

Bi@Bi₂Sn₂O₇/TiO₂ 等离子体复合纤维的制备及增强的光催化产氢活性

李跃军¹ 曹铁平^{*1} 赵艳辉¹ 孙大伟^{1,2} 王 霞¹

(¹ 白城师范学院化学学院, 白城 137000)

(² 吉林师范大学化学学院, 四平 136000)

摘要: 以电纺 TiO₂ 纳米纤维为基质, 采用一步水热法合成了 Bi@Bi₂Sn₂O₇/TiO₂ 等离子体复合纤维光催化剂。利用 X 射线衍射 (XRD)、X 射线光电子能谱 (XPS)、扫描电子显微镜 (SEM)、高分辨透射电镜 (HRTEM)、紫外-可见漫反射 (UV-Vis DRS) 和光致发光光谱 (PL) 等分析测试手段对样品的物相、形貌和光电性能等进行表征。以三乙醇胺为电子给体, 研究了 Bi@Bi₂Sn₂O₇/TiO₂ 复合纤维光催化裂解水制氢的反应过程。结果表明: 在水热过程中, Bi₂Sn₂O₇ 构筑在 TiO₂ 纳米纤维表面形成 p-n 结的同时, 部分 Bi³⁺ 被葡萄糖还原成金属 Bi 沉积在 Bi₂Sn₂O₇ 上。金属 Bi 的等离子体共振效应与 p-n 结的协同作用, 有效提高了样品的光催化活性, 产氢速率达到 7.26 mmol·h⁻¹·g⁻¹。

关键词: 复合纤维; 等离子体; 光催化; 制氢

中图分类号: O611.6

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2019)08-1371-08

DOI: 10.11862/CJIC.2019.187

Preparation of Bi@Bi₂Sn₂O₇/TiO₂ Plasmonic Composite Fibers with Enhanced Photocatalytic Hydrogen Generation Activity

LI Yue-Jun¹ CAO Tie-Ping^{*1} ZHAO Yan-Hui¹ SUN Da-Wei^{1,2} WANG Xia¹

(¹ College of Chemistry, Baicheng Normal University, Baicheng, Jilin 137000, China)

(² College of Chemistry, Jilin Normal University, Siping, Jilin 136000, China)

Abstract: By employing electrospun TiO₂ nanofiber as substrate, Bi@Bi₂Sn₂O₇/TiO₂ plasmonic composite fibers were prepared via one-step hydrothermal method. The composition, morphology and optical properties were characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscope (SEM), high-resolution transmission electron microscope (HRTEM), ultraviolet-visible diffuse reflection spectra (UV-Vis DRS) and photoluminescence spectroscopy (PL) analysis. The photocatalytic water splitting for hydrogen evolution was investigated over Bi@Bi₂Sn₂O₇/TiO₂ plasmonic composite fibers with triethanolamine as the donor residue. The results showed that the Bi nanoparticles were generated onto Bi₂Sn₂O₇ nanoparticle via the *in situ* reduction of Bi³⁺ by glucose, meanwhile grew on the TiO₂ nanofibers surface. The enhanced photocatalytic activity of the Bi@Bi₂Sn₂O₇/TiO₂ plasmonic composites fibers can be further improved mainly attributed to the formation of high-quality p-n heterojunctions between Bi₂Sn₂O₇ and titanium dioxide, the plasma resonance effect of metal bismuth, and the synergistic effect of plasma resonance effect and p-n heterojunction. The corresponding H₂ production rate was 7.26 mmol·h⁻¹·g⁻¹.

Keywords: composite fibers; plasma; photocatalysis; hydrogen generation

收稿日期: 2019-03-16。收修改稿日期: 2019-06-08。

国家自然科学基金(No.21573003); 国家级大学生创新创业训练计划项目(No.201810206003)资助。

*通信联系人。E-mail: bcctp2008@163.com

0 引言

能源危机和环境污染是当今世界性难题,开发清洁可再生的氢能源成为人们瞩目的热点^[1-2]。TiO₂因无毒、价廉,具有光催化分解水产氢合适的导带和光化学稳定性,成为研究最早,应用最广泛的半导体光催化材料^[3-4]。然而,较大的电子空穴复合几率和过高的产氢反应活化能限制了其实际应用进程^[5]。为了克服上述问题,研究者利用离子掺杂、贵金属沉积、半导体复合等手段对 TiO₂ 进行修饰改性,制备出各种高效、稳定和循环再利用的 TiO₂ 基复合光催化材料^[6-8]。

Bi₂Sn₂O₇ 具有典型的面心立方烧绿石结构,通过 Bi6s 和 O2p 的轨道杂化提高价带位置,表现出优异的光催化特性^[9-10]。Huang 等^[11]利用高温水热技术制备的 Bi₂Sn₂O₇,其价带和导带均含有 Bi6s 轨道参与杂化,这有利于电子空穴对的分离,从而提高了光催化活性。Tian 等^[12]合成的 Bi₂Sn₂O₇ 纳米粒子对 As(Ⅲ)表现出较高的可见光催化氧化活性。Wu 等^[13]采用水热法将不同含量的 p 型半导体 Bi₂Sn₂O₇ 与 n 型半导体 Ag₂CrO₄ 复合,制备出 Bi₂Sn₂O₇/Ag₂CrO₄ 异质结光催化剂,增强的光催化活性归因于 p-n 结的形成。

贵金属在光照时,其电子共振会产生局域表面等离子体共振(LSPR)效应,同时,金属纳米颗粒的尺寸、形状和周围环境都能显著影响表面等离子体共振频率。近年来,贵金属 LSPR 效应被人们作为调控新型光场技术引入到光催化领域中,能够有效提高传统催化材料的光吸收范围和太阳能转换效率。然而贵金属高昂的价格限制了其实际应用。Bi 作为一种绿色无毒、价格低廉和制备简单的典型半金属,具有类贵金属的 LSPR 效应,引起光催化研究者极大兴趣^[14]。Dong 课题组^[15-16]制备的 Bi/g-C₃N₄ 复合材料表现出优异可见光催化性能,并通过 Maxwell's equations 理论模拟及自由基捕获实验,提出了金属 Bi 纳米颗粒的 LSPR 效应增强光催化活性机理;通过硫脲部分还原 (BiO)₂CO₃ 制得的 Bi/(BiO)₂CO₃ 微粒,金属 Bi 作为光电子受体,促进了光生载流子的有效分离,光催化活性优于贵金属 Ag 沉积的 (BiO)₂CO₃。Qu 等^[17]采用一步水热法,以葡萄糖酸钠为还原剂制备的碳包裹 Bi/Bi₂O₃ 复合材料,对甲基蓝的可见光降解率是 Bi₂O₃ 的 6.5 倍。

本文采用简单一步水热法制备 Bi@Bi₂Sn₂O₇/TiO₂ 复合纤维光催化材料。该材料利用金属 Bi 纳米

颗粒的 LSPR 效应与 Bi₂Sn₂O₇/TiO₂ 异质结(p-n 结)的协同作用,在拓宽 TiO₂ 光谱响应范围,减小光生电子空穴对的复合几率,降低反应活化能的同时,有效增强了 TiO₂ 光催化产氢活性。同时,研究了葡萄糖加入量对复合材料性能的影响,并探讨了 Bi@Bi₂Sn₂O₇/TiO₂ 等离子体复合纤维材料增强光催化产氢机制。

1 实验部分

1.1 样品制备

TiO₂ 纳米纤维制备:将 1.5 g 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)溶于 10 mL 无水乙醇中,1 mL 钛酸四丁酯溶于 5 mL 乙醇与冰醋酸的混合液(体积比为 1:1)中,待二者混匀后,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 500 °C 恒温煅烧 4 h,制得 TiO₂ 纳米纤维。

Bi@Bi₂Sn₂O₇/TiO₂ 复合纤维制备:取 0.49 g Bi(NO₃)₃·5H₂O 溶于 15 mL 2 mol·L⁻¹ 稀 HNO₃ 中,制得 A 溶液。将 0.30 g 的 K₂SnO₃·3H₂O 和 0.36 g 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)超声分散在 15 mL 去离子水中,形成 B 溶液。将 B 溶液滴加到 A 溶液中,加入适量的葡萄糖,磁力搅拌 30 min,用 KOH 溶液(1 mol·L⁻¹)调节 pH 值为 12,再加入 15 mg TiO₂ 纳米纤维,然后转移到 50 mL 高压反应釜中,180 °C 恒温反应 24 h,自然冷却至室温,用去离子水和乙醇各洗涤 3 次,60 °C 真空干燥 12 h 得到产品。其中葡萄糖的加入量分别占 Bi(NO₃)₃·5H₂O 的 1%、2%、4% 和 8%(w/w),所得样品分别标记为 Bi-BS/TO1、Bi-BS/TO2、Bi-BS/TO4 和 Bi-BSOT8。未加葡萄糖的样品标记为 BS/TO。

1.2 材料表征

利用 X'Pert³ Powder X 射线粉末衍射仪(荷兰 PANalytical 公司)测得样品的物相和组成,采用 Cu Kα 辐射源,波长 λ=0.154 056 nm,管流为 40 mA,管压为 40 kV,扫描范围为 20°~80°。采用 SU8010 扫描电子显微镜(SEM,日本 Hitachi 公司)观察表面形貌,工作电压为 5 kV。采用 JEM-100CX II 型透射电子显微镜(TEM,日本电子公司)观察微观结构,加速电压为 200 kV。采用 PHI-5000 Versaprobe II (VP-II)X 射线光电子能谱(XPS,日本 VLVAC-PHI 公司)监测样品表面元素价态,根据 C 峰结合能位置 284.6 eV 进行校准。利用 Lambda35 型紫外可见分

光光度计(美国 Perkin Elmer 公司)测定样品吸收光谱,以 BaSO₄ 作为参比。采用 Hitachi F-4500 荧光光谱仪(日本 Hitachi 公司)检测光生电子和空穴的复合效率。

1.3 光催化制氢

光催化制氢实验是通过北京泊菲莱科技有限公司的光解水系统完成的。量取 95 mL 水和 5 mL 三乙醇胺(TEOA)放入专用的石英光反应器中,加入 30 mg 催化剂,超声 20 min 后装入光催化分解水系统,常温常压下,采用 350 W 的氙灯作为模拟太阳光放置在反应器上端;可见光催化时利用滤光片滤掉 $\lambda \leq 400$ nm 的紫外光。样品反应 1 h 的产氢量用气相色谱热导检测器 TCD 进行检测,色谱柱为 5A 分子筛,载气为高纯氩气。表观量子效率在上述相同的光催化条件下测试,仅将光源由氙灯替换为 2 个 LED 单色光源(3 W, 365 nm, 深圳 Lamplie Science Co., Ltd.), 2 个 LED 光源放置在距离反应器 1 cm 处,使其在瓶壁光斑大小约为 1 cm², 光强约为 80 mW·cm⁻²。量子效率(AQE)计算公式^[18]为:

$$AQE = \frac{2n_{H_2}}{n_p} \times 100\%$$

其中 n_{H_2} 为氢气的产量, n_p 为入射光子数。

1.4 电化学性能测试

采用一个标准三电极电化学工作站测试样品的

瞬时光电流。工作电极基体材料为氧化铟锡(ITO)导电玻璃(10 mm×10 mm),光催化剂通过物理沉积法沉积在 ITO 导电玻璃上。Pt 电极为辅助电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,电解液为 0.1 mol·L⁻¹ 的 Na₂SO₄。室温下进行测试,外照光源为 350 W 氙灯。CHI660E 型电化学工作站,对 Mott-Schottky 及瞬态光电流响应曲线图进行数据采集。

2 结果与讨论

2.1 物相组成分析

图 1 为 TiO₂ 纳米纤维及不同复合纤维样品的 XRD 图。由图 1(a)可见, TiO₂ 纳米纤维属锐钛矿相(PDF No.21-1272)。经水热反应后,所得样品 BS/TO 在 $2\theta=28.8^\circ$ 、 33.4° 、 47.9° 、 56.8° 、 59.6° 、 70.0° 和 77.4° 等处出现多个衍射峰,经与标准卡(PDF No.88-496)相比对,归属于立方结构 Bi₂Sn₂O₇。当反应液中加入葡萄糖后,样品中均可观察到 TiO₂ 和 Bi₂Sn₂O₇ 的特征峰。图 1(b)的 XRD 局部放大图中清晰可见样品 Bi-BS/TO4 和 Bi-BS/TO8 在 $2\theta=27.2^\circ$ 处产生一个较弱的新衍射峰,经与标准卡(PDF No.85-1329)相比对,属于 Bi 的特征衍射峰,表明样品中有少量金属 Bi 生成。而在样品 Bi-BS/TO1 和 Bi-BS/TO2 中没有发现 Bi 的衍射峰,这可能是由于 Bi 含量低,分散程度高所致。

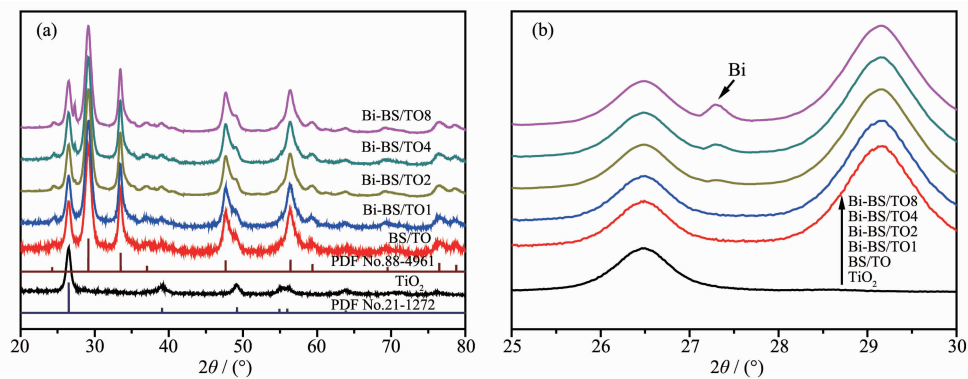


图 1 (a, b) TiO₂ 纳米纤维及不同复合纤维样品的 XRD 图

Fig.1 (a, b) XRD patterns of TiO₂ nanofibers and different composite fibers

2.2 结构形貌分析

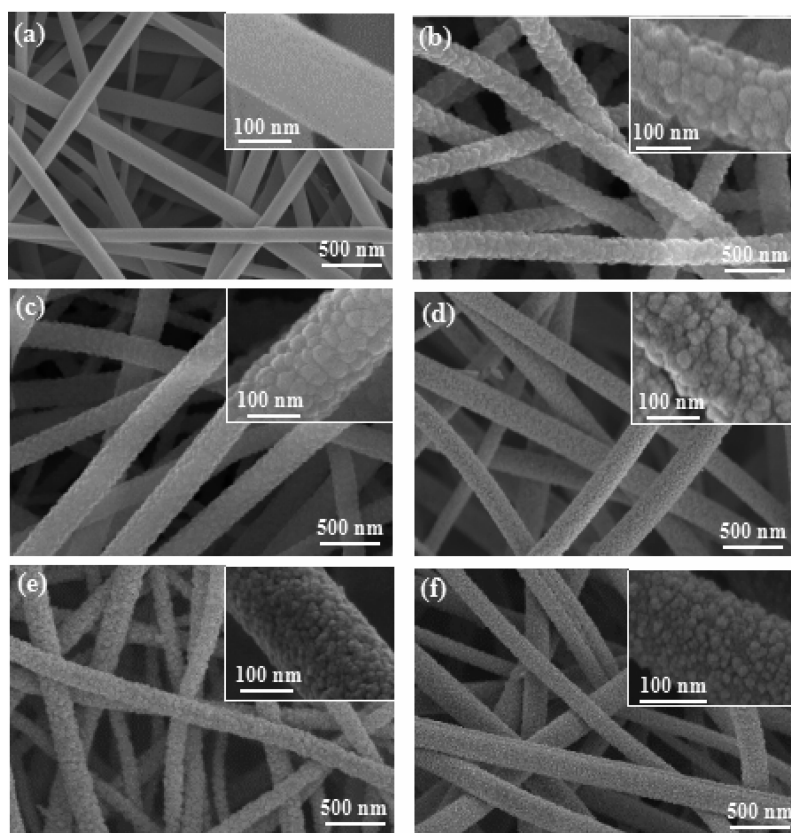
图 2 为 TiO₂ 纳米纤维及不同复合纤维样品的 SEM 图。由图 2(a)可见, TiO₂ 纳米纤维的长径比大,表面光滑,无其他物种附着,直径约为 300 nm。经水热反应后(图 2(b)),样品 BS/TO 的纤维形貌完好,但表面不再光滑,构筑有大量的圆球状纳米颗粒,这些纳米颗粒,大小相近、分布均匀,粒径约为 50 nm。当

反应中加入少量葡萄糖时(图 2(c)),样品 Bi-BS/TO1 表面纳米颗粒增多,粒径变小。随着葡萄糖加入量的增加(图 2(d)),样品 Bi-BS/TO2 表面纳米颗粒开始变形,颜色加深。而样品 Bi-BS/TO4 表面纳米颗粒出现不规则形状,大小不均,同时观察到有更细小的深色纳米粒子出现(图 2(e))。当葡萄糖加入量增加到 8% 时(图 2(f)),纤维表面纳米颗粒变得更小,深色纳米

粒子明显增多。后续表征中证实纤维表面构筑的纳米颗粒和深色纳米粒子分别为 $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 和金属 Bi。

用 TEM 和 HRTEM 进一步观察样品 Bi-BS/TO4 的微观结构。图 3(a)表明样品呈纤维状,表面构筑有大量纳米颗粒,与 SEM 结果相同。通过图 3(b)可清晰观察到 $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 表面沉积的纳米粒子。为了进一步确认纳米粒子的微观结构和组成,进行了

HRTEM 表征。图 3(c)中出现 2 种不同晶格条纹,其中 0.31 nm 的晶面间距对应 $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 的(222)晶面,而晶格间距为 0.27 nm 的晶格条纹与金属 Bi 的(012)晶面完全吻合,表明金属 Bi 纳米粒子有效地沉积在 $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 表面。图 3(d~h)为样品 Bi-BS/TO4 的 SEM-EDS 映射图,由图可见样品由 Bi、Sn、Ti 及 O 四种元素构成,且围绕纤维均匀分布。



(a) TiO_2 ; (b) BS/TO; (c) Bi-BS/TO1; (d) Bi-BS/TO2; (e) Bi-BS/TO4; (f) Bi-BS/TO8

图 2 TiO_2 纳米纤维及不同复合纤维样品的 SEM 图

Fig.2 SEM images of TiO_2 nanofibers and different composite fibers

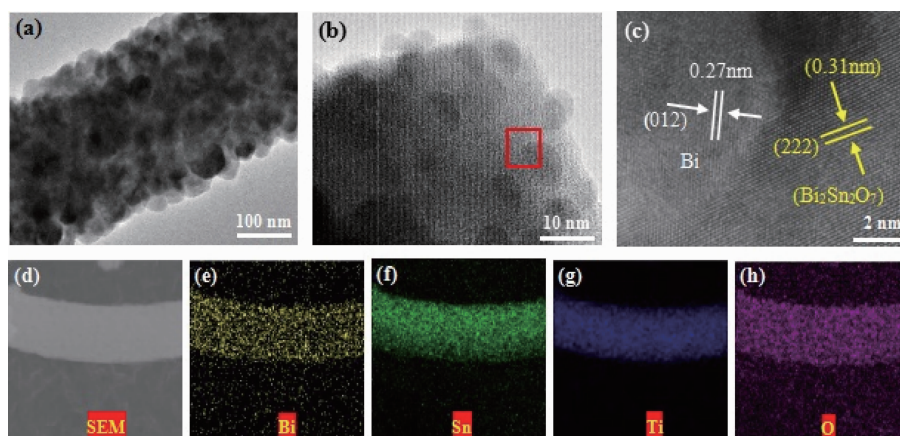


图 3 样品 Bi-BS/TO4 的(a, b) TEM、(c) HRTEM 和(d~h) SEM-EDS 映射图

Fig.3 (a, b) TEM, (c) HRTEM and (d~h) SEM-EDS mappings of the Bi-BS/TO4 composite fibers

2.3 元素组成和化学价态分析

图 4(a)为样品 Bi-BS/TO4 的 XPS 全谱图,该图显示样品中存在 Bi、Sn、Ti 和 O 四种元素(C 主要来自 XPS 仪器本身的碳氢化合物)。图 4(b)为 Bi4f 的高分辨 XPS 谱图。2 个强峰 159.4 和 164.7 eV 分别对应于 Bi₂Sn₂O₇ 中 Bi³⁺的 Bi4f_{7/2} 和 Bi4f_{5/2} 的结合能^[19]。2 个较弱峰 157.5 和 162.7 eV 分别归属于金属 Bi 的 Bi4f_{7/2} 和 Bi4f_{5/2} 结合能^[20]。从 2 组光电子峰面积估算可知,金属 Bi 的含量远小于 Bi₂Sn₂O₇ 中 Bi³⁺的含量,表明在水热过程中,仅有少部分 Bi³⁺离子被葡萄糖

还原成金属 Bi,这与 XRD 和 HRTEM 结果一致。图 4(c)为 Sn3d 的高分辨 XPS 谱图,486.0 和 494.4 eV 处的 2 个光电子峰分别属于 Sn⁴⁺的 Sn3d_{5/2} 和 Sn3d_{3/2} 的结合能^[21]。而 Ti2p_{3/2} 和 Ti2p_{1/2} 的 2 个光电子峰分别出现在 458.6 和 464.2 eV 处(图 4(d)),表明样品中 Ti 是以 +4 价形式存在^[22]。图 4(e)为 O1s 的高分辨 XPS 谱图,图中以 529.6 eV 为中心的光电子峰应属于晶格氧,而 531.7 eV 处的光电子峰则归属于样品表面吸附氧。

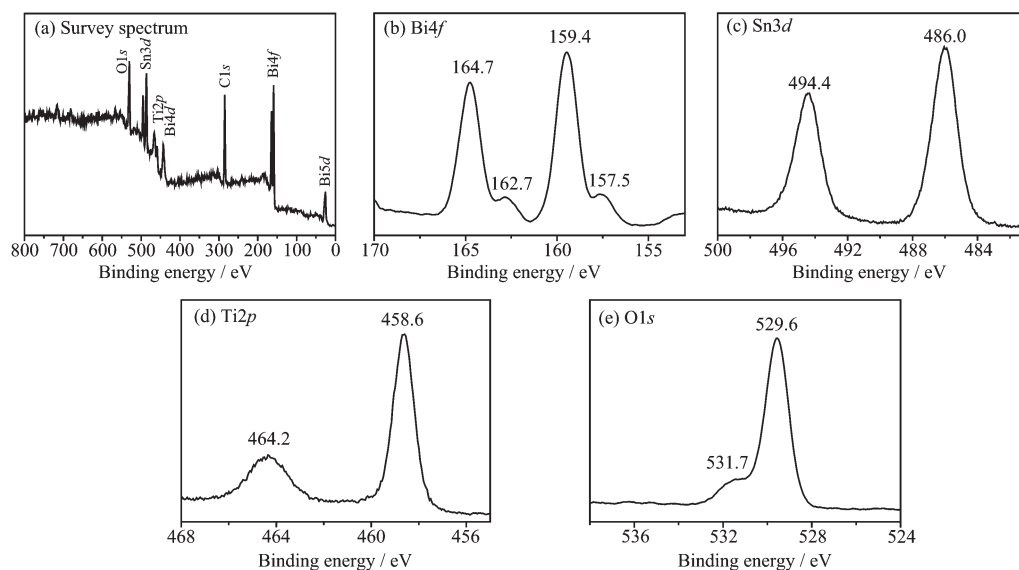


图 4 样品 Bi-BS/TO4 的 XPS 谱图

Fig.4 XPS spectra of the Bi-BS/TO4 composite fibers

2.4 光电性能分析

图 5 是 TiO₂ 纳米纤维及不同复合纤维样品的 UV-Vis DRS 图。TiO₂ 带隙较宽,仅在紫外光区表现出强吸收。Bi₂Sn₂O₇ 带隙较窄($E_g=2.79$ eV),可以吸收可见光。Bi₂Sn₂O₇ 与 TiO₂ 复合后,样品 BS/TO 吸收边

发生红移^[13]。而沉积金属 Bi 的样品 Bi-BS/TO 的吸收边进一步红移,且在 600 nm 附近的可见光区出现了较强吸收,这是金属 Bi 的 LSPR 效应作用的结果^[23-24]。与纯金属 Bi 纳米颗粒(50~100 nm)相比,该 LSPR 峰发生了红移,这可能是由 Bi 纳米粒子尺寸(10~15 nm)减小引起的^[25-26]。

图 6 为 TiO₂ 纳米纤维及不同复合纤维的 PL 图。TiO₂ 纳米纤维较强的 PL 峰是由 TiO₂ 本征特性决定的,表明光生电子空穴易复合。与其相比复合纤维样品的 PL 峰强度明显降低,且随着葡萄糖加入量的递增,PL 峰强度呈现出“先降后升”的变化趋势。首先是由于 Bi₂Sn₂O₇ 与 TiO₂ 复合形成 p-n 结,改变了光生载流子的迁移路径,降低了光生电子空穴的复合几率。其次是金属 Bi 纳米颗粒成为电子捕获陷阱,使光生电子空穴的复合几率进一步降低^[25]。而过量的金属 Bi 又成为光生载流子的复合中心,反而增加了电子空穴对的复合几率。

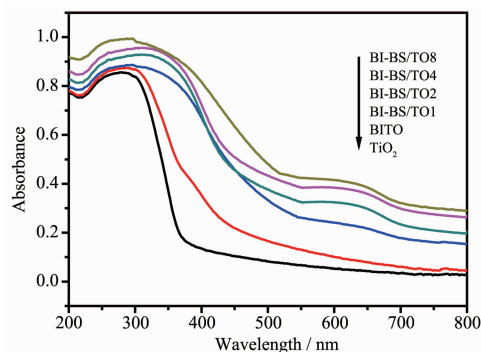
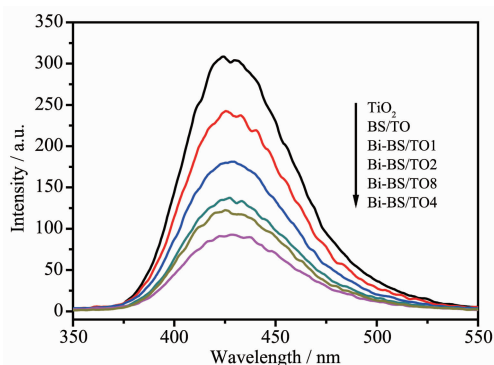


图 5 TiO₂ 纳米纤维及不同复合纤维的 UV-Vis DRS 图

Fig.5 UV-Vis DRS of TiO₂ nanofibers and different composite fibers

图 6 TiO_2 纳米纤维及不同复合纤维的 PL 图谱Fig.6 PL spectra of TiO_2 nanofibers and different composite fibers

TiO_2 纳米纤维及不同复合纤维样品的瞬时光电响应曲线如图 7 所示。所有样品对光均较敏感,经过 10 次循环,光电流值仍然没有明显下降。其中, TiO_2 纳米纤维的瞬时光电流强度最低。随着葡萄糖

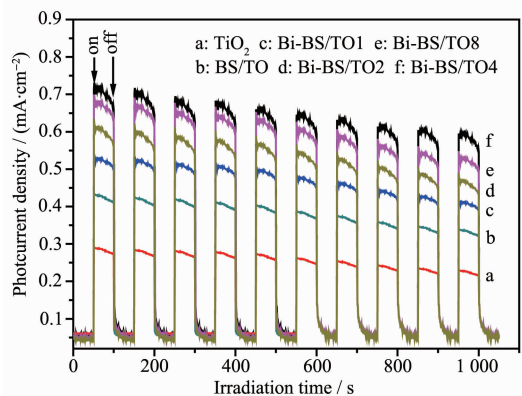
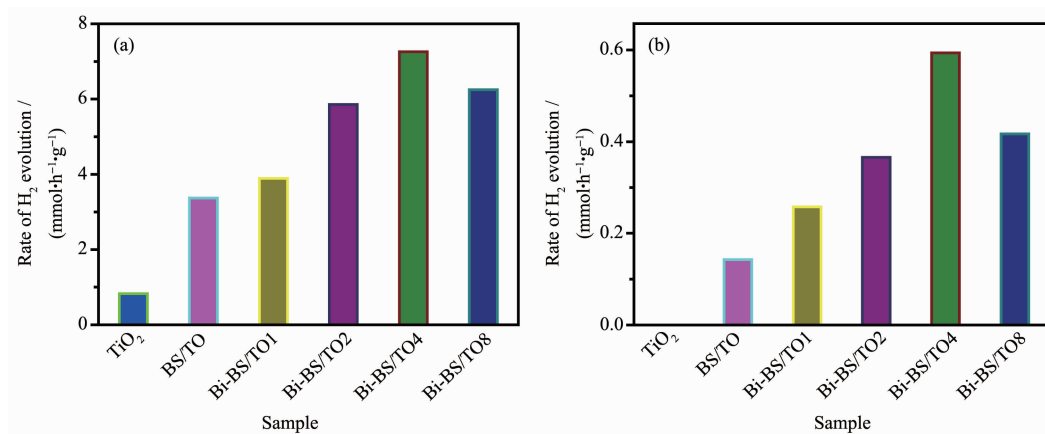
图 7 TiO_2 纳米纤维及不同复合纤维样品的瞬时光电响应曲线Fig.7 Instantaneous photocurrent response curves of TiO_2 nanofibers and different composite fibers

图 8 不同样品在模拟太阳光 (a) 和可见光 (b) 下的光催化产氢速率

Fig.8 Photocatalytic hydrogen production rate of the different samples under simulated sunlight (a) and visible light (b) irradiation

加入量的增加, 所得样品的瞬时光电流强度表现出“先增后减”的变化趋势。其中, 样品 Bi-BS/TO4 的瞬时光电流强度最高, 达到 $0.72 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。说明金属 Bi 的沉积对光生载流子的产生和迁移起到重要作用。

2.5 光催化产氢及机理分析

以 TEOA 作为电子给体, 采用 350 W 氙灯模拟太阳光和可见光, 分别考察了 TiO_2 纳米纤维和不同复合纤维样品的催化产氢活性。连续光照 5 h 平均产氢速率结果见图 8。由图 8(a) 可知, 在模拟太阳光照射下, TiO_2 纳米纤维的产氢速率较低, 仅有 $0.83 \text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 。与 $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 复合后, 样品 BS/TO 的产氢速率增大到 $3.37 \text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 。金属 Bi 沉积进一步提高了样品的光催化活性, 且随着葡萄糖加入量的增加, 样品的产氢速率呈“先增后减”的变化趋势。其中, 样品 Bi-BS/TO4 的光催化产氢速率最高, 达到 $7.26 \text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, 是纯 TiO_2 纳米纤维产氢速率的近 9 倍, 量子产率(AQE)达到 4.3%。图 8(b) 为可见光下样品的光催化产氢速率结果。 TiO_2 纳米纤维在可见光下没有产氢, 这与其宽带隙(锐钛矿 $E_g=3.20 \text{ eV}$)特征相对应。随着葡萄糖加入量的增加, 复合纤维样品的可见光催化产氢速率变化趋势与模拟太阳光情况相似。样品 Bi-BS/TO4 的产氢速率最大, 达到 $0.594 \text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 。由此表明, 与 $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 复合及金属 Bi 的沉积均能显著提高 TiO_2 纳米纤维的光催化活性和产氢速率。

理想的光催化剂应保持化学稳定性和循环再利用性。图 9 为模拟太阳光下样品 Bi-BS/TO4 光催化循环产氢结果。以 TEOA 作为电子给体, Bi-BS/TO4 经 5 次循环, 连续光照 25 h 后, 样品未发生明显失

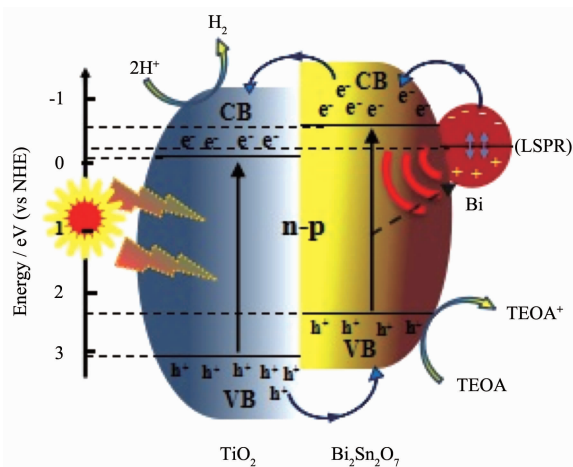


图 9 样品 Bi-BS/TO4 模拟太阳光下催化循环产氢性能

Fig.9 Cyclic H₂ evolution performance for the Bi-BS/TO4 sample under simulated sunlight irradiation

活现象,仍能保持较高的光催化产氢速率,这表明 Bi@Bi₂Sn₂O₇/TiO₂ 复合纤维材料在光催化产氢过程中具有良好的化学稳定性和循环再利用性。

依据样品光催化产氢速率和表征结果推测 Bi@Bi₂Sn₂O₇/TiO₂ 复合纤维增强光催化产氢机理如图 10 所示。首先,Bi₂Sn₂O₇ 与 TiO₂ 复合形成 p-n 结。在光照条件下,Bi₂Sn₂O₇ 与 TiO₂ 吸收光子后被激发,分别产生光生电子和空穴。由于 Bi₂Sn₂O₇ 导带(CB)电位和价带(VB)电位均低于 TiO₂ 的导带电位和价带电位^[13,27],因此 Bi₂Sn₂O₇ 导带上的光生电子可以穿过异质结迁移到 TiO₂ 的导带,而 TiO₂ 价带上的空穴可以迁移到 Bi₂Sn₂O₇ 价带,使光生电子和空穴得到有效分离。其次,沉积在 Bi₂Sn₂O₇ 表面的金属 Bi 纳米颗粒通过 LSPR 效应吸收更多的可见光,被激发产生大量的光生电子并迁移至 Bi₂Sn₂O₇ 导带,再由 Bi₂Sn₂O₇ 导带转移给 TiO₂,有效提高了样品光催化

图 10 样品 Bi-Bi₂Sn₂O₇/TiO₂ 光催化产氢机理示意图Fig.10 Proposed mechanism for photocatalytic H₂ production of the sample Bi-Bi₂Sn₂O₇/TiO₂

剂的光吸收性能。最后,金属 Bi 纳米颗粒的 LSPR 效应与 p-n 结之间产生协同作用。金属 Bi 通过 LSPR 效应产生的局域电磁场作用于 p-n 结的内建电场,有效降低了 Bi₂Sn₂O₇ 一侧的能量势垒,增加了 p-n 结内电场强度,降低了样品的光催化产氢活化能,有更多的光生电子可能通过 p-n 结迁移到 TiO₂ 的导带^[29],最终这些高能量的光生电子被吸附在 TiO₂ 表面的质子(H⁺)吸收,将其还原成氢气(H₂),而迁移到 Bi₂Sn₂O₇ 价带上多余的光生空穴被牺牲剂 TEOA 消耗掉。

3 结 论

以 TiO₂ 为基质,葡萄糖作还原剂,利用一步水热法,在 TiO₂ 纳米纤维表面构筑有 Bi₂Sn₂O₇ 和少量金属 Bi,制备了 Bi@Bi₂Sn₂O₇/TiO₂ 等离子体复合纤维光催化材料。模拟太阳光下产氢速率达到 7.26 mmol·h⁻¹·g⁻¹,是纯 TiO₂ 纳米纤维产氢速率的 9 倍,量子产率达到 4.3%。可见光下产氢速率达到 0.594 mmol·h⁻¹·g⁻¹。光催化活性和产氢速率的提高主要归因于 p-n 结的形成、金属 Bi 的 SPR 效应以及二者协同作用结果。本项工作对设计具有可见光响应的高活性和稳定性 TiO₂ 基 Bi 系复合光催化材料,特别是非贵金属替代贵金属的光催化剂的改性提供借鉴。

参考文献:

- [1] Xie J F, Zhang J J, Li S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**,**135** (47):17881-17888
- [2] Ahmad H, Kamarudin S K, Minggu L J, et al. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **2015**,**43**:599-610
- [3] Shimura K, Yoshida H. *Energy Environ. Sci.*, **2011**,**4**(7):2467-2481
- [4] Jovic V, Smith K E, Idriss H, et al. *ChemSusChem*, **2015**,**8** (15):2551-2559
- [5] Liu L C, Liu Z, Liu A N, et al. *ChemSusChem*, **2014**,**7**(2): 618-626
- [6] LI Yue-Jun(李跃军), CAO Tie-Ping(曹铁平), MIE Zhe-Min (梅泽民), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2019**,**35**(1):82-88
- [7] Zalfani M, Hu Z Y, Yu W B, et al. *Appl. Catal. B*, **2017**,**205** (15):121-132
- [8] Park H, Park Y, Kim W, et al. *J. Photochem. Photobiol. A*, **2013**,**15**:1-20
- [9] Udod L V, Aplesnin S S, Sitnikov M N, et al. *Phys. Solid State*, **2014**,**56**(7):1315-1319

- [10] Andrews P C, Junk P C, Nuzhnaya I, et al. *Inorg. Chem.*, **2012**, **51**(2):751-753
- [11] Wu J J, Huang F Q, Lu X J, et al. *J. Mater. Chem.*, **2011**, **21**(11):3872-3876
- [12] Tian Q F, Zhuang J D, Wang J X, et al. *Appl. Catal. A*, **2012**, **425-426**(28):74-78
- [13] Wu X F, Sun Y, Li H, et al. *J. Alloys Compd.*, **2018**, **740**(5): 1197-1203
- [14] Qin F, Wang R M, Li G F, et al. *Catal. Commun.*, **2013**, **42**: 14-19
- [15] Dong F, Zhao Z W, Sun Y J, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2015**, **49**(20):12432-12440
- [16] Dong F, Li Q Y, Sun Y J, et al. *ACS Catal.*, **2014**, **4**(12): 4341-4350
- [17] Qu L L, Luo Z J, Tang C. *Mater. Res. Bull.*, **2013**, **48**(11): 4601-4605
- [18] Wang L L, Duan X D, Wang G M, et al. *Appl. Catal. B*, **2016**, **186**:88-96
- [19] Ai Z H, Ho W K, Lee S C, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2009**, **43**(11):4143-4150
- [20] Xu H, Zhang K, Wang J. *Appl. Surf. Sci.*, **2017**, **416**:191-199
- [21] Mohai M, Tih A, Hornsby P R, et al. *Surf. Interface Anal.*, **2002**, **34**(1):735-739
- [22] Li Y Y, Dang L Y, Han L F, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2013**, **379**(15):146-151
- [23] Toudert J, Serna R, Castro M J D. *J. Phys. Chem. C*, **2012**, **116**(38):20530-20539
- [24] Wang Z, Jiang C L, Huang R, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2014**, **118**(2):1155-1160
- [25] LIANG Meng-Jun(梁梦君), DENG Nan(邓楠), XIANG Xin-Yi(向心怡), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2019**, **35**(2):263-270
- [26] Yu Y, Cao C Y, Liu H, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2014**, **2**(6): 1677-1681
- [27] Zhang M Y, Shao C L, Mu J B, et al. *CrystEngComm*, **2012**, **14**(2):605-612
- [28] Ma D C, Zhao Y, Zhao J Z, et al. *Superlattices Microstruct.*, **2015**, **83**:411-421
- [29] Atwater H A, Polman A. *Nat. Mater.*, **2010**, **9**(3):205-213