

$\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 复合材料的制备 及太阳光处理孔雀石绿的应用研究

杨为森^{1,2,3} 周美珠¹ 简绍菊^{1,2,3} 林维晟^{1,2,3} 王兆礼^{1,2,3}

(1.武夷学院生态与资源工程学院,武夷山 354300;
2.福建省生态产业绿色技术重点实验室(武夷学院),武夷山 354300;
3.闽北竹产业公共技术创新服务平台,武夷山 354300)

摘 要 以竹纤维为模板,五水合硝酸铋 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 和二水合醋酸锌 $[\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 为原料,采用浸渍-热转化法制备一系列 Bi 含量不同的氧化铋(Bi_2O_3)/氧化锌(ZnO)复合材料。通过热重分析、扫描电子显微镜、X 射线衍射等方法对复合材料进行分析表征。以孔雀石绿染料为模拟污染物,在太阳光照射下进行光降解实验,探究了煅烧温度和 Bi 掺杂量对复合材料光催化活性的影响。研究表明:复合材料保持了竹纤维模板物的纤维形貌;煅烧温度和 Bi 掺杂量对 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 光催化性能影响显著。600℃ 煅烧 2h 制备的 Bi 掺杂量为 2.5%(摩尔分数)的 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 催化剂对孔雀石绿降解效果最佳,太阳光照射 240min 后对 100mL 质量浓度为 20mg/L 的孔雀石绿降解率可达 95.84%。催化剂重复利用 4 次后对孔雀石绿的光催化降解率仍可保持在 92% 以上。

关键词 氧化铋,氧化锌,太阳光,孔雀石绿

Preparation of $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ and application in sunlight treatment for malachite green

Yang Weisen^{1,2,3} Zhou Meizhu¹ Jian Shaoju^{1,2,3} Lin Weisheng^{1,2,3} Wang Zhaoli^{1,2,3}

(1.School of Ecology and Resources Engineering,Wuyi University,Wuyishan 354300;
2.Fujian Provincial Key Laboratory of Eco-Industrial Green Technology (Wuyi University),
Wuyishan 354300;3.Science and Technology Innovation Public Service Center of
Minbei Bamboo Industry,Wuyishan 354300)

Abstract Using bamboo fiber as a template, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ as the raw materials to make a series of $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ composites with different amounts of Bi.TG,XRD and SEM were employed to characterize the structure and morphology of composites.The degradation of malachite green under sunlight was used to evaluate the effects of calcination temperature and Bi doped amounts on the photocatalytic performance of composites. The experimental results showed that composite materials kept the fiber morphology of bamboo fiber. The calcination temperature and Bi doped amounts had a significant effect on the photocatalytic performance of $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$. The catalytic activity was best when ZnO doped with 2.5% Bi obtained under 600℃ for 2h, the degradation of 100 mL 20mg/L malachite green solution was 95.84% under sunlight exposure for 240 min, and the degradation rate was still maintained above 92% after reused for 4 times. It can be seen that $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ composites were of great significance in the treatment of malachite green dye wastewater.

Key words Bi_2O_3 , ZnO, sunlight, malachite green

半导体光催化氧化法是一种绿色的工业污水处理技术,能使水中的有机污染物在温和条件下完全矿化,在环境治理领域具有广阔的发展前景。氧化锌(ZnO)价格低廉且具有强的氧化能力、高稳定性

和良好的生物相容性而被广泛应用于废水处理、杀菌和光降解等领域。但纯纳米 ZnO 的带隙为 3.3eV,禁带宽度较宽,只对太阳光中 3%~5% 波长小于 390nm 的紫外光有响应,对太阳能的利用率低

基金项目:福建省科技厅资助项目(JK2011058);福建省大学生创新创业训练(201710397063);福建省生态产业绿色技术重点实验室开放基金(WYKF2017-13)

作者简介:杨为森(1983-),男,博士,讲师,主要研究方向为纳米材料及金属有机催化。

且单一的纳米 ZnO 激发产生的电子-空穴对的复合率高致使光催化的量子效率降低,从而限制了其大规模工业化应用^[1-2]。太阳能是一种绿色环保能源,其储量丰富、清洁无污染。为提高太阳能利用率,研究开发新型环境友好型可见光光催化剂具有重要的现实意义。氧化铋(Bi₂O₃)^[3-5]、钨酸铋(Bi₂WO₆)^[6-7]、四氧化钒铋(BiVO₄)^[8-9]等铋系光催化剂在可见光下具有较好的光催化活性,受到国内外研究者的广泛关注。半导体 β -Bi₂O₃ 的带隙为 2.58eV,能吸收波长较长的可见光,对有机污染物具有一定的降解效率,但其光生量子产率不高致使催化活性还有待提高^[10]。杨娟等^[11]采用溶胶与水热相结合的方法制备了具有可见光光催化活性的 Bi₂O₃/TiO₂ 复合纳米颗粒,Bi 的掺入能显著地提高 TiO₂ 对 4-氯苯酚的降解效果。陈建辉^[12]采用水热法制备了具有较好可见光响应的 Bi₂O₃-ZnO 纳米复合光催化剂,该催化剂在可见光照射下对 30mg/L 亮蓝胭脂红的去除率可达 88.8%,但是水热法制备的材料形貌和粒径不易控制。

本研究以廉价易得的竹纤维为模板,二水合醋酸锌 [Zn(OAc)₂·2H₂O] 和五水合硝酸铋 [Bi(NO₃)₃·5H₂O] 为原料,采用浸渍-热转化方法制备了保留竹纤维形貌的 Bi₂O₃/ZnO 复合材料,研究了煅烧温度和 Bi 掺杂量对 Bi₂O₃/ZnO 光催化活性的影响。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

Bi(NO₃)₃·5H₂O, 国药集团化学股份有限公司; Zn(OAc)₂·2H₂O, 阿拉丁有限公司; 无水乙醇, 西陇科学股份有限公司; 孔雀石绿, 天津市福晨化学试剂厂; 去离子水, 实验室自制。

高温箱马弗炉 (KSL-1200X 型), 沈阳科晶; 紫外-可见分光光度计 (UV-1100 型), 上海美谱达仪器有限公司; 傅里叶变换红外光谱分析仪 (AVATAR330 型), 美国 Nicolet 公司; 扫描电子显微镜 (SEM, S-3400N 型), 日本日立公司; 热失重仪 (WRT-3P 型), 北京恒久科学仪器有限公司; X 射线衍射仪 (XRD, D8 ADVANCE 型), 德国 Bruker 公司。

1.2 Bi₂O₃/ZnO 复合材料的制备

称取 1.1030g Zn(OAc)₂·2H₂O 加入到 75mL 无水乙醇中, 磁力搅拌使其完全溶解; 再称取一定质量 [Bi(NO₃)₃·5H₂O] (Bi 与 ZnO 的摩尔分数分别控制在 0、0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、2.5% 和

3.0%) 溶于少量稀硝酸溶液中, 然后将上述两种溶液混合, 磁力搅拌至形成均匀的盐溶液。将 1.5g 干燥且疏松的竹纤维在上述盐溶液中浸泡 1h 后取出, 然后置于 20℃ 恒温鼓风干燥箱中干燥 12h, 即得到前驱物硝酸铋/醋酸锌 [Bi(NO₃)₃/Zn(OAc)₂]/竹纤维。将制备的前驱物置于马弗炉中, 以 10℃/min 的升温速率, 从室温升至一定温度恒温煅烧 2h, 冷却至室温即可获得 Bi₂O₃/ZnO 复合材料。

1.3 光催化性能测试

在太阳光(武夷山地区 10 月, 11:00~15:00, 平行因素的考察在同一天测试)下, 用孔雀石绿的脱色降解来表征复合材料的光催化性能。将 20mg Bi₂O₃/ZnO 复合材料加到 100mL 初始质量浓度为 20mg/L 孔雀石绿溶液中, 避光搅拌 1h 后在太阳光照下进行光催化降解实验。每隔一定时间取样 6mL, 离心分离, 用 UV-1100 紫外-可见分光光度计在孔雀石绿最大吸收波长处测定上层清液的吸光度, 利用式(1)计算其降解率。

$$D_t = (A_0 - A_t) / A_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中, D_t 为孔雀石绿溶液的降解率, %; A_0 为孔雀石绿溶液初始吸光度; A_t 为反应时间 t 时刻孔雀石绿溶液的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 前驱物热稳定性分析

前驱物 Bi(NO₃)₃/Zn(OAc)₂/竹纤维在空气氛围中的热重-微商热重曲线如图 1 所示。由图可知: 200℃ 之前的失重是由前驱物中残留的水和溶剂受热挥发引起的; 250~350℃ 之间失重主要是前驱物中 Zn(OAc)₂ 及 Bi(NO₃)₃ 的分解所引起的; 350~450℃ 范围内的失重主要是硝酸盐的进一步分解和模板物的分解造成的; 450℃ 后样品的质量趋于平缓, 说明竹纤维模板和易挥发物质已被完全去除且硝酸盐和醋酸盐已全部分解。为研究煅烧温度对复合材料光催化性能的影响, 将煅烧设定为 500℃, 600℃, 700℃。

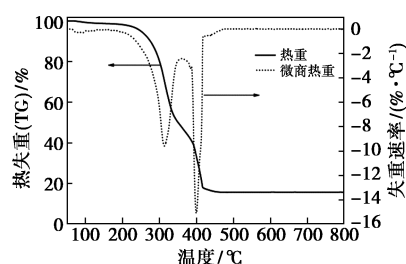


图1 前驱物 Bi(NO₃)₃/Zn(OAc)₂/竹纤维的热重-微商热重曲线

2.2 XRD 分析

Bi 掺杂量为 2.0% (摩尔分数, 以下同) 的前驱物经不同温度煅烧后所制产物的 XRD 谱图如图 2 所示。由图可知, 不同煅烧温度制备的产物在 $31.6^\circ(100)$, $34.4^\circ(002)$, $36.2^\circ(101)$, $47.7^\circ(102)$, $56.7^\circ(110)$, $62.8^\circ(103)$, $66.5^\circ(200)$, $67.9^\circ(112)$, $69.2^\circ(201)$ 处出现了六方晶系纤锌矿氧化锌的 9 个结晶峰(JCPDS 65-3411)。随着煅烧温度的升高, 复合材料在衍射角 $2\theta = 28.0^\circ(201)$, $30.0^\circ(211)$, $32.8^\circ(220)$, $46.2^\circ(222)$, $54.3^\circ(203)$, $55.5^\circ(421)$ 处出现了属于四方结构 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 晶体的衍射峰(JCPDS 76-147)^[13], 且该衍射峰的强度呈增大趋势, 这说明 Bi_2O_3 的晶体结构逐渐完善。未发现其他杂质的衍射峰, 说明制备的产物为纯度较高的 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 复合材料。

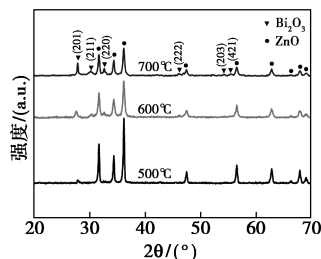


图 2 不同煅烧温度制备的 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 复合材料 XRD 谱图

2.3 SEM 分析

图 3(a)、3(b)、3(c) 分别为 Bi 掺杂量为 2.0% 的前驱体经 500°C , 600°C , 700°C 煅烧制备的 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 复合材料 SEM 图。由图可知: 当竹纤维框架被去除后, 复合材料保持了竹纤维原有的纤维形貌。 500°C 和 700°C 煅烧制备的产物表面由大量的纳米颗粒紧密地堆积而成; 600°C 煅烧制备的产物由二

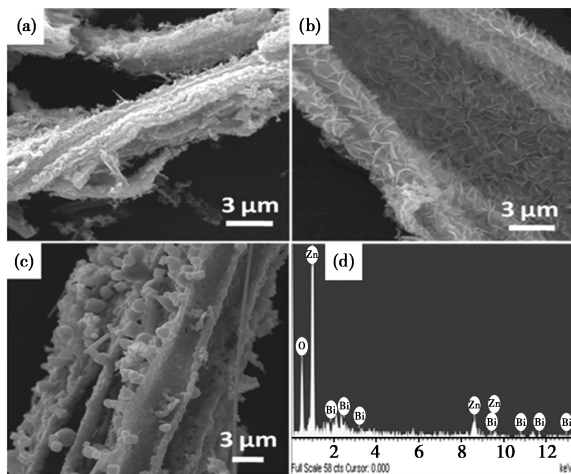


图 3 不同煅烧温度制备的复合材料 SEM 图及 EDS 谱图
[(a) 500°C ; (b) 600°C ; (c) 700°C ; (d) EDS 能谱]

维纳米片交织组装而成, 这种结构的材料具有更大的比表面积, 有利于光生电子的传输和转移, 从而提高光催化反应活性^[14]; 700°C 制备的复合材料由于温度过高导致表面的小晶粒不断融合生长形成大颗粒, 出现了严重的团聚现象。图 3(d) 为 600°C 制备的 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 复合材料能量分散 X 射线 (EDS) 光谱图。EDS 分析结果表明, $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 复合材料中含有 Zn、O、Bi 元素, 表明在 ZnO 中成功掺入了 Bi_2O_3 。

2.4 太阳光光催化性能分析

2.4.1 煅烧温度对光催化活性的影响

Bi 掺杂量为 1.0% 的前驱物在不同煅烧温度制得的催化剂对孔雀石绿染料的降解曲线如图 4 所示。由图可知: 600°C 煅烧制备的催化剂对孔雀石绿染料的降解效果最佳, 太阳光照射 240min 时, 降解率达到 87.33%; 而 500°C 和 700°C 煅烧制备的催化剂对染料的降解率分别为 81.56%、84.90%。这是因为前驱物的煅烧过程可分成热分解和晶粒的成核与生长两个阶段^[15]。 600°C 时前驱体分解完全, 且晶体的成核与生长都较为完善, 同时复合材料的表面呈片状结构, 有利于增大复合材料的比表面积, 从而表现出较好的光催化性能; 500°C 时所制复合材料的光催化性能相对较差, 可能是因为该温度下材料中晶体的成核与生长并不完全; 煅烧温度过高 (700°C) 致使材料表面的晶粒团聚从而减少了材料活化点的数量, 使得材料的光催化性能受到一定影响。

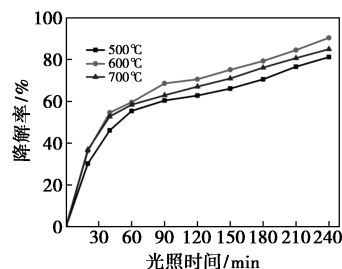


图 4 不同煅烧温度制备的 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 复合材料对孔雀石绿的降解曲线

2.4.2 掺杂量对光催化性能的影响

Bi 掺杂量不同的 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 复合材料对孔雀石绿的降解曲线如图 5 所示。由图可知: 经过 240min 的太阳光照射, 无催化剂存在条件下孔雀石绿染料是比较稳定的, 降解率小于 10%; 纯 ZnO 对孔雀石绿的降解率为 67.98%; 孔雀石绿的降解率随着 Bi 掺杂量的增加而逐渐提高, 其中 Bi 掺杂量为 2.5% 的 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 复合材料催化性能最佳, 对孔雀石降解率为 95.84%; 当掺杂量超过 2.5% 时,

复合材料的光催化活性反而降低。这可能是由于 Bi₂O₃ 的引入扩展了 ZnO 的光吸收范围^[12] 并且可以形成杂质晶格缺陷^[10], 有利于光生载流子在不同能级半导体之间传输和分离, 从而使光催化活性提高。但是掺杂量过大时反而增大了其捕捉空穴的能力, 部分 Bi₂O₃ 在 ZnO 带-带跃迁体系中演变成为电子和空穴复合中心^[16], 导致光催化性能下降。

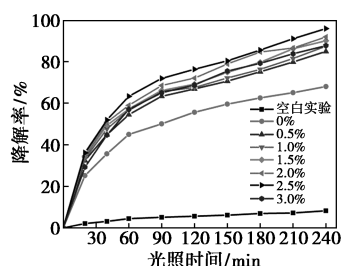


图5 Bi掺杂量不同复合材料对孔雀石绿的降解曲线

2.4.3 回收实验

600℃煅烧 2h 制备的 Bi 掺杂量为 2.5% 的 Bi₂O₃/ZnO 复合材料对孔雀石绿染料降解的重复使用性能如图 6 所示。由图可知, 该催化剂重复使用 4 次后, 光催化性能略有下降, 但对孔雀石绿溶液的脱色降解率仍保持在 92% 以上, 表明该催化剂具有较高的催化活性和稳定性, 在治理孔雀石绿染料废水方面具有潜在的应用价值。

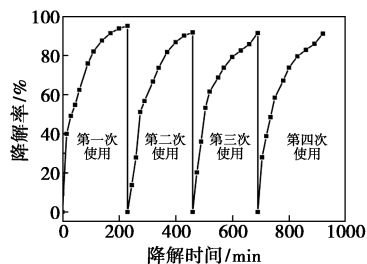


图6 催化剂重复使用对孔雀石绿降解的影响

3 结论

采用浸渍-热转化法制备了具有纤维形貌的 Bi₂O₃/ZnO 复合材料, 考察了煅烧温度和 Bi 掺杂量对复合材料光催化活性的影响。研究表明, Bi 的引入可以大大提高 ZnO 的光催化活性, 600℃煅烧 2h 制备的 Bi 掺杂量为 2.5% 的 Bi₂O₃/ZnO 复合材料在太阳光照射下反应 240min, 对孔雀石绿染料降解率可达 95.84%。另外, 催化剂稳定性较好, 重复使用 4 次后催化性能改变很少, 在治理孔雀石绿染料废水领域具有较好的应用前景, 对发展循环经济、改善生态环境, 提高资源利用率意义重大。

参考文献

- [1] Nayak J, Sahu S N, Kasuya J, et al. CdS-ZnO composite nanorods: synthesis, characterization and application for photocatalytic degradation of 3, 4-dihydroxy benzoic acid[J]. Applied Surface Science, 2008, 254(22): 7215-7218.
- [2] 简绍菊, 左甜, 杨为森, 等. 静电纺丝制备 Ag/ZnO 复合材料及其光催化性能研究[J]. 江西师范大学学报: 自然版, 2017, 41(3): 225-228.
- [3] Yang X, Lian X, Liu S, et al. Visible light photoelectrochemical properties of β -Bi₂O₃ nanoporous films: a study of the dependence on thermal treatment and film thickness[J]. Applied Surface Science, 2013, 282: 538-543.
- [4] Jiang H Y, Li P, Liu G G, et al. Synthesis and photocatalytic properties of metastable β -Bi₂O₃ stabilized by surface coordination effects[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(9): 5119-5125.
- [5] 马占营, 姚秉华, 何仰清, 等. 网状结构 Bi₂O₃ 光催化剂的合成及其光催化性能[J]. 功能材料, 2013, 44(4): 507-511.
- [6] Ge M, Li Y, Liu L, et al. Bi₂O₃-Bi₂WO₆ composite microspheres: hydrothermal synthesis and photocatalytic performances[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(13): 5220-5225.
- [7] Gui M S, Zhang W D. Preparation and modification of hierarchical nanostructured Bi₂WO₆ with high visible light-induced photocatalytic activity[J]. Nanotechnology, 2011, 22(16): 265601.
- [8] Su J, Zou X X, Li G D, et al. Macroporous V₂O₅-BiVO₄ composites: effect of heterojunction on the behavior of photogenerated charges[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(16): 8064-8071.
- [9] Wetchakun N, Chaiwichain S, Inceesungvorn B, et al. BiVO₄/CeO₂ nanocomposites with high visible-light-induced photocatalytic activity[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(7): 3718-3723.
- [10] 何灏彦, 陈东旭, 赵志雄. Bi₂O₃-MgO 复合材料的制备及其光催化性能研究[J]. 工业水处理, 2015, 35(4): 53-55.
- [11] 杨娟, 李建通, 缪娟. Bi₂O₃/TiO₂ 复合纳米颗粒的可见光光催化性能[J]. 无机化学学报, 2011, 27(3): 547-555.
- [12] 陈建辉. Bi₂O₃-ZnO 复合光催化剂的水热法合成、性能表征及光催化降解靛胭脂的研究[D]. 南京: 南京大学, 2013.
- [13] Ayekoe P Y, Robert D, Goné D L. TiO₂/Bi₂O₃ photocatalysts for elimination of water contaminants. Part 1: synthesis of α - and β -Bi₂O₃ nanoparticles[J]. Environmental Chemistry Letters, 2015, 13(3): 327-332.
- [14] 勾文铀. AgBr@Bi₂O₃ 复合材料的制备及其可见光催化性能的研究[D]. 上海: 华东师范大学, 2015.
- [15] Dong X, Yang P, Jia C, et al. Ag nanoparticle-decorated ZnO nanorod arrays: synthesis, growth mechanism, and properties[J]. Nanoscience and Nanotechnology Letters, 2014, 6(8): 711-716.
- [16] Yi S, Yue X, Xu D, et al. Study on photogenerated charge transfer properties and enhanced visible-light photocatalytic activity of p -type Bi₂O₃/ n -type ZnO heterojunctions[J]. New Journal of Chemistry, 2015, 39(4): 2917-2924.

收稿日期: 2017-10-30

修稿日期: 2018-04-25