

Cd 掺杂 $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 纳米片的制备及其光催化固氮性能

高晓明* 尚艳岩 刘利波 高凯龙

(延安大学化学与化工学院, 陕西省化学反应工程重点实验室, 延安 716000)

摘要: 采用一步醇热法制备了 Cd 掺杂 $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, 并用 X 射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)等手段对其微观结构、表面元素、能带结构、光电化学性质等进行表征。结果表明 Cd 掺杂 $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 是由二维纳米片组装而成的微球, Cd 以 Cd^{2+} 形式掺杂在 $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 晶格间隙。由于 Cd 的掺杂, $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 禁带宽减小, 光响应范围扩大, 光生载流子的传递与分离效率提高。在常温常压下, 考察了 Cd- $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 可见光催化固氮效果, 结果表明, 光照 3 h 时, 6% Cd- $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 的光催化固氮速率为 $1.6 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$, 是 $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 的 10.67 倍。Cd 的掺杂点会成为光生电子的陷阱, 延缓光生电子的表面传递, 增强目标分子的化学吸附。

关键词: Cd 掺杂 $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$; 二维纳米片; 光催化固氮; 掺杂缺陷

中图分类号: O643.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2019)04-0580-09

DOI: 10.11862/CJIC.2019.092

Preparation and Photocatalytic Nitrogen Fixation Performance of Cd Doping $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Nanosheets

GAO Xiao-Ming* SHANG Yan-Yan LIU Li-Bo GAO Kai-Long

(Shaanxi Key Laboratory of Chemical Reaction Engineering, Department of Chemistry and
Chemical Engineering, Yan'an University, Yan'an, Shaanxi 716000, China)

Abstract: Cd-doped $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (Cd- $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$) were prepared by the alcoholic-hydrothermal method, and characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscope (TEM) and so on. The results showed that Cd- $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ was assembled by 2D nanosheets. Cd in the form of Cd^{2+} was introduced in the lattice gap of $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ and belonged to interstitial doping. Due to Cd doping, the band gap was decreased, the light-harvesting capability was enhanced, and the transmission and separation efficiency of carriers was improved. At room temperature and atmospheric pressure, the photocatalytic nitrogen fixation was investigated under visible light irradiation. The results showed that the photocatalytic nitrogen fixation rate of 6% Cd- $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ with 3 h of light irradiation was $1.6 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$, which was 10.67 times higher than that of $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. The mechanism of photocatalytic N_2 fixation was discussed by means of photocurrent and impedance. Doping Cd defect serves as the trap of photogenerated electrons, which delays the surface transfer of photogenerated electrons and enhances the chemisorption of target molecules.

Keywords: Cd doping $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$; 2D nanosheets; photocatalytic nitrogen fixation; doping defect

0 引 言

氨合成是自然固氮的重要反应, 工业上主要采用哈伯法, 它是在高温高压下利用铁基催化剂将氮

气转化为氨。但是工业固氮需要大量的能量和氢气, 动力学复杂, 而且 N_2 到 NH_3 的转化涉及多电子反应^[1-3]。因此, 寻求一种低耗、高效、绿色的合成氨技术成为人们在此领域探索的主要方向。近年来, 光催化

收稿日期: 2019-01-02。收修改稿日期: 2019-02-22。

国家自然科学基金(No.21766039)、延安市科技局项目(No.2016CGZH-10)和延安大学大学生创新创业训练计划(No.D2017021)基金资助。

*通信联系人。E-mail: dawn1026@163.com

技术因其操作简便、低耗能、反应条件温和、可在常温常压下进行,得到人们的普遍关注^[4-9]。尤其是光催化固氮技术具有高效率、低能耗、环保等优点,可以弥补工业固氮的不足。虽然人们对光催化固氮进行了大量的研究,但要达到高效的光催化固氮效果仍然存在一些瓶颈,如:(a) 由于还原一分子的氮需要6个电子,因此提供充足的电子是必不可少的;(b) 常温下氮分子很稳定,因此需要提供足够的能量才能激活和断裂 $\text{N}\equiv\text{N}$ 键;(c) 提供足够的活性位点是光催化固氮的前提条件^[10-12]。因此,设计开发具有丰富的表面结构、显著的电子迁移与分离效率的光催化剂是获得高效光催化固氮效率的关键^[13-14]。铋基光催化剂^[15-16],如 Bi_2WO_6 ^[17]、 BiVO_4 ^[18]、 BiMoO_6 ^[19]、 BiPO_4 ^[20]、 BiOX ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)^[21],因其独特的电子结构和可调的能带结构得到人们的广泛研究。其中, Bi_2O_3 的价带和导带主要由 $\text{O}2p$ 和 $\text{Bi}6p$ 占据,光照产生的载流子更容易产生和迁移,表现出良好的光催化活性^[22]。但是,在使用过程中, Bi_2O_3 仍然存在可见光响应低、光生载流子复合率高的缺点^[23]。因此,人们采用多种方法对其进行改性。而在许多光催化材料的改性方法中,离子掺杂改性因具有操作简单、方法可控,并且可有效地调控半导体材料的能带位置,得到人们的青睐。并且,掺杂离子会使光催化材料的晶体结构发生改变(或轻微改变),造成材料表面电荷分布不均匀,形成明显缺陷,而这种缺陷会成为光生载流子的陷阱和目标物质分子的活性吸附位点^[24]。此外,与块状材料相比,二维纳米片具有较大的比表面积和各向异性,有利于增加表面活性中心,缩短电荷迁移距离,从而实现电子-空穴对的有效传输与分离^[25-27]。

基于以上原因,设计开发具有二维纳米片结构的掺杂型 δ - Bi_2O_3 可以提供足够的光生载流子传输通道,实现体相电荷向表面的有效传输,为光催化固氮提供足够的电子,同时掺杂离子会成为缺陷陷阱,为氮分子的吸附与活化提供足够的活性位点。因此,采用溶剂热法制备了具有二维超薄结构的 Cd 离子掺杂 δ - Bi_2O_3 纳米片,采用 X 射线衍射(XRD)、原子力显微镜(AFM)、扫描电子显微镜(SEM)、能量色散谱(EDS)、X 射线电子能谱(XPS)、透射电子显微镜(TEM)、紫外可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)等手段研究了 Cd- δ - Bi_2O_3 的微观结构、元素组成、电子结合能和光电性能。在常温常压下,探讨了 Cd- δ - Bi_2O_3 的可见光催化固氮性能,在分析 Mott-Schottky 能带结构的基础上假设了光催化固氮机理。

1 实验部分

1.1 制备方法

在 50 mL 乙二醇和无水乙醇的混合溶液中(体积比 1:4)加入 1 mmol $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和不同质量(2.7、3、8、10.7 或 13.3 mg)的 $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 磁力搅拌 1 h。待溶解后,将其移入 100 mL 聚四氟乙烯水热反应釜中,装填体积为 70%。在 160 °C 反应 8 h,自然冷却至室温,离心分离,将所得固体用无水乙醇、蒸馏水反复洗涤多次,在 60 °C 下真空干燥 10 h。所得的样品根据 $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的用量 2.7、3、8、10.7、13.3 mg 分别记为 2% Cd- δ - Bi_2O_3 、4% Cd- δ - Bi_2O_3 、6% Cd- δ - Bi_2O_3 、8% Cd- δ - Bi_2O_3 、10% Cd- δ - Bi_2O_3 (2%、4%、6%、8%、10%代表 Cd 的物质的量百分含量)。

1.2 表征

采用 XRD-7000 粉末衍射仪测定样品的晶相组成, $\text{Cu K}\alpha$ 射线源,管压 40 kV,管流 100 mA,波长 $\lambda=0.15418$ nm,扫描范围为 $10^\circ\sim 80^\circ$ 。使用 JSM-6700F 扫描电镜观察样品的微观形貌,工作电压 15 kV。采用 ESCALAB 250Xi 型光电子能谱仪测试样品的元素电子结合能, $\text{Al K}\alpha$ (1486.6 eV)为激发源,用 $\text{Cl}s$ 的电子结合能(284.6 eV)为标准进行误差校正。采用能量 Bruker Q70 能谱仪测定样品的表面元素组成。采用 JEOL-6710 型场发射扫描电子显微镜对样品的形貌、尺寸进行观察与分析。用 JEM-2100 型透射电子显微镜测定样品的透射照片。采用 ASAP2010 测定了样品的 N_2 吸附-脱附等温线和比表面积。采用 Cypher S 原子力显微镜测试样品的厚度。以 BaSO_4 为参照,采用 UV-2550 测定紫外-可见漫反射光谱,以 BaSO_4 为参比,测量范围为 200~800 nm。在 CHI660D 电化学工作站上采集样品的光电化学性质,以 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸钠作为电解液, Ag/AgCl 电极为参比电极,铂片电极为对电极,涂有样品的 ITO 导电玻璃(40 mm×20 mm×1.1 mm)为工作电极,组成三电极系统,光源为 300 W 氙灯(加 420 nm 滤波片)。

1.3 光催化活性

以 300 W 氙灯(加 420 nm 滤波片)作为光源。在石英反应釜中加入 0.2 g 光催化剂、200 mL 蒸馏水。向石英反应釜中通入氮气 30 min,充分排出反应釜中空气,调节氮气的流速为 $10\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,打开氙灯,开始反应。每隔 30 min 取出 5 mL 反应液,采用纳氏

试剂法测定溶液中氨的含量。

2 结果与讨论

2.1 物相结构分析

样品的 XRD 如图 1(a)所示。由图 1(a)可以看出,样品在 $2\theta=27.9^\circ$ 、 32.4° 、 46.4° 、 55.0° 出现的特征衍射峰分别对应于 $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (PDF No.27-0052) 的 (110)、(200)、(220) 和 (311) 晶面。当 Cd 元素的掺杂量超过 6%(n/n) 时,在 $2\theta=35.3^\circ$ 、 43.6° 出现了特征衍射峰,并且随着 Cd 掺杂量的增加,衍射峰明显,峰强增强。这些特征衍射峰对应于 CdO (PDF No.01-1178) 的

(400)、和(422)晶面。尤其当 Cd 元素的掺杂量为 10%(n/n) 时, $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 在 $2\theta=27.9^\circ$ 处峰形平缓,并且向大角度衍伸,这可能是受到 CdO 的特征衍射峰 $2\theta=30.4^\circ$ 的影响,使衍射峰发生伸展。这个特征衍射峰对应于 CdO 的 (222) 晶面,说明掺杂的 Cd 元素以 Cd^{2+} 形式存在。从样品的晶胞体积和晶胞参数(表 1)可以看出,当掺杂 Cd 元素时, $\text{Cd-}\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 的晶胞体积和晶胞参数变化不显著,表明 Cd 的掺杂并未改变 $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 的晶面间距,不改变 $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 的晶体结构,属于间隙掺杂。

图 1(b) 为 6% $\text{Cd-}\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 的 XPS 全谱图。由图 1

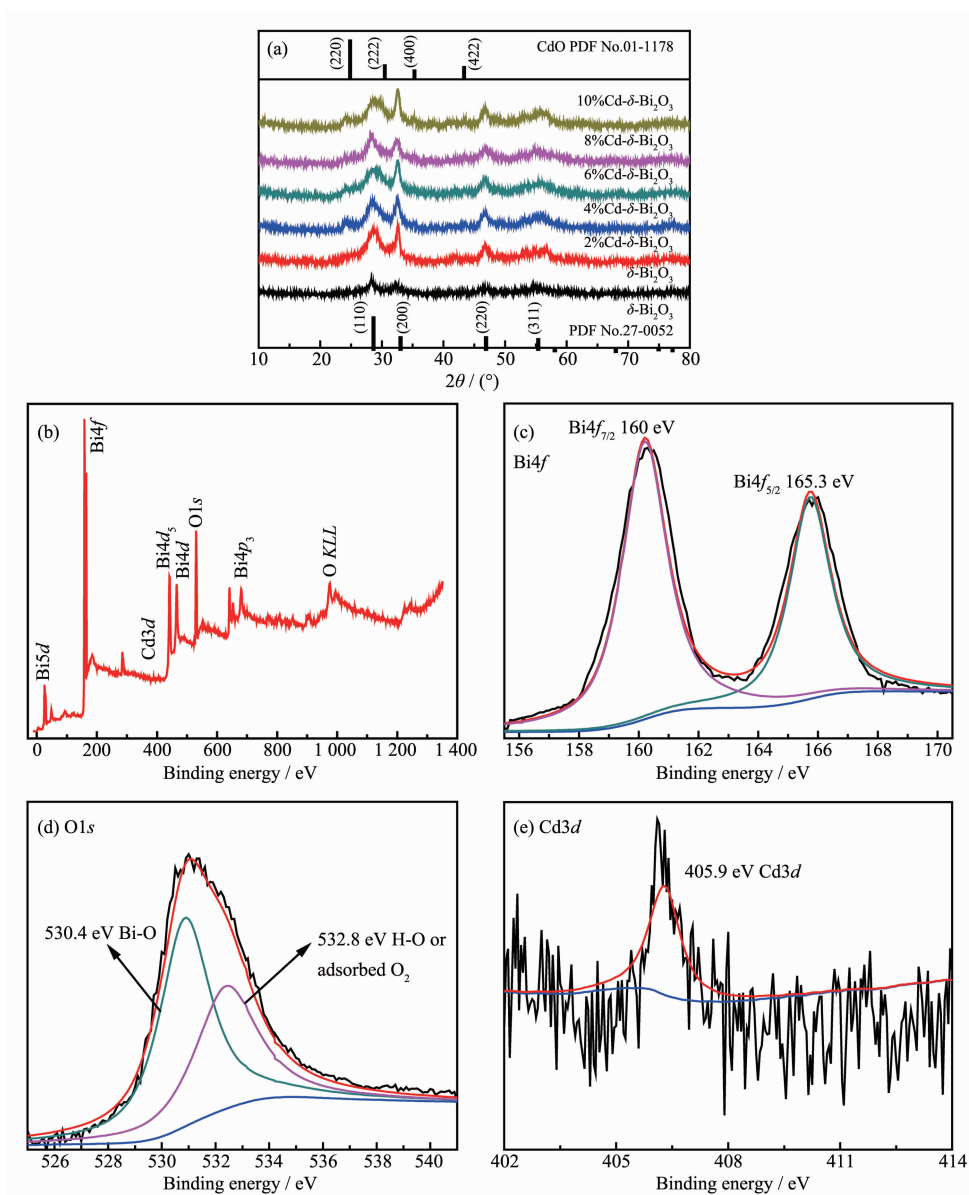


图 1 (a) 所制备样品的 XRD; (b) 6% $\text{Cd-}\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 的 XPS 全谱 (c) Bi、(d) O、(e) Cd 元素的 HR-XPS 窄谱
Fig.1 (a) XRD of as-prepared samples; (b) XPS survey spectra of 6% $\text{Cd-}\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$; HR-XPS spectra of (c) Bi, (d) O and (e) Cd of 6% $\text{Cd-}\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$

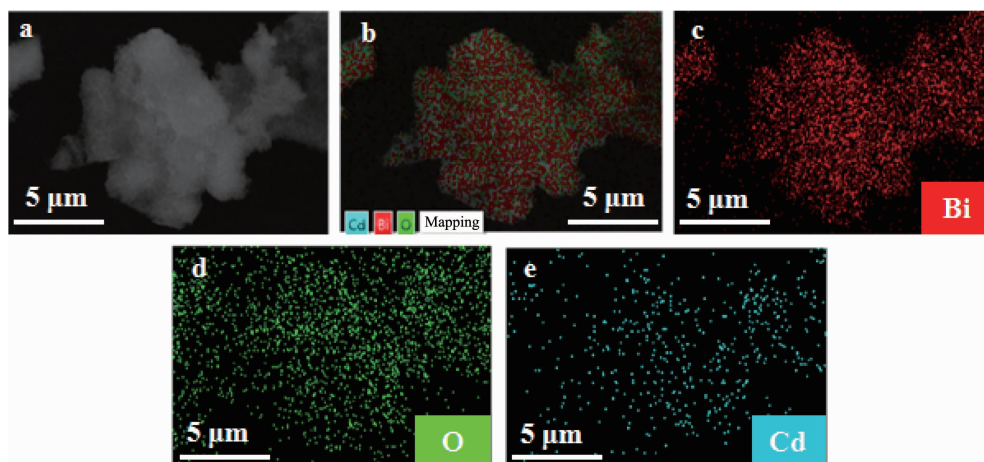
(b)可知,6%Cd- δ -Bi₂O₃ 由 Bi、O 和 Cd 元素组成。这也证明了样品中 Cd 元素的存在。图 1(c~e)分别为 6% Cd- δ -Bi₂O₃ 中 Bi、O 和 Cd 元素的高分辨 XPS (HR-XPS)窄谱。由图 1c 可以看出,Bi4f 的结合能为 160、165.3 eV,分别对应于 Bi4f_{7/2} 和 Bi4f_{5/2},表明 6% Cd- δ -Bi₂O₃ 样品中 Bi³⁺的存在。从图 1d 可以看出,O1s 的结合能为 530.4 和 532.8 eV,表明 6%Cd- δ -Bi₂O₃ 样品中存在 2 种类型的结合态氧,一种结合态

氧为 Bi-O 键的晶格氧,而另一种结合态氧为表面吸附的 H₂O 的 O-H 键或表面吸附氧的 O-O 键^[28]。从 Cd 元素的 HR-XPS 窄谱(图 1e)可以看出,Cd3d 的结合能为 405.9 eV,表明 6%Cd- δ -Bi₂O₃ 中 Cd 元素以 Cd²⁺形式存在。图 2 为样品 6%Cd- δ -Bi₂O₃ 的 EDS 谱图。将图 2(a,b)与 2(c~e)比对,可以看出,Bi、O 和 Cd 元素均匀的分布在样品表面,并且分布区域基本与样品的 SEM 相符,且无其它元素存在。

表 1 样品的晶胞体积和晶胞参数

Table 1 Unit cell volumes and the lattice parameters of as-prepared samples

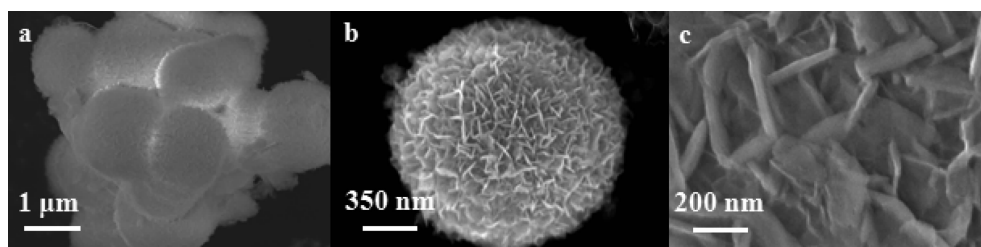
Sample	Cell volume / nm ³	a / nm	b / nm	c / nm
δ -Bi ₂ O ₃	0.168 7	0.552 5	0.552 5	0.552 5
2%Cd- δ -Bi ₂ O ₃	0.168 3	0.552 1	0.552 1	0.552 1
4%Cd- δ -Bi ₂ O ₃	0.167 8	0.551 6	0.551 6	0.551 6
6%Cd- δ -Bi ₂ O ₃	0.167 6	0.551 3	0.551 3	0.551 3
8%Cd- δ -Bi ₂ O ₃	0.168 1	0.551 9	0.548 9	0.548 9
10%Cd- δ -Bi ₂ O ₃	0.169 0	0.552 9	0.549 9	0.549 9

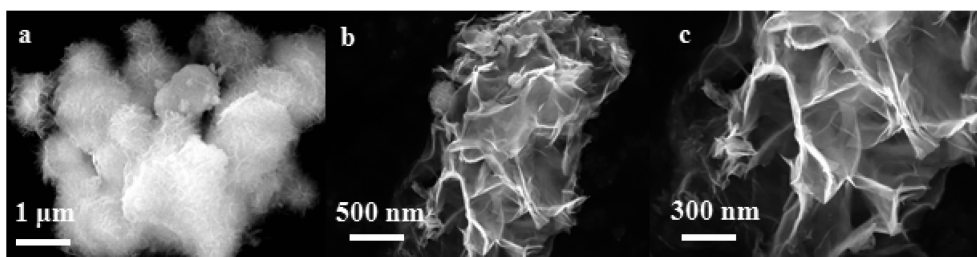
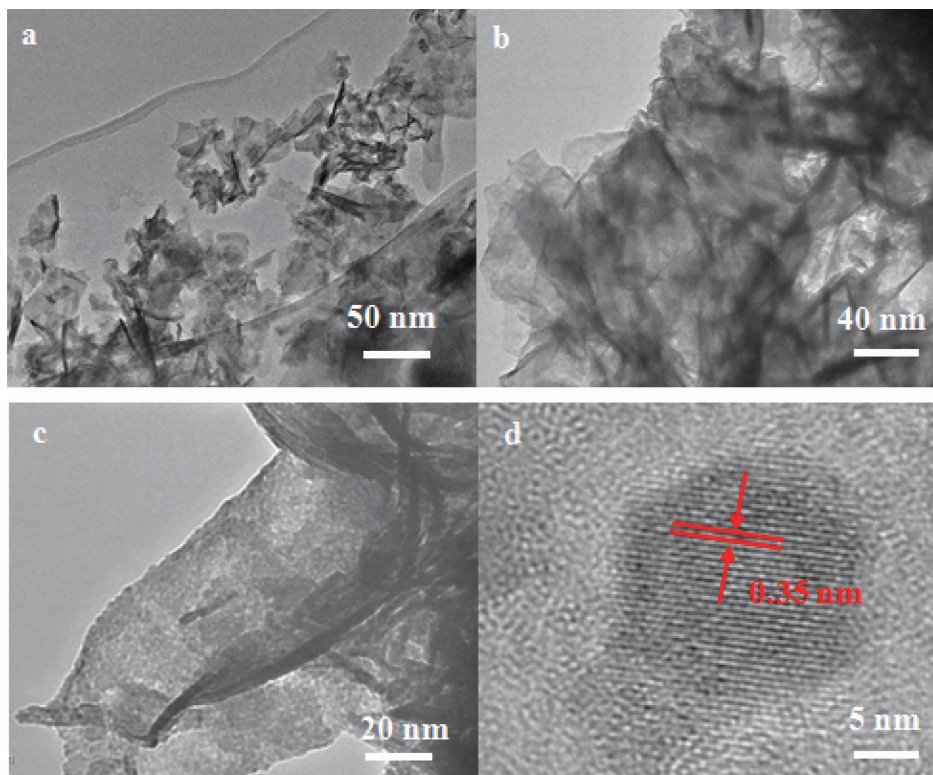
图 2 (a) 6%Cd- δ -Bi₂O₃ 的 EDS-SEM 图; (b)元素分布总图; (c) Bi、(d) O 和(e) Cd 元素分布图Fig.2 (a) EDS-SEM image of 6%Cd- δ -Bi₂O₃; (b) Total mapping of element distribution; Mapping of (c) Bi, (d) O and (e) Cd distribution

2.2 形貌分析

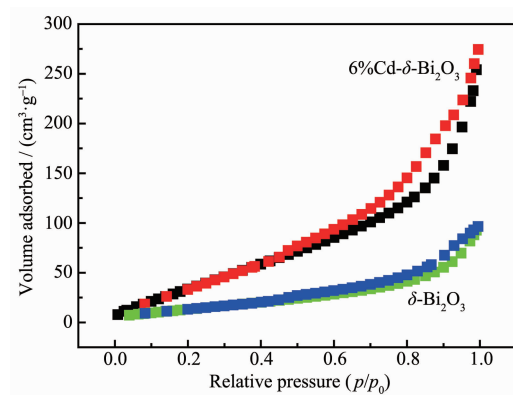
δ -Bi₂O₃ 的 SEM 图如图 3 所示。由图可见, δ -Bi₂O₃ 是由纳米片组装而成的微球,微球体直径大约

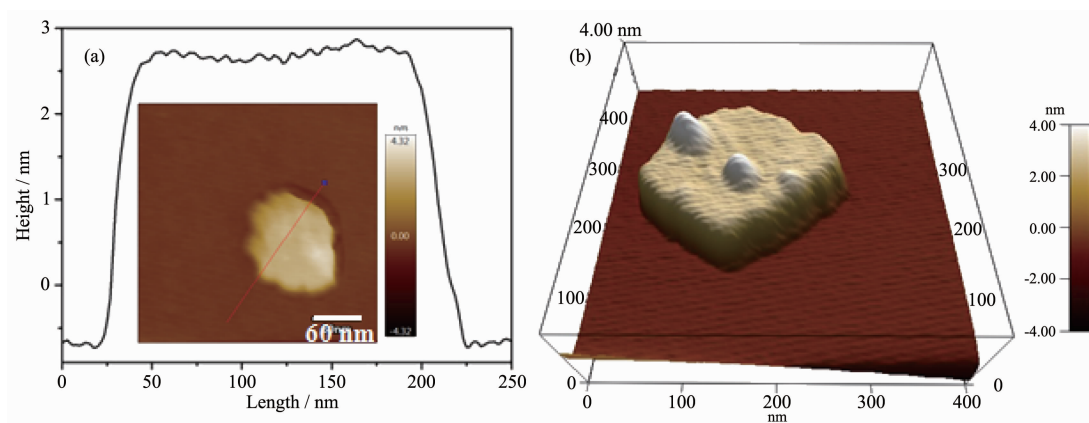
为 2 μ m,形状均一。图 4 为 6%Cd- δ -Bi₂O₃ 的扫描电镜(SEM)图,由图可以看出,6%Cd- δ -Bi₂O₃ 的组装单元也为纳米片,但微观纳米片更薄,组装而成的微球

图 3 δ -Bi₂O₃ 的 SEM 图Fig.3 SEM images of δ -Bi₂O₃

图 4 6%Cd- δ -Bi₂O₃ 的 SEM 图Fig.4 SEM images of 6%Cd- δ -Bi₂O₃图 5 6%Cd- δ -Bi₂O₃ 的 TEM 图(a~c)和 HR-TEM 图(d)Fig.5 TEM (a~c) and HR-TEM (d) of 6%Cd- δ -Bi₂O₃

结构更蓬松。图 5 为 6%Cd- δ -Bi₂O₃ 的 TEM 图,由图可以看出,6%Cd- δ -Bi₂O₃ 微观单元为超薄纳米片,纳米片的尺寸大约为 10 nm。图 5(d)为 6%Cd- δ -Bi₂O₃ 的高分辨 TEM 图(HR-TEM)。样品的晶格条纹清晰而规则,通过精确测量可知晶格间距为 0.35 nm,对应于 δ -Bi₂O₃ 的(200) 晶面。图 6 为 δ -Bi₂O₃ 和 6%Cd- δ -Bi₂O₃ 的 N₂ 吸附-脱附等温线。由图 6 可见,6%Cd- δ -Bi₂O₃ 的平衡吸附量和 BET 比表面积明显高于 δ -Bi₂O₃,这有利于提高目标分子表面吸附能力。6%Cd- δ -Bi₂O₃ 的 AFM 图表明其组装单体为约 2.7 nm 的纳米片(图 7),接近 Bi-O 单位厚度(0.914 9 nm)的 3 倍^[29],这与 TEM 观察的超薄纳米片结构是一致的。一般认为,当光催化材料的厚度低于 10 nm 时,比

图 6 δ -Bi₂O₃ 和 6%Cd- δ -Bi₂O₃ 的 N₂ 吸附-脱附等温线Fig.6 N₂ adsorption-desorption isotherms of δ -Bi₂O₃ and 6%Cd- δ -Bi₂O₃

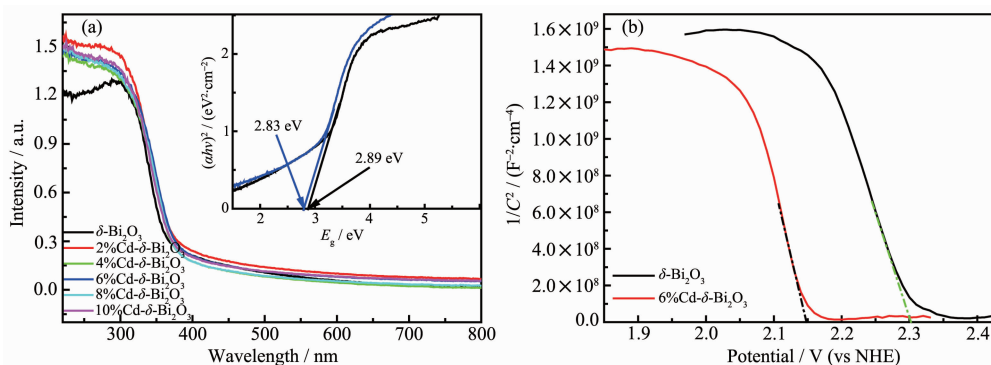
图7 (a) 6% Cd- δ -Bi₂O₃ 的 AFM 图和相应的高度和(b)三维 AFM 图Fig.7 (a) AFM image and the corresponding height and (b) 3D AFM image of 6% Cd- δ -Bi₂O₃

表面积、光吸收和载流子迁移能力将大大增强^[30]。

2.3 光吸收性能

样品的 UV-Vis DRS 如图 8a 所示。所有制备的样品吸收强度在 380 nm 急剧下降(图 8a),这是由于半导体的带隙跃迁引起的。与 δ -Bi₂O₃ 相比, Cd- δ -Bi₂O₃ 在可见光区的吸收强度轻微增强,吸收边界也发生了轻微红移,说明元素 Cd 的掺杂使得可见光的吸收能力增强,光生电子-空穴对的生成速率增加,可见光催化活性提高。这可能是由于 Cd 的掺杂在 δ -Bi₂O₃ 的价带(VB)上出现部分重叠,导致价带顶抬高,禁带宽度减小,使得光响应范围扩大^[20]。同时,由于 Cd 的掺杂,价带顶抬高,VB 宽度扩大,这有助于提高光生载流子的传递速率和电子-空穴对的分离效率,从而改善光催化活性^[31]。由公式 $\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2}$ (其中, α 、 A 、 h 、 ν 和 E_g 分别代表吸收系数、比例常数、普朗克常数、光频率常数和禁带宽度,指数 $n=$

1(与半导体的类型有关, δ -Bi₂O₃ 是直接半导体))^[32] 可得出 $(\alpha h\nu)^2$ 与 E_g 的曲线,该曲线的切线与横坐标的交点为 E_g 值。由图可知 δ -Bi₂O₃、6% Cd- δ -Bi₂O₃ 的 E_g 分别为 2.89 和 2.83 eV(图 8a 插图)。 δ -Bi₂O₃ 和 6% Cd- δ -Bi₂O₃ 的 Mott-Schottky 曲线如图 8b 所示。根据 Mott-Schottky 曲线的切线截距可以估算 δ -Bi₂O₃ 和 6% Cd- δ -Bi₂O₃ 的费米能级分别为 2.3 和 2.15 eV。此外,由 Mott-Schottky 曲线的斜率为负值可知 δ -Bi₂O₃ 和 6% Cd- δ -Bi₂O₃ 为 p 型半导体。由于 p 型半导体的费米能级比其价带顶低 0.3 eV^[33], 所以 δ -Bi₂O₃ 和 6% Cd- δ -Bi₂O₃ 的价带值 E_{VB} 为 2.6 和 2.45 eV。由 $E_g = E_{VB} - E_{CB}$ 可得 δ -Bi₂O₃ 和 6% Cd- δ -Bi₂O₃ 的导带值 E_{CB} 为 -0.29 和 -0.38 eV。这与 UV-Vis DRS 分析结果相符,由于 Cd 的掺杂, δ -Bi₂O₃ 的价带顶抬高(由 2.6 eV 延伸至 2.45 eV),禁带宽度减小,光响应范围扩大,光生载流子的传递与分离效率提高。

图8 (a) 样品的 UV-Vis DRS, 内插图为 $(\alpha h\nu)^2$ 与 E_g 的曲线; (b) 样品的 Mott-Schottky 曲线Fig.8 (a) UV-Vis DRS of as-prepared samples, and inset is the plots of $(\alpha h\nu)^2$ vs E_g ; (b) Mott-Schottky plots of as-prepared samples

2.4 光电性能

利用电化学工作站,在 300 W 氙灯(420 nm 滤

光片滤去紫外光)照射下测试样品的瞬时光电流密度,结果如图 9a 所示。在可见光照射下, δ -Bi₂O₃ 的光

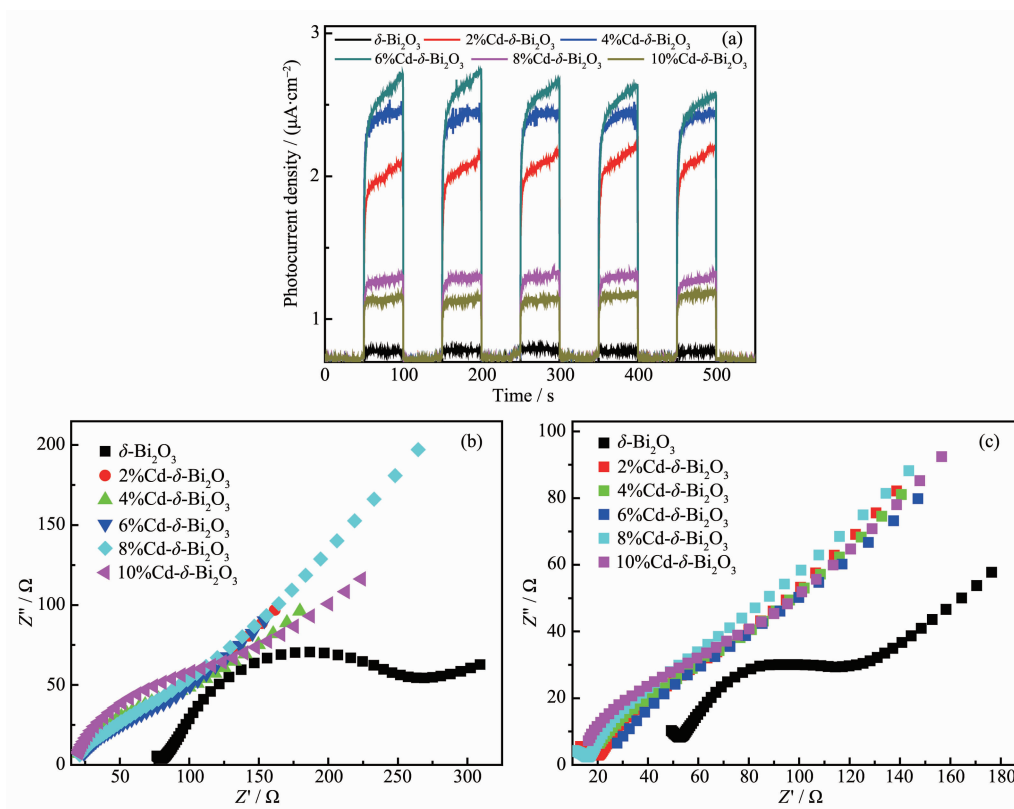


图 9 (a) 所制备样品的光电流; (b) 样品在未光照下的阻抗图; (c) 样品在光照下的阻抗图

Fig.9 (a) Transient photocurrent responses of the as-prepared samples with on/off cycles of irradiation of 300 W xenon lamp; (b) Nyquist plots of as-prepared samples without light; (c) Nyquist plots of as-prepared samples with light

电流密度很小,为 $0.5 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。与 $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 相比, $\text{Cd-}\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 光电流密度明显增大,其中 $6\%\text{Cd-}\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 光电流密度最大,为 $2.75 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$,是 $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 的 5.5 倍,说明在可见光照射下, $6\%\text{Cd-}\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 的光生电子-空穴对的复合率低。图 9(b,c) 分别为样品在未光照和可见光照射下的阻抗谱。由图 9(b,c) 所示, $\text{Cd-}\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 的交流阻抗的圆弧半径明显小于 $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$,说明 $\text{Cd-}\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 的阻抗较小,且 $6\%\text{Cd-}\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 的可见光阻抗最小,这说明 $6\%\text{Cd-}\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 的表面有利于电荷的传输和光生载流子传递效率的提高。因此,根据光电流和电化学阻抗分析可以得出, $6\%\text{Cd-}\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 具有显著的光生载流子迁移、分离效率。

2.5 光催化固氮性能

样品的光催化固氮性能如图 10 所示。图 10a 表明随着光照时间的延长,所有样品生成 NH_4^+ 的量逐渐提高,经过 3 h 后, $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 、 $2\%\text{Cd-}\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 、 $4\%\text{Cd-}\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 、 $6\%\text{Cd-}\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 、 $8\%\text{Cd-}\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 、 $10\%\text{Cd-}\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 的 NH_4^+ 的生成量为 64、348、432.8、476、329.6、305.2 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。由此可见, $6\%\text{Cd-}\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 光催化生成 NH_4^+

的量是 $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 的 7.4 倍。 $6\%\text{Cd-}\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 的光催化固氮速率最大,为 $1.6 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$,是 $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ($0.15 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$) 的 10.67 倍(图 10b)。

根据表征结果和光电化学结果假设 $6\%\text{Cd-}\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 的光催化固氮机理如图 11 所示。 $6\%\text{Cd-}\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 由超薄的纳米片组装而成,具有较小的表面阻抗。一般认为超薄二维纳米片具有较大的比表面积和二维各向异性,这种性质有利于增加表面活性中心,促进目标分子的化学吸附。同时,小的阻抗有利于缩短电荷迁移距离,提高光生载流子从体相向表面传递的速率,从而实现电子-空穴对的有效分离。由于 Cd 的掺杂使导带底减小 (-0.38 eV),比 $E(\text{N}_2/\text{NH}_3) = -0.28 \text{ eV}$ (vs NHE) 更负,具有足够生成 NH_3 的电位势能,可以把 N_2 还原为氨^[34]。二维纳米片有助于光生载流子从体相向表面超快传递,然而光生载流子超快传递也意味着它们的超快复合,如果光生电子被俘获储存,光生电子-空穴对的平衡就会被打破。由于 Cd 的掺杂,在 $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 表面会形成掺杂缺陷,成为光生电子的陷阱,延缓光生载流子在 $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 表面

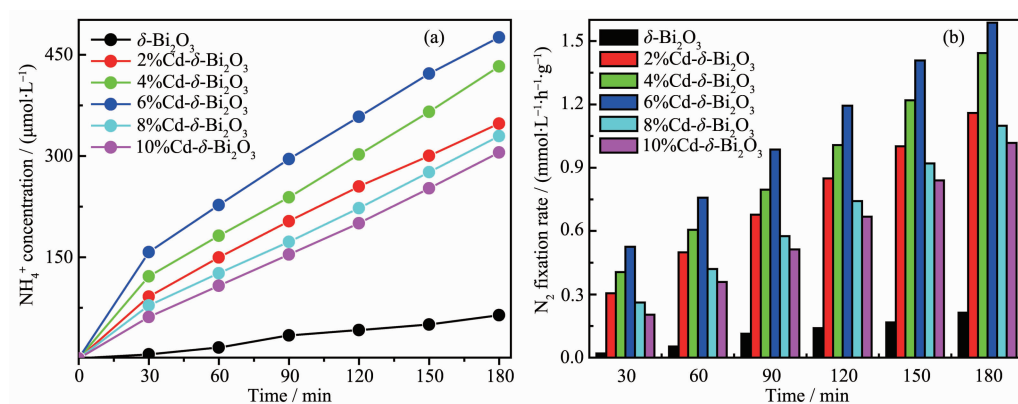


图 10 (a) 样品合成氨的量随时间的变化图; (b) 样品的反应速率图

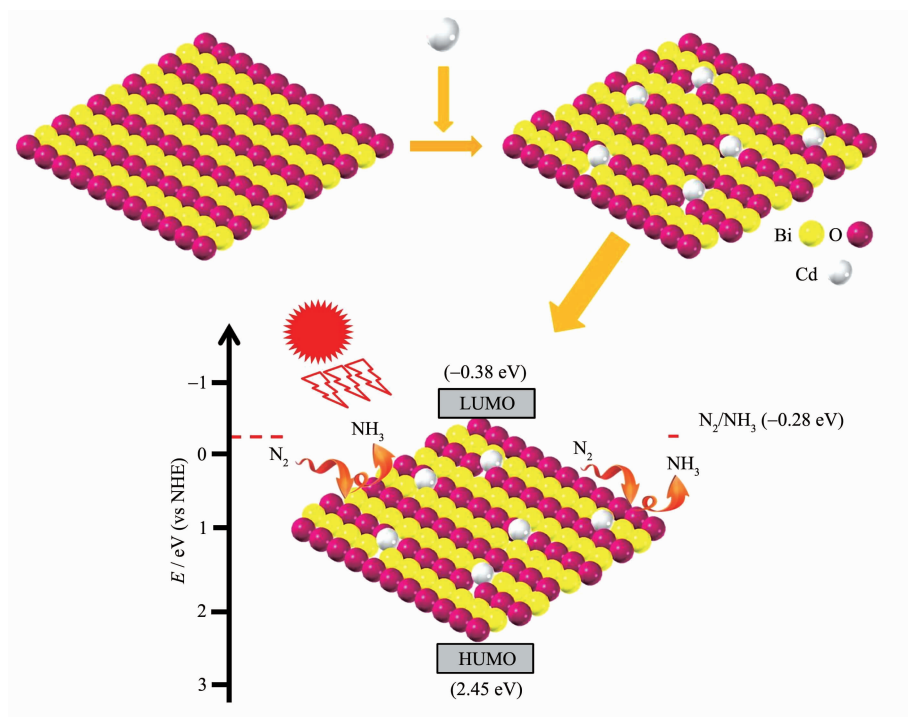
Fig.10 (a) NH_4^+ concentration vs time in water; (b) Photocatalytic nitrogen fixation rate over the different catalysts

图 11 光催化固氮机理图

Fig.11 Mechanism scheme of photocatalytic nitrogen fixation

的传导,改变光生电子、空穴的传导途径,抑制其复合。而且,适当的 Cd 的掺杂,使 δ -Bi₂O₃ 晶体结构发生轻微变化,可以作为目标分子的化学吸附活性位点,增强目标分子的化学吸附性能。因此 6% Cd- δ -Bi₂O₃ 能有效的提高光催化固氮效率。

3 结论

采用醇热法制备了系列 Cd 掺杂 δ -Bi₂O₃ 光催化材料。XRD、XPS、TEM、UV-Vis DRS 表征结果表明, Cd- δ -Bi₂O₃ 是由二维纳米片组装而成的微球, Cd 元素属于间隙掺杂,在 δ -Bi₂O₃ 表面形成掺杂缺陷。由

于 Cd 的掺杂, δ -Bi₂O₃ 禁带宽度减小,光响应范围扩大。光电流和电化学阻抗结果表明, Cd 的掺杂有助于提高光生载流子的传递速率和电子-空穴对的分离效率。在常温常压、可见光照射 3 h 时, 6% Cd- δ -Bi₂O₃ 的光催化生成 NH_4^+ 的量为 $476\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 是 δ -Bi₂O₃ 的 7.4 倍。二维纳米片有助于光生载流子的传递, Cd 的掺杂缺陷抑制了光生载流子的复合, 同时 Cd 的掺杂会增强目标分子的化学吸附, 提高了光催化固氮性能。本研究对于超薄结构和掺杂缺陷协同控制光生电荷运动行为提供了一条可行途径, 同时对高效光催化固氮具有一定的参考价值。

参考文献:

- [1] Bickley R I, Vishwanathan V. *Nature*, **1979**,**280**:306-308
- [2] Wang S Y, Hai X, Ding X, et al. *Adv. Mater.*, **2017**,**29**(31): 1701774
- [3] Li H, Shang J, Ai Z H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**,**137** (19):6393-6399
- [4] Di J, Zhu C, Ji M X, et al. *Angew. Chem.*, **2018**,**130** (45): 15063-15067
- [5] Pan C S, Zhu Y F. *Catal. Sci. Technol.*, **2015**,**5** (6):3071-3083
- [6] Wang H L, Zhang L S, Chen Z G, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2014**,**43**(15):5234-5244
- [7] Yi S S, Zhang X B, Wulan B R, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2018**,**11**(11):3128-3156
- [8] Cheng L, Xiang Q J, Liao Y L, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2018**,**11**(6):1362-1391
- [9] XIE Yi-Ting(谢怡婷), TAN Juan(谭涓), WANG Ya-Fei(王亚飞), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2018**,**34** (12):2153-2160
- [10] Oshikiri T, Ueno K, Misawa H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, **53**(37):9802-9805
- [11] Zhao W R, Xi H P, Zhang M, et al. *Chem. Commun.*, **2015**, **51**(23):4785-4788
- [12] Bai Y, Ye L Q, Chen T, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**,**8**(41):27661-27668
- [13] XIAO Yao(肖瑶), HU Wen-Juan(胡文娟), REN Yan-Biao(任衍彪), et al. *Prog. Chem.*(化学进展), **2018**,**30**(4):325-337
- [14] Liu J, Kelley M S, Wu W Q, et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **2016**,**113**(20):5530-5535
- [15] He R G, Xu D F, Cheng B, et al. *Nanoscale Horiz.*, **2018**,**3** (5):464-504
- [16] Cao S W, Shen B J, Tong T, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2018**,**28**(21):1800136
- [17] Huang Y K, Kang S F, Yang Y, et al. *Appl. Catal. B*, **2016**, **196**:89-99
- [18] Lamers M, Fiechter S, Friedrich D, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2018**,**6**(38):18694-18700
- [19] Liu Y, Yang Z H, Song P P, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2018**, **430**:561-570
- [20] Pan C S, Zhu Y F. *J. Mater. Chem.*, **2011**,**21**(12):4235-4241
- [21] Cheng H F, Huang B B, Dai Y. *Nanoscale*, **2014**,**6**(4):2009-2026
- [22] Zhu S J, Lu L L, Zhao Z W, et al. *J. Phy. Chem. C*, **2017**,**121** (17):9394-9401
- [23] Wang W Y, Wang X W, Cao Z Q, et al. *J. Phy. Chem. C*, **2018**,**122**(41):23582-23590
- [24] Zhang N, Gao C, Xiong Y J. *J. Energy Chem.*, **2019**,**37**:43-57
- [25] Tan C L, Cao X H, Wu X J, et al. *Chem. Rev.*, **2017**,**117**(9): 6225-6331
- [26] Wu Y P, Zhu J H, Huang L. *Carbon*, **2019**,**143**:610-640
- [27] Chen Y, Fan Z X, Zhang Z C, et al. *Chem. Rev.*, **2018**,**118** (13):6409-6455
- [28] Eswar N K, Adhikari S, Ramamurthy P C, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2018**,**20**(5):3710-3723
- [29] Li H, Li J, Ai Z H, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**,**57** (1):122-138
- [30] Zhu Q Y, Wang Z Y, Chen L F, et al. *ACS Appl. Nano Mater.*, **2018**,**1**(9):5083-5091
- [31] Wei Z, Liu Y F, Wang J, et al. *Nanoscale*, **2015**,**7**(33):13943-13950
- [32] Li M J, Yokoyama S, Takahashi H, et al. *Appl. Catal. B*, **2019**,**241**:284-291
- [33] Yin W J, Bai L J, Zhu Y Z, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**,**8**(35):23133-23142
- [34] Zhao W R, Zhang J, Zhu X, et al. *Appl. Catal. B*, **2014**,**144**: 468-477