

溴氧化铋/石墨氮化碳复合半导体制备及其可见光催化性能研究

丁同悦¹ 陈奕桦¹ 胡俊俊¹ 杨本宏^{2*}

(1.合肥学院生物与环境工程系,合肥 230601;2.合肥学院化学与材料工程系,合肥 230601)

摘要 采用水热合成法制备 BiOBr/g-C₃N₄ 复合光催化剂,利用扫描电镜(SEM)、X射线衍射仪(XRD)和荧光光谱仪(PL)对其进行表征。结果表明:BiOBr 呈近似方形片状颗粒,边长约 600nm,厚度约 40nm,并且均匀地分布在 g-C₃N₄ 薄片上。在可见光下,BiOBr/g-C₃N₄ 复合催化剂催化降解罗丹明 B(RhB),降解率最高达 96%,经过 4 次重复使用,其降解率仍然可达 90% 以上。

关键词 石墨氮化碳,溴氧化铋,异质结,催化降解

中图分类号 O643.36

文献标识码 A

文章编号:1006-3536(2020)07-0206-04

DOI:10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2020.07.047

Preparation and photocatalytic activity of BiOBr/g-C₃N₄ heterojunction

Ding Tongyue¹ Chen Yihua¹ Hu Junjun¹ Yang Benhong²

(1.Department of Biological and Environmental Engineering,Hefei University,Hefei 230601;

2.Department of Chemistry and Materials Engineering,Hefei University,Hefei 230601)

Abstract BiOBr/g-C₃N₄ composite photocatalysts were prepared by hydrothermal method and characterized by SEM,XRD and PL methods.It was found that the BiOBr particles were approximately square flake,with edge length 600nm and thickness 40nm,and evenly distributed on the g-C₃N₄ thin flakes.The photocatalytic degradation rate of rhodamine B catalyzed by BiOBr/g-C₃N₄ was 96% after 60min visible light irradiation,and the degradation rate still reached more than 90% after four times of repeated use of the same catalyst.

Key words g-C₃N₄,BiOBr,heterojunction,catalytic degradation

光催化技术是一种降解有机废水的重要方式,它可以利用太阳能降解有机污染物。近年来,在对 TiO₂^[1]、ZnO^[2]、CdS^[3] 等纯半导体光催化剂的研究发现,纯半导体存在光谱吸收范围小、光生电子-空穴复合率高等弊端,导致其催化效率低、能耗大,难以在工业上实际应用^[4]。为了提高对太阳能的利用率,通常是对纯半导体进行改性,比如贵金属修饰^[5]、离子掺杂^[6]及染料敏化^[7]等。同时,半导体/半导体复合形成异质结也是一种有效的方法^[8]。

BiOBr 禁带宽度为 2.75eV,在可见光照下有较好的光响应,然而单一的 BiOBr 因光生载流子复合率高而对有机物的催化降解活性不够理想^[9]。BiOBr 呈现出二维片状结构,正是由于这种开放式

的片层结构,使其可与其他材料形成异质结结构,沿着卤素片层垂直的方向和晶型生长方向形成内部静电场,此电场能够有效地促进光生电子-空穴对的分离^[10]。g-C₃N₄ 是一种带隙宽度约为 2.7eV 的半导体,有着较好的光电化学特性^[11]。将 BiOBr 纳米片沉积合成到 g-C₃N₄ 表面后,BiOBr 沿 g-C₃N₄ 面内成核生长形成 BiOBr/g-C₃N₄ 异质结^[12]。而 BiOBr (001)面与 g-C₃N₄ (002)面存在界面作用,可提高光催化活性^[13]。

本研究采用水热法原位制备了 BiOBr/g-C₃N₄ 复合光催化剂,考察了 BiOBr/g-C₃N₄ 在可见光下光催化降解罗丹明 B(RhB)等染料的降解性能,并进一步考察了光催化稳定性。

基金项目:国家自然科学基金(51403048);合肥学院人才科研基金(16-17RC07)

作者简介:丁同悦(1995-),女,硕士研究生,主要从事光催化材料与污水处理研究。

联系人:杨本宏,教授,主要研究方向为功能材料和光催化领域。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

三聚氰胺、五水硝酸铋,天津鼎盛鑫化工有限公司;溴化钾,上海麦克林生化科技有限公司;所用试剂均为分析纯。

光催化反应仪器(DS-GHX-V型),上海杜斯仪器有限公司;冷场发射扫描电镜(SEM, SU8010型),日本Hitachi公司;X射线衍射仪(XRD, TD-3500型),丹东通达科技有限公司;荧光光谱仪(PL, FP-8500型),日本Jasco公司;液相色谱仪(HPLC, 1260型),美国Agilent公司。

1.2 实验方法

1.2.1 $g-C_3N_4$ 的制备

采用高温法热解三聚氰胺制备 $g-C_3N_4$ 。称取4g三聚氰胺,放入30mL坩埚中并加盖,置于程序升温电阻炉,以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热至 550°C ,保温4h,自然冷却后研磨成粉末,取300mg溶解于12mL浓硫酸溶液中,缓慢加入到100mL去离子水中,静置2h,离心沉淀,用乙醇和水各洗3遍, 80°C 烘干,研磨备用。

1.2.2 BiOBr 的制备

将0.375g KBr溶于20mL去离子水中,记为A液;取1.455g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于20mL乙二醇中,记为B液,将B液滴加到A溶液中,室温下搅拌1h,加入去离子水使体积达到80mL,将混合液移至配有100mL聚四氟乙烯内衬的反应釜中, 140°C 下反应8h。自然冷却后,离心收集沉淀物,用去离子水和乙醇交替洗涤3次, 80°C 烘干,收集样品。

1.2.3 BiOBr/ $g-C_3N_4$ 的制备

将0.375g KBr和0.4575g $g-C_3N_4$ 溶于40mL去离子水中,超声30min,记为A液;取1.455g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于20mL乙二醇中,记为B液。将B液滴加到A液中,室温下搅拌1h,加入去离子水使体积达到80mL,将混合物移至100mL高压釜中, 140°C 下保温时间8h,自然冷却后,离心收集沉淀物,用去离子水和乙醇交替洗涤3次, 80°C 烘干,收集样品。

1.2.4 催化降解实验

取100mL 5mg/L 罗丹明B(RhB)染料溶液,加入50mg BiOBr/ $g-C_3N_4$,在光化学反应仪中室温避光搅拌30min,达到吸附平衡。采用700W 氙灯模拟自然光源,每隔10min取样测吸光度,并绘制标准曲线。由标准曲线换算得到溶液的浓度值,按

$(C_0 - C_t)/C_0 \times 100\%$ 计算 RhB 的降解率,其中 C_0 为催化降解前 RhB 的浓度(mg/L), C_t 为催化降解一段时间后 RhB 的浓度(mg/L)。

2 结果与讨论

2.1 形貌表征分析

图1为纯 BiOBr、纯 BiOBr/ $g-C_3N_4$ 和 BiOBr/ $g-C_3N_4$ 的 SEM 图。由图可知, BiOBr 为近似方形片状颗粒,边长约600nm,厚度约40nm。 $g-C_3N_4$ 呈层状结构,两者复合后 BiOBr 片状颗粒较均匀地分布在 $g-C_3N_4$ 表面,二者有机结合。

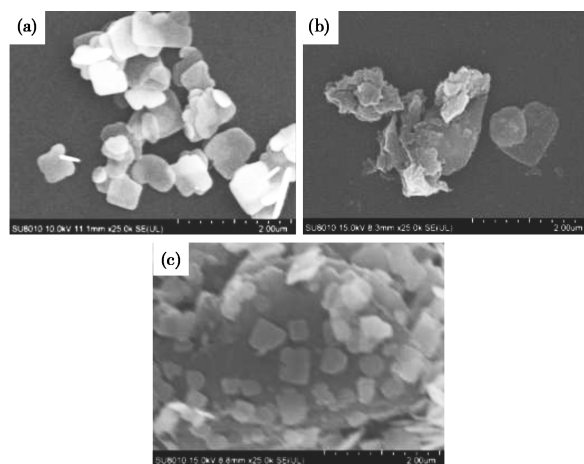


图1 纯 BiOBr(a)、 $g-C_3N_4$ (b)和 BiOBr/ $g-C_3N_4$ (c)的 SEM 图

对 BiOBr/ $g-C_3N_4$ 进行元素分析,见图2。由图可见,在 $g-C_3N_4$ 与 BiOBr 的结合部位出现了 C、N、Bi、O 和 Br 这5种目标元素,表明 $g-C_3N_4$ 与 BiOBr 复合成功。

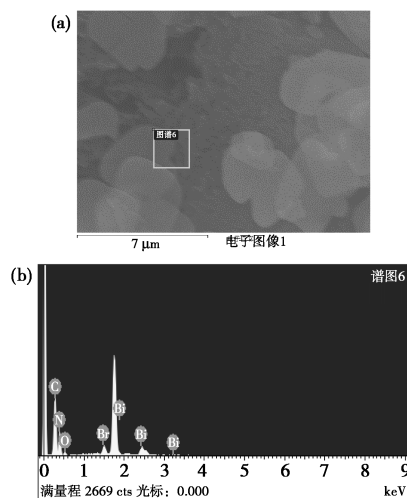


图2 BiOBr/ $g-C_3N_4$ 的 SEM 图(a)和 EDS 谱图(b)

2.2 物相表征分析

图3为 $g-C_3N_4$ 、BiOBr 及 BiOBr/ $g-C_3N_4$ 的

XRD 谱图。由图可见,经与标准卡(JCPDS 87-1526)对比,BiOBr 在 $2\theta = 11.0^\circ$ 、 22.2° 、 25.3° 、 31.8° 、 32.5° 处的衍射峰分别对应于标准四方晶相 BiOBr 的(001)、(002)、(101)、(102)、(110)晶面;g-C₃N₄ 在 $2\theta = 27.4^\circ$ 处的衍射峰对应于 g-C₃N₄ 的(002)晶面;BiOBr/g-C₃N₄ 的 XRD 谱图几乎是 BiOBr 与 g-C₃N₄ XRD 谱图的叠加,只不过在 27.4° 处 g-C₃N₄ 的衍射峰有所减弱,可能是 BiOBr 颗粒进入了 g-C₃N₄ 的片层,部分打乱了 g-C₃N₄ 的有序结构所致。

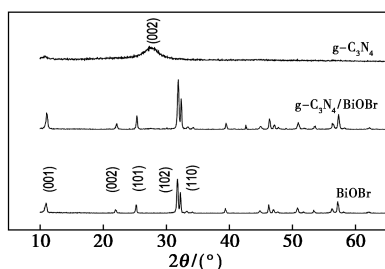


图 3 g-C₃N₄、BiOBr 及 BiOBr/g-C₃N₄ 的 XRD 谱图

2.3 PL 分析

图 4 为 g-C₃N₄、BiOBr 及 BiOBr/g-C₃N₄ 的 PL 谱图。由图可见,g-C₃N₄ 和 BiOBr 均表现出较强的荧光强度,其中 g-C₃N₄ 的荧光强度更强,说明其光生电子-空穴复合率很高。而 BiOBr/g-C₃N₄ 的荧光强度很弱,说明 g-C₃N₄ 与 BiOBr 复合后,极大地减少了光生电子-空穴的复合几率,促使光生电子与空穴的有效分离,显然对光催化反应有利。

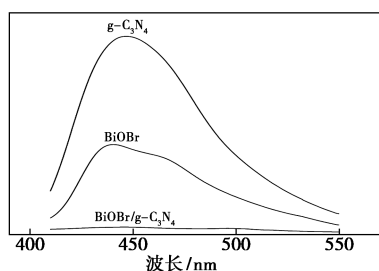


图 4 g-C₃N₄、BiOBr 及 BiOBr/g-C₃N₄ 的 PL 谱图

2.4 光催化降解性能分析

g-C₃N₄、BiOBr 及 BiOBr/g-C₃N₄ 对 RhB 的光降解曲线见图 5。由图可知,BiOBr/g-C₃N₄ 复合催化剂对 RhB 的吸附效果较好。BiOBr 对 RhB 的降解率较高,在光照 30min 时接近 90%,而 g-C₃N₄ 对 RhB 的降解效率很低,光照 30min 时不足 20%,这与其荧光强度太高相关;BiOBr 与 g-C₃N₄ 复合后,BiOBr/g-C₃N₄ 复合催化剂对 RhB 的降解率明显提高,光照 30min 后 RhB 的降解率达到 96%,表现出

很强的光催化活性。究其原因,可能是 BiOBr 与 g-C₃N₄ 复合后形成异质结,内建电场促进了光生电子-空穴的分离,其极弱的荧光强度是一个佐证。

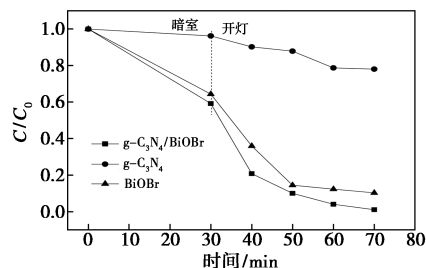


图 5 g-C₃N₄、BiOBr 及 BiOBr/g-C₃N₄ 对 RhB 的光降解曲线图

2.5 光催化剂重复使用性能分析

为了探究所制备催化剂的稳定性及可重复使用性,将光催化降解后的催化剂样品离心分离,用乙醇和去离子水各洗涤 3 次,80℃ 烘干,进行下一次降解实验,以此类推,重复 4 次,结果见图 6。由图可见,随着催化剂使用次数的增加,对 RhB 的降解率有所下降,但下降幅度较小,重复 4 次后的降解率仍保持在 90% 以上。因此,本实验制备的复合光催化剂稳定性好,适合多次利用。

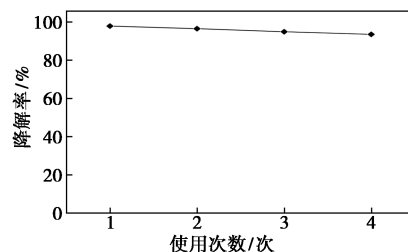


图 6 BiOBr/g-C₃N₄ 催化剂的重复使用效果图

2.6 光催化剂对不同染料的光降解效果分析

为了探究所制备的复合催化剂对不同染料的降解效果,在相同的条件下分别对甲基橙(MO)、RhB、酸性品红(AF)、亮绿(BG)和亚甲基蓝(MB)进行降解实验,结果见图 7。由图可见,光催化剂对 MO、RhB、AF、BG 和 MB 均有降解效果,降解率分别为 98.4%、98%、94.5%、74.8% 和 60.9%,其中

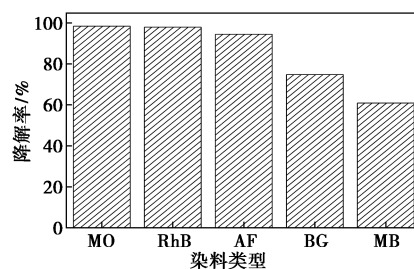


图 7 BiOBr/g-C₃N₄ 对不同染料的光降解效果图

对 MO、RhB 和 AF 的降解效果更好。

3 结论

以水热法制备 BiOBr/g-C₃N₄ 复合光催化剂, SEM 表征发现,复合催化剂中,BiOBr 片状纳米颗粒均匀地分布在 g-C₃N₄ 薄片上,g-C₃N₄ 与 BiOBr 形成了异质结,有效地提高了光生电子-空穴对的分离率。光催化降解 RhB 结果发现,BiOBr/g-C₃N₄ 对 RhB 的降解率可达 96%,且表现出较高的稳定性,重复使用 4 次,RhB 的降解率仍然达到 90% 以上。相同条件下,BiOBr/g-C₃N₄ 对其他有机染料也有很好的降解效果。

参考文献

- [1] Yang D, Liu H, Zheng Z, et al. An efficient photocatalyst structure: TiO₂ (B) nanofibers with a shell of anatase nanocrystals[J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(49): 17885-17889.
- [2] Wang X J, Xiao Y, Xu F, et al. ZnO micro-nanostructures: controllable hydrothermal synthesis and photocatalytic activity [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2014, 30(8): 1821-1826.
- [3] Yang X X, Xin W Y, Yin X H, et al. Enhancement of photocatalytic activity in reducing CO₂ over CdS/g-C₃N₄ composite catalysts under UV light irradiation[J]. Chemical Physics Letters, 2016, 651: 127-132.
- [4] Xu H F, Xu Z C, Zhou J, et al. Hydrothermal fabrication of BiOBr/magnetic reduced graphene oxide composites with efficient visible light photocatalytic activity[J]. Applied Surface Science, 2019, 45: 15458-15465.
- [5] Meng X C, Li Z Z, Chen J, et al. Enhanced visible light-induced photocatalytic activity of surface-modified BiOBr with Pd nanoparticles[J]. Applied Surface Science, 2018, 433: 76-87.
- [6] 王美琪,杨帆,黄腾腾,等. CaFe₂O₄ 光催化材料的制备及改性研究[J]. 化工新型材料, 2019, 47(7): 237-240.
- [7] Peng S Q, Cao Y, Zhou F X, et al. CoP decorated with Co₃O₄ as a cocatalyst for enhanced photocatalytic hydrogen evolution via dye sensitization[J]. Applied Surface Science, 2019, 487: 315-321.
- [8] 单文杰,张莹. 铋系复合光催化剂的制备及其对双酚 A 光催化降解研究[J]. 化工新型材料, 2019, 47(4): 200-203.
- [9] 徐聪聪,刘成伦,徐龙君. 可见光响应型球形 Zn/BiOBr 的制备及其光催化性能研究[J]. 化工新型材料, 2019, 47(5): 203-207.
- [10] Ren Xuejun, Li Jibiao, Cao Xingzhong, et al. Synergistic effect of internal electric field and oxygen vacancy on the photocatalytic activity of BiOBr_xI_{1-x} with isomorphous fluorine substitution[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 554: 500-511.
- [11] Cui Y Q, Zhang X Y, Zhang H X, et al. Construction of BiO-COOH/g-C₃N₄ composite photocatalyst and its enhanced visible light photocatalytic degradation of amido black 10B [J]. Separation and Purification Technology, 2019, 210: 125-134.
- [12] Liu H, Zhou H L, Liu X T, et al. Engineering design of hierarchical g-C₃N₄ @ Bi/BiOBr ternary heterojunction with Z-scheme system for efficient visible-light photocatalytic performance[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 798: 741-749.
- [13] Yu X, Wu P W, Qi C X, et al. Ternary-component reduced graphene oxide aerogel constructed by g-C₃N₄/BiOBr heterojunction and graphene oxide with enhanced photocatalytic performance[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 729: 162-170.

收稿日期: 2019-08-30

修回日期: 2020-04-27

福建物构所钙钛矿太阳能电池研究获进展

中国科学院福建物质结构研究所功能纳米结构设计与组装重点实验室高鹏课题组采用具有大体积的 1-萘甲胺碘(NMAI)来钝化钙钛矿表界面。与 PEA I 一样, NMAI 在强极性的二甲基甲酰胺(DMF)溶液中,与 PbI₂ 混合一步旋涂可形成 2D 钙钛矿,并且曾经被成功应用来制备高效的 2D/3D 钙钛矿 LED 器件。但是 NMAI 在弱极性的异丙醇(IPA)溶液中,后处理 3D 钙钛矿薄膜时,表现出与 PEA I 不同的性质。XRD 的测试表明,即使在高达 100℃ 的高温下,处理后的 3D 钙钛矿薄膜表面绝大部分的铵盐未参与离子交换反应,仅形成极少量的 2D 钙钛矿。

因此在完整的电池器件中,介于钙钛矿和空穴传输层之间的 NMAI 层起到了以下几个协同钝化效果:首先, NMAI 本身的两性离子性质能够钝化钙钛矿的表面离子缺陷;其次, NMAI 与钙钛矿表面相互作用形成界面偶极,诱导真空能级弯曲,进而改善界面的能带匹配;最后,绝缘的 NMAI 能够起到电子阻挡的作用。NMAI 层的多重钝化效应,使得所制备的钙钛矿电池器件表现出较高的电致发光效率,有力地表明了钙钛矿和空穴传输层界面的非辐射复合大大减少。在一个标准太阳光照射下,器件的开路电压最高达到 1.20V,光电转换效率最高超过 21%。(新型)