

制备方法对 BiOI 光催化性能的影响

马生花¹ 解玉龙^{2*}

(1.青海民族大学物理与电子信息工程学院,西宁 810007;

2.青海民族大学化学化工学院,西宁 810007)

摘 要 采用微波溶剂热法、溶剂热法和共沉淀法三种方法合成碘氧化铋(BiOI)光催化剂,并对其进行了性能表征;以罗丹明 B(RhB)为目标污染物,进行可见光降解性能测试。研究表明,共沉淀法合成的 BiOI 结晶性最好,但溶剂热法合成的材料比表面积最大,降解性能最好,可见光照射 60min 后,对 40mg/L 的 RhB 溶液的降解率达 96%。

关键词 碘氧化铋,合成方法,光催化,可见光

中图分类号 O643

文献标识码 A

文章编号:1006-3536(2021)05-0111-04

DOI:10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2021.05.025

Influence of preparation method on the activity of BiOI photocatalyst

Ma Shenghua¹ Xie Yulong²

(1.School of Physics and Electronic Information Engineering,Qinghai Nationalities University,Xining 810007;2.School of Chemistry and Chemical Engineering,Qinghai Nationalities University,Xining 810007)

Abstract Bismuth iodide (BiOI) photocatalyst was synthesized by microwave solvothermal method, solvothermal method and coprecipitation method, and characterized. Methyl orange was used as the target pollutant to test the photodegradation performance under visible light. The results shown that the BiOI synthesized by coprecipitation method had the best crystallinity, but the material synthesized by solvent method had the largest specific surface area and the best degradability. After visible light irradiation on 60min, the degradation rate of BiOI to rhodamine b solution of 40mg/L can reach 96%.

Key words bismuth iodide, synthesis method, photocatalysis, visible light

随着经济的快速增长和工业化的大力扩张,环境污染不断恶化,污染治理及新能源开发迫在眉睫。光催化技术利用太阳能降解有害有机物,因低成本、无二次污染而引起极大关注^[1]。碘氧化铋(BiOI)由于优异的可见光响应范围,又因 $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ 层和 X^- 之间形成的内电场可诱导光生电子-空穴对有效分离^[2-3],使其具有较好的光催化活性和稳定性,被认为是极具潜力的可见光光催化剂。

BiOI 制备方法有固相法、液相法和气相法,其中液相法最为普遍,包括水热法、微波溶剂热法、溶剂热法和共沉淀法等。其中溶剂热法可以系统调控反应体系参数,有效控制产物的物相、晶粒大小和形

貌,但反应的时间较长^[4-5];共沉淀法操作简单,适用于工业生产,但容易造成局部浓度过高,产物分散性较差,容易团聚^[6-7];微波法是由分子内加热的独特加热方式来实现迅速的升温过程,不仅加热更加均匀,而且能缩短反应时间^[8-9]。制备方法的不同可能会导致最终催化剂的性质发生戏剧性的变化,不同合成方法对 BiOI 的比较研究在文献中报道较少。不同方法制备的样品从不同的角度影响其光催化性能,本研究选择微波溶剂热法、溶剂热法和水解法三种常用的方法制备 BiOI,详细比较了不同合成方法对 BiOI 结构、形貌、光吸收性质,及其对罗丹明 B (RhB)光催化降解性能的影响。

收稿日期:2020-01-26;修回日期:2021-02-22

基金项目:青海省 2021 基础研究计划项目(2021-ZJ-702);青海民族大学 2021 年度校级规划项目(2021XJGH27);青海民族大学 2020 年度大学生创新创业训练计划项目(DCXM-2020-031);青海民族大学校级理工自然科学项目(2018XJQ03)

作者简介:马生花(1990-),女,硕士,实验师,主要研究方向为光催化材料,E-mail:1105615252@qq.com。

通讯作者:解玉龙(1978-),男,博士,教授,主要研究方向为新能源材料,E-mail:759725070@qq.com。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

碘化钾(KI)、五水硝酸铋 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、乙二醇、氨水,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;去离子水,自制。

光化学反应仪(YM-GHX-V),上海豫明仪器有限公司;紫外-可见分光光度计(UV-3600Plus),上海普祥科学仪器有限公司;微波水热平行合成仪(XH-800S),北京祥鸽科技发展有限公司;X射线衍射仪(XRD, VIItima IV型),日本理学公司;场发射扫描电子显微镜(SEM, Zeiss Merlin 型),德国蔡司公司;紫外-可见分光光度计(UV-3600Plus)日本岛津公司;氮气吸附-脱附仪(TriStar II 3020),美国麦克仪器公司。

1.2 BiOI 的制备

1.2.1 溶剂热法

称取 1.382g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 置于小烧杯中,加入 25mL 的乙二醇,在磁力搅拌器的搅拌下完全溶解,称取 0.501g 的 KI 置于另一 25mL 的乙二醇烧杯中搅拌溶解后慢慢滴加到上述硝酸铋溶液中;然后将上述混合液装入 100mL 水热釜中,填充率为 50%,密封后放于烘箱内于 160℃ 下反应 12h;待水热釜冷却到室温后,将沉淀物用去离子水与无水乙醇各洗涤 3 次,最后在鼓风干燥箱中于 80℃ 下干燥约 12h,得到橙色的 BiOI-1。

1.2.2 共沉淀法

将 1.382g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 80mL 乙二醇中,0.501g KI 溶解在 20mL 乙二醇中,之后把 KI 溶液逐滴加入到 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液中;然后将水浴温度调到 80℃,用 25% 的氨水将 pH 调到 7 后磁力搅拌 24h;最后沉淀物用去离子水和乙醇各洗 5 次,放在鼓风箱中于 80℃ 下干燥约 12h,得到红色的 BiOI-2。

1.2.3 微波溶剂热法

将 1.382g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 0.501g KI 分别溶解在 25mL 乙二醇中,磁力搅拌至完全溶解后,将 KI 溶液逐滴加入到 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液中;最后将混合溶液转移到微波水热反应平行仪自带的 100mL 聚四氟乙烯内罐中密封,分阶段升温至 160℃ 保持 10min;反应结束并冷却后,将橘黄色沉淀离心收集,并用蒸馏水和乙醇各洗 3 次;最后放置于鼓风干燥箱中于 80℃ 下烘干 12h,得到橙色的 BiOI-3。

1.3 测试与表征

采用 X 射线衍射仪测定样品的晶相;场发射扫描电子显微镜分析催化剂形貌和尺寸;紫外-可见分光光度计测定样品的吸光度;氮气吸附-脱附仪测定样品比表面积和孔径分布。

1.4 光催化反应

取 0.035g 催化剂加入到装有 35mL RhB 溶液(40mg/L)的试管中,然后将试管放入光化学反应仪中磁力搅拌暗反应 30min,使 RhB 溶液与催化剂达到平衡,取约 3mL 溶液离心 10min 后测其吸光度记为初始吸光度(C_0);打开氙灯作为模拟太阳光源进行光催化反应,每隔 10min 取一次样,取 6 次,离心分离后取上清液用紫外-可见分光光度计测试溶液的吸光度记为(C_t);并根据公式(1)计算催化剂的降解率(D),从而评估样品的光催化性能。

$$D = (1 - C_t/C_0) \times 100\% \quad (1)$$

式中, D 为降解率,%; A_0 为初始浓度,mg/L; C_t 为光照 t 时刻降解后的浓度,mg/L。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

用 XRD 谱图分析不同制备方法对 BiOI 样品晶体结构的影响,结果如图 1 所示。由图可见,三种方法制备的样品的 XRD 谱图与 BiOI 的标准衍射峰(JCPDS10-0445)完全一致,没有其他杂峰,说明通过不同方法均制备了纯 BiOI。通过对比发现,BiOI-2 的衍射强度要高于 BiOI-1 和 BiOI-3,说明共沉淀法制备的样品结晶性更好。

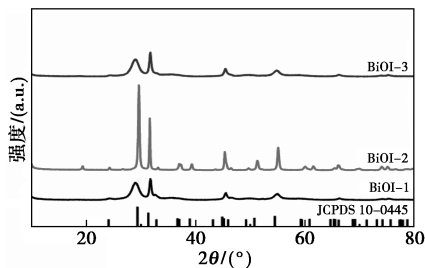


图 1 不同方法制备的 BiOI 样品的 XRD 谱图

2.2 SEM 分析

图 2 为不同合成方法制备的 BiOI 催化剂的 SEM 图,由图可见,三种方法都得到了由纳米片自组装的花状微球,但 BiOI-1 微球均匀,球状尺寸明显大于 BiOI-2 和 BiOI-3,且自组装的纳米片片层厚度超薄;BiOI-2 由约 20~30nm 厚且表面光滑的纳米片组成,相比其他两种方法制备的样品,纳米片的厚度较厚;而 BiOI-3 样品球状不均匀,纳米片表面

不光滑,分级结构不太明显。光催化材料的自组装片状结构的厚度越薄,使得电子和空穴到达催化剂表面的路径就越短,阻碍了电子和空穴的复合,有助于光催化性能的提高^[10]。所以,相比之下,溶剂热法制备的 BiOI-1 的光催化性能最佳。

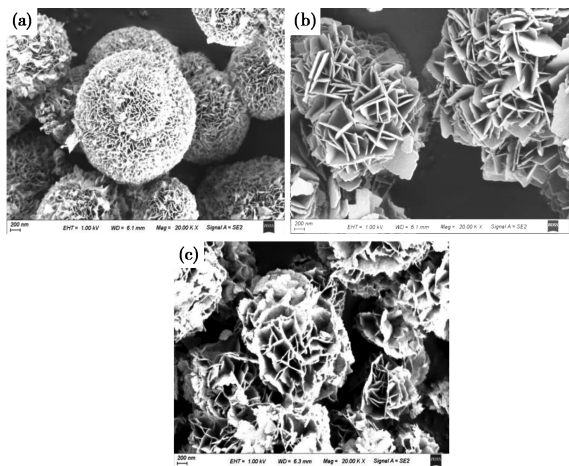


图 2 BiOI-1(a)、BiOI-2(b)和 BiOI-3(c)的 SEM 图

2.3 氮气吸附-脱附分析

图 3 为不同方法制备的 BiOI 的比表面积和孔径分布图,表 1 为样品的理化性质和对 RhB 的降解

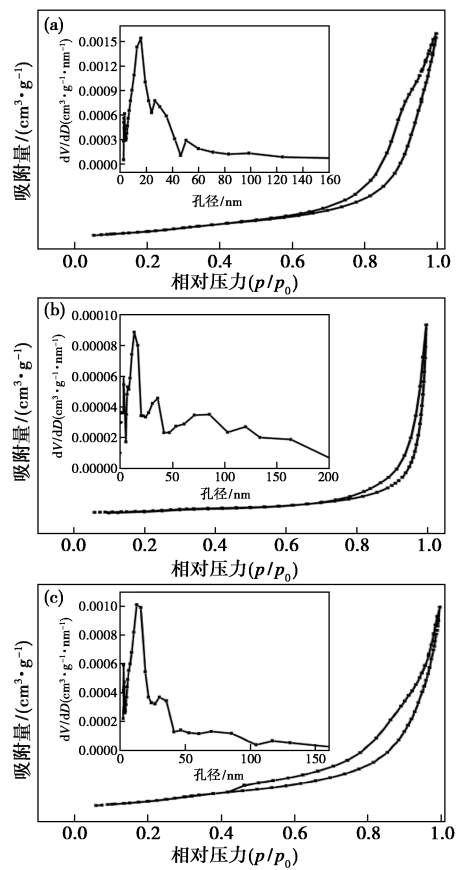


图 3 氮气吸附-脱附等温线和孔径分布曲线(插图)
[(a)BiOI-1;(b)BiOI-2;(c)BiOI-3]

表 1 不同制备方法对样品理化性质和降解 RhB 的影响

样品	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	孔径/nm	禁带宽度/eV	降解率/%
BiOI-1	60.8	19.6	1.71	96.0
BiOI-2	6.7	25.5	1.75	14.8
BiOI-3	32.5	16.8	1.60	82.5

性能。由图可见,三个样品的氮气等温吸附-脱附曲线均属于Ⅳ型曲线,且均有滞后回环的存在,证明三种方法制备的样品均为介孔结构^[11],其中 BiOI-3 孔的分布范围较广,有大孔存在。

比表面积与体积比随着晶粒尺寸的减小而显著增大,如表 1 所示,BiOI-1 的比表面积明显大于 BiOI-2 和 BiOI-3。光催化材料在降解污染物的过程中,吸附作用主要在催化剂表面进行,催化剂的比表面积越大活性位点就越多,越有利于对污染物的吸附,因而催化降解性能更好。

2.4 UV-Vis 分析

图 4(a)为不同方法制备的 BiOI 的 UV-Vis 谱图,从图中可以看出,三种方法制备的 BiOI 吸收带边均在可见光区,相比于溶剂热法和微波溶剂热法,共沉淀法制备的 BiOI-2 样品在可见光区域的吸收范围更大,说明材料制备方法对于其吸收带边有明显的影

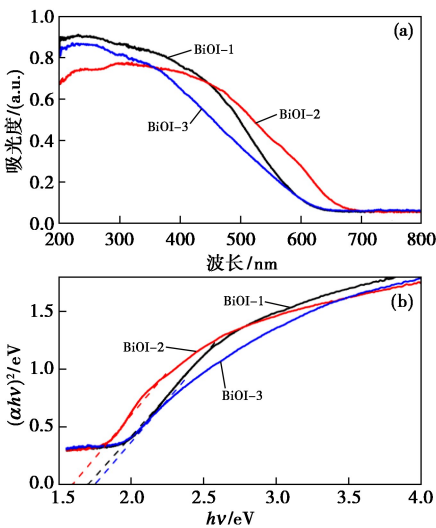


图 4 不同方法制备的 BiOI 的 UV-Vis 谱图(a)和带隙图(b)

2.5 I-T 响应分析

图 5 为不同方法制备的 BiOI 的瞬态光电流响应谱图。光电流响应越强,表明光生电子空穴对的分离效率越高^[12],由图可见,在光照条件下 BiOI-1 和 BiOI-3 的光电流强度瞬间上升并趋于稳定,说明光催化剂能够在光照条件下快速被激发并产生大量光生载流子。其中 BiOI-1 产生的光电流强度最大,而 BiOI-2 产生的光电流强度很弱,说明 BiOI-2 的光生电子-空穴对在催化剂内部或表面快速复合,从而影响了其降解性能。

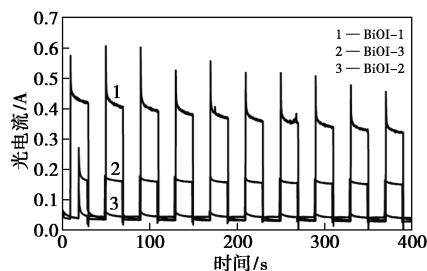


图 5 不同方法制备的 BiOI 光催化剂的光响应谱图

2.6 光催化性能分析

图 6 为不同方法制备的 BiOI 光催化剂对 RhB 的降解情况,如图所示,BiOI-1 样品催化降解性能最好,60min 后降解率为 96%;BiOI-3 次之,60min 后降解率为 82.5%;而 BiOI-2 对 RhB 除了一定的吸附性外几乎没有降解,这是因为光生电子-空穴对在其内部或表面快速复合而影响了催化性能。

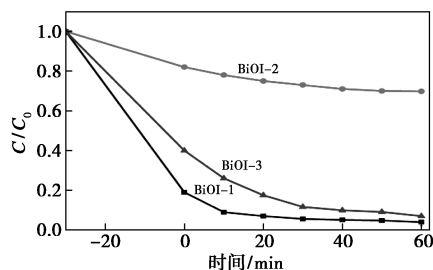


图 6 不同方法制备的 BiOI 光催化剂对 RhB 的降解

2.7 活性物种测试分析

在相同实验条件下,选择对苯醌(BQ)作为超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)捕获剂,草酸胺(AO)作为光生空穴(h^+)捕获剂,异丙醇(IPA)作为羟基自由基($\cdot\text{OH}$)捕获剂,对比实验不加任何捕获剂,以此来检测不同捕获剂对 BiOI-1 光催化氧化降解 RhB 活性自由基的影响,结果如图 7 所示。从图中可以看出,与未添加捕获剂的降解实验情况相比,由于捕获剂的影响,光催化氧化反应被部分抑制,光催化氧化效率降低。AO 加入后光催化降解率只有 31.3%,说明 h^+ 在光

催化氧化降解 RhB 的过程中发挥着决定性的作用, $\cdot\text{O}_2^-$ 是次要的影响因素。

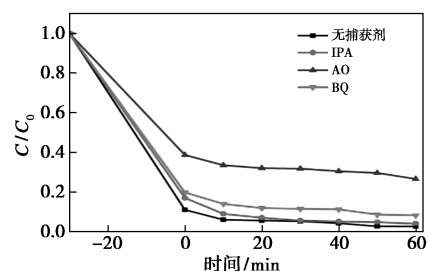


图 7 不同捕获剂对 BiOI-1 光催化剂降解 RhB 的影响

3 结论

BiOI 光催化剂的制备方法对其物化性能有显著影响,不同制备方法可显著的影响 BiOI 样品多方面的特征,如结晶度、表面形貌、比表面积、带隙宽度和光生载流子的复合率等,从而导致其光催化降解性能的差异。研究发现,溶剂热法制备的 BiOI 样品光催化降解 RhB 效果最好,因其自组装结构层次明显,比表面积大,表面活性位点多,从而提升了催化性能。虽然共沉淀法制备的样品结晶性好,能隙小,但其自组装纳米片较厚,电子和空穴到达催化剂表面的过程中容易复合,影响了催化性能,这与瞬态光电流响应测试中共沉淀法制备的样品产生的光电流强度很弱一致。

参考文献

- [1] Reddy P, Reddy P, Kwon E, et al. Recent advances in photocatalytic treatment of pollutants in aqueous media[J]. Environment International, 2016, 91: 94-103.
- [2] Cheng H F, Huang B B, Dai Y. Engineering BiOX (X=Cl, Br, I) nanostructures for highly efficient photocatalytic applications[J]. Nanoscale, 2014, 6: 2009-2026.
- [3] He R A, Cao S W, Zhou P, et al. Recent advances in visible light Bi-based photocatalysts[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2014, 35(7): 989-1007.
- [4] 张进, 徐丹, 冒彩云. 碘氧化铋的制备及可见光催化性能研究[J]. 化工新材料, 2018, 46(5): 192-194.
- [5] Jia M K, Hu X L, Wang S L, et al. Photocatalytic properties of hierarchical BiOXs obtained via an ethanol-assisted solvothermal process[J]. Journal of Environmental Sciences, 2015, 35(9): 172-180.
- [6] 连辉, 李刚. 水解法制备 BiOI 及其可见光光催化性能的研究[J]. 化学工程师, 2017(5): 10-13.

(下转第 119 页)