

还原石墨烯氧化物/磷酸铋纳米复合物的合成 及增强的光催化活性

胡鹏¹ 牛静^{*1} 喻淼¹ 林双燕²

¹(黄淮学院化学与制药工程学院, 驻马店 463000) ²(哈尔滨师范大学物理与电子工程学院, 哈尔滨 150080)

摘要 以石墨烯氧化物和硝酸铋为前驱物、甘油为溶剂, 200℃下反应 1 h, 采用溶剂热方法“一锅煮”合成还原石墨烯氧化物/磷酸铋复合纳米材料。利用扫描电镜、透射电镜、X 射线衍射、X 射线光电子能谱、表面增强拉曼光谱和紫外-可见光谱对所合成样品的形貌和结构进行表征。以罗丹明 B 作为降解模型分子, 考察了复合纳米材料在紫外光照射下的光催化活性。实验结果表明, 复合纳米材料的光催化活性优于磷酸铋。在 2 h 内, 还原石墨烯氧化物/磷酸铋对罗丹明 B 降解率为 87.5%; 而同样条件下, 磷酸铋对罗丹明 B 的降解率仅为 45.7%。复合材料光催化活性的提高主要归因于石墨烯纳米片高效的电子受体和传输特性能有效促进电子-空穴对的分离, 进而提高了复合材料的降解效率。

关键词 还原石墨烯氧化物; 磷酸铋; 复合纳米材料; 光催化活性; 罗丹明 B

1 引言

半导体材料由于能经济、高效的光催化降解环境中有机污染物而受到广泛关注^[1,2]。在众多半导体材料中, TiO₂ 具有化学稳定性好、无毒以及低成本等优势, 成为研究人员关注最多的光催化材料^[1,3-5]。然而 TiO₂ 的电子-空穴复合速率相对较快, 致使其光催化活性难以进一步提高, 不利于在环境分析检测中的应用^[2,6]。因此, 亟需设计、合成新型催化剂以满足当前环境分析方面的需求。近年来出现的新型铋盐光催化剂拥有比商业 TiO₂ (P25) 更好的催化活性^[7-16]。Pan 等^[8,9]首次报道了一种新型 BiPO₄ 催化剂, 具有较高的电子-空穴对分离效率和 PO₄³⁻ 的诱导效应, 其光催化活性是 P25 的 2 倍。此外, Bi₂WO₆ 类纳米材料在可见光区也展现出了高效的光催化活性^[17-20]。这些研究成果为设计、合成新型铋盐光催化剂, 代替 P25 在环境科学领域的应用奠定了基础。

石墨烯是由单层碳原子堆积而成的一种碳材料, 具有高的导热和导电性能、大的比表面积以及良好的机械稳定性^[21-24], 而基于石墨烯的功能材料也得到了广泛而深入的研究^[23-33]。Ng 等^[26]报道了利用可见光催化剂 BiVO₄ 还原石墨烯氧化物 (Graphene oxide, GO) 制备还原石墨烯氧化物/BiVO₄ (Reduced graphene oxide-BiVO₄, RGO-BiVO₄) 复合纳米材料。与单纯的 BiVO₄ 相比, 复合材料能显著增强光解水效率。此外, 利用水热反应合成 GO-Bi₂WO₆, 再经乙二醇还原得到的 RGO-Bi₂WO₆ 复合纳米材料^[30]对罗丹明 B (Rh B) 具有良好的光催化降解活性。然而通过一步法合成石墨烯/铋盐类材料并用于染料光催化降解的研究尚未见报道。

本研究采用一步溶剂热法制备 RGO-BiPO₄ 纳米复合材料, 考察了此材料对 Rh B 染料分子的光催化降解性能。结果表明, 所合成材料的光催化活性明显优于单纯 BiPO₄ 材料, 形貌和组成等因素对复合材料的光催化活性有较大影响。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

TECNAI G2 20 高分辨透射电子显微镜、XL30 ESEM-FEG 场发射扫描电子显微镜 (美国 FEI 公司); XRD 数据由 D8A ADVANCE (德国 Bruker 公司) 在 10° ~ 80° (2θ) 范围采集; XPS 数据通过 MK II X 射

2016-09-29 收稿; 2016-12-23 接受

本文系河南省科技攻关项目 (No. 162102310262)、河南省高校重点项目 (No. 16A150015)、哈尔滨师范大学光电带隙材料省部共建教育部重点实验室开放课题 (No. PEBM201510) 资助

* E-mail: niujing827@126.com

线光电子能谱仪(英国 Microlab 公司)获得; T64000 拉曼光谱仪(法国 JY 公司); Cary 100 紫外-可见分光光度计(美国 Varian 公司); 电化学阻抗谱(EIS)在 Autolab/PGSTAT 302N 电化学工作站(瑞士万通公司)上获得。

石墨粉购自 Alfa Aesar 公司。 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和甘油(北京化学试剂厂)。如无特殊说明,其它试剂均为分析纯。实验用水为三次蒸馏水。

2.2 实验方法

2.2.1 石墨烯氧化物的制备 采用改进的 Hummers 法合成 $\text{GO}^{[34]}$, 称取 100 mg GO 放入锥形瓶中, 向锥形瓶中加入 100 mL 去离子水, 超声处理 2 h, 得到均匀的 GO 溶液(1 mg/mL)。

2.2.2 RGO-BiPO₄ 的制备 在磁力搅拌下, 在 45 mL 甘油/GO (3.2 mg) 混合溶液中加入 1 mmol $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 持续搅拌 1 h 后, 加入 1 mmol $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 再继续搅拌 1 h。将混合物转移到有聚四氟乙烯内衬的反应釜里密封, 200°C 下反应 1 h, 离心, 沉淀分别用蒸馏水和无水乙醇洗涤数次, 60°C 干燥。在相同条件下制备 BiPO_4 纳米材料。

2.2.3 光催化活性测定 室温条件下, 在自制的光化学反应器内分别加入 0.04 g 催化剂粉末和 40 mL 1×10^{-5} mol/L Rh B 溶液。在光降解前, 混合悬浮液先超声处理 5 min, 然后在暗处搅拌 30 min, 以达到吸附平衡。光催化反应在 3 W 紫外灯下进行。在设定的时间间隔内, 取适量悬浮液, 6000 r/min 离心 5 min。通过紫外-可见光谱测定 Rh B 的剩余量。

2.2.4 电化学测试 取 0.5 mg/mL 的 BiPO_4 或 RGO- BiPO_4 溶液 5 μL , 分别滴涂到玻碳电极(GCE)表面, 室温干燥。将 5 μL 0.2% Nafion 滴涂在电极表面, 红外灯下烘干, 备用。以 Ag/AgCl 为参比电极, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ (2.5 mmol/L) 为电化学活性探针, 测量修饰电极的电化学阻抗谱, 频率范围 $1.0 \times 10^{-1} \sim 1.0 \times 10^5$ Hz。

3 结果与讨论

3.1 合成材料的形貌表征

利用扫描电镜和透射电镜对所制备样品的形貌进行表征。由图 1A 和图 1B 可见, BiPO_4 呈蚕茧状, 均匀地分散在 RGO 的表面, 平均直径在 100 ~ 150 nm 之间(图 1B)。TEM 图像进一步确认了 BiPO_4 和 RGO 之间的致密结构(图 1C 和 1D), 该结构有利于 BiPO_4 和 RGO 之间的电子转移。对比扫描和透射电镜图发现, RGO 的存在对 BiPO_4 纳米颗粒的形貌和尺寸影响不大。

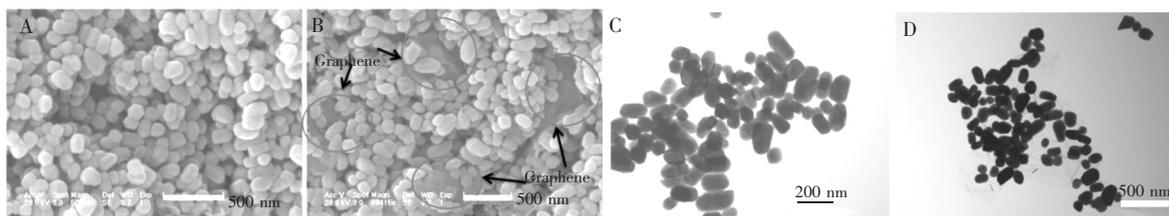


图 1 BiPO_4 (A) 和 RGO- BiPO_4 (B) 的扫描电镜图; BiPO_4 (C) 和 RGO- BiPO_4 (D) 的透射电镜图

Fig. 1 Scanning electron microscopic (SEM) images of as-prepared BiPO_4 (A) and reduced graphene-oxide (RGO)- BiPO_4 nanocomposite (B); transmission electron microscopic (TEM) images of as-prepared BiPO_4 (C) and RGO- BiPO_4 nanocomposite (D)

3.2 材料的组成表征

BiPO_4 和 RGO- BiPO_4 纳米复合材料的 XRD 表征结果如图 2 所示。由图 2A 可见, 石墨烯氧化物在 11.6° 处有一个尖锐的衍射峰, 表明天然石墨被氧化为石墨烯氧化物^[35]。由图 2B 中纯 BiPO_4 的衍射峰位置可知其为六方晶形(JCPDS: 15-0766), 而 RGO- BiPO_4 的衍射峰与纯 BiPO_4 类似(图 2C), 未观察到石墨烯氧化物的特征衍射峰。上述结果表明, 石墨烯氧化物能够被甘油所还原, 石墨烯氧化物的引入并未引发新相的形成。

由 XPS 谱(图 3)可知所制备材料的元素组成和结合能。由图 3C 可见, 所合成的复合材料含有 4 种元素 C、O、P 和 Bi, GO 的 C1s 谱(图 3B)中的 284.5, 285.6, 286.7 和 288.4 eV 分别对应 C—C、C—O(羟基)、C—O(环氧/烷氧)和 C=O 功能基团中的碳原子。RGO-BiPO₄ 的 C1s 谱(图 3C)同样包含上述 4 个峰, 但环氧/烷氧碳原子的峰强度与 GO 相比降低很多, 表明 GO 被甘油还原。比较 BiPO₄ 和 RGO-BiPO₄ 中 Bi 4f(图 3E)和 P 2p 谱(图 3F)发现, 复合材料中两种元素的峰位置都略右移(图 3E, F), 这可能是由于复合材料中 RGO 和 BiPO₄ 的能带结构产生了杂化, 导致其结合能发生变化。

拉曼光谱作为一种非破坏性的表征手段, 在表征碳材料的结构和电子特性以及区分晶体结构的有

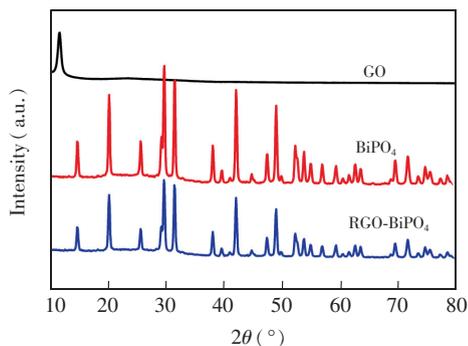


图2 GO(A), BiPO₄(B)和 RGO-BiPO₄(C)的 X 射线衍射谱

Fig. 2 X-Ray diffraction (XRD) patterns of as-prepared graphene oxide (GO) (A), BiPO₄(B) and RGO-BiPO₄ nanocomposite (C)

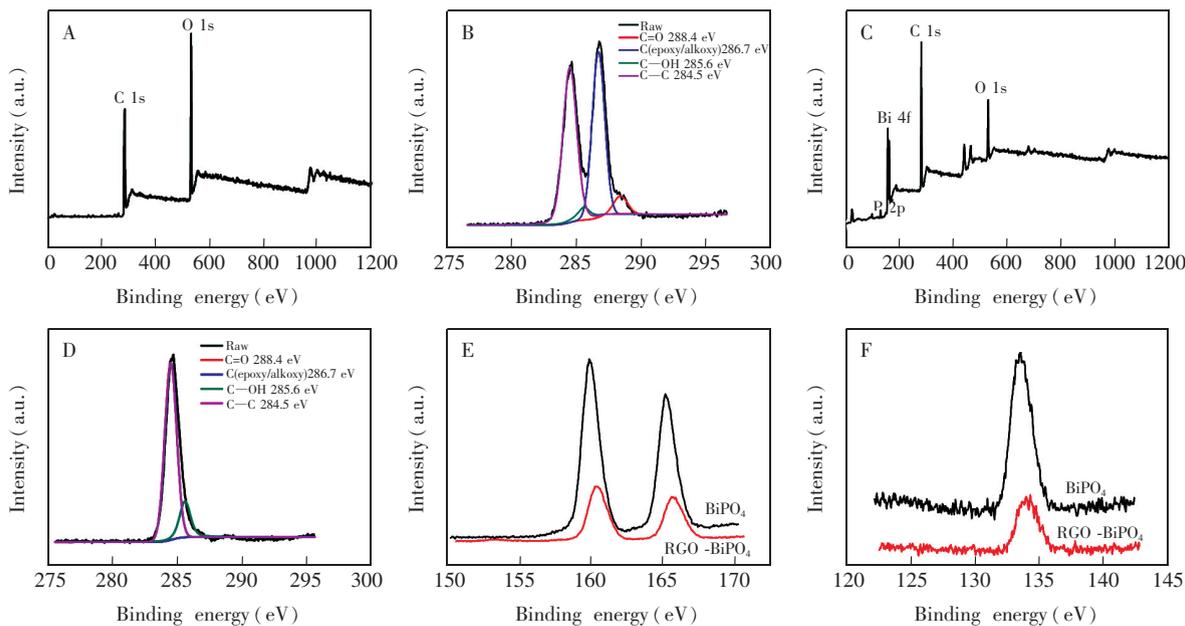


图3 不同材料的 X 射线光电子能谱: GO (A)和 GO 的 C1s 谱 (B); RGO-BiPO₄(C), RGO-BiPO₄ 的 C1s 谱 (D); BiPO₄ 和 RGO-BiPO₄ 的 Bi 4f (E)和 P 2p (F)谱。

Fig. 3 Survey X-ray photoelectron spectroscopic (XPS) patterns of as-prepared GO (A) and C1s spectra of GO (B); survey XPS pattern of as-prepared RGO-BiPO₄ nanocomposite (C), and C1s (D) spectra of RGO-BiPO₄ nanocomposite; Bi 4f (E) and P 2p (F) spectra of BiPO₄ and RGO-BiPO₄ nanocomposite

序性方面具有独特的优势。所合成材料的拉曼光谱如图 4 所示, 石墨烯氧化物在 1347 和 1596 cm⁻¹处有两个强峰, 分别对应无定形碳(D 带)和 sp² 杂化的石墨碳(G 带), 两种晶型碳元素的峰强度比值 D/G=1.6。然而在 RGO-BiPO₄ 中, D/G=1.3, 表明复合材料中石墨碳的比例增加, 间接证明了石墨烯氧化物中的含氧基团被还原, 这与文献[36]报道的结果一致。

紫外-可见光谱(图 5)分析进一步确认了上述表征结果, GO 在 229 nm 处有一个很强的特征吸收, 而复合材料在此处的吸收峰消失, 表明 GO 被有效还原为 RGO。另外, 复合材料中 BiPO₄ 的特征吸收峰和单纯 BiPO₄ 的相比向长波方向移动, 可能是由于 RGO 和 BiPO₄ 之间的相互作用而导致的。

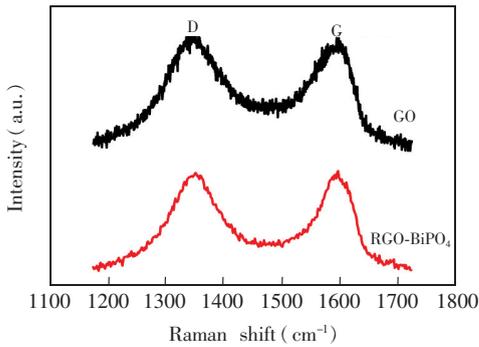
图 4 GO 和 RGO-BiPO₄ 的拉曼光谱

Fig. 4 Raman spectra of GO and RGO-BiPO₄ nanocomposite

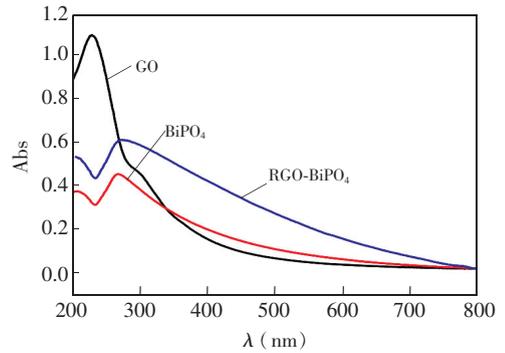
图 5 GO, BiPO₄ 和 RGO-BiPO₄ 纳米复合材料的紫外-可见吸收光谱

Fig. 5 UV-Vis absorption spectra of as-prepared GO, BiPO₄ and RGO-BiPO₄ nanocomposite

3.3 BiPO₄ 和 RGO-BiPO₄ 的光催化性能测试

以 RhB 为光催化模型分子, 考察了 BiPO₄ 和 RGO-BiPO₄ 的光催化活性, 结果如图 6 所示。由图 6A 可知, 随着紫外光照射时间延长, RhB 的紫外吸收强度逐渐下降, 表明 RhB 被 RGO-BiPO₄ 降解, 在 2 h 内被降解了 87.5%。而无紫外光照射时, 仅有少量的 RhB 被 RGO-BiPO₄ 吸附。在相同的条件下, RhB 仅被 BiPO₄ 降解了 45.7%。上述结果表明, RGO-BiPO₄ 比 BiPO₄ 具有更高的光催化活性, 和已报道的铋盐类光催化材料的催化性能大致相当^[7,16]。

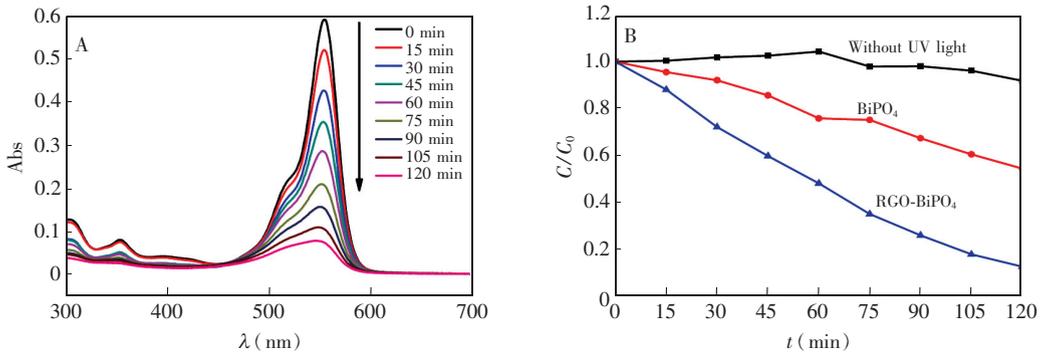


图 6 (A) 在 RGO-BiPO₄ 存在时, 罗丹明 B 溶液吸收光谱随紫外光照射时间的变化情况; (B) 不同条件下 RhB 浓度随时间变化的关系图

Fig. 6 Photocatalytic degradation of Rhodamine B (RhB) by using as-parpared samples. (A) Absorption spectra of RhB versus ultraviolet light irradiation time during the photodegradation of RhB aqueous solution mediated by RGO-BiPO₄ nanocomposite; (B) Photocatalytic degradation of RhB as a function of irradiation time

3.4 RGO-BiPO₄ 复合材料的光催化机理

基于上述实验结果和 RGO-BiPO₄ 复合材料的物理和电化学性质, 提出了一种可能的光催化降解机制(图 7)。BiPO₄ 的光学间接带隙为 3.85 eV, 在紫外光的照射下产生电子-空穴对, 而石墨烯和 BiPO₄ 导带的平带电位相对于 NHE 分别为 -0.08 和 -0.403 V^[10,25]。因此推测复合材料经紫外光照射产生的电子可以很容易地从 BiPO₄ 转移到 RGO, 被催化剂表面或在溶液中的 O₂ 和 H₂O 分子捕获, 生成 ·O₂ 等活性氧物种, 这些活性氧物种有助于 RhB 降解。同时, 光致-空穴能够直接氧化降解染料分子, 也可以通过夺取 OH⁻ 中的电子生成 ·OH 而氧化降解 RhB^[16,37]。因此, 石墨烯的引入可以有效地促进半导体材料的电荷分离, 提高了复合材料的光催化活性。RGO-BiPO₄ 和 BiPO₄ 的电化学阻抗谱测量结果也从另一侧面支持了这种推测。由图 8 可知, 与 BiPO₄ 相比, 复合材料的极化电阻比明显减小, 表明材料的电荷转移阻抗降低, 有利于电荷有效分离。另外, BiPO₄ 和 RGO 之间的紧密结构也有利于界面电荷

转移, 抑制光生电子-空穴对的复合, 这可能是复合材料光催化活性增强的另一个重要原因。因此, 石墨烯作为电子受体和传输媒介, 有利于光诱导电荷的快速分离和抑制光生电子-空穴对的复合, 进而提高了复合材料的光催化活性。

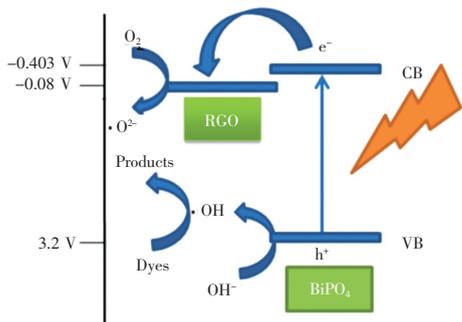


图7 RGO-BiPO₄ 纳米复合材料可能的光催化降解机制

Fig. 7 Photocatalytic degradation mechanism of as-prepared RGO-BiPO₄ nanocomposite

4 结论

以溶剂热法合成 RGO-BiPO₄ 纳米复合材料, 得益于快速的光诱导电荷分离和较低的光生电子-空穴对的复合速率, 所合成的 RGO-BiPO₄ 复合材料对罗丹明 B 展现出比 BiPO₄ 更高的光催化活性, 有望应用于环境中有机污染物的降解。

References

- 1 Fox M A, Dulay M T. *Chem. Rev.*, **1993**, 93(1): 341-357
- 2 Linsebigler A L, Lu G Q, Yates J T. *Chem. Rev.*, **1995**, 95(3): 735-758
- 3 Al-Qaradawi S, Salman S R. *J. Photochem. Photobiol. A*, **2002**, 148(1-3): 161-168
- 4 Schneider J, Matsuoka M, Takeuchi M, Zhang J L, Horiuchi Y, Anpo M, Bahnemann D W. *Chem. Rev.*, **2014**, 114(19): 9919-9986
- 5 Lang X J, Ma W H, Chen C C, Ji H W, Zhao J C. *Acc. Chem. Res.*, **2014**, 47(2): 355-363
- 6 Yu J G, Yu J C, Cheng B, Hark S K, Iu K. *J. Solid State Chem.*, **2003**, 174(2): 372-380
- 7 Shi R, Huang G L, Lin J, Zhu Y F. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113(45): 19633-19638
- 8 Pan C S, Zhu Y F. *Environ. Sci. Technol.*, **2010**, 44(14): 5570-5574
- 9 Pan C S, Zhu Y F. *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21(12): 4235-4241
- 10 Xie H D, Shen D Z, Wang X Q, Shen G Q. *Mater. Chem. Phys.*, **2007**, 103(2-3): 334-339
- 11 Zhu J, Wang J G, Bian Z F, Cao F G, Li H X. *Res. Chem. Intermed.*, **2009**, 35(6-7): 799-806
- 12 Tang J W, Zou Z G, Ye J H. *Catal. Lett.*, **2004**, 92(1-2): 53-56
- 13 Yu J G, Xiong J F, Cheng B, Yu Y, Wang J B. *J. Solid State Chem.*, **2005**, 178(6): 1968-1972
- 14 Wang C Y, Zhang H, Li F, Zhu L Y. *Environ. Sci. Technol.*, **2010**, 44(17): 6843-6848
- 15 Fu H B, Zhang S C, Xu T G, Zhu Y F, Chen J M. *Environ. Sci. Technol.*, **2008**, 42(6): 2085-2091
- 16 Chen L, He J, Liu Y, Chen P, Au C T, Yin S F. *Chinese J. Catal.*, **2016**, 37(6): 780-791
- 17 Zhang L S, Wang W Z, Zhou L, Xu H L. *Small*, **2007**, 3(9): 1618-1625
- 18 Tian J, Sang Y Y, Yu G W, Jiang H D, Mu X N, Liu H. *Adv. Mater.*, **2013**, 25(36): 5075-5080
- 19 Fu H B, Pan C S, Yao W Q, Zhu Y F. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109(47): 22432-22439
- 20 Fu H B, Zhang L W, Yao W Q, Zhu Y F. *Appl. Catal. B*, **2006**, 66(1-2): 100-110
- 21 Balandin A A, Ghosh S, Bao W, Calizo I, Teweldebrhan D, Miao F, Lau C N. *Nano Lett.*, **2008**, 8(3): 902-907
- 22 Bonaccorso F, Colombo L, Yu G H, Ferrari A C, Ruoff R S, Pellegrini V. *Science*, **2015**, 347(6217): UNSP 1246501

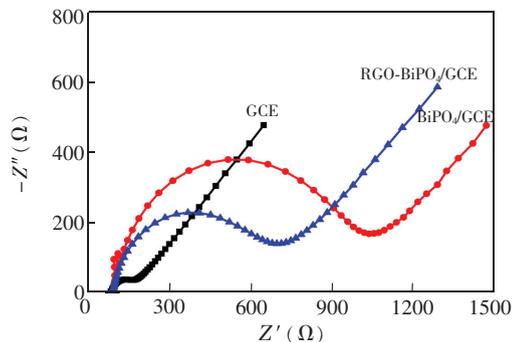


图8 玻碳电极, BiPO₄/玻碳电极和 RGO-BiPO₄/玻碳电极的电化学阻抗 Nyquist 图

Fig. 8 Nyquist plots of GCE, BiPO₄/GCE and RGO-BiPO₄/GCE in the presence of 2.5 mmol/L Fe(CN)₄^{3-/4-} with 0.1 mol/L KCl as the supporting electrolyte. Frequency range, 1.0×10⁻¹-1.0×10⁵ Hz

- 23 Stoller M D, Park S, Zhu Y, An J, Ruoff R S. *Nano Lett.*, **2008**, 8(10): 3498–3502
- 24 Lee C G, Wei X D, Kysar J W, Hone J. *Science*, **2008**, 321: 385–388
- 25 Gao E P, Wang W Z, Shang M, Xu J H. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, (13): 2887–2893
- 26 Ng Y H, Iwase A, Kudo A, Amal R. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, 1(17): 2607–2612
- 27 Zhu C Z, Guo S J, Wang P, Xing L, Fang Y X, Zhai Y M, Dong S J. *Chem. Commun.*, **2010**, (46): 7148–7150
- 28 Akhavan O, Ghaderi E. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113(47): 20214–20220
- 29 Zhang X Y, Li H P, Cui X L, Lin Y H. *J. Mater. Chem.*, **2010**, (20): 2801–2806
- 30 Xiang Q J, Yu J G, Jaroniec M. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41(2): 782–796
- 31 Liu J, Bai H, Wang Y, Liu Z, Zhang X, Sun D. *D. Adv. Funct. Mater.*, **2010**, 20(23): 4175–4181
- 32 Zhang H, Lv X, Li Y, Wang Y, Li J. *ACS Nano*, **2009**, 4(1): 380–386
- 33 Pan B, Wang Y, Liang Y Y, Luo S J, Su W Y, Wang X X. *Int. J. Hydrogen Ener.*, **2014**, 39(25): 13527–13533
- 34 Li Y, Wu Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131(16): 5851–5857
- 35 McAllister M J, Li J L, Adamson D H, Schniepp H C, Abdala A A, Liu J, Herrera-Alonso M, Milius D L, Car R, Prud'homme R K, Aksay I A. *Chem. Mater.*, **2007**, 19(18): 4396–4404
- 36 Chen Y, Zhang X, Yu P, Ma Y. *Chem. Commun.*, **2009**, (30): 4527–4529
- 37 Lv Y H, Zhu Y Y, Zhu Y F. *J. Phys. Chem. C*, **2013**, 117(36): 18520–18528

Facile Solvothermal Synthesis of Reduced Graphene Oxide-BiPO₄ Nanocomposite with Enhanced Photocatalytic Activity

HU Peng¹, NIU Jing^{*1}, YU Miao¹, LIN Shuang-Yan²

¹(College of Chemistry and Pharmaceutical Engineering, HuangHuai University, Zhumadian 463000, China)

²(Physics and Electronic Engineering College, Harbin Normal University, Harbin 150025, China)

Abstract Reduced graphene oxide-BiPO₄ (RGO-BiPO₄) nanocomposite was synthesized successfully via a one-pot solvothermal method using graphene oxide and bismuth nitrate as precursors and glycerin as solvent at 200 °C for 1 h. The morphology and structure of as-prepared nanocomposite were characterized by SEM, TEM, XRD, XPS, SERS and UV-Visible spectrum. The photocatalytic activity of the nanocomposite was evaluated by the photodegradation of Rhodamine B (RhB) dye under UV irradiation and it was found that RGO-BiPO₄ nanocomposite possessed higher photocatalytic activity than that of pure BiPO₄. RhB could be decomposed 87.5% within 2 h. Under the same conditions, only 45.7% of the RhB dye could be decomposed by BiPO₄. The enhancement of photocatalytic activity could be attributed to the effective charge separation due to the electron-accepting and transporting properties of graphene.

Keywords Reduced graphene oxide; BiPO₄; Nanocomposite; Photocatalytic activity; Rhodamine B

(Received 29 September 2016; accepted 23 December 2016)

This work was supported by the Scientific and Technological Project of Henan Province (No. 162102310262), the Key Project of Colleges in Henan (No. 16A150015) and the Open Project Program of Key Laboratory for Photonic and Electric Bandgap Materials, Ministry of Education, Harbin Normal University, China (No. PEBM201510).