

## 简易合成 Bi/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合纳米纤维及其增强的可见光催化性能

李晓萍<sup>1</sup>, 李跃军<sup>1</sup>, 曹铁平<sup>1</sup>, 孙大伟<sup>1,2</sup>, 王霞<sup>1</sup>, 席啸天<sup>1</sup>

(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 TiO<sub>2</sub> 纳米纤维为基质, 葡萄糖为还原剂, 采用简单一步溶剂热法制备了等离子体 Bi/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合纳米纤维。利用 X 射线衍射、场发射扫描电镜、透射电子显微镜、X 射线光电子能谱、紫外-可见漫反射光谱和光致发光谱等对样品进行表征。以 RhB 和 4-CP 为模拟有机污染物, 评价材料的光催化性能。结果表明: 部分 Bi<sup>3+</sup> 被葡萄糖还原成金属 Bi 纳米粒子, 原位沉积在 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 纳米片上, 同时构筑在 TiO<sub>2</sub> 纳米纤维表面。金属 Bi 的等离子体共振效应, 有效提高了样品的光催化活性。可见光照 50 min, 样品对 RhB 的降解率为 95.8%, 五次循环后仍保持在 92% 以上; 可见光照 180 min, 样品对 4-CP 的降解率达 68.8%。证实该材料具有良好的可见光催化活性和稳定性。

**关键词:** 金属 Bi; 等离子体共振效应; 复合纳米纤维; 可见光催化

中图分类号: O643 文献标识码: A

## Facile Synthesis of Bi/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/TiO<sub>2</sub> Composite Nanofibers with Enhanced Photocatalytic Activity under Visible Light

LI Xiao-Ping<sup>1</sup>, LI Yue-Jun<sup>1</sup>, CAO Tie-Ping<sup>1</sup>, SUN Da-Wei<sup>1,2</sup>, WANG Xia<sup>1</sup>, XI Xiao-Tian<sup>1</sup>

(1. College of Chemistry, Baicheng Normal University, Baicheng 137000, China; 2. College of Chemistry, Jilin Normal University, Siping 136000, China)

**Abstract:** The plasma Bi/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/TiO<sub>2</sub> composite nanofibers were prepared *via* a facile one-step solvothermal method, using electrospun TiO<sub>2</sub> nanofibers as substrate, and glucose as reducing agent. The photocatalytic activity of the samples were evaluated by photodegradation of rhodamine B and 4-chlorophenol solution under visible light irradiation. The results showed that metal Bi nanoparticles were generated on the surface of Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> nanosheets *via* reduction of Bi<sup>3+</sup> *in situ* by glucose, meanwhile grew on the TiO<sub>2</sub> nanofibers surface. The photocatalytic activity of the Bi/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/TiO<sub>2</sub> composites nanofibers can be further improved by depositing metallic Bi owing to its surface plasmon resonance. The RhB catalyzed by the sample was degraded by 95.8% under visible light irradiation for 50 min, and the degradation efficiency remained over 92% after 5 cycles while the 4-CP was degraded for 68.8% under visible light irradiation for 180 min. All above results suggest that the photocatalysts have good photocatalytic activity and stability.

**Key words:** metal Bi; plasma resonance effect; composite nanofibers; visible light photocatalysis

收稿日期: 2018-12-03; 收到修改稿日期: 2019-03-10

基金项目: 国家自然科学基金(21573003); 国家级大学生创新创业训练计划项目(201810206003)

National Natural Science Foundation of China (21573003); National College Students' Innovative Entrepreneurship Training Program (201810206003)

作者简介: 李晓萍(1963-), 女, 硕士, 教授. E-mail: bcxip63@163.com

通讯作者: 李跃军, 教授. E-mail: bc640628@163.com

半导体光催化氧化是最有前途的环境修复技术之一。 $\text{TiO}_2$ 具有廉价、无毒、环境友好和可重复利用等诸多优点,在光催化领域成为研究热点<sup>[1-2]</sup>。但是纯 $\text{TiO}_2$ 带隙较宽,只能吸收太阳光中不足5%的紫外光;自身光生电子-空穴对易复合,又导致光量子效率较低,限制了其实际应用<sup>[3-4]</sup>。

铋基光催化材料以其独特的能带结构和较高的光腐蚀稳定性而引起了广泛关注<sup>[5]</sup>。其中 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 性能稳定、带隙较窄(2.5~2.8 eV)、形貌可控,已经制备出纳米片<sup>[6]</sup>、纳米球<sup>[7]</sup>、纳米纤维<sup>[8]</sup>、纳米墙<sup>[9]</sup>、纳米花<sup>[10]</sup>和纳米管<sup>[11]</sup>等不同形貌的 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 光催化剂,并证实其光催化性能与材料的形貌和电荷分离效率密切相关。但纯 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 光吸收效率低、电荷转移速率慢和光致电荷载流子复合几率高,致使其光催化性能仍不能满足实际应用需求<sup>[12]</sup>。

自Awazu等<sup>[13]</sup>首次提出贵金属表面等离子体光催化,并成功将金属Au纳米粒子应用于开发具有可见光驱动的光催化材料以来,Au、Ag、Pt等贵金属光催化引起人们广泛的研究兴趣<sup>[14-17]</sup>。但是这些光催化剂价格昂贵成为大规模推广应用的瓶颈,而半金属Bi具有成本低、带隙小、能带重叠少等优点,特别是当Bi颗粒小于几十纳米时,能够产生与贵金属相似的表面等离子体共振(SPR)效应<sup>[18-19]</sup>,成为贵金属表面等离子体光催化最理想的替代品。近年来,有关研究者将金属Bi与 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 、 $\text{BiOCl}$ 和 $\text{Bi}_x\text{Br}_{1-x}$ 等半导体相复合制备了具有较高活性的可见光催化剂,应用于降解有机污染物,已取得了良好效果<sup>[20-22]</sup>。本工作采用一步溶剂热法合成了等离子体Bi/ $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ / $\text{TiO}_2$ 复合纳米纤维光催化材料,通过RhB和4-CP考察其可见光催化活性及增强光催化机理。

## 1 实验方法

### 1.1 试剂和仪器

聚乙烯吡咯烷酮(PVP,  $M_n=1300000$ ),化学纯,北京益利精细化学品有限公司;钛酸四丁酯( $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ ),分析纯,上海昆行化工科技有限公司;硝酸铋( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )、钼酸钠( $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )和葡萄糖( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;乙二醇、无水乙醇和冰醋酸,分析纯,北京化工厂;二次蒸馏水(自制)。

利用PANalytical  $\chi'$ Pert<sup>3</sup> Powder X射线粉末衍射仪(XRD)测量样品的物相,采用Cu K $\alpha$ 靶( $\lambda=0.154056$  nm),管流40 mA,管压40 kV,扫描范围

为20°~80°;利用Hitachi SU8010型场发射扫描电子显微镜(SEM)观测样品形貌,工作电压为5 kV;采用JEOL-JSM2010型高分辨透射电子显微镜(HRTEM)观察样品显微结构,工作电压为100 kV;采用PHI-5000 VersaProbe X射线光电子能谱(XPS)检测样品化学组成和元素价态,以污染碳C1s峰(284.6 eV)校正荷电位移;采用Lambda 35型紫外可见分光光度计(PerkinElmer)测定样品的紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS),以 $\text{BaSO}_4$ 作为标准反射率;采用Hitachi F-4500荧光分光光度计(激发波长为350 nm)进行荧光(PL)光谱分析。

### 1.2 样品的制备

**$\text{TiO}_2$  纳米纤维的制备:**取1.0 g PVP加入到10 mL无水乙醇中,磁力搅拌2 h,制得高分子溶液。取1.5 mL  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 溶于6 mL无水乙醇与冰醋酸的混合溶液( $V_{\text{乙醇}}:V_{\text{冰醋酸}}=1:1$ ),持续搅拌30 min,缓慢滴加到上述高分子溶液中,强力搅拌2 h,再陈化2 h后转移至电纺用注射器。15 kV电压,接收距离15 cm,电纺4 h,取下纤维毡真空干燥12 h后,置于马弗炉中以0.5 °C/min的速率,升温至450 °C,恒温4 h,制得 $\text{TiO}_2$ 纳米纤维。

**Bi/ $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ / $\text{TiO}_2$  复合纳米纤维的制备:**取2.5 mmol  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和1 mmol  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 分别溶于15 mL乙二醇,将二者混合后搅拌30 min,再加入0.308 g  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ,继续搅拌30 min,加入10 mg  $\text{TiO}_2$ 纳米纤维,转移至50 mL高压釜内。180 °C反应24 h,自然冷却至室温,分别用去离子水和乙醇洗涤纤维状产物3次。60 °C真空干燥24 h,制得Bi/ $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ / $\text{TiO}_2$ 复合纳米纤维,标记为Bi/BM/TO。

保持上述反应条件,不加入 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ,制得 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ / $\text{TiO}_2$ 复合纳米纤维,标记为BM/TO。

### 1.3 光催化评价

取20 mg催化剂加入100 mL(10 mg/L)的RhB(或4-CP)溶液中,置于光催化反应仪中,以300 W氙灯(pls-sxe300c)为光源,并放置滤波片,仅使波长大于400 nm的光通过。反应溶液先避光搅拌30 min,然后进行光催化实验。反应过程中,通冷却水使反应体系保持恒温,每隔10 min取样5 mL,用紫外-可见分光光度计测其吸光度。

在电化学工作站上进行光电测试。采用三电极体系,以材料样品制得的电极为工作电极,在室温下,氙灯为外照光源,Pt丝为对电极,饱和甘汞电极为参比电极,0.1 mol/L的 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液为支持电解液。光源开关间隔为50 s。

## 2 结果和讨论

### 2.1 样品物相分析

图 1 为不同样品的 XRD 图谱, 由图可见, 样品在  $2\theta=25.5^\circ$ 、 $37.9^\circ$ 、 $48.12^\circ$ 、 $54.2^\circ$ 、 $55.0^\circ$  和  $62.8^\circ$  处产生 6 个明显衍射峰, 分别与锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 的 (101)、(004)、(200)、(105)、(211) 和 (204) 晶面相匹配, 表明所制备的 TiO<sub>2</sub> 纳米纤维为锐钛矿相。经溶剂热反应后, TiO<sub>2</sub> 的晶体结构完好保留, 同时在  $2\theta=28.3^\circ$ 、 $32.5^\circ$ 、 $33.1^\circ$ 、 $36.1^\circ$ 、 $46.8^\circ$ 、 $47.2^\circ$ 、 $55.5^\circ$ 、 $56.3^\circ$  和  $58.4^\circ$  等处出现多个衍射峰, 经与标准卡片 (JCPDC 72-1524) 相对比, 分别与正交相 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 的 (131)、(002)、(060)、(151)、(202)、(212)、(331)、(191) 和 (262) 晶面衍射峰相吻合, 表明有新物种 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 生成。当反应体系中加入一定量的还原剂 (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>) 时, 样品在  $2\theta=27.3^\circ$ 、 $37.1^\circ$  和  $39.7^\circ$  处又出现 3 个新衍射峰 (见插图), 与标准卡片 (JCPDC 85-1329) 相对比, 归属于金属 Bi 的 (012)、(104)、(110) 晶面衍射峰, 表明此时有部分 Bi<sup>3+</sup> 被还原成金属 Bi。

### 2.2 样品形貌和结构分析

图 2 为不同样品的 SEM 照片。由图 2(a) 可见, TiO<sub>2</sub> 纳米纤维粗细较均匀, 长径比大, 分散性良好, 表面光滑, 无其他物种附着, 直径为 250~300 nm。经溶剂热反应后, 如图 2(b) 所示, 纤维表面不再光滑, 有大量 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 纳米片生成, 这些纳米片表面平滑, 分布均匀, 大小相近, 厚度在 10~15 nm 之间。当反应体系中加入一定量 C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> 后, 由图 2(c) 可见, 纳米片增大、加厚, 且表面不再平滑, 沉积有许多纳米颗粒。图 2(d) 为样品 Bi/BM/TO 的 EDS 能谱图, 由图可见, 该样品由 Bi、Mo、Ti 和 O 四种元素组成 (C 和 Pd 元素为导电胶和喷镀所致)。

图 3(a, b) 为样品 BM/TO 的 TEM 和 HRTEM 照片。

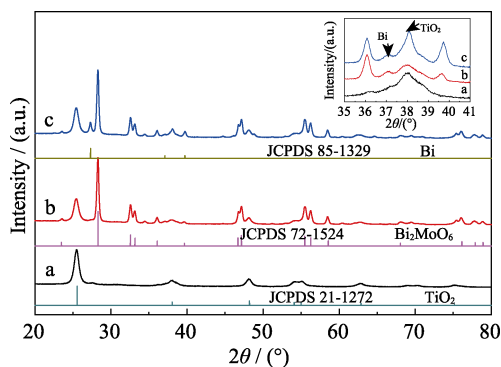


图 1 不同样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of different samples

a: TiO<sub>2</sub>; b: BM/TO; c: Bi/BM/TO

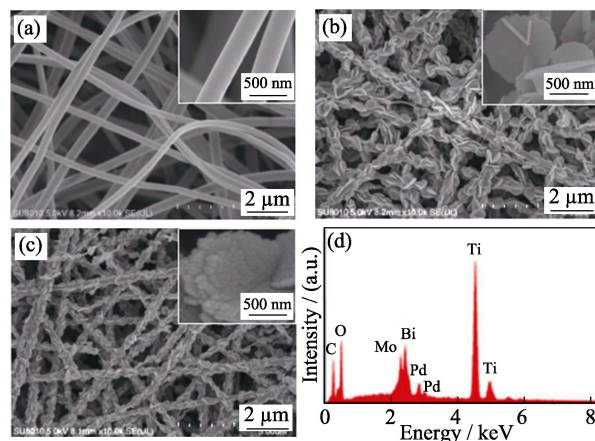


图 2 TiO<sub>2</sub>(a)、BM/TO(b) 和 Bi/BM/TO(c) 的 SEM 照片和样品 Bi/BM/TO 的 EDS 能谱图(d)

Fig. 2 SEM images of TiO<sub>2</sub> (a), BM/TO (b), Bi/BM/TO (c) and EDS pattern of sample Bi/BM/TO (d)

如图所示, TiO<sub>2</sub> 纳米纤维表面构筑大量纳米片, 通过 HRTEM 清晰观察到两组不同晶格间距的衍射条纹, 其中 0.351 nm 的晶格条纹对应于锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 的 (101) 晶面, 而 0.328 nm 的晶格条纹归属于 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 的 (131) 晶面。图 3(c~e) 为样品 Bi/BM/TO 的 TEM 和 HRTEM 照片。由图 3(c) 可见, 样品 Bi/BM/TO 表面构筑的纳米片与样品 BM/TO 相比增大变厚, 这与 SEM 结果一致。通过 HRTEM 观察到纳米片表面沉积有球状纳米颗粒, 这些纳米颗粒分散性好, 大小相近, 粒径在 10~15 nm 之间 (见图 3(d))。由图 3(e) 同样观察到 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 纳米片 (131) 晶面 0.328 nm 的晶格条纹。图 3(f) 是球状纳米颗粒的 HRTEM 照片, 0.270 nm 的晶格条纹与金属 Bi (012) 晶面相匹配, 表明沉积在 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 纳米片上的球状颗粒为金属 Bi, 与 XRD 分析结果相符。

### 2.3 光电子能谱分析

图 4 为样品 Bi/BM/TO 的 X 射线光电子能谱 (XPS) 图谱。由样品的全谱图 4(a) 可知, Bi/BM/TO 由 Bi、Mo、Ti 和 O 等四种元素构成 (其中 C 元素来自碳污染)。图 4(b~e) 为样品的高分辨 XPS 能谱图。如图 4(b) 所示, 经分峰拟合后, Bi4f 由高低两组谱峰构成, 其中结合能位于 159.0 和 164.4 eV 较强的一组谱峰, 对应于 Bi<sup>3+</sup> 离子 Bi4f<sub>7/2</sub> 和 Bi4f<sub>5/2</sub> 的自旋-轨道分裂峰, 而结合能位于 157.2 和 162.5 eV 较弱的一组谱峰, 对应于金属 Bi 的 Bi4f<sub>7/2</sub> 和 Bi4f<sub>5/2</sub> 自旋-轨道分裂峰<sup>[23]</sup>, 由此证明样品中有金属 Bi 生成。由图 4(c) 可见, 结合能位于 232.5 和 235.6 eV 处的二个峰, 对应于 Mo3d<sub>5/2</sub> 和 Mo3d<sub>3/2</sub> 的自旋-轨道分裂峰, 说明 Mo 是以 +6 价存在<sup>[24]</sup>。结合能位于 458.6 和 464.4 eV 处的二个谱峰归属于 Ti2p<sub>3/2</sub> 和 Ti2p<sub>1/2</sub> 自旋-轨道分裂

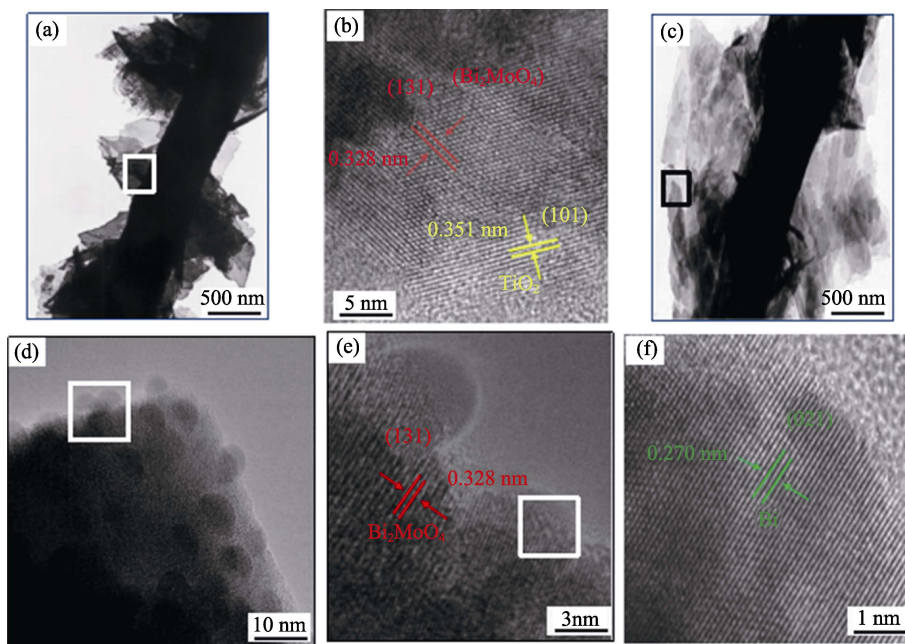


图 3 样品 BM/TO(a, b)和 Bi/BM/TO(c~f)的 TEM 和 HRTEM 照片  
Fig. 3 TEM and HRTEM images of sample BM/TO(a, b) and Bi/BM/TO(c-f)

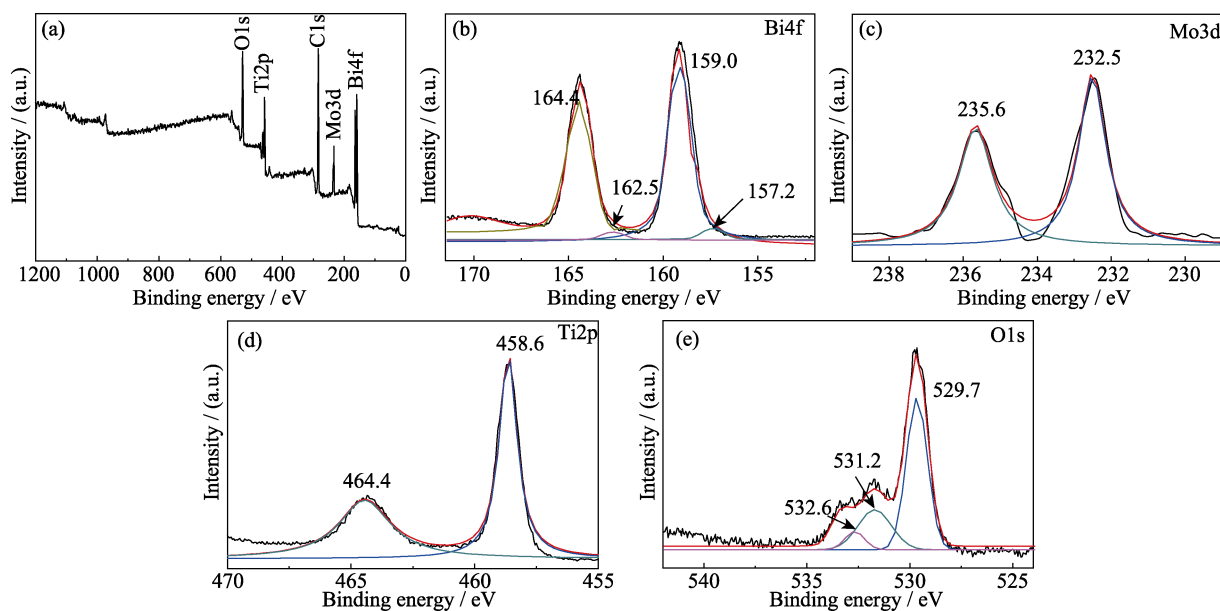


图 4 样品 Bi/BM/TO 的 XPS 谱图  
Fig. 4 XPS spectra of sample Bi/BM/TO  
(a) Survey scan; (b) Bi4f; (c) Mo3d; (d) Ti2p; (e) O1s

峰, 表明样品中 Ti 仍然以 +4 价形态存在(图 4(d))<sup>[25]</sup>。O1s 在 529.7、531.2 和 532.6 eV 处形成的三个谱峰(图 4(e)), 分别对应于  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  中  $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$  和  $[\text{MoO}_4]^{2-}$  层的晶格氧( $\text{O}_{\text{latt}}$ )及表面吸附氧( $\text{O}_{\text{ads}}$ )<sup>[26]</sup>。

## 2.4 样品的光电性能分析

图 5 为不同样品的紫外-可见漫反射光谱, 由图可见, 锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  纳米纤维仅在 387.5 nm 以内的紫外光区有强烈吸收; 与  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  复合后, 由于  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  的窄带隙特征<sup>[27]</sup>, 使样品 BM/TO 的吸收

带边发生红移。而样品 Bi/BM/TO 的吸收带边红移更加明显, 且在 450 nm 后的可见光区域产生较强吸收, 主要是由金属 Bi 的 SPR 效应所致<sup>[28-30]</sup>。另外, 根据  $(ah\nu)^2$  与吸收光能量  $(h\nu)$  的关系, 可以计算出以上样品的表观带隙值分别为 3.20、2.95 和 2.62 eV。

图 6 为不同样品在 300~550 nm 范围内的 PL 光谱图, 由图可见,  $\text{TiO}_2$  纳米纤维的荧光强度最大, 表明其光生电子-空穴易复合。 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  与  $\text{TiO}_2$  形成了异质结, 光生电子-空穴得到较好分离, 使样品 BM/TO

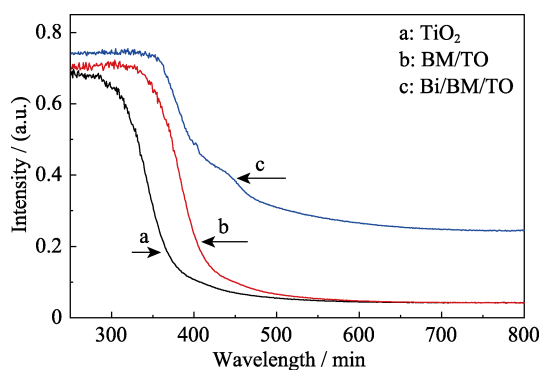


图 5 不同样品的 UV-Vis DRS 谱图

Fig. 5 UV-Vis diffuses reflectance spectra of different samples

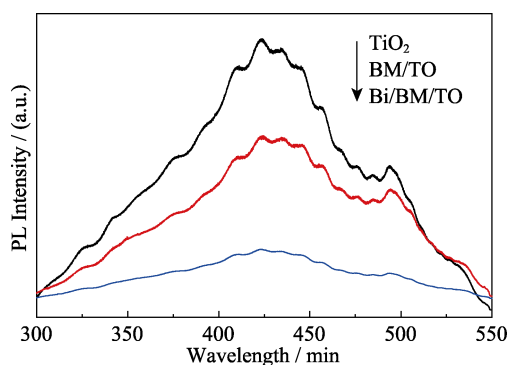


图 6 不同样品的荧光(PL)光谱图

Fig. 6 PL spectra of different samples

的 PL 强度减弱。而样品 Bi/BM/TO 的 PL 强度进一步减弱, 是因为金属 Bi 作为电子捕获陷阱<sup>[29]</sup>, 接收来自 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 的光生电子, 抑制了光生电子和空穴的简单复合。

图 7 为不同样品的瞬态光电流响应图。TiO<sub>2</sub> 纳米纤维只检测到微弱光电流, 表明 TiO<sub>2</sub> 不能被可见光激发产生光生载流子。与 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 复合形成异质结及金属 Bi 的 SPR 效应<sup>[31]</sup>, 使样品 BM/TO 和 Bi/BM/TO 在可见光激发下均产生了较强的光电流。

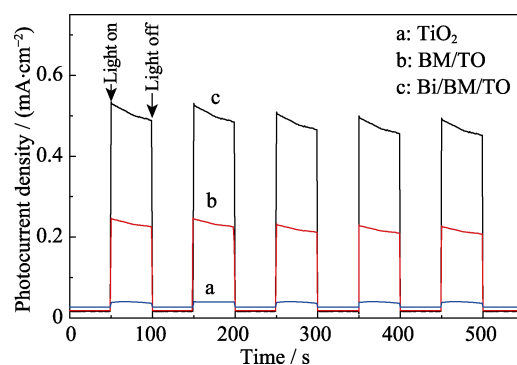


图 7 不同样品的瞬态光电流响应图

Fig. 7 Photocurrent of different samples

## 2.5 光催化活性评价及机理

首先, 选择化学稳定性较好的 RhB 作为有机污染物来评价样品的光催化性能。如图 8(a)所示, 在无光照和不加入催化剂情况下, RhB 均没有变化。TiO<sub>2</sub> 纳米纤维为催化剂, 可见光照 50 min, RhB 的降解率不到 5%, 分析认为这主要是 TiO<sub>2</sub> 纳米纤维的吸附引起的。BM/TO 为催化剂时, 可见光照 50 min, RhB 的降解率为 46.7%。而以 Bi/BM/TO 为催化剂时, RhB 的降解率提高到 95.8%。如图 8(b)所示, 对样品光催化降解 RhB 动力学进行了研究, 该催化降解过程符合一级反应, 根据  $\ln(C_0/C)$  对时间  $t$  作图, 求得样品 BM/TO 和 Bi/BM/TO 光催化表观反应速率常数分别为 0.0122 和 0.0632 min<sup>-1</sup>, 而 TiO<sub>2</sub> 纳米纤维的表观反应速率常数近似为 0。

然后, 以生物难降解的 4-CP 为有机污染物, 进一步研究了样品的可见光催化性能。如图 9(a)所示。在可见光照射下, TiO<sub>2</sub> 纳米纤维仅有少量吸附, 仍不具有光催化降解能力。可见光照 180 min, 样品 BM/TO 和 Bi/BM/TO 对 4-CP 的降解率分别为 35.7% 和 68.8%。图 9(b)为 TiO<sub>2</sub> 纳米纤维及样品 BM/TO

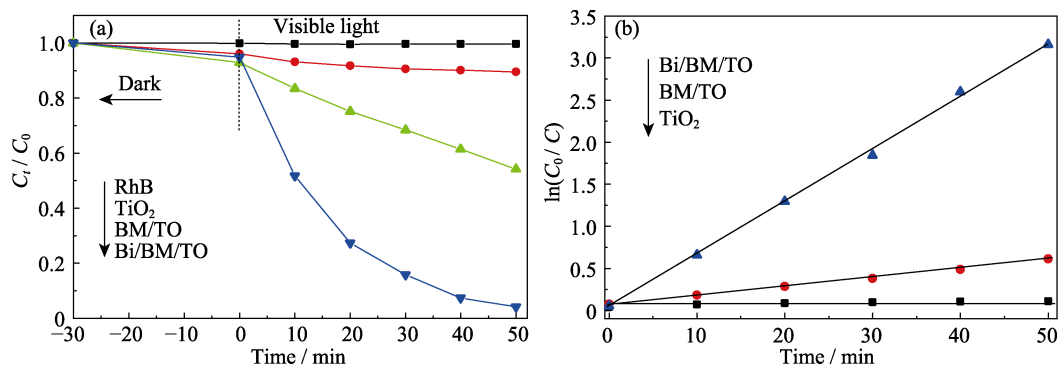


图 8 不同样品可见光催化降解 RhB(a)和一级动力学(b)曲线

Fig. 8 Degradation curves of RhB by different samples under visible light irradiation (a) and corresponding first-order kinetics (b)

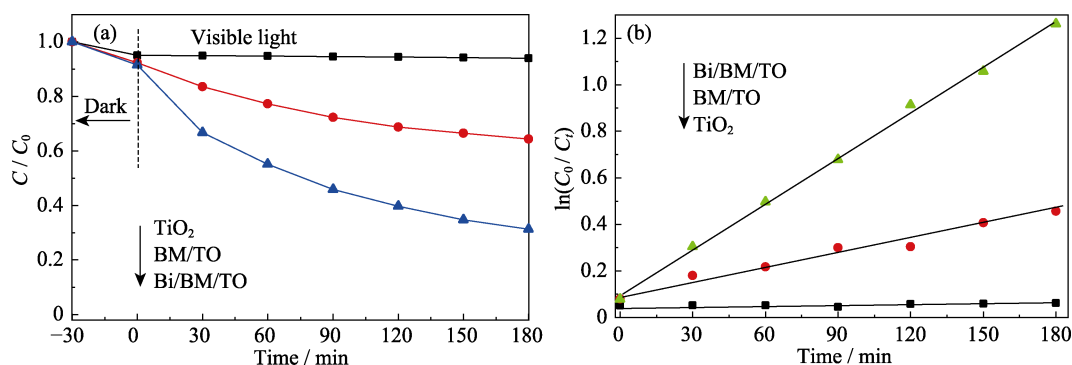


图 9 不同样品可见光催化降解 4-CP(a)和一级动力学(b)曲线

Fig. 9 Degradation curves of 4-CP by different samples under visible light irradiation (a) and corresponding first-order kinetics (b)

和  $\text{Bi/BM/TO}$  的一级动力学曲线, 样品  $\text{BM/TO}$  和  $\text{Bi/BM/TO}$  光催化表观反应速率常数分别为  $0.0025$  和  $0.0070 \text{ min}^{-1}$ 。

通过  $\text{RhB}$  光催化降解循环实验评价样品的光催化稳定性。如图 10 所示, 样品  $\text{Bi/BM/TO}$  经 5 次循环, 对  $\text{RhB}$  的降解率仍保持在 92% 以上, 表明该复合纳米纤维材料具有较高的稳定性和可重复使用性, 有望成为工业废水净化中的一种新型复合光催化材料。

基于以上实验结果和理论分析,  $\text{Bi/Bi}_2\text{MoO}_6/\text{TiO}_2$  光催化活性及增强机理如示意图 1 所示。首先, 带隙较窄的  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  与  $\text{TiO}_2$  形成异质结,  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  的导带电位( $-0.32 \text{ eV}$ )<sup>[27]</sup>更负于  $\text{TiO}_2$  的导带电位( $-0.23 \text{ eV}$ )<sup>[32]</sup>,  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  导带上光生电子穿过异质结迁移到  $\text{TiO}_2$  导带, 使光生电子与空穴得到较好分离, 延长了光生载流子寿命, 提高了光催化活性。其次, 是金属  $\text{Bi}$  的 SPR 效应,  $\text{Bi}$  作为电子捕获陷阱, 接收  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  导带上的电子<sup>[27]</sup>, 有效抑制了光生电子和空穴的简单复合, 同时金属  $\text{Bi}$  在可见光区产生较强的吸收, 能够激发出更多的光生载流子, 有效提高光催化活性和太阳光利用率<sup>[33]</sup>。第三, 是 SPR 效应与异质结的协同作用。金属  $\text{Bi}$  与半导体  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  相接触, 在二者界面处  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  的能带发生弯曲, 形成一个高势能的肖特基垒, 电子必须高于这一势垒的能量才能越过势垒流向金属  $\text{Bi}$  产生局部电磁场, 这个局部电磁场作用于  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{TiO}_2$  异质结内部电场, 降低  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  一侧的能量势垒, 使更多的光生电子和空穴得到有效分离, 增强了样品的光催化活性<sup>[27, 29]</sup>。

迁移到催化剂表面的电子和空穴与吸附在催化剂表面的  $\text{O}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  等反应生成超氧自由基( $\cdot\text{O}_2^-$ )和羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )等活性物种, 均具有很强的氧化能力, 可以将溶液中  $\text{RhB}$  或 4-CP 最终氧化分解为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  等无机小分子, 达到光催化有机污染物的目的。

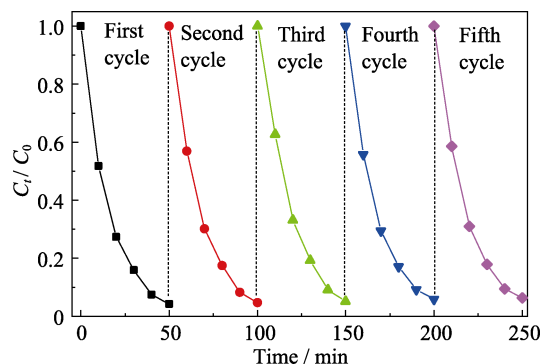
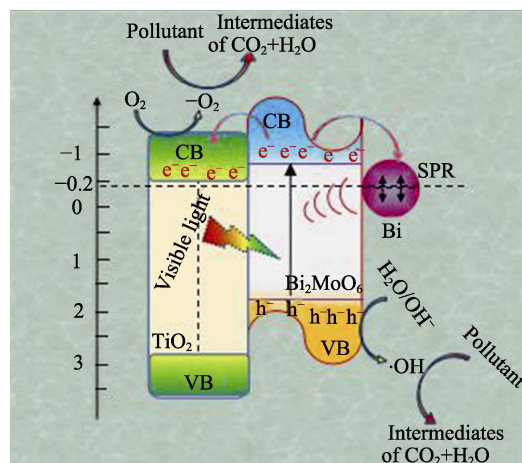
图 10 可见光下  $\text{Bi/BM/TO}$  对  $\text{RhB}$  光催化的循环实验Fig. 10 Cycling runs of the photocatalytic degradation of  $\text{RhB}$  over  $\text{Bi/BM/TO}$  under visible irradiation

示意图 1 样品  $\text{Bi/BM/TO}$  可见光催化降解及能带结构图  
Scheme 1 Proposed photocatalytic mechanism for photodegradation of organic pollutants over  $\text{Bi/BM/TO}$

### 3 结论

以  $\text{TiO}_2$  纳米纤维为基质, 葡萄糖作还原剂, 采用简单的一步溶剂热法成功制备了  $\text{Bi/Bi}_2\text{MoO}_6/\text{TiO}_2$  复合纳米纤维光催化材料。在水热过程中, 部分  $\text{Bi}^{3+}$  被葡萄糖还原成金属  $\text{Bi}$  沉积在  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  纳米片上, 同时构筑到  $\text{TiO}_2$  纳米纤维表面。金属  $\text{Bi}$  的引入对

Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 纳米片的大小、厚度以及光电性能都产生了影响, 有效提高了样品的光催化活性和稳定性。本研究对于设计新型高效可见光催化材料, 具有一定参考价值。

## 参考文献:

- [1] CHEN C C, MA W H, ZHAO J C. Semiconductor-mediated photodegradation of pollutants under visible-light irradiation. *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**(11): 4206–4219.
- [2] LANG X J, CHEN X D, ZHAO J. Heterogeneous visible light photocatalysis for selective organic transformations. *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**(1): 473–486.
- [3] CAO T P, LI Y J, SHAO C L, *et al.* A facile *in situ* hydrothermal method to SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> nanofiber heterostructures with high photocatalytic activity. *Langmuir*, 2011, **27**(6): 2946–2952.
- [4] TONG H, OUYANG S X, BI Y P, *et al.* Nano-photocatalytic materials: possibilities and challenges. *Adv. Mater.*, 2012, **24**(2): 229–251.
- [5] LI J, YU Y, ZHANG L Z. Bismuth oxyhalide nanomaterials: layered structures meet photocatalysis. *Nanoscale*, 2014, **6**(15): 8473–8488.
- [6] TIAN J, HAO P, WEI N, *et al.* 3D Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> nanosheet/TiO<sub>2</sub> nanobelt heterostructure: enhanced photocatalytic activities and photoelectrochemistry performance. *ACS Catal.*, 2015, **5**(8): 4530–4536.
- [7] LI X X, FANG S M, GE L, *et al.* Synthesis of flower-like Ag/AgCl-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> plasmonic photocatalysts with enhanced visible-light photocatalytic performance. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2015, **176**–177: 62–69.
- [8] WU M H, WANG Y X, XU Y, *et al.* Self-supported Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> nanowall for photoelectrochemical water splitting. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, **9**(28): 23647–23653.
- [9] SUN Y Y, WANG W Z, SUN S M, *et al.* A general synthesis strategy for one-dimensional Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> (M = Mo, W) photocatalysts using an electrospinning method. *CrystEngComm*, 2013, **15**(39): 7959–7964.
- [10] DAI W L, YU J J, XU H, *et al.* Synthesis of hierarchical flower-like Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> microspheres as efficient photocatalyst for photoreduction of CO<sub>2</sub> into solar fuels under visible light. *CrystEngComm*, 2016, **18**(19): 3472–3480.
- [11] ZHAO J, LU Q F, WANG C Q, *et al.* One-dimensional Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> nanotubes: controllable synthesis by electrospinning and enhanced simulated sunlight photocatalytic degradation performances. *J. Nanopart. Res.*, 2015, **17**: 189–199.
- [12] YU C L, WU Z, LIU R Y, *et al.* Novel fluorinated Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> nanocrystals for efficient photocatalytic removal of water organic pollutants under different light source illumination. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2017, **209**: 1–11.
- [13] AWAZU K, FUJIMAKI M, ROCKSTUHL C, *et al.* A plasmonic photocatalyst consisting of silver nanoparticles embedded in titanium dioxide. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**(5): 1676–1680.
- [14] MORI K, VERMA P, HAYASHI R, *et al.* Color-controlled Ag nanoparticles and nanorods within confined mesopores: microwave-assisted rapid synthesis and application in plasmonic catalysis under visible-light irradiation. *Chem.-A. Eur. J.*, 2015, **21**(33): 11885–11893.
- [15] YANG J, WANG X H, CHEN Y M, *et al.* Enhanced photocatalytic activities of visible-light driven green synthesis in water and environmental remediation on Au/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> hybrid nanostructures. *RSC Adv*, 2015, **5**(13): 9771–9782.
- [16] WU Q S, CUI Y, YANG L M, *et al.* Facile *in-situ* photocatalysis of Ag/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> heterostructure with obviously enhanced performance. *Sep. Purif. Technol.*, 2015, **142**: 168–175.
- [17] YU C L, BAI Y, CHEN J C, *et al.* Pt/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> composite micro-flowers: high visible light photocatalytic performance and easy recycle. *Sep. Purif. Technol.*, 2015, **154**: 115–122.
- [18] QIN F, WANG R M, LI G F, *et al.* Highly efficient photocatalytic reduction of Cr(VI) by bismuth hollow nanospheres. *Catalysis Communications*, 2013, **42**: 14–19.
- [19] WANG Y W, KIM J S, KIM G H, *et al.* Quantum size effects in the volume plasmon excitation of bismuth nanoparticles investigated by electron energy loss spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**(14): 143106–143109.
- [20] LIU X W, CAO H Q, YIN JIE F, *et al.* Generation and photocatalytic activities of Bi@Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> microspheres. *Nano Res.*, 2011, **4**(5): 470–482.
- [21] WENG S X, CHEN B B, XIE L Y, *et al.* Facile *in situ* synthesis of a Bi/BiOCl nanocomposite with high photocatalytic activity. *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**(9): 3068–3075.
- [22] GNAYEM H, SASSON Y. Nanostructured 3D sunflower-like bismuth doped BiOCl<sub>x</sub>Br<sub>1-x</sub> solid solutions with enhanced visible light photocatalytic activity as a remarkably efficient technology for water purification. *J. Phys. Chem. C*, 2015, **119**(33): 19201–19209.
- [23] YANG J, WANG X H, ZHAO X L, *et al.* Synthesis of uniform Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>-reduced graphene oxide nanocomposites with significantly enhanced photocatalytic reduction activity. *J. Phys. Chem. C*, 2015, **119**: 3068–3078.
- [24] LÜ W Z, HUANG D Z, CHEN Y M, *et al.* Synthesis and characterization of Mo–W co-doped VO<sub>2</sub>(R) nano-powders by the microwave-assisted hydrothermal method. *Ceram. Int.*, 2014, **40**(8): 12661–12668.
- [25] REN W J, AI Z H, JIA F L, *et al.* Low temperature preparation and visible light photocatalytic activity of mesoporous carbon-doped crystalline TiO<sub>2</sub>. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2007, **69**(34): 138–144.
- [26] ZHOU Y G, ZHANG Y F, LIN M S, *et al.* Monolayered Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> nanosheets mimicking heterojunction interface with open surfaces for photocatalysis. *Nat. Commun.*, 2015, **6**: 8340–8347.
- [27] ZHAO Z W, ZHANG W D, DONG F, *et al.* Bi cocatalyst/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> microspheres nanohybrid with SPR-promoted visible-light photocatalysis. *J. Phys. Chem. C*, 2016, **120**(22): 11889–11898.
- [28] LU S Y, YU Y N, BAO S J, *et al.* *In situ* synthesis and excellent photocatalytic activity of tiny Bi decorated bismuth tungstate nanorods. *RSC Advances*, 2015, **5**: 85500–85505.
- [29] DONG F, LI Q Y, SUN Y J, *et al.* Noble metal-like behavior of plasmonic Bi particles as a cocatalyst deposited on (BiO)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> microspheres for efficient visible light photocatalysis. *ACS Catal.*, 2014, **4**(12): 4341–4350.
- [30] WANG Z, JIANG C L, HUANG R, *et al.* Investigation of optical and photocatalytic properties of bismuth nanospheres prepared by a facile thermolysis method. *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**(2): 1155–1160.
- [31] YU Y, CAO C Y, LIU H, *et al.* A Bi/BiOCl heterojunction photocatalyst with enhanced electron-hole separation and excellent visible light photodegrading activity. *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**(6): 1677–1681.
- [32] FENG H B, LI Y P, QIAN D, *et al.* Novel visible-light-responding InVO<sub>4</sub>-Cu<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub> ternary nanoheterostructure: preparation and photocatalytic characteristics. *Chinese Journal of Catalysis*, 2016, **37**(6): 855–862.
- [33] FURUBE A, DU L C, HARA K, *et al.* Ultrafast plasmon-induced electron transfer from gold nanodots into TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**(48): 14852–14853.