BiOI纳米片/TiO₂纳米纤维复合结构的构筑 及其可见光催化性能研究

孟显影

哈尔滨师范大学物理与电子工程学院,黑龙江 哈尔滨

收稿日期: 2022年10月25日; 录用日期: 2022年11月20日; 发布日期: 2022年11月28日

摘要

通过电纺技术与溶剂热方法的相结合,制备了BiOI纳米片/TiO₂纳米纤维复合异质结构(BiOI/TiO₂)。BiOI 纳米薄片在电纺TiO₂纳米纤维表面密集均匀地复合,所得复合结构具有较高的活性面积和分立结构,表现出较强的可见光催化活性。实验证明,BiOI/TiO₂复合结构的可见光催化活性明显优于纯的TiO₂纳米 纤维和BiOI纳米薄片。此外,由于BiOI/TiO₂复合结构所具有纳米纤维网毡结构,使其在污水处理领域 展现了潜在的应用价值。

关键词

TiO₂,BiOI,静电纺丝,复合结构,光催化

Construction of BiOI Nanosheet/TiO₂ Nanofiber Composite Structure and Its Visible Light Catalytic Performance

Xianying Meng

School of Physics and Electronic Engineering, Harbin Normal University, Harbin Heilongjiang

Received: Oct. 25th, 2022; accepted: Nov. 20th, 2022; published: Nov. 28th, 2022

Abstract

BiOI nanosheet/TiO₂ nanofiber composite structure (BiOI/TiO₂) was prepared by combining electrospinning technology with solvothermal method. BiOI nanosheets were densely and uniformly composite on the surface of electrospun TiO₂ nanofibers, and the resulting composite structures had

higher active area and discrete structure, showing a strong visible light catalytic activity. Experimental results showed that the visible light catalytic activity of BiOI/TiO₂ composite structure was significantly better than that of pure TiO₂ nanofibers and BiOI nanosheets. In addition, BiOI/TiO₂ composite structure has potential application value in the field of wastewater treatment due to its nanofiber mesh structure.

Keywords

TiO₂, BiOI, Electrospinning, Composite Structure, Photocatalysis

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc. This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0). <u>http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/</u> Open Access

1. 前言

工业生产中产生的水污染物,如有机污染物和无机重金属离子等对人体有极大的危害[1]。光催化作为一种"绿色"技术,以其高效、广泛的适用性,为完全消除废水中的有毒化学物质提供了新思路[2][3] [4][5]。TiO₂作为一种常见的光催化剂,因其优异的光催化活性(光氧化和光还原能力)、优异的化学稳定性、无毒性和较低的制造成本而受到广泛关注[6]。然而,光生电子与空穴的快速复合导致TiO₂的光量子 产率较低,以及无法更多地利用太阳光中的可见光成分,仍然是一个亟待解决的问题,限制了它的工业 化生产[7][8]。

针对上述问题,研究发现利用其他半导体构建 TiO₂的复合机构是一种行之有效的方法[9] [10] [11]。 复合结构内部的电场可以通过光生电子或空穴的相互转移来抑制光生电子空穴对的结合,从而提高光催 化活性。在众多与之复合的半导体材料中,BiOI 是近年来新兴的光催化剂。它具有特殊的层状结构,是 由[I-Bi-O-Bi-I]片在四方相中堆叠而成。这种分层结构更有利于光生载流子的分离[12] [13]。而且,BiOI 是一种 p 型半导体[14] [15],说明它具有较低的费米能级。当形成 BiOI/TiO₂的异质结时,会产生强大的 内部电场,有利于降低光生载流子复合的概率。到目前为止,复合 BiOI/TiO₂纳米颗粒的异质结已被广泛 报道,具有增强紫外光光催化活性的性质[16] [17],但悬浮纳米颗粒在分离和回收过程中容易丢失。因此, 如何构建具有高光催化活性和良好循环特性的 BiOI/TiO₂的异质结具有重要意义。

考虑上述的因素,接下来我们将电纺 TiO₂纳米纤维作为模板,通过溶剂热生长法来制备 BiOI/TiO₂的复合纳米结构。静电纺丝由于在光催化过程中具有许多优点,因此被选为模板。其优点是:1) 其较大的表面积比使得活性物质能够快速地进行表面光催化反应和快速的传质;2) 表面粗糙度大,能更好地利用多次反射光;3) 其长径比大,在光催化应用中具有良好的沉淀和回收特性[18]。BiOI/TiO₂复合结构的光催化测试结果表明,在可见光的照射下,BiOI/TiO₂对罗丹明 B (RB)具有良好的可见光催化活性。

2. 实验部分

2.1. TiO₂纳米纤维的制备

首先,在强烈搅拌的条件下,将2 mL的四丁基钛酸酯(Ti(OC₄H₉)₄)加入到含有2 mL乙酸和20 mL乙醇的混合物中。然后,在上述溶液中加入1.6g聚乙烯吡咯烷酮(PVP)粉末(Mn = 1,300,000)。室温下搅拌6小时,得到PVP/Ti(OC₄H₉)₄复合材料的前驱体溶液。随后,前驱体溶液被转移到用于静电纺丝的塑

料注射器中。针尖施加正电压~10 kV,针尖与集电极之间距离约 10 厘米,在铝箔上收集 PVP/Ti(OC₄H₉)₄ 复合纳米纤维。最后,将上述纳米纤维在空气中升温至 520℃煅烧 2 小时,升温速率为 25℃/h,最终得 到 TiO₂纳米纤维。

2.2. BiOI/TiO2分层异质结构的制备

采用溶剂热的方法制备 BiOI/TiO₂ 的复合纳米结构。首先将 0.5 mmol KI 和 0.5 mmol Bi(NO₃)₃·5H₂O 分别在 5 mL 乙二醇中搅拌至溶解。然后将上述两种溶液混合,加入到 30 mL 乙醇中搅拌 10 分钟。将得 到的透明溶液转移到一个含 TiO₂纳米纤维(15 mg)的 50 mL 特氟龙内衬不锈钢高压釜中,以 2℃/min 的升 温速率加热到 160℃,并在此温度下保持 24 h。然后,冷却到室温。将得到的复合纳米纤维用去离子水 和乙醇洗涤,去除任何离子残留,然后在 60℃的烘箱中干燥 2 小时。采用类似的溶剂热法制备不添加 TiO₂ 纳米纤维的纯 BiOI 纳米薄片。

2.3. 测试设备

采用扫描电子显微镜(FE-SEM; SU70, Hitachi, Japan)和透射电子显微镜对样品的微观结构进行表征。采用X 射线衍射仪(XRD; D/max2600, Rigaku, Japan)来表征所获产物的形貌和晶体结构。采用紫外一可见分光光度计(Perkin-Elmer, Lambda 850)来获得复合样品的紫外一可见漫反射光谱,用以分析样品的光吸收能力。

2.4. 光催化测试

在光催化活性的测试过程中,我们使用功率为300 W 的氙灯作为光源,为了排除紫外光的影响,附 带使用了λ≥400 nm 的滤光片。首先,将100 mg 的待测样品加入到50 mL 起始浓度为10 mg/L 的罗丹明 B 溶液中,为了使材料与染料溶液达到充分的吸附脱附平衡,我们将待测样品在黑暗的条件下搅拌30 分 钟。然后打开氙灯,对盛有样品的容器进行照射,每隔10 分钟取出3 mL 罗丹明 B 溶液用于分析.并使 用紫外一可见分光光度计(Perkin-Elmer, Lambda 850)得到染料的吸收光谱,染料浓度的减少情况可以通过 分析经在不同降解时间所获得的一系列浓度的染料在λ=464 nm 处的光吸收情况进行判断.

3. 结果与讨论

图 1(A)和图 1(B)为 TiO₂纳米纤维的 SEM 图像。从图中可以看出,TiO₂纳米纤维的表面非常的光滑, 没有次级结构生长在纤维上,其直径分布在 200~400 纳米左右。纤维是随即排列的,交织在一起形成了 微观一维,宏观三维的网毡状的结构,这种结构在污水处理领域有着广泛的应用,既可以发挥微观纳米 材料高比表面积特性,又可发挥三维可回收的宏观特性。如图 1(C)和图 1(D)所示,在 TiO₂纳米纤维经过 溶热处理后,纤维表面被高密度的 BiOI 纳米薄片覆盖,BiOI 纳米片的厚度大约在 30 纳米左右,垂直的 生在 TiO₂纳米纤维的表面,没有发生明显的团聚,堆积,这样分立的次级结构有助于光催化材料较好的 接触水中污染物,并且对光的吸收率有较大的提高。通过图 2 的 X 射线能谱图显示,在水热生长后,出 现了更多的 Bi 和 Cl 元素。由 X 射线能谱图分析发现 Ti 与 Bi 的原子比约为 2.5:1。这些结果表明,成功 的制备了 BiOI/TiO₂的异质结构。它们的层次化形态可以增加其表面积,有利于光催化反应的进行。

图 3(A)和图 3(B)为 BiOI/TiO₂ 复合纳米纤维的透射电子显微(TEM)图像与高分辨透射电子显微图像 (HRTEM)。从 TEM 图像中可以看出,单根的复合结构保持了较好的一维结构,并明显形成了类核壳结构,中间的核是 TiO₂纳米纤维,外层的壳是 BiOI 纳米片,BiOI 纳米片均匀地生长在纤维表面,与前文 扫描电子显微图像相吻合,进一步的证明了通过溶剂热手段成功地构筑了 BiOI/TiO₂ 复合纳米纤维。复合 结构的 HRTEM 图像清楚地显示了两种类型的晶格条纹。其中晶格间距为 0.35 nm 对应 TiO₂的(101)晶面, 而晶格间距为 0.28 nm 对应于 BiOI 的(110)晶面。从 HRTEM 图像可以看出,两种晶体结构紧密的连接在

了一起,并没有明显的间隔。这种紧密的结合有助于光生电子空穴对的快速分离,进而有利于提高复合材料的光催化活性。



Figure 1. (A) and (B) are SEM images of TiO₂ nanofibers; (C) and (D) are SEM images of BiOI/TiO₂ 图 1. (A)和(B)是 TiO₂ 纳米纤维的 SEM 图像; (C)和(D)是 BiOI/TiO₂ 的 SEM 图像



Figure 2. EDX spectra of BiOI/TiO₂ composite nanostructures 图 2. BiOI/TiO₂复合纳米结构的 EDX 谱图



Figure 3. TEM and HRTEM images of BiOI/TiO₂ composite nanostructures 图 3. BiOI/TiO₂复合纳米结构的 TEM 和 HRTEM 图像

图 4显示了 BiOI/TiO₂复合纳米结构的 X 射线衍射(XRD)图谱。对于 TiO₂纳米纤维,所有的衍射峰 都与 TiO₂的标准卡片(JCPDS No.21-1272)相对应。对于 BiOI/TiO₂异质结,除了 TiO₂的特征峰外,正方 相的 BiOI 与标准卡片(JCPDS No.73-2062)相对应。并且没有观察到杂质的特征峰。BiOI 纳米片的暴露面 主要为{110}。这一结果与 SEM 和 TEM 分析结果相一致。这些表征均表明,通过电纺丝和溶剂热处理成 功地制备了 BiOI/TiO₂复合纳米结构。



Figure 4. XRD pattern of BiOI/TiO₂ composite nanostructures 图 4. BiOI/TiO₂复合纳米结构的 XRD 谱图

图 5 为纯 TiO₂纳米纤维和 BiOI/TiO₂复合纳米结构的紫外可见漫反射光谱。如图所示,TiO₂纳米纤维展现出了典型的宽带隙半导体氧化物的吸收性质,在 390 nm 以内的紫外区有一个强烈的吸收峰。 BiOI/TiO₂复合纳米结构的吸收边都有明显的红移,这主要是因为 BiOI 对可见光区的吸收造成的。由此可以肯定,复合纳米纤维是由 BiOI 和 TiO₂材料构成。本实验中所制备的纯 TiO₂纳米纤维和 BiOI/TiO₂复合纳米结构的的带隙可以用该公式估算: $\alpha hv = A(hv - E_g)^{n/2}$,其中 α , v, E_g 和 A 分别为吸收系数, 光频率,带隙,以及常数。另外,n与半导体的跃迁特性有关:直接带隙的半导体n = 1而间接带隙的半导体n = 4。对于直接带隙的 BiOI 和 TiO₂材料来说n取 1。因此,BiOI 纳米片和 TiO₂纳米纤维的带隙分 别为 2.21 eV 和 3.10 eV。



Figure 5. UV-VIS diffuse reflection spectra of BiOI/TiO₂ composite nanostructures 图 5. BiOI/TiO₂ 复合纳米结构的紫外 - 可见漫反射谱图

为了考察 BiOI/TiO₂复合纳米结构光催化降解有机污染物的能力,我们采用光催化降解染料罗丹明 B 的液相反应作为检测实验。图 6(A)为 TiO₂纳米纤维、BiOI/TiO₂复合纳米纤维、BiOI 纳米片在可见光照 射下对罗丹明 B 降解的光催化活性图。为了排除光辐射对染料的影响,我们首先在没有加入催化剂的情 况下,对染料溶液进行可见光的照射,结果表明,本实验下的可见光对染料没有漂白作用。随后,我们 分别用纯 TiO₂纳米纤维和商用 P25 光催化剂进行比对试验,从图中可以看出,由于二者具有较宽的带隙, 无法被 420 纳米以上的可见光激发,因此,纯 TiO₂纳米纤维和商用 P25 光催化剂并没有展现出光催化活 性。与之相对性的 BiOI 纳米片与 BiOI/TiO₂ 复合纳米结构展现出了明显的可见光催化活性,尤其是 BiOI/TiO₂复合纳米结构在 40 分钟的时间对目标染料完成了全部的降解,明显优于单一的 BiOI 纳米片。图 6(B)显示了不同光催化剂催化作用的动力学线性拟合曲线,对 RhB 的降解遵循 Langmuir-Hinshelwood 一级表面动力学模型:



Figure 6. Photocatalytic performance of BiOI/TiO₂ composite nanostructures (A) and kinetic analysis (B) 图 6. BiOI/TiO₂复合纳米结构的光催化性能(A)及动力学分析(B)

$$\ln C_0 / C = kKt = k_{app}t \tag{1}$$

其中 k_{app} 为表面一阶速率常数(min⁻¹)。不同催化剂测定的 k_{app} 如图 3(B)所示。指出光催化活动的顺序是 BiOI/TiO₂ > BiOI > TiO₂。说明构建 BiOI/TiO₂ 复合纳米结构可以有效提高光催化性能。

为了更加深入地理解 BiOI/TiO₂ 复合纳米结构的光催化机理,我们提出了一个可能的机理来解释 BiOI/TiO₂ 复合纳米结构光催化性质提高的原因。当 BiOI 与 TiO₂ 紧密结合的时候,电子和空穴的扩散可 以产生一个内建电场,随之产生一个空间电荷区。在可见光的照射下,这样,电子就会由 BiOI 的导带向 TiO₂ 的导带转移,而空穴则留在了 BiOI 的价带,进而光生电子-空穴对就能有效的分离。空穴与表面吸 附的 H₂O 或 OH 离子反应生成羟基自由基·OH, ·OH 具有强氧化性,是一种活性很高的粒子,能够氧化 多种有机物并使之矿化。光生电子也能够与表面吸附的 O₂ 反应,形成超氧离子自由基·O₂等活性氧类。 这些自由基都具有很强的氧化性,能将各种有机物直接氧化成 CO₂、H₂O 等无机物分子而矿化。具体步 骤如下:

$$BiOI + hv \rightarrow BiOI(e^{-} + h^{+})$$
$$BiOI(e^{-}) + TiO_{2} \rightarrow BiOI + TiO_{2}(e^{-})$$

 $TiO_{2}(e^{-})+O_{2} \rightarrow TiO_{2}+O^{2-}$ $O^{2-}+H_{2}O \rightarrow HO_{2}\Box+OH^{-}$ $HO_{2}\Box+H_{2}O \rightarrow H_{2}O_{2}+OH\Box$ $H_{2}O_{2} \rightarrow 2OH\Box$ $OH\Box+RB \rightarrow \overline{\eta}^{+}\ell\ell\,\overline{j}^{\pm}\hbar$ $BiOI(h^{+})+RB \rightarrow \overline{\eta}^{+}\ell\ell\,\overline{j}^{\pm}\hbar$

4. 结论

综上所述,利用静电纺丝技术和溶剂热法成功制备了 BiOI/TiO₂复合纳米结构。与纯 TiO₂纳米纤维 和 BiOI 相比,BiOI/TiO₂复合纳米结构由于异质结效应、大的表面积和更活跃的表面活性位点,在可见 光的照射下对罗丹明 B 的降解展现了较高光催化性能。此外,由于 BiOI/TiO₂复合纳米结构微观一维、 宏观三维的独特结构,使其在污水处理领域展现了较好的应用前景。

参考文献

- Wang, W., Tadé, M.O., Shao, Z.P., *et al.* (2015) Research Progress of Perovskite Materials in Photocatalysis- and Photovoltaics-Related Energy Conversion and Environmental Treatment. *Chemical Society Reviews*, 44, 5371-5408. <u>https://doi.org/10.1039/C5CS00113G</u>
- [2] Miao, F., Lu, N., Zhang, P., et al. (2019) Multidimension-Controllable Synthesis of Ant Nest-Structural Electrode Materials with Unique 3D Hierarchical Porous Features toward Electrochemical Applications. Advanced Functional Materials, 29, Article ID: 1808994. <u>https://doi.org/10.1002/adfm.201808994</u>
- [3] Liu, Y., Zhang, Z., Fang, Y., et al. (2019) IR-Driven Strong Plasmonic-Coupling on Ag Nanorices/W₁₈O₄₉ Nanowires Heterostructures for Photo/Thermal Synergistic Enhancement of H2 Evolution from Ammonia Borane. Applied Catalysis B: Environmental, 252, 164-173. <u>https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.04.035</u>
- [4] Wei, R.B., Huang, Z.L., Gu, G.H., et al. (2018) Dual-Cocatalysts Decorated Rimous CdS Spheres Advancing Highly-Efficient Visible-Light Photocatalytic Hydrogen Production. Applied Catalysis B: Environmental, 231, 101-107. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.03.014
- [5] Shandilya, P., Mittal, D., Raizada, P., et al. (2018) Fabrication of Fluorine Doped Graphene and SmVO₄ Based Dispersed and Adsorptive Photocatalyst for Abatement of Phenolic Compounds from Water and Bacterial Disinfection. *Journal of Cleaner Production*, 203, 386-399. <u>https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.271</u>
- [6] Schneider, J., Matsuoka, M., Takeuchi, M., et al. (2014) Understanding TiO₂ Photocatalysis: Mechanisms and Materials. Chemical Reviews, 114, 9919-9986. <u>https://doi.org/10.1021/cr5001892</u>
- [7] Liu, M., Li, H., Zeng, Y., et al. (2013) Anatase TiO₂ Single Crystals with Dominant {001} Facets: Facile Fabrication from Ti Powders and Enhanced Photocatalytical Activity. Applied Surface Science, 274, 117-123. <u>https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.02.125</u>
- [8] Liu, M., Piao, L., Ju, S., et al. (2010) Fabrication of Micrometer-Scale Spherical Titanate Nanotube Assemblies with High Specific Surface Area. Materials Letters, 64, 1204-1207. <u>https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.02.051</u>
- [9] Liu, M., Zhong, M., Li, H., et al. (2015) Facile Synthesis of Hollow TiO₂ Single Nanocrystals with Improved Photocatalytic and Photoelectrochemical Activities. ChemPlusChem, 80, 688-696. <u>https://doi.org/10.1002/cplu.201402368</u>
- [10] Liu, M., Piao, L., Wang, W., et al. (2011) Hierarchical TiO₂ Spheres: Facile Fabrication and Enhanced Photocatalysis. *Rare Metals*, **30**, 153-156. <u>https://doi.org/10.1007/s12598-011-0259-8</u>
- [11] Liu, M., Sunada, K., Hashimoto, K., *et al.* (2015) Visible-Light Sensitive Cu(II)-TiO₂ with Sustained Anti-Viral Activity for Efficient Indoor Environmental Remediation. *Journal of Materials Chemistry A*, **3**, 17312-17319. https://doi.org/10.1039/C5TA03756E
- [12] Sun, S., Wang, W., Zhang, L., et al. (2009) Visible Light-Induced Efficient Contaminant Removal by Bi₅O₇I. Environmental Science & Technology, 43, 2005-2010. <u>https://doi.org/10.1021/es8032814</u>
- [13] Chai, S.Y., Kim, Y.J., Jung, M.H., et al. (2009) Heterojunctioned BiOCl/Bi₂O₃, a New Visible Light Photocatalyst. Journal of Catalysis, 262, 144-149. <u>https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.12.020</u>

- [14] Cheng, H., Wang, W., Huang, B., et al. (2013) Tailoring AgI Nanoparticles for the Assembly of AgI/BiOI Hierarchical Hybrids with Size-Dependent Photocatalytic Activities. *Journal of Materials Chemistry A*, 1, 7131-7136. <u>https://doi.org/10.1039/c3ta10849j</u>
- [15] Zhang, X., Ai, Z., Jia, F., et al. (2008) Generalized One-Pot Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Activity of Hierarchical BiOX (X = Cl, Br, I) Nanoplate Microspheres. Journal of Physical Chemistry C, 112, 747-753. https://doi.org/10.1021/jp077471t
- [16] Li, Y., Wang, J., Liu, B., et al. (2011) BiOI-Sensitized TiO₂ in Phenol Degradation: A Novel Efficient Semiconductor Sensitizer. Chemical Physics Letters, 508, 102-106. <u>https://doi.org/10.1016/j.cplett.2011.04.019</u>
- [17] Zhang, D. (2014) Heterostructural BiOI/TiO₂ Composite with Highly Enhanced Visible Light Photocatalytic Performance. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, **88**, 2476-2485. <u>https://doi.org/10.1134/S0036024414130044</u>
- [18] Zhang, M., Shao, C., Guo, Z., et al. (2011) Hierarchical Nanostructures of Copper(II) Phthalocyanine on Electrospun TiO₂ Nanofibers: Controllable Solvothermal Fabrication and Enhanced Visible Photocatalytic Properties. ACS Applied Materials & Interfaces, 3, 369-377. <u>https://doi.org/10.1021/am100989a</u>