



(10) 授权公告号 CN 113289647 B

(45) 授权公告日 2023. 09. 22

(21) 申请号 202110515681.5

(22) 申请日 2021.05.12

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 113289647 A

(43) 申请公布日 2021.08.24

(73) 专利权人 南京师范大学

地址 210024 江苏省南京市鼓楼区宁海路
122号

(72) 发明人 何欢 李鸿渐 季秋忆 朱诺亚
孙慧伦 向伟铭 程心滢 孔祥程
杨绍贵 李时银

(74) 专利代理机构 南京苏高专利商标事务所
(普通合伙) 32204

专利代理师 柏尚春

(51) Int.Cl.

B01J 27/06 (2006.01)

B01J 35/02 (2006.01)

C02F 1/30 (2006.01)

C02F 101/38 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 106268891 A, 2017.01.04

CN 112473700 A, 2021.03.12

CN 105664980 A, 2016.06.15

CN 103313940 A, 2013.09.18

CN 107570178 A, 2018.01.12

CN 110713365 A, 2020.01.21

CN 1137021 A, 1996.12.04

Dandan Du, et al. "Synergetic
degradation of rhodamine B on BiOCl_xBr_{1-x}
sheets by combined photosensitization and
photocatalysis under visible light
irradiation".《New journal of chemistry》
.2015,

林琳,等. "农业秸秆制备活性炭及其性能研
究".《安徽农业科学》.2013,

Yibing Feng, et al. "Synthesis and
enhanced visible light photocatalytic
activity of g- C₃N₄/BiOCl_xBr_{1-x}
heterojunctions with adjustable energy
band structure".《Journal of Physics and
Chemistry of Solids》.2019,

审查员 郝秋凤

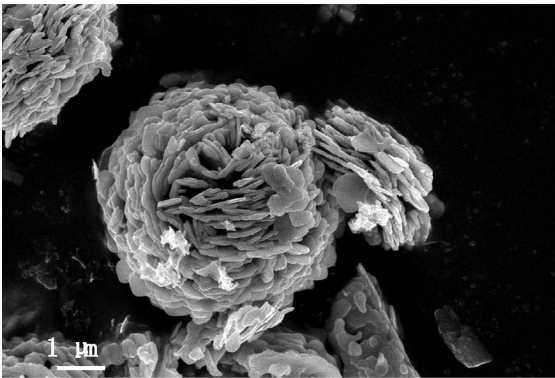
权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

一种生物炭掺杂BiOBr_xCl_{1-x}光催化剂、制备
方法及应用

(57) 摘要

本发明公开了一种生物炭掺杂BiOBr_xCl_{1-x}光催化剂、制备方法及应用。本发明所述的所述光催化剂为生物炭掺杂的BiOBr_xCl_{1-x},其中,x为0-1;所述生物炭的掺杂量以BiOBr_xCl_{1-x}催化剂中Bi的质量计,生物炭与BiOBr_xCl_{1-x}中Bi的质量比为1-20:417.96。本发明制备得到的生物炭掺杂BiOBr_xCl_{1-x}光催化剂的制备方法简单高效,材料廉价、绿色环保,在掺杂少量生物炭的情况下,该体系能在可见光下对水中罗丹明B进行高效催化降解。



1. 一种生物炭掺杂 $\text{BiOBr}_x\text{Cl}_{1-x}$ 光催化剂,其特征在于,所述光催化剂的形貌为花状 $\text{BiOBr}_x\text{Cl}_{1-x}$ 中嵌入絮状生物炭,其中,x为0.2;所述生物炭的掺杂量以 $\text{BiOBr}_x\text{Cl}_{1-x}$ 催化剂中Bi的质量计,生物炭与 $\text{BiOBr}_x\text{Cl}_{1-x}$ 中Bi的质量比为1-20:417.96,所述光催化剂通过共沉淀法制备,包括以下步骤:将五水硝酸铋和浓硝酸在水中溶解,随后与含有氯化铵以及溴化铵的水溶液迅速混合,在搅拌过程中加入生物炭,并保持搅拌,过滤、洗涤至中性并干燥,制得生物炭掺杂的 $\text{BiOBr}_x\text{Cl}_{1-x}$ 光催化剂。

2. 根据权利要求1所述生物炭掺杂 $\text{BiOBr}_x\text{Cl}_{1-x}$ 光催化剂,其特征在于,所述生物炭通过以下方法制备:将竹叶粉溶于 ZnCl_2 溶液中进行搅拌,抽滤洗涤后,将得到的竹叶粉干燥,加入NaOH进行活化处理,干燥后将产物置于石英管式炉中在600-800 °C进行高温裂解反应,将裂解后的粉末水洗至中性后干燥,制得生物炭。

3. 一种如权利要求1所述的生物炭掺杂 $\text{BiOBr}_x\text{Cl}_{1-x}$ 光催化剂的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 生物炭的制备:将竹叶粉碎后,置于 ZnCl_2 溶液中进行搅拌,抽滤洗涤后,将得到的竹叶粉干燥,加入NaOH进行活化处理,干燥后将产物置于石英管式炉中在600-800°C进行高温裂解反应,将裂解后的粉末水洗至中性后干燥,制得生物炭;

(2) 将五水硝酸铋和浓硝酸在水中溶解,随后与含有氯化铵以及溴化铵的水溶液迅速混合,在搅拌过程中加入生物炭,并保持搅拌,过滤、洗涤至中性并干燥,制得生物炭掺杂的 $\text{BiOBr}_x\text{Cl}_{1-x}$ 光催化剂。

4. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于:步骤(1)中,所述竹叶粉、 ZnCl_2 、NaOH的质量比为1:5-7:1。

5. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于:步骤(1)中,所述高温裂解的时间为2-3 h。

6. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于:步骤(2)中,所述五水硝酸铋、氯化铵和溴化铵的质量比为24-30:1:2.18。

7. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于:步骤(2)中,所述生物炭与所述五水硝酸铋的质量比为1-20:970.14。

8. 一种权利要求1所述的生物炭掺杂 $\text{BiOBr}_x\text{Cl}_{1-x}$ 光催化剂在降解RhB中的应用。

一种生物炭掺杂 $\text{BiOBr}_x\text{Cl}_{1-x}$ 光催化剂、制备方法及应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种生物炭掺杂光催化剂及其制备方法,特别涉及一种生物炭掺杂 $\text{BiOBr}_x\text{Cl}_{1-x}$ 光催化剂、制备方法及应用。

背景技术

[0002] Bi基光催化剂具有毒性低、元素丰富及活性优异的特点,使其成为可见光催化领域备受关注的一类催化剂。而Sillén族化合物卤氧化铋 BiOX ($X=\text{Cl}$ 、 Br 和 I) 独特的晶体结构和电子结构更加受到广泛关注与研究。然而,由于 BiOCl 较大的禁带宽度($E_g=3.20-3.50\text{eV}$),仅对太阳光中的紫外光具有响应。由于 BiOCl 光生电子-空穴对的复合率高,导致其光催化活性较低。 BiOX 的 $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ 层与双卤离子层嵌套结构可以形成 $\text{BiOX}_x\text{Y}_{1-x}$ ($X, Y=\text{Cl}$, Br , I), 如 $\text{BiOBr}_x\text{Cl}_{1-x}$ 等。研究发现, $\text{BiOX}_x\text{Y}_{1-x}$ 固溶体的光催化活性普遍高于纯 BiOX 或 BiOY 。虽然 $\text{BiOBr}_x\text{Cl}_{1-x}$ 已成为可见光光催化剂的重要组成部分,但仍有必要通过增加反应活性位点、减少电子空穴复合率、增加可见光吸收率等手段提高其光催化效率。

[0003] 近年来,为了提高Bi系材料的光催化效率,研究人员采用了多种研究方法。如结构或形态的调整、异质结的构建、掺杂等。生物炭(BC)具有大量的孔隙结构,比表面积大,官能团丰富。同时,碳材料具有良好的导电性,构建电子传输通道,促进活性物种的生成,从而提高光催化效率。在现有研究中,生物炭通常作为载体,极少将其作为掺杂材料。且生物炭可由废弃生物资源制得,为农业废物的资源化提供了一条途径。

[0004] 罗丹明B(RhB , $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$)是一种典型的阳离子型染料,具有一定的光稳定性,因此难以在自然条件下被光解。传统的处理RhB的方法包括物理法、生物法和化学法,然而传统物理法只能吸附或过滤RhB,不能完全去除RhB;化学法易造成二次污染;生物法存在处理周期长,处理染料浓度受限等缺点,因此寻求处理印染废水的新型高效技术成为亟待解决的问题。

发明内容

[0005] 发明目的:本发明提供了一种生物炭掺杂 $\text{BiOBr}_x\text{Cl}_{1-x}$ 光催化剂、制备方法及应用。本发明的生物炭掺杂 $\text{BiOBr}_x\text{Cl}_{1-x}$ 光催化剂催化活性高效、高稳定性且成本低。

[0006] 技术方案:本发明所述的一种生物炭掺杂 $\text{BiOBr}_x\text{Cl}_{1-x}$ 光催化剂,为生物炭掺杂的 $\text{BiOBr}_x\text{Cl}_{1-x}$,其中, x 为0-1;所述生物炭的掺杂量以 $\text{BiOBr}_x\text{Cl}_{1-x}$ 催化剂中Bi的质量计,生物炭与 $\text{BiOBr}_x\text{Cl}_{1-x}$ 中Bi的质量比为1-20:417.96。

[0007] 优选地,所述 x 的取值为0.2、0.4、0.6或0.8。

[0008] 最优选地,所述 x 的取值为0.2,即本发明所述的光催化剂为生物炭掺杂的 $\text{BiOBr}_{0.2}\text{Cl}_{0.8}$ 。

[0009] 优选地,所述光催化剂通过以下步骤制备:将五水硝酸铋、溴化铵和氯化铵溶于水,边搅拌边加入生物炭,过滤、洗涤至中性和干燥,制得生物炭掺杂的 $\text{BiOBr}_x\text{Cl}_{1-x}$ 光催化剂。

- [0010] 本发明利用共沉淀法制得的 $\text{BiOBr}_{0.2}\text{Cl}_{0.8}$ 光催化剂呈现直径约为 $3\mu\text{m}$ 的花状结构。
- [0011] 优选地,所述生物炭通过以下方法制备:将竹叶粉溶于 ZnCl_2 溶液中进行搅拌,抽滤洗涤后,将得到的竹叶粉干燥,加入 NaOH 进行活化处理,干燥后将产物置于石英管式炉中在 $600-800^\circ\text{C}$ 进行高温裂解反应,将裂解后的粉末水洗至中性后干燥,制得生物炭。
- [0012] 本发明所述的生物炭掺杂 $\text{BiOBr}_x\text{Cl}_{1-x}$ 光催化剂的制备方法,包括如下步骤:
- [0013] (1) 生物炭的制备:将竹叶粉碎后,置于 ZnCl_2 溶液中进行搅拌,抽滤洗涤后,将得到的竹叶粉干燥,加入 NaOH 进行活化处理,干燥后将产物置于石英管式炉中在 $600-800^\circ\text{C}$ 进行高温裂解反应,将裂解后的粉末水洗至中性后干燥,制得生物炭;
- [0014] (2) 将五水硝酸铋和浓硝酸在水中溶解,随后与含有氯化铵以及溴化铵的水溶液迅速混合,在搅拌过程中加入生物炭并保持搅拌,过滤、洗涤至中性并干燥,制得生物炭掺杂的 $\text{BiOBr}_x\text{Cl}_{1-x}$ 光催化剂。
- [0015] 优选地,步骤(1)中,所述竹叶粉、 ZnCl_2 、 NaOH 的质量比为1:5-7:1。
- [0016] 优选地,步骤(1)中,所述高温裂解的时间为2-3h。
- [0017] 优选地,步骤(2)中,当 $x=0.2$ 时,所述五水硝酸铋、氯化铵和溴化铵的质量比为24-30:1:2.18;
- [0018] 优选地,步骤(2)中,所述生物炭与所述五水硝酸铋的质量比为1-20:970.14。
- [0019] 最优选地,步骤(2)中,所述生物炭与所述五水硝酸铋的质量比为1-10:970.14。
- [0020] 作为本发明的一种优选地制备方法,所述生物炭掺杂 $\text{BiOBr}_x\text{Cl}_{1-x}$ 光催化剂的制备方法,包括如下步骤:
- [0021] (1) 生物炭的制备:将竹叶粉碎后,置于300-400mL 1mol/L的 ZnCl_2 溶液中进行搅拌,用 $0.22\mu\text{m}$ 滤膜抽滤洗涤后,将得到的竹叶粉在 $55-65^\circ\text{C}$ 干燥,加入8.00g NaOH 进行活化处理,干燥后将产物置于石英管式炉中在 $600-800^\circ\text{C}$ 进行高温裂解反应,将裂解后的粉末水洗至中性后干燥,制得生物炭;所述竹叶粉、 ZnCl_2 、 NaOH 的质量比为1:5-7:1;
- [0022] (2) 将五水硝酸铋和浓硝酸在水中溶解,随后与含有氯化铵以及溴化铵的水溶液迅速混合,在搅拌过程中加入生物炭并保持搅拌,过滤、洗涤至中性和干燥,制得生物炭掺杂的 $\text{BiOBr}_x\text{Cl}_{1-x}$ 光催化剂;
- [0023] 所述五水硝酸铋、氯化铵和溴化铵的质量比为24-30:1:2.18;所述五水硝酸铋与浓硝酸的质量体积比为9-10g:1.5-2.5mL。
- [0024] 本发明还提供了所述的光催化剂在降解RhB中的应用。
- [0025] 优选地,所述光催化剂与RhB的质量比为50:1。
- [0026] 优选地,在可见光催化反应前先进行暗吸附,达到吸附平衡后再进行可见光催化反应。
- [0027] 有益效果:(1)本发明的生物炭掺杂 $\text{BiOBr}_x\text{Cl}_{1-x}$ 光催化剂采用共沉淀法制备,制备工艺简单、节约资源,光催化活性高、无二次污染,且该体系能够对水中RhB进行高效催化降解;(2)本发明突破了生物炭作为载体的形式,而是将生物炭作为掺杂材料,不仅减少了生物炭的用量,且结果显示掺杂少量生物炭的二元光催化剂具有更高的光催化活性,且其稳定性高,可二次重复利用;(3)本发明与传统的卤氧化铋(BiOX , $X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)改性方法,BC/ $\text{BiOBr}_x\text{Cl}_{1-x}$ 改性无需引入其他金属元素,BC可采用废弃资源制得,节约能源、绿色环保并降低成本。

附图说明

[0028] 图1为实施例1制备的不同Br、Cl比例的 $\text{BiOBr}_x\text{Cl}_{1-x}$ 光催化剂在可见光下照射120min条件下降解10mg/L RhB的效果对比图；

[0029] 图2为 $\text{BiOBr}_{0.2}\text{Cl}_{0.8}$ 的透射电镜图；

[0030] 图3为实施例5中制备的BC的透射电镜图；

[0031] 图4为实施例5制备的生物炭掺杂 $\text{BiOBr}_x\text{Cl}_{1-x}$ 光催化剂的透射电镜图；

[0032] 图5为本发明所制备的不同材料在可见光下降解10mg/L RhB的效果对比图；

[0033] 图6为本发明可见光下生物炭掺杂 $\text{BiOBr}_x\text{Cl}_{1-x}$ 光催化剂对RhB的降解机理图；

[0034] 图7为实施例5制备的生物炭掺杂 $\text{BiOBr}_x\text{Cl}_{1-x}$ 光催化剂的循环利用效果。

具体实施方式

[0035] 实施例1： $\text{BiOBr}_{0.2}\text{Cl}_{0.8}$ 光催化剂的制备：

[0036] (1) 称取五水硝酸铋9.7014g和质量分数为68%的浓硝酸2mL溶解在20mL去离子水中，搅拌获得透明液体；另外称取0.3918g溴化铵和0.8558g氯化铵溶于20mL去离子水中，迅速将两种溶液混合搅拌。

[0037] (2) 将获取的悬浮液5000r/min离心，收集白色沉淀，用去离子水冲洗3次，在60℃空气中干燥，然后在300℃空气中煅烧1h，获得 $\text{BiOBr}_{0.2}\text{Cl}_{0.8}$ 。

[0038] (3) 取25mg $\text{BiOBr}_{0.2}\text{Cl}_{0.8}$ 加入10mg/L的RhB(50mL)溶液中，在黑暗条件下反应30min以达到吸附-脱附平衡，随后打开350W氙灯进行可见光催化降解，加截留波长为420nm的滤光片。

[0039] 根据上述的方法，调整溴化铵和氯化铵的比例，分别制备以下光催化剂：(1) 称取0.7836g溴化铵和0.6419g氯化铵，得到 $\text{BiOBr}_{0.4}\text{Cl}_{0.6}$ ；(2) 调整溴化铵和氯化铵的比例，称取1.1754g溴化铵和0.4279g氯化铵，得到 $\text{BiOBr}_{0.6}\text{Cl}_{0.4}$ ；(3) 调整溴化铵和氯化铵的比例，称取1.5672g溴化铵和0.2140g氯化铵，得到 $\text{BiOBr}_{0.8}\text{Cl}_{0.2}$ ；(4) 调整溴化铵和氯化铵的比例，称取1.0698g氯化铵，得到 BiOCl ；(5) 调整溴化铵和氯化铵的比例，称取1.9590g溴化铵，得到 BiOBr 。

[0040] 将得到的不同Br、Cl比例的 $\text{BiOBr}_x\text{Cl}_{1-x}$ 光催化剂在可见光下照射120min条件下降解10mg/L RhB，结果如图1所示，图1中横向坐标为 $\text{BiOBr}_x\text{Cl}_{1-x}$ 光催化剂中x的取值，从图1中可以看出，当x为0.2时， $\text{BiOBr}_x\text{Cl}_{1-x}$ 光催化剂的降解效率最高。 $\text{BiOBr}_{0.2}\text{Cl}_{0.8}$ 的结构如图2所示，从 $\text{BiOBr}_{0.2}\text{Cl}_{0.8}$ 的透射电镜图可以看出， $\text{BiOBr}_{0.2}\text{Cl}_{0.8}$ 呈现花状结构，直径约为3μm。

[0041] 实施例2：生物炭掺杂 $\text{BiOBr}_{0.2}\text{Cl}_{0.8}$ 光催化剂的制备

[0042] (1) 用去离子水洗去竹叶表面粉尘，烘箱60℃干燥后，粉碎机磨碎得到竹叶粉。称取8.00g的竹叶粉溶解于350mL 1mol/L的 ZnCl_2 溶液中，搅拌后用0.22μm滤膜抽滤洗涤，放入60℃烘箱干燥后加入10mL去离子水与8.00g NaOH进行活化处理，密封保存60℃烘箱干燥。将产物置于石英管式炉中实施2h、750℃的裂解反应。将裂解后的粉末水洗至中性后60℃干燥，制得生物炭，制备得到的生物炭的结构如图3所示，从本实施例制备的生物炭的透射电镜图可以看出，生物炭(BC)呈规则絮状结构，具有清晰的孔隙特征。

[0043] (2) 称取五水硝酸铋9.7014g和质量分数为68%的浓硝酸2mL溶解在20mL去离子水中，搅拌获得透明液体；另外称取0.3918g溴化铵和0.8558g氯化铵溶于20mL去离子水中，迅

速将两种溶液混合搅拌。在搅拌过程中,根据生物炭与五水硝酸铋质量比1:970.14称取步骤(1)制备的生物炭加入混合溶液,并保持搅拌,过滤(过滤滤膜孔径为0.22 μ m)、洗涤至中性和在60℃温度下干燥,制得生物炭掺杂BiOBr_{0.2}Cl_{0.8}光催化剂(CBi-1)。

[0044] 取25mg BC/BiOBr_{0.2}Cl_{0.8}加入10mg/L的RhB(50mL)溶液中,在黑暗条件下反应30min以达到吸附-脱附平衡,随后打开350W氙灯进行可见光催化降解,加截留波长为420nm的滤光片。

[0045] RhB的去除率计算如式(1)所示:

$$[0046] \quad \eta = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \times 100\% \quad (1)$$

[0047] 其中, C_0 (mg/L)为RhB溶液的初始浓度, C_t (mg/L)反应t时间后取样的RhB浓度。

[0048] 实施例3:生物炭掺杂BiOBr_{0.2}Cl_{0.8}光催化剂的制备

[0049] (1)用去离子水洗去竹叶表面粉尘,烘箱60℃干燥后,粉碎机磨碎得到竹叶粉。称取8.00g的竹叶粉溶解于400mL 1mol/L的ZnCl₂溶液中,搅拌后用0.22 μ m抽滤洗涤,放入60℃烘箱干燥后加入10mL去离子水与8.00g NaOH进行活化处理,密封保存60℃烘箱干燥。将产物置于石英管式炉中实施2.5h、750℃的裂解反应。将裂解后的粉末水洗至中性后60℃干燥,制得生物炭。

[0050] (2)称取五水硝酸铋9.7014g和质量分数为68%的浓硝酸2mL溶解在20mL去离子水中,搅拌获得透明液体;另外称取0.3918g溴化铵和0.8558g氯化铵溶于20mL去离子水中,迅速将两种溶液混合搅拌。在搅拌过程中,根据生物炭与五水硝酸铋质量比2.5:970.14称取生物炭加入混合溶液,并保持搅拌,过滤(过滤滤膜孔径为0.22 μ m)、洗涤至中性和在60℃温度下干燥,制得生物炭掺杂BiOBr_{0.2}Cl_{0.8}光催化剂(CBi-2)。

[0051] 取25mg BC/BiOBr_{0.2}Cl_{0.8}加入10mg/L的RhB(50mL)溶液中,在黑暗条件下反应30min以达到吸附-脱附平衡,随后打开350W氙灯进行可见光催化降解,加截留波长为420nm的滤光片。

[0052] 实施例4:生物炭掺杂BiOBr_{0.2}Cl_{0.8}光催化剂的制备

[0053] (1)用去离子水洗去竹叶表面粉尘,烘箱60℃干燥后,粉碎机磨碎得到竹叶粉。称取8.00g的竹叶粉溶解于350mL 1mol/L的ZnCl₂溶液中,搅拌后用0.22 μ m抽滤洗涤,放入60℃烘箱干燥后加入10mL去离子水与8.00g NaOH进行活化处理,密封保存60℃烘箱干燥。将产物置于石英管式炉中实施3h、750℃的裂解反应,将裂解后的粉末水洗至中性后60℃干燥,制得生物炭。

[0054] (2)称取五水硝酸铋9.7014g和质量分数为68%的浓硝酸2mL溶解在20mL去离子水中,搅拌获得透明液体;另外称取0.3918g溴化铵和0.8558g氯化铵溶于20mL去离子水中,迅速将两种溶液混合搅拌。在搅拌过程中,根据生物炭与五水硝酸铋质量比5:970.14称取生物炭加入混合溶液,并保持搅拌,过滤(过滤滤膜孔径为0.22 μ m)、洗涤至中性和在60℃温度下干燥,制得生物炭掺杂BiOBr_{0.2}Cl_{0.8}光催化剂(CBi-3)。

[0055] 取25mg BC/BiOBr_{0.2}Cl_{0.8}加入10mg/L的RhB(50mL)溶液中,在黑暗条件下反应30min以达到吸附-脱附平衡,随后打开350W氙灯进行可见光催化降解,加截留波长为420nm的滤光片。

[0056] 实施例5:生物炭掺杂BiOBr_{0.2}Cl_{0.8}光催化剂的制备

[0057] (1) 用去离子水洗去竹叶表面粉尘, 烘箱60℃干燥后, 粉碎机磨碎得到竹叶粉。称取8.00g的竹叶粉溶解于350mL 1mol/L的 ZnCl_2 溶液中, 搅拌后用0.22 μm 抽滤洗涤, 放入60℃烘箱干燥后加入10mL去离子水与8.00g NaOH进行活化处理, 密封保存60℃烘箱干燥。将产物置于石英管式炉中实施2h、700℃的裂解反应。将裂解后的粉末水洗至中性后60℃干燥, 制得生物炭。

[0058] (2) 称取五水硝酸铋9.7014g和质量分数为68%的浓硝酸2mL溶解在20mL去离子水中, 搅拌获得透明液体; 另外称取0.3918g溴化铵和0.8558g氯化铵溶于20mL去离子水中, 迅速将两种溶液混合搅拌。在搅拌过程中, 根据生物炭与五水硝酸铋质量比10:970.14称取生物炭加入混合溶液, 并保持搅拌, 过滤(过滤滤膜孔径为0.22 μm)、洗涤至中性和在60℃温度下干燥, 制得生物炭掺杂 $\text{BiOBr}_{0.2}\text{Cl}_{0.8}$ 光催化剂(CBi-4)。生物炭掺杂 $\text{BiOBr}_{0.2}\text{Cl}_{0.8}$ 光催化剂的结构如图4所示, 从生物炭掺杂 $\text{BiOBr}_x\text{Cl}_{1-x}$ 光催化剂的透射电镜图可以看出花状 $\text{BiOBr}_{0.2}\text{Cl}_{0.8}$ 中嵌入了絮状生物炭, 证明BC与 $\text{BiOBr}_{0.2}\text{Cl}_{0.8}$ 复合成功。

[0059] (4) 取25mg BC/ $\text{BiOBr}_{0.2}\text{Cl}_{0.8}$ 加入10mg/L的RhB(50mL)溶液中, 在黑暗条件下反应30min以达到吸附-脱附平衡, 随后打开350W氙灯进行可见光催化降解, 加截留波长为420nm的滤光片。

[0060] 实施例6: 生物炭掺杂 $\text{BiOBr}_{0.2}\text{Cl}_{0.8}$ 光催化剂的制备

[0061] (1) 用去离子水洗去竹叶表面粉尘, 烘箱60℃干燥后, 粉碎机磨碎得到竹叶粉。称取8.00g的竹叶粉溶解于350mL 1mol/L的 ZnCl_2 溶液中, 搅拌后用0.22 μm 抽滤洗涤, 放入60℃烘箱干燥后加入10mL去离子水与8.00g NaOH进行活化处理, 密封保存60℃烘箱干燥。将产物置于石英管式炉中实施2h、750℃的裂解反应。将裂解后的粉末水洗至中性后60℃干燥, 制得生物炭。

[0062] (2) 称取五水硝酸铋9.7014g和质量分数为68%的浓硝酸2mL溶解在20mL去离子水中, 搅拌获得透明液体; 另外称取0.3918g溴化铵和0.8558g氯化铵溶于20mL去离子水中, 迅速将两种溶液混合搅拌。在搅拌过程中, 根据生物炭与五水硝酸铋质量比20:970.14称取生物炭加入混合溶液。并保持搅拌, 过滤(过滤滤膜孔径为0.22 μm)、洗涤至中性和在60℃温度下干燥, 制得生物炭掺杂 $\text{BiOBr}_{0.2}\text{Cl}_{0.8}$ 光催化剂(CBi-5)。

[0063] 取25mg BC/ $\text{BiOBr}_{0.2}\text{Cl}_{0.8}$ 加入10mg/L的RhB(50mL)溶液中, 在黑暗条件下反应30min以达到吸附-脱附平衡, 随后打开350W氙灯进行可见光催化降解, 加截留波长为420nm的滤光片。

[0064] 图5是实施例2-6制备的不同的生物炭掺杂量下, BC/ $\text{BiOBr}_{0.2}\text{Cl}_{0.8}$ 光催化剂在可见光下降解10mg/L RhB的效果对比图, 以 $\text{BiOBr}_{0.2}\text{Cl}_{0.8}$ (图中曲线Bi)作为对照; 从图5中可以看出当生物炭与五水硝酸铋质量比10:970.14时, 降解效果最优, 100min时对RhB的去除率达到96.1%。

[0065] 图6为本发明可见光下生物炭掺杂 $\text{BiOBr}_x\text{Cl}_{1-x}$ 光催化剂对RhB的降解机理图。在可见光激发下, 价带电子跃迁至导带, 形成光生电子(e^-)和空穴(h^+), 导带的光生电子还原 O_2 生成 $\cdot\text{O}_2^-$, 价带的 h^+ 具有强氧化能力氧化RhB, 部分光生电子迁移至导体生物炭中, 在生物炭上发生还原反应形成 $\cdot\text{O}_2^-$, 且生物炭的掺入构建电子传输通道, 进一步阻碍了 $\text{BiOBr}_{0.2}\text{Cl}_{0.8}$ 光生电子-空穴对的复合, $\cdot\text{O}_2^-$ 和 h^+ 为主要的活性物种。

[0066] 实施例7: BC/ $\text{BiOBr}_{0.2}\text{Cl}_{0.8}$ 对RhB的循环降解实验

[0067] 采用0.22μm滤膜抽滤收集实施例5中降解RhB后的BC/BiOBr_{0.2}Cl_{0.8},并用去离子水多次洗涤,置于60℃烘箱烘干。然后取25mg重新加入10mg/L的RhB(50mL)溶液中,在黑暗条件下反应30min以达到吸附-脱附平衡,随后打开350W氙灯进行可见光催化降解,加截留波长为420nm的滤光片,结果如图7所示,从图7的结果可以看出,本发明的催化剂,在少量生物炭掺杂的情况下,循环3次依然对罗丹明B保留了57%的降解率,表明本发明制备的光催化剂可以循环利用。

[0068] 对比例1:根据实施例5的方法,调整生物炭与五水硝酸铋质量比120:970.14,其他原料、配比、制备方法和检测方法与实施例5相同,将制备的生物炭掺杂的催化剂进行罗丹明降解实验(实验条件同实施例5),结果表明在100min RhB的去除率达到88.5%。

[0069] 对比例2:根据实施例5的方法,调整生物炭与五水硝酸铋质量比190:970.14,其他原料、配比、制备方法和检测方法与实施例5相同,将制备的生物炭掺杂的催化剂进行罗丹明降解实验(实验条件同实施例5),在100min RhB的去除率达到87.9%。对比例1-2的结构表明增加生物炭的掺杂量不利于催化剂的活性效果。过量的生物炭包覆于BiOBr_{0.2}Cl_{0.8}的表面,阻碍光催化剂BiOBr_{0.2}Cl_{0.8}对可见光的吸收,降低光催化活性。

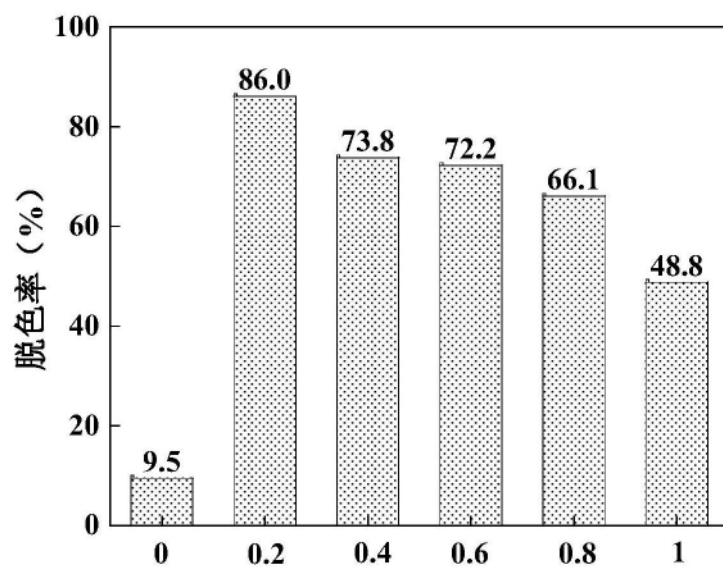


图1

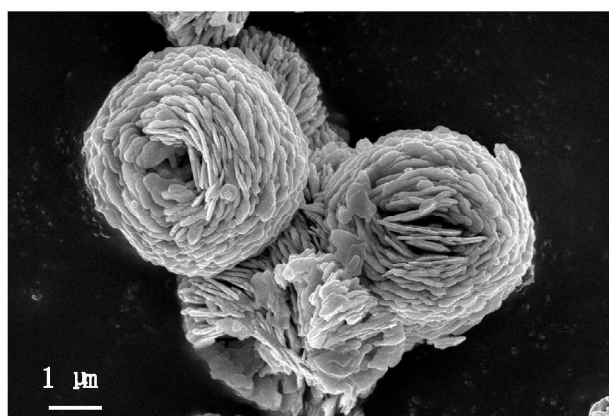


图2

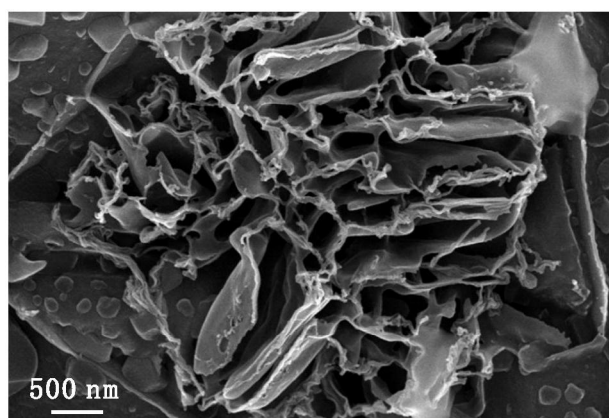


图3

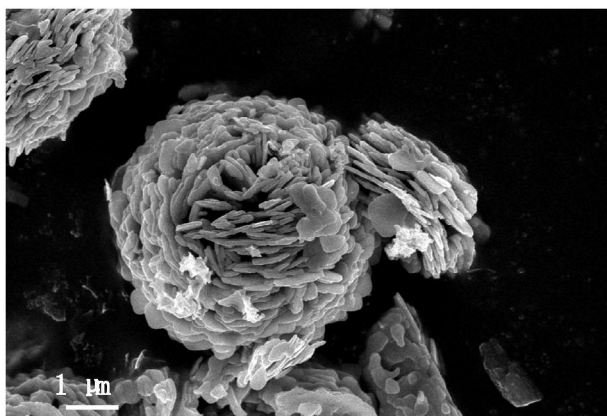


图4

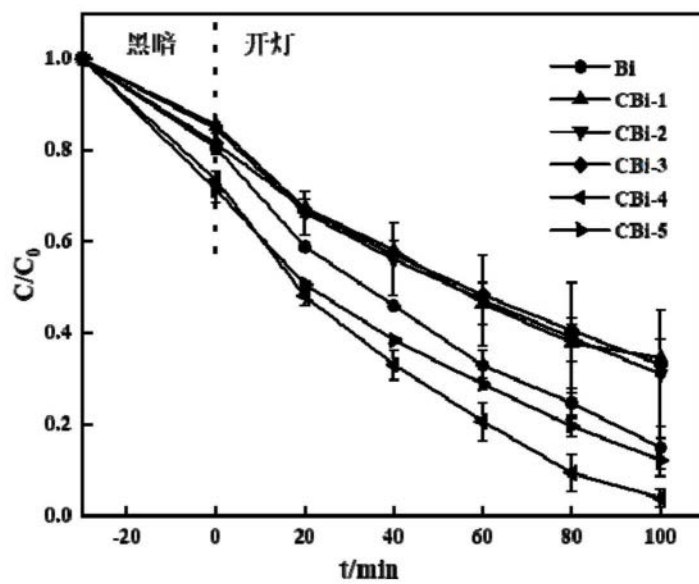


图5

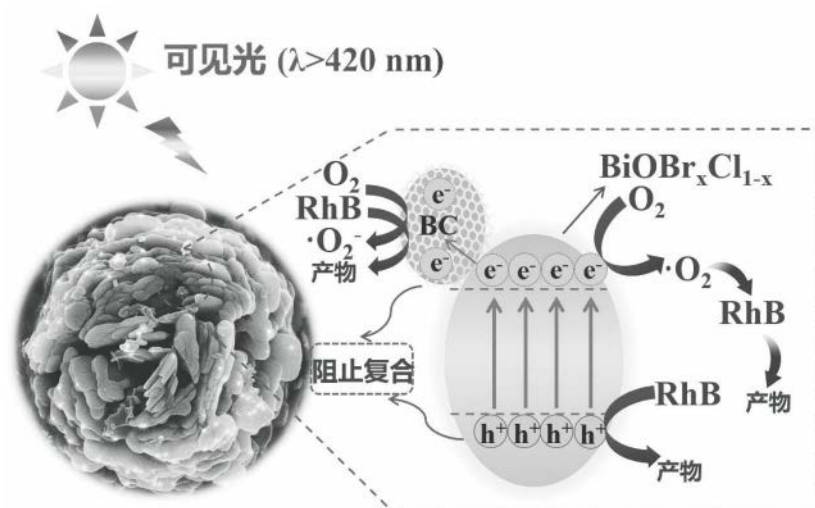


图6

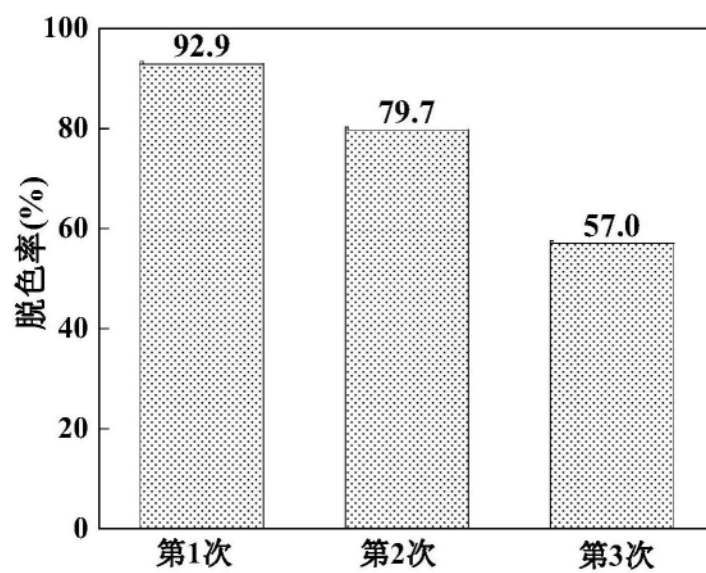


图7