

表面相变及 Pt 负载的 BiOBr 纳米片的协同光催化效应

宋小龙 牟 凯 王长华*

(北华大学化学与生物学院, 吉林 132013)

摘要: 通过热处理手段考察了 BiOBr 纳米片的表面相变过程。通过 XRD, Raman, SEM, TEM, UV-Vis-DRS 等手段对不同热处理温度下样品的结构进行表征。结果表明, 高温热处理下 ($\geq 400\text{ }^{\circ}\text{C}$), BiOBr 相向 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$ 相转变, 可形成 BiOBr/ $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$ 异质结。通过气相乙醛的降解, 并与商用 P25 TiO_2 做比较来评估催化剂的光催化性能, 测得活性顺序为: $\text{P25 TiO}_2 > \text{BiOBr} > \text{BiOBr}/\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$ 。能带结构分析可知 BiOBr 与 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$ 间形成 I 型异质结不利于电荷分离, 因而活性降低。然而, 当同样条件下于上述催化剂表面负载 Pt 后, 测得光催化活性顺序为: $(\text{BiOBr}/\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10})\text{-Pt} > \text{BiOBr-Pt} > \text{P25 TiO}_2\text{-Pt}$ 。 $(\text{BiOBr}/\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10})\text{-Pt}$ 的最高活性归因于 BiOBr/ $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$ 异质结与 Pt 负载的协同分离光生载流子过程, 即与 BiOBr/ $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$ 界面的光生空穴转移, BiOBr/Pt 及 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$ /Pt 界面的光生电子转移、累积及开启双电子还原 O_2 的一系列过程有关。

关键词: 相转变; 电荷转移; 光氧化; 多异质结; $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$

中图分类号: O614.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2014)07-1609-07

DOI: 10.11862/CJIC.2014.208

Effect of Surface Phase Transition and Pt Loading of BiOBr Nanosheets on Synergistic Photocatalysis

SONG Xiao-Long MU Kai WANG Chang-Hua*

(Department of Chemistry and Biology, Beihua University, No. 15, Jilin Street, Jilin, 132013, China)

Abstract: BiOBr nanosheets were synthesized by solvent thermal technique and their phase transition behavior was studied under thermal treatment. The structure was characterized by XRD, Raman, SEM, TEM and UV-Vis-DRS techniques. The results illustrate that BiOBr has transformed to $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$ upon calcination above $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ and BiOBr/ $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$ surface phase junction is formed. The photocatalytic activity of as-obtained catalysts was tested via degradation of gaseous acetaldehyde and compared with the reference P25 TiO_2 . The activity decreases with the increase of temperature, and the tested activity follows the order: $\text{P25 TiO}_2 > \text{BiOBr} > \text{BiOBr}/\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$. The energy band structure analysis demonstrates that the decreased activity of BiOBr/ $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$ is due to the inefficient charge separation induced by the type I heterojunction between BiOBr and $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$. Interestingly, when Pt loading on the surface of aforementioned catalyst via photoreduction of H_2PtCl_6 under UV light, the activity order is: $(\text{BiOBr}/\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10})\text{-Pt} > \text{BiOBr-Pt} > \text{P25 TiO}_2\text{-Pt}$. We believe that the activity order may be attributed to enhanced charge separation efficiency induced by the synergistic effect between BiOBr/ $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$ heterojunction and Pt loading.

Key words: phase transitions; charge transfer; photooxidation; multi-heterojunction; $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$

收稿日期: 2013-12-15。收修改稿日期: 2014-04-01。

国家自然科学基金(No.51102001)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: wangch002@aliyun.com

0 引言

由于其独特的层状结构和合适的禁带宽度,铋系氧化物及卤氧化铋 $\text{BiOX}(\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$ 有望成为一族具有前景的光催化剂^[1-7]。近年研究发现,卤氧化铋的层状结构和内部电场能够有效促进光生电子空穴的分离,从而展现出优异的光催化性能。与商用光触媒 P25 TiO_2 相比, BiOBr 的禁带宽度(2.8~2.9 eV)更理想,可见光催化活性更高,因此引起了研究者的广泛关注^[8-11]。为了进一步提高 BiOBr 催化剂的实用价值,人们发现采用构建异质结的手段可充分提高 BiOBr 的光催化活性,如 $\text{BiOBr}/\text{AgBr}/\text{Ag}$ ^[12], $\text{BiOBr}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ^[13], $\text{BiOBr}/\text{C}_3\text{N}_4$ ^[14], $\text{BiOBr}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ^[15], BiOBr/BiOI ^[16]等。

在众多半导体异质结的构建手段中,热处理方法因操作简单、直接,同时可保证异质结相间组分的良好接触而倍受青睐。目前,人们通过热处理的方法获得了 $\text{TiO}_2(\text{B})/\text{锐钛矿 } \text{TiO}_2$ ^[17], 锐钛矿 $\text{TiO}_2/\text{金红石 } \text{TiO}_2$ ^[18], $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ^[19]等异质结并证明了表面相异质结的光催化性能增强效应。相比之下,热处理方法构建 BiOBr 相间异质结的工作却鲜有报道。本工作重点考察不同煅烧温度下 BiOBr 纳米片层的相变行为,摸索 BiOBr 相间异质结的形成条件。同时,为了更大地提高 BiOBr 光催化活性,探究贵金属 Pt 负载后的 BiOBr 表面相异质结的光催化活性增强的可能性及表面相异质结和贵金属负载的协同作用机制。最后,以气相乙醛的降解为模型反应,并与商用 P25 TiO_2 相比较,评价该光催化剂在气相有机污染物降解方面的实用价值。

1 实验部分

1.1 光催化剂的制备

1.1.1 BiOBr 纳米片及 $\text{BiOBr}/\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$ 异质结的制备

采用醇热法制备催化剂。称取 0.30 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 0.60 g 的十六烷基三甲基溴化铵(CATB),溶于 40 mL 无水乙醇中,搅拌 10 min 后置于 50 mL 反应釜中,150 °C 加热 24 h,冷却至室温后先用水再用乙醇洗涤样品,80 °C 干燥,得 BiOBr 纳米片催化剂。最后将得到的 BiOBr 纳米片样品分别于马弗炉中 200、400、600 °C 下煅烧 0.5 h。煅烧后样品分别命名为 BiOBr-200 , BiOBr-400 , BiOBr-600 。

1.1.2 BiOBr/Pt 及 $(\text{BiOBr}/\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10})\text{-Pt}$ 异质结的制备

取 0.01 g BiOBr 或 BiOBr-400 样品分散于 20 mL 乙醇中,再加入 1wt% 的 H_2PtCl_6 水溶液 0.26 mL,通入 N_2 气 5 min 后置于紫外灯管下光照 4 h(主波长 365 nm,光强 $0.3 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$),反应停止后离心,取上清液进行 ICP-AES 测试,发现没有 Pt 元素存在,证明 H_2PtCl_6 全部光还原为 Pt。经计算, Pt 担载量为 1wt%。最后将分离出的灰色粉末用水洗涤、干燥。为做对比,同样取 0.01 g 商用 P25 TiO_2 重复上述实验,制备出 $\text{TiO}_2\text{-Pt}$ 。

1.2 光催化性能测试

取 0.02 g 样品粉末均匀分布于样品槽内,槽的几何面积为 0.785 cm^2 ,再将反应槽置于容积为 500 mL 石英容器内。向容器中预先通入 $\text{O}_2(20\%)/\text{N}_2(80\%)$ 混合气体,以除去二氧化碳(O_2/N_2 的气体需通过冷却水后再通入反应器,以确保容器内的空气相对湿度控制在 45%)。注射 5 mL 乙醛于反应容器中,暗吸附 30 min 后于 150 W 氙灯(Hayashi la-410uv-3)下进行太阳光催化测试。每隔 10 min 取样,通过气相色谱仪(SP-2100a, BFRL Co.)测定乙醛和二氧化碳的浓度。

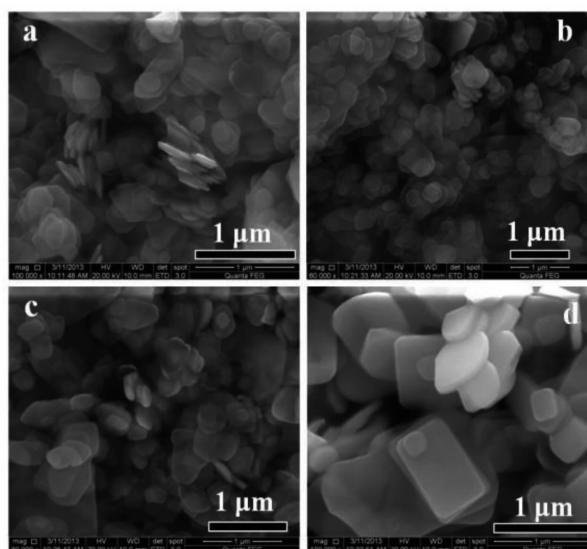
1.3 光催化剂的表征

采用 FEI-250 场发射扫描电子显微镜(SEM,加速电压为 20 kV,放大倍数为 100~200 000,工作模式为高真空)及 JEOL JEM-2100 透射电子显微镜(TEM,操作电压为 200 kV,工作模式为高真空)对样品的形貌及结构进行观测表征。采用 Rigaku D/max-2500 型 X 射线衍射仪(XRD)及 Jobin Yvon HR800 微区拉曼光谱仪(Raman)对样品的物相结构进行表征。XRD 测试条件为:工作电压 40 kV,电流为 100 mA, $\text{Cu K}\alpha$ 射线($\lambda=0.15418 \text{ nm}$),扫描范围从 5°到 60°,扫描速度为 $5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$,以连续扫描方式收集数据。拉曼测试条件为:氦离子激光器 488 nm 为激发光源,扫描范围为 $100\sim 1\,000 \text{ cm}^{-1}$ 。采用 Lambda 900 紫外可见光谱仪对样品的吸收特性进行表征, BaSO_4 作为空白,扫描范围为 200~600 nm。

2 结果与讨论

2.1 BiOBr 纳米片层及热处理后 BiOBr 的形貌观察

图 1 为不同样品的扫描电镜观察图。图 a 为纯 BiOBr 纳米片的扫描电镜图。由图可以看出,该样品主要为片层结构,纳米片层的厚度为 10 nm 左右,大小约为 300 nm。当煅烧温度为 200 °C(图 b)时,样品尺寸略有增加,形貌并未发生明显变化。随着煅烧



(a) BiOBr; (b) BiOBr-200; (c) BiOBr-400; (d) BiOBr-600.

图 1 不同样品的扫描电镜图

Fig.1 SEM images of different samples

温度的继续提高,样品的厚度及大小均有增加。当煅烧温度达 600 °C(图 d),纳米片层的厚度增至 40 nm 左右,片层的大小增至 500 nm 以上。纳米片层的大小随着温度的升高而增大,主要可能是由于纳米片层具有极高的表面积,高温处理导致纳米片层之间取向胶联,进而发生熔解再结晶过程。

2.2 BiOBr 纳米片层及热处理后 BiOBr 的结构表征

2.2.1 XRD 分析

图 2 为不同样品的 XRD 图。图中曲线从下至上分别对应纯 BiOBr、200、400 和 600 °C 煅烧的样品。经过与 PDF 卡片(No.73-2061)对比,所有衍射峰都与标准四方晶相 BiOBr 相吻合,无其他杂质衍射峰的存在,表明样品具有极高的纯度。随着煅烧温度的增加,BiOBr 的衍射峰强度增加,半峰宽变窄,表明 BiOBr 的结晶质量增加或者尺寸增大。当煅烧温度达 400 °C 时,除 BiOBr 的衍射峰外,在 28.2° 和 29.1° 观察到 2 个新的较弱的衍射峰。经过与 PDF 卡片(No.70-4762)对比,可知该 2 个衍射峰对应于单斜晶相的 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$, 这表明 BiOBr 相向 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$ 相转变,样品组成为 BiOBr 和 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$ 的混相。当煅烧温度达 600 °C 时,28.2° 和 29.1° 处的两个衍射峰强度明显增强。同时,在 30.0°, 36.0°, 42.4°, 43.0° 和 53.3° 处又发现了几个新衍射峰,经对比,它们仍归属于 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$ 相,由此可以推断该温度下 BiOBr 相向 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$ 转变的含量增加。

2.2.2 TEM&HRTEM 分析

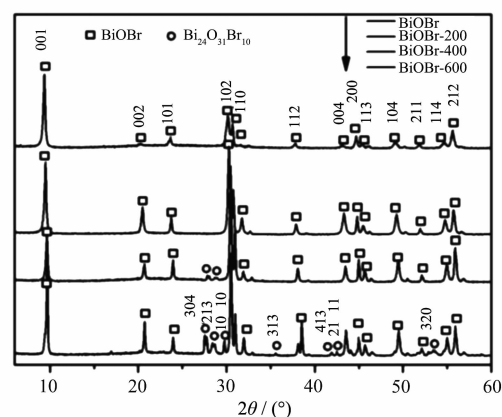


图 2 不同样品的 X 射线衍射图

Fig.2 XRD patterns of different samples

图 3a~d 为纯 BiOBr 和不同温度煅烧 BiOBr 的透射电镜照片。经对比发现,煅烧后纳米片表面有明显的孔洞生成,证明了 BiOBr 纳米片的热不稳定性。图 e 为纯 BiOBr 纳米片的高分辨透射电镜照片。由图可以看出,片层内部晶格条纹清晰可见,验证了 BiOBr 具有良好的结晶度。同时测得晶格条纹间距为 0.349 nm,对应于 BiOBr 的 (101) 晶面。图 f 为 BiOBr 纳米片 400 °C 煅烧后的高分辨透射电镜照片。图中可以看到两套清晰的晶格条纹,经测量条纹间距为 0.349 nm 的晶格对应于 BiOBr 的 (101) 晶面,条纹间距为 0.300 nm 的晶格对应于 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$ 的 (213) 晶面。此外,BiOBr 与 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$ 二者之间接触紧凑、界面连续,表明可以很好的形成 BiOBr/

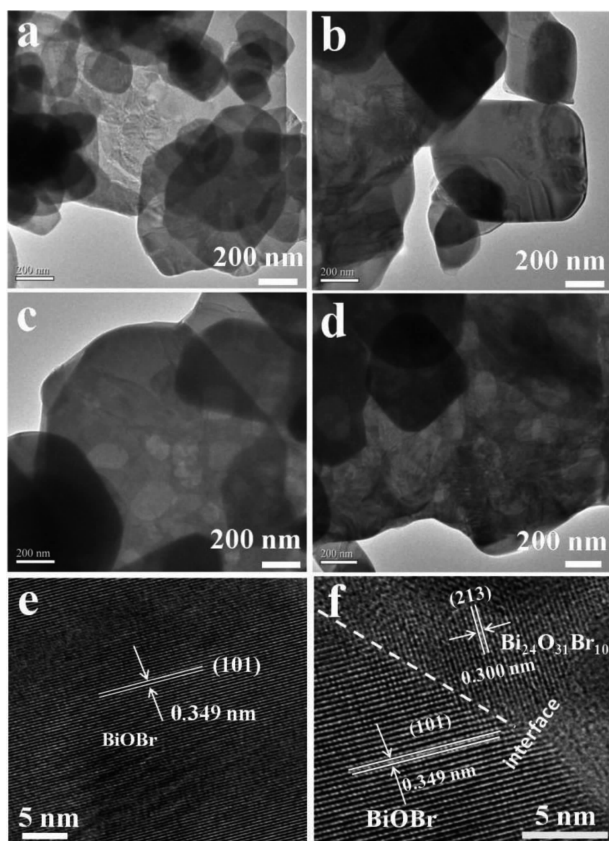


图 3 (a~d)不同样品的透射电镜图;(a) BiOBr; (b) BiOBr-200; (c) BiOBr-400; (d) BiOBr-600.

(e) BiOBr 纳米片高分辨电镜图;(f)BiOBr-400 的高分辨电镜图

Fig.3 TEM images of (a) BiOBr; (b) BiOBr-200; (c) BiOBr-400; (d) BiOBr-600 and HRTEM images of (e) BiOBr and (f) BiOBr-600

$\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$ 异质结构。

2.2.3 Raman 分析

图 4 为不同样品的 Raman 光谱图。图中谱图从下至上分别对应纯 BiOBr、200、400 和 600 °C 煅烧的样品。由图可以看出,纯 BiOBr 及 200 °C 煅烧的样品在 125 及 595 cm^{-1} 处出现明显的位移峰,它们分别对应于面内 Bi-Br 键及 Bi-O 键的 A_{1g} 伸缩振动模式^[20-21]。煅烧温度在 400 时,拉曼位移峰的位置和形状仍未发现明显改变,这可能与 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$ 晶相含量低有关。煅烧温度达 600 °C 时,发现除了纯 BiOBr 的位移峰,在 154、261、380 cm^{-1} 处出现了额外的位移峰。通过与文献对比分析,380 cm^{-1} 处的位移峰归属于 BiOBr 氧原子的 E_g 及 B_{1g} 弱振动模式^[21],154、261 cm^{-1} 处两位移峰可能是因为 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$ 晶相改变了最初 BiOBr 层间距及对称结构而引起的,该分析也进一步证明了 BiOBr 高温下的相变行为。

2.2.4 UV-Vis 光谱分析

图 5 为不同样品的紫外-可见吸收图谱。由曲线可知,纯相 BiOBr 的在紫外光区有较强吸收但在

可见光区吸收较弱,其吸收边在 440 nm 左右。随着煅烧温度的升高,吸收曲线变得陡峭,这同样是样品

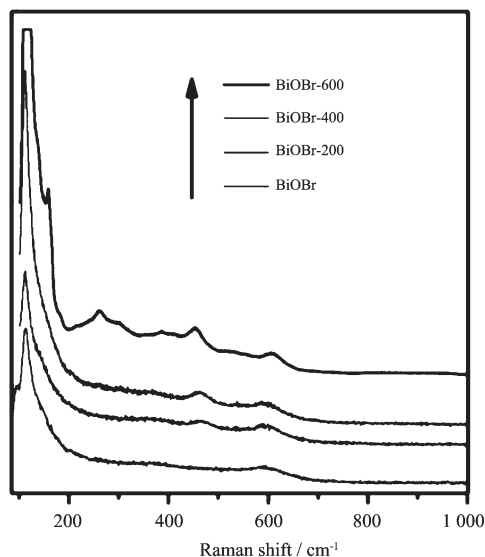


图 4 不同样品的 Raman 光谱图

Fig.4 Raman spectra for different samples

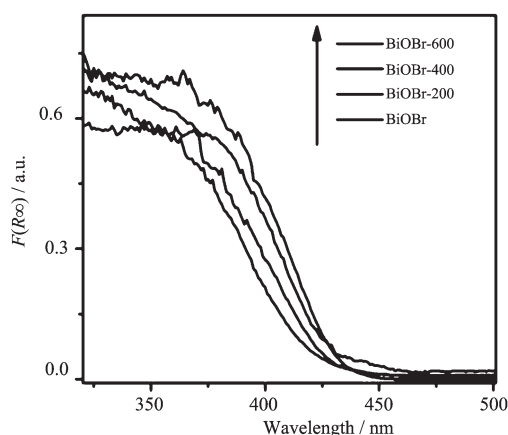


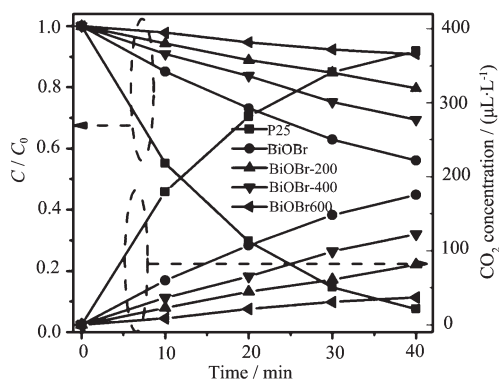
图 5 不同样品的紫外可见吸收光谱图

Fig.5 UV-Vis absorption spectra for different samples

的结晶质量增加引起的。此外还发现样品的吸收边随着煅烧温度增加发生了红移。据文献报道^[22], $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$ 的带隙为 2.51 eV, 窄于 BiOBr (2.94 eV)。因此, 吸收边的红移是由于 BiOBr 向 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$ 转变而导致的。

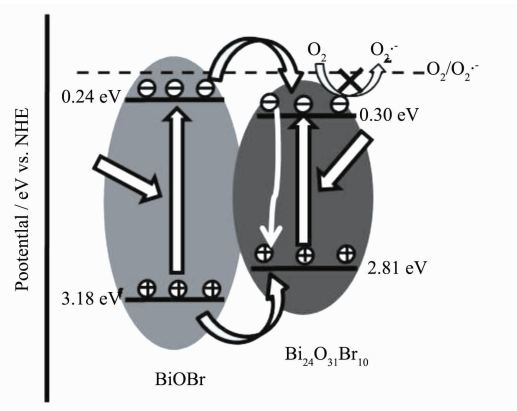
2.3 BiOBr 纳米片层及 BiOBr/ $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$ 异质结的光催化性能测试

选择乙醛为目标降解物来评价催化剂的太阳光催化性能。图 6 为乙醛浓度降低及 CO_2 生成的时间曲线图。由图可以看出, 随着煅烧温度的增加, 光催化活性呈降低的趋势。比较不同 $\text{BiOBr}/\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$ 异质结的活性发现 400 °C 煅烧后样品的活性最佳。但总体来讲, BiOBr 体系的光催化活性均不及商用 P25 TiO_2 。值得注意的是, 以往报道 BiOBr 的活性远远优于 P25 ^[23-25]。这里, 我们认为主要是由光催化降解底物的不同造成的。以往报道中, 绝大多数选取染

图 6 不同样品的光催化降解乙醛的曲线图及生成 CO_2 浓度曲线图Fig.6 Curves of acetaldehyde degradation and CO_2 generation over difference catalysts

料(罗丹明, 甲基橙等)模型反应, 在这些反应中, 染料的敏化作用起着重要的作用。而本工作选取的乙醛降解反应不存在敏化作用, 所以活性并不比 P25 好, 这与最近新报道的结果也是一致的^[24]。

为了更好地理解异质结构对催化剂的活性的影响机制, 根据如下经验公式对 BiOBr 和 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$ 的导带位置进行估算^[27-28]: $E_{\text{CB}} = X - 0.5E_{\text{g}} + E_{00}$ 。公式中, E_{g} 代表半导体的能带间隙; $E_{00} = -4.5 \text{ eV}$; X 代表半导体的电负性, 其值为组成半导体的各原子绝对电负性的几何平均值; E_{CB} 为半导体的导带底位置。 BiOBr 和 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$ 的带隙分别为 2.9 和 2.5 eV。经计算, BiOBr 和 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$ 的导带位置分别为 0.24 和 0.30 eV, 二者能带位置呈 I 型嵌套式对准分布, 如图 7 所示。根据其能带结构, 我们可以做出如下判断: (1) 太阳光激发下, BiOBr 的光生电子和空穴都单向转移到 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$, $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$ 在一定程度上扮演了复合中心的角色, I 型异质结中电子空穴并未得到很好的分离^[29], 这对光催化反应是不利的, 这也是 $\text{BiOBr}/\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$ 的活性较 BiOBr 低的原因。(2) 与 TiO_2 相比, BiOBr 和 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$ 的导带位置都偏低。导带位置越低, 意味着还原能力越弱。结合 O_2 的单电子还原电位 (-0.046 eV) 可知, TiO_2 可以实现 O_2 的单电子还原生成超氧自由基的过程, 而 BiOBr 和 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$ 的导带电子不能单电子还原 O_2 ^[30], 因而电子空穴复合几率更高, 这也解释了为什么 BiOBr 体系光催化活性不如 TiO_2 的缘故。

图 7 $\text{BiOBr}/\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$ 异质结的能带结构示意图Fig.7 Schematics for the band structure of $\text{BiOBr}/\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$ heterojunction (NHE=normal hydrogen electrode)

2.4 BiOBr-Pt 及 $(\text{BiOBr}/\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10})\text{-Pt}$ 异质结的光催化性能测试

虽然 $\text{BiOBr}/\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$ 异质结并未能提高

BiOBr 的光催化活性,但接下来我们研究发现,当在 BiOBr/Bi₂₄O₃₁Br₁₀(BiOBr-400)异质结表面光还原沉积 Pt 后,其光催化活性得到了大幅度的提升。如图 8 所示,催化剂的活性顺序如下:(BiOBr/Bi₂₄O₃₁Br₁₀)-Pt>BiOBr-Pt>P25-Pt。我们认为 BiOBr-Pt 及(BiOBr/Bi₂₄O₃₁Br₁₀)-Pt 的超高光催化活性与贵金属 Pt 负载后开启了 O₂ 的多电子还原过程有关。尽管 BiOBr 和 Bi₂₄O₃₁Br₁₀ 的导带电子还原能力弱,不能实现 O₂ 的单电子还原,但负载了 Pt 后,BiOBr 和 Bi₂₄O₃₁Br₁₀ 与 Pt 接触可促进光生电子由 BiOBr 或 Bi₂₄O₃₁Br₁₀ 向 Pt 的转移。因为 BiOBr 和 Bi₂₄O₃₁Br₁₀ 的导带电位高于 O₂ 的双电子还原电位(0.68 V),而 Pt 的负载满足了光生电子的定向蓄存,因此注定将开启 O₂ 的双电子还原过程生成 H₂O₂,大大提高光催化氧化能力。异质结构的能带结构示意图如图 9。

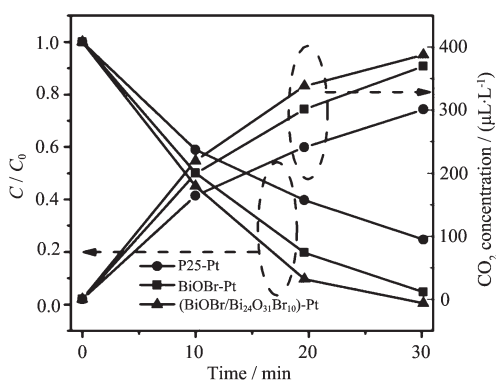


图 8 负载 Pt 后不同样品的光催化降解乙醛的曲线图及生成 CO₂ 浓度曲线图

Fig.8 Curves of acetaldehyde degradation and CO₂ generation over BiOBr based catalysts after Pt loading

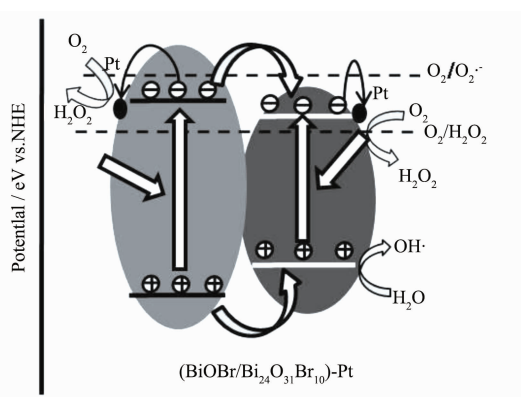


图 9 (BiOBr/Bi₂₄O₃₁Br₁₀)-Pt 异质结的能带结构示意图

Fig.9 Schematics for the band structure of (BiOBr/Bi₂₄O₃₁Br₁₀)-Pt heterojunction

据此,上面观察到的催化活性顺序分别解释如下:(1)为什么 BiOBr-Pt>P25-Pt?TiO₂ 的导带电子可以单电子还原 O₂,负载 Pt 后虽可以促进光生电子向 Pt 的转移,但不利于光生电子的累积,抑制了双电子还原 O₂ 的过程,光催化活性提高不明显。相比之下,BiOBr 的导带电位低,虽不能单电子还原 O₂,但这反而在一定程度上有利于光生电子的蓄存。负载 Pt 后,BiOBr 向 Pt 的单向电子转移加剧了电子的累积,同时又降低了电子空穴的复合几率,最终开启了双电子还原 O₂ 的过程,大大提高了光催化活性。所以 BiOBr-Pt>P25-Pt。实际上,类似的光催化活性提高机制已在 WO₃-Pt^[31]、Bi₂O₃-Au^[32] 催化剂体系中有报道。因 WO₃、Bi₂O₃ 的导带位置都低于 O₂ 单电子还原电位,负载贵金属后实现了双电子还原 O₂ 生成 H₂O₂,从而使得光催化活性大大提高。这也从侧面进一步验证了本文提出的机制的合理性。(2)为什么 (BiOBr/Bi₂₄O₃₁Br₁₀)-Pt>BiOBr-Pt?一方面,相比于 BiOBr, Bi₂₄O₃₁Br₁₀ 的导带电位更低,更有利于光生电子累积。另一方面,负载 Pt 后,光生电子可由 BiOBr 导带转移到 Bi₂₄O₃₁Br₁₀ 导带再到 Pt,开启双电子还原 O₂ 的过程。同时光生空穴由 BiOBr 价带转移到 Bi₂₄O₃₁Br₁₀ 价带,大大降低了电子空穴的复合几率。综上所述,BiOBr/Bi₂₄O₃₁Br₁₀ 和 Pt 负载的协同作用导致了 (BiOBr/Bi₂₄O₃₁Br₁₀)-Pt 的光催化活性最佳。

3 结 论

结合溶剂热及煅烧方法制备了 BiOBr 纳米片及 BiOBr/Bi₂₄O₃₁Br₁₀ 纳米片异质结。XRD, Raman 及 HRTEM 结果验证了 BiOBr/Bi₂₄O₃₁Br₁₀ 异质结的生成。初步光催化测试表明 BiOBr/Bi₂₄O₃₁Br₁₀ 异质结并未增强 BiOBr 的活性,不及商用 P25 TiO₂。但进一步在异质结表面沉积助剂 Pt 后发现, (BiOBr/Bi₂₄O₃₁Br₁₀)-Pt 活性反优于 TiO₂-Pt, 其活性大幅增强主要归因于 BiOBr/Bi₂₄O₃₁Br₁₀ 的 I 型异质结促进的空穴分离与助剂 Pt 诱导的双电子还原 O₂ 过程的协同作用。

参考文献:

- [1] Zhang X, Ai Z H, Jia F L, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*:747-753
- [2] GUI Ming-Sheng(桂明生), WANG Peng-Fei(王鹏飞), YUAN Dong(袁东), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报),

- 2013,29**:2057-2064
- [3] LIN Xue(林雪), GUAN Qing-Feng(关庆丰), ZHOU Chun-Jie(邹春杰), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013,29**:605-612
- [4] WU Da-Wang(吴大旺), LI Shuo(李硕), ZHANG Qiu-Lin(张秋林), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013,28**:1383-1388
- [5] Cheng H F, Huang B B, Dai Y. *Nanoscale*, **2014,6**:2009-2026
- [6] Wang C H, Shao C L, Liu Y C, et al. *Scripta. Mater.*, **2008,59**:332-335
- [7] Wang C H, Shao C L, Liu Y C, et al. *Micro Nano Lett.*, **2012,7**:152-154
- [8] Zhang J, Shi F, Lin J, et al. *Chem. Mater.*, **2008,20**:2937-2941
- [9] Xia J, Yin S, Li H, et al. *Dalton Trans.*, **2011,40**:5249-5258
- [10] Fang Y, Huang Y, Yang J, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2011,45**:1593-1600
- [11] Chen Y, Wen M, Wu Q, *CrystEngComm.*, **2011,13**:3035-3039
- [12] Cheng H, Huang B, Wang P, et al. *Chem. Commun.*, **2011,47**:7054-7056
- [13] Kong L, Jiang Z, Xiao T, et al. *Chem. Commun.*, **2011,47**:5512-5514
- [14] Fu J, Tian Y, Chang B, et al. *J. Mater. Chem.*, **2012,22**:21159-21166
- [15] Li Y, Liu Y, Wang J, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2013,1**:7949-7956
- [16] Cao J, Xu B, Luo B, et al. *Catal. Commun.*, **2011,13**:63-68
- [17] Wang C H, Zhang X T, Zhang Y L, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2011,115**:22276-22285
- [18] Zhang J, Xu Q, Feng Z, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008,47**:1766-1769
- [19] Wang X, Xu Q, Li M, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012,51**:13089-13092
- [20] Rulmont A. *Spectrochim. Acta*, **1974,30**:311-313
- [21] Zhang D, Li J, Wang Q, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2013,1**:8622-8629
- [22] Xiao X, Hu R, Liu C, et al. *Chem. Eng. J.*, **2013,225**:790-797
- [23] Wang W D, Huang F Q, Lin X P, et al. *Catal. Commun.*, **2008,9**:8-12
- [24] Zheng J, Yang F, Yang G, et al. *J. Photochem. Photobiol. A*, **2010,212**:8-13
- [25] Fu J, Tian Y, Chang B, et al. *J. Mater. Chem.*, **2012,22**:21159-21166
- [26] LUAN Yun-Bo(栾云博), FENG Yu-Jie(冯玉杰), WANG Wen-Xin(王文欣), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2013,29**:2655-2660
- [28] Xu Y, Schoonen M A A. *Am. Mineral.*, **2000,85**:543-556
- [29] Nethercot A H. *Phys. Rev. Lett.*, **1974,33**:1088-1091
- [30] Bessekhoud Y, Robert D, Weber J V. *Catal. Today*, **2005,101**:315-319
- [31] Jiang Z, Yang F, Yang G, et al. *J. Photochem. Photobiol. A*, **2010,212**:8-16
- [32] Abe R, Takami H, Murakami N, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008,130**:7780-7781
- [33] Jiang H Y, Cheng K, Lin J, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012,14**:12114-12121