

BiOCl/MgAl-LDH 的制备及其光催化性能的研究

齐跃红¹, 马晓雨¹, 张肖龙¹, 赵 钱², 林双龙^{1*}

¹ 石家庄学院化工学院, 石家庄市绿色装饰板材技术创新中心, 环境催化及清洁技术研究创新中心 河北 石家庄

² 河北妹龙科技有限公司 河北沧州

【摘要】 氯化铋 (BiOCl) 作为光催化材料备受关注。但单一单体难以满足实际光催化降解需求, 因此将其作为修饰量, 修饰镁铝类水滑石并复合, 可显著提升光催化性能。本文通过水热法制备出 BiOCl 和镁铝类水滑石 (MgAl-LDH), 把 MgAl-LDH 作为载体, 负载 BiOCl 单体, 制得 BiOCl/MgAl-LDH 复合光催化材料。通过改变 BiOCl 负载量, 得到不同负载率的复合光催化剂, 以探究其光催化活性与性能。利用扫描电镜、X 射线衍射和紫外-可见漫反射光谱进行表征分析, 确定 BiOCl 成功负载到 MgAl-LDH 上。以有机染料亚甲基蓝 (MB) 为降解目标, 用氙灯照射 180 分钟, 结果显示负载率 25% 的 BiOCl/MgAl-LDH 复合光催化材料光催化效果最佳, 降解率达 99.1%。对该材料进行可重复性实验, 探究其稳定性, 发现它具有优异的稳定性。最后通过淬灭实验证明, h^+ 是参与反应的主要活性物种。

【关键词】 氯化铋; 镁铝类水滑石; 降解; 光催化

【基金项目】 石家庄市科技计划项目 (2410709503)

【收稿日期】 2024 年 8 月 25 日

【出刊日期】 2024 年 9 月 20 日

【DOI】 10.12208/j.ijms.20240004

Preparation of BiOCl/MgAl-LDH and research on its photocatalytic properties

Yuehong Qi¹, Xiaoyu Ma¹, Xiaolong Zhang¹, Qian Zhao², Shuanglong Lin^{1*}

¹ School of Chemical Engineering, Shijiazhuang University, Shijiazhuang Green Decorative Board Technology Innovation Center, Environmental Catalysis and Clean Technology Research and Innovation Center, Shijiazhuang, Hebei

² Hebei Shulong Technology Co., Ltd., Cangzhou, Hebei

【Abstract】 Bismuth Chloride (BiOCl) has attracted much attention as a photocatalytic material. However, it is difficult for a single monomer to meet the actual needs of photocatalytic degradation, so it can be used as a modified quantity to modify MgAl-layered double hydroxide (MgAl-LDH) and composite it, which can significantly improve the photocatalytic performance. This paper prepares BiOCl and MgAl-layered double hydroxide (MgAl-LDH) by hydrothermal method, and uses MgAl-LDH as a carrier to load BiOCl monomer to prepare BiOCl/MgAl-LDH composite photocatalytic materials. By changing the BiOCl load, a composite photocatalyst with different load rates is obtained to explore its photocatalytic activity and performance. Using scanning electron microscopy, X-ray diffraction and ultraviolet-visible diffuse reflection spectrum for characterisation analysis, it was determined that BiOCl was successfully loaded on MgAl-LDH. Taking the organic dye methylene blue (MB) as the degradation target, it was irradiated with a xenon lamp for 180 minutes. The results showed that the photocatalytic effect of BiOCl/MgAl-LDH composite photocatalytic material with a load rate of 25% was the best, with a degradation rate of 99.1%. Conduct repeatability experiments on the material, explore its stability, and find that it has excellent stability. Finally, the quenching experiment proved that h^+ is the main active species involved in the reaction.

【Keywords】 Bismuth chloride; MgAl-layered double hydroxide (MgAl-LDH); Degradation; Photocatalysis

*通讯作者: 林双龙

1 引言

随着能源需求增长和环境污染加剧, 开发可持续能源解决方案与有效环境治理技术至关重要。光催化是半导体吸收光子, 电子从价带跃迁到导带产生空穴, 电子和空穴与表面物质反应产生自由基, 降解有机污染物^[1]。在污水处理领域, 光催化技术操作简便、能耗低, 用太阳光作光源更环保可持续。研究者通过开发新型材料、采取表面光敏化等手段, 提升光催化效率, 该技术前景良好, 未来有望在环境治理中发挥更大作用。

水滑石是一种层状结构的化合物。其结构由类水镁石片层构成, 镁铝类水滑石主要由镁和铝的氢氧化物构成。水滑石的制备方法主要包括:

(1) 水热法: 把含 Mg、Al 离子物质溶于水后放入密闭反应釜反应, 离心除去上层电解质溶液得沉淀, 烘干、研磨成粉制成水滑石。该法操作简便, 制得的水滑石单体纯度高、结晶度好, 受研究者青睐。贾永军^[2]借此制备复合金属氧化物及类水滑石用于 Cr(VI) 吸附降解, 40°C、反应半小时、pH 中性时, Cr(VI) 去除率约 98%, 吸附降解性能优异。

(2) 共沉淀法: 流程简单、适用广。调含镁铝离子溶液 pH 成氢氧化物沉淀, 经搅拌、洗涤、干燥、焙烧得水滑石。余艳^[3]等制三种镁铝类水滑石用于 Cr(III) 吸附, Mg-Al-LDHs-A 吸附 17 分钟, 效果达 95%, 容量 23.41 mg/g。

(3) 焙烧复原法: 先共沉淀制前体, 焙烧成氧化物, 利用结构记忆效应重吸成分, 除副产物得水滑石。李木子^[4]等制插层材料, 缓释性能好。

(4) 离子交换法: 共沉淀制前体, 经离子交换、洗涤干燥得产品。毕浩宇^[5]等制磁性改性类水滑石, 对亚甲基蓝去除率约 98%, N₂ 吸附力更强。

BiOCl 是一种典型的半导体光催化材料, 具有优异的可见光响应与层状结构, 将其与 MgAl-LDH 复合有望协同增强光生载流子分离效率。水热法制得的水滑石光催化材料纯度高、结晶好、操作简便省时, 与其他材料负载制备的复合光催化材料光催化性能更优, 因此本研究选用 BiOCl 作为负载水滑石的材料。

BiOCl 作为当今研究热度非常高的半导体光催化材料, 其晶体由 Bi、O、Cl 构成^[6]。其制备方法主要包括:

(1) 水解法: 把水淬铋粒用稀硝酸溶成硝酸铋

溶液, 加水、盐酸水解, 控制 pH 并搅拌倒入铋液, 水解后洗涤、干燥得氯氧化铋。该法简单易操作、产品纯度高但废水多。马春阳^[7]等制得高结晶度、分散好的晶体, Shi 等制得光催化性能显著提升的材料。

(2) 溶剂热法(水热法): 把五水合硝酸铋溶于水, 加氯化铵或氯化钾作氯源, 用氢氧化钠、氢氧化铵等碱溶液调 pH, 搅拌生成 BiOCl, 将混合溶液转移到反应釜, 在烘箱特定温度反应得沉淀, 再洗涤、干燥、研磨, 可得到结晶度和纯度高的 BiOCl 材料。此方法操作简便、成本低, 但耗时较长。陈嵘等^[8]用水热法以甘露醇为溶剂制备 BiOCl 纳米片, 光催化降解罗丹明 B (RhB) 速率比纯 BiOCl 快数十倍。

(3) 共沉淀法: 准备含铋、氯离子溶液(溶盐获得), 搅拌混合, 调 pH 或加沉淀剂共沉淀, 经洗涤、烘干得氯氧化铋。Zhang 制得 BiOCl 微花粉末, 光催化性能优; TeKin^[9]制备的金属掺杂 BiOCl 催化剂, 对柠檬黄降解率 91%, 脱色率 95%。

(4) 溶胶凝胶法: 含 Bi 离子药品溶后引氯离子, 调 pH 反应成溶胶再成凝胶, 分散性好。王磊制复合材料降解苯效果好, 王聪制成纳米线 2 小时几乎全降解 RhB。

本文用水热法制备 BiOCl 和 MgAl-LDH, 以 MgAl-LDH 为载体, 用 BiOCl 负载修饰, 制得 BiOCl/MgAl-LDH 可见光催化材料。改变 BiOCl 负载量获不同负载率产品, 通过 SEM、UV-VIS、XRD 分析其组成和形貌, 以降解 MB 溶液探究光催化性能, 确定最佳负载量。经重复实验证实材料稳定性优异, 通过淬灭实验探讨利用太阳光降解 MB 的光催化机理。

2 实验部分

2.1 样品的制备

2.1.1 镁铝类水滑石的制备

采用水热法, 称取 4.07 g 的 MgCl₂·6H₂O 以及 3.75 g Al(NO₃)₃·9H₂O 药品, 将两种药品溶于 40 ml 水中并进行充分搅拌使其溶解制备出混合溶液; 然后取 1.27 g 无水碳酸钠溶于 30 ml 蒸馏水水中, 称取 0.25 g 的氢氧化钠药品于装有 20 mL 去离子水的烧杯中, 慢慢搅拌至其全部溶解形成透明溶液; 然后将上述两种配置好的溶液混合, 搅拌之后用氢氧化钠溶液将 pH 调到 11 大小得到混合溶液; 之后转入高压反应釜中, 然后将高压反应釜置于电热鼓风

干燥箱中, 设置参数为 (温度 160 °C, 时间 12 h); 待反应完成后, 通过去离子水的洗涤收集到的样品, 使体系的 pH=7; 最后将该沉淀继续放入 60 °C 鼓风干燥箱中干燥 6 小时, 烘干、研磨成粉末, 即得到了镁铝类水滑石。

2.1.2 BiOCl 的制备

采用水热法, 称取 1.0 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于 50mL 无水乙醇, 用恒温磁力搅拌器搅拌至完全溶解, 加入 0.171 g KCl 继续搅拌溶解。用氨水溶液调 pH 至 7, 再持续搅拌 30 min, 将溶液转移至密闭反应釜, 放入电热鼓风干燥箱 (140 °C, 24h)。反应结束后, 用去离子水、无水乙醇洗涤收集的样品, 得到无水产品, 最后在电热鼓风干燥箱 (60, 24h) 中烘干, 得到 BiOCl 材料。同样用水热法, 取一定量 MgAl-LDH 和五水合硝酸铋, 加 30mL 无水乙醇, 在恒温磁力搅拌器搅拌 30 分钟, 缓慢滴加 30ml 预先配好的 KCl 水溶液, 使生成的 BiOCl 在最终产物中的质量分数分别为 10%、15%、20%、25% 和 30%。继续搅拌 30 分钟, 用氨水调 pH 至约 7。将混合悬浊液倒入 100mL 高温反应釜, 密封后放入电热鼓风干燥箱 (140 °C, 24h)。反应完成后, 用去离子水、无水乙醇洗涤样品, 在电热鼓风干燥箱 (60 °C, 24h) 烘干, 得到 BiOCl/MgAl-LDH 材料, 研磨成粉备用。

2.2 光催化性能的测定

为探究 BiOCl/MgAl-LDH 材料在模拟可见光下光催化降解 MB 的能力, 评价其光催化性能, 操作如下:

准确称取 0.4g 不同负载率的 BiOCl/MgAl-LDH, 加入装有 100mL 10mg/L MB 溶液的烧杯, 放入磁子, 置于恒温磁力搅拌器, 在封闭暗箱中搅拌 30min。取适量溶液离心, 用上清液在紫外-可见分光光度计测吸光度记为 C_0 。之后打开氙灯模拟太阳光开始光反应, 每半小时取等体积溶液离心, 在 200-800nm 范围光谱扫描, 记录吸光度记为 C_t , 测定 MB 溶液不同时间的浓度变化。

同样方法测镁铝类水滑石、BiOCl 单体降解 MB 能力作对照, 另取 100mL MB 溶液测氙灯照射下降解能力作空白对照。按公式“降解率% = $(C_0 - C_t/C_0) \times 100\%$ ”计算降解效率, C_0 为初始吸光度, C_t 为 t 时刻吸光度。

3 实验结果与讨论

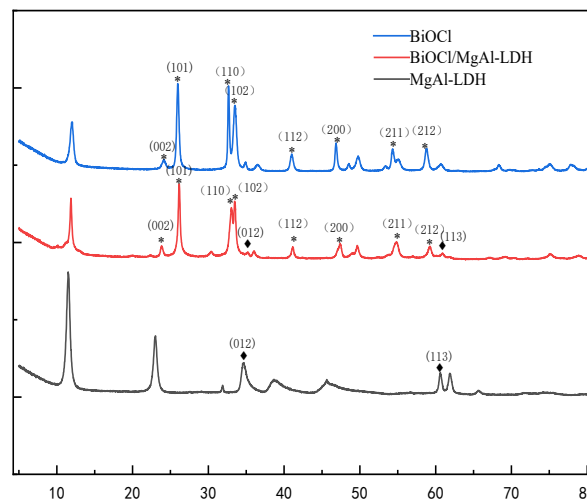


图 1 BiOCl、BiOCl/MgAl-LDH、MgAl-LDH 的 XRD 图

图 1 是 BiOCl、MgAl-LDH、以及 BiOCl/MgAl-LDH 的 XRD 图。从图中可知, BiOCl/MgAl-LDH 在 2θ 角为 24.27、26.01、32.67、33.5、41.06、46.80、54.27 和 58.77° 等处出现了明显的特征峰, 相对应的晶面为 (002)、(101)、(110)、(102)、(112)、(200)、(211)、(212), 与 BiOCl 的标准卡片 PDF#82-0485 的特征衍射峰基本一致, 说明 MgAl-LDH 的引入没有影响 BiOCl 的晶体结构, 并且峰形较窄, 说明了其结晶度较好。从 MgAl-LDH 的 XRD 图可以看出其在 2θ 角为 34.83°、61.91° 两处出现的特征峰, 对应的晶面为 (012)、(113), 在 BiOCl/MgAl-LDH 的 XRD 图上同样出现了对应的特征峰, 说明了 BiOCl 成功负载到 MgAl-LDH 上。

为了进一步确定 BiOCl 成功负载到 MgAl-LDH 上, 对四组样品做了 SEM 表征, 结果如图 2 所示。其中图 (a) 为 MgAl-LDH 的电镜扫描图, 图 (b) 为 BiOCl 的电镜扫描图, 图 (c) 和图 (d) 分别为负载率 10%、25% 的 BiOCl/MgAl-LDH 复合光催化材料。从图中可以看出 MgAl-LDH 呈片状结构且有不规则的块状, 表面很光滑平整, 并且具有分散性; BiOCl 呈颗粒状结构, 且部分颗粒发生团聚现象, 分散较均匀。图 (c) 和图 (d) 中可以看出 BiOCl 负载到 MgAl-LDH 表面而呈现出表面粗糙的不规则块状结构, 当负载率较小时, 部分 MgAl-LDH 片状结构未被包裹完全而显露出来, 而负载量增大时, 只有少量的 MgAl-LDH 片状结构未被包裹完全而显露出来。这再次证明了 BiOCl 成功负载到 MgAl-LDH 上, 得到了 BiOCl/MgAl-LDH 复合光催化材料。

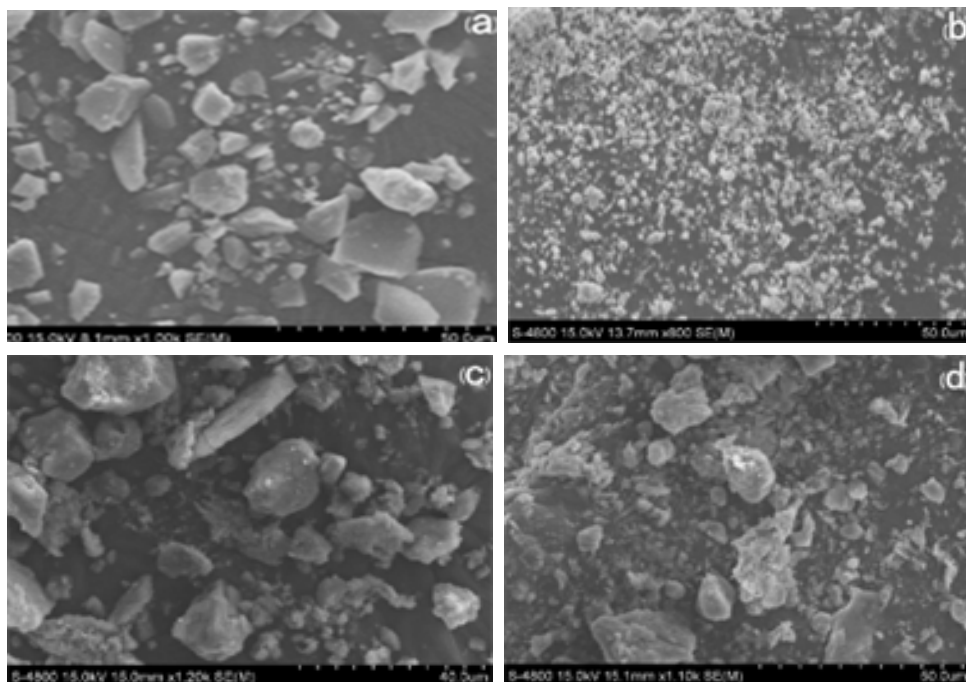


图2 (a) BiOCl、(b) MgAl-LDH、(c) 10%BiOCl/MgAl-LDH、(d) 25%BiOCl/MgAl-LDH 的 SEM 图

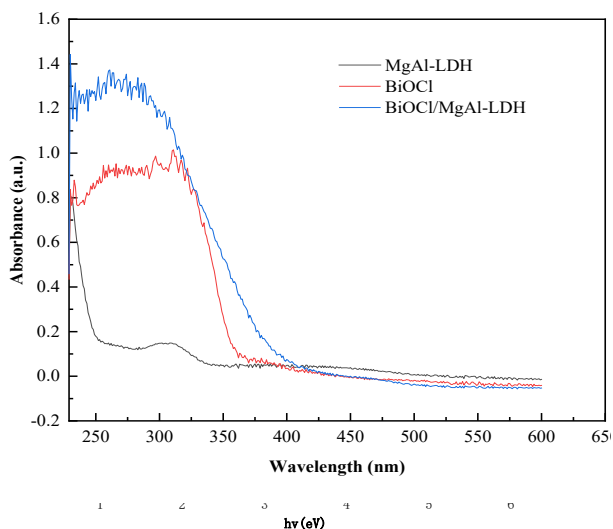


图3 BiOCl、MgAl-LDH、BiOCl/MgAl-LDH 的紫外-可见漫反射图

图3为BiOCl、MgAl-LDH、BiOCl/MgAl-LDH的紫外-可见漫反射图,从图中可以看到三种材料对于不同波长的光的吸收程度。其中MgAl-LDH在波长325 nm左右吸收开始增加,而BiOCl在波长375 nm左右就开始明显增加,这说明BiOCl比MgAl-LDH对光的响应更好。BiOCl/MgAl-LDH则在425 nm左右的时候就开始上升,而且在之后的波长范围内对光的吸收也高于BiOCl、MgAl-LDH两个单体,

这有力地说明了制备的复合光催化材料大大提高了光催化的性能,这更有利于对污水的降解。

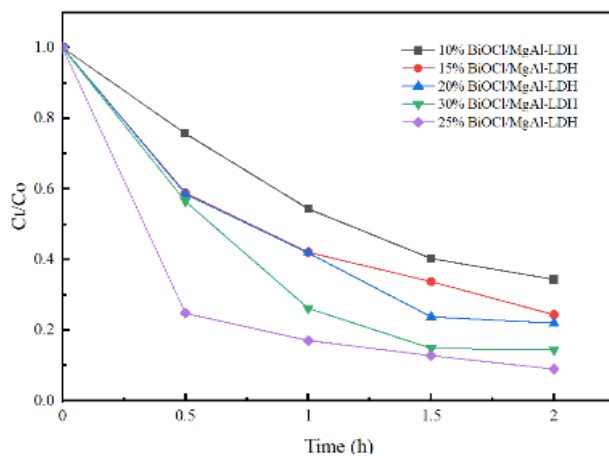


图4 BiOCl/MgAl-LDH 对 MB 的降解曲线

图4是暗反应30 min后,利用氙灯模拟太阳光照射2个小时时,不同负载率的BiOCl/MgAl-LDH光催化材料对MB的降解曲线。从图中可以看出,随着BiOCl质量的增加(即BiOCl负载率越来越高时),光催化材料对MB的降解率呈先升高后降低的趋势。其中,当负载率达到25%时的光催化材料的降解效果明显优于其他材料,其降解率高达99.1%。当负载率为10%时的降解率仅为65.6%,降解效果明显降低,而负载率为15%和20%时的降

解率分别为 75.6 %与 85.6 %, 降解效果又逐渐上升, 但当负载率达到 30 %时, 降解率为 78 %, 降解效果反而再次下降。由此可以说明, 负载率为 25 %时的复合光催化材料的降解效果最好。

图 5 是两种单体与最佳负载率 (即 25 %) 的光催化材料分别在暗反应 30 min 后, 同样采用氙灯模拟可见光照射 120 min 时对 MB 的降解曲线, 另加一组空白对照 (即不加任何光催化材料)。从图中可以看出, 在仅有氙灯模拟太阳光照射的情况下 MB 溶液仅有少量的分解, 降解率仅有 29.2 %, 说明了氙灯模拟的太阳光对 MB 污染物也起到了降解作用, 加入 BiOCl 单体后, 降解率达到了 52.2 %; 加入

MgAl-LDH 单体后, 降解率达到了 61.3 %; 由此说明了 MgAl-LDH 对 MB 污染物的降解效果高于 BiOCl。而加入最佳负载率的 BiOCl/MgAl-LDH 光催化材料, 降解率高达 99.1 %, 这种情况证明了 BiOCl/MgAl-LDH 复合光催化材料的降解效率得到了明显的改善。

图 6 为 BiOCl/MgAl-LDH 复合光催化材料经过五次循环再回收利用对 MB 的降解效率, 每次的降解率依次为 99.54、99.31、96.8、96.1 和 95.3 %。从中可以得知, 五次循环之后与第一次的降解率相比只下降了 4.24 %, 这表明了 BiOCl/MgAl-LDH 复合光催化材料具有优异的稳定性和利用性。

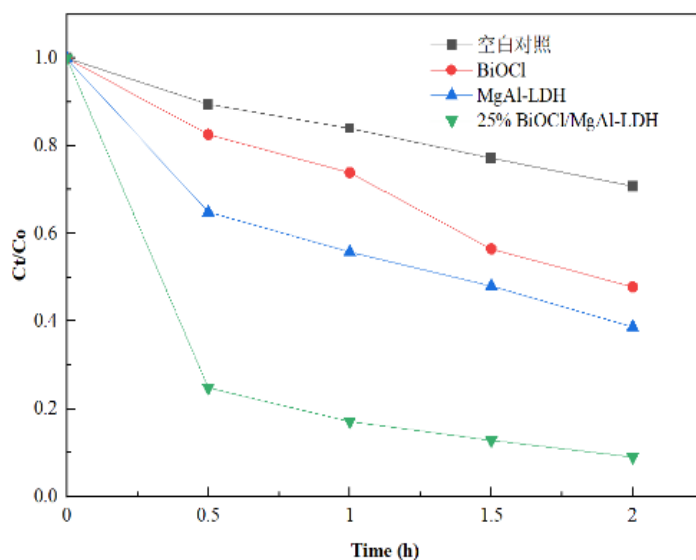


图 5 不同材料对 MB 的降解曲线

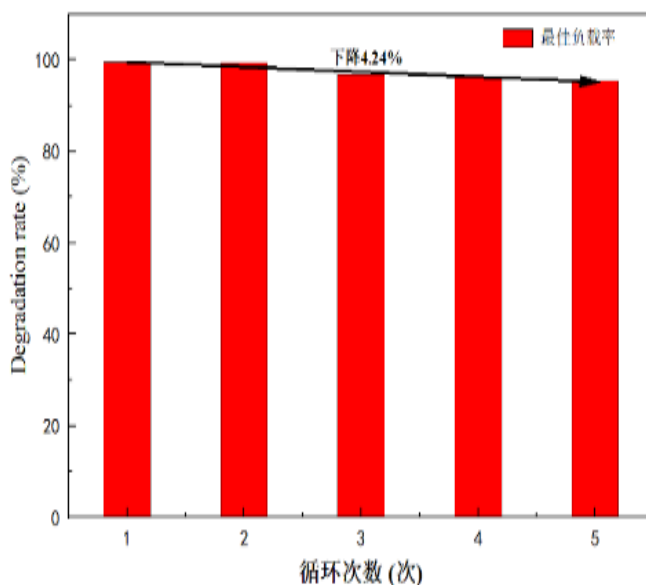


图 6 最佳负载率 BiOCl/MgAl-LDH 降解循环实验

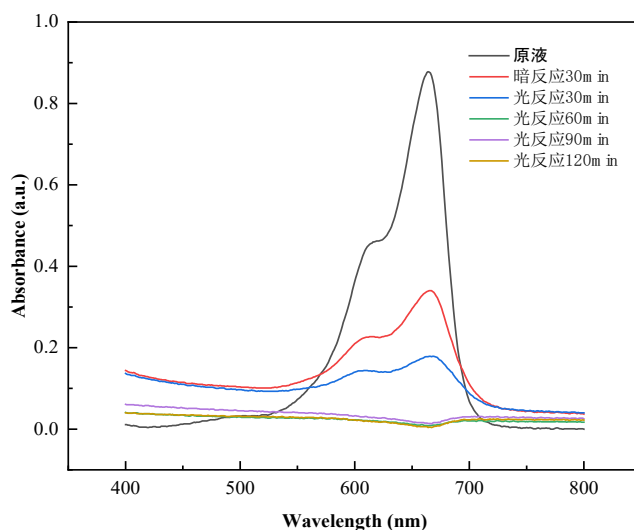


图7 25%BiOCl/MgAl-LDH 降解 MB 的光谱扫描图

图7为25%BiOCl/MgAl-LDH复合光催化材料降解MB的光谱扫描图。由图可以看出在暗反应30 min后,溶液在664 nm出的峰值有了明显的下降,光反应30 min后峰值再次下降,这说明了在暗反应时,复合光催化材料与MB污染物接触,由于动态吸附,使MB污染物降解,在光照下才开始光催化降解,使MB再次被降解;而在光反应60 min及以后的时间,几乎达到了降解的终点,这证明了BiOCl/MgAl-LDH的降解速率非常迅速,在光反应120 min后,降解效率高达99.1%,这表明了该复合光催化材料的光催化性能非常优异。

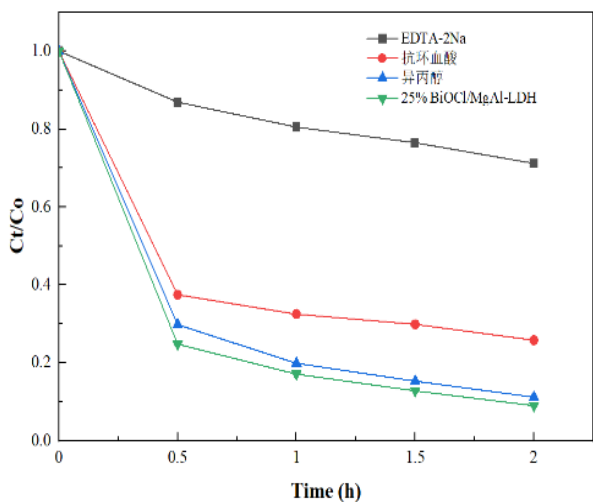


图8 淬灭实验

为了确定BiOCl/MgAl-LDH在降解亚甲基蓝的过程中主要起作用的活性物质,实验过程中分别用

异丙醇、抗坏血酸以及EDTA-2Na捕获 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 h^+ 、进行淬灭测试。由图8可以看出加入异丙醇和抗坏血酸对材料的光催化性能的影响不是很大,但是加入EDTA-2Na后,材料的光催化性能大大降低,其降解率只有28.8%,降解率降低了70.3%,这有力地证明了 h^+ 是参与光催化降解污染物反应中的主要的活性物质,而 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 不是。

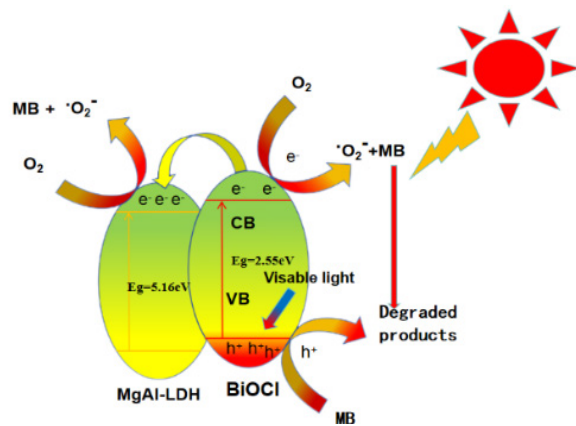


图9 BiOCl/MgAl-LDH 材料可见光降解 MB 机理

结合实验测试和表征结果研究了BiOCl/MgAl-LDH降解MB溶液的机理,反应机理如图9所示。可以得知MgAl-LDH和BiOCl均可在太阳光作用下产生光生电子和空穴。然而,由于BiOCl的导带能级较MgAl-LDH更负,导致BiOCl上的电子能够向MgAl-LDH转移。BiOCl材料表面吸附的 O_2 还原为 $\cdot\text{O}_2^-$, $\cdot\text{O}_2^-$ 能够与吸附的MB发生反应,将其降解,在太阳光照射下,BiOCl的表面产生大量 h^+ 并参与

降解 MB, 空穴也可以将 MB 氧化降解。BiOCl 有效促进了电子-空穴对的分离, 使 MgAl-LDH 的电荷传输能力增强, 提高了材料的光催化性能。

4 结论

本研究采用水热法成功制备了 BiOCl 与 MgAl-LDH, 进而通过修饰技术制备出 BiOCl/MgAl-LDH 复合光催化材料。通过调整负载氢氧化铋的量, 实现了不同负载率的复合光催化剂的制备。利用 SEM、UV-VIS、XRD 等手段对三种光催化材料进行了详细表征, 确认了 BiOCl 的有效负载。在氙灯模拟太阳光的照射下, 对浓度为一定值的 MB 溶液进行降解实验, 研究了最佳负载率。实验结果表明, 25% BiOCl/MgAl-LDH 展现出最高的降解效率, 达到 99.1%, 显著提升了 BiOCl 的光催化活性。稳定性测试表明, 该复合光催化材料在经过 5 次循环使用后仍保持卓越性能, 显示出良好的稳定性。此外, 通过淬灭实验分析得出, 该复合光催化材料在降解过程中主要活性物种为 h^+ , 并对其光降解机制进行了初步分析。

目前, 随着环境污染问题日益严峻, 单一光催化材料的局限性逐渐显现, 无法满足环境治理的需求。因此, 通过掺杂等手段, 将不同光催化材料复合, 以发挥各自优势, 有效提高了光催化效能。这一领域的研究吸引了众多研究者的关注, 不过在推动材料实际应用的过程中, 后续研究需评估材料在使用过程中金属离子溶出行为及其对水生生态的潜在影响, 这是保障材料环境安全性与适用性的关键环节。基于此, 预期在未来, BiOCl/MgAl-LDH 等复合光催化材料将在众多领域得到应用, 为全球可持续发展贡献重要力量。

参考文献

- [1] Linsebigler A L, Lu G, Yates J T. Photocatalysis on TiO_2 Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results[J]. Chemical Reviews, 1995, 95(3):735-758.
- [2] 贾永军. Cu-Mg-Al 复合金属氧化物对 Cr(VI)的吸附性能[J]. 电镀与环保, 2018, 38 (04): 61-63
- [3] 余艳, 陈少杰, 王驰, 等. 共沉淀法制备 MgAl-LDHs 及用于吸附去除水中 Cr(VI)[J]. 化工技术与开发, 2022, 51 (05): 14-1825.
- [4] 李木子, 郑秀君, 任德财. 焙烧复原法制备山梨酸和苯甲酸插层水滑石及其缓释性能研究[J]. 化学试剂, 2021, 43 (05): 610-616.
- [5] 毕浩宇, 葛金宝, 张雅, 等. 纳米 $Fe_3O_4@ (DS-HTlc)$ 的制备及吸附亚甲基蓝[J]. 水处理技术, 2019, 45 (12): 46-52.
- [6] Marinas A, Guillard C, JoséM. M, et al. Photocatalytic degradation of pesticide-acaricide formetanate in aqueous suspension of TiO_2 [J]. Applied Catalysis B Environmental, 2001, 34(3):241-252.
- [7] 马春阳, 吴飞飞, 王金东, 等. 氢氧化铋晶体的制备及其表征研究[J]. 人工晶体学报, 2015, 44(07):1764-1767 +1772.
- [8] Shi Z Q, Wang Y, Fan C M, et al. Preparation and photocatalytic activity of BiOCl catalyst[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(10):2254-2258.
- [9] Tekin G, Ersoz G, Atalay S, et al. Journal of Environmental Management, 2018, 228, 441.13.
- [1] Linsebigler A L, Lu G, Yates J T. Photocatalysis on TiO_2

版权声明: ©2024 作者与开放获取期刊研究中心(OAJRC)所有。本文章按照知识共享署名许可条款发表。

<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



OPEN ACCESS