



BiOCl/Bi₂Sn₂O₇ 复相催化材料的合成及其光催化性能

龙腾发, 张漓杉, 钟 山

(广西师范大学 环境与资源学院, 岩溶生态与环境变化研究广西高校重点实验室, 珍稀濒危动植物生态与环境保护教育部重点实验室, 桂林 541004)

摘 要: 以四氯化锡(SnCl₄·5H₂O)、锡酸铋(Bi(NO₃)₃·5H₂O)、柠檬酸(C₆H₈O₇)为主要原料, 通过控制水解步骤, 采用水热法合成具有快速吸附-高效降解有机污染物的层片状球形 BiOCl/Bi₂Sn₂O₇ 复相光催化材料。采用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)及自由基淬灭等技术对复相光催化材料样品的晶相、形貌、光催化活性物种等结构与性质进行表征。结果表明: 以 20 mg/L RhB 为目标降解物、光催化粉体样品添加量为 0.1 g/L 时, 在可见光激发下, 光照 8 min 后, RhB 的降解率达 99.7%; 重复使用 14 次后, 其降解率仍可达到 99%, 样品具有优秀的光催化性能。此外, 光催化过程中自由基淬灭的反应证明, 超氧自由基是起关键作用的中间反应活性物种。

关键词: BiOCl/Bi₂Sn₂O₇; 可见光催化; 水热合成; 超氧自由基

文章编号: 1004-0609(2018)-11-2217-07

中图分类号: O643

文献标志码: A

卤氧化铋 BiOX(X=F, Cl, Br, I, ...), 其晶体结构为 PbFCl 型, 是一种具有高度各向异性的层状结构半导体, 铋氧部分 [M₂O₂] 或 [M₃O_{4+n}] 形成萤石状的板层^[1], 其与氯层之间存在较强的内在电场, 能够提高光生电子空穴对的有效分离^[2-4]; 又由于 BiOX(除 BIOF 外)属间接跃迁带隙, 激发电子必须穿过某些 K 层才能到达价, 这就降低了激发电子和空穴再复合的几率^[5]。开放式结构和间接跃迁模式的同时存在, 有利于空穴-电子对的有效分离和电荷转移, 这些特征都是 BiOX(X=Cl, Br, I)具有较高光催化活性的原因。但其单相光催化剂的吸收波段较窄^[6], 光量子效率不高。

烧绿石型(A₂B₂O₇) 复合氧化物是一类结构开放的新型无机功能材料, 在催化反应中体现出良好的化学和热稳定性。烧绿石结构中通过选择 A 位和 B 位阳离子, 烧绿石呈现广泛的物理化学性质, 其结构和性能的修饰如同钙钛矿型氧化物, 在电导材料、催化剂、高温颜料和磁性材料等诸多领域得到广泛的研究^[7-8]。近年来, 有研究认为烧绿石(Pyrochlore)结构的 A₂B₂O₇

中存在一定的氧空位, 其浓度的增加将有利于催化剂活化吸附氧分子。吸附氧在光催化降解反应中是活性氧物种, 一方面, 它能有效地阻止光生电子-空穴对的复合, 提高光能利用率; 另一方面, 它还能产生高活性的·OH 自由基, 从而加速光催化氧化反应的速率^[9-11]。基于晶体结构和电子结构以及理论计算表明, Bi₂Sn₂O₇ 可能是高效的可见光响应光催化材料^[12]。HUANG 等^[13]利用高温水热技术合成出纳米尺寸的 Bi₂Sn₂O₇, 认为其价带和导带均含有 s 轨道参与杂化, 有利于提高电子和空穴的迁移率, 从而提高光催化性能。XU 等^[14]研究制备的异质结 Bi₂S₃/Bi₂Sn₂O₇ 光催化性能是 Bi₂Sn₂O₇ 的两倍多。HU 等^[15]利用超声辅助化学沉积法合成了 AgBr/Bi₂Sn₂O₇, 采用第一原理计算表明, 杂交的 Ag 原子和 O 原子之间的相互作用有利于提高电荷转移和提高纳米复合材料的光催化活性。

基于前述研究发现, 本文作者拟将 Bi₂Sn₂O₇ 与具有层状结构并具备优秀光催化性能的 BiOCl 进行杂化, 利用两者的结构特征构建新型的可见光响应光催化材料。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51469006); 岩溶生态与环境变化研究广西高校重点实验室基金资助项目(YRHJ15Z003); 珍稀濒危动植物生态与环境保护教育部重点实验室研究基金资助项目(ERESEP2015Z)

收稿日期: 2017-09-13; 修订日期: 2018-04-20

通信作者: 龙腾发, 副教授, 博士; 电话: 0773-5846142; E-mail: tengfalong@sina.com

1 实验

1.1 样品的制备

将 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 按摩尔比 1:1:1 进行称量, 将称好的 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 置于烧杯中, 再逐滴滴加体积比 1:10 的稀硝酸使其完全溶解。其次, 再将称好的 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 加入上述溶液进行匀速搅拌。然后, 将溶解在 10 mL 去离子水中的 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 逐滴加入到上述烧杯中, 并用 NaOH 溶液进行 pH 的调节。最后, 磁力搅拌 10 min 待其均匀分散后, 置于高压反应釜中移至陶瓷纤维马弗炉, 在 140 °C 温度下反应 1 h 后, 减压抽滤、洗涤、80 °C 烘干, 获得层片状球形样品。

1.2 样品的表征

RigakuD/max2500v/pc 型 X 射线衍射仪用来对样品物相进行分析; FEIQuanta200FEG 型场发射电镜用于观察样品的形貌和尺寸; 采用 TU-1901 型双光束紫外-可见分光光度计进行光谱测定及分析。

1.3 光催化性能评价

作为一种典型的有机污染物及根据朗伯-比尔定律, RhB 的浓度与其特征吸收峰的强度成正比, 常将其用于光催化性能测试。实验操作如下: 配制 100 mL 一定浓度的 RhB 溶液, 以 0.1 g/L 的量投加催化剂, 避光超声分散后, 暗态磁力搅拌 1 h。然后置于 250 W 卤素灯光下, 间隔 2 min 取样 5 mL, 3000 r/min 高速离心分离 10 min, 取上层澄清液在 554 nm 处测定溶液的吸光度, 然后计算降解率。其计算公式为: $\eta = (c_0 - c_t) / c_0 \times 100\%$; c_0 为 RhB 溶液的初始吸光度值 A_0 对应的浓度; c_t 为光催化降解后 t 时刻 RhB 溶液的吸光度值 A_t 对应的浓度。

1.4 活性物种检测

为了研究 $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 在光催化过程中产生的活性物种, 在降解 RhB 的同时分别添加碘化钾、氮蓝四唑(NBT)及叔丁醇(TBA)作为空穴、超氧自由基及羟基自由基的淬灭剂, 观察其对光催化降解性能的抑制效果。

2 结果与讨论

2.1 物相与形貌分析

图 1 所示为通过控制水解步骤并经水热合成的样

品的 XRD 谱。在 2θ 为 28.819°、33.339°、47.955°、36.496° 及 56.916° 处出现的衍射峰分别归属于 $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 的(222)、(400)、(440)、(331)及(622)等晶面, 其峰值与 $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 标准卡(JCPDS:87-0284)较吻合, 而在 2θ 为 11.94°、25.75°、32.53° 和 46.5° 处衍射峰, 分别对应于 BiOCl (对照 JCPDS: 06-0249)的 (001)、(101)、(102)、(112)、(113)及(212)等晶面。从图 1 中可见, 衍射峰清晰且尖锐, 说明形成的样品结晶较好。XRD 结果分析表明, 通过控制水解步骤, 采用水热合成法可以制备出晶粒较好的 $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 复相催化材料。

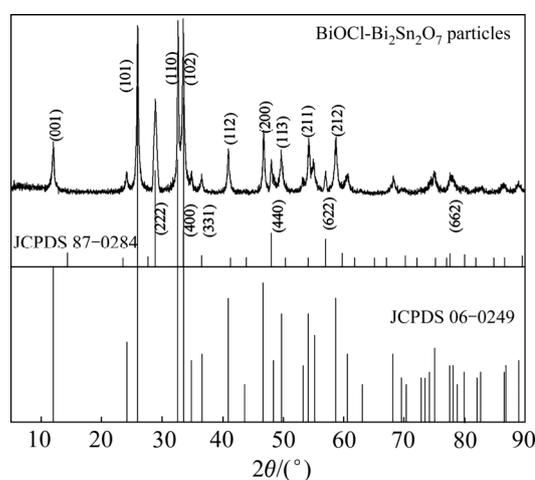


图 1 样品的 XRD 谱

Fig. 1 XRD spectra of sample

图 2(a)、(b)、(c)所示分别为新制备的样品、在 RhB 溶液为 20 mg/L 时经暗态吸附平衡后的样品以及经光催化反应后的样品的 SEM 谱。从图 2(a)可看出: 新制备的样品表面较光亮, 聚合成球形。当样品在 RhB 溶液中达到吸附平衡后(见图 2(b)), 样品表面变得模糊, 似有一层膜包覆, 可能为吸附的 RhB 染料。当经光照后(见图 2(c)), 样品模糊的表面基本褪去, 而恢复原貌, 显然 RhB 被降解了。

图 3 所示为 20 mg/L RhB 在光催化过程中的颜色变化状况。从图 3 可以看出, 8 min 后, 经离心的溶液和粉体颜色尽数褪去, RhB 降解率达 99.7%, 与其对应的图 4(a)中 8 min 的紫外-可见吸收光谱已成一条平直曲线, 相应的特征峰消失。从图 3 中也可看出, 所制备的样品具有强烈的吸附作用, 在 0 min 也即暗反应吸附平衡时, 白色粉体已被 RhB 吸附成紫色; 此后, 在光催化过程中, 粉体及溶液颜色逐步褪去。

李磊等^[16]以 $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 同样采用水热法, 在 200 °C 合成了 $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$,

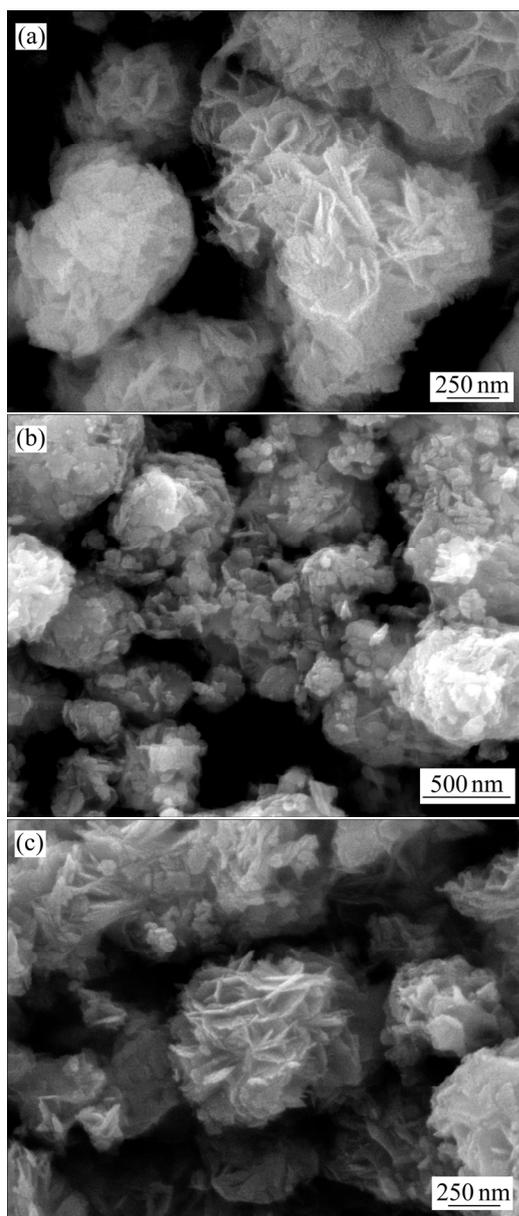


图 2 样品的 SEM 像

Fig. 2 SEM images of samples: (a) Before photocatalytic; (b) After absorption equilibrium; (c) After photocatalytic



图 3 20 mg/L 的 RhB 光催化过程溶液颜色变化

Fig. 3 Color change of 20mg/L RhB solution during photocatalytic process

10 mg/L 的 RhB 溶液经可见光照射 40 min 后, 降解率达到 98% 以上。同样在 200 °C 温度下, 采用水热法, 高二平等^[12]以 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 合成球形花状 $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, 光催化 100 min, 浓度为 1×10^{-5} mol/L 的 RhB 降解率达 98%, 通过控制反应步骤, 可以实现形貌控制, 但光催化性能差异显著。在本研究过程中, 通过控制水解步骤, 合成了同样的球形花状颗粒(见图 2), 这与已有的文献报告相吻合, 但经 XRD 谱分析, 有明显的 BiOCl 衍射谱出现, 颗粒性质随之改变, 对 RhB 具有快速的吸附和降解作用, 在光催化效率上, 明显优于已有的文献报道。

2.2 不同 RhB 初始浓度对降解率的影响

图 4 所示分别为初始浓度 20、30、40 和 50 mg/L 的 RhB 在光催化反应过程中的紫外-可见吸收光谱。由于高浓度的 RhB 色度深, 超过仪器的检测限, 但制备的光催化样品具备较强的吸附能力, 20 mg/L 的 RhB 在吸附平衡后, 测定其溶液的吸光度, 其值在检测限内(见图 4(a))。然而, 样品的吸附量是有限的, 当初始浓度提高到 40 和 50 mg/L 时, 吸附平衡后, 再分别经光催化 6 和 12 min 后, 溶液的吸光度才在检测限内(见图 4(c)和(d))。

从图 4 可知, 初始浓度为 20、30、40 和 50 mg/L 的 RhB 完全降解的时间分别为 8、12、18 和 24 min, 随着浓度的增加, 降解所需时间越长, 表明初始浓度对降解率有较大的影响, 其原因是由于浓度增加, 减弱了光穿透溶液的能力, 另外由于催化剂被大量染料包裹, 减少了参与光催化反应的光子数量, 降解率从而降低。

2.3 样品的可重复利用性

为避免粉体的损失, 样品重复使用的实验设计为: 当经 8 min 反应结束后, 直接往体系中加入 5 mL 浓度为 200 mg/L 的 RhB 溶液, 调整溶液的体积使溶液中的浓度在 20 mg/L 左右, 其前提是假定前一次光催化反应后, RhB 完全降解, 图 5 所示为反应时间 8 min 后样品的重复使用次数的降解效果。从图 5 可知, 制备的 $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 样品具有较好的稳定性, 在重复使用 14 次后, RhB 溶液的降解率仍然达到 99%; 但在重复使用第 15 次时, 降解率降至 89%, 数据表明该样品具有较高的催化活性且稳定, 具有较好的潜在应用价值。

2.4 光催化的降解机制

自由基(包括 $\cdot\text{OH}$ 、 h^+ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 等)机制是半导体降解有机污染物的主要机制, 研究光催化降解过程中的活

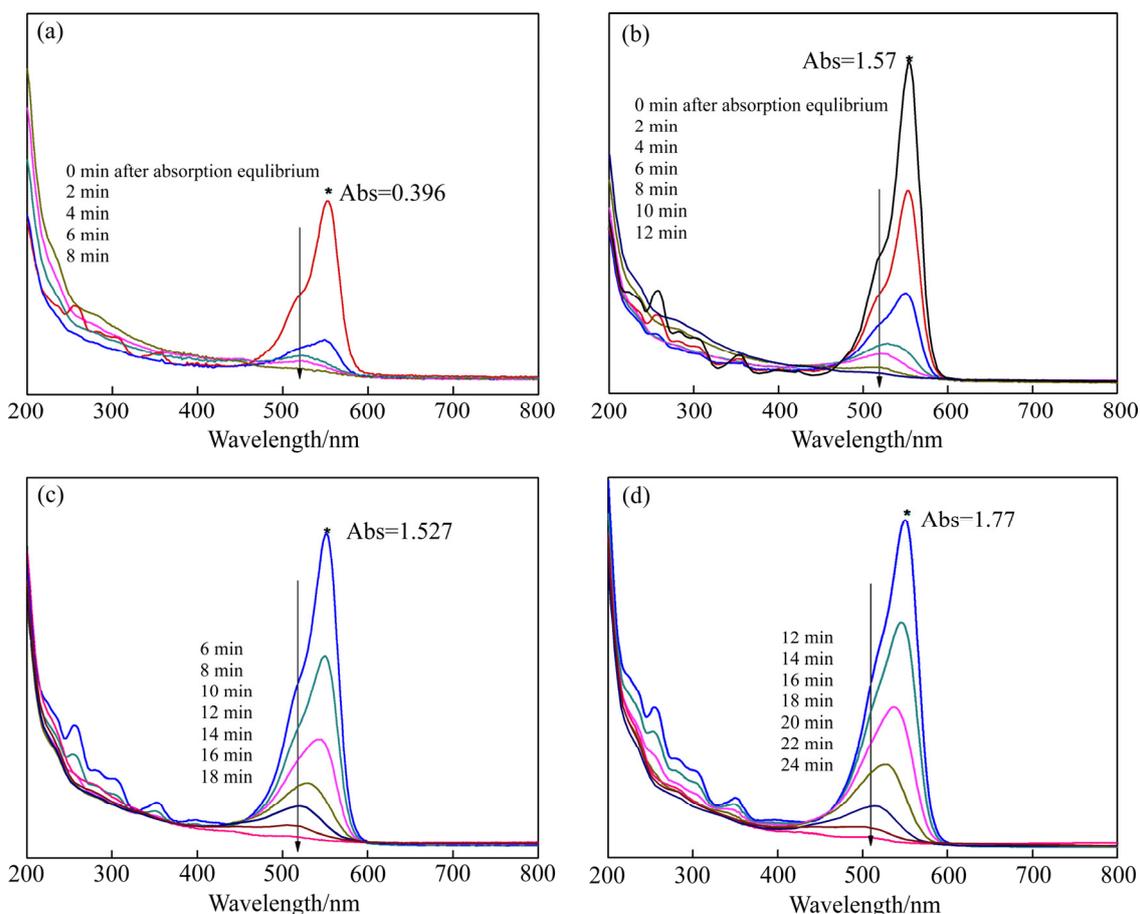


图4 RhB光催化过程的紫外-可见吸收光谱

Fig. 4 UV-vis absorption spectra of RhB during photocatalytic reaction: (a) 20 mg/L; (b) 30 mg/L; (c) 40 mg/L; (d) 50 mg/L

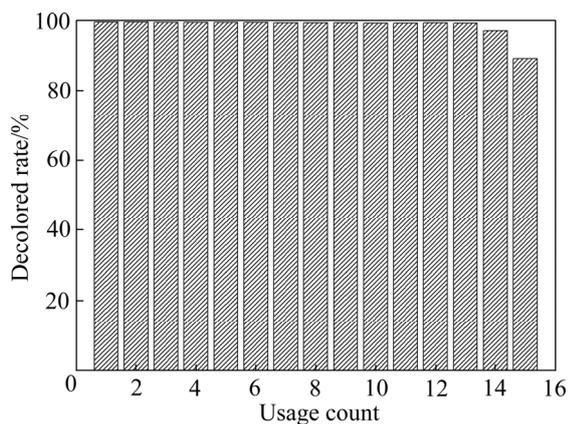


图5 催化剂的使用情况

Fig. 5 Recycling results of catalyst

性物种主要是通过添加各种自由基淬灭剂来实现。叔丁醇是一种小分子脂肪醇，能与羟基自由基迅速反应形成中间产物，该产物的选择性高、惰性强，使得溶液中的羟基自由基减少，抑制有机物的降解^[17-18]。二乙胺四乙酸二钠(EDTA)能被光生空穴不可逆地氧化分解生成乙二胺-N,N-二乙酸和水合乙醛酸^[19]，常用于

光催化过程中空穴的检测。而氮蓝四唑(NBT)能与超氧自由基反应生成难溶于水的甲脎，是一种很好的超氧离子自由基俘获剂^[20]。图6所示为自由基淬灭剂对RhB降解率的影响。由图6可知，当加入叔丁醇和EDTA时，RhB的降解率在反应前期不但没受抑制，反而升高，其原因可能是由于二者易作为媒介吸附在

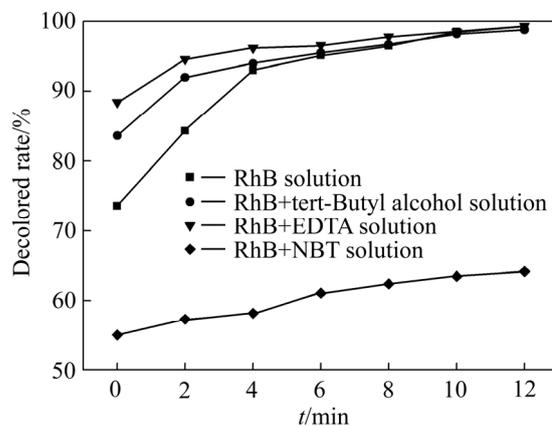


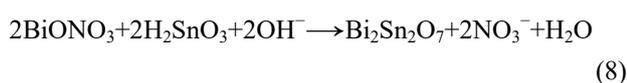
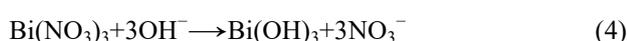
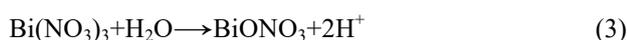
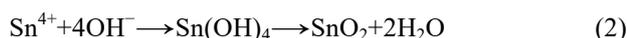
图6 捕获剂对RhB降解率的影响

Fig. 6 Effect of scavenger on decolorated rate of RhB

带正电的催化剂表面, 从而促进阳离子 RhB 在催化剂表面的吸附, 从而加速了对 RhB 的降解率, 但反应 10 min 后, 降解率基本一致, 说明·OH 和空穴不是主要活性物种。而当添加 NBT 时, RhB 的降解率受到明显的抑制, 表明·O₂⁻ 是 RhB 降解的主要活性物种。

2.5 样品的形成分析

SnCl₄·5H₂O 遇水易发生强烈水解生成锡酸, 见式(1); 但在碱性条件下, 将快速生成 Sn(OH)₄, 进而水解生成非晶的 SnO₂, 见式(2); 同样 Bi(NO₃)₃ 遇水易发生强烈水解生成白色沉淀 BiONO₃, 见式(3); 而在碱性条件下, Bi(NO₃)₃ 易生成 Bi(OH)₃, 见式(4); 而 Bi(OH)₃ 极易转化为 Bi₂O₃ 沉淀物, 见式(5)^[21]。在水热过程中, Bi(OH)₃ 和 Bi₂O₃ 作为成核中心, 与 SnO₂ 反应获得大尺寸棒状结构, 其反应式见式(6)和(7)。而将原料先溶于去离子水的合成过程中, Sn⁴⁺ 和 Bi³⁺ 同时发生水解反应, 进而水解产物再发生反应(8), 生成小颗粒组成的微米球^[12]。可见, 通过控制水解步骤及溶液 pH 值的调节, 可以实现 Bi₂Sn₂O₇ 的形貌控制。本研究, 为防止其水解生成粗大颗粒, 在实验过程中, 先将 Bi(NO₃)₃ 溶于 1:10 的稀硝酸中, 待溶解完全后, 再将 SnCl₄·5H₂O 溶解在 10 mL 去离子水中, 然后逐滴加入上述溶液, 并用 NaOH 溶液进行 pH 的调节, 通过控制 NaOH 溶液调节体系的水解步骤, 再进行水热反应, 从而生成 BiOCl/Bi₂Sn₂O₇, 见式(8)和(9)。



3 结论

1) 通过控制水解步骤, 采用水热法可以合成具有高效吸附-快速降解 RhB 的复相光催化材料 Bi₂Sn₂O₇/BiOCl。通过光催化过程中的自由基淬灭方

式, 发现 BiOCl/Bi₂Sn₂O₇ 降解有机污染物主要是通过·O₂⁻来实现的。

2) 以 20mg/L RhB 为目标降解物, 粉体样品的添加量为 0.1 g/L 时, 暗态吸附平衡后, 在可见光激发下, 光照 8 min 后, RhB 的降解率达 99.7%; 样品循环使用 14 次, 其降解率仍可达到 99%; 但在第 15 次使用时, 其催化效果开始明显下降, 在同样光照时间下, RhB 的降解率降至 89%, 数据表明该样品具有优秀的光催化性能及较好的稳定性, 具有较高的潜在应用价值。

REFERENCES

- [1] ZHU Li-ying, XIE Yi, ZHENG Xiu-wen, YIN Xing, TIAN Xiao-bo. Growth of compound Bi(III)-VI(A)-VII(A) crystals with special morphologies under mild conditions[J]. *Inorg Chem*, 2002, 41: 4560-4566.
- [2] ZHANG Bin, JI Guang-bin, LIU You-song, GONDAL M A, CHANG Xiao-feng. Efficient adsorption and photocatalytic performance of flower-like three-dimensional (3D) I-doped BiOClBr photocatalyst[J]. *Catal Commun*, 2013, 36: 25-30.
- [3] WANG Chang-hua, ZHANG Xin-tong, YUAN Bo, SHAO Chang-lu, LIU Yi-chun. Simple route to self-assembled BiOCl networks photocatalyst from nanosheet with exposed (001) facet[J]. *Micro Nano Lett*, 2012, 7: 152-154.
- [4] LI Jie, ZHANG Li-zhi, LI Yu-jie, YU Ying. Synthesis and internal electric field dependent photo reactivity of Bi₃O₄Cl single-crystalline nanosheets with high {001} facet exposure percentages[J]. *Nanoscale*, 2014, 6: 167-171.
- [5] 李二军, 陈浪, 章强. 铋系半导体光催化材料[J]. *化学进展*, 2010, 22(12): 2282-2289.
LI Er-jun, CHEN Lang, ZHANG Qiang. Bismuth-containing semiconductor photocatalysts[J]. *Progress in Chemistry*, 2010, 22(12): 2282-2289.
- [6] 魏平玉, 杨青林, 郭林. 卤氧化铋化合物光催化剂[J]. *化学进展*, 2009, 21(9): 1734-1741.
WEI Ping-yu, YANG Qing-lin, GUO Lin. Bismuth oxyhalide compounds as photocatalysts[J]. *Progress in Chemistry*, 2009, 21(9): 1734-1741.
- [7] 李曦峰, 孙宇琦, 王仲鹏, 牟宗刚, 崔兆杰. 过渡金属掺杂对镧锡烧绿石催化碳烟燃烧性能的影响[J]. *环境科学*, 2017, 38(4): 1348-1357.
LI Xi-feng, SUN Yu-qi, WANG Zhong-peng, MU Zong-gang, CUI Zhao-jie. Catalytic combustion of soot particulates over rare earth pyrochlore oxides doped with transition metals[J]. *Environment Science*, 2017, 38(4): 1348-1357.
- [8] 张彤, 张悦炜, 张世著, 陈冠钦, 洪禧连. 见光响应型窄带

- 隙半导体光催化材料的研究及应用进展[J]. 材料导报(综述篇), 2009, 23(2): 24–29.
- ZHANG Tong, ZHANG Yue-wei, ZHANG Shi-zhu, CHEN Guan-qin, HONG Zhang-lian. Research and applications of visible light responsive narrow bandgap semiconductor photocatalytic materials[J]. Materials Review, 2009, 23(2): 24–29.
- [9] 唐新德, 叶红齐, 马晨霞. 烧绿石型复合氧化物的结构、制备及其光催化性能[J]. 化学进展, 2009, 21(10): 2100–2114.
- TANG Xin-de, YE Hong-qi, MA Chen-xia. Structure and preparation of pyrochlore-type complex oxides and their photocatalytic performance[J]. Progress in Chemistry, 2009, 21(10): 2100–2114.
- [10] SANKARAN M, MUHAMMAD N H, YAN Yan-fa. Band-engineered bismuth titanate pyrochlores for visible light photocatalysis[J]. J Phys Chem C, 2010, 114(23): 10598–10605.
- [11] LIU hong, JIN Zhi-tong, SU Yun, WANG Rong. Visible light-driven $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ /reduced graphene oxide nanocomposite for efficient photocatalytic degradation of organic contaminants[J]. Separation and Purification Technology, 2015, 142(4): 25–32.
- [12] 高二平, 王文中. $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 的合成及其光催化性能[J]. 无机材料学报, 2015, 30(1): 87–92.
- GAO Er-ping, WANG Wen-zhong. Synthesis and visible-light photocatalytic activities of $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ [J]. Journal of Inorganic Materials, 2015, 30(1): 87–92.
- [13] WU Jian-jun, HUANG Fu-qinag, LU Xu-jie, CHEN Bin. Improved visible-light photocatalysis of nano- $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ with dispersed s-bands[J]. J Mater Chem, 2011, 21(11): 3872–3876.
- [14] XU Wei-cheng, FANG Jian-zhang, CHEN Yun-fang, ZHOU Guang-ying, ZHU Xi-miao. Novel heterostructured $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ with highly visible light photocatalytic activity for the removal of Rhodamine B[J]. Materials Chemistry and Physics, 2015, 154: 30–37.
- [15] HU Chao-hao, ZHUANG Jing, ZHONG Lian-sheng, ZHONG Yan, WANG Dian-hui, ZHOU Huai-ying. Significantly enhanced photocatalytic activity of visible light responsive $\text{AgBr}/\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ heterostructured composites[J]. Applied Surface Science, 2017, 426(31): 1173–1181.
- [16] 李 磊, 何星存, 颜昌琪, 钟晓敏. $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 的水热合成及光催化性能研究[J]. 广西轻工业, 2011, 12: 20–21.
- LI Lei, HE Xin-cun, YAN Chang-qi, ZHONG Xiao-min. Hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ nanoparticles[J]. Guangxi Journal of Light Industry, 2011, 12: 20–21.
- [17] MA J, GRAHAM N J D. Degradation of atrazine by manganese-catalyzed ozonation-influence of radical scavengers[J]. Water Research, 2000, 34(15): 3822–3828.
- [18] EVA M, GRACIA M, MIRIAM T, PEDRO M, FERNANDO J. Determination of main species involved in the first steps of TiO_2 photocatalytic degradation of organics with the use of scavengers: the case of ofloxacin[J]. Applied Catalysis B (Environmental), 2015, 178 : 44–53.
- [19] ZANG Ling, QU Ping, ZHAO Jin-cai, SHEN Tao, HIDADK H. Photocatalytic bleaching of p-nitrosodimethyl aniline in TiO_2 aqueous suspensions: A kinetic treatment involving some primary events photoinduced on the particle surface[J]. Journal of Molecular Catalysis A (Chemical), 1997, 120(1/3): 235–245.
- [20] GOTO H, HANADA Y, OHNO T. Quantitative analysis of superoxide ion and hydrogen peroxide produced from molecular oxygen on photoirradiated TiO_2 particles[J]. Journal of Catalysis, 2004, 225(1): 223–229.
- [21] ZHU Hong-liang, JIN Da-lai, ZHU Lu-ming, XI Zhen-qiang. A general hydrothermal route to synthesis of nanocrystalline lanthanide stannates: $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{La-Yb}$)[J]. J Alloys Compd, 2008, 464(1/2): 508–513.

Synthesis and visible-light photocatalytic activities of BiOCl/Bi₂Sn₂O₇ multiphase photocatalyst

LONG Teng-fa, ZHANG Li-shan, ZHONG Shan

- (1. College of Resources and Environmental Science, Guangxi Normal University, Guilin 541004, China;
2. University Key Laboratory of Karst Ecology and Environment Change of Guangxi Province, Guangxi Normal University, Guilin 541004, China;
3. Key Laboratory of Ecology of Rare and Endangered Species and Environmental Protection, Ministry of Education, Guilin 541004, China)

Abstract: A novel layered spherical photocatalyst BiOCl/Bi₂Sn₂O₇ with rapid adsorption and high degradation of organic pollutants was synthesized by hydrothermal method using SnCl₄·5H₂O, Bi(NO₃)₃·5H₂O and C₆H₈O₇ as the main raw materials via controlling the hydrolysis process. XRD, SEM and radical quenching were used to characterize the structure and properties of the synthesized samples. The powder was used as a photocatalyst for degradation of RhB in aqueous solution under visible light. The results show that approximately 99.7% RhB (20 mg/L) is eliminated after 8 min at catalyst dose of 0.1 g/L. The catalyst is found to be reusable. After fourteen successive cycles, the decoloration rate of RhB solution can still reach 99%. The synthesized powder has excellent photocatalytic properties. In addition, the radical quenching reaction in the photocatalytic process indicates that superoxide radical is key intermediate reactive species.

Key words: BiOCl/Bi₂Sn₂O₇; visible light photocatalysis; hydrothermal synthesis; ·O₂⁻

Foundation item: Project(51469006) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (YRHJ15Z003) supported by University Key Laboratory of Karst Ecology and Environment Change, Guangxi Province, China; Project(ERESEP2015Z) supported by Key Laboratory of Ecology of Rare and Endangered Species and Environmental Protection (Guangxi Normal University), Ministry of Education, China

Received date: 2017-09-13; **Accepted date:** 2018-04-20

Corresponding author: LONG Teng-fa; Tel: +86-773-5846142; E-mail: tengfalong@sina.com

(编辑 龙怀中)