

文章编号: 1001-3555(2016)02-0169-08

pH 调节剂对 BiOCl 结构和光催化降解 RhB 的影响

陆光, 张爽, 侯冠宇, 石峰, 李通, 姚秀清*, 梁红玉
(辽宁石油化工大学 化学化工与环境学部, 辽宁 抚顺 113001)

摘要: 以水解法合成了 BiOCl 纳米片, 并考察了制备溶液的 pH 调节剂对 BiOCl 晶形、形貌、孔径分布和比表面积、化学组成、光学性质及催化性能的影响. 采用 X 射线衍射谱(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、N₂ 吸附、X 射线光电子能谱(XPS)和紫外-可见漫反射光谱(DRS)对所合成的 BiOCl 样品进行表征. 表征和催化结果表明: pH 调节剂为 NaOH 和 Na₂CO₃ 的 BiOCl 样品含有杂质, pH 调节剂为 NH₄OH 的 BiOCl 为纯四方晶型材料; 3 种 pH 调节剂合成出的 BiOCl 都为纳米片, 纳米片粒子大小顺序为 Na₂CO₃>NH₄OH>NaOH, 孔径大小顺序为 Na₂CO₃>NaOH>NH₄OH; 以 NaOH、Na₂CO₃、NH₄OH 为 pH 调节剂合成出的 BiOCl 的带隙能分别为 3.27、3.21、3.15 eV, 表面元素均为 B³⁺、O²⁻ 和 Cl⁻; 可见光降解罗丹明 B 的顺序为 NH₄OH>Na₂CO₃>NaOH. 并且, 我们阐述了 pH 调节剂对光催化降解 RhB 的影响机理.

关键词: BiOCl; 罗丹明 B; 纳米片; pH 调节剂

中图分类号: O643.36+1, O644.1, O649.1

文献标志码: A

染料废水具有 COD_{Cr} 值高、色泽深、成分复杂、有害物质含量高以及难降解等特点, 给生态环境和人体健康带来严重危害, 因此高效的去除染料废水具有重大意义^[1]. 染料废水处理常见的方法有很多, 如吸附法、膜分离法、光催化氧化法、电化学氧化法、超声波降解法等. 其中, 光催化氧化法以清洁的太阳能为能源, 反应条件温和, 无二次污染, 适用范围广, 因此引起人们的广泛重视. 金属氧化物催化剂如 TiO₂ 和 ZnO, 因其具有无毒、稳定、价廉、光催化活性高等优点, 已被广泛用于处理染料废水^[2]. 然而, 这些金属氧化物的带隙能较宽, 只能被太阳光中的紫外光激发(约占 4%), 而对可见光(约占 43%)没有响应, 因此对太阳能的利用率很低, 大大降低了其实际应用价值^[3-4].

氯化铋(BiOCl)是具有正方氟氯铅矿结构的 V-VI-VII 族三元半导体, 价带由 O 2p 和 Cl 3p 轨道杂化组成, 导带由 Bi 6p 组成, 独特的层状结构可有效分离光生电子和空穴, 间接跃迁的带隙结构可降低光生电子和空穴的复合率, 因而表现出优异的光催化活性^[5]. 此外, BiOCl 还具有低成本、易

制备、结构稳定、无毒等优点, 因此引起广泛的关注^[6]. 目前微纳米 BiOCl 材料的主要制备方法有水解法、水(溶剂)热法、醇热法、软模板法、高温固相法和反相微乳法等, 其中水解法是制备 BiOCl 较早采用、最为简易的常见方法, 是将铋化合物如 BiCl₃^[7]、Bi(NO₃)₃·5H₂O^[8]、Bi₂O₃^[9]、NaBiO₃·2H₂O^[10]等加入至溶剂或氯源溶液(如 H₂O^[11-12]、EG^[13-14]、GR^[15]、PVP^[16]、CH₃COOH^[17-18]、KCl^[8]、NaCl^[11]、HCl^[9-10])中, 采用 pH 调节剂如 NH₄·H₂O^[8]、CH₃COONa^[19]、KOH^[20]溶液调节混合液的 pH, 反应一定时间后, 经过离心、洗涤、干燥即可制得微纳米 BiOCl 材料. 反应参数如 pH 值大小、溶剂性质等得到了深入研究, 研究结果显示 pH=6 时得到的 BiOCl 催化剂可见光降解 RhB 效果最好, 并且溶剂的粘度会影响 BiOCl 性质及其催化活性^[7-8]. 但是, pH 调节剂的种类的系统性研究还较少.

我们以 NaOH、Na₂CO₃、NH₄OH 为 pH 调节剂, 研究 pH 调节剂对合成的 BiOCl 性质及光催化性能的影响, 并提出可能的光催化机理.

收稿日期: 2016-01-24; **修回日期:** 2016-02-22.

基金项目: 本研究得到了工业生态与环境工程教育部重点实验室的资助(KLIEEE-13-03)(The study was supported by the Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering, China Ministry of Education (KLIEEE-13-03)).

作者简介: 陆光(1981-), 女, 博士. E-mail: lu_g@163.com(Lu Guang(1981-), Female, PhD. E-mail: lu_g@163.com).

* 通讯联系人, E-mail: yaoxiuqing0418@126.com.

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

试剂: 五水硝酸铋 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (AR, 国药集团化学试剂有限公司); 盐酸 HCl (38%, AR, 天津市天河化学试剂厂); 氢氧化钠 NaOH (AR, 沈阳福晨试剂厂); 碳酸钠 Na_2CO_3 (AR, 天津市科密欧化学试剂开发中心); 氨水 NH_4OH (AR, 国药集团化学试剂有限公司); 无水乙醇 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (AR, 天津市科密欧化学试剂开发中心); 实验用水均为二次蒸馏水。

仪器: QUINTIX224-1CN 电子天平(北京赛多利斯仪器系统有限公司); VIS-7220 可见分光光度计(北京瑞利分析仪器公司); DF-101S 恒温搅拌器(巩义市予华仪器有限责任公司); pH-3C 系列 pH 计(杭州奥立龙仪器有限公司); 202-AO 台式干燥箱(上海锦屏仪器仪表有限公司); TDL-80-2B 低速离心机(上海安亭科学仪器厂)。

1.2 BiOCl 催化剂的制备

常温下, 将 2 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 固体加入至 10 mL HCl 中, 磁力搅拌至五水硝酸铋完全溶解, 然后用氨水(氢氧化钠或碳酸钠)调节上述溶液 $\text{pH}=6$, 继续在室温下搅拌 2 h 后, 离心去除悬浮液, 用蒸馏水和无水乙醇各洗涤 3 次去除杂质, 最后在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 的干燥箱内干燥 12 h。

1.3 BiOCl 催化剂的表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, D/MAX-2200 型)测定 BiOCl 样品的晶相和粒子大小, 光源为 $\text{Cu K}\alpha$ 射线, 加速电压为 40 kV, 加速电流为 30 mA, 扫描范围为 $10^\circ \sim 70^\circ$ 。

采用扫描电镜(SEM, S-4800)观察 BiOCl 样品的表面形貌, 加速电压为 20 ~ 30 kV。

采用物理分析仪(NOVA 4000 型)测定 BiOCl 样品的比表面积、孔体积和孔径。 BiOCl 样品在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 真空处理 2 h, 真空度为 0.93×10^{-3} Pa 左右, 吸附介质为 N_2 。比表面积用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方程求得。总孔体积由吸附数据在 N_2 的相对压力 $P/P_0=0.99$ 时用 t-plot 法求得。样品的孔径分布用脱附数据用 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 方法得到。

采用 X 射线光电子能谱仪(XPS)分析 BiOCl 样品所含元素种类, X-射线源为 $\text{MgK}\alpha$, 加速电压为 15 kV, 加速电流为 20 mA, 能量为 1 253.6 eV, 真

空极限为 7.6×10^{-10} MPa。

采用紫外可见分光光度计(DRS, UV-2550 型)测定 BiOCl 样品对光的吸收能力, 以 BaSO_4 做参照, 光谱扫描范围为 190 ~ 800 nm。

1.4 光催化降解罗丹明 B

选择罗丹明 B (RhB) 染料作 BiOCl 的光催化降解对象, 并考察 pH 解调剂对 BiOCl 样品光催化性能的影响。可见光降解罗丹明 B 过程如下: ① 将 200 mL、10 mg/L 的 RhB 溶液置于自制的石英反应器中; ② 将氙灯(250 W, 内置 420 nm 滤光片)置于距离反应器 20 cm 处; ③ 暗箱下, 向 RhB 溶液中加入 10 mg 的 BiOCl 样品, 常温磁力搅拌 60 min, 使 RhB 溶液在 BiOCl 样品表面上达到物理吸附和脱附平衡; ④ 打开氙灯, 每隔 3 min 取出 1 ~ 2 mL 样液, 对样液进行高速离心分离, 用 721 型分光光度计在 553 nm 处测定上层清液的吸光值。

2 结果与讨论

图 1 是不同 pH 调节剂制得的 BiOCl 催化剂的 XRD 谱图。从图 1 可以看出, 所有样品都在 $2\theta =$

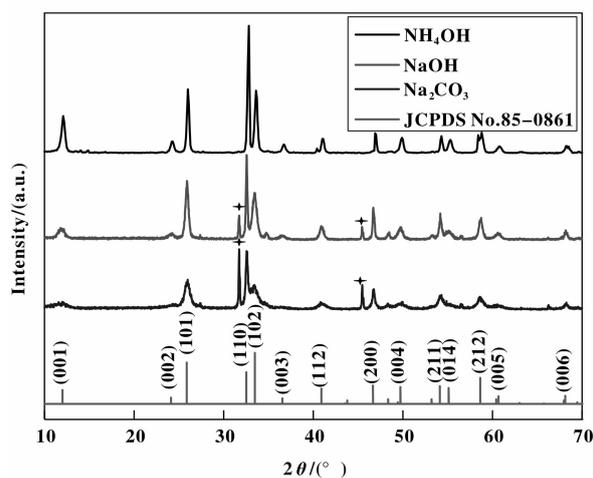


图 1 不同 BiOCl 样品的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of different BiOCl samples

11.6° 、 23.8° 、 25.6° 、 32.4° 、 33.1° 、 36.3° 、 40.7° 、 46.7° 、 49.6° 、 54.2° 、 55.1° 、 58.6° 、 60.5° 和 68.1° 处出现特征峰, 这些特征峰归属于 BiOCl (JCPDS No. 85-0861) 样品的 (001)、(002)、(101)、(110)、(102)、(003)、(112)、(200)、(004)、(211)、(014)、(212)、(005) 和 (006) 晶面。说明, 我们采用 3 种 pH 调节剂合成的 BiOCl

均为四方晶型的 BiOCl 晶体. 此外, pH 调节剂为 NaOH 和 Na_2CO_3 的 BiOCl 样品还在 $2\theta = 31.7^\circ$ 和 45.4° 处出现了 $\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{Cl}_{12}$ 杂质特征峰 (JCPDS 37-0702), 而调节剂为 NH_4OH 的样品为纯 BiOCl 晶体. 由 Scherrer 公式: $D = K\lambda(\beta - \beta_1)^{-1}(\cos\theta)^{-1}$ (D 为晶粒大小; K 为衍射峰形 Scherrer 常数, 一般取 0.89; λ 为 X 射线的波长; β 为衍射峰的半高宽 (采用 (102) 晶面); β_1 为由于仪器展宽引起的半高宽; θ 为布拉格角) 可估算得到 pH 调节剂为 NaOH、 Na_2CO_3 、 NH_4OH 得到的 BiOCl 样品的平均粒径分别为 48.5、237.9 和 213.6 nm.

图 2 是采用不同 pH 调节剂制得的 BiOCl 催化

剂的 SEM 图. 由图 2a 可知, pH 调节剂为 NaOH 的 BiOCl 样品呈现纳米粒子的形貌; 纳米粒子的粒径很小, 约为 50 nm 左右; 并且这些纳米粒子聚集在一起形成类似于纳米片的形状 (图 2A). 由图 2b 可知, pH 调节剂为 Na_2CO_3 的 BiOCl 样品呈现纳米片形貌; 纳米片的粒径较大且均匀, 约为 250 nm 左右; 纳米片表面光滑 (图 2B); 并且这些纳米片呈现竖式交错排列, 易于反应物与催化剂之间的充分接触. 由图 2c 可知, pH 调节剂为 NH_4OH 的 BiOCl 样品呈现大小不均的纳米片形貌, 纳米片的粒径为 50~250 nm 左右; 纳米片表面不光滑, 出现了成千上万的细小裂纹 (图 2C), 易于吸附反应物.

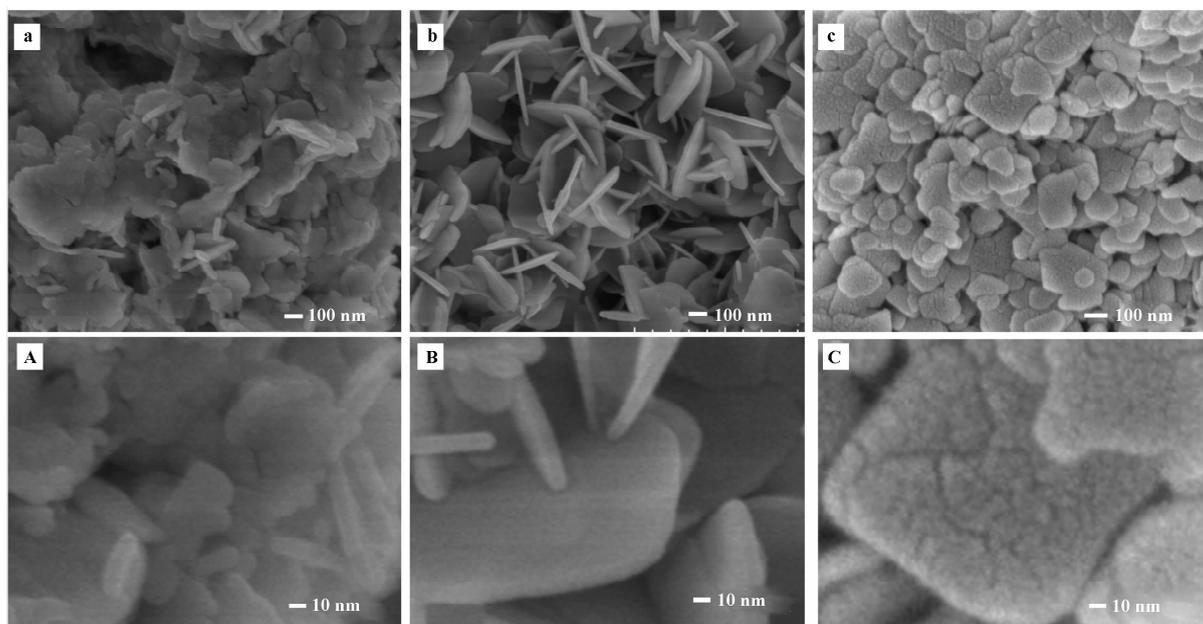


图 2 BiOCl 样品的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of the BiOCl samples

a(A): NaOH; b(B): Na_2CO_3 ; c(C): NH_4OH

图 3 是不同 pH 调节剂制得的 BiOCl 样品的 N_2 吸附等温线和孔径分布图. 根据 BDDT 分类法^[21], 不同 pH 调节剂制得的 BiOCl 样品都是具有狭缝孔滞后环的 IV 型等温线, 滞后环的形状为 H3 型, 是 BiOCl 片状粒子堆积形成狭缝孔. 由图 3b 可知, pH 调节剂对 BiOCl 的狭缝孔分布有一定的影响, pH 调节剂为 NH_4OH 的 BiOCl 样品的孔径为 7 nm 以下, 并主要分布在 5 nm 以下; pH 调节剂为 NaOH 的 BiOCl 样品的孔径为 17 nm 以下, 并且主要分布在 2~10 nm 范围内; pH 调节剂为 Na_2CO_3 的 BiOCl 样品的孔径也在 17 nm 以下, 主要分布在 7.5~

12.5 nm 范围内. 这些结果说明, $d_{\text{NH}_4\text{OH}} < d_{\text{NaOH}} < d_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$. 通过计算可以得到 pH 调节剂为 NaOH、 Na_2CO_3 、 NH_4OH 得到的 BiOCl 样品的比表面积分别为 16.206、8.621 和 11.861 m^2/g .

采用 XPS 谱图确定 BiOCl 样品的化学成分. 图 4 为不同 pH 调节剂制得的 BiOCl 样品的 XPS 谱图. 由图 4a 可知, 3 种样品均由 Bi、O 和 Cl 3 种元素组成. 由图 4b 可知, pH 调节剂为 NaOH、 Na_2CO_3 、 NH_4OH 得到的 BiOCl 样品在 Bi 4f 结合能分别为 158.5 eV (Bi 4f_{7/2}) 和 163.6 eV (Bi 4f_{5/2})、158.5 eV (Bi 4f_{7/2}) 和 163.9 eV (Bi 4f_{5/2})、158.9 eV (Bi 4f_{7/2})

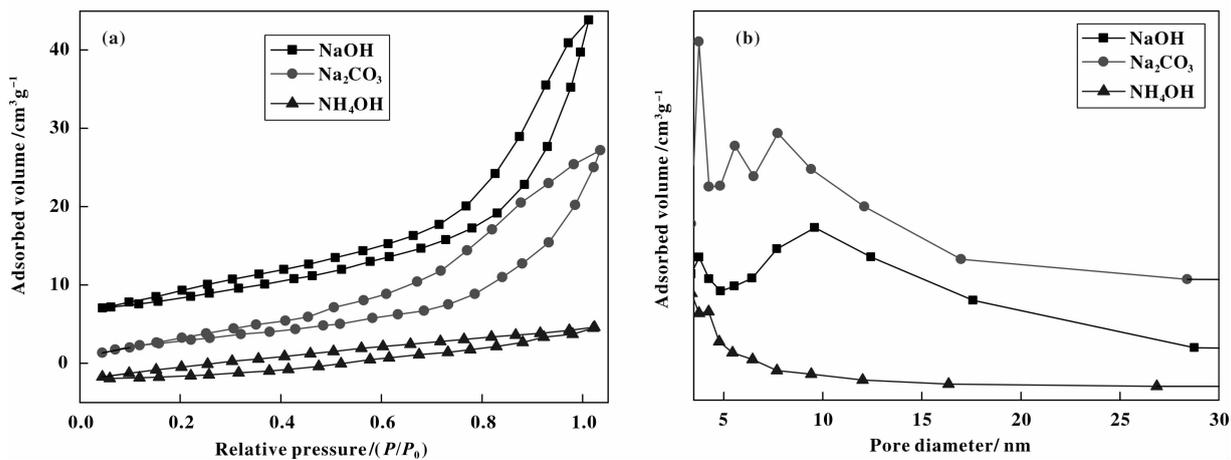


图3 制备的 BiOCl 催化剂的 N₂ 吸附等温线(a) 和孔径分布图(b)

Fig. 3 Nitrogen absorption-desorption isotherms (a) and the corresponding pore size distribution curve (b) of as-synthesized BiOCl samples

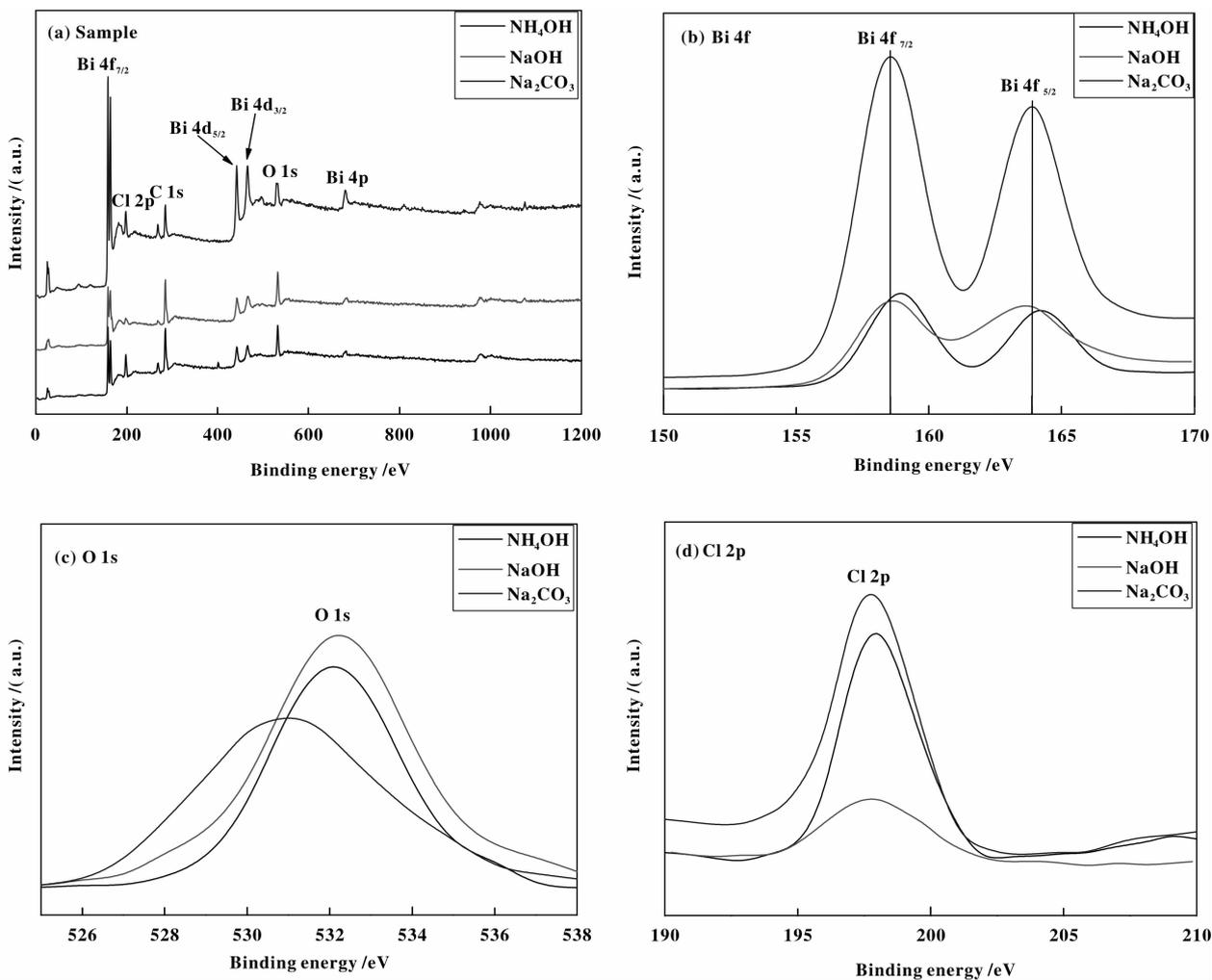


图4 BiOCl 催化剂的 XPS 谱图

Fig. 4 XPS spectra of different BiOCl samples

和 164.3 eV (Bi 4f_{5/2}), 说明 3 种催化剂中的铋均为 Bi³⁺ [22]. 由图 4c 可知, pH 调节剂为 NaOH、Na₂CO₃、NH₄OH 得到的 BiOCl 样品在 O 1s 结合能分别为 532.2、530.9 和 532.2 eV, 说明 3 种催化剂中的氧均为 O²⁻. 由图 4d 可知, pH 调节剂为 NaOH、Na₂CO₃、NH₄OH 得到的 BiOCl 样品在 Cl 3d 结合能均为 200.2 eV, 说明 3 种催化剂中的氯均为 Cl⁻ [23]. 进一步说明, 所合成的物质为 BiOCl 并且元素的组成为 Bi³⁺、O²⁻ 和 Cl⁻.

图 5 为不同 pH 调节剂制得的 BiOCl 样品的 DRS 谱图. 由图 5a 可知, pH 调节剂为 NH₄OH 的 BiOCl 样品的吸收范围为 350 ~ 400 nm, 能吸收紫外线; pH 调节剂为 NaOH 和 Na₂CO₃ 的 BiOCl 样品的吸收范围都为 300 ~ 410 nm, 相比较 pH 调节剂为 NH₄OH 的 BiOCl 样品来说略微发生蓝移. 半导

体材料的光吸收边遵循 $\alpha h\nu = k(h\nu - E_g)^2$ 公式, 其中 α 是光吸收系数, ν 是光频率, h 为普朗克常数, k 为常数, E_g 为能带隙 [24]. 依此式作光吸收系数 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 与能量 $h\nu$ 的变化曲线 (如图 5b), 再对每条曲线的作切线, 切线所对应的 X 轴坐标即为带隙能. 由图 5b 可知, pH 调节剂为 NaOH、Na₂CO₃、NH₄OH 的 BiOCl 样品的带隙能分别为 3.27、3.21 和 3.15 eV, 此结果说明合成的所有 BiOCl 纳米片均不能被可见光激发. BiOCl 半导体材料的价带能量和导带能量可以根据 $E_{VB} = X - E^\circ + 0.5E_g$ 和 $E_{CB} = E_{VB} - E_g$ 计算, 其中 E_{VB} 为价带最高电位, X 为 BiOCl 材料的电负性, E° 为自由电子的能量 (大约为 4.5 eV), E_g 为带隙能 (见图 b), E_{CB} 为导带最低电位, 计算结果见表 1.

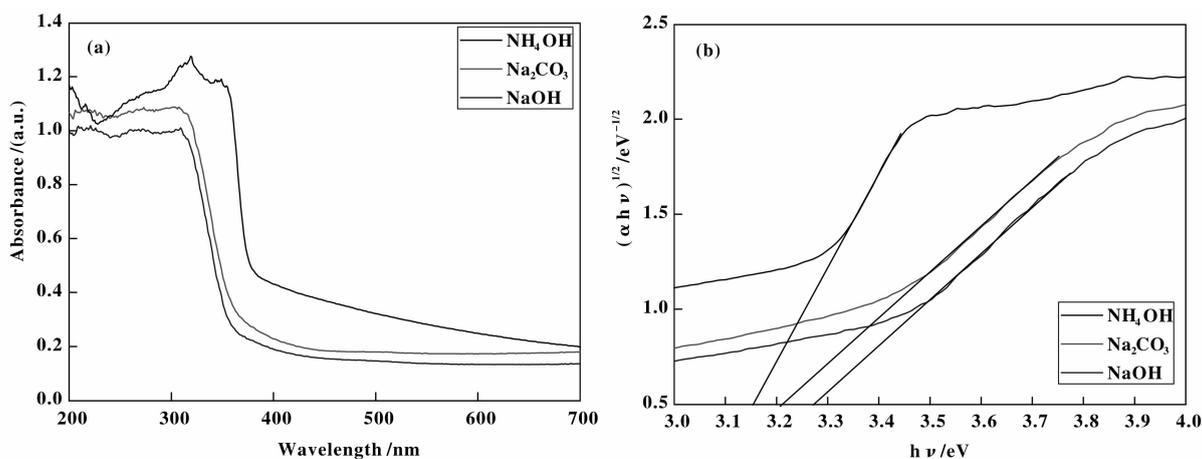


图 5 不同 BiOCl 催化剂的 DRS 谱图(a)和 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 对 $h\nu$ 作图(b)

Fig. 5 DRS (a) and the $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$ plots (b) of the as-synthesized BiOCl samples

表 1 BiOCl 样品的带隙能、价带和导带值

Table 1 Values of gap energy (E_g), conductance band (E_{CB}) and valence band (E_{VB})

pH regulator	E_g /eV	E_{CB} /eV	E_{VB} /eV
NaOH	3.27	0.51	3.78
Na ₂ CO ₃	3.21	0.54	3.75
NH ₄ OH	3.15	0.57	3.72

图 6 是不同 pH 调节剂制得的 BiOCl 催化剂的 RhB 的降解效果图. 由图 6 可知, 当 RhB 溶液中未加入 BiOCl 催化剂时, RhB 的降解率为 2.8%, 可以被忽略; pH 调节剂为 NaOH、Na₂CO₃、NH₄OH 的 BiOCl 样品在 12 min 时的可见光降解 RhB 效率分

别为 58.72%、73.81% 和 95.68%, 在 18 min 时的可见光降解 RhB 效率分别为 83.72%、97.19% 和 99.95%, 由此可见 pH 调节剂对可见光降解 RhB 的影响很大, 当 pH 调节剂为 NH₄OH 时得到的 BiOCl 纳米片的催化活性最高.

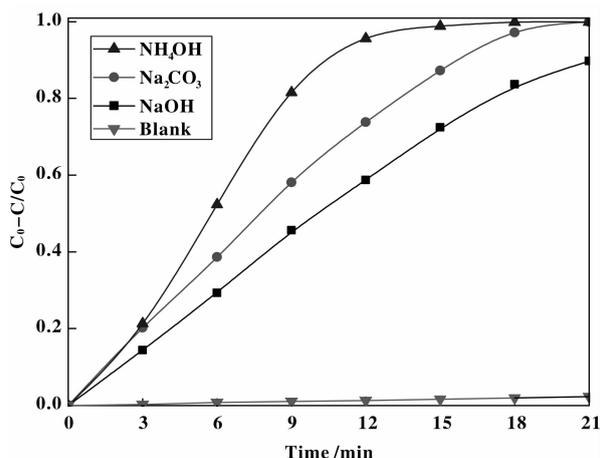
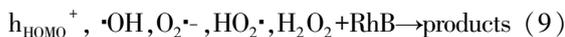


图6 不同BiOCl材料对RhB的可见光降解曲线

Fig. 6 Visible light degradation curves of RhB with different BiOCl samples

由图5的结果可知, pH调节剂为NaOH、Na₂CO₃、NH₄OH制得的所有BiOCl样品都不能被可见光激发, 但是由图6的结果可知, 合成的BiOCl样品在可见光照射下都表现出很好的催化活性, 这是因为RhB与BiOCl之间产生的光敏化作用. RhB溶液的吸收范围为460~600 nm, 可以被可见光激发. 未加入催化剂的情况下, RhB被可见光激发, 激发电子和空穴很快复合, 导致降解率很差(图6); 加入催化剂之后, RhB分子被可见光激发形成RhB* (公式1), 激发电子由最高占据轨道(HOMO, 1.6 eV)跃迁至最低空轨道(HUMO, -0.6 eV), 再由最低空轨道跃迁至BiOCl催化剂的导带(BiOCl样品的导带在RhB最高占据轨道和最低空轨道之间, 见表1)上形成光生电子(e_{CB}⁻, 公式2), 光生电子捕获溶液中的溶解氧(O₂)生产·OH、O₂^{-·}、HO₂[·]、H₂O₂等活性物种(公式5-8), RhB的最高占据轨道出现了空穴(h_{HOMO}⁺), 空穴会夺取水中的氢氧根(OH⁻)产生羟基自由基(·OH)(公式3-4), 反应过程中产生的h_{HOMO}⁺、·OH、O₂^{-·}、HO₂[·]和H₂O₂等共同作用将RhB降解(公式9).



光催化活性取决于BiOCl催化剂与反应物RhB之间的有效接触面积, 有效接触面积越大, RhB的降解率也越高^[25]. 由图3可知, pH调节剂为NH₄OH制得的BiOCl样品的孔道小于5 nm, 可以吸附1~3个RhB分子(1.59·1.18·0.56 nm); pH调节剂为Na₂CO₃制得的BiOCl样品的孔道为2~10 nm, 可以吸附了1~6个RhB分子; pH调节剂为NaOH制得的BiOCl样品的孔道主要为7.5~12.5 nm, 可以吸附4~8个RhB分子. 当RhB分子与BiOCl表面接触时, RhB才会被降解. 因此pH调节剂为NH₄OH制得的BiOCl样品表现出最佳的可见光降解RhB效率.

3 结论

以水解法合成了BiOCl纳米片, 并考察了制备溶液的pH调节剂对BiOCl结构和催化性能的影响. 采用X射线衍射谱(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、N₂吸附、X射线光电子能谱分析(XPS)和紫外-可见漫反射光谱(DRS)对所合成的BiOCl样品进行表征. 表征结果显示: pH调节剂为NaOH和Na₂CO₃合成的BiOCl含有杂质, pH调节剂为NH₄OH的BiOCl为纯四方晶型材料; 采用Na₂CO₃、NH₄OH和NaOH为pH调节剂合成出的BiOCl都为纳米片, 采用NaOH为pH调节剂的BiOCl纳米片粒径大约为50 nm, 采用Na₂CO₃为pH调节剂的BiOCl纳米片粒径大约为250 nm, 采用NH₄OH为pH调节剂为BiOCl纳米片粒径大约为50~250 nm; 采用NH₄OH为pH调节剂的BiOCl纳米片的孔径小于5 nm、比表面积为11.861 m²/g, 采用Na₂CO₃为pH调节剂的BiOCl纳米片的孔径主要分布在2~10 nm、比表面积为8.621 m²/g, 采用NaOH为pH调节剂为BiOCl纳米片的孔径主要分布在7.5~12.5 nm、比表面积为16.206 m²/g; 以NaOH、Na₂CO₃、NH₄OH为pH调节剂合成出的BiOCl的带隙能分别为3.27、3.21、3.15 eV, 表面元素均为B³⁺、O²⁻和Cl⁻. 可见光降解罗丹明B的结果表明, 以NH₄OH为pH调节剂合成出的BiOCl纳米片具有最佳的光催化活性, 因为此催化剂的有效比表面积最大.

参考文献:

[1] Martra G, Coluccia S, Marchese L, *et al.* The role of

- H₂O in the photocatalytic oxidation of toluene in vapour phase on anatase TiO₂ catalyst A FTIR study [J]. *Catal Today*, 1999, **53**(4): 695-720.
- [2] a. Li Bo(李波), Lv Gong-xuan(吕功煊). Cosensitized TiO₂ with different dyes for water splitting to hydrogen under visible light-structural similarity of dyes and their dual promoting effect(不同染料共敏化 TiO₂ 可见光分解水产氢性能研究—染料结构相似性与双重促进效应) [J]. *J Mol Catal(分子催化)*, 2013, **27**(2): 181-191.
- b. Zhao Lin(赵林), Lin Xiao-zhen(林小贞), Lai Hong-bo(赖宏波), et al. Preparation and visible light photocatalytic activity of silk fibroin/TiO₂ nanocomposite(丝素蛋白/TiO₂复合催化剂的制备及其可见光催化性能)[J]. *J Mol Catal(China)(分子催化)*, 2014, **28**(3): 275-281.
- c. Wang Ting(王婷), Yan Xiao-qing(严孝清), Zhao Shi-shun(赵士舜), et al. Preparation, characterization and photocatalytic activity of three-dimensionally ordered mesoporous/macroporous TiO₂ microspheres(三维有序介孔/大孔 TiO₂ 微球的制备、表征及光催化性能) [J]. *J Mol Catal(China)(分子催化)*, 2014, **28**(4): 359-366.
- [3] a. Shannon M A, Bohn P W, Elimelech M, et al. Science and technology for water purification in the coming decades [J]. *Nature*, 2008, **452**(3): 301-310.
- b. Zhou Wei(周薇), Hu Xiao-long(胡晓龙), Zhao Xiao-rong(赵小蓉), et al. Preparation of graphene-BiO-Br composite and the enhanced photocatalytic activity under visible-light irradiation(石墨烯-溴氧化铋复合物的制备及可见光光催化性能研究) [J]. *J Mol Catal(China)(分子催化)*, 2014, **28**(4): 367-375.
- c. Wang Huan(王欢), Liu Li(刘利), Hu Jin-shan(胡金山), et al. Controllable fabrication of plasmonic Ag@AgBr intercalated K₄Nb₆O₁₇ and their photocatalytic performance(基于等离子体 Ag@AgBr 插层 K₄Nb₆O₁₇ 的可控合成及光催化性能) [J]. *J Mol Catal(China)(分子催化)*, 2014, **28**(5): 450-459.
- [4] a. Jiang Z, Yang F, Luo N, et al. Solvothermal synthesis of N-doped TiO₂ nanotubes for visible-light-responsive photocatalysis [J]. *Chem Commun*, 2008, **47**(47): 6372-6374.
- b. Zhang Jian-qi(张剑琦), Li Li(李莉), Liu Di(柳迪), et al. Preparation of three-dimensionally ordered macroporous composite ZrO₂-TiO₂ and its photocatalytic degradation of organic pollutants under multiple modes(3DOM TiO₂-ZrO₂复合材料制备与多模式光催化降解有机污染物) [J]. *J Mol Catal(China)(分子催化)*, 2015, **29**(4): 348-358.
- c. Wu Chun-hong(吴春红), Fang Yan-fen(方艳芬), Zhao Ping(赵萍), et al. Preparation of Ag-BiVO₄ composite and its photocatalytic oxidation mechanism (Ag-BiVO₄复合光催化剂的制备及其可见光光催化机理的研究) [J]. *J Mol Catal(China)(分子催化)*, 2015, **29**(4): 369-381.
- [5] He C H, Gu M Y. Photocatalytic activity of bismuth germanate Bi₁₂GeO₂₀ powers [J]. *Scr Mat*, 2006, **54**(7): 1221.
- [6] An H Z, Du Y, Wang T M, et al. Photocatalytic properties of BiOX (X = Cl, Br, and I) [J]. *Rare Met*, 2008, **27**(3): 243-250.
- [7] Dellinger T M, Braun P V. BiOCl nanoparticles synthesized in lyotropic liquid crystal nanoreactors [J]. *Scr Mat*, 2001, **44**(8): 893-1897.
- [8] Wang W D, Huang F Q, Lin X P. α BiOI_(1-x)BiOCl as efficient visible-light-driven photocatalysts [J]. *Scr Mat*, 2007, **56**(8): 669-672.
- [9] Tian Y, Guo C F, Guo Y J, et al. BiOCl nanowire with hierarchical structure and its Raman features [J]. *Appl Surf Sci*, 2012, **258**(6): 1949-1954.
- [10] Chang X F, Gondal M A, Al-Saadi A A, et al. Photodegradation of Rhodamine B over unexcited semiconductor compounds of BiOCl and BiOBr [J]. *J Coll Inter Sci*, 2012, **377**(1): 291-298.
- [11] Sanaa S K I, Vladimir U, Yulia K, et al. A new family of BiO (Cl_xBr_{1-x}) visible light sensitive photocatalysts [J]. *Catal Commun*, 2011, **12**(12): 1136-1141.
- [12] Sanaa S K, Vladimir U, Sveta F, et al. A novel heterojunction BiOBr/Bismuth oxyhydrate photocatalyst with highly enhanced visible light photocatalytic properties [J]. *J Phys Chem C*, 2012, **116**(20): 11004-11012.
- [13] Cho K, Kwon D, Hoffmann M R. Electrochemical treatment of human waste coupled with molecular hydrogen production [J]. *RSC Adv*, 2014, **4**(9): 4596-4608.
- [14] Zhang J, Shi F J, Lin J, et al. Self-assembled 3-D architectures of BiOBr as a visible light-driven photocatalyst [J]. *Chem Mater*, 2008, **20**(9): 2937-2941.
- [15] Feng Y C, Li L, Li J W, et al. Synthesis of mesoporous BiOBr 3D microspheres and their photodecomposition for toluene [J]. *J Hazard Mater*, 2011, **192**(2): 538-544.
- [16] Deng Z T, Chen D, Peng B, et al. From bulk metal Bi to two-dimensional well-crystallized BiOX (X = Cl, Br) micro- and nanostructures synthesis and characterization [J]. *Cryst Growth Des*, 2008, **8**(8): 2995-3003.

- [17] Jiang Z, Yang F, Yang G, *et al.* The hydrothermal synthesis of BiOBr flakes for visible-light-responsive photocatalytic degradation of methyl orange [J]. *J Photoch Photob A*, 2010, **212**(1): 8–13.
- [18] Fu J, Tian Y L, Chang B B, *et al.* BiOBr-carbon nitride heterojunctions: synthesis, enhanced activity and photocatalytic mechanism [J]. *J Mater Chem*, 2012, **22**(39): 21159–21166.
- [19] Yu Chang-lin (余长林), Zhou Wan-qing (周晚琴), Yu J C. Rapid fabrication of BiOCl(Br) nanosheet with high photocatalytic performance via ultrasound irradiation (超声波辐射快速合成高光催化性能的 BiOCl(Br) 纳米片) [J]. *Chin J Inorg Chem* (无机化学学报), 2011, **10**(27): 2033–2038.
- [20] Liu Hong-qi (刘红旗), Gu Xiao-na (顾晓娜), Chen Feng (陈锋), *et al.* Preparation of nano BiOCl microsphere and its fabrication mechanism (BiOCl 纳米片微球的制备及其形成机理) [J]. *Chin J Catal* (催化学报), 2011, **32**(1): 129–134.
- [21] Sing K S W, Everett D H, Haul R A W, *et al.* Reporting physisorption data for gas/solid systems [J]. *Pure Appl Chem*, 1985, **57**: 603–619.
- [22] Shuyan Song, Wei Gao, Xiao Wang, *et al.* Microwave-assisted synthesis of BiOBr/graphene nanocomposites and their enhanced photocatalytic activity [J]. *Dalton Trans*, 2012, **41**(34): 10472–10476.
- [23] Zhihui Ai, Wingkei Ho, Shuncheng Lee. Efficient visible light photocatalytic removal of NO with BiOBr-graphene nanocomposites [J]. *J Phys Chem C*, 2011, **115**(51): 25330–25337.
- [24] Cao J, Xu B, Lin H, *et al.* Novel heterostructured Bi₂S₃/BiOI photocatalyst: facile preparation, characterization and visible light photocatalytic performance [J]. *Dalton Trans*, 2012, **41**(37): 11482–11490.
- [25] Kong J, Jiang Z, Xiao T C, *et al.* Exceptional visible-light-driven photocatalytic activity over BiOBr-ZnFe₂O₄ heterojunction [J]. *Chem Commun*, 2011, **47**: 5512–5514.

Effect of pH Regulators on Structural Performance and Photocatalytic Degradation of RhB over BiOCl Samples

LU Guang, ZHANG Shuang, HOU Guan-yu, SHI Feng, LI Tong, YAO Xiu-qing,
LIANG Hong-yu

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Environmental Engineering, Liaoning Shihua University,
Fushun 113001, China)

Abstract: The BiOCl nanoplates were prepared by hydrolysis method. The influences of pH regulators on their crystalline phase, morphology, pore distribution and BET, chemical composition, optical property and photocatalytic efficiency were studied by XRD, SEM, N₂ adsorption-desorption, XPS, DRS and RhB photo-degradation under visible-light irradiation. Some impurities were discovered over BiOCl samples using NaOH and Na₂CO₃ as pH regulators, which were different from the sample using NH₄OH as pH regulator. All the as-prepared BiOCl samples were nanoplates. The order of nanoplate diameter was Na₂CO₃>NH₄OH>NaOH, and the order of pore size was Na₂CO₃>NH₄OH>NaOH. In addition, the gap energies of BiOCl samples using NaOH, Na₂CO₃ and NH₄OH as pH regulator were 3.27, 3.21, 3.15 eV, respectively. Elements of these obtained BiOCl samples were B³⁺, O²⁻ and Cl⁻. The order of RhB degradation was NH₄OH>Na₂CO₃>NaOH. Moreover, the mechanism of effect of pH regulators on RhB degradation was discussed in this paper.

Key words: BiOCl; rhodamine B; nano-plate; pH regulator