

文章编号: 1000-5641(2019)01-0093-12

光催化材料 MIL-125(Ti)/BiOI 的制备及 光催化性能研究

黄贤智, 朴贤卿, 蔡亚果

(华东师范大学 纳光电集成与先进装备教育部工程研究中心, 上海 200062)

摘要: 以五水硝酸铋、碘化钾、MIL-125(Ti) 为原料, 以乙二醇为溶剂, 以柠檬酸为结构诱导剂, 通过一步共沉淀法制备了异质结结构光催化剂 MIL-125(Ti)/BiOI, 并测试了该催化剂在可见光下对有机染料罗丹明 B 的光催化降解效果. 通过 XRD (X-ray Diffraction)、PL (Photoluminescence)、SEM (Scanning Electron Microscope)、BET 和 UV-Vis (Ultraviolet and Visible Spectrophotometer) 等表征手段研究了其结构、形貌、光谱与催化性能间的关系, 并从能带结构上分析了其催化机理. 结果表明, 通过调节 Ti:Bi, MIL-125(Ti)/BiOI 在可见光照射下对有机染料罗丹明 B 有很好的光催化降解效果, 并且该催化剂具有良好的稳定性, 具有一定的工业化应用前景.

关键词: MIL-125(Ti); BiOI; 可见光; 罗丹明B; 光催化降解

中图分类号: O469 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1000-5641.2019.01.011

Preparation of photocatalytic materials MIL-125(Ti)/BiOI and photocatalytic performance study

HUANG Xian-zhi, PIAO Xian-qing, CAI Ya-guo

(Engineering Research Center for Nanophotonics and Advanced Instrument, Ministry of Education, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

Abstract: With pentahydrate bismuth nitrate ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), potassium iodide (KI), and MIL-125(Ti) as raw materials, ethylene glycol as solvent, and citric acid as the structural inducer, heterojunction structure light catalyst MIL-125(Ti)/BiOI was prepared through one-step coprecipitation. The effect of photocatalytic degradation of Rhodamine B in visible light was also tested. By a series of measurements, including XRD, PL, SEM, BET and UV-Vis, we researched the relationships between structure, morphology, spectrum and the catalytic performance of the catalyst. Furthermore, the catalytic mechanism was analyzed via energy band structure. The results indicated that by adjusting the ratio of Ti/Bi, MIL-125(Ti)/BiOI has a good degradation effect on Rhodamine B under visible

收稿日期: 2017-10-17

基金项目: 上海市自然科学基金(16ZR1410700)

第一作者: 黄贤智, 男, 硕士研究生, 研究方向为光催化. E-mail: 834620078@qq.com.

通信作者: 朴贤卿, 男, 教授, 硕士生导师, 研究方向为材料科学. E-mail: xqpiao@phy.ecnu.edu.cn.

蔡亚果, 女, 博士研究生, 研究方向为光催化. E-mail: 1506188409@qq.com.

light radiation, which is stable and can be applied to industrial applications.

Keywords: MIL-125(Ti); BiOI; visible light; Rhodamine B; photocatalytic degradation

0 引言

环境污染是当今社会面临的重大问题之一, 半导体光催化剂作为一种新型的绿色科技物质, 能够降解有机污染物(如甲基蓝、罗丹明 B、苯酚等), 一直是人们关注和研究的重点课题之一. 以锐钛矿型 TiO_2 为中心的半导体光催化降解技术一直是人们治理污染的重要手段之一; 但由于其禁带宽度 ($E_g=3.2\text{ eV}$) 较宽, 只能吸收波长小于 387 nm 的紫外光(占太阳光总能量不到 5%), 对太阳光的利用率很低. 人们除了对它进行大量改性研究外, 同时也将目光转移到对其他非 TiO_2 可见光光催化剂的研究开发上, 特别是金属有机材料(Metal-Organic Frameworks, MOFs)^[1-2] 上.

MOFs 是一种通过多齿状有机基团连接金属离子或基团形成的一维、二维或三维的空间网络结构的金属有机复合物^[3-4], 因其具有大的孔隙率、大比表面积、可变孔径和可变的官能团而在气体存储、催化领域、光电领域等方面受到广泛关注. 在 MOFs 材料中 MIL-125 (Ti) 是一个典型代表, 它是以循环八聚物 TiO_2 八面体作为金属框架, 通过有机基团对苯二甲基 (bdc) 进行连接而形成的一种三维的空间网络结构的复合物; 但它的禁带宽度约为 3.6 eV , 一般需要紫外光激发, 通过与其他具有低禁带宽度的材料进行复合, 才能有效降低其能带. 在可供选择的具有低禁带宽度的材料中, 碘氧化铋 (BiOI) 是近年来研究较多的具有代表性的可见光相应催化剂, 其禁带宽度较同体系的溴氧化铋 (BiOBr) 及氯氧化铋 (BiOCl) 低, 只有 1.72 eV , 能有效地被可见光激发; 但受可见光激发产生的光生电子-空穴对的影响极易复合, 所以其光催化性能大打折扣.

因此, 可以将 MIL-125 (Ti) 与 BiOI 进行复合, 形成一种能带相匹配的具有异质结结构的复合物. 这样不仅能保留 MIL-125 (Ti) 比表面积大的优点, 还能够有效吸收可见光, 从而在可见光的照射下有效地降解有机污染物^[5-7]. 本文通过一步共沉淀法制备异质结结构 MIL-125(Ti)/BiOI, 探究该催化剂在可见光辐射下对罗丹明 B 的光催化降解效果, 并结合其表征, 从机理上进行分析.

1 实验部分

1.1 实验试剂与仪器

试剂: 五水硝酸铋、碘化钾、乙二醇、柠檬酸、对苯二甲酸 (H_2BDC)、无水甲醇(简称甲醇)、无水乙醇、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、钛酸四丁酯等均为分析纯; 实验用水为去离子水.

仪器: BL-GHX-V 型光化学反应仪 (Photochemical Reactions Instrument); U-3900 型紫外可见分光光度计 (UV-Vis); D/MAX2500PC 型 X 射线衍射仪 (XRD); Hitachi S4480 型扫描电子显微镜 (SEM); Fluoromax-4 型荧光分光光度计 (PL); N_2 吸附-脱附等温线 (BET).

1.2 实验部分

1.2.1 MIL-125 (Ti) 的制备

量取 216 mL DMF, 甲醇 24 mL , 倒入 500 mL 的烧杯中, 磁力搅拌 30 min ; 称取 12.0 g (0.072 2 mol) H_2BDC 加到上述溶液中, 继续搅拌 30 min ; 用移液枪量取 6.24 mL (0.017 7 mol) 钛酸四丁酯加入到上述溶液中, 不断搅拌至溶液至澄清; 将上述溶液分为 4 份, 移入 4 个

100 mL 里衬聚四氟乙烯的高压反应釜中, 溶液体积不超过 80%, 在水热箱中 150°C 溶剂热反应 24 h; 离心, 用 DMF 和甲醇分别洗涤沉淀 3 次, 150°C 在真空干燥 12 h, 除去剩余 DMF^[8].

1.2.2 光催化剂的制备

称取 0.352 0 g (0.725 6 mmol) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于 7.5 mL 乙二醇, 搅拌 30 min, 称取 0.138 4 g MIL-125 (Ti) 加入到上述溶液中, 搅拌至澄清 (Ti:Bi=1:1 记作 M-BiOI-1), 形成 A 溶液; 取 0.120 45 g KI (0.725 6 mmol) 和 0.139 1 g 柠檬酸加入到 250 mL 烧杯中, 加 100 mL 去离子水溶解, 在 80°C 水浴下, 反应 30 min, 形成 B 溶液; 在 80°C 水浴条件下, 将 A 溶液逐滴加入到溶液 B 中, 继续反应 3 h; 自然冷却至室温, 离心, 用乙醇洗涤 3 次, 取沉淀, 干燥过夜. 另调节 Ti:Bi=1:2 至 1:6, 分别记作 M-BiOI-2、M-BiOI-3、M-BiOI-4、M-BiOI-5、M-BiOI-6, 其具体制备方法同上, 得到不同掺杂比例的样品.

1.2.3 光催化降解实验

称取 80 mg MIL-125 (Ti)/BiOI 样品于石英管中, 加入转子, 称取 80 mg/L 的 RhB (罗丹明 B) 溶液 10 g, 加去离子水稀释到 10 mg/L. 暗反应 30 min, 使其达到吸附-脱附平衡, 再将其超声 15 min, 防止因颗粒团聚对实验结果产生影响^[9-10]. 在光化学反应仪中, 500 W 氙灯辐射下, 光催化反应 90 min (前 50 min, 每 10 min 取 1 个样, 后面每 20 min 取 1 个样, 共 8 个样). 离心分离 (8 000 r/min) 5 min, 取上清液, 用紫外可见分光光度计测试罗丹明 B 的吸收强度, 在最强吸收峰处计算罗丹明 B 的归一化浓度. 比较不同掺杂比例 (Ti:Bi) 的降解效果. 归一化浓度的计算公式为

$$Y = \frac{C}{C_0} \times 100\%,$$

其中, Y 为 t 时刻罗丹明 B 的归一化浓度, C_0 为初始罗丹明 B 溶液浓度 (mg/L), C 为 t 时刻罗丹明 B 溶液浓度 (mg/L).

2 表征与分析

2.1 光催化剂的表征

2.1.1 XRD

由图1可知, M-BiOI- X ($X = 1, 2, 3, 4, 5, 6$) 中的 2θ 为 7°、10°、12°、17°、18° 的峰对应 MIL-125 (Ti) 的峰, 而 2θ 为 30°、32°、46°、56° 的峰对应 BiOI 的峰, MIL-125 (Ti) 中 2θ 为 7° 的峰和 BiOI 中 2θ 为 30°、32° 的峰相对比较明显且尖锐, 表明其具有较好的结晶性. 此外, 所有的峰都是来自 MIL-125 (Ti) 或 BiOI, 表明在 MIL-125(Ti) 和 BiOI 之间并无化学反应发生, 没有产生新的组分或相; 而随着 BiOI 组分的增加, MIL-125(Ti) 的峰强度慢慢减弱而 BiOI 峰强度慢慢加强. 因此, M-BiOI- X 样品可以认为是 MIL-125 (Ti) 和 BiOI 形成了异质结. M-BiOI- X 的 2θ 为 7°、30°、32° 的峰强度最高, 分别对应 MIL-125 (Ti) 的 (100) 晶面^[11]和 BiOI 的 (102)、(110) 晶面^[12], 表明这 3 个晶面在 M-BiOI- X 占主导地位.

2.1.2 PL

用 260 nm 紫外光做激发光源, 分别测试 DMF(空白), 5 mmol/L MIL-125(Ti) 的 DMF 溶液, 5 mmol/L MIL-125(Ti)/ $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 的 DMF 溶液的荧光光谱, 其结果如图 2 所示.

一般而言, 由于半导体材料对能量高于其吸收限的光子有很强的吸收, 能产生额外的光生电子-空穴对, 这些载流子一边向材料表面扩散, 一边通过各种复合机制复合, 而 PL 的强度与复合的概率成正比, PL 强度越低, 光生电子-空穴复合概率越低^[13]. 如图 2 所示, 5 mmol

MIL-125 (Ti)/Bi(NO₃)₃ 的 DMF 样品相对于 5 mmol MIL-125 (Ti) 的 DMF 样品, 荧光强度减少了 50% 左右, 说明相比于纯的 MIL-125 (Ti) 样品, MIL-125(Ti) 与 Bi³⁺ 之间有相互关联, 致使其光生电子-空穴复合概率降低, 进一步说明了在 MIL-125 (Ti) 和 BiOI 之间形成了异质结构, 从而降低了材料的能带, 进而提高了材料的光催化性能.

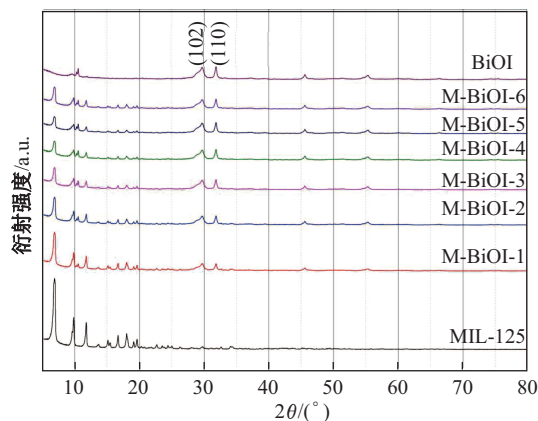


图1 MIL-125(Ti)、BiOI 和 M-BiOI-X 的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of MIL-125(Ti), BiOI, and M-BiOI-X

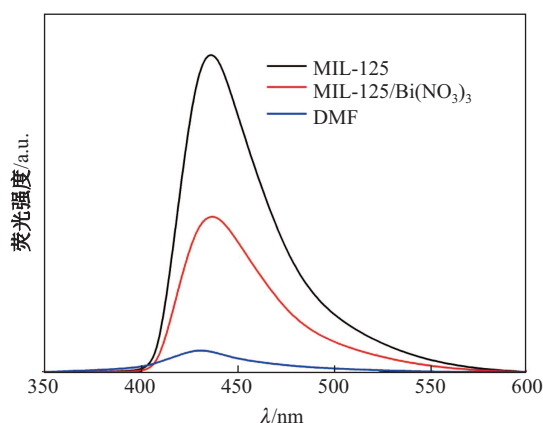


图2 DMF、MIL-125(Ti) 的 DMF 溶液和 MIL-125(Ti)/Bi(NO₃)₃ 的 DMF 溶液的 PL 图谱

Fig. 2 PL spectrums of DMF, MIL-125(Ti)/DMF solution, and MIL-125(Ti)/Bi(NO₃)₃ DMF solution

2.1.3 SEM

制备的 M-BiOI-X 的形貌比较规则. 如图 3 所示, MIL-125(Ti) 形貌呈圆饼状, 表面比较平滑; BiOI 主要呈絮状或片状物包裹在其表面, 从而形成 M-BiOI-X 材料; 随着 BiOI 掺杂含量的升高, 在 MIL-125 (Ti) 表面的絮状或片状物逐渐明显增多^[14-15], 也就是形成的异质结构增多, 尤其是 M-BiOI-5(图 3(e)), 结合图 7 的光催化降解图, M-BiOI-5 的光催化性能最好, 这与图 3 (e) 的结构对应; 而 M-BiOI-6 (图 3(f)) 表面的絮状物较多, 形貌也不好, 这是由于 BiOI 掺杂量过高, 导致 MIL-125 (Ti) 和 BiOI 间形成的异质结位点饱和, 多余的 BiOI 包裹在

M-BiOI-X 材料表面从而降低了其光催化性能, 这与图 7 中对应的光催化降解结果相一致.

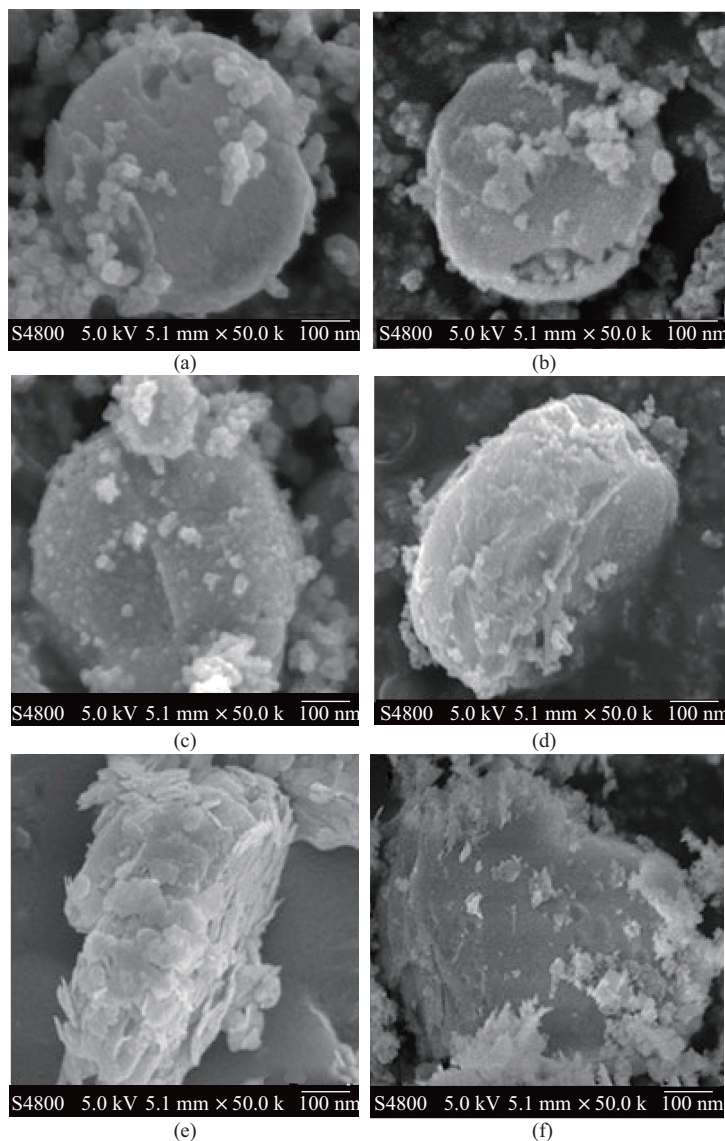


图 3 M-BiOI-1 (a)、M-BiOI-2 (b)、M-BiOI-3 (c)、M-BiOI-4 (d)、M-BiOI-5 (e)、M-BiOI-6 (f) 的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of M-BiOI-1 (a), M-BiOI-2 (b), M-BiOI-3 (c), M-BiOI-4 (d), M-BiOI-5 (e), M-BiOI-6 (f)

2.1.4 EDX 图谱

图 4 为 M-BiOI-5(根据图 3 的 SEM 照片, 可知 M-BiOI-5 中 BiOI 在 MIL-125(Ti) 表面分布最均匀, 所以这里选择 M-BiOI-5 做 EDX 图谱分析)的 EDX 图谱及各元素映射图像.

由图 4(a) 可以很直观地看出 M-BiOI-5 中 C、Ti、Bi、I、O 等元素含量的对比情况, 同时可以看出没有其他的元素, 说明制备的样品纯度很高. 图 4(b) 至图 4(f) 分别为 C、Ti、Bi、I、O 的元素映射图像, 可以看出在 M-BiOI-5 中, BiOI 均匀地分布在 MIL-125(Ti) 的表面, 这

进一步印证了 BiOI 和 MIL-125(Ti) 形成了比较好的微观结构.

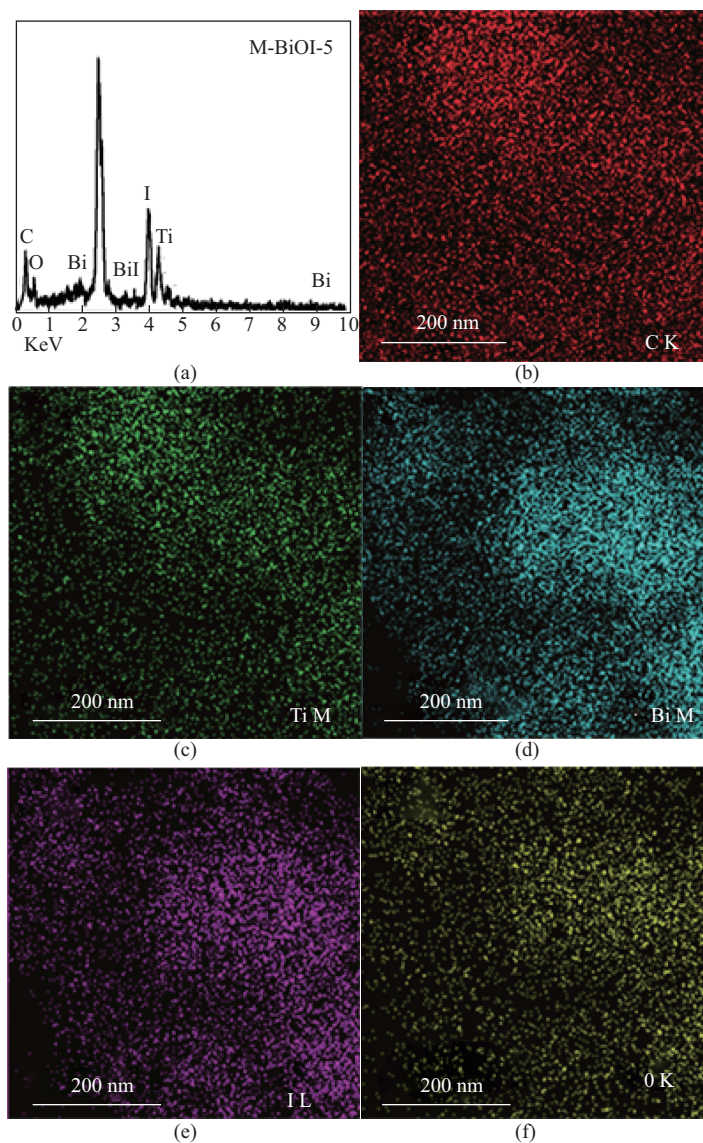


图4 M-BiOI-5 的 EDX (a) 以及各元素元素映射图像 (b)-(f)

Fig. 4 (a) EDX spectrum, (b)-(f) corresponding elemental mapping images of M-BiOI-5

2.1.5 BET测试

图 5 为 BiOI、MIL-125 (Ti)、M-BiOI- X 的 N_2 吸附-脱附等温线^[16-17]. 结合吸附等温线的类型, 可知 MIL-125(Ti) 是种多微孔材料, 但同时 M-BiOI- X 还具有中孔结构的特性. M-BiOI- X 的 N_2 吸附-脱附等温线中较宽水平部分具有典型片状材料的特征, 这与图 3 的 SEM 中的片状结构相一致, 而 M-BiOI- X 的中孔特性是由于 BiOI 粒子与粒子间具有一定的空间间隙导致的.

表 1 所示为 BiOI、MIL-125 (Ti)、M-BiOI- X 的比表面积、总孔体积、微孔体积.

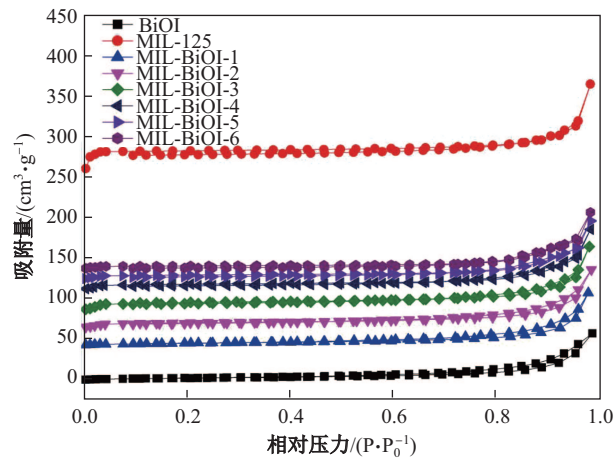


图5 BiOI、MIL-125 (Ti)和 M-BiOI-X 的 N₂ 吸附-脱附等温线

Fig. 5 N₂ absorption-desorption isotherm spectrums of BiOI, MIL-125 (Ti), and M-BiOI-X

表 1 BiOI、MIL-125 (Ti) 和 M-BiOI-X 的比表面积、总孔体积、微孔体积

Tab. 1 Specific surface area, total pore volume, and micropore volume of BiOI, MIL-125 (Ti), and M-BiOI-X

| 样品 | 比表面积/(m ² ·g ⁻¹) | 总孔体积/(cm ³ ·g ⁻¹) | 微孔体积/(cm ³ ·g ⁻¹) |
|-------------|---|--|--|
| BiOI | 13 | 0.101 | 0.121 |
| M-BiOI-1 | 121 | 0.135 | 0.124 |
| M-BiOI-2 | 297 | 0.326 | 0.236 |
| M-BiOI-3 | 401 | 0.387 | 0.262 |
| M-BiOI-4 | 506 | 0.432 | 0.298 |
| M-BiOI-5 | 598 | 0.421 | 0.324 |
| M-BiOI-6 | 768 | 0.413 | 0.376 |
| MIL-125(Ti) | 851 | 0.408 | 0.408 |

当掺杂 BiOI 后, M-BiOI-X 的比表面积和微孔体积相比于 MIL-125(Ti) 都显著降低了. 随着 BiOI 的掺杂比例的升高, 对应的 M-BiOI-X 的比表面积和微孔体积也不断升高, 但都低于 MIL-125(Ti), 这与图 8 中的光催化降解结果基本一致, 说明比表面积和微孔体积是影响光催化的重要因素; 而总孔体积中, MIL-125(Ti)略低于M-BiOI-4、M-BiOI-5、M-BiOI-6, 是由于 BiOI 也具有一定的孔体积, 随着 BiOI 的掺杂比例的升高, M-BiOI-X 的总孔体积会略高于 MIL-125(Ti), 而 M-BiOI-6 又要比 M-BiOI-5 略低, 这是由于 BiOI 掺杂量过多, 覆盖在 MIL-125(Ti) 表面, 导致其总孔体积降低.

2.1.6 UV-Vis漫反射谱

图 6 为 MIL-125(Ti)、BiOI 和 M-BiOI-X 样品的 UV-Vis 漫反射光谱. 由图 6 可知, 所有制备的样品在可见光内都有一个很好的吸收, BiOI 的吸收边约在 610 nm, MIL-125(Ti) 的吸收边在 375 nm 左右, M-BiOI-X 样品的吸收边是在 580~600 nm 的范围内; 而且随着 BiOI 的掺杂浓度增加, 对应样品的吸收边发生红移.

对于晶体半导体, 光吸收和能带遵循光电效应, 公式^[18]为

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2},$$

其中, α 、 ν 、 E_g 和 A 分别代表光吸收效率、光频率、能带和常数, n 是由半导体的光转化类型决定的 (直接转化 $n=1$; 间接转化 $n=4$). MIL-125(Ti) 和 BiOI 都是间接转化型^[19-20], 所以两者

的 $n=4$. M-BiOI- X 样品的能带可以根据算出 $(\alpha E)^{1/2}$ 和 $h\nu$ 的一系列值, 再分别以 E (单位为 eV) 为横坐标, $(\alpha E)^{1/2}$ (单位为 $(\text{eV})^{1/2}$) 为纵坐标画出对应的曲线图, 曲线的外推切线与横坐标的交点就是对应样品的能带. 图 7 所示即为 M-BiOI- X 各样品对应的能带图.

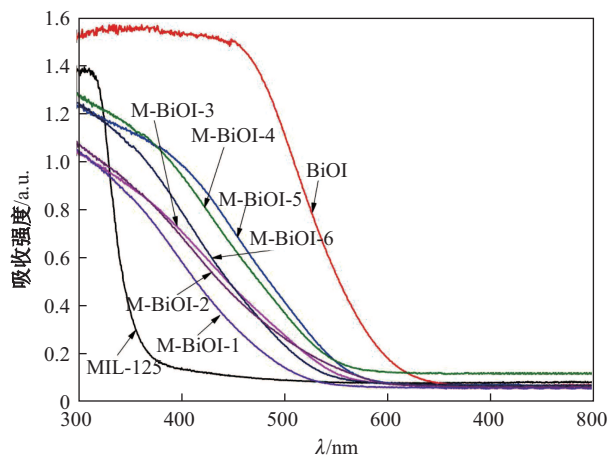


图 6 MIL-125(Ti)、BiOI 和 M-BiOI- X 的 UV-Vis 漫反射光谱

Fig. 6 UV-Vis diffuse reflection spectrums of MIL-125(Ti), BiOI, and M-BiOI- X

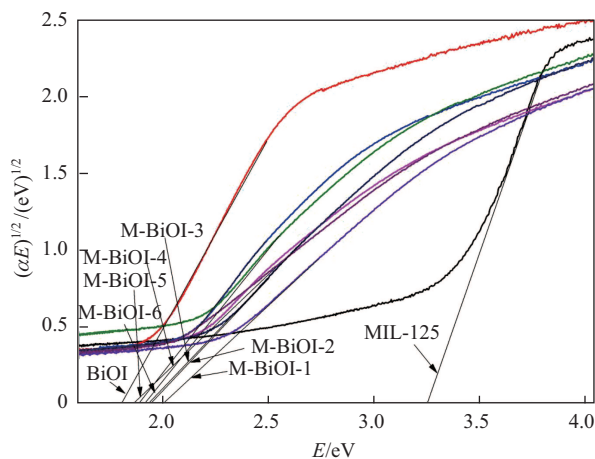


图 7 MIL-125(Ti)、BiOI 和 M-BiOI- X 样品对应的能带图

Fig. 7 Energy band diagram of MIL-125(Ti), BiOI, and M-BiOI- X

由图 7 可以看出, BiOI 的能带大概为 1.8 eV, 与文献 [21] 中 1.72 eV 基本相符; M-BiOI- X 样品的能带介于 BiOI 和 MIL-125(Ti) 的之间, 能带范围在 1.85~2.0 eV, 说明 M-BiOI- X 样品可以有效响应可见光, 从而能进一步在可光条件下降解有机染料.

2.2 光催化

2.2.1 光催化活性

图 8 为 MIL-125(Ti)、BiOI 和 M-BiOI- X 样品对罗丹明 B 光催化降解率随时间变化的关系图. 由图 7 可知, MIL-125(Ti) 在反应后催化效率仅有 50% 左右, 虽然 MIL-125(Ti) 的能带是在紫外光范围内的, 但它还是有光催化效果, 这是由于其特有的多孔结构, 对有机染料有一定吸附作用^[22]; 而 BiOI 在反应 90 min 后催化效率仅有 40%, 这和它的光生电子-空穴极易复合

有关. M-BiOI-1 光催化剂的降解效率提高到 60% 左右, 随着 BiOI 的掺杂浓度升高 (M-BiOI-2、M-BiOI-3、M-BiOI-4、M-BiOI-5), 相应的光催化剂的降解效率也不断提高, 这是由于 BiOI 与 MIL-125(Ti) 形成的异质结部分的活性反应位点的比例增加, 光生电子-空穴对的复合效率降低, 光催化降解能力加强, 降解效率最高可达 90% 以上(图 8 中的 M-BiOI-4 和 M-BiOI-5); 但若 BiOI 的掺杂浓度太高 (M-BiOI-6), 光催化强度反而降低, 这是由于 MIL-125(Ti) 与 BiOI 形成的异质结反应位点已达到饱和, 继续增加 BiOI 的含量会使其包裹在 MIL-125(Ti) 表面从而导致光催化强度降低(图 8 中的 M-BiOI-6), 这个结果与图 3 的 SEM 照片相对应, 同时也反过来印证了第 2.1.4 节中的比表面积和微孔体积对材料光催化性能的影响.

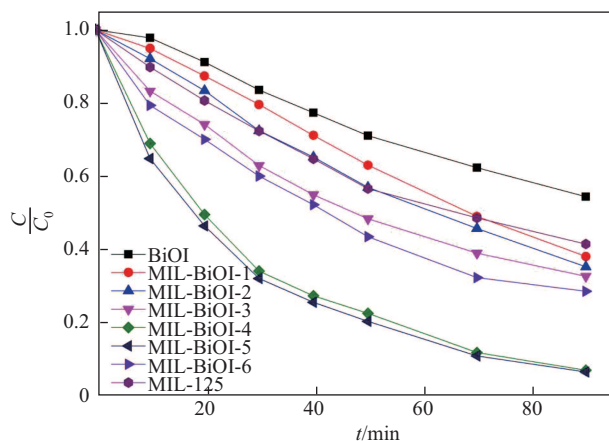


图 8 MIL-125(Ti)、BiOI 和 M-BiOI-X 样品对罗丹明 B 的光催化降解曲线

Fig. 8 Photocatalytic degradation of Rhodamine B by MIL-125 (Ti), BiOI, and M-BiOI-X

为更好地理解 M-BiOI-X 降解罗丹明 B 的反应过程, 本文继续研究其动力学过程, 其一级动力学方程为

$$\ln \frac{C_0}{C} = k_{\text{app}} t,$$

其中, k_{app} 是表观一级动力学反应速率常数 ($/\text{min}^{-1}$), C 是 t 时刻罗丹明 B 溶液的浓度 (mg/L), C_0 是罗丹明 B 溶液的初始浓度 (mg/L). 通过对图 8 的数据进行线性拟合, 可以得到 MIL-125(Ti)、BiOI 和 M-BiOI-X 样品的降解拟合曲线 (图 9) 及其动力学反应速率常数^[23](表 2).

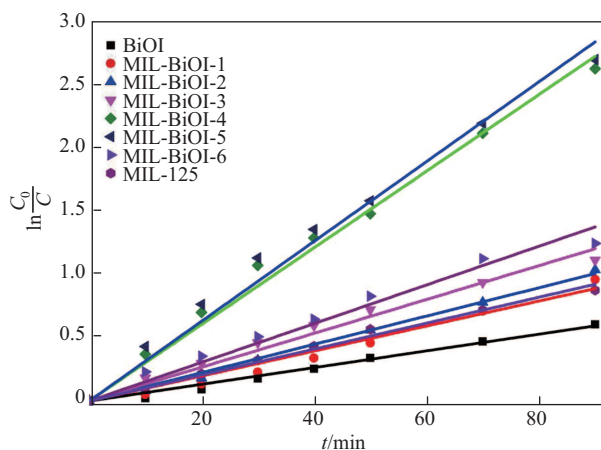


图 9 MIL-125(Ti)、BiOI 和 M-BiOI-X 样品降解的动力学线性拟合 $\ln(C_0/C) \sim t$ 曲线

Fig. 9 Dynamic linear fitting curve $\ln(C_0/C) \sim t$ for MIL-125(Ti), BiOI, and M-BiOI-X

表 2 MIL-125(Ti)、BiOI 和 M-BiOI-X 样品降解的动力学反应速率常数

Tab. 2 Kinetic reaction rate constant for MIL-125(Ti), BiOI, and M-BiOI-X

| $k_{\text{app}}/\text{min}^{-1}$ | 样品 | $k_{\text{app}}/\text{min}^{-1}$ | 样品 |
|----------------------------------|----------|----------------------------------|----------|
| 0.006 6 | BiOI | 0.030 3 | M-BiOI-4 |
| 0.009 9 | M-BiOI-1 | 0.031 6 | M-BiOI-5 |
| 0.011 2 | M-BiOI-2 | 0.015 3 | M-BiOI-6 |
| 0.013 4 | M-BiOI-3 | 0.009 1 | MIL-125 |

由表 2 可知, 对应样品的动力学反应速率常数随着 BiOI 的掺杂比例的增加而增加(除了 M-BiOI-6), M-BiOI-5 的 k_{app} 更是达到了最大值 $3.16 \times 10^{-3}/\text{min}^{-1}$; 但其反应速率常数并不是随 BiOI 的掺杂比例的增加而无限增大的, 反应速率会达到一个饱和值, 继续增加 BiOI 的掺杂比例, 其反应速率反而会降低.

2.2.2 重复性测试

光催化剂的重复性测试在工业生产中是非常重要的, 它可以降低操作费用, 提高经济效益^[24]. 结合前面测试结果分析, 本文认为 M-BiOI-5 具有最优的催化性能, 因此对 M-BiOI-5 光催化测试前后进行 XRD 表征, 结果如图 10 所示. 由图 10 可知, M-BiOI-5 在降解罗丹明 B 前后的 XRD 图并无太大变化, 说明在降解过程中催化剂的结构并没有受到破坏, 反应过程中催化剂并没有参与化学反应. 图 11 是 M-BiOI-5 在可见光条件下 3 次循环降解罗丹明 B 的降解曲线图. 由图 11 可以看出, 在 3 次循环降解后, 其光催化降解效率并无明显降低, 由此可以认为 M-BiOI-5 具有很好的循环性, 且有很好的工业应用价值.

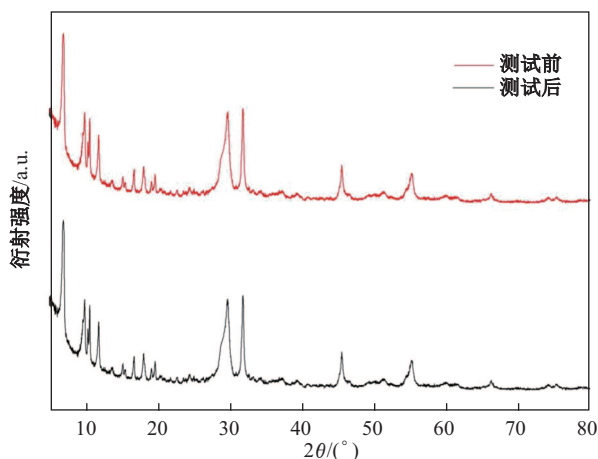


图 10 M-BiOI-5 光催化性能测试前和测试后的 XRD 图

Fig. 10 XRD patterns of M-BiOI-5 before and after photocatalytic performance testing

2.3 反应机理

采用 Mulliken 理论分别对 MIL-125(Ti) 和 BiOI 的能带进行计算^[25-26], 公式为

$$E_{\text{VB}} = X - E_{\text{e}} + 0.5E_{\text{g}},$$

$$E_{\text{CB}} = E_{\text{VB}} - E_{\text{g}},$$

其中, E_{VB} 为价带电势, E_{CB} 为导带电势, X 为半导体电负性, E_{e} 为自由电子的氢标准电势 ($\sim 4.5 \text{ eV}$). 经过计算得到 MIL-125(Ti) 和 BiOI 的 E_{CB} 分别为 -0.60 eV 、 0.58 eV , 对应的 E_{VB}

分别为 3.0 eV、2.30 eV.

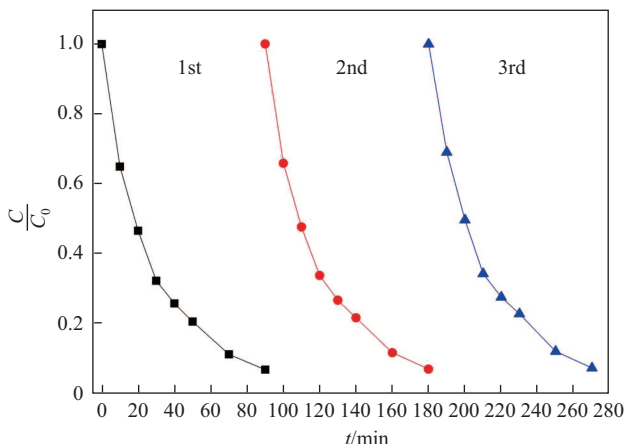


图 11 可见光条件下 M-BiOI-5 3 次循环降解罗丹明 B 的降解曲线图比较

Fig. 11 Degradation curve for three cycles of degrading RhB for M-BiOI-5 under visible light

图 12 所示, BiOI 的导带能级的位置 (0.58 eV) 比 MIL-125(Ti) 的导带能级 (-0.60 eV) 低, 而 BiOI 的价带能级的位置 (2.30 eV) 比 MIL-125(Ti) 的价带能级 (3.0 eV) 高. 表面上 MIL-125(Ti) 和 BiOI 的能带不匹配, 在 MIL-125(Ti)/BiOI 光催化体系中不能使电子-空穴对分离. 但是 BiOI 的价带能级上的电子在 $E < 2.95$ eV ($\lambda > 420$ nm) 的可见光激发下可以被激发到更高的能级轨道上 (-0.65 eV), 此时, BiOI 新的导带能级的位置 (-0.65 eV) 比 MIL-125(Ti) 的导带能级 (-0.60 eV) 高, 从而光生电子很容易从 BiOI 的导带转移到 MIL-125(Ti) 的导带, 然后在 MIL-125(Ti)/BiOI 的表面与 O_2 反应产生 O_2^- 来降解罗丹明 B. 同时 BiOI 的价带上的空穴可以和罗丹明 B 发生反应生成产物. MIL-125(Ti)/BiOI 之间形成异质结结构改善了 BiOI 能带结构, 其光催化效果优于单纯的 MIL-125(Ti) 和 BiOI.

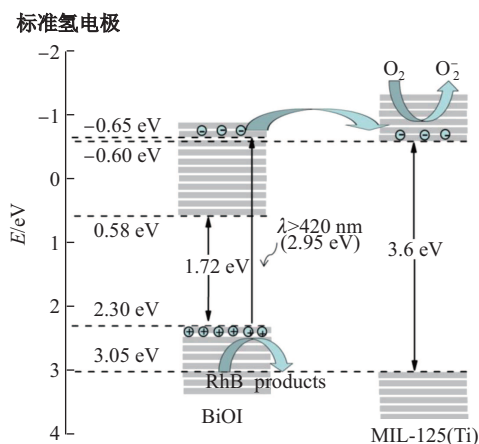


图 12 MIL-125(Ti)/BiOI 异质结结构光催化剂机理图

Fig. 12 Mechanism of photocatalyst of heterostructure for MIL-125(Ti)/BiOI

3 结论

利用一步共沉淀法合成了不同掺杂比例的 MIL-125(Ti)/BiOI 异质结光催化剂. 根据 XRD 谱图可知, M-BiOI-X 具有较好的结晶性, 并初步证实了其异质结结构; 通过 PL 测试证明了

MIL-125(Ti) 与 Bi^{3+} 之间存在相互关联, 结合 XRD 图谱, 进一步说明其异质结结构能有效降低光生电子-空穴复合效率; 通过 SEM 谱图的分析, 分析了 M-BiOI-X 样品随 BiOI 掺杂比例的增加而导致形貌的变化, 结合后面的光催化降解实验, 发现形貌变化也是影响其光催化效率的原因之一; 通过 EDX 的图谱分析, 进一步确定了样品中的元素及其对应的含量, 并通过元素映射图谱证明了 BiOI 在 MIL-125(Ti) 表面均匀分布, 进一步说明了样品的形貌很规则; 通过 DRS 分析了 M-BiOI-X 样品的吸收边和能带, 从能带角度初步分析了其光催化降解的可行性; 通过 BET 测试分析, 发现比表面积和微孔体积也是影响其光催化性能的重要因素; 通过 M-BiOI-X 样品在可见光条件下降解罗丹明 B, 发现样品具有很好的光催化活性, 其中 M-BiOI-5 样品在 90 min 内的光催化降解效率更是达到 90% 以上; 最后通过重复性实验发现 M-BiOI-5 的 XRD 在测试前后并无明显变化, 样品在 3 次循环降解后还能表现出光催化性能并无明显降低, 说明 M-BiOI-5 具有很好的循环性, 具有一定的工业应用前景.

[参 考 文 献]

- [1] SE-NA KIM, JUN KIM, HEE-YOUNG KIM, et al. Adsorption/catalytic properties of MIL-125 and NH_2 -MIL-125 [J]. *Catalysis Today*, 2013, 204: 85-93
- [2] CAO J, XU B U, LIN H L, et al. Chemical etching preparation of BiOI/BiOBr heterostructures with enhanced photocatalytic properties for organic dye removal [J]. *Chem Eng J*, 2012, 185/186: 91-99.
- [3] LI H L, EDDAOUDI M, O'KEEFFE M, et al. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework [J]. *Nature*, 1999, 402: 276-279.
- [4] NASALEVICH M A, VAN DER VEEN M, KAPTEIJN F, et al. Metal-organic frameworks as heterogeneous photocatalysts: Advantages and challenges [J]. *CrystEngComm*, 2014, 16: 4919-4926.
- [5] ALVARO M, CARBONELL E, FERRER B, et al. Semiconductor behavior of a metal-organic framework (MOF) [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2007, 13: 5106-5112.
- [6] HASAN Z, JEON J, JHUNG S H. Adsorptive removal of naproxen and clofibric acid from water using metal-organic frameworks [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 209: 151-157.
- [7] DU J J, YUAN Y P, SUN J X, et al. New photocatalysts based on MIL-53 metal-organic frameworks for the decolorization of methylene blue dye [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 190: 945-951.
- [8] XIA J, YIN S, LI H M, et al. Enhanced photocatalytic activity of bismuth oxyiodine (BiOI) porous microspheres synthesized via reactable ionic liquid-assisted solvothermal method [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011, 387(123): 23-28.
- [9] LÜ Y H, LIU H, ZHANG W, et al. Room-temperature synthesis and high visible-light-induced photocatalytic activity of AgI/BiOI composites [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2013(1): 526-533.
- [10] HE Z Q, XIE L, TU J J, et al. Visible light-induced degradation of phenol over iodine-doped titanium dioxide modified with platinum: Role of platinum and their action mechanism [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2010, 114(1): 526-532.
- [11] CHAI I H, TANG X M, WEAVERS I K. Kinetics and mechanism of photo activated periodate re-action with 4-chlorophenol in acidic solution [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(24): 6875-6880.
- [12] FUJISHIMA A, HONDA K. Photolysis-decomposition of water at surface of an irradiated semiconductor [J]. *Nature*, 1972, 238: 37-38.
- [13] SHI X J, CHEN X, CHEN X L, et al. PVP assisted hydrothermal synthesis of Bi-OBi hierarchical nanostructures and high photocatalytic capacity [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 222: 120-127.
- [14] HOFFMANN M R, MARTIN S T, CHOI W, BAHNEMANN D W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis [J]. *Chemical Reviews*, 1995, 95: 69-96.
- [15] CHEN X, MAO S S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications [J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107(7): 2891-2959.
- [16] MAO Y B, WONG S S. Size and shape-dependent transformation of nanosized titanate into analogous Anatase Titania Nanostructures [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(25): 8217-8226.
- [17] WANG W D, HUANG F Q, LIN X P. $\text{xBiOI}-(1-\text{x})\text{BiOCl}$ as efficient visible-light-driven photo-catalysts [J]. *Scripta Materialia*, 2007, 56(8): 669-672.
- [18] XIA J X, YIN S, LI H M, et al. Self-assembly and enhanced photocatalytic properties of BiOI hollow microspheres via a reactable Ionic Liquid [J]. *Langmuir*, 2011, 27(3): 1200-1206.

(下转第 114 页)

- [16] MIWA M, NAKASHIMA K. Progression of MPI Non-blocking Collective Operations Using Hyper-Threading [C]//2015 23rd Euromicro International Conference on Parallel, Distributed and Network-Based Processing (PDP). IEEE, 2015: 163-171.
- [17] QUN N H, KHALIB Z I A, WARIP M N, et al. Hyper-threading technology: Not a good choice for speeding up CPU-bound code [C]//International Conference on Electronic Design. IEEE, 2017: 578-581.
- [18] RAJESH N, MALATHI K, RAJU S, et al. Design of vivaldi antenna with wideband radar cross section reduction [J]. IEEE Transactions on Antennas and Propagation, 2017, 65(4): 2102-2105.
- [19] HU C F, LI N J, CHEN W J, et al. High-precision RCS measurement of aircraft's weak scattering source [J]. Chinese Journal of Aeronautics, 2016, 29(3): 772-778.

(责任编辑: 李 艺)

(上接第 104 页)

- [19] CAO J, XU B Y, LUO B D, et al. Novel BiOI/BiOBr heterojunction photocatalysts with enhanced visible light photocatalytic properties [J]. Catalysis Communications, 2011, 13: 63-68.
- [20] HENDON C H, TIANA D, FONTECAVE M, et al. Engineering the optical response of the titanium-MIL-125 metal-organic framework through ligand functionalization [J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135: 10942-10945.
- [21] CHEN Y J, WEN M, WU Q S. Stepwise blossoming of BiOBr nanoplate-assembled microflowers and their visible-light photocatalytic activities [J]. CrystEngComm, 2011, 13: 3035-3039.
- [22] LEI Y Q, WANG G H, SONG S Y, et al. Room temperature, template-free synthesis of BiOI hierarchical structures: Visible-light photocatalytic and electrochemical hydrogen storage properties [J]. Dalton Transactions, 2010, 39: 3273-3278.
- [23] YU C L, YU J C, FAN C F, et al. Synthesis and characterization of Pt/BiOI nanoplate catalyst with enhanced activity under visible light irradiation [J]. Materials Science and Engineering B, 2010, 166: 213-219.
- [24] ROSS H, BENDIG J, HECHT S. Sensitized photocatalytic oxidation of terbutylazine [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 1994, 33(4): 475-481.
- [25] CHATTERJEE D, MAHATA A. Demineralization of organic Pollutants on the DyeModified TiO₂ semiconductor particulate system using visible light[J]. Applied Catalysis Environmental, 2001, 33(2): 119-125.
- [26] MOSER J, GRAETZEL M. Photosensitized electron injection in colloidal semiconductors [J]. Journal of the American Chemical Society, 1984, 106: 6557-6564.

(责任编辑: 李 艺)