文章编号：1007 - 4252(2022)01 - 0001 - 098

谷氨酸钠辅助调控 BiOI 光催化剂结构及其光催化性能

谢方玲[1,2]，万　涛[1,2,*]，郑　燕[1,2]，何松松[1,2]，王　健[1,2]，王泰然[1,2]，郭　毅[1,2]

(1. 成都理工大学 矿产资源化学四川省高等学校重点实验室，成都 610059；2. 成都理工大学 材料与化学化工学院，成都 610059)

摘要： 本文以谷氨酸钠为结构调控剂采用低温液相法制备了碘氧化铋(BiOI)光催化剂，并对其结构和光催化性能进行了初步研究。XRD 图谱表明所合成的材料是结晶度较高的 BiOI。加入谷氨酸钠后的 BiOI 具有类花瓣状的多孔结构，片层大小约为 500 nm，片层厚度约为 30～40 nm，且比表面积从 6.462 m^2/g 增大到 14.422 m^2/g，这进一步提高了 BiOI 的光催化性能。白色 LED 灯光照射 2 h 后，对甲基橙的光催化降解率达到 94.7%，机理探究实验证明 h^+ 和 $\cdot O^{2-}$ 是 BiOI 光催化剂光催化降解甲基橙染料的主要活性种。

关键词： 碘氧化铋；光催化剂；染料污染；半导体催化剂

中图分类号： TQ028.1　　**文献标识码：** A

Sturcture and photocatalytic performance of BiOI photocatalyst prepared bysodium glutamate assisted regulation

XIE Fang-ling[1,2], WAN Tao [1,2,*], ZHENG Yan[1,2], HE Song-song[1,2], WANG Jian[1,2], WANG Tai-ran[1,2], GUO Yi[1,2]

(1. Mineral Resources Chemistry Key Laboratory of Sichuan Higher Education Institutions, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China; 2. College of Materials, Chemistry & Chemical Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China)

Abstract: In this paper, sodium glutamate was used as a structural regulator to prepare BiOI by low temperature liquid phase method, and its structure and photocatalytic performance were preliminarily studied. The XRD pattern shows that the synthesized material is BiOI with higher crystallinity. After adding sodium glutamate, BiOI has a petal-like porous structure, the size of the lamella is about 500 nm, the thickness of the lamella is about 30～40 nm, and the specific surface area increases from 6.462 m^2/g to 14.422 m^2/g, which further improve the photocatalytic performance of BiOI. After 2 hours of white LED lighting, the photocatalytic degradation rate of methyl orange reached 94.7%. The mechanism research experiment

收稿日期： 2021-11-17；　**修订日期：** 2021-12-28

基金项目： 四川省科技厅重点研发计划项目(No. 2019YFG0264)；地质灾害防治与地质环境保护国家重点实验室自主研究课题(No. SKLGP2018Z005)；四川省人社厅留学回国人员科技活动项目择优资助优秀类项目(No. 19BZ08-009)。

作者简介： 谢方玲(1996-)，硕士研究生，主要研究方向为功能材料(E-mail: 1223157841@qq.com)。

通信作者： 万　涛，教授，主要研究方向为功能材料(E-mail: wantaos@126.com)。

proved that h^+ and $\cdot O^{2-}$ are the main active species of BiOI photocatalyst for photocatalytic degradation of methyl orange dye.

Key words: BiOI; Photocatalyst; Dye contamination; Semiconductor catalyst

0　引言

随着工业化进程的不断推进和世界人口的快速增长，资源匮乏和环境污染问题日益凸显，已然成为威胁人类可持续发展的主要障碍之一[1-2]。在我国，水资源相对稀缺，而且水体污染事件频发，污水处理已成为亟待解决的问题[2]。在对有机物引起的水污染的处理中，光催化技术在最近十几年来受到广泛关注[3-5]。光催化技术以太阳能为驱动力，利用半导体纳米材料将光能转化为化学能，并用于降解有机物，具有反应速度快、工艺成本低、运行条件温和且环境友好的优点，因此成为去除有机污染最有效、最“绿色”的方法之一[1]。

利用蛋白质、酶、氨基酸等生物分子作为辅助试剂参与材料合成反应，是半导体材料可控合成的一个重要研究内容[4-5]。氨基酸分子链的两端含有羧基和氨基，在晶体形成过程中可以作为配体控制纳米材料的成核和生长速度，进而获得尺寸和形貌均一的半导体材料[6-10]。张磊[6]等采用甘氨酸为辅助剂，通过水热合成方法制备了具有独特形貌的碘氧化铋(BiOI)片层花状微球。

铋系光催化剂由于具有价带能级分散、带隙较窄、可以吸收和利用可见光等特点而受到广泛的关注。BiOX(X=F、CI、Br、I)光催化剂中 BiOCl、BiOBr 和 BiOI 是研究的热点，其带隙分别为 3.2 eV、2.8 eV 和 1.7 eV[11]。随着卤素原子序数的增加，BiOX 对光的吸收范围逐渐从紫外区扩展到可见光区。因此与其他铋系光催化剂相比较，BiOI 具有最小的禁带宽度和最好的可见光响应性，使其具有优异的光催化性能[12-15]。

本文采用谷氨酸钠作为结构调控剂，通过低温液相沉淀法制备了 BiOI 光催化剂，对 BiOI 光催化剂的结构和光催化性能进行了初步研究，得到了比表面积较大、具有类花瓣状多孔结构和较高光催化活性的 BiOI 光催化剂。

1　实验部分

1.1　主要原料

五水硝酸铋($Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$)、氢氧化钠(NaOH)、碘化钾(KI)、谷氨酸钠($C_5H_8NNaO_4$，MSG)、无水乙醇(C_2H_5OH)等，以上试剂均为分析纯；实验用水为去离子水。

1.2　BiOI 光催化剂的制备

将 0.002 mol $BiNO_3 \cdot 5H_2O$ 与 0.001 mol MSG 分散于 50 mL 去离子水中，一定温度下搅拌反应 30 min 后逐滴加入 10 mL、质量分数为 3% 的 KI 溶液，用 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液调节 pH，充分搅拌反应 2～4 h 后得到 BiOI 悬浊液，然后用去离子水和乙醇混合液对悬浊液进行离心分离，在 80 ℃温度下干燥 8 h，得到 MSG 辅助调控制备的 BiOI 光催化剂。

1.3　BiOI 光催化剂的结构表征

采用美国 FEI 公司生产的 Inspect F50 型场发射扫描电子显微镜(FESEM)观察 BiOI 光催化剂的形貌，采用日本理学电机公司生产的 ULTIMAIV 型 X 射线衍射仪(XRD)表征 BiOI 的结构，采用日本岛津公司紫外-可见漫反射仪 UV-2550 测定 BiOI 的漫反射紫外-可见光谱(UV-Vis/DRS)，采用北京精微高博仪器公司 JBK-112 测定 BiOI 的比表面积(BET)。

1.4　BiOI 光催化降解染料性能测试

以 50 mL、质量浓度为 20 mg/L 的甲基橙(MO)溶液为目标污染物，加入 0.05 g 的 BiOI 光催化剂样品。遮光状态下将染料溶液置于磁力搅拌器上搅拌 30 min 进行暗吸附，以达到吸附-解吸平衡，然后用 30 W 白色 LED 灯模拟太阳光进行光催化降解实验。光催化反应过程中每隔一段时间取样，离心分离后得到上清液，用紫外-可见分光光度计在 MO 的最大吸收波长(464 nm)处测其吸光度，通过测定的吸光度计算样品对 MO 溶液的降解率。染料的脱色率或降解率(Y)计算公式为:

$$Y = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中：C_0 为 MO 溶液的初始浓度；C_t 为光催化反应 t 时间后的 MO 溶液浓度。

1.5 BiOI 化降解染料的机理研究

在 BiOI 光催化降解实验分别添加少量对苯醌(PBQ)、乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)和异丙醇(IPA)，通过考察不同捕捉剂对 BiOI 光催化性能的影响，探究 BiOI 光催化降解染料作用机理。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

采用 MSG 调控和无 MSG 制备的 BiOI 光催化剂 XRD 图谱见图 1，由图 1 可以看出，无论是否加入 MSG，BiOI 光催化剂衍射峰均与四方晶系的 BiOI 标准卡片 JCPDS No.10-0445 相一致，均出现归属于(001)、(102)、(110)、(103)、(004)、(200)、(114)、(212)、(213)和(204)晶面的尖锐特征衍射峰，没有杂峰出现，说明采用 MSG 辅助调控合成了单一物相的 BiOI。而且采用 MSG 作为辅助剂合成的 BiOI 光催化剂，(001)和(002)晶面的衍射峰强度明显减弱，而(110)晶面衍射峰强度增强，表明 BiOI 的晶面择优生长取向发生变化，使得最终得到的 BiOI 形貌为类花瓣状的多孔结构。

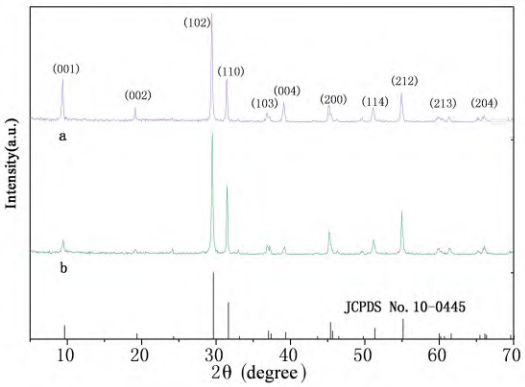

图 1 BiOI 光催化剂 XRD 图谱(a:无 MSG;b:添加 MSG)

Fig. 1 XRD patterns of BiOI photocatalysts (a: without MSG; b: addition of MSG)

2.2 FESEM 分析

采用 MSG 调控和无 MSG 调控制备的 BiOI 光催化剂 FESEM 照片如图 2 所示，可以看出，没有加入 MSG 制备的 BiOI 光催化剂呈现尺寸较大的片层结构，BiOI 重叠在一起，降低了光催化剂的比表面积和光催化活性。MSG 通过羧基和氨基的配位作用，使氨基酸吸附在 BiOI 晶面，并通过氨基酸分子链的空间位阻作用抑制催化剂特定晶面的生长和催化剂的团聚，形成片大小 500 nm、片层厚度 30~40 nm、具有类花瓣的多孔结构，这种特殊结构进一步提高了 BiOI 光催化剂的比表面积和光催化活性。

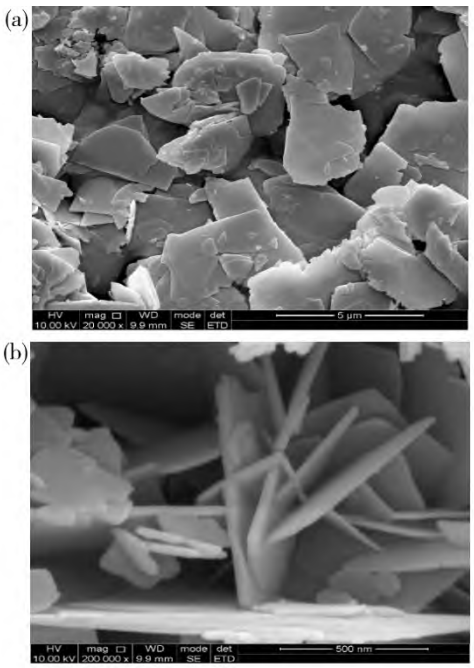

图 2 BiOI 光催化剂的 FESEM 照片：(a) 无 MSG；(b) 加入 MSG

Fig. 2 FESEM pictures of BiOI photocatalyst prepared by sodium glutamateregulation: (a) without sodium glutamate; (b) addition of sodium glutamate

2.3 BET 分析

通过氮气吸附-脱附曲线测定 BiOI 光催化剂的比表面积(见图 3)可以看出，MSG 调控制备的 BiOI 光催化剂比表面积为 14.422 m^2/g，相较于未采用 MSG 制备的 BiOI 光催化剂(6.462 m^2/g)有了较大提高，较大的比表面积能提供更多的活性位点，提高 BiOI 的光催化性能。另外，MSG 调控制备的 BiOI 光催化剂的物理吸附等温线是典型的 $I-V$ 型等温

线，滞回环在 0.3～1.0 nm 之间，说明制备的 BiOI 光催化剂具有介孔结构，这种介孔结构有利于 BiOI 光催化剂吸附染料，进一步提高 BiOI 光催化剂的光催化活性。

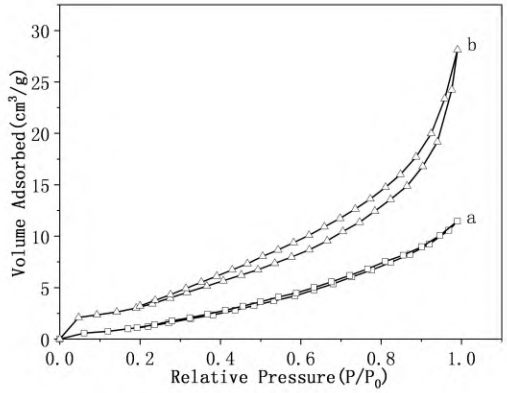

图 3　BiOI 光催化剂的 N2 吸附-脱附等温线(a: 无 MSG; b: 加入 MSG)

Fig. 3 N_2 Adsorption-desorption isotherm of BiOI photocatalyst (a: without sodium glutamate; b: addition of sodium glutamate)

2.4　UV-Vis/DRS 分析

图 4 为 MSG 调控制备的 BiOI 光催化剂漫反射紫外-可见谱图，可以看出，BiOI 光催化剂对可见光具有较好的吸收。BiOI 光催化剂的能隙计算谱图(图 4 插图) 表明 BiOI 光催化剂的能隙为 1.912 eV，对应的吸收边为 648.5 nm，由此得出 BiOI 光催化剂能够被低于 648.5 nm 的可见光激发，因此 BiOI 光催化剂具有较高的可见光响应性和光催化活性。

2.5　BiOI 光催化降解 MO 染料性能研究

BiOI 光催化降解 MO 染料性能结果见图 5，可以看出，经过 30 W 的白色 LED 灯光照 2 h，无 MSG 调控制备的 BiOI 光催化剂对 MO 染料的光催化降解率仅为 70%。与无 MSG 制备的 BiOI 光催化剂相比较，MSG 调控制备的 BiOI 光催化剂对 MO 染料的光催化降解性能明显提升，LED 灯光照 2 h，MO 染料的光催化降解率达到 94.7%。这可能是因为 MSG 可以与铋离子发生配位络合，从而影响 BiOI 的生长方向，形成比表面积较高、具有类花瓣状多孔结构的 BiOI 光催化剂，使其光催化性能显著增强。

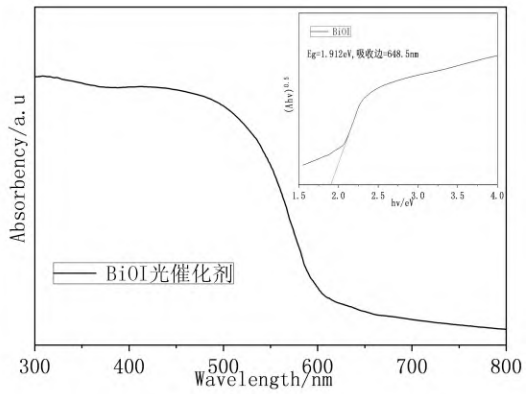

图 4　BiOI 光催化剂的漫反射紫外-可见光谱和能隙计算谱图

Fig. 4 Diffuse reflection UV-Vis spectrum and energy gap calculation spectrum of BiOI photocatalysts

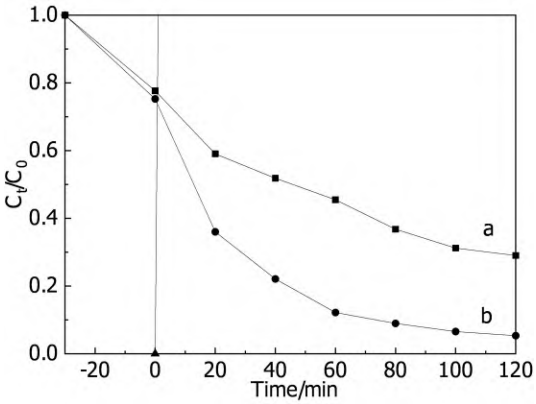

图 5　BiOI 光催化剂对 MO 染料的光催化降解性能(a: 无 MSG; b: 加入 MSG)

Fig.5 Photocatalytic degradation of methyl orange dye by BiOI photocatalys (a: without MSG; b: addition of MSG)

2.6　光催化机理探究

光催化降解 MO 机理图如图 6 所示。PBQ、EDTA-2Na 和 IPA 分别是光催化反应活性种超氧自由基阴离子($\cdot O^{2-}$) 、空穴(h^+) 和羟基自由基($\cdot OH$) 的捕捉剂，它们对 BiOI 光催化性能的影响见图 7，BiOI 对 MO 的光催化降解率明显受到 EDTA-2Na 和 PBQ 的抑制(光催化降解率分别为 6.5% 和 41.8%) ，但 IPA 对 MO 的光催化降解抑制较低(光催化降解率为 81.2%) ，表明 h^+ 和 $\cdot O^{2-}$ 是 BiOI 光催化剂光催化降解 MO 的主要活性种。

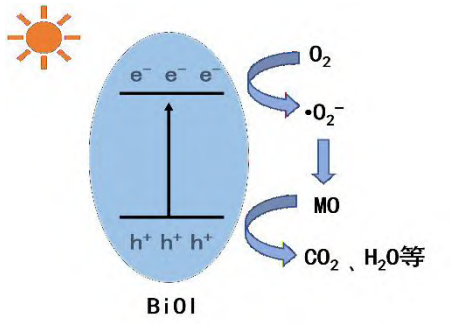

图 6 BiOI 光催化剂光催化降解 MO 机理图

Fig. 6 BiOI photocatalyst photocatalytic degradation mechanism of methyl orange

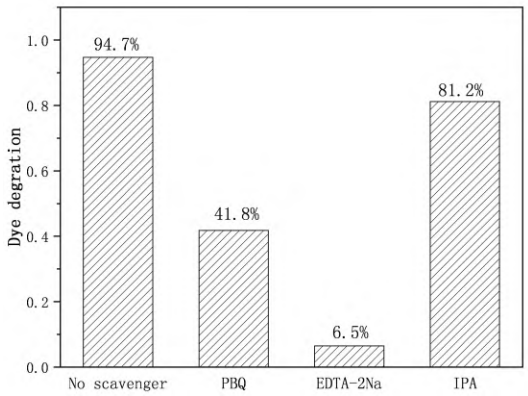

图 7 BiOI 光催化剂的光催化降解染料机理

Fig. 7 Mechanism of photocatalytic degradation of dyes by BiOI photocatalyst

3 结论

(1) 本文采用 MSG 辅助调控制备了具有较高光催化活性的 BiOI 光催化剂，LED 灯光照 2 h，MO 染料的光催化降解率达到 94.7%。

(2) 采用 MSG 调控制备的 BiOI 光催化剂 XRD 谱图出现四方晶系 BiOI 的特征衍射峰，BiOI 光催化剂的能隙为 1.912 eV，对应的吸收边为 648.5 nm。

(3) 与无 MSG 制备的片状 BiOI 光催化剂相比较，MSG 调控制备的 BiOI 光催化剂具有类花瓣状多孔结构，比表面积更高，对 MO 染料的光催化降解性能明显提升。

(4) h^+ 和 $\cdot O^{2-}$ 是 BiOI 光催化剂氧化降解 MO 的主要活性种。

参考文献:

[1] 王楚亚. 新型铋基纳米材料可见光催化降解有机污染物[D]. 中国科学技术大学: 中国科学技术大学, 2018.

[2] 狄 俊. 基于卤氧化铋光催化剂的设计及其降解环境污染物研究[D]. 江苏大学: 江苏大学, 2019.

[3] 薛霜霜, 何洪波, 吴 榛, 等. 研磨-焙烧法制备 BiOI/BiOBr 异质结光催化剂及其光催化性能[J]. 有色金属科学与工程, 2017, 8(01): 86-93.

[4] 赖鑫林, 万 涛, 陈 浩, 等. BiOI/GO 光催化剂的制备及其可见光催化降解染料性能[J]. 塑料工业, 2019, 47(03): 111-114+139.

[5] 袁庆玲, 万 涛, 简梦露, 等. BiOI/GO 光催化剂的制备及其光催化降解甲基橙性能[J]. 功能材料与器件学报, 2019, 25(03): 195-199.

[6] 张 磊, 马国强, 朱遂一, 等. 甘氨酸辅助合成 BiOI 及其模拟太阳光光催化性能研究[J]. 无机材料学报, 2017, 32(02): 148-154.

[7] Tao Y, Cao N, Pan J, et al. Controllable synthesis of TiO_2 nanomaterials by assisting with lcysteine and ethylenediamine[J]. Journal of Membr. Sciences, 2014, 49(2): 897-904.

[8] Chen X, Li H L, Wang S M, et al. Biomolecule-assisted hydrothermal synthesis of molybdenum disulfide microspheres with nanorods[J]. Materials Letters, 2012, 66(1): 22-24.

[9] Yu S H, He Z, Zhu J. Amino acids ontrolled growth of shuttle-like scrolled tellurium nanotubes and nanowires with sharp tips[J]. Chemical Materials, 2005, 17(11): 152-160.

[10] Zuo F, Yan S, Zhang B, et al. L-Cysteine assisted synthesis of PbS Nanocube-based pagoda-like hierarchical architectures[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(8): 2831-2835.

[11] Hua A, Bo L, Chao X, et al. Formation of BiOI/g-C_3N_4 nanosheet composites with high visible-light-driven photocatalytic activity[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2018, 39(4): 654-663.

[12] Wang Z D, Chu Z, Dong C W, et al. Ultrathin BiOX (X = Cl, Br, I) Nanosheets with Exposed {001} Facets for Photocatalysis[J]. ACS Applied Nano Materials, 2020, 3(2): 1981-1991.

[13] Long Y, Wang Y, Zhang D, et al. Facile synthesis of BiOI in hierarchical nanostructure preparation and its photocatalytic application to organic dye removal and biocidal effect of bacteria[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2016, 48: 47-56.

[14] Taweesak K, Surangkana W, Anukorn P, et al. Solvothermal synthesis of $BiOBr_xI_{1-x}$ ($x = 0.0 \sim 1.0$) solid solutions

used for adsorption and photodegradation of cationic and anionic dyes [J]. Inorganic Chemistry Communications, 2021, 112: 109054.

[15] Zhang J, Lei S L. Interlayer-decoupled BiOX (X = Cl, Br, and I) sheets for photocatalytic water splitting: a computational study [J]. Optoelectronics Letters, 2021, 17 (1): 32-35.