



BiOBr/BiOI₃ 复合材料的合成及光催化性能研究

徐成栋, 胡 浩, 王安慰, 邵 敏, 万玉山
(常州大学环境科学与工程学院, 江苏常州 213164)

[摘要] 构建异质结是促进光生载流子分离的有效途径,并可提高半导体光催化材料的光催化活性。采用水热法制备了 BiOBr 和 BiOI₃,用超声浸渍法制备 BiOBr/BiOI₃ 复合光催化材料。通过 XRD、SEM、TEM、XPS、UV-Vis、FT-IR 和 PL 等表征方法分析了材料的多相结构和化学键。以罗丹明 B 和环丙沙星为目标污染物,通过降解实验分析光催化材料的活性和降解机理。结果表明:可见光照射 60 min 后,1.4-BiOBr/BiOI₃ 对罗丹明 B 的降解率,达 98%,降解速率常数为 0.068 94 min⁻¹,且 5 次重复实验后降解率仍可达到 85%;可见光照射 120 min 后,1.4-BiOBr/BiOI₃ 对环丙沙星的降解率可达 82.6%。以上实验结果可归结为 BiOBr/BiOI₃ 异质结构在 BiOBr 和 BiOI₃ 之间存在协同作用,异质结的形成拓宽了半导体的可见光吸收范围,阻止光生电子-空穴的复合。自由基捕获实验表明 O₂^{·-} 和 h⁺ 是降解过程的主要活性物种。提出了 BiOBr/BiOI₃ 材料光催化降解罗丹明 B 的可能机理,以期设计和制备高效、绿色、稳定的光催化剂提供新的途径。

[关键词] 光催化;异质结;染料废水;纳米材料

[中图分类号] X703 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)12-0091-09

Synthesis and photocatalytic performance of BiOBr/BiOI₃ composite

XU Chengdong, HU Hao, WANG Anwei, SHAO Min, WAN Yushan

(School of Environmental Science & Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: The construction of heterojunction is an effective way to promote the separation of photocarrier and to improve the photocatalytic activity of semiconductor photocatalytic materials. BiOBr and BiOI₃ were prepared by hydrothermal method, and BiOBr/BiOI₃ composite photocatalytic materials were prepared by ultrasonic impregnation method. The polyphase structures and chemical bonds of the materials were analyzed by XRD, SEM, TEM, XPS, UV-Vis, FT-IR and PL characterization methods. The activity and degradation mechanism of the photocatalytic materials were analyzed using Rhodamine B and ciprofloxacin as the target pollutants. The results showed that the degradation rate of 1.4-BiOBr/BiOI₃ was 98% for Rhodamine B after 60 min of visible light irradiation, and the degradation rate constant was 0.068 94 min⁻¹, and the degradation rate could still reach 85% after five repeated experiments. The degradation rate of ciprofloxacin by 1.4-BiOBr/BiOI₃ was 82.6% after 120 min of visible light irradiation. The above experimental results can be attributed to the synergistic effect of BiOBr/BiOI₃ heterostructure between BiOBr and BiOI₃. The formation of heterojunction broadens the visible light absorption range of the semiconductor and prevents the recombination of electron and holes. The radical capture experiments showed that O₂^{·-} and h⁺ were the main active species in the degradation process. A possible mechanism for the photocatalytic degradation of Rhodamine B by BiOBr/BiOI₃ was proposed with a view to provide a new way to design and prepare efficient, green and stable photocatalysts.

Key words: photocatalysis; heterojunction; dye wastewater; nanomaterial

随着我国纺织印染工业的迅速发展,染料废水已成为最主要的水污染源。这些废水若直接排入水体,会严重影响水体的透光性及水生生物的生长,

破坏水体生态平衡^[1-2]。作为应用太阳能的先进方法之一,光催化是实现环境修复的绿色环保方法^[3]。一些污染物如染料、苯酚、Cr(VI)、抗生素等,可通过

[基金项目] 江苏省研究生实践创新项目(SJCX20_0935)

光催化作用被完全降解^[4-8]。

在众多半导体中,二氧化钛能耗低、稳定性好、价格相对低廉,得到众多学者的关注。但二氧化钛带隙较宽,对可见光的吸收范围相对狭窄,量子效率不高,导致其对太阳能的利用率不高,光催化活性降低^[9-10]。近年来,作为一类新型的非TiO₂基光催化体系,铋系光催化材料在环境治理和CO₂还原等领域显示出独特优势和发展潜力。BiOIO₃由Bi₂O₄层和包含IO₃金字塔的平板交错构成^[11]。由于带隙较宽(3.08 eV),BiOIO₃只能被占太阳光约5%的紫外光激发,需提高其可见光催化效率和扩大BiOIO₃的吸收光谱。基于此,大量具有出色催化性能的BiOIO₃复合光催化材料被成功制备,如AgI/BiOIO₃^[12]、g-C₃N₄/BiOIO₃^[13]和TiO₂/BiOIO₃^[14]。

笔者采用异质结构BiOBr/BiOIO₃光催化剂在可见光下分解罗丹明B(RhB)和环丙沙星(CIP),评估其光催化活性;用不同捕获剂进行对照实验,结果表明O₂^{·-}和h⁺在降解过程中起到主要作用;进一步提出BiOBr/BiOIO₃可能的降解机理。

1 材料与方法

1.1 材料

硝酸铋、碘酸钾、无水乙醇、十六烷基三甲基溴化铵、丙酮、罗丹明B、甲醇、对苯醌和异丙醇,国药集团化学试剂公司;环丙沙星,阿拉丁生化科技股份有限公司;所有试剂均为分析纯,实验用水为去离子水。

1.2 BiOIO₃的制备

BiOIO₃制备步骤^[15]:称取0.485 g Bi(NO₃)₃·5H₂O加入80 mL去离子水中,搅拌,将0.214 g KIO₃溶于上述溶液,继续搅拌10 min,将得到的悬浮液转移到四氟乙烯内衬不锈钢高压釜中,150 °C下持续反应6 h,待反应釜冷却至室温后,将产物离心,用去离子水和无水乙醇各洗3次,于60 °C下烘干得到最终产物。

1.3 BiOBr的制备

采用水热法合成BiOBr^[16]。将1.0 g Bi(NO₃)₃·5H₂O和1.0 g十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)加入60 mL水中,室温下搅拌1 h,将得到的悬浮液转移到四氟乙烯内衬不锈钢高压釜中,160 °C下保持18 h,然后自然冷却至室温,用去离子水和无水乙醇反复洗涤,60 °C下干燥得到产物。

1.4 BiOBr/BiOIO₃复合材料的制备

BiOBr/BiOIO₃复合型光催化材料采用超声浸渍法制备:将制备好的BiOBr和BiOIO₃分别在20 mL无水

乙醇中超声处理1 h,然后将BiOIO₃悬浮液滴入不同含量的BiOBr悬浮液中,继续超声2 h。超声完成后加入20 mL丙酮,所得悬浮液在室温下搅拌24 h,自然沉淀后在60 °C下干燥12 h,得到BiOBr/BiOIO₃复合材料(BiOIO₃与BiOBr的质量比分别为120%、130%、140%、150%,分别记作1.2-BiOBr/BiOIO₃、1.3-BiOBr/BiOIO₃、1.4-BiOBr/BiOIO₃、1.5-BiOBr/BiOIO₃)。

1.5 表征方法

X射线衍射(XRD)在Rigaku D/Max-2500PC衍射仪上进行,在Cu K α ($\lambda=1.540\ 56\times10^{-10}$ m)辐射下,扫描速度为0.05 (°)/s, 2θ 为5°~80°。用SU8010扫描电子显微镜(SEM)观察光催化剂的表面结构和形态。在200 kV的加速电压下进行TEM和HRTEM(FEI Talos F200s)表征。通过UV-2550紫外可见分光光度计(日本岛津公司)测定紫外可见漫反射光谱(DRS),以BaSO₄为参考。用荧光分光光度计(Agilent Cary Eclipse)测量光致发光光谱(PL),波长范围在400~600 nm,并在320 nm处激发。用ASAP 2020分析仪(美国Micromeritics)进行BET测试。X射线光电子能谱(XPS)在EscaLab 250Xi分析仪(美国Thermo Fisher)上采用单色Al K α 辐射进行。FTIR采用Thermo Nexus 6700型红外分光光度计表征,溴化钾压片,扫描范围4 000~400 cm⁻¹。用总有机碳测试仪(Multi N/C 2100S/1)测定反应前后溶液的浓度。

1.6 光催化活性

(1)光催化降解罗丹明B(RhB)。以1 kW氙灯为光源,评估光催化活性。称取30 mg光催化剂加入50 mL RhB溶液(20 mg/L)中,辐照前将含有催化剂的RhB溶液在黑暗中搅拌30 min,达到吸附-脱附平衡。随后以10 min的照射时间为间隔,提取悬浮液(约3 mL),离心并用0.22 μ m针式过滤器去除光催化剂,用紫外可见分光光度计测量上清液在554 nm处的吸光度。通过一阶动力学方程获得反应速率常数(k)。

(2)光催化降解环丙沙星(CIP)。用15 mg/L的CIP溶液进行光催化降解实验,实验中每隔30 min取样,其他操作步骤与RhB降解实验相同,测量上清液在276 nm处的吸光度。

1.7 自由基捕获实验

在光催化反应过程中,通过添加甲醇(1滴)、对苯醌(BQ, 0.005 g)和异丙醇(IPA, 1滴),研究实验中可能的活性物种。

2 结果与讨论

2.1 结构组成

BiOBr、BiOI₃和BiOBr/BiOI₃复合材料的XRD图谱见图1。

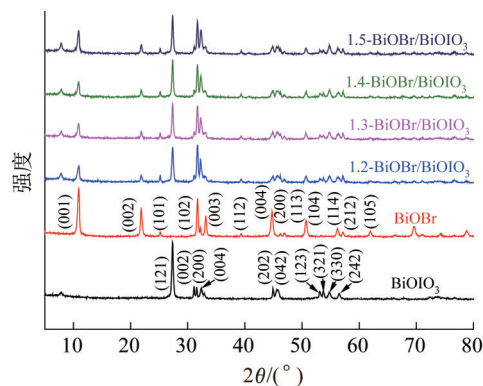


图1 BiOBr、BiOI₃和BiOBr/BiOI₃的XRD图谱

Fig.1 XRD patterns of BiOBr, BiOI₃ and BiOBr/BiOI₃

由图1可见,BiOI₃的XRD图谱在27.36°、31.10°、31.58°、32.39°、44.92°、45.63°、53.10°、53.72°、54.78°、56.48°处有明显衍射峰出现,对应于正交晶BiOI₃(JCPDS file No. 26-2019)的(121)、(002)、(200)、(004)、(202)、(042)、(123)、(321)、(330)、(242)晶面。BiOBr在10.89°、21.87°、25.17°、31.70°、33.14°、39.45°、44.78°、46.98°、47.83°、50.69°、56.11°、57.44°、61.92°出现的衍射峰分别对应四方晶BiOBr(JCPDS file No. 03-0733)的(001)、(002)、(101)、(102)、(003)、(112)、(004)、(200)、(113)、(104)、(114)、(212)、(105)晶面。随着BiOI₃与BiOBr的比例(质量比)由120%增加到150%,XRD衍射峰也逐渐增强,BiOBr/BiOI₃复合材料的谱图中可观察到与BiOBr、BiOI₃相似的峰,位置没有明显变化,说明其具有良好的结晶度,同时未发现其他材料的衍射峰,说明复合物中没有形成杂质。

2.2 形貌特征

通过扫描电镜和透射电镜观察制备材料的形貌和微观结构,见图2~图3。

由图2可见,BiOBr、BiOI₃、BiOBr/BiOI₃为纳米片状结构,BiOBr宽0.2~2 μm,厚度为50 nm,BiOI₃的引入未改变BiOBr材料的超薄纳米片状结构。由图3可见,有大量小尺寸的片状BiOI₃附着在BiOBr表面,与BiOBr紧密接触。

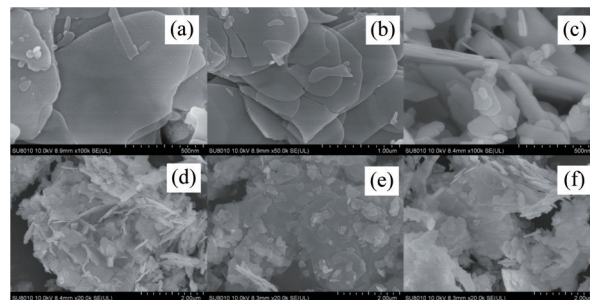


图2 BiOBr(a,b)、BiOI₃(c,d)、1.4-BiOBr/BiOI₃(e,f)的SEM照片

Fig.2 SEM images of BiOBr (a,b), BiOI₃ (c,d) and 1.4-BiOBr/BiOI₃ (e,f) composites

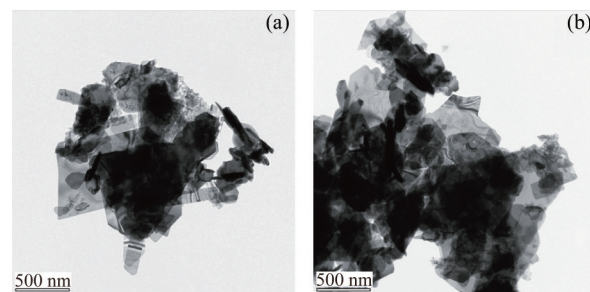


图3 1.4-BiOBr/BiOI₃的TEM照片

Fig.3 TEM images of 1.4-BiOBr/BiOI₃ composites

2.3 化学成分分析

对BiOBr、BiOI₃和1.4-BiOBr/BiOI₃进行XPS光谱分析,结果见图4。

由图4(a)可见,复合材料中Bi、O、Br及I元素的特征峰均被检测出,无任何杂质。图4(b)中,BiOI₃的Bi 4f衍射峰可被分为Bi 4f_{5/2}和Bi 4f_{7/2},分别位于163.83、158.53 eV,而1.4-BiOBr/BiOI₃复合材料在163.78、158.48 eV存在Bi 4f衍射峰,与BiOI₃相比,其Bi 4f特征峰的位置向高能量方向偏移了约0.25 eV^[17]。由图4(c)可见,622.78、634.28 eV位置处分别对应I 3d_{5/2}和I 3d_{3/2}特征峰。而在622.88、634.38 eV处,1.4-BiOBr/BiOI₃也出现相似的特征峰,较之BiOI₃,位置向高能量方向偏移了约0.1 eV^[18]。BiOI₃结合能的变化表明复合材料中的电子密度趋向从BiOBr向BiOI₃迁移,以实现材料间费米能级的平衡。图4(d)中,O 1s光谱由529.17、530.95、532.67 eV 3个峰拟合,分别对应复合材料中的晶格氧、表面羟基和氧空位^[19]。由图4(e)可见,Br 3d在67.33、68.28 eV处有2个衍射峰,分别对应Br 3d_{5/2}和Br 3d_{3/2}轨道特征峰。

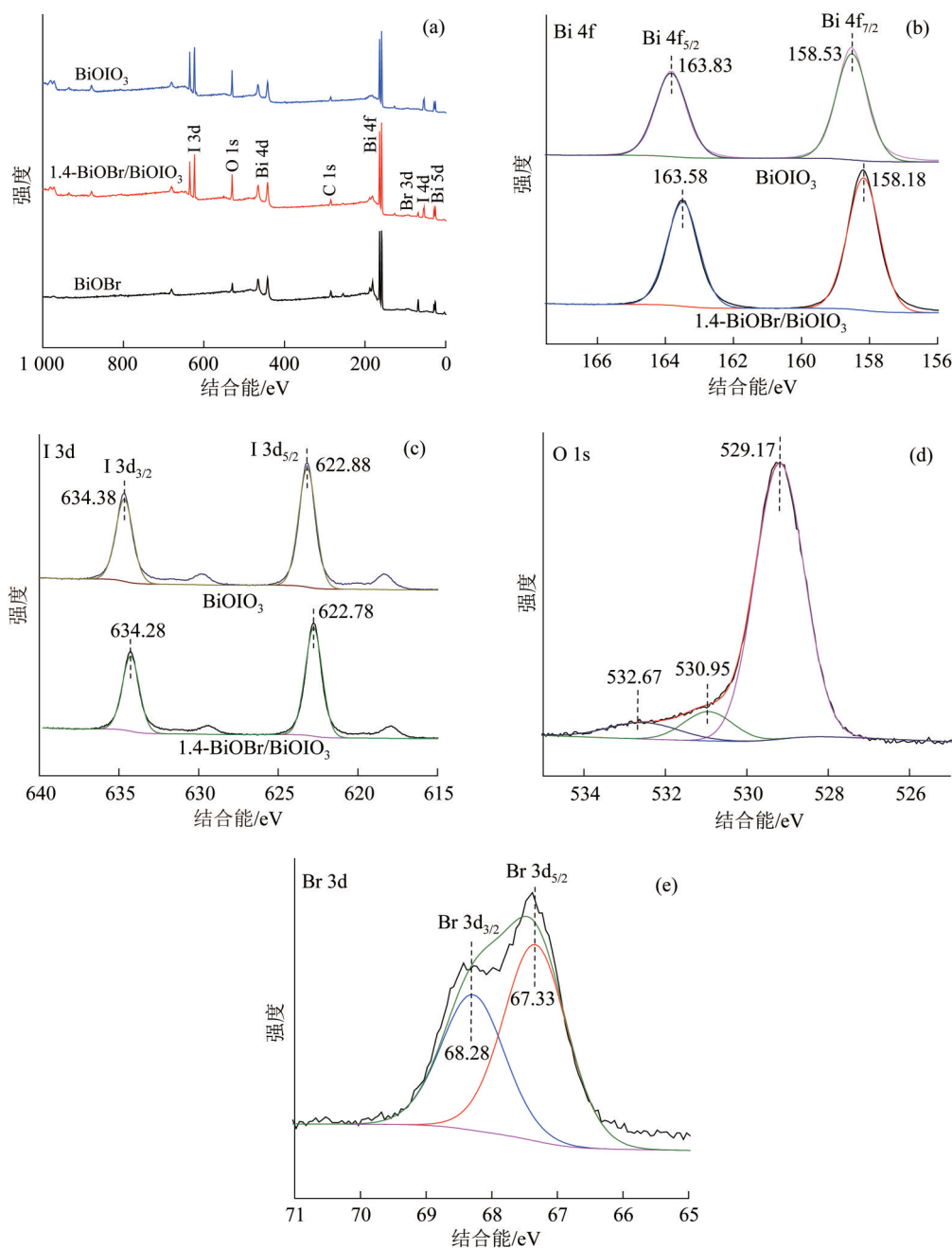


图4 BiOBr、BiOI、1.4-BiOBr/BiOI的XPS光谱(a), Bi 4f(b)、I 3d(c)、O 1s(d)和Br 3d(e)的高分辨图谱

Fig. 4 XPS survey spectrum of BiOBr, BiOI and 1.4-BiOBr/BiOI composites (a), high resolution XPS spectra Bi 4f (b)、I 3d (c)、O 1s (d)和Br 3d (e)

2.4 官能团分析

通过红外光谱进一步分析催化剂的表面官能团和化学组成,结果表明:773.65、684.51 cm^{-1} 处出现I—O键的振动峰,Bi—O键的振动峰位于516.33 cm^{-1} ,为BiOI的存在提供进一步证据。此外,3 447.98、1 624.51 cm^{-1} 的峰分别归于O—H拉伸振动和O—H弯

曲振动。1 384.22 cm^{-1} 处的峰是由BiOBr中的Bi—Br键拉伸振动引起。通过自生异质结,更多的H—O—H键和O—H键被吸附在催化剂表面,并最终在光催化反应中发挥重要作用。

2.5 光学性能表征

对BiOBr、BiOI和BiOBr/BiOI进行PL光谱测

试,进一步分析光催化剂的光学性质,表征光生电子和空穴的分离能力。图5为BiOBr、BiOI₃和1.4-BiOBr/BiOI₃复合材料的PL光谱谱图,激发波长为320 nm。

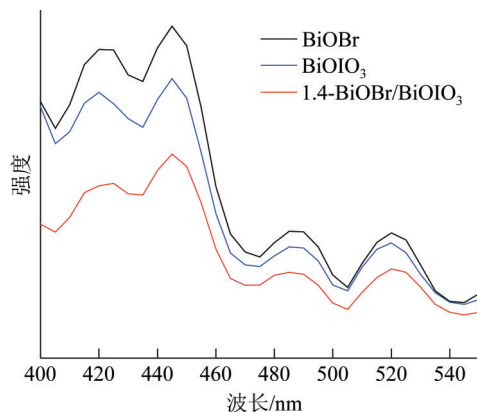


图5 BiOBr、BiOI₃和1.4-BiOBr/BiOI₃的PL谱图

Fig. 5 PL spectra of BiOBr, BiOI₃ and 1.4-BiOBr/BiOI₃ composite

由图5可见,BiOBr的发射光谱较强,附着BiOI₃后,复合材料的发射峰明显降低,1.4-BiOBr/BiOI₃的发射峰降低,表明复合材料体系有效抑制了光生电子和空穴的重新结合,对提高光催化降解效率非常有帮助^[20]。可以预计,相比单一相BiOI₃,BiOBr/BiOI₃的光催化活性更好。

2.6 光学性质分析

BiOBr、BiOI₃和不同BiOBr/BiOI₃样品的紫外可见漫反射光谱(DRS)如图6(a)所示。

由图6(a)可见,BiOBr的吸收边约为430 nm,BiOI₃的吸收边约为380 nm。与BiOI₃相比,BiOBr/BiOI₃复合材料在可见光区域的吸收大大增强,吸收边缘发生红移,具有较强的可见光吸收能力。

根据半导体材料的带隙经验公式(1)计算BiOBr和BiOI₃的带隙(E_g),结果见图6(b)。

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2} \quad (1)$$

式中: α ——吸收系数;

h ——普朗克常数, $6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$;

ν ——光频率, Hz;

E_g ——禁带宽度, eV;

A ——常数。

n 的值取决于半导体的跃迁特性,直接跃迁 $n=1$,间接跃迁 $n=4$ 。对于BiOBr和BiOI₃,两者均为间接跃迁,所以 n 取4。

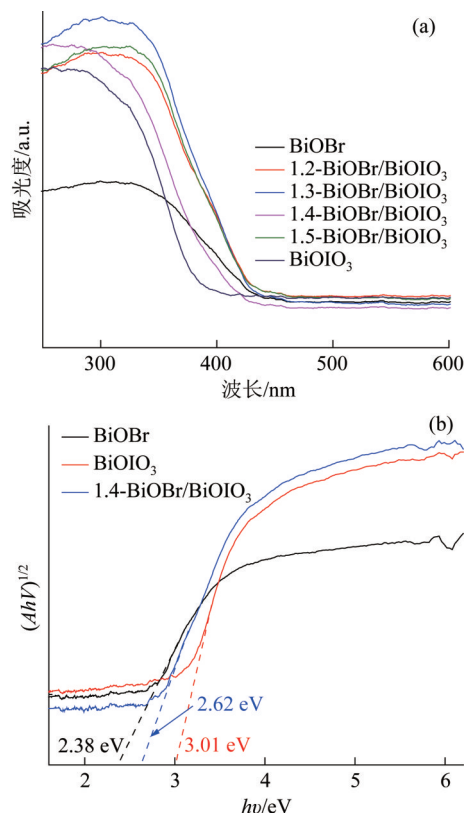


图6 BiOBr、BiOI₃、BiOBr/BiOI₃复合材料的紫外-可见漫反射光谱(a)和带隙图(b)

Fig. 6 UV-Vis DRS (a) and Band gap diagram (b) of BiOBr, BiOI₃ and BiOBr/BiOI₃ composites

半导体的价带边电势(E_{VB})、导带边电势(E_{CB})可分别用式(2)、式(3)计算:

$$E_{VB} = X - E_e + 0.5E_g \quad (2)$$

$$E_{CB} = E_{VB} - E_g \quad (3)$$

式中: X ——半导体的绝对电负性,取各组分 X 值的加权平均值;

E_e ——氢尺度上自由电子的能量,约4.5 eV。

对于BiOBr和BiOI₃而言, X 约为5.09、7.04,因此,计算得BiOBr的 E_{VB} 为2.59 eV, E_{CB} 约为0.21 eV,BiOI₃的 E_{VB} 为4.05 eV, E_{CB} 约为1.04 eV。显然,BiOBr和BiOI₃的带势呈交叉指状排列,非常有利于光生载流子的分离和转移。

2.7 光催化性能

在可见光照射下光催化降解RhB,测定光催化活性,结果见图7。

由图7(a)可知,加入BiOBr后光照1 h仅能降解38.2%的RhB;而在同样反应条件下加入BiOI₃时,有67.3%的RhB被降解。加入BiOBr/BiOI₃后,随着BiOI₃从120%增加到140%,BiOBr/BiOI₃复合

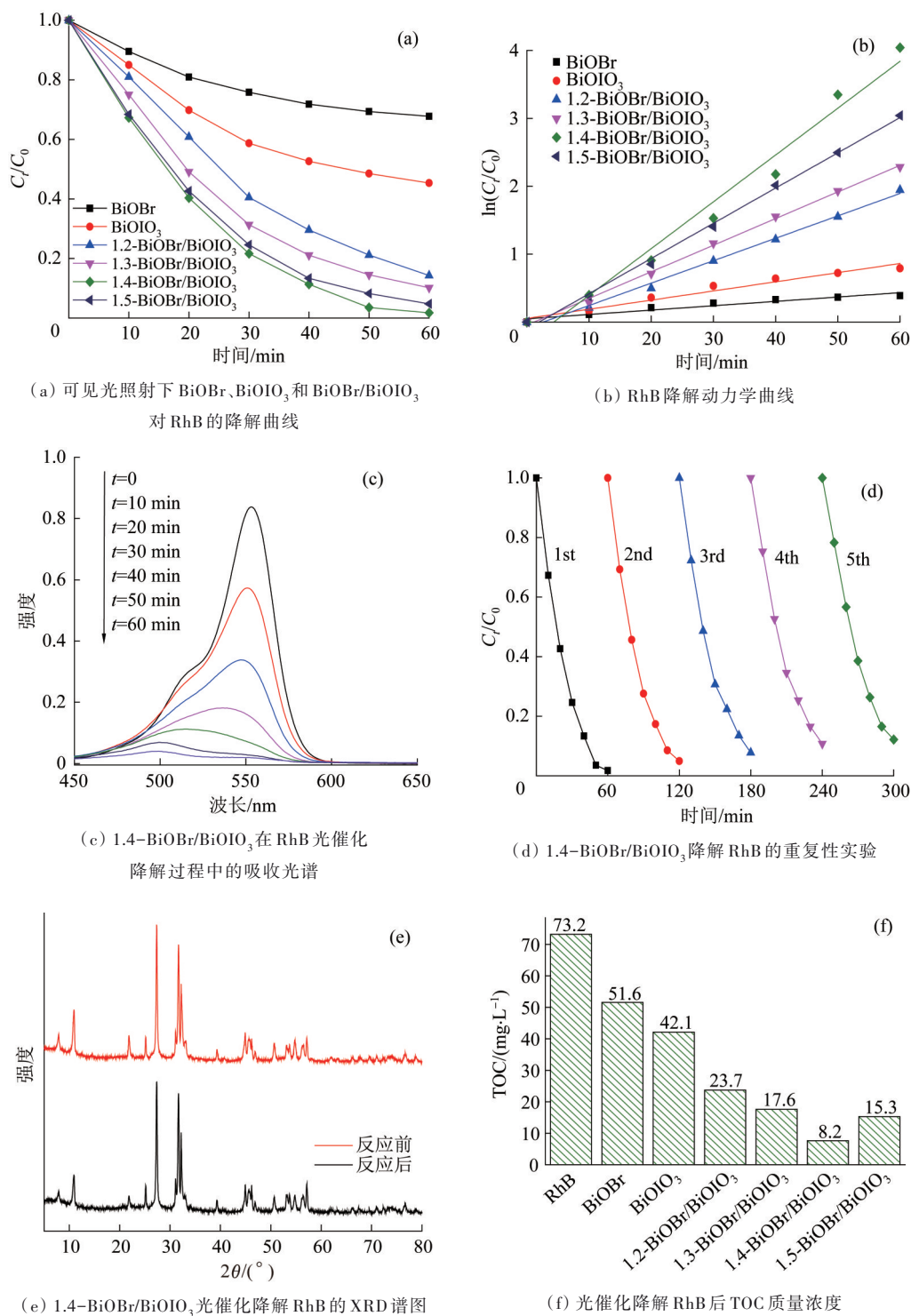


图7 可见光照射下光催化剂降解 RhB 的性能

Fig. 7 Performance of photocatalysts for RhB degradation under visible light irradiation

材料的活性逐渐提高,但 BiOIO₃ 进一步增至 150% 后活性降低,过量的 BiOIO₃ 成为电子-空穴对的复合中心,且会覆盖活性点位,从而降低电荷分离效

率。1.4-BiOBr/BiOIO₃ 的光催化降解效果最佳,光照 1 h RhB 去除率可达 98.25%。BiOBr/BiOIO₃ 的光催化效率比单一的 BiOBr 和 BiOIO₃ 都要高,原因可能

是引入的BiOI₃有助于BiOBr内部的光生载流子分离,进一步提高BiOBr/BiOI₃异质结的光催化降解RhB效率。

光催化降解RhB过程遵循一级反应动力学方程[见图7(b)]:

$$\ln(C_0/C_t) = k_{\text{app}} t \quad (4)$$

式中: t ——照射时间, min;

k_{app} ——速率常数, min⁻¹。

采用一级反应动力学方程描述可见光催化降解RhB的过程。可知BiOBr、BiOI₃、1.2-BiOBr/BiOI₃、1.3-BiOBr/BiOI₃、1.4-BiOBr/BiOI₃、1.5-BiOBr/BiOI₃的降解速率常数分别为0.006 42、0.013 48、0.033 01、0.039 21、0.068 94、0.051 87 min⁻¹,其中1.4-BiOBr/BiOI₃的表观反应速率常数最大,进一步证实BiOBr/BiOI₃的可见光光催化性能大大提升。由图7(c)可见,随着辐照时间的增加,吸收强度迅速降低,表明RhB被快速降解。

光催化材料的稳定性对其实际应用非常重要。每次完成降解实验后对使用过的催化剂进行离心洗涤回收,继续降解RhB实验。由图7(d)可见,5次循环实验后,1.4-BiOBr/BiOI₃对RhB的降解率保持在85%以上。循环反应后,1.4-BiOBr/BiOI₃的XRD谱图较反应前无明显变化,主峰几乎相同[见图7(e)]。以上实验结果表明,制备的复合催化剂具有良好的稳定性和可重复使用性。

对降解前后的RhB溶液进行TOC分析,以判断RhB是否完全去除,如图7(f)所示。相较于原始RhB溶液(73.2 mg/L)、BiOBr(51.6 mg/L)、BiOI₃(42.1 mg/L)、1.2-BiOBr/BiOI₃(23.7 mg/L)、1.3-BiOBr/BiOI₃(17.6 mg/L)和1.5-BiOBr/BiOI₃(15.3 mg/L),1.4-BiOBr/BiOI₃(8.2 mg/L)对RhB溶液的TOC去除率最高(88%),RhB几乎完全矿化,生成二氧化碳和水。

对BiOBr、BiOI₃和BiOBr/BiOI₃复合材料进行CIP降解实验,结果如图8(a)所示。可见1.4-BiOBr/BiOI₃对CIP的降解效果最佳,120 min内降解率为82.6%,远远高于1.2-BiOBr/BiOI₃(降解率66.1%)、1.3-BiOBr/BiOI₃(降解率74.7%)、1.5-BiOBr/BiOI₃(降解率77.6%)、BiOBr(降解率47.6%)和BiOI₃(降解率58.6%)。

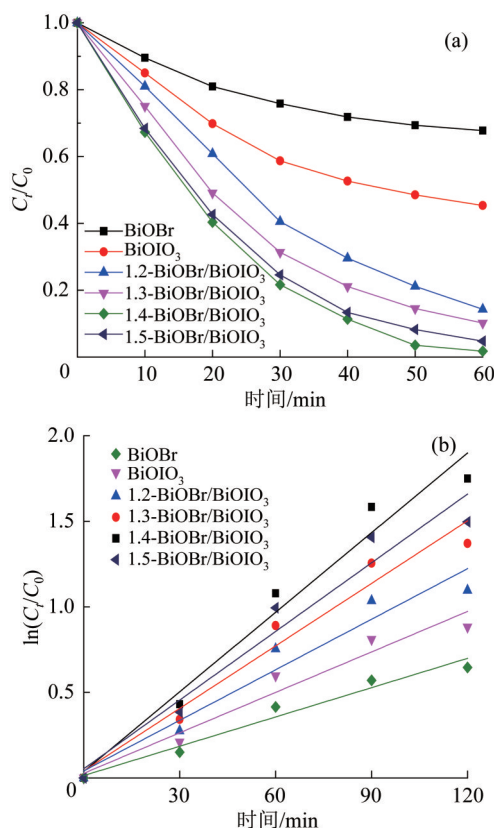


图8 BiOBr、BiOI₃、BiOBr/BiOI₃对CIP的降解曲线(a)及一级动力学曲线(b)

Fig. 8 Degradation curves of BiOBr, BiOI₃, BiOBr/BiOI₃ to CIP (a) and first-order kinetic curve (b)

对CIP降解过程进行动力学分析,见图8(b)。可知1.4-BiOBr/BiOI₃的反应速率常数为0.036 47 min⁻¹,高于1.2-BiOBr/BiOI₃(0.027 05 min⁻¹)、1.3-BiOBr/BiOI₃(0.030 17 min⁻¹)、1.5-BiOBr/BiOI₃(0.032 51 min⁻¹)、BiOBr(0.018 67 min⁻¹)和BiOI₃(0.022 13 min⁻¹)。显然,当BiOI₃与BiOBr的质量比为140%时,该复合材料对CIP的去除效果最佳。

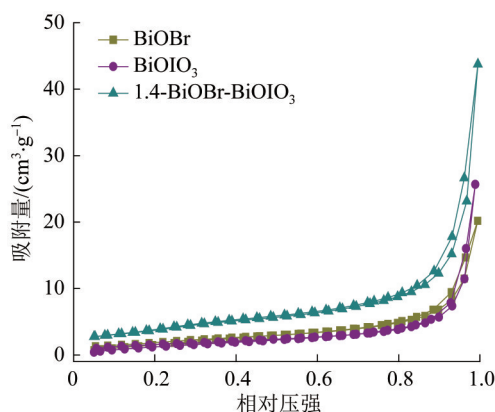
2.8 比表面积分析

采用氮气吸附法测定BiOBr、BiOI₃及具有最佳光催化活性的1.4-BiOBr/BiOI₃的比表面积、孔容及孔径等参数,结果见表1。BiOBr、BiOI₃和BiOBr/BiOI₃复合材料的N₂吸附-解吸等温线见图9。

表1 样品的表面特性

Table 1 The surface properties of the samples

催化剂	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)	孔径/nm
BiOBr	7.251 6	0.031 228	17.225 2
BiOI ₃	6.007 0	0.039 717	26.447 0
BiOBr/BiOI ₃	14.149 5	0.067 619	19.115 7

图9 BiOBr、BiOI₃和BiOBr/BiOI₃的N₂吸附-解吸等温线Fig. 9 N₂ adsorption-desorption isotherms of BiOI₃, BiOBr and BiOBr/BiOI₃

由表1、图9可知,吸附-解吸等温线均为IV型。所有样品均具有介孔特性,可通过SEM和TEM验证。一般情况下,光催化剂的比表面积和孔容越大,能提供更多的吸附位点和活性位点,光催化活性越高。BiOBr、BiOI₃和1.4-BiOBr/BiOI₃的 S_{BET} 为7.251 6、6.007 0和14.149 5 m²/g。

2.9 光催化机理

为研究光催化机理,进行活性物种捕获实验,取异丙醇(IPA)、对苯醌(BQ)和甲醇(MeOH)分别作为羟基自由基、超氧自由基和空穴的清除剂。不同捕集剂存在下RhB的降解情况见表2。

表2 不同清除剂对可见光照射下RhB光催化效率的影响

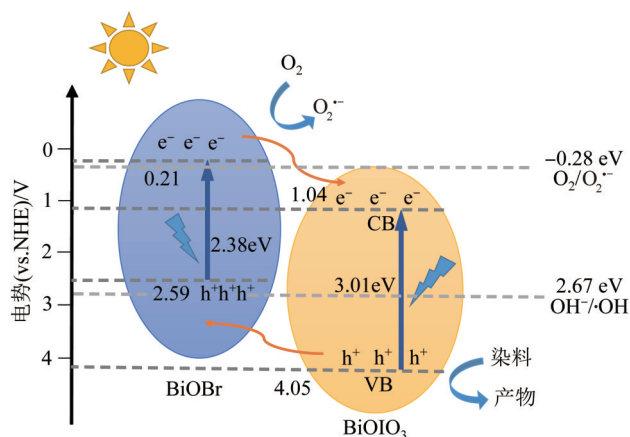
Table 2 The effect of different scavengers on the photocatalytic efficiency for the degradation of RhB under visible light irradiation

清除剂	去除率/%
空白	97.28
IPA	87.41
MeOH	64.52
BQ	32.73

由表2可知,添加IPA时RhB的降解率仅轻微下降,证实反应中仅存在少量·OH。添加MeOH时,RhB的降解过程受到很大抑制,表明h⁺在光催化降解过程中扮演次要角色。而加入BQ后,降解率下降最为明显,说明O₂^{·-}为光催化过程的主要活性物种。

根据实验结果,提出了可能的BiOBr/BiOI₃复合材料p-n型降解机理,见图10。

传统的II型异质结的形成会促进半导体电子-空穴的分离和转移,但会牺牲半导体的氧化还原能力,使

图10 BiOBr/BiOI₃复合材料降解RhB的机理图Fig. 10 Proposed photocatalytic RhB photodegradation by BiOBr/BiOI₃

其氧化还原过程发生在较低的氧化还原电位下。吸收光能后,电子将从电位较高的BiOBr的CB(0.21 eV)跃迁到电位较低的BiOI₃的CB(1.04 eV)。同时,BiOI₃的CB电位(1.04 eV)比O₂/O₂^{·-}(0.28 eV)电位更正,BiOBr的CB电位(0.21 eV)比O₂/O₂^{·-}(0.28 eV)电位更负,当BiOBr的CB上的电子在内部电场的推动下向BiOI₃的CB转移,这些电子可捕获附近的O₂产生O₂^{·-}。BiOBr的VB电势(2.59 eV)负于H₂O/·OH(2.67 eV),而BiOI₃的VB电势(4.05 eV)正于H₂O/·OH的标准氧化还原电势,故而BiOI₃价带上的h⁺与H₂O或OH⁻生成·OH,氧化有机污染物^[21]。这种p-n型异质结构提升了BiOBr/BiOI₃复合光催化材料中光生电子-空穴对的分离效率,显著提高了材料的光催化性能,进一步提升材料的光降解效率。

3 结论

(1)制备了BiOBr/BiOI₃异质结光催化剂,用其光催化降解RhB和CIP。

(2)1.4-BiOBr/BiOI₃在RhB降解中的光催化活性显著高于BiOBr或BiOI₃,光照60 min内降解率达到98%,降解速率分别是BiOBr和BiOI₃的10.7、5.1倍,5次重复实验后仍具有较高的光催化性能,120 min内对CIP的降解率也可达到82.6%。

(3)根据自由基捕获实验结果确定1.4-BiOBr/BiOI₃在光催化降解过程中主要生成h⁺和O₂^{·-};异质结构的形成充分吸收和利用了太阳光中的可见光波段,极大地抑制了光生-电子空穴的内部复合,显著提升光生载流子的氧化还原能力。

参考文献

- [1] JASROTIA S, KANSAL A, KISHORE V V N. Application of solar energy for water supply and sanitation in Arsenic affected rural areas: A study for Kaudikasa Village, India [J]. Journal of Cleaner Production, 2012, 37: 389-393.
- [2] LIN Xueting, LI Shujun, HE Hui, et al. Evolution of oxygen vacancies in MnO_x-CeO₂ mixed oxides for soot oxidation [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 223: 91-102.
- [3] TANG Yin Hai, YANG Mu, GAO Hongyi, et al. A facile approach for fabrication of TiO₂ hierarchical nanostructures and their photocatalytic properties [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2016, 508: 184-191.
- [4] PIRHASHEMI M, HABIBI-YANGJEH A. Ultrasonic-assisted preparation of plasmonic ZnO/Ag/Ag₂WO₄ nanocomposites with high visible-light photocatalytic performance for degradation of organic pollutants [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2017, 491: 216-229.
- [5] ASADZADEH-KHANEHGAH S, HABIBI-YANGJEH A, SEIFZADEH D. Graphitic carbon nitride nanosheets coupled with carbon dots and BiOI nanoparticles: Boosting visible-light-driven photocatalytic activity [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2018, 87: 98-111.
- [6] FEIZPOOR S, HABIBI-YANGJEH A. Ternary TiO₂/Fe₃O₄/CoWO₄ nanocomposites: Novel magnetic visible-light-driven photocatalysts with substantially enhanced activity through p-n heterojunction [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 524: 325-336.
- [7] CHEN Fang, HUANG Hongwei, ZENG Chao, et al. Achieving enhanced UV and visible light photocatalytic activity for ternary Ag/AgBr/BiOI₃: Decomposition for diverse industrial contaminants with distinct mechanisms and complete mineralization ability [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(9): 7777-7791.
- [8] MOUSAVI M, HABIBI-YANGJEH A. Magnetically recoverable highly efficient visible-light-active g-C₃N₄/Fe₃O₄/Ag₂WO₄/AgBr nanocomposites for photocatalytic degradations of environmental pollutants [J]. Advanced Powder Technology, 2018, 29(1): 94-105.
- [9] SHIBATA T, IRIE H, OHMORI M, et al. Comparison of photochemical properties of brookite and anatase TiO₂ films [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2004, 6(6): 1359.
- [10] XIONG Zhigang, MA Jizhen, NG W J, et al. Silver-modified mesoporous TiO₂ photocatalyst for water purification [J]. Water Research, 2011, 45(5): 2095-2103.
- [11] NGUYEN S D, YEON J, KIM S H, et al. BiO(IO₃): a new polar iodate that exhibits an aurivillius-type (Bi₂O₂)₂ layer and a large SHG response [J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(32): 12422-12425.
- [12] CHEN Fang, HUANG Hongwei, ZHANG Yihe, et al. Achieving UV and visible-light photocatalytic activity enhancement of AgI/BiOI₃ heterostructure: Decomposition for diverse industrial contaminants and high mineralization ability [J]. Chinese Chemical Letters, 2017, 28(12): 2244-2250.
- [13] GONG Yan, QUAN Xie, YU Hongtao, et al. Enhanced photocatalytic performance of a two-dimensional BiOI₃/g-C₃N₄ heterostructured composite with a Z-scheme configuration [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 237: 947-956.
- [14] SUN Xiaoming, WU Jiang, TIAN Fengguo, et al. Synergistic effect of surface defect and interface heterostructure on TiO₂/BiOI₃ photocatalytic oxide gas-phase mercury [J]. Materials Research Bulletin, 2018, 103: 247-258.
- [15] WANG Wenjun, HUANG Baibiao, MA Xiangchao, et al. Efficient separation of photogenerated electron-hole pairs by the combination of a heterolayered structure and internal polar field in pyroelectric BiOI₃ nanoplates [J]. Chemistry-A European Journal, 2013, 19(44): 14777-14780.
- [16] WANG Jiling, YU Ying, ZHANG Lizhi. Highly efficient photocatalytic removal of sodium pentachlorophenate with Bi₃O₄Br under visible light [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2013, 136/137: 112-121.
- [17] JIA Tao, WU Jiang, SONG Jie, et al. In situ self-growing 3D hierarchical BiOBr/BiOI₃ Z-scheme heterojunction with rich oxygen vacancies and iodine ions as carriers transfer dual-channels for enhanced photocatalytic activity [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 396: 125258.
- [18] ZHOU Ruixing, WU Jiang, ZHANG Jing, et al. Photocatalytic oxidation of gas-phase Hg⁰ on the exposed reactive facets of BiOI/BiOI₃ heterostructures [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 204: 465-474.
- [19] LU Mingli, XIAO Xinyan, WANG Yi, et al. Construction of novel BiOI₃/MoS₂ 2D/2D heterostructures with enhanced photocatalytic activity [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 831: 154789.
- [20] QI Xue mei, WU Qiang, WANG Xiaojian, et al. Design of UiO-66/BiOI₃ heterostructural composites with remarkable boosted photocatalytic activities in removing diverse industrial pollutants [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2021, 151: 109903.
- [21] ZHANG Huan, NIU Chenggang, YANG Shifeng, et al. Facile fabrication of BiOI₃/BiOBr composites with enhanced visible light photocatalytic activity [J]. RSC Advances, 2016, 6(69): 64617-64625.

[作者简介] 徐成栋(1997—), 硕士, E-mail: 503239023@qq.com。
 通讯作者: 万玉山, 博士, 教授, E-mail: wanyushan@cczu.edu.cn。

[收稿日期] 2022-11-21(修改稿)