

# 氯化铋半导的制备及其光催化性能的应用研究

刘敏毅, 王玉娟, 王亚丽, 钟琴华, 池祯婧, 陈茂林

(福建工程学院 生态环境与城市建设学院, 福建 福州 350118)

**摘要:** 通过调整反应的 pH 以及给予不同的后处理方式, 以水热法合成了不同形貌的氯化铋, 采用 XRD、SEM、紫外可见分光光度计等手段对其组成、形貌和光催化性能进行了表征, 考察不同合成条件下的氯化铋对罗丹明 B 和甲醛的降解性能。拓展了氯化铋在液相污染体系和气相污染体系中对有机污染物降解的应用。实验表明: BiOCl(9U) 和 BiOCl(6) 均获得了最好的光催化效果, 其对罗丹明 B 的降解率在 10 min 和 20 min 时均达到了 99%, 而氯化铋则在 120 min 时对高质量浓度甲醛的降解率达到 67%。

**关键词:** 氯化铋; 光催化; 罗丹明 B; 甲醛

中图分类号: TQ579

文献标志码: A

文章编号: 1672-4348(2018)04-0356-05

## Preparation of bismuth oxychloride crystals and application of its photocatalytic properties

LIU Minyi, WANG Yujuan, WANG Yali, ZHONG Qinhua, CHI Zhenjing, CHEN Maolin

(School of Ecological Environment and Urban Construction, Fujian University of Technology, Fuzhou 350118, China)

**Abstract:** BiOCl with different morphologies was synthesized by the hydrothermal method, along with adjusting the pH of the reaction and different post-processing methods. The structure, morphologies and photocatalytic properties of the synthesized BiOCl were characterized by XRD, SEM, UV-VIS spectrophotometer. BiOCl synthesized under different conditions was researched for its properties of degrading rhodamine B and formaldehyde, thus expanding the application of BiOCl in the degradation of organic pollutants in liquid phase and gas phase pollution systems. Experimental results show that BiOCl(9U) and BiOCl(6) demonstrate optimum photocatalytic effects, with a 99% degradation rate of rhodamine B at the 10<sup>th</sup> minute and the 20<sup>th</sup> minute. BiOCl's degradation rate of high concentration formaldehyde reached 67% at the 120<sup>th</sup> minute.

**Keywords:** BiOCl; photocatalysis; RhB; formaldehyde

光催化技术因其具有反应条件温和、能耗低、二次污染少等优点, 而在环境净化的方法中表现突出具有较好的发展前景。TiO<sub>2</sub> 作为传统的光催化剂因其带隙宽度较小、只对紫外光有响应而限制了它的发展。氯化铋是近年来逐渐发展的新型光催化材料, 其价格低廉, 合成方法简单、具有较好的可见光响应而被日渐关注。

氯化铋被光激发后产生的光生电子-空穴具有很强的氧化还原能力, 电子可以活化半导体表面吸附的氧气分子形成具有强氧化能力的超氧自由基( $\cdot O_2$ ), 空穴则可以活化吸附在材料表面的水分子, 从而形成具有强氧化能力的羟基自由基( $\cdot OH$ )<sup>[1]</sup>。这些活性氧化物种能将有机物氧化成碳酸根或碳酸氢根离子, 最终转化成 CO<sub>2</sub> 和

收稿日期: 2017-11-24; 修回日期: 2018-06-11

基金项目: 福建省大学生创新创业训练计划项目(201610388055); 福建省教育厅中青年教育科研项目(JAT170390); 福建工程学院科研发展基金(GY-Z13002)

第一作者简介: 刘敏毅(1984-), 福建厦门人, 讲师, 硕士, 研究方向: 环境污染治理。

水,实现彻底分解。氯化铋具有片状、花状等形貌,常规的水热法中对反应介质进行适当的调整即可获得不同形貌的氯化铋,从而获得光催化性能优异<sup>[2-5]</sup>。

本研究在实施过程中基于氯化铋的合成条件上进行了改进,合成了氯化铋(BiOCl)光催化剂,并通过XRD、SEM、光降解实验来对合成产物进行表征,证实在不同pH和后处理条件下,BiOCl在结构上发生的变化及其对光催化降解罗丹明B染料和催化甲醛反应上的效果。

## 1 物质合成

将5 mmol  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 与5 mmol KCl分别加入30 mL去离子水中,室温下搅拌30 min。配置1 mol/L NaOH调节pH分别为3,6,9,12,室温下再搅拌30 min,放入50 mL聚四氟乙烯高压反应釜,在160 °C下恒温12 h,后取出将其冷却至室温,采用乙醇和去离子水清洗,60 °C下干燥,将样品命名为BiOCl(U3)、BiOCl(U6)、BiOCl(U9)、BiOCl(U12)。

另在同样条件下合成一批BiOCl,待样品从高压反应釜取出后冷却至室温后,分别用1 mol/L的盐酸或1 mol/L的NaOH中和样品悬混液至中性,60 °C下干燥,将样品命名为BiOCl(3)、BiOCl(6)、BiOCl(9)、BiOCl(12)。

## 2 表征

### 2.1 物质结构表征

采用Thermo ARL SCINTAG X-TRA型X射线衍射(XRD)仪对样品进行物相结构的分析,铜靶( $\lambda = 0.154\ 056\ \text{nm}$ ),管电流40 mA,管电压45 kV,步长 $0.02^\circ$ ,扫描范围 $2\theta$ 为 $20^\circ \sim 80^\circ$ ;采用Hitachi S-4700型扫描电镜对样品进行形貌分析,扫描电压为15 kV。通过扫描电镜能够清晰地看到BiOCl的形态,从而了解pH不同的条件下合成的BiOCl样品呈现的形态特征。

### 2.2 光催化降解罗丹明B实验

取50 mg BiOCl分散于200 mL罗丹明B溶液( $2 \times 10^{-5}\ \text{mol/L}$ )中,避光条件下用磁力搅拌器搅拌30 min,采用PLS-SXE300氙灯加装420 nm的滤光片进行光催化实验,每5 min用胶头滴管取一次样(约3 mL),离心,取上层清液用紫外分

光光度计在554 nm处测其吸光度。

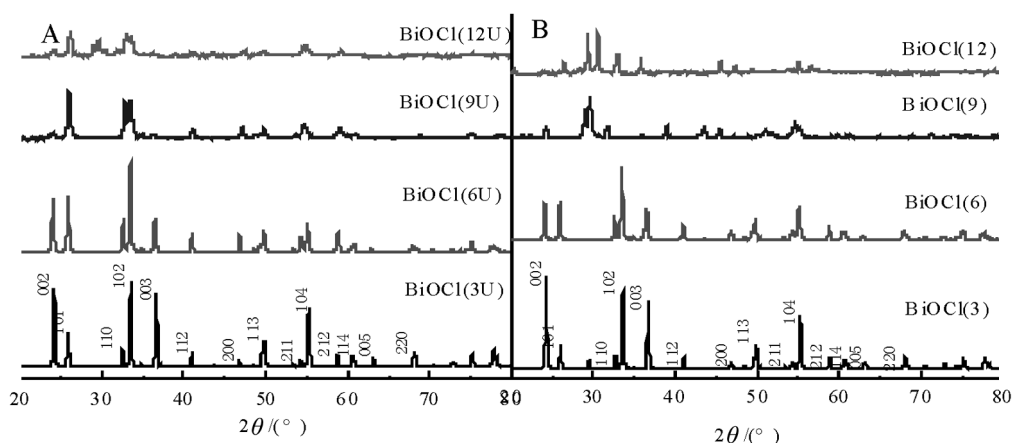
### 2.3 光催化甲醛反应实验

利用密闭式箱体反应器,在紫外光源下模拟室内环境进行光催化降解甲醛气体。反应器为边长0.4 m、有效容积64 L的全封闭玻璃箱,反应温度和湿度分别控制( $18 \pm 1$ ) °C, ( $65 \pm 3$ ) %。使用一支10 W的365 nm的紫外灯管(紫外线强度为 $30\ \mu\text{W}/\text{cm}^2$ )为光源。称取0.1 g光催化剂分散在10 mL的无水乙醇中,超声处理30 min,后将其涂覆在7 cm×20 cm的有机玻璃薄片上,自然风干后插入固定支架中,置于反应箱中进行光催化反应。配置质量分数为0.4%的甲醛溶液,将其放置在洗瓶中,使用电磁式空气泵将空气混合甲醛吹进反应箱中,采用小型吊扇使反应器内形成均相甲醛气体环境,使反应箱甲醛质量浓度符合设置要求。使用甲醛快速测定仪(BR-smart-123,配合酚试剂分光光度法(GB/T 18204.26-2000)对其进行校正)测试反应箱内甲醛质量浓度的变化,采样间隔为10 min。在每次测试前,均需通入洁净空气1 h,以保证反应箱内无甲醛气体残留。将QC-1S型单路气体采样器与反应箱气体出口连接并使用酚试剂吸收和活性炭吸附的方法将多余的甲醛去除。

## 3 结果与讨论

对两种对比合成的样品进行XRD表征,从图1可以看出,在pH=3~6的酸性条件下,无论样品合成完毕的后处理程序中是否洗涤至中性,其产物与BiOCl(JCPDSNo. 06-0249)对照均能符合。其在 $2\theta = 11.97^\circ, 24.03^\circ, 25.90^\circ, 32.46^\circ$ 和 $33.48^\circ$ 的衍射峰分别归属于(001)、(002)、(101)、(110)和(102)晶面的衍射峰。

对比样品后处理中未洗涤至中性的一组,可以发现随着pH的上升,样品的结构逐渐发生了改变,pH=12时,在 $2\theta = 30.56^\circ$ 和 $33.00^\circ$ 出现了新的衍射峰,借助Jade5.0软件进行物性分析,表明样品中不仅有BiOCl,还出现了 $(\text{BiO})_4\text{CO}_3(\text{OH})_2$ 的产物,此类现象在进行后处理的样品组BiOCl(9)和BiOCl(12)样品均出现了,且其衍射峰强度较BiOCl(12U)高。这说明高碱性的反应条件会形成新的产物 $(\text{BiO})_4\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ,且对样品进行酸洗的后处理也有利于新产物的形成。



(A) 未洗涤 (B) 洗涤处理

图 1 氯化铋的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of BiOCl

将衍射峰峰强的比值与标准卡样品进行对照,可以找出样品择优生长的晶面,在未进行后处理样品组中,发现 BiOCl(3U)、BiOCl(6U)、BiOCl(9U)、BiOCl(12U) (002/101) 衍射峰的比值分别为 2.27、0.94、0.12、0.23,而标准卡中该组衍射峰的比值为 0.16,可以看出,在较低的 pH 下合成的 BiOCl,该比值远高于标准,是以 (002) 晶面为主要晶面,随着 pH 的增加,产物 (002/101) 衍射峰的比值越接近标准卡,趋近于标准的 BiOCl 产物<sup>[6]</sup>,代表产物由 BiOCl{001} 向 BiOCl{010} 转变。但由于 BiOCl(12U) 物质结构已经部分转变为  $(\text{BiO})_4\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ,故其衍射峰比例发生了变化。由此可以看出,不同的 pH 条件下可以促进产物的主导晶面发生变化。在进行洗涤后处理的样品中,也可以看出类似的变化,但在碱性条件下,生成了  $(\text{BiO})_4\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ,其与 BiOCl 在衍射峰上有部分重合,故影响了对主导晶面的判断。

图 2 为不同实验条件下得到的 BiOCl 的扫描电镜图,从图 2 可以看出,pH 的改变和是否进行后处理对样品的形貌产生了很大的影响。在未进行后处理的实验组中,可以看出在酸性条件下合成的 BiOCl 为纳米方片状,且随 pH 的增大,纳米方片的厚度变薄,当反应前驱体调节至碱性时,纳米片状的 BiOCl 组装成花状,出现了明显的分层次结构,且纳米片由方形转变成圆形;在进行洗涤处理的实验组中,酸性合成条件的样品仍为纳米方片状,在碱性条件下则出现了直径约为 200 nm

的花球,且该花球分等级组成的纳米片厚度更薄,形似“绒团”,且相互串接,该形貌的产物属于  $(\text{BiO})_4\text{CO}_3(\text{OH})_2$ <sup>[7]</sup>,与 XRD 的表征相吻合。由 SEM 电镜图可知,反应 pH 值对样品形貌的影响大于后处理的影响,但合适的后处理可使样品产物多样,形貌更丰富。

以上研究证明氢氧化钠的加入对 BiOCl 样品的形貌和结构产生了重要影响,并最终影响了 BiOCl 产物的光催化效果。碱性处理会形成以 {010} 为主导晶面的 BiOCl,其形成机理可归结如下:

首先,当  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  溶解于去离子水时形成了  $\text{Bi}^{3+}$ , $\text{Bi}^{3+}$  在生成 BiOCl 时会产生  $\text{H}^+$ ,如方程(1)所示, $\text{H}^+$  很容易吸附在 BiOCl(001) 晶面的 O 端, $\text{H}^+$  和 (001) 晶面的 O 的作用有利于以 {001} 为主导晶面的 BiOCl 纳米片的生成。当加入  $\text{OH}^-$  离子时, $\text{OH}^-$  会与  $\text{H}^+$  中和,并加速了 BiOCl 的成核和沉淀,导致了更小的纳米片的形成。与此同时, $\text{OH}^-$  会削弱  $\text{H}^+$  与 (001) 晶面 O 的相互作用,阻止了 (001) 的生长,从而促进了 {010} 晶面的生长<sup>[8]</sup>。



当过量的  $\text{OH}^-$  离子加入时,未溶解的  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  会与过量  $\text{OH}^-$  反应,水解产生  $\text{BiO}^+$ ,而溶液在强碱性的环境下持续搅拌会加速环境中的  $\text{CO}_2$  的溶解,并以  $\text{CO}_3^{2-}$  的形式存在于反应体系中,并逐渐形成了大量的  $(\text{BiO})_4\text{CO}_3(\text{OH})_2$  中间产物。

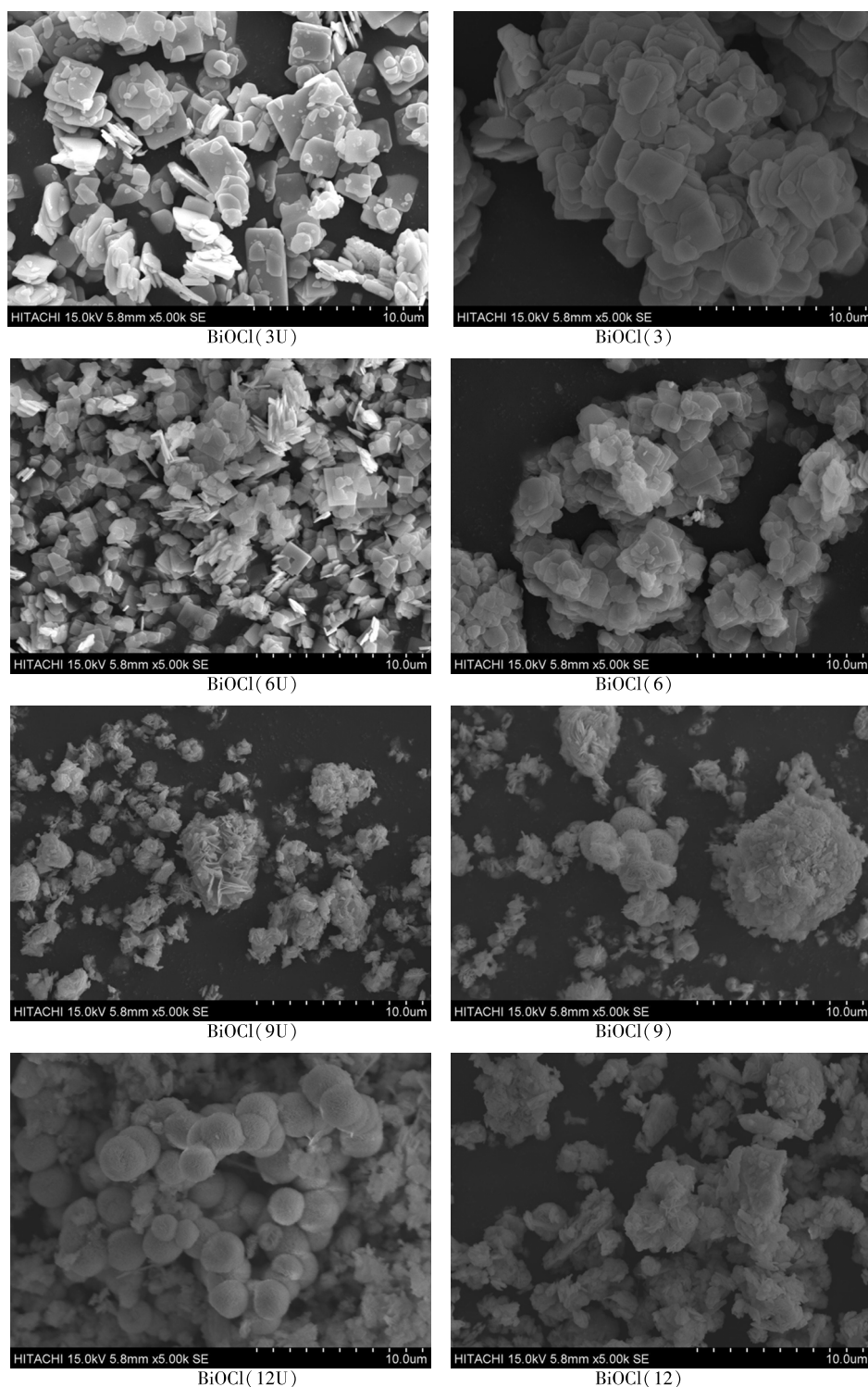


图 2 不同合成条件下的氯化铋扫描电镜图

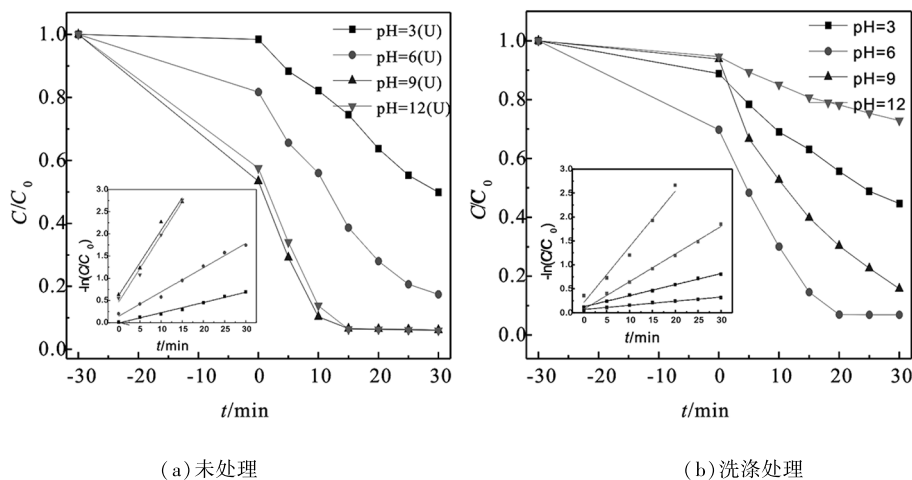
Fig.2 SEM of BiOCl synthesized under different conditions

将所合成的样品在罗丹明 B 溶液中进行光催化降解实验, 实验结果如图 3 所示。可以看出, BiOCl 光降解染料的效果优异, 在未进行后处理的实验组中, 随着 pH 的增大, 光催化效果增加明

显, 其反应速率由  $0.007 \text{ min}^{-1}$  增加至  $0.020 \text{ min}^{-1}$ , BiOCl(9U) 和 BiOCl(12U) 的样品在反应条件为 10 min 时, 对罗丹明 B 的降解效率超过 99%, 这与在 BiOCl(9U) 和 BiOCl(12U) 在暗反应阶段即

对罗丹明 B 有 40% 以上的降解有关,这可能分等级结构的 BiOCl 花球的比表面积较平面状的 BiOCl 有所增加,促使了暗反应阶段对罗丹明 B

的吸附,BiOCl(9U) 与 BiOCl(12U) 的光催化效果相当,与两者的主要组成及形貌相差较小有关。



(a) 未处理

(b) 洗涤处理

图 3 氯化铋光催化降解罗丹明 B

Fig.3 Photocatalytic degradation of RhB by BiOCl

而洗涤至中性的实验组中,同样 pH 条件下合成的 BiOCl(9)、BiOCl(12) 则由于结构组成发生了较大的改变,产物中存在较大量光催化效果较差的  $(\text{BiO})_4\text{CO}_3(\text{OH})_2$ , 由此带来了催化效率的显著下降,且随着  $(\text{BiO})_4\text{CO}_3(\text{OH})_2$  生成量的增大,其光催化效果越差。但经过洗涤处理的 BiOCl(6) 的光催化效果显著优于 BiOCl(6U), 表现出最优的降解效率,在 20 min 对罗丹明的降解效率为 97%, 这可能与碱性洗涤较好地中和 BiOCl 表面的  $\text{H}^+$  有关。

图 4 为氯化铋降解甲醛效果图。将所合成的样品在设计甲醛反应器中进行光催化实验,调节不同的甲醛初始质量浓度,当甲醛质量浓度在 0.24 和 0.58  $\text{mg}/\text{m}^3$  的条件下进行反应时,甲醛质量浓度反而出现增长的现象,这可能是由于反应箱中的  $\text{CO}_2$  在 BiOCl 的光催化作用下转化为甲醛,从而使反应箱内质量浓度增加。当反应箱内的甲醛质量浓度高至 2.76  $\text{mg}/\text{m}^3$  时,随时间增加,出现了明显的光降解现象,在 120 min 时降解率达到了约 67%,后 BiOCl 参与的  $\text{CO}_2$  光催化还原与甲醛的光降解速率达到平衡<sup>[9]</sup>, 则反应箱内的甲醛质量浓度无明显下降,因此 BiOCl 催化降解高质量浓度的甲醛有一定的实践意义,但对低质量浓度甲醛的降解仍需后续的改性研究加以推进。

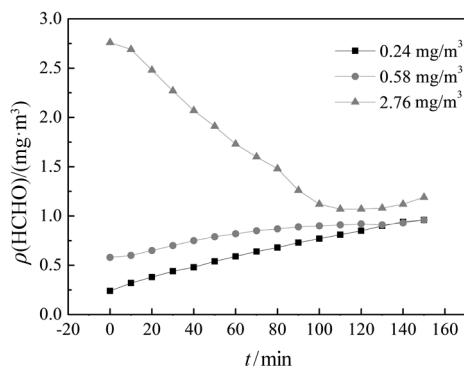


图 4 氯化铋降解甲醛效果图

Fig.4 Effects of degrading HCHO by BiOCl

## 4 结论

在不同 pH 条件下合成的氯化铋形貌各异,随着合成过程中 pH 值的增加,其形貌由片状向花状甚至密实的绒团状发展,在 pH=9 时的未处理样品和 pH=6 的洗涤处理氯化铋均获得了最好的光催化效果,其对罗丹明 B 的降解率在 10 min 和 20 min 时均达到了 99%,而氯化铋则在 120 min 时对高质量浓度甲醛的降解率达到了约 67%。

- [3] DEHGHAN M, HAJARIAN M. An iterative method for solving the generalized coupled sylvester matrix equations over generalized bisymmetric matrices[J]. Applied Mathematical Modeling, 2009, 34(3): 639-654.
- [4] 张凯院, 袁飞. 求一般线性矩阵方程对称解得修正共轭梯度法[J]. 高等学校计算数学学报, 2011, 33(3): 215-224.
- [5] 张骞, 周蕾, 袁永新. 求解矩阵方程的一种迭代法[J]. 湖北师范大学学报(自然科学版), 2017, 37(1): 61-66.
- [6] 杜丹丹, 肖宪伟, 彭振赞. 迭代法求解约束矩阵方程  $AXB + CYD = E$  [J]. 数学理论与应用, 2016, 36(1): 61-72.
- [7] 解培月, 张凯院. 特殊双变量矩阵方程组异类约束解的 MCG 算法[J]. 数学杂志, 2012, 32(4): 649-657.
- [8] 武见, 张凯院. 多变量矩阵方程异类约束解的修正共轭梯度算法[J]. 工程数学学报, 2012, 29(1): 112-116.
- [9] 李书连, 张凯院, 刘晓敏. 一类矩阵方程异类约束解与 LS 解的迭代算法[J]. 高校应用数学学报, 2012, 27(3): 313-324.
- [10] 刘晓敏, 张凯院. 双变量 LMES 一种异类约束最小二乘解的 MCG 算法[J]. 高校应用数学学报, 2011, 34(5): 938-948.
- [11] 张凯院, 徐仲. 数值代数[M]. 2版. 北京: 科学出版社, 2010.

(责任编辑: 陈雯)

(上接第 360 页)

### 参考文献:

- [1] 邹志刚. 光催化材料与太阳能转化和环境净化[J]. 功能材料信息, 2008, 5(4): 17-19.
- [2] 李敦钊, 郑菁, 陈新益, 等. 光催化分解水体系和材料研究[J]. 化学进展, 2007, 19(4): 454-477.
- [3] 罗晓良. 室内甲醛释放规律及其控制研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2006: 1-5.
- [4] 王继峰. 室内空气中甲醛污染现状及其防治对策[J]. 甘肃科技, 2010, 26(9): 90-91.
- [5] 张琴, 陈兆文, 范海明, 等. 新装修居室甲醛污染状况及控制分析[J]. 舰船防化, 2010(4): 6-9.
- [6] ZHANG J, WU J, LU P, et al. The effect of pH on synthesis of BiOCl and its photocatalytic oxidization performance[J]. Materials Letters, 2017, 186: 353-356.
- [7] SUN J F, WANG J Q, LI Z P, et al. Assembly and electrochemical properties of novel alkaline rechargeable Ni/Bi battery using  $Ni(OH)_2$  and  $(BiO)_4CO_3(OH)_2$  microspheres as electrode materials[J]. Journal of Power Sources, 2015, 274: 1070-1075.
- [8] JIANG J, ZHAO K, XIAO X Y, et al. Synthesis and facet-dependent photoreactivity of BiOCl single-crystalline nanosheets [J]. Journal of American Chemical Society, 2013, 134(10): 4473-4476.
- [9] LIU H M, YE H J, LIAN Z W. Experimental study of photocatalytic oxidation of formaldehyde and its by-products[J]. Research on Chemical Intermediates, 2006, 32(1): 9-16.

(特约编辑: 黄家瑜)