

# $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$ 异质结的原位制备及其光化学性能研究

李言, 王方方, 傅正平\*, 陆亚林

(中国科学技术大学化学与材料科学学院, 安徽 合肥 230026)

**摘要:** 利用  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  和  $\text{TiO}_2$  的结构相似性, 以  $\text{TiO}_2$  纳米片为原料, 用水热法制备了  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$  异质结, 并通过 X 射线衍射、扫描电子显微镜和高分辨透射电镜等证实了异质结结构的形成。可见光催化反应活性的表征说明  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$  异质结结构相较于  $\text{TiO}_2$  或  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  性能有明显提高, 光电化学表征进一步证实  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$  异质结结构能有效促进光生电子-空穴对的分离。实验结果还表明, 这种增强作用与两相的比例密切相关, 并通过控制两相比例对性能进行了优化。

**关键词:** 可见光光催化; 异质结;  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ;  $\text{TiO}_2$ ; 水热法

**中图分类号:** TB321

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2017)10-0101-04

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.10.024

## Synthesis and photocatalytic performance of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$ heterojunction

LI Yan, WANG Fang-fang, FU Zheng-ping, LU Ya-lin\*

(School of Chemistry and Materials Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

**Abstract:** By means of the similar structures between  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  and  $\text{TiO}_2$ , the  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$  heterojunction is made by the hydrothermal method using  $\text{TiO}_2$  nano sheets as raw materials. The formation of heterojunction structure is confirmed by X ray diffraction, scanning electron microscopy and high-resolution transmission electron microscopy. The characterization of visible light catalytic activity shows that the performances of the  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$  heterojunction structure are significantly improved compared to  $\text{TiO}_2$  or  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . The photoelectrochemical characterization further confirms the  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$  heterojunction structure can effectively promote the separation of photogenerated electron and hole pairs. The experimental results also show that the enhancement is closely related to the ratio between two phases, so that the performance is optimized by controlling the phase ratio.

**Key words:** visible light photocatalysis; heterojunction;  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ;  $\text{TiO}_2$ ; hydrothermal method

$\text{TiO}_2$  具有来源丰富、无毒且稳定性好的特点<sup>[1-7]</sup>, 但  $\text{TiO}_2$  的宽禁带使其只在紫外波段具有光响应, 限制了其实际应用, 因此研究者试图将  $\text{TiO}_2$  的光响应拓展到可见光波段。通过阳离子或阴离子掺杂(如 Fe 离子的掺杂)<sup>[8]</sup>、有机染料敏化<sup>[9]</sup>、控制  $\text{TiO}_2$  形貌<sup>[1,5,10]</sup>、X 射线辐射<sup>[11]</sup>等方法, 都可以提高  $\text{TiO}_2$  的可见光光催化能力, 但这些方法都会在  $\text{TiO}_2$  中引入缺陷, 增加载流子的复合速率, 因此可见光光催化效率的提高效果有限。而将窄带隙半导体与  $\text{TiO}_2$  形成异质结, 利用窄带隙半导体的强可见光吸收性以及异质结对光生载流子分离的促进, 是一种更行之有效的办法<sup>[12]</sup>。为了有效利用半导体异质结构来提高光催化效率, 需要具有高质量的异质界面。异质结构的界面如果存在大量的缺陷, 也会俘获光生载流子, 从而降低其光催化效果。因此, 与  $\text{TiO}_2$  形成异质结构的半导体最好与  $\text{TiO}_2$  具有类似

的晶体结构, 以降低界面的载流子俘获缺陷。

层状钙钛矿氧化物  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  带隙约为 3.08 eV<sup>[13]</sup>, 而且化学稳定, 其铁电体自发极化所产生的内建电场进一步促进光生电子-空穴对的分离<sup>[14]</sup>, 因此在可见光下具有较好的光催化效率<sup>[15]</sup>。 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  的基本结构和  $\text{TiO}_2$  一样, 都是 Ti—O 八面体, 因此可与  $\text{TiO}_2$  形成界面结构匹配的异质结<sup>[14]</sup>, 同时这种相似性还为原位合成  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$  异质结提供了结构基础。通常用钛酸四丁酯作 Ti 源时, 需要用强碱来减缓钛酸四丁酯的水解, 因此无法用不耐碱的衬底来生长纳米阵列, 而采用  $\text{TiO}_2$  为 Ti 源来制备  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  则可以避免这一问题。

笔者初步尝试以  $\text{TiO}_2$  纳米片为 Ti 源,  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  为 Bi 源, 原位水热合成了  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  与  $\text{TiO}_2$  的异质结。通过对材料结构与催化性能的表征, 得到一种相较于  $\text{TiO}_2$  或  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  具有更好的可见光光降解

收稿日期: 2017-04-19

基金项目: 安徽高校省级自然科学基金项目(KJ2014ZD40)

作者简介: 李言(1992-), 男, 硕士研究生, 研究方向为陶瓷材料, liyan7@mail.ustc.edu.cn; 傅正平(1971-), 男, 博士, 副教授, 从事光催化材料研究, 通讯联系人, 0551-63603194, fuzp@ustc.edu.cn。

能力的复合光催化剂  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$ , 并且研究和分析了复合光催化剂中  $\text{TiO}_2-\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  两相比例对光催化和光电流的影响。

## 1 实验

### 1.1 样品制备

取 25 mL 钛酸四正丁酯、1.5 mL 去离子水、1.5 mL 质量分数为 40% 的氢氟酸溶液混合放入 60 mL 水热反应釜中, 180°C 的环境下反应 24 h, 即可制备出 Ti 源  $\text{TiO}_2$  粉末。分别取 0、10、20、30 mg 的五水合硝酸铋与 50 mg 上述  $\text{TiO}_2$  粉末溶于 4 mol/L 的稀硝酸溶液 (5 mL) 中, 磁力搅拌 20 min 后, 形成均匀的悬浮液, 再逐滴加入 40 mL 浓度为 1.55 mol/L 的氢氧化钠溶液, 需要说明的是, 虽然这里用了氢氧化钠, 但是用弱碱反应也能够进行, 相关的结果将在以后的工作中报道。之后将悬浮液转移到容积为 60 mL 的水热反应釜中, 填充度 80% 左右。直接在 200°C 的烘箱中保温 24 h 后自然冷却到室温, 所得到的粉体用蒸馏水和无水乙醇洗涤数次, 60°C 烘干收集, 分别标记为 TB0、TB1、TB2 和 TB3。

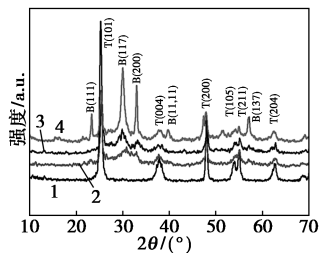
### 1.2 性能表征

用 Rigaku TTR 型 X 射线衍射仪 (XRD) 测量水热合成样品的相组成; JEOL JSM-6700F 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察样品表面形貌; JEOL-2010 观察样品的透射形貌。样品的光电化学表征用 CHI660E 电化学工作站, 在 1 个三电极电化学电解池中测试, Pt 作对电极, Ag/AbCl (饱和 KCl) 电极作为参比电极, 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  作为电解液, 扫描速度为 5 mV/s。可见光催化反应活性的表征为取 50 mg 制备的粉体, 分散于 50 mL 质量浓度为 5 mg/L 的罗丹明 B 染料溶液中。将放有催化剂和罗丹明 B 染料的混合溶液置于黑暗环境中搅拌 30 min, 建立催化剂表面吸附与解吸的平衡, 然后取 4 mL 溶液用于表征达到吸附平衡后的初始染料浓

度, 测试后再倒回反应溶液中。打开 20 W 日光灯 (400~900 nm) 照射上述混合溶液, 每隔一定时间取 4 mL 溶液在 SOLID 3700 紫外可见分光光度计上测试紫外可见吸收谱, 确定溶液中染料的浓度随光照时间的变化, 并且以吸附平衡后的染料浓度作为初始浓度来归一化染料浓度随光照时间的变化, 测试完后溶液再倒回反应溶液中。

## 2 结果与讨论

$\text{TiO}_2$  与  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  质量比分别为 5:0、5:1、5:2、5:3 (标记为 TB0、TB1、TB2、TB3) 水热合成的纳米粉体 XRD 物相图如图 1 所示。不同质量比的 XRD 图谱都存在着  $\text{TiO}_2$  的峰, 同时随着 Bi 源质量分数的增多,  $\text{TiO}_2$  对应的衍射峰逐渐减弱, 同时出现了其他物相的峰, 通过对比标准图谱 (35-0795) 表明, 这种新物相是  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 。这种物相的变化在 SEM 和 HRTEM 中也有表现。



1—TB0; 2—TB1; 3—TB2; 4—TB3

图 1 水热法合成不同物料配比的纳米粉体的 XRD 图谱

不同样品的微观形貌和结构图如图 2 所示。低 Bi 源时样品的形貌主要为颗粒状的  $\text{TiO}_2$ , TEM 图表明,  $\text{TiO}_2$  的颗粒为片状, 如图 2(e) 所示。随着 Bi 源质量分数的增大, 形貌逐渐出现棒状结构。当 Ti 与 Bi 的质量比超过 5:2 时出现明显的纳米棒, 这种纳米棒的高分辨透射电镜表征呈现明显层状晶格条纹, 其条纹间距与文献所报道的  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  的 C 方向

(上接第 100 页)

- [7] 郑婕, 丁洪强. 二乙酰一肟法测定游泳池水中尿素的改进[J]. 环境与健康杂志, 2000, 17(4): 233-233.
- [8] Yang Y, Huang J, Wang S, *et al.* Catalytic removal of gaseous unintentional POPs on manganese oxide octahedral molecular sieves[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2013, 142: 568-578.
- [9] Yin B, Zhang S, Jiang H, *et al.* Phase-controlled synthesis of poly-morphic  $\text{MnO}_2$  structures for electrochemical energy storage[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(10): 5722-5729.
- [10] Zhao B, Ran R, Wu X, *et al.* Phase structures, morphologies, and NO catalytic oxidation activities of single-phase  $\text{MnO}_2$  catalysts[J]. Ap-

plied Catalysis A: General, 2016, 514: 24-34.

- [11] Widjaja E, Sampanthar J T. The detection of laser-induced structural change of  $\text{MnO}_2$  using in situ Raman spectroscopy combined with self-modeling curve resolution technique[J]. Analytica Chimica Acta, 2007, 585(2): 241-245.
- [12] Xie Y, Yu Y, Gong X, *et al.* Effect of the crystal plane figure on the catalytic performance of  $\text{MnO}_2$  for the total oxidation of propane[J]. Cryst Eng Comm, 2015, 17(15): 3005-3014.
- [13] Hou J, Liu L, Li Y, *et al.* Tuning the K<sup>+</sup> concentration in the tunnel of OMS-2 nanorods leads to a significant enhancement of the catalytic activity for benzene oxidation[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(23): 13730-13736. ■

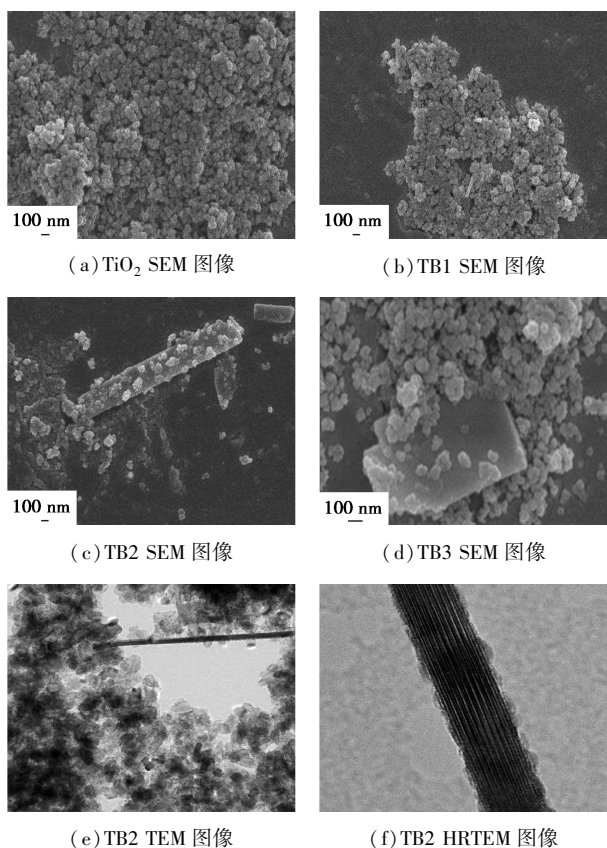


图2 不同配比的纳米粉体的微观形貌

晶格常数相一致,因此,这个长条状的物质就是随着Bi源增加所出现的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ,这与XRD中观察到的趋势一致。进一步增加Bi源,则看到开始形成比较大的片状 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 。上述结果表明,用 $\text{TiO}_2$ 为Ti源成功地用水热法合成了 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 和 $\text{TiO}_2$ 两相复合的结构,并且从SEM和HRTEM图像也能够看出,在TB2样品中, $\text{TiO}_2$ 较均匀地分布于 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 纳米棒上。但是在TB3样品中, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 纳米片上的 $\text{TiO}_2$ 则比较少,说明需要控制原料质量比才能得到比较好的异质结构,这在后续的光催化实验中也得到了验证。

样品TB0、TB1、TB2、TB3的紫外-可见波段吸收谱图如图3所示。

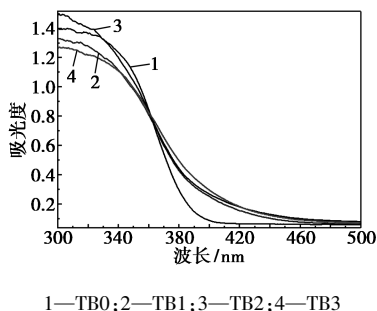
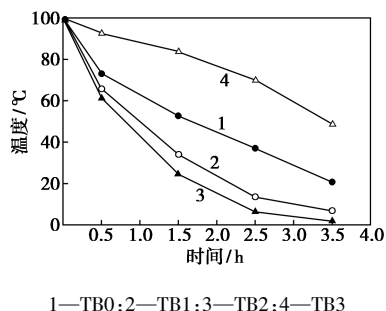


图3 不同样品的紫外-可见波段吸收谱(UV-Vis)

由图3可以看出,纯相的 $\text{TiO}_2$ 的光吸收主要在紫外波段,在400 nm以上的可见光波段吸收很弱。而 $\text{TiO}_2/\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 异质结构在400~500 nm可见光波段相较于 $\text{TiO}_2$ 有很好的光吸收。

采用光催化分解罗丹明B来表征这种原位合成异质结的光催化性能,结果如图4所示。

图4 两相质量比不同的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$ 催化剂在可见光下对罗丹明B的光降解效果

由图4可以看出,虽然 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$ 复合异质结构样品的可见光吸收都比 $\text{TiO}_2$ 强,但Ti:Bi原料质量比为5:1和5:2的光催化剂的光降解污染物能力比 $\text{TiO}_2$ 好,而5:3原料质量比的光催化剂的光降解污染物能力比 $\text{TiO}_2$ 弱,说明光吸收能力的大小并不是影响异质结结构催化活性的唯一原因。光照下这种异质结结构的能带结构及光生载流子的动力学过程如图5所示, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 受可见光光照产生电子空穴对。由于 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 的导带高于 $\text{TiO}_2$ ,因此电子会注入纳米 $\text{TiO}_2$ 中,迁移到 $\text{TiO}_2$ 表面与吸附的氧气反应生成超氧自由基( $\text{O}_2^-$ ),并进一步生成具有强氧化性的羟基自由基。而空穴则会迁移到 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 表面,直接与吸附的水分子反应生成羟基自由基,因此,异质结构能提高载流子的分离效率<sup>[16]</sup>。从上述机制可以看出,反应原料质量比会有一个最佳值,如果 $\text{TiO}_2$ 过多则样品对可见光的吸收会弱,反之则不能形成足够的异质结,或者两相间形不成很好的异质结构,如图2(d)所示,从而降低光生载流子的分离效率,这2种情况都会降低光催化效率。因此,如何优化制备工艺从而在两相质量比

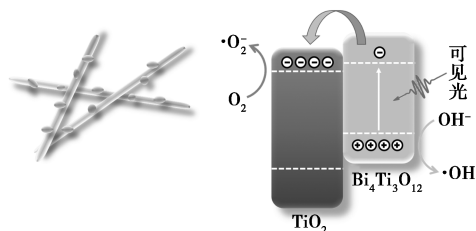
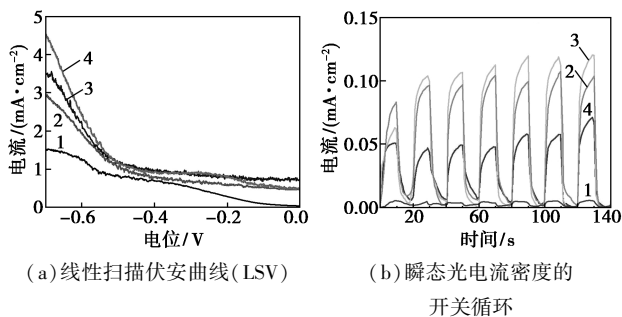


图5 降解机理示意图

不变的情况下提高异质结构的比例将是以后研究需要解决的问题。

将样品涂覆在 FTO 导电玻璃上,分别在光照射和没有光照下进行测量,结果如图 6 所示。由图 6(a)可以看出,纯  $\text{TiO}_2$  样品在测量过程的光电流值很弱,而异质结构的样品具有较大的光电流,说明增大的光电流密度来源于  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  中的光生载流子。由图 6(b)可以看出,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$  异质结构相比于  $\text{TiO}_2$  对于可见光具有明显的响应增强,停止光照时,光电流迅速减小,重新光照时,光电流返回到恒定值。样品 TB2 具有最大的稳定光电流值,在外加电压 2 V 下,约有  $0.1 \text{ mA}/\text{cm}^2$  的光电流响应,这和光降解罗丹明 B 的趋势是一致的。光电流的大小反映了光照下产生的电荷在电极富集的能力大小,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$  异质结构相较于  $\text{TiO}_2$  具有明显增强的光电化学响应,说明  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$  的结构能够有效地促进光生电子-空穴对的分离。



(a) 线性扫描伏安曲线 (LSV)

(b) 瞬态光电流密度的开关循环

1—TB0; 2—TB1; 3—TB2; 4—TB3

图 6 不同样品的线性扫描伏安曲线 (LSV) 及瞬态光电流密度的开关循环

### 3 结论

通过水热法合成了一种新型复合光催化剂  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$  异质结构。这种异质结构相较于  $\text{TiO}_2$  具有增强可见光吸收和增强光催化降解有机污染物的作用。光电化学的测试说明,这种增强作用不仅仅来源于可见光波段的吸收,而且也来源于其光生电荷分离能力的增强。以前的工作表明层状钙钛矿中可通过掺杂获得室温磁性,从而可以实现磁回收<sup>[17]</sup>。因此这种具有显著可见光响应的复合光催化剂在环境和能源方面的应用具有一定的前景。

### 参考文献

[1] Yang D, Liu H, Zheng Z, *et al.* An efficient photocatalyst structure:  $\text{TiO}_2$  (B) nanofibers with a shell of anatase nanocrystals [J]. *Journal*

of the American Chemical Society, 2009, 131(49): 17885–17893.

- [2] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J]. *Nature*, 1972, 238(5358): 37–38.
- [3] Rajeshwar K, Osugi M E, Chanmanee W, *et al.* Heterogeneous photocatalytic treatment of organic dyes in air and aqueous media [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2008, 9(4): 171–192.
- [4] Gratzel M. Photoelectrochemical cells [J]. *Nature*, 2001, 414(6861): 338.
- [5] Wu N, Wang J, Tafen D N, *et al.* Shape-enhanced photocatalytic activity of single-crystalline anatase  $\text{TiO}_2$  (101) nanobelts [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(19): 6679–6685.
- [6] Fujishima A, Rao T N, Tryk D A. Titanium dioxide photocatalysis [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2000, 1(1): 1–21.
- [7] Wang C, Shao C, Liu Y, *et al.* Water-dichloromethane interface controlled synthesis of hierarchical rutile  $\text{TiO}_2$  superstructures and their photocatalytic properties [J]. *Inorganic Chemistry*, 2009, 48(3): 1105–1113.
- [8] Yalçın Y, Kılıç M, Çınar Z.  $\text{Fe}^{3+}$ -doped  $\text{TiO}_2$ : A combined experimental and computational approach to the evaluation of visible light activity [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 99(3): 469–477.
- [9] Nguyen T V, Wu J C S, Chiou C H. Photoreduction of  $\text{CO}_2$  over Ruthenium dye-sensitized  $\text{TiO}_2$ -based catalysts under concentrated natural sunlight [J]. *Catalysis Communications*, 2008, 9(10): 2073–2076.
- [10] Lei Y, Zhang L D, Meng G W, *et al.* Preparation and photoluminescence of highly ordered  $\text{TiO}_2$  nanowire arrays [J]. *Applied Physics Letters*, 2001, 78(8): 1125–1127.
- [11] Huang J, Wang M, Zhao J, *et al.* Application of concentrated  $\text{TiO}_2$  sols for  $\gamma$ -ray radiation dosimetry [J]. *Applied Radiation and Isotopes*, 2001, 54(3): 475–481.
- [12] Liu H, Chen Y, Tian G, *et al.* Visible-light-induced self-cleaning property of  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ - $\text{TiO}_2$  composite nanowire arrays [J]. *Langmuir*, 2015, 31(21): 5962–5969.
- [13] Wei W, Dai Y, Huang B. First-principles characterization of Bi-based photocatalysts:  $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_{20}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , and  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(14): 5658–5663.
- [14] Hernández-Alonso M D, Fresno F, Suárez S, *et al.* Development of alternative photocatalysts to  $\text{TiO}_2$ : Challenges and opportunities [J]. *Energy & Environmental Science*, 2009, 2(12): 1231–1257.
- [15] Du Y, Hao Q, Chen D, *et al.* Facile fabrication of heterostructured bismuth titanate nanocomposites: The effects of composition and band gap structure on the photocatalytic activity performance [J]. *Catalysis Today*, 2017.
- [16] Ren C, Yang B, Wu M, *et al.* Synthesis of Ag/ZnO nanorods array with enhanced photocatalytic performance [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 182(1): 123–129.
- [17] Li X, Zhu Z, Li F, *et al.* Multifunctional single-phase photocatalysts: Extended near infrared photoactivity and reliable magnetic recyclability [J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 15511. ■