

分级结构 CdS QDs/BiOCl 复合光催化剂的制备 及其对有机污染物的降解

潘金波 刘建军* 马贺成 Usman Ali Khan 左胜利 于迎春 李保山
(北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

摘要: 采用简单液相沉积法制备了分级结构 CdS QDs/BiOCl 复合光催化剂, 以 XRD, SEM, TEM, HRTEM, XPS, EDS, UV-Vis DRS, PL 等测试方法分别表征了样品的物相、形貌、组成、元素含量、光吸收性能以及光电特性, 并以罗丹明 B(RhB) 和苯酚为模型污染物, 分别在可见光和紫外光下评价 CdS QDs/BiOCl 复合光催化剂的催化性能。测试结果表明, 粒径为 5.5 μm 的 BiOCl 微球由大量纳米片有序堆积而成, 所负载的粒径为 10~20 nm 的 CdS QDs 均匀分布在 BiOCl 纳米片表面。与纯 BiOCl 和 CdS QDs/BiOCl 相比, CdS QDs/BiOCl-3% 表现出最佳的光催化性能, 其对 RhB 和苯酚的降解速率常数分别是纯 BiOCl 的 2.6 倍和 5.3 倍。CdS QDs/BiOCl 复合光催化剂性能的提高可归结于, 分级结构 BiOCl 有效防止了片层堆积, 有助于 CdS QDs 的负载, 另外, CdS QDs 的负载拓展了复合光催化剂的光吸收性能, 均匀分布的 CdS QDs 与 BiOCl 形成的异质结促进了光生电子-空穴对的有效分离。

关键词: 液相沉积法; BiOCl; CdS QDs; 分级结构; 光催化

中图分类号: TB321

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2018)08-1421-09

DOI: 10.11862/CJIC.2018.197

Preparation of Hierarchical CdS QDs/BiOCl Microsphere with Enhanced Photocatalytic Activity for Organic Pollutant Elimination

PAN Jin-Bo LIU Jian-Jun* MA He-Cheng Usman Ali Khan
ZUO Sheng-Li YU Ying-Chun LI Bao-Shan

(State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Hierarchical CdS QDs/BiOCl microsphere was prepared via a facile liquid deposition process. XRD, SEM, TEM, HRTEM, XPS, EDS, UV-Vis DRS, PL were used to characterize the phase composition, morphology, composition, light absorption and photoelectric property. Rhodamine (RhB) and phenol were used as the model pollutant to evaluate the photocatalytic performance of CdS QDs/BiOCl under visible and UV light, respectively. The tests indicate that the BiOCl microsphere with size of 5.5 μm is composed of massive nanosheets. Besides, CdS QDs with size of 10~20 nm distributed uniformly on the surface of BiOCl nanosheets. Compared to pure BiOCl and CdS QDs/BiOCl, CdS QDs/BiOCl-3% exhibits the best photocatalytic activity, which is over 2.6 and 5.3 times as high as pure BiOCl for RhB and phenol photodegradation rate. The enhanced photocatalytic performance of the CdS QDs/BiOCl composites should be ascribed to the hierarchical structure of BiOCl which prevented the nanosheets from piling up, enabling CdS QDs to disperse uniformly on the surface of BiOCl nanosheets, moreover, the improved visible light absorption and the high migration efficiency of the photogenerated electron-holes due to the matched band gap and the widespread heterostructure between CdS QDs and BiOCl.

Keywords: liquid deposition process; BiOCl; CdS QDs; hierarchical structure; photocatalytic activity

收稿日期: 2018-02-05。收修改稿日期: 2018-05-25。

国家自然科学基金(No.11172043)资助项目。

*通信联系人。E-mail: jjliu717@126.com

0 引言

铋系光催化剂因具有独特的带隙结构和较强的光腐蚀稳定性被广泛应用于光解水制氢、有机污染物降解和太阳能电池等领域^[1]。其中, BiOCl 作为一种氧化性能较强的卤氧化物(BiOX, X=Cl、Br、I)成为研究的焦点, 其层状结构由双 X⁻离子层和[Bi₂O₂]²⁺层交替排列构成, 有助于光生电子-空穴对的有效分离, 光催化性能较为突出^[2]。但由于 BiOCl 具有较宽的带隙(~3.5 eV), 只能被紫外光激发, 不能有效利用太阳能^[3-4]。因此拓宽 BiOCl 的光吸收范围, 提高其光生电子-空穴对的分离效率具有重要意义。

形貌调控是提高半导体光催化性能的重要手段, 暴露特定晶面的 BiOCl 纳米片^[6-7]在可见光下降解甲基橙和罗丹明 B 的性能出色。花瓣状 BiOCl 微球^[8]具有更高的比表面积, 对有机染料有较好的降解性能。另外, 基于贵金属的等离子共振效应, 将 Au^[9]、Ag^[10]和 Bi^[11]等贵金属沉积到光催化剂表面, 可以显著提高其光生电子-空穴对的分离效率。元素掺杂可调控半导体光催化剂的带隙, 进而增强光吸收性能。Eu³⁺^[12]、Sn²⁺^[13]和 Yb³⁺/Er³⁺^[14]共掺杂显著提高了 BiOCl 的光吸收性能, 进而增强了可见光降解有机染料的性能。相比以上几种方法, 半导体复合改性更能显著降低半导体光催化剂的带隙, 提高光吸收性能, 促进光生电子-空穴对的分离^[15]。如 Bi₂S₃^[16]、Cu₂O^[17]和 BiVO₄^[18]的复合改性显著增强了 BiOX 对可见光的吸收, 并提高了光生电子-空穴对的分离效率。

近期研究发现, 采用量子点(QDs)改性铋基光催化剂可以显著提高其光催化性能。由于量子点尺寸较小, 更易与半导体光催化剂形成异质结, 进而促进光生电子-空穴对的分离。Ge 等^[19]采用溶剂热法制备的 CdS QDs/Bi₂WO₆ 对甲基橙具有良好的可见光降解效果。Wang 等^[20]采用沉淀法制备的 Cu₂S QDs/BiOBr 具有出色的光解水制氢性能。Kandi 等^[21]采用沉淀-沉积法制备了 CdS QDs/BiOI, 并将其应用于罗丹明 B 的降解和光解水制氢。Liu 等^[22]采用溶剂热法制备的 CdS QDs/BiOCl 纳米片对甲基橙具有良好的光降解效果。但是 BiOCl 纳米片容易产生堆积, 导致比表面积降低, 不利于催化活性位点的暴露和 CdS QDs 的负载。因此, 以 BiOCl 微球为载体, CdS QDs 为活性组分制备 CdS QDs/BiOCl 复合光催化剂可以很好的解决片层堆积和 CdS QDs 均匀分散的

问题。目前还未见关于分级结构 CdS QDs/BiOCl 复合光催化剂的制备及光催化研究的报道。

本研究采用 BiOCl 微球为载体, 克服了 BiOCl 纳米片容易堆积的缺点, CdS QDs 为活性组分, 采用简单的液相沉积法制备了系列不同 CdS QDs 负载量的 CdS QDs/BiOCl 复合光催化剂。分别在可见光和紫外光下评价了其光催化降解罗丹明 B 和苯酚的活性并研究了其催化机理。

1 实验部分

1.1 实验原料

硝酸铋(Bi(NO₃)₃·5H₂O), 国药集团化学试剂有限公司; 氯化钠(NaCl), 北京化工厂; 氯化镉(CdCl₂·2.5H₂O), 国药集团化学试剂有限公司; 硫化钠(Na₂S·9H₂O), 西陇化工股份有限公司。巯基乙酸(TGA), 天津市光复精细化工研究所; 乙二醇(C₂H₆O₂), 北京化工厂; 罗丹明 B(C₂₈H₃₁ClN₂O₃), 北京化学试剂公司; 苯酚(C₆H₅OH), 北京益利精细化学品有限公司。本实验中所用试剂均为分析纯, 实验用水为去离子水。

1.2 分级结构 BiOCl 的制备

分别将 5.8 g(12 mmol) Bi(NO₃)₃·5H₂O 和 0.7 g(12 mmol) NaCl 分散到 80 mL 乙二醇中, 搅拌 30 min 使其充分溶解, 将 NaCl 溶液逐滴滴加到 Bi(NO₃)₃ 溶液中。室温下, 持续搅拌混合液 1 h。然后将上述悬浮液转移到 200 mL 聚四氟乙烯反应釜中, 120 °C 加热 12 h。然后将混合液冷却至室温, 抽滤得到固体颗粒, 用去离子水和无水乙醇洗涤, 80 °C 下干燥 12 h。

1.3 CdS QDs 的制备^[15]

将 0.25 mL TGA 加入到 100 mL 含有 8.75 mmol CdCl₂·2.5H₂O 水溶液中, 搅拌 10 min。然后用 1 mol·L⁻¹ NaOH 溶液调节上述溶液 pH=10。将 0.42 g Na₂S·9H₂O 加入到 10 mL 水中搅拌 10 min。然后将 Na₂S 溶液逐滴滴加到 CdCl₂ 溶液中, 65 °C 下搅拌 30 min, 然后将混合液老化 90 min。过滤洗涤, 然后将所得产物再次分散到 100 mL 去离子水中, 所得 CdS QDs 混合液的浓度为 12 g·L⁻¹。

1.4 CdS QDs/BiOCl 的制备

取适量 CdS QDs 混合液, 添加到 20 mL 水中, 超声 30 min, 使其分散均匀。同时将 0.5 g BiOCl 分散到 30 mL 水中, 超声 15 min。然后将上述 CdS QDs 混合液滴加到 BiOCl 混合液中, 室温下搅拌 12 h。抽滤, 洗涤, 70 °C 干燥 12 h。最后将样品放入马弗

炉中,200 °C热处理 1 h。通过改变加入 CdS QDs 混合液的体积来制备不同比例 CdS QDs/BiOCl 复合物(CdS QDs/BiOCl-1%,3%,5%,7%)。

1.5 催化剂表征

采用 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD)分析样品的物相组成。测试条件为:以铜靶为辐射源($\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$),工作电压为 40 kV,工作电流为 200 mA,扫描速度 $10^\circ\cdot\text{min}^{-1}$,扫描角度 2θ 为 $10^\circ\sim 90^\circ$ 。采用日立 S-4700 扫描电子显微镜配备的 EDX 能谱仪来检测元素种类及含量,加速电压为 20 kV。采用 TecnaiG220S-TWIN 的透射电子显微镜来观察样品形貌,加速电压为 200 kV。采用型号为 Thermo ESCALAB 250 型的 X 光电子能谱(XPS)检测样品元素的组成及价态。采用 Mg $K\alpha$ 靶为 X 光源,真空度为 $2\times 10^{-9}\ \text{Pa}$ 。采用岛津 UV-3600 紫外可见分光光度计测定样品的紫外可见吸收光谱,以 BaSO_4 作为参比,检测波长范围 220~800 nm。采用日本日立公司的 F-7000 型荧光光谱仪测定样品的荧光光谱,测试条件为,光电倍增管副高电压为 800 V,扫描速度为 $240\ \text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$,狭缝宽度为 5 nm,激发波长为 360 nm。

1.6 催化剂活性评价

分别在可见光和紫外光下降解 RhB 和苯酚。所用光源由 500 W 氙灯(配备滤光片)和 500 W 汞灯提供,光源与反应液面之间的距离为 15 cm。称量 0.1 g 样品加入 100 mL $20\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ RhB 或 $40\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 苯酚中,超声 15 min,分散均匀。放入暗箱中搅拌 30 min,使其达到吸附脱附平衡,然后光照。每隔 15 min 取样一次。将测试样品在 $4\ 000\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速下离心 20 min,取上层清液用 752 型紫外可见分光光度计分别测定 RhB 在 $\lambda_{\text{max}}=554\ \text{nm}$ 处的吸光度值,苯酚在 $\lambda_{\text{max}}=270\ \text{nm}$ 处的吸光度值。由浓度-吸光度工作曲线绘制出 RhB 和苯酚浓度随时间变化曲线及浓度变化速率曲线进行催化剂光催化性能的评价。降解效率表示为 $D_p=[1-(C/C_0)]\times 100\%$,其中 C 和 C_0 分别表示剩余浓度和初始浓度。

2 结果与讨论

2.1 光催化剂表征

图 1 所示为不同 CdS QDs 负载量 CdS QDs/BiOCl 复合光催化剂的 XRD 图。CdS QDs 的所有特征衍射峰 ($2\theta=26.6^\circ, 43.7^\circ, 51.8^\circ$) 与立方晶型 CdS (JCPDS 89-0440)相匹配,除此之外并无其他衍射峰

出现,说明所制备的 CdS QDs 没有杂质^[15]。从纯 BiOCl 的 XRD 图中可以观察到 $12.0^\circ, 26.0^\circ, 32.6^\circ, 33.5^\circ, 41.0^\circ, 46.8^\circ, 49.8^\circ, 54.3^\circ, 58.7^\circ$ 和 68.3° 处有明显的衍射峰,与四方晶体结构 BiOCl(JCPDS No.73-2060) 的特征衍射峰相吻合^[23]。其中, $26.0^\circ, 32.6^\circ, 33.5^\circ$ 处具有较强衍射峰,说明所制备的 BiOCl 在 (011), (110), (012) 晶面结晶度较好。从 CdS QDs/BiOCl 复合光催化剂的 XRD 图(c~f)中可以观察到 BiOCl 的所有特征衍射峰,说明 CdS QDs 的沉积并没有改变 BiOCl 的晶体结构,但是并未发现 CdS 的特征衍射峰,可能是由于 CdS QDs 尺寸较小并且高度分散造成的。

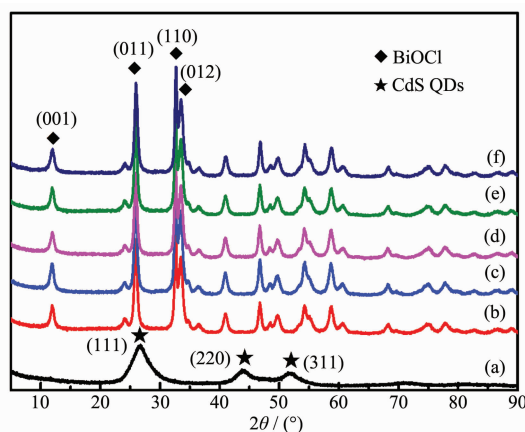


图 1 CdS QDs (a), BiOCl (b) 和 CdS QDs/BiOCl-1,3,5,7% (c~f) 复合光催化剂的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the CdS QDs (a), BiOCl (b) and CdS QDs/BiOCl-1%,3%,5%,7% (c~f)

图 2 所示为 BiOCl 和 CdS QDs/BiOCl 复合光催化剂的 SEM 照片。从图 2(a)可以看出,溶剂热法合成的 BiOCl 微球由大量纳米片有序装而成,其粒径大约为 $5.5\ \mu\text{m}$ 。图 2(b)所示为 CdS QDs/BiOCl-1% 的 SEM 照片,由于 CdS QDs 的含量较少,粒径较小并且高度分散,与 BiOCl 微球相比, CdS QDs/BiOCl-1% 的形貌并没有出现明显变化。从 CdS QDs/BiOCl-3% 的 SEM 照片(图 2(c))可以看出, BiOCl 微球的表面出现一些纳米粒子(如红色虚线圆圈所示),并且均匀分布在 BiOCl 微球的表面,表明 CdS QDs 成功负载到了 BiOCl 上。由图 2(d)可以看出,当 CdS QDs 的负载量为 5% 时,负载到 BiOCl 微球表面的 CdS QDs 出现轻微团聚。

采用 TEM 和 HRTEM 进一步分析 CdS QDs, BiOCl 和 CdS QDs/BiOCl 复合物的结构和尺寸。由图 3(a)可知,所制备的 CdS QDs 为圆形纳米颗粒,其

粒径小于 25 nm,且无明显团聚现象。从图 3(b)可以看出,BiOCl 微球由纳米片有序组装而成,与 SEM (图 2(a))表征结果相吻合。如图 3(c)所示,当 CdS QDs 的负载量为 1%时,BiOCl 微球表面并未出现明显变化,这是由于 CdS QDs 粒径较小并且高度分散造

成。当 CdS QDs 负载量大于 3%时,如图 3(d~e)所示,CdS QDs 开始出现少许的团聚现象。图 3(f)为 CdS QDs/BiOCl-3%的 HRTEM 照片,图中晶面间距为 0.34 nm、0.275 nm 分别与 CdS(111)晶面^[15]、BiOCl (110)^[24]相对应,表明所制备的 CdS QDs/BiOCl-3%复

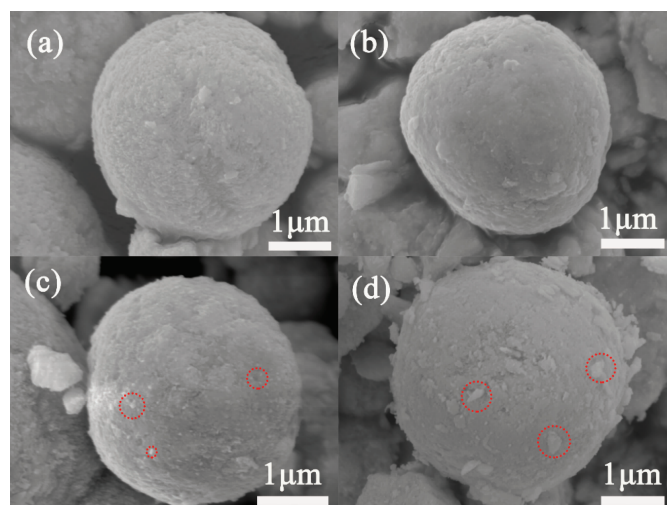


图 2 BiOCl (a)和 CdS QDs/BiOCl-1%, 3%, 5% (b-d)复合光催化剂的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of the pure BiOCl (a) and CdS QDs/BiOCl-1%, 3%, 5% (b~d) composites

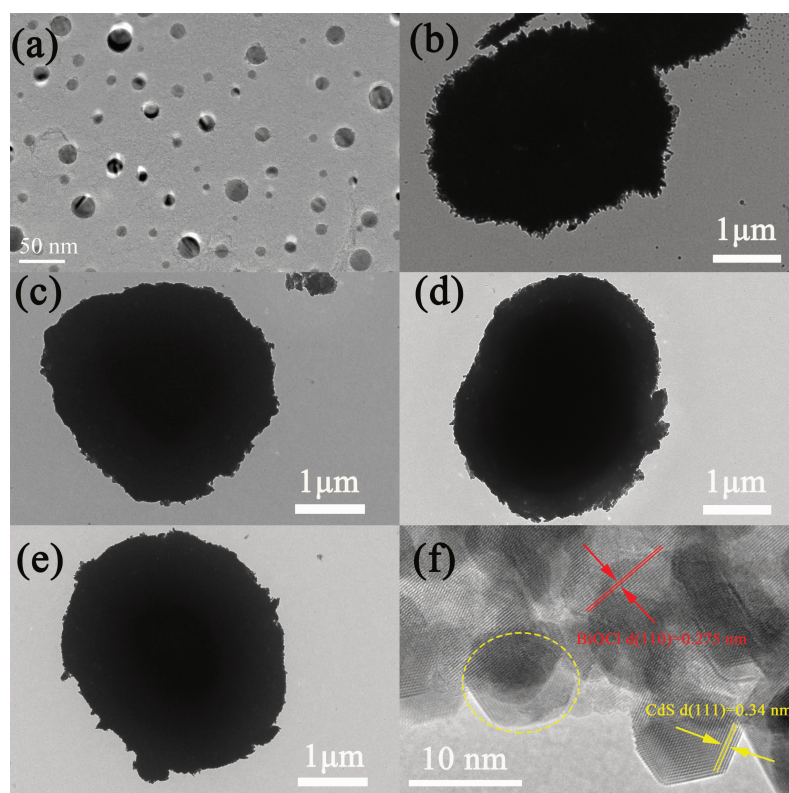


图 3 CdS QDs (a), BiOCl (b), CdS QDs/BiOCl-1%, 3%, 5% (c~e)复合光催化剂的 TEM 照片和 CdS QDs/BiOCl-3%的 HRTEM (f)照片

Fig.3 TEM images of the CdS QDs (a), BiOCl (b) and CdS QDs/BiOCl-1%, 3%, 5% composite (c~e) and HRTEM of CdS QDs/BiOCl-3% (f)

合光催化剂由 CdS 和 BiOCl 组成。另外,由图 3(f)可观察到,粒径为 10~20 nm 的 CdS QDs 均匀分布在 BiOCl 纳米片的边缘,形成明显的异质结,有利于光生-电子空穴对的有效分离。

采用 X 射线光电子能谱 (XPS) 表征 CdS QDs/BiOCl-3% 的表面化学组成和价态。如图 4 所示为 CdS QDs/BiOCl-3% 的 XPS 谱图,图 4(a) 为 CdS/BiOCl-3% 的元素分析全谱,图中出现 Bi、O、Cl、C、Cd、S 的能谱峰(其中 C 元素来自于污染碳)。图 4(b)

所示为样品 Cd3d 的 XPS 谱图,位于 405.3 eV 和 412.1 eV 的能谱峰对应于 CdS QDs 的 Cd^{2+} 。图 4(c)中,位于 164.4 和 158.7 eV 的峰可归因于 $\text{S}2p_{3/2}$ 和 $\text{S}2p_{1/2}$,表明存在 S^{2-} [15]。由图 4(d)可见,159.0 和 164.2 eV 处的 2 个特征峰分别与 $\text{Bi}4f_{7/2}$ 和 $\text{Bi}4f_{5/2}$ 对应,表明存在 Bi^{3+} [8]。图 4(e)中 $\text{O}1s$ 可拟合为 3 个峰,位于 530.0、531.2 和 532.3 eV 的能谱峰分别归因于晶格中的 Bi-O 键,吸附的 O-H 键和 H_2O [24-25]。由图 4(f)可以看出, $\text{Cl}2p$ 可拟合为 2 个峰,位于 197.7 和 198.9

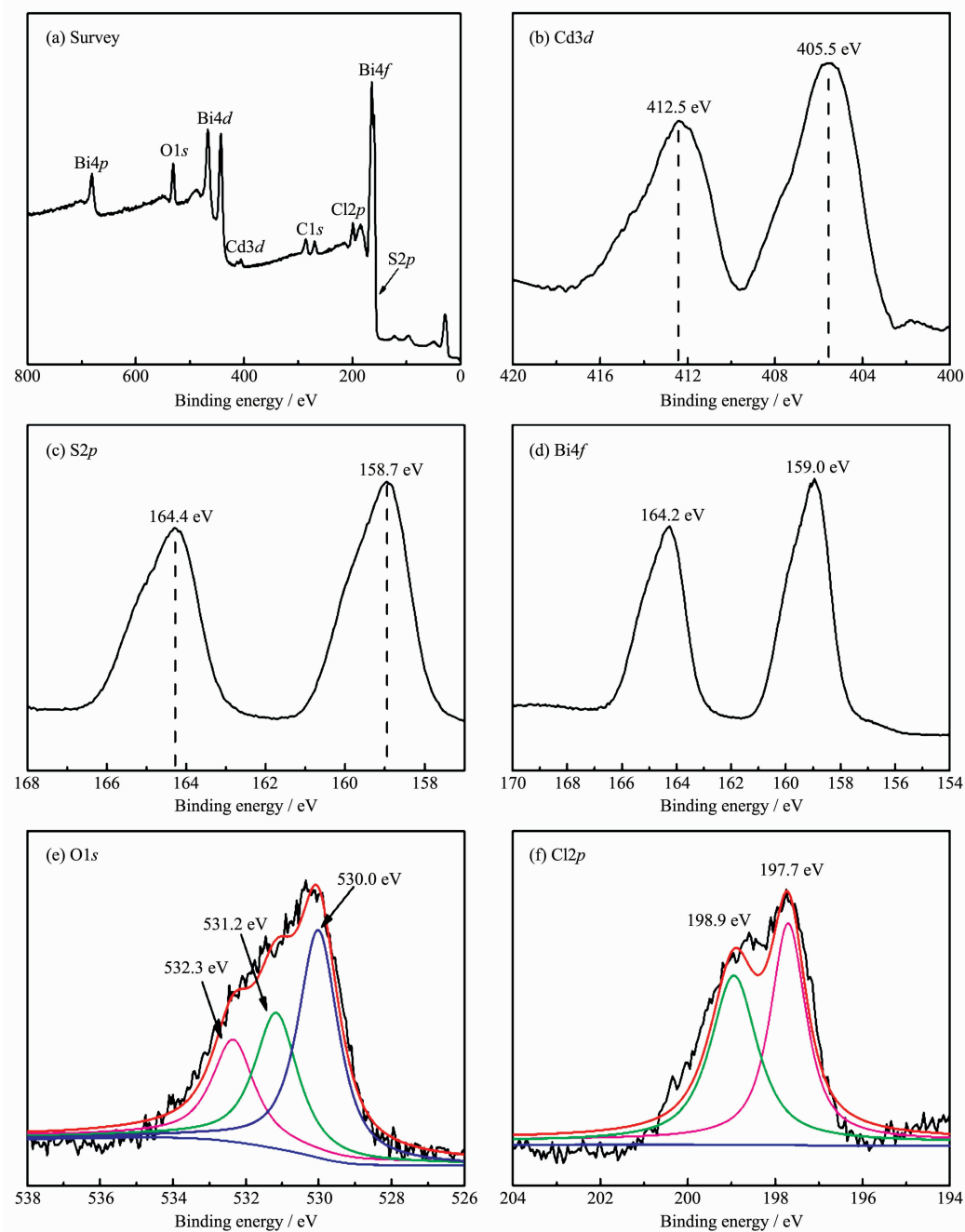


图 4 CdS QDs/BiOCl-3% 的 XPS 谱图
Fig.4 XPS spectra of CdS QDs/BiOCl-3%

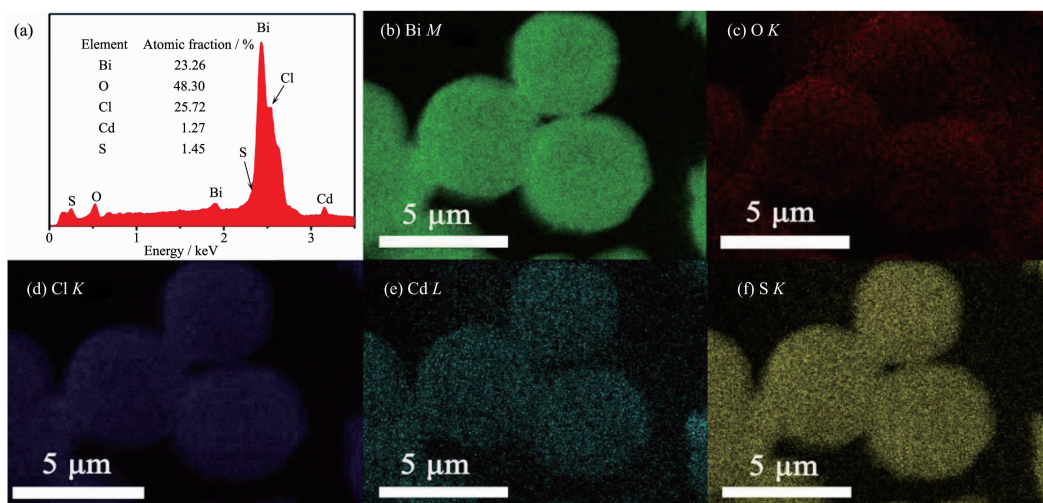


图 5 CdS QDs/BiOCl-3%的 EDS 谱 (a)和 Bi, O, Cl, Cd, S 的元素分布图 (b~f)

Fig.5 EDX spectra of CdS QDs/BiOCl-3% (a) and the elements distribution of Bi, O, Cl, Cd, S (b~f)

eV 特征峰与 $\text{Cl}2p_{3/2}$ 和 $\text{Cl}2p_{1/2}$ 相对应。由以上分析可以得出, 所制备的 CdS QDs/BiOCl-3% 由 CdS 和 BiOCl 组成, 与 HRTEM 的表征结果相一致。

采用电子能谱(EDS)进一步表征所制备样品的元素组成, 含量及分布。如图 5(a)所示为 CdS QDs/BiOCl-3%的 EDS 谱, 谱图中明显出现 Bi, O, Cl, Cd 和 S 的特征峰, 表明所制备样品由 CdS 和 BiOCl 组成, 与 XPS 的表征结果一致。除此之外没有出现其他元素的特征峰, 表明所制备的样品没有杂质。进一步由原子比计算得出, CdS QDs 与 BiOCl 的质量比为 2.81%, 与实验理论值 3% 相近。另外, 图 5(b~f)为 Bi, O, Cl, Cd 和 S 的元素分布图, 可以看出上述 5 种元素均匀分布在 CdS QDs/BiOCl-3% 微球的表面, 进一步证明了 CdS QDs 成功的负载到 BiOCl 表面, 且分布均匀。

采用紫外可见漫反射 (UV-Vis DRS) 表征 CdS QDs, BiOCl 和不同比例 CdS QDs/BiOCl 复合物的光吸收性能。如图 6 所示, CdS QDs 的光吸收截止波长为 550 nm, 因此其能够被可见光激发^[15]。另外, BiOCl 的光吸收截止波长为 370 nm, 因此 BiOCl 只能被紫外光激发, 与相关文献报道一致^[24]。在可见光区, 相比于纯 BiOCl, 随着 CdS QDs 含量的增加 CdS QDs/BiOCl 复合物的光吸收性能在 400~600 nm 处出现增强, 并出现红移的趋势。CdS QDs/BiOCl-1%, 3%, 5%, 7% 的光吸收截止波长分别为 450, 460, 480, 520 nm。此现象可归结于, CdS QDs 具有较窄的禁带宽度(2.25 eV), 另外 CdS QDs 与 BiOCl 形成均匀分布的异质结, 进而促进了光吸收性能。经过计算,

BiOCl, CdS QDs /BiOCl-1%, 3%, 5%, 7% 的能带分别为 3.35, 2.75, 2.69, 2.58 和 2.38 eV。由此可见, CdS QDs 的复合大幅拓展了 BiOCl 对可见光的响应。

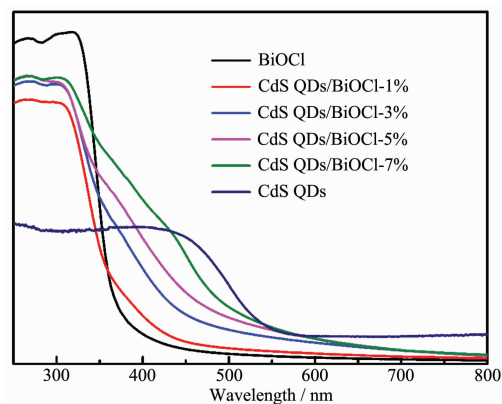


图 6 BiOCl 和 CdS QDs/BiOCl 复合物的紫外可见漫反射谱图

Fig.6 UV-Vis DRS of the BiOCl, CdS QDs/BiOCl composites

光生电子-空穴对的分离和传递效率对半导体光催化剂的性能产生重要影响, 通常采用荧光谱图 (PL) 来表征半导体光催化剂光生电子-空穴的分离和传递效率。图 7 所示为 BiOCl, CdS QDs/BiOCl-1%, 3%, 5% 在 480~580 nm 的荧光 (PL) 谱图 ($\lambda_{\text{ex}}=360$ nm)。BiOCl 的荧光谱图显示, 在 517 nm 处具有较强的发射峰, 说明其光生电子-空穴的复合几率较大。相比纯 BiOCl, CdS QDs/BiOCl 复合物的荧光发射峰强度下降。CdS QDs/BiOCl-3% 的荧光强度最低, 这是由于 CdS QDs 和 BiOCl 界面形成均匀分布的异质结, 促进了电子和空穴的分离和传递效率。

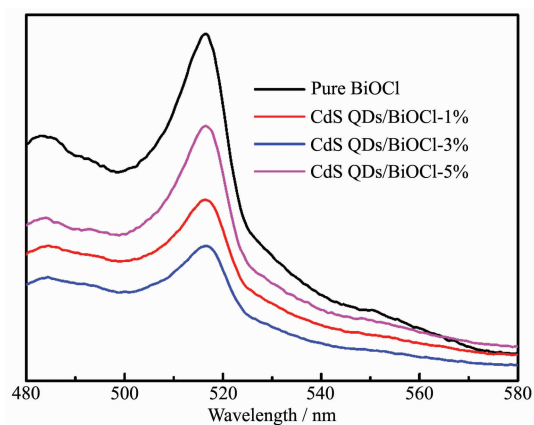


图 7 BiOCl 和 CdS QDs/BiOCl 复合光催化剂的(PL) 荧光谱图($\lambda_{\text{ex}}=360\text{nm}$)

Fig.7 PL spectra of the pure BiOCl and CdS QDs/BiOCl composite photocatalysts ($\lambda_{\text{ex}}=360\text{ nm}$)

2.2 光催化性能评价

图 8(a)为不同 CdS QDs 负载量 CdS QDs/BiOCl 光催化降解 RhB 性能曲线, 暗反应 30 min 即达到吸附-脱附平衡, 催化剂对 RhB 的物理吸附量大约

为 30%。可见光照 120 min 后,BiOCl 对 RhB 的降解率即达到 84.2%。由此可见, 基于染料敏化作用, BiOCl 对 RhB 的可见光降解活性良好^[23]。随着 CdS QDs 负载量的增加 CdS QDs/BiOCl 对 RhB 的光催化降解活性逐步提高, 这是由于 CdS QDs 与 BiOCl 形成异质结, 既提高了 CdS QDs/BiOCl 对可见光的响应(如图 6 所示),又促进了光生电子-空穴对的快速分离(如图 7 所示)。由图 8(b)可知,P25,BiOCl, CdS QDs/BiOCl-1,3,5,7%对 RhB 的降解速率常数分别为 0.001 59,0.013 64,0.020 07,0.035,0.024 48,0.018 29 min^{-1} 。CdS QDs 的负载量为 3%时,CdS QDs/BiOCl 的光催化活性最高。当负载量大于 3%时,所得 CdS QDs/BiOCl 复合物的光催化活性降低,可能的原因是过多的 CdS QDs 产生堆积并将 BiOCl 的活性位点包覆,也使得 CdS QDs/BiOCl 的荧光强度上升,阻碍了光生电子-空穴的快速分离。

进一步在紫外光下表征所制备样品降解苯酚的催化性能。如图 9(A)所示,紫外光照 120 min,BiOCl 对苯酚的降解率为 41.5%。随着 CdS QDs 的负载量

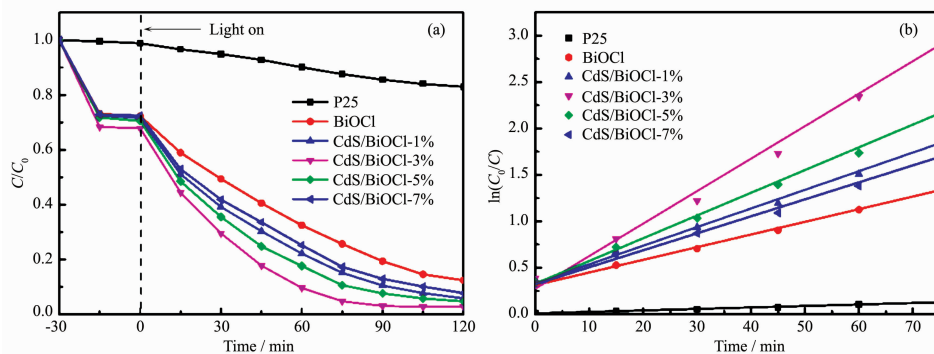


图 8 (a) 不同比例 CdS QDs/BiOCl 可见光催化降解 RhB 性能曲线及(b) 速率常数曲线
Fig.8 (a) Photocatalytic degradation of RhB and (b) kinetic fit for the degradation of RhB by CdS QDs/BiOCl composites under simulated solar light

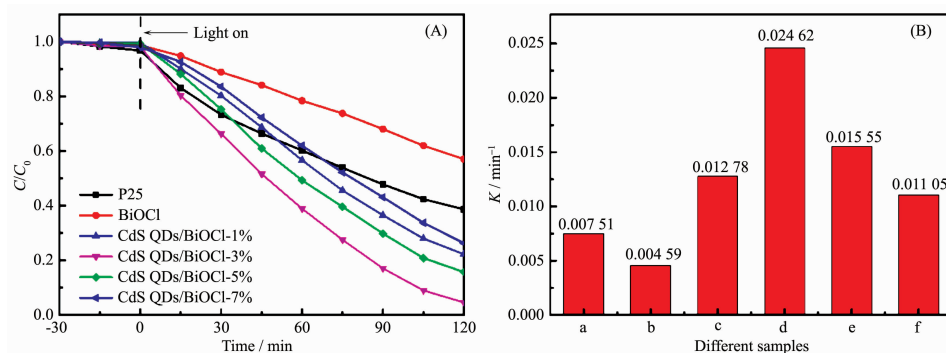


图 9 (A) 不同比例 CdS QDs/BiOCl 紫外光催化降解苯酚性能曲线及(B) 速率常数曲线: P25 (a), BiOCl (b), CdS QDs/BiOCl-1%, 3%, 5%, 7% (c~f)

Fig.9 (A) Photocatalytic degradation of phenol and (B) kinetic fit for the degradation of phenol by the P₂₅ (a), BiOCl (b) and CdS QDs/BiOCl-1%, 3%, 5%, 7% (c~f) under UV light

增加, CdS QDs/BiOCl 复合光催化剂的催化性能逐步提高。当负载量为 3% 时, 催化性能达到最高, 其对苯酚的降解率为 97.5%, 降解速率常数为 $0.024\ 62\ \text{min}^{-1}$ (图 9(B) 所示)。当负载量大于 3% 时, 催化性能逐渐降低, 与可见光下对 RhB 的降解规律相同。基于以上分析可知, CdS QDs 的负载大幅提高了 BiOCl 对 RhB 和苯酚的光催化降解性能。

进一步以 CdS QDs/BiOCl-3% 为光催化剂, 可见光下评价了其光催化降解 RhB 的稳定性。如图 10 所示, 经过 3 次循环, CdS QDs/BiOCl-3% 对 RhB 的降解效率并没有发生明显的变化, 说明所制备的光催化剂具有良好的催化稳定性。

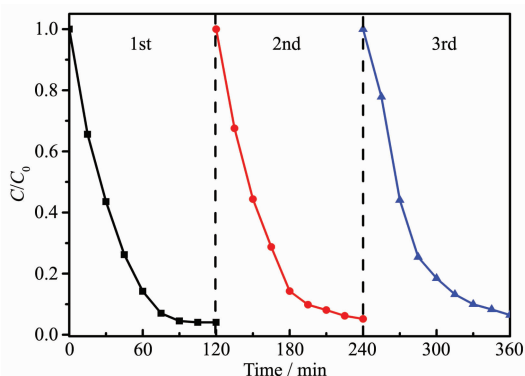


图 10 CdS/BiOCl-3% 催化剂可见光下对 RhB 的降解循环实验

Fig.10 Cycling runs for the photocatalytic degradation of RhB in the presence of CdS QDs-3%/BiOCl under visible light

2.3 光催化机理研究

在可见光下降解 RhB 的过程中, 一系列活性物种参与了光催化反应。为了研究光催化反应中的主要活性物种, 经常以乙二胺四乙酸二钠 (EDTA)、苯醌 (BQ) 和异丙醇 (IPA) 分别作为 h^+ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的捕获剂^[26]。图 11 所示为可见光照射下 CdS QDs/BiOCl-

3% 光催化降解 RhB 的活性组分捕获试验图, EDTA 和 BQ 的加入使 CdS QDs/BiOCl-3% 的光催化降解 RhB 的活性急剧下降。由此可见, h^+ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 是光催化过程的活性成分。然而, IPA 的加入对降解结果影响较小, 可知 $\cdot\text{OH}$ 是次要的活性成分。

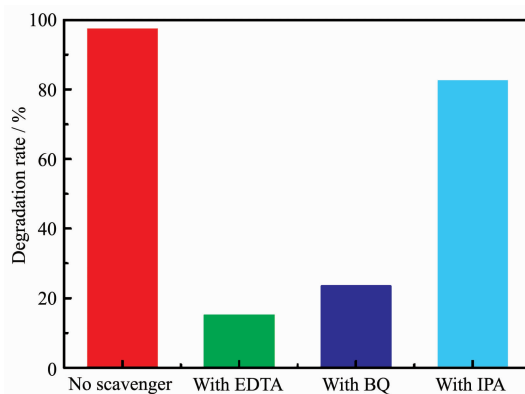


图 11 可见光照射下 CdS QDs/BiOCl-3% 光催化降解 RhB 的活性组分捕获试验

Fig.11 Effect of different scavengers on the RhB degradation in the presence of CdS QDs/BiOCl-3% under visible light

基于以上结果, 复合光催化剂 CdS QDs/BiOCl 中光生电子-空穴对的转移过程如图 12 所示。由于 BiOCl 只能被紫外光激发, 因此不同光照下的催化机理略有不同。由图 12(a) 可知, 可见光照下只有 CdS QDs 被激发产生电子 (e^-)-空穴 (h^+) 对。由于 CdS 和 BiOCl 的导带能级分别为 $-0.74\ \text{eV}$ 和 $0.14\ \text{eV}$ (vs NHE), e^- 易于从 CdS 的导带转移到 BiOCl 的导带, 实现 e^- - h^+ 对的有效分离^[3,24]。紫外光照下 (如图 12 所示), CdS 和 BiOCl 均可被激发产生 e^- 和 h^+ , e^- 易于从 CdS 的导带转移到 BiOCl 的导带。同理, 由于 CdS 和 BiOCl 的价带能级分别为 1.51 和 $3.49\ \text{eV}$, h^+ 易于从 BiOCl 的价带转移到 CdS 的价带^[27]。因此, 复合光催

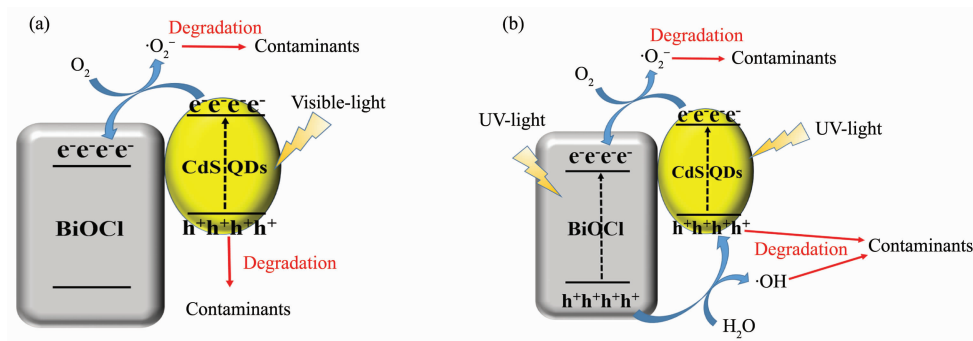


图 12 可见光下 (a) 和紫外光下 (b) 复合光催化剂 CdS QDs/BiOCl 的光催化机理图

Fig.12 Photocatalytic mechanism scheme of CdS QDs/BiOCl composites under visible light (a) and UV light (b)

剂 CdS QDs/BiOCl 中 e^- 和 h^+ 得到了有效地分离。 h^+ 具有氧化性, 可直接将有机污染物氧化为 CO_2 和 H_2O 。另外, 迁移至催化剂表面的 h^+ 与 H_2O 反应生成 $\cdot OH$, $\cdot OH$ 也具有一定的氧化性。迁移至催化剂表面的 e^- 与 O_2 结合生成 $\cdot O_2^-$ 可将有机污染物氧化分解^[28]。

3 结 论

采用溶剂热法制备了分级结构 BiOCl 微球, 进一步采用液相沉积法将 CdS QDs 负载到 BiOCl 微球表面, 获得了 CdS QDs/BiOCl 复合光催化剂。该研究对太阳光的有效利用以及设计、制备新型异质结光催化剂具有一定的指导意义。其结果表明:

(1) 粒径为 5.5 μm 的 BiOCl 微球由大量纳米片有序堆积而成。另外, 粒径为 10~20 nm 的 CdS QDs 均匀分布在 BiOCl 纳米片表面。

(2) 与纯 BiOCl 相比, CdS QDs/BiOCl 复合光催化剂具有较强的光吸收和更高效的电子-空穴分离性能。

(3) 光催化性能测试表明, CdS QDs/BiOCl-3% 具有最高的光催化活性, 其对 RhB 和苯酚的降解速率常数为纯 BiOCl 的 2.6 倍和 5.3 倍。

参考文献:

- [1] LI Er-Jun(李二军), CHEN Lang(陈浪), ZHANG Qiang(章强), et al. *Prog. Chem.*(化学进展), **2010**,**22**(12):2282-2289
- [2] Wang D H, Gao G Q, Zhang Y W, et al. *Nanoscale*, **2012**,**4**: 7780-7785
- [3] Fan D, Sun Y J, Fu M, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2012**,**219**: 26-34
- [4] YANG Bing-Ye(杨冰叶), LI Hang(李航), SHANG Ning-Zhao(商宁昭), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**,**33**(3):396-404
- [5] Ding X, Zhao K, Zhang L Z. *Environ. Sci. Technol.*, **2014**,**48** (10):5823-5831
- [6] Jiang J, Zhao K, Xiao X Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, **134**(10):4473-4476
- [7] Guan M L, Xiao C, Zhang J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, **135**(28):10411-10417
- [8] Zhao S, Zhang Y W, Zhou Y M, et al. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2017**,**5**(2):1416-1424
- [9] Li H, Qin F, Yang Z P, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**,**139** (9):3513-3521
- [10] Liang Y H, Lin S L, Liu L, et al. *Appl. Catal. B*, **2015**,**164**: 192-203
- [11] Weng S X, Chen B B, Xie L Y, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2013**,**1**:3068
- [12] Dash A, Sarkar S, Adusumalli V N, et al. *Langmuir*, **2014**, **30**(5):1401-1409
- [13] Han X, Dong S Y, Yu C F, et al. *J. Alloys Compd.*, **2016**, **685**:997-1007
- [14] Yu N, Chen Y, Zhang W H, et al. *Mater. Lett.*, **2016**,**179**: 154-157
- [15] Fan Q J, Huang Y N, Zhang C, et al. *Catal. Today*, **2016**, **264**:250-256
- [16] Cheng H F, Huang B B, Qin X Y, et al. *Chem. Commun.*, **2012**,**48**:97-99
- [17] Cui W Q, An W J, Liu L, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2014**,**280**: 417-427
- [18] Ma X M, Ma Z, Liao T, et al. *J. Alloys Compd.*, **2017**,**702**: 68-74
- [19] Ge L, Liu J. *Appl. Catal. B*, **2011**,**105**:289-297
- [20] Wang B X, An W J, Liu L, et al. *RSC Adv.*, **2015**,**5**:3224-3231
- [21] Kandi D, Martha S, Thirumurugan A, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2017**,**121**(9):4834-4849
- [22] Liu B T, Xu W J, Sun T, et al. *New J. Chem.*, **2014**,**38**:2273-2277
- [23] Song J L, Fan Q N, Zhu W H, et al. *Mater. Lett.*, **2016**,**165**: 14-18
- [24] Li Q Y, Guan Z P, Wu D, et al. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2017**,**5**(8):6958-6968
- [25] Yu L H, Zhang X Y, Li G W, et al. *Appl. Catal. B*, **2016**,**187**: 301-309
- [26] Wang J J, Tang L, Zeng G M, et al. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2016**,**5**(1):1062-1072
- [27] Cao J, Li X, Lin H L, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2013**,**266**:294-299
- [28] Zhang X, Wang X B, Wang L W, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**,**6**(10):7766-7772