

文章编号: 1001-3555 (2016)02-0159-10

不同煅烧温度制备的 n - p 型 $\text{CeO}_2/\text{BiOBr}$ 光催化性能研究

曹亚亚¹, 黄少斌^{*1,2}, 尹佳芝¹

(1. 华南理工大学 环境与能源学院, 广东 广州 510006; 2. 广东省大气环境与污染控制重点实验室, 广东 广州 510006)

摘要: 采用微乳法制备了 n - p 型 $\text{CeO}_2/\text{BiOBr}$ 异质结, 其中十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 既作为 Br 源, 又作为“桥”使 CTA^+ 修饰在 CeO_2 表面形成了稳定的油包水微乳体系. 利用 XRD、SEM、HRTEM、UV-Vis DRS、BET、XPS 等对样品进行结构、形貌和光学性质进行表征, 并对复合光催化剂进行了可见光下降解甲基橙 (MO) 的光催化活性研究. 考察了不同煅烧温度对合成 $\text{CeO}_2/\text{BiOBr}$ 的影响. 结果表明: $\text{CeO}_2/\text{BiOBr}$ 异质结相比于单体 CeO_2 和 BiOBr 来说, 它的光响应范围大大增加, 在可见光下降解 MO 具有更高的光催化活性. 450 °C 下煅烧可使 MO 达到最佳的降解率, 而高温则会使催化剂发生烧结. 机理研究表明, 在 CeO_2 与 BiOBr 复合体中, 使有机物矿化的主要为 CeO_2 价带上的光生空穴. $\text{CeO}_2/\text{BiOBr}$ 催化活性增强主要是由于在 CeO_2 与 BiOBr 之间形成了 n - p 型的异质结.

关键词: $\text{CeO}_2/\text{BiOBr}$; 异质结; 煅烧温度; 光催化; 微乳法

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

自从 Fujishima 和 Honda 在 1972 年发现 TiO_2 在紫外光下可以使水分解为 H_2 和 O_2 [1], 对光催化的研究就一直受到人们的关注 [2-5]. TiO_2 作为传统的半导体, 具有无毒, 低成本, 高化学稳定性等优点 [6], 但因为其宽带隙能 (3.2 eV), 光催化应用受到限制 [7-8]. 所以, 寻找一种新型可见光下的高效催化剂迫在眉睫.

卤氧化铋 (BiOX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)) 作为一种新型高效光催化剂, 在紫外光与可见光下都具有较好的光催化活性 [9-11]. BiOX 是由双 X^- 离子层和 $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ 层交替排列形成的具有层状结构的四方晶系 [12-13]. BiOX 作为间接带隙半导体, 可以有效的降低电子空穴对复合的可能性 [14]. 半导体催化剂根据自由载流子的不同而分为 p 型和 n 型半导体, 在半导体中有电子和空穴两种可动载流子, 其中空穴的数量远大于电子的为 p 型半导体, 电子多于空穴的为 n 型半导体 [15-16]. 其中, BiOBr 是典型的 p 型半导体 [17-18], 其价带主要由 O 2p 和 Br 4p 轨道占据, 导带主要由 Bi 6p 轨道占据, BiOBr 价带中 Br 4p 轨道中的电子受光激发至 Bi 6p, Bi 6s 和 O 2p 轨道之间存在着强相互作用, 从而使得 BiOBr 的氧化活性高 [18]. 作为一种重要的三元化合物, 因

其具有合适的带隙能, 相对稳定, 在可见光下有一定的光催化活性等优点而被广泛用于有机物的降解 [9, 19-22]. 研究发现, 通过对两个半导体的复合可有效提高系统的电荷分离效果, 提高 BiOBr 的光谱响应范围 [23-24]. 近年来, BiOBr 与其他半导体复合构建的异质结均表现出优良的光催化性能, 如 $\text{BiOBr}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ [25], BiOBr/BiOI [11, 26], $\text{BiOBr}/\text{TiO}_2$ [27], BiOBr/AgBr [28], $\text{BiOBr}/\text{BiVO}_4$ [29], $\text{BiOBr}/\beta\text{-Co}(\text{OH})_2/\text{PVP}$ [30] 等. CeO_2 作为一种 n 型半导体 [31-32], 低成本, 无毒的稀土物质, 在光催化应用方面具有很大的潜能 [33]. 不仅复合另一种半导体能改变光催化剂的性能, 制备方法, 反应条件等都会影响光催化活性 [34].

我们通过微乳法制备了 n - p 型 $\text{CeO}_2/\text{BiOBr}$ 异质结, 以微乳体系中使用的十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 既作为 Br 源, 又作为“桥”使 CTA^+ 修饰在 CeO_2 表面形成了稳定的油包水的微乳体系. 旨在不同煅烧温度下合成 n - p 型 $\text{CeO}_2/\text{BiOBr}$ 光催化剂, 重点研究了 CeO_2 与 BiOBr 摩尔比为 3 : 7 时煅烧温度对催化剂的影响, 并考察了其对降解染料甲基橙 (MO) 的能力, 以提高复合光催化剂对可见光的响应范围, 为矿化有机物提供一种新的 n - p 型复合光

收稿日期: 2015-12-23; 修回日期: 2016-02-21.

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51378217, U1360101); 广东省科技计划项目 (2015B020215004, 2014B050505004) (National Natural Science Foundation of China (Grants No. 51378217 and No. U1360101); Project of Guangdong Provincial Department of Science and Technology (2015B020215004, 2014B050505004)).

作者简介: 曹亚亚, 女, 硕士, 从事光催化的研究 (CAO Ya-ya, female, master, engaging in the research of photocatalysis).

* 通讯联系人.

催化剂.

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

电子天平; 78HW-1 恒温磁力搅拌器; 电热恒温鼓风干燥箱; TDL-60B 台式离心机; D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD); MERLIN Compact 型扫描电子显微镜; UV-2450 型分光光度计; 500 W 卤钨灯($\lambda > 420$ nm).

$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; HNO_3 ; $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; CTAB; 正己醇; MO, 实验用水均为去离子水.

1.2 催化剂的制备

在室温下, 将 CTAB 与正己醇以质量比 2 : 1 形式混合均匀, 再逐滴加入摩尔比 3 : 7 的硝酸铋与被酸化的硝酸铈溶液, 搅拌 60 min 后, 即可以得到稳定的微乳液. 利用氨水将微乳液调至 $\text{pH} = 10$, 再次对悬浮液搅拌 60 min 直到溶液变成浅黄色. 利用水和无水乙醇反复洗涤、离心、干燥后, 得到 $\text{CeO}_2/\text{BiOBr}$ 复合物样品, 其中 CeO_2 与 BiOBr 的摩尔比为 3 : 7, 文中以 C_3B_7 表示. 得到的前驱物经研钵研碎后放置在(450, 500 和 600 $^\circ\text{C}$)马弗炉中煅烧 3 h. 采用同样方法, 可以制备出煅烧温度 500 $^\circ\text{C}$ 下的单体 CeO_2 与 BiOBr .

1.3 催化剂活性评价

用 500 W 卤钨灯($\lambda > 420$ nm)作为可见光源, 将 0.04 g 样品加入 100 mL 的 10 mg/L 的甲基橙溶液中, 避光磁力搅拌 0.5 h, 以确保达到吸附-脱附平衡. 随后开启催化箱中的冷却系统, 打开光源, 搅拌开始反应, 每隔 0.5 h 取样 5 mL, 经滤膜过滤后用紫外-可见分光光度计测量 $\lambda_{\text{max}} = 463$ nm 处的吸光度.

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 500 $^\circ\text{C}$ 的 n 型单体 CeO_2 , p 型单体 BiOBr 与不同煅烧温度下 C_3B_7 的 XRD 图谱. 从图中得知, 500 $^\circ\text{C}$ 的单体 CeO_2 的特征衍射峰分别是 (111)、(200)、(220)、(311)、(222)、(400) 与 (311), 这些特征衍射峰对应于数据库中的 JCPDS No. 65-2975, 其中 $a=b=c=5.411$, 表明 CeO_2 为立方晶系. 单体 BiOBr 样品在(001)、(002)、(101)、(102)、(110)、(111)、(112)、(004)、(200)、

(201)、(104)、(211)、(114)、(212)、(105)、(204)、(220)、(220)、(214)和(331)等出现的衍射峰与 JCPDS No. 09-0393 ($a=b=3.926$, $c=8.103$) 一致, 表明产物为四方晶系的 BiOBr . 两种单体都具有较好的衍射峰, 表明两种单体都具有较好的晶型与结晶度. 从图 1 中的 b-d 得知, 不同煅烧温度下制得的 C_3B_7 异质结既含有单体 CeO_2 的衍射峰,

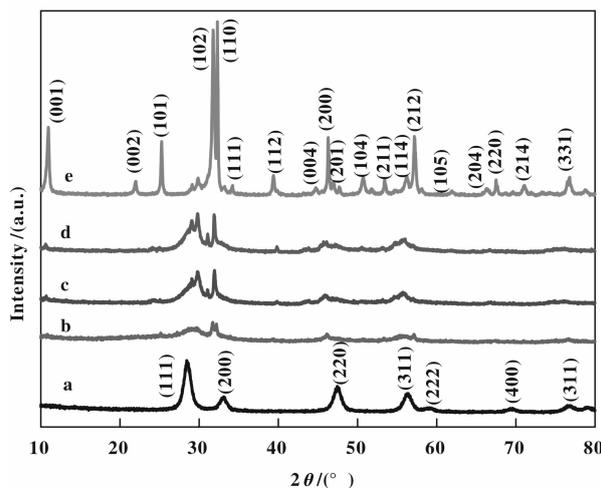


图 1 500 $^\circ\text{C}$ 单体 CeO_2 (a), BiOBr (e) 及不同煅烧温度下(b-d)的 C_3B_7 异质结的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of 500 $^\circ\text{C}$ pure CeO_2 (a), BiOBr (e) and C_3B_7 heterojunction obtained at different calcination temperatures (b-d) (b) 450 $^\circ\text{C}$, (c) 500 $^\circ\text{C}$, (d) 600 $^\circ\text{C}$

又含有单体 BiOBr 的衍射峰, 说明合成的样品中既含有单体 CeO_2 , 又含有单体 BiOBr , 即 n - p 型异质结成功复合. 比较煅烧温度分别为 450、500、600 $^\circ\text{C}$ 时的异质结可以看出, 随着温度的升高, CeO_2 与 BiOBr 的主特征衍射峰 (111) 与 (110) 的峰强度逐渐增强, 衍射峰趋于尖锐, 表明升高温度有利于异质结的粒径增大, 结晶程度趋于完善^[35]. 但温度过高就会导致粒子表面原子的活性进一步增强, 使晶粒进一步变大, 所以在既保证前驱体充分分解, 又能够获得好的结晶度的前驱体的情况下, 合理的煅烧温度是晶体获得良好结晶的重要保证. 根据下列 Scherrer 公式^[36] 计算晶粒尺寸:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

式中, L 为晶粒尺寸 (nm), $K=0.89$, 为 Scherrer 常数, $\lambda=0.15406$, 为 X 射线波长, β 衍射峰半高宽

度, θ 为衍射角. 从而计算可以得出, CeO_2 与 BiOBr 的晶粒尺寸分别为 8.5 与 17.3 nm, 而 C_3B_7 复合物在 450、500、600 °C 煅烧温度下的晶粒尺寸分别为 20.2、26.3、29.6 nm, 复合后晶粒尺寸不同程度的增大也在很大程度上提高了光催化活性性能.

2.2 SEM 分析

图 2 分别为 500 °C 单体 BiOBr , CeO_2 及 450、500、600 °C 煅烧温度下 C_3B_7 复合物的扫描电镜图. 可以看出, 500 °C 微乳条件下制得的单体 BiOBr 为

块状结构, 而同等条件下的 CeO_2 为不规则的粒子聚合物. 从图 2c-d 中的电镜图可以看出, BiOBr 的表面出现了不规则粒子 CeO_2 , 这进一步表明了复合物样品中 CeO_2 与 BiOBr 的粒子之间成功复合. 煅烧温度越高, C_3B_7 复合物样品颗粒越小, 分散性也越好, 因为高的煅烧温度使晶相结晶程度高, 更有利于两个半导体的复合. 但是 600 °C 的 C_3B_7 相比于 450 与 500 °C 来说, 复合物在一定程度上发生了形貌的变化, 附着在 BiOBr 表面的 CeO_2 的粒子变得精细.

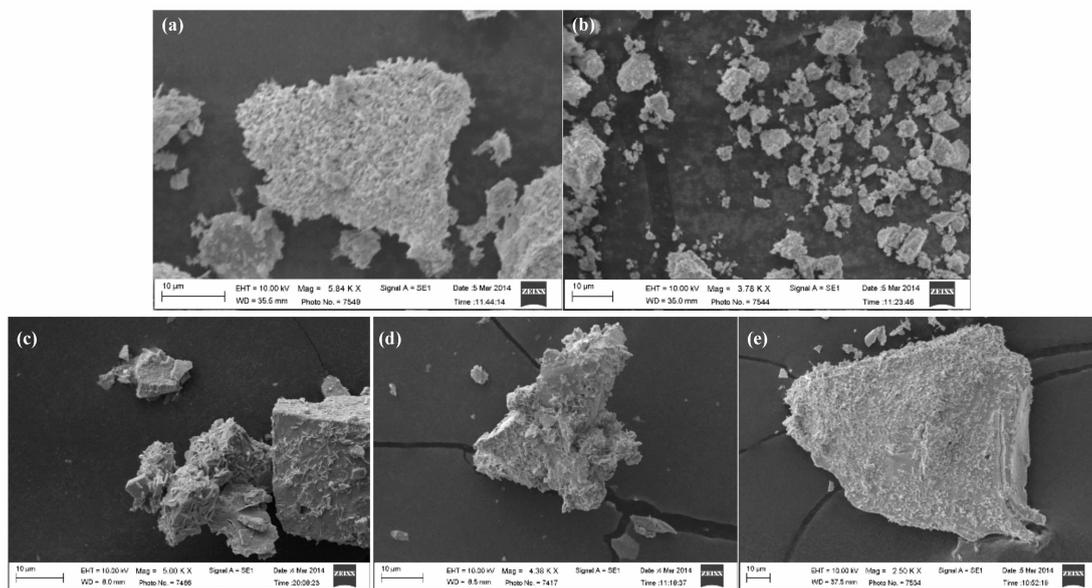


图 2 500 °C 单体 BiOBr (a), CeO_2 (b) 及不同煅烧温度下 (c-e) 的 C_3B_7 异质结的 SEM 图谱

Fig. 2 SEM images of 500 °C pure BiOBr (a), CeO_2 (b) and C_3B_7 heterojunction obtained at different calcination temperatures (c-e), (c) 450 °C, (d) 500 °C, (e) 600 °C

2.3 HRTEM 分析

图 3 分别为煅烧温度 500 °C 下单体 BiOBr , CeO_2 及 C_3B_7 异质结的高倍透射电镜图. 图 a 与图 b 晶格间距分别为 0.27 和 0.32 nm, 分别对应于四方晶系的 BiOBr (110) 和立方晶系的 CeO_2 (111) 面. 从图 c 中可以看出, 在 $\text{CeO}_2/\text{BiOBr}$ 之间存在着一个明显的异质结面, 界面相对平滑, 没有过渡层或者非晶层存在, 且此光催化材料条纹清晰规整, 结晶度良好.

2.4 UV-Vis DRS 分析

使用 UV-Vis DRS 对制备的光催化剂进行光学表征. 图 4 为 500 °C 单体 BiOBr , CeO_2 及当 CeO_2 与 BiOBr 的摩尔比为 3 : 7 时, 不同煅烧温度下制得的 C_3B_7 复合样品的紫外可见漫反射光谱图. 从图中可以看出, CeO_2 在紫外区和可见光区都比 BiOBr

具有更好的光响应能力, 而单体 CeO_2 与 BiOBr 在可见光的 500 ~ 850 nm 内无特征吸收. 相比于 CeO_2 和 BiOBr 单体, 制备的 C_3B_7 复合物样品在不同温度下都不同程度的拓宽了样品在可见光区的光响应范围, 拓宽范围大致是 450 ~ 700 nm, 这表明 $\text{CeO}_2/\text{BiOBr}$ 异质结在可见光下产生了更多的电子空穴对, 从而使复合物具有更高的光催化活性. 但是在紫外区, 复合物光响应能力总体上都要弱于 CeO_2 , 表明 CeO_2 具有良好的紫外吸收性质. 这主要归结于 CeO_2 在它的能带区内, 电荷转移在紫外区有很强的吸收^[35]. 对比不同煅烧温度下的 $\text{CeO}_2/\text{BiOBr}$ 样品, 在复合过程中, CeO_2 只是在 BiOBr 体系表面, 随着煅烧温度的提高, CeO_2 进入到 BiOBr 晶格, 生成表面或体相复合物, 引起晶体结构变形, 且由于 CeO_2 的复合, BiOBr 的禁带变窄, 因此

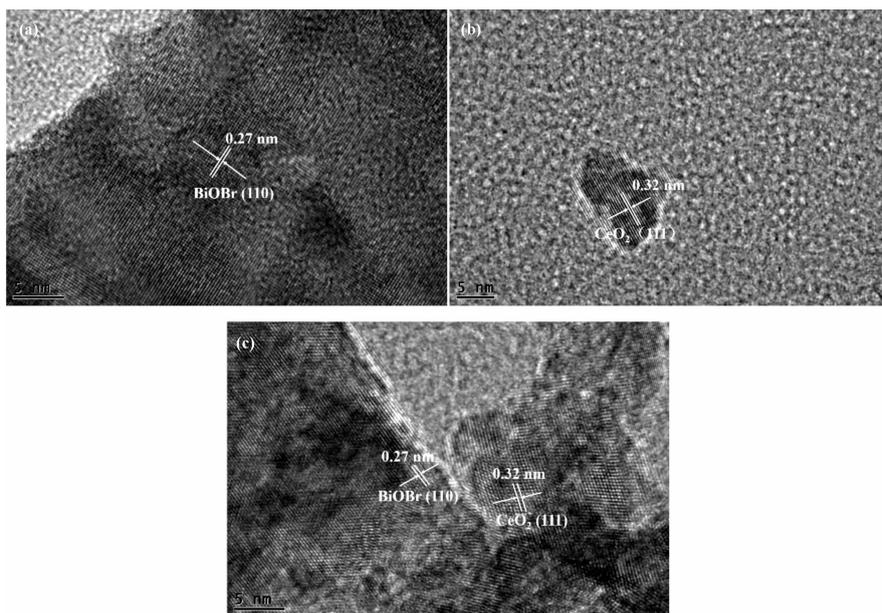


图3 500 °C下单体 BiOBr (a), CeO₂(b)及 C₃B₇ 异质结(c)的 HRTEM 图谱

Fig. 3 HRTEM images of pure BiOBr (a), CeO₂(b) and C₃B₇ heterojunction (c) obtained at 500 °C

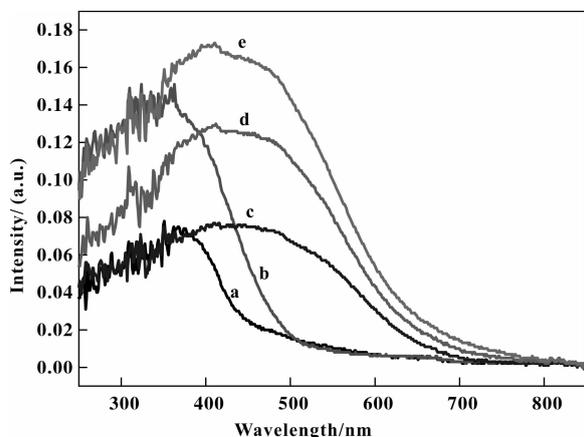


图4 500 °C单体 BiOBr(a), CeO₂(b)及不同煅烧温度下 (c-e)的 C₃B₇ 异质结的 UV-Vis DRS 图

Fig. 4 UV-Vis diffuse reflectance spectras of 500 °C pure BiOBr (a), CeO₂(b) and C₃B₇ heterojunction obtained at different calcination temperatures (c-e) (c) 450 °C, (d) 500 °C, (e) 600 °C

CeO₂/ BiOBr 吸收发生红移, 异质结具有更强的可见光吸收, 这与 SEM 给出的结果一致, 随着煅烧温度的提高, C₃B₇ 的分散性越好, 虽然在 600 °C 时发生了烧结现象, 但是其粒子的精细, 使 CeO₂ 与 BiOBr 表面更好的接触, 也同样产生了很好的光响应能力. 对曲线进行拟合估算样品吸收阈值(λ_g), 单体 BiOBr 与 CeO₂ 的吸收阈值大致分别是 463 与 485 nm, 相应的带隙能为 2.68 与 2.56 eV, 通过下

列式子计算而得^[37]:

$$\lambda_g = 1239.8 / E_g \quad (2)$$

其中, λ_g 为能带波长, E_g 为带隙能. 同样的, 随着煅烧温度的升高, C₃B₇ 复合物样品的吸收能力也在逐渐增强.

2.5 BET 分析

使用 BET 方法测定光催化剂的比表面积. 催化剂在接受具有足够能量的光子时会产生光生电子-空穴对, 经过分离、迁移到晶体表面后, 电子、空穴分别会与目标物发生还原、氧化反应, 所以光催化比表面积越大, 表面吸附能力越强, 相应的其光催化反应活性就会增强^[38]. 表 1 为 500 °C 单体 CeO₂, BiOBr 及当 CeO₂ 与 BiOBr 的摩尔比为 3 : 7

表 1 500 °C 单体 CeO₂, BiOBr 及不同煅烧温度下的 C₃B₇ 异质结的比表面积

Table 1 The specific areas of 500 °C pure CeO₂, BiOBr and C₃B₇ heterojunction obtained at different calcination temperatures

Samples	Calcination temperatures /°C	$S_{BET} / (m^2 \cdot g^{-1})$
CeO ₂	500	72.1208
BiOBr	500	4.4758
C ₃ B ₇	450	7.3421
	500	27.3443
	600	16.9419

时, 不同煅烧温度下制得的 C_3B_7 复合样品的比表面积数据表. 从表中可以看出, 在同样 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 的煅烧温度下, 复合后的样品比表面积明显大于单体 BiOBr , 对比 450 与 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下的 C_3B_7 , 样品的比表面积随着温度升高而增大, 这与 Scherrer 公式下计算而得的晶粒尺寸的变化结果一致, 而当温度升高到一定高度后 ($600\text{ }^\circ\text{C}$), 虽然晶粒尺寸依然在增大, 但比表面积却在迅速下降, 这是高温使复合物自发烧结动力学平衡的结果^[39], 与图 2e 中的结果一致.

2.6 XPS 分析

图 5 为 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下 C_3B_7 异质结的 X 射线光电子能谱, 通过 X 射线光电子能谱可以得知 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下 C_3B_7 异质结中各原子的化学状态信息. 图 5a 为 Ce 3d 的 X 射线光电子能谱图, 由于 Ce 为镧系过渡金属, 在受 X 射线激发后, 产生多电子的激发过程, 因此 Ce^{4+} 的 Ce 3d 能级结构复杂. 图中的 6 个能级, 可分为 $\text{Ce } 3d_{3/2}$ 和 $\text{Ce } 3d_{5/2}$ 两个轨道, 据文献记载全部为 Ce^{4+} 谱峰, 这表明复合物中的铈以 Ce^{4+} 价态存在^[40-41], 并未被还原成 Ce^{3+} . 图 5b 为 O 1s 的 X

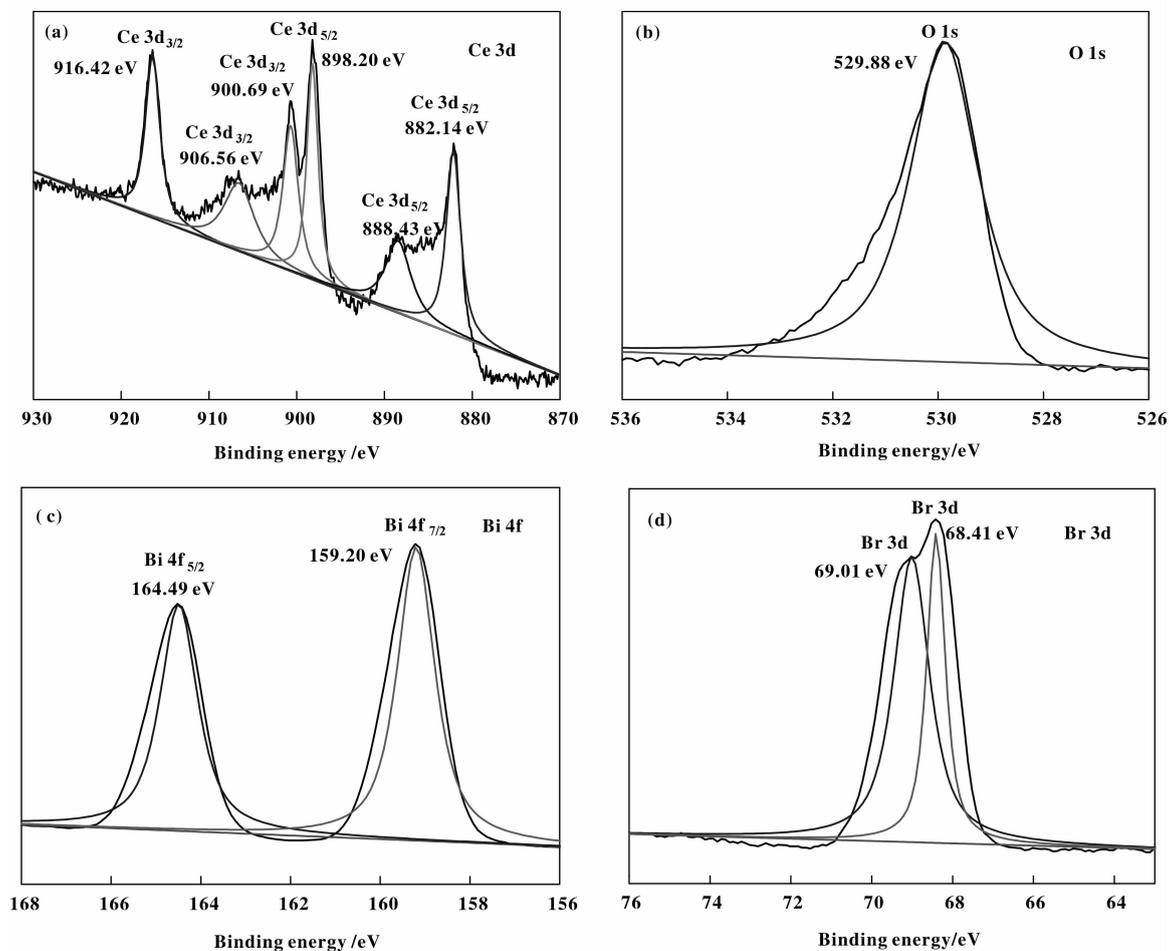


图 5 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下 C_3B_7 异质结 XPS 图: Ce 3d 能谱(a), O 1s 能谱(b), Bi 4f 能谱(c), Br 3d 能谱(d)

Fig. 5 XPS spectras of C_3B_7 heterojunction obtained at $500\text{ }^\circ\text{C}$: Ce 3d (a), O 1s (b), Bi 4f (c) and Br 3d spectra (d)

射线光电子能谱图, 谱峰在 529.88 eV 的氧主要归因于 CeO_2 和 BiOBr 的晶格氧. 图 5c 为 Bi 4f 的 X 射线光电子能谱图, Bi 4f 存在两个不同能级的谱峰, 在 164.49 和 159.20 eV 处分别对应于 $\text{Bi } 4f_{5/2}$ 和 $\text{Bi } 4f_{7/2}$, 这表明在 C_3B_7 异质结中铋是以 Bi^{3+} 存在的^[37]. 图 5d 为 Br 3d 的 X 射线光电子能谱图,

Br 3d 的谱峰能级集中在 $68 \sim 69\text{ eV}$ 处, 表明异质结中的溴是以 Br^{-1} 形式存在^[42].

2.7 光降解 MO 活性分析

$\text{CeO}_2/\text{BiOBr}$ 异质结的光催化活性是通过降解染料 MO 来评价的. 图 6 展示了不同煅烧温度下 C_3B_7 样品在模拟可见光辐射下降解 MO 的速率图.

为了进行空白对照,不加任何催化剂样品的 MO 溶液也作为数据采集对象.

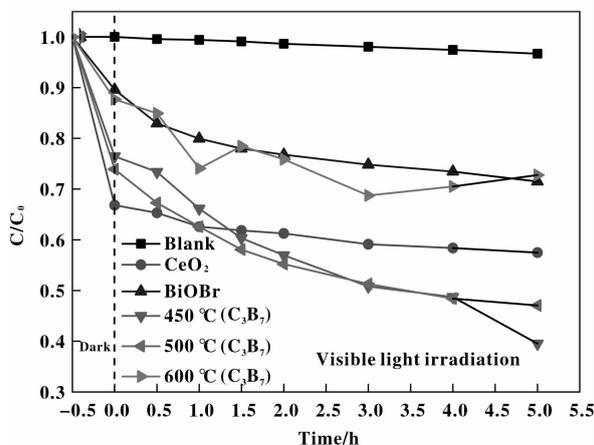


图 6 500 °C 单体 BiOBr, CeO_2 及不同煅烧温度下的 C_3B_7 异质结光催化降解甲基橙活性对比

Fig. 6 Comparison of photodegradation efficiency of MO using pure CeO_2 , BiOBr (500 °C) and C_3B_7 heterojunction obtained at different calcination temperatures

从图 6 可以得知,在暗反应吸附平衡过程中,相比于其他样品, n 型 CeO_2 对 MO 具有很强的吸附能力,所有温度下复合而成的 C_3B_7 样品也都显示出比单体 BiOBr 更好的吸附性,由此表明, CeO_2 在 $\text{CeO}_2/\text{BiOBr}$ 复合物降解 MO 中起到关键作用.在暗反应过程中,在 500 °C 下复合而成的异质结 C_3B_7 显示出最强的吸附能力,溶液中 MO 吸附率达到 26%.

从图 6 中可得知,不加任何催化剂的空白试验对染料 MO 的降解很小,在整个光解作用中可以忽略不计,这表明这种染料是具有稳定性的.在 5 h 内,单体 BiOBr 的降解率为 20%,而单体 CeO_2 的降解率为 14%,由于 CeO_2 与 BiOBr 在可见光区没有光响应能力,外加 CeO_2 在暗反应阶段的吸附能力较强,使 CeO_2 在可见光区的降解能力较低.在可见光条件下,异质结的 C_3B_7 ,在 450 °C 时显示出最强的降解能力,在 5 h 内可以获得 48% 的 MO 降解率.从图中可以看出,低温 450, 500 °C 条件下制得 C_3B_7 样品,MO 的降解率都在逐渐稳定降低,只有高温 600 °C 下制得 C_3B_7 对 MO 的降解不够稳定,变化幅度较大,且降解率较小,由此可推测,高温 C_3B_7 不利于底物在催化剂表面的吸附,降低了光生载流子的分离速率,表 1 的比面积的迅速降低与图 2e 中的烧结现象都说明了过高温度

下光催化反应活性降低的原因.相比于单体 CeO_2 与 BiOBr 而言,复合物在光照条件下显示出更高的光催化性能,这与图 4 所显示的异质结在可见光下较强的光学性质有关.也与在 CeO_2 与 BiOBr 之间形成了 $n-p$ 型异质结有关,异质结的存在使得 $\text{CeO}_2/\text{BiOBr}$ 复合物产生了粒子间的电子转移,减少了电子空穴对的复合效率,增加了光生载流子的分离速率^[43],使得 $n-p$ 型 $\text{CeO}_2/\text{BiOBr}$ 有更高的光催化性能.

为了更好地说明与对比反应速率,图 7 展示了在可见光下单体 CeO_2 与 BiOBr,以及不同煅烧温度下复合物的一级动力学方程.从图 7 中可以明显的看出,空白样品在可见光下几乎是没有反应的.同

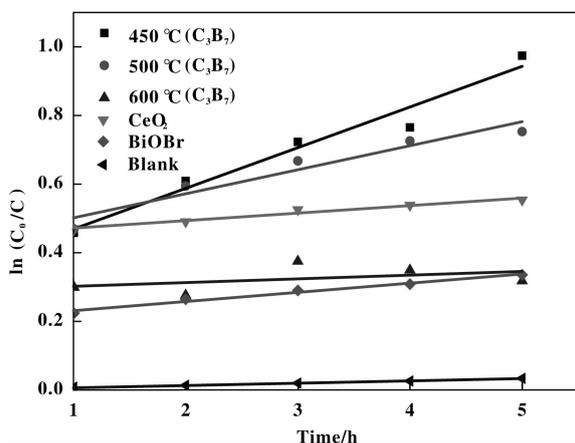


图 7 在可见光下 500 °C 单体 BiOBr, CeO_2 及不同煅烧温度下的 C_3B_7 异质结光催化降解甲基橙一级动力学方程

Fig. 7 First-order kinetics of photodegradation efficiency of MO using pure CeO_2 , BiOBr (500 °C) and C_3B_7 heterojunction obtained at different calcination temperatures under visible light irradiation

时,相比于单体 BiOBr, $\text{CeO}_2/\text{BiOBr}$ 复合物的反应速率都在不同程度的提高,在煅烧温度 450, 500 °C 时,异质结 C_3B_7 的反应速率都远大于单体 CeO_2 . 450, 500 与 600 °C 的速率常数分别是 0.118 6, 0.07 与 0.010 8,在 450 °C 下最大的反应速率常数与图 6 所得到的 450 °C 下制样 C_3B_7 的 MO 降解率最大结果一致.

2.8 光催化机理分析

通过电子空穴对在半导体表面不断变迁,使得光诱发电子和空穴向吸附的有机物转移.根据下列公式可以计算出单体 CeO_2 与 BiOBr 半导体的价带 (VB) 与导带 (CB)^[44]:

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

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

式中, E_{VB} 为 VB 电势, X 为半导体的电负性, E^e 为自由电子的氢标准电势(4.5 eV), E_g 为半导体的带隙能, E_{CB} 为 CB 电势. 从文献中可得, CeO_2 与 BiOBr 的 X 值分别为 5.56 eV^[45], 6.17 eV^[46], 相应的 E_g 值分别为 2.56 eV, 2.68 eV. 从而计算可以得出, $E_{\text{VB}}(\text{CeO}_2) = 2.34$ eV, $E_{\text{CB}}(\text{CeO}_2) = -0.22$ eV, $E_{\text{VB}}(\text{BiOBr}) = 3.01$ eV, $E_{\text{CB}}(\text{BiOBr}) = 0.33$ eV.

图 8 展示了在光照条件下 $\text{CeO}_2/\text{BiOBr}$ 异质结的光催化机理图, 其机理能带结构示意图非常类似

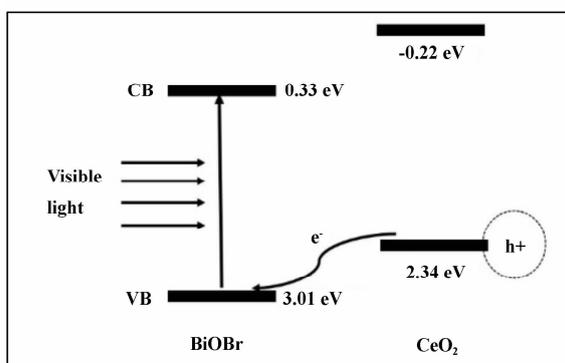


图 8 在光照条件下 $\text{CeO}_2/\text{BiOBr}$ 异质结的光催化机理图

Fig. 8 Schematic diagram of photo Catalytic mechanism of $\text{CeO}_2/\text{BiOBr}$ heterojunction under visible light irradiation.

已经有研究过的 $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ ^[47] 复合催化剂. 从图中可得, 在可见光照射下, CeO_2 与 BiOBr 可同时被光激发产生光生电子和空穴, BiOBr 价带的电子被激发迁移到它的导带处, 致使 BiOBr 的价带处产生了电子空穴. 由于 BiOBr 价带电位要比 CeO_2 更负, 结果使得在两者价带位置附近存在局部的电场^[37,48]. 在电场力的驱动下, 停留在 CeO_2 价带的电子空穴就会有转移至 BiOBr 价带的趋势, 而 BiOBr 中因光激发而产生的电子则继续留在 BiOBr 的导带位置. 因此, 由于两种不同半导体界面间存在的局部电场作用, 使得 CeO_2 中的电子和电子空穴发生分离的几率增加, 这大大抑制了电子和电子空穴对的复合, 从而促进其光催化性能的提高. 可见, $\text{CeO}_2/\text{BiOBr}$ 异质结的有效构筑有利于光生载流子的分离, 从而提高其光催化活性.

3 结论

采用微乳法成功复合了新型 $n-p$ 型 $\text{CeO}_2/\text{BiOBr}$ 异质结, 其中 CTAB 既作为 Br 源为异质结的形

成提供了条件, 又作为“桥”使 CTA^+ 修饰在 CeO_2 表面形成了稳定的油包水微乳体系. 相比于单体 CeO_2 与 BiOBr , 复合而成的样品在降解染料 MO 时具有更高的光催化活性, 主要是由于在 CeO_2 与 BiOBr 之间形成了 $n-p$ 型的异质结, 增加了光生载流子的分离速率, 提高了 $\text{CeO}_2/\text{BiOBr}$ 异质结的光催化活性, 为降解有机污染物的应用提供了一种新的异质结. 在 CeO_2 与 BiOBr 复合体中, 使有机物矿化的主要为 CeO_2 上的光生空穴. 在 450 与 500 $^\circ\text{C}$ 煅烧, 制备的 $\text{CeO}_2/\text{BiOBr}$ 复合物对 MO 的光降解过程中, MO 降解率稳定下降, 其中, 450 $^\circ\text{C}$ 煅烧的 $\text{CeO}_2/\text{BiOBr}$ 达到最佳的 MO 降解率. 但过高温度的煅烧, 使得催化剂发生烧结现象, 比表面积减小, 导致光催化活性出现不稳定状态, 活性降低.

参考文献:

- [1] a. Fujishima A. Electro chemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J]. *Nature*, 1972, **238**: 37-38.
- b. Xu Xiao-bo(徐晓波), Pu Xue-ling(蒲学令), Yuan Shao-jun(袁绍军), *et al.* Preparation and application of core-shell Pt/ TiO_2 catalyst for ammonia oxidation process (Pt/TiO_2 催化剂的制备及其在氨催化氧化中的应用) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2014, **28**(1): 75-81.
- c. Yang Yu(杨俞), Xia Long-fei(夏龙飞), Fan Ze-yun(范泽云), *et al.* Preparation of nano copper with high dispersion and its effects on photocatalytic hydrogen production on Cu/TiO_2 纳米 Cu 的高分散制备及其对 Cu/TiO_2 光催化分解水制氢性能的影响 [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2014, **28**(2): 182-187.
- d. Li Bing-jie(李炳杰), Wu Zhi-jian(吴志坚), Chen Shu(陈澍), *et al.* Preparation and photocatalytic CO_2 reduction activity of $\text{Ni}/\text{Zn}/\text{Cr}$ composite metal oxides ($\text{Ni}/\text{Zn}/\text{Cr}$ 系复合金属氧化物的制备及其光催化还原二氧化碳性能研究) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2014, **28**(3): 268-274.
- [2] a. Linsebigler A, Lu G, Yates Jr J T. CO chemisorption on $\text{TiO}_2(110)$: Oxygen vacancy site influence on CO adsorption [J]. *J Chem Phys*, 1995, **103** (21): 9438-9443.
- b. Wang Ting(王婷), Yan Xiao-qing(严孝清), Zhao Shi-shun(赵士舜), *et al.* Preparation, characterization and photocatalytic activity of three-dimensionally ordered mesoporous/macroporous TiO_2 microspheres (三维有序介孔/大孔 TiO_2 微球的制备、表征及光催化性能) [J].

- J Mol Catal(China)*(分子催化), 2014, **28**(4): 359-366.
- c. Zhou Wei(周薇), Hu Xiao-long(胡晓龙), Zhao Xiao-rong(赵小蓉), *et al.* Preparation of graphene-BiO-Br composite and the enhanced photocatalytic activity under visible-light irradiation(石墨烯-溴氧化铋复合物的制备及可见光光催化性能研究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2014, **28**(4): 367-375.
- d. Wang Huan(王欢), Liu Li(刘利), Hu Jin-shan(胡金山), *et al.* Controllable fabrication of plasmonic Ag@AgBr intercalated $K_4Nb_6O_{17}$ and there photocatalytic performance(基于等离子体型 Ag@AgBr 插层 $K_4Nb_6O_{17}$ 的可控合成及光催化性能)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2014, **28**(5): 450-459.
- [3] a. Fujishima A, Rao T N, Tryk D A. TiO_2 photocatalysts and diamond electrodes [J]. *Electro Chim Acta*, 2000, **45**(28): 4683-4690.
- b. Sun Sheng-nan(孙圣楠), Li Chun-hu(李春虎), Yang Wei-wei(杨微微), *et al.* Photocatalytic removal of NO from flue gas by TiO_2 loaded on semi-coke prepared by sol-gel method(溶胶-凝胶法制备 TiO_2 负载活化半焦光催化烟气脱硝)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2015, **29**(2): 188-196.
- c. Wang Xu(王旭), Bai Sagala(萨嘎拉), Bao Zhaoriget(照日格图). Hydroxylation of benzene to phenol by photocatalysis on NiO_x /meso hangjin2# clay(NiO_x /介孔杭锦 2#土的制备及其对苯羟基化光催化性能研究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2015, **29**(3): 266-274.
- d. Zhang Jian-qi(张剑琦), Li Li(李莉), Liu Di(柳迪), *et al.* Preparation of three-dimensionally ordered macroporous composite ZrO_2 - TiO_2 and its photocatalytic degradation of organic pollutants under multiple modes ($3DOMTiO_2$ - ZrO_2 复合材料制备与多模式光催化降解有机污染物)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2015, **29**(4): 348-358.
- [4] a. Kou J H, Gao J, Li Z S, *et al.* Research on photo catalytic degradation properties of organics with different new photo Catalysts [J]. *Curr Org Chem*, 2010, **14**(7): 728-744.
- b. Ma Lin(马琳), Kang Xiao-xue(康晓雪), Hu Shao-zheng(胡绍争), *et al.* Preparation of Fe, PCo-doped graphitic carbon nitride with enhanced visible-light photocatalytic activity(Fe-P 共掺杂石墨相氮化碳催化剂可见光下催化性能研究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2015, **29**(4): 359-368.
- c. Wu Chun-hong(吴春红), Fang Yan-fen(方艳芬), Zhao Ping(赵萍), *et al.* Preparation of Ag-BiVO₄ composite and its photocatalytic oxidation mechanism(Ag-BiVO₄ 复合光催化剂的制备及其可见光光催化机理的研究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2015, **29**(4): 369-381.
- [5] Zhang Li-na(张丽娜), Deng You-quan(邓友全), Shi Feng(石峰). Preparation of Fe-doped TiO_2 and its catalytic performance in the oxidation of aromatic alcohols with oxygen as oxidant under visible light irradiation(Fe 掺杂改性 TiO_2 的制备及其可见光催化醇氧化性能研究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2015, **29**(2): 179-187.
- [6] Teh C M, Mohamed A R. Roles of titanium dioxide and ion-doped titanium dioxide on photo catalytic degradation of organic pollutants (phenolic compounds and dyes) in aqueous solutions; a review [J]. *J Alloys Compd*, 2011, **509**(5): 1648-1660.
- [7] Hernández-Alonso M D, Fresno F, Suárez S, *et al.* Development of alternative photocatalysts to TiO_2 : Challenges and opportunities [J]. *Energy Environ Sci*, 2009, **2**(12): 1231-1257.
- [8] Tan G, Zhang L, Ren H, *et al.* Effects of pH on the hierarchical structures and photocatalytic performance of BiVO₄ powders prepared via the microwave hydrothermal method [J]. *ACS Appl Mater Interf*, 2013, **5**(11): 5186-5193.
- [9] Zhang J, Shi F, Lin J, *et al.* Self-assembled 3-D architectures of BiOBr as a visible light-driven photocatalyst [J]. *Chem Mater*, 2008, **20**(9): 2937-2941.
- [10] Chang X, Huang J, Cheng C, *et al.* BiOX (X= Cl, Br, I) photocatalysts prepared using $NaBiO_3$ as the Bi source: Characterization and catalytic performance [J]. *Catal Commun*, 2010, **11**(5): 460-464.
- [11] Cao J, Xu B, Luo B, *et al.* Novel BiOI/BiOBr heterojunction photocatalysts with enhanced visible light photocatalytic properties [J]. *Catal Commun*, 2011, **13**(1): 63-68.
- [12] Zhang K L, Liu C M, Huang F Q, *et al.* Study of the electronic structure and photocatalytic activity of the BiOCl photocatalyst [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2006, **68**(3): 125-129.
- [13] An Wei-jia(安伟佳), Cui Wen-quan(崔文权), Liu Li(刘利), *et al.* Bismuth oxyhalides compound photocatalyst(卤氧化铋光催化剂的复合改性)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2013, **27**(5): 483-492.
- [14] Huang W L, Zhu Q. Electronic structures of relaxed BiOX (X= F, Cl, Br, I) photocatalysts [J]. *Comput*

- Mater Sci*, 2008, **43**(4): 1101–1108.
- [15] Liao Qiu-wen (廖求文). Mater Dissertation of Zhejiang univce (浙江大学硕士论文) [D]. 2013.
- [16] Yu Hong-tao (于洪涛), Quan Xie(全 燮). Nano-heterojunction photocatalytic materials in environmental pollution controlling(纳米异质结光催化材料在环境污染控制领域的研究进展)[J]. *Process Chem* (化学进展) [J], 2009, **21**(0203): 406–419.
- [17] Meng X, Zhang Z. Facile synthesis of BiOBr/Bi₂WO₆ heterojunction semiconductors with high visible-light-driven photocatalytic activity [J]. *J Photochem Photobio A: Chem*, 2015, **310**: 33–44.
- [18] Li Rui (李 瑞). Mater Dissertation of Taiyuan univce of Technology(太原理工大学硕士论文)[D]. 2014.
- [19] Zhang X, Ai Z, Jia F, *et al.* Generalized one-pot synthesis, characterization, and photocatalytic activity of hierarchical BiOX (X = Cl, Br, I) nanoplate microspheres [J]. *J Phys Chem C*, 2008, **112**(3): 747–753.
- [20] Shang M, Wang W, Zhang L. Preparation of BiOBr lamellar structure with high photocatalytic activity by CTAB as Br source and template [J]. *J Hazard Mater*, 2009, **167**(1): 803–809.
- [21] Xu J, Meng W, Zhang Y, *et al.* Photocatalytic degradation of tetrabromobisphenol A by mesoporous BiOBr: efficacy, products and pathway [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2011, **107**(3): 355–362.
- [22] Huang W L. Electronic structures and optical properties of BiOX (X = F, Cl, Br, I) via DFT calculations [J]. *J Comput Chem*, 2009, **30**(12): 1882–1891.
- [23] Hu S, Zhou F, Wang L, *et al.* Preparation of Cu₂O/CeO₂ heterojunction photocatalyst for the degradation of acid orange 7 under visible light irradiation [J]. *Catal Commun*, 2011, **12**(9): 794–797.
- [24] Liu R, Ye H, Xiong X, *et al.* Fabrication of TiO₂/ZnO composite nanofibers by electrospinning and their photocatalytic property [J]. *Mater Chem Phys*, 2010, **121**(3): 432–439.
- [25] Kong L, Jiang Z, Xiao T, *et al.* Exceptional visible-light-driven photocatalytic activity over BiOBr-ZnFe₂O₄ heterojunctions [J]. *Chem Commun*, 2011, **47**(19): 5512–5514.
- [26] Lin L, Wang Y, Huang M, *et al.* Immobilization of BiOBr/BiOI hierarchical microspheres on fly ash cenospheres as visible light photocatalysts [J]. *Aust J Chem*, 2016, **69**(1): 119–125.
- [27] Wei X X, Chen C M, Guo S Q, *et al.* Advanced visible-light-driven photocatalyst BiOBr-TiO₂-graphene composite with graphene as a nano-filler [J]. *J Mater Chem A*, 2014, **2**(13): 4667–4675.
- [28] Jiang G, Wei Z, Chen H, *et al.* Preparation of novel carbon nanofibers with BiOBr and AgBr decoration for the photocatalytic degradation of rhodamine B [J]. *RSC Adv*, 2015, **5**(39): 30433–30437.
- [29] Wu X, Zhou H, Gu S, *et al.* In situ preparation of novel heterojunction BiOBr/BiVO₄ photocatalysts with enhanced visible light photocatalytic activity [J]. *RSC Adv*, 2015, **5**(112): 92769–92777.
- [30] Li W, Li P, Liu Y, *et al.* Efficient photocatalytic degradation of dyes over hierarchical BiOBr/ β -Co(OH)₂/PVP multicomponent photocatalyst under visible-light irradiation [J]. *Chemcatchem*, 2015, **7**(24): 4163–4172.
- [31] Yang Yong-lai (杨咏来), Xu Heng-yong (徐恒泳), Li Wen-zhao (李文钊). Promotion effects of CeO₂ and Pd on Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts(CeO₂ 和 Pd 在 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂中的助剂作用)[J]. *Acta Phys Chem Sci (China)* (物理化学学报), 2002, **18**(4): 321–325.
- [32] Yang Z M, Hou S C, Huang G F, *et al.* Electrospinning preparation of p-type NiO/n-type CeO₂ heterojunctions with enhanced photocatalytic activity [J]. *Mater Lett*, 2014, **133**: 109–112.
- [33] Tang Z R, Zhang Y, Xu Y J. A facile and high-yield approach to synthesize one-dimensional CeO₂ nanotubes with well-shaped hollow interior as a photocatalyst for degradation of toxic pollutants [J]. *RSC Adv*, 2011, **1**(9): 1772–1777.
- [34] Liu Shou-xin (刘守新), Liu Hong (刘鸿). Technology and application of photo catalysis and photoelectric catalysis (光催化与光电催化技术与应用) [M]. Beijing: Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2005.
- [35] Zhu Wen-qing (朱文庆), Xu Lei (许磊), Ma Jin (马瑾), *et al.* Size controlled synthesis of CeO₂ nanoparticles by a microemulsion method(粒径可控纳米 CeO₂ 的微乳液法合成) [J]. *Acta Phys Chem Sci (China)* (物理化学学报), 2010, **26**(5): 1284–1290.
- [36] Galceran M, Pujol M C, Zaldo C, *et al.* Synthesis, structural, and optical properties in mono clinic Er: KYb(WO₄)₂ nanocrystals [J]. *J Phys Chem C*, 2009, **113**(35): 15497–15506.
- [37] He Z, Shi Y, Gao C, *et al.* BiOCl/BiVO₄ *p-n* heterojunction with enhanced photocatalytic activity under visible-light irradiation [J]. *J Phys Chem C*, 2013, **118**(1): 389–398.
- [38] Wang J, Li B, Chen J, *et al.* Hierarchical assemblies of Cd_xZn_{1-x}S complex architectures and their enhanced visi-

- ble-light photocatalytic activities for H₂-production [J]. *J Alloys Compd*, 2013, **578**: 571–576.
- [39] Zhang Ya-wen (张亚文), Yan Zheng-guang (严铮光), Liao Chun-sheng (廖春生), *et al.* Calcination temperature effects on particle size, specific surface area and morphology of individual rare earth oxide(灼烧温度对单一稀土氧化物粒度、比表面积和形貌的影响(I)) [J]. *J Chin Rare Earth Soc(中国稀土学报)*, 2001, **19**(4): 378–380.
- [40] Guo X, Li J, Zhou R. Catalytic performance of manganese doped CuO-CeO₂ catalysts for selective oxidation of CO in hydrogen-rich gas [J]. *Fuel*, 2016, **163**: 56–64.
- [41] Wu L, Fang S, Ge L, *et al.* Facile synthesis of Ag@CeO₂ core-shell plasmonic photocatalysts with enhanced visible-light photocatalytic performance [J]. *J Hazard Mater*, 2015, **300**: 93–103.
- [42] Kong L, Jiang Z, Lai H H, *et al.* Unusual reactivity of visible-light-responsive AgBr-BiOBr heterojunction photocatalysts [J]. *J Catal*, 2012, **293**: 116–125.
- [43] Bessekhouad Y, Robert D, Weber J V. Photocatalytic activity of Cu₂O/TiO₂, Bi₂O₃/TiO₂ and ZnMn₂O₄/TiO₂ heterojunctions [J]. *Catal Today*, 2005, **101**(3): 315–321.
- [44] Ginley D S, Butler M A. Flatband potential of cadmium sulfide (CdS) photoanodes and its dependence on surface ion effects [J]. *J Electrochem Soc*, 1978, **125**(12): 1968–1974.
- [45] Choudhury B, Borah B, Choudhury A. Extending photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles to visible region of illumination by doping of cerium [J]. *J Photochem Photobiol*, 2012, **88**(2): 257–264.
- [46] Yang Z, Li J, Cheng F, *et al.* BiOBr/protonated graphitic C₃N₄ heterojunctions: Intimate interfaces by electrostatic interaction and enhanced photocatalytic activity [J]. *J Alloys Compd*, 2015, **634**: 215–222.
- [47] Chai S Y, Kim Y J, Jung M H, *et al.* Heterojunctioned BiOCl/Bi₂O₃, a new visible light photocatalyst [J]. *J Catal*, 2009, **262**(1): 144–149.
- [48] Xie Y, Ali G, Yoo S H, *et al.* Sonication-assisted synthesis of CdS quantum-dot-sensitized TiO₂ nanotube arrays with enhanced photoelectrochemical and photocatalytic activity [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2010, **2**: 2910–2914.

Study on the Photocatalytic Activities of *n-p* Type CeO₂/BiOBr Composite Prepared at Different Calcination Temperatures

CAO Ya-ya¹, HUANG Shao-bin^{*1,2}, YIN Jia-zhi¹

(1. College of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China;

2. Guangdong Provincial Key Laboratory of Atmospheric Environment and Pollution Control, Guangzhou 510006, China)

Abstract: *N-p* type CeO₂/BiOBr heterojunction was prepared using microemulsion method, in which cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) acted not only as the Br source, but was able to link the cetyltrimethyl ammonium cation with CeO₂ to form a water-in-oil microemulsion-like system. Several characterization tools including XRD, SEM, HRTEM, UV-Vis DRS, BET and XPS were employed to study the phase structures, morphologies and optical properties of the samples. Methyl orange (MO) solutions were used to degrade by the prepared composite photocatalysts and evaluate the photocatalytic activities under visible light irradiation. The results show that in compared to pure CeO₂ and BiOBr, the heterojunction exhibits enhanced absorption response in visible light range and higher photocatalytic performance for the degradation of MO. The CeO₂/BiOBr composite calcinated at 450 °C exhibits the optical degradation rate of MO under visible light irradiation, while high temperature calcination can lead to sinter of photocatalyst. The study on mechanism shows that the CeO₂/BiOBr composite induces mineralization of organics by utilizing the holes generated in the VB of CeO₂. The enhanced photocatalytic performance is explained by the formation of the *n-p* type heterojunction between CeO₂ and BiOBr.

Key words: CeO₂/BiOBr; *n-p* type heterojunction; calcination temperature; photocatalysis; microemulsion method