

新型催化剂BiOI粉末的低温制备及其光催化性能研究

徐 坚^{1,2}, 刘亚子^{1,2}, 王莉琼^{1,2}, 叶 帆¹

(1. 南京大学金陵学院 环境科学与工程系, 江苏 南京 210089;

2. 南京大学环境学院 污染控制与资源化国家重点实验室, 江苏 南京 210023)

摘要:通过低温法制备BiOI粉末, 运用SEM、XRD和DRS对制备产物进行表征。结果显示BiOI结晶度好、粒径小、比表面积大、可见光利用强。以甲基橙为主要目标物, 对其在可见光下进行光催化降解研究。实验表明: 在可见光下, pH=5.5, 甲基橙初始浓度为20mg/L, BiOI投加量为0.20g/L时, 综合降解效果最好, 210min光降解率可达80%; 相同条件下, BiOI降解直接黑、甲基紫、刚果红染料都有良好的效果, 说明BiOI拥有一定的应用前景。

关键词: BiOI光催化剂; 低温制备; 表征; 光催化; 染料

中图分类号: X131.2; O643.36

文献标志码: A

Low Temperature Preparation and Photocatalytic Activity Study of BiOI Powder

Xu Jian^{1,2}, Liu Yazi^{1,2}, Wang Liqiong^{2,1}, Ye Fan¹

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Nanjing University Jinling College, Nanjing 210089, China;

2. State Key Lab of Pollution Control and Resources, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210023, China)

Abstract: In this paper, photocatalyst of BiOI powder was prepared at low temperature and characterized by SEM, XRD and DRS. The characterization results showed that the photocatalyst of BiOI powder had good crystallinity and high utilization of visible light, with small particle size but large specific surface area. Then, methyl orange was used as the main target to study the catalytic performance of BiOI under visible light. The experimental results showed that under visible light irradiation, when 0.20g/L of BiOI was added into methyl orange solution of 20mg/L as initial concentration with the pH of 5.5, the removal rate of methyl orange reached to 80% after 210 minutes of reaction. Under the same conditions, BiOI also had good performance in degradation of other dyes such as Direct Black, methyl violet and Congo red, indicating that BiOI may have broad application prospect.

Keywords: Photocatalyst BiOI; Low Temperature Preparation; Characterization; Photocatalysis; Dye

CLC number: X131.2; O 643.36

20世纪以来, 光催化降解作为最有前途的解决环境问题的方法之一而成为研究热点^[1]。以TiO₂为代表的催化剂, 凭借其能耗低、反应条件温和、且无二次污染等优点, 得到广泛的应用和研究^[2]。但TiO₂存在光生电子-空穴复合率高、禁带宽度大(3.2eV)、对可见光利用率低、量子效率低、光催化效率不高等缺点^[3-5]。一种新型半导体光催化剂卤氧化铋凭借可见光下高响应, 及其独特的电子结构和优越的性能逐渐得到广泛关注。

研究发现, 铋氧卤类具有很好的可见光和紫外光催化活性^[6]。铋氧卤类催化剂的光催化活性普遍优于商品TiO₂, 并且随着卤素原子序数的增加而加强^[7]。BiOI禁带宽度约1.76eV (1.77eV)^[8], 能很好的响应可见光, 可用于染料废水的光降解处理。光生电子和空穴对的分离效率和催化剂的能带结构是两个影响光催化活性的重要因素, 同一化合物结晶度越高, 催化活性越高^[4]。而BiOI不是一个稳定的化合物, 其组成和结构受制备温度的影响。研究表明: 150~350℃下, BiOI的结晶

收稿日期: 2015-01-28

基金项目: 江苏省大学生创新创业训练计划项目(201313646005Y)基金资助

作者简介: 徐 坚(1988-), 男, 硕士、助理工程师。研究方向: 环境生物与化学。

通信作者: 刘亚子, E-mail: Aileendow08@gmail.com

度相对比较高,催化活性较好^[4]。因此,制备温度是保证光催化效果的关键因素之一。目前,常用的制备BiOI粉末的方法有水热法(溶剂热法)、水解法、软模板法和常温超声法等^[7,9]。

研究采用溶剂热法低温制备BiOI粉末,并对其表征。以甲基橙作为目标降解物,对其进行光催化降解研究,通过改变照射光源、BiOI光催化剂的投加量、目标液的初始浓度以及体系pH,探讨最佳的光催化降解条件。并在相同条件下将其用于直接黑、甲基紫、刚果红等染料的降解,探讨BiOI光催化剂对难降解染料的降解潜能。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, KI, 无水乙醇, 甲基橙, 直接黑, 甲基紫, 刚果红: 分析纯。

X650型扫描电子显微镜(日本Hitachi公司), X' TRA型全自动粉末X射线衍射仪(瑞士ARL公司), UV-2450型紫外-可见分光光度计(日本SHIMADZU公司), 光化学反应器(北京中教科源有限公司)。

1.2 BiOI的制备

以 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、乙二醇、KI、无水乙醇为原料,采用溶剂热法制备光催化剂BiOI^[9-10]。步骤如下:将0.02 mol $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶解于100 mL 乙二醇中,作为A液。再将0.02 mol KI溶解在100 mL 乙二醇中,作为B液;将A液逐滴慢慢滴加到B液中,搅拌5 min。然后将混合物倒入100 mL内衬为聚四氟乙烯的反应釜中,填充度约为80%。160 °C下反应12 h后,冷却至室温。最后抽滤,用无水乙醇、蒸馏水各清洗数遍。并于60 °C下干燥6 h,即得到样品。

1.3 表征

运用扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射谱(XRD)和紫外-可见漫反射(DRS)等对制备产物BiOI的形貌结构、晶相组成、能带结构进行表征,以探究BiOI光催化剂的光催化性能。

1.4 BiOI对甲基橙光催化降解实验

称取一定质量BiOI粉末加入甲基橙溶液中,暗箱搅拌45 min后,达到吸附平衡;采用50 W的氙灯进行照射,在光反应器中边搅拌边进行甲基橙的光降解反应;每隔15 min或30 min后取样,利用分光光度计(分析波长=465 nm)测量其吸光度,计算甲基橙浓度,并根据公式计算去除率。

$$\text{去除率}(\%) = \frac{(c_0 - c_t)}{c_0} \times 100\%$$

式中: c_0 为光降解初始时刻反应液中甲基橙浓度; c_t 为 t 时刻反应液中甲基橙浓度。

运用控制变量法,通过改变BiOI光催化剂的照射光波长范围、光催化剂的投加量、目标液的初始浓度以及体系pH,探讨催化剂的最佳催化条件。

1.5 BiOI光催化降解其他染料

在最佳光催化降解条件下,以甲基紫、直接黑、刚果红染料替代甲基橙进行光催化降解实验,并计算去除率,探讨BiOI光催化剂广泛的降解潜能。

2 结果与讨论

2.1 光催化剂BiOI的表征分析

文章验制得的BiOI颗粒呈大小不一的微球状,分散性较好,表面粗糙不规则,颗粒之间有粘结,形成一定的孔道,增大了BiOI的比表面积。光催化剂BiOI的SEM图,见图1。

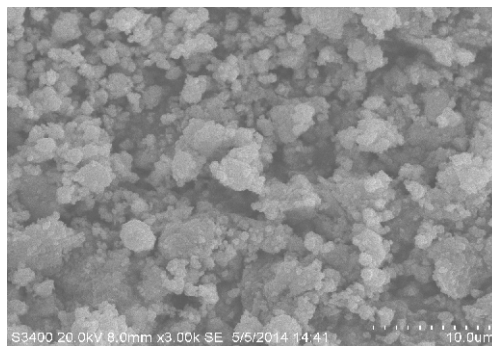


图1 BiOI的SEM图

X射线衍射图谱(图2)显示出 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和KI在乙二醇溶剂热条件下所得的BiOI衍射峰强度高,说明结晶度很好。X射线衍射图谱见图2。

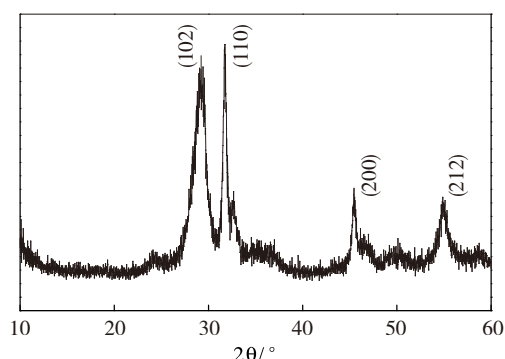


图2 BiOI的XRD谱图

由图2可见, 2θ 衍射峰依次出现在 29.2° 、 31.7° 、 45.4° 和 55.1° , 均为BiOI特征衍射峰, 出现位置与标准谱库BiOI(JCPDS NO.10-0445)中相吻合, 且图中没有其它衍射峰的出现, 看出几乎没有其它杂质峰出现, 证实实验制得的BiOI晶体有较好的纯度。

通过BiOI紫外-可见漫反射光谱图显示, BiOI的吸收带边可以达到650 nm左右, 已经拓展到了可见光区, 同时在可见光区有很强的光吸收能力, 见图3。因而可以较好的利用可见光进行光催化降解, 这与文献[10、11]报道几乎一致。

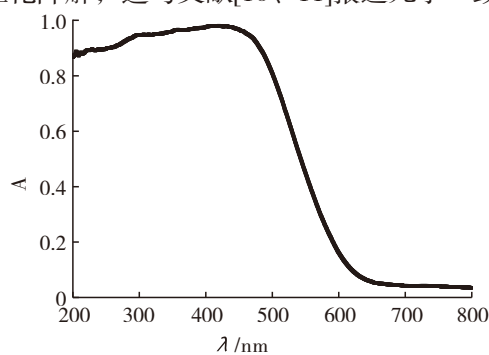


图3 BiOI的DRS谱图

2.2 光源对光催化降解效果的影响

BiOI光催化剂无论在紫外光还是可见光源处都具有较高的光催化活性, 其中在紫外光下降解210 min降解率可以达到50%, 而在可见光下降解率更高, 210 min后可以达到80%, 光源对效果的影响见图4。

由于BiOI光吸收带边在650 nm左右, 光催化剂的响应范围在可见光区, 所以BiOI在可见光照下能有很好的光催化降解效率。从反应机理看BiOI的禁带宽度比较窄, 约为1.76 eV, 可以被可见光激发, 对可见光的利用率可以达到更高。

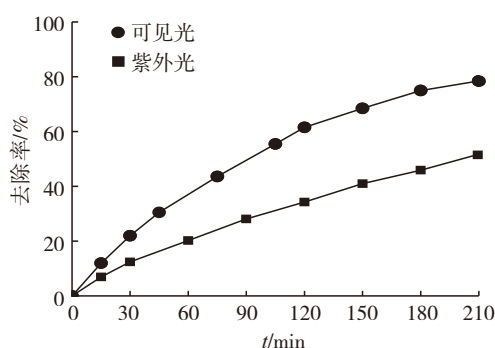


图4 光源对光催化降解效果的影响

2.3 初始染料浓度对光催化降解效果的影响

在可见光下, 分别选取浓度为15、20、25 mg/L的甲基橙溶液250 mL, 加入相同质量的BiOI光催化剂。结果见图5。

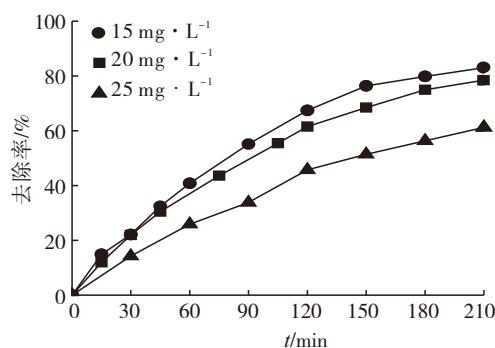


图5 初始染料浓度对光催化降解效果的影响

由图5可见, 随着甲基橙染料的初始浓度上升, BiOI光催化剂的光催化降解效果逐步下降, 因考虑到催化剂的实际应用和甲基橙自身的色度, 选取20 mg/L为最适宜实验浓度。

2.4 初始体系pH对光催化降解效果的影响

分别配制pH为4.5、5.5、7.5, 浓度为20 mg/L的甲基橙溶液, 室温条件下可见光降解210 min, 结果见图6。

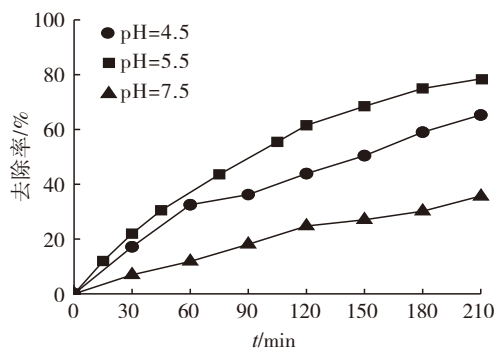


图6 初始体系pH对光催化降解效果的影响

由图6可见,在酸性条件下,随着pH的升高,甲基橙的降解速率明显上升,当pH为5.5时,甲基橙去除率达到78%;在碱性条件,光催化效率较低,甲基橙去除率只能达到30%,这主要是与甲基橙的结构和粉体的表面电荷及染料在催化剂表面的吸附有关,酸性条件中有利于光生电子向催化剂表面转移。

2.5 催化剂浓度对光催化降解效果的影响

向250 mL、20 mg/L的甲基橙溶液中分别加入不同质量的BiOI粉末,保持室温,在pH=5.5的条件下进行可见光反应,见图7。

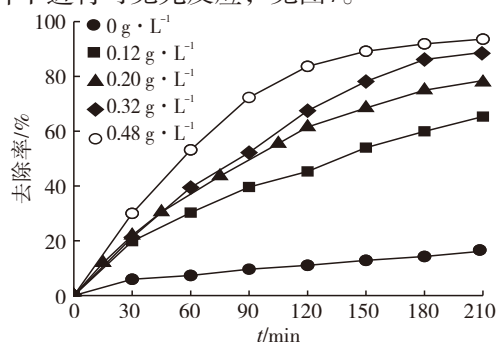


图7 催化剂浓度对光催化降解效果的影响

由图7可见,当不投加光催化剂时,直接光降解效果不明显,降解率只有15%左右。当催化剂投加量为0.12 g/L时,210 min以后降解率可以达到65%。随着BiOI光催化剂的投加量的加大,甲基橙溶液的光催化降解效率也越来越高,其原因可能是BiOI光催化剂投加量的提高,使反应体系中的羟基自由基的数目得以提升,而羟基自由基是光催化反应的关键所在,从而大大提升了光催化降解率和降解速率。当光催化剂投加量为0.48 g/L左右时,降解率为90%,相对0.20 g/L时光降解率增加量不明显,但是成本已经是后者的2.4倍;另一方面BiOI光催化剂的投加量过大,也会大量增加其吸附量,考虑到整个实验主要研究光催化性能,所以0.20 g/L是相对最适宜的BiOI光催化剂浓度。

2.6 BiOI光催化降解其他染料

在可见光下投加BiOI光催化剂,甲基紫的降解速率和降解率均显著提高,120 min降解率就可达到90%,而几乎不降解的直接黑210 min后降解率也可达到50%左右;90 min后刚果红的降

解率可从10%增加到70%,见图8。

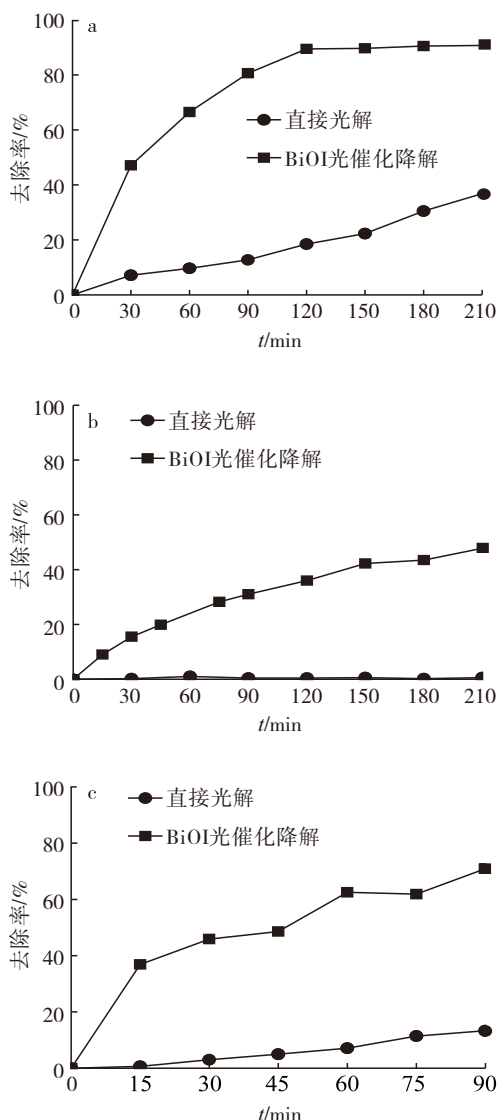


图8 BiOI对甲基紫(a)、直接黑(b)和刚果红(c)的光催化降解

由图8可见,BiOI光催化降解甲基紫、直接黑、刚果红等染料都有良好的效果,说明BiOI对于一些难降解的染料有良好的降解能力。

3 结论

(1) 采用溶剂热法低温制得的光催化剂BiOI结晶度好,晶相纯,有很多复杂不规则孔道,其比表面积较大,且光吸收带边延伸到可见光区。

(2) 实验表明:BiOI在可见光和紫外光下都有较好的催化效果,且在可见光下的催化效率

(下转第123页)

是主体间关系不同。《政府采购法》中采购的是商品，政府和供应商之间是生产者与消费者的关系；政府购买生态服务则是对自身职能的购买。我国政府职能外包的承担者多为事业单位，是基于行政隶属的上下级关系，更易出现非独立、非竞争性购买。三是生态服务的特殊性。生态服务的一个重要来源是“禁止或限制使用”，相对于其他公共服务而言，更易与经济效益产生冲突。因此，需要尽快构建适用于政府购买生态服务的法律框架。

首先要规范购买流程，以保证购买的公开、透明，包括需求汇总、预算编制、信息发布、选择采购方式、合约订立、评估监督等环节；其次应明确市场参与各方职能、权利义务边界及法律责任。具体来讲：政府负责资金分配和监管，应充分调查公众生态服务需求，以公众选择为购买活动的起点，并将购买资金纳入预算，保证资金供给的稳定性。集中采购平台负责生产者筛选和质量评估，应以竞争性和公开性为标准选择合适的购买方法，并制定生态服务质量评估标准。企业和NGO组织生产，依照政府要求保质保量，在合同约定期限内完成生产任务；最后是监督检查机制。监督检查机制应明确监督主体、监督对象、监督内容、监督方法，特别要规范独

立第三方监督、媒体监督和社会监督的方式、方法，构建内部监督和外部监督机制相结合的监督体系。

参考文献

- [1]郑 华, 欧阳志云, 赵同谦, 等. 人类活动对生态系统服务功能的影响[J]. 自然资源学报, 2003, 18(1): 118-126.
- [2]王立群, 王秋菊. 我国生态购买的研究进展与展望[J]. 北京林业大学学报: 社会科学版, 2009 (4):129-133.
- [3]延军平, 严 艳. 陕甘宁边区生态购买设计与操作途径[J]. 地理学报, 2002, 57(3): 343-353.
- [4]聂 强. 退耕还林后期阶段的合作生产博弈[J]. 中国农业大学学报: 社会科学版, 2006 (2): 79-84.
- [5]易福金, 徐晋涛, 徐志刚. 退耕还林经济影响再分析[J]. 中国农村经济, 2006(10): 28-36.
- [6]延军平, 徐小玲, 刘晓琼, 等. 基于生态购买的西部经济与生态良性互动发展模式研究[J]. 陕西师范大学学报: 哲学社会科学版, 2006, 35(4): 96-101.
- [7]吴学灿, 洪尚群, 吴晓青. 生态补偿与生态购买[J]. 环境科学与技术, 2006, 29(1): 113-114.
- [8]朱洪革. 基于自然资本投资观的林业长线及短线投资分析[J]. 林业经济问题, 2007, 27(2): 112-116.
- [9]杨巧红. 西部生态环境建设的前沿问题研究[M]. 中国西部经济发展报告. 北京: 社会科学文献出版社出版, 2005.
- [10]蒋天文. 政府生态购买: 一个解决生态环境的经济方案[J]. 财政研究, 2002(9): 41-44.
- [11]约瑟夫·斯蒂格利茨. 政府为什么干预经济[M]. 北京: 中国物资出版社, 1998.
- [12]苏 明, 贾西津, 孙 洁, 等. 中国政府购买公共服务研究[J]. 财政研究, 2010 (1): 9-17.
- [13]MA MEA. Ecosystems and human well-being: biodiversity synthesis[M]. Washington, D.C.: World Resources Institute, 2005.
- [14]Wallace KJ. Classification of ecosystem services: Problems and solutions[J]. Biological Conservation, 2007, 139(3-4):235-246.
- [15]Tirri R, Lehtonen J, Lemmetyinen R, et al. Elsevier's dictionary of biology[M]. Amsterdam: Elsevier Science, 1998.
- [16]财政部科研所课题组. 政府购买公共服务的理论与边界分析[J]. 财政研究, 2014(3):2-11.
- [17]刘戒骄. 公用事业: 竞争, 民营与监管[M]. 北京: 经济管理出版社, 2007.
- [4]余长林, 操芳芳, 李 鑫, 等. 纳米BiOI的稳定性、结构及光催化性能研究[J]. 有色金属科学与工程, 2011, 2(4):86-91.
- [5]王燕琴, 瞿 梦, 冯红武, 等. 卤氧化铋光催化剂的研究进展[J]. 化工进展, 2014, 33(3):660-667.
- [6]Wang W D, Huang F Q, Lin X Q. Visible-light-responsive photocatalysts xBiOBr-(1-x)BiOI[J]. Catalysis Communications, 2008, 9(1):8-12.
- [7]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.
- [8]陈 超, 宋立民. 可见光响应的铋系光催化剂研究进展[J]. 天津工业大学学报, 2011, 30(5):54-58.
- [9]施小靖. 卤氧化铋纳米结构微球的制备及其光催化性能[D]. 开封: 河南大学, 2013.
- [10]Zhang X, Ai Z H, Jia F L, et al. Generalized one-pot synthesis, characterization, and photocatalytic activity of hierarchical BiOX(X=Cl, Br, I) Nanoplate Microspheres[J]. J Phys Chem C, 2008, 112(3):747-753.
- [11]Dong Fan, Sun Yanjuan, Fu Min, et al. Room temperature synthesis and highly enhanced visible light photocatalytic activity of porous BiOI/BiOCl composites nanoplates microflowers[J]. Journal of hazardous Materials, 2012, 219-220:26-34.

(上接第82页)

高于紫外光。在可见光照射下，体系pH=5.5时，甲基橙初始浓度为20 mg/L，BiOI投加量为0.20 g/L时，甲基橙的综合降解效果最好，210 min光降解率可达80%。

(3) BiOI在可见光下降解直接黑、甲基紫、刚果红也具有良好的效果，说明BiOI对于一些难降解染料有一定的应用前景。

参考文献

- [1]Wang Yunan, Deng Kejian, Zhang Lizhi. Visible light photocatalysis of BiOI and its photocatalytic activity enhancement by in situ ionic liquid modification[J]. J Phys Chem C, 2011, 115(29):14300-14308.
- [2]孙晓君, 蔡伟民, 井立强, 等. 二氧化钛半导体光催化技术研究进展[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2001, 33(4):534-540.
- [3]崔赞璐, 曹长春, 左金星. 纳米TiO₂光催化剂的改性研究[J]. 水科学与工程技术, 2011, (4):76-78.