质结的构建 及其对罗丹明 B 的光催化降解

孙垒垒^{1,2}, 缪圣超^{1,3}, 郑小妮¹, 查振兴¹, 杨 静¹, 崔世海¹

(1. 南京师范大学化学与材料科学学院, 江苏省生物医用功能材料协同创新中心,
江苏省生物医用材料重点实验室, 江苏 南京 210023)

(2. 江苏无锡中天固废处置有限公司, 江苏 无锡 214000)

(3. 南大环境规划设计研究院(江苏)有限公司, 江苏 南京 210003)

[摘要] 基于溶剂热法成功制备了 BiOCl/UiO-66(Zr)-NH₂(BUN) 异质结复合材料, 并通过 XRD、TEM、SEM 和 DRS 等对材料的晶相结构、表面形貌和光吸收范围等进行了表征。光催化降解罗丹明 B(RhB) 实验结果表明, 当 BiOCl 与 UiO-66(Zr)-NH₂ 的质量比为 1:0.1, 可见光照射 20 min 后, RhB 的降解率高达 98.5%, 且材料循环使用 4 次后仍然具有良好的催化性能。此外, 结合复合材料的电化学性能、材料的自由基猝灭及电子自旋共振实验, 揭示反应体系的光催化降解机理。

[关键词] BiOCl/UiO-66(Zr)-NH₂ 异质结, 罗丹明 B, 光催化降解, 光催化机理

[中图分类号] O643.36 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1001-4616(2021)03-0024-07

Construction of BiOCl/UiO-66(Zr)-NH₂ Heterojunction and Its Photocatalytic Degradation of Rhodamine B

Sun Leilei^{1,2}, Miao Shengchao^{1,3}, Zheng Xiaoni¹, Zha Zhenxing¹, Yang Jing¹, Cui Shihai¹

(1. School of Chemistry and Materials Science, Nanjing Normal University, Jiangsu Collaborative Innovation Center of Biomedical Functional Materials, Jiangsu Key Laboratory of Biomedical Materials, Nanjing 210023, China)

(2. Jiangsu Wuxi Zhongtian Solid Waste Disposal Co., LTD., Wuxi 214000, China)

(3. Academy of Environmental Planning & Design. (Jiangsu) Co., LTD., Nanjing University, Nanjing 210003, China)

Abstract: BiOCl/UiO-66(Zr)-NH₂(BUN) heterojunction was successfully prepared by solvothermal method. The crystal structure, morphology and light absorption range of the material were characterized by XRD, TEM, SEM and DRS. The experimental results show that the degradation rate of RhB was the highest (98.5%) after 20 min visible light irradiation when the mass ratio of BiOCl to UiO-66(Zr)-NH₂ was 1:0.1. After four cycles of the material usage, it still has a good RhB degradation property. In addition, the electrochemical performance of the composite material was explored. The material's free radical quenching and electron spin resonance (ESR) experiments were also conducted to further propose the photocatalytic mechanism of the reaction system.

Key words: BiOCl/UiO-66(Zr)-NH₂ heterojunction, RhB, photodegradation, photocatalytic mechanism

环境污染是人类社会发展过程中面临的重要问题, 其中生活污水、农业废水和工业废水中所含有的有机污染物, 例如农药、染料和抗生素等对人类的健康构成了极大威胁^[1-2]。目前, 光催化降解技术可通过相应的催化材料在光照条件下实现污染物的降解, 该方法具有高效、无污染且可再生的特点, 且因其能源充足、价格低廉等优点而备受关注。作为一种常见的光催化剂, BiOCl 由 [Bi₂O₂]²⁺ 与双层的 Cl⁻ 相互交错而成^[3-4], 其较高密度的 [001] 晶面使其光催化活性甚至优于 TiO₂ 等材料。然而, BiOCl 的禁带宽度约为

收稿日期: 2020-07-03.

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21177061)、江苏省自然科学基金项目 (BK20150968)、江苏省科技型创业企业孵化项目 (BC2016003)。

通讯作者: 杨静, 博士, 正高级实验师, 研究方向: 环境化学。E-mail: chemyangjing@njnu.edu.cn; 崔世海, 博士, 教授, 研究方向: 环境化学。

E-mail: cuishihai@njnu.edu.cn.

3.60 eV,难以在可见光辐射条件下激发. 本文选取罗丹明B(RhB)染料为目标污染物,采用溶剂热法将金属-有机框架化合物(Metal-organic Frameworks, MOFs) NH₂-UiO-66(Zr)与BiOCl复合,利用MOFs材料表面积、孔隙率、光化学稳定性及光响应范围等结构性质的优势,制备BiOCl/NH₂-UiO-66(Zr)复合光催化材料以提高其光催化性能,并通过电化学性能测试及自由基捕获实验等揭示光催化反应体系的作用机理.

1 实验方法

1.1 主要试剂及仪器

氯化钾(KCl),国药集团化学试剂有限公司;N,N-二甲基甲酰胺(DMF),国药集团化学试剂有限公司;聚乙烯吡咯烷酮(PVP,K30),国药集团化学试剂有限公司;乙二醇,国药集团化学试剂有限公司;五水合硝酸铋(Bi(NO₃)₃·5H₂O),国药集团化学试剂有限公司;二氨基对苯二甲酸(2-NH₂-BDC),麦克林试剂有限公司;氯化锆(ZrCl₄),阿拉丁试剂有限公司. 以上药品均为分析纯.

XPA-6型光催化仪,南京胥江仪器厂;Varian Cary 50紫外可见光谱仪,美国瓦里安公司;XRD-6000型X射线粉末衍射仪,日本岛津公司;Hitachi-S4800扫描电子显微镜,日本株式会社日立制作所;JEOL-2010型透射电子显微镜,日本JEOL公司;Varian Cary 5000紫外漫反射光谱仪,美国瓦里安公司;CHI-660E电化学工作站,上海辰华仪器有限公司;ESR电子自旋共振仪,EMX-10/12光谱仪,德国布鲁克公司.

1.2 实验步骤

1.2.1 UiO-66(Zr)-NH₂材料的合成

UiO-66(Zr)-NH₂材料的合成基于文献^[5-6]报道并略作改进. 在高压釜中依次加入45 mL DMF、1 mmol氯化锆及0.181 g 2-NH₂-BDC,搅拌均匀后在413 K下反应24 h后自然冷却至室温,用甲醇清洗并经离心分离、真空干燥即可制备淡黄色UiO-66(Zr)-NH₂粉末.

1.2.2 复合材料BiOCl/UiO-66(Zr)-NH₂的合成

在高压反应釜中依次加入0.026 g UiO-66(Zr)-NH₂、45 mL乙二醇、0.486 g Bi(NO₃)₃·5H₂O和0.1 g PVP-K30、5 mL 0.2 mol/L KCl溶液,于433 K下反应12 h后冷却至室温,所得产物用蒸馏水和无水乙醇交替洗涤3次以制备BiOCl/UiO-66(Zr)-NH₂复合材料,简称为BUN-1. 通过调节BiOCl与UiO-66(Zr)-NH₂的质量比分别为1:0.05,1:0.1,1:0.2,1:0.3,1:0.4,可制得系列质量比的复合材料,并依次记为BUN-0.5, BUN-1, BUN-2, BUN-3, BUN-4.

1.3 光催化降解实验

在玻璃石英管中分别加入20 mg/L RhB溶液40 mL及一定量的复合光催化剂材料,避光条件下达到吸附-解吸动态平衡后,加入适量的过硫酸钾(PS)并在可见光照射下进行光催化降解实验. 其中,光催化降解实验在XPA-7型光化学反应仪中进行,实验光源采用功率为350 W的氙气灯,并用滤光片控制发射光的波长 $\lambda \geq 415$ nm. RhB浓度通过紫外-可见光谱法测定并按式(1)计算目标物的降解率:

$$\text{降解率} = \frac{c_0 - c}{c_0} \times 100\%, \quad (1)$$

式中, c_0 为RhB溶液的初始浓度(mg/L); c 为某一时刻RhB溶液的瞬时浓度(mg/L).

1.4 电化学性能测试

电化学测试在CHI-660E电化学工作站中进行,辅助电极为Pt电极,参比电极是Ag/AgCl,工作电极由以下方法制得,将30 mg材料分散在乙醇中并滴入3滴萘酚(0.5 wt%),超声60 min后,将其均匀涂抹在FTO导电玻璃上,自然干燥后备用. 光电流响应、莫特-肖特基曲线和电化学阻抗测试均在350 W氙灯辐照下进行.

2 结果与讨论

2.1 XRD分析

图1为所制备系列材料的XRD图,其中图1g显示所合成的UiO-66(Zr)-NH₂图谱与文献报道的一

致^[7];图 1f 表明 BiOCl 在 11.8°、25.8°、33.4°、41.0°、46.6°、49.8°、54.1°和 58.6°处的特征衍射峰分别对应于(001)、(101)、(100)、(112)、(200)、(113)、(211)和(212)晶面^[8],特征吸收峰的形状尖锐,说明实验室制备的 BiOCl 具有良好的结晶度;另外,不同质量比的系列 BUN 纳米复合材料的 XRD 图(图 1a~e)均出现上述两种材料的特征衍射峰. 由于 UiO-66(Zr)-NH₂ 在复合材料 BUN 中的质量分数相对较小,其衍射峰强度亦相对较弱.

2.2 形貌分析

图 2A 和图 2D 显示,BiOCl 为典型的纳米片状结构,其片层长度大约在 50 nm~150 nm 之间,厚度约为 8 nm. 从图 2B 和图 E 中可以看出,UiO-66(Zr)-NH₂ 具有八面体形态,平均粒径小于 200 nm,这与 UiO-66(Zr)的结构大致相同. 图 2C 和图 2F 显示 BUN-1 呈类花状结构,当两种材料复合后,复合材料仍保留了 MOFs 的基本结构,且其尺寸增加到 2.5 μm. 同时可清楚地观察到层状结构的 BiOCl 较为密集地分布在 UiO-66(Zr)-NH₂ 表面,表明了 BiOCl 与 MOFs 材料的成功复合.

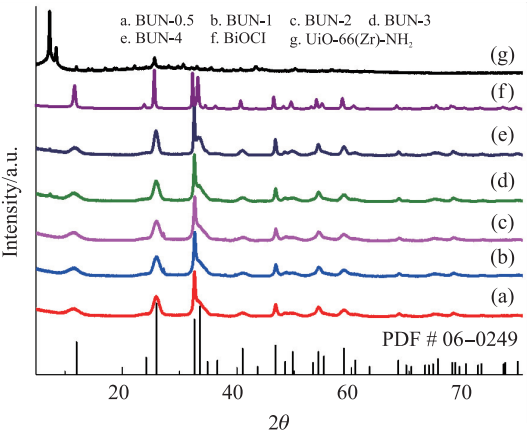


图 1 BUN-(0.5,1,2,3,4) (a~e), BiOCl(f) 和 UiO-66(Zr)-NH₂(g) 的 X 射线衍射图

Fig. 1 XRD patterns of BUN-(0.5,1,2,3,4) (a~e), BiOCl(f) and UiO-66(Zr)-NH₂(g)

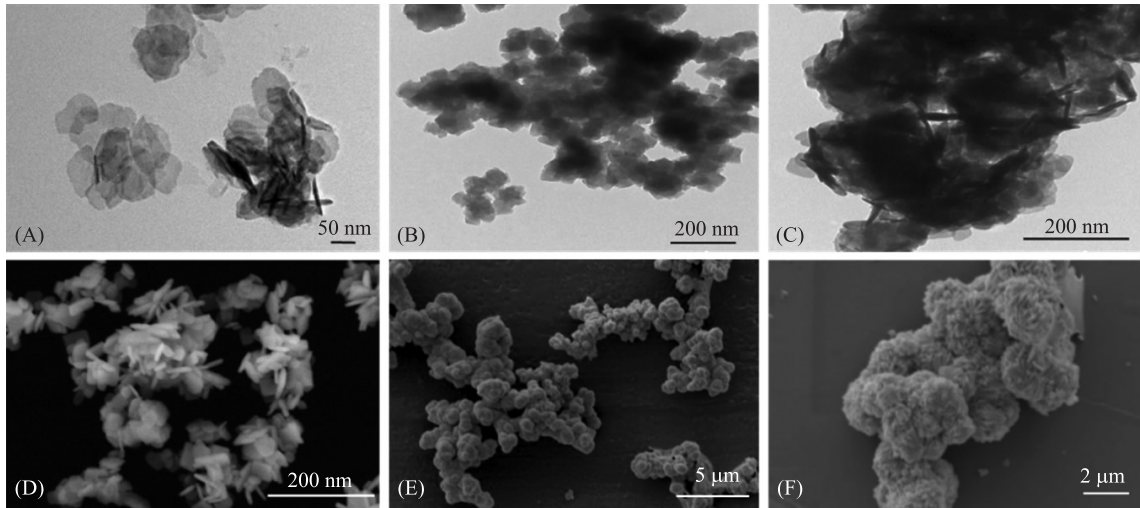


图 2 BiOCl、UiO-66(Zr)-NH₂、BUN-1 的 TEM 图(A~C)和 SEM 图(D~F)

Fig. 2 TEM images(A~C) of BiOCl,UiO-66(Zr)-NH₂ and BUN-1. SEM images(D~F) of BiOCl,UiO-66(Zr)-NH₂ and BUN-1

2.3 UV-vis DRS 分析

由图 3A 可知 BiOCl 的吸光边缘在 384 nm 左右,表明其在可见光范围内难以被激发;UiO-66(Zr)-NH₂ 的吸光范围则在 467 nm 左右;复合材料吸收边缘位于 600~660 nm,相较于单一材料,BUN-1 对可见光有较好的吸收,表明复合材料中 BiOCl 与 UiO-66(Zr)-NH₂ 形成的异质结结构增强了其光学性能. 根据图 3B

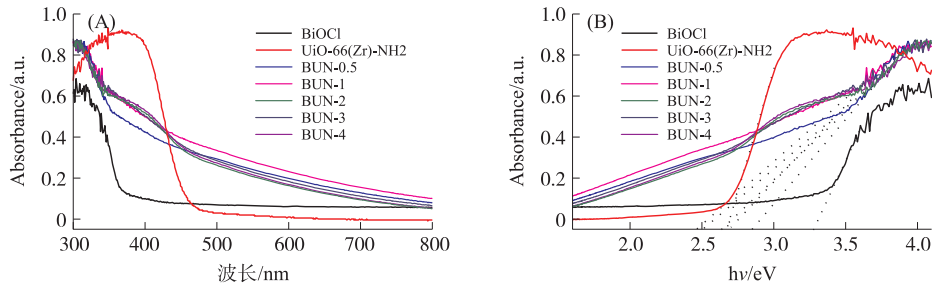


图 3 制备材料的紫外-可见漫反射光谱(A)及其带隙能谱图(B)

Fig. 3 UV-vis DRS spectra(A) and optical bandgap energy(B) of materials

与式(2)得到 BiOCl 与 UiO-66(Zr)-NH₂ 的带隙能量分别为 2.68 eV 和 3.28 eV.

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2}, \quad (2)$$

式中, α 、 h 、 ν 、 E_g 和 A 分别代表吸光系数、普朗克常数、光的频率、带隙能量和常数. n 为材料的光学跃迁系数($n=1$ 为直接跃迁, $n=4$ 为间接跃迁).

2.4 光催化活性及电化学性能测试

2.4.1 光催化活性测试

从图 4A 中可以看出在氙灯模拟可见光照射下, 20 min 内 UiO-66(Zr)-NH₂ 对 RhB 降解率仅为 26.7%, BiOCl 纳米片具有较高的催化活性, 其对 RhB 的降解率达到 73.3%. 当 UiO-66(Zr)-NH₂ 与 BiOCl 进行复合后, 对 RhB 的降解效果有了显著提高. 所制备的复合材料降解效率均大于两种单一材料, 在不同质量比的样品中, BUN-1 光催化活性最佳, 对 RhB 的降解率高达 98.5%. 表明合成的复合材料相较于单一的材料具有一定的优越性, 这可能是由于 UiO-66(Zr)-NH₂ 的引入降低了材料中电子与空穴的分离率, 提升了电子传输效率. 由图 4B 可知, 各样品对 RhB 的降解反应速率遵循一阶反应动力学方程, 其中不同比例复合样品的一阶反应速率常数 k 值大小变化为 BUN-4 < BUN-3 < BUN-2 < BUN-0.5 < BUN-1.

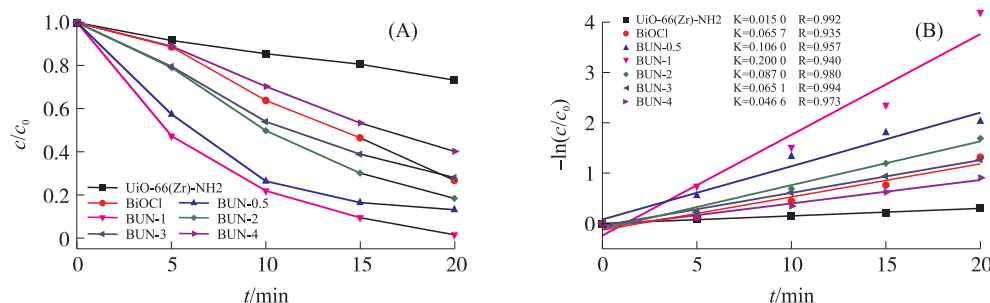


图 4 制备样品对罗丹明 B 的光降解速率 (A) 和对应的光降解动力学曲线 (B)

Fig. 4 Degradation of RhB (A) and photodegradation kinetics (B) on the photocatalytic degradation of RhB by different materials

2.4.2 电化学性能测试

如图 5A 所示为三种材料的光电流响应图, 其中复合材料 BUN-1 相较于 BiOCl 和 UiO-66(Zr)-NH₂ 具有更强的光电流, 表明其具有优良的电荷传输能力. 图 5B 显示的是复合材料与单一材料的奈奎斯特阻抗图. 材料的奈奎斯特半径越大, 表明其所受的阻抗也就越大, 从图中可以看出, BUN-1 具有最小的奈奎斯特半径, 表明其电荷转移电阻最低, 这也意味着该样品具有最佳的电子传导性能及载流子传输效率.

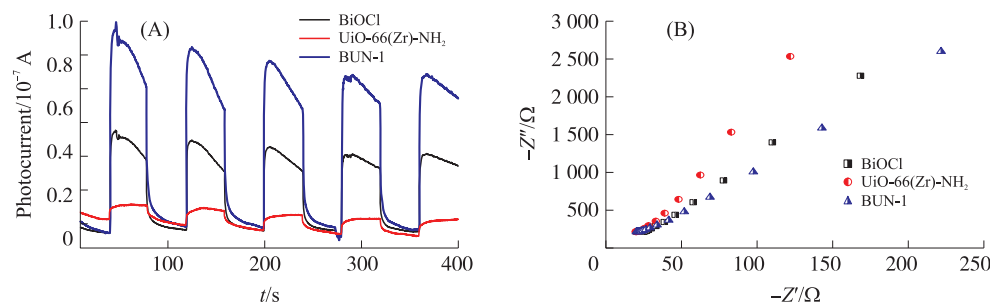


图 5 材料的光电流响应 (A) 及电化学阻抗测试 (B)

Fig. 5 Cyclical on/off photocurrent response (A) and the electrochemical impedance spectra (B) BiOCl, UiO-66(Zr)-NH₂ and BUN-1

2.5 材料重复使用性

图 6A 显示了 4 次光催化循环后材料对 RhB 的降解情况. 随着循环次数的增加, BUN-1 对 RhB 的降解率从 98.5% 下降到 83.2%. 其可能的原因是, 在光催化过程中, 由于材料对 RhB 的降解不完全, 有少部分的 RhB 以及其降解过程中产生的中间体产物附着在材料的表面及孔道上, 从而导致降解效率的下降. 由图 6B 所示, 材料循环 4 次后, 其 XRD 中各衍射峰相较于未反应的材料而言没有发生明显的变化, 表明 BUN-1 材料的晶体结构在反应中并没有遭到破坏, 进一步证实了 BUN-1 结构稳定且循环使用性能良好.

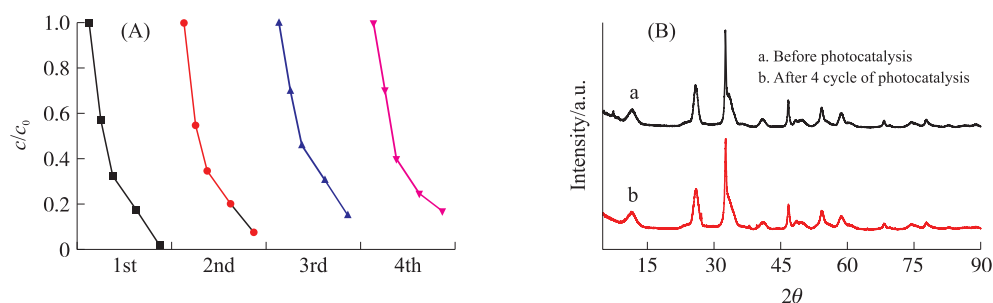


图 6 BUN-1 材料四次循环的降解图 (A) 和循环前后 X 射线衍射图对比图 (B)

Fig. 6 Reusability of BUN-1 for the photocatalytic degradation of RhB (A) and XRD pattern of BUN-1 before and after photodegradation (B)

2.6 机理的初步探讨

2.6.1 自由基捕获实验

活性自由基的存在是光催化材料能够光降解一系列污染物的主要条件. 为了探究活性物质对 BUN-1 去除 RhB 的光催化机理, 进行了掩蔽剂实验以及电子自旋共振 (ESR) 测试.

分别加入浓度为 1 mmol/L 的 IPA、EDTA-2Na 和 BQ 作为 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 h^+ 及 $\cdot\text{OH}$ 的掩蔽剂, 探究在光催化降解 RhB 中起主要作用的自由基种类. 如图 7A 所示, 当体系中不添加掩蔽剂时, RhB 的降解率约为 98.5%. 当反应体系中加入 EDTA-2Na 或 BQ 时, 复合材料对 RhB 的降解效率显著下降, 分别为 50.1% 和 43.5%, 这表明在反应体系中 h^+ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 对光降解 RhB 起着重要的作用. 加入 IPA 作为掩蔽剂时, RhB 的去除率为 75.2%, 这证实了 $\cdot\text{OH}$ 作为次要活性物种参与了光催化反应.

以 DMPO 作为自旋捕获剂进行 ESR 测试. 称取 3 mg 的 BUN-1 材料均匀分散在 3 mL 的水或无水甲醇中, 同时将 30 μL 的 DMPO 添加到上述悬浮液中并光照特定时间, 分别检测 $\cdot\text{OH}$ 或 $\cdot\text{O}_2^-$ 的存在. 如图 7B 所示, 随着时间的延长, 水溶液中 DMPO-羟基自由基加合物 (DMPO- $\cdot\text{OH}$) 的 ESR 信号开始逐渐增强, 表明在光照条件下体系中产生了 $\cdot\text{OH}$. 同时, 在可见光照射下的甲醇溶液中, DMPO-超氧化物自由基加合物 (DMPO- $\cdot\text{O}_2^-$) 的信号强度非常大, 表明反应体系中产生了大量的 $\cdot\text{O}_2^-$ (图 7C). 该结果进一步证实了掩蔽剂实验所得到的结论.

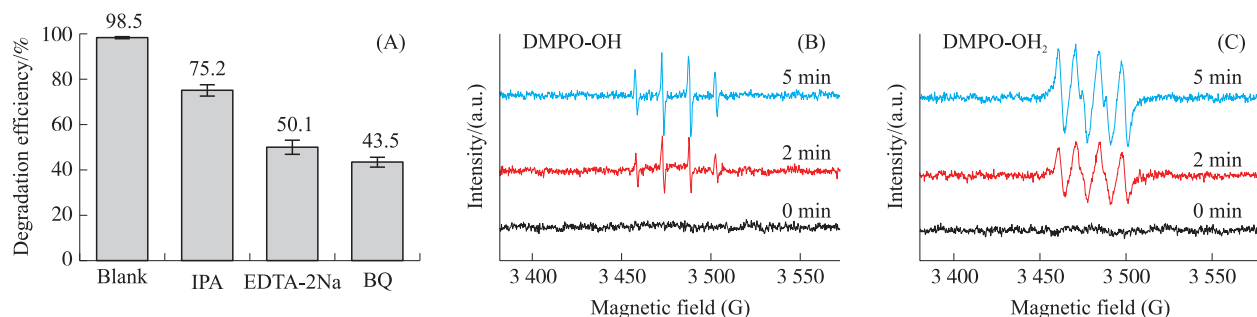


图 7 不同掩蔽剂的添加对光催化降解罗丹明 B 的影响 (A)、一定时间内可见光照射下的羟基自由基信号 (B) 和超氧自由基信号 (C)

Fig. 7 The effects of different scavengers on RhB degradation (A), ESR signals during photocatalysis for DMPO- $\cdot\text{OH}$ (B), and DMPO- $\cdot\text{O}_2^-$ (C)

2.6.2 机理探讨

半导体材料的光催化性能与电子-空穴对的传输机制密切相关. 根据 BUN-1 的能带结构进一步讨论了可能的光催化机理. BiOCl 的 VB 和 CB 电位通过式 (3) 和 (4) 计算.

$$E_{\text{VB}} = X - E_{\text{e}} + 0.5E_{\text{g}}, \quad (3)$$

$$E_{\text{CB}} = E_{\text{VB}} - E_{\text{g}}, \quad (4)$$

式中, X 是材料的绝对电负性, E_{e} 是氢标度上的自由电子能量 (约 4.50 V vs. NHE). BiOCl 的 X 值为 6.33^[9]. 根据以上公式, 计算得到 BiOCl 的 VB 和 CB 位置分别为 3.48 V 和 0.17 V vs. NHE. 决定 MOFs 带隙的主要因素是最高占据分子轨道 (HOMO) 和连接分子的最低未占分子轨道 (LUMO). UiO-66 (Zr)-NH₂ 的平带电

位由三条曲线所做切线的交点得到,其电位约为-1.22 V vs. Ag/AgCl(图8). 计算得到 UiO-66(Zr)-NH₂ 的 LUMO 电位为-1.12 V vs. NHE. 通过图 3B 的 DRS 分析得到 UiO-66(Zr)-NH₂ 的禁带宽度为 2.67 V vs. NHE. 由式(4)可得出其 HUMO 能量为 1.55 V vs. NHE.

通过上述实验结果及理论计算,推导出 BUN-1 材料可能的光催化反应机理. 如图 9 所示,在可见光照射下,复合材料中的 UiO-66(Zr)-NH₂ 吸收光子能量后被激发,在 HOMO 轨道上产生了自由电子(e⁻). 随后 e⁻ 发生迁移并转移到 UiO-66(Zr)-NH₂ 的 LUMO 能级上,同时在 HOMO 能级上产生了大量空穴(h⁺). 由于染料 RhB 的光敏化作用,其被可见光激发为高能态. 因为激发态下 RhB 的激发电位比 UiO-66(Zr)-NH₂ 的 LUMO 能级更负,所以在其被激发过程中产生的电子会转移到 UiO-66(Zr)-NH₂ 的 LUMO 能级上. 此时,部分 e⁻ 会与污染物溶液中的溶解氧发生反应生成·O₂⁻ 和·OH,从而参与氧化还原反应. 由于 UiO-66(Zr)-NH₂ 的 LUMO 能级(-1.12 V vs. NHE)比 BiOCl 的 CB 能级(0.17 V vs. NHE)更负,所以 e⁻ 会转移至 BiOCl 的 CB 上,使得 UiO-66(Zr)-NH₂ 中电子与空穴分离. 由于羟基自由基氧化还原电位为 E(·OH/H₂O)=+2.72 V vs. NHE,所以在 BiOCl 附近的 H₂O 会被电子还原为·OH. 同时 UiO-66(Zr)-NH₂ 的 HOMO 能级上聚集的空穴可直接参与氧化还原反应将目标污染物进行氧化分解. 其降解过程如下方程式所示.

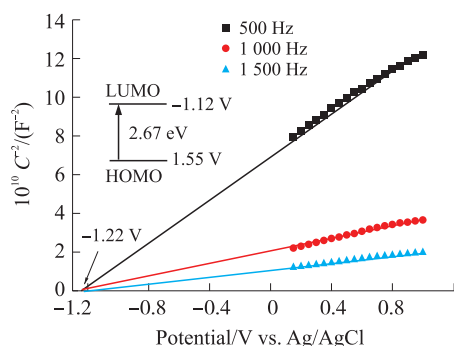
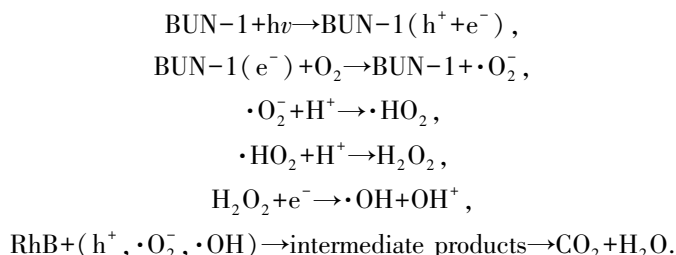


图8 0.5 mol/L 硫酸钠溶液中 UiO-66(Zr)-NH₂ 的莫特-肖特基电势图

Fig. 8 Mott-Schottky plots of UiO-66(Zr)-NH₂ in 0.5 mol/L Na₂SO₄ aqueous solution

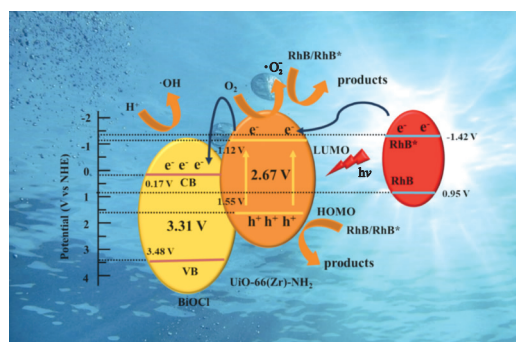


图9 BUN-1 复合材料光降解 RhB 的机理图

Fig. 9 The mechanism illustration for the photocatalytic process by BUN-1

3 结论

本文通过溶剂热法 BiOCl/UiO-66(Zr)-NH₂ 复合材料并对其结构进行表征,以 RhB 为目标污染物,在氙灯模拟可见光照射下考察所制备材料的光催化活性. 实验结果表明,UiO-66(Zr)-NH₂ 和 BiOCl 纳米片对 RhB 降解率分别为 26.7%和 73.3%,当 BiOCl 和 UiO-66(Zr)-NH₂ 的复合比例为 1:0.1,材料的活性位点数增加,电子空穴复合率降低,对 RhB 的降解效果显著提高,降解率可达 98.5%. 其中,自由基猝灭和电子自旋共振实验结果表明:光催化降解过程中的主要活性物种为 h⁺ 和·O₂⁻.

[参考文献]

- [1] 姜蕾,陈书怡,杨蓉,等. 长江三角洲地区典型废水中抗生素的初步分析[J]. 环境化学,2008,27(3):371-374.
- [2] 雷慧宁. 规模化猪场废水处理工艺中抗生素和重金属残留及其生态风险[D]. 上海:华东师范大学,2016.
- [3] LEI Y Q, WANG G H, SONG S Y, et al. Synthesis, characterization and assembly of BiOCl nanostructure and their photocatalytic activity[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(12): 5851-5858.

- lytic properties[J]. Crystal engineering communication, 2009, 11: 1857–1862.
- [4] LI H, SHI J G, ZHAO K, et al. Sustainable molecular oxygen activation with oxygen vacancies on the {001} facets of BiOCl nanosheets under solar light[J]. Nanoscale, 2014, 6: 14168–14173.
- [5] YOON M, SRIRAMBALAJI R, KIM K, Homochiral metal-organic frameworks for asymmetric heterogeneous catalysis[J]. Chemical reviews, 2012, 112: 1196–1231.
- [6] MU X X, JIANG J F, CHAO F F, et al. Ligand modification of UiO-66 with an unusual visible light photocatalytic behavior for RhB degradation[J]. Dalton transactions, 2018, 47: 1895–1902.
- [7] SHEN L J, WU W M, LIANG R W, et al. Highly dispersed palladium nanoparticles anchored on UiO-66(NH₂) metal-organic framework as a reusable and dual functional visible-light-driven photocatalyst[J]. Nanoscale, 2013, 5: 9374–9382.
- [8] SUN L M, XIANG L, ZHAO X, et al. Enhanced visible-light photocatalytic activity of BiOI/BiOCl heterojunctions: key role of crystal facet combination[J]. ACS catalysis, 2015, 5: 3540–3551.
- [9] LUO Y N, MI Y, TAN X C, et al. Ultrathin BiOCl nanosheet modified TiO₂ for the photoelectrochemical sensing of chlorpyrifos[J]. Analytical methods, 2019, 11: 375–380.

[责任编辑:顾晓天]