

层级纳米花环状 $\text{Bi}_2\text{O}_3/(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 复合材料光催化降解罗丹明 B

宋 强^{1,2} 李 莉^{*,1,2,3} 罗鸿祥² 刘 越² 杨长龙¹

(¹ 齐齐哈尔大学材料科学与工程学院, 齐齐哈尔 161006)

(² 齐齐哈尔大学化学与化学工程学院, 齐齐哈尔 161006)

(³ 黑龙江省高校精细化工重点实验室, 齐齐哈尔 161006)

摘要: 通过程序升温水热法制备了层级纳米花状结构 $\text{Bi}_2\text{O}_3/(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 复合材料(简称 BO/BCO)。采用 X 射线衍射(XRD)、紫外-可见漫反射吸收光谱(UV-Vis/DRS)、X 射线光电子能谱(XPS)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)和氮气吸附-脱附测定等方法对上述合成材料的晶型结构、组成、光吸收性质、形貌和表面物理化学性质进行了表征。结果表明, 该复合材料中 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 的晶型为四方相, Bi_2O_3 的晶型为单斜相, 复合后的材料同时具有两者晶型结构。并且, 合成时随着 OH^- 的引入与反应时间的增加, 复合材料中 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 的特征衍射峰强度逐渐降低, Bi_2O_3 的特征衍射峰强度逐渐增加, 证明了 Bi_2O_3 在样品中所占比例的增加。从 UV-Vis/DRS 吸收光谱分析结果显示, 与单体 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 和单体 Bi_2O_3 相比, 合成的 BO/BCO 复合材料的吸收边带发生偏移, 且 Bi_2O_3 的引入有效增加其可见光区吸收。同时, 样品由片状 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 生长为层级纳米花环状结构的 BO/BCO-0.5, 而层级结构的形成导致 BO/BCO-0.5 的带隙能变窄, 且对于光电子的反射与散射发生改变, 从而有利于光生电荷的转移与光的吸收效率。另外, 以罗丹明 B 为模型分子, 通过不同光源照射下的光催化活性实验, 循环实验以及捕获实验对复合材料 BO/BCO 的光催化活性进行了研究。结果表明, 与其他体系(单体 Bi_2O_3 和 P25)相比, BO/BCO-0.5 活性有明显提高, 并且在多次循环实验后依然保持良好的稳定性。此外, 根据捕获实验结果推测了 BO/BCO 复合材料可能的光催化反应机理。

关键词: 程序升温水热法; 氧化铋; 碳酸氧铋; 层级纳米花环状结构; 光催化降解; 罗丹明 B

中图分类号: O614.53*2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2017)07-1161-11

DOI: 10.11862/CJIC.2017.139

Hierarchical Nanoflower-Ring Structure $\text{Bi}_2\text{O}_3/(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ Composite for Photocatalytic Degradation of Rhodamine B

SONG Qiang^{1,2} LI Li^{*,1,2,3} LUO Hong-Xiang² LIU Yue² YANG Chang-Long¹

(¹ College of Materials Science and Engineering, Qiqihar University, Qiqihar, Heilongjiang 161006, China)

(² College of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar, Heilongjiang 161006, China)

(³ College of Heilongjiang Province Key Laboratory of Fine Chemicals, Qiqihar, Heilongjiang 161006, China)

Abstract: Hierarchical nanoflower-ring structure $\text{Bi}_2\text{O}_3/(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ (BO/BCO) composite was successfully synthesized by the temperature-programmed hydrothermal treatment. X-ray diffraction (XRD), UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis/DRS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Scanning electron microscopy (SEM), Transmission electron microscopy (TEM) and N_2 adsorption-desorption tests were employed to characterize the crystalline phase, chemical composition, optical absorption properties, morphology and surface physicochemical properties of as-synthesized material. The results showed that the crystalline phase of $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ was tetragonal phase, and the crystalline phase of Bi_2O_3 was the monoclinic phase in as-composite $\text{Bi}_2\text{O}_3/(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ which had both as-

收稿日期: 2016-12-20。收修改稿日期: 2017-03-16。

国家自然科学基金(21376126), 黑龙江省自然科学基金(B201106、B201314), 黑龙江省教育厅科学技术研究项目(12511592), 黑龙江省政府博士后资助经费(LBH-Z11108), 黑龙江省普通高校绿色化工技术重点实验室开放课题资助项目(2013 年), 黑龙江省政府博士后科研启动金(LBH-Q13172)和齐齐哈尔大学大学生创新创业训练计划项目(201610221112)。

*通信联系人。E-mail: qqhrll@163.com; Tel: 0452-2738206; 会员登记号: S06N2317M1508。

crystal structures. Moreover, with the introduction of OH^- and reaction time increasing in synthesis process, the intensity of characteristics diffraction peak of $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ was gradually decreased, meanwhile, that of Bi_2O_3 was gradually increased, showing that the proportions of Bi_2O_3 were increased in the sample with reaction time increased. The results of UV-Vis/DRS analysis showed that the absorption edge of as-synthesized composite BO/BCO had shift compared to pure Bi_2O_3 and pure $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, and the absorption was effectively increased in the visible light region with the introduction of Bi_2O_3 . At the same time, $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ nanolayer was changed to the hierarchical nanoflower-ring structure BO/BCO-0.5 composite, and the formation of special morphology leads to narrowed band gap and change the reflection and scattering of photoelectrons, which were conducive to the absorption efficiency of light and transferring of photogenerated charges. In addition, the photocatalytic activities of as-composites BO/BCO were studied by degradation photocatalytic experiments of RhB as the model molecule under different light irradiation, the cycle experiment and the capture experiment. The results of photocatalytic activity experiment showed that the activity of BO/BCO-0.5 was significantly higher than that of other systems (Bi_2O_3 and P25), and the photocatalytic activity of BO/BCO-0.5 was kept even after three cycles. Meanwhile, according to the capture experimental results, the possible photocatalytic reaction mechanism of BO/BCO composite was speculated.

Keywords: temperature-programmed hydrothermal treatment; bismuth oxide; bismuth subcarbonate; hierarchical nanoflower-ring structure; photocatalytic degradation; rhodamine B

0 引言

近年来,经济全面快速增长的同时出现了严重的环境污染问题,而水污染尤为严重。目前,工业处理废水的方法有多种,如沉淀法、物理吸附、膜过滤技术、电解法、化学氧化法、微生物处理法等,这些方法存在能耗高、效率低、易产生二次污染等缺陷。半导体光催化技术由于绿色、环境友好等优点,已被人们不断研究和拓展^[1-4]。然而,单纯的半导体材料由于存在带隙较宽、光利用率低等缺陷,一定程度上限制了其光催化技术的实际应用^[5]。为此,研究者越来越多地致力于探索半导体新材料,同时着眼于材料改性的研究,包括:半导体掺杂(Ag, Au, Pt 和 Pd 等贵金属, N 等非金属, Bi 半金属等的掺杂)^[6-8], 半导体复合^[9-10], 使用模板剂优化产物形貌和性能^[11], 从而进一步改善材料的光催化效率。

Bi 系层状化合物由于其独特的层状异质结结构,有利于光致电荷分离,从而提高量子效率。近年来,大量关于含 Bi 元素的半导体,其中包含: BiVO_3 、 Bi_2O_3 、 BiOI 、 Bi_2S_3 等以及包含它们的复合材料被研究,并应用到光催化降解领域^[12-14]。 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 首次报道于 1984 年,主要应用于微电极和医药领域,而对于其合成和光催化性能一直鲜有报道^[15]。 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 晶体结构为正交晶体,由 $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ 和 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 层垂直交

替组装而成。纯的 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 与 P25 相比,具有良好的光催化活性^[16]。然而, $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 带隙较宽,只能被紫外光激发,一定程度上限制了它的光应用范围。因此,研究者开展了针对 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 的改性研究,包括 $\text{Bi}-(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 、 $\text{CO}_3^{2-}-(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{S}_3/(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 、 $\text{BiOI}/(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 等的制备与性能测试^[17-18]。相比于单体 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, 改性后 Bi 系材料的光吸收范围扩展到可见光区,一定程度上提高了 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 的量子效率,例如,董帆教授^[17]制备了 Bi 半金属掺杂的 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 可以有效增强在可见光区的吸收效率; Huang 等^[18]通过制备掺杂 CO_3^{2-} 的 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, 将 CO_3^{2-} 自掺杂入 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 的晶格内,将 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 的吸收范围从紫外光区扩展到可见光区。

据此,本文开展了 Bi_2O_3 与 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 的复合,主要是因为它们都是铋系半导体,复合方式简便,并且两者带隙能不同,导带与价带的电势位置存在梯度差异。与单体相比,形成的复合材料能增强光生电子-空穴的转移途径,延长光生电荷的寿命,从而有利于光催化反应。研究中,以柠檬酸铋作为铋源,以碳酸钠,氢氧化钠作为原料,在程序升温水热法下合成得到 BO/BCO 复合材料。同时,复合材料的生成源自于反应中 OH^- 的引入,在水热条件下一定程度上控制系统中 Bi_2O_3 的生成,从而改变 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 的量。研究中通过考察固定氢氧化钠的量,延长反应时间,

制备了不同反应时间下的复合产物,并且较为系统地研究了其性质变化规律。同时,通过不同光源照射进一步深入讨论了复合产物 BO/BCO 光催化活性,以及其降解罗丹明 B 与单体 Bi_2O_3 、 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 和 P25 降解罗丹明 B 的结果进行对比,获得了其催化效果明显提高的结论。

1 实验部分

1.1 试剂

柠檬酸铋(99.99%)购于深圳市迈瑞尔化学技术有限公司,对苯醌、乙二酸四乙酸二钠、无水乙醇、氢氧化钠(96.0%),无水碳酸钠(99.8%)购于天津凯通化学试剂有限公司,罗丹明 B(RhB)、龙胆紫(CV)、甲基橙(MO)、水杨酸(SA)和刚果红(CR)购于北京化工厂,所有试剂均为 AR 分析纯。全部实验用水均为二次蒸馏水。

1.2 Bi_2O_3 与 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 材料制备

$(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 制备: Na_2CO_3 ($0.217 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 溶液中加入 1.6 g 柠檬酸铋,搅拌 30 min。然后, 160°C 水热条件下保持 24 h。最后,将所得产品用去离子水和乙醇洗涤,于 60°C 下干燥 12 h 得到样品。

Bi_2O_3 制备:柠檬酸铋($0.210 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)溶液中滴加定量的 NaOH($1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH)溶液,搅拌 3 h 后, 160°C 水热条件下保持 24 h。最后,将所得产品用去离子水和乙醇洗涤,于 60°C 下干燥 12 h 得到样品。

1.3 $\text{Bi}_2\text{O}_3/(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 复合材料的制备

取二次蒸馏水 60 mL 4 份,分别加入 0.46 g Na_2CO_3 ,使其充分溶解。再加入 1.6 g 柠檬酸铋,搅拌 30 min。待溶液澄清后,逐滴加入定量的 NaOH($0.2 \text{ g NaOH}, 5 \text{ mL}$ 去离子水)溶液,继续搅拌,搅拌时间分别为 3、2、1、0.5 h,使其完全反应。将上述混合溶液转移到聚四氟乙烯反应釜中,在 160°C 水热条件下保持 24 h。然后,将所得产品用去离子水和乙醇洗涤后,在 60°C 下干燥 12 h,得到样品根据反应时间分别标记为 BO/BCO-3、BO/BCO-2、BO/BCO-1 和 BO/BCO-0.5。实验中作为对比样品,纯的 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 采用与 BO/BCO-0.5 相同的制备条件,没有 NaOH 加入;对比样品纯的 Bi_2O_3 的制备条件是加入足量 NaOH,用相同水热条件制备。

1.4 仪器及表征条件

样品的 XRD 表征采用德国 Bruker-AXS (D8) X 射线衍射仪进行分析,条件为 Cu 靶, $K\alpha$ 线($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$),管电压 40 kV,防散射狭缝 0.6° ,发射

狭缝 0.6° ,扫描范围 $10^\circ\sim 80^\circ$,扫描速度 $1^\circ\cdot\text{min}^{-1}$;样品的形貌采用扫描电子显微镜(SEM, HitachS-4300, 工作电压为 5 kV)与透射电子显微镜(TEM, JEM-2100F, 加速电压为 100 kV)。具体方法是:样品被分散到乙醇溶液中,超声 5 min,然后将其滴加在铜网上,干燥后用于透射电镜观察)进行分析;样品的 XPS 谱采用 VG-ADES400X 射线光电子能谱仪测定, $\text{Mg } K\alpha(h\nu=1486.6 \text{ eV})$ 作为激发源,真空度为 $1\times 10^{-8} \text{ Pa}$ 。以样品中的碳氢 $\text{C}1s(E_b=284.6 \text{ eV})$ 作为能量校正, AIK-ADES 源,残留气体压力小于 10^{-6} Pa 时测试;紫外-可见漫反射吸收光谱(UV-Vis/DRS)由普析通用 TU-1901 分光光度计(波长范围为 $190\sim 900 \text{ nm}$,光度范围为 $-4.0\sim 4.0 \text{ Abs}$)记录得到;样品溶液的吸光度由北京普析通用公司生产的 TU-1901 型紫外-可见分光光度计测定;样品的 N_2 吸附-脱附由美国康塔公司的 Quan-tachrome NoveWin2 型物理吸附仪,测定温度为 77 K,以氮气为吸附质,在液氮下测得。测定前样品在 160°C 下真空脱气 3 h。

1.5 光催化实验

光催化实验装置由圆柱形石英外管和石英玻璃套环绕的内置光源构成,可见光光源为 400 W Xe 灯(主要发射线大于 410 nm,内套管采用 11 号玻璃制作以滤去 Xe 灯发射的紫外光);紫外光源为 125 W 高压 Hg 灯(主要发射线的波长大约在 313.2 nm);模拟日光光催化反应由 BL-GHX-V 光催化反应仪构成,光源为 1 000 W 外置 Xe 灯(主要发射线与太阳光光谱接近),灯与反应液大约距离 8.5 cm,通过恒温乙醇循环保持反应体系温度恒定。实验中反应液(如罗丹明 B, RhB)的浓度为 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,可见光催化时催化剂用量为 0.3 g,反应液体积 220 mL;紫外光催化时催化剂用量为 0.15 g,反应液体积为 90 mL。光催化反应过程:将催化剂分散于罗丹明 B 溶液中,形成悬浮液,超声 10 min,避光搅拌 30 min,达到吸附-脱附平衡。将光强度稳定后的光源置于反应液中,每间隔一定时间取样(3 mL),离心分离后,用 TU-1901 紫外-可见分光光度计在罗丹明 B 的 $\lambda_{\text{max}}=554 \text{ nm}$ 处测定吸光度。

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征

通过 X 射线衍射(XRD)分析方法对合成的 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 、 Bi_2O_3 和不同反应时间的 BO/BCO 复合材料的晶相结构与组成进行表征。图 1 分别是合成的

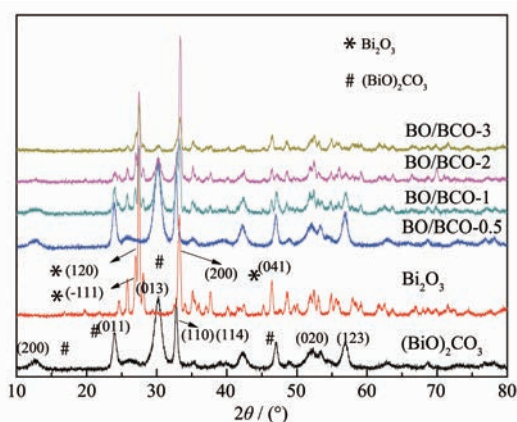
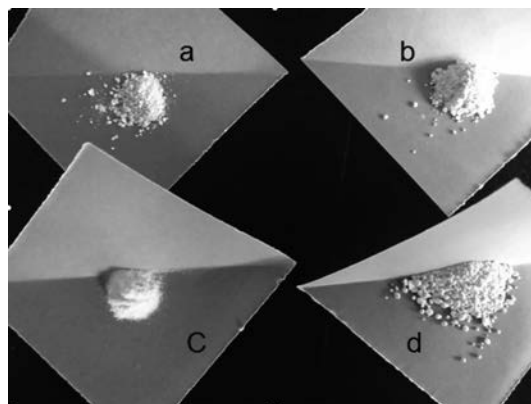


图 1 单体 Bi_2O_3 , 单体 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, BO/BCO-0.5, BO/BCO-1, BO/BCO-2 和 BO/BCO-3 复合材料的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the pure Bi_2O_3 , $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, BO/BCO-0.5, BO/BCO-1, BO/BCO-2, and BO/BCO-3 composites

Bi_2O_3 单体, $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 单体、BO/BCO-3、BO/BCO-2、BO/BCO-1、BO/BCO-0.5 的 XRD 图。首先, 通过水热合成法得到的单体 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 可以被准确地索引到纯的四方相 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ (JCPDS No. 41-1488)^[19]。实验中当引入 OH^- 后, 水热处理可形成黄色的 Bi_2O_3 粉末。该产物经过 XRD 分析测试后的结果, 如图 1 所示。由图 1 可见, 所合成的单体 Bi_2O_3 的衍射峰位置与标准 Bi_2O_3 的 PDF 卡片相比完全一致 (JCPDS No. 65-2366)^[20]。所合成的 2 种单体谱图中的曲线没有杂质峰, 初步证明为单体 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 与单体 Bi_2O_3 。在 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 合成实验中, 引入 OH^- , 反应时间 3 h 并水热处理后得到比单体 Bi_2O_3 颜色浅的材料, 与颜色为亮橙的单体 Bi_2O_3 相比, 颜色为中等黄色, 因此将反应时间减小, 最终得到一系列的 BO/BCO 材料, 其颜色变化随反应时间的延长, 由白色 (BO/BCO-0.5) 变为中等黄色 (BO/BCO-3), 见图 2。

从图 1 可以看到, 样品 BO/BCO 的 XRD 结果与合成的单体 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 与单体 Bi_2O_3 的 XRD 分析结果相比较发现, 样品 BO/BCO 的 XRD 图上的衍射峰与 2 种单体的各衍射峰相接近, 初步确定 BO/BCO 复合材料的形成。同时, 所合成的单体 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 的晶胞参数为 $a=0.3865\text{ nm}$, $b=1.3675\text{ nm}$, 而复合材料中检测到 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 的晶胞参数为 $a=0.3877\text{ nm}$, $b=1.3998\text{ nm}$, 晶胞参数在复合产物形成后改变, 进一步证明合成的材料为 2 种半导体复合^[21]。且单体 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 与 BO/BCO-0.5 复合材料的 XRD 分析结果对比后, 可以发现复合材料中 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 的 (013) 衍



(a) BO/BCO-0.5; (b) BO/BCO-1; (c) BO/BCO-2; (d) BO/BCO-3

图 2 不同 BO/BCO 复合材料的实物照片

Fig.2 Real pictures of different BO/BCO composites

射峰的半峰宽为 0.914, 大于 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 的半高峰宽 0.883, 与之对应的是单体 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 的晶粒尺寸复合后由 9.26 增加到 9.64 (晶粒尺寸由谢勒公式计算得到), BO/BCO-0.5 复合材料晶粒尺寸增加归因于 Bi_2O_3 的复合。

同时, 为了研究随着反应时间的变化, Bi_2O_3 / $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 复合材料衍射峰的变化, 在复合过程中, 引入 OH^- 形成 $\text{Bi}(\text{OH})_3$, 并且随着反应时间的增加, 在程序升温水热下得到 BO/BCO-0.5、BO/BCO-1、BO/BCO-2、BO/BCO-3 复合材料。由图 1 所示, 从 BO/BCO-0.5 到 BO/BCO-3 可见, 图中属于 Bi_2O_3 的衍射峰强度增加, 属于 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 的衍射峰强度降低。强度的变化从侧面说明物质在复合材料中的含量随反应时间延长后的变化。反应时间在 0.5 h 时, 得到的样品 BO/BCO-0.5 中, $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 为主要成分, 而在反应时间为 3 h 的复合材料中, Bi_2O_3 为主体。

2.2 紫外-可见漫反射分析

为了表征复合材料的光学性质, 进行了单体 Bi_2O_3 , 单体 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 与不同反应时间的 BO/BCO 复合材料的紫外-可见漫反射光吸收性能分析, 如图 3 a 所示。在图 3 a 可以看到, 样品的吸收峰随着反应时间的延长, 吸收边发生明显红移, 并且在波长范围为 360~450 nm 中吸收峰强度明显增加, 且在可见光区的光吸收高于单体 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 。并且随着 OH^- 的引入, 反应时间的增加, Bi_2O_3 在复合材料中占有的含量增加, 吸收强度逐渐增强。纯 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 的吸收主要存在于波长低于 400 nm 的紫外区。而单体 Bi_2O_3 的吸收扩展至可见区^[22]。根据 XRD 分析表明, 随着反应时间增加, 复合材料中单体 Bi_2O_3 的含量逐渐增加, $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 的含量逐渐减少。因此, 得到的

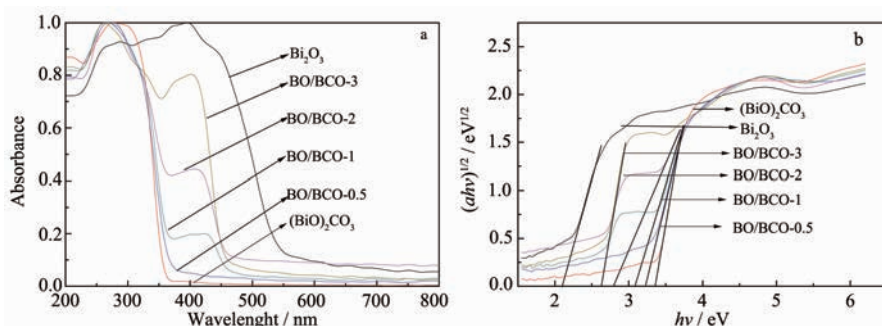


图 3 不同样品的 UV-Vis/DRS 吸收光谱(a)与 Kubelka-Munk 函数与能量关系图(b)

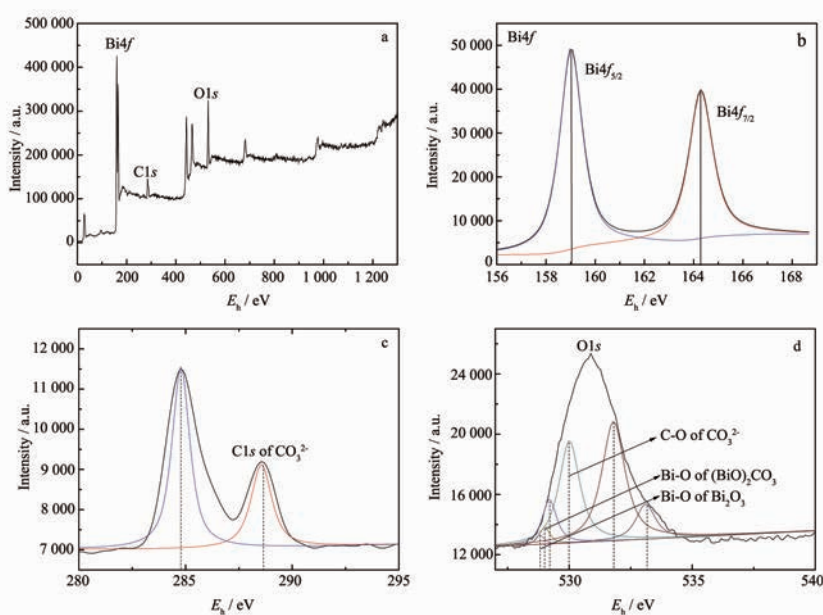
Fig.3 UV-Vis/DRS spectra (a) and Kubelka-Munk energy curves (b) of different samples

不同反应时间的复合材料吸收边光响应增加。同时,随着反应时间的增加以及 OH^- 的引入, BO/BCO 复合材料可见光区吸收不断增加。结果表明, Bi_2O_3 的增加在一定程度上增强了复合材料的可见光吸收,从而提高复合材料的光催化活性。在图 3 b 中,由于两种单体都是直接间接半导体($n=1/2$),根据 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 与 $h\nu$ 做图,得到所合成的单体以及复合材料的带隙能^[23]。根据图 3 b 中的切线截到横坐标的数值,得到单体 Bi_2O_3 、单体 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 和 BO/BCO-0.5 的带隙能,结果见表 1。复合后的样品与单体 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 对比, E_g 值降低,因此,复合材料随着 Bi_2O_3 的生成其光学性质发生改变,降低了复合材料的带隙能,从而复合材料具有一定的可见光活性。

2.3 XPS 测定

为了研究所合成复合材料的化学组成,确定复

合材料中物质的信息,对 BO/BCO-0.5 复合材料进行了 XPS 分析,如图 4。由图 4a 可以看到样品的全谱显示有 Bi, O, C 元素的存在。在图 4 b 可以看出,样品中 Bi 元素的最高峰位置的结合能分别在 164.2 eV 与 159.05 eV, 分别对应 $\text{Bi}4f_{5/2}$ 和 $\text{Bi}4f_{7/2}$, 峰高中心的间距是 5.15 eV, 结果证明 Bi 在样品中为 +3 价^[24]。图 4 c 为 C1s 的高分辨 X 射线光电子能谱,其中,在结合能 284.9 eV 位置的峰,对应于测试带来的偶然外来 C 元素所造成。在结合能 288.6 eV 位置的峰,归因于样品包含的 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 中的 CO_3^{2-} ^[25]。图 4d 为 O1s 的 X 射线光电子能谱,结合能位置在 529.2、530.0、528.8 eV 处的峰分别归因于样品中 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 中 BiO^+ 的 Bi-O 键, CO_3^{2-} 的 C-O 键以及 Bi_2O_3 中的 Bi-O 键。同时, 529.0、533.1 与 531.8 eV 分别归因于晶格氧、羟基氧和吸附氧^[26]。另外,通过

图 4 复合材料 BO/BCO-0.5 的 XPS 谱图Fig.4 XPS spectra of BO/BCO-0.5 composite (a) full spectrum, (b) $\text{Bi}4f$, (c) $\text{C}1s$, and $\text{O}1s$ (d)

XPS 分析了 BO/BCO-0.5 复合材料中次表面元素的组分与含量, Bi_2O_3 与 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 的比例约为 1:3.3。

2.4 扫描电镜

采用扫描电镜(SEM)分析了不同样品的形貌,如图 5 所示。图 5a 是单体 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 的扫描电镜图像,可以看到整体形貌结构为分散的片状,尺寸不均一,且有聚集现象,这与 Bi 系半导体的性质有关。 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 晶体结构为正交晶体结构,由 $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ 和 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 垂直交替组装而成,并且 Bi 系层状化合物由于其独特的薄层状结构,有利于光致电荷分离,从而提高量子效率^[27]。图 5b 是单体 Bi_2O_3 的扫描电镜图像,整体形貌为 10 μm 棒组成的板状结构。当合成中添加 OH^- , 体系中引入 Bi_2O_3 , 从而形成 BO/BCO 复合材料,其扫描电镜如图 5c,d,e 所示。图 5c 为 BO/BCO-0.5 的形貌,经过 OH^- 的引入与水热反应中 Bi_2O_3 的生成,BO/BCO-0.5 自组装产生层级结构,外形整体为层级花环状,尺寸大约在 200~400 nm。复合物形成过程中,由于 Sillén 结构, $[\text{BiO}]_2^{2+}$ 层与 CO_3^{2-} 层混合导致纳米片的形成。该结构的形成是由于水

热条件下, $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 半导体形成, 同时在 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 表面上 $\text{Bi}(\text{OH})_3$ 在水热条件下分解为 Bi_2O_3 , 并且体系中的 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 在碱性环境中生成少量的 Bi_2O_3 。由图 5a 中 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 纳米片的自然聚集, 双晶核在形成中的相互作用影响了整体形貌, 使 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 表面出现聚集, 重叠, 最终形成特殊的层级花环状结构的 BO/BCO-0.5。并且从图 5a 中可以看到纳米片之间相互聚集, 这也有利于层级结构的形成。层级结构的形成, 有利于复合材料对光的反射与散射, 从而有效利用光能, 有利于光催化活性的提高^[28]。然而, 当反应时间增加, 溶液中产生的 $\text{Bi}(\text{OH})_3$ 增加, 程序升温中形成的 Bi_2O_3 增多, 如图 5d 所示。BO/BCO-0.5 产物的形貌被破坏, 生成具有大小不均一、圆滑的纳米片。同时, 随着反应时间进一步增加, 所形成的复合物以 Bi_2O_3 为主体, 整体为 70 nm 棒状结构。 Bi_2O_3 的增加导致形貌的变化, 从而对复合物的性质产生一定的影响。根据实验过程以及 XRD 结果, 本文推测了 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 与 Bi_2O_3 可能的转换机理, 如图 6 所示。

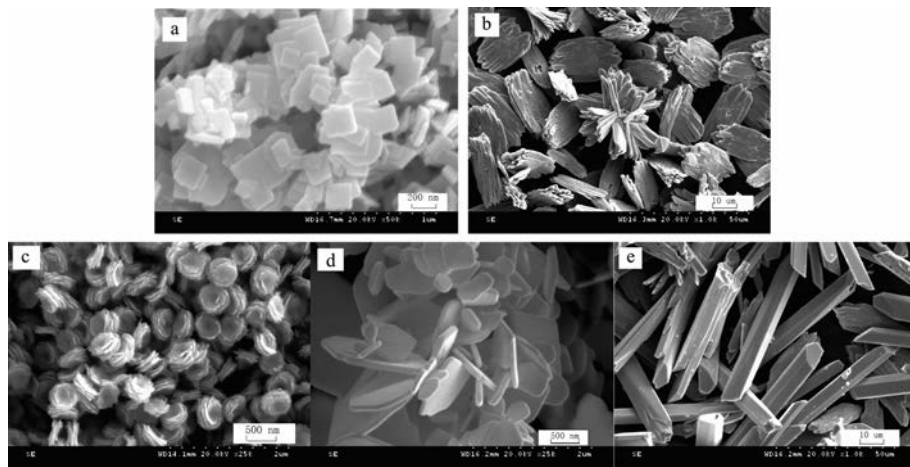


图 5 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ (a), Bi_2O_3 (b), BO/BCO-0.5(c), BO/BCO-1(d) 与 BO/BCO-2(e) 的扫描电镜照片
Fig.5 SEM images of $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ (a), pure Bi_2O_3 (b), BO/BCO-0.5(c), BO/BCO-1(d) and BO/BCO-2(e)

另外, BO/BCO-0.5 复合材料的形貌结构与晶体结构被 HR-TEM 进一步分析, 如图 7 所示。图 7a,b 是层级花环状结构 BO/BCO-0.5 复合材料的 TEM 图像。由图 7a 可见, 层级结构的组成是由纳米片自组装形成, 纳米片围绕圆心在四周叠加、组装、交叉, 形成层级结构。通过 Gatan Digital Micro Group 软件分析图 7c 原件, 得到多种晶格条纹, 通过计算得到其中的晶格间距分别为 3.31、3.28、3.75 和 1.93 nm, 分别对应 Bi_2O_3 的 $(\bar{1}11)$ 和 (120) 晶面, $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 的 (011) 和 (020) 晶面。并且根据晶面的分布, Bi_2O_3 在水热过

程中与 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 复合, 大部分集中在纳米片的边缘位置, 以静电引力, 使复合了 Bi_2O_3 的 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 围绕圆心排列、叠加, 从而形成独特的层环状纳米结构, 详细的形貌由图 7a,b 所示。

2.5 N_2 吸附-脱附分析

图 8a,b 和 c 分别给出了单体 Bi_2O_3 , 单体 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 和 BO/BCO-0.5 复合材料的氮气吸附-脱附等温线以及孔径分布曲线。单体 Bi_2O_3 的等温线类型为 III 型, H1 型滞后环。III 型等温线以向相对压力轴凸出为特征, 这种等温线在有宏孔的固体上发

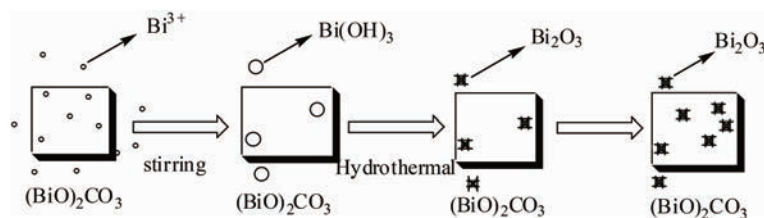
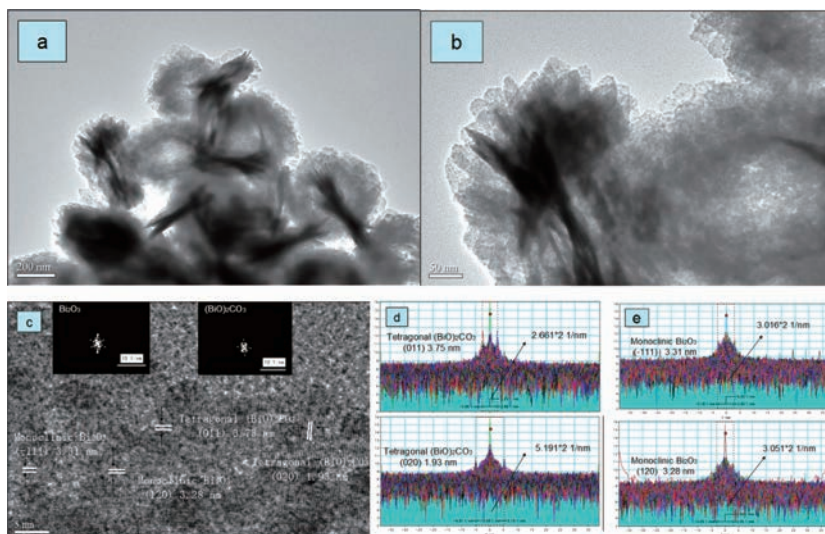
图 6 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 与 Bi_2O_3 可能的转换机理Fig.6 Possible conversion mechanism of $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ and Bi_2O_3 

图 7 复合材料 BO/BCO-0.5 的高分辨率透射电子显微镜电镜照片与 FFT 分析

Fig.7 HR-TEM images (a, b, c), FFT line plot (d, e) and FFT (inset images in Fig 6 c) of BO/BCO-0.5 composite

生弱的气-固相互作用时出现。从图 8b,c 看出,单体 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 和复合物 BO/BCO-0.5 均为 IV 型等温线, H3 型滞后环, 表现为典型的介孔结构吸附等温线, 这种等温线的结构与滞后环是由结构中颗粒的聚集所引起的。H1 型滞后环表现为孔径分布较窄的孔径材料, H3 型滞后环表示形貌为片状固体^[20]。氮气吸附-脱附分析表明, 复合物中 Bi_2O_3 的引入, 导致 BO/BCO-0.5 的比表面积增加, 孔体积增加, 这有效地增加了样品 BO/BCO-0.5 的实际效果。同时, 从等温线与滞后环得到的结果, 片状的单体 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 中被掺入 Bi_2O_3 后, 依然呈现 H3 型滞后环, IV 型等温线, 少量 Bi_2O_3 的引入有效促进样品的形貌发生变化, 比表面积与孔体积增加, 这有利于反应中为染料分子与光生基团提供更多的活性位, 从而有效增加光催化效果。但随着 Bi_2O_3 的增加, 复合材料的比表面积减小, 平均孔径与微分孔体积在 BO/BCO-0.5 样品后逐渐降低, 与 Bi_2O_3 类似, 这表明 Bi_2O_3 的复合量太大会在一定程度上影响比表面积并导致光催化活性下降, 该结果与后续 2.6 光催化实验结果一致。

2.6 光催化实验

为了考察 BO/BCO 系列复合材料在不同光源下对罗丹明 B 降解效果, 进行了不同光催化活性对比实验, 包括: 紫外光(图 9a), 可见光(图 9c), 模拟日光(图 9d)。结果显示, BO/BCO-0.5 复合材料的催化活性高于罗丹明 B 的直接光催化降解以及 P25, 单体 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 的光催化结果, 这证明随着适量 Bi_2O_3 的引入形成的 BO/BCO 复合材料, 其活性有效增加。但是, 随着搅拌反应时间的增加 BO/BCO 复合材料中 Bi_2O_3 的比例增加, 反而抑制光催化活性。说明随着半导体 Bi_2O_3 与 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 复合, 光学性能优于单体, 且适量 Bi_2O_3 的引入有效增加光催化。在紫外光条件下, BO/BCO-0.5 降解效果最佳, 在反应进行到 60 min 时已经降解大部分, 比单体 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 降解的更加迅速。如图 9b 所示, 紫外光催化活性实验的反应动力学的结果表明, $-\ln(C/C_0)$ 与反应时间 t 基本呈线性关系, 这说明对染料罗丹明 B 的光催化降解遵循准一级反应动力学。经计算, P25, Bi_2O_3 , $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, BO/BCO-0.5, BO/BCO-1, BO/BCO-2 和 BO/BCO-3 的紫外光催化降解罗丹明 B 的表观反应速率常数

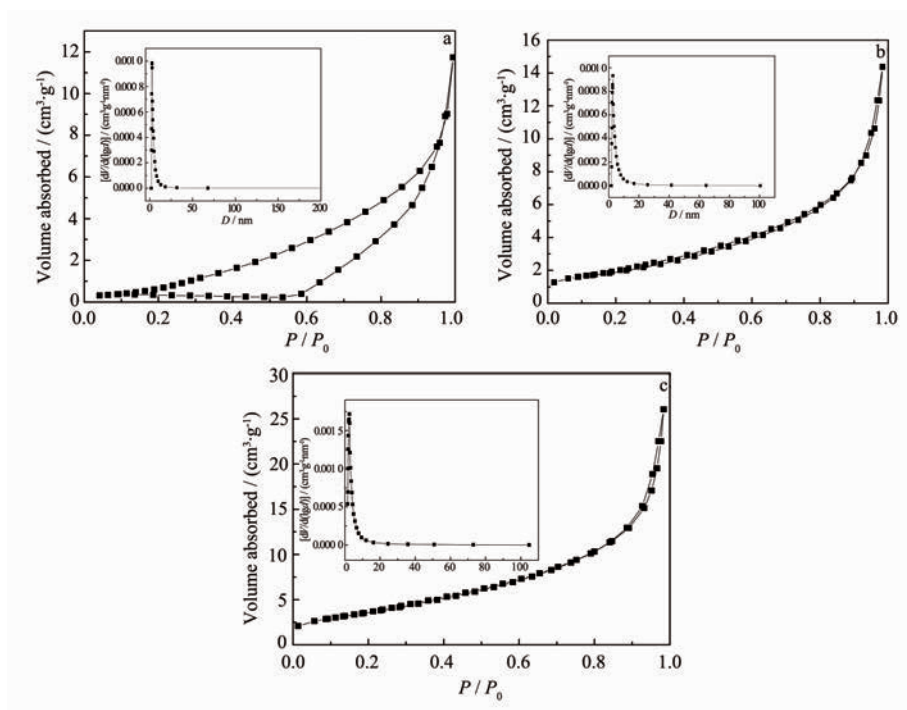


图 8 不同催化剂的氮气吸附-脱附等温线和孔径分布曲线

Fig.8 N₂ adsorption-desorption isotherms and pore size distribution curves (inset images) of pure Bi₂O₃ (a), pure (BiO)₂CO₃

表 1 Bi₂O₃、(BiO)₂CO₃、BO/BCO-0.5、BO/BCO-1 和 BO/BCO-2 的晶粒尺寸、比表面积、孔体积、平均孔径和带隙能

Table 1 Crystallite sizes, BET surface areas, pore volumes and average pore diameters and band gap energy of Bi₂O₃, (BiO)₂CO₃, BO/BCO-0.5, BO/BCO-1 and BO/BCO-2

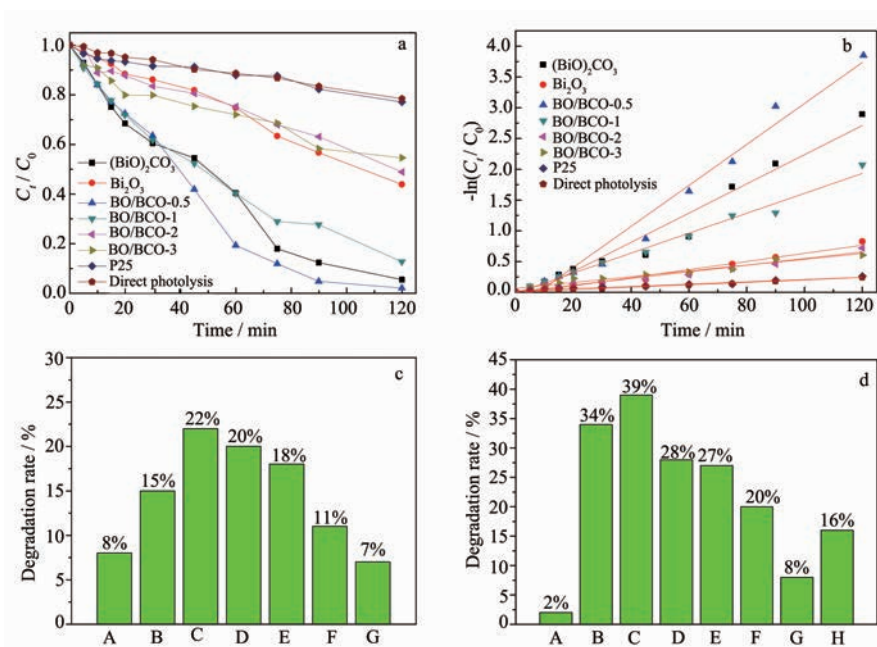
Sample	D^a / nm	S_{BET}^b / (cm ² ·g ⁻¹)	V_{total}^c / (cm ³ ·g ⁻¹)	D^d / nm	E_g^e / eV
Bi ₂ O ₃	33.73	4.3	0.018 1	8.41	2.13
(BiO) ₂ CO ₃	9.29	7.6	0.024 5	9.03	3.37
BO/BCO-0.5	9.64	14.7	0.044 6	8.84	3.25
BO/BCO-1	12.01	5.8	0.024 8	8.43	3.08
BO/BCO-2	13.87	3.7	0.010 0	6.56	2.83

^a Calculated from the Scherrer formula according to the (013) diffraction, ^{b-d} Measured by N₂ adsorption-desorption, ^e Calculated from the Kubelka-munk equation

分别为 0.002 15、0.006 2、0.005 49、0.021 9、0.033 3、0.016 05、0.005 57、0.002 15 min⁻¹。由此可知, 催化剂的活性顺序为: BO/BCO-0.5 > (BiO)₂CO₃ > BO/BCO-1 > P25 > BO/BCO-2 > Bi₂O₃ > BO/BCO-3 > 紫外光直接降解, 导致这样结果的原因: BO/BCO-0.5 与其他样品相比, 具有特殊的层级纳米花环状形貌, 并且从物理化学性质方面分析具有较大的比表面积与孔径, 这些优势增加了其光吸收效率^[30-31]。

为考察本文所合成复合材料的光催化活性, 一方面研究了 Bi₂O₃ 的引入对 (BiO)₂CO₃ 材料的光催化活性的影响, 另一方面也研究了随着反应时间的增加, Bi₂O₃ 在产物中所占的比例增加对复合材料的光催化活性的影响, 从而进行了不同光源照射下的光

催化对比实验, 结果如图 9 所示。为了证明光催化材料在光催化反应中的稳定性, 本文对样品进行光催化循环实验, 催化剂循环使用过程如图 10a 所示。其中, 每次重复实验均回收上一次光催化使用的催化剂, 并分别进行去离子水、无水乙醇 3 次洗涤与干燥过程。循环实验结果显示, 所合成的 BO/BCO-0.5 复合材料循环 3 次后的降解效果, 虽然有所降低, 依然保持较高的活性, 其稳定性较好。其光催化活性的部分降低是由于循环过程中催化剂经搅拌以及光催化反应有可能造成材料表面形貌的变化, 从而导致材料比表面积减小, 以至于光催化活性降低; 同时, 循环过程中材料表面微量的残留污染物也是造成活性降低的原因之一。在催化剂回收过程中, 虽经过去离



Direct photolysis (A), $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ (B), BO/BCO-0.5(C), BO/BCO-1 (D), BO/BCO-2 (E), BO/BCO-3 (F), Bi_2O_3 (G) and P25 (H)

图 9 不同复合材料在不同光源照射下的光催化活性实验结果

Fig.9 Photocatalytic degradation of different catalysts under UV light (a), visible light (c), simulated solar light (d) and kinetics results of photocatalytic degradation under UV light (b)

子水、乙醇洗涤与干燥过程,但仍旧会有染料等吸附在催化剂表面,造成催化剂的孔隙被堵塞,从而导致催化剂表面活性位点降低,进而降解效果下降。另外,针对不同有机污染物(罗丹明 B(RhB)、龙胆紫(CV)、甲基橙(MO)、水杨酸(SA)和刚果红(CR))(图 10b),BO/BCO-0.5 在紫外光下分别光催化降解上述 5 种反应物均呈现不同程度的降解效果,表明其催化效果具有普遍性。

2.7 捕获实验以及可能的光催化机理

光催化过程中反应活性物质的检测是认识光催

化反应机理的关键,本文通过检测反应活性物质推测了 BO/BCO-0.5 可能的光催化机理,结果如图 11 所示。实验分别利用乙二胺四乙酸二钠(EDTA,捕获 h^+)、异丙醇(IPA,捕获 $\cdot\text{OH}$)和对苯醌(BQ,捕获 $\cdot\text{O}_2^-$)作为捕获剂^[32],紫外光下分别加入到 RhB 溶液中,并加入 BO/BCO-0.5 样品,研究捕获剂对复合材料紫外光下催化降解 RhB 活性的影响。由图 11 可知,光催化降解 RhB 实验时加入 IPA、BQ 后,光催化活性降低,光催化效果被抑制,证明其中的活性基团数量减少被捕获,因此推测 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 在光催化降解

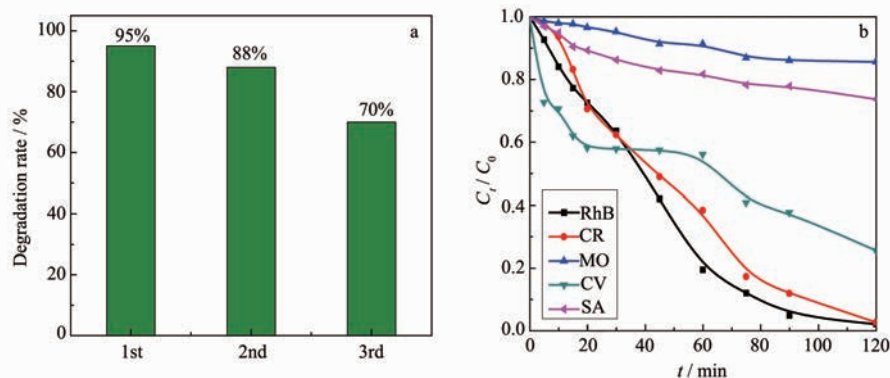


图 10 BO/BCO-0.5 复合材料的光催化循环与实用性实验结果

Fig.10 Results of UV photocatalytic degradation for RhB after three cycles with BO/BCO-0.5 (a) and curves of different dyes with BO/BCO-0.5 by UV light irradiation

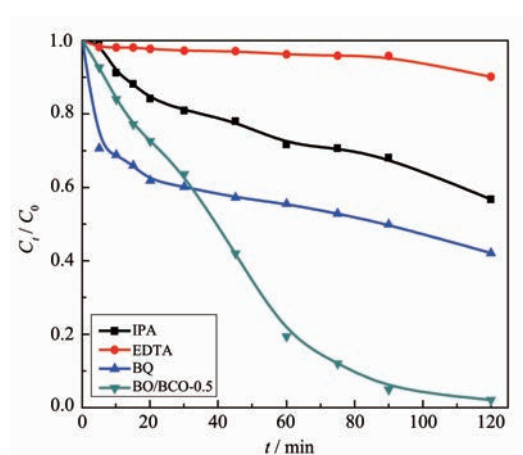


图 11 BO/BCO-0.5 复合材料紫外光下捕获实验结果图

Fig.11 Capture experiment results of BO/BCO-0.5 under UV irradiation

体系中具有一定的作用。并且,加入 h^+ 捕获剂 EDTA 后,光催化活性几乎消失,说明光催化体系中的大部分 h^+ 被捕获剂捕获,导致半导体光催化材料的降解下降。因此,在 BO/BCO-0.5 紫外光下催化降解罗丹明 B 的光催化反应体系中, h^+ 占主导地位,同时还存在一定的 $\cdot OH$ 以及 $\cdot O_2^-$ 。这些活性基团是光催化降解污染物的依据,从而推测出可能的光催化反应机理。

图 12 为 BO/BCO-0.5 纳米复合材料可能的的光催化反应机理图。根据公式 $E_{CB}=X-4.5-0.5E_g$ 分别计算得出 Bi_2O_3 、 $(BiO)_2CO_3$ 两种物质的导带和价带位置^[33],如表 2 所示。复合材料中半导体 Bi_2O_3 (2.13 eV) 和 $(BiO)_2CO_3$ (3.37 eV) 带隙不同, $(BiO)_2CO_3$ 的带隙能

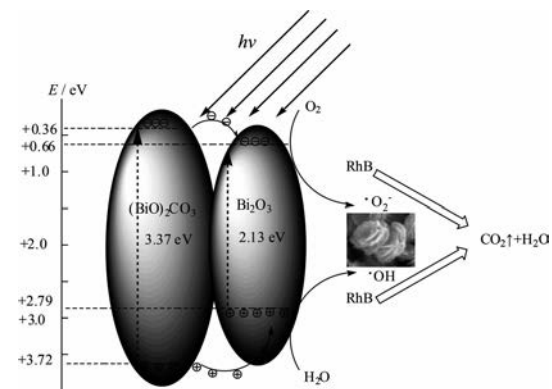


图 12 BO/BCO 复合材料可能的的光催化反应机理图

Fig.12 Possible photocatalytic reaction mechanism of BO/BCO composite

大于 Bi_2O_3 ,通过 $\cdot OH$ 的引入形成的 BO/BCO 复合材料,可有效降低 $(BiO)_2CO_3$ 半导体的带隙能,降低光激发条件。光催化过程时,2 种半导体材料导带位置有一定差异,致使光生电子发生转移。另外,由于 $(BiO)_2CO_3$ 的价带位置比 Bi_2O_3 的价带位置高,导致 $(BiO)_2CO_3$ 的光生空穴可向 Bi_2O_3 的价带发生转移,光生空穴的转移在一定程度上增加了载流子的传递途径,从而降低了光生电子-空穴对的复合效率。少量 Bi_2O_3 与 $(BiO)_2CO_3$ 的复合,引起光生空穴在 Bi_2O_3 价带聚集,提高了染料的降解效果。在反应中,吸附在催化剂表面的氧气分子接受电子形成超氧自由基,价带上产生的空穴与 H_2O 接触形成 $\cdot OH$,还有价带上聚集的具有强氧化性质的 h^+ 都能与染料分子发生反应并将之分解成 H_2O 与 CO_2 ,从而达到提高光催化活性的目的^[34]。

表 2 Bi_2O_3 和 $(BiO)_2CO_3$ 的导带和价带Table 2 Calculated CB and VB of Bi_2O_3 and $(BiO)_2CO_3$

Sample	E_{CB} / eV	E_{VB} / eV
Bi_2O_3	0.66	2.79
$(BiO)_2CO_3$	0.36	3.72

3 结 论

以柠檬酸铋作为铋源,以无水碳酸钠、NaOH 作为原料,通过程序升温水热法制备了层级纳米花环状 BO/BCO 复合材料。同时,随着反应时间的增加,得到不同 Bi_2O_3 含量的复合物。根据活性实验得到,BO/BCO-0.5 在多模式光催化的实验中具有最好的光催化活性。导致这种情况出现的原因是:合成的纳米复合产物中,适量的窄带隙 Bi_2O_3 降低了 $(BiO)_2CO_3$

的带隙能,从而降低光激发条件; Bi_2O_3 的加入,造成吸收边红移,增加了可见光响应;增加的比表面积为染料分子提高更多的活性位点;层级纳米花状结构的形成有利于光的反射与散射,光的多重利用增加光的利用率; Bi_2O_3 与 $(BiO)_2CO_3$ 的导带与价带的电势位置的差异同样增加了光生电子-空穴对的转移途径,增加其分离时间,从而在一定程度上提高光催化活性。并且,该复合材料对 5 种不同的有机污染物都具有降解活性,展示出一定应用的广泛性。

参考文献:

- [1] Li T Y, Liu Y H, Chitara B, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, **136**(8):2986-2989
- [2] CHEN Xi(陈熙), LI Li(李莉), ZHANG Wen-Zhi(张文治), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2015**, **31**(10): 1971-1980
- [3] Jiang Y, Deng J G, Xie S H, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2015**, **54**(3):900-910
- [4] Kumar M, Deka S. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, **6**(18): 16071-16081
- [5] Knauf R R, Kalanyan B, Parsons G N, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2015**, **119**:28353-28360
- [6] Li L, Huang X D, Zhang J Q, et al. *J. Colloid Interface*, **2015**, **443**:13-22
- [7] GAO Yu(高宇), LI Li(李莉), YI Chun-Xiong(易春雄), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2016**, **32**(3):405-413
- [8] Merrill N A, Sethi M, Knecht M R. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2013**, **5**(16):7906-7914
- [9] ZHUO Na(嵯娜), LI Li(李莉), GAO Yu(高宇), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2013**, **29**(5):991-998
- [10] Park S, Kim S, Sun G J, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, **7**:8138-8146
- [11] Dong F, Wang Z Y, Li Y Y, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2014**, **48**:10345-10353
- [12] Li W T, Zheng Y F, Yin H Y, et al. *Nanopart. Res.*, **2015**, **17**:271
- [13] Ali R, Selim A S S, Gwan H C, et al. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2015**, **10**:2-27
- [14] Jiang S Q, Wang L, Hao W C, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2015**, **119**:14094-14101
- [15] Cao X F, Zhang L, Chen X T, et al. *Cryst. Eng. Commun.*, **2011**, **13**:1939-1945
- [16] Dong F, Sun Y J, Fu M, et al. *Langmuir*, **2012**, **28**:766-773
- [17] Huang H W, Li X W, Wang J J, et al. *ACS Catal.*, **2015**, **5**: 4094-4103
- [18] Dong F, Li Q Y, Sun Y J, et al. *ACS Catal.*, **2014**, **4**:4341-4350
- [19] Tang J L, Zhao H P, Li G F, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2013**, **52**:12604-12612
- [20] Ma J J, Zhu S J, Shan Q Y, et al. *Electrochim. Acta*, **2015**, **168**:97-103
- [21] Cen W L, Xiong T, Tang C Y, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2014**, **53**:15002-15011
- [22] Chen Y F, Huang W X, He D L, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, **6**:14405-14414
- [23] Li M H, Maria E N T, Nereyda N M, et al. *J. Environ. Sci. Technol.*, **2011**, **45**:8989-8995
- [24] Liu W J, Cai J Y, Li Z H. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2015**, **3**:277-282
- [25] Huang H W, Li X W, Wang J J, et al. *ACS Catal.*, **2015**, **5**: 4094-4103
- [26] Cen W L, Xiong T, Tang C Y, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2014**, **53**:15002-15011
- [27] Sunita K, Simanta K, Amitava P, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2013**, **117**:5558-5567
- [28] Prashant R K, Lee Y J, Geunjae K, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2014**, **118**(38):21975
- [29] Zhao W R, Zhang M, Ai Z Y, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2014**, **118**:23117-23125
- [30] Cheng H F, Huang B B, Yang K S, et al. *ChemPhysChem*, **2010**, **11**(10):2167-2173
- [31] Liu Y Y, Wang Z Y, Huang B B, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2010**, **257**(1):172-175
- [32] Xu L, Ellen M P S, Sara E S. *J. Phys. Chem. C*, **2012**, **116**: 871-877
- [33] Xu Y, Martin S. *Am. Mineral.*, **2000**, **85**:543-556
- [34] Chen Xu, Rangaiah G P, Zhao X S. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2014**, **8**:1024-1036