

Bi/TiO₂ 复合纳米纤维制备及可见光催化性能

曹铁平 李跃军 梅泽民* 王 霞 席啸天

(白城师范学院纳米光催化材料研究中心, 白城 137000)

摘要: 以电纺 TiO₂ 纳米纤维为基质, EDTA 为螯合剂和吸附剂, 采用溶剂热法制备 Bi/TiO₂ 复合纳米纤维光催化材料, 利用 X 射线粉末衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、X 射线能量色散谱(EDS)、透射电镜(TEM)、紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)和荧光光谱(PL)等分析测试手段对样品的物相、形貌和光学性能等进行表征, 以罗丹明 B(RhB)为模拟有机污染物, 考察了样品的光催化性能。结果表明: EDTA 在复合纳米纤维的合成过程中起到关键作用, 通过改变 EDTA 的用量可以有效控制纤维表面构筑单质 Bi 纳米球的大小和覆盖密度。所制备的复合纳米纤维具有良好的可见光催化活性和稳定性, 当单质 Bi 的负载量为 65% 时光催化活性最强, 可见光照射 180 min, RhB 的降解率达到 96.40%, 循环使用 5 次降解率仍保持在 91% 以上。

关键词: 静电纺丝; 单质铋; 复合纳米纤维; 可见光催化

中图分类号: O614.3²

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2017)12-2225-08

DOI: 10.11862/CJIC.2017.270

Preparation of Bi/TiO₂ Composite NFs with Visible-Light Photocatalytic Activity

CAO Tie-Ping LI Yue-Jun MEI Ze-Min* WANG Xia XI Xiao-Tian

(Research Centre of Nano Photocatalyst Materials, Baicheng Normal University, Baicheng, Jilin 137000, China)

Abstract: The Bi/TiO₂ composite nanofibers were prepared by locating the Bi nanoparticles through solvothermal process on the electrospun TiO₂ in the presence of EDTA, which acted as chelating and adsorbent agent. The phase, morphology and optical properties were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscope, transmission electron microscope, energy dispersive spectroscopy, UV-Vis diffuse reflection spectrum and photoluminescence. The results indicate that EDTA plays an important role in the preparation of the composite nanofibers, which means the size and the density of Bi nanoparticles locating at the surface of the nanofibers could be well controlled by changing the concentration of EDTA. The catalysts exhibit the highest photocatalytic efficiency when the content of Bi is 65%. The RhB was degraded for 96.40% under visible light irradiation for 180 min, and the degradation efficiency remained over 91% after 5 runs, which suggests that the photocatalysts got well photocatalytic activity and stability.

Keywords: electrospinnig; pure bismuth metal; composite nanofibers; visible-light photocatalysis

自 Fujishima 和 Honda 报道了以 TiO₂ 为光催化剂进行紫外光照分解水, Bard 报道紫外光照射 TiO₂ 可以将 CN⁻氧化为 OCN⁻以来, TiO₂ 成为清洁能源开发和环境污染处理的重要光催化材料^[1-3]。然而 TiO₂ 带隙较宽(锐钛矿 TiO₂ 为 3.2 eV), 只能由波长较短

的紫外光激发, 产生的光生电子与空穴易复合, 导致光量子效率降低, 且难以回收再利用, 限制了其在光催化技术领域的实际应用^[4-6]。为了获得具有宽谱可见光吸收的光催化材料, 提高太阳光利用率, 研究者们一方面通过能带调控缩小半导体带隙, 进

收稿日期: 2017-04-16。收修改稿日期: 2017-07-08。

国家自然科学基金(No.21573003)和吉林省自然科学基金(No.20140101118JC)资助。

*通信联系人。E-mail: bc640628@163.com

而增加可见光吸收;另一方面积极探索未知的可见光催化材料。近年来,在新型单质光催化材料研究方面,中科院金属所取得了突破性进展^[7],他们研究发现, α -硫晶体的带隙为 2.79 eV,可吸收至约 475 nm 的可见光,且具有适合光催化反应的带边位置,在可见光条件下具有光电化学分解水制氢、产生羟基自由基、降解污染物罗丹明 B(RhB)的能力,作为光催化材料展现出高的光化学稳定性^[8]。亚微米 β -硼晶体的光吸收边可延伸至近 800 nm,具有稳定的可见光催化生成羟基自由基的能力,去除厚约 2 nm 的无定型表层可提高光催化性能 2.2 倍^[9]。铋作为新型单质光催化材料也受到了研究者的广泛关注。

Chen 等^[10]通过溶剂热法,合成了中空结构的铋纳米球,在光照下能将六价铬还原为三价铬,达到完全去除六价铬的目的,且在紫外光下对重铬酸钾的降解率是 P25 的 2 倍。Ma 等^[11]在低温下制得的一维纳米结构单质铋,在可见光下对 RhB 表现出良好的光催化降解活性。与其他单质类光催化剂相比,铋介于金属与非金属之间,属于半金属。具有电子有效质量小,费米面高度各向异性,载流子浓度低和平均自由程长等特性^[12-13],是可见光催化研究领域中新的成员之一^[14-15],可以与其他传统半导体光催化材料构建更加简洁的光催化系统,从而简化催化剂的制备工艺、降低催化剂制备成本,提高催化剂的工业化应用进程^[16-18]。

本文采用溶剂热法将单质 Bi 与 TiO_2 两种不同类型的光催化材料进行复合,构筑异质结型 Bi/ TiO_2 复合纳米纤维。充分利用单质 Bi 良好的可见光吸收能力和 TiO_2 优异的光催化特性,制备出光谱相应范围广、光催化活性高、生产工艺简单、可回收再利用的新型复合光催化材料。

1 实验部分

1.1 材料制备

取 1.0 g 聚乙烯吡咯烷酮加入到 10 mL 无水乙醇中,磁力搅拌 4 h,制得高分子溶液。将 1.5 mL 钛酸四丁酯溶于 6 mL 无水乙醇与冰醋酸的等体积比混合溶液中,持续搅拌 30 min,缓慢滴加到上述高分子溶液中,继续强力搅拌 2 h,转移至静电纺丝用注射器中,在 12 kV 的电压下,接收距离 15 cm,电纺 5 h,取出真空干燥 24 h 后,置于马弗炉中以 $0.5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率,升温至 $500\text{ }^\circ\text{C}$,恒温焙烧 4 h,制得 TiO_2 纳米纤维。

准确称取 $1.457\text{ g Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于 60 mL 乙二醇,磁力搅拌 30 min,均分 3 份后,分别加入 0.03、0.06 和 0.09 g 乙二醇四乙酸(EDTA),继续搅拌 60 min,移入 30 mL 高压反应釜,另取 3 份 0.01 g TiO_2 纳米纤维分别置于反应釜内, $180\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 24 h。冷却至室温,分别用乙醇和去离子水洗多次, $60\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 12 h,制得样品按 EDTA 加入量增加顺序分别标记为 BTO1、BTO2、BTO3。

1.2 样品表征

样品的 X 射线衍射(XRD)谱图在 Rigaku D/max 2500V PC 上测得,实验采用 $\text{Cu K}\alpha$ 靶($\lambda=0.154\text{ }056\text{ nm}$),管流 40 mA,管压 40 kV,扫描范围为 $20^\circ\sim 80^\circ$;采用 JEOL-JSM6490 型扫描电子显微镜(SEM)观察样品的尺寸和形貌;采用 JEOL-JSM2010 型高分辨透射电子显微镜(TEM)观察样品的形貌、表面情况和条纹相;荧光光谱(PL)采用 Hi-tachi F-4500 荧光光谱仪上测定,测试时采用激发波长 320 nm,发射波长 340~600 nm,扫描速率为 $240\text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$,狭缝宽度 5.0 nm。

1.3 性能测试

样品的光电测试采用 CHI660B 电化学工作站。配置为标准三电极体系,Pt 丝为对电极,饱和甘汞电极为参比电极。工作电极的制备:将 10 mg 样品加入到 1 mL 蒸馏水中,超声 10 min 后均匀滴在 1 cm^2 的氟掺杂氧化锡(FTO)导电玻璃上,在红外灯下干燥成膜即得工作电极。 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Na}_2\text{SO}_4$ 溶液为电解液。光电流测试光源为 500 W 氙灯,加 400 nm 滤光片。附加偏压为 0.3 V,测试时长 600 s,光照间隔 50 s。

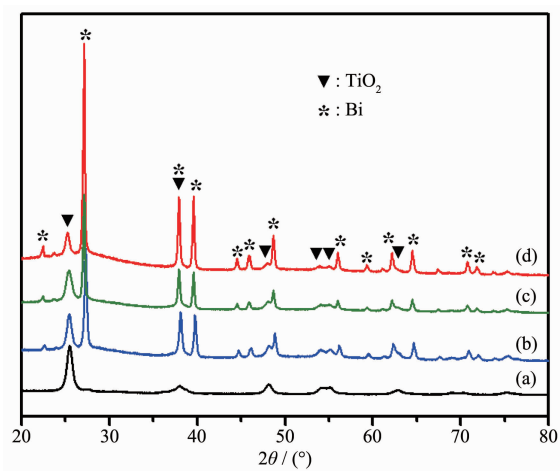
光催化反应装置为自制,其外管是普通玻璃材质,用于盛放反应液,中管和内管是石英玻璃材质,中管外接冷却水以冷却光源发出的热量,光源置于内管中。以 500 W 氙灯(模拟太阳光)为光源,可采用光学滤波片滤除波长小于 400 nm 的紫外光。将 10 mg 样品加入浓度为 $1.0\times 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 RhB 溶液中,避光搅拌 30 min,使样品分散均匀并充分吸附。随后开启光源,连续搅拌,保持温度在 $(20\pm 2)\text{ }^\circ\text{C}$,每间隔一定时间取样,采用 Cary500 紫外-可见-近红外光谱仪检测溶液中 RhB 浓度的变化。

2 结果与讨论

2.1 样品晶型分析

图 1 为样品的 X 射线衍射(XRD)图。图 1a 是电

纺制备样品纤维的衍射图,经与标准卡(PDF No.21-1272)相对比,图上出现的 6 个衍射峰,从左至右分别对应于锐钛矿相 TiO₂ 的(101)、(004)、(200)、(105)、(211)、(204)晶面,且没有其他杂峰出现,确认所制样品纤维为纯锐钛矿相 TiO₂。图 1b~1d 为加入不同量 EDTA 所制样品 BTO1、BTO2、BTO3 的 XRD 图。图上原锐钛矿相 TiO₂ 的 6 个衍射峰得到完好保留,同时在 3 个图上相同位置均出现了多个新衍射峰,经与标准卡片(PDF No.85-1329)相对比,这些衍射峰分别对应于单质 Bi 的 (003)、(012)、(104)、(110)、(015)、(006)、(202)、(024)、(107)、(116)、(122)、(018)、(214) 晶面,属于 Bi 的特征衍射峰。由此表明所制备的 3 个样品均为单质 Bi 与 TiO₂ 构成的复合物。进一步比较还发现,随着 EDTA 加入量的增加,TiO₂ 的衍射



(a) TiO₂; (b) BTO1; (c) BTO2; (d) BTO3

图 1 不同样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of different samples

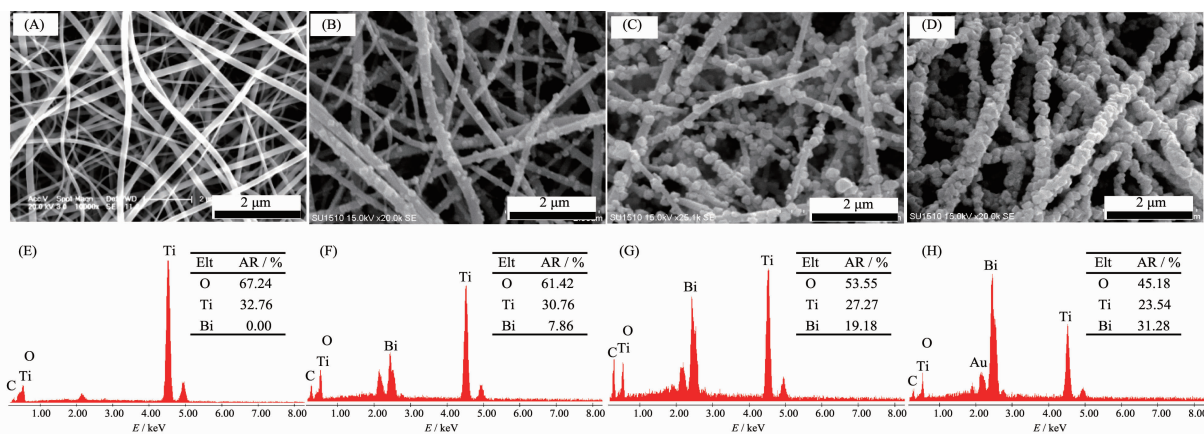
峰逐渐减弱,而单质 Bi 的衍射峰逐渐增强。表明加入 EDTA 有利于 Bi 晶粒的生长,且随其加入量增加,所生成单质 Bi 结晶度升高、晶粒尺寸增大。

2.2 样品形貌分析

图 2 为样品的扫描电子显微镜(SEM)和 X 射线能量色散谱(EDS)图。由图 2(A)可见,纤维的长径比大、粗细较均匀、分散性良好、表面相对光滑,没有其它物种附着。图 2(B)~2(D)是经溶剂热反应后样品的 SEM 图。3 个样品的纤维形貌得到完好保持,但表面不再光滑,有大量纳米球均匀地构筑在纤维表面,随着 EDTA 加入量的增加,样品 BTO1、BTO2、BTO3 纤维表面的纳米球依次增多、变大,且越来越不规则,最后纳米球开始堆积,形成覆盖层,完全包裹了 TiO₂ 纳米纤维。这一结果表明:在反应体系中,EDTA 的加入量对 Bi 纳米球的生成,以及在 TiO₂ 纳米纤维表面的覆盖密度具有重要影响。因此,通过 EDTA 的加入量可以控制 Bi 纳米球的大小,调控 TiO₂ 纳米纤维表面的覆盖密度,实现可控制备 Bi/TiO₂ 复合纳米纤维光催化材料的目的。

图 2(E)~2(H)为样品材料的 EDS 图。图谱中出现的 C 源于基底材料,Au 为增加材料导电性所喷镀的。而在 TiO₂ 基质纤维中只检测到 O 和 Ti 两种元素。其他 3 个样品均检测出 O、Ti、Bi 三种元素,且 O 和 Ti 的物质的量之比均接近 2:1,经计算 BTO1、BTO2、BTO3 三个样品中单质 Bi 的负载量分别为 40%、65%、78%,由此更进一步表明 EDTA 是影响单质 Bi 纳米球的大小和覆盖密度的重要因素。

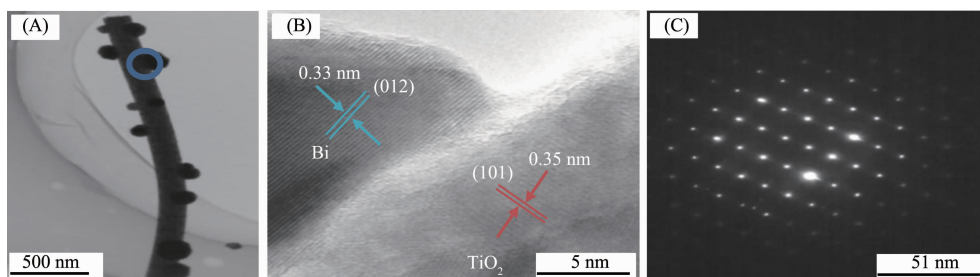
图 3 为样品 BTO2 的透射电镜(TEM)和高倍透射电镜(HRTEM)照片。由图 3(A)可见,TiO₂ 纳米纤维



(A, E) TiO₂; (B, F) BTO1; (C, G) BTO2; (D, H) BTO3; AR: Atomic ratio

图 2 不同样品的 SEM 和 EDS 图

Fig.2 SEM and EDS images of different samples

图 3 Bi/TiO₂(BTO2)的 TEM (A), HRTEM (B)和 SAED 图(C)Fig.3 (A) TEM, (B) HRTEM and (C) SAED images of Bi/TiO₂

表面所构筑的 Bi 纳米球结构完整,分散良好,大小均匀,平均直径为 50 nm。图 4(B)为样品的 HRTEM 照片,Bi 纳米球构筑在 TiO₂ 纳米纤维表面,所形成的异质结界面清晰。分析确认,晶格间距为 0.35 nm 的衍射条纹,对应于锐钛矿相 TiO₂(101)晶面;晶格间距为 0.33 nm 的衍射条纹,对应于 Bi 纳米晶的 (012)晶面。图 4(C)为 Bi 纳米球的选区电子衍射 (SAED)图,该衍射斑点呈规则分布,表明所生成的 Bi 纳米球由单晶构成。

2.3 样品形成机理分析

综合上述物相表征结果及参考相关文献^[19],在该合成体系中,EDTA 具有螯合和选择性吸附双重作用。反应初始 TiO₂ 纳米纤维表面钛原子同氧原子间的配位能力很强,形成有大量的表面羟基 (-OH)^[20-21],而 EDTA 作为小分子模板剂,分子链两端分别含有多个羧基,其中一端的羧基与 TiO₂ 表面羟基发生类似醇和酸之间的酯化反应,使 EDTA 有选择性地吸附在 TiO₂ 纳米纤维上。由于 EDTA 又是一种良好的螯合剂,具有广泛的配位性能,几乎能与所有的金属离子形成螯合物,因此结合在 TiO₂ 上的 EDTA 分子与溶液中自由移动的 Bi³⁺发生螯合反应^[22-23],使 Bi³⁺通过 EDTA 聚集在 TiO₂ 上。这种吸附、螯合是动态聚集,也可能是 EDTA 先与 Bi³⁺螯合再吸附到 TiO₂ 纳米纤维上。随着反应进行,在高温、高压的溶剂热环境中,乙二醇与聚集在 TiO₂ 纳米纤维上的 Bi³⁺离子发生氧化还原反应,将 Bi³⁺原位还原成单质 Bi 且优先在纤维表面成核,称之为晶胚,晶胚不断长大形成晶核。并且随着反应的进行,EDTA 的量逐渐减少,改变了 EDTA 的选择性吸附能力,从而开始影响单质 Bi 的结晶形态。根据奥斯瓦尔德熟化机制^[24],晶体生长过程又是各个晶面竞争生长的过程,构成晶体不同晶面的表面能的大小决定了晶体的生长习性,表面能高的晶面生长速率较快,而表面能低的晶面生长速率相对较慢。随着 Bi 的

不断结晶,生长速率较快的晶面能将逐渐减小直至消失,生长速率较慢的晶面能则逐渐增大,最终各表面能达到均衡,在 TiO₂ 纳米纤维表面形成稳定单质 Bi 纳米球。

2.4 样品光谱分析

图 4 为样品的紫外-可见漫反射 (UV-Vis DRS) 光谱图。TiO₂ 纳米纤维吸收边位于 387.5 nm,而样品 BTO1、BTO2、BTO3 的吸收边分别红移到 438、450、439 nm,并且吸收强度显著增强。利用带隙能公式 $E = hc/\lambda_g$ (λ_g 为吸收波长阈值) 可计算 TiO₂ 纳米纤维及样品 BTO1、BTO2 和 BTO3 的禁带宽度分别为 3.20、2.83、2.76、2.82 eV。分析认为:负载单质 Bi 之后 TiO₂ 纳米纤维吸收边红移的主要原因是:一方面是由于单质 Bi 的复合使催化剂显示出较深的颜色,表现出较高的光吸收性能。另一方面是单质 Bi 纳米粒子表面等离子体共振引起更深能级的电子跃迁,犹如贵金属 Au、Pt 表现出共振性质一样,进而增强材料的光吸收范围^[25]。

图 5 是样品的荧光光谱 (PL) 图。研究表明材料的 PL 是由自由载流子再结合产生的,因此 PL 光谱广泛用来研究半导体光生电子空穴的捕获、迁移和

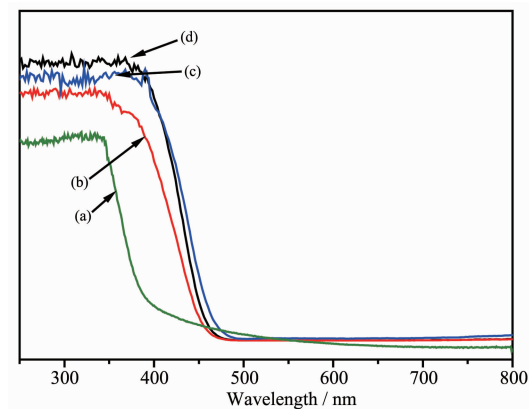
(a) TiO₂; (b) BTO1; (c) BTO3; (d) BTO2

图 4 不同样品的 UV-Vis DRS 谱图

Fig.4 UV-Vis DRS spectra of different samples

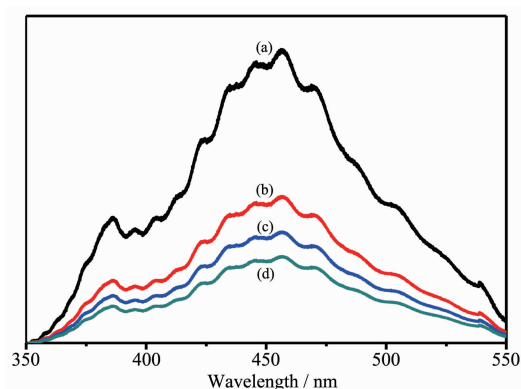
(a) TiO₂; (b) BTO1; (c) BTO3; (d) BTO2

图 5 不同样品的 PL 谱图

Fig.5 PL spectra of different samples

转化效率^[26],光谱的强度越低,表明电子空穴的复合几率越小。由图 5 所示,负载单质 Bi 的样品都表现出与纯 TiO₂ 相似的 PL 光谱,只是在荧光强度上有些差别。且 PL 谱图中并未出现新的发光峰,说明单质 Bi 复合在此测定条件下并没有引起新的发光现象。复合样品的荧光强度均比纯 TiO₂ 强度低,且发光强度依次为 TiO₂>BTO1>BTO3>BTO2,表明随着单质 Bi 负载量的增加,PL 强度呈现先减小而后增大的变化过程。分析认为,单质 Bi 与 TiO₂ 纳米纤维复合形成异质结,光生载流子受异质结电场的作用使电子-空穴得到有效分离,故 PL 光谱强度减弱,随着单质 Bi 负载量的增加,光生电子-空穴的复合几率下降,PL 光谱强度进一步减弱。当单质 Bi 的负载量增加到一定量时,电子-空穴的分离与复合达到平衡,并随其负载量的增加,电子-空穴的复合几率进一步增大,PL 光谱强度增加。此外,由于单质 Bi 本身属于半金属元素,具有一定的导电性,大量聚集又构成了载流子新的结合点,使光生电子空穴的复合几率上升。

2.5 样品光电流分析

在光照条件下,催化剂表面会产生电子的迁移,形成瞬态光电流,而光电流的大小反映了催化剂的光生电子迁移率。图 6 是不同样品在可见光条件下的光电流-时间曲线。如图所示,无光照条件下所有样品均无光电流产生;在可见光照射下,TiO₂ 纳米纤维仅有微弱光电流产生,而样品 BTO1、BTO2 和 BTO3 均产生了稳定的光电流。综合分析认为:一方面,是由于单质 Bi 本身的等离子体共振增加了材料的吸光性能;另一方面,是单质 Bi 复合后能有效促进光生载流子的产生和分离,延长了载

流子的寿命。同时发现在周期光照阶段,光电流呈缓慢上升趋势,经过长时间的周期性测试,光电流峰值能保持不变,说明 Bi/TiO₂ 复合纳米纤维具有很好的光电稳定性。

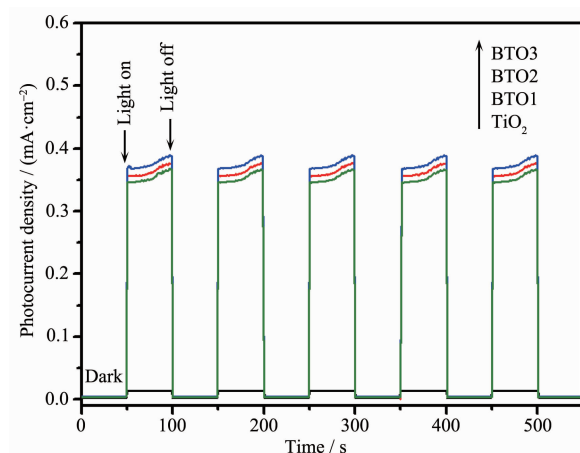
(a) TiO₂; (b) BTO1; (c) BTO2; (d) BTO3

图 6 样品的瞬态光电流-时间响应图

Fig.6 Photocurrents-time response of different samples

2.6 样品光催化性能分析

图 7 是不同样品在紫外光和可见光照射下对 RhB 的光催化降解曲线。如图 7(A)所示,不同样品催化剂使 RhB 降解的效率不同,无论是在紫外光还是在可见光照射下,Bi/TiO₂ 复合光催化剂都要比纯 TiO₂ 具有更高的光催化活性。在紫外光下照射 50 min,样品 BTO1、BTO2、BTO3 对 RhB 的降解率分别为 96.8%、98.9%、97.5%,而纯 TiO₂ 纳米纤维的降解率为 90.5%。从图 7(B)可以看出,负载单质 Bi 的 TiO₂ 纳米纤维在可见光下仍表现出较好的光催化活性,可见光照射 180 min,样品 BTO1、BTO2、BTO3 对 RhB 的降解率分别为 82.03%、96.40%、90.36%,而纯 TiO₂ 纳米纤维仅为 6.5%。这主要是因为 Bi 复合拓宽了样品的光谱响应范围,有效提高了光生电子和空穴的分离效率,增强了其可见光催化活性,4 个样品的光催化活性依次为 TiO₂<BTO1<BTO3<BTO2,即样品光催化活性随着单质 Bi 负载量的增加呈现先升后降的变化趋势。

为了研究样品光催化降解 RhB 的动力学特性,根据所得到的降解曲线数据,以 $\ln(C_0/C)$ 对反应时间 t 作图,并对曲线进行线性拟合,结果如图 8 所示,光催化降解反应遵循 Langmuir-Hinshwood 动力学方程,光催化降解的过程近似符合准一级反应动力学,样品表观速率常数根据一级反应动力学方程进

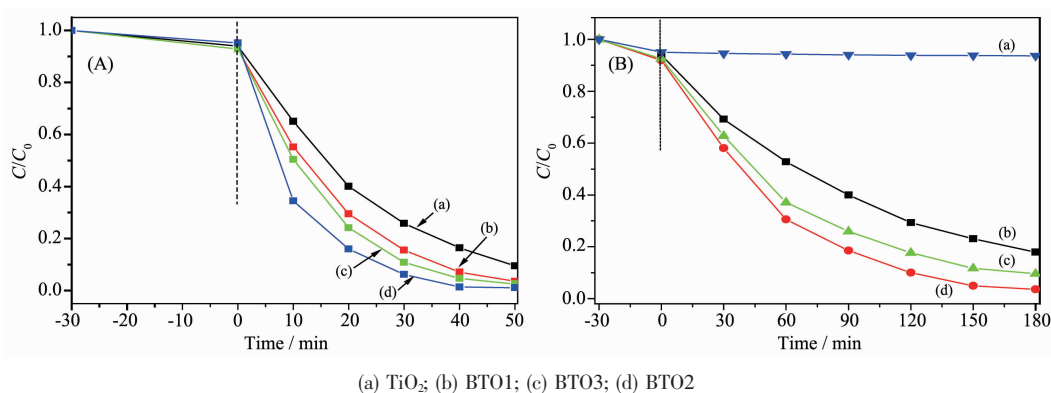


图 7 不同样品在(A) 紫外光和(B) 可见光下光催化降解 RhB 曲线

Fig.7 RhB photocatalytic degradation profiles for different samples under (A) UV and (B) visible light irradiation

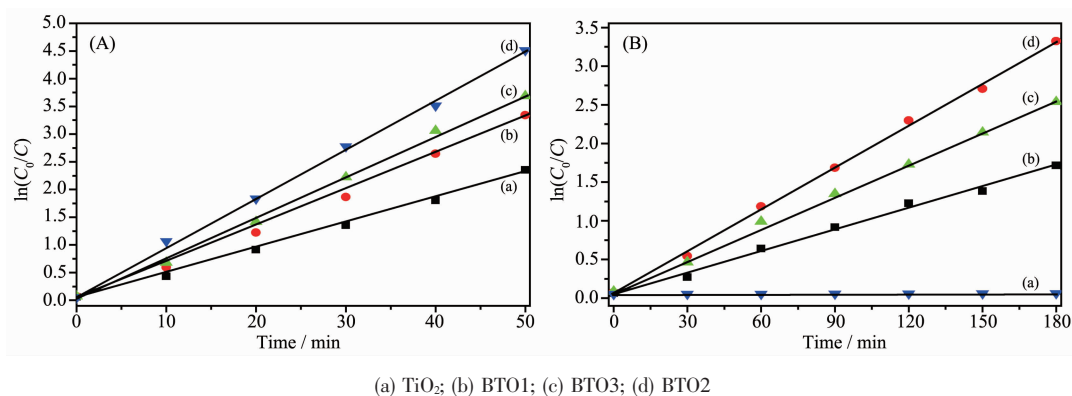


图 8 不同样品在(A) 紫外和(B) 可见光下光催化降解 RhB 动力学曲线

Fig.8 Kinetic curves for (a) UV Photodegradation and (b) visible light photodegradation of RhB over different samples

行计算。光催化反应动力学方程:

$$-\ln(C/C_0) = kt$$

其中: k 为一级动力学表观速率常数, t 为反应时间, C_0 和 C 分别为 RhB 的初始浓度和不同时间下对应的浓度。RhB 加入样品 TiO_2 、BTO1、BTO2 和 BTO3 时的紫外光下表观速率常数分别为 0.047 1、0.066 81、0.090 2 和 0.073 8 min^{-1} , 可见光下表观速率常数分别为 0.000 3、0.009 5、0.018 4 和 0.014 1 min^{-1} 。表观速率常数越大, 说明光催化反应速率越大, 紫外光下各样品的光催化反应速率高于可见光下光催化反应速率, 负载 65% 单质 Bi(样品 BTO2) 的 TiO_2 纳米纤维光催化反应速率要高于其他样品的光催化反应速率。

2.7 样品的光催化机理分析

目前对于单质 Bi 的光催化机理, 尚未有统一的定论, 主要观点包括: 染料降解光敏化机理; 半导体光催化机理; 等离子体光催化机理。其中半导体光催化和等离子体光催化机理更具有普适性, 且被更多研究者接受^[27]。Cui 等^[28]通过实验和理论计算得

出单质 Bi 的禁带宽度为 1.77 eV, 并认为单质 Bi 的光催化机理与半导体光催化机理相一致, 主要是由于单质 Bi 受光激发, 价带电子跃迁至导带, 产生光生电子及空穴。相对于标准氢电极, 单质 Bi 的导带电势 $E_{\text{CB}} = -0.32$ eV, 价带电势 $E_{\text{VB}} = +1.45$ eV。而 TiO_2 半导体的导带电势 $E_{\text{CB}} = -0.1$ eV, 价带电势 $E_{\text{VB}} = +3.1$ eV。单质 Bi 与 TiO_2 复合, 在异质结界面处产生了肖特基势垒, 从而有效抑制光生载流子的复合, 提高太阳光利用率的同时增强光催化活性。

图 9 为 Bi/ TiO_2 复合材料的可见光催化机理示意图。单质 Bi 的带隙较小, 在可见光照射下, 受激发产生光生电子和空穴, 由于单质 Bi 与 TiO_2 的费米能级不同, 电子会穿过异质结, 从费米能级高的单质 Bi 的导带转移到费米能级较低的 TiO_2 导带, 延长光生电子的行程路线, 减少与光生空穴的结合机会, 使光生电子与空穴达到有效分离。同时由于单质 Bi 的等离子体共振效应, 增加了复合材料的吸光性, 可以产生更多的光生载流子以利于光催化活性的提高。当单质 Bi 的负载量过大时, 单质 Bi 的

金属性呈现出来,所产生的部分光生电子在没有穿过异质结之前便与空穴相遇并结合,从而降低了催化剂的催化活性。另外,光催化反应是发生在催化剂表面的,由于单质 Bi 的负载量过大,导致 TiO₂ 对污染物的吸附能力减弱,这也是影响光催化活性提高的重要因素。因此,Bi/TiO₂ 复合纳米纤维的光催化活性随着单质 Bi 负载量的增加呈现了先增后减的现象。当其负载量为 65%时光催化活性最佳,紫外光照 50 min,RhB 的降解率为 98.9%。可见光照 180 min,RhB 的降解率达到 96.40%。

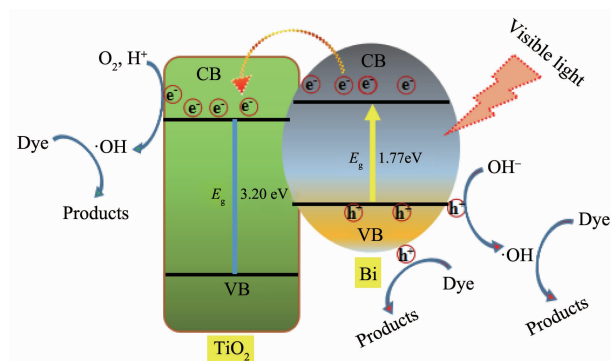


图 9 Bi/TiO₂ 光催化降解反应机理示意图

Fig.9 Schematic illustration of the possible reaction mechanism over Bi/TiO₂ photocatalyst under visible light irradiation

迁移到催化剂表面的光生载流子,被各种陷阱捕获生成具有不同反应活性的物种。其中,羟基自由基(·OH)和光生空穴(h⁺)是光催化降解有机物染料的 2 种主要活性物种。所产生的光生电子(e⁻)被溶解在反应体系中的 O₂ 捕获,生成超氧自由基(·O₂⁻)。·O₂⁻ 本身也是一种活性物种,可参与光催化反应,更容易

进一步反应产生活性更高的·OH。而光生 h⁺ 可与体系中的 OH⁻ 或 H₂O 反应产生·OH,也可以直接氧化降解吸附在催化剂表面的有机污染物,而羟基自由基(·OH)具有极强的催化氧化能力,能将各种难以降解的有机污染物最终氧化分解成 CO₂ 和 H₂O 等无毒的小分子无机物,达到光催化降解的目的。

图 10 是可见光下样品 BTO2 对 RhB 光催化降解循环实验,经过 5 次循环后 RhB 的降解率仍能保持在 91%以上。这一结果表明所制备的 Bi/TiO₂ 复合纳米纤维具有良好的光催化活性和稳定性。

3 结 论

(1) 以电纺 TiO₂ 纳米纤维为基质,硝酸铋为铋源,EDTA 为螯合剂和吸附剂,采用溶剂热法,制备了单质 Bi/TiO₂ 复合纳米纤维,在该反应体系中,通过调整 EDTA 的加入量来控制 Bi 纳米球的大小,以及 TiO₂ 纳米纤维表面的覆盖密度,从而达到了可控制备 Bi/TiO₂ 复合纳米纤维光催化材料的目的。

(2) 所制备的 Bi/TiO₂ 复合纳米纤维具有良好光催化活性和稳定性,当单质 Bi 的负载量为 65%时光催化活性最强,紫外光照 50 min,RhB 的降解率为 98.9% 可见光照 180 min,RhB 的降解率达到 96.40%,重复使用 5 次降解率仍能保持在 91%以上。

(3) 光催化机理研究表明:单质 Bi 带隙较小,可以吸收低能量的可见光,与 TiO₂ 复合形成异质结有利于光生电子与空穴分离,而单质 Bi 本身的等离子体共振效应又可使其光生载流子的数量增加。光催化性能提高的实质在于促进光生载流子生成和抑制光生电子和空穴的简单复合。

参考文献:

- [1] Fujishima A, Honda K. *Nature*, **1972**,**238**(5358):37-38
- [2] Somorjai G A, Frei H, Park J Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, **131**:16589-16605
- [3] Frank S N, Bard A J. *J. Phys. Chem.*, **1977**,**81**:1484-1486
- [4] Wang M Y, Iocozia J, Sun L, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2014**,**7**(7):2182-2202
- [5] Devi L G, Kavitha R. *RSC Adv.*, **2014**,**4**(54):28265-28299
- [6] GAO Xiao-Ming(高晓明), DAI Yuan(代源), ZHANG Yu(张裕), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**,**33** (3):455-462
- [7] Liu G, Niu P, Cheng H M, et al. *Chem. Phys. Chem.*, **2013**,

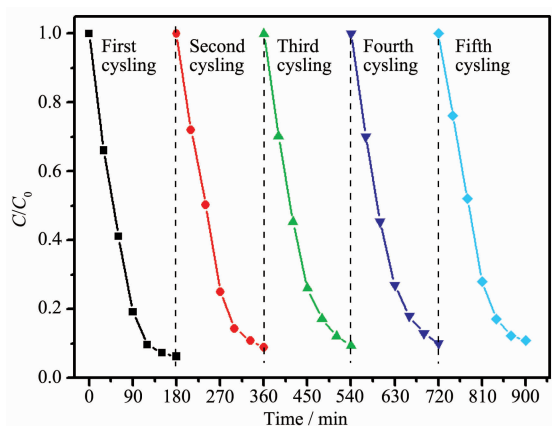


图 10 可见光下 BTO2 对 RhB 降解的循环实验

Fig.10 Cycling runs of the photocatalytic degradation of RhB over BTO2 under visible irradiation

- 14**:885-889
- [8] Liu G, Niu P, Yin L C, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**,**134**: 9070-9073
- [9] Liu G, Yin Y C, Niu P, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, **52**:6242-6245
- [10] Chen Y, Chen D L, Chen J F, et al. *J. Alloys Compd.*, **2015**, **651**:114-120
- [11] Ma D C, Zhao J Z, Zhao Y, et al. *Chem. Eng. J.*, **2012**,**209**: 273-279
- [12] Yang F Y, Liu K, Hong K, et al. *Science*, **1999**,**284**:1335-1337
- [13] O'Brien B, Plaza M, Zhu L Y, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, **112**:208-1203
- [14] Qin F, Li G, Xiao H, et al. *Dalton Trans.*, **2012**,**41**:11263-11266
- [15] Qin F, Wang R M, Li G F, et al. *Catal. Commun.*, **2013**,**42**: 14-19
- [16] LI Xiao-Fen(李晓芬), CHEN Meng-Ying(陈梦莹), LIANG Shi-Jing(梁诗景), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2016**,**32**(11):1987-1994
- [17] LIU Ren-Yue(刘仁月), WU Zhen(吴榛), BAI Yu(白羽), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**,**33**(3): 519-527
- [18] Cao T P, Li Y J, Wang C H, et al. *Langmuir*, **2011**,**27**(6): 2946-2952
- [19] Zou J P, Luo S L, Zhang L Z, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2013**(140/141):608-618
- [20] Palmisano L, Schiavello M, Sclafani A, et al. *Catal. Lett.*, **1994**,**24**(3):303-315
- [21] Mathieu M V, Primet M, Pichat P. *J. Phys. Chem.*, **1971**,**75** (9):1221-1225
- [22] Wullens H, Bodart N, Devillers M. *J. Solid State Chem.*, **2002**,**167**:494-507
- [23] Kumagai H, Kepert C J, Kurmoo M. *Inorg. Chem.*, **2002**,**41** (13):3410-3422
- [24] Kabalnov A. *J. Disper. Sci. Technol.*, **2001**,**22**(1):1-12
- [25] Dong F, Xiong T, Sun Y, et al. *Chem. Commun.*, **2014**,**50**: 10386-10389
- [26] Zhang Y H, Tang Z R, Fu X Z, et al. *ACS Nano*, **2011**,**5**: 7426-7435
- [27] Ma D C, Zhao J Z, Chu R, et al. *J. Adv. Powder. Technol.*, **2013**,**24**:79-85
- [28] Cui Z K, Zhang Y G, Li S L, et al. *Catal. Commun.*, **2015**, **72**:97-100