

DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20170292

微波制备 Co^{2+} 掺杂 BiOBr 催化剂及其光催化性能

甘蒙蒙¹, 张淑娟²

(1. 天津科技大学化工与材料学院, 天津 300457; 2. 天津科技大学理学院, 天津 300457)

摘要: 采用微波法制备了 BiOBr 及 Co^{2+} 掺杂的 BiOBr 光催化剂, 利用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM)、荧光光谱 (PL) 以及紫外-可见吸收光谱 (UV-vis) 对制备的催化剂材料进行表征, 并以罗丹明 B 为目标污染物对催化剂的光催化性能进行研究. 结果表明 Co^{2+} 掺杂能够有效地提高 BiOBr 的光催化活性, 这主要是因为 Co^{2+} 的掺杂有效地提高了 BiOBr 光催化剂中光生电子-空穴的分离效率.

关键词: 微波; BiOBr ; 光催化活性; 罗丹明 B

中图分类号: TQ426

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2019)03-0038-05

Preparation of Co^{2+} -doped BiOBr Catalyst with Microwave and its Photocatalytic Performance

GAN Mengmeng¹, ZHANG Shujuan²

(1. College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China; 2. College of Science, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: BiOBr and Co^{2+} -doped BiOBr photocatalysts were prepared with microwave method. Samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), ultraviolet-visible (UV-vis) absorption spectroscopy and photoluminescence spectra (PL). In order to examine the photocatalytic activity, the photodegradation of rhodamine B (RhB) under visible light irradiation was studied. Results show that Co^{2+} -doped BiOBr could enhance the photocatalytic activity of BiOBr effectively. The results could be mainly attributed to the higher separation efficiency of photo-induced electrons and holes.

Key words: microwave; BiOBr ; photocatalytic activity; rhodamine B

近几年来,大量的有机染料被应用在了造纸、塑料、制药以及纺织等领域,应用过程中所产生的大量工业废水不仅污染了环境也对人们的健康安全造成了很大的危害^[1-2]. 因此,工业废水的处理与控制成为一个亟需解决的问题. 半导体光催化技术作为一种新型的污染物处理技术受到越来越多的关注,其操作条件简单,在室温常压下就可以进行,且在反应过程中仅需要太阳能作为能量的来源. 除此之外,光催化降解技术不仅可以深度降解水中的污染物,它还具有能耗低、无二次污染、使用范围广等优点,在废水处理方面有很大的应用前景^[3-4]. 在众多的半导体光催化剂材料中, BiOBr 作为一种 P 型半导体光催化

剂,由双层 $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$ 中间夹杂着 Br 原子形成独特的双层结构,具有很好的光催化活性和稳定性. 但是由于其很高的光生电子和空穴的再结合率,严重影响了 BiOBr 的应用. 因此,通过对 BiOBr 进行研究,降低其光生电子与空穴的再结合率,可以有效地提高 BiOBr 的光催化活性. 目前,提高光催化剂活性的主要方法有离子掺杂、贵金属沉积以及半导体材料复合等^[5-7]. 其中离子掺杂被认为是一种提高催化剂光催化活性的有效方法,例如 F^- 对 TiO_2 的掺杂^[8]、 Bi^{3+} 对 Ag_3PO_4 的掺杂^[9]、 F^- 对 BiOCl 的掺杂^[10]等. 研究表明,离子掺杂可以提高晶体的结晶度,增加比表面积,降低光生电子和空穴的再结合率,并可以降低催

收稿日期: 2017-10-24; 修回日期: 2018-01-26

作者简介: 甘蒙蒙 (1988—), 女, 山东人, 硕士研究生; 通信作者: 张淑娟, 教授, zhangshujuan@tust.edu.cn

催化剂的禁带宽度^[11-12].目前, BiOBr 主要采用水热法进行制备,传统水热法耗时较多,且在制备过程中多应用有机溶剂,容易引起二次污染,因此亟需找到一种简单而又无污染的方法来制备催化剂.本文采用方便快捷的微波法制备了 BiOBr 及 Co^{2+} 掺杂的 BiOBr 光催化剂.在整个实验过程中仅用蒸馏水作为溶剂,通过在可见光照射下对罗丹明B进行光催化降解,研究 Co^{2+} 掺杂对 BiOBr 光催化剂催化活性的影响,分析 Co^{2+} 提高 BiOBr 催化剂光催化活性可能的原因.

1 材料与方法

1.1 原料与仪器

$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、无水乙醇,分析纯,天津市福晨化学试剂厂;罗丹明B(RhB),分析纯,天津市光复精细化工研究所;KBr,分析纯,天津市化学试剂一厂;二次蒸馏水.

XRD-6100型X射线衍射仪、UV-2500 PC型及RF-5301 PC型荧光分光光度计,日本岛津公司;JSM-IT3000型扫描电子显微镜,日本电子株式会社;722S型可见分光光度计,上海菁华科技有限公司;Prodigy型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES),美国徕曼-徕伯公司.

1.2 催化剂的制备

将6 mmol $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 加入到50 mL蒸馏水中剧烈搅拌30 min,将6 mmol KBr加入到10 mL蒸馏水中剧烈搅拌30 min,将KBr溶液逐滴加入到 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 悬浮液中;称取6 mmol的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 并加入20 mL蒸馏水剧烈搅拌30 min,再将 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 溶液滴加至上述混合悬浮液中,剧烈搅拌1 h;将前驱体悬浮液转移至微波反应器中,在200 W条件下反应10 min,反应后冷却至室温,离心分离,将得到的产物用水和无水乙醇各洗涤3次,于80 °C真空干燥箱中干燥5 h,即可得到 Co^{2+} 掺杂的 BiOBr 光催化剂(Co^{2+} - BiOBr).纯 BiOBr 的制备方法和 Co^{2+} - BiOBr 的制备方法相同.

1.3 催化剂的表征

使用X射线衍射仪表征样品的物相结构,入射波长 $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$,管电压为40 kV,管电流为30 mA.扫描电子显微镜表征催化剂的表面形态.用扫描电镜能谱仪对催化剂的元素成分进行测定,加速电压为10 kV.测量紫外-可见吸收光谱(UV-vis), BaSO_4 作为标准参考物,波长范围为200 ~ 800 nm.

催化剂的荧光光谱利用荧光分光光度计进行测定.催化剂中 Co^{2+} 的掺杂量用电感耦合等离子体发射光谱仪进行测定.

1.4 光催化活性的测试

通过降解RhB溶液对催化剂的光催化活性进行测定,光催化反应装置如图1所示.在测定的过程中,称取0.2 g催化剂,加入至200 mL RhB(20 mg/L)溶液中,在暗处搅拌0.5 h以达到吸附平衡.之后放入300 W的氙灯进行照射且在光催化降解过程中持续不断地搅拌,每间隔5 min抽取4 mL溶液,离心取上清液,在554 nm处测量其吸光度.

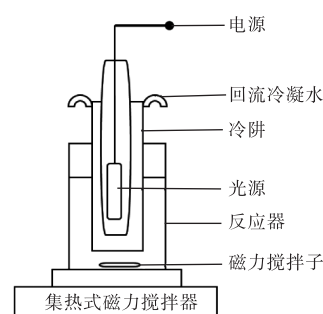


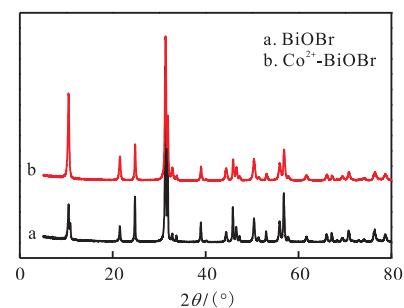
图1 光催化反应装置图

Fig. 1 Schema of photocatalytic reactor

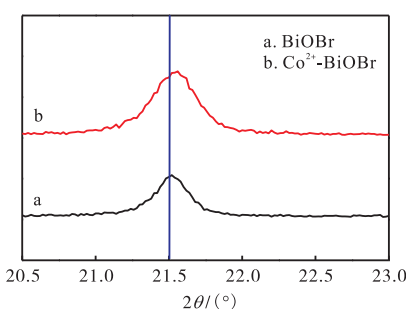
2 结果与讨论

2.1 XRD分析

所制备催化剂样品的XRD图谱如图2所示.



(a) 全图



(a) 局部放大图

图2 Co^{2+} - BiOBr 及纯 BiOBr 的XRD图谱

Fig. 2 XRD patterns of Co^{2+} - BiOBr and BiOBr

从图 2(a)可以看出,纯 BiOBr 的晶面衍射峰与 JCPDS 卡 No. 09-0393 四方晶型相对应. 掺杂了 Co^{2+} 之后,并没有新的衍射峰出现,这可能是由于催化剂中掺杂的 Co^{2+} 含量较低(由电感耦合等离子体发射光谱仪的测定可知,Co 元素在催化剂中的掺杂质量为 0.02%)导致的. 从图 2(b)可以看出, Co^{2+} 掺杂的

样品的衍射峰相对于纯的 BiOBr 略微向右偏移,这是由于 Co^{2+} 和 Bi^{3+} 之间的静电作用导致了晶格的收缩,出现衍射峰右移的现象^[9].

2.2 SEM分析

通过扫描电子显微镜分析了各催化剂的形貌,结果如图 3 所示.

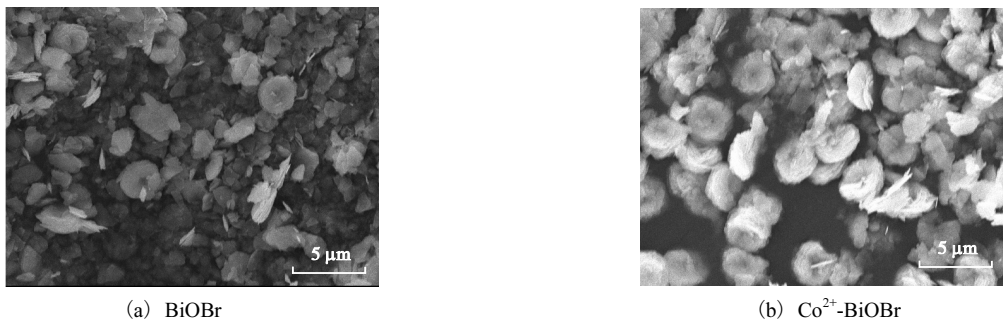


图 3 样品的 SEM 图

Fig. 3 SEM and images of samples

由图 3 可知:BiOBr 大部分由大小、形状不规则的片状结构组成,具有一定的厚度,少量呈花状结构. Co^{2+} 的引入改变了 BiOBr 的原始形态,掺杂之后的样品大部分呈现规则的花絮状,相比于纯的 BiOBr,掺杂之后的样品的形貌更加均一. 这说明 Co^{2+} 的掺杂能够影响催化剂的形貌. 从图 4 Co^{2+} -BiOBr 的能谱图可以看出催化剂中有钴存在.

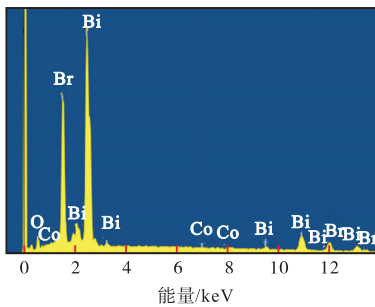


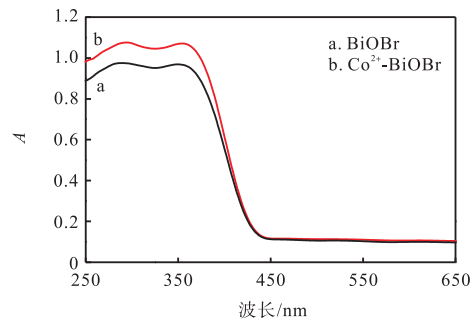
图 4 Co^{2+} -BiOBr 的能谱图

Fig. 4 EDS image of Co^{2+} -BiOBr

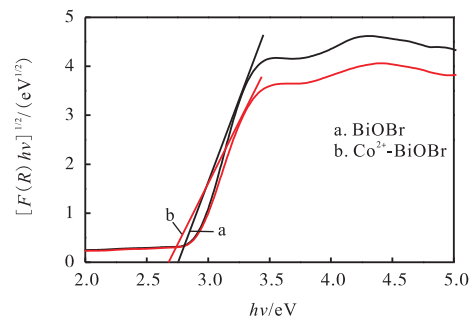
2.3 紫外-可见吸收光谱分析

样品的紫外-可见吸收光谱及样品对应的禁带宽度如图 5 所示.

由图 5(a)可知:BiOBr 在紫外光区域以及可见光区域均有吸收,但是在紫外光区域的吸收较强. Co^{2+} -BiOBr 在紫外光区域的吸收强度较 BiOBr 有所增加,在可见光区域对光的吸收与 BiOBr 相比有轻微的红移现象. 催化剂的紫外-可见吸收光谱用 Kubelka-Munk 理论来计算,催化剂的禁带宽度 (E_g) 计算公式^[13]见式(1)一式(4).



(a) 紫外-可见吸收光谱图



(b) 禁带宽度

图 5 样品的紫外-可见吸收光谱图及对应的禁带宽度
Fig. 5 UV-vis absorption spectra and band gap energy of samples

$$A = -\lg R \tag{1}$$

$$hv = \frac{1240}{\lambda} \tag{2}$$

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \tag{3}$$

$$F(R)hv = C(E_g - hv)^{\frac{n}{2}} \tag{4}$$

式中: A 为吸光度; R 为反射比; h 为普朗克常量; ν 为光子的频率; λ 为吸收波长; C 为常数; n 是由催化剂的跃迁类型决定的, 直接跃迁 $n=1$, 间接跃迁 $n=4$, BiOBr 为间接跃迁^[14], $n=4$.

由图 5(b)可知: 微波法制备的 BiOBr 和 Co^{2+} -BiOBr 的禁带宽度分别是 2.76 eV 和 2.67 eV, 掺杂后禁带宽度变窄.

2.4 荧光光谱分析

光催化降解过程中光生电子-空穴的分离效率可以利用荧光光谱来进行研究^[8]. 催化剂的荧光光谱比较图如图 6 所示. 由图 6 可以看出, 在 436 nm 处催化剂有着相似的发射峰, 掺杂 Co^{2+} 后 BiOBr 的荧光发射强度比纯 BiOBr 有着明显的降低, 这说明 Co^{2+} 的掺杂有效地抑制了光生电子-空穴的再结合, 增加了光催化降解反应过程中活性粒子的浓度, 提高了催化剂的光催化活性.

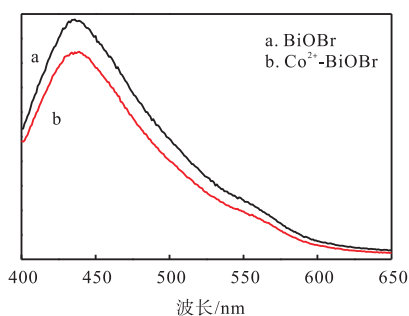


图 6 不同样品的荧光光谱图

Fig. 6 Photoluminescence (PL) spectra of different samples

2.5 光催化活性分析

在可见光照射下, 微波法制备的 BiOBr 以及掺杂了 Co^{2+} 的 BiOBr 对 RhB 溶液的光催化降解曲线如图 7 所示. 由图 7 看出: 不加催化剂时, RhB 的自降解能力非常微弱, 几乎可以忽略不计, 这说明 RhB 溶液具有很好的稳定性. 相对于纯 BiOBr, Co^{2+} -BiOBr 催化剂的光催化效果有明显的提高.

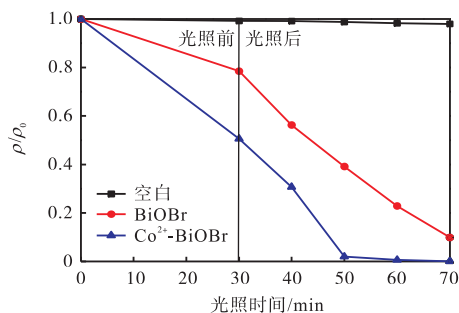
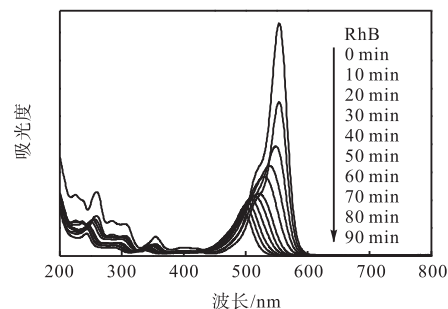


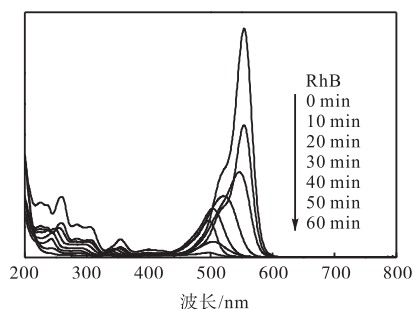
图 7 不同催化剂对罗丹明 B 的光催化降解图

Fig. 7 Photocatalytic activities of different samples on degradation of RhB under visible light irradiation

微波法制备的 BiOBr 以及掺杂了 Co^{2+} 的 BiOBr 光催化降解 RhB 随时间变化的紫外-可见吸收光谱如图 8 所示. 由图 8 可知, 随着时间的推移, RhB 的吸收峰逐渐减弱. 在光催化降解过程中, RhB 的主要吸收峰发生了蓝移, 这主要是由降解过程中 RhB 逐渐脱乙基所造成的^[15]. 在 Co^{2+} -BiOBr 降解过程中脱乙基过程迅速完成, 而 BiOBr 降解过程中脱乙基过程较慢, 因此 Co^{2+} -BiOBr 能更快地降解 RhB.



(a) BiOBr



(b) Co^{2+} -BiOBr

图 8 不同催化剂光催化降解 RhB 随时间变化的紫外-可见吸收光谱图

Fig. 8 Temporal UV-vis absorption spectral change of RhB solution in presence of different photocatalysts

从图 8 中还可以看到: 经过 60 min 光照, Co^{2+} -BiOBr 降解 RhB 溶液的紫外可见吸收谱图整个曲线趋于平直, 无任何明显的吸收峰; 而 BiOBr 经过 90 min 的光照仍有很强的吸收峰, 说明 Co^{2+} -BiOBr 可以完全降解 RhB 及降解过程中产生的中间产物.

3 结 语

本文采用微波法方便快捷地合成了 BiOBr 及 Co^{2+} -BiOBr 光催化剂, 在可见光的照射下对有机染料 RhB 进行光催化降解. 由结果可知: Co^{2+} -BiOBr 的光催化活性相对 BiOBr 有了很大的提高. 这是由于 Co^{2+} 的掺杂降低了 Co^{2+} -BiOBr 的禁带宽度, 提高

了催化剂中光生电子-空穴的分离效率,进而提高了其光催化活性。

参考文献:

- [1] Liang Y H, Lin S L, Hu J S, et al. Facile hydrothermal synthesis of nanocomposite Ag@AgCl/K₂Ti₄O₉ and photocatalytic degradation under visible light irradiation[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2014, 383(3): 231–238.
- [2] Liang W J, Wang A H, Ma L, et al. Combination of spontaneous polarization plasma and photocatalyst for toluene oxidation[J]. *Journal of Electrostatics*, 2015, 75: 27–34.
- [3] 潘成思. BiPO₄ 含氧酸盐新型光催化剂的可控合成及构效关系研究[D]. 北京:清华大学, 2011.
- [4] 王晓雯, 张小超, 樊彩梅. BiOCl 基光催化材料的研究进展[J]. *化工进展*, 2014, 33(1): 124–132.
- [5] 崔玉民, 王洪涛. 二氧化钛光催化技术在污水处理领域中应用[J]. *水处理技术*, 2009, 35(4): 9–12.
- [6] Dong F, Liu H, Ho W K, et al. (NH₄)₂CO₃ mediated hydrothermal synthesis of N-doped(BiO)₂CO₃ hollow nanoplates microspheres as high-performance and durable visible light photocatalyst for air cleaning[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 214: 198–207.
- [7] 汪东远. BiOX(X=Cl, Br, I) 催化剂的改性及催化性能研究[D]. 天津:天津科技大学, 2016.
- [8] Liu D, Tian R, Wang J, et al. Photoelectrocatalytic degradation of methylene blue using F doped TiO₂ photoelectrode under visible light irradiation[J]. *Chemosphere*, 2017, 185: 574–581.
- [9] Zhang S N, Zhang S H, Song L M. Super-high activity of Bi³⁺, doped Ag₃PO₄, and enhanced photocatalytic mechanism[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 152/153: 129–139.
- [10] Zhang S J, Wang D Y, Song L M. A novel F-doped BiOCl photocatalyst with enhanced photocatalytic performance[J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2016, 173: 298–308.
- [11] Nasir M, Bagwasi S, Jiao Y, et al. Characterization and activity of the Ce and N co-doped TiO₂, prepared through hydrothermal method[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 236: 388–397.
- [12] Yu C L, Fan Q Z, Xie Y, et al. Sonochemical fabrication of novel square-shaped F doped TiO₂ nanocrystals with enhanced performance in photocatalytic degradation of phenol[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 237: 38–45.
- [13] Rusu M, Baia M, Pap Z, et al. Structural investigations of TiO₂-WO₃-Au porous composites[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2014, 1073: 150–156.
- [14] Xia J C, Di J, Yin S, et al. Solvothermal synthesis and enhanced visible-light photocatalytic decontamination of bisphenol A (BPA) by g-C₃N₄/BiOBr heterojunctions[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2014, 24: 96–103.
- [15] Zhang X, Zhang L Z, Xie T F, et al. Low-temperature synthesis and high visible-light-induced photocatalytic activity of BiOI/TiO₂ heterostructures[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(17): 7371–7378.

责任编辑:周建军