

太阳光活性 Ce/Bi₂O₃ 生物质模板法制备及其光催化性能

简绍菊^{1,2,3} 吴敬林¹ 何敏慧¹ 杨为森^{1,2,3} 饶瑞晔^{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 以竹纤维为生物模板制备了太阳光活性的 Ce 掺杂 Bi₂O₃ 催化剂。利用 X 射线衍射、热失重和扫描电子显微镜等方法对样品的形貌、结构和组成进行表征。以亚甲基蓝为目标污染物,探究了浸渍时间和 Ce 掺杂摩尔分数对 Ce/Bi₂O₃ 在太阳光作用下光催化性能的影响。结果表明:Ce/Bi₂O₃ 保留了竹纤维的纤维形貌;浸渍 2h 制备的前驱物于马弗炉中 600℃ 焙烧 2h 获得的含 Ce 摩尔分数为 1.0% 的 Ce/Bi₂O₃ 复合材料,经太阳光照射 450min 后对 100mL 浓度为 10mg/L 的亚甲基蓝的降解率为 87.14%,且催化剂的重复使用性良好。

关键词 生物模板,竹纤维,Ce/Bi₂O₃,光催化,亚甲基蓝

Ce/Bi₂O₃ nanocomposite synthesized with bamboo straw as biological template and its photocatalytic performance in sunlight

Jian Shaoju^{1,2,3} Wu Jinglin¹ He Minhui¹ Yang Weisen^{1,2,3} Rao Ruiye^{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 Ce-doped Bi₂O₃ nanocomposites were prepared using bamboo fiber as biological template. The morphologies, structures and components of the materials were characterized by diffraction analysis (XRD), thermogravimetric analysis (TG) and scanning electron microscope (SEM). The photocatalytic activity of Ce/Bi₂O₃ in sunlight was studied using methylene blue as the target pollutant, the effects of immersion time and doping amount on the photocatalytic performance of the nanocomposites were analyzed. The results shown that Ce/Bi₂O₃ retained the fiber morphology of bamboo fiber. The photocatalytic effect of Ce/Bi₂O₃ with 1.0% Ce addition prepared by calcined the precursors, which were immersed for 2h, at 600℃ for 2h in a muffle furnace was the best. The degradation rate of methylene blue dyes reached 87.14%, and the catalyst has good reusability.

Key words bio-template, bamboo fiber, Ce/Bi₂O₃, photocatalysis, methylene blue

近年来,随着纺织工业的快速发展,染料废水的大量排放使得水资源污染问题日益严重,水体污染给人们的身体健康带来了巨大危害。具有可见光响应的新型半导体金属氧化物如 Bi₂O₃、BiVO₄、Bi₂WO₆ 等在降解有机染料过程中不产生二次污染,因此在治理水体污染领域具有较好的应用前

景^[1]。半导体 Bi₂O₃ 的形态有 5 种,分别为 α 、 β 、 γ 、 δ 和 ω 型,其中 α -Bi₂O₃、 β -Bi₂O₃ 的能带隙分别为 2.58eV 和 2.85eV,能吸收利用可见光^[2]。报道称通过金属掺杂改性和半导体复合的方法可以有效地降低电子和空穴复合,从而提高 Bi₂O₃ 的光催化性能^[3-4]。薛霜霜^[5]采用水热法制备了 Ce 单掺杂

基金项目:国家自然科学基金(51406141);福建省自然基金(JA13321);福建省中青年教师教育科研项目(JAT170592);福建省生态产业绿色技术重点实验室开放基金(WYKF2019-11)

作者简介:简绍菊(1985-),女,博士,讲师,主要研究方向为纳米材料。

Bi_2O_3 光催化剂, 研究发现, 在可见光下照射 100min 时, 光催化剂对酸性橙 II 的降解率分别为 73.34%, Ce 的掺杂能显著提高 Bi_2O_3 的光催化活性。传统的半导体金属氧化物的合成方法种类繁多, 有静电纺丝法、化学气相沉积法、水热法、电沉积法和溶胶-凝胶法等。然而, 上述合成方法很难确切地掌控目标产物的具体形貌等物理性质, 而催化剂的形貌、粒径和比表面积等对其光催化活性影响很大。利用生物合成具有特定形貌和一定尺寸的新型功能材料是近几十年来的研究热点。通过生物模板法制备的新型功能材料承袭了生物材料所特有的多维结构, 是其他合成方法难以完全达到的。目前, 在合成过程中已使用的生物模板物主要有壳聚糖^[6]、木头^[7]、蝴蝶翅膀^[8]、动物毛发^[9]、植物叶子^[10-11]、棉纤维^[12]和竹纤维^[13-14]等。本研究以闽北资源丰富的竹纤维为生物模板, 通过浸渍、干燥和煅烧技术制备了承袭竹纤维形貌且表面呈纳米片状的 $\text{Ce}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 复合材料。以亚甲基蓝为目标降解物, 研究了浸渍时间和 Ce 掺杂摩尔分数对复合材料光催化活性的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

五水合硝酸铋 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、六水合硝酸铈 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, 均为分析纯, 阿拉丁有限公司。乙醇、乙二醇、亚甲基蓝, 均为分析纯, 天津福晨化学试剂有限公司。

紫外-可见分光光度计(UV-1100 型), 上海美谱达仪器有限公司; 马弗炉(KSL-1200X 型), 合肥科晶公司; 扫描电子显微镜(SEM, VEGA-3 SBH 型), 捷克 TESCAN 公司; 同步热分析仪(TG-DTG, SDTQ 600 型), 美国 TA 公司; 低速离心机(SC-06 型), 安徽重甲科学仪器有限公司; X 射线衍射仪(XRD, D8 Advance 型), 德国布鲁克公司。

1.2 $\text{Ce}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 复合材料的制备

称取 2.5000g 五水合硝酸加到 40mL 乙二醇和 35mL 无水乙醇的混合溶液中, 磁力搅拌 2h, 使之完全溶解形成均匀的溶液。另称取一定量六水合硝酸铈(Ce 和 Bi_2O_3 的摩尔分数分别控制为 0、0.5%、1.0%、1.5%和 2.0%)溶解于少量去离子水中, 将上述两种溶液混合, 搅拌形成均匀的混合盐溶液。将 1.5g 干燥的生物模板竹纤维浸渍于上述混合盐溶液一定时间(1h、2h、3h 和 4h)后取出, 自然风干,

即得前驱物 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3/\text{Bi}(\text{NO}_3)_3/\text{竹纤维}$ 。将 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3/\text{Bi}(\text{NO}_3)_3/\text{竹纤维}$ 置于马弗炉中, 程序升温至 600℃, 恒温 2h, 冷却至室温, 获得 $\text{Ce}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 复合材料, $\text{Ce}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 复合材料- x - y 、其中 x 为 Ce 的摩尔分数, y 为浸渍时间。

1.3 光催化活性测试

将 20mg $\text{Ce}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 催化剂置于 100mL 质量分数为 10mg/L 的亚甲基蓝溶液, 避光磁力搅拌 60min 使溶液达到吸附-脱附平衡, 在太阳光照射下(武夷山地区 10 月, 9:30~15:30, 相同因素的考察在同一天同一时段进行), 进行光催化活性测试。每隔 30min 取样, 通过离心分离后, 使用紫外-可见分光光度计($\lambda = 663\text{nm}$)测定上层清液中亚甲基蓝的吸光度, 利用亚甲基蓝的标准曲线回归方程($y = 0.1869x + 0.0051, r^2 = 0.9991$)计算此时溶液中亚甲基蓝的浓度, 利用公式(1)计算降解率。

$$D_t = [(C_0 - C_t)/C_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中, D_t 为亚甲基蓝降解率, %; C_0 为亚甲基蓝溶液初始浓度, mg/L; C_t 为 t 时刻亚甲基蓝溶液的浓度, mg/L。

2 结果与讨论

2.1 TG-DTG 分析

$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3/\text{Bi}(\text{NO}_3)_3/\text{竹纤维}$ 的 TG-DTG 曲线见图 1。由图可知, 从室温到 150℃ 的失重主要是由残留溶剂蒸发而导致的。而在 200~350℃ 范围内的质量损失则是因为前驱物中硝酸盐发生了分解; 350~480℃ 范围内的失重是模板分解所引起的。480℃ 以后样品质量基本保持不变, 说明生物模板竹纤维和硝酸盐均已分解完全。

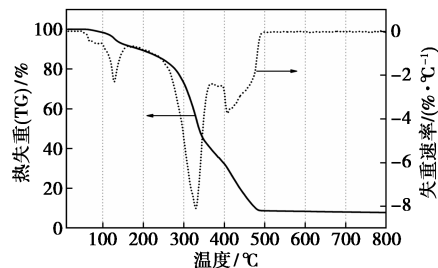


图 1 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3/\text{Bi}(\text{NO}_3)_3/\text{竹纤维}$ 的 TG-DTG 曲线图

2.2 XRD 分析

纯 Bi_2O_3 、 $\text{Ce}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 复合材料-1.0-2 和 $\text{Ce}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 复合材料-2.0-2 的 XRD 谱图见图 2。由图可知, 纯 Bi_2O_3 在 $2\theta = 28.0^\circ$ (201)、 30.4° (211)、 31.7° (002)、 32.8° (220)、 46.3° (222)、 46.3° (400)、 54.2°

(203)、55.7°(421)、57.9°(402)处出现了 β -Bi₂O₃的9个特征衍射峰,与JCPDS卡N0.78-1793相符,说明产物是四方结构的 β -Bi₂O₃。Ce/Bi₂O₃复合材料-1.0-2的XRD谱线与纯Bi₂O₃基本相同,并没有出现CeO₂的特征衍射峰,原因可能是Ce掺杂量太低且在Bi₂O₃中分散性高,没有检测出来。Ce/Bi₂O₃复合材料-2.0-2的XRD谱线上除了可以观察到 β -Bi₂O₃的9个特征衍射峰外,在 $2\theta=28.5^\circ$ (200)和 56.9° (231)处还出现了面心立方结构的CeO₂特征衍射峰,说明样品是由CeO₂和 β -Bi₂O₃组成的复合材料。

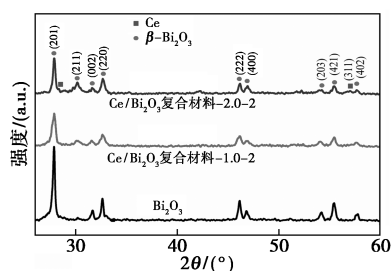


图2 纯Bi₂O₃、Ce/Bi₂O₃复合材料-1.0-2和Ce/Bi₂O₃复合材料-2.0-2的XRD谱图

2.3 SEM分析

图3为纯Bi₂O₃、Ce/Bi₂O₃复合材料-1.0-2和Ce/Bi₂O₃复合材料-2.0-2的SEM图。由图可知,复合材料依旧保持着纤维的形貌,Ce掺杂对样品的形貌影响较大。纯Bi₂O₃的半导体材料呈明显的单一纤维状,表面由大量纳米颗粒紧密堆砌而成。Ce/Bi₂O₃复合材料-1.0-2由大量的纳米片层状结构组装而成,比表面积较大,光催化反应时可以吸附更多的染料分子,使染料分子与催化剂充分接触,从而提高光催化反应效率。Ce/Bi₂O₃复合材料-2.0-2

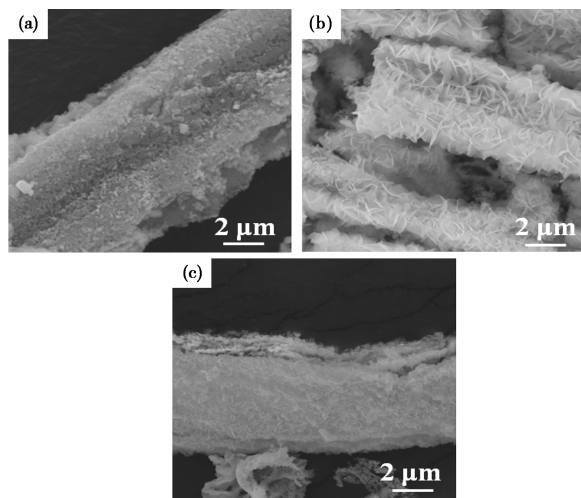


图3 纯Bi₂O₃(a)、Ce/Bi₂O₃复合材料-1.0-2(b)和Ce/Bi₂O₃复合材料-2.0-2(c)的SEM图

的表面由少量纳米片层结构和大量纳米颗粒组成,与Ce/Bi₂O₃复合材料-1.0-2相比,纳米片结构数量明显减少,可能导致材料的比表面积下降,从而影响催化剂的光催化活性。

2.4 光催化性能分析

2.4.1 不同浸渍时间影响

以亚甲基蓝为目标降解物,考察浸渍时间对Ce/Bi₂O₃复合材料-1.0-y降解性能的影响,结果见图4。由图可见,浸渍时间对复合材料的光催化性能影响显著。Ce/Bi₂O₃复合材料-1.0-2对亚甲基蓝的光催化降解性能最佳,在太阳光照射到450min后对亚甲基蓝的降解率可达87.14%。而浸渍时间分别为1h、3h、4h的样品在相同条件下对亚甲基蓝的降解率分别为78.57%、83.08%和72.23%。原因可能是浸渍时间较短时,吸附在生物模板表面上的硝酸铈和硝酸铋不足,从而使得催化活性较低;而浸渍时间太长,易导致吸附在竹纤维上的硝酸铈含量过多,使得Bi₂O₃表面上沉积过多的Ce离子,反而减小了Bi₂O₃的比表面积,甚至掺杂的Ce离子可能会演变成光生电子-空穴的复合中心,从而降低了复合材料的光催化活性。

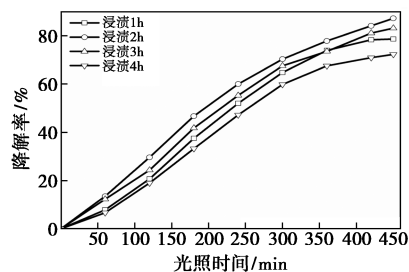


图4 浸渍时间对Ce/Bi₂O₃复合材料-1.0-y降解性能的影响

2.4.2 Ce掺杂量对催化效果影响

以亚甲基蓝为目标降解物,考察Ce掺杂量对Ce/Bi₂O₃复合材料-x-2降解性能的影响,结果见图5。由图可知,纯Bi₂O₃在太阳光照射到450min后对亚甲基蓝的降解率为72.48%。随着Ce掺杂量的增加,复合材料对亚甲基蓝的降解率呈先增大后减小的趋势,其中Ce/Bi₂O₃复合材料-1.0-2对亚甲基蓝的降解效果最佳,降解率为87.14%。Ce/Bi₂O₃对亚甲基蓝的降解性能优于纯Bi₂O₃的原因可能是:一方面Ce掺杂能使Bi₂O₃固有的边带吸收波长由531nm拓宽至544nm^[15],提高Bi₂O₃的可见光响应能力,从而有效提高复合材料的光催化性能。另一方面,稀土Ce元素的4f和5d电子层并

未填满,具有空的轨道,能够促进界面电荷的转移,从而提高了 Bi_2O_3 在可见光区域电子-空穴对的分离效率^[16-17]。

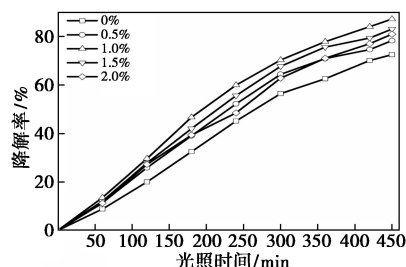


图 5 Ce 掺杂量对 $\text{Ce}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 复合材料-x-2 降解性能的影响

2.4.3 催化剂的回收与重复使用

$\text{Ce}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 复合材料-1.0-2 对亚甲基蓝染料降解的重复使用情况见图 6。由图可知,该复合材料在使用 4 次后对亚甲基蓝的降解率仍然保持在 82% 以上。说明 $\text{Ce}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 光催化性能稳定,是一种绿色环保且可回收再利用的新型可见光响应复合材料。

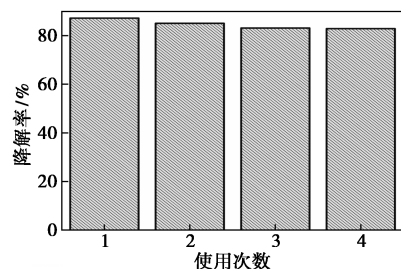


图 6 $\text{Ce}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 复合材料-1.0-2 对亚甲基蓝染料降解的重复使用情况图

3 结语

采用生物模板法制备了具有纤维形貌且结晶性良好的 $\text{Ce}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 纳米材料。 Ce 的掺杂能够改变复合材料的表面形貌,1.0% $\text{Ce}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 纳米材料表面由大量的纳米片层结构交织而成。光催化实验结果表明, Ce 掺杂能有效地提高 Bi_2O_3 的光催化活性,且该催化剂经多次重复使用后对亚甲基蓝仍保持较高的降解率,是一种性能稳定可重复使用的绿色高效光催化剂,在水污染治理领域具有较大的发展潜力。

参考文献

[1] Saison T, Chemin N, Chanéac C, et al. Bi_2O_3 , BiVO_4 , and Bi_2WO_6 : impact of surface properties on photocatalytic activity under visible light[J]. J Phys Chem C, 2011, 115(13): 5657-5666.

[2] Cabot A, Marsal A, Arbiol J, et al. Bi_2O_3 as a selective sensing material for NO detection[J]. Sens Actuator B, 2004, 99(1): 74-89.

[3] Zhou Y, Shuai L, Jiang X, et al. Visible-light-driven photocatalytic properties of layered double hydroxide supported- Bi_2O_3 modified by $\text{Pd}(\text{II})$ for methylene blue[J]. Advanced Powder Technology, 2015, 26(2): 439-447.

[4] Han M, Sun T, Pei Y T, et al. $m\text{-BiVO}_4 @ \gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ core-shell p-n heterogeneous nanostructure for enhanced visible-light photocatalytic performance[J]. Rsc Advances, 2013, 3(47): 24964-24970.

[5] 薛霜霜. 稀土掺杂对铋基光催化剂的结构和性能的影响研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2016.

[6] 廉畅, 李长波, 赵国峥, 等. 生物模板法合成多孔结构氧化铈及其吸附性能研究[J]. 化工新型材料, 2018, 46(8): 272-275.

[7] Liu Z, Fan T, Zhang D, et al. Hierarchically porous ZnO with high sensitivity and selectivity to H_2S derived from biotemplates[J]. Sens Actuators B, 2009, 136(2): 499-509.

[8] Cook G, Timms P L, Goltner-Spickermann C. Exact replication of biological structures by chemical vapor deposition of silica[J]. Angew Chem Int Ed, 2003, 42(5): 557-559.

[9] Kim Y. Small structures fabricated using ash-forming biological materials as templates[J]. Biomacromolecules, 2003, 4(4): 908-913.

[10] 古卫俊. 生物模板法制备多孔 SiC 与 CeO_2 陶瓷[D]. 长春: 长春工业大学, 2016.

[11] 黄雨婷, 英祖萍, 郑继兴, 等. 分级多孔结构 ZnO 的秸秆生物模板法制备及光催化性能[J]. 高等学校化学学报, 2018, 39(9): 2030-2038.

[12] Cui Z K, Liu J, Zeng D W, et al. Quasi-one-dimensional bismuth tungsten oxide nanostructures templated by cotton fibers[J]. J Am Ceram Soc, 2010, 93(5): 1479-1483.

[13] 杨为森, 周美珠, 简绍菊, 等. $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 复合材料的制备及太阳光处理孔雀石绿的应用研究[J]. 化工新型材料, 2018, 46(8): 272-275.

[14] 简绍菊, 杨为森, 林维晟. 太阳光活性的 Ce/ZnO 复合材料的制备及其表征[J]. 江西师范大学学报(自然科学版), 2018, 42(3): 226-230.

[15] 钱亦张, 孙文田, 李大伟, 等. 漂珠负载 Ce 掺杂 Bi_2O_3 光催化剂的制备及其处理含油废水性能[J]. 化工环保, 2016, 36(3): 303-306.

[16] Tong Tianzhong, Zhang Jinlong, Tian Baozhu, et al. Preparation of Ce-TiO_2 catalysts by controlled hydrolysis of titanium alkoxide based on esterification reaction and study on its photocatalytic activity[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, 315(1): 328-388.

[17] 肖国生, 刘佳露, 刘卓婧, 等. Ce 掺杂 Bi_2O_3 光催化剂的制备、表征及其可见光催化性能[J]. 发光学报, 2014, 35(8): 956-963.

收稿日期: 2018-12-18