

溶剂对 BiOBr 结构和光催化降解 RhB 的影响

陆光, 张爽, 伦子帅, 张锦宁, 郝宗超, 林健, 王菲, 梁红玉

(辽宁石油化工大学 化学化工与环境学部, 辽宁 抚顺 113001)

摘要: 以水热法合成了不同形貌的 BiOBr 样品. 采用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、氮气吸附脱附曲线和紫外可见漫反射光谱 (UV-Vis DRS) 研究溶剂对 BiOBr 样品的晶形、形貌、孔径分布和比表面积、光学性质的影响; 以罗丹明 B (RhB) 为目标降解物, 研究溶剂对 BiOBr 的可见光催化性能的影响. 实验结果表明, 采用 EG 为溶剂的 BiOBr 在可见光降解 RhB 中表现出最佳的降解效果, 因其较采用 HNO_3 、GL 和 PVP 为溶剂的样品具有更高 $I_{(001)}/I_{(102)}$, 更小的禁带宽度和更均一的纳米片形貌. 此外, 阐述了溶剂对光催化降解 RhB 的影响机理.

关键词: BiOBr; 罗丹明 B; PVP; EG; GL; HNO_3

中图分类号: O643.36+1, O644.1, O649.1

文献标志码: A

我国染料废水排放量已达 4×10^5 t, 废水中含有大量的有机物和盐份, 具有 COD_{Cr} 值高、酸碱性强、色泽深、成分复杂、有害物质含量高以及难降解等特点, 已成为环境重点污染源之一, 因此高效的去除染料废水具有重大意义^[1]. 染料废水处理的方法有很多, 如吸附法、膜分离法、光催化氧化法、电化学氧化法、超声波降解法等. 其中, 光催化氧化法以清洁的太阳能为能源, 可以彻底降解染料, 不产生二次污染, 因此受到广泛关注. 目前, 研究最深最广的催化剂为 TiO_2 和 ZnO , 因其具有无毒、稳定、价廉、光催化活性高等优点, 已被广泛用于处理染料废水^[2]. 然而, 这些催化剂的带隙能较宽, 只对太阳光中的约占 4% 紫外光有响应, 而对约占 43% 可见光没有响应, 导致这些催化剂的太阳能利用率低, 降低了其工业应用价值^[3-4]. 为了更高效的利用太阳能, 一种方法是对 TiO_2 和 ZnO 催化剂进行改性, 另一种方法是研发具有可见光相应的新型光催化材料.

近年来, V-VI-VII 族三元半导体的溴氧化铋 (BiOBr) 因其具有可见光相应、低成本、易制备、结构稳定等优点受到广泛关注^[5]. 此催化剂具有正方氟氯铅矿结构, 价带由 O 2p 和 Br 3p 轨道杂化组

成, 导带由 Bi 6p 组成, 两层 Br^+ 夹着一层 $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ 的层状结构利于光生电子和空穴的分离, 间接跃迁的带隙结构利于降低光生电子和空穴的复合率, 因而表现出优异的光催化活性^[6]. 目前, BiOBr 材料的制备方法以溶剂热为主, 采用的溶剂多种多样, 如 Xia 等^[7] 以乙二醇 (EG) 为溶剂制备出多孔纳米球的 BiOBr, 此催化剂在 105 min 时 RhB 光降解效率高达 97%; 再如, Huang 等^[8] 采用聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 为溶剂制备出 BiOBr 纳米球, 此催化剂在 80 min 时 RhB 的效率为 52.4%; Liu 等^[9] 采用丙三醇 (GL) 为溶剂制备出分层的花状结构 BiOBr, 在 140 min 时 MO 的去除效率为 100%; Dong 等^[10] 采用硝酸 (HNO_3) 为溶剂制备出片状的纳米 BiOBr 催化剂, 在 90 min 时 RhB 的降解效率为 95%. 从上述研究可以看出, 溶剂对 BiOBr 的形貌和催化性能影响非常大, 但是, 关于溶剂对 BiOBr 晶型及性能的研究很少.

我们选用常用的 EG、 HNO_3 、GL 和 PVP 为溶剂制备出不同形貌的 BiOBr 催化剂, 其中以 EG 为溶剂的 BiOBr 在 30 min 时可见光降解 RhB 效率为 94.7%. 此外, 我们还研究溶剂对合成的 BiOBr 性质及光催化性能的影响, 并提出可能的光催化

收稿日期: 2016-06-19; **修回日期:** 2016-07-30.

基金项目: 本研究得到了工业生态与环境工程教育部重点实验室的资助 (KLIEEE-13-03) (The study was supported by the Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering, China Ministry of Education (KLIEEE-13-03)).

作者简介: 陆光 (1981-), 女, 博士. E-mail: lu_g@163.com; Tel: 024-5686-1711 (Lu Guang (1981-), Female, Doctor. E-mail: lu_g@163.com; Tel: 024-5686-1711).

机理.

1 实 验

1.1 主要试剂和仪器

试剂: 五水硝酸铋 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (AR, 国药集团化学试剂有限公司); 硝酸 HNO_3 (68%, AR, 天津市天河化学试剂厂); 乙二醇 EG (AR, 无锡市亚太联合化工有限公司); 丙三醇 GL (AR, 无锡市亚太联合化工有限公司); 聚乙烯吡咯烷酮 PVP (AR, 天津博迪化工股份有限公司); 氨水 NH_4OH (AR, 国药集团化学试剂有限公司); 无水乙醇 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (AR, 天津市科密欧化学试剂开发中心); 苯醌 BQ (AR, 国药集团化学试剂有限公司); 异丙醇 IPA (AR, 国药集团化学试剂有限公司); 草酸铵 AO (AR, 天津市福晨化学试剂厂); 实验用水均为二次蒸馏水.

仪器: 电子天平 (大连格莱瑞机械有限责任公司, 型号为 BSA124S); 恒温搅拌器 (巩义市予华仪器有限责任公司, 型号为 DF-101S); 在线 pH 计 (哈尔滨亿唐科技有限公司, 型号为 YT680); 台式高速离心机 (上海卢湘仪离心机仪器有限公司, 型号 TG16-WS); 台式干燥箱 (吴江佳恒电热设备有限公司, 型号 JH-ZD-TG); 可见分光光度计 (北京瑞利分析仪器公司, 型号为 VIS-7220).

1.2 BiOBr 催化剂的制备

BiOBr 的合成过程如下: ① 常温下, 将 0.5 mmol 的 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 加入到 10 mL 的 HNO_3 、EG、GL 或 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PVP 溶液中, 磁力搅拌 30 min; ② 将铋离子与溴离子的摩尔比为 1:1 的 KBr 加入至 10 mL 的蒸馏水中, 磁力搅拌 30 min; ③ ① 加入②中, 磁力搅拌 30 min 后, 用 NH_4OH 调节混合液的 pH 至 3; ④ 磁力搅拌 30 min 后, 将混合液加入到 50 mL 的水热反应釜中, 在 130°C 反应 6 h; ⑤ 冷却后, 离心去除悬浮液, 再用蒸馏水和无水乙醇各洗涤 3 次去除杂质, 最后在 120°C 的干燥箱内干燥 12 h.

1.3 BiOBr 催化剂的表征

采用 X 射线衍射仪 (XRD, D/MAX-2200 型) 分析 BiOBr 样品的晶相组成, 以 $\text{Cu K}\alpha$ 射线为光源, 加速电压为 40 kV, 加速电流为 30 mA, 扫描范围为 $5^\circ \sim 60^\circ$.

采用扫描电镜 (SEM, S-4800) 观察 BiOBr 样品的表面形貌, 加速电压为 20 ~ 30 kV.

采用装有积分球的分光光度计 (DRS, Shimadzu 3600 型) 测定 BiOBr 样品对光的吸收能力, 以 BaSO_4 做参照, 光谱扫描范围为 200 ~ 500 nm.

采用物理分析仪 (ASAP 2030 型) 测定 BiOBr 样品的比表面积、总孔体积和孔径. 比表面积通过 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方程求得; 总孔体积是在氮气的相对压力 $P/P_0 = 0.99$ 时的吸附数据, 用 t-plot 法求得; 样品的孔径分布是以脱附数据为数据源, 采用 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 方法得到.

1.4 光催化降解 RhB 实验

以罗丹明 B (RhB) 染料为目标降解物, 考察溶剂对 BiOBr 样品的光催化性能的影响. 可见光降解 RhB 过程如下: ① 将 200 mL、10 mg/L 的 RhB 溶液置于 50 mL 平底石英反应器中; ② 称取 10 mg 的 BiOBr 样品加入至上述溶液, 磁力搅拌 60 min, 以使 RhB 溶液在 BiOBr 样品表面上达到物理吸附脱附平衡; ③ 打开光源 (氙灯, 500 W, 内置 420 nm 滤光片以去除紫外光), 每隔 5 min 取出 1 ~ 2 mL 样液, 用高速离心机对样液进行分离, 上清液用 721 型分光光度计在 553 nm 处测定.

为了评价 BiOBr 可将光降解 RhB 过程中的活性物种, 在上述②之前分别加入 10 mL 的 IPA、AO 或 BQ.

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 是不同溶剂制得的 BiOBr 催化剂的 XRD 谱图. 从图 1 可以看出, 溶剂为 EG、 HNO_3 和 GL

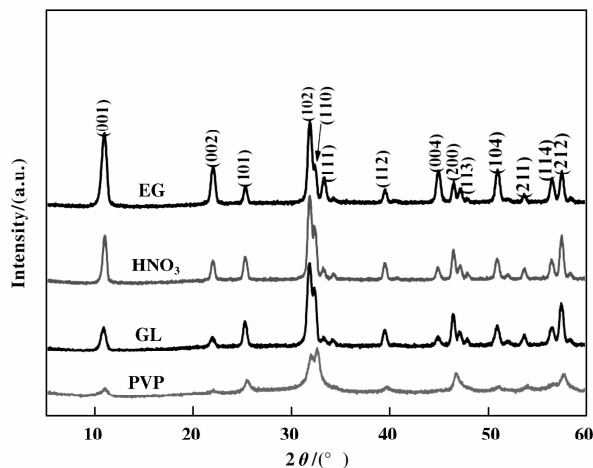


图 1 不同 BiOBr 样品的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of different BiOBr samples

的 BiOBr 样品在 $2\theta = 10.7^\circ$ 、 22.0° 、 25.3° 、 31.8° 、 32.5° 、 33.2° 、 39.5° 、 44.8° 、 46.5° 、 47.2° 、 50.8° 、 53.6° 、 56.5° 、 60.5° 和 67.4° 处出现特征峰, 这些特征峰归属于 BiOBr(JCPDS No. 09-0393) 样品的 (001)、(002)、(101)、(102)、(110)、(111)、(112)、(004)、(200)、(113)、(104)、(211)、(114) 和 (212) 晶面, 并且 (102) 的特征峰的峰强最强. 溶剂为 PVP 的 BiOBr 样品在 $2\theta = 10.7^\circ$ 、 22.0° 、 25.3° 、 31.8° 、 32.5° 、 39.5° 、 46.5° 和 67.4° 处出现特征峰, 这些特征峰归属于 BiOBr (JCPDS No. 09-0393) 样品的 (001)、(002)、(101)、(102)、(110)、(112)、(200) 和 (212) 晶面, 并且 (110) 的特征峰的峰强最强. 此外, 各溶剂制得的 BiOBr 样品的 $I_{(001)}/I_{(102)}$ 依次为 BiOBr-EG > BiOBr- HNO_3 > BiOBr-GL > BiOBr-PVP (结果列入表 1). 这些结果说明所合成的 BiOBr 均为四方晶型, 并且溶剂会影响 BiOBr 的晶型结构.

由 Scherrer 公式:

$$D = K\lambda(\beta - \beta_1)^{-1}(\cos\theta)^{-1} \tag{1}$$

式中: D 为半导体材料晶粒大小; K 为衍射峰形 Scherrer 常数, 一般取 0.89; λ 为 X 射线的波长; β 为衍射峰的半高宽 (溶剂为 EG、 HNO_3 和 GL 的

表 1 BiOBr 样品的 XRD 峰强结果表

Table 1 Results of XRD peak intensity of as-synthesized BiOBr samples

Solvents	$I_{(001)}$	$I_{(102)}$	$I_{(001)}/I_{(102)}$
EG	878	3 794	0.23
HNO_3	2 736	9 163	0.30
GL	5 201	9 447	0.55
PVP	8 118	8 995	0.90

BiOBr 采用 (102) 晶面, 溶解为 PVP 的 BiOBr 样品采用 (110) 晶面); β_1 为由于仪器展宽引起的半高宽; θ 为布拉格角. 由此式可估算得到溶剂为 EG、 HNO_3 、GL 和 PVP 的 BiOBr 样品的平均粒径分别为 152、315、296 和 405 nm.

2.2 SEM 分析

BiOBr 催化剂的表面形貌采用 SEM 方法分析, 如图 2. 由图 2a 可知, 溶剂为 EG 的 BiOBr 样品呈现纳米片的形貌, 纳米片的粒径较小, 约为 100 ~ 200 nm 左右; 由图 2b 可知, 溶剂为 HNO_3 的 BiOBr 样品呈现层状结构的威化饼形貌, 层间有很多直径约为 10 nm 的小孔; 由图 2c 可知, 溶剂为 GL 的

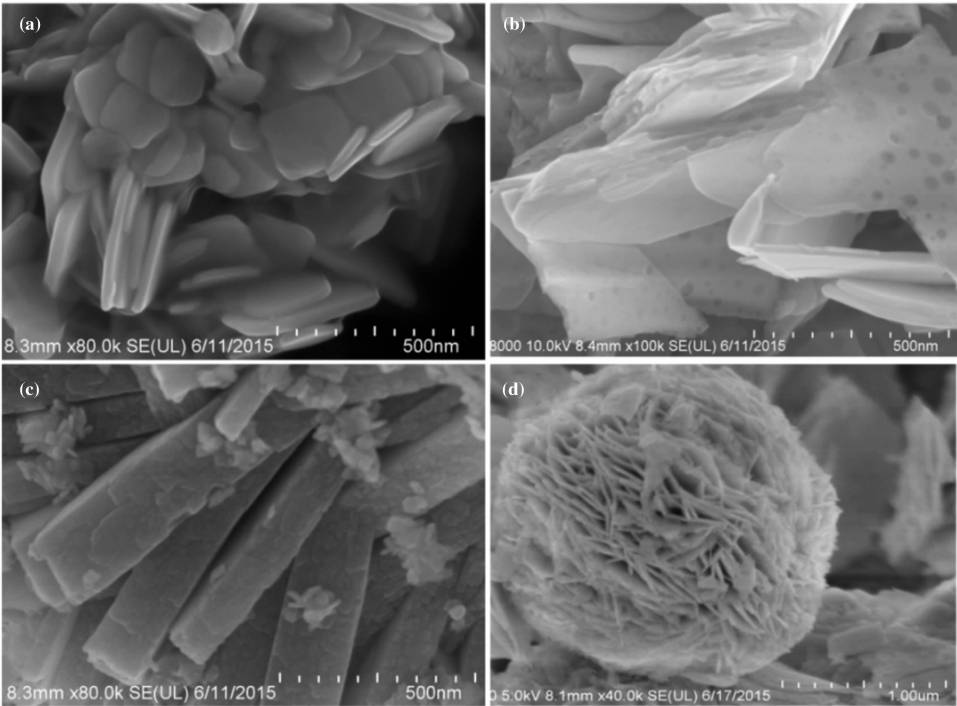


图 2 BiOBr 样品的 SEM 图
Fig. 2 SEM images of the BiOBr samples
(a): EG; (b): HNO_3 ; (c): GL; (d): PVP

BiOBr 样品呈现纳米棒状, 纳米棒的尺寸为 150 nm (宽)×500 nm (长), 每一个纳米棒都是由无数的小纳米片堆积而成; 由图 2d 可知, 溶剂为 PVP 的 BiOBr 样品是直径约为 1 μm 的微米球, 微米球由无数竖式排列的纳米片组成. 这些结果说明, 制备溶液对 BiOBr 样品的形貌和纳米尺寸有很大的影响.

2.3 DRS 分析

采用 DRS 谱图分析 BiOBr 样品的光吸收性能, 如图 3. 由图 3a 可知, 所有 BiOBr 样品都在 200 ~

435 nm 内有很强的吸收. 半导体材料的光吸收边遵循 $\alpha h\nu = k(h\nu - E_g)^2$ 公式, 其中 α 是光吸收系数, ν 是光频率, h 为普朗克常数, k 为常数, E_g 为能带隙^[11]. 依此式作光吸收系数 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 与能量 $h\nu$ 的变化曲线(如图 3b), 再对变化曲线作切线, 切线所对应的 X 轴坐标即为带隙能, 由此可以得到溶剂 EG、HNO₃、GL 和 PVP 的 BiOBr 样品的带隙能分别为 2.74、2.78、2.82 和 2.83 eV. 这些结果说明所合成的 BiOBr 样品都可以被可见光激发, 并且制备溶液会影响 BiOBr 的光学性能.

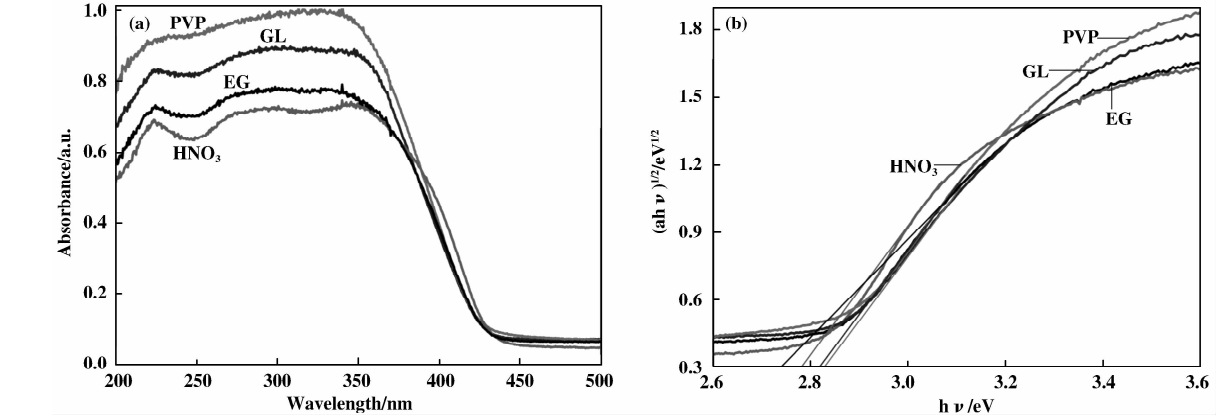


图 3 BiOBr 样品的 DRS 谱图(a)和 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 对 $h\nu$ 作图(b)
Fig. 3 DRS (a) and the $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$ plots (b) of the BiOBr samples

BiOBr 半导体材料的价带能量和导带能量可以根据下式计算:

$$E_{VB} = X - E^e + 0.5E_g \tag{2}$$

$$E_{CB} = E_{VB} - E_g \tag{3}$$

其中 E_{VB} 为价带最高电位; E_{CB} 为导带最低电位; X 为半导体的电负性, BiOBr 的电负性为 6.18 eV^[12]; E^e 为自由电子的能量, 大约为 4.5 eV; E_g 为带隙能(见图 3b). 由此得到各样品的 E_{VB} 和 E_{CB} 结果列入表 2.

表 2 BiOBr 样品的结构性质
Table 2 Textural properties of as-synthesized BiOBr samples

Solvents	E_g/eV	E_{CB}/eV	E_{VB}/eV	$\text{BET}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_p/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	D_p/nm
EG	2.74	0.58	3.32	8.158	0.0557	3.73
HNO ₃	2.78	0.56	3.34	3.496	0.0260	2.73
GL	2.82	0.54	3.36	14.38	0.1122	30.27
PVP	2.83	0.54	3.37	30.13	0.1516	20.12

2.4 N₂ 吸附脱附

图 4 是不同溶剂制得的 BiOBr 样品的 N₂ 吸附-脱附等温线(a)和孔径分布图(b). 根据 BDDT 可知^[13], 制得的 BiOBr 样品都呈现具有狭缝孔滞后

环的 IV 型等温线, 溶剂为 EG 的 BiOBr 样品没有滞后环, 而溶剂 HNO₃、GL 和 PVP 的 BiOBr 样品都呈现形状为 H3 型的滞后环, 滞后环的区域分别为 0.9 ~ 0.95 P/P_0 , 0.6 ~ 0.95 P/P_0 和 0.4 ~ 1 P/P_0 ,

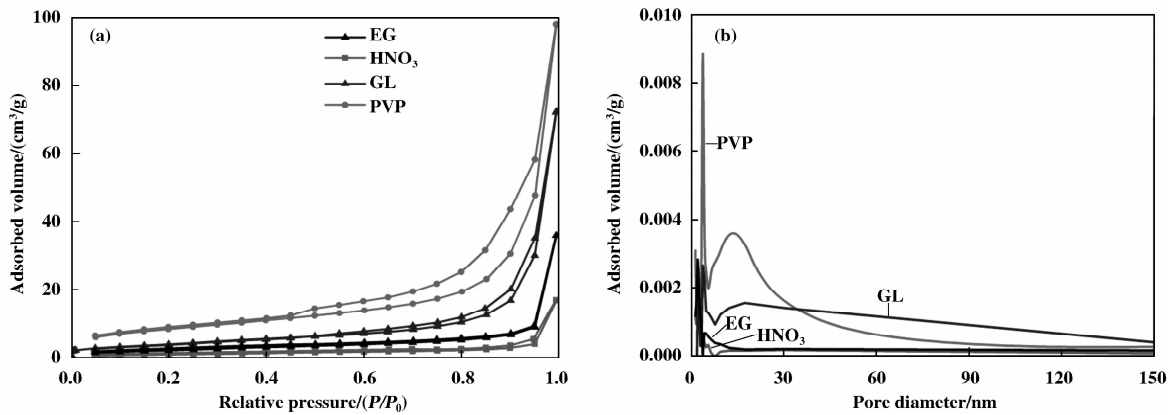


图 4 BiOBr 催化剂的 N₂ 吸附-脱附等温线 (a) 和孔径分布图 (b)

Fig. 4 Nitrogen absorption-desorption isotherms (a) and the corresponding pore size distribution curve (b) of as-synthesized BiOBr samples

说明溶剂为 EG 和 HNO₃ 的样品以微孔或小介孔为主, 而溶剂为 GL 和 PVP 的 BiOBr 样品以介孔为主. 由图 4b 可知, 溶剂为 EG 和 HNO₃ 的样品在 5 ~ 150 nm 区间为一条直线, 再次说明这些样品以微孔及小于 5 nm 的介孔为主; 溶剂为 GL 的 BiOBr 样品的孔径小于 60 nm, 并且主要分布在 5 ~ 30 nm, 说明此材料以介孔为主; 而溶剂为 PVP 的 BiOBr 样品孔径分布在 5 ~ 30 nm, 说明此材料具有微孔、介孔和大孔. 根据 N₂ 吸附-脱附曲线得到的各样品的比表面积、平均孔径和孔容, 并将结果列入表 2, 溶剂为 EG、HNO₃、GL 和 PVP 的 BiOBr 样品的比表面积分别为 8.158、3.496、14.38 和 30.1281 m²/g.

2.5 活性测试

图 5 是不同溶剂制得的 BiOBr 催化剂可见光降

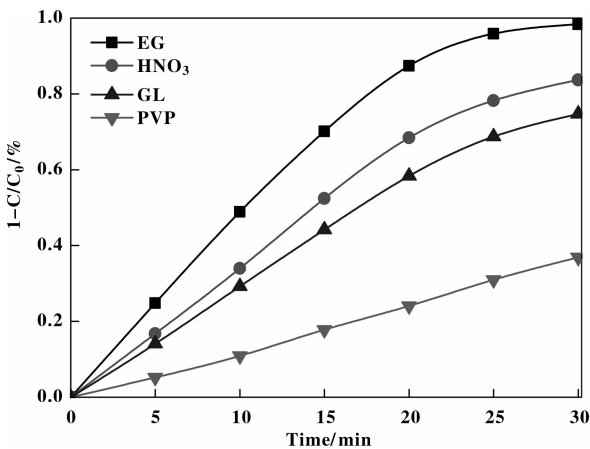


图 5 BiOBr 样品可见光催化降解 RhB

Fig. 5 Photocatalytic activities of BiOBr samples for the degradation of RhB under visible light

解 RhB 的效率图. 由此图可知, 溶剂为 EG 的 BiOBr 样品在 30 min 时 RhB 的降解效率为 94.7%; 溶剂为 HNO₃ 的 BiOBr 在 30 min 时可见光降解 RhB 的效率为 83.7%; 溶剂为 GL 的 BiOBr 在 30 min 时可见光降解 RhB 的效率为 74.7%; 溶剂为 PVP 的 BiOBr 可见光降解 RhB 的效率最低, 30 min 时为 36.9%. 由此可见, 溶剂对 BiOBr 样品的光催化效果影响很大, 当溶剂为 EG 时 BiOBr 的催化结果最佳. 通常认为, RhB 分子与 BiOBr 的物理吸附脱附能力相关, 即表面积越大, 催化剂吸附能力越强, 催化活性越高^[14-15], 但是从表 2 可知, 溶剂为 EG 的 BiOBr 的比表面积相较于其他催化剂较小, 但是可见光降解 RhB 的活性最高, 说明 BiOBr 在可见光降解 RhB 中, 化学吸附的作用更大; BiOBr 样品的 (001) 晶面具有更好的活性位^[16], 由表 1 可知, 各溶剂制得的 BiOBr 样品的 I₍₀₀₁₎/I₍₁₀₂₎ 依次为 BiOBr-EG > BiOBr-HNO₃ > BiOBr-GL > BiOBr-PVP, 这与各样品的可见光降解效率完全相同, 再次说明化学吸附起很大的作用; 从光吸附性能考虑, 禁带能越小, 吸附可见光能力越强, 可见光降解效果越强, 各溶剂制得的 BiOBr 样品的禁带宽度依次为 BiOBr-EG < BiOBr-HNO₃ < BiOBr-GL < BiOBr-PVP, 这与各样品的可见光降解效率恰好完全相同, 说明光学性质也起很大作用; 最后, 从形貌上考虑, 片状的形貌更利于光生电子和空穴的分离, 因此采用 EG、HNO₃ 和 GL 为溶剂的样品催化活性高于采用 PVP 为溶剂的样品, 此外, 片状形貌越小越均匀其催化活性越高, 因此采用 EG 为溶剂的样品催化活性最高. 综上所述, 化学吸附、光学性质

和形貌在本反应中起很大作用.

2.6 降解机理研究

光催化反应中起作用的活性物种有3种,即空穴(h^+)、羟基($\cdot\text{OH}$)和超氧自由基($\text{O}_2^{\cdot-}$)^[17-19].为了证实所合成的BiOBr可见光降解RhB的活性物种,我们在可见光照射前分别加入BQ、IPA或AO以分别捕获 $\cdot\text{O}_2^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 或 h^+ .图6是加入不用捕获剂的RhB的可见光降解效率图.由此图可知,加

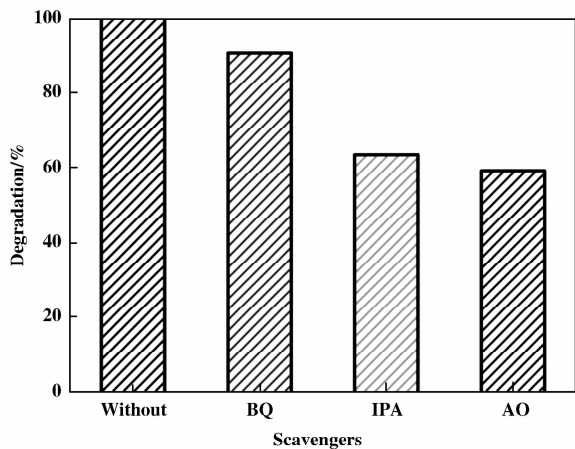


图6 捕获剂对RhB降解率的影响

Fig. 6 Effect of the scavengers on the RhB degradation rate

入BQ、IPA或AO之后,RhB的降解效率分别为90.7%、63.5%和59.2%,说明BiOBr可见光降解RhB反应过程中产生的 e^- 可以激发水中的溶解氧形成 $\cdot\text{O}_2^{\cdot-}$;并且BiOBr可见光降解RhB过程中产生的 h^+ 可以激发水的 OH^- 和 H_2O 形成 $\cdot\text{OH}$,所以BiOBr可见光降解RhB的活性物种有 $\cdot\text{O}_2^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 h^+ .

由表1可知,BiOBr_{EG}的导带 E_{CB} 为0.58 eV,能量值正于 O_2 还原成 $\cdot\text{O}_2^{\cdot-}$ 的能量值,所以理论上BiOBr可见光降解RhB过程中不能产生 $\cdot\text{O}_2^{\cdot-}$,但这与图6的结果不符,RhB与BiOBr之间产生的光敏化作用.在可见光的照射下,RhB分子被激发,形成 RhB^* (图7),激发电子由最高占据轨道(HOMO,1.6 eV)跃迁至最低空轨道(HUMO,-0.6 eV),再由最低空轨道跃迁至BiOBr催化剂的导带,形成光生电子,光生电子捕获溶液中的溶解氧(O_2)生产 $\cdot\text{O}_2^{\cdot-}$ 活性物种.BiOBr_{EG}的价带 E_{VB} 为3.32 eV,能量值正于 $\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ (2.27 eV)或 $\cdot\text{OH}/\text{OH}^-$ (1.99 eV),所以可以将 OH^- 和 H_2O 氧化成 $\cdot\text{OH}$ (图7),因此 $\cdot\text{O}_2^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 h^+ 活性物种共同作用将RhB降解.

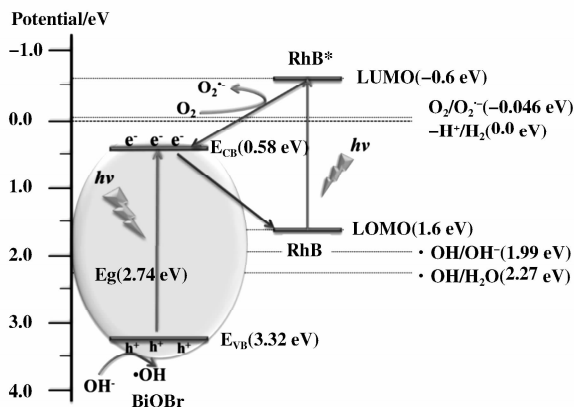


图7 BiOBr可见光降解RhB的可能机理

Fig. 7 The possible mechanism of RhB degradation with BiOBr under visible light irradiation

3 结论

我们采用EG、 HNO_3 、GL和PVP溶剂合成了4种形貌的BiOBr样品,采用X射线衍射谱(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、 N_2 吸附-脱附、和紫外-可见漫反射光谱(DRS)对所合成的BiOBr样品进行表征.XRD表征结果表明各溶剂制得的BiOBr样品均为四方晶型,(001)特征峰的峰强依次为 $\text{BiOBr-EG} > \text{BiOBr-HNO}_3 > \text{BiOBr-GL} > \text{BiOBr-PVP}$;SEM结果显示溶剂为EG的BiOBr样品为粒径为100~200 nm的纳米片,溶剂为 HNO_3 的BiOBr样品是具有10 nm的小孔的威化饼微米片,溶剂为GL的BiOBr样品为150 nm(宽)×500 nm(长)的纳米棒状,溶剂为PVP的BiOBr样品是直径约为1 μm 的微米球;DRS结果显示溶剂为EG、 HNO_3 、GL和PVP的BiOBr样品的带隙能分别为2.74、2.78、2.82和2.83 eV,都可以被可见光激发; N_2 吸附-脱附结果显示溶剂为EG、 HNO_3 、GL和PVP的BiOBr样品的比表面积分别为8.158、3.496、14.38和30.1281 m^2/g .可见光降解罗丹明B的结果表明,以EG为溶剂合成出的BiOBr样品具有最佳的光催化活性,因为此催化剂的有小的Eg和最多的(001).此外,我们认为BiOBr可见光降解RhB是 $\cdot\text{O}_2^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 h^+ 3种活性物种共同作用的结果.

参考文献:

- [1] Martra G, Coluccia S, Marchese L, *et al.* The role of H_2O in the photocatalytic oxidation of toluene in vapour phase on anatase TiO_2 catalyst A FTIR study[J]. *Catal*

- Today, 1999, **53**(4): 695–720.
- [2] a. Li Bo(李波), Lv Gong-Xuan(吕功煊). Cosensitized TiO₂ with different dyes for water splitting to hydrogen under visible light-structural similarity of dyes and their dual promoting effect(不同染料共敏化 TiO₂ 可见光分解水产氢性能研究—染料结构相似性与双重促进效应) [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2013, **27**(2): 181–191.
- b. Zhang Jian-qi(张剑琦), Li Li(李莉), Liu Di(柳迪), et al. Preparation of three-dimensionally ordered macroporous composite ZrO₂-TiO₂ and its photocatalytic degradation of organic pollutants under multiple modes (3DOM TiO₂-ZrO₂ 复合材料制备与多模式光催化降解有机污染物) [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2015, **29**(4): 348–358.
- c. Wu Chun-hong(吴春红), Fang Yan-fen(方艳芬), Zhao Ping(赵萍), et al. Preparation of Ag-BiVO₄ composite and its photocatalytic oxidation mechanism(Ag-BiVO₄ 复合光催化剂的制备及其可见光光催化机理的研究) [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2015, **29**(4): 369–381.
- d. Ma Lin(马琳), Kang Xiao-xue(康晓雪), Hu Shao-zheng(胡绍争), et al. Preparation of Fe, P Co-doped graphitic carbon nitride with enhanced visible-light photocatalytic activity(Fe-P 共掺杂石墨相氮化碳催化剂可见光下催化性能研究) [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2015, **29**(4): 359–368.
- [3] a. Shannon M A, Bohn P W, Elimelech M, et al. Science and technology for water purification in the coming decades [J]. *Nature*, 2008, **452**(3): 301–310.
- b. Zhang Li-na(张丽娜), Deng You-quan(邓友全), Shi Feng(石峰). Preparation of Fe-doped TiO₂ for the selective oxidation of aromatic alcohols with oxygen under visible light irradiation(Fe 掺杂改性 TiO₂ 的制备及其可见光催化醇氧化性能研究) [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2015, **29**(2): 179–187.
- c. Wang Huan(王欢), Liu Li(刘利), Hu Jin-shan(胡金山), et al. Controllable fabrication of plasmonic Ag@AgBr intercalated K₄Nb₆O₁₇ and their photocatalytic performance(基于等离子体 Ag@AgBr 插层 K₄Nb₆O₁₇ 的可控合成及光催化性能) [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2014, **28**(5): 450–459.
- d. Peng Shao-qin(彭绍琴), Ding Min(丁敏), Yi Ting(易婷), et al. Photocatalytic hydrogen evolution in the presence of pollutant methylamines over Pt/ZnIn₂S₄ under visible light irradiation(污染物甲胺为电子给体可见光下 Pt/ZnIn₂S₄ 光催化制氢) [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2014, **28**(5): 466–473.
- [4] a. Jiang Z, Yang F, Luo N, et al. Solvothermal synthesis of N-doped TiO₂ nanotubes for visible-light-responsive photocatalysis [J]. *Chem Commun*, 2008, **47**(47): 6372–6374.
- b. Zhou Wei(周薇), Hu Xiao-long(胡晓龙), Zhao Xiao-rong(赵小蓉), et al. Preparation of graphene-BiO-Br composite and the enhanced photocatalytic activity under visible-light irradiation(石墨烯-溴氧化铋复合物的制备及可见光光催化性能研究) [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2014, **28**(4): 367–375.
- c. Zhao Lin(赵林), Lin Xiao-zhen(林小贞), Lai Hong-bo(赖宏波), et al. Preparation and visible light photocatalytic activity of silk fibroin/TiO₂ nanocomposite(丝素蛋白/TiO₂ 复合催化剂的制备及其可见光催化性能) [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2014, **28**(3): 275–281.
- [5] An H Z, Du Y, Wang T M, et al. Photocatalytic properties of BiOX (X = Cl, Br, and I) [J]. *Rare Metals*, 2008, **27**(3): 243–250.
- [6] He C H, Gu M Y. Photocatalytic activity of bismuth germanate Bi₁₂GeO₂₀ powers [J]. *Scr Mater*, 2006, **54**(7): 1221–1225.
- [7] Xia J, Yin S, Li H, et al. Improved visible light photocatalytic activity of sphere-like BiOBr hollow and porous structures synthesized via a reactable ionic liquid [J]. *Dalton T*, 2011, **40**(19): 5249–5258.
- [8] 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]. *Cera Inter*, 2014, **40**: 11493–11501.
- [9] Liu Z S, Wu B T, Xiang D H, et al. Effect of solvents on morphology and photocatalytic activity of BiOBr synthesized by solvothermal method [J]. *Mater Res Bull*, 2012, **47**: 3753–3757.
- [10] Fu J, Tian Y L, Chang B B, et al. BiOBr-carbon nitride heterojunctions: synthesis, enhanced activity and photocatalytic mechanism [J]. *J Mater Chem*, 2012, **22**: 21159–21166.
- [11] Cao J, Xu B, Lin H, et al. Novel heterostructured Bi₂S₃/BiOI photocatalyst: facile preparation, characterization and visible light photocatalytic performance [J]. *Dalton T*, 2012, **41**(37): 11482–11490.
- [12] Fu J, Chang B B, Tian Y L, et al. Novel C₃N₄-CdS composite photo-catalysts with organic-inorganic heterojunctions: in situ synthesis, exceptional activity, high stability and photocatalytic mechanism [J]. *J Mater*

- Chem A*, 2013, **2013**(1): 3083–3090.
- [13] Sing K S W, Everett D H, Haul R A W, *et al.* Reporting physisorption data for gas/solid systems [J]. *Pure Appl Chem*, 1985, **57**: 603–619.
- [14] Xu J, Meng W, Zhang Y, *et al.* Photocatalytic degradation of tetrabromobisphenol A by mesoporous BiOBr: Efficacy, products and pathway [J]. *Appl Catal B Envir*, 2011, **107**: 355–362.
- [15] Song S Y, Gao W, Wang X, *et al.* Microwave-assisted synthesis of BiOBr/graphene nanocomposites and their enhanced photocatalytic activity [J]. *Dalton T*, 2012, **41**: 10472–10476.
- [16] Chen J, Guan M, Cai W Z, *et al.* The dominant {001} facet-dependent enhanced visible-light photoactivity of ultrathin BiOBr nanosheets [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, **16**: 20909–20914.
- [17] Li W, Li D, Lin Y, *et al.* Evidence for the Active Species Involved in the Photodegradation Process of Methyl Orange on TiO₂ [J]. *J Phys Chem C*, 2012, **116**: 3552–3560.
- [18] Cao J, Luo B, Lin H, *et al.* Thermodecomposition synthesis of WO₃/H₂WO₄ heterostructures with enhanced visible light photocatalytic properties [J]. *Appl Catal B: Envir*, 2012, (111/112): 288–296.
- [19] Wang W, Zhang L, An T, *et al.* Comparative study of visible-light-driven photocatalytic mechanisms of dye decolorization and bacterial disinfection by B-Ni-codoped TiO₂ microspheres: The role of different reactive species [J]. *Appl Catal B: Envir*, 2011, (108/109): 108–116.

Effect of Solvents on Structural Performance and Photocatalytic Degradation of RhB over BiOBr Samples

LU Guang, ZHANG Shuang, LUN Zi-shuai, ZHANG Jin-ning, HAO Zong-chao,
LIN Jian, WANG Fei, LIANG Hong-yu

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Environmental Engineering, Liaoning Shihua University,
Fushun 113001, China)

Abstract: The BiOBr samples with various morphologies were prepared by hydrothermal method. The influences of solvents on their crystalline phase, morphology, pore distribution and BET, and optical property were studied by XRD, SEM, N₂ adsorption-desorption and DRS. And the influences of solvents on photocatalytic efficiency were measured by RhB photo-degradation under visible-light irradiation. It was found that the BiOBr samples prepared with EG showed higher RhB photo-degradation activity than the samples prepared with HNO₃, GL and PVP, which was mainly attributed to its higher ratio of I₍₀₀₁₎/I₍₁₀₂₎, less bandgap and more uniform nanosheet morphology. Moreover, the mechanism of effect of solvents on RhB degradation was discussed in this paper.

Key words: BiOBr; RhB; PVP; EG; GL; HNO₃