

表面活性剂增强 Bi_2S_3 纳米颗粒光催化活性的研究

王巧玲¹, 黄国芳²

(1.长沙环境保护职业技术学院, 湖南 长沙 410004; 2.长沙南方职业技术学院, 湖南 长沙 410208)

摘 要: 为开发高效的光催化材料, 以利用太阳能来分解有机污染物, 采用化学水浴沉积法制备 Bi_2S_3 纳米光催化材料, 并分析其形貌、结构和光催化降解有机污染物的能力。结果表明: 所制备的 Bi_2S_3 为表面粗糙的纳米颗粒; Bi_2S_3 纳米颗粒对亚甲基蓝有较好的光催化降解效果, 添加表面活性剂聚乙二醇(PEG)有助于 Bi_2S_3 纳米颗粒尺寸减小, 增大颗粒比表面积, 促进光生电子与空穴的有效分离, 进一步增强其光催化活性。

关 键 词: 硫化铋; 光催化活性; 表面活性剂; 聚乙二醇; 有机污染物

中图分类号: X592

文献标志码: A

文章编号: 1007-1032(2015)06-0666-04

Effects of surfactant on the photocatalytic degradation activity of Bi_2S_3 nanoparticles

Wang Qiaoling¹, Huang Guofang²

(1.Changsha Environmental Protection College, Changsha 410004, China; 2.Changsha Nanfang Professional College, Changsha 410208, China)

Abstract: Bi_2S_3 nanomaterial was synthesized by the method of chemical bath deposition and its morphology, construction and capacity of degradation organic pollutant were tested. The results showed that Bi_2S_3 nanoparticles had rough surface and good photocatalytic degradation efficiency for methylene blue (MB); The addition of surfactant polyethylene glycol (PEG) was conducive to decrease the size of Bi_2S_3 , to increase the specific surface area of Bi_2S_3 and promote separation of photoinduced electrons and holes and enhance photocatalytic degradation activity of Bi_2S_3 .

Keywords: Bi_2S_3 ; photocatalytic activity; surfactant; polyethylene glycol; organic pollutants

随着全球性的环境污染和生态破坏, 许多有机污染物在水体和土壤中的净化不彻底, 严重危害了人类的健康, 因此, 寻求一种安全、清洁的技术来降解有机污染物的需求十分迫切。温度温和、设备简单、价格低廉且无二次污染的半导体光催化技术被认为是控制这类污染物最具发展前景的新技术之一^[1-4], 但较低的太阳能利用率和能量转化效率等技术瓶颈极大地制约了以 TiO_2 为代表的传统光催化材料在环境污染治理中的应用。为了促进光催化技术的实际应用, 许多研究者通过对传统光催化材料进行改性或寻找新的高效光催化材料^[5-8], 使

光催化技术得到了较大发展, 但开发出的高效光催化材料依然有限^[3,9]; 因此, 设计与开发高效的半导体光催化材料是最终实现光催化技术产业化应用的关键。

Bi_2S_3 是重要的无机半导体材料, 其能带间隙为 1.3 eV, 具有优异的光电催化活性, 在发光材料、非线性光学材料、光催化材料等方面有着广泛的应用前景。Chen 等^[1]以巯基乙酸为覆盖剂, 采用回流方法制备了分层纳米结构的 Bi_2S_3 , 并在紫外光照射下, 用制备的样品光催化降解甲基橙, 以测评其光催化活性, 结果表明 Bi_2S_3 分层纳米结构表现出优越

的光催化性能。研究^[10]发现,采用水热法制备的介孔 Bi_2S_3 纳米棒及其与石墨烯的复合结构在光催化领域有很好的应用前景。 Bi_2S_3 的制备方法^[11-14]很多,如水热法、微波合成法、化学浴沉积法等。He等^[14]通过有机溶剂微波辅助方法合成了 Bi_2S_3 纳米晶须。唐亭等^[15]以分子前驱体经过400 °C热分解制备的 Bi_2S_3 对甲基橙和苯酚均具有明显的光催化降解效果。和其他方法相比,化学浴沉积法具有设备简单、均匀性好、反应温度温和等优势。

本研究采用一种简单、经济的化学浴沉积法制备 Bi_2S_3 纳米颗粒,通过添加表面活性剂聚乙二醇(PEG)来调控 Bi_2S_3 纳米颗粒的尺寸,并用于对典型有机染料亚甲基蓝的降解,以验证所制备的 Bi_2S_3 纳米颗粒的光催化活性,现将结果报道如下。

1 材料与方法

1.1 材料

主要供试试剂:硫脲、柠檬酸三钠、氨水、无水乙醇、亚甲基蓝和 PEG,均为分析纯,直接用于 Bi_2S_3 纳米颗粒的制备,无需进一步提纯处理。

主要仪器与设备:KL-UP-I-10 艾柯超纯水发生仪(成都康宁实验专用纯水设备厂);FA1004 精密电子天平(上海恒平科学仪器有限公司);DF-101S 恒温加热磁力搅拌器(巩义市予华仪器有限责任公司);TDZ5-WS 多管架自动平衡离心机(长沙湘仪离心仪器有限公司);CJJ78-1 磁力搅拌器(金坛市大地自动化仪器厂);DHG-9076A 恒温鼓风干燥箱(上海精宏实验设备有限公司);DZF-6050 真空干燥箱(上海精宏实验设备有限公司);KQ-300E 超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);D-5000 X 射线衍射仪(德国西门子公司);TU-1901 紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限公司);Hitachi S-4800 扫描电子显微镜、FL-2500 荧光分光光度计(日本东京日立高新技术公司)。

1.2 样品的制备

Bi_2S_3 纳米颗粒采用化学水浴沉积法制备。具体制备过程:将3.444 6 g 柠檬酸三钠在343 mL去离子水中充分搅拌溶解后,加入3 g PEG磁力搅拌器搅拌 10 min,将2.360 1 g硝酸铋溶于5 mL浓硝酸中,然后将其滴入以上搅拌好的溶液中,记为A溶液。称取3.77 g硫脲溶入50 mL去离子水中,搅拌至溶解,

记为B溶液。

滴加氨水,将 A 溶液的 pH 值调至 8.5 左右,然后将 B 溶液慢慢滴入 A 溶液中,将反应液放置在 80 °C 的恒温水浴锅内反应 3 h。反应完成后,将烧杯取出冷却、沉淀、离心处理,加入 1 : 1 的乙醇溶液清洗干净后,在真空干燥箱内干燥 24 h。

未加 PEG 的 Bi_2S_3 样品也按以上方法制备。

1.3 样品的表征

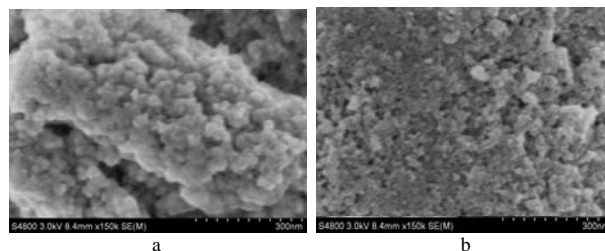
采用扫描电子显微镜对样品的表面形貌进行表征;用 X 射线衍射仪(XRD)分析样品的结构;用荧光分光光度计分析样品的光致发光性能。

1.4 光催化试验

以亚甲基蓝为目标降解物,将 10 mg Bi_2S_3 样品加入到 40 mL 10 mg/L 的亚甲基蓝溶液中,在超声波清洗器中避光超声振荡 20 min,以达到吸附-脱附平衡。在紫外光的照射下进行光催化降解,每 5 min 取样 1 次。离心分离后,取上清液于比色皿中,用 TU-1901 型紫外可见分光光度计测其吸收光谱。根据其在特征吸收波长处的吸光度计算降解后亚甲基蓝的浓度变化。

2 结果与分析

采用化学水浴沉积法在有(无)PEG 添加下制备的 Bi_2S_3 样品的 SEM 图谱见图 1。所制备的 Bi_2S_3 为表面粗糙的纳米颗粒,添加 PEG 制备的 Bi_2S_3 纳米颗粒较无添加 PEG 的尺寸减小。 Bi_2S_3 纳米颗粒尺寸减小将导致更大的比表面积,使其具有更强的吸附有机污染物的能力和光催化活性。



a 无添加 PEG; b 添加 PEG。

图 1 在有(无)PEG 添加下制备的 Bi_2S_3 样品的 SEM 图谱
Fig.1 SEM images of Bi_2S_3 with or without the addition of PEG (a) without the addition of PEG (b) with the addition of PEG

对所制备的 Bi_2S_3 样品进行了 X 射线衍射表征。在有(无)PEG 添加下制备的 Bi_2S_3 样品的 XRD 图谱见图 2。经过与标准 PDF 卡片比对,所制备的样品

均为 Bi_2S_3 。由图 2 可知, 添加 PEG 制备的样品衍射峰存在一定程度的宽化, 表明其晶粒尺寸减小。

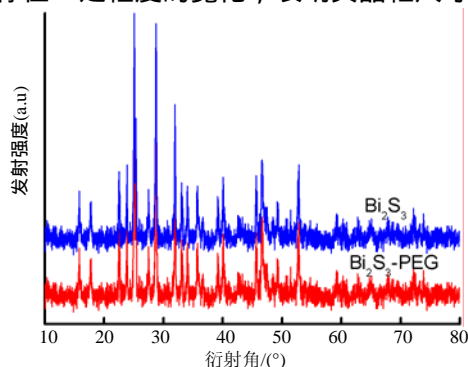


图 2 Bi_2S_3 的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of Bi_2S_3

为了研究表面活性剂对多孔 Bi_2S_3 纳米球的光生载流子分离能力和光催化活性的影响, 对样品进行了 PL 光谱表征, 激发光源波长设为 320 nm。图 3 为不同 pH 条件下样品的 PL 光谱。从图 3 中可以看出, 所有样品的光致发光光谱均为中心波长在 480 nm 的一个较宽的蓝绿光发射带。发射光谱峰值的强弱反映了在材料受到光激发时, 光生电子和空穴复合能力的强弱, 发射光谱峰值越低, 光生电子与空穴复合的能力就越弱, 所制备的纳米材料的光催化活性越强。从图 3 可知, 试样在约 590 nm 处有明显的荧光峰, 随着表面活性剂的添加, 峰值明显下降, 表明其光生电子与空穴分离的能力增强。

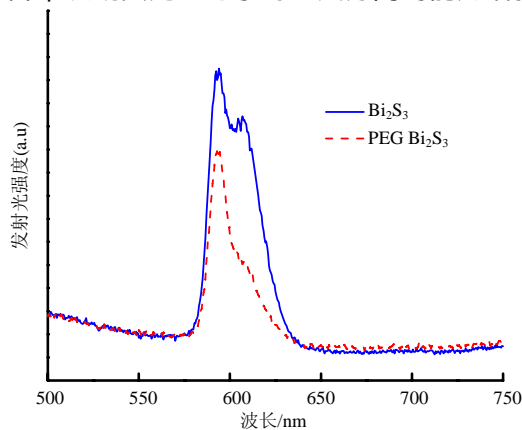


图 3 Bi_2S_3 的荧光发光光谱曲线

Fig.3 PL spectra of Bi_2S_3 samples

紫外灯照射下每隔 5 min 取样的亚甲基蓝的紫外可见吸收光谱见图 4。随着照射时间的延长, 亚甲基蓝的吸收峰逐渐降低, 表明其浓度降低, 逐步被光催化降解。亚甲基蓝的浓度与其吸光度成线性关系, 因此, 可以根据亚甲基蓝的吸光度大小来判断其浓度大小, 作为测定光催化降解效率的依据。

从图 4 还可看出, 亚甲基蓝溶液在 664 nm 和 610 nm 处出现 2 个特征吸收峰, 超声分散后紫外可见吸收光谱图形状不变, 峰值下降, 表明部分亚甲基蓝的吸附导致溶液中的亚甲基蓝浓度下降。随着亚甲基蓝逐步被降解, 它的最大吸收峰向短波长方向移动。通常认为, 664 nm 处为单体的特征吸收峰, 610 nm 处为二聚体特征吸收峰。610 nm 处的特征吸收峰消失, 664 nm 处的特征吸收峰向短波长方向移动且峰值逐步下降, 表明亚甲基蓝的浓度下降, 且随着光照时间的延长被逐步降解。

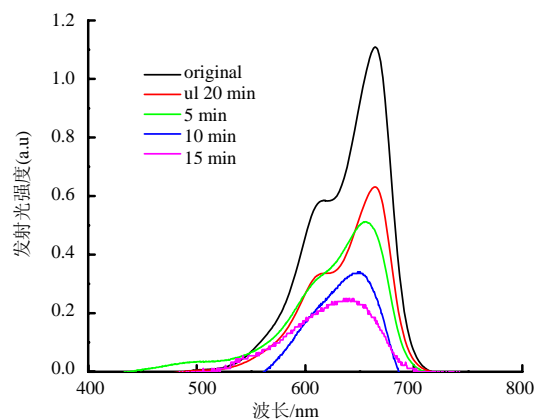
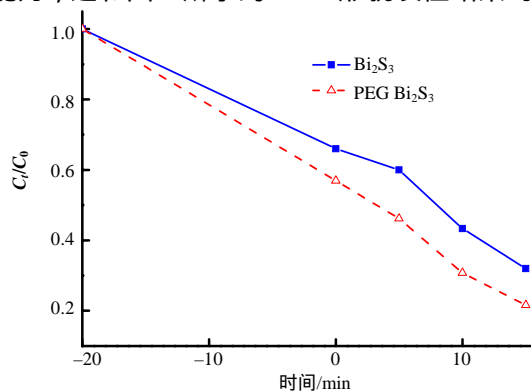


图 4 不同光催化时间下亚甲基蓝的紫外可见吸收光谱图

Fig.4 Absorption spectrum of MB in the presence of Bi_2S_3 samples under visible light

由图 5 可知, 添加表面活性剂 PEG 所制备的 Bi_2S_3 纳米颗粒具有更好的吸附和降解有机污染物的能力, 这和图 1 所示的 SEM 形貌表征结果吻合。



时间负值表示黑暗中吸附, 正值表示光照降解。

图 5 Bi_2S_3 在紫外光辐照下光催化降解效率随时间的变化曲线

Fig.5 MB concentration changes with the irradiation time over Bi_2S_3 samples

3 结论

以硝酸铋为铋源, 硫脲为硫源, 采用化学水浴

法在温和的条件下成功地制备出 Bi_2S_3 纳米颗粒。表面活性剂 PEG 的添加可以有效地调控 Bi_2S_3 纳米颗粒的尺寸,使 Bi_2S_3 纳米颗粒尺寸减小,进一步增强其光催化活性。制备的 Bi_2S_3 纳米颗粒对有机染料亚甲基蓝有较好的光催化降解效果。 Bi_2S_3 光催化降解有机污染物活性的增强源于比表面积的增加和光生电子与空穴的有效分离。

参考文献:

- [1] Chen Fengjuan, Cao Yali, Jia Dianzen. Facile synthesis of Bi_2S_3 hierarchical nanostructure with enhanced photocatalytic activity[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 404: 110–116.
- [2] Xiang Quanjun, Lang Di, Shen Tingting, et al. Graphene-modified nanosized Ag_3PO_4 photocatalysts for enhanced visible-light photocatalytic activity and stability[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2015, 162: 196–203.
- [3] Huang Qingwu, Tian Shouqin, Zeng Dawen, et al. Enhanced photocatalytic activity of chemically bonded TiO_2 /graphene composites based on the effective interfacial charge transfer through the C-Ti bond[J]. *Acs Catalysis*, 2013, 3(7): 1477–1485.
- [4] 谢娟, 边丽, 王延吉, 等. 微/纳米 ZnO 的控制合成及其光催化性能[J]. *中南大学学报: 自然科学版*, 2013, 44(1): 60–66.
- [5] Shi Yunhan, Chen Yajie, Tian Guohui, et al. One-pot controlled synthesis of sea-urchin shaped $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CdS}$ hierarchical heterostructures with excellent visible light photocatalytic activity[J]. *Dalton Transactions*, 2014, 43(32): 12396–12404.
- [6] Zhang Yanhui, Tang Zirong, Fu Xianzhi, et al. TiO_2 -Graphene Nanocomposites for gas-phase photocatalytic degradation of volatile aromatic pollutant: Is TiO_2 -Graphene truly different from other TiO_2 -carbon composite materials[J]. *Acs Nano*, 2010, 4(12): 7303–7314.
- [7] Gao Peng, Sun Darren Delai. Hierarchical sulfonated graphene oxide- TiO_2 composites for highly efficient hydrogen production with a wide pH range[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2014, 147: 888–896.
- [8] Bi Yingpu, Ouyang Shuxin, Umezawa Naoto, et al. Facet effect of single-crystalline Ag_3PO_4 sub-microcrystals on photocatalytic properties[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(17): 6490–6492.
- [9] Sha Junwei, Zhao Naiqin, Liu Enzuo, et al. In situ synthesis of ultrathin 2-D TiO_2 with high energy facets on graphene oxide for enhancing photocatalytic activity[J]. *Carbon*, 2014, 68: 352–359.
- [10] Guo Shengqi, Jing Tianzeng, Zhang Xiao, et al. Mesoporous Bi_2S_3 nanorods with graphene-assistance as low-cost counter-electrode materials in dye-sensitized solar cells[J]. *Nanoscale*, 2014, 23(6): 14433–14440.
- [11] Hu Enlai, Gao Xuehui, Etogo Atangana, et al. Controllable one-pot synthesis of various one-dimensional Bi_2S_3 nanostructures and their enhanced visible-light-driven photocatalytic reduction of Cr(VI) [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 611: 335–340.
- [12] Chen Zhe, Cao Minhua. Synthesis, characterization, and hydrophobic properties of Bi_2S_3 hierarchical nanostructures[J]. *Materials Research Bulletin*, 2011, 46(4): 555–562.
- [13] Deshpande M P, Sakariya Pallavi N, Bhatt Sandip V, et al. Characterization of Bi_2S_3 nanorods prepared at room temperature[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2014, 21: 180–185.
- [14] He Rong, Qian Xuefeng, Yin Jie, et al. Preparation of Bi_2S_3 nanowhiskers and their morphologies[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2003, 252(4): 505–510.
- [15] 唐亭, 霍冀川, 蒋琪英, 等. 配位前驱体热分解法制备 Bi_2S_3 及其光催化性[J]. *西南科技大学学报*, 2012, 27(4): 24–27.

责任编辑: 苏爱华
英文编辑: 梁 和