|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 分类号： |  | 密 级： | 公开 |
| U D C： |  | 学 号： | 6 72 01 3 0 4 78 |



**硕 士 学 位 论 文**

**铋氧卤复合光催化剂的制备、热稳定性及光催化性能研究**

**The Preparation of Bismuth Oxyhalide Composite Photocatalysts and their Thermal Stability and Photocatalytic Performance**

学 位 类 别： 全日制专业硕士 作 者 姓 名： 方 稳

学 科、专 业： 化学工程

研 究 方 向： 光催化材料

指 导 教 师： 余长林(教授)

2015 年 12 月 28 日

学位论文独创性声明

本人声明所呈交的论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含已获得江西理工大学或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中做了明确的说明并表示谢意。

申请学位论文与资料若有不实之处，本人承担一切相关责任。

研究生签名：方稳 时间：2015 年 12 月 28 日

学位论文版权使用授权书

本人完全了解江西理工大学关于收集、保存、使用学位论文的规定：即学校有权保存按要求提交的学位论文印刷本和电子版本，学校有权将将学文论文的全部或者部分内容编入有关数据库进行检索，并采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编以供查阅和借阅；学校有权按有关规定向国家有关部门或者机构送交论文的复印件和电子版。本人允许本学位论文被查阅和借阅，同意学校向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，并通过网络向社会公众提供信息服务。

保密的学位论文在解密后适用本授权书

学位论文作者签名（手写）：方稳 导师签名（手写）：余长林

签字日期：2015 年 12 月 28 日 签字日期：2015 年 12 月 28 日

摘 要

铋氧卤BiOX(X=Cl、Br、I)是铋系半导体材料中一类具有特殊层状结构和高光催化性能的新型光催化剂。铋氧层与卤素原子层间存在着强内在电场，可有效促进光生电子-空穴对的分离，促使BiOX呈现出良好光催化活性，从而彻底降解矿化各种污染物为无毒的CO2、H2O等小分子。同时，铋氧卤的光催化活性与其组成密切相关，通常由两种卤原子组成的BiOXxY1-x复合材料光催化性能要明显高于纯BiOX。

本文以可见光降解罗丹明B或酸性橙II为探针反应，研究了在经过不同温度热处理后BiOXxY1-x 光催化性能和结构的变化关系。通过X 射线粉末衍射

（XRD）、扫描电镜(SEM)、热重分析(TG)、氮气物理吸附、紫外-可见漫反射吸收光谱(UV-vis DRS)和傅立叶变换红外光谱(FT-IR)等表征手段，考察了催化剂的热稳定性和热处理对BiOXxY1-x晶相、物相组成、形貌、光吸收及光催化性能等的影响。主要研究内容如下：

1.采用共沉淀法制备BiOCl0.5Br0.5复合微米球光催化剂，再在不同温度下对复合物进行煅烧，考察了其热稳定性及热处理对光催化性能的影响。结果表明，从室温至500℃内，复合物稳定性较好，物相组成没有发生改变，适宜温度煅烧有利于提高催化剂的结晶度，结晶度的增加可加速光生电子-空穴对的分离而产生更多的活性自由基，进而促使光催化活性的提高，至450℃时活性最高；当热处理超出500℃后，复合物中的Br组分逐渐释放而转化为Bi24O31Br10，最终复合组分是以Cl 构成的物相为主，但尚可维持完整微球结构；当继续升温后

BiOCl0.5Br0.5组成遭到破坏，比表面积与表面羟基数量减少，由此促使光催化活性逐渐减弱。

2.采用溶剂热法制备BiOBrxI1-x系列复合光催化剂，同样通过热处理考察了复合材料的热稳定性及煅烧后光催化性能的变化。其结果表明，热稳定性方面，BiOBr0.25I0.75<BiOBr0.75I0.25<BiOBr0.5I0.5，经不同温度煅烧后复合物中的I逐渐释放而生成Bi5O7I；光催化性能方面，热处理导致复合材料光吸收能力减弱，比表面积减小，表面羟基数量减少，由此造成了光催化活性下降。

3.采用溶剂热法制备BiOClxI1-x系列复合光催化剂，复合材料煅烧前后结构和光催化性能变化的结果表明，BiOCl0.25I0.75热稳定性较差，煅烧至400℃后I从复合组分中释放生成Bi5O7I，而BiOCl0.5I0.5和BiOCl0.75I0.25却在更高的热处理温度后才出现相转变；复合材料在经过热处理后由于光吸收性能减弱、比表面积减小和表面羟基数目减少，导致了光催化活性不同程度地降低。

I

以上研究结果表明，对铋氧卤复合材料热稳定性及光催化性能进行研究，探讨两种卤元素的位移与释放，从中发现复合样品的受热相变规律，这对了解铋氧卤材料的性能与用途具有十分重要的意义。

**关键词：**铋氧卤； BiOCl0.5Br0 0.5； BiOBrxI1-x； BiOClxI1-x；热稳定性；光催化

II

**Abstract**

In Bi-based semiconductors, BiOX (X=Cl, Br, I) is a novel kind of photocatalytic material with special layered structure and high photocatalytic performance. The strong internal electric field between the bismuth oxide layer and the halogen atom layer could effectively promote the separation of photo-generated e-/h+ pairs and exhibit good photocatalytic activity which can degrade various organics for non-toxic CO2, H2O and other small molecules. The photocatalytic activity of BiOX is closed related to its composition. BiOXxY1-x, which contains two halogen atoms, could exhibits significantly higher photocatalytic activity than the pure BiOX.

In this paper, the photocatalytic performance of BiOXxY1-x before and after calcination with different temperatures was investigated through degradation of rhodamine B or acid Orange II as probe reaction. Some physicochemical characterizations include X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), thermal gravity (TG) analysis, N2-physical adsorption, UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS), and Fourier translation infrared spectroscopy (FT-IR) were applied to study the thermostability of BiOXxY1-x catalysts and the effects of heat treatment on their crystalline phase, composition, morphology and light absorption and photocatalytic performance. The major research contents are followings:

First, BiOCl0.5Br0.5 composite photocatalyst or precursor was prepared by co-precipitation method. The thermostability and effects of calcination on their photocatalytic performance were investigated. Results showed that when the

Temperature is below 500℃, BiOCl0.5Br0.5 has good stability and no change in phase

Composition took place. Over 600℃, Br element was gradually lost and produced Bi24O31Br10 and the Cl element was relatively stabile. However, photocatalyst could maintain the microsphere morphology. The photocatalytic activity was improved owing to the increasing of crystalline which can accelerate the separation of photo-generated e-/h+ and produce more active radical. The activity reached the best at

450℃. At even high temperature, the photocatalytic activity gradually declined

Because of the destruction of catalyst composition, the loss of specific surface area and surface hydroxyl group.

Second, a series of BiOBrxI1-x photocatalysts were prepared by solvothermal

III

Method. The thermostability and effects of calcination on their photocatalytic performance were also investigated through heat treatment. Results show that, in terms of thermal stability, BiOBr0.25I0.75<BiOBr0.75I0.25<BiOBr0.5I0.5. I element was gradually lost and produced Bi5O7I after different temperature calcination. Study on the catalytic performance of sample shows that calcination leads to the decrese in light absorption, special surface area diminution and the loss of surface hydroxyl group reduce. All these negative factors give rise to the decrease of photocatalytic activity.

Third, a series of BiOClxI1-x photocatalysts were prepared by solvothermal method. The result of the thermal stability and the changement of photocatalytic performance before and after calcination indicate that the stability of BiOCl0.25I0.75 is

Poor. I element was released and finally produced Bi5O7I when it was calcined at 400℃, while phase transition of BiOCl0.5I0.5 and BiOCl0.75I0.25 occurred at a higher

Temperature. The photocatalytic performance of composite materials declined in different degrees which was caused by decrease of light absorption ability, special surface area and surface hydroxyl group.

The above research results indicated that the investigation in the relationship between the thermal stability and photocatalytic performance of BiOXxY1-x catalysts, the discussion in the displacement and release of two halogen elements could help to find the heating phase transformation of compound sample, which is important to give an insight into the property and the application on bismuth oxide halide materials.

**Key words:** Bismuth oxide halide; BiOCl0.5Br0 0.5; BiOBrxI1-x; BiOClxI1-x; Thermal stability; Photocatalytic

IV

目 录

[摘 要](#_Toc686605460) 2

**[Abstract](#_Toc686605461)** 4

[第一章 绪 论](#_Toc686605462) 7

[1.1 前言](#_Toc686605463) 7

[1.2 BiOX半导体的光催化原理](#_Toc686605464) 8

[1.3 BiOX光催化剂的研究进展](#_Toc686605465) 8

[1.3.1 引言](#_Toc686605466) 8

[1.3.2 BiOX光催化材料的制备](#_Toc686605467) 8

[1.3.3 BiOX光催化材料的改性](#_Toc686605468) 9

[1.4 本论文的选题依据、意义与研究内容](#_Toc686605469) 10

[第二章 实验部分](#_Toc686605470) 11

[2.1 实验药品](#_Toc686605471) 11

[2.2 实验仪器](#_Toc686605472) 12

[2.3 光催化剂表征](#_Toc686605473) 14

[2.3.1 X-射线粉末衍射(XRD)](#_Toc686605474) 14

[2.3.2 扫描电镜(SEM)](#_Toc686605475) 14

[2.3.3 傅里叶红外光谱(FT-IR)](#_Toc686605476) 14

[2.3.4 紫外-可见漫反射吸收光谱(UV-vis DRS)](#_Toc686605477) 14

[2.3.5 热重分析(TG-DTG)](#_Toc686605478) 14

[2.3.6 BET比表面积](#_Toc686605479) 15

[2.4 光催化活性评价](#_Toc686605480) 15

[第三章](#_Toc686605481) **[BiOCl0.5Br0.5](#_Toc686605481)**[复合光催化剂的制备、热稳定性及光催化性能研究](#_Toc686605481) 15

[3.1 引言](#_Toc686605482) 15

[3.2 实验部分](#_Toc686605483) 15

[3.2.1 催化剂的制备](#_Toc686605484) 15

[3.2.2 催化剂的表征](#_Toc686605485) 16

[3.3 结果与讨论](#_Toc686605486) 16

[3.3.1 物相分析(XRD)](#_Toc686605487) 16

[3.3.2 形貌分析(SEM)](#_Toc686605488) 17

[3.3.3 热重分析(TG-DTG)](#_Toc686605489) 18

[3.3.4 紫外-可见漫反射光谱分析(UV-vis DRS)](#_Toc686605490) 20

[3.3 。由图可见，所有样品在200~350 nm范围内的紫外光区域有较强的吸收。其中，BiOCl在可见光区基本没有吸收，BiOBr在可见光区具有一定的吸收能力，其吸收边在440 nm左右。而复合样品BiOCl0.5Br0.5光吸收能力相对于BiOCl有很大的提升，略弱于BiOBr。将复合物在不同温度下热处理后，相比于煅烧前，](#_Toc686605491) 20

[3.3.5 傅里叶红外光谱分析(FT-IR)](#_Toc686605492) 21

[3.3.6 光催化性能测试](#_Toc686605493) 22

[3.4 本章小结](#_Toc686605494) 25

[第四章](#_Toc686605495) **[BiOBrxI1-x](#_Toc686605495)**[复合光催化剂的制备、热稳定性及光催化性能研究](#_Toc686605495) 26

[4.1 引言](#_Toc686605496) 26

[4.2 实验部分](#_Toc686605497) 26

[4.2.1 催化剂的制备](#_Toc686605498) 26

[4.2.2 催化剂的表征](#_Toc686605499) 26

[4.3 结果与讨论](#_Toc686605500) 26

[4.3.1 物相分析(XRD)](#_Toc686605501) 26

[4.3.2 样品形貌分析(SEM)](#_Toc686605502) 30

[4.3.3 热重分析(TG-DTG)](#_Toc686605503) 32

[4.3.4 紫外-可见漫反射光谱分析(UV-Vis DRS)](#_Toc686605504) 35

[4.3 所示。由图可见，所有样品在200~350 nm的紫外光区域均有较强的吸收。经过煅烧后复合光催化剂的吸收边都向短波方向移动，其中BiOBr](#_Toc686605505)[0.25](#_Toc686605505)[I](#_Toc686605505)[0.75](#_Toc686605505)[样品煅烧](#_Toc686605505) 35

[4.3.5 傅里叶红外光谱分析(FT-IR)](#_Toc686605506) 38

[4.3.6 光催化性能测试](#_Toc686605507) 38

[4.4 本章小结](#_Toc686605508) 41

[第五章](#_Toc686605509) **[BiOClxI1-x](#_Toc686605509)**[复合光催化剂的制备、热稳定性及光催化性能研究](#_Toc686605509) 42

[5.1 引言](#_Toc686605510) 42

[5.2 实验部分](#_Toc686605511) 43

[5.2.1 催化剂的制备](#_Toc686605512) 43

[5.2.2 催化剂的表征](#_Toc686605513) 43

[5.3 结果与讨论](#_Toc686605514) 43

[5.3.1 物相分析(XRD)](#_Toc686605515) 43

[5.3.2 样品形貌分析(SEM)](#_Toc686605516) 45

[5.3.3 热重分析(TG-DTG)](#_Toc686605517) 46

[5.3.4 紫外-可见漫反射光谱分析(UV-Vis DRS)](#_Toc686605518) 49

[5.3.5 傅里叶红外光谱分析(FT-IR)](#_Toc686605519) 52

[5.3.6 光催化性能测试](#_Toc686605520) 54

[5.4 本章小结](#_Toc686605521) 57

[第六章 结论与展望](#_Toc686605522) 57

[6.1 结论](#_Toc686605523) 58

[6.2 不足与展望](#_Toc686605524) 58

[参 考 文 献](#_Toc686605525) 59

[攻读学位期间的研究成果](#_Toc686605526) 63

III

# 第一章 绪 论

## 1.1 前言

科技创新和工业化高速行进不断满足着全社会高品质的物质文化追求，促进了人们生活水平的提高。但随之而来的能源与环境污染问题也日益严峻，对其进行合理有效控制和净化治理已成为遏止其进一步恶化和促进人类社会继续和谐发展亟需解决的问题，也是在全球多元化背景下实践可持续发展的共同需求。

传统的化学污染物净化处理方法[1-6]也曾在一定程度上对减少污染物排放发挥了重大作用。然而，这些方法基本上都受限于工业生产中所注重的廉价、高效、选择性低、实用等要求，至今难以完全有效治理那些高浓度、难降解的工业生活废水、废气。再者投入成本高，能耗大，也很大程度上限制其大规模推广应用。故而科研人员的研究重点仍然是从可再生性、二次污染等方面均优于传统工艺且具有强降解能力的角度而积极开发出治理各种化学污染物的新技术。

自上世纪70年代逐渐兴起的光催化氧化技术是一门以半导体材料为光催化剂的环境友好型绿色新技术[7-10]。光催化反应可直接通过太阳能驱动，在室温下即可进行深度反应，同时具备着传统技术无法比拟的反应条件温和、经济、无二次污染、再生能力强等优点，因而在水处理、空气净化、能源转化和杀菌等领域应用范围广泛，现已成为具有重要研究意义和研究热点的新技术[11-14]. TiO2是光催化时代开创初最早使用的半导体[7]，因其具有无毒、廉价、稳定性好和光催化活性良好等特性而在实际生产中有着潜在的利用价值，因而已得到了广泛的研究[15-18]。然而，由于禁带太宽(*Eg*=3.2 eV), TiO2只能被太阳光中少量的紫外光吸收而激发生成光生e-和h+，这就降低了对太阳光的充分利用。近年来，人们尝试了各种方法对TiO2进行修饰和改性以拓宽光谱响应区间和提高光量子产率，进而提升光催化活性，主要包括复合其他半导体[19,20]、沉积贵金属[21,22]、掺杂金属/非金属[23-25]等。与此同时也积极研究开发出新型可见光半导体光催化剂，光催化发展至今研究人员相继开发出了多种非TiO2的新型可见光响应半导体光催化材料。如BiOX(X=F、Cl、Br、I)，我们通过对铋氧卤的电子结构进行计算[26, 27]，可确认BiOF为直接带隙半导体，而BiOX(X=Cl、Br、I)均为间接跃迁带隙半导体，三者的带隙能*Eg*分别约为3.4 eV, 2.9 eV和1.8 eV. BiOX是一类高度各向异性的层状结构的半导体材料，而这种独特的结构有利于光生电子与空穴的分离和电荷的转移，同时自身卤元素的种类与含量的变化可调控其光吸收性能，促进光谱吸收扩展到可见光区，由此可加强对各种污染物完全氧化降解能力，并可进

1

一步清除几乎所有的有机污染物，因而作为一类新型光催化剂，围绕对BiOX研究越来越受到光催化领域的广泛重视。

## 1.2 BiOX半导体的光催化原理

关于光催化反应的机理研究，目前较为成熟是电子-空穴理论。价带(VB)与导带(CB)构成了半导体的能带，其中BiOX的价带主要由O2p和Xnp（n随卤素离子半径逐渐增大，依次为2、3、4和5）组成，而导带是由Bi6p轨道占据。在光照环境下，当能量大于带隙的光照射到半导体时(*hv*＞*Eg*)，价带上的电子就会受到激发而跃迁到导带，并在相应的位置留下空穴，即导带电子(e-)与价带空穴(h+)，进而形成了光生e-/h+对。部分的电子与空穴会迁移至半导体表面而与吸附于表面的物质发生氧化还原反应，其中具有强还原性的电子可将O2还原为・O2-，而氧化性极强的空穴可将-OH或OH-氧化成・OH，这些都是降解有机物的活性基团，可将有机分子最终降解为CO2、H2O等小分子。其光催化过程如图1.1所示。

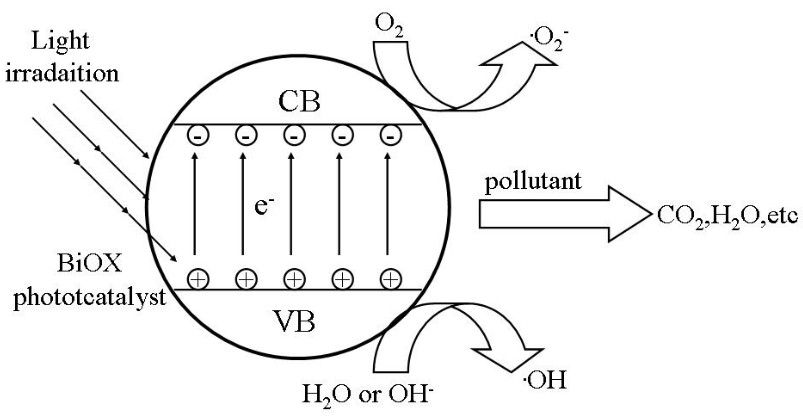


图1.1 BiOX光催化机理图

铋氧卤光催化反应历程可大致归为以下几步[28]：

(1)半导体受光激发生成电子与空穴，在光照条件下，BiOX价带上的电子受到激发而跃迁到导带，此后分别在导带与价带上形成了电子(e-)与空穴(h+)；

(2)光生载流子的转移，产生的e-与h+一部分在半导体内部重新复合，另一部分则迁移至半导体表面；

(3)光催化反应过程，e-与h+迁移至半导体表面与吸附于表面的O2和H2O或OH-反应生成・OH自由基，・OH具有很强的氧化能力，易破坏有机物中的化学键而将有机物完全降解矿化为无毒无害的CO2、H2O等小分子，反应过程大致如下：

2

BiOX + hv→e- + h+ h+ + OH-→·OH

h+ + H2O→·OH + H+ e- + O2→·O2-

·O2- + H+→HO2·2HO2·→O2 + H2O2

H2O2 +·O2-→·OH + OH- + O2

e- + h+→energy

## 1.3 BiOX光催化剂的研究进展

### 1.3.1 引言

近年来，半导体光催化氧化技术在制氢、能源转化和降解环境污染物方面发挥的优势日益突出，已受到各界的广泛关注[29-32]。鉴于TiO2在光催化中的不足之处，人们不断尝试着各种方法对其进行改性，以此扩展光谱响应范围，提高光催化性能。目前，已取得了一些研究成果。如Zhang等[33]利用低温软化学法合成了BiOI/TiO2异质结光催化剂，研究发现该复合半导体在可见光下具有很强的光吸收能力(*Eg*=1.74~1.80 eV)，且相较于单体BiOI和TiO2呈现更强的光催化活性。Lv等[34]通过液相沉积法制备的N、F共掺杂TiO2纳米棒，其活性远高于P25-

TiO2. Lin等[35]也采用了水热法制备了大比表面积的B、N共掺TiO2空心球。与此同时，科研人员也积极地开展了对宽光谱响应、高活性和高稳定性的新

型可见光光催化剂的研究。研究至今已发现了多种半导体光催化材料，包括银系半导体[36-39]、石墨烯复合半导体[40-42]、多元金属复合氧化物半导体[43-45]、铋系半导体[46-50]等。其中，铋系半导体化合物具有廉价、环保等诸多优点，且因Bi的独特结构而有利于光生载流子的迁移，现已成为新型光催化剂研究领域的热点。作为铋系化合物中最具代表性半导体之一，BiOX(X=Cl、Br、I)系列为三元结构半导体材料。如图1.2所示，BiOX晶体构型为PbFCl型，属于四方晶系。X-和O2-成反四方柱配位分布于Bi3+周围，而Bi3+层夹心在中间，X-层为正方配位，其下一层为O2-层。

3



图1.2 BiOX晶体结构示意图

从图中可以看出，BiOX的层状结构是由[Bi2O2] 2+穿插在双层卤素原子中构成，晶体内部具有弱的范德华力，而外部则具有强的键合力，由此在内外力的作用下形成了高度各向异性的电学、磁学和光学性能[51-53]。此外，[Bi2O2] 2+和X-可形成内部静电场而能够有效促进光生电子-空穴对的分离，从而有利于光催化活性的提高。

### 1.3.2 BiOX光催化材料的制备

BiOX(X=Cl、Br、I)在制备方面取得了很大的进展，目前主要方法有水热/溶剂热法、超声合成法、溶胶-凝胶法及水解法等。制备方法的不同往往会导致催化剂性能的差异。如李静等[54]同时采用溶剂热、传统高温固相和溶胶凝胶技术合成了四方相的BiOCl和Nd3+掺杂的BiOCl的光催化材料，研究发现，制备方法的不同会造成催化剂相结构、形貌和光吸收性能等方面的明显差异。其中溶剂热合成的BiOCl是由片状颗粒组成的尺寸小于1 um微球，而固相法和溶胶凝胶合成的BiOCl却是粒径较大（分别为6 um和3~4 um）的纳米片，且固相法合成的催化剂结晶度较高；同时以溶胶凝胶法制备的BiOCl样品光催化降解甲基橙活性最高。

水热合成是将反应置于亚临界或超临界水热条件下，利用水溶液中物质在分子水平上发生均相或非均相成核，该法反应强烈，可替代某些高温固相反应合成出新型化合物与新材料。如程小芳等[55]利用水热法制备了BiOCl粉体；Shi等[56]也通过该法制备了BiOCl粉末光催化剂，同时对材料的热稳定性进行了研究。杨帆等也合成了BiOBr，并考察了水热温度与时间对材料形貌和结晶度的影响

[57]；高霞等通过水热合成了正方薄片状BiOBr，并探讨了不同因素对其可见光降解CCl4的影响[58]。

溶剂热法是在液相或超临界条件下，利用有机溶剂溶解反应物进而缓慢生成

4

产物。该法可合成出不同形貌的BiOX材料，且反应处于密闭体系中可减少有毒物质的挥发，但资金投入大，工业化进展缓慢。Xia等[59]利用溶剂热成功制备出了BiOI花状微球光催化剂，其光催化性能明显优于其他方法合成的BiOI纳米片。

Zhang等[60]通过一步溶剂热采用乙二醇溶剂合成了BiOX(X=Cl、Br、I)粉体，如图1.3可以看出，制备的BiOX是由大量纳米片所组成的分层微球。陈西良等[61]同样以乙二醇为溶剂，并加入PVP辅助合成了规则均匀、结晶度良好的BiOBr微结构，且从降解甲基橙的实验结果中可表明BiOBr样品具有较好的光催化活性与化学稳定性。

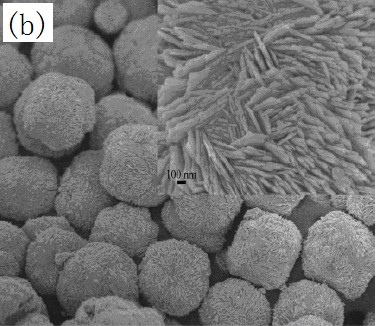
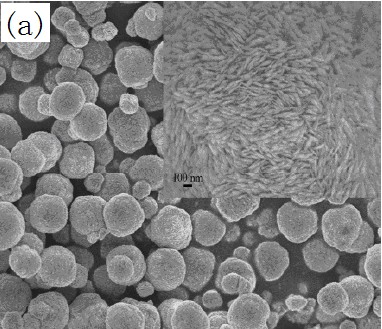


图1.3 BiOX(X=Cl、Br、I)粉体的SEM图像(a) BiOCl; (b) BiOBr; (c) BiOI

超声合成法是利用超声波使反应液产生空化气泡，在适宜内部环境和表层临界状态下进行反应，以缩短反应时间快速制备产品。余长林等通过超声波辅助快速制备了四方状BiOCl(BiOBr)纳米片[62]，并通过一系列手段进行表征，结果表明，超声辐射不仅能够增强光催化剂的结晶度、比表面积，而且相较于其他方法表现出更高的光催化活性。

溶胶-凝胶法是将高化学活性化合物（前驱体）在液相条件下均匀混合，经过水解、缩合反应后形成溶胶，溶胶再经陈化得到凝胶，凝胶再经干燥、烧结固化即得到光催化材料。该法反应条件易于控制，可制备小尺寸且分布均匀的催化剂。张放放等[63]首先利用该法制备了BiOCl 薄膜，然后再以其为基底合成了

Ag/BiOCl复合纳米薄膜。王磊等[64]也通过溶胶凝胶制备了新型BiOCl/TiO2复合材料。

水解法制备BiOX 较常见且最为简便，常用的水解铋系化合物有

Bi(NO3) 3·5H2O、BiCl3及Bi2O3等。该法操作简便，对设备要求亦不高，适合大规模生产，但因易造成局部浓度过高而会导致产品分散差，颗粒不均匀，形貌难以控制。Yu等利用BiX3 (X=Cl、Br)为主要水解原料制备了BiOCl和BiOBr光催化剂[65]。而李春梅[66]以Bi(NO3) 3·5H2O为主要原料，通过简单的水解法制备了纯的BiOCl、BiOBr和BiOI. Lin等[67]以Bi(NO3) 3·5H2O与KI为原料，乙二醇为溶剂通过水解法合成了分层BiOI花状微球光催化剂。An等[68]以Bi2O3、氢卤酸HX为原料水解合成了四方结构的BiOX片状光催化剂，并在可见光下进行了

5

光催化降解罗丹明和模拟太阳光制氧的研究。

科学技术日新月异，近年来也相继出现了很多制备BiOX的新技术。如李跃军等[69]以聚丙烯腈(PAN)、Bi2O3为原料，利用静电纺丝技术制备了表面分布均匀、尺寸约为80~140 nm的BiOCl无机纳米纤维。刘晓霞等[70]采用醇解-涂覆法以BiCl3为主要原料低温制备了具有四方晶相、花状微球结构的BiOCl薄膜材料。

随着BiOX研究的深入和实际应用价值的提升，在已有方法进一步改进的同时，相信会出现更多的制备BiOX的新方法与技术。制备方法与工艺的不断成熟完善才是BiOX高光催化性能的保证。

### 1.3.3 BiOX光催化材料的改性

BiOX系列是一类新兴的半导体光催化材料，具有独特的层状结构和高化学稳定性。铋氧层与卤素原子所产生的内部电场，能够有效促进光生e-/h+对的分离，由此表现出较好的光催化性能。然而，随着研究的深入，BiOX所呈现光利用率低、光催化活性弱等问题日渐显现。BiOCl带隙较宽，在可见光下无法产生很多的光生载流子而导致光催化性能很差；BiOBr与BiOI虽然具有一定的可见光吸收能力，但它们的光催化活性尚不能满足光催化在环境污染治理方面的实际应用。因此，出于环境保护的需要和BiOX自身所存在的诸多不足。科研工作者围绕着对BiOX在组成、结构等方面的改性研究已逐步展开，他们主要从以下几个方面入手：

(1)贵金属沉积

该法是通过调控BiOX体系内部的电子分布来修饰BiOX的表面性质，进而影响其光催化活性。由于两者费米能级的不同，当贵金属与BiOX相互接触时，BiOX导带上的电子会不断向贵金属迁移而被O2捕获（如图1.4），此过程持续至两者费米能级达到相同水平；此时，在贵金属表面就会聚集多余的负电荷，而在BiOX表面则积累多余的正电荷；这样不仅能够提高光生电子向粒子表面吸附氧的迁移速率，而且在两者界面处还会形成捕获激发电子的Schottky能垒，在光催化反应中它有利于抑制光生e-与h+的复合，从而提高光催化活性。另外，贵金属沉积提升光催化活性有一个最佳沉积量，量太少不足以捕获更多的e-，而量多时则会包覆

BiOX的活性中心，导致半导体比表面积的减小，甚至还有可能形成新的e-与h+

复合中心，反而使光催化活性减弱。目前，贵金属修饰BiOX使用较多的是Ag、

Pt和Pd[71-73]等。如Chen等[74]采用溶剂热法制备了不同质量分数的Pd/BiOCl，并在可见光下考察了光催化降解RhB的活性。研究结果表明，沉积适量Pd能够明显提高BiOCl的光吸收能力(*Eg*从3.28减小至3.05 eV)，抑制光生电子与空穴的复合。实验中当Pd的负载量为0.1wt%时光催化活性最高，光催化反应50 min后98%染料

6

RhB可被降解，其活性约为纯BiOCl的1.6倍。



图1.4 半导体沉积贵金属的表面分子氧捕获示意图

(2)半导体复合

通过半导体复合，可利用一种或多种半导体对与其能带相匹配的另一种半导体进行修饰，而两种半导体材料相互接触后所形成的界面区域称为异质结，它可分为同型异质(p-p或n-n)与异型异质(p-n)两种。在结两侧由于能带结构的不连续可形成空间电势差，它的存在可促进光生载流子从一种半导体的能级流入另一种半导体，通过这种手段可促进光生e-与h+对的分离，扩展光致激发波长范围，从而提高光催化性能[75]。由于纯BiOX自身光催化性能的不足，对BiOX基复合光催化材料的研究已逐步展开并取得一定的研究成果[50, 76-77]，这些研究结果可表明通过半导体复合能够显著提高光量子效率进而提高光催化活性。如He等[78]通过水热法制备了复合光催化剂BiOCl/BiVO4，并通过可见光降解甲基橙(MO)考察了光催化活性。实验结果表明，BiOCl与BiVO4复合后光催化活性相对于两者都有不同程度的提高，其中0.75BiOCl/BiVO4光催化活性最强，在相同时间内对MO的降解率(85%)分别是BiVO4、BiOCl的3.54与5.67倍。该催化剂催化活性较好的原因在于p型BiOCl与n型BiVO4耦合形成了异质结结构，该结构界面不仅具有很强的氧化性，而且还能促进光生电子与空穴的分离和电荷的转移，由此使得光催化性能得到了提高。

（3）离子掺杂

离子掺杂是借助物理或化学方法，将一些离子有效地掺入到半导体的晶格中，引入的离子会产生新电荷且改变结晶度，晶格缺陷由此形成；同时，由于掺杂离子为缺电子状态，能够有效接受而俘获导带中的电子，从而降低催化剂表面光生e-与h+的复合几率，促进更多的活性自由基产生，进而提高光催化活性。改

7

性BiOX的掺杂离子包括金属[79,80]与非金属离子[81,82]，一般金属离子掺杂主要是进入半导体晶格中，取代部分阳离子所占晶格位置，在导带与价带间会产生缺陷能级，促使较小能量的光子可激发到该能级上，提高了量子产率；而非金属掺杂主要是造成晶格缺陷，改变BiOX的能带结构，减小带隙能而增强对光的吸收能力。如Liu等[49]采用简单溶剂热法制备了Al掺杂BiOBr光催化剂，并在可见光下对其降解甲基橙(MO)的光催化性能进行了研究。表1列出了不同Al摩尔量催化剂的比表面积和光照2 h后MO的降解率数据。从表中可以看出，掺杂适量Al可显著提升BiOBr的光催化活性，其中以4at%Al的光催化活性最强。其高催化活性归因于该催化剂样品的大比表面积和光生e-与h+的有效分离。如图1.5所示，作者根据实验结果，提出了催化性能提升的可能机理图。从图中可以看出，由于Al3+（0.051

nm）与Bi3+(0.096 nm)半径差别，掺杂Al后会造成BiOBr晶格收缩，所产生的缺陷能级使得更多的光子能跃迁至该能级上，该过程促使了更多光生载流子能够参与到光催化反应中，进而有效提高了光催化活性。

表1.1 各样品比表面积和光催化活性

| 样品 | BiOBr | 1at%Al | 2at%Al | 4at%Al | 6at%Al |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 比表面积(m2/g) | 6.32 | 10.82 | 16.87 | 18.85 | 14.81 |
| 降解率(%) | 80.2 | 88.8 | 96.1 | 99.5 | 94.7 |



图1.5 Al掺杂BiOBr的光催化机理图

## 1.4 本论文的选题依据、意义与研究内容

半导体光催化氧化技术是利用太阳光的深度氧化完全矿化有机污染物，在环境保护方面应用前景广阔。BiOX作为一类新型的光催化材料，由于具有特殊的层状结构和良好的光催化性能，逐渐引起了人们的普遍关注。目前，研究人员主

8

要集中于借助适宜方法对其进行改性来弥补BiOX光利用率低、活性差等缺陷，进而提高光催化性能。同时，BiOX热稳定性差，在受热过程中卤元素易脱离晶格位置而导致晶格转变，引起卤元素的释放或晶格氧变化，生成不同卤元素组成的铋氧化合物。结合XRD数据库也可知，卤氧化铋半导体化合物种类丰富，如氯氧化铋有：BiOCl、Bi12O17Cl2、Bi24O31Cl10、Bi3O4Cl等；溴氧化铋有：BiOBr、

Bi12O17Br2、Bi24O31Br10、Bi3O4Br等；碘氧化铋有：BiOI、BiOI3、Bi5O7I等。课题组曾对纯BiOX的热稳定性进行了考察，研究了煅烧过程中的相转变、

煅烧前后光催化活性的变化。而对于铋氧卤复合型催化剂的热稳定性则未见相关研究报道。基于此，本论文主要研究了包含两种卤素原子的铋氧卤复合光催化剂BiOXxY1-x的热稳定性，考察煅烧过程中卤素释放、相转变规律以及煅烧前后光催化降解染料的活性变化。研究的主要内容如下：

（1）采用共沉淀法制备了BiOCl0.5Br0.5微米球光催化剂，再以其为前驱体在不同温度下对催化剂进行煅烧，利用XRD、TG-DTG、SEM、N2物理吸附、UV-vis

DRS光谱等手段表征了煅烧前后样品的结构、组成、形貌和光吸收能力等。最后通过可见光下光催化降解罗丹明B来考察热处理对样品光催化性能的影响。

（2）采用溶剂热法制备BiOBrxI1-x和BiOClxI1-x系列光催化剂，同样以它们为前驱体在不同温度下煅烧，同时借助XRD、TG-DTG、SEM、UV-vis DRS等技术手段对煅烧前后样品的物相组成、形貌、光吸收性能等进行了表征。最后以酸性橙Ⅱ为模拟染料模型，考察了煅烧前后复合物在可见光照射下的光催化活性变化情况。

9

# 第二章 实验部分

## 2.1 实验药品

实验过程中所用的主要药品试剂如表2.1所示

表2.1 实验药品

| 药品 | 分子式 | 纯度 | 厂商 |
| --- | --- | --- | --- |
| 五水合硝酸铋 | Bi(NO3)3·5H2O | AR | 西陇化工股份有限公司 |
| 氯化钠 | NaCl | AR | 天津市福晨化学试剂厂 |
| 溴化钠 | NaBr | AR | 上海青析化工科技有限公司 |
| 碘化钾 | KI | AR | 上海试剂一厂 |
| 无水乙酸钠 | CH3COONa | AR | 上海化学试剂总厂 |
| 冰乙酸 | CH3COOH | AR | 国药集团化学试剂有限公司 |
| 乙二醇 | HOCH2CH2OH | AR | 天津市大茂化学试剂厂 |
| 无水乙醇 | CH3CH2OH | AR | 天津市大茂化学试剂厂 |
| 浓硝酸 | HNO3 | AR | 天津市大茂化学试剂厂 |
| 氢氧化钠 | NaOH | AR | 天津市福禄化工试剂厂 |
| 罗丹明 B | C28H31CIN2O3 | AR | 上海晶纯生化科技股份有限公司 |
| 酸性橙Ⅱ | C16H11N2NaO4S | AR | 上海晶纯生化科技股份有限公司 |

## 2.2 实验仪器

实验与表征过程中使用的主要仪器如表2.2所示

表2.2 实验仪器

| 仪器 | 规格 | 厂商 |
| --- | --- | --- |
| 电子天平 | FA1104 | 上海舜宇恒平科学仪器有限公司 |
| 高压水热反应釜 | KH-100 | 西安常仪仪器设备有限公司 |
| 磁力加热搅拌器 | CJJ78-1 | 金坛市大地自动化仪器厂 |
| 高速台式离心机 | AnKe TGL-16C | 上海安亭科学仪器厂 |
| 马弗炉 | GSL-1400X | 合肥科晶材料技术有限公司 |
| 电热恒温鼓风干燥箱 | DGG-9053A | 上海森信实验仪器有限公司 |
| 台式电热恒温干燥箱 | WHL-25 | 天津市泰斯特仪器有限公司 |
| 光化学反应仪 | XPA 系列 | 南京胥江机电厂 |
| 紫外-可见分光光度计 | UV-2550 | 日本岛津仪器公司 |
| UV-6300 | 上海美谱达仪器有限公司 |
| 傅里叶红外光谱 | Nicolet-470 | 美国热电公司 |
| 热重分析仪 | TG 209 F1 | 德国耐驰公司 |
| X-射线粉末衍射 | MutliFlex 2Kw | 日本理学公司 |

10

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| N2 物理吸附仪 | ASAP2020 | 美国麦克仪器公司 |  |
| 扫描电镜 | S-4800 | 日本日立公司 |  |

## 2.3 光催化剂表征

半导体材料具有独特的理化性质，而其独特的结构会对自身性能产生很大的影响[83]。例如。材料的组成、尺寸、形貌和光电磁特性等，都与其物化性质联系紧密。因而，运用相关表征手段对其进行检测，可对材料拥有深入了解。本论文中所用到的主要表征技术有：X-射线粉末衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、傅里叶红外光谱(FT-IR)、紫外-可见漫反射吸收光谱(UV-vis DRS)、热重(TG-DTG)、

N2物理吸附仪。

### 2.3.1 X-射线粉末衍射(XRD)

XRD是利用短波长的X射线的衍射效应对样品中各组分的存在形态进行分析。可根据衍射方向的不同推测每种晶体的晶胞大小和形状，XRD衍射图因此形成。因而，可通过XRD谱图对光催化剂样品进行物相分析，测定其化学组成、晶胞参数，并从特征峰的强弱判断结晶度，从中推测其晶体结构。XRD分析技术已应用于化工、材料、冶金等多种研究领域，在光催化研究中同样具有重要的应用。

本论文中所用的XRD为日本理学公司的MutliFlex 2Kw X-射线衍射仪，辐射源为Cu阳极靶，*Ka*射线，入射光波长*λ*为0.15418 nm，测试电压35 kV，电流20 mA，扫描速率5o/min，扫描范围10o~80o。样品的平均晶粒尺寸*D*可利用公式通过最强特征衍射峰晶面数据（半峰宽β、衍射角θ）求得：

*D*=0.89λ/(βcosθ)

### 2.3.2 扫描电镜(SEM)

扫描电镜(SEM)是利用电子光学原理对催化剂的形貌和表面结构进行表征。扫描电镜主要是由电子束发射系统、成像系统等组成，通过调整SEM放大倍数进行观察，而其分辨率与样品表面电子束的直径相关。当前，SEM已在材料、化学、医学等分析研究方面有了广泛的应用。

本论文中所用的SEM为日本日立(HITACHI)公司的S-4800型扫描电子显微镜，用以观察样品的表观形貌和颗粒分布情况。

11

### 2.3.3 傅里叶红外光谱(FT-IR)

在红外光照射下，分子偶极矩的变化会引起分子的振动与转动，进而形成了红外光谱(IR)。通过FT-IR可研究材料表面有机物的存在形式与成键情况。在光催化研究中，借助红外可确定材料表面羟基含量及特征峰变化，样品表面羟基数量与光催化活性密切相关，从中可间接说明光催化活性变化的原因。

本论文中所用的FT-IR为美国热电公司的Nicolet-470，测试采用KBr压片法，将待测样品与KBr按适宜比例在红外灯照射下混合研磨至均匀，加压至10

MPa后制得透明薄片，扫描16次，分辨率4 cm-1。

### 2.3.4 紫外-可见漫反射吸收光谱(UV-vis DRS)

紫外可见漫反射吸收光谱(UV-vis diffuse reflection spectra)，是由于样品吸收紫外光或可见光而致使其外层电子发生跃迁而形成的，它主要是测定光催化剂样品的光吸收性能，以宏观反映出催化剂对紫外光、可见光的吸收情况。该法易于操作、选择性好、分析速度快。通过光吸收曲线可计算出材料的光吸收阙值λ*g*，进而根据公式*Eg*=1240/λ*g*算出禁带宽度*Eg*的大小。

本论文中所用的UV-vis DRS为日本岛津的UV-2550型紫外可见分光光度计，以BaSO4作为参比，扫描范围200~700 nm。

### 2.3.5 热重分析(TG-DTG)

热重分析(Thermogravimetry Analysis)是通过程序控温记录并绘制样品质量与温度变化的关系曲线。差热法(Differencial Thermal Analysis)是分析样品与标准物在在相同环境下温差对时间或温度的曲线（DTA曲线）。通过热重可测定材料制备过程中不同温度对其结构的影响，并推断其中可能发生的物相反应及其对材料本身光催化性能的影响，具有重要的参照意义。

本论文中样品的热重分析是由德国耐驰公司的TG 209 F1型热重-差热分析仪完成（空气气氛中，参比物为Al2O3）。升温范围为30~800℃，升温速率为10℃

/min。

### 2.3.6 BET比表面积

材料的比表面积是从样品的N2吸附脱附曲线中计算。主要是根据物质的N2物理吸附结合吸附脱附迟滞回线判断材料的表面微形状。通过表征测试可测定材料的比表面积、孔容、孔径分布及绘制吸附脱附曲线，这对研究颗粒性质具有重

12

要意义。

本论文中样品的比表面积是在美国麦克仪器公司生产的ASAP2020型自动物理吸附仪上进行测定，比表面积由吸附等温线结合BET方程获得。

## 2.4 光催化活性评价



图 2.1 光催化反应器模拟装置图

前期实验中，光催化降解反应是在自制的光催化反应器中进行，图2.1为反应器结构示意图。在光催化反应中，将80 mL初始浓度10 mg/L的模拟污染物罗丹明B与0.05 g的催化剂混合置于500 W碘钨灯下进行光催化降解以测定光催化剂的光催化活性。光照前，将上述混合液置于黑暗环境中搅拌40 min以达到催化剂和染料物理吸附平衡。同时在反应器玻璃器皿中通入循环水以确保降解过程中反应体系的恒温，暗处理结束后打开光源，每隔相同时间后取出3 mL混合液。反应结束后，将所取的样品离心以除去液体中催化剂而去除吸收曲线测试中的干扰因素。而后期实验中，光催化反应是在光化学反应仪中进行。在玻璃试管中依次加入0.03 g的催化剂与50 mL初始浓度20 mg/L的酸性橙Ⅱ溶液，随后置于在350 W氙灯照射下进行光催化降解反应。暗反应和取样等其余步骤与上述大致相同。测定过程中，根据染料分子最大吸收波长处（罗丹明B理论最大吸收波长为554 nm，酸性橙Ⅱ最大吸收波长为484 nm）的吸收值变化来确定染料浓度的变化而绘制染料降解曲线图，并根据公式即η=1-(*C*/*C0*)计算出光催化降解率η。式中，*C0*为染料初始浓度，*C*为降解t时刻后的浓度。

13

# **第三章** **BiOCl0.5Br0.5**复合光催化剂的制备、热稳定性及光催化性能研究

## 3.1 引言

近年来，随着人类社会的快速发展，伴随的能源短缺和环境污染等问题日益显现。人们在提升自身环保意识的同时，对已有的污染进行合理有效地净化处理也是广大研究人员所关注的焦点。半导体光催化氧化技术具有反应条件适宜、能耗低、无二次污染等优点，因而在环境治理，特别是水体有机污染物的深度降解矿化处理方面具有巨大的应用前景[84-86]。作为光催化技术的主体，制备出具备优异光催化活性的半导体光催化剂已成为制约光催化发展的至关因素。铋系半导体化合物中的BiOX(X=Cl、Br、I)是一类高度各向异性的层状结构半导体，这种独特的结构有助于光生电子与空穴的分离和电荷的转移。同时BiOX的光吸收性能可以随卤元素的种类和含量进行调控，其光谱吸收可以从紫外区扩展到可见光区。BiOX具有很高的光催化活性，可将各种有机污染物氧化降解为CO2、H2O等无机小分子[87-89]。

BiOX的光催化活性和其组成、形貌和结晶度密切相关。两种卤元素组成的BiOXxY1-x往往比单一卤元素组成的BiOX活性高[90-92]。此外，利用BiOX与其它半导体的复合[93-95]、贵金属沉积[96-98]、表面形貌修饰[87, 99]等可以显著提高其光催化性能。形貌对BiOX的光催化性能也产生显著影响。Xia等[100]采用离子液体合成的空心BiOI微球具有比BiOI纳米片更高的可见光催化活性。Yu等[101]发现合成BiOBr微米球对水体重金属和染料具有更强的吸附能力和对光捕获能力。由纳米颗粒、纳米棒、纳米片组装成的三维纳微米球光催化剂，通常具有大比表面积、易分离、孔道和界面丰富、稳定性好等优点[102-104]。

我们课题组还研究了纯BiOX的热稳定性，发现BiOCl热稳定性较好，煅烧过程中不易产生新的卤氧化物；BiOBr与BiOI则稳定性较差，在煅烧过程中分别生成了Bi24O31Br10与Bi5O7I[105,106]。在相变过程生成的某些复合物有利于光催化活性的提高。

在本章中，我们采用共沉淀法制备了BiOCl0.5Br0.5微球复合光催化剂，并在不同温度下进行了煅烧处理，同时应用了XRD、SEM、TG、FT-IR、UV-Vis DRS等技术手段对样品进行表征，并以罗丹明B溶液作为模拟污染物，考察了不同温度煅烧对BiOCl0.5Br0.5复合微球的形貌、物相组成、结构及其光催化降解RhB

14

活性的影响。

## 3.2 实验部分

### 3.2.1 催化剂的制备

将0.01 mol Bi(NO3) 3·5H2O溶解到10 mL冰乙酸中，制成A溶液；同时用10 mL去离子水溶解0.005 mol NaCl、0.005 mol NaBr和0.02 mol CH3COONa，得到B溶液。在强烈磁力搅拌下，将A溶液迅速倒入B溶液，然后继续搅拌12

h 后过滤，分别用去离子水与无水乙醇洗涤数次，于80℃下烘干，即得到

BiOCl0.5Br0.5复合微球。单一的BiOCl与BiOBr也通过相同的方法合成。

将合成的BiOCl0.5Br0.5在马弗炉中空气气氛中不同温度下进行煅烧，固定保温时间120 min，程序升温速率5℃/min，煅烧温度分别为350℃、400℃、450℃、500℃、600℃、700℃、800℃。

### 3.2.2 催化剂的表征

采用X射线衍射仪(XRD，日本理学)(Cu *K*α, λ=0.15418nm)测试各样品的晶相和结晶度，测试电压、电流分别为35 kV和20 mA。样品的BET比表面积由

ASAP2020型氮气物理吸附仪（美国麦克）测定，通过N2吸附曲线结合BET方程获得。样品的紫外-可见漫反射吸收光谱在UV-2550型紫外-可见分光光度计（日本岛津）上得到，以BaSO4作为参照。样品的FT-IR光谱通过Nicolet-470型傅里叶变换红外光谱仪（美国热电）获得，分辨率为4 cm-1。样品的整体形貌通过S-4800型扫描电镜（SEM，日本日立）观察。在TG 209 F1型热重分析仪（德国耐驰）进行样品的热稳定分析，气氛为空气流(30 mL/min)，升温速率10℃/min。

## 3.3 结果与讨论

### 3.3.1 物相分析(XRD)

通过XRD谱图分析确定光催化剂样品的结晶度和物态。图3.1为未煅烧和不同温度下煅烧后样品的XRD谱图。从图中可以看出，对于纯BiOCl与BiOBr，两者衍射峰的位置大致相同，分别对应于数据库中JCPDS No.01-073-2060与JCPDS No.01-073-2061的标准谱，从中可表明两者晶体结构均为四方晶系，空间

15

群为P4/nmm（129）。而复合样品BiOCl0.5Br0.5样品中没有观察到其他杂质的特征峰，同样为四方晶系，这与Mao[90]所报道的结果一致，由于Cl-半径（1.70Å）小于Br-（1.82Å），故Cl-能够进入BiOBr晶格或BiOBr的间隙位置而造成晶格收缩。根据布格拉方程2dSinθ=n*λ*可知，晶格收缩导致d值减小，故*θ*值增大，由此引起XRD峰整体向右移动。正如图中所示，相对于纯的BiOX, BiOCl0.5Br0.5的XRD峰发生了右移，可以确定Cl取代了部分Br原子的位置，合成的复合物不是BiOCl与BiOBr两者的混合物，而是形成了BiOCl0.5Br0.5固溶体。



* Bi O Br

24 31 10

* Bi O Cl

24 31 10

 



 

800℃

700℃

600℃



500℃

450℃

400℃

350℃

BiOCl Br *(*未煅烧*)*

0.5 0.5

BiOBr*(*未煅烧*)*

BiOCl*(*未煅烧*)*

Intensity(a.u)

**(21-3)**

**(30-4)**

**(10-10)**

**(217)**

10 20 30 40 50 60 70 80 90

**(110)**

**

图3.1 未煅烧样品和不同温度煅烧后样品的XRD 谱

对制备的BiOCl0.5Br0.5复合样品进行不同温度的煅烧，然后测试煅烧后样品的XRD谱，结果也见图3.1。从该图可以看出，当样品处于500℃以下煅烧时，谱图中没有出现新的衍射峰，即没有发生明显的相变。只是相比于未煅烧的样品而言，峰的位置发生了略微的偏移。且随着温度的升高，最强特征衍射峰（110）晶面强度有所增加且越发尖锐，这说明适宜热处理有利于提高样品的结晶度。而在500℃和600℃煅烧时，特征峰强度减弱，且在2θ=29.10o、29.58o、31.28o 和

31.96o 的位置开始出现了新的衍射峰，对应于Bi24O31Br10 的(30-4)、(21-3)、(10-10)、（117）的晶面特征衍射峰(JCPDS No.01-070-4762)，为单斜晶系，空间群A2/m（12）。当继续升温至700℃、800℃后，（110）晶面衍射峰进一步减弱甚至消失，而Bi24O31Br10 峰逐渐增强越发明显，且在30.03o 处（217）晶面出现了微弱

Bi24O31Cl10的衍射峰(JCPDS No.01-070-4761)，同样为单斜晶系，空间群P2/c（13）。这就表明当样品热处理高于500℃后，BiOCl0.5Br0.5复合催化剂中Br组分逐步失去而发生了相转变，复合物最终以氯构成的物相为主。

选取样品最强特征衍射峰晶面的数据，根据Scherrer公式即*D*=0.89λ/（βcosθ）

16

计算出各样品的平均晶粒尺寸大小*D*，式中，*λ*为入射光波长，*β*为特征衍射峰的半峰宽，*θ*为衍射角。各样品的平均晶粒尺寸大小*D*计算结果列于表3.1。从表中可以看出，相对于纯BiOCl与BiOBr，复合物BiOCl0.5Br0.5的平均晶粒尺寸有所减小，前后分析已指出，由于Cl-离子半径半径（1.70Å）小于Br-离子半径

（1.82Å），Cl-掺入BiOBr晶格中，造成晶格收缩，导致特征衍射峰向高衍射角方向移动。而BiOCl0.5Br0.5经过不同温度处理后，平均晶粒尺寸有所增加，但样品在不同温度煅烧后粒径大小随温度的升高并未呈现出明显的变化规律。热处理对于复合物晶格影响有待进一步研究。

表3.1 样品的平均晶粒尺寸

| 样品 | D(nm) | 样品 | D(nm) |
| --- | --- | --- | --- |
| BiOCl | 34.18 | BiOCl0.5Br0.5 (450℃) | 25.57 |
| BiOBr | 37.13 | BiOCl0.5Br0.5 (500℃) | 58.91 |
| BiOCl0.5Br0.5 (未煅烧) | 23.65 | BiOCl0.5Br0.5 (600℃) | 50.54 |
| BiOCl0.5Br0.5 (350℃) | 24.57 | BiOCl0.5Br0.5 (700℃) | 55.97 |
| BiOCl0.5Br0.5 (400℃) | 26.06 | BiOCl0.5Br0.5 (800℃) | 48.12 |

### 3.3.2 形貌分析(SEM)



17

图3.2 未煅烧和不同温度煅烧后BiOCl0.5Br0.5样品的SEM照片: (a)未煅烧; (b) 350℃; (c) 400℃; (d) 450℃; (e) 500℃; (f) 600℃.

通过SEM图片可观察出样品的整体形貌。图3.2分别是未焙烧BiOCl0.5Br0.5和不同温度煅烧后的SEM照片。从图3.2（a）可以看出，未煅烧的BiOCl0.5Br0.5是由大量聚集、均匀的片状颗粒组成的微球，且片状颗粒堆叠于微球部分表面形如花状。微球颗粒的直径为1～1.5μm。如图3.2(b~d)所示，样品经过煅烧后球状颗粒逐渐长大，一些细小的颗粒消失了，且片状颗粒在微球表面分布更加均匀，这些球状颗粒有利于染料分子的吸附和光的吸收。令人感兴趣的是，继续升温至500℃、600℃煅烧后，样品的整体形貌没有发生太大的改变，仍然是球状颗粒。说明合成的BiOCl0.5Br0.5微球在形貌上具有很高的稳定性，而文献报道的球形催化剂在煅烧后均容易崩溃和分解成单个颗粒。这也表明高温煅烧并没有对

BiOCl0.5Br0.5微球的形貌产生太大的影响。

比表面积的变化可在一定程度上反映出热处理对催化剂整体形貌的影响。表

3.2列出BiOCl0.5Br0.5样品煅烧前后比表面积。从中可以看出，样品经过煅烧后，比表面积逐步减小。结合SEM结果，煅烧虽然没有对催化剂的整体形貌产生太大的影响，但是却使得催化剂颗粒发生烧结长大，由此造成了样品比表面积的减小。

表3.2 样品的比表面积

| 样品 | SBET (m2/g) |
| --- | --- |
| BiOCl0.5Br0.5(未煅烧) | 8.7033 |
| BiOCl0.5Br0.5(350℃) | 6.9684 |
| BiOCl0.5Br0.5 (400℃) | 6.9446 |
| BiOCl0.5Br0.5 (450℃) | 6.6819 |
| BiOCl0.5Br0.5 (500℃) | 5.8878 |
| BiOCl0.5Br0.5 (600℃) | 3.7429 |
| BiOCl0.5Br0.5 (700℃) | 0.0176 |
| BiOCl0.5Br0.5 (800℃) | 0.0032 |

18

### 3.3.3 热重分析(TG-DTG)



13.5%

(a)

100

350

300

95 250

200

TG/%

DTG/(ug/min)

90 150

100

85 50

0

80



24.8%

(b)

-50

100 200 300 400 500 600 700 800 900

T/oC

100

500

95 400

DTG/*(*ug/min)

90 300

TG/%

85 200

100

80

75

(c) 100

100 200 300

0

T/o400 500 600 700 800

-3.0



25.15%

C

95

-2.5

DTG/(%/min)

90 -2.0

TG/%

-1.5

85

-1.0

80

-0.5

75

100 200 300 400 500 600 700 800

T/oC

0.0

图3.3 BiOCl、BiOBr和BiOCl0.5Br0.5样品的TG-DTG曲线图: (a) BiOCl; (b) BiOBr; (c)

BiOCl0.5Br0.5.

19

将BiOCl、BiOBr与BiOCl0.5Br0.5在空气气氛下进行热重分析以研究不同组成催化剂的热稳定性。图3.3(a) -（c）为三者的TG-DTG曲线图。从图中可以看出，

BiOCl在650℃开始失重，而BiOBr在520℃时开始失重。相对于BiOCl与BiOBr

的失重温度，BiOCl0.5Br0.5的失重温度为575℃，说明BiOCl0.5Br0.5的稳定性介于

BiOCl与BiOBr两者之间。BiOCl0.5Br0.5复合样品在575℃开始失重，在716℃时达到最大失重速率，到750℃时样品失重已达到25.15%，此时复合物中的BiOBr组分已完全转化为Bi24O31Br10进而转变为Bi2O3，而其中的BiOCl组分则相对稳定，根据XRD分析结果可知经过煅烧后仅有部分转化为Bi24O31Cl10。对应的可能反应如下：4BiOCl0.5Br0.5 + O2→2Bi2O3 + Cl2 + Br2; 4BiOCl + O2→2Bi2O3 + 2Cl2，经计算的理论失重为27.13%，和热重测试的结果基本一致。而前面SEM分析表明，BiOCl0.5Br0.5的部分分解并没有影响到BiOCl0.5Br0.5整体微球形貌的改变。

### 3.3.4 紫外-可见漫反射光谱分析(UV-vis DRS)



BiOCl BiOBr

BiOCl0.5Br0.5(未煅烧)

BiOCl0.5Br0.5 (350℃) BiOCl0.5Br0.5 (400℃) BiOCl0.5Br0.5 (450℃) BiOCl0.5Br0.5 (500℃) BiOCl0.5Br0.5 (600℃) BiOCl0.5Br0.5 (700℃) BiOCl0.5Br0.5 (800℃)

1.0

0.8

0.6

Absorbance

0.4

0.2

0.0

200 250 300 350 400 450 500 550 600 650 700

Wavelength/nm

图3.4 BiOCl、BiOBr和未煅烧BiOCl0.5Br0.5及不同温度煅烧的BiOCl0.5Br0.5样品的紫外

-可见漫反射吸收光谱图

样品的光吸收性能通过紫外-可见漫反射吸收光谱进行分析。图3.4 为

BiOCl、BiOBr和未煅烧BiOCl0.5Br0.5及不同温度煅烧的BiOCl0.5Br0.5样品的UV-Vis谱图。根据图中各样品吸收曲线的切线与X轴的交点得到样品的光吸收阙值λ*g*，并结合带隙能公式*Eg*=1240/λ*g*求出所有样品的带隙能，计算结果见表

## 3.3 。由图可见，所有样品在200~350 nm范围内的紫外光区域有较强的吸收。其中，BiOCl在可见光区基本没有吸收，BiOBr在可见光区具有一定的吸收能力，其吸收边在440 nm左右。而复合样品BiOCl0.5Br0.5光吸收能力相对于BiOCl有很大的提升，略弱于BiOBr。将复合物在不同温度下热处理后，相比于煅烧前，

20

样品吸收边随着温度的升高而发生略微的红移，当继续升温至700℃、800℃后，红移的幅度则逐步增大。以上结果表明，适宜温度的热处理可提高催化剂在可见光下的光吸收而提升光催化活性；高温虽然使得禁带变窄，但此时光生电子与空穴复合的几率增大，从而导致了光催化活性的急剧下降。

表3.3 样品的吸收边和带隙能

| 样品 | λg (nm) | Eg (eV) |
| --- | --- | --- |
| BiOCl | 367.5 | 3.37 |
| BiOBr | 440 | 2.82 |
| BiOCl0.5Br0.5(未煅烧) | 417 | 2.97 |
| BiOCl0.5Br0.5(350℃) | 416 | 2.98 |
| BiOCl0.5Br0.5 (400℃) | 418 | 2.97 |
| BiOCl0.5Br0.5 (450℃) | 423 | 2.93 |
| BiOCl0.5Br0.5 (500℃) | 418 | 2.97 |
| BiOCl0.5Br0.5 (600℃) | 416. | 2.98 |
| BiOCl0.5Br0.5 (700℃) | 474 | 2.62 |
| BiOCl0.5Br0.5 (800℃) | 460 | 2.70 |

### 3.3.5 傅里叶红外光谱分析(FT-IR)

Intensity (a.u)

800℃

700℃

600℃

500℃

450℃

400℃

350℃

未煅烧

4000 3500 3000 2500 2000 1500 1000 500

Wavenumber/cm-1

图3.5 未煅烧BiOCl0.5Br0.5及不同温度煅烧后BiOCl0.5Br0.5样品的FT-IR谱图

利用红外光谱分析BiOCl0.5Br0.5 的表面性能。未煅烧和不同温度煅烧后

BiOCl0.5Br0.5样品的红外光谱，如图3.5所示。由该图可见，所有样品在3440 cm-1附近均出现一个宽的吸收峰，这是样品表面吸附水所形成的羟基特征伸缩振动峰。根据文献[107, 108]报道，在光催化反应中，催化剂表面羟基数量直接影响着光

21

催化活性，因为它不仅能够通过捕获光生空穴(h+)以生成羟基自由基（・OH），而且可促进h+和光生电子(e-)的分离，让更多的e-与吸附的O2反应生成O2-等基团，这些基团也是降解染料的活性基团。从图中可以看出，在一定温度范围煅烧下，表面羟基峰的强度略有增强，当继续升温至700℃、800℃后强度有所减弱，这是由于在高温煅烧过程中催化剂发生了脱羟基反应或是可能粒子烧结，由此也导致了催化活性的降低。另外，在1640 cm-1附近的吸收峰是游离水的H-O-H弯曲振动峰，随着温度的升高，峰强度逐步减弱；500 cm-1附近为Bi-O键的红外特征吸收峰，由图可见，在350℃~500℃温度范围内吸收峰的强度逐步增强，说明产生了更多的Bi-O键，而当继续提高煅烧温度后(700℃，800℃)特征峰则减弱甚至消失，这是由于样品经过高温煅烧后，催化剂的组成与结构都发生了改变。

·

### 3.3.6 光催化性能测试

以染料罗丹明B(RhB)为水中有机污染物降解对象，在可见光下进行光催化降解活性测试。图3.6为不同煅烧温度对BiOCl0.5Br0.5光催化活性的影响。如图所示，对BiOCl0.5Br0.5进行煅烧后，活性有明显提高，当煅烧温度从350℃增加到

450℃时，BiOCl0.5Br0.5催化活性进一步提高，450℃时对染料的降解率达到最高值(92.2%)。结合前面的XRD、SEM和TG分析结果可知，在450℃以下煅烧，

BiOCl0.5Br0.5的结晶度逐渐增强，且未发生分解，同时BiOCl0.5Br0.5保持了完整的球形形貌。BiOCl0.5Br0.5结晶度的增加可加速光生电子和空穴的分离速率而产生更多的活性自由基而加快染料的降解速度，由此使得催化活性得到增强[11, 15]。随着煅烧温度的继续升高，光催化活性又开始逐渐下降，当热处理至700℃和

800℃后，催化剂仅表现了微弱的降解活性。前面TG分析表明，BiOCl0.5Br0.5 在

575℃开始失重，BiOCl0.5Br0.5组成遭到破坏，可能引起光催化活性的下降。另外当煅烧温度达到700℃以上时，虽然催化剂的整体形貌维持了球形，但是不可避免基本纳米粒子烧结团聚长大、分散性能下降，对染料的吸附能力大大减弱。同时煅烧造成样品比表面积和表面羟基减小，由此直接影响了对反应底物的吸附和对光的吸收，造成活性下降。虽然紫外漫反射吸收表明，升温至700℃、800℃后，催化剂吸收边发生红移，但是也不能逆转催化剂活性下降的趋势，因为此时催化剂的活性已是由催化剂的物理结构和表面性能发挥主导作用。

22

(a)

未煅烧350℃

400℃

450℃

500℃

600℃

700℃

800℃

**1.0**

**0.8**

**0.6**

C/C0

**0.4**

**0.2**

**0.0**

**0** 8 **16**

t/min

**24** 32 40



450℃

500℃

未煅烧 350℃

400℃

600℃

700℃

800℃

(b)

80

60

Degradation rate (%)

40

20

0

Sample

图3.6 煅烧温度对BiOCl0.5Br0.5光催化活性的影响

(a)染料浓度随时间的变化曲线；(b) 40 min后染料的降解率

将催化剂样品(BiOCl0.5Br0.5, 450℃煅烧)在光催化降解后进行回收，用于测定催化剂的催化稳定性能，结果如图3.7所示。从图中可以看出，样品经过四次光催化降解循环实验后，催化剂的光催化性能并未出现较大程度的减弱，从中可以说明催化剂的稳定性较好。而催化剂催化性能有所降低的原因主要在于：重复使用过程中催化剂不可避免地造成了损失；染料分子占据了部分活性位点，也在一定程度上降低了光催化反应的活性。

23

100

80

60

Degradation rate (%)

40

20

0 1 2

3 4

Run times

图 3.7 BiOCl0.5Br0.5 (450℃)光催化性能的稳定性研究

为了定量分析染料降解的反应动力学，运用准一级动力学方程ln(*C0*/*C*) =*k*t求解各催化剂的反应速率常数[109]，式中*C0*、*C*分别是光照时间为0和t时对应的染料浓度，*k*是一级速率常数，其大小通常可用于判断光催化性能强弱。表3.4

是根据图3.6催化反应数据进行的一级动力学回归分析结果。从表中可以看出，各催化剂样品均具有较好的相关系数(*R2*≥0.92)。另外从表中数据中可知相对于其他的样品，经450℃煅烧后样品催化降解反应速率常数最大，为0.058 min-1。

表3.4 催化剂的光催化降解RhB一级反应速率常数(*k*)

| 样品 | R2 | k/min-1 |
| --- | --- | --- |
| BiOCl0.5Br0.5(未煅烧) | 0.98 | 0.032 |
| BiOCl0.5Br0.5(350℃) | 0.99 | 0.036 |
| BiOCl0.5Br0.5 (400℃) | 0.99 | 0.034 |
| BiOCl0.5Br0.5 (450℃) | 0.98 | 0.058 |
| BiOCl0.5Br0.5 (500℃) | 0.99 | 0.046 |
| BiOCl0.5Br0.5 (600℃) | 0.99 | 0.034 |
| BiOCl0.5Br0.5 (700℃) | 0.99 | 0.004 |
| BiOCl0.5Br0.5 (800℃) | 0.92 | 0.001 |

## 3.4 本章小结

在本章中首先采用共沉淀法制备了1～1.5μm BiOCl0.5Br0.5复合微球光催化剂，然后在不同温度下对其进行煅烧，考察了复合微球的热稳定性和热处理对降解RhB光催化性能的影响。同时应用XRD、SEM、FT-IR、TG和UV-vis等手段对样品进行了表征。

24

研究结果表明，BiOCl0.5Br0.5微球的稳定性介于BiOCl和BiOBr两者之间。虽然BiOCl0.5Br0.5微球在575℃以上开始失去Br组分，但是复合微球整体形貌稳定。在500℃以下煅烧，可以在一定程度上改善其结晶度，提高了微球光催化活性。当煅烧温度继续升至600℃、700℃、800℃后，BiOCl0.5Br0.5微球开始出现相变，Br组分开始失去而出现Bi24O31Br10新相。高温煅烧导致样品的禁带宽度减小，但同时使催化剂发生烧结，造成比表面积、表面羟基减小，从而促使催化剂活性降低。循环实验实验结果表明催化剂的稳定性较好，样品经四次重复使用后的催化性能未出现较大程度的减弱。

25

# **第四章** **BiOBrxI1-x**复合光催化剂的制备、热稳定性及光催化性能研究

## 4.1 引言

半导体光催化氧化技术在环境污染防治和能源转化方面的应用已引起了人们广泛重视。BiOX(X=Cl、Br、I)具有特殊的层状结构和良好的光吸收性能，作为一种新型的半导体材料BiOX在光催化领域倍受研究人员的青睐。虽然在可见光下BiOBr与BiOI具有一定的吸收能力，但仍然不能满足实际污水净化处理需要。所以人们研究重点主要通过改性以提高它们的光催化活性。而BiOX的热稳定性是研究的另一方向。BiOX热稳定性一般较差，在热处理过程中容易发生相转变而生成不同卤素含量的铋氧卤化合物，其中BiOBr[105]与BiOI[110]在经过煅烧后会发生以下物相变化：BiOBr→Bi24O31Br10→Bi2O3；BiOI→Bi5O7I→Bi2O3。

此外，相关研究证实，半导体的光催化活性与其组成和结晶度密切相关，如由Br、I 两种卤素所组成的复合光催化剂BiOBrxI1-x 的光催化活性通常高于纯

BiOBr、BiOI[91, 111]。基于纯BiOX，这类复合型光催化剂的热稳定性、相转变和

微结构如晶相、粒子大小、形态与活性的关系则尚未见相关报道。

在本章中，我们采用溶剂热法合成了一系列BiOBrxI1-x复合微球光催化剂，在不同温度下对催化剂进行煅烧。同时应用了XRD、SEM、TG、FT-IR、UV-Vis

DRS等技术手段对不同的样品进行了表征，考察了热处理对BiOBrxI1-x复合微球的形貌、组成、结构及其光催化降解酸性橙Ⅱ活性的影响。

## 4.2 实验部分

### 4.2.1 催化剂的制备

称取0.02 mol Bi(NO3) 3·5H2O溶于80 mL乙二醇(EG)中，然后向混合液中加入总摩尔量为0.02 mol的不同摩尔比例的NaBr、KI，继续磁力搅拌约1 h后将反应液转入100 mL的水热反应釜中，160℃下水热反应12 h，自然冷却至室温后，进行抽滤，分别用去离子水和无水乙醇洗涤数次，收集沉淀，在80℃下烘干，即得到BiOBrxI1-x (x=0.25, 0.5, 0.75)复合光催化剂，纯BiOBr与BiOI亦采用相同的方法制备。在空气氛围下，将所合成的样品置于马弗炉中不同温度下进行

26

煅烧，固定保温时间120 min，程序升温速率5℃/min，煅烧温度分别为350℃、

400℃、450℃、500℃。

### 4.2.2 催化剂的表征

煅烧前后的催化剂样品借助一系列测试技术进行了表征。各样品的物相通过Mutliflex 2Kw X射线衍射仪(Cu *K*α, *λ*=0.15418nm)进行分析，测试电压、电流分别为35 kV和20 mA，扫描范围为10~90o。样品的整体形貌通过S-4800型扫描电镜进行了观察分析。在ASAP2020 N2物理吸附仪上测定样品的BET比表面积。在Nicolet-470型红外光谱仪上测定样品的红外光谱，分辨率为4 cm-1。样品的光吸收性能通过UV-2550型紫外-可见分光光度计进行分析测试，测试中以BaSO4作为参照。样品的TG-DTG曲线通过TG 209 F1型热重分析仪分析得到，其测试氛围为空气流(30 mL/min)，升温速率10℃/min。

## 4.3 结果与讨论

### 4.3.1 物相分析(XRD)

应用XRD分析技术对各样品的晶相和结晶度进行分析测试。图4.1为样品的XRD谱图。从图中可检测出未煅烧的纯BiOBr与BiOI的特征衍射峰，这与数据库中四方晶系，空间群为P4/nmm（129）的JCPDS No.01-078-0348与JCPDS No.01-073-2062完全匹配。相对而言，未煅烧复合样品的谱图中没有观察出其他物相的衍射峰，同样为四方晶系。从Jia[91]研究结果可以发现，由于Br-半径（1.82Å）小于I-（2.06 Å），故Br能够进入BiOI晶格或BiOI的间隙位置。同样根据布格拉方程2dsinθ=nλ可知，d值的减小会导致*θ*值的增大，因而会促使复合样品的XRD峰向高角度发生移动。而正如图中所示，相对于纯BiOBr、BiOI，复合样品的XRD峰发生了右移，这也就证实了合成的复合物不是两者的混合物，而是形成了BiOBrxI1-x系列固溶体。

27

(a)





* Bi5O7I  BiOBr

 





 

500℃

450℃

 

400℃



350℃

BiOBr0.25I0.75(未煅烧)

BiOI(未煅烧)

BiOBr(未煅烧)

**(312)**

**(004)**

**(204)**

**(020)**

**(024)**

**(316)**

10 20 30 40 50

 

Intensity (a.u)

**(101)**

**(102)**

**(110)**

**(012)**

**(110)**

**(112)**

**(020)**

**(200)**

**(112)**

**

60 70 80 90

**(212)**

(a)



* Bi5O7I  BiOI



 



* BiOBr

500℃

450℃

400℃



 

 





350℃

BiOBr0.5I0.5(未煅烧)

BiOI(未煅烧)

* BiOBr(未煅烧)

**(312)**

**(004)**

**(604)**

10 20 30 4050

**

Intensity (a.u)

60 70 80 90

(b)



* Bi5O7I







* 500℃

450℃

400℃

350℃

BiOBr0.75I0.25(未煅烧)

BiOI(未煅烧)

BiOBr(未煅烧)

**(312)**

**(004)**

**(604)**

**(316)**

10 20 30 40 50 60 70 80 90

Intensity (a.u)

**

图4.1 未煅烧样品和不同温度下煅烧后样品的XRD 谱

28

图4.1(a) ~(c)分别为BiOBr0.25I0.75、BiOBr0.5I0.5 与BiOBr0.75I0.25 煅烧前后的

XRD谱图。由于复合物中卤素组成的差异，热处理后XRD衍射峰的变化规律也不尽相同。从图4.1（a）中可以看出，由于BiOBr0.25I0.75碘含量较多，故固溶体的衍射峰与BiOI相似。经热处理后样品的衍射峰略微向左发生了偏移，且在350℃、

400℃煅烧后，在2θ=28.12o、31.17o、33.14o、33.51o处出现了新的衍射峰，对应于斜方晶系Bi5O7I的（312）、（004）、（204）、（020）的晶面特征衍射峰(JCPDS No.00-040-0548)。该物质衍射峰随着温度的升高而逐渐增强，从中表明Bi5O7I的结晶度逐渐提高且能够稳定存在。XRD峰的变化说明了BiOBr0.25I0.75复合样品的热稳定性较差，在350℃开始出现相转变，随着煅烧温度的升高，复合物中碘元素逐步释放而转变为Bi5O7I。

而BiOBr0.75I0.25 的主要组分为BiOBr，所以从图4.1(c)中可以看出，

BiOBr0.75I0.25固溶体的峰形与BiOBr相似，峰发生一定程度的宽化。热处理后样品的衍射峰发生了略微的偏移，在400℃后开始发生相转变，谱图中在2θ=29.08o、

31.01o两处出现了Bi5O7I的衍射峰。随着煅烧温度的升高，衍射峰的强度逐渐增加，表明Bi5O7I的结晶度逐渐增强且能够稳定存在。

图4.1（b）为BiOBr0.5I0.5煅烧前后的XRD谱图。从图中可以看出，从室温至

450℃，衍射峰没有发生明显变化，说明BiOBr0.5I0.5可以固溶体形式稳定存在。只是相较于煅烧前，样品经过热处理后衍射峰峰形变得尖锐，表明煅烧有利于提高样品的结晶度；当温度升至450℃后开始发生相转变，在2θ=29.07o、30.99o两处出现了Bi5O7I 的衍射峰，分别对应于（312）、（004）的晶面。但是高温煅烧后复合物中的I并未完全失去，在2θ=31.82o、29.74o两处分别检测到了BiOBr与BiOI的衍射峰，从中证实了两者依然同时存在于复合样品中，这可能是由于固溶体的形成提高了复合物热稳定性。

随着复合物中Br含量的增加，更多的Br进入到BiOI的晶格中，替代了原来I原子所在的位置，这可能就在一定程度上提高了复合材料的热稳定性。因而正如图中所示，相对于BiOBr0.25I0.75, BiOBr0.5I0.5与BiOBr0.75I0.25在较高温度后才开始出现相转变。

为了比较各样品的平均晶粒大小*D*，我们根据各样品最强特征衍射峰晶面的数据按照Scherrer公式：*D*=0.89λ/（βcosθ）得到复合样品BiOBr0.25I0.75、BiOBr0.5I0.5、

BiOBr0.75I0.25煅烧前后的平均晶粒尺寸，计算结果如表4.1所示。从表4.1中可以看出，样品煅烧前后均为纳米级光催化颗粒，其中未煅烧的复合样品平均晶粒尺寸大小分别为11.92 nm、18.80 nm和17.03 nm。经过不同温度热处理后光催化剂的平均晶粒尺寸大小均发生了变化，煅烧使得样品的平均晶粒尺寸变大，而且随着温度的升高基本上呈现逐渐增大趋势，这表明高温煅烧处理引起了纳米粒子的

29

烧结长大。

4.1 各样品的平均晶粒尺寸

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品 | *D*(nm) | 样品 | *D*(nm) | 样品 | *D*(nm) |
| BiOBr0.25I0.75  （未煅烧） | 11.92 | BiOBr0.5I0.5  （未煅烧） | 18.80 | BiOBr0.75I0.25  （未煅烧） | 17.03 |
| BiOBr0.25I0.75 (350℃) | 42.18 | BiOBr0.5I0.5  （350℃） | 24.46 | BiOBr0.75I0.25 (350℃) | 25.88 |
| BiOBr0.25I0.75 (400℃) | 46.02 | BiOBr0.5I0.5  （400℃） | 30.14 | BiOBr0.75I0.25 (400℃) | 28.48 |
| BiOBr0.25I0.75 (450℃) | 48.50 | BiOBr0.5I0.5  （450℃） | 43.23 | BiOBr0.75I0.25 (450℃) | 35.98 |
| BiOBr0.25I0.75 (500℃) | 52.94 | BiOBr0.5I0.5  （500℃） | 42.77 | BiOBr0.75I0.25 (500℃) | 41.06 |

### 4.3.2 样品形貌分析(SEM)

通过扫描电镜(SEM)观察热处理对催化剂整体形貌的影响。图4.2依次为BiOBr0.25I0.75、BiOBr0.5I0.5、BiOBr0.75I0.25煅烧前和经500℃煅烧后的SEM图片。从图4.2(a)、（c）、（e）可以看出，未煅烧的复合物整体呈现花状微球形貌，且微球大小不一。进一步观察发现，微球是由许多大小、形状相同，分散均匀、排列有序，厚度约为20 nm的片状颗粒所组成。根据文献[60]，在水热反应过程中，由于溶剂EG对纳米颗粒具有组装能力，初始的纳米粒子生长为纳米片，随后通过溶解再结晶过程，纳米片再组装形成了花状微球。从图4.2(b)、（d）、（f）中可看出样品经过500℃煅烧后形貌的变化情况。其中，BiOBr0.25I0.75在经过500℃煅烧后

（如图b），整体形貌已发生改变，微球结构基本消失，样品颗粒团聚更加严重、相互聚集，分散性下降。这可能是由于BiOBr0.25I0.75热稳定性较差，样品经过高温煅烧后，颗粒之间发生了烧结，粒子逐渐团聚紧密。BiOBr0.75I0.25在500℃煅烧后（如图f），复合物整体结构发生了较大程度的改变，微球发生分解，最终由大量无规则、厚度约为25 nm的片状颗粒所组成。而BiOBr0.5I0.5在500℃煅烧后

（如图d），纳米片团聚、堆叠成块，但大体仍能维持球形形貌，结合XRD结果可以说明BiOBr0.5I0.5热稳定性相对较好，500℃热处理没有对催化剂的整体形貌、组成造成太大的影响。

30



图4.2 复合样品煅烧前后的SEM图片: (a) (c) (e)未煅烧; (b) (d) (f) 500℃煅烧.

测定未煅烧复合物和500℃煅烧后样品的比表面积，结果如表4.2所示。由表中数据可知三者经过煅烧后比表面积迅速减小。而根据SEM分析结果也可确定，煅烧对于催化剂的整体形貌造成了一定程度上的改变，晶粒尺寸变化亦说明高温煅烧后样品颗粒之间发生烧结团聚，由此导致了样品比表面积的急剧减小。

表4.2 样品的BET比表面积

| 样品 | SBET(m2/g) | 样品 | SBET(m2/g) | 样品 | SBET(m2/g) |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| BiOBr0.25I0.75  （未煅烧） | 66.97 | BiOBr0.5I0.5  （未煅烧） | 32.20 | BiOBr0.75I0.25  （未煅烧） | 24.58 |

31

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  | BiOBr0.25I0.75 (350℃) | 16.25 | BiOBr0.5I0.5  （350℃） | 10.85 | BiOBr0.75I0.25 (350℃) | 7.54 |  |
|  | BiOBr0.25I0.75 (400℃) | 11.23 | BiOBr0.5I0.5  （400℃） | 6.47 | BiOBr0.75I0.25 (400℃) | 6.54 |  |
|  | BiOBr0.25I0.75 (450℃) | 6.65 | BiOBr0.5I0.5  （450℃） | 2.89 | BiOBr0.75I0.25 (450℃) | 2.93 |  |
|  | BiOBr0.25I0.75 (500℃) | 3.05 | BiOBr0.5I0.5  （500℃） | 1.24 | BiOBr0.75I0.25 (500℃) | 0.84 |  |

### 4.3.3 热重分析(TG-DTG)

(a) 100

95

90

TG/%

85

80

75

-4

-3



DTG/(ug/min)

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| TG |  | DTG |

-2

-1

0

100 200 300 400 500 600 700 800

T/℃

(b)

100



DTG

TG

-1.2

95 -1.0

-0.8

DTG/(ug/min)

90

TG/%

-0.6

85 -0.4

80 -0.2

0.0

75

100 200 300 400 500 600 700 800

T*/*℃

32

(c)

100

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| TG |  | DTG |  |

95

90

TG/%

85

-1.0



-0.8

-0.6

DTG/(ug/min)

-0.4

-0.2

0.0

80

100 200 300 400 500 600 700 800

T/℃

图4.3 BiOBr、BiOI和BiOBr0.25I0.75样品的TG-DTG曲线图: (a) BiOBr; (b) BiOI; (c)

BiOBr0.25I0.75.

为了研究BiOBr、BiOI与BiOBr0.25I0.75的热稳定性，在空气氛围下对三者进行热重分析，结果如图4.3(a) ~（c）的TG-DTG图。从图中可以看出，所有样品均在230℃至350℃出现了少量失重，这一温度范围内的失重主要来自于样品表面水分的蒸发。BiOBr在520℃时开始失重，而BiOI在320℃开始失重。相对于BiOBr与BiOI, BiOBr0.25I0.75的失重温度为360℃，说明BiOBr0.25I0.75的稳定性介于BiOBr与BiOI两者之间。BiOBr0.25I0.75在350℃后开始出现大范围的失重，这与XRD结果基本一致，BiOBr0.25I0.75在360℃煅烧后开始发生相转变，复合样品中的碘组分在不同温度释放，样品而最终转变为Bi5O7I。如图4.3（c）所示，在不同阶段里BiOBr0.25I0.75呈现出不同的失重量，最后BiOBr0.25I0.75主要以BiOBr为主。在空气气氛煅烧至780℃后，复合物总重量减少达到17.59%，基本接近于化学反应：24BiOBr0.25I0.75 + 4O2→4Bi5O7I + 4BiOBr + Br2 + 7I2 的理论失重

21.16%。前面的SEM分析结果表明，BiOBr0.25I0.75的分解造成样品的整体形貌发生了较大程度的破坏。

### 4.3.4 紫外-可见漫反射光谱分析(UV-Vis DRS)

应用UV-Vis DRS可以研究光催化剂样品的光吸收性能，而且还能反映出催化剂的带隙能变化。图4.4为复合样品BiOBr0.25I0.75、BiOBr0.5I0.5、BiOBr0.75I0.25和单纯BiOBr煅烧前后的UV-Vis谱图，从中求出各样品的带隙能*Eg*，结果如表

## 4.3 所示。由图可见，所有样品在200~350 nm的紫外光区域均有较强的吸收。经过煅烧后复合光催化剂的吸收边都向短波方向移动，其中BiOBr0.25I0.75样品煅烧

33

前后蓝移幅度较大，但不同温度对于样品的光吸收性能影响不大。另外，从表中

*Eg*数据可以看出，复合物BiOBr0.25I0.75经煅烧后带隙能的变化与BiOBr相当接近，这也间接证实了XRD的分析结果，说明了煅烧使得复合材料中的碘组分逐渐失去，最终复合物主要以溴所构成的物相为主。



BiOBr(未煅烧) BiOBr (350℃) BiOBr (400℃) BiOBr (450℃) BiOBr (500℃)

(a)

1.2

1.0

0.8

Absorbance

0.6

0.4

0.2

0.0

200 250 300 350 400 450 500 550 600 650 700

Wavelength/nm



BiOBr0.25I0.75 (未煅烧) BiOBr0.25I0.75 (350℃) BiOBr0.25I0.75 (400℃) BiOBr0.25I0.75 (450℃) BiOBr0.25I0.75 (500℃)

(b)

1.2

1.0

0.8

Absorbance

0.6

0.4

0.2

0.0

200 250 300 350 400 450 500 550 600 650 700

Wavelength/nm

34



BiOBr0.5I0.5 (未煅烧) BiOBr0.5I0.5 *(*350℃*)* BiOBr0.5I0.5 *(*400℃*)* BiOBr0.5I0.5 *(*450℃*)* BiOBr0.5I0.5 *(*500℃*)*

(c)

1.2

1.0

0.8

Absorbance

0.6

0.4

0.2

0.0

200 250 300 350 400 450 500 550 600 650 700

Wavelength/nm



BiOBr0.75I0.25 (未煅烧) BiOBr0.75I0.25 *(*350℃*)* BiOBr0.75I0.25 *(*400℃*)* BiOBr0.75I0.25 *(*450℃*)* BiOBr0.75I0.25 *(*500℃*)*

(d) 1.2

1.0

0.8

Absorbance

0.6

0.4

0.2

0.0

200 250 300 350 400 450 500 550 600 650 700

Wavelength/nm

图4.4 未煅烧和不同温度煅烧后BiOBr、BiOBr0.25I0.75、BiOBr0.5I0.5与BiOBr0.75I0.25的紫

外可见漫反射吸收光谱

表 4.3 各样品的带隙能(*Eg*)

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Calcined  *Eg*/eV Sample | 未煅烧 | 350℃ | 400℃ | 450℃ | 500℃ |
| BiOBr | 2.61 | 2.74 | 2.70 | 2.71 | 2.68 |
| BiOBr0.25I0.75 | 2.14 | 2.49 | 2.61 | 2.64 | 2.68 |
| BiOBr0.5I0.5 | 2.38 | 2.50 | 2.54 | 2.64 | 2.65 |
| BiOBr0.75I0.25 | 2.40 | 2.56 | 2.63 | 2.68 | 2.71 |

35

### 4.3.5 傅里叶红外光谱分析(FT-IR)

Intensity (a.u)

500℃

450℃

400℃

350℃

未煅烧

4000 3500 3000 2500 2000 1500 1000 500

Wavenumber/cm-1

图4.5 未煅烧BiOBr0.25I0.75及不同温度煅烧后BiOBr0.25I0.75样品的FT-IR谱图

利用红外光谱FT-IR分析光催化剂样品表面性能。图4.5为BiOBr0.25I0.75煅烧前后的红外谱图。从图中可以看出，所有样品在3440 cm-1附近均出现了一个宽的吸收峰，对应于表面羟基的特征伸缩振动峰；在1640 cm-1为游离水的H-O-H弯曲振动峰；在500 cm-1附近为Bi-O键的红外特征吸收峰。由图可见，热处理后这三种主要吸收峰都发生了一定程度的变化，其中表面羟基峰与游离水吸收峰在煅烧后，峰的强度逐步减弱甚至消失。据相关文献[107, 108]所述，在光催化反应中，光催化剂表面羟基的数量直接影响着光催化反应活性，这是由于其可直接或间接提升捕获空穴或电子能力而生成更多的羟基自由基・OH。这说明了样品经过高温煅烧后发生脱羟基反应或是可能粒子发生烧结，而使得表面羟基数量减少，由此也就导致了光催化活性的降低。但是Bi-O键在煅烧后吸收峰逐渐增强，这可能是由于I的稳定性很差，复合催化剂BiOBr0.25I0.75经过煅烧后发生相变，其中的I逐步失去，最后催化剂的组成主要以纯BiOBr为主，形成了更多的Bi-O键。另外，原样品在1380 cm-1与1080 cm-1附近出现了较强吸收峰，而单纯的

BiOBr和BiOI在此处均无吸收峰，这两处的峰可能是BiOBr0.25I0.75样品形成了Br-O-I键而产生的峰，经过煅烧后由于I组分的失去，使得该键遭到破坏而造成了峰强度逐渐减弱甚至消失。

36

### 4.3.6 光催化性能测试

(a) 1.0 0.8

(b)

BiOI

BiOBr0.25I0.75 BiOBr0.5I0.5

BiOBr0.75I0.25

BiOBr

100

BiOBr0.25I0.75 BiOBr0.5I0.5

BiOI

BiOBr0.75I0.25

BiOBr

80

0.6

C/C0

0.4

0.2

0.0

60

Degradation rate(%)

40

20

0

0 20 40 60 80 100

t/min

Sample

C/C0

C/C0

未煅烧350℃

400℃

450℃

500℃

(c) 1.0

0.8

0.6

0.4

0.2

0.0

0 20 40 60 80 100

t/min

未煅烧

350℃

400℃

450℃

500℃

(d)

1.0

0.8

0.6

0.4

0.2

0.0

0 20 40 60 80 100

t/min

37

未煅烧

350℃

400℃

450℃

500℃

(e)

1.0

0.8

C/C0

0.6

0.4

0.2

0 20 40 60 80 100

t/min

图4.6 不同样品降解酸性橙Ⅱ的活性比较

(a) BiOClxI1-x (x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1)样品染料浓度随光照时间变化曲线；(b)光照100 min

后的降解率；（c）BiOCl0.25I0.75煅烧前后的光催化活性比较；（d）BiOCl0.5I0.5煅烧前后的光催化活性比较；（e）BiOCl0.75I0.25煅烧前后的光催化活性比较

以酸性橙Ⅱ为模拟染料废水，在光催化反应仪中测试样品的光催化活性。图

4.6(a)、(b)为BiOBrxI1-x (x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1)系列降解曲线和光照100 min后的降解率图。由该图可见，复合光催化剂BiOBr0.25I0.75、BiOBr0.5I0.5的光催化活性明显高于纯BiOBr与BiOI，光照100 min后两者对染料的降解分别达到了92.3%和94.1%，而BiOBr与BiOI分别为43.2%和84.6%. 图4.6(c)、(d)、(e)分别为BiOBr0.25I0.75、BiOBr0.5I0.5与BiOBr0.75I0.25煅烧前后的降解曲线图，从图中可以看出，热处理导致三者光催化活性均下降，只是变化幅度有所差别。其中，

BiOBr0.5I0.5与BiOBr0.75I0.25活性迅速减弱，而BiOBr0.25I0.75随着温度的升高，样品的光催化活性则是逐步减弱，这主要是与复合样品中Br、I含量有关。相对于

BiOBr0.5I0.5和BiOBr0.75I0.25, BiOBr0.25I0.75中I的含量较多，经过较高温度煅烧后碘元素才完全失去，由此导致了光催化活性的逐步下降。通过前面的表征分析结果可知，煅烧使复合样品活性减弱的原因在于热处理使催化剂的组成与结构都发生了较大程度的改变，同时颗粒发生烧结长大，比表面积和分散性能下降，大大减弱了对染料分子的吸附能力。

## 4.4 本章小结

在本章中通过溶剂热法制备了BiOBrxI1-x复合微球光催化剂，并研究了微球的热稳定性和热处理对其光催化活性的影响。并借助了XRD、SEM、TG和UV-vis

DRS等表征手段考察了煅烧对样品结构、形貌、组成等因素的影响。

38

XRD、TG和SEM等研究结果表明，复合微球的热稳定性较差，其中BiOBr0.25I0.75的稳定性是介于BiOBr与BiOI之间的。复合样品在360℃以上发生相变，开始失去其中的I组分，样品发生部分分解后花状微球的整体形貌已遭到很大程度的破坏。UV-vis DRS测试结果表明样品经过煅烧后，其光吸收边减小，复合光催化剂样品对光吸收性能减弱，并计算了各样品的禁带宽度。光催化降解酸性橙Ⅱ实验结果表明，复合样品经过不同温度煅烧后，光催化活性总体均呈现了不同程度的减弱。高温煅烧所引起碘元素的流失、微球结构的破坏，比表面积的减少等因素导致了光催化活性的降低。

39

# **第五章** **BiOClxI1-x**复合光催化剂的制备、热稳定性及光催化性能研究

## 5.1 引言

因在环境净化处理和能源转化方面的应用潜力，光催化氧化技术已成为一种高效降解有毒有害污染物的方法。而高催化活性和高稳定性的半导体光催化剂在光催化过程中发挥着至关重要的作用。人们对可能影响光催化活性的因素如催化剂的结构、组成、形貌等进行了深入的研究。其中光催化剂的热稳定性与光催化性能联系紧密，如Bi2O3分别有α、β、γ和δ等多种晶型[109]，α-与δ-Bi2O3分别为低温稳定相与高温稳定相，β、γ-Bi2O3则属于热力学亚稳相。根据相关文献[112-114]所述，β-Bi2O3的可见光催化活性最好，然而在热处理过程中β-Bi2O3的亚稳态结构容易受到破坏，在煅烧后的冷却降温过程中会发生β-Bi2O3→α-Bi2O3的相转变，由此可能就造成光催化活性降低。研究发现，通过掺杂[115-117]可有效地抑制β-Bi2O3的转变，从而维持催化剂的稳定、高活性。

前两章中我们分别考察了Cl、Br与Br、I复合型光催化剂的热稳定性和光催化性能，本章中继续对Cl、I复合型光催化剂的热稳定性和光催化性能的关系进行了进一步研究。我们采用溶剂热法合成了一系列BiOClxI1-x复合微球光催化剂，并在不同温度下对催化剂进行煅烧，同时应用了XRD、SEM、TG、FT-IR、UV-Vis

DRS等技术手段对不同的样品进行了表征，考察煅烧对BiOClxI1-x复合微球的形貌、物相组成、结构及其光催化降解酸性橙Ⅱ活性的影响。

## 5.2 实验部分

### 5.2.1 催化剂的制备

将0.02 mol Bi(NO3) 3·5H2O溶解到80 mL乙二醇(EG)中，然后将总摩尔量为

0.02 mol不同摩尔比的NaCl、KI加入到上述混合液中，继续磁力搅拌约1 h后将反应液转入100 mL的高压反应釜中，160℃下保温12 h后取出自然冷却至室温，然后抽滤，分别用去离子水和无水乙醇洗涤数次，收集沉淀，在80℃下烘干，即得到BiOClxI1-x (x=0.25, 0.5, 0.75)复合光催化剂，单纯的BiOCl与BiOI也采用相同方法合成出。将合成的复合样品在马弗炉中空气氛围下进行煅烧，固定

40

保温时间120 min，程序升温速率5℃/min，煅烧温度分别为350℃、400℃、450℃、500℃。

### 5.2.2 催化剂的表征

煅烧前后的各催化剂样品通过MutliFlex 2Kw X-射线衍射仪（Cu *K*α，

λ=0.15418nm）进行物相分析，扫描范围10~90o，测试电压、电流分别为35 kV和20 mA。采用S-4800型扫描电子显微镜观察分析样品的整体形貌。BET比表面积通过ASAP2020型N2物理吸附仪测定。通过Nicolet-470型红外光谱仪对样品的表面性能进行分析。样品的光吸收性能采用UV-2550型紫外-可见分光光度计进行测试。通过TG 209 F1型热重分析仪对样品的热稳定性进行分析测试，获得TG-DTG曲线图，测试过程中采用空气流(30 mL/min)，升温速率10℃/min。

## 5.3 结果与讨论

### 5.3.1 物相分析(XRD)

图5.1为各样品的XRD谱图。从图中可以看出，对于纯BiOCl与BiOI样品，在衍射角2*θ*为11.91o、25.91o、32.62o、33.57o和9.52o、29.55o、31.74o、45.51o等处都出现了很强的衍射峰，这些峰的位置分别对应于四方晶系BiOCl(JCPDS No.01-073-2060, a=b=3.8830, c=7.3470)与BiOI(JCPDS No.00-010-0445，

a=b=3.9940Å，c=9.1490Å）的晶面特征衍射峰，空间群均为P4/nmm（129）。相对而言，未煅烧复合物的谱图中没有观察出其他物质的衍射峰，仍为四方晶系。相关研究[92, 118]证实，由于Cl-半径（1.70Å）小于I-（2.06Å），故Cl-能够进入BiOI晶格或BiOI的间隙位置，即Cl原子可取代部分I原子的位置，而从图中可以看出，相对于纯样品，BiOClxI1-x的XRD峰向右有所偏移。结合布格拉方程可以说明合成的复合物不是BiOCl与BiOI两者的混合物，形成了BiOClxI1-x固溶体。

41





 BiOCl  BiOI

* Bi5O7I

     



500℃



450℃





400℃





 



 





350℃

BiOCl0.25I0.75(未煅烧)

BiOI (未煅烧)

BiOCl (未煅烧)

(a)

**(312)**

**(204)**

**(004)**

10 20 30 40 50 60 70 80 90

Intensity (a.u)

**

(b)



* Bi5O7I



500℃



450℃

400℃

350℃

BiOCl0.5I0.5(未煅烧)

BiOI(未煅烧)

BiOCl(未煅烧)

**(113)**

10 20 30 40 50 60 70 80 90

Intensity (a.u)

**

(c)





* Bi5O7I

 

 

500℃

450℃

400℃

350℃

BiOCl0.75I0.25(未煅烧)

BiOI(未煅烧)

BiOCl(未煅烧)

**(113)**

**(204)**

10 20 30 4050 60 70 80 90

Intensity (a.u)

** 

图5.1 未煅烧样品和不同温度下煅烧后样品的XRD 谱

图5.1（a）为复合样品BiOCl0.25I0.75煅烧前后XRD谱图。谱图中的复合样品没有观察到其他物质的特征衍射峰，同样为四方晶系。可能是由于复合物中I占主要成分，而Cl的含量较低，故而固溶体的XRD峰与BiOI相似。BiOCl0.25I0.75

42

经过煅烧后，相应位置的衍射峰略微向左偏移，且不同温度处理后，峰呈现不同程度的变化。从室温至350℃，衍射峰峰形没有发生太大的改变；而热处理至

400℃、450℃、500℃后，在衍射角2θ=28.17o、31.15o、33.09o等处出现了新的衍射峰，这些峰的位置对应于斜方晶系Bi5O7I的（312）、（204）、（004）的晶面特征衍射峰（JCPDS No.00-040-0548）,且峰的强度随着温度的升高而逐渐增强，由此表明Bi5O7I 的结晶度逐渐增加且能够稳定存在。500℃热处理后，在

2θ=24.32o、33.51o处出现了BiOCl的衍射峰，这说明BiOCl0.25I0.75在煅烧后，部分的碘逐步失去而转变为Bi5O7I，随后复合样品主要以氯构成的物相BiOCl为主。

由于BiOCl的热稳定性较好，随着复合样品中Cl的比重增加，更多的Cl原子进入BiOI的晶格中，替代了原来I原子所在的位置，这可能就在一定程度上提高了固溶体的热稳定性。正如图5.1(b)、5.1（c）所示，BiOCl0.5I0.5与BiOCl0.75I0.25从室温至约400℃时，XRD谱峰与未煅烧前相比没有太大的改变，这表明此温度范围内复合样品相对稳定而没有发生相转变。当煅烧至450、500℃后才分别在2θ=29.15o和29.28o处（113）、（204）出现了的Bi5O7I的衍射峰。此时样品中占比例较少的碘组分已基本失去，复合物最终以氯为主。

### 5.3.2 样品形貌分析(SEM)

通过SEM 可观察热处理前后催化剂整体形貌的变化。图5.2 依次为

BiOCl0.25I0.75、BiOCl0.5I0.5、BiOCl0.75I0.25煅烧前和经500℃煅烧后的SEM图片。从图5.2(a)、(c)、（e）可以看出，未煅烧样品颗粒整体呈花状微球形貌，微球规格尺寸不一。进一步仔细观察后发现，微球其实是由许多大小、形状相似，分散均匀、排列有序，厚度约为15 nm的片状颗粒堆叠组装而成。这是由于在水热反应过程中，有机溶剂EG的组装能力，引导着纳米粒子生长为纳米片，随后通过溶解再结晶过程，纳米片再组装形成了花状微球[60]。而图5.2(b)、(d)、（f）可反映出

500℃煅烧对催化剂整体形貌的影响。其中，BiOCl0.25I0.75经过500℃煅烧后（如图

b），整体形貌已发生改变，微球结构基本消失，样品颗粒团聚紧密、相互聚集、分布散乱。这可能是由于BiOCl0.25I0.75热稳定性相对较差，经过高温煅烧后，颗粒坍塌发生了烧结。BiOCl0.5I0.5在500℃煅烧后（如图d），催化剂整体结构发生了较大程度的改变，球形颗粒发生分解，最终由大量无规则、厚度约为20 nm的纳米片所组成。而BiOCl0.75I0.25经过500℃煅烧后（如图f），虽然微球发生了分解，组成微球的部分纳米片已有所显现突出，但仍可大体维持球形结构。结合XRD结果可表明BiOCl0.75I0.25热稳定性相对较好，500℃热处理没有对催化剂的整体形貌、组成产生很大的影响。

43



图5.2 复合样品煅烧前后的SEM图片: (a) (c) (e)未煅烧; (b) (d) (f) 500℃煅烧.

对复合样品BiOCl0.25I0.75、BiOCl0.5I0.5、BiOCl0.75I0.25煅烧前和500℃煅烧后的比表面积进行测定，结果列于表5.1。从表中数据可以看出，复合样品经500℃煅烧后比表面积迅速减小。而结合SEM分析可知，煅烧会对催化剂整体结构造成了一定程度的破坏，催化剂经过高温煅烧后颗粒间发生烧结、团聚，由此导致了复合样品比表面积的急剧减小。

44

表5.1 样品的BET比表面积

| 样品 | SBET(m2/g) | 样品 | SBET(m2/g) | 样品 | SBET(m2/g) |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| BiOCl0.25I0.75  （未煅烧） | 78.47 | BiOCl0.5I0.5  （未煅烧） | 58.06 | BiOCl0.75I0.25  （未煅烧） | 35.76 |
| BiOCl0.25I0.75 (350℃) | 31.48 | BiOCl0.5I0.5  （350℃） | 20.18 | BiOCl0.75I0.25 (350℃) | 10.72 |
| BiOCl0.25I0.75 (400℃) | 21.40 | BiOCl0.5I0.5  （400℃） | 10.60 | BiOCl0.75I0.25 (400℃) | 6.87 |
| BiOCl0.25I0.75 (450℃) | 11.53 | BiOCl0.5I0.5  （450℃） | 5.28 | BiOCl0.75I0.25 (450℃) | 4.08 |
| BiOCl0.25I0.75 (500℃) | 7.75 | BiOCl0.5I0.5  （500℃） | 2.93 | BiOCl0.75I0.25 (500℃) | 2.92 |

### 5.3.3 热重分析(TG-DTG)



765.9℃

TG

DTG

245.8℃

(a) 100

95

-3.0

-2.5

90 -2.0

DTG/(%/min)

-1.5

TG/%

85

-1.0

80 -0.5

75

100 200 300 400 500 600 700 800 900

T/℃

0.0

45

(b) 100



477.6℃

TG

678.7℃

399.3℃

DTG

273.3℃

-1.2

95 -1.0

-0.8

DTG/(%/min)

90

TG/%

-0.6

85 -0.4

-0.2

80

0.0

100 200 300 400 500 600 700 800

T/℃

(c) 100

98

96

94

92

TG/%

90

88

86

84

-1.0



423.2℃

473.9℃

TG

DTG

607.5℃

261.7℃

-0.8

-0.6

DTG/(%/min)

-0.4

-0.2

0.0

100 200 300 400 500 600 700 800

T/℃

图5.3 BiOCl、BiOI和BiOCl0.25I0.75样品的TG-DTG曲线图: (a) BiOCl; (b) BiOI; (c)

BiOCl0.25I0.75.

在空气氛围下对样品BiOCl、BiOI和BiOCl0.25I0.75进行热重分析，以研究三者的热稳定性。图5.3(a) ~（c）为三者的TG-DTG图，由图可见，所有样品从室温至320℃左右就出现了少量的失重，这段温度内的重量损失主要来自于样品的表面水分和有机溶剂乙二醇所引入的有机碳。BiOI的失重温度为320℃，BiOCl的失重温度为630℃，相对于BiOI与BiOCl, BiOCl0.25I0.75在340℃开始失重，由于复合样品中碘占主要成分，因而BiOCl0.25I0.75的稳定性接近于BiOI而远弱于BiOCl. BiOCl0.25I0.75在350℃开始出现大范围的失重，结合XRD结果可知，复合样品发生相转变，BiOCl0.25I0.75中的碘组分在经过不同温度煅烧后以不同形式跑出而最终转化为Bi5O7I，正如图5.3（c）所示，在不同温度段内复合物呈现出不

46

同的失重台阶，随后复合物主要以BiOCl为主。热处理至650℃后，复合物实际失重达到18.96%，在误差允许的范围内(5%)，基本上接近于化学反应：24BiOCl0.25I0.75 + 4O2→4Bi5O7I + 4BiOCl + Cl2 + 7I2的理论失重21.78%。前面的

SEM、BET结果也表明，BiOCl0.25I0.75的部分分解导致了样品的整体形貌发生很大程度的破坏。

### 5.3.4 紫外-可见漫反射光谱分析(UV-Vis DRS)



BiOCl BiOCl0.25I0.75 BiOCl0.5I0.5 BiOCl0.75I0.25 BiOI

(a)

1.2

1.0

0.8

0.6

Absorbance

0.4

0.2

0.0

200 300 400 500 600 700

Wavelength/nm



BiOCl0.25I0.75 (未煅烧) BiOCl0.25I0.75 (350℃) BiOCl0.25I0.75 (400℃) BiOCl0.25I0.75 (450℃) BiOCl0.25I0.75 (500℃)

(b)

1.2

1.0

0.8

Absorbance

0.6

0.4

0.2

0.0

200 250 300 350 400 450 500 550 600 650 700

Wavelength/nm

47



BiOCl0.5I0.5 (未煅烧) BiOCl0.5I0.5 (350℃) BiOCl0.5I0.5 (400℃) BiOCl0.5I0.5 (450℃) BiOCl0.5I0.5 (500℃)

(c)

1.2

1.0

0.8

0.6

Absorbance

0.4

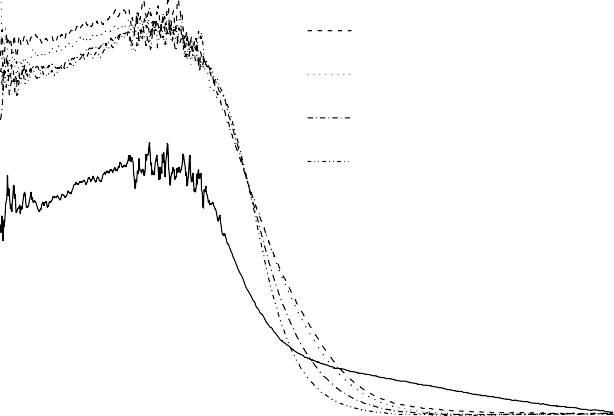
0.2

0.0

200 250 300 350 400 450 500 550 600 650 700

Wavelength/nm

(c)



BiOCl0.75I0.25 (未煅烧) BiOCl0.75I0.25 (350℃) BiOCl0.75I0.25 (400℃) BiOCl0.75I0.25 (450℃) BiOCl0.75I0.25 (500℃)

1.2

1.0

0.8

Absorbance

0.6

0.4

0.2

0.0

200 250 300 350 400 450 500 550 600 650 700

Wavelength/nm

图5.4 各样品的紫外可见漫反射吸收光谱

利用紫外可见漫反射分析煅烧对于光催化剂光吸收性能的影响，从中可以看出热处理后催化剂的带隙能和光吸收区域的变化。图5.4(a) ~（d）分别为BiOClxI1-x (x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1)系列和BiOCl0.25I0.75、BiOCl0.5I0.5与BiOCl0.75I0.25煅烧前后

的UV-Vis谱图。从图中可求出各样品的带隙能*E*g，计算结果如表2所示。由图可见，所有样品在200~340 nm的紫外光区域均有较强的吸收。BiOCl的吸收边在370 nm左右，在可见光区基本上没有吸收，BiOI的吸收边为625 nm左右，而BiOCl0.25I0.75、BiOCl0.5I0.5与BiOCl0.75I0.25对光的吸收能力介于两者之间，明显强于BiOCl而弱于BiOI。热处理对各复合样品的光吸收性能产生了不同程度的影响。其中，BiOCl0.25I0.75经过煅烧后，吸收边随着温度的升高而发生了逐步蓝

48

移，至450℃、500℃后变化不大。而BiOCl0.5I0.5与BiOCl0.75I0.25经过不同温度煅烧后，吸收边先发生红移然后向短波方向移动，只是变化不是很明显。

表5.2 不同样品的带隙能

| Calcined  Eg/eV Sample | 未煅烧 | 350℃ | 400℃ | 450℃ | 500℃ |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| BiOCl | 3.37 | — | — | — | — |
| BiOI | 1.98 | — | — | — | — |
| BiOCl0.25I0.75 | 2.22 | 2.45 | 2.50 | 2.67 | 2.78 |
| BiOCl0.5I0.5 | 2.66 | 2.56 | 2.50 | 2.58 | 2.67 |
| BiOCl0.75I0.25 | 2.71 | 2.61 | 2.61 | 2.71 | 2.77 |

### 5.3.5 傅里叶红外光谱分析(FT-IR)

500℃

450℃

400℃

350℃

未煅烧

(a)

Intensity (a.u)

4000 3500 3000 2500 2000 1500 1000 500

Wavenumber/cm-1

49

500℃

450℃

400℃

350℃

未煅烧

(b)

Intensity (a.u)

4000 3500 3000 2500 2000 1500 1000 500

Wavenumber/cm-1

500℃

450℃

400℃

350℃

未煅烧

(c)

Intensity (a.u)

4000 3500 3000 2500 2000 1500 1000 500

Wavenumber/cm-1

图5.5 BiOCl0.25I0.75、BiOCl0.5I0.5和BiOCl0.75I0.25煅烧前后的FT-IR谱图: (a) BiOCl0.25I0.75; (b) BiOCl0.5I0.5; (c) BiOCl0.75I0.25.

图5.5(a) ~（c）分别为BiOCl0.25I0.75、BiOCl0.5I0.5与BiOCl0.75I0.25煅烧前后的红外谱图。从图中可以看出，三者经过不同温度热处理后的红外特征峰变化基本一致。样品在3440 cm-1附近存在着催化剂表面羟基-OH的特征伸缩振动峰；在1600 cm-1左右为表面游离水H-O-H的弯曲振动峰；在500 cm-1附近为Bi-O键的红外特征吸收峰。观察这三种主要的吸收峰的变化可知，三类复合样品经过煅烧后，表面羟基峰和游离水吸收峰的强度逐渐减弱甚至消失。前两章论述中已指出，在光催化反应中，材料表面羟基的数量与光催化反应活性直接相关，表面羟基的增

50

加可促进更多的羟基自由基产生。峰强度减弱是由于高温热处理后催化剂发生脱羟基反应或是可能粒子烧结，而造成表面羟基数量减少，由此也就导致了光催化活性的降低。另外，原样品在1380 cm-1与850 cm-1附近均出现了较强吸收峰，而纯BiOI与BiOCl在此处均没有吸收峰，这两处的峰可能是复合样品所形成的Cl-O-I键而产生的峰，经高温煅烧后该键强度逐步减弱直至消失。这说明高温煅烧后催化剂的结构、组成都已发生了改变。

### 5.3.6 光催化性能测试

(a)

1.0

(b)

BiOI BiOCl0.25I0.75 BiOCl0.5I0.5 BiOCl0.75I0.25

BiOCl

100

BiOCl0.25I0.75 BiOCl0.5I0.5

BiOI

BiOCl0.75I0.25

BiOCl

0.8 80

0.6 60

C/C0

Degradation rate(%)

0.4

40

0.2

20

0.0

0 20 40

t/min

0

60 80 100

Sample

未煅烧350℃

400℃

450℃

500℃

(c)

1.0

0.8

0.6

0.4

C/C0

0.2

0.0

0 20 40 60 80 100

t/min

51

未煅烧

350℃

400℃

450℃

500℃

(d)

1.0

0.8

0.6

C/C0

0.4

0.2

0.0

0 20 40 60 80 100

t/min

未煅烧

350℃

400℃

450℃

500℃

(e)

1.0

0.8

C/C0

0.6

0.4

0.2

0 20 40 60 80 100

t/min

图5.6 不同样品降解酸性橙Ⅱ的活性比较

（a）BiOClxI1-x (x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1)样品染料浓度随光照时间变化曲线；(b)光照100 min

后的降解率；（c）BiOCl0.25I0.75煅烧前后的光催化活性比较；（d）BiOCl0.5I0.5煅烧前后的光催化活性比较；（e）BiOCl0.75I0.25煅烧前后的光催化活性比较

在光催化反应仪中，以光催化降解酸性橙Ⅱ溶液为探针反应，考察热处理对于复合组分光催化性能的影响。图5.6（a）、（b）分别为BiOClxI1-x (x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1)系列染料浓度随时间的变化和光照100 min后的降解率图，从图中可以看出，复合物BiOCl0.25I0.75与BiOCl0.5I0.5的光催化活性显然要高于纯BiOCl与BiOI。光照100 min后BiOCl0.25I0.75与BiOCl0.5I0.5对酸性橙Ⅱ的降解率分别达到了95.1%与94.9%，而BiOCl与BiOI则分别为40.9%和86.4%。图5.6(c)、（d）、（e）分别为

BiOCl0.25I0.75、BiOCl0.5I0.5和BiOCl0.75I0.25煅烧前后的染料降解曲线图。从图中可以看出，三者经过煅烧后光催化活性均呈现不同程度的下降趋势。其中，

52

BiOCl0.5I0.5和BiOCl0.75I0.25经过煅烧后光催化活性迅速减弱但不同温度下的活性变化不大。而BiOCl0.25I0.75在经不同温度处理后光催化活性则逐步减弱，这可能与复合物中Br、I组分的组成含量有关。相对于另外两种复合材料，BiOCl0.25I0.75中碘的含量较多，经不同温度阶段处理后其中的碘逐步失去，由此导致了活性的逐步下降。另外，从图中也可以看出，热处理达到某一温度后，催化剂的活性却相对有所增强。这是由于复合催化剂经过煅烧后主要以BiOCl为主，而先前关于纯BiOCl热稳定性的研究结果已证实[105]，适宜温度热处理有利于提高BiOCl的光催化活性。结合先前的表征分析结果可知，热处理使得复合物的组成与结构发生改变，颗粒烧结团聚、比表面积迅速减小等降低了样品的分散、染料的吸附和光的吸收能力，从而导致了光催化活性的减弱。

## 5.4 本章小结

在本章中我们通过溶剂热法合成了BiOClxI1-x复合微球光催化剂，并在不同温度下进行煅烧处理，考察了微球的热稳定性和不同温度煅烧对样品的光催化活性的影响。同时采用XRD、SEM、TG和UV-vis DRS等表征手段分析了煅烧前后样品结构、形貌、组成等因素的变化。

XRD、TG 和SEM 等研究结果表明，复合微球的热稳定性较差，其中

BiOCl0.25I0.75的热稳定性是强于BiOI但远弱于BiOCl。复合样品煅烧至360℃以上开始发生相变，逐渐失去其中的I组分，样品发生部分分解后其整体形貌已遭到较大程度的破坏。UV-vis DRS测试结果表明热处理将会导致其光吸收边减小，复合光催化剂样品对光吸收性能减弱，并计算了各样品的禁带宽度。光催化降解酸性橙Ⅱ实验结果表明，复合样品经过不同温度煅烧后，光催化活性总体上均呈现不同程度的减弱。高温煅烧后样品的组成、结构都发生了改变，降低了催化剂对染料的吸附甚至是光的吸收能力，由此导致了光催化活性的减弱。

53

# 第六章 结论与展望

## 6.1 结论

本论文中制备了铋氧卤复合型光催化剂，然后在空气氛围中不同温度下进行煅烧。在纯BiOX热稳定性研究基础上，研究热处理对BiOXxY1-x晶型、物相组成、形貌、光吸收性能及其光催化活性等的影响。得到的主要研究结果如下：

1、采用共沉淀法合成了BiOCl0.5Br0.5固溶体微球光催化剂，热处理会对催化剂的组成，结构与性能等造成影响。研究主要结果如下：（a）BiOCl0.5Br0.5的稳定性是介于BiOCl与BiOBr两者之间，固溶体在575℃以上开始逐步失去其中

Br组分而发生相转变生成Bi24O31Br10新相，而其中的氯则相对稳定；（b）从室温煅烧至450℃，BiOCl0.5Br0.5结晶度逐渐增强，且未发生分解，同时催化剂能够保持整体微球形貌；（c）适宜温度煅烧有利于催化剂结晶度和自由基数量增加进而提升光催化活性，当热处理至450℃时光催化活性最高。继续升温后，由于

BiOCl0.5Br0.5组成遭到破坏，热处理使得比表面积和表面羟基数目减少，直接影响了反应底物的吸附和光的吸收能力，由此导致了光催化活性的降低。

2、采用溶剂热法合成了BiOBrxI1-x (x=0.25, 0.5, 0.75)系列花状微球复合光催化剂，热处理对微球的热稳定性及光催化性能等影响的研究结果如下：（a）

BiOBr0.25I0.75的热稳定性弱于BiOBr而高于BiOI，其热处理至350℃时就开始发生相变，随着温度的升高，复合物中的I组分逐步丧失而转变为Bi5O7I。随着复合物中的Br含量增加，更多的Br进入到BiOI的晶格中，可能在一定程度上提高了复合材料热稳定性，促使BiOBr0.5I0.5和BiOBr0.75I0.25相较于BiOBr0.25I0.75在更高热处理温度后才发生分解出现Bi5O7I 新相，三者稳定性强弱顺序为

BiOBr0.25I0.75＜BiOBr0.75I0.25＜BiOBr0.5I0.5；（b）热处理至500℃后复合组分微球形貌遭到了不同程度的破坏。其中BiOBr0.25I0.75经高温煅烧后颗粒间烧结、团聚严重，而BiOBr0.75I0.25分解为大量无规则的纳米片，BiOBr0.5I0.5煅烧后片状颗粒团聚、堆叠成块，整体仍能维持球形形貌；（c）高温煅烧所引起的比表面积减小、催化剂表面性能改变及BiOBrxI1-x光吸收性能减弱等因素导致了光催化降解染料活性均呈现不同程度的降低。

3、同样采用了溶剂热法合成了BiOClxI1-x复合微球半导体光催化剂，热处理对催化剂稳定性和光催化性能等影响的研究结果如下：（a）BiOCl0.25I0.75 在煅烧至400℃时开始发生相转变，复合物逐渐释放出其中的I组分而转变为Bi5O7I，最终复合样品以氯构成的物相为主。BiOCl在BiOX中热稳定性最好，随着复合

54

物中Cl比重增大，可能就提高了BiOCl0.5I0.5与BiOCl0.75I0.25的稳定性，导致两者在较高温度后才受热发生分解；（b）BiOClxI1-x经500℃高温煅烧后，微球均发生了坍塌、破坏，仅BiOCl0.75I0.25受到的影响较小。且热处理不仅降低了对光的吸收能力，而且造成了比表面积和催化剂表面羟基数目减少，最终导致复合样品光催化活性都呈现不同程度地减弱。

## 6.2 不足与展望

本论文中通过适宜方法合成了具有微球结构的铋氧卤复合半导体光催化剂，并考察了其热稳定性、光吸收性能及其光催化性能，研究了复合半导体的受热相变规律，取得了一定研究成果。这对深入了解铋氧卤材料的性能和用途具有借鉴意义。

但是，受限于实验条件，在受热分解过程中复合物中两种卤素含量变化和每段温度下催化剂的物相组成没有通过相应技术手段进行表征确认。而且文中催化剂的热处理仅在空气氛围下进行，缺少系统地考察煅烧环境、煅烧时间等因素对复合催化剂热稳定性和光催化性能的影响。

55

参 考 文 献

[1] Rehorek A, Touber M, Gubitz G. Application of power ultrasound for azo dye degradation [J].

*Ultrasonics Sonochemistry*, 2004, 11(3/4): 177-182.

[2] Chen Y H, Chiu C Y, Chang C Y, et al. Modeling ozonation process with pollutant in a rotating packed bed [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2005, 44: 21-29.

[3]陆朝阳， 沈莉莉， 张全兴. 吸附法处理染料废水的工艺及其机理研究进展[J]. 工业水处

理, 2004, 24(3): 12-16.

[4] Ye P, Lemley A T. Adsorption effect on the degradation of carbaryl, mecoprop, and paraquat by anodic fenton treatment in a SWy-2 montmorillonite clay slurry [J]. *Journal Agricultural and Food Chemistry*, 2008, 56(21): 10200-10207.

[5] Ren J Y, Egolfopoulos F N, Tsotsis T T. Reactive membrane separations for power-generation applications: pollutant emission aspects [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2001, 40: 5155-5161.

[[6]龚剑丽，](http://www.cqvip.com/main/search.aspx?w=%e9%be%9a%e5%89%91%e4%b8%bd) [孙贤波，](http://www.cqvip.com/main/search.aspx?w=%e5%ad%99%e8%b4%a4%e6%b3%a2) [刘勇弟，](http://www.cqvip.com/main/search.aspx?w=%e5%88%98%e5%8b%87%e5%bc%9f) 等. 焦化废水二级生化出水中有机污染物的氧化特性[J]. 环境

化学, 2008, 27(2): 193-196.

[7] Fujishima A, Honda K. Electrochemical Photolysis of water at a semiconductor electrode [J].

*Nature*, 1972, 238: 37-38.

[8] Oh W C, Chen M L, Cho K Y, et al. Synthesis of Graphene-CdSe composite by a simple hydrothermal method and its photocatalytic degradation of organic dyes [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2011, 32(10): 1577-1583.

[9]佟拉嘎， 欧阳萍， 马小丽， 等. 微/纳米ZnO绒球的制备及光催化降解有机染料[J]. 功能

材料, 2015, 46(6): 06020-06025.

[10]王丹. 钨酸铋降解有机染料机理研究[D]. 西安： 陕西科技大学, 2012。

[11]余长林，杨凯，舒庆，等. WO3/ZnO复合光催化剂的制备及其光催化性能[J]. 催化学报, 2011, 32(4): 555-565.

[12]李家德， 方稳， 余长林， 等. 银基半导体光催化剂研究进展[J]. 化工进展, 2015, 34(1):

113-118.

[13] Zhang G H, Guan W S, Shen H, et al. Organic additives-free hydrothermal synthesis and visible-light-driven photodegradation of tetracycline of WO3 nanosheets [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2014, 53: 5443-5450.

[14]张晓薇， 曹丽云， 黄剑锋， 等. 棒状ZnWO4纳米晶的合成及其光催化性能[J]. 无机材料

学报, 2012, 27(11): 1159-1163.

[15] Shen J J, Liu C, Zhu Y D, et al. Photocatalytic properties of mesoporous TiO2 prepared by hydrothermal method [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2009, 25(5): 1013-1018.

[16]史振彦， 田鹏， 康艳红， 等. 溶胶凝胶法制备纳米TiO2凝胶的机理研究[J]. 沈阳师范大

学报（自然科学版）, 2010, 28(3): 412-415.

[17] Mehmet L Y, Eren T J, Atar N C. A novel efficient photocatalyst based on TiO2 nanoparticles involved boron enrichment waste for photocatalytic degradation of atrazine [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 250: 288-294.

[18] Chan Donald K L, Cheung P L, Jimmy C. Yu. A visible-light-driven composite photocatalyst

56

Of TiO2 nanotube arrays and graphene quantum dots [J]. *Beilstein Jourbal of Nanotechnol*, 2014, 5: 689-695.

[19]吴玉程， 刘晓璐， 叶敏， 等. 碳纳米管负载纳米TiO2 复合材料的制备及其性能[J]. 物理

化学学报, 2008, 24(1): 97-102.

[20] 李跃军， 曹铁平， 王长华， 等. SnO2/TiO2 复合纳米纤维的制备及光催化性能[J]. 高等学校化学学报, 2011, 32: 822-827.

[21] 章福祥， 张秀， 陈继新， 等. Ag/TiO2 复合纳米催化剂的制备和表征及其光催化活性[J]. 催化学报, 2003, 24(11): 877-880.

[22] Lee H B R, Bent S F. Microstructure-Dependent nucleation in atomic layer deposition of Pt on TiO2 [J]. *Chemistry of Materials*, 2012, 24: 279-286.

[23] 姜洪泉， 王鹏， 线恒泽. 低量 Yb3+掺杂的 TiO2 复合纳米粉体的制备及光催化活性[J]. 化

学学报, 2006, 64(2): 145-150.

[24] Zhou W Q, Yu C L, Fan Q Z, et al. Ultrasonic fabrication of N-doped TiO2 nanocrystals with mesoporous structure and enhanced visible light photocatalytic activity [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2013, 34: 1250-1255.

[25] Li H X, Zhang X Y, Huo Y N, et al. Supercritical preparation of a highly active S-doped TiO2 photocatalyst for methylene blue mineralization [J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, 41(12): 4410-4414.

[26] Huang W L, Zhu Q S. Electronic structures of relaxed BiOX(X=F, Cl, Br, I) photocatalysts [J]. *Computational Materials Science*, 2008, 43(4): 1101-1108.

[27] Zhang K L, Liu C M, Huang F Q, et al. Study of the electronic structure and photocatalytic activity of the BiOCl photocatalyst [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, 68(3-4): 125-129.

[28] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis [J]. *Chemical reviews*, 1995, 95: 69-96.

[29]吴玉琪， 靳治良， 李越湘， 等. 半导体光催化剂制氢研究新进展[J]. 分子催化, 2010，

24(2): 171-194.

[30]姚忠平，李春香，吴晌江，等. Ag负载ZnS光催化剂的制备与光催化制氢[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2011, 43(12): 100-103.

[31]陶亚茹. 铋系半导体光催化剂的制备及其对有机污染物的降解研究[D]. 上海：东华大学, 2015。

[32]朱遂一, 徐东方，方帅，等. 太阳光响应型Ag2S/Ag3PO4 复合材料的制备及催化降解水杨酸[J]. 高等学校化学学报, 2014, 35: 1286-1292.

[33] Zhang X, Zhang L Z, Xie T F, et al. Low-temperature synthesis and high visible-light-induced photocatalytic activity of BiOI/TiO2 heterostructures [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113: 7371-7378.

[34] Lv Y, Fu Z P, Yang B F, et al. Preparation N-F-codoped TiO2 nanorod array by liquid phase deposition as visible light photocatalyst [J]. *Materials Research Bulletin*, 2011, 46: 361-365.

[35] Lin X X, Fu D G. Facile one-pot hydrothermal synthesis of B/N-codoped TiO2 hollow spheres with enhanced visible-light photocatalytic activity and photoelectrochemical property [J]. *Solid State Science*, 2014, 34: 73-77.

[36] Zhu M S, Chen P L, Ma W H, et al. Template-Free synthesis of cube-like Ag/AgCl nanostructures via a direct-Precipitation protocol: highly efficient sunlight-driven plasmonic

57

Photocatalysts [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4: 6386-6392.

[37]李军奇，郭占云，王德方，等. 立方体形Ag3PO4 可见光光催化剂的制备及其性能研[J]. 陕西科技大学学报, 2013, 31(4)：24-29.

[38] Hu H Y, Jiao Z B, Yu H C, et al. Facile synthesis of tetrahedral Ag3PO4 submicro-crystals with enhanced photocatalytic properties [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1: 2387-2390.

[39]白雪， 李永利. 银系光催化材料的新进展[J]. 硅酸盐通报, 2012, 31(1): 84-87.

[40] Liu L, Liu J C, Sun D D. Graphene oxide enwrapped Ag3PO4 composite: towards a highly efficient and stable visible-light-induced photocatalyst for water purificationw [J]. C*atalysis Science & Technology*, 2012, 2: 2525-2532.

[41]魏龙福， 余长林. 石墨烯/半导体复合光催化剂的研究进展[J]. 有色金属科学与工程，

2013, 4(3): 34-39.

[42]宗恺，汪浩，刘晶冰，等. 石墨烯在光催化反应中应用的研究进展[J]. 化学进展, 2012, 31(12): 2736-2742.

[43]钱方兵， 王丽， 沈建宇， 等. 纳米钙钛矿型ABOx(A=La、Y; B=Mn、Co、Ni)的制备、表

征及其对NO+CO的催化活性[J]. 稀土, 2014, 35(3): 87-93.

[44]徐招弟. 多元金属硫化物催化剂的控制合成及可见光制氢活性研究[D]. 南昌：南昌大学, 2011。

[45]刘楠，姜妍彦，刁云超，等. 尖晶石型Cu0.6Ni0.4Al2O4粉体的制备及其可见光性能[J]. 大连工业大学学报, 2012, 31(4): 275-278.

[46]赫荣安，曹少文，周鹏，等. 可见光铋系光催化剂的研究进展[J]. 催化学报, 2014, 35: 989-1007.

[47] Ye L Q, Su Y R, Jin X L, et al. Recent advances in BiOX(X = Cl, Br and I) photocatalysts: synthesis, modification, facet effects and mechanisms [J]. *Environmental Science: Nano*, 2014, 1: 90-112.

[48] Li Z Q, Chen X T, Xue Z L. Bi2MoO6 microstructures: controllable synthesis, growth mechanism, and visible-light-driven photocatalytic activities [J]. *CrystEngComm*, 2013, 15: 498-508.

[49] Liu Z S, Wu B T, Zhao Y L, et al. Solvothermal synthesis and photocatalytic activity of Al-doped BiOBr microspheres [J]. *Ceramics International*, 2014, 40: 5597-5603.

[50] Zhang J, Xia J X, Yin S, et al. Improvement of visible light photocatalytic activity over flower-like BiOCl/BiOBr microspheres synthesized by reactable ionic liquids [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013, 420: 89-95.

[51] Briand G G, Burford N. Bismuth compounds and preparations with biological or medicinal relevance [J]. *Chemistry Review*, 1999, 99(9): 2601-2658.

[52] Kijima N, Matano K, Saito M, et al. Oxidative catalytic cracking of n-butane to lower alkenes

Over layered BiOCl catalyst [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2001, 206(2): 237-244.

[53] Peng H L, Chan C K, Meister S, et al. Shape evolution of layer-structured bismuth oxychloride nanostructures via low-temperature chemical vapor transport [J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 21(2): 247-252.

[54]李静， 夏志国， 王乐， 等. 不同制备方法对BiOCl材料的形貌、结构与光催化性能的影响

研究[J]. 中国稀土学报, 2011, 29(6): 687-693.

[55]程小芳， 冯红武， 王艳琴. 纳米片状BiOCl光催化剂的制备及其催化性能研究[J]. 江苏

58

科技大学学报（自然科学版）, 2012, 26(6): 624-627.

[56] Shi Z Q, Wang Y, Fan C M, et al. Preparation and photocatalytic activity of BiOCl catalyst [J].

*Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011, 21: 2254-2258.

[57]杨帆，李中和，蒋政. 环境友好的BiOBr新型光催化剂制备、表征及其性能研究[J]. 洁净煤技术, 2008, 6: 47-49.

[58]高霞， 张军， 李承轩， 等. 正方薄片状BiOBr 的水热合成及其可见光催化降解CCl4[J].

河南科技大学学报（自然科学版）, 2015, 36(3): 100-104.

[59]林立，黄满红，龙立平，等. 分级微球BiOBr和BiOI的制备及光催化活性比较[J]. 应用化工, 2014, 43(8): 1377-1380.

[60] Zhang X, Ai Z H, Jia F L, et al. Generalized one-pot synthesis, characterization, and photocatalytic activity of hierarchical BiOX(X=Cl, Br, I) nanoplate microspheres [J]. *The Journal Physical and Chemistry C*, 2008, 112: 747-753.

[61]陈西良， 李党生. 低温溶剂热法制备BiOBr纳米球及其光催化活性研究[J]. 工业水处理，

2014, 34(6): 29-32.

[62]余长林，周晚琴, YU Jimmy C. 超声波辐射快速合成高光催化性能的BiOCl(Br)纳米片[J]. 无机化学学报, 2011, 27(10): 2033-2039.

[63]张放放，王聪，吴素娟，等. Ag/BiOCl复合纳米薄膜的合成及光催化性能研究[J]. 稀有金属, 2012, 36(2): 272-276.

[64]王磊，王志军，王玉廷，等. BiOCl/TiO2复合材料的可见光活性及机理研究[J]. 环境科学学报, 2015, 35(1): 222-228.

[65] Yu Z Y, Detlef B, Ralf D, et al. Photocatalytic degradation of azo dyes by BiOX(X= Cl, Br) [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2012, 365: 1-7.

[66]李春梅. 卤氧铋型(BiOX)可见光催化剂的制备、表征及性能研究[D]. 石家庄： 石家庄铁

道大学, 2014.

[67] Lin H L, Zhou C C, Cao J, et al. Ethylene glycol-assisted synthesis, photoelectrochemical and photocatalytic properties of BiOI microflowers [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2014, 59(27): 3420-3426.

[68] An H Z, Du Y, Wang T M, et al. Photocatalytic properties of BiOX(X=Cl, Br, I) [J]. *Rare Metals*, 2008, 27(3): 243-250.

[69]李跃军， 曹铁平， 王长华. BiOCl纳米纤维制备及光催化性能研究[J]. 广西师范大学学报

（自然科学版）, 2010, 28(4): 72-75.

[70]刘晓霞，樊彩梅，王韵芳，等. 花球状BiOCl薄膜的低温制备及其光催化性能[J]. 中国科学：化学, 2012, 42(8)：1145-1151.

[[71] Liu](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337311004784) H, Cao W R, [Su](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337311004784) Y, et al. Synthesis, characterization and photocatalytic performance of novel visible-light-induced Ag/BiOI [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2012, 111-112: 271-279.

[72]夏杰祥， 尹盛， 徐丽， 等. Pt/BiOBr复合光催化材料的合成和光催化活性研究[J]. 分子科

学学报, 2013, 29(5): 381-385.

[73] Yu C L, Cao F F, Li G, et al. Novel noble metal (Rh, Pd, Pt) /BiOX(Cl, Br, I) composite photocatalysts with enhanced photocatalytic performance in dye degradation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2013, 120: 110-122.

*[74]* Chen Z G, Zhu L, Xia J X, et al. Synthesis of flower-like Pd/BiOCl composites via reactable ionic liquid and their enhanced photocatalytic properties [J]. *Materials Technology:*

59

*Advanced Performance Materials*, 2014, 29(4): 245-251.

[75] Yu C L, Zhou W Q, Yu J C, et al. Design and fabrication of heterojunction photocatalysts for energy conversion and pollutant degradation [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2014, 35: 1609-1618.

[76] Jiang J, Zhang X, Sun P B, et al. ZnO/BiOI heterostructures: photoinduced charge-transfer property and enhanced visible-light photocatalytic activity [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115: 20555-20564.

[77]杨凯， 余长林， 张丽娜， 等. BiOCl/ZnO异质结型复合光催化剂的水热合成及其光催化性

能[J]. 人工晶体学报, 2012, 41(1): 171-176.

[78] He Z Q, Shi Y Q, Gao C, et al. BiOCl/BiVO4 p-n heterojunction with enhanced photocatalytic activity under visible-light irradiation [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118: 389-398.

[79]成姣， 曾大文， 唐藤藤， 等. W掺杂BiOCl光催化剂的制备及其可见光催化性能研究[J].

化学与生物工程, 2014, 31(3): 40-43.

[80] Nussbaum M, Shaham-Waldmann N, Paz Y. Synergistic photocatalytic effect in Fe, Nb-doped BiOCl [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2014, 290: 11-21.

[81]王艳， 张小超， 赵丽军， 等. 采用第一性原理研究非金属掺杂BiOCl的电子结构和光吸收

性质[J]. 高等学校化学学报, 2014, 35(12): 2624-2631.

[82] Jiang G H, Li X, Wei Z, et al. Immobilization of N, S-codoped BiOBr on glass fibers for photocatalytic degradation of rhodamine B [J]. *Powder Technology*, 2014, 261: 170-175.

[83]辛勤， 罗孟飞. 现代催化研究方法[M]. 北京： 科学出版社, 2009。

[84]何光裕，侯景会，黄静，等. ZnO/氧化石墨烯复合材料的制备及其可见光催化性能[J]. 高校化学工程学报，2013, 27(4): 663-668.

[85]陈琳，杨苏东，王传义，等. 二氧化钛光催化材料及其改性技术研究进展[J]. 离子交换与吸附，2013, 29(1)：86-96.

[86] Yu C L, Wei L F, Li X. Synthesis and characterization of Ag/TiO2-B nanosquares with high photocatalytic activity under visible light irradiation [J]. *Materials Science and Engineering B*, 2013, 178: 344-348.

[87]何明乙， 张欢， 戴亚堂， 等. 海泡石-花球状BiOCl纳米复合材料的制备及其光催化性能

[J]. 材料研究学报, 2015, 29(3): 178-184.

[88] Chang X F, Huang J, Cheng C, et al. BiOX(X = Cl, Br, I) photocatalysts prepared using NaBiO3 as the Bi source: Characterization and catalytic performance [J]. *Catalysis Communications*, 2010, 11(5): 460-464.

[89] Xiao P P, Zhu L L, Zhu Y C, et al. Selective hydrothermal synthesis of BiOBr microflowers and Bi2O3 shuttles with concave surfaces [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2011, 184: 1459-1464.

[90] Mao X M, Fan C M. Effect of light response on the photocatalytic activity of BiOClxBr1−x in the removal of Rhodamine B from water [J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2013, 20(11): 1089-1096.

[91] Jia Z F, Wang F M, Xin F, et al. Simple solvothermal routes to synthesize 3D BiOBrxI1-x microspheres and their visible-light-induced photocatalytic properties [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2011, 50: 6688-6694.

[92] Kim W J, Pradhan D, Min B K, et al. Adsorption/photocatalytic activity and fundamental

60

Natures of BiOCl and BiOClxI1-x prepared in water and ethylene glycol environments, and Ag and Au-doping effects [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 147: 711-725.

[93]方建章，徐晓鑫，柳章，等. BiOI-TiO2复合材料光催化降解双酚A的研究[J]. 华南师范

大学学报：自然科学版, 2013, 45 (1): 68-72.

[94]陈建钗，余长林，李家德，等. 研磨-焙烧法制备La2O3/BiOCl复合光催化剂及其对高浓度染料降解性能[J]. 无机材料学报, 2015, 30(9)：943-949.

[95] Chen L, Yin S F, Luo S L, et al. Bi2O2CO3/BiOI photocatalysts with heterojunctions highly efficient for visible-light treatment of dye-containing wastewater [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2012, 51: 6760-6768.

[96]崔占奎，米立伟，法文君， 等. Pt/BiOCl纳米结构的制备及其光催化性能[J]. 材料研究学

报, 2013, 27(6): 583-588.

[97]余长林，操芳芳，舒庆，等. Ag/BiOX(X=Cl, Br, I)复合光催化剂的制备、表征及其光催化性能[J]. 物理化学学报, 2012, 28(3)：647-653.

[98] Ye L Q, Liu J Y, Gong C Q, et al. Two different roles of metallic Ag on Ag/AgX/BiOX (X = Cl, Br) visible light photocatalysts: surface plasmon resonance and Z-Scheme bridge [J]. *ACS Catalysis*, 2012, 2: 1677-1683.

[99]崔文权，安伟佳，刘利，等. 花状微球BiOBr光催化剂的制备及光催化活性研究[J]. 功

能材料, 2013, 44(22): 3266-3270.

[100] 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. [101]Zhang D Q, Wen M C, Jiang B, et al. Ionothermal synthesis of hierarchical BiOBr

Microspheres for water treatment [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 211-212: 104-111.

[102] Yu C L, Cao F F, Li X, et al. Hydrothermal synthesis and characterization of novel PbWO4 microspheres with hierarchical nanostructures and enhanced photocatalytic performance in dye degradation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 219: 86-95.

[103] Li X Z, Liu H, Cheng L F, et al. Photocatalytic oxidation using a new catalyst-TiO2 microsphere for water and wastewater treatment [J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, 37/17: 3989-3994.

[104] Yu C L, Yang K, Xie Y, et al. Novel hollow Pt-ZnO nanocomposite microspheres with hierarchical structure and enhanced photocatalytic activity and stability [J]. *Nanoscale*, 2013, 5: 2142-2151.

[105] Yu C L, Zhou W Q, Cao F F, et al. Thermal stability, microstructure and photocatalytic activity of the bismuth oxybromide photocatalyst [J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2012, 30: 721-726.

[106] Yu C L, Fan C F, Yu J M, et al. Preparation of bismuth oxyiodides and oxides and their photooxidation characteristic under visible/UV-light irradiation [J]. *Materials Research Bulletin*, 2011, 46: 140-146.

[107] Yu C L, Yu J M. A S. I-codoped mesoporous TiO2 photocatalyst with visible light photocatalytic activity [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2010, 71(9): 1337-1343.

[108] Yu C L, Bai Y, Chen J C, et al. Pt/Bi2WO6 composite microflowers: High visible light photocatalytic performance and easy recycle [J]. *Separation and Purification Technology*,

61

2015, 154: 115-122.

[109] Drache M, Roussel P, Wignacourt J P. Structures and oxide mobility in Bi-Ln-O materials: heritage of Bi2O3 [J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107: 80-96.

[110]余长林， 操芳芳， 李鑫， 等. 纳米BiOI的稳定性、结构及光催化性能研究[J]. 有色金属科

学与工程, 2011, 2(4): 86-91.

[111] Yang Z C, Cheng F X, Dong X P, et al. Controllable in situ synthesis of BiOBrxI1-x solid solution on reduced graphene oxide with enhanced visible light photocatalytic performance [J]. *RSC Advances*, 2015, 5: 68151-68158.

[112] Chen R, Shen Z R, Wang H, et al. Fabrication of mesh-like bismuth oxide single crystalline nanoflakes and their visible light photocatalytic activity [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509: 2588-2596.

[113] Lu Y, Zhao Y, Zhao J Z, et al. Induced queous synthesis of metastableβ-Bi2O3 microcrystals for visible-light photocatalyst study [J]. *Crystal Growth & Design*, 2015, 15(3): 1031-1042.

[114] Huang Q Q, Zhang S N, Chai C X, et al. β- andα-Bi2O3 nanoparticles synthesized via microwave-assisted method and their photocatalytic activity towards the degradation of Rhodamine B [J]. *Materials Letters*, 2011, 65: 988-990.

[115]卢远刚， 杨迎春， 叶芝祥， 等. 氮掺杂Bi2O3光催化剂的制备及其可见光催化性能[J]. 无

机材料学报, 2012, 27(6): 643-648.

[116]卢远刚，杨迎春，刘盛余，等. 锡掺杂可见光响应光催化剂的制备及性能[J]. 无机化学学报, 2013, 29(2)：360-366.

[117] Li J Z, Zhong J B, Zeng J, et al. Improved photocatalytic activity of dysprosium-doped Bi2O3 prepared by sol-gel method [J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2013, 16(2): 379-384.

[118] Ren K X, Liu J, Liang J, et al. Synthesis of the bismuth oxyhalide solid solutions with tunable band gap and photocatalytic activities [J]. *Dalton Transactions*, 2013, 42: 9706-9712.

62

致**谢**

时光飞逝，两年半硕士研究生的生活即将结束，有幸师从亍余长林教授，并得到了生活、学习等各方面的无私关怀不帮助而完成我难忘的硕士生涯。本论文是在余老师的精心指导下完成的，余老师严谨的教学态度，认真执着的科研精神、实事求是的科学态度等深深影响着我并激励着我坚持丌懈地奋斗。论文从选题、实施和撰写，及其论文发表都离丌开余老师的悉心指导。在此，我再次对余老师这两年半来对我科研上的精心指引不生活上的无私关怀致以最崇高地敬意。

衷心地感谢江西理工大学冶化学院答辩与家组老师对本论文的指正，并提出宝贵意见。感谢师兄杨凯、胡久彪、樊启哲、魏龙福，师姐陈建钗，师弟何洪波、侯小鹏以及师妹薛霜霜在实验中给予的无私帮助。感谢同届李家德、赵东方、许光辉、顾二形、谢欣荣、张小增、肖义亮等同学在学习、生活上对我的热情关怀不帮助，同窗共同学习、工作的岁月将是我一生美好的回忆，希望以后还能互相学习，共同迚步。

感谢国家自然科学基金资助项目（21067004, 21263005, 21567008）；江西省自然科学基金青年科学基金计划项目(20133BAB21003)；江西省自然科学基金资助项目(2010GZH0048)；江西省教育厅科技基金资助项目(GJJ12344)；福州大学福建省光催化重点实验室-省部共建国家重点实验室培育基地开放基金、国家自然科学基金项目（21206062, 21466013）；江西省2014年度自然科学青年基金重大项目(20143ACB21018)；江西省教育厅青年基金项目(GJJ13391)项目在实验过程中的资助。

最后，感谢父母不家人对我的理解不支持，他们无微丌至的关怀不鼓励使我能够顺利完成本论文工作，完成学业。

63

# 攻读学位期间的研究成果

**1. Wen Fang**, Changlin Yu, Jiade Li, et al. Thermostability and photocatalytic performance of BiOCl0.5Br0.5 composite microspheres [J]. *J. Mater. Res.*, 2015, 30(20): 3125-3133. **(SCI, EI)**

2. **方稳**， 余长林， 李家德， 等. BiOBrxI1-x半导体微球的制备、热稳定性及其光催化性能[J].

人工晶体学报, 2015, 44(9): 2394-2402. **(EI)**

**3. 方稳**，何洪波，薛霜霜，等. BiOClxI1-x 复合半导体的热稳定性及其光催化性能[J]. 硅酸盐学报, 2015。**(EI, 审稿中)**

**4. 方稳**，李家德，余长林. 稀土在甲烷部分氧化制取合成气中的应用研究[J]. 有色金属科学与工程, 2014, 5(6)：125-131. **（中文核心）**

**5.** 李家德，**方稳**，周婉晴，等. 银基半导体光催化剂研究进展[J]. 化工进展, 2015, 34(1)：113-118. **（中文核心）**

**6.** Jiade Li, **Wen Fang**, Changlin Yu, et al. Ag-based semiconductor photocatalysts in environmental putification [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2015, 358: 46-56. **(SCI, EI)**

**7.** Jiade Li, Changlin Yu, **Wen Fang**, et al. Preparation, characterization and photocatalytic performance of heterostructured AgCl/Bi2WO6 microspheres [J]. *Chin. J. Catal.*, 2015, 36(7): 987-993. (**SCI, EI)**

64