

卤氧化铋光催化剂的复合改性

安伟佳¹, 崔文权^{1,2}, 刘利¹, 胡金山¹, 梁英华^{1*}

(1. 河北联合大学 化学工程学院, 河北 唐山 063009;

2. 河北省无机非金属材料重点实验室, 河北 唐山 063009)

关键词: 卤氧化铋; 复合改性; 异质结; 光催化降解**中图分类号:** O643.3**文献标志码:** A

利用半导体光催化降解有机污染物与分解水制氢对于解决能源短缺与环境污染这一世界性难题具有重要意义, 引起了人们的重视. 传统的光催化剂 TiO_2 存在可见光利用率低与光生载流子的复合率高等问题^[1-3], 因此寻找新型高效光催化剂的工作迫在眉睫.

卤氧化铋 BiOX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 作为一种新型光催化剂, 其特殊的层状结构, 适合的禁带宽度以及优异的催化性能引起许多研究者的注意^[4-5]. BiOX 的晶体结构为 PbFCl 型, 对称性: D4h , 空间群: P4Pnmm , 属于四方晶系. BiOX 由双 X^- 离子层和 Bi_2O_2 层交替排列构成的层状结构, 是一种具有高度各向异性的层状结构半导体^[6], 双层排列的 X ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 原子层之间由 X ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 原子通过非键力结合, 结合力较小, 结构疏松, 因此这种层状结构非常容易沿 $[001]$ 方向解离. 采用 $\text{DFT}^{[7]}$ (density functional theory) 法和 $\text{TB-LMTO}^{[8]}$ (tight-binding linear muffin-tin orbital) 法对卤氧化铋的电子结构和能带进行计算得出卤氧化铋体系除 BiOF 之外均属间接跃迁带隙半导体, 当适当能量的光子把电子激发到导带时, 产生光生电子空穴对, 层状结构的 BiOX 具有足够的空间来极化相应的原子和原子轨道, 诱导偶极矩能够有效地分离空穴与电子, 从而提高光催化性能; 同时, 间接跃迁带隙的 BiOX 所激发的电子必须穿过某些 k 层才能到达价带, 降低了激发电子和空穴再复合的几率. 开放式结构和间接跃迁的协同作用有利于电子-空穴对的有效分离, 从而具有优异的可见光催化活

性. 此外, BiOCl 可以通过掺杂改性或与窄带半导体复合来获得可见光活性, 而 BiOBr 与 BiOI 也可通过表面修饰来提高光催化性能^[9-10], 卤氧化铋光催化剂的复合改性对于实际应用具有重要的指导意义. 目前已经有许多研究者开始对卤氧化铋的改性展开研究, 主要包括在片层结构中掺杂原子^[11], 对卤氧化铋光催化剂进行复合改性^[12-13], 提高对可见光的利用, 转移光生电子, 最终提高光催化活性. 但是卤氧化铋光催化的复合改性的研究还不够深入, 尚未形成系统的研究. 我们对不同复合材料进行分类, 介绍了复合物的催化机理, 并对卤氧化铋复合光催化剂的研究工作进行总结和分析.

1 卤氧化铋复合物光催化机理

以半导体能带理论为基础, 可以推断卤氧化铋复合物的催化机理. 卤氧化铋异质结光催化剂是指卤氧化铋与其他材料通过界面密切接触连接的特殊结构, 利用两者间能带结构的差异, 带隙能量的不同等来促进光生电子和空穴的分离, 抑制光生载流子的复合, 提高量子效率和光催化活性.

对于卤氧化铋复合光催化剂, 不同类型的复合物对促进光催化效率机理不同. 对于金属卤氧化铋复合物, 由于金属是电子的良好导体, 形成异质结后能够捕获光生电子, 从而抑制电子空穴的复合, 提高催化效率. 对于氧化物等与卤氧化铋复合, 则是利用与卤氧化铋能级的差异, 导电方式的不同来提高光生电子和空穴的分离从而提高光催化效率. 对于碳材料与卤氧化铋复合, 碳材料除了有贵金属

收稿日期: 2013-08-17; 修回日期: 2013-09-24.

基金项目: 国家自然科学基金项目 (No. 51172063, 51202056, 51372068) 资助.

作者简介: 安伟佳 (1989-), 男, 硕士生.

* 通讯联系人, E-mail: liangyh@heuu.edu.cn.

的导电特性外,还具有大的比表面积,可作为卤氧化铋的载体,利于催化剂的分散,促进与污染物的充分接触,提高其吸附性能和回收性能。

2 卤氧化铋复合光催化剂

在卤氧化铋系列光催化剂中,单种光催化剂的吸收波带较窄,稳定性较差。掺杂改性,构建异质结等均可以提高可见光响应,提高催化效率。我们将不同复合材料进行整理分类,主要介绍金属、氧化物、碳材料分别与卤氧化铋复合的光催化剂,研究了复合物的催化机理,并且对 AgX/BiOX 体系、 $\text{Ag}/\text{AgX}/\text{BiOX}$ 体系与 $\text{BiOX}-\text{BiOY}$ ($X, Y = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 体系复合催化剂也进行了总结。

2.1 金属-卤氧化铋复合物光催化剂

将金属沉积在卤氧化铋上,能够较大幅度的提高光催化活性,主要可归因于拓展了可见光区域,减小电子空穴的复合几率,同时由于金属离子的掺杂,对卤氧化铋本体结构进行了修饰,提高催化活性。Liu 等^[14]采用溶剂热与光沉积法将银纳米颗粒负载到 BiOI 花状结构的纳米片上, Ag 可以充当电子捕获剂,能够有效的转移电子,同时表面等离子体共振效应也可以促进界面电子转移,较单体 BiOI 展现出更高的催化活性。需要注意的是 Ag 单质的负载量与催化活性有直接关系,过多的银纳米颗粒会发生团聚,损失比表面积,降低量子效率,影响催化活性。同样有研究报道 Ag/BiOX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 复合光催化剂^[15], 均比单体的活性有较大的提高。Jiang 等^[11]采用溶剂热法成功的把 Fe 掺杂到花状微球结构的 BiOBr 上,合成出中空结构花状微球(见图 1),展现出优异的催化活性,在 45 min 内可将 75 % 的罗丹明 B 全部降解,是单体 BiOBr 降解速率的四倍。 Fe 离子掺杂和特殊的中空结构有助于光生电子的转移,增强光吸附作用从而提高催化效率。此外, Jiang 等^[16]采用 3 步法将 Ti 沉积到 BiOBr 的层状结构上,利用 Ag 进行表面修饰,在保持 BiOBr 花状微球状结构的同时大大的提高了可见光利用率,利用 Ag 的等离子体效应以及金属出色的电子接受能力,可获得优异的活性与稳定性,为金属修饰卤氧化铋的研究方向提供了新思路。对于金属与卤氧化铋的复合还有许多研究,其中有 Mn ^[17]、 Pt ^[18]、 Ti ^[19] 等对卤氧化铋的掺杂,使可见光吸收红移,捕捉光生电子,提高复合物的催化活性。值得注意的是, Lu 等^[20]采用光还原沉积法用

Ag 对 BiOBr 进行改性,将吸收波长拓展到可见光区域,但是罗丹明 B 的降解活性有所下降,主要是因为光还原过程中有 Ag_2O 的生成,既掩盖了部分反应活性中心又阻碍了对光的利用,同时 BiOBr 上 Br^- 离子的离去造成了表面缺陷,影响电子的转移,这些均会使活性下降。

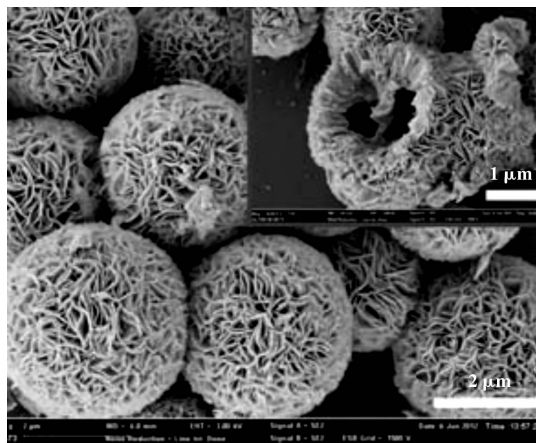


图 1 Fe 修饰 BiOBr 扫描电镜图^[11]

Fig. 1 the SEM image of Fe -doped BiOBr composites^[11]

2.2 氧化物-卤氧化铋复合物光催化剂

将半导体与卤氧化铋复合,构造高效的异质结结构,匹配的能带位置,合适的带隙能量,以及密切的接触均能提高降解有机物的活性。Cao 等^[21]用氢碘酸修饰本体 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, 制备 p-n 型 $\text{BiOI}/(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 异质结光催化剂,匹配的能带结构能够有效的分离电荷。根据机理图可分析得出, BiOI 与 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 的带隙分别为 1.72 eV 和 2.94 eV, 均可受到可见光的激发。从图 2 左图发现两者的能带结构似乎不利于电荷在两者的价带和导带之间迁移,但是当 BiOI 与 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 紧密接触形成异质结时,两者的能带费米能级会发生移动最终达到平衡,这种能带交互结构使得电荷能进行合适的迁移,如图 2 右图。淬灭实验证明 BiOI 价带跃迁留下的空穴 h^+ 以及 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 导带上电子与吸附催化剂界面处 O_2 生成的 $\cdot\text{O}_2^-$ 是主要活性物种,在可见光下对 MO 有较好的降解作用。Seung Yong Chai 等^[22]制备了 $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 异质结光催化剂,两种单体在可见光下降解有机污染物的能力有限,但是 $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 异质结复合光催化剂则体现出较高的催化活性。 Bi_2O_3 在异质结体系中作为敏化剂吸收可见光, BiOCl 位于纳米复合材料的外层部分,作为主催化剂其价带上跃迁留下的空穴可以将有机物

矿化而不生成中间产物. Chakraborty 等^[23] 证明在 BiOCl/Bi₂O₃ 表面上覆盖一层 WO₃ 会继续增强

BiOCl/Bi₂O₃ 的催化性能与稳定性能, 但是当 WO₃ 的用量过大时会使催化活性急速下降.

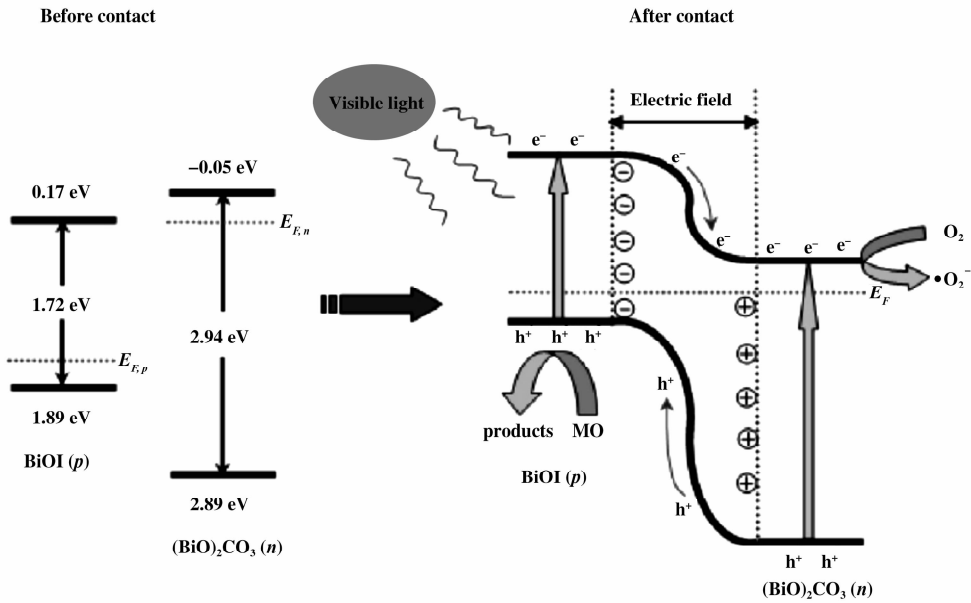


图 2 BiOI/(BiO)₂CO₃ 复合物电荷转移机理图^[21]

Fig. 2 Schematic diagram of electron-hole pairs separation over BiOI/(BiO)₂CO₃ composites^[21]

Zhang 等^[24] 制备得到 Fe₃O₄/BiOCl 磁性纳米复合材料, 较常规磁性光催化剂 Fe₃O₄/TiO₂ 对降解有机染料展现出更好的催化活性. BiOCl 作为主催化剂保留了其特殊的层状结构, 与 Fe₃O₄ 形成耦合结构以及特殊的接触界面, 能降低电子空穴的复合几率, 提高光催化效率. Kong 等^[12] 在超声辅助下, 采取沉积法制备 BiOBr-ZnFe₂O₄ 异质结光催化剂, 对罗丹明 B 展现出优异的催化活性. ZnFe₂O₄ 具有较好的可见光利用能力, 但是存在电子-空穴的快速复合的问题, 在合适的比例下, BiOBr-ZnFe₂O₄ 展现出迷人的微球形貌并有着出色的催化活性. 一方面, ZnFe₂O₄ 作为感光剂能够大大拓展 BiOBr-ZnFe₂O₄ 的可见光吸收范围, 同时能提供光生电子敏化 BiOBr. 另一方面, 可以通过控制 ZnFe₂O₄ 的担载量对催化剂的表面活性位点进行调控, 从而提高降解效率.

Dai 等^[25] 采用浸渍-羟基化的方法将 BiOI 涂层在 TiO₂ 纳米管阵列上 (见图 3), BiOI 的内在带隙与纳米管阵列的空隙裂缝可以增强对可见光的吸收, 以及 p-n 型异质结半导体内部电场的影响可以有有效的分离电子空穴, 对甲基橙展现出优异的降解效率并且具有较好的稳定性. 这为构建新型 p-n 型

异质结光催化剂提供了一条新的思路. Liu 等^[26] 采用反向微乳液法合成 BiOI/TiO₂ 复合物, 在复合物的最佳比例下降解甲基橙其活性是单体 BiOI 活性的 5 倍, 主要归因于两者接触界面异质结的形成减缓了电子空穴的复合. 除此之外, 高结晶性, 适当的能量带隙以及相对较大的比表面积都可以增强其催化活性.

利用其它半导体对卤氧化铋进行复合改性的研究还有很多, 主要利用与卤氧化铋能带的差异, 当两者物质结合到一起时, 电荷在两物质中进行迁移, 从而加速了光生电子和空穴的分离速率, 使复合物具有更高的光催化性能.

2.3 AgX/BiOX 体系与 Ag/AgX/BiOX 体系

卤化银由于特殊的感光特性一直应用于感光材料与光催化材料, 但是在光照的情况下不稳定. Cheng 等^[27] 制备出 AgI/BiOI 纳米复合物材料在可见光下展现出比单体更好的催化活性, 并且得到最佳活性的复合物为 AgI(20%)/BiOI. 在两种半导体的界面能够有效的分离电子空穴, 便于载流子的运输. 通过荧光技术与实验分析得出, 跃迁留下的空穴是主要的活性物种, 极大的促进了光催化活性, 而且 AgI/BiOI 复合物展现出较好的稳定性. 同时

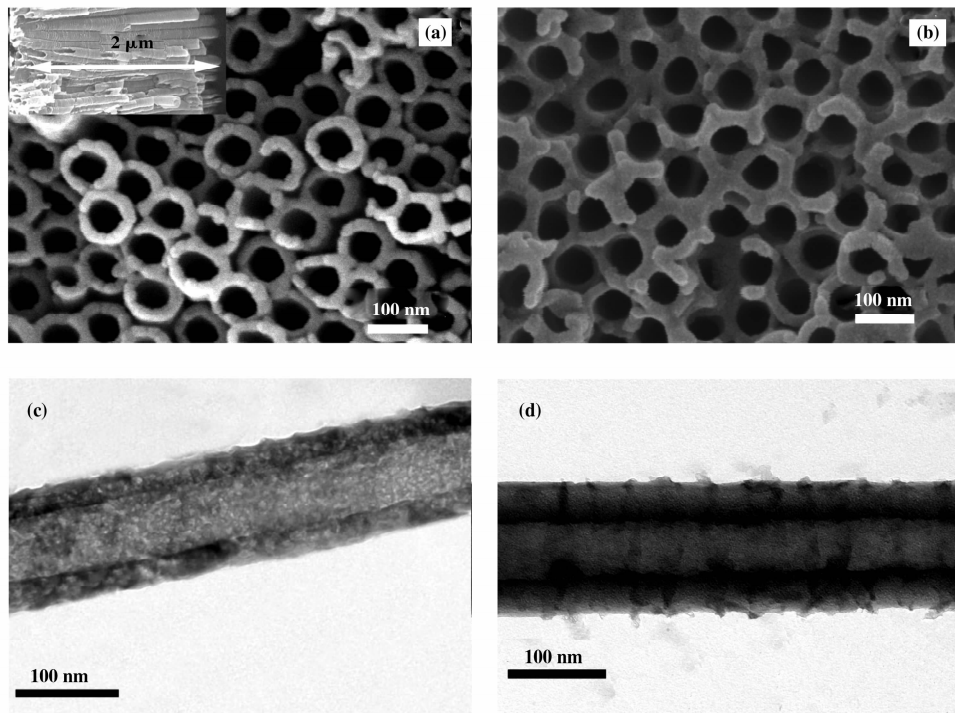


图 3 (a) (b) 分别为 TiO₂ 纳米管阵列与 BiOI/TiO₂ 复合物的扫描电镜图, (c) (d) 分别为 TiO₂ 纳米管阵列与 BiOI/TiO₂ 复合物的透射电镜图^[25]

Fig. 3 (a) SEM image of the unmodified TiO₂ nanotube arrays (NTs). (b) SEM image of BiOI/TiO₂ NTs. (c) TEM images of the unmodified TiO₂ NTs. (d) TEM images of BiOI/TiO₂ NTs^[25]

该课题组采用简单的离子交换合成出 AgI/BiOI 分层结构^[28], 纳米级别的 AgI 颗粒附着在 BiOI 的纳米片状的表面上 (见图 4), 其反应机理图见图 5.

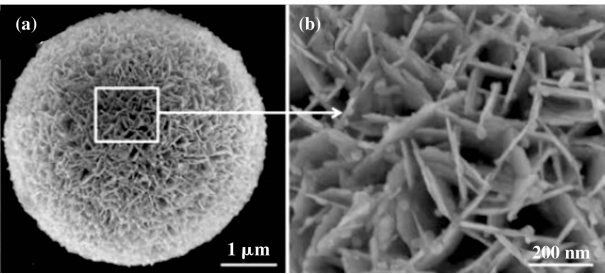


图 4 AgI/BiOI 复合物的扫描电镜图^[28]
Fig. 4 SEM images of the AgI/BiOI composites^[28]

用表面活性剂 PVP 控制 AgI 的粒径, 随着 AgI 粒径从 400 nm 减小到 16 nm, 光降解 2,4-二氯苯酚的活性会从 22.6% 提高至 77.7%. Cheng 认为, 随着 AgI 粒径的减小, 在 AgI/BiOI 接触的纳米片上产生更多的反应位点, 当受到光照时, 两者激发的电子空穴由于交错的带电位会发生转移, 抑制光生载流

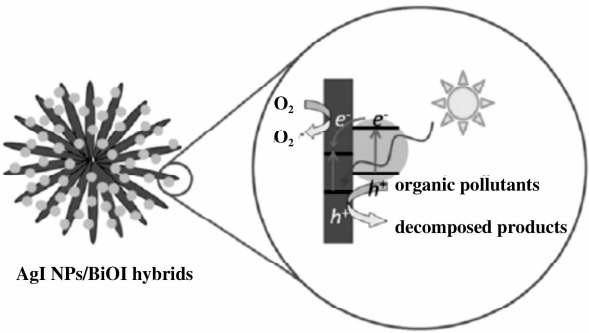


图 5 AgI/BiOI 复合物机理图^[28]
Fig. 5 the mechanism figure of AgI/BiOI composites^[28]

子的复合. AgI 激发的电子迁移到 BiOI 的导带上, 一方面电子可捕获氧气生成 ·O₂⁻ 活性物种, 另一方面抑制了 Ag⁺ 与电子反应形成 Ag, 对提高 AgI 的稳定性也有积极的作用, 这些都可以促进催化效率. Zhang 等^[29] 采用水热法制备了 AgI/BiOI 异质结催化剂, 用 EIS 证明 AgI/BiOI 较明显地减小了 BiOI 的阻抗值, 有利于半导体与界面间的电荷转移, 从而提高光催化活性.

AgBr-BiOBr 异质结光催化剂也有许多报道. 与 BiOBr 相比, AgBr 的带隙窄, 可见光吸收强. 同时两者具有匹配的能带结构, 有利于光生电子-空穴的有效分离, 预期会获得比单体更高的催化活性. Kong 等^[30] 采用沉淀法制备出 AgBr-BiOBr 异质结光催化剂, AgBr 纳米颗粒均匀分散在 BiOBr 的片状结构上, 由于两者共用 Br⁻ 会使界面密切接触易于异质结的形成. 由图 6 可以看出 p 型半导体 BiOBr 价带以及导带的能级分别为 3.19 eV 和 0.28 eV, 而 n 型半导体 AgBr 价带导带的能级为 2.625 eV 和 -0.065 eV, 这种相互交错的能带结构基本满足了 p-n 型异质结要求, 更能有效的分离电子与空穴. 从光电化学的角度来分析复合物的催化机理, 两者都具有可见光效应, 可激发电子转移至导带位置上, AgBr 导带上的电子与吸附在催化剂表面的 O₂ 生成 ·O₂⁻, 这一过程发生在 AgBr 导带上而不是在 BiOBr 导带的位置, 这是因为 O₂ 还原成 ·O₂⁻ 的电势为 -0.046 eV, AgBr 导带具有更强的还原能力. 而空穴则会转移至 AgBr 的价带上, 具有更强的氧化能力, 可以氧化 OH⁻ 和 H₂O₂ 生成 ·OH 活性物种. 光降解过程中以罗丹明 B 为目标降解物, 在 30 min 内可使罗丹明 B 完全褪色, 说明复合物有着优异的光催化活性, 但是随着光降解过程中 Ag₂O 的产生, 会使复合物的稳定性较差.

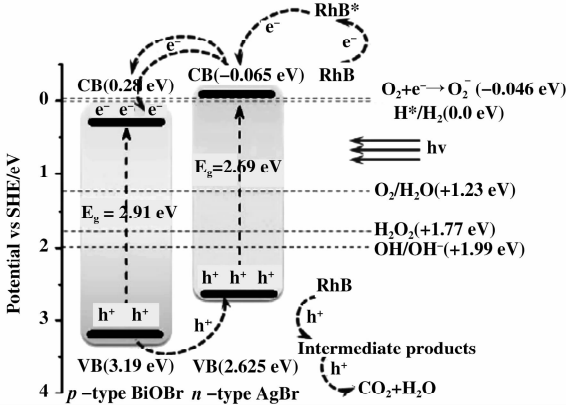


图 6 AgBr-BiOBr 复合物电荷转移机理图^[30]

Fig. 6 Schematic diagram of electron-hole pairs separation over AgBr-BiOBr composites^[30]

Ag/AgX(X = Cl, Br, I)作为一种新型光催化剂一直作为研究热点, 由于等离子共振效应增强可见光响应从而显示了优异的催化活性, 引起了人们的极大重视^[31]. Ag/AgX 的活性普遍较高, 但是稳定性整体较差, 通过与 BiOX 复合可使光催化活性与

稳定有显著提高. Xiong 课题组^[32] 采用水浴法首次 在低温下制备出花状微球的 Ag/AgCl/BiOCl. 特殊的球状结构提供了较大的比表面积, 等离子体共振效应增强了可见光响应, 两者的协同作用可增强光催化活性. Cheng 等^[9] 采用离子交换法以乙二醇为溶液合成出分级微球的 Ag/AgBr/BiOBr. Ag/AgBr 在可见光下具有较好的催化活性, 但是如果将它直接加载到其他半导体的表面上, 可能会出现聚合现象, 并且分散性较差, 而 BiOBr 是由纳米片组成的花状微球结构, 当把两者进行复合时, 微球结构 BiOBr 的纳米片不仅为 Ag⁺ 交换提供活性位置, 同时还起到挡板的作用来阻止 AgBr 纳米颗粒的聚合, 提高分散性. Ag/AgBr/BiOBr 复合物中 Ag 纳米颗粒的等离子体效应会大大增强可见光利用能力, 提高光降解活性. 实验表明, 在 4 min 里可以使 93% 的甲基橙完全褪色.

Ye 等^[33] 采用沉积沉淀法制备出 Ag/AgX/BiOX(X = Cl, Br) 体系, Ag 纳米颗粒的存在使得 Ag/AgX/BiOX 在可见光吸收下出现红移. 根据机理图分析得出, Ag/AgCl 与 BiOCl 对可见光都没有响应, 由于 Ag 粒子的表面等离子体效应, 可吸收可见光激发 AgCl 产生电子, 跃迁至导带继而转移到 BiOCl 的导带. 氮蓝四唑可用来定量 BiOCl, Ag/AgCl 与 Ag/AgCl/BiOCl 中 ·O₂⁻ 的含量, 当 Ag/AgCl 耦合到 BiOCl 上时, 发现 ·O₂⁻ 的含量迅速减少, 同时空穴将 Cl⁻ 氧化为 Cl· 自由基, 而 Cl· 作为活性物种可氧化罗丹明 B 分子本身又被还原为 Cl⁻, Ag 粒子的等离子体效应以及 Cl⁻ 的循环反应协同增强了光催化活性. 淬灭实验也证明体系中 ·O₂⁻ 与 ·OH 基本未起到作用, 主要活性物种为 h⁺. 然而在 Ag/AgBr/BiOBr 体系中由淬灭实验可以得出主要的活性物种为 h⁺ 和 ·O₂⁻, 同样用氮蓝四唑定量 ·O₂⁻ 的含量, 发现氮蓝四唑的转换比例基本可以忽略, 说明体系中未产生 ·O₂⁻, 证明了 Ag 颗粒不是等离子体的作用, 考虑到 Ag/AgBr/BiOBr 吸收可见光又不同于 Ag/AgCl/BiOCl, 可能是充当 AgBr 与 BiOBr 的桥梁架接作用. 当受到光照时, AgBr 与 BiOBr 都会发生电子跃迁, 由于 BiOBr 的导带的费米能级比 Ag 更高, 电子通过肖特基结转移至 Ag 上. 另一方面, AgBr 的价带比 Ag 的费米能级更低, AgBr 价带的空穴会转移至 Ag 上, 实现电子空穴的分离, 提高催化活性. 综上分析可知, Ag 纳米颗粒在 Ag/AgX/BiOX(X = Cl, Br) 体系中扮演着

重要的作用,在 Ag/AgCl/BiOCl 有着表面等离子体效应,而在 Ag/AgBr/BiOBr 充当 AgBr 与 BiOBr 的

桥梁架接作用,使得两者在降解有机物方面展现出巨大的潜力。

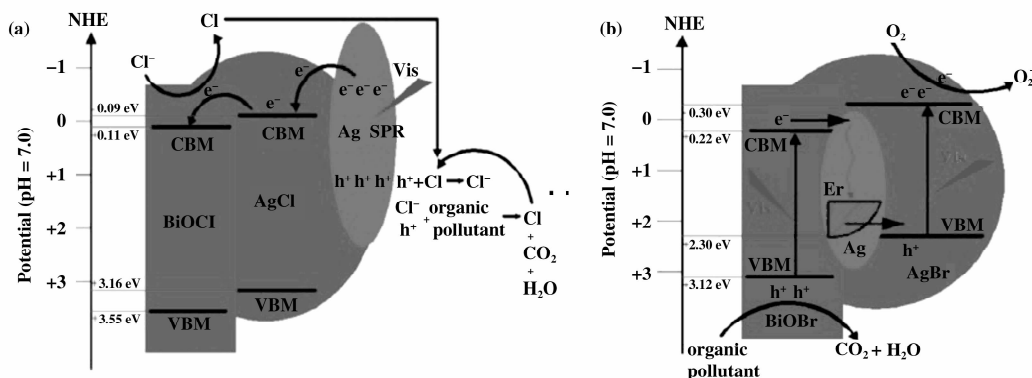


图 7 (a) (b) 分别为 Ag/AgCl/BiOCl 与 Ag/AgBr/BiOBr 机理图^[33]

Fig. 7 (a) (b) the mechanism figure of Ag/AgCl/BiOCl and Ag/AgBr/BiOBr composites^[33]

2.4 BiOX-BiOY (X, Y = Cl, Br, I) 体系

在卤氧化铋体系里,只有 BiOBr 与 BiOI 对可见光有响应,为了充分利用可见光,研究者尝试了将卤氧化铋体系的任意两组物质进行复合,BiOX-BiOY 体系具有合适禁带宽度,独特的层状结构,光吸收能力,深度氧化能力,展现出良好的催化活性. Xiao 等^[34]采用溶剂热法合成出三维层状微球结构的 BiOI/BiOCl 复合光催化剂,随着 BiOI 比例加大,复合物氧化电位 E_{VB} 逐渐减小,氧化能力减弱,但是对可见光吸收红移,催化能力又是增强的,在两者的共同作用下,当比例为 0.9 时,复合物光催化剂对双酚 A 有着最大的降解率. Dong 等^[35]首次采用模板法制备 BiOI/BiOCl 复合光催化剂,由单晶结构的纳米片自组装成花状微球的固溶体,较大的比表面积与空隙体积也是提高活性的重要因素. Cao 课题组^[36]成功制备出 BiOI/BiOBr 异质结光催化剂,在降解甲基橙方面较单体展现出更好的催化活性. 实验表明,不同复合比例的比表面积与光吸收能力区别不大,影响活性的主要是因为异质结结构. 当两者紧密接触时,由 BiOI 光照激发跃迁至导带上的电子会在异质结的存在下转移至 BiOBr 的导带上,而 BiOBr 价带上空穴也会转移至 BiOI 的价带,从而实现了电子空穴的分离. 淬灭实验证明电子与氧气生成的 $\cdot O_2^-$ 与价带留下的空穴为主要的活性的物种,而 $\cdot OH$ 则是可以忽略的^[37]. BiOI 的含量对光催化活性有着较大的影响. 随着 BiOI 比例的增大,异质结界面逐渐形成,继续

增加 BiOI 比例时,会使异质结界面减少,同时窄带隙的 BiOI 会成为电子空穴的复合中心,当 BiOI 的比例为 60% 表现出最好的催化活性. 需要指出的是,60% BiOI+BiOBr 机械混合物的活性低于 60% BiOI/BiOBr 异质结的,这是因为机械混合物只是相互独立的活性中心而不是作为一个整体耦合系统,不利于载荷子从一相转移至另一相. Sanaa Shenawi-Khalil 等^[38]采用溶剂法合成一种新型家族 BiO (Cl_xBr_{1-x}) 光催化剂,当 X 数值改变时,卤素原子替代则展现出固溶体的特性. 催化活性与卤化物的比例密切相关,当 BiO (Cl_xBr_{1-x}) X 的数值为 0.5 时,有着最佳的带隙值,能更好的利用可见光,在降解污染物上展现出最佳的催化活性. 同时他还制备得到新型异质结 $yBiO(Cl_xBr_{1-x})-(1-y)$ 铋系氧化物光催化剂^[39],高效的电荷分离能力则展现出更高的催化效率. 对于 BiOX 家族复合的研究还有很多,是研究的一个热点方向.

2.5 炭基-卤氧化铋复合物

碳材料,包括活性炭,炭黑,石墨,碳纳米管等,在多相催化或者助催化剂方面扮演着重要的作用. 卤氧化铋与碳纳米管相结合形成复合物光催化剂时,可望获得多重优势. 碳纳米管良好的导电性可以使光生电子沿其一维方向快速传递,抑制电荷的复合,提高量子效率^[40]. 同时碳纳米管具有较大的比表面积,可使催化剂与降解物充分接触,提高降解效率. Su 等^[10]以乙二醇为溶剂采用溶剂热法制备出 BiOI-多壁碳纳米管复合材料 (BiOI-

MWCNT)，从透射电镜(如图8)可以看出两者有着实质性的接触，这有助于电荷在两者界面之间的转移。同时随着碳纳米管含量的增加，吸附能力增强，光催化降解有机污染物的能力也增强，当碳纳米管用量为1%时，可获得最大的降解率，并且重复利用五次之后，依然展现出良好的催化活性。石墨烯由于独特的物理性质与优越的导电特性有利于载流子的转移，据报道石墨烯改性TiO₂可以提高其光催化活性^[41]。Zhihui Ai等^[42]采用简单的溶剂热法合成BiOBr与石墨烯纳米复合材料，在光催化转化气态NO展现出优越的性能。结合不同石墨负载量的紫外漫反射与活性可知，可见光响应的红移并不是提高活性的原因。通过荧光结果分析，BiOBr与石墨复合后电子空穴复合几率急剧减小，

可推断BiOBr/石墨纳米复合材料有效分离电荷对活性贡献出积极的作用。当复合材料受到光照时，电子从BiOBr的价带跃迁至导带上，价带空穴的标准电极电位(3.19 V)均高于NO₂/NO(1.03 V)，HNO₂/NO(0.99 V)，HNO₃/NO(0.94 V)的标准电极电位，因此可以直接将NO氧化为NO_x。跃迁至导带的电子会从费米能级较高BiOBr转移至较低的石墨烯上，在两者的接触界面形成的肖特基结会捕获电子从而抑制与空穴的结合，而电子可以与氧气发生系列反应可生成·OH和·O₂⁻等活性物种，继而氧化NO生成HNO₂与HNO₃。对于卤氧化铋与石墨之间进行复合的研究还有很多，包括BiOBr、BiOI与石墨烯的复合等^[43-44]，与其中的机理也不尽相同，这将是光催化剂的一个研究重点。

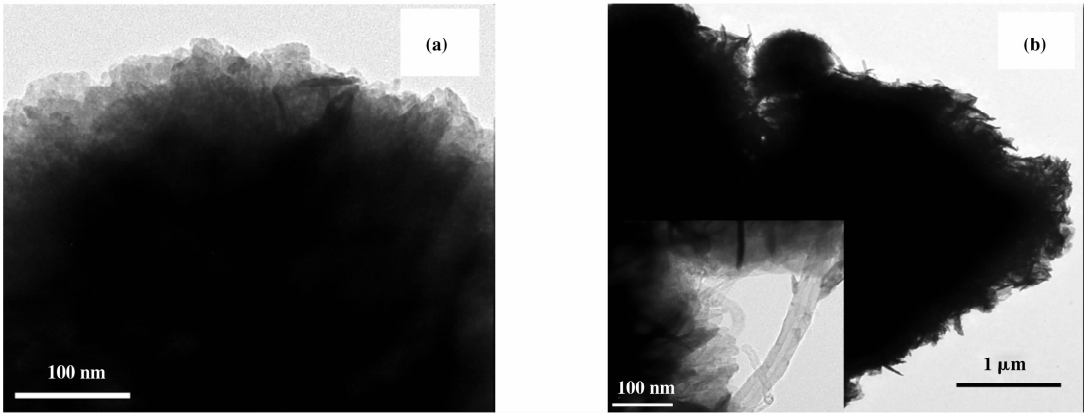


图8 (a) (b)分别为BiOI与BiOI-1.0% MWCNT的透射电镜图^[10]

Fig. 8 TEM images of BiOI (a) and BiOI-1.0% MWCNT (b)^[10]

2.6 其他卤氧化铋复合物

Fu课题组^[45]采用沉淀法将BiOBr纳米片沉积在C₃N₄的表面，可见光响应与异质结结构的能带有直接关系，当C₃N₄导带上的电子受到激发转移到BiOBr的导带上，而空穴则由BiOBr的价带迁移至C₃N₄的价带，从而实现电子空穴的分离。以罗丹明B为降解物，在最佳比例的复合下，其活性分别是单体BiOBr与C₃N₄的4.9倍，17.2倍，并且活性也大大高于BiOBr-TiO₂，C₃N₄-TiO₂异质结。CdS是一种直接带隙半导体光催化剂，其禁带宽度为2.4 eV，可以直接吸收550 nm以下的可见光，因此具有很高的吸收光性能。Liu等^[13]采用溶剂热的方法将CdS量子点担载到BiOBr的片状结构上，形成表面异质结后，光生电子空穴对在内建电场及

层状空间的共同作用下可实现有效分离，有效提高光催化活性，而且可以通过控制CdS的担载量来对催化剂的表面活性位点进行调控。

对卤氧化铋进行改性来提高活性的还有很多，其中有WO₃^[46]，Bi₂S₃^[47]，BiWO₆^[48]等与卤氧化铋进行复合后，由于能带的差异，电子在两物质中进行迁移，从而加速了光生电子和空穴的分离速率，使复合物具有更高的光催化性能。

3 结束语

卤氧化铋BiOX(X = Cl, Br, I)作为一种新型光催化剂，具有花状微球形貌，较大的比表面积等一系列优点，使其展现出良好的光降解能力，并且随着卤素原子序数的增大，光催化性能逐渐增强。

通过复合改性,催化性能可得到进一步提高.关于卤氧化铋复合材料光催化增强机理,文献报道中比较一致的是复合材料之间的协同作用,即卤氧化铋复合物异质结特殊的能带结构,载流子的输送特性,可以有效的抑制电子与空穴的复合以及对可见光区域的响应,均能促进复合物的催化活性.但是目前卤氧化铋异质结光催化剂仍然存在部分问题:一是卤氧化铋异质结半导体的能带结构对于光催化活性有重要意义,卤氧化铋复合物的光催化的机理有待于进一步研究;二是卤氧化铋复合物间的界面接触与催化性能有重要关系,对界面性质的研究非常重要;三是关于卤氧化铋复合物的稳定性与负载性能尚需深入系统的研究以及卤氧化铋复合物光催化材料的实用化技术.

总之,卤氧化铋作为一种非常有潜力的光催化剂,对它进行复合改性更能促进光催化性能,已成为光催化领域的研究热点.然而要实现高效率,高稳定性的卤氧化铋复合物光催化剂的工业化应用,仍需要研究者的共同努力,更加深入的实验与理论研究.

参考文献:

- [1] Feng Yu(封煜), Liu Xin-yong(刘新勇), Jiang Ye(江冶), *et al.* Photocatalysis activity of Pt/TiO₂ toward low concentration NO abatement (TiO₂ 负载 Pt 对光催化去除低浓度 NO 性能的影响) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(1): 76–82.
- [2] Gao X F, Li H B, Sun W T, *et al.* CdTe quantum dots-sensitized TiO₂ nanotube array photoelectrodes [J]. *J Phys Chem C*, 2009, **113** (18): 7531–7535.
- [3] Wang Qing(汪青), Shang Jing(尚静), Zhao Feng-wei(赵凤伟), *et al.* Visible-light photocatalytic degradation of rhodamine B over MWCNTs-TiO₂ composite device (多壁碳纳米管负载 TiO₂ 复合器件可见光光催化降解 RhB) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2010, **24**(6): 537–541.
- [4] Huo Y N, Zhang J, Miao M, *et al.* Solvothermal synthesis of flower-like BiOBr microspheres with highly visible-light photocatalytic performances [J]. *Appl Catal B-Environ*, 2012, **111/112**: 334–341.
- [5] Feng Y C, Li L, Li J W, *et al.* Synthesis of mesoporous BiOBr 3D microspheres and their photodecomposition for toluene [J]. *J Hazard Mater*, 2011, **192**: 538–544.
- [6] Wei Ping-yu(魏平玉), Yang Qing-lin(杨青林), Guo Lin(郭林). Bismuth oxyhalide compounds as photocatalysts (卤氧化铋化合物光催化剂) [J]. *Progress in chemistry* (化学进展), 2011, **21**(9): 1734–1741.
- [7] Huang W L, Zhu Q S. Electronic structures of relaxed BiOX (X = F, Cl, Br, I) photocatalysts [J]. *Comput Mater Sci*, 2008, **43**: 1101–1108.
- [8] Zhang K L, Liu C M, Huang F Q, *et al.* Study of the electronic structure and photocatalytic activity of the BiOCl photocatalyst [J]. *Appl Catal B-Environ*, 2006, **68**(3/4): 125–129.
- [9] Cheng H F, Huang B B, Wang P, *et al.* In situ ion exchange synthesis of the novel Ag/AgBr/BiOBr hybrid with highly efficient decontamination of pollutants [J]. *Chem Comm*, 2011, **47**: 7054–7056.
- [10] Su M H, He C, Zhu L F, *et al.* Enhanced adsorption and photocatalytic activity of BiOI-MWCNT composites towards organic pollutants in aqueous solution [J]. *J Hazard Mater*, 2012, **229/230**: 72–82.
- [11] Jiang G H, Wang X H, Wei Z, *et al.* Photocatalytic properties of hierarchical structures based on Fe-doped BiOBr hollow microspheres [J]. *J Mater Chem*, 2013, **1**: 2406–2410.
- [12] Kong L, Jiang Z, Xiao T C, *et al.* Exceptional visible-light-driven photocatalytic activity over BiOBr-ZnFe₂O₄ heterojunctions [J]. *Chem Comm*, 2011, **47**: 5512–5514.
- [13] Liu Z S, Wu B T, Zhu Y B, *et al.* Cadmium sulphide quantum dots sensitized hierarchical bismuth oxybromide microsphere with highly efficient photocatalytic activity [J]. *J Colloid Interf Sci*, 2013, **392**: 337–342.
- [14] Liu H, Cao W R, Su Y, *et al.* Synthesis, characterization and photocatalytic performance of novel visible-light-induced Ag/BiOI [J]. *Appl Catal B-Environ*, 2012, **111/112**: 271–279.
- [15] Zhu L F, He C, Huang Y L, *et al.* Enhanced photocatalytic disinfection of E. coli 8099 using Ag/BiOI composite under visible light irradiation [J]. *Sep Purif Technol*, 2012, **91**: 59–66.
- [16] Jiang G H, Wang R J, Wang X H, *et al.* Novel highly active visible-light-induced photocatalysts based on BiOBr with Ti doping and Ag decorating [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2012, **4**: 4440–4444.
- [17] Pare B, Sarwan B, Jonnalagadda S B. Photocatalytic mineralization study of malachite green on the surface of Mn-doped BiOCl activated by visible light under ambient condition [J]. *Appl Surf Sci*, 2011, **258**: 247–253.
- [18] Yu C L, Yu J C, Fan C F, *et al.* Synthesis and characterization of Pt/BiOI nanoplate catalyst with enhanced ac-

- tivity under visible light irradiation [J]. *Mate Sci Eng B*, 2010, **166**: 213–219.
- [19] Wang R J, Jiang G H, Wang X H, *et al.* Efficient visible-light-induced photocatalytic activity over the novel Ti-doped BiOBr microspheres [J]. *Powder Technol*, 2012, **228**: 258–263.
- [20] Lu L F, Kong L, Jiang Z, *et al.* Visible-light-driven photodegradation of rhodamine B on Ag-modified BiOBr [J]. *Catal Lett*, 2012, **142**: 771–778.
- [21] Cao J, Li X, Lin H L, *et al.* In situ preparation of novel p-n junction photocatalyst BiOI/(BiO)₂CO₃ with enhanced visible light photocatalytic activity [J]. *J Hazard Mater*, 2012, **239/240**: 316–324.
- [22] Chai S Y, Kim Y J, Jung M H, *et al.* Heterojunctioned BiOCl/Bi₂O₃, a new visible light photocatalyst [J]. *J Catal*, 2009, **262**: 144–149.
- [23] Chakraborty A K, Rawal S B, Han S Y, *et al.* Enhancement of visible-light photocatalytic efficiency of BiOCl/Bi₂O₃ by surface modification with WO₃ [J]. *Appl Catal A-Gen*, 2011, **407**: 217–223.
- [24] Zhang L, Wang W Z, Zhou L, *et al.* Fe₃O₄ coupled BiOCl: A highly efficient magnetic photocatalyst [J]. *Appl Catal B-Environ*, 2009, **90**: 458–462.
- [25] Dai G P, Yu J G, Liu G. Synthesis and enhanced visible-light photoelectrocatalytic activity of p-n junction BiOI/TiO₂ nanotube arrays [J]. *J Phys Chem C*, 2011, **115**: 7339–7346.
- [26] Liu Z, Xu X X, Fang J Z, *et al.* Microemulsion synthesis, characterization of bismuth oxyiodine/titanium dioxide hybrid nanoparticles with outstanding photocatalytic performance under visible light irradiation [J]. *Appl Surf Sci*, 2012, **258**: 3771–3778.
- [27] Cheng H F, Huang B B, Ying D, *et al.* One-step synthesis of the nanostructured AgI/BiOI composites with highly enhanced visible-light photocatalytic performances [J]. *Langmuir*, 2010, **1**(56): 1–5.
- [28] Cheng H F, Wang W J, Huang B B, *et al.* Tailoring AgI nanoparticles for assembly of the AgI/BiOI hierarchical hybrids with their size-dependent photocatalytic activities [J]. *Phys Chem A*, 2013, **1**(24): 7131–7136.
- [29] Zhang Qiong (张琼), Chen Zhuo-Hua (陈卓华), Xu Zuo-Cheng (徐作成), *et al.* Preparation of AgI/BiOI heterojunction photocatalysts and their photocatalytic degradation of acid orange II under visible light journal of sun yatsen university social science edition (AgI/BiOI 异质结催化剂的制备及其可见光催化降解酸性橙 II 的性能研究) [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universi-tatis Sunyatseni* (中山大学学报自然科学版), 2012, **6**(51): 82–102.
- [30] Kong L, Jiang Z, Lai H H, *et al.* Unusual reactivity of visible-light-responsive AgBr-BiOBr heterojunction photocatalysts [J]. *J Catal*, 2012, **293**: 116–125.
- [31] Wang Huan (王欢), Cui Wen-quan (崔文权), Han Bing-xu (韩炳旭), *et al.* Research progress of plasmonic Ag/AgX (X = Cl, Br, I) photocatalysts (Ag/AgX (X = Cl, Br, I) 等离子共振光催化剂的研究进展) [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress* (化工进展), 2013, **2**(32): 346–351.
- [32] Xiong W, Zhao Q D, Li X Y, *et al.* One-step synthesis of flower-like Ag/AgCl/BiOCl composite with enhanced visible-light photocatalytic activity [J]. *Catal Comm*, 2011, **16**: 229–233.
- [33] Ye L Q, Liu J Y, Gong C Q, *et al.* Two different roles of metallic Ag on Ag/AgX/BiOX (X = Cl, Br) visible light photocatalysts; surface plasmon resonance and Z-scheme bridge [J]. *ACS Catal*, 2012, **2**: 1677–1683.
- [34] Xiao X, Hao R, Liang M, *et al.* One-pot solvothermal synthesis of three-dimensional (3D) BiOI/BiOCl composites with enhanced visible-light photocatalytic activities for the degradation of bisphenol-A [J]. *J Hazard Mater*, 2012, **233/234**: 122–130.
- [35] Dong F, Sun Y, Fu M, *et al.* Room temperature synthesis and highly enhanced visible light photocatalytic activity of porous BiOI/BiOCl composites nanoplates microflowers [J]. *J Hazard Mater*, 2012, **219/220**: 26–34.
- [36] Cao J, Xu B Y, Lin H L, *et al.* Chemical etching preparation of BiOI/BiOBr heterostructures with enhanced photocatalytic properties for organic dye removal [J]. *Chem Eng J*, 2012, **185/186**: 91–99.
- [37] Cao J, Xu B Y, Luo B D, *et al.* Novel BiOI/BiOBr heterojunction photocatalysts with enhanced visible light photocatalytic properties [J]. *Catal Comm*, 2011, **13**: 63–68.
- [38] Shenawi K S, Vladimir U V, Yulia K V, *et al.* A new family of BiO (Cl_xBr_{1-x}) visible light sensitive photocatalysts [J]. *Catal Comm*, 2011, **12**: 1136–1141.
- [39] Shenawi K S, Uvarov V, Fronton S, *et al.* A novel class of heterojunction photocatalysts with highly enhanced visible light photocatalytic performances: γ -BiO (Cl_xBr_{1-x})-(1- γ) bismuth oxide hydrate [J]. *Appl Catal B-Environ*, 2012, **117/118**: 148–155.
- [40] Xiao Xin (肖信), Zhang Wei-de (张伟德). Photocatalysis of carbon nanotubes /semiconductor composites (碳纳米管/半导体复合材料光催化研究进展) [J]. *Pro-*

- gress in chemistry* (化学进展), 2011, **4**(23): 657–668.
- [41] Woan K, Pyrgiotakis G, Sigmund W, *et al.* Photocatalytic carbon-nanotube-TiO₂ composites [J]. *Adv Mater*, 2009, **21**: 2233–2239.
- [42] Zhihui A I, Wingkei H O, Lee Shuncheng. Efficient visible light photocatalytic removal of NO with BiOBr-graphene nanocomposites [J]. *J Phys Chem C*, 2011, **115**: 25330–25337.
- [43] Zhang X M, Chang X F, Gondal M A, *et al.* Synthesis and photocatalytic activity of graphene/BiOBr composites under visible light [J]. *Appl Surf Sci*, 2012, **259**: 441–447.
- [44] Liu H, Cao W R, Su Y, *et al.* Bismuth oxyiodide-graphene nanocomposites with high visible light photocatalytic activity [J]. *J Colloid Interf Sci*, 2013, **398**: 161–167.
- [45] Fu J, Tian Y L, Chang B B, *et al.* BiOBr-carbon nitride heterojunctions: synthesis, enhanced activity and photocatalytic mechanism [J]. *J Mater Chem*, 2012, **22**: 21159.
- [46] Shamaila S, Leghari Sajjad A K, Chen F, *et al.* WO₃/BiOCl, a novel heterojunction as visible light photocatalyst [J]. *J Colloid Interf Sci*, 2011, **356**: 465–472.
- [47] Cao J, Xu B Y, Lin H L, *et al.* Novel Bi₂S₃-sensitized BiOCl with highly visible light photocatalytic activity for the removal of rhodamine B [J]. *Catal Comm*, 2012, **26**: 204–208.
- [48] Li Y L, Liu Y M, Wang J S, *et al.* Titanium alkoxide induced BiOBr-Bi₂WO₆ mesoporous nanosheet composites with much enhanced photocatalytic activity [J]. *J Phys Chem A*, 2013, **1**: 7949–7956.

欢迎订阅《分子催化》

《分子催化》是由中国科学院主管、科学出版社出版,由中国科学院兰州化学物理研究所主办的向国内外公开发行的学术刊物. 主要报导有关分子催化方面的最新进展与研究成果. 辟有学术论文、研究简报、研究快报及进展评述等栏目. 内容侧重于络合催化、酶催化、光助催化、催化过程中的立体化学问题、催化反应机理与动力学、催化剂表面态的研究及量子化学在催化学科中的应用等. 工业催化过程中均相催化剂、固载化的均相催化剂、固载化的酶催化剂等的活化、失活和再生,以及用于新催化过程的催化剂的优选与表征等方面的稿件,本刊也很欢迎. 读者对象主要是科研单位及工矿企业中从事催化工作的科技人员、研究生、高等院校化学系和化工系师生. 欢迎相关专业人员投稿.

本刊为双月刊,每逢双月末出版,大 16 开本,约 16 万字,每册定价 20.00 元.

本刊为国内外公开发行. 中国标准刊号: ISSN 1001-3555/CN 62-1039/O6. 邮发代号: 54-69. E-mail 信箱: FZCH@licp.cas.cn 网址: www.jmcchina.org 通过兰州市邮局发行. 亦可向本刊编辑部直接函购.

本部地址: 甘肃兰州市中国科学院兰州化学物理研究所《分子催化》编辑部

邮政编码: 730000; 电话: (0931) 4968226; 传真: (0931) 8277088.