

# 碘氧化铋的制备及可见光催化性能研究

张进 徐丹 冒彩云

(南京晓庄学院环境科学学院, 南京 211171)

**摘要** 采用水热法合成了碘氧化铋(BiOI)光催化剂,并对其进行了表征。X射线衍射、漫反射光谱表征结果显示,BiOI的禁带宽度为1.83eV。以偶氮染料亚甲基蓝为目标污染物,进行可见光降解性能测试。研究表明,可见光照射300min后,0.1g的BiOI对100mL质量浓度为10mg/L亚甲基蓝溶液的降解率可达90%。BiOI样品的回收循环实验显示,经过4次循环,样品对亚甲基蓝的降解率为87%,说明BiOI光催化剂的稳定性较好。

**关键词** 碘氧化铋,光催化剂,可见光,亚甲基蓝

## Synthesis and photocatalytic application of visible-light-driven BiOI photocatalyst

Zhang Jin Xu Dan Mao Caiyun

(School of Environmental Science, Nanjing Xiaozhuang University, Nanjing 211171)

**Abstract** The pure BiOI photocatalyst was synthesized by hydrothermal method. The physical and photophysical properties were characterized by X-ray diffraction (XRD) and UV-visible diffuse reflectance spectra (DRS). The result of DRS showed that the band gap of bismuth oxyiodide was 1.83eV. Photocatalytic activity under visible light irradiation was evaluated using the methylene blue (MB) dye as a model. The result showed that the discoloration rate of MB can reach 90%, under the optimal conditions: initial MB concentration was 10mg/L, BiOI was 0.1g/100mL, and 300min visible lights irradiation. No significant loss of activity was found in four successive runs and the removal of MB remained higher than 85% in each cycle, testifying that the as-prepared catalyst was stable during the photodegradation of MB.

**Key words** BiOI, photocatalyst, visible-light, methylene blue

近年来,随着生活水平的提高和现代工业的发展,人们对工业的负面影响预期不足,预防不够,造成了资源短缺、环境污染和生态破坏三大全球性危机。工业废水综合治理已成为需要解决的一个主要环境问题。其中,染料废水具有成分复杂、有机物浓度高、脱色困难、难降解物质多等特点,采用常规方法处理成效低,一直是工业废水处理的难点。当前,利用光催化技术处理废水中难降解有机物在水处理界备受青睐<sup>[1-3]</sup>。但是,研究发现现有的光催化技术不能高效地转化和利用太阳能。因此,研究者们对半导体光催化剂的能带结构进行调控,制备了许多催化新材料。卤氧化铋 BiOX (X=Cl, Br, I)作为一种新型光催化剂,由于具有特殊的层状结构和合适的禁带宽度,表现出优异的光催化性能,受到广泛关注。BiOX 的光催化活性普遍优于商品 TiO<sub>2</sub> (P25)

的光催化活性,并且随着卤素原子序数的增加,光催化活性逐渐增强<sup>[4]</sup>。BiOX 中,碘氧化铋(BiOI)的禁带宽度最窄,约为1.8eV,为可见光响应型光催化剂。研究表明,BiOI具有较窄的带隙、层状结构和较强的内建电场,是前景广阔的可见光响应光催化材料<sup>[5-8]</sup>。

本研究采用水热法制备了BiOI光催化材料。利用X射线衍射(XRD)、漫反射光谱(DRS)分析方法对制备的材料进行了表征,并研究了在可见光照射下光催化材料降解亚甲基蓝(MB)的效能。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂及药品

实验所用试剂及药品均为分析纯,购自广东光华化学厂有限公司、南京化学试剂股份有限公司。

**基金项目:**中国博士后基金项目(2012M511254),南京市重点建设学科《环境科学与工程》项目

**作者简介:**张进(1972-),女,博士,主要研究方向为环境功能材料的制备与应用。

实验用水为超纯水。

## 1.2 材料制备

采用水热法制备 BiOI。称取 1mmol 的硝酸铋(0.4851g)置于小烧杯,滴加 1mL 冰乙酸,再加入 25mL 的蒸馏水,在室温下使用恒温磁力搅拌器搅拌,待硝酸铋完全溶解变澄清溶液;称取 1mmol 碘化钾(0.1660g)于小烧杯中,加入 10mL 蒸馏水搅拌溶解后,慢慢滴加到上述硝酸铋溶液中,溶液逐渐浑浊,然后产生黄色的沉淀,伴随着碘化钾使用量的增加,沉淀的颜色逐渐变深至红色,得到 BiOI 溶液;将 BiOI 溶液转入 50mL 的聚四氟乙烯反应釜,填充度在 70%左右,密封后置于烘箱内,在 140℃下反应 24h;然后取出过滤,用蒸馏水与无水乙醇各洗涤 3 次,转至表面皿放入烘箱,在 80℃下干燥约 12h,得到红色的 BiOI,用研钵研细,干燥保存。

## 1.3 材料表征

采用瑞士 ARL 公司生产的 X'TRA 型 X 射线衍射仪对样品的物相进行分析,Cu 靶  $K\alpha$  射线,工作电压 40kV,工作电流 30mA,步进扫描,扫描速率  $6^\circ/\text{min}$ ,扫描范围  $10\sim 70^\circ$ 。扫描所得数据分别由 MDI Jade 5.0 软件、JCPDS-ICDD PDF-2 数据库和 Origin 7.5 软件分析处理。固体样品光吸收性能表征采用日本 Shimadzu 公司生产的紫外-可见分光光度计(UV2450 型),附带漫反射测定积分球,以  $\text{BaSO}_4$  作为标准参比样品分析。由样品的紫外-可见漫反射(UV-Vis)吸收光谱可以粗略确定吸收带边,根据吸收带边计算,得到半导体材料禁带宽度。

## 1.4 光催化活性检测

光催化实验在北京中教金源科技有限公司生产的氙灯光源下进行。选择 MB 作为降解物质,对合成的 BiOI 光催化降解性能进行研究。称取 0.1g 的 BiOI,均匀分散于 100mL 质量浓度为 10mg/L 的 MB 溶液中,超声处理 10min,随后在 300W 氙灯(滤光片  $\lambda > 400\text{nm}$ )照射下,控制搅拌的速度,对 MB 进行光催化降解。在一定的光照时间内间隔采样,每次取 6mL,离心后取上层清液,使用紫外分光光度计在 664nm 测得各个样品的吸光度值。根据朗伯-比尔定律[见式(1)]计算 MB 溶液的降解率[见式(2)]。

$$A = KC \quad (1)$$

$$D = (1 - A_t/A_0) \times 100\% \quad (2)$$

式中, $A$  为吸光度; $C$  为被测溶液浓度,mg/L; $K$  为吸收系数; $A_0$  为 MB 溶液初始浓度的吸光度; $A_t$  为不同反应时间的 MB 溶液的吸光度; $D$  为降解

率,%。

## 2 结果与讨论

### 2.1 光催化剂的表征

#### 2.1.1 XRD 分析

图 1 为水热法合成的纯相 BiOI 的 XRD 谱图。如图 1 所示,所制样品的 XRD 谱图与 BiOI 的标准谱图(JCPDS 10-0445)完全一致<sup>[8]</sup>。制备的 BiOI 衍射峰强度大,峰型尖锐,没有其他的衍射峰出现,由此可知制备的样品为纯相 BiOI。

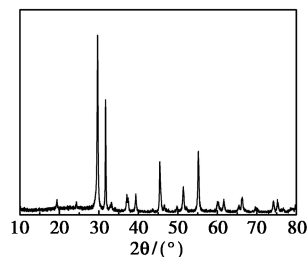


图1 纯相 BiOI 的 XRD 谱图

#### 2.1.2 UV-Vis 分析

图 2 为纯相 BiOI 的 UV-Vis 谱图。从图 2 可以看出,水热法合成的 BiOI 其吸收边在 675nm 附近,根据吸收边可估算样品的带隙,估算公式为:

$$E_g = 1239.6/\lambda_g \quad (3)$$

式中, $E_g$  为样品的禁带宽度(又称带隙能),eV; $\lambda_g$  为漫反射边延长线与横轴交点处的波长值,nm。

将 675nm 代入公式(3),解得 BiOI 的禁带宽度为 1.83eV,说明制备的 BiOI 具有很强的可见光响应,是可见光响应型光催化剂。

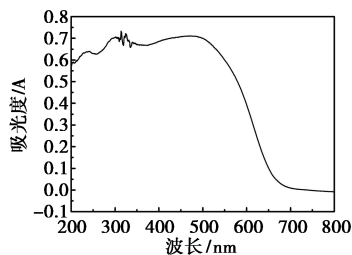


图2 水热法合成 BiOI 的 UV-Vis 谱图

### 2.2 光催化实验

实验采用 MB 溶液作为目标降解物。MB 的化学式为  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$ ,是一种吩噻嗪盐,广泛应用于化学指示剂、染料、生物染色剂和药物等方面。MB 溶液的最大吸收波长为 664nm。

#### 2.2.1 BiOI 可见光催化降解 MB 研究

图 3 为水热法合成的 BiOI 对 MB 的光降解曲线。从图 3 可知,经过 300min 可见光照射后,液相

合成的 BiOI 样品对 MB 降解率达到了 90% 以上,说明液相水热法合成的 BiOI 在可见光激发下对 MB 溶液的光降解效果较好。

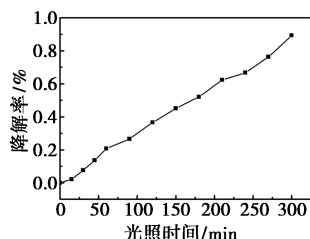


图 3 水热法合成 BiOI 对 MB 的光降解曲线图

### 2.2.2 BiOI 光催化降解 MB 溶液过程的吸收光谱分析

图 4 是 MB 溶液在 BiOI 光催化剂作用下随反应时间变化的吸收光谱图。如图 4 所示,随着可见光降解时间的延长,MB 的最大吸收波长在缓慢地减小,从 664nm 处逐渐偏移到 632nm 左右,且其最大吸收波长下的吸光度也在降低,而且比较明显,说明 MB 溶液的吸收强度降低。主要原因是 MB 发生脱甲基作用,生成了天青 B N, N', N'-trimethylated azure B<sup>[9-10]</sup>。

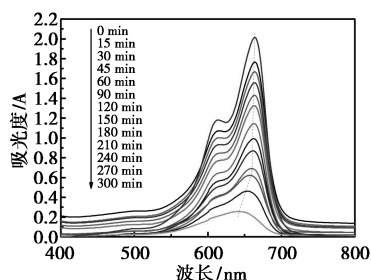


图 4 MB 溶液在 BiOI 光催化剂作用下随反应时间变化的吸收光谱图

### 2.3 催化剂的稳定性考察

稳定性和可重复性是衡量催化剂性能的重要指标。图 5 为 BiOI 样品回收循环利用 4 次后对 MB 光降解的影响(每次反应条件均为:MB 质量浓度 10mg/L,催化剂用量 0.1g,可见光照射 5h)。每次实验结束后将 MB 溶液过滤,收集的催化剂样品在 100℃干燥 2h,作为下次循环实验的催化剂。由图 5

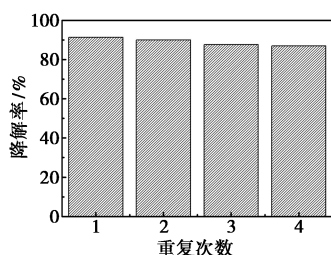


图 5 BiOI 样品光催化降解 MB 的循环实验

可知,第四次循环使用的 BiOI 样品对 MB 溶液的降解率为 87%,说明可见光对该样品的光腐蚀影响可以忽略,BiOI 样品的稳定性较好。

## 3 结论

(1) 采用水热法合成了结晶度较好的纯相 BiOI,纯相 BiOI 属四方晶系。

(2) UV-Vis 表征显示,合成的 BiOI 其吸收带在可见光区,吸收边在 675nm 处,禁带宽度为 1.83eV。

(3) 采用水热法合成的 BiOI 在可见光下对 MB 溶液具有良好的光降解作用,300min 时对 MB 的降解率达到 90%。BiOI 样品的回收循环实验显示,经过 4 次循环,样品对 MB 的降解率为 87%,说明可见光对样品的光腐蚀影响可以忽略,BiOI 光催化剂的稳定性较好。

## 参考文献

- [1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 238(1): 37-38.
- [2] Mamba G, Mamo M A, Mbianda X Y, et al. Nd, N, S-TiO<sub>2</sub> decorated on reduced graphene oxide for a visible light active photocatalyst for dye degradation: comparison to its MWCNT/Nd, N, S-TiO<sub>2</sub> Analogue[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53: 14329-14338.
- [3] Zhang Y J, Zhang K, Kang L, et al. Synthesis of an eco-friendly fly ash-based geopolymer and its photocatalytic properties[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2017, 33(1): 16-25.
- [4] 魏平玉, 杨青林, 郭林. 卤氧化铋化合物光催化剂[J]. 化学进展, 2009, 21(9): 1734-1741.
- [5] Ye L Q, Tian L H, Peng T Y, et al. Synthesis of highly symmetrical BiOI single-crystal nanosheets and their {001} facet-dependent photoactivity[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(33): 12479-12484.
- [6] Chang X F, Huang J, Tan Q Y, et al. Photocatalytic degradation of PCP-Na over BiOI nanosheets under simulated sunlight irradiation[J]. Catalysis Communications, 2009, 10(15): 1957-1961.
- [7] Zhang K L, Huang J, Wang H Z, et al. Mechanochemical destruction of decabromodiphenylether into visible light photocatalyst BiOBr[J]. Advanced Materials, 2014, 4(28): 14719-14724.
- [8] 王旭. 碘氧化铋基光催化材料的制备及光降解性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2012.
- [9] Takizawa T, Watanabe T, Honda K. Photocatalytic through excitation of adsorbates. 2. A comparative study of rhodamine B and methylene blue on cadmium sulfide[J]. The Journal of Chemical Physics B, 1978, 82: 1391-1396.
- [10] 陈渊, 杨家添, 庞起, 等. 可见光催化剂 Ni-BiVO<sub>4</sub> 的水热合成及其光催化性能研究[J]. 人工晶体学报, 2013, 24(6): 1230-1236.

收稿日期: 2017-01-11

修稿日期: 2018-01-11