

# BiOCl/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 复合材料的制备 及其光催化性能研究

李静,倪刚\*,韩影

(宁夏大学化学化工学院,宁夏银川 750021)

**摘要:**通过水热-溶剂热法制备了 BiOCl/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 复合材料。采用 XRD、SEM、UV-Vis DRS 等测试手段对复合光催化剂的结构、形貌和光学性质进行表征。通过光催化降解罗丹明 B 溶液对其光催化性能进行评价。结果表明:与纯 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 样品相比,BiOCl/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 样品对罗丹明 B 的光催化降解能力显著增强,且复合光催化剂具有较高的稳定性,重复使用 4 次后,罗丹明 B 的降解率变化不明显,仍可达到 97.8%。

**关键词:** BiOCl/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>; 光催化; 罗丹明 B

**中图分类号:** O643.32; TB39

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2017)02-0099-03

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2017.02.022

## Synthesis and photocatalytic properties of BiOCl/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> composite photocatalysts

LI Jing, NI Gang\*, HAN Ying

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, China)

**Abstract:** The BiOCl/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> composite photocatalysts are prepared by the hydrothermal-solvothermal method. The crystalline structures, morphologies and optical properties of the BiOCl/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> composite photocatalysts are characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscope and ultraviolet-visible absorption spectroscopy. The photocatalytic activities of the BiOCl/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> products are evaluated via the photodegradation of rhodamine B solution under visible-light radiation. The results show that the BiOCl/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> composite samples show superior photocatalytic activity under visible light irradiation compared to the pure Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> sample. The Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/BiOCl photocatalyst has high stability. After the catalyst are used for 4 times, the degradation rate of Rhodamine B still reaches 97.8%.

**Key words:** BiOCl/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>; photocatalysis; Rhodamine B

近年来,利用半导体光催化技术降解染料废水及有机污染物的研究受到广泛关注<sup>[1]</sup>。Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 作为一种新型的可见光催化剂,因具有较窄的禁带宽度(2.8 eV),无毒,耐腐蚀性好,制备简单,稳定性强,可响应可见光等优良性能而得到了研究人员的青睐<sup>[2-3]</sup>。但在可见光下,Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 的光生电子-空穴对的寿命很短,很容易发生复合,导致其光催化效率较低<sup>[4-6]</sup>。为提高 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 的光催化活性,常用的方法有离子掺杂和半导体复合,如 C/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>、Er/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>、Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/ZnO、Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/CeO<sub>2</sub> 等复合材料在很大程度上提高了其光催化活性<sup>[7-10]</sup>。

BiOCl 是一种间接带隙半导体光催化剂,双 Cl<sup>-</sup> 离子层和 [Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> 层交替排列构成独特的层状结构,禁带宽度在 3.5 eV 左右,只吸收紫外光<sup>[11]</sup>。据文献报道,构建异质结光催化剂是一个有效的提高可见光的光催化活性的方法,半导体异质结构不仅

可以扩大光吸收,还可以提高光诱导的电子空穴对的分离,最终获得优异的光催化活性<sup>[12-14]</sup>。笔者将在 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 上复合 BiOCl 材料,通过水热-溶剂热法制备 BiOCl/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 复合光催化材料,并探究其光催化活性。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂及仪器

试剂:硝酸铋、钨酸钠、聚乙二醇,上海阿拉丁生产;罗丹明 B, sigma 试剂公司生产;次氯酸钠、氢氧化钠、无水乙醇,天津市大茂化学试剂厂生产;上述试剂均为分析纯。

仪器:真空干燥箱,上海鸿都电子科技有限公司生产;集热式加热磁力搅拌器,郑州长城科工贸易有限公司生产;Dmax 2000/PC 型 X-射线粉末衍射仪,日本理学生产;JSM-7500F 型扫描电子显微镜,日

收稿日期:2016-07-15

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21567021,21365016);宁夏大学提升综合实力建设项目(8016-18)

作者简介:李静(1992-),女,硕士,主要从事光催化材料的制备,1416092167@qq.com;倪刚(1971-),男,博士,教授,主要从事功能化材料的制备,通讯联系人,nigang@nxu.edu.cn。

本 GEOS 公司生产;Tu-1810 型紫外可见分光光度计,北京普析责任有限公司生产;AHD 500 W 球形氙灯,深圳市安宏达光电科技有限公司生产。

## 1.2 样品的制备

$\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的制备:将 2 mmol  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  和 1 mmol  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  溶于 30 mL 蒸馏水中,超声 10 min 后密封并搅拌数分钟,加 0.1 g 聚乙二醇,搅拌至溶解。用 NaOH 溶液调混合液的 pH,磁力搅拌 30 min。将混合溶液移入到反应釜中,在  $160^\circ\text{C}$  下反应 20 h。反应完成,经洗涤、干燥即可得到  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  样品。

$\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的制备:采用溶剂热法制备  $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  复合光催化剂。分别称取 0.080 g  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  粉末和一定量的  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  于 25 mL 的乙二醇中,超声 30 min,再向其中加入一定量 NaOCl 溶液,使 Bi/Cl 的摩尔比为 1,室温磁力搅拌 2 h 后,将混合溶液移入反应釜中,在  $150^\circ\text{C}$  下反应 3 h。反应完成后,经洗涤、干燥即可得到  $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  样品。通过改变反应物中  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  和 NaOCl 的加入量来制备不同质量分数 ( $X = 5\%$ 、 $10\%$ 、 $15\%$ 、 $20\%$ ) 的  $X\text{-BiOCl}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  ( $X\text{-Cl}/\text{W}$ ) 复合光催化剂。

## 1.3 光催化降解实验

光催化反应于自制的反应容器中进行,光源为球形氙灯,溶液与光源的距离为 25 cm。将 0.04 g  $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  和 100 mL 4 mg/L 待降解溶液置于反应器中,避光磁力搅拌 1 h,达到吸附平衡后,打开光源,每隔 5 min 取样,离心分离后取上清液,测其吸光度。计算其降解率  $D$ :

$$D = [(A_0 - A_t)/A_0] \times 100\%$$

式中: $A_0$  为目标降解溶液未降解时的吸光度; $A_t$  为溶液降解  $t$  时间后的吸光度。

## 2 实验结果与讨论

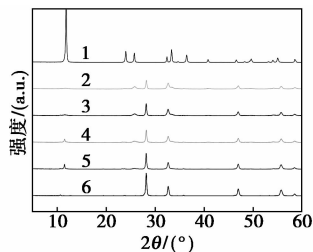
### 2.1 光催化剂的表征

#### 2.1.1 光催化剂的 XRD 分析

掺杂不同质量分数 BiOCl 的  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的 XRD 图谱如图 1 所示。

由图 1 中谱线 6 可以看出,所制备的样品中, BiOCl 的所有特征衍射峰都与四方晶系 BiOCl 的标准卡片(JCPDS NO. 82-0485)相吻合; $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的所有特征衍射峰都与正交相  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的标准卡片(JCPDS NO. 39-0256)相吻合,未发现其他晶相和杂质的 XRD 衍射峰,说明合成了纯度较高的 BiOCl、

$\text{Bi}_2\text{WO}_6$  光催化剂以及  $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  复合光催化剂。



1— $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ; 2—5% Cl/W; 3—10% Cl/W; 4—15% Cl/W;  
5—20% Cl/W; 6—BiOCl

图 1 不同质量分数 BiOCl 的  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  催化剂的 XRD 图谱

#### 2.1.2 光催化剂的 SEM 分析

$\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 、BiOCl 和 15%  $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  样品的 SEM 图如图 2 所示。

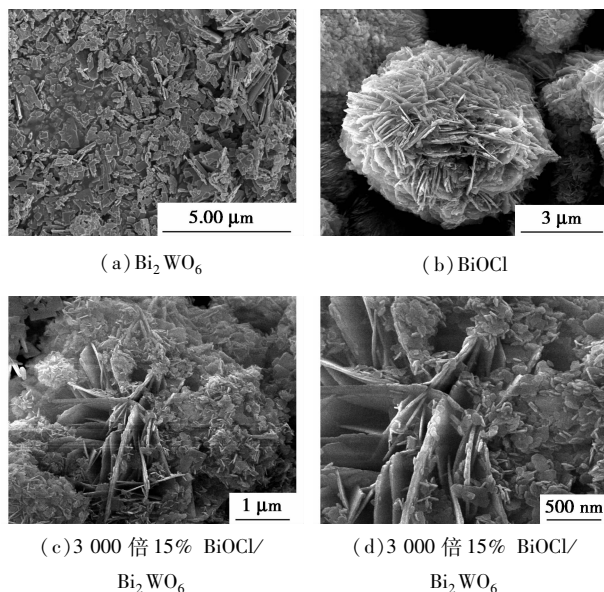


图 2 不同光催化剂的 SEM 图

从图 2(a) 可以看出,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的形貌为尺寸不一、表面光滑的微米片状物, 粒径在  $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$  之间。从图 2(b) 可以看出, 合成的 BiOCl 的形貌为花簇状, 粒径在  $5 \sim 8 \mu\text{m}$  之间。从图 2(c)、图 2(d) 可以看出, 将 BiOCl 和  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  复合后, 其形貌为花簇状且表面附着纳米片, 结合 XRD 分析可知, BiOCl 成功地复合到  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  上。

#### 2.1.3 光催化剂的 UV-Vis DRS 分析

已制备样品的 UV-Vis DRS 光谱图如图 3 所示。

由图 3 可以看出,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 、BiOCl、15%  $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  在整个区间均有光的吸收, 且光吸收能力为  $15\% \text{ BiOCl}/\text{Bi}_2\text{WO}_6 > \text{BiOCl} > \text{Bi}_2\text{WO}_6$ 。利用切线法可得出  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 、BiOCl、15%  $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  样品的

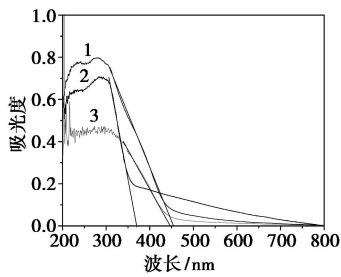
1—15% BiOCl/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>; 2—BiOCl; 3—Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>

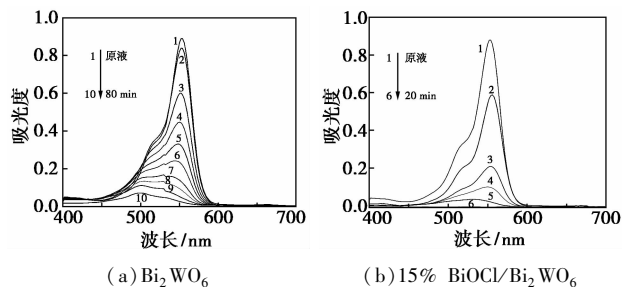
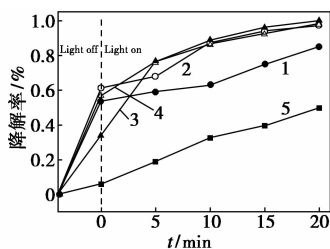
图3 不同光催化剂的UV-Vis DRS图

光吸收阈值( $\lambda_g$ )分别约为446、370 nm和456 nm。根据半导体带隙与紫外-可见光吸收边的关系: $E_g = 1240/\lambda_g$ , 计算得出他们的禁带宽度( $E_g$ )分别约为2.78、3.35 eV和2.72 eV。与Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>光催化剂相比,15% BiOCl/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>复合光催化剂不仅对光的吸收能力增强,禁带宽度减小,对可见光的响应能力变大,从而可提高其光催化活性。

## 2.2 光催化剂的评价及其机理分析

### 2.2.1 不同质量分数BiOCl的BiOCl/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>光催化性能比较

不同光催化剂对罗丹明B的降解效果如图4所示。

(a) Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>(b) 15% BiOCl/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>

1—5% Cl/W; 2—10% Cl/W; 3—15% Cl/W;

4—20% Cl/W; 5—Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>(c) 不同BiOCl掺杂量的BiOCl/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>

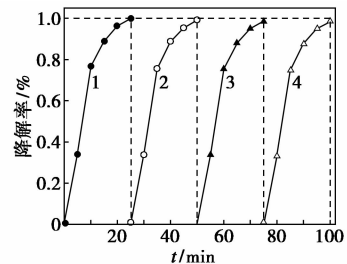
图4 不同光催化剂对罗丹明B的降解效果

由图4(a)可以看出,在可见光照射下,Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 80 min对罗丹明B的降解率为92%,在100 min时可降解完全。从图4(b)可以看出,15% BiOCl/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>在20 min时可将罗丹明B降解完全。从图4(c)可以看出,不同质量分数BiOCl的复合光催化

剂的光催化活性:15% BiOCl/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> > 10% BiOCl/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> > 20% BiOCl/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> > 5% BiOCl/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> > Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>。随着BiOCl质量分数的增加,罗丹明B的降解率出现先升高后降低的趋势。当BiOCl的质量分数为15%,光照时间为20 min时,此复合光催化剂对罗丹明B的降解率最大可达100%。因此,最终选BiOCl质量分数为15%的复合光催化剂效果最佳。

### 2.2.2 15% BiOCl/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>光催化剂的稳定性

光催化剂不仅要具有好的光催化活性,稳定性对其实际应用也很重要。15% BiOCl/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>光催化剂的降解率和循环次数的关系如图5所示。



1—第1次;2—第2次;3—第3次;4—第4次

图5 15% BiOCl/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>光催化降解

### 罗丹明B的循环图

由图5可以看出,4次循环利用后,15% BiOCl/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>光催化剂对罗丹明B的光催化活性并没有明显的降低,仍可达到97.8%。此外,对4次循环利用前后的15% BiOCl/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>光催化剂进行XRD分析,并未发现降解前后其特征峰有明显变化。因此,可说明15% BiOCl/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>光催化剂不仅有较高的催化活性且很稳定。

## 3 结论

采用温和的水热-溶剂法成功合成了BiOCl/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>复合光催化剂。当BiOCl的质量分数为15%时,其光吸收性能增强,带隙降低。在可见光照射下,15% BiOCl/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>表现出了较高的光催化活性,在20 min时对罗丹明B的光催化降解率可达100%。且具有良好的稳定性,重复使用4次后,对罗丹明B的降解率变化不明显。

## 参考文献

- [1] José F, Marina M M, Ginés N, *et al.* Photocatalytic degradation of substituted phenylurea herbicides in aqueous semiconductor suspensions exposed to solar energy[J]. *Chemosphere*, 2013, 91(5): 571-578.

溶剂并加入少量碳酸钠进行一步精制,可得高纯度、高收率的2,6-二羟基萘。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂与仪器

2,6-萘二磺酸钠、NaOH(质量分数为96%)、KOH(质量分数为96%)、粉末状活性炭、氮气、甲醇、助流剂X、助流剂Y、助流剂M、助流剂Z,均为工业品;丙酸、碳酸钠,均为分析纯试剂。

碱熔釜、离心机、调压器、数显调节仪及岛津LC-10AT型高效液相色谱仪。

### 1.2 检测方法

利用岛津LC-10AT型高效液相色谱检测产物中组分的含量,使用面积归一法定量。检测条件C<sub>18</sub>色谱柱(150 mm×4.6 mm,4.6 μm),流动相为乙腈和0.1%的醋酸水溶液混合物(体积比为30:70),流速为1.0 mL/min,进样量为10 μL,SPD-10AVP Plus紫外-可见检测器(日本岛津生产),检测波长为226 nm,柱温为35℃。

### 1.3 合成

称取一定量的2,6-萘二磺酸钠、NaOH、KOH倒入反应釜中,再加入一定量的助流剂,加热搅拌,在250℃时通入氮气。反应结束后,在250℃停止通入

氮气,缓慢加入1 000 mL水,冷却至80℃左右倒料,再加入1 000 mL水稀释。用稀硫酸酸化至pH=1~2,离心,将离心的滤饼加入2 000~2 500 mL水中进行精制,精制水温为89℃。加入8~12 g活性炭进行脱色,保温0.5 h,抽滤,滤液静置后抽滤,滤饼于80℃烘干。

### 1.4 精制

将2,6-二羟基萘粗品与甲醇、丙酸、水按一定质量比例混合,并加入一定量的弱碱,加热搅拌回流,完全溶解温度在69℃左右,然后加入粗品质量20%的活性炭,保温0.5~1 h,趁热抽滤,滤饼用少量水洗涤,滤液用保鲜膜密封保存,静置24 h,抽滤,滤饼用少量水洗涤,于80℃烘干。

## 2 结果与讨论

### 2.1 2,6-萘二磺酸钠中无机盐质量分数对碱熔的影响

2,6-萘二磺酸钠为生产2,7-萘二磺酸钠的副产物。萘磺化后产生2,7-萘二磺酸和2,6-萘二磺酸,为将两者分离,盐析时加入无机盐Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和NaCl,导致分离后的粗品中含有无机盐。无机盐在碱熔温度下呈晶体状,造成碱熔时传热不均,局部过热,产物焦化等现象,无机盐的存在增加了产品精制

(上接第101页)

- [2] Zhang G, Lü F, Li M, *et al.* Synthesis of nanometer Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> synthesized by sol-gel method and its visible-light photocatalytic activity for degradation of 4BS[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2010, 71(4): 579-582.
- [3] Zhang L S, Wong K H, Chen Z G, *et al.* AgBr-Ag-Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> nanojunction system: A novel and efficient photocatalyst with double visible-light active components[J]. *Applied Catalysis A*, 2009, 363: 221-229.
- [4] Li Z Q, Chen X T, Xue Z L, *et al.* Microwave-assisted synthesis and photocatalytic properties of flower-like Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> and Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> composite[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 394: 69-77.
- [5] Wang D J, Xue G L, Zhen Y Z, *et al.* Monodispersed Ag nanoparticles loaded on the surface of spherical Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> nanoarchitectures with enhanced photocatalytic activities[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22: 4751-4758.
- [6] Ge L, Liu J. Synthesis and photocatalytic performance of novel CdS quantum dots sensitized Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> photocatalysts[J]. *Materials Letters*, 2011, 65: 1828-1831.
- [7] Li Y Y, Liu J P, Huang X T, *et al.* Carbon-modified Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> nanostructures with improved photocatalytic activity under visible light[J]. *Dalton Transactions*, 2010, 39(14): 3420-3425.

- [8] Wang M, Qiao Z Y, Fang M H, *et al.* Synthesis of Er-doped Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> and enhancement in photocatalytic activity induced by visible light[J]. *RSC Advances*, 2015, 10: 1-9.
- [9] 余长林, 杨凯, YU Jimmy C, 等. 水热合成 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/ZnO 异质结型光催化剂及其光催化性能[J]. *无机材料学报*, 2011, 26(11): 1157-1163.
- [10] Guo H, Guo Y Y, Liu L X, *et al.* Designed hierarchical synthesis of ring-shaped Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>@CeO<sub>2</sub> hybrid nanoparticle aggregates for photocatalytic detoxification of cyanide[J]. *Green Chemistry*, 2014, 16: 2539-2545.
- [11] Shenawi-Khalil S, Uvarov V, Menes E, *et al.* New efficient visible light photocatalyst based on heterojunction of BiOCl-Bismuth oxyhydrate[J]. *Applied Catalysis A*, 2012, (413/414): 1-9.
- [12] Li J D, Yu C L, Fang W, *et al.* Preparation, characterization and photocatalytic performance of heterostructured AgCl/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> microspheres[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2015, 36: 987-993.
- [13] Yue D, Chen D M, Wang Z H, *et al.* Enhancement of visible photocatalytic performances of a Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>-BiOCl nanocomposite with plate-on-plate heterojunction structure[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16: 26314-26321.
- [14] Zhang L, Zou Y, Song J, *et al.* Enhanced photocatalytic activity of Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub>-Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> heterostructures based on the rational design of heterojunction interface[J]. *RSC Advances*, 2016, 3: 1-20. ■