

DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20180190

微波辅助法制备 Ba^{2+} 掺杂 $BiOBr$ 催化剂及其光催化性能

陈肖肖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: 以硝酸铋、溴化钾和氯化钡为主要原料, 采用微波辅助法制备了纯 $BiOBr$ 和高催化活性的 Ba^{2+} 掺杂 $BiOBr$ 光催化剂, 通过 XRD、SEM、UV-vis、PL 对催化剂样品进行表征. 以罗丹明 B (RhB) 溶液为目标污染物进行光催化降解实验, 测试催化剂的光催化活性. 结果表明: Ba^{2+} - $BiOBr$ 的光催化活性明显优于纯 $BiOBr$, 仅需经过 55 min 就可以将质量浓度为 20 mg/L 的 RhB 溶液完全降解. 这主要是因为 Ba^{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. 经过 3 次循环降解 RhB 溶液, Ba^{2+} - $BiOBr$ 的光催化活性没有明显降低, 证明光催化剂具有很好的稳定性. 捕获实验表明, 空穴 (h^+) 和超氧自由基 ($\cdot O_2^-$) 为光催化过程中最主要的活性物种.

关键词: 微波辅助法; Ba^{2+} - $BiOBr$; 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(2020)01-0051-06

Microwave-assisted Synthesis of Ba^{2+} Doped $BiOBr$ Catalyst and its Photocatalytic Properties

CHEN Xiaoxiao¹, 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: Pure $BiOBr$ and Ba^{2+} doped $BiOBr$ photocatalysts with good photocatalytic activity were prepared via microwave-assisted method using $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, KBr and $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ as raw materials, and characterized by XRD, SEM, UV-vis and PL. Their photocatalytic activity was tested by the photocatalytic degradation of Rhodamine B (RhB) solution. The results showed that the Ba^{2+} - $BiOBr$ has much better photocatalytic activity than pure $BiOBr$. Ba^{2+} - $BiOBr$ catalyst could completely degrade 20 mg/L RhB aqueous solution after 55 min. The better photodegradation activity could be mainly attributed to the higher separation efficiency of photo-induced electrons and holes. After three times recycling photodegradation of RhB solution, there was no significant decrease in the photocatalytic activity, implying that the prepared photocatalysts are highly stable. The trapping experiments demonstrated that the photogenerated hole (h^+) and superoxide radicals ($\cdot O_2^-$) are the main oxidative species in the degradation reactions.

Key words: microwave-assisted synthesis; Ba^{2+} - $BiOBr$; photocatalytic activity; RhB

半导体光催化降解技术是一种新型绿色方法. 它利用太阳能同时解决环境污染与能源问题, 具有反应条件温和、能耗低、适用范围广等优点, 因此引起了科研人员的重视^[1-4]. 该技术在水污染控制、空气净化、抗菌防霉、清洁能源等方面得到了广泛应用.

在已有的光催化体系中, $BiOX$ ($X = Cl, Br, I$) 催化剂受到了广泛关注^[5-7]. 其中, 溴氧化铋 ($BiOBr$) 由于易制备、成本低、结构稳定、无毒、可见光光催化性能高而备受青睐^[8]. 根据前期研究结果得知, 对 $BiOBr$ 进行必要的改性或修饰能够提高其光催化性能. 研究者探究了众多改善催化剂性能的方法, 以提

收稿日期: 2018-06-19; 修回日期: 2018-09-03

作者简介: 陈肖肖 (1990—), 女, 河北人, 硕士研究生; 通信作者: 张淑娟, 教授, zhangshujuan@tust.edu.cn

高其光生载流子的分离效率^[9-10]。其中,离子掺杂由于具有改性效果较好、催化反应活性好、方法简单等优点而备受关注。近年来,在半导体材料中掺杂金属离子的研究得到了众多科学工作者的关注。在半导体光催化剂中适当掺杂金属离子,可以改变半导体材料的禁带宽度并提高催化剂的光吸收强度,也可以改变晶体的结晶度并增加催化剂的晶格缺陷。另外,金属离子可以捕获从价带激发到导带中的光生电子,成为电子的有效接受体。由于金属离子能够捕获光生电子,所以降低了半导体表面光生电子与空穴的复合概率,从而提高催化剂的光催化活性^[11-13]。Wei 等^[14]通过水热法制备了 Mn^{2+} 掺杂 BiOBr 微球,结果表明 Mn^{2+} 的掺杂可以有效提高 BiOBr 的光催化活性。

本研究用微波辅助法制备了 Ba^{2+} 掺杂 BiOBr 光催化材料,以罗丹明 B (RhB) 为目标污染物进行光催化降解实验,测试样品的光催化活性,探讨 Ba^{2+} 掺杂能够有效提高 BiOBr 光催化活性的原因。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 、KBr、 $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 、无水乙醇、RhB 均为分析纯试剂;二次蒸馏水。

XRD-6100 型 X 射线衍射仪、HP8453 型紫外分光光度计、RF-5301 PC 型荧光分光光度计,日本岛津公司;SU-1510 型扫描电子显微镜 (SEM),日本日立公司;722S 型可见分光光度计,上海京华科技有限公司。

1.2 催化剂的制备

1.2.1 纯 BiOBr 的制备

取 6 mmol $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 加入到 40 mL 蒸馏水中并剧烈搅拌 30 min,将 6 mmol KBr 加入 10 mL 蒸馏水中,搅拌 10 min 使其完全溶解。将 KBr 溶液缓慢滴加到 $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 悬浊液中并剧烈搅拌 30 min,将前驱体悬浊液转移到微波反应器中并在 200 W 下反应 6 min。反应完成后冷却至室温,将产物离心并用蒸馏水和无水乙醇分别洗涤 3 次,洗涤后置于 120 °C 的烘箱中鼓风干燥 5 h,即可得到 BiOBr 光催化剂。

1.2.2 Ba^{2+} -BiOBr 的制备

取 6 mmol $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 加入到 40 mL 蒸馏水中并剧烈搅拌 30 min,将 6 mmol KBr 加入 10 mL 蒸馏水中,搅拌 10 min 使其完全溶解。将 KBr 溶液缓慢滴加到 $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 悬浊液中并剧烈搅拌

30 min。取 3 mmol $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 加入 10 mL 蒸馏水并搅拌 10 min 使其完全溶解。将所得的 $BaCl_2$ 溶液缓慢滴加到上述悬浊液中,剧烈搅拌 30 min 后,将前驱体悬浊液转移到微波反应器中并在 200 W 下反应 6 min。反应完成后冷却至室温,将产物离心并用蒸馏水和无水乙醇分别洗涤 3 次,置于 120 °C 的烘箱中鼓风干燥 5 h,即可得到 $n(Ba):n(Bi) = 1:2$ 的 Ba^{2+} 掺杂 BiOBr 光催化剂 (Ba^{2+} -BiOBr)。

1.3 催化剂的光催化降解实验

在 200 mL 质量浓度为 20 mg/L 的 RhB 溶液中加入 0.2 g 催化剂,并在光催化反应前将其置于暗箱中磁力搅拌 30 min,以实现吸附-脱附平衡^[15],取出 4 mL 吸附溶液。用 300 W 氙灯照射反应体系,反应过程中通冷凝水,同时不断磁力搅拌,每隔一定时间取出 4 mL 样品,进行高速离心分离,取其上清液测吸光度。

1.4 表征

采用 X 射线衍射仪 (XRD) 分析催化剂的物相结构、组成、晶面生长特征及结晶度。测量时,入射光波长 $\lambda = 0.15406$ nm,管电压 40 kV,管电流 30 mA,扫描范围 $2\theta = 5^\circ \sim 80^\circ$ 。使用扫描电子显微镜表征催化剂的微观形态。用扫描电子显微镜能谱仪 (EDS) 测定催化剂的元素成分,加速电压为 10 kV。样品的紫外-可见吸收光谱 (UV-vis) 用紫外-可见分光光度计测量, $BaSO_4$ 作为标准参考物,测量波长范围为 200 ~ 800 nm。使用荧光分光光度计测量催化剂的荧光光谱 (PL)。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

样品的 XRD 图谱如图 1 所示。

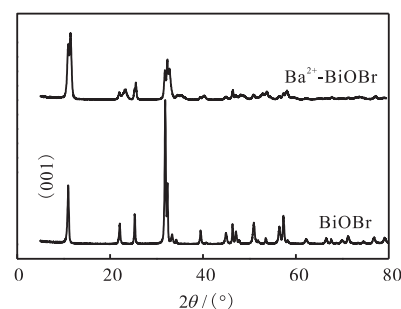


图 1 样品的 XRD 谱图

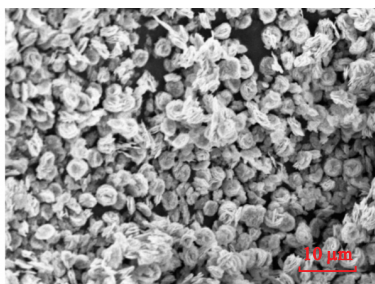
Fig. 1 XRD patterns of samples

由图 1 可知:纯 BiOBr 的衍射峰与 JCPDS 卡 No. 73-2061 ($a = b = 39.15$ nm, $c = 80.76$ nm) 四方晶型

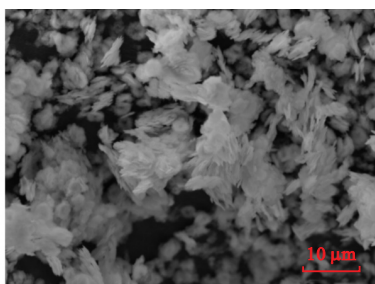
的衍射峰一致. 掺杂 Ba^{2+} 后, 在 $2\theta = 23.28^\circ$ 处有 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$ 的衍射峰出现^[16]. 与纯 BiOBr 相比, Ba^{2+} -BiOBr 的晶面衍射峰除 (001) 晶面的强度稍有增加外, 其余全部显著减弱. 而 (001) 晶面恰好是 BiOBr 的活性晶面, 有利于光生电子和空穴的分离与转移^[17]. Ba^{2+} 的掺杂可能是在制备过程中改变了 BiOBr 的形成机理, 因此改变了 BiOBr 的晶型, 进而提高其光催化活性.

2.2 SEM分析

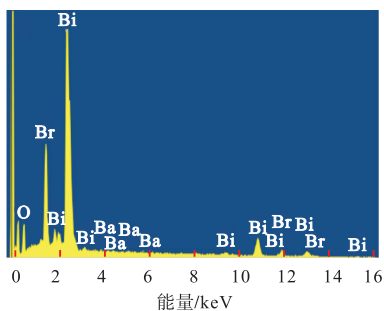
样品的 SEM 图和 EDS 图如图 2 所示. 纯 BiOBr 呈现由片状结构堆叠交叉而成的花形三维层状结构 (图 2(a)), Ba^{2+} -BiOBr 呈现由片状结构聚集成不规则的三维层状结构 (图 2(b)), 说明 Ba^{2+} 的掺杂能够改变 BiOBr 的形貌进而影响其光催化活性. 图 2(c) 为 Ba^{2+} -BiOBr 的 EDS 图谱, 从中可以看出样品中存在铋、氧、溴元素和少量钡元素.



(a) BiOBr 的 SEM 图



(b) Ba^{2+} -BiOBr 的 SEM 图



(c) Ba^{2+} -BiOBr 的 EDS 图

图 2 样品的 SEM 图和 EDS 图

Fig. 2 SEM and EDS images of samples

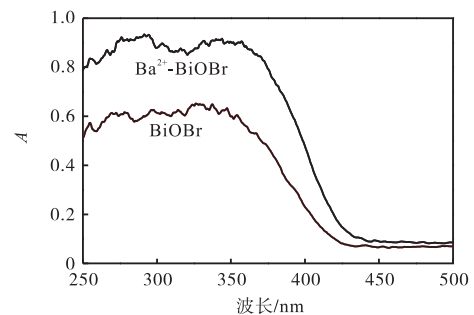
2.3 UV-vis 光谱分析

样品的紫外-可见吸收光谱图和禁带宽度图如图 3 所示. 由图 3(a) 可知: 纯 BiOBr 在紫外光区和可见光区均有较弱的吸收. Ba^{2+} -BiOBr 的吸收边明显红移, 催化剂对紫外光和可见光的吸收明显增强. 利用公式 (1) 绘制催化剂的禁带宽度图^[18]

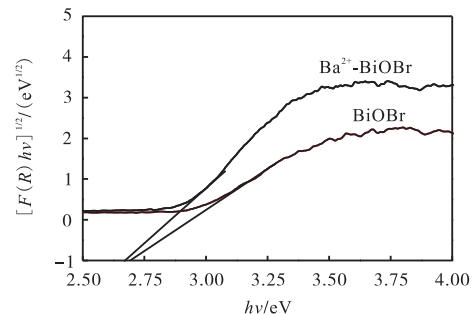
$$F(R)hv = C(E_g - hv)^{\frac{n}{2}} \quad (1)$$

式中: E_g 为禁带宽度; R 为反射比; h 为普朗克常量; ν 为光子的频率; C 为常数; n 是由催化剂的跃迁类型决定的, 对于 BiOBr, 光的跃迁类型为间接跃迁, 所以 $n = 4$.

样品的禁带宽度如图 3(b) 所示, 则 BiOBr 和 Ba^{2+} -BiOBr 的禁带宽度值分别为 2.70、2.67 eV.



(a) 紫外-可见吸收光谱图



(b) 禁带宽度图

图 3 样品的紫外-可见吸收光谱图和禁带宽度图

Fig. 3 UV-vis absorption spectra and band gap energy of samples

2.4 PL 光谱分析

PL 光谱通常用于表征半导体光催化剂中光生电子-空穴对的复合概率和寿命. 电子-空穴对的重组概率越低, 催化剂的光催化活性越高^[19]. 样品的 PL 光谱如图 4 所示. 由图 4 可知: Ba^{2+} -BiOBr 的荧光强度明显低于纯 BiOBr 的荧光强度, 说明 Ba^{2+} 的掺杂显著降低了光生载流子的复合机率, 有效地提高了光催化活性.

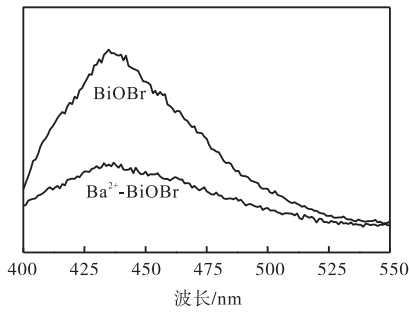


图4 样品的PL光谱图($\lambda_{em} = 354\text{ nm}$)

Fig. 4 Photoluminescence (PL) spectra of samples ($\lambda_{em} = 354\text{ nm}$)

2.5 光催化性能测试和分析

纯 BiOBr 和 Ba²⁺-BiOBr 对 RhB 溶液的光催化降解活性图如图 5 所示. 通过空白对照实验可以看出: 不加入任何催化剂时, RhB 溶液的浓度基本不随光照时间的延长而降低, 这说明 RhB 的自降解能力非常低, 可以忽略. 与纯 BiOBr 相比, Ba²⁺-BiOBr 吸附性能和光催化活性均有很大程度提高.

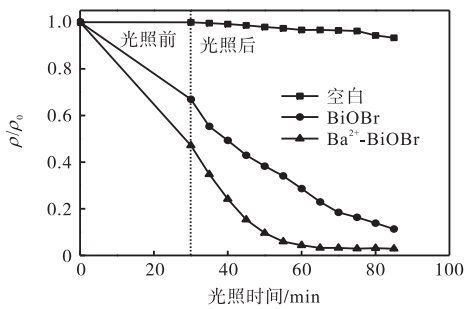
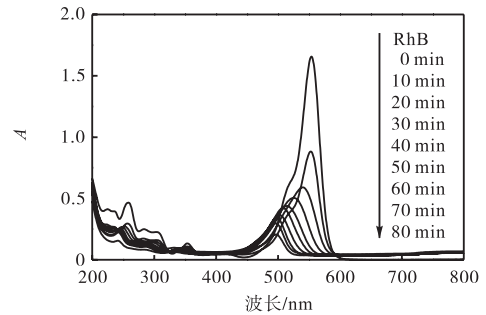


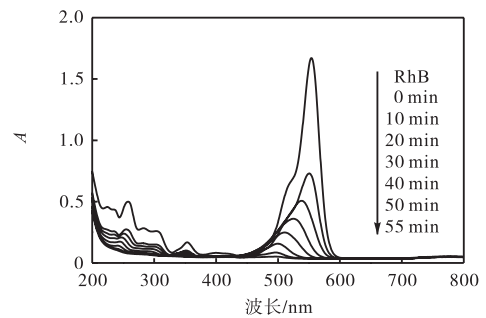
图5 不同样品的光催化活性比较

Fig. 5 Comparison of the photocatalytic activities of different samples

BiOBr 和 Ba²⁺-BiOBr 光催化降解 RhB 溶液的 UV-vis 光谱图如图 6 所示. 由图 6 可知: Ba²⁺-BiOBr 对 RhB 的吸附性能比纯 BiOBr 的强, RhB 溶液的吸收峰随光照时间的延长而逐渐减弱. 实验发现, 在光催化反应过程中, RhB 溶液的主要吸收峰略微向左移动, 这是由于 RhB 分子在降解过程中乙基逐步脱落造成的^[20]. 可以看出, Ba²⁺-BiOBr 经过 55 min 可以将染料分子及其中间产物完全降解, 而纯 BiOBr 即使经过 80 min 也没能将染料溶液完全降解, 说明 Ba²⁺的引入可以改善 BiOBr 的光催化性能, 提升光催化降解效率. 这是因为 Ba²⁺的引入促进了 BiOBr 的 (001) 晶面的生长并提高了光生电子-空穴对的分离效率. 此外, BiOBr 与 Bi₂₄O₃₁Br₁₀ 的异质结结构也可以抑制光生电子和空穴的重组. 这都有利于提高光催化活性.



(a) BiOBr



(b) Ba²⁺-BiOBr

图6 RhB 溶液在不同催化剂存在下随时间变化的紫外-可见吸收光谱图

Fig. 6 Temporal UV-vis absorption spectral changes of RhB aqueous solution in the presence of different photocatalysts

2.6 催化剂的稳定性分析

Ba²⁺-BiOBr 光催化剂循环降解 RhB 溶液的效果如图 7 所示. 由图 7 可知, 循环利用 3 次, Ba²⁺-BiOBr 催化剂的吸附性能逐渐下降, 但其光催化活性仍然很高, 20 mg/L 的 RhB 溶液几乎可以在短时间内完全降解. 因此, 认为 Ba²⁺-BiOBr 光催化剂有很好的光学稳定性, 可以用作光催化剂在可见光照射下降解有机污染物.

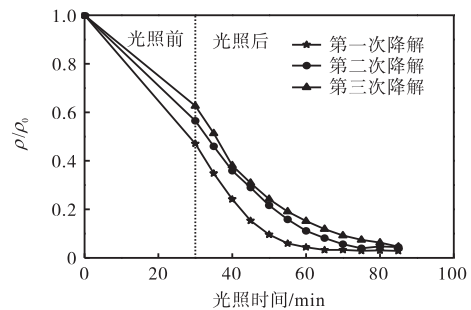


图7 催化剂 Ba²⁺-BiOBr 稳定性实验图

Fig. 7 Stability test of photocatalytic degradation of Ba²⁺-BiOBr

2.7 光催化降解过程中活性粒子分析

为了研究 Ba²⁺-BiOBr 催化剂光催化降解过程中

的主要活性物种,在RhB溶液的降解过程中分别加入了2 mL 三乙醇胺(空穴捕获剂)、0.2 g 苯醌(超氧自由基捕获剂)和2 mL 异丙醇(羟基自由基捕获剂)^[21],实验结果如图8所示。由图8可知:不加任何一种捕获剂时光催化降解速率很高,加入异丙醇后其光催化降解速率只有稍微的降低,当加入苯醌后其光催化降解速率显著降低,加入三乙醇胺后其光催化降解速率趋于零,说明在光催化降解过程中,空穴和超氧自由基为最主要的活性物种,而羟基自由基起次要作用。

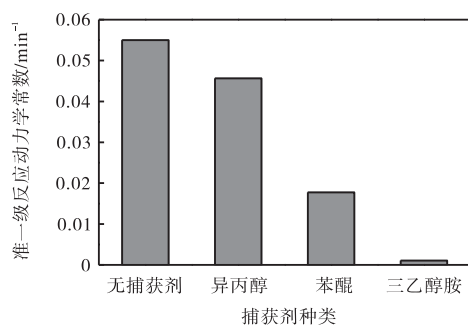


图8 催化剂Ba²⁺-BiOBr降解RhB溶液的捕获实验图

Fig. 8 Trapping experiment of the degradation of RhB with Ba²⁺-BiOBr

3 结论

采用微波辅助法成功制备出BiOBr和Ba²⁺-BiOBr光催化剂,探讨Ba²⁺的引入对BiOBr光催化剂催化性能的影响。研究表明,掺杂Ba²⁺后,改变了BiOBr的形成机理,因此改变了BiOBr的晶型和形貌,显著降低了光生电子与空穴的复合概率,从而提高了光催化活性。由捕获实验确定,光催化降解反应的主要活性物种为空穴和超氧自由基。

参考文献:

- [1] Liang Wenju, Wang Aihua, Ma Lin, et al. Combination of spontaneous polarization plasma and photocatalyst for toluene oxidation[J]. Journal of Electrostatics, 2015, 75: 27–34.
- [2] Madhusudan P, Ran J R, Zhang J, et al. Novel urea assisted hydrothermal synthesis of hierarchical BiVO₄/Bi₂O₂CO₃ nanocomposites with enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2011, 110: 286–295.
- [3] Issarapanacheewin S, Wetchakun K, Phanichphant S, et al. Photodegradation of organic dyes by CeO₂/Bi₂WO₆ nanocomposite and its physicochemical properties investigation[J]. Ceramics International, 2016, 42(14): 16007–16016.
- [4] Fu Y, Chang C, Chen P, et al. Enhanced photocatalytic performance of boron doped Bi₂WO₆ nanosheets under simulated solar light irradiation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 254: 185–192.
- [5] Huang C J, Hu J L, Cong S, et al. Hierarchical BiOCl microflowers with improved visible-light-driven photocatalytic activity by Fe(III) modification[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 174: 105–112.
- [6] Yu N, Chen Y, Zhang W H, et al. Preparation of Yb³⁺/Er³⁺ co-doped BiOCl sheets as efficient visible-light-driven photocatalysts[J]. Materials Letters, 2016, 179: 154–157.
- [7] Li Y Y, Wang J S, Yao H C, et al. Efficient decomposition of organic compounds and reaction mechanism with BiOI photocatalyst under visible light irradiation[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2011, 334(1/2): 116–122.
- [8] Xia J X, Yin S, Li H M, et al. Improved visible light photocatalytic activity of sphere-like BiOBr hollow and porous structures synthesized via a reactable ionic liquid[J]. Dalton Transactions, 2011, 40(19): 5249–5258.
- [9] Xing Y L, He Z L, Que W X. Synthesis and characterization of ZnO nanospheres sensitized BiOBr plates with enhanced photocatalytic performances[J]. Materials Letters, 2016, 182: 210–213.
- [10] Mao W, Bao K, Cao F, et al. Synthesis of a CoTiO₃/BiOBr heterojunction composite with enhanced photocatalytic performance[J]. Ceramics International, 2017, 43(3): 3363–3368.
- [11] Zhou C, Zhao Y F, Shang L, et al. Facile preparation of black Nb⁴⁺ self-doped K₄Nb₆O₁₇ microspheres with high solar absorption and enhanced photocatalytic activity[J]. Chemical Communications, 2014, 50(67): 9554–9556.
- [12] Gao M C, Zhang D F, Pu X P, et al. Facile hydrothermal synthesis of Bi/BiOBr composites with enhanced visible-light photocatalytic activities for the degradation of rhodamine B[J]. Separation and Purification Technology, 2015, 154: 211–216.
- [13] Wang R J, Jiang G H, Wang X H, et al. Efficient visible-light-induced photocatalytic activity over the novel Ti-doped BiOBr microspheres[J]. Powder Technology, 2012, 228: 258–263.

- [14] Wei Z, Jiang G H, Shen L, et al. Preparation of Mn-doped BiOBr microspheres for efficient visible-light-induced photocatalysis[J]. MRS Communications, 2013, 3(3): 145-149.
- [15] Wen X J, Zhang C, Niu C G, et al. Facile synthesis of a visible light α -Fe₂O₃/BiOBr composite with high photocatalytic performance[J]. RSC Advances, 2016, 6(5): 4035-4042.
- [16] 李新玉, 方艳芬, 熊世威, 等. 不同溴源制备铁掺杂 BiOBr 及其可见光光催化活性研究[J]. 分子催化, 2013, 27(6): 575-584.
- [17] Guan M L, Xiao C, Zhang J, et al. Vacancy associates promoting solar-driven photocatalytic activity of ultrathin bismuth oxychloride nanosheets[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(28): 10411-10417.
- [18] Zhang S J, Wang D Y, Song L M. A novel F-doped BiOCl photocatalyst with enhanced photocatalytic performance[J]. Materials Chemistry and Physics, 2016, 173: 298-308.
- [19] 陶萍芳, 周凤燕, 周能, 等. Ni²⁺离子掺杂 Ag₃PO₄ 纳米微球的水热合成及其光催化性能[J]. 化工新型材料, 2017, 45(6): 92-94.
- [20] 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.
- [21] Lin L, Huang M H, Long L P, et al. Fabrication of a three-dimensional BiOBr/BiOI photocatalyst with enhanced visible light photocatalytic performance[J]. Ceramics International, 2014, 40(8): 11493-11501.

责任编辑: 周建军

(上接第 38 页)

2016, 74: 70-76.

- [17] Zhang Y, Liu X, Wang Y, et al. Antibacterial activity and mechanism of cinnamon essential oil against *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*[J]. Food Control, 2016, 59: 282-290.
- [18] Wang F, Wei F, Song C, et al. *Dodartia orientalis* L. essential oil exerts antibacterial activity by mechanisms of disrupting cell structure and resisting biofilm[J]. Industrial Crops & Products, 2017, 109: 358-366.
- [19] Lou Z, Chen J, Yu F, et al. The antioxidant, antibacterial, antibiofilm activity of essential oil from *Citrus medica* L. var. *sarcodactylis* and its nanoemulsion[J]. LWT Food Science and Technology, 2017, 80: 371-377.

责任编辑: 郎婧

(上接第 43 页)

津: 天津科技大学, 2012.

- [18] 李岩然, 白洁, 李永祺, 等. 盐田生态系统的生物调控[J]. 海洋科学, 1998, 22(6): 38-40.
- [19] 贺华, 王学魁, 孙之南. 我国盐田生物领域技术与开发进展[J]. 盐业与化工, 2007, 36(6): 45-50.
- [20] 冯俊举, 王绪书, 翟拥军. 海水淡化与制盐联产方式的研究[J]. 盐业与化工, 2005, 34(5): 4-6.
- [21] 唐娜. 海盐制盐工: 基础知识[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2007.
- [22] 蒋建伟, 王玉杰, 马俊涛. 论盐田卤水的渗漏及防渗措施[J]. 盐科学与化工, 2017, 46(1): 25-27.
- [23] 夏万顺, 夏树海. 论盐田藻垫的防渗作用[J]. 苏盐科技, 1996(2): 4-6.

责任编辑: 周建军