

BiOBr/BiPO₄ p-n 异质结光催化剂的一步水热法制备及性能

陈永胜 郑健飞 朱思龙 熊梦杨 聂龙辉*
(湖北工业大学材料与化学工程学院, 武汉 430068)

摘要: 通过一步水热法成功地制备了 BiOBr/BiPO₄ p-n 异质结复合光催化剂。采用多种表征手段对样品物理属性进行了表征, 包括 X 射线粉末衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、扫描电子显微镜(SEM)、N₂ 吸附-脱附等温线、X 射线光电子能谱(XPS)、紫外可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)。样品光催化活性通过可见光($\lambda > 420$ nm)降解罗丹明 B 进行评价, 考察了 BiPO₄ 含量对所制备光催化材料活性的影响, 通过捕获实验确定光催化反应中的主要活性物种, 并提出了其光催化机理。研究结果表明, BiPO₄ 的最佳含量(物质的量分数)为 10%, 此时所制备催化剂活性最好, 其反应速率常数为 0.14 min⁻¹, 约为纯 BiOBr 的 3.7 倍, 且 3 次循环使用后仍保持较高的催化活性。催化活性的提高主要由于 BiOBr/BiPO₄ p-n 异质结的形成, 提高了光生载流子的分离效率, 从而提高了光催化活性。同时, 对污染物吸附能力的提高也起到促进作用。空穴和超氧基阴离子自由基是光催化过程中的主要活性物种, 3 种活性物种作用大小依次为空穴 > 超氧阴离子自由基 > 羟基自由基。

关键词: BiOBr; BiPO₄; 异质结; 光催化; 可见光

中图分类号: O643.36 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2021)10-1828-11

DOI: 10.11862/CJIC.2021.213

One-Step Hydrothermal Preparation and Performance of BiOBr/BiPO₄ p-n Heterojunction Photocatalyst

CHEN Yong-Sheng ZHENG Jian-Fei ZHU Si-Long XIONG Meng-Yang NIE Long-Hui*
(School of Materials and Chemical Engineering, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China)

Abstract: BiOBr/BiPO₄ p-n heterojunction composite photocatalyst was successfully prepared by one-step hydrothermal method. The physical properties of the samples were characterized by X-ray powder diffraction (XRD), transmission electron microscope (TEM), scanning electron microscope (SEM), N₂ adsorption-desorption isotherm, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and UV-Vis diffuse reflection spectrum (UV-Vis DRS). The photocatalytic activity of the sample was evaluated by degradation of rhodamine B under visible light irradiation ($\lambda > 420$ nm), and the effect of BiPO₄ content on the photocatalytic activity of the prepared materials was investigated. The main active species in the photocatalytic reaction were determined by capturing experiment, and the photocatalytic mechanism was proposed. The results showed that the optimum molar content of BiPO₄ was 10%, and the optimal catalyst showed the best photocatalytic activity with the reaction rate constant of 0.14 min⁻¹, which was about 3.7 times that of pure BiOBr. And it also exhibited almost unchanged photocatalytic activity after three cycling experiments. The improvement of catalytic activity is mainly due to the formation of BiPO₄/BiOBr heterojunction, which improves the separation efficiency of photo-generated carriers. In addition, the enhanced adsorption capacity of pollutants promotes the improvement of catalytic activity. The hole and superoxide radical are the main active species in the photocatalytic process, and the order of the role of the three species is hole > superoxide radical > hydroxyl radical.

Keywords: BiOBr; BiPO₄; heterojunction; photocatalysis; visible light

收稿日期: 2021-05-31。收修改稿日期: 2021-08-18。

国家自然科学基金(No.51572074)、湖北省绿色轻质材料重点实验室开放课题(No.201907B09, 201710A12)和大学生创新创业项目(No.201810500048)资助。

*通信联系人。E-mail: nielonghui@mail.hbut.edu.cn

0 引言

光催化技术已被广泛用于能源和环境污染治理领域^[1-7]。传统光催化剂(如二氧化钛、氧化锌)存在只能利用紫外光的问题,因此,近年来,为拓展其对太阳光中可见光(约45%)的利用率,发展高效的可见光催化剂成为了光催化领域重点研究课题之一,如掺杂/改性TiO₂、g-C₃N₄、铋系化合物(卤氧铋、氧化铋等)、银化合物等^[8-16]。

溴氧铋(BiOBr)是p型半导体光催化剂,其带隙为2.6~2.9 eV。其固有的内生电场和可见光吸收能力使其成为有前途的光催化剂^[17-18]。尽管BiOBr在环境净化中得到了广泛的应用,但光生电子-空穴对复合率高的问题限制了BiOBr的实际应用。目前,已采用多种策略来提高其光催化性能,如控制表面晶体暴露晶面^[19]、形成表面氧空位^[20-21]和构建异质结^[22-23]等。构建异质结是提高其光催化性能的一种有效方法,不仅能扩大光吸收范围,而且可促进光生载流子分离效率。磷酸铋(BiPO₄)是一种n型半导体材料,禁带宽度为3.8~4.2 eV,因此只能吸收紫外光。由于BiPO₄具有非金属含氧酸根(PO₄³⁻)这一特殊结构,有助于提高电子-空穴对的分离效率^[24],BiPO₄表现出比传统TiO₂更好的紫外光催化性能。BiPO₄具有3种晶体结构类型:低温单斜相、高温单斜相和六方相,其中低温单斜相的光催化活性最好^[25]。由于BiOBr和BiPO₄形成异质结后,能带位置交错排列,将形成II型异质结,更有利于光生载流子分离。近年来,BiOBr/BiPO₄ p-n异质结的研究得到了广泛关注^[26-34]。如An等^[26]采用两步法制备了BiPO₄修饰的BiOBr纳米片p-n异质结,他们先以Bi(NO₃)₃·5H₂O和Na₃PO₄为前驱体,通过冰醋酸和氨水调节pH值,水热法制备了BiPO₄,然后进一步与KBr、Bi(NO₃)₃·5H₂O水热反应制备了BiOBr/BiPO₄ p-n异质结。该异质结表现出增强的可见光光催化活性,这主要归功于异质结提高了光生载流子的分离效率。Wu等^[33]也以两步法制备了BiOBr/BiPO₄ p-n异质结,首先采用水热法制备BiOBr,然后以乙二醇和甘油为溶剂,以BiOBr与Bi(NO₃)₃·5H₂O、H₃PO₄为原料,采用溶剂热法制备了BiOBr/BiPO₄ p-n异质结,该复合光催化材料同样表现出优异的光催化甲醛氧化性能。以上研究中通常涉及较复杂的制备工艺,有的涉及大量酸碱的使用^[26-31],或者涉及价格较高且有有毒性的有机前驱体的使用^[30-34],这些较复杂的制备工艺带来了较高的制备成本和潜在的环

境危害。

因此,以常规NaBr、NaH₂PO₄和Bi(NO₃)₃·5H₂O为原料,甲醇为溶剂,采用一步水热法原位生成BiOBr/BiPO₄ p-n异质结。该制备方法具有工艺简单、成本低、对环境污染小等特点。制备的复合光催化材料表现出增强的可见光催化活性与较好的稳定性。

1 实验部分

1.1 实验试剂

实验中所用试剂未经进一步纯化直接使用。溴化钠(分析纯)、无水磷酸二氢钠(分析纯)、五水合硝酸铋(分析纯)均购自国药集团化学试剂有限公司。

1.2 样品的制备与表征

1.2.1 BiOBr/BiPO₄的制备

在搅拌条件下,向60 mL甲醇中同时加入2 mmol的NaBr、不同含量的NaH₂PO₄($n_{\text{NaH}_2\text{PO}_4}/n_{\text{NaBr}}=0$ 、5%、10%、20%)和2 mmol的Bi(NO₃)₃·5H₂O进行混合反应,再超声15 min,先生成无色($n_{\text{NaH}_2\text{PO}_4}/n_{\text{NaBr}}=0$ 时)溶液或乳白色BiPO₄沉淀(添加NaH₂PO₄时)。然后,室温下将混合液搅拌30 min,转移到不锈钢反应釜中170℃反应24 h,自然冷却后,用去离子水和乙醇洗涤多次,80℃干燥12 h,得到BiOBr和不同BiPO₄添加量的BiPO₄/BiOBr复合光催化剂,分别标记为BiOBr、BPOB-5、BPOB-10、BPOB-20。为进行对照,将相同条件下单独合成的BiPO₄和BiOBr按BPOB-10的投料比率进行机械混合,得到的对比样品标记为BPOB-10-mixing。

1.2.2 表征手段

通过X射线粉末衍射仪(XRD,荷兰,PANalytical,Empyrean)对样品进行物相分析,测试条件:电压45 kV,电流40 mA,扫描范围10°~80°(2 θ),靶材Cu K α 波长0.154 06 nm。通过SU8010型(日立)扫描电子显微镜(SEM,工作电压1.0 kV)及EOL 2100F型透射电子显微镜(TEM,工作电压200 kV,点分辨率是0.24 nm)观察样品的微观形貌。通过X射线光电子能谱仪(XPS, VG ESCALAB250xi)分析样品元素组成及价态。实验中以表面污染碳(C1s, 284.6 eV)作为各元素结合能的校正基准。通过紫外可见光谱仪(Lambda 750s)测定样品的紫外可见漫反射(UV-Vis DRS)谱图,扫描范围250~800 nm。通过物理吸附仪(Micromeritics, ASAP2020型,美国)测定样品的N₂吸

附-脱附等温线,并依据 N_2 吸附结果计算样品的 Brunauer-Emmett-Teller(BET)比表面积(S_{BET})。测试前样品在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 下脱气预处理 5 h,根据吸附支的数据及 Barrett-Joyner-Halenda(BJH)方法和圆柱孔模型计算孔径分布曲线,孔体积和平均孔径由 $p/p_0=0.97$ 下单点 N_2 吸附数据计算得到。

1.3 可见光催化活性及稳定性评价方法

通过光催化降解罗丹明 B 来考察样品的光催化活性,实验中所用光源为 150 W 氙灯,经过滤波片把波长小于 420 nm 的光过滤掉。反应温度通过冷凝水保持恒定。取 50 mg 样品分散在 50 mL 浓度为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的罗丹明 B 溶液中。开灯前先暗处吸附 30 min,达吸附平衡后,打开光源开启光催化反应,取样时间间隔为 5 min,经离心分离后取上层清液,通过分光光度法测定溶液浓度。光催化活性稳定性实验:通过样品循环光催化实验,在相同实验条件下,考察光催化活性变化,本实验中循环测试次数为 4 次。

1.4 空穴与自由基捕获实验

通过空穴和自由基捕获实验,确定光催化反应过程中的主要中间活性物种,实验中采用异丙醇(IPA)作为羟基自由基捕获剂,对苯醌(BQ)作为超氧阴离子自由基捕获剂,而草酸铵(AO)作为空穴捕获剂。通过在光催化降解罗丹明 B 反应过程中分别加入 $1\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 上述捕获剂,在与光催化活性评价条件相同情况下,获得罗丹明 B 浓度随时间变化的曲线,通过对比捕获剂添加前后的活性变化来确定光催化反应的主要中间活性物种。

1.5 光电化学测量

在电化学工作站(CHI760E,上海陈华仪器有限公司)上测试样品的瞬态光电流响应。将合成的样品涂覆在工作电极上($1.5\text{ cm}\times 1.5\text{ cm}$),以铂丝和甘汞电极分别作为对电极和参比电极,以 $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Na}_2\text{SO}_4$ 作为电解质溶液。工作电极的偏压为 0.56 V ,光源由 300 W 的氙灯产生(波长小于 420 nm 的光用光学滤波器去除)。在开路电压为 1.5 V 的上述三电极装置上测量了电化学阻抗谱(EIS),并在 $1\sim 10^5\text{ Hz}$ 的频率范围内记录测量结果。

2 结果与讨论

2.1 表征结果

2.1.1 XRD 图

图 1 为 BiOBr 和 BPOB 光催化剂的 XRD 图。由

图可见,在位于 $2\theta=10.7^\circ$ 、 21.8° 、 25.1° 、 31.7° 和 32.3° 处的特征峰分别归属为纯四方相 BiOBr 的(001)、(002)、(101)、(102)和(110)晶面(PDF No.09-0393)^[35],表明样品为纯 BiOBr。在制备过程中加入磷酸二氢钠以后,由于 BiPO_4 的溶解度小于 BiOBr,因此 BiPO_4 会优先生成。在 BPOB 复合光催化剂的 XRD 图中能观测到 BiPO_4 特征峰,在 19.1° 、 27.2° 、 28.9° 、 38.0° 和 48.7° 处新出现的峰分别归属为低温单斜相 BiPO_4 的(011)、(200)、(120)、(022)和(032)晶面(PDF No. 15-0767)^[36]。同时,也观测到 BiPO_4 特征峰强度随着含量的增加而不断增强,以及 BiOBr 的(001)、(002)晶面特征峰出现了显著的降低,这可能是由于 BiPO_4 优先生长在 BiOBr(001)和(002)晶面上,阻止了这 2 个晶面的生长。

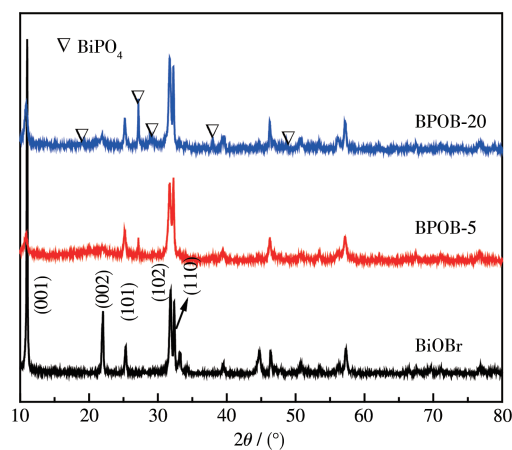


图 1 BiOBr、BPOB-5 和 BPOB-20 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of BiOBr, BPOB-5, and BPOB-20

2.1.2 复合光催化剂的微结构与形貌

图 2 为 BiOBr、BPOB-5、BPOB-10 和 BPOB-20 的 SEM 图。从图 2a 中可见,单纯 BiOBr 为纳米粒子组成的不规则团聚结构,粒子大小在 $300\sim 3\,000\text{ nm}$ 之间。制备过程中加入 NaH_2PO_4 后,生成了 BiOBr/ BiPO_4 异质结构(图 2b~2d)。由于 BiOBr 和 BiPO_4 同时原位生成,样品的外观形貌没有大的改变。当 BiPO_4 的含量在 $5\%\sim 10\%$ 之间时,部分粒子形成了较规则的花状结构(图 2b、2c)。当 BiPO_4 的含量增加到 20% 时,粒子之间形成了结合更加紧密的结构(图 2d)。TEM 图(图 3)进一步显示了 BPOB-10 的微观结构。图 3a 显示几个到几十个纳米的 BiPO_4 与数百纳米的 BiOBr 紧密地结合在一起,高分辨 TEM 图结果(图 3b)进一步证实了 BiPO_4 与 BiOBr 间形成了结合紧密的异质结构,与 XRD 表征结果一致。

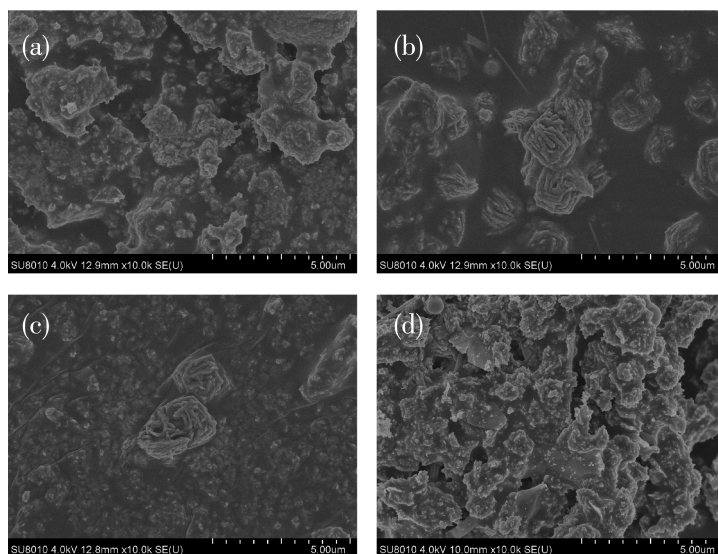


图2 (a) BiOBr、(b) BPOB-5、(c) BPOB-10和(d) BPOB-20的SEM图

Fig.2 SEM images of (a) BiOBr, (b) BPOB-5, (c) BPOB-10, and (d) BPOB-20

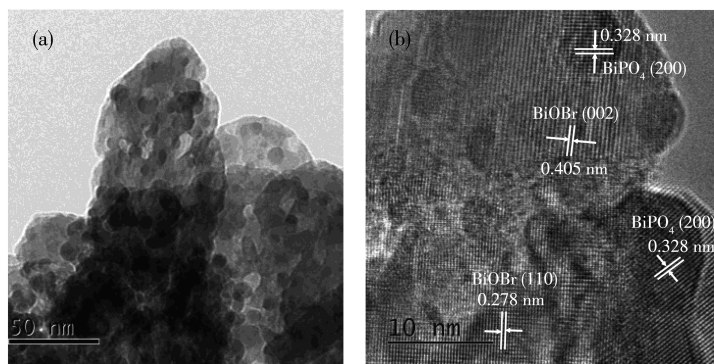


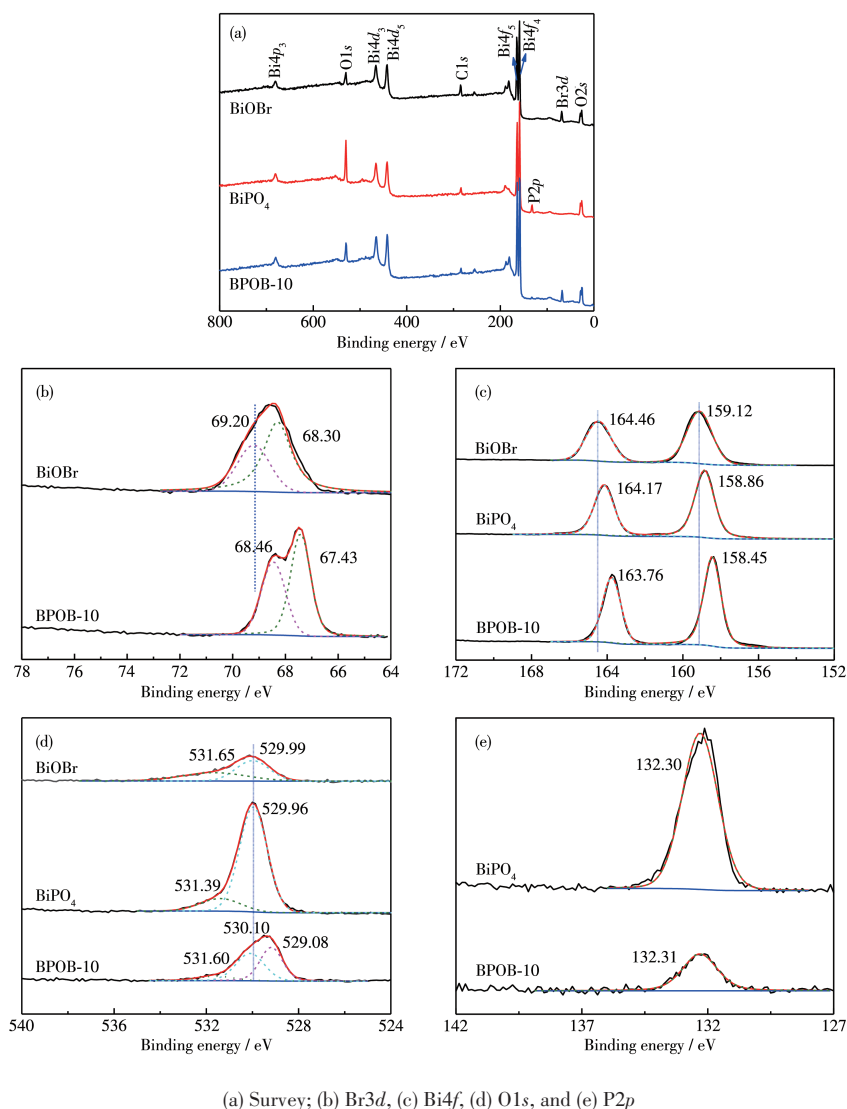
图3 BPOB-10的TEM (a)和高分辨TEM (b)图

Fig.3 TEM (a) and high resolution TEM (b) images of BPOB-10

2.1.3 XPS图

通过XPS对所制备的BiOBr、BiPO₄和BPOB-10进行元素分析,如图4所示。图4a为全谱图,图中可见,BiOBr中含有Bi、O、C和Br四种元素,BiPO₄中含有Bi、P、O和C四种元素,BPOB-10中含有Bi、O、P、C和Br五种元素。图4b是Br3d的XPS高分辨谱图,对于单一BiOBr,位于69.20和68.30 eV处出现的特征峰归属为BiOBr中Br3d_{3/2}和Br3d_{5/2}特征峰;而BPOB-10在68.46和67.43 eV处出现的特征峰分别归属为BiOBr中Br3d_{3/2}和Br3d_{5/2}特征峰^[28],相比较于BiOBr,BPOB-10中Br的结合能有所减小,这是由于BiPO₄是n型半导体,BiOBr是p型半导体,二者复合得到p-n异质结(BPOB-10)后电子由n型BiPO₄转移到p型BiOBr上,导致Br元素结合能下降。图4c为Bi4f的高分辨XPS谱图,对于单一BiOBr和BiPO₄,在159.12和164.46 eV、158.89和164.17 eV处的2对

峰分别为BiOBr和BiPO₄中Bi4f_{7/2}和Bi4f_{5/2}的特征峰^[23,26,37],表明Bi元素以Bi³⁺形式存在。相比较于单一BiOBr样品,复合BiPO₄后的BPOB-10样品中Bi4f_{7/2}和Bi4f_{5/2}特征峰的结合能(分别位于158.45和163.76 eV)出现了不同程度下降,这也是由电子从BiPO₄中的PO₄³⁻转移到BiOBr上导致的。图4d是O1s的高分辨XPS谱图,对于单一BiOBr和BiPO₄,位于529.99和529.96 eV处的特征峰分别为BiOBr和BiPO₄中O元素的特征峰,在531.65和531.39 eV处出现的特征峰分别为2种催化剂表面羟基(—OH)中的氧元素特征峰;而对于BPOB-10,在531.60、530.10和529.08 eV处出现的特征峰分别为表面羟基(—OH)、BiPO₄和BiOBr中的O元素特征峰,说明PO₄³⁻中的O提供了电子并转移到BiOBr上,同时BiPO₄表面羟基中O也提供了电子并参与了电子转移。图4e是P2p的高分辨XPS谱图,BiPO₄和



(a) Survey; (b) Br3d, (c) Bi4f, (d) O1s, and (e) P2p

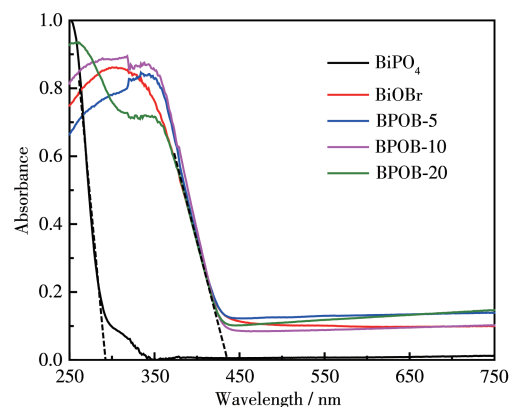
图4 样品的XPS全谱图(a)以及高分辨XPS谱图(b~e)

Fig.4 XPS survey spectra (a) and high resolution XPS spectra (b~e) of the samples

BPOB-10中分别位于132.30和132.31 eV处的特征峰为 PO_4^{3-} 中P元素的特征峰^[23,26], BPOB-10中P元素的结合能比 BiPO_4 略有增加, 进一步表明电子是从 BiPO_4 中的 PO_4^{3-} 转移到 BiOBr 上。以上结果证明了 $\text{BiOBr}/\text{BiPO}_4$ p-n异质结的存在, 与XRD表征结果一致, 同时p-n异质结间存在电子转移过程。

2.1.4 UV-Vis DRS谱图

BiPO_4 、 BiOBr 、BPOB-5、BPOB-10和BPOB-20的UV-Vis DRS谱图如图5所示。由图可见, 单纯 BiPO_4 在小于300 nm的紫外区表现出强吸收, 其吸收边大约在295 nm; 而 BiOBr 在紫外光区表现出强吸收, 在可见光区也具有一定的吸收, 其吸收边大约在440 nm处, 复合 BiPO_4 后, 其吸收边无明显变化。根据计算公式 $E_g = 1240/\lambda_g$ (其中 λ_g 为吸收边)可

图5 BiPO_4 、 BiOBr 、BPOB-5、BPOB-10和BPOB-20的UV-Vis DRS谱图Fig.5 UV-Vis DRS spectra of BiPO_4 , BiOBr , BPOB-5, BPOB-10, and BPOB-20

计算出 BiPO₄ 带隙约为 4.20 eV, 与文献报道^[24] 基本一致; 而 BiOBr 及 BPOB 的带隙约为 2.82 eV。

2.1.5 N₂ 吸附-脱附等温线

BiOBr 和 BPOB-10 的 N₂ 吸附-脱附等温线及其孔分布曲线如图 6 所示。从 N₂ 吸附-脱附等温线(图 6a) 可知, 2 种样品的 N₂ 吸附-脱附等温线属于 V 型吸附等温线^[38], 表明存在一定量的中孔。呈现在 $p/p_0 = 0.9 \sim 1.0$ 高压范围内的 III 型回滞环也反映了中孔的存在。与纯 BiOBr 相比, BPOB-10 的等温线略有下移, 表明其比表面积有所下降。从孔径分布曲线中

可见, 在约 2 nm 范围处出现了一个小的孔分布峰(峰位置约 2.3 nm), 而在 10~60 nm 的范围内存在大量中孔(图 6b)。BiOBr、BPOB-5、BPOB-10 和 BPOB-20 的 S_{BET} 、孔体积(V_{pore}) 和孔径(d_{pore}) 结果见表 1, 从图中可见, 相比较于纯 BiOBr, BPOB 的比表面积和孔体积都有不同程度下降, 这可能是由于 BiPO₄ 的出现堵塞了部分 BiOBr 孔道。特别是 BPOB-5 的 S_{BET} 、 V_{pore} 和 d_{pore} 下降最大, 可能是复合 5% BiPO₄ 的材料所阻塞的 BiOBr 孔道最多, 导致下降最大。

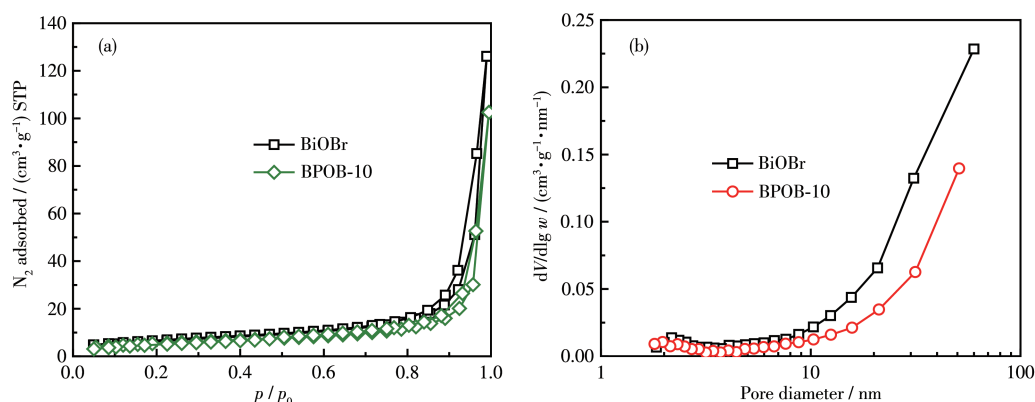


图 6 BiOBr 和 BPOB-10 的 N₂ 吸附-脱附等温线 (a) 及其孔径分布曲线 (b)

Fig.6 N₂ adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution curves (b) of BiOBr and BPOB-10

表 1 所合成样品的基本属性参数

Table 1 Basic parameters for as-synthesized samples

Sample	$S_{\text{BET}} /$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{pore}} /$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	$d_{\text{pore}} / \text{nm}$
BiOBr	23	0.19	30.0
BPOB-5	12	0.06	18.4
BPOB-10	20	0.16	31.5
BPOB-20	21	0.18	30.8

2.1.6 阻抗谱与光电流

图 7a 为 BiOBr、BiPO₄ 和 BPOB-10 的瞬态光电流响应。由图可知, 在可见光照射下, 上述样品中均可观察到瞬态电流响应。同时, 上述样品在多个循环测试中的光电流响应基本不变, 表明其在可见光照射下具有良好的化学稳定性。但是, 上述 3 种样品的响应电流强度不同。其中 BPOB-10 的光电流强度最高, 表明光生电子-空穴对效率最高。BiPO₄

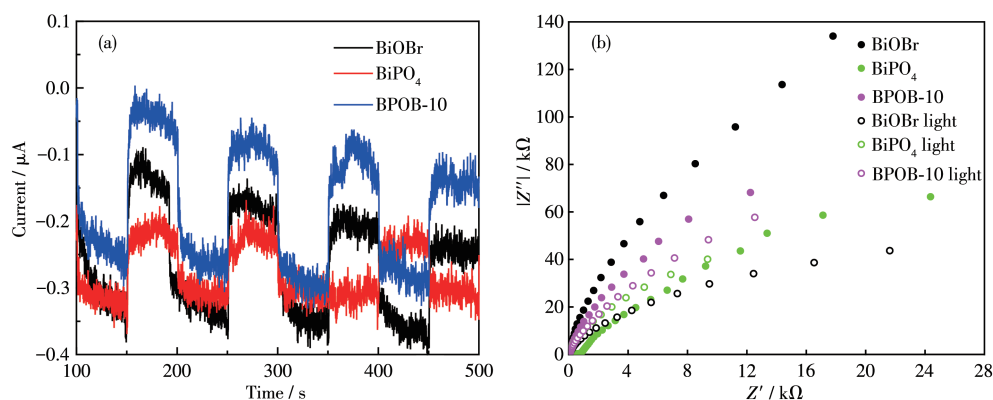


图 7 BiOBr、BiPO₄ 和 BPOB-10 的瞬态光电流响应(a)和 EIS 谱图(b)

Fig.7 Transient photocurrent responses (a) and EIS spectra (b) of BiOBr, BiPO₄, and BPOB-10

具有最小的可见光光电流响应,这主要是由于它是宽带隙半导体。为了进一步研究光催化剂的电荷传输情况,通过电化学工作站测量了BiOBr、BiPO₄和BPOB-10的EIS谱图,结果如图7b所示。结果表明,在无光照条件下,BiPO₄的Nyquist曲线半径小于BiOBr,复合了BiPO₄的BPOB-10的Nyquist半径较BiOBr要小,说明复合BiPO₄后BPOB-10相较BiOBr的电荷转移电阻减小,迁移速率加快,有利于光生电子-空穴对的分离。在可见光光照条件下($\lambda > 420$ nm),BiPO₄在光照前后的EIS谱图无明显变化,这主要是由于BiPO₄无法吸收可见光。而对于BiOBr,光照后Nyquist曲线半径显著下降,表明BiOBr被光激发后电荷传输效率明显提高。而对于BPOB-10,Nyquist曲线半径也有所下降,说明BPOB-10中的BiOBr被吸收光激发后产生电子-空穴对,电荷传输效率也有一定提高。光照后BPOB-10的Nyquist曲线半径高于BiOBr,可能是复合BiPO₄对BiOBr的可见光吸收产生了一定的影响,导致产生的光生电子-空穴对不如单纯BiOBr多。而BPOB-10的光电流要略高于BiOBr,表明BPOB-10电子-空穴对分离效率要高于BiOBr。

2.2 催化活性评价

BPOB和BiOBr的可见光催化降解罗丹明B的活性见图8a。图中显示,开灯前,罗丹明B浓度下降主要是由于吸附作用,随BiPO₄的含量增加,吸附作用呈现先增加后降低的趋势,其中复合10%BiPO₄样品的吸附作用最好。结合BET比表面积表征结果可知,BiPO₄的复合并未增加样品的比表面积,反而有所下降。这说明适量BiPO₄(10%)的复合有利于吸

附更多的污染物罗丹明B。开灯后,罗丹明B浓度都表现出迅速降低趋势,且下降速率随BiPO₄的含量增加,呈现先增加后降低的趋势,BPOB-10的催化效率最高。同时,所有BPOB较BiOBr的光催化活性都有明显提高。BPOB催化活性的提高主要由于BiOBr/BiPO₄ p-n异质结的形成,提高了光生载流子的分离效率,从而提高了光催化活性^[21-34]。其次,对污染物的吸附能力的提高也起到了一定的促进作用,这可能是由于BiPO₄对罗丹明B的吸附能力要好于BiOBr,尽管复合后比表面积有所下降(表1)。复合过多的BiPO₄导致其催化活性下降,有2个方面的原因:(1) BiPO₄为宽带隙半导体,可见光活性低,复合过多的BiPO₄将覆盖BiOBr的活性位,导致光催化性能的下降;(2) 对污染物罗丹明B的吸附能力也有所下降,这可能是由于复合物制备过程中先生成BiPO₄,BiPO₄含量(20%)较高时,生成的颗粒较大,导致暴露在表面的BiPO₄含量反而不如BPOB-10。单纯进行机械混合的BPOB-10-mixing的暗处吸附性能和BPOB一样,均提高了对罗丹明B的吸附。机械混合的BPOB-10-mixing的暗处吸附性能比单纯BiOBr以及BPOB要好,这可能是由于BiPO₄对罗丹明B的吸附能力要好于BiOBr,机械混合时,只有部分BiPO₄与BiOBr形成了异质结,导致表面暴露更多的BiPO₄,使得它比BPOB具有更好的吸附性能。同时发现BPOB-10-mixing对罗丹明B的降解性能不如BPOB-10,说明机械混合后二者可能不能很好地形成异质结。

对各样品降解罗丹明B的过程进行动力学线性拟合,其结果如图8b所示。 $\ln c_t/c_0' \sim t$ 的拟合图表明

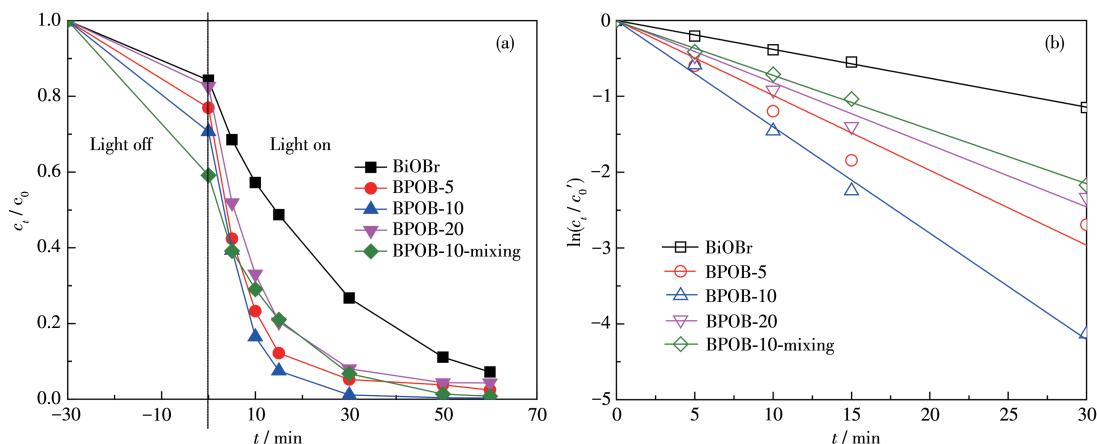


图8 BiOBr、BPOB-5、BPOB-10和BPOB-20的可见光催化降解罗丹明B曲线(a)及相应的动力学线性拟合结果(b)

Fig.8 Visible-light catalytic degradation curves of rhodamine B over BiOBr, BPOB-5, BPOB-10, and BPOB-20 (a), and corresponding kinetic linear fitting results (b)

样品均呈现较好线性关系(其中 c_0 为罗丹明B的初始浓度, c_t 为光催化时间为 t 时罗丹明B的浓度,以吸附平衡后浓度 c_0' 为光催化初始浓度),拟合相关性系数 R^2 值都大于0.97,说明催化剂降解罗丹明B的过程较好地符合假一级动力学模型。根据斜率可计算得到一级反应速率常数(k ,表2)。由表2可知,BPOB-10的 k 最大,约为纯BiOBr的3.7倍。同时,也发现BPOB-10-mixing的 k 值比单纯BiOBr大,说明二者简单机械复合也可起到活性增强作用,但只有BPOB-10的 k 值的一半,说明简单机械混合样品的性能不如原位一步法合成的样品。

表2 BiOBr和BPOB的一级动力学拟合参数
Table 2 First order kinetics fitting parameters for BiOBr and BPOB

Sample	k / min^{-1}	R^2
BiOBr	0.038	0.999 5
BPOB-5	0.099	0.979 2
BPOB-10	0.140	0.998 3
BPOB-20	0.082	0.993 3
BPOB-10-mixing	0.073	0.998 5

催化剂样品的稳定性对其实际应用非常重要,实验中通过多次循环使用考察了BPOB-10的稳定性,其结果如图9所示。催化剂在前3次循环使用中,活性基本保持不变,第4次循环使用中活性有所下降,表明BPOB-10具有较好的稳定性。同时也看到BPOB-10在暗处(30 min)前3次的吸附性能呈逐渐下降趋势,这可能是由于反应过程中少量的中间物种吸附在催化剂表面占据了活性位,并最终随着反应次数的增加而逐渐积累导致其第4次催化活性出现了下降。

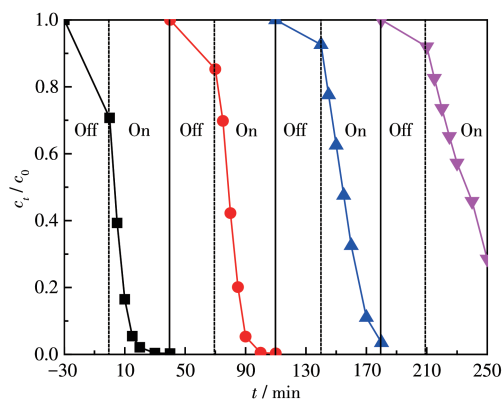


图9 BPOB-10的4次循环使用活性图

Fig.9 Photocatalytic activities over BPOB-10 in four recycling runs

2.3 催化反应机理

为确定BPOB-10光催化降解罗丹明B过程中的主要活性物种,实验中分别以IPA、BQ和AO为羟基自由基、超氧阴离子自由基和空穴的捕获剂,光催化结果如图10所示。3种捕获剂添加后,样品的光催化降解效率出现了明显地不同程度的下降,其中添加AO后催化活性下降最大,BQ其次,表明空穴和超氧阴离子自由基是光催化过程中的主要活性物种,其次是IPA,三者作用大小依次为空穴>超氧阴离子自由基>羟基自由基。

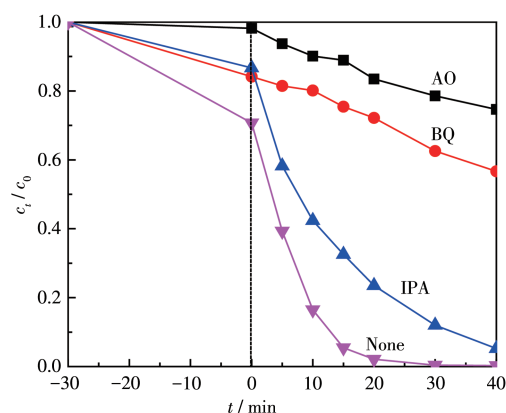


图10 添加3种捕获剂前后BPOB-10的光催化反应性能
Fig.10 Photocatalytic performance of BPOB-10 before and after adding three sacrificial agents

通常,光生载流子的分离对于光催化活性起到至关重要的作用。而能带位置能够确定光生载流子的迁移路径,半导体光催化剂的价带位置通过小结合能范围的XPS扫描进行确定,结果如图11所示,图中IP1和IP2分别为曲线的2个转折点。图11a和11b分别为BiOBr和BiPO₄测定的价带电位($E_{\text{VB-XPS}}$),分别约为2.15和2.35 eV,基于标准氢电极的价带电位($E_{\text{VB-NHE}}$)通过下式计算得到^[39]:

$$E_{\text{VB-NHE}} = \varphi + E_{\text{VB-XPS}} - 4.44$$

其中 φ 为仪器功函数(为4.42 eV)。由此可计算得到BiOBr和BiPO₄的 $E_{\text{VB-NHE}}$ 分别为2.13和2.33 eV;结合UV-Vis DRS光谱带隙,计算得到BiOBr和BiPO₄导带电位($E_{\text{CB-NHE}}$)分别约为-0.69和-1.87 eV(表3)。为进一步研究其界面电荷转移过程,对BiOBr、BiPO₄和BPOB-10的VB-XPS功函数进行进一步计算。当固体样品与XPS金属样品台接触良好时,由于二者功函数不同,自由电子动能可由接触电势差计算得到: $\Delta V = \phi - \varphi$ (ϕ 为样品功函数)^[39]。从图11中可计算得到BiOBr、BiPO₄和BPOB-10的功函数分别为

6.02、5.52 和 5.72 eV。BiOBr 属于 p 型半导体, 具有更大的功函数和更低的费米能级, 而 BiPO₄ 属于还原型半导体, 具有相对较小的功函数和更高的费米能级, 当二者接触后, 电子将从 n 型 BiPO₄ 转移到 p 型 BiOBr 上, 最终使二者费米能级相等^[26-35,40], 其中

BPOB-10 费米能级为 5.72 eV, 如图 12a 和 12b 所示, 此电子转移过程与 XPS 表征结果一致。同时, 在界面上形成内建电场。可见光辐照后, BiOBr/BiPO₄ 异质结中只有 BiOBr 能被激发产生光生电子-空穴对, 而 BiPO₄ 由于带隙过宽, 不能被可见光激发。在内

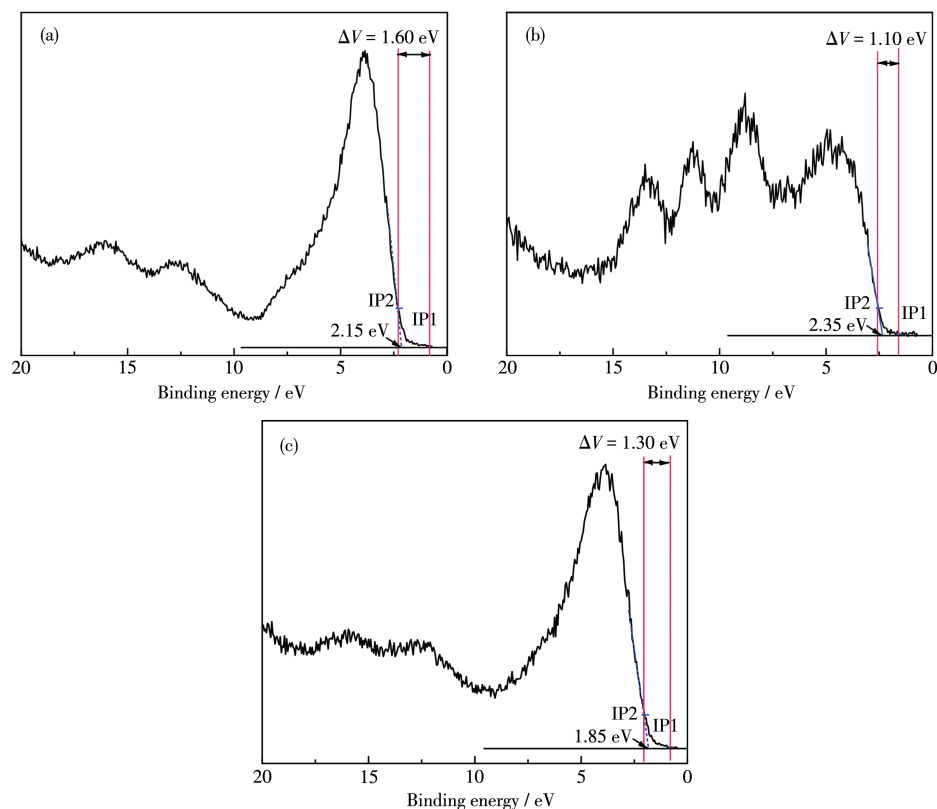


图 11 BiOBr (a)、BiPO₄ (b) 和 BPOB-10 (c) 的 VB-XPS 曲线

Fig.11 VB-XPS spectra of BiOBr (a), BiPO₄ (b), and BPOB-10 (c)

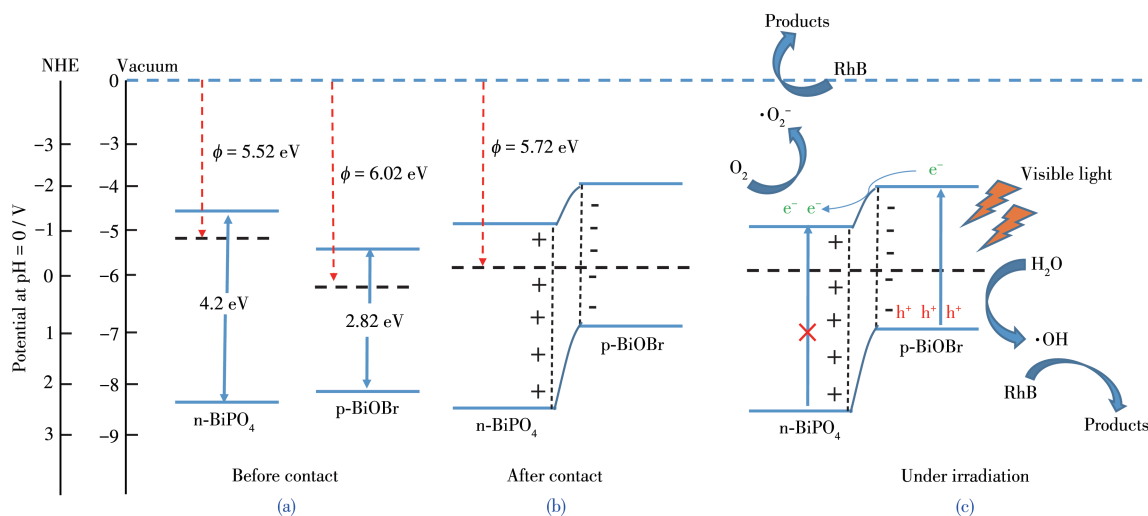


图 12 p 型 BiOBr 和 n 型 BiPO₄ 复合前 (a) 后 (b) 能带结构以及可见光照射下 BPOB 光催化降解罗丹明 B (RhB) 的反应机理图 (c)

Fig.12 Band structure of p-type BiOBr and n-type BiPO₄ before (a) and after (b) contact, and schematic diagram of photocatalytic degradation of rhodamine B (RhB) on BPOB under visible light illumination (c)

表3 BiOBr和BiPO₄的能带结构参数Table 3 Band structure parameters for BiOBr and BiPO₄

Sample	$E_{\text{VB-NHE}} / \text{eV}$	$E_{\text{CB-NHE}} / \text{eV}$	E_{g} / eV	ϕ / eV
BiOBr	2.13	-0.69	2.82	6.02
BiPO ₄	2.33	-1.87	4.20	5.52

建电场作用下, BiOBr 光生电子将从其导带转移到 BiPO₄ 导带上, 进一步与 O₂ 反应生成超氧阴离子自由基; 而 BiOBr 光生空穴则停留在其价带上, 光生电子-空穴对得到有效分离。超氧阴离子自由基和空穴能直接与污染物(如罗丹明 B)反应生成最终产物(如 CO₂ 和 H₂O), 它们是主要活性物种, 已被活性物种捕获实验结果所证实。同时, 小部分的光生空穴也与 H₂O 反应生成羟基自由基, 与罗丹明 B 发生氧化反应, 将其分解并生成最终的小分子产物, 其过程如图 12c 所示。因此 BiOBr/BiPO₄ 异质结表现出更高的光催化活性主要是由于光生电荷得到了更有效的分离。

3 结 论

通过一步水热法成功地制备了 BiOBr/BiPO₄ p-n 复合光催化剂。BiOBr/BiPO₄ p-n 异质结的形成能有效提高载流子分离效率, 对污染物的吸附能力也有一定的提高, 导致催化性能相对 BiOBr 有明显提高。BiPO₄ 的含量对复合催化剂性能有显著影响, 在 BiPO₄ 的添加量为 0%~20% 的范围内, 复合材料的催化活性先增加后下降。其中最佳添加量为 10%, 所制备的催化剂活性最好, 其反应速率常数为 0.14 min⁻¹, 约为纯 BiOBr 的 3.7 倍, 约为机械混合样品的 2 倍。由于 BiPO₄ 为宽带隙半导体, 可见光活性低, 复合过多的 BiPO₄ 将覆盖 BiOBr 的活性位, 导致光催化性能的下降。光催化机理研究结果表明, 空穴和超氧阴离子自由基是光催化过程中的主要活性物种, 3 种活性物种的作用大小依次为空穴>超氧阴离子自由基>羟基自由基。该制备方法具有工艺简单、成本低、对环境污染小等特点, 因此 BiOBr/BiPO₄ p-n 异质结复合催化材料的制备为高活性可见光催化材料提供了新的思路。

参考文献:

[1] Chen Y G, Zhao S, Wang X, Peng Q, Lin R, Wang Y, Shen R G, Cao X, Zhang L B, Zhang G, Zhou G, Li J, Xia A D, Li Y D. *J. Am. Chem.*

Soc., **2016**, **138**(13):4286-4289

- [2] Zhu S Y, Liang S J, Wang Y, Zhang X Y, Li F Y, Lin H X, Zhang Z, Wang X X. *Appl. Catal. B*, **2016**, **187**:11-18
- [3] 袁华, 柳丽芬. 无机化学学报, **2016**, **32**(2):216-222
YUAN H, LIU L F. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2016**, **32**(2):216-222
- [4] 李耀武, 黄辰曦, 陶伟, 钱海生. 无机化学学报, **2017**, **33**(3):361-376
LI Y W, HUANG C X, TAO W, QIAN H S. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2017**, **33**(3):361-376
- [5] Wang X B, Liu J, Leong S, Lin X C, Wei J, Kong B, Xu Y F, Low Z X, Yao J F, Wang H T. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, **8**:9080-9087
- [6] Wang W N, Huang C X, Zhang C Y, Zhao M L, Zhang J, Chen H J, Zha Z B, Zhao T T, Qian H S. *Appl. Catal. B*, **2018**, **224**:854-862
- [7] 马小帅, 陈范云, 余长林, 杨凯, 黄微雅, 李韶雨. 无机化学学报, **2020**, **36**(2):217-225
MA X S, CHEN F Y, YU C L, YANG K, HUANG W Y, LI S Y. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2020**, **36**(2):217-225
- [8] 王昭华, 蔡琼瑶, 叶挺铭, 郭英娜, 耿直, 杨霞, 于洪斌. 无机化学学报, **2017**, **33**(7):1196-1204
WANG Z H, CAI Q Y, YE T M, GUO Y N, GENG Z, YANG X, YU H B. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2017**, **33**(7):1196-1204
- [9] 邓军阳, 汪杰, 朱思龙, 聂龙辉. 无机化学学报, **2019**, **35**(6):955-964
DENG J Y, WANG J, ZHU S L, NIE L H. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2019**, **35**(6):955-964
- [10] Deng J Y, Zhu S L, Zheng J F, Nie L H. *J. Colloid Interface Sci.*, **2020**, **569**:320-331
- [11] He F, Meng A Y, Cheng B, Ho W K, Yu J G. *Chin. J. Catal.*, **2020**, **41**:9-20
- [12] Wang Y J, Li Y, Cao S W, Yu J G. *Chin. J. Catal.*, **2019**, **40**:867-874
- [13] Xia P, Antonietti M, Zhu B C, Heil T, Yu J G, Cao S W. *Adv. Funct. Mater.*, **2019**, **29**(15):1900093
- [14] Cao S W, Shen B J, Tong T, Fu J W, Yu J G. *Adv. Funct. Mater.*, **2018**, **28**(21):1800136
- [15] 邓军阳, 聂龙辉, 汪杰, 朱思龙, 胡兵, 谭军军, 孙丹. 硅酸盐学报, **2019**, **47**(7):1023-1032
DENG J Y, NIE L H, WANG J, ZHU S L, HU B, TAN J J, SUN D. *J. Chin. Ceram. Soc.*, **2019**, **47**(7):1023-1032
- [16] 聂龙辉, 黄征青, 徐洪涛, 张旺喜, 杨柏蕊, 方磊, 李帅华. 催化学报, **2012**, **33**:1209-1216
NIE L H, HUANG Z Q, XU H T, ZHANG W X, YANG B R, FANG L, LI S H. *Chin. J. Catal.*, **2012**, **33**:1209-1216
- [17] Mi Y W, Li H P, Zhang Y F, Du N, Hou W G. *Catal. Sci. Technol.*, **2018**, **8**:2588-2597
- [18] Wu D, Ye L Q, Yue S T, Wang B, Wang W, Yip H Y, Wong P K. *J. Phys. Chem. C*, **2016**, **120**:7715-7727
- [19] Han A J, Zhang H W, Chuah G K, Jaenicke S. *Appl. Catal. B*, **2017**, **219**:269-275
- [20] Tong X Q, Cao X, Han T, Cheong W C, Lin R, Chen Z, Wang D S, Chen C, Peng Q, Li Y D. *Nano Res.*, **2019**, **12**:1625-1630

- [21] Wang H, Yong D Y, Chen S C, Jiang S L, Zhang X D, Shao W, Zhang Q, Yan W S, Pan B C, Xie Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, **140**: 1760-1766
- [22] Khampuanbut A, Santalelat S, Pankiew A, Pankiew A, Channei D, Pornsuwan S, Faungnawakij K, Phanichphant S, Inceesungvorn B. *J. Colloid Interface Sci.*, **2020**, **560**: 213-224
- [23] Hu X L, Li C Q, Song J Y, Zheng S L, Sun Z M. *J. Colloid Interface Sci.*, **2020**, **574**: 61-73
- [24] 强利娜, 胡旭敏, 裴声林, 陈东阳, 李桂水. *应用化工*, **2018**, **47**(5): 1023-1025
QIANG L N, HU X M, PEI S L, CHEN D Y, LI G S. *Applied Chemical Industry*, **2018**, **47**(5): 1023-1025
- [25] Naciri Y, Hsini A, Ajmal Z, Navío J A, Bakizl B, Albourine I A, Ezahri M, Benlhachemi A. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2020**, **280**: 102160
- [26] An W J, Cui W Q, Liang Y H, Hu J S, Liu L. *Appl. Surf. Sci.*, **2015**, **351**: 1131-1139
- [27] Jia X M, Cao J, Lin H L, Zhang M Y, Guo X M, Chen S F. *RSC Adv.*, **2016**, **6**: 55755-55763
- [28] Zhao H J, Wu R J, Wang X C, An Y M, Zhao W X, Ma F. *J. Chin. Chem. Soc.*, **2019**, **67**(6): 1-8
- [29] Zou X J, Dong Y Y, Zhang X D, Cui Y B, Ou X X, Qi X H. *Appl. Surf. Sci.*, **2017**, **391**: 525-534
- [30] Dong H J, Cao Z Z, Shao R Y, Xiao Y, He W Y, Gao Y F, Liu J R. *RSC Adv.*, **2015**, **5**: 63930-63935
- [31] Xu L, Jiang D S, Zhao Y, Yan P C, Dong J T, Qian J C, Ao H Q, Li J W, Yan C, Li H N. *Dalton Trans.*, **2018**, **47**: 13353-13359
- [32] Gao M C, Zhang D F, Pu X P, Ma H Y, Su C H, Gao X, Dou J M. *Sep. Purif. Technol.*, **2016**, **170**: 183-189
- [33] Wu Z, Liu J, Tian Q Y, Wu W. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2017**, **5**: 5008-5017
- [34] Liu Z S, Wu B T, Niu J N, Feng P Z, Zhu Y B. *Mater. Res. Bull.*, **2015**, **63**: 187-193
- [35] Juntapirom S, Anuchai S, Thongsook O, Pornsuwand S, Meepowpan P, Thavorniyutikarn P, Phanichphant S, Tantraviwate D, Inceesungvorn B. *Chem. Eng. J.*, **2020**, **394**: 124934
- [36] Wang Y J, Guan X F, Li L P, Li G S. *CrystEngComm*, **2012**, **14**: 7907-7914
- [37] Long D, Chen Z Q, Rao X, Zhang Y P. *ACS Appl. Energy Mater.*, **2020**, **3**: 5024-5030
- [38] Thommes M, Kaneko L, Neimark A V, Olivier J P, Rodriguez-Reinoso P, Rouquerol J, Sing K S W. *Pure Appl. Chem.*, **2015**, **87**: 1051-1069
- [39] Li X B, Xiong J, Gao X M, Ma J, Chen Z, Kang B B, Liu J Y, Li H, Feng Z J, Huang J T. *J. Hazard. Mater.*, **2020**, **387**: 121690
- [40] Peng Y, Yan M, Chen Q G, Fan C M, Zhou H Y, Xu A W. *J. Mater. Chem. A*, **2014**, **2**: 8517-8524