

# 不同形貌 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 微晶的制备及其在可见光下的光催化性能

张苏宁,黄倩倩,蔡称心,陆天虹,周泊

(江苏省新型动力电池重点实验室,江苏省生物功能材料重点实验室,南京师范大学电化学实验室,  
南京师范大学化学与材料科学学院,江苏 南京 210023)

[摘要] 以  $\text{NaOH}$  与  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  为原料,在乙醇溶剂中分别采用恒温搅拌、超声和溶剂热法合成了不同形貌和尺寸的  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  微晶.利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、紫外-可见漫反射光谱(DRS)对  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  微晶进行了表征.并以罗丹明 B 作为模型污染物,研究了不同方法制备的  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  微晶在模拟太阳光照射下的光催化性能.结果表明,不同制备方法对  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  微晶的形貌尺寸、光吸收性质及光催化性能均有影响.其中溶剂热法制备的  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  微晶带隙最窄,可以吸收更大光谱范围内的可见光,加上它的粒子尺寸较小,因此它在模拟太阳光下光催化降解罗丹明 B 的光催化活性也最高.

[关键词]  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  微晶,制备,可见光催化降解,罗丹明 B

[中图分类号] O643 [文献标志码] A [文章编号] 1001-4616(2013)02-0052-04

## Preparation of $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Microcrystalline with Diverse Morphologies and Photocatalytic Performance Under Visible Light

Zhang Suning, Huang Qianqian, Cai Chenxin, Lu Tianhong, Zhou Bo

(Jiangsu Key Laboratory of New Power Batteries, Jiangsu Key Laboratory of Biofunctional Materials, Laboratory of Electrochemistry,  
School of Chemistry and Materials Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China)

**Abstract:** Using  $\text{NaOH}$  and  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  as the precursors,  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  microcrystallines were prepared in the ethanol solvent via sonochemical, thermostatic stirring and solvothermal methods respectively. X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscopy (SEM) and diffuse reflectance spectroscopy (DRS) were used to characterize the samples. The photocatalytic performance of  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  was evaluated using Rhodamine B (RhB) as a model pollutant under simulated sunlight illumination. The result showed that the preparation method could affect the morphology, size, absorption properties and catalytic performance of  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  microcrystalline.  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  microcrystalline prepared via the solvothermal method has low band gap energy and high absorbance in wider visible light region, in addition to the small particle size, and therefore showed the highest photocatalytic activity for photocatalytic degradation of RhB.

**Key words:**  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  microcrystalline, preparation, visible-light photocatalytic degradation, Rhodamine B

近 30 年发展起来的光催化氧化技术有望成为 21 世纪环境污染控制与治理的理想技术.光催化氧化-还原是一种在室温下能进行深度氧化-还原的技术,光催化剂有可能直接利用太阳光中的可见光部分作为激发光源驱动氧化-还原反应,在环境温度下就能把有机污染物分解为二氧化碳、水和无毒害的无机酸.以前研究比较多的光催化剂是  $\text{TiO}_2$ ,但其吸收带隙为 3.2 eV,光谱吸收阈值为 387 nm,只能利用太阳光中能量仅占 4% 的紫外光部分来光催化分解有机污染物,因此对太阳能的有效利用率低.而半导体  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  有合适的禁带宽度<sup>[1]</sup> (2.8 eV),可以吸收太阳光中的可见光.且据文献报道<sup>[2,3]</sup>, $\text{Bi}_2\text{O}_3$  化学稳定性也良好,无毒,因此是一种值得研究的光催化剂.与  $\text{TiO}_2$  相比,把  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  作光催化剂的报道要少很多.已经

收稿日期:2012-11-21.  
基金项目:国家自然科学基金(21175068)、江苏高校优势学科建设工程资助项目.  
通讯联系人:周泊,博士,副教授,研究方向:功能材料制备和性质研究. E-mail:zhoubo@njnu.edu.cn

报道的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的制备方法有化学沉淀法<sup>[4-6]</sup>、溶胶-凝胶法<sup>[7]</sup>、微乳法<sup>[5,8]</sup>、水热合成法<sup>[9,10]</sup>、固相室温法<sup>[11]</sup>、微波法<sup>[12]</sup>等. 用这些方法合成  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  后, 一般都需要经过高温煅烧才可以得到  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . 本文以乙醇为溶剂, 利用超声、恒温搅拌、溶剂热方法, 在低温下能直接合成棒状、方块状及球状团聚的  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  微晶, 发现不同形状的  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的光催化活性有很大的不同.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 分析纯, 成都市科龙化工试剂厂; 氢氧化钠  $\text{NaOH}$ , 分析纯, 广东汕头市西陇化工厂; 无水乙醇, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 罗丹明 B, 分析纯, 天津市北辰化学试剂厂. 利用 D/max-2500/PC 型转靶 X 射线衍射仪(日本理学公司)检测(管压 45 kV, 管流 100 mA,  $\text{Cu K}\alpha$  射线为光源)产物的晶体结构; 用 JSM-5610 LV 型扫描电镜(日本电子公司)表征产物的形貌. 利用美国瓦里安公司 Cary 50 型紫外/可见分光光度计测定吸光度和漫反射光谱.

### 1.2 光催化剂的制备

将  $\text{NaOH}$  与  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  在乙醇溶剂体系中配成最终浓度为 0.875 mol/L 与 0.03 mol/L 的混合反应体系. 分别利用恒温搅拌(70  $^\circ\text{C}$ , 40 min)、溶剂热(150  $^\circ\text{C}$ , 150 min)与超声(JY92-2D 超声细胞粉碎机, 宁波新芝生物科技股份有限公司, 600 W, 40 min)的方法处理混合物, 将产生的沉淀依次用蒸馏水、无水乙醇洗涤若干次, 收集离心产物放入烘箱于 60  $^\circ\text{C}$  干燥得到最终产物  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . 用恒温搅拌、超声和溶剂热法制得的产物分别标记为  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -A、 $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -B 和  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -C.

### 1.3 光催化实验

以罗丹明 B 为目标降解物表征产物的光催化性能, 将 25 mL 罗丹明 B 溶液( $10^{-5}$  mol/L)与 0.025 g  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ (1 g/L)放入带有恒温夹套的圆柱形耐热玻璃反应器内, 恒温槽恒温 30.0  $^\circ\text{C}$ , 并用磁力搅拌器搅拌形成悬浮体系. 光照前, 整个体系先放在暗处搅拌 30 min, 使  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  对罗丹明 B 的吸附-脱附达到平衡, 然后用 200W 白炽灯(模拟太阳光)在反应器开口上方距液面 8 cm 处照射, 每隔 1 h 取一次样, 过滤分离取清液, 共照射 4 h. 用紫外可见吸收光谱仪测试溶液整体范围内吸收强度随时间变化情况, 得溶液在 553 nm 波长处的吸光度, 由于光催化实验中所选浓度( $10^{-5}$  mol/L)在线性范围之内, 罗丹明 B 溶液的吸光度值( $A$ )与浓度( $C$ )成正比, 因此罗丹明 B 浓度随时间变化的降解率可以用公式计算:  $C/C_0 = A/A_0$ , 其中  $A_0$ 、 $A$  分别为光照前催化剂吸附-脱附平衡溶液的吸光度和光照反应  $t$  时间后的吸光度.  $C_0$ 、 $C$  分别为与吸光度对应的罗丹明 B 溶液的浓度.

## 2 结果与讨论

### 2.1 光催化剂的表征

图 1 是不同方法制备的光催化剂的 XRD 谱, 在每个谱中的衍射峰都与  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  标准谱(PDF NO. 41-1449)相吻合; 这表明用不同方法制备的样品都是  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  晶体, 制备方法对产物晶型没有影响. 衍射峰都比较尖锐, 表明产物结晶度良好.

图 2 是不同方法制备的  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的 SEM 图, 由图可见,  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -A 为方块状, 宽约 1  $\mu\text{m}$ , 长约 2  $\mu\text{m}$ ;  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -B 为棒状, 直径约 500 nm, 长约 2  $\mu\text{m}$ ;  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -C 主要为由小晶粒团聚的球状, 晶粒尺寸约为 400 nm ~ 1  $\mu\text{m}$ , 团聚后产物的直径约为 5  $\mu\text{m}$  左右. 由此推断, 制备方法影响了生成产物的形貌和尺寸.

### 2.2 光催化剂的光催化性能

图 3 为用不同方法制备的  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的紫外-可见漫反

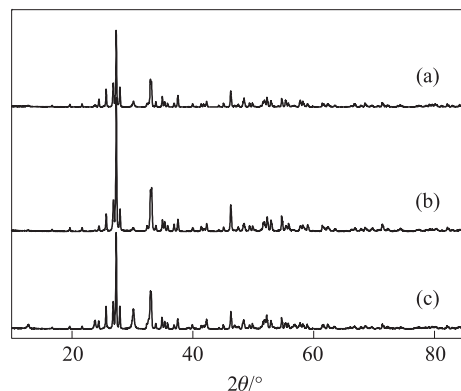


图 1 不同方法制备的  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of (a)  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -A, (b)  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -B and (c)  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -C prepared via different methods

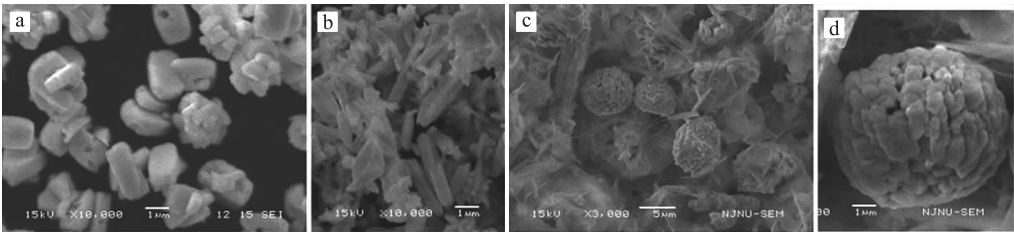


图 2 不同方法制备的  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -A(a),  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -B(b) and  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -C(c-d, with different magnifications)

射光谱,由图可见, $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -A、 $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -B 和  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -C 的吸收带边分别位于 463 nm、446 nm、470 nm. 可见它们的吸收带边均大于 420 nm,因此在可见光范围内有良好的吸收能力. 由于  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  属于直接跃迁半导体,其在吸收带边附近光吸收符合公式  $(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$ ,式中  $\alpha$ 、 $h$ 、 $\nu$ 、 $E_g$  和  $A$  分别是吸收系数、普朗克常数、光频率、禁带宽度和常数. 将  $(\alpha h\nu)^2$  对  $h\nu$  作图(插图),由右图可看出在曲线陡峭处基本为一条直线,其带隙值可由带边附近曲线的切线与横轴的交点给出. 由此得到  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -A、 $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -B 和  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -C 的带隙值分别为 2.80 eV、2.85 eV、2.75 eV. 这与文献报道的 2.84 eV 带隙值基本一致<sup>[13]</sup>.

图 4 用不同方法制备的  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  在模拟太阳光下光催化降解罗丹明 B 的降解率与时间的关系曲线,由图可见, $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -C 的光催化性能最好,光照 4 h 可使大约 75% 的罗丹明 B 降解,而  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -A 和  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -B 大约可降解 60% 左右. 光催化降解结果与紫外-可见漫反射光谱的结果相吻合: $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -C 的吸收带边为 470 nm,可以吸收的可见光光谱范围最大,带隙最窄(2.75 eV),对可见光有最高的利用率,从而导致了其光催化活性最高. 而  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -A 和  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -B 的带隙(2.80 和 2.85 eV)宽于  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -C,对可见光利用率低,因此它们的光催化降解率比  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -C 低.

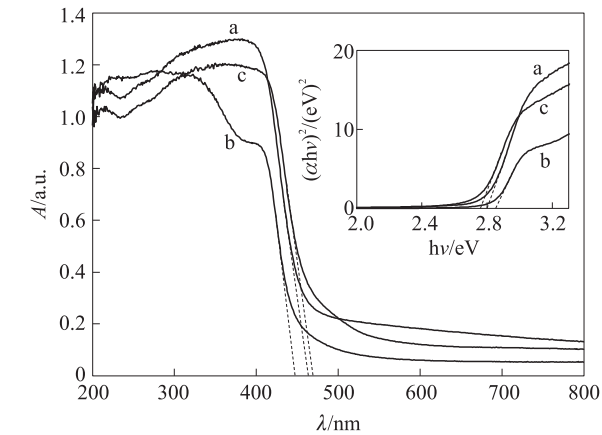


图 3 不同方法制备的  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的紫外-可见漫反射光谱  
Fig. 3 UV-Visible diffuse reflection spectra of (a)  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -A, (b)  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -B and (c)  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -C

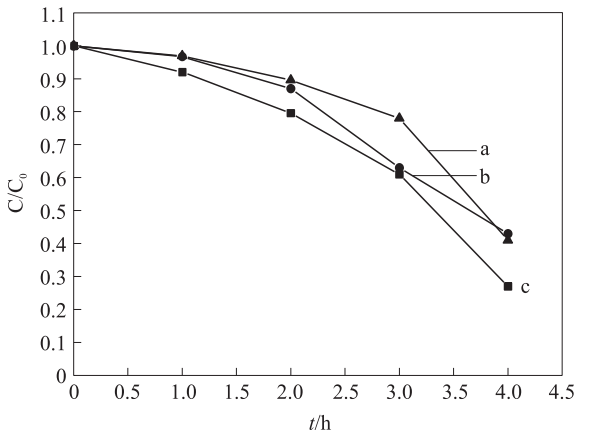


图 4 不同方法制备的  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的在模拟太阳光下光催化降解罗丹明 B 的降解曲线  
Fig. 4 The degradation curves of RhB in the presence of (a)  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -A, (b)  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -B and (c)  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -C

同时, $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的光催化性能还受其形貌尺寸的影响.  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -C 不仅带隙最窄,且它是由小晶粒疏松团聚而成的球状,保持了较大的比表面,所以其光催化性能最好;而  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -B 虽带隙最大,其光催化降解性能却比  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -A 略高——相应的降解曲线 b 比降解曲线 a 略低,说明同样的降解时间下,曲线 b 相应的降解程度略大些. 这可能是由于超声法所得粒子( $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -B)较小,如图 2 所示, $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -A 为边长约 1 ~ 2  $\mu\text{m}$  的块状物,而  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -B 为直径约 500 nm 的棒状物,因而其比表面积较大.

3 结论

采用恒温搅拌、超声、溶剂热方法分别在乙醇溶剂中合成了不同形貌和尺寸的  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  微晶. 研究发现,不同的制备方法对产物的形貌尺寸、光吸收性质及光催化性能均有影响. 其中溶剂热法制备的  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  带隙最窄,可以吸收更大光谱范围内的可见光,加上其粒子尺寸较小,因此,它在模拟太阳光下光催

化降解罗丹明 B 的光催化活性最高.

[参考文献]

[1] Xu Y,Schoonen M A A. The absolute energy position of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals [J]. Am Mineral,2000,85:543-556.

[2] Zhang L S,Wang W Z,Yang J,et al. Sonochemical synthesis of nanocrystallite  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  as a visible-light-driven photocatalyst [J]. Appl Catal, A:General,2006,308:105-110.

[3] He W D,Qin W,Wu X H,et al. The photocatalytic properties of bismuth oxide films prepared through the sol-gel method[J]. Thin Solid Films,2007,515:5 362-5 365.

[4] Jha R K,Pasricha R,Ravi V. Synthesis of bismuth oxide nanoparticles using bismuth nitrate and urea[J]. Ceram Int,2005,31(3):495-497.

[5] 何伟明,甄强,潘庆谊,等. 反向滴定法制备超细氧化铋粉体的研究[J]. 功能材料,2003,6(34):702-703,706.

[6] 王云燕,秦毅红,周伟,等. 共沸蒸馏法制备  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  微细粉的研究[J]. 涂料工业,2001(1):13-17.

[7] 陈代荣,谢经雷,李博,等.  $\text{Bi}(\text{OR})_3$  作前驱体合成  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  微粉( $\text{R}:\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3,\text{CMe}_2\text{Et}$ ) [J]. 山东大学学报:自然科学版,1997,32(1):88-93.

[8] 韩俊鹤,欧慧灵,廖鹏,等. 表面修饰的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  纳米微粒的光学特性[J]. 河南大学学报:自然科学版,2001,31(3):14-16.

[9] 杨群保,李永祥,殷庆瑞,等.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  晶须的水热合成研究[J]. 无机材料学报,2002,17(5):979-984.

[10] Yu Jimmy C,Xu A W,Zhang L Z,et al. Synthesis and characterization of porous magnesium [J]. J Phys Chem B,2004,108(1):64-70.

[11] 李清文,李娟,夏熙,等. 纳米  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  微粒的固相合成及其电化学性能的研究[J]. 化学学报,1999,29(5):491-495.

[12] Huang Q Q,Zhang S N,Cai C X,et al.  $\beta$ - and  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  nanoparticles synthesized via microwave-assisted method and their photocatalytic activity towards the degradation of Rhodamine B[J]. Materials Letters,2011,65:988-990.

[13] 邹文,郝维昌,信心,等. 不同晶型三氧化二铋可见光光催化降解罗丹明的研究[J]. 无机化学学报,2009,25(11):1971-1976.

[责任编辑:顾晓天]

(上接第 42 页)

[2] 陈琦,韩冰,秦俊伟. 基于 Zigbee/gprs 物联网网关系统的设计与实现[J]. 计算机研究与发展,2011,48(6):367-372.

[3] 马彪. 基于 ADE7755 的公寓电能计量管理系统设计[J]. 计算机工程,2007,32(5):202-204.

[4] 杨柳,毛志怀,蒋志杰. 基于无线传输的粮仓温湿度远程检测系统[J]. 农业工程学报,2012,24(5):155-159.

[5] 胡培金,江挺,赵燕东. 基于 Zigbee 无线网络的土壤墒情监控系统[J]. 农业工程学报,2011,44(7):230-234.

[6] Texas Instruments. CC2430 PRELIMINARY DataSheet (rev. 2.01) [Z]. Dallas:Texas Instruments,2006.

[7] ZigBee Alliance. Zigbee Technical Overview[Z]. New York:Zigbee Alliance,2007.

[8] Martinez-Alvarez R P,Rodriguez-Silva. Low cost remote effort monitoring with wearable accelerometers[J]. Consumer Communications and Networking Conference,2009,13(2):1-2.

[9] Lee J H, Lee E S, Kim D S. Network joining algorithm for mobile nodes in sensor networks [J]. Computer Sciences and Convergence Information Technology,2010,22(5):836-839.

[10] 关旭,张春梅,王尚锦. 虚拟仪器软件 Labview 和数据采集[J]. 微机发展,2004,33(4):77-79.

[责任编辑:顾晓天]