

## 原位溶解-沉积法制备高可见光活性 BiOI/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 光催化剂

刘素芹<sup>\*1</sup> 戴高鹏<sup>1</sup> 梁 英<sup>1</sup> 刘华俊<sup>1</sup> 张 兴<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup> 襄樊学院化学与食品科学学院, 襄樊 441053)

(<sup>2</sup> 华中科技大学化学系, 武汉 430074)

**摘要:** 以 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为前驱体, 通过原位溶解-沉积法在 KI 溶液中制备了 BiOI/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 光催化剂。用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)等对样品进行了表征。结果表明 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 球形颗粒紧密地贴在 BiOI 片上。随着 KI 溶液 pH 值的降低, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 逐渐转变为 BiOI, 且样品的吸收带边逐渐红移。在可见光( $\lambda \geq 420$  nm)下降解甲基橙, 在 pH=3 下制备的 BiOI/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的活性最强, 其原因是 BiOI/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> p-n 异质结促进了光生载流子的分离。

**关键词:** BiOI/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 原位溶解-沉积; 可见光; 光催化; 异质结

中图分类号: O643.3; O614.41

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)10-1964-05

## Preparation of BiOI/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Photocatalyst with Highly Visible-Light Photocatalytic Activity by an *In Situ* Dissolving-Depositing Method

LIU Su-Qin<sup>\*1</sup> DAI Gao-Peng<sup>1</sup> LIANG Ying<sup>1</sup> LIU Hua-Jun<sup>1</sup> ZHANG Xing<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup>Department of Chemical and Food Science, Xiangfan University, Xiangfan, Hubei 441053, China)

(<sup>2</sup>Department of Chemistry, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** BiOI/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was prepared by an *in situ* dissolving-depositing method with Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as precursor. The as-prepared samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and UV-Vis absorption spectroscopy. The results showed that the spherical Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles were compactly connected with the BiOI sheets. With the decrease of the pH value of KI solution, the Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was gradually transformed into BiOI, and the absorption bands showed a red shift gradually. BiOI/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared at pH value of 3 showed the best photocatalytic activity for the degradation of methyl orange under visible light ( $\lambda \geq 420$  nm) due to its high separation efficiency of photon-generated carriers improved by the p-n heterojunction between BiOI and Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Key words:** BiOI/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; *in situ* dissolving-depositing; visible light; photocatalytic; heterojunction

过去数十年, 通过光催化消除环境污染物越来越引起人们的关注<sup>[1-4]</sup>。传统的 TiO<sub>2</sub> 光催化剂具有优秀的活性和稳定性, 但需要紫外光才能激发, 而紫外光占太阳光谱中能量不足 5%, 可见光却达 45%, 严重地限制了它的实际应用。因此, 非常有必要合成能有效利用可见光的新型光催化剂。碘氧化铋 BiOI 是一种新型的半导体光催化材料, 其晶体结构为 PbFCl 型, 双 I<sup>-</sup>离子层和 [Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> 层交替排列构成

的层状结构, 禁带宽度约为 1.7~1.9 eV, 可见光下具有比商用 P25 高得多的活性<sup>[5]</sup>。Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 也是一种重要的半导体光催化材料, 带隙约为 2.6~2.8 eV, 具有可见光活性, 但单独使用时其光催化活性仍然很低<sup>[6]</sup>。研究表明, 将两种能带匹配的半导体光催化材料复合到一起, 他们的能带会产生交叠, 不同能级的半导体之间的光生载流子会发生转移和分离, 从而有效地抑制了光生电子和空穴的复合, 提高半导体-

收稿日期: 2011-04-28。收修改稿日期: 2011-07-26。

湖北省自然科学基金(No.2008CDB014)、湖北省教育厅科学技术重大项目(No.Z20102601)、湖北省教育厅(No.Q20092505)资助项目。

\*通讯联系人。E-mail: liusuqin888@126.com

电解质溶液界面的净电荷转移效率,使得复合半导体的光催化活性较单一半导体的更好<sup>[6,9]</sup>。因此,我们期望将 BiOI 与 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合以提高它们的可见光光催化活性。本工作以 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 KI 为原料,通过原位溶解-沉积的方法制备了 BiOI/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 异质结复合光催化剂,并研究了其可见光光催化性能。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

所有试剂都是分析纯,实验用水为蒸馏水。通过原位溶解-沉积的方法来制备 BiOI/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 异质结光催化剂,具体步骤如下:配制 25 mL 浓度为 0.1 mol·L<sup>-1</sup> 的 KI 水溶液,用稀硝酸调节到不同 pH 值(1~7)后,将 0.3 g Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末加入到该溶液中并超声 60 min,这样前驱体表面的 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 会逐渐溶解并迅速水解生成 BiOI 沉淀。然后将沉淀过滤,再用无水乙醇和蒸馏水分别清洗 3 次,随后将沉淀在 80 °C 下干燥。

### 1.2 表征

用日本 Rigaku 公司生产的 D/Max-RB 型 X 射线粉末衍射仪对样品进行了结构分析。工作条件为:用 Cu K $\alpha$  为辐射源( $\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$ ),Ni 滤波片滤波,扫描速率为  $0.05^\circ\cdot\text{s}^{-1}$ ,加速电压和应用电流分别为 40 kV 和 80 mA,闪烁计数器记录 X 射线强度。采用日本 Hitachi 公司产的 Hitachi-4800S 型场发射电镜扫描仪对样品进行了形貌观察,加速电压为 10 kV。用日本岛津公司产的 UV-2550 型紫外可见光谱仪来测定样品的紫外可见光漫反射光谱,测试所用的标样为 BaSO<sub>4</sub>。

### 1.3 光催化活性的测定

甲基橙是一种化学性质较为稳定的含氮染料,以甲基橙模拟有机污染物具有较强的代表性,所以我们在室温下可见光光催化降解甲基橙来评估样品的活性。实验过程如下:以直径约 7 cm 的培

养皿为反应器,将 0.1 g 样品分散在 25 mL 浓度为  $4\times 10^{-5}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的甲基橙溶液中。光照前,先让催化剂、甲基橙和水达到一个吸附-脱附平衡。用装有紫外光截止滤波片的 300 W 氙灯充当可见光光源( $\lambda\geq 420\ \text{nm}$ )。每间隔 20 min,取适量反应溶液离心分离,并测定甲基橙的浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 相结构和形貌

XRD 用来检测样品的相结构变化。图 1 显示了不同样品的 XRD 图,从图中可看出前驱体的衍射峰都可以标定为 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的立方相(PDF No.27-0052)。在 KI 溶液中处理后的样品的 XRD 图有两个明显的变化:第一,随着 pH 值的降低,Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 衍射峰强度逐渐降低,且在 pH=1 时完全看不到其衍射峰;第二,处理后的样品的谱图上出现了新的衍射峰,这些峰都对应于四方相的 BiOI (PDF No.10-0445),且峰的强度随着 pH 值的降低而升高。这些结果说明 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在酸性溶液中不断溶解,然后迅速转变为 BiOI,酸度越强,Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 越易溶解,在 pH=1 时,Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 完全转变为 BiOI。

图 2 显示了不同样品的 SEM 形貌。前驱体

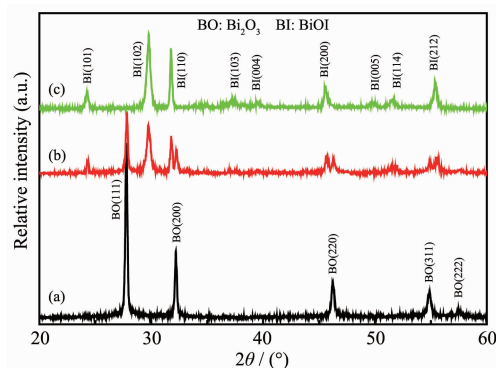


图 1 前驱体 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及不同 pH 值下制备的样品的 XRD 图  
Fig.1 XRD patterns for Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a) and the samples prepared at different pH values: pH=3 (b) and 1 (c)

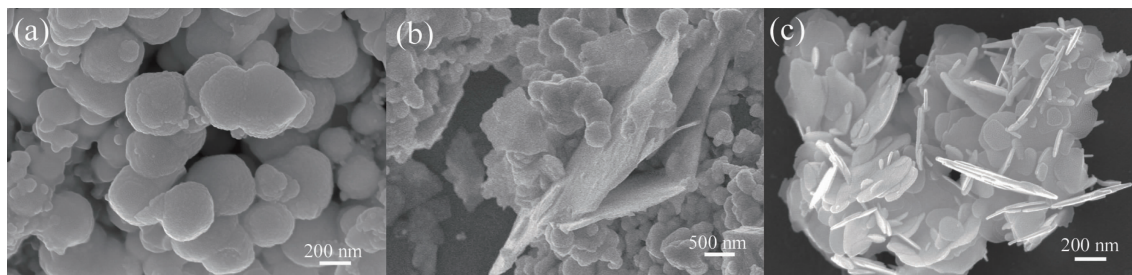


图 2 前驱体 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及不同 pH 值下制备的样品的扫描电镜图

Fig.2 SEM of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a) and the samples prepared at different pH values: pH=3 (b) and 1 (c)

$\text{Bi}_2\text{O}_3$  是一些球形的颗粒, 表面光滑, 粒径约 500 nm。在不同的 pH 值的 KI 溶液中处理后, 球形的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  颗粒逐渐转变为片状的  $\text{BiOI}$ 。随着 pH 值的降低, 球形颗粒的粒径变小, 片状的  $\text{BiOI}$  逐渐增多, 且  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  颗粒紧密地贴在  $\text{BiOI}$  片上。当 pH=1 时, 球形的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  完全转变为片形的  $\text{BiOI}$ 。

## 2.2 紫外-可见漫反射分析

通常情况下, 半导体光催化材料发生改变, 其光吸收特征会有明显的变化。图 3 显示了不同样品的紫外-可见吸收光谱图。从图中可看出, 前驱体  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的吸收带边位于约 450 nm 处, 根据公式  $E_g = 1240/\lambda_g(\text{nm})$  可以算出其禁带宽度约为 2.76 eV。在 KI 溶液中处理后, 随着 pH 值的降低, 样品的吸收带边逐渐红移, 说明转变为  $\text{BiOI}$  的量逐渐增加。在  $1 < \text{pH} < 5$  之间, 可以明显地看到其吸收带边分为两

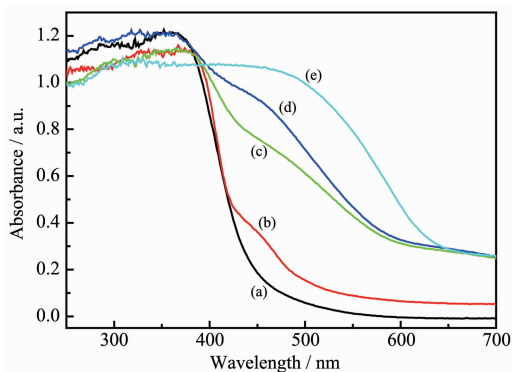


图 3 前驱体  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  及不同 pH 值下制备的样品的紫外-可见漫反射吸收光谱图

Fig.3 UV-Vis absorption patterns of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (a) and the samples prepared at different pH values: pH=5 (b), 3 (c), 2 (d) and 1 (e)

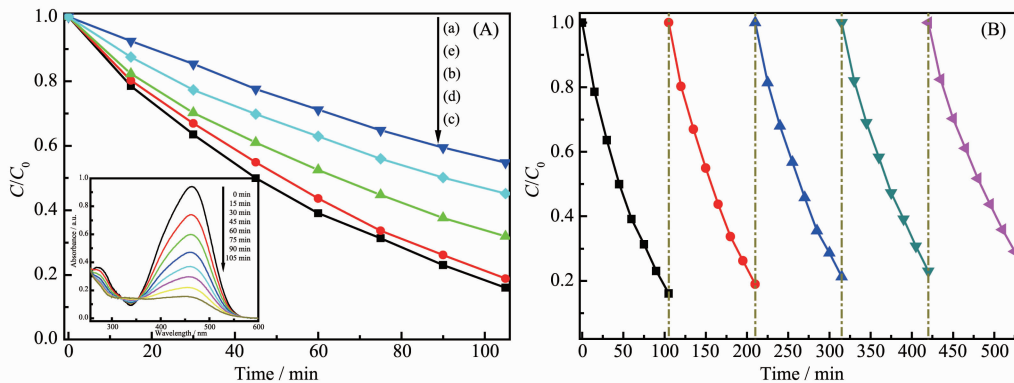


图 4 (A) 前驱体  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  及不同 pH 值下制备的样品的可见光光催化活性比较, 插入图为 pH=3 的溶液中合成的  $\text{BiOI}/\text{Bi}_2\text{O}_3$  降解甲基橙的紫外可见吸收光谱图; (B) pH=3 时合成的样品的循环光催化活性

Fig.4 (A) Visible-light photocatalytic activity of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (a) and the samples prepared at different pH values: pH=5 (b), 3 (c), 2 (d) and 1 (e), the inset in (A) showing the changes in the UV-Vis absorption in the presence of  $\text{BiOI}/\text{Bi}_2\text{O}_3$  prepared at pH value of 3; (B) Cycling degradation curves for the sample prepared at pH value of 3

段, 靠近短波方向的带边是由于前驱体  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的吸收引起的, 靠近长波方向的带边是新生成的  $\text{BiOI}$  引起的。在 pH=1 时, 样品的吸收带边只有一段, 说明  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  完全转变为  $\text{BiOI}$ 。 $\text{BiOI}$  的吸收带边位于约 640 nm 处, 计算得出其禁带宽度约为 1.94 eV。从图中还可以看到, 随着  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  逐渐转变为  $\text{BiOI}$  的过程中, 样品在整个可见光区都出现一个长尾的吸收, 并且逐渐增强, 这是由于随着 pH 值的降低, 大颗粒的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  逐渐溶解成为小颗粒, 并转变为片形的  $\text{BiOI}$ , 使得样品的缝隙增加, 对光的散射作用增强<sup>[10]</sup>, 从而在光谱上形成长尾的吸收。

## 2.3 光催化活性

通过可见光降解水溶液中的甲基橙来检测样品的光催化活性。在黑暗条件下(无光照), 置有不同样品中的甲基橙的浓度并没有发生变化, 在可见光照下没有加入样品的甲基橙溶液也没有发生光降解。因此, 只有当光照和样品同时存在时才能有效地降解甲基橙, 也说明了甲基橙溶液的降解脱色是由于样品在可见光光照下发生了光催化反应才产生的。图 4A 的插入图显示了 pH=3 条件下合成的  $\text{BiOI}/\text{Bi}_2\text{O}_3$  样品在可见光下降解甲基橙紫外可见吸收光谱。随着时间的增加, 甲基橙在 464 nm 处的主要吸收峰迅速下降, 说明甲基橙染料被光催化分解了。光照 105 min 后, 甲基橙完全褪色, 表明染料的结构完全破坏。图 4A 比较了不同样品的可见光光催化活性, 从图中可看出, 形成了  $\text{BiOI}/\text{Bi}_2\text{O}_3$  异质结的样品的光催化活性都高于单一的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  或  $\text{BiOI}$  样品, 特别 pH=3 时合成的样品的活性最好, 经过 105 min 的降解, 甲基橙的去除率达到 84%。

这是由于随着 pH 值的降低, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 逐渐转变为 BiOI, BiOI 与 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 之间形成了异质结, 促进了光生载流子的分离, 提高了其光催化活性。然而, 随着 pH 值的降低, BiOI 的量逐渐增大, 活性又逐渐减少, 只有适当比例的 BiOI 和 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 才能达到最高的光催化活性<sup>[11]</sup>, pH=3 时, 合成的样品的 BiOI 与 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 之间达到了较好的比例, 使得其活性最好。

通过循环光催化降解实验进一步研究了 pH=3 时合成的 BiOI/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 异质结光催化剂的稳定性, 经过 5 个循环的降解后, BiOI/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的活性损失较少(如图 4B), 说明其稳定性较好。

## 2.4 光催化机理

光催化降解过程取决于带间激发产生的电子-空穴对。光生电子和空穴能迁移到催化剂表面与吸附的物质反应, 然而, 光生电子和空穴很容易在半导体颗粒的体相内或表面复合<sup>[12]</sup>。因此, 光生电子-空穴对的分离程度极大地影响光催化效率, 有效地改善光生载流子的分离效率就能提高光催化活性。BiOI 是一种 p 型半导体<sup>[13]</sup>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是一种 n 型半导体, 因此, 我们认为 BiOI/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的高光催化活性是由于它们之间形成的 p-n 异质结促进了光生载流子的分离<sup>[13]</sup>。根据电负性的概念可以估算出 BiOI 和 TiO<sub>2</sub> 的能带的位置<sup>[14-15]</sup>。通过下面的方程, 我们可以计算出零电荷时两种半导体的导带和价带的电势:

$$E_{VB}=X-E^{\circ}+0.5E_g \quad (1)$$

这里的 X 是半导体的相对电负性, 定义为组成原子的相对电负性的几何平均值,  $E^{\circ}$  是氢原子的表面电子的自由能(约 4.5 eV),  $E_{VB}$  是价带边的电势,  $E_g$  是半导体的禁带宽度。导带的位置可以用公式  $E_{CB}=E_{VB}-E_g$  计算出来。Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 BiOI 的 X 值分别约为 6.16 和 5.94 eV。根据上面的方程计算得出 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的价带顶和导带底分别是 3.04 和 0.28 eV, BiOI 的价带顶和导带底分别是 2.41 和 0.47 eV。图 5A 显示了 p-BiOI 和 n-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 接触前的能带位置, BiOI 的导带低于 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的, 其费米能级也低于 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的。两者接触后, BiOI 的费米能级上移, 而 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的费米能级下移, 直到达到一个平衡(图 5B 所示)<sup>[12]</sup>。同时随着费米能级的升高或降低, BiOI 的能带上移, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的能带下移, 结果 BiOI 的导带会高于 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的导带。达到平衡时, BiOI 与 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 之间形成内电场, 靠近 p-BiOI 区带负电荷, 而靠近 n-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 带正电荷。在可见光照射下, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 BiOI 能被激发产生电子和空穴。根据图 4 的原理图, p-BiOI 导带上的光生电子会转

移到由于 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的导带位置高于 BiOI 的, 因而 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上被激发的电子能转移到 n-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的导带上, 同时 n-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 价带的空穴会转移到 p-BiOI 上这样 p-BiOI/n-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 异质结就有效地将光生电子和空穴分离开来, 减少了光生载流子的复合。随后, 分离的电子和空穴迅速与吸附在光催化剂表面的物质反应, 从而增强了光催化活性。因此, BiOI/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 异质结光催化剂显示了较高的可见光光催化活性。

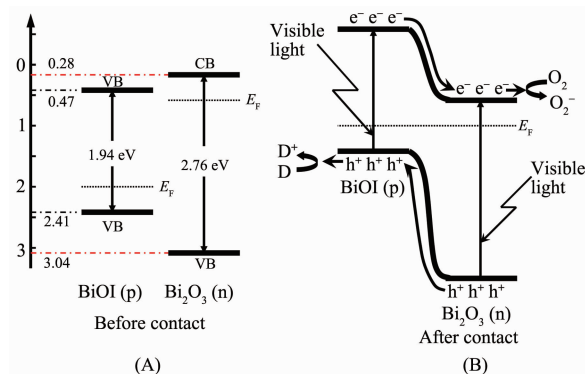


图 5 (A) BiOI 和 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的能带位置示意图; (B) BiOI/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> p-n 结的形成及其在可见光下光催化反应的原理图

Fig.5 (A) Schematic diagram for energy bands of BiOI and Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (B) Formation of BiOI/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> p-n junction and scheme diagram for photocatalytic reaction of BiOI/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under visible light

## 3 结 论

通过原位溶解-沉积法在 KI 溶液中成功制备了 BiOI/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 异质结光催化剂, 随着溶液 pH 值的降低, 由 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 转化 BiOI 增加, 在 pH=1 时, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 完全转变的为 BiOI。在降解甲基橙水溶液中, 所制备的 BiOI/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 光催化剂具有比单一的 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 BiOI 更好的可见光光催化活性, 其中在 pH=3 下所制得的样品的活性最好。

## 参考文献:

- [1] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, et al. *Chem. Rev.*, **1995**, *95*:69-96
- [2] Fujishima A, Rao T N, Tryk D A. *J. Photochem. Photobiol. C*, **2000**, *1*:1-21
- [3] Turchi C S, Ollis D F. *J. Catal.*, **1990**, *122*:178-192
- [4] LI Rui-Pu(李瑞璞), LUO Wen-Jun(罗文俊), LI Zhao-Sheng (李朝升), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**, *26*(1):149-152

- [5] Zhang X, Ai Z H, Jia F L, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, **112**:747-753
- [6] Chai S Y, Kim Y J, Jung M H, et al. *J. Catal.*, **2009**, **262**: 144-149
- [7] Sakthivel S, Geeissen S U, Bahnemann D W, et al. *J. Photochem. Photobio. A*, **2002**, **148**:283-293
- [8] Bessekhoud Y, Robert D, Weber J V. *Catal. Today*, **2005**, **101**:315-321
- [9] YANG Juan(杨娟), LI Jian-Tong T(李建通), MIAO Juan(缪娟). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**, **27**(3):547-555
- [10] Yu J G, Yu H G, Cheng B, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, **107**:13871-13879
- [11] Li Y Y, Wang J S, Yao H C, et al. *Catal. Commun.*, **2011**, **12**:660-664
- [12] Gerisher H, Heller A. *J. Electrochem. Soc.*, **1992**, **139**:113-118
- [13] Dai G P, Yu J G, Liu G, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2011**, **115**: 7339-7346
- [14] Butler M A, Ginley D S. *J. Electrochem. Soc.*, **1978**, **125**: 228-232
- [15] Xu Y, Schoonen M A A. *Am. Miner.*, **2000**, **85**:543-556