

声化学辅助溶剂热合成高光催化性能的 BiOCl 光催化剂

何洪波¹ 薛霜霜¹ 余长林^{*,1,2} 樊启哲¹

(¹ 江西理工大学冶金与化学工程学院, 赣州 341000)

(² 福州大学能源与环境光催化国家重点实验室, 福州 350002)

摘要: 以五水硝酸铋和氯化钠为原料, 乙二醇(EG)和水作溶剂, 通过声化学辅助溶剂热法合成了系列 BiOCl 纳米晶光催化剂。应用氮气物理吸附、X 射线粉末衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、紫外-可见(UV-Vis)漫反射(DRS)和光电流等测试手段对所制备的光催化剂进行了表征。在汞灯和氙灯照射下, 以苯酚和甲基橙为水体模型污染物, 系统考察了超声辐射时间和醇水比(V_{EG}/V_{H_2O})对 BiOCl 光催化性能的影响。结果表明, 当超声辐射时间为 60 min, $V_{EG}/V_{H_2O}=1/4$ 时, 合成的 BiOCl 表现出最佳的光催化活性, 为常规沉淀法制备的 BiOCl 的 3.3 倍。活性提高的主要原因是, 适当时间的超声波辐射和醇水比有利于催化剂比表面积的提高, 同时可以丰富催化剂表面羟基(-OH)的数量和提高光生电子和空穴的分离效率。

关键词: 超声辐射; 醇水比; BiOCl; 溶剂热; 污染物; 光催化

中图分类号: TQ426.6 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2016)04-0625-08

DOI: 10.11862/CJIC.2016.091

Sonochemistry Assisted Solvothermal Preparation of BiOCl Photocatalyst with High Photocatalytic Performance

HE Hong-Bo¹ XUE Shuang-Shuang¹ YU Chang-Lin^{*,1,2} FAN Qi-Zhe¹

(¹School of Metallurgy and Chemical Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou, Jiangxi 341000, China)

(²State Key Laboratory of Photocatalysis on Energy and Environment, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China)

Abstract: Using $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and NaCl as precursors, ethylene glycol and water as solvent, BiOCl photocatalysts were synthesized by sonochemistry assisted hydrothermal or solvothermal method. The as-synthesized products were characterized by N_2 physical adsorption, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS) and photoelectrochemical measurements. With phenol and methyl orange as the model degradation pollutants and mercury lamp and xenon lamp as light source, the effects of ultrason irradiation time and the V_{EG}/V_{H_2O} on photocatalyst performance of the BiOCl were studied. Results indicated that BiOCl synthesized under ultrason irradiation time for 60 min and with V_{EG}/V_{H_2O} of 1/4 showed the excellent photocatalytic activity. With respect to BiOCl synthesized by traditional precipitation, 3.3 times increase over the ultrason fabricated BiOCl were obtained. The main reasons for the enhanced activity could be that the ultrason irradiation with appropriate time and suitable V_{EG}/V_{H_2O} might benefit the increase in surface area and surface -OH groups, and the decrease in crystal size. Moreover, a high separation efficiency of photogenerated electrons (e^-) and hole (h^+) was observed over the ultrason fabricated BiOCl.

Keywords: ultrason irradiation; ratio of ethylene glycol and water; BiOCl; solvothermal; pollutants; photocatalysis

收稿日期: 2015-12-02. 收修改稿日期: 2016-03-03.

国家自然科学基金资助项目(No.21567008, 21263005)、江西省自然科学基金青年科学基金项目(No.20133BAB21003)、江西省教育厅高等学校科技落地计划项目(No.KJLD14046)、江西省青年科学家培养项目(No.20122BCB23015)、2015 年江西省研究生创新专项资金项目(No.YC2015-S293)和 2015 江西理工大学研究生创新资金项目(No.XS201540)资助。

*通信联系人。E-mail: yuchanglinjx@163.com

在众多环境治理技术中, 半导体光催化技术因其具有反应条件温和、反应设备简单、二次污染小、易于操控和可利用太阳光为能源等优点, 近年来受到了人们的广泛关注^[1-4]。BiOX(X=Cl, Br, I)是一类层状结构的半导体, 这种高度各向异性的层状结构有利于光生电子与空穴的分离, 同时这类半导体的光吸收还可以通过卤素的调控实现紫外到可见光的调控。其中, BiOCl 的带隙较宽(3.5 eV), 激发波长主要为紫外光^[5], 但 BiOCl 因其安全无毒、光腐蚀少、使用寿命长等优点, 获得了不少研究者的青睐^[6-8]。

BiOCl 的光催化性能与其晶体结构和微观结构等密切相关, 而微观结构主要取决于制备方法。例如, Liu 等^[9]报道了具有花状微球(FMs)的 BiOCl, 这种 BiOCl (FMs) 具有较大的比表面积和合适的带隙能, 能有效地增强 BiOCl 对光的吸收, 因此在紫外光照下对甲基橙表现出优异的降解性能。Zhang 等^[10]采用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和柠檬酸做形貌控制剂, 合成了一系列中空结构的 BiOCl 光催化剂, 这种中空结构有助于催化活性的提高。Hu 等^[11]报道了采用水热法合成了正方形 BiOCl 纳米片, 这种纳米片在紫外光下表现出优异的光催化活性和良好的稳定性。此外, 采用合适的方法对 BiOCl 改性, 也能有效拓展其可见光响应范围或增强其可见光光催化效果。例如, 利用 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ^[12]、 Fe_3O_4 ^[13]和 Bi_2S_3 ^[14] 复合, Fe ^[15]、 S ^[16] 掺杂及 Ag ^[17]、 Pt ^[18]等贵金属负载。

声化学是一种特殊的纳米材料的合成方法。它主要是利用超声空化产生特殊的物理化学环境, 如瞬间高压(约 100 MPa)、高温(约 5 000 K)、高强度的温度变化速率($10^9 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$)和很强的冲击波来强化化学键的断裂、自由基的生成, 实现半导体从无定型态到固定晶型的转变。这种独特的环境有利于合成特殊结构的纳米光催化剂^[19-21]。本论文采用超声辅助溶剂热法制备系列 BiOCl 光催化剂。考察了超声辐射时间和反应介质(醇水比)对 BiOCl 的结构和光催化性能的影响。研究表明, 当超声时间为 60 min, $V_{\text{EG}}/V_{\text{H}_2\text{O}}=1/4$ 时, 合成的 BiOCl 对苯酚和甲基橙具有极高的光催化降解能力。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

本实验所采用的药品均为分析纯试剂, 由上海国药集团提供。采用声化学辅助溶剂热法合成 BiOCl, 具体方法如下: 5 mmol $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶解在

一定比例的 EG 和去离子水溶液中制成 A 溶液; 5 mmol NaCl 溶解在 20 mL 去离子水得到 B 溶液。在磁力搅拌器强烈搅拌下, 把 B 溶液滴加至 A 溶液中, 然后利用 VOSHIN-501D 超声波信号发生器连接 $\Phi 10$ 变幅杆(选择超声功率为 10%, 超声 2 s, 间隔 5 s)超声反应相应的时间。超声辐射完成后, 将反应后的悬浮液体转入高压釜中, 于 140 °C 处理 14 h, 自然冷却后用无水乙醇与去离子水交替洗涤 3 次, 在 80 °C 下烘干 5 h, 得到 BiOCl 样品。为了考察超声辐射时间和反应介质对 BiOCl 的结构和性能的影响, 首先固定 $V_{\text{EG}}/V_{\text{H}_2\text{O}}(\beta)$ 为 2/3, 溶剂的总体积为 50 mL, 改变超声时间 $\alpha(\text{min})$, 制备不同时间的超声辐射下的 BiOCl 样品; 然后固定超声时间 α , 改变 β , 制备不同醇水比下的 BiOCl 样品。根据参数 α 和 β , 所得的样品记为 $\alpha(\beta)\text{-BiOCl}$ 。

1.2 催化剂的表征

样品的比表面积在 ASAP2020 进行 N_2 -物理吸附测定, 测试前在 110 °C 下脱气 1 h, 然后在液氮温度下进行吸附-脱附, 结合 BET 方程计算样品的比表面积。样品的晶相和结晶度采用 Bruker-D8-Advance X 射线衍射仪对样品进行分析 ($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.154 \text{ nm}$)进行测试, 测试电压为 40 kV, 电流为 40 mA。利用 UV-2550 型(日本岛津)紫外-可见漫反射分光光度计测定样品的吸收光谱, 用 BaSO_4 作为参比, 扫描范围为 200~800 nm。样品的傅里叶变换红外光谱在德国布鲁克公司 ALPHA 型红外光谱仪上进行测试, 分辨率为 4 cm^{-1} 。样品的整体形貌采用 MLA650F 型扫描电子显微镜(SEM, 美国 FEL 公司)进行观察。光电流测试采用 CHI660D 电化学工作站进行分析, 以石墨电极、标准甘汞电极和样品作为对电极、参考电极和工作电极, 以 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸钠溶液作为电解液。工作电极的制备是将 0.01 g 催化剂分散到 0.1 mL 无水乙醇中, 超声分散 30 min, 然后取 20 μL 悬浮液滴在 FTO 玻璃上。采用 500 W 氙灯作为可见光源测试样品光电流。

1.3 催化剂的评价

BiOCl 的光催化性能通过紫外光降解苯酚溶液和模拟太阳光降解甲基橙溶液来评价。紫外光源选用 300 W 汞灯, 光催化反应器为南京胥江机电厂生产的 XPA 系列光催化反应器。将 0.03 g 催化剂分散在 50 mL 浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的苯酚溶液中, 于暗处磁力搅拌 40 min 以达催化剂与苯酚溶液的吸附-脱附平衡。然后打开光源进行照射, 每间隔 15 min 取

一次样(2~3 mL),样液经高速离心分离后,上层清液用 UV-6300 型紫外-可见分光光度测试苯酚溶液的吸光度,其最大吸收波长 $\lambda=268$ nm。模拟太阳光光源催化降解时,将 0.05 g 催化剂分散于 80 mL 甲基橙($20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)中,暗处磁力搅拌 40 min 以达到甲基橙溶液与催化剂的吸附-脱附平衡。通入循环水冷却,打开 500 W 氙灯光源后开始计时,每间隔 15 min 取一次样(2~3 mL),样液经高速离心分离后,上层清液采用同型号的紫外-可见分光光度计测试其吸光度,甲基橙最大吸收波长 $\lambda=460$ nm。通过测定吸光度的变化来计算苯酚溶液和甲基橙溶液的降解率。即降解率 $D=(C_0-C_t)/C_0 \times 100\%=(A_0-A_t)/A_0 \times 100\%$,式中 C_0 为初始溶液中目标物的浓度, C_t 为反应时间为 t 时目标物的浓度, A_0 为初始溶液的吸光度, A_t 为反应时间为 t 时溶液的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 XRD 和 BET 比表面积分析

图 1 为不同超声辐射时间和不同 $V_{\text{EG}}/V_{\text{H}_2\text{O}}$ 时合

成的 BiOCl 样品的 XRD 图。从图中可以看出,不同条件下制备的 BiOCl 具有大致相同的衍射峰。在衍射角 $2\theta=24.42^\circ, 26.1^\circ, 32.5^\circ, 33.6^\circ, 41.0^\circ, 46.8^\circ, 49.9^\circ, 54.3^\circ, 58.9^\circ$ 处出现了强的特征衍射峰,分别对应于六方晶系的 BiOCl (002), (011), (110), (012), (112), (020), (113), (121), (122) 晶面 (JCPDS No. 73-2060),空间群为 $P4/nmm$ 。从图 1(a)可知,在维持 $V_{\text{EG}}/V_{\text{H}_2\text{O}}=2/3$,改变超声辐射时间(0~75 min),样品表现出相似的衍射峰,表明超声辐射时间对 BiOCl 的晶相结构影响不大。图 1(b)为选取超声辐射时间为 60 min,改变反应溶剂 $V_{\text{EG}}/V_{\text{H}_2\text{O}}$ (0~3/2)合成的 BiOCl 样品衍射图。比较图 1(b)的衍射曲线可知,当溶剂中不加入 EG 时,BiOCl 在衍射角 $2\theta=33.6^\circ$ 处出现最强特征衍射峰,说明其具有较好的(012)晶面;随着溶剂中 EG 的含量增大,衍射角 $2\theta=33.6^\circ$ 处的特征衍射峰减弱,而衍射角 $2\theta=32.5^\circ$ 处的特征衍射峰增强。说明在水溶液的环境下,有益于(012)晶面的生长,而在 EG 溶液的环境下,有益于(110)晶面的生长。

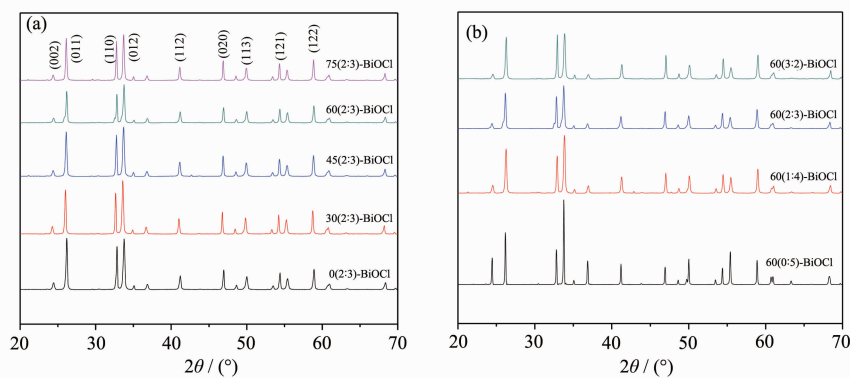


图 1 不同超声辐射时间(a)和不同 $V_{\text{EG}}/V_{\text{H}_2\text{O}}$ (b)合成的 BiOCl 样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the BiOCl samples prepared in different ultrason irradiation time(a) and with various ratios of EG and H_2O (b)

根据 Scherrer 公式 $L=0.89\lambda/(B\cos\theta)$ 选取 XRD 图中(012)晶面的衍射峰的半峰宽,计算各样品的晶粒尺寸,式中 L 为平均晶粒尺寸, λ 为 X 射线波长, B 为半峰宽, θ 为入射角。所得结果列于表 1。从表 1 中可见,超声辐射时间对 BiOCl 平均晶粒尺寸影响不是很大。但是 EG 的影响却很大,其中 60 (0:5)-BiOCl 的平均晶粒尺寸最大(67.85 nm),而 60 (1:4)-BiOCl 的平均晶粒尺寸仅为 37.49 nm,说明加入少量的 EG 有利于抑制 BiOCl 晶粒的长大。

对所制备的样品进行 N_2 -物理吸附测试,利用 BET 方程式计算各样品的比表面积,结果列于表 1。可以看出,EG 的浓度对样品的比表面积起决定性作用,少量 EG 的存在($V_{\text{EG}}/V_{\text{H}_2\text{O}}=1/4$)明显增大 BiOCl 的比表面积,且随着 EG 的浓度的增大,样品的比表面积单调递增;超声时间对比表面积的影响总体不是很大,随着超声时间的增加,比表面积表现出先增大后减少的趋势,在超声时间为 45 min 时,比表面积最大。

表 1 样品的比表面积和晶粒尺寸

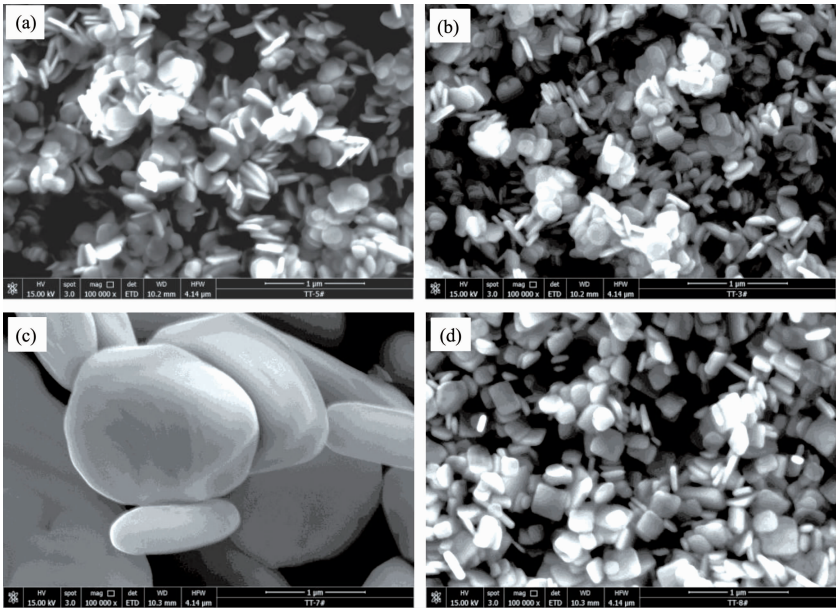
Table 1 Specific surface area and crystals size of the samples

Sample	Specific surface area / (m ² ·g ⁻¹)	Crystals size / nm
0(2:3)-BiOCl	8	33.78
30(2:3)-BiOCl	8	37.47
45(2:3)-BiOCl	9	32.83
60(2:3)-BiOCl	8	34.49
75(2:3)-BiOCl	8	38.54
60(0:5)-BiOCl	1	67.85
60(1:4)-BiOCl	5	37.49
60(3:2)-BiOCl	9	34.22

2.2 样品的扫描电镜(SEM)分析

图 2 为不同条件下制备的典型 BiOCl 样品的扫描电镜照片。(a)、(b)、(c)和(d)分别是 0(2:3)-BiOCl、60(2:3)-BiOCl、60(0:5)-BiOCl、60(1:4)-BiOCl 的 SEM 照片。从图 2(a)和图 2(b)可以看出,当溶剂 $V_{EG}/V_{H_2O}=2/3$ 时,所合成的 BiOCl 样品是由厚度为 25~30 nm 的片状粒子所组成,样品分散性较好,且超声辐射后样品的整体形貌并未发现明显变化。从图 2(c)中可

以看出,当溶剂中未添加 EG 时,制备的 BiOCl 为边角光滑谷粒状颗粒,颗粒直径明显大于其它添加了 EG 制备的样品,这是其比表面积小的原因所在,也和前面的 XRD 和 BET 测试结果相吻合。因此 EG 的存在可以抑制 BiOCl 晶体的长大,并提高其比表面积。图 2(d)表明,当 $V_{EG}/V_{H_2O}=1/4$,超声辐射时间为 60 min,制备的 60(1:4)-BiOCl 的整体形貌更规整,由大量分散均匀的纳米四方或长方体所组成。



(a) 0(2:3)-BiOCl; (b) 60(2:3)-BiOCl; (c) 60(0:5)-BiOCl; (d) 60(1:4)-BiOCl

图 2 不同超声辐射时间和不同 V_{EG}/V_{H_2O} 合成的 BiOCl 样品的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of BiOCl samples prepared in different ultrasonic irradiation time and with various ratios of EG and H₂O

2.3 红外光谱(FTIR)分析

利用红外光谱分析样品表面性质。图 3 为各样品的 FTIR 谱图。对比该图中所有样品的红外光谱图,可见当溶剂中未添加 EG 时,超声合成的 60(0:5)

-BiOCl 在 3 500 cm⁻¹ 附近仅出现一微弱吸收峰,而其它样品在此处对应的吸收峰更强。这个吸收峰为 BiOCl 表面羟基(-OH)的特征伸缩振动峰。可见当反应溶剂中存在 EG 时有利于丰富 BiOCl 的表面羟基

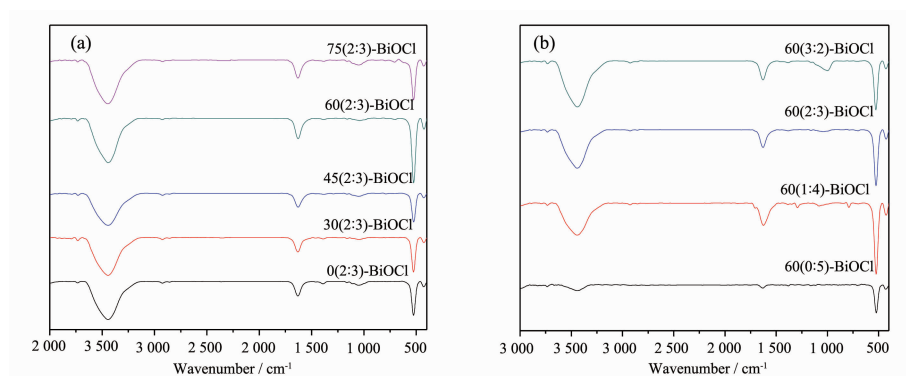


图3 不同超声辐射时间(a)和不同 V_{EG}/V_{H_2O} (b)合成的 BiOCl 样品的 FTIR 谱图

Fig.3 FTIR infrared spectra of the BiOCl samples prepared in different ultrasonic irradiation time(a) and various ratios of EG and H_2O (b)

数量。所有样品在 $1\,640\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰为吸附游离水的 H-O-H 弯曲振动峰;所有样品在 500 cm^{-1} 附近出现 Bi-O 特征吸收峰,且峰型较为尖锐。经比对可以发现,当固定 $V_{EG}/V_{H_2O}=2/3$,改变超声辐射时间时,超声时间延长,羟基(-OH)的特征吸收峰强度略有增强;而固定超声辐射时间为 60 min, V_{EG}/V_{H_2O} 越大,羟基(-OH)的特征吸收峰增强越明显。在光催化反应中,催化剂的表面羟基是羟基自由基($\cdot OH$)的重要来源,而羟基自由基是氧化降解有机分子的重要活性物质,由此可见,超声和添加乙二醇做溶剂是有利于提高 BiOCl 光催化活性的。比较在 500 cm^{-1} 附近出现的 Bi-O 特征吸收峰(图 3(a)),还可以看出,在相同溶剂的条件下,超声时间为 60min 制备的 BiOCl 的 Bi-O 特征吸收峰最强;图 3(b)则显示相同超声时间的条件下,溶剂 $V_{EG}/V_{H_2O}=1/4$ 所制备的 BiOCl 的 Bi-O 特征吸收峰最强,说明在此条件下,

生成的 Bi-O 键最强,这可能来自于 BiOCl 结晶度的提高。

2.4 紫外可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)分析

利用紫外-可见漫反射吸收光谱测试所制备样品对不同波长的光吸收情况。图 4 (a) 为固定 $V_{EG}/V_{H_2O}=2/3$ 的条件下,不同超声时间下制备的样品的吸收光谱。由该图可见,BiOCl 的吸收边在 365 nm 左右,超声辐射后,BiOCl 的整体吸收略有不同程度的加强,且 60(2:3)-BiOCl 在紫外区和可见光区的吸收最强,这可能得益于其特殊的形貌和晶面结构。

图 4 (b) 为固定超声辐射时间为 60 min,不同 V_{EG}/V_{H_2O} 下制备的样品的吸收光谱。以水为溶剂制备的 BiOCl 在可见光区几乎没什么吸收。在固定超声辐射时间为 60 min 的条件下,随着溶剂中 EG 浓度的增大,合成的 BiOCl 在可见光区的吸收逐渐增强。

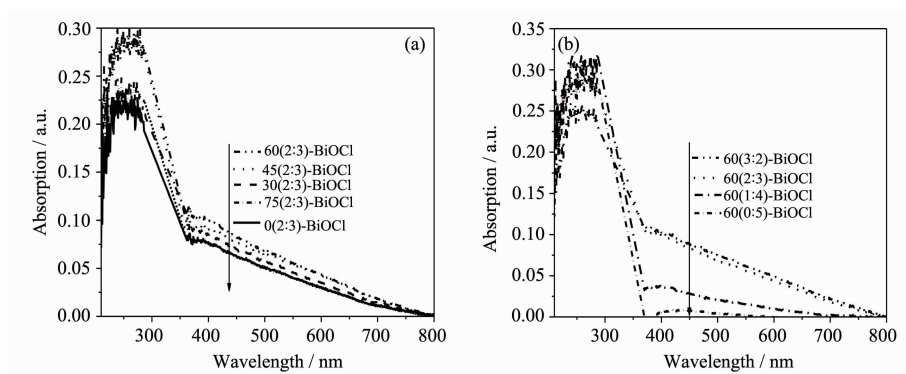


图4 不同超声辐照时间(a)和不同 V_{EG}/V_{H_2O} 比(b)合成的 BiOCl 样品的 UV-Vis DRS 谱图

Fig.4 UV-Vis spectra of the BiOCl samples prepared in different ultrason irradiation time(a) and with various ratios of EG and H_2O (b)

2.5 光电流分析

光电流可以间接的反映半导体材料在光照条件下,光生电子和空穴的复合情况,图 5 为典型样品的光电流测试 $I_{\text{ph}}-t$ 曲线。光照开始后光电流密度由 $I_{\text{ph(max)}}$ 快速衰减为 $I_{\text{ph(ss)}}$,其主要原因是由于光生电子-空穴对在催化剂界面发生的表面复合。因此,可用表观表面复合几率(SPR)表示光生电子和空穴在催化剂表面复合的情况^[22]:

$$\text{SPR} = (I_{\text{ph(max)}} - I_{\text{ph(ss)}}) / I_{\text{ph(max)}} \quad (1)$$

根据式(1)和 $I_{\text{ph}}-t$ 曲线得出的 $I_{\text{ph(ss)}}$ 及 $I_{\text{ph(max)}}$ 数据可以确定催化剂的表观复合几率,具体列于表 2。可以看出,在超声时间同为 60 min 的条件下,水热法制备的 BiOCl 的表观 SPR 是 25.9%,而 $V_{\text{EG}}/V_{\text{H}_2\text{O}}=1/4$ 时溶剂热法制备的 BiOCl 的表观 SPR 仅为 9.27%。因此,可以推测,与 60(0:5)-BiOCl 相比,60(1:4)-BiOCl 对迁移至催化剂表层的光生电子和空穴的有效利用率提

高了约 65%。同理,60(1:4)-BiOCl 对表层光生电子和空穴的有效利用率也高于 60(2:3)-BiOCl。

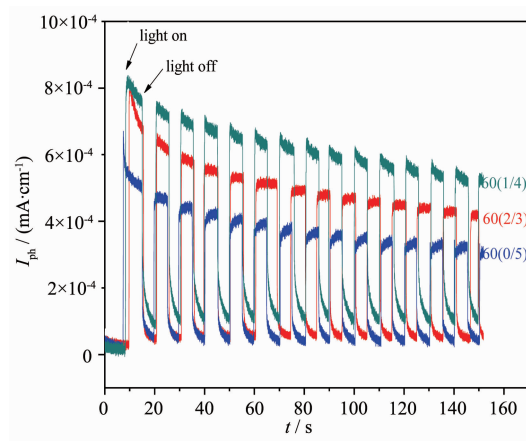


图 5 典型 BiOCl 光催化剂的暂态光电流密度响应
Fig.5 Transient photocurrent density responses of 60(0:5)-BiOCl, 60(1:4)-BiOCl and 60(2:3)-BiOCl

表 2 典型 BiOCl 的峰值光电流密度($I_{\text{ph(max)}}$), 暂态光电流密度($I_{\text{ph(ss)}}$)及载流子表面复合几率

Table 2 Values of peak photocurrent densities ($I_{\text{ph(max)}}$) and transient photocurrent densities ($I_{\text{ph(ss)}}$), and apparent surface-recombination probability of BiOCl

Sample	$I_{\text{ph(max)}} / (\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	$I_{\text{ph(ss)}} / (\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	SPR / %
60(0:5)-BiOCl	6.67×10^{-4}	4.94×10^{-4}	25.9
60(1:4)-BiOCl	8.31×10^{-4}	7.54×10^{-4}	9.27
60(2:3)-BiOCl	8.17×10^{-4}	6.69×10^{-4}	18.1

2.6 光催化性能测试

不同条件下制备的 BiOCl 的光催化性能首先通过降解苯酚来评价。图 6(a)为固定 $V_{\text{EG}}/V_{\text{H}_2\text{O}}=2/3$ 的条件下,不同超声辐射时间所制备的 BiOCl 在紫外光照射下苯酚的浓度 C/C_0 对光照时间的关系曲线。从图 6(c) 苯酚降解率的柱状图可以看出,紫外光照射 75 min 时,60 (2:3)-BiOCl 对苯酚的降解率达到 85.8 %。可见在固定 $V_{\text{EG}}/V_{\text{H}_2\text{O}}=2/3$ 的条件下,超声辐射 60 min 下合成的 BiOCl 光催化性能最好。图 6(b) 为固定超声辐射时间为 60 min,不同 $V_{\text{EG}}/V_{\text{H}_2\text{O}}$ 下制备的样品在紫外光照射下苯酚的浓度 C/C_0 对光照时间的关系曲线。图 6(c)表明,紫外光照射 75 min 时,60(0:5)-BiOCl 对苯酚的降解率为 51.4%,而 60(1:4)-BiOCl 基本上可以实现苯酚的完全降解,降解率接近 100%。溶剂 $V_{\text{EG}}/V_{\text{H}_2\text{O}}$ 的逐渐增大,BiOCl 对苯酚的降解率逐渐降低,可见醇水比对 BiOCl 的活性影响非常大。图 6(d)为 60(1:4)-BiOCl 对苯酚降解过

程中,苯酚的紫外可见吸收光谱变化图。

为了进一步比较声化学辅助溶剂热合成 BiOCl 的光催化性能,我们同时采用常规沉淀法制备了 BiOCl,并比较了两者在模拟太阳光(氙灯)下降解染料甲基橙的光催化性能。图 7(a)为 60(1:4)-BiOCl 和沉淀法制备的 BiOCl 在氙灯光照下,甲基橙的浓度 C/C_0 对光照时间的关系曲线。

该图表明,氙灯照射 90 min 时,沉淀法制备 BiOCl 对甲基橙的降解率约为 60%,而 60 (1:4)-BiOCl 对甲基橙的降解率高达 95%。图 7(b)为 60(1:4)-BiOCl 和沉淀法制备的 BiOCl 对甲基橙光催化降解的反应动力学模拟曲线,由图可求得 60 (1:4)-BiOCl 的反应速率常数(0.0317 min^{-1})为常规沉淀法制备 BiOCl 的速率常数(0.0095 min^{-1})的 3.3 倍。可见采用超声辅助溶剂热法合成的 BiOCl 能有效提高太阳光照下的光催化活性。

结合前面的表征,我们分析了 60(1:4)-BiOCl 表现出优异光催化性能的主要原因有以下几点:首先,

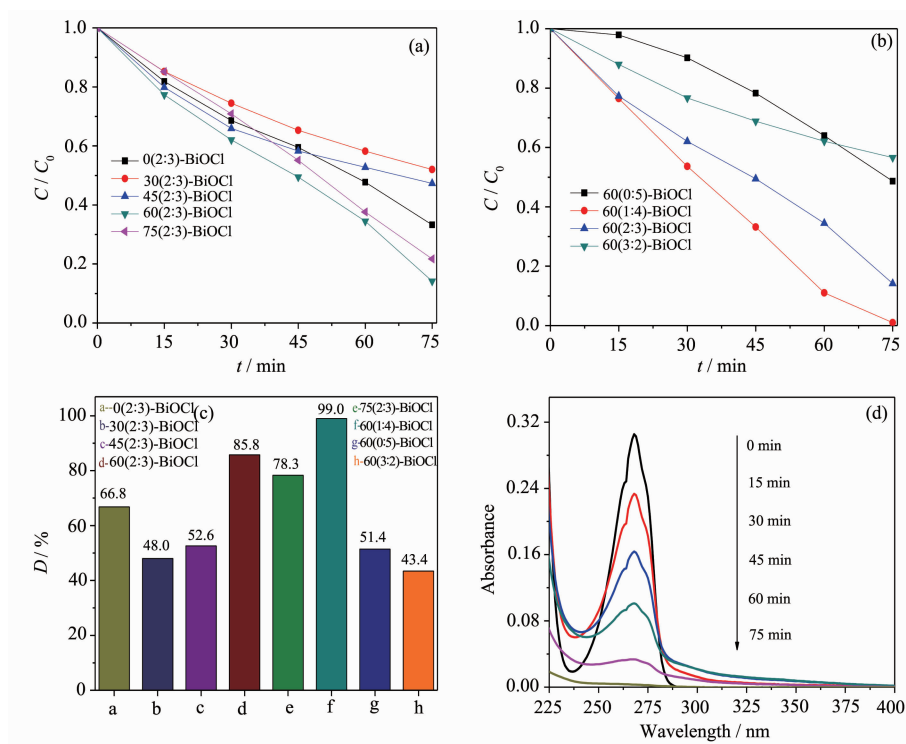


图6 不同条件制备的 BiOCl 在紫外光照射下降解苯酚光催化性能

Fig.6 UV-photocatalytic performance of BiOCl prepared under different condition in degradation of phenol: (a) BiOCl prepared in different ultrasound irradiation time ($V_{EG}/V_{H_2O}=2/3$); (b) BiOCl prepared with different ratios of EG and H_2O under ultrasound irradiation for 75 min; (c) Degradation rates of phenol over different BiOCl samples; (d) UV-Vis absorption spectra of phenol in different reaction time in the presence of 60(1:4)-BiOCl

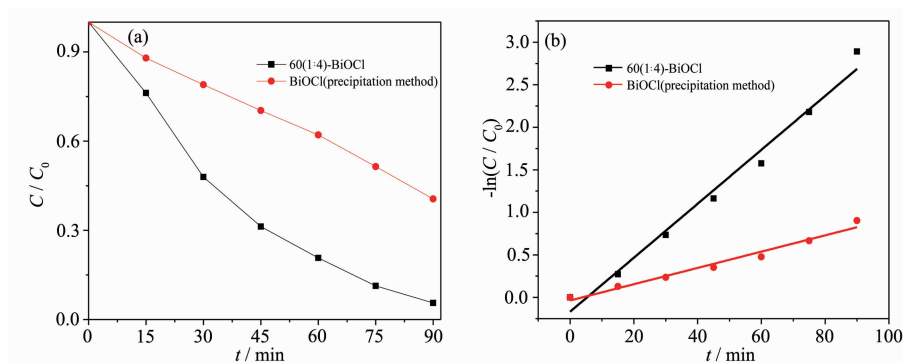


图7 氙灯照射下 60(1:4)-BiOCl 和 BiOCl(沉淀法)降解甲基橙光催化活性比较

Fig.7 Photocatalytic performance comparison of 60(1:4)-BiOCl and BiOCl (prepared by traditional precipitation method) in degradation of methyl orange (MO) under xenon lamp irradiation: (a) Degradation profiles of MO over the 60(1:4)-BiOCl and BiOCl (prepared by traditional precipitation method); (b) Reaction kinetics of degradation of the MO over the 60(1:4)-BiOCl and BiOCl (prepared by traditional precipitation method)

XRD 和比表面积测试表明,维持适当的 V_{EG}/V_{H_2O} 和超声辐射时间有利于增大催化剂的比表面积和缩小 BiOCl 平均晶粒粒径,这样光生电子迁移到催化剂表面所需的时间更短,也能够有效地抑制光生电子和空穴的复合;其次,FTIR 谱图表明,60(1:4)-BiOCl

具有丰富的表面羟基(-OH)以及较高的结晶度,有利于生成更多的活性物质,提高光催化效率;同时紫外可见吸收光谱测试表明,60(1:4)-BiOCl 在紫外可见光谱区具有较强的吸收;最后,光电流测试的 SPR 间接表明,60(1:4)-BiOCl 光生电子空穴对重组的几

率小,电子和空穴的寿命长,光生电子和空穴的有效利用率高。

3 结 论

通过声化学辅助溶剂热法合成了系列 BiOCl 光催化剂,系统考察了超声辐射时间和醇水比($V_{\text{EG}}/V_{\text{H}_2\text{O}}$)对 BiOCl 结构和光催化性能的影响。结果表明,当超声辐射时间为 60 min, $V_{\text{EG}}/V_{\text{H}_2\text{O}}=1/4$ 时合成的 60(1:4)-BiOCl 对苯酚和甲基橙表现出最佳的光催化活性。紫外光照射 75 min 时,对苯酚的降解率接近 100%;氙灯照射 90 min 时,对甲基橙的降解率达到 95%,为常规沉淀法制备的 BiOCl 活性的 3.3 倍。光催化活性的提高得益于声化学辅助溶剂热法合成的 BiOCl 具有丰富的表面羟基(-OH)、较小的晶粒尺寸、较大的比表面积以及较高的光生电子和空穴的分离效率。

参考文献:

- [1] Yu J G, Low J X, Xiao W, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**,**136**:8839-8842
- [2] ZHANG Qin(张琴), WANG Xiao-Feng(汪晓凤), DUAN Fang(段芳), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**, **31**:2151-2158
- [3] LI Ai-Chang(李爱昌), ZHU Ning-Ning(朱柠柠), LI Jing-Hong(李京红), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**,**31**:681-688
- [4] YU Chang-Lin(余长林), ZHOU Wan-Qin(周晚琴), Yu J C. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2011**,**27**:2033-2038
- [5] Peng H L, Chan C K, Meister S, et al. *Chem. Mater.*, **2008**, **21**:247-252
- [6] Shen K, Gondal M A, Al-Saadi A A, et al. *Res. Chem. Intermed.*, **2015**,**41**:2753-2766
- [7] Ye L Q, Zan L, Tian L H, et al. *Chem. Commun.*, **2011**,**47**: 6951-6953
- [8] Jiang J, Zhao K, Xiao X Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, **134**:4473-4476
- [9] Liu J Q, Hu J J, Ruan L, et al. *Chin. Sci. Bull.*, **2014**,**59**: 802-809
- [10] Zhang K, Liang J, Wang S, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2012**,**12**:793-803
- [11] Hu J J, Liu J Q, Ruan L L, et al. *Optoelectron. Lett.*, **2015**,**11**:5-9
- [12] Yang Y F, Zhou F, Zhan S, et al. *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **2015**:1-9
- [13] Tan C W, Zhu G Q, Hojamberdiev M, et al. *J. Cluster Sci.*, **2013**,**24**:1115-1126
- [14] Cheng H F, Huang B B, Qin X Y, et al. *Chem. Commun.*, **2012**,**48**:97-99
- [15] Nussbaum M, Shaham-Waldmann N, Paz Y. *J. Photochem. Photobiol. A*, **2014**,**290**:11-21
- [16] Weng S X, Hu J, Lu M L, et al. *Appl. Catal. B*, **2015**,**163**: 205-213
- [17] Jiang J, Zhang L Z, Li H, et al. *Nanoscale*, **2013**,**5**:10573-10581
- [18] YU Chang-Lin(余长林), CHEN Jian-Chai(陈建钊), CAO Fang-Fang(操芳芳), et al. *Chin. J. Catal.*(催化学报), **2013**,**34**:385-390
- [19] Yu C L, Yu J C, Chan M. *J. Solid State Chem.*, **2009**,**182**: 1061-1069
- [20] Yu C L, Yu J C. *Mater. Sci. Eng. B*, **2009**,**164**:16-22
- [21] Zhou W Q, Yu C L, Fan Q Z, et al. *Chin. J. Catal.*(催化学报), **2013**,**34**:1250-1255
- [22] Kong D S, Wei Y J, Li X X, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2014**,**161**:H144-H153