

异质型 BiOI/NaBiO₃ 光催化剂的合成及其光催化性能

姬 磊* 王浩人 于瑞敏 姜 震 汪怀远

(东北石油大学化学化工学院, 石油与天然气化工省高校重点实验室, 大庆 163318)

摘要: 根据表面化学蚀刻原理采用加热冷凝回流的方法制备了一系列组成的异质结构 BiOI/NaBiO₃ 光催化剂。利用 X 射线粉末衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis-DRS)等技术对其晶相结构、微观形貌和光吸收性能进行了表征。光催化实验表明, BiOI/NaBiO₃ 在可见光下可以有效降解罗丹明 B(RhB), 当 BiOI 与 NaBiO₃ 的物质的量分数为一定值时, 异质结构的光催化剂明显优于单一组分的光催化活性。通过加入不同的牺牲剂及荧光实验结果推测了该异质结构材料的光催化机理, 并且分析了其光生载流子的传输方向及光催化过程的活性物种。研究表明, BiOI/NaBiO₃ 的催化活性增强主要归结为两者之间形成了有效的异质结构, 其内建电场能够促进光生载流子的分离, 同时光生空穴 h⁺ 在光催化降解过程中是主要的活性物种。

关键词: 光催化; BiOI; NaBiO₃; 异质结; 机理

中图分类号: O614.53·2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)03-0521-08

DOI: 10.11862/CJIC.2015.080

Synthesis of Heterojunction Type BiOI/NaBiO₃ Photocatalyst and Enhanced Photocatalytic Activities

Ji Lei* WANG Hao-Ren YU Rui-Min JIANG Zhen WANG Huai-Yuan

(Provincial Key Laboratory of Oil and Gas Chemical Technology, College of Chemistry and Chemical Engineering,
Northeast Petroleum University, Daqing, Heilongjiang 163318, China)

Abstract: BiOI/NaBiO₃ heterostructure photocatalysts were synthesized using HI as etching agents to react with NaBiO₃ by a heating condensate reflux method according to surface chemical etching principle. Several characterization tools including X-ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and UV-Vis diffuse reflectance spectra (UV-Vis DRS) were employed to study the phase structures, morphologies and optical properties of the as-prepared samples respectively. From the degradation of Rhodamine B(RhB) under visible light irradiation experimental results, we can obtained that the absorption capacity of as-prepared samples were enhanced with increasing the BiOI amounts in the BiOI/NaBiO₃ heterostructures until the BiOI/NaBiO₃ ratio is 79.62%. With increasing BiOI content, the photocatalytic activity enhanced gradually and then decreased. As the BiOI content increase to 17.34%, the highest photocatalytic activity could be achieved, and the RhB almost faded completely with the time increasing to 100 min. The results show that the adsorption ability is only a factor not all to promote the photocatalytic ability. The E_{VB} of NaBiO₃ and BiOI were calculated to be 2.23 and 2.41 eV and the E_{CB} of NaBiO₃ and BiOI were -0.23 and 0.46 eV by the UV-Vis DRS method respectively. To evaluate the roles of reactive species during photocatalysis, different scavengers including benzoquinone, isopropyl alcohol and methanol were adopted as the traps for O₂⁻, OH and h⁺ for RhB degradation. The results suggesting that h⁺ played

收稿日期: 2014-09-30。收修改稿日期: 2014-11-24。

黑龙江省普通高等学校青年学术骨干支持计划(No.1251G002)、东北石油大学青年科学基金(No.2012QN114)和黑龙江省普通高校石油与天然气化工重点实验室开放基金(No.HXHG2012-0)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: ljdqpi@163.com

major role for RhB degradation. Terephthalic acid photoluminescence (TA-PL) probing test demonstrated that OH could be negligible also. According to the band gap structure of BiOI/NaBiO₃, the effects of scavengers and the PL experimental results, a possible charge separation processes between BiOI and NaBiO₃, and the pathway for the photocatalytic activity enhancement mechanism was proposed. The heterojunction at the interface between p-BiOI and n-NaBiO₃ can efficiently reduce the recombination of photogenerated electron-hole pairs and which accounts for the enhancement of photocatalytic activity. Form the analysis of potential, it is theoretically reasonable that the photocatalytic degradation of RhB could be attributed to the reaction of hole directly rather than OH and O₂⁻ radicals.

Key words: photocatalysis; BiOI; NaBiO₃; heterojunction; mechanism

1972 年, Fujishima 和 Honda 发现水能够在 n 型半导体 TiO₂ 电极上发生光电催化分解反应。自此, 相关光催化方面的研究逐渐引起人们的关注并得到迅速发展^[1]。1976 年, Carcy 等^[2]对紫外光下 TiO₂ 悬浊液能氧化分解有机污染物(多氯联苯)的研究, 开辟了环境光催化之先河。同年, Frank 等^[3]具体研究了在氙灯辐照下 TiO₂ 光催化降解苯二酚的过程, 对 TiO₂ 的光催化机理进行了深入研究, 做出了开创性的工作。光催化的巨大潜力掀起了光催化氧化污染物研究的热潮。其中, TiO₂ 因为无毒, 价廉易得, 热稳定性好等优点, 作为早期光催化的半导体材料, 受到普遍的关注和研究。但是 TiO₂ 的诸多缺点也限制了其在光催化发展。一方面, TiO₂ 较大的禁带宽度(~3.2 eV)只能吸收波长小于 387 nm 的紫外光, 因而不能充分利用太阳光谱中的可见光部分; 另一方面, TiO₂ 激发产生的电子与空穴复合率高, 其自身固有的缺陷难以满足实际应用中的需求。因此, 除了通过对传统半导体光催化剂进行修饰改性, 还要开发新型半导体光催化剂。

铋系光催化剂以其独特的电子结构、优良的可见光吸收能力和较高的有机物降解能力, 引起了研究者的极大兴趣^[4-12]。铋系复合氧化物的价带由 Bi6s 和 O2p 轨道杂化而成, 这使其具有较高的氧化活性和电荷流动性。同时, 含铋复合氧化物大都具有独特的层状结构, 使光催化反应主要在层间进行, 起着二维光催化的作用。NaBiO₃ 作为一类新型的半导体光催化材料, 具有优异的光催化性能和稳定性^[13-15]。Kako 等^[15]在光催化分解甲基蓝染料分子时发现, NaBiO₃ 光催化反应循环 6 次后, 催化活性仅有轻微程度的下降。他们认为其优良的可见光活性得益于铋酸钠中 Na3s 和 O2p 在导带底部形成高度

分散的 sp 杂化轨道, 增强了光生电子的流动性, 从而减少了电子-空穴的复合, 提高了光催化效果。BiOI 作为一种窄禁带半导体光催化剂, 其禁带宽度仅为 1.7~1.9 eV, 具有很强的光谱响应能力。作为一种光敏材料, BiOI 能有效地拓展宽禁带半导体的光谱响应范围, 因而引起了学者们的广泛关注^[16-17]。同时 BiOI 作为为数不多的 p 型半导体, 是构建 p-n 异质结型半导体光催化剂的理想材料。但是, BiOI 过正的导带位置通常使得其光生电子还原性不高, 因而不能被吸附氧有效地捕获, 光生载流子容易复合, 因而光催化效果并不理想。

异质结是半导体领域的重要概念, 是由 2 种不同的半导体材料组成, 从而具有不同于单一半导体的特性。异质结构的半导体催化剂能够通过内建电场有效地促进光生载流子的分离, 提高光催化效果^[18-20]。近年来, 许多研究者通过 BiOI 与其他半导体构建异质结构得到的催化剂, 均表现出优良的光催化性能, 如 ZnO/BiOI^[21]、BiOI/Bi₂WO₆^[22-23]、g-C₃N₄/BiOI^[24]、BiOI/BiPO₄^[25]、BiOI/BiOCl^[26]等。

本文在常压下通过加热冷凝回流的方法可控合成了 p-n 异质结构的 BiOI/NaBiO₃ 半导体光催化材料, 通过可见光降解罗丹明 B 实验表明, BiOI 理论含量为 17.34% 的异质结半导体光催化剂表现出明显优于单一半导体材料的光催化性能。同时在光催化过程中利用不同的牺牲剂及 OH 的荧光探测技术对 BiOI/NaBiO₃ 异质结型光催化剂的催化机理进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂

二水合铋酸钠(分析纯, 国药集团化学试剂有限

公司);45%氢碘酸(分析纯,上海化学试剂一厂);无水乙醇(分析纯,沈阳市华东试剂厂);罗丹明 B(分析纯,天津市科密欧化学试剂开发中心);对苯醌(分析纯,上海源叶生物科技有限公司);异丙醇(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);甲醇(分析纯,天津市科密欧化学试剂开发中心);对苯二甲酸(分析纯,上海化学试剂一厂);氢氧化钠(分析纯,天津市永大化学试剂有限公司)。

1.2 光催化剂的制备

BiOI/NaBiO₃ 异质结光催化剂的制备步骤如下:称取一定质量的商品 NaBiO₃, 在一定温度下焙烧 4 h, 加入一定量的无水乙醇和一次水, 超声处理 30 min, 并在室温下搅拌 30 min。分别按照 BiOI 物质的量分数为 7.98%、17.34%、28.48%、41.59%、58.58%、79.62% 加入所需体积 (2、4、6、8、10、12 mL) 配置的 HI 溶液, 所生成的样品标记为 bn-1、bn-2、bn-3、bn-4、bn-5、bn-6。纯 BiOI 的制备需加入 27 mL 配置的 HI 溶液, 所生成的样品标记为 bn-7; 纯 NaBiO₃ 为在不加入 HI 溶液的情况下按照相同的处理过程得到, 标记为 bn-0。常压下水浴锅中 70 °C 冷凝回流加热 30 min, 待产物冷却后过滤, 用去离子水和无水乙醇洗涤数次, 于 50 °C 干燥 12 h, 得到不同 BiOI 含量的 BiOI/NaBiO₃ 异质结光催化剂。

1.3 样品表征

采用 DMAX-2200 型 X 射线衍射仪 (日本理学公司) 测定样品的晶相组成, Cu K α 射线 ($\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$) 为射线源, 工作电压 40 kV, 工作电流 30 mA, 扫描速度为 $5^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 。SIGMA 热场发射扫描显微镜 (德国 Zeiss 公司) 对样品进行形貌分析。TU-1901 双光束紫外可见分光光度计 (北京普析通用仪器有限责任公司) 对光催化过程目标物的降解情况进行测试。紫外-可见漫反射光谱 (DRS) 在 UV-3010 型紫外-可见分光光度计 (日本 Hitachi 公司) 上测试, 用 BaSO₄ 作为参比。采用 LS-55 型荧光分光光度计 (美国 PerkinElmer 公司) 进行光致荧光测试, 激发波长为 315 nm。

1.4 样品性能测试

催化剂的活性评价: 用 500 W 氙灯作为可见光源, 通循环冷却水维持反应体系的温度为 25 °C 左右。反应容器中加入 100 mL 浓度为 $1\times 10^{-5}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的罗丹明 B 溶液和 25 mg 不同物质的量之比的 BiOI/NaBiO₃ 光催化剂, 避光磁力搅拌 30 min, 以达到吸附脱附平衡。随后打开光源, 搅拌进行反应, 每

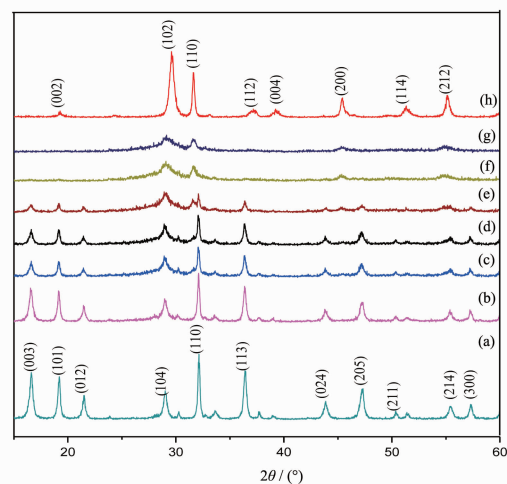
隔 20 min 移取 4.0 mL 的反应液于离心试管中, 离心沉淀后, 分离上清液, 用可见分光光度计测定离心后上层清液在 $\lambda_{\text{max}}=554\ \text{nm}$ 处的吸光度。

为了检测光催化反应过程中 $\cdot\text{OH}$ 的含量, 称取 50 mg 催化剂分散在 20 mL 的对苯二甲酸的碱性溶液中, 其中对苯二甲酸的浓度为 $0.5\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, NaOH 浓度为 $2\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 每隔 60 min 取一次样, 离心分离得上层清液, 于荧光分光光度计中测定其荧光光谱。

2 结果与讨论

2.1 光催化剂的 XRD 分析

图 1 是不同物质的量比例异质结构 BiOI/NaBiO₃ 的 XRD 图。从图中可以看出, 大部分合成样品都有较强的衍射峰, 表明它们都具有较好的结晶度。进一步分析可以看出, NaBiO₃ 为菱方晶系, 分别对应于 (003), (101), (012), (104), (110), (113), (024), (205), (211), (214) 和 (300) 衍射峰, 与标准卡 JCPDS 30-1160 一致。BiOI 属于四方晶系, 分别对应于 (002), (102), (110), (112), (004), (200), (114) 和 (212) 衍射峰, 与标准卡 JCPDS 10-0445 相一致。从谱图中可以清楚地看出, 随着 HI 用量的增加, BiOI 在复合半导体 BiOI/NaBiO₃ 含量逐渐增加, NaBiO₃ 的衍射峰强度逐渐减弱, BiOI 的衍射峰强度逐渐增强。从 b~g 谱图中可以清楚地看出 BiOI/NaBiO₃ 样品既含有 NaBiO₃ 的衍射峰, 也含有 BiOI 的衍射峰, 说明合成的样品既含有 NaBiO₃ 也含有 BiOI, 即两相共存。



(a) bn-0; (b) bn-1; (c) bn-2; (d) bn-3; (e) bn-4; (f) bn-5; (g) bn-6; (h) bn-7

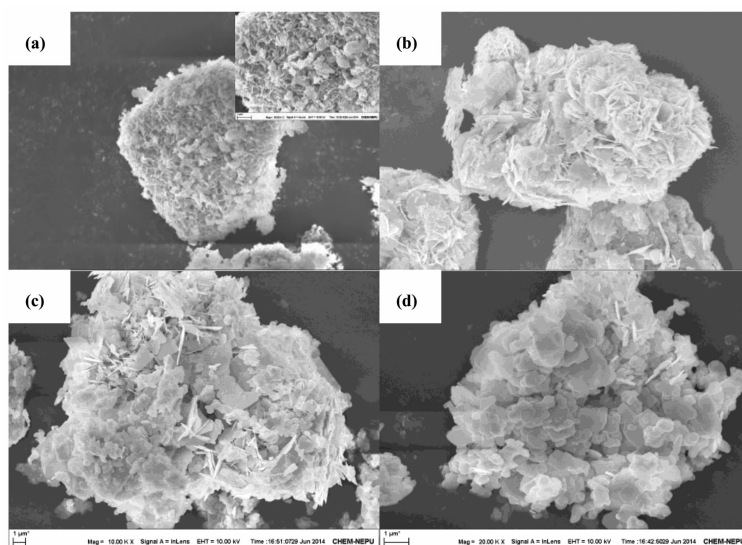
图 1 制备样品 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the samples

2.2 光催化剂的微观形貌

图 2 为纯 NaBiO_3 、 BiOI 和 BiOI/NaBiO_3 异质结构半导体的 SEM 图。从图中可以看出,商品 NaBiO_3 经过热处理并且加热冷凝回流后呈现出花簇结构,局部放大的照片显示该花簇结构是由丰富的纳米片组装而成的。随着 HI 用量的增加,在 NaBiO_3 的表面

片状结构中出现平面层状的 BiOI 。这种平面层状结构的 BiOI 聚集在 NaBiO_3 的表面并与其紧紧接触,有利于载流子在 BiOI 和 NaBiO_3 之间的传递。随着 HI 与 NaBiO_3 全部反应转化为 BiOI 时,纯 BiOI 为平面层状交叠组成的不规则结构,表面光滑。



(a) bn-0; (b) bn-2; (c) bn-5; (d) bn-7

图 2 制备样品的 SEM 图片

Fig.2 SEM images of samples

2.3 光催化剂的光吸收特性

图 3a 是合成样品的紫外-可见漫反射光谱图。结果显示, BiOI 的吸收带边为 635 nm,而 NaBiO_3 吸收带边位于 475 nm。由于 BiOI 的含量不同, BiOI/NaBiO_3 的吸收带边位于 475~635 nm 之间,并且随着 BiOI 含量的增加吸收带边单调红移。根据公式可

以计算半导体的带隙能:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2}$$

其中, α , h , ν , E_g 和 A 分别为吸收系数、普朗克常数、光频率、带隙能和常数。 n 值由半导体的光学跃迁方式决定。对 BiOI 和 NaBiO_3 而言, n 值均为 4。所以,利用 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 对 $h\nu$ 作图得到的 NaBiO_3 和 BiOI

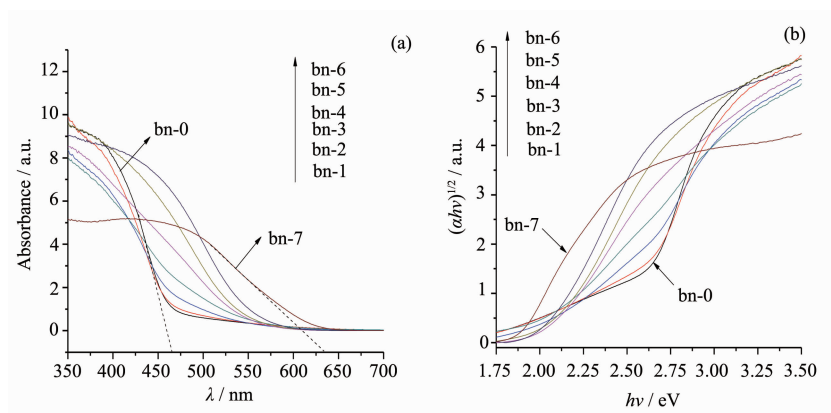


图 3 制备样品的 (a) UV-Vis Drs 谱图;(b)带隙能示意图

Fig.3 (a) UV-Vis diffuse reflectance spectra of the samples; (b) the band gaps (E_g) of different samples

的带隙能分别为 2.46 和 1.95 eV, 结果如图 3b 所示。

根据下列方程式可以进一步估算出半导体的价带和导带的位置^[27]:

$$E_{VB} = X - E_e + 0.5E_g$$

$$E_{CB} = E_{VB} - E_g$$

其中, E_{VB} 和 E_{CB} 分别为半导体的价带电势和导带电势; X 为半导体的电负性, 可以通过计算组成原子的绝对电负性的几何平均值得到, 而原子绝对电负性就是原子的电子亲和能和第一电离能的数学平均值^[28]。对于 NaBiO₃ 和 BiOI 其值分别是 5.5 和 5.94 eV; E_e 为自由电子的氢标电势 (~4.5 eV)。经过计算得到 BiOI 和 NaBiO₃ 的 E_{VB} 分别为 2.41 和 2.23 eV, 相应的 E_{CB} 分别为 0.46 和 -0.23 eV。

2.4 BiOI/NaBiO₃ 的光催化活性

通过可见光降解水溶液中的罗丹明 B 检测样品的光催化活性, 图 4 分别给出了纯 BiOI、NaBiO₃ 和不同含量 BiOI/NaBiO₃ 异质结构光催化剂光催化降解 RhB 的曲线。在进行光照之前暗室搅拌 30 min 以使催化剂和染料达到吸附和脱附平衡, 考察催化剂对 RhB 的吸附能力。由图 4 可以看出, 染料与催化剂的吸附和脱附过程在 30 min 内可以达到平衡。随着 BiOI 含量的增加, 异质结构光催化剂的吸附性能逐渐增加, BiOI 理论含量为 79.62% 的样品 bn-6 的吸附率达到最大, 接近 80%。进行光照后, 一定组成异质结构的催化剂光催化性能优于 NaBiO₃, 其中理论含量 17.34% 的样品 bn-2 表现出最高的光催化

活性, 100 min 内罗丹明 B 几乎降解完全。

染料光催化降解的反应属于一级动力学, 满足关系式:

$$\ln \frac{C_0}{C} = k_{app} t$$

式中 C_0 和 C 分别是初始时和反应时间 t 时 RhB 的浓度, k_{app} 是表观反应速率常数 (min^{-1})。实验得到 RhB 溶液光催化降解的表观反应速率常数 k_{app} 如图 5 所示。

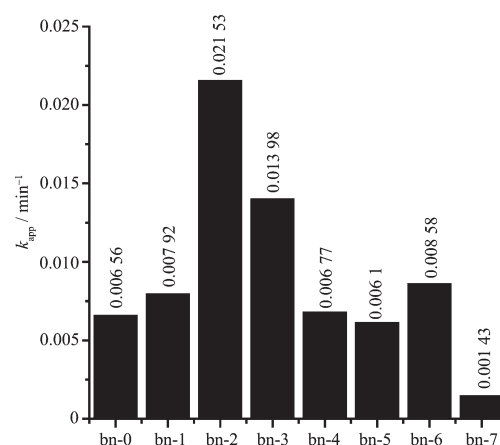


图5 制备样品的表观速率常数 k_{app}

Fig.5 k_{app} of different samples

结果表明, 纯 BiOI 比 NaBiO₃ 的光催化活性要低很多, 两者复合后, 所有组成的异质结型光催化材料光催化活性均明显高于 BiOI; 随着 BiOI 含量的增加, 样品 bn-1、bn-2、bn-3 光催化活性高于 NaBiO₃。对于异质结构光催化剂中吸附能力最大的样品 bn-6, 其反应速率常数 k_{app} 低于 NaBiO₃, 这说明吸附能力仅仅是决定光催化活性的一个方面。BiOI 理论含量为 17.34% 的复合光催化剂 bn-2 其表观反应速率常数 k_{app} 达到最大, 分别是 NaBiO₃ 和 BiOI 的 3.3 和 15.1 倍。

可以看出把两种单体复合在一起达到合适的比例结构时比单独使用活性更好, 存在着 1+1>2 的协同作用, 能够显著地提高光催化活性。BiOI 理论含量大于 17.34% 后, 随着 BiOI 的比例增加催化剂的吸附能力逐渐增强, 但是其催化效果却急剧降低, 可能是 BiOI 量过多覆盖了 NaBiO₃ 的表面活性中心故而光催化活性有所降低。结合前面表征分析, 说明当 BiOI 和 NaBiO₃ 复合时, 两者间形成了有效的异质结构, 异质结促使光生电子-空穴对得到更有效的分离, 从而降低光生电子-空穴对的复合, 提高了其光催化活性。

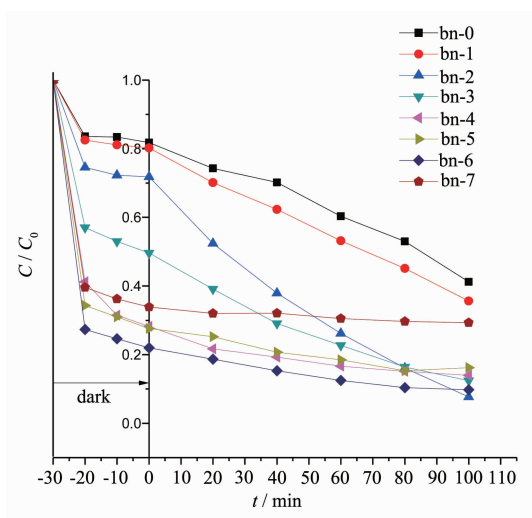


图4 制备样品的暗态吸附及可见光催化降解 RhB

Fig.4 Dark adsorption and visible light-induced photocatalytic degradation of RhB over samples

为了进一步研究异质结样品中光生载流子的复合情况,将纯 BiOI、NaBiO₃ 和 bn-2 3 种样品进一步做了固体荧光表征,结果如图 6 所示。可以看出,理论含量为 17.34% 的样品 bn-2 荧光信号强度明显低于 NaBiO₃ 和 BiOI,这说明异质结构的形成确实能有效降低光生载流子的复合,促进光生载流子的分离,从而提高光催化活性。

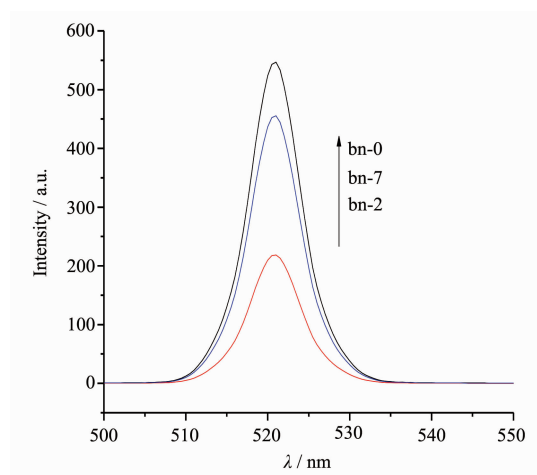


图 6 bn-0、bn-2 和 bn-7 荧光光谱

Fig.6 PL spectrum of bn-0, bn-2 and bn-7

2.5 光催化机理

在染料的光催化降解过程中,半导体光催化剂在接受光照后产生光生电子和空穴,激发到导带底的电子可以与吸附在催化剂表面的 O₂ 生成 ·O₂⁻,进而氧化吸附染料将其矿化为 CO₂ 和 H₂O。同时,留在价带顶的空穴可以与染料直接反应,或者与 H₂O、OH⁻ 生成 ·OH,间接矿化染料^[29-30]。

为了能够弄清光催化过程中各种活性物种在半导体复合体系光催化 RhB 过程中所起的作用,本实

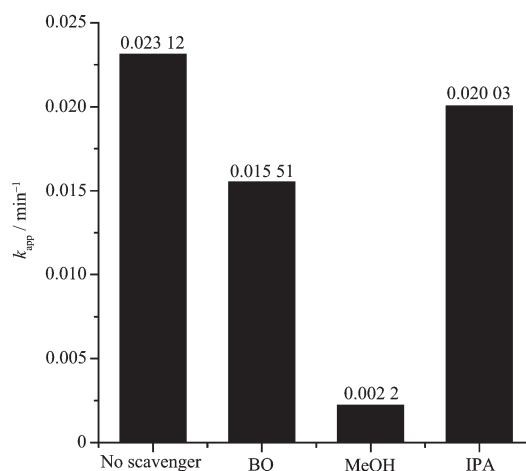


图 7 不同捕获剂对表观反应速率常数的影响

Fig.7 k_{app} values of bn-2 with different quenchers

验考察了各种捕获剂对光催化的影响。其中异丙醇(IPA)是 OH 捕获剂^[31],甲醇(MeOH)是光生空穴 h⁺ 的捕获剂,对苯醌(BQ)是 O₂⁻ 捕获剂^[32-33],浓度均为 1.0 mol·L⁻¹,催化剂为光催化活性最佳的 bn-2 样品。各种捕获剂对同一反应体系光催化降解率的影响如图 7 所示。可以看出,无论是异丙醇还是苯醌的加入对于光催化降解罗丹明 B 的表观速率常数 k_{app} 的影响不大,这表明 ·OH 和 ·O₂⁻ 并非光催化反应过程中的主要活性物种。而在加入甲醇后,催化剂的降解能力明显受到了抑制,这表明光生空穴 h⁺ 在光催化过程中起到决定性作用。

为了更进一步验证这个结论,我们采用了对苯二甲酸-荧光光谱技术,对于反应体系中的 ·OH 进行了进一步地探测。将含有催化剂的对苯二甲酸溶液光照一段时间后取样,在 315 nm 光激发下得到的荧光光谱图,如图 8 所示。由图 8(a)中可以看出 NaBiO₃

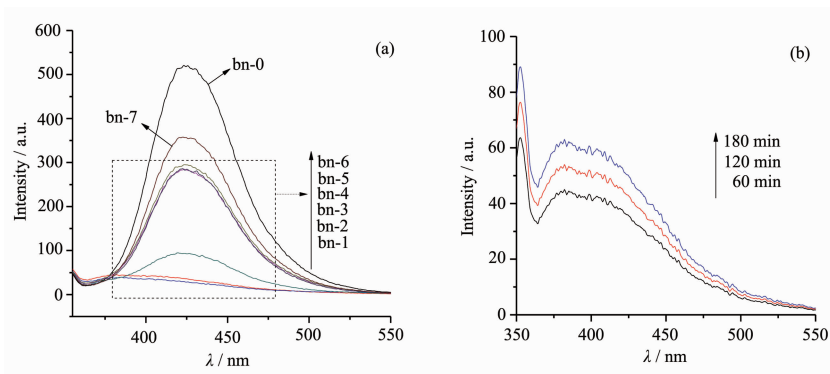


图 8 (a)不同催化剂产生 OH 荧光光谱;(b)光照时间对 bn-2 样品产生的 ·OH 荧光强度的影响

Fig.8 (a) ·OH trapping PL spectra changes observed during irradiation of samples in a 5×10^{-4} mol·L⁻¹ terephthalic acid solution (excitation at 315 nm); (b) influence of irradiation time to the sample bn-2

和 BiOI 在该条件下产生了很强的荧光信号,而 BiOI 含量很低时,即使理论含量只有 7.98% 的 bn-1 样品其荧光信号也变得非常弱。同时也从另一个侧面说明 BiOI 和 NaBiO₃ 之间确实形成了有效的异质结构,其能带发生了变化,同时内建电场改变了光生载流子的传输行为。当 BiOI 理论含量增大为 41.59%、58.58% 和 79.62% 时可以看到又产生了较强的荧光信号,而且荧光信号的强度与 BiOI 的较为接近,这可能是由于 NaBiO₃ 的表面被大量的 BiOI 覆盖,导致 $\cdot\text{OH}$ 主要由覆盖在 NaBiO₃ 表面的 BiOI 产生。而从 BiOI 的能带分析可以看出,纯 BiOI 的价带顶位置为 2.41 eV,其电位大于 OH/OH $\cdot$ 的标准还原电极电势(2.38 eV),因此可以产生 $\cdot\text{OH}$ 。从图 8(b)中可以看出对于 bn-2 的样品,随着光照时间的延长,在 425 nm 处仍没有观察到明显的 $\cdot\text{OH}$ 荧光信号变化,这进一步表明光催化过程中 $\cdot\text{OH}$ 并非主要的活性物种。

根据 BiOI/NaBiO₃ 的能带结构以及活性物种的测定结果,我们提出了 BiOI/NaBiO₃ 活性增强以及罗丹明 B 降解的可能机理,如图 9 所示。在可见光照射下,NaBiO₃ 与 BiOI 可以同时被光激发产生光

生电子和空穴。当宽带的 n 型 NaBiO₃ 和窄带的 p 型 BiOI 复合后,2 种半导体的导带和价带随之迁移,直至 2 种半导体的费米能级达到持平。按照复合后能带的迁移关系,光生空穴从 NaBiO₃ 的价带迁移到 BiOI 的价带。基于两者的能带结构,认为在 BiOI/NaBiO₃ 的界面处,宽带 NaBiO₃ 一侧形成了一个尖峰,而在 BiOI 的一侧形成了一个能谷,形成了如图 9 的能带结构^[34]。能谷的存在阻止了 BiOI 的光生电子向 NaBiO₃ 一侧的迁移。但是此时 BiOI 的导带电子具有还原 O₂ 而产生 $\cdot\text{O}_2^-$ 的能力,在捕获剂实验中也可以清楚的看到,在加入 $\cdot\text{O}_2^-$ 捕获剂 BQ 后,表观速率常数 k_{app} 下降了 23.7%。形成异质结后空穴迁移到 BiOI 价带上,由于其电势比 $\cdot\text{OH}/\text{OH}^-$ 的标准还原电极电势(2.38 eV)要负,理论上不足以产生 OH $\cdot$ 。通过荧光以及捕获剂实验也表明只有很少的 $\cdot\text{OH}$ 产生,表明大部分的空穴都迁移到 BiOI 价带,只有很少的空穴停留在 NaBiO₃ 的价带,从而生成 $\cdot\text{OH}$ 。从加入捕获剂的实验可以看出,当加入空穴捕获剂后,光催化降解效率下降了 91.2%,因此可以表明在光催化过程中光生空穴 h^+ 成为主要的活性物种,直接矿化 RhB。

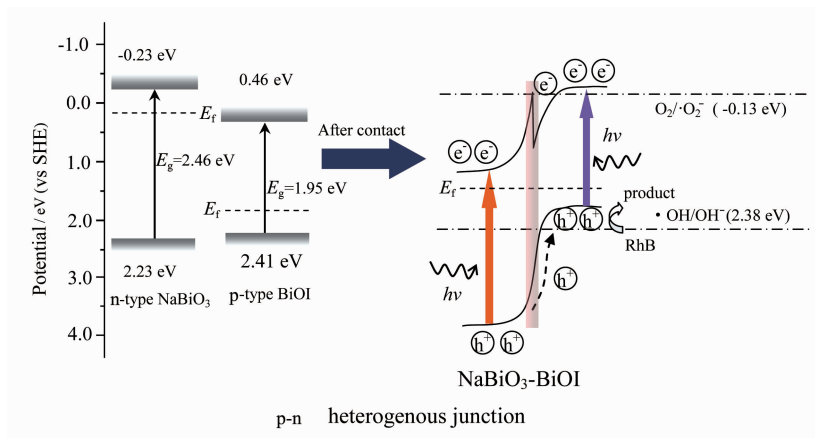


图9 可见光下 BiOI/NaBiO₃ 异质结构光生载流子传输示意图

Fig.9 Diagram of the proposed charge separation process of BiOI/NaBiO₃ heterostructures under visible light irradiation

事实上,催化剂的活性受到诸如晶体结构、电子结构和表面结构等多种因素的影响,对催化活性的影响也需要进一步探讨,以期从多方面理解 BiOI/NaBiO₃ 的光催化活性增强的原因。

3 结论

本文采用简单的加热冷凝回流法合成了一系列的 BiOI/NaBiO₃ 异质结光催化剂。可见光照射下,当

BiOI 与 NaBiO₃ 的理论物质的量分数为 17.34% 时, BiOI/NaBiO₃ 在降解 RhB 方面显示出最高的光催化活性,明显优于单独的 NaBiO₃ 和 BiOI。

光催化机理研究表明,光生空穴 h^+ 在罗丹明 B 的降解过程中起到主要作用,而 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 的作用可以忽略。NaBiO₃ 与 BiOI 之间形成的异质结,有效分离了光生电子和空穴,提高了 BiOI/NaBiO₃ 的催化活性。

参考文献:

- [1] Fujishima A, Honda K. *Nature*, **1972**,**238**:37-38
- [2] Carey J H, Lawrence J, Tosin H M. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **1976**,**16**:697-701
- [3] Frank S N, Bard A J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**,**99**:4667-4675
- [4] Pan C S, Zhu Y F. *Environ. Sci. Technol.*, **2010**,**44**:5570-5574
- [5] Liu Y F, Zhu Y Y, Xu J, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2014**,**142**:143-156
- [6] Yu J Q, Zhang Y, Kudo A. *J. Solid State Chem.*, **2009**,**182**:223-228
- [7] Zhang L S, Wang H L, Chen Z G, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2011**,**106**(1/2):1-13
- [8] Huang Y, Ai Z H, Ho W K, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2010**,**114**(21):6342-6349
- [9] Wang C Y, Zhang H, Li F, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2010**,**44**(17):6843-6848
- [10] Chen F, Liu H L. *J. Photochem. Photobiol., A*, **2010**,**215**(1):76-80
- [11] LI Er-Jun (李二军), CHEN Lang (陈浪), ZHANG Qiang (章强), et al. *Progress in Chemistry* (化学进展), **2010**,**22**(12):2282-2289
- [12] WU Zi-Wei (吴子伟), LÜ Xiao-Meng (吕晓萌), SHEN Jia-Yu (沈佳宇), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2014**,**30**(3):492-498
- [13] Kou J, Zhang H, Li Z. *Catal. Lett.*, **2008**,**122**:131-137
- [14] Chang X F, Ji G, Sui Q. *J. Hazard. Mater.*, **2009**,**166**(2):728-733
- [15] Kako T, Zou Z G. *Chem. Mater.*, **2007**,**19**(2):198-202
- [16] Xia J, Yin S, Li H, et al. *Langmuir*, **2010**,**27**:1200-1206
- [17] Zhang X, Ai Z H, Jia F L, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**,**112**:747-753
- [18] 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**(10):2057-2064
- [19] YU Hong-Tao (于洪涛), QUAN Xie (全燮). *Progress in Chemistry* (化学进展). **2009**,**21**:406-419
- [20] Wang H L, Zhang L S, Chen Z G, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2014**,**43**:6765-6813
- [21] Jiang J, Zhang X, Sun P B. *J. Phys. Chem. C*, **2011**,**115**:20555-20564
- [22] Li H Q, Cui Y M, Hong W S. *Appl. Surf. Sci.*, **2013**,**264**:581-588
- [23] CUI Yu-Min (崔玉民), HONG Wen-Shan (洪文珊), LI Hui-Quan (李慧泉), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2014**,**30**(2):431-441
- [24] Di J, Xia J, Yin S. *J. Mater. Chem.*, **2014**,**2**:5340-5343
- [25] Cao J, Xu B, Lin H. *Chem. Eng. J.*, **2013**,**228**:482-488
- [26] Dong F, Sun Y, Fu M. *J. Hazard. Mater.*, **2012**,**219**:26-34
- [27] Nethercot A H. *Phys. Rev. Lett.*, **1974**,**33**:1088-1091
- [28] The absolute electronegativity of the atoms were referred from www.knowledgedoor.com
- [29] Nasr C, Vinodgopal K, Fisher L, et al. *J. Phys. Chem.*, **1996**,**100**:8436-8442
- [30] Soni S S, Henderson M J, Bardeau J F, et al. *Adv. Mater.*, **2008**,**20**:1493-1498
- [31] Yin M C, Li Z S, Kou J H, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2009**,**43**:8361-8366
- [32] Li G T, Wong K H, Zhang X W, et al. *Chemosphere*, **2009**,**76**:1185-1191
- [33] Zhang L S, Wong K H, Yip H Y, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2010**,**44**:1392-1398
- [34] YU Li-Sheng (虞丽生). *Physics of Semiconductor Heterojunction. 2nd Ed.* (半导体异质结物理.2版). Beijing: Science Press, **2006**.