# AgI/BiPO4 异质结的原位制备及光催化性能

任 旺a,李敏娇b,张述林b\*

(四川轻化工大学 化学与环境工程学院 a 化学工程学院 b, 四川 自贡 643000)

摘 要:采用水热合成法制备了磷酸铋(BiPO4),通过沉淀法成功将AgI负载于BiPO4表面制备了 AgI/BiPO4异质结。采用X射线衍射仪(XRD)、紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)等对AgI/BiPO4 异质结结构和组成进行了表征;用表面光电压谱(SPS)对异质结光催化剂的光生电荷分离特性进行了 研究;考察了AgI/BiPO4异质结光催化剂对模拟污染物罗丹明B的催化降解性能。结果表明,当 AgI/BiPO4摩尔比为1.2%时,异质结光催化剂的光生电子-空穴分离速率最高,对罗丹明B的光催化 降解性能最好。光催化过程中主要活性自由基为超氧自由基·O<sub>2</sub>,h<sup>+</sup>空穴和·OH自由基是起次要作 用的活性自由基。

关键词:光催化;异质结;表征;BiPO4;AgI 中图分类号:O643.3;TQ013.1 文献标识码:A 文章编号:1004-0676(2022)03-0001-06

## Study on *in-situ* fabrication and photocatalytic performance of AgI/BiPO<sub>4</sub> heterojunctions

REN Wang<sup>a</sup>, LI Min-jiao<sup>b</sup>, ZHANG Shu-lin<sup>b\*</sup>

(College of Chemistry and Environmental Engineering<sup>a</sup>, College of Chemical Engineering<sup>b</sup>, Sichuan University of Science and Engineering, Zigong 643000, Sichuan, China)

**Abstract:** BiPO<sub>4</sub> was synthesized via a hydrothermal method, and then AgI was *in-situ* deposited on the surface of BiPO<sub>4</sub> to construct AgI/BiPO<sub>4</sub> heterojunctions by a precipitation method. The crystal structures and light response capacity were studied by X-ray diffraction (XRD), UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS). Surface photovoltage spectrometer (SPS) was used to study the separation of photoinduced carriers. Using rhodamine B (RhB) as model pollutant, the photocatalytic activities of AgI/BiPO<sub>4</sub> heterojunctions were investigated under Xe lamp (simulated sunlight) irradiation. The results show that when the molar ratio of AgI/BiPO<sub>4</sub> is 1.2%, the heterojunctions present the highest separation rate of photoinduced carriers, thus the photocatalyst exhibits the highest destruction capacity toward degradation of RhB. Meanwhile,  $\cdot O_2^-$  was proven to be the leading reactive radicals during the photocatalytic degradation of RhB, and h<sup>+</sup> and  $\cdot$ OH are secondary active free radicals.

Key words: photocatalysis; heterojunctions; characterization; BiPO4; AgI

半导体光催化降解技术可将有毒有害的污染物降解反应成环境友好型的小分子化合物<sup>[1-3]</sup>,是消除水体中有机污染物的节能环保方法之一。磷酸铋(BiPO4)是含氧酸根(PO4<sup>3-</sup>)结构的n型半导体,与传统的n型半导体光催化剂TiO2相比,BiPO4拥有更

好的紫外光催化性能,制备成本更低,催化活性更高,已成为新型半导体材料的研究热点<sup>[4-5]</sup>。然而, BiPO4存在光生电子-空穴易复合、带隙能大、可见 光光催化降解效率低等局限性<sup>[6-7]</sup>。为弥补 BiPO4 光 催化性能缺陷,提高其光催化效率,与其他窄带隙

收稿日期: 2022-04-04

基金项目:国家自然科学基金项目(22064005);钒钛资源综合利用四川省重点实验室项目(2018FTSZ15);四川省科技计划项目(No. 978);化学合成与污染控制四川省重点实验室开放课题(CSPC201909)

第一作者:任 旺,男,副教授。研究方向:光电分析及光电催化研究。E-mail: renwangzhy@163.com。

<sup>\*</sup>通信作者: 张述林, 男, 教授。研究方向: 光催化研究, E-mail: zsl16938@126.com

光催化剂复合构筑 BiPO<sub>4</sub> 基异质结是拓展 BiPO<sub>4</sub> 可 见光催化性能的有效途径之一<sup>[8-13]</sup>。选取窄带隙半 导体与 BiPO<sub>4</sub>构筑异质结催化剂是理想的策略,利 用二者在费米能级和功函的差异,复合后形成强的 内建电场加速光生载流子的分离。光生载流子迁移 到催化剂表面后,诱发光催化反应,研究表明异质 结比单一半导体光催化剂有更强的光催化活性。

银是贵金属中相对廉价的材料,在光催化实际 应用方面最具成本优势[14-16]。含银化合物大多是具 有光催化活性窄带隙半导体,如Ag3PO4<sup>[17]</sup>,AgBr<sup>[18]</sup> 等,这些窄带系含银化合物是构筑 BiPO<sub>4</sub> 基异质结 的理想半导体之一。n型半导体化合物 AgI 的导带 电势低[19],有较强的可见光响应,但其光生电子-空 穴对复合率较高。将 AgI 负载在不同形貌的半导体 光催化剂上,可有效改善其光催化能力[20-21]。窄带 隙 AgI 与宽带隙 BiPO<sub>4</sub> 耦合后形成异质结光催化 剂,预期可以减少光生载流子-空穴复合,增加可见 光利用效率,提高可见光催化降解有机污染物的性 能。本研究拟将 AgI 原位沉积于 BiPO4 表面构建 nn 型异质结光催化剂,并对异质结组成结构、光催 化性能等进行一系列表征,考察制得的异质结光生 电荷分离特性及对模拟污染物罗丹明B光催化降解 的影响。

# 1 实验

## 1.1 试剂

本实验所用试剂硝酸铋(Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O)、磷酸 钠(Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O)、硝酸银(AgNO<sub>3</sub>)、碘化钾(KI)、 苯醌(BQ)、草酸铵(AO)、异丙醇(IPO)、罗丹明 B(RhB)、氯化硝基四氮唑蓝(NBT),均为分析纯试 剂。所有溶液由去离子水配制。

# 1.2 催化剂的制备

将 50 g Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O 溶解于 400 mL 冰乙酸 中,将 40 g Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O 溶解于 200 mL 去离子水 中,得到两种透明溶液。持续磁力搅拌下,将 Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 水溶液通过恒流泵逐滴加入 Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>溶液中,获得 BiPO<sub>4</sub> 前驱体悬浮液。将悬浮液转移到聚四氟乙烯 反应釜中,在 180°C下保持 24 h 后,冷却至室温。 离心分离,用去离子水和无水乙醇反复洗涤所得产 物 5 次。将产物分散于无水乙醇中,置于 60°C烘箱 中烘干后研磨,得到 BiPO<sub>4</sub> 粉末。

称取3g所制备的BiPO4粉末分散到40mL去 离子水中,磁力搅拌形成BiPO4悬浮液;强力搅拌 下,向悬浮液中加入 10 mL AgNO<sub>3</sub> (Ag 和 Bi 物质 的量比[*n*(Ag)/*n*(Bi)]分别为 0%、0.2%、0.4%、0.6%、 0.8%、1%、1.2%、1.4%、1.6%、2.0%)。暗态下搅 拌 1 h,向上述悬浮液逐滴加入 10 mL 一定浓度的 KI 溶液,持续搅拌 30 min。过滤悬浮液得沉淀物, 用去离子水反复洗涤 5 次,将产品分散于无水乙醇 中,60°C干燥、研磨即得淡黄色 AgI/BiPO<sub>4</sub> 异质结 催化剂。

### 1.3 催化剂的表征

采用 D2 Phaser 型 X 射线衍射仪对 AgI/BiPO4 异质结催化剂物相结构进行表征,辐射源为 Cu 靶, 起始角度为 15°,终止角度为 80°。以 BaSO4 为参 比,用 TU-1901 型紫外-可见光分光光度计测试催化 剂紫外-可见漫反射图谱。用表面光电压谱仪(SPS, 带 SR830-DSP 锁相放大器)测定催化剂在光照射下 的表面光电压。

#### 1.4 光催化性能测试

用 RhB(10 mg/L)的降解效果表征催化剂的光催 化活性。将 50 mg 所制备的 AgI/BiPO4 异质结加入 石英管中,再加入 50 mL RhB 溶液,置于光化学分 析仪(Phchem III,北京纽比特科技)内,保持磁力搅 拌。用 500 W 氙灯(模拟太阳光)照射石英管,离心 分离上层反应液。用 TU-1950 型双光束紫外-可见分 光光度计测上层清液的光谱,按公式(1)中的参数计 算 RhB 溶液的脱色情况:

在催化剂降解反应体系中分别加入浓度为 0.005 mol/L的苯醌(BQ)、异丙醇(IPO)或草酸铵(AO) 捕获剂 2 mL 进行捕获实验,分别捕获·O<sub>2</sub>·离子、·OH 自由基或空穴 h<sup>+</sup>以确定光催化过程中活性自由基 的作用。

### 2 结果与讨论

#### 2.1 催化剂的 XRD 表征

为表征异质结催化剂的物相特征,测试了 BiPO<sub>4</sub>与AgI/BiPO<sub>4</sub>复合催化剂的XRD图谱,如图 1所示。

由图 1(a)可以看出在 AgI/BiPO4 异质结 XRD 谱 图中没有出现 AgI 的衍射峰或其他杂峰,其原因可 能是 AgI 在复合催化体系中含量过低(<2%),也可 能是 AgI 在 BiPO4 表面高度分散。在图 1(b)中,发







现 AgI 与 BiPO4 复合后, BiPO4 的特征衍射峰有不同程度的偏移,说明 AgI 与 BiPO4 不只是简单复合, 而是形成了具有强相互作用的 AgI/BiPO4 异质结。

#### 2.2 紫外-可见漫反射表征

AgI/BiPO4 异质结的紫外-可见漫反射(UV-Vis DRS)测定结果如图 2 所示。

通过切线法求得 BiPO<sub>4</sub> 的吸收波长 295 nm。由 公式 *E*<sub>g</sub>=1240/λ,求得 BiPO<sub>4</sub> 的禁带宽度 *E*<sub>g</sub>为 4.27 eV,与文献[9]报道基本一致。单一 BiPO<sub>4</sub> 在小于 300 nm 的紫外区表现出强吸收,对可见光的吸收较弱, 而复合了 AgI 之后对可见光的吸收增加。这说明复 合之后 BiPO<sub>4</sub> 对可见光的响应增加。随着 AgI 负载 量的增加,催化剂对光的吸收能力逐渐增强。强的 可见光吸收有利于提高太阳光活性。

#### 2.3 表面光电压

通过表面光电压测试,表征了 AgI/BiPO4 异质 结催化剂的光生电荷分离特性,表面光电压(SPS)图 谱如图 3 所示。

由图 3 可见, BiPO4 在 300~400 nm 的紫外光区 有微弱的响应峰,表明电荷分离率极低,低的光生 电荷分离效率导致低的光催化活性,这与活性测试 结果一致。AgI/BiPO4 异质结在 300~475 nm 处有响 应峰且显著增强,这表明异质结在可见光区可以被 光能激发,催化剂中的光生电子-空穴对能够得到有 效分离,电荷分离速率高,光响应活性好。很明显, 增强的可见光 SPS 响应来源于在 BiPO4 表面沉积的 AgI。随着异质结中 AgI 含量的增加,表面光电压先 增加后降低。当 AgI/BiPO4 摩尔比增加到 1.2%时, 表面光电压响应峰值最高。结果表明,适量的 AgI 与 BiPO4结合可以有效抑制电子-空穴复合,提高光 催化活性,而过多的 AgI 与 BiPO4 复合不利于电子



d: 2.0% AgI/BiPO<sub>4</sub>; e: 1.2% AgI/BiPO<sub>4</sub>)

#### 图 2 AgI/BiPO4 异质结的紫外-可见漫反射图谱

Fig.2 UV-Vis DRS spectra of the single BiPO4 and AgI/BiPO4 heterojunctions





#### 图 3 AgI/BiPO4 催化剂的表面光电压谱图(SPS)

Fig.3 Surface photovoltage spectroscopy (SPS) of the AgI/BiPO<sub>4</sub> heterojunctions -空穴的有效分离。这是因为相对高的 AgI 含量会阻碍光穿透 AgI 与 BiPO4 的界面,导致 BiPO4 的激发受到影响,显示弱的 SPS。一般认为,高的表面光电压来源于高的光生电荷分离速率。在所有影响光催化活性的因素中,光生电荷分离速度起着至关重要的作用。

#### 2.4 催化性能评价

为考察 AgI/BiPO4 异质结的光催化活性,将 AgI/BiPO4 异质结加入 50 mL RhB 溶液(10 mg/L)中, 暗态吸附 30 min 后,在模拟太阳光下照射,不同催 化剂对 RhB 催化降解情况如图 4 所示。





图 4(a)表明, 暗态下, RhB 在被各催化剂上吸 附褪色率低于 10%。结合光催化脱色的结果, 表明 RhB 的脱色主要归因于光催化作用。光照下, AgI/BiPO4异质结催化降解能力有明显差异,但均高 于 BiPO4 催化剂的光催化活性。随着 AgI/BiPO4 异 质结催化剂中 AgI 含量的增加, AgI/BiPO4 异质结 对 RhB 的光催化降解活性先增加后减小, 当 AgI/BiPO4摩尔比达到 1.2%时, 异质结对 RhB 降解 效果最佳。催化剂对 RhB 的降解效果与异质结光催 化剂 SPS 测试结果(图 3)吻合。由图 4(b)不同催化 剂对 RhB 催化降解动力学拟合直线可见 RhB 在光 催化剂上的降解符合一级动力学, RhB 在 BiPO4上 降解速率常数仅为 0.0009 min<sup>-1</sup>, 而 RhB 在 1.2% AgI/BiPO4 异质结上光催化降解速率常数高达 0.0218 min<sup>-1</sup>, 其活性是 BiPO4 的 24 倍。

为进一步验证 RhB 在异质结催化剂中褪色的 主因是光催化剂催化降解而不是吸附,对 RhB 溶液 在 1.2% AgI/BiPO4 光催化体系不同光催化时间下的 紫外-可见光谱进行分析,结果如图 5 所示。由图 5 可见,在 554 nm 处的特征峰强度随光照时间增加 而迅速降低,且特征峰出现了明显蓝移,这可能是 RhB 降解成为小分子导致的。综合上述,催化降解 实验说明 RhB 褪色是被逐步降解的结果。

为进一步考察异质结光催化降解 RhB 时的活性基团,对 1.2% AgI/BiPO4 光催化体系进行了活性自由基的捕获实验,结果如图 6 所示。



图 5 RhB 在 1.2% AgI/BiPO4 体系中降解的

紫外-可见吸收光图谱

Fig.5 The UV-Vis spectra of RhB solution over the 1.2%



图 6 个问册状剂对 KnB-1.2% Agi/BiPO4 脱巴本的影响 Fig.6 Effect of the different scavengers on decolorization efficiency of RhB on 1.2% Agi/BiPO4 图 6 显示了在捕获剂苯醌(BQ)、异丙醇(IPO)或 草酸铵(AO)分别存在时, RhB 在光照 10 min 后的 降解率。在空白对照组中, RhB 脱色率为 62%。加 入捕获剂对 RhB 的降解均有不同程度的抑制,特别 是加入能捕获·O<sub>2</sub>·自由基的 BQ 后, RhB 仅褪色了 11%,抑制程度最为显著。这一实验结果表明, AgI/BiPO4 异质结催化剂光催化降解 RhB 时主要活 性自由基为·O<sub>2</sub><sup>-</sup>,而 h<sup>+</sup>空穴(被草酸铵捕获)和·OH 自由基(被异丙醇捕获)是光催化降解体系中起次要 作用的活性中间体。

为进一步考察 AgI/BiPO4 催化剂产生活性中间 体·O2<sup>-</sup>的能力,加入氯化硝基四氮唑蓝(NBT,0.675 mmol/L)对光催化过程中产生的超氧自由基(·O2<sup>-</sup>)进 行了考察。向各催化剂体系中加入等量的 NBT 溶 液消耗活性·O2<sup>-</sup>,500 W 氙灯照射后,测试了 NBT 溶液的紫外-可见吸收图谱,如图 7 所示。







Fig.7 The UV-Vis spectra of NBT solution over the different catalysts after 10 min visible-light irradiation

由图 7 可见,NBT 在 259 nm 处出现特征吸收 峰,当 AgI/BiPO4 催化剂体系的摩尔比为 1.2%时, NBT 吸光度最低,表明该光催化体系产生的·O2-最 多,即 1.2% AgI/BiPO4 光催化剂在光照情况下产 生·O2<sup>-</sup>浓度最高。作为主要活性自由基,高的·O2<sup>-</sup>有 利于加速对 RhB 的降解。·O2<sup>-</sup>来源于光生电子与氧 气的反应,高的·O2<sup>-</sup>对应于高的光生电子浓度和高 的光生电荷分离速率,该结果与异质结催化剂的 SPS 测试结果(图 3)一致。

# 3 结论

1) 采用水热法制备了 BiPO4,将少量 AgI(摩尔 比 0%~2.0%)原位沉积在 BiPO4 表面,制备得到 AgI/BiPO4 异质结催化剂。AgI/BiPO4 异质结增大了 光催化剂对可见光的利用率,提高了光生电荷分离 速率。

2) 异质结光催化降解活性随 AgI 含量的增加 呈现先增加后减小的变化,当 AgI 与 BiPO4 摩尔比 达到 1.2%时,该异质结对罗丹明 B 具有最好的催 化降解效果。AgI/BiPO4 异质结的光催化反应产生的 活性自由基主要为·O2<sup>-</sup>。

## 参考文献:

- ZHU X, LI B. Convergence of efficiency of environmental pollution control investment in the coastal areas of China[J]. Journal of Coastal Research, 2020, 105: 36-41.
- [2] REZA K M, KURNY A, GULSHAN F. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO<sub>2</sub>: A review[J]. Applied Water Science, 2017, 7(4):1569-1578.
- [3] XIANG Q J, CHENG B, YU J G. Graphene based photocatalysts for solar-fuel generation[J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2015, 54(39): 11350-11366.
- [4] PAN C, XU J, CHEN Y, et al. Influence of OH-related defects on the performances of BiPO<sub>4</sub> photocatalyst for the degradation of rhodamine B[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2012, 115-116: 314-319.
- [5] PAN C S, ZHU Y F. New type of BiPO<sub>4</sub> oxy-acid salt photocatalyst with high photocatalytic activity on degradation of dye[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44: 5570-5574.
- [6] CHUEN J F, HUANG S T, ZHONG J B, et al. One-pot hydrothermal preparation of BiOBr/BiPO4 with improved photocatalytic performance originated from remarkably enhanced separation of electron-hole pairs[J]. Current Applied Physics, 2017, 17: 1707-1713.
- [7] PAN C S, ZHU Y F. Size-controlled synthesis of BiPO4 nanocrystals for enhanced photocatalytic performance[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(12): 4235-4241.

- [8] LI Y Z, LI Z, XIA Y, et al. Fabrication of ternary AgBr/BiPO<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterostructure with dual Z-scheme and its visible light photocatalytic activity for Reactive Blue 19[J]. Environmental Research, 2021, 192: 110260.
- [9] 陈永胜,郑健飞,朱思龙,等. BiOBr/BiPO4 p-n 异质结 光催化剂的一步水热法制备及性能[J]. 无机化学学报, 2021, 37(10): 1828-1838.
  CHEN Y S, ZHENG J F, ZHU S L, et al. One-step hydrothermal preparation and performance of BiOBr/BiPO4 p-n heterojunction photocatalyst[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2021, 37(10): 1828-1838.
- [10] GEIOUSHY R A, EL-SHEIKH S M, AZZAM A B, et al. One-pot fabrication of BiPO<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> hybrid structures for visible-light driven reduction of hazardous Cr(VI)[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 381: 120955.
- [11] LIN H L, YE H F. One-pot hydrothermal synthesis of BiPO<sub>4</sub>/BiVO<sub>4</sub> with enhanced visible-light photocatalytic activities for methylene blue degradation[J]. The Royal Society of Chemistry, 2014, 4: 10968-10974.
- [12] LV T, PAN L K, LIU X J, et al. Enhanced visible-light photocatalytic degradation of methyl orange by BiPO<sub>4</sub>-CdS composites synthesized using a microwave-assisted method [J]. RSC Advances, 2012, 2: 12706-12709.
- [13] CAO J, XU B Y, LIN H L, et al. Highly improved visible light photocatalytic activity of BiPO<sub>4</sub> though fabricating a novel p-n heterojunction BiOI/BiPO<sub>4</sub> nanocomposite[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 228: 482-488.
- [14] 张慧,杨庆,曹煜祺,等. 银量子点修饰的氮化碳及其 光解水产氢性能研究[J]. 贵金属, 2021, 42(3): 10-14.
  ZHANG H, YANG Q, CAO Y, et al. Study on carbon nitride modified by silver quantum dots for photocatalytic hydrogen evolution[J]. Precious Metals, 2021, 42(3): 10-14.
- [15] AMIT K, SUNIL K, GAURAV S, et al. Wide spectral degradation of norfloxacin by Ag@BiPO4/BiOBr/BiFeO3 nano-assembly: Elucidating the photocatalytic mechanism

under different light sources[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 364: 429-440.

- [16] 周晓燕, 汤洪波, 周健. Ag-AgI/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>光催化剂的制备及其光催化性能[J]. 矿冶工程, 2022, 42(1): 152-155.
  ZHOU X Y, TANG H B, ZHOU J. Preparation and photo-catalytic performance of photocatalyst of Ag-AgI/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>
  [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2022, 42(1): 152-155.
- [17] 王昭华, 蔡琼瑶, 叶挺铭, 等. p-n 异质结 BiPO4/Ag3PO4 的制备及其增强的模拟太阳光活性[J]. 无机化学学报, 2017, 33(7): 1196-1204.
  WANG Z H, CAI Q Y, YE T M, et al. BiPO4/Ag3PO4 p-n heterojunction with enhanced photocatalytic activity under simulated sunlight irradiation[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2017, 33(7): 1196-1204.
- [18] DING K, YU D, WANG W, et al. Fabrication of multiple hierarchical heterojunction Ag@AgBr/BiPO4/r-GO with enhanced visible-light-driven photocatalytic activities towards dye degradation[J]. Applied Surface Science, 2018, 445: 39-49.
- [19] YU H B, HUANG B B, WANG H, et al. Facile construction of novel direct solid-state Z-scheme AgI/BiOBr photocatalysts for highly effective removal of ciprofloxacin under visible light exposure: Mineralization efficiency and mechanisms[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2018, 522: 82-94.
- [20] HAO M J, YI T T, CAO Y F, et al. Enhanced visible light photocatalytic activity in AgI/BiOCOOH composite[J]. Advanced Powder Technology, 2018, 30: 111-119.
- [21] 汪山, 李倩, 顾文秀, 等. AgI-BiOCl 复合材料的制备及 其光催化性能研究[J]. 应用化工, 2021, 50(7): 1751-1756.

WANG S, LI Q, GU W X, et al. Preparation and photocatalytic performance of AgI-BiOCl composite material[J]. Applied Chemical Industry, 2021, 50(7): 1751-1756.