

岛津 XPS 技术表征 BiOX 光催化材料

XPS-005

摘要：本文介绍了 X 射线光电子能谱技术在 BiOX 材料中的表征应用，分别对金属元素及有机元素进行化学态分析、半定量分析，可辅助判断材料结构。

关键词：BiOX 材料 XPS 化学态 定量分析

近年来，半导体材料在生物传感、光催化、储能等方面有着广泛应用，越来越受到研究者的关注。BiOX (X=Cl、Br、I) 作为一类新兴的铋系半导体光催化剂，具有特殊的层状结构和高化学稳定性。铋氧层与卤原子层间存在的较强内在电场，能够有效促进光生电子 - 空穴对的分离，因而表现出良好的光催化性能。然而单体 BiOX (X=Cl、Br、I) 材料作为催化剂还存在如下问题：比如 BiOCl 带隙较宽，往往在紫外光照射下具备良好的催化活性，但由于其只能吸收紫外光，而太阳光中的紫外光占的能量不足 4%，而能量占 60% 的可见光却无法使用，这限制了其对太阳能的有效应用；此外，尽管

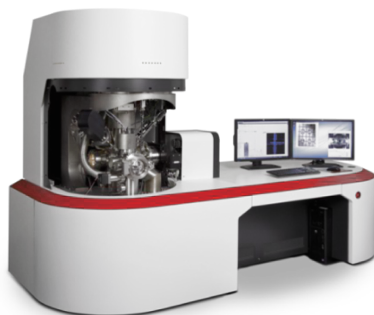
BiOBr 和 BiOI 都能够吸收可见光，但它们的光催化活性还满足不了光催化在实际环境污染治理中的应用。因此，如何通过改善 BiOX 的组成、结构的研究来提高其光催化性能，是科学研究者需要解决的问题。

后期一些研究人员针对目前 BiOX 材料光催化性能的不足，通过采取特定的工艺制备得到一系列贵金属 (Ag、Pd、Pt)/BiOX 或含 BiOX (X=Cl、Br、I) 中两种的复合催化剂，可以有效的抑制光生电子空穴的复合，提高光催化活性。本文采用了三种催化剂，即 BiOI、BiOBr 与二者的复合物，采用 XPS 技术对催化剂分别进行表征，并测得了价带位置，解释活性差异原因。

实验部分

1.1 仪器

岛津光电子能谱仪 (Axis Supra)



1.2 分析条件

激发源：单色 Al 靶 (Al K α , 1486.6 eV)

X 射线高压：15 kV

停留时间 (Dwell time) : 200 ms

通能：全谱 160 eV，精细谱 40 eV

分析区域：slot 模式

扫描速度：全谱 1 eV，窄谱 0.1 eV

1.3 样品及处理

样品性状：粉末。将粉末样品直接用 3M 双面绝缘胶带贴于铜片上，再直接贴于样品条上即可，如下图所示：

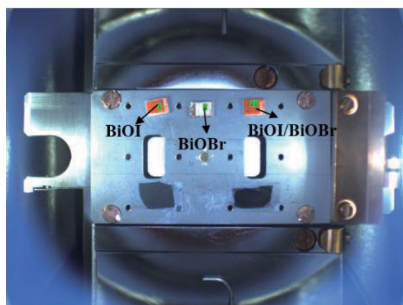


图1 样品状态图

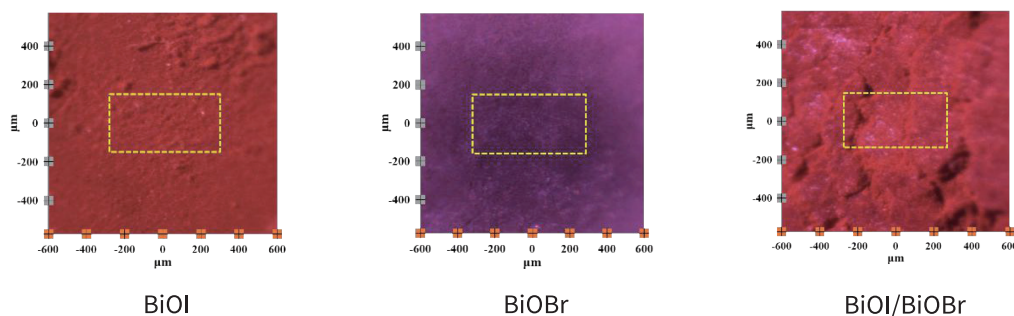


图2 样品微观结构图

结果与讨论

BiOI 样品:

通过 XPS 全谱结果可以判断表面元素种类，进行初步定性分析。对该材料进行全谱扫描，见图 3，可以看出材料表面主要含有碳元素 (C 1s)、氧元素 (O 1s)、铋元素 (Bi 4f) 以及碘元素 (I 3d)，未出现其他元素，说明过滤及焙烧过程可以将原料中其他离子（来自于原料硝酸铋、碘化钾等）去除。

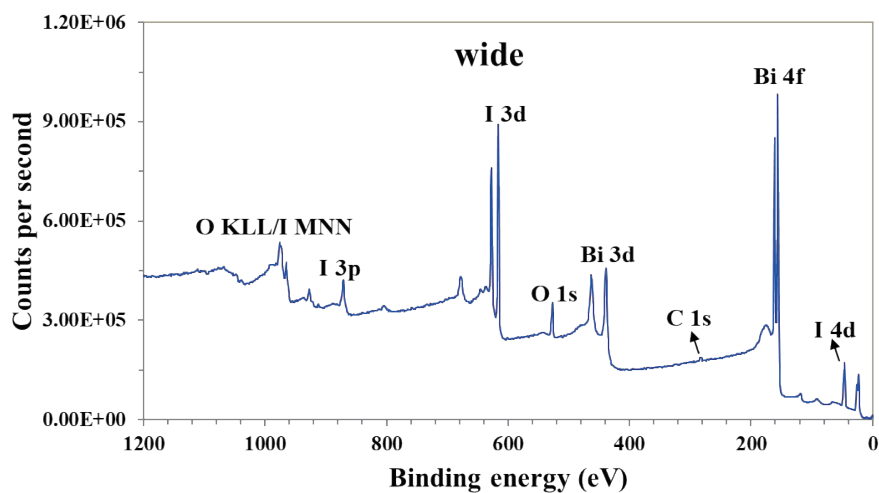


图3 全谱扫描结果

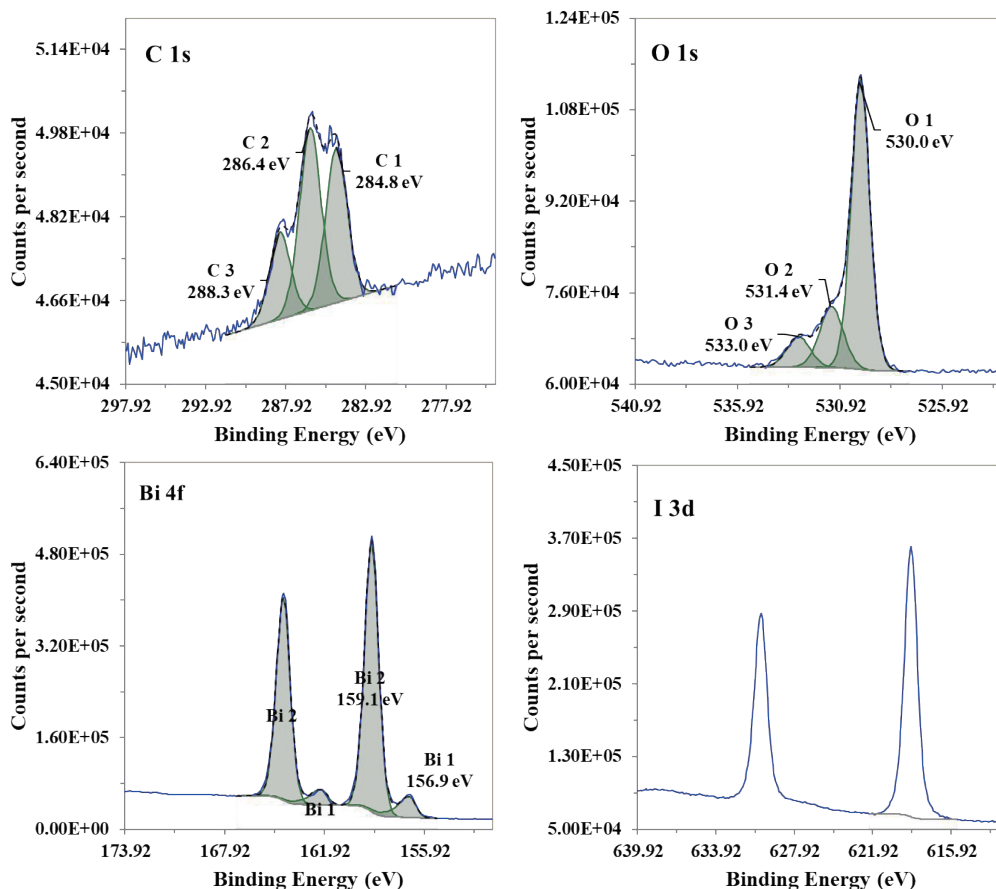


图4 精细谱扫描结果

进一步采集精细谱数据分析，见上图 4，C 元素主要以可能的 C-C (C1,284.8 eV)、C-O (C2,286.4 eV)、C=O (C3, 288.3eV) 的化学态形式存在，主要来源于表面碳污染及吸附；O 元素主要以可能的金属氧化物 (O1, 530.0 eV)、C-O (O2, 531.4 eV)、C=O (O3,533.0 eV) 的化学态形式存在；Bi 元素除了以 Bi-O-I (Bi2, 159.1 eV) 的化学态形式存在外，还存在少量金属态形式 (Bi1, 156.9 eV)；I 元素主要以可能的 Bi-O-I 的化学态形式存在。各元素及化学态的定量结果见下表 1：

表1 各元素及化学态相对含量

	Atomic conc. [%]	Mass conc. [%]
Bi 1	3.50	7.17
Bi 2	30.40	62.29
O 1	22.71	3.56
O 2	6.03	0.95
O 3	3.01	0.47
I 3d	19.09	23.76
C 1	5.61	0.66
C 2	6.58	0.78
C 3	3.06	0.36

	Atomic conc. [%]	Mass conc. [%]
Bi 4f	33.84	69.55
O 1s	31.79	5.00
I 3d	18.93	23.63
C 1s	15.44	1.82

BiOBr 样品:

对该材料进行全谱扫描, 见图 5, 可以看出材料表面主要含有碳元素 (C 1s)、氧元素 (O 1s)、铋元素 (Bi 4f) 以及溴元素 (Br 3d), 未出现其他元素。

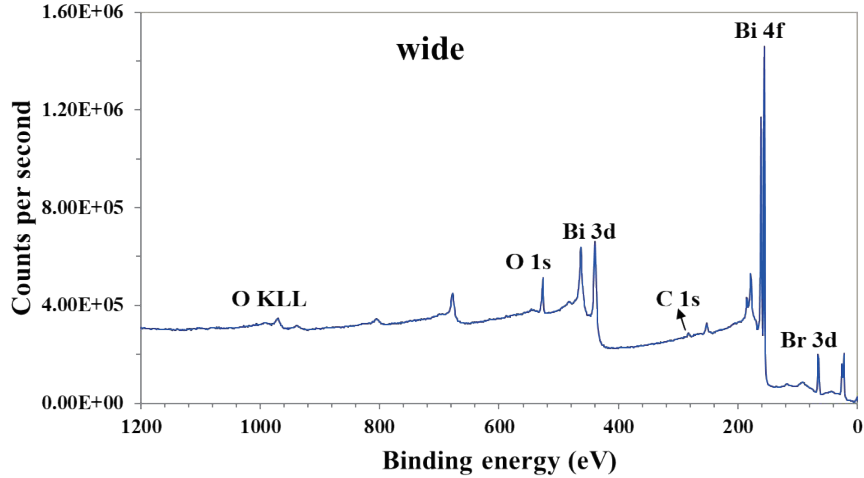


图5 全谱扫描结果

进一步采集精细谱数据分析, 见下图 6, 其中 C、O 元素的化学态分析与 BiOI 样品相近, Br 元素主要以 Bi-O-Br (68.3 eV) 的化学态存在, 与 BiOI 样品不同的是, 其中 Bi 元素基本只存在一个化学态, 即 Bi-O-Br, 说明该制备方法条件下, BiOBr 形成过程中不容易形成金属态 Bi。

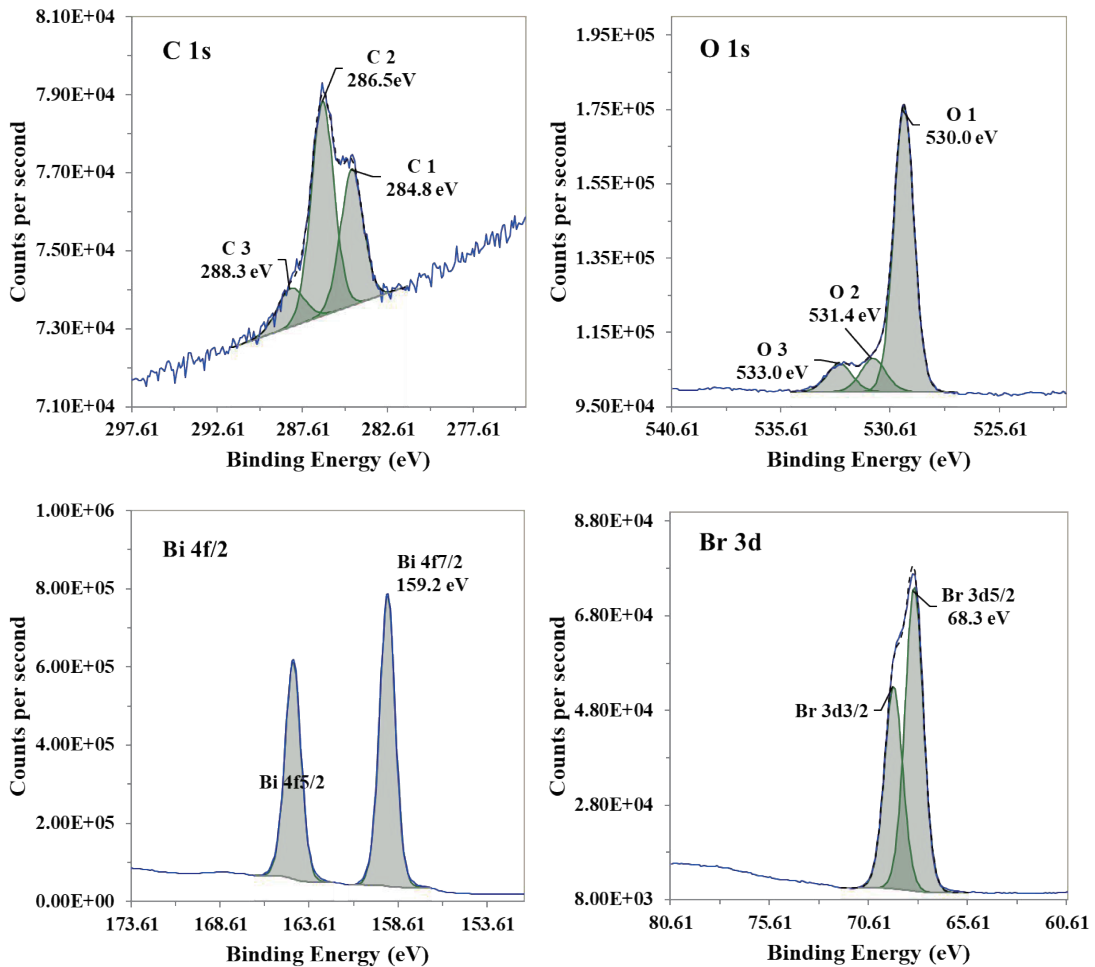


图5 精细谱扫描结果

表面各元素的相对含量见下表 2:

表2 各元素及化学态相对含量

	Atomic conc. [%]	Mass conc. [%]		Atomic conc. [%]	Mass conc. [%]
Bi 4f	34.39	73.95	Bi 4f	34.29	73.92
Br 3d _{5/2}	14.37	11.82	Br 3d	23.91	19.71
Br 3d _{3/2}	9.59	7.88	O 1s	28.99	4.78
O 1	22.87	3.77	C 1s	12.82	1.59
O 2	3.33	0.55			
O 3	2.83	0.47			
C 1	4.35	0.54			
C 2	6.80	0.84			
C 3	1.48	0.18			

由 BiOBr 和 BiOI 样品的定量结果可以看出，表面 Bi 相对含量比对应的卤素元素高，这与 BiOX 物质的晶体排布结构一致，Bi/I 比值高于 Bi/Br，可能是由与 BiOI 样品中存在的金属态 Bi 物种有关，其部分存在于表层，可等同形成 Bi/BiOI 复合催化剂，有利于催化活性提高。

BiOI/BiOBr 样品:

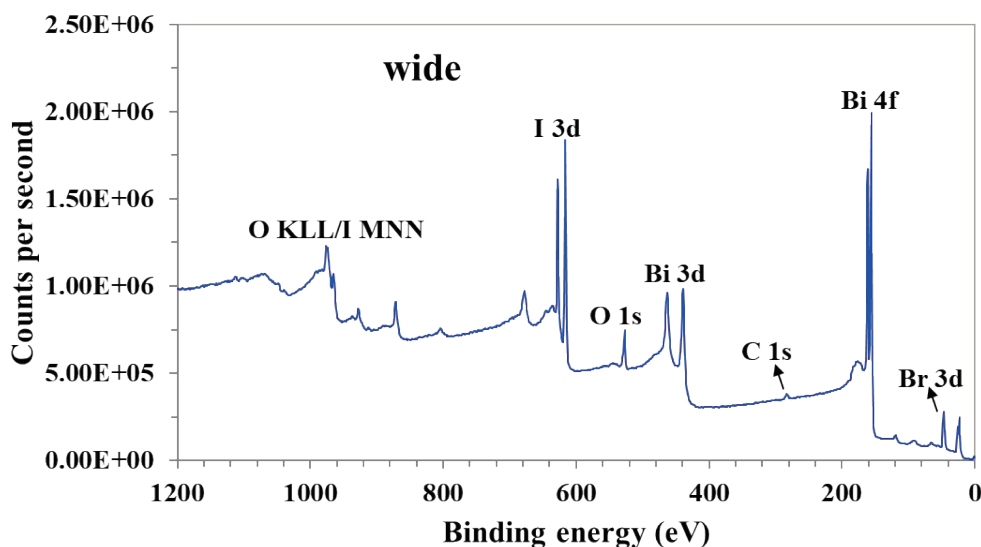


图6 全谱扫描结果

对制备得到的复合催化剂进行表征，由全谱结果可以看出（见图 6），表面含有 C、O、Bi、Br、I 元素，进一步采集精细谱，见下图 7，各元素化学态与复合前基本一致，证明通过该方法成功制备得到二者复合物材料。不同元素及化学态定量结果见表 3，其中 Br 含量较低，复合材料以 BiOI 为主。

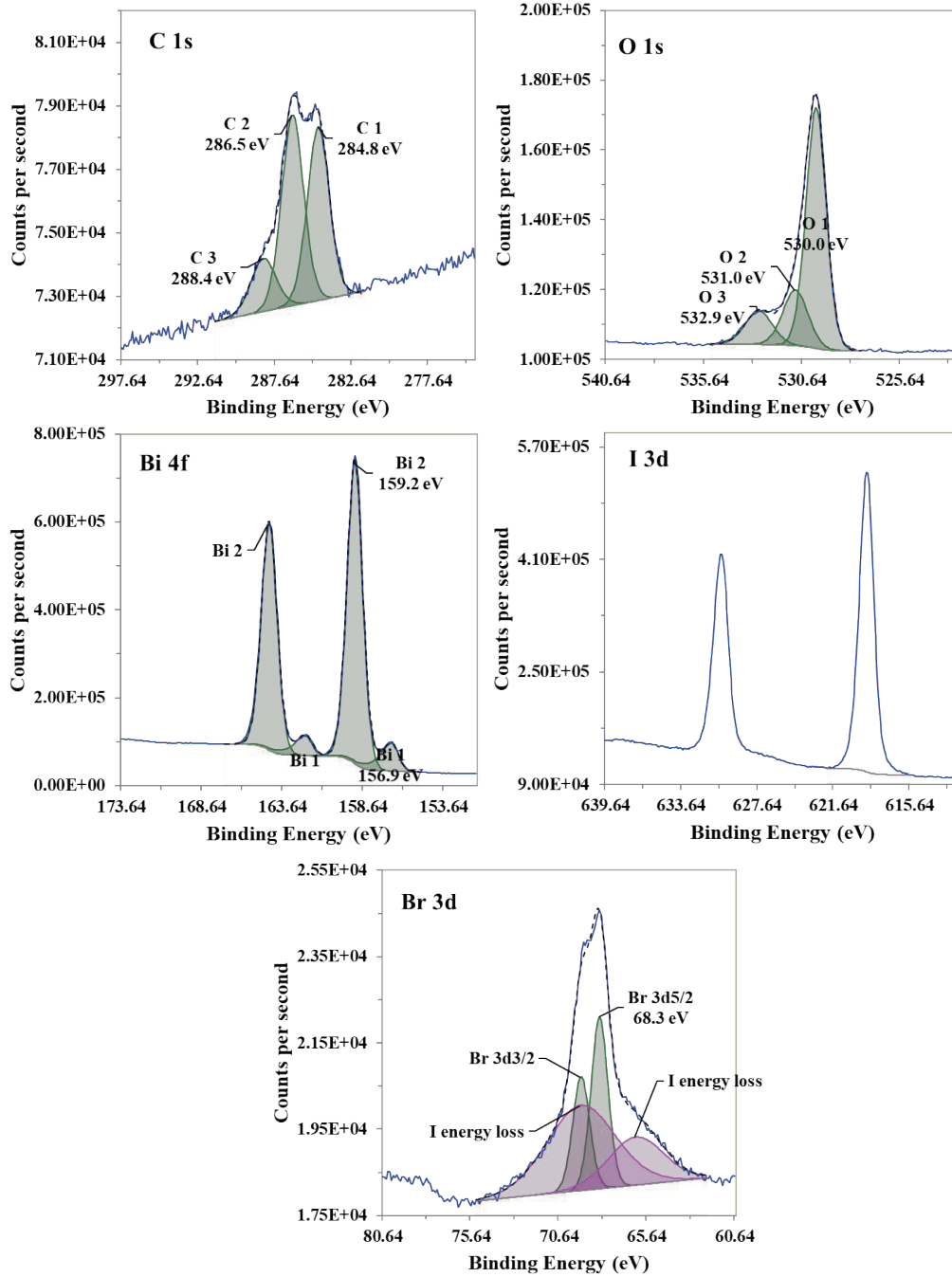


表7 精细谱扫描结果

表3 各元素及化学态相对含量

	Atomic conc. [%]	Mass conc. [%]		Atomic conc. [%]	Mass conc. [%]
Br 3d _{5/2}	0.84	0.66	Br 3d	1.42	1.11
Br 3d _{3/2}	0.56	0.44	O 1s	29.77	4.71
O 1	20.56	3.23	Bi 4f	32.89	68.01
O 2	5.97	0.94	I 3d	18.29	22.43
O 3	3.92	0.62	C 1s	15.72	1.87
Bi 1	3.65	7.51			
Bi 2	29.94	61.53			
I 3d	18.32	22.86			
C 1	6.53	0.77			
C 2	7.16	0.85			
C 3	2.30	0.27			

对三种材料的价带谱进行测试,见图8,可以分别得到三种材料的价带边位置,其中复合材料的价带边位置最低,但接近 BiOI,也与上述定量结果一致,由价带边的位置,结合紫外可见漫反射等其他手段得到的带隙,可以直接计算得到导带位置,推测样品的光生电子空穴复合情况,进一步解释催化活性。

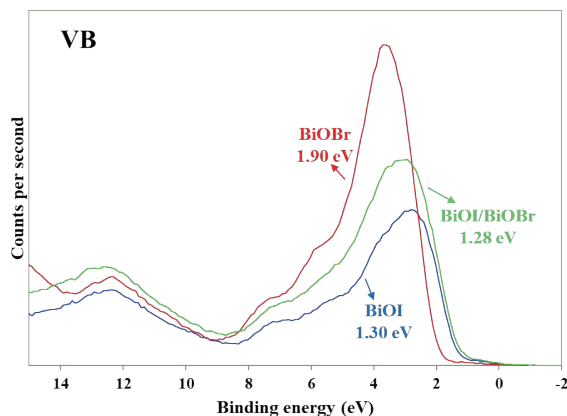


图8 价带谱扫描结果

结论

本文采用 XPS 技术成功完成了三个光催化材料的表征,通过全谱结果分析可进行表面元素的初步判定。进一步表征各元素精细谱,可辅助判断不同元素的化学态,BiOI 样品中 Bi 元素以两个化学态存在,并通过表面元素原子比值可以验证晶体结构,并推断出部分金属态 Bi 元素存在于表面处。可通过 XPS 进行价带谱的检测,进行价带边的计算,与其他表征得到的带隙数据结合,可以计算导带位置,从而从机理方面深入解释催化机理。