

# $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 修饰的 $\text{BiPO}_4$ 纳米棒复合催化剂可见光 光催化性能的研究

杜全超<sup>1,2</sup>, 吕功煊<sup>2</sup>

(1. 中国科学院大学, 北京 100049; 2. 中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 兰州 730000)

**摘 要:** 以  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  纳米棒为模板合成了形貌可控的  $\text{BiPO}_4$  纳米棒复合光催化剂。在可见光辐射下, 该复合催化剂表现出优异的光催化降解亚甲基蓝(MB)的性能。UV-Vis 漫反射谱结果表明: 催化剂经过  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  修饰后对可见光有很好的吸收; X 射线衍射仪和透射电镜等表征结果表明, 所制备的  $\text{BiPO}_4$  纳米催化剂为直径约 30 nm、长约 200~500 nm 的纳米棒。表面修饰少量  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  可明显促进光催化剂对亚甲基蓝(MB)的可见光降解效率, 其活性是未修饰催化剂的 1.7 倍。光电流和  $\text{N}_2$  吸附实验也表明表面修饰后的催化剂光电流和 BET 比表面积都明显增加。这可能是由于表面修饰的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  不仅显著提高了  $\text{BiPO}_4$  纳米棒复合催化剂的可见光吸收, 而且在  $\text{BiPO}_4$  表面起到了富集电子和传输电子的作用。结果表明表面修饰  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的  $\text{BiPO}_4$  纳米棒是一种高活性的光催化材料。

**关 键 词:**  $\text{BiPO}_4$  纳米棒;  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  修饰; 光催化; 形貌可控

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## Visible Light Photocatalytic Properties of $\text{Bi}_2\text{O}_3$ Modified $\text{BiPO}_4$ Nanorod Composite Photocatalyst

DU Quan-Chao<sup>1,2</sup>, LU Gong-Xuan<sup>2</sup>

(1. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 2. State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

**Abstract:**  $\text{BiPO}_4$  nanorod composite photocatalyst with controllable morphology was synthesized by using  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  nanorods as a template. This composite catalyst exhibited excellent photocatalytic performance for methylene blue (MB) degradation under visible light irradiation. UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy results showed that the  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  modified  $\text{BiPO}_4$  catalyst had higher visible light absorption. X-ray diffraction and transmission electron microscopy results indicated that as-prepared  $\text{BiPO}_4$  catalyst was nanorods with diameter of about 30 nm and length of 200–500 nm. Surface modification with small amount  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  could significantly promote visible light degradation efficiency of MB, which was about 1.7 times higher than that of the unmodified  $\text{BiPO}_4$  catalyst. Photocurrent and  $\text{N}_2$  adsorption experiments showed that the photocurrent and BET specific surface area increased significantly after surface modification.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  modification not only enhanced visible light absorption ability of catalyst but also presented a center for the enhancement of electron transfer. The results showed  $\text{BiPO}_4$  catalyst with  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  modification was a high activity photocatalytic material.

**Key words:**  $\text{BiPO}_4$  nanorod;  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  modification; photocatalysis; controllable morphology

收稿日期: 2014-03-06; 收到修改稿日期: 2014-04-22

基金项目: 中国科技部 973 项目(2013CB632404); 中国科技部 863 项目(2012AA051501)

973 Program (2013CB632404); 863 Program of Department of Sciences and Technology of China(2012AA051501)

作者简介: 杜全超(1981–), 男, 博士研究生. E-mail: duquanchao@126.com

通讯作者: 吕功煊, 研究员. E-mail: gxlu@lzb.ac.cn

现代工业化导致了环境污染, 这已成为影响人类生存和发展的重大问题。节约地球的有限资源、保护生态环境、实现可持续发展战略已成为全人类的共识。在众多的环境保护技术中, 光催化技术具有独特的技术优势, 在如空气净化、污水处理和抗菌自洁等方面都有广泛应用<sup>[1-3]</sup>。近年来发现铋的磷酸盐在光催化降解有机物中表现出比  $\text{TiO}_2$  更优良的性能, 它具有光电转换效率高、活性高等优点<sup>[4-14]</sup>。而且  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  盐光催化剂, 酸根离子结构稳定, 电子传输速度快、电子-空穴复合率低、不易发生光腐蚀<sup>[15-18]</sup>。 $\text{BiPO}_4$  已经逐渐被应用到光催化降解有机污染物应用中, 例如消除挥发性有毒气体<sup>[19]</sup>和染料降解等。

潘成思等<sup>[20]</sup>曾报道了水热法合成  $\text{BiPO}_4$ , 该催化剂具有较高的价带能级和电荷分离效率, 在光降解亚甲基蓝染料时的光催化活性是  $\text{TiO}_2$  (P25) 的 2 倍; 吕天等<sup>[21]</sup>用微波法合成了  $\text{CdS-BiPO}_4$  (纳米颗粒-纳米棒), 在可见光下能够有效降解甲基橙染料; 李光发等<sup>[14]</sup>采用不同的溶剂用溶剂热法制备了纳米颗粒, 纳米线, 纳米棒等不同形貌的  $\text{BiPO}_4$ , 发现这些催化剂在光催化降解实验中光催化活性主要受催化剂的形貌和尺寸控制, 同时也受其带宽、晶型和比表面的制约。在以往的这些报道中,  $\text{BiPO}_4$  的合成多以铋的可溶性盐为原料, 采用水热法、溶剂热法、微波法、超声法、固相合成法等方法制备, 而以硫化铋为起始原料制备方法尚未见报道。

本研究以  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  纳米棒为原料, 用少量的氧化性无机酸对  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  纳米棒进行表面侵蚀和磷酸化反应。研究发现在  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  纳米棒表面新生成的  $\text{BiPO}_4$  会沿着  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  纳米棒生长, 形成新的  $\text{BiPO}_4$  纳米棒。通过对所制备的催化剂进行光催化性能评价, 发现以  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  纳米棒为原料制备的磷酸铋不仅具有单一均匀的纳米棒形貌, 而且其光催化性能也优于传统制备的磷酸铋。本研究还结合表征结果对两种催化剂产生活性差异的原因进行了探讨。

## 1 实验方法

### 1.1 催化剂的制备

所有的化学试剂等级都是分析纯, 并且没有经过进一步的纯化。

以硝酸铋为原料制备磷酸铋。称取 0.005 mol  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (2.425 g) 溶于 40 mL 蒸馏水中, 然后滴加 4 mL 浓硝酸使  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  完全溶解, 同样取 0.01 mol  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  溶于 80 mL  $\text{H}_2\text{O}$  中。然后剧烈搅

拌下将两个溶液同时用恒流泵泵入 100 mL  $\text{H}_2\text{O}$  中, 泵入速度分别为 0.2 和 0.4 mL/min。泵入完毕后继续搅拌 48 h, 过滤洗涤干燥得白色粉末, 记作 S1 样品。

以自制的硫化铋纳米棒为原料制备磷酸铋。首先, 0.01 mol 的  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  和 0.02 mol 硫脲在强烈搅拌下溶于 55 mL 三缩三乙二醇中, 溶液呈黄色。然后加入 3 mL 6 mol/L NaOH 水溶液, 继续搅拌 2 h。再将得到的混合物转移到 100 mL 带聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中, 密封水热反应 24 h。待反应完成后, 用蒸馏水和乙醇相继洗掉溶剂和其它杂质, 得到  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  纳米棒。

取 0.001 mol 的  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  纳米棒分散于含 100 mL 0.001 mol/L  $\text{HNO}_3$  和 2.0 g/L 十六烷基三甲基溴化铵 (CATB) 的混合溶液中, 通风橱中搅拌油浴加热至 55 °C。恒温搅拌下用恒流泵泵入 200 mL 0.001 mol/L 的  $\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液, 泵入速率为 0.2 mL/min, 泵入完毕后继续恒温搅拌 48 h。所得产品用蒸馏水和无水乙醇充分洗涤以除去可溶性杂质, 干燥后得到的样品记作 S2。

### 1.2 催化剂的表征

催化剂的形态用 Tecnai-G2-F30 型高分辨透射电镜 (TEM) 观察, 操作电压为 300 kV, 电镜样品由 S1 或 S2 催化剂在无水乙醇中超声分散 5 min 制得。紫外-可见吸收光谱用 HP 8453 分光光度计测量。样品的组成由日本 Rigaku D/max-RB 型 X 射线衍射仪测定, 工作电压 40 kV, 工作电流 30 mA, 扫描范围为 10°~80°, 在  $\text{Cu K}\alpha$  辐射条件下记录催化剂的 X 射线衍射图谱 (XRD)。催化剂的紫外-可见漫反射光谱 (UV-Vis DRS) 在 U-2550 型紫外-可见光谱仪上测定, 以  $\text{BaSO}_4$  作为参比。催化剂的比表面积和孔体积通过 BET 方法在 ASAP 2010 仪上测定, 吸附气体为氮气, 操作温度为 77 K。

### 1.3 光催化活性测定

**光电化学实验:** 光催化剂的光电化学行为通过瞬态光电流-时间曲线来评价, 通过计算机控制的 CHI660A 电化学工作站 in 标准的三电极体系中测定。将光催化剂的悬浮液滴涂到表面含有铟锡氧化物的导电玻璃 (ITO) 上, 烘干作为工作电极, 操作电压为 0 V。支持电解质为含有 0.1 mol/L  $\text{K}_2\text{SO}_4$  的乙醇-水 ( $V:V=20:80$ ) 溶液。Pt 丝电极和饱和甘汞电极分别作为对电极和参比电极。

**亚甲基蓝降解实验:** 光催化反应是在一个容积为 148 mL 的带有平面窗口的石英反应瓶中进行, 有效的光照面积大约为 6 cm<sup>2</sup>。将 25 mg 催化剂粉末 (S1 或 S2) 加入反应瓶中, 然后注入 100 mL 浓度为 10<sup>-5</sup> g/L

的亚甲基蓝溶液, 搅拌下暗态吸附 2 h 后开始光照降解测试。光源为 HSX-F300 型汞灯, 经 420 nm 的截止滤光片滤光。每隔 30 min 取样过滤, 在 HP-8453 型紫外可见吸收光谱仪上测定溶液的即时浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 自制 $\text{Bi}_2\text{S}_3$ 纳米棒的 TEM 谱和 XRD 表征

图 1(a,b) 分别是  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  样品的低倍和高分辨 TEM 照片, 所制备的  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  样品形貌显示为单一的纳米棒, 而且较大范围可见的晶格条纹 0.374 和 0.501 nm 分别归属为  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  (101) 和 (120) 晶面。图 1(d) 是自制的  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  样品的 XRD 图谱, 从图中可以看出, 所有的衍射峰都可以归属于  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , 而且没

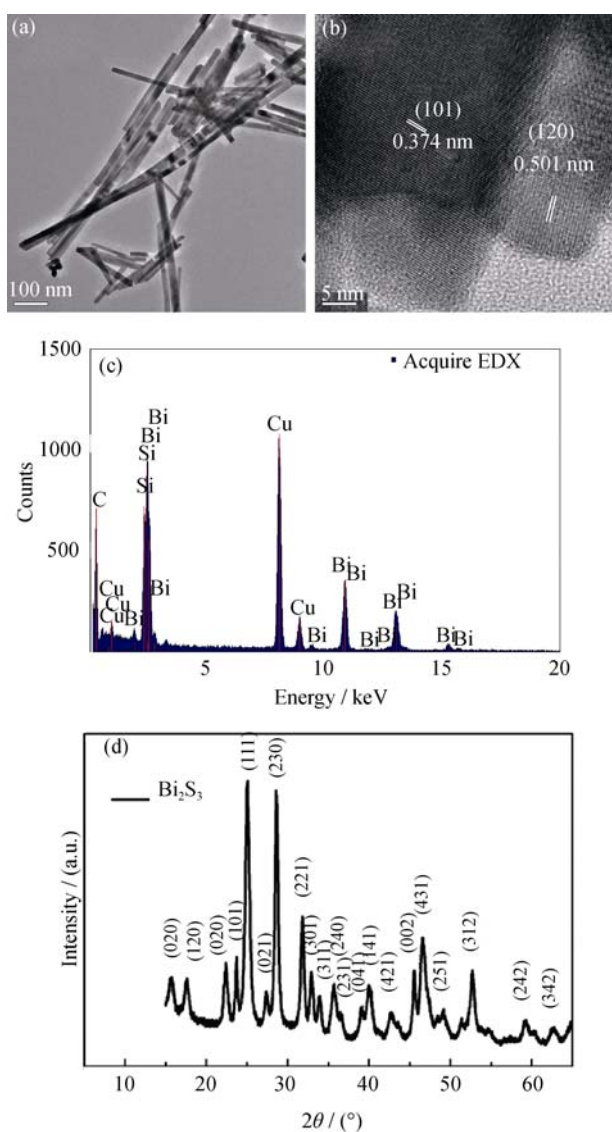


图 1  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  纳米棒的 TEM 照片(a)和高分辨照片(b)及其 EDS 能谱(c)和 XRD 图谱(d)

Fig. 1 TEM image at low magnification (a), HRTEM image (b), EDS spectrum (c) and XRD pattern (d) of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  nanorods

有观测到其它的衍射峰。结合  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  的 EDS 能谱(图 1(c)), 同样没有观察到其它杂质元素的存在, 表明本实验制备的  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  比较纯净, 不含其它杂质。综上, 所制备的  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  不仅具有单一的纳米棒形貌, 而且纯净。

### 2.2 催化剂的 XRD 图谱和 XPS 能谱分析

S1 和 S2 样品的晶相结构由 XRD 技术分析。图 2 展示了由不同方法制备的  $\text{BiPO}_4$  的物质组成和晶体结构, 其中 S1 是以硝酸铋为原料采用常规复合反应制备而成, S2 是以  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  纳米棒为原料用硝酸和磷酸混合液在恒温条件下制备而成。S1 的 XRD 图谱明显证实了 S1 是晶型完好的  $\text{BiPO}_4$ , 属简单单斜晶系, 与报道过的数据吻合(JPCDS 89-0287)。 $2\theta$  值为  $19.09^\circ$ 、 $21.41^\circ$ 、 $27.23^\circ$ 、 $29.15^\circ$  和  $31.26^\circ$  的衍射峰分别归属于单斜晶系  $\text{BiPO}_4$  的 (011)、 $(\bar{1}11)$ 、(200)、(120) 和 (012) 晶面。而且在仪器的高分辨率下没有观测到任何其它的衍射峰, 表明 S1 样品的高纯度和高结晶性。S2 样品也是由单斜晶系的  $\text{BiPO}_4$  组成, 仅有一个衍射峰(箭头所示)未能明确归属。这说明在样品 S2 的制备过程中可能生成有不溶于水的少量杂质。

S1 和 S2 样品的纯度和化学组成由 XPS 表征确定(见图 3)。在 XPS 全谱中(图 3(a))没有观测到明显的杂质峰, C 元素的信号峰归因于来自 XPS 仪器本身的碳氢化合物。 $\text{Bi}4f$  和  $\text{P}2p$  的高分辨 XPS 能谱如图 3(b)和(c)所示。 $\text{P}2p$  在结合能位于 133.3 eV 处展示的信号峰被归属为  $\text{BiPO}_4$  的  $\text{P}2p$ (图 3(c)), 表明样品 S1 和 S2 中 P 元素的氧化态为  $\text{P}^{5+}$ 。位于 165.4 和 160.0 eV 的典型信号峰被分别归属为  $\text{BiPO}_4$  的  $\text{Bi}4f_{5/2}$  和  $\text{Bi}4f_{7/2}$  (图 3(b)), 表明 Bi 是以 +3 价的氧化态存在, 而且 S1 和 S2 中  $\text{Bi}4f$  存在着细微的差别。S2 中不对称的  $\text{Bi}4f$  峰根据高斯函数可以拟合为两组峰(图 3(d)), 其中结合能位于 165.4 和 160.1 eV 的峰归

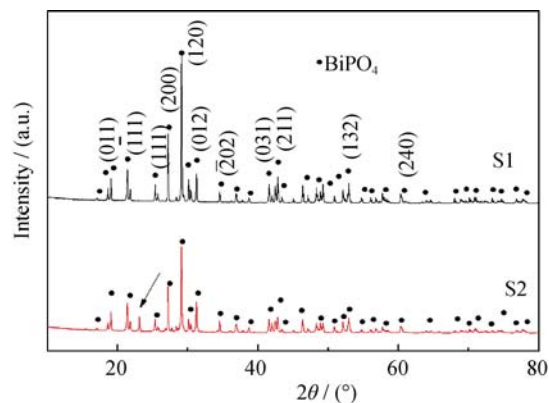


图 2 样品 S1 和 S2 的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of S1 and S2

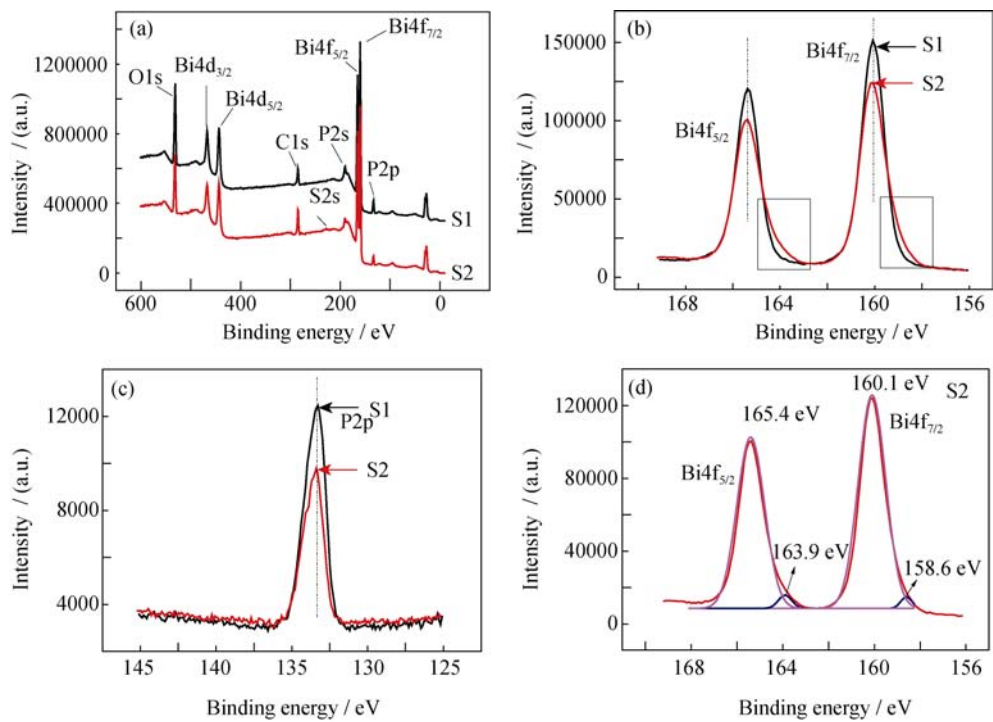


图 3 S1 和 S2 的 XPS 总谱和各元素的高分辨 XPS 能谱

Fig. 3 The XPS survey spectra and the high-resolution XPS spectra of the S1 and S2 samples  
(a) The XPS survey spectra of sample S1 and S2; (b) High-resolution XPS spectra of Bi 4f in sample S1 and S2; (c) High-resolution XPS spectra of P 2p in sample S1 and S2; (d) The fitting curves of high-resolution XPS spectra for Bi 4f of sample S2

属于 BiPO<sub>4</sub> 的 Bi4f<sub>7/2</sub>, 这与文献中报道的纯 BiPO<sub>4</sub> 的 Bi4f<sub>7/2</sub>和 Bi4f<sub>5/2</sub>非常接近<sup>[22]</sup>; 而结合能位于 163.9 和 158.6 eV 的峰与标准图谱上的 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 非常吻合, 所以被归属于 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 Bi4f<sub>7/2</sub> 和 Bi4f<sub>5/2</sub>。两组拟合峰的数据如表 1 所示。归属于 BiPO<sub>4</sub> 的 Bi4f<sub>7/2</sub> 和 Bi4f<sub>5/2</sub> 一组拟合峰(peak 1 和 peak 3)面积为 7882.46, 而归属于 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的一组拟合峰(peak 2 和 peak 4)面积为 244625.29。经过计算可以得出 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 BiPO<sub>4</sub> 的表面原子比为 3:97。这表明在反应过程中可能有微量的 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 生成(约占 3%)。

2.3 催化剂的形貌

S1 和 S2 样品的形貌特征如图 4 所示。可以清楚的看到, S1 是主要由长 200 nm~2 μm、直径为 50~150 nm 的不规则的棒组成, 而且还存在有微小的磷酸铋颗粒(图 4(A))。样品 S2 是由长约 200~500 nm,

直径约为 30 nm 的纳米棒组成, 而且形貌比较均一(图 4(a))。高分辨 TEM 照片(图 4(B)和(b))展示 *d* 值为 0.233、0.415 和 0.466 nm 的清晰晶格条纹, 分别应归属为单斜晶系磷酸铋的 (022)、(1̄11) 和 (011) 晶面。而且在图 4(b)中还可以观测到 BiPO<sub>4</sub> 纳米棒表面附着直径约为 5 nm 的纳米颗粒, 其高分辨照片为图 4(b)中的插入图。*d* 值为 0.326 nm 的清晰晶格条纹则应归属为 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(111)晶面。结合 XPS 数据,Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的表面含量仅为 3%, 所以含量和颗粒尺寸较小的 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的衍射峰很难在 XRD 图谱中观测到。S1 和 S2 的 EDS 谱图(图 4(C)和(c))进一步证实, S1 和 S2 样品中只含有 Bi、P 和 O 三种元素,Cu 和 C 来自于铜网。

2.4 催化剂的光学物理性质和 BET 比表面积

图 5 是磷酸铋典型的紫外-可见漫反射光谱。如图所示, 样品 S1 约在 281 nm 处有一个强吸收带边, 而在可见光区几乎无任何吸收。相对 S1 而言, S2 的吸收带边不仅被拓展到 302 nm, 而且在全波段的可见光区均有吸收, 其吸光性能随波长的增加而逐渐减弱。这可能是由 BiPO<sub>4</sub> 纳米棒上修饰的 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米颗粒引起的, 修饰的结果导致催化剂呈淡红色。不同的吸收带边可能会导致光生电子-空穴对的离域和移动, 从而影响催化剂的光催化效率<sup>[14]</sup>。样品 S1 和 S2 的 BET 比表面积是通过 N<sub>2</sub> 吸附测

表 1 样品 S2 中 Bi 4f 的 XPS 数据  
Table 1 XPS data of Bi 4f in sample S2

Peak	Area fit	Center /eV
1	3450.66	158.6
2	135987.13	160.1
3	4431.80	163.9
4	108638.16	165.4



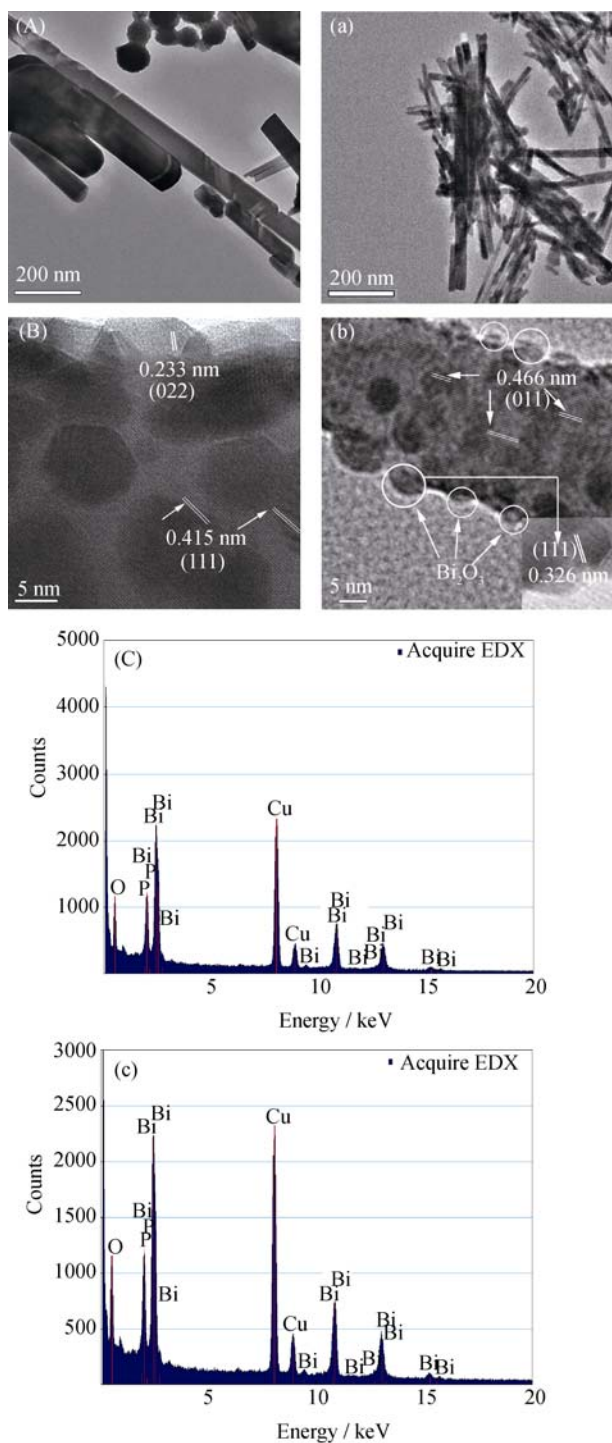


图 4 样品 S1 和 S2 的 TEM 照片(A 和 a), 高分辨 TEM 照片(B 和 b)和 EDS 能谱(C 和 c)

Fig. 4 TEM (A and a), HRTEM (B and b) images and EDS spectra (C and c) of S1 and S2 samples

定的, 其数据如表 2 所示。样品 S2 的比表面积是  $6.104 \text{ m}^2/\text{g}$ 。这可能与催化剂的尺寸大小和表面修饰有关。虽然具有较大比表面积的 S2 可能吸附更多的染料分子, 有利于光降解反应的进行, 但样品之间差异并不显著, 且比表面积总体较小, 吸附对反应影响并不明显。

## 2.5 磷酸铋的光催化活性

本实验首先利用光电化学实验测试了 S1 和 S2 两个催化剂的瞬态光电流-时间曲线, 实验结果如图 6 所示。S1 和 S2 的瞬态光电流大约分别为  $0.025$  和  $0.075 \mu\text{A}$ 。由此说明所制备的  $\text{BiPO}_4$  纳米催化剂中引入的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  表面修饰能够显著提高催化剂的瞬态光电流。从样品 S1 和 S2 的 UV-Vis 漫反射光谱(图 5), 样品 S1 在可见光区几乎没有光吸收, 而在瞬态光电流-时间曲线中却有微弱的光电流存在, 这可能是由催化剂 S1 的表面态引起的。这些介于导带和价带之间的表面能级在催化反应中起重要作用, 对于 S2 样品来说, 较高的光电流可能会导致其更高

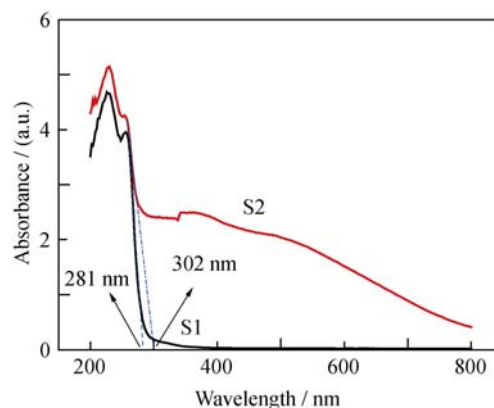


图 5 样品 S1 和 S2 的紫外漫反射图谱

Fig. 5 UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy of S1 and S2 samples

表 2 样品 S1 和 S2 的 BET 数据  
Table 2 The BET data of S1 and S2

Samples	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{pore}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$d_{\text{pore}}/\text{nm}$
S1	2.609	0.039	5.933
S2	6.104	0.077	10.15

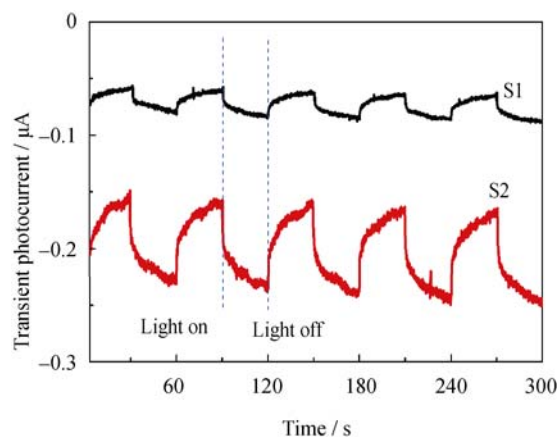


图 6 样品 S1 和 S2 的瞬态光电流-时间曲线(反应条件:  $0.1 \text{ mol/L}$   $\text{K}_2\text{SO}_4$  的  $20 (V/V)\%$  乙醇水溶液,  $\lambda > 420 \text{ nm}$ )

Fig. 6 The transient photocurrent-time curves of samples S1 and S2  
Reaction conditions:  $20 (V/V)\%$  ethanol aqueous solution with  $0.1 \text{ mol/L}$   $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\lambda > 420 \text{ nm}$

的光催化活性。

为了考察样品 S1 和 S2 的光催化活性, 各个磷酸铋催化剂的光催化性能在可见光照射下通过降解 10<sup>-5</sup> g/L 的 MB 溶液来评价。图 7 分别展示了不同催化剂存在下亚甲基蓝溶液的浓度( $c/c_0$ )随光照时间的变化曲线, 其中  $c_0$  为亚甲基蓝溶液暗态饱和吸附后的起始浓度,  $c$  为亚甲基蓝在  $t$  时刻的浓度。从图 7 可以看出, 平衡吸附后样品 S1 和 S2 的  $c/c_0$  值分别为 0.88 和 0.76, 表明 S1 和 S2 的饱和吸附量分别为 0.12 和 0.24, 但总体影响较小。两个催化剂在可见光区都表现出良好的光催化性能。对于样品 S1, MB 降解 90% 需要 120 min; 对于样品 S2 则只需要 60 min, 样品 S2 的光降解性是样品 S1 的 2 倍。若扣除掉吸附量的影响, MB 降解 90% 时, S1 样品的平均降解速率为  $(0.88-0.10)/120 \text{ min} = 0.0065/\text{min}$ ; S2 样品的平均降解速率为  $(0.76-0.10)/60 \text{ min} = 0.011/\text{min}$ 。所以扣除掉吸附量的影响后, S2 样品的光催化活性大约是 S1 的 1.7 倍。为了测试 S2 催化剂的稳定性, 将 S2 样品对亚甲基蓝溶液连续进行了 6 轮光降解实验, 实验结果如图 8 所示。催化剂 S2 的光催化活性在第 6 轮循环试验中稍有下降, 这可能是在测定过程中催化剂在滤膜上损失导致的, 这表明 S2 样品在亚甲基蓝的催化降解过程中非常稳定。

## 2.6 MB 光催化降解机理

当纯 BiPO<sub>4</sub> (S1) 存在时, BiPO<sub>4</sub> 表面吸附的 O<sub>2</sub> 作为吸电子基团可以得到 BiPO<sub>4</sub> 导带上的电子, 并生成各类活性氧进攻并降解染料分子<sup>[23]</sup>。MB 降解可能按如下机理进行:

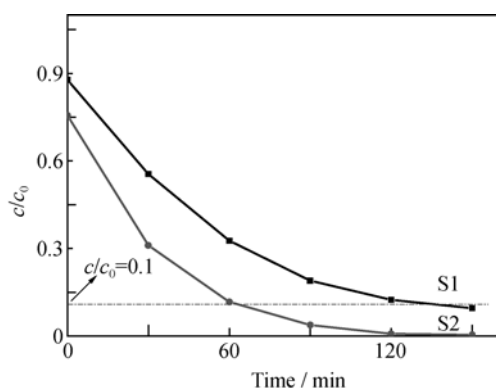


图 7 S1 和 S2 对亚甲基蓝溶液的光降解效率

Fig. 7 Light degradation efficiency of S1 and S2 in methylene blue solution

The light source is a xenon lamp, cut-off filter  $\lambda > 420 \text{ nm}$ , the concentration of methylene blue is 10<sup>-5</sup> g/L

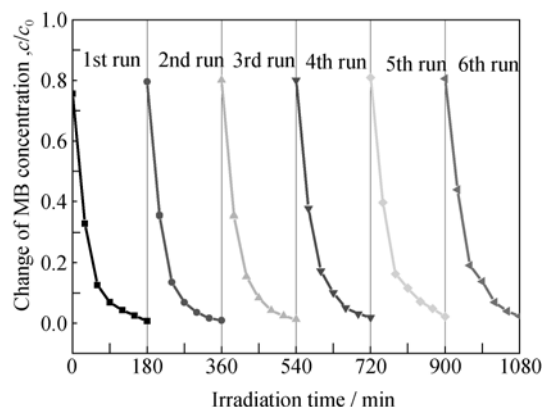
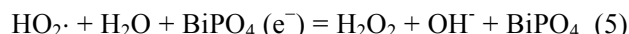
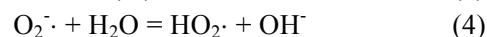
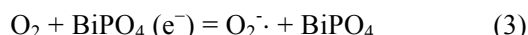
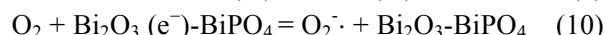
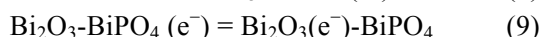
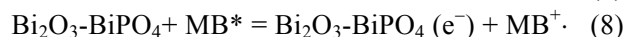


图 8 S2 存在下光降解 MB 溶液的循环实验

Fig. 8 Cyclic experiments of MB degradation over sample S2



在 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米颗粒存在下, 激发态电子会经 BiPO<sub>4</sub> 的导带向 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面富集。在 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的表面这些活性氧物种随后进攻溶液中的 MB 分子并将其降解。Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在 BiPO<sub>4</sub> 表面起到了富集电子和传输电子的作用, 使原来较慢的 BiPO<sub>4</sub> 导带电子和氧气分子的反应变成了一个快速的过程。电子从 BiPO<sub>4</sub> 导带转移到 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 原子簇然后再和氧气分子反应速度较快, 因而能够抑制电子和 MB 正离子自由基的复合作用, 明显加快 MB 的氧化降解速率<sup>[24-26]</sup>。



## 3 结论

本研究以 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 纳米棒为模板, 制备了 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 修饰的 BiPO<sub>4</sub> 纳米棒复合催化剂。所制得的 BiPO<sub>4</sub> 晶型保持完好, 形貌单一可控。与未修饰的 BiPO<sub>4</sub> 相比, 该催化剂在 MB 染料光催化降解实验中表现出更高的光催化活性和稳定性。该催化剂尺寸更小, 形貌均一, 表面修饰 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米颗粒后, 具有更大的 BET 比表面积, 能够吸附更多的染料分子, 有利于光降解反应的进行。另外表面修饰的 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 不但显著提高了 BiPO<sub>4</sub> 纳米棒复合催化剂的可见光吸收, 而且在 BiPO<sub>4</sub> 表面起到了一个富集电子和传输电子的作用, 因而在可见光降解 MB 中表现出更高的光催化活性。

## 参考文献:

- [1] XIE Y Z, WU S H, ZHAO L, *et al.* Photocatalytic degradation of p-fluorobenzoic acid in sewage over Pt /TiO<sub>2</sub>. *J. Mol. Catal. (China)*, 2012, **26**: 449–455.
- [2] LI X Z, LI F B. Study of Au/Au<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> Photocatalysts toward visible photooxidation for water and wastewater treatment. *Environ. Sci. Technol.*, 2001, **35**: 2381–2387.
- [3] FENG YU, LIU XIN-YONG, JIANG ZHI, *et al.* Photocatalysis activity of Pt /TiO<sub>2</sub> toward low concentration NO abatement. *J. Mol. Catal. (China)*, 2013, **27**: 76–82.
- [4] KUDO A, OMORI K, KATO H. A novel aqueous process for preparation of crystal form-controlled and highly crystalline BiVO<sub>4</sub> powder from layered vanadates at room temperature and its photocatalytic and photophysical properties. *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**: 11459–11467.
- [5] LIN X P, HUANG T, HUANG F Q, *et al.* Photocatalytic activity of a Bi-based oxychloride Bi<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Cl. *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**(48): 24629–24634.
- [6] DUNKLE S S, SUSLICK K S. Photodegradation of BiNbO<sub>4</sub> powder during photocatalytic reactions. *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**(24): 10341–10345.
- [7] ZHAO X, XU T G, YAO W Q, *et al.* Photodegradation of dye pollutants catalyzed by  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> nanoplate under visible light irradiation. *App. Surf. Sci.*, 2009, **255**: 8036–8040.
- [8] SHI R, LIN J, WANG Y J, *et al.* Visible-light photocatalytic degradation of BiTaO<sub>4</sub> photocatalyst and mechanism of photocorrosion suppression. *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**: 6472–6477.
- [9] PAN C S, ZHU Y F. Size-controlled synthesis of BiPO<sub>4</sub> nanocrystals for enhanced photocatalytic performance. *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**: 4235–4241.
- [10] LUMETTA G J, MCNAMARA B K, BUCK E C, *et al.* Characterization of high phosphate radioactive tank waste and simulant development. *Environ. Sci. Technol.*, 2009, **43**(20): 7843–7848.
- [11] PAN C S, XU J, CHEN Y, *et al.* Influence of OH-related defects on the performances of BiPO<sub>4</sub> photocatalyst for the degradation of rhodamine B. *Appl. Catal B: Environ.*, 2012, **115-116**: 314–319.
- [12] ROSE C L, MOONEY S. Polymorphic forms of bismuth phosphate. *Zeitschrift für Kristallographie, Bd.*, 1962, **117**: 371–385.
- [13] BALTASAR R, SEBASTIAN B, MIGUEL A G ARANDA, *et al.* Syntheses, crystal structures, and characterization of bismuth phosphates. *Inorg. Chem.*, 1994, **33**: 1869–1874.
- [14] LI G F, DING Y, ZHANG Y F, *et al.* Microwave synthesis of BiPO<sub>4</sub> nanostructures and their morphology-dependent photocatalytic performances. *J. Colloid Interface Sci.*, 2011, **363**: 497–503.
- [15] FU X Z, WALTER A Z, YANG Q, *et al.* Catalytic hydrolysis of dichlorodifluoromethane (CFC-12) on Sol-Gel-derived titania unmodified and modified with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *J. Catal.*, 1997, **168**(2): 482–490.
- [16] László K, SZILVIA P, IMRE B, *et al.* Surface and bulk composition, structure, and photocatalytic activity of phosphate-modified TiO<sub>2</sub>. *Chem. Mater.*, 2007, **19**(19): 4811–4819.
- [17] BI Y P, OUYANG S X, NAOTO U, *et al.* Facet effect of single-crystalline Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> Sub-microcrystals on photocatalytic properties. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**(17): 6490–6492.
- [18] JI F, LI C L, ZHANG J H. Hydrothermal synthesis of Li<sub>9</sub>Fe<sub>3</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> nanoparticles and their photocatalytic properties under visible-light illumination. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2010, **2**(6): 1674–1678.
- [19] LONG B H, HUANG J H, WANG X C. Photocatalytic degradation of benzene in gas phase by nanostructured BiPO<sub>4</sub> catalysts. *Materials International*, 2012, **22**(6): 644–653.
- [20] PAN C S, ZHU Y F. New type of BiPO<sub>4</sub> oxy-acid salt photocatalyst with high photocatalytic activity on degradation of dye. *Environ. Sci. Technol.*, 2010, **44**: 5570–5574.
- [21] LV T, PAN L K, LIU X J, *et al.* Enhanced visible-light photocatalytic degradation of methyl orange by BiPO<sub>4</sub>-CdS composites synthesized using a microwave-assisted method. *RSC Adv.*, 2012, **2**: 12706–12709.
- [22] XU H, XU Y G, LI H M, *et al.* Synthesis, characterization and photocatalytic property of AgBr/BiPO<sub>4</sub> heterojunction photocatalyst. *Dalton Trans.*, 2012, **41**: 3387–3394.
- [23] CHEN C C, MA W H, ZHAO J C. Semiconductor-mediated photodegradation of pollutants under visible-light irradiation. *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**: 4206–4219.
- [24] YOU X F, CHEN F, ZHANG J L, *et al.* Photocatalytic degradation of methyl orange on TiO<sub>2</sub> promoted by silver. *Chin. J. Catal.*, 2006, **27**: 270–274.
- [25] SUBRAMANIAN V, WOLF E E, KAMAT P V. Catalysis with TiO<sub>2</sub>/gold nanocomposites: Effect of metal particle size on the Fermi level equilibration. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**: 4943–4950.
- [26] KIM W, TACHIKAWA T, MAJIMA T, *et al.* Photocatalysis of dye-sensitized TiO<sub>2</sub> nanoparticles with thin overcoat of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: enhanced activity for H<sub>2</sub> production and dechlorination of CCl<sub>4</sub>. *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**: 10603–10609.