改性 Bi₂O₃ 基光催化剂的制备 及其光催化性能研究

答辩人: 万泽

指导教师: 李建章教授

2013年12月19日



前言

前言



前言

前言

掺杂改性的研究



前言

前言

掺杂改性的研究

异质结改性的研究



前言

前言

掺杂改性的研究

异质结改性的研究

总结



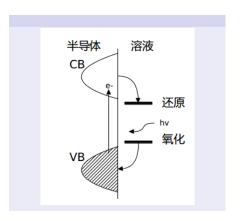


引言

太阳能是唯一可再生的碳中性能源,取之不尽用之不竭,是化石能源的良好替代品。直接利用太阳能作为清洁能源是二十一世纪科学界的重大挑战。尤其在目前能源短缺和环境污染问题日益严重的背景下,不管是直接利用太阳能分解水制备氢气还是直接利用太阳能参与某些化学反应等都具有非常重要的意义。



光催化机理



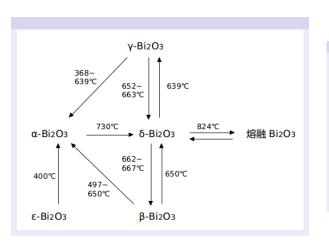
半导体有一个禁带能宽, 当照射进来的光的能量超 过禁带能宽时,就会把价 带 (VB) 的电子激发并进入 导带 (CB)。这样在价带会 形成空穴, 而在导带会形 成额外的电子,通常这些 空穴—电子对是成对出现 的。

Fujishima 的开创性工作

$$TiO_2 + h\nu \rightarrow e^- + h^+ \qquad (1)$$
 (at the TiO_2 electrode)
$$2H_2O + 4h^+ \rightarrow O_2 + 4H^+ \qquad (2)$$
 (at the Pt electrode)
$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \qquad (3)$$
 The overall reaction is
$$2H_2O + 4h\nu \rightarrow O_2 + 2H_2 \qquad (4)$$

其中 TiO2 是光电阳极释放电子, Pt 是光电阴极在这里释放氧气。整个反应就是水的分解反应。这个光化学电池量子效率是非常低下的, 大约为 0.1。

纳米三氧化二铋的性质



其中 α-Bi2O3 是 室温下最稳定的 构型, α-Bi2O3 的禁带能宽为 2.85 eV, 对大 部分可见光都应 有吸收和响应。



三氧化二铋的缺陷

光生电子—空穴复合率 过高

其中光生电子—空穴对复合率过高主要是通过调整光催化材料的晶体结构,比如通过提高结晶度加速光生电子—空穴对的分离,或者更细小的纳米粒子也会促进光生电子和空穴的分离。

结构不太稳定

而 Bi2O3 结构不太稳定的 问题 Lei Huang 做了专门的 探讨。α-Bi2O3 在空气中存 放 6 个月就会部分转变成 Bi2O2CO3,这一过程在水 溶液中会进一步加速讲 行,这可能是因为空气中 的 CO2 溶干水生成 HCO3-和 α-Bi2O3 发生了反 应。

掺杂改性理论

金属掺杂目前认为主要有两点: 一是引入杂化轨道从 而降低禁带能宽, 二是过渡金属可能捕捉电子从而降 低光生电子—空穴复合率。非金属掺杂理论目前还没 有形成一致的见解,有以下三种说法:一是非金属掺 杂同样降低了禁带能宽,二是引入不纯的能级,三是 比如 N 掺杂引入了额外的氢空位。

000000

异质结改性理论

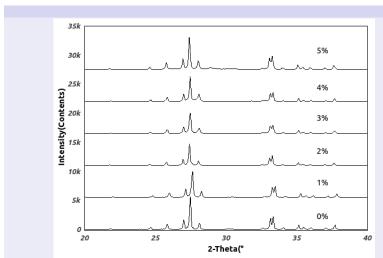
构建物质的异质结有时能够达到比单独两个物质更好 的光催化活性。这是因为两个不同物质的 CB(导带) 和 VB(价带) 能级差异, 使得光生电子能够在两个物质融 合的晶格面发生小能级的跃迁,从而将一次大的能级 跃迁变成几次能级更小的跃迁。而多个能级晶格面的 存在还提高了光生电子——空穴对分离率。此外不同的 晶型物质混杂成型可能会降低纳米粒子的尺寸,从而 达到提高比表面积,增强光催化活性的目的。

镨掺杂三氢化二铋的研究

实验制备方法

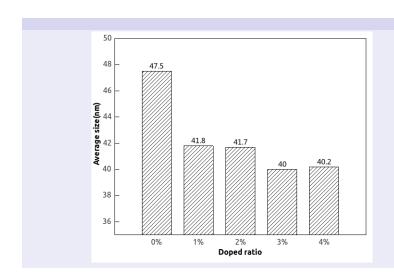
实验采用柠檬酸盐溶胶凝胶法制备镨掺杂的三氢化二 铋。在 250mL 烧杯里加入 100 mL 去离子水, 然后加 入 9.0108 g 的柠檬酸。搅拌, 待全部溶解之后加入 20.8 g 五水硝酸铋。然后按照镨与铋的原子摩尔掺杂 比依次加入六水硝酸镨。搅拌两个小时后,进入115 度烘箱,直到水分完全蒸发,形成干凝胶。然后放入 马弗炉, 300 度保温一个小时, 500 度保温两个小时 即得样品。

镨掺杂系列 XRD 图谱

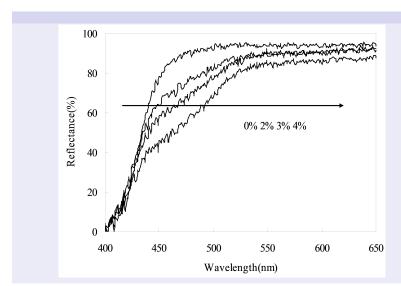




镨掺杂系列晶粒尺寸

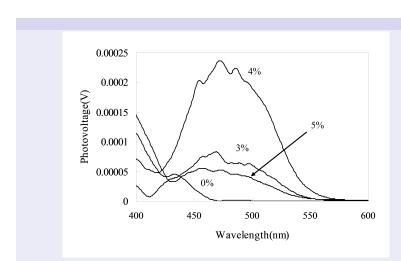


镨掺杂系列 Uv-Vis 图谱



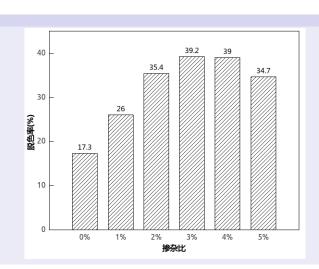


镨掺杂系列 SPS 图谱



镨掺杂系列的光催化活性一

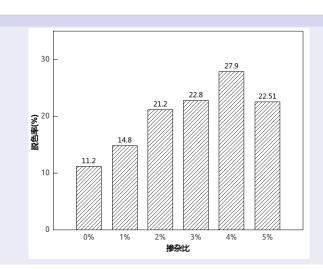
在 35W 紫外杀菌灯下照射 1h





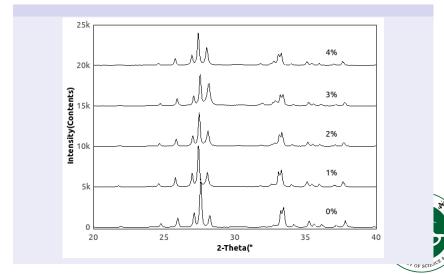
镨掺杂系列的光催化活性二

在 350W 氙灯下照射 4h

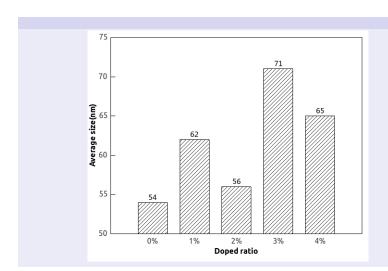




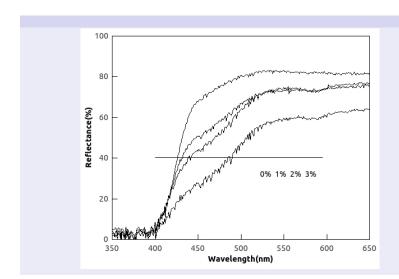
钕掺杂系列 XRD 图谱



钕掺杂系列晶粒尺寸

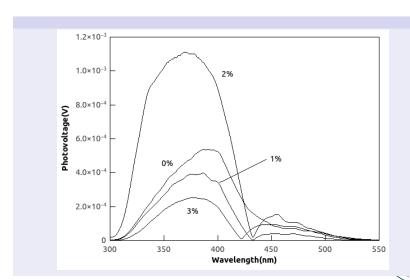


钕掺杂系列 Uv-Vis 图谱





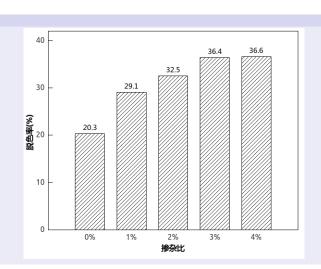
钕掺杂系列 SPS 图谱





钕掺杂系列的光催化活性

在 350W 氙灯下照射 4h





掺杂改性总结

 掺杂 Pr3+ 后 Bi2O3 晶粒尺寸变小, 比表面增加, 对可见光的响应增强, 4% 掺杂量样品在可见光区 表面光电压响应最强, 在模拟太阳光和紫外光照 射下掺杂样品对甲基橙光催化活性得到显著提 其中 4%Pr 掺杂样品具有最好的可见光催化活 性。



掺杂改性总结

 掺杂 Nd3+ 后 Bi2O3 晶粒尺寸变大,对可见光的 响应增强, 2% 掺杂量样品在可见光区表面光电压 响应最强,在模拟太阳光照射下对甲基橙光催化 活性得到显著提高,其中 3%-4%Nd 掺杂样品具有 最好的可见光催化活性。



In2O3/ Bi2O3 异质结的制备



异质结改性总结一

 在 Bi2O3 表面负载 In2O3 后表征结果显示形成了 In2O3/Bi2O3 异质结, In2O3 和 Bi2O3 存在强的耦 合作用,从而光生载流子分离效应增强,在日光 照射下所制备异质结对甲基橙光催化活性得到显 著提高, 其 In/Bi 原子比为 2% 时样品具有最好的 太阳光催化活性。



异质结改性总结一

 在 Bi2O3 表面负载 Fe2O3 后表征结果显示形成了 α-Fe2O3/Bi2O3 异质结, 部分 Fe3+ 离子进入 Bi2O3 晶格, 引起特征衍射峰的位移, α-Fe2O3 和 Bi2O3 存在强的耦合作用,从而光生载流子分离 效应增强,能带值降低,所制备异质结对甲基橙 光催化活性得到显著提高, Fe/Bi 原子比为 3% 样



异质结改性总结二

 在 Bi2O3 表面负载 NiO 后比表面增加, NiO 和 Bi2O3 存在强的耦合作用, 异质结在 400 到 800 nm 区域内对光有着更好的吸收, Ni/Bi 原子比为 2% 样品具有紫外光催化活性, 光照 1 小时后 2% 样品对甲基橙的脱色率较 Bi2O3 对甲基橙的脱色 率提高了约 4 倍。



异质结改性总结二

· ZnO/Bi2O3 异质结的比表面随着 ZnO 含量增加而 逐渐增加, ZnO 和 Bi2O3 存在强的耦合作用, 催化活性随 ZnO 含量增加而提高。

总结



结论和展望



创新点



下一步工作的展望



致谢

