

异质结型 $\text{KBiO}_3/\text{BiOCl}$ 光催化剂制备及其可见光光催化性能

张婷婷, 曾琦荟, 毕娜, 袁绍军, 蒋炜*, 梁斌

(四川大学化工学院, 四川省多相流传质与反应工程重点实验室, 四川成都610065)

摘要: 铋酸钾具有良好的光催化性能, 但稳定性差, 通过原位转化法在铋酸钾表面生成氯化铋构成 $\text{KBiO}_3/\text{BiOCl}$ 异质结光催化剂并将其用于降解结晶紫。实验结果表明, BiOCl 能有效改善铋酸钾稳定性并提高其光催化性能, 构成的 $\text{KBiO}_3/\text{BiOCl}$ 异质结光催化剂可在可见光照下 90 min 内实现结晶紫完全降解, 活性优于 KBiO_3 或 BiOCl 。 $\text{KBiO}_3/\text{BiOCl}$ 异质结光催化剂可见光性能提高归因于异质结结构对吸收光区的拓宽和对电子-空穴复合率的抑制, 以及原位生长的 BiOCl 比表面积增大。

关键词: 异质结; 可见光光催化; 铋酸钾; 氯化铋

中图分类号: 0645

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)08-0075-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.08.018

Synthesis of heterojunctiontype $\text{KBiO}_3/\text{BiOCl}$ photocatalyst and its visible light driven photocatalytic activities

ZHANG Ting-ting, ZENG Qi-hui, BI Na, YUAN Shao-jun, JIANG Wei*, LIANG Bin

(Multi-Phases Mass Transfer and Reaction Engineering Laboratory, College of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Potassium bismuthate is an excellent photocatalyst with dis-satisfactory stability. In this research, a heterojunction $\text{KBiO}_3/\text{BiOCl}$ photocatalyst is synthesized *via* in-situ solid-transformation method on the surface of KBiO_3 and used to photo-degrade crystal violet. The results confirm that the in-situ growth of BiOCl improves the stability of KBiO_3 and enhances its photocatalytic performance effectively. Crystal violet can be completely photo-decomposed in 90 minutes with $\text{KBiO}_3/\text{BiOCl}$ heterojunction under visible light irradiation, which is better than that with pure KBiO_3 or BiOCl . This performance improvement should ascribe to the broadening of light absorption spectrum, suppression of photo-generated electrons and holes recombination because of the constructed $\text{KBiO}_3/\text{BiOCl}$ heterojunction structure, and the increasing of surface area due to the in-situ growth of BiOCl .

Key words: heterojunction; visible light driven photocatalyst; potassium bismuthate; bismuth oxychloride

光催化剂技术作为一种绿色的使用太阳光处理水和空气污染的有效手段, 受到了广泛的关注^[1]。其中 TiO_2 因无毒、价廉和稳定性较好而受到普遍研究和应用。但 TiO_2 较宽的禁带宽度限制了其在可见光下的应用。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^[2-4]。铋系复合氧化物的价带由 $\text{Bi}6s$ 和 $\text{O}2p$ 轨道杂化而成, 这使其具有较高的氧化活性和电荷流动性, 其中 KBiO_3 作为新型光催化剂表现出优异的光催化性能, Takei 等的研究证实, KBiO_3 可见光下 5 min 内对亚甲基蓝降解率可达 95%, 但对于苯酚其光催化性能则弱于其

他铋酸盐^[5]。此外, 作为高价含氧氧化物, KBiO_3 在光催化过程中存在高价铋离子的还原, 导致光催化性能显著下降。因此, 提高 KBiO_3 的光催化性能和稳定性是其实际应用的关键问题。

提高半导体光催化剂的光催化性能和稳定性的常用方法包括阳离子掺杂^[6]、阴离子掺杂^[7]、贵金属^[8]或半导体复合构建异质结^[9]等, 其中异质结是通过 2 种不同的半导体复合所构建的具有不同于单一半导体性质的特殊结构。通过内建电场促进光生载流子的分离, 异质结结构可以显著提高光催化剂的性能和稳定性^[10]。p-n 异质结能够通过敏化作用拓展宽带隙半导体可吸收波长范围且可通过内建

收稿日期: 2016-01-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21476146)

作者简介: 张婷婷(1989-), 女, 硕士, 研究方向为新型光催化剂的制备与应用, 924603325@qq.com; 蒋炜(1976-), 男, 博士, 教授, 研究方向为工业催化剂的设计与开发, 通讯联系人, weijiang@scu.edu.cn。

电场抑制载流子复合,有利于提高光催化材料性能,因此备受关注^[11-12]。

BiOCl ($E_g = -3.5 \text{ eV}$) 是一种新型可见光半导体催化剂,对有机污染物有良好的光催化效果^[13]。作为 P 型半导体^[14], BiOCl 是构建 p-n 异质结型半导体光催化剂的理想选择,且其特殊的 $[\text{Cl}-\text{Bi}-\text{O}-\text{Bi}-\text{Cl}]$ 片状结构有助于光生电子和空穴的分离^[15]。近年来,利用 BiOCl 与其他半导体复合构建的异质结光催化剂如 $\text{BiOCl}/\text{MWCNT}$ ^[16]、 $\text{BiOCl}-\text{rGO}$ ^[17]、 $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ ^[18] 等均表现出优良的光催化性能。而 BiOCl 可通过 KBiO_3 制备,因此是用于与 KBiO_3 这一 n 型半导体复合构成 p-n 异质结以提高 KBiO_3 光催化活性和稳定性的可行方法。

结晶紫是一种广泛应用于纺织、印染和油墨工业领域的三苯甲烷类阳离子型染料^[19]。笔者采用原位转化法制备 $\text{KBiO}_3/\text{BiOCl}$ 异质结半导体复合光催化剂并在可见光下对结晶紫溶液进行降解,并对该异质结结构对 KBiO_3 光催化性能的强化机理进行分析。

1 实验部分

1.1 光催化剂的制备

1.1.1 铋酸钾的制备

KOH 和 $\text{NaBiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 按摩尔比 2:1 进行反应。分别称取 KOH 和 $\text{NaBiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 研磨为粉末,放入坩埚中并混合均匀。置于 250°C 的马弗炉中焙烧 2 h。之后洗涤烘干,制得的砖红色的物质即为铋酸钾。

1.1.2 $\text{KBiO}_3/\text{BiOCl}$ 复合催化剂的制备

取铋酸钾 1 g 分散在 20 mL 无水乙醇/水溶液 $[V(\text{无水乙醇}):V(\text{水})] = 2:1$ 中,在室温下搅拌分散 30 min。随后滴加 7.2% 的 HCl 水溶液,滴加 0、0.5、0.6、0.7、0.8、9 mL 对应样品分别记为 P-0、P-0.5、P-0.6、P-0.7、P-0.8、P-1。滴加完成后继续搅拌 40 min,随后清洗, 80°C 烘干备用。

1.2 光催化活性实验

以 500 W 氙灯为可见光源,通循环冷却水维持反应体系温度为 25°C 左右。使用质量浓度为 16 mg/L 的结晶紫水溶液,称取一定量的复合光催化剂加入装有 10 mL 的结晶紫试管中,置于光反应器中,先在避光的条件下搅拌使之达到吸附-脱附平衡,随后在可见光下光照并保持搅拌,每隔一定时间取样测定吸光度,直到吸光度趋于不变。

2 结果与讨论

2.1 复合光催化剂的表征

2.1.1 扫描电子显微镜分析 (SEM)

通过 SEM 对不同摩尔分数的复合光催化剂表面形貌进行测定,结果如图 1 所示。由图 1 可知, KBiO_3 由 $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ 小颗粒聚集而成,表面疏松多孔。当加入 HCl 原位生成 BiOCl 后,在 KBiO_3 颗粒表面出现了大量花瓣状的 BiOCl , 该片状结构生长于 KBiO_3 表面与其紧密接触,且其密度和尺寸均随着 HCl 用量增加而显著增大。该现象证实 BiOCl 是从 KBiO_3 表面原位生长而成,其与 KBiO_3 的结合不是简单的堆积,而是形成高效的异质结结构,同时大量的片状结构也能显著提高光催化剂的有效比表面积,提高光催化剂性能。

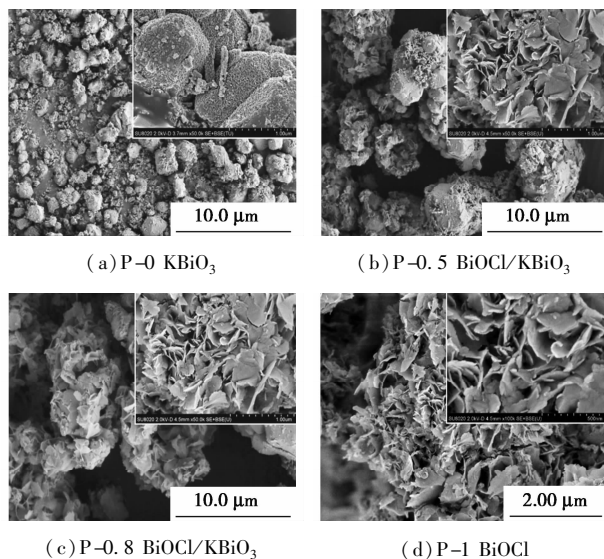
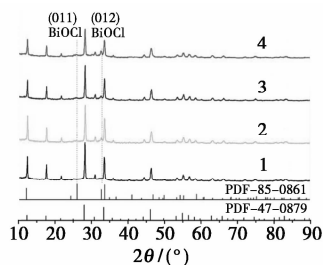


图 1 不同摩尔比 $\text{KBiO}_3/\text{BiOCl}$ 样品 SEM

2.1.2 X 射线衍射分析 (XRD)

对不同摩尔比的 $\text{KBiO}_3/\text{BiOCl}$ 复合光催化剂进行 XRD 测试,结果如图 2 所示。由图 2 可知,复合光催化剂只包含 KBiO_3 和 BiOCl 2 种物质,且随 HCl 用量增加, BiOCl 峰强度逐渐增强,进一步证实了



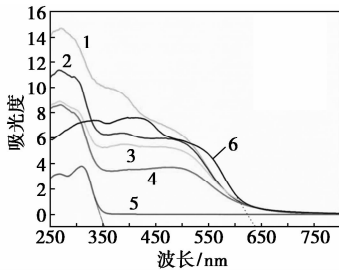
1—P-0.5; 2—P-0.6; 3—P-0.7; 4—P-0.8

图 2 不同摩尔比 $\text{KBiO}_3/\text{BiOCl}$ 样品 XRD

BiOCl 的原位生成过程。

2.1.3 紫外可见光漫反射光谱分析(UV-Vis DRS)

对不同摩尔比的 $\text{KBiO}_3/\text{BiOCl}$ 复合光催化剂进行了紫外可见光漫反射(UV-Vis DRS)检测,结果如图3所示。由图3可知,纯 BiOCl (P-1)在可见光范围内基本无吸收,吸收带边为 350 nm。而纯 KBiO_3 (P-0)在紫外-可见光区均有明显吸收,吸收带边为 635 nm。采用截距法计算可得 P-0 和 P-1 带隙能分别是 1.95 eV 和 3.54 eV,与文献[5,15]中的报道一致。



1—P-0.5;2—P-0.6;3—P-0.7;4—P-0.8;5— BiOCl ;6— KBiO_3

图3 催化剂的 UV-Vis DRS 图

估算 KBiO_3 和 BiOCl 的价带和导带位置^[20]:

$$E_{\text{VB}} = X - E_{\text{e}} + E_{\text{g}}$$

$$E_{\text{CB}} = E_{\text{VB}} - E_{\text{g}}$$

其中: X 为 KBiO_3 和 BiOCl 半导体的绝对电负性; E_{e} 为自由电子能; E_{VB} 为半导体的价带的边界电势; E_{g} 为半导体的禁带宽度。

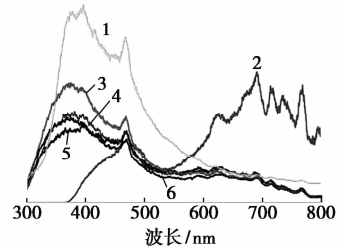
经计算可确定 KBiO_3 半导体的价带顶部和导带底部分别是 1.747 eV 和 -0.203 eV,而 BiOCl 则为 0.084 eV 和 -3.452 eV。二者能带结构可构成 p-n 型异质结。

由 $\text{KBiO}_3/\text{BiOCl}$ 的 UV-Vis DRS 结果可发现,不同摩尔比的 $\text{KBiO}_3/\text{BiOCl}$ 复合催化剂在紫外-可见光区均有吸收,且其吸收边随着 BiOCl 摩尔分数的增加单调蓝移。蓝移的出现证实复合物中 KBiO_3 和 BiOCl 之间存在相互作用导致能带结构发生变化,与 KBiO_3 和 BiOCl 均不重合,可吸收波长的变宽也证实二者之间形成了异质结结构。由该结果可确定 P-0.5、P-0.6、P-0.7、P-0.8 的 $\text{KBiO}_3/\text{BiOCl}$ 复合物禁带分别为 1.91、1.85、1.82、1.77 eV,禁带宽度随着 HCl 质量分数的增加而逐渐变窄,可吸收光区变宽。这一变化对于提高 KBiO_3 的光催化性能在热力学上是有利的。

2.1.4 荧光光谱分析(PL)

利用荧光光谱对不同摩尔比的 $\text{KBiO}_3/\text{BiOCl}$ 复合光催化剂样品进行分析,结果如图4所示。由图

4可知,不同摩尔比的 $\text{KBiO}_3/\text{BiOCl}$ 复合光催化剂均在紫外-可见光范围 300 ~ 800 nm 产生连续的荧光,其荧光信号显著弱于纯 KBiO_3 (P-0)和纯 BiOCl (P-1),且随着 HCl 质量分数的增加其荧光信号逐渐减弱,其中 P-0.7 荧光信号强度最弱。由此可以确定,复合后 $\text{KBiO}_3/\text{BiOCl}$ 的光生电子和空穴复合率低于 KBiO_3 或 BiOCl ,二者的结合显著提高了光催化剂的量子效率。



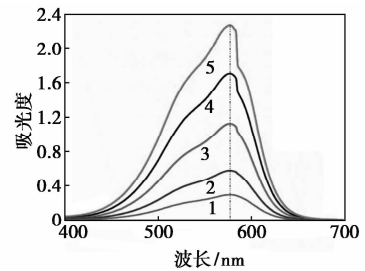
1— BiOCl ;2— KBiO_3 ;3—P-0.5;4—P-0.6;5—P-0.7;6—P-0.8

图4 催化剂的 PL 图

2.2 催化活性测试

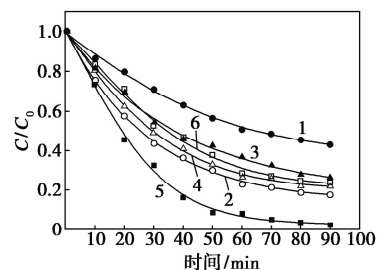
2.2.1 光催化降解结晶紫水溶液

利用紫外分光光度计对不同质量浓度的结晶紫溶液进行检测,确定了其标准曲线,如图5所示。可以确定结晶紫最大吸收波长为 585 nm。以不同摩尔比的 $\text{KBiO}_3/\text{BiOCl}$ 复合光催化剂降解结晶紫溶液,结晶紫浓度随降解时间的变化情况如图6所示。



1—2 mg/L;2—4 mg/L;3—8 mg/L;4—12 mg/L;5—16 mg/L

图5 结晶紫的全谱



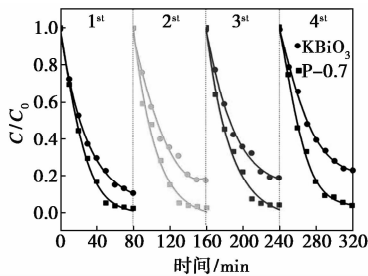
1—P-1 BiOCl ;2—P-0 KBiO_3 ;3—P-0.5;
4—P-0.6;5—P-0.7;6—P-0.8

图6 不同摩尔比的 $\text{KBiO}_3/\text{BiOCl}$ 活性对比

由图 6 可知,在可见光条件下,BiOCl 在 90 min 内对结晶紫降解率为 50%, KBiO_3 在 90 min 内对结晶紫降解率为 80%, KBiO_3 光催化性能优于 BiOCl。而复合光催化剂 P-0.5、P-0.6、P-0.7 活性依次增加,在 P-0.7 时光催化活性达到最高,在 90 min 内对结晶紫降解率可以达到 95%,优于 KBiO_3 。随着 HCl 质量分数的继续增加,光催化活性反而下降。该结果与前期表征一致,P-0.7 复合光催化剂形成了异质结结构,具有最高的量子效率和较窄的禁带宽度,且其表面未被相对低效的 BiOCl 完全取代,有利于光催化过程的高效进行。

2.2.2 复合光催化剂 $\text{KBiO}_3/\text{BiOCl}$ 稳定性测试

对复合光催化剂 P-0.7 进行光催化性能稳定性测试,结果如图 7 所示。该复合光催化剂重复使用 4 次,光催化活性基本保持不变,而 KBiO_3 的光催化活性则随重复使用次数的增加而显著降低。稳定性实验结果证实,通过复合, $\text{KBiO}_3/\text{BiOCl}$ 不仅具有高的光催化活性,而且稳定性也显著改善。



1—1 次;2—2 次;3—3 次;4—4 次

图 7 P-0.7 $\text{KBiO}_3/\text{BiOCl}$ 稳定性测试

对 4 次光照反应前后 P-0.7 样品和 KBiO_3 进行 XRD 表征和 XPS 分析,结果如图 8 所示。由图 8 (a) 可以知,反应后 P-0.7 样品衍射峰强度稍有减弱,但没有新衍射峰出现,证明光照后没有新物质生成。而纯铋酸钾反应后出现 Bi_2O_3 的峰,也就是 KBiO_3 部分被还原为 Bi_2O_3 。这种现象说明 KBiO_3 在光催化过程中不稳定。

由图 8(b) 可知,反应前后 P-0.7 样品中 BiOCl 中 Bi 4f_{7/2}、Bi 4f_{5/2} 的结合能均为 164.2 eV 和 158.51 eV,略低于报道中纯 BiOCl 的 164.6 eV 和 159.3 eV^[21],进一步证实 $\text{KBiO}_3/\text{BiOCl}$ 复合光催化剂中 BiOCl 和 KBiO_3 存在相互作用。反应后 Bi 并没有出现新的价态,且反应前 $\text{Bi}^{3+} - \text{O} : \text{Bi}^{5+} - \text{O} = 0.298$,反应后 $\text{Bi}^{3+} - \text{O} : \text{Bi}^{5+} - \text{O} = 0.314$,可认为反应前后 Bi^{3+} 和 Bi^{5+} 比例保持不变。

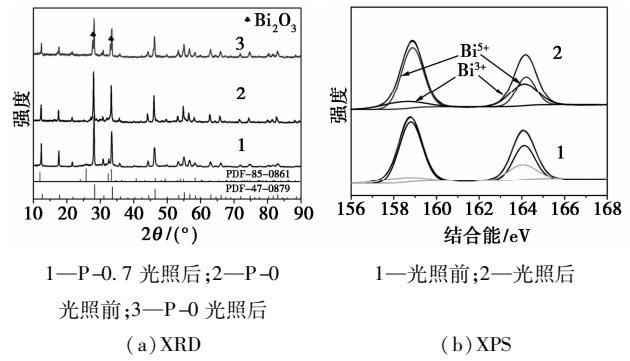


图 8 P-0.7 光催化剂反应前后样品变化

2.2.3 复合光催化剂 $\text{KBiO}_3/\text{BiOCl}$ 催化机理

随着 BiOCl 的复合, $\text{KBiO}_3/\text{BiOCl}$ 复合光催化剂的光催化性能和稳定性均有显著改善。由表征和实验结果可知, $\text{KBiO}_3/\text{BiOCl}$ 复合对 KBiO_3 光催化性能的强化原因如下:

(1) 由 SEM 结果可知,BiOCl 以片状堆积形式与 KBiO_3 结合。复合前 KBiO_3 比表面积为 5.976 9 m^2/g ,复合后 P-0.7 比表面积增大为 9.672 6 m^2/g 。比表面积的增加有利于光催化有效活性点增加,因此提高了其光催化活性。

(2) 由 UV-Vis DRS、PL 和 XPS 结果证实, KBiO_3 与 BiOCl 二者构成了高效的 n-p 型异质结结构,在热力学和动力学上对 KBiO_3 均有显著改善,不仅拓宽了可利用光区波长范围,也有效提高了量子效率。

据此可以确定 $\text{KBiO}_3/\text{BiOCl}$ 复合光催化剂的催化机理,如图 9 所示。在可见光照射下, KBiO_3 与 BiOCl 被激发产生光生电子和空穴;当 n 型 KBiO_3 和 p 型 BiOCl 复合后,2 种半导体的导带和价带随之发生迁移直至二者费米能级达到持平。由复合后能带的迁移关系可以确定,光生空穴从 BiOCl 的价带迁移到 KBiO_3 的价带,而光生电子则从 KBiO_3 的

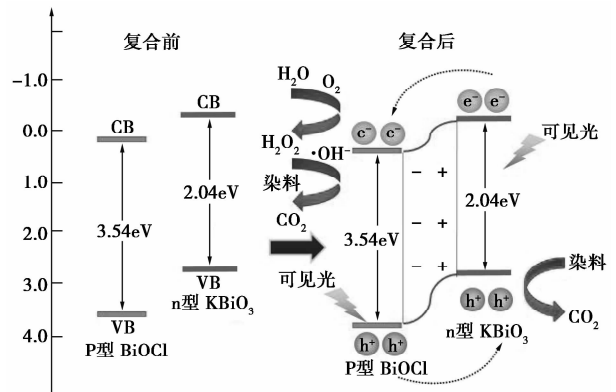


图 9 复合光催化剂机理示意图

导带迁移至 BiOCl 的导带。 KBiO_3 和 BiOCl 异质结的结合显著降低了能垒,同时空穴和电子的分离也有效地降低了电子和空穴的复合几率,提高了量子效率,从而 $\text{KBiO}_3/\text{BiOCl}$ 复合光催化剂光催化活性和稳定性得以提高。

3 结论

通过原位转化法在铋酸钾表面生成氯氧化铋构成 $\text{KBiO}_3/\text{BiOCl}$ 异质结光催化剂,并用其在可见光下降解结晶紫。实验结果表明,通过构建 $\text{KBiO}_3/\text{BiOCl}$ 异质结能够提高单一铋酸钾光催化剂的光催化活性和稳定性。 $\text{KBiO}_3/\text{BiOCl}$ 复合光催化剂能够在 90 min 内完全降解完 16 mg/L 的结晶紫水溶液,单一的 KBiO_3 和 BiOCl 的降解率为 70% 和 50%,相比于单一的光催化剂, $\text{KBiO}_3/\text{BiOCl}$ 具有优良的光催化活性。而且 $\text{KBiO}_3/\text{BiOCl}$ 复合光催化剂的稳定性良好,重复使用 4 次之后,降解率保持不变。 $\text{KBiO}_3/\text{BiOCl}$ 异质结催化剂光催化活性好归结于异质结构能够拓宽半导体的波长范围,抑制电子和空穴的复合,增大催化剂比表面积。通过 BiOCl 在 KBiO_3 上构建异质结能够有效地提高 KBiO_3 光催化活性和稳定性。

参考文献

[1] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, *et al.* Environmental applications of semiconductor photocatalysis [J]. *Chem Rev*, 1995, 95: 69–96.

[2] Zhang L, Wang H, Chen Z, *et al.* Bi_2WO_6 micro/nano-structures: Synthesis, modifications and visible-light-driven photocatalytic applications [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 106 (1): 1–13.

[3] Huang Y, Ai Z, Ho W, *et al.* Ultrasonic spray pyrolysis synthesis of porous Bi_2WO_6 microspheres and their visible-light-induced photocatalytic removal of NO [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114 (14): 6342–6349.

[4] Chen F, Liu H, Bagwasi S, *et al.* Photocatalytic study of BiOCl for degradation of organic pollutants under UV irradiation [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2010, 215 (1): 76–80.

[5] Akei T, Haramoto R, Dong Q, *et al.* Photocatalytic activities of various pentavalent bismuthates under visible light irradiation [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2011, 184 (8): 2017–2022.

[6] Choi J, Park H, Hoffmann M R. Effects of single metal-ion doping on the visible-light photoreactivity of TiO_2 [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 114 (2): 783–792.

[7] Thompson T L, Yates J T. Surface science studies of the photoactivation of TiO_2 new photochemical processes [J]. *Chemical Reviews*, 2006, 106 (10): 4428–4453.

[8] Liu L, Liu Z, Bai H, *et al.* Concurrent filtration and solar photocatalytic disinfection/degradation using high-performance Ag/TiO_2 nanofiber membrane [J]. *Water Research*, 2012, 46 (4): 1101–1112.

[9] Wang H, Bai Y, Zhang H, *et al.* CdS quantum dots-sensitized TiO_2 nanorod array on transparent conductive glass photoelectrodes [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114 (39): 16451–16455.

[10] Ghosh A K, Osswald H L. BACE1 (β -secretase) inhibitors for the treatment of Alzheimer's disease [J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43 (19): 6765–6813.

[11] Ekambaran S, Iikubo Y, Kudo A. Combustion synthesis and photocatalytic properties of transition metal-incorporated ZnO [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, 433 (1): 237–240.

[12] Chen J T, Wang J, Zhang F, *et al.* The effect of La doping concentration on the properties of zinc oxide films prepared by the sol-gel method [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2008, 310 (10): 2627–2632.

[13] Song J, Fan Q, Zhu W, *et al.* Preparation of BiOCl with high specific surface area and excellent visible light photocatalytic activity [J]. *Materials Letters*, 2016, 165: 14–18.

[14] Wang K, Shao C, Li X, *et al.* Hierarchical heterostructures of *p*-type BiOCl nanosheets on electrospun *n*-type TiO_2 nanofibers with enhanced photocatalytic activity [J]. *Catalysis Communications*, 2015, 67: 6–10.

[15] Xie T, Xu L, Liu C, *et al.* Magnetic composite $\text{BiOCl-SrFe}_{12}\text{O}_{19}$: A novel *p-n* type heterojunction with enhanced photocatalytic activity [J]. *Dalton Transactions*, 2014, 43 (5): 2211–2220.

[16] 陈伟鹏, 蔡塔森, 卢广发, 等. $\text{BiOCl}/\text{MWCNTs}$ 复合催化剂对罗丹明 B 光催化降解研究 [J]. *环境科学与技术*, 2013, 36 (2): 37–40.

[17] 吴志敏, 蔡祥, 张丽, 等. 氯化铋-石墨烯复合材料的制备及光催化性能 [J]. *印染*, 2015, (14): 1–5.

[18] Chai S Y, Kim Y J, Jung M H, *et al.* Heterojunctioned $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_3$, a new visible light photocatalyst [J]. *Journal of Catalysis*, 2009, 262 (1): 144–149.

[19] 董秋花, 刘明阳, 赵中一. TiO_2 催化降解结晶紫的降解历程探究 [J]. *环境科学与技术*, 2010, 33 (9): 67–70.

[20] Dai G, Yu J, Liu G. A new approach for photocorrosion inhibition of Ag_2CO_3 photocatalyst with highly visible-light-responsive reactivity [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116 (29): 15519–15524.

[21] Yoo K S, Choi H, Dionysiou D D. Synthesis of anatase nanostructured TiO_2 particles at low temperature using ionic liquid for photocatalysis [J]. *Catalysis Communications*, 2005, 6 (4): 259–262. ■