

石墨烯-溴氧化铋复合物的制备及可见光光催化性能研究

周 薇, 胡晓龙, 赵小蓉, 贾漫珂, 黄应平, 方艳芬*

(1. 三峡地区地质灾害与生态环境湖北省协同创新中心(三峡大学), 湖北 宜昌 443002;

2. 三峡库区生态环境教育部工程研究中心(三峡大学), 湖北 宜昌 443002)

摘要: 采用超声-水热法在溴氧化铋(BiOBr)上负载不同含量氧化石墨来制备石墨烯-溴氧化铋(Gre-BiOBr)复合物, 利用X-射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、紫外可见漫反射(UV-Vis DRS)、荧光分光光度计(PL)、比表面积仪(BET)及红外光谱仪(FT-IR)对不同负载量的 Gre-BiOBr 进行初步表征. 发现 BiOBr 负载石墨烯前后均为斜四方晶型(JCPDS: 78-0348), 均为大小 500 ~ 1 000 nm 片层状. 在可见光照射下($\lambda \geq 420$ nm), 以罗丹明 B (Rhodamine B, RhB) 和水杨酸 (Salicylic acid, SA) 作为降解底物, 发现经过负载石墨烯后 BiOBr 的可见光活性有明显提高, 且当负载质量比为 10% 时, Gre-BiOBr 复合物表现出最好的可见光活性, 此时光降解 RhB 反应速率($k_{10\% \text{ Gre-BiOBr}} = 0.046 \text{ min}^{-1}$) 约为单纯 BiOBr ($k_{\text{BiOBr}} = 0.02 \text{ min}^{-1}$) 的两倍. 经测定 10% Gre-BiOBr 复合物的比表面积为 $10.50 \text{ m}^2/\text{g}$, 禁带宽度为 2.61 eV, 能吸收 $\lambda \geq 475 \text{ nm}$ 可见光. 结合自由基捕获实验, 发现该催化体系主要涉及超氧自由基($\text{O}_2^{\cdot-}$)和空穴(h^+)的共同氧化作用. 10% Gre-BiOBr 催化剂循环使用 5 次, 仍保持着良好光催化活性, 表明该催化剂稳定性较好.

关键词: 石墨烯-溴氧化铋; 负载; 可见光

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

随着全球污染及能源短缺问题, 寻找以太阳能作为直接能源的环境处理技术已成为当今的研究热点^[1], BiOBr 作为新型的可见光半导体催化剂, 在有机污染物如染料^[2]、氯代有机小分子^[3]、微囊藻毒素^[4-5]等都具有良好的光催化降解效果, 但前期研究表明尽管 BiOBr 能被直接可见光激发, 但其对可见光的利用率要明显低于 TiO_2/UV 体系, 这是由于由两个独立的 Br_{4p} 和 O_{2p} 轨道组成的 BiOBr 价带中 O_{2p} 轨道的贡献少^[6]. 因 BiOBr 自身价带结构很难改变, 那么是否能够通过改变其表面特性来提高 BiOBr 对可见光的利用率, 是学者们面临的难题.

石墨烯(graphene)是一种由碳原子紧密堆积而成的具有蜂窝状结构的二维材料^[7], 具有突出的导热性能、力学性能^[8]以及室温下高速的电子迁移率($15\,000 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$)^[9]. 石墨烯特殊的结构使其具有比碳纳米管更为优异的电学性质, 以及良好的导电性和化学稳定性^[7,10]. 目前, 已有文献报道石墨烯与 TiO_2 ^[11]、 ZnO ^[12]、 C_3N_4 ^[13]、 Bi_2WO_6 等^[14]

负载来提高其对光的利用率, 从而提高光催化的活性. 因此, 我们尝试着在溴氧化铋(BiOBr)上负载不同含量氧化石墨来制备石墨烯-溴氧化铋(Gre-BiOBr)复合物, 以此复合物为光催化剂, 在可见光照射下($\lambda \geq 420 \text{ nm}$), 以罗丹明 B (Rhodamine B, RhB) 和水杨酸 (Salicylic acid, SA) 作为降解底物, 研究不同石墨烯负载质量的 Gre-BiOBr 复合物可见光活性, 优化负载复合物的光催化活性. 结合自由基捕获实验, 研究光催化体系的氧化机理.

1 材料与方法

1.1 主要试剂及仪器

试剂如下: $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ RhB 水溶液; $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (AR); 溴代十六烷基吡啶 (CPB, AR); 异丙醇 (AR); 苯醌 (AR); EDTA (AR); 浓硝酸 (AR); $3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ SA 水溶液.

仪器: D/max2500 型射线衍射仪 (Rigaku, 日本); XL30 扫描电子显微镜 (Philips, 荷兰); UV-

收稿日期: 2014-03-31; 修回日期: 2014-07-05.

基金项目: 国家自然科学基金(21377067, 21207079, 21177072); 湖北省新世纪人才入选人员优先资助项目(201203); 中国科学院生态环境研究中心开放基金(KF2011-07).

作者简介: 周 薇(1990-), 女, 硕士生. E-mail: chem_ctgu@126.com.

* 通讯联系人, E-mail: fangyf@ctgu.edu.cn.

3010 型紫外可见分光光度计 (Hitach, 日本); BET (实验室的); NEXUS 型 FTIR 傅立叶红外光谱仪 (Thermo Electron, 美国); Lambda25 紫外可见分光光度计 (PE, 美国); F-4500 荧光分光光度计 (Hitach, 日本); Delta 320 pH 计 (Mettler-Toledo, 上海有限公司); XPA 系列光反应器 (南京胥江机电厂); 均相反应器 (烟台松岭化工设备有限公司)。

1.2 催化剂的制备

BiOBr 的制备: 按实验室的国家发明专利方法制备^[15]。

制备氧化石墨 (GO): 将装有 70 mL 浓硫酸的 500 mL 烧杯置于 0 °C 的水浴中, 在搅拌状态下缓慢加入 3 g 天然鳞片石墨, 再缓慢加入 1.5 g 硝酸钠与 9 g 高锰酸钾的混合物, 0 °C 条件下搅拌 2 h 使反应完全后, 在 30 °C 恒温水浴中搅拌保温 30 min, 缓慢加入 140 mL 水并使温度上升至 98 °C, 在此温度条件下维持 15 min; 用温水稀释到 420 mL, 倒入 30 mL 质量分数为 30% 的 H₂O₂ 后, 趁热过滤, 用 5% HCl 充分洗涤滤饼, 真空干燥 24 h, 密封保存待用^[16]。

制备 Gre-BiOBr 复合物: 在水和乙醇体积比为 2 : 1 的混合溶液中加入上述制得的氧化石墨和溴化铋 (0%、2%、6%、10%、14%), 超声混合 60 min 使其均匀分散后, 将所得液转移到聚四氟乙烯反应釜中, 在高压、120 °C 的条件下加热 6 h, 冷却过滤, 于 60 °C 干燥箱中干燥 10 h, 由此得到复合物。

1.3 催化剂表征

采用 XRD 对产物进行结构分析; 采用 SEM、TEM 观察催化剂的形貌; 采用 UV-Vis DRS 测定催化剂的吸收光谱; 采用 PL 考察催化剂电子空穴复合程度; 采用 BET 测定催化剂的比表面积; 采用 360 FT 红外分光光度计测定催化剂的红外光谱。

1.4 实验过程和分析方法

可见光装置: 光反应装置采用 500 W 碘钨灯, 碘钨灯被安置在一个圆柱型双层硬质玻璃冷凝套中, 冷凝套通过冷凝水冷却, 套外用滤光片滤去波长小于 420 nm 的光, 从而保证反应在可见光激发条件下进行 (光反应装置剖面图如图 1 所示), 光反应管以光源为中心环绕一圈, 以保证光照强度一定, 光反应器可同时搅拌和旋转。过程: 在 70 mL 光反应管中依次加入 1 mL RhB, 10 mg Gre-BiOBr, 定容至 30 mL, 置于暗室搅拌 30 min 以达到吸附-

解吸平衡, 然后进行光反应, 每隔 30 min 取样一次, 离心分离后, 用紫外可见分光光度计在 RhB 最大吸收波长 554 nm 处测量其吸光度值。

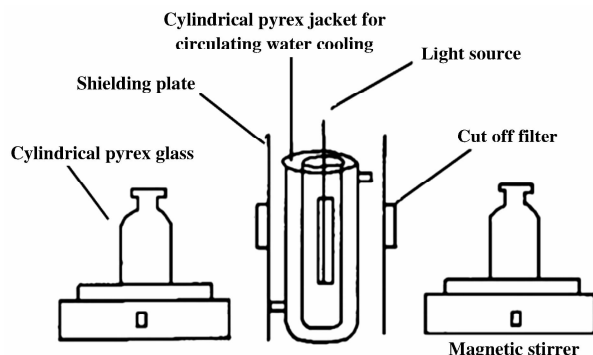


图 1 光催化反应装置图

Fig. 1 The setup of photoreaction

IR 测定: 分别在降解 0 h、2 h、12 h 和 24 h 的反应混合液 (已经离心去除催化剂) 中加入少量固体溴化钾, 在旋转蒸发仪上蒸发至干 (温度 50 ~ 60 °C), 用红外灯干燥, 压片, 在 360 FT 红外分光光度计上进行 IR 光谱测定。

2 结果与讨论

2.1 XRD 晶相及晶粒尺寸分析

从图 2 可以看出, 不同负载量的催化剂都出现了相似的衍射峰, 由于石墨烯在 $2\theta=25.41^\circ$ 时有衍射峰, 与 BiOBr 的 (101) 面的衍射峰重合, 所以在负载化合物的 XRD 图中, 看不到明显的石墨烯衍射峰^[17]。通过使用 Jade 5.0 材料软件, 均与 BiOBr

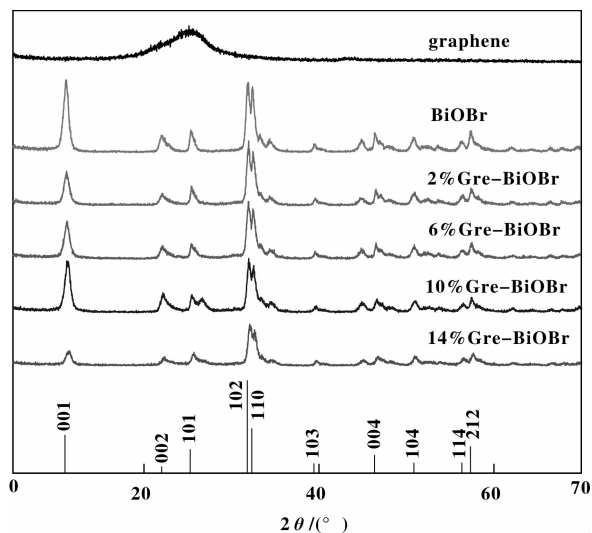


图 2 催化剂的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of the catalyst

的标准卡 JCPDS: 78-0348 对应, 其晶胞参数为 $a=b=0.39201\text{ nm}$ 和 $c=0.80984\text{ nm}$, 显示出 $P4/nmm$ 的空间结构, 通过 Scherrer 公式计算得 BiOBr、2% Gre-BiOBr、6% Gre-BiOBr、10% Gre-BiOBr、14% Gre-BiOBr 的粒径大小分别为 16.69、16.25、14.52、13.7、13.29 nm^[18]. 比较各催化剂的衍射峰强度, 可知 BiOBr 和 10% Gre-BiOBr 催化剂均具有良好的晶型和结晶度.

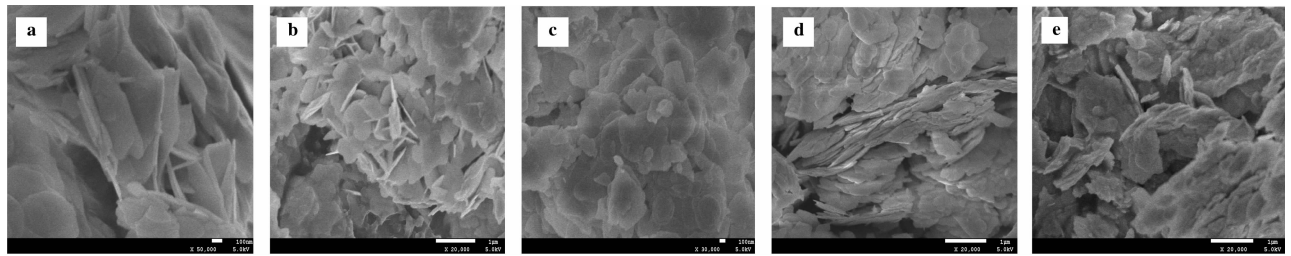


图 3 催化剂的 SEM 图
Fig. 3 SEM photo of the catalysts
a. BiOBr, b. 2% Gre-BiOBr, c. 6% Gre-BiOBr, d. 10% Gre-BiOBr, e. 14% Gre-BiOBr

2.3 Gre-BiOBr 的 TEM 图

在相同放大倍数 (15k) 下, 采用 TEM 对所得不同负载量的 Gre-BiOBr 样品的立体形貌进行表征,

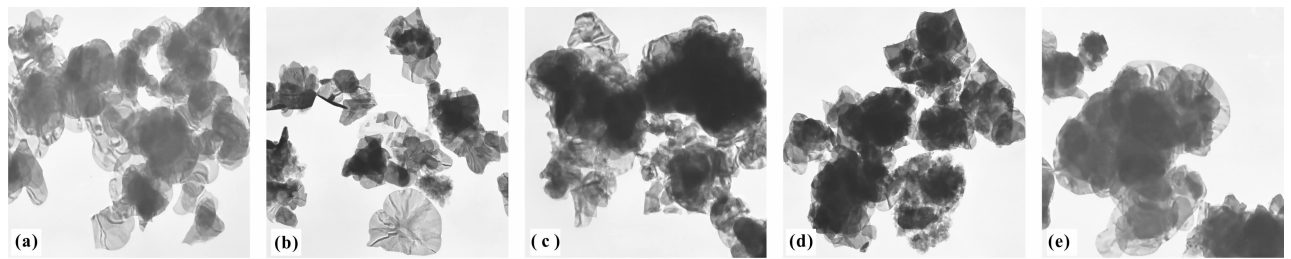


图 4 催化剂的 TEM 图
Fig. 4 TEM photo of the catalysts
a. BiOBr, b. 2% Gre-BiOBr, c. 6% Gre-BiOBr, d. 10% Gre-BiOBr, e. 14% Gre-BiOBr

2.4 PL 分析

采用荧光光谱分析了不同负载量的 Gre-BiOBr 的电子空穴复合率大小, 结果见图 5. 从图中可以看到, 激发波长为 300 nm 时, 不同负载量的 Gre-BiOBr 均在 470 nm 处出现较强的发射峰, 且随着石墨烯负载量 (2% ~ 14%) 的增加, 催化剂的发射峰依次减弱, 说明随着石墨烯含量的增加, 催化剂的电子和空穴复合程度逐渐降低. 这表明 Gre-BiOBr 催化剂吸收可见光后, 在具有高速电子迁移率的石墨烯传导作用下, 催化剂表面的电子和空穴的利用

2.2 Gre-BiOBr 的 SEM 图

采用 SEM 对所得不同负载量的 Gre-BiOBr 样品的表面形貌进行表征, 结果见图 3, 所得形貌为大小 500 ~ 1 000 nm 不规则片状. 但在 SEM 图中基本看不到石墨烯的存在, 这可能是因为单层石墨烯很薄, 厚度只有 0.335 nm, 因而在 SEM 中很难被观测到^[19]. 可以看到, 与 BiOBr 层厚度相比, Gre-BiOBr 层状催化剂都有一定程度变薄的趋势.

结果见图 4. BiOBr 呈微米级薄层状, 在其表面分散着有石墨烯, 且随着石墨烯负载量的增加, 可明显看到石墨烯絮状物的增加.

率都得到了有效提高. 理论上推测 14% Gre-BiOBr 应具有最好光催化活性, 但实验结果发现 10% Gre-BiOBr 活性最好 (图 8), 这可能是因为当 BiOBr 表面存在着大量负载物石墨烯 (14%) 时, 反而又会阻碍催化剂对可见光的吸收作用, 使其催化活性有所降低^[20].

2.5 UV-Vis DRS 分析

制备得到的 10% Gre-BiOBr 和 BiOBr 分别为灰色和黄色 (图 6), 表明其对可见光具有不同程度的吸收. 因而, 采用紫外分光光度计对两种催化剂在

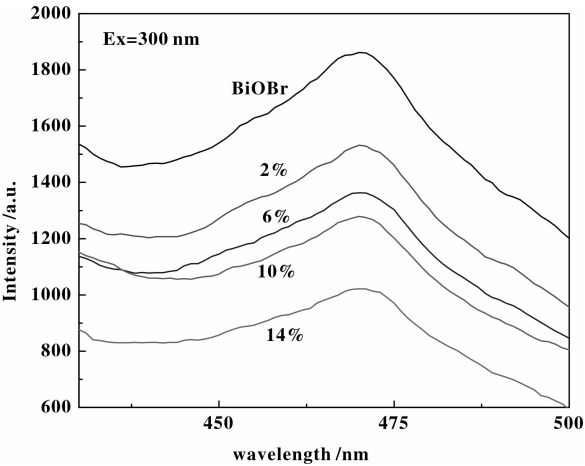


图 5 催化剂的光致发光谱

Fig. 5 Photoluminescence spectra of catalysts

200 ~ 700 nm 范围内的反射吸收光谱进行测定, 如图 6. 根据公式 $\lambda_g = 1239.18/E_g$ 计算 10% Gre-BiOBr 的禁带宽度约为 2.61 eV, BiOBr 的禁带宽度约为 2.75 eV, 表明 BiOBr 负载石墨烯后能适当地拓宽 BiOBr 的可见光吸收范围(~0.14 eV).

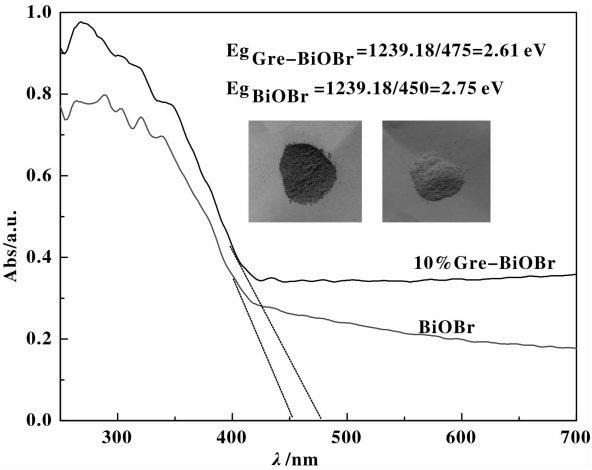


图 6 样品 UV-Vis DRS 光谱图

Fig. 6 UV-VisDRS diffuse reflectance curve of catalysts

2.6 BET 分析

BET 测试结果显示 BiOBr、10% Gre-BiOBr 的 BET 值分别为 $8.80 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $10.50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 表明石墨烯(10%)负载后能明显提高 BiOBr 的比表面积(~ $1.70 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), 从而有效的增加光催化反应位点, 提高其光催化活性.

2.7 IR 光谱分析

采用 360FT 红外分光光度计对 BiOBr、10% Gre-BiOBr 进行红外测定, 结果如图 7. 由图可知,

在 BiOBr、10% Gre-BiOBr 的谱图中都能发现 500 cm^{-1} 和 1300 cm^{-1} 左右吸收峰, 该峰归属于 BiOBr 中 Bi—O 键的伸缩振动^[17]. 而在 10% Gre-BiOBr 的谱图中产生的新吸收峰 2380 cm^{-1} 、 1560 cm^{-1} 和 1100 cm^{-1} 分别归属于累积双键(—C = C = C—)的振动、石墨烯的骨架振动^[21]、Bi—C 键的伸缩振动^[17], 揭示了 Gre-BiOBr 复合物中石墨烯分子和 BiOBr 是以共价键形式存在.

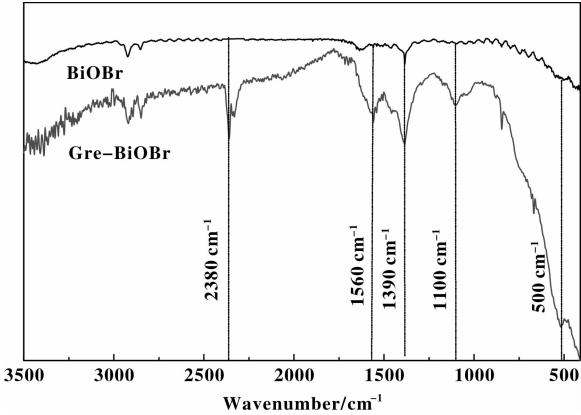


图 7 催化剂的红外光谱分析

Fig. 7 IR spectra analysis ofcatalyst

2.8 光催化活性研究实验过程和分析

2.8.1 不同负载量的 Gre-BiOBr 复合物对 RhB 光催化降解及动力学分析 在相同条件下, 用不同量的石墨烯制备 Gre-BiOBr 复合物降解 RhB, 结果如图 8 所示. 在可见光下不同负载量的催化剂都比纯 BiOBr 催化降解 RhB 的活性要好, 这表明石墨烯分子存在对其降解活性起着显著促进作用. 在相同条

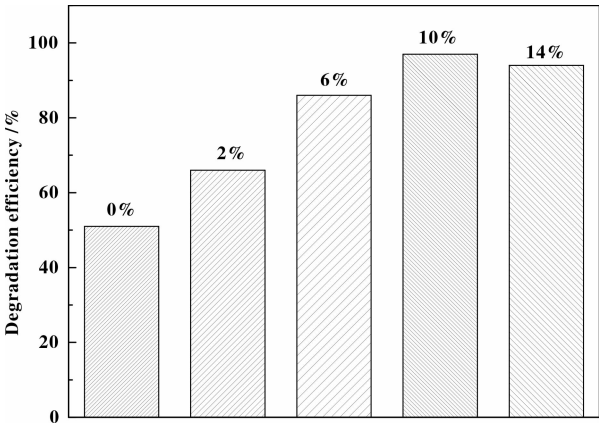


图 8 不同负载量对 RhB 降解反应的影响

Fig. 8 Degradation efficiency of RhB over Gre-BiOBr with different amounts of grapheme after 40 minutes

[cata]= $0.33 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, [RhB]= $1.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH=6.8

件下, 10% Gre-BiOBr 复合物对底物 RhB 降解速率最快, 在降解 40 min 后降解率达到 97%, 认为 10% 为最佳负载量.

BiOBr、10% Gre-BiOBr 复合物在可见光下降解 RhB 的动力学曲线如图 9 所示. RhB 溶液在可见光照射下光解现象不明显; BiOBr、10% Gre-BiOBr 在暗反应条件下对 RhB 的吸附不大, 反应 30 min 后基本上达到吸附平衡; 而在可见光($\lambda \geq 420$ nm)的激发下, BiOBr 和 10% Gre-BiOBr 均能对 RhB 进行降解, BiOBr 为催化剂时反应 150 min 后能完全降解 RhB 溶液, 而 10% Gre-BiOBr 在光照条件下, 反应 60 min 后已完全降解了 RhB 溶液. 由此看出, 光照和催化剂是 RhB 发生降解反应所必须的因素, 且 10% Gre-BiOBr 的可见光催化活性要高于 BiOBr, 光降解 RhB 反应速率^[22] ($k_{\text{BiOBr}}=0.020 \text{ min}^{-1}$) 约为纯 BiOBr ($k_{10\% \text{ Gre-BiOBr}}=0.046 \text{ min}^{-1}$) 的两倍. 测定了 10% Gre-BiOBr/RhB/Vis、BiOBr/RhB/Vis 体系在不同反应时间的吸收光谱的变化(图 10), 随着降

解反应的进行, RhB 的特征吸收峰($\lambda = 554 \text{ nm}$)不断降低, 并出现蓝移, 表明 RhB 的共轭体系随光照时间的延长被逐渐降解. 反应一定时间后, RhB 在可见光区的吸收已完全消失, 脱色率达到 100%.

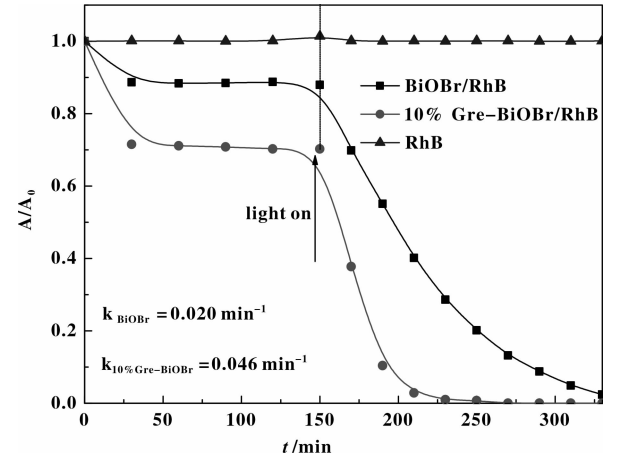


图 9 不同条件下对 RhB 的光催化降解曲线
Fig. 9 Degradation curves of RhB in different conditions
[cata] = 0.33 mol · L⁻¹, [RhB] = 1.5 × 10⁻⁵ mol · L⁻¹, pH = 6.8

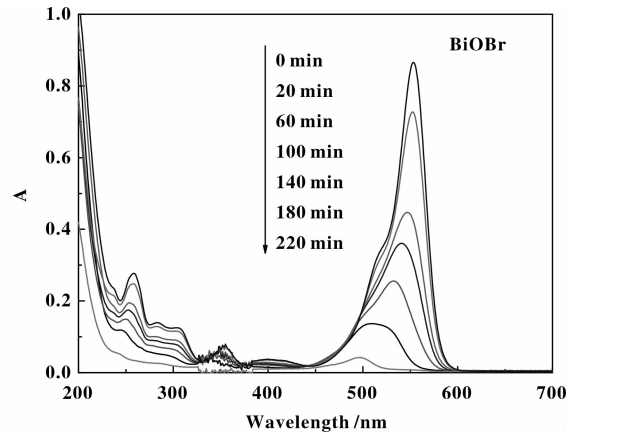
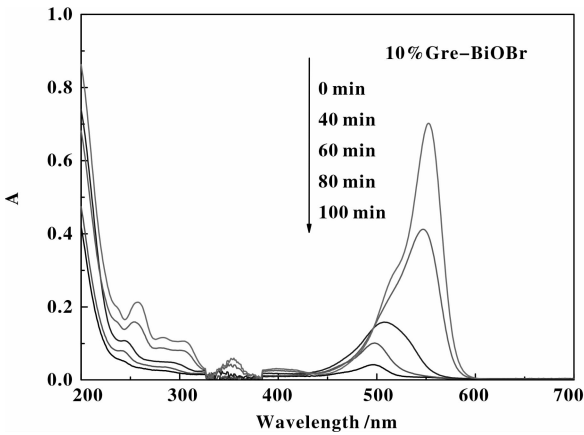


图 10 光催化降解 RhB 吸收光谱的变化
Fig. 10 UV-Vis spectra changes of RhB

[cata] = 0.33 mol · L⁻¹, [RhB] = 1.5 × 10⁻⁵ mol · L⁻¹, pH = 6.8

2.8.2 不同 pH 条件下 10% Gre-BiOBr 对 RhB 光催化降解 实验讨论了溶液 pH 对 10% Gre-BiOBr 催化降解 RhB 反应的影响. 图 11 表示的是 RhB 的降解率达到 100% 后, 降解反应在不同 pH 条件下的降解速率. 随着 pH 的减小, 降解速率逐渐增大, 在 pH=3 时, 反应的降解速率达到最大. 据文献报道制备的 BiOBr 催化剂的 pH_{zeta} 值为 5.4^[4], 当溶液的 $\text{pH} < 5.4$ 时 BiOBr 表面带正电, 会与 RhB 阳离子型染料相互排斥, 而在底物初始浓度相同, 催化

剂达到吸附平衡时, 实验结果(表 1)显示, $\text{pH}=3 \sim 9$ 时催化剂对 RhB 的吸附量均较大(19.7% ~ 24.1%), 表明催化剂对 RhB 的吸附可能是发生了氢键或配位键等作用的专属吸附为主, 与 pH 关系不大. 此外, 在酸性条件下, 随着溶液中 H^+ 浓度的增大, 会加速反应 $\text{O}_2^{\cdot -} + \text{e} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ 的进行^[6], 在该光催化体系中超氧 $\text{O}_2^{\cdot -}$ 起到主要的作用(见图 12), 使得催化剂对 RhB 的降解速率加快, 因而在 $\text{pH}=3$ 时降解速率达到最大.

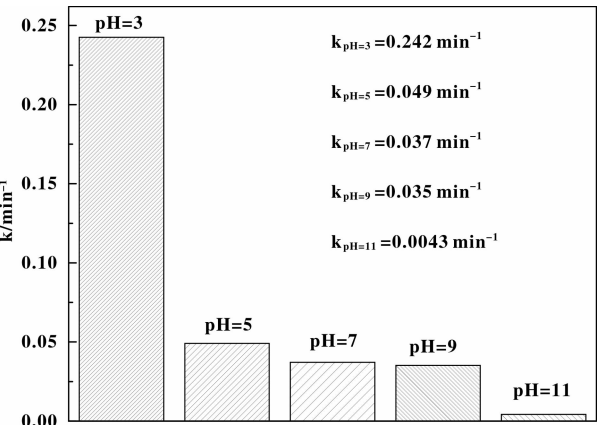


图 11 溶液 pH 对 RhB 降解反应的影响
Fig. 11 Degradation curves of RhB in different pH
[RhB] = $1.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, [Gre-BiOBr] = $0.33 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$

表 1 不同 pH 条件催化剂对 RhB 的吸附率

Table 1 The adsorption rate for RhB of the photocatalyst in different pH conditions

pH	Adsorption rate [(C ₀ -C _t)/C ₀] × 100 %
3	35.3 %
5	28.6 %
7	19.7 %
9	24.1 %
11	8.0 %

2.9 自由基捕获实验

为了验证反应体系中哪一种自由基对于降解反应起主要作用，分别以异丙醇(IPA)为·OH捕获剂，苯醌(BQ)为O₂^{·-}捕获剂，EDTA为空穴(h⁺)捕获剂进行实验. 首先对EDTA、BQ做了不同浓度梯度对10% Gre-BiOBr复合物光催化降解RhB的影响，发现随着捕获剂的浓度增加，光催化降解反应速率逐渐降低. 后选定[IPA] = 5 mmol · L⁻¹、[BQ] = 0.33 mmol · L⁻¹、[EDTA] = 0.33 mmol · L⁻¹的浓度进行光催化降解，分别以ln(C₀/C_t)对反应时间t进行拟合求得动力学常数k^[22]，得到k_{blank} = 0.0511 min⁻¹、k_{IPA} = 0.0321 min⁻¹、k_{EDTA} = 0.0261 min⁻¹、k_{BQ} = 0.0056 min⁻¹，结果见图12. 从图可见加入异丙醇、EDTA和苯醌后催化剂降解速率均变慢，其中对降解的抑制程度分别为苯醌>EDTA>异丙醇，从而证明在该光催化氧化降解反应体系中起主要作用的是超氧O₂^{·-}和h⁺.

2.10 RhB 的降解和深度氧化矿化

图 13 为在可见光照射下 10% Gre-BiOBr 光催

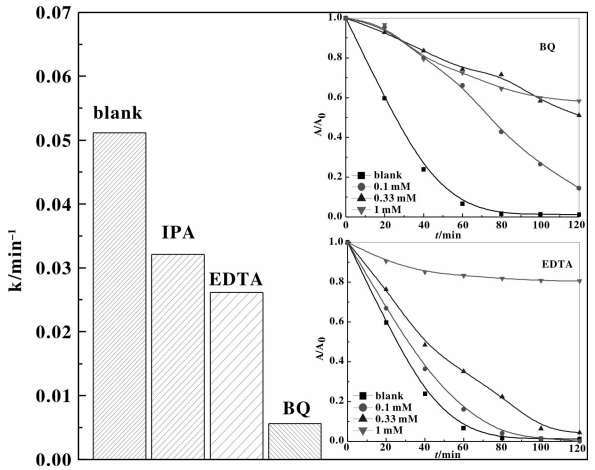


图 12 自由基捕获实验
Fig. 12 scavenging experiment of free radical
[RhB] = $1.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, [Gre-BiOBr] = $0.33 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, pH = 6.8
[IPA] = 5 mmol · L⁻¹, [BQ] = 0.33 mmol · L⁻¹,
[EDTA] = 0.33 mmol · L⁻¹

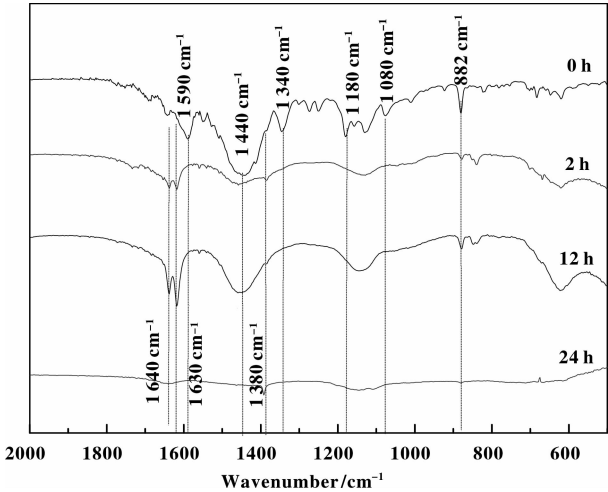


图 13 RhB 降解的红外光谱分析
Fig. 13 IR spectra analysis of RhB during degradation
[RhB] = $1.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, [Gre-BiOBr] = $0.33 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, pH = 6.8

化降解 RhB 在不同反应时间下 RhB 溶液的红外光谱变化. RhB 的特征吸收表征为: 1 590 和 885 cm⁻¹ 分别对应 RhB 芳环的骨架振动及苯环平面弯曲振动峰; 1 340 cm⁻¹、1 180 cm⁻¹ 可分别归属于 C-CH₃ 和 Ar-N 伸缩振动峰, 1 440 和 1 080 cm⁻¹ 可分别归属于苯环(—C = C—)和醚键(—C—O—C—)的伸缩振动(反应 0 h). 随着光催化反应的进行, 可知: 1 590 cm⁻¹、1 340 cm⁻¹、1 180 cm⁻¹、1 080 cm⁻¹ 的峰消失, 说明在光催化氧化过程中 RhB 骨架分子被

逐步破坏，而在 $1\,640$ 和 $1\,630\text{ cm}^{-1}$ 产生了一个双峰，推测可能生成了酰胺类化合物中羰基 ($\text{O}=\text{C}-\text{N}$) 伸缩振动峰，在 $1\,380\text{ cm}^{-1}$ 出现的新峰可能为伯胺类化合物中 ($\text{C}-\text{NH}_2$) 伸缩振动峰^[23]，这说明在可见光下 10% Gre-BiOBr 对 RhB 不单是一个简单的脱色过程，而且也是一个深度氧化过程. 由 TOC(图 14)数据分析可知，在反应 25 h 后，10% Gre-BiOBr 对 RhB 矿化率为 50.1%，比单纯的 BiOBr 对 RhB 矿化率要高.

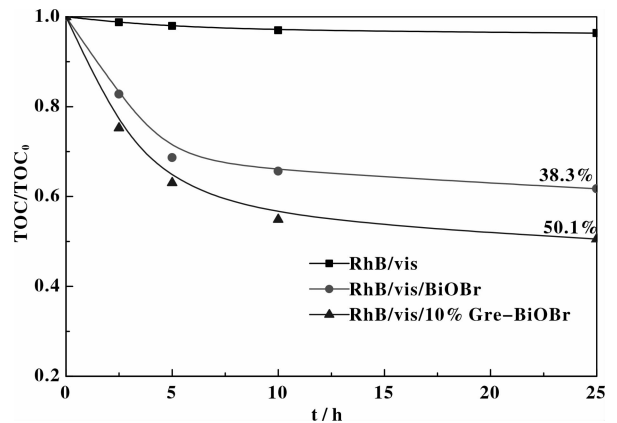


图 14 RhB 降解的 TOC 变化

Fig. 14 The TOC removal of RhB

$[\text{RhB}] = 5 \times 10^{-5}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Gre-BiOBr}] = 1\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 6.8$

2.11 催化剂对 SA 的降解

SA 是一种无色的小分子污染物，本身对可见光没有吸收. 可见光 ($\lambda \geq 420\text{ nm}$) 照射下，测定降解过程中水杨酸浓度的变化，结果见图 15. 在控制相同温度条件下，SA 不发生光解，而 BiOBr 和 10% Gre-BiOBr 在可见光下能显著降解 SA. 反应

20 h 后，BiOBr 和 10% Gre-BiOBr 对水杨酸的降解率分别为 70.82% 和 85.68%，表明 10% Gre-BiOBr 在可见光激发下能有效降解小分子污染物，其催化能力大于 BiOBr.

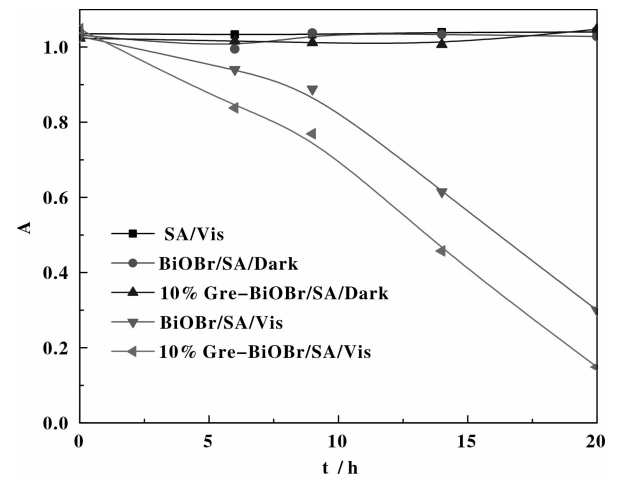


图 15 光催化降解 SA 的动力学曲线

Fig. 15 Kinetic curves for degradation of SA under visible light

$[\text{Gre-BiOBr}] = 0.4\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{SA}] = 3 \times 10^{-4}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

2.12 循环反应实验

催化剂是否稳定是衡量其研究价值的重要指标，为了验证其稳定性，进行了光催化降解 RhB 的循环实验，每个循环反应结束之后加入同等量的 RhB 溶液定容到同样体积，吸附平衡后进行下一轮的循环反应. 图 16 是 BiOBr 和 10% Gre-BiOBr 催化循环实验结果图，催化剂循环使用 5 次，仍保持着良好的光催化活性，表明负载后 10% Gre-BiOBr 稳定性较好，具有研究价值.

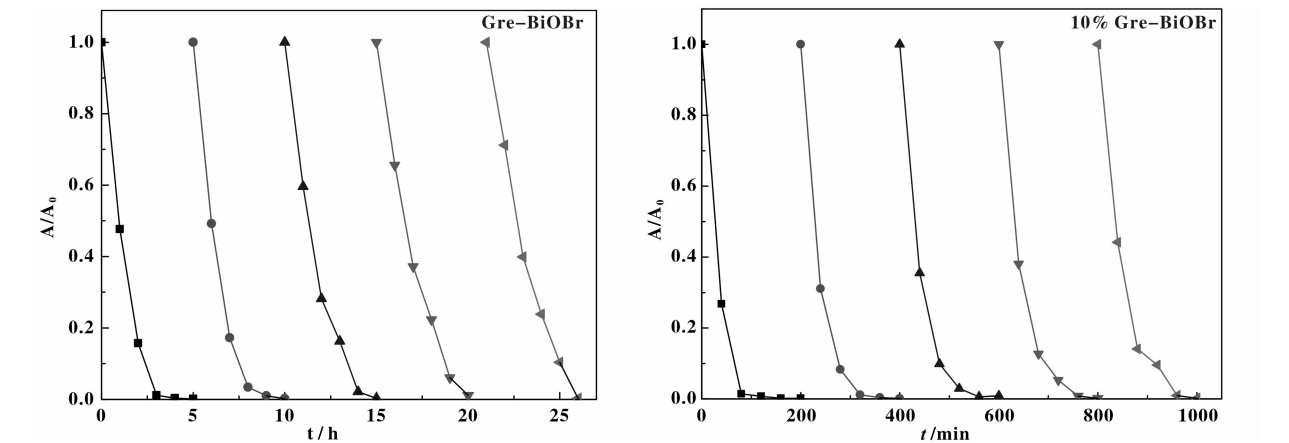


图 16 催化反应循环图

Fig. 16 Catalytic recycling in repetitive degradation of RhB

$[\text{cata}] = 0.33\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{RhB}] = 1.5 \times 10^{-5}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 6.8$

3 结论

采用超声-水热法制备了不同负载量的 Gre-BiOBr 复合物,并探讨了石墨烯对其表面特性及可见光活性的影响.实验发现 10% Gre-BiOBr 催化剂(质量比)具有最佳可见光催化活性,这是因为在 BiOBr 表面负载的具有优异导电性的石墨烯,能有效地促进 BiOBr 表面电子和空穴分离,并一定程度上增大了其比表面积,从而能显著地提高了催化剂对可见光的利用率.

参考文献:

- [1] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W Y, *et al.* Environmental applications of semiconductor photocatalysis[J]. *Chem Rev*, 1995, **95**: 69–96.
- [2] Zhang Kun (张 坤). Master's dissertation of Shanghai Normal University (上海师范大学硕士论文) [D]. 2012.
- [3] Lei Y, Wang G, Guo P, *et al.* The Ag-BiOBr_xI_{1-x} composite photocatalyst: Preparation, characterization and their novel pollutants removal property[J]. *Appl Surf Sci*, 2013, **279**: 374–379.
- [4] Fang Y F, Huang Y P, Yang J, *et al.* The unique ability of BiOBr to decarboxylate D-Glu and D-MeAsp in the photocatalytic degradation of Microcystin-LR in water [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45** (4): 1593–1600.
- [5] Wang S L, Ma W H, Fang Y F, *et al.* Bismuth oxybromide promoted detoxification of cylindrospermopsin under UV and visible light illumination[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2014, **150/151**: 380–388.
- [6] Fang Y F, Huang Y P, Ma W H, *et al.* Exploring the reactivity of multicomponent photocatalysts: insight into the complex valence band of BiOBr [J]. *Chem - A Euro J*, 2013, **19**(9): 3224–3229.
- [7] Geim A, Novoselov K. The rise of graphene[J]. *Nat Mater*, 2007, **6**: 183–191.
- [8] Schadler L S, Giannaris S C, Ajayan P M. Load transfer in carbon nanotube epoxy composites[J]. *Appl Phys Lett*, 1998, **73**: 3842–3844.
- [9] Zhang Y, Tan Y W, Stormer H L, *et al.* Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene[J]. *Nature*, 2005, **438**(7065): 201–204.
- [10] Novoselov K S, Jiang D, Schedin F, *et al.* Two-dimensional atomic crystals[J]. *Proceed Nati Acade Sci Unit Sta Amer*, 2005, **102**(30): 10451–10453.
- [11] Jiang G, Lin Z, Chen C, *et al.* TiO₂ nanoparticles assembled on graphene oxide nanosheets with high photocatalytic activity for removal of pollutants[J]. *Carbon*, 2011, **49**(8): 2693–2701.
- [12] Xu T, Zhang L, Cheng H, *et al.* Significantly enhanced photocatalytic performance of ZnO via graphene hybridization and the mechanism study[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2011, **101**(3): 382–387.
- [13] Xiang Q, Yu J, Jaroniec M. Preparation and enhanced visible-light photocatalytic H₂-production activity of graphene/C₃N₄ composites[J]. *J Phys Chem C*, 2011, **115** (15): 7355–7363.
- [14] Gao E, Wang W, Shang M, *et al.* Synthesis and enhanced photocatalytic performance of graphene-Bi₂WO₆ composite[J]. *Phys Chem Chemi Phys*, 2011, **13**(7): 2887–2893.
- [15] Fang Yan-fen(方艳芬), Cheng Gen-wei(程根伟), Lu Xu-yang(鲁旭阳), *et al.* CN [P] (中国专利) 101786606A, 2010.
- [16] Hummers S, Offeman R. Preparation of graphitic oxide [J]. *Journal of The American Chemical Society*, 1958, **80**(6): 1339–1339.
- [17] Tu X, Luo S, Chen G, *et al.* One-pot synthesis, characterization, and enhanced photocatalytic activity of a BiOBr-Graphene composite[J]. *Chem-A Europ J*, 2012, **18** (45): 14359–14366.
- [18] Li Xin-yu(李新玉), Fang Yan-fen(方艳芬), Xiong Shi-wei(熊世威), *et al.* Preparation of Fe dopped BiOBr using different bromine source and visible-light photocatalytic activity (不同溴源制备铁掺杂 BiOBr 及其可见光光催化活性研究)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(6): 575–584.
- [19] Li Xu(李 旭), Zhao Wei-feng(赵卫峰), Chen Guo-hua(陈国华). Research progress in preparation and characterization of graphenes (石墨烯的制备与表征研究)[J]. *Mater Rev* (材料导报), 2008, **22**(8): 48–52.
- [20] Zhang X, Chang X, Gondal M A, *et al.* Synthesis and photocatalytic activity of graphene/BiOBr composites under visible light [J]. *Appl Surf Sci*, 2012, **258**(20): 7826–7832.
- [21] Nethravathi C, Rajamathi M. Chemically modified graphene sheets produced by the solvothermal reduction of colloidal dispersions of graphite oxide [J]. *Carbon*, 2008, **46**(14): 1994–1998.
- [22] Hu Jin-shan(胡金山), Wang Huan(王 欢), Liu Li(刘 利), *et al.* Preparation of highly efficient Ag@AgBr

- plasmonic photocatalyst and its photocatalytic performance under visible light (高效 Ag@AgBr 等离子体光催化剂的制备及可见光活性研究)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(5): 452-458.
- [23] Deng A P, Huang Y P, Fang Y F, *et al.* TiO₂ nanotubes preparation and photocatalytic degradation of organic pollutants. (TiO₂ 纳米管的制备及其光催化降解有机污染物[J]. *Envir Chem* (环境化学), 2009, **28**(2): 202-205.
- [24] Wang L L, Ma W H, Huang Y P, *et al.* The contrastive research in the photocatalytic activity of BiOBr synthesized by different reactants [J]. *J Nanomater*, 2012, **2012**: 1-9.
- [25] Li Xin-yu (李新玉), Fang Yan-fen (方艳芬), Xiong Shi-wei (熊世威), *et al.* Preparation of bismuth molybdate composite and improved photocatalytic activity under visible-light irradiation(钼酸铋光催化剂的制备及其光催化活性)[J]. *Envir Chem* (环境化学), 2013, **32**(009): 1611-1618.
- [26] Deng An-ping (邓安平), Yang Jing (杨 静), Wang Shu-lian (汪淑廉), *et al.* Preparation of mixed crystal TiO₂ nanoparticles and photocatalytic degradation of toxic organic pollutants(混晶纳米 TiO₂ 的制备及其光催化降解有毒有机污染物)[J]. *Envir Sci* (环境科学), 2010, **31**(012): 2965-2972.
- [27] An Wei-jia (安伟佳), Cui Wen-quan (崔文权), Liu Li (刘 利), *et al.* 卤氧化铋光催化剂的复合改性[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(5): 483-492.

Preparation of Graphene-BiOBr Composite and the Enhanced Photocatalytic Activity under Visible-light Irradiation

ZHOU Wei, HU Xiao-long, ZHAO Xiao-rong, JIA Man-ke, HUANG Ying-ping, FANG Yan-fen*

(1. Collaborative Innovation Center for Geo-Hazards and Eco-Environment in Three Gorges Area, Yichang 443002, China;
2. Engineering Research Center of Eco-environment in Three Gorges Reservoir Region, Ministry of Education, China Three Gorges University, Yichang 443002, China)

Abstract: Graphene-bismuth oxybromide (Gre-BiOBr) composites with different amounts of graphene loading on BiOBr were prepared by ultrasound-hydrothermal method, named BiOBr, 2% Gre-BiOBr, 6% Gre-BiOBr, 10% Gre-BiOBr and 14% Gre-BiOBr, respectively. The materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS), fluorotrophotometer (PL) and Brunauer-Emmett-Teller (BET). The results showed that the as-prepared catalysts were the diagonal square crystal shape (JCPDS card no: 78-0348), and the sheet of them were about 500 ~ 1 000 nm sheets. Compared with pure BiOBr, the photocatalytic activity of Gre-BiOBr was significantly improved on the degradation of Rhodamine B (RhB) and Salicylic acid (SA) under visible light irradiation ($\lambda \geq 420$ nm). The 10% Gre-BiOBr catalyst showed the best photocatalytic activity and the degradation rate of RhB ($k_{10\% \text{ Gre-BiOBr}} = 0.046 \text{ min}^{-1}$) was twice than that of pure BiOBr ($k_{\text{BiOBr}} = 0.020 \text{ min}^{-1}$). The specific surface area and the band gap (E_g) of 10% Gre-BiOBr catalyst were $10.50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and 2.61 eV ($\sim 475 \text{ nm}$). Based on the free radicals captured experiments, the catalytic mechanism was mainly related to the common oxidation of the super oxygen radical ($\text{O}_2^{\cdot -}$) and holes (h^+). The photocatalytic activity of 10% Gre-BiOBr was excellent in the recycle-usage for five times, so it had good stability.

Key words: Gre-BiOBr composite; recombination; photocatalysis