

双S型YVO₄/TiO₂/BiVO₄异质结的 构筑及光催化CO₂还原性能

曹铁平¹, 李跃军^{1,2}, 孙大伟²

(1. 海南科技职业大学化学与材料工程学院, 海口 570100; 2. 白城师范学院化学学院, 白城 137000)

摘要 以电纺TiO₂纳米纤维为基质, 通过一步水热法制备了双S型YVO₄/TiO₂/BiVO₄异质结复合纤维材料. 采用X射线衍射仪、扫描电子显微镜、透射电子显微镜、X射线光电子能谱仪、紫外-可见吸收光谱仪和光致发光技术等对其结构和成分进行表征, 并研究了模拟太阳光下复合催化剂的光催化CO₂还原性能. 结果表明, YVO₄/TiO₂/BiVO₄复合纤维材料对CO₂的还原能力优于单体材料, 光催化CO₂生成CH₄和CH₃OH的速率分别为13.88和3.46 μmol·g⁻¹·h⁻¹. 光催化活性的提高归因于YVO₄, BiVO₄和TiO₂异质结的形成以及光生载流子的双S型电荷传输模式.

关键词 S型异质结; 复合纤维; 静电纺丝; 光催化二氧化碳还原

中图分类号 O643

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20240298

Construction of Double S-scheme YVO₄/TiO₂/BiVO₄ Heterojunction and Its Photocatalytic CO₂ Reduction Performance

CAO Tieping¹, LI Yuejun^{1,2*}, SUN Dawei²

(1. College of Chemistry and Materials Engineering, Hainan Vocational University of Science and Technology, Haikou 570100, China;

2. College of Chemistry, Baicheng Normal University, Baicheng 137000, China)

Abstract The double S-scheme heterojunction of YVO₄/TiO₂/BiVO₄ composite fibers material was prepared by one-step hydrothermal method using TiO₂ electrospun nanofibers as substrate. The structures of the composite catalyst were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, ultraviolet visible diffuse reflectance spectroscopy and photoluminescence. The performance of photocatalytic CO₂ reduction over the composite catalyst under simulated sunlight was studied. The results show that photocatalytic activity of YVO₄/TiO₂/BiVO₄ composite fibers was investigated *via* production of methanogenesis from photocatalytic reduction of CO₂. The CO₂ reduction capability of composite fibers was better compared to that of monomer materials. The photocatalytic production rate of CH₄ and CH₃OH of YVO₄/TiO₂/BiVO₄ were 13.88 and 3.46 μmol·g⁻¹·h⁻¹, respectively. The increased photocatalytic activity of YVO₄/TiO₂/BiVO₄ is attributed to the formation of heterojunctions between YVO₄, BiVO₄ and TiO₂ as well as the S-scheme charge transfer mode of the photogenerated carriers, both of which are conducive to separation efficiency of photo-generated carriers and photocatalytic CO₂ reduction activity.

Keywords S-scheme heterojunction; Composite fiber; Electrospinning; Photocatalytic CO₂ reduction

全球工业化不断发展、人口持续增加、能源消耗和废气排放引发的全球性环境气候问题已经成为

收稿日期: 2024-06-21. 网络首发日期: 2024-09-18.

联系人简介: 李跃军, 男, 硕士, 教授, 主要从事功能纳米材料方面的研究. E-mail: bc640628@163.com

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 21573003)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.21573003).

发达国家和发展中国家相互博弈的重要政治经济议题^[1]。为此,我国制定了“碳达峰”和“碳中和”的“双碳”目标^[2]。为了此目标的顺利实施,除了直接减少CO₂等工业废气的排放外,将CO₂收集储存或转化成有价值的化工原料及燃料,变废为宝,成为可持续发展的有效途径^[3,4]。在各种催化CO₂转化技术中,受光合作用启发,直接用太阳光驱动的光催化CO₂还原技术最具发展前景。其中,开发设计太阳光谱响应范围宽、电子-空穴对复合几率低、光生电子还原能力强及表面吸附CO₂量大的复合光催化剂是解决光催化CO₂还原技术的关键^[5,6]。

钒酸盐(REVO₄, BiVO₄和AgVO₃等)因其独特的理化性质、适中的带隙宽度和良好的稳定性等优点,已成为锂离子电池^[7]、生物医学^[8]、光催化^[9]和传感器^[10]等领域理想的功能材料。其中,BiVO₄具有无毒无害、带隙窄($E_g=2.4\text{ eV}$)、稳定性好及光吸收能力强等优势,是一种理想的可见光响应光催化材料,在光催化污染物降解和光解水制氢等领域已得到应用。然而,由于BiVO₄导带位置偏低(0.07 V),还原能力较弱,无法直接活化和还原C=O双键^[11]。因此,如何发挥BiVO₄可见光吸收能力强、光催化活性高的优势,克服其导带位置偏低、还原能力较弱的不足,成为BiVO₄光催化CO₂还原研究的重点。

YVO₄和BiVO₄均属n型半导体,两者晶格参数相近、结构相似。BiVO₄的导带主要由V_{3d}和O_{2p}轨道组成,电位较低。而YVO₄的Y_{4d}轨道参与了导带的形成,提高了导带底(约为-0.50 V)的位置^[12,13],从而可以满足光催化CO₂还原的动力学要求。将YVO₄和BiVO₄复合形成异质结,既可以保留BiVO₄较强的可见光吸收能力,又能为CO₂还原提供所需的导带电位。

TiO₂属于发现最早、研究最广、应用最多的半导体光催化材料^[14,15],对其光催化机理和改性机制的研究已比较完善。然而,粉体TiO₂纳米颗粒在多相光催化过程中易团聚、失活、分散不均、难以回收再利用。因此,在保持TiO₂纳米光催化特性的基础上,扩大光照面积、增强表面吸附能力、提高回收再利用效率成为TiO₂光催化CO₂还原应用的研究难点。本文以电纺TiO₂纳米纤维为基质,采用一步水热法,在纤维表面同时构筑YVO₄和BiVO₄,制备了YVO₄/TiO₂/BiVO₄复合纤维材料,并研究了材料的表面形貌、微观结构、光吸收性能,以及光催化CO₂还原活性和回收再利用特性。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和钛酸丁酯(C₁₆H₃₆O₄Ti),分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;五水合硝酸铋[Bi(NO₃)₃·5H₂O]、六水合硝酸钇[Y(NO₃)₃·6H₂O]、偏钒酸铵(NH₄VO₃)、碳酸氢钠(NaHCO₃)、硫酸(H₂SO₄)、硝酸(HNO₃)和氢氧化钠(NaOH),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;无水乙醇(C₂H₆O)、乙二胺四乙酸(EDTA)和冰醋酸(C₂H₄O₂),分析纯,北京化工厂;蒸馏水(电导率1 μS/cm)。

D-MAX 2500型X射线衍射仪(XRD,日本Rigaku公司);SU8010型扫描电子显微镜(SEM,日本Hitachi公司);JEM-2100型透射电子显微镜(TEM,日本电子株式会社);Autosorb-IQ型气体吸附分析仪(BET,美国Quantachrome公司);PHI-5000 VersaProbe III型X射线光电子能谱仪(XPS,日本PHI公司);E500-10/12电子顺磁共振波谱仪(EPR,德国Bruker公司);Cary 500型紫外-可见漫反射光谱仪(UV-Vis DRS,美国Varian公司);F-4500型荧光分光光度计(PL,日本Hitachi公司);GC-7920型气相色谱仪(北京中教金源科技有限公司);FU100型辐射计(北京华创维想科技开发有限责任公司);CHI660D型电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)。

1.2 实验过程

1.2.1 TiO₂纳米纤维制备 将1.0 g PVP溶于10 mL无水乙醇,并将1.5 mL钛酸丁酯溶于6 mL无水乙醇与冰醋酸体积比为1:1的混合液中。将上述两种溶液充分混合后,加注到静电纺丝用注射器中进行电纺。设置电压为12 kV,接收距离为15 cm,电纺时间为5 h,制得纤维毡。将纤维毡真空干燥12 h后,置于马弗炉中进行焙烧,升温速率为0.5 °C/min,温度达到450 °C时,恒温4 h,制得TiO₂纳米纤维。

1.2.2 YVO₄/TiO₂/BiVO₄复合纤维制备 将0.484 g Bi(NO₃)₃·5H₂O和0.383 g Y(NO₃)₃·6H₂O分散于

15 mL 2 mol/L HNO₃ 溶液中. 将 0.234 g NH₄VO₃ 分散于 10 mL 去离子水中. 将上述两种溶液混合, 用 1 mol/L NaOH 将混合液 pH 调至 8. 再加入 0.3 g EDTA 和 0.02 g TiO₂ 纳米纤维, 浸泡 30 min. 将悬浮液倒入 50 mL 内衬为聚四氟乙烯的反应釜中, 密封后置于 180 °C 烘箱中恒温反应 48 h, 将所得产物用去离子水和无水乙醇交替洗涤, 干燥, 所得产物 YVO₄/TiO₂/BiVO₄ 记为 YV-T-BV. 在相同条件下, 只加入 Bi(NO₃)₃·5H₂O 或 Y(NO₃)₃·6H₂O, 分别制得 BiVO₄/TiO₂ 和 YVO₄/TiO₂ 复合纤维, 记为 BV-T 和 YV-T.

1.3 光电化学性能测试

光电化学(PEC)性能测试在三电极体系下进行, 所用光源为 300 W 氙灯, 对电极采用 Pt 电极, 参比电极为 Ag/AgCl 电极, 光催化剂涂覆的氟掺杂锡氧化物(FTO)导电玻璃为工作电极, 电解液为 0.1 mol/L Na₂SO₄ 溶液. 采用电化学工作站对 Mott-Schottky 及瞬态光电流响应曲线进行数据采集.

1.4 光催化分解水产氢实验和表观量子效率测定

光催化 CO₂ 还原反应所用装置为 200 mL 自制耐热反应器, 在特制石英表面皿中将 20 mg 催化剂分散在 1 mL 蒸馏水中, 真空干燥后, 在表面皿上得到一层均匀待测样品薄膜. 将表面皿放置于反应器中心, 采用 300 W 氙灯(光强度为 40 mW/cm²)为光源, 在容器上方透过石英窗进行照射, 氙灯位于反应装置上方约 10 cm 处. 在光照射前, 向反应器中充入 N₂ 气约 0.5 h, 用于除去反应器内部的空气. 反应器密封之前在反应器底部加入 30 g NaHCO₃, 空气排净后使用 1 mL 注射器将 0.3 mL 2 mol/L H₂SO₄ 溶液注入反应器. NaHCO₃ 和 H₂SO₄ 溶液可以产生一定数量的 CO₂ 和 H₂O 蒸汽. 打开光源开始测试, 样品反应 3 h 后, 取 1 mL 气体通过 GC-7920 型气相色谱仪检测产物的组成及含量. 反应生成物随时间变化的实验在相同环境下进行, 每间隔 1 h 取样进行检测.

光催化 CO₂ 还原反应表观量子效率(AQE, %)是反应体系在特定单色波长下反应转移的电子数(N_c)与入射光子数(N_p)之比:

$$AQE = \frac{N_c}{N_p} = \frac{nK}{tSQ} \times 100\%$$

式中: t (s)为光照时间; S (m²)为有效光照面积; Q (μmol⁻¹·m²·s⁻¹)为入射光子通量数; n (μmol)为目标产物的摩尔数; K 为产物的电子转移数. 假定入射的光子全部被体系吸收, 并且不进行任何的折射散射校正. 在测定光催化 CO₂ 还原表观量子效率时, 氙灯配有不同波长的通带滤光片(360, 390, 420, 450 和 480 nm), 光照面积为 4 cm², 反应时间为 1 h, 产物的电子转移数为 8. 采用经过标定的 FU100 型辐射计测定入射光子通量数, 平行测定多个数据点, 取平均值.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

采用 XRD 对所制备样品的晶型、结构和组成进行分析(图 1), 可以看到, TiO₂ 的 XRD 衍射峰与锐钛矿相 TiO₂ 的特征峰(JCPDS No. 21-1272)相吻合, 衍射峰的峰型较窄, 无其它杂质峰出现, 说明所制备的 TiO₂ 纯度较高, 结晶度良好. BV-T 和 YV-T 催化剂的 XRD 衍射峰除了锐钛矿相 TiO₂ 的特征峰得以完好保留外, 又分别出现了两组不同的新衍射峰, 分别与单斜白钨矿型 BiVO₄(JCPDS No. 14-0688)和四方晶型 YVO₄(JCPDS No. 70-1281)相一致. 表明所制备样品分别为 BiVO₄/TiO₂ 和 YVO₄/TiO₂. 催化剂 YV-T-BV 的 XRD 同时观察到了属于锐钛矿型 TiO₂、单斜白钨矿型 BiVO₄ 和四方晶型 YVO₄ 的特征衍射峰, 表明三组分

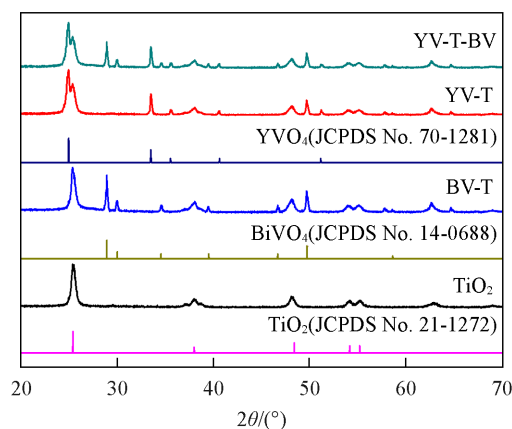


Fig. 1 XRD patterns of the different samples

$\text{YVO}_4/\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$ 已成功制得.

采用XPS分析了YV-T-BV表面各元素的化学环境(图2). XPS全谱中检测到了Bi, Y, Ti, V和O 5种元素[图2(A)]. 图2(B)为 Bi_{4f} 高分辨XPS谱图, 可见, 在结合能为159.0和164.4 eV处存在两个较强的特征峰, 分别对应 Bi^{3+} 的 $4f_{7/2}$ 和 $4f_{5/2}$ 轨道, 表明YV-T-BV中Bi是以 Bi^{3+} 的形式存在^[16]. 图2(C)为 Y_{3d} 的高分辨XPS谱图, 可见, 在结合能157.5和159.5 eV处存在两个明显的信号峰, 分别对应 Y^{3+} 的 $3d_{5/2}$ 和 $3d_{3/2}$ 轨道^[17]. 图2(D)为 V_{2p} 高分辨XPS谱图, 可见, 在结合能517.1和525.1 eV处存在两个特征峰, 分别归属于 V^{5+} 的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 轨道^[18]. 如图2(E)所示, Ti_{2p} 在结合能458.6和464.2 eV处存在2个特征峰, 分别归属于 Ti^{4+} 的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 轨道, 表明YV-T-BV中Ti是以 Ti^{4+} 的形式存在^[19]. 由图2(F)可见, O_{1s} XPS谱图的两个信号峰分别对应表面晶格氧(529.5 eV)和化学吸附氧(531.2 eV)^[20].

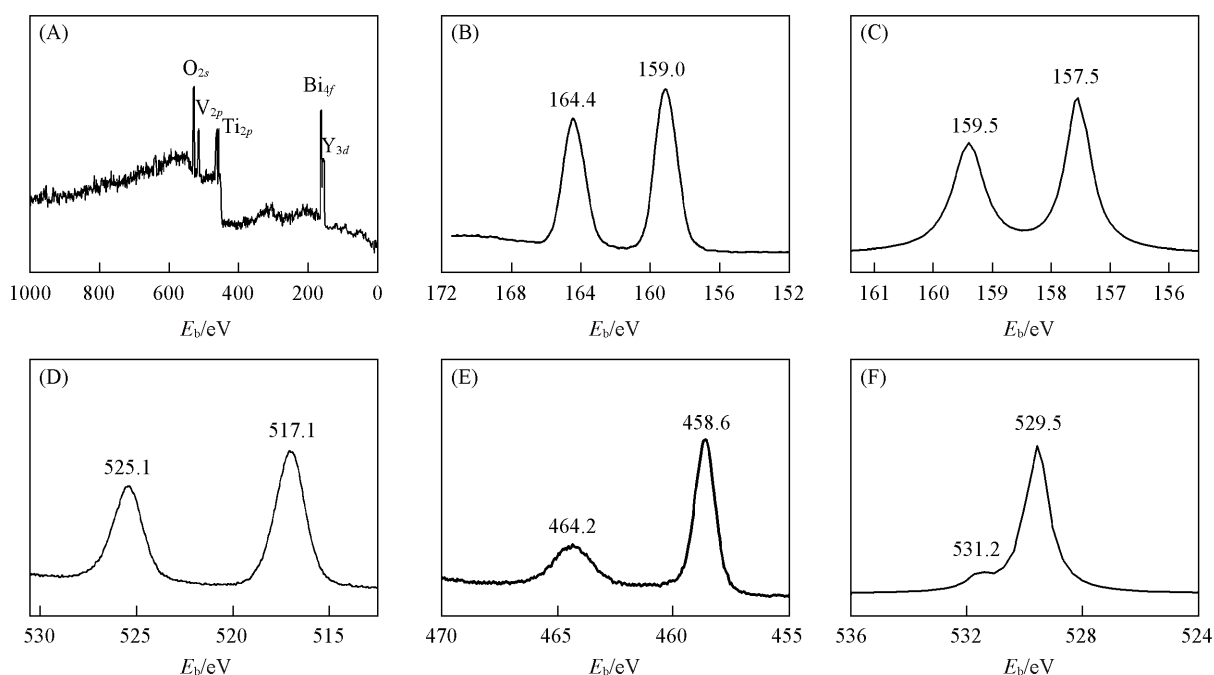


Fig. 2 XPS spectra of survey(A), Bi_{4f} (B), Y_{3d} (C), V_{2p} (D), Ti_{2p} (E) and O_{1s} (F) of the $\text{YVO}_4/\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$ sample

利用SEM和能量色散谱(EDS)对催化剂的微观形貌进行了观察, 探究了 TiO_2 的微观形貌以及 BiVO_4 和 YVO_4 的负载对 TiO_2 形貌的影响(图3). 由图3(A)可见, 所制备的 TiO_2 呈纤维状, 分散性良好, 粗细均匀, 表面光滑, 无其它物种附着. 图3(B)~(D)分别为复合样品BV-T, YV-T和YV-T-BV的SEM照片. 结果表明, 所有样品的纤维形貌均得到完好保持, 分散性良好, 但纤维表面不再光滑, 有大量的纳米粒子均匀地构筑在纤维表面. 其中, BiVO_4 纳米粒子呈颗粒状, YVO_4 呈牡丹花状. 当二者同时构筑在纤维表面时, BiVO_4 纳米颗粒略有增大, 而 YVO_4 的花体变大, 花瓣增多、花形变得更加完美. 这有助于两种半导体与纤维之间有更大的接触面积, 有利于二者界面间异质结的构建, 促进界面间的电荷迁移, 为光催化活性的提升奠定了基础. 图3(E)为样品YV-T-BV的SEM照片, 图3(F)~(J)为对应元素分布图. 结果表明, 样品由Bi, Y, Ti, V和O 5种元素组成, 与XRD相同. Y元素的花朵形分布和Bi元素的纤维形分布进一步佐证了 BiVO_4 和 YVO_4 的形貌.

图4为复合样品YV-T-BV的TEM和HRTEM照片. 通过TEM可以观察到纤维表面同时生长有纳米颗粒和纳米花[图4(A)], 与SEM相同. 图4(B)为样品中三组分结合处的HRTEM照片, 可以观察到3组不同的晶格条纹, 其中, 晶面间距为0.35 nm的晶格条纹属于 TiO_2 的(101)晶面, 而0.31和0.30 nm的两组晶格条纹分别对应 BiVO_4 的(121)晶面和 YVO_4 的(112)晶面. 进一步表明了 $\text{YVO}_4/\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$ 复合纤维成功构筑.

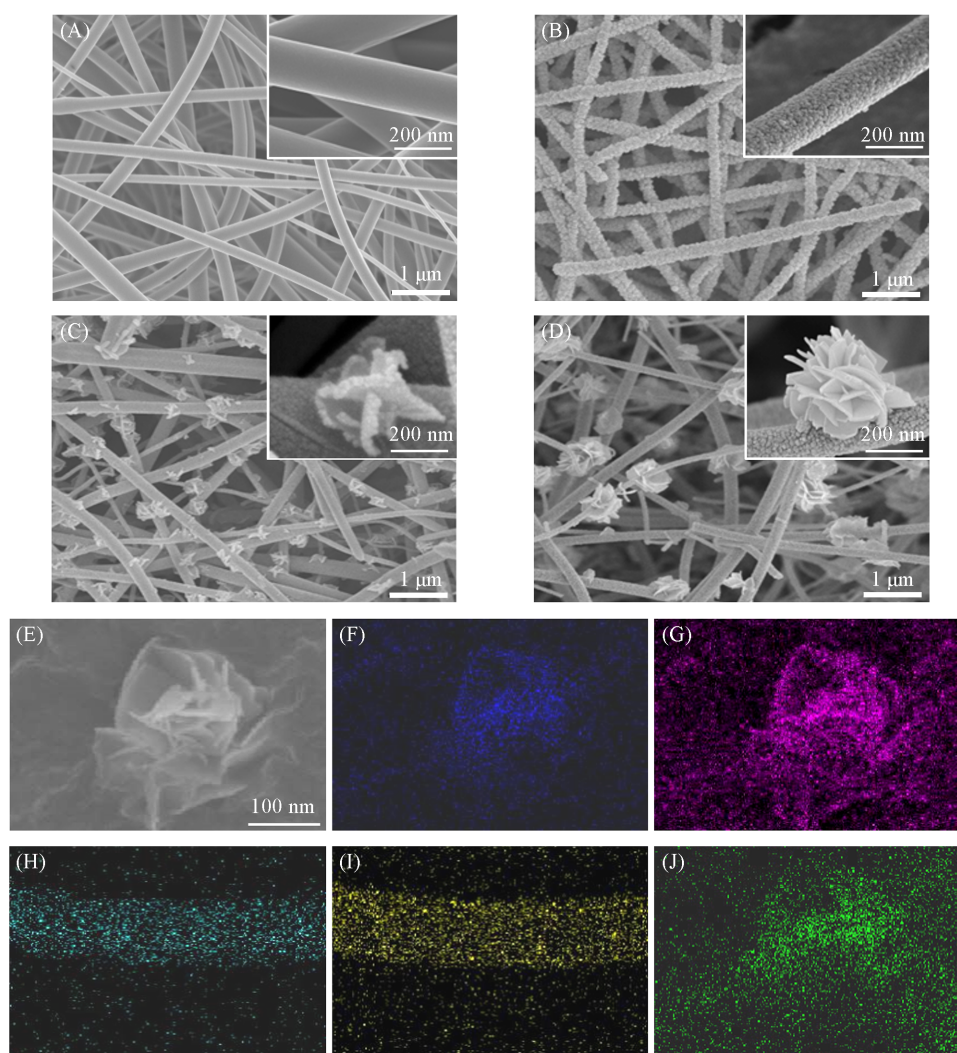


Fig. 3 SEM images of the different samples and EDS mappings of YV-T-BV sample
(A) TiO_2 ; (B) BV-T; (C) YV-T; (D) YV-T-BV; (E) SEM image; (F) Y; (G) V; (H) Ti; (I) Bi; (J) O.

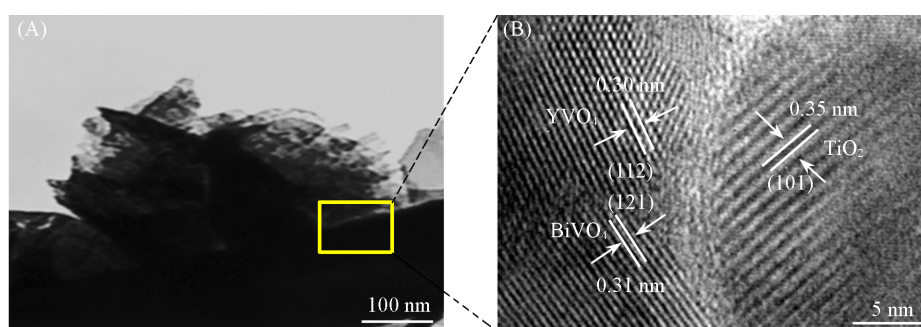


Fig. 4 TEM(A) and corresponding HRTEM(B) images of YV-T-BV sample

2.2 催化剂的光电特性

图5(A)为 TiO_2 及其复合样品的紫外-可见光谱,反映了 TiO_2 及其复合样品在紫外-可见光区域内对光的响应能力。 TiO_2 属宽带系半导体,吸收边位于紫外光区。其与 YVO_4 复合后,YV-T吸收边红移到可见光区。与YV-T相比,BV-T的吸收边进一步红移,表明 BiVO_4 的带隙更窄;YV-T-BV的吸收边介于YV-T和BV-T之间,这是 YVO_4 和 BiVO_4 共同作用于 TiO_2 纳米纤维的结果,表明 YVO_4 、 BiVO_4 与 TiO_2 三者之间相互作用形成了稳定的化学键。对 TiO_2 及其复合样品进行了光电流测试,探究了催化剂的光生

电子和空穴的迁移与分离效率. 在瞬态光电流响应谱图中, 所有样品在光照射时均产生了电流响应. 其中, TiO_2 的瞬态光电流强度最低, 仅为 0.04 mA/cm . 复合样品的光电流明显增强, YV-T-BV 的瞬态光电流强度最大, 达到 0.44 mA/cm , 约为 TiO_2 的 11 倍[图 5(B)]. 说明 YVO_4 和 BiVO_4 共同作用可以有效增加光生电子和空穴的数目, 提高光利用率. 利用荧光发射光谱对样品中光生电荷的分离效率进行分析. 通常, 特征 PL 峰的强弱表明半导体材料中光生电子-空穴对的复合程度, 强度越低说明催化剂中光生电荷的分离效率越高, 电荷寿命越长. 图 5(C) 给出了 TiO_2 及其复合样品的 PL 谱图. 可知, 所有样品在约 427 nm 处都存在一个明显的 PL 峰. 与 TiO_2 相比, 复合样品的 PL 峰强度明显减弱, 表明复合样品中的光生电子-空穴对的分离效率提高, 这与上述瞬态光电流结果一致, 表明异质结界面间的电荷迁移延长了光生电子的寿命, 意味着更多有效光生电子能够参与光催化反应.

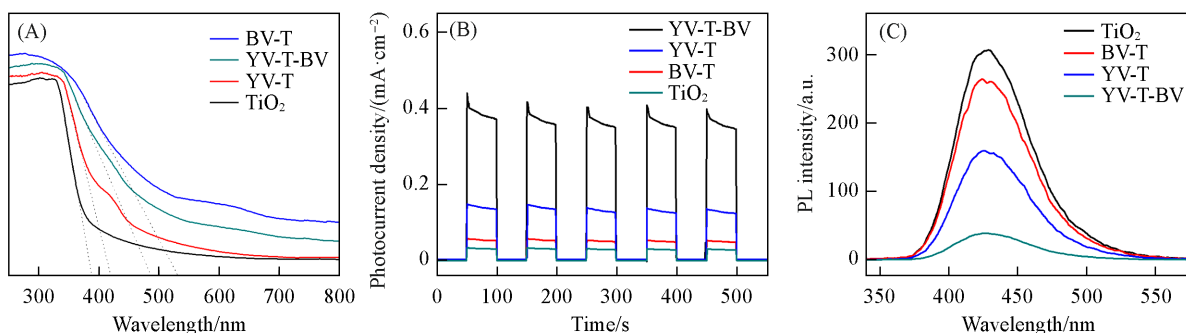


Fig. 5 UV-Vis diffuse reflectance absorption spectra(A), photocurrent response(B) and PL spectra(C) of the different samples

2.3 催化剂的比表面积和 CO_2 吸附

图 6(A) 为 TiO_2 及其复合样品的氮气吸附-脱附等温线(BET), 可以看出, 所有样品均呈典型的 IV 型结构 H4 型回滞环, 在 $p/p_0 < 0.4$ 时, N_2 气的吸附量开始平缓上升, 表明样品均有少量微孔存在. 在 $p/p_0 = 4.5$ 附近, 出现脱附滞后现象. 样品 YV-T 和 YV-T-BT 比表面积明显增大, 且在 $p/p_0 > 0.85$ 时, 吸附量陡然上升, 说明样品中有较大的孔存在[图 6(A) 插图]. 这种变化主要是由 YVO_4 特殊的花状结构引起的. 通过低压条件下 CO_2 的吸附曲线同样可以看到相似的结果, 由图 6(B) 可见, YV-T 和 YV-T-BT 对 CO_2 的吸附能力明显强于 TiO_2 和 BV-T. 这主要是因为稀土离子 (Y^{3+}) 本身具有强亲氧性^[21], 而特殊的花状结构又为这种吸附提供了有利的外界条件.

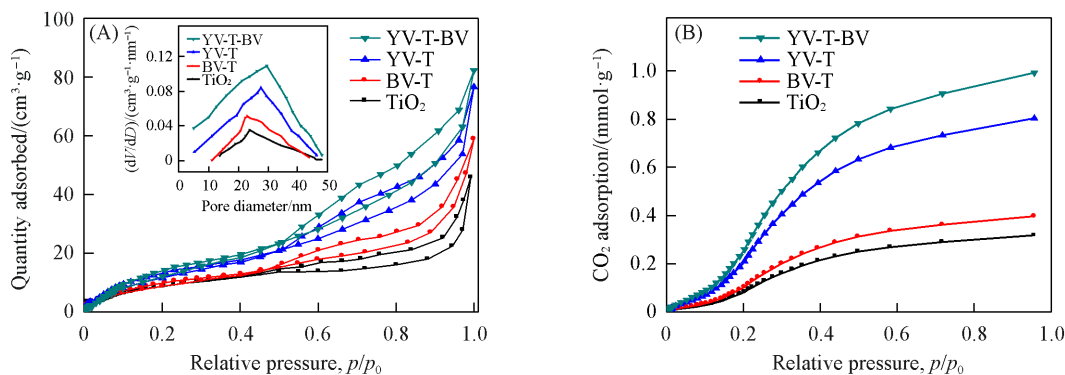


Fig. 6 N_2 adsorption-desorption isotherms, pore-size distribution(inset)(A) and CO_2 adsorption(B) of different samples

2.4 光催化 CO_2 还原性能

以 300 W 氙灯为模拟太阳光源, 对 TiO_2 及其复合样品的光催化 CO_2 还原性能进行评价. 由图 7(A) 可知, TiO_2 , BV-T 和 YV-T 光催化 CO_2 还原产物均只有 CH_4 . 当以 TiO_2 为催化剂时, CH_4 的产率较低, 仅为 $0.95 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 这主要是由于 TiO_2 的导带位置较正 (-0.25 eV), 光生电子略高于 CH_4 的还原电势

($E_g = -0.24$ V), 而且在纯 TiO_2 中, 光生电子-空穴对易复合, 对光利用率低. 复合样品 BV-T 和 YV-T 的光催化活性均有所提高, CH_4 产率分别为 1.28 和 $4.83 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. 复合样品 YV-T-BV 的光催化效果最好, CH_4 产率增加到 $13.88 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 同时, 有新组分 CH_3OH 生成, 其产率为 $3.46 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. 图 7(B) 为 YV-T-BV 分时段光催化反应过程, 结果表明, CH_4 和 CH_3OH 的生成量随时间增加均逐渐增多, 反应开始时, CH_4 和 CH_3OH 同步生成, 表明光催化 CO_2 还原反应是平稳的, 过程是连续的.

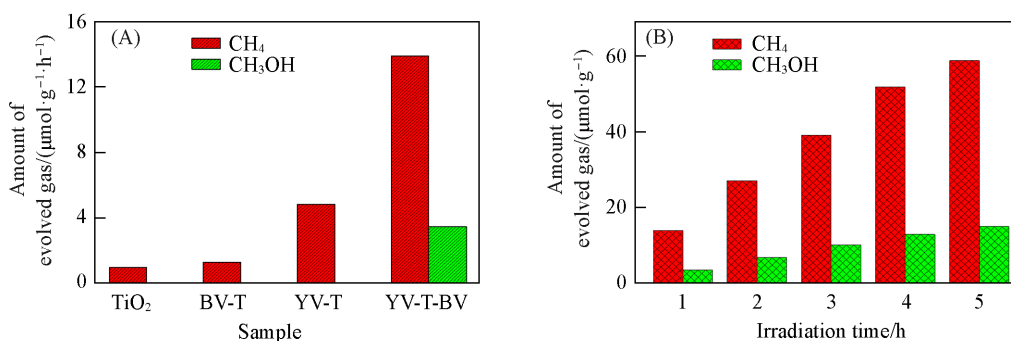


Fig. 7 Yields of CH_4 and CH_3OH for photocatalytic CO_2 reduction of different samples after 3 h irradiation(A) and time course of the products in the photocatalytic conversion of CO_2 over YV-T-BV sample(B)

图 8(A) 给出了 $\text{YVO}_4/\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$ 在不同波长单色光照射下光催化 CO_2 还原反应的 AQE. 当用波长为 360 nm 单色光照射时, AQE 达到 12.8% , 其后随波长增大 AQE 逐渐降低, 波长为 480 nm 时, AQE 仅为 0.26% , 这表明光催化还原的主要能量来源于波长较短的紫外光. 另外, 通过产物选择性研究发现, TiO_2 纳米纤维光催化 CO_2 还原产物仅有 CH_4 , 选择性非常好. 与 YVO_4 或 BiVO_4 单独复合后, 虽然产率有所增加, 但产物中仍只有 CH_4 , 这说明 YVO_4 或 BiVO_4 单独与 TiO_2 复合, 只是增强了 TiO_2 的光催化活性, 并没有改变 TiO_2 光催化 CO_2 的反应路径. 当 $\text{YVO}_4/\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$ 为光催化剂时, CH_4 产率显著增加, 同时有少量 CH_3OH 生成, 表明 YVO_4 和 BiVO_4 同时与 TiO_2 复合, 不仅增强了 TiO_2 的光催化活性, 而且改变了 TiO_2 光催化 CO_2 的反应路径. 良好的稳定性和循环再利用性能是催化剂走向实用化的必要条件. 所制备的光催化剂样品通过简单烘干后就可以重复使用. 由图 8(B) 可以看出, 在光催化循环实验中, YV-T-BV 的光催化效率基本保持不变, CH_4 和 CH_3OH 的产率也趋于稳定, 第 5 次循环结束时, CH_4 和 CH_3OH 的产率均能保持在 90% 以上, 反应前后的 XRD 和 SEM 表征结果均无明显变化[图 8(C)]. 表明 YV-T-BV 具有良好的光催化稳定性和重复再利用特性.

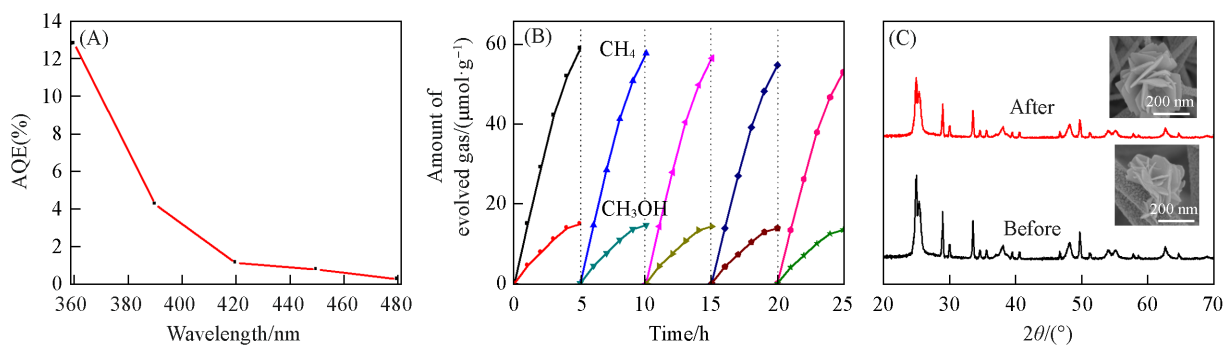


Fig. 8 AQE curve under different wavelength irradiation(A), recycling curves(B), XRD patterns and SEM images(inset) before and after cycle(C) of YV-T-BV sample for photocatalytic CO_2 reduction

2.5 光催化还原机理

依据文献[22~25]和能带结构^[11-14]分析结果可知, TiO_2 的导带电位 (E_{CB}) 和价带电位 (E_{VB}) 分别为 -0.25 和 2.95 eV, BiVO_4 的 $E_{\text{CB}} = 0.07$ eV, $E_{\text{VB}} = 2.33$ eV. 因此, 两者能带结构为跨越式排列, 复合形成的是 Type-I 型异质结, 不利于光生电子空穴分离. YVO_4 的 $E_{\text{CB}} = -0.50$ eV, $E_{\text{VB}} = 2.25$ eV, 与 TiO_2 复合, 形

成 Type-II 型异质结, YVO_4 的 CB 电子可以穿过异质结迁移到 TiO_2 的 CB 上, TiO_2 的 VB 空穴穿过异质结可以迁移到 YVO_4 的 VB 上, 使光生电子和空穴得到较好分离. 在 $\text{YVO}_4/\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$ 的光催化 CO_2 还原体系中, 如果只是 Type-I 型和 Type-II 型异质结的简单组合, 既无法有效提高光催化活性, 也不能有新还原组分(CH_3OH)生成, 这与实验结果相违背. 为此, 以 5,5-二甲基-1-吡咯啉-*N*-氧化物(DMPO)为羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)捕获剂, 通过 EPR 捕获结果, 探究 $\text{YVO}_4/\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$ 光催化过程中的电荷转移机制. 氙灯光源照射 10 min 时, EPR 检测结果如图 9(A)和(B)所示, TiO_2 光催化 CO_2 反应过程中只能产生 $\cdot\text{OH}$, $\text{YVO}_4/\text{TiO}_2$ 和 $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ 光催化 CO_2 反应过程中, 既无 $\cdot\text{OH}$ 生成, 也无 $\cdot\text{O}_2^-$ 生成. 而 $\text{YVO}_4/\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$ 光催化 CO_2 反应过程同时产生 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$. 通过对 TiO_2 , YVO_4 和 BiVO_4 能带位置与 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 生成的电位进行匹配[图 9(C)和(D)], 说明只有当 $\text{YVO}_4/\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$ 符合 S 型异质结机理时, 两种自由基才能同时在反应过程中产生.

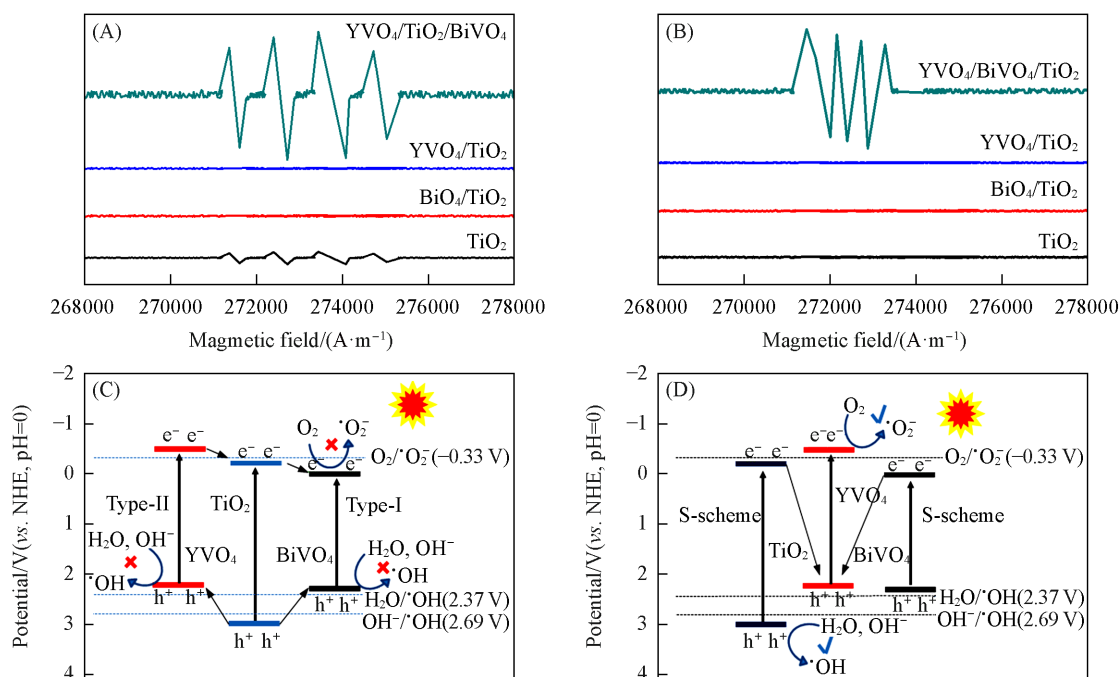


Fig. 9 EPR spectra of DMPO- $\cdot\text{OH}$ (A) and DMPO- $\cdot\text{O}_2^-$ (B) adducts over different samples under illumination for 10 min, schematic diagrams of conventional type-I, type-II(C) and double S-scheme heterojunction(D)

基于此, 提出了以 YVO_4 为键桥的双 S 型异质结电荷转移机制(图 10), 可见, 由于 Y_d 轨道参与了 YVO_4 的 CB 形成, 与 BiVO_4 相比, YVO_4 具有较高的 CB 和 VB 位置, 其费米能级(E_f)也更靠近 VB. 当 YVO_4 和 BiVO_4 与 TiO_2 复合构建异质结后, 三者紧密接触, YVO_4 中的电子会自发流入 TiO_2 和 BiVO_4 中, 使 BiVO_4 与 TiO_2 中积累大量电子, 在其界面处形成电子积累层. 而 YVO_4 则带正电, 在其界面处形成电子耗尽层. 为使三者的费米能级趋于平衡状态, BiVO_4 和 TiO_2 的 CB 向下弯曲, YVO_4 的 VB 向上弯曲, 分别构建出由 YVO_4 到 TiO_2 和 YVO_4 到 BiVO_4 的两个内建电场(IEF), 形成双 S 型异质结电荷转移机制. 在光照条件下三组分同时吸收太阳光, 使光生电子由 VB 被激发到 CB, 空穴留在 VB. 在能带弯曲和内建电场的协同作用下, TiO_2 和 BiVO_4 CB 上的电子穿过各自的界面迁移到 YVO_4 的 VB, 并与 YVO_4 的 VB 空穴结合. 使高活性光生电子存留在

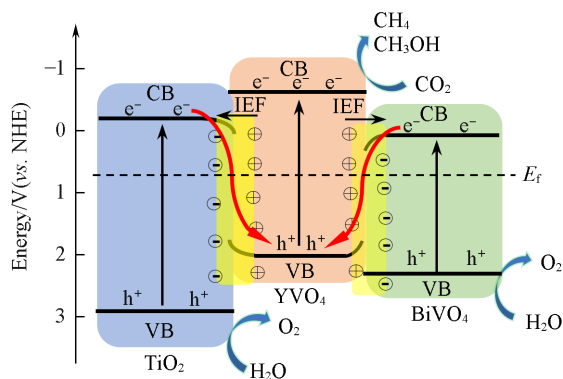


Fig. 10 Schematic diagram of the energy band structure

YVO₄的CB上,这些高活性的光生电子可以将催化剂表面吸附的CO₂还原生成CH₄和CH₃OH, TiO₂和BiVO₄的VB空穴与H₂O反应被消耗.这种双S型异质结的电荷迁移模式,不仅改变了光生载流子的迁移路径,提高体相载流子的分离效率,而且将高活性的光生电子聚集到比表面积大、CO₂吸附能力强的YVO₄表面,使得YVO₄/TiO₂/BiVO₄复合材料具有高效光催化CO₂还原性能.

3 结 论

基于电纺TiO₂纳米纤维,利用一步水热法获得了双S型YVO₄/TiO₂/BiVO₄异质结复合光催化剂.结构分析结果表明, TiO₂的纤维形貌得以完好保留, BiVO₄和YVO₄形成的纳米颗粒和纳米花同时构筑在纤维表面.光电特性以及光催化性能测试结果表明, BiVO₄和YVO₄的构筑有利于提高催化剂的光吸收能力,促进光生电子-空穴对的分离与传输,从而增强光催化CO₂还原的活性和选择性.在模拟太阳光照射下, CH₄和CH₃OH的产率分别达到13.88和3.46 μmol·g⁻¹·h⁻¹. YVO₄/TiO₂/BiVO₄具有良好的光催化稳定性和重复再利用特性,重复使用5次后, CH₄和CH₃OH的产率仍能保持在90%以上.依据能带结构分析和电子顺磁共振捕获结果,推断YVO₄/TiO₂/BiVO₄中光生电荷按照双S型异质结迁移模式进行分离和转移.研究结果对开发高活性催化剂体系用于光催化CO₂还原具有一定的借鉴意义.

参 考 文 献

- [1] Gao L. H., Xiao W. Y., Qi M. Y., Li J. Y., Tan C. L., Tang Z. R., *Mol. Catal.*, **2024**, *554*, 113858
- [2] Wang Z. J., Song H., Liu H. M., Ye J. H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, *59*, 8016—8035
- [3] Lv L., Yang Z. X., Chen K., Wang C. D., Xiong Y. J., *Adv. Energy Mater.*, **2019**, *9*, 1803358
- [4] Li J. Y., Yuan L., Li S. H., Tang Z. R., Xu Y. J., *Mater. Chem. A*, **2019**, *7*, 8676—8689
- [5] Zhang F., Li Y. H., Qi M. Y., Yamada Y. M. A., Anpo M., Tang Z. R., Xu Y. J., *Chem. Catalysis*, **2021**, *1*, 272—297
- [6] Chen L. Y., Huang K. L., Xie Q. R., Lam S. M., Sin J. C., Su T. M., Ji H. B., Qin Z. Z., *Catal. Sci. Technol.*, **2021**, *11*, 1602—1614
- [7] Xu X. L., Chang S. Y., Zeng T. F., Luo Y. D., Fang D., Xie M., Yi J. H., *J. Alloy. Compos.*, **2021**, *887*, 161237
- [8] Lv Z. J., Jin L. G., Cao Y., Zhang H., Xue D. Z., Yin N., Zhang T. Q., Wang Y. H., Liu J. H., Liu X. G., Zhang H. J., *Light Sci. Appl.*, **2022**, *6*, 1088—1097
- [9] Aansari A., Mohanta D., *J. Phys. Rev. E*, **2022**, *143*, 115357
- [10] Sriram B., Baby J. N., Hsu Y. F., Wang S. F., George M., *Inorg. Chem.*, **2021**, *60*(16), 12425—12460
- [11] Jing Q. F., Feng X. Y., Pan J. L., Chen L. M., Liu Y. N., *Dalton T.*, **2018**, *47*(8), 2602—2609
- [12] Liu H., Yuan J., Jiang Z., Shangguan W. F., Einaga H., Teraoka Y., *J. Mater. Chem.*, **2011**, *21*(41), 16535—16543
- [13] Fang W. J., Liu J. Y., Yang D., Wei Z. D., Jiang Z., Shangguan W. F., *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2017**, *5*, 6578—6584
- [14] Frank S. N., Bard A. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*(1), 303—304
- [15] Frank S. N., Bard A. J., *J. Phys. Chem.*, **1977**, *81*(15), 1484—1488
- [16] Liu Q., Mo R., Li X. L., Yang S., Zhong J. X., Li H. X., *Appl. Surf. Sci.*, **2019**, *464*, 544—551
- [17] Hou P., Ju P., Hao L., Chen C. C., Sun C. J., *Colloid Surface A*, **2021**, *618*, 126427
- [18] Gao Y., Lin J. Y., Zhang Q. Z., Yu H., Ding F., Xu B. T., Sng Y. G., Xu Z. H., *Appl. Catal. B: Environ. Energy*, **2018**, *224*, 586—593
- [19] Jia X., Li J. Y., Ding S. H., Shen Q. Q., Jia H. S., Xue J. B., *J. Inorg. Mater.*, **2023**, *38*(11), 1301—1308(贾鑫, 李晋宇, 丁世豪, 申倩倩, 贾虎生, 薛晋波. 无机材料学报, **2023**, *38*(11), 1301—1308)
- [20] Chen Q., Ma S. Y., Jiao H. Y., Wang B. Q., Zhang G. H., Gengzang D. J., Liu L. W., Yang H. M., *Sensor. Actuat. B: Chem.*, **2017**, *252*, 295—305
- [21] Tran D. P. H., Pham M. T., Bui X., Wang Y. F., You S. J., *Solar Energy*, **2022**, *240*, 443—466
- [22] Xue J. B., Gao G. X., Shen Q. Q., Liu T. W., Liu X. G., Jia H. S., *Chem. J. Chinese Universities*, **2021**, *42*(8), 2493—2499(薛晋波, 高国翔, 申倩倩, 刘天武, 刘旭光, 贾虎生. 高等学校化学学报, **2021**, *42*(8), 2493—2499)
- [23] Chen Z. J., Guo H., Liu H. Y., Niu C. G., Huang D. W., Yang Y. Y., Liang C., Li J. C., *Chem. Eng. J.*, **2022**, *438*, 135471
- [24] Zhao X. X., Xu M. Y., Song X. H., Zhou W. Q., Liu X., Huo P. W., *Chinese J. Catal.*, **2022**, *43*(10), 2625—2636
- [25] Fang W. J., Jiang Z., Yu L., Liu H., Shangguan W. F., Terashima C., Fujishima A., *J. Catal.*, **2017**, *352*, 155—159

(Ed.: Y, K, S)