

文章编号: 1004-4353(2015)01-0034-03

Bi_2O_3 纳米片的水相一步合成及其光催化性能

金光德, 王轶*

(延边大学理学院 化学系, 吉林 延吉 133002)

摘要: 以 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为原料, NaOH 为沉淀剂, 丙三醇为控制剂, 采用水相一步沉淀法在 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下制备了厚度约为 5 nm 的 Bi_2O_3 纳米片. 利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、紫外-可见(UV-vis)漫反射(DRS)吸收光谱、紫外-可见分光光度计对样品的结构形貌和光催化性能进行了表征和分析. 结果表明, 所得产物为单斜结构的纳米片, 且具有较好的可见光催化性能.

关键词: Bi_2O_3 纳米片; 水相一步法; 光催化

中图分类号: N55

文献标识码: A

One-step aqueous synthesis of Bi_2O_3 nanosheets and their photocatalytic activity

JIN Guangde, WANG Yi*

(*Department of Chemistry, College of Science, Yanbian University, Yanji 133002, China*)

Abstract: Bi_2O_3 nanosheets were synthesized by precipitating bismuth nitrate with sodium hydroxide under one-step aqueous process at $90\text{ }^\circ\text{C}$ in the presence of glycerol. The thickness of Bi_2O_3 nanosheets was about 5 nm . The crystal structure, morphology and photocatalytic activity of the product were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), UV-visible diffuse reflectance spectrum (UV-vis DRS) and UV-vis spectrophotometer. The results indicated that the product was nanosheets with monoclinic structure and had better performance on visible light photocatalysis.

Key words: Bi_2O_3 nanosheets; one-step aqueous process; photocatalytic activity

近年来,国内外越来越多的研究者致力于开发可见光响应型光催化剂^[1-3],其中 Bi_2O_3 由于禁带宽度较窄(2.83 eV),尤其是纳米尺寸的 Bi_2O_3 所具有的特殊的表面键性和更多的氧空位能够大大提高催化活性和选择性,因此成为人们关注的新型可见光催化剂.目前,合成纳米尺寸 Bi_2O_3 的方法主要有微乳法、气相沉积法、水热法、飞秒激光烧蚀法、沉淀煅烧法^[4-7],这些方法虽能制备出纳米尺寸的 Bi_2O_3 ,但其反应条件苛刻(高温、高压、激光),且需要昂贵的有机金属试剂,因此有必要探索简单易行的制备方法.本文采用简单的沉淀法在水相体系中一步合成了 Bi_2O_3 纳米片,并用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、紫外-可

见光谱仪对样品进行了表征,以甲基橙为模型降解物,研究了样品的光催化性能.

1 实验部分

1.1 实验试剂和仪器

实验所用主要试剂为:硝酸铋(AR),氢氧化钠(AR),丙三醇(AR),硝酸(AR),乙醇(AR).实验所用仪器为:日本 SHIMADZU 公司 XRD-6000 型 X 射线衍射仪($\text{Cu K}\alpha$ radiation $\lambda = 1.5418\text{ \AA}$)(XRD),日本 JEOL 公司 JSM-6700F 型扫描电镜(SEM),日本 HITACHI 公司 U-3400 型紫外-可见光谱仪(UV-vis DRS),紫外-可见分光光度计.

1.2 实验方法

收稿日期: 2014-10-27

* 通信作者: 王轶(1971—),女,博士,副教授,研究方向为功能材料物理化学.

1.2.1 合成方法 称取 0.97 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (2 mmol) 溶于 20 mL 的 HNO_3 (1 mol/L) 溶液中, 向其加入 0.5 mL 的丙三醇, 室温下搅拌 10 min 后温度升至 90 $^\circ\text{C}$, 然后将 20 mL 的 NaOH (1.5 mol/L) 溶液缓慢加入反应体系中; 反应 2 h 得到最终产物, 过滤, 洗涤, 在空气气氛中 50 $^\circ\text{C}$ 干燥 12 h 即得黄色样品。

1.2.2 光催化性能研究 Bi_2O_3 纳米片的光催化性能以光催化降解甲基橙的降解率来评价。取 100 mL 浓度 10 mg/L 的甲基橙溶液, 加入 0.2 g 样品, 以 500 W 汞灯为光源(滤掉 420 nm 以下的光)在磁力搅拌下, 每隔 20 min 取 10 mL 反应液; 离心分离取上层清液, 用分光光度计在 $\lambda = 475$ nm 处测定其吸光度 A , 通过关系式 $D/\% = \frac{(A_0 - A_t)}{A_0} \times 100$ 计算出甲基橙的降解率, 式中 A_0 和 A_t 分别为光照前甲基橙的吸光度和光照 t 时刻时反应液上层清液的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

利用 XRD 对样品的晶体结构、物相组成进行分析(图 1)。图 1 中样品所有谱线的位置均与 Bi_2O_3 标准 XRD 谱图(JCPDS 41-1449)相一致。在衍射角(2θ)为 27.28 $^\circ$ 、33.10 $^\circ$ 、46.36 $^\circ$ 时显示出较强的衍射峰, 这些衍射峰分别归属于单斜相氧化铋的 120、200、041 晶面衍射。样品无晶态杂质峰, 即所得样品为纯的单斜相氧化铋($\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, JCPDS 41-1449)。

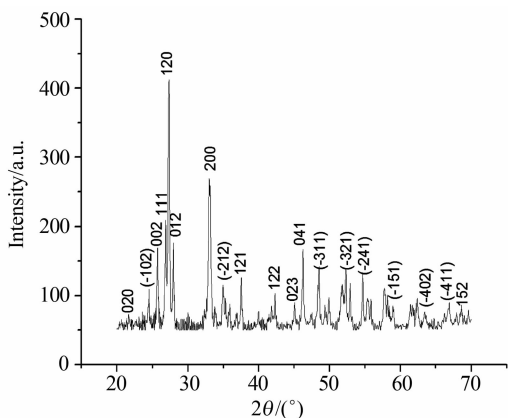


图 1 Bi_2O_3 纳米片的 XRD 谱图

2.2 晶体形貌和生长机制

图 2 为所得样品的 SEM 图像。从图 2(a)可以看出, 合成的样品形貌为纳米片, 其尺寸从几百

纳米到几千纳米不等; 从图 2(b)可以看出, 纳米片的厚度约为 5 nm, 其表面粗糙(图 2(b)中箭头所示)。纳米片表面粗糙表明纳米片生长包括两个步骤: 先由超小纳米粒子组装成厚度更薄的片状结构, 然后这些片状结构再通过层层堆叠的方式自组装成纳米片(图 3)。

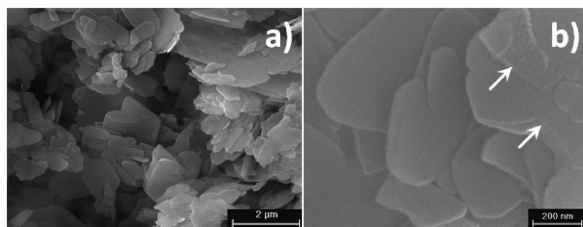


图 2 Bi_2O_3 纳米片的 SEM 图像



图 3 Bi_2O_3 纳米片生长机制示意图

2.3 光吸收性质

图 4 是 Bi_2O_3 纳米片的紫外-可见(UV-vis)漫反射(DRS)吸收光谱。由图可以看出, 波长在 $270 \text{ nm} \leq \lambda \leq 510 \text{ nm}$ 处有明显的光吸收(吸收谱带), 其属于电子从价带跃迁到导带引起的吸收, 为氧化铋的直接带隙吸收。

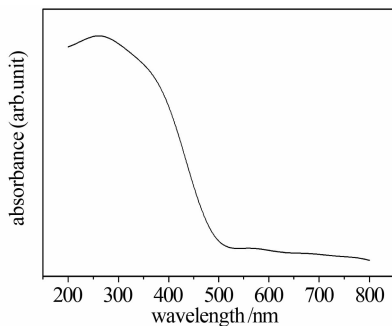


图 4 Bi_2O_3 纳米片的紫外-可见(UV-vis)漫反射(DRS)吸收光谱

禁带宽度是光催化性能的重要指标, 光催化剂的禁带宽度越窄, 被激发所需要的能量越低, 其表现为对可见光的吸收利用率的增强^[8]。样品的光学禁带宽度(带隙能)可根据其紫外-可见(UV-vis)漫反射(DRS)吸收数据推算得出。根据 Kubelka-Munk 函数, 本文利用 $(\alpha h\nu)^2$ 对 $h\nu$ 作图, 在 $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ 曲线的高能部分, 两者呈线性关系。外推这一线性部分至 $(\alpha h\nu)^2 = 0$ 处可得到样品的禁带宽度 E_g ^[9]。图 5 是样品的吸收系数 α 、光子能量 $h\nu$ 和禁带宽度(带隙能) E_g 间的关系

图,由图 5 可看出,推导出的样品禁带宽度 $E_g = 2.75\text{ eV}$,相应的带边在可见光区 $\lambda = 452\text{ nm}$. 与体相 Bi_2O_3 相比($E_g = 2.83\text{ eV}$),样品的禁带宽度变窄,可吸收光的波长范围增加.

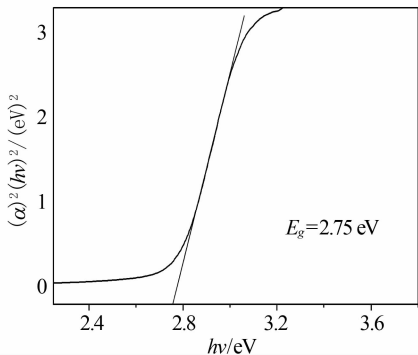


图 5 Bi_2O_3 纳米片的吸收系数 α 、光子能量 $h\nu$ 和禁带宽度 E_g 的关系图

2.4 光催化性能

为与非光解因素引起的甲基橙的降解进行对比做空白实验. 空白实验 1: 将 100 mL 浓度 10 mg/L 的甲基橙溶液,放在 500 W 汞灯(滤掉 420 nm 以下的光)下照 120 min 后测其吸光度(不加任何催化剂). 空白实验 2: 在 100 mL 浓度 10 mg/L 的甲基橙溶液中加入 0.2 g 催化剂(样品),避光反应 120 min 后测其吸光度. 从表 1 给出的空白实验结果可以看出,无催化剂的样品在可见光照射的情况下,取样溶液的吸光度比原始溶液的吸光度相比略有下降,说明只有光照甲基橙难以降解;含有催化剂的样品在黑暗条件下发生反应,取样溶液的吸光度比原始溶液的吸光度明显下降,说明含有催化剂的样品具有较好的吸附性能.

表 1 空白实验结果

实验	原始溶液 吸光度 A	120 min 取样溶液 吸光度 A	降解率/ %
空白实验 1	0.707	0.665	5.94
空白实验 2	0.707	0.564	20.23

图 6 为样品对甲基橙的光催化降解性能图. 从图中可以看出: 当 $t_{\text{光照时间}} < 60\text{ min}$ 时,甲基橙的降解速度相对较快;当 $t_{\text{光照时间}} > 60\text{ min}$ 时,甲基橙的降解速度逐渐减慢;当 $t_{\text{光照时间}} = 100\text{ min}$ 时,甲基橙的降解率达到 85%. 由此可见,制备的 Bi_2O_3 纳米片对甲基橙具有较好的光催化性能.

3 结论

本文采用简单的一步水相法制备出了厚度约

为 5 nm 的高纯度 Bi_2O_3 纳米片. 纳米片生长包括两个步骤:① 超小纳米粒子组装成厚度更薄的片状结构;② 片状结构通过层层堆叠的方式自组装成纳米片. 纳米片的禁带宽度 $E_g = 2.75\text{ eV}$,样品在光照 100 min 时对甲基橙的降解率可达 85%,这表明本文所得的 Bi_2O_3 纳米片具有较高的吸附性能和可见光催化活性.

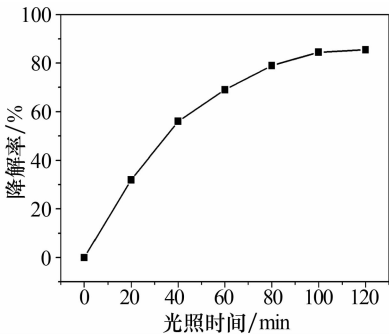


图 6 Bi_2O_3 纳米片对甲基橙的可见光催化降解率

参考文献:

[1] Zhang M Y, Shao C L, Zhang P, et al. Bi_2MoO_6 microtubes: Controlled fabrication by using electrospun polyacrylonitrile microfibers as template and their enhanced visible light photocatalytic activity [J]. J Hazard Mater, 2012,225/226:155-163.

[2] 卢远刚,杨迎春,刘盛余,等. 锡掺杂 Bi_2O_3 可见光响应光催化剂的制备及性能[J]. 无机化学学报, 2013,29:360-366.

[3] Lin X, Lü P, Guan Q F, et al. Bismuth titanate microspheres: directed synthesis and their visible light photocatalytic activity [J]. Appl Surf Sci, 2012,258:7146-7153.

[4] Qiu Y, Yang M, Fan H, et al. Phase-transitions of α - and β - Bi_2O_3 nanowires [J]. Mater Lett, 2011, 65:780-782.

[5] Chen R, Shen Z R, Wang H, et al. Fabrication of mesh-like bismuth oxide single crystalline nanoflakes and their visible light photocatalytic activity [J]. J Alloy Compd, 2011,509:2588-2596.

[6] Lin G, Tan D, Luo F, et al. Fabrication and photocatalytic property of α - Bi_2O_3 nanoparticles by femtosecond laser ablation in liquid [J]. J Alloy Compd, 2010,507:L43-L46.

[7] López-Salinas F I, Martínez-Castañón G A, Martínez-Mendoza J R, et al. Synthesis and characterization of nanostructured powders of Bi_2O_3 , BiOCl and Bi [J]. Mater Lett, 2010,64:1555-1558.

[8] 黄垒,彭峰. 可见光光催化机理研究进展[J]. 工业催化, 2007,3:5-11.

[9] Kormann C, Bahnmann D W, Hoffmann M R. Preparation and characterization of quantum-size titanium dioxide [J]. J Phys Chem, 1988,92:5196-5201.