

超声协同微球型 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 降解罗丹明 B 的研究

倪泽航 史凯乐 王箫扬* 杨晴 龚欣怡 杨钰琪
延安大学 物理与电子信息学院, 中国·陕西 延安 716000

摘要: $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 是一种 Bi 类新型的光催化剂, 论文利用水热法成功地实现了纳米 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 光催化剂的可控合成, 通过 X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM) 和紫外-可见漫反射光谱 (UV-Vis DRS) 等测试手段对纳米 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 光催化剂进行了表征和分析, 并探索超声协同微球型 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 光催化剂对吸附罗丹明 B (RhB) 的降解能力。结果表明: 所制备的纳米 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 光催化剂均为纯相的正四方晶形; 获得直径在 $2\mu\text{m}$ 左右的介孔 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 微球; 在超声功率 300W 时, 超声协同 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 光催化剂对浓度为 15mg/L 的 RhB 展示出最高的光催化活性。

关键词: $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$; 超声协同; 光催化剂

Research on the Degradation of Rhodamine B by Ultrasound Assisted Microsphere $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$

Ni Zehang Shi Kaile Wang Xiaoyang* Yang Qing Gong Xinyi Yang Yuqi

School of Physics and Electronic Information, Yan'an University, Yan'an, Shaanxi, 716000, China

Abstract: $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ is a novel Bi based photocatalyst. The controllable synthesis of nano $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ photocatalyst was successfully achieved by hydrothermal method in this paper. The nano $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ photocatalyst was characterized and analyzed by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and UV Vis diffuse reflectance spectroscopy (UV Vis DRS), and the degradation ability of adsorbed Rhodamine B (RhB) by ultrasound assisted microsphere $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ photocatalyst was explored. The results showed that the prepared nano $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ photocatalysts were all pure phase tetragonal crystals; Obtain mesoporous $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ microspheres with a diameter of approximately $2\mu\text{m}$; At an ultrasound power of 300W, the ultrasound synergistic $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ photocatalyst exhibited the highest photocatalytic activity towards RhB at a concentration of 15mg/L.

Keywords: $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$; Ultrasound synergy; Photocatalyst

0 前言

超声催化技术在去除废水中有机污染物方面展现出创新潜力, 特别是超声波辅助降解有机污染物的应用, 近年来已成为研究领域的焦点^[1-2]。然而, 超声降解有机染料污染物通常能耗大, 成本高, 时间长, 降解率不高, 只限于实验室对少量废水的处理, 不能满足实际应用的需求^[3]。为克服这些限制, 提高降解效率, 常采用催化剂以加速超声过程^[4]。其中, 卤氧化铋 BiOX ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 作为一种新型光催化剂^[5], 以其独特的层状结构、适宜的禁带宽度、卓越的光催化活性, 成为解决能源不足和环境污染问题的一种具有潜力的材料。其光学稳定性、无毒性、低成本及抗腐蚀性, 作为具有优良吸附特性的催化剂在超声降解过程中被广泛应用, 通过提升空化泡的形成率来增强染料废水处理的效能^[6-7]。而半导体光催化技术在降解酚类、染料及多种无机物方面表现出显著效果, 能够将其转化为 H_2O 和 CO_2 等无机产物, 实现脱色和消毒作用^[8]。

$\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 是一种 Bi 类新型的光催化剂^[9], 因其高化学稳定性、较大比表面积、独特的电子结构、高效的光吸收能力以及在可见光区域的优良光催化活性, 能够高效分解有机污染物。罗丹明 B (RhB), 一种工业生产中常用的碱性氧杂蒽染料, 因其毒性以及对皮肤、眼睛、消化道和呼吸道的

刺激性, 在排放至自然环境前需经过处理。

论文通过微波法制备纳米 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 粉体, 研究所制备 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 光催化剂光催化材料对不同浓度 RhB 染料及超声协同 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 光催化剂对 RhB 染料的降解率。

1 实验过程

1.1 纳米 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 光催化剂的制备

分别称取药品 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (2.9625g), CTAB (十六烷基三甲基溴化) 铵 1.3666g 倒入总量为 40mL 的 EG 分别为 A 溶液和 B 溶液, 将两种溶液置于超声设备中超声 15min, 随后将 B 溶液加入 A 溶液中在水浴锅里搅拌 30min, 调节混合溶液 $\text{pH}=8.5$ 。将配置好的溶液倒入有聚四氟乙烯内衬的反应釜中, 微波水热法 180°C 反应 30min, 冷却至室温, 用去离子水和无水乙醇多次洗涤反应产物, 烘干, 研磨得到 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 样品。

1.2 纳米 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 光催化剂的表征

使用 7000SAS 型 X 射线仪 (X-ray Diffraction, XRD) 分析样品的物相组成; 利用 EVO-10 型扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, SEM) 表征样品的微观形貌; 用美国 Perkin-Elmer Lambda 950 型紫外-可见-近红外分光光度计 (UV-VIS-NIR) 在 200~800nm 波长范围内测定粉体

的紫外 - 可见吸收光谱。

1.3 纳米 Bi₄O₅Br₂ 光催化剂光催化活性的测定

论文光催化反应过程是在 CEL-LAB500E4 型多位光化学反应系统中进行的，在同一光源下，利用纳米 Bi₄O₅Br₂ 光催化剂对目标降解物的降解效率来评价其催化活性。实验过程如下：将化 0.05g 的纳米 Bi₄O₅Br₂ 光催化剂分散到 50mL、10mg/L 的 RhB 目标降解物中，先在暗室中磁力搅拌 30min，使 RhB 与 Bi₄O₅Br₂ 光催化剂达到吸附 - 脱附平衡。然后，打开光源，每隔 15min 取样 4mL 并离心，取上清液，最后利用 UV1901 型紫外 - 可见分光光度计测量上清液在最大吸收波长处的吸光度，根据降解率的表达式 $(1-A/A_0)$ 来计算光催化剂对目标降解物的降解效率，其中，A₀ 是光照前目标降解物在其最大吸收波长处的吸光度，A 是光照一定时间后的吸光度。

2 结果讨论

2.1 xrd 表征

图 1 为纳米 Bi₄O₅Br₂ 光催化剂的 XRD 图谱。由图可看出，所制备的纳米 Bi₄O₅Br₂ 光催化剂均与正四方晶形的 Bi₄O₅Br₂ 标准图谱相一致，没有发现其他的杂峰，说明所制备的纳米 Bi₄O₅Br₂ 光催化剂均为纯相的正四方晶形。

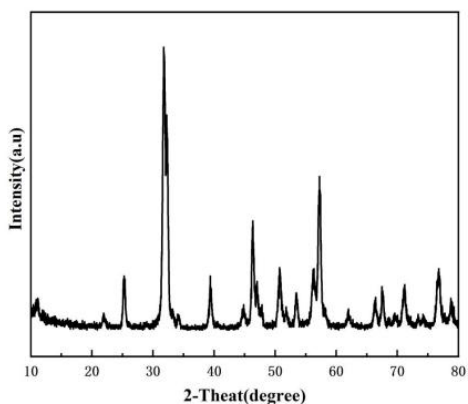


图 1 Bi₄O₅Br₂ 光催化剂的 XRD 图谱

2.2 SEM 分析

图 2 为 Bi₄O₅Br₂ 光催化剂的 SEM 照片。从图可知，获得直径在 2μm 左右的介孔 Bi₄O₅Br₂ 微球，Bi₄O₅Br₂ 微球由一些不规则的纳米片组成的，纳米片的厚度在 10nm 左右。

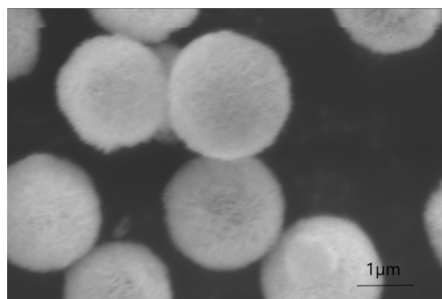


图 2 Bi₄O₅Br₂ 光催化剂的 SEM 照片

2.3 UV-Vis DRS 分析

图 3 为 Bi₄O₅Br₂ 光催化剂的紫外可见漫反射图和相应的带隙宽度图，从图 3 (a) 中可以看出，光催化剂的吸收边分别 439nm。吸收边的大小和半导体光催化剂的禁带宽度紧密联系，通过公式 (1) 计算 Bi₄O₅Br₂ 光催化剂禁带宽度^[7-8]：

$$\alpha h \nu = A(h \nu - E_g)^{n/2} \quad (1)$$

式中， α 、 h 、 ν 、 A 和 E_g 分别代表半导体的本征吸收系数、普朗克常数、光的频率、光催化剂的比例常数和带隙宽度。直接带隙半导体的 $n=2$ ，间接带隙半导体的 $n=4$ 。因 Bi₄O₅Br₂ 属于间接带隙半导体所以 $n=4$ ^[10]。代入公式得到 $h \nu \sim (\alpha h \nu)^{1/2}$ 曲线，如图 3 (b) 所示。对曲线中段做切线，切线与横坐标的截距为 Bi₄O₅Br₂ 光催化剂的禁带宽度。经作图、切线拟合，得到光催化剂的禁带宽度 E_g 分别为 2.57eV。

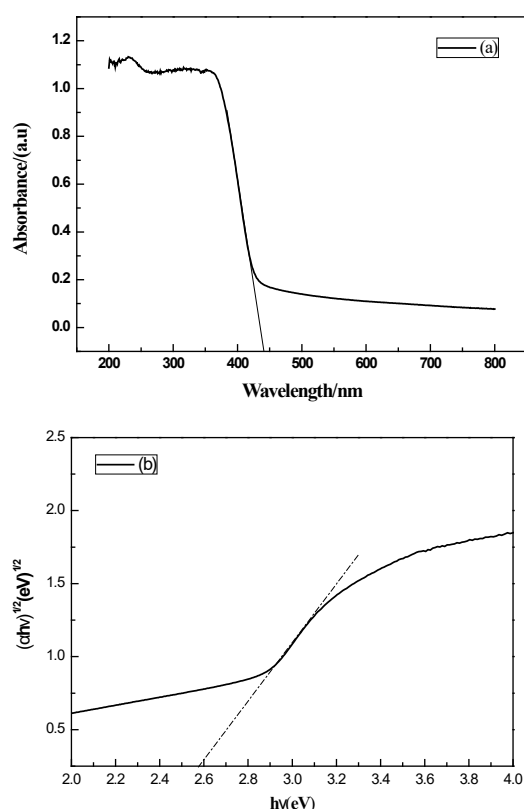


图 3 Bi₄O₅Br₂ 光催化剂的紫外 - 可见漫反射图和相应的带隙宽度图

2.4 Bi₄O₅Br₂ 光催化降解 RhB 性能评价

2.4.1 Bi₄O₅Br₂ 光催化对 RhB 的降解率

图 4 为 Bi₄O₅Br₂ 光催化剂对浓度为 5mg/L、10mg/L、15mg/L、20mg/L 的 RhB 的降解率曲线。由图可知：随着 RhB 的降解率的不断增大，光催化剂的吸附能力出现不同程度的降低，表明浓度可以改变光催化材料的吸附性能；在光照射 60min 后，Bi₄O₅Br₂ 光催化剂对不同浓度 RhB 的降解效率分别可以达到 58.84%、71.32.3%、86.3% 和 78.09%。由上可知，Bi₄O₅Br₂ 光催化剂对浓度为 15mg/L 的 RhB 展示出最高的光催化活性。

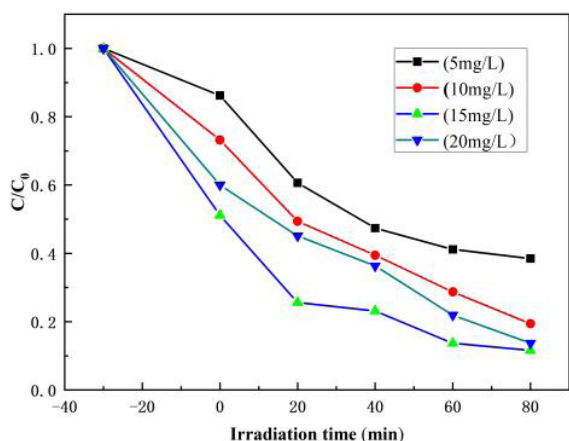


图 4 Bi₄O₅Br₂ 光催化剂对不同浓度的 RhB 的降解率

2.4.2 超声协同 Bi₄O₅Br₂ 光催化对 RhB 的降解率

为探究超声与光催化降解 RhB 的协同作用，在 RhB 质量浓度为 15mg/L，溶液体积为 250 mL，分别进行 100W、200W、300W、400W 超声功率协同降解 RhB 溶液的降解图，如图 5 所示：从曲线的走势图看，在超声功率 300W 时对 RhB 的降解率最高。这是因为增大超声功率可以强化超声波的空化作用和热裂解作用，产生更多的具有强氧化性的 ·OH，使降解速率和降解程度都增大^[11]。但当超声功率提高到 400W 时对 RhB 的降解率降低。这可能是因为空化作用的增强使溶液中产生过量的空化泡，形成超声屏障，在随后的正压相中来不及溃陷，从而对超声波起到散射衰减作用，使得降解速度下降。因此，该反应条件下最适宜的超声功率为 300W。

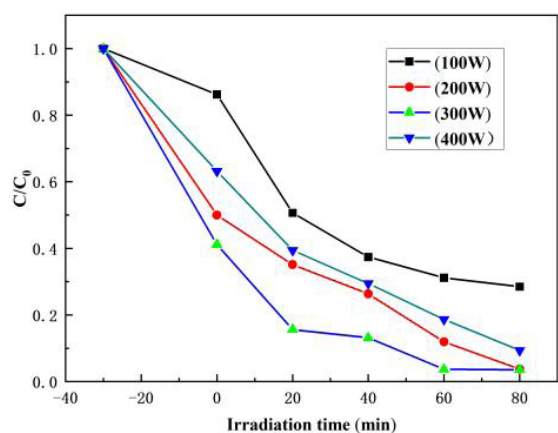


图 5 不同超声功率协同 Bi₄O₅Br₂ 光催化剂对 RhB 的降解率

3 结语

论文利用微波法成功地实现了纳米 Bi₄O₅Br₂ 光催化剂的制备。结果表明：所制备的纳米 Bi₄O₅Br₂ 光催化剂均为纯相的正四方晶形；获得直径在 2μm 左右的介孔 Bi₄O₅Br₂ 微球；在超声功率 300W 时，Bi₄O₅Br₂ 光催化剂对浓度为 15mg/L 的 RhB 展示出最高的光催化活性。

参考文献：

- [1] 蒋昊琳,刘立新,杨明全,等.超声波在水处理中的应用与研究现状[J].化工进展,2017,36(S1):464-468.
- [2] 付孝锦,张丽,胡玉婷,等.SmVO4/g-C3N4异质结复合物对罗丹明B光催化性能研究[J].现代化工,2019,39(1):6.
- [3] 刘晨,陈云嫩,郭琳,等.超声技术在降解药物活性化合物中的应用[J].工业水处理,2018,38(9):12-16.
- [4] 李蕊,赵景联,孙亚萍.超声协同TiO₂光催化降解酸性大红染料的研究[J].应用化工,2006(6):416-419.
- [5] Zhang D, Wen M, Jiang B, et al. Ionothermal synthesis of hierarchical BiOBr microspheres for water treatment[J]. Journal of Hazardous Materials,2012,211-212(2):104-111.
- [6] 张珍.贵金属Pt修饰Bi₂O₃Br₂(BiOBr,Bi₄O₅Br₂)光催化剂的制备及其性能研究[D].太原:太原理工大学,2018.
- [7] Huo Y, Zhang J, Miao M, et al. Solvothermal synthesis of flower-like BiOBr microspheres with highly visible-light photocatalytic performances[J]. Applied CatalysisB: Environment al,2012(111):334-341.
- [8] Zhao Y, Yu T, Tan X, et al. SDS-assisted solvothermal synthesis of rose-like BiOBr rpartially enclosed by {111} facets and enhanced visible-light photocatalytic activity[J].Dalton Transactions,2015, 44(47):20475-20483.
- [9] Fan Z, Zhao Y, Zhai W, et al. Facet-dependent performance of BiOBr for photocatalyticreduction of Cr (VI)[J]. RSC Advances,2016,6(3):2028-2031.
- [10] Xiaoyang Wang, Fuchun Zhang, Yanning Yang, et al. Controllable Synthesis and Photocatalytic Activity of Nano-BiOBr Photocatalyst[J]. Journal of Nanomaterials,2020.
- [11] 赵福友,金泽睿,曹帅杰,等.超声协同g-C3N4光催化降解罗丹明B的研究[J].工业水处理,2021.

通讯作者：王箫扬，实验师，从事纳米材料的制备及性能研究。