

文章编号: 1674-8085(2018)04-0028-06

BiOBr/TiO₂ 复合光催化材料的制备及其光催化性能的研究

谢桂香, 林霞晖, *张著森

(龙岩学院化学与材料学院, 福建, 龙岩 364012)

摘 要: 采用水热法制备了 TiO₂、BiOBr、BiOBr/TiO₂ 复合光催化剂材料, 用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、紫外-可见漫反射(UV-Vis)、红外吸收光谱(FTIR)对其进行表征, 并以甲基橙为降解物, 进行了光催化性能的研究。结果表明: 复合材料 BiOBr/TiO₂ 中 BiOBr 和 TiO₂ 不同的质量比、水热反应温度、水热反应时间、对 BiOBr/TiO₂ 复合光催化剂的光催化性能都有影响, 当 BiOBr/TiO₂ 的质量比为 1:1、水热反应温度为 160℃、水热反应时间 12 h, BiOBr/TiO₂ 复合光催化剂的光催化活性最佳, 甲基橙降解率可达 97.19%。

关键词: 水热法; TiO₂; BiOBr/TiO₂; 光催化

中图分类号: O643

文献标识码: A

DOI:10.3969/j.issn.1674-8085.2018.04.006

PREPARATION AND PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF BiOBr/TiO₂ COMPOSITE PHOTOCATALYST

XIE Gui-xiang, LIN Xia-hui, *ZHANG Zhu-sheng

(College of Chemistry and Material Science, Longyan University, Longyan, Fujian 364012, China)

Abstract: TiO₂, BiOBr and BiOBr/TiO₂ composite photocatalyst crystals were prepared by hydrothermal method. They were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), UV-visible diffuse reflectance spectroscopy and infrared absorption spectroscopy. The methyl orange was used as the degradation product. The photocatalytic performance of BiOBr/TiO₂ composite was determined. The results showed that TiO₂ and BiOBr with different mass ratio, hydrothermal temperature, hydrothermal reaction time, affect the photocatalytic activity of BiOBr/TiO₂. When the hydrothermal reaction was carried out at 160 °C for 12 h with mass ratio (BiOBr/TiO₂) of 1:1, the photocatalyst showed best catalytic activity, and the degradation rate of methyl orange reached to 97.19%.

Key words: hydrothermal method; TiO₂; BiOBr/TiO₂; photocatalytic performance

0 引言

如今工业发展非常迅速, 有害物质的大量排放, 严重威胁着我们每一个人的身心健康发展。光催化剂催化由于本身没有污染、操作较为简单、且

可以直接利用太阳能为反应光源, 不仅能治理环境问题, 还能生产绿色能源等优点, 已经逐渐成为有效处理有机污染物的主要方法之一^[1-3]。光催化剂TiO₂和BiOBr都是现在研究的比较多的光催化剂, 但它们各有千秋, 二氧化钛和溴化铋都有很

收稿日期: 2018-02-06; 修改日期: 2018-04-07

基金项目: 福建省大学生创新创业训练计划项目 (201611312025); 龙岩学院产学研项目 (LC20140007)

作者简介: 谢桂香(1984-), 女, 福建龙岩人, 实验师, 主要从事功能材料的研究(E-mail:275210827@qq.com);

林霞晖(1987-), 女, 福建福州人, 实验师, 主要从事环境光催化的研究(E-mail:linxiahui_8711@163.com);

*张著森(1970-), 男, 福建龙岩人, 高级实验师, 主要从事功能材料的研究(E-mail:350239127@qq.com)。

多优点,比如说二氧化钛有它的高化学活性和高氧化能力,而且还是较为绿色的材料^[4-5]。与此同时,BiOBr具有特殊的层状晶体结构,并且禁带宽度较窄,仅为2.7 eV,可以直接作为可见光光催化材料,该材料在近几年倍受关注^[6-9]。然而TiO₂也有很多不足之处,其中O的2p轨道化学能级位置较低,且具有较大的禁带宽,对太阳的利用率较低。另外,光激发所产生的电子和空穴的复合率相对较高,光量子效率也比较差,这些都制约了TiO₂的实际应用^[10]。然而在BiOBr的结构中,能够生成偶极矩,与TiO₂截然相反的就是BiOBr的光生电子与空穴的复合率相对较低,拥有较好的催化活性^[11-12]。

因此,本研究是将窄带隙的半导体材料BiOBr与宽禁带的半导体材料TiO₂采用水热法复合,充分利用纯TiO₂的优点和纯BiOBr的优点,尽可能地避免两者的不足之处,合成出比较高性能的BiOBr/TiO₂复合光催化剂。BiOBr与TiO₂的禁带宽度不同,分别为窄禁带宽度和宽禁带宽度,如果可以匹配形成异质结的话,就能够使得光生载流子的复合几率相对降低,那么复合晶体的光催化活性就能够显著提高了。本实验通过采用水热法制备BiOBr/TiO₂复合光催化材料,并研究了BiOBr和TiO₂质量比、反应时间和焙烧温度对BiOBr/TiO₂复合光催化剂组织结构和光催化性能的影响,确定了BiOBr/TiO₂复合材料的最佳反应条件。通过一系列实验证明两种光催化材料复合明显提高TiO₂光量子效率和BiOBr的催化活性,在降解甲基橙时表现出高于纯TiO₂和纯BiOBr光催化活性,得出具备TiO₂和BiOBr两者优点的BiOBr/TiO₂复合光催化剂。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

1.1.1 主要试剂

五水合硝酸铋(Bi(NO₃)₃·5H₂O),硝酸(HNO₃),无水乙醇(C₂H₆O),溴化钾十六烷基三甲基溴化铵盐酸(HCl)分析纯广东汕头市西陇化工股份有限公司分析纯,甲基橙上海试剂三厂,钛酸四丁酯(C₁₆H₃₆O₄Ti)化学纯国药集团

化学试剂有限公司,蒸馏水实验室自制。

1.1.2 主要仪器

DX-2700 型 X 射线衍射仪(XRD, 丹东方仪器有限公司), S-3400N 型扫描电镜(SEM, 天美科学仪器有限公司), UV-5600 型紫外分光光度计(上海尤尼柯仪器有限公司), 360FT-IR 型傅里叶红外变换光谱仪(FT-IR, 美国 Nicolet 公司), STA 449F3 型同步热分析仪(德国 NETZSCH 公司), DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器(巩义市予华仪器有限公司), DHG-9071A 型电热恒温干燥箱(上海精宏实验设备有限公司), 300W 紫外线高压汞灯(上海亚明灯泡厂有限公司), BSA124S 型分析天平(赛多科学仪器有限公司), SHB-3 型真空泵(郑州杜普仪器厂), pH-3G 型 pH 计(上海伟业仪器厂), 聚四氟乙烯反应釜(济南恒化科技有限公司), SX-5-12 型马弗炉(天津市科学器材设备厂), SHB-3 型循环水多用真空泵(郑州杜普仪器厂), KQ-100DE 型超声波清理器(昆山市超声仪器有限公司), VarianCary500 型 UV-Vis-NIR 光谱仪(美国 VarianCo.)。

1.2 样品制备

1.2.1 制备 TiO₂ 催化剂

在室温下 20 mL 钛酸四正丁酯与 400 mL 蒸馏水在 1000 mL 烧杯中混合均匀,在磁力搅拌器下搅拌 10 min 后进行抽滤、洗涤。所得的沉淀加入 500 mL 蒸馏水,再加入一定量的十六烷基三甲基溴化胺,用 0.1 mol/L 的盐酸和 0.1 mol/L 的硝酸调节 pH(pH = 2.00),在 60 °C 下恒温搅拌 90 min。结束后倒入聚四氟乙烯反应釜,置于电热恒温干燥箱在 160 °C 下进行水热反应 12 h。抽滤将所得样品置于坩埚,再放入恒温干燥箱以 100 °C 烘 30 min,干燥后放入马弗炉 400 °C 焙烧 2 h,得 TiO₂。

1.2.2 制备 BiOBr

取 9.7 g Bi(NO₃)₃·5H₂O 溶解在 30 mL 醋酸中,再加入到装有 2.4 g 溴化钾的 300 mL 蒸馏水的烧杯中,剧烈搅拌 20 min^[13],放入反应釜调节温度 160 °C 水热反应 6 h。然后过滤得到沉淀用蒸馏水洗涤,最后在 60 °C 下烘干得到 BiOBr。

1.2.3 BiOBr/TiO₂ 复合光催化剂的制备

取 9.7 g Bi(NO₃)₃·5H₂O 溶解在 30 mL 醋酸

中,再加入到含有 2.4 g 溴化钾的 300 mL 蒸馏水中剧烈搅拌(室温下搅拌 20 min),分别取上述制得的 TiO_2 粉末以一定的比例加入得到的溶液中(使 TiO_2 与 BiOBr 的质量比分别为 1:0, 1:1, 1:2, 2:1, 0:1),将混合溶液超声 30 min,然后将混合液转移到不锈钢高压反应釜,设置温度 160°C 进行水热反应(水热反应时间分别为:6、7、8、9、10、11、12 h)。再进行真空抽滤,洗涤,最后再放入恒温干燥箱中 60°C 烘干。

1.3 光催化实验

准确称取样品 20 mg 加入 100 mL $15\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的甲基橙溶液中,超声处理 10 min,暗处搅拌

30 min,达到物理吸脱附平衡,测其吸光度,暗处静置 30 min,测其吸光度 A_0 ,移至 300 W 的紫外灯下进行光催化降解(紫外灯波长 365 nm),每隔 30 min 取样、离心、取其上层溶液测吸光度 A_e 。催化降解反应采用甲基橙的降解率来表征^[13]

$$D = (A_0 - A_e) / A_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中 D 为降解率; A_0 为初始吸光度; A_e 为降解后的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 表面形貌 (SEM)

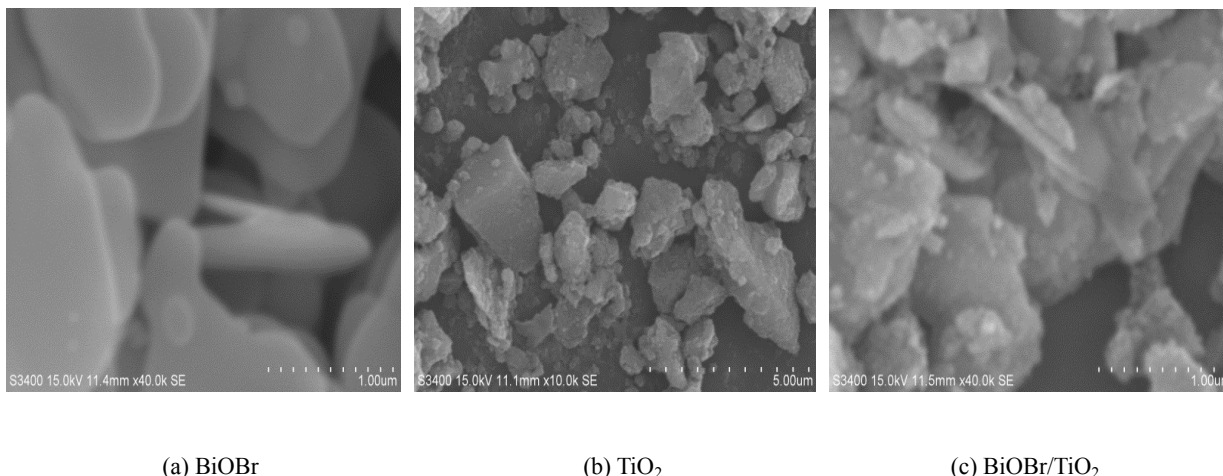


图 1 BiOBr、 TiO_2 及 BiOBr 与 TiO_2 质量比为 1:1 的复合光催化剂的 SEM 图

Fig.1 SEM image of BiOBr, TiO_2 and BiOBr/ TiO_2 composite with mass ratio of 1:1

图 1(a)为所制得的 BiOBr 样品,呈片层结构,层状结构的形成是因为 BiOBr 是由 $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$ 层和溴原子交错而形成的,片状结构有利于光生载流子更加快速地通过催化剂的表面,有利于光生电子空穴对的分离。图 1(b)为所制得的 TiO_2 样品,图中显示颗粒为纳米级别,容易团聚。图 1(c)为所制得的 BiOBr/ TiO_2 复合光催化剂的 SEM 图,从图中可以看出, TiO_2 较均匀的分散在 BiOBr 的片层结构上,从而可以充当隔板来抑制 TiO_2 纳米颗粒的团聚,使得 BiOBr/ TiO_2 复合光催化剂的比表面积相对较大,分散性也较好,这样对提供更多的光催化反应活性位点是十分有利的。

2.2 光催化剂的 XRD 分析

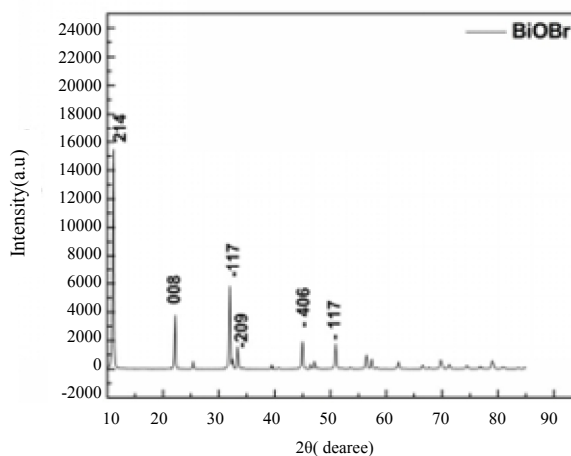


图 2 BiOBr 催化剂的 XRD 谱图

Fig.2 XRD spectra of BiOBr

BiOBr 样品的 XRD 谱图如图 2 所示。可以看出, BiOBr 样品的所有特征衍射峰都与标准卡片(PDF#03-0564)一致, 在 10.9、22.1、31.9、33.2、44.9、50.8° 出现的衍射峰分别对应 BiOBr 晶体的(214)、(008)、(-117)、(-209)、(-406)和 (-117)晶面, 这验证了本实验所制备的样品为 BiOBr 晶体。通过与标准卡对比, 可以看出制得的 BiOBr 晶体更加趋向于[-117]晶面取向生长。

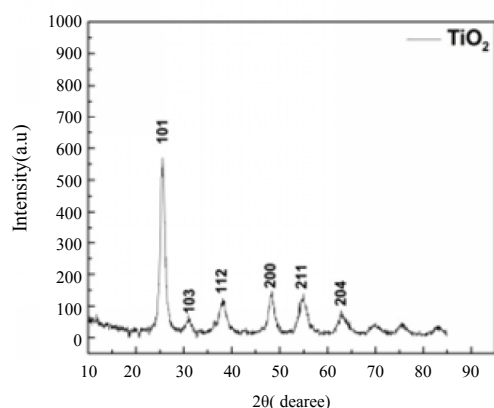


图 3 TiO₂ 催化剂的 XRD 谱图

Fig.3 XRD spectra of TiO₂

图 3 为 TiO₂ 样品的 XRD 谱图。由图 3 可见, 所制得的 TiO₂ 样品的所有特征衍射峰都与标准卡片(PDF#21-1272)吻合, 为锐钛矿型晶相。TiO₂ 在 2θ 值为 25.5、31.1、38.1、48.3、55.1、63.0° 处形成衍射特征峰, 其特征峰对应 TiO₂ 晶体的(101)、(113)、(112)、(200)、(211)和(204)晶面。由上图可以看到, 各特征衍射峰很明显, 并没有明显的杂质峰, 通过与标准卡片对比, 表明 TiO₂ 样品有较好的结晶度。

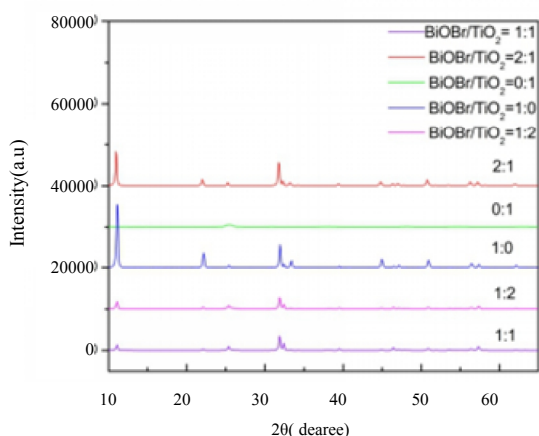


图 4 不同质量比的 BiOBr/TiO₂ 复合光催化剂的 XRD 谱图

Fig.4 XRD spectra of BiOBr/TiO₂ composite with different mass ratio

图4为BiOBr/TiO₂不同质量比(BiOBr与TiO₂质量比1:1、2:1、0:1、1:0、1:2)的复合光催化剂的XRD谱图。图中的峰位与图2、图3中BiOBr及TiO₂的峰位相符, 没有出现其它的杂峰, 说明制备的物质是二氧化钛与溴氧铋的复合物, 没有出现其它的杂质。

2.3 紫外-可见漫反射

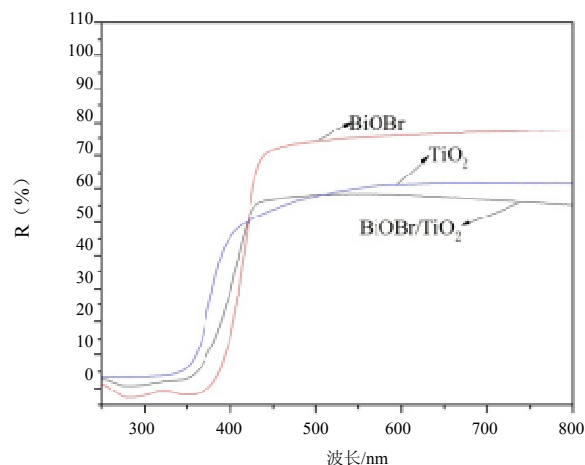


图 5 BiOBr、TiO₂ 及 BiOBr 与 TiO₂ 质量比为 1: 1 的复合光催化剂的紫外可见漫反射光谱

Fig. 5 UV-Vis diffuse reflection spectra of BiOBr, TiO₂ and BiOBr/TiO₂ composite with mass ratio of 1:1

由图 5 可知: BiOBr/TiO₂ 复合光催化剂的紫外可见漫反射光谱图在紫外光区的吸收比纯 TiO₂ 有明显的增强, 并且出现吸收边界的红移, 在可见光区也有一定的吸收。说明 BiOBr/TiO₂ 复合光催化剂明显提高了对太阳光的利用率, 提高自身的光催化活性。另外, 通过该紫外可见漫反射图, 根据下式^[14]:

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

其中, α 、 h 、 ν 、 A 、 E_g 分别表示光吸收系数、普朗克常数、光的频率、比例常数及禁带能, 我们可以得到 BiOBr、TiO₂ 及 BiOBr/TiO₂ 的禁带能分别为: 2.99、3.34、3.02 eV。复合物 BiOBr/TiO₂ 的禁带能明显比 TiO₂ 低, 而比 BiOBr 略高, 这样可使窄带隙半导体 BiOBr 形成的光生电子、空穴通过异质结向宽带隙的 TiO₂ 迁移, 从而降低了光生载流子的复合, 提高了光量子效率, 从而提高光催化效率。

2.4 红外吸收光谱

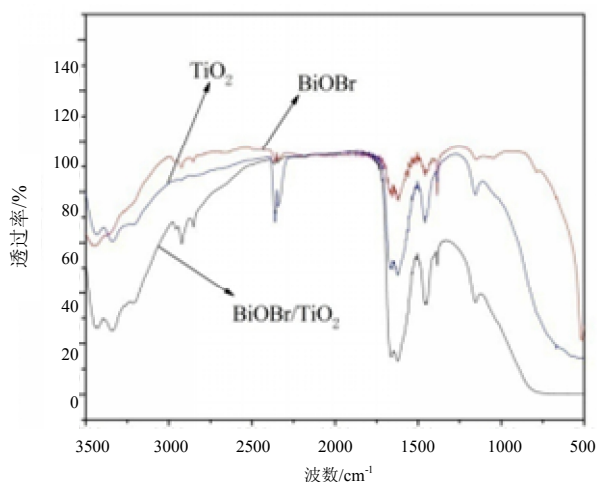


图 6 BiOBr、TiO₂ 及 BiOBr 与 TiO₂ 质量比为 1:1 的复合光催化剂的红外谱图

Fig.6 FTIR patterns of BiOBr, TiO₂ and BiOBr/TiO₂ composite with mass ratio of 1:1

采用红外分光光度计对 BiOBr、BiOBr/TiO₂ 复合光催化剂、TiO₂ 进行红外测定, 结果如图 6 所示。在 BiOBr、BiOBr/TiO₂ 复合光催化剂、TiO₂ 的谱图中可以看出, 各样品主要在 1155、1462、1615、2363、2924、3343、3440 cm⁻¹ 处出现 7 个吸收峰, 其中 500 cm⁻¹ 和 1300 cm⁻¹ 左右吸收峰, 该峰归属于 BiOBr 中 Bi-O 键的伸缩振, 3440 cm⁻¹ 和 1615 cm⁻¹ 分别为表面吸附的水分子或表面 O-H 伸缩和弯曲振动峰。1155 cm⁻¹ 为 Bi-O-Bi 键的吸收峰。而在 3440 cm⁻¹ 处的羟基能够俘获光生空穴, 生成的羟基自由基对提高 BiOBr/TiO₂ 复合光催化剂催化活性有重要作用。

2.5 光催化实验结果分析

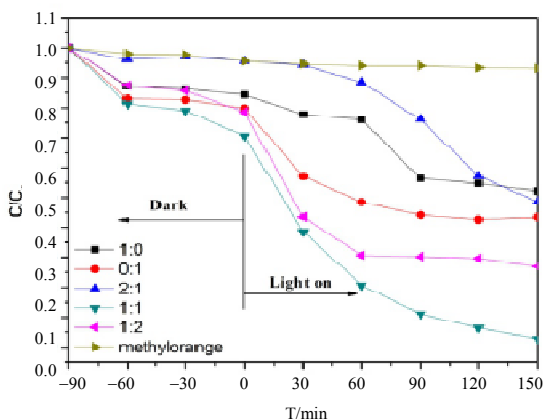


图 7 不同质量比的 BiOBr/TiO₂ 复合光催化剂的光催化性能
Fig. 7 Photocatalytic performance of BiOBr/TiO₂ composite with different mass ratio

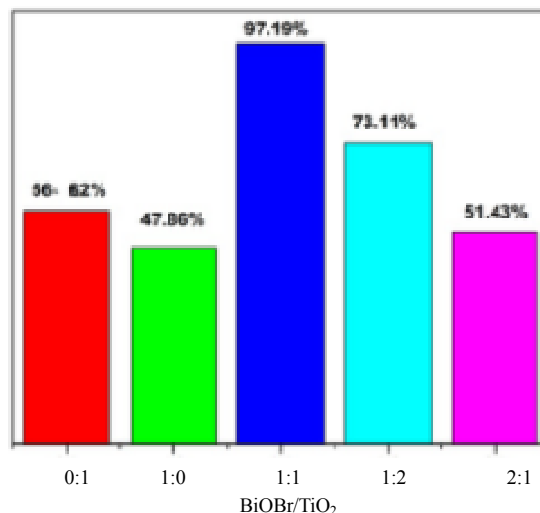
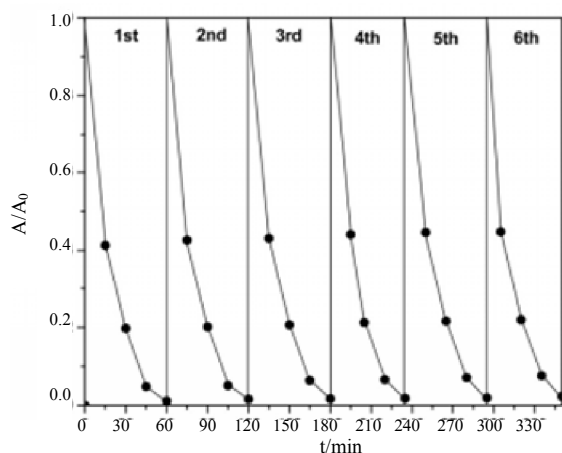


图 8 不同质量比的 BiOBr/TiO₂ 复合光催化剂的催化效率
Fig. 8 Catalytic efficiency of BiOBr/TiO₂ composite with different mass ratio

图 7 与图 8 为所制备的各样品的光催化性能结果。由图 7 可见, 单纯紫外灯照射对甲基橙几乎没有降解效果。在暗反应过程中, 复合光催化剂对甲基橙有一定的吸附效果, 并且随着 TiO₂ 的比例增加, 暗反应的吸附效果稍微增强。在紫外灯照射下, 甲基橙在光催化剂作用下迅速降解, 其中 BiOBr 的光催化活性最弱, 通过与不同比例的 TiO₂ 复合后, 光催化活性有了不同程度的提高, 其中 BiOBr 与 TiO₂ 质量比为 1:1 的 BiOBr/TiO₂ 复合光催化剂表现出最高的光催化活性, 催化效率高达 97.19%。

2.6 BiOBr/TiO₂ 复合光催化剂的稳定性

为了验证水热时间为 12 h, BiOBr 与 TiO₂ 质量比为 1:1, 焙烧温度为 160℃ 时的 BiOBr/TiO₂ 复合光催化剂的稳定性, 将 0.04 g BiOBr/TiO₂ 和 100 mL 20 mg/L 甲基橙溶液置于烧杯中, 进行光催化实验。取上清液先进行离心, 再测定其吸光度, 然后将样品进行抽滤和洗涤, 最后烘干回收。重复进行 6 次光催化实验。实验结果如图 9 所示, BiOBr/TiO₂ 复合光催化剂循环使用 6 次, 甲基橙溶液的降解率分别为 97.19%、96.23%、96.02%、95.84%、95.55%、94.66%, 甲基橙溶液的降解率变化不明显, 这意味着样品在光催化降解污染物的过程中没有发生光腐蚀现象, 表现出良好的活性稳定性。

图9 BiOBr/TiO₂ 复合光催化剂的稳定性Fig.9 Photocatalytic stability of BiOBr/TiO₂ composite

3 结论

本研究利用水热法制备出了具有较好的光催化活性的 BiOBr/TiO₂ 复合光催化剂,并使用一系列的表征手段对 BiOBr/TiO₂ 复合光催化剂的催化剂形貌、结构及光催化性能进行表征,得到以下结论:

(1) XRD 结果显示水热法所制备的物质为 BiOBr、TiO₂ 及 BiOBr/TiO₂ 复合材料。

(2) SEM 图表明所合成的材料为纳米级别, BiOBr 片状结构有利于光生电子空穴对的分离,有利于 TiO₂ 的分散,使催化剂的比表面积提高,从而提高其光催化性能。

(3) 紫外可见漫反射实验说明 BiOBr/TiO₂ 复合光催化剂可提高对紫外光的利用率及对太阳光的吸收范围,红外光谱显示复合材料有更多的羟基自由基,从而提高材料的光催化活性。

(4) 以紫外光下降解甲基橙反应模型,发现 BiOBr/TiO₂ 复合光催化剂的催化活性较纯 TiO₂ 与纯的 BiOBr 的活性有显著提高, BiOBr 与 TiO₂ 质量比为 1:1 的 BiOBr/TiO₂ 复合催化剂光催化活性最好,甲基橙降解率高达 97.19%。

(5) BiOBr/TiO₂ 复合光催化剂循环使用六

次后,催化效率还可以达到 94.66%,稳定性良好。

参考文献:

- [1] 董鹏玉, 奚新国. 可见光响应光催化材料[M]. 北京: 科学出版社, 2016: 5-25.
- [2] Robert D, Malato S. Solar photocatalysis: a clean process of water detoxification[J]. Science of the Total Environment, 2002, 291(1): 85-97.
- [3] Mills A, Hunte S L. An overview of semiconductor photocatalysis[J]. Journal of Photochemistry & Photobiology A Chemistry, 1997, 108(1): 1-35.
- [4] Yan Wang, Yiming He, Qinghua Lai, et al. Review of the progress in preparing nano TiO₂: An important environmental engineering material[J]. Journal of Environmental Sciences, 2014, 26(11): 2139-2177.
- [5] Shanmugasundaram S, Horst K. Daylight photocatalysis by carbon - modified titanium dioxide[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2003, 42(40): 4908-4911.
- [6] 卢珂. 负载贵金属 (Pt, Au, Ru) 的 BiOBr 光催化剂的制备及性能研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2015.
- [7] 尹双凤, 陈浪. 铋系半导体光催化材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2016: 63-85.
- [8] 曹亚亚, 黄少斌, 尹佳芝. 不同煅烧温度制备的 n-p 型 CeO₂/BiOBr 光催化性能研究[J]. 分子催化, 2016, 30(2): 159-168.
- [9] Hai L, Jing B D, Ben Y, et al. Visible-light photocatalytic activity and mechanism of novel AgBr/BiOBr prepared by deposition-precipitation[J]. Chinese Science Bulletin, 2012, 57(22): 2901-2907.
- [10] Hashimoto K, Irie H, Fujishima A. TiO₂ Photocatalysis: A historical overview and future Prospects[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2005, 44(12): 8269-8285.
- [11] 朱培娟, 陈薇, 李春艳, 等. 溴化氧铋 (BiOBr) 光催化降解亚甲基蓝的研究[J]. 华东师范大学学报: 自然科学版, 2014(4): 122-131.
- [12] 栾云博, 冯玉杰, 王文欣, 等. 类微乳化学沉淀法合成 BiOBr-TiO₂ 纳米复合材料及其光催化性能[J]. 物理化学学报, 2013, 29(12): 2655-2660.
- [13] 景小翠. 金属复合氧化物光催化材料的改性及其性能研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2016.
- [14] Zeng J, Wang H, Zhang Y C, et al. Hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of pyrochlore La₂Sn₂O₇ nanocubes [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111: 11879-11887.