



Ti 掺杂 BiOCl 纳米片的制备及其压电光催化性能研究

刘丽华¹, 钟 山¹, 张漓杉¹, 刘保江²

(1. 桂林电子科技大学生命与环境科学学院, 广西桂林 541004; 2. 东华大学化学与化工学院, 上海 201620)

[摘要] 采用一步水热法制备了 Ti 掺杂的 BiOCl 纳米片, 并利用 XRD、SEM 和 PFM 以及其他分析测试技术对所制备催化剂的晶体结构和形貌进行测试。以四环素(TC)为目标污染物, 在模拟太阳光和超声作用下, 研究了 Ti-BiOCl 的压电光催化性能。结果表明, Ti-BiOCl 材料由厚度为 25~250 nm 的纳米片组成, 具有良好的晶体结构和较高的压电响应能力。在光(300 W)和超声(45 kHz, 100 W)协同作用下, Ti-BiOCl 在 20 min 内可以去除 94.79% 的 TC。室温下一级反应速率常数达 0.168 min^{-1} , 显著优于单独光催化或单独压电催化过程。

[关键词] Ti-BiOCl 纳米片; 压电光催化; 四环素

[中图分类号] X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2023)05-0101-06

Preparation of Ti-doped BiOCl nanosheets and its piezoelectric photocatalytic performance

LIU Lihua¹, ZHONG Shan¹, ZHANG Lishan¹, LIU Baojiang²

(1. School of Life and Environmental Sciences, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: The Ti doped BiOCl nanosheets were prepared by a one-step hydrothermal method. XRD, SEM, PFM and other analytical techniques were used to characterize the crystal structure and morphology of the prepared sample. With tetracycline(TC) as the target pollutant, the piezoelectric photocatalytic performance of Ti-BiOCl was studied under simulated sunlight and ultrasound. The results showed that BiOCl nanosheets exhibited rose-like sheet with a thickness of about 25–250 nm and had good crystal structure and high piezoelectric response ability. With the action of light(300 W) and ultrasonic(100 W, 45 kHz), the removal rate of TC by Ti-BiOCl reached 94.67% within 20 min. The first-order reaction rate at the room temperature was 0.168 min^{-1} , which was significantly better than photocatalytic or piezoelectric catalytic processes alone.

Key words: Ti-BiOCl nanosheets; piezoelectric photocatalysis; tetracycline

近年来, 抗生素滥用造成的水污染问题引起了全世界的关注。四环素(TC)作为一种广谱抗菌剂, 因具有价格低廉、治疗传染病见效快等优点广泛应用于畜禽和渔业领域^[1]。然而由于代谢不良, 四环素类药物(TCs)、TC衍生物及其不完全降解产物可诱导细菌进化^[2-3], 并随制药废水、养殖废水等进入水体, 严重危害生物体。

半导体光催化法因具有绿色环保、低能耗、高稳定性等优点已被广泛应用于抗生素等难降解有机物的去除^[4-5]。BiOCl 半导体具有相对开放的层结构, 极易形

成垂直于 $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$ 层和双卤离子层的内建电场, 具有良好的光学性能, 是一种流行的光催化剂^[6]。但在光催化的过程中, 光生电子空穴的分离效率低、极易复合等问题^[7]阻碍了 BiOCl 在光催化领域的实际应用和发展。

压电光催化作为一种新型提高光生载流子分离的方法引起了研究者的广泛关注。具有中心不对称结构的半导体在外界机械力(例如超声、水流、风)作用下, 会在其内部产生一个极化电场, 利用电势差驱动光生载流子的转移和分离, 最终将提高半导体光催化降解有机污染物效率^[8-9]。目前为止, 已有研究

通过引入压电的方式提高 BiOCl 光催化降解效率。M. ISMAIL 等^[10]的研究显示, BiOCl 微球在光和超声同时存在的条件下 96 min 可有效降解 RhB, 但三维材料形变能力较弱, 压电促进效应并不十分显著, 反应时间长、单位负荷低等问题比较突出, 对难降解有机物的处理能力还十分有限。

本实验以 BiOCl 为模型, 辅以钛离子的掺杂来提高宽带隙 BiOCl 的光响应范围^[11], 从而得到优化的光电耦合效应。通过一步水热合成法成功制备了 Ti-BiOCl 纳米片材料, 以提高材料形变能力, 并采用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和压电响应力显微镜(PFM)等手段对所制备样品的化学结构、微观形貌以及压电性能等进行了分析表征。通过在光和超声同时存在的条件下研究 TC 的降解效果, 考察了催化剂的压电光催化活性和稳定性, 并探讨了可能的压电光催化机理。

1 实验部分

1.1 原料试剂

硝酸铋 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、四氯化钛(TiCl_4), 上海麦克林生化科技有限公司; TC, 上海罗恩试剂。以上试剂均为分析纯。实验用水为超纯水。

1.2 Ti-BiOCl 的合成

将 4 mmol 的硝酸铋加入 60 mL 含 1 mmol TiCl_4 的去离子水中, 搅拌 30 min 生成白色沉淀。然后用 KOH 溶液将白色悬浮液的 pH 调至 9。超声 30 min 后, 将所得浆液转移到 100 mL 聚四氟乙烯的反应釜中, 在 180 °C 下保温 24 h。冷却至室温后, 过滤收集样品, 用去离子水和乙醇洗涤数次, 在 60 °C 下干燥 6 h。采集的样品记为 Ti-BiOCl 纳米片。

1.3 Ti-BiOCl 的表征

采用 D8-AXS diffractometer 型 X 射线衍射(XRD, 德国布鲁克)分析了样品的晶体结构; 以 BaSO_4 为参比物, 利用 UV3600 型紫外-可见漫反射光谱法(UV-vis, 200~800 nm, 日本岛津)研究了样品的光学性质; Quanta FEG 450 型场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, 美国 FEI)和 FEI Talos F200S Super-X 型透射电子显微镜(TEM, 美国 FEI)观察纳米材料的表面形貌; 采用 Dimension ICON 型压电响应力显微镜(PFM, 德国布鲁克)研究了 Ti-BiOCl 纳米材料的压电性能。

1.4 Ti-BiOCl 的压电光催化活性评价

在 80 mL TC(初始质量浓度为 15 mg/L)溶液中加入 70 mg Ti-BiOCl, 将分散液置于搭建的压电光催化反应装置中, 光源为氙灯(300 W), 外加机械力为超声(KQ-100VED)提供周期性的机械形变; 为保持反应前后的温度, 在反应过程中投加冰块保持温度恒定在 (25 ± 3) °C, 用 UV-2600i 型紫外可见分光光度计(日本岛津)在 365 nm 波长下定时测定 TC 的浓度。

2 结果与讨论

2.1 Ti-BiOCl 样品的表征

2.1.1 XRD 和 UV-vis

Ti-BiOCl 的 XRD 和 UV-vis 如图 1 所示。

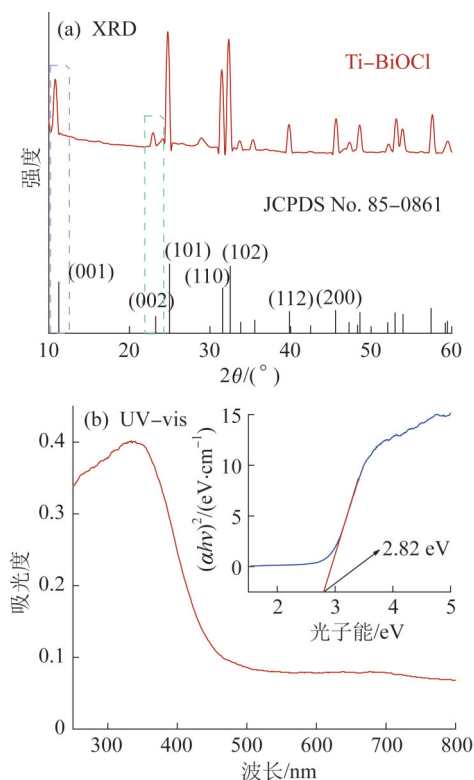


图 1 Ti-BiOCl 的 XRD 和 UV-vis

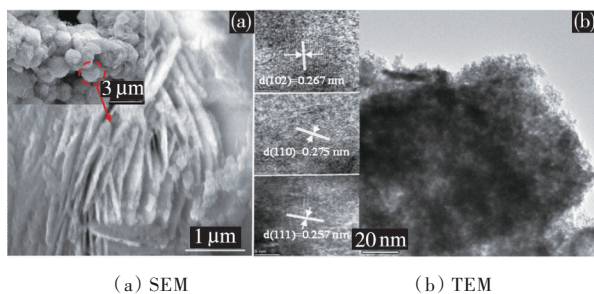
Fig. 1 XRD and UV-vis of Ti-BiOCl

由图 1(a) 可知, BiOCl 的标准物质(JCPDS: No. 85-0861) 的 3 个强峰在 2θ 分别为 25.968° 、 32.619° 、 33.479° 时对应的特征峰分别为 (101)、(110)、(102), 与实验合成材料高度一致, 说明 Ti-BiOCl 具有良好的晶体结构。其中 (001)、(002) 晶面的峰强相对较弱, 可能是由于微量的 TiCl_4 可以作为晶体生长的引导剂^[12], 对纳米片结构的形成具有

一定的调控作用;由图1(b)可知,Ti-BiOCl在470 nm附近具有较强吸收边。截取 $(\alpha h\nu)^2$ 与光子能量 $(h\nu)$ 的切线,估算其禁带宽度为2.82 eV,与已有报道相比,表现为吸收边红移和带隙的缩短^[13]。

2.1.2 SEM和TEM

Ti-BiOCl的SEM和TEM如图2所示。



(a) SEM (b) TEM

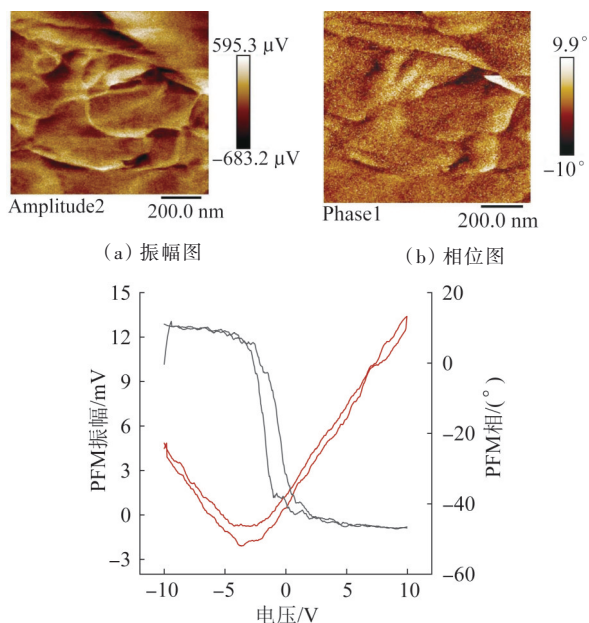
图2 Ti-BiOCl的SEM和TEM

Fig. 2 SEM and TEM of Ti-BiOCl

由图2(a)可知,Ti-BiOCl纳米片呈玫瑰花瓣状分布,厚度约为25~250 nm;由图2(b)可知,晶格间距为0.267、0.275、0.257 nm分别对应BiOCl(JCPDS: No. 85-0861)的(102)、(110)、(111)晶面,说明Ti-BiOCl纳米片晶面发育良好,具有良好的晶体结构。

2.1.3 PFM

Ti-BiOCl的PFM如图3所示。



(c) 压电响应振幅蝴蝶曲线和相位翻转曲线

图3 Ti-BiOCl的PFM

Fig. 3 PFM of Ti-BiOCl

由图3(a)、图3(b)可知,不同的对比度代表了压电极化不同的方向和强度,揭示了极化区域的存在^[14]。振幅图像的亮度代表了压电响应的强度,故Ti-BiOCl在外力作用下可产生较大的压电势。在 ± 10 V的偏置电场下,得到了典型的振幅-电压的蝴蝶曲线和良好的相位翻转曲线;由图3(c)可知,最大振幅为58 μ V,再次证实了Ti-BiOCl纳米片具有良好的压电性能。

2.2 超声功率和频率的影响

超声的功率和频率将直接影响引起Ti-BiOCl发生形变的机械力强度。保持超声频率为45 kHz不变,调节超声功率分别为0、50、100 W,考察超声功率对TC降解效果的影响,结果如图4(a)所示。保持超声功率为100 W不变,调节超声频率分别为28、45、80 kHz,考察超声频率对TC降解效果的影响,结果如图4(b)所示。

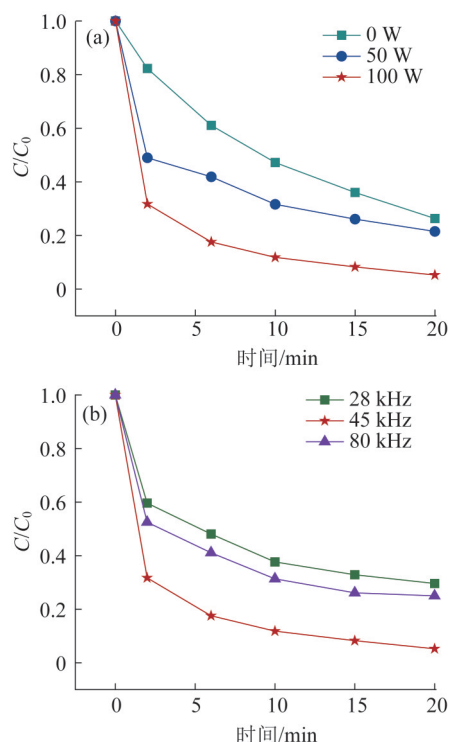


图4 超声功率和超声频率对TC降解效果的影响

Fig. 4 TC degradation under different ultrasonic power and ultrasonic frequency

由图4(a)可知,随着超声功率的增大,TC的去除效果逐渐提高,超声功率为100 W时,TC的降解效果最好;由图4(b)可知,TC的降解效率随着超声频率的增大而增大。当超声频率为45 kHz时,TC的

降解率达到最大值,继续增大频率,降解率反而下降。可见,超声功率和频率对TC的压电光催化降解具有重要作用。一方面,液体中微小的气泡核在超声作用下发生空化,而较低的频率和较大的功率会使气泡在内部爆炸前生长到较大尺寸,从而增大空化强度和破裂压力^[15]。内爆引起的压力会导致Ti-BiOCl发生较大的变形,诱导更多的极化电荷,从而具有更高的压电光催化性能;另一方面,频率过大,会阻碍污染物与催化剂进行有效接触,从而导致降解效率的降低。因此,合适的超声频率和功率对于实现催化剂优异的压电光催化性能是必要的。

2.3 Ti-BiOCl投加量的影响

保持超声频率45 kHz,超声功率100 W,考察Ti-BiOCl投加量对TC降解效果的影响,结果如图5所示。

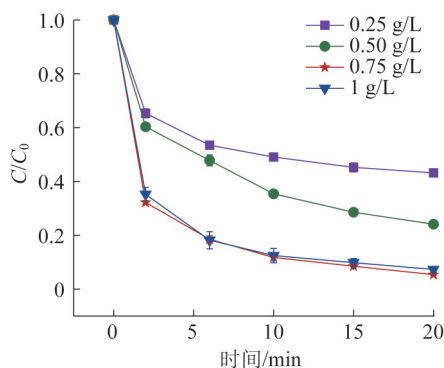


图5 Ti-BiOCl投加量对TC降解的影响

Fig. 5 TC degradation with different catalyst dosage

由图5可知,当Ti-BiOCl投加量为0.25~0.75 g/L时,随着Ti-BiOCl投加量的增加,降解效果明显提高。当Ti-BiOCl投加量增加到0.75 g/L之后,继续增加Ti-BiOCl投加量,降解率没有明显的变化。这是因为随着Ti-BiOCl投加量的增加,活性位点的数量随之增加,所以TC的降解率提高。而当催化反应过程达到饱和时,继续增加Ti-BiOCl投加量,对TC的降解率不会产生明显影响。因此从降解率和成本考虑,Ti-BiOCl的最佳投加量为0.75 g/L。

2.4 压电光催化降解TC

为探究压电效应对光催化降解TC的促进作用,在TC质量浓度为15 mg/L,溶液体积为80 mL,Ti-BiOCl质量为60 mg的条件下,分别在光(300 W),超声(45 kHz, 100 W)以及光和超声同时存在的条件下降解TC,反应时间为20 min,TC的降解情况如图6所示。

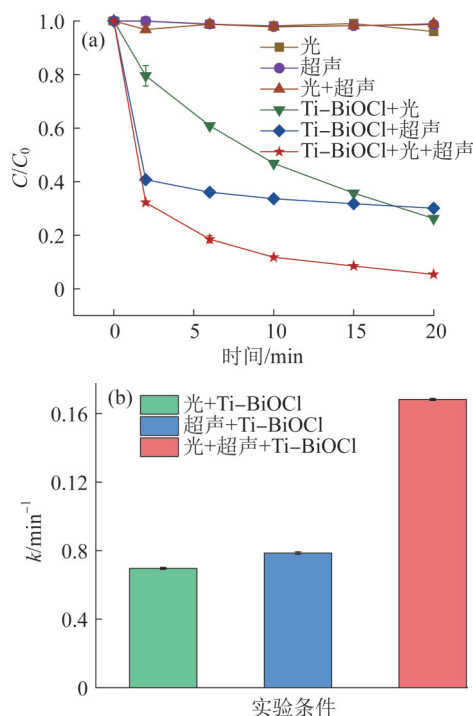


图6 不同条件下Ti-BiOCl对TC的降解(a)以及对应的一级反应速率常数(b)

Fig. 6 Degradation of TC by Ti-BiOCl under different conditions (a) and the corresponding first order reaction rate constant (b)

由图6(a)可知,在不添加催化剂的情况下,对TC溶液进行光辐射、超声振动以及两者共同作用,发现TC浓度没有明显变化,说明Ti-BiOCl在催化反应中是不可或缺的,从而消除底物自身的影响。与光催化和压电催化相比,在光和超声同时存在时,Ti-BiOCl降解TC的效率显著提高,20 min可达到94.67%;由图6(b)可知,压电光催化降解TC的一级反应速率常数可达0.168 min⁻¹,是单独光催化的2.42倍,是单独压电催化的2.14倍。这是因为,一方面,Ti-BiOCl在超声的作用下发生形变,产生压电势,可促进光生电子空穴高效迅速地转移和分离,降低了光生载流子的复合,提高光催化效率;另一方面,压电效应的存在可能会激发催化剂产生更多的活性自由基参与TC的降解过程。

为了进一步证明Ti-BiOCl对TC的去除具有明显的优势,比较了Ti-BiOCl和BiOCl在相同条件(光+超声,20 min,TC初始质量浓度为15 mg/L)下对TC的降解情况。结果表明,BiOCl对TC的去除率为52.75%,一级反应速率常数为0.044 min⁻¹;Ti-BiOCl对TC的去除率为94.67%,一级反应速率常数为0.168 min⁻¹。可知无论是对TC的去除率还是反应速

率,Ti-BiOCl均远优于BiOCl,这是因为Ti的掺杂可降低BiOCl的带隙,在可见光作用下,激发更多的活性自由基,参与TC的降解过程。

2.5 Ti-BiOCl的稳定性

催化剂的稳定性和可回收性对于其实际应用具有重要意义。将反应后的Ti-BiOCl回收经数次水洗、醇洗、干燥后再利用,开展循环实验以考察所制备催化剂的稳定性,结果如图7所示。

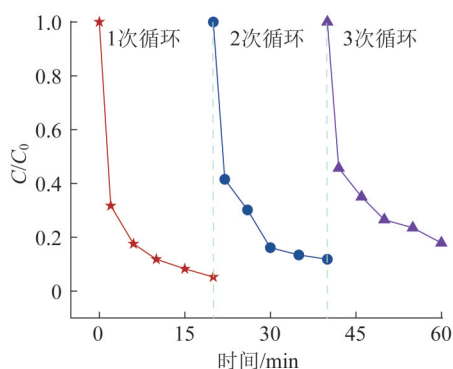


图7 循环次数对TC降解效果的影响

Fig. 7 Effect of cycle times on degradation of TC

由图7可知,经过3次循环后,Ti-BiOCl对TC的压电光催化降解效率保持在80%以上,说明其具有一定的稳定性,可实际应用于TC废水的处理。

2.6 反应过程中的自由基

以5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)为捕获剂,通过ESR测量进一步探究了参与压电光催化的活性氧(ROS),结果如图8所示。

由图8可知,Ti-BiOCl分别在光和超声、单独超声、单独光照下产生了3组清晰的信号。黑暗条件下几乎没有信号。在光照和超声条件下,Ti-BiOCl对 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 的ESR信号强度均强于单纯的超声、光照以及单独光与超声的强度之和。以上结果证实了压电光催化降解过程中产生了 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 活性物种,并且光电耦合效应的存在促进了活性自由基的产生。与光催化过程相比,压电的引入并没有改变参与反应的活性物质种类,但活性自由基的数量及强度显著增大。

2.7 压电光催化机理

基于以上分析,提出了一种可能的机理来解释Ti-BiOCl的压电光催化反应过程,如图9所示。

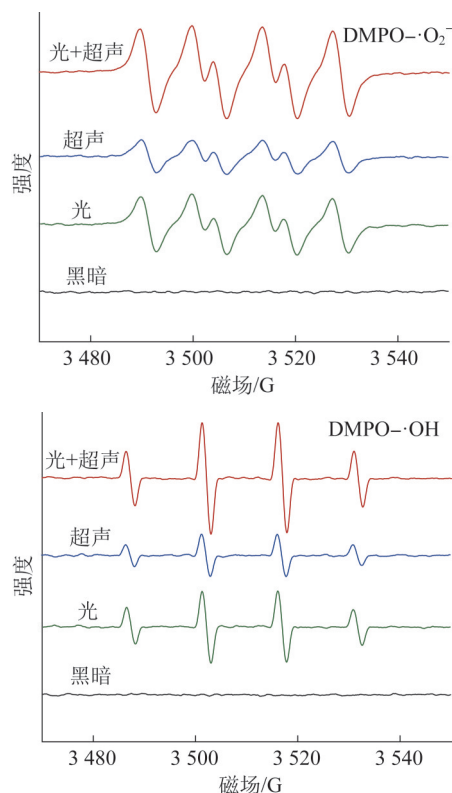


图8 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的ESR

Fig. 8 ESR spectra for $\cdot\text{OH}$ and $\cdot\text{O}_2^-$

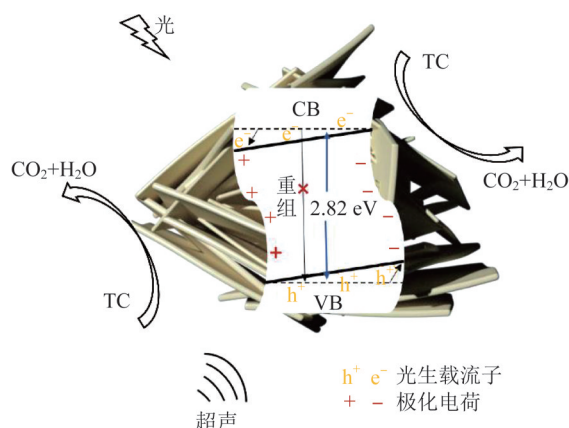


图9 Ti-BiOCl的压电光催化降解机理

Fig. 9 Piezoelectric photocatalytic degradation mechanism diagram of Ti-BiOCl

由图9可知,在模拟太阳光的照射下,Ti掺杂后,BiOCl的光吸收范围增大,更容易被可见光激发,产生光生载流子。引入超声后,在超声空化的作用下,Ti-BiOCl发生形变产生极化电荷。在极化电场的作用下,光生电子和空穴迅速高效地向相反方向转移和分离,这可有效降低光生载流子的复合^[16]并且产生更多的活性自由基参与TC的降解。因此,压电-光-半导

体三者的耦合效应可极大提高光催化降解污染物的效率。

3 结论

(1)采用一步水热合成法成功制备了Ti-BiOCl压电光催化剂。Ti的掺杂有效缩短了BiOCl的带隙,提高了光响应范围。Ti-BiOCl纳米片呈玫瑰花状,厚度为25~250 nm,具有良好的晶体结构和较高的压电响应能力。

(2)以TC为目标污染物,研究了所制备样品的压电光催化性能。在光和超声同时存在的条件下,TC在20 min内降解率可达94.67%,常温下一级反应速率常数可达 0.168 min^{-1} ,是单独光催化的2.42倍,是单独压电催化的2.14倍。循环实验结果表明所制备的Ti-BiOCl具有良好的稳定性。

(3)超声的引入会使Ti-BiOCl纳米片发生形变,产生压电势,促进光生电子空穴迅速有效地转移和分离。与光催化过程相比,压电的引入实现了更低的光生载流子复合以及更多的活性自由基产生,有利于难降解有机污染物TC的高效去除。

参考文献

- [1] 陈睿,汪恂,朱雷,等. $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 复合材料的制备及降解四环素的研究[J]. 环境科学与技术, 2022, 45(1): 23-27.
CHEN Rui, WANG Xun, ZHU Lei, et al. Preparation of $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ composite materials and degradation of tetracycline[J]. Environmental Science & Technology, 2022, 45(1): 23-27.
- [2] 安明泽,薛斌,杨照,等. TiO_2 /生物炭复合材料光催化降解四环素与光解水制氢[J]. 广东化工, 2022, 49(8): 4-9.
AN Mingze, XUE Bin, YANG Zhao, et al. Photocatalytic degradation of tetracycline and photolysis of water for hydrogen production by TiO_2 /biochar composite[J]. Guangdong Chemical Industry, 2022, 49(8): 4-9.
- [3] 刘行浩,朱文秀,张凤琳,等. 气液相等离子体对水中四环素去除及机制研究[J]. 工业水处理, 2022, 42(2): 75-80.
LIU Xinghao, ZHU Wenxiu, ZHANG Fenglin, et al. Study on removal of tetracycline in water by gas-liquid plasma and its mechanism[J]. Industrial Water Treatment, 2022, 42(2): 75-80.
- [4] 马瑞霄,周浩,张燕辉. RGO-ZnO光催化降解抗生素及还原Cr(VI)的研究[J]. 工业水处理, 2021, 41(3): 53-56.
MA Ruixiao, ZHOU Hao, ZHANG Yanhui. RGO-ZnO photocatalytic antibiotics degradation and Cr(VI) reduction[J]. Industrial Water Treatment, 2021, 41(3): 53-56.
- [5] 蔡博华,邹伟,朱雪梅,等. PVA/ SiO_2 @BiOBr纳米纤维的制备及其光催化性能[J]. 工业水处理, 2022, 42(6): 140-145.
CAI Bohua, ZOU Wei, ZHU Xuemei, et al. Fabrication of PVA/ SiO_2 @BiOBr nanofibers and their photocatalytic characteristics[J]. Industrial Water Treatment, 2022, 42(6): 140-145.
- [6] 董文静,任海深,谢天翼,等. 源于铋玻璃的富氧空位BiOCl光催化材料的原位合成及性能[J]. 无机化学学报, 2022, 38(3): 501-509.
DONG Wenjing, REN Haishen, XIE Tianyi, et al. In-situ synthesis and performance of oxygen vacancy-rich BiOCl photocatalytic material derived from bismuth-based glass[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2022, 38(3): 501-509.
- [7] 牛凤兴,蒋帅,高晓明,等. BiOCl/ZnO复合光催化剂的制备及其光催化性能[J]. 功能材料, 2021, 52(6): 6190-6194.
NIU Fengxing, JIANG Shuai, GAO Xiaoming, et al. Preparation of BiOCl/ZnO composite photocatalyst and its photocatalytic performance[J]. Journal of Functional Materials, 2021, 52(6): 6190-6194.
- [8] 常亮亮,韩靖靖,韩姿怡. BiOBr微球对诺氟沙星的压电-光催化降解性能研究[J]. 商洛学院学报, 2021, 35(4): 29-32.
CHANG Liangliang, HAN Jingjing, HAN Ziyi. A study on piezoelectric photocatalysis degradation performance of BiOBr microspheres on norfloxacin[J]. Journal of Shangluo University, 2021, 35(4): 29-32.
- [9] WANG Zhonglin. Piezopotential gated nanowire devices: Piezotronics and piezo-phototronics[J]. Nano Today, 2010, 5(6): 540-552.
- [10] ISMAIL M, WU Zheng, ZHANG Luohong, et al. High-efficient synergy of piezocatalysis and photocatalysis in bismuth oxychloride nanomaterial for dye decomposition[J]. Chemosphere, 2019, 228: 212-218.
- [11] 王晶,孟帅,张瀚洋,等. 络合剂对Ti掺杂BiFeO₃光催化材料的影响[J]. 产业与科技论坛, 2022, 21(8): 47-48.
WANG Jing, MENG Shuai, ZHANG Hanyang, et al. Effects of complexing agents on Ti-doped BiFeO₃ photocatalytic materials[J]. Industrial & Science Tribune, 2022, 21(8): 47-48.
- [12] WANG Donge, JIANG Hongfu, ZONG Xu, et al. Crystal facet dependence of water oxidation on BiVO₄ sheets under visible light irradiation[J]. Chemistry-A European Journal, 2011, 17(4): 1275-1282.
- [13] MOKHTARI F, TAHMASEBI N. Hydrothermal synthesis of W-doped BiOCl nanoplates for photocatalytic degradation of rhodamine B under visible light[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2021, 149: 109804.
- [14] ZHOU Xuefan, SUN Qiwei, ZHAI Di, et al. Excellent catalytic performance of molten-salt-synthesized Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ nanorods by the piezo-phototronic coupling effect[J]. Nano Energy, 2021, 84: 105936.
- [15] ASHOKKUMAR M. The characterization of acoustic cavitation bubbles-An overview[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2011, 18(4): 864-872.
- [16] 赵福友,金泽睿,曹帅杰,等. 超声协同 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化降解罗丹明B的研究[J]. 工业水处理, 2021, 41(1): 113-117.
ZHAO Fuyou, JIN Zerui, CAO Shuaijie, et al. Degradation rhodamine B by ultrasound coupled with $g\text{-C}_3\text{N}_4$ photocatalysis[J]. Industrial Water Treatment, 2021, 41(1): 113-117.

[作者简介] 刘丽华(1998—), 硕士。电话: 17860748186, E-mail: 3041979861@qq.com。通讯作者: 钟山, 博士, 教授。电话: 13397836813, E-mail: shanzhong@guet.edu.cn。

[收稿日期] 2023-03-09(修改稿)