

SnS₂/BiOBr 复合光催化剂的制备 及其光催化性能研究

丁世环¹ 徐聪聪² 鹿媛铮²

(1.重庆能源职业学院石油天然气工程系,重庆 402260;2.重庆大学化学化工学院,重庆 401331)

摘 要 结合水热法和沉淀法成功制备了核壳结构的 SnS₂/BiOBr 复合光催化剂。通过 X 射线衍射仪、红外光谱仪、扫描电镜、能谱和荧光光谱等手段对样品的物相组成、形貌和光吸收性质等进行表征,并在可见光下催化降解甲基橙作为探针来评价所合成样品的光催化活性。结果表明:SnS₂ 能有效提高 BiOBr 光催化性能,SnS₂/BiOBr 在可见光下光照 100min 降解率达到 77%,活性优于 BiOBr 或 SnS₂。此外,SnS₂/BiOBr 复合光催化剂稳定性高,重复使用性能良好。

关键词 SnS₂/BiOBr 复合光催化剂,可见光,p-n 异质结,甲基橙

Preparation and property of SnS₂/BiOBr composite photocatalyst

Ding Shihuan¹ Xu Congcong² Lu Yuanzheng²

(1.Department of Petroleum Engineering,Chongqing Energy College,Chongqing 402260;
2.College of Chemistry and Chemical Engineering,Chongqing University,Chongqing 401331)

Abstract SnS₂/BiOBr composite photocatalysts were successfully synthesized by coupling hydrothermal method with precipitation method. XRD, FT-IR, SEM, EDS and PL were applied to investigate the structure, morphology and optical absorption properties of samples. The photocatalytic degradation of methyl orange was selected as a probe to evaluate the photocatalytic activity of samples under visible light. The results confirmed that SnS₂ improved the photocatalytic performance of BiOBr effectively. The degradation rate of methyl orange was 77% in 100 minutes with SnS₂/BiOBr under visible light irradiation, which was better than that with pure BiOBr or SnS₂. Furthermore, SnS₂/BiOBr exhibited high stability and good repeatability.

Key words SnS₂/BiOBr composite photocatalyst, visible light, p-n heterojunction, methyl orange

目前利用光催化氧化技术解决环境污染问题具有高效、节能和无二次污染等优点,已成为环境保护科学的一个研究热点^[1]。BiOBr 作为一种新型的 p 型可见光催化剂,因其独特的电子结构、良好的光学性能和光催化性能引起了人们的重视^[2-4]。然而纯 BiOBr 光催化剂由于光生载流子易复合从而限制了其在实际降解废水污染物中的应用。目前,有关优化 BiOBr 光催化活性的研究主要包括半导体复合、离子掺杂、负载贵金属和表面改性等方面^[5-8]。

SnS₂ 是一种带隙约为 2.18~2.44eV 的 n 型半导体材料,对紫外光及可见光都具有较强的吸收,且 SnS₂ 在酸性和中性水溶液中可以稳定存在、在空气中有很好的抗氧化性和稳定性,是一种很有前景的可见光响应光催化剂^[9-11]。根据文献报道将 p 型半导体与 n 型半导体复合,构筑形成的异质结复合材

料光催化效果高于单一的半导体材料。BiOBr 和 SnS₂ 具有交错的能带位置,将这两者复合能使 BiOBr 的光吸收范围扩大且能有效抑制其载流子的复合,提高 BiOBr 的光催化活性。尽管 Qiu 等^[12]研究了片状 BiOBr 与片状 SnS₂ 形成复合材料的光催化活性,但是关于 BiOBr 与球形 SnS₂ 形成的核壳结构尚未见报道。

本研究采用两步法首次制得核壳结构的 SnS₂/BiOBr 纳米复合材料,对其形貌和结构进行了表征,通过可见光降解甲基橙来研究其光催化性质,并对该复合材料提高 BiOBr 光催化性能的机理进行了分析。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

四氯化锡、柠檬酸、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、硫

基金项目:重庆市自然科学基金重点项目(CSTC2015jcyjBX0015)

作者简介:丁世环(1983-),女,硕士,讲师,主要从事新型材料的制备和研究。

代乙酰胺、硝酸铋、溴化钠、乙二醇甲醚、乙醇,上述试剂均为分析纯。

X 射线衍射仪(XRD,Dmax 2200 X 型),日本理学公司;红外光谱仪(FT-IR,5DXFT-IR 型),美国 Nicolet 仪器公司;扫描电镜(SEM,QUANTA250 型),美国 FEI 公司;双光束紫外可见分光光度计(UV-Vis DRS,TU-1901 型),北京普析通用仪器有限责任公司;荧光光谱仪(PL,F-7000 型),日本日立公司;氙灯光源(CEL-HXF3000 型 300W, $\lambda > 400\text{nm}$),北京中教金源科技有限公司;电热恒温鼓风干燥箱,上海齐欧科学仪器有限公司。

1.2 $\text{SnS}_2/\text{BiOBr}$ 复合光催化剂的制备

SnS_2 的制备:称取 3mmol $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、3mmol 柠檬酸及 0.2g PVP 于烧杯中,加入 35mL 去离子水,充分搅拌溶解后加入 6mmol 硫代乙酰胺,立即将混合液转移到 50mL 反应釜内,在 160°C 烘箱中反应 12h。自然冷却后,用去离子水和乙醇多次洗涤得到的棕黄色沉淀, 80°C 下干燥 6h 既得 SnS_2 样品。

$\text{SnS}_2/\text{BiOBr}$ 复合光催化剂的制备:称取 0.2mmol 上述合成的 SnS_2 样品加入到装有 30mL 去离子水的烧杯中,超声 30min 后向烧杯中依次加入 10mL 溶解有 1mmol $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的乙二醇甲醚和 10mL 溶解有 1mmol NaBr 的乙二醇甲醚,在磁力搅拌下充分反应 2h,将得到的沉淀洗涤干燥即为 $\text{SnS}_2/\text{BiOBr}$ 复合光催化剂。

1.3 光催化降解实验

以甲基橙(MO)为目标降解物,对实验所制备的样品进行光催化性能测试。室温下,取 10mg/L 的甲基橙溶液 100mL 置于烧杯中,加入 50mg 样品,在暗处搅拌吸附 1h 达到吸附平衡后,用 300W 氙灯光源($\lambda > 400\text{nm}$)照射,保持灯与液面距离为 10cm,反应过程中每隔 20min 取样,离心分离后取上清液,用 UV-Vis DRS 测试在 464nm 处的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 SnS_2 、 BiOBr 和 $\text{SnS}_2/\text{BiOBr}$ 复合光催化剂的 XRD 谱图。由图可知, SnS_2 在 $2\theta = 15.0^\circ$ 、 28.2° 、 32.1° 和 49.9° 等处的特征峰与四方晶系 SnS_2 的标准卡片(PDF # 23-0677)相一致; BiOBr 在 $2\theta = 10.9^\circ$ 、 25.1° 、 31.7° 、 32.2° 和 57.1° 等处的特征峰与四方晶系 BiOBr 的标准卡片(PDF # 09-0393)相吻合。但是由于 $\text{SnS}_2/\text{BiOBr}$ 复合光催化剂中 SnS_2 的量较少,因此 SnS_2 的衍射峰较弱,且在复合光催

剂中未发现其它杂质峰,这表明复合光催化剂是由六方晶系的 SnS_2 和四方晶系的 BiOBr 组成的,且在制备过程两者之间不会发生化学反应。

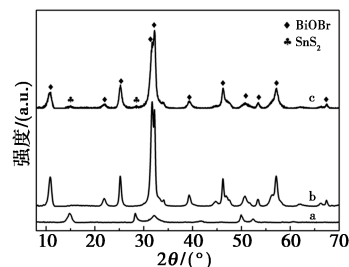


图 1 SnS_2 (a)、 BiOBr (b) 和 $\text{SnS}_2/\text{BiOBr}$ (c) 复合光催化剂的 XRD 谱图

2.2 FT-IR 分析

SnS_2 、 BiOBr 和 $\text{SnS}_2/\text{BiOBr}$ 复合光催化剂的 FT-IR 谱图见图 2。由图可知, BiOBr 的 FT-IR 谱图中, 3423cm^{-1} 处的宽吸收峰和 1618cm^{-1} 处的吸收峰为羟基的伸缩振动峰和弯曲振动峰, 517cm^{-1} 处为 Bi—O 键的对称伸缩振动峰,这是 BiOBr 的特征峰。 SnS_2 的 FT-IR 谱图中,在 2948、1654 和 1290cm^{-1} 分别为 $-\text{CH}_2-$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}-\text{N}$ 的伸缩振动峰,这些峰归属于 PVP 的特征峰,而 553cm^{-1} 处为 Sn—S 键的伸缩振动峰,这表明 $\text{SnS}_2/\text{BiOBr}$ 复合光催化剂中含有少量的 PVP。 $\text{SnS}_2/\text{BiOBr}$ 复合光催化剂中能明显观察到 Bi—O 键的特征吸收峰以及 PVP 的特征吸收峰,但是由于 SnS_2 的含量较少,因此难以从 FT-IR 光谱图中显现,这与 XRD 结果相符合。

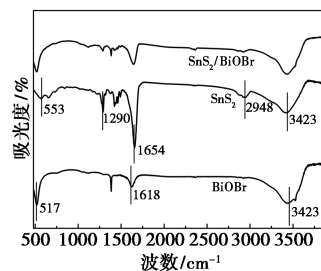


图 2 SnS_2 、 BiOBr 和 $\text{SnS}_2/\text{BiOBr}$ 复合光催化剂的 FT-IR 谱图

2.3 SEM 和 EDS 分析

BiOBr 、 SnS_2 、 $\text{SnS}_2/\text{BiOBr}$ 复合光催化剂的 SEM 图和 $\text{SnS}_2/\text{BiOBr}$ 光催化剂的 EDS 谱图见图 3。从图 3(a)可知,单一的 SnS_2 是由粒径约为 $2\mu\text{m}$ 的球形颗粒组成。从图 3(b)可见,单一的 BiOBr 是由不规则的细小片状组成。从图 3(c)可见,球形表面被细小的片状所包裹,这是由于 BiOBr 生长在

SnS₂ 球形表面造成的,从而形成了一种特殊的壳核结构。从图 3(d)可见,光催化剂主要由 O、Bi、Br、Sn 及 S 元素组成,且 $n(\text{Bi}):n(\text{Br})=1.18$; $n(\text{S}):n(\text{Sn})=2.07$; $n(\text{Sn}):n(\text{Bi})=0.18$,这些比值与理论相接近,进一步说明复合催化剂制备成功。

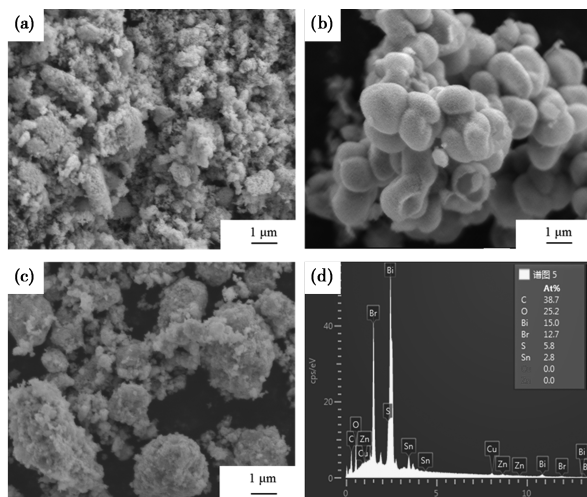


图 3 BiOBr(a)、SnS₂(b)、SnS₂/BiOBr(c)复合光催化剂的 SEM 图和 SnS₂/BiOBr 复合光催化剂的 EDS 谱图(d)

2.4 UV-Vis DRS 分析

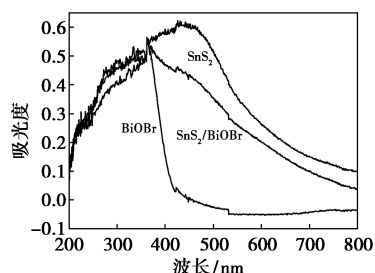


图 4 BiOBr、SnS₂ 和 SnS₂/BiOBr 复合光催化剂的 UV-Vis DRS 光谱图

BiOBr、SnS₂ 和 SnS₂/BiOBr 复合光催化剂的 UV-Vis DRS 光谱图见图 4。由图可知,SnS₂ 在可见光范围内均有吸收,而 BiOBr 对光的吸收被限制在近可见光范围内,但是 BiOBr 与 SnS₂ 复合后,SnS₂/BiOBr 复合光催化剂的带边吸收发生变化,其在可见光范围内的吸收强度明显增强。同时利用公式(1)可计算得到不同样品的带隙能^[6]。

$$ahv = A(hv - E_g)^{n/2} \quad (1)$$

式中, a 为吸收系数, $L/(g \cdot cm)$; h 为普朗克常数, $eV \cdot s$; v 为光频率, s^{-1} ; A 为常数; E_g 为带隙值, eV ; n 为跃迁形式(若为 p 型半导体,则 $n=4$;若为 n 型半导体,则 $n=1$)。由于 BiOBr 是 p 型半导体,因此 $n=4$; SnS₂ 为 n 型半导体, $n=1$ 。通过计算 SnS₂、BiOBr 和 SnS₂/BiOBr 的带隙值分别为 2.15、2.85 和 2.25 eV。

为了估算 BiOBr 和 SnS₂ 价带和导带的位置,采用式(2)~(3)进行计算^[13]:

$$E_{VB} = X - E^e + 0.5E_g \quad (2)$$

$$E_g = E_{VB} - E_{CB} \quad (3)$$

式中, X 为半导体的电负性(BiOBr 的 $X=6.18 eV$, SnS₂ 的 $X=5.47 eV$), E^e 为相对于氢电位的电子自由能(约 4.5 eV), eV ; E_g 是半导体的禁带宽度, eV ; E_{VB} 和 E_{CB} 分别为半导体的价带能和导带能, eV 。经计算得到 BiOBr 的价带顶和导带底分别是 3.10 和 0.25 eV, 而 SnS₂ 则为 2.04 和 -0.11 eV。

2.5 PL 分析

PL 谱图中的衍射峰是光生载流子结合时产生的,因此 PL 谱图中光强越低,说明催化剂中的光生载流子的复合率就越低。图 5 为 BiOBr 和 SnS₂/BiOBr 在最大激发波长为 350 nm 处的 PL 谱图。由图可知,BiOBr 在 450 nm 左右的峰吸收强度明显比 SnS₂/BiOBr 复合光催化剂强。这表明 BiOBr 与 SnS₂ 复合后被光激发产生的电子空穴对明显受到抑制,也就是说复合样品有利于光生电子空穴对的分离。

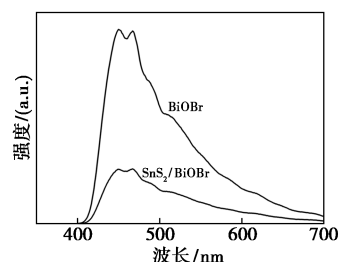


图 5 BiOBr 和 SnS₂/BiOBr 复合光催化剂的 PL 谱图

2.6 光催化性能评价

2.6.1 光催化降解性能分析

催化剂对甲基橙溶液可见光催化降解效率的影响见图 6。由图可知,在可见光下甲基橙自身的降解可以忽略不计,BiOBr 和 SnS₂ 均对甲基橙有一定的降解活性,可见光照射 100 min 的降解率分别为 55% 和 41%;而 SnS₂/BiOBr 复合光催化剂的降解率达到 77%。SnS₂/BiOBr 复合光催化剂光催化活性的提升主要归因于 SnS₂/BiOBr 复合材料形成了

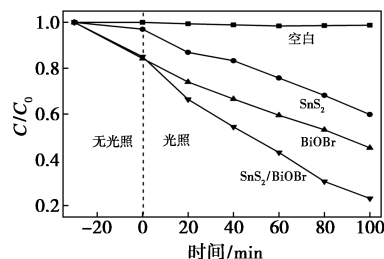


图 6 催化剂对甲基橙溶液可见光催化降解效率的影响

p-n 异质结,这种异质结能够增强 BiOBr 对可见光的吸收、减小 BiOBr 的禁带宽度以及能够降低光生载流子的复合率,从而提高光催化活性。

2.6.2 稳定性分析

对 $\text{SnS}_2/\text{BiOBr}$ 复合光催化剂进行光催化稳定性测试,结果见图 7。由图可知, $\text{SnS}_2/\text{BiOBr}$ 复合光催化剂重复使用 3 次后,降解率由原来的 77% 变为 70%,这可能是由于洗涤后仍有部分残留的甲基橙附着在其表面造成的,通过对 3 次循环使用前后的 $\text{SnS}_2/\text{BiOBr}$ 复合光催化剂进行 XRD 表征,发现使用前后其物相组成没有明显变化,这表明 $\text{SnS}_2/\text{BiOBr}$ 复合光催化剂能够多次重复使用且稳定性高。

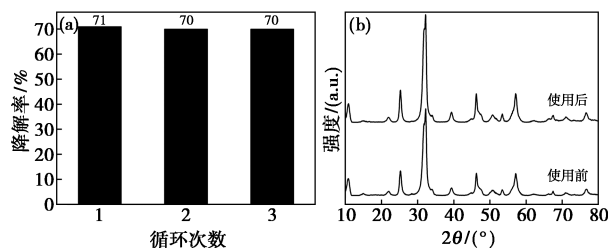


图 7 $\text{SnS}_2/\text{BiOBr}$ 复合光催化剂在可见光下降解甲基橙溶液的循环实验(a)和重复使用前后的 XRD 谱图(b)

2.6.3 光催化实验机理分析

UV-Vis DRS 及 PL 分析结果证实 BiOBr 和 SnS_2 二者的能带结构能很好地匹配形成 p-n 异质结,形成的复合光催化剂不仅拓宽了 BiOBr 的可见光区波长范围,也能有效提高量子效率。因此提出了 $\text{SnS}_2/\text{BiOBr}$ 复合光催化剂的催化机理。在相互接触之前, SnS_2 的导带和价带电势分别为 -0.11 和 2.04 eV,而 BiOBr 分别为 0.25 和 3.10 eV,说明 SnS_2 和 BiOBr 属于交错型的能带位置结构。当它们形成复合材料后, SnS_2 和 BiOBr 的导带或价带发生偏移直至两者费米能级达到平衡形成新的能带结构。在可见光下 BiOBr 和 SnS_2 均可被激发产生光电子空穴对,在内建电场的作用下电子转移到 BiOBr 与吸附在表面的 O_2 、 H_2O 等发生反应生成 $\cdot\text{OH}$ (羟基自由基),同时 h^+ (空穴)聚集在 SnS_2 表面也可以直接氧化甲基橙,因此 SnS_2 和 BiOBr 形成 p-n 异质结后能够有效地分离电子和空穴,阻止了电子和空穴的再复合,从而提高了复合材料的光催化活性。

3 结论

采用水热法合成 SnS_2 微球,在此基础上,首次通过沉淀法成功将 BiOBr 纳米片沉积在 SnS_2 表面

形成核壳结构,从而成功制备了 $\text{SnS}_2/\text{BiOBr}$ 复合光催化剂。光催化实验表明 $\text{SnS}_2/\text{BiOBr}$ 复合光催化剂对甲基橙具有良好的去除效果,这主要归因于: BiOBr 与 SnS_2 复合后改变了其光吸收性质,同时形成的 p-n 异质结能够有效抑制光生电子空穴对的复合,从而提高了 BiOBr 的光催化活性。循环回收实验表明 $\text{SnS}_2/\text{BiOBr}$ 复合光催化剂较稳定,重复使用性能较好,有望用于有机污染物废水的处理。

参考文献

- [1] Luo B, Liu G, Wang L. Recent advances in 2D materials for photocatalysis[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(13): 6904-6920.
- [2] Cheng H, Huang B, Dai Y. Engineering BiOX (X=Cl, Br, I) nanostructures for highly efficient photocatalytic applications[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(4): 2009-2026.
- [3] 姬磊, 王浩人, 于瑞敏. p-n 异质结型光催化剂 BiOBr/ NaBiO_3 的制备与可见光催化活性[J]. *高等学校化学学报*, 2014, 35(10): 2170-2176.
- [4] Xu J, Li L, Guo C, et al. Removal of benzotriazole from solution by BiOBr photocatalysis under simulated solar irradiation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 221: 230-237.
- [5] Xia J, Ji M, Li W, et al. Synthesis of erbium ions doped BiOBr via a reactive ionic liquid with improved photocatalytic activity[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016, 489: 343-350.
- [6] Chen J, Zhong J, Li J, et al. Effects of the molar ratio on the photo-generated charge separation behaviors and photocatalytic activities of $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ -BiOBr composites[J]. *Solid State Sciences*, 2016, 60(Supplement C): 11-16.
- [7] Song X L, Mu K, Wang C H. Effect of surface phase transition and Pt loading of BiOBr nanosheets on synergistic photocatalysis[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2014, 30(7): 1609-1615.
- [8] 鲍玥, 周旻昀, 邹骏华, 等. $\text{C}_3\text{N}_4/\text{BiOBr}$ 复合可见光催化剂的性能及其作用机制[J]. *环境科学*, 2017, 38(5): 2182-2190.
- [9] Umar A, Akhtar M S, Dar G N, et al. Visible-light-driven photocatalytic and chemical sensing properties of SnS_2 nanoflakes[J]. *Talanta*, 2013, 114(10): 183-190.
- [10] 范英华, 雒琴, 刘桂霞, 等. SnS_2 纳米材料的水热合成及光催化性质[J]. *无机化学学报*, 2014, 30(3): 627-632.
- [11] Xue L, Shen C, Zheng M, et al. Hydrothermal synthesis of graphene-ZnS quantum dot nanocomposites[J]. *Materials Letters*, 2011, 65(2): 198-200.
- [12] Qiu F, Li W, Wang F, et al. In-situ synthesis of novel Z-scheme $\text{SnS}_2/\text{BiOBr}$ photocatalysts with superior photocatalytic efficiency under visible light[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2016, 493: 1-9.
- [13] Cui W, An W, Liu L, et al. Synthesis of CdS/BiOBr composite and its enhanced photocatalytic degradation for Rhodamine B[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 319: 298-305.

收稿日期: 2018-05-31