

BiOBr/CdS异质结构材料的制备及其光催化还原Cr⁶⁺的研究

王欣雪, 张旭*

哈尔滨师范大学化学化工学院, 黑龙江 哈尔滨

收稿日期: 2024年2月21日; 录用日期: 2024年3月17日; 发布日期: 2024年3月26日

摘要

全球经济的蓬勃发展给人类社会带来了物质方面的极大满足, 与此同时也导致了环境污染和能源短缺等问题的出现。目前来说, 光催化技术是一种环境友好型处理环境污染的方式, BiOBr材料具有独特的层状结构及合适的带隙, 这使得其具有独特的光催化性能。本实验以乙二醇为溶剂, 以五水硝酸铋和十六烷基三甲基溴化铵为原料, 通过溶剂热法合成了花形BiOBr, 并以其为基底, 通过一锅水浴法制得了BiOBr/CdS复合催化剂。为了评价其降解废水污染物(本实验以重铬酸钾作为模拟污染物)的作用, 将BiOBr及BiOBr/CdS作为模型光催化剂, 通过XRD、SEM、DRS、PL、EIS等一系列表征对其进行了深入的研究。光催化实验结果显示: 在可见光的环境下, 复合光催化剂BiOBr/CdS在进行光催化反应21 min后, 对Cr(VI)的还原效率高达96.42%, 远高于单一BiOBr催化剂的还原效率, 是单一BiOBr催化剂的1.38倍。

关键词

水热法, BiOBr/CdS复合催化剂, 六价铬, 催化降解

Preparation of BiOBr/CdS Heterostructured Materials and Their Study on Photocatalytic Reduction of Cr⁶⁺

Xinxue Wang, Xu Zhang*

College of Chemical Engineering, Harbin Normal University, Harbin Heilongjiang

Received: Feb. 21st, 2024; accepted: Mar. 17th, 2024; published: Mar. 26th, 2024

Abstract

The vigorous development of the global economy has brought great material satisfaction to human
*通讯作者。

society, but at the same time, it has also led to the emergence of problems such as environmental pollution and energy shortage. At present, photocatalytic technology is an environmentally friendly way to deal with environmental pollution, and BiOBr materials have unique layered structures and suitable band gaps, which make them have unique photocatalytic properties. In this experiment, ethylene glycol was used as solvent, bismuth nitrate pentahydrate and cetyltrimethylammonium bromide were used as raw materials, and flower-shaped BiOBr was synthesized by solvothermal method, and the BiOBr/CdS composite catalyst was prepared by a pot of water bath with ethylene glycol as the solvent. In order to evaluate its role in degrading wastewater pollutants (potassium dichromate was used as a simulated pollutant in this experiment), BiOBr and BiOBr/CdS were used as model photocatalysts, and a series of characterization such as XRD, SEM, DRS, PL, and EIS were studied. The results of photocatalytic experiments showed that the reduction efficiency of Cr(VI) of the composite photocatalyst BiOBr/CdS in the visible light environment was as high as 96.42% after 21 min of photocatalytic reaction, which was much higher than that of a single BiOBr catalyst and 1.38 times that of a single BiOBr catalyst.

Keywords

Hydrothermal Method, BiOBr/CdS Composite Catalyst, Hexavalent Chromium, Catalytic Degradation

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

近年来, 人类社会的快速发展导致了环境污染。其中, 染料、抗生素和重金属离子对水污染的问题严峻, 严重影响了公众健康并破坏着全球生态系统。因此, 人们越来越关注光催化降解水中的污染物, 已经合成了 TiO_2 、 WO_3 、 ZnO 和 Cu_2O 等氧化物光催化剂, 它们对于治理水污染表现出了极大的潜力[1], 与传统氧化物催化剂相比, BiOBr 因具有优异的光学性能、稳定的化学性能、环境友好性、低成本等优点而得到了极大的关注[2]。目前通过掺杂和固溶体可以显著提升 BiOBr 的光催化活性、光吸收效率和电荷转移速率, 降低光诱导电子-空穴对的复合效率[3]。硫化镉经常被用于提高催化剂的光催化活性。通过形成窄带隙的异质结, 可以提高光催化性能[4]。将 BiOBr 与硫化镉半导体结合形成异质结构材料, 有望加速分离光产生电子空穴对的速率, 提高光催化活性[5]。

本研究采用两步法合成了 BiOBr/CdS 复合材料, 首先通过溶剂热法制备出了由纳米片自组装成的花形 BiOBr, 而后通过一锅水浴法制备出了 BiOBr/CdS 异质结构材料, 这在一定程度上提高了 BiOBr 的光催化活性, 紧接着通过 XRD、SEM、DRS、PL、EIS 等一系列表征技术对制备出来的催化剂进行表征, 探究了单一相 BiOBr 和 BiOBr/CdS 复合材料在可见光下还原重铬酸钾溶液过程中复合材料的光催化性能, 结果表明, BiOBr/CdS 复合材料的光催化性能大幅度提高。

2. 实验部分

2.1. 仪器与试剂

实验所需仪器: 自制光催化还原 Cr(VI)简易实验设备、紫外-可见分光光度计、300 W 氙灯光源、鼓风烘箱、真空干燥箱、高灵敏度电子分析天平、可变温磁力搅拌器、超声波器、离心机。

完成实验所需的试剂: $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$ 、 $(\text{CH}_2\text{OH})_2$ 、 $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ 、 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cd} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、

$K_2Cr_2O_7$ 、 C_2H_5OH ; 以上试剂均为分析纯。

2.2. 实验方法

花形 BiOBr 催化剂的制备如图 1(a)所示: 将 0.2 g PVP 均匀分散在 50 mL 乙二醇中, 再加入 0.2 mmol 五水硝酸铋均匀分散后形成 A 溶液, 搅拌条件下将 0.2 mmol 十六烷基三甲基溴化铵溶于 10 mL 乙二醇形成 B 溶液, 将 B 溶液滴加进 A 溶液中, 混合溶液超声 30 min 后转入 100 mL 反应釜, 于鼓风干燥箱中 $140^\circ C$ 下反应 24 h, 冷却至室温后, 用蒸馏水和乙醇清洗沉淀物数次, 放于 $60^\circ C$ 烘箱中干燥 12 h 得到乳白色 BiOBr 样品, 命名为 S1。

BiOBr/CdS 复合催化剂的制备如图 1(b)所示: 采用一锅水浴法制得, 取一定量的醋酸镉超声溶于 0.05 g 上述合成的花形 BiOBr 催化剂的 50 mL 水溶液中, 加入 0.16 g 硫脲, 混合溶液搅拌 10 min 后放于水浴锅内 $140^\circ C$ 下反应 3 h, 冷却至室温后, 用蒸馏水和乙醇清洗沉淀物数次, 放于 $60^\circ C$ 烘箱中干燥 12 h 得到黄色 BiOBr/CdS 样品, 命名为 F1。

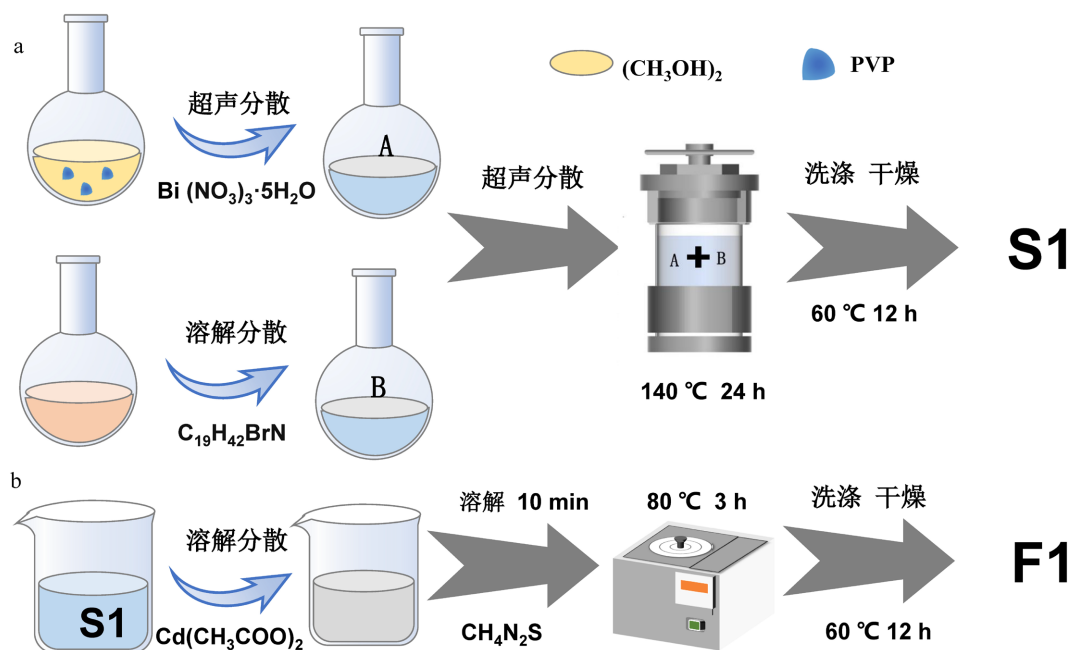


Figure 1. Schematic diagram of the preparation of S1 and F1

图 1. S1、F1 制备示意图

2.3. 材料的测试及表征

催化剂的晶体结构和组成采用 X-射线粉末衍射仪 Rigaku Ultima IV (日本岛津公司)来表征, 在广角测试条件下, 扫描范围为 $10^\circ \sim 90^\circ$; 表征合成复合材料的微观形貌通过 SU-70 扫描电子显微镜(日本日立); 分析测试合成的光催化材料的降解染料性能, 使用 UV2500 紫外-可见分光光度计(日本岛津); 通过紫外-可见漫反射光谱分析仪测试在 $300 \sim 800$ nm 的测试范围并以 $BaSO_4$ 粉末作为对照来测试样品的光吸收性能进而计算样品的禁带宽度, 又通过阻抗测试对基底及其复合样品的电化学性能进行表征, 还通过光致发光光谱表征了电子和空穴的分离效率。

2.4. 光催化活性试验

将 5 mg $K_2Cr_2O_7$ 超声辅助溶解于 100 mL 水中, 向溶解完全的溶液中加入 5 mL 甲醇溶液, 将 0.05 g

前期制备好的花形 BiOBr, 加入到上述溶液中, 为了提升实验准确性, 避免吸附-脱附对光催化剂的性能产生影响, 需要将上述混合溶液在全暗处反应 0.5 h, 然后用 300 W 氙灯进行照射, 每隔 3 min 取一次样, 每次取样量为 5 mL, 之后需要把样品进行离心, 转速为 $14,000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 离心 30 min, 取 3 mL 上清液, 用紫外-可见分光光度计在 351 nm (重铬酸钾最大吸收波长)处测试它的吸光度。

3. 结果与讨论

3.1. X-射线衍射分析

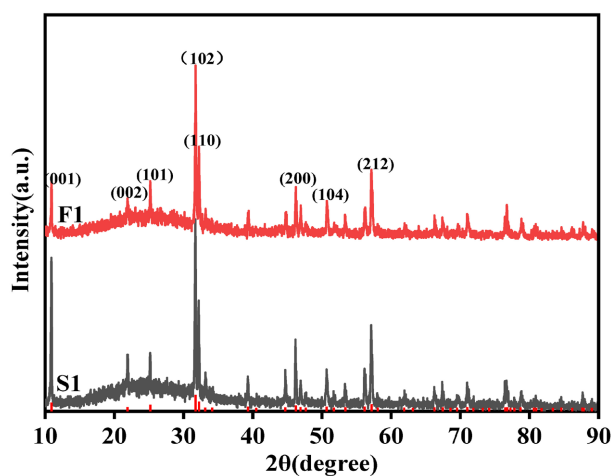
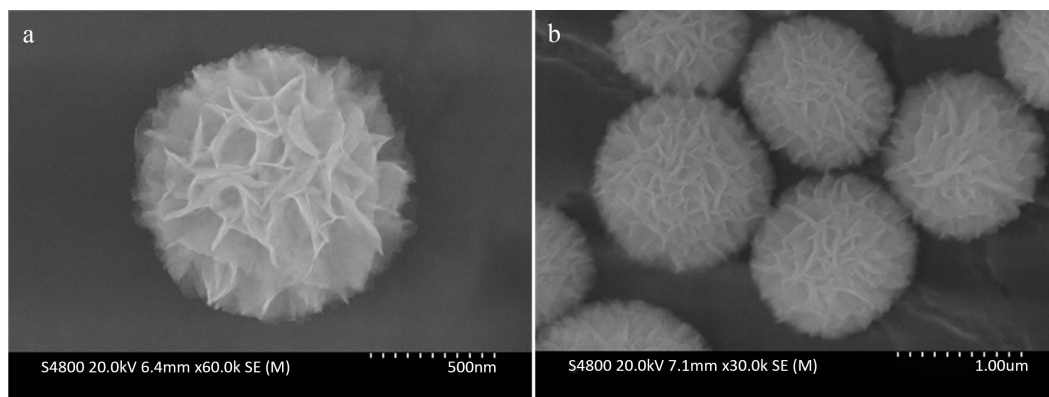


Figure 2. XRD patterns of S1 and F1 samples

图 2. S1、F1 样品的 XRD 图

为了研究 BiOBr 和 BiOBr/CdS 的晶体结构和组成, 用 X 射线衍射(XRD)技术验证了合成样品与晶体结构相关的图案。所制备样品的 XRD 信号如图 2 所示, 样品 S1 中, 在 2θ 为 10.9° 、 21.9° 、 25.2° 、 31.7° 、 32.2° 、 46.2° 、 50.7° 和 57.2° 处显示了八个明显的特征衍射峰, 分别归属于 BiOBr 的(001)、(002)、(101)、(102)、(110)、(200)、(104)和(212)特征晶面(JCPDS No.78-0348), 图中各衍射峰峰位清晰明显, 峰形尖锐且无杂峰出现, 表明合成的复合材料催化剂结晶性完好, 纯度较高且不含杂质。样品 F1 中可清楚地看到 CdS/BiOBr 异质结构材料具有更尖锐、更明显的 BiOBr 峰, 但没有明显的硫化镉特征峰, 表示硫化镉负载量小, 粒径高度分散, 以 BiOBr 为主导相。

3.2. 场发射扫描电镜图



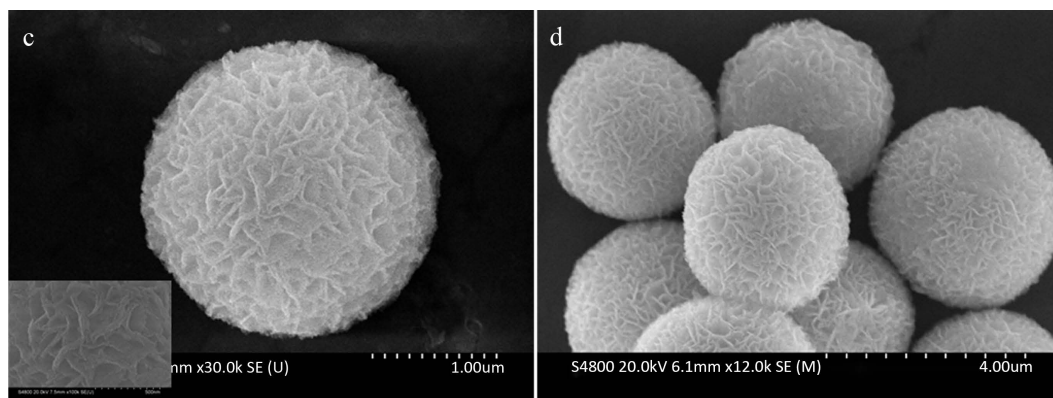


Figure 3. SEM images of samples: ((a) (b)) S1; ((c) (d)) F1

图 3. 样品的扫描电镜图: ((a) (b)) S1; ((c) (d)) F1

为了观察到样品的微观形貌,对样品进行了扫描电子显微镜表征,如图 3 所示,其中(a)和(b)为纯相 BiOBr 的扫描电镜图,可观察到样品是由厚度不足 5 nm 的纳米片组装成的花状结构,其尺寸为 1~1.5 μm ,尺寸均一且分散性较好;(c)和(d)为 BiOBr/CdS 复合材料的扫描电镜图,通过对比可观察到,CdS 半导体的负载并没有使底物形貌改变[6]。负载后的样品微孔板堆叠更密集,但边缘不那么尖锐,也就是组装成花状的纳米片的厚度略有加厚,图 3(c)中左下角的高倍扫描电子显微镜图片表明了 CdS 纳米颗粒均匀负载到 BiOBr 纳米片上。

3.3. 紫外 - 可见漫反射光谱

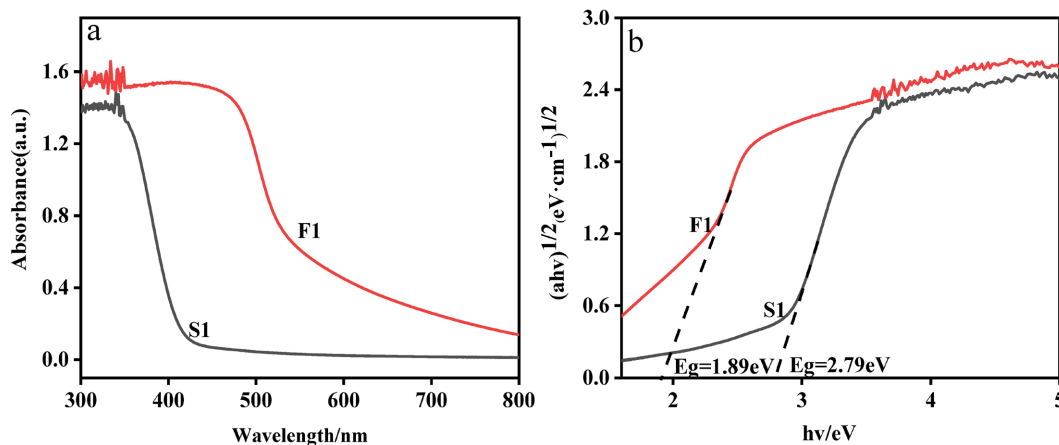


Figure 4. (a) UV-Vis-diffuse reflectance spectra of sample; (b) Kubelka-Munk plot to calculate the band gap width of the sample

图 4. (a) 样品的紫外可见 - 漫反射光谱图; (b) 计算样品禁带宽度的 Kubelka-Munk 图

为了研究样品的光学特性,对 BiOBr 和 BiOBr/CdS 进行了紫外 - 可见漫反射的表征,图 4 为纯相花形 BiOBr 和复合材料 BiOBr/CdS 的紫外可见 - 漫反射光谱图和带隙图。如图 4 所示,纯相花形 BiOBr 的边缘带吸收尺寸约在 400 nm 处,经 Kubelka-Munk 函数计算其禁带宽度约为 2.79 eV;与纯相 BiOBr 相比,复合材料 BiOBr/CdS 的边缘带吸收尺寸出现了红移现象,约在 570 nm 处,其光学带隙约为 1.89 eV。复合材料带隙的减小可能归因于负载的 CdS 自生的强光吸收能力所致。综上所述,BiOBr 纳米片负载 CdS 纳米颗粒后可以有效地提高 BiOBr 的光响应范围至可见光区域,可见光吸附的增强进一步促进光催化剂

产生了更多的光生载流子, 这对增强光催化剂的光催化性能有着重要意义[7]。

3.4. 光生载流子分离效率分析

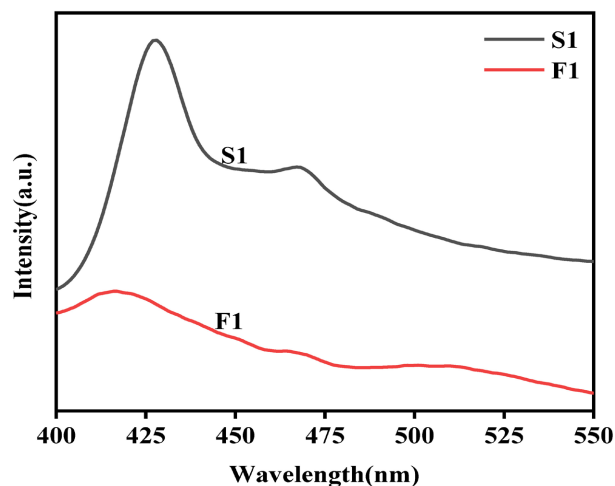


Figure 5. PL spectra of S1 and F1 samples

图 5. S1、F1 样品的 PL 光谱图

研究表明, 样品受到激发光的照射后, 价带上的电子会向更高能级跃迁, 为了恢复到稳定的基态, 能量要以光的形式释放[8], 因而采用光致发光光谱来表征电子和空穴的分离情况, 发射峰的强度越强, 说明电子和空穴的复合越容易, 反之越困难, 相应的催化性能越好, 测试结果如图 5 所示, 两个样品的荧光信号峰形大致相同, 且纯相花形 BiOBr 显示的荧光信号较复合材料 BiOBr/CdS 的荧光信号强, 说明复合样品的电子空穴分离效率较高, 催化效率较基底材料好。

3.5. 电化学阻抗图谱

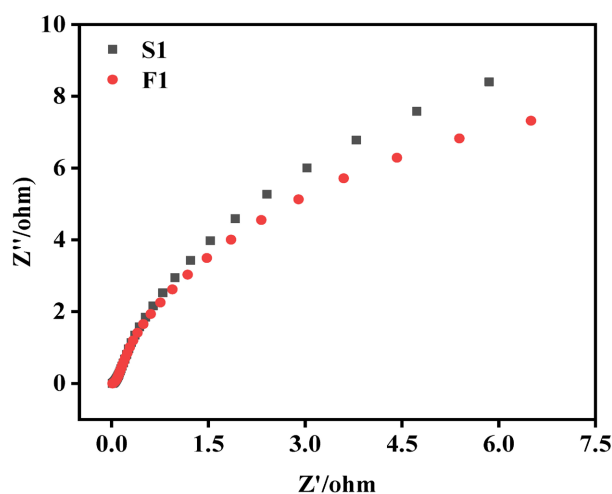


Figure 6. EIS spectra of S1 and F1 samples

图 6. S1、F1 样品的 EIS 谱图

同固体荧光表征一样, 电化学阻抗表征也是从电荷分离程度角度出发来衡量材料的性能, 根据已有的理论基础[9]。我们知道, 较低的电化学阻抗有利于光反应过程中电荷的分离和快速转移, 从而提高了

光催化性能。显而易见, 如图 6 所示, 圆弧半径大小顺序为: S1 > F1, 这表明 CdS 的负载, 成功提高了基底材料的电荷分离效率。这与上面 PL 结果一致, 进一步证实了异质结构能有效地促进光生电子-空穴对的分离, 并获得良好的光催化活性。

3.6. 光催化性能测试

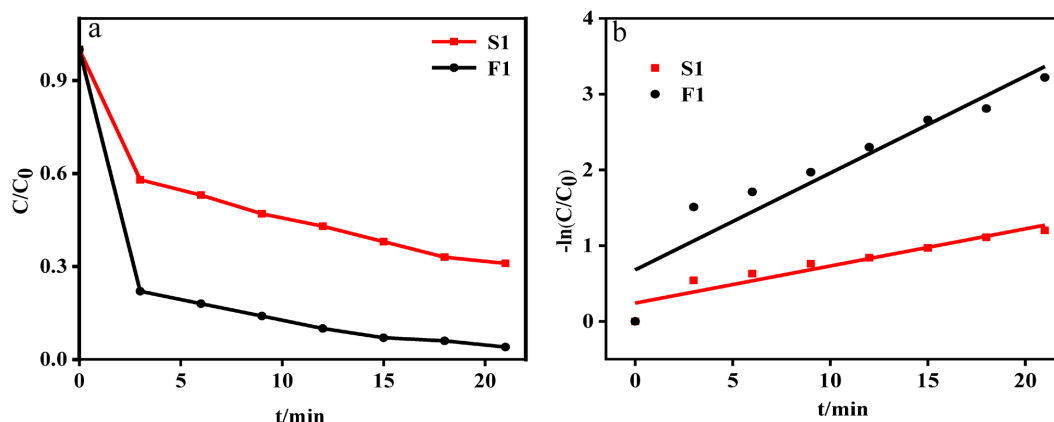


Figure 7. (a) Efficiency curve of Cr(VI) reduction by the two catalyst; (b) The first order kinetic fitting curve of Cr(VI) reduction by two catalysts.

图 7. (a) 两种催化剂还原 Cr(VI)的效率曲线; (b) 两种催化剂还原 Cr(VI)的一阶动力学拟合曲线

以六价铬作为模拟污染物, 模拟可见光下对 BiOBr 和 BiOBr/CdS 两种催化剂的催化活性进行评估。图 7(a)为催化剂还原六价铬的分析图, 如图 7 所示, 光照 21 min 时, 花形 BiOBr 催化剂对 Cr(VI)的还原率约为 69.87%; 其他因素不变下, BiOBr/CdS 异质结构材料对于 Cr(VI)的还原率可达 96.42%, 由此可知, 复合后的材料催化效率得到明显提升, 这归因于异质结构材料的协同效应。由图 7(b)可得单一相 BiOBr 和复合相 BiOBr/CdS 的一级动力学常数分别为 0.057 min^{-1} 和 0.159 min^{-1} , BiOBr/CdS 复合光催化剂的一级动力学常数要远高于单一相 BiOBr, 证实了 BiOBr/CdS 复合材料的光催化活性更好[10]。

4. 结论

本研究将五水硝酸铋、十六烷基三甲基溴化铵完全溶解在乙二醇溶剂中, 通过溶剂热法一步制备了花形 BiOBr 催化剂, 虽然其在紫外光区和可见光区同时都有较好的响应, 但提升其光催化性能极大地有助于光催化剂实际的应用所需。因此, 以花形 BiOBr 作为基底, 将窄带隙半导体 CdS 与花形 BiOBr 进行复合, 制备出了 BiOBr/CdS 复合材料, 通过 XRD、SEM、DRS、PL、EIS 等一系列表征进行深入研究, 并通过紫外测试来评价这两种光催化剂在可见光的照射下对六价铬的还原能力, 得到如下结论: 在相同的可见光照射时间下, 基底 BiOBr 催化剂对六价铬的还原速率为 69.87%, 复合催化剂 BiOBr/CdS 对六价铬的还原速率高达 96.42%, 是纯相 BiOBr 的 1.38 倍, 由此, 我们充分验证了通过窄带隙半导体的复合来形成异质结可以使电荷有效地转移至不同的组分上, 有效地减少了电子空穴的复合率, 显著提升了光催化活性。

参考文献

- [1] Zhao, C.H., Li, W., Liang, Y., Tian, Y. and Zhang, Q.Y. (2016) Synthesis of BiOBr/Carbon Quantum Dots Microspheres with Enhanced Photoactivity and Photostability under Visible Light Irradiation. *Applied Catalysis A: General*, **527**, 127-136. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.09.005>
- [2] Maisang, W., Promnopas, S., Kaowphong, S., et al. (2020) Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis of BiOBr/BiOCl

- Flowerlike Composites Used for Photocatalysis. *Research on Chemical Intermediates*, **46**, 2117-2135. <https://doi.org/10.1007/s11164-020-04082-2>
- [3] Song, W.D., Zhao, J.H., Xie, X.H., *et al.* (2021) Novel BiOBr by Compositing Low-Cost Biochar for Efficient Ciprofloxacin Removal: The Synergy of Adsorption and Photocatalysis on the Degradation Kinetics and Mechanism Insight. *RSC Advances*, **11**, 15369-15379. <https://doi.org/10.1039/D1RA00941A>
- [4] Dong, X.A., Zhang, W.D., Sun, Y.J., *et al.* (2017) Visible-Light-Induced Charge Transfer Pathway and Photocatalysis Mechanism on Bi Semimetal@Defective BiOBr Hierarchical Microspheres. *Journal of Catalysis*, **357**, 41-50. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.10.004>
- [5] Cui, Z.K., Song, H.T., Ge, S.X., He, W.W. and Liu, Y.W. (2018) Fabrication of BiOCl/BiOBr Hybrid Nanosheets with Enhanced Superoxide Radical Dominating Visible Light Driven Photocatalytic Activity. *Applied Surface Science*, **467-468**, 505-513. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.10.181>
- [6] Di, T.G., Zhu, B.C., Zhang, J., Cheng, B. and Yu, J.G. (2016) Enhanced Photocatalytic H₂ Production on CdS Nanorod Using Cobalt-Phosphate as Oxidation Coatalyst. *Applied Surface Science*, **389**, 775-782. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.08.002>
- [7] Li, L., Gao, H., Liu, G., Wang, S., Yi, Z., Wu, X. and Yang, H. (2022) Synthesis of Carnation Flower-Like Bi₂O₂CO₃ Photocatalyst and Its Promising Application for Photoreduction of Cr(VI). *Advanced Powder Technology*, **33**, Article ID: 103481. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2022.103481>
- [8] Lakhera, S.K., Rajan, A, Rugma, T.P. and Bernaurdshaw, N. (2021) A Review on Particulate Photocatalytic Hydrogen Production System Progress Made in Achieving High Energy Conversion Efficiency and Key Challenges Ahead. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **152**, Article ID: 111694. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111694>
- [9] Lin, L.H., Hisatomi, T., Chen, S.S., Takata, T. and Domen, K. (2020) Visible-Light-Driven Photocatalytic Water Splitting: Recent Progress and Challenges. *Trends in Chemistry*, **2**, 813-824. <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2020.06.006>
- [10] Kuang, P.Y., Sayed, M., Fan, J.J., Cheng, B. and Yu, J.G. (2020) 3D Graphene-Based H₂-Production Photocatalyst and Electrocatalyst. *Advanced Energy Materials*, **10**, Article ID: 1903802. <https://doi.org/10.1002/aenm.201903802>