

F/Ce 掺杂 Bi_2WO_6 可见光光催化氧化甲基橙

邹学军, 董玉瑛, 孙红杰, 崔玉波

(大连民族大学 环境与资源学院, 辽宁 大连 116600)

摘要: 针对新型光催化剂 Bi_2WO_6 在可见光条件下光生电子-空穴分离效率低的问题, 本文采用液固相水热反应的方法制备了 F/Ce 掺杂改性的 Bi_2WO_6 光催化剂。通过 X 射线粉末衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM) 和紫外-可见漫反射 (UV-vis DRS) 等分析表明, F/Ce 掺杂 Bi_2WO_6 光催化剂具有明显的层状结构, 可有效降低电子-空穴的复合率, 且改性后的 Bi_2WO_6 吸收波长发生红移。光催化氧化处理甲基橙降解实验结果表明: F 和 Ce 共掺杂下 Bi_2WO_6 在可见光下具有最高的光催化活性, 主要活性物质为羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$), 甲基橙的降解率在 50 min 后可以达到 97%, 催化活性比纯 Bi_2WO_6 提高了近 2 倍。本研究为研发水环境中高浓度有机废水, 特别是难降解有机污染物的高效治理技术提供了基础数据。

关键词: F/Ce 掺杂; Bi_2WO_6 ; 光催化氧化; 甲基橙

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

文章编号: 1672-643X(2016)01-0054-05

Photocatalytic oxidation of methyl orange by F/Ce doping Bi_2WO_6 photocatalysts under visible light irradiation

ZOU Xuejun, DONG Yuying, SUN Hongjie, CUI Yubo

(College of Environment and Resources, Dalian Nationality University, Dalian 116600, China)

Abstract: In the paper, F/Ce doping Bi_2WO_6 photocatalysts were successfully fabricated by one-pot simple hydrothermal method in order to enhance the separation efficiency of photo-induced electron-hole pairs of Bi_2WO_6 . The as-prepared samples were characterized by XRD, SEM and DRS. The results showed that F/Ce doping Bi_2WO_6 has clear layered structure and can effectively improve the separation efficiency of electron-hole pairs and the Bi_2WO_6 of doped F and Ce caused red shift. The results showed that F/Ce doping Bi_2WO_6 had the highest photocatalytic activity under visible light irradiation. The main active substance is $\cdot\text{OH}$. The degradation of methyl orange can get 97% after reaction of 50 min. The photocatalytic activity of F/Ce doping Bi_2WO_6 increased by two times compared that with pure Bi_2WO_6 . The result can provide basic data for high concentration organic wastewater, especially the high efficient treatment of refractory organic pollutants.

Key words: F/Ce doping; Bi_2WO_6 ; photocatalytic oxidation; methyl orange

染料废水因其具有成分复杂、COD_{Cr} 高、难降解物质多、色度大等特点, 一般的生化法很难将其中污染物降解^[1]。此外, 染料废水中因含有生产原料如苯系、萘系以及联苯胺类化合物与生产过程中使用的金属、盐类等物质形成的螯合物, 造成染料废水毒性高, 属于难治理废水, 这其中由于甲基橙的偶氮和醌式结构, 使其毒性较大、难降解且色度高, 一旦进

入到环境会造成严重的污染。因此对其治理技术的研究具有重大的实际意义。

光催化氧化技术利用光能激发催化剂上的电子, 进而产生强氧化性的自由基, 将污染物完全转化为二氧化碳和水, 因其具有反应条件温和、能耗低等优点, 成为环境污染控制领域的研究热点之一^[2-3]。在众多的光催化剂中, TiO_2 是研究最广泛的光催化

收稿日期: 2015-07-15; 修回日期: 2015-09-28

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21477001); 国家民委科研项目 (14DLZ004); 中央高校基本科研专项资金项目 (DC201502070302)

作者简介: 邹学军 (1980-), 男, 内蒙古赤峰人, 博士, 讲师, 主要从事纳米功能材料在环境污染中的应用。

通讯作者: 董玉瑛 (1968-), 女, 辽宁锦州人, 博士, 教授, 主要从事纳米功能材料在环境污染中的应用。

剂^[2-4]。但是, TiO_2 是一种宽带半导体(锐钛矿相的禁带宽度为 3.2 eV),只能吸收利用太阳光中的紫外光($\lambda < 380 \text{ nm}$),这样就减少了对太阳光谱中可见光的利用以及 TiO_2 还存在着在光激发过程中产生的电子-空穴分离效率低的问题。因此,开发一种对可见光响应同时能提高光催化过程中电子-空穴分离效率的催化剂成为光催化剂研究领域的关键科学问题^[5]。近些年, Bi_2WO_6 作为一种新型可见光光催化剂,其禁带宽度为 2.69 eV,由于其对可见光有较强的响应而成为研究的热点^[5-7]。然而,单一的 Bi_2WO_6 除了具有低的量子效率外,还因其对可见光利用率低,限制了它在光催化方面的应用^[6]。为了提高 Bi_2WO_6 在可见光下的催化能力,主要采取了贵金属沉积^[8]、异质结构^[9]、离子掺杂^[10]等方法。在这些方法中,离子掺杂已被认为是最简单的扩大对可见光的吸收和抑制复合电子-空穴对的有效途径。通过在 Bi_2WO_6 中掺杂单离子,如 $\text{Fe}^{[10]}$ 、 $\text{Mo}^{[11]}$ 、 $\text{Cu}^{[12]}$ 等,使其光催化活性得到提高。对于非金属掺杂,特别是,对于氟的掺杂,通过其与其他光催化剂如 $\text{TiO}_2^{[13]}$ 和 $\text{BiVO}_4^{[14]}$ 等可以实现对光生载流子复合的有效抑制。为了达到最佳的光催化活性,通过在光催化剂中掺杂两元素,可以为污染物的高效光解产生协同效应。如 $\text{F/N}^{[15]}$ 、 $\text{N/B}^{[16]}$ 掺杂改性 TiO_2 ,可以显著提高 TiO_2 的可见光响应和光催化性能。然而,目前对双离子掺杂铋基光催化材料的研究还非常少。

本文通过简单的一步水热方法合成 F/Ce 掺杂 Bi_2WO_6 光催化剂,并通过 XRD、SEM 和 UV-Vis DRS 对制备的催化剂进行了表征,在此基础上,以甲基橙作为目标污染物,对光催化性能进行了详细的研究,并探讨了催化剂结构与反应特性之间的相关性。

1 材料与方法

1.1 催化剂的制备

$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 无水乙醇均为分析纯,实验用水为去离子水。

1 mmol 的 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 1.98 mmol 的 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0.02 mmol 的 $\text{Ce} - (\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 1 mmol 的 NaF 溶解在 100 mL 去离子水中,混合后搅拌 30 min,直到混合液变得均匀后把得到的淡黄色的悬浮液被转移到 100 mL 反应釜中,在 180°C 下水热反应 24 h,反应结束后将反应釜自然冷却至室温,对产物进行过滤,并用去离子水和乙醇反复洗涤,然后把洗好的样品放在 60°C 真空烘箱中干燥 24 h,得到的粉末状淡黄色固体即为 F/Ce -

Bi_2WO_6 。

纯 Bi_2WO_6 的制备采用与上述相同的方法,区别在于不向混合溶液中同时加入 $\text{Ce} - (\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 NaF。F - Bi_2WO_6 和 Ce - Bi_2WO_6 的制备也采用与上述相同的方法,区别只是分别不向混合溶液中加入 $\text{Ce} - (\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 NaF。

1.2 催化剂的表征

试验使用的仪器有:LabX - 6000 X 射线粉末衍射仪($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$);JSM - 6700 LV 扫描电子显微镜;紫外-可见分光光度计(JASCO, UV - 550);紫外/可见分光光度计 UV100(上海天美科学仪器有限公司);电子顺磁共振波谱仪(Bruker ECS106);500 W 氙灯(上海蓝晟电子有限公司,带有滤紫外光的滤光片)。

样品的形貌表征通过 JSM - 6700 LV 扫描电子显微镜获得;样品的晶型通过 LabX - 6000 X 射线粉末衍射仪确定,扫描范围为 $10^\circ \sim 70^\circ$,扫描步速为 $0.02^\circ/\text{s}$;样品的光学性质通过 JASCO 紫外-可见分光光度计确定,扫描范围为 200 ~ 800 nm;反应活性物种通过 Bruker 电子顺磁共振波谱仪测定,使用 5,5 - 二甲基 - 1 - 氧化吡咯啉(DMPO)作为自由基捕获剂。

1.3 催化剂的活性评价

将 10 mg 催化剂样品加入到盛有 100 mL (10 mg/L) 的甲基橙溶液的 100 mL 石英光反应器中。混合溶液在暗箱中搅拌 30 min 以达到吸附脱附平衡,取此时的混合溶液作为零时刻的样品。以 500 W 氙灯(带有滤紫外光的滤光片,光强为 $200 \text{ mW}/\text{cm}^2$)为光源,开始反应。每隔时间 10 min 取样 2 mL。将取得样品在高速离心机内离心 5 min,以除去样品中的催化剂成分。通过记录甲基橙在紫外可见光谱下($\lambda = 553 \text{ nm}$)吸光度的变化来确定甲基橙的降解率。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

图 1 为制备催化剂的 X 射线衍射结果。 Bi_2WO_6 是最简单的 Aurivillius 型复合钙钛矿结构,从图 1(a)可知,Ce 和 F 的掺杂并没有导致晶体结构的变化和择优取向, Ce^{3+} 和 Bi^{3+} 具有非常相似的离子半径,掺杂 Ce 的 Bi_2WO_6 样品没有发生衍射角移动。然而,从图 1(b)中可以看出,对于 F 掺杂和 F、Ce 共掺杂的 Bi_2WO_6 的 (131) 晶面的角度相对于纯 Bi_2WO_6 发生了向低角度方向微小偏移,根据布拉格定律,2 θ 值下降归因于晶格参数增大。此外,

从 XRD 数据确定 F/Ce - Bi₂WO₆ 和纯 Bi₂WO₆ 的晶胞参数,对于 Bi₂WO₆, $a = 5.456\text{\AA}$, $b = 16.419\text{\AA}$, $c = 5.424\text{\AA}$,对于 F/Ce - Bi₂WO₆, $a = 5.483\text{\AA}$, $b = 16.481\text{\AA}$, $c = 5.429\text{\AA}$,F/Ce - Bi₂WO₆ 的晶胞参数略有扩大,这也与图 1(b)的结果相一致。这些结果表明,WO₆ 八面体中 O 原子被 F 原子取代后导致了晶格参数增大,此外,在含 F 成分的样品中观察到

一个宽峰,表明制备的催化剂的体积更小。
图 2a 为 F/Ce - Bi₂WO₆ 的 SEM 图。F/Ce - Bi₂WO₆ 为明显的层状结构,层状化合物由于其特有的层状具有较高的氢生成活性中心,具有较高的光催化性能,且其特有的结构能够降低电子 - 空穴的复合几率,提高光催化性能。EDX 表明样品由 F、Ce、Bi、W 和 O 元素组成(见图 2b)。

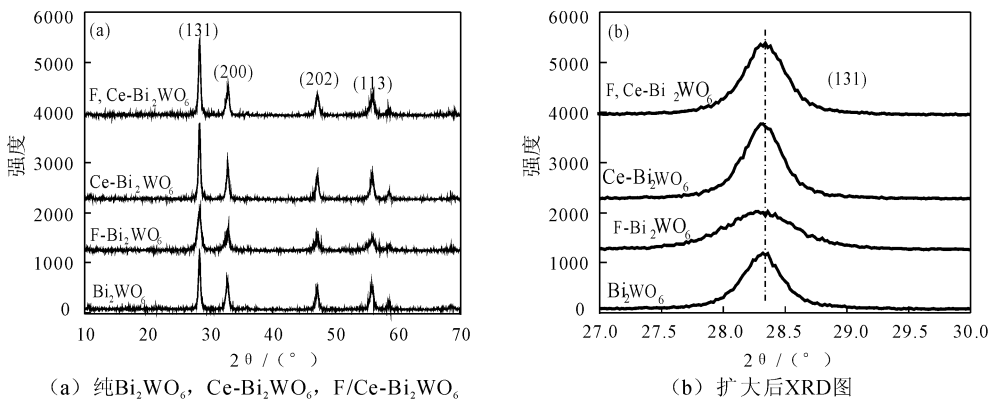


图 1 纯 Bi₂WO₆, Ce - Bi₂WO₆, F - Bi₂WO₆, F/Ce - Bi₂WO₆ 的 XRD 图和扩大后 XRD 图

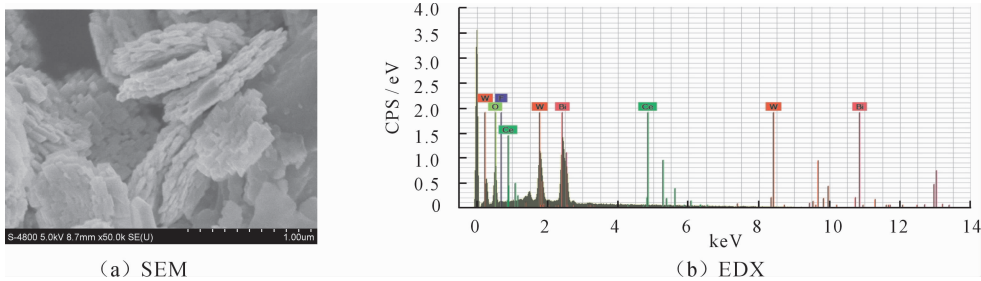


图 2 F/Ce - Bi₂WO₆ 的 SEM 和 EDX 图

使用紫外 - 可见光谱仪对所合成样品进行了紫外 - 可见漫反射表征,结果如图 3a 所示。结果表明,Ce 和 F 的掺杂对 Bi₂WO₆ 对可见光的吸收有不同的影响。Ce³⁺ 对 Bi³⁺ 的替代会导致吸收边蓝移^[17],而 F 的掺杂可导致吸收边的红移,增强可见区域内的光吸收^[14]。对样品做 $h\nu - (\alpha h\nu)^2$ 图,绘

制的禁带宽度如图 3(b) 所示。纯 Bi₂WO₆, Ce - Bi₂WO₆, F - Bi₂WO₆, F/Ce - Bi₂WO₆ 的带隙分别被确定为 2.66, 2.68, 2.59 和 2.63 eV。F/Ce - Bi₂WO₆ 的能隙比 Bi₂WO₆ 相对较窄,禁带宽度的变小,表明需要很小的能量就可以使催化剂上的价电子激活,有利于提高催化能力。

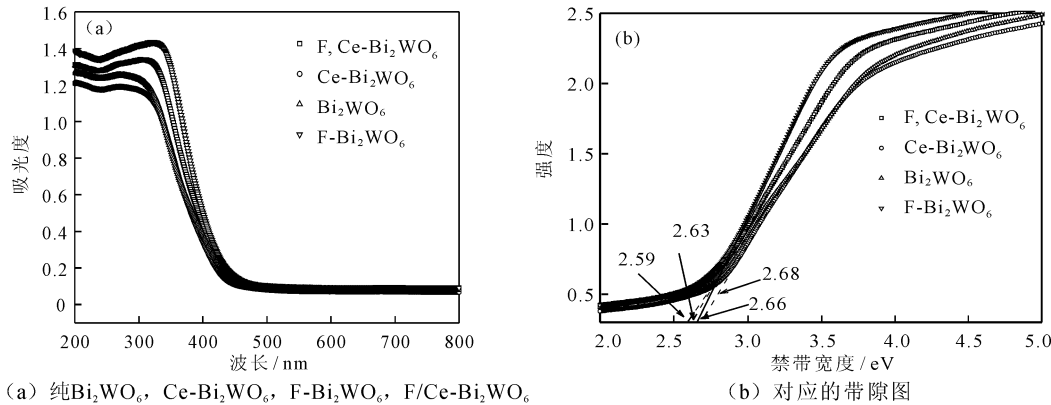


图 3 纯 Bi₂WO₆, Ce - Bi₂WO₆, F - Bi₂WO₆, F/Ce - Bi₂WO₆ 的紫外 - 可见漫反射光谱和对应的带隙图

2.2 催化剂的活性评价

图 4a 为制备的样品在可见光下光催化降解甲基橙的变化图。从图 4 可以看出,甲基橙溶液经过 60 min 可见光催化降解后,F/Ce - Bi₂WO₆ 的降解率最高,从图像中可以清楚地看到,样品的可见光催化降解能力的顺序为 F/Ce - Bi₂WO₆ > F - Bi₂WO₆ > Ce - Bi₂WO₆ > 纯 Bi₂WO₆。在可见光的照射下,纯 Bi₂WO₆ 的光催化活性较弱,Ce 的掺入,造成 Bi₂WO₆ 的蓝移,因此 Ce - Bi₂WO₆ 的降解能力也稍弱,但随着 F 的掺入,可见光降解效率逐渐增大,而

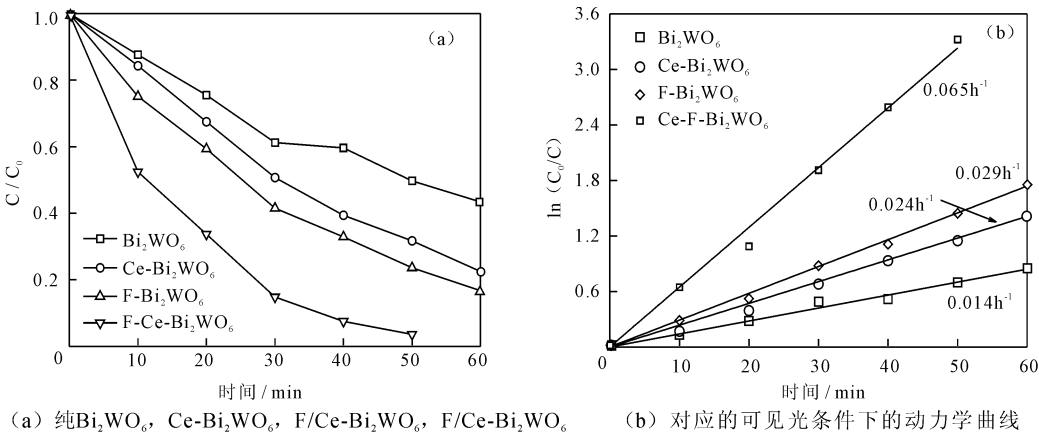


图 4 纯 Bi₂WO₆, Ce - Bi₂WO₆, F - Bi₂WO₆, F/Ce - Bi₂WO₆ 光催化氧化甲基橙的变化图和对应的可见光条件下的动力学曲线

对于光催化剂而言,光催化反应过程中主要活性物质的检测是阐明光催化机理重要的手段之一^[18]。图 5 为 F/Ce - Bi₂WO₆ 的 DMPO - OH· 的 ESR 图。通过图可知,在未开灯下,无·OH 信号产生,而在可见光照射下,按照 1: 2: 2: 1 的比例产生了·OH 信号,这说明在反应过程中,主要的活性物质是·OH。

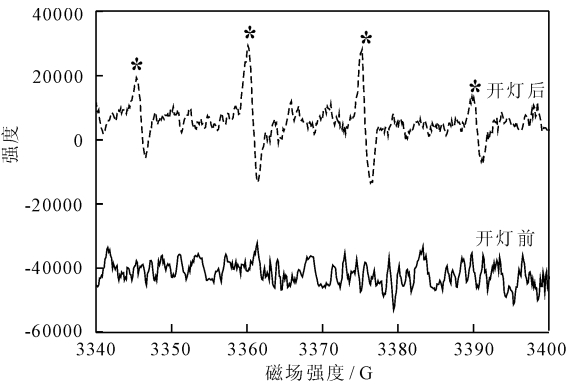


图 5 F/Ce - Bi₂WO₆ 的 DMPO - OH· 的 ESR 图

3 结 论

(1)通过水热法成功制备了 F/Ce 掺杂 Bi₂WO₆

F 和 Ce 的共掺杂使光催化效率到达四种样品中的最大。这个结果说明在 Bi₂WO₆ 中掺入 F/Ce 可以增强其光催化活性。

不同样品光催化降解甲基橙的表现速率常数在如图 4b 所示。对于纯 Bi₂WO₆、Ce - Bi₂WO₆、Ce - Bi₂WO₆ 和 F/Ce - Bi₂WO₆ 相应的动力学常数分别是 0. 014、0. 024、0. 029 和 0. 065 h⁻¹。F/Ce - Bi₂WO₆ 的动力学常数是纯 Bi₂WO₆ 的 4. 6 倍,这说明以 F/Ce - Bi₂WO₆ 为光催化剂,在单位时间内,也具有较高的光催化活性。

光催化剂。其为明显的层状结构,能够降低电子 - 空穴的复合几率,提高光催化性能。对比纯 Bi₂WO₆,随着 F/Ce 的掺入,在可见区的吸光性能明显增强。

(2)F/Ce 掺杂的 Bi₂WO₆ 比纯 Bi₂WO₆ 具有更好的光催化性能。而其光催化性能大小为:F/Ce - Bi₂WO₆ > F - Bi₂WO₆ > Ce - Bi₂WO₆ > 纯 Bi₂WO₆。反应符合一级反应动力学,反应过程中·OH 为主要活性物种。

(3)本研究为研发水环境中高浓度有机废水,特别是难降解有机污染物的高效治理技术提供了基础数据。

参考文献:

[1] 任南琪,周显娇,郭婉茜,等. 染料废水处理技术研究进展[J]. 化工学报, 2013, 64(1): 84 - 94.

[2] Henderson M A, Lyubintsky I. Molecular - level insights into photocatalysis from scanning probe microscopy studies on TiO₂ (110) [J]. Chemical Review, 2013, 113(6): 4428 - 4455.

[3] Bavykin D V, Friedrich J M, Walsh F C. Protonated titanates and TiO₂ nanostructured materials: synthesis, properties, and applications [J]. Advanced Materials, 2006, 18

- (21): 2807 – 2824.
- [4] 李 静, 周仕林, 张章堂. $\text{TiO}_2/\text{石墨烯}$ 复合光催化剂的制备及其吸附与光催化降解性能[J]. 水资源与水工程学报, 2013, 24(3): 102 – 104.
- [5] 桂明生, 王鹏飞, 袁 东, 等. $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{g} - \text{C}_3\text{N}_4$ 复合型催化剂的制备及其可见光光催化性能[J]. 无机化学学报, 2013, 29(10): 2057 – 2064.
- [6] Zhang Nan, Ciriminna R, Pagliaro M, et al. Nanochemistry – derived Bi_2WO_6 nanostructures: towards production of sustainable chemicals and fuels induced by visible light [J]. Chemical Society Reviews, 2014, 43(15): 5276 – 5287.
- [7] Yue Longfei, Wang Shanfeng, Shan Guoqiang, et al. Novel MWNTs – Bi_2WO_6 composites with enhanced simulated solar photoactivity toward adsorbed and free tetracycline in water [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 176 – 177: 11 – 19.
- [8] Wu Yafan, Zhang Xian, Zhang Gehong, et al. Visible light – assisted synthesis of $\text{Pt}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ and photocatalytic activity for ciprofloxacin [J]. Micro & Nano Letters, 2014, 9(2): 119 – 122.
- [9] Li Huiquan, Cui Yumin, Hong Wenshan. High photocatalytic performance of $\text{BiOI}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ toward toluene and Reactive Brilliant Red [J]. Applied Surface Science, 2013, 264(1): 581 – 588.
- [10] Guo Sen, Li Xiaofang, Wang Haiqiang, et al. Fe – ions modified mesoporous Bi_2WO_6 nanosheets with high visible light photocatalytic activity [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2011, 369(1): 373 – 380.
- [11] Lai Kangrong, Zhu Yingtao, Lu Jiabao, et al. N – and Mo – doping Bi_2WO_6 in photocatalytic water splitting [J]. Computational Materials Science, 2013, 67: 88 – 92.
- [12] Wang Jing, Gao Xiaoming, Fu Feng, et al. Photocatalytic degradation of Phenol – containing wastewater over Cu – Bi_2WO_6 composite under visible light irradiation [J]. Journal of Residuals Science & Technology, 2012, 9(3): 101 – 106.
- [13] Pan Jiahong, Zhang Xiwang, Du Alan Jianhong, et al. Self – etching reconstruction of hierarchically mesoporous F – TiO_2 hollow microspherical photocatalyst for concurrent membrane water Purifications [J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(34): 11256 – 11257.
- [14] Li Junqi, Guo Zhanyun, Liu Hui, et al. Two – step hydrothermal process for synthesis of F – doped BiVO_4 spheres with enhanced photocatalytic activity [J]. Journal of Alloys & Compounds, 2013, 44(51): 40 – 45.
- [15] Park S, Yun K, Bae J. Fabrication N, F, and N/F – doped TiO_2 photoelectrodes for dye – sensitized solar cells [J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2015, 15(8): 5967 – 5970.
- [16] Suil I, Alexander O, Regina B, et al. Effective visible light – activated B – Doped and B, N – Codoped TiO_2 photocatalysts [J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129(45): 13790 – 13791.
- [17] Tong Tianzhong, Zhang Jinlong, Tian Baozhu, et al. Preparation of Ce – TiO_2 catalysts by controlled hydrolysis of titanium alkoxide based on esterification reaction and study on its photocatalytic activity [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, 315(1): 382 – 388.
- [18] Ai Zhihui, Yang Peng, Lu Xiaohua. Degradation of 4 – chlorophenol by microwave irradiation enhanced advanced oxidation processes [J]. Chemosphere, 2005, 60(6): 824 – 827.