

PVP辅助合成Bi/BiOBr复合材料 固氮性能研究

胡梦琪, 丁妍, 王世豪, 许书帆, 马晓天, 孙海杰*

郑州师范学院化学化工学院, 河南 郑州

收稿日期: 2026年1月12日; 录用日期: 2026年2月20日; 发布日期: 2026年2月27日

摘要

以五水合硝酸铋($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)和溴化钾(KBr)为原料, 采用溶剂热法成功制备了溴氧化铋(BiOBr)。在合成过程中引入表面活性剂聚乙烯吡咯烷酮(PVP), 系统考察了PVP添加量及溶剂热反应温度对材料光催化固氮性能的影响。进一步以硼氢化钠(NaBH_4)为还原剂, 将部分 BiOBr 还原为金属铋(Bi), 构建了Bi/BiOBr复合催化剂, 并评价了其固氮性能。利用X射线衍射(XRD)、紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis-DRS)、荧光光谱以及紫外-可见分光光度计等表征手段, 分析了样品的晶体结构、光学性质及光生载流子行为。结果表明, PVP的引入有效缩小了 BiOBr 的禁带宽度, 增强了光吸收能力, 从而提升了光催化活性。当溶剂热温度为 160°C 、PVP添加量为 0.4 g 时, 所制备的 $\text{BiOBr}/0.4$ 样品表现出最优的固氮性能。在 BiOBr 与 NaBH_4 物质的量比为 $2:0.6$ 的条件下, 制得的Bi/BiOBr复合材料具有最佳的固氮效果。反应进行至 150 min 时, 其固氮速率达到 $7.93\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ 。本研究为调控 BiOBr 基材料能带结构与表面特性提供了可行策略, 对开发高效光催化固氮材料具有参考意义。

关键词

聚乙烯吡咯烷酮, 溴氧化铋, 光催化, 固氮

Study on the Nitrogen Fixation Performance of Bi/BiOBr Composite Synthesized via PVP-Assisted Method

Mengqi Hu, Yan Ding, Shihao Wang, Shufan Xu, Xiaotian Ma, Haijie Sun*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhengzhou Normal University, Zhengzhou Henan

Received: January 12, 2026; accepted: February 20, 2026; published: February 27, 2026

*通讯作者。

文章引用: 胡梦琪, 丁妍, 王世豪, 许书帆, 马晓天, 孙海杰. PVP 辅助合成 Bi/BiOBr 复合材料固氮性能研究[J]. 材料科学, 2026, 16(2): 252-264. DOI: 10.12677/ms.2026.162044

Abstract

Bismuth oxybromide (BiOBr) was successfully synthesized via a solvothermal method using bismuth nitrate pentahydrate ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) and potassium bromide (KBr) as starting materials. The surfactant polyvinylpyrrolidone (PVP) was introduced to assist the solvothermal synthesis, and the effects of PVP dosage and solvothermal temperature on the nitrogen fixation performance of BiOBr were systematically investigated. Furthermore, a Bi/BiOBr composite was prepared by reducing part of the BiOBr to metallic bismuth (Bi) using sodium borohydride (NaBH_4) as a reducing agent, and its nitrogen fixation performance was evaluated. The as-prepared samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis-DRS), photoluminescence spectroscopy, and UV-Vis spectrophotometry to analyze their phase structure, light absorption properties, and photogenerated carrier behavior. The results indicated that the introduction of PVP effectively narrowed the band gap of BiOBr and enhanced its light absorption capacity, thereby improving the photocatalytic activity. The BiOBr/0.4 sample, prepared at a solvothermal temperature of 160°C with a PVP addition of 0.4 g, exhibited the optimal photocatalytic nitrogen fixation performance. The Bi/BiOBr composite obtained at a BiOBr to NaBH_4 molar ratio of 2:0.6 showed the best nitrogen fixation activity. After 150 minutes of reaction, the nitrogen fixation rate reached $7.93 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. This study provides a feasible strategy for regulating the band structure and surface properties of BiOBr-based materials, offering valuable insights for the development of efficient photocatalytic nitrogen fixation materials.

Keywords

PVP, Bismuth Oxybromide, Photocatalysis, Nitrogen Fixation

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

1.1. 背景和意义

在能源供应紧张和环境污染问题日益严峻的背景之下，我国正处于能源转型的关键时期，亟需寻求可持续的能源解决方案。太阳能资源丰富、分布广泛[1]，是应对能源短缺的理想选择，因此在多个领域受到广泛关注。以太阳能为驱动力的光催化技术，被认为是解决能源危机和环境问题的重要策略之一。氨(NH_3)作为化工领域的核心产品，在现代工业与农业生产中应用广泛[2]，其社会需求量持续增长。目前，工业合成氨主要采用 Harber-Bosh 法，但该方法存在反应条件苛刻、能耗高、碳排放量大及催化剂易中毒等问题，不符合绿色化学原则。将光催化技术应用于固氮过程，可在温和条件下实现氮气与水的反应直接合成氨，避免了上述不利影响，因而近年来光催化固氮技术受到广泛关注。

在光激发过程中，半导体材料吸收足够能量的光子后，其价带电子跃迁到导带形成光生电子，相应地在价带产生空穴。在光催化体系中，受到激发而跃迁的光生电子具有强还原能力，空穴表现出显著的氧化特性，在两者驱动下，使吸附在催化剂表面的氮气分子发生氧化还原反应，实现氮的固定。光催化技术最早出现在 1972 年，在紫外光照射下，Fujishima A 和 Honda K [3]用二氧化钛电极电解水制氢气和氧气。Carey [4]等人接着提出利用二氧化钛作为光催化剂来降解水中有关污染物，随着科研的不断深入，

光催化技术已发展成一套涵盖多学科知识的完备研究体系[5]。因此,在常温常压下利用太阳能驱动 N_2 与 H_2O 反应直接合成 NH_3 , 具有条件温和、无污染排放等优势, 是一种极具潜力的可持续合成氨策略。

1.2. 研究综述与主要方法

$BiOBr$ 因其独特的层状结构、较高的比表面积及较窄的禁带宽度[6], 有利于光生电子高效迁移至催化剂表面, 因而表现出优异的光催化性能。然而, 尽管 $BiOBr$ 在材料合成与性能优化方面取得了显著进展, 其仍面临制备周期长、成本较高及光生载流子复合率高等问题[7], 限制了其在实际中的应用。在众多金属中, 金属 Bi 作为一种储量丰富、价格低廉的非贵金属[8]。由于其特有的表面等离子体共振机制 (Surface Plasmon Resonance), 该金属展现出优异的可见光吸收能力, 因此在光催化领域中 Bi 金属常用作助催化剂或对其他材料起修饰作用。近年来, 已有多篇文献报道了数种以金属 Bi 修饰的光催化剂, 例如: $Bi/BiOBr/ZnO$ [9]、 $Bi/BiOI$ [10] 等复合光催化剂, 在污染物降解、人工固氮等多个领域有广泛的应用。贾雯等[11]发现 $Bi/BiOBr$ 复合催化剂在降解 Methylene Blue(亚甲基蓝)时表现出优异的光催化活性。Yu [12] 等人也发现, $Bi/BiOBr$ 复合材料比纯 $BiOBr$ 的禁带宽度更窄, 表现出更高的可见光相应能力。大量研究证实, 在光催化剂合成过程中加入表面活性剂, 如 Polyvinylpyrrolidone (PVP) [13]、Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) 可显著影响其微观结构。PVP 不仅能抑制颗粒聚集、提高分散性, 还能调控表面电荷, 加速载流子分离, 最终提升催化活性。因此, 本课题旨在探究溶剂热法制备 $BiOBr$ 过程中的最佳 PVP 添加量和溶剂热温度以及 $Bi/BiOBr$ 复合材料制备过程中 $NaBH_4$ 加入量不同对催化剂的固氮性能影响等。

1.3. 主要内容

本实验的主要内容是 PVP 辅助合成 $Bi/BiOBr$ 复合材料的固氮性能研究。以乙二醇作溶剂通过溶剂热法制备催化剂, 改变 PVP 的加入量、溶剂热温度、 $NaBH_4$ 还原量, 考察不同催化剂的固氮性能。采用 X 射线衍射仪(XRD)、紫外-可见漫反射仪(UV-Vis-DRS)、荧光分光光度计、紫外可见分光光度计等一系列仪器对催化剂进行表征, 探究了光催化剂的物相结构、吸光性能与 $Bi/BiOBr$ 复合材料的固氮性能之间的关系。

2. 实验部分

2.1. 试剂及仪器设备

实验所用主要试剂和仪器见表 1 和表 2。

Table 1. Main reagents

表 1. 主要试剂

实验试剂	纯度	生产厂家
五水硝酸铋	分析纯	天津市风船化学试剂科技有限公司
聚乙烯吡咯烷酮	分析纯	山东邹平福利有限公司
溴化钾	分析纯	天津市科密欧化学试剂有限公司
氯化钾	分析纯	上海麦克林生化科技有限公司
碘化钾	分析纯	上海麦克林生化科技有限公司
乙二醇	分析纯	天津市科密欧化学试剂有限公司
钠氏试剂	分析纯	河南源正特种气体有限公司
酒石酸钾钠	分析纯	天津市风船化学试剂科技有限公司

Table 2. Main instrument

表 2. 主要仪器

实验设备	型号	生产厂家
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-9070A	上海精宏实验设备有限公司
紫外可见光谱仪	T6 新世纪	美国 ThermoNicolet 公司制造
电子分析天平	AF224	上海恒平天平科学仪器有限公司
离心机	AXTG16G	盐城市安信实验有限公司
循环水式多用真空泵	2XZ	上海星业真空设备厂
X 射线衍射仪	Ultima IV	日本理学有限公司
LED 光源(氙灯)	GEL-LED100	北京中教金源科技有限公司制造
紫外可见分光光度计	Cary-5000	美国 ThermoNicolet 公司制造
磁力搅拌器	ZNCL-GS130*70	郑州郑升仪器设备有限公司

2.2. 光催化剂的制备

称取 1.16 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 20 mL 乙二醇溶液中, 记为溶液 A。称取 0.2468 g KBr, 溶于 20 mL 乙二醇溶液中, 记为溶液 B。将 A、B 两份溶液分别置于两台磁力搅拌器中, 设置温度为 30°C 、转速为 $600 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 直到溶液完全溶解至澄清透明。保持温度和转速不变, 将 B 溶液逐滴加入到 A 溶液中, 控制滴加时间为 10 min 至 15 min, 滴加结束后, 继续搅拌 30 min, 直到混合溶液呈澄清透明状。向该混合溶液中分别加入 0 g、0.1 g、0.2 g、0.3 g、0.4 g、0.5 g 的 PVP, 继续搅拌至溶液呈乳白色, 将该混合溶液转移至 50 mL 反应釜中, 设定烘箱温度为 160°C , 在此温度下反应 3 h。反应结束后, 室温下自然冷却, 抽滤、去离子水洗涤和 60°C 干燥 5 h, 最终得到五组催化剂产品, 分别标记为 BiOBr/0、BiOBr/0.1、BiOBr/0.2、BiOBr/0.3、BiOBr/0.4、BiOBr/0.5。采用化学还原法制备 Bi/BiOBr 催化剂, 称取 2 mmol (0.3488 g) BiOBr 溶于 50 mL 水中, 搅拌 30 min。在搅拌的状态下, 分别将物质的量分别为 0 mmol、0.3 mmol、0.6 mmol、0.9 mmol、1.2 mmol NaBH_4 溶液加到上述 BiOBr 溶液中, 继续搅拌 30 min, 抽滤, 于 80°C 下干燥 2 h, 制得五组催化剂, 按照加入 NaBH_4 的量分别命名为 BB-0、BB-0.3、BB-0.6、BB-0.9、BB-1.2。

2.3. 固氮效果评价

2.3.1. 纳氏分光光度法

在碱性条件下, 反应过程中产生的 NH_4^+ 与纳氏试剂会发生显色反应, 生成淡红棕色络合物。用紫外分光光度计在波长为 420 nm 的条件下, 对该物质的吸光度进行测定。依据朗伯-比尔定律, 吸光度与 NH_4^+ 含量成线性正相关关系, 再根据标准曲线定量关系, 可计算出该固氮过程合成氨的总量, 由此衡量光催化剂的固氮性能。

2.3.2. 固氮性能测试

本实验采用空气固氮, 通过模拟固氮反应, 利用紫外分光光度计测定吸光度, 再计算出氨的含量, 进而评估催化剂的固氮性能。具体操作如下: 量取 1 mL 乙醇, 加入到 1 L 去离子水中, 得到体积分数为 0.1% 乙醇水溶液。称取 50.0 g 四水合酒石酸钾钠, 放入体积为 150 mL 的烧杯中, 向烧杯中加入 100 mL 去离子水使其充分溶解, 加热煮沸保持 5 min 以除去溶液中的氨, 继而冷却至室温, 即得到酒石酸钾钠溶液。称取 0.1 g 催化剂于 100 mL 乙醇水溶液中, 于暗处进行 20 min 磁力搅拌, 使催化剂均匀分散在溶液中。通冷凝水, 流量保持为 $90 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, 用大小适中的遮光纸盒盖住整个反应装置以避免其他光源干扰, 盖上滤光片, 开启 LED 光源装置。随后打开空气泵, 调节空气流速以维持反应平稳地进行。开始计时,

每隔 30 min 进行一次取样, 每次取样体积大约为 6 mL, 总计取样五次。设置离心机转速为 $12,000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 离心时长为 10 min, 对五组样品进行离心。依次取上清液于洁净干燥的五支离心管中, 各滴加 3 d 酒石酸钾钠溶液, 再各滴加 3 d 纳氏试剂, 混合均匀, 静置 8 min。将波长定位于 420 nm 处, 使用紫外分光光度计对溶液依次进行吸光度的测定, 根据标准氨氮浓度曲线计算 NH_4^+ 浓度。

2.3.3. 氨氮浓度标准曲线

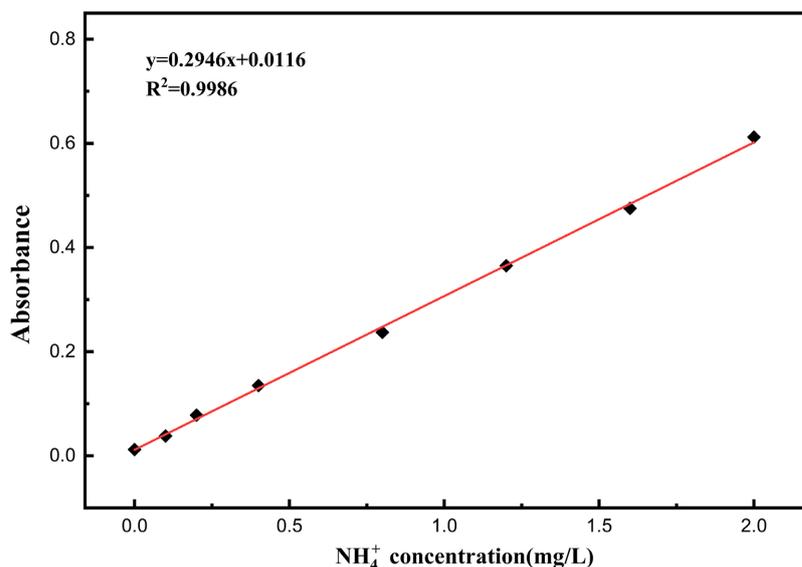


Figure 1. Standard curve for ammonia nitrogen concentration
图 1. 氨氮浓度标准曲线

具体实验过程如下: 准确称取 0.3819 g NH_4Cl , 80°C 下干燥 4 h, 用 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液溶解, 移液至 100.00 mL 容量瓶, 定容。移取 1 mL 上述溶液至 100.00 mL 容量瓶, 用 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液进行定容, 得到 NH_4Cl 标准溶液。取 8 个体积为 50.00 mL 的容量瓶, 分别加入 0 mL、0.5 mL、1.0 mL、2.0 mL、4.0 mL、6.0 mL、8.0 mL、10.0 mL 体积的氯化铵标准溶液, 用 $0.1 \text{ mol/L} \text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液进行定容, 可得 8 个浓度依次为 $0.0 \text{ ug}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、 $0.1 \text{ ug}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、 $0.15 \text{ ug}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、 $0.20 \text{ ug}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、 $0.40 \text{ ug}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、 $0.60 \text{ ug}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、 $0.80 \text{ ug}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、 $1.0 \text{ ug}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的标准溶液。依次取 6 mL 溶液于离心管中, 先加入 3 d 酒石酸钾钠溶液, 再加入 3 d 纳氏试剂进行显色。在波长为 420 nm 处, 用紫外分光光度计依次测量吸光度, 根据测定结果与 NH_4^+ 浓度的关系进行线性拟合得到标准曲线(如图 1 所示)。

2.4. 催化剂表征技术及检测方法

采用由日本理学有限公司制造的型号为 Ultima IV 的 X 射线衍射仪, 用 $\text{Cu-K}\alpha$ 辐射源($\lambda = 0.15418$), 在管电压为 40 kV, 管电流为 40 mA 的条件下, 设置扫描范围 2θ 为 $10^\circ\sim 90^\circ$, 对催化剂的固体粉末进行物相分析。采用 Cary-5000 型 UV-Vis 光度计(美国 ThermoNicolet 公司制造)测定样品溶液的吸光性能。

3. 结果与讨论

3.1. BiOX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)固氮性能

图 2 为已制备的氯化铋、溴化铋、碘化铋的 XRD 衍射图。可以明显观察到, BiOCl 在 2θ 为 25.8° 、 32.5° 和 46.6° 处出现衍射峰, 分别对应(110)、(101)、(200)晶面, 与四方晶系 BiOCl 的特征峰一致。

BiOBr 样品在 2θ 为 25.16° 、 33.19° 、 39.33° 、 57.22° 处出现清晰的衍射峰, 分别对应 BiOBr 的(101)、(110)、(112)、(212)晶面, 这些峰的位置与四方晶系 BiOBr 的特征峰一致。BiOI 在 2θ 为 24.5° 、 32.9° 、 46.8° 和 55.3° 处出现衍射峰, 分别对应 BiOI 的(101)、(110)、(200)、(211)晶面, 与四方晶系 BiOI 的特征峰一致。这表明我们通过溶剂热法成功合成了纯的氯化铋、溴化铋、碘化铋物质。

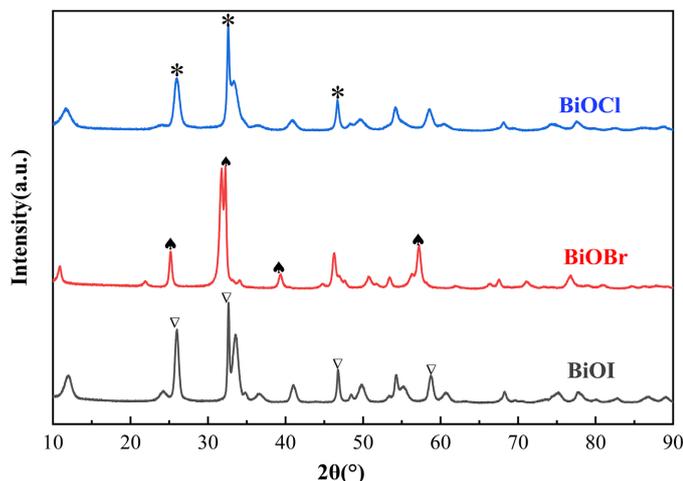


Figure 2. XRD diffraction patterns of BiOX (X = Cl, Br, I)

图 2. BiOX (X = Cl、Br、I) XRD 衍射图

在紫外 - 可见漫反射谱图中, 吸收边是指光谱曲线开始明显上升的位置, 它对应着该催化剂能够吸收的光子的最低能量, 即光催化剂的禁带宽度。若光催化剂的吸收边向长波方向移动, 该催化剂对可见光的响应能力越强。由图 3 可知, 在 $500\sim 700\text{ nm}$ 长波段范围内, BiOI 表现出更强的吸光性能。在 $400\sim 450\text{ nm}$ 的波长范围内, BiOBr 的吸光能力较强。由图 3 可得, BiOCl 的禁带宽度最大, 其内部价带上的电子需要吸收较高的能量才能被激发到导带上, 所以吸光范围主要集中在紫外光区。BiOI 的禁带宽度最小, 电子最容易被激发, 同时也更容易辐射能量跃迁重新回到价带, 因此光生载流子的复合率偏高。而 BiOBr 的禁带宽度介于二者之间, 禁带宽度的值约为 2.84 eV , 既有比较优异的可见光吸收能力, 且光生载流子的分离效率也较优异。

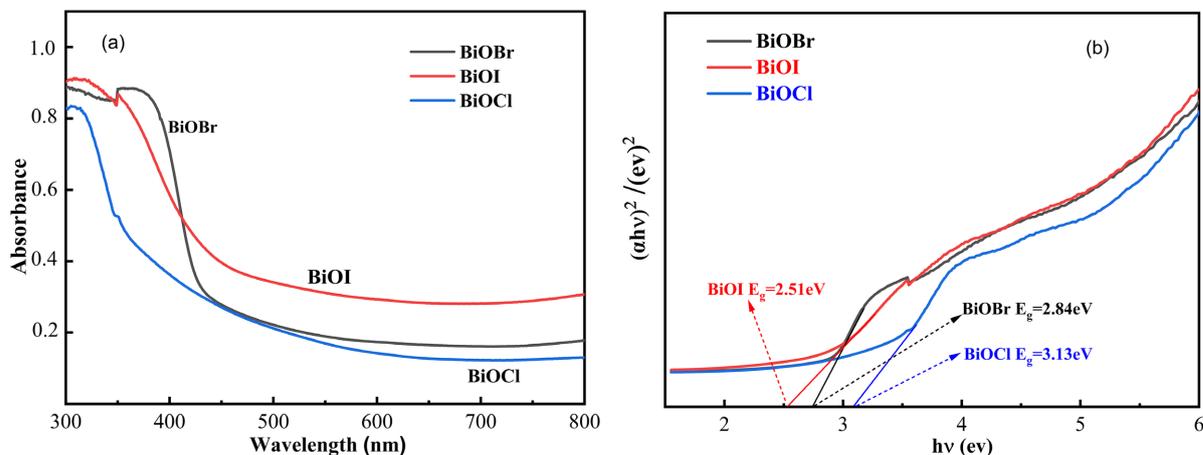


Figure 3. UV-Vis DRS spectra of BiOCl, BiOBr, and BiOI

图 3. BiOCl、BiOBr 和 BiOI 的 UV-Vis DRS 谱图

图 4 为溶剂热法制备的三种卤氧化铋催化剂的固氮效果图。从图中可以看出，BiOBr 光催化剂的固氮性能最佳，BiOCl 和 BiOI 的固氮活性接近但都低于 BiOBr 的固氮效果。再结合图 3 的结果分析，BiOBr 具有合适的禁带宽度，在可见光区域有良好的吸光性能，催化剂内部光生载流子分离效率高，在可见光照射下，可以更高效地驱动氧化还原反应的进行。因此 BiOBr 固氮效果最佳。

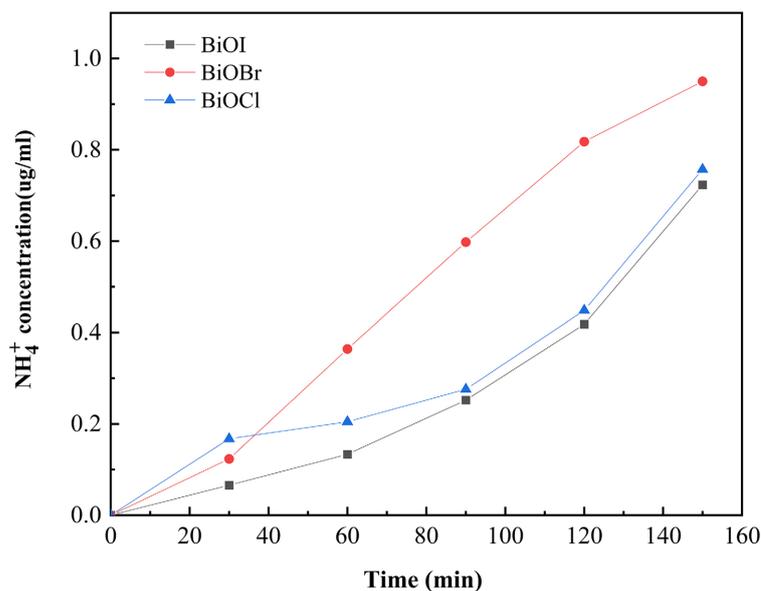


Figure 4. Nitrogen fixation performance of BiOX (X = Cl, Br, I)

图 4. BiOX (X = Cl、Br、I)的固氮性能

3.2. 不同 PVP 添加量的影响

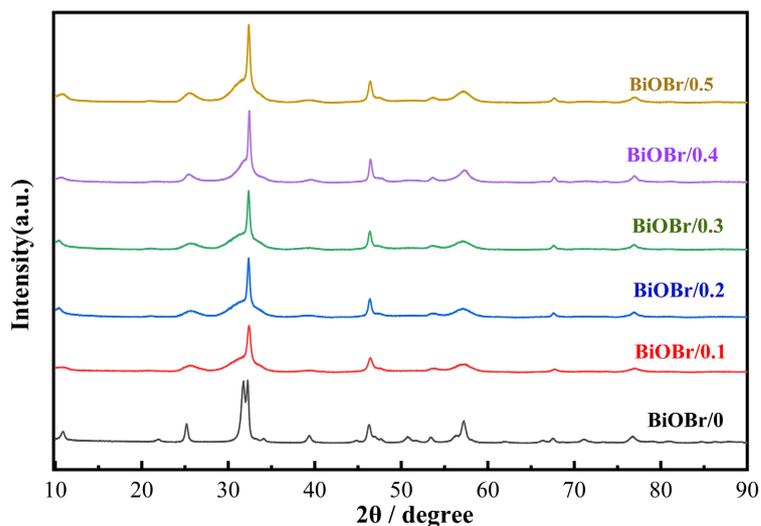


Figure 5. XRD patterns of BiOBr catalysts with different PVP additions

图 5. 不同 PVP 添加量的 BiOBr 催化剂 XRD 图谱

图 5 为 BiOBr/0、BiOBr/0.1、BiOBr/0.2、BiOBr/0.3、BiOBr/0.4、BiOBr/0.5 五组样品的 XRD 谱图。由图可知，加入不同 PVP 合成得到的五组催化剂在 11.9°、25.1°、31.7°、32.2°、39.3°和 57.1°处均出现衍

射峰, 与 BiOBr 晶体的(001)、(101)、(102)、(110)、(112)和(212)晶面正好对应, 也没有其他明显的杂峰, 说明 BiOBr 仍然为四方晶型结构。由图易知, 由于 PVP 的加入, 39.3°(112)晶面的峰型几乎被完全抑制。而且随着 PVP 的加入, 31.7°(102)晶面的峰型明显减弱, 32.2°(110)晶面的峰型愈发尖锐, 可以认为此时 BiOBr 有选择性地沿着(110)晶面生长。

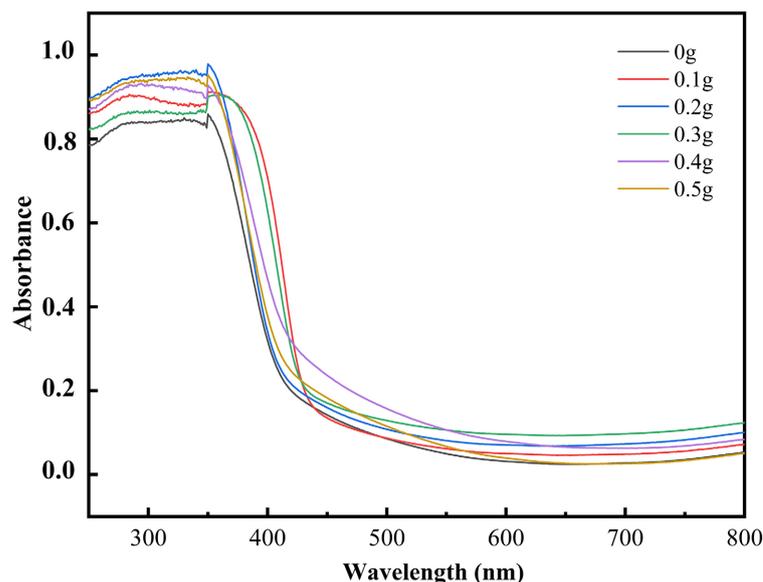


Figure 6. UV-Vis diffuse reflectance spectra of BiOBr with different PVP amounts
图 6. 不同 PVP 添加量的 BiOBr 的紫外 - 漫反射图

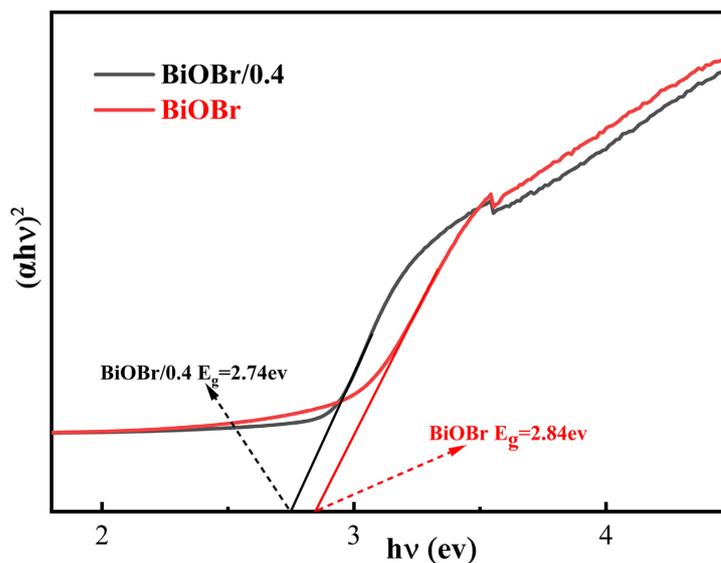


Figure 7. Plot of $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$
图 7. $(\alpha h\nu)^2$ - $h\nu$ 关系曲线

紫外 - 可见漫反射光谱(UV-vis DRS)可以用来研究光催化剂吸光性能。由图 6 可知, 不同 PVP 添加量的 BiOBr 催化剂出现不同的吸收光性能, 吸收光边界相差不大且主要集中在 400~430 nm。相比纯 BiOBr 催化剂, PVP 加入量不同的五组催化剂的最大吸收波长出现明显的红移, 吸收光范围向可见光波长范围

移动。结合图 6, 大约在 420~500 nm 波长范围内, 加入 0.4 g PVP 的 BiOBr 催化剂在可见光区表现出了更加优异的吸光性能。光催化剂的带隙能量可以由 Tauc plots 公式计算[14], 公式为 $\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^n/2$, BiOBr 的 n 值为 1/2, E_g 表示禁带宽度。由图 7 计算结果所示, 纯 BiOBr 样品的带隙能量为 2.84 eV, 加入 0.4 g PVP 的 BiOBr 样品的禁带宽度为 2.74 eV。该结果表明, 在溶剂热过程中加入 0.4 g PVP 进行辅助合成, 制得的 BiOBr/0.4 催化剂具备更小的禁带宽度, 其内部电子更容易被激发, 光催化固氮性能更加显著。

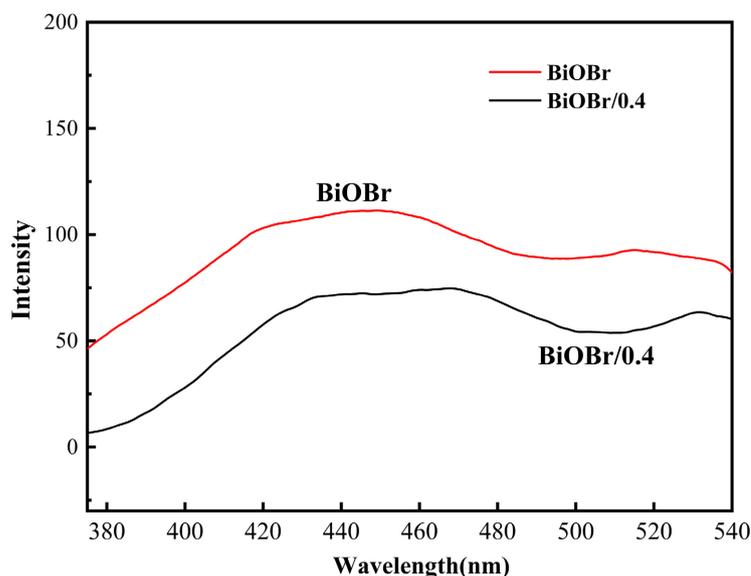


Figure 8. Photoluminescence spectra of BiOBr/0.4 and pure BiOBr

图 8. BiOBr/0.4 和纯 BiOBr 的光致发光图

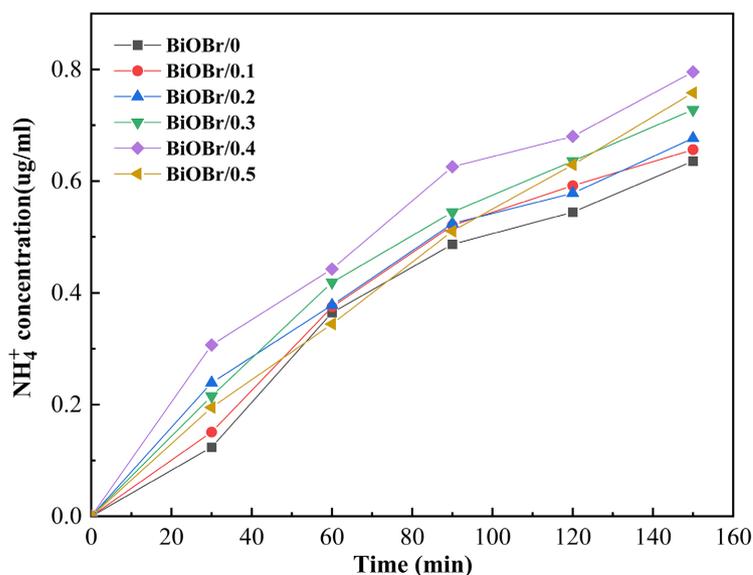


Figure 9. Nitrogen fixation plots of BiOBr with different PVP additions

图 9. 不同 PVP 添加量的 BiOBr 的固氮图

为了分析光催化剂内部电子和空穴的分离效率和电荷迁移率, 通常对样品进行光致发光光谱(PL)检测。通常情况下, PL 谱图的强度越大, 代表光生载流子复合率越高。光生载流子的复合率越高, 光催化

剂的固氮效率会越低。由图 8 易得, 加入 0.4 g PVP 的 BiOBr 样品在光致发光谱图中的峰强度明显低于纯 BiOBr 催化剂, 说明 BiOBr/0.4 催化剂内部光生载流子的复合程度明显被抑制, 电荷迁移效率也越高。

由图 9 可知, 加入 0.4 g PVP 的 BiOBr 样品展现出最佳的固氮性能。未加入 PVP 时, BiOBr 是由纳米片自组装形成的比表面积较小的毛绒微球[15], 随着 PVP 添加量的增加, BiOBr 纳米片的厚度减小, 降低了 BiOBr 的比表面积[16], 为固氮过程提供了更多光催化活性位点, 进而提升了固氮性能。因此加入 0.4 g PVP 的 BiOBr 催化剂表现出最优异的固氮效果。

3.3. 溶剂热温度的影响

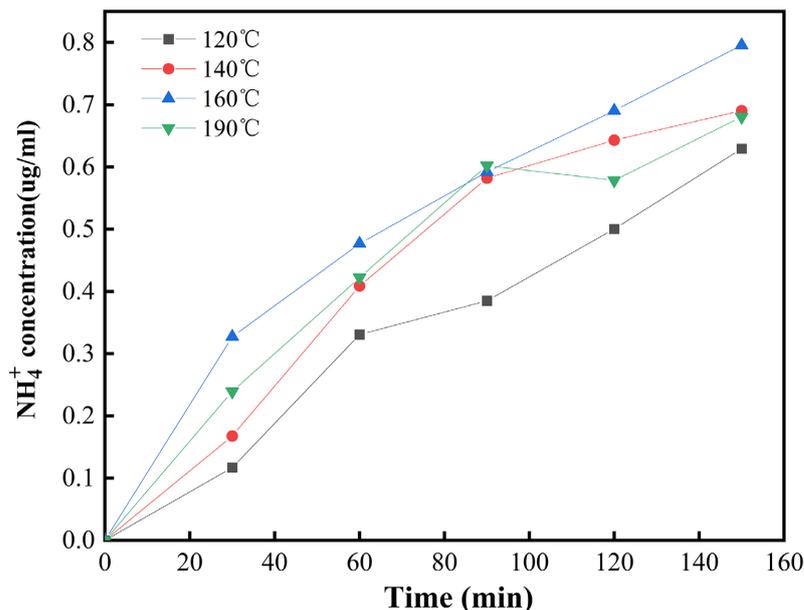


Figure 10. Nitrogen fixation performance of BiOBr/0.4 catalysts prepared at different solvothermal temperatures
图 10. 不同溶剂热温度制备的 BiOBr/0.4 催化剂的固氮性能

从图 10 可明显发现, 在 160°C 时, 加入 0.4 g PVP 的 BiOBr 表现出最好的固氮性能。以乙二醇作溶剂的溶剂热法合成 BiOBr 的温度一般在 120°C~180°C, 随着温度的升高, 反应物分子运动会愈发剧烈, 反应可以更加均匀地进行, 形成结晶度更高的 BiOBr 产物[17]。但是当温度升高至 190°C 时, 可能导致 BiOBr 晶体的生长速度过快, 出现晶体结构畸变等问题, 降低了晶体的完整性和对称性。同时当温度偏高时, BiOBr 分子之间的碰撞过于频繁, 可能会出现团聚的情况。因此 190°C 时 BiOBr 分子的固氮活性反而降低。

3.4. 硼氢化钠加入量的影响

采用 NaBH₄ 作还原剂通过化学还原法将部分 BiOBr 还原成金属 Bi, 改变 NaBH₄ 的加入量制备五组不同的 Bi/BiOBr 复合材料。如图 11 所示, 在 25.2°(101), 31.7°(102), 32.2°(110), 39.4°(112) 处仍然出现明显的 BiOBr 的特征衍射峰, 说明 BiOBr 仍然为四方晶型结构。加入 NaBH₄ 进行还原之后, 在 2θ = 27.2°、37.9°、48.7°、55.6° 处出现明显的金属 Bi 的特征衍射峰, 分别对应金属 Bi 的 (012)、(104)、(202)、(024) 晶面。说明加 NaBH₄ 后, 部分 BiOBr 被成功还原为金属 Bi 单质。而且由图 11 可知, NaBH₄ 的加入的量越多, Bi 金属在 (012) 晶面特征衍射峰的强度越大, 四方晶型 BiOBr 的 (102) 晶面和 (110) 晶面的峰强度逐渐减弱, 说明 NaBH₄ 的加入量对 BiOBr 的结构造成了影响。

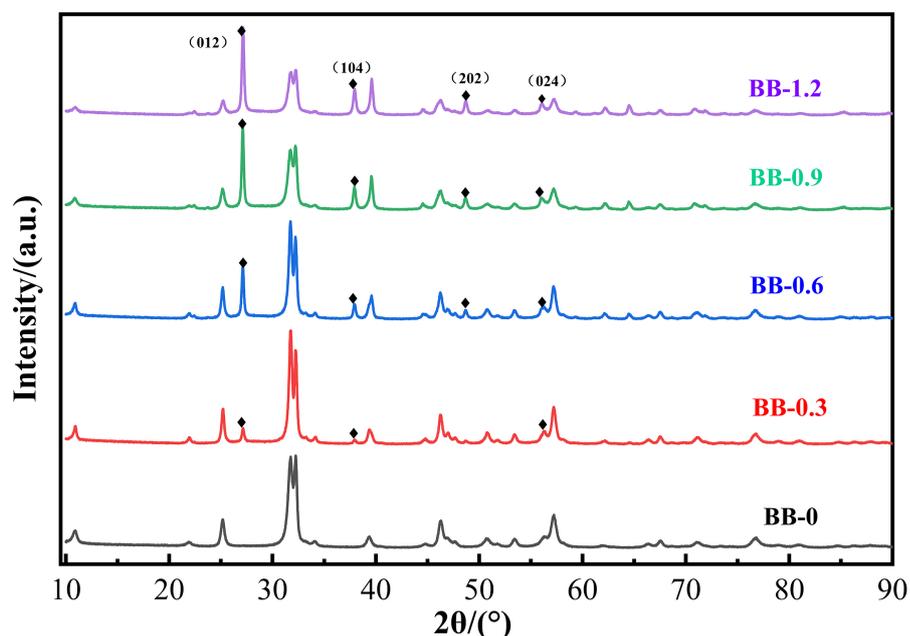


Figure 11. XRD patterns of Bi/BiOBr catalysts prepared with different NaBH₄ dosages

图 11. 不同 NaBH₄ 添加量制备的 Bi/BiOBr 催化剂的 XRD 图

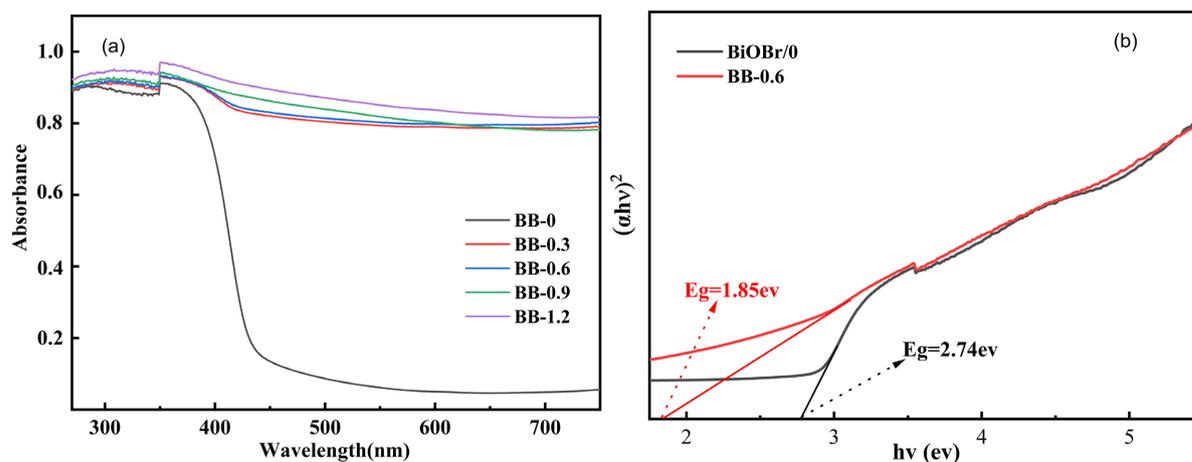


Figure 12. UV-Vis diffuse reflectance spectra of Bi/BiOBr catalysts prepared with different NaBH₄ dosages

图 12. 不同 NaBH₄ 添加量制备的 Bi/BiOBr 催化剂的紫外 - 漫反射图

从图 12 可明显发现波长在 380~700 nm 的可见光区, 相比纯 BiOBr 催化剂, Bi/BiOBr 复合材料的吸收边波长向长波方向明显地移动。而且在长波范围中, 复合材料的吸光性能明显更强。结合固氮结果得知, 加入 0.6 mmol NaBH₄ 的 Bi/BiOBr 复合材料固氮效果最佳。结合图 12, 相比于纯 BiOBr, 该 Bi/BiOBr 复合材料的禁带宽度明显减小, 表明该复合材料在可见光区域的光吸收能力显著增强。

由图 13, 随着 NaBH₄ 加入的量逐渐增多, Bi/BiOBr 复合材料的固氮性能也逐渐增强。当加入 NaBH₄ 的物质的量为 0.6 mmol 时, Bi/BiOBr 复合材料的固氮性能达到最好。但是继续增加 NaBH₄ 的量, 催化剂的固氮效率开始下降。结合图 11 的 XRD 检测结果可知, 当 NaBH₄ 的还原量大于 0.6 mmol 时, BiOBr 在(102)和(110)晶面的峰在一定程度上被抑制, 表明 BiOBr 的结构可能受到了影响[18], 最终导致固氮活性的减弱。

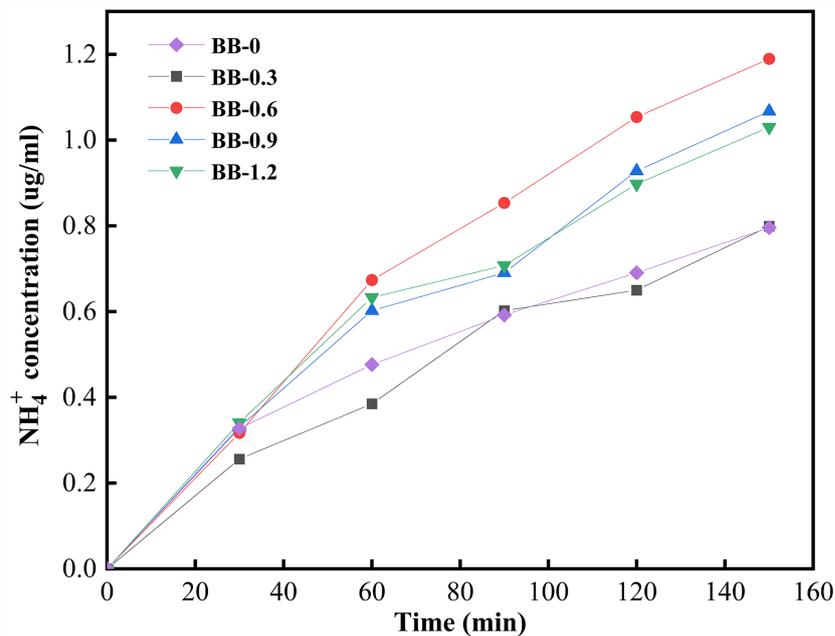


Figure 13. Nitrogen fixation performance of Bi/BiOBr catalysts prepared with different NaBH₄ dosages
图 13. 不同 NaBH₄ 添加量制备的 Bi/BiOBr 催化剂的固氮效果图

4. 结论

(1) BiOBr 的禁带宽度适中, 于可见光区有较强的吸光能力且催化剂内部光生载流子的复合率较低, 因此具备优异的光催化固氮性能。

(2) 溶剂热法制备 BiOBr 的过程中加入适量的 PVP 进行辅助合成, 不仅改变了 BiOBr 的形貌, 也减小了 BiOBr 的禁带宽度, 使 BiOBr 对可见光的吸收能力更强。当溶剂热温度为 160°C, PVP 的加入量为 0.4 g 时, BiOBr 的光催化固氮效果最好。反应进行到 150 min 时, 固氮效率为 6.332 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

(3) 当 BiOBr 与 NaBH₄ 的物质的量之比为 2:0.6 时, Bi/BiOBr 复合材料表现出最佳的固氮性能, 反应进行至 150 min 时, 固氮效率为 7.929 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

基金项目

国家级大学生创新创业训练计划项目(202512949005), 郑州师范学院大学生科研创新项目(2025003), 郑州师范学院大学生创新创业训练计划项目(DCY2024010)。

参考文献

- [1] 郭丽君, 杨红, 邵圣娟, 等. 光催化固氮催化剂性能提升策略分析[J]. 化学进展, 2024, 36(6): 939-948.
- [2] 孙涛, 孙添添, 鲁铭, 等. MXene 基复合材料的制备及其在光电催化合成氨中的应用[J]. 化学进展, 2024, 36(6): 904-913.
- [3] Kraeutler, B. and Bard, A.J. (1978) Heterogeneous Photocatalytic Preparation of Supported Catalysts. Photodeposition of Platinum on Titanium Dioxide Powder and Other Substrates. *Journal of the American Chemical Society*, **100**, 4317-4318. <https://doi.org/10.1021/ja00481a059>
- [4] Ovoshchnikov, D.S., Donoeva, B.G. and Golovko, V.B. (2014) Visible-Light-Driven Aerobic Oxidation of Amines to Nitriles over Hydrrous Ruthenium Oxide Supported on TiO₂. *ACS Catalysis*, **5**, 34-38. <https://doi.org/10.1021/cs501186n>
- [5] Wei, Y.X., Jiang, W.J., Liu, Y., Bai, X., Hao, D. and Ni, B. (2022) Recent Advances in Photocatalytic Nitrogen Fixation and Beyond. *Nanoscale*, **14**, 2990-2997. <https://doi.org/10.1039/d2nr00198e>
- [6] Wang, Z., Huang, Y., Chen, L., Chen, M., Cao, J., Ho, W., et al. (2018) *In Situ* G-C₃N₄ Self-Sacrificial Synthesis of a

- G-C₃N₄/LaCO₃OH Heterostructure with Strong Interfacial Charge Transfer and Separation for Photocatalytic NO Removal. *Journal of Materials Chemistry A*, **6**, 972-981. <https://doi.org/10.1039/c7ta09132j>
- [7] 王蓉, 祝愿, 黄润逸, 等. 溴氧化铋(BiOBr)光催化剂的制备与改性研究进展[J]. 河南科技, 2024, 51(20): 91-94.
- [8] 李晓晖, 彭冬, 袁小亚, 等. 卤氧化铋光催化剂改性的研究进展及应用[J]. 装备环境工程, 2020, 17(8): 85-90.
- [9] 薛超瑞, 李洋森, 黄蕊蕊, 等. BiOBr/Bi 复合光热粉体的制备及其界面光热驱动水蒸发性能[J]. 复合材料学报, 2022, 39(7): 3271-3280.
- [10] 汪晓凤, 段芳, 陈明清. Bi/BiOI 复合光催化剂的原位生成及其可见光催化性能[J]. 应用化工, 2016, 45(4): 672-676.
- [11] 贾雯, 袁小亚, 冯紫娟, 等. 一锅法合成缺陷型 Bi/BiOBr 纳米复合材料及其可见光驱动去除水体六价铬离子和有机染料的研究[J]. 材料导报, 2021, 35(24): 32-40.
- [12] Yu, Q.Q., Chen, J.Y., Li, Y.X., Wen, M., Liu, H., Li, G., *et al.* (2020) *In-Situ* Decoration of Metallic Bi on BiOBr with Exposed (110) Facets and Surface Oxygen Vacancy for Enhanced Solar Light Photocatalytic Degradation of Gaseous N-Hexane. *Chinese Journal of Catalysis*, **41**, 1603-1612. [https://doi.org/10.1016/s1872-2067\(19\)63496-0](https://doi.org/10.1016/s1872-2067(19)63496-0)
- [13] 陈雪, 王夏伟, 吴义婷, 等. 基于 SDS 临界胶束浓度调控 BiOBr 合成及其光催化降解头孢拉定研究[J]. 三峡大学学报(自然科学版), 2024, 46(2): 106-112.
- [14] 王集锦, 普文冉, 马骏, 等. 紫外可见漫反射光谱和 Tauc plot 方法分析无机 Ruddlesden-Popper 钙钛矿带隙[J]. 大学物理实验, 2022, 35(4): 13-16.
- [15] 高占尧, 薛瑞阳, 巩雪松, 等. 乙二醇条件下球状结构 BiOBr 的形成机理及光催化性能研究[J]. 化工新型材料, 2023, 51(8): 159-162.
- [16] 高占尧, 李慧敏, 丁涛, 等. 聚乙烯吡咯烷酮辅助合成溴氧化铋花状微球及其光催化性能的研究[J]. 化工新型材料, 2021, 49(6): 258-261.
- [17] Jiang, A., Chen, P., Liao, J., Ma, Y., Ai, W., Dong, X., *et al.* (2025) Constructing Dual-Channel Carrier Transport in AgBr/BiOBr/Ag₃PO₄ Heterojunctions for Enhanced Photocatalytic NO Removal. *Applied Surface Science*, **681**, Article ID: 161556. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.161556>
- [18] Shang, J., Hao, W., Lv, X., Wang, T., Wang, X., Du, Y., *et al.* (2014) Bismuth Oxybromide with Reasonable Photocatalytic Reduction Activity under Visible Light. *ACS Catalysis*, **4**, 954-961. <https://doi.org/10.1021/cs401025u>