

# Zr 掺杂 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的共沉淀法制备及光催化性能评价

马 颖, 靳晓宁, 曾 胜, 马亚鲁

(天津大学理学院, 天津 300354)

**摘 要:** 以 Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O、ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 为原料, NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 为沉淀剂, 采用反相滴定化学共沉淀工艺制备 Zr 掺杂 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基光催化材料。利用 X 射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、紫外-可见漫反射(UV-VIS)等分析方法对样品进行表征, 并以甲基橙溶液模拟有机染料废水在可见光下评价其光催化降解能力。实验结果表明: 与未掺杂 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纯相比, Zr 掺杂 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 仍为 β-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相组成, 晶粒尺寸减小, 颗粒大小约 20 nm。共沉淀合成使 Zr 组分均匀进入 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶格形成固溶体。随 Zr 掺杂量增加, 晶格畸变使样品紫外-可见吸收峰红移, 带隙能减小, 光催化性能增强, 其中以 Zr 与 Bi 物质的量之比为 20:80 的样品光催化性能最好。该样品在可见光下照射 1 h 对甲基橙降解率达 96%, 降解速率为 16.74 mg/(h·g), 是商品 P25 型纳米 TiO<sub>2</sub> 的 41 倍。Zr 掺杂 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对甲基橙的降解以光生空穴直接氧化为主, 光生电子与氧反应生成 ·OH 的氧化为必要的补充。

**关键词:** 氧化铋; 共沉淀; 光催化; 甲基橙; 降解

**中图分类号:** O614.53; TQ032.41 **文献标识码:** A

## 0 引 言

Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是一类重要的金属氧化物半导体光催化剂, 在可见光范围内有明显的吸收, 表现出较好的光催化活性<sup>[1,2]</sup>。Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 有 4 种晶型, 分别是 α、β、γ、δ 型, 其中 α-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 δ-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 分别为低温和高温稳定相, 其他相为高温介温相, 4 种晶型的禁带宽度大多在 2.00~2.86 eV<sup>[3]</sup>, 比商品化的 TiO<sub>2</sub> (禁带宽度为 3.2 eV) 窄<sup>[4]</sup>。文献报道不同 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 α、β、γ 晶相的带隙值依次递减, 相应的光催化活性依次提高, 且它们的催化活性均比 P25 高<sup>[5]</sup>。然而, 纯相 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为光催化剂存在两大缺陷<sup>[6,7]</sup>: 1) 光生电子和空穴容易复合, 光量子效率低; 2) Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在催化过程中不稳定, 可由 β 相转化为 α 相, 进而转化为碳酸氧铋, 影响其光催化性能。研究表明, 离子掺杂是稳定 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体结构的有效方式<sup>[8]</sup>。稀土元素以其独特的电子层结构, 能实现光生电子与空穴的有效分离, 成为离子掺杂的首选元素<sup>[9]</sup>。刘卓婧等<sup>[10]</sup>采用非晶态配合物法制备 Eu<sup>4+</sup> 掺杂四方晶系 β-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 光催化剂, 禁带宽度由 2.86 eV 减小至 2.37 eV, 可有效降解甲基橙。杨迎春等<sup>[11]</sup>利用浸渍

法制备 La 掺杂 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂, 适量的 La<sup>3+</sup> 掺杂可抑制 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 由四方相向单斜相转变, 有效扩大了光吸收范围, 增加光催化活性。Li 等<sup>[12]</sup>利用二步法制备出平均粒径在 20~50 nm 的 Ce<sup>4+</sup> 掺杂 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 光催化剂, 且 CeO<sub>2</sub> 与 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 物质的量之比为 10:90 对罗丹明表现出最好的降解效果。

由于稀土离子固溶困难、成本较高等因素, 目前研究工作已深入到具有 3d 电子层结构的过渡金属离子的掺杂。Yin 等<sup>[13]</sup>将 Ti<sup>4+</sup> 掺杂于 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中制备光催化剂材料, 在可见光区具有好的催化活性。Ti<sup>4+</sup> 掺杂可降低 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 带隙值, 分离 Bi 的 6p 价带, 降低 O 的 2p 轨道能量, 并产生新的 Ti3d 能级, 从而提高样品的催化活性。本文将探讨具有 4d 电子层结构的 Zr<sup>4+</sup> 离子掺杂对 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 光催化性能的影响, 这一研究尚未见相关报道。将 Zr<sup>4+</sup> 掺杂于 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的材料, 一是 Zr<sup>4+</sup> 离子半径 (84 pm) 略小于 Bi<sup>3+</sup> (103 pm), 易进入 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的晶格形成固溶体, 二是 Zr<sup>4+</sup> 改性可适当提高表面位点的酸度, 而具有高的表面酸性的物质已被证实具有更好的吸附位点及空穴, 有利于提高催化活性<sup>[14]</sup>。本研究将采用化学共沉淀工艺制备 Zr<sup>4+</sup> 掺杂 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 光催化材料,

收稿日期: 2016-05-09

基金项目: 国家自然科学基金(50972103); 教育部留学回国人员科研启动基金

通信作者: 马亚鲁(1969—), 女, 博士、副教授, 主要从事无机非金属材料的功能化方面的研究。mayalu@tju.edu.cn

并在可见光下以甲基橙作为模型物评价其催化降解性能。

## 1 实 验

### 1.1 Zr 掺杂 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 制备

原料: Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O、NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O、ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O、甲基橙(MO)、无水乙醇、三乙醇胺(TEOA)、叔丁醇(TBA)等试剂均为分析纯,去离子水。商品 P25 型纳米 TiO<sub>2</sub>(德国 Degussa 公司),为锐钛矿 68.5%和金红石 31.5%的混合晶体。

共沉淀工艺制备 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基光催化剂的过程:将 Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 溶液、ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 混合溶液(Zr 与 Bi 物质的量之比分别为 5:95、10:90、15:85、20:80 和 25:75)分别配制成 0.2 mol/L 的母液。将母液和 1.2 mol/L 的氨水溶液(作沉淀剂)分别加入分液漏斗中。沉淀反应在三口瓶中进行,三口瓶中基液的 pH 控制为 9~10。将母液、氨水沉淀剂逐滴加入基液中。沉淀过程采用强力机械搅拌,转速 2000 r/min。滴加完毕后继续搅拌 30 min,陈化 1 h,抽滤、水洗 4~5 遍、醇洗两遍,80 ℃真空干燥,研磨过筛。然后在 450 ℃下煅烧 2 h,制得纳米 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Zr 掺杂 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末。将纯相 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米粉末标记为 B<sub>0</sub>,Zr 掺杂的 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米粉末分别标记为 B<sub>1</sub>、B<sub>2</sub>、B<sub>3</sub>、B<sub>4</sub> 和 B<sub>5</sub>,对应样品中的 Zr 与 Bi 摩尔比分别为 5:95、10:90、15:85、20:80 和 25:75。

### 1.2 样品表征

采用 RigakuD/max-2500 型 X 射线衍射仪(日本理学公司)对样品的相组成进行分析,Cu K<sub>α</sub> 辐射,管电压为 40 kV,管电流为 200 mA,扫描范围为 10°~80°。JEM-2100F 型场发射透射电镜(日本电子株式会社)观察样品形貌及元素分布。采用 UV-3600 型紫外-可见分光光度计(日本岛津公司)测定固体样品的紫外-可见(UV-VIS)漫反射光谱(UV-VIS DRS),光谱以纯 BaSO<sub>4</sub> 做参照。

### 1.3 样品的光催化性能评价

在 50 mL 浓度为 35 mg/L 的 MO 模拟有机染料废水溶液中,加入 0.1 g 制备的催化剂,将悬浊液转移至自制夹套式光催化反应器中进行可见光降解 MO 实验,光反应器的光源为 300 W 可见光(λ=

400~780 nm),已用滤镜滤去紫外光。光源距离液面约 10 cm。夹套中通循环水使反应体系温度维持在室温。每隔一定时间取反应溶液,经针头过滤器过滤的反应液通过 UV/V-1600 紫外可见分光光度计(上海美谱达仪器有限公司)在 464 nm 波长处测定吸光度,以反应前后溶液吸光度的变化率表示 MO 的降解率。降解率的计算公式为:

$$D = [(c_0 - c)/c_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中,  $D$ ——降解率,%;  $c_0$ 、 $c$ ——MO 的初始浓度和反应后浓度, mol/L。选取 P25 作为对比实验。

### 1.4 光催化样品的使用寿命和稳定性评价

选取典型样品 B<sub>0</sub> 和 B<sub>4</sub>,考察所制备光催化剂反复使用后光催化降解 MO 的性能变化。降解实验步骤详见 1.3 节。每次降解结束后,自然沉降,将光催化剂离心分离,并将样品在相同条件下重复使用,反复多次进行降解实验以评价其使用寿命和稳定性。

### 1.5 光催化机理的探究

TEOA 和 TBA 分别作为有效的空穴和·OH 捕获剂,与空穴和·OH 有较大的反应速率常数<sup>[15]</sup>。在探讨光催化机理的实验中,分别将 1 mmol TEOA 或 TBA 加入光催化实验中,比较 MO 降解率变化。

## 2 结果与讨论

### 2.1 X 射线衍射(XRD)分析

图 1 是未掺杂、Zr 掺杂 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品的 XRD 图谱,纯相 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的三强衍射峰分别在 27.798°、32.706°、45.818°处,分别对应(201)、(220)、(222)晶面,与标准图谱(JCPDS No.76-0147)吻合,说明所制备的 B<sub>0</sub> 样品为β-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相,属四方晶型。随 Zr 掺杂量增加,原有 B<sub>0</sub> 样品在 27.8°处的衍射峰向左偏移,分别为 27.8°、27.7°、27.7°、27.7°、27.5°,这与 Zr 进入 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的晶格或间隙形成固溶体有关。从图 1 各晶面衍射峰看出,Zr 掺杂并未生成新物相,保留β-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的相组成。根据 XRD 数据,计算 B<sub>0</sub>~B<sub>5</sub> 的晶胞参数为  $a=0.7705\sim0.7747$  nm,  $c=0.5717\sim0.5736$  nm,与 JCPDS No.76-0147 中β-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的晶胞参数  $a=0.7738$  nm,  $c=0.5731$  nm 相近。所制备样品的特征衍射峰均较尖锐,强度较大,表明样品的结晶度

较高,高的结晶度有助于光生电子迅速从颗粒体内转移到颗粒表面,能很好地抑制光生空穴-电子的体内复合,提高样品的光催化性能<sup>[16]</sup>。

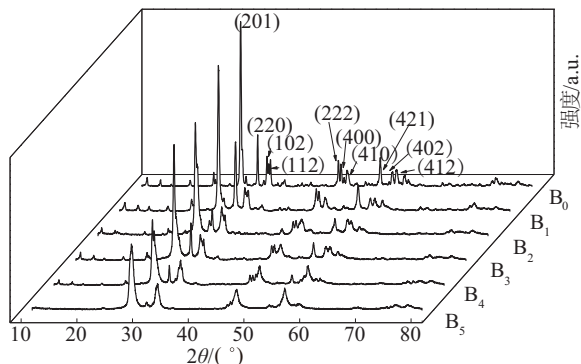


图1 未掺杂、Zr掺杂Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的XRD谱图

Fig. 1 XRD patterns of undoped and Zr-doped Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samples

根据 Scherrer 公式:

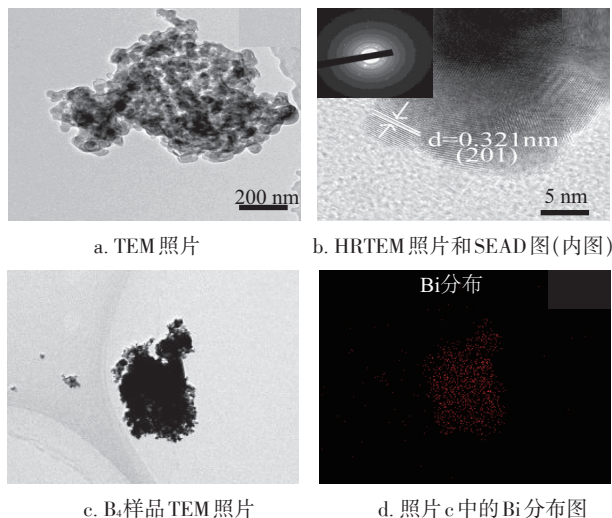
$$D = K\lambda / \beta \cos\theta \quad (2)$$

式中,  $D$ ——晶体尺寸, nm;  $K$ ——Scherrer 常数, 0.89;  $\beta$ ——强衍射峰的积分半高宽度, rad;  $\lambda$ ——X 射线波长, 0.154 nm;  $\theta$ ——衍射角, rad。

计算得到 B<sub>0</sub>、B<sub>1</sub>、B<sub>2</sub>、B<sub>3</sub>、B<sub>4</sub> 和 B<sub>5</sub> 样品的平均晶粒尺寸分别为 26.98、22.44、19.53、16.22、14.46 和 10.84 nm, 说明 Zr 掺杂使 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的颗粒尺寸减小。随 Zr 掺杂量增加, (201) 衍射峰不断宽化, 这也证明粒径尺寸逐渐减小。

## 2.2 透射电镜分析

选取典型样品 B<sub>4</sub> 为例, 图 2 为该样品的透射电镜(TEM)、高分辨透射电镜(HRTEM)和电子衍射图谱(SEAD)。

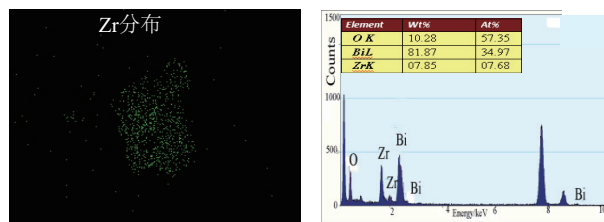


a. TEM 照片

b. HRTEM 照片和 SEAD 图(内图)

c. B<sub>4</sub> 样品 TEM 照片

d. 照片 c 中的 Bi 分布图



e. 照片 c 中的 Zr 分布图

f. EDS 能谱和元素含量

图 2 B<sub>4</sub> 样品透射电镜图

Fig. 2 TEM images of B<sub>4</sub> sample

从图 2a 的 TEM 照片可看出, 颗粒尺寸在 20~30 nm 之间, 颗粒为不规则片状, 小颗粒易团聚成较大的聚集体。图 2b 为 HRTEM 和 SEAD 图, 晶粒为典型的多晶结构, 其中晶面间距为 0.321 nm, 与  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 (201) 衍射晶面对应。图 2c、2d、2e 显示 B<sub>4</sub> 颗粒样品中的 Bi、Zr 元素的 mapping 分布, Bi、Zr 元素均匀分布在颗粒中, 说明 Zr 已进入 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的晶格或间隙位置, 未偏析形成新的物相。图 2f 的 EDS 能谱结果表明 Zr 与 Bi 的原子数量比为 18:82, 与配方中的 20:80 相近, 说明在反向滴定共沉淀的过程中, Zr、Bi 离子实现共同沉淀, 在后续的洗涤工序没有流失, 450 °C 煅烧实现 2 种离子氧化物的固溶。

## 2.3 紫外-可见光谱分析

图 3 为未掺杂及不同 Zr 掺杂量的 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品的 UV-VIS 漫反射吸收光谱。所有制备样品在 400~800 nm 的可见光波段均有不同程度的吸收。吸收光谱随 Zr 掺杂含量增加而逐渐红移, 呈现先增加后下降的趋势, 当 Zr 与 Bi 物质的量之比为 20:80 时, 对可见光的吸收能力达最大。利用经验公式:

$$E_g = 1240 / \lambda_g \quad (3)$$

式中,  $E_g$ ——能级带隙;  $\lambda_g$ ——样品的光吸收阈值。

通过对 UV-VIS 漫反射吸收曲线作切线, 切线与  $x$  轴相交点即为样品的光吸收阈值  $\lambda_g$ <sup>[17]</sup>, 样品 B<sub>0</sub>~B<sub>5</sub> 的  $\lambda_g$  值分别为 560、610、620、626、690 和 677 nm, 代入经验公式计算得到 B<sub>0</sub>~B<sub>5</sub> 样品的能级带隙分别为 2.21、2.03、2.00、1.98、1.80 和 1.83 eV, 掺杂样品的带隙能呈减小趋势, 如图 3 内图所示。带隙能的大小决定光催化剂对光的利用情况, 随带隙能减小,



吸收波长红移,对可见光的利用率提高。带隙能减小可能是由于 Zr 掺杂使样品形成掺杂能级,可捕获光生电子或空穴,抑制二者的复合湮灭<sup>[18]</sup>。同时掺杂可导致样品中氧缺位增加,而氧缺位具有束缚电子的能力,也可抑制光生电子和空穴湮灭。

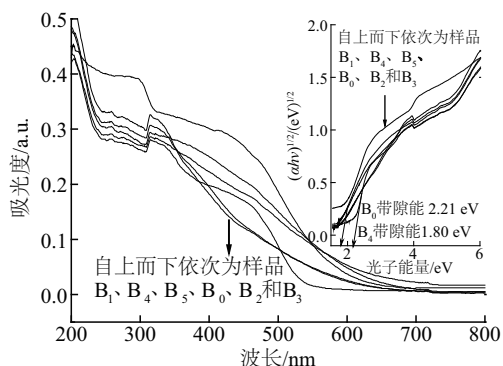


图3 样品的UV-VIS漫反射吸收光谱图和带隙(内图)

Fig. 3 UV-VIS diffuse reflectance spectra and band gap (inset) of the samples

## 2.4 样品的催化活性

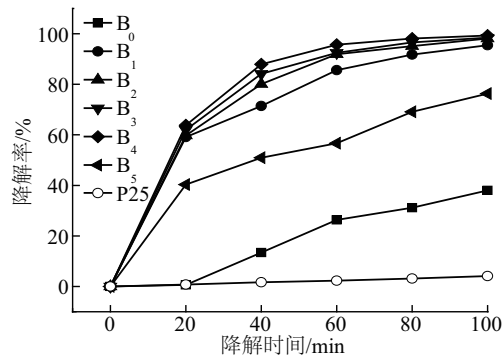
本文在可见光下降解甲基橙来测试样品的光催化活性。图4a为未掺杂 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、不同掺杂量 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及 P25 对甲基橙的光催化降解率图。由图可知,所有掺杂的样品光催化效果均好于未掺杂 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。且在该条件下样品中 Zr 与 Bi 物质的量之比为 20:80 时光催化性能最好。通过式(1)计算可得 P25、B<sub>0</sub>、B<sub>1</sub>、B<sub>2</sub>、B<sub>3</sub>、B<sub>4</sub> 和 B<sub>5</sub> 作为催化剂在可见光下降解(35 mg/L)甲基橙 1 h 的降解率分别为 2.30%、26.31%、85.63%、91.89%、92.46%、95.67% 和 56.64%。通过 Zr 掺杂,在 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶格结构中引入缺陷,会减少半导体材料表面光生空穴与光生电子的复合,提高光催化活性。但金属离子掺杂有最佳量,过量掺杂的金属离子会成为电子-空穴的复合中心而加快复合<sup>[19]</sup>,导致催化活性下降。且文献报道 P25 在 500 W 氙灯下反应 1 h 对 25 mg/L 的甲基橙溶液降解率不足 10%<sup>[20]</sup>,远低于所制备的未掺杂 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和不同 Zr 掺杂量的 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品。

图4b为光催化反应的准一级反应动力学图。非匀相光催化反应速率方程可用 L-H 方程描述<sup>[21]</sup>,当溶液浓度较小时,上述方程可转化后积分得到准一级动力学方程:

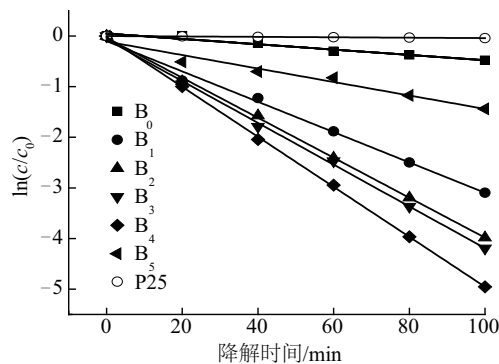
$$-\ln(c/c_0) = kt^{[22]} \quad (4)$$

式中, $c_0$ ——甲基橙的起始浓度, mol/L;  $c$ ——反应后浓度, mol/L;  $k$ ——表观速率常数, h<sup>-1</sup>。

以  $\ln(c/c_0)$  对  $t$  作图即为图4b,图中相关系数  $R^2$  均大于 0.98,通过直线的斜率可计算得速率常数  $k$ 。P25、B<sub>0</sub>、B<sub>1</sub>、B<sub>2</sub>、B<sub>3</sub>、B<sub>4</sub> 和 B<sub>5</sub> 作为催化剂在可见光下降解(35 mg/L)甲基橙的速率常数  $k$  分别为 0.025、0.316、1.799、2.370、2.562、2.964 和 0.799 h<sup>-1</sup>。1 h 内的平均降解速率分别为 0.41、4.60、14.99、16.08、16.18、16.74 和 9.91 mg/(h·g),随 Zr 掺杂量增加,光催化降解甲基橙的速率先增加后减小,与 UV-VIS 光谱的分析结果一致。需要说明的是, P25 在可见光催化下表现出低的催化活性,与实验光源有直接关系,在紫外光区 P25 有优良的光催化活性。



a. MO 的光催化降解率图



b. MO 降解的准一级动力学图

图4 样品对 MO 光催化降解效果图

Fig. 4 Photocatalytic degradation of samples to MO

图5选取典型样品 B<sub>0</sub> 和 B<sub>4</sub> 分别考察反复 5 次循环使用对 MO 的光催化降解性能的影响。每次降解实验维持在 100 min 内。其中 B<sub>0</sub> 样品的最大降解率在 38.0%~30.4%,呈逐次下降趋势,而 Zr 掺杂的 B<sub>4</sub> 样品最大降解率达 99.3%~93.2%。Zr 掺杂不仅增加 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对可见光的吸收,降低带隙能(如图 3

所示);还可增加光催化剂的稳定性,5次循环使用的实验结果表明多次连续使用 Zr 掺杂的  $B_4$  样品稳定性良好,使用寿命长,可反复循环。经长期循环使用后,催化剂样品可能吸附一定的污染物而在一定程度上失活,可通过 400 °C 煅烧工艺使其再生。

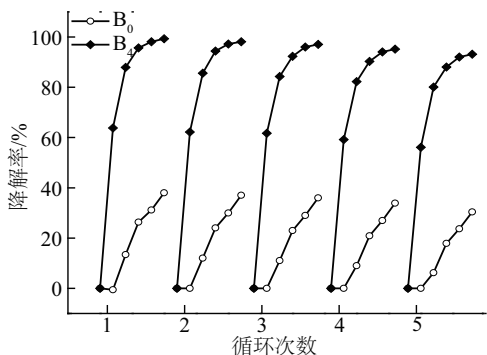


图5 在可见光催化条件下样品  $B_0$  和  $B_4$  循环5次使用对 MO 的光催化降解率和稳定性评价

Fig. 5 Stability evaluation of  $B_0$  and  $B_4$  samples for five reaction cycles for photo-degradation MO under visible light irradiation

## 2.5 光催化机理研究

为探讨光催化机理,选取  $B_4$  样品进行不同种类捕获剂的对比实验。由图 6 可知,将光生空穴  $h^+$  捕获剂 TEOA 加入光催化反应溶液中,可迅速与光生空穴  $h^+$  结合,导致可见光下催化 1 h 时 MO 的降解率仅为 3.08%,较不加 TEOA 催化反应的降解率 95.67% 有显著降低,表明光生空穴在  $Bi_2O_3$  对 MO 的光催化降解过程中起重要作用。而加入作为  $\cdot OH$  捕获剂的 TBA,催化 1 h 时 MO 的降解率从 95.67%

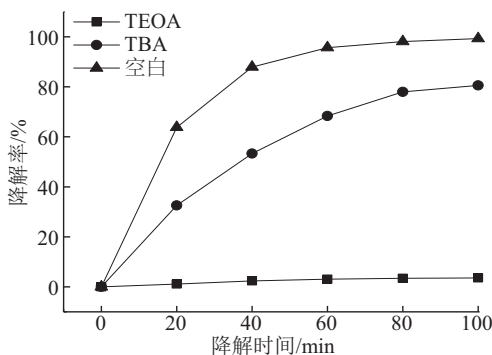
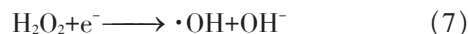
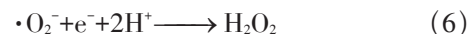


图6 可见光下样品  $B_4$  中加入捕获剂对降解 MO 的影响

Fig. 6 Effects of different scavengers on the degradation of MO in the presence of  $B_4$  sample under visible light irradiation

下降至 68.36%,表明  $\cdot OH$  在光催化过程中起补充作用。

当辐射光 ( $h\nu$ ) 照射到悬浮于 MO 中的  $Bi_2O_3$  基光催化剂时,  $Bi_2O_3$  的价带 (VB) 上电子被激发到导带 (CB) 上,形成激发态电子  $e^-$ ,相应地在价带上产生光生空穴  $h^+$ 。  $e^-$  与吸附在  $Bi_2O_3$  颗粒表面上的  $O_2$  发生还原反应,生成  $O_2^-$ ,进而与  $H^+$  反应生成  $H_2O_2$ ,最终产生高催化活性的  $\cdot OH$ ,如式 (5)~式 (8) 所示。所产生的高活性  $\cdot OH$  是有机物降解的主要原因。而  $h^+$  除直接发生氧化反应降解有机物外,还可与  $OH^-$  发生氧化反应产生高活性的  $\cdot OH$ ,故在研究光催化反应体系中,  $\cdot OH$  可通过光生电子  $e^-$  或光生空穴  $h^+$  两种途径产生:



对比捕获剂加入实验,可推测在  $Bi_2O_3$  光催化过程中同时产生光生空穴  $h^+$  和光生电子  $e^-$ ,由于  $Bi^{5+}/Bi^{3+}$  的电极电势比  $\cdot OH/OH^-$  (+1.99 V) 小<sup>[23]</sup>,故推测光催化过程中光生空穴  $h^+$  不能将吸附在催化剂表面的  $OH^-$  氧化成  $\cdot OH$ 。光生电子  $e^-$  是  $\cdot OH$  的主要来源,  $e^-$  与  $O_2$  发生多步反应产生高催化活性的  $\cdot OH$ 。加入  $\cdot OH$  捕捉剂 TBA 后,MO 降解率降低,推测光生电子  $e^-$  产生高催化活性  $\cdot OH$  的过程,在催化降解中起到补充作用。根据实验结果推测未掺杂和 Zr 掺杂  $Bi_2O_3$  基光催化 MO 的反应机理如图 7 所示。在可见光照射下,  $B_4$  样品对 MO 的降解过程中,直接光

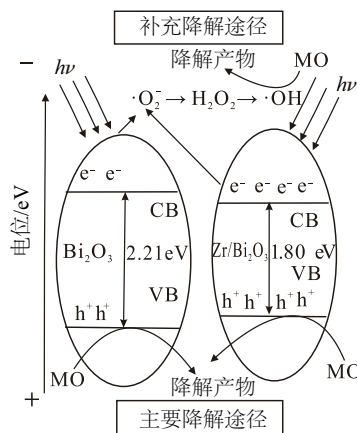


图7 所制备  $Bi_2O_3$  光催化剂降解 MO 的氧化反应机理

Fig. 7 Reaction mechanism of MO degradation by oxidation process for the prepared  $Bi_2O_3$ -based photocatalysts

生空穴 h<sup>+</sup> 氧化起重要作用, 通过光生电子 e<sup>-</sup> → ·O<sub>2</sub><sup>-</sup> → H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> → ·OH 途径产生 ·OH 的氧化作用是必要的补充。

### 3 结 论

1) 采用化学沉淀法, 以 Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O 为原料, 以 ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 为 Zr 源, 制备 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和不同 Zr 掺杂量的 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。XRD 结果显示制备的样品为结晶度较高的 β-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 掺杂后 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒径略有减小, 粒径约为 20 nm。掺杂 Zr 后样品对可见光的吸收能力增加, 带隙能降低; 且稳定性良好, 可多次反复循环使用。

2) 当 Zr 掺杂 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品中 Zr 与 Bi 物质的量之比为 20:80 时, 样品的催化性能最好。即投加量为 2 g/L 时, 可见光光照 1 h 对 35 mg/L 的甲基橙溶液降解率达 95.67%。其他样品在可见光下的催化活性也均高于 P25。降解过程符合一级反应动力学特征。

3) 纯相 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及 Zr 掺杂 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对甲基橙的降解主要是通过光生空穴直接氧化途径进行。通过光生电子产生高活性 ·OH, ·OH 的氧化作用是降解途径的必要补充。

#### [参考文献]

- [1] Hsieh S H, Manivel A, Lee G J, et al. Synthesis of mesoporous Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub> microsphere for photocatalytic degradation of orange II dye [J]. Materials Research Bulletin, 2013, 48(10): 4174—4180.
- [2] Raza W, Haque M M, Muneer M, et al. Synthesis, characterization and photocatalytic performance of visible light induced bismuth oxide nanoparticle [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 648: 641—650.
- [3] Liew C W, Ramesh S, Ramesh K, et al. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of α-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles [J]. Journal of Taibah University for Science, 2015, 239(5): 1869—1875.
- [4] Jalalah M, Faisal M, Bouzid H, et al. Comparative study on photocatalytic performances of crystalline α- and β-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles under visible light [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 30: 183—189.
- [5] 肖 明. 碱性条件下 BPA 的光解及 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BiFeO<sub>3</sub> 复合光催化剂去除水体中 BPA 的研究 [D]. 昆明: 云南大学, 2015.
- [5] Xiao Ming. Photolysis of BPA under alkaline conditions and removal of BPA from aqueous solution by Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BiFeO<sub>3</sub> composite photocatalyst [D]. Kunming: Yunnan University, 2015.
- [6] 李二军, 陈 浪, 章 强, 等. 铋系半导体光催化材料 [J]. 化学进展, 2010, 22(12): 2282—2289.
- [6] Li Erjun, Chen Lang, Zhang Qiang, et al. Bismuth-containing semiconductor photocatalysts [J]. Progress in Chemistry, 2010, 22(12): 2282—2289.
- [7] Zhang F, Wei L, Xiao G, et al. The effect of pH values on the synthesis, microstructure and photocatalytic activity of Ce-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by a two-step hydrothermal method [J]. Photochemistry and Photobiology, 2015, 91(5): 1215—1221.
- [8] Mohamed M M, Ahmed S A. Pd-doped β-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> hybrid nanocomposites for photocatalytic fluorene oxidation: A green approach for the synthesis of fluorenone/fluorenol mixture [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2015, 204: 62—72.
- [9] Djaja N F, Saleh R. Characteristics and photocatalytic activities of Ce-doped ZnO nanoparticles [J]. Materials Sciences and Applications, 2013, 4(2): 145—152.
- [10] 刘卓婧, 宫喜君, 张凤君, 等. 掺杂铈氧化铋光催化剂的制备及其可见光的光催化性能 [J]. 吉林大学学报: 理学版, 2013, 51(3): 538—544.
- [10] Liu Zhuojing, Gong Xijun, Zhang Fengjun, et al. Preparation and visible-light photocatalytic performance of europium doped bismuth oxide photocatalyst [J]. Journal of Jilin University: Science Edition, 2013, 51(3): 538—544.
- [11] 杨迎春, 卢远刚, 叶芝祥, 等. La 掺杂 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的制备、表征与可见光催化活性 [J]. 化学学报, 2012, 70(11): 1250—1256.
- [11] Yang Yingchun, Lu Yuangang, Ye Zhixiang, et al. Preparation, structural characterization and visible-light-responsive photocatalytic performance of lanthanum-doped bismuth oxide [J]. Acta Chimica Sinica, 2012, 70(11): 1250—1256.

- [12] Li Lingzhi, Yan Bing. CeO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite: Two step synthesis, microstructure and photocatalytic activity [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2009, 355 (13): 776—779.
- [13] Yin Lifeng, Niu Junfeng, Shen Zhenyao, et al. The electron structure and photocatalytic activity of Ti (IV) doped Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[J]. Science China Chemistry, 2011, 54 (1): 180—185.
- [14] Fu Xianzhi, Clark L A, Yang Qing, et al. Enhanced photocatalytic performance of titania-based binary metal oxides: TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>[J]. Environmental Science and Technology, 1996, 30(2): 647—653.
- [15] Arbeloa E M, Porcal G V, Bertolotti S G, et al. Effect of the interface on the photophysics of eosin-Y in reverse micelles [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2013, 252: 31—36.
- [16] Lyu Xujie, Ding Shangjun, Xie Yian, et al. Non-aqueous preparation of high- crystallinity hierarchical TiO<sub>2</sub> hollow spheres with excellent photocatalytic efficiency [J]. Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 2011, 18: 2879—2883.
- [17] Zhong Junbo, Li Jianzhang, Feng Famei, et al. Improved photocatalytic decolorization of methyl orange over Pd-doped Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[J]. Environmental Progress and Sustainable Energy, 2014, 33(4): 1229—1234.
- [18] Zheng Jianwei, Bhattcahrayya A, Wu Ping, et al. The origin of visible light absorption in chalcogen element (S, Se, and Te)-doped anatase TiO<sub>2</sub> photocatalysts [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114 (15): 7063—7069.
- [19] Ni Meng, Leung M K H, Leung D Y C, et al. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO<sub>2</sub> for hydrogen production [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2007, 11 (3): 401—425.
- [20] 邹 浩, 宋绵新, 刘 攀, 等. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>复合光催化剂对甲基橙的光催化作用 [J]. 武汉理工大学学报, 2014, 36(9): 12—16.
- [20] Zou Hao, Song mianxin, Liu Pan, et al. Photocatalytic research of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> composite catalysts on methyl orange [J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2014, 36(9): 12—16.
- [21] Xu Jingjing, Chen Mingdong, Fu Degang. Preparation of bismuth oxide/titania composite particles and their photocatalytic activity to degradation of 4- chlorophenol [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(2): 340—345.
- [22] Bessergenev V G, Mateus M C, Rego A M B D, et al. An improvement of photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> Degussa P25 powder [J]. Applied Catalysis A General, 2015, 500: 40—50.
- [23] 符 烈, 代黎明, 卢临杭, 等. 花状碘化氧铋的简单制备与光催化性能 [J]. 硅酸盐学报, 2015, 43(1): 103—108.
- [23] Fu Lie, Dai Liming, Lu Linhang, et al. Facile preparation of flower-like BiOI and its photocatalytic performance [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2015, 43(1): 103—108.

## PREPARATION OF ZIRCONIUM DOPED BISMUTH BY COPRECIPITATION AND ITS PHOTOCATALYTIC PERFORMANCE EVALUATION

Ma Ying, Jin Xiaoning, Zeng Sheng, Ma Yalu

(*Institute of Science, Tianjin University, Tianjin 300354, China*)

**Abstract:** The undoped and zirconium-doped bismuth oxide photocatalysts were prepared via coprecipitation process with bismuth nitrate and zirconyl nitrate as raw materials and aqueous ammonia as precipitator. The as-prepared samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscope (TEM), UV-VIS diffuse reflectance spectra, respectively. And the photocatalytic reaction efficiency was evaluated using methyl orange as simulated pollutant. The results show that zirconium-doped Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles with a certain concentration Zr<sup>4+</sup> solid solution are still  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase, which is consistent with the phase composition of the undoped bismuth oxide. The doping effects of Zr<sup>4+</sup> into Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> led to the decrease of the particle size to a certain extent. The particle sizes of Zr<sup>4+</sup>-doped Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are about 20 nm, compared with 27 nm of undoped Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The uniform Zr distribution in the particles was achieved by the coprecipitation process, and Zr<sup>4+</sup> ions entered into Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lattice structure and formed solid solution. The increased concentration of zirconium into Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lattice enhances the lattice distortion of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystal. So the absorption edges of Zr-doped Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samples shift to the visible light range, the band gap energy  $E_g$  of the samples decrease and the photocatalytic degradation efficiency increase correspondingly. The results reveal that the sample with Zr:Bi mole ratio of 20:80 exhibited the best photocatalytic performance. And the total degradation of methyl orange (MO) is up to 96%, the degradation rate is 16.7 mg/(h·g) under visible light irradiation for 1 h, which increase 41 times greater than that on commercial P25. The photocatalytic degradation mechanism of MO is mainly due to the direct oxidation of light induced vacancies, actually the light induced electrons react with oxygen to form hydroxyl radical, which is the necessary complement for oxidation of MO degradation.

**Keywords:** bismuth oxide; coprecipitation; photocatalysis; MO; degradation