

改性 BiOBr 复合光催化剂的制备及性能研究

任玉兰^{1,2} 宋 航^{1,2} 桑 娜^{1,2} 杨莹莹^{1,2} 刘同福¹

(1.牡丹江师范学院化学化工学院,牡丹江 157011;

2.黑龙江省新型碳基功能与超硬材料重点实验室,牡丹江 157011)

摘 要 采用一步溶剂热法将半导体材料溴化氧铋(BiOBr)与钛酸铋($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$)复合,制备了 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{BiOBr}$ 复合光催化剂,利用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜等表征手段对其进行表征,并在 7W LED 灯照射下对罗丹明 B (RhB)进行光催化反应。结果表明:合成的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{BiOBr}$ 复合光催化剂具有较好的结晶度和较高的光催化活性;反应时间与反应温度对光催化剂活性有显著影响,当反应时间为 24h、反应温度为 180℃时,复合光催化剂的降解率最大,可达 85.1%;污染物 RhB 的初始质量浓度对降解率也有影响。

关键词 一步溶剂热法,溴化氧铋,罗丹明 B,光催化

Synthesis and performance of modified BiOBr composite photocatalyst

Ren Yulan^{1,2} Song Hang^{1,2} Sang Na^{1,2} Yang Yingying^{1,2} Liu Tongfu¹

(1.College of Chemistry and Chemical Engineering,Mudanjiang Normal University,
Mudanjiang 157011;2.Key Laboratory of New Carbon-Based Functions and Superhard Materials in
Heilongjiang Province,Mudanjiang 157011)

Abstract A one-step solvothermal method was used to compound the BiOBr with $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, which improved the photocatalytic activity of BiOBr. This product was analyzed by XRD and SEM, and the photocatalytic reaction of rhodamine B (RhB) was carried out under the light of 7W LED lamp. The results showed that the synthesized $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{BiOBr}$ had good crystallinity and high photocatalytic activity. At the same time, the synthesis time and temperature had a significant effect on the photocatalytic activity. When the time and temperature were 24h and 180℃, respectively, the degradation efficiency of RhB by the catalyst was the largest of 85.1%. The initial concentration of contaminants had an effect on the degradation efficiency.

Key words one-step solvothermal method, BiOBr, rhodamine B, photocatalysis

大多数半导体光催化剂与 TiO_2 一样具有较宽的禁带宽度,由此导致这些半导体对可见光的利用率较低。还有一些半导体光催化剂虽然禁带宽度较窄,但是由于光生电子与空穴的复合率较高,使得催化剂活性较低^[1-4]。因此,研制一种既能有效利用可见光,又具有较低电子空穴复合率的光催化剂具有重要意义。半导体复合是一种有效提高光催化剂活性的方法,将 2 种具有适宜禁带宽度的半导体进行复合,能够集中单体优势,拓宽光催化剂的光谱响应范围,降低电子空穴的复合几率^[5]。通过溶胶-凝胶法、水热合成法、共沉淀法、微波辅助等合成方法可以制备出复合半导体光催化剂^[6-8]。溴化氧铋

(BiOBr)是一种间接跃迁带隙半导体,其禁带宽度为 2.68eV,能够很好地利用可见光对染料进行降解,但是 BiOBr 单体的光生电子与空穴复合率较高,因而限制了其应用^[9-12]。因此对 BiOBr 进行半导体复合,降低其电子空穴对的复合率是研究的主要方向。目前有关半导体 BiOBr 复合的研究较多,如 $\text{BiOBr}/\text{BiOCl}$ ^[13]、 BiOBr/BiOI ^[14]、 CdS/BiOBr ^[15]、 $\text{BiOBr}/\text{BiFeO}_3$ ^[16]、 $\text{C}_3\text{N}_4/\text{BiOBr}$ ^[17]、 WO_3/BiOBr ^[18]等,这些复合半导体能够有效提高 BiOBr 的催化活性。钛酸铋($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$)也是近年来被广泛研究的一种功能材料^[19]。

本研究采用一步溶剂热法制备了 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/$

基金项目:牡丹江市科学技术计划项目(Z2017g0082);牡丹江师范学院研究生科技创新项目(kjcx2018-07mdjnu);牡丹江师范学院博士科研启动基金项目(MNUB201513)

作者简介:任玉兰(1971-),女,博士,教授,主要从事功能材料研发与分析检测工作。

BiOBr 复合光催化剂,以罗丹明 B(RhB)为模拟污染物,考察了反应温度、反应时间及污染物初始质量浓度等对复合催化剂光催化活性的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硝酸铋 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、溴化钾(KBr)、钛酸丁酯、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、乙二醇、RhB 等,均为分析纯。

X 射线衍射仪(XRD,D/max-2200/PC 型),日本理学仪器有限公司;扫描电子显微镜(SEM,S-4800 型),日本日立公司;721 分光光度计,上海精密仪器有限公司;超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司;分析天平(FA2204C 型),福州华至科学仪器有限公司;高速离心机(TGL-16G 型),湖南星科科学仪器有限公司;电热鼓风干燥箱(GZX-9140MBE 型),上海博讯实业有限公司。

1.2 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{BiOBr}$ 复合光催化剂的制备

称取 0.5g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 30mL 乙二醇溶剂中,加入 0.06g KBr,再加入 0.2g PVP,超声振荡使其溶解。将 0.25mL 钛酸丁酯加入溶液,超声 30min 后移至反应釜,放入烘箱进行反应。反应结束后,取出反应釜冷却至室温,将产物用无水乙醇洗涤数次,再次放入烘箱于 60℃ 干燥 12h,得到 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{BiOBr}$ 复合光催化剂样品。

1.3 光催化活性实验

取 0.05g $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{BiOBr}$ 复合光催化剂样品分散到 100mL 质量浓度为 4mg/L 的 RhB 溶液中,在避光条件下磁力搅拌 1h,使 RhB 在催化剂表面达到吸附脱附平衡,打开 7W LED 灯进行光催化降解反应,每隔 20min 取 4mL 溶液,离心分离后用 721 分光光度计测定溶液吸光度。降解率计算方法见式(1):

$$D = [(C_0 - C_T)/C_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中, D 为降解率,%; C_0 为 RhB 溶液暗吸后的初始质量浓度,mg/L; C_T 为光催化反应条件下, t 时刻 RhB 溶液的质量浓度,mg/L。

2 结果与讨论

2.1 光催化活性研究

2.1.1 反应时间对催化剂光催化活性的影响

在反应温度 180℃,反应时间分别为 12h、24h、36h、48h 条件下,考察 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{BiOBr}$ 复合光催

化剂样品的催化活性,反应时间对催化剂样品光催化活性的影响见图 1。由图可知:在反应温度 180℃、反应时间为 24h 时,催化剂样品的光催化活性最大,降解率达到 85.1%;反应时间为 12h、36h、48h 时,催化剂样品的降解率分别为 40.2%、43.8%、39%。由此可知,反应时间对催化剂样品光催化活性影响较大。

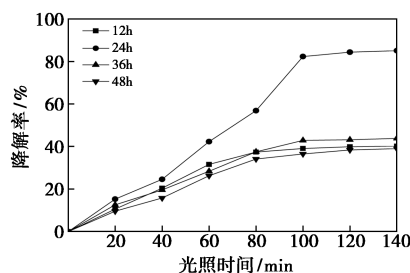


图1 反应时间对 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{BiOBr}$ 复合光催化剂样品光催化活性的影响

2.1.2 反应温度对催化剂光催化活性的影响

在反应时间 24h,反应温度分别为 160℃、180℃、200℃ 条件下,考察 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{BiOBr}$ 复合光催化剂样品的催化活性,反应温度对催化剂样品光催化活性的影响见图 2。由图可知:在反应时间 24h、反应温度为 180℃、光照 140min 条件下,催化剂样品的活性最高,降解率为 85.1%;反应温度为 160℃、200℃ 时,催化剂样品的降解率分别为 67.1%、53.5%。由此可知,反应温度对催化剂样品光催化活性影响较大。

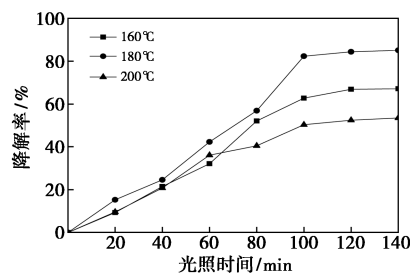


图2 反应温度对 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{BiOBr}$ 复合光催化剂样品光催化活性的影响

2.1.3 RhB 初始质量浓度对催化剂光催化活性的影响

RhB 初始质量浓度对 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{BiOBr}$ 复合光催化剂样品光催化活性的影响见图 3。由图可知,污染物 RhB 初始质量浓度对催化剂样品的降解率有一定影响。在催化剂用量为 0.05g、RhB 初始质量浓度为 4mg/L、光照 140min 条件下,催化剂样品的降解效果最佳,降解率最大,达到 85.1%;RhB 初

始质量浓度为 6mg/L、8mg/L 时, 催化剂样品的降解率分别为 60.2%、30.7%。光催化反应是在催化剂表面进行的, 催化剂表面有一定的活性位点, 污染物 RhB 在活性位点进行催化降解反应。催化剂用量一定时, 其活性位点也是一定的, 当 RhB 初始质量浓度过高时, 催化剂没有足够的活性位点进行降解反应, 因此导致降解率下降。

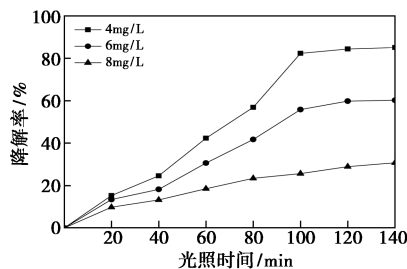


图 3 RhB 初始质量浓度对 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{BiOBr}$ 复合光催化剂样品光催化活性的影响

2.2 XRD 分析

图 4 为 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{BiOBr}$ 复合光催化剂样品的 XRD 谱图。通过与 BiOBr 标准卡片 (JCPDS: 3-733) 对比, 可知除对应于正方晶系的 BiOBr 衍射峰外, 催化剂样品 XRD 谱图中还存在其他的衍射峰, 这些衍射峰与斜方晶系 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 标准卡片 (JCPDS: 35-0795) 相对应, 进而说明制备的催化剂样品中含有 BiOBr 和 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 成分 (图中标 1 的峰归属于 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, 标 2 的峰归属于 BiOBr)。由图 4(a) 可以看出, 在反应温度 180℃ 条件下, 当反应时间从 12h 延长到 48h 时, XRD 谱图中衍射峰的数量基本

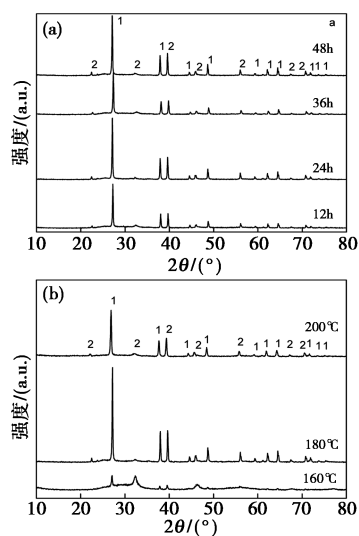


图 4 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{BiOBr}$ 复合光催化剂样品的 XRD 谱图
[(a) 反应时间不同时合成的催化剂样品;
(b) 反应温度不同时合成的催化剂样品]

不变, 峰强度略有不同。当反应时间为 24h 时, 催化剂样品的衍射峰强度较强, 结晶度比较好, 光催化活性也较好; 当反应时间为 48h 时, 催化剂样品衍射峰强度虽然较强, 但其光催化活性较差, 原因是催化剂样品因加热时间过长出现明显的团聚现象, 因此影响了光催化活性。由图 4(b) 可知: 在反应时间为 24h 条件下, 当反应温度为 160℃ 时, 催化剂样品的衍射峰强度较弱, 结晶度差; 随着反应温度的提高, 催化剂样品衍射峰强度有所加强, 反应温度达到 200℃ 时, 衍射峰强度减弱; 当反应温度为 180℃ 时, 催化剂样品的结晶度最好。

2.3 SEM 分析

$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{BiOBr}$ 复合光催化剂样品的 SEM 图见图 5。由图可知, 在反应温度和反应时间不同条件下, 催化剂样品的微观形貌均发生了变化。在反应时间为 24h 条件下, 当反应温度为 160℃ 时催化剂样品形状不规则, 颗粒大小不一 [见图 5(b)]; 当反应温度为 180℃ 时, 催化剂样品为球状颗粒, 直径为 4~5μm, 表面沉积大量的块状小颗粒, 分布比较均匀 [见图 5(a)]; 当反应温度为 200℃ 时, 催化剂样品出现明显团聚现象 [见图 5(c)], 颗粒发生团聚会降低光催化剂的活性。在反应温度为 180℃ 条件

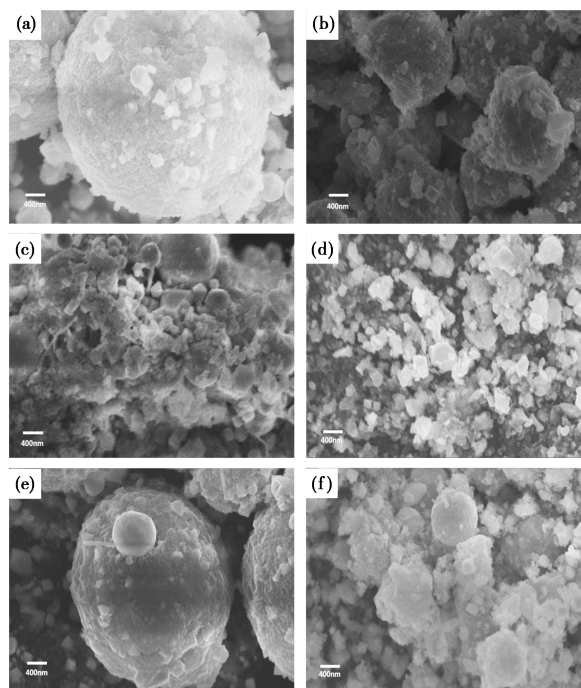


图 5 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{BiOBr}$ 复合光催化剂样品的 SEM 图
[(a) 反应时间 24h、反应温度 180℃; (b) 反应时间 24h、反应温度 160℃; (c) 反应时间 24h、反应温度 200℃; (d) 反应温度 180℃、反应时间 12h; (e) 反应温度 180℃、反应时间 36h; (f) 反应温度 180℃、反应时间 48h]

下,当反应时间为 12h 时,催化剂样品为不规则块状颗粒,分布不均匀,部分颗粒发生团聚[见图 5(d)];当反应时间为 24h[见图 5(a)]、36h[见图 5(e)]时,催化剂样品的形貌相似,球状颗粒表面复合一些块状小颗粒;当反应时间为 48h 时,催化剂样品为形状不规则、分布不均匀的块状物且团聚在球状颗粒表面[见图 5(f)]。由 XRD 分析及光催化性能研究结果可知,形状规则、分散均匀以及未发生团聚现象的催化剂样品光催化活性好。

3 结论

(1)采用一步溶剂热法,以 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、KBr、钛酸丁酯为原料,PVP 为表面活性剂成功制备出 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{BiOBr}$ 复合光催化剂。XRD、SEM 表征结果显示,制备的催化剂样品结晶度好,微观形貌为微球状。

(2)当反应时间为 24h、反应温度为 180°C 时,以 LED 灯为光源,照射 140min 后催化剂样品的光催化活性最高,降解率可达 85.1%。

(3) $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{BiOBr}$ 复合光催化剂加入量为 0.05g、RhB 初始质量浓度为 4mg/L 时,降解率最大。

参考文献

- [1] 李琴,李世萍,项鹏志,等.CdS、 Ag^+ 掺杂改性纳米 TiO_2 光催化降解有机物研究[J].材料导报,2011,25(17):70-72.
- [2] Polock Yue.Improved photocatalytic activity of Sn^{4+} doped TiO_2 nanoparticulate films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition[J].New Journal of Chemistry,2004,28(2):218-222.
- [3] Wang Y,He Y,Lai Q,et al.Review of the progress in preparing nano TiO_2 :an important environmental engineering material[J].Journal of Environmental Sciences,2014,26(11):2139-2177.
- [4] Hasan M M,Haseeb A,Saidur R,et al.Influence of substrate and annealing temperatures on optical properties of RF-sputtered TiO_2 thin films[J].Optical Materials,2010,32(6):690-695.
- [5] Bi Y,Ouyang S,Cao J,et al.Facile synthesis of rhombic dodecahedral $\text{AgX}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ($\text{X}=\text{Cl},\text{Br},\text{I}$) heterocrystals with enhanced photocatalytic properties and stabilities[J].Physical Chemistry Chemical Physics,2011,13(21):10071-10075.
- [6] Wang H,Zhang L,Chen Z,et al.Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction and photocatalytic performances[J].Chemical Society Reviews,2014,43(15):5234-5244.
- [7] Geng Z,Lin Y,Yu X,et al.Highly efficient dye adsorption and removal:a functional hybrid of reduced graphene oxide- Fe_3O_4 nanoparticles as an easily regenerative adsorbent[J].Journal Materials Chemistry,2012,22(8):3527-3535.
- [8] Xiao X,Hao R,Liang M,et al.One-pot solvothermal synthesis of three-dimensional (3D) BiOI/BiOCl composites with enhanced visible-light photocatalytic activities for the degradation of bisphenol-A[J].Journal of Hazardous Materials,2012,23(9):122-130.
- [9] Kong L,Jiang Z,Lai H H,et al.Unusual reactivity of visible-light-responsive $\text{AgBr}-\text{BiOBr}$ heterojunction photocatalysts[J].Journal of Catalysis,2012,29(3):116-125.
- [10] Li Y,Liu Y,Wang J,et al.Titanium alkoxide induced $\text{BiOBr}-\text{Bi}_2\text{WO}_6$ mesoporous nanosheet composites with much enhanced photocatalytic activity[J].Journal of Materials Chemistry A,2013(27):7949-7956.
- [11] Xu J,Meng W,Zhang Y,et al.Photocatalytic degradation of tetrabromobisphenol A by mesoporous BiOBr : efficacy, products and pathway [J].Applied Catalysis B: Environmental,2011,107(3/4):355-362.
- [12] Zhang L,Cao X F,Chen X T,et al. BiOBr hierarchical microspheres: microwave-assisted solvothermal synthesis, strong adsorption and excellent photocatalytic properties[J].Journal of Colloid and Interface Science,2011,354(2):630-636.
- [13] Zhang J,Xia J,Yin S,et al.Improvement of visible light photocatalytic activity over flower-like $\text{BiOCl}/\text{BiOBr}$ microspheres synthesized by reactable ionic liquids[J].Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects,2013,420(5):89-95.
- [14] Li T B,Chen G,Zhou C,et al.New photocatalyst BiOCl/BiOI composites with highly enhanced visible light photocatalytic performances[J].Dalton Transactions,2011,40(45):6751-6758.
- [15] Cui W Q,An W J,Liu L,et al.Synthesis of CdS/BiOBr composite and its enhanced photocatalytic degradation for Rhodamine B[J].Applied Surface Science,2014,319(4):298-305.
- [16] 吉海燕,景小翠. $\text{BiOBr}-\text{BiFeO}_3$ 复合材料的构筑及其光催化性能研究[J].化工新型材料,2016,44(9):100-103.
- [17] 鲍玥,周旻昀. $\text{C}_3\text{N}_4/\text{BiOBr}$ 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):2182-2189.
- [18] Zhang J L,Zhang L H,Shen X F,et al.Synthesis of BiOBr/WO_3 p-n heterojunctions with enhanced visible light photocatalytic activity[J].CrystEng Comm,2016,21(18):3856-3865.
- [19] Biljana D S,Carlos O Paiva-Santos,Mario Cilense,et al.Structure study of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ produced via mechanochemically assisted synthesis[J].Materials Research Bulletin,2008,43(7):1743-1753.

收稿日期:2018-04-12

修稿日期:2019-05-11