文章编号：1001-3555(2020)01-0008-11

Ru 掺杂 BiOBr 空心微球的原位合成及其光催化 CO_2 还原和有机污染物降解性能研究

张俊杰，亚力昆江·吐尔逊，迪丽努尔·塔力甫，阿布力克木·阿布力孜
（新疆大学 化学化工学院，煤炭洁净转化与化工过程新疆维吾尔自治区重点实验室，新疆 乌鲁木齐 830046）

摘要： 采用水热法原位合成了 Ru 掺杂 BiOBr 空心微球(Ru/BiOBr)复合光催化剂，并对其进行了 XRD、SEM、TEM、EDS、DRS、EIS 等表征. 结果表明，所合成的 BiOBr 材料是由许多小厚度的交错纳米片自组装而成的，同时 Ru 纳米颗粒成功负载到 BiOBr 表面，该复合材料对还原 CO_2 和降解有机模拟污染物(罗丹明 B，RhB)具有良好的光催化性能. 当 Ru 的掺杂量为 0.4% 时复合材料的光催化活性最佳，4 h 后甲醇产量可达 1103 $\mu mol/g_{cat}$，并且 60 min内对 RhB 的降解率达到 98%. 除此之外，还讨论了复合材料的光催化机理和稳定性.

关键词： Ru/BiOBr；光催化；CO_2；降解；RhB
中图分类号： O643；O649　　**文献标志码：** A

人口的迅速增长和工业化的加速发展，使得不可再生资源被持续开采，如煤、石油、天然气等，导致人们面临着资源短缺和环境污染等问题[1]. CO_2是引起环境问题的一种主要温室气体[2]. 自 1978 年 Halmann 首次报道将 CO_2 光催化还原为化学燃料以来，半导体光催化剂被广泛应用以缓解资源短缺和由 CO_2引起的环境问题[3]. 太阳能作为一种储量丰富且可再生的清洁能源，能够将 CO_2 转化为燃料和化学品[4]. 到目前为止，研究者们已经发现了许多用于 CO_2 还原的半导体光催化剂，如 Bi_2WO_6[5-6]、$BiVO_4$[7-8]、ZnO[9-10]、TiO_2[11-12]、$SrTiO_3$[13-14]等. 其中，铋基光催化剂在污水处理和能源转化方面获得了更多的关注，特别是 BiOX(Cl、Br、I). BiOBr 因其独特的层状结构、特殊的电子结构及稳定的光催化活性而广受研究[15]. 然而，BiOBr较高的带隙影响了其对可见光的吸收，同时其实际应用也因较高的光生载流子复合率而被限制[16-17]. 因此，探索一种切实可行的方法来增强材料对可见光的吸收并抑制光生载流子的复合是非常必要的.

近年来，将贵金属(Ag、Pt、Ru 等)用于光催化材料合成的案例屡见不鲜，且应用广泛. 如 Sun 等[18]将 ZnO/Au 复合材料用于甲基蓝的光催化降解，Rather 等[19]将 g-C_3N_4/Ag/AgCl/$BiVO_4$复合材料用于二氧化碳还原成甲烷，Ouyang 等[20]将 Ru/TiO_2复合材料用于产氢等. 贵金属掺杂的光催化材料之所以能够提高材料光催化性能一是归因于金属掺杂后光生电子-空穴对的重组被有效抑制，二是利用表面等离子体共振效应提高了材料的光吸收能力[21-23].

我们以五水硝酸铋、溴化钾和三氯化钌为原料，采用水热法合成了一系列不同掺杂量的 Ru/BiOBr 复合光催化剂. 运用多种表征方法对其理化性质进行了分析，如晶体结构、表面形貌、光吸收性能等. 通过在 300 W 氙灯照射下进行 CO_2还原实验和 RhB 降解实验来研究 Ru/BiOBr 复合材料的光催化活性并进行机理探讨.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

$Bi(NO_3)_3$-HNO_3溶液的配制：用电子天平称取 18.1901 g 的五水硝酸铋放入 250 mL 烧杯中，再量

收稿日期： 2019-12-10；**修回日期：** 2020-01-05.
基金项目： 国家自然科学基金项目(21767028)(The National Natural Science Foundation of China(21767028)).
作者简介： 张俊杰(1994-)，女，在读硕士研究生、主要从事光催化材料合成及应用方面的研究(Zhang junjie (1994-), female, Master's degree in reading, mainly engaged in research on synthesis and application of photocatalysts).
* 通讯联系人，E-mail：aablek@163.com.

取 25.2 mL 的硝酸以配成 0.15 mol/L 250 mL 的 $Bi(NO_3)_3$-HNO_3溶液.

Ru/BiOBr 复合材料的制备: 将 0.011 g 聚乙烯吡咯烷酮(PVP), 0.1418 g 柠檬酸($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$)和 0.2142 g KBr 放入 150 mL 烧杯中并注入 84 mL 蒸馏水, 搅拌 10 min. 将上述溶液加热到88 ℃并恒温搅拌 30 min 后, 量取 6 mL 先前配制的$Bi(NO_3)_3$-HNO_3溶液并逐滴滴加到上述溶液中, 88 ℃下搅拌 2 h. 滴加适量的 1 mg/mL 的 $RuCl_3$溶液, 恒温反应 1 h 后转至 100 mL 高压釜中, 并在 180 ℃下反应 2 h, 而后冷却至室温. 将产物在 12 000 r/min 下离心分离后分别用蒸馏水和无水乙醇洗涤若干次, 最后在 60 ℃下干燥. 制备 BiOBr 需在加入 $Bi(NO_3)_3$-HNO_3溶液后反应 3 h, 且不加 $RuCl_3$溶液.

1.2 催化剂的表征

采用德国布鲁克 AXS 公司的 X 射线衍射仪(XRD)表征 BiOBr 和 Ru/BiOBr 的晶相. 通过扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)观察材料的形貌. 选用美国 Thermo Fisher Scientific 的 X 射线光电子能谱仪(XPS)分析催化剂的元素组成和价态. 应用日本日立公司的紫外-可见漫反射(DRS)测定所合成材料的吸收光谱. 通过 PL, EIS 和 I-t 考查催化剂的光生载流子分离能力.

1.3 催化剂的性能测试

1.3.1 CO_2还原性能　　常温常压下, 20 mg 催化剂于 100 mL 0.1 mol/L NaOH 溶液中不断搅拌. 首先在黑暗条件下通入 30 min 的高纯度 CO_2(99.99%)以达到吸附/解吸平衡, 然后打开光强度为 100 mol·L^{-1}·W·cm^{-2}的 300 W 氙灯, 并持续通入 CO_2, CO_2的流量为 25 mL/min, 最后每隔 1 h 抽取 2 mL 反应液, 经高速离心后取上清液于气相色谱中检测甲醇的浓度. 检测条件: 配有火焰离子化检测器(FID)和 InterCap WAX 毛细管柱的岛津 GC-2014 气相色谱仪, 以氮气为载气, 其流速为 25 mL/min, 氢气流速为 55 mL/min, 空气流速为 45 mL/min. 进样室温度设为 250 ℃, 柱温在 60 ℃下保持 1 min 后以 10 ℃/min 的升温速率升至 100 ℃继续保持1 min, 检测器温度设为 280 ℃, 柱流量为 2 mL/min.

1.3.2 模拟污染物降解性能　　选取 RhB 作为模拟污染物, 在室温常压下研究了所制备催化剂的光催化性能. 将 20 mg 催化剂置于 100 mL 10 mg/L RhB 溶液中不断搅拌. 光照前需黑暗搅拌 30 min 以达到吸附平衡, 开始光照后每隔一段时间抽取 2 mL 反应液, 经高速离心后取上清液于紫外可见分光光度计中测定波长在 554 nm 处的 RhB 溶液的吸光度. 自由基捕获实验如上述, 只需在加入催化剂前加入 1 mmol/L 的捕获剂.

1.3.3 光电化学性能　　利用带有三电极体系的电化学工作站(CHI660E)来研究所制备材料的光电化学性能, 包括电化学阻抗、瞬态光电流响应等. 本实验中, 0.5 mol/L Na_2SO_4用作电解液, 铂电极、Ag/AgCl 电极和带有所制备材料的氧化铟锡(ITO)玻璃分别用作对电极、参比电极和工作电极, 300 W 氙灯用作光源. 工作电极的制备方法如下: 5 mg 所得材料于 1 mL 无水乙醇和 10 μL Nafion 溶液中超声 30 min 形成悬浊液, 然后将所形成的悬浊液滴加到已清洗好的 ITO 玻璃上, 悬浊液表面约 1×1.5 cm^2, 最后在室温下干燥.

2 结果与讨论

2.1 样品表征结果

2.1.1 XRD 分析　　图 1 是由水热法制得的 BiOBr 和 Ru/BiOBr复合材料的XRD谱图. 图中表明, 在

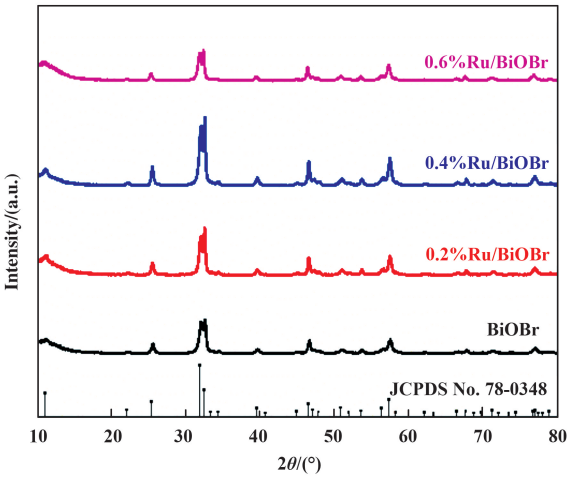


图 1 BiOBr 和 x% Ru/BiOBr 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of BiOBr and x% Ru/BiOBr

所制备的材料中, 2θ 位于 10.9°, 21.9°, 25.2°, 31.8°, 32.2°, 39.4°, 46.3°, 57.2°处的特征峰分别对应四方相 BiOBr 晶体(JCPDS No. 78-0348)的(001), (002), (101), (102), (110), (112), (200), (212)晶面[24]. 该材料的特征峰强而清晰, 说明该材料具有良好的结晶度[25]. 没有在特征峰中观察到其他杂质峰, 说明我们所合成的材料具有较高的纯度[26]. Ru/BiOBr 复合材料和 BiOBr 材料的

特征峰一致，说明 Ru 的掺杂并没有改变 BiOBr 的相结构[27]. 从图中无法看出 Ru 的特征峰，这可能是由于 Ru 的掺杂量少或分散度高所致[28].

2.1.2 形貌分析　图 2(a-c)是 BiOBr 和 0.4% Ru/BiOBr 复合材料的 SEM 图，图 2(d-e)是 0.4% Ru/BiOBr 复合材料的 HRTEM 图. 图 2(a)表明，所合

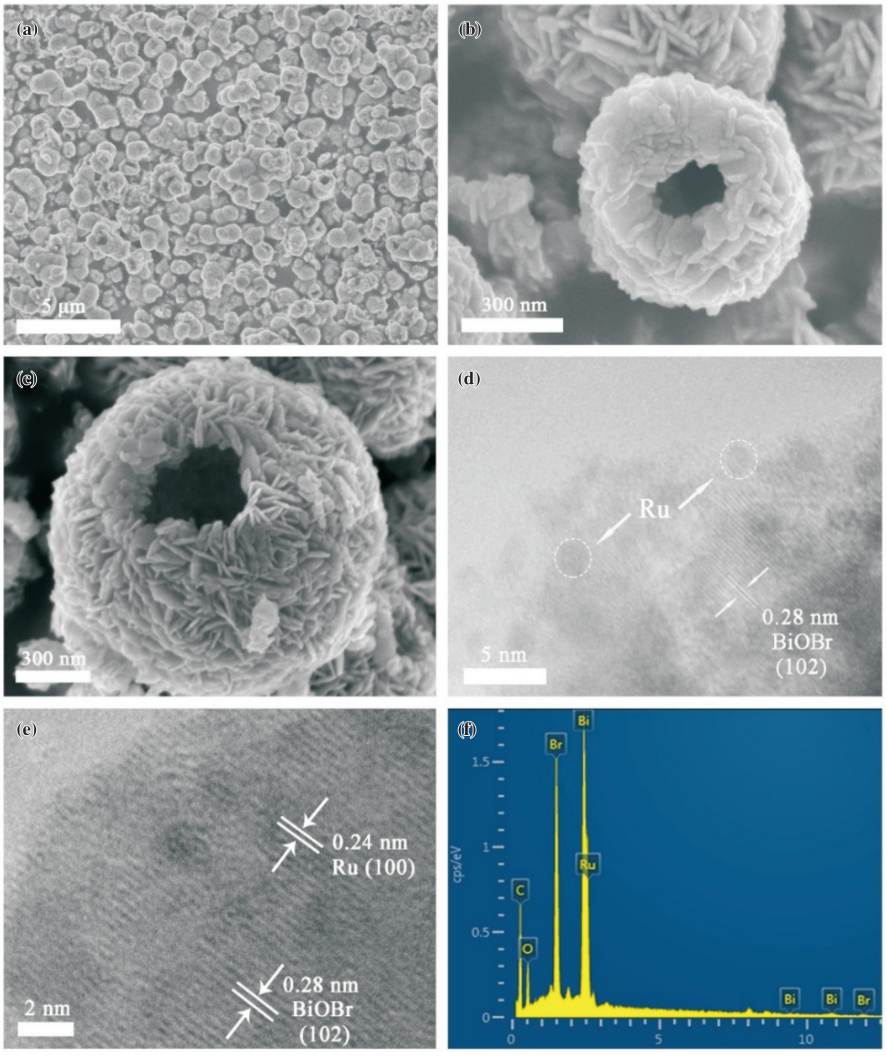


图 2 (a-b) BiOBr 的 SEM 图；(c) 0.4% Ru/BiOBr 的 SEM 图；(d-e) 0.4% Ru/BiOBr 的 HRTEM 图；(f) 0.4% Ru/BiOBr 的 EDS 图

Fig.2 (a-b) SEM images of BiOBr; (c) SEM image of 0.4% Ru/BiOBr; (d-e) HRTEM images of 0.4% Ru/BiOBr; (f) EDS spectrum of 0.4% Ru/BiOBr

成的 BiOBr 是分散度较好的 0.8 μm 左右的球形材料. 图 2(b)表明，所合成的 BiOBr 空心微球是由厚度约为 22 nm 的纳米片自组装而成. 由图 2(c)中可以看出，与 BiOBr 相比，0.4% Ru/BiOBr 复合材料的形貌没有发生明显的变化，说明少量 Ru 的掺杂不会改变 BiOBr 的形貌. 图 2(d-e)表明，Ru/BiOBr 复合材料被成功合成，其中 0.24 nm 的晶格条纹间距对应于 Ru(JCPDS No. 06-0663)的(100)晶面，0.28 nm的晶格条纹间距与 BiOBr 的(102)晶面相对应. 为了进一步确定所制备复合材料的元素组成，我们进行了 EDS 分析. 由图 2(f)可以看出，所制备的 Ru/BiOBr 复合材料由 Ru、Br、O、Bi 4 种元素组成，且无其他元素，C 元素源自仪器本身，表明 Ru/BiOBr 复合材料被成功合成，且纯度较高，这与 XRD 分析结果一致.

2.1.3 XPS 分析　对材料进行 XPS 分析以进一步确定所合成 Ru/BiOBr 复合材料的元素组成和元素化学态，结果如图 3 所示. 0.4% Ru/BiOBr 复合材

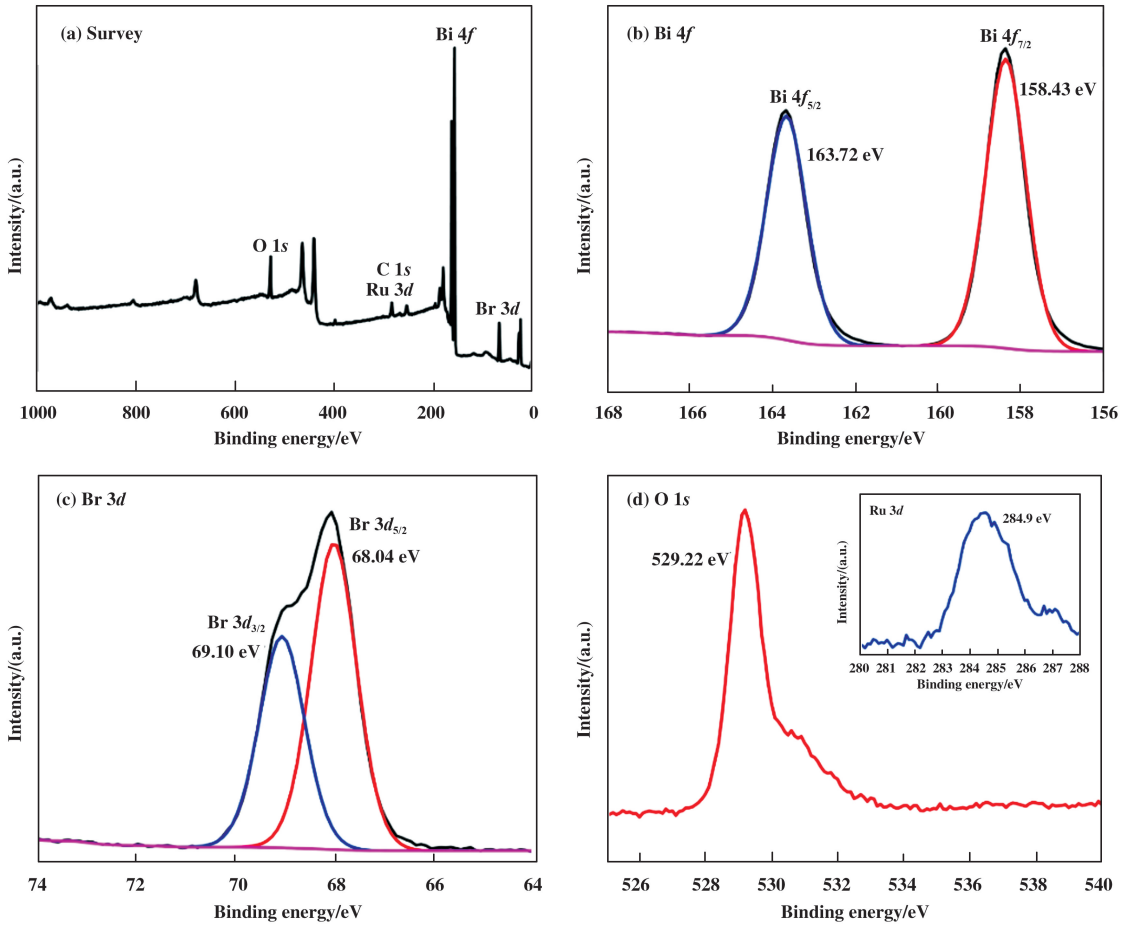


图 3 0.4% Ru/BiOBr 的 XPS 图: (a)全谱分析; (b)Bi 4*f*; (c)Br 3*d*; (d)O 1*s* 和 Ru 3*d*

Fig.3 XPS spectra of 0.4%Ru/BiOBr: (a) survey, (b) Bi 4*f*, (c) Br 3*d*, (d) O 1*s* and Ru 3*d*

料的全谱分析表明, 该复合材料中确实存在 Ru, Bi, O, Br 4 种元素(图 3(a)), 另外, C 元素来自仪器的外部污染[29], 这与 EDS 分析结果一致. 图 3(b)中, Bi 4*f* 由结合能分别为 158.43 和 163.72 eV 的两个峰组成, 这两个峰分别对应 Bi $4f_{7/2}$ 轨道和 Bi $4f_{5/2}$ 轨道, 表明所合成 Ru/BiOBr 复合材料中的 Bi 以+3 价的形式存在[30-31]. 图 3(c)中, Br 3*d* 由结合能分别为 68.04 和 69.10 eV 的两个峰组成, 这两个峰分别对应 Br $3d_{5/2}$ 轨道和 Br $3d_{3/2}$ 轨道, 说明所合成 Ru/BiOBr 复合材料中的 Br 以-1 价的形式存在[32]. 图 3(d)是 O 1*s* 和 Ru 3*d* 的 XPS 图, 图中 529.22 eV 处的峰由材料中的 Bi—O 键形成[33], 284.9 eV处的峰对应 Ru $3d_{3/2}$ 轨道, 对比文献中的结合能值可知, Ru/BiOBr 复合材料中的 Ru 以零价的形式存在[34-35]. 综上所述, Ru/BiOBr 复合材料可由水热法成功合成.

2.1.4 DRS 分析　　对材料进行 DRS 分析来探究所制备材料的光吸收性能. 从图 4 中可以得到, 单独 BiOBr的光吸收边缘位于447 nm左右, Ru掺杂合

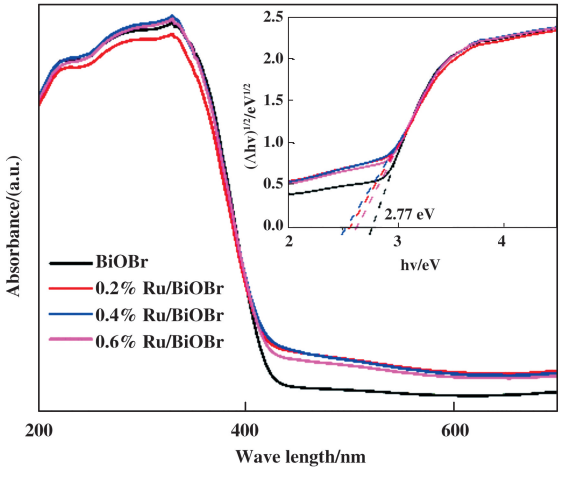


图 4 BiOBr 和 Ru/BiOBr 的 UV-Vis DRS 图及对应的带隙图

Fig.4 The UV-vis DRS spectra and the corresponding bandgap of BiOBr and Ru/BiOBr

成得到的 Ru/BiOBr 复合材料的光吸收边缘发生些微红移，拓宽了光吸收范围，增强了复合材料的光吸收能力，使得光能得到了更有效的应用，这可能是由于金属的表面等离子体共振效应导致的[3, 21]. 所合成复合材料的带隙能通过 Kubelka-Munk 方程得到[36]，结果如图 4 插图所示. 单独 BiOBr 的带隙能为 2.77 eV，所有 Ru/BiOBr 复合材料展现了相近的光吸收能力，带隙能约为 2.57±0.05 eV.

2.1.5 PL 分析　光催化剂的效率主要取决于以下两个因素：一是光生载流子的转移速率，二是光生载流子的分离效率[37]. 通过 PL 分析来研究所合成复合材料的光生载流子分离能力，结果如图 5 所示. PL 发射峰的强度与光生载流子的复合率呈正相关[38]. 也就是说，在 PL 图中，所合成材料的 PL 强度越高，其光生载流子复合率也越高[39]，相应的，光生载流子分离能力就越低. 从图中可以看出，0.4% Ru/BiOBr 复合材料的发射峰强度比 BiOBr 材料低，因此其光生载流子分离能力比单独 BiOBr 高，表明 Ru 的掺杂能够有效抑制光生载流子的复合. 这是因为金属 Ru 作为电子陷阱通过在界面处构建肖特基势垒促进了电子空穴对的分离[40].

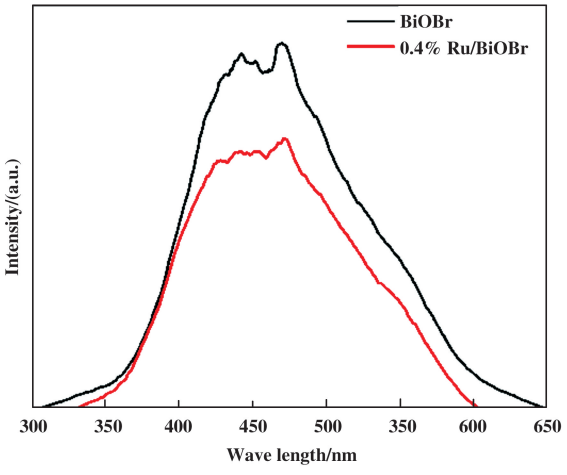


图 5 BiOBr 和 Ru/BiOBr 的 PL 图

Fig.5 PL spectra of pure BiOBr and Ru/BiOBr

2.1.6 光电性能分析　基于进一步研究所合成材料光催化活性的目的，对材料进行瞬时光电流响应和电化学阻抗测试来分析所合成材料在光电化学过程中光生载流子的分离与转移效率. 从图 6(a)中可以看出，与单独 BiOBr 相比，Ru/BiOBr 复合材料具有更高的光电流密度，这表明 Ru 的掺杂会增强光生电子空穴对的分离效率[41]. 从图 6(b)中可以看出，Ru/BiOBr 复合材料的圆弧半径更小，这说明 Ru/BiOBr 复合材料的电子转移阻力较小，可以显著促进光生电子空穴对的转移，进而使界面电荷转移过程更加有效[42]，因为在电化学阻抗谱中圆弧半径越小，光生电子空穴对的转移效率就越高[43].

2.2 光催化性能研究

对材料进行 CO_2 还原实验来研究所制备材料的光催化性能，结果如图 7 所示. 从图中可以看出，不同掺杂量 Ru/BiOBr 复合材料的 CH_3OH 产量均高于单独 BiOBr 的 CH_3OH 产量，其中 0.4% Ru/BiOBr 复合材料的 CH_3OH 产量最高，达到 1103 μmol/g_{cat}，是单独 BiOBr 的 2.6 倍，这可能是因为 Ru 作为电子陷阱捕获 BiOBr 导带上的电子，促进了 BiOBr 表面电子空穴对的分离，改善了材料的光催化性能. CH_3OH 产量随着 Ru 含量的逐渐增加呈现先增高后降低的趋势，存在一个最佳配比，这可能是由以下两方面原因所致：一是过多的 Ru 会聚集在 BiOBr 表面，减弱复合材料对光的吸收，二是过多的 Ru 会成为光生电子空穴对的复合中心[27]，降低载流子的分离效率.

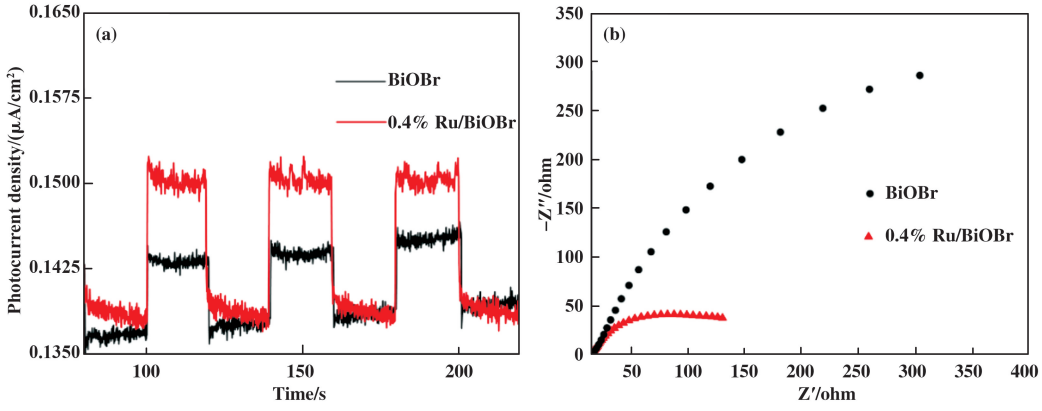


图 6 BiOBr 和 Ru/BiOBr 的(a)瞬时光电流响应和(b)电化学阻抗谱

Fig.6 (a) Transient photocurrent densities and (b) EIS Nyquist plots of BiOBr and Ru/BiOBr

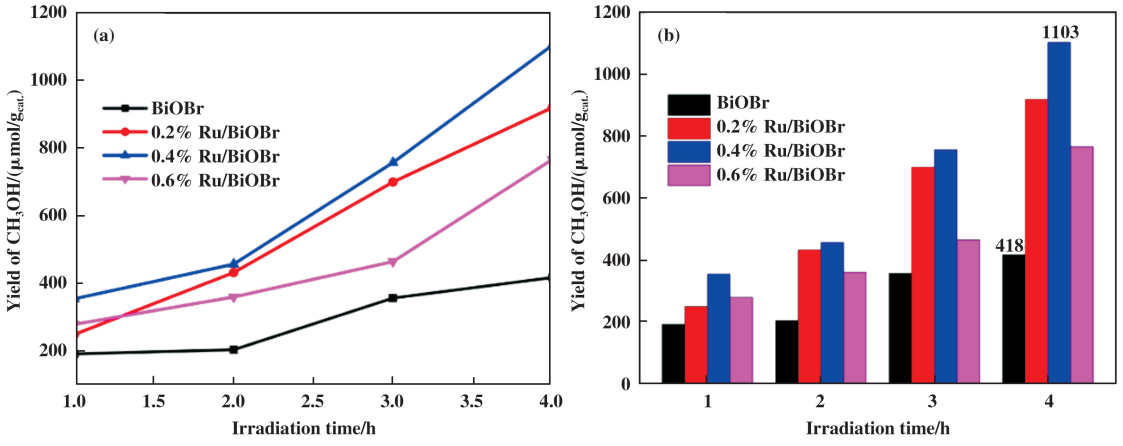


图 7 光催化还原 CO_2的 CH_3OH 产量图

Fig.7 The CH_3OH yields of photocatalytic reduction CO_2

进行 RhB 的降解实验来进一步研究所制备 Ru/BiOBr 复合材料的光催化性能以及所得材料在污染物降解方面的应用，实验结果如图 8 所示. 从图 8(a)中可以看出，0.4% Ru/BiOBr 复合材料在波

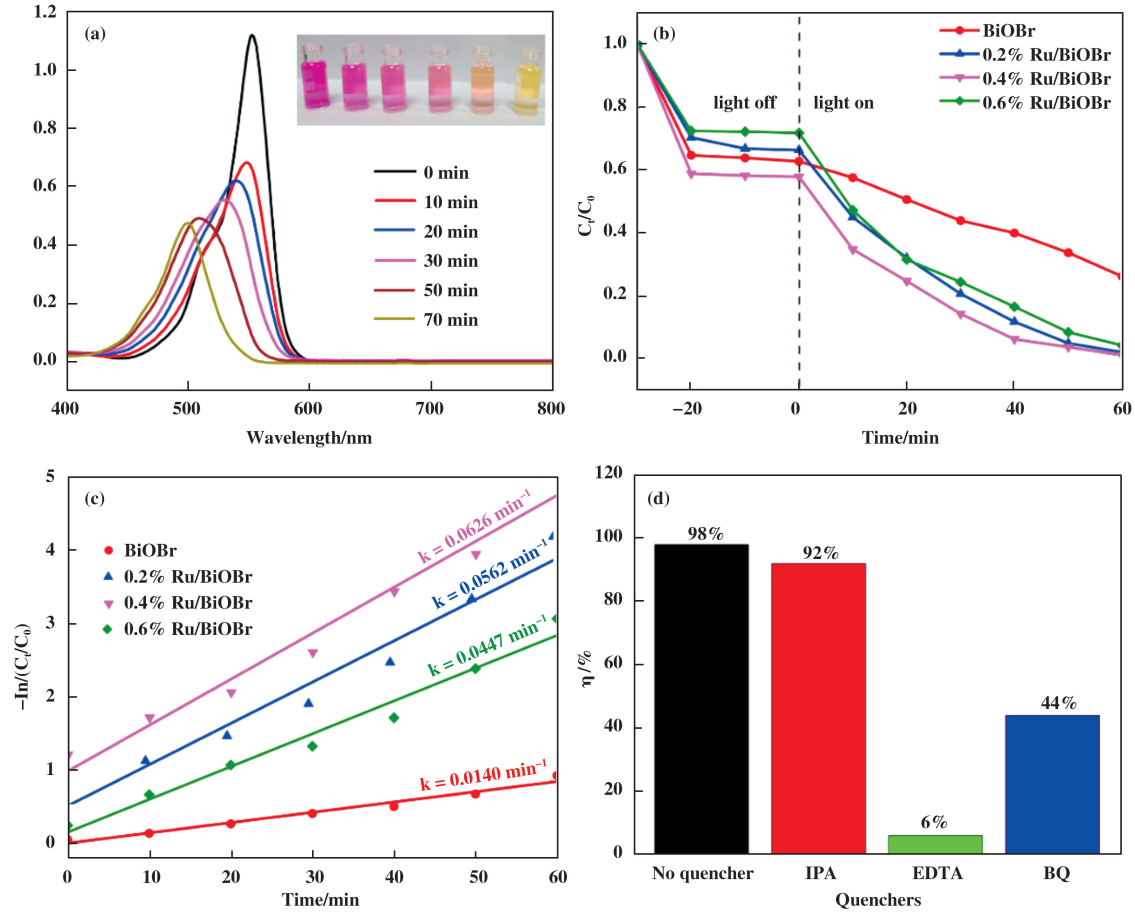


图 8 (a)0.4% Ru/BiOBr 复合材料的紫外-可见吸收光谱；(b)BiOBr 和 Ru/BiOBr 复合材料的 RhB 降解曲线；(c)BiOBr 和 Ru/BiOBr 复合材料的拟一级动力学曲线；(d)加入不同捕获剂后 RhB 的降解率

Fig.8 (a) UV-vis absorption spectra of 0.4% Ru/BiOBr sample; (b) the RhB degradation curves; (c) the pseudo-first-order kinetic curves of BiOBr and Ru/BiOBr samples; (d) the degradation rate of RhB with different scavengers

长为 554 nm 处的吸光度随光照时间的增加呈显著下降趋势，且溶液颜色也由红色逐渐变浅，以至红色近乎全部褪去，此现象说明 0.4% Ru/BiOBr 复合材料能够有效降解 RhB 溶液. 从图 8(b)中可以看出，材料与 RhB 溶液在 30 min 内基本达到吸附-脱附平衡，且 Ru/BiOBr 复合材料对 RhB 溶液的降解率明显高于 BiOBr 材料，这是由于金属 Ru 作为电子陷阱捕获 BiOBr 导带上的光生电子，从而促进光生电子空穴对的分离，进而提高复合材料的光催化性能. 通过朗格缪尔-欣谢尔伍德动力学方程：$-\ln(C_t/C_0)=kt$ 分析 RhB 溶液的光降解动力学来进一步研究所合成复合材料的光催化活性[11]，结果如图 8(c)所示. RhB 的降解符合拟一级反应动力学. 0.4% Ru/BiOBr 复合材料的表观速率常数最大(0.0626 min^{-1})，分别是 0.2% Ru/BiOBr、0.6% Ru/BiOBr 和 BiOBr 的 1.1、1.4 和 4.5 倍，该结果进一步表明，与所合成的其他光催化材料相比，0.4% Ru/BiOBr 复合材料具有最好的光催化性能.

通过进行自由基捕获实验探究在 RhB 光催化降解过程中起主要作用的活性物种. 在反应体系中分别加入 1 mmol/L 的异丙醇(IPA)、乙二胺四乙酸(EDTA)和对苯醌(BQ)作为 ·OH、h^+和 $\cdot O_2^-$的捕获剂. 结果如图 8(d)所示. 从图中可以得到，捕获剂 EDTA 和 BQ 的加入显著抑制了 RhB 的降解，表明 h^+和 $\cdot O_2^-$是 RhB 光催化降解过程中的主要活性物种. 此外，捕获剂 IPA 的加入对 RhB 的降解率没有太大影响，这表明 ·OH 在该降解过程中不起主要作用.

进行循环实验和 XRD 分析来研究 0.4% Ru/BiOBr 复合材料的稳定性，结果如图 9 所示. 经过 3 次循环后，RhB 的降解率仍可达到 91%左右(图 9(a))，CO_2还原成 CH_3OH 的产量由 1103 $\mu mol/g_{cat}$ 降为 1031 $\mu mol/g_{cat}$，是原始产量的 93.5%左右(图 9(b))，这表明所合成复合材料经3次循环后仍具

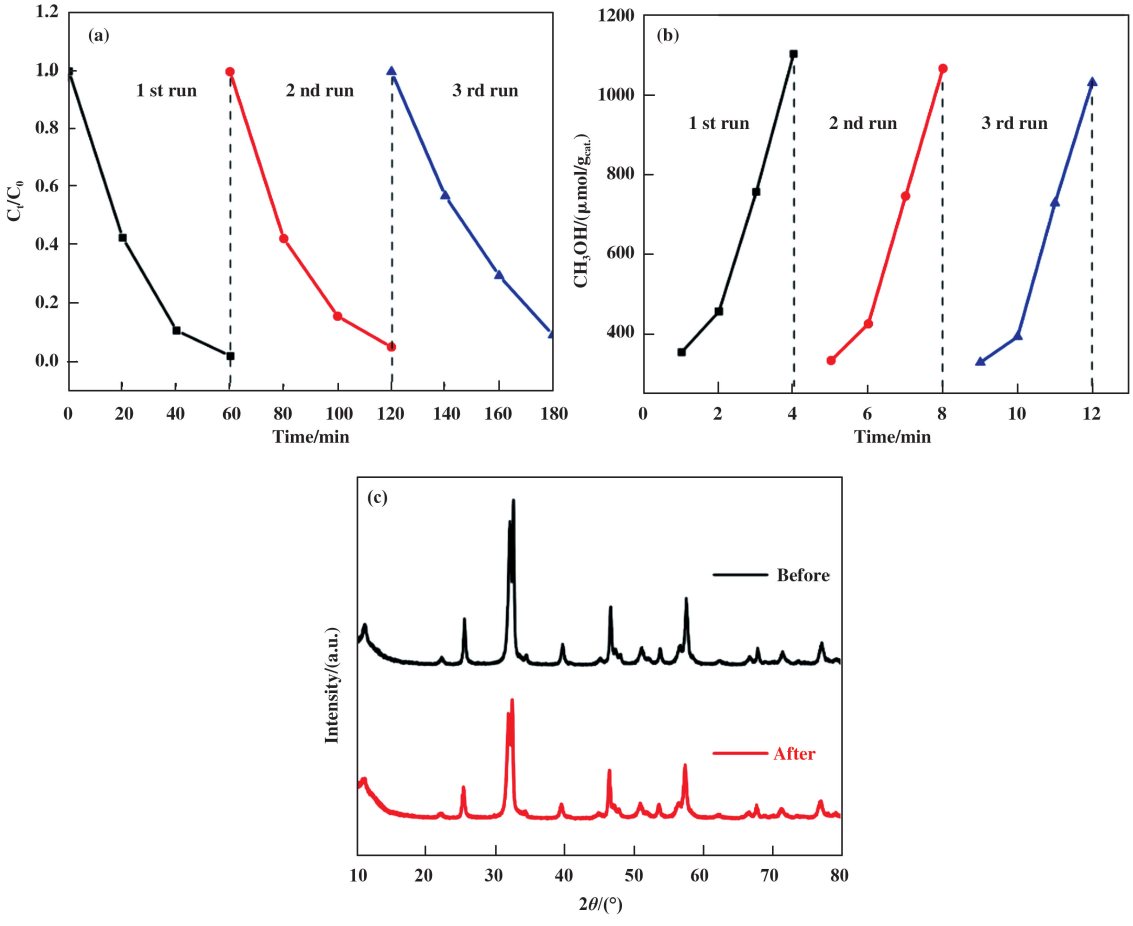


图 9 (a-b)0.4% Ru/BiOBr 复合材料的循环实验和(c)反应前后 0.4% Ru/BiOBr 复合材料的 XRD 图

Fig.9 (a-b) The recycling experiments of 0.4%Ru/BiOBr sample and (c) XRD patterns of 0.4% Ru/BiOBr sample before and after the reaction

有较高的光催化活性且稳定性较好, 有望应用于实际过程中. 另一方面, RhB 降解反应前后 0.4% Ru/BiOBr 复合材料的 XRD 谱图没有发生明显变化(图 9(c)), 这进一步说明该材料具有较好的稳定性[44].

2.3 机理分析

为了探讨可能的光催化机理, 对材料进行 Mott-Schottky 测试来分析合成材料的能带结构, BiOBr 的 Mott-Schottky 曲线如图 10 所示. 由图可得, 所合成的 BiOBr 为 n 型半导体, 且相对于 Ag/AgCl 电极的平带电位(E_f)约为−0.45 V. 根据公式 $E_{NHE}=E_{Ag/AgCl}+E_0$[45], 其中 $E_0=0.197$ V, 计算出所合成的 BiOBr 相对于标准氢电极(NHE)的平带电位为−0.253 V. 对 n 型半导体而言, 其平带电位约等于导带电位[46], 因此所合成 BiOBr 的导带电位(E_{CB})为−0.253 V. 由 $E_{VB}=E_{CB}+E_g$ 可得, 所合成 BiOBr 的价带电位(E_{VB})为 2.517 V. 由于 BiOBr 的导带位置比 $E(O_2/\cdot O_2^-)$ = −0.046 eV 高, 因此 BiOBr 导带上的电子可以和材料表面的 O_2 反应生成 $\cdot O_2^-$. 另一方面, 由于 BiOBr 的导带位置比 $E(CO_3^{2-}/CH_3OH)$ = + 0.209 eV 高, 因此 BiOBr 导带上的电子可以将 CO_2 还原成 CH_3OH.

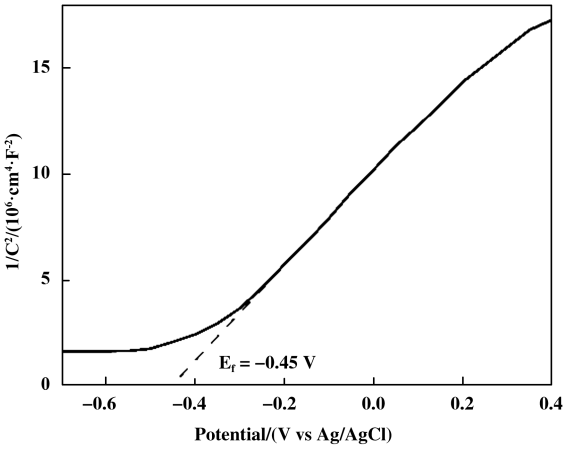


图 10 BiOBr 的 Mott-Schottky 曲线

Fig.10 Mott-Schottky curve of the BiOBr

根据以上分析, 可能的光催化机理如图 11 所示. 0.4% Ru/BiOBr 复合材料在光照下产生光生电子和光生空穴, 然后光生电子由材料价带转移到材料导带, 光生空穴则留在材料价带. 此外, 金属 Ru 作为电子陷阱使得 BiOBr 导带上的光生电子转移到金属上, 金属上的电子可将 CO_2 还原成 CH_3OH, 同时将 O_2 还原成 $\cdot O_2^-$ 以进行 RhB 降解. 价带上的空穴也可直接降解 RhB.

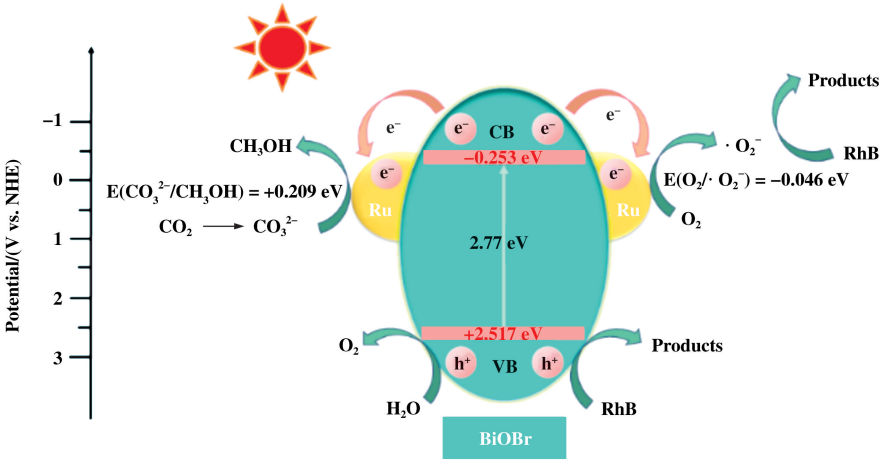


图 11 Ru/BiOBr 的光催化反应机理图

Fig.11 Photocatalytic reaction mechanism of Ru/BiOBr

3 结论

Ru/BiOBr 复合材料由水热法成功合成. 与单独 BiOBr 材料相比, Ru/BiOBr 复合材料的光吸收边缘发生红移, 拓宽了材料对光的吸收. 通过 CO_2 还原和 RhB 降解实验研究了所合成材料的光催化性能. 结果表明, Ru/BiOBr 复合材料的光催化性能优于 BiOBr 材料, 且 0.4% Ru/BiOBr 的 CH_3OH 产量最高, 达到 1103 μmol/g_{cat}, 是单独 BiOBr 的 2.6 倍, 这可能是因为 Ru 作为电子陷阱捕获 BiOBr 导带上的电子, 促进了 BiOBr 表面电子空穴对的分离. 此外, Ru/BiOBr 复合材料在 60 min 内可降解 98%的

RhB. 由自由基捕获实验可知，h^+和 $\cdot O_2^-$是 RhB 光催化降解过程中的主要活性物种.

参考文献：

[1] Kadeer K, Tursun Y, Dilinuer T, *et al.* Sonochemical preparation and photocatalytic properties of CdS QDs / Bi_2WO_6 3D heterojunction [J]. *Ceram Int*, 2018, **44**(12): 13797-13805.

[2] Shi Z, Tan Q, Wu D. A novel core-shell structured CuIn@ SiO_2 catalyst for CO_2 hydrogenation to methanol [J]. *AIChE J*, 2019, **65**(3): 1047-1058.

[3] Yang G, Miao W, Yuan Z, *et al.* Bi quantum dots obtained via in situ photodeposition method as a new photocatalytic CO_2 reduction cocatalyst instead of noble metals: Borrowing redox conversion between Bi_2O_3 and Bi [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2018, **237**: 302-308.

[4] Chang X, Wang T, Zhao Z-J, *et al.* Tuning Cu/Cu_2O interfaces for the reduction of carbon dioxide to methanol in aqueous solutions [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2018, **57**(47): 15415-15419.

[5] Xiao L, Lin R, Wang J, *et al.* A novel hollow-hierarchical structured Bi_2WO_6 with enhanced photocatalytic activity for CO_2 photoreduction [J]. *J Coll Inter Sci*, 2018, **523**: 151-158.

[6] Jiang Z, Liang X, Zheng H, *et al.* Photocatalytic reduction of CO_2 to methanol by three-dimensional hollow structures of Bi_2WO_6 quantum dots [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2017, **219**: 209-215.

[7] Bian J, Feng J, Zhang Z, *et al.* Dimension-matched zinc phthalocyanine/$BiVO_4$ ultrathin nanocomposites for CO_2 reduction as efficient wide-visible-light-driven photocatalysts via a cascade charge transfer [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2019, **58**(32): 10873-10878.

[8] Kim C, Cho K M, Al-Saggaf A, *et al.* Z-scheme photocatalytic CO_2 conversion on three-dimensional $BiVO_4$/carbon-coated Cu_2O nanowire arrays under visible light [J]. *ACS Catal*, 2018, **8**(5): 4170-4177.

[9] Geng Z, Kong X, Chen W, *et al.* Oxygen vacancies in ZnO nanosheets enhance CO_2 electrochemical reduction to CO[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2018, **57**(21): 6054-6059.

[10] Li P, Zhu S, Hu H, *et al.* Influence of defects in porous ZnO nanoplates on CO_2 photoreduction [J]. *Catal Today*, 2019, **335**: 300-305.

[11] Cai Y, Song J, Liu X, *et al.* Soft BiOBr@ TiO_2 nanofibrous membranes with hierarchical heterostructures as efficient and recyclable visible-light photocatalysts [J]. *Environ Sci: Nano*, 2018, **5**(11): 2631-2640.

[12] Li B, Niu W, Cheng Y, *et al.* Preparation of Cu_2O modified TiO_2 nanopowder and its application to the visible light photoelectrocatalytic reduction of CO_2 to CH_3OH [J]. *Chem Phys Lett*, 2018, **700**: 57-63.

[13] Shan J, Raziq F, Humayun M, *et al.* Improved charge separation and surface activation via boron-doped layered polyhedron $SrTiO_3$ for co-catalyst free photocatalytic CO_2 conversion [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2017, **219**: 10-17.

[14] Wu X, Wang C, Wei Y, *et al.* Multifunctional photocatalysts of Pt-decorated 3DOM perovskite-type $SrTiO_3$ with enhanced CO_2 adsorption and photoelectron enrichment for selective CO_2 reduction with H_2O to CH_4 [J]. *J Catal*, 2019, **377**: 309-321.

[15] Song M, Du M, Liu Q, *et al.* Enhancement of photocatalytic activities in hierarchical BiOBr microflowers induced by oxygen vacancies [J]. *Catal Today*, 2019, **335**: 193-199.

[16] Allagui L, Chouchene B, Gries T, *et al.* Core/shell rGO/BiOBr particles with visible photocatalytic activity towards water pollutants [J]. *Appl Surf Sci*, 2019, **490**: 580-591.

[17] Ma Z, Deng L, Fan G, *et al.* Hydrothermal synthesis of *p*-C_3N_4/f-BiOBr composites with highly efficient degradation of methylene blue and tetracycline [J]. *Spectrochim Acta A: Mol Biomol Spectrosc*, 2019, **214**: 103-110.

[18] Sun L, Zhao D, Song Z, *et al.* Gold nanoparticles modified ZnO nanorods with improved photocatalytic activity [J]. *J Coll Inter Sci*, 2011, **363**(1): 175-181.

[19] Rather R A, Khan M, Lo I M C. High charge transfer response of *g*-C_3N_4/Ag/AgCl/$BiVO_4$ microstructure for the selective photocatalytic reduction of CO_2 to CH_4 under alkali activation [J]. *J Catal*, 2018, **366**: 28-36.

[20] Ouyang W, Muñoz-Batista M J, Kubacka A, *et al.* Enhancing photocatalytic performance of TiO_2 in H_2 evolution via Ru co-catalyst deposition [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2018, **238**: 434-443.

[21] Wang M, Zhang Y, Jin C, *et al.* Fabrication of novel ternary heterojunctions of Pd/*g*-C_3N_4/Bi_2MoO_6 hollow microspheres for enhanced visible-light photocatalytic performance toward organic pollutant degradation [J]. *Sep Purif Technol*, 2019, **211**: 1-9.

[22] Dong J, Duan L, Wu Q, *et al.* Facile preparation of Pt/CdS photocatalyst by a modified photoreduction method with efficient hydrogen production [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2018, **43**(4): 2139-2147.

[23] Zheng J, Li X, Qin Y, *et al.* Zn phthalocyanine/carbon nitride heterojunction for visible light photoelectrocatalytic conversion of CO_2 to methanol [J]. *J Catal*, 2019, **371**: 214-223.

[24] Guo W, Qin Q, Geng L, *et al.* Morphology-controlled preparation and plasmon-enhanced photocatalytic activity of Pt-BiOBr heterostructures [J]. *J Hazard Mater*, 2016, **308**: 374-385.

[25] Du M, Du Y, Feng Y, *et al.* Facile preparation of BiOBr/cellulose composites by in situ synthesis and its enhanced photocatalytic activity under visible-light [J]. *Carbohydr Polym*, 2018, **195**: 393-400.

[26] Kadeer K, Reheman A, Maimaitizi H, *et al.* Preparation of rGO/AgCl QDs and its enhanced photoelectrocatalytic performance for the degradation of Tetracycline [J]. *J Am Ceram Soc*, 2019, **102**(9): 5342-5352.

[27] Liu H, Su Y, Chen Z, *et al.* Novel 3D flowerlike Au/$BiOBr_{0.2}I_{0.8}$ composites with highly enhanced visible-light photocatalytic performances [J]. *Sep Purif Technol*, 2014, **133**: 343-350.

[28] Wang Y, Zhao J, Li Y, *et al.* Selective photocatalytic CO_2 reduction to CH_4 over Pt/In_2O_3: Significant role of hydrogen adatom [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2018, **226**: 544-553.

[29] Cui Y, Jia Q, Li H, *et al.* Photocatalytic activities of Bi_2S_3/BiOBr nanocomposites synthesized by a facile hydrothermal process [J]. *Appl Surf Sci*, 2014, **290**: 233-239.

[30] Yu X, Wu P, Qi C, *et al.* Ternary-component reduced graphene oxide aerogel constructed by *g*-C_3N_4/BiOBr heterojunction and graphene oxide with enhanced photocatalytic performance [J]. *J Alloys Compd*, 2017, **729**: 162-170.

[31] Zhang Z, Wang Y, Zhang X, *et al.* Optimized design of novel Pt decorated 3D BiOBr flower-microsphere synthesis for highly efficient photocatalytic properties [J]. *Chem Pap*, 2018, **72**(10): 2413-2423.

[32] Hu T, Yang Y, Dai K, *et al.* A novel Z-scheme Bi_2MoO_6/BiOBr photocatalyst for enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation [J]. *Appl Surf Sci*, 2018, **456**: 473-481.

[33] Ye L, Liu J, Jiang Z, *et al.* Facets coupling of BiOBr-*g*-C_3N_4 composite photocatalyst for enhanced visible-light-driven photocatalytic activity [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2013, **142/143**: 1-7.

[34] Zhao H, Li D, Li H, *et al.* Ru nanosheet catalyst supported by three-dimensional nickel foam as a binder-free cathode for Li-CO_2 batteries [J]. *Electrochim Acta*, 2019, **299**: 592-599.

[35] Sun Chang-hang (孙长航), Chen Xin (陈 鑫), Li Xin (李 鑫), *et al.* Effects of treatment methods on structure of multi-walled carbon nanotubes and activity of supported Ru catalyst for ammonia decomposition (处理方法对多壁碳纳米管结构及负载 Ru 催化剂氨分解反应活性的影响) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2019, **33**(5): 453-460.

[36] Reheman A, Tursun Y, Dilinuer T, *et al.* Facile one-step sonochemical synthesis and photocatalytic properties of graphene/Ag_3PO_4 quantum dots composites [J]. *Nanoscale Res Lett*, 2018, **13**(1): 70.

[37] Li R, Xie F, Liu J, *et al.* Room-temperature hydrolysis fabrication of BiOBr/$Bi_{12}O_{17}Br_2$ Z-Scheme photocatalyst with enhanced resorcinol degradation and NO removal activity [J]. *Chemosphere*, 2019, **235**: 767-775.

[38] Zhong Qin-yue (钟秦粤), Zhang Wen-kang (张文康), Liu Yao (刘 瑶), *et al.* Preparation of hierarchical Ag/ZnO microsphere composites and their photocatalytic properties (复合 Ag /ZnO 分级结构微球的制备及其光催化性能研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2019, **33**(4): 340-348.

[39] Xie Yan-zhao (谢艳招), Zeng Li-zhen (曾丽珍), Zhong Liang (仲 亮), *et al.* Synthesis of C-N-P co-doped TiO_2 composite with biomass as dopant and its photocatalytic activity in the degradation of methylene blue (生物质 C-N-P 自掺杂 TiO_2的合成及其对亚甲基兰的光催化降解活性) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2017, **31**(6): 513-522.

[40] Dong Xa, Zhang W, Cui W, *et al.* Pt quantum dots deposited on N-doped $(BiO)_2CO_3$: Enhanced visible light photocatalytic NO removal and reaction pathway [J]. *Catal Sci Technol*, 2017, **7**(6): 1324-1332.

[41] Maimaitizi H, Kadeer K, Reheman A, *et al.* Enhanced photocatalytic performance of sphere-like AgCl/rGO catalysts under simulated and natural sunlight irradiation [J]. *Mater Sci Semicond Process*, 2019, **90**: 151-161.

[42] Kong X Y, Lee W P C, Ong W-J, *et al.* Oxygen-deficient BiOBr as a highly stable photocatalyst for efficient CO_2 reduction into renewable carbon-neutral fuels [J]. *ChemCatChem*, 2016, **8**(19): 3074-3081.

[43] Liang Hong-yu (梁红玉), Zou He (邹 赫), Hu Shaozheng (胡绍争), *et al.* Preparation and photocatalytic performance of *g*-C_3N_4 composites hybridized with $Bi_2O_2CO_3$ 2D nanosheets (*g*-C_3N_4/$Bi_2O_2CO_3$ 2D 纳米片复合材料的制备及可见光催化性能研究) [J]. *J Mol Catal*

(*China*)(分子催化), 2018, **32**(2): 152-162.

[44] Zhang J, Zhu G, Li S, *et al*. Novel Au/La-Bi_5O_7I microspheres with efficient visible-light photocatalytic activity for NO removal: Synergistic effect of Au nanoparticles, La doping, and oxygen vacancy [J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2019, **11**(41): 37822-37832.

[45] Xu J, Wang Y, Niu J, *et al*. Facile construction of BiOBr/BiOCOOH *p-n* heterojunction photocatalysts with improved visible-light-driven photocatalytic performance [J]. *Sep Purif Technol*, 2019, **225**: 24-32.

[46] Xia D, Wang W, Yin R, *et al*. Enhanced photocatalytic inactivation of escherichia coli by a novel Z-scheme *g*-C_3N_4/*m*-Bi_2O_4 hybrid photocatalyst under visible light: The role of reactive oxygen species [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2017, **214**: 23-33.

In Situ Synthesis of Ru Doped Hollow BiOBr Microsphere as an Efficient Photocatalyst for Photocatalytic CO_2 Reduction and Organic Pollutant Degradation

ZHANG Jun-jie, TURSUN Yalkunjan, TALIFU Dilinuer, ABULIZI Abulikemu

(*Key Laboratory of Coal Conversion & Chemical Engineering Process* (*Xinjiang Uyghur Autonomous Region*), *College of Chemistry and Chemical Engineering*, *Xinjiang University*, *Urumqi* 830046, *China*)

Abstract: Ru doped hollow BiOBr microsphere (Ru/BiOBr) was prepared as a photocatalyst by an in situ hydrothermal method. The prepared materials were characterized by XRD, SEM, TEM, EDS, DRS and EIS technologies. The results showed that the composite was assembled by numerous interleaving nanosheet petals with small thickness, and the Ru nanoparticles were successfully loaded onto the surface of BiOBr. As-prepared composite had good photocatalytic performance for reduction of CO_2 and degradation of organic simulated pollutants (rhodamine B, RhB). As the result, 0.4% Ru/BiOBr exhibited exellent photocatalytic efficiency, where the yield of methanol reached up to 1103 $\mu mol/g_{cat}$ during 4 h and the degradation rate of RhB reached up to 98% within 60 min. Meanwhile, the possible mechanism and stability of excellent photocatalytic performance of Ru/BiOBr were also investigated.

Key words: Ru/BiOBr; photocatalysis; CO_2; degradation; RhB