

沉淀 pH 值对制备 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 光催化活性的影响

程朝柱^{1,2}, 钟俊波^{1,2}, 李建章^{1,2}

(1. 绿色催化四川省高校重点实验室, 四川 自贡 643000; 2. 四川理工学院化学与制药工程学院, 四川 自贡 643000)

摘要:采用沉淀法制备 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 光催化剂, 利用 X 射线衍射(XRD)、紫外-可见漫反射(UV-vis DRS)、孔隙及比表面(BET)和表面光电压(SPV)等对光催化剂进行表征。以甲基橙作为模拟污染物, 在氙灯光照下, 考察催化剂的光催化性能。结果表明: pH = 8.5 制备的催化剂具有最高的光生电荷分离速率和比表面积, 其光催化活性最高, 光照 20 min 对甲基橙的脱色率达到 73.81%。

关键词: $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$; 沉淀法; 光催化活性

中图分类号: O64.4

文献标志码: A

引言

随着有机染料的广泛使用, 其带来的环境污染问题也日益严重^[1]。光催化反应由于是在光和催化剂同时作用下所进行的化学反应, 融合了光反应和催化反应的诸多优点, 这使其在众多有机染料的处理方法中具有良好的应用前景^[2-5]。

$(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 作为一种新型的光催化剂, 具有化学稳定性高、无毒、耐光腐蚀等优良特点^[6-7]。在已有的 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 研究中, 涉及光生电荷分离的研究鲜有报道^[8-10]。本文采用沉淀法制备 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 光催化剂, 考察 pH 值对制备 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 及其光催化活性的影响, 采用表面光电压仪(SPV)研究了催化剂的光生电荷分离效应, 以甲基橙作为模拟有机污染物评价催化剂的光催化活性, 得出了一些有意义的结论。

1 实验内容

1.1 实验药品和仪器

实验过程中所用的 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (均为分析纯) 购买于重庆川东化工有限公司, 实验用水为去离子水。

PHS-25C 数显酸度计(上海大普仪器有限公司), HL-2 型恒流泵(上海沪西分析仪器厂), DF-101S 型集热式恒温加热器(巩义市予华仪器有限公司), 78-1 型磁力加热器(杭州仪表电机厂), ESJ182-4 型电子分析天平(沈阳龙腾电子有限公司), Phchem III 型光化学反应仪(北京纽比特科技有限公司), SIGMA 2-16P 型离心机(德国 sigma 公司), V-1100 型可见分光光度计(上海美谱达仪器有限公司)。

1.2 催化剂制备

配制 0.2 mol/L 的 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 溶液和 3 mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液。用恒流泵将上述两种溶液滴加到 500 mL 烧杯中得到沉淀悬浊液, 调节以上两种溶液的滴加速度控制沉淀 pH 值分别为 7.0、7.5、8.0、8.5 和 9.0。沉淀反应后将悬浊液 90 °C 水浴 2 h, 冷却、过滤、洗涤, 将沉淀于酒精中分散, 60 °C 下烘干即得 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 。

1.3 催化剂的表征

XRD 采用辽宁丹东方圆仪器有限公司 DX-2600 型 X 射线衍射仪, 测试条件: 管电压 40 kV, 管电流 25 mA, 起始角度 10° ~ 70°。紫外-可见漫反射在北京普析通用有限公司 TU-1907 紫外可见漫反射仪上测定, 波长扫描范围 230 nm ~ 850 nm。比表面在北京彼尔德有限公司 SSA-4200 型孔隙及比表面测定仪上测定, 吸

收稿日期: 2015-11-11

基金项目: 江苏省环境功能材料重点实验室开放项目(SJHG1307); 绿色催化四川省高校重点实验室开放项目(LZJ14202)

作者简介: 程朝柱(1989-), 男, 四川巴中人, 硕士生, 主要从事光催化方面的研究, (E-mail)512563276@qq.com

附质: N_2 。表面光电压采用自组装的表面光电压测定仪。

1.4 光催化活性测定

称量 50 mg 催化剂于 100 mL 石英试管中, 加入 50 mL 浓度为 10 mg/L 甲基橙溶液, 置于光反应仪中, 磁力搅拌。500 W 氙灯光照 20 min, 离心分离, 取上清液于 460 nm 测量甲基橙的吸光度, 计算出甲基橙的脱色率, 所有数据取 3 次实验的平均值。

2 实验结果与讨论

2.1 催化剂表征

图 1 为所制备催化剂的 XRD 图谱。通过和标准 PDF 卡片(JCPDS NO. 81 - 4752) 比对可知: 样品的衍射峰和标准卡片一致, 表明所制备催化剂均为 $(BiO)_2CO_3$ 。无其他衍射峰存在, 表明样品纯度较高。

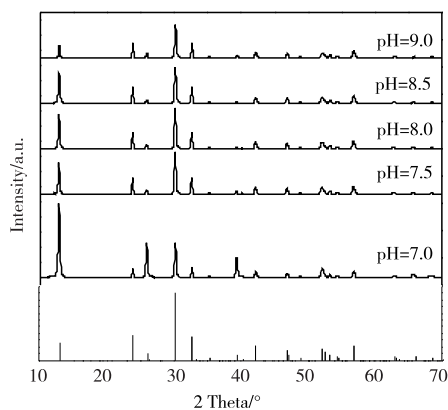


图 1 催化剂 XRD 图谱

图 2 是催化剂的紫外 - 可见漫反射图谱。由于曲线部分重叠, 只列出了三个样品的紫外 - 可见吸收。从图 2 可以看出, 所有样品均有相似的能带宽度。考虑到测量误差, 样品对光的响应没有明显差异, 结合光催化活性结果可以看出, 光催化活性差异不是由催化剂对光的响应差异而引起的。

表 1 为催化剂的比表面参数。由表 1 可知: 随着 pH 值的增大, 催化剂的比表面和孔容存在先增大后减小的趋势, pH = 8.5 制备的的催化剂具有最大的孔容和比表面积。高比表面积有利于吸附更多有机污染物参与反应, 增强催化剂的活性, 这和催化剂的活性实验结果相一致。

表 1 催化剂比表面参数

pH	比表面 /(m^2/g)	孔容 /(cm^3/g)	孔半径 /Å
7.0	12.18	0.0057	9.4
7.5	14.01	0.0069	9.8
8.0	12.68	0.0074	11.7
8.5	15.50	0.0084	10.8
9.0	10.50	0.0061	11.7

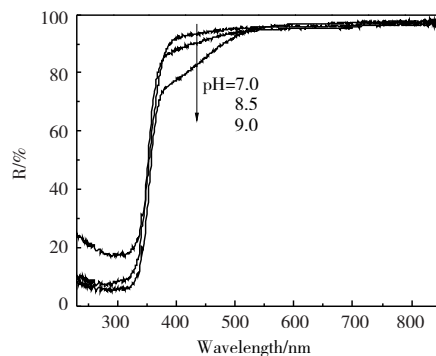


图 2 催化剂紫外 - 可见漫反射谱图

图 3 为催化剂的表面光电压图。从图 3 可以看出, 随着沉淀 pH 值的增大, 催化剂的表面光电压峰值存在先增大后减小的趋势, pH = 8.5 制备的催化剂具有最强的峰值。根据 SPV 测定原理, 强 SPV 峰值对应于高的光生电子 - 空穴分离速率^[10], 因此该样品具有最高的光生电荷分离速度, 有利于提高催化剂活性, 这和催化活性结果基本一致。

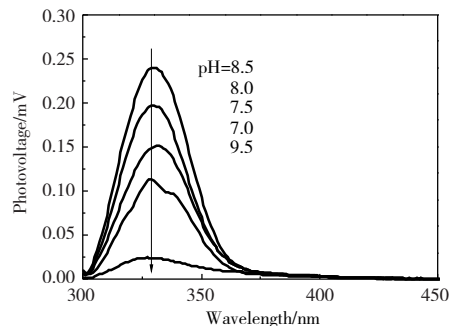


图 3 催化剂 SPV 图谱

2.2 催化剂活性

空白试验表明, 有光催化剂无光照, 20 min 后, pH = 8.5 制备的样品对甲基橙吸附脱色率为 8%, 其他样品对甲基橙的吸附脱色率均低于 3%; 无催化剂有光照, 20 min 后甲基橙溶液的光解率低于 4%。结合光催化活性结果表明甲基橙的脱色主要是光催化作用, 同时表明高比表面有利于提高对甲基橙的吸附, 从而提高光催化活性。

图 4 是样品对甲基橙的光催化脱色率图。由图 4 可以看出, 随着沉淀 pH 值的增大, 甲基橙的脱色率先增大后减小, pH = 8.5 制备的催化剂具有最高的光催化活性, 光照 20 min, 该样品对甲基橙的脱色率达到了 73.81%。

结合所有表征结果, pH = 8.5 制备的催化剂具有最高的光催化活性, 因为具有较高的光生电荷分离速率和高比表面。

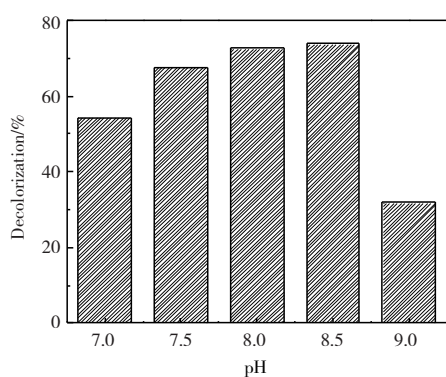


图 4 催化剂的活性图

3 结束语

以 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 为原料,采用沉淀法控制 pH 值制备出了 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 光催化剂。实验结果表明:pH=8.5 制备的催化剂具有最高的光催化活性,这归因于其有较高的光生电荷分离速率和高比表面。

参考文献:

- [1] 汪淑廉,何燕,顾彦,等.以 PEG 为模板剂制备 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 及其可见光光催化性能[J].环境工程学报,2014,8(4):1297-1304.
- [2] FAN D,LEE S C,WU Z B,et al.Template-free fabrication and growth mechanism of uniform $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ hierarchical hollow microspheres with outstanding photocatalytic activities under both UV and visible light irradiation[J].Journal of Materials Chemistry,2011,21:12428-12436.
- [3] ZHANG Y L,LI D Y,ZHANG Y G,et al.Graphene rapped $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ core-shell structures with enhanced quantum efficiency profit from an ultrafast electron transfer process[J].Journal of Materials Chemistry,A,2014,2(22):8273-8280.
- [4] MA L,XU X Y,ZHOU X P,et al.Facile Template free Synthesis of $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ Flowerlike Architectures in Ethylene Glycolater System[J].Chemistry Letters,2014,43(6):947-949.
- [5] PENG S J,LI L L,TAN H T,et al.Monodispersed Ag nanoparticles loaded on the PVP assisted synthetic $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ microspheres with enhanced photocatalytic and supercapacitive performances[J].Journal of Materials Chemistry,A,2013,1(26):7630-7638.
- [6] CAO J,LI X,LIN H L,et al.Low temperature synthesis of novel rodlike $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ with visible light photocatalytic performance[J].Materials letters,2012,76:181-183.
- [7] FAN D,LEE S C,WU Z B,et al.Rose-like monodisperse bismuth subcarbonate hierarchical hollow microspheres: one-pot template-free fabrication and excellent visible light photocatalytic activity and photochemical stability for NO removal in indoor air[J].Journal of Hazardous Materials,2011,195:346-354.
- [8] ZHANG X C,GUO T Y,WANG X W,et al.Facile compositioncontrolled prepration and photocatalytic application of $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ nanosheets[J].Applied Catalysis,B,2014,150/151:486-495.
- [9] LIANG N,ZAI J T,XU M,et al.Novel $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ heterojunction photocatalysts with enhanced visible light responsive activity and waste water treatment[J].Journal of Materials Chemistry,A,2014,2(12):4208-4216.
- [10] ZHONG J B,LI J Z,FENG F M,et al.Improved photocatalytic performance of $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ prepared with the assistance of SDBS[J].Mol. Catal. A:Chem,2012,357:101-105.

Effect on Different Precipitation pH on the Photocatalytic Performance of $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$

CHENG Chaozhu^{1,2}, ZHONG Junbo^{1,2}, LI Jianzhang^{1,2}

(1. Key Laboratory of Green Catalysis of Sichuan Institute of High Education, Zigong 643000, China; 2. School of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

Abstract: $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ was prepared by precipitation method with different pH and characterized by X-ray diffraction (XRD), UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (UV-vis DRS), Brunauer-Emmett-Teller (BET), and surface photovoltage (SPV). The photocatalytic performance of samples was evaluated by employing photocatalytic decolorization of methyl orange (MO) aqueous solution under Xe light irradiation. The results show that the $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ prepared with pH=8.5 exhibits the highest separation rate of photo-induced charge and BET surface area, the decolorization of MO is 73.81% after 20 min illumination.

Key words: $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$; precipitation; photocatalytic performance