

γ -Bi₂O₃/TiO₂ 复合纤维的制备及光催化性能

李跃军^{1,2}, 曹铁平², 邵长路¹, 王长华¹

(1. 东北师范大学 先进光电子功能材料研究中心, 长春 130024; 2. 白城师范学院 化学系, 白城 137000)

摘 要: 采用静电纺丝技术与溶剂热法相结合制备了 γ -Bi₂O₃/TiO₂ 复合纤维光催化材料. 利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、电子能谱(EDS)、透射电镜(TEM)、高分辨透射电镜(HRTEM)和紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)等分析测试手段对材料进行了表征, 并以罗丹明 B (RB) 的脱色降解为模式反应, 考察了材料的可见光催化性能. 结果表明: γ -Bi₂O₃ 纳米片均匀地生长在 TiO₂ 纤维上, 形成了具有异质结构的 γ -Bi₂O₃/TiO₂ 复合纤维光催化材料, 其光谱响应范围拓宽至可见光区, 有利于 TiO₂ 光生电子和空穴的分离, 增强了体系的量子效率. 与纯 TiO₂ 纤维相比可见光催化活性明显提高, 对 RB 的脱色率达 87.8%.

关 键 词: 静电纺丝; 溶剂热法; γ -Bi₂O₃/TiO₂ 复合纤维; 光催化

中图分类号: O643

文献标识码: A

Preparation and Photocatalytic Properties of γ -Bi₂O₃/TiO₂ Composite Fibers

LI Yue-Jun^{1,2}, CAO Tie-Ping², SHAO Chang-Lu¹, WANG Chang-Hua¹

(1. Centre for Advanced Optoelectronic Functional Material Research, Northeast Normal University, Changchun 130024, China;
2. Department of Chemistry, Baicheng Normal College, Baicheng 137000, China)

Abstract: Heterostructured γ -Bi₂O₃/TiO₂ composite fibers were prepared *via* combination of solvothermal method and electrospinning technique. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), transmission electron microscope (TEM), high-resolution transmission electron microscope (HRTEM) and UV-Vis absorption spectra were used to characterize heterostructured γ -Bi₂O₃/TiO₂ composite fibers. The photocatalytic properties of the heterostructured samples were evaluated by degrading rhodamine B (RB) under visible light irradiation. The results showed that γ -Bi₂O₃ nanosheets could evenly grow on the TiO₂ fibers surface and thus heterostructured γ -Bi₂O₃/TiO₂ composite fibers were successfully obtained. The absorption range of the as-obtained heterostructured samples were extended to the visible light region. Moreover, the presence of γ -Bi₂O₃ nanostructures/TiO₂ fibers heterostructures was beneficial to separation of photo-generated electrons and holes which enhanced the system's quantum efficiency. In comparison with that of pure TiO₂ nanofibers, the γ -Bi₂O₃/TiO₂ heterostructures have enhanced photocatalytic efficiency under visible light irradiation, and the decolorizing efficiency of RB solution can reach 87.8%.

Key words: electrospinning; solvothermal method; γ -Bi₂O₃/TiO₂ composite fibers; photocatalytic degradation

收稿日期: 2011-08-05; 收到修改稿日期: 2011-10-28

基金项目: 国家自然科学基金(50572014, 50972027); 教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-05-0322); 吉林省科技发展计划(201205034)

National Natural Science Foundation of China (50572014, 50972027); New Century Excellent Talents in University (05-0322); Development Project of Science and Technology of Jilin Province (201205034)

作者简介: 李跃军(1964-), 男, 副教授. E-mail: bcljy@yahoo.com.cn

通讯作者: 邵长路, 教授. E-mail: clshao@nenu.edu.cn

在众多半导体光催化材料中, TiO_2 具有高稳定性、无毒、降解完全、无二次污染和低成本等优点, 在污染物降解方面具有明显的优势和广泛的应用, 是最具有发展前景的半导体光催化材料^[1-3]. 但 TiO_2 有两个不足: 一是带隙较宽(锐钛矿 $E_g=3.2\text{ eV}$), 只能吸收 $\lambda<387.5\text{ nm}$ 的紫外光, 太阳光利用率低; 二是光生电子与空穴容易复合, 光量子效率差^[4-5]. 目前, 研究人员通常采用贵金属沉积、离子掺杂、染料敏化和半导体复合等方法对 TiO_2 进行修饰改性以提高光催化性能, 其中半导体复合是一种非常有效的方法. 利用带隙不同的半导体进行复合, 不仅可以使光生载流子在不同能级半导体之间输运, 而且还能得到有效分离, 延长其寿命, 拓宽光谱响应范围, 从而提高材料的光催化活性^[6-7].

Bi_2O_3 是一种先进的功能材料, 具有 α 、 β 、 γ 、 δ 、 ε 及 ω 等多种晶体形态, 带隙从 β - Bi_2O_3 的 2.58 eV 到 α - Bi_2O_3 的 2.85 eV 不等, 属于窄带隙半导体氧化物^[8-9]. 在室温下只有 α - Bi_2O_3 能稳定存在. 当 α - Bi_2O_3 被加热超过 730°C 时将发生相变, 转化为高温相 δ - Bi_2O_3 , 而 δ - Bi_2O_3 只能在 730°C 以上存在. 在高温相 δ - Bi_2O_3 降温的过程中, 由于热迟滞作用, 分别在 650°C 左右转变为 β - Bi_2O_3 、 639°C 转变为 γ - Bi_2O_3 , 并最终转变为 α - Bi_2O_3 ^[10-11].

Wang 等^[12]制备了 β - Bi_2O_3 纳米线并对其光催化性能进行了研究, 结果表明 β - Bi_2O_3 纳米线具有较好的光催化活性. Bessekhoud 等^[13]将 α - Bi_2O_3 与 TiO_2 相复合, 并研究 α - Bi_2O_3 对 TiO_2 光催化活性的影响, 发现 α - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合氧化物具有良好的催化活性. 邹文等^[14]分别制备了 α 、 β 、 γ 三种晶体结构的 Bi_2O_3 , 在可见光条件下进行 RB 降解实验, 结果表明 γ - Bi_2O_3 具有最好的可见光催化活性. γ - Bi_2O_3 化学稳定性良好、无毒, 是一种理想的光催化材料^[15-17]. 本工作以静电纺丝技术制备的 TiO_2 纤维为基质模板, 在 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 的水-乙二醇混合溶液中, 通过溶剂热法制备了具有异质结构的 γ - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合纤维光催化材料, 并对异质结构的形成机理和可见光催化性能进行探讨.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚乙烯吡咯烷酮(PVP, $M_s=1300000$, CP, 北京益利精细化学品有限公司); 钛酸正丁酯 $[\text{Ti}(\text{OBu})_4]$, AR, 上海昆行化工科技有限公司; 硝酸铋 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}]$, AR, 北京益利精细化学品有限公

司]; 乙二醇、无水乙醇、冰醋酸(均为 AR, 北京化工厂).

材料的物相表征采用 Rigaku D/max 2500V PC X 射线衍射仪(XRD 日本理学), X 射线源为 $\text{Cu K}\alpha$ 线, 扫描速度为 $2^\circ/\text{min}$, 波长 $\lambda=0.15405\text{ nm}$, 加速电压为 40 kV , 电流为 40 mA , 采用阵列探测器, 扫描范围 $20^\circ\sim 60^\circ$, 步宽为 0.02° . 材料的形貌在 Hitachi S-570(15 kV)场发射扫描电子显微镜(FESEM, 日本日立公司)上进行表征, 并配接有电子能谱(EDS), 加速电压为 15 kV . 材料的结构和形貌通过高分辨透射电子显微镜(HRTEM, JEOL JEM-2010, 加速电压 100 kV)表征. 采用美国 Varian 公司的 Cary 500 紫外-可见-近红外光谱仪(UV-VIS-NIR)测定 RB 溶液的吸光度. 静电纺丝在自行组装的静电纺丝装置上进行.

1.2 实验过程

1.2.1 TiO_2 纤维的制备

取 1.0 g PVP 溶解在 10 mL 无水乙醇中, 磁力搅拌 4 h , 制得溶液 A. 将 1.5 mL 钛酸正丁酯 $[\text{Ti}(\text{OBu})_4]$ 边搅拌边缓慢滴加到 3 mL 无水乙醇和 3 mL 冰醋酸的混合溶液中, 继续搅拌 30 min , 制得溶液 B. 室温下将溶液 B 缓慢滴加到溶液 A 中, 强力搅拌 2 h , 制得 PVP/ $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 溶胶.

静电纺丝装置主要有三部分组成: 静电高压电源、液体供给装置和纤维收集装置. 将适量的 PVP/ $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 溶胶注入液体供给装置(注射器)中, 金属电极插入前端毛细管内. 调节注射器倾斜角度与水平面大约成 45° . 毛细管尖端与接收板的距离为 15 cm , 施加 12 kV 的电压. 接收时间为 5 h , 得到一层纤维毡. 真空干燥 24 h 后取出平铺在方舟内, 置于马弗炉中加热, 升温速度为 $4^\circ\text{C}/\text{min}$. 当温度上升至 500°C , 恒温 10 h , 制得 TiO_2 纤维.

1.2.2 光催化材料的制备

称取 0.015 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于 20 mL 水和乙二醇(体积比为 $1:1$)的混合溶液中, 待其完全溶解. 转移到 25 mL 聚四氟乙烯反应釜中, 再加入 0.01 g TiO_2 纤维, 密封后置于烘箱中 180°C 加热 12 h . 自然冷却至室温, 用蒸馏水和乙醇清洗若干次, 置于烘箱中 80°C 干燥 10 h , 制得复合纤维光催化材料.

1.2.3 光催化反应

光催化反应装置为自制, 该反应装置的最外管是普通玻璃材料, 用于盛放反应液, 中管 and 内管是石英玻璃材料, 中管外接冷却水以冷却光源发出的热量, 光源置于内管中. 光源为 150 W 氙灯(配备波长大于 420 nm 滤光片). 将 0.02 g 催化剂材料加入

新配制的 100 mL 罗丹明 B ($C_0=1.0\times 10^{-5}$ mol/L) 水溶液中, 室温下搅拌 30 min, 使催化剂在反应液中分散均匀. 然后, 插入光强度稳定的光源, 反应过程中剧烈搅拌, 温度保持在 $(20\pm 2)^\circ\text{C}$, 反应装置的外管与空气相通. 每隔 1 h 取样, 用紫外-可见-近红外光谱仪检测 RB 浓度变化, 其最大吸收波长为 554 nm.

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 是 TiO_2 纤维和复合纤维材料的 XRD 图谱. 由图 1 a 可见, TiO_2 纤维在 $2\theta=25.1^\circ$ 、 37.4° 、 48.2° 、 54.1° 和 55.0° 处出现衍射峰, 与标准卡片 (PDF 21-1272) 比对, 归属于锐钛矿 TiO_2 的特征衍射峰, 对应于锐钛矿 TiO_2 的 (101)、(004)、(200)、(105) 及 (211) 衍射面, 属于四方晶系, 空间群为 $I4_1/amd$, 晶胞参数 $a=0.37852$ nm, $c=0.95139$ nm. 没有其它杂峰出现, 制得纯锐钛矿 TiO_2 纤维. 经 180°C 、12 h 溶剂热处理后, 由图 1 b 可见, 谱线中不仅有 TiO_2 的衍射峰, 还在 $2\theta=21.05^\circ$ 、 24.70° 、 27.75° 、 30.10° 、 32.69° 、 35.39° 、 39.26° 、 41.46° 、 42.33° 、 52.54° 和 55.83° 处出现了新衍射峰, 经与标准卡片 (PDF 45-1344) 比对, 归属于 γ - Bi_2O_3 的特征衍射峰, 分别对应于 γ - Bi_2O_3 的 (211)、(220)、(310)、(222)、(321)、(400)、(420)、(332)、(422)、(530) 和 (610) 衍射面. 属于立方晶系, 空间群为 $I23$, 晶胞参数 $a=1.02670$ nm. 由此推断: Bi^{3+} 没有取代 Ti^{4+} 进入 TiO_2 的晶格中, 而是生成了 γ - Bi_2O_3 , 并与 TiO_2 纤维相复合形成 γ - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合纤维.

2.2 SEM 和 EDS 分析

图 2 是 TiO_2 纤维和 γ - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合纤维的

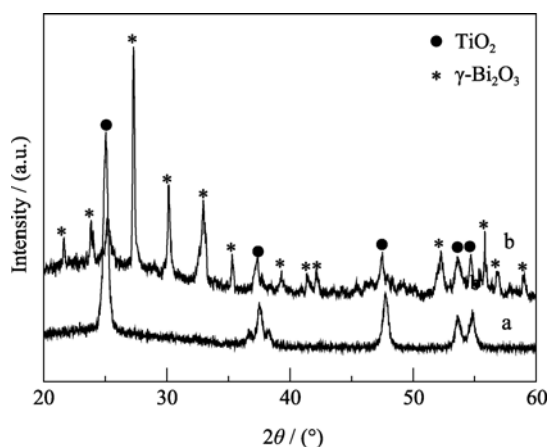


图 1 TiO_2 纤维(a)和 γ - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合纤维(b)的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of TiO_2 fibers (a) and γ - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ composite fibers (b)

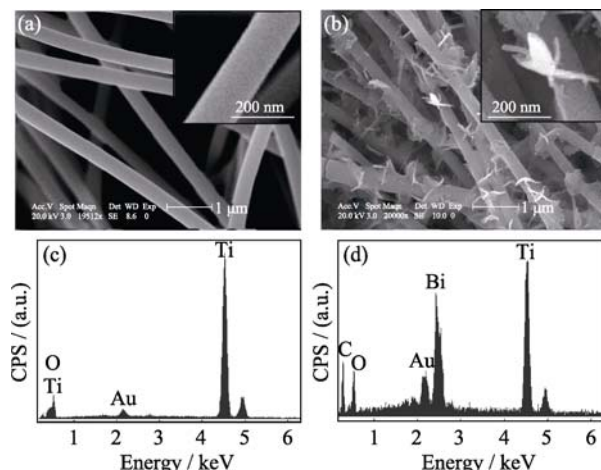


图 2 TiO_2 纤维(a,c)、 γ - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合纤维的 SEM 图片和 EDS 分析
Fig. 2 SEM images and EDS spectra of TiO_2 fibers (a,c) and γ - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ composite fibers (b,d)

SEM 照片和 EDS 分析. 从图 2(a)可见, 静电纺丝制备的 TiO_2 纤维, 粗细均匀, 表面光滑, 没有其它物种附着, 直径在 150~200 nm 之间. 经 180°C 、12 h 溶剂热处理后, 由图 2(b)可见, γ - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合纤维仍保持原来的纤维形态, 但纤维表面不再光滑, 有许多纳米片均匀生长在 TiO_2 纤维上, 分散性良好, 没有团聚和交联现象发生, 进一步放大发现纤维上的纳米片厚度约为 20 nm, 平均直径约为 200~300 nm. EDS 分析结果表明 (图 2(c)), TiO_2 纤维只含有 Ti 和 O 二种元素, 只有 Au 来自于支撑材料的镀金铜网, 二者物质的量之比约为 1:2. 由图 2(d)可见, 复合纤维材料中含有 Ti、O、Bi 三种元素 (C 来自于铜网上的碳膜), Ti 与 Bi 物质的量比约为 9:2, 经换算 TiO_2 与 Bi_2O_3 物质的量比为 9:1.

2.3 TEM 和 HRTEM 分析

图 3 是 γ - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合纤维的 TEM 和 HRTEM 图片. 由图 3(a)清晰可见 Bi_2O_3 纳米片均匀生长在 TiO_2 纤维上, 纳米片的直径约为 200 nm, 与上述 SEM 分析结果相一致. HRTEM 分析结果显示 γ - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合纤维具有异质结晶体点阵结构. 对应的晶面间距已在图 3(b)中标出, 其中晶面间距为 0.35 nm 的晶面对应于锐钛矿 TiO_2 的 (101) 面; 晶面间距为 0.29 nm 的晶面对应于 γ - Bi_2O_3 的 (222) 面. 由图 3(c)的选区电子衍射照片可见, 衍射斑点呈规则分布, 表明所获得的 γ - Bi_2O_3 纳米片为单晶.

2.4 UV-Vis 分析

图 4 是 TiO_2 纤维和 γ - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合纤维的 UV-Vis 吸收光谱图. 由图 4(a)可见, TiO_2 纤维只在紫外光区有吸收, 吸收边位于 386 nm 处. 而

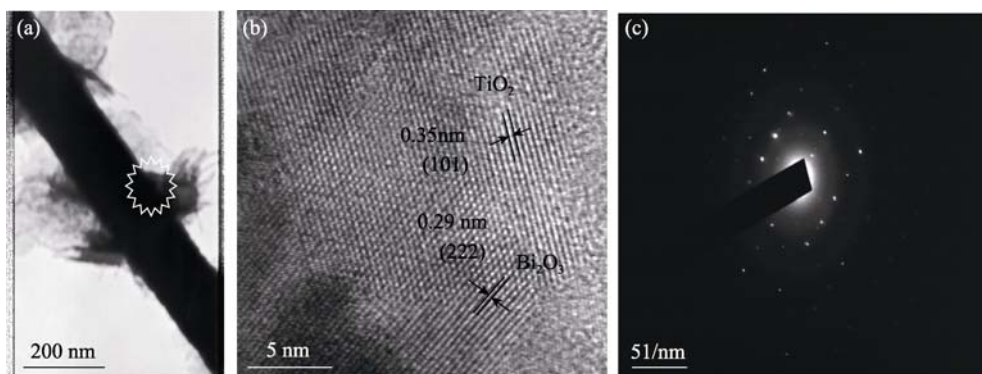


图 3 γ - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合纤维的 TEM、HRTEM 照片和 SAED 图案
Fig. 3 TEM, HRTEM images and SAED pattern of γ - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ composite fibers

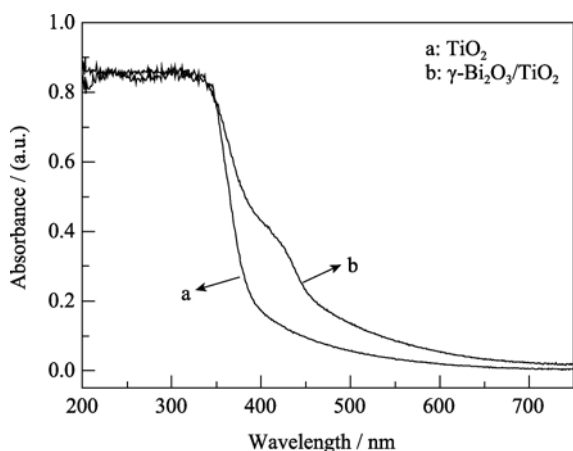


图 4 TiO_2 纤维(a)和 γ - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合纤维(b)的 UV-Vis 吸收光谱图

Fig. 4 UV-Vis absorption spectra of TiO_2 fibers (a) and γ - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ composite fibers (b)

γ - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合纤维吸收边向可见光方向发生红移, 吸收边扩展到 480 nm, 表明 γ - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合纤维具有良好的可见光吸收能力。

2.5 异质结的形成机理

乙二醇对极性化合物具有较强的溶解能力, 当 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 加入到乙二醇溶液中, Bi^{3+} 与醇羟基通过配位作用生成 $\text{Bi}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3$, 然后氧化生成 Bi_2O_3 ,

其化学反应方程式如下^[18-19]:

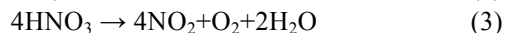
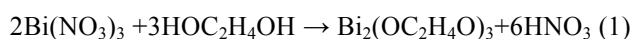


图 5 是 γ - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 异质结形成机理示意图。在 γ - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 异质结形成过程中, Bi_2O_3 晶体的生长可分为成核、生长和熟化三个阶段^[20]。首先, Bi^{3+} 与乙二醇之间存在配位作用, 形成相对稳定的配合物 $\text{Bi}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{O})_3$, 与此同时, 由于 TiO_2 纤维具有高多孔结构, 其表面是极性的, $\text{Bi}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{O})_3$ 与 TiO_2 纤维表面的氧通过氢键相互作用被吸附在 TiO_2 纤维上, $\text{Bi}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{O})_3$ 被氧化生成 Bi_2O_3 , 通过桥氧键与 TiO_2 纤维相连接($\text{Bi}-\text{O}-\text{Ti}$), 使 Bi_2O_3 在 TiO_2 纤维上优先成核。其次, 由于晶核具有极高的表面能, 处于热力学的不稳定状态, Bi_2O_3 在纤维表面的晶核上聚集, 晶核不断长大^[21-22], 超过一定的临界值时, 就处于相对稳定状态。最后, 依据奥斯特瓦尔德熟化机制^[23], 晶体形貌的形成是速率控制生长的过程, 受动力学因素的控制。溶液中极性有机物的存在可以改变晶体的表面能, 其相对生长速率也随之变化而影响晶体形态^[24-25]。由 XRD 可知, 与标准卡片相比, Bi_2O_3 的(310)与(321)晶面的衍射峰强度增强, 且(321)晶面的衍射峰出现了宽化; 又由 HRTEM 照片

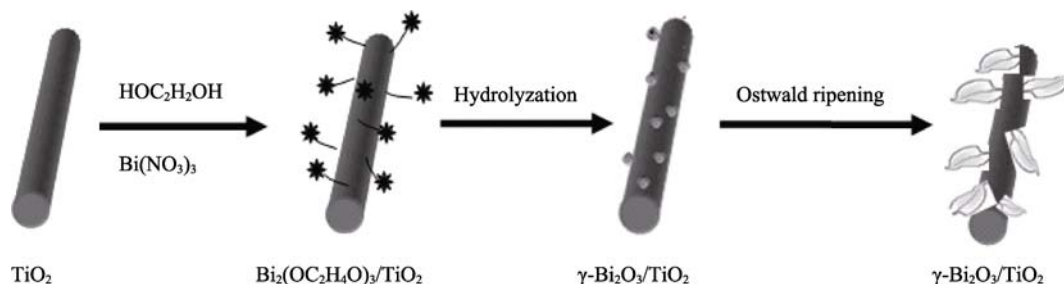


图 5 γ - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 异质结形成机理示意图

Fig. 5 Scheme for the growth mechanism of γ - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ composite fibers heterojunction

可知, Bi_2O_3 的(222)晶面与基质模板 TiO_2 的(101)晶面相连接. 表明 Bi_2O_3 纳米粒子是沿着(310)与(321)晶面方向进行了取向生长, 形成了纳米片形状.

2.6 光催化活性评价

图6是 TiO_2 纤维和 $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合纤维材料光催化降解 RB 图. RB 是一个含 Cl、N-已基和羧基的有机大分子, 在生产和生活中是产生水污染的有机物之一, 其水溶液的 UV-Vis 吸收曲线于波长 554 nm 处显示出极大值吸收峰. 在可见光照射下, $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合纤维材料表现出良好的可见光催化活性, 随着光照时间的延长, 降解速率逐渐减小, 光照 8 h 后, RB 的脱色率达 87.8%. 相同条件下, 纯 TiO_2 纤维的脱色率仅有 14.5%, 表明 TiO_2 与 $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 的复合有效提高了 TiO_2 在可见光条件下的光催化活性.

可见光催化活性提高的原因主要有以下二方面: 一方面, 纳米片状 $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 与 TiO_2 纤维复合, 在光催化反应中, 增加了催化剂与反应物的接触面积, 使反应物分子易于在催化剂表面吸附, 能充分与光生载流子发生反应. 由图7可见, 当具有一定光照能量时, Bi_2O_3 发生带间跃迁, 其价带电子受光激发形

成光生电子跃迁到导带上, 由于 TiO_2 导带能级比 Bi_2O_3 导带能级低, 因此 Bi_2O_3 导带上的光生电子向 TiO_2 的导带上迁移, 光生电子在不同能级半导体之间输送和分离, 抑制了光生电子和空穴的复合, 提高了量子产率. 另一方面, 通过紫外可见吸收光谱可知, $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 的吸收边红移至 480 nm 处, 在可见光区域产生新吸收带, 拓宽了光谱相应范围. 因此, $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合纤维材料的可见光催化活性提高.

3 结论

1) 以 $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ 和 PVP 为前驱体, 利用静电纺丝技术合成 $\text{PVP}/\text{Ti}(\text{OBU})_4$ 复合纤维, 经 500°C 煅烧, 制得锐钛矿 TiO_2 纤维, 并以此为基质模板, 在 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 的水-乙二醇混合溶液中, 通过溶剂热法, 制备了具有异质结构的 $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合纤维光催化材料.

2) 纳米片 Bi_2O_3 与 TiO_2 纤维的有效复合, 增加了体系对电荷的分离效率, 拓宽了其光谱响应范围. 脱色降解 RB 实验结果表明: 在可见光条件下, $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合纤维光催化脱色率达到 87.8%.

参考文献:

- [1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 1972, **238**(5358): 37–38.
- [2] Fujishima A, Zhang X T, Tryk D A. TiO_2 photocatalysis and related surface phenomena. *Surf. Sci. Rep.*, 2008, **63**(12): 515–582.
- [3] Chen X B, Shen S H, Guo L J, *et al.* Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation. *Chem. Rev.*, 2010, **110**(11): 6503–6570.
- [4] ZHOU Wen-Qian, LU Yu-Ming, CHEN Chang-Zhao, *et al.* Effect of Li-doped TiO_2 compact layers for dye sensitized solar cell. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, **26**(8): 819–822.
- [5] Cao T P, Li Y J, Shao C L, *et al.* Fabrication, structure, and enhanced photocatalytic properties of hierarchical CeO_2 nanostructures/ TiO_2 nanofibers heterostructures. *Materials Research Bulletin*, 2010, **45**(10): 1406–1412.
- [6] Chen X B, Mao S S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chem. Rev.*, 2007, **107**(7): 2891–2959.
- [7] Subramanian V, Wolf E E, Kamat P V. Catalysis with TiO_2 /gold nanocomposites. effect of metal particle size on the fermi level equilibration. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**(15): 4943–4950.
- [8] Cabot A, Marsal A, Arbiol J, *et al.* Bi_2O_3 as a selective sensing material for NO detection. *Sensors and Actuators B*, 2004, **99**(1):

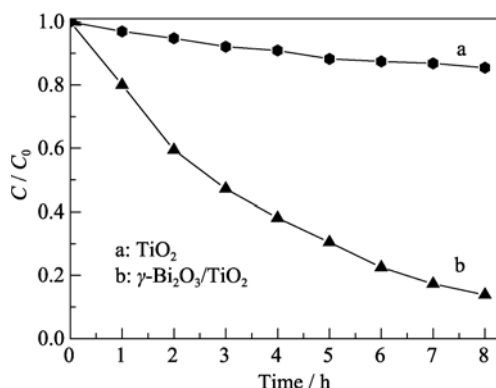


图6 TiO_2 纤维和 $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合纤维光催化降解 RB 图
Fig. 6 Photocatalytic degradation of RB over different catalysts

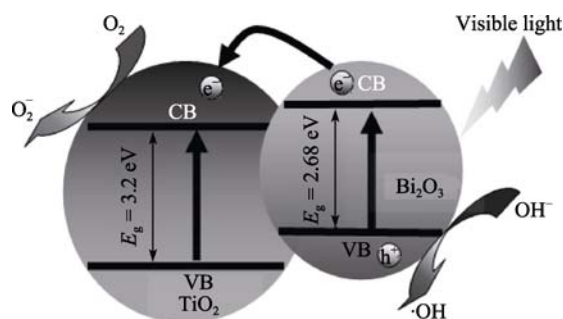


图7 $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 异质结的能带结构及电子-空穴对的迁移
Fig. 7 Schematic diagram showing the energy band structure and electron-hole pair separation in the $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ heterostructure

- 74–89.
- [9] Drache M, Roussel P, Wignacourt J P. Structures and oxide mobility in Bi-Ln-O materials: heritage of Bi₂O₃. *Chem. Rev.*, 2007, **107**(1): 80–96.
- [10] Harwig H A, Gerards A G. Electrical properties of the α , β , γ and δ phases of bismuth sesquioxide. *Journal of Solid State Chemistry*, 1978, **26**: 265–274.
- [11] Harwig H A. On the structure of bismuthsesquioxide: the α , β , γ and δ phases. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 1978, **444**: 151–166.
- [12] Wang C H, Shao C L, Wang L J, *et al.* Electrospinning preparation, characterization and photocatalytic properties of Bi₂O₃ nanofibers. *J. Colloid Interf. Sci.*, 2009, **333**(1): 242–248.
- [13] Bessekhouad Y, Robert D, Weber J V. Photocatalytic activity of Cu₂O/TiO₂, Bi₂O₃/TiO₂ and ZnMn₂O₄/TiO₂ heterojunctions. *Catal. Today*, 2005, **101**(3/4): 315–321.
- [14] 邹文, 郝维昌, 信心, 等. 不同晶型 Bi₂O₃ 可见光光催化降解罗丹明 B 的研究. *无机化学学报*(Chinese J. Inorg. Chem.), 2009, **25**(11): 1971–1976.
- [15] Zhang L S, Wang W Z, Yang J, *et al.* Sonochemical synthesis of nanocrystallite Bi₂O₃ as a visible-light-driven photocatalyst. *Applied Catalysis A: General*, 2006, **308**(7): 105–110.
- [16] He W D, Qin W, Wu X H, *et al.* The photocatalytic properties of bismuth oxide films prepared through the Sol-Gel method. *Thin Solid Films*, 2007, **515**(13): 5362–5365.
- [17] Gurunathan K. Photocatalytic hydrogen production using transition metal ions-doped γ -Bi₂O₃ semiconductor particles. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2004, **29**(9): 933–940.
- [18] Cloutt B A, Sagatys D S, Smith G, *et al.* The preparation and crystal structure of a unique bismuth complex with ethylene glycol: the tris [ethane1,2-diolato(2-)] dibismuth(III) polymer hydrate. *Aust. J. Chem.*, 1997, **50**: 947–950.
- [19] Bian Z F, Ren J, Zhu J, *et al.* Self-assembly of Bi_xTi_{1-x}O₂ visible photocatalyst with core-shell structure and enhanced activity. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2009, **89**(3): 577–582.
- [20] Cao X B, Lan X M, Guo Y, *et al.* Preparation and characterization of bifunctional ZnO/ZnS nanoribbons decorated by gamma-Fe₂O₃ clusters. *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**(51): 18958–18964.
- [21] Masuda Y, Ieda S, Koumoto K. Site-selective deposition of anatase TiO₂ in an aqueous solution using a seed layer. *Langmuir*, 2003, **19**(10): 4415–4419.
- [22] Yu H G, Lee S C, Yu J G, *et al.* Photocatalytic activity of dispersed TiO₂ particles deposited on glass fibers. *J. Mol. Catal. A*, 2006, **246**(1/2): 206–211.
- [23] Kabalnov J, Disper. Ostwald ripening and related phenomena. *J. Disper. Sci. Technol.*, 2001, **22**(1): 1–12.
- [24] Yu J G, Guo H G, Davis S A, *et al.* Fabrication of hollow inorganic microspheres by chemically induced self-transformation. *Adv. Funct. Mater.*, 2006, **16**(15): 2035–2041.
- [25] Yu J G, Zhao X F, Liu S W, *et al.* Poly(methacrylic acid)-mediated morphosynthesis of PbWO₄ micro-crystals. *Appl. Phys. A-Mater. Sci. Proc.*, 2007, **87**(1): 113–120.