

$\text{BiOCl}_x\text{Br}_y\text{I}_z$ 复合催化剂的制备及其可见光催化降解甲基橙

郭茜亚, 宋金玲*, 王宝英, 朱学玲

内蒙古科技大学材料与冶金学院, 内蒙古 包头 014010

摘要 卤氧化铋由于具有特殊的层状结构和合适的禁带宽度而表现出了良好的可见光催化活性和稳定性, 改变 BiOX_3 中卤素的组成能调节禁带宽度, 优化光催化性能。采用混合溶剂热法制备了一系列 $\text{BiOCl}_x\text{Br}_y\text{I}_z$ ($x, y, z = 0.1, 0.2, 0.33, 0.6, 0.8$) 复合催化剂, 首先对其结构形貌和光学特性进行了表征, 然后在装有 400 nm 截止滤光片的 300 W 氙灯下光照 180 min 降解 15 mg/L 的甲基橙 (MO), 以此来考察其可见光催化性能。结果表明: $\text{BiOCl}_x\text{Br}_y\text{I}_z$ 复合催化剂的微观形貌呈现由纳米片组装而成的微米球结构; 与三种纯 BiOX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 相比, 复合催化剂对甲基橙的降解效率除 $\text{BiOCl}_{0.8}\text{Br}_{0.1}\text{I}_{0.1}$ 外均有所提高, 其中 $\text{BiOCl}_{0.33}\text{Br}_{0.33}\text{I}_{0.33}$ 的降解性能最好, 降解率可达 98.4%。这可能是由于 $\text{BiOCl}_{0.33}\text{Br}_{0.33}\text{I}_{0.33}$ 具有更合适的禁带宽度, 可以更好地利用可见光, 提高了光生载流子的分离和传输效率。

关键词 材料; $\text{BiOCl}_x\text{Br}_y\text{I}_z$ 复合催化剂; 甲基橙; 光催化; 溶剂热法

中图分类号 O643.36

文献标志码 A

doi: 10.3788/AOS202141.1116003

Preparation of $\text{BiOCl}_x\text{Br}_y\text{I}_z$ Composite Catalysts and Its Visible Light Catalytic Degradation of Methyl Orange

Guo Xiya, Song Jinling*, Wang Baoying, Zhu Xueling

School of Material and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou, Inner Mongolia 014010, China

Abstract Due to the special layered structure and appropriate band gap, BiOX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) shows good photocatalytic activity and stability in visible light. Changing the composition of halogen in BiOX_3 can adjust the band gap, thereby optimizing the photocatalytic performance. In this paper, a series of $\text{BiOCl}_x\text{Br}_y\text{I}_z$ ($x, y, z = 0.1, 0.2, 0.33, 0.6, \text{ or } 0.8$) composite catalysts were prepared by a mixed solvothermal method, and their structural morphologies and optical properties were characterized. Furthermore, the photocatalytic performance of these catalysts was investigated by degrading 15 mg/L methyl orange (MO) under a 300 W xenon lamp with a 400 nm cutoff filter for 180 min. The results show that $\text{BiOCl}_x\text{Br}_y\text{I}_z$ composite catalysts displayed a microsphere structure assembled by nanosheets and their degradation efficiencies towards MO were higher than those of pure BiOX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) except $\text{BiOCl}_{0.8}\text{Br}_{0.1}\text{I}_{0.1}$. Among the prepared $\text{BiOCl}_x\text{Br}_y\text{I}_z$ composite catalysts, $\text{BiOCl}_{0.33}\text{Br}_{0.33}\text{I}_{0.33}$ composite catalyst exhibits the best degradation performance, its degradation efficiency can reach 98.4%. The reason may be that the composite catalyst with a more suitable band gap can make better use of visible light and improve the separation and transmission efficiency of photogenerated carriers.

Key words materials; $\text{BiOCl}_x\text{Br}_y\text{I}_z$ composite catalysts; methyl orange; photocatalysis; solvothermal method

OCIS codes 160.6000; 160.4236; 160.4670

收稿日期: 2020-09-09; 修回日期: 2020-11-19; 录用日期: 2021-01-08

基金项目: 国家自然科学基金 (21407084)、内蒙古自然科学基金 (2019MS02023)、内蒙古科技大学优秀青年基金 (2018YQL01)

* E-mail: sjl2010004@imust.edu.cn

1 引言

社会的不断进步推动着化学工业的发展,各种各样的有色染料也在生活中起着重要作用,然而,染料生产过程中的废液会造成水体污染,而且染料多为难以降解的有机染料;因此,降解污水中有机污染物越来越为世界所关注。光催化技术以其能耗低、高效、绿色等优点在降解有机污染物方面发挥着不可替代的作用,因此,成本低、无污染、光催化活性高的光催化材料成为了人们的研究焦点^[1-2]。二氧化钛由于化学性质稳定、光催化活性高、价廉无毒等优点而被广泛应用于环境净化领域。但二氧化钛属于宽带隙半导体(禁带宽度为 3.2 eV),只能吸收紫外光,而紫外光激发产生的电子空穴易复合,从而降低了量子效率;故,寻求新型催化剂成为必然之选^[3-5]。近几年,铋系光催化材料逐渐成为研究热点,其中的卤氧化铋 BiOX(X=Cl, Br, I)具有良好的层状结构和适宜的禁带宽度,其晶体结构为四方 PbFCl 型,由[Bi₂O₂]²⁺层在双卤素原子层之间交错排列而成。BiOX 以其优异的光吸收能力以及对自生内电场诱导的光生电荷载流子的高效分离能力,在有机物的降解方面表现出高效的催化活性,成为一种极具潜力的光催化剂^[6-8]。单一的 BiOCl 因带隙较大(3.20 eV),只能吸收紫外光,对光的利用率低^[9],而 BiOBr、BiOI 虽然可以吸收可见光,但光生电子-空穴极易复合且比表面积小,对光的吸收率低,无法发挥出优异的光催化活性^[10-11]。通过多卤元素形成 BiOX 复合催化剂对 BiOX 进行改性,可以调节禁带宽度,优化单卤素或双卤素 BiOX 的光催化性能^[12-15]。为了进一步提高 BiOX 的可见光催化性能,本研究团队采用混合溶剂热法制备三种卤原子比例

不同的一系列 BiOX_x 复合催化剂(BiOCl_xBr_yI_z),并选用 15 mg/L 甲基橙为模拟污染物对复合催化剂的可见光催化性能进行评价和对比。

2 实验部分

2.1 药品和仪器

实验所需药品均为分析纯。NaCl、NaBr、NaI、乙二醇购于天津市北联精细化学品开发有限公司, Bi(NO₃)₃·5H₂O 和乳酸购于阿拉丁试剂网,无水乙醇购于天津市风船化学试剂科技有限公司。Quintix SQP 电子天平购于赛多利斯科学仪器(北京)有限公司,79-1 磁力加热搅拌器购于北京科伟永兴仪器有限公司,SB-5200 DTD 超声波清洗机购于宁波新芝生物科技股份有限公司,SDLA-B-1201 圣德利超纯水机购于重庆市奥凯龙医疗器械研究有限公司,101-3AB 电热鼓风干燥箱购于天津市泰斯特仪器有限公司。

2.2 实验过程

向烧杯 A 中加入准确量取的 40 mL 乙二醇,再加入一定量的乳酸,同时放入 6 mmol Bi(NO₃)₃·5H₂O,搅拌 30 min;同时,量取 20 mL 无水乙醇和 20 mL 去离子水,并将其倒入烧杯 B 中,并加入不同比例(见表 1)的 NaCl、NaBr、NaI·2H₂O(卤元素的总含量为 6 mmol),搅拌 30 min。将烧杯 B 中的溶液缓慢加入到烧杯 A 中,搅拌 30 min。将烧杯 A 中的溶液倒入反应釜中,在 120 °C 下反应 12 h。反应结束后,进行离心分离和洗涤,直至上清液的 pH 接近 7。最后将去掉上清液的沉淀放入烘箱中,在 80 °C 下烘干 12 h,得到的样品即为一系列 BiOX_x 复合催化剂(BiOCl_xBr_yI_z)。纯 BiOX(X=Cl, Br, I)样品的制备与上述制备条件相同。

表 1 BiOCl_xBr_yI_z 催化剂制备过程中 NaX 的用量表

Table 1 Dosage table of NaX in the preparation of BiOCl_xBr_yI_z catalysts

BiOCl _x Br _y I _z	Dosage of NaCl /g	Dosage of NaBr /g	Dosage of NaI·2H ₂ O /g
BiOCl _{0.1} Br _{0.1} I _{0.8}	0.0351	0.0617	0.8924
BiOCl _{0.1} Br _{0.8} I _{0.1}	0.0351	0.4939	0.1116
BiOCl _{0.2} Br _{0.2} I _{0.6}	0.0702	0.1235	0.6693
BiOCl _{0.2} Br _{0.6} I _{0.2}	0.0702	0.3704	0.2231
BiOCl _{0.33} Br _{0.33} I _{0.33}	0.1157	0.2037	0.3681
BiOCl _{0.6} Br _{0.2} I _{0.2}	0.2104	0.1235	0.2231
BiOCl _{0.8} Br _{0.1} I _{0.1}	0.2805	0.0617	0.1116

2.3 表征方法

采用 Bruker D8 ADVANCE 型 X 射线粉末衍射仪(XRD)对样品的结构进行表征,扫描速度为 4 (°)/min,扫描角度范围为 10°~80°。采用场发射

扫描电镜(SEM)及其附带的能谱仪(EDS)对样品的形貌、元素组成及分布进行表征。用 Escalab 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)检测样品的组成。采用 FEI Tecnai G20 型透射电子显微镜

(TEM)观察样品的内部结构及微观形貌。采用 U-3900 型固体紫外-可见漫反射光谱仪 (UV-Vis DRS) 和 F-4600 型荧光光谱仪 (PL) 对样品的吸光性能、禁带宽度以及光生电子-空穴复合率进行分析。采用比表面积分析仪 (ASAP) 在 80 °C 的氮气氛围下测量比表面积。

2.4 光催化性能测试

取 20 mg 制备的光催化剂粉末样品于烧瓶中, 然后加入 100 mL 质量浓度为 15 mg/L 的甲基橙 (MO) 模拟污染物, 进行磁力搅拌 (暗态吸附)。暗态吸附饱和后, 采用 PLX-SXE 300UV 型氙灯 (300 W, 配备 400 nm 滤片) 为模拟光源进行照射, 每隔一段时间取一定量样品转移到离心管中进行离心处理, 取上清液在紫外分光光度计下测定其吸光度值。根据朗伯-比尔定律考察、对比样品的可见光催化性能。降解率 $\eta = 1 - C/C_0 = 1 - A/A_0$, 其中: C 为污染物甲基橙的实时浓度, 对应于实时的吸光度值 A ; C_0 为污染物甲基橙的初始浓度, 对应于初始吸光度值 A_0 [16-17]。采用有机总碳 (TOC) 分析仪对有机碳的含量进行测试, 其中, 分析室内的气压为 1000 MPa, 燃烧室温度为 850 °C。

3 分析与讨论

3.1 结构及形貌分析

图 1 为卤原子比例不同的 $\text{BiOCl}_x\text{Br}_y\text{I}_z$ 复合催化剂和纯 BiOX ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 的 XRD 图。从图中可以看出, 所制备的纯 BiOX 的 XRD 均对应于各自的标准 pdf 卡片 (BiOCl : No. 73-2060, BiOBr : No. 09-0393, BiOI : No. 10-0445), 均属于四方晶系, 它们的 (102) 晶面衍射峰分别在 $2\theta = 33.4^\circ$ 、 $2\theta = 31.7^\circ$ 、 $2\theta = 29.7^\circ$ 处, 归于双卤原子层 [18], $2\theta = 32.5^\circ$ 、 $2\theta = 32.2^\circ$ 、 $2\theta = 31.7^\circ$ 处的衍射峰属于 $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ 层的 (110) 晶面。制备的 $\text{BiOCl}_x\text{Br}_y\text{I}_z$ 的 XRD 衍射图中均出现了 BiOCl 、 BiOBr 和 BiOI 的单相特征峰, 且当某种卤素含量的占比较大时, 该卤素对应的 BiOX 的特征衍射峰强度在复合物衍射峰中也偏大, 这说明本文合成的 $\text{BiOCl}_x\text{Br}_y\text{I}_z$ 为三种 BiOX 的复合物。另外, 随着 I 元素的比例增加, (110) 晶面衍射峰强度呈现变弱的趋势。在卤元素比例为 1:1:1 时, 除了 (110) 晶面的特征衍射峰强度减小外, 其他峰的强度也变得很弱, 这说明其结晶程度减弱, 层间结构变得疏松, 增加了活性位点 [19]。

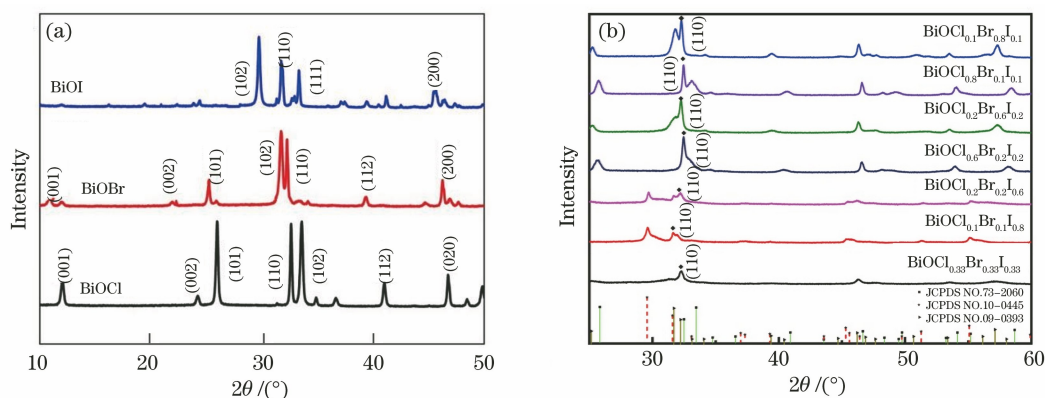


图 1 纯 BiOX 和 $\text{BiOCl}_x\text{Br}_y\text{I}_z$ 复合催化剂的 XRD 图。(a) 纯 BiOX ; (b) $\text{BiOCl}_x\text{Br}_y\text{I}_z$ 复合催化剂

Fig. 1 XRD patterns of pure BiOX and $\text{BiOCl}_x\text{Br}_y\text{I}_z$ composite catalysts. (a) Pure BiOX ; (b) $\text{BiOCl}_x\text{Br}_y\text{I}_z$ composite catalysts

图 2 所示为样品 $\text{BiOCl}_{0.33}\text{Br}_{0.33}\text{I}_{0.33}$ 的 SEM 图像。从图 2(a) 中可以看出, $\text{BiOCl}_{0.33}\text{Br}_{0.33}\text{I}_{0.33}$ 的微

观形貌是由片状结构组装而成的微球, 其分散得比较均匀, 微球直径在 0.9~1.2 μm 之间。由图 2(b)

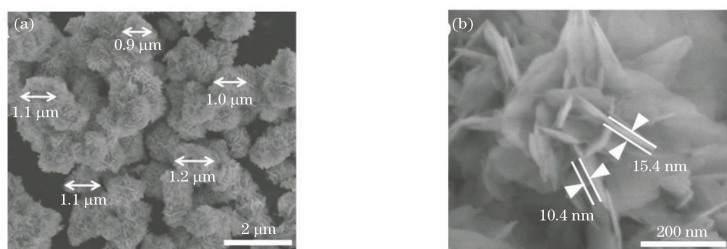


图 2 $\text{BiOCl}_{0.33}\text{Br}_{0.33}\text{I}_{0.33}$ 复合催化剂的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of $\text{BiOCl}_{0.33}\text{Br}_{0.33}\text{I}_{0.33}$ composite catalyst

可以看出微球中片状结构的厚度在 10~16 nm 之间。这种片状结构更有利于光生载流子的分离和迁移,而且片层之间形成的孔道有利于对有机染料的吸附,这两方面都有利于光催化效率的提高。

图 3 为 $\text{BiOCl}_{0.33}\text{Br}_{0.33}\text{I}_{0.33}$ 催化剂的 EDS 谱图

和 mapping 图。由图 3(b)可知该样品由 Bi、O、Cl、Br、I 五种元素组成。图 3(c)~(h)分别为总元素的 mapping 图以及 Bi、O、Cl、Br、I 五种元素的 mapping 图,五种元素在 $\text{BiOCl}_{0.33}\text{Br}_{0.33}\text{I}_{0.33}$ 复合催化剂微球中均匀分布,具体的元素比例见表 2。

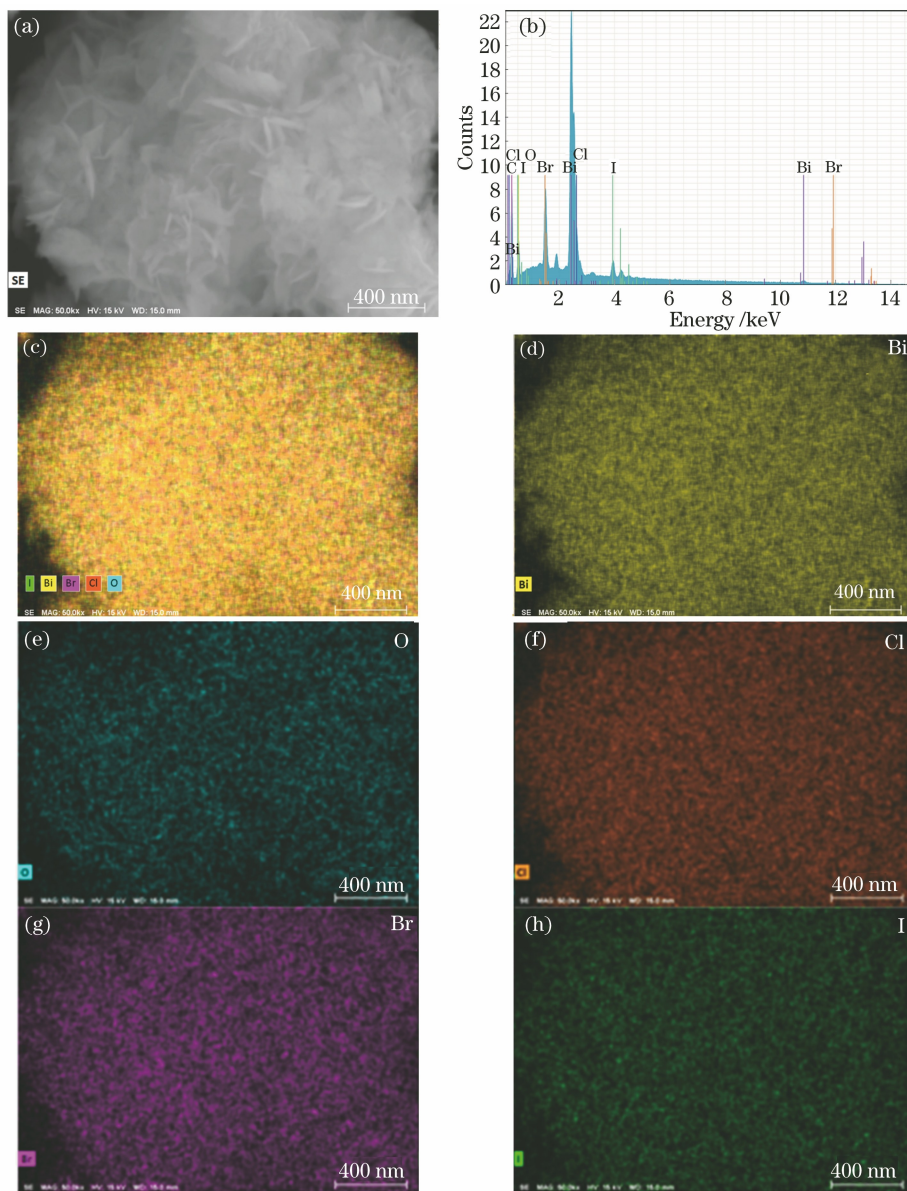


图 3 $\text{BiOCl}_{0.33}\text{Br}_{0.33}\text{I}_{0.33}$ 催化剂的 EDS 谱图和 mapping 图。(a) SEM 图;(b) EDS 谱图;(c)~(h) mapping 图
Fig. 3 EDS spectrum and mapping images of $\text{BiOCl}_{0.33}\text{Br}_{0.33}\text{I}_{0.33}$ catalyst. (a) SEM image; (b) EDS spectrum;

(c)~(h) mapping images

表 2 $\text{BiOCl}_{0.33}\text{Br}_{0.33}\text{I}_{0.33}$ 复合催化剂中各元素的 EDS 分析结果

Table 2 EDS analysis of each element in $\text{BiOCl}_{0.33}\text{Br}_{0.33}\text{I}_{0.33}$ composite catalyst

Element	Bi	C	Br	I	O	Cl
Mass fraction / %	61.57	10.07	9.71	9.13	4.83	4.68
Atomic fraction / %	16.73	47.62	6.90	4.09	17.15	7.50

图 4 是 $\text{BiOCl}_{0.33}\text{Br}_{0.33}\text{I}_{0.33}$ 催化剂的 TEM 图。由低倍 TEM 图可知, $\text{BiOCl}_{0.33}\text{Br}_{0.33}\text{I}_{0.33}$ 呈很明显的片状颗粒, 这与 SEM 的观察结果相吻合。在片层外并没有观察到分散着的 $\text{BiOCl}_{0.33}\text{Br}_{0.33}\text{I}_{0.33}$ 纳米片, 说明形成的花状微球很稳定。在放大到 800

万倍的 HRTEM 图中可以测得 $\text{BiOCl}_{0.33}\text{Br}_{0.33}\text{I}_{0.33}$ 的晶格条纹间距为 0.274 nm, 对应于 BiOCl 的 (110) 晶面, 与 XRD 的衍射峰位置相对应。以上进一步说明了 $\text{BiOCl}_{0.33}\text{Br}_{0.33}\text{I}_{0.33}$ 催化剂为三种 BiOX 的复合物。

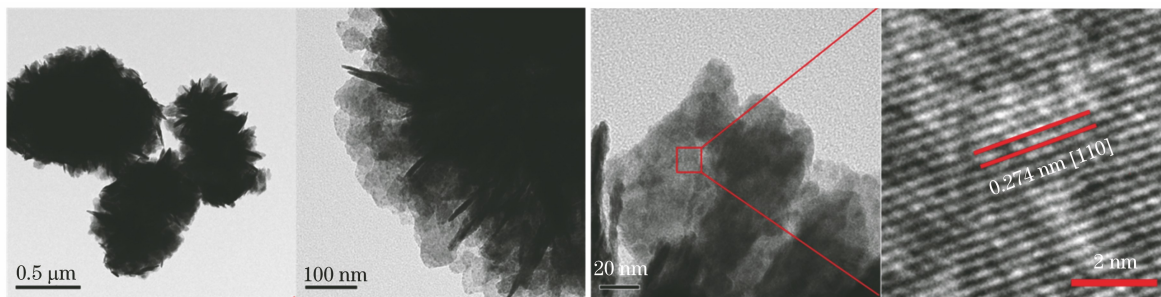


图 4 $\text{BiOCl}_{0.33}\text{Br}_{0.33}\text{I}_{0.33}$ 催化剂的 TEM 图

Fig. 4 TEM images of $\text{BiOCl}_{0.33}\text{Br}_{0.33}\text{I}_{0.33}$ catalyst

图 5 为 $\text{BiOCl}_{0.33}\text{Br}_{0.33}\text{I}_{0.33}$ 催化剂的 XPS 谱图。图 5(a) 为全谱扫描图, 可以看出, 样品由 Bi、O、Cl、Br、I 五种元素组成, 与 EDS 表征结果一致。图 5(b) 中有两个很强的峰, 其结合能分别为 159.5 eV 和 164.8 eV, 分别对应 $\text{Bi } 4f_{7/2}$ 和 $\text{Bi } 4f_{5/2}$ 的内层电子。由此可以推测 $\text{BiOCl}_{0.33}\text{Br}_{0.33}\text{I}_{0.33}$ 复合催化剂中的 Bi 为 +3 价, 即为 Bi^{3+} 。图 5(c) 为 $\text{BiOCl}_{0.33}\text{Br}_{0.33}\text{I}_{0.33}$ 的 O 1s 能谱图, 两个结合能分别位于 530.4 eV 和 531.9 eV 处, 分别对应

$[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ 层内的 Bi—O 键和样品表面结合水的 H—O 键。图 5(d) 为 Cl 2p 的能谱图, 两个峰对应的电子结合能分别为 198.1 eV 和 199.8 eV, 对应为 $\text{Cl } 2p_{3/2}$ 和 $\text{Cl } 2p_{1/2}$, 说明 Cl 的当前价态为 -1 价。图 5(e) 为 Br 3d 的能谱图, 在 68.4 eV 和 69.2 eV 处的特征峰归于 $\text{Br } 3d_{5/2}$ 和 $\text{Br } 3d_{3/2}$, 同样说明 Br 为 -1 价。图 5(f) 为 I 3d 的能谱图, 618.4 eV 和 630.1 eV 处的两个强峰位置与 $\text{I } 3d_{5/2}$ 和 $\text{I } 3d_{3/2}$ 分别对应, 表明元素 I 的价态也是一 1 价。

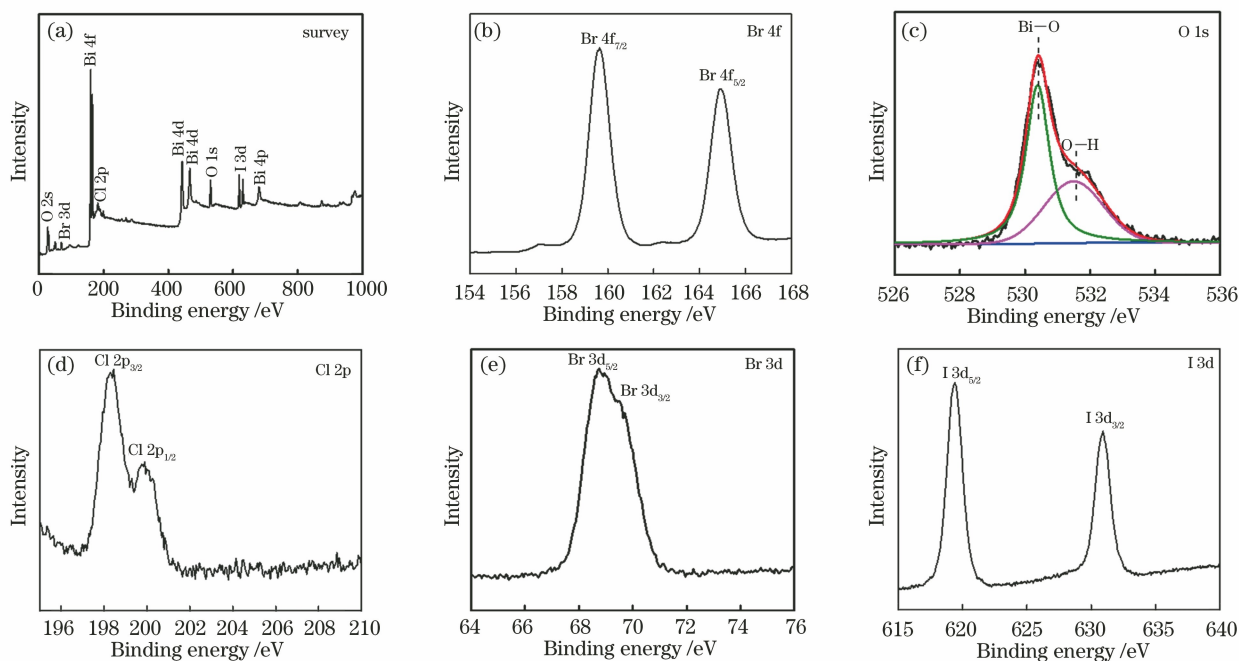


图 5 $\text{BiOCl}_{0.33}\text{Br}_{0.33}\text{I}_{0.33}$ 复合催化剂的 XPS 能谱图。(a) 全谱图; (b) Bi 4f; (c) O 1s; (d) Cl 2p; (e) Br 3d; (f) I 3d

Fig. 5 XPS spectra of $\text{BiOCl}_{0.33}\text{Br}_{0.33}\text{I}_{0.33}$ composite catalyst. (a) Survey spectrum; (b) Bi 4f; (c) O 1s; (d) Cl 2p; (e) Br 3d; (f) I 3d

3.2 光学性能表征

图 6 各为样品的紫外-可见光漫反射光谱。从图中可以看出,所有样品的光吸收边均在可见光范围内,且随着卤元素的原子序数变大,样品的吸收边发生红移, $\text{BiOCl}_{0.33}\text{Br}_{0.33}\text{I}_{0.33}$ 的吸收边带处于 7 种 $\text{BiOCl}_x\text{Br}_y\text{I}_z$ 复合催化剂的中间。半导体光催化剂的禁带宽度对其光催化活性有重要影响。根据漫反射的吸收边带和半导体的禁带宽度^[20],以 $(ah\nu)^{1/2}$ 为纵轴、以 $h\nu$ 为横轴作图可以得到样品的禁带宽度,结果如图 6 插图和表 3 所示(α 为吸收常数, h 为普朗克常数, n 为光频率)。

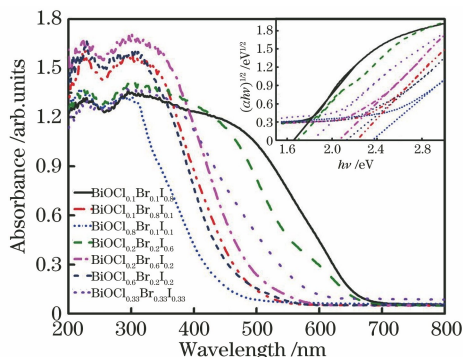


图 6 $\text{BiOCl}_x\text{Br}_y\text{I}_z$ 复合催化剂的紫外-可见光漫反射光谱图以及 $(ah\nu)^{1/2}-h\nu$ 图(内图)

Fig. 6 UV-Vis diffuse reflectance spectra and $(ah\nu)^{1/2}-h\nu$ diagrams (inside) of $\text{BiOCl}_x\text{Br}_y\text{I}_z$ composite catalysts

表 3 $\text{BiOCl}_x\text{Br}_y\text{I}_z$ 复合催化剂的禁带宽度、降解率与动力学常数

Table 3 Band gaps, degradation efficiencies and kinetic constants of $\text{BiOCl}_x\text{Br}_y\text{I}_z$ composite catalysts

$\text{BiOCl}_x\text{Br}_y\text{I}_z$	Band gap E_g/eV	Degradation efficiency $\eta/\%$	Kinetic constant $k / (10^{-2} \text{ min}^{-1})$
$\text{BiOCl}_{0.33}\text{Br}_{0.33}\text{I}_{0.33}$	1.83	98.4	2.160
$\text{BiOCl}_{0.2}\text{Br}_{0.6}\text{I}_{0.2}$	2.06	96.2	1.820
$\text{BiOCl}_{0.2}\text{Br}_{0.2}\text{I}_{0.6}$	1.70	90.5	1.310
$\text{BiOCl}_{0.1}\text{Br}_{0.1}\text{I}_{0.8}$	1.65	82.0	0.931
$\text{BiOCl}_{0.6}\text{Br}_{0.2}\text{I}_{0.2}$	2.13	70.1	0.654
$\text{BiOCl}_{0.8}\text{Br}_{0.1}\text{I}_{0.1}$	2.36	43.0	0.318

图 7 为各样品的荧光光谱图。半导体材料的光催化过程包括光激发、光生载流子分离和传输,分离的载流子与吸附在半导体表面的污染物发生氧化还原反应。荧光发射光谱可以反映光生载流子的复合效率。在一定波长下激发时,发射光的强度越大,光生载流子的复合效率越高,分离效率越低。通过分析图 7 的荧光光谱可知,各样品发射光的强度由强到弱的顺序为 $\text{BiOCl}_{0.8}\text{Br}_{0.1}\text{I}_{0.1}$ 、 $\text{BiOCl}_{0.1}\text{Br}_{0.8}\text{I}_{0.1}$ 、

$\text{BiOCl}_{0.6}\text{Br}_{0.2}\text{I}_{0.2}$ 、 $\text{BiOCl}_{0.2}\text{Br}_{0.6}\text{I}_{0.2}$ 、 $\text{BiOCl}_{0.33}\text{Br}_{0.33}\text{I}_{0.33}$ 、 $\text{BiOCl}_{0.2}\text{Br}_{0.2}\text{I}_{0.6}$ 、 $\text{BiOCl}_{0.1}\text{Br}_{0.1}\text{I}_{0.8}$ 。对比各样品发射光的强度可知 $\text{BiOCl}_{0.33}\text{Br}_{0.33}\text{I}_{0.33}$ 发射光的强度比较弱,说明其光生载流子的分离效率较高。

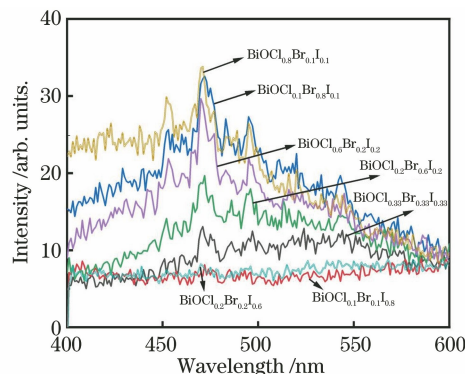


图 7 $\text{BiOCl}_x\text{Br}_y\text{I}_z$ 复合催化剂的荧光光谱图

Fig. 7 PL spectra of $\text{BiOCl}_x\text{Br}_y\text{I}_z$ composite catalysts

3.3 光催化性能测试

图 8 为三种纯 BiOX 和卤原子比例不同的 $\text{BiOCl}_x\text{Br}_y\text{I}_z$ 复合催化剂降解 15 mg/L MO 的效率图。首先,在暗态下搅拌 30 min 达到吸附-脱附平衡,然后打开模拟光源,在模拟光源(氙灯, $\lambda \geq 400 \text{ nm}$)下进行光催化反应。光照 180 min 后, $\text{BiOCl}_{0.1}\text{Br}_{0.8}\text{I}_{0.1}$ 、 $\text{BiOCl}_{0.8}\text{Br}_{0.1}\text{I}_{0.1}$ 、 $\text{BiOCl}_{0.2}\text{Br}_{0.6}\text{I}_{0.2}$ 、 $\text{BiOCl}_{0.6}\text{Br}_{0.2}\text{I}_{0.2}$ 、 $\text{BiOCl}_{0.2}\text{Br}_{0.2}\text{I}_{0.6}$ 、 $\text{BiOCl}_{0.1}\text{Br}_{0.1}\text{I}_{0.8}$ 、 $\text{BiOCl}_{0.33}\text{Br}_{0.33}\text{I}_{0.33}$ 的降解率 $(1 - C/C_0)$ 分别为 87.8%、43.0%、96.2%、70.1%、90.5%、82.0%、98.4%,其中 $\text{BiOCl}_{0.33}\text{Br}_{0.33}\text{I}_{0.33}$ 的光催化率最高,在 120 min 时就几乎将 MO 全部降解,在 180 min 时的降解率为 98.4%。

根据式 $\ln(C_0/C) = kt$ 可以计算得到 $\text{BiOCl}_x\text{Br}_y\text{I}_z$ 复合催化剂降解 MO 的反应速率常

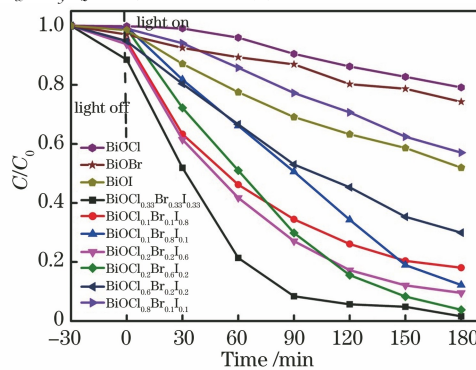


图 8 纯 BiOX 和 $\text{BiOCl}_x\text{Br}_y\text{I}_z$ 复合催化剂降解 15 mg/L MO 的效率图

Fig. 8 Efficiency graphs of $\text{BiOCl}_x\text{Br}_y\text{I}_z$ composite catalysts and pure BiOX degrading 15 mg/L MO

数。 C_0 、 C 分别为染料在 0(达到吸脱附平衡)和 t 时刻的浓度, k 为准一级速率常数(又称动力学常数,见表 3)。图 9 所示为 $\text{BiOCl}_x\text{Br}_y\text{I}_z$ 复合催化剂降解 MO 的反应动力学图。对比 7 种催化剂的一级速率常数可知 $\text{BiOCl}_{0.33}\text{Br}_{0.33}\text{I}_{0.33}$ 复合催化剂的速率常数最大,其值为 0.0216 min^{-1} ,说明 $\text{BiOCl}_{0.33}\text{Br}_{0.33}\text{I}_{0.33}$ 在这 7 种催化剂中的光催化活性最高,与降解曲线的结果一致。

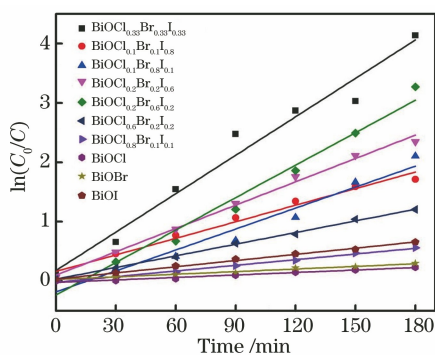


图 9 $\text{BiOCl}_x\text{Br}_y\text{I}_z$ 复合催化剂降解 15 mg/L MO 的反应动力学图

Fig. 9 Reaction kinetics diagrams of $\text{BiOCl}_x\text{Br}_y\text{I}_z$ composite catalysts degrading 15 mg/L MO

为了评价 $\text{BiOCl}_{0.33}\text{Br}_{0.33}\text{I}_{0.33}$ 的稳定性,本文通过四次循环实验研究了其对 15 mg/L MO 的降解率,结果发现,降解率可保持在 89.2% 以上。降解率的下降可能是循环使用过程中催化剂的损失或清洗不充分导致的。另外,有机模拟污染物的降解程

度可以通过测定总有机碳的含量进行定量分析,而总有机碳含量通常可用不可吹扫的有机碳(NPOC)含量表示。在 15 mg/L MO 原始溶液中,NPOC 的质量浓度为 10.77 mg/L;经 $\text{BiOCl}_{0.33}\text{Br}_{0.33}\text{I}_{0.33}$ 催化剂降解后,MO 溶液中 NPOC 的质量浓度为 7.01 mg/L。此结果说明 MO 在降解过程中大部分被分解为有机小分子,并没有完全矿化为 CO_2 和 H_2O 。

催化剂对样品的吸附是污染物发生降解的必经之路,从图 8 所示的暗态吸附过程可以看出各样品对 MO 的吸附性能有较大差别。在同样的实验条件下,吸附剂对吸附质的吸附性能一方面与吸附剂的表面积有关,另一方面与吸附剂、吸附质之间的作用强弱有关。选取 3 个代表性样品对其比表面积进行测试, $\text{BiOCl}_{0.2}\text{Br}_{0.2}\text{I}_{0.6}$ 与 $\text{BiOCl}_{0.33}\text{Br}_{0.33}\text{I}_{0.33}$ 的比表面积分别为 $38.0979 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $37.181 \text{ m}^2/\text{g}$,而 $\text{BiOCl}_{0.8}\text{Br}_{0.1}\text{I}_{0.1}$ 的比表面积为 $22.3926 \text{ m}^2/\text{g}$ 。Cl、Br、I 的电负性分别为 3.16、2.96、2.66,强度逐渐降低;因此,吸附剂中的 I 含量越高,其电负性就相对越弱,即与带负电的 MO 吸附质的作用就越弱。两方面综合作用的结果导致 3 种吸附剂对 MO 的吸附性能从大到小的顺序为 $\text{BiOCl}_{0.33}\text{Br}_{0.33}\text{I}_{0.33}$ 、 $\text{BiOCl}_{0.2}\text{Br}_{0.2}\text{I}_{0.6}$ 、 $\text{BiOCl}_{0.8}\text{Br}_{0.1}\text{I}_{0.1}$ 。

为了进一步考察 $\text{BiOCl}_{0.33}\text{Br}_{0.33}\text{I}_{0.33}$ 催化剂的光催化性能,本文将其与近期报道的 BiOX_3 催化剂(表 4)的光催化性能进行对比,可以发现,

表 4 不同 BiOX_3 催化剂的光催化活性

Table 4 Photocatalytic activity of different BiOX_3 catalysts

Catalyst and its mass	Contaminant and its mass concentration	Light source	Degradation efficiency	$\alpha_{\text{TOF}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	Ref.
BiOI (0.100 g)	MO ($10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	500 W Xe lamp ($\lambda > 420 \text{ nm}$)	360(95)	0.006	[11]
$\text{BiOCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ (0.050 g)	MO ($20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	300 W Xe lamp ($\lambda > 400 \text{ nm}$)	70(100)	0.022	[12]
$\text{BiOBr}_{0.4}\text{I}_{0.6}$ (1.000 g)	MO ($20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	500 W Xe lamp ($\lambda > 400 \text{ nm}$)	90(92.6)	0.021	[13]
$\text{BiOCl}_{0.75}\text{I}_{0.25}$ (0.200 g)	MO ($20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	500 W Xe lamp ($\lambda > 420 \text{ nm}$)	50(100)	0.020	[15]
$\text{BiOCl}_{0.5}\text{I}_{0.5}$ (0.020 g)	MO ($15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	300 W Xe lamp ($\lambda > 400 \text{ nm}$)	180(83.0)	0.035	[21]
$\text{Er}^{3+}\text{-Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ (0.04 g)	MO ($10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	5 W LED lamp	90(70)	0.0077	[22]
$\text{BiOCl}_{0.33}\text{Br}_{0.33}\text{I}_{0.33}$ (0.020 g)	MO ($15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	300 W Xe lamp ($\lambda > 400 \text{ nm}$)	180(98.4)	0.041	This work

Note: $\alpha_{\text{TOF}} = \frac{CV\eta}{mt} \times 100\%$, where C represents the original concentration of the simulated pollutant methyl orange, V represents the volume of the methyl orange solution, η represents the degradation efficiency of the methyl orange by the catalyst, m represents the quality of the catalyst, and t represents the duration of light.

$\text{BiOCl}_{0.33}\text{Br}_{0.33}\text{I}_{0.33}$ 的转化频率优于近期报道的类似催化体系。这可能有三方面的原因:1)该催化剂具有合适的禁带宽度,可更好地利用可见光;2)该催化剂具有较好的光生载流子分离效率,可以提供更多的活性物质与 MO 发生氧化还原反应;3)该催化剂对 MO 具有较好的吸附性能。

4 结 论

本文通过混合溶剂热法成功制备了一系列 $\text{BiOCl}_x\text{Br}_y\text{I}_z$ 复合催化剂,该催化剂呈现由片状结构组装而成的微球形貌。通过在 300 W 氙灯下降解 15 mg/L MO 来评价复合催化剂的光催化性能,结果显示,在所有制备的样品中, $\text{BiOCl}_{0.33}\text{Br}_{0.33}\text{I}_{0.33}$ 复合催化剂的光催化性能最好,对 MO 的降解率在 180 min 内达到 98.4%,其准一级动力学常数为 0.0216 min^{-1} ,优于近期报道的类似催化剂。该结果有望为可见光催化剂的改性研究以及其在污染物降解领域的应用提供实验及理论依据。

参 考 文 献

- [1] He G F, Zhang Q, Wang J, et al. Application research progress of the semiconductor photocatalysts [J]. Shanxi Chemical Industry, 2016, 36(1): 41-43. 贺国锋, 张倩, 王娟, 等. 半导体光催化剂的研究进展[J]. 山西化工, 2016, 36(1): 41-43.
- [2] Wang L Z, Gao Z H, Zhang H L, et al. Research progress in photocatalytic degradation of organic pollutants [J]. Journal of Hubei Minzu University (Natural Science Edition), 2019, 37(1): 30-33, 44. 王联芝, 高振华, 张华林, 等. 可见光催化降解有机污染物研究进展[J]. 湖北民族学院学报(自然科学版), 2019, 37(1): 30-33, 44.
- [3] Lu J L, Huang T, Xiao R S, et al. Micro/nanostructure TiO_2 fabricated by femtosecond laser combined with chemical oxidation and its photocatalytic performance [J]. Chinese Journal of Lasers, 2016, 43(7): 0713001. 卢金龙, 黄婷, 肖荣诗, 等. 微纳米结构 TiO_2 的飞秒激光结合化学氧化复合制备及其光催化性能[J]. 中国激光, 2016, 43(7): 0713001.
- [4] Zeng F J, Tan Y Q, Yu Y S, et al. Electronic structure and optical property of Ag-Ce Co-doped anatase TiO_2 [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2017, 54(7): 071601. 曾凡菊, 谭永前, 余幼胜, 等. Ag-Ce 共掺杂锐钛矿型 TiO_2 的电子结构与光学性质[J]. 激光与光电子学进展, 2017, 54(7): 071601.
- [5] Zeng F J, Tan Y Q, Liang D M, et al. Study on first-principle of Ce/S Co-doped anatase TiO_2 [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2016, 53(6): 061601. 曾凡菊, 谭永前, 梁冬梅, 等. Ce/S 共掺杂锐钛矿型 TiO_2 的第一性原理研究[J]. 激光与光电子学进展, 2016, 53(6): 061601.
- [6] Wei P Y, Yang Q L, Guo L, et al. Bismuth oxyhalide compounds as photocatalysts [J]. Progress in Chemistry, 2009, 21(9): 1734-1741. 魏平玉, 杨青林, 郭林, 等. 卤氧化铋化合物光催化剂[J]. 化学进展, 2009, 21(9): 1734-1741.
- [7] Wang Y Q, Qu M, Feng H W, et al. Research progress in bismuth oxyhalide compounds photocatalysts [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2014, 33(3): 660-667. 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.
- [8] Feng Y C, Li L, Li J W, et al. Synthesis of mesoporous BiOBr 3D microspheres and their photodecomposition for toluene [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 192(2): 538-544.
- [9] Wang J, Wu S S, Ma B K, et al. Synthesis and photocatalytic properties of spherical BiOCl nanoparticles [J]. Materials Review, 2014, 28(22): 21-23. 王军, 伍水生, 马博凯, 等. 球状纳米 BiOCl 光催化剂的合成和光催化性能研究[J]. 材料导报, 2014, 28(22): 21-23.
- [10] Li H P, Liu J Y, Hu T X, et al. Synthesis of belt-like BiOBr hierarchical nanostructure with high photocatalytic performance [J]. Materials Research Bulletin, 2016, 77: 171-177.
- [11] Zhang X, Ai Z H, Jia F L, et al. Generalized one-pot synthesis, characterization, and photocatalytic activity of hierarchical BiOX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) nanoplate microspheres [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(3): 747-753.
- [12] Yang J, Liang Y J, Li K, et al. Design of 3D flowerlike $\text{BiOCl}_x\text{Br}_{1-x}$ nanostructure with high surface area for visible light photocatalytic activities [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 725: 1144-1157.
- [13] Hong J H, He J N, Hu P, et al. Preparation of nanosheet-like $\text{BiOBr}_x\text{I}_{1-x}$ and its photocatalytic degradation of methyl orange under visible light [J]. Safety and Environmental Engineering, 2019, 26(1): 1-6. 洪建和, 何家宁, 胡鹏, 等. 纳米片层状 $\text{BiOBr}_x\text{I}_{1-x}$ 的制备及可见光降解甲基橙研究[J]. 安全与环境工程, 2019, 26(1): 1-6.

- [14] Zhang J Q, Zhang X F, Ma C, et al. Preparation and photocatalytic properties of BiOX and BiOCl_xBr_yI_{1-x-y} [J]. Journal of Dalian Polytechnic University, 2018, 37(4): 274-278.
张家琦, 张秀芳, 马春, 等. BiOX 及 BiOCl_xBr_yI_{1-x-y} 的制备及光催化性能 [J]. 大连工业大学学报, 2018, 37(4): 274-278.
- [15] Zhang Y Y, Sun X G, Yang G Z, et al. Preparation and characterization of bifunctional BiOCl_xI_y solid solutions with excellent adsorption and photocatalytic abilities for removal of organic dyes [J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2016, 41: 193-199.
- [16] Aghdam S M, Haghighi M, Allahyari S, et al. Precipitation dispersion of various ratios of BiOI/BiOCl nanocomposite over g-C₃N₄ for promoted visible light nanophotocatalyst used in removal of acid orange 7 from water [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A, 2017, 338: 201-212.
- [17] Bao Y, Zhou M Y, Zou J H, et al. Performance and mechanism study of visible light-driven C₃N₄/BiOBr composite photocatalyst [J]. Environmental Science, 2017, 38(5): 2182-2190.
鲍玥, 周旻昀, 邹骏华, 等. C₃N₄/BiOBr 复合可见光催化剂的性能及其作用机制 [J]. 环境科学, 2017, 38(5): 2182-2190.
- [18] Li J, Xia Z G, Wang L, et al. Influence of different synthesis methods on structure, morphology and photocatalytic properties of BiOCl photocatalytic materials [J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2011, 29(6): 687-693.
李静, 夏志国, 王乐, 等. 不同制备方法对 BiOCl 材料的形貌、结构与光催化性能的影响研究 [J]. 中国稀土学报, 2011, 29(6): 687-693.
- [19] An H Z, Du Y, Wang T M, et al. Photocatalytic properties of BiOX (X = Cl, Br, and I) [J]. Rare Metals, 2008, 27(3): 243-250.
- [20] Huang W L, Zhu Q. DFT calculations on the electronic structures of BiOX (X = F, Cl, Br, I) photocatalysts with and without semicore Bi 5*d* states [J]. Journal of Computational Chemistry, 2009, 30(2): 183-190.
- [21] Duan C L, Song J L, Wang B Y, et al. Lactic acid assisted solvothermal synthesis of BiOCl_xI_{1-x} solid solutions as excellent visible light photocatalysts [J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2019, 35(2): 277-284.
- [22] Hojamberdiev M, Zhu G Q, Li S P, et al. Er³⁺-doping induced formation of orthorhombic/monoclinic Bi₅O₇I heterostructure with enhanced visible-light photocatalytic activity for removal of contaminants [J]. Materials Research Bulletin, 2020, 123: 110701.