

doi:10.11835/j.issn.1000-582X.2018.10.006

Bi/BiO₂COOH 复合光催化剂的制备及其可见光催化性能

丁志刚¹, 舒友菊^{2,3}, 段芳¹, 陈明清¹

(1. 江南大学 化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214122; 2. 筑波大学 生命环境研究科, 日本 茨城 305-502;
3. 洛阳理工学院 环境工程与化学学院, 河南 洛阳 471003)

摘要:采用溶剂热法制备出 BiO₂COOH, 利用 NaBH₄ 水溶液为还原剂, 原位还原制备了 Bi/BiO₂COOH 复合光催化剂。通过 XRD、FESEM、TEM、DRS 和 PL 等测试手段对光催化剂的物相、形貌和光学性质等进行表征。以罗丹明 B 为模型污染物, 考察了 NaBH₄ 用量对 Bi/BiO₂COOH 复合光催化剂性能的影响。结果表明: 当 NaBH₄ 的用量为 25 mg 时, 由于单质 Bi 的 SPR 效应使得光生电子和空穴的复合率降低, 增强了光催化剂对可见光的吸收, 从而显著提高其可见光催化性能, 可在 50 min 内, 完全降解罗丹明 B。

关键词:复合材料; Bi/BiO₂COOH; 光催化; 可见光

中图分类号: O643.36

文献标志码: A

文章编号: 1000-582X(2018)10-053-08

The preparation and visible light photocatalytic activity of Bi/BiO₂COOH composite photocatalyst

DING Zhigang¹, SHU Youju^{2,3}, DUAN Fang¹, CHEN Mingqing¹

(1. School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, P.R.China;
2. Graduate School of Life and Environmental Science, University of Tsukuba, 1-1-1 Tennodai, Tsukuba, Ibaraki, 305-502, Japan; 3. School of Environmental Engineering and Chemistry, Luoyang Institute of Science and Technology, Luoyang 471003, Henan, P.R.China)

Abstract: BiO₂COOH was prepared by solvothermal method, and the Bi/BiO₂COOH composite photocatalyst was synthesized by in-situ reduction of BiO₂COOH with NaBH₄ aqueous solution as reducing agent. The structure, morphology and optical properties of the prepared photocatalyst were characterized by XRD, FESEM, TEM, DRS and PL. The photocatalytic activity of Bi/BiO₂COOH composite photocatalyst was determined by the degradation of Rhodamine B. The influence of NaBH₄ dosage was investigated. The results indicate that the Rhodamine B can be thoroughly degraded in 50 min when the dosage of NaBH₄ is 25 mg. This can be ascribed to the SPR effect of Bi, which reduces the recombination rate of photogenerated electrons and holes and enhances the absorption of visible light.

Keywords: composite; Bi/BiO₂COOH; photocatalytic; visible-light

收稿日期: 2018-05-02

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51302108); 中国博士后科学基金资助项目(2017M611694)。

Supported by National Natural Science Foundation of China (51302108) and China Postdoctoral Science Foundation (2017M611694).

作者简介: 丁志刚(1992—), 男, 江南大学硕士研究生, 主要从事铋系光催化剂的制备及性能研究, (E-mail) jsdfdzg@vip.qq.com。

光催化技术作为催化领域研究的一个重要方向,因其具有耗能低、催化条件温和及化学性质稳定等优点,在水污染处理方面引起了人们的广泛关注^[1]。目前,已经研究开发出多种在水污染处理方面有潜在应用的光催化剂,如 TiO_2 ^[2]、 ZnO ^[3]、 Fe_2O_3 ^[4]、 CdS ^[5]、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ^[6]和 Bi 系光催化剂^[7]等。

研究发现许多含 Bi^{3+} 的化合物由于 O 的 2p 轨道和 Bi 的 6s 轨道杂化使得禁带宽度较窄,因此具有较好的光催化活性^[8]。常见的 Bi 系光催化剂如 BiOX ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)^[9]、 BiVO_4 ^[10]、 Bi_2S_3 ^[11]和 Bi_2MoO_6 ^[12]等,仍然存在对可见光的吸收有限、光生电子-空穴复合率较高及光催化效果不稳定等问题^[13-14]。 BiOCOOH 是一种新型的光催化剂^[15],其所含的 C、O 和 H 元素相对于有毒的卤族元素以及 S 元素更加绿色环保,不会给环境带来二次污染,且其具有独特的层状结构,带隙宽度较窄,具有一定的可见光催化能力。

为了进一步提高 BiOCOOH 光催化剂的可见光催化性能,国内外的研究学者也提出了多种改性方法,例如,Chen 等^[16]利用 CQDs 和 BiOCOOH 光催化剂复合,拓宽了光响应范围。Xiong 等^[17]利用不同溶剂控制了 BiOCOOH 的形貌,提高了比表面积。Yang 等^[18]控制了 BiOCOOH 的尺寸,得到了表面多孔的 BiOCOOH 超长纳米线。但是,这些改性方法步骤较为复杂,与 BiOCOOH 进行复合的材料需要再次添加,不易控制,且成本较高,耗时较长。笔者先利用溶剂热法制备了 BiOCOOH 光催化剂,再通过 NaBH_4 原位还原得到了 Bi/ BiOCOOH 复合光催化剂,制备方法较为简单。通过控制 NaBH_4 用量实现 Bi 单质含量的调控,利用单质 Bi 的 SPR 效应以及对可见光的吸收,显著提高了 BiOCOOH 的可见光催化性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

五水硝酸铋($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$),N,N-二甲基甲酰胺(DMF),丙三醇,硼氢化钠(NaBH_4),罗丹明 B(Rh B),草酸钠,异丙醇,苯醌,无水乙醇,均为分析纯,均采购于国药集团化学试剂有限公司。实验所有用水均为无锡市江大饮品有限公司提供的去离子水。

电子天平,梅特勒-托利多仪器上海有限公司 E1303 型;磁力搅拌器,上海司乐仪器有限公司 98-2 型;数控超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司 KQ-100DB 型;电热鼓风干燥箱,上海市实验仪器总厂 101A-2 型;离心机,上海安亭科学仪器厂 TGL-16GB 型;外照式 300 W 氙灯,北京泊菲莱科技有限公司 PLS-SXE300 (UV)型。

X 射线衍射仪,德国布鲁克 AXS 有限公司 D8 型;场发射扫描电子显微镜,日立公司 S-4800 型;透射电子显微镜,日本电子株式会社 JEM-2100 型;深紫外-可见-近红外分光光度计,日本岛津公司 DUV-3700 型;双光束紫外可见分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司 TU-1950 型;稳态瞬态荧光光谱仪,英国爱丁堡仪器公司 FS5 型。

1.2 实验方法

1.2.1 催化剂的制备

采用溶剂热法合成 BiOCOOH 样品,具体实验过程如下:将去离子水,N,N-二甲基甲酰胺和丙三醇以 3:5:12 的比例配置 40 mL 混合溶液,磁力搅拌至均一透明,接着称取 2 mmol 五水硝酸铋加入至上述混合溶液中,剧烈搅拌至完全溶解,然后将混合溶液移入 50 mL 聚四氟乙烯内胆中,装入反应釜,在 150 °C 下反应 12 h,将反应釜自然冷却至室温,使用离心机离心分离出白色固体,用去离子水和无水乙醇分别洗涤 5 次,将产物放置在 50 °C 烘箱中干燥 12 h,将所得样品标记为 S000。

在此样品的基础上再来制备 Bi/ BiOCOOH 样品,具体步骤如下:称取 500 mg BiOCOOH 样品加入到 40 mL 去离子水中,超声震荡 30 min。称取 10 mg 的 NaBH_4 加入到 20 mL 去离子水中,搅拌 15 min。以 0.1 mL/滴,间隔 3 s 的速度滴加完 20 mL NaBH_4 溶液,继续搅拌 6 h 后离心分离出固体物质,用去离子水和无水乙醇分别洗涤 5 次,在 50 °C 烘箱中干燥 12 h,将所得样品标记为 S010。保持其他合成条件不变,调整 NaBH_4 加入的量分别为 20,25,30 和 40 mg,所对应得到的样品分别标记为 S020,S025,S030 和 S040。

1.2.2 光催化剂可见光催化性能测试

以浓度为 10 mg/L 的罗丹明 B(Rh B)溶液为模型污染物来评价所制得光催化剂的可见光催化效果。具体步骤如下:精准称量 10 mg 样品至装有 100 mL 罗丹明 B 溶液的烧杯中,避光环境下磁力搅拌进行暗反应

30 min,以便达到吸附平衡,然后打开光源($\lambda > 420$ nm),每隔 10 min 移取约 4 mL 溶液离心后取上层清液用紫外分光光度计测定其 554 nm 处的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

调控 NaBH_4 的量制备得到的 Bi/BiOCOOH 复合样品的 XRD 衍射花样如图 1 所示。从图 1 中可以看出,所有样品的衍射峰都可以较好地与 BiOCOOH 标准卡片(JCPDS # 35-0939)相对应,在 24.332° , 28.822° 和 32.520° 处的衍射峰分别对应于 BiOCOOH 的晶面指数(101), (102)和(110),这也是标准卡片谱图的 3 个强峰。在 27.164° , 37.954° 和 39.618° 处的衍射峰则对应于单质 Bi 标准卡片(JCPDS # 85-1329)的晶面指数(012), (104)和(110)。随着 Bi^{3+} 离子转变为 Bi 单质, Bi/BiOCOOH 复合光催化剂的衍射峰位置向右发生了偏移,这是由于两相间的相互作用,影响了晶体结构。当少加或不加 NaBH_4 时,如样品 S000, S010 和 S020 并没有出现明显的 Bi 特征衍射峰,可能是 NaBH_4 溶于水后分解较快,并不能提供稳定的还原氛围,从而无法还原或者只能还原极少量的单质 Bi,而无法显示出来。随着 NaBH_4 加入量的增加,所得到的 S025, S030 和 S040 样品,单质 Bi 的衍射峰强度越来越强,同时 BiOCOOH 的衍射峰则有所降低,这意味着更多的 BiOCOOH 被还原成单质 Bi。因此,通过 XRD 结果分析可以判断 Bi/BiOCOOH 复合光催化剂的成功制备。

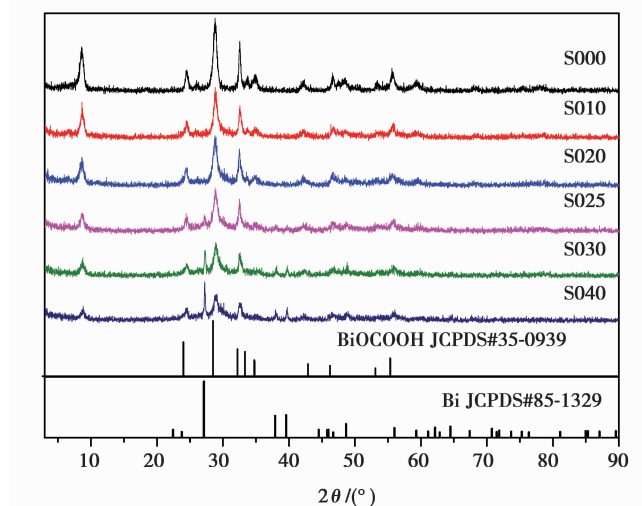


图 1 Bi/BiOCOOH 样品的 XRD 衍射花样

Fig.1 XRD diffraction patterns of Bi/BiOCOOH samples

2.2 SEM 和 TEM 分析

图 2 是 Bi/BiOCOOH 复合光催化剂的 SEM 与 TEM 图片。图 2(a)与(b)分别是 S000 样品与 S025 样品的扫描电子显微镜图,在不同的放大倍率下可以观察到, S000 样品是由 BiOCOOH 片堆积起来的三维花状结构,直径约为 $4 \mu\text{m}$,而 S025 样品的大小约为 $3 \mu\text{m}$,也呈现出三维花状的结构,但是在 BiOCOOH 堆积片上附着了大量的单质 Bi 颗粒。图 2(c)是 S025 样品的透射电子显微镜图以及高分辨透射电子显微镜图像,从图 2(c)中可以看出 S025 样品片表面有明显的单质 Bi 小颗粒,从图 2(d)中可以看出清晰连续的晶格条纹,其中晶格间距为 0.32 nm 与 Bi 单质的(012)晶面相匹配,晶格间距为 0.30 nm 与 BiOCOOH 的(102)晶面相匹配,这与 XRD 的表征结果相符合,均能证明 Bi/BiOCOOH 复合光催化剂的成功制备。

2.3 EDS 分析

图 3 为 S025 样品的面扫描和能谱图,图 3(a)是扫描区域, Al 元素可能是样品台的基底, C 元素的峰强高于 O 元素,可能是由于基底也含有 C 元素,而 Bi 元素的峰强则远远高于 O 元素,间接说明复合催化剂表面含有单质 Bi,这与 SEM 分析相一致。图 3(b)是元素叠加图,图 3(c)(d)和(e)分别为元素 C, O, Bi 的元素分布图,从图中可以看出, 3 种元素均存在整个体系中。

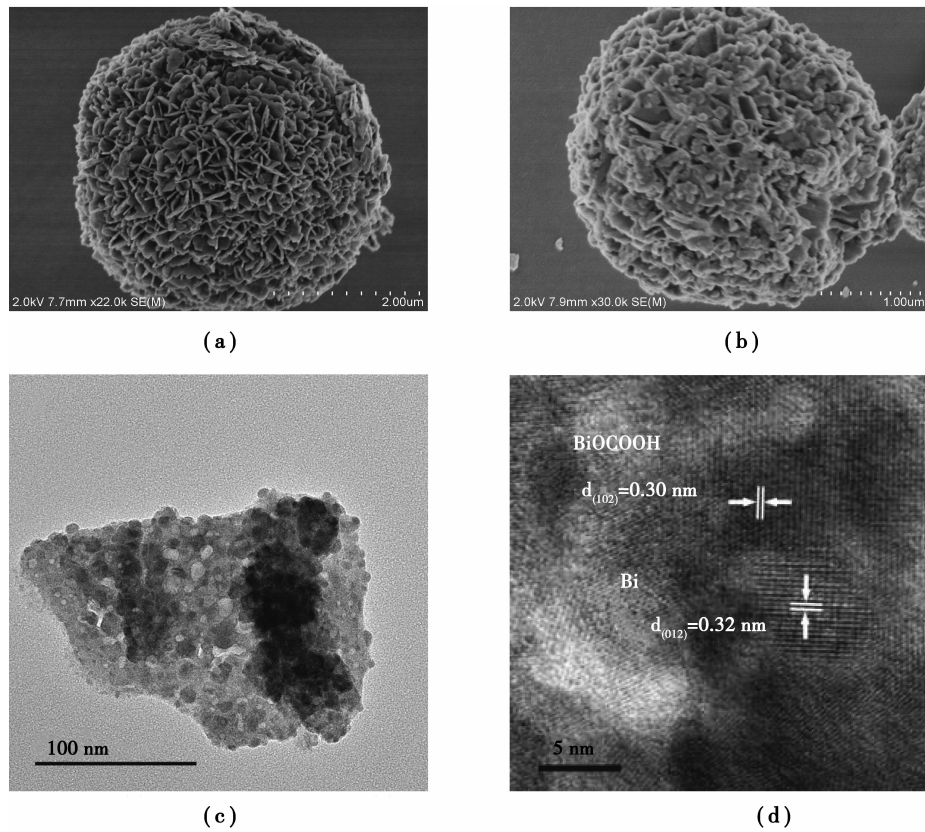


图 2 S000 样品的 SEM(a), S025 样品的 SEM(b), TEM(c) 和 HRTEM(d) 图
Fig.2 SEM images of (a) S000 and (b) S025, (c) TEM and (d) HRTEM images of S025 sample

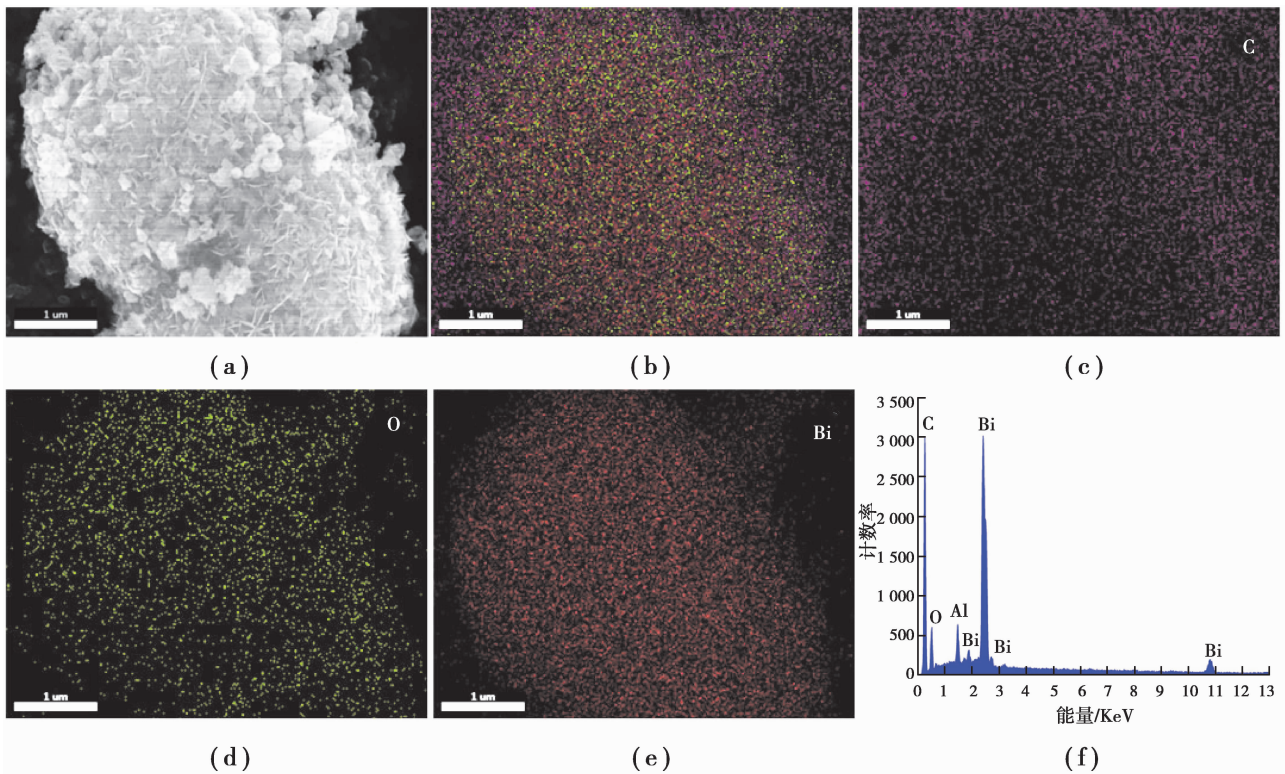


图 3 S025 样品的扫描面(a), 元素叠加(b), C 元素分布(c), O 元素分布(d), Bi 元素分布(e) 和能谱(f) 图

Fig.3 The SEM-EDX images of S025 sample: (a) scanning area (b) element overlay, (c) C, (d) O, (e) Bi and (f) energy dispersive spectroscopy

2.4 DRS 分析

图 4 为 Bi/BiOCCOOH 样品的紫外-可见漫反射光谱。从图中可以看出,S000 样品在 350 nm 以内具有较为明显的吸收,而其余样品的吸收带边则发生了红移,在 350 nm 以外也有明显的吸收,且吸收强度也有所增强,这是由于单质 Bi 的出现,使得复合光催化剂的颜色变深,从而提高了对可见光的吸收性能。

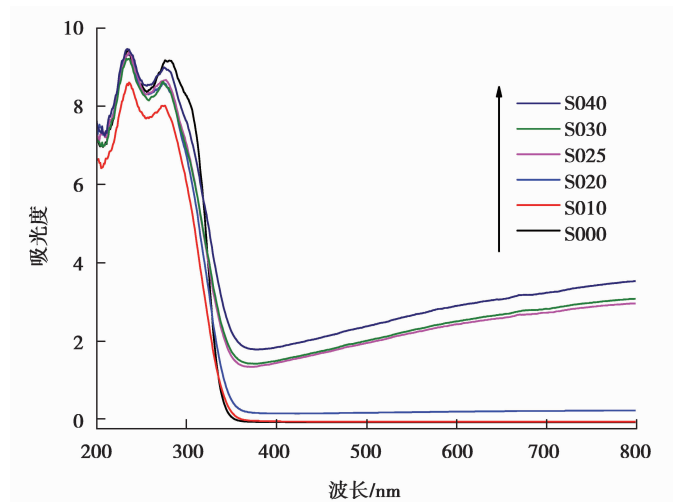


图 4 Bi/BiOCCOOH 样品的紫外-可见漫反射光谱图

Fig.4 UV-Vis diffuse reflectance spectra of Bi/BiOCCOOH samples

2.5 PL 分析

图 5 是以波长为 385 nm 的光源作为激发光得到的光致发光光谱。PL 光谱的强度与光诱导电子-空穴的复合率有关,电子和空穴的复合率越低,则光谱的强度越弱。从图 5 中可以看出,图中显示的发射峰在 400~500 nm 之间,其中峰最强的为 S000 样品,最弱的为 S025 样品。所有样品的光谱强度为 $S025 < S030 < S040 < S020 < S010$,这可能是由于适量的单质 Bi 本身存在 SPR 效应增加了体系的载流子浓度和分离效率,而过少的单质 Bi 则不能提供足够的活性位点,过多的单质 Bi 又会形成新的接触位点^[19]。

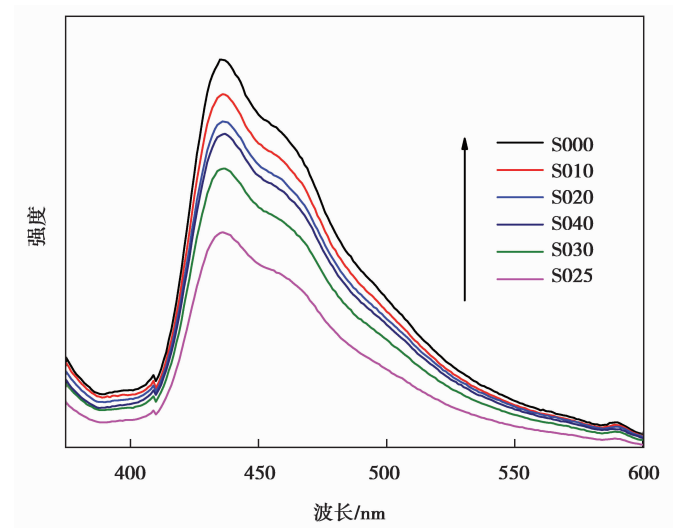


图 5 Bi/BiOCCOOH 样品的光致发光光谱图

Fig.5 Photoluminescence spectra of Bi/BiOCCOOH samples

2.6 可见光催化性能

Bi/BiOCCOOH 复合光催化剂的光催化性能是通过在可见光照射下降解有机染料罗丹明 B 水溶液来评价的。从图 6 中可以看出,不同样品对罗丹明 B 的吸附量均低于 20%,且最终降解率都较 S000 样品有所提

升。在 50 min 内, S000 样品的降解效果最差, 只能降解约 65.1%, 而 S025 样品则可以高效降解罗丹明 B, 达 100%, 这与 PL 分析相一致, 说明其光生电子-空穴复合率较低, 可见光催化性能较好。但所有样品的性能优劣为 $S000 < S010 < S40 < S030 < S025$, 说明 Bi 单质的负载量存在最佳值, 过少或过多的负载量均不能有效提高光催化性能, 适量的单质 Bi 的生成, 使得 Bi/BiOCCOOH 复合光催化剂的颜色变深, 可一定程度上增强对可见光的吸收, 加快光生电子-空穴的分离, 而过多的单质 Bi 反而会成为新的结合中心, 从而不利于光催化性能的提高。

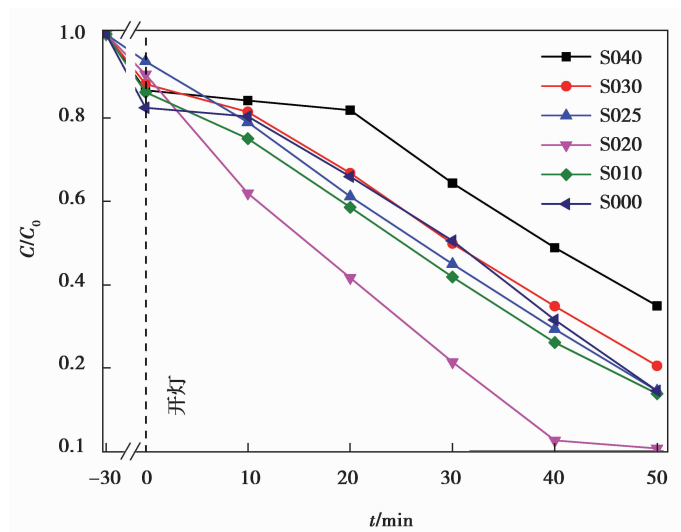
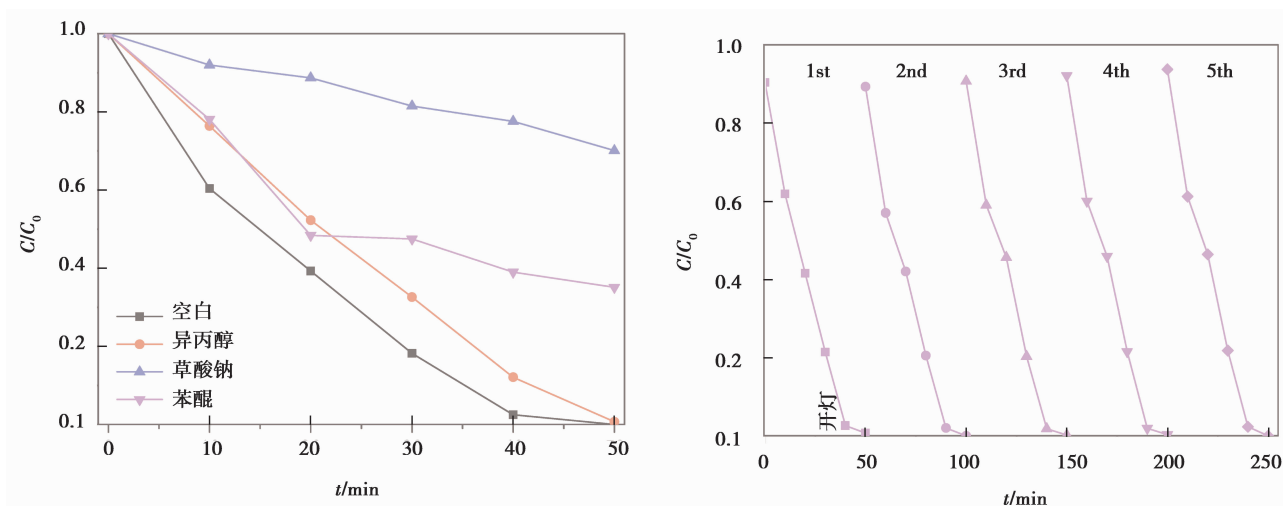


图 6 Bi/BiOCCOOH 样品对罗丹明 B 的降解效果图

Fig.6 Time profiles of photocatalytic degradation of RhB under different Bi/BiOCCOOH samples

2.7 活性物种及稳定性分析

为了进一步探索复合光催化剂降解罗丹明 B 的机理, 对光催化反应过程中活性物种进行了研究。在光催化过程中, 用异丙醇来捕获羟基自由基 $\cdot\text{OH}$, 草酸钠来捕获空穴 h^+ , 苯醌来捕获超氧自由基 $\cdot\text{O}_2^{-}$ [20], 见图 7。



(a) 添加不同捕获剂情况下 S025 样品对罗丹明 B 的降解效果图

(b) S025 样品对罗丹明 B 的循环降解图

图 7 S025 样品对罗丹明 B 光催化降解活性种和循环降解图

Fig.7 Photocatalytic degradation of RhB over the S025 sample with different scavengers (a) and Cycle runs of photocatalytic degradation of RhB (b)

从图 7(a)中可以看出,异丙醇的加入并未明显改变 S025 样品对罗丹明 B 的降解效果,这表明羟基自由基并不是降解罗丹明 B 的活性物种。当加入草酸钠后,S025 样品对罗丹明 B 的降解效果明显被抑制,这表明空穴是光催化降解罗丹明 B 的主要活性物种之一。而当加入苯醌后,S025 样品对罗丹明 B 的降解效果也明显下降,这表明超氧自由基也是影响降解罗丹明 B 的活性物种之一。

为了研究所制备样品的光催化稳定性,设计了循环降解实验,以 S025 最优样品为例,循环降解罗丹明 B 溶液。如图 7(b)所示,经过 5 次循环降解实验后,样品在 50 min 内的降解率仍稳定在 100%,这表明 S025 样品在可见光照射下具有较好的光催化稳定性。

3 结 论

利用化学还原法,原位还原制备了 Bi/BiO₂COOH 复合光催化剂,相比于纯 BiO₂COOH,由于单质 Bi 的生成,复合光催化剂 Bi/BiO₂COOH 对可见光的吸收增强,而适量的单质 Bi 存在的 SPR 效应有效降低了光生电子-空穴的复合率,两者协同作用使得 Bi/BiO₂COOH 复合光催化剂光催化性能得到提升。此外,对 Bi/BiO₂COOH 复合光催化剂降解罗丹明 B 过程中的活性物种和稳定性也进行研究,结果表明:在光催化过程中的主要活性物种为空穴和超氧自由基,且循环 5 次后性能仍然稳定。

参考文献:

- [1] 郭怡秦,郭亚丹,王学刚,等. 环境治理技术与光催化组合工艺的研究及应用[J]. 工业水处理, 2017, 37(12):5-10.
GUO Yiqin, GUO Yadan, WANG Xuegang, et al. Research on the combined process and its application of environmental control technology and photocatalytic[J]. Industrial Water Treatment, 2017, 37(12):5-10.(in Chinese).
- [2] 刘仁龙,张云怀,张丙怀. TiO₂ 光催化氧化性能的影响因素[J]. 重庆大学学报:自然科学版, 2002, 25(6):92-93,97.
LIU Renlong, ZHANG Yunhuai, ZHANG Binghuai. The influences on photocatalyzing properties of TiO₂[J]. Journal of Chongqing University: Natural Science Edition, 2002, 25(6):92-93,97. (in Chinese)
- [3] Hasnat M A, Uddin M M, Samed A J, et al. Adsorption and photocatalytic decolorization of a synthetic dye erythrosine on anatase TiO₂ and ZnO surfaces[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 147(1/2):471-477.
- [4] Navío J A, Cerrillos C, Macias M, et al. Degradation of phenylmercury compounds by heterogeneous photocatalysis over α -Fe₂O₃[J]. Journal of Advanced Oxidation Technologies, 2008, 11(2):411-416.
- [5] Jiang R, Zhu H Y, Li X D, et al. Visible light photocatalytic decolorization of C. I. Acid Red 66 by chitosan capped CdS composite nanoparticles[J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 152(2/3):537-542.
- [6] 王鹏飞,桂明生. WO₃/g-C₃N₄ 复合催化剂的制备及其可见光光催化性能分析[J]. 重庆大学学报, 2016, 39(2): 114-122.
WANG Pengfei, GUI Mingsheng. Synthesis and visible-light photocatalytic activity of WO₃/g-C₃N₄ composite photocatalysts[J]. Journal of Chongqing University, 2016, 39(2):114-122. (in Chinese)
- [7] 王军,伍水生,赵文波,等. 铋系光催化剂的最新研究进展[J]. 化工科技, 2014, 22(2):74-79.
WANG Jun, WU Shuisheng, ZHAO Wenbo, et al. The latest research progress in bismuth-based photocatalyst[J]. Science & Technology in Chemical Industry, 2014, 22(2):74-79. (in Chinese)
- [8] Zhang Z, Wang W, Shang M, et al. Low-temperature combustion synthesis of Bi₂WO₆ nanoparticles as a visible-light-driven photocatalyst[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 177(1/2/3):1013-1018.
- [9] Zhang X, Ai Z, Jia F, et al. Generalized one-pot synthesis, characterization, and photocatalytic activity of hierarchical BiOX(X=Cl, Br, I) nanoplate microspheres[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(3):747-753.
- [10] Yin C, Zhu S, Chen Z, et al. One step fabrication of C-doped BiVO₄ with hierarchical structures for a high-performance photocatalyst under visible light irradiation[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(29):8367-8378.
- [11] Sarkar A, Ghosh A B, Saha N, et al. Enhanced photocatalytic performance of morphologically tuned Bi₂S₃ NPs in the degradation of organic pollutants under visible light irradiation.[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2016, 483:

49-59.

- [12] Zhang S, Zhang C, Man Y, et al. Visible-light-driven photocatalyst of Bi₂WO₆, nanoparticles prepared via amorphous complex precursor and photocatalytic properties[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2006, 179(1):62-69.
- [13] 刘家琴, 吴玉程. 基于 BiOX(X=Cl, Br, I) 新型高性能光催化材料的最新研究进展[J]. *无机材料学报*, 2015, 30(10): 1009-1017.
- LIU Jiaqin, WU Yucheng. Recent advances in the high performance BiOX(X=Cl, Br, I) based photo-catalysts[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2015, 30(10):1009-1017. (in Chinese)
- [14] Yu C, Cao 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*, 2013:110-122.
- [15] Duan F, Zheng Y, Liu L, et al. Synthesis and photocatalytic behaviour of 3D flowerlike bismuth oxide formate architectures[J]. *Materials Letters*, 2010, 64(14):1566-1569.
- [16] Chen P, Zhang Q, Su Y, et al. Accelerated photocatalytic degradation of diclofenac by a novel CQDs/BiO₂COOH hybrid material under visible-light irradiation: Dechlorination, detoxicity, and a new superoxide radical model study[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 332:737-748.
- [17] Xiong J, Cheng G, Lu Z, et al. BiO₂COOH hierarchical nanostructures: Shape-controlled solvothermal synthesis and photocatalytic degradation performances[J]. *CrystEngComm*, 2011, 13(7):2381-2390.
- [18] Yang L, Han Q, Wang X, et al. Highly efficient removal of aqueous chromate and organic dyes by ultralong HCOOBiO nanowires[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 262:169-178.
- [19] Dong F, Li Q, Sun Y, et al. Noble metal-like behavior of plasmonic Bi particles as a cocatalyst deposited on (BiO)₂CO₃ microspheres for efficient visible light photocatalysis[J]. *Acs Catalysis*, 2015, 4(12):4341-4350.
- [20] 李欣, 王铁成, 屈广周, 等. 碳纳米管/钒酸铋光催化降解盐酸四环素[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(5):2738-2742.
- LI Xin, WANG Tiecheng, QU Guangzhou, et al. Degradation of tetracycline hydrochloride by CNTs/BiVO₄ photocatalytic[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, 11(5):2738-2742. (in Chinese)

(编辑 张 苹)