微结构优化与GO耦合大幅提高 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 可见光催化性能

董帆^{①*}, 李秋燕^①, 何咏基^②, 吴忠标^{③*}

① 重庆工商大学催化与功能有机分子重庆市重点实验室, 环境与生物工程学院, 重庆 400067;

② 香港教育学院科学与环境研究学系, 香港;

③ 浙江大学环境工程系, 环境污染修复与生态健康教育部重点实验室, 杭州 310027

* 联系人, E-mail: dfctbu@126.com; zbwu@zju.edu.cn

2015-01-29 收稿, 2015-02-13 接受, 2015-05-28 网络版发表

国家自然科学基金(51478070, 51108487)和重庆工商大学研究生创新项目(yjscxx2014-052-28)资助

摘要 以柠檬酸铋、无水碳酸钠和氧化石墨烯(GO)为原料, 采用一步水热法合成 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 与GO复合的新型三维(3D)分级结构光催化剂(BOC-GO). 通过X射线衍射、扫描电子显微镜、透射电子显微镜、傅里叶红外光谱、拉曼光谱、X射线光电子能谱、表面积测定、紫外可见漫反射光谱和荧光光谱对样品进行表征分析. 结果表明, $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 微球分散在GO薄膜上, 形成了新颖的3D分级结构. 这种特殊的新结构作为光催化剂, 在可见光照射下对ppb级NO(1 ppb=1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)表现出了大幅增强的可见光催化活性和良好的光化学稳定性, 远高于 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 以及其他可见光催化剂. BOC-GO优异的活性可归因于3D分级结构与GO的耦合. 一方面 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 微球特殊的3D分层结构, 既能诱导入射光产生多次的散射和反射效应, 增加对可见光的捕获利用, 也能促进光催化过程中反应物和中间产物的快速转移和运输, 为催化剂提供更多的活性位点; 另一方面归因于GO自身优越的电子迁移能力, 能够将 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 的导带电子迅速转移和运输, 从而促进 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 上电子-空穴对的有效分离. 将光催化剂自身微结构优化与GO耦合是一种大幅提高可见光催化性能的新方法.

关键词

水热法
 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$
石墨烯
3D 分级结构
可见光催化
电子-空穴分离

石墨烯自从2004年被发现以来, 就被认定为材料界最薄和最有前途的新型碳材料^[1-3]. 石墨烯是一种单原子厚度的碳膜, 表现出了多种独特的性能: 如优越的电子迁移能力、高透明度、大比表面积、极好的柔韧性以及高热/化学稳定性^[4,5]. 因此, 这种石墨烯新型碳材料成为了各个相关领域的研究热点^[6,7]. 氧化石墨烯(GO)是石墨烯的功能化衍生物, 与石墨烯的结构类似. 不同的是, GO表面具有多种含氧官能团如羟基、羧基、羰基等, 这些含氧官能团具有较强的反应活性, 使得GO成为了一个非常好的催化剂复合基底.

光催化技术在环境净化和能源转换中展现

出良好的应用前景^[8-11]. 最近, 大量基于GO或者还原GO(RGO)的光催化复合材料被成功合成, 如 TiO_2/GO ^[12], $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{GO}$ ^[13-15], ZnO/GO ^[16], Ag/GO ^[17], $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{RGO}$ ^[18]等. 与本底样品相比, 所有GO复合材料均表现出增强的光催化活性.

$(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 作为近期被发现的新型多功能材料受到广泛的关注. 然而, 最初合成的纳米颗粒和纳米片结构 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 光催化活性比较低, 且 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 禁带宽度较大(3.1~3.3 eV), 不能有效利用太阳中丰富的可见光. 随后, 学者采用各种方法来改善其形貌, 从而提高其光催化活性. Chen等人^[19,20]采用回流法、溶剂热法和水热法制备了 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 纳米管、纳米棒和

引用格式: 董帆, 李秋燕, 何咏基, 等. 微结构优化与GO耦合大幅提高 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 可见光催化性能. 科学通报, 2015, 60: 1915-1923

Dong F, Li Q Y, He W K, et al. The mechanism of enhanced visible light photocatalysis with micro-structurally optimized and graphene oxide coupled $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ (in Chinese). Chin Sci Bull, 2015, 60: 1915-1923, doi: 10.1360/N972015-00107

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/N972015-00107>

纳米立方等结构,并发现其具有良好的抗菌性能. Zheng等人^[21]通过水热法合成了 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 纳米花和纳米海绵,并发现其在模拟太阳光照射下对罗丹明B具有较好的光催化降解性能. Huang课题组^[22,23]通过无模板法制备了具有光催化活性的 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 纳米花和纳米片结构. Cao等人^[24]采用模板法制备了具有可见光催化性能的柿子状 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$. Dong等人^[25-27]通过一步无模板法制备了 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 三维(3D)分级中空微球,光催化活性远远超过 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 纳米片. 一方面,3D分层结构能够通过光的表面散射和反射效应(surface scattering and reflecting, SSR效应)使 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 利用可见光;另一方面,3D分层结构有利于光催化过程中反应物和中间产物的快速转移和运输,为催化剂提供更多的活性位点. 通过复合导电性能优越的材料也能提高 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 的光催化性能^[28-30]. 然而,仅仅通过改善形貌结构来提高 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 的光催化活性有限. 如能将催化剂材料微结构优化与GO结合起来,预期可以大幅提高本底光催化剂的性能. 因此,我们将性能优异的GO引入到三维 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 分级微球体系中,通过利用GO优异的电子迁移能力进一步提高 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 微球的可见光催化活性.

本文以柠檬酸铋、无水碳酸钠和GO为原料,通过一步水热法制备了GO与 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 分级微球相结合的新型3D结构(BOC-GO). 结果表明,与GO复合以后, $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 微球的可见光催化活性大幅增强,高于N掺杂 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, Ag沉积 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, C_3N_4 和BiOBr等典型可见光催化剂. 本研究将光催化材料微结构优化与GO复合融为一体,制得了高性能的BOC-GO,为GO基半导体功能材料的设计合成提供了新的思路.

1 实验

(i) 催化剂制备. 化学试剂均为分析纯. 典型制备过程如下:称取0.01 g GO于放有磁力搅拌子的100 mL聚四氟乙烯反应釜中,加入75 mL去离子水,超声处理30 min;待GO完全分散后,加入0.46 g无水碳酸钠,搅拌10 min;最后加入1.6 g柠檬酸铋,搅拌30 min. 将得到的前驱体悬浮液在160℃条件下水热处理24 h,反应完成后自然冷却. 将得到的固体样品用水和乙醇各清洗离心2次,在60℃下烘干,得到最终产物,标记为BOC-GO. GO在产物中的质量分数为

1%. 在相同条件下,不加入GO制备得到碳酸氧铋微球(BOC). 用文献[31,32]报道的 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 纳米片(BOC纳米片)、N掺杂 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ (N-BOC)以及Ag修饰 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ (Ag/BOC)作为对照样品.

(ii) 催化剂的表征. 采用X射线衍射仪(XRD, Model D/max RA, Rigaku Co., 日本)分析样品的晶体结构;扫描电子显微镜(SEM, JEOL model JSM-6490, 日本)和透射电子显微镜(TEM, JEM-2010, 日本)表征样品的形貌结构;X射线光电子能谱(XPS, Thermo ESCALAB 250, 美国)分析样品的化学组成;傅里叶红外光谱仪(FT-IR, IRprestige-21, Shimadzu, 日本)和拉曼光谱仪(RAMANLOG6, 美国)测定样品的化学组成; N_2 吸附-解析仪(ASAP 2020, 美国)测定样品的比表面积(BET)和孔结构;紫外-可见漫反射(UV-vis DRS, UV2550PC, Shimadzu)和荧光光谱(PL, F-7000, Hitachi, 日本)分析样品的光学性质.

(iii) 催化剂的活性评估. 在室温下,通过监测连续流反应器中 ppb级NO(1 ppb=1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)的浓度来对光催化活性进行评价. 将0.2 g样品超声分散在直径为12 cm的玻璃圆盘中,于70℃下烘干,自然冷却后放入容积为4.5 L(30 cm×15 cm×10 cm)的矩形反应器中心,反应器上面覆盖了1层石英玻璃,1个150 W的商业卤钨灯垂直安置在反应器上方20 cm处. 对于可见光催化活性测试,采用滤光片去除光束中小于420 nm的紫外光. 采用标准空气和原始浓度为100 ppm(1 ppm= 1 mg/m^3)的NO标准气体来配置低浓度的NO. 调节空气流速为2.4 L/min, NO气体流速为15 mL/min,通过三通阀将空气流和NO气流混合,得到初始浓度为600 ppb(1 ppb=1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)的NO. 将稀释后的NO通入反应器中,待NO浓度稳定后开灯. NO_x 分析仪(Thermo Scientific, 42i-TL, 美国)每隔1 min进行采样检测并记录NO, NO_2 以及 NO_x (NO和 NO_2)的浓度. NO的去除率(η)可用下式计算:

$$\eta(\%) = (1 - C/C_0) \times 100\%,$$

式中, C 代表开灯后反应器出口处的NO浓度, C_0 代表开灯前达到吸附解吸平衡时的NO浓度.

2 结果与讨论

2.1 晶体结构分析

图1为BOC和BOC-GO样品的XRD图谱. 从图中可以看出,BOC和BOC-GO均具有较强的衍射峰,表

图1 BOC与BOC-GO的XRD图谱

Figure 1 XRD patterns of BOC and BOC-GO

明样品的结晶度较好. BOC的所有衍射峰与PDF标准卡片(JCPDS No. 41-1488)对比, 均可标定为 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 晶体的衍射峰^[33]. 值得注意的是, BOC的(110)晶面衍射峰强度强于(013)晶面, 表明BOC有沿(110)晶面的择优生长. 当与GO复合以后, BOC的晶体结构没有发生任何变化, 表明GO的加入不会对BOC的晶体结构产生影响. 然而在BOC-GO的XRD图谱里面并没有发现GO的特征峰, 因为GO的含量太低, 特征峰被BOC强的衍射峰覆盖.

2.2 形貌结构分析

图2(a)为BOC的SEM图, 可以看到BOC为纳米片自组装而成的3D分级花状微球, 微球的平均尺寸为1.0~2.0 μm ; 图2(b)为GO的SEM图, GO是由许多褶皱薄膜构成; BOC-GO由碳酸氧铋3D分级花状微球和GO褶皱薄膜构成(图2(c)); 图2(d)表明BOC微球分散在薄膜状的GO上, 形成一种新型3D分级结构.

采用TEM对样品的形貌结构进行进一步的分析, 如图3(a)所示, BOC微球分散在GO薄膜上, BOC和GO之间连接紧密, 有利于电荷在2个组分之间传输. 在原位水热反应过程中, BOC微球在GO表面生成, 并通过物理吸附和静电作用等物理化学作用力进行相互作用, 从而促进光催化过程中光生电子从BOC向GO的转移. 图3(b)为BOC微球边缘一个单独纳米片的高分辨率TEM(HRTEM)图, 晶格间距为0.271 nm, 与BOC的(110)晶面间距相匹配, 再次说明BOC沿(110)晶面择优生长. 结合XRD结果可知, (013)晶面对应于 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 纳米花的叶沿部分.

图2 SEM图. (a) BOC; (b) GO; (c), (d) BOC-GO

Figure 2 SEM images of BOC (a), GO (b) and BOC-GO (c), (d)

图3 BOC-GO的TEM图(a)以及HRTEM图(b)

Figure 3 TEM (a) and HRTEM (b) images of BOC-GO

2.3 化学形态分析

BOC与BOC-GO的FT-IR光谱如图4(a)所示, 1560和3433 cm^{-1} 位置的峰为表面羟基和吸附水分子的特征峰. 游离的碳酸根离子有4种振动模式: 对称伸缩振动模式(ν_1)、反对称伸缩振动模式(ν_3)、面外弯曲模式(ν_2)和面内弯曲模式(ν_4). 其中, 1067 cm^{-1} 为模式 ν_1 引起的特征吸收峰; 846 cm^{-1} 为模式 ν_2 引起的特征吸收峰; 1468和1390 cm^{-1} 为模式 ν_3 引起的特征吸收峰; 670 cm^{-1} 为模式 ν_4 引起的特征吸收峰. 552 cm^{-1} 位置的峰归属于Bi-O基团的伸缩振动^[25].

拉曼光谱是表征GO最有力的一种手段. 图4(b)为BOC和BOC-GO的拉曼光谱, 1070和166 cm^{-1} 位置的峰归属于BOC中碳酸根离子的振动, 376 cm^{-1} 位置的峰为Bi-O基团的振动. 值得注意的是, 在BOC-GO样品中出现了2个新的峰, 分别位于1368和1606 cm^{-1} 处, 归属于GO的D带和G带. 拉曼光谱证实了BOC-GO样品中GO的存在.

图5为BOC-GO样品的XPS图谱. 图5(a)中Bi 4f的

图4 BOC与BOC-GO的FT-IR(a)和拉曼光谱(b)

Figure 4 FT-IR (a) and Raman spectra (b) of BOC and BOC-GO

图5 BOC-GO的XPS图谱. (a) Bi 4f; (b) C 1s; (c) O 1s

Figure 5 XPS spectra of BOC-GO. (a) Bi 4f, (b) C 1s; (c) O 1s

2个峰可归属于 Bi^{3+} ; 图5(b)中的C 1s和5(c)中的O 1s图谱表明样品中含有GO官能团. 与纯BOC的XPS图谱对照^[33], 并未发现Bi 4f或O 1s峰位置的变化. 由于GO含量很少(仅为1%), 通过XPS检测不到BOC与GO的相互作用.

2.4 BET比表面积和孔结构分析

图6为BOC和BOC-GO的 N_2 吸附-解析等温线和相应的孔径分布曲线. 根据Brunauer-Deming-Deming-Teller(BDDT)的分类, 多数物理吸附等温线可以分为6类. 由图6(a)可知, BOC与BOC-GO均具有第IV类等温线, 表明样品中介孔的存在. 等温线上滞后回环的形状归为H3型, 表明裂缝孔的存在, 该类孔是由纳米片的堆叠形成的, 这与纳米片自组装的BOC 3D分级微球的结构相一致(图2(a)). 孔径分布曲线(图6(b))揭示了样品的孔尺寸主要集中在14~20 nm, 进一步证实了介孔的存在. BOC的这种具有介孔3D层状结构不仅有利于光能的捕获, 也有利于光

催化过程中反应物和中间产物的快速转移和运输, 从而为催化剂提供更多的活性位点. BOC微球的比表面积和孔容分别是 $45.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.128 \text{ cm}^3/\text{g}$, 复合GO后的比表面积和孔容分别是 $45.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.149 \text{ cm}^3/\text{g}$, 对比发现GO的加入对BOC的比表面积和孔容并没有产生明显影响.

2.5 光学性质分析

光催化剂的光催化活性与自身的光学性质有密切关系. 对BOC, BOC纳米片以及BOC-GO的紫外-可见漫反射光谱和荧光光谱进行了分析, 如图7(a)所示, 可知BOC微球在紫外和可见光区均表现出了比BOC纳米片更强的吸收, 主要归因于BOC微球的3D分层结构能够诱使入射光产生多次SSR效应, 从而增加光子的有效光程和被吸收的可能性^[33]. 与BOC相比, BOC-GO在可见光区表现出了明显增强的吸收, 这与样品颜色的变化相一致. 当加入GO后, 样品颜色从原来的米白色变为灰色, 对可见光有了显著地

图6 BOC与BOC-GO的 N_2 吸附-解吸等温线(a)和孔径分布曲线(b)

Figure 6 N_2 adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution curves (b) of BOC and BOC-GO

图7 BOC纳米片、BOC微球以及BOC-GO的紫外-可见漫反射光谱(a)和荧光光谱图(b)

Figure 7 UV-vis DRS (a) and PL spectra (b) of BOC nanosheets, BOC microspheres, and BOC-GO

吸收,增加了BOC-GO对太阳光利用的可能性. GO的颜色比BOC-GO更深,所以在可见光区的吸收更强. 分级结构的构造和GO的复合使 $(BiO)_2CO_3$ 在可见光区的吸收强度大幅增加,有利于其可见光催化性能的提高.

图7(b)为BOC和BOC-GO的荧光光谱图. 由图可见,两者的荧光光谱均在365 nm处出现了1个很强的发射峰. 不同之处在于BOC-GO的峰强远远小于BOC,说明与GO复合以后,BOC的电子-空穴复合率大大降低. 主要原因是GO薄膜与BOC微球之间通过物理吸附和静电作用等进行相互作用. 在可见光激发下,通过GO自身优越的电子转移能力,将 $(BiO)_2CO_3$ 的导带电子迅速转移并转化,从而促进BOC上电子-空穴对的有效分离. 该结果预示着BOC-GO具有优异的可见光催化活性.

2.6 可见光催化性能评估

将BOC-GO应用于光催化去除空气中低浓度NO,

以展示其去除空气污染物的性能. 图8(a)为BOC和BOC-GO样品在可见光照射下NO浓度随时间的变化,以BOC纳米片、Ag/BOC和N-BOC作为对样品. 由图可知,在光照30 min后,GO自身没有可见光催化活性. BOC纳米片也几乎没有可见光催化活性,对NO的去除率仅有3%. 与BOC纳米片相比,BOC微球的可见光活性大大提高,对NO的去除率达到了22%. 通过UV-vis DRS分析可知,这是由于BOC微球独特的3D分层结构能够诱导入射光产生多次的SSR效应,从而增加光子的有效光程和被吸收的能力. $BiOCl$ 分层纳米结构也有类似的现象^[34]. 从BET分析可知,BOC微球这种具有介孔的3D层状结构不仅有利于光能的捕获,也有利于光催化过程中反应物和中间产物的快速转移和运输,从而为催化剂提供更多的活性位点. 正如所预期的,BOC-GO表现出了极高的可见光催化活性,对NO的去除率高达57%,高于同等测试条件下的N-BOC(41%)和Ag/BOC(51%).

光催化材料的实际应用要求其具有良好的稳定

图8 BOC光催化剂去除空气中NO的可见光催化活性(a)和BOC-GO循环光催化测试(b)

Figure 8 Visible light photocatalytic activity of various BOC samples for the removal of NO in air (a) and recycled photocatalytic test (b)

性. 对性能优异的BOC-GO进行了循环光催化性能测试, 以考察其在光照下的稳定性, 结果见图8(b). 样品在前1次光催化性能测试结束后, 未经任何处理直接进行下1次测试. 图8(b)表明, BOC-GO样品在经过连续5次循环测试后, 仍然保持了良好的可见光催化性能, 未见明显失活. 该结果表明, BOC-GO在可见光催化去除NO中, 不仅具有增强的光催化活性, 还具有良好的稳定性, 表现出巨大的实际应用潜力.

图9对BOC-GO的合成过程进行了阐释, BOC微球形成的同时与GO薄膜结合, 生成分散在GO薄膜上的BOC. 从PL分析可知, GO薄膜与BOC微球之间存在物理吸附和静电作用等物理化学作用, 而GO本

身具有卓越电子传输能力, 可将BOC的导带电子迅速转移和运输, 从而促进BOC上电子-空穴对的有效分离, 使BOC的光催化活性大大提高. 被转移的电子与 O_2 结合生成 H_2O_2 , H_2O_2 进一步与电子结合生成 $\cdot OH$. 价带空穴将空气中的 H_2O/OH^- 氧化为 $\cdot OH$, 最终 $\cdot OH$ 将NO氧化成 HNO_2/HNO_3 ^[35,36]. 综上所述, 具有新型3D结构的BOC-GO可见光催化活性大幅提高是BOC微球分层结构与GO优越电子迁移能力协同作用的结果. 本研究表明, 通过将光催化材料结构优化与GO杂化联合起来, 可以开发出具有极优异活性和稳定性的可见光催化材料, 为今后的相关研究提供了新的思路.

图9 BOC-GO的合成过程以及光催化机理示意图

Figure 9 Illustration of the synthesis procedure and the photocatalysis mechanism of BOC-GO

3 结论

本文以柠檬酸铋、无水碳酸钠和GO为主要原料,采用一步原位水热法制备了具有新型3D结构的BOC-GO。BOC-GO表现出了大幅增强的可见光催化活性和良好的稳定性,其原因如下:(1)BOC微球具有特殊的3D分层结构,一方面能够诱使入射光产生多次SSR效应,增加光能的捕获和利用;另一方面也

能促进光催化过程中反应物和中间产物的快速转移和运输,为催化剂提供更多的活性位点;(2)GO具有优越的电子迁移能力,能够将BOC的导带电子迅速转移和运输,从而促进BOC上电子-空穴对的高效分离。BOC-GO是一种具有高活性和稳定性的可见光催化材料,将其应用于净化环境具有极大的潜力。同时,本文的光催化材料设计理念为其他氧化石墨烯基半导体光催化剂的设计和合成提供了新的方法。

参考文献

- Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene. *Nat Mater*, 2007, 6: 183–191
- Campos-Delgado J, Romo-Herrera J M, Jia X T, et al. Bulk production of a new form of sp^2 carbon: Crystalline graphene nanoribbons. *Nano Lett*, 2008, 8: 2773–2778
- Geim A K. Graphene: Status and prospects. *Science*, 2009, 324: 1530–1534
- Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, 306: 666–669
- Stankovich S, Dikin D A, Dommett G H B, et al. Graphene-based composite materials. *Nature*, 2006, 442: 282–286
- Fu Q, Bao X H. Progress in graphene chemistry (in Chinese). *Chin Sci Bull (Chin Ver)*, 2009, 18: 2657–2666 [傅强, 包信和. 石墨烯的化学研究进展. *科学通报*, 2009, 18: 2657–2666]
- Brumfiel G. Graphene gets ready for the big time. *Nature*, 2009, 458: 390–391
- Zhou C, Zhao Y F, Shang L, et al. Facile preparation of black Nb^{4+} self-doped $K_4Nb_6O_{17}$ microspheres with high solar absorption and enhanced photocatalytic activity. *Chem Commun*, 2014, 50: 9554–9556
- Bian T, Shang L, Yu H J, et al. Spontaneous organization of inorganic nanoparticles into nanovesicles triggered by UV light. *Adv Mater*, 2014, 26: 5613–5618
- Yu H J, Zhao Y F, Zhou C, et al. Carbon quantum dots/ TiO_2 composites for efficient photocatalytic hydrogen evolution. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 3344–3351
- Zhou C, Zhao Y F, Bian T, et al. Bubble template synthesis of $Sn_2Nb_2O_7$ hollow spheres for enhanced visible-light-driven photocatalytic hydrogen production. *Chem Commun*, 2013, 49: 9872–9874
- Zhang Q, He Y Q, Chen X G, et al. Structure and photocatalytic properties of TiO_2 -graphene oxide intercalated composite (in Chinese). *Chin Sci Bull (Chin Ver)*, 2010, 7: 620–628 [张琼, 贺蕴秋, 陈小刚, 等. 氧化钛/氧化石墨烯复合结构及其光催化性能. *科学通报*, 2010, 7: 620–628]
- Shi P H, Su R J, Wan F Z, et al. Co_3O_4 nanocrystals on graphene oxide as a synergistic catalyst for degradation of Orange II in water by advanced oxidation technology based on sulfate radicals. *Appl Catal B*, 2012, 123–124: 265–272
- Sun H Q, Liu S Z, Zhou G L, et al. Reduced graphene oxide for catalytic oxidation of aqueous organic pollutants. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2012, 4: 5466–5471
- Wang M Y, Huang J R, Wang M, et al. Co_3O_4 nanorods decorated reduced graphene oxide composite for oxygen reduction reaction in alkaline electrolyte. *Electrochem Commun*, 2013, 34: 299–303
- Marlinda A R, Huang N M, Muhamad M R, et al. Highly efficient preparation of ZnO nanorods decorated reduced graphene oxide nanocomposites. *Mater Lett*, 2012, 80: 9–12
- Martínez-Orozco R D, Rosu H C, Lee S W, et al. Understanding the adsorptive and photoactivity properties of Ag-graphene oxide nanocomposites. *J Hazard Mater*, 2013, 263: 52–60
- Tian G H, Chen Y J, Zhou J, et al. *In situ* growth of Bi_2MoO_6 on reduced graphene oxide nanosheets for improved visible-light photocatalytic activity. *CrystEngComm*, 2014, 16: 842–849
- Chen R, Cheng G, Man H S, et al. Bismuth subcarbonate nanoparticles fabricated by water-in-oil microemulsion-assisted hydrothermal process exhibit anti-*Helicobacter pylori* properties. *Mater Res Bull*, 2010, 45: 654–658
- Chen R, Man H S, Yang J, et al. Fabrication of bismuth subcarbonate nanotube arrays from bismuth citrate. *Chem Commun*, 2006, (21): 2265–2267

- 21 Zheng Y, Duan F, Chen M Q, et al. Synthetic $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ nanostructures: Novel photocatalyst with controlled special surface exposed. *J Mol Catal A Chem*, 2010, 317: 34–40
- 22 Cheng H F, Huang B B, Yang K S, et al. Facile template-free synthesis of $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ hierarchical microflowers and their associated photocatalytic activity. *ChemPhysChem*, 2010, 11: 2167–2173
- 23 Liu Y Y, Wang Z Y, Huang B B, et al. Preparation, electronic structure, and photocatalytic properties of $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ nanosheet. *Appl Surf Sci*, 2010, 257: 172–175
- 24 Cao X F, Zhang L, Chen X T, et al. Persimmon-like $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ microstructures: Hydrothermal preparation, photocatalytic properties and their conversion into Bi_2S_3 . *CrystEngComm*, 2011, 13: 1939–1945
- 25 Dong F, Ho W K, Lee S C, et al. Template-free fabrication and growth mechanism of uniform $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ hierarchical hollow microspheres with outstanding photocatalytic activities under both UV and visible light irradiation. *J Mater Chem*, 2011, 21: 12428–12436
- 26 Dong F, Lee S C, Wu Z B, et al. Rose-like monodisperse bismuth subcarbonate hierarchical hollow microspheres: One-pot template-free fabrication and excellent visible light photocatalytic activity and photochemical stability for NO removal in indoor air. *J Hazard Mater*, 2011, 195: 346–354
- 27 Dong F, Liu H T, Fu M, et al. Controlled synthesis and excellent visible light photocatalytic performance of *in situ* N-doped $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ hierarchical microspheres self-assembled by nanosheets (in Chinese). *Chin J Environ Eng*, 2013, 7: 2648–2654 [董帆, 刘海涛, 傅敏, 等. 纳米片自组装原位N掺杂 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 分级微球的可控合成及其优异可见光催化性能. 环境工程学报, 2013, 7: 2648–2654]
- 28 Madhusudan P, Yu J G, Wang W G, et al. Facile synthesis of novel hierarchical graphene- $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ composites with enhanced photocatalytic performance under visible light. *Dalton Trans*, 2012, 41: 14345–14353
- 29 Zhang Y L, Li D Y, Zhang Y G, et al. Efficient graphene-wrapped $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ core-shell structures with enhanced quantum efficiency profit from ultrafast electron transfer process. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 8273–8280
- 30 Zhao Z Y, Zhou Y, Wang F, et al. Polyaniline-decorated {001} facets of $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ nanosheets: *In situ* oxygen vacancy formation and enhanced visible light photocatalytic activity. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 730–737
- 31 Dong F, Li Q Y, Zhou Y, et al. *In situ* decoration of plasmonic Ag nanocrystals on the surface of $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ hierarchical microspheres for enhanced visible light photocatalysis. *Dalton Trans*, 2014, 43: 9468–9480
- 32 Dong F, Sun Y J, Ho W K, et al. Controlled synthesis, growth mechanism and highly efficient solar photocatalysis of nitrogen-doped bismuth subcarbonate hierarchical nanosheets architectures. *Dalton Trans*, 2012, 41: 8270–8284
- 33 Xiong T, Dong F, Wu Z B, Enhanced extrinsic absorption promotes the visible light photocatalytic activity of wide band-gap $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ hierarchical structure. *RSC Adv*, 2014, 4: 56307–56312
- 34 Xiong J Y, Jiao Z B, Lv G X, et al. Facile and rapid oxidation fabrication of BiOCl hierarchical nanostructures with enhanced photocatalytic properties. *Chem Eur J*, 2013, 19: 9472–9475
- 35 Dong F, Li Q Y, Sun Y J, et al. Noble metal-like behavior of plasmonic Bi particles as a cocatalyst deposited on $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ microspheres for efficient visible light photocatalysis. *ACS Catal*, 2014, 4: 4341–4350
- 36 Dong F, Wang Z Y, Li Y H, et al. Immobilization of polymeric g- C_3N_4 on structured ceramic foam for efficient visible light photocatalytic air purification with real indoor illumination. *Environ Sci Technol*, 2014, 48: 10345–10353

The mechanism of enhanced visible light photocatalysis with micro-structurally optimized and graphene oxide coupled (BiO)₂CO₃

DONG Fan¹, LI QiuYan¹, HO Wing-Kei² & WU ZhongBiao³

¹ Chongqing Key Laboratory of Catalysis and Functional Organic Molecules, College of Environmental and Biological Engineering, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China;

² Department of Science and Environmental Studies, The Hong Kong Institute of Education, Hong Kong, China;

³ Department of Environmental Engineering, Key Laboratory of Polluted Environment Remediation and Ecological Health of Ministry of Education, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

The novel 3D hierarchical structure of (BiO)₂CO₃ coupled with graphene oxide (GO) were fabricated by a one-pot hydrothermal method using bismuth citrate, sodium carbonate and GO as precursors. The as-prepared samples were systematically characterized by XRD, SEM, TEM, FT-IR, Raman, BET, UV-vis DRS and PL. The results indicated that (BiO)₂CO₃ hierarchical microspheres were dispersed on GO films and novel 3D hierarchical structure was formed. The novel 3D structure exhibited outstanding photocatalytic activity and photochemical stability towards degradation of NO at µg/m³-level under visible light irradiation, much higher than that of (BiO)₂CO₃ and other well-known visible light photocatalysts. The outstanding activity can be ascribed to the special 3D hierarchical architecture of (BiO)₂CO₃ and superior charge carrier mobility of GO. On one hand, the 3D hierarchical architecture can capture more visible light due to the multiple surface scattering and reflecting effects. Also, the hierarchical architecture can function as transport path for reactants and intermediate products and provide more active sites in photocatalysis. On the other hand, the superior charge carrier mobility of GO could facilitate the transfer of excited electrons from conduction band of (BiO)₂CO₃ to GO, effectively preventing the recombination of electron-hole pairs. Combination of micro-structural optimization and GO coupling is a novel approach for efficiently promoting the visible light photocatalysis. This work could provide a new perspective for controlled synthesis of GO-based photocatalytic materials and mechanism understanding and also new materials for high-performance degradation of environmental pollutants and solar energy conversion.

hydrothermal synthesis, (BiO)₂CO₃, graphene, 3D hierarchical structure, visible light photocatalysis, electron-hole separation

doi: 10.1360/N972015-00107