

BiOCl/TiO₂/蒙脱石复合材料对模拟刚果红废水的光催化降解研究

田金旺¹, 庾必阳^{1,2}, 王建丽³, 唐云¹, 聂光华¹, 杨勇¹, 邓政斌¹

1. 贵州大学 矿业学院, 贵州 贵阳 550025;
2. 喀斯特地区优势矿产资源高效利用国家地方联合工程实验室, 贵州 贵阳 550025;
3. 湖南工业大学 材料与先进制造学院, 湖南 株洲 412007

中图分类号: TD985; TB333; X52 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2022)04-0068-08
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2022.04.008

摘要 为了解决 TiO₂ 易团聚、带隙宽的问题, 提高其对刚果红 (CR) 的光催化降解率, 采用水解法和溶胶-凝胶法制备出 BiOCl/TiO₂/蒙脱石复合材料 (BCTM), 以刚果红染料为目标降解物, 进行了光催化试验, 研究了溶胶 pH、蒙脱石悬浮液质量浓度、焙烧温度、焙烧时间和 Bi/Ti 摩尔比对复合材料光催化活性的影响, 并利用 X 射线衍射仪 (XRD) 和紫外可见漫反射仪 (UV-Vis DRS) 对其进行了表征。结果表明, 在溶胶 pH 为 4、蒙脱石悬浮液质量浓度为 1%、焙烧温度为 600 ℃、焙烧时间为 2 h、Bi/Ti 摩尔比为 20% 的条件下, 制备的 BiOCl/TiO₂/蒙脱石复合材料具有较高的光催化活性, 刚果红的去除率达到了 94.04%。复合材料 TiO₂ 以锐钛矿晶相形式存在。添加蒙脱石和 BiOCl 都会抑制 TiO₂ 晶体的生长。BiOCl/TiO₂ 之间形成异质结使得禁带宽度从 2.89 eV 降低至 2.61 eV, 增强了复合材料对光的吸收能力。

关键词 TiO₂; BiOCl; 蒙脱石; 光催化降解; 刚果红

引言

近几十年来, 随着纺织工业的快速发展, 染料废水的排放量逐渐增加, 约占全国废水排放的 11%^[1]。刚果红是阴离子双偶氮键染料, 其毒性高, 难以自降解, 在水中能消耗溶解氧, 杀死水生生物, 并危及人类健康^[2-3]。为了处理染料废水, 人们采用絮凝^[4]、吸附^[5]等方法将有机染料聚集起来再过滤去除, 这些方法虽然操作简单, 但只能对废水中的污染物进行异相转移, 无法彻底降解污染物, 易造成二次污染^[6]。光催化氧化是一项新兴的技术, 借助光催化剂将太阳能有效地转化为化学能, 进而使水中的污染物降解为 CO₂ 和

H₂O 等小分子物质^[7]。TiO₂ 是传统的光催化剂之一, 其无毒、光催化活性较好且稳定性良好, 但是易团聚^[8]、禁带宽度较宽 (约为 3.2 eV)^[9]、仅对紫外光响应等缺陷限制了其在处理染料废水领域的应用。

为了减缓 TiO₂ 颗粒间的团聚, 提高其可回收性, 可将其固定在无机载体上来解决该问题^[10]。蒙脱石是吸附性和沉降性良好的硅酸盐矿物^[11], 一些研究表明, 将 TiO₂ 负载于蒙脱石上可以促进复合材料对光子的吸收^[12]。Li 等^[13]制备了 TiO₂、TiO₂/蒙脱石混合物和 TiO₂/蒙脱石复合材料, 比较了其对于亚甲基蓝染料的降解效果, 结果表明, 蒙脱石的引入对 TiO₂ 的相变和晶粒长大有明显的抑制作用, 降低了 TiO₂ 颗粒的团

收稿日期: 2022-05-05

基金项目: 国家自然科学基金 (51464007); 贵州省科技计划项目 ([2020]1Z045); 贵州省科技支撑计划 ([2021]482)

作者简介: 田金旺 (1997—), 男, 湖南吉首人, 硕士研究生, 主要从事矿物材料研究工作, E-mail: 1203728756@qq.com。

通信作者: 庾必阳 (1979—), 男, 贵州贵阳人, 博士, 教授, 主要从事难选矿石分选、矿物材料、固废处理与烧结球团研究工作, E-mail: bytuo@gzu.edu.cn。

聚,在700℃高温下,TiO₂/蒙脱石复合材料仍有较好的光催化活性。Liang等^[14]以蒙脱石为载体制备了TiO₂/蒙脱石复合材料,结果发现蒙脱石能降低TiO₂颗粒的团聚,提高TiO₂对光的吸收能力。

TiO₂除了易团聚外,还具有带隙宽的缺点,表明TiO₂只能在紫外光照射下被激发。为了解决这一问题,人们研究出了多种有效的方法,如掺杂^[15]、敏化^[16]和复合改性^[17]等。BiOCl是一种具有层状结构和独特能带结构的铋系半导体材料,在光催化降解染料废水中得到广泛关注^[18]。BiOCl的带隙约为3.4 eV,与TiO₂同属于宽带隙半导体材料。有研究表明,BiOCl与TiO₂复合改性可改变能带结构,进而提高光催化活性^[19]。

本文采用水解法和溶胶-凝胶法合成BiOCl/TiO₂/蒙脱石复合材料,以刚果红染料为目标降解物,在氙灯照射下,研究了溶胶pH、蒙脱石悬浮液质量浓度、焙烧温度、焙烧时间和Bi/Ti摩尔比对复合材料光催化活性的影响,找出了最佳的制备条件,并利用XRD和UV-Vis DRS对其进行了分析,为TiO₂的复合改性提供了理论支持和试验依据。

1 试验方法

1.1 试验试剂和仪器

试剂:蒙脱石原土,购于中国内蒙古赤峰市恒润工贸有限公司;钛酸四丁酯(分析纯);五水合硝酸铋(分析纯);无水乙醇(分析纯);冰醋酸(分析纯);刚果红(分析纯)等。

仪器:德国Bruker D8 Advance X射线衍射仪;岛津UV-3600紫外-可见漫反射光谱仪;TU-1901紫外-可见分光光度计;GXZ300氙灯等。

1.2 BiOCl/TiO₂/蒙脱石复合材料的制备

1.2.1 蒙脱石的钠化提纯

将20 g蒙脱石溶于500 mL去离子水中得到蒙脱石悬浮液,静置24 h,然后将2.5 g六偏磷酸钠加入到蒙脱石悬浮液中,搅拌2 h,静置2 h,经离心(4 000 r/min,10 min)后取上清液置于80℃烘干,并研磨至-74 μm,得到钠基蒙脱石^[20]。

1.2.2 BiOCl的制备

采用水解法制备BiOCl材料,具体的制备步骤如下:将5.82 g Bi(NO₃)₃·5H₂O溶于20 mL 2 mol/L

HNO₃溶液中(记为溶液A),接着称取等量的KCl溶于40 mL去离子水中(记为溶液B),然后将溶液A缓慢滴加到溶液B中,搅拌2 h,陈化2 h,将底部沉淀物过滤并用去离子水洗涤3次,最后在80℃下烘干备用。

1.2.3 BiOCl/TiO₂/蒙脱石复合材料的制备

采用溶胶-凝胶法制备复合材料,具体的制备步骤如下:取10 mL无水乙醇与5 mL冰醋酸充分混合,接着将13.6 mL钛酸四丁酯滴加到上述混合溶液,搅拌30 min形成溶液A,然后取一定量钠基蒙脱石分散于50 mL去离子水中得到蒙脱石悬浮液B,再按Bi/Ti摩尔比取一定量BiOCl加入到蒙脱石悬浮液中,再将溶液A缓慢滴加到悬浮液B中,室温下搅拌3 h,老化24 h。将老化后的凝胶于80℃烘干,研磨至-74 μm,然后在600℃下焙烧2 h,得到BiOCl/TiO₂/蒙脱石复合材料。采用上述相同的制备方法,在不添加BiOCl的条件下制得的材料为TiO₂/蒙脱石复合材料(TM)。

将Bi/Ti摩尔比为10%、15%、20%、25%和30%依次记为BCTM-10、BCTM-15、BCTM-20、BCTM-25、BCTM-30。

1.3 光催化试验

将50 mg复合材料投加到装有100 mL 50 mg/L CR溶液的光催化反应容器中得到反应悬浮液,避光吸附30 min,然后在氙灯下照射下,每隔20 min取溶液离心(10 000 r/min,5 min),取上清液在刚果红最大吸收波长处(自然条件下λ为498 nm)测量溶液的吸光度。根据公式(1)计算CR的去除率。

$$\eta = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中:η为CR溶液的去除率,%;A₀和C₀分别为CR溶液的初始吸光度和初始浓度,abs,mg/L;t为处理时间,从-30 min开始到120 min结束,min;A_t和C_t分别为CR溶液经过一定时间光照后的吸光度和浓度,abs,mg/L。当t=0时,计算得到的η为复合材料对CR的暗反应吸附率,%。

2 结果与讨论

2.1 BiOCl/TiO₂/蒙脱石复合材料制备条件对去除刚果红的影响

2.1.1 溶胶pH对去除刚果红的影响

固定钛酸四丁酯用量为13.6 mL、蒙脱石悬浮液

质量浓度为 2%、Bi/Ti 摩尔比为 15%、焙烧温度为 600 ℃、焙烧时间为 2 h, 改变 BiOCl/TiO₂/蒙脱石混合溶胶的 pH, 所制备的复合材料用于光催化降解刚果红废水, 得到图 1 所示结果。由图 1 可知, pH 为 2、4、6、8 时, 刚果红的总去除率分别为 62.62%、68.80%、53.00% 和 60.93%, 暗反应吸附率分别为 12.41%、16.39%、19.57% 和 35.48%, 表明酸性条件下有利于提高光降解性能, 而碱性条件下有利于提高吸附性能。Yang 等^[21]采用水热法合成了 BiOCl 光催化材料, 并在紫外光照射下降解亚甲基蓝, 结果表明, 随着溶胶 pH 的提高, BiOCl 的结晶度逐渐降低, 形成大量的晶格缺陷, 提高了吸附效率, 但是也形成了载流子复合位点, 阻碍光生载流子的分离。因此, 在本研究中溶胶 pH 选择 4 更合适。

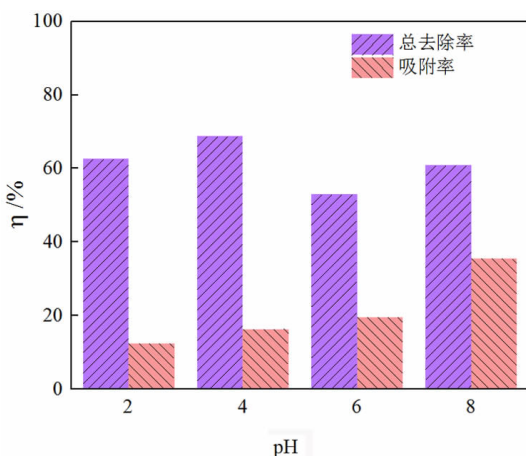


图 1 溶胶 pH 对去除刚果红的影响

Fig. 1 Effect of sol pH on the removal of Congo Red

2.1.2 蒙脱石悬浮液质量浓度对去除刚果红的影响

固定溶胶 pH 为 4, 保持钛酸四丁酯用量、Bi/Ti 摩尔比、焙烧温度和焙烧时间不变, 改变蒙脱石悬浮液质量浓度, 分别为 1%、2%、3% 和 4%, 研究蒙脱石悬浮液质量浓度对去除刚果红的影响, 结果见图 2。由图 2 可以看出, 低质量浓度下制得的复合材料不仅表现出更优异的光降解性能, 而且吸附性能也得到了显著提高。当蒙脱石悬浮液质量浓度为 1% 时, 复合材料对刚果红的光降解效果最佳, 即 87.29%, 但继续增大蒙脱石悬浮液的质量浓度时, 复合材料的光降解性能和吸附性能急剧降低, 当蒙脱石悬浮液质量浓度为 3% 时, 刚果红的去除率仅为 40.02%。这是因为高质量浓度下蒙脱石与钛酸四丁酯的结合更紧密, 难以提高蒙脱石的剥离程度, 阻碍了蒙脱石层间域阳离子的交换,

复合材料的比表面积减小。此外, 过量的蒙脱石覆盖在复合材料的表面, 使复合材料吸收光照的能力减弱, 降低光生电子传递速率和对光能的利用效率, 故复合材料的光催化活性大幅下降。因此, 蒙脱石悬浮液质量浓度选择 1% 更合适。

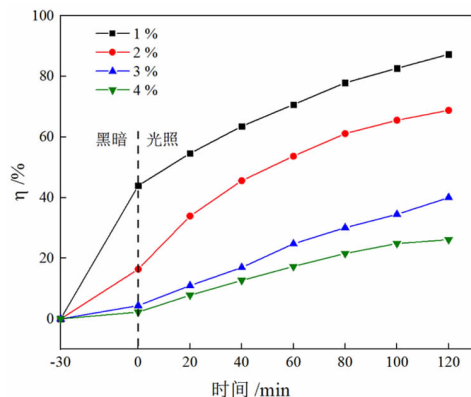


图 2 蒙脱石悬浮液质量浓度对去除刚果红的影响

Fig. 2 Effect of mass concentration of montmorillonite suspension on removal of Congo Red

2.1.3 焙烧温度对去除刚果红的影响

图 3 为焙烧温度对去除刚果红的影响。从图 3 可以看出, 400 ℃ 时刚果红的去除率为 63.40%, 500 ℃ 时刚果红的去除率为 78.24%, 当焙烧温度升高到 600 ℃ 时刚果红的去除率较高, 达到 87.29%, 表明 600 ℃ 下制备的复合材料具有较高的光催化活性。随着焙烧温度继续升高, BCTM-15 对刚果红的去除率开始降低, 700 ℃ 时为 71.81%, 这是因为在该温度下 BiOCl 经分解反应生成 Bi₂O₃, 光催化活性有所降低^[22], 从 87.29% 降至 71.81%。因此, 焙烧温度选择 600 ℃ 更合适。

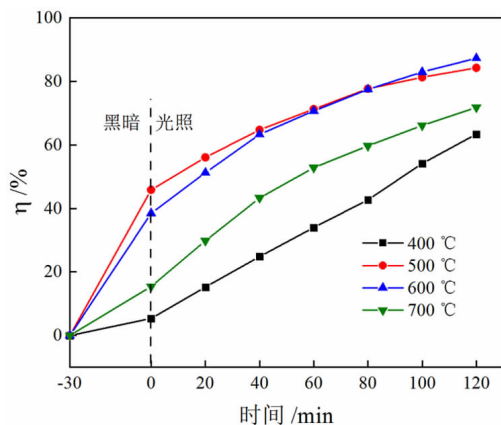


图 3 焙烧温度对去除刚果红的影响

Fig. 3 Effect of roasting temperature on removal of Congo Red

2.1.4 焙烧时间对去除刚果红的影响

图 4 为焙烧时间对去除刚果红的影响。从图 4 可以看出,焙烧时间为 2 h 时制备的 BCTM-15 对刚果红的去除率较高,达到 87.90%,随着焙烧时间继续增加,刚果红的去除率明显降低,当焙烧时间为 4 h 时,刚果红的去除率仅为 78.94%。其他焙烧时间下刚果红的去除率相差不大,在 1 h 时为 86.14%,在 3 h 时为 85.80%。这是因为焙烧时间为 2 h 时 TiO₂ 的晶型更加完善,有利于光催化降解的进行。焙烧时间较短, TiO₂ 晶型不完全,焙烧时间过长又会破坏复合材料的结晶度,促使颗粒团聚^[23]。因此,焙烧时间选择 2 h 较合适。

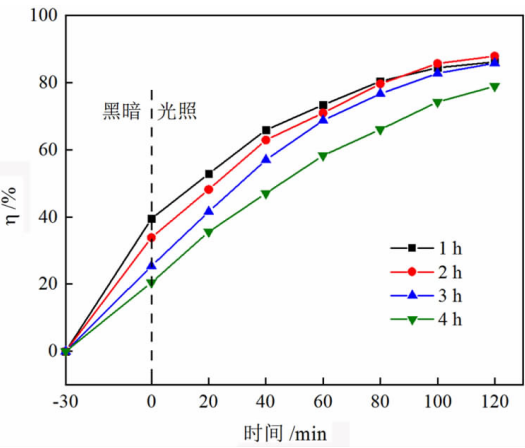


图 4 焙烧时间对去除刚果红的影响
Fig. 4 Effect of roasting time on removal of Congo Red

2.1.5 Bi/Ti 摩尔比对去除刚果红的影响

图 5 为 Bi/Ti 摩尔比对去除刚果红的影响,从图 5 中可以看出,BCTM-20 和 TM 在 30 min 内对刚果红的吸附率分别达到了 38.54% 和 19.84%。与 TM 相比,添加 BiOCl 后,复合材料的吸附性能增强。这是因为 BiOCl 由纳米片组成,能为反应物提供更大的吸附空间。添加不同摩尔比的 BiOCl 后,复合材料的光催化降解性能发生明显的变化。经 30 min 暗吸附和 120 min 光反应后, TM 对刚果红的去除率为 47.44%,而添加 BiOCl 后,刚果红的去除率均能达到 80% 以上,其中,当 Bi/Ti 摩尔比为 20% 时所制备的复合材料表现出较高的光催化活性,刚果红的去除率达到了 94.04%。这是因为添加 BiOCl 不仅减小复合材料的禁带宽度,而且与 TiO₂ 形成异质结,为光生电子和空穴提供了单独的路径,从而导致复合材料光催化活性的增强^[24]。但是当 Bi/Ti 摩尔比过高时,刚果红的去

除率降低,表明 Bi/Ti 摩尔比对复合材料的催化性能影响较大。因此,Bi/Ti 摩尔比选择 20% 更合适。

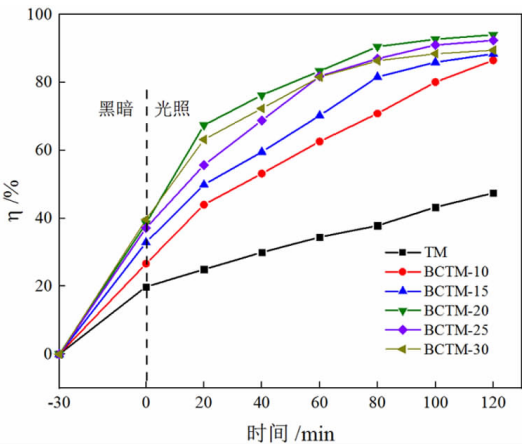


图 5 Bi/Ti 摩尔比对去除刚果红的影响
Fig. 5 Effect of Bi/Ti molar ratio on removal of Congo Red

2.2 BiOCl/TiO₂/蒙脱石复合材料的表征

2.2.1 XRD 分析

图 6 为蒙脱石钠化提纯前后的 XRD 图谱。由图 6 可知,蒙脱石的主要杂质成分是方石英,经钠化改性后,其层间距(d_{001})从 1.460 nm 减小到 1.204 nm,此外,改性后蒙脱石的衍射峰可对应于钠基蒙脱石标准卡片(JCPDS No. 29-1498)的衍射峰,表明蒙脱石经钠化改性处理后成功转变为钠基蒙脱石。

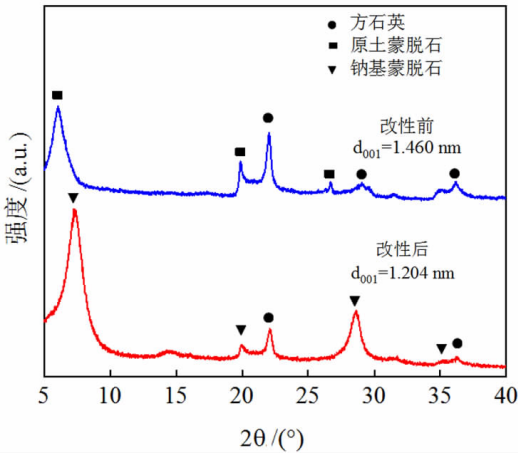


图 6 蒙脱石钠化改性前后 XRD 图谱
Fig. 6 XRD patterns before and after montmorillonite sodium modification

图 7(a) 为 BiOCl、TiO₂、TM、BCTM-10、BCTM-

15、BCTM-20、BCTM-25、BCTM-30 的 XRD 图谱。从图 7(a) 中的 TM 线可以看出,在 $2\theta = 25.4^\circ$ 、 38.0° 、 48.3° 、 54.1° 、 55.2° 、 62.6° 、 62.9° 处有明显的衍射峰,属于锐钛矿相 TiO_2 的特征峰,说明蒙脱石表面负载的 TiO_2 以锐钛矿相形式存在。对比 $2\theta = 25.4^\circ$ 处的衍射峰可以发现,添加蒙脱石后 TiO_2 的 (101) 晶面对应的衍射峰强度显著降低,说明蒙脱石对 TiO_2 的结晶有一定的抑制作用^[25]。此外,属于蒙脱石的特征峰消失,说明焙烧结晶过程使得蒙脱石的层状结构造成一定程度的破坏。

为了探清 BiOCl 对复合材料结构的影响,将图 7(a) 中 $2\theta = 20^\circ \sim 40^\circ$ 之间进行放大处理,得到的结果如图 7(b) 所示。将 $2\theta = 25.1^\circ$ 、 25.9° 、 32.6° 和 33.5° 处的衍射峰进行比较发现,随着 BiOCl 添加量的增加, TiO_2 的 (101) 晶面对应的衍射峰强度逐渐减弱,并且缓慢向低角度移动。当 Bi/Ti 摩尔比为 20% 时, BiOCl 的 (101) 晶面对应的衍射峰显现,说明 Bi/Ti 摩尔比为 20% 时, BiOCl 和 TiO_2 的结合程度最好,继续添加 BiOCl 会抑制 TiO_2 晶体的生长,影响复合材料的光催化活性^[26]。

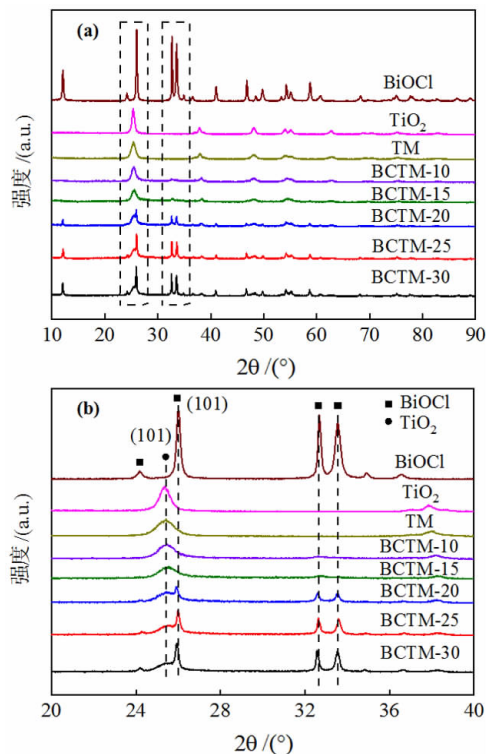


图 7 TiO_2 、 BiOCl 、TM、BCTM-10、BCTM-15、BCTM-20、BCTM-25 和 BCTM-30 的 XRD 图谱(a)和局部放大图(b)
Fig. 7 XRD patterns (a) and partial enlarged drawing (b) of TiO_2 , BiOCl , TM, BCTM-10, BCTM-15, BCTM-20, BCTM-25 and BCTM-30

2.2.2 光学性质分析

为了考察复合材料光吸收特性对光降解性能的影响,通过紫外-可见漫反射仪对复合材料进行表征,得到的结果见图 8(a) 和 (b)。图 8(a) 为 BiOCl 、 TiO_2 、TM 和 BCTM-20 的 UV-Vis DRS 光谱图。图中 BiOCl 和 TiO_2 的吸收边分别在 364 nm 和 389 nm 处,均属于紫外光区域,说明 BiOCl 和 TiO_2 在紫外区域有较强的吸收能力。与 TiO_2 相比, TM 的吸收边界发生微弱的红移,从 389 nm 移至 394 nm,说明添加蒙脱石能提高材料对光的吸收能力。BCTM-20 的吸收边界较 TiO_2 和 TM 发生明显的红移,偏移至 417 nm,处于可见光区域 (>400 nm),说明添加 BiOCl 能拓宽复合材料的光响应范围,提高复合材料对可见光的吸收能力,有利于光生载流子的产生。

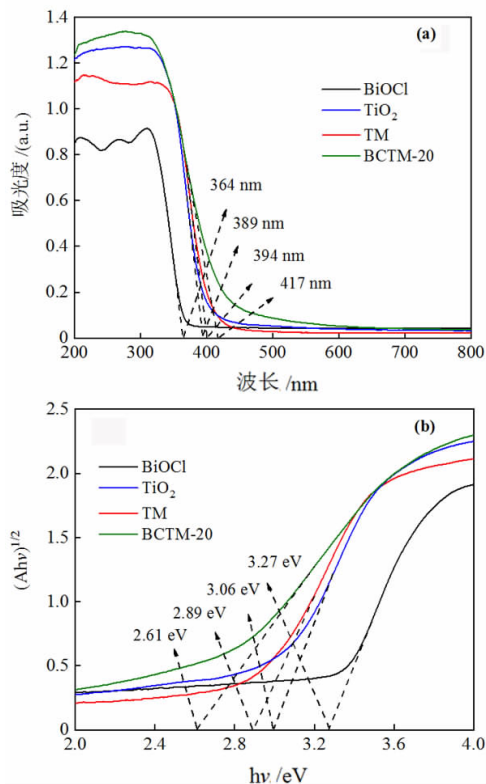


图 8 BiOCl 、 TiO_2 、TM、BCTM-20 的 UV-Vis DRS 光谱图 (a) 和带隙图 (b)

Fig. 8 UV-Vis DRS spectra (a) and band gap diagram (b) of BiOCl , TiO_2 , TM, and BCTM-20

BiOCl 、 TiO_2 、TM 和 BCTM-20 的禁带宽度可以通过公式(2)进行计算。

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (2)$$

式中: α 为吸收系数; $h\nu$ 为结合能, eV; A 为吸光度, abs;

E_g 为禁带宽度, eV; n 与半导体类型有关, 此处 n 为 2。

将 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 与 $h\nu$ 作图得到图 8(b), 由图 8(b) 可知, BiOCl、TiO₂、TM 和 BCTM-20 的禁带宽度分别为 3.27 eV、3.06 eV、2.89 eV 和 2.61 eV, TM 的禁带宽度较 TiO₂ 有较小降低, 表明添加蒙脱石能促进复合材料对光子的吸收, 这是因为复合材料的比表面积增加。与 BiOCl、TiO₂ 和 TM 相比, BCTM-20 显示出更强的光响应能力, 禁带宽度移至 2.61 eV。这是因为 BiOCl 和 TiO₂ 之间形成异质结, 在后续的焙烧结晶过程中, BiOCl 和 TiO₂ 之间相互取代 Bi(III) 和 Ti(IV) 元素, 形成杂质能级, 进而降低禁带宽度^[27]。

3 结论

(1) 以钠基蒙脱石为载体、钛酸四丁酯为钛源、Bi(NO₃)₃·5H₂O 为铋源, 通过水解法和溶胶-凝胶法制备出 BiOCl/TiO₂/蒙脱石复合材料, 结果表明, 在溶胶 pH 为 4、蒙脱石悬浮液质量浓度为 1%、焙烧温度为 600 ℃、焙烧时间为 2 h、Bi/Ti 摩尔比为 20% 时得到的 BiOCl/TiO₂/蒙脱石复合材料具有较高的光催化活性, 经 30 min 暗吸附和 120 min 光照后对刚果红的去除率达到了 94.04%。

(2) 复合材料中 TiO₂ 以锐钛矿晶相形式存在。添加蒙脱石和 BiOCl 都会抑制 TiO₂ 晶体的生长。当 Bi/Ti 摩尔比为 20% 时, BiOCl 的 (101) 晶面对应的衍射峰出现, 此时 BiOCl 与 TiO₂ 的结合程度最好。

(3) BiOCl、TiO₂、TM 和 BCTM-20 的禁带宽度分别为 3.27 eV、3.06 eV、2.89 eV 和 2.61 eV。BiOCl 的添加使复合材料的吸收曲线发生明显红移, 其对光的吸收能力明显增强。

参考文献:

- [1] 崔玉民, 殷榕灿. 染料废水处理方法研究进展[J]. 科技导报, 2021, 39(18): 79-87.
CUI Y M, YIN R C. The progress of treatment methods of dye wastewaters[J]. Science & Technology Review, 2021, 39(18): 79-87.
- [2] 方涛, 徐霞, 邓丽娟, 等. 光电催化氧化法脱色处理刚果红染料废水[J]. 化工环保, 2014, 34(6): 515-519.
FANG T, XU X, DENG L J, et al. Decolorization of dye wastewater containing Congo Red by photoelectrocatalytic oxidation process[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2014, 34(6): 515-519.
- [3] 孙剑辉, 王永奎, 董淑英, 等. 负载型纳米复合半导体 WO₃-TiO₂/AC 光催化降解刚果红废水[J]. 环境工程学报, 2009, 3(1): 77-80.
SUN J H, WANG Y K, DONG S Y, et al. Photodegradation of Congo Red solution by supported nano-sized composite semiconductor WO₃-TiO₂/AC photocatalyst[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2009, 3(1): 77-80.

- [4] 许雯, 王宏飞, 陈舒展, 等. 结团絮凝工艺处理两种不同性质染料废水研究[J]. 应用化工, 2019, 48(10): 2289-2293.
XU W, WANG H F, CHEN S Z, et al. Treatment of two kinds of dye wastewater by using pellet coagulation process[J]. Applied Chemical Industry, 2019, 48(10): 2289-2293.
- [5] 刘承师, 侯梅芳, 吴志峰, 等. 膨润土理化特性对染料废水脱色效果的影响[J]. 矿产保护与利用, 2004(3): 12-15.
LIU C S, HOU M F, WU Z F, et al. Effects of physicochemical properties of bentonite on its decolorization for dyeing wastewater[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2004(3): 12-15.
- [6] 秦彬, 谷晋川, 殷萍, 等. 染料废水处理技术研究进展[J]. 化工环保, 2021, 41(1): 9-18.
QIN B, GU J C, YIN P, et al. Research progresses on dye wastewater treatment technology[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2021, 41(1): 9-18.
- [7] 王雷阳, 营傲群, 桑胜波, 等. Au/TiO₂ 薄膜的制备及等离子体光催化性能研究[J]. 化工新型材料, 2018, 46(4): 90-93.
WANG L Y, JIAN A Q, SANG S B, et al. Preparation and plasmonic photocatalytic property of Au/TiO₂ thin film[J]. New Chemical Materials, 2018, 46(4): 90-93.
- [8] 谢潇琪, 范鹏凯, 刘超. 蒙脱石基复合光催化材料处理有机废水研究进展[J]. 复旦学报(自然科学版), 2022, 61(2): 238-248.
XIE X Q, FAN P K, LIU C, et al. Research progression montmorillonite-based composite photocatalysts[J]. Journal of Fudan University(Natural Science), 2022, 61(2): 238-248.
- [9] 涂盛辉, 陈帆, 孙英豪, 等. C-TiO₂/CdS 复合纤维膜的制备及光催化产氢性能研究[J]. 化工新型材料, 2022, 50(1): 94-98.
TU S H, CHEN F, SUN Y H, et al. Preparation and photocatalytic hydrogen production of C-TiO₂/CdS composite fiber membrane[J]. New Chemical Materials, 2022, 50(1): 94-98.
- [10] 程港莉, 胡佩伟, 张炎, 等. 黑色 TiO₂/高岭石光催化剂的制备及其降解动力学研究[J]. 矿产保护与利用, 2021, 41(3): 166-172.
CHENG G L, HU P W, ZHANG Y, et al. Study on preparation and photocatalytic degradation kinetics of black TiO₂/kaolinite composite[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2021, 41(3): 166-172.
- [11] KHANIABADI Y O, BASIRI H, NOURMORADI H, et al. Adsorption of Congo red dye from aqueous solutions by montmorillonite as a low-cost adsorbent[J]. International Journal of Chemical Reactor Engineering, 2018, 16(1): 20160203.
- [12] 付翔, 徐叶果, 刘方华, 等. TiO₂@蒙脱石复合凝胶制备及对染料废水的处理[J]. 非金属矿, 2020, 43(5): 87-90.
FU Y, XU Y G, LIU F H, et al. Preparation of TiO₂@montmorillonite composite gel and its treatment for dye wastewater[J]. Non-Metallic Mines, 2020, 43(5): 87-90.
- [13] ZENG L, SUN H, PENG T, et al. Comparison of the phase transition and degradation of methylene blue of TiO₂, TiO₂/montmorillonite mixture and TiO₂/montmorillonite composite[J]. Frontiers in Chemistry, 2019, 7: 538.
- [14] LIANG H, WANG Z, LIAO L, et al. High performance photocatalysts: montmorillonite supported-nano TiO₂ composites[J]. Optik, 2017, 136: 44-51.
- [15] 张鹏会, 李艳春, 胡浩斌, 等. B、N 和 Ce 共掺杂 TiO₂ 光催化降解染料废水研究[J]. 化工新型材料, 2016, 44(3): 229-231.

- ZHANG P H, LI Y C, HU H B, et al. Photocatalytic degradation of dye wastewater by titania catalyst codoped with boron, nitrogen, and cerium[J]. *New Chemical Materials*, 2016, 44(3): 229–231.
- [16] 汤晓蕾,董延茂,袁妍,等. 染料敏化 TiO_2 光催化剂的研究进展[J]. *工业水处理*, 2021, 41(10): 8–13.
- TANG X L, DONG Y M, YUAN Y, et al. Research development of dye-sensitized technology on TiO_2 photocatalyst[J]. *Industrial Water Treatment*, 2021, 41(10): 8–13.
- [17] 李翠霞,金海泽,杨志忠,等. 介孔 RGO/ TiO_2 复合光催化材料的制备及光催化性能[J]. *无机材料学报*, 2017, 32(4): 357–364.
- LI C X, JIN H Z, YANG Z Z, et al. Preparation and photocatalytic properties of mesoporous RGO/ TiO_2 composites[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2017, 32(4): 357–364.
- [18] 何洪波,张梦凡,刘珍,等. F 掺杂制备具有高暴露(001)晶面的 BiOCl 纳米片及其光催化性能[J]. *无机化学学报*, 2020, 36(8): 1413–1420.
- HE H B, ZHANG M F, LIU Z, et al. Preparation by F doping and photocatalytic activities of BiOCl nanosheets with highly exposed (001) facets[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2020, 36(8): 1413–1420.
- [19] 王磊,王志军,王玉廷,等. $\text{BiOCl}/\text{TiO}_2$ 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.
- WANG L, WANG Z J, WANG Y T, et al. Photocatalytic ability and mechanism of $\text{BiOCl}/\text{TiO}_2$ under visible light[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, 35(1): 222–228.
- [20] 王立满,莫伟,马少健,等. 高纯钠基蒙脱石的剥离及其表征[J]. *矿产保护与利用*, 2020, 40(4): 124–133.
- WANG L M, MO W, MA S J, et al. Delaminating and characterizing of high purity sodium montmorillonite[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2020, 40(4): 124–133.
- [21] 杨一凡. BiOCl 的制备、改性及其光催化性能的研究[D]. 大连:大连海事大学, 2017.
- YANG Y F. Study on the preparation, modification and enhanced photocatalytic activities of BiOCl [D]. Dalian: Dalian Maritime University, 2017.
- [22] 刘晓宇. $\text{TiO}_2/\text{BiOCl}$ 复合催化剂的制备及其光催化降解性能的研究[D]. 郑州:华北水利水电大学, 2016.
- LIU X Y. Preparation and photocatalytic activity of $\text{TiO}_2/\text{BiOCl}$ nanocomposite[D]. Zhenzhou: North China University of Water Resources and Electric Power, 2016.
- [23] 樊启哲,余长林,周晚琴,等. 煅烧温度、时间和气氛对 BiOBr 结构和光催化性能的影响[J]. *材料热处理学报*, 2015, 36(5): 10–16.
- FAN Q Z, YU C L, ZHOU W Q, et al. Influence of calcination process on structure and photocatalytic performance of BiOBr [J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2015, 36(5): 10–16.
- [24] 黄文鑫,郑建奎,李攀杰,等. $\text{BiOCl}/\text{TiO}_2$ 对四环素-铜复合物的光催化降解研究[J]. *南京师大学报(自然科学版)*, 2020, 43(4): 14–22.
- HUANG W X, JIA J K, LI P J, et al. Photocatalytic degradation of tetracycline-copper complex by $\text{BiOCl}/\text{TiO}_2$ [J]. *Journal of Nanjing Normal University(Natural Science Edition)*, 2020, 43(4): 14–22.
- [25] 古朝建,彭同江,孙红娟,等. TiO_2 /蒙脱石纳米复合材料结构组装过程与表征[J]. *人工晶体学报*, 2012, 41(3): 771–778.
- GU C J, PENG T J, SUN H J, et al. Assembled structure and characterization of TiO_2 /montmorillonite nano-composites[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2012, 41(3): 771–778.
- [26] SHINDE D S, BHANGE P D, JHA R K, et al. TiO_2 nanoparticles decorated on BiOCl flakes with enhanced visible light photocatalytic activity[J]. *Chemistryselect*, 2020, 5(8): 2618–2626.
- [27] JIANG G H, WANG R J, WANG X H, et al. Novel highly active visible-light-induced photocatalysts based on BiOBr with Ti doping and Ag decorating[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(9): 4440–4444.

Photocatalytic Degradation of Simulated Congo Red Wastewater by BiOCl/TiO₂/Montmorillonite Composites

TIAN Jinwang¹, TUO Biyang^{1,2}, WANG Jianli³, TANG Yun¹, NIE Guanghua¹, YANG Yong¹, DENG Zhengbin¹

1. College of Mining, Guizhou University, Guiyang 550025, Guizhou, China;
2. National & Local Joint Laboratory of Engineering for Effective Utilization of Regional Mineral Resources from Karst Areas, Guiyang 550025, Guizhou, China;
3. College of Materials and Advanced Manufacturing, Hunan University of Technology, Zhuzhou 412007, Hunan, China

Abstract: In order to solve the problem of easy agglomeration of TiO₂ and wide band gap, and improve the photocatalytic degradation rate of Congo Red (CR). BiOCl/TiO₂/montmorillonite composites were prepared by hydrolysis and sol – gel methods. Photocatalytic experiments were carried out with Congo Red dye as the target degradation product. The effects of sol pH, mass concentration of montmorillonite suspension, roasting temperature, roasting time and Bi/Ti molar ratio on the photocatalytic activity of the composites were studied, and the composites were characterized by X – ray diffractometer (XRD) and Ultraviolet – visible diffuse reflection spectrum (UV – Vis DRS). The results showed that the BiOCl/TiO₂/montmorillonite composite had high photocatalytic activity when the the pH of the sol was 4, the mass concentration of the montmorillonite suspension was 1% , the roasting temperature was 600 °C , the roasting time was 2 h, and the molar ratio of Bi/Ti was 20% . The removal rate of Congo Red reached 94. 04% . The composite TiO₂ exists in the form of anatase crystal phase. The addition of both montmorillonite and BiOCl inhibited the growth of TiO₂ crystals. The formation of heterojunction between BiOCl/TiO₂ reduced the band gap from 2. 89 eV to 2. 61 eV , which enhanced the light absorption capacity of composites.

Keywords: TiO₂; BiOCl; montmorillonite; photocatalytic degradation; Congo Red

引用格式:田金旺, 庾必阳, 王建丽, 唐云, 聂光华, 杨勇, 邓政斌. BiOCl/TiO₂/蒙脱石复合材料对模拟刚果红废水的光催化降解研究[J]. 矿产保护与利用, 2022, 42(4): 68 – 75.
TIAN Jinwang, TUO Biyang, WANG Jianli, TANG Yun, NIE Guanghua, YANG Yong, DENG Zhengbin. Photocatalytic degradation of simulated Congo Red wastewater by BiOCl/TiO₂/montmorillonite composites[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2022, 42(4): 68 – 75.

投稿网址: <http://kebh.cbpt.cnki.net>

E – mail: kcbh@chinajournal.net.cn

通信作者简介:



庾必阳(1979—),男,教授,博士生导师。2006 年 7 月就职于贵州大学(贵阳),长期从事难选矿石的分选研究、矿物材料及钢铁冶金等方面的研究,在非金属矿物功能材料合成及应用领域具有良好的基础。近年来发表科研论文 70 余篇,其中 SCI 论文 30 余篇,第一/通信作者 60 余篇,主持科研项目 10 余项,申报专利近 20 项,指导研究生 16 人。