



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202203178 中图分类号 X703.1 文献标识码 A

郭雅婧, 越楚遥, 李金成, 等. BiOBr 掺杂 TiO₂ 纳米管阵列光催化降解水中微量双酚 A 的性能及机理[J]. 环境工程学报, 2022, 16(9): 2817-2827. [GUO Yajing, YUE Chuyao, LI Jincheng, et al. Performance and mechanism of BiOBr modified TiO₂ nanotube arrays photocatalytic degradation of trace bisphenol A in water[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(9): 2817-2827.]

BiOBr 掺杂 TiO₂ 纳米管阵列光催化降解水中微量双酚 A 的性能及机理

郭雅婧, 越楚遥, 李金成[✉], 夏文香, 赵宝秀

青岛理工大学环境与市政工程学院, 青岛 266520

摘要 针对光催化降解水中微量双酚 A 存在的可见光利用率低、载流子复合效率高和催化剂回收难等问题, 本研究采用阳极氧化法和循环浸渍法在钛片上原位制备了 BiOBr/TiO₂ 纳米管阵列 (BiOBr/TNTAs) 复合光催化剂, 使用 SEM、XRD 和 XPS 等分析方法对催化剂的形貌和结构进行了表征。结果表明, 片层状的 BiOBr 均匀负载在 TNTAs 表面, 形成了稳定的异质结结构。BiOBr/TNTAs 在可见光下对水中微量双酚 A 的去除率和矿化率明显高于 TNTAs, 且表现出优异的光催化稳定性。水体中共存的各种阴离子和腐殖酸等会通过竞争活性位点或作为自由基清除剂影响双酚 A 的去除效果。自由基淬灭结果表明, ·OH 和 h⁺ 是 BiOBr/TNTAs 光催化降解双酚 A 的主要活性物种。光催化活性增强主要归因于 BiOBr 和 TNTAs 间 *p-n* 异质结的形成, 可有效拓展 TNTAs 的光谱响应范围, 从而提高光生电子-空穴的分离效率。

关键词 TiO₂ 纳米管阵列; BiOBr; 光催化降解; 可见光响应; 双酚 A

近年来, 随着地表水中微量有机物污染的日益严峻和人们对饮用水水质要求的不断提高, 内分泌干扰物的环境风险和安全隐患日益受到重视^[1]。在已确定的数百种内分泌干扰物中, 双酚 A 在生活和生产中的应用最为广泛且对环境危害较大, 已成为目前备受关注的一类有机污染物^[2]。环境调查报告显示, 双酚 A 在我国各类地表径流水体、地下水和沉积物中被频繁检出^[3-4]。环境中残留的双酚 A 具有雌激素效应, 其含量在 ng·L⁻¹ 水平即可干扰生物体内分泌系统、生殖系统及免疫系统; 同时双酚 A 的持久性使其可以通过食物链在生物体富集, 给人类健康和环境安全构成严重的威胁^[5]。由于常规的饮用水处理工艺难以实现水中较低浓度双酚 A 的高效去除, 因此, 迫切需要寻找一种高效、经济且无二次污染的方法去除水体中的双酚 A。

光催化技术作为一种利用太阳能的绿色、高效水处理技术, 在处理水体双酚 A 污染领域具有广阔的应用前景。王焱凡等^[6]制备的超薄硫掺杂石墨相氮化碳纳米片在可见光下对 10 mg·L⁻¹ 双酚 A 的降解率为 66.39%。KUMAR 等^[7]制备的 ZnO-CdO 纳米复合催化剂对水中双酚 A 和环丙沙星均具有优异的光催化性能。在众多的半导体光催化剂中, 基于钛片上原位制备的 TiO₂ 纳米管阵列 (TiO₂ nanotube arrays, TNTAs) 具有比表面积大、电荷传输性快和光催化活性高等优点, 且能够有效解决粉体光催化剂难以回收和再利用的问题^[8]。然而 TNTAs 禁带宽度较大, 仅能被紫外光激发,

收稿日期: 2022-03-28; 录用日期: 2022-07-29

基金项目: 山东省自然科学基金 (ZR2020ME256, ZR2019MEE097); 福建省海洋生态保护与修复重点实验室开放基金 (EPR2020009)

第一作者: 郭雅婧 (1998—), 女, 硕士研究生, guoyojy@163.com; 通信作者: 李金成 (1969—), 男, 博士, 教授, lijch-1@163.com

对太阳光利用率低；且光生电子和空穴易于复合，从而阻碍了其在光催化领域的应用^[9]。采用窄禁带半导体掺杂 TNTAs 构建异质结能够有效地解决上述问题^[10-11]。

BiOBr 作为一种四方晶系的窄禁带半导体，其中 $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ 和双卤素层交替排列形成独特的层状结构，能够有效地促进光生载流子分离，显示出较好的可见光催化活性^[12-13]。有研究表明，BiOBr 能带结构与 TiO_2 较为匹配，将其复合能够有效地拓展光谱响应范围，抑制光生电子空穴的复合^[14-15]，目前在较高浓度有机物的光催化降解中已有大量研究报道，HAN 等^[16] 制备的 BiOBr/ TiO_2 复合催化剂，在可见光下对废水中的染料和抗生素具有良好的降解效果。MA 等^[17-18] 报道了 BiOBr/TNTAs 可明显提高 TNTAs 对废水中罗丹明 B 和氯代硝基苯的光电催化性能。但采用 BiOBr/TNTAs 在可见光下对水中微量双酚 A 的去除还鲜有研究。尤其对自然水体中各种共存的无机离子和天然有机物，对双酚 A 光催化降解效果的影响研究更少。

本研究采用阳极氧化法-循环浸渍法制备了 BiOBr/TNTAs，考察了 BiOBr/TNTAs 的表面形貌、光学性能及电化学性能，研究了 BiOBr/TNTAs 光催化降解水中微量双酚 A 的性能，并考察了不同水质参数对 BiOBr/TNTAs 光催化降解双酚 A 的影响规律，通过自由基淬灭实验探究了反应中发挥作用的主要活性物种，揭示了 BiOBr/TNTAs 光催化降解双酚 A 的机理。

1 材料及方法

1.1 BiOBr/TNTAs 的制备

采用阳极氧化法制备 TNTAs。用砂纸将钛片打磨光亮，置于乙醇溶液中超声 10 min，经去离子水洗涤后烘干备用。分别以铜片和钛片为阴阳两极，在体积比为 10% 的水和质量分数为 0.5% 氟化铵的乙二醇电解质溶液中阳极氧化，氧化过程保持稳定供电为 30 V，反应体系恒温 25 °C，两极间距为 2 cm。氧化后的钛片用去离子水洗涤后烘干，以 5 °C·min⁻¹ 的升温速率升温至 550 °C 煅烧 2 h 得到 TNTAs 样品。采用循环浸渍法在 TNTAs 样品上掺杂 BiOBr：将上述 TNTAs 依次放入 50 mmol·L⁻¹ $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ (以 0.1 mol·L⁻¹ 甘露醇作为助溶剂) 和 50 mmol·L⁻¹ NaBr 溶液中各浸渍 1 min，得到 BiOBr/TNTAs，具体制作过程如图 1 所示。

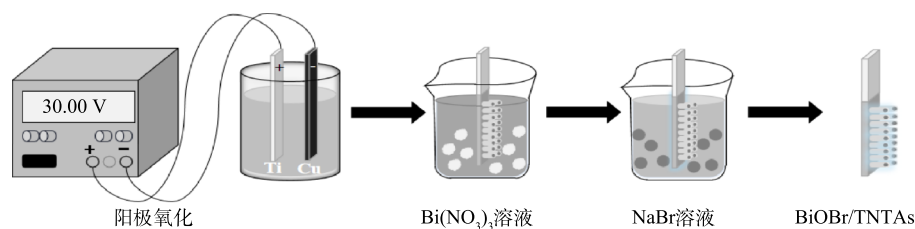


图 1 BiOBr/TNTAs 制备流程图

Fig. 1 Flow chart of preparation of BiOBr/TNTAs

1.2 材料的表征

采用 Sigma 300 型电子显微镜 (德国 Zeiss 公司) 表征样品形貌，采用其自带的能谱仪分析材料表面元素。采用 X-pert 3 X 型 X 射线衍射仪 (荷兰 PANalytical 公司) 分析其晶型结构。采用 UV-3600Plus 型紫外可见分光光度计 (岛津中国有限公司) 测定样品的紫外可见漫反射光谱，评价其光吸收性能。采用 CHI660E 电化学工作站 (上海辰华) 分析样品的电化学性能，以 0.5 mol·L⁻¹ 的 Na_2SO_4 溶液为电解质。瞬态光电流测试条件为：初始电压 0 V，灵敏度 $1 \times 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{V}^{-1}$ 。电化学阻抗谱的测试条件为：初始电压 0.1 V，频率为 $10^{-1} \sim 10^5 \text{ Hz}$ ，振幅为 0.005 V。

1.3 光催化降解双酚 A

以初始质量浓度为 1 mg·L⁻¹ 的双酚 A 模拟其在水中微量存在的情况。双酚 A 溶液于圆柱形石

英反应器中避光搅拌 1 h 达到吸附-解吸平衡后, 用装有紫外滤波片的氙灯作为可见光源 (300 W), 每隔 1 h 取出少量降解液过 0.22 μm 滤膜, 使用高效液相色谱在 230 nm 处测定双酚 A 的残留浓度, 使用总有机碳分析仪测定总有机碳含量。由式 (1) 计算得到双酚 A 的降解率, 由式 (2) 计算得到矿化率。

$$\eta = (C_0 - C)/C_0 \times 100\% \quad (1)$$

$$R = (M_0 - M)/M_0 \times 100\% \quad (2)$$

其中: η 为降解率, %; C_0 表示初始浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; C 表示光照一定时间的双酚 A 浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; R 为矿化率, %; M_0 表示初始总有机碳含量, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; M 表示光照一定时间的总有机碳含量, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 BiOBr/TNTAs 的表征

1) 表面形貌分析。图 2 为 TNTAs 和 BiOBr/TNTAs 的 SEM 以及 BiOBr/TNTAs 的元素分布图。由图 2 可见: TNTAs 纳米管竖直排列且结构完整, 内径约 50~130 nm, 管壁厚约为 10~20 nm, 管间无杂质附着; 与 TNTAs 相比, BiOBr/TNTAs 在纳米管顶表面均匀附着了片层状的 BiOBr, 纳米管

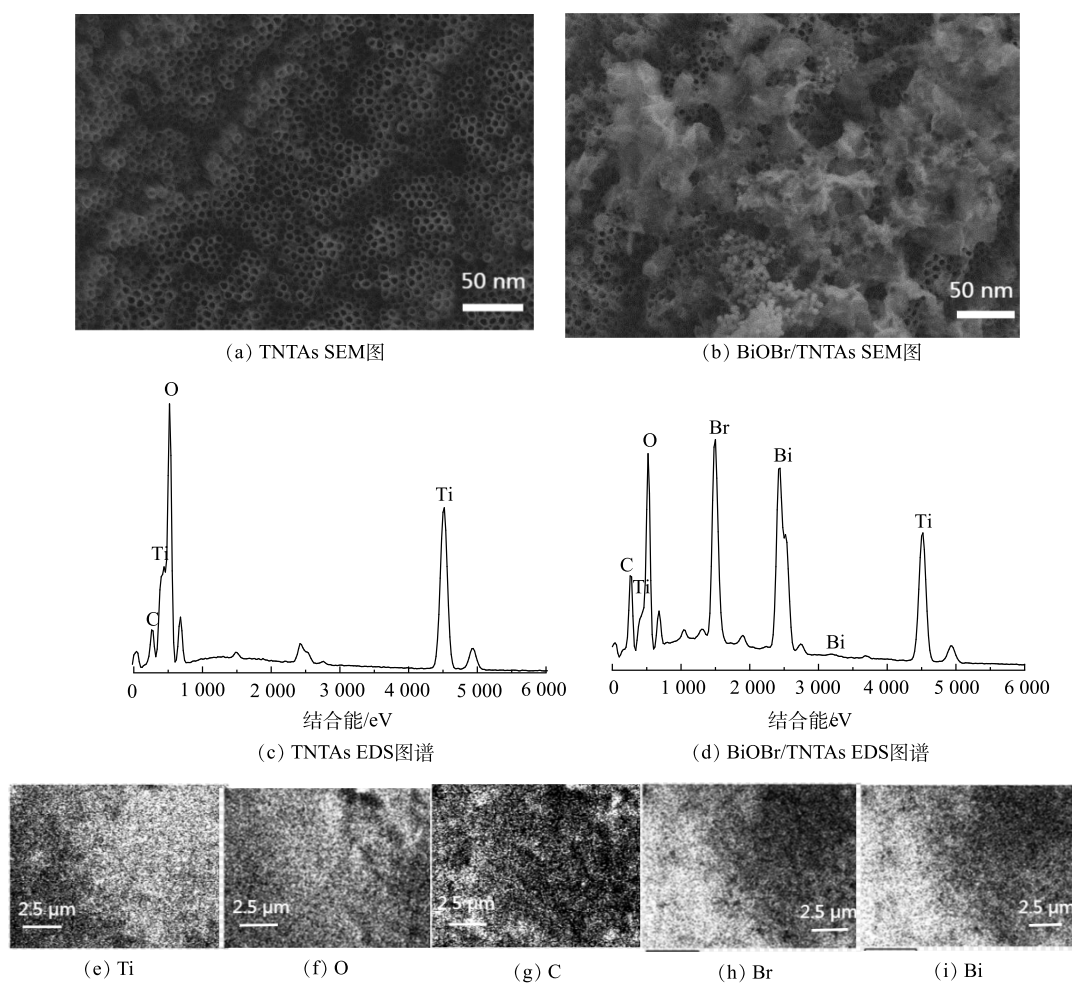


图 2 TNTAs、BiOBr/TNTAs 的 SEM 图, TNTAs、BiOBr/TNTAs 的 EDS 图和 BiOBr/TNTAs 的元素分布图

Fig. 2 SEM images of TNTAs, BiOBr/TNTAs, EDS of TNTAs, BiOBr/TNTAs and Element mapping images of BiOBr/TNTAs

未被 BiOBr 堵塞仍保持中空结构。EDS 能谱分析结果表明, BiOBr/TNTAs 在 TNTAs 原有的 Ti、O 和 C 元素之外引入了 Br 和 Bi 元素, 且 Br 和 Bi 的原子比接近 1:1, 与 BiOBr 的掺杂相对应。与 TNTAs 相比, 在 BiOBr/TNTAs 表面检测出较高的碳含量, 主要是由于制备过程中前驱体溶液中的有机碳进入催化剂表面所致。由图 2(e)~(i) 可以看出, Ti、O、C、Br 和 Bi 元素分布均匀且紧密接触。以上结果证明通过阳极氧化法和循环浸渍法成功制备了 BiOBr/TNTAs。

2) 晶型结构分析。采用 X 射线衍射仪对 TNTAs 和 BiOBr/TNTAs 的晶型结构进行分析, 结果如图 3 所示。TNTAs 在 25.31° 和 48.05° 出现的 2 个衍射峰对应 TiO_2 锐钛矿相的 (101) 和 (200) 晶面, 在 27.41° 处的衍射峰对应 TiO_2 金红石相的 (110) 晶面, 其余为钛基体的衍射峰。说明采用阳极氧化法制备的 TNTAs 是锐钛矿和金红石的混晶结构。BiOBr/TNTAs 在 10.90° 、 31.69° 、 32.22° 、 46.21° 和 57.12° 处引入 5 个新衍射峰分别对应四方相 BiOBr(JCPDS 09-0393) 的 (001)、(102)、(110)、(200) 和 (212) 晶面, 说明 BiOBr 已成功掺杂在 TNTAs 表面。

3) 光学性能分析。图 4 为 TNTAs 和 BiOBr/TNTAs 的紫外可见漫反射光谱和 $(ah\nu)^2 \sim h\nu$ 曲线。由图 4(a) 可知, TNTAs 不具备可见光响应能力, 而 BiOBr 能够响应部分可见光。与 TNTAs 相比, BiOBr/TNTAs 的最大吸收波长发生了较大红移, 且光吸收性能明显增强, 说明 BiOBr 的引入提高了 BiOBr/TNTAs 的光催化性能。根据式 (3)^[19] 绘制图 4(b) 计算得到 TNTAs、BiOBr 和 BiOBr/TNTAs 的禁带宽度分别为 3.32、2.88 和 2.92 eV。这表明 BiOBr 的引入有效降低了带隙能, 从而提升了光催化性能。

$$(ah\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (3)$$

式中: a 为吸光系数; h 为普朗克常数, $\text{eV}\cdot\text{s}$; ν 为光的频率, Hz ; A 为比例常数; E_g 为半导体材料的禁带宽度, eV 。

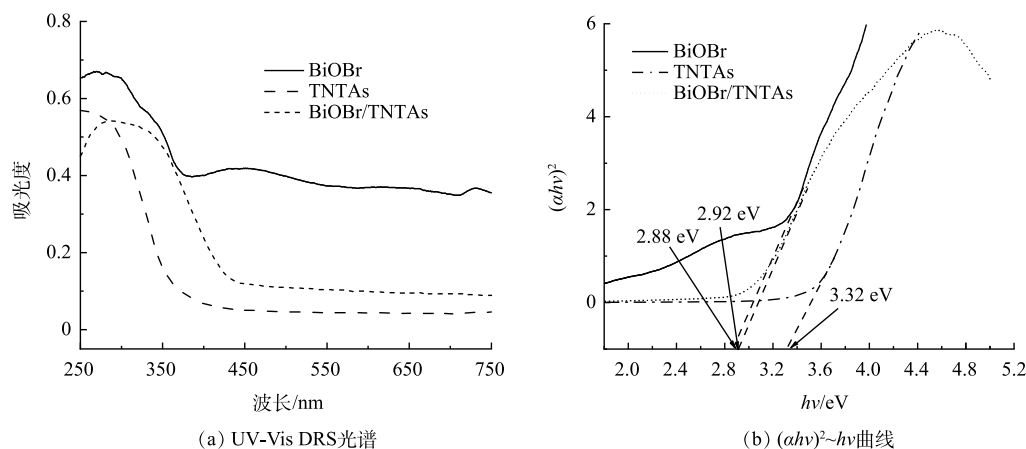


图 4 TNTAs 和 BiOBr/TNTAs 的紫外可见漫反射光谱, TNTAs 和 BiOBr/TNTAs 的 $(ah\nu)^2 \sim h\nu$ 曲线

Fig. 4 UV-Vis diffuse reflectance spectra and $(ah\nu)^2 \sim h\nu$ curve of TNTAs and BiOBr/TNTAs

4) 电化学性能分析。对 BiOBr 和 BiOBr/TNTAs 进行电化学测试以评价其电子-空穴对的分离情

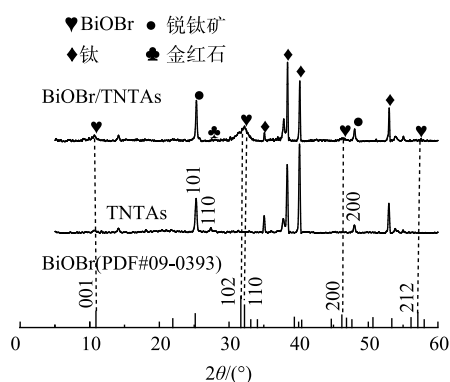


图 3 TNTAs 和 BiOBr/TNTAs 的 XRD 图

Fig. 3 XRD patterns of TNTAs and BiOBr/TNTAs

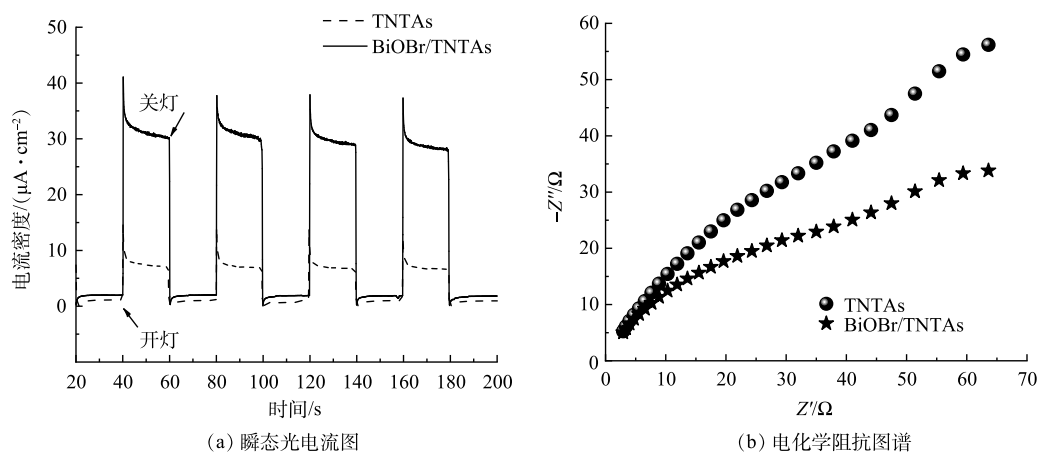


图 5 TNTAs 和 BiOBr/TNTAs 的瞬态光电流变化和电化学阻抗图谱

Fig. 5 The transient photocurrent and electrochemical impedance spectroscopy of TNTAs and BiOBr/TNTAs

况。由图 5(a) 可以看出, TNTAs 和 BiOBr/TNTAs 都表现出高度可重复的光电流。说明样品稳定性良好。同时, BiOBr/TNTAs 的光电流响应强于 TNTAs, 其光电流密度稳定在 $31 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 达到了 TNTAs 的 4 倍左右。BiOBr/TNTAs 的光电流响应增加表明 BiOBr 的引入降低了电子与空穴的复合速率, BiOBr/TNTAs 的电子-空穴对的分离效率和光催化效率明显提高^[20]。图 5(b) 为材料的电化学阻抗图谱。可见, 阻抗谱半径越小, 其电荷转移电阻越小, 电荷迁移能力越强。BiOBr/TNTAs 的曲线半径明显小于 TNTAs, 意味着 BiOBr/TNTAs 具有更小的电荷转移电阻。上述结果证明 BiOBr 的高效电子传输能力使 TNTAs 的电荷迁移速率加快, 延缓了光生载流子的复合, 从而提升了光催化性能^[21-22]。

2.2 光催化降解水中微量双酚 A

设置双酚 A 的初始质量浓度为 $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 来模拟其在水中微量存在的情况。图 6 反映了 BiOBr/TNTAs 对水中微量双酚 A 的光催化降解效果。由图 6 可见, 双酚 A 基本不能被光解矿化, 而采用 TNTAs 光催化降解双酚 A 的性能有限。当采用 BiOBr/TNTAs 进行光催化降解时, 双酚 A 的降解率和矿化率分别由 24.65% 和 8.01% 升高至 81.28% 和 50.51%, 说明 BiOBr/TNTAs 对水中微量双酚 A 的降解性能明显提高。

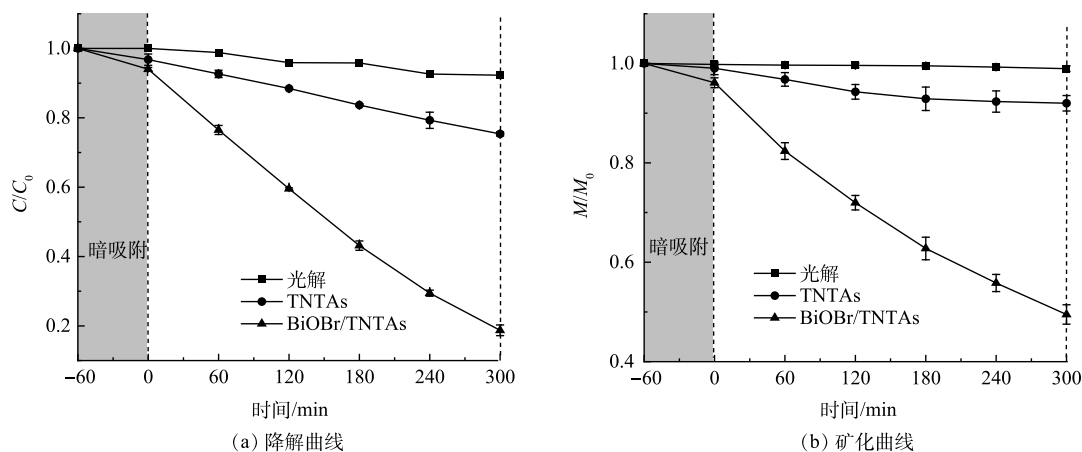


图 6 光催化降解水中双酚 A

Fig. 6 Photocatalytic degradation of bisphenol A

2.3 稳定性分析

通过循环光催化实验评价 BiOBr/TNTAs 的稳定性, 每次循环时间为 360 min(暗吸附 60 min、光催化 300 min)。如图 7 所示, 经过 5 次循环降解实验, BiOBr/TNTAs 对双酚 A 的降解率仍保持相对稳定。这表明制备的 BiOBr/TNTAs 具有良好的光催化稳定性。

图 8 为光催化降解前后 BiOBr/TNTAs 的 XPS 图谱。如图 8(a) 所示, 在光催化降解前后, 458.9 eV 附近的特征峰对应 Ti2p_{3/2}, 466.0 eV 附近的特征峰对应 Bi4d_{3/2} 峰和 Ti2p_{1/2} 峰的叠加。在 BiOBr/TNTAs 的 O1s 高分辨图谱中能够检测到在 529.8 eV 附近 [Bi₂O₂]²⁺ 层结构中的 Bi-O 键、530.3 eV 附近 Ti-O-Ti 键中的晶格氧和表面羟基存在而形成的 Ti-OH 键 (图 8(b))^[23-24]。上述结果表明 BiOBr 和 TNTAs 之间存在强烈相互作用形成的异质结, 且光催化降解前后异质结中的化学键作用未发生改变。如图 8(c) 和图 8(d) 所示, 处于 69.4 eV 和 68.4 eV 附近的特征峰分别与 Br⁻ 的 3d_{3/2} 和 3d_{5/2} 相对应, 位于 152.3 eV 和 164.6 eV 附近的特征峰分别对应 Bi³⁺ 的 4f_{7/2} 和 4f_{5/2}^[25-26]。光催化降解前后, 在 TNTAs 表面掺杂 BiOBr 的 Br⁻ 和

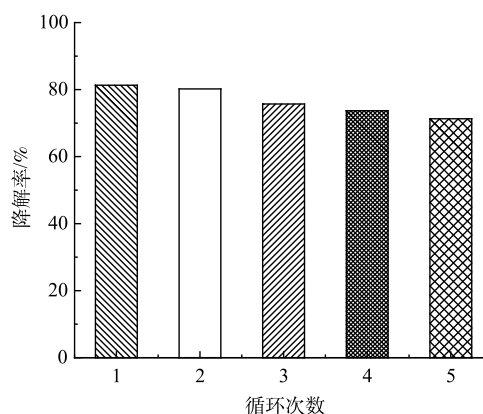


图 7 BiOBr/TNTAs 的循环降解实验

Fig. 7 Cyclic degradation experiment of BiOBr/TNTAs

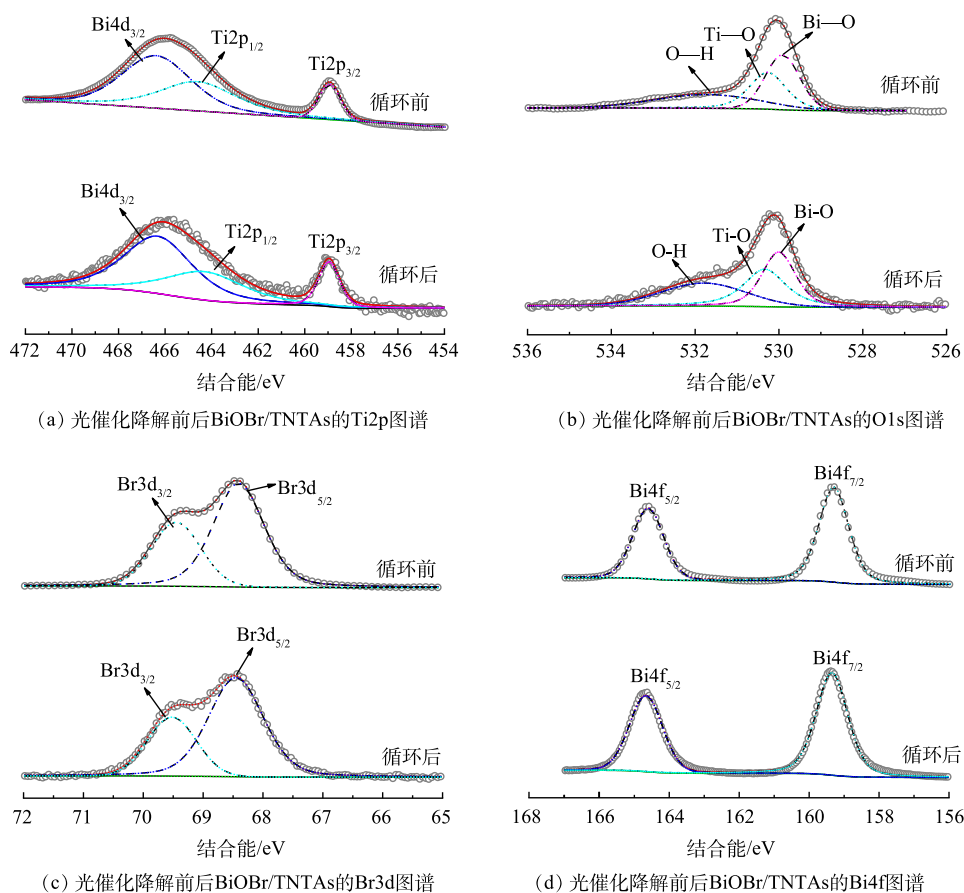


图 8 光催化降解前后 BiOBr/TNTAs 的 XPS 图谱

Fig. 8 XPS diagram of BiOBr/TNTAs before and after photocatalytic degradation

Bi³⁺特征峰的强度和位置并未发生明显变化。上述结果进一步说明制备的 BiOBr/TNTAs 具有较高的稳定性。

2.4 光催化降解双酚 A 的机理

为了进一步探究 BiOBr/TNTAs 光催化降解双酚 A 的机理,进行了自由基淬灭实验。分别以乙二胺四乙酸二钠 (EDTA-2Na)、叔丁醇 (TBA) 和对苯醌 (BQ) 作为空穴 (h⁺)、羟基自由基 (·OH) 和超氧自由基 (·O₂⁻) 的淬灭剂。由图 9 可以看出,加入 BQ、EDTA-2Na 和 TBA 后,双酚 A 的降解率分别降为 55.3%、29.7% 和 19.7%。表明 ·OH 和 h⁺ 是 BiOBr/TNTAs 光催化降解双酚 A 的主要活性物种。这与 MA 等^[27] 和 TAN 等^[28] 的研究结果一致。

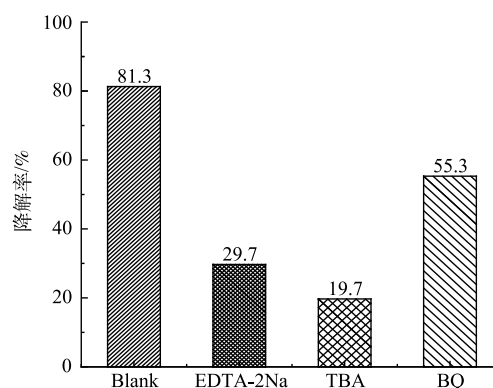


图 9 自由基淬灭实验

Fig. 9 Free radical quenching experiment

BiOBr/TNTAs 光催化降解双酚 A 的机理如图 10 所示。*n* 型半导体 TiO₂ 和 *p* 型半导体 BiOBr 形成 type-II 型异质结,拓宽了 BiOBr/TNTAs 的光谱响应范围。在可见光照射下, TiO₂ 导带上的电子迁移至 BiOBr 的导带,同时 BiOBr 价带上的空穴迁移至 TiO₂ 的价带,从而实现了光生载流子的有效分离^[29]。BiOBr 与 TNTAs 之间形成的界面异质结构起到了促进电荷分离的桥梁作用^[30]。TiO₂ 价带上的空穴氧化 H₂O 或者 OH⁻ 形成了 ·OH, BiOBr 导带上的电子还原吸附的氧气形成 ·O₂⁻^[15]。随后,双酚 A 在空穴、·OH 及 ·O₂⁻ 的协同作用下得以降解。

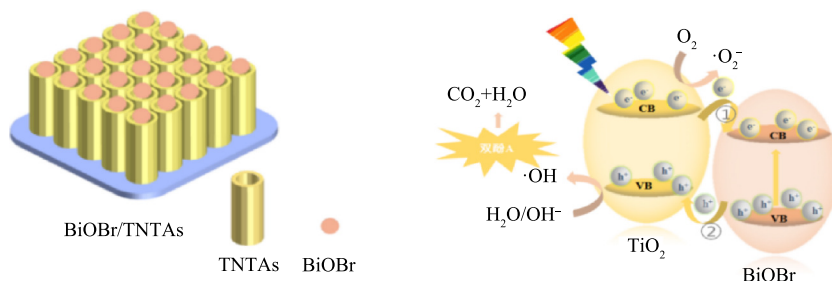


图 10 双酚 A 降解机理

Fig. 10 Degradation mechanism of bisphenol A

2.5 不同水质参数对双酚 A 降解的影响

利用光催化技术去除水中微量双酚 A 时,水体中的双酚 A 常与各种无机阴离子、天然有机物等共存,他们会通过竞争活性位点或作为自由基清除剂影响双酚 A 的去除效果^[31-32]。因此,研究不同水质参数对 BiOBr/TNTAs 光催化降解水中双酚 A 具有重要的现实意义。图 11(a) 为添加 0.2 mol·L⁻¹ 不同无机阴离子对 BiOBr/TNTAs 光催化降解双酚 A 的影响。加入 HPO₄²⁻、HCO₃⁻ 和 NO₃⁻ 后, BiOBr/TNTAs 对双酚 A 的降解率由 81.2% 分别降至 42.9%、50.1% 和 57.8%。这些阴离子常被认为是较强的活性物种清除剂,可以淬灭 h⁺ 或 ·OH 生成氧化能力较低的 PO₄²⁻、CO₃⁻ 和 Cl⁻ (式 (4)~式 (9)),从而降低了双酚 A 的降解率^[33-34]。加入 Cl⁻ 和 SO₄²⁻ 后, BiOBr/TNTAs 对双酚 A 的降解效率也有一定程度的降低, Cl⁻ 和 SO₄²⁻ 会吸附在催化剂表面与双酚 A 竞争活性位点,或者与 h⁺ 或 ·OH 发生反应,从而对双酚 A 的去除产生不利影响 (式 (10)~式 (13))^[35]。如图 11(b) 所示,加入 Cl⁻、HCO₃⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻ 和 HPO₄²⁻ 后, BiOBr/TNTAs 对双酚 A 的降解速率常数分别为 0.003 72、0.002 19、0.004 31、0.002 74 和 0.001 80 min⁻¹,这说明不同阴离子对光催化性能的抑制程度分别为 HPO₄²⁻>HCO₃⁻>NO₃⁻>

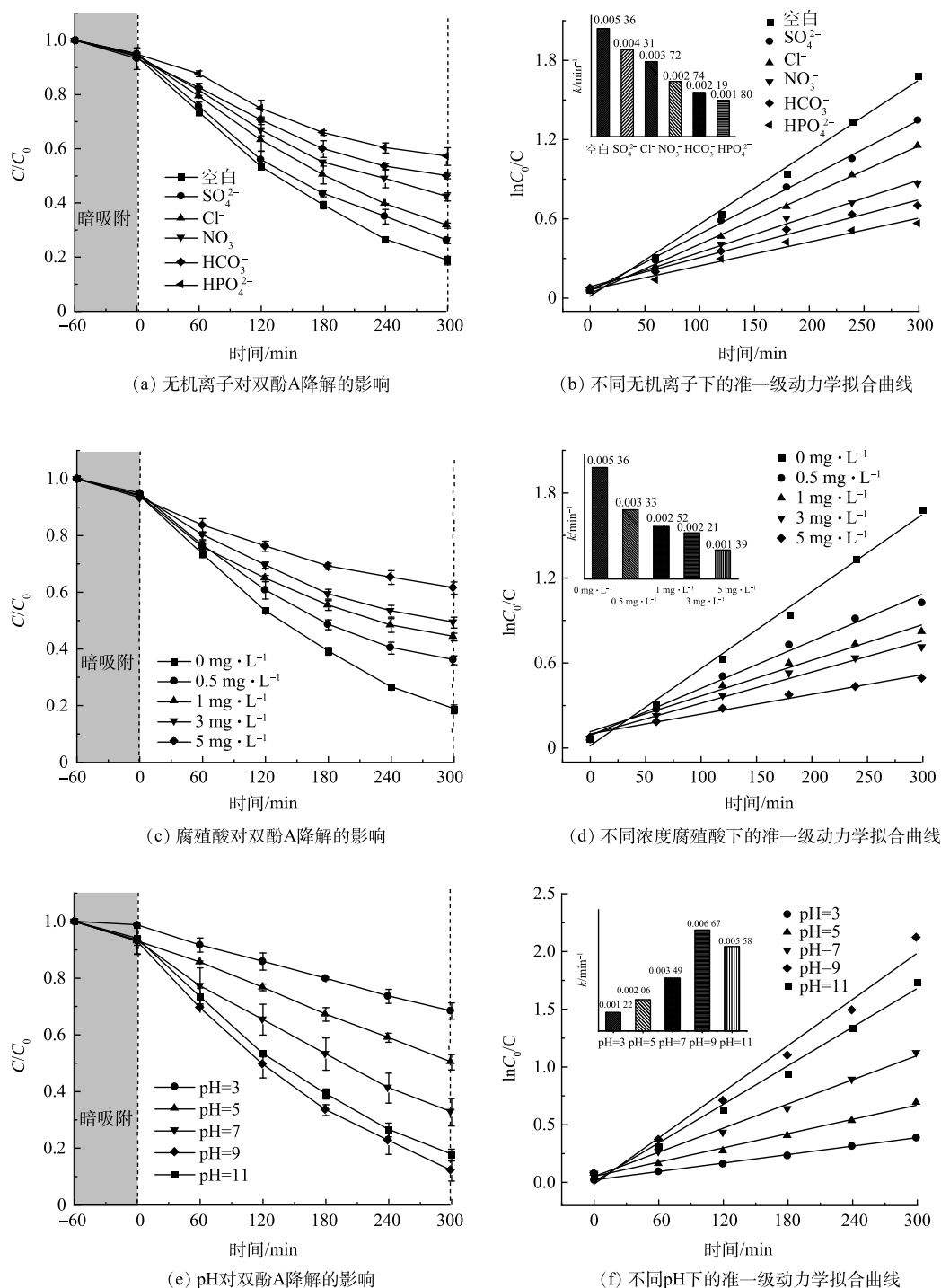


图 11 不同因素对光催化降解双酚 A 的影响及其准一级动力学拟合曲线

Fig. 11 Effects of different factors on photocatalytic degradation of bisphenol A and its quasi first order kinetics fitting curve

$\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$.

水体中的双酚 A 会与各种天然有机物共存, 其中腐殖酸约占天然有机物的 50%~90%^[36]。以腐殖酸为代表, 研究了其对 BiOBr/TNTAs 光催化降解水中微量双酚 A 的影响。由图 11(c) 和图 11(d) 中可以看出, 随着腐植酸浓度的升高, BiOBr/TNTAs 对双酚 A 降解效果越弱, 双酚 A 的降解率由 81.2% 降至 38.5%, 对应的反应速率常数由 0.00536 min^{-1} 降为 0.00139 min^{-1} 。这可能是由于腐殖酸

阻碍了可见光传递至 BiOBr/TNTAs 的表面, 导致材料对可见光的利用率降低; 同时腐殖酸能够捕获反应过程中产生的光生空穴, 从而降低了 BiOBr/TNTAs 对双酚 A 的去除率^[37-38]。

图 11(e) 和图 11(f) 为 pH 对 BiOBr/TNTAs 光催化降解微量双酚 A 的影响结果。双酚 A 的降解率随着反应体系的 pH 升高而增加, 当 pH 为 9 和 11 时, 双酚 A 的降解率为 88.0% 和 82.3%, 对应的反应速率常数为 0.006 67 min⁻¹ 和 0.005 58 min⁻¹。碱性条件下有较高的降解率是由于此时双酚 A 的电离程度增加, 能够更好地吸附在 BiOBr/TNTAs 薄膜的表面, 且碱性条件下电子-空穴对易于捕获 OH⁻ 的电子而产生大量 ·OH, 故光催化效果更好^[39-40]。但根据能斯特方程, pH 也会影响半导体导带和价带的能级位置, 碱性过强则会使二者上移, 导致空穴氧化能力下降, 影响 BiOBr/TNTAs 对双酚 A 的去除^[41-42]。



3 结论

1) BiOBr/TNTAs 在可见光下对水中微量双酚 A 的去除率和矿化率分别为 81.2% 和 50.5%, 明显高于 TNTAs, 且表现出优异的光催化稳定性。

2) 水体中共存的各种阴离子和腐殖酸等会通过竞争活性位点或作为自由基清除剂影响双酚 A 的去除效果。

3) ·OH 和 h⁺ 是 BiOBr/TNTAs 光催化降解双酚 A 的主要活性物种。

4) 光催化活性增强主要归因于 BiOBr 和 TNTAs 间 p-n 异质结的形成, 可有效拓展 TNTAs 的光谱响应范围, 从而提高光生电子-空穴的分离效率。

参 考 文 献

- [1] XU L, HU Y, ZHU Q, et al. Several typical endocrine-disrupting chemicals in human urine from general population in China: Regional and demographic-related differences in exposure risk[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 424: 127489.
- [2] WANG Q, XU Z, JIANG Y, et al. Efficient peroxymonosulfate activation and less metallic leaching through kaolin@MnCo₂O₄ for bisphenol A degradation in environmental remediation[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 585: 152705.
- [3] LU J, WU J, ZHANG C, et al. Possible effect of submarine groundwater discharge on the pollution of coastal water: Occurrence, source, and risks of endocrine disrupting chemicals in coastal groundwater and adjacent seawater influenced by reclaimed water irrigation[J]. *Chemosphere*, 2020, 250: 126323.
- [4] 陈虎, 念东, 甘一萍, 等. 北京市再生水与地表水中的内分泌干扰物分析[J]. *环境科学与技术*, 2014, 37(S2): 352-356.
- [5] MA Y, LIU H, WU J, et al. The adverse health effects of bisphenol A and related toxicity mechanisms[J]. *Environmental Research*, 2019, 176: 108575.
- [6] 王焱凡, 余少桦, 孙传智, 等. 超薄硫掺杂石墨相氮化碳纳米片光催化降解双酚A[J]. *环境科学研究*, 2021, 34(12): 2859-2866.

- [7] KUMAR S, KAUSHIK R D, PUROHIT L P. ZnO-CdO nanocomposites incorporated with graphene oxide nanosheets for efficient photocatalytic degradation of bisphenol A, thymol blue and ciprofloxacin[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 424: 127332.
- [8] WANG Y, YANG H, YUN H, et al. Crystallization time-induced microstructural evolution and photoelectrochemical properties of ternary Ag@AgBr/TiO₂ nanorod arrays[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 904: 163370.
- [9] DAO T B T, HA T T L, DO NGUYEN T, et al. Effectiveness of photocatalysis of MMT-supported TiO₂ and TiO₂ nanotubes for rhodamine B degradation[J]. *Chemosphere*, 2021, 280: 130802.
- [10] AYDIN E B, SIGIRCI K G. Preparations of different ZnO nanostructures on TiO₂ nanotube via electrochemical method and its application in hydrogen production[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(23): 11488-11502.
- [11] MA B, YU N, XIN S, et al. Photoelectrocatalytic degradation of *p*-chloronitrobenzene by g-C₃N₄/TiO₂ nanotube arrays photoelectrodes under visible light irradiation[J]. *Chemosphere*, 2021, 267: 129242.
- [12] ZHAO Y, LI Z, WEI J, et al. Efficient photodegradation of cefixime catalyzed by a direct Z-scheme CQDs-BiOBr/CN composite: Performance, toxicity evaluation and photocatalytic mechanism[J]. *Chemosphere*, 2022, 292: 133430.
- [13] LI S, MA Q, CHEN L, et al. Hydrochar-mediated photocatalyst Fe₃O₄/BiOBr@HC for highly efficient carbamazepine degradation under visible LED light irradiation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 433: 134492.
- [14] 王磊, 康凯, 韩浩, 等. 新型氯化改性BiOBr/TiO₂的可见光催化活性[J]. *水处理技术*, 2022, 48(3): 70-73.
- [15] RASHID J, ABBAS A, CHANG L C, et al. Butterfly cluster like lamellar BiOBr/TiO₂ nanocomposite for enhanced sunlight photocatalytic mineralization of aqueous ciprofloxacin[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 665: 668-677.
- [16] HAN L, LI B, WEN H, et al. Photocatalytic degradation of mixed pollutants in aqueous wastewater using mesoporous 2D/2D TiO₂ (B)-BiOBr heterojunction[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, 70: 176-184.
- [17] MA B, XIN S, XIN Y, et al. Optimized fabrication of BiOBr/TiO₂ nanotube arrays for efficient degradation of organic pollutant under visible light irradiation[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(2): 104833.
- [18] MA B, XIN S, XIN Y, et al. Visible-light-driven photoelectrocatalytic degradation of *p*-chloronitrobenzene by BiOBr/TiO₂ nanotube arrays photoelectrodes: mechanisms, degradation pathway and DFT calculation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 268: 118699.
- [19] 张家晶, 郑永杰, 荆涛, 等. 3D花状MoS₂/O-g-C₃N₄Z型异质结构增强光催化剂降解BPA[J]. *复合材料学报*, 2021, 39: 1-14.
- [20] QU J, SUN X, YANG C, et al. Novel *p-n* type polyimide aerogels/BiOBr heterojunction for visible light activated high efficient photocatalytic degradation of organic contaminants[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 900: 163469.
- [21] YANG J, ZHOU H, CHEN C, et al. Design of hollow mesoporous TiO₂@BiOBr/Bi₄O₃Br₂ type-II/Z-scheme tandem heterojunctions under confinement effect: Improved space charge separation and enhanced visible-light photocatalytic performance[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 617: 341-352.
- [22] ZHAO S, HOU C, SHAO L, et al. Adsorption and in-situ photocatalytic synergy degradation of 2, 4-dichlorophenol by three-dimensional graphene hydrogel modified with highly dispersed TiO₂ nanoparticles[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 590: 153088.
- [23] QI L, CHENG B, YU J, et al. High-surface area mesoporous Pt/TiO₂ hollow chains for efficient formaldehyde decomposition at ambient temperature[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 301: 522-530.
- [24] HU X, LI C, SONG J, et al. Multidimensional assembly of oxygen vacancy-rich amorphous TiO₂-BiOBr-sepiolite composite for rapid elimination of formaldehyde and oxytetracycline under visible light[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 574: 61-73.
- [25] WANG K, ZHANG Y, LIU L, et al. BiOBr nanosheets-decorated TiO₂ nanofibers as hierarchical *p-n* heterojunctions photocatalysts for pollutant degradation[J]. *Journal of Materials Science*, 2019, 54(11): 8426-8435.
- [26] WEI X X, CHEN C M, GUO S Q, et al. Advanced visible-light-driven photocatalyst BiOBr-TiO₂-graphene composite with graphene as a nano-filler[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(13): 4667-4675.
- [27] MA B, XIN S, MA X, et al. Preparation of ternary reduced graphene oxide/BiOBr/TiO₂ nanotube arrays for photoelectrocatalytic degradation of *p*-chloronitrobenzene under visible light irradiation[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 551: 149480.
- [28] TAN Y, LI C, SUN Z, et al. Ternary structural assembly of BiOCl/TiO₂/clinoptilolite composite: study of coupled mechanism and photocatalytic performance[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 564: 143-154.
- [29] XUE C, ZHANG T, DING S, et al. Anchoring tailored low-index faceted BiOBr nanoplates onto TiO₂ nanorods to enhance the stability and visible-light-driven catalytic activity[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(19): 16091-16102.
- [30] LU L, JIANG T, JING W, et al. A visible light responsive photocatalytic fuel cell using BiOBr/TiO₂ nanotube array photoanode for simultaneous wastewater treatment and electricity generation[J]. *Chemistry Letters*, 2018, 47(5): 613-616.
- [31] 张清哲, 辛言君, 马东, 等. 无机离子对石墨烯/TiO₂纳米管阵列光电极光催化性能影响[J]. *环境工程学报*, 2014, 8(10): 4239-4243.
- [32] 胡明明, 王玉如, 范家慧, 等. 活化过硫酸盐降解新兴污染物咖啡因[J]. *工业水处理*, 2022, 42(1): 100-107.

- [33] ZHAO G, DING J, ZHOU F, et al. Construction of a visible-light-driven magnetic dual Z-scheme BiVO₄/g-C₃N₄/NiFe₂O₄ photocatalyst for effective removal of ofloxacin: mechanisms and degradation pathway[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 405: 126704.
- [34] WANG G, CHEN Q, LIU Y, et al. In situ synthesis of graphene/WO₃ co-decorated TiO₂ nanotube array photoelectrodes with enhanced photocatalytic activity and degradation mechanism for dimethyl phthalate[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 337: 322-332.
- [35] XIN Y, GAO M, WANG Y, et al. Photoelectrocatalytic degradation of 4-nonylphenol in water with WO₃/TiO₂ nanotube array photoelectrodes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 242: 162-169.
- [36] 冯宝瑞, 刘海成, 李阳, 等. Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂-AC 光催化降解水源水中腐殖酸[J]. *工业水处理*, 2020(8): 55-59.
- [37] UYGUNER-DEMIREL C S, BIRBEN N C, BEKBOLET M. Elucidation of background organic matter matrix effect on photocatalytic treatment of contaminants using TiO₂: A review[J]. *Catalysis Today*, 2017, 284: 202-214.
- [38] ZHAO J, ZHAO Z, LI N, et al. Visible-light-driven photocatalytic degradation of ciprofloxacin by a ternary Mn₂O₃/Mn₃O₄/MnO₂ valence state heterojunction[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 353: 805-813.
- [39] 曹婷婷. Co(II)-BiOCl@生物炭光催化降解酚类污染物的效能及机制[D]. 哈尔滨工业大学, 2021.
- [40] BAI X, ZHANG X, HUA Z, et al. Uniformly distributed anatase TiO₂ nanoparticles on graphene: Synthesis, characterization, and photocatalytic application[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 599: 10-18.
- [41] HEPPEL M, LUO J. Photoelectrochemical mineralization of textile diazo dye pollutants using nanocrystalline WO₃ electrodes[J]. *Electrochimica Acta*, 2001, 47(5): 729-740.
- [42] 李瑞. BiOCl 纳米片-TiO₂ 纳米管阵列复合材料的制备及光催化性能的研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2021.

(责任编辑: 曲娜)

Performance and mechanism of BiOBr modified TiO₂ nanotube arrays photocatalytic degradation of trace bisphenol A in water

GUO Yajing, YUE Chuyao, LI Jincheng*, XIA Wenxiang, ZHAO Baoxiu

School of Environmental and Municipal Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266520, China

*Corresponding author, E-mail: lijch-1@163.com

Abstract Due to the low visible light utilization, high photogenerated carriers recombination and difficulties in catalyst recovery in photocatalytic degradation of trace bisphenol A in water, BiOBr/TiO₂ nanotube arrays (BiOBr/TNTAs) composite photocatalyst was prepared in situ on titanium plates by anodic oxidation method and cyclic impregnation method. The SEM, XRD and XPS analysis results show that lamellar BiOBr uniformly loaded on the surface of TNTAs and formed a stable heterojunction structure. The removal efficiency and mineralization efficiency of BiOBr/TNTAs were significantly higher than those of TNTAs under visible light. BiOBr/TNTAs shows excellent photocatalytic stability. Various anions and humic acids coexisting in water affected the removal of bisphenol A by competing for active sites or acting as free radical scavenger. The results of free radical quenching experiment show that ·OH and h⁺ were the main active species for BiOBr/TNTAs photocatalytic degradation of bisphenol A. The enhanced photocatalytic activity was mainly attributed to the formation of *p-n* heterojunction between BiOBr and TNTAs, which effectively expanded the spectral response range of TNTAs and improved the separation efficiency of photogenerated electron-hole.

Keywords TiO₂ nanotube arrays; BiOBr; photocatalytic degradation; visible-light response; bisphenol A