

铋系复合光催化剂的制备及其对双酚 A 光催化降解研究

单文杰¹ 张莹²

(1.中交铁道设计研究总院有限公司,北京 100088;2.中铁程科技有限责任公司,北京 100081)

摘要 将氧化铋(Bi_2O_3)与三聚氰胺或盐酸胍混合煅烧,通过原位晶相合成法制备了界面紧密接触的碳三氮四复合碳酸氧铋($\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$)和碳三氮四复合氯氧化铋($\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{BiOCl}$)复合光催化剂。采用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、紫外-可见漫反射光谱仪等分析手段对复合光催化剂的结构和性能进行了分析表征。结果表明: $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 和 BiOCl 纳米片均是从 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 体相中生长出来,从而导致铋系氧化物和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 界面间的紧密接触。紫外-可见漫反射光谱分析结果表明, $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{BiOCl}$ 复合光催化剂的可见光吸收能力均优于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 Bi_2O_3 。在可见光照射下,复合光催化剂对双酚 A 表现出优越的降解性能。此外,探讨了复合光催化剂的光催化机理。由于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 或 BiOCl 界面间的紧密接触导致了光生载流子的有效分离,从而提高了复合光催化剂的光催化活性。

关键词 碳三氮四,碳酸氧铋,氯氧化铋,纳米光催化剂

In-situ preparation of bismuth-based composite with enhanced photocatalytic activity for bisphenol A

Shan Wenjie¹ Zhang Ying²

(1.CCCC Railway Consultants Group Co.,Ltd.,Beijing 100088;
2.China Railway Technology Co.,Ltd.,Beijing 100081)

Abstract The $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ and $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{BiOCl}$ nanocomposites with intimately contacted interfaces were synthesized used in-situ crystal synthesis by mixing Bi_2O_3 nanoparticles with melamine or guanidine hydrochloride. The fabricated nanocomposites were well-characterized by various analytical techniques. The results showed that $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ and BiOCl nanosheets grew out from the $\text{g-C}_3\text{N}_4$ bulk, producing closely contacted interfaces between Bi oxide component and $\text{g-C}_3\text{N}_4$ component. UV-Vis diffuse reflectance spectra of $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ and $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{BiOCl}$ nanocomposites exhibited increased visible light absorption compared to $\text{g-C}_3\text{N}_4$ and Bi_2O_3 separately. Moreover, the nanocomposites showed significantly enhanced photocatalytic activity for the degradation of dibutyl phthalate and methyl orange under visible light. Moreover, a proposed photocatalytic mechanism for the enhanced photoactivity of nanocomposites was investigated. The increased photocatalytic activity was mainly attributed to the effective separation and transfer of photo-induced carriers in the intimate contact between $\text{g-C}_3\text{N}_4$ and $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ or BiOCl . The results showed that the different precursors of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ had a significant effect on the composite's structure, i. e., Bi_2O_3 can react to form different bismuth-based oxides depending on the different precursors used to generate $\text{g-C}_3\text{N}_4$. This work demonstrated a convenient way to fabricate visible light responsive materials with potential for environmental remediation.

Key words $\text{g-C}_3\text{N}_4$, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, BiOCl , nano photocatalist

双酚 A 是重要的有机化工原料,它能干扰人类或者动物的内分泌系统,对生态系统具有危害。目前在水和土壤中均检测出含量不等的双酚 A,对人

类的生产、生活构成了巨大的威胁。因此,寻找一种能够降低环境中双酚 A 浓度的方法显得尤为重要。半导体光催化技术是一种能够有效去除环境中有机

或者无机污染物的环境修复技术^[1]。目前已有很多半导体光催化剂应用于裂解水产氢和环境修复技术中。 TiO_2 因强氧化能力、无毒性、高稳定性而成为一种应用广泛的半导体光催化剂^[2]。但 TiO_2 无可见光响应,因此其实际应用受到限制。近年来,设计和研制具有可见光响应的半导体光催化剂成为研究热点。

在紫外光和可见光照射下,铋系半导体光催化剂表现出优异的光催化性能,因而备受关注^[3]。在铋系半导体中,氧化铋(Bi_2O_3)因良好的光催化活性和较宽的光响应范围(2.0~3.96eV)成为研究重点之一^[4]。此外, Bi_2O_3 在 HCl 环境下能够反应生成氯化铋(BiOCl),在 CO_2 环境下能够反应生成碳酸氧铋($\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$)。然而,单一 Bi_2O_3 由于其快速的光生载流子复合而表现出较差的光催化活性。因此,提高 Bi_2O_3 的光催化活性成为工作重点。

构建异质结构的复合半导体一方面可以拓宽光催化剂的光谱响应范围,另一方面基于两者界面间的电荷转移而抑制光生载流子的复合,从而改善半导体的光催化活性。目前,石墨相的非金属半导体碳三氮四($\text{g-C}_3\text{N}_4$)由于优越的可见光响应而引起关注^[5-8]。因此,基于 Bi_2O_3 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的能级位置,构建一种异质结构的可见光响应光催化剂,研究其对双酚A的光催化降解效率和反应机理具有重要意义。前期的研究表明,用三聚氰胺和盐酸胍制备的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 具有不同的形态、比表面积甚至光催化活性。在前期研究基础上,本研究分别以三聚氰胺和盐酸胍为原料,采用原位晶相合成法制备了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ /铋系复合光催化剂,研究了不同原料制备的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 对复合光催化剂的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

$\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的制备:分别以三聚氰胺和盐酸胍为原料,采用直接加热处理三聚氰胺或者盐酸胍的方法制备 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 。具体制备过程如下:称取 5g 三聚氰胺或 10g 盐酸胍置于半封闭的氧化铝坩埚中,在马弗炉中以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率于 550°C 煅烧处理 3h,得到 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 。

Bi_2O_3 的制备:根据文献^[9],采用沉淀法制备 Bi_2O_3 粉末。具体制备过程为:称取 10.78g 五水合硝酸铋 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 溶于 30mL 浓度为 1.5mol/L 的 HNO_3 溶液中。然后逐滴加入 NaOH 溶液直至溶液 $\text{pH}=13$,随后将黄色溶液移入 80°C

水浴锅中搅拌 2h,并用去离子水洗涤至中性,最后将黄色沉淀固体烘干后在马弗炉中于 300°C 煅烧 2h,即得 Bi_2O_3 粉末。

铋系复合光催化剂的制备:采用原位晶相合成法制备 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ /铋系复合光催化剂,将所制 Bi_2O_3 粉末加入盐酸胍或三聚氰胺中混合均匀,以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率在马弗炉中于 550°C 煅烧 3h。通过控制 Bi_2O_3 粉末加入量得到 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 质量分数不同的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ /铋系复合光催化剂($\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ /铋系复合光催化剂中的质量分数分别为 100%、80%、60%、40%、0%)。

1.2 分析与测试

利用 X 射线衍射仪(XRD,D8 Advance 型,德国 Bruker 公司)分析催化剂的晶相结构;利用扫描电子显微镜(SEM,Nova NanoSEM 430 型,日本 Hitachi 公司)分析所制催化剂样品的形貌;利用紫外-可见漫反射光谱仪(UV-Vis DRS,UV-2550PC 型,日本 Shimadzu 公司)分析催化剂的光学性能。

1.3 光催化剂活性评价

在光催化剂评价过程中,以光照强度为 $1\text{mW}/\text{cm}^2$ 的卤钨灯作为可见光源。以质量浓度为 5mg/L 的双酚A作为模型污染物。将 0.1g 光催化剂样品加入 100mL 双酚A溶液中,每隔一定光照时间取水样,去除样品中的催化剂后用高效液相色谱仪测定双酚A含量,并计算双酚A的去除效率。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图1为 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 Bi_2O_3 、 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 及 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 质量分数不同的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ / $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 复合光催化剂的 XRD 谱图。由图可以看出,衍射峰在 27.7° 位置对应于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 002 面,主要归因于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 面内结构的紧密接触以及芳香结构的层间堆积^[10]。在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ / $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 复合光催化剂中能够观察到 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 的衍射峰,而 Bi_2O_3 的衍射峰逐渐减弱。结果表明, Bi_2O_3 与三聚氰胺混合煅烧后生成了 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 。由于 Bi_2O_3 在 CO_2 环境中能够生成 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$,推测三聚氰胺煅烧生成 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的过程中产生了大量的 CO_2 气体,致使 Bi_2O_3 逐渐生成 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 。随着 Bi_2O_3 含量的增加,能够清晰地看到 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 的衍射峰逐渐增强。此外,在复合光催化剂 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ / $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 的 XRD 谱图中依然能够看到少量的 Bi_2O_3 衍射峰,表明催化剂中存在少量的 Bi_2O_3 。

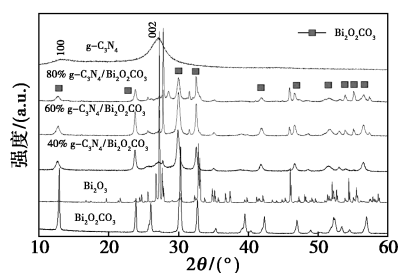


图 1 $g-C_3N_4$ 、 Bi_2O_3 、 $Bi_2O_2CO_3$ 及 $g-C_3N_4$ 质量分数不同的 $g-C_3N_4/Bi_2O_2CO_3$ 复合光催化剂的 XRD 谱图

图 2 为 $g-C_3N_4$ 、 $BiOCl$ 及 $g-C_3N_4$ 质量分数不同的 $g-C_3N_4/BiOCl$ 复合光催化剂的 XRD 谱图。由图可知, Bi_2O_3 与盐酸胍混合煅烧后生成了 $g-C_3N_4/BiOCl$ 。根据前期研究推测盐酸胍在高温煅烧的过程中产生了大量的 HCl 气体, 使得 Bi_2O_3 与 HCl 反应生成 $BiOCl$ 。而 $g-C_3N_4/BiOCl$ 复合光催化剂中 $g-C_3N_4$ 的衍射峰并不明显, 推测是 $BiOCl$ 或 $Bi_2O_2CO_3$ 掩盖了 $g-C_3N_4$ 的衍射峰。

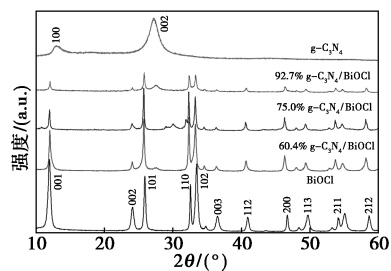


图 2 $g-C_3N_4$ 、 $BiOCl$ 及 $g-C_3N_4$ 质量分数不同的 $g-C_3N_4/BiOCl$ 复合光催化剂的 XRD 谱图

2.2 SEM 分析

图 3 为不同催化剂的 SEM 图。从图 3(a) 和图 3(b) 可以看出分别用水和乙醇作为溶剂制得的 $Bi_2O_2CO_3$ 呈现出不同的形态, 表明溶剂能够改变 $Bi_2O_2CO_3$ 的形态。图 3(c) 中的 $g-C_3N_4$ 主要为块状结构。图 3(d) 中的 Bi_2O_3 主要为棒状结构, 长度为 $5\sim 15\mu m$ 。而在复合光催化剂 $g-C_3N_4/Bi_2O_2CO_3$ 中并未发现这种棒状结构, 主要是聚集态的块状结构[见图 3(e)]以及由薄片组成的类花状结构[见图 3(f)], 并且 $g-C_3N_4$ 和 $Bi_2O_2CO_3$ 接触非常紧密。这一结果与 XRD 分析结果一致, 即 Bi_2O_3 与三聚氰胺混合煅烧后生成了 $g-C_3N_4/Bi_2O_2CO_3$, 并且二者接触非常紧密。在对复合光催化剂 $g-C_3N_4/BiOCl$ 进行 SEM 分析时, 依然可以看到同样的现象。上述分析结果表明, Bi_2O_3 与三聚氰胺或者盐酸胍混合煅烧后能够生成 $g-C_3N_4/Bi_2O_2CO_3$ 或者 $g-C_3N_4/BiOCl$, 且复合光催化剂中 2 种组分接触紧密。

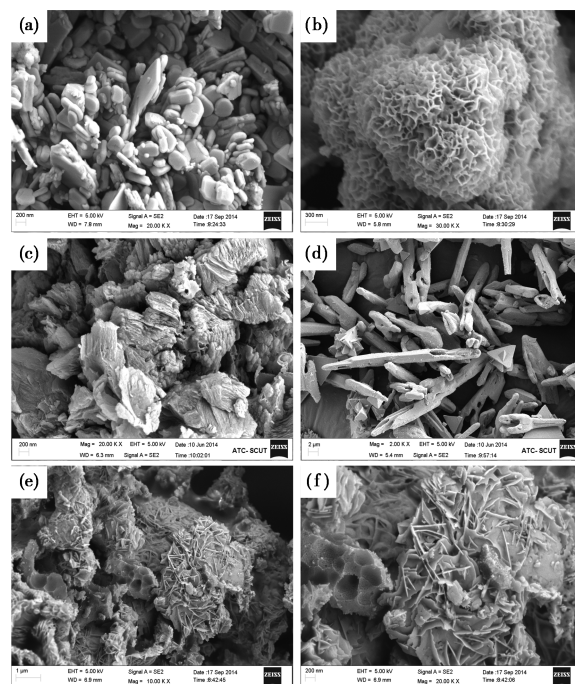


图 3 不同催化剂的 SEM 图

[(a) $Bi_2O_2CO_3$ -水; (b) $Bi_2O_2CO_3$ -乙醇; (c) $g-C_3N_4$; (d) Bi_2O_3 ; (e) 块状结构 $g-C_3N_4/Bi_2O_2CO_3$; (f) 类花状结构 $g-C_3N_4/Bi_2O_2CO_3$]

2.3 UV-Vis DRS 分析

不同催化剂的 UV-Vis DRS 谱图见图 4。由图可以看出, $g-C_3N_4$ 的可见光吸收边在 $460nm$ 附近。以水为溶剂制备的 $Bi_2O_2CO_3$ 仅仅在紫外光区域具有响应光谱, 而用乙醇作为溶剂制备的类花状结构的 $Bi_2O_2CO_3$ 光谱响应范围明显增加。这一结果表明 $Bi_2O_2CO_3$ 的吸收边和能带受其自身形态的影响, 这与之前的报道一致。随着 Bi_2O_3 含量的增加, 复合光催化剂 $g-C_3N_4/Bi_2O_2CO_3$ 的吸收边发生一定的红移。这一现象说明随着 $Bi_2O_2CO_3$ 含量的增加, 复合光催化剂的光谱响应范围随之拓宽, 直至接近用乙醇作溶剂制备的 $Bi_2O_2CO_3$ 的吸收边。

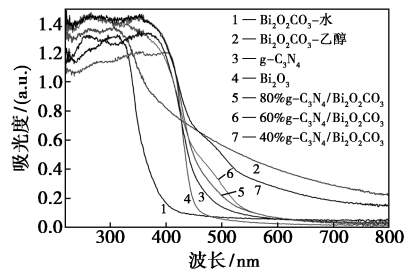


图 4 不同催化剂的 UV-Vis DRS 谱图

2.4 光催化性能分析

通过在可见光下降解双酚 A 来评价催化剂的光催化性能, 不同催化剂对双酚 A 的光催化活性如

图5所示。从图可以看出:光照300min内60%左右的双酚A被降解,并且单一催化剂的活性,如 $g-C_3N_4$ 、 Bi_2O_3 、 $Bi_2O_2CO_3$ 、 $BiOCl$ 的光催化活性均比复合光催化剂的活性低。单一催化剂活性较低的原因可能是其较高的光生载流子复合效率所导致的。由于复合光催化剂中两者($g-C_3N_4$ 和 $Bi_2O_2CO_3$ 或者 $g-C_3N_4$ 和 $BiOCl$)紧密接触,使得光生载流子的复合效率降低,因此提高了复合光催化剂的光催化活性。

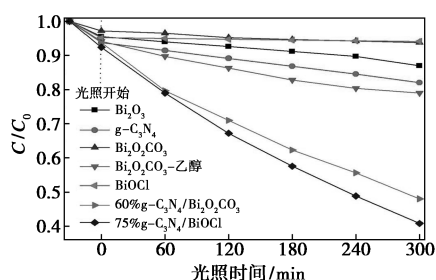


图5 不同催化剂对双酚A的光催化活性
(注:C为光照后质量浓度; C_0 为初始质量浓度)

3 光催化机理

从上述分析可知,复合光催化剂光催化活性的提高主要归因于光生载流子的复合被抑制。复合光催化剂的光催化机理如图6所示。在复合光催化体系中, $Bi_2O_2CO_3$ 中Bi 6s和O 2p轨道杂化使得 $Bi_2O_2CO_3$ 的价带变得分散,其氧化能力由 Bi^{4+}/Bi^{3+} (1.59eV)决定, Bi^{4+}/Bi^{3+} 比 $\cdot OH/OH^-$ (1.99eV)更负,而 $Bi_2O_2CO_3$ 的导带电位比 $O_2/\cdot O_2^-$ (-0.046eV)更正,因此 $Bi_2O_2CO_3$ 无法产生 $\cdot OH$;而 $g-C_3N_4$ 价带电位(1.57eV)比 OH/OH^- (1.99eV)更负,而导带位置(-1.15eV)比 $O_2/\cdot O_2^-$ (-0.046eV)更负^[11],因此 $g-C_3N_4$ 导带电子能够与表面吸附的 O_2 反应生成 $\cdot OH$ 。

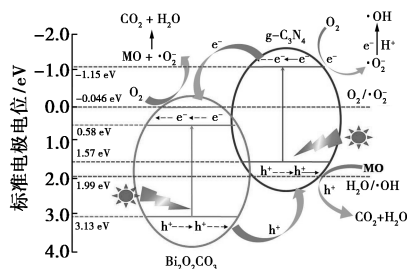


图6 复合光催化剂的光催化机理

4 结论

(1)将 Bi_2O_3 与三聚氰胺或盐酸胍混合煅烧,采

用原位晶相合成法成功制备 $g-C_3N_4/Bi_2O_2CO_3$ 和 $g-C_3N_4/BiOCl$ 复合光催化剂。制备的复合光催化剂表现出良好的光催化活性,有效的光生载流子和界面间的紧密接触是复合催化剂光催化活性改善的根本原因。

(2) $g-C_3N_4$ 对复合光催化剂的形态、光催化活性以及可见光响应有影响。利用不同的 $g-C_3N_4$ 原料能够促使 Bi_2O_3 反应生成不同的铋系氧化物,为设计和研制高效的可见光响应光催化剂提供了新的思路。

参考文献

- [1] Hoffmann M R, Martin S T, Wonyong C, et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis[J]. Chem Rev, 1995, 95(1): 69-96.
- [2] Mori K, Yamashita H, Anpo M. Photocatalytic reduction of CO_2 with H_2O on various titanium oxide photocatalysts[J]. RSC Adv, 2012, 2: 3165-3172.
- [3] Li J, Yu Y, Zhang L. Bismuth oxyhalide nanomaterials: layered structures meet photocatalysis[J]. Nanoscale, 2014, 6(15): 8473-8488.
- [4] Shan W, Hu Y, Zheng M, et al. The enhanced photocatalytic activity and self-cleaning property of mesoporous SiO_2 coated $Cu-Bi_2O_3$ thin films[J]. Dalton Trans, 2015, 44: 7428-7436.
- [5] Niu P, Zhang L, Liu G, et al. Graphene-like carbon nitride nanosheets for improved photocatalytic activities[J]. Adv Funct Mater, 2012, 22: 4763-4770.
- [6] Hong J, Xia X, Wang Y, et al. Mesoporous carbon nitride with in situ sulfur doping for enhanced photocatalytic hydrogen evolution from water under visible light[J]. J Mater Chem, 2012, 30: 15006-15012.
- [7] Liu J, Zhang T, Wang Z, et al. Simple pyrolysis of urea into graphitic carbon nitride with recyclable adsorption and photocatalytic activity[J]. J Mater Chem, 2011, 31: 441-444.
- [8] Xu J, Wu H, Wang X, et al. A new and environmentally benign precursor for the synthesis of mesoporous $g-C_3N_4$ with tunable surface area[J]. Phys Chem Chem Phys, 2013, 13: 4510-4517.
- [9] Jiang H, Li P, Liu G, et al. Synthesis and photocatalytic properties of metastable $\beta-Bi_2O_3$ stabilized by surface-coordination effects[J]. J Phys Chem A, 2015, 9: 20029-20036.
- [10] Ye L, Liu J, Jiang Z, et al. Facets coupling of $BiOBr-g-C_3N_4$ composite photocatalyst for enhanced visible light driven photocatalytic activity[J]. Appl Catal B Environ, 2013, 142(2): 1-7.
- [11] Jiang Z, Yang F, Yang G, et al. The hydrothermal synthesis of $BiOBr$ flakes for visible-light-responsive photocatalytic degradation of methyl orange[J]. J Photoch Photobio A, 2010, 212(1): 8-13.

收稿日期:2017-11-21

修稿日期:2018-12-10