

文章编号: 1001-3555(2021)02-0130-11

BiOCl/BiPO₄ 复合光催化剂的制备及其性能研究

陈寒阳¹, 李瑞桢^{1,2,*}, 陈 宇¹, 杜立君¹, 胡 禹¹, 许晓樱¹, 熊建蓉¹, 程佳佳¹

(1. 四川轻化工大学 化学与环境工程学院, 四川 自贡 643000;

2. 成都理工大学 国家环境保护水土污染协同控制与联合修复重点实验室, 四川 成都 610059)

摘要: 采用溶剂热法制备了 BiPO₄ 纳米棒, 再采用沉积沉淀法在 BiPO₄ 纳米棒上沉积了不同质量比的 BiOCl 纳米片形成一系列的 BiOCl/BiPO₄ 复合材料. 利用扫描电镜、透射电镜、X 射线衍射和紫外可见漫反射光谱等手段对所合成的材料的物理化学性能进行了表征, 并通过测试光电流、电化学阻抗、光致发光光谱等, 进行光催化降解甲基橙和酸性红 I 染料废水实验, 评价了所合成材料的光电化学性能和光催化性能. 研究表明, BiOCl 纳米片(直径范围为 100 ~ 400 nm)已成功沉积在 BiPO₄ 纳米棒(直径 100~200 nm、长度 0.3~1.4 μm)表面形成复合材料, 复合材料没有改变单一材料的晶型和结晶度, 其由结晶度较高的独居石结构单斜型 BiPO₄ 和正方相 BiOCl 组成. 与单一 BiPO₄ 纳米棒相比, 复合材料的光吸收范围更宽, 光催化活性增强, 最佳质量比(0.2)的复合材料在光照 15 min 时对甲基橙的降解率达到 96.69%, 在光照 6 min 时对酸性红降解率达到 96.21%. 根据光电化学性能测试结果, 复合材料比单一材料具有更好的光生电荷分离效率、转移效率及更慢的复合速率. 通过自由基捕获实验及材料的能带结构测算和验证, 进一步分析了复合材料的光催化机理, 复合材料光催化活性增强的原因是形成了 p-n 异质结.

关键词: BiPO₄; BiOCl; p-n 异质结; 有机染料

中图分类号: O643.36; O649

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2021.02.004

由工业的快速发展和城市化进程的加快所导致的环境污染问题, 特别是有机污染问题已经成为 21 世纪人类社会面临的挑战之一^[1]. 相对于传统的有机污染物处理方法, 半导体光催化技术作为一种有前途的绿色太阳能利用技术具有明显的优势, 例如广谱的强氧化能力、低廉的成本、以及无二次污染等, 其在环境净化领域受到了广泛的关注^[2-6]. 半导体作为半导体光催化技术的核心, 其选择和合成以及性能的改善是半导体光催化技术研究的重点. 目前, 铋系半导体作为一种新型光催化材料, 具有无毒性, 成本低, 有良好的热稳定性等优点已成为研究的热点^[7-10]. BiPO₄ 作为一种宽带隙的铋基 n 型半导体, 已被证明在紫外光照射下具有比商业化 TiO₂ 产品——P25 更好的光催化活性^[11], 并且其具

有制备方法简单、成本低、稳定性好、光子响应高等优势^[12]. 然而, 单一的 BiPO₄ 光生载流子复合速率快, 且吸光范围较窄, 其光催化性能方面存在缺陷, 抑制了其进一步的发展.

近年来, 人们在扩大 BiPO₄ 的吸光范围、提高光捕获效率和降低光生载流子复合效率等方面做出了大量的尝试, 包括缺陷调节^[13], 控制形貌^[14], 金属^[15]或半导体复合^[16]、金属离子掺杂^[17]等. 其中, 采用合适的 p 型半导体与 BiPO₄ (n 型)复合形成 p-n 异质结结构, 不仅可有效提高 BiPO₄ 光生空穴与电子的分离效率, 还可拓宽其吸光范围, 使复合材料的光催化性能远远优于单一的半导体组分材料.

BiOX (X=Cl, Br, I) 光催化剂是一类具有高度各向异性的层状结构半导体, 其结构有利于光生电

收稿日期: 2020-11-18; 修回日期: 2020-12-07.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(61601313); 国家环境保护水土污染协同控制与联合修复重点实验室开放基金(GHBK-004); 自贡市重点科技计划项目(2020YGC04); 省级大学生创新创业训练计划项目(S201910622047) (National Natural Science Foundation of China) (61601313); Opening Project Foundation of State Environmental Protection Key Laboratory of Synergetic Control and Joint Remediation for Soil & Water Pollution (GHBK-004); Municipal Key Science and Technology Project Foundation of Zigong(2020YGC04); Provincial university student innovation and entrepreneurship training programs Foundation of Sichuan Province(S201910622047)).

作者简介: 陈寒阳(1995-), 男, 硕士研究生在读, 研究方向为半导体光催化降解水中有机污染物, E-mail: 31808520425@stu.suse.edu.cn(Chen Hanyang (1995-), male, postgraduate student, his research area is photocatalytic degradation of organic pollutants in the water by using semiconductors as photocatalysts, E-mail: 31808520425@stu.suse.edu.cn).

* 通讯联系人, E-mail: liruizhen007@suse.edu.cn.

子与空穴的分离,其中氯化铋(BiOCl)是一种具有四方晶系的Bi III -VIA-VIIA三元层状结构的p型半导体材料^[18],不仅便宜易得,而且对有机污染物具有良好的光催化降解活性.理论上,具有不同能带结构又分别属于n型半导体的BiPO₄和p型半导体的BiOCl可形成p-n异质结结构,在场方向从n型BiPO₄到p型BiOCl的界面上形成内部电场,这种内部电场可以通过p-n异质结界面的电位差来促进光生电子-空穴对的分离,提高光催化活性^[19-21].

采用溶剂热法和沉积沉淀法将不同质量比率的BiOCl与BiPO₄复合,制备了一系列的BiOCl/BiPO₄复合材料,采用多种表征手段对复合材料及单一材料的物理化学特性、光电化学性能及光催化性能进行了研究,找到最佳质量比率的复合材料,并对复合材料的光催化机理和光催化活性增强的原因进行了分析讨论,所得结果为进一步构建新型异质结复合光催化材料提供了实验依据和方向.

1 实验部分

1.1 材料制备

实验所用药品皆为分析纯,实验用水均为电阻率为18.25 mΩ·cm的超纯水.

BiPO₄ (BPO)的制备:采用溶剂热法制备BiPO₄纳米棒.将0.9701 g Bi(NO₃)₃·H₂O溶于60 mL含5.5%丙三醇的超纯水溶液中,剧烈搅拌30 min后,加入0.4680 g NaH₂PO₄,继续搅拌30 min,将混合物转移到聚四氟乙烯内衬的反应釜中,密封后,在180℃下反应24 h.冷却后取出反应釜,离心分离出沉淀产物,并依次用无水乙醇和超纯水各洗3次,于60℃下干燥备用.

BiOCl/BiPO₄ (BOC/BPO)复合材料的制备:采用沉积沉淀法制备BiOCl/BiPO₄.称量0.0172 g KCl溶解于10 mL超纯水,记为溶液A,称量0.1117 g Bi(NO₃)₃·H₂O溶于乙二醇溶液中,记为溶液B.将0.3 g制备好的BPO分散于30 mL超纯水中,在搅拌条件下将溶液A与其混合,再逐滴加入溶液B到上述溶液中,在80℃水浴条件下反应5 h.然后用无水乙醇和超纯水各清洗沉淀产物3次,于60℃下干燥备用.得到质量比为0.2的BiOCl/BiPO₄复合材料,记为0.2-BOC/BPO.改变KCl和Bi(NO₃)₃·H₂O的加入量,分别得到质量比为0.1、0.3的BiOCl/

BiPO₄材料,记为0.1-BOC/BPO、0.3-BOC/BPO.单独的BiOCl(BOC)材料在不添加BiPO₄的情况下合成.

1.2 材料的物理化学性能及光电化学性能表征

样品的结晶性能采用DX-2600型X射线衍射仪(XRD)进行分析,该衍射仪的辐射源为铜靶(Cu Kα, λ=0.154 06 nm),管电压为35 kV,管电流为25 mA,扫描范围为10°~80°.采用德国卡尔·蔡司股份公司的Gemini SEM 300型扫描电子显微镜(SEM)测试样品的形貌.使用美国Thermo Scientific公司的F200S A-TWIN透射电子显微镜(TEM)进行透射电镜(TEM)和高分辨透射电镜(HRTEM)分析.采用牛津Oxford x-max型能谱仪对样品进行X射线能谱分析(EDS).使用德国布鲁克AEX公司的A300型电子顺磁共振波谱仪对系统的活性自由基进行考察,5-5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)作为自由基的捕获剂.在日立Hitachi UH4150型紫外可见分光光度计上对样品的紫外-可见漫反射光谱进行测试,以标准BaSO₄为参比,扫描范围为200~800 nm.使用PE LS55荧光分光光度计测定样品的光致发光光谱,最大激发波长为λ=250 nm.利用三电极电化学工作站(CHI-660E)测试样品的光电流、电化学阻抗以及莫特-肖特基曲线;光电流测试的电解质溶液为0.5 mol/L Na₂SO₄溶液,电化学阻抗和莫特-肖特基测试的溶液为含0.1 mol/L KCl的5 mmol/L Fe(CN)₆³⁻/Fe(CN)₆⁴⁻溶液;其中饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极,铂片作为对电极;工作电极的制备如下:称取25 mg样品和1 mg壳聚糖,超声分散于1 mL 1%乙酸溶液,再滴加50 μL于3×1 cm的洁净的氟掺杂二氧化锡导电玻璃(FTO)上,80℃烘干后使用.

1.3 光催化性能评价

光催化反应在上海比朗仪器制造有限公司的BILON-GHX-ID光化学反应仪里进行,使用254 nm的紫外灯作为光源,浓度为10 mg/L的甲基橙、酸性红I作为目标污染物.具体实验过程为:称量0.025 g样品分散于50 mL目标污染物水溶液中.光催化反应前,悬浮液在黑暗条件下搅拌30 min以达到物理吸附-脱附平衡.光反应过程中,每隔一段时间,取6 mL悬浮液,在离心机中以7000 r/min离心4 min,取上清液用0.22 μm的针头式滤器过滤,利用L9型紫外可见分光光度计测定目标污染物溶

液的吸光度. 目标污染物降解率 η 计算公式如下:

$$\eta = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

其中 C_0 、 C_t 分别为目标污染物的初始浓度与不同降解时间点的浓度值.

2 结果与讨论

2.1 晶体结构分析

图1为BPO、BOC以及BOC/BPO复合材料的XRD图. 如图1所示, 纯BPO的衍射峰与独居石结构单斜型 BiPO_4 的标准数据卡(JCPDS No.89-0287)高度吻合, 表明制备的BPO纯净度很高, 并且特征峰尖锐, 证明材料的结晶度很高. 制备的BOC衍射峰与正方相 BiOCl 的标准数据卡(JCPDS No.82-0485)高度匹配, 说明BOC材料没有任何杂质, 两种材料XRD衍射峰对应的一些代表性晶面符号已标注在图1中. BPO通过沉积沉淀法负载BOC后, BPO的衍射峰没有变化, 说明复合材料中BPO的相态和结晶度没有明显变化. 另外, 随着BOC含量的增加, BOC/BPO复合材料在 2θ 为 12° 、 24° 、 26° 、 32° 、 33° 出现了 BiOCl (JCPDS No.82-0485)的特征峰, 且特征峰不断增强, 可以证实BPO上已成功负载BOC.

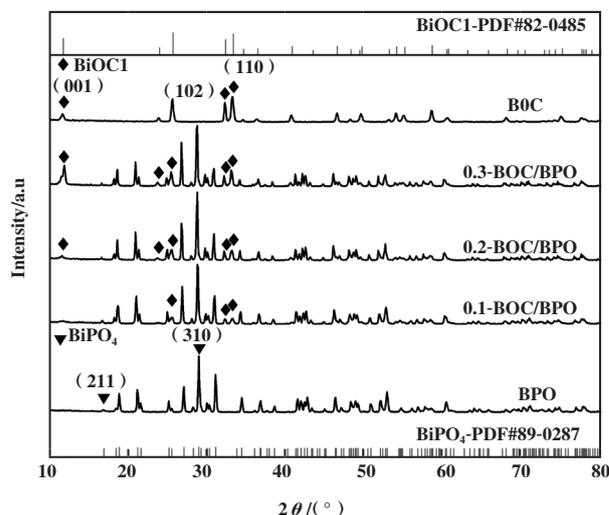


图1 BiPO_4 (BPO)、 BiOCl (BOC)以及BOC/BPO复合材料的XRD图

Fig.1 XRD patterns of pure BiPO_4 (BPO), pure BiOCl (BOC) and BOC/BPO composites

2.2 形貌分析

通过扫描电镜对样品的形貌进行分析. 结果如图2所示, 纯BPO的形貌为直径100~200 nm、长度0.3~1.4 μm 的光滑棒状物(图2(a)). 纯BOC的形貌为表面平整光滑的纳米片, 其直径范围为100~

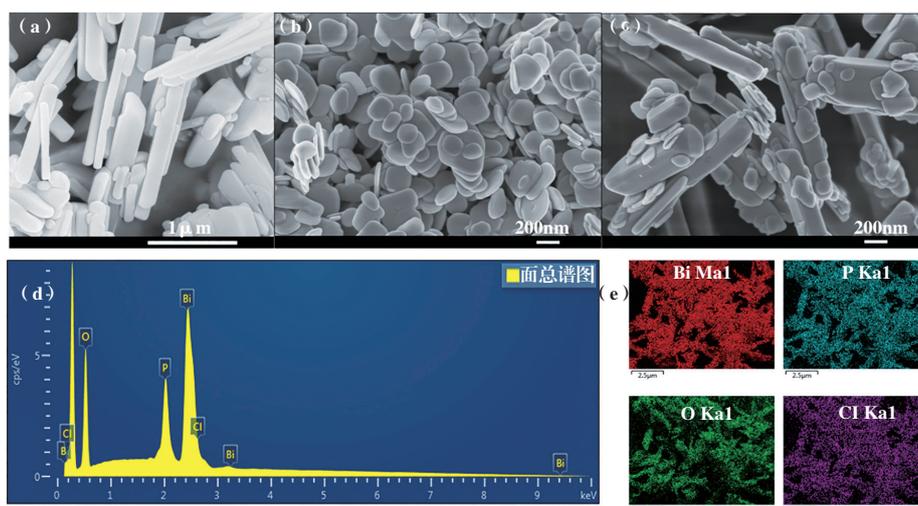


图2 (a) BPO、(b) BOC以及(c) 0.2-BOC/BPO样品的SEM图; 0.2-BOC/BPO的表面EDS图谱(d)及对应的Bi、P、O、Cl的元素映射图像(e)

Fig.2 SEM images of (a) BPO、(b) BOC and (c) 0.2-BOC/BPO; Surface EDS pattern of 0.2-BOC/BPO(d) and the elemental mapping images(e) of Bi, P, O, and Cl

400 nm(图2(b)). 当两种材料复合后, 可以明显观察到BPO的光滑棒状表面生长了许多BOC纳

米片(图2(c)), 证明两种材料成功结合在一起. 图2(d)、(e)为0.2-BOC/BPO的EDS图谱以及对应的

元素映射图像, EDS图谱中只检测到Bi、P、O、Cl元素,并且在图2(e)中清晰地观察到4种元素分布均匀,表明所合成的复合材料纯净无杂质.

使用透射电镜进一步观察复合材料的形貌构造.图3(a)和图3(b)为0.2-BOC/BPO的TEM图像,可以看出一些BOC片附着在BPO棒基底表面上,证实了合成的材料是两种不同的材料.另外,与SEM图(图2(c))观察到的材料耦合情况相同,

BOC片呈无规律的沉积在BPO棒状物的各个面上,这很可能是沉积沉淀法难以控制沉积位置导致的.在对应的HRTEM(图3(c)和图3(d))图像中,图3(c)中可观察到晶格间距 $d=0.267$ 、 0.735 nm,属于正方相BiOCl(102)和(001)晶面,以及单斜相BiPO₄的(211)面($d=0.248$ nm),同理,图3(d)中可观察到BOC的(110)面以及BPO(310)面交错结合在一起,证明两种材料紧密结合在一起.

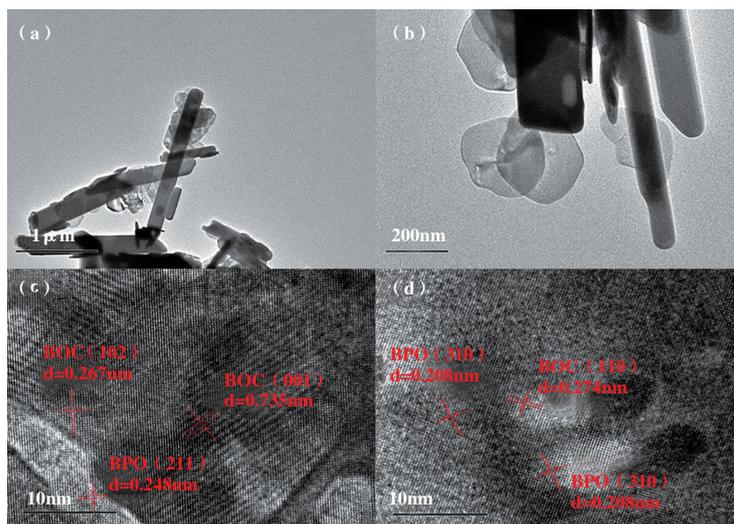


图3 0.2-BOC/BPO样品的TEM图(a)、(b)以及分别对应的HRTEM图(c)、(d)

Fig.3 TEM (a), (b) and HRTEM (c), (d) images of 0.2-BOC/BPO

2.3 紫外-可见漫反射吸收光谱分析

通过紫外-可见漫反射吸收光谱(DRS)研究所制备样品的光吸收能力.如图4(a)所示,BPO在紫外光区域有两个吸收峰,吸收边在280 nm,在吸收光范围内呈现出很强的吸收,而BOC在200~350 nm波长范围内表现出良好的紫外吸收,吸收范围

较BPO宽.当两种材料复合以后,样品吸收边相比于BPO呈现明显红移,说明复合BOC后拓宽了材料的光吸收范围,但随着BOC量的增加,复合材料吸收边变化不大.根据DRS谱图Kubelka-Munk公式可拟合计算出材料的带隙宽度^[21-23],如图4(b)所示,纯BPO、BOC的禁带宽度分别为4.18、3.02 eV.

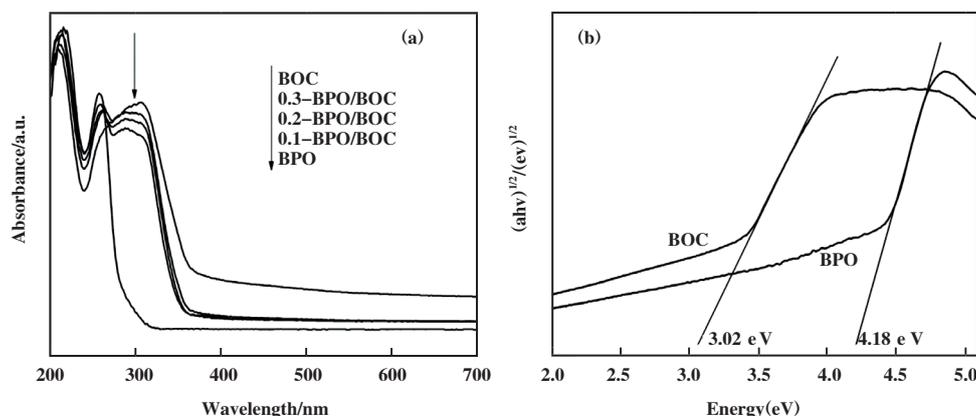


图4 BPO、BOC以及BOC/BPO复合材料的紫外-可见漫反射图(a)和BPO、BOC带隙拟合图(b)

Fig.4 UV-vis diffuse reflectance spectra (DRS)(a) of pure BPO, pure BOC and BOC/BPO composites; bandgap fitting curve (b) of as-synthesized BPO and BOC

2.4 光催化性能分析

图 5 为 BPO、BOC、BOC/BPO 复合材料分别作为光催化剂光催化降解甲基橙、酸性红 I 染料的光催化降解时间图。从图 5 (a) (b) 可以看出, 仅在光照条件下, 单独的甲基橙和酸性红 I 染料几乎不能被光解。在添加光催化剂后, 两种染料都被明显降解, 证明所制备的光催化剂都具有良好的光催化

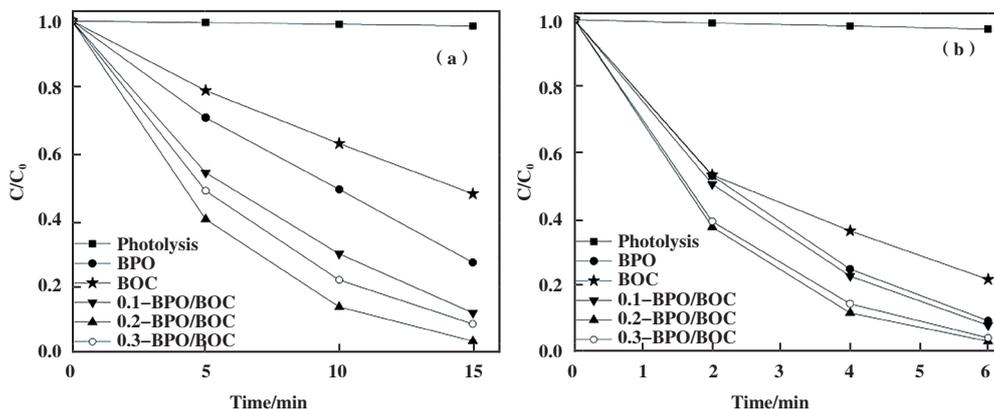


图 5 所制备样品作光催化剂光催化降解(a)甲基橙;(b)酸性红 I 的曲线图

Fig.5 Photocatalytic degradation curve of methyl orange (a) and acid red I (b) performance by using the samples as photocatalysts

2.5 光电化学性能分析

为了进一步揭示样品中光生电子和空穴的分离与转移情况, 对样品进行光电流测试和电化学阻抗测试。图 6 (a) 为样品的光生电流的响应结果, 从图中可以发现, 复合 BOC 之后, 复合材料 BOC/

BPO 修饰电极展现出更大的光电流, 其中 0.2-BOC/BPO 修饰电极产生的光电流最大, 是单一的 BPO 及 BOC 修饰电极光电流的 1~2 倍, 表明复合材料的光生电子 - 空穴对的分离效率大大提高, 这与光催化降解实验的结果一致。

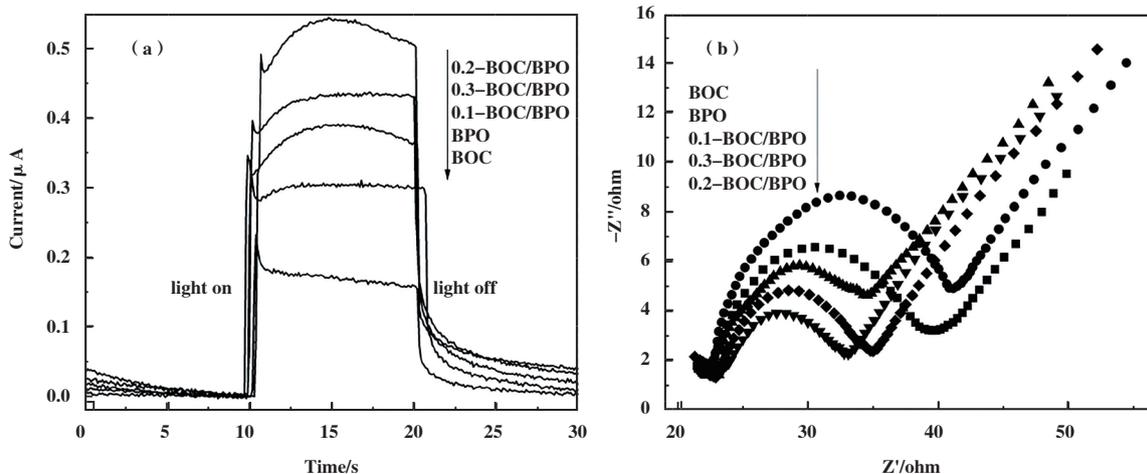


图 6 样品的(a)光电流图; (b)电化学阻抗(EIS)测试图

Fig.6 (a) Photocurrent response and (b) electrochemical impedance spectra (EIS) of samples

此外, 通过比较电化学阻抗测试图(图 6 (b)) 中代表电极上氧化还原探针电子转移电阻的半圆形大小可得 5 种材料的半圆形直径大小依次为

BOC>BPO>0.1-BOC/BPO>0.3-BOC/BPO>0.2-BOC/BPO, 表明复合材料 0.2-BOC/BPO 中电荷转移阻力最小, 有利于促进其光催化活性。通过以上性能分

析得出 0.2 质量比的复合材料 0.2-BOC/BPO 具有最佳的光催化性能和光电化学性能. 这可能是因为在复合材料中, 当 BOC 含量适当增加时, BPO 与 BOC 构成异质结, 加快了光生电子与空穴的分离转移速率, 导致其光催化性能以及光电化学性能增强, 但当 BOC 质量比增大到 0.3 后, 过量 BOC 片覆盖于 BPO 的面上, 掩盖了 BPO 表面的活性位点, 导致性能降低.

2.6 光致发光光谱分析

光致发光(PL)光谱峰的强弱可以反映光生载流子的复合速率大小, 峰强度越弱表明光生电子空穴复合速率越低. 图 7 为 BPO、BOC、0.2-BOC/BPO

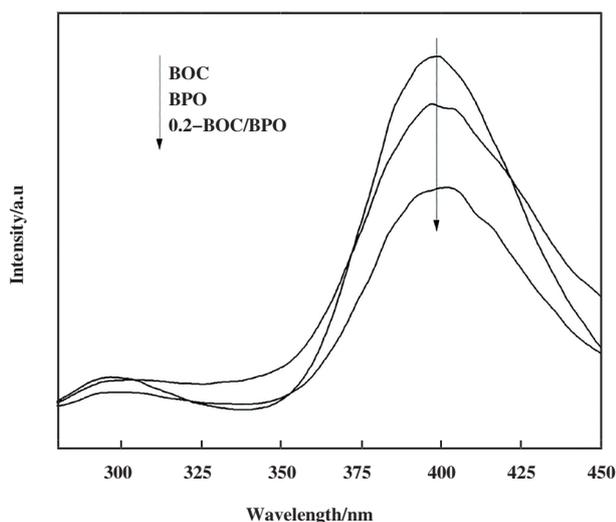


图7 BPO、BOC以及0.2-BOC/BPO样品的光致发光(PL)图

Fig.7 Photoluminescence(PL) spectra of BPO, BOC and 0.2-BOC/BPO

样品在激发波长为250 nm下得到的PL图. 所有样品的PL峰在400 nm左右, 样品的PL峰强度大小依次为: BOC>BPO>0.2-BOC/BPO, 说明样品0.2-BOC/BPO具有最长的光生载流子寿命.

2.7 复合材料光催化机理及光催化活性增强原因分析

为了确定复合材料中参与光催化降解的主要活性基团, 揭示其光催化机理, 采用最佳质量比的复合材料进行活性基团的捕获实验. 在用0.2-BOC/BPO作为光催化剂光催化降解两种染料的过程中加入自由基猝灭剂, 分别采用碘化钾(KI)、异丙醇(IPA)作为空穴(h^+)、羟基($\cdot OH$)的捕获剂; 采用N₂曝气来除掉氧气, 达到排除超氧自由基($\cdot O_2^-$)的目的. 从图8(a)(b)中可以看出, 3种捕获剂的加入都使光催化效率明显降低. 其中, 加入KI的降解率下降最大, 其次为N₂曝气, 加入异丙醇的降解率下降最少, 所以在复合材料光催化降解过程中, 空穴(h^+)起到主要作用, 其次为超氧自由基($\cdot O_2^-$), 羟基自由基($\cdot OH$)作用最小.

为了进一步验证自由基的生成情况, 使用电子自旋共振(ESR)表征来检测光催化过程中产生自由基的情况. 如图9所示, 与黑暗条件相比, 在光照1 min的情况下可以观察到0.2-BOC/BPO表现出明显的 $\cdot OH$ (图9(a)) and $\cdot O_2^-$ (图9(b))的特征信号, 说明复合材料在光照下能产生超氧自由基($\cdot O_2^-$), 羟基自由基($\cdot OH$), 与捕获实验结果一致.

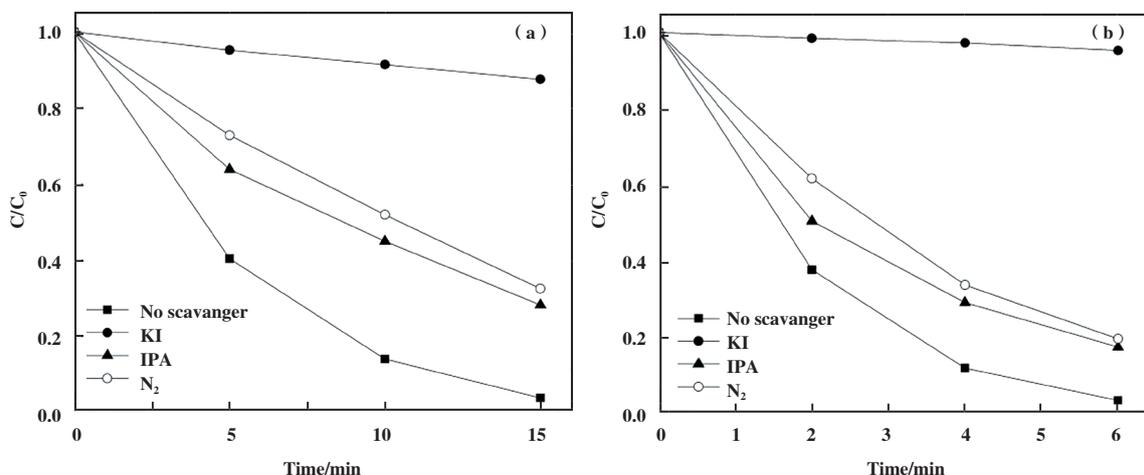


图8 不同捕获剂对0.2-BOC/BPO光催化降解甲基橙(a)、酸性红 I (b)的性能影响

Fig.8 The effect of quencher on the photocatalytic degradation of methyl orange (a) and acid red I (b) by 0.2-BOC/BPO

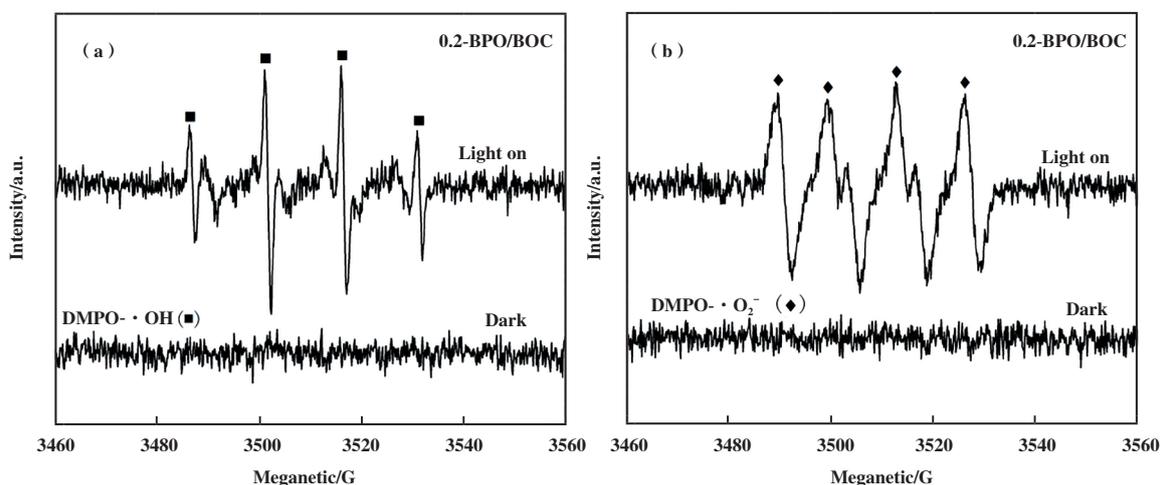


图9 0.2- BOC/BPO 在光照和黑暗情况下的 DMPO 电子自旋共振 (ESR) 图谱: (a) DMPO·OH 信号, 分散剂为水; (b) DMPO·O₂⁻ 信号, 分散剂为甲醇

Fig.9 DMPO spin-trapping ESR spectra of 0.2- BOC/BPO under light irradiation and in the dark: (a) ESR signal of DMPO·OH, the dispersing agent is water; (b) ESR signal of DMPO·O₂⁻, the dispersing agent is methanol

一般情况下, 光催化活性依赖于电子-空穴对的产生、分离与转移. 带边位置对于决定复合材料中光生电荷转移分离是至关重要的. 为了清楚了解 BOC/BPO 复合材料的能带结构及电荷转移过程, 根据以下经验公式^[24-25]计算 BOC 和 BPO 的价带、导带位置:

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

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

其中, E_{VB} 和 E_{CB} 分别为价带电位和导带电位, X 是半导体的电负性, E° 为氢原子尺度上自由电子的能量 (约为 4.5 eV), E_g 是半导体的带隙能量. BPO 和 BOC 的 X 值分别为 6.49^[22], 6.34 eV^[26]. 因

此, BPO 的 E_{VB} 和 E_{CB} 分别计算为 4.08 和 -0.10 eV vs. NHE (标准氢电极), BOC 的 E_{VB} 和 E_{CB} 分别得到为 3.35 和 0.33 eV vs. NHE. 如图 10 (a) (b) 所示, BPO 的莫特-肖特基曲线斜率为正, 表现出 n 型半导体特征, 相反, BOC 表现出 p 型半导体特征. BPO 与 BOC 的平带电位分别为 -0.29 eV vs. SCE (饱和甘汞电极)、2.93 eV vs. SCE. 根据公式:

$$E(NHE) = E(SCE) + 0.24 \quad (4)$$

转换可得: BPO 与 BOC 的平带电位分别为 -0.05、3.17 eV vs. NHE. n 型 (p 型) 半导体的导带 (价带) 比平带电位高 (低) 0 ~ 0.1 eV^[27], 与上述计算结果基本相符.

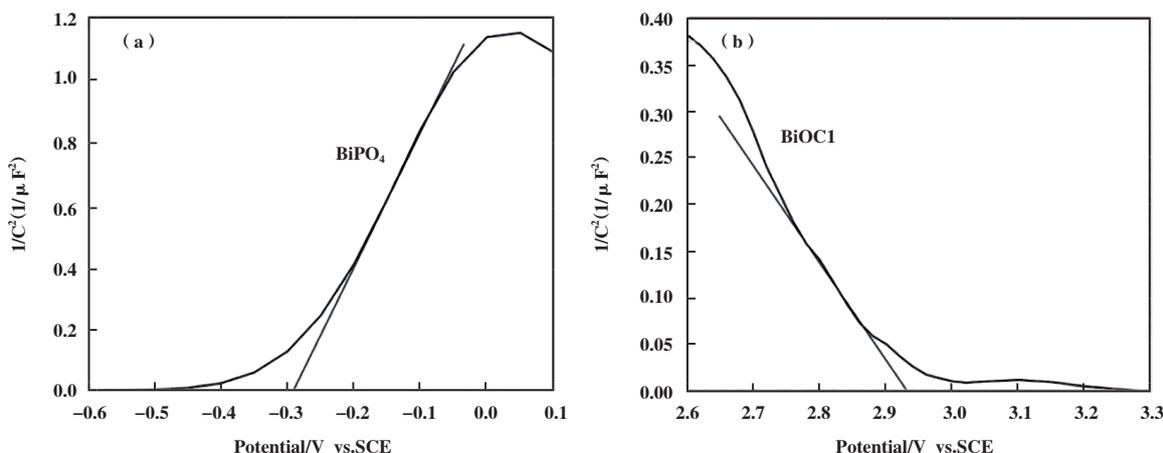


图 10 (a) BPO 与 (b) BOC 的莫特-肖特基曲线

Fig.10 The Mott-Schottky plots of (a) BPO and (b) BOC

因此, 基于上述结果, 提出一种可能的原理.

如图 11 (a) 所示, 带位计算表明, 纯 BPO 和 BOC

在复合前具有嵌套的能带结构, 这不利于光生载流子的分离, 且这种结构下, 如果按照传统异质结结构电荷转移模式, BPO 产生的电子会转移到 BOC 的 CB 上, 从电势位置来看不能还原 O₂ 产生在光催化过程中起次要作用的 ·O₂⁻, 与自由基捕获实验及 ESR 结果不一致. 因此我们推测 BOC/BPO 复合材料可能形成了 p-n 异质结结构, 具有另一种电荷转移模式. BPO 是一种 n 型半导体, 其费米能级接近其导带, 相反, BOC 是一种 p 型半导体, 其费米能级(E_f)接近其价带, 根据文献报道的 p-n 异质结的形成过程可知^[19,21], 当 BPO 和 BOC 接触形成 p-n 结时, BOC 的费米能级上升, BPO 的费米能级下降, 直到两者达到平衡状态, 在 p-n 界面上形成一个内部电场. 如图 11 (b) 所示, 内部电场可以使 BOC 的负电荷在连接处积聚, 使 BPO 的正电荷在连接

处积累, 形成由 BPO 到 BOC 的内电场方向, 导致 p 型 BOC 产生的光生电子很轻易就能转移到 BPO 的导带上, 同时, 因为 BOC 的 VB 高于 BPO, BPO 的光生空穴转移到 BOC 的价带上直接氧化污染物. 所以 p-n 结的形成可以导致光生电子-空穴对的有效分离, 使光激发电子-空穴对的复合速率最小化, 增强 BOC/BPO 复合材料的光催化活性. 如图 11 (b) 所示, 在光照下, BOC 和 BPO 同时被激发产生光生空穴和电子, BOC 的价带(VB)上的电子(e⁻)被激发到导带(CB)上, 并在其价带上留下空穴(h⁺), BPO 的空穴转移到 BOC 的价带上. BOC 的 CB 上的电子转移到 BPO 的 CB 上, 将 O₂ 还原为 ·O₂⁻ 自由基, 氧化甲基橙和酸性红 I 染料. 同时, BOC 价带中积累的光激发空穴可以直接分解染料分子或与水反应生成 ·OH 自由基进一步降解染料.

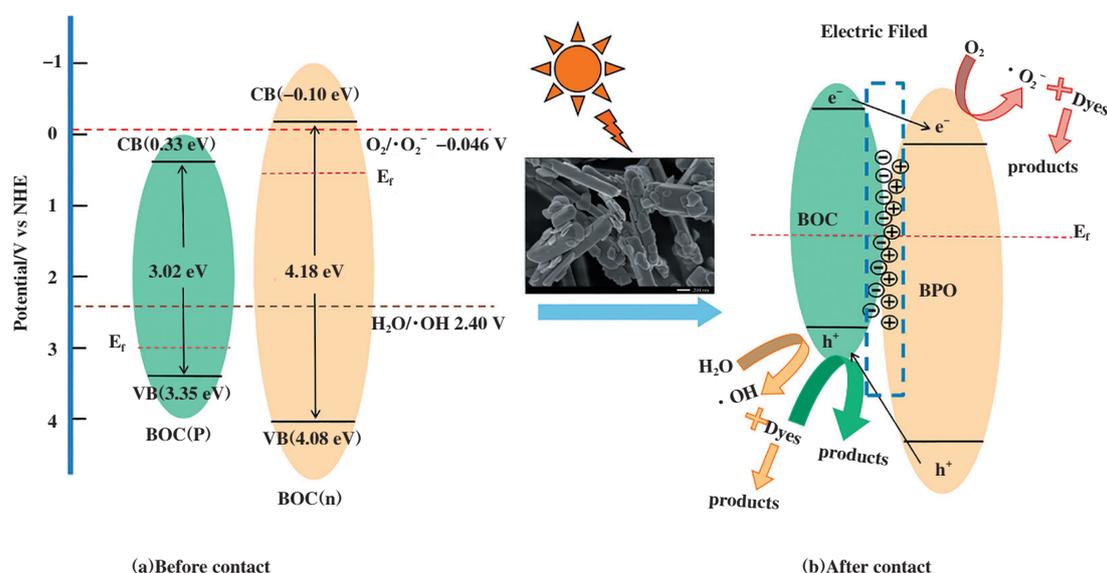


图 11 (a) p-BOC 与 n-BPO 的能带结构示意图; (b) p-BOC/n-BPO 异质结形成后光生电荷转移及其光催化降解原理图

Fig.11 Schematic diagrams of (a) energy band structure of pure p-BiOCl and n-BiPO₄;

(b) the photogenerated charge migration and the photodegradation process in a p-BOC/n-BPO junction

另外, 由于晶体具有各向异性^[28], 使得暴露不同晶面的半导体材料拥有多样性的几何形貌和电子结构, 从而保持了不同方向上有差异性的载流子传输速度^[29-30]. 同时, 异质结中组成半导体间不同晶面的接触会导致载流子传输距离及传输速度的不同, 因此, 若载流子传输距离短、传输速度快的晶面结合在一起会进一步促进异质结中光生电荷的分离和转移, 进一步提高异质结的光催化活性. 然而, 我们通过对所合成的 BOC/BPO 异质结及两

种单一半导体的 XRD (如图 1 所示) 结果进行分析, 发现所合成的两种单一材料(BOC 和 BPO)的 XRD 衍射峰所对应的晶面较多, 最强衍射峰所对应的晶面为该材料暴露最多的晶面, 其中 BOC 暴露最多的晶面为(110), BPO 为(310). 结合复合材料 BOC/BPO 的 TEM (图 3 (c) 和图 3 (d)) 结果进行分析, 发现形成复合材料接触面的晶面不仅有 BOC 和 BPO 暴露最多的晶面, 即 BOC 的(110) 和 BPO 的(310), 而且一些暴露较少的晶面也有接触, 如

BOC的(102)、(001)晶面与BPO(211)面相互交错结合,说明异质结复合材料BOC/BPO中沿晶面接触面进行载流子传输的路径较多,没有主导的传输路径,因此推测复合材料光催化活性增强的主要原因是形成了p-n异质结,异质结接触界面中不同晶面的影响还需进一步进行研究确定。

3 结论

通过结合溶剂热法和沉积沉淀法成功合成了具有最佳质量比的p-n异质结BiOCl/BiPO₄复合光催化剂。引入适量的BiOCl纳米片沉积在BiPO₄纳米棒上,拓宽了BiPO₄的吸光范围,提高了其光电化学性能和光催化性能。形成p-n异质结是促进复合材料中光激发电子和空穴的分离和转移,提高光催化活性的主要原因。结果表明所合成的复合材料对甲基橙、酸性红I染料表现出更高的光催化活性。通过晶体各向异性的讨论得出将异质结构建技术与晶面工程技术相结合,调节异质结接触界面的微观结构,定向沉积BOC的高传导晶面在BPO的高传导晶面上,将进一步提高异质结光催化剂的光催化活性。

参考文献:

- [1] Xiang Quan-jun, Cheng Bei, Yu Jia-guo. Graphene-based photocatalysts for solar-fuel generation[J]. *Angew Chem Inter Edit*, 2015, **54**(39): 11350–11366.
- [2] a. Liang Meng-jun, Yang Zhi-yuan, Yang Yun, *et al.* One-step introduction of metallic Bi and non-metallic C in Bi₂WO₆ with enhanced photocatalytic activity[J]. *J Mater Sci: Mater Electr*, 2019, **30**(2): 1310–1321.
b. Jin Xing-zhi(金兴智), Shao Yi-liang(邵怡亮), Zheng Yi(郑毅), *et al.* Progress in modification of strontium titanate photocatalyst(钛酸锶光催化剂的改性研究进展)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2020, **34**(6): 559–568.
c. Wang Yu-ying(王玉莹), Chen Jian-biao(陈建彪), Zhang Xu-qiang(张旭强), *et al.* Effects of different linear diam-ines on the performance of photocatalysts for hydrogen production of sensitized graphene(不同直链二胺对敏化石墨烯制氢光催化剂性能的影响)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2020, **34**(1): 1–7.
- [3] a. Qi Ke-zhen, Cheng Bei, Yu Jia-guo, *et al.* A review on TiO₂-based Z-scheme photocatalysts[J]. *Chin J Catal*, 2017, **38**(12): 1936–1955.
b. Wang Meng(王蒙), Ma Jian-tai(马建泰), Lu Gong-xuan(吕功焯). The inhibition of hydrogen and oxygen recombination reverse reaction on cocatalyst surface in photocatalytic overall water splitting for hydrogen evolution(光催化全分解水制氢中助催化剂表面氢氧复合反应的抑制)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2019, **33**(5): 461–485.
c. Li Hui-peng(李会鹏), Sun Xin-yu(孙新宇), Zhao Hua(赵华), *et al.* Preparation and application of inverse opal photocatalyst(反蛋白石结构光催化剂的制备与应用进展)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2021, **35**(1): 65–75.
- [4] Li B S, Lai C, Zeng G M, *et al.* Facile Hydrothermal synthesis of Z-scheme Bi₂Fe₄O₉/Bi₂WO₆ heterojunction photocatalyst with enhanced visible light photocatalytic activity[J]. *ACS Appl Mater & Inter*, 2018, **10**(22): 18824–18836.
- [5] Wang Zhong-liao, Hu Tai-ping, Dai Kai, *et al.* Construction of Z-scheme Ag₃PO₄/Bi₂WO₆ composite with excellent visible-light photodegradation activity for removal of organic contaminants[J]. *Chin J Catal*, 2017, **38**(12): 2021–2029.
- [6] Zhang Xu(张旭), Yang Ping(杨萍), Liu Wei-hua(刘卫华). Self-doped synthesis of the Bi₄O₅X₂(X = Br, I) heterojunction catalysts and application in degradation oil field waste(自掺杂改性Bi₄O₅X₂(X = Br, I)异质结催化剂的合成及在油田废液处理上的应用)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2020, **34**(2): 133–149.
- [7] He Rong-an, Cao Shao-wen, Zhou Peng, *et al.* Recent advances in visible light Bi-based photocatalysts[J]. *Chin J Catal*, 2014, **35**(7): 989–1007.
- [8] He R, Xu Di-fa, Cheng Bei, *et al.* Review on nanoscale Bi-based photocatalysts [J]. *Nanoscale Horizons*, 2018, **3**(5): 464–504.
- [9] Stelo F, Kublik N, Ullah S, *et al.* Recent advances in Bi₂MoO₆ based Z-scheme heterojunctions for photocatalytic degradation of pollutants [J]. *J Alloys Comp*, 2020, **829**: 154591.
- [10] Dutta V, Sharma S, Raizada P, *et al.* Recent progress on bismuth-based Z-scheme semiconductor photocatalysts for energy and environmental applications [J]. *J Environ Chem Eng*, 2020, **8**(6): 104505.
- [11] Pan Cheng-si, Zhu Yong-fa. New type of BiPO₄ Oxy-acid salt photocatalyst with high photocatalytic activity on degradation of dye [J]. *Environ Sci & Technol*, 2010, **44**(14): 5570–5574.

- [12] He R, Xu Di-fa, Cheng Bei, *et al.* Review on nanoscale Bi-based photocatalysts[J]. *Nanoscale Horizons*, 2018, **3**(5): 464–504.
- [13] Zhu Yan-yan, Ling Qiang, Liu Yan-fang, *et al.* Photocatalytic performance of BiPO₄ nanorods adjusted via defects[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2016, **187**: 204–211.
- [14] Lv Y, Liu Yan-fang, Zhu Yan-yan, *et al.* Surface oxygen vacancy induced photocatalytic performance enhancement of a BiPO₄ nanorod[J]. *J Mater Chem A*, 2014, **2**(4): 1174–1182.
- [15] Zhang Y, Park S J. Au-pd bimetallic alloy nanoparticle-decorated BiPO₄ nanorods for enhanced photocatalytic oxidation of trichloroethylene[J]. *J Catal*, 2017, **355**: 1–10.
- [16] Naciri Y, Bouddouch A, Bakiz B, *et al.* Photocatalytic degradation of sulfadiazine by Zn₃(PO₄)₂/BiPO₄ composites upon UV light irradiation[J]. *Mater Today: Proce*, 2020, **22**: 48–51.
- [17] Fulekar M H, Singh A, Dutta D P, *et al.* Ag incorporated nano BiPO₄: Sonochemical synthesis, characterization and improved visible light photocatalytic properties[J]. *RSC Advances*, 2014, **4**(20): 10097.
- [18] Armelao L, Bottaro G, Maccato C, *et al.* Bismuth oxychloride nanoflakes: Interplay between composition-structure and optical properties[J]. *Dalton Transactions*, 2012, **41**(18): 5480.
- [19] Zhang Z, Shao C, Li X, *et al.* Electrospun nanofibers of p-type NiO/n-type ZnO heterojunctions with enhanced photocatalytic activity[J]. *ACS Appl Mater & Inter*, 2010, **2**(10): 2915–2923.
- [20] Long Ming-ce, Cai Wei-min, Cai Jun, *et al.* Efficient photocatalytic degradation of phenol over Co₃O₄/BiVO₄ composite under visible light irradiation[J]. *J Phys Chem B*, 2006, **110**(41): 20211–20216.
- [21] Zhao Hong-jian, Wu R J, Wang Xu-cheng, *et al.* Heterojunction of BiPO₄/BiOBr photocatalysts for Rhodamine B dye degradation under visible LED light irradiation[J]. *J Chin Chem Soc*, 2020, **67**(6): 1016–1023.
- [22] Cao Jing, Xu Ben-yan, Lin Hai-li, *et al.* Highly improved visible light photocatalytic activity of BiPO₄ through fabricating a novel p-n heterojunction BiOI/BiPO₄ nanocomposite[J]. *Chem Eng J*, 2013, **228**: 482–488.
- [23] Xiao Xin, Hao Rong, Liang Min, *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 Hazardous Mater*, 2012, **233/234**: 122–130.
- [24] Zhang Jin-feng, Fu Jun-wei, Wang Zhong-liao, *et al.* Direct Z-scheme porous g-C₃N₄/BiOI heterojunction for enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. *J Alloys Comp*, 2018, **766**: 841–850.
- [25] Liang Hong-yu(梁红玉), Zou He(邹赫), Hu Shao-zheng(胡绍争), *et al.* Preparation and photocatalytic performance of g-C₃N₄ composites hybridized with Bi₂O₂CO₃ 2D nanosheets (g-C₃N₄/Bi₂O₂CO₃ 2D 纳米片复合材料的制备及可见光催化性能研究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2018, **32**(2): 152–162.
- [26] Liu Huan-huan, Yang Cai, Huang Jiao, *et al.* Ionic liquid-assisted hydrothermal preparation of BiOI/BiOCl heterojunctions with enhanced separation efficiency of photo-generated charge pairs and photocatalytic performance[J]. *Inorg Chem Commun*, 2020, **113**: 107806.
- [27] Yuan Xiao-jie, Shen Dong-yan, Zhang Qiao, *et al.* Z-scheme Bi₂WO₆/CuBi₂O₄ heterojunction mediated by interfacial electric field for efficient visible-light photocatalytic degradation of tetracycline[J]. *Chem Eng J*, 2019, **369**: 292–301.
- [28] Anagnostopoulos A N, Manolikas C, Papadopoulos D, *et al.* Composition faults in ZnIn₂S₄ (III) layered crystals and their influence on the anisotropic conductivity of this compound[J]. *Phys Status Sol(a)*, 1982, **72**(2): 731–736.
- [29] Li Yue-xiang, Han Ping, Hou Ya-li, *et al.* Oriented Zn_mIn₂S_{m+3}@In₂S₃ heterojunction with hierarchical structure for efficient photocatalytic hydrogen evolution [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2019, **244**: 604–611.
- [30] Li Yue-xiang, Hou Ya-li, Fu Qin-yu, *et al.* Oriented growth of ZnIn₂S₄/In(OH)₃ heterojunction by a facile hydrothermal transformation for efficient photocatalytic H₂ production[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2017, **206**: 726–733.

Preparation of BiOCl/ BiPO₄ Photocatalyst Composite and Its Properties Study

CHEN Han-yang¹, LI Rui-zhen^{1,2,*}, CHEN Yu¹, DU Li-jun¹, HU Yu¹, XU Xiao-ying¹,
XIONG Jian-rong¹, CHENG Jia-jia

(1. *School of Chemistry and Environmental Engineering, Sichuan University of Science and Engineering, Zigong 643000, China;*

2. *Chengdu University of Technology, State Environmental Protection Key Laboratory of Synergetic Control and Joint Remediation for Soil & Water Pollution, Chengdu 610059, China*)

Abstract : BiPO₄ nanorods were prepared by solvothermal method. BiOCl/BiPO₄ composite with different mass ratio and pristine BiOCl nanosheets have been successfully synthesized using deposition-precipitation method. The physicochemical properties of as-prepared samples were characterized by X-ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), UV-vis absorption spectroscopy, photoluminescence spectroscopy and so on. Moreover, the photoelectrochemical properties and the photocatalytic performances of as-prepared samples were evaluated by conducting photocurrent test, electrochemical impedance spectroscopy, photoluminescence spectra, and photocatalytic degradation experiments of methyl orange and acid red I . The results showed that BiOCl nanosheets with 100~400 nm diameter was successfully deposited on the BiPO₄ nanorods with 100~200 nm diameter and 0.3~0.4 μ m length. The composite was formed without changing of the crystal structure and crystallinity. The composite was composed of monoclinic BiPO₄ with monazite structure and tetragonal BiOCl. These two components both have high crystallinity. Compared to pure BiPO₄ nanorods, the as-synthesized BiOCl/BiPO₄ compound showed wider light absorption range and enhanced photocatalytic performance. The composite with optimal mass ratio (0.2) can degrade 96.69% of methyl orange (50 mL, 10 mg/L) and 96.21% of acid red I (50 mL, 10 mg/L) under 15 min and 6 min UV light illumination, respectively. According to the results of photoelectrochemical properties tests, the composite possesses better photogenerated charge separation and migration efficiency, lower charge recombination efficiency than single semiconductors. The photocatalytic mechanism and the reason of enhanced photocatalytic performance of the composite is formed a p-n heterojunction that befurther analyzed by carrying out radical capture experiments, the calculation and verification of energy band structure of prepared samples.

Key words : BiPO₄; BiOCl; p-n heterojunction; organic dye