

Ce 掺杂 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{TiO}_2$ 纳米纤维异质结的制备及可见光催化性能

李跃军 曹铁平 梅泽民* 席啸天 王 霞 孙大伟

(白城师范学院, 纳米光催化材料研究中心, 白城 137000)

摘要: 以静电纺丝技术制备的 TiO_2 纳米纤维为基质, 通过溶剂热法制备了异质结型稀土 Ce 掺杂 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{TiO}_2$ 复合纳米纤维。利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、X 射线光电子能谱(XPS)、透射电镜(TEM)、紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)以及荧光光谱(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 为模拟有机污染物, 研究了样品的可见光催化性能。结果表明: 在稀土掺杂样品中, Ce 离子进入 Bi_2MoO_6 晶格, 部分取代 Bi^{3+} , 导致晶胞膨胀, 晶格畸变, 形成缺陷; 与 TiO_2 复合形成异质结, 有利于光生电荷的产生、转移和有效分离, 从而提高 TiO_2 纳米纤维的光催化活性。可见光照射 180 min, 罗丹明 B 的降解率达到 95.1%。经 5 次循环光催化降解活性基本不变, 样品具有良好的光催化稳定性。

关键词: 稀土 Ce 掺杂; $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{TiO}_2$ 纳米复合纤维; 异质结; 可见光催化; 静电纺丝

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2018)04-0689-08

DOI: 10.11862/CJIC.2018.082

Preparation and Visible-Light Photocatalytic Properties of Ce-doped $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{TiO}_2$ Nanofibers Heterojunction

LI Yue-Jun CAO Tie-Ping MEI Zhe-Min* XI Xiao-Tian WANG Xia SUN Da-Wei

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

Abstract: By employing electrospun TiO_2 nanofiber as substrate, rare earth Ce doped $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{TiO}_2$ composite nanofibers were prepared via solvothermal method. The composition, morphology and optical properties were characterized by XRD, SEM, XPS, TEM, UV-Vis DRS and PL analysis. The photocatalytic properties were tested by degradation of rhodamine B under visible light. The results show that Ce^{3+} ion can be a substitute for Bi^{3+} in the crystal lattice of Bi_2MoO_6 , resulting in an expansion, distortion of lattice cell and hence defects. Photocatalytic test shows that the activity of TiO_2 nanofibers under visible light can be enhanced. For example, the degradation percentage of RhB can be as high as 95.1%, which is believed to benefit from the effective charge generation, transfer and separation at the interface of Ce-doped $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{TiO}_2$ heterojunction. Moreover, the Ce-doped $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{TiO}_2$ composite nanofibers are of good stability, whose activity is hardly decreased after cycling 5 times.

Keywords: rare earth Ce doping; $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{TiO}_2$ composite nanofibers; heterojunction; visible light photocatalysis; electrospinning technology

0 引 言

自 Fujishima 和 Honda 报道了以 TiO_2 为光催化剂进行光照分解水, Bard 报道紫外光照射 TiO_2 可

以将 CN⁻氧化为 OCN⁻以来, TiO_2 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 TiO_2 在光催化实际应用过程中存在 2 个缺陷, 一是带隙较宽(锐钛矿 $E_g=3.2$ eV), 只能吸收 $\lambda<387.5$ nm 的紫外

收稿日期: 2017-11-04。收修改稿日期: 2018-01-07。

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

*通信联系人。E-mail: bczeminmei@163.com

光,太阳光利用率低^[4-5];二是所产生的光生电子与空穴易复合,光量子效率低,大规模工业化应用还存在诸多问题^[6]。为了解决这些问题,研究者们采取了一系列措施,如离子掺杂^[7-8]、贵金属沉积^[9]、染料光敏化^[10]和半导体复合^[11-12]等修饰改性手段,以增强TiO₂的光催化活性和提高太阳光的利用率。Zhang等^[13]将Bi₂MoO₆与TiO₂纳米纤维复合形成异质结材料,研究了污染物浓度、酸碱度和催化剂用量等对光催化活性的影响。Li等^[14]利用乙二醇辅助水热法制备了Bi₂MoO₆/TiO₂异质膜,有效提高了TiO₂催化剂的光催化活性^[15]。Dai等^[16]将稀土Ce掺杂到Bi₂MoO₆中,通过Ce³⁺与Mo⁶⁺之间的电子转移减少光生电子-空穴的复合几率,拓宽光谱相应范围,提高了太阳光利用率。

本工作通过溶剂热法,将稀土Ce掺杂到Bi₂MoO₆的同时构筑在电纺TiO₂纳米纤维表面,以克服单一掺杂改性或半导体复合改性之不足,有效利用稀土Ce特殊的电子构型和Bi₂MoO₆良好的可见光吸收能力,对TiO₂纳米纤维进行双重修饰改性。考察其对罗丹明B(RhB)的可见光催化降解活性,探讨Ce³⁺离子的修饰改性及异质结光催化作用机理。

1 实验部分

1.1 主要试剂

聚乙烯吡咯烷酮(PVP, $M_w=1\ 300\ 000$),阿拉丁试剂(上海)有限公司;钛酸丁酯、硝酸铋、硝酸铈和钼酸铵,国药集团化学试剂有限公司;乙二醇(EG)、冰醋酸、无水乙醇和尿素,北京化工厂;乙二胺四乙酸(EDTA),上海研生实业有限公司;以上试剂均为分析纯。二次蒸馏水(自制)。

1.2 实验过程

将1 g PVP溶于10 mL无水乙醇,1 mL钛酸丁酯溶于5 mL乙醇与冰醋酸的混合液($V_{\text{乙醇}}:V_{\text{冰醋酸}}=1:1$),待二者混均后,注入电纺用注射器中,接收距离为15 cm,施加12 kV电压,接收时间为5 h,制得纺丝毡。真空干燥24 h后,置于马弗炉中以0.5 °C·min⁻¹焙烧至450 °C,恒温4 h,制得TiO₂纳米纤维。

取0.970 g Bi(NO₃)₃·5H₂O和0.176 9 g (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O分别溶于15 mL EG,待二者溶解后混合,并加入0.5 g CO(NH₂)₂和0.02 g EDTA,继续搅拌30 min,移入50 mL高压反应釜,同时加入0.01 g TiO₂纳米纤维,180 °C反应24 h。自然冷却至室

温,分别用乙醇和去离子水洗涤多次,60 °C干燥12 h,制得Bi₂MoO₆/TiO₂复合纳米纤维。

取0.912 g Bi(NO₃)₃·5H₂O和0.045 g Ce(NO₃)₃·6H₂O ($n_{\text{Bi}}:n_{\text{Ce}}=20:1$)溶于15 mL EG,另取0.176 9 g (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O溶于15 mL EG,其它步骤同上,制得稀土掺杂样品Ce:Bi₂MoO₆/TiO₂复合纳米纤维;不加入TiO₂纳米纤维,制得Ce:Bi₂MoO₆粉体。

1.3 仪器表征

样品的晶相和组成在PANalytical X'Pert³ Powder X射线粉末衍射仪(XRD)上测得,实验采用Cu K α 辐射源($\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$),管流40 mA,管压40 kV,扫描范围为20°~80°,扫描速率为0.047 746°·s⁻¹;采用Hitachi SU8010型场发射扫描电子显微镜(SEM)观测样品的表面形貌,工作电压为5 kV;采用JEOL-JSM2010型高分辨透射电子显微镜(TEM)观察样品的显微结构,工作电压为100 kV;采用PHI-5000 VersaProbe X射线光电子能谱(XPS)检测样品表面的组成、化学状态,以污染碳C1s峰(284.6 eV)校正荷电位移;紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)采用Lambda35型紫外可见分光光度计(Perkin Elmer)来测定光吸收,以BaSO₄作为标准反射率。荧光光谱(PL)采用Hi-tachi F-4500荧光光谱仪测定光催化材料的光生电子和空穴复合率,测试时采用的激发波长为320 nm,发射波长为340~600 nm,扫描速率为240 nm·min⁻¹,狭缝宽度为5.0 nm。

1.4 光催化性能测试

光催化实验在自制的光催化反应器中进行。反应器分三部分:其外管是普通玻璃材质,用于盛放反应液,中管 and 内管是石英玻璃材质,中管外接冷却水,光源置于内管中。采用光学滤光片滤除波长小于420 nm的紫外光。将10 mg样品加入浓度为 $1.0\times 10^{-5}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (C_0')的RhB溶液中,避光搅拌30 min,使样品分散均匀并达到吸附平衡。随后开启光源,保持温度在(20±2) °C,每间隔一定时间取样,待测。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图1为TiO₂纳米纤维和复合纳米纤维样品的XRD图。由图1a可见,电纺纳米纤维样品检测到6个衍射峰,与锐钛矿相TiO₂(PDF No.21-1272)特征峰完全吻合,没有杂峰出现,可确认纳米纤维样品为锐钛矿相TiO₂,然后经180 °C溶剂热处理24 h,结果如图1b所示,TiO₂的6个衍射峰得到完好保留,

同时又出现多个新衍射峰,经与标准卡片(PDF No. 72-1524)相比对,这些新出现的衍射峰均归属于斜方相 γ -Bi₂MoO₆ 的特征峰。表明在溶剂热反应过程中,TiO₂ 的物相结构并没有发生改变,所生成的新物相 Bi₂MoO₆ 构筑在 TiO₂ 纤维表面。当其他条件不变,掺入少量稀土 Ce 后,所得样品的衍射峰与

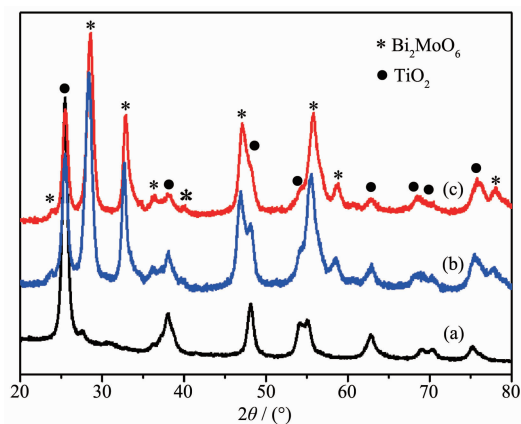


图1 不同样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of TiO₂ (a), Bi₂MoO₆/TiO₂ (b) and Ce:Bi₂MoO₆/TiO₂ (c)

Bi₂MoO₆/TiO₂ 的衍射峰相比较,峰位略向右偏移,并呈宽化特征,未观测到稀土 Ce 的物相峰(图 1c)。这是由于 Ce³⁺离子进入 Bi₂MoO₆ 晶格,取代 Bi³⁺离子,因而无法观测到稀土 Ce 的物相峰。Ce 的掺入阻碍了 Bi₂MoO₆ 晶相的形成,导致晶胞膨胀,晶格畸变,晶相变得不完整^[17]。而这种畸变不仅可以引起晶格缺陷,而且会导致表面氧空位增加,有利于光生电荷的迁移,从而提高材料的光催化活性。

2.2 形貌分析

图 2 为 TiO₂ 纳米纤维和复合纳米纤维样品的 SEM 图。由图 2(a)可见,TiO₂ 纳米纤维粗细均匀、分散性良好、表面光滑、无其它物种附着,平均直径约 200 nm。如图 2(b)所示,该纤维在 CO(NH₂)₂ 环境中,以 EDTA 为配位剂,经溶剂热反应后,其表面不再光滑,纤维变粗,构筑有大量的纳米片。由图 2(c)可见,掺杂稀土 Ce 以后,样品纤维的形貌仍然保持,但表面构筑的 Bi₂MoO₆ 纳米片变成“鹿茸角”状纳米棒,大小相近,分布均匀。表明掺杂稀土 Ce 在 Bi₂MoO₆ 纳米晶体成核阶段对其微观结构及形貌产生了一定影响。图 3 是 Ce:Bi₂MoO₆/TiO₂ 复合纳米纤

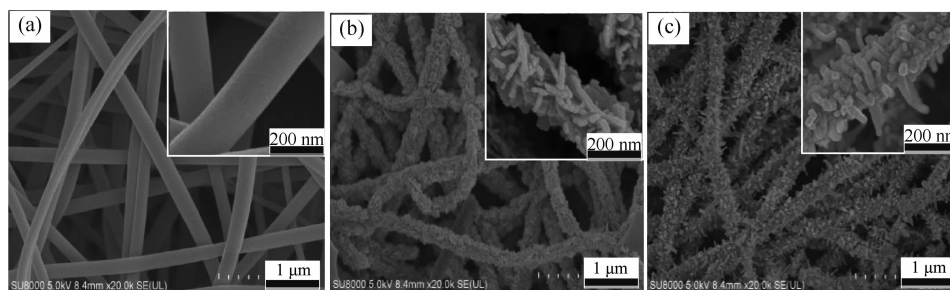


图2 不同样品的 SEM 图

Fig.2 SEM images of TiO₂ (a), Bi₂MoO₆/TiO₂ (b) and Ce:Bi₂MoO₆/TiO₂ (c)

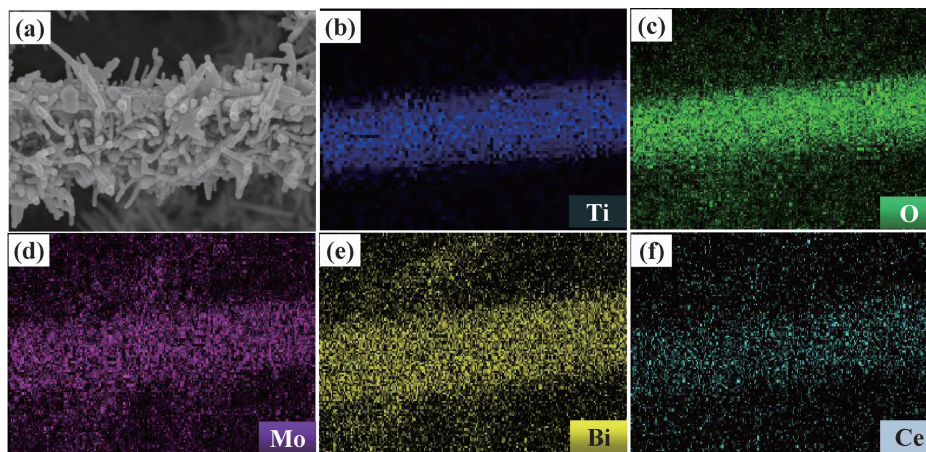


图3 样品 Ce:Bi₂MoO₆/TiO₂ 的 SEM-EDS 图谱

Fig.3 SEM-EDS element maps of Ce:Bi₂MoO₆/TiO₂

维的高倍 SEM 和对应的 EDS 分析图。由图可见,该样品由 Ti、O、Bi、Mo、Ce 五种元素构成,各元素围绕基质纤维均匀分布。结合 XRD 的分析,Ce 元素的存在进一步证明 Ce^{3+} 离子进入 Bi_2MoO_6 晶格,取代 Bi^{3+} 离子。

为了进一步确定异质结样品的形貌和晶体结构,对样品 $\text{Ce}:\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{TiO}_2$ 进行了 TEM 和 HRTEM

分析。图 4(a)为样品的 TEM 图,显示的仍是纤维形貌,与上述 SEM 照片相对应。图 4(b)清晰可见 2 种不同的晶格条纹 $d=0.32\text{ nm}$ 和 $d=0.35\text{ nm}$, 分别对应于 Bi_2MoO_6 的 (002) 晶面和 TiO_2 的 (101) 晶面。 Bi_2MoO_6 与 TiO_2 结合紧密,界面接触良好,进一步表明 Bi_2MoO_6 与 TiO_2 共存于制备的样品催化材料中,且构成了良好的异质结结构。

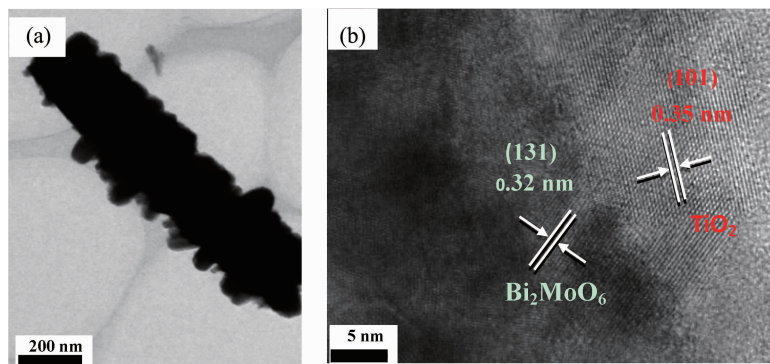


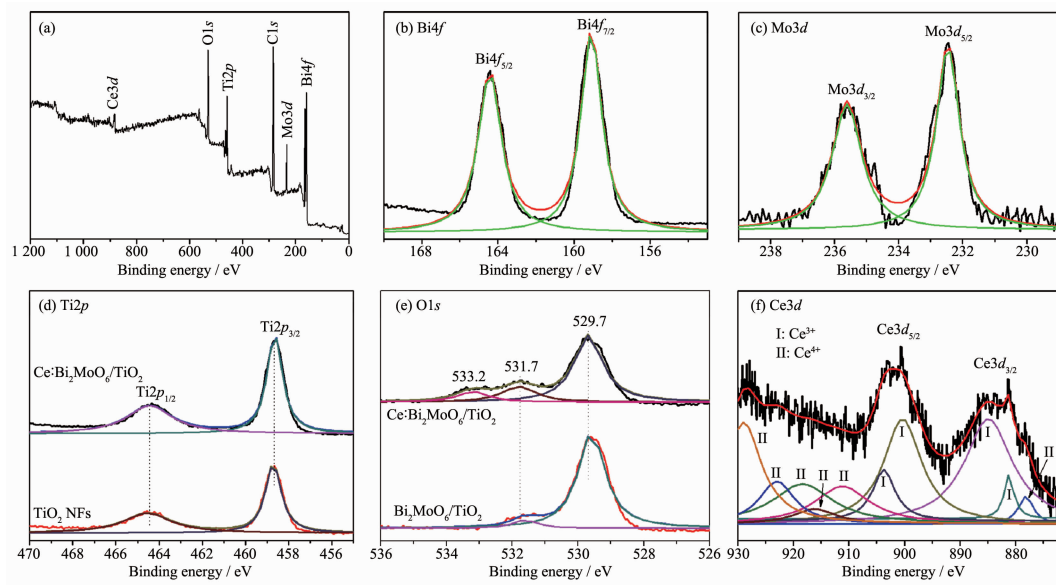
图 4 样品 $\text{Ce}:\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{TiO}_2$ 的 TEM(a)和 HRTEM(b)图

Fig.4 TEM (a) and HRTEM (b) images of $\text{Ce}:\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{TiO}_2$

2.3 化学态分析

利用 XPS 对样品 $\text{Ce}:\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{TiO}_2$ 的表面元素组成、价态进行分析,结果如图 5 所示。从样品的全谱图(图 5(a))清晰可见 Bi、Mo、C、Ti、O、Ce 等元素的特征峰,其中结合能为 283.18 eV 处的 $\text{C}1\text{s}$ 峰来自

于仪器的标准测定方法,以此进行校正。图 5(b~f)分别为样品 $\text{Bi}4f$ 、 $\text{Mo}3d$ 、 $\text{Ti}2p$ 、 $\text{O}1\text{s}$ 和 $\text{Ce}3d$ 的 XPS 高分辨图谱。在图 5(b)中结合能为 159.1 和 164.4 eV 处的 2 个对称的光电子峰对应于 $\text{Bi}4f_{7/2}$ 和 $\text{Bi}4f_{5/2}$,表明 Bi 主要以 Bi^{3+} 形式存在^[18]。如图 5(c)所示, $\text{Mo}3d$



(a) Survey XPS spectrum of $\text{Ce}:\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{TiO}_2$; (b) $\text{Bi}4f$ and (c) $\text{Mo}3d$ XPS of $\text{Ce}:\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{TiO}_2$; (d) $\text{Ti}2p$ and XPS of $\text{Ce}:\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{TiO}_2$ and TiO_2 ; (e) $\text{O}1\text{s}$ XPS of $\text{Ce}:\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{TiO}_2$ and $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{TiO}_2$; (f) $\text{Ce}3d$ XPS of $\text{Ce}:\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{TiO}_2$

图 5 样品的 XPS 图

Fig.5 XPS spectra of $\text{Ce}:\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{TiO}_2$

在 232.4 和 235.6 eV 处出现的 2 个对称光电子峰, 分别对应 Mo3d_{5/2} 和 Mo3d_{3/2}, 意味着 Mo 主要是以 Mo⁶⁺ 的形式存在^[19]。图 5(d) 为 TiO₂ 和 Ce:Bi₂MoO₆/TiO₂ 复合纳米纤维的 Ti2p 的 XPS 高分辨图谱, 2 个样品在 464.2 和 458.6 eV 处均出现 Ti2p_{1/2} 和 Ti2p_{3/2} 两个光电子峰^[20], 并且峰位基本相同, 没有发生偏移, 表明 TiO₂ 与 Bi₂MoO₆ 复合后保持原结构没有改变, 这与 XRD 表征结果相一致。图 5(e) 是 Bi₂MoO₆/TiO₂ 和 Ce:Bi₂MoO₆/TiO₂ 纳米纤维中 O1s 能级的 XPS 高分辨图谱。在 329.7 eV 处的光电子峰是晶格中 O²⁻ 的价键结合能, 经分峰处理后出现在 531.7 eV 处的较弱峰归属于材料表面的羟基氧(O²⁻)。掺杂稀土 Ce 后, O1s 能级的 XPS 图谱发生了较大变化, 经分峰处理后, 除了原来晶格 O²⁻ 和羟基 O²⁻ 的 2 个光电子峰外, 在 533.2 eV 处出现了非常特殊的新光电子峰, 其结合能远大于 O-M (M=Ce, Bi, Mo) 所形成的离子键, 而是 O 与非金属形成的共价键, 这个峰很可能归属于在晶体中由于掺杂引起的间隙 O 的峰以及 O₂ 的峰^[21-22]。稀土 Ce 元素的 XPS 图谱一般都比较复杂(图 5(f)), Ce 总是以混合价态的形式存在, 谱图上有多个峰出现^[23]。对 Ce3d 信号进行拟合, 发现 Ce3d 信号由位于低结合能区的 878.26、884.01 eV 和位于高结合能区的 897.39、905.27 eV 组成, 分别对应于 Ce3d_{3/2} 能级和 Ce3d_{5/2} 能级。

Ce 的 2 个次能级在这一组结合能中所对应的离子终态分别为 3d⁹4f¹ 和 3d⁹4f²^[24], 表明在 Ce:Bi₂MoO₆/TiO₂ 中, Ce 主要是以 Ce³⁺ 存在。然而 881.31、886.37 和 900.43 eV 处的光电子峰归属为 Ce⁴⁺3d_{3/2}, 903.13、906.17 和 916.08 eV 处的光电子峰归属为 Ce⁴⁺3d_{5/2}, 结果表明, 样品中 Ce 是以 Ce³⁺ 和

Ce⁴⁺ 价态存在^[25]。

2.4 光谱分析

图 6 为 TiO₂ 纳米纤维和复合纳米纤维样品的 UV-Vis DRS 和 PL 图。由图 6a 可见, TiO₂ 纳米纤维表现出典型的宽带隙氧化物半导体的吸收性质, 仅在 387.5 nm 以内的紫外光区具有强吸收峰。与 Bi₂MoO₆ 复合后, 吸收边明显红移, 光吸收阈值 $\lambda = 465.4$ nm。根据半导体的光吸收阈值与带隙能的关系:

$$\lambda = 1240/E_g$$

求得 Bi₂MoO₆/TiO₂ 复合纳米纤维的带隙能 E_g 为 2.66 eV。当稀土 Ce 掺杂后, 吸收边进一步红移, 光吸收阈值增加到 509.0 nm, 带隙能缩减到 2.43 eV。分析认为: 其主要原因是掺杂 Ce³⁺ 进入 Bi₂MoO₆ 晶格部分取代 Bi³⁺, 引入 Ce4f 轨道, 形成杂质能级^[26], 导致带隙变窄, 光吸收能力增强, 将有更多的光生载流子生成。

材料的荧光发射光谱源于光生电子-空穴对的复合, 其荧光强度的大小可以直观反映二者的复合几率, 是研究复合状况的最有效方法之一^[27-28]。由图 6b 所示, TiO₂ 纳米纤维的荧光强度最大, 表明光照条件下产生的光生电子与空穴极易复合。与 Bi₂MoO₆ 复合后, 荧光强度明显降低, 表明光生电子与空穴的复合机会减少, 存在时间相对延长, 其主要原因是 Bi₂MoO₆ 与 TiO₂ 复合形成异质结, 光照 Bi₂MoO₆ 产生的光生电子, 克服能量势垒穿过 Bi₂MoO₆ 与 TiO₂ 在界面处所形成的异质结, 使光生电子与空穴得到很好地分离。由样品的 XPS 分析可知, Ce 掺杂是以 Ce³⁺ 和 Ce⁴⁺ 两种价态存在, 由于 Ce⁴⁺/Ce³⁺ 的还原电势为 1.8 eV, 光照条件下, Ce⁴⁺ 容易捕

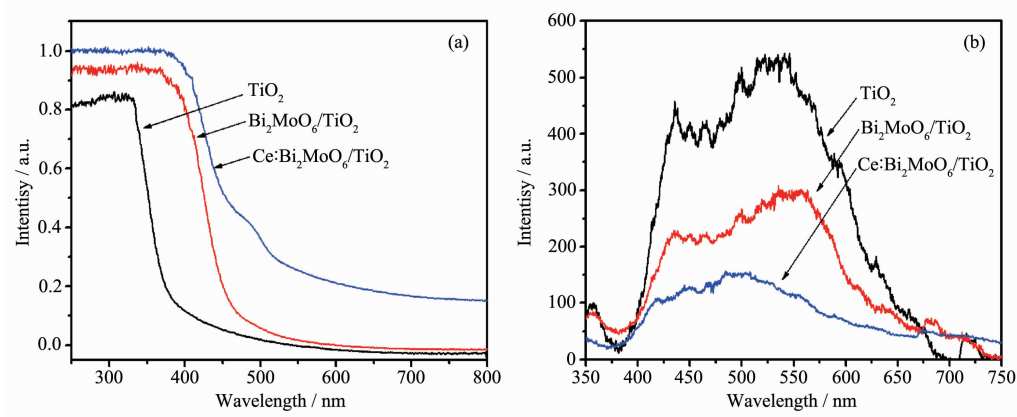


图6 不同样品的 UV-Vis DRS 和 PL 图

Fig.6 UV-Vis diffuse reflectance spectra (a), and Photoluminescence spectra (b) of different samples

获光生电子成为 Ce^{3+} ^[29], 导致 $\text{Ce}:\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{TiO}_2$ 复合纳米纤维的荧光强度进一步减弱。

2.5 可见光催化活性分析

通过分析样品对 RhB 的可见光降解率, 来探讨 TiO_2 、 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{TiO}_2$ 、 $\text{Ce}:\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{TiO}_2$ 和 $\text{Ce}:\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 的可见光催化活性。首先将样品均匀分散在初始浓度为 C_0 的 RhB 溶液中, 避光条件下搅拌 30 min, 使 RhB 分子在催化剂表面达到吸附-脱附平衡。如图 7a 所示, 粉体 $\text{Ce}:\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 的吸附率最小, 其它 3 种样品尽管形貌有所不同, 但吸附差异不明显, 均小于 10%。可见光照射 180 min, TiO_2 纳米纤维的降解率仅为 10.5% (主要是由于吸附引起的), 表明 TiO_2 纳米纤维不具有可见光催化活性。相同条件下, $\text{Ce}:\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{TiO}_2$ 复合纳米纤维的降解率可达到 95.1%, 而 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{TiO}_2$ 复合纳米纤维和 $\text{Ce}:\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 粉体的降解率分别为 86.9% 和 61.49%。

一般而言, 有机物的光催化降解反应符合

Langmuir-Hinshelwood 动力学模型, 为计算方便对其进行简化为:

$$\ln(C_0/C_t) = kt$$

式中 k 为一级反应表观速率常数, t 为反应时间, C_0 为暗反应后的初始浓度, C_t 为有机物 t 时刻浓度。由图 7b 样品的一级动力学曲线可知 TiO_2 、 $\text{Ce}:\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{TiO}_2$ 、 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{TiO}_2$ 和 $\text{Ce}:\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 的降解速率常数分别为 0.000 6、0.017 3、0.010 8 和 0.006 8 min^{-1} 。其光催化活性依次是 $\text{Ce}:\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{TiO}_2 > \text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{TiO}_2 > \text{Ce}:\text{Bi}_2\text{MoO}_6 > \text{TiO}_2$ 。

催化剂稳定性是实际污水处理过程中必须考虑的关键因素之一, 重复利用率是考察催化剂实用性能的一个主要指标。 $\text{Ce}:\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{TiO}_2$ 复合纳米纤维样品的循环催化降解 RhB 的效果见图 7c, 经 5 次循环, 光催化 RhB 的降解率仍能保持在 91% 以上, 表明样品具有良好的光催化稳定性和重复再利用性能。

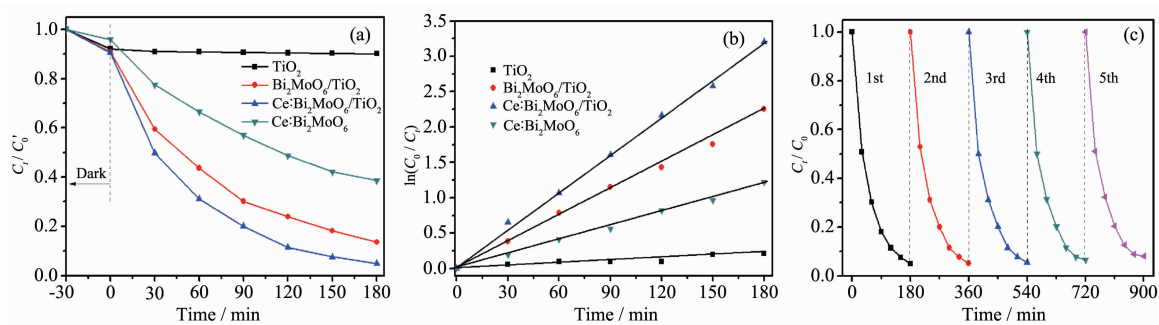


图 7 不同样品可见光催化降解 RhB 曲线(a), 一级动力学曲线(b)和 5 次循环实验(c)

Fig.7 Degradation curves of RhB by different samples under visible light irradiation (a), the first-order kinetics (b), and cycling experiences in the presence of $\text{Ce}:\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{TiO}_2$ (c)

2.6 可见光催机理分析

图 8 为样品 $\text{Ce}:\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{TiO}_2$ 能带结构和电子-空穴对分离示意图。 Bi_2MoO_6 作为窄带隙半导体, 在可见光照射下, Bi_2MoO_6 价带上的电子被激发到高能级的导带上, 即产生光生电子, 同时在价带形成光生空穴。由于 Bi_2MoO_6 导带电位更负于 TiO_2 的导带电位, 在内电场的作用下, Bi_2MoO_6 导带上的光生电子就可能穿过异质结转移到 TiO_2 导带上, 使光生电子-空穴对得到有效分离, 促使更多的光生电子和空穴有机会迁移到催化剂表面。 Bi_2MoO_6 价带上的空穴与表面吸附的 H_2O 或 OH^- 离子反应生成羟基自由基($\cdot\text{OH}$)。迁移到 TiO_2 导带上的光生电子则与催化剂表面吸附的 O_2 反应, 形成超氧离子自由基($\cdot\text{O}_2^-$)等活性氧类。这些自由基都具有很强的氧化

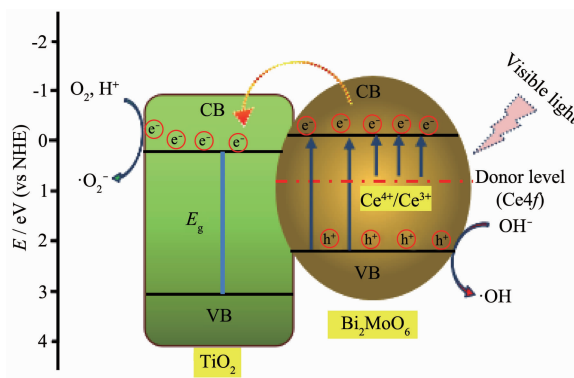


图 8 $\text{Ce}:\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{TiO}_2$ 能带结构和电子-空穴对分离示意图

Fig.8 Schematic diagram showing the energy band structure and electron-hole pair separation in the $\text{Ce}:\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{TiO}_2$ heterostructure

性,能将各种有机物直接氧化成CO₂、H₂O等无机物小分子而矿化,达到光催化的目的。

稀土Ce掺杂对光催化活性的促进作用主要归因于Ce³⁺部分取代Bi³⁺进入Bi₂MoO₆骨架。Ce的4f轨道与Bi₂MoO₆导带发生耦合,并在Bi₂MoO₆带隙中引入空轨道,形成杂质能级,导致Bi₂MoO₆带隙变窄,增加了可见光吸收且更容易被激发,产生更多的光生载流子;其次,Ce的掺入阻碍了Bi₂MoO₆晶相的形成,导致晶胞膨胀,晶格畸变,晶相变得不完整。而这种畸变不仅会造成晶格缺陷,而且会导致表面氧空位增加,有利于光生电荷的迁移,从而提高TiO₂的光催化活性。另外,在Ce:Bi₂MoO₆/TiO₂样品中的Ce是以Ce³⁺和Ce⁴⁺的价态存在。Ce⁴⁺离子也可能捕获部分光生电子成为Ce³⁺,在Bi₂MoO₆内部减少了光生电子与空穴的复合几率;而迁移到Bi₂MoO₆与TiO₂交界处的光生电子,在穿越异质结的过程中,降低了与空穴复合的机会,这种内、外的双重分离作用,达到了光生电子-空穴对的有效分离,使Ce:Bi₂MoO₆/TiO₂复合纳米纤维的光催化活性明显提高。

3 结论

采用静电纺丝技术结合溶剂热法制备了异质结型稀土Ce掺杂Bi₂MoO₆复合TiO₂纳米纤维,以RhB为模拟有机污染物,在可见光条件下,表现出良好的光催化活性和稳定性。光催化活性增强的主要原因是:一方面,Ce³⁺离子进入Bi₂MoO₆晶格,取代Bi³⁺离子,在Bi₂MoO₆带隙中引入空轨道,形成杂质能级,导致Bi₂MoO₆带隙变窄,可见光吸收增强且更容易被激发,产生更多的光生载流子;另一方面,稀土Ce阻碍了Bi₂MoO₆晶相的形成,导致晶胞膨胀,晶格畸变,晶相变得不完整。而这种畸变不仅会引入晶格缺陷,而且会导致表面氧空位增加,有利于光生电荷迁移。再者,Ce⁴⁺/Ce³⁺之间的转变,容易捕获光生电子,抑制Bi₂MoO₆晶体内部光生电子与空穴的复合,而迁移到Bi₂MoO₆与TiO₂交界处的光生电子穿越异质结时,将再次降低与空穴的复合几率,这种内、外的双重作用,使光生电子和空穴有效分离,Ce:Bi₂MoO₆/TiO₂复合纳米纤维的光催化活性明显提高。经5次循环,光催化降解率仍能保持在91%以上,表明样品同时具有良好的光催化稳定性。

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**(46):16589-16605
- [3] Cao T P, Li Y J, Wang C H, et al. *Langmuir*, **2011**,**27**(6): 2946-2952
- [4] Wang K X, Shao C L, Li X H, et al. *Catal. Commun.*, **2015**, **67**:6-10
- [5] YAN Xin(阎鑫), HUI Xiao-Yan(惠小艳), GAO Qiang(高强), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**,**33**(10): 1782-1788
- [6] Cao T P, Li Y J, Wang C H, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2010**, **45**(10):1406-1412
- [7] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. *Science*, **2001**,**293** (5528):269-271
- [8] Sathish M, Viswanathan B, Viswanath R P, et al. *Chem. Mater.*, **2005**,**17**(25):6349-6353
- [9] Cai Z Y, Xiong Z G, Lu X M, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2014**,**2** (2):545-553
- [10] Gao X F, Li H B, Sun W T, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, **113**(18):7531-7535
- [11] ZHEN Yan-Zhong(甄延忠), WANG Jie(王杰), FU Meng-Xi(付梦溪), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**,**33**(10):1731-1740
- [12] Yang L X, Luo S L, Liu R H, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2010**, **114**(11):4783-4789
- [13] Zhang M Y, Shao C L, Mu J B, et al. *CrystEngComm*, **2012**, **14**(2):605-612
- [14] Li H, Zhang T X, Pan C, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2017**,**391** (B):303-310
- [15] Yang X L, Xiang Y G, Qu Y, et al. *J. Catal.*, **2017**,**345**:319-328
- [16] Dai Z, Qin F, Zhao H P, et al. *ACS Catal.*, **2016**,**6**(5):3180-3192
- [17] Guo R Q, Fang L, Dong W, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2010**, **114**(49):21390-21396
- [18] Dai G P, Yu J G, Liu G. *J. Phys. Chem. C*, **2011**,**115**(15): 7339-7346
- [19] Lv W Z, Huang D Z, Chen Y M, et al. *Ceram. Int.*, **2014**,**40** (8):12661-12668
- [20] Ren W, Ai Z, Jia F, et al. *Appl. Catal., B*, **2007**,**69**(3/4):138-144
- [21] Bosman H J M, Pijpers A P, Jaspers A W M A. *J. Catal.*, **1996**,**161**(2):551-559
- [22] Merupo V I, Velumani S, Ordon K, et al. *CrystEngComm*, **2015**,**17**(17):3366-3375
- [23] Borchert H, Frolova Y V, Kaichev V V, et al. *J. Phys. Chem.*

- B*, **2005**,**109**(12):5728-5738
- [24]Korsvik C, Patil S, Seal S, et al. *Chem. Commun.*, **2007**,**14**(10):1056-1058
- [25]Bêche E, Charvin P, Perarnau D, et al. *Surf. Interface Anal.*, **2008**,**40**(3/4):264-267
- [26]MIAO Ying-Cun(缪应纯), PAN Gai-Fang(潘改芳), HUO Yu-Ning(霍宇凝), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**,**30**(7):1587-1592
- [27]Yu J G, Fan J J, Zhao L. *Electrochim. Acta*, **2010**,**55**(1):597-602
- [28]Zhang Y H, Tang Z R, Fu X, et al. *ACS Nano*, **2011**,**5**(9):7426-7435
- [29]Kishi H, Kohzu N, Sugino J, et al. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **1999**,**19**(6/7):1043-1046