

花状碘化氧铋的简单制备与光催化性能

符烈, 代黎明, 卢临杭, 严潞, 乐树坤, 姜廷顺

(江苏大学化学化工学院, 江苏 镇江, 212013)

摘要: 以硝酸铋、碘化钾为原料采用沉淀法制备出花状的碘化氧铋。用X射线衍射、扫描电子显微镜、紫外-可见漫反射吸收光谱和比表面孔径分析仪对样品进行了表征, 研究了陈化时间对花状碘化氧铋的形成和光催化活性的影响, 并对光催化反应机理进行了研究。结果表明: 陈化时间为 1 h 的样品由纳米片紧密地交错在一起形成的花状结构组成, 且直径最小; 随着陈化时间的延长, 样品的光催化活性先上升后下降, 陈化时间为 1 h 的样品光催化活性最高。花状碘化氧铋对甲基橙的降解主要是通过空穴直接氧化途径进行。

关键词: 碘化氧铋; 甲基橙; 光催化; 沉淀法; 光催化机理

中图分类号: TB34 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2015)01-

网络出版时间: 网络出版地址:

Facile Preparation of Flower-like BiOI and Its Photocatalytic Performance

FU Lie, DAI Liming, LU Linhang, YAN Lu, LE Shukun, JIANG Tingshun*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, Jiangsu, China)

Abstract: The flower-like BiOI was prepared via a facile precipitation route with $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and KI as raw materials at room temperature. The obtained samples were characterized by powder X-ray diffraction, scanning electron microscopy, UV-Vis diffuse reflectance and specific surface area analysis, respectively. The effect of aging time on the photocatalytic activity and the formation of the flower-like BiOI was investigated, and the photocatalytic reaction mechanism was discussed. The results show that the sheet structure closely intertwines to form a flower-like structure in a small diameter when the aging time is 1 h. The methyl orange (MO) degradation rate firstly increases and then decreases with increasing the aging time. The maximum rate of MO degradation is obtained when the catalyst is aged for 1 h. The photocatalytic degradation of MO on flower-like BiOI occurs due to the direct oxidation in the holes.

Key words: bismuth iodide oxygen; methyl orange; photocatalysis; precipitation method; photocatalytic mechanism

近年来, 一类新型的 BiOX ($X=\text{Cl}$, Br 和 I)光催化剂引起了学者们的广泛关注, BiOX 是一种V、VI、VII族半导体材料, 由1个 $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$ 层与2个卤原子层交错形成层状正方氟氯铅矿(PbFCl)结构, 具有良好的光学、电学以及磁学性能, 主要应用于选择性氧化催化剂、离子导体、铁电材料、颜料等领域^[1-2]。 BiOX 在紫外及可见光的激发下具有较好的光催化活性, 其中, BiOI 具有较小的禁带宽度(1.7~1.8eV), 能吸收较多的可见光, 具有很好的光催化活性。材料形貌对光催化活性有重要

的影响, 研究发现, 花瓣状 BiOI 具有优良的光催化性能, 因此, 研究者开展了花瓣状 BiOI 制备的研究工作, 利用离子液体(成本较高)^[3]和有机溶剂(不安全)^[4-5]辅助可以制备出花状 BiOI , 调节反应溶液的pH值(操作繁琐)^[6]也可以制备出花状的 BiOI , 这些制备方法都不利于材料的工业化生产。因此, 采用一种简单、安全和低成本的方法合成花状 BiOI 已成为研究热点。对于花状 BiOI 光催化活性影响因素的研究也很少, 制约了 BiOI 在光催化技术中的应用。

收稿日期: 2014-07-02。 修订日期: 2017-07-31。

基金项目: 江苏大学高层次人才基金 12JDG106。

第一作者: 符烈(1989—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 姜廷顺(1963—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2014-07-02. Revised date: 2017-07-31.

First author: FU Lie(1989—, male, Master candidate.

E-mail: qianzhao@mail.ujs.edu.cn

Correspondent author: JIANG Tingshun (1963—, male, Ph.D., Professor.

E-mail: tshjiang@mail.ujs.edu.cn

本实验利用一种简单、安全和低成本沉淀法制备出花状 BiOI。研究了陈化时间对花状 BiOI 物理性能的影响,探讨了花状 BiOI 对甲基橙降解的光催化机理。

1 实验

1.1 花状 BiOI 的制备

所用原料为硝酸铋($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、碘化钾(KI)、冰醋酸(CH_3COOH)和甲基橙(MO),均为分析纯。

将 0.001 mol $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于 100 mL 含有 10 mL 冰醋酸的去离子水中,磁力搅拌 10 min,形成透明溶液A; 0.001 mol KI 溶于 30 mL 去离子水中,磁力搅拌 10 min,形成透明溶液B。磁力搅拌下,将A溶液迅速倒入B溶液中,继续搅拌 30 min,分别陈化 15 min、1、3、6 h 和 12 h (分别标记为样品B1、B2、B3、B4 和 B5),将产物过滤,用去离子水洗涤至中性,于 60 °C 干燥 12 h,得到不同陈化时间下制备的花状 BiOI。

1.2 光催化机理的考察

三乙醇胺(TEOA)是一种有效的空穴捕获剂。叔丁醇(TBA)被用来作 $\cdot\text{OH}$ 的捕获剂,因为它与 $\cdot\text{OH}$ 反应具有较大的速率常数。在可见光照射之前,先将 1 mmol 三乙醇胺和叔丁醇和 0.05 g 陈化 1 h 制备的 BiOI 样品,加入到 100 mL 浓度为 10 mg/L 的 MO 水溶液中,磁力搅拌 1 h。然后,开启 500 W 钨灯光源辐照,每隔 30 min 取出约 4 mL 试样。采用高速离心机分离催化剂颗粒,用 TU-1814 型紫外分光光度计在 464 nm 处测定 MO 的浓度。

四氮唑蓝(NBT)在 259 nm 处有最大吸收,用来检测来自于 BiOI 的 $\cdot\text{O}_2^-$ 的数量。在 100 mL 的 5×10^{-5} mol/L 的四氮唑蓝水溶液中加入 0.2 g 陈化 1 h 制备的 BiOI 样品进行光催化反应。在可见光照射之前,将溶液先搅拌 1 h。然后,在 500 W 钨灯照射下,每隔 30 min 取出约 4 mL 试样。采用高速离心机分离催化剂颗粒,用紫外-可见(UV-Vis)分光光度计测定四氮唑蓝的浓度,对 BiOI 产生的 $\cdot\text{O}_2^-$ 进行定量测定。

1.3 催化剂的表征

采用 Rigaku D/max-2500PC 型 X 射线粉末衍射仪(日本理学)测定样品的晶相, Cu 靶

$K_\alpha(\lambda=0.154\ 18\ \text{nm})$, 扫描范围为 $5^\circ\sim 80^\circ$, 扫描速率为 $7^\circ/\text{min}$ 。用 JSM-6480 型场致发射扫描电子显微镜(日本电子)观察样品形貌。用 NOVA2000e 型比表面积测定仪(美国康塔)测定样品的比表面积。用 UV-2450 型紫外-可见分光光度计(日本岛津)测得样品的 UV-Vis 漫反射光谱,以 BaSO_4 做参照。

1.5 催化剂的光催化活性实验

称取催化剂样品 0.05 g, 加入到 100 mL (10 mg/L) MO 水溶液中,超声 20 min,避光下磁力搅拌 1 h,使 MO 在催化剂表面达到吸附-脱附平衡。在 500 W 钨灯照射下,每隔 30 min 取出约 4 mL 试样。采用高速离心机分离催化剂颗粒。用 TU-1814 紫外分光光度计在 464 nm 处测定 MO 的浓度。

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射分析

图 1 为陈化不同时间制备样品的 X 射线衍射(XRD)谱。由图 1 可见,所有样品的特征衍射峰对应四方晶系结构的 BiOI,与标准谱图(JCPDS 73-2062)吻合,说明合成的样品是具有氟氯铅矿结构的 BiOI。所有样品的特征衍射峰比较尖锐,且强度较大,样品的结晶度较高,没有其它杂质峰出现,表明制备样品的纯度高。不同陈化时间制备样品的特征衍射峰强度不同,说明陈化时间对样品的结晶度有一定的影响。

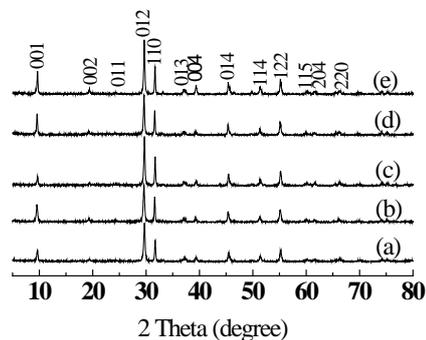


图 1 样品的 XRD 谱

Samples B1, B2, B3, B4 and B5 were prepared at aging times of 15 min, 1, 3, 6 h and 12 h, respectively.

Fig. 1 XRD patterns of samples (a) B1, (b) B2, (c) B3, (d) B4 and (e) B5.

采用 Scherrer 公式 $D = \kappa\lambda/\beta\cos\theta$ [式中: D 为晶体尺寸; κ 是一个参数,取 0.89; β 为最

强衍射峰(012)的半高宽; λ 为铜靶的波长(0.154 18 nm); θ 是衍射角]。计算不同陈化时间制备样品的平均晶体尺寸, 如表 1 所示^[7]。

2.2 SEM 分析

图 2 为陈化不同时间制备样品的扫描电子显微镜(SEM)照片。从图 2a可以看出, 陈化 15 min的样品是由许多片状结构相互交错形成的花状结构组成, 这些花状结构的直径为 5~10 μm 。片状结构之间的交错比较疏松, 且有部分花状结构不完整, 这是由于陈化时间短, 部分片状结构没有完全相互交错形成花状结构。当陈化时间为 1 h时, 纳米片紧密地交错在一起形成花状结构, 且花状结构的直径较小, 约 2~5 μm (图 2b)。当陈化时间延长到 3 h, 样品由大小较为均一的花状结构组

成, 纳米片之间的相互交错比陈化 1 h的样品疏松, 直径约为 5 μm (图 2c)。陈化 6 h后, 已经有一部分花状结构坍塌(图 2d)。陈化 12 h后, 片状结构团聚在一起, 几乎看不到完整的BiOI花状结构(图略)。BiOI花状结构的坍塌可能是由于陈化时间长, 样品表面的重结晶与溶解过程同时进行造成的。花状BiOI可能的形成机理: Bi^{3+} 在醋酸水溶液中形成不稳定醋酸复合物(Bi-ACOH), 加入KI后, Bi^{3+} 从 Bi-ACOH 中被释放出来与 I^- 反应形成 BiI 颗粒。由于BiOI的内部层状结构性质, 颗粒随着反应时间的延长形成片状结构。当相反生长方向的纳米片交联在一起时, 则形成花状结构。

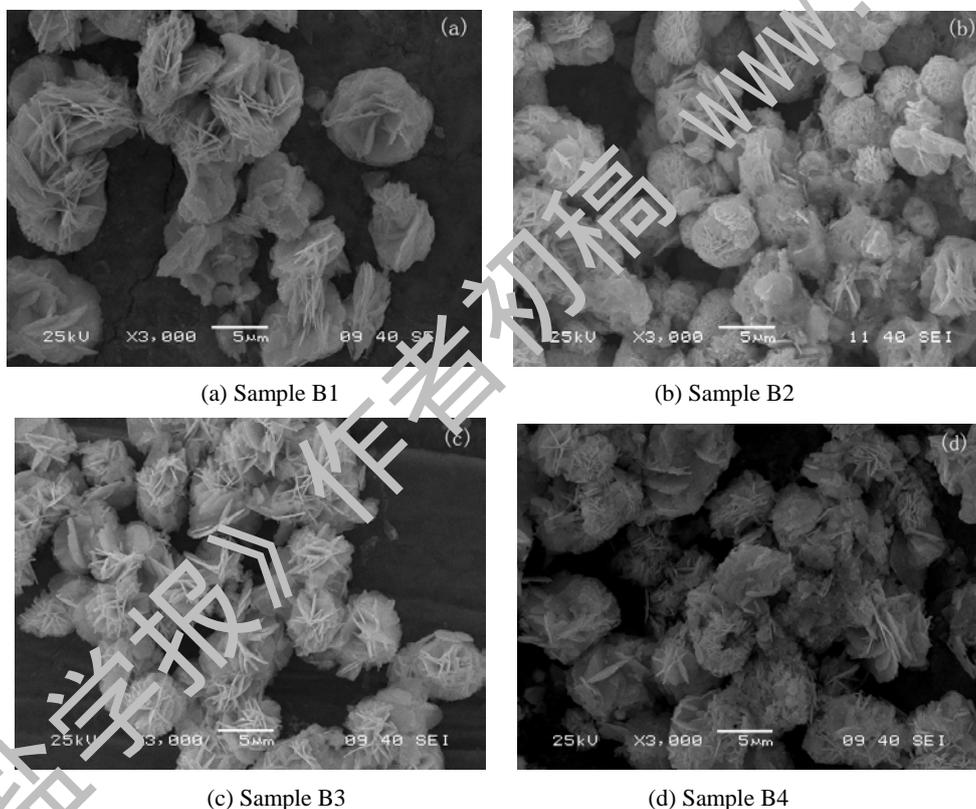


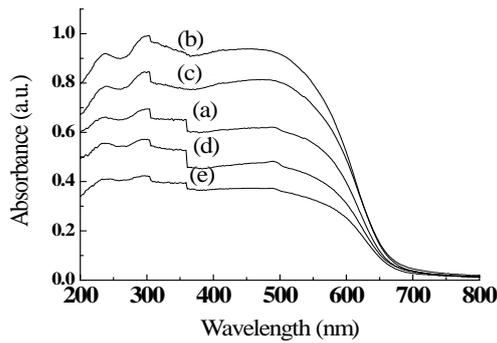
图 2 样品的 SEM 照片
Fig. 2 SEM photographs of samples

2.3 紫外-可见光谱分析

图 3 为样品的UV-Vis光谱和样品带隙能的 $(ah\nu)^{1/2}-h\nu$ 曲线。由图 3a可见, 所有样品的UV-Vis漫反射光谱在 660 nm附近有 1 个明显的吸收带, 随着陈化时间的延长样品的可见光吸收能力发生变化, 陈化 1 h制备的样品具有最强的光吸收能力。可能是由于样品花

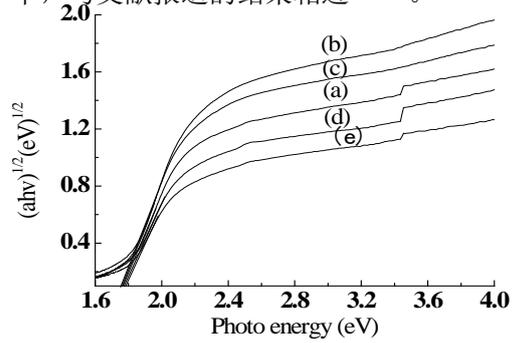
状结构直径更小、片状结构相互交错更加紧密, 有利于光的吸收。BiOI的带隙能利用公式 $ah\nu=A(h\nu-E_g)^{n/2}$ 计算得到^[8-9] (公式中 a 、 h 、 ν 、 E_g 和 A 分别为吸收系数、Planck常量、光的频率、带隙能和常数)。 n 的值取决于半导体的光学跃迁类型, 即直接跃迁 $n=1$ 或者间接跃迁 $n=4$, BiOI属于间接跃迁 $n=4$ ^[10], 陈

化不同时间制备的样品的带隙能列于表 1



(a) UV-Vis diffuse reflectance spectra

中, 与文献报道的结果相近^[11-12]。



(b) $(ah\nu)^{1/2}-h\nu$ curves

图 3 样品的UV-Vis漫反射光谱和带隙能的 $(ah\nu)^{1/2}-h\nu$ 曲线

Fig. 3 UV-Vis diffuse reflectance spectra and Plots of $(ah\nu)^{1/2}$ versus $h\nu$ of samples

In Fig.3 (a) B1, (b) B2, (c) B3, (d) B4 and (e) B5.

2.4 比表面积分析

图 4 为陈化不同时间制备样品的 N_2 吸附-脱附等温线。由BET方法计算得到的比表面积(S_{BET})列于表 1 中。

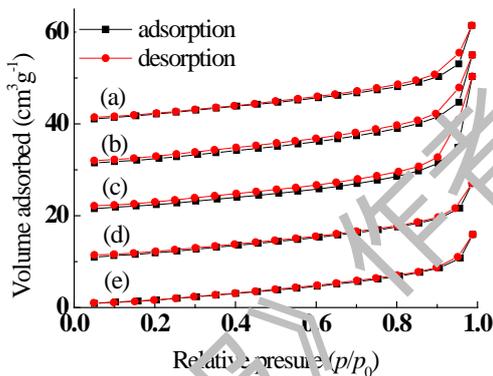


图 4 样品的 N_2 吸附-脱附等温线

Fig. 4 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of samples

(a) B1, (b) B2, (c) B3, (d) B4 and (e) B5

样品的比表面积随着陈化时间的延长而减小。由图 4 可见, 陈化 15 min~3 h 制备的样品 S1、S2 和 S3 的吸附-脱附等温线在 0.6~1.0 p/p_0 范围有明显的滞后环, 表明样品存在介孔结构^[13]。这些介孔结构的形成可能是由于花状 BiOI 的片状结构相互交错形成的空隙造成的^[14]。而陈化 6 和 12 h 的样品 S4 和 S5 没有呈现出典型的 IV 型等温线, 可能是由

于 BiOI 的花状结构坍塌造成的, 可以通过 SEM 的结果证明。

2.5 样品的光催化活性

图 5 为陈化不同时间所制备的样品对 MO 的光催化活性和 MO 降解的假一级动力学。从图 5a 可以看出, 在 MO 水溶液的降解过程中, BiOI 的光催化活性随着陈化时间的延长, 先上升后下降。其中, 陈化 1 h 制备的样品 S2 具有最好的光催化活性, 在可见光照射 3 h 后, MO 的降解率达到 78.6%。可能是由以下几个原因造成的: 1) B2 的花状结构直径最小, 光生电子和空穴更容易迁移到催化剂表面, 提高了与吸附在催化剂表面 MO 发生反应的效率; 2) B2 的纳米片非常紧密地交错在一起, 增强了光的吸收, 有利于光催化活性的提高; 3) B2 具有最小的 E_g , 更容易被激发产生活性物种, 提高光催化效率。

利用一级动力学反应模型描述 MO 降解的动力学数据^[15]。由一级反应动力学方程: $-\ln(c/c_0)=kt$ (k 是表观动力学常数, c_0 和 c 分别是吸附平衡时和在反应时间 t 时 MO 的浓度) 可知 $\ln(c/c_0)$ 与 t 呈线性关系(图 5b), 得陈化不同时间样品的表观动力学常数列于表 1 中。由表 1 可见, 表观动力学常数的大小顺序与 MO 的光催化降解结果一致。

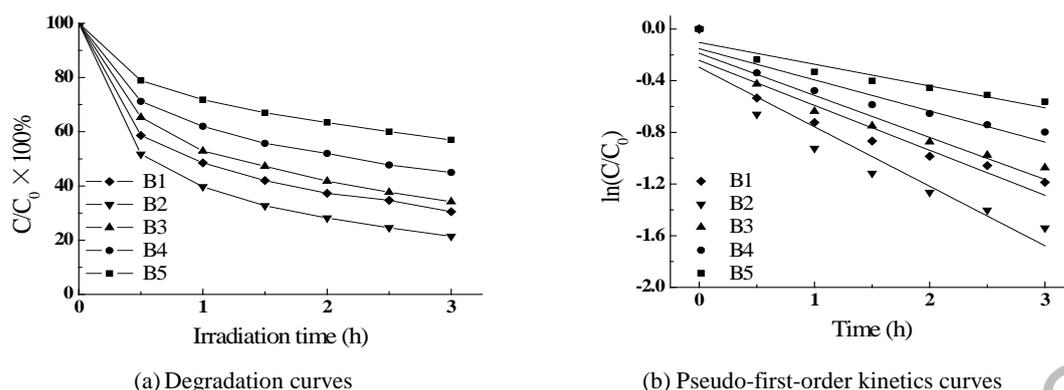


图 5 样品对 MO 的光催化活性和 MO 降解的假一级动力学

Fig. 5 Photocatalytic degradation of MO as a function of irradiation time and Pseudo-first-order kinetics curves of MO degradation over samples

Remaining rate $\eta = (c/c_0) \times 100$, where c is the concentration of the MO at time t ; c_0 is the initial concentration of the MO solution.

表 1 不同样品的测定参数

Table 1. Measured parameters for the different samples

Sample	D_s/nm	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	E_g/eV	MO degradation ratio /%	k/h^{-1}
B1	25.57	11.80	1.769	69.5	0.348
B2	25.25	10.30	1.755	78.6	0.461
B3	31.03	9.55	1.764	65.8	0.326
B4	30.00	8.01	1.755	55.0	0.241
B5	32.78	7.64	1.735	43.0	0.168

D_s —Average crystallite size; E_g —Band-gap energy; S_{BET} —Specific surface area; k —Reaction rate constant.

2.6 光催化机理研究

在光催化反应体系中·OH 可以通过以下几个过程产生:

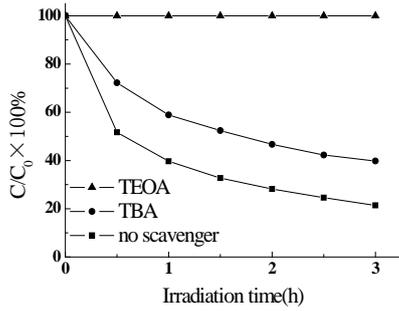


$\text{Bi}^{5+}/\text{Bi}^{3+}$ 的还原电势比·OH/OH⁻ (+1.99 V) 小, 所以光生空穴 h^+ 不能把吸附的 OH⁻ 氧化成·OH。所以, 在 BiOI 的光催化过程中, ·OH 仅仅通过光生电子与氧气发生多步反应得到。

为进一步研究 BiOI 的光催化机理, 选取陈化 1 h 的样品 B2 进行了捕获实验。由图 6a 可见, 当三乙醇胺 (TEOA) 加入到光催化反应溶液中后, MO 的降解率从 78.6% 下降到 0%, 表明光生空穴在 BiOI 对 MO 的光催化降解过程中起重要作用。当加入叔丁醇 (TBA) 作

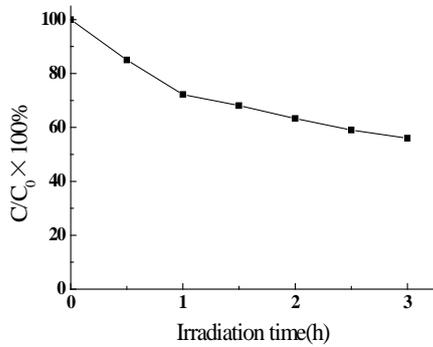
为·OH 捕获剂时, MO 的降解率从 78.6% 减少到 60.2%, 表明·OH 在光催化过程中也有一定的作用。另外, 光生电子也是光催化过程中的一个重要因素, 它通过过程 (2)~(4) 产生·O₂⁻ 和·OH。

由图 6b 可见, 在可见光照射 3 h 后, 有 44% 的四氮唑蓝 (NBT) 被降解, 证明有光生电子和·O₂⁻ 的产生, 表明可见光下 BiOI 溶液中的·OH 是来自于光生电子, 而不是光生空穴。由于光生电子产生·OH 的能力远比光生空穴的弱, 因此在可见光照射下 BiOI 只能产生少量的·OH。这就是为什么光催化系统加入·OH 捕获剂叔丁醇后, MO 的降解率只有少量的降低。由以上研究可得结论, 在可见光照射下, BiOI 对 MO 的降解过程中, 直接空穴氧化是主要途径, 通过 $\text{e}^- \rightarrow \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{OH}$ 途径产生的·OH 的氧化是次要途径。



(a) Photodegradation of MO

c and is the concentration of the MO at time t ; c_0 is the initial concentration of the MO solution.



(b) Photodegradation of NBT

图 6 加入不同捕获剂在可见光照射下样品 B2 对降解 MO 的影响和对四氮唑蓝(NBT)降解率

Fig. 6 Effects of different scavengers on the degradation of MO in the presence of B2 and Photodegradation of nitroblue tetrazolium (NBT) under visible light irradiation

3 结 论

通过简单、安全和低成本的沉淀法成功地制备出花状的BiOI。陈化时间对样品的结构和光催化性能有影响,陈化时间为 1 h 制备的样品具有最强的光吸收能力,且花状结构直径小、片状结构相互交错紧密,样品的光催化活性随着陈化时间的延长,先上升后下降,陈化时间为 1 h 的样品光催化活性最高,在可见光照射 3 h 后,MO 的降解率达到 78.6%。花状BiOI对MO的降解主要是通过直接空穴氧化的途径进行的。

参考文献:

- [1] KIJIMA N, MATANO K, SAITO M, et al. Oxidative catalytic cracking of n-Butane to lower alkenes over layered BiOCl catalyst [J]. Appl Catal A, 2001, 206(2): 237-244.
- [2] DELLINGER T M, BRAUN P V. BiOCl nanoparticles synthesized in lyotropic liquid crystal nanoreactors [J]. Scr Mater, 2001, 44(8/9): 1893-1987.
- [3] QIN X Y, CHENG H F, WANG W J, et al. Three dimensional BiOX (X=Cl, Br and I) hierarchical architectures facile ionic liquid-assisted solvothermal synthesis and photocatalysis towards organic dye degradation [J]. Mater Lett, 2013, 100: 285-288.
- [4] AI L H, ZENG Y, JIANG J. Hierarchical porous BiOI architectures: Facile microwave nonaqueous synthesis, characterization and application in the removal of Congo red from aqueous solution [J]. Chem Eng J, 2014, 235: 331-339.
- [5] SHI X J, CHEN X L, CHEN X, et al. Solvothermal synthesis of BiOI hierarchical spheres with homogeneous sizes and their high photocatalytic performance [J]. Mater Lett, 2012, 68: 296-299.
- [6] LI Y Y, WANG J S, YAO H C, et al. Efficient decomposition of organic compounds and reaction mechanism with BiOI photocatalyst under visible light irradiation [J]. J Mol Catal A: Chem, 2011, 334(1/2): 116-122.
- [7] 汪冬梅, 吕承程, 吕珺, 等. Fe³⁺/Zn²⁺复合掺杂纳米TiO₂的结构及光催化性能 [J]. 硅酸盐学报. 2008, 36(11): 1526-1541.
- [8] WANG Dongmei, WU Yucheng, LV Jun, et al. J Chin Ceram Soc, 2008, 36(11): 1526-1541.
- [8] 龚潇, 陈天虎, 庆承松, 等. TiO₂/α-Fe₂O₃复合光催化剂的制备及表征 [J]. 硅酸盐学报. 2008, 36(6): 838-843.
- [9] GONG Xiao, CHEN Tianhu, QING Chengsong, et al. J Chin Ceram Soc, 2008, 36(6): 838-843.
- [9] DONG X L, DING W, ZHANG X F, et al. Mechanism and kinetics model of degradation of synthetic dyes by UV-vis/H₂O₂/freeioxallate complexes [J]. Dye Pigments, 2007, 74(2): 470-476.
- [10] JIANG D L, CHEN L L, ZHU J J, et al. Novel p-n heterojunction photocatalyst constructed by porous graphite-like C₃N₄ and nanostructured BiOI: facile synthesis and enhanced photocatalytic activity [J]. Dalton Trans, 2013, 42(44): 15726-15734.
- [11] REDDY K, MARTHA S, PARIDA K. Fabrication of novel p-BiOI/n-ZnTiO₃ heterojunction for degradation of rhodamine 6G under visible light irradiation [J]. Inorg Chem, 2013, 52(11): 6390-6401.
- [12] CAO J, XU B Y, LIN H L, et al. Novel heterostructured Bi₂S₃/BiOI photocatalyst: facile preparation, characterization and visible light photocatalytic performance [J]. Dalton Trans, 2012, 41(37): 11482-11490.
- [13] SING K S W, EVERETT D H, HAUL R A W, et al. Reporting physisorption data for gas/solid systems [J]. Pure Appl Chem, 1982, 54(11): 2201-2218.
- [14] DONG F, SUN Y J, FU M, et al. Room temperature synthesis and highly enhanced visible light photocatalytic activity of porous BiOI/BiOCl composites nanoplates microflowers [J]. J

Hazard Mater, 2012, 219: 26–34.
[15] XU H, YAN J, XU Y G, et al. Novel visible-light-driven AgX/graphite-like C₃N₄ (X = Br, I) hybrid materials with

synergistic photocatalytic activity [J]. Appl Catal B, 2013, 129: 182–193.

《硅酸盐学报》作者初稿 www.jccsoc.com