

氯氧化铋(BiOCl)纳米片的制备 及光催化性能研究

卫世乾¹ 李建辉² 李大鹏^{3*}

(1.许昌学院学报编辑部,许昌 461000;2.平顶山教育学院,平顶山 467000;
3.许昌学院化学化工学院,许昌 461000)

摘 要 通过控制温度、时间和溶液 pH 等实验参数,以铋盐为原料,经溶剂热反应得到了不同粒径的氯氧化铋(BiOCl)纳米片晶体,利用 X-射线粉末衍射仪(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)对所制备材料进行了表征。同时以罗丹明 B 为模拟污染物探究了 BiOCl 的可见光光催化性能。结果表明:BiOCl 纳米片能够通过溶剂热的方法实现可控制备,具有较理想的可见光光催化性能,能在 240min 内将罗丹明 B 完全降解。

关键词 氯氧化铋,纳米片,光催化

Preparation and photocatalytic performance of BiOCl nanoplate

Wei Shiqian¹ Li Jianhui² Li Dapeng³

(1.The Editorial Department of Journal,Xuchang University,Xuchang 461000;
2.Pingdingshan Institute of Education,Pingdingshan 467000;
3.School of Chemistry and Chemical Engineering,Xuchang University,Xuchang 461000)

Abstract By controlling the experimental parameters such as temperature, time, solution pH, and the concentration of bismuth salt used as raw material, bismuth oxychloride (BiOCl) nanometer materials with different sizes were prepared via the solvothermal reaction. X-ray powder diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM) technology were used to characterize the obtained materials. In addition, rhodamine B was used as the model pollutant to testify the photocatalytic performance of BiOCl nanoplates under visible light ($\lambda > 420 \text{ nm}$). Research results showed that BiOCl nanoplates can be achieved through solvothermal method to realize controllable preparation, and had good visible light catalytic performance. Rhodamine B was completely degraded in a relatively short period of time.

Key words bismuth oxychloride (BiOCl), nanoplate, photocatalysis

随着社会经济的迅速发展,水体污染的治理已迫在眉睫^[1]。目前,已有多种方法可以降解处理染料污染物废水中的有害物质^[2],常用的处理方法有物理吸附法和电化学法等,其中高级氧化技术中的光催化降解技术具有成本低、效率高和降解范围广等特点,已经成为现代污水处理技术中最有效的方法之一^[3]。TiO₂ 纳米材料是一种高效的光催化剂,可以降解环境废水中大部分的有毒、有害和难降解有机物,但是 TiO₂ 在光催化中只对波长小于 387nm 的紫外光有特定吸收^[4],然而紫外光在太阳光光谱中占据的很少,仅含有 4%~6%,因此,探究

出一种具有可见光光催化活性的催化剂已经成为光催化研究领域的一个重要课题。

最近,一种新型的可见光光催化材料氯氧化铋(BiOCl)备受关注,因其本身固有的层状结构的电子特征,具有很好的可见光光催化活性,故拥有巨大的研究价值和市场潜力^[5-7]。本研究以 BiOCl 的制备和可见光光催化性能为研究体系,通过改变反应温度、时间等实验参数以获得纳米片状 BiOCl 光催化剂的最佳制备条件。TiO₂ 商品 P25,仅在紫外光下有吸收,而 BiOCl 催化剂却能够利用空气中的分子氧作为氧化剂,可在室温下利用太阳光谱中的可

基金项目:国家自然科学基金(21001090);河南省高校重点科研项目(15A150084)

作者简介:卫世乾(1973-),男,硕士,副编审,主要研究方向为材料合成及分析。

联系人:李大鹏,男,博士,副教授,主要研究方向为材料合成。

见光来降解罗丹明 B、亚甲基蓝等染料,为污染物的有效治理提供了一条绿色途径。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

五水硝酸铋 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、氯化钾、氢氧化钠、罗丹明 B、乙醇,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

电热鼓风干燥器,上海一恒科学仪器有限公司;电子天平(TE214S 型),Sartorius 公司;氙灯光催化仪,北京中教金源科技有限公司;高速台式离心机,上海安亭科学仪器厂;智能恒温磁力搅拌器,上海东玺制冷设备有限公司;扫描电子显微镜(SEM, EVOLSI5 型),德国蔡司公司;X 射线粉末衍射仪(XRD, S8-Adrance 型),德国布鲁克公司;紫外光谱仪(Gary 5000 型),美国安捷伦公司。

1.2 实验方法

1.2.1 BiOCl 纳米片的制备

2mmol (0.972g) 五水硝酸铋和 2mmol (0.150g) 氯化钾溶解于 40mL 去离子水中,在室温下磁力搅拌,然后滴加 1mol/L 氢氧化钠溶液控制混合溶液 pH 约为 6.0,其后在室温下剧烈搅拌 30min,可以观察到溶液变为含有白色颗粒的浑浊液,然后转移到装有聚四氟乙烯衬里的不锈钢高压反应釜中,使反应釜的填充度为 80%,在 160℃ 下反应 24h 之后,高压反应釜自然冷却至室温,去除上层澄清液,得白色 BiOCl,用无水乙醇和去离子水分别洗涤 3 次,然后置于恒温干燥箱中 60℃ 隔夜干燥,冷却至室温,收集充分研磨,得纯白色粉末^[8-9]。

1.2.2 BiOCl 光催化罗丹明 B 实验

在氙灯光源上安装滤光片(PD-146 型),将波长小于 420nm 的紫外光截止,保留波长大于 420nm 的可见光,50mL 烧杯中加 40mg BiOCl 粉末,40mL 罗丹明 B 溶液(10mg/L),光源氙灯与烧杯上沿中心间距为 10cm,开启搅拌,打开循环冷凝水,然后打开氙灯光源,可见光照射发生光催化降解反应,每隔 30min 取出适量溶液过滤收集,收集降解前罗丹明 B 溶液及随时间光催化后的降解滤液,通过紫外光谱仪分析光催化进程。

2 结果与讨论

2.1 XRD 和 SEM 分析

利用 XRD 分析样品的化学组成和晶体结构,利用 SEM(工作电压 EHT=15.00kV)分析样品的

表面微结构。

2.1.1 XRD 分析

图 1 为滴加 30 滴氢氧化钠(1mol/L)后所得混合溶液,经溶剂热法所制 BiOCl 白色粉末的 XRD 谱图。由图可知,在 $2\theta = 12.20^\circ$ 、 24.25° 、 33.56° 和 36.61° 处的较强衍射峰都能很好与 BiOCl 标准卡片(PDF No. 6-249)的衍射峰对应,由此可说明成功制备出了 BiOCl 晶体。

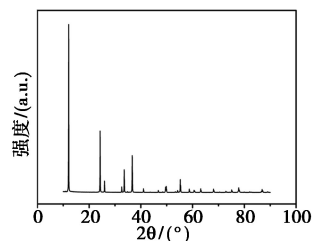


图 1 BiOCl 的 XRD 谱图

2.1.2 SEM 分析

图 2(a)和图 2(b)为滴加 30 滴氢氧化钠(1mol/L)所得混合溶液(pH 约为 6.0)后,经溶剂热反应得到 BiOCl 白色粉末(记做 BiOCl-A)的不同放大倍数下的 SEM 图。由图可知,BiOCl-A 晶体材料为规则片状结构,大部分 BiOCl 片状纳米材料直径约为 2μm,厚度约为 200nm。并且在不同放大倍数下,均可以看出其中有一定程度的聚集层叠现象,较小的纳米片附着在较大的 BiOCl 纳米片上。

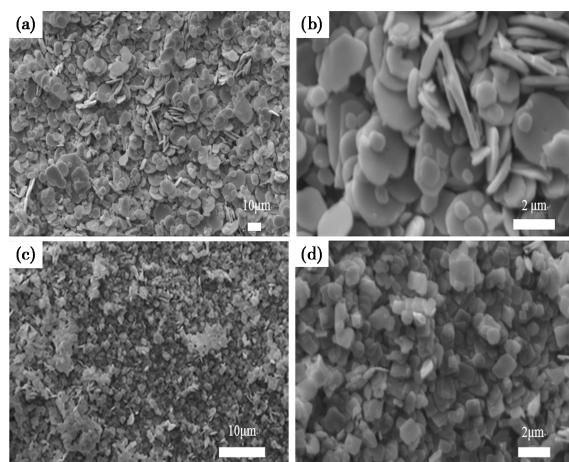


图 2 不同 pH 下所得 BiOCl 的 SEM 图

[(a-b) pH 约为 6.0; (c-d) pH 约为 6.5;
(a) × 2500; (b) × 20000; (c) × 4500; (d) × 15000]

图 2(c)和图 2(d)为滴加 70 滴氢氧化钠(1mol/L)所得混合溶液(pH 约为 6.5)后,经溶剂热反应得 BiOCl 白色粉末(记做 BiOCl-B)的不同放大倍数下的 SEM 图。由图可知,在低放大倍数下、BiOCl-B 纳米片团聚现象较为严重,有些已经粘连到了一起,

而在高放大倍数下,大部分 BiOCl-B 纳米片为规则方形片状结构,但是纳米片的轮廓已经不明显,每个纳米片宽度约为 $1.5\mu\text{m}$,厚度约为 200nm 。故 pH 的控制以滴加 30 滴氢氧化钠,保持 pH 约为 6.0 为宜。

2.2 光降解性能分析

2.2.1 时间对滤液吸光度的影响

考察了时间对 40mg BiOCl 降解 40mL 罗丹明 B 溶液(10mg/L)所得滤液的吸光度的影响,结果见图 3。由图可知,滤液在约 550nm 处的吸光度为最大,同时在近紫外区 300nm 处吸光度也发生下降,说明发生了深度降解。在可见光光催化反应中,0~30min 和 30~60min 两个时间段,罗丹明 B 的降解速度是最快的;60min 之后,最高吸收峰发生了一定程度的蓝移,这说明在光催化过程中罗丹明 B 的降解产物结构发生了变化。随着时间的推移,最高吸收峰不断下降,说明溶液中罗丹明 B 不断减少,直至 240min 溶液近乎无色,吸光度也是最小的。

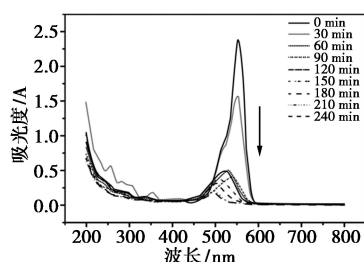


图3 时间对滤液吸光度的影响

使用 20 和 60mg BiOCl 分别降解 40mL 罗丹明 B 溶液(10mg/L),其后考察时间对滤液吸光度的影响,结果见图 4。由图可知,0~60min 内,

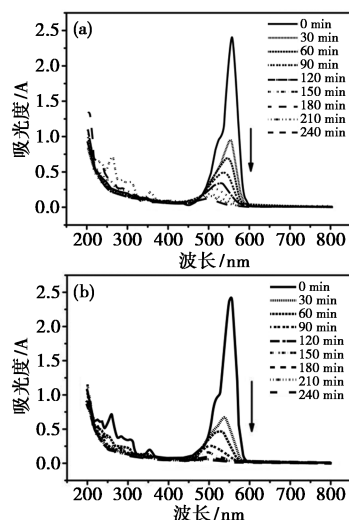


图4 不同含量 BiOCl 降解罗丹明 B 后滤液吸光度随时间的变化曲线图
[(a) 20mg; (b) 60mg]

BiOCl 催化剂用量越多,其催化降解反应速度越高;在 60min 以后,BiOCl 用量对降解速度已没有较大影响。

2.2.2 光照条件对滤液吸光度的影响

图 5(a)为 40mg BiOCl 与 40mL 罗丹明 B 溶液(10mg/L),在无光条件下降解后所得滤液的吸光度随时间的变化曲线。由图可知,30min 后,滤液的吸光度一直保持不变,并且均小于 0min 时原始溶液的吸光度。说明在 0~30min 之间 BiOCl 吸附了一部分罗丹明 B,并且在之后达到了吸附脱附平衡。

图 5(b)为 40mL 空白罗丹明 B 溶液(10mg/L)在可见光光催化之后所得滤液的吸光度随时间的变化曲线。由图可知,原始溶液 0~240min 之间,罗丹明 B 的吸光度一直没有变化,说明罗丹明 B 在光催化过程中的含量始终保持不变,即罗丹明 B 在可见光的照射下不会发生自降解反应。

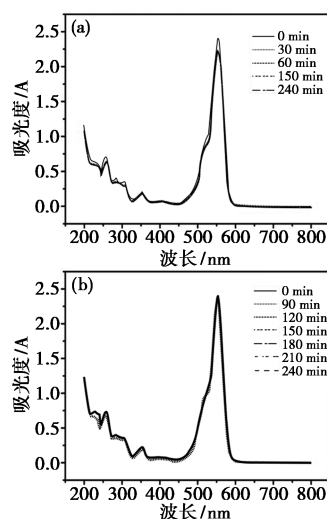


图5 滤液吸光度随时间的变化曲线图
[(a) 无光条件; (b) 光照条件]

3 结论

通过控制温度、时间和溶液 pH 等实验参数,以水为溶剂,以五水硝酸铋、氯化钾和氢氧化钠溶液为原料,通过溶剂热法制备出具有不同粒径、样貌结构的 BiOCl 纳米片。XRD 和 SEM 分析证实了所制备的材料为高度结晶的纳米片结构。同时探究了在不同 pH 条件下所制 BiOCl 的可见光光催化性能。结果表明:上述溶剂热合成法通过控制前驱液 pH 可以制备出粒径宽度为 $1.5\sim 2.0\mu\text{m}$,厚度为 200nm 的 BiOCl 纳米片。在 pH 较低的情况下,粒径较宽,但形成的 BiOCl 纳米片表面较为光滑,无粘连团聚
(下转第 82 页)