

# 肖特基异质结 Pt/Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub> 的制备及其光催化性能研究

张小超<sup>a</sup>,寇丽芳<sup>a</sup>,张珍<sup>a</sup>,王韵芳<sup>a</sup>,张长明<sup>b</sup>

(太原理工大学 a.化学与化工学院;b.矿业工程学院,太原 030024)

**摘要:**以 Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub> 为前驱体,通过静电吸附辅助光还原法成功制备了低负载量(0.05%~0.50%,质量分数)且高分散 Pt 纳米粒子修饰 Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub> 光催化剂体系.对一系列 Pt/Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub> 样品进行了降解双酚 A(BPA)活性测试,结果表明,0.20%Pt/Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub> 样品在模拟太阳光照射 30 min 对 BPA 的降解效率达 96%,远高于单一 Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub>.通过一系列表征手段(XRD,SEM,TEM,XPS,UV-vis DRS,PL 等)对催化剂的结构形貌、化学组分及光学性质进行了系统性研究.研究发现,0.20%Pt/Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub> 复合物活性显著提高的主要原因归因于以下几点:第一,Pt 作为电子捕获陷阱提高了光生电子-空穴的分离效率;第二,贵金属等离子共振效应提高其光利用效率;第三,Pt 与 Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub> 构成肖特基异质结,提高了光生载流子利用率.此外,根据捕获剂实验证明光催化过程中主要的活性物种是 h<sup>+</sup> 和 ·OH,并提出相应的反应机理,该结果为低含量贵金属修饰铋基材料提供一定的理论基础和指导意义.

**关键词:**肖特基异质结;Pt/Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub>;光催化;双酚 A

**中图分类号:**O413

**文献标志码:**A

近年来,随着世界经济和城市化的快速发展,人类所面临的环境污染问题和化石能源危机日益突出<sup>[1-2]</sup>.染料和抗生素等典型持久性有机污染物广泛存在于水环境中,具有很大的致畸和致癌风险,对人类健康和生态环境造成了严重威胁,而且这种污染物几乎不能被传统的水处理技术所去除<sup>[3]</sup>.因此,需要寻找一种有效、清洁、低成本的方法来回收包括废水在内的污染物.半导体光催化技术是利用太阳光降解有机污染物的绿色技术之一,可有效分解一些结构稳定、毒性高、抗生物降解的有机污染物,具有环境修复的应用潜力<sup>[4-5]</sup>.但对于光催化技术的实际应用而言,制备价廉、环保、高效的光催化剂至关重要<sup>[6]</sup>.

Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub> 作为一种优异光催化剂,由于极好的可见光响应能力及合理的能带结构吸引了众多科研人员的广泛关注<sup>[7-8]</sup>.最近,清华大学朱永法教授团队<sup>[9]</sup>采用水热法通过改变支链聚乙烯胺(PEI)的浓度制备了具有垂直排列晶面(11-3)、(32-2)和(112)的 Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub> 纳米片,结果表明顶部(11-3)晶面是富含大量电子的表面,侧面(32-2)和(112)晶面是富含 h<sup>+</sup> 的表面,从而实现了光生电荷的定向分离和迁移,实现了在可见光下对双酚 A(BPA)的高效降解.然而,单一的 Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub> 材料光生电子-空穴复合效率较高,极大地限制了其广泛应用<sup>[10-11]</sup>.因此,许多研究人员提出了构建异质结的方法来提高电子-空穴对的利用效率<sup>[12]</sup>.南京师范大学王玉萍教授团队<sup>[13]</sup>运用简单的溶剂热法制备出 Z 型 CdS/Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub> 复合光催化剂,实现了光生电子-空穴的有效转移和分离,而且缓解了降解过程中材料的光腐蚀,有效提高了催化剂的活性和稳定性.XU 等<sup>[14]</sup>通过引入氧化石墨烯(rGO)提高了 Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub> 光生电子的转移和分离,有效抑制光生载流子的重组,从而显著提高光催化活性.然而,构建异质结的方法复杂繁琐且目前一些表征技术难以说明电子转移是单个催化剂导致还是异质结导致<sup>[15-16]</sup>.贵金属可作为电子陷阱修饰光催化材料提高光生电子-空穴的分离效率,同时贵金属自身表面等离子共振效应可增强光响应能力,拓宽光响应范围,提高光利用效率<sup>[17-18]</sup>.GUO 等<sup>[19]</sup>采

**收稿日期:**2021-09-22;**修回日期:**2022-03-21.

**基金项目:**国家自然科学基金(21978193;21706179);山西省优秀青年自然科学基金(201801D211008).

**作者简介(通信作者):**张小超(1985—),男,河南太康人,太原理工大学副教授,博士,研究方向为新型太阳能催化材料的设计及应用,E-mail:zhangxiaochao@tyut.edu.cn.

用溶剂热法制备的 Pt-BiOBr 复合光催化剂具有良好的可见光吸收能力,优异的光生载流子分离效率,从而显示出了优异的光催化活性.因此,通过贵金属修饰 Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub> 可以有效抑制光生电子-空穴复合,促进光生载流子的分离,显著提高 Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub> 的光催化性能.

本文通过静电吸附辅助光还原法成功制备了不同质量分数(0.05%~0.50%)Pt 负载 Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub> 的 Pt/Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub> 光催化剂体系.通过考察所制样品在模拟太阳光照射下降解 BPA 的活性来评价光催化性能,并对光催化降解 BPA 反应中的主要活性物种和降解机理进行了讨论和研究.

## 1 实验部分

### 1.1 光催化剂的制备

制备 Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub>:称取 4.85 g Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O 溶解到乙二醇(40 mL)中,然后向溶液中加入 4 mL NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O,1.19 g KBr 和 16 mL H<sub>2</sub>O.室温下反应 4~5 h 后采用真空泵进行抽滤,去离子水和无水乙醇分别洗涤 3 次.将得到的催化剂置于烘箱中进行干燥(60 °C,12 h),最后研磨保存.

制备 Pt/Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub>:将 0.5 g Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub> 均匀地分散于 50 mL 去离子水中,向其中加入不同量(26,65,130,330 μL)的氯铂酸溶液(质量浓度为 10 g/L),并用碳酸钠溶液将混合液调 pH 至 8 在磁力搅拌器上强力搅拌 1.5 h.搅拌结束后,将混合液置于氙灯下进行光照,光照 1 h 后,进行真空泵抽滤,并用去离子水和无水乙醇分别洗涤 3 次.将抽滤后的产物放置于 60 °C 烘箱中干燥 8 h,得到质量分数为 0.05%,0.10%,0.20%,0.50% 的 Pt 修饰 Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub> 复合光催化剂,分别命名为 0.05%Pt/Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub>,0.10%Pt/Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub>,0.20%Pt/Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub> 和 0.50%Pt/Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub>.

### 1.2 光催化剂的表征

样品的微观形貌采用扫描电镜(JSM-7001F,SEM)和透射电子显微镜(JEM-2100F,HRTEM)进行分析;日本理学公司生产的 D/max-2500V 型 X-射线衍射仪对样品物相组成及晶体结构进行表征(扫描范围:10°~80°);紫外可见漫反射光谱仪(UV-2450,DRS)对样品的吸光性能进行研究(以 BaSO<sub>4</sub> 为参比物质,测量范围为 200~800 nm);VG Multilab 2000 X-射线光电子能谱仪(Al Kα,hν=1 486.6 eV)对催化剂的表面化学组成及元素化合价态进行测定;室温下,采用 Shimadzu RF-5301 荧光分光光度计测得样品的 PL 光谱(激发波长为 312 nm);样品的光电流表征通过电化学工作站检测;1 mol/L 的 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 为电解质溶液,将催化剂均匀的涂覆于导电玻璃表面并作为工作电极,对比电极和参比电极分别为 Pt 片和 Ag-AgCl 电极.

### 1.3 性能评价

以质量浓度为 15 mg/L BPA 溶液为降解物,光源采用 500 W 的可调型氙灯(模拟太阳光).操作过程如下:首先,将 0.1 g 催化剂分散于 100 mL(15 mg/L)的 BPA 溶液中;然后将烧杯放入恒温水浴锅中(30 °C),在黑暗条件下搅拌 20 min 使 BPA 与催化剂达到吸脱附平衡.吸附平衡后,打开氙灯,每隔一定时间取 3 mL 溶液.对所取溶液采用离心机分离,吸取上层清液,用紫外-可见分光光度计对 BPA 溶液在吸收波长为 278 nm 处的吸光强度进行测定.根据下列公式计算 BPA 的降解率  $D(\%)$ ,

$$D = (1 - \frac{C_t}{C_0}) \times 100\%$$

式中  $C_0$  为 BPA 溶液的初始质量浓度,mg/L, $C_t$  为降解  $t$  min 后 BPA 溶液的质量浓度,mg/L.

### 1.4 自由基检测

通过自由基捕获实验来评估光催化反应过程中存在的活性自由基,为进一步推测其光催化反应机理提供依据.本研究采用叔丁醇(TBA)、草酸铵(AO)和 N<sub>2</sub> 分别作为空穴(h<sup>+</sup>)、羟基自由基(·OH)和超氧自由基(·O<sub>2</sub><sup>-</sup>)的捕获剂.光催化暗反应之前将一定量的捕获剂加入到反应体系中,其余步骤同 1.3.

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品光催化性能测试结果

图 1 为模拟太阳光照射下催化剂对 BPA 溶液的降解曲线图.从图 1 中可以看出光照 30 min 后,该系列

催化剂(Pt 负载量分别为 0, 0.05%, 0.10%, 0.20%, 0.50%)对 BPA 的降解效率分别为 75%, 89%, 92%, 96% 和 95%, 与纯  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  光催化材料相比, 所有负载 Pt 的催化剂在模拟太阳光照射下均表现出增强的光催化活性, 其中 0.20% Pt/ $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  催化剂显示出比其他催化剂更好的光催化性能. 下面通过 XRD, SEM, TEM, XPS, UV-vis DRS 和 PL 等表征来系统地研究 Pt/ $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  样品活性增强的原因.

## 2.2 XRD 分析

XRD 用来表征所制备  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  和 Pt/ $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  样品的晶体结构. 如图 2 所示,  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  催化剂的 XRD 衍射峰与单斜相晶体结构  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  晶体(JCPDS No.97-041-2591)一致, 且在  $2\theta = 24.31^\circ, 29.54^\circ, 31.86^\circ, 45.58^\circ$  和  $55.38^\circ$  处的衍射峰分别对应于  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  晶体的 (112), (-113), (020), (422) 和 (811) 晶面<sup>[7]</sup>. 此外, 不同量 Pt 负载的 Pt/ $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  样品与  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  样品具有相似的 XRD 图谱, 表明 Pt 负载对  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  晶体结构几乎无影响; 图 2 中未观察到 Pt 衍射峰, 这与较低 Pt 负载量和较高 Pt 分散性相关.

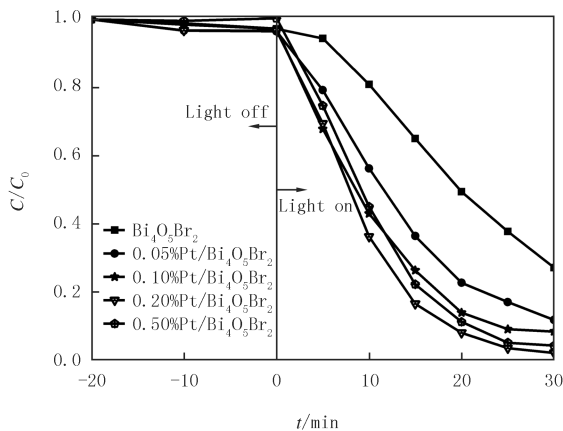


图1 模拟太阳光照射下, 不同样品对BPA降解曲线

Fig.1 The curves of BPA by different samples under simulated sunlight irradiation

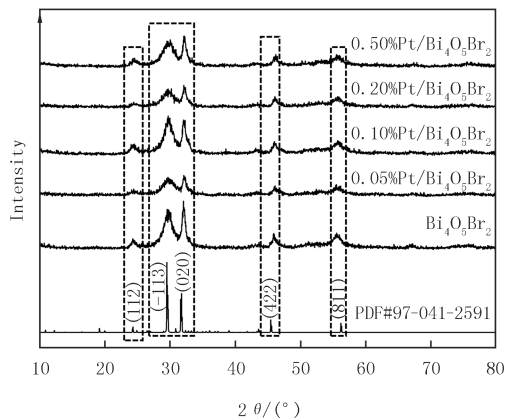


图2 样品的XRD图谱

Fig.2 The XRD patterns of samples

## 2.3 结构形貌和元素分析

由图 3(a)可以看出, 纯  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  表面粗糙且是由纳米片组成的块状结构. 与纯  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  相比, 0.20% Pt/ $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  也具有相似块状结构(图 3(b)). 负载 Pt 后, 光催化剂的结构形貌无显著变化, 这与  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  表面上 Pt 负载量较低有关. 为了确认金属 Pt 在  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  的负载形式, 利用 EDS 和 HRTEM 表征对样品 0.20% Pt/ $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  进行表面组成分析. 从图 3(c)可知, 贵金属 Pt 以纳米颗粒(NPs)的形式分散在  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  表面, 图 3(c)插图显示  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  的晶格条纹间距为 0.302 nm, 与单斜相  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  (-113) 面对应<sup>[7]</sup>, 而间距为 0.230 nm 的晶格条纹与 Pt 金属相(111)面对应, 表明 Pt NPs 成功负载在  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  表面. 此外, 从图 3(d)可以明显看出 Bi, O, Br, Pt 各元素均存在且分布较均匀, 进一步证明 Pt/ $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  光催化剂的成功制备<sup>[17]</sup>.

XPS 可测量材料中元素组成、化学态和电子态. 由图 4(a)全谱图可知,  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  样品的元素组成主要是 Br, O, Bi 3 种元素, 且 Pt 负载前后元素峰位置无明显变化. 由于 XPS 只提供表面元素信息, 负载后 Pt 与 Br 峰位置相近产生重叠, Pt 的峰被 Br 元素峰掩盖<sup>[17-18]</sup>. 图 4(b)中结合能位于 159.2 eV 和 164.5 eV 附近的峰分别对应于 Bi  $4f_{7/2}$  和 Bi  $4f_{5/2}$  吸收峰, 表明 Bi 以 +3 价形式存在. 图 4(c)中结合能位于 529.7 eV 和 531.1 eV 左右处的峰是 O 1s 两个强的吸收峰, 分别对应于晶格间的氧和样品表面吸附的羟基氧<sup>[20]</sup>. 图 4(d)为 Br 3d 图谱, Br  $3d_{5/2}$  和 Br  $3d_{3/2}$  对应的结合能分别位于 68.8 eV 和 71.7 eV 左右, 表明 Br 元素是以  $\text{Br}^-$  状态存在. 图 4(e)中, 在 68.50 eV 和 71.10 eV 的结合能分别对应 Pt  $4f_{7/2}$  和 Pt  $4f_{5/2}$ , 表明了 Pt 是以单质形式存在. 结合 SEM 结果, 进一步证明 Pt 以金属纳米颗粒负载于  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  表面<sup>[17]</sup>.

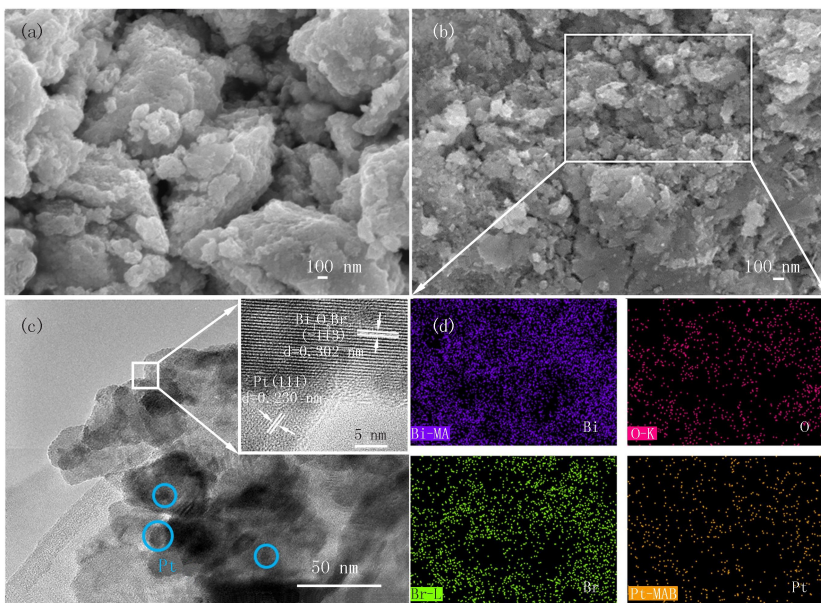


图3 Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub>的SEM图(a), 0.20%Pt/Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub>的SEM图(b), TEM和HRTEM图(c)及EDS元素映射图(d)  
 Fig.3 The SEM images of Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub>(a) and SEM images(b), TEM and HRTEM images(c) and EDS element mapping(d) of 0.20%Pt/Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub> sample

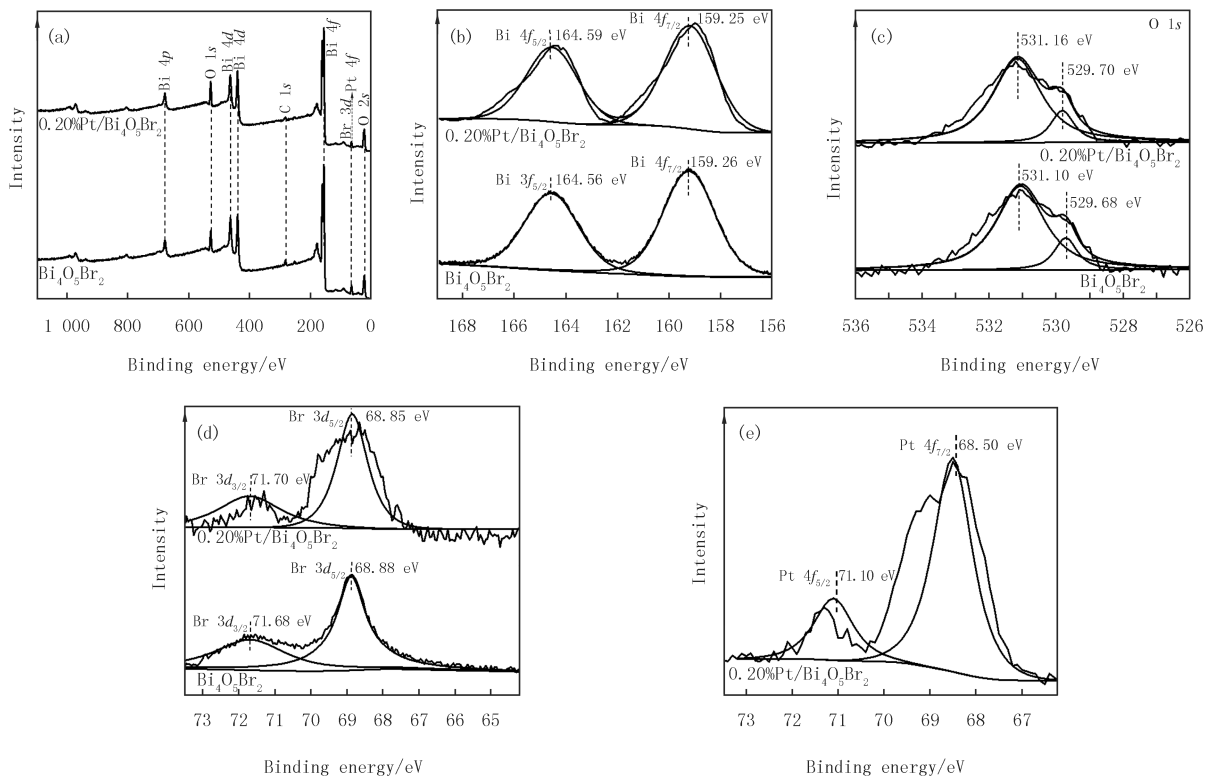


图4 Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub>和0.20%Pt/Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub> XPS全谱图(a)和精细谱图Bi 4f(b), O 1s(c), Br 3d(d), Pt 4f(e)  
 Fig.4 The XPS survey(a) and Bi 4f(b), O 1s(c), Br 3d(d), Pt 4f(e) spectra of Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub> and 0.20%Pt/Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub> sample

### 2.4 UV-vis DRS 及光电性能分析

通过紫外-可见漫反射光谱仪(UV-vis DRS)对纯 Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub> 和 0.20%Pt/Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub> 样品光吸收能力和

带隙值进行分析.如图 5(a)所示,  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  和 0.20%Pt/ $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  的光吸收带边分别位于约 490 nm 和 500 nm 处.与纯  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  相比,负载 Pt 后复合物的光吸收边缘出现红移,这表明复合催化剂对可见光有着较好吸收.此外,半导体的光学吸收遵循  $A(h\nu - E_g)^{n/2} = ah\nu$ , 其中  $\alpha$ ,  $h\nu$ ,  $A$  和  $E_g$  分别表示吸收系数、光子能量、普朗克常数和带隙能<sup>[13]</sup>.根据  $(ah\nu)^{1/2}$  vs.  $(h\nu)$  关系图(图 5(b))<sup>[8]</sup>, 计算出  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  和 0.20%Pt/ $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  带隙值分别为 2.25 eV 和 2.17 eV.

对催化剂进行光电性质测试可检测光催化体系中光生载流子的分离效率,且光电性质与光催化活性有着密切关联.在模拟太阳光照射下,以 50 s 为一个周期,纯  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  和 0.20%Pt/ $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  样品的光电流结果如图 5(c)所示,0.20%Pt/ $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  光电流响应信号比  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  高,表明复合催化剂具备良好光生载流子的分离效率.此外,如图 5(d)所示,0.20%Pt/ $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  光致发光光谱的峰强度明显弱于  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  的峰强度,表明经过 Pt 修饰后复合物中电子-空穴复合率降低,这在于 Pt NPs 的费米能级较低具有超强的捕获电子能力,有效提高了光生  $e^-$  和  $h^+$  的分离效率.

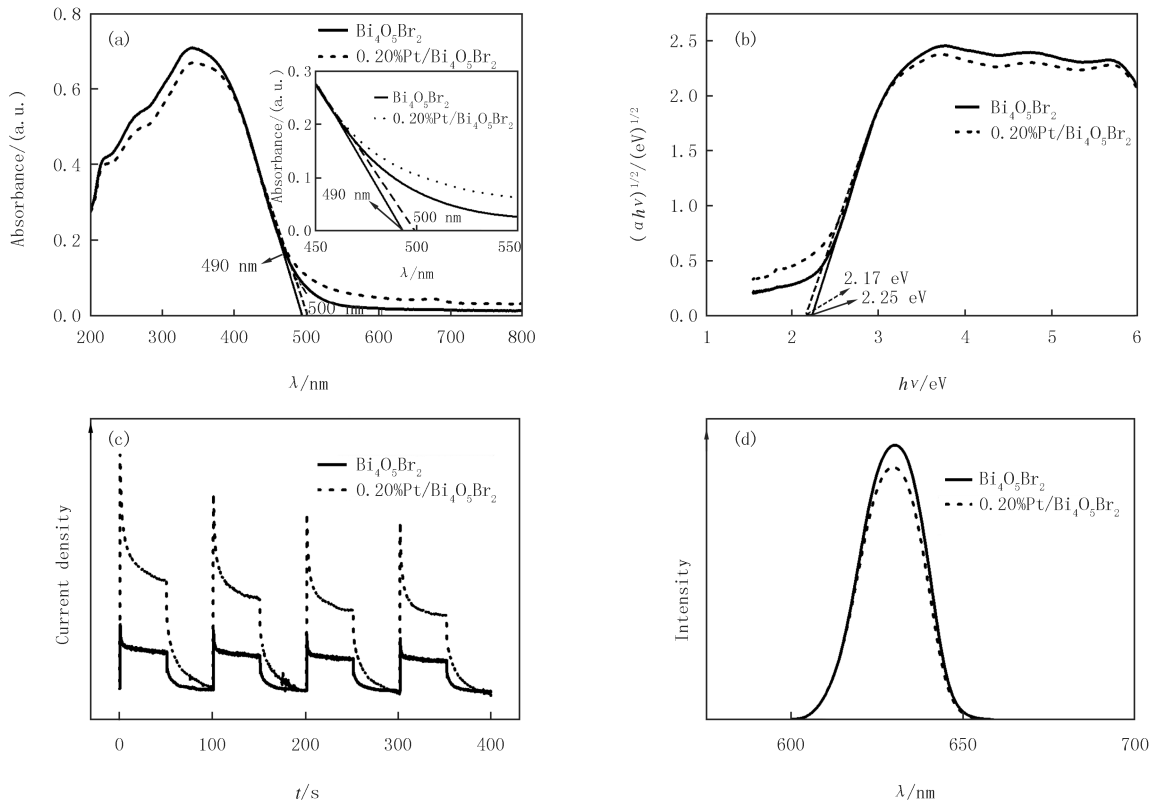


图5  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 和0.20%Pt/ $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 的紫外-可见漫反射光谱图(a),  $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 与 $h\nu$ 的关系曲线图(b), 光电流响应图谱(c), 光致发光光谱(d)

Fig. 5 UV-vis/DRS spectra(a), relative curves of  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  vs  $h\nu$ (b), photocurrent responses(c) and photoluminescence spectra(d) of pure  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  and 0.20%Pt/ $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  samples

## 2.5 0.20%Pt/ $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 的稳定性及作用机理

针对 0.20%Pt/ $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  催化剂在 BPA 的降解反应过程中存在的主要活性物种,采用不同种类活性捕获剂(TBA, AO 和  $\text{N}_2$ )加入到反应中系统地进行考察.图 6(a)中,添加适量 AO 和 TBA 后,在模拟太阳光下照射 30 min,0.20%Pt/ $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  对 BPA 降解效率发生显著下降(分别为 12% 和 65%,远低于未添加的 92%).而通入  $\text{N}_2$  后,0.20%Pt/ $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  的光降解 BPA 效率无明显变化.上述情况表明,0.20%Pt/ $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  光催化降解 BPA 反应过程中, $h^+$  和  $\cdot\text{OH}$  是主要活性物种<sup>[21]</sup>.

本文推测了 0.20%Pt/ $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  光催化剂在模拟太阳光照射下降解 BPA 的光催化机理.根据文献知<sup>[22]</sup>,价带顶位置越小其氧化性越弱,导带底越负其还原性越强.由于  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  价带顶为 0.94 eV,其值比  $\text{OH}^-/\cdot\text{OH}$  电势电位( $E^0(\text{OH}^-/\cdot\text{OH})=1.99$  eV)要小,表明其价带顶的光生空穴无法满足氧化  $\text{OH}^-$  生成  $\cdot\text{OH}$  的要求;然而, $E_{\text{CB}}=E_{\text{VB}}-E_g$  可计算得出  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  的导带底为 -1.31 eV,其值明显更负于

$E^0(\text{O}_2/\cdot\text{O}_2^-) = -0.046 \text{ eV}^{[23]}$  电势电位比,说明导带底表现出光生电子优异的还原性能,可将  $\text{O}_2$  还原为  $\cdot\text{O}_2^-$ <sup>[24]</sup>(图 6(b)).基于以上分析,如图 6(c)所示,在光照激发下,光生电子( $e^-$ )从  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  价带(VB)上跃迁至导带(CB),同时在  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  的 VB 产生相应的空穴( $h^+$ )((1)式).根据 XPS 和捕获剂实验可知,Pt 在  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  表面上的是以  $\text{Pt}^0$  状态存在.由于金属 Pt 的功函数高于  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ <sup>[25]</sup>,Pt 与  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  接触后形成肖特基异质结,在  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  价带的电子会转移到单质 Pt((2)式);单质 Pt 上的电子继续与  $\text{O}_2$  反应形成  $\cdot\text{O}_2^-$  自由基((3)式);生成的  $\cdot\text{O}_2^-$  则与  $\text{H}_2\text{O}$  进一步发生反应生成活性物种  $\cdot\text{OH}$ ((4)式)<sup>[24]</sup>;最后,由生成的活性物种( $\cdot\text{OH}$  和  $h^+$ )与 BPA 发生反应生成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ((5)式),主要反应式表示如下:

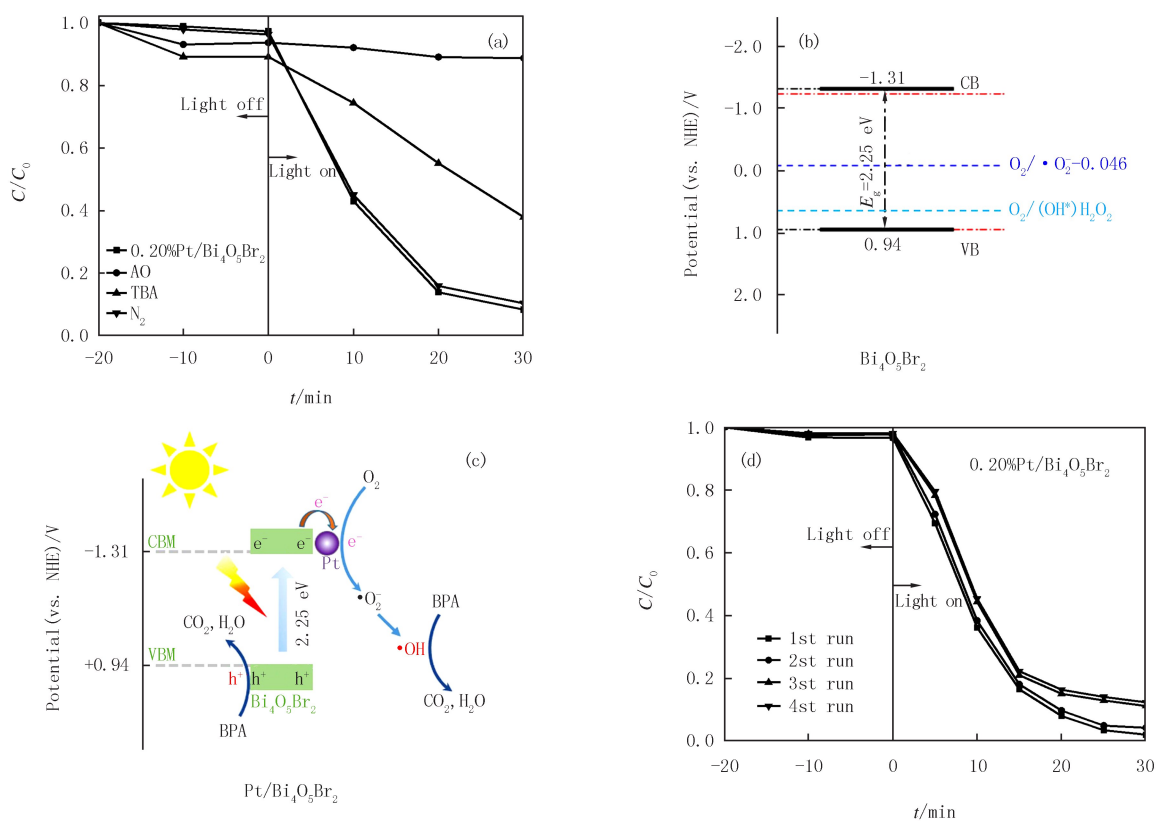
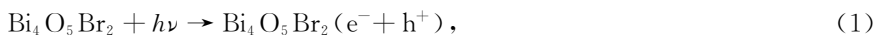


图6 0.20%Pt/Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub>降解BPA的捕获剂实验(a), Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub>能带结构(b), 光催化降解BPA机理(c)和循环实验(100 mg催化剂, 100 mL 15 mg/L BPA) (d)

Fig.6 The experiment of trapping agent for 0.20%Pt/Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub> photocatalytic degradation of BPA(a), energy band structure of Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub> (b), mechanism diagram for the photocatalytic degradation of BPA(c) and recycling experiment(100 mg catalyst, 100 mL 15 mg/L BPA aqueous solution) (d)

实际应用过程中,光催化剂稳定性是非常重要的因素之一.在此,通过循环实验来评价 0.20% Pt/Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub> 的稳定性,即测量 4 次该催化剂对 BPA 的循环降解曲线,如图 6(d)所示,4 次循环实验后,该催化剂依然保持在 88% 以上的光催化降解 BPA 效率,表明 0.20% Pt/Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub> 具有优异的光催化活性稳定性.每次循环实验后,光催化降解 BPA 的活性都略有下降,这与催化剂在降解后的回收过程中存在少量损耗以及在洗涤烘干和再回收过程中催化剂表面吸附 BPA 的能力下降有关.

### 3 结 论

本文采用强静电吸附辅助光还原法成功制备了负载不同量 Pt 的  $\text{Pt}/\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  光催化剂体系,研究了不同 Pt 负载量对该体系光催化降解性能的影响,发现 0.20%  $\text{Pt}/\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  表现出最高的光催化降解 BPA 活性,并具有优异的活性稳定性.在模拟太阳光照射 30 min 后,其降解 BPA 效率高达 96%,远大于纯  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  的 75%.XRD 和 SEM 结果表明负载 Pt 对  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  晶体结构和形貌几乎无影响,表明较低 Pt 负载量和较高分散性.HRTEM 和 EDS 及 XPS 表征证明了 Pt 成功且均匀负载于  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  纳米片表面.此外,UV-vis 显示  $\text{Pt}/\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  相比于纯  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  发生轻微红移现象,表明负载 Pt 后有利于可见光的吸收.光电流响应和 PL 光谱图表明 Pt NPs 具有超强的电子捕获能力,有效提升其光生电子-空穴对的分离效率.最后,通过捕获剂实验证明了光催化降解 BPA 反应中的主要活性物种是  $\text{h}^+$  和  $\cdot\text{OH}$ ,并提出了模拟太阳光照射下降解 BPA 的光催化机理.此工作为低含量贵金属修饰铋基材料提供一定的理论基础和技术指导.

### 参 考 文 献

- [1] ZHAO X S, YOU Y Y, HUANG S B, et al. Z-scheme photocatalytic production of hydrogen peroxide over  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  heterostructure under visible light[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 278: 119251.
- [2] 殷伟庆, 夏杰祥. 离子液体中  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  超薄纳米片材料的可控制备及其光催化降解环丙沙星性能研究[J]. *干旱环境监测*, 2020, 34(4): 177-181.  
YIN W Q, XIA J X. The controllable preparation of  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  ultrathin nanosheets in ionic liquids and the photocatalytic degradation of ciprofloxacin[J]. *Arid Environmental Monitoring*, 2020, 34(4): 177-181.
- [3] YI F T, MA J Q, LIN C W, et al. Insights into the enhanced adsorption/photocatalysis mechanism of a  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  nanosheet[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 821: 153557.
- [4] SEDAGHATI N, HABIBI-YANGJEH A, ASADZADEH-KHANEGHAH S, et al. Photocatalytic performance of oxygen vacancy rich  $\text{TiO}_2$  combined with  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  nanoparticles on degradation of several water pollutants[J]. *Advanced Powder Technology*, 2021, 32(2): 304-316.
- [5] DING S S, MAO D J, YANG S G, et al. Graphene-analogue h-BN coupled Bi-rich  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  layered microspheres for enhanced visible-light photocatalytic activity and mechanism insight[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 210: 386-399.
- [6] 张珍. 贵金属 Pt 修饰  $\text{Bi}_x\text{O}_y\text{Br}_z$  ( $\text{BiOBr}$ ,  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ ) 光催化剂的制备及其性能研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2018.  
ZHANG Z. Preparation and photocatalytic activities of Pt-modified  $\text{Bi}_x\text{O}_y\text{Br}_z$  ( $\text{BiOBr}$ ,  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ ) photocatalysts[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2018.
- [7] LI R, XIE F X, LIU J X, et al. Synthesis of  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  from reorganization of  $\text{BiOBr}$  and its excellent visible light photocatalytic activity[J]. *Dalton Transactions*(Cambridge, England; 2003), 2016, 45(22): 9182-9186.
- [8] BAI Y, YANG P, WANG L, et al. Ultrathin  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  nanosheets for selective photocatalytic  $\text{CO}_2$  conversion into  $\text{CO}$ [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 360: 473-482.
- [9] WU Z H, SHEN J, MA N, et al.  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  nanosheets with vertical aligned facets for efficient visible-light-driven photodegradation of BPA [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 286: 119937.
- [10] ZHANG W B, XIAO X, WU Q F, et al. Facile synthesis of novel Mn-doped  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  for enhanced photocatalytic NO removal activity[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 826: 154204.
- [11] LI P J, CAO W, ZHU Y, et al. NaOH-induced formation of 3D flower-sphere  $\text{BiOBr}/\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  with proper-oxygen vacancies via in situ self-template phase transformation method for antibiotic photodegradation[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 715: 136809.
- [12] ZHANG X, YANG P, YANG B, et al. Synthesis of the composite catalyst  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2/\text{BiOBr}$  for the improved photocatalytic degradation of oilfield produced wastewater[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, 30(18): 17276-17287.
- [13] CAO W, JIANG C Y, CHEN C, et al. A novel Z-scheme  $\text{CdS}/\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  heterostructure with mechanism analysis: enhanced photocatalytic performance[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 861: 158554.
- [14] XU M W, WANG Y Y, HA E N, et al. Reduced graphene oxide/ $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  nanocomposite with synergetic effects on improving adsorption and photocatalytic activity for the degradation of antibiotics[J]. *Chemosphere*, 2021, 265: 129013.
- [15] MAO D J, DING S S, MENG L J, et al. One-pot microemulsion-mediated synthesis of Bi-rich  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  with controllable morphologies and excellent visible-light photocatalytic removal of pollutants[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 207: 153-165.
- [16] XU Q L, ZHANG L Y, CHENG B, et al. S-scheme heterojunction photocatalyst[J]. *Chem*, 2020, 6(7): 1543-1559.
- [17] JIA Z, LYU F, ZHANG L C, et al. Pt nanoparticles decorated heterostructured  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  microplates with highly enhanced pho-

- tocatalytic activities under visible light[J].Scientific Reports,2019,9(1):7636.
- [18] YE J, FU C C, HE J H, et al. In situ synthesis of 3D Pt/CdS/hydrogenated BiOBr microspheres with enhanced visible light photocatalytic activity[J]. ChemistrySelect, 2019, 4(17):5002-5009.
- [19] GUO W, QIN Q, GENG L, et al. Morphology-controlled preparation and plasmon-enhanced photocatalytic activity of Pt-BiOBr heterostructures[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 308:374-385.
- [20] LIU J X, LI R, ZU X, et al. Photocatalytic conversion of nitrogen to ammonia with water on triphase interfaces of hydrophilic-hydrophobic composite Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub>/ZIF-8[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 371:796-803.
- [21] CHANG F, LEI B, YANG C, et al. Ultra-stable Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> n-p heterojunctions induced simultaneous generation of radicals OH and O<sup>2-</sup> and NO conversion to nitrate/nitrite species with high selectivity under visible light[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 413:127443.
- [22] 郝瑞刚, 刘康利, 张长明, 等. Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>@ACSs 负载 BiOBr 材料的制备及光还原 CO<sub>2</sub> 性能研究[J]. 河南师范大学学报(自然科学版), 2021, 49(4):68-75.
- HAO R G, LIU K L, ZHANG C M, et al. Study on the preparation and CO<sub>2</sub> photoreduction activity of Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>@ACSs loaded BiOBr[J]. Journal of Henan Normal University(Natural Science Edition), 2021, 49(4):68-75.
- [23] DI J, XIA J X, JI M X, et al. Controllable synthesis of Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub> ultrathin nanosheets for photocatalytic removal of ciprofloxacin and mechanism insight[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(29):15108-15118.
- [24] FAN Y Y, ZHOU W C, QIU X Y, et al. Selective photocatalytic oxidation of methane by quantum-sized bismuth vanadate[J]. Nature Sustainability, 2021, 4(6):509-515.
- [25] DING S S, HAN M S, DAI Y X, et al. Synthesis of Ag/AgBr/Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub> plasmonic heterojunction photocatalysts: elevated visible-light photocatalytic performance and Z-scheme mechanism[J]. ChemCatChem, 2019, 11(15):3490-3504.

## Preparation of Schottky heterojunction Pt/Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub> and its photocatalytic performance

Zhang Xiaochao<sup>a</sup>, Kou Lifang<sup>a</sup>, Zhang Zhen<sup>a</sup>, Wang Yunfang<sup>a</sup>, Zhang Changming<sup>b</sup>

(a. Chemistry and Chemical Engineering; b. School of Mining Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub> photocatalyst modified by Pt nanoparticles with low loading content(0.05%–0.50%, mass fraction) and high dispersity was successfully synthesized by electrostatic adsorption-assisted photoreduction method(Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub> as precursor). The photocatalytic performance of samples was evaluated for the photocatalytic degradation activity of bisphenol A (BPA), the results showed that the degradation efficiency of BPA over 0.20%Pt/Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub> sample reached 96%(under simulated sunlight irradiation for 30 minutes), which was much higher than that of pure Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub>. The structure, morphology, chemical composition and optical properties of the catalysts were systematically studied by a series of characterization methods (XRD, SEM, TEM, XPS, UV-vis DRS, PL, etc.). The characterization results proved that the photocatalytic activity of 0.20%Pt/Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub> composite significantly enhanced due to the following three points: firstly, Pt as an electron trapping trap improved the separation efficiency of photogenerated electron-hole pairs. Secondly, the plasma resonance effect of noble metal improved the light utilization efficiency. Finally, the formation of Schottky-heterojunction between Pt and Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub> improved the utilization efficiency of photoinduced charge. Furthermore, according to the trapping agent experiment, the main active species in the photocatalytic process were h<sup>+</sup> and •OH, and the corresponding reaction mechanism was proposed so as to provide a certain theoretical basis and guidance for the low content noble metal modified Bi-based materials.

**Keywords:** Schottky heterojunction; Pt/Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub>; photocatalysis; bisphenol A

[责任编辑 赵晓华 陈留院]