

高暴露(001)面 BiOBr/Ti₃C₂ 复合光催化剂的制备 及其可见光催化性能

李志锋¹, 谭 杰¹, 杨晓飞¹, 蔺祖弘¹, 郇正来¹, 张婷婷^{1,2}

(1. 北京化工大学 化学工程学院, 北京 100029; 2. 北京市环境污染控制与资源化工程研究中心, 北京 100029)

摘 要: 通过水解法合成具有高暴露(001)面的 BiOBr/Ti₃C₂ 复合光催化剂, 利用不同手段对样品进行表征。以罗丹明 B 为目标污染物, 评价了不同样品的可见光催化性能。结果表明, 层状 Ti₃C₂ 添加量为 20.0wt% 时, BiOBr/Ti₃C₂ 复合光催化剂在 60 min 内对罗丹明 B 的降解效率为 97.1%, 比 BiOBr 的降解效率提高了 34.7%。引入层状 Ti₃C₂ 使得 BiOBr 与 Ti₃C₂ 界面形成肖特基结能垒, 产生有效的电子陷阱抑制了光生电子-空穴对的复合, 从而大大提高了 BiOBr 的可见光催化活性。BiOBr/Ti₃C₂ 复合光催化剂经 5 次循环实验后, 降解效率仍保持在 91.0%, 表明其具有良好的稳定性。活性物种捕获实验表明, 超氧自由基为罗丹明 B 可见光催化降解中的主要活性物种, 并据此提出了可能的光催化机理。

关 键 词: BiOBr; Ti₃C₂; 可见光催化; 肖特基结

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Preparation and Visible Light Photocatalytic Performance of BiOBr/Ti₃C₂ Composite Photocatalyst with Highly Exposed (001) Facets

LI Zhifeng¹, TAN Jie¹, YANG Xiaofei¹, LIN Zuhong¹, HUAN Zhenglai¹, ZHANG Tingting^{1,2}

(1. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Beijing Centre for Resource and Environmental Research, Beijing 100029, China)

Abstract: BiOBr/Ti₃C₂ composite photocatalyst with highly exposed (001) facets was synthesized by hydrolysis method. Different instruments were employed to characterize the samples. The visible light photocatalytic performance of different samples were evaluated by using Rhodamine B as the target pollutant. The results show that the degradation efficiency of Rhodamine B reaches 97.1% within 60 min over BiOBr/Ti₃C₂ (20.0wt% Ti₃C₂ addition) composite photocatalyst, which is 34.7% higher than that of BiOBr. With the introduction of layered Ti₃C₂, the interface between BiOBr and Ti₃C₂ forms the Schottky junction energy barrier, which produces effective electron traps to inhibit the combination of photogenic electron-hole pairs, and greatly improves the visible light photocatalytic activity of BiOBr. After 5 cycles, the degradation efficiency of BiOBr/Ti₃C₂ composite photocatalyst remains 91.0%, showing reliable stability. The active species capture experiment shows that superoxide radical ($\cdot\text{O}_2^-$) is the main active species in the photocatalytic degradation of Rhodamine B, and a possible photocatalytic mechanism is proposed accordingly.

收稿日期: 2019-12-11; 收到修改稿日期: 2020-02-10

基金项目: 国家自然科学基金(41977142); 水体污染控制与治理科技重大专项(2018ZX07111003)

National Natural Science Foundation of China (41977142); Major Science and Technology Project for Water Pollution Control and Treatment (2018ZX07111003)

作者简介: 李志锋(1996-), 男, 硕士研究生. E-mail: lzf260cas@163.com

LI Zhifeng(1996-), male, Master candidate. E-mail: lzf260cas@163.com

通讯作者: 张婷婷, 副教授. E-mail: zhangtt@mail.buct.edu.cn

ZHANG Tingting, associate professor. E-mail: zhangtt@mail.buct.edu.cn

Key words: BiOBr; Ti_3C_2 ; visible light photocatalysis; Schottky junction

TiO_2 具有物理和化学性质稳定、光催化活性高、无毒及成本低等优点,得到了广泛研究^[1-2]。但是, TiO_2 禁带宽度为 3.2 eV, 属于宽带隙半导体, 只能吸收占太阳光谱 5% 的紫外光, 极大地限制了其实际应用^[3]。因此, 开发具有优异可见光催化活性的光催化剂逐渐成为研究热点。

近年来, BiOBr 可见光催化剂逐渐引起关注, 它具有正方氟氯铅矿结构, 属于四方晶系^[4]。铋氧层 ($[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$) 和卤素层 (X^-) 的交替排列, 具有开放式的晶体结构和间接跃迁的带隙结构, 这种独特的结构性质使光生电子-空穴对可以得到有效分离, 从而提高 BiOBr 的光催化活性^[5-6]。BiOBr 具有合适的带隙宽度和可见光响应能力^[7], 但是对可见光利用率有限, 光生载流子的分离效率还有待提高^[8]。为此, 研究者分别从形貌调控、晶面调控、引入助催化剂和构建异质结体系等方面进行了大量的改性研究^[8-11], 以提高 BiOBr 的可见光催化活性。

Ti_3C_2 是一种新型二维过渡金属碳化物, 具有良好的导电性、优异的化学结构稳定性和亲水性, 得到了催化领域研究者的广泛关注, 被大量应用于与其他半导体光催化剂复合构建异质结来提高催化活性。密度泛函理论计算表明 Ti_3C_2 具有突出的金属导电性^[12], 在与其他半导体界面的连接处易形成肖特基势垒, 内建电场的产生有效地改善了光催化剂光生电子-空穴对的分离, 从而提高其催化活性^[13]。Peng 等^[14]以 Ti_3C_2 作为钛源, 通过水热法原位生长具有高暴露(001)面的 TiO_2 , 界面肖特基结的形成改善了 TiO_2 对甲基橙染料的降解效果。Cai 等^[15]通过静电自组装方法合成了 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 肖特基结光催化剂, 与 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{RGO}$ 和 Ag_3PO_4 光催化剂相比, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 光催化剂降解 2,4-二硝基苯酚的表现速率分别提高了 1.5 和 9 倍。近期, 也有少量研究表明, 通过 BiOBr 和 Ti_3C_2 复合催化剂的构建, 可以提升 BiOBr 对有机污染物的光催化降解速率及产氢效率^[16-18]。由此可见, Ti_3C_2 作为助催化剂具有较好的应用前景, 但还未见高暴露(001)面 BiOBr 与 Ti_3C_2 复合催化剂的改性研究报道。

本研究通过简易水解法合成具有高暴露(001)面的 BiOBr/ Ti_3C_2 复合光催化剂, 通过引入不同量 Ti_3C_2 确定最佳复合比例, 采用多种表征手段对催化剂结构和光学特性进行分析, 最后通过对罗丹明 B 染料废水的降解和循环实验来评价催化剂的性能和稳定性。

1 实验方法

1.1 原料与试剂

五水硝酸铋、溴化钾、罗丹明 B、氢氟酸、对苯醌、草酸铵均购自阿拉丁生化科技股份有限公司, 异丙醇购自麦克林生化科技股份有限公司, Ti_3AlC_2 购自吉林 11 科技有限公司。药品均为分析纯, 使用过程中不需要进一步提纯。实验用水为去离子水。

1.2 材料制备

1.2.1 Ti_3C_2 的制备

通过 HF 刻蚀 Ti_3AlC_2 制备层状 Ti_3C_2 纳米片: 将 1.0 g Ti_3AlC_2 粉末置于氢氟酸(30 mL, 49wt%)溶液中, 二者混合后在 35 °C 下连续搅拌 24 h, 然后用去离子水反复洗涤混合溶液至中性, 并离心收集层状 Ti_3C_2 粉末, 最后在 60 °C 下真空干燥 12 h 备用。

1.2.2 高暴露和非高暴露(001)面 BiOBr 的制备

首先将 1.0 mmol KBr 溶解于 15 mL 去离子水中, 得到 A 溶液, 然后将 1.0 mmol $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 分散于 15 mL 无水乙醇中, 超声分散得到 B 悬浮液。A 溶液加热至 90 °C 时, 将上述 B 溶液滴入 A 溶液中, 搅拌均匀后在 90 °C 反应 3 h。反应结束后冷却至室温, 过滤收集 BiOBr, 然后在 70 °C 下真空干燥 10 h, 制得高暴露(001)面 BiOBr, 记为 BiOBr。

将 15 mL 无水乙醇换为 15 mL 去离子水, 按同样步骤制得非高暴露(001)面 BiOBr, 记为 FBiOBr。

1.2.3 高暴露和非高暴露(001)面 BiOBr/ Ti_3C_2 的制备

首先将一定量层状 Ti_3C_2 分散于上述 A 溶液中, 加热至 90 °C 时, 将 B 溶液滴入 A 溶液, 在 90 °C 下反应 3 h。反应结束后冷却至室温, 过滤收集 BiOBr/ Ti_3C_2 复合物, 然后在 70 °C 下真空干燥 10 h。制得的高暴露(001)面 BiOBr/ Ti_3C_2 复合光催化剂, 按层状 Ti_3C_2 添加量的不同(10.0wt%、20.0wt%、30.0wt%)分别记为 BT-10、BT-20、BT-30。

按照上述步骤制备非高暴露(001)面 BiOBr/ Ti_3C_2 复合光催化剂, 层状 Ti_3C_2 添加量为 20.0wt% 的记为 FBT-20。

1.3 材料表征

采用 X 射线衍射仪(D8 Advance, 德国 Bruker-AXS 公司)对粉末材料的晶体物相进行表征, 靶源为 Cu $\text{K}\alpha$ 射线, 波长 λ 为 0.15406 nm, 测试电压为 40.0 kV、电流为 40.0 mA, 扫描范围为 5°~90°。通

过 X 射线光电子能谱仪(ESCALAB 250XI, 美国赛默飞公司)测定样品的化学组成, 以 C1s 位于 284.8 eV 处的表面污染碳作为结合能的校正基准。采用扫描电子显微镜(Gemini SEM 300/VP, 德国卡尔蔡司公司)、透射电子显微镜(JEM-2010, 日本电子)和能谱仪(EDS)表征样品的微观形貌和元素组成。利用紫外-可见漫反射光谱仪(UV-3600, 日本岛津公司)获取样品光学性质, 以 BaSO₄ 作为参比。利用荧光光度计(F-7000, 日本日立公司)测试样品的发光性能, 激发波长为 350 nm。

1.4 光催化性能实验

通过在可见光照射条件下降解罗丹明 B(RhB) 溶液来测定光催化剂的光催化活性。将 50.0 mg 的样品分散于 100 mL 20 mg/L 的 RhB 溶液中, 在避光条件下搅拌 60 min 以达到吸附-解吸平衡。可见光源为 500 W 的氙灯, 并用滤光片滤去波长小于 420 nm 的光。在光照条件下, 每间隔 15 min 取 5 mL 上清液, 在 RhB 的最大吸收波长 554 nm 处测定吸光度, 然后通过朗伯-比尔公式计算 RhB 的降解率:

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

其中: η 为降解率; C_0 为暗吸附平衡后 RhB 溶液的吸光度; C_t 为某时刻光照反应后 RhB 溶液的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 表征结果

2.1.1 XRD 分析

通过 XRD 分析样品的晶体结构, 从图 1 中可见, MAX 相 Ti₃AlC₂ 在 $2\theta=39.05^\circ$ 处出现的较强衍射峰^[19], 对应 Ti₃AlC₂ 的(104)晶面, 经过 HF 刻蚀之后, (104)晶面衍射峰完全消失, 位于 $2\theta=9.32^\circ$ 处的(002)晶面衍射峰和 $2\theta=19.07^\circ$ 的(004)晶面衍射峰加宽并向低角度移动, 表明刻蚀后的 Ti₃AlC₂ 成功去除了夹层 Al, 并且完成了向层状 Ti₃C₂ 的转变^[20]。由图 1(a)可知, BiOBr 和 FBiOBr 具有窄而尖的衍射峰, 表明样品的结晶性较好, 且所有衍射峰与四方相 BiOBr 的衍射峰(JCPDS 09-0393)一致。另外, BiOBr 样品的(001)晶面衍射峰强度明显强于 FBiOBr, 表明其具有高暴露的(001)晶面^[21]。与其它晶面相比, (001)晶面具有较高的表面能及较强的终端氧原子密度, 能呈现出更好的电荷转移能力和催化活性^[22]。BT-x 和 FBT-20 复合催化剂都显示出 BiOBr 的特征峰, 但未出现 Ti₃C₂ 的特征峰, 这是因为与 BiOBr 相比, Ti₃C₂ 结晶性较差, 特征峰衍射强度较低。

2.1.2 SEM 和 EDS 分析

采用 SEM 观察 BiOBr、Ti₃C₂ 和 BT-20 样品的

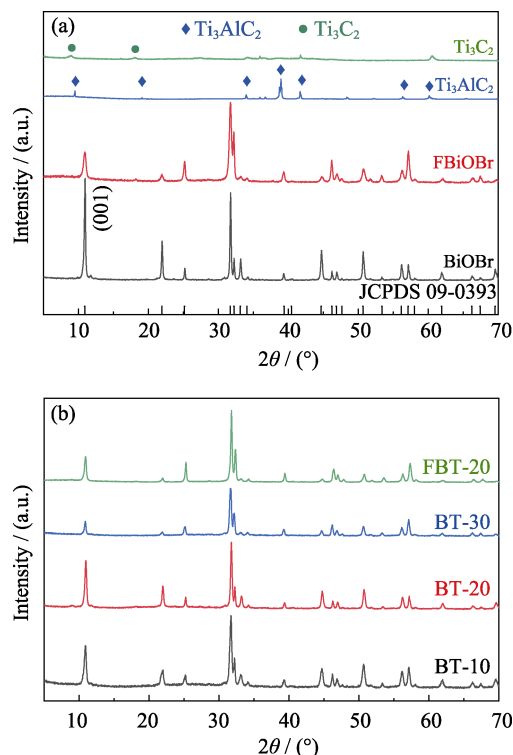


图 1 Ti₃C₂, Ti₃AlC₂, FBiOBr, BiOBr(a)和 FBT-20, BT-x(b)样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of samples Ti₃C₂, Ti₃AlC₂, FBiOBr, BiOBr (a) and samples FBT-20, BT-x (b)

形貌。从图 2(a,b)中可以看出, BiOBr 样品呈二维薄片状, 堆叠生长, 尺寸约为 0.3~2.0 μm; Ti₃C₂ 则呈典型的手风琴结构。图 2(c,d)直观地呈现了 BiOBr 与 Ti₃C₂ 的复合情况, 可以看到 BiOBr 堆叠生长于 Ti₃C₂ 表面两侧, 与 Ti₃C₂ 表面紧密结合。Ti₃C₂ 为良好的导体^[12], 可以为电子传递提供良好的通道, 有利于 BiOBr 的光生载流子的转移, 促进光生电子-空穴对的分离^[15]。由图 2(e)所示, 通过 EDS 对 BT-20 样品进行元素扫描, 发现 C、O、Ti、Br 和 Bi 元素均匀分布, 进一步表明实验成功制备了 BiOBr/Ti₃C₂ 复合光催化剂。

2.1.3 TEM/HRTEM 分析

采用 TEM/HRTEM 进一步研究 BiOBr 的微观结构。图 3(a)为 BiOBr 的 TEM 照片, 可以看出 BiOBr 的厚度较薄, 呈现薄片状。由图 3(b)的 HRTEM 照片可以清晰地看到, 两组晶面间距为 0.277 nm 的晶格条纹相互垂直, 分别对应 BiOBr 的(110)和($\bar{1}\bar{1}0$)面。由图 3(c)的选区电子衍射(SAED)可知, (110)和(200)面成 45°夹角, 该角度值与 BiOBr 的晶面角理论值相符。因此 BiOBr 片层表面垂直方向为[001]晶轴方向, 纳米片的上下表面为(001)晶面, 侧面为(110)和($\bar{1}\bar{1}0$)晶面(图 3(d))^[23]。晶体在生长过程中总是趋于降低晶体的总表面能, 因此纳米片会尽量地

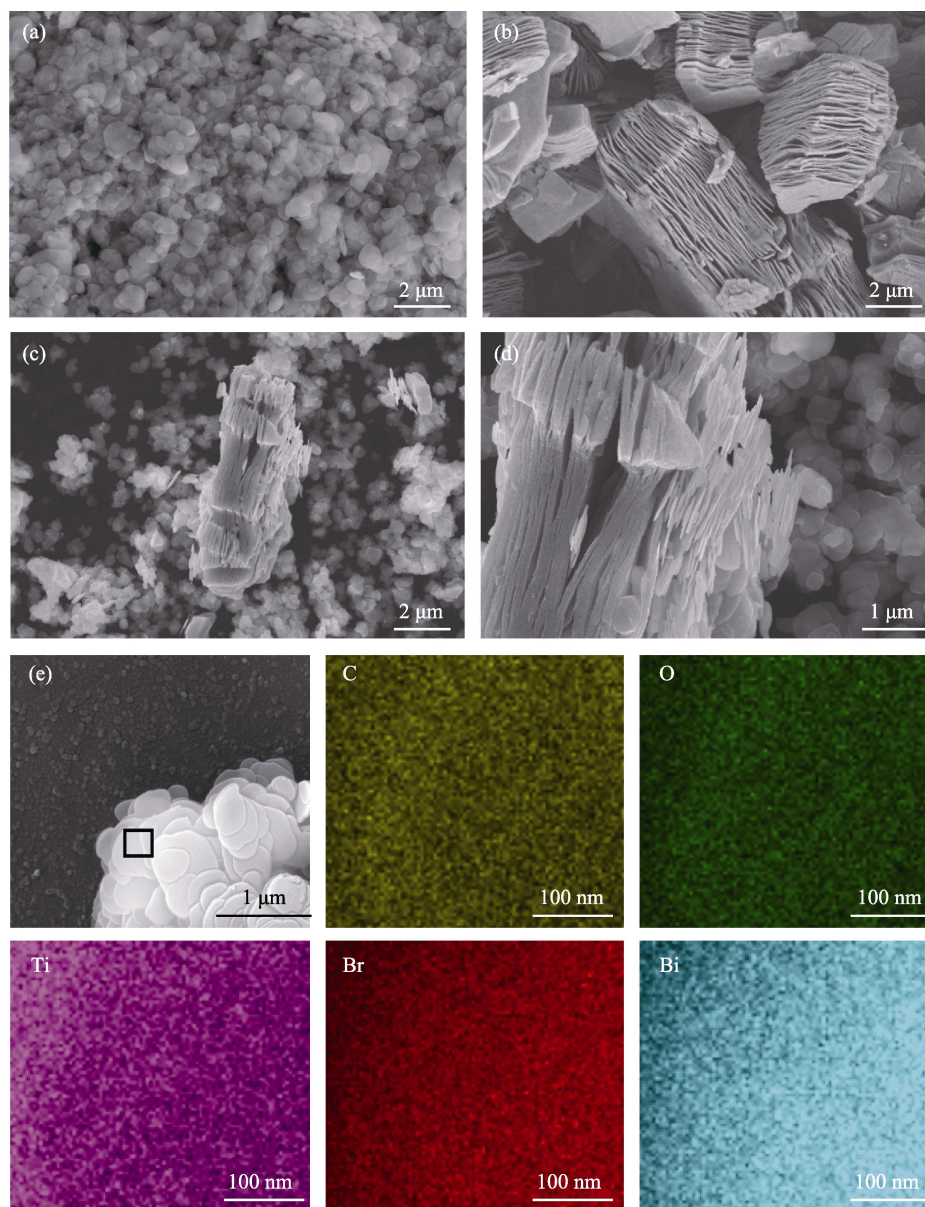


图 2 BiOBr(a), Ti_3C_2 (b), BT-20(c~d)的 SEM 照片和 BT-20(e)的 SEM 照片及其元素的 EDS 面分布
Fig. 2 SEM images of BiOBr (a), Ti_3C_2 (b), BT-20 (c-d) and SEM-EDS elemental mapping of BT-20 (e)

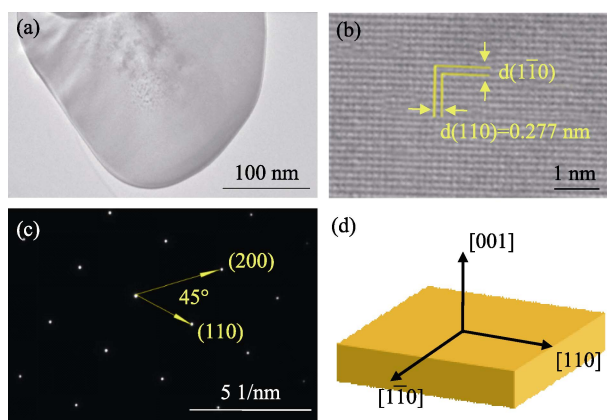


图 3 BiOBr 样品的 TEM 照片(a), HRTEM 照片(b), SAED 图案(c)以及晶体生长方向机理图(d)
Fig. 3 TEM/HRTEM images (a-b), SAED pattern (c) and schematic illustrations of crystal orientation (d) of BiOBr sample

隐藏高表面能的晶面来获得总表面能较低的晶体结构^[24]。对于具有高暴露(001)晶面的 BiOBr 纳米片样品来说, (001)高能晶面倾向于堆叠来减少它的暴露, 这与 SEM 的分析结果一致。

2.1.4 XPS 分析

图 4 为 BiOBr 和 BT-20 样品的 XPS 图谱, 由 BT-20 的 XPS 全谱图可以清晰地观察到存在 Br、O、Bi 和 Ti 元素, 这与 EDS 结果一致。与 BiOBr 相比, BT-20 的 Br2d、Bi4f、O1s 的出峰位置所对应的结合能有所增大, 这可能是由于引入高导电性 Ti_3C_2 导致 BiOBr 周围的电荷密度降低, 从而增强了复合催化剂表面的结合能^[13]。当 Ti_3C_2 与 BiOBr 接触后, 光生电子的转移路径从 BiOBr 导带处转移至 Ti_3C_2 表面, 促进界面肖特基结能垒的形成, 进一步在

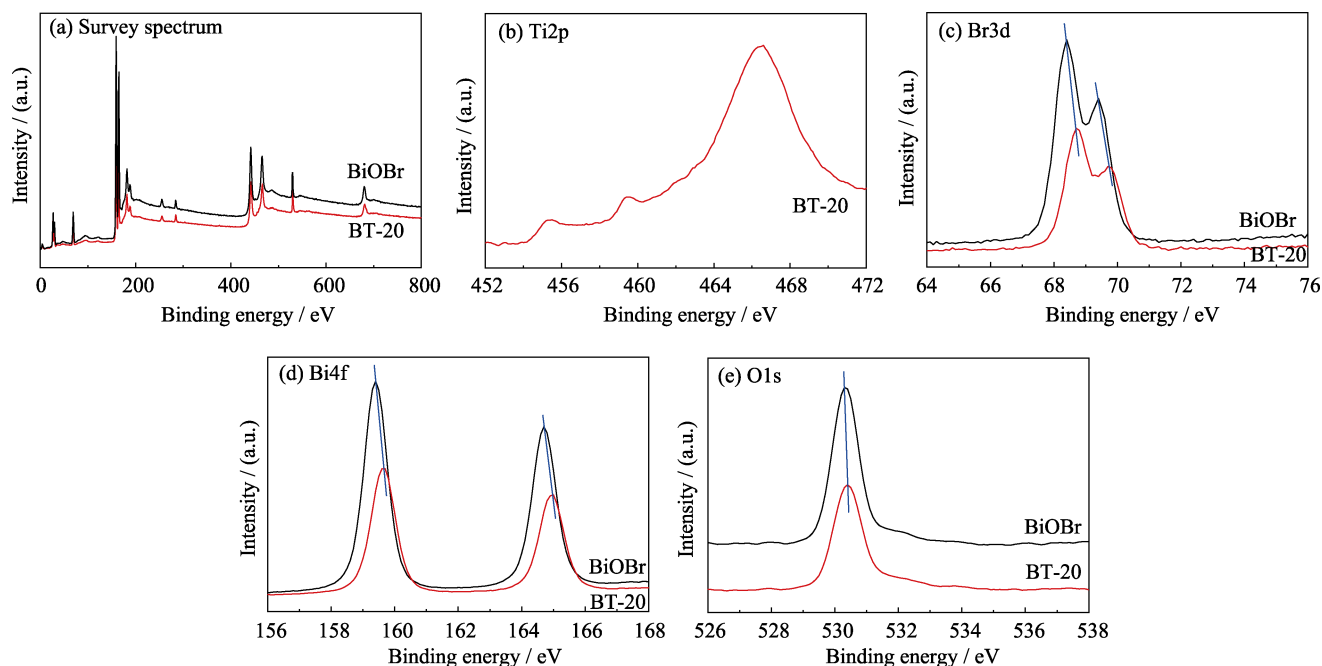


图 4 BiOBr 和 BT-20 样品的 XPS 谱图

Fig. 4 XPS spectra of samples BiOBr and BT-20

(a) Survey spectra; (b) Ti2p; (c) Br3d; (d) Bi4f; (f) O1s

BiOBr 与 Ti₃C₂ 的界面间形成内建电场, 定向转移光生电子, 有效地抑制光生载流子的复合, 从而提高了光催化剂的光催化活性^[25]。

2.1.5 光学性质分析

通过紫外可见漫反射图谱研究催化剂的光学性质。由图 5(a)可知, 样品具有吸收紫外和可见光的能力, BiOBr 的吸收边位于 430 nm 处, 引入层状 Ti₃C₂ 后, BiOBr/Ti₃C₂ 复合光催化剂的吸收边红移至 460 nm, 且在可见光区具有更强的吸收, 这表明引入层状 Ti₃C₂ 拓宽了 BiOBr 的可见光响应区域。禁带宽度 E_g 可由下式进行计算^[26]:

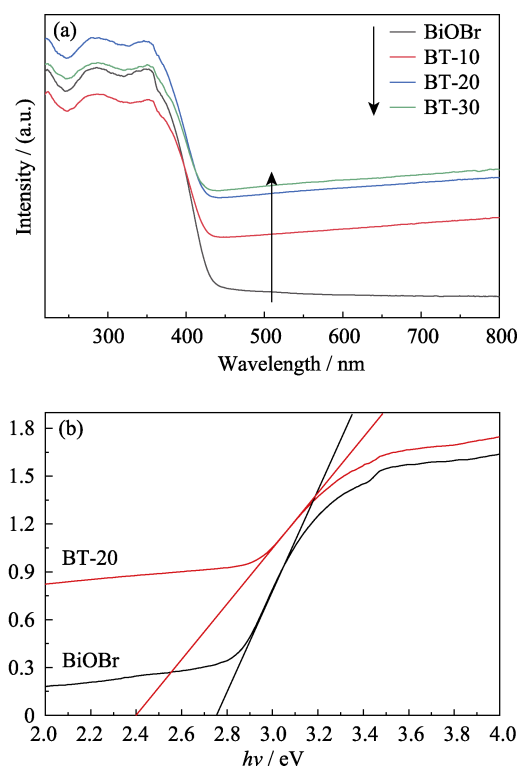
$$ah\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2} \quad (2)$$

其中, n 值由半导体催化剂的带间跃迁类型决定, 直接跃迁型 n 为 1, 间接跃迁型 n 为 4。由于 BiOBr 的跃迁属于间接跃迁型, 即 n 为 4^[27]。由图 5(b)可知, BiOBr 和 BT-20 的禁带宽度分别为 2.75 和 2.40 eV, BT-20 禁带宽度小于 BiOBr, 表明 BiOBr/Ti₃C₂ 复合光催化剂具有更好的可见光响应能力。

通过光致发光光谱研究光催化剂光生电子-空穴对的转移和重组行为。由图 6 可知, 与 BiOBr 相比, BiOBr/Ti₃C₂ 复合光催化剂的荧光强度明显降低, 其中, BT-20 的荧光强度最低, 这表明引入适量具有高导电性的 Ti₃C₂ 能转移光生电子, 促进光生电子-空穴对的分离。

2.2 可见光催化降解性能

通过在可见光($\lambda > 420$ nm)照射下降解 RhB 溶液

图 5 BiOBr 和 BT- x 样品的紫外可见漫反射光谱(a)及 $(ah\nu)^{1/2}-h\nu$ 曲线(b)Fig. 5 UV-Vis diffuse reflectance spectra (a) and $(ah\nu)^{1/2}-h\nu$ curves (b) of samples BiOBr and BT- x

来评价 BiOBr/Ti₃C₂ 复合光催化剂的光催化活性。如图 7(a)所示, 在无催化剂的对照实验中, RhB 几乎没有发生降解。BT-20 复合材料的光催化降解性能

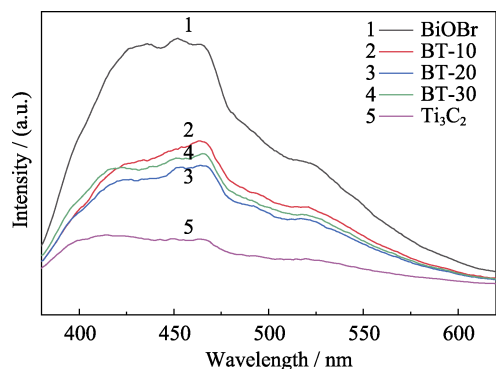


图 6 BiOBr 和 BT-x 样品的 PL 图谱

Fig. 6 PL spectra of samples BiOBr and BT-x

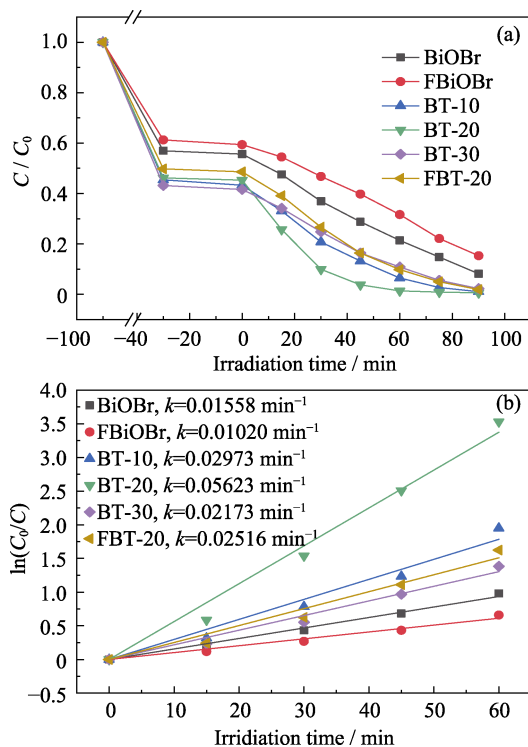


图 7 BiOBr 和 BT-x 样品的可见光催化降解 RhB(a)及伪一级动力学曲线(b)

Fig. 7 Photocatalytic degradation activity of samples BiOBr and BT-x for RhB (a) and pseudo first-order kinetic curves (b) under visible light irradiation

最高,光照 60 min 后其对 RhB 的降解率可达 97.1%,比 BiOBr、FBiOBr、FBT-20 分别提高了 34.7%、48.8%、16.81%。随着 Ti_3C_2 引入量的增加,BT 系列样品中 BiOBr 的捕光能力有所下降,由此可见,引入适量 Ti_3C_2 可使 BiOBr/ Ti_3C_2 达到最佳的电荷分离效率和捕光能力^[16]。

为了定量研究样品的光催化活性,采用伪一级动力学方程 $\ln(C/C_0)=kt$ 对样品光催化降解 RhB 的反应进行拟合,其中 k 为降解速率常数(min^{-1})^[28]。图 7(b)中 BiOBr、FBiOBr、BT-10、BT-20、BT-30、FBT-20 六条拟合曲线相关系数分别为 0.9952、

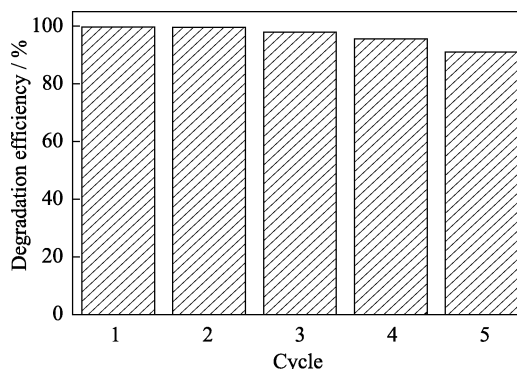
0.9901、0.9862、0.9934、0.9905、0.9858,符合伪一级动力学模型^[29]。如图 7(b)所示,BiOBr 的降解速率常数为 0.01558 min^{-1} ,是 FBT-20 的 1.5 倍,表明 BiOBr 光催化活性优于 FBT-20,这是由于高暴露(001)面可以呈现出更好的光生电子-空穴对的迁移能力^[22]。BT-10、BT-20、BT-30、FBT-20 复合材料光催化降解速率常数分别为 0.02973、0.05623、0.02173、 0.02516 min^{-1} ,均高于 BiOBr,其中 BT-20 的降解速率常数是 BiOBr 和 FBT-20 的 3.6 和 2.2 倍。结果表明,引入 Ti_3C_2 使得 BiOBr 与 Ti_3C_2 界面形成肖特基结势垒,促进 BiOBr/ Ti_3C_2 复合材料光生电子-空穴对的分离,从而大大提高了其可见光催化性能。

2.3 稳定性测试

光催化剂的稳定性也是评价其性能的一项重要指标。为考察复合光催化剂的稳定性,对催化剂进行了再循环实验。循环实验与降解实验步骤一致,光降解 90 min 后,通过离心回收催化剂,进行下一次实验。如图 8 所示,经过 5 次循环后,催化剂对 RhB 降解率仍高达 91.0%,表明 BT-20 复合光催化剂具有良好的稳定性。

2.4 机理分析

为了探究 BiOBr/ Ti_3C_2 复合材料的光催化机理,通过自由基和空穴捕获实验确定其在可见光下降解 RhB 过程中的主要活性物种^[30]。选用一水合草酸铵(AO)作为空穴(h^+)捕获剂^[31],苯醌(BQ)作为超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)捕获剂^[32],异丙醇(IPA)作为羟基自由基($\cdot\text{OH}$)捕获剂^[33],捕获剂添加量均为 5 mmol/L。三种捕获剂对催化剂降解性能的影响如图 9 所示。当加入 IPA 后,BT-20 复合光催化剂的光催化活性几乎没有受到影响;加入 BQ 后,BT-20 的降解性能受到显著影响,反应 90 min 后 RhB 降解率减少了 68.0%;加入 AO 后,RhB 的降解率减少 26.0%。由此可见,在

图 8 在可见光照射下 BT-20 光催化降解 RhB 的循环性能
Fig. 8 Cycle performance of BT-20 for photodegradation of RhB under visible light irradiation

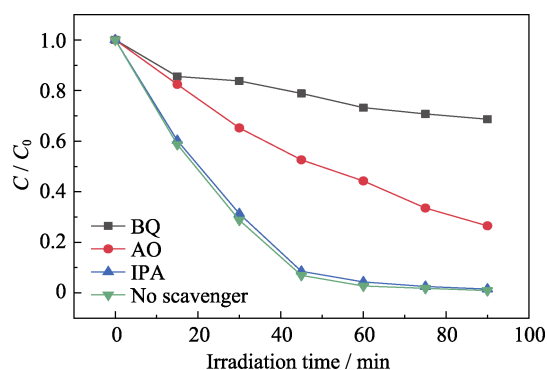


图 9 可见光照射下 BT-20 光催化降解 RhB 的活性物种捕获结果

Fig. 9 Effect of scavengers on the degradation of RhB with BT-20 under visible light irradiation

BT-20 复合材料光催化降解 RhB 的过程中, $\cdot\text{O}_2^-$ 为其主要活性物种, h^+ 为次要活性物种, $\cdot\text{OH}$ 作用最小。

通过经验公式计算 BiOBr 的价带电势(E_{VB})和导带电势(E_{CB})^[34]:

$$E_{\text{VB}} = X - E_{\text{e}} + 0.5E_{\text{g}} \quad (3)$$

$$E_{\text{CB}} = E_{\text{VB}} - E_{\text{g}} \quad (4)$$

其中, X 为绝对电负性, BiOBr 的绝对电负性为 6.18 eV^[35]; E_{e} 为自由电子在标准氢电极的势能, 约为 4.50 eV; E_{g} 为半导体催化剂的禁带宽度, BiOBr 的 E_{g} 为 2.75 eV。由计算可得, BiOBr 的 E_{VB} 和 E_{CB} 分别为 3.06 和 0.31 eV。

BiOBr 属于 n 型半导体, BiOBr 的费米能级靠近导带, 当两者形成紧密的界面接触并在可见光的照射下, Ti₃C₂ 和 BiOBr 之间的费米能级差驱使 BiOBr 导带处的电子迁移至 Ti₃C₂ 处, 直至两者费米能级达到平衡, 并伴随着导带和价带能级向上弯曲, 在界面处形成界面肖特基结能垒^[36-37]。

基于以上分析, BiOBr/Ti₃C₂ 肖特基结光催化剂的光催化机理可由图 10 所示。在可见光照射下, BiOBr 激发产生光生电子-空穴对, 形成内建电场促使 BiOBr 导带处的光生电子单向跨越肖特基结能垒

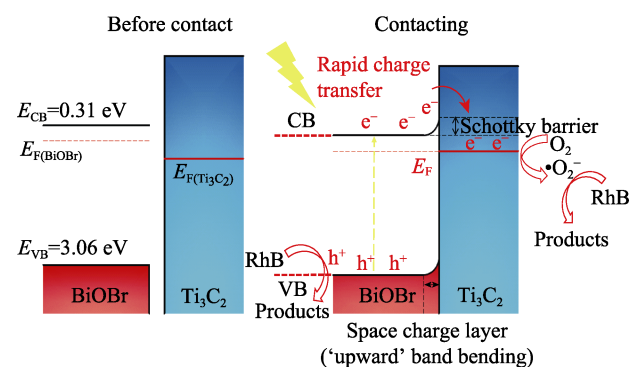


图 10 BiOBr/Ti₃C₂ 体系可见光催化降解 RhB 的机理

Fig.10 Photocatalytic mechanism of the BiOBr/Ti₃C₂ composite on RhB

流入 Ti₃C₂ 捕获场, 从而有效地分离载流子, 迁移至 Ti₃C₂ 处的光生电子将 O₂ 还原为 $\cdot\text{O}_2^-$, $\cdot\text{O}_2^-$ 继而氧化 RhB, 同时 BiOBr 价带处具有强氧化性的空穴直接氧化降解 RhB。

3 结论

通过水解法对具有高暴露(001)面的 BiOBr 与 Ti₃C₂ 进行复合, 制备出一系列高暴露(001)面 BiOBr/Ti₃C₂ 复合光催化剂。与 BiOBr 相比, BT-20 复合光催化剂降解 RhB 的效果最优, 降解速率常数为 BiOBr 的 3.6 倍, 并具有良好的循环稳定性。机理分析表明 BiOBr 与 Ti₃C₂ 界面形成肖特基结能垒, 促进光生电子快速向 Ti₃C₂ 转移, 抑制了光生电子-空穴对的复合, 从而提高了 BiOBr 的光催化活性。本研究合成的高暴露(001)面 BiOBr/Ti₃C₂ 光催化剂, 为构建新型高效的肖特基结光催化剂体系提供了一种可行的途径。

参考文献:

- [1] LU H, CHEN A P, SUN X L, *et al.* Synthesis of graphene/Ni/TiO₂/CNTs composites and photocatalytic activities. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2014, **29**(10): 1062–1066.
- [2] ETACHERI V, DI VALENTIN C, SCHNEIDER J, *et al.* Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: advances in theory and experiments. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2015, **25**: 1–29.
- [3] CHEN X B, LIU L, HUANG F Q. Black titanium dioxide (TiO₂) nanomaterials. *Chemical Society Reviews*, 2015, **44**(7): 1861–1885.
- [4] LI J, YU Y, ZHANG L Z. Bismuth oxyhalide nanomaterials: layered structures meet photocatalysis. *Nanoscale*, 2014, **6**(15): 8473–8488.
- [5] ZHANG K L, LIU C M, HUANG F Q, *et al.* Study of the electronic structure and photocatalytic activity of the BiOCl photocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, **68**: 125–129.
- [6] HUANG W L, ZHU Q S. Electronic structures of relaxed BiOX (X = F, Cl, Br, I) photocatalysts. *Computational Materials Science*, 2008, **43**(4): 1101–1108.
- [7] GUO W, QIN Q, GENG L, *et al.* Morphology-controlled preparation and plasmon-enhanced photocatalytic activity of Pt-BiOBr heterostructures. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, **308**: 374–385.
- [8] XIONG X, DING L, WANG Q, *et al.* Synthesis and photocatalytic activity of BiOBr nanosheets with tunable exposed {010} facets. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, **188**: 283–291.
- [9] ZHANG H, YANG Y, ZHOU Z, *et al.* Enhanced photocatalytic properties in BiOBr nanosheets with dominantly exposed {102} facets. *Journal of Physical Chemistry C*, 2014, **118**(26): 14662–14669.
- [10] 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. *Chemical Communication*, 2011, **47**(25): 7054–7056.
- [11] AI Z, HO W, LEE S. Efficient visible light photocatalytic removal of NO with BiOBr-graphene nanocomposites. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115**(51): 25330–25337.

- [12] KAJIYAMA S, SZABOVA L, SODEYAMA K, *et al.* Sodium-ion intercalation mechanism in MXene nanosheets. *ACS Nano*, 2016, **10**(3): 3334–3341.
- [13] ZHUANG Z, LI Y, LI F, *et al.* MoB/g-C₃N₄ interface materials as a schottky catalyst to boost hydrogen evolution. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, **57**(2): 496–500.
- [14] PENG C, YANG X F, LI Y H, *et al.* Hybrids of two-dimensional Ti₃C₂ and TiO₂ exposing {001} facets toward enhanced photocatalytic activity. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, **8**(9): 6051–6060.
- [15] CAI T, WANG L L, LIU Y T, *et al.* Ag₃PO₄/Ti₃C₂ MXene interface materials as a schottky catalyst with enhanced photocatalytic activities and anti-photocorrosion performance. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, **239**: 545–554.
- [16] LIU C, XU Q X, ZHANG Q F, *et al.* Layered BiOBr/Ti₃C₂ MXene composite with improved visible-light photocatalytic activity. *Journal of Materials Science*, 2019, **54**(3): 2458–2471.
- [17] HUANG Q S, LIU Y T, CAI T, *et al.* Simultaneous removal of heavy metal ions and organic pollutant by BiOBr/Ti₃C₂ nanocomposite. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, 2019, **375**: 201–208.
- [18] LI Z Z, ZHANG H G, WANG L, *et al.* 2D/2D BiOBr/Ti₃C₂ heterojunction with dual applications in both water detoxification and water splitting. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, 2020, **386**: 112099.
- [19] LI Y J, DENG X T, TIAN J, *et al.* Ti₃C₂ MXene-derived Ti₃C₂/TiO₂ nanoflowers for noble-metal-free photocatalytic overall water splitting. *Applied Materials Today*, 2018, **13**: 217–227.
- [20] YANG C, LIU Y, SUN X, *et al.* In-situ construction of hierarchical accordion-like TiO₂/Ti₃C₂ nanohybrid as anode material for lithium and sodium ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2018, **271**: 165–172.
- [21] YE L Q, TIAN L H, PENG T Y, *et al.* Synthesis of highly symmetrical BiOI single-crystal nanosheets and their {001} facet-dependent photoactivity. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, **21**(33): 12479–12484.
- [22] LI J, YU Y, ZHANG L Z. Bismuth oxyhalide nanomaterials: layered structures meet photocatalysis. *Nanoscale*, 2014, **6**(15): 8473–8488.
- [23] LU L, ZHOU M Y, YIN L, *et al.* Tuning the physicochemical property of BiOBr via pH adjustment: towards an efficient photocatalyst for degradation of bisphenol A. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, 2016, **423**: 379–385.
- [24] ZHU L P, LIAO G H, BING N C, *et al.* Self-assembled 3D BiOCl hierarchitectures: tunable synthesis and characterization. *Crytengcomm*, 2010, **12**(11): 3791–3796.
- [25] BAI S, JIANG J, ZHANG Y, *et al.* Steering charge kinetics in photocatalysis: intersection of materials syntheses, characterization techniques and theoretical simulations. *Chemical Society Reviews*, 2015, **44**(10): 2893–2939.
- [26] LI K, HUANG Z, ZENG X, *et al.* Synergetic effect of Ti³⁺ and oxygen doping on enhancing photoelectrochemical and photocatalytic properties of TiO₂/g-C₃N₄ heterojunctions. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, **9**(13): 11577–11586.
- [27] ZHANG K L, LIU C M, HUANG F Q, *et al.* Study of the electronic structure and photocatalytic activity of the BiOCl photocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, **68**: 125–129.
- [28] LI W, LI C, CHEN B, *et al.* Facile synthesis of sheet-like N-TiO₂/g-C₃N₄ heterojunctions with highly enhanced and stable visible-light photocatalytic activities. *RSC Advances*, 2015, **5**(43): 34281–34291.
- [29] GE L, HAN C C, LIU J. Novel visible light-induced g-C₃N₄/Bi₂WO₆ composite photocatalysts for efficient degradation of methyl orange. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, **108**: 100–107.
- [30] WANG F Z, LI W J, GU S N, *et al.* Visible-light-driven heterojunction photocatalysts based on g-C₃N₄ decorated La₂Ti₂O₇: effective transportation of photogenerated carriers in this heterostructure. *Catalysis Communications*, 2017, **96**: 50–53.
- [31] WANG J, TANG L, ZENG G, *et al.* Atomic scale g-C₃N₄/Bi₂WO₆ 2D/2D heterojunction with enhanced photocatalytic degradation of ibuprofen under visible light irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, **209**: 285–294.
- [32] LIU C, ZHU H, ZHU Y, *et al.* Ordered layered N-doped KTiNbO₅/g-C₃N₄ heterojunction with enhanced visible light photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, **228**: 54–63.
- [33] WAN Z, ZHANG G, WU X, *et al.* Novel visible-light-driven Z-scheme Bi₁₂GeO₂₀/g-C₃N₄ photocatalyst: oxygen-induced pathway of organic pollutants degradation and proton assisted electron transfer mechanism of Cr(VI) reduction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, **207**: 17–26.
- [34] 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. *ACS Catalysis*, 2012, **2**(8): 1677–1683.
- [35] CHEN S F, HU Y F, MENG S, *et al.* Study on the separation mechanisms of photogenerated electrons and holes for composite photocatalysts g-C₃N₄-WO₃. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, **150**: 564–573.
- [36] ZHANG Z, YATES J T. Band bending in semiconductors: chemical and physical consequences at surfaces and interfaces. *Chemical Reviews*, 2012, **112**(10): 5520–5551.
- [37] YANG Y, ZENG Z T, ZENG G M, *et al.* Ti₃C₂ MXene/porous g-C₃N₄ interfacial schottky junction for boosting spatial charge separation in photocatalytic H₂O₂ production. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, **258**: 117956.