

石墨烯-铁酸铋纳米晶复合材料的制备及其催化性能研究

李 铁¹, 李 玥¹, 王颖异², 张 珽¹

(1. 中国科学院 苏州纳米技术与纳米仿生研究所, 创新实验室, 苏州 215123; 2. 西交利物浦大学 理学院, 健康与环境科学系, 苏州 215123)

摘 要: BiFeO₃(BFO)是一种新型可回收光响应催化剂, 但较高的光生电子/空穴对复合率和较低的量子产率限制了其实际应用。本研究通过水热法制备出还原氧化石墨烯-BFO(RGO-BFO)纳米晶复合材料, 表征与测试结果表明, 相比于 BFO 颗粒, 复合材料的禁带宽度 E_g 为 2.0 eV, 降低约 10%; 40 min 对亚甲基蓝吸附-催化效率接近 100%, 远高于 BFO 颗粒(28%), 这主要由于复合体系中光生电子/空穴对复合率更低。通过本征磁性回收并重复利用 6 次后, 复合材料仍保持 89.1%催化效率, 表现出优异催化性能。

关 键 词: 铁酸铋; 纳米晶; 石墨烯; 催化降解

中图分类号: O643 文献标志码: A

Preparation and Catalytic Properties of Graphene-Bismuth Ferrite Nanocrystal Nanocomposite

LI Tie¹, LI Yue¹, WANG Yingyi², ZHANG Ting¹

(1. International Laboratory for Adaptive Bio-nanotechnology (i-LAB), Suzhou Institute of Nano-Tech and Nano-Bionics, Chinese Academy of Sciences, Suzhou 215123, China; 2. Department of Health and Environmental Science, School of Science, Xi'an Jiao-tong Liverpool University, Suzhou 215123, China)

Abstract: BiFeO₃ (BFO) is a novel recyclable photocatalyst which benefits from its appropriate theoretical band gap and room temperature ferromagnetism, yet the relatively high recombination rate of photogenerated electron-hole pairs and low quantum yield limit its practical catalytic performance. Here, a composite material of reduced graphene oxide and BiFeO₃ nanocrystals (RGO-BFO) was successfully prepared *via* a hydrothermal self-assembly process with about 10wt% RGO loaded 85wt% BFO nanocrystalline (~10 nm). Specific surface area of the composite is about 5 times of that of pure BFO particles. Furthermore, this nanocomposite demonstrates the enhanced ultraviolet absorption behavior as well as its intrinsic visible light absorption, with an energy gap (E_g) of 2.0 eV, which is about 10% lower than BFO particles (2.3 eV). As a result, a significantly higher catalytic efficiency of nearly 100% of the RGO-BFO was obtained as compared to the 25% value of BFO after a 40-min process of adsorption and photodegradation for methylene blue. The improved performances may be attributed to the additional photogenerated electron-hole pairs and lower recombination ratio, which can be proved by the result of photoelectric response. As an intrinsically ferromagnetic material, it could be easily recycled from the solvent

收稿日期: 2020-10-19; 收到修改稿日期: 2021-01-27; 网络出版日期: 2021-03-01

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFA0701101, 2020YFB2008501); 国家自然科学基金(62071462, 51702354); 中国科学院青年促进会(2020320); 江苏省基础研究计划面上项目(BK20201195); 苏州市重点产业技术创新项目(SYG202029)

National Key R&D Program of China (2017YFA0701101, 2020YFB2008501); National Natural Science Foundation of China (62071462, 51702354); Youth Promotion Association of Chinese Academy of Sciences (2020320); Foundation Research Project of Jiangsu Province (BK20201195); Suzhou Key Industrial Technology Innovation Project (SYG202029)

作者简介: 李 铁(1984-), 男, 副研究员. E-mail: tli2014@sinano.ac.cn

LI Tie(1984-), male, associate professor. E-mail: tli2014@sinano.ac.cn

system, and its repetitive catalytic efficiency maintained 89.1% after 6 cycles, showing a good catalytic stability.

Key words: bismuth ferrite; nanocrystals; graphene; catalytic degradation

多铁性材料是同时具有铁电性、铁磁性、铁弹性中两种或三种性能的一类多功能材料^[1]。作为一种典型的单相多铁性磁电材料, BiFeO₃(BFO)在室温下兼具两种结构有序, 即铁电有序和反铁磁有序, 是少数几种在室温下兼有铁电性和寄生弱铁磁性的多铁性材料之一^[2-3], 因此受到研究者长期关注^[4]。另外, BFO 具有合适的理论禁带宽度(2.18~2.50 eV)和常温铁磁性, 可以作为一种可回收的新型光响应催化材料用于光分解水或降解有机污染物, 在催化领域展现出良好的应用前景^[5-6]。然而, 较高的光生电子/空穴对复合率和较低的量子产率极大地限制了 BFO 在实际使用过程中的催化效能^[7]。研究表明^[8], 通过提升对目标降解物的吸附性能, 并降低材料内部光生载流子/空穴对的重组速率, 可以有效提高 BFO 的光催化效率。通常将 BFO 与具有大比表面积、良好电子/离子传导能力的基底材料进行复合, 通过控制 BFO 颗粒尺寸来增加催化活性位点的暴露数量, 并结合基底所引入的电子或空穴捕获中心来抑制载流子重组, 已成为提高 BFO 光催化效能的有效手段^[9]。

石墨烯具有大的比表面积、稳定的化学性质和良好的电子或空穴传递能力, 作为复合基底材料可使光催化剂内部产生的电子和空穴快速分离, 降低它们的重组率^[10], 因此, 研究者将其作为催化剂载体来提升复合材料的光催化性能^[11]。目前, 金属(Cu、Pt、Pd、Au、Ag)或金属氧化物(TiO₂、Fe₃O₄、SnO₂、MnO₂、Co₃O₄、ZnO)与石墨烯的复合已有相关研究报道^[12-15]。但是, 有关调控石墨烯-铁酸铋(RGO-BFO)复合材料的晶体结构及其与催化性能之间关系的研究报道较少, 且提升该复合体系光催化性能的机制也有待深入探索。本研究采用一步水热法制备的 RGO-BFO 纳米晶复合材料(<10 nm), 与纯 BFO 颗粒(30 nm/50 nm)材料相比, 在磁学和光学性能, 以及降解有机染料的效率上都有所增强, 在工业催化方面展现出良好的应用前景。

1 实验方法

1.1 原材料与试剂

可膨胀石墨 8099200(~180 μm)由青岛百川石墨有限公司提供(1000 °C时可膨胀原体积的 1000 倍左

右)。高锰酸钾(KMnO₄)、浓硫酸、双氧水(30% H₂O₂)、硝酸铋(Bi(NO₃)₃·5H₂O)、硝酸铁(Fe(NO₃)₃·9H₂O)、氢氧化钾(KOH)、抗坏血酸(Vc)和亚甲基蓝(MB)等由上海国药集团提供, 均为分析纯, 直接使用未做进一步处理。

1.2 测试与表征

红外光谱(FTIR)分析: NEXUS 670 美国 Nicolet 公司; 拉曼光谱(Raman)分析: Dilor LABRAM-1B 型; 热失重(TGA)分析仪: Netzsch TG 209F1; X 射线粉末衍射(XRD): Rigaku D/max-γB, λ=0.154056 nm; 透射电镜(TEM)及选区电子衍射(SAED)分析: JEOL 2010F (JEOL Ltd., Japan); 扫描电子显微镜(SEM)及 X 射线能量谱(EDX)分析: Philips XL30 FEG FE-SEM, 25 kV; X 射线光电子能谱(XPS)分析: XR 5 VG (UK) 使用 Mg X-ray 源; 原子力显微镜(AFM)分析: Veeco Dimension 3100; 磁性(VSM)测试: MPMS-XL-7, Quantum Design Inc., USA(5 K 和 300 K); 紫外-可见光谱(UV-Vis): APADA UV-1800PC, 扫描范围为 720~250 nm, 扫描速率为 2 nm/min。

1.3 Hummer's 法制备氧化石墨烯

采用改进 Hummer's 法制备氧化石墨烯(GO), 具体过程如下: 首先, 在冰浴条件下将石墨(5 g)加入到 98%浓 H₂SO₄(115 mL)中, 边搅拌边加入 KMnO₄(15 g), 严格控制加入试剂速度和反应温度(不超过 20 °C); 然后, 将混合物加热到 35 °C, 反应 30 min 后缓慢加入 230 mL 去离子水, 随后迅速升温至 98 °C 并反应 15 min; 继续加入 700 mL 去离子水与 50 mL H₂O₂(30%)混合溶液, 2 h 后停止反应, 将产物离心洗涤至中性后在 65 °C 下真空下干燥备用。

1.4 RGO-BFO 纳米晶复合材料的制备

采用一步水热法制备 RGO-BFO 复合材料, 制备过程为: (1)将所制备的 GO(10 mg)和 Vc(1 mg)加入到 10 mL 去离子水中, 超声分散 1 h 至 GO 完全溶解, 形成组分 A; (2)将 2 mmol 等化学计量比的 Bi(NO₃)₃·5H₂O 和 Fe(NO₃)₃·9H₂O 分别溶解在 KOH 溶液中(8 mol/L, 50 mL), 得到组分 B; (3)混合组分 A、B 并磁力搅拌 30 min 后, 将混合溶液倒入装有聚四氟乙烯内衬水热釜中, 在 180 °C 温度下反应 6 h; (4)用去离子水和乙醇反复洗涤反应产物数次至洗涤液为中性, 然后置于 60 °C 真空烘箱中干燥 12 h 即得 RGO-BFO 复合材料。

1.5 光降解 MB 实验

将 100 mg 催化剂(RGO-BFO)加入到 100 mL (10^{-5} mol/L)MB 溶液中, 搅拌 30 min 后达到吸附平衡。然后, 加入 H_2O_2 (10 μ L)在紫外光(1 kW)光照条件下磁力搅拌溶液, 并每隔一定时间取样 3 mL, 过滤后用紫外分光计检测溶液中的 MB 吸收峰, 分析其溶度值。

2 结果与讨论

RGO-BFO 纳米晶复合材料的制备过程如图 1 所示, 其机理可归纳为^[10,16]: 首先, 由于 GO 表面存在大量带负电荷含氧官能团, 如-COOH、-COH、-OH 等, 在库仑引力相互作用下使带正电荷的金属阳离子 Bi^{3+} 和 Fe^{3+} 吸附在其表面; 其次, 在碱性溶液中, Bi^{3+} 和 Fe^{3+} 与氨水电离出的 OH^- 相结合, 在 GO 表面生成 $Bi(OH)_3$ 和 $Fe(OH)_3$ 沉淀。在水热升温过程中, GO 在碱性溶液中逐渐被 Vc 还原为 RGO; 同时, 在高温高压水热条件下, $Bi(OH)_3$ 与 $Fe(OH)_3$ 之间发生矿化反应, 在 RGO 表面成核并结晶生成 BFO。由于还原生成的 RGO 在此反应条件下相互之间存在着较强的范德华力相互作用, 有强烈聚集、团聚或重新石墨化的趋势, 从而在 RGO 二维片层之间产生一定限域作用, 使得 BFO 晶核仅生长为纳米晶结构; 同时, 由于表面负载 BFO 纳米晶之间的静电排斥作用, 阻止了 RGO 的重新聚集或团聚, 最终制备得到 RGO-BFO 纳米晶复合材料。

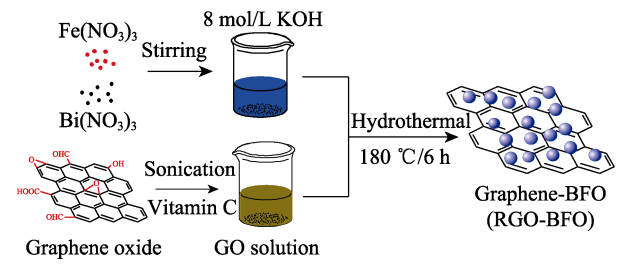


图 1 RGO-BFO 制备流程图

Fig. 1 Preparation process illustration of the RGO-BFO nanocrystal nanocomposite

2.1 形貌与 BET 的表征分析

利用 SEM/EDX、TEM/SEAD 及 AFM 等表征 RGO-BFO 纳米晶复合材料的形貌并分析其成分, 结果如图 2 所示。从图 2(a)中可知, 大量尺寸均一的 BFO 极细纳米粒子均匀地负载在几乎透明的 RGO 之上; 同时, GO 被还原成 RGO 后表面产生褶皱现象(箭头标示处), 能更好地增强衬底与负载物 BFO 纳米晶之间界面的接触和相互作用, 从而提高复合材料的离子/电子扩散能力^[16]。从图 2(b)的成分分析结果可知, RGO-BFO 中 Fe 与 Bi 两元素含量之比约为 1 : 1, 说明复合体系分子结构与理论 BFO 结构式相同。另外, 从图 2(c)中 TEM 结果可见, 尺寸均一的 BFO 纳米晶均匀分布在 RGO 衬底之上, 这与 SEM 观测结果相一致。样品(图 2(c)标红圈区域)的 SEAD 图案呈现出环形的多晶衍射环特征(图 2(d)), 说明产物中 BFO 呈纳米尺寸极细晶粒形态。进一步利用 AFM 确定 BFO 纳米晶尺寸约为

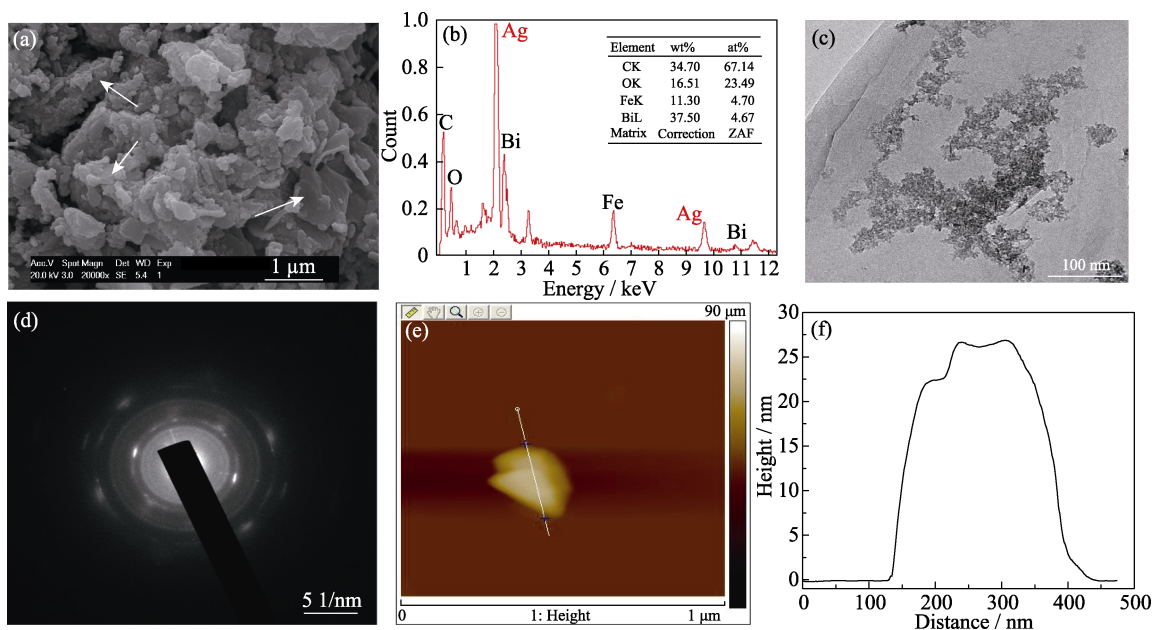


图 2 RGO-BFO 纳米晶复合材料的形貌和成分分析结果

Fig. 2 Morphology and composition characterizations of RGO-BFO nanocrystal nanocomposite
(a) SEM/EDX; (c-d) TEM/SEAD and (e-f) AFM

10 nm(2~3 个 BFO 颗粒叠加尺寸约为 20 nm), 如图 2(e-f)所示, 这与根据 XRD 衍射峰计算得到的晶粒尺寸相一致。上述结果表明, 产物为 RGO-BFO 纳米晶复合体系。

纳米晶复合体系具有大的比表面积、良好的界面离子/电子扩散能力等特征, 对与表/界面性质相关的理化性能有重要影响, 例如电化学性能、催化性能及吸附性能等。复合体系及对比 BFO 颗粒样品的 BET 分析结果如表 1 所示, 由大比表面积 RGO 片层及 BFO 纳米晶体结构所组成 RGO-BFO 纳米晶复合样品的 BET 比表面积为 $23.124 \text{ m}^2/\text{g}$, 约为 BFO 颗粒(30 nm)样品面积的 5 倍($4.763 \text{ m}^2/\text{g}$), 这有利于提升复合材料催化或吸附等性能。另外, 从结果也可知, 与易发生团聚造成其孔直径和体积较小的 BFO 颗粒样品相比, RGO-BFO 具有更小的孔体积和直径, 这是由于大比表面积 RGO 负载 BFO 纳米晶后, 可使其均匀分散且更不易发生团聚, 也有利于吸附和提升催化性能。

2.2 结构与组成的表征分析

图 3(a)为 GO 及 RGO-BFO 纳米晶复合材料的 XRD 图谱。从图可知, 复合样品衍射峰($2\theta=22.5^\circ$ 、 31.8° 、 32.1° 、 39.5° 、 45.8° 、 51.4° 、 57.0° 、 57.1° 及

65.2°)均与标准 BFO 图谱(JCPDS 86-1518)相符合, 属扭曲三方晶系钙钛矿结构^[17], 说明实验制备了纯 BFO 单相材料。根据谢乐公式计算得到 BFO 晶粒尺寸约 12 nm, 与 AFM 的分析结果基本一致。另外, 没有检测到 GO 所对应 $2\theta=18.5^\circ$ 处(002)晶面衍射峰^[18], 说明 GO 被完全还原为 RGO, 且在高温高压条件下未发生团聚、聚集或重新石墨化, 这是由于吸附在 RGO 表面成晶核并生长的 BFO 纳米晶能阻止 RGO 单片层重新聚集, 使 RGO 团聚或石墨化趋势降低。图 3(b)为 BFO、RGO-BFO、RGO 以及 GO 的红外光谱图。在 BFO 曲线中位于 500 和 650 cm^{-1} 低频处的吸收峰, 分别对应 BFO 晶体结构中 Bi-O 四面体和八面体位置 Fe-O 键伸缩振动峰^[19]。在 RGO-BFO 谱图中能观测到与 BFO 同波段位置振动吸收峰, 也说明复合体系中只存在纯 BFO 相, 这与 XRD 分析结果相一致。相比于 GO 的 FI-TR 谱图, 复合体系中没有出现包括 1700 cm^{-1} 处 C=O 键、 1250 和 1235 cm^{-1} 处 C-O 键以及 $750\sim 650 \text{ cm}^{-1}$ 处-OH 键等在内绝大部分含氧基团吸收峰, 只出现了位于 1620 cm^{-1} 处-C=C 双键及 1100 cm^{-1} 处-C-C 单键的 C 骨架结构的吸收峰, 证实了反应过程中 GO 能够被完全还原为 RGO, 并负载 BFO 纳米晶制备得到

表 1 RGO-BFO 复合体系与 BFO 的比表面积对比表

Table 1 Comparison of specific surface area between RGO-BFO composite and BFO

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{Langmuir}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{T-method}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{pore, HK method}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$D_{\text{pore, HK method}}/\text{nm}$
RGO-BFO	23.124	39.536	23.1240	0.00651	0.3675
BFO	4.763	7.237	1.8463	0.15020	1.9020

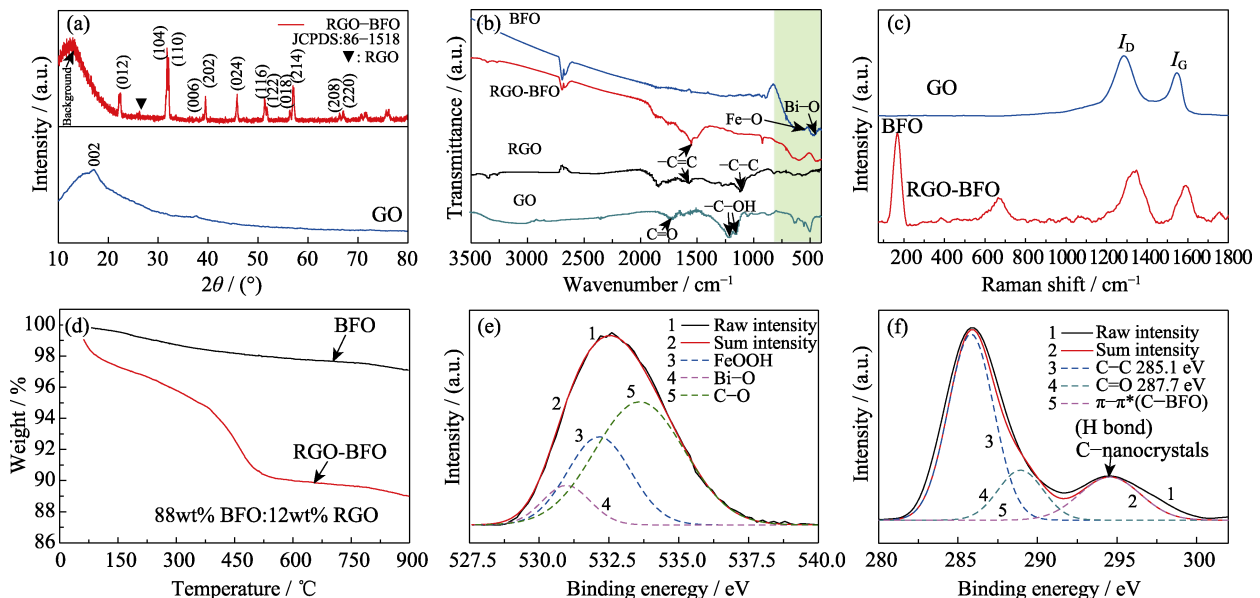


图 3 RGO-BFO 纳米晶复合材料的结构和组成

Fig. 3 Structure and composition analysis of RGO-BFO nanocrystal nanocomposite

(a) XRD patterns; (b) FT-IR spectra; (c) Raman spectra; (d) TG curves; (e-f) XPS peaks

纳米复合材料。拉曼光谱对于石墨电子结构的改变响应性较强, 可用来表征复合材料的电子结构^[20]。图 3(c)是原料 GO 与产物 RGO-BFO 复合体系的 Raman 光谱图, 从图中可知, 复合材料体系中位于 1300 cm^{-1} 处石墨缺陷 D 峰与位于 1580 cm^{-1} 处 E_{2g} 模式 G 峰的强度比 I_D/I_G 大于 GO 相, 说明 GO 被完全还原为 RGO^[21]。另外, 复合材料 RGO 的 D 峰变强变宽, 进一步说明体系中 RGO 和 BFO 纳米晶之间存在强的电荷传输关联效应, 表面负载的 BFO 纳米晶在阻止 GO 高温高压下重新石墨化趋势的同时, 可以使 RGO 中产生更多无定型缺陷结构, 这有利于提升复合材料对活性物质的吸附能力, 增加复合体系反应活性位点^[22]。另外, 复合材料中位于约 600 cm^{-1} 处四面体 AO_4 结构 A_1 振动模式和 190 cm^{-1} 处八面体 BO_6 结构金属离子振动模式, 与纯 BFO 单相材料八面体结构 M-O 键中 O 原子对称和反对称振动模式相吻合^[23], 也说明复合体系中只有纯 BFO 单相, 这与 XRD 及 FT-IR 分析结果相一致。用热失重分析仪测试复合材料的热稳定性和负载量, 结果如图 3(d)所示, 可以看出, 在空气气氛下纯 BFO 颗粒在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 以下失重不到 3wt%, 说明其具有良好高温稳定性。对于 RGO-BFO 复合材料, $150\text{ }^\circ\text{C}$ 以下的失重(约 3wt%)主要是由游离水和结晶水蒸发造成的; $150\text{ }^\circ\text{C}$ 到 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 失重约 10wt%, 其主要失重温度在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 左右, 这是典型碳材料(RGO)主体结构分解和燃烧温度^[24]。由此计算可得, 复合材料是由约 10wt%的 RGO 基底负载了约 85wt%的 BFO 纳

米晶组成, 纳米级的负载量高, 有利于吸附和催化。

用 XPS 表征 RGO-BFO 纳米晶复合材料中元素的基本状态, 结果如图 3(e~f)所示。在 $O1s$ 谱图中位于 533.6 、 532.2 及 530.9 eV 处的能级峰, 分别对应于 $FeOOH$ 、 $Bi-O$ 及 $C-O$ 价键, 前两者均属于 BFO 结构中 $O1s$ 对应 O^{2-} 离子能级峰, 说明复合材料中纯 BFO 相并不含诸如 FeO 、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 $Bi_2Fe_4O_9$ 和 $Bi_{25}FeO_{40}$ 等杂相, 这与 XRD 及 Raman 分析结果相一致。另外, 在 $C1s$ 谱图中位于 294.7 、 287.7 和 285.1 eV 处能级峰, 分别对应于 $\pi-\pi$ 键、 $C=O$ 键和 $C-C$ 键。比较峰积分面积可知, 产物中 C 原子主要处于 sp^2 杂化态, 说明在反应中原料 GO 片层中含氧基团(如 $HO-C=O$ 、 $C=O=C$ 和 $C-OH$ 等)大部分已被还原去除, 这证实了 FT-IR 的分析结果。值得注意的是, 还原后在 $C1s$ 谱图中位于 294.7 eV 处出现了代表芳香族共轭体系的 $\pi-\pi$ 键能级峰, 说明复合材料中 RGO 处于高度分散状态, 这是由于在复合材料表面负载的大量 BFO 纳米晶阻止了 RGO 在高温高压反应中重新聚集或石墨化^[25]。综上所述, 采用水热法可制备出具有 BFO 单晶体结构的 RGO-BFO 纳米晶复合材料。

2.3 磁学、光学及催化性能分析

BFO 材料具有磁性, 通过 RGO-BFO 复合体系及 BFO 的磁化曲线($M-H$)(图 4(a))研究 RGO 负载 BFO 纳米晶对复合材料磁性的影响。从结果可知, 在 300 K 时复合材料磁化强度达到 275 A/m , 约为 BFO 的 1.6 倍(176 A/m), 说明纳米晶结构的 BFO

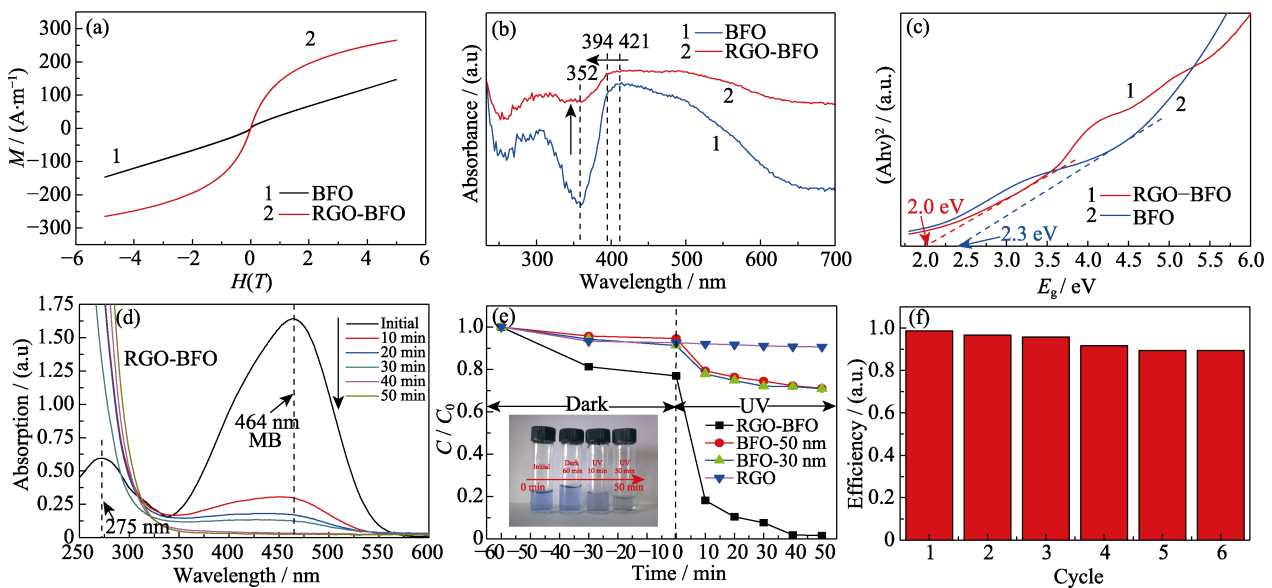


图 4 RGO-BFO 纳米晶复合材料性质及紫外光催化降解 MB 性能图

Fig. 4 Physical properties and photocatalytic MB degradation performances of RGO-BFO nanocrystal nanocomposite (a) $M-H$ magnetic curve; (b-c) UV-Vis absorption spectra and calculated result of optical band gap; (d) Absorption spectra of MB solution under various time nodes; (e) Degradation effects of various controlled samples; (f) Cyclic performance of the composite

加入石墨烯对材料磁学性能影响较大,这可能是由于纳米晶结构本征磁性与块体不同,加入石墨烯同时也增强了材料的本征磁性。而具备磁学性能的 RGO-BFO 复合材料易于吸附,利用磁性可将其从催化环境中分离出来并重复循环使用,从而节约成本。图 4(b, c)是 RGO-BFO 复合材料的紫外-可见光(UV-Vis)吸收光谱及光禁带图。从图 4(b)可知, BFO 只在 421 nm 波长处有强吸收峰,这是由于结构中价带向导带产生的电子跃迁($O_{2p}^{2-} \rightarrow Fe_{3d}^{3+}$)^[26];而 RGO-BFO 复合材料不仅可见光吸收波段移至 394 nm,而且在紫外光波段(352 nm)也产生了较强吸收,说明加入 RGO 能有效提高复合材料光谱吸收强度并拓宽吸收范围,即不仅提升了 RGO-BFO 复合材料的 BFO 本征可见光催化性能,而且增强了紫外光催化能力,这可能与石墨烯材料本身良好的光电传导性能及全波段吸收能量相关。另外,通过 UV-Vis 光谱可计算出 RGO-BFO 材料的禁带宽度。禁带宽度 E_g 可以通过式(1)计算得到:

$$(Ah\nu)^2 = B(h\nu - E_g) \quad (1)$$

其中, $h\nu$ 是光子能量 E_{photon} (eV), A 代表吸收系数, B 是与材料性质相关的常数。以 $(Ah\nu)^2$ 为纵坐标、 E_{photon} 为横坐标做光禁带图,将切线部分外推至零点,与横坐标的交点即为材料的 E_g 值,结果如图 4(c)所示。采用相同方法制备 BFO 材料的 E_g 值为 2.3 eV,而 RGO-BFO 复合材料的 E_g 值则为 2.0 eV,光禁带值减小约 10%,这进一步说明加入 RGO 改变了复合材料体系的光学性能。禁带宽度的减小有助于增强光电子的传输,并阻止电子空穴重排,从而有效地增强催化剂的催化活性。

基于以上分析,本研究采用紫外光催化降解染料分子 MB 模型分析 RGO-BFO 纳米晶复合材料的光催化性能。先将材料放在暗室中搅拌足够长时间以确保达到吸附平衡之后再进行光催化降解。在紫外光降解过程中检测 MB 在 464 nm 处吸光度来分析不同时间材料的降解能力和效率,结果如图 4(d)所示。从图 4(d)中可以看出,随着紫外光降解时间的延长,在 464 nm 处的 MB 吸收峰强度快速下降,表明复合材料催化剂具有高效的催化活性。随着降解后 MB 溶液浓度的降低,复合材料在 464 nm 处的吸收峰朝着短波方向发生蓝移,并且 275 nm 处的吸收峰消失,这与 MB 降解后共轭结构的破坏有关^[27]。进一步通过建立 C/C_0 (C_0 表示 MB 溶液初始浓度, C 表示降解 t 时刻后溶液浓度)随时间变化的规律,分析纳米晶复合材料和不同尺寸 BFO 纳米颗粒(~50 nm/~30 nm)的紫外光降解效率,结果如图 4(e)

所示。从平衡吸附结果可知, RGO-BFO 纳米晶复合体系的平衡吸附率最高(23.1%),分别比 RGO(7.4%)、50 nm(5.4%)及 30 nm(8.7%)的 BFO 颗粒吸附率高出 15.7%、17.7%及 14.4%;且比 RGO 与 50 nm/30 nm BFO 颗粒吸附率之和还分别高出 10.3%与 7.0%,说明复合体系中 RGO 与 BFO 纳米晶并不是简单功能相加,而是相互之间产生了协同吸附作用。另外, BFO 纳米颗粒的吸附效率随颗粒尺寸的减小而略微增大,这是由于尺度越小,颗粒表面能越高,更有利于吸附。从紫外光降解结果可知, RGO 紫外光降解 MB 能力相比于对比样可以忽略不计,效率低于 3%,总效率低于 8%;而不同尺寸 BFO 颗粒紫外光催化效率总体相近(约 23%),总效率约为 28%。相比而言, RGO-BFO 纳米晶复合材料 10 min 紫外光降解 MB 效率就达到约 60%,40 min 降解 MB 效率就达到约 80%,说明具有优良的紫外光降解性能。另外,加上平衡吸附效率, RGO-BFO 复合材料整体降解效率接近 100%,远高于 RGO 和 BFO 纳米颗粒总体效率。

磁学性能结果表明磁性有利于 RGO-BFO 复合材料从催化环境中分离出来并可重复利用。如图 4(f)所示 RGO-BFO 纳米晶复合材料循环使用 6 次的实验结果,催化效率分别达到首次催化活性的 98.7%、96.7%、95.8%、91.7%、89.5%及 89.1%,依然保持较高的催化活性,说明 RGO-BFO 纳米晶复合体系是一种性能优良且循环使用效率高的光催化剂。

2.4 紫外光催化机制分析

RGO-BFO 纳米晶复合材料具有较高紫外光催化性能是由于石墨烯具有芳香结构,染料分子能通过 π - π 键相互作用吸附到 RGO 表面;同时 RGO 表面还原产生的缺陷可形成活性位点,从而在其周围吸附更多的染料分子形成更高的催化平衡浓度,因而相互协同作用增强了复合材料光催化效率。利用紫外光生电流的测试结果对比分析了 BFO 和复合体系紫外光光电化学特性,结果如图 5(a)所示。从图中可以看出,在紫外光照射下 RGO-BFO 复合材料的光电流急速增大,随后达到一个稳定值;当停止照射时,光电流又迅速下降,整个过程可以重复。同时, RGO-BFO 复合材料的光电流强度是 BFO 的 6 倍,而光电流强度与电子-空穴对的数量及存活时间直接相关^[28],紫外光生电流越强说明电子-空穴数量越多、可存活时间越长,表明 RGO-BFO 复合体系在紫外光照射下产生的电子-空穴对数量和存活时间远超过 BFO 材料,而电子-空穴对又正相关于催化降解性能。这是由于石墨烯具有类似大 π 键

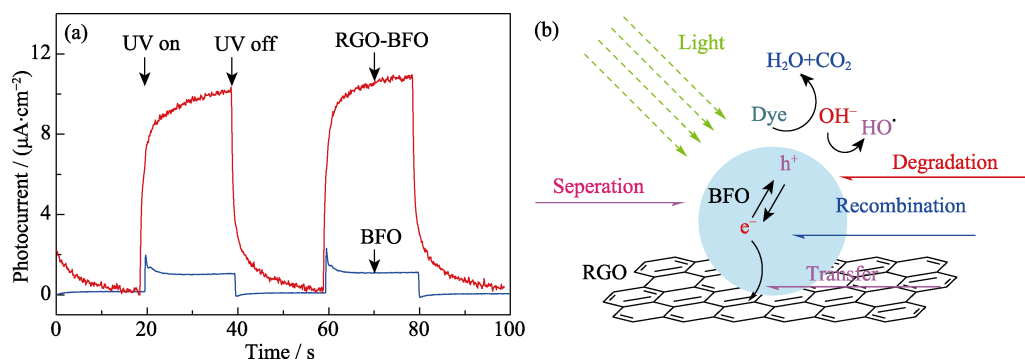


图 5 RGO-BFO 纳米晶复合材料光电响应机制

Fig. 5 Photoelectric response mechanism of RGO-BFO nanocrystal nanocomposite

(a) Photogenerated currents of the controlled sample; (b) Degradation mechanism of the nanocrystal composite

的芳香结构, 可使 BFO 表面产生的光激发电子转移到石墨烯上, 从而延长电子-空穴对的存活时间, 增大光电流强度; 同时 RGO 的紫外吸收能力和 BFO 的高负载率也会在某种程度上提高光电流的强度。因此, 以上分析可归纳为(如图 5(b)): 当紫外光照射到复合材料时, 体系中的 BFO 产生大量电子-空穴对, 一方面电子(e^-)通过 RGO 衬底材料转移(Transferring)并与之苯环结构发生吸电子共轭现象, 而被分离的空穴(h^+)则与 H_2O_2 电离 OH^- 共同作用下, 将染料分子(Dye)降解生成二氧化碳(CO_2)与水(H_2O), 从而实现对染料分子的降解(Degradation)。在此过程中, 生成 OH^- 维持整个体系的电荷平衡, 且在紫外光停止照射后能与电子(e^-)重新复合(Recombination), 使电子-空穴对再次达到平衡, 以便循环使用。另外, 由于对电子(e^-)的转移, 引入石墨烯可以降低电子-空穴对复合率, 使其存活时间更长, 这也有利于提升光催化效率^[29-30]。

3 结论

本研究以 $Bi(NO_3)_3$ 、 $Fe(NO_3)_3$ 和 GO 为前驱体, 在碱性条件下以 Vc 为还原剂, 通过一步水热法合成出 RGO-BFO 纳米晶($<10\text{ nm}$)复合材料。反应过程中, RGO 二维片层之间的限域作用使得 BFO 仅能生长成纳米晶结构, 同时负载 BFO 纳米晶又能阻止 RGO 在高温高压下重新团聚或石墨化。由于 BFO 纳米晶与 RGO 衬底之间相互协同作用, RGO-BFO 纳米晶复合体系不仅原有 BFO 本征可见光吸收特性得到提升, 而且其紫外光吸收特性得到较大增强。复合材料体系展现出远优于 BFO 纳米($>10\text{ nm}$)颗粒材料的光催化降解性能, 40 min 对亚甲基蓝吸附-催化效率接近 100%, 这主要得益于复合体系在紫外光下能产生更多的光生电子-空穴对, 且电子-

空穴对复合率下降、存活时间更长。另外, 复合材料体系的磁性使其能从溶剂中回收并重复使用, 且具有良好的循环利用效率。

参考文献:

- [1] 卢鹏, 胡雪利, 赖昕, 等. 铁酸铋的制备及其在光催化领域的研究进展. 应用化工, 2018, **6(47)**: 1270-1273.
- [2] ILIEV M N, LITVINCHUK A P, LEE H G, *et al.* Raman spectroscopy of $SrRuO_3$ near the paramagnetic-to-ferromagnetic phase transition. *Physical Review B*, 1999, **59(1)**: 364-369.
- [3] ALI S, HUMAYUN M, PI W, *et al.* Fabrication of $BiFeO_3$ -g- C_3N_4 - WO_3 Z-scheme heterojunction as highly efficient visible-light photocatalyst for water reduction and 2,4-dichlorophenol degradation: insight mechanism *Journal of Hazardous Materials*, 2020, **397**: 122708.
- [4] LIU J, NIU M, WANG L, *et al.* Effect of tuning A/B substitutions on multiferroic characteristics of $BiFeO_3$ -based ternary system ceramics. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2020, **510**: 166928.
- [5] ZHAO R, MA N, SONG K, *et al.* Boosting photocurrent via heating $BiFeO_3$ materials for enhanced self-powered UV photodetectors. *Advanced Functional Materials*, 2020, **30**: 1906232.
- [6] HAUMONT R, KREISEL J, BOUVIER P, *et al.* Phonon anomalies and the ferroelectric phase transition in multiferroic $BiFeO_3$. *Physical Review B*, 2006, **73(13)**: 132101.
- [7] ZOU C, LIU S, SHEN Z, *et al.* Efficient removal of ammonia with a novel graphene-supported $BiFeO_3$ as a reusable photocatalyst under visible light. *Chinese Journal Catalysis*, 2017, **38(1)**: 20-28.
- [8] SI Y, XIA Y, SHANG S, *et al.* Enhanced visible light driven photocatalytic behavior of $BiFeO_3$ /reduced graphene oxide composites. *Nanomaterials*, 2018, **8**: 526.
- [9] GHOSH S, DASGUPTA S, SEN A, *et al.* Low-temperature synthesis of nanosized bismuth ferrite by soft chemical route. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, **88(5)**: 1349-1952.
- [10] KHOMCHENKO V A, SHVARTSMAN V V, BORISOV P, *et al.* Effect of Gd substitution on the crystal structure and multiferroic properties of $BiFeO_3$. *Acta Materialia*, 2009, **57(17)**: 5137-5145.
- [11] KIANI M, RIZWAN S, IRFAN S. Facile synthesis of a $BiFeO_3$ /nitrogen-doped graphene nanocomposite system with enhanced photocatalytic activity. *Journal of Physics and Chemistry Solids*, 2018, **121**: 8-16.
- [12] LIN X, SAMIA A C S. Synthesis, assembly and physical properties of magnetic nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic*

- Materials*, 2006, **305(1)**: 100–109.
- [13] ZHOU Q, LIN Y, ZHANG K, *et al.* Reduced graphene oxide/BiFeO₃ nanohybrids-based signal-on photoelectrochemical sensing system for prostate-specific antigen detection coupling with magnetic microfluidic device. *Biosensors and Bioelectronics*, 2018, **101**: 146–152.
- [14] LATTUADA M, HATTON T A. Preparation and controlled self-assembly of Janus magnetic nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, **129(42)**: 12878–12889.
- [15] CHENZ, WANG Y, ZHENG D, *et al.* Polarization tunable and enhanced photovoltaic properties in tetragonal-like BiFeO₃ epitaxial films with graphene top electrode. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, **811**: 152013.
- [16] 胡玉林, 李永进, 谢燕春, 等. 掺 Ni 铁酸铋纳米粉的制备及光催化性能. *材料导报(B)*, 2020, **34(9)**: 18009–18013.
- [17] SEUNG W L, CHUL S K. Growth of multiferroics BiFeO₃ thin films by Sol-Gel method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2006, **304(12)**: 772–774.
- [18] IRFAN S, LIANG G, LI F, *et al.* Effect of graphene oxide nano-sheets on structural, morphological and photocatalytic activity of BiFeO₃-based nanostructures. *Nanomaterials*, 2019, **9(9)**: 1337.
- [19] PARK T J, MAO Y B, STANISLAUS S. Synthesis and characterization of multiferroic BiFeO₃ nanotubes. *Chemical Communications*, 2004, **12(23)**: 2708–2709.
- [20] SHEN J, HU Y, QIN C, *et al.* Layer-by-layer self-assembly of multiwalled carbon nanotube polyelectrolytes prepared by *in situ* radical polymerization. *Langmuir*, 2008, **24(8)**: 3993–3997.
- [21] KIANIM, KIANI A B, KHAN S A, *et al.* Facile synthesis of Gd and Sn co-doped BiFeO₃ supported on nitrogen doped graphene for enhanced photocatalytic activity. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2019, **130**: 222–229.
- [22] CARUSO F, LICHTENFELD H, DONATH E, *et al.* Investigation of electrostatic interactions in polyelectrolyte multilayer films: binding of anionic fluorescent probes to layers assembled onto colloids. *Macromolecules*, 1999, **32(7)**: 2317–2328.
- [23] LIU T, XU Y B, FENG S S, *et al.* A facile route to the synthesis of BiFeO₃ at low temperature. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, **94(9)**: 3060–3063.
- [24] ZHANG S X, WANG L, GAO Z S. Ferromagnetism in sub-micron scale BiFeO₃. *Materials Letters*, 2011, **65(21/22)**: 3309–3312.
- [25] REN Y, NAN F, YOU L, *et al.* Enhanced photoelectrochemical performance in reduced graphene oxide/BiFeO₃ heterostructures. *Small*, 2017, **13(16)**: 1603457.
- [26] MKHOYAN K A, CONTRYMAN A W, SILCOX J, *et al.* Atomic and electronic structure of graphene-oxide. *Nano Letters*, 2009, **9(3)**: 1058–1063.
- [27] MOITRA D, GHOSH B K, CHANDEL M, *et al.* Synthesis of a BiFeO₃ nanowire-reduced graphene oxide based magnetically separable nanocatalyst and its versatile catalytic activity towards multiple organic reactions. *RSC Advances*, 2016, **6**: 97941.
- [28] EDA G, CHHOWALLA M. Graphene-based composite thin films for electronics. *Nano Letters*, 2009, **9(2)**: 814–818.
- [29] BLAKE P, BRIMICOMBE P D, NAIR R R, *et al.* Graphene-based liquid crystal device. *Nano Letters*, 2008, **8(6)**: 1704–1708.
- [30] LI Z, SHEN Y, GUAN Y, *et al.* Bandgap engineering and enhanced interface coupling of graphene-BiFeO₃ nanocomposites as efficient photocatalysts under visible light. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2**: 1967–1973.