

Tb 掺杂 BiOCl 光催化剂的制备 及其光催化性能研究

李晓芳¹ 郭宇煜² 张煜星¹ 黄凤萍² 赵冬冬¹ 李 鑫¹

(1. 西京学院, 西安 710123; 2. 陕西科技大学, 西安 710021)

摘 要 以五水合硝酸铋、氯化钾、六水合硝酸铈、乙二醇为原料, 采用溶剂热法成功制备 Tb 掺杂氯氧化铋 (BiOCl) 光催化剂。利用 X 射线粉末衍射仪、扫描电子显微镜、紫外-可见-近红外光谱仪对样品进行了表征, 同时研究了 Tb 掺杂量对 Tb/BiOCl 光催化性能的影响, 探讨了其可能的光催化机理。结果表明: 掺杂 Tb 可以使 BiOCl 禁带宽度收窄, 同时将光响应区域部分扩展为可见光区; 掺杂 Tb 可以有效地捕捉被激发的电子, 从而使降电子和空穴复合的几率减小, Tb 掺杂量为 1% (摩尔分数) 的 Tb/BiOCl 光催化剂表现出最佳的光催化性能, 可见光照射 120min 后对甲基橙降解率达到了 75%, 光催化循环实验进行 5 次后, 光催化剂的稳定性仍较高。

关键词 铋, 氯氧化铋, 溶剂热法, 光催化

Preparation, property and mechanism of Tb/BiOCl photocatalyst

Li Xiaofang¹ Guo Yuyu² Zhang Yuxing¹ Huang Fengping² Zhao Dongdong¹ Li Xin¹

(1. Xijing University, Xi'an 710123; 2. Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021)

Abstract Terbium (Tb) doped BiOCl photocatalyst was successfully prepared by solvothermal method using bismuth nitrate pentahydrate, potassium chloride, terbium nitrate hexahydrate and ethylene glycol as raw materials. The samples were characterized by XRD, SEM, and DRS. The effect of Tb doping amount on the photocatalytic activity of BiOCl was studied and the possible photocatalytic mechanism was also discussed. The results showed that the doped Tb can effectively narrow the band gap of BiOCl and extended the light response region to visible light region. Doped Tb can effectively capture the excited electrons, thus reducing the probability of photo-generated electrons and holes recombination. Tb/BiOCl photocatalyst with 1% (mole fraction) Tb doping showed the best photocatalytic performance. After 120min visible light irradiation, the degradation rate of methyl orange reached 75%. After five photocatalytic cycles, the stability of photocatalyst was still high.

Key words terbium, BiOCl, solvothermal method, photocatalysis

近年来, 氯氧化铋 (BiOCl) 受到越来越多的关注, 由于其独特的二维层状结构以及其内部构筑了强的内电场作用, 使得光生电子与空穴在强内部电场的作用下可以达到有效的分离^[1-2], 因此 BiOCl 比 TiO₂ 具有更高的光催化效率。但由于 BiOCl 光吸收边靠近紫外光区, 在可见光区吸收太弱, 因此其对光的利用效率低。另外, BiOCl 禁带宽度过大 (3.2~3.6 eV)^[3-4], 光生电子和空穴激发困难, 导致其应用受到很大的限制。

稀土元素很早就成功应用于光催化剂改性领域。例如 La 掺杂 TiO₂^[5], Pr 掺杂 TiO₂^[6], Er 掺杂

ZnO^[7], La、Nd、Sm 掺杂 ZnO^[8], Y 掺杂 C₃N₄^[9]。稀土元素的引入不仅可以扩大光催化剂对光的响应范围, 而且可使光催化剂带隙收窄。多项研究结果证实稀土元素成功掺杂在改性铋系光催化剂中, 例如 Gd 掺杂 β -Bi₂O₃^[10], Er 掺杂 Bi₂₄O₃₁Br₁₀^[11], La 掺杂 Bi₂MoO₆^[12], Nd 掺杂 BiFeO₃^[13], Eu 掺杂 Bi₂S₃^[14]。但是目前使用稀土元素对 BiOCl 进行改性的研究较少。

本研究通过一步溶剂热法制备稀土 Tb/BiOCl 光催化剂, 并使用甲基橙为目标降解物、对其光催化性能及光催化稳定性进行研究, 并对其可能的光催

化机理进行探讨。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

五水合硝酸铋 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、氯化钾(KCl)、六水合硝酸铽 $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、乙二醇、无水乙醇,均为分析纯,国药集团;蒸馏水,实验室自制。

X射线粉末衍射仪(XRD,D/max2200PC型),美国 Rigaku;场发射扫描电子显微镜[SEM,Hita-chi S-4800型,内装X射线能谱仪(EDAX)],日本日立公司;;紫外-可见-近红外光谱仪(Cary 5000型),美国 Agilent;紫外-可见分光光度计(UV-Vis,Cary 3500型),美国 Agilent;光化学反应器,上海嘉鹏科技有限公司。

1.2 Tb/BiOCl 光催化剂的制备

取 17mL 乙二醇置于烧杯,加入 0.28g KCl,搅拌直至形成澄清透明溶液,记作 A 溶液。取 17mL 乙二醇置于三口烧瓶中,加入 0.97g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,机械搅拌直至形成澄清透明溶液,记作 B 溶液。将 A 溶液逐滴加入 B 溶液,滴加完成后继续剧烈搅拌 30min,加入不同量的 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Tb 摩尔分数分别为 0.1%,0.5%,1%,2%,5%),空白样品不加 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,放入超声波清洗器中,在 40kHz 超声波下清洗 15min;停止超声振荡,将溶液转入 40mL 不锈钢特氟龙内衬反应釜中,密封后放入烘箱中于 180℃ 保温 9h;反应釜自然冷却至室温,倒掉反应釜中液体,收集固体沉淀,用去离子水、乙醇分别洗涤 3 次,于 80℃ 干燥 12h。

1.3 Tb/BiOCl 光催化剂性能评价

配制质量浓度 10mg/L 的甲基橙水溶液,取 30mL 甲基橙水溶液置于石英玻璃反应器中,加入 30mg Tb/BiOCl 光催化剂,放入暗室中超声分散 60min,以达到吸附-脱附平衡。开启氙灯,其功率为 500W(滤光片波长为 420nm),每隔 15min 取 3mL 悬浮液,以 8000r/min 转速离心后取上清液,测定甲基橙降解率。甲基橙降解率计算方法见式(1):

$$\text{降解率} = [(C_0 - C_t)/C_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中, C_0 为甲基橙初始质量浓度,mg/L; C_t 为 t 时刻甲基橙质量浓度,mg/L。

2 结果与讨论

2.1 Tb/BiOCl 光催化剂的结构及表观形貌分析

2.1.1 XRD 表征

图 1 为 Tb 掺杂量不同的 Tb/BiOCl 样品的

XRD 谱图及其局部放大图。由图可知:Tb/BiOCl 样品的物相组成主要为四方相 BiOCl(JCPDS No. 06-0249),各衍射峰形状比较尖锐且强度都较强,说明制备的 Tb/BiOCl 样品结晶度良好;随着 Tb 掺杂量的增大,在衍射角 $2\theta=32.5^\circ$ 的(110)晶面衍射峰有所增强,推测 Tb 的掺杂可能会诱导 BiOCl 沿(110)晶面生长。XRD 谱图中并没有出现其他物质的衍射峰,说明制备的 Tb/BiOCl 样品中不含其他杂质成分。Tb 掺杂量不同的 Tb/BiOCl 样品中没有出现 Tb 元素的衍射峰,但是从 XRD 局部放大图[见图 1(b)]中可以观察到,随着 Tb 掺杂量的增加,样品的衍射峰稍向右偏移(高衍射角方向)。这是由于有部分 Tb 原子进入了 BiOCl 晶格,导致原晶体结构出现了缺陷,并形成新的固溶体结构。由 Bragg 定律可知:

$$d_{hkl} = \lambda / 2\sin 2\theta \quad (2)$$

式中, d_{hkl} 为晶面间距,nm; λ 为 X 射线波长,nm; θ 为(hkl)晶面对应的 XRD 衍射角, $^\circ$ 。

由于 Tb^{3+} 离子半径(0.092nm)小于 Bi^{3+} 离子半径(0.103nm),因此 Tb^{3+} 离子取代原晶格中的 Bi^{3+} 离子后晶面间距变小,衍射角变大,反映到 XRD 谱图中会出现向高衍射角方向偏移的现象。但是由于本实验中 Tb 掺杂量较少,所以在 XRD 谱图中未出现 Tb 的特征衍射峰。

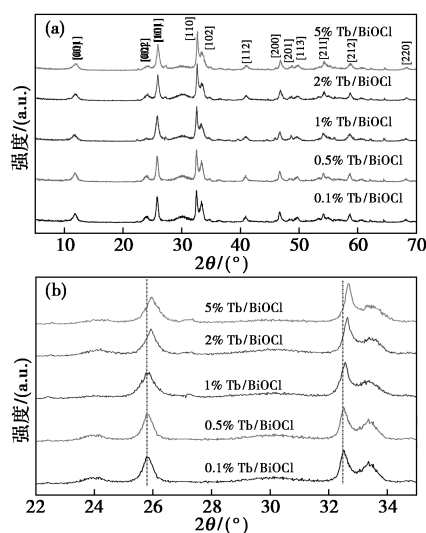


图 1 Tb 掺杂量不同的 Tb/BiOCl 样品的 XRD 谱图(a)及其局部放大图(b)

2.1.2 SEM 表征

图 2 为纯 BiOCl 及 Tb 掺杂量不同的 Tb/BiOCl 样品的 SEM 图。由图可以看出,与纯 BiOCl 相比,掺杂 Tb 后 BiOCl 尺寸明显变小,说明 Tb 的

掺杂可以起到细化晶粒的作用,可以抑制 BiOCl 晶粒长大,使得 Tb/BiOCl 具有更大的比表面积,提供更多的活性位点促进光催化反应的进行。结合 XRD 谱图可以看出,随着 Tb 掺杂量的提高,Tb/BiOCl(110)晶面强度不断增加;从 SEM 图中可以看出随着 Tb 掺杂量的增加,Tb/BiOCl 尺寸变小,片层结构趋于尖锐。据此可推测 Tb 的掺杂会诱导 BiOCl 晶体沿(110)晶面生长,Tb 原子在取代了(110)晶面的 Bi 原子后,会在(110)晶面上造成更多的晶体缺陷,提供更多的活性位点供光催化反应进行,从而起到提升 Tb/BiOCl 光催化性能的作用。

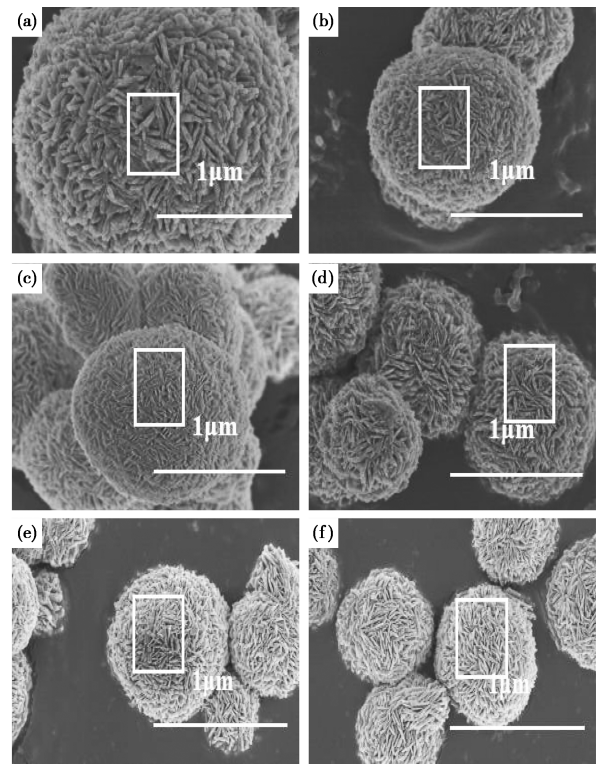


图 2 纯 BiOCl 及 Tb 掺杂量不同的 Tb/BiOCl 样品 SEM 图
[(a)纯 BiOCl;(b)掺杂量 0.1%;(c)掺杂量 0.5%;
(d)掺杂量 1%;(e)掺杂量 2%;(f)掺杂量 5%]

2.1.3 EDAX 分析

纯 BiOCl 及 Tb 掺杂量不同的 Tb/BiOCl 样品的 EDAX 能谱图见图 3。使用 X 射线能谱仪测试的纯 BiOCl、Tb 掺杂量不同的 Tb/BiOCl 样品的元素组成及含量见表 1。结合图 3 和表 1 可知,制备的 Tb/BiOCl 样品所含元素主要为 Bi,O,Cl,Tb 且样品中 Tb 含量不断增加,与实验设计的理论含量基本相符。

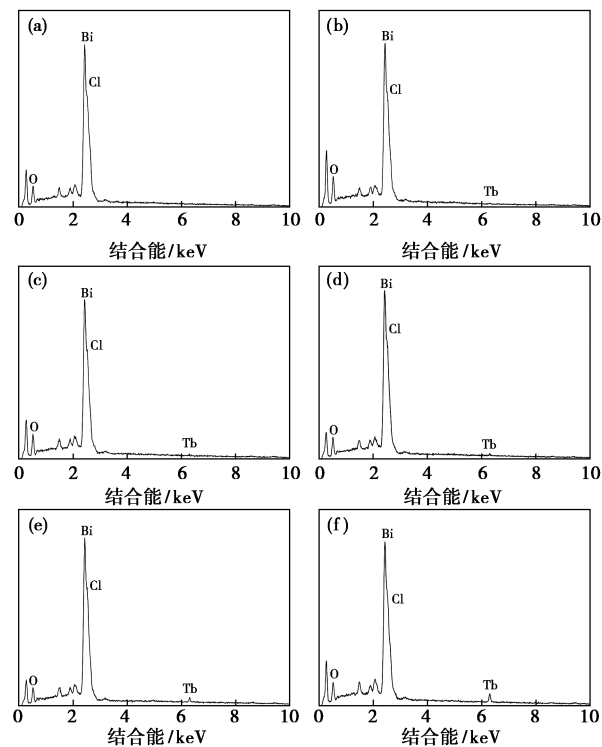


图 3 纯 BiOCl 及 Tb 掺杂量不同的 Tb/BiOCl 样品的 EDAX 能谱图
[(a)纯 BiOCl;(b)掺杂量 0.1%;(c)掺杂量 0.5%;
(d)掺杂量 1%;(e)掺杂量 2%;(f)掺杂量 5%]

表 1 纯 BiOCl、Tb 掺杂量不同的 Tb/BiOCl 样品的元素组成及含量

Tb/BiOCl 中 元素含量/%	Tb 理论掺杂量/%					纯 BiOCl 中 元素含量/%
	0.1	0.5	1	2	5	
w(O)	9.32	9.14	7.32	6.75	6.09	9.12
w(Bi)	81.66	81.37	82.69	82.41	80.51	81.51
w(Cl)	8.96	9.10	9.13	9.51	8.62	9.37
w(Tb)	0.06	0.39	0.86	1.33	4.78	—

2.2 Tb/BiOCl 光催化性能研究

2.2.1 Tb 掺杂量对甲基橙降解率的影响

甲基橙是一种经常被用于评价光催化剂光催化性能的有机染料。将 Tb/BiOCl 光催化剂分散于质量浓度 10mg/L 的甲基橙溶液中,然后置于可见光下(波长>420nm)进行降解实验,使用紫外-可见分光光度计测定甲基橙的吸光度,根据式(1)计算甲基橙的降解率,考察 Tb 掺杂量不同的 Tb/BiOCl 样品对甲基橙降解率的影响,结果见图 4。由图可知:Tb 掺杂量为 0.1%,0.5%,1%,2%,5%(均为摩尔分数,下同)的 Tb/BiOCl 样品对甲基橙的降解率分别为 60%,62%,75%,61%和 48%。随着 Tb 掺杂

量的增加(由 0.1% 增加到 1%), Tb/BiOCl 样品对甲基橙的降解率逐渐增大。这可能是由于 Tb 的掺杂在 BiOCl 内部构筑了新的能带结构, 促进了光生电子-空穴的分离, 使样品光催化性能增强。随着 Tb 的过量掺杂(由 1% 增加到 5%), Tb/BiOCl 样品对甲基橙的降解率逐渐下降。这可能是由于掺入过量的 Tb, 在 BiOCl 内部形成了电子-空穴复合中心, 光生电子-空穴一经激发便会复合, 导致样品光催化性能下降。Tb 掺杂量为 1% 的 Tb/BiOCl 样品光催化性能最佳, 在可见光照射 120min 后对甲基橙的降解率达到了 75%。纯 BiOCl 样品在可见光照射 120min 后对甲基橙的降解率仅为 54%, 比 Tb 掺杂量最多的样品(5% Tb/BiOCl)降解率(48%)稍高。这说明 Tb 的掺杂量存在一个最佳值, 掺杂量过多或者过少都不利于 Tb/BiOCl 光催化性能的提升。

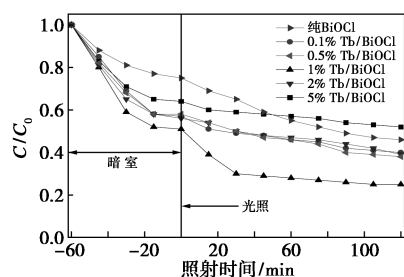


图 4 Tb 掺杂量不同的 Tb/BiOCl 样品对甲基橙降解率的影响

(注: C_0 为甲基橙初始质量浓度, mg/L; C 为甲基橙的质量浓度, mg/L。)

2.2.2 光催化剂稳定性研究

选择光催化性能最佳的 Tb/BiOCl 样品(Tb 掺杂量为 1%)进行光催化循环实验, 考察其稳定性。由图 5 可知: 光催化循环实验进行 5 次后, Tb/BiOCl 样品对甲基橙的降解率仍达 67%, 5 次循环实验 Tb/BiOCl 样品对甲基橙的降解率分别为 75%, 73%, 71%, 69%, 67%。说明经过多次光催化降解实验, 样品仍能保持较高的光催化活性, 样品的光催化稳定性高。

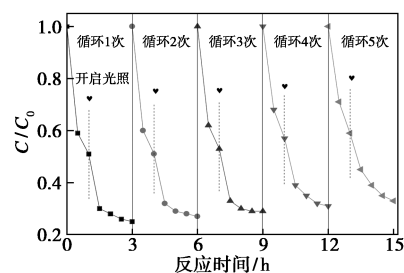


图 5 Tb 掺杂量为 1% 的 Tb/BiOCl 样品对甲基橙的光催化降解图

2.3 UV-Vis 分析

纯 BiOCl、Tb 掺杂量不同的 Tb/BiOCl 样品的 UV-Vis 谱图及带隙图见图 6。由图 6(a) 可知: Tb 的掺杂对 BiOCl 的可见光吸收能力有非常显著的提升效果。与纯 BiOCl 相比, Tb 掺杂量不同的 Tb/BiOCl 样品对可见光的吸收能力都有所提升, 纯 BiOCl 的光吸收带边仅为 375nm, 而 Tb 掺杂量为 1% 的 Tb/BiOCl 样品的吸收带边达到了 434nm, 其吸收带边扩展到了可见光区。

光催化剂禁带宽度的计算方法见式(3):

$$ah\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2} \quad (3)$$

式中, α 为吸收系数, $L/(g \cdot cm)$; h 为普朗克常数, 约为 $6.62607015 \times 10^{-34} J/s$; ν 为光子频率, Hz; E_g 为禁带宽度, eV; A 为常数; n 为常数, 取决于半导体材料自身性质。对于直接半导体材料, $n=1$, 对于间接半导体材料, $n=4$; 对于 BiOCl, $n=4$ 。

通过计算可知 Tb 掺杂量为 0.1%、0.5%、1%、2%、5% 的 Tb/BiOCl 样品, 其禁带宽度分别为 3.39eV、3.37eV、3.27eV、3.34eV、3.31eV, 而纯 BiOCl 禁带宽度约为 3.51eV[见图 6(b)]。说明 Tb 的掺杂有效地缩小了 BiOCl 的禁带宽度。

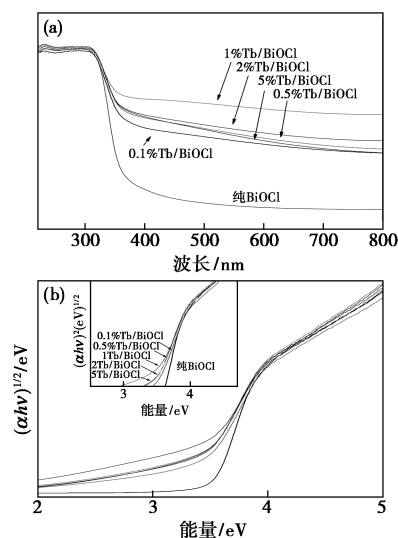


图 6 纯 BiOCl、Tb 掺杂量不同的 Tb/BiOCl 样品的 UV-Vis 谱图(a)及带隙图(b)

3 结论

以 $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 、KCl、 $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、乙二醇为原料, 采用溶剂热法成功制备 Tb 掺杂的 Tb/BiOCl 光催化剂。Tb 掺杂量为 1% 的 Tb/BiOCl 光催化剂表现出最佳的光催化性能, 在可见光照射 120min 后样品对甲基橙的降解率可达到

75%, 光催化剂实验循环 5 次后催化剂的光催化效率并未明显下降, 这说明所制备的催化剂有着良好的光催化稳定性。Tb 掺杂可有效减缩 BiOCl 禁带宽度, 带隙宽度变小使得催化剂更易被光所激发, 同时电子空穴迁移路程的缩短防止了光生电子和空穴在迁移过程中发生复合。

参考文献

- [1] Zhang L, Wang W, Sun S, et al. Selective transport of electron and hole among {001} and {110} facets of BiOCl for pure water splitting[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 162: 470-474.
- [2] Li J, Cai L, Shang J, et al. Giant enhancement of internal electric field boosting bulk charge separation for photocatalysis[J]. Advanced Materials, 2016, 28(21): 4059-4064.
- [3] Zhang X, Wang X B, Wang L W, et al. Synthesis of a highly efficient BiOCl single-crystal nanodisk photocatalyst with exposing {001} facets[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(10): 7766-7772.
- [4] Jiang J, Zhao K, Xiao X, et al. Synthesis and facet-dependent photoreactivity of BiOCl single-crystalline nanosheets[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(10): 4473-4476.
- [5] Zhang W, Li X, Jia G, et al. Preparation, characterization, and photocatalytic activity of boron and lanthanum co-doped TiO₂[J]. Catalysis Communications, 2014, 45(5): 144-147.
- [6] Huang F, Wang S, Zhang S, et al. Synthesis of praseodymium-doped TiO₂ nanocatalysts by sol-microwave and their photocatalytic activity study[J]. Bulletin of the Korean Chemical Society, 2014, 35(5): 2512-2518.
- [7] Sin J C, Lam S M, Lee K T, et al. Fabrication of erbium-doped spherical-like ZnO hierarchical nanostructures with enhanced visible light-driven photocatalytic activity[J]. Materials Letters, 2013, 91(3): 1-4.
- [8] Khatamian M, Khandar A A, Divband B, et al. Heterogeneous photocatalytic degradation of 4-nitrophenol in aqueous suspension by Ln(La³⁺, Nd³⁺ or Sm³⁺) doped ZnO nanoparticles[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2012, 365(12): 120-127.
- [9] Wang Y, Li Y, Bai X, et al. Facile synthesis of Y-doped graphitic carbon nitride with enhanced photocatalytic performance[J]. Catalysis Communications, 2016, 84(5): 179-182.
- [10] Luo X, Zhu G, Peng J, et al. Enhanced photocatalytic activity of Gd-doped porous β -Bi₂O₃ photocatalysts under visible light irradiation[J]. Applied Surface Science, 2015, 351(1): 260-269.
- [11] Liu Z S, Liu Z L, Liu J L, et al. Enhanced photocatalytic performance of Er-doped Bi₂₄O₃₁Br₁₀: facile synthesis and photocatalytic mechanism[J]. Materials Research Bulletin, 2016, 76: 256-263.
- [12] Wang D, Shen H, Guo L, et al. La and F co-doped Bi₂MoO₆ architectures with enhanced photocatalytic performance via synergistic effect[J]. RSC Advances, 2016, 6(75): 71052-71060.
- [13] Chen Z, Wu Y, Wang X, et al. Ferromagnetism and enhanced photocatalytic activity in Nd doped BiFeO₃ nanopowders[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2015, 26(12): 9929-9940.
- [14] Sarkar A, Ghosh A B, Saha N, et al. Enhanced photocatalytic activity of Eu-doped Bi₂S₃ nanoflowers for degradation of organic pollutants under visible light illumination[J]. Catalysis Science & Technology, 2015, 5(8): 4055-4063.

收稿日期: 2019-01-10

修稿日期: 2019-04-13

(上接第 142 页)

显; 对于含不同阴离子的钴盐而言, 在阴离子所带电荷相同情况下, 阴离子体积越小检出限越大; Co²⁺离子的加入破坏了 L₁ 配体的共轭结构, 加入 Co²⁺离子的 L₁ 配体在紫外光区没有吸收峰。

参考文献

- [1] 陈梦桥, 段文杰. 一种香豆素类荧光探针分子的合成研究[J]. 浙江化工, 2016, 47(8): 12-13.
- [2] 蒋浩, 申和跃, 常通, 等. 一种新型硫代香豆素类 Hg²⁺ 荧光探针[J]. 泰山医学院学报, 2016, 37(9): 1001-1003.
- [3] 陈国锋, 李弘扬, 兰瑞家, 等. 基于香豆素骨架的重金属和过渡金属离子荧光探针的研究进展[J]. 化学通报, 2013, 76(11): 1002-1010.
- [4] 岳园园, 赵淑芳, 孙阳阳, 等. 香豆素型荧光探针的设计合成及对铜(II)的识别[J]. 分析试验室, 2016, 35(7): 769-772.
- [5] 万攀, 张锦华, 刘炜, 等. 香豆素类席夫碱型 Zn²⁺ 荧光探针的合成与研究[J]. 化学试剂, 2017, 39(4): 413-415.
- [6] 闫力强, 彭明生. 一种新型 Cu(II) 离子荧光探针的合成及性能研究[J]. 化学通报, 2014, 77(5): 480.
- [7] 廖业欣, 李坤, 余孝其. 一种基于香豆素的铜离子荧光探针的合成及荧光性质研究[J]. 中国科技论文, 2013, 8(12): 1298-1301.
- [8] 秦省军, 辛秀兰, 徐宝财. H₂SO₄-SiO₂ 催化 7-羟基-4-甲基香豆素的无溶剂合成[J]. 工业催化, 2008, 16(1): 54-57.
- [9] 胡立峰, 赵冰, 刘卓, 等. 4-甲基-7-羟基-8-醛香豆素的合成与表征[J]. 化工时刊, 2012, 26(1): 21-22.

收稿日期: 2018-03-26

修稿日期: 2019-04-22