

# 金属铈掺杂 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可见光催化剂的制备

纪小宇<sup>1</sup>, 马亚鲁<sup>2</sup>, 邵长伟<sup>1</sup>, 王浩<sup>1</sup>

(1. 国防科技大学 新型陶瓷纤维及其复合材料重点实验室, 湖南 长沙 410073)

(2. 天津大学, 天津 300000)

**摘要:** 以硝酸铋、硝酸铈铵为原料, 氨水为沉淀剂, 通过共沉淀工艺制备 Ce<sup>4+</sup>掺杂 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 光催化剂。采用 XRD、SEM 和 TEM 等手段分析了不同 Ce<sup>4+</sup>/Bi<sup>3+</sup>比光催化剂的相组成和微观形貌。结果表明所制备的 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Ce<sup>4+</sup>掺杂 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的相组成均为  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相, 颗粒尺寸控制在 50 nm 左右。利用甲基橙作为降解底物, 考察了纳米 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Ce<sup>4+</sup>掺杂 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 光催化剂的可见光催化性能以及体系 pH 值对其光降解性的影响。结果表明随着 Ce<sup>4+</sup>掺入量的增加, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的光催化性能随之增强, 当 Ce<sup>4+</sup>/Bi<sup>3+</sup>比为 20:80 时, 降解率为 98%, 且在弱酸性环境中, 其光降解性能最好。

**关键词:** Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Ce<sup>4+</sup>掺杂; 光降解性能; 甲基橙

中图分类号: TG264.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S2-145-04

当前社会的可持续发展主题及所涉及的生态环境、资源、经济等诸多方面的问题越来越成为全球关注的焦点。能源危机, 环境污染等现状, 迫使人们着手于世界新能源的开发与替代, 同时发展新型清洁能源技术以保护环境<sup>[1-4]</sup>。因此, 开发高效的半导体材料光催化剂来降解水体中有害污染物是环境治理的有效措施<sup>[5-8]</sup>。

近年来, 利用半导体材料光催化降解的研究大多集中在 TiO<sub>2</sub> 纳米材料的制备与开发上。纳米 TiO<sub>2</sub> 材料可利用太阳能并在光催化降解过程中表现出强的氧化能力, 催化活性高且稳定性好, 成为研究最为广泛的一类光催化材料。然而不足之处在于, TiO<sub>2</sub> 材料本身带隙较宽 (3.2 eV), 只能吸收波长  $\lambda \leq 387$  nm 的紫外光, 应用时对光源要求较为苛刻<sup>[9-11]</sup>。

目前, 在新型可见光催化剂的研究中, 大多以多元氧化物为主, 主要包括含有 Ag、In 以及含有 Bi、Nb、Ta、Ti 基等多元氧化物。新型的铋系, 铟系光催化剂如 Bi<sub>2</sub>MNbO<sub>7</sub> ( $M=Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}$ ), BiMO<sub>4</sub> ( $M=Nb^{5+}, Ta^{5+}$ ) 与 InMO<sub>4</sub> ( $M=Nb^{5+}, Ta^{5+}$ ) 先后被开发出来<sup>[12]</sup>。同时, 在制氢方面, 铋掺杂的 InTaO<sub>4</sub> 首次在可见光下将 H<sub>2</sub>O 分解产生了摩尔比为 2:1 的氢气与氧气<sup>[13]</sup>, 这一项成果推动了可见光催化在能源领域的新热潮。卢远钢<sup>[14]</sup>等人采用沉淀法制备出了四方相  $\beta$  型 N 掺杂 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 光催化剂, 和普通的  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相比, N 掺杂 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对可见光的吸收范围增大, 对 2,4-二氯酚的光降解效率显著提

高。刘卓婧<sup>[15]</sup>等人采用非晶态配合物法制备出了铈掺杂 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 光催化剂, 所制备的铈掺杂 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为四方晶系, 禁带宽度由 2.86 减小到 2.37 eV, 能有效的降解甲基橙。L. Li 等<sup>[16]</sup>利用二步法制备出了平均尺寸在 20 到 50 nm 之间的铈掺杂 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 光催化剂, CeO<sub>2</sub>10%/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对罗丹明有最好的降解效率。本实验以氨水为沉淀剂, 采用一步法制备 0~20% 铈掺杂的 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合型光催化剂, 目标是获得粒度细小、可见光利用率较高且自身稳定性良好的新型铋基可见光催化剂。

## 1 实验

**原料:** 硝酸铋: 无色透明晶体, 分析纯, 天津市光复精细化工研究所。硝酸铈铵: 桔红色晶体, 分析纯, 天津市江天化工技术有限公司。氨水, 分析纯, 天津市化学试剂六厂。甲基橙: 分析纯, 天津市江天化工技术有限公司。

**弱碱并流沉淀法制备 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:** 取 3.919 g Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O 溶解于 20 mL 1 mol/L 的硝酸溶液中, 完全溶解后加入 20 mL 去离子水, 得到 0.2 mol/L 的 Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 溶液 40 mL。向初始 pH 值为 8 的水溶液中同时缓慢滴加 0.2 mol/L 的 Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 溶液和 1.26 mol/L 的氨水, 电动搅拌, 并保持反应体系中 pH 值始终为 8~9。反应过程中, 不断有白色沉淀生成, 待 Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 溶液滴完, 达到滴定终点时, 消耗氨水 57 mL。继续搅拌 30 min, 陈化 60 min, 用去离子水抽滤洗涤 3 次,

收稿日期: 2017-08-07

作者简介: 纪小宇, 男, 1993 年生, 博士, 国防科技大学航天科学与工程学院新型陶瓷纤维及其复合材料重点实验室, 湖南 长沙 410073, 电话: 0731-84573167, E-mail: 936220145@qq.com

乙醇淋洗。将洗涤后的白色沉淀干燥脱水，研磨过筛，在 450 °C 恒温中煅烧 2 h，得到纳米  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  粉末，颜色为黄色。

$\text{Ce}^{4+}$  掺杂  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  光催化剂的制备：采用弱碱并流沉淀法分别制备  $\text{Ce}^{4+}$  与  $\text{Bi}^{3+}$  摩尔比为 5:95、10:90、15:85、20:80 的  $\text{Ce}^{4+}$  掺杂  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  光催化剂。40 mL 酸性溶液的配方分别为 3.8122 g  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ +0.2267 g 硝酸铈铵，3.8870 g  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ +0.4881 g 硝酸铈铵，3.7210 g  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ +0.7394 g 硝酸铈铵，3.5530 g  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ +1.0039 g 硝酸铈铵，制备工艺与弱碱并流沉淀法制备  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  相同，消耗氨水在 60~70 mL。煅烧后所得粉末颜色为深黄，并随着  $\text{Ce}^{4+}$  掺杂量的升高颜色加深，分别将所得样品命名为 CB-5，CB-10，CB-15，CB-20。

分析表征：采用德国 Bruker ADVANCED 型 X 射线衍射仪对样品进行 XRD 分析，光源为 Cu K $\alpha$  射线 ( $\lambda=0.15418$  nm)。采用美国 FEI 公司的 Nanosem 430 场发射扫描电子显微镜 (SEM)，日本日立公司的 S-4800 型场发射透射电子显微镜 (TEM) 观察样品微观形貌。取纯  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、CB-5、CB-10、CB-15、CB-20 粉末各 0.05 g，以 1 g/L 的配比分别投入 50 mL、20 mg/L 的甲基橙溶液中，在磁力搅拌条件下可见光照射一定时间，离心，取上层清液，使用上海美普达仪器有限公司的 UV-1600PC 紫外可见分光光度计，对甲基橙溶液降解前在 464 nm 吸收峰位的吸光度 ( $A_0$ ) 及降解后的吸光度 ( $A$ ) 进行检测，以  $A/A_0$  随时间的变化表示光降解的程度和速率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{Ce}^{4+}$ 掺杂 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 光催化剂的 XRD 分析

图 1 为所得  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、CB-5、CB-10、CB-15 与 CB-20 样品的 XRD 图谱。纯  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的主衍射峰在  $2\theta=27.653^\circ$

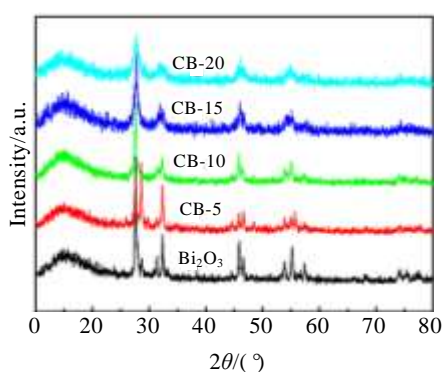


图 1  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、CB-5、CB-10、CB-15、CB-20 的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , CB-5, CB-10, CB-15, and CB-20

处，为晶面衍射，与卡片 (JCPDS No.71-2274) 标准值吻合。CB-5、CB-10、CB-15 与 CB-20 的 XRD 图谱中，第 1 强峰、第 2 强峰及第 3 强峰的位置均未发生变化，说明  $\text{Ce}^{4+}$  完全嵌入到  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  晶格中。

### 2.2 $\text{Ce}^{4+}$ 掺杂 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 光催化剂的微观形貌分析

图 2 为 CB-20 粉末的 SEM 照片与 TEM 照片。从扫描电镜图 2b 中可以看出，纳米级的 CB-20 颗粒散落在各处，虽然部分发生团聚，但能看到大量细小颗粒的存在。从透射电镜图 2a 中可以看出，纳米 CB-20 颗粒的尺寸在 50 nm 左右。

### 2.3 $\text{Ce}^{4+}$ 掺杂 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 光催化剂的光降解性能分析

图 3 为  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、CB-5、CB-10、CB-15 与 CB-20 粉末在甲基橙溶液中光催化反应 180 min 的降解曲线。由图可知， $\text{Ce}^{4+}$  掺杂后的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  光催化剂光降解速率及降解率均大于纯  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ，并且随着掺杂量的提高，其光催化速率及降解率提高。反应 180 min 后，5 种样品的降解率依次为 42%、50%、60%、89%、98%，其中 CB-15 与 CB-20 分别在 30 min 内降解甲基橙 75% 与 90%，60 min 完成降解反应，降解效果最好。

图 4 为 CB-20 催化剂在不同 pH 值甲基橙溶液中光催化反应 9 min 的降解曲线。由图可知，当  $\text{pH}=9.0$  时，催化剂对甲基橙溶液的降解效率为 0，光催化性能消失； $\text{pH}=3.0$  时光催化速率与降解率较之中性环境均有较大提升； $\text{pH}=2.3$  时的光催化速率与降解率与中性环境相近。由此可判断，碱性环境使 CB-20 光催化剂对甲基橙的降解性能丧失，适当的酸性环境有利于

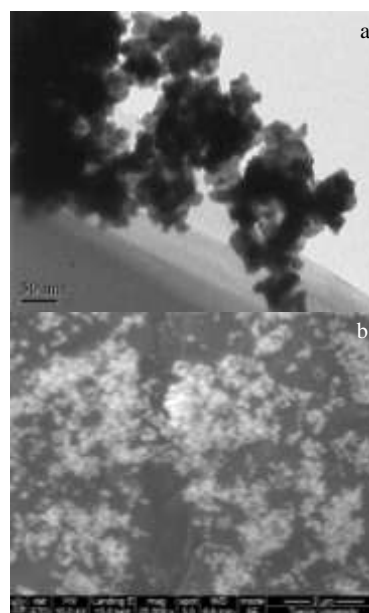


图 2 CB-20 的 TEM 照片与 SEM 照片

Fig.2 TEM image (a) and SEM image (b) of the CB-20

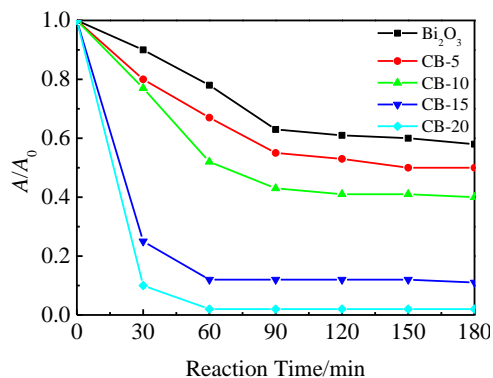


图 3 不同成分催化剂在甲基橙溶液的光催化降解曲线

Fig.3 Photocatalytic degradation curves of different catalysts in Orange II

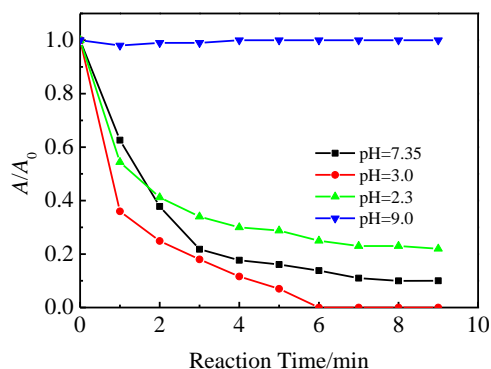


图 4 CB-20 催化剂在不同 pH 值甲基橙溶液的光催化降解曲线

Fig.4 Photocatalytic degradation curves of CB-20 catalyst in Orange II with different pH values

CB-20 光催化剂对甲基橙的降解，但当 pH 值达到 3 以下时，则可能对甲基橙的降解起到抑制作用。

### 3 结论

1) 采用弱碱并流法制备出纯  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ， $\text{Ce}^{4+}$  掺杂 CB-5、CB-10、CB-15 与 CB-20 光催化剂。掺杂的  $\text{Ce}^{4+}$  完全嵌入到  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  晶格中，所得的纳米级颗粒尺寸在 50 nm 左右。

2)  $\text{Ce}^{4+}$  掺杂后的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  光催化剂光降解速率及降解率均优于纯  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ，且随着掺杂量的提高，其光降解

速率和降解率提高；较之中性环境而言，碱性环境下催化剂对甲基橙的降解性能丧失，随着酸性升高，起初其光降解性能明显升高，当酸性较强时 ( $\text{pH} < 3$ )，光降解性能下降。

### 参考文献 References

- [1] Stara J, Kello D, Durkin P. *Environmental Health Perspectives* [J], 1980, 34: 145
- [2] Ji X, Wang S, Shao C *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2018, 10: 19712
- [3] Serpone N, Texier I, Emeline A *et al.* *Photochem Photobiol A*[J], 2000, 136: 145
- [4] Jiang Haijun(江海军), Xi Lihe(奚丽荷). *Journal of Functional Materials(功能材料)*[J], 2007, 38(6): 993
- [5] Shinri S. *Chem Phys Lett*[J] 1986, 123: 126
- [6] Takiguchi M, Igarashi K, Azuma M *et al.* *Crystal Growth & Design*[J], 2006, 6: 2754
- [7] Ji X, Shao C, Wang H *et al.* *Ceramics International*[J], 2017, 43: 7469
- [8] Ball V, Michel M, Boulmedais F *et al.* *Crystal Growth & Design*[J], 2006, 6: 327
- [9] Liu J, Wu Q, Ding Y. *European Journal of Inorganic Chemistry*[J], 2005, 20: 4145
- [10] Ji X, Shao C, Wang H *et al.* *Ceramics International*[J], 2017, 43: 11 218
- [11] Bandara J, Mielczarski J, Lopex A *et al.* *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2001, 34: 321
- [12] Brringe R, Gleiter H, Klein H *et al.* *Phys Lett*[J], 1984, 102: 365
- [13] Wu N, Wang S, Russkova I. *Science*[J], 1999, 285: 1375
- [14] Lu Yuangang(卢远刚), Yang Yinchun(杨迎春), Liu Shengyu (刘盛余) *et al.* *Chinese Journal of Applied Chemistry(应用化学)*[J], 2012, 29: 1023
- [15] Liu Zhuojing(刘卓婧), Gong Xijun(宫喜君), Zhang Fengjun (张凤君) *et al.* *Journal of Jilin University(吉林大学学报)*[J], 2013, 51: 538
- [16] Li L, Yan B. *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2009, 355: 776

## Preparation of Ce-doped Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Photocatalysts

Ji Xiaoyu<sup>1</sup>, Ma Yalu<sup>2</sup>, Shao Changwei<sup>1</sup>, Wang Hao<sup>1</sup>

(1. Science and Technology on Advanced Ceramic Fibers and Composites Laboratory,

National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

(2. Tianjin University, Tianjin 300000, China)

**Abstract:** Using bismuth nitrate and cerous ammonium nitrate as raw materials, aqueous ammonia as precipitator, pure and cerium-doped bismuth oxide photocatalysts were prepared through coprecipitation process. The phase composition and microstructure were investigated by XRD, SEM and TEM. The results show that the pure and cerium-doped bismuth oxide photocatalysts are  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the sizes are all around 50 nm. Under the irradiation of visible light, the photocatalytic properties of samples were investigated using degradation of Orange II as the simulative reaction. The results indicate that the photocatalytic degradation efficiency increases with the increasing of Ce<sup>4+</sup> introduction. The photocatalyst with Ce<sup>4+</sup>/Bi<sup>3+</sup> ratio of 20:80 shows 98% degradation efficiency. In addition, weak acid environment shows a better degradation efficiency.

**Key words:** Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; cerium-doping; photocatalytic degradation; Orange II

---

Corresponding author: Wang Hao, Ph. D., Professor, Science and Technology on Advanced Ceramic Fibers and Composites Laboratory, College of Aerospace Science and Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, P. R. China, Tel: 0086-731-84573167, E-mail: whlucky2002@hotmail.com