

溶剂热法制备 CeO_2/BiOI 复合光催化剂及性能

米世新, 牟红旭, 王剑浩, 杨陆娟, 吴鹏伟, 刘子薇, 庄艳丽
(哈尔滨理工大学 材料科学与化学工程学院, 哈尔滨 150080)

摘要:针对提高单体 BiOI 的可见光催化降解效率的问题,采用煅烧法在不同温度下制备出了 CeO_2 三维花型结构,然后将 CeO_2 加入到 BiOI 前驱体溶液中,通过溶剂热法制备出不同复合比例的 BiOI/ CeO_2 复合光催化剂。运用 X 射线粉末衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、紫外-可见漫反射光谱 (UV-Vis DRS)、电化学等对制备样品进行表征,利用对罗丹明 B (RhB) 的降解实验评价了不同 CeO_2 煅烧温度、不同复合比例对光催化降解效率的影响,并通过自由基捕获实验对复合材料的光催化机理进行了分析。结果表明,当 BiOI 与 CeO_2 (煅烧温度为 400°C) 的质量比为 1:1 时,复合材料对 RhB 的降解率最佳,约为 38.1%。相比于 BiOI (约为 24%) 和 CeO_2 (约为 23%) 其降解率有了一定的提高。这可能归因于两种材料复合后在界面处形成的异质结结构有效地抑制了光生电子-空穴的复合速率,实现了光催化性能的提高。

关键词: CeO_2 ; BiOI; 溶剂热法; 光催化性能

DOI: 10.15938/j.jhust.2023.03.015

中图分类号: TQ135.3⁺2; TQ136.1⁺3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2683(2023)03-0119-10

Preparation and Photocatalytic Dye Degradation Properties of CeO_2/BiOI Heterojunction

MI Shixin, MU Hongxu, WANG Jianhao, YANG Lujuan, WU Pengwei, LIU Ziwei, ZHUANG Yanli
(Harbin University of Science & Technology, School of Materials Science and Chemical Engineering, Harbin 150080, China)

Abstract: In order to improve the visible light catalytic degradation efficiency of monomer BiOI, the three-dimensional floral structure of CeO_2 was prepared by calcination at different temperatures. Then, CeO_2 was added to BiOI precursor solution and BiOI/ CeO_2 composite photocatalysts with different composite ratios were prepared by solvothermal method. X-ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS) and electrochemistry were used to characterize the prepared samples, and the effects of CeO_2 calcination temperatures and different mass ratios on the photocatalytic degradation efficiency were evaluated by the degradation experiments of rhodamine B (RhB). The photocatalytic mechanism of the composites was analyzed by radical trapping experiments. The results showed that when the mass ratio of BiOI to CeO_2 (400°C) was 1:1, the degradation rate of RhB was the best, which was about 38.1%. Compared with BiOI (about 24%) and CeO_2 (about 23%), the degradation rate was improved. This may be attributed to the heterojunction structure formed at the interface after the composite of the two materials, which effectively inhibits the photoelectron-hole recombination rate and improves the photocatalytic performance.

Keywords: CeO_2 ; BiOI; hydrothermal method; photocatalytic performance

收稿日期: 2022-02-28

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金(52105332); 先进焊接与连接国家重点实验室开放课题基金面上项目(AWJ-22M15); 有色金属及材料加工新技术教育部重点实验室开放基金(20KF14); 黑龙江省大学生创新性实验计划资助项目(8105/218200003)。

作者简介: 米世新(2000—),男,本科生;

牟红旭(2000—),男,本科生。

通信作者: 庄艳丽(1984—),女,博士,讲师, E-mail: zhuangyanli@hrbust.edu.cn.

0 引 言

三次技术革命在推动世界工业化扩展和科学技术提升的同时,也打破了大自然长期稳定的自净能力,造成了众多的环境问题,其中工业污水处理成为国家关注的重点问题之一^[1]。伴随着科技的发展,越来越多的污水处理技术被发掘出来,相较于传统的处理技术,半导体光催化技术因其能耗低、反应速度快、催化降解完全等特点在污水处理领域备受关注^[2]。半导体光催化技术是以可再生环保的太阳能作为能源对有机污染物进行降解,过程中的中间产物没有危害性且不存在二次污染,这些特性使它能够更好地解决能源短缺和生态环境污染问题,但是半导体催化技术在对大量工厂污水处理时仍存在一定的限制^[3],所以提高半导体光催化剂的性能势在必行。

在 1972 年日本学者藤岛和本田提出纯的 TiO_2 材料在日光照射条件下能够被用作电极对水进行分解,电极旁产生的气泡经检测后发现是氢气和氧气^[4],光催化领域自此拉开序幕。众多学者对 TiO_2 材料深入地进行探究、开拓,它本身无毒、价格低廉、具有较强的氧化能力和相当良好的化学稳定性,本应成为最佳光催化材料的它因自身的禁带宽度相对较大($\sim 3.2 \text{ eV}$),使其只在紫外光(太阳光谱的 5% 左右)下才可以显示出光催化响应,因此极大程度地限制了该种材料在实际应用过程中对太阳光的高效利用^[5-8]。所以,开发高效稳定的半导体光催化材料并拓宽其应用是光催化领域研究的发展趋势^[9-11]。

Zhang 等^[12]在 2006 年指出了具有高光催化活性的 BiOCl 材料,从此,卤氧化铋这类材料 [BiOX ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$)] 进入了人们的视野中^[13-14]。 BiOX 是一种具有层状开放式晶体和间接跃迁带隙结构的高度各向异性的半导体光催化剂,这种结构拥有足够空间可以极化相应的原子和原子轨道,诱导光生载流子的有效分离^[15]。卤氧化铋体系中 BiOI 的窄禁带宽度 ($1.72 \sim 1.92 \text{ eV}$) 最小,经过大量实验后判定 BiOI 可以作为一种光催化性能良好的材料进

行使用^[16]。但因为 BiOI 的光生电子-空穴对极易结合、对可见光的吸收能力也十分有限、量子效率相对较低,限制了它的实际应用^[17]。当前,光催化材料的合成方法主要有化学沉淀法、溶胶-凝胶法和水热法(溶剂热法)等,其中最为常用的方法是溶剂热法,该方法的优点是制备方法简便,缺点是制

备周期较长,产率较低。研究者们采用该方法对 BiOI 进行了改性研究,如 $\text{CdSQDs}/\text{BiOI}/\text{WO}_3$ ^[18]、 BiOI/TiO_2 ^[19]、 AgI/BiOI ^[20] 等。将一种或两种以上半导体材料或具有不同能带结构的光催化材料与 BiOX 复合制备成异质结或同质结,改变自身的光生载流子的迁移率,以提高光催化活性。

作为一种典型的 n 型半导体材料和稀土氧化物, CeO_2 由于其宽禁带宽度 ($2.8 \sim 3.1 \text{ eV}$)、高稳定性、优异的光学和催化性能以及成本效益而被认为是一种新型的光催化材料。据报道,材料的带隙结构和电子转移过程受其可调形态、晶体结构的极大影响^[21]。到目前为止,已经开发了许多技术来合成具有各种形态的 CeO_2 纳米材料,例如一维纳米棒/纳米线/纳米管^[22-23]、二维纳米片^[24]和三维纳米立方体/纳米球/空心纳米球^[25-29]。 CeO_2 作为催化剂的助剂和催化剂载体的良好添加剂,在催化剂和载体的双重作用下,具有 2D 薄层结构的氧化铈通过与共催化剂偶联表现出更有效的光活性。例如, Sultana 等^[30]报道了一种 CeO_2 基的 2D-2D 纳米复合材料,用于在光照下对 RhB 染料进行脱色,其显著的光催化性能主要是由于 BiOI 和 CeO_2 纳米片之间通过异质结的构建从而达到电荷的高效输运。

因此,为提高单体 BiOI 的可见光催化降解效率,本文选择对材料进行复合的方法,以碘氧化铋为前驱体,拟采用溶剂热法制备 CeO_2/BiOI 复合材料,改变二氧化铈的制备温度以及两者不同质量掺比对复合材料的光催化性能进行探讨。

1 实 验

1.1 CeO_2/BiOI 复合催化剂的制备

1.1.1 实验试剂

六水合硝酸铈(上海麦克林生化科技有限公司, 99.95%)、碳酸氢铵(上海麦克林生化科技有限公司, 99.995%)、五水合硝酸铋(天津福晨化学试剂有限公司, 分析纯, 99.0%)、碘化钾(上海银典化工有限公司, 99.0%)、乙二醇(天津富宇精细化工有限公司, 分析纯)、无水乙醇(天津富宇精细化工有限公司, 分析纯)、去离子水(永昌化学试剂, 分析纯)、罗丹明 B(天津福晨化学试剂有限公司, 分析纯)。

1.1.2 催化剂的制备

1) 煅烧法制备 CeO_2 : 称取 1.39 g 的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 200 mL 去离子水中进行搅拌。接下来称取 0.75 g 的 NH_4HCO_3 溶解在 200 mL 去离子水

中,随后快速加入至 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液中,在 0°C 环境下搅拌 30 min。使用滤纸进行产物收集,去离子水进行 3 次离心洗涤。恒温 60°C 下干燥 12 h,最后在不同温度 (350°C 、 400°C 、 450°C 、 500°C) 下煅烧 4 h,取出后便得到纯 CeO_2 。

2) 溶剂热法制备 BiOI : 称取 0.97 g 的 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 20 mL 无水乙醇和 20 mL 乙二醇的混合溶液中,搅拌 10 min。接下来称取 0.332 g 的 KI ,将其溶解在 20 mL 的去离子水中,进行 5 min 搅拌,待 KI 完全溶解,将 KI 水溶液缓慢滴加到硝酸铋醇溶液中,并且搅拌 10 min 使材料充分混合,充分混合后的溶液移至聚四氟乙烯内衬的反应釜中,加热炉中加热到 180°C ,反应 12 h。冷却至室温,用去离子水和无水乙醇对产物进行离心洗涤,最后恒温 60°C 下干燥 12 h,样品最后经过研磨得到 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 与 KI 摩尔比为 1:1 的 BiOI 样品。

3) 溶剂热法制备 CeO_2/BiOI 复合材料: 取 0.97 g 的 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 20 mL 无水乙醇和 20 mL 乙二醇的混合溶液中,搅拌 10 min。取 0.332 g 的 KI ,将其溶解在 20 mL 去离子水中并搅拌 5 min,待 KI 完全溶解,将 KI 水溶液缓慢滴加到硝酸铋醇溶液中,并且搅拌 10 min,使材料充分混合后加入 0.704 g 的 CeO_2 成品,搅拌溶解后转移到聚四氟乙烯内衬的反应釜中,加热炉中加热到 180°C ,反应 24 h。冷却至室温,用去离子水和无水乙醇对产物进行离心洗涤,最后恒温 60°C 下干燥 12 h,样品最后经过研磨得到 BiOI 与 CeO_2 质量比为 1:1 的 CeO_2/BiOI 样品。改变二氧化铈加入质量,制备出 BiOI 与 CeO_2 质量比为 1:0.5、1:1、1:1.5 和 1:2 的 4 组复合样品。

1.2 样品的性能及表征

对所制备样品的物相以及组成的研究是使用以 $\text{Cu-K}\alpha$ 作为发射源的日本东京 ModelD/MaX-3B 的 XRD 衍射仪 ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$) 进行表征分析,确定扫描速率为 $4^\circ/\text{min}$,扫描角度 $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$; 对制备完成的材料选择扫描电子显微镜 (SEM, FEI Sirion200) 进行形貌和尺寸大小的观察;利用紫外-可见分光光度计 (UV-vis DRS, UV-757CART) 对样品的光学性质进行了表征;并用具有标准的三电极系统的法国 Bio-Logic VPM3 多通道电化学工作站上进行电化学阻抗谱 (EIS) 测试和莫特肖特基测试 (MS)。

通过将制备好的材料置于 25°C 室温下降解模拟染料废水的程度来对材料的光催化性能进行评

估,光降解实验使用产于上海田颖特种电光源厂生产的 400 W 氙灯作为照明源,实验中选择一定浓度的罗丹明 B (RhB) 溶液进行染料废水的模拟。相关的操作流程为:量取 50 mL 的 20 mg/L 的 RhB 溶液置于烧杯中,首先对 RhB 溶液初始吸光度进行测试,将测量数值作为初始数值 A_0 。随后称量 0.05 g 制备好的光催化材料放入其中,在黑暗环境下进行吸附搅拌,时间持续 1 h 使染料和水分子在材料表面达到吸附-脱附平衡。每半小时取 8 mL 搅拌溶液进行离心,取离心后的样品上清液约 5 mL 至石英比色皿中,利用 UV-757CART 型的紫外-可见分光光度计进行吸光度测试。1 h 暗环境下吸附搅拌后,打开氙灯进行模拟太阳光照,每隔 30 min 重复操作,利用式 (1) 计算光催化降解效率:

$$D = (A_0 - A_t) / A_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中: D 为模拟染料废水—罗丹明 B 的降解率; A_0 为未加入样品的 RhB 的初始吸光度; A_t 为样品在经过各个不同时间段的光催化降解反应后测得的吸光度。

为了阐明复合材料中光催化过程的活性成分,通过活性氧捕获实验对可能的光催化机理进行研究。在光催化活性实验的基础上,活性氧捕获实验中加入 1 mmol/L 的清除剂,分别使用对苯醌 (BQ)、草酸钠 ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$)、异丙醇 (IPA) 作为牺牲剂捕获超氧自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$)、空穴 (h^+) 和羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$),其余步骤与光催化活性实验相同。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1~3 为所制备的 BiOI 、 CeO_2 以及 CeO_2/BiOI 复合材料的 XRD 谱图。由图 1 可见,在 $2\theta = 29.6^\circ$ 、 31.6° 和 45.4° 处的特征峰分别与四方相 BiOI 的 (012)、(110) 和 (020) 晶面相互对应 (JCPDS No. 10-0445),这表明所合成的试样为 BiOI 。此外,从图 1 中还可以看出,不同煅烧温度下得到的 CeO_2 ,其在 $2\theta = 28.5^\circ$ 、 33.1° 、 48.1° 、 56.8° 处的峰值分别与立方萤石结构 CeO_2 的 (111)、(200)、(220)、(311) 晶面对应 (JCPDS No. 43-1002),且无其它特征峰出现,这表明合成的 CeO_2 纯度较高。由图 2 可见,当用不同煅烧温度下制备的 CeO_2 与 BiOI 复合,所有复合样品的 XRD 图谱中均出现了 CeO_2 与 BiOI 特征峰,这表明两种物质成功复合。图 3 为不同比例下 CeO_2/BiOI 复合材料的 XRD 衍射图谱。可以看

出,随着 CeO_2 含量增加,其特征峰逐渐明显,进一步表明两种材料成功复合。

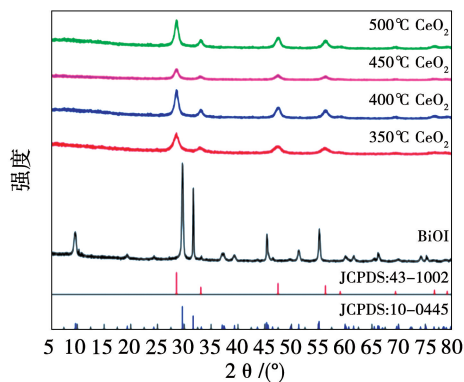


图 1 纯 BiOI、纯 CeO_2 (不同煅烧温度) 的 XRD 图
Fig. 1 XRD patterns of Pure BiOI, CeO_2 (different calcination temperatures)

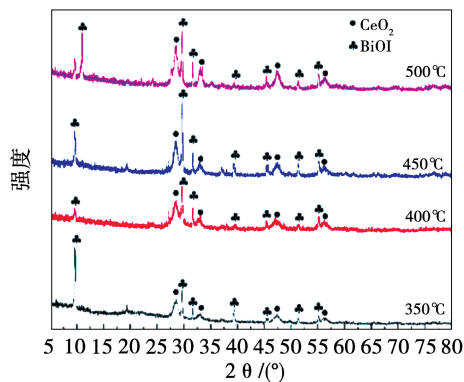


图 2 质量比 1:1 的 CeO_2/BiOI (不同煅烧温度) 复合材料的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of CeO_2/BiOI (different calcination temperatures) composites with a mass ratio of 1:1

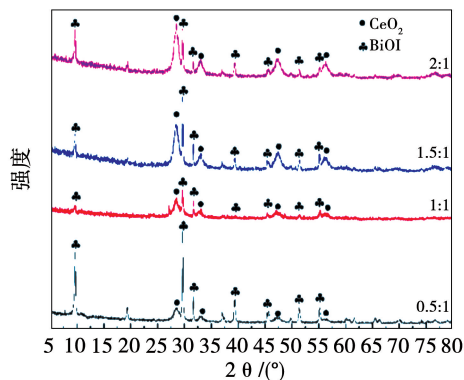


图 3 不同质量比的 CeO_2/BiOI (400°C) 复合材料的 XRD 图

Fig. 3 XRD patterns of CeO_2/BiOI (400°C) composites with different mass ratios

2.2 SEM 分析

图 4 为 BiOI/CeO_2 的微观形貌图。如图 4 (a)

所示,所制备的 BiOI 主要由片状结构组成的三维花球形貌,且花球的直径约为 $1 \sim 3 \mu\text{m}$ 。如图 4 (b)、(c)、(d)、(e) 所示,以 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料在不同煅烧温度为下制备出的 CeO_2 均是由片组装成的三维花状结构,其长度约为 $5 \sim 8 \mu\text{m}$ 。图 5 为质量比为 1:1 的 CeO_2/BiOI 复合材料的微观形貌图。

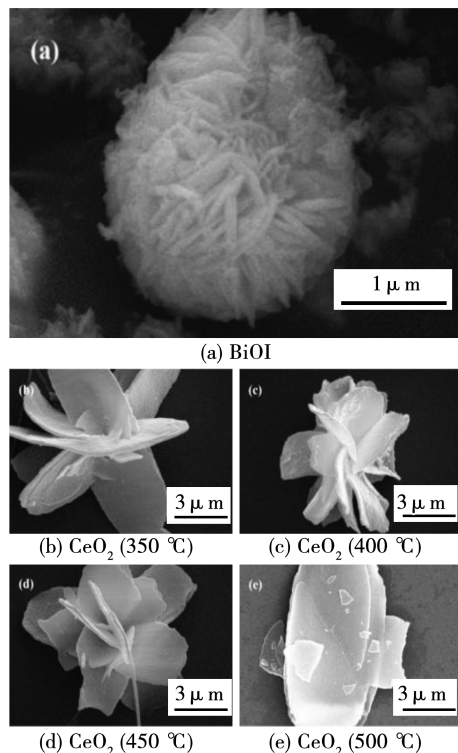


图 4 所制备材料的 SEM 图
Fig. 4 SEM images of the prepared materials

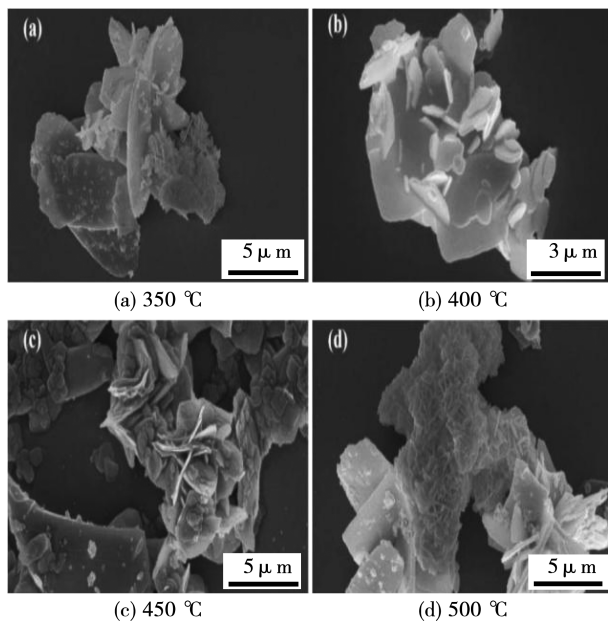


图 5 质量比 1:1 的 CeO_2/BiOI 的 SEM 图

Fig. 5 SEM images of CeO_2/BiOI with a mass ratio of 1:1

由图可见, BiOI 负载在 CeO_2 的三维花状结构上, 复合后的材料大小约为 $5 \sim 8 \mu\text{m}$, 花球状 BiOI 与的 CeO_2 紧密接触有助于电荷载流子的分离, 并且两者复合后片状结构相互交错有利于光催化反应过程中更好地与染料废水接触起到吸附和分散作用, 因此有助于提高材料的光催化降解性能。图 6 为不同质量比的 CeO_2/BiOI 复合材料的微观形貌图。由图 6 可见, 随着 BiOI 的比例增加, 负载在 CeO_2 上的 BiOI 逐渐增多。

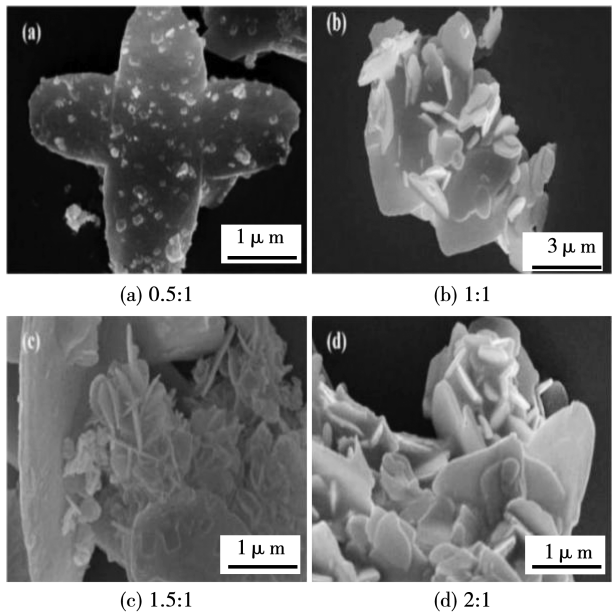


图 6 不同质量比的 $\text{CeO}_2(400^\circ\text{C})/\text{BiOI}$ 的 SEM 图
Fig. 6 SEM images of $\text{CeO}_2(400^\circ\text{C})/\text{BiOI}$ with different mass ratios

图 7 与表 1 为质量比 1:1 的 $\text{CeO}_2(400^\circ\text{C})/\text{BiOI}$ 的 EDS 图和测定的相对元素含量表。由图 7 可见, $\text{CeO}_2(400^\circ\text{C})/\text{BiOI}$ 复合材料中含有 Bi、O、Ce 和 I 元素。结合表 1、图 7 和 XRD 测试结果, 进一步表明了所制备的试样为 CeO_2/BiOI 复合材料。

表 1 质量比 1:1 的 $\text{CeO}_2(400^\circ\text{C})/\text{BiOI}$ 的相对元素含量
Tab. 1 Relative element content of $\text{CeO}_2(400^\circ\text{C})/\text{BiOI}$ with mass ratio of 1:1

元素	质量分数/%	体积分数/%
O	18.34	69.55
I	3.74	1.79
Ce	42.35	18.34
Bi	35.57	10.33

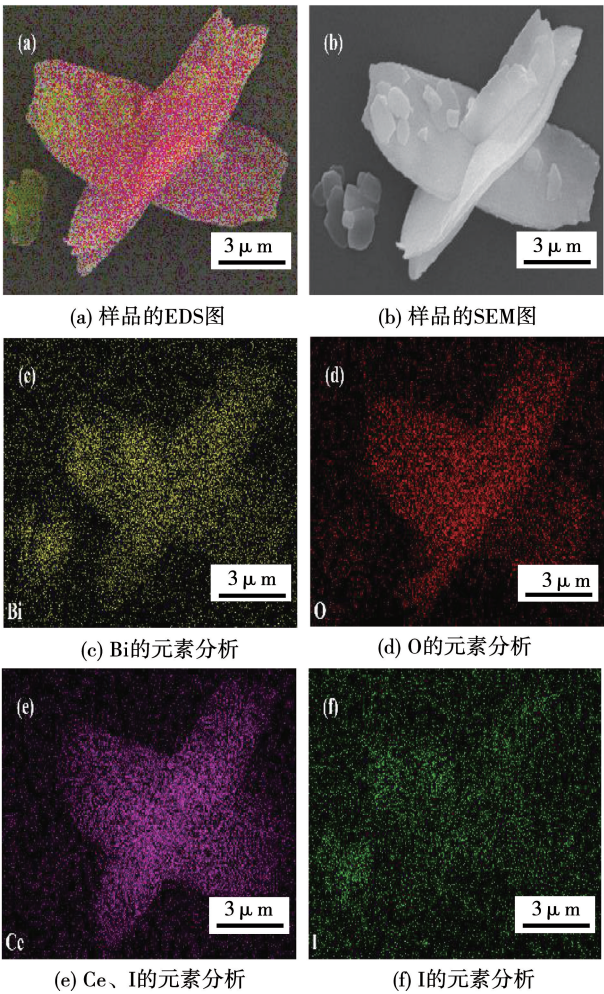


图 7 质量比 1:1 的 $\text{CeO}_2(400^\circ\text{C})/\text{BiOI}$ 的元素面分析
Fig. 7 Elements maps analysis of $\text{CeO}_2(400^\circ\text{C})/\text{BiOI}$ at a mass ratio of 1:1

2.3 UV-Vis DRS 分析

材料的光催化性能, 在一定程度上受其吸收光能力的影响。通常选用紫外-可见漫反射对材料吸收光的能力进行测试, 分析材料的表层结构等。因此使用紫外可见漫反射光谱对样品进行了光吸收特性测试, 结果如图 8、9 所示。由图 8 可见, 纯 BiOI 的吸收边缘约为 682 nm , CeO_2/BiOI 的吸收边缘约为 677 nm , 材料复合后对光吸收范围基本无影响, 吸光度相对纯物质有小幅下降。

从图 9 中得到复合材料 CeO_2/BiOI 的带隙宽度为 1.92 eV , 相比于两种纯物质, 其复合后得到的带隙宽度更小, 表明了两种材料的复合可以减小带隙宽度, 使复合材料更容易被可见光激发产生载流子, 也就是更利于在可见光下响应, 得到更优异的光催化活性。

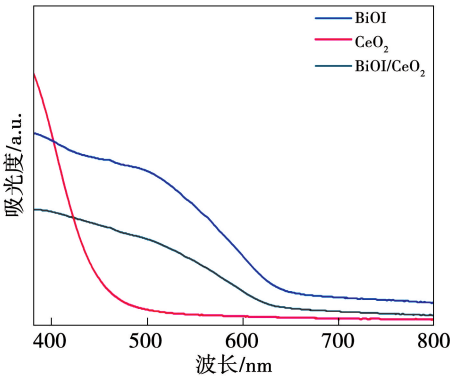


图 8 BiOI、CeO₂、CeO₂/BiOI 材料的 UV-Vis 谱图
Fig. 8 UV-Vis reflectance spectrum of BiOI, CeO₂ and CeO₂/BiOI materials

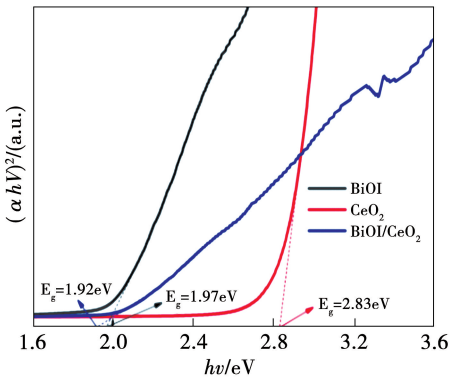


图 9 BiOI、CeO₂、CeO₂/BiOI 材料的禁带宽度
Fig. 9 Energy gap of BiOI, CeO₂ and CeO₂/BiOI materials

2.4 电化学分析

为了明确材料的能带结构,在固定频率下对材料进行了 Mott-Schottky 电化学测试,如图 10 所示。由于线型图表现为正斜率,所以显示了 n 型半导体的特性,即 BiOI、CeO₂ 均为 n 型半导体。其中莫特-肖特基曲线的切线与横轴 ($y = 0$) 的交点是样品的平带电势。由于平带电势与导带电势相差约 0.1 eV,所以可以凭此来确定 BiOI 和 CeO₂ 的导带电势 (E_{CB}) 分别为 -1.8 eV 和 -0.9 eV。再根据式 (2) 对 BiOI 与 CeO₂ 的价带、导带位置进行计算:

$$E_{CB} = E_{VB} - E_g \quad (2)$$

式中: E_{CB} 为导带电势; E_{VB} 为价带电位。结合图 9 中 BiOI 与 CeO₂ 带隙宽度 (E_g) 1.97 eV 和 2.83 eV,进一步计算得到 BiOI 和 CeO₂ 的 E_{VB} 分别为 0.17 eV 和 1.93 eV。

图 11 为 BiOI、CeO₂、CeO₂/BiOI 材料的电化学阻抗测试 (EIS)。众所周知, EIS 谱图中较小的半圆直径代表着较低的电荷转移电阻, 这表明成功阻止了光诱导电子和空穴的复合, 界面处发生的有效电

荷转移也就越高。所以从图 11 中可以看到 CeO₂/BiOI 复合材料的半圆直径比的 CeO₂ 和 BiOI 更小, 也就说它具有更低的电子传输阻力, 这也是其具有最佳的光催化性能的前提。综上所述, 与两个纯的 CeO₂ 和 BiOI 光催化材料相比, CeO₂/BiOI 复合材料具有更多的光生载流子, 以及更低的电子传输阻力, 并更有效地分离和转移, 以此提高电子空穴对的分离效率, 因此, CeO₂/BiOI 复合材料具有优异的光催化活性。

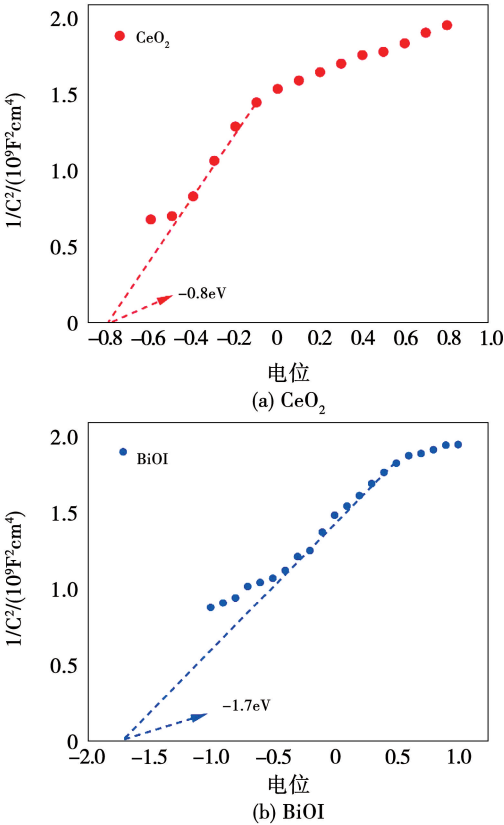


图 10 CeO₂、BiOI 材料的莫特-肖特基曲线
Fig. 10 Mott-Schottky curves of BiOI and CeO₂ materials

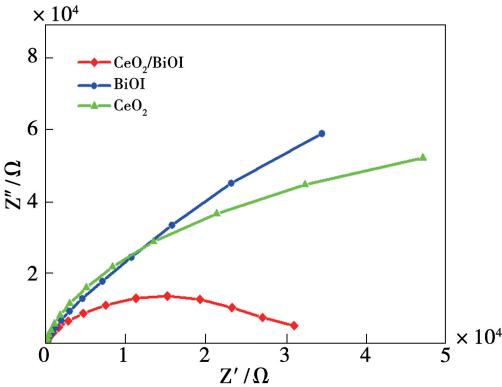


图 11 BiOI、CeO₂、CeO₂/BiOI 材料的 EIS 谱图
Fig. 11 EIS reflectance spectrum of BiOI, CeO₂ and CeO₂/BiOI materials

2.5 光催化分析

图 12 为在不加入任何光催化材料下的罗丹明 B 自降解情况,可以看到其前 2.5 h 并未发生自降解,实验结束时由于罗丹明 B 在氙灯的照射下温度上升,使其发生轻微的自降解(小于 1%),对降解率影响甚微。图 13 为氙灯照射下纯物质 CeO_2 和 BiOI 降解罗丹明 B(RhB) 污染物的降解速率图。由图 13(a) 可见,在相同条件下, BiOI 的降解率约为 24%(暗吸附 16%),主要表现为暗吸附,光催化降解效果不明显。 CeO_2 进行 4 h 降解实验后的降解率约为 23%(暗吸附 8%),材料降解效率低。

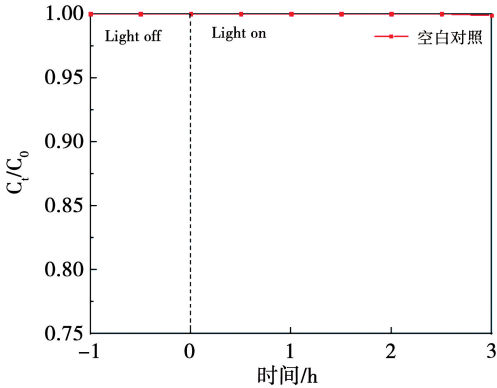


图 12 罗丹明 B 自降解率图

Fig. 12 The self degradation rate images of RhB

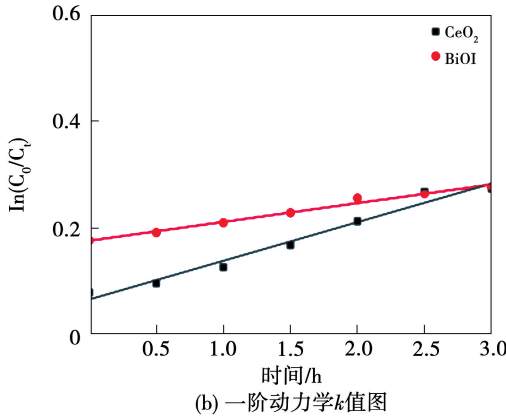
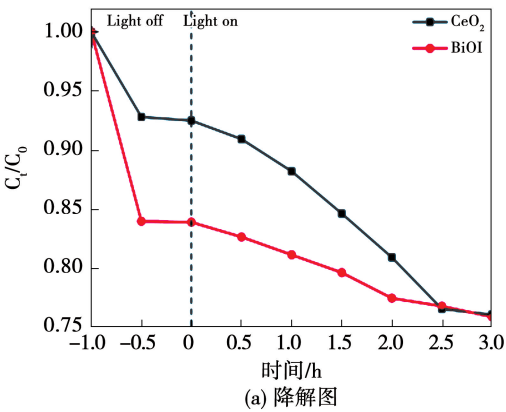


图 13 CeO_2 、 BiOI 对罗丹明 B 的降解率图

Fig. 13 The degradation rate images of RhB

图 14 为两种材料进行 1:1 质量比复合后的降解速率图,其变量为二氧化铈的煅烧温度,通过图 14(a) 观察当二氧化铈煅烧温度为 400°C 时,复合材料的降解效率最高,具体表现为暗吸附效果 21%,光催化过程中降解了约 18%。其它 3 组在加入氙灯照射后,材料的降解效率基本不变,均以暗吸附为主,经过分析为 400°C 的 CeO_2 与 BiOI 复合后形成的异质结结构效果最好。图 15 为 BiOI/CeO_2 (400°C) 不同质量比时的降解速率图,通过观察图 15(a) 可以确定两种材料复合的最优质量比为 1:1。

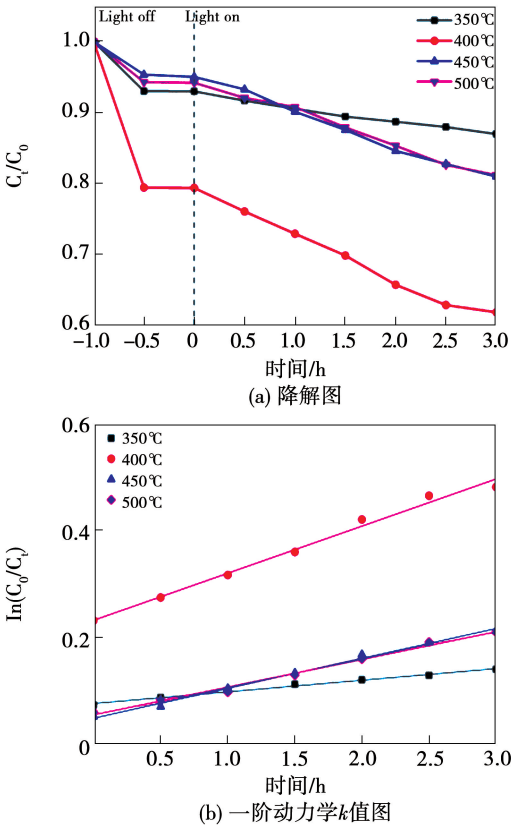
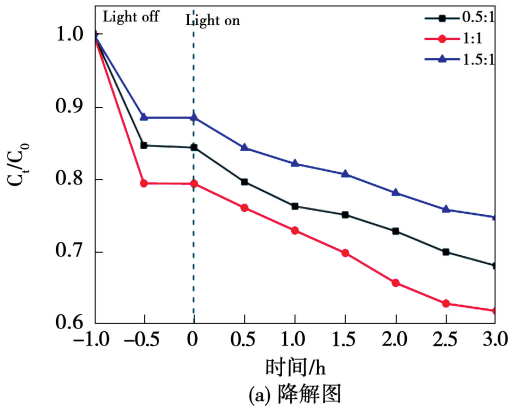


图 14 质量比为 1:1 的 CeO_2/BiOI 复合材料对罗丹明 B 的降解率图及一阶动力学 k 值图

Fig. 14 The degradation rate images of RhB and the first-order kinetic k value images by CeO_2/BiOI composite material with a mass mixing ratio of 1:1



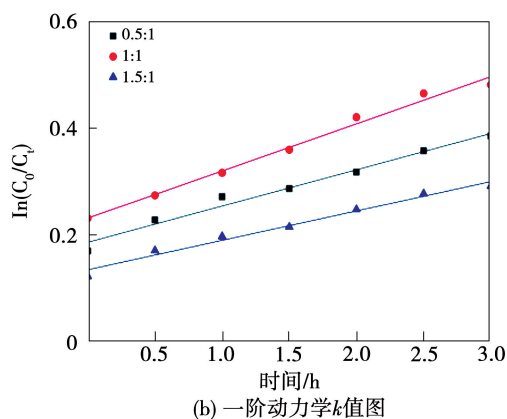


图 15 煅烧温度为 400℃ 的 CeO_2/BiOI 复合材料对罗丹明 B 的降解率图及一阶动力学 k 值图
Fig. 15 The degradation rate images of RhB and the first-order kinetic k value images by CeO_2/BiOI composite material calcined at 400℃

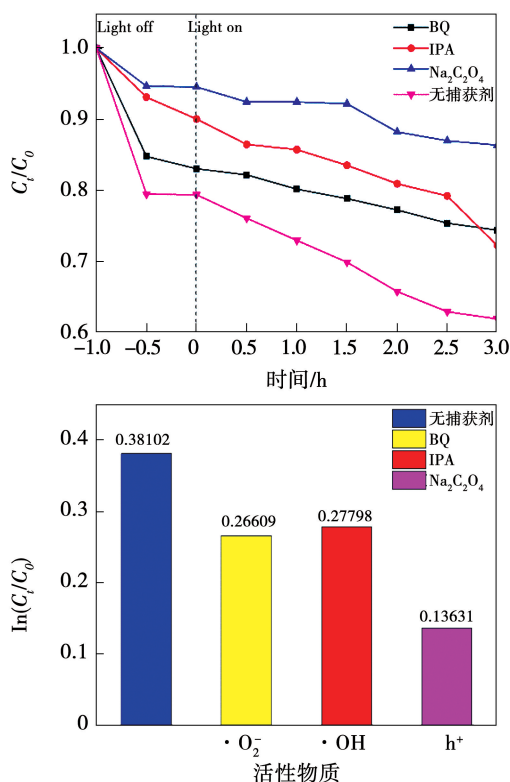


图 16 不同捕获剂存在下质量比 1:1 的 $\text{CeO}_2(400^\circ\text{C})/\text{BiOI}$ 复合材料可见光降解 RhB 图

Fig. 16 Visible light degradation of RhB in $\text{CeO}_2(400^\circ\text{C})/\text{BiOI}$ composites with a mass ratio of 1:1 in the presence of different scavengers

采用式(3)L-H 动力学模型公式:

$$-\ln(c_t/c_0) = kt \quad (3)$$

对多组降解数据进行拟合来探究光催化剂在降解过程中的反应动力学,模拟污染物初始浓度在式

中用 c_0 表示, c_t 则代表污染物经过 t 时刻的反应时间后的浓度,单位均为 mol/L , k 为反应速率常数 (min^{-1}),结果如图 13、14、15(b)所示。图中质量比 1:1 的 $\text{CeO}_2(400^\circ\text{C})/\text{BiOI}$ 的反应速率常数要显著高于其它各组数据的,表明煅烧温度为 400℃ 的 CeO_2 与 BiOI 以质量比为 1:1 的复合是提升材料的光催化活性效果最佳的。

一般来说,活性物质是在光催化过程中产生的,并且在光照下可以降解染料,包括超氧自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$)、光生空穴 (h^+) 和羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$)。为了研究 CeO_2/BiOI 复合材料在 RhB 溶液中的光催化反应机理,如图 16 所示使用自由基捕获实验来识别主要自由基。不同的清除剂分散在有光催化剂存在的染料溶液中,会影响降解效率。对苯醌(BQ)、草酸钠 ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$)、异丙醇(IPA)作为牺牲剂分别捕获超氧自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$)、空穴 (h^+) 和羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$),当在反应过程中加入 1 mmol/L BQ 和 1 mmol/L IPA 时, CeO_2/BiOI 复合材料的最终降解效率存在小幅下降,这表明 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 参与 RhB 光催化降解过程。与之相比,添加 1 mmol/L 草酸钠对光催化效率的抑制作用更明显,这证明 h^+ 在光降解过程中起关键作用。所以, CeO_2/BiOI 异质结的构建显著改善了电子-空穴对的分离,从而产生更多的活性基团,增强了对 RhB 的光催化降解效率,使材料的光催化性能得到提升。

2.6 光催化机理分析

经过各种测试中多组平行数据的分析,复合材料光催化性能提高的大概率因素是形成了异质结结构,能带理论中提出电子会从高费米能级向低费米能级持续运动,直到两侧费米能级相等才停止。从测得的 Mott-Schottky 曲线中可以得知本次材料复合中 BiOI 的费米能级更靠近价带,而 n 型半导体 CeO_2 的费米能级更靠近导带,从电化学测试结果可知对于纳米片组装成的花球状 BiOI ,其导带电势和价带电势分别为 -1.8 eV 和 0.17 eV , CeO_2 的导带电势和价带电势分别为 -0.9 eV 和 1.93 eV 。在模拟太阳光照射下,材料内部电子与空穴的转移情况如图 17 所示。根据图 17 中能带位置推断,结合自由基捕获实验结果,综上推断 CeO_2 与 BiOI 复合形成了传统的 II 型异质结。复合材料在进行拟太阳光照射后,两组份都会对能量高于自身能带隙的光子进行吸收,电子吸收能量后从价带激发到导带上,价带产生空穴,不断积累的电子与空穴就会作用于另一材料的导带与价带产生强氧化还原作用,由于 CeO_2 晶体具有较强的吸附氧能力,吸附氧脱附可以进一步抑制电子-空穴复合速率,因此这种异质结结构可以延长所产生空穴的存在时间,促进光催化降解效率。

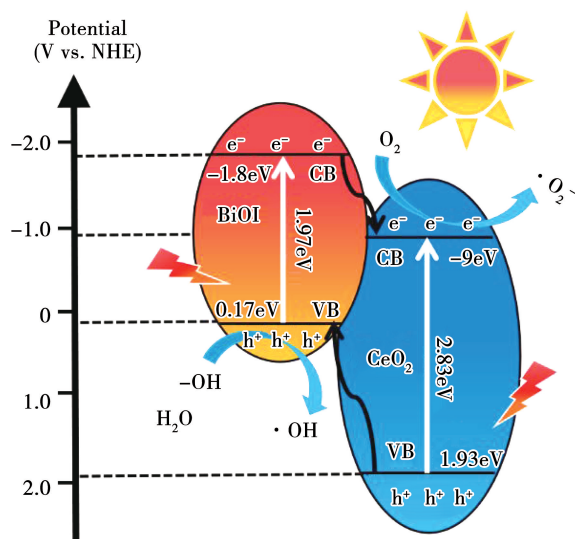


图 17 光催化过程示意图

Fig. 17 Diagram of photocatalytic process

3 结 论

综上所述,首先制备 BiOI 前驱体溶液,加入不同煅烧温度、不同质量比的 CeO_2 ,采用溶剂热法合成 CeO_2/BiOI 复合光催化剂,然后利用氙灯模拟太阳光下 CeO_2/BiOI 对罗丹明 B 的降解效率表征复合材料的光催化性,能得到质量比 1:1 的 CeO_2 (400°C)/BiOI 复合材料光催化性能最优越。通过 SEM、EDS 图像和相应的元素图谱证实在 CeO_2 的三维花球状结构上成功负载了片状的 BiOI。紫外可见漫反射光谱对样品进行光吸收特性测试,结果表明复合后的材料带隙宽度明显减小,复合后更容易被可见光激发产生载流子。最后通过电化学测试明确复合材料由于异质结的构建使其光生电荷的分离效率得到显著的提高,并确定了其价带、导带位置,然后利用捕获实验证明 h^+ 是降解罗丹明 B 的主要自由基,根据上述结果提出了合理的复合机理。我们认为 CeO_2/BiOI 复合材料是一种具有光明前景的可见光驱动光催化剂,还有更多的开发潜力。所以,对有机污染物的光降解方面我们还会有更深的探索。

参 考 文 献:

[1] 刘光石. 对环境工程污水处理的几点思考[J]. 环境与发展, 2017, 29(5): 77.
LIU Guangshi. Some Thoughts on Wastewater Treatment of Environmental Engineering[J]. Environment and Development, 2017, 29(5): 77.
[2] CHEN Chuncheng, MA Wanhong, ZHAO Jincai. Semiconductor-mediated Photodegradation of Pollutants Under

Visible-light Irradiation[J]. Chemical Society Reviews, 2010, 39(11): 4206.

- [3] 吴乾威, 祝媛媛. 基于半导体光催化剂研究[J]. 当代化工研究, 2021(3): 14.
WU Qianwei, ZHU Yuanyuan. Research on Semiconductor Photocatalyst[J]. Modern Chemical Research, 2021(3): 14.
[4] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode [J]. Nature, 1972, 238(5358): 37.
[5] 李大玉, 张文韬, 张超. 不同种类金属掺杂改性 TiO_2 材料光催化性能的研究进展[J]. 材料导报, 2019, 33(23): 3900.
LI Dayu, ZHANG Wentao, ZHANG Chao. Research Progress in Improving the Photocatalytic Properties of TiO_2 Materials by Doping with Different Metals[J]. Materials Reports, 2019, 33(23): 3900.
[6] 王骛, 仪修洁. TiO_2 光催化应用综述[J]. 当代化工研究, 2021(8): 1.
WANG Ao, YI Xiuji. Review on Application of TiO_2 Photocatalysis [J]. Modern Chemical Research, 2021(8): 1.
[7] 汪克富. 二氧化碳光催化还原材料的制备与性能研究[D]. 中国科学院大学: 中国科学院上海硅酸盐研究所, 2018.
[8] ZHANG Liwu, FU Hongbo, ZHU Yongfa. Efficient TiO_2 Photocatalysts from Surface Hybridization of TiO_2 Particles with Graphite-like Carbon[J]. Advanced Functional Materials, 2008, 18(15): 2180.
[9] 孙海杰, 陈凌霞, 张晓峰, 等. Ru-B-BiOI 催化剂光催化降解甲基橙性能研究[J]. 水处理技术, 2019, 45(6): 48.
SUN Haijie, CHEN Lingxia, Zhang Xiaofeng, et al. Study on Performance of Ru-B-BiOI Catalyst for Photocatalytic Degradation of Methyl Orange[J]. Technology of Water Treatment, 2019, 45(6): 48.
[10] 杨帆, 盛亮, 岳晓霞. 工业水处理技术的发展概况与技术进步[J]. 中国资源综合利用, 2020, 38(4): 140.
YANG Fan, SHENG Liang, YUE Xiaoxia. Development of Industrial Water Treatment Technology and Research on Technical Progress[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2020, 38(4): 140.
[11] GIL J J, AGUILAR M O, PINA P Y, et al. Efficient ZnS $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_3$ Composite for H_2 Production by Photocatalysis[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(39): 35702.
[12] ZHANG Kelei, LIU Cunming, HUANG Fuqiang, et al. Study of the Electronic Structure and Photocatalytic Activity of the BiOCl Photocatalyst[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2006, 68(3/4): 125.
[13] ZHAO Yang, TAN Xin, YU Tao, et al. SDS-assisted Solvothermal Synthesis of BiOBr Microspheres with High-

- ly Visible-light Photocatalytic Activity[J]. *Materials Letters*, 2016, 164: 243.
- [14] LI Baoying, HUANG Hongwei, GUO Yuxi, et al. Diatomite-immobilized BiOI Hybrid Photocatalyst: Facile Deposition Synthesis and Enhanced Photocatalytic Activity[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 353: 1179.
- [15] 鲍玥, 周旻昀, 邹骏华, 等. $\text{C}_3\text{N}_4/\text{BiOBr}$ 复合可见光催化剂的性能及其作用机制[J]. *环境科学*, 2017, 38(5): 2182.
- BAO Yue, ZHOU Minyun, ZOU Junhua, et al. Performance and Mechanism Study of Visible Light-driven $\text{C}_3\text{N}_4/\text{BiOBr}$ Composite Photocatalyst[J]. *Environmental Science*, 2017, 38(5): 2182.
- [16] HE Rongan, CAO Shaowen, GUO Daipeng. 3D BiOI-GO Composite with Enhanced Photocatalytic Performance for Phenol Degradation Under Visible-light[J]. *Ceramics International*, 2015, 41(3): 3511.
- [17] 孙艳娟, 廖佳珍, 董帆, 等. $\text{Bi}/\text{BiOI}/(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 异质结可见光催化净化 NO 的性能增强[J]. *催化学报*, 2019, 40(3): 362.
- SUN Yan Juan, LIAO Jiazhen, DONG Fan, et al. A Bi/BiOI/ $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ Heterostructure for Enhanced Photocatalytic NO Removal Under Visible Light[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2019, 40(3): 362.
- [18] BI Qiang, GAO Yu, WANG Zengqiang, et al. Preparation of a Direct Z-scheme Thin-film Electrode Based on CdS QD-sensitized BiOI/ WO_3 and Its Photoelectrocatalytic Performance[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 599: 124849.
- [19] ZHANG Xi, ZHANG Lizhi, XIE Tengfeng, et al. Low-temperature Synthesis and High Visible-light-induced photocatalytic Activity of BiOI/ TiO_2 Heterostructures. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(17): 7371.
- [20] CHENG Hefeng, HUANG Baibiao, DAI Ying, et al. One-step Synthesis of the Nanostructured AgI/BiOI Composites with Highly Enhanced Visible-light Photocatalytic Performances. *Langmuir*, 2010, 26(9): 6618.
- [21] YU Jianguo, YU Yanfang, ZHOU Peng, et al. Morphology-dependent Photocatalytic H_2 -production Activity of CdS[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 156: 184.
- [22] MA Zhaoxia, SHENG Liping, WANG Xinwei, et al. Oxide Catalysts with Ultrastrong Resistance to SO_2 Deactivation for Removing Nitric Oxide at Low Temperature[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(42): 1903719.
- [23] PENG Honggen, DONG Tao, ZHANG Li, et al. Active and Stable Pt-Ceria Nanowires@ Silica Shell Catalyst: Design, Formation Mechanism and Total Oxidation of CO and Toluene[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 256: 117807.
- [24] LIU Ying, MA Chao, ZHANG Qinghua, et al. Phosphate-functionalized CeO_2 Nanosheets for Efficient Catalytic Oxidation of Dichloromethane[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(22): 13430.
- [25] HILLARY Brendan, SUDARSANAM Putla, AMIN Mohammad Hassan, et al. Nanoscale Cobalt-manganese Oxide Catalyst Supported on Shape-controlled Cerium Oxide: Effect of Nanointerface Configuration on Structural, Redox, and Catalytic Properties[J]. *Langmuir*, 2017, 33(8): 1743.
- [26] DAI Qiguang, ZHANG Zhiyong, YAN Jiaorong, et al. 2D Electron Gas and Oxygen Vacancy Induced High Oxygen Evolution Performances for Advanced $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ Nanohybrids[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(21): 1900062.
- [27] LIANG Xizhuang, WANG Peng, GAO Yugang, et al. Design and Synthesis of Porous M-ZnO/ CeO_2 Microspheres as Efficient Plasmonic Photocatalysts for Nonpolar Gaseous Molecules Oxidation: Insight Into the Role of Oxygen Vacancy Defects and $\text{M} = \text{Ag}, \text{Au}$ Nanoparticles[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 260: 118151.
- [28] ZHENG Ningchao, OUYANG Ting, CHEN Yibo, et al. Ultrathin CdS Shell-sensitized Hollow S-doped CeO_2 Spheres for Efficient Visible-light Photocatalysis[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2019, 9(6): 1357.
- [29] WANG Haiyan, YANG Weipeng, WANG Xiaoxia, et al. A CeO_2 @ MnO_2 Core-shell Hollow Heterojunction as Glucose Oxidase-like Photoenzyme for Photoelectrochemical Sensing of Glucose[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 304: 127389.
- [30] SULTANA S, MANSINGH S, PARIDA K M. Facile Synthesis of CeO_2 Nanosheets Decorated Upon BiOI Microplate: A Surface Oxygen Vacancy Promoted Z-scheme-based 2D-2D Nanocomposite Photocatalyst with Enhanced Photocatalytic Activity[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(1): 808.

(编辑:温泽宇)