

文章编号 1672-6634(2024)06-0039-10

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2024060002

$\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})\text{Cl}/\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 异质结的构筑及其 光催化合成 H_2O_2 性能研究

高美超¹, 孙兆楠¹, 巩云云¹, 于光龙², 冯媛媛¹

(1. 曲阜师范大学 化学与化工学院, 山东 曲阜 273165; 2. 聊城鲁西多元醇新材料科技有限公司, 山东 聊城 252000)

摘要 通过燃烧法和水热法制备了一种新型的 S 型异质结催化剂 $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})\text{Cl}/\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 。采用 X 射线粉末衍射仪、扫描电子显微镜、X 射线光电子能谱和紫外可见漫反射光谱对所得样品进行了表征和测试。通过光催化实验和光电化学测试, 表征了样品的光催化合成 H_2O_2 性能, 提出了光催化反应机理。结果表明随着水热温度的升高, 样品中 $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})\text{Cl}$ 的含量越高, 当水热温度为 120 °C 时, 复合材料表现出最佳的光催化活性。在模拟太阳光照射下, H_2O_2 的生成效率达到 $571.43 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, 分别是 $\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})\text{Cl}$ 的 47.8 倍和 3.6 倍。其高效的光催化性能归因于复合材料中异质结界面电场的形成, 提高了光生电子-空穴的分离效率。自由基淬灭实验表明 $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})\text{Cl}/\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 光催化生成 H_2O_2 反应的主要活性物种为超氧自由基和单线态氧。

关键词 $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})\text{Cl}/\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{O}_3$; 异质结; 光催化; 双氧水

中图分类号 O643.36; TQ426.64

文献标志码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Construction of $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})\text{Cl}/\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ Heterojunction with Enhanced Photocatalytic H_2O_2 Production Performance

GAO Meichao¹, SUN Zhaonan¹, GONG Yunyun¹,
YU Guanglong², FENG Yuanyuan¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Qufu Normal University, Qufu 273165, China;

2. Liaocheng Luxi Polyol New Material Technology Co., Ltd., Liaocheng 25200, China)

Abstract A new S-type heterojunction catalyst $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})\text{Cl}/\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ was prepared by combustion and hydrothermal methods. The samples were characterized by X-ray powder diffractometer, scanning electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and UV visible diffuse reflectance spectra. The photocatalytic synthesis of H_2O_2 for the samples was investigated by photocatalytic experiments and photoelectrochemical tests, and the photocatalytic reaction mechanism was speculated. The results show that the content of $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})\text{Cl}$ increases with the increase of synthesis temperature, and the composite $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})\text{Cl}/$

收稿日期: 2024-06-04

基金项目: 国家自然科学基金项目(22072070); 山东省自然科学基金项目(ZR2021QE032)资助

通信作者: 高美超, 男, 汉族, 博士, 讲师, 研究方向: 能源与环境光催化, E-mail: meichaogao@hotmail.com;

冯媛媛, 女, 汉族, 博士, 教授, 研究方向: 能源电化学, E-mail: fengyy@qfnu.edu.cn.

$\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ exhibits the best photocatalytic activity when the hydrothermal temperature is 120 °C. The H_2O_2 production rate under simulated sunlight irradiation is up to $571.43 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, which is 47.8 and 3.6 times of $\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ and $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})\text{Cl}$, respectively. Its high photocatalytic performance can be attributed to the formation of interfacial electric field of heterojunction in the composite, which improves the separation efficiency of photogenerated electron-hole. Radical quenching experiments show that the main active species of photocatalyzed H_2O_2 for $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})\text{Cl}/\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ are superoxide free radicals and singlet oxygen.

Key words $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})\text{Cl}/\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{O}_3$; heterojunction; photocatalysis; H_2O_2

0 引言

过氧化氢(H_2O_2)作为一种温和绿色的氧化剂,在化工和环境治理等领域得到了广泛的应用^[1]。制备 H_2O_2 的方法有蒽醌法、异丙醇氧化法和电化学合成法等,但是这些方法存在能耗大、副产物毒性高和对环境污染严重等缺点,因此迫切需要开发绿色高效节能 H_2O_2 的生产技术^[2]。光催化生产 H_2O_2 被认为是一种理想的方式,因为在反应过程中只需要可再生的 O_2 和 H_2O ^[3]。

铋基半导体由于具有典型的层状结构和独特的电子特性,被认为是一种很有吸引力的可见光响应光催化剂,在光催化剂领域得到了广泛的关注^[4,5]。其中氧化铋(Bi_2O_3)是一种典型的多晶型氧化物,作为一种具有独特光电性能的半导体材料,在光催化领域展现出一定的应用前景,如光催化污染物降解、光催化分解水、 CO_2 光催化还原和光催化固氮等^[6-9]。然而,单一组分的 Bi_2O_3 由于载流子复合快和光量子效率低难以表现出优异的光催化活性。

近年来,余家国教授提出的 S 型异质结概念成为光催化领域的研究热点。S 型异质结是由还原光催化剂(RP)和氧化光催化剂(OP)结合形成的,且 RP 的费米能级(E_F)、导带(CB)和价带(VB)位置高于 OP,该机制增强了电荷分离的同时还保持了复合体系的最大氧化还原电位^[10,11]。研究人员围绕 Bi_2O_3 开展了与 S 型异质结相关的研究工作。如 He 等人采用水热法和光沉积法将疏水性 TiO_2 和 Bi_2O_3 固定在轻质聚苯乙烯球上,制备了可浮性 S 型异质结 $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 光催化剂,显著提高了 H_2O_2 产率^[12]。Shan 等人采用电泳沉积技术合成了 $\text{BiOI}/\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 异质结,在析氢和合成 H_2O_2 方面表现出优异的光催化活性和稳定性^[7]。由此可见,基于 Bi_2O_3 半导体构建 S 异质结可以实现高效光催化 H_2O_2 合成。另外,铋基半导体 $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})\text{Cl}$ 是一种与 Bi_2O_3 半导体复合构建 S 异质结的理想候选材料。一方面,它表现出与 BiOCl 相似的层状结构,可以产生自建的内部电场,促进电子-空穴对分离; $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})\text{Cl}$ 由 OH 和 Cl 的混合离子层组成,可增强内建电场,从而进一步提高电荷分离效率^[13,14]。另一方面,由于 $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})\text{Cl}$ 中存在 OH^- 阴离子,它与光生空穴反应容易形成羟基自由基,有利于 H_2O_2 的生成^[1]。因此,将 Bi_2O_3 与 $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})\text{Cl}$ 相结合构建异质结,有望在可见光照射下获得优异的 H_2O_2 光催化合成性能。

在大部分报道中,异质结光催化剂是通过物理混合的方法制备,并不能保证形成紧密的接触界面。而采取原位生长的方法,有利于异质结光催化剂形成较大的接触面积和紧密的界面结合,这对异质结光催化过程中电荷的快速分离和传输至关重要。另外,燃烧法制备金属氧化物具有快速高效、简便易操作、不需要复杂的设备、温度易控制和适用性广等优势。基于此,本工作采用燃烧法合成了 $\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒,然后采用 NH_4Cl 蚀刻法原位生成 $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})\text{Cl}$,构建了 S 型异质结光催化剂 $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})\text{Cl}/\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 。结合相关表征,详细研究了 $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})\text{Cl}/\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 的相组成、微观形貌和能带结构等,研究了该体系光催化合成 H_2O_2 的性能,并提出了可能的光催化机理。

1 实验部分

1.1 样品制备

所用药品均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司。(1) $\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 的制备:首先,将 14.5 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 6.3 g 柠檬酸溶于 40 mL 去离子水中,持续搅拌 15 min 使二者混合均匀;随后,将混合

物转移到电热套中加热。溶剂蒸发完毕后,反应产生大量气体。完全反应完毕后,经研磨获得 Bi/Bi₂O₃。(2) Bi₂O₂(OH)Cl/Bi/Bi₂O₃ 的制备:将 2.0 g Bi/Bi₂O₃ 与 0.5 g NH₄Cl 分散到 30 mL 去离子水中,持续搅拌 10 min,接着超声 20 min,使二者混合均匀。随后,将混合溶液转移到 50 mL 内衬为聚四氟乙烯的反应釜中,在不同的温度下(40、80、120、160 和 200 °C)保温 8 h。反应结束后自然冷却,用去离子水洗涤数次后,在 60 °C 真空干燥箱中干燥。所得样品对应于水热温度分别标记为 Bi/Bi₂O₃-X (X=40、80、120、160、200)。制备过程如图 1 所示。



图 1 Bi₂O₂(OH)Cl/Bi/Bi₂O₃ 的制备过程示意图

Fig. 1 Schematic preparation process of Bi₂O₂(OH)Cl/Bi/Bi₂O₃

1.2 材料表征

利用 X 射线粉末衍射仪(XRD,D8 Advanced, Bruker Co., Germany)分析样品的晶体结构。利用扫描电子显微镜(SEM,JSM-6700F, Japan)和透射电子显微镜(TEM,JEM-2100 JEOL Ltd, Japan)观察样品的微观结构。利用 X 射线光电子能谱(XPS, VG, Physical electron Quantum 2000 Scanning Esca Microprob)研究样品的化学成分。利用紫外-可见漫反射光谱(UV-vis DRS, UV-2450, Shimadzu, Japan)记录样品的光学性质。利用微波频率为 9.5 GHz 的 Bruker EPR A200 谱仪测量电子顺磁共振谱(EPR)。利用荧光分光光度计(日立, F-4500, Japan)采集光致发光(PL)光谱。利用 CHI 650E 电化学工作站(上海辰华),基于三电极体系测试样品的光电化学性质。饱和氯化银电极(SCE)和 Pt 电极分别作为参比电极和对电极,将光催化剂(1 mg 分散于 1 mL 乙醇和 50 μL Nafion 溶液中)浸涂在 FTO 玻璃上制备工作电极。光源为 300 W 氙灯,电解液为 0.5 mol/L 硫酸钠(Na₂SO₄)溶液。采用光子能量为 21.22 eV 的单色 He Iα 源(Thermo ESCALAB XI+, America)进行紫外光电子能谱(UPS)测试。

1.3 光催化合成 H₂O₂ 实验

光催化合成 H₂O₂ 是在自制的可通气体和冷却水的装置中进行。首先,将 25 mg 催化剂超声分散于 40 mL 去离子水和 10 mL 甲醇的混合溶液中;随后,通入高纯 O₂,流速为 100 mL/min,搅拌 30 min,构建 O₂ 的吸附/脱附平衡。使用 300 W 氙灯模拟太阳光光源进行光照,过程中持续鼓泡氧气以维持富氧环境。反应 1 h 后,吸取反应液 5 mL,经过滤后,与 2 mL KI 溶液(0.1 mol/L)和 50 μL (NH₄)₆Mo₇O₂₄(0.01 mol/L)溶液混合,静置 10 min 后,测定 352 nm 处的吸光度,通过标准曲线计算 H₂O₂ 浓度。

2 结果与讨论

2.1 物相、形貌与元素状态分析

图 2 为所得样品的 XRD 谱图。从图 2(a)和 2(b)分别可以看出所制备的 Bi/Bi₂O₃ 的衍射峰包含单斜相 Bi₂O₃(JCPDS Card 76-1730)和六方相单质金属 Bi(JCPDS Card 85-1330)的特征衍射峰。这表明所制备的样品含有 Bi₂O₃ 和单质 Bi 两相,这是由于制备过程中柠檬酸具有还原性,一定量的 Bi³⁺ 被还原为单质 Bi。如图 2(c)所示,在一定温度下经过 NH₄Cl 溶液处理后,在 11.6°、23.5°和 26.1°处观察到属于

$\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})\text{Cl}$ (JCPDS No. 41-0708)的特征衍射峰,并且随着水热温度的升高, $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})\text{Cl}$ 的衍射峰强度逐渐增强,这表明生成了更多 $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})\text{Cl}$ 相。图2(d)为 $\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ -120的XRD谱图,可以看出该样品由 $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})\text{Cl}$ 、Bi和 Bi_2O_3 三相组成,这表明成功地合成了 $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})\text{Cl}/\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 异质结复合材料(下文样品 $\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ -120标记为 $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})\text{Cl}/\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{O}_3$)。

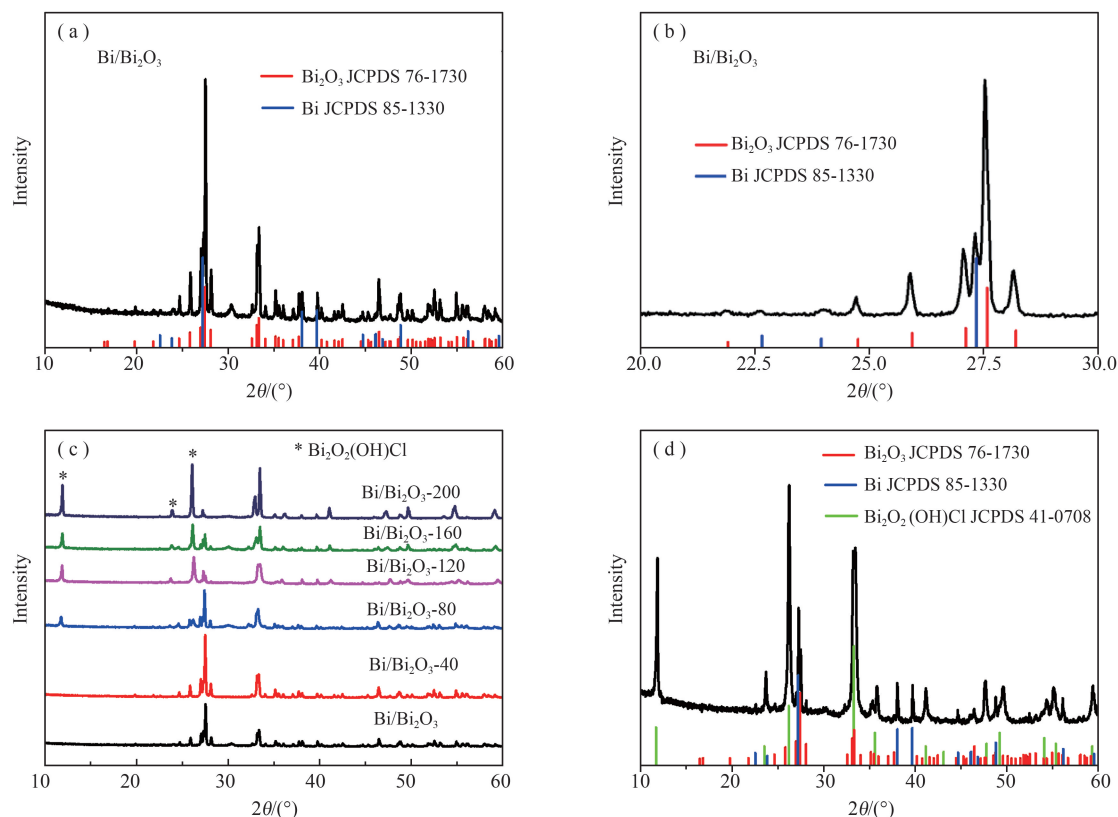


图2 (a,b) $\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{O}_3$, (c) $\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ -X ($X=40, 80, 120, 160, 200$)和(d) $\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ -120的XRD谱图
Fig. 2 XRD patterns of (a, b) $\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{O}_3$, (c) $\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ -X ($X=40, 80, 120, 160, 200$) and (d) $\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ -120

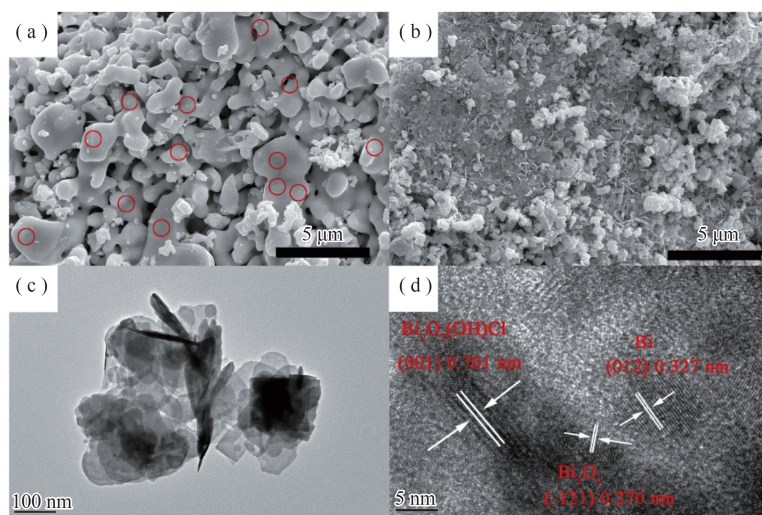


图3 (a) $\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 和(b) $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})\text{Cl}/\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 的SEM图像; $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})\text{Cl}/\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 的(c) TEM和(d)高分辨TEM图像
Fig. 3 SEM images of (a) $\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ and (b) $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})\text{Cl}/\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{O}_3$; (c) TEM and (d) HRTEM images of $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})\text{Cl}/\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{O}_3$

图3为所得样品的SEM形貌图。从图3(a)可以看出制备的 $\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 由大小为 $1\sim 3\ \mu\text{m}$ 的无规则的 Bi_2O_3 和随机分散的Bi纳米颗粒[图3(a)中由红圈标出]组成。图3(b)为 $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})\text{Cl}/\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 的SEM

形貌图,可以看出经过 NH₄Cl 处理后,出现了大量无序分布的 Bi₂O₂(OH)Cl 纳米片。为了进一步揭示 Bi₂O₂(OH)Cl/Bi/Bi₂O₃ 的形貌组成,对其进行了 TEM 表征。图 3(d)中的高分辨 TEM 图像显示了三种不同晶格间距的清晰连续接触界面。Bi₂O₃ 的(-121)晶面和金属 Bi 的(012)晶面的面间距分别为 0.270 和 0.327 nm,而 Bi₂O₂(OH)Cl 的(001)晶面的面间距为 0.761 nm,证明了 Bi₂O₂(OH)Cl/Bi/Bi₂O₃ 三元结构的成功构建。

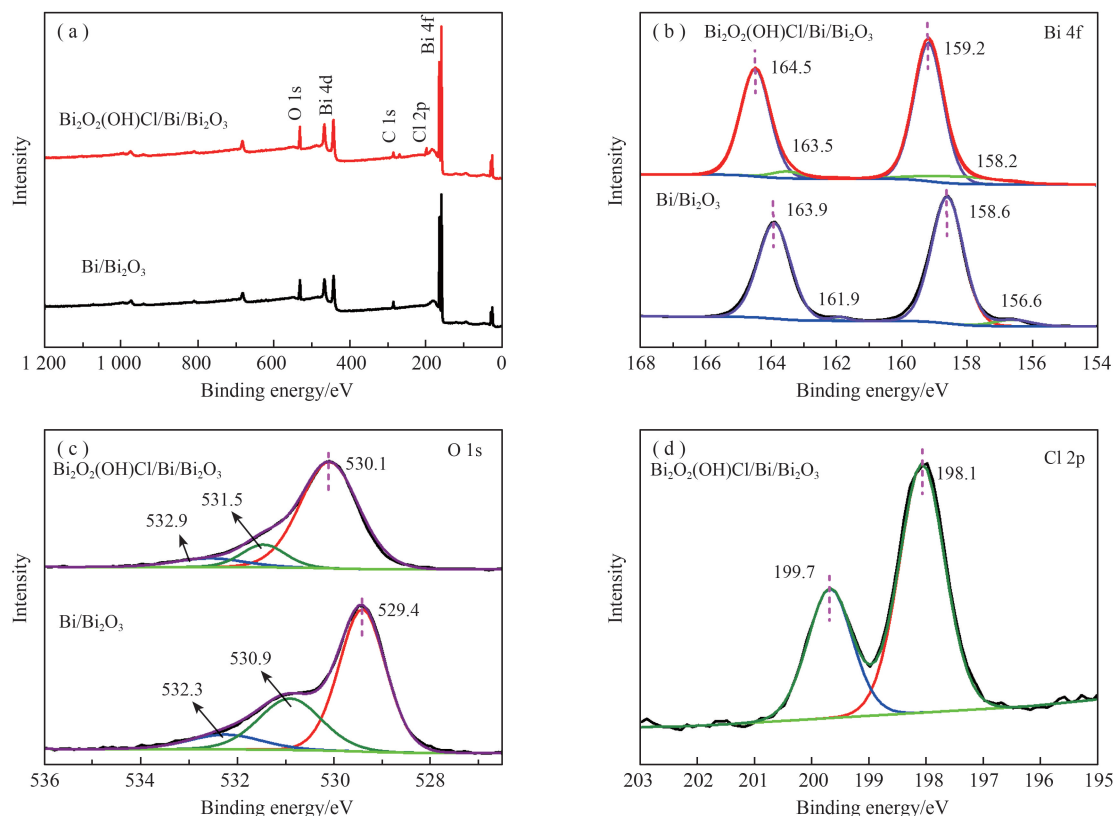


图 4 (a) Bi/Bi₂O₃和 Bi₂O₂(OH)Cl/Bi/Bi₂O₃ 的 XPS 光谱;(b) Bi 4f、(c)O 1s 和(d)Cl 2p 的高分辨 XPS 光谱

Fig. 4 (a) Survey and high-resolution XPS spectra of (b) Bi 4f, (c) O 1s and (d) Cl 2p of Bi/Bi₂O₃ and Bi₂O₂(OH)Cl/Bi/Bi₂O₃

通过 XPS 表征了样品的表面化学成分和元素价态。如图 4(a)所示,样品 Bi/Bi₂O₃ 和 Bi₂O₂(OH)Cl/Bi/Bi₂O₃ 中均存在 Bi 和 O 元素,而 Cl 元素只能在 Bi₂O₂(OH)Cl/Bi/Bi₂O₃ 中观察到。图 4(b~d)为上述元素的高分辨率 XPS 图谱。图 4(b)中的 Bi 4f 光谱被拟合为两组峰,其中 158.6 和 163.9 eV 的强峰分别属于 Bi³⁺组分中的 4f_{7/2} 和 4f_{5/2}。另外两个相邻的弱峰分别在 156.6 和 161.9 eV,这表明了单质 Bi 的存在。与 Bi/Bi₂O₃ 类似,Bi₂O₂(OH)Cl/Bi/Bi₂O₃ 的 Bi 4f 光谱也可以拟合为双峰,但由于 NH₄Cl 蚀刻后 Bi/Bi₂O₃ 表面形成 Bi₂O₂(OH)Cl,改变了化学环境,Bi 元素的峰略微向高结合能方向偏移。在图 4(c)中,Bi/Bi₂O₃ 的 O 1s 光谱呈现出三个峰。529.4 和 530.9 eV 的峰分别来自 Bi—O 键的氧和氧空位(OVs)^[15]。Bi/Bi₂O₃ 样品中出现的另一个 532.3 eV 峰归因于表面吸附的—OH/H₂O。与 Bi/Bi₂O₃ 相比,Bi₂O₂(OH)Cl 中氧空位特征峰面积有所减小,这是由于 Bi 元素所处的晶体结构环境发生变化所致。此外,与纯 Bi/Bi₂O₃ 的 Bi 4f 和 O 1s 的结合能相比,Bi₂O₂(OH)Cl/Bi/Bi₂O₃ 异质结中 Bi 4f 和 O 1s 的结合能明显向高结合能偏移,表明 Bi/Bi₂O₃ 中电子浓度降低,证实了电子在异质结结构中从 Bi/Bi₂O₃ 向 Bi₂O₂(OH)Cl 转移。如图 4(d)所示,Cl 2p 光谱证实了 Cl 元素的存在,进一步证实了 Bi₂O₂(OH)Cl/Bi/Bi₂O₃ 异质结的形成。

2.2 能带结构分析

利用 UV-vis DRS 光谱研究了样品的光吸收特性,并计算了禁带宽度(E_g)。如图 5(a)所示,Bi/Bi₂O₃ 的吸收带边大约在 470 nm 处,Bi₂O₂(OH)Cl 的吸收带边大约在 390 nm 处。与 Bi/Bi₂O₃ 和 Bi₂O₂(OH)Cl 相比,Bi₂O₂(OH)Cl/Bi/Bi₂O₃ 呈现出双吸收带边的特征,这表明了复合材料中含有 Bi₂O₃ 和 Bi₂O₂(OH)Cl 两种半导体。根据 UV-vis DRS 光谱,可通过 Kubelka-Munk 方程计算 Bi₂O₂(OH)Cl 和 Bi₂O₃ 的 E_g

值^[16]。如图 5(b,c)所示,Bi/Bi₂O₃ 和 Bi₂O₂(OH)Cl 的 E_g 分别为 2.77 和 3.16 eV。采用 Mott-Schottky 谱测试确定了半导体类型,并计算了 Bi/Bi₂O₃ 和 Bi₂O₂(OH)Cl 的导带电位。从图 5(d,e)中可以清楚地看到,Bi/Bi₂O₃ 和 Bi₂O₂(OH)Cl 在不同频率下都表现出正斜率,这是 n 型半导体的典型特征。此外,Bi/Bi₂O₃ 和 Bi₂O₂(OH)Cl 的平带电位(E_{FB})分别为 -0.35 和 -0.77 V(vs. SCE)。将对 SCE 标准电极的 E_{FB} 转化为相对标准氢电极的 E_{FB} ,公式为^[17]

$$E(\text{vs. NHE, pH}=7) = E(\text{vs. SCE, pH}=7) + 0.197 \text{ V}. \quad (1)$$

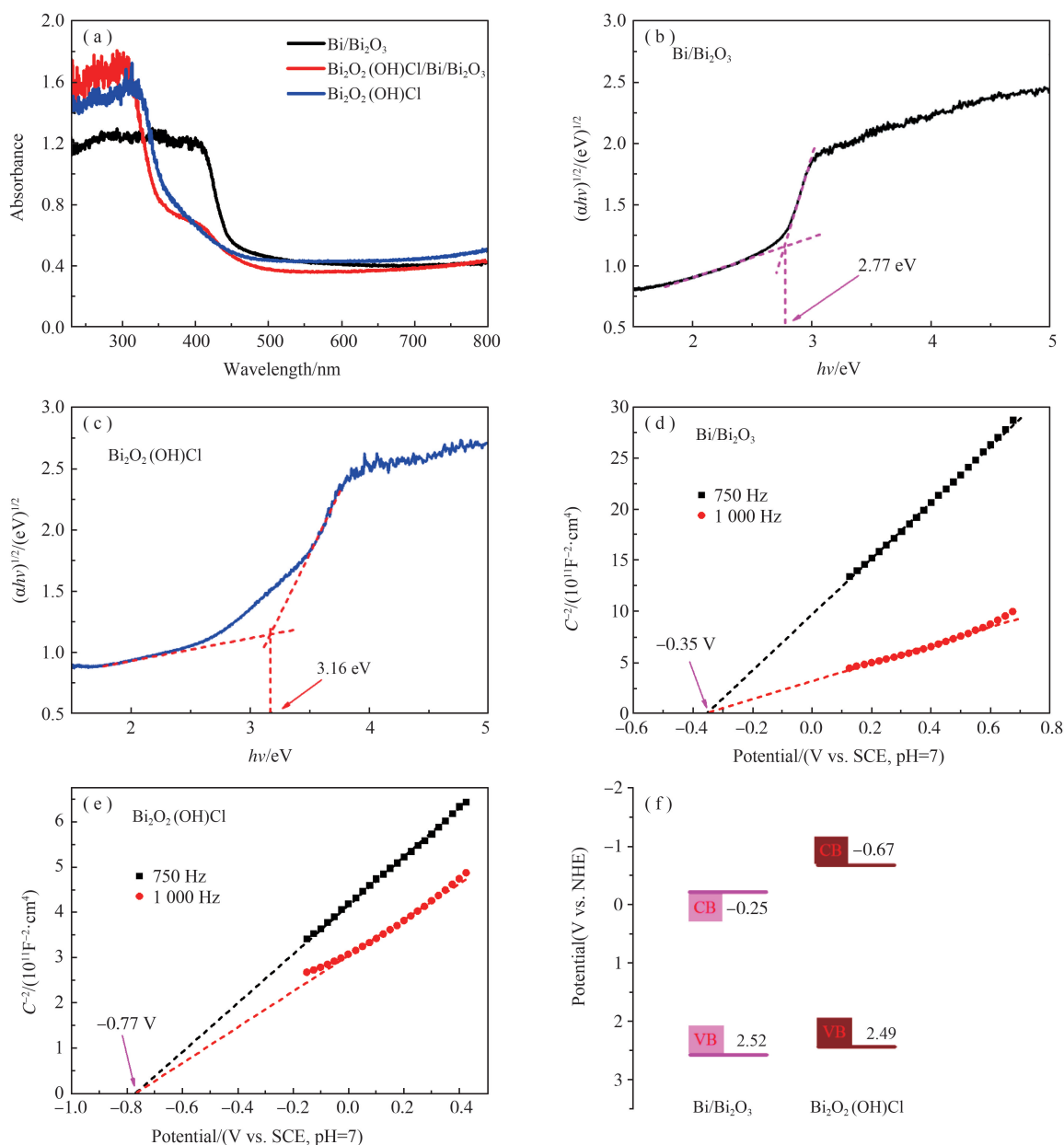


图 5 (a) Bi/Bi₂O₃、Bi₂O₂(OH)Cl/Bi/Bi₂O₃ 和 Bi₂O₂(OH)Cl 的 UV-vis DRS 光谱; UV-Vis DRS 图谱对应的 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 与 $h\nu$ 的关系曲线 (b) Bi/Bi₂O₃ 和 (c) Bi₂O₂(OH)Cl; (d) Bi/Bi₂O₃ 和 (e) Bi₂O₂(OH)Cl 的 Mott-Schottky 曲线; (f) Bi/Bi₂O₃ 和 Bi₂O₂(OH)Cl 的能带图

Fig. 5 (a) UV-vis DRS spectra of Bi/Bi₂O₃, Bi₂O₂(OH)Cl/Bi/Bi₂O₃ and Bi₂O₂(OH)Cl; UV-Vis DRS spectra corresponding plots of $(\alpha h\nu)^{1/2}$ versus $h\nu$ of (b) Bi/Bi₂O₃ and (c) Bi₂O₂(OH)Cl; Mott-Schottky curves of (d) Bi/Bi₂O₃ and (e) Bi₂O₂(OH)Cl; (f) band energy diagrams of Bi/Bi₂O₃ and Bi₂O₂(OH)Cl

因此,Bi/Bi₂O₃ 和 Bi₂O₂(OH)Cl 的 E_{FB} 分别为 -0.153 V 和 -0.573 V(vs. NHE)^[18]。由于 n 型半导体的导带电位(E_{CB})比 E_{FB} 负约 0.1 V^[19],Bi/Bi₂O₃ 和 Bi₂O₂(OH)Cl 的 E_{CB} 分别转化为 -0.253 和 -0.673 V

(vs. NHE)。利用经典公式 $E_{VB} - E_{CB} = E_g$, 计算出 Bi/Bi₂O₃ 和 Bi₂O₂(OH)Cl 的价带电位分别为 2.517 和 2.487 V(vs. NHE)^[20]。由此,可以得到如图 5(f) 中 Bi/Bi₂O₃ 和 Bi₂O₂(OH)Cl 的能带结构图。

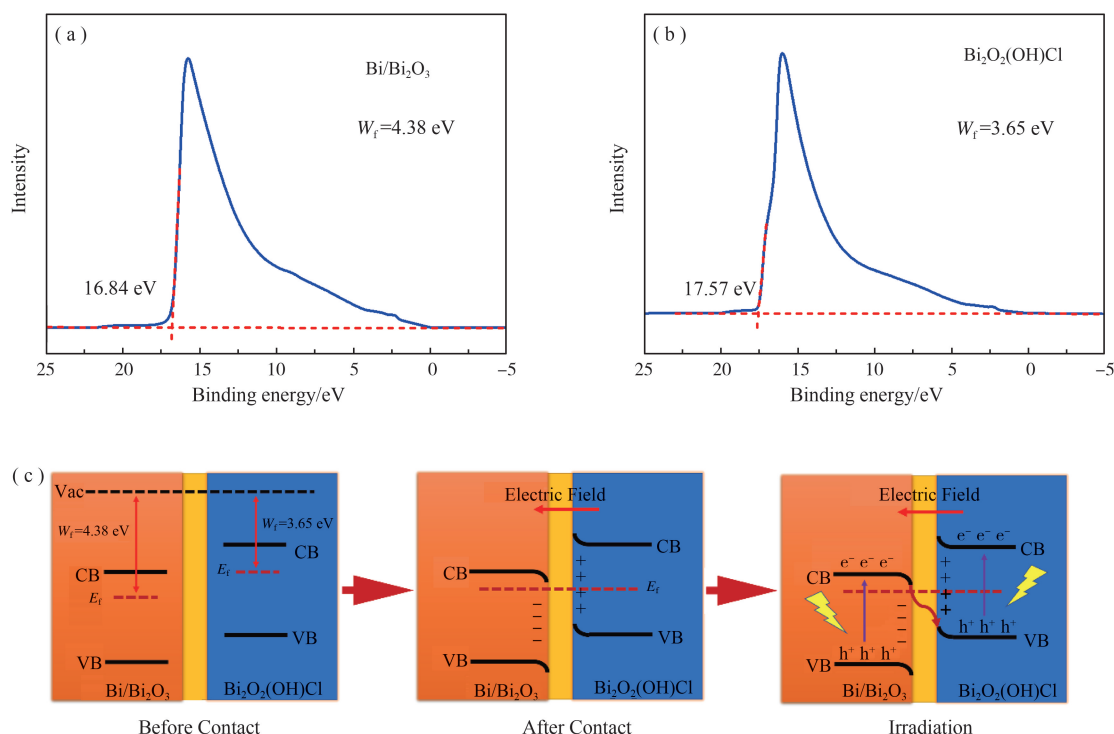


图 6 (a) Bi/Bi₂O₃ 和 (b) Bi₂O₂(OH)Cl 的 UPS 光谱; (c) Bi₂O₂(OH)Cl/Bi/Bi₂O₃ 异质结的能带和电子结构示意图

Fig. 6 UPS spectra of (a) Bi/Bi₂O₃ and (b) Bi₂O₂(OH)Cl; (c) Band alignment and electron structures of Bi₂O₂(OH)Cl/Bi/Bi₂O₃ heterojunction

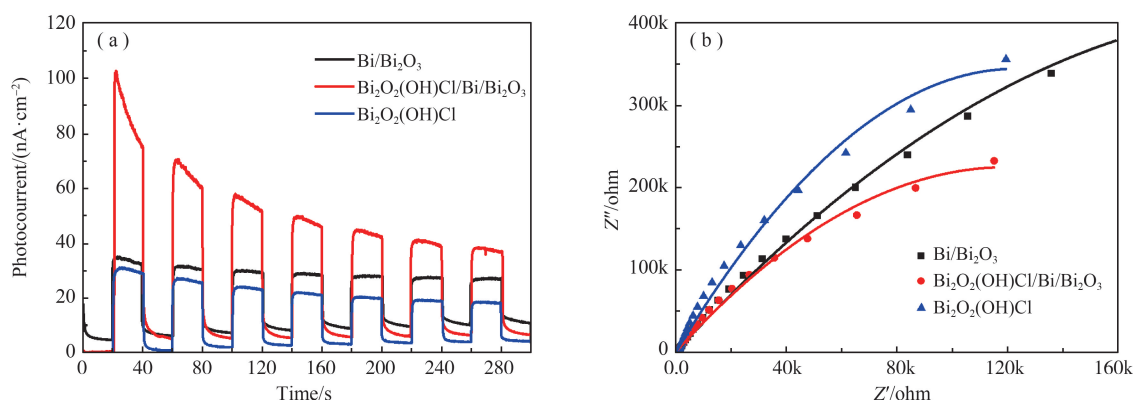


图 7 Bi/Bi₂O₃、Bi₂O₂(OH)Cl/Bi/Bi₂O₃ 及 Bi₂O₂(OH)Cl 样品的 (a) TPR 曲线和 (b) EIS 谱图

Fig. 7 (a) TPR curves and (b) EIS spectra of Bi/Bi₂O₃, Bi₂O₂(OH)Cl/Bi/Bi₂O₃ and Bi₂O₂(OH)Cl

2.3 异质结的形成与作用

为了准确确定样品的功函数(W_f),测试了样品的 UPS 谱图。如图 6(a,b)所示,通过用 He I α 的能量 21.22 eV 减去样品的电子截止能计算得到 W_f , 计算公式为 $W_f = 21.22 - E_{\text{cutoff}}$ 。当费米能级 $E_f = 0$ eV 时, Bi/Bi₂O₃ 和 Bi₂O₂(OH)Cl 的电子截止能分别为 16.84 和 17.57 eV。因此可以得到 Bi/Bi₂O₃ 和 Bi₂O₂(OH)Cl 的 W_f 分别为 4.38 和 3.65 eV。如图 6(c)所示,由于 Bi₂O₂(OH)Cl 比 Bi/Bi₂O₃ 具有更高的 E_f , Bi₂O₂(OH)Cl 的电子可以向 Bi/Bi₂O₃ 迁移,从而在 Bi₂O₂(OH)Cl 与 Bi/Bi₂O₃ 界面处形成内部电场^[21]。在光照下,光生电子在电场作用下从 Bi/Bi₂O₃ 转移到 Bi₂O₂(OH)Cl;此外单质 Bi 具有良好的导电性,可以作为电子陷阱促进电子的迁移,电子更容易从 Bi/Bi₂O₃ 的 CB 转移到 Bi₂O₂(OH)Cl 的 VB,从而促进光生电子和空穴的分离^[22,23]。

为了进一步研究光催化剂载流子的分离和迁移效率,进行了瞬态光电流响应(TPR)和电化学阻抗谱(EIS)测试。TPR 试验在每 20 s 光/暗交替下进行,样品的瞬态光电流曲线如图 7(a)所示。显然, $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})\text{Cl}/\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 表现出最强的光电流响应,表明其具有优越的光生电荷分离和转移性能。如图 7(b)所示, $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})\text{Cl}/\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 的电弧半径最小,表明其具有快速电荷分离转移和最低的电荷转移电阻,与 TPR 数据吻合较好。

2.4 光催化合成 H_2O_2 性能分析

图 8(a)展示了所合成样品在模拟阳光照射下光催化生成 H_2O_2 的性能。从图中可以看出, $\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 的 H_2O_2 生成速率非常低($11.96 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$),这可能是由于光激发载流子的复合速度很快造成的。而在 $\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 表面负载 $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})\text{Cl}$ 纳米片后显著提高了光催化性能, $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})\text{Cl}/\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 的 H_2O_2 生成效率最大,为 $571.43 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$,这归因于 $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})\text{Cl}$ 纳米片具有更好的载流子分离效率。为了解反应机理,进行了不同条件下 H_2O_2 生成的对比实验。研究了牺牲剂、光催化剂、光照和气氛对光催化活性的影响,如图 8(b)所示。显然,在没有光催化剂、牺牲剂和光照的情况下, H_2O_2 的析出受到了严重抑制;与 O_2 气氛相比,在 N_2 平衡条件下产生的 H_2O_2 非常少。这一结果明显表明光催化合成 H_2O_2 的产率高度依赖于反应过程中的气氛条件,而 O_2 是提高 H_2O_2 产率的关键参数。

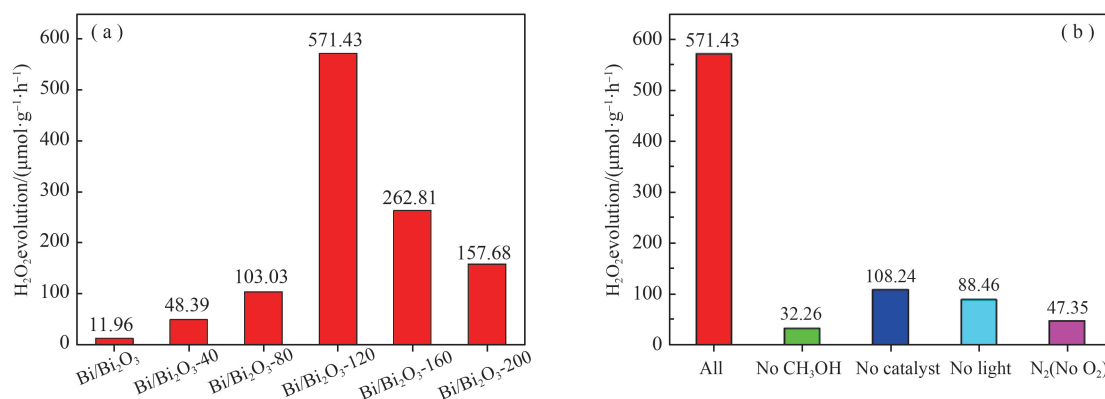


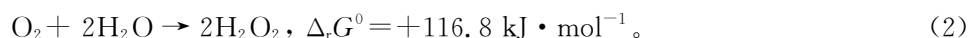
图 8 (a) 模拟阳光照射下光催化剂 H_2O_2 析出速率; (b) 不同条件下 $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})\text{Cl}/\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 的 H_2O_2 析出速率

Fig. 8 (a) H_2O_2 evolution rates of photocatalysts under simulated sunlight irradiation; (b) Corresponding rate of $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})\text{Cl}/\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ under different conditions

2.5 光催化机理分析

为了探索 H_2O_2 生成的反应途径,利用 EPR 技术进行了活性自由基捕获实验^[24]。如图 9(a)所示,在反应体系中发现羟基自由基($\cdot\text{OH}$),推测它可能是 H_2O_2 的合成中间体或分解产物,这一发现为理解 H_2O_2 的生成机制提供了有力证据。此外,在光照射下,超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)和单线态氧($^1\text{O}_2$)^[25-28]出现了更明显的特征峰[图 9(b,c)],这表明光照射可能促进这些自由基的生成,从而影响了 H_2O_2 的生成反应途径。为了进一步对自由基的作用进行验证,进行了俘获实验。在实验中,加入了异丙醇(IPA)作为 $\cdot\text{OH}$ 捕获剂,结果显示 H_2O_2 的产率在加入 IPA 后并没有降低,反而有所上升。这一结果说明 IPA 是 H_2O_2 生成的主要 H 源提供者,这与图 8(b)的结果一致。

此外,还发现在不加入甲醇的情况下, H_2O_2 的产率明显降低。这是因为活性物质在没有甲醇的情况下,只能与 H_2O 反应生成 H^+ ,从而产生了过高的能垒,如反应式(2)所示,影响了 H_2O_2 的生成。这一发现进一步证实了自由基在 H_2O_2 生成过程中的重要作用。



通过添加苯醌(BQ, $\cdot\text{O}_2^-$ 捕获剂)和色氨酸(Trp, $^1\text{O}_2$ 捕获剂),观察到 H_2O_2 的生成受到显著抑制[图 9(c)],这表明 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $^1\text{O}_2$ 作为 H_2O_2 的关键中间体,在 H_2O_2 的生成中发挥了重要作用。由于 $\cdot\text{O}_2^-$ 的形成需要大于 -0.33 eV (vs. NHE)的负电势,而 CB 对 $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})\text{Cl}$ 的能带边电势为 -0.67 eV ,这意味着 $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})\text{Cl}$ 的 E_{CB} 电子可以与 O_2 结合生成 $\cdot\text{O}_2^-$,如反应式(3)所示。而以草酸铵(AO, h^+ 捕获剂)为

牺牲剂时^[29],它能够有效地捕获这些空穴,降低电子与空穴的复合几率,使更多的电子用于 O₂ 的还原反应,大大提高 H₂O₂ 产率,如反应式(4)所示。

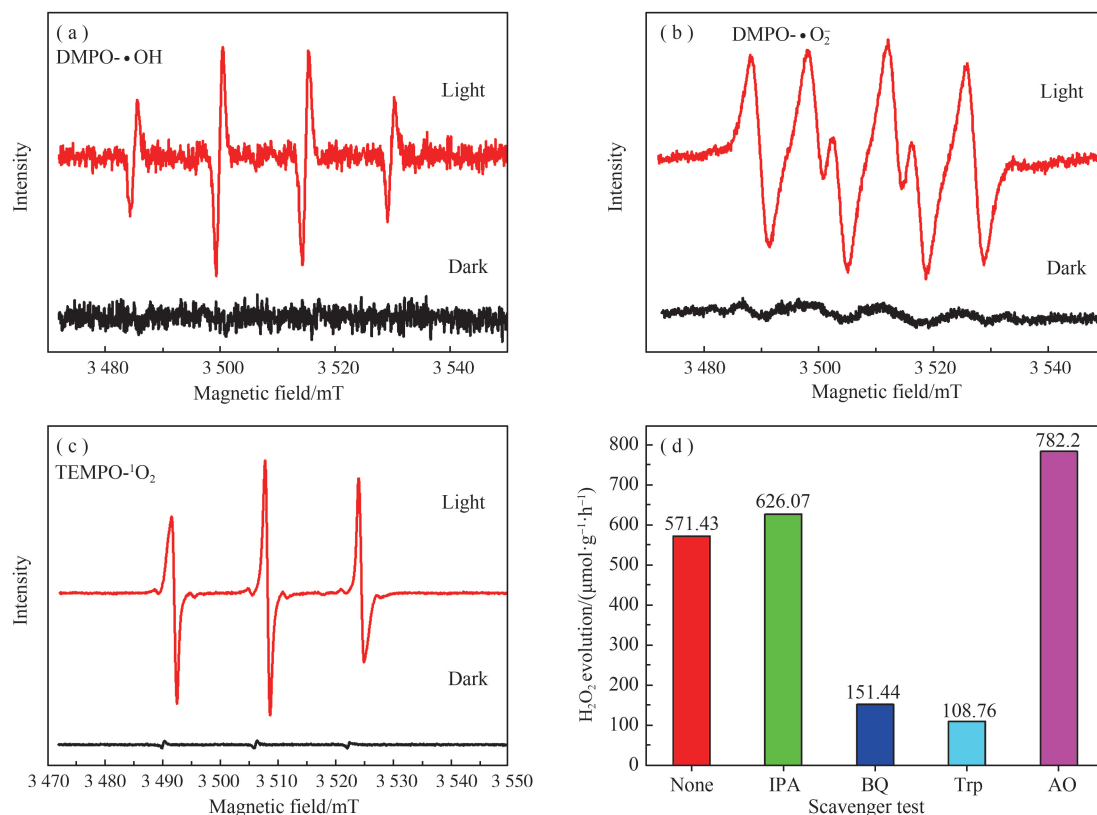


图 9 (a) 室温下 DMPO 存在下 $\cdot \text{OH}$ 检测的 EPR 光谱; (b) 室温下 DMPO 和 CH₃OH 存在下检测 $\cdot \text{O}_2^-$ 的 EPR 光谱; (c) 室温下 TEMPO 存在下检测 $^1\text{O}_2$ 的 EPR 光谱; (d) 产生 H₂O₂ 的捕获试验

Fig. 9 (a) EPR spectra for the detection of $\cdot \text{OH}$ in the presence of DMPO at room temperature; (b) EPR spectra for the detection of $\cdot \text{O}_2^-$ in the presence of DMPO and CH₃OH at room temperature; (c) EPR spectra for the detection of $^1\text{O}_2$ in the presence of TEMPO at room temperature; (d) Scavenger test for the production of H₂O₂

3 结论

通过燃烧法首先合成了 Bi/Bi₂O₃, 并通过 NH₄Cl 水热刻蚀法成功合成了 Bi₂O₂(OH)Cl/Bi/Bi₂O₃ 复合材料。当水热温度为 120 °C 时, 所制备的复合材料表现出最佳的光催化活性, H₂O₂ 的生成效率达到 571.43 μmol·h⁻¹·g⁻¹, 其高效的光催化性能归因于复合材料中异质结界面电场的形成, 提高了光生电荷的分离效率。自由基淬灭实验表明该催化剂在光催化生成 H₂O₂ 中主要起作用的活性物种为 $\cdot \text{O}_2^-$ 和 $^1\text{O}_2$ 。

参 考 文 献

- [1] FUKUZUMI S, LEE Y, NAM W. Recent progress in production and usage of hydrogen peroxide[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2021, 42(8): 1241-1252.
- [2] 杨盟飞, 冯彬, 白立光, 等. 蒽醌法制过氧化氢技术研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2024, 22(1): 25-32.
- [3] HOU H L, ZENG X K, ZHANG X W. Production of hydrogen peroxide by photocatalytic processes[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59(40): 17356-17376.
- [4] WU X, LING TAN H, ZHANG C, et al. Recent advances in two-dimensional ultrathin Bi-based photocatalysts[J]. Progress in Materials Science, 2023, 133: 101047.
- [5] SONG S, XING Z, ZHAO H, et al. Recent advances in bismuth-based photocatalysts: environment and energy applications[J]. Green

- Energy & Environment, 2023, 8(5): 1232-1264.
- [6] 孙小锋, 县涛, 邸丽景, 等. AuAg/Bi₂O₃ 复合材料的光催化降解和还原性能[J]. 材料研究学报, 2020, 34(12): 921-932.
- [7] SHAN L, FANG Z, DING G, et al. Electron confinement promoted the electric double layer effect of BiOI/ β -Bi₂O₃ in photocatalytic water splitting[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2024, 653: 94-107.
- [8] WEI L, HUANG G, ZHANG Y. Dependence of the intrinsic phase structure of Bi₂O₃ catalysts on photocatalytic CO₂ reduction[J]. Catalysis Science & Technology, 2021, 11(6): 2021-2025.
- [9] WU P, WANG T, XUE Q, et al. Regulating electronic structure in Bi₂O₃ architectures by Ti mediation: a strategy for dual active sites synergistically promoting photocatalytic nitrogen hydrogenation[J]. ChemSusChem, 2022, 15(11): e202200297.
- [10] WANG L, SUN J, CHENG B, et al. S-scheme heterojunction photocatalysts for H₂O₂ production[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2023, 14(20): 4803-4814.
- [11] 于佳慧, 姚欣彤, 苏萍, 等. Cu₃Mo₂O₉/Mn_{0.3}Cd_{0.7}S S型异质结的构筑及其光解水产氢性能研究[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2024, 37(1): 52-61.
- [12] HE B, WANG Z, XIAO P, et al. Cooperative coupling of H₂O₂ production and organic synthesis over a floatable polystyrene-sphere-supported TiO₂/Bi₂O₃ S-scheme photocatalyst[J]. Advanced Materials, 2022, 34(38): 2203225.
- [13] ZHAI Y, ZHANG A, TENG F, et al. Effect of mixed anion layer on energy band, charge separation and photochemical properties of (BiO)₂OHCl[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 224: 116-124.
- [14] SUN C, LI R, ZHAO Y, et al. Ammonia-dependent synthesis of (BiO)₂OHCl@Bi₂₄O₃₁Cl₁₀ heterostructures with enhanced visible-light induced photocatalytic activities on levofloxacin removal[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 901: 163647.
- [15] WILCZEWSKA P, BIELICKA-GIELDOŃA, RYL J, et al. Development of novel (BiO)₂OHCl/BiOBr enriched with boron doped-carbon nanowalls for photocatalytic cytostatic drug degradation: assessing photocatalytic process utilization in environmental condition[J]. Applied Surface Science, 2022, 586: 152664.
- [16] 李星杰, 孙玮, 明邱焱, 等. 硫掺杂 g-C₃N₄ 制备及其光催化产氢性能研究[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2024, 37(1): 70-75.
- [17] ZHANG S, YUAN Y, GU J, et al. Surface defect-induced electronic structures of lead-free Cs₂AgBiBr₆ double-perovskite for efficiently solar-driven photocatalytic performance[J]. Applied Surface Science, 2023, 609: 155446.
- [18] JIANG Y, WANG Y, ZHANG Z, et al. 2D/2D CsPbBr₃/BiOCl heterojunction with an S-scheme charge transfer for boosting the photocatalytic conversion of CO₂[J]. Inorganic Chemistry, 2022, 61(27): 10557-10566.
- [19] XIAO Y, TAO Y, JIANG Y, et al. Construction of core-shell CeO₂ nanorods/SnIn₄S₈ nanosheets heterojunction with rapid spatial electronic migration for effective wastewater purification and H₂O₂ production[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 304: 122385.
- [20] LI Z, CHEN Y, CHEN X, et al. Artificial visible light-induced H₂O₂ production using polymeric K/O-doped carbon nitride as a catalyst[J]. Applied Surface Science, 2023, 609: 155432.
- [21] DAI M, HE Z, CAO W, et al. Rational construction of S-scheme BN/MXene/ZnIn₂S₄ heterojunction with interface engineering for efficient photocatalytic hydrogen production and chlorophenols degradation[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 309: 123004.
- [22] LI N, GAO H, WANG X, et al. Novel indirect Z-scheme g-C₃N₄/Bi₂MoO₆/Bi hollow microsphere heterojunctions with SPR-promoted visible absorption and highly enhanced photocatalytic performance[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2020, 41(3): 426-434.
- [23] MA H, WANG Y, ZHANG Z, et al. A superior ternary Z-scheme photocatalyst of Bi/black phosphorus nanosheets/P-doped BiOCl containing interfacial P-P bond and metallic mediator for H₂O₂ production and RhB degradation[J]. Chemosphere, 2023, 330: 138717.
- [24] DONG C, WANG Z, YE Z, et al. Superoxide radicals dominated visible light driven peroxymonosulfate activation using molybdenum selenide (MoSe₂) for boosting catalytic degradation of pharmaceuticals and personal care products[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 296: 120223.
- [25] LU X, QIU W, MA J, et al. The overestimated role of singlet oxygen for pollutants degradation in some non-photochemical systems[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 401: 126128.
- [26] YANG Z, LI L, GAO J, et al. Optimizing the band structure of crystalline potassium poly(heptazine imide) for enhanced photocatalytic H₂O₂ production and pollutant degradation[J]. ACS ES&T Engineering, 2022, 2(11): 2142-2149.
- [27] TADA H, TERANISHI M, NAYA S-I. Hydrogen peroxide production by inorganic photocatalysts consisting of gold nanoparticle and metal oxide toward oxygen cycle chemistry[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2023, 127(11): 5199-5209.
- [28] XU L, LI L, HU Z, et al. Boosting alkaline photocatalytic H₂O₂ generation by incorporating pyrophosphate on g-C₃N₄ for effective proton shuttle and oxygen activation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2023, 328: 122490.
- [29] CHEN H, XING Y, LIU S, et al. Mechanistic insights into efficient photocatalytic H₂O₂ production of 2D/2D g-C₃N₄/In₂S₃ photocatalyst by tracking charge flow direction[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 462: 142038.

(责任编辑:蒲锡鹏)