[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201201051

www.whxb.pku.edu.cn

Ag/BiOX (X=Cl, Br, I)复合光催化剂的制备、表征及其光催化性能

余长林^{1,*} 操芳芳^{1,2} 舒庆¹ 包玉龙¹ 谢志鹏¹ YU Jimmy C³ 杨凯¹

(¹江西理工大学冶金与化学工程学院, 江西 赣州 341000; ²福建省光催化重点实验室—省部共建国家重点实验室培育基地, 福州大学, 福州 350002; ³香港中文大学化学系, 香港)

摘要: 采用光化学沉积法制备了一系列不同Ag含量的新型Ag/BiOX (X=Cl, Br, I)复合光催化剂, 应用X射线粉末衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、X射线光电子能谱(XPS)、光致发光(PL)谱、紫外-可见(UV-Vis)光谱和N₂物理吸附等手段对催化剂进行表征, 并以420 nm< λ <660 nm的可见光为光源, 评价了该催化剂光催化降解酸性橙II的活性, 考察了不同含量的Ag沉积对BiOX样品光催化性能的影响。N₂物理吸附测试结果表明, 沉积银在一定程度上降低了催化剂的比表面积。UV-Vis测试结果表明, Ag能产生表面等离子共振吸收, 有效增强BiOCl和BiOBr对可见光的吸收能力。PL测试结果则表明, Ag能显著抑制光生电子(e⁻)和空穴(h⁺)的复合。Ag的存在大幅度提高了BiOX对染料的光催化降解活性。当负载Ag的质量分数(w)为1%–2%时, 可使BiOCl、BiOBr和BiOI光催化活性分别提高了10、13和2倍。Ag/BiOX复合光催化剂具有更高催化活性的原因是复合光催化剂对可见光有很强的吸收能力, 同时产生了银等离子体光催化作用和银抑制了Ag/BiOX (X=Cl, Br, I)的光生电子-空穴的复合。

关键词: 铋氧卤化合物; 银沉积; 光催化; 可见光; 促进; 酸性橙II

中图分类号: O643; TB321

Preparation, Characterization and Photocatalytic Performance of Ag/BiOX (X=Cl, Br, I) Composite Photocatalysts

YU Chang-Lin^{1,*} CAO Fang-Fang^{1,2} SHU Qing¹ BAO Yu-Long¹ XIE Zhi-Peng¹
YU Jimmy C³ YANG Kai¹

(¹School of Metallurgy and Chemical Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi Province, P. R. China; ²Fujian Provincial Key Laboratory of Photocatalysis—State Key Laboratory Breeding Base, Fuzhou University, Fuzhou 350002, P. R. China; ³Department of Chemistry, The Chinese University of Hong Kong, Hong Kong, P. R. China)

Abstract: A series of novel bismuth oxyhalide Ag/BiOX (X=Cl, Br, I) composite photocatalysts were synthesized by a solution-based photodeposited method at room temperature. The resulting products were characterized by powder X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), photoluminescence (PL) emission spectroscopy, UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS), and N₂ physical adsorption. The photocatalytic activity of the samples was evaluated by photocatalytic degradation of acid orange II under visible light (420 nm< λ <660 nm) irradiation. Analysis by N₂ physical adsorption showed that deposition of Ag decreased the specific surface area of the catalyst. UV-Vis DRS analysis indicated that the presence of Ag could result in surface plasmon absorption, effectively increasing the visible light absorption ability of BiOCl and BiOBr. Furthermore, PL analysis

Received: September 13, 2011; Revised: December 26, 2011; Published on Web: January 5, 2012.

*Corresponding author. Email: yuchanglinjx@163.com; Tel: +86-797-8312334.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21067004), Natural Science Foundation of Jiangxi Province, China (2010GZH0048), Technological Project of Jiangxi Province Education Office, China (GJJ12344), and Open Project Program of State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces (Xiamen University), China (200906).

国家自然科学基金(21067004), 江西省自然科学基金(2010GZH0048), 江西省教育厅科技项目(GJJ12344)和固体表面物理化学国家重点实验室(厦门大学)开放基金(200906)资助项目

indicated that Ag could effectively suppress the recombination of photogenerated electron (e^-)-hole (h^+) pairs of Ag/BiOX. Activity testing indicated that the deposition of an optimal amount of 1%–2% (w , mass fraction) Ag brought about 10, 13, and 2 fold increases in the photocatalytic activity of BiOCl, BiOBr, and BiOI, respectively. The high photocatalytic performance of the composite photocatalysts could be attributed to the strong visible light absorption, silver plasmon photocatalysis role and the recombination restraint of the e^-/h^+ pairs resulting from the presence of metal silver particles.

Key Words: Bismuth oxyhalide; Silver deposition; Photocatalysis; Visible light; Promotion; Acid orange II

1 引言

半导体光催化氧化技术具有操作简单、反应条件温和、能耗低及二次污染少等优点,因而在环境治理领域引起广泛关注。¹⁻⁶在各种半导体氧化物中, TiO_2 作为一种光催化剂受到了最为广泛的重视,因为它具有高化学活性、强氧化能力,同时具有无毒及在光和化学物质的侵蚀下的高稳定性的优点。但 TiO_2 最大的缺点是它的禁带宽度太宽 (3.2 eV),需要在 390 nm 以下的紫外光才能被激发,产生光生电子跃迁。因为太阳光中紫外线只占太阳光能量的 2%–3%,而 40%以上的能量集中在可见光区,因此 TiO_2 对太阳光的利用率很低。虽然目前已经采取了很多方法来克服 TiO_2 这一缺陷,比如改变 TiO_2 的形态,进行金属和非金属的掺杂改性,缩小 TiO_2 的带隙宽度,但是,被改进的 TiO_2 在可见光下的活性还是比较低,难于在工业规模上实现使用可见光进行环境处理等方面的运用。

铋氧卤 BiOX ($X=Cl, Br, I$)是另一类层状结构的半导体化合物,以前广泛用于铁电材料和颜料等工业。近期该类物质的光催化性能引起了研究者的关注。⁷⁻¹²例如, Zhang 等⁸发现 BiOI 在可见光下对染料甲基橙(MO)具有很好的光催化降解活性; Lin 等¹³则报道了通过 BiOCl 和 Bi_2O_3 固态反应制备的 Bi_3O_4Cl 的紫外光降解 MO 的活性比锐钛矿晶型的 TiO_2 还要高。研究还发现 BiOI 光催化活性与其微观结构,如晶相、粒子大小、形态有着极为密切的关系。^{8,12}另外, Yu 等¹⁰报道沉积贵金属 Pt 可以较大幅度地提高 BiOI 光催化降解染料酸性橙 II 的效率。贵金属沉积是提高光生电子(e^-)和空穴(h^+)分离效率的重要途径。但贵金属沉积改善光催化剂活性的效果与贵金属的种类、价态和半导体的种类及反应底物密切相关。如 Sun 等¹⁴报道,在商业化的 TiO_2 (Degussa P25)沉积金属 Pt 会降低其光催化降解苯酚的能力;而 Einaga 等¹⁵报道, Pt/ TiO_2 对 CO 氧化的选择性比

TiO_2 高,但 TiO_2 氧化苯的选择性比 Pt/ TiO_2 高。

本文通过光化学沉积制备了 Ag/BiOX ($X=Cl, Br, I$)系列复合光催化剂,考察了沉积不同含量的 Ag 对 BiOX 系列化合物的光吸收性能,光生电子和空穴的复合及光催化降解酸性橙 II 的影响。

2 实验部分

2.1 催化剂的制备

制备 BiOX ($X=Cl, Br, I$)样品。0.01 mol $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (AR, 上海国药集团)溶解到 7 mL 冰醋酸(AR, 上海国药集团)中,制成 A 溶液。同时用 10 mL 去离子水溶解 0.01 mol NaCl (AR, 上海国药集团)和 0.02 mol CH_3COONa (AR, 上海国药集团)得到 B 溶液。在强磁力搅拌下,将 A 溶液迅速倒入 B 溶液,然后继续用磁力搅拌器搅拌 12 h,过滤、洗涤,于 110 °C 下烘干,得到 BiOCl。BiOBr 和 BiOI 制备方法与 BiOCl 的相同。

制备 $wAg/BiOX$ ($X=Cl, Br, I$, w 为 Ag 的质量分数)复合光催化剂。大约 1 g 的 BiOX ($X=Cl, Br, I$)和适量的 $AgNO_3$ 混合配成大约 40 mL 的悬浮液。添加 4 mL 甲醇协助银离子光催化还原。光催化还原的程序为:用紫外光灯照射($\lambda=365$ nm)上述悬浮液 6 h,然后进行离心分离,并用去离子洗涤 3 次,在 110 °C 下真空干燥 12 h。掺入不同 Ag 含量的催化剂被记为 $wAg/BiOX$ ($X=Cl, Br, I$)。样品中 Ag 元素最终含量由 PW2424 型 X 射线荧光分析仪(荷兰 Panalytical)测定。

2.2 催化剂的表征

样品比表面积的测定在美国 Quantachrome 公司的 NOVA4000 型自动物理吸附仪上进行。将样品在 350 °C 下脱气 2 h 后,以 N_2 为吸附质于 77 K 恒温吸附。比表面积由 N_2 吸附等温线结合 BET 方程求得。样品的 X 射线粉末衍射(XRD)分析在 Miniflex X 射线衍射仪(日本理学)上进行,扫描范围为 10°–80°,

管电压 30 kV, 管电流 15 mA, 入射光为 Cu K α ($\lambda=0.154$ nm). 用 XL30 型扫描电子显微镜(SEM)(荷兰飞利浦)观察样品整体形貌. 银的化学价态利用 Quantum 2000 型 X 射线光电子能谱(XPS)(荷兰飞利浦)分析获得. 样品的紫外-可见(UV-Vis)吸收光谱在 UV-2550 型(日本岛津)紫外-可见分光光度计上获得, 以 BaSO $_4$ 做参照. 使用 Spex 500M(美国 Spex 公司)荧光(PL)光谱仪在室温下测定样品光致发光谱. 测试时, 样品用超声分散于无水乙醇中.

2.3 催化剂的评价

光催化反应在自制的光催化反应器中进行. 反应装置见文献,¹⁶ 以 120 W 的钨灯作为光源, 置于石英套管内. 套管中间夹层放置光波波长过滤液(过滤液组成为 0.5 mol·L⁻¹ CuSO $_4$ 、0.002 mol·L⁻¹ K $_2$ CrO $_4$ 、0.5 mol·L⁻¹ HCl 的水溶液)滤去波长小于 420 nm 和波长大于 660 nm 的光源. 外层通循环水冷却. 把 0.05 g 催化剂分散在 120 mL 的 0.02 g·L⁻¹ 的酸性橙 II 中, 超声分散制成悬浮液. 光照前, 悬浮液在黑暗下磁力搅拌 40 min 以达到染料与催化剂表面的物理吸附平衡, 反应过程中, 悬浮液用磁力搅拌并用循环水冷却, 使悬浮液保持在 22 °C 左右. 在光照的不同时间段取样 1–2 mL, 高速离心分离后, 除去里面的催化剂颗粒, 用 UV-2550 型紫外可见-分光光度计在 484 nm 处测定上层清液的吸光度. 根据下式计算酸性橙 II 的降解率 D , 即 $D=(A_0-A)/A_0\times 100\%$, 其中 A_0 和 A 分别为染料初始和降解后的吸光度.

3 结果与讨论

3.1 催化剂表征结果

3.1.1 XRD 分析

图 1 为各样品的 XRD 谱. 表 1 给出复合样品的晶体结构数据和根据 X 衍射线线宽法计算的样品的平均晶粒尺寸. 计算时, 选取各样品的(012)晶面按 Scherrer 公式: $D=0.89\lambda/(\beta\cos\theta)$ 计算样品的平均晶粒尺寸 D , 式中, β 为特征衍射峰半峰宽, λ 为入射光波长(0.154 nm), θ 为衍射角. 从图 1 可以看出, 对于

图 1 样品的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of the samples

BiOCl 样品, 在衍射角 2θ 为 10.76°、21.69°、24.98°、31.43°、31.97°、39.00°、46.09°、50.46° 和 56.92° 处出现很强的衍射峰, 这些峰的位置对应于四方晶系 BiOCl 的 (001)、(002)、(001)、(012)、(110)、(112)、(020)、(014) 和 (212) 的晶面特征衍射峰(JCPDS No. 73-2060), 空间群为 $P4/nmm(129)$. BiOBr 样品对应的衍射峰的位置和 BiOCl 相同, 对应于数据库中 JCPDS No. 73-2061, 表明 BiOBr 同样为四方晶系, 空间群为 $P4/nmm(129)$. 对于 BiOI 样品, 在 2θ 为 9.67°、29.62°、31.77°、45.50°、51.33° 和 55.28° 处的衍射峰对应于四方晶系 BiOI 的 (001)、(012)、(110)、(014)、(114) 和 (122) 的晶面特征衍射峰(JCPDS No. 73-2062), 空间群为 $P4/nmm(129)$. 在 4% Ag/BiOX (X=Cl, Br, I) 复合样品中均未检测出银的特征衍射峰, 这主要是由于银的浓度较低或沉积的银处于高分散状态, 超出 XRD 的检测限. 相对于纯 BiOX, 4% Ag/BiOX 的特征衍射峰没有明显变化, 只是强度略有降低, 这可能是由于 BiOX 和沉积银粒子的相互作用所致. 从表 1 可以看出, 4% Ag/BiOCl、4% Ag/BiOBr 和 4% Ag/BiOI 的平均晶粒粒径分别为 40.32、34.79 和 19.75 nm, 为纳米级催化剂. 其它未掺杂的三个样品平均晶粒粒径和掺杂样品基本一致.

3.1.2 SEM 结果

图 2 为复合样品的 SEM 照片. 由图 2(a) 可知, 制备的 4% Ag/BiOCl 样品由大小均匀的圆盘状颗粒组

表 1 样品的晶体结构数据和平均晶粒尺寸
Table 1 Crystal structure data and average grain size of the samples

Sample	JCPDS No.	Crystal structure	Lattice parameters			Space group	D/nm
			a/nm	b/nm	c/nm		
4%Ag/BiOCl	73-2060	tetragonal	0.389	0.389	0.737	$P4/nmm(129)$	40.32
4%Ag/BiOBr	73-2061	tetragonal	0.392	0.392	0.810	$P4/nmm(129)$	34.79
4%Ag/BiOI	73-2062	tetragonal	0.398	0.398	0.912	$P4/nmm(129)$	19.75

D : average grain size

图2 样品的SEM照片

Fig.2 SEM images of the samples

(a) 4%Ag/BiOCl; (b) 4%Ag/BiOBr; (c) 4%Ag/BiOI

成, 颗粒尺寸在 $0.2\ \mu\text{m}$ 左右. 从图 2(b) 中可以看出, 合成的 4%Ag/BiOBr 样品是由大量分散、均匀的片状颗粒组成. 片状颗粒之间再聚集成像花一样的更大簇状颗粒. 4%Ag/BiOI 样品形貌和 4%Ag/BiOBr 的形貌差不多, 均由片状颗粒组成. SEM 测试结果表明, 纯 BiOX 和 Ag/BiOX 的形貌基本一致. 沉积 Ag 没有引起 BiOX 形貌的变化.

3.1.3 UV-Vis 结果

用紫外-可见漫反射吸收光谱分析沉积银对 BiOX ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 样品的光吸收性能的影响, 结果见图 3. 从图 3(a) 可见, BiOCl 的吸收边为 $370\ \text{nm}$ 左右, 在可见光区基本没有吸收. 沉积银后, Ag/BiOCl 的吸收边向长波方向移动, 且在 $500\ \text{nm}$ 附近出现一吸收峰, 该吸收峰随沉积 Ag 含量的增加而变强, 该峰由样品表面沉积的 Ag 纳米粒子的表面等离子体共振吸收所引起.¹⁷⁻²⁰ 从图 3(b) 可见, BiOBr 的吸收边为 $440\ \text{nm}$ 左右, 在可见光区具有一定的吸收能力. 同样 Ag 的沉积使 BiOBr 的吸收边向长波方向移动, 并且在 $500\ \text{nm}$ 附近也出现了一吸收峰. 从图 3(c) 可见, BiOI 的吸收边为 $690\ \text{nm}$ 左右, 处在可见光区范围. 但沉积银却使样品吸收边向短波方向移动, 且银浓度的增加导致蓝移越来越明显, Ag 的表面等离子体共振吸收变弱, 可能和银的表面分布状态有

关, 其原因有待进一步研究. 但 Ag/BiOI 对光的吸收仍处在可见光区.

3.1.4 样品的 PL 谱分析

光致发光(PL)谱通常被用来检测半导体中的光生电子(e^-)和空穴(h^+)的复合情况. 室温下各样品的光致发光谱如图 4 所示. 从图 4 可以看出, BiOCl 在 370 和 $470\ \text{nm}$ 出现发射峰, BiOBr 在 391 、 419 、 449 和 $535\ \text{nm}$ 出现了四个发射峰, BiOI 在 385 、 449 和 $537\ \text{nm}$ 出现了三个发射峰. 目前还未见有关它们发光机理的文献报道, 其可能原因还是与光生电子(e^-)和空穴(h^+)的复合有关. 从图 4(a) 可以看出, 银的存在明显降低了 BiOCl 两个发射峰的强度, 且银含量为 2% 时引起发射峰强度下降最大. 图 4(b) 表明, 银的存在同样不同程度地降低了 BiOBr 四个发射峰的发光强度. 图 4(c) 表明, 当沉积质量分数为 1% – 2% 的银, 使 BiOI 在 385 、 449 和 $537\ \text{nm}$ 处的三个发射峰基本消失了. 半导体的荧光发射峰一般由光生电子和空穴的复合引起. 因此, 由光致发光谱的结果可以推测, 银明显抑制 BiOX 的光生电子和空穴的复合, 从而有利于光催化活性的提高.

3.1.5 沉积的 Ag 化学价态分析

用 X 射线光电子能谱(XPS)分析 BiOX 上沉积 Ag 的化学价态. 图 5 为 BiOX 上 Ag $3d$ 的高分辨光电

图3 沉积银对 BiOX ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 样品的紫外-可见漫反射吸收光谱的影响Fig.3 Effects of the silver deposition on the UV-Vis diffuse reflectance spectra of the BiOX ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) samples

图4 沉积银对BiOX (X=Cl, Br, I)样品PL谱的影响

Fig.4 Effects of the silver deposition on the PL spectra of the BiOX (X=Cl, Br, I) samples

图5 Ag 3d高分辨X射线光电子能谱

Fig.5 High-resolution XPS spectra of Ag 3d

子能谱图.可以看出BiOX上Ag 3d_{5/2}和Ag 3d_{3/2}的结合能的位置基本相同,分别为368.1和374.2 eV.这两个结合能的位置说明Ag的化学价态为0价,表明Ag处于金属态.²¹从图中还可以看出BiOX对Ag⁺的光化学沉积影响不大,三者利用光化学沉积的Ag都处于金属态.

3.2 光催化性能测试和机理分析

3.2.1 光催化性能测试

沉积银对BiOX (X=Cl, Br, I)样品的光催化活性的影响是通过可见光照射下降解水溶液中染料酸性橙II来评价的.空白实验表明在没有催化剂的条件下,染料酸性橙II不会分解,说明这种染料是稳定

的,直接光分解可以忽略.图6显示了在不同催化剂作用下,酸性橙II在可见光照射下浓度随时间的变化情况.从图6(a)可以看出,纯BiOCl对染料基本没有光催化降解能力,这是因为BiOCl对可见光没有吸收能力,银的沉积使酸性橙II的降解速率迅速增加.银的沉积量为2%时,催化剂的活性最高.Ag/BiOCl对可见光具有一定吸收能力,是该光催化活性提高的主要原因.从图6(b)可以看出,纯BiOBr对染料具有一定的光催化降解能力,因为BiOBr具有可见光吸收能力.在BiOBr沉积一定量的银时,BiOBr对酸性橙II的降解速率同样得到迅速提高.当银的沉积量为1%,光照时间为30 min时,酸性橙II的降解率可以达到100%.从图6(c)可以看出,纯BiOI虽然在可见光区具有很强的吸收能力,但对染料的降解能力并不强,这可能是由于BiOI的禁带宽度较窄,氧化能力较弱.但沉积一定量的Ag时,BiOI对染料的光催化降解活性也得到较大程度的提高.前面分析表明,虽然沉积Ag使BiOI的吸收边发生蓝移,但Ag/BiOI在可见光区仍具有较强的吸收能力.此外,Ag的沉积使BiOI的禁带宽度变宽,增强了BiOI的氧化能力,使其光催化能力增强.

为了定量理解染料降解的反应动力学,应用准一级动力学方程 $\ln(C_0/C)=kt$ (C_0 和 C 分别是光照时间为0和 t 时的染料浓度, k 是一级速率常数)求解光

图6 沉积银对BiOX (X=Cl, Br, I)光催化降解酸性橙II活性影响

Fig.6 Effects of the silver deposition on the photocatalytic activity of BiOX (X=Cl, Br, I) in degradation of the acid orange II

图7 沉积银对酸性橙 II 在 BiOX (X=Cl, Br, I) 上降解动力学影响

Fig.7 Effects of the silver deposition on the kinetics of acid orange II over BiOX (X=Cl, Br, I)

表2 催化剂的光催化降解酸性橙 II 一级反应速率常数

Table 2 The first-order reaction rate constants of the catalysts in degradation of acid orange II

Sample	R^2	k/min^{-1}	Sample	R^2	k/min^{-1}	Sample	R^2	k/min^{-1}
BiOCl	0.96	0.006	BiOBr	0.99	0.01	BiOI	0.97	0.003
0.5%Ag/BiOCl	0.98	0.004	0.5%Ag/BiOBr	0.96	0.07	0.5%Ag/BiOI	0.97	0.006
1%Ag/BiOCl	0.96	0.009	1%Ag/BiOBr	0.97	0.14	1%Ag/BiOI	0.98	0.008
2%Ag/BiOCl	0.98	0.070	2%Ag/BiOBr	0.97	0.08	2%Ag/BiOI	0.96	0.010
4%Ag/BiOCl	0.95	0.008	4%Ag/BiOBr	0.99	0.06	4%Ag/BiOI	0.96	0.001

催化降解速率常数.^{13,22} 图7为图6中数据的一级动力学回归分析. 从图7中回归分析获得的速率常数列于表2中. 可以看到该反应的一级反应速率模型具有较好的相关系数($R^2 \geq 0.95$). 从数据可以看出, 对于BiOCl, 当沉积银的质量分数为2%时, 催化降解反应速率常数最大, 为 0.070 min^{-1} ; 对于BiOBr, 1% Ag/BiOBr的速率常数(0.14 min^{-1})大约是BiOBr的速率常数(0.01 min^{-1})的14倍; 对于BiOI, 2%Ag/BiOI的降解反应速率常数最大, 为 0.010 min^{-1} .

3.2.2 银促进光催化机理

对典型样品沉积银后进行 N_2 物理吸附的测试结果表明, BiOCl、BiOBr和BiOI的比表面积分别为 14 、 12 和 $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; 沉积质量分数为2%的银后其比表面积分别降低至 11 、 18 和 $7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. 但比表面积的减小并未引起催化活性的降低, 因此光催化活性的提高主要是由于沉积银对催化剂的光吸收和光生电子-空穴的分离起促进作用所致. 其原因可归为银等离子体协同光催化和银提高了光生电子-空穴的分离效率. 我们提出银所起的促进光催化机理图如图8所示. 一方面, 在可见光照射下, 由于在Ag与BiOX (X=Cl, Br, I)存在着Schottky势垒和由此产生的电场, 样品中的Ag在表面等离子体共振效应下产生光激发的电子很容易被注入到BiOX (X=Cl, Br, I)的导带, 导带上的电子被吸附的 O_2 接受, 产生 O_2^- , O_2^- 经过一系列反应生成具有强氧化能力的 $\cdot\text{OH}$, 最终降解酸性橙II. 根据文献²³⁻²⁷的研究结果, $\cdot\text{OH}$ 自由基是染料降解中的主要活性基团. 另

外同时产生的 Ag^+ 也可能氧化染料分子. 另一方面, 在半导体中沉积贵金属可以促进半导体自身产生的光生电子与空穴对的分离. 半导体材料的光催化活性是由表面电子转移速率和与空穴复合速率的比例所控制. 如果表面电子转移越快, 它将有益于光生电子与空穴的分离, 提高光催化反应速率. 前面的XPS分析结果表明, BiOX (X=Cl, Br, I)上沉积的银粒子的价态是0价, 为金属态. 金属态银能够充当电子陷阱, 促进电子-空穴对的分离. 一方面, 分离出来的电子被吸附的 O_2 接受, 产生 O_2^- 活性自由基; 另一方面, 空穴被OH捕获, 产生 $\cdot\text{OH}$ 活性自由基. 因此, 沉积银能够生成更多的 $\cdot\text{OH}$ 自由基, 加速染料分子的降解. 因此, 添加少量的银, 就能够使BiOX光催化活性大幅度提高. 然而, 银含量也影响电子-空穴对的分离效率. 高浓度的银能够形成银粒子聚集体, 这些聚集体可能重新变成光生电子与空

图8 沉积银对BiOX (X=Cl, Br, I)光催化活性促进机理

Fig.8 Proposed mechanism for the improvement of photocatalytic activity of BiOX (X=Cl, Br, I) by the deposition of Ag

穴的复合中心,同时银含量过高也会引起催化剂的比表面积减小,降低染料分子的吸附能力,从而给催化剂的活性带来不利的影响。

4 结 论

研究了沉积不同含量的Ag对BiOX (X=Cl, Br, I)的光吸收和光催化降解酸性橙II性能的影响。发现沉积适量的Ag能增强BiOCl和BiOBr对可见光的吸收能力,降低它们的禁带宽度,但却增大了BiOI的禁带宽度。另外,Ag能显著抑制BiOX的光生电子与空穴的复合,提高光催化活性。当Ag的质量分数为1%–2%时,可以大幅度地提高BiOX对酸性橙II的光催化降解能力。

References

- (1) Zheng, H. R.; Cui, Y. J.; Zhang, J. S.; Ding, Z. X.; Wang, X. C. *Chin. J. Catal.* **2011**, *32*, 100. [郑华荣, 崔言娟, 张金水, 丁正新, 王心晨. 催化学报, **2011**, *32*, 100.]
- (2) Xu, P. C.; Liu, Y.; Wei, J. H.; Xiong, R.; Pan, C. X.; Shi, J. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2010**, *26*, 2261. [许平昌, 柳阳, 魏建红, 熊锐, 潘春旭, 石兢. 物理化学学报, **2010**, *26*, 2261.]
- (3) Cai, C. L.; Wang, J. G.; Cao, F. L.; Li, H. X.; Zhu, J. *Chin. J. Catal.* **2011**, *32*, 862. [蔡陈灵, 王金果, 曹锋雷, 李和兴, 朱建. 催化学报, **2011**, *32*, 862.]
- (4) Cui, H. N.; Zhao, Z. H.; Liang, Y. R.; Shi, J. Y.; Wu, D. C.; Liu, H.; Fu, R. W. *Chin. J. Catal.* **2011**, *32*, 321. [崔华楠, 赵振华, 梁业如, 石建英, 吴丁财, 刘鸿, 符若文. 催化学报, **2011**, *32*, 321.]
- (5) Cong, Y.; Qin, Y.; Li, X. K.; Dong, Z. J.; Yuan, G. M.; Cui, Z. W. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2011**, *27*, 1509. [丛野, 秦云, 李轩科, 董志军, 袁观明, 崔正威. 物理化学学报, **2011**, *27*, 1509.]
- (6) Yu, C. L.; Yang, K.; Yu, J. C.; Peng, P.; Cao, F. F.; Li, X.; Zhou, X. C. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2011**, *27*, 505. [余长林, 杨凯, 余济美, 彭鹏, 操芳芳, 李鑫, 周晓春. 物理化学学报, **2011**, *27*, 505.]
- (7) Zhang, K. L.; Liu, C. M.; Huang, F. Q.; Zheng, C.; Wang, W. D. *Appl. Catal. B* **2006**, *68*, 125.
- (8) Zhang, X.; Ai, Z. H.; Jia, F. L.; Zhang, L. Z. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 747.
- (9) Wang, W. D.; Huang, F. Q.; Lin, X. P.; Yang, J. H. *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 8.
- (10) Yu, C. L.; Yu, J. C. *Mater. Sci. Eng. B* **2010**, *166*, 213.
- (11) Yu, C. L.; Fan, C. F.; Meng, X. J.; Yang, K.; Cao, F. F.; Li, X. *Reac. Kinet. Mech. Cat.* **2011**, *103*, 141.
- (12) Yu, C. L.; Fan, C. F.; Yu, J. C.; Zhou, W. Q.; Yang, K. *Mater. Res. Bull.* **2011**, *46*, 140.
- (13) Lin, X. P.; Huang, F. Q.; Wang, W. D.; Shi, J. L. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 24629.
- (14) Sun, B.; Vorontsov, V.; Smirniotis, P. G. *Langmuir* **2003**, *19*, 3151.
- (15) Einaga, H.; Futamura, S.; Ibusuki, T. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, 1880.
- (16) Yu, C. L.; Yu, J. C. *Catal. Lett.* **2009**, *129*, 462.
- (17) Matsubara, K.; Tatsuma, T. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2802.
- (18) Kormann, C.; Bahnemann, D. W.; Hoffmann, M. R. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 5196.
- (19) Xiang, Q. J.; Yu, J. G.; Cheng, B.; Ong, H. C. *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 1466.
- (20) Yu, J. G.; Dai, G. P.; Huang, B. B. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 16394.
- (21) Park, M. S.; Kang, M. *Mater. Lett.* **2008**, *62*, 183.
- (22) Herrmann, J. M.; Ahiri, H.; Ait-Ichou, Y. *Appl. Catal. B* **1997**, *13*, 219.
- (23) Yu, C. L.; Yu, J. C.; Chan, M. *J. Solid State Chem.* **2009**, *182*, 1061.
- (24) Jiang, Z.; Yang, F.; Yang, G. D. *J. Photochem. Photobiol. A* **2010**, *212*, 8.
- (25) Chang, X. F.; Huang, J.; Tan, Q. Y.; Wang, M. *Catal. Commun.* **2009**, *10*, 1957.
- (26) Yang, S. Y.; Chen, Y. Y.; Zheng, J. G.; Cui, Y. J. *J. Environ. Sci.* **2007**, *19*, 8689.
- (27) Minero, C.; Mariella, G.; Maurino, V.; Vione, D.; Pelizzetti, E. *Langmuir* **2000**, *16*, 8964.