

Preparation of Cobalt Doped Bismuth Rich Bromide Oxide by Hydrothermal Method and Its Photocatalytic Performance Study

Zhaorong Liu^{1,2} Weiwei Li¹ Binwu Yang^{1,2} Ning Xie¹

1. Shanxi Qiyu Environmental Protection New Material Research Institute Co., Ltd., Yuncheng, Shanxi, 044000, China

2. Department of Applied Chemistry, Yuncheng University, Yuncheng, Shanxi, 044000, China

Abstract

Bismuth-rich bromide oxide nanoparticles with different cobalt content were prepared by hydrothermal reaction at 160°C for 12h using potassium bromide and bismuth nitrate pentahydrate as raw materials. The prepared cobalt-doped bismuth-rich bromine oxides were characterized by ultraviolet-visible-near-infrared spectrophotometer (UV-vis) and Fourier infrared spectrophotometer. It is found that doping cobalt can effectively improve the photogenerated electron-hole repetition rate and low carrier mobility of bismuth-rich bromide oxides, reduce the band gap width, and enhance the utilization of visible light. Thus, more photogenerated carriers are involved in the photocatalytic process. In addition, the catalytic effect of the prepared nanoparticles on the photodegradation of methyl orange was also investigated.

Keywords

hydrothermal method; bismuth bromide oxide; cobalt doped; photocatalysis

水热法制备钴掺杂富铋溴氧化物及其光催化性能研究

刘赵荣^{1,2} 李威威¹ 杨斌武^{1,2} 谢宁¹

1. 山西奇宇环保新材料研究院有限公司, 中国·山西 运城 044000

2. 运城学院应用化学系, 中国·山西 运城 044000

摘 要

以溴化钾和五水硝酸铋为原料, 采用水热法在160°C反应12h, 制备了不同钴掺杂量的富铋溴氧化物纳米粒子。通过紫外-可见-近红外分光光度计 (UV-vis) 和傅里叶红外光谱分光光度计对制备的钴掺杂富铋溴氧化物进行了表征。发现通过掺杂金属元素钴, 可以有效改善富铋溴氧化物的光生电子-空穴重复率高, 载流子迁移率低的问题, 减小了禁带宽度, 增强其对可见光的利用。从而使得更多的光生载流子参与到光催化的过程中。此外, 还考察了所制纳米粒子对甲基橙光降解过程的催化效果。

关键词

水热法; 铋溴氧化物; 钴掺杂; 光催化

1 引言

近年来, 随着社会的进步和科技的发展, 环境污染和能源短缺等问题越来越难以解决^[1-2]。而环境问题主要是水污染、空气污染和土壤污染等。其中水污染问题最严重, 主要是工业废水的大量排放所导致^[3-5]。工业废水中含有大量的染料等有机污染物, 具有一定的毒性, 严重影响了人们的生活用水与身体健康。因此, 全世界的科学家们也采取了一

些处理方法来解决水中污染物的问题。但是这些污染物的化学性质稳定、结构复杂和难以完全降解, 而且其降解的成本高、耗时长, 很难满足目前的要求^[6]。

为了改善生存环境, 开发绿色、高效的水处理技术是全球关注的焦点^[7-8]。光催化技术可以将太阳能转化为化学能, 将水中的污染物去除, 因此, 开发半导体光催化技术, 用于解决水污染问题, 已成为当前的研究热点之一^[9]。富铋溴氧化物是一类重要的三元型半导体光催化材料, 具有独特的层状结构、可调节的禁带宽度和优异的催化性能, 因其稳定性高、经济性好、无毒性好、电荷分离效果好等优点, 近年来被广泛应用于光催化降解有机污染物和其他环境修复中^[10-12]。

本工作聚焦于一种高活性富铋溴氧化物光催化剂制备

【基金项目】运城市基础 Research 计划项目 (项目编号: YCKJ-2021027)。

【作者简介】刘赵荣 (1978-), 男, 中国山西忻州人, 硕士, 副教授, 从事水体有机污染物降解研究。

方法研究,旨在为光催化降解处理水体中难降解有机污染物提供一定的参考。

2 实验部分

2.1 试剂

溴化钾(分析纯,天津欧博凯化工有限公司),五水硝酸铋(分析纯,天津市大茂化学试剂厂),硝酸钴(分析纯,天津市大茂化学试剂厂),乙二醇(分析纯,洛阳昊华化学试剂有限公司),甲基橙(分析纯,天津市大茂化学试剂厂),氢氧化钠(分析纯,天津市大茂化学试剂厂);去离子水(GB 50172—92,自制)。

2.2 实验过程

2.2.1 富铋溴氧化物的制备

称取 2mmol 的 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于 25mL 乙二醇中形成 A 溶液;称量 2mmol 的 KBr 溶于 5mL 蒸馏水中形成 B 溶液。再称取 0.2200g 氢氧化钠调节溶液 pH。将以上调配好的溶液置于 DF-101S 集热恒温磁力搅拌机中搅拌 0.5h (注意搅拌时要将温度传感器置于磁性搅拌机中,以免将磁性搅拌机烧坏),然后将混合液倒入聚四氟乙烯内衬中,将内衬置于反应炉中,在 160℃ 下烘烤 12h。在反应器温度降下来后,对内衬内的溶液进行抽滤,抽滤时拿无水乙醇和蒸馏水轮流清洗各 3 次。再放置在 60℃ 烘箱中烘干。将此样品称作 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 。

钴掺杂富铋溴氧化物制备:根据所需掺杂量加入适量硝酸钴,重复上述实验步骤。

2.2.2 表征分析

紫外-可见光谱分析,是在 Cary5000 紫外-可见-近红外(UV-Vis-NIR)光谱仪进行的,测试波长为 200~800nm,样品状态为粉末,收集的光谱图为反射光谱图。

红外光谱(IR)分析,是在 TENSOR 27 傅立叶红外光谱仪进行的,采用 KBr 压片法,测试波数范围为 4000~400 cm^{-1} 。

2.2.3 催化剂活性评价

催化剂光催化活性在 CEL-LB70 光化学反应箱中进行。结合仪器使用说明书和试验特征,设定以下实验步骤:

① 分别称取 0.0500g 不同钴掺杂比例的富铋溴氧化物粉末,分别放置于 100mL 光催化石英管中,向石英管中分别加入 50.00 mL 提前准备的 10.00 mg/L 亚甲基蓝溶液,超声 10min。

② 将上述装好样品的石英管置于光化学反应箱中,调节搅拌速率,暗处理 15min 使得染料在光催化剂表面达到吸附-脱附平衡。之后再进行光处理 15min。取其上清液在超速离心机中以 8000r/min 的速度离心 5min,用 UV-9000 紫外-可见分光光度计测试其吸光度,将未降解的亚甲基蓝溶液吸光度记为 A_0 ,其余记为 A_i (A_1 、 A_2 、 A_3 、……、 A_5)。

③ 继续光处理 15min 后取液离心测其吸光度。之后光

处理 20min 取液离心后其吸光度,重复此步骤共 5 次。

④ 结合测定的吸光度数据,按 $\eta = (A_0 - A_i) / A_0 \times 100\%$ 公式计算降解率。

3 结果与讨论

3.1 催化剂的表征分析

3.1.1 催化剂的紫外-可见光谱分析

图 1 所示是和工作采用水热法制备的富铋溴氧化物和掺钴富铋溴氧化物粉末的紫外-可见光谱图。

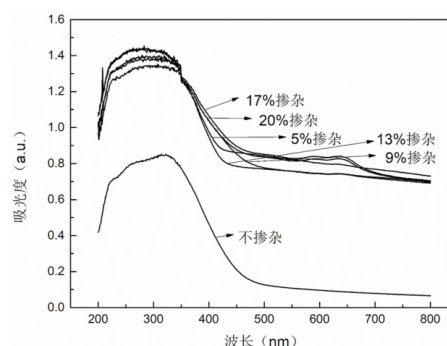


图 1 紫外-可见光谱图

从图 1 可以看出,不掺杂钴的铋溴化合物、掺钴 5%、掺钴 9%、掺钴 13%、掺钴 17%、掺钴 20% 的铋溴化合物的带边波长分别为 475nm、550nm、660nm、540nm、659nm、650nm。其禁带宽度分别为 2.61eV、2.25eV、1.88 eV、2.30 eV、1.89 eV、1.91 eV。由这些数据可知,经过钴的掺杂,铋溴氧化物的禁带宽度明显减小。且掺杂量为 9% 的富铋溴氧化物禁带宽度最小^[13]。

由此可知,钴的掺入,改变了富铋溴氧化物的吸收带边、光吸收强度、禁带宽度。这可能是因为两者的掺杂增强了样品光生-电子空穴对的产生,同时还能有效地抑制空穴与电子的结合^[14],使得样品可以利用可见光发挥其催化作用,进而提高其光催化活性。

3.1.2 催化剂的红外光谱分析

图 2 所示是和工作采用水热法制备的富铋溴氧化物和掺钴富铋溴氧化物粉末的红外光谱图。

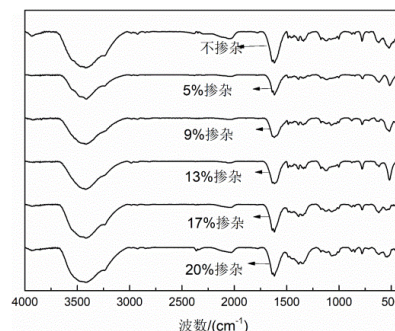


图 2 红外光谱图

由图 2 可见,样品在 1640 cm^{-1} 和 3400 cm^{-1} 处存在两

个特征吸收峰，1640cm⁻¹可能是水产生的羟基的弯曲振动峰；3400cm⁻¹归属于样品表面羟基特征伸缩振动的峰，且3400cm⁻¹附近的峰比较宽，可能是因为样品表面羟基数量多。

由图 2 还可看出，对于不同钴掺杂量的富铋溴氧化物而言，钴的掺杂有助于改善 Bi₄O₅Br₂ 的表面羟基数量，进而增强光催化性能^[15]。

3.2 催化剂活性评价

图 3 是不同钴掺杂比例富铋溴氧化物对亚甲基蓝光催化降解曲线。

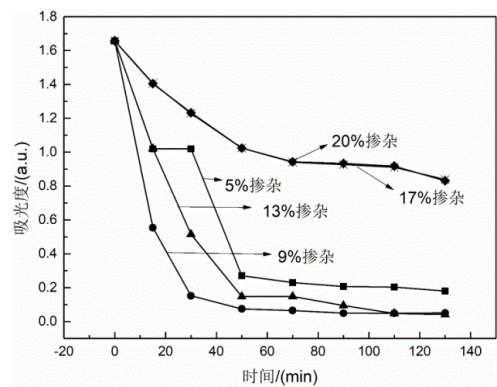


图 3 钴掺杂富铋溴氧化物对亚甲基蓝的光催化降解曲线

结合测定的吸光度数据，按 $\eta = (A_0 - A_t) / A_0 \times 100\%$ 公式计算的降解率。钴掺杂铋溴氧化物对亚甲基蓝降解率 η 如表 1 所示。

表 1 钴掺杂铋溴氧化物对亚甲基蓝的降解率

掺杂比	0min	15min	30min	50min	70min	90min	110min	130min
5%	0	38.46%	38.43%	83.66%	86.11%	87.55%	87.75%	89.15%
9%	0	66.55%	90.85%	95.50%	96.09%	97.03%	96.97%	97.04%
13%	0	38.38%	68.95%	91.06%	91.08%	94.30%	97.10%	97.55%
17%	0	15.16%	25.81%	38.22%	43.25%	44.07%	45.06%	49.40%
20%	0	15.24%	25.61%	38.22%	43.09%	43.69%	44.61%	49.88%

参考文献

[1] 肖力光,杨猜霞.铋系光催化材料的研究进展及其在环境治理中的应用[J].应用化工,2021,50(12):3457-3462.

[2] 华文.废水Fenton处理污泥的处置与铁盐回收利用技术研究[D].广州:华南理工大学,2017.

[3] Cattaneo A G, Gornati R, Chiriva- Internati M, et al. Ecotoxicology of nanomaterials: the role of invertebrate testing[J]. Invertebrate survival journal,2009,6(1):78-97.

[4] 阮洋,邹永宇,白红霞,等.光芬顿法在废水处理中的应用进展[J].山东化工,2021,50(15):61-62.

[5] 唐平郡,彭雪儿,王欣越,等.铋系半导体材料制备及水污染治理研究进展[J].山东工业技术,2019(2):51+56.

[6] Kudo A. Recent progress in the development of visible light -driven powdered photocatalysts for water splitting [J].Hydrogen Energy,2007,32(14):2673-2678.

[7] 陶亚茹.铋系半导体光催化剂的制备及其对有机污染物的降解研究[D].上海:东华大学,2015.

[8] 杜永芳,陈桂娟,王安杏,等.铋系光催化材料的制备及其应用研究

由图 3 可以看出，不同钴掺杂量的富铋溴氧化物对亚甲基蓝的降解速率不同，随着钴掺杂比例的增加，降解率呈现先增大后减小的趋势。结合表 1 数据可以发现，其中 9% 钴掺杂量的降解速率最快，在 30min 光处理时，它的降解率就已经达到了 90.85%，在 130min 时达到了 97.04%，此时亚甲基蓝溶液基本完全褪色。

由表 1 还可以看出，不同钴掺杂量的富铋溴氧化物对亚甲基蓝的降解效率也不同，随着钴掺杂比例的增加，降解效率增大，掺钴量为 9% 时为 97.04%，远大于 5% 掺钴量的 89.15%，掺钴量为 13% 时为 97.55%，略高于 9% 的降解效率。此后，随着掺钴量增加，降解效率反而减小，当掺钴量达 20% 时，降解效率反而减小至 49.88%。这说明适量的掺杂比有利于降解率的提高，而掺杂比例太大会阻止其降解。

4 结论

以硝酸铋、硝酸钴和溴化钾为原料，采用水热法制备了钴掺杂富铋溴氧化物。光谱测试实验表明，钴的掺入，增强了样品光生电子 - 空穴对的产生，同时还能有效地抑制空穴与电子的结合，使富铋溴氧化物的吸收带边、光吸收强度、禁带宽度都发生了较为明显的改善^[16]，进而提高其光催化活性。

亚甲基蓝光降解实验表明，掺杂钴的富铋溴氧化物，随着钴掺量增加，对于亚甲基蓝的降解速率先增大后减小，掺量为 9% 的富铋溴氧化物降解亚甲基蓝的效果最好。

[J].环境保护与循环经济,2022,42(1):19-22.

[9] 江洪龙.光催化在环境污染物治理中的应用研究进展[J].资源节约与环保,2021(3):130-131.

[10] 石双欣,卫静.光催化技术处理染料废水研究进展[J].绿色科技,2021,23(2):63-65.

[11] 杜民兴.溴氧化铋基光催化材料的制备及其性能研究[D].济南:齐鲁工业大学,2019.

[12] 周俊.BiOBr复合材料制备及其光催化降解有机污染物性能研究 [D].武汉:武汉理工大学,2020.

[13] 黄夏梦. 溴氧化铋基复合光催化材料的制备及其性能表征[D].上海:华东师范大学,2020.

[14] 蔡宇昂,曹壮.Bi₄O₅Br₂光催化材料研究进展[J].工业催化, 2021,29(12):13-18.

[15] 黄夏梦.光催化材料Bi₄O₇/BiOBr的制备及其光催化性能研究 [J].无机盐工业,2021,53(4):5.

[16] 赵立业,安汝舜,石鑫,等. Bi含量对溴氧化铋光催化性能的影响 [J].燃料化学学报,2022,50(2):7.