

DOI: 10.13208/j.electrochem.160144

Artical ID:1006-3471(2016)04-0390-07

Cite this: *J. Electrochem.* 2016, 22(4): 390-396

Http://electrochem.xmu.edu.cn

# 磷酸修饰的 RGO-BiOBr 纳米复合体的制备及其光电化学性质研究

陈双影,李志君,张旭良,胡康,闫蕊,井立强\*

(黑龙江大学化学化工与材料学院, 功能无机材料化学教育部重点实验室, 哈尔滨 150080)

**摘要:** 本文通过水热法一步合成了还原氧化石墨烯(RGO)-BiOBr 纳米复合体,并进一步对其进行磷酸修饰. 主要研究了所获得的纳米复合体的光电化学性质. 结果表明,与纯 BiOBr 相比,RGO-BiOBr 复合体的光电流密度明显提高. 适量磷酸修饰后,其光电流密度进一步得到提高. 基于羟基自由基等测试结果,分析认为磷酸修饰的 RGO-BiOBr 纳米复合体光电流密度的提高主要归因于两方面:一是复合的还原氧化石墨烯能够接受光生电子,加快电子的转移,进而促进光生电荷的有效分离;二是复合体表面修饰的磷酸在溶液中电离形成负场,能够起到诱导光生空穴的作用,进一步促进了光生电荷的分离.

**关键词:** RGO-BiOBr 纳米复合体;磷酸修饰;光生电荷性质;光电化学

**中图分类号:** O646

**文献标识码:** A

近年来,BiOX( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )纳米材料因其具有独特的片层结构、电子特性、以及良好的光催化活性和稳定性,受到了广泛的关注,被视为是很有潜力的光催化剂,其中 BiOBr 具有相对合理的能带位置,且具有可见光响应,是该系列材料中紫外-可见光催化降解性能最好的材料<sup>[1-5]</sup>,但光电化学水氧化性能研究相对较少,如何进一步提高其光生载流子分离效率是改善其光催化活性以及光电化学水氧化性能的关键<sup>[6-7]</sup>. 研究表明<sup>[8-11]</sup>,同样具有二维片层结构的还原氧化石墨烯(RGO)具有较大的比表面积,优良的电子传导能力,可通过复合有效促进  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$  等氧化物半导体的光生电荷分离,改善半导体材料光电化学性能. 但是用 RGO 来改善 BiOBr 光电化学性能的研究相对较少.

在光电化学水氧化过程中,空穴和水的反应往往被认为是瓶颈,因此促进空穴反应尤为重要<sup>[12-14]</sup>. 根据本组以前的研究报道,磷酸修饰的  $\text{TiO}_2$  可以改善其在水中的电荷分离效率,进而可以提高其光电化学水氧化活性. 其主要原因是修饰在  $\text{TiO}_2$  表面的磷酸基团在水溶液中可电离形成负离子,进而形成了表面负电场,可诱导带正电荷的空

穴向表面迁移,从而提高了电荷分离效率<sup>[15-16]</sup>,但利用磷酸修饰来改善 BiOBr 光生电荷分离的研究尚未见到报道.

基于以上分析,作者利用水热法来实现 RGO-BiOBr 纳米复合体的构筑,并进一步通过磷酸表面修饰来改善其光电化学水氧化性能. 目前,同时利用还原氧化石墨烯复合及磷酸修饰来改善 BiOBr 光电化学性质的相关研究尚未见报道. 结果表明,经磷酸修饰后,所获得的 RGO-BiOBr 纳米复合体表现出高的光电化学水氧化活性. 本研究为改善 BiOX 纳米材料的光电化学性质提供了理论和实践上的依据.

## 1 实验

### 1.1 主要试剂及仪器

试剂:  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{KBr}$ 、浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、高锰酸钾、硝酸钠、双氧水、磷酸、硝酸、异丙醇、聚乙二醇-6000、乙酰丙酮均为分析纯.

仪器: X 射线衍射仪(D/max-III B, 日本 Rigaku); 紫外-可见光谱仪(UV-2550, 日本 Shimadzu); 扫描电子显微镜(S-4800, 日本 Hitachi 公司); 傅里叶变换红外光谱仪(L125-0099, 美国 PE

收稿日期: 2016-02-24, 修订日期: 2016-03-21 \* 通讯作者, Tel: (86-451)-86604760, E-mail: jingliq@hlju.edu.cn

国家自然科学基金联合基金重点项目(No. U1401245)、973 计划前期研究专项课题(No. 2014CB660814)、教育部创新团队发展计划项目(No. IRT1237)及教育部科学技术研究项目(No. 213011A)资助

公司);拉曼光谱仪(JY HR 800,法国 Horiba JobinYvon 公司);荧光光谱仪(PL LS55,美国 PerkinElmer 公司);电化学工作站(PGSTAT101,瑞士万通公司)。

## 1.2 样品制备

BiOBr 的制备:参照 BiOCl 的合成方法<sup>[17]</sup>合成 BiOBr。将 0.238 g KBr 加入到 5 mL 1 mol·L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> 中,搅拌 5 min,得到澄清溶液 a。将 0.97 g Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O 加入到 25 mL 1 mol·L<sup>-1</sup> 的 HNO<sub>3</sub> 中,搅拌 5 min,超声 5 min,得到澄清溶液 b。在不断搅拌的状态下,将溶液 a 逐滴加入溶液 b 中,滴完后继续搅拌 30 min。将得到的悬浮液转移至反应釜中,将反应釜于烘箱中 160 °C 恒温反应 6 h。待冷却至室温后将产物用蒸馏水和乙醇分别洗涤 3 次,在 80 °C 下烘干,最后研磨即可得到 BiOBr。

氧化石墨烯(GO)的制备:利用 Hummers 法<sup>[18]</sup>制备氧化石墨烯。称取 2 g 膨胀石墨,加入到装有 50 mL 浓硫酸的烧杯中。在磁力搅拌下,再缓慢加入 2 g 的硝酸钠,再同样缓慢加入 6 g 的高锰酸钾,置于 28 °C 水浴中 20 h。然后缓慢加入 80 mL 的蒸馏水,再加入 20 mL 30% 的过氧化氢,最后用 3 mol·L<sup>-1</sup> 的盐酸以及无水乙醇各洗 3 次,固体室温干燥即可。

RGO-BiOBr 纳米复合体的制备:称取 0.8 g Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O 加入到 20 mL HNO<sub>3</sub>(1 mol·L<sup>-1</sup>)溶液中并搅拌 30 min 使之溶解,按 GO 与 BiOBr 的质量比 1%、3% 和 5%,分别加入一定量上述制得的 GO 水溶液(5 mg·mL<sup>-1</sup>),最后加水定容为 5 mL,并搅拌超声得到混合溶液 A。另将 0.2 g KBr 加入到 4 mL HNO<sub>3</sub> 溶液中搅拌 30 min 得到溶液 B。将 B 逐滴加入 A 中搅拌 30 min,使其均匀分散后,将所得溶液转移到聚四氟乙烯反应釜中,160 °C 的条件下恒温反应 6 h,冷却洗涤烘干,由此得到 RGO-BiOBr 纳米复合体。下文中不同比例的纳米复合体用 XRGO-BiOBr 表示,其中 X 表示 GO 与 BiOBr 的质量百分比。

磷酸修饰 RGO-BiOBr 纳米复合体的制备:取一定量的 3RGO-BiOBr 于不同浓度的磷酸溶液中进行搅拌超声,然后静置沉淀,倒去上清液,80 °C 烘干后 350 °C 煅烧 0.5 h 即得不同浓度磷酸修饰的样品。用 XP-3RGO-BiOBr 表示,其中 P 表示磷酸,X 表示不同浓度的磷酸(摩尔浓度)。

光电化学测试薄膜电极的制备<sup>[19]</sup>:称取 0.1 g

样品加入到 1 mL 异丙醇中,搅拌 30 min,超声处理 30 min,然后加入 0.05 g 聚乙二醇-6000,搅拌 1 h,超声处理 15 min,最后加入 0.05 mL 乙酰丙酮,搅拌超声各 10 min,继续搅拌 24 h,得到膏体。利用刮涂法在 1.0 cm × 3.0 cm 的 FTO 玻璃上,控制涂覆面积为 1.0 cm × 1.0 cm,将得到的薄膜室温下晾干后,再通过马弗炉 350 °C 焙烧 30 min,即得薄膜电极。

## 1.3 仪器表征

使用 RigakuD/max-III B 型 X 射线衍射仪对样品进行物相表征,测试条件为:Cu K<sub>α</sub>(λ = 0.15418 nm),管电压 40 kV、管电流 30 mA,石墨单色器,扫描范围(2θ):5° ~ 80°,扫描速率为 10°·s<sup>-1</sup>,扫描步长为 0.02°;使用 SEM 观察样品的形貌;采用 UV-Vis DRS 测定样品漫反射光谱;使用拉曼光谱仪测试样品物相组成;使用傅里叶变换红外光谱仪测定样品的红外光谱;使用电化学工作站研究样品的光电化学性质;使用香豆素做捕获剂通过荧光光谱仪测定样品在光照后产生的羟基自由基的量。

## 1.4 实验过程

PEC 测试:光电化学测试系统采用三电极体系,对电极为 1.5 cm<sup>2</sup> Pt 片,参比电极为饱和 Ag/AgCl 电极,电解液为 0.5 mol·L<sup>-1</sup> 的 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(中性)水溶液,光源为 150 W 氙灯,通过光电化学池照在薄膜上,利用瑞士万通公司的 PG 型电化学工作站测试样品的 I-V 曲线,测试前及测试过程中不断地通氮气除去体系中的空气。

羟基自由基测试:光源选用 150 W 氙灯,取 1 × 10<sup>-3</sup> mol·L<sup>-1</sup> 的香豆素溶液 50 mL,加入 20 mg 的催化剂,光照前需要暗置搅拌 10 min,容器与光源距离为 15 cm,光照 30 min 后离心取上层清液,用荧光光谱仪检测清液中的 7-羟基香豆素的荧光强度,用以评估羟基自由基的生成情况。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

根据图 1A 显示的衍射峰,可以确定得到的是正方氟氯铅矿结构 BiOBr,并在 2θ = 10.86° 处表现出明显的择优化生长,意味着合成的 BiOBr 为片层结构的材料<sup>[20]</sup>,也说明了 RGO 复合后并没有影响 BiOBr 的晶相,可能由于还原氧化石墨烯的复合比例比较少,因此在复合样品的 XRD 谱图中并未看到还原氧化石墨烯衍射峰。从图 1B 中可以看出,不同浓度磷酸修饰没有改变 3RGO-BiOBr 的

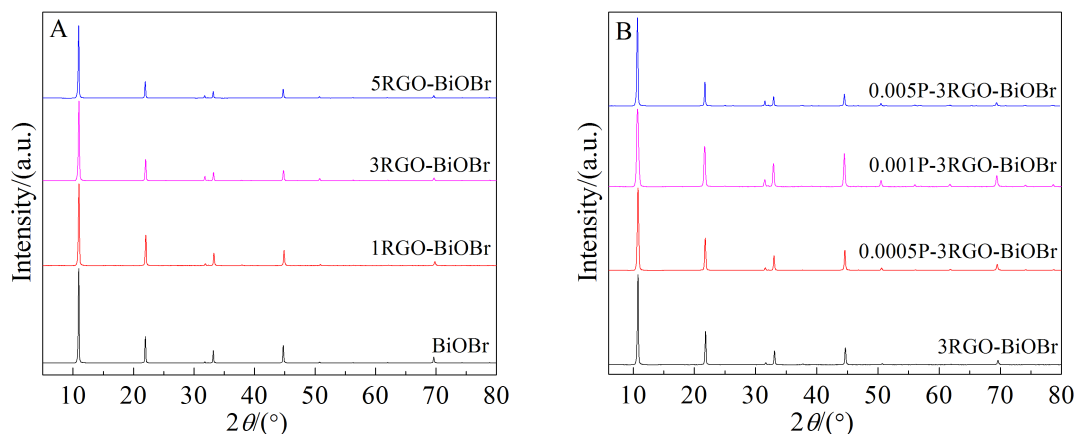


图 1 XRGO-BiOBr(A)与 XP-3RGO-BiOBr(B)的薄膜 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of XRGO-BiOBr (A) and XP-3RGO-BiOBr (B) thin films

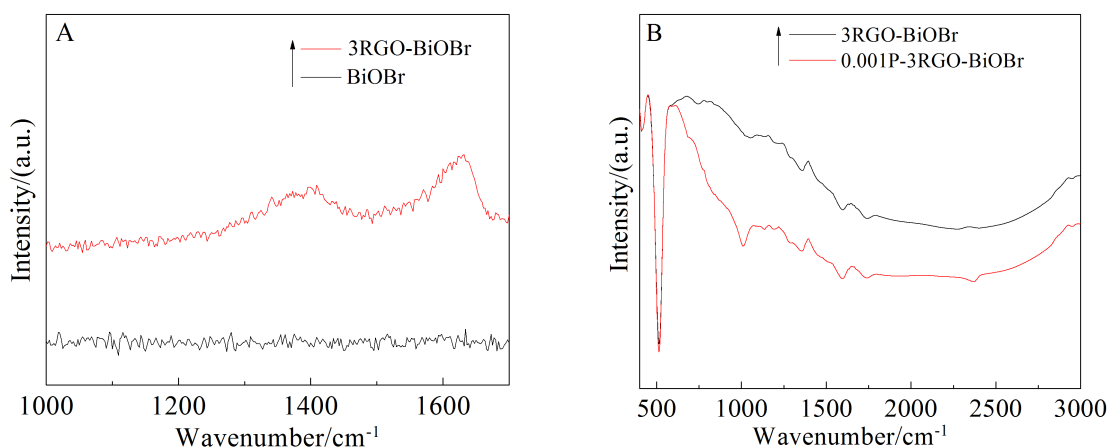


图 2 A. 3RGO-BiOBr 与 BiOBr 的 Raman 谱图; B. 0.001P-3RGO-BiOBr 与 3RGO-BiOBr 的 FT-IR 图谱

Fig. 2 A. Raman spectra of 3RGO-BiOBr and BiOBr; B. FT-IR spectra of 0.001P-3RGO-BiOBr and 3RGO-BiOBr

晶相结构及组成.

## 2.2 Raman 与 IR 分析

从图 2A 中可以看出,不同于 BiOBr, 3RGO-BiOBr 样品在  $1403\text{ cm}^{-1}$ 、 $1633\text{ cm}^{-1}$  处出现新的拉曼吸收峰,分别为石墨烯的 D 带、G 带拉曼特征峰<sup>[21]</sup>,由此可以说明 RGO 的存在.在图 2B 的 IR 图中可以发现,3RGO-BiOBr 和 0.001P-3RGO-BiOBr 在  $1047\text{ cm}^{-1}$ 、 $1596\text{ cm}^{-1}$ 、 $1736\text{ cm}^{-1}$  处均有吸收峰,分别归属于 C—O 键的伸缩振动、C=C 键的伸缩振动、C=O 键伸缩振动, $510\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰为 BiOBr 中 Bi—O 键的伸缩振动峰<sup>[22]</sup>, $1193\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰为 Bi—C 键的振动峰<sup>[23]</sup>,进一步证实了 RGO 与 BiOBr 有效复合.另外可以明显地看出,在  $1011\text{ cm}^{-1}$  处 0.001P-3RGO-BiOBr 出现了新的吸收峰,是由于磷酸基团在  $1011\text{ cm}^{-1}$  处有伸缩振动<sup>[24]</sup>,表明

磷酸成功修饰在了 3RGO-BiOBr 纳米复合体的表面.

## 2.3 UV-Vis DRS 分析

纯 BiOBr 为浅黄色,与还原氧化石墨烯复合后样品变为浅灰色,从图 3A 中可以看出,随着 RGO 含量的增加,RGO-BiOBr 复合体在可见光区吸收增强,这是由于还原氧化石墨烯对可见光的吸收.根据公式  $\lambda_g = 1240/E_g$ <sup>[25]</sup>计算 BiOBr 的禁带宽度约为  $2.8\text{ eV}$ .还可以看出,与纯 BiOBr 相比,不同比例的 RGO-BiOBr 纳米复合体的禁带宽度并没有发生改变.据图 3B 可以看出,3RGO-BiOBr 经过不同浓度的磷酸修饰后,其禁带宽度也没有发生改变.

## 2.4 薄膜 SEM 分析

从图 4A 中可以看出,合成的 BiOBr 为不规则

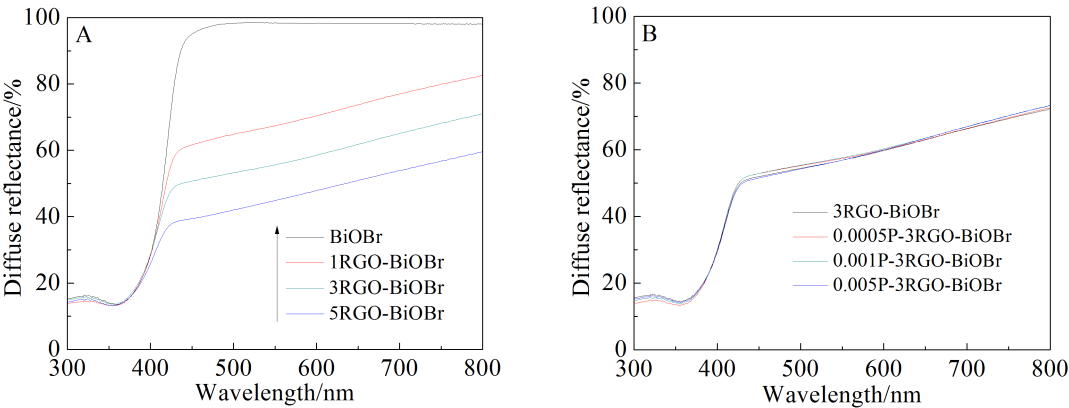


图 3 XRGO-BiOBr(A)与 XP-3RGO-BiOBr(B)的漫反射光谱图  
Fig. 3 UV-Vis diffuse reflectance spectra of XRGO-BiOBr (A) and XP-3RGO-BiOBr (B)

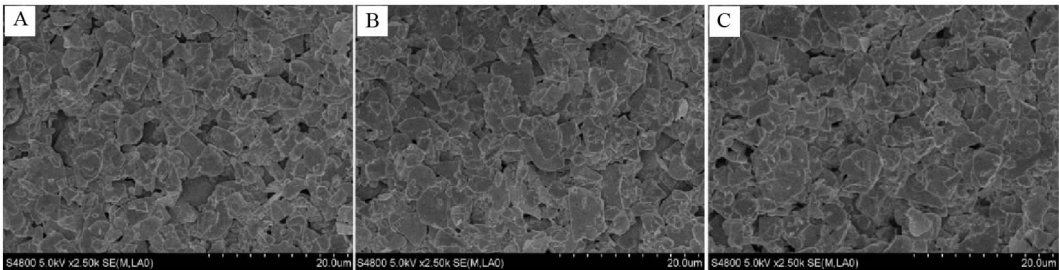


图 4 不同薄膜样品的 SEM 照片 A. BiOBr; B. 3RGO-BiOBr; C. 0.001P-3RGO-BiOBr  
Fig. 4 SEM images of different thin films A. pure BiOBr; B. 3RGO-BiOBr; C. 0.001 P-3RGO-BiOBr

的片层结构. 在图 4B 中可以看出还原氧化石墨烯的复合对 BiOBr 的尺寸和形貌影响不大. 对比图 4C 和图 4B 则可以看出, 两个样品形貌和尺寸基本没有改变, 说明磷酸修饰不会改变样品的形貌及粒子尺寸.

2.5 PEC 水氧化活性测试

如图 5A 所示, 可以看出纯的 BiOBr 光电流较低, 适当的 RGO 复合后 BiOBr 的光电流密度有了明显的提高, 3RGO-BiOBr 的光电流密度约为纯 BiOBr 的 5 倍. 从图 5B 中可见, 经磷酸修饰后

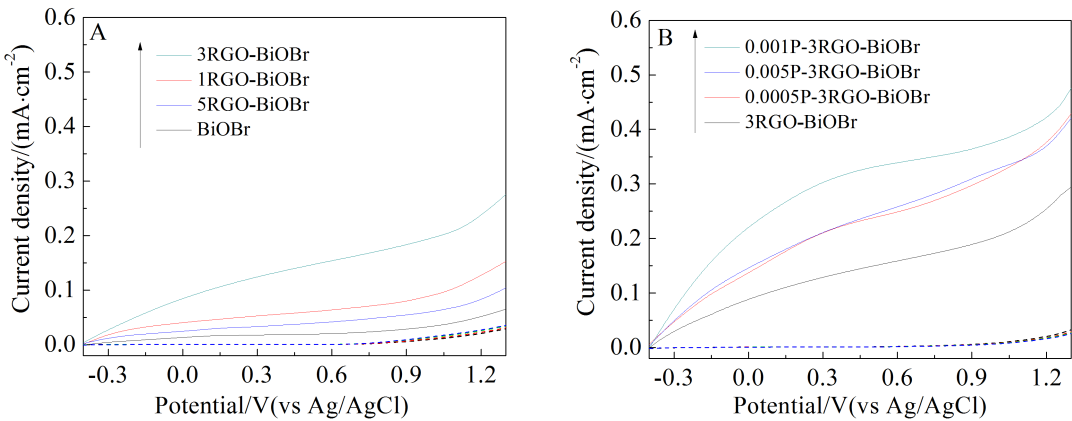


图 5 薄膜样品的  $I-V$  曲线 (紫外-可见光照射下 (实线), 黑暗条件下 (虚线))  
A. XRGO-BiOBr; B. XP-3RGO-BiOBr  
Fig. 5  $I-V$  curves of XRGO-BiOBr (A) and XP-3RGO-BiOBr (B) under illumination (solid line) and in the dark (dashed line)



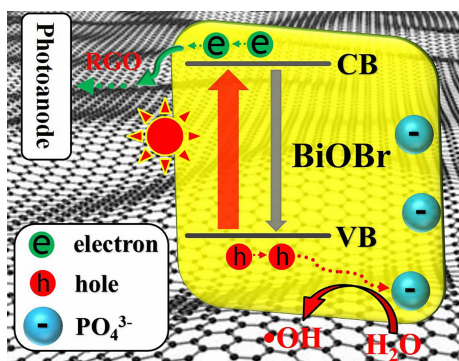


图6 复合体光生电荷转移与反应机制示意图

Fig. 6 Schematic mechanisms of photogenerated charge transfer and separation, and the related reaction processes of fabricated nanocomposite

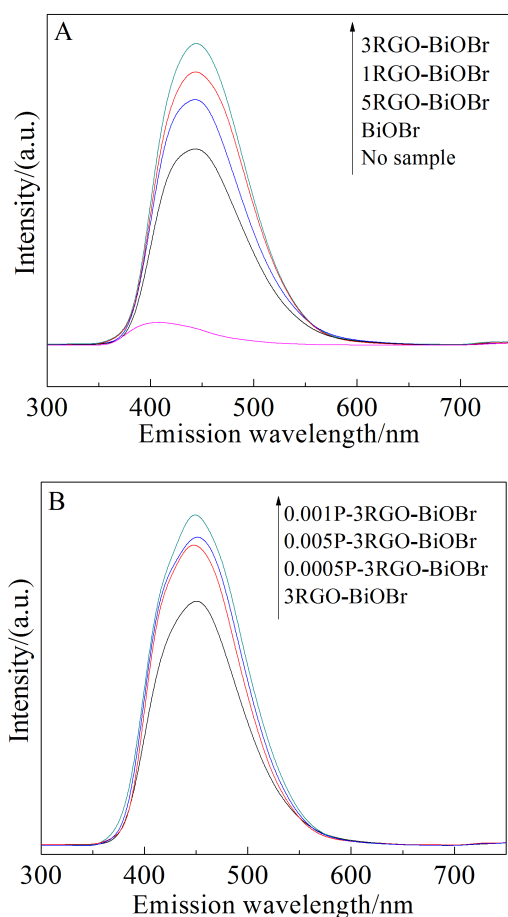


图7 XRGO-BiOBr (A)与 XP-3RGO-BiOBr (B)在光照下所产生的羟基自由基的荧光光谱图

Fig. 7 Fluorescence spectra of XRGO-BiOBr (A) and XP-3RGO-BiOBr (B) related to the amounts of produced hydroxyl radical under irradiation

3RGO-BiOBr 光电流密度得到进一步提高。

## 2.6 机制分析

BiOBr 与 RGO 复合后, RGO 可以转移和传输电子, 从而促进电荷有效分离, 而磷酸修饰在样品表面后, 在水溶液中可形成负场, 这种表面负场具有诱导空穴的作用, 能够进一步提高光生电荷分离效率, 如图 6 所示. 为进一步证明复合样品的电荷分离情况, 作者对其进行了羟基自由基测试. 从图 7 可以看出, RGO-BiOBr 的羟基自由基产量比纯 BiOBr 的高, 且经过磷酸修饰后羟基自由基的产量进一步提高, 其规律与光电化学水氧化活性测试结果相符.

## 3 结 论

本文通过水热法成功实现了 RGO 与 BiOBr 的复合, 并对其表面进行磷酸修饰. 适量的 RGO 复合可以提高 BiOBr 光电流密度, 经过磷酸修饰后, 其光电流密度得到进一步提高. 磷酸修饰的 RGO-BiOBr 纳米复合体光电流密度的提高主要归因于以下两方面: 一方面是复合体中的 RGO 能够接受光生电子, 加快电子的转移, 从而促进光生电荷的有效分离; 另一方面, 复合体表面修饰的磷酸在溶液中能够电离形成负场, 能够诱导光生空穴向催化剂表面迁移, 进一步促进了光生电荷的有效分离. 本研究可以为改善 BiOX 基纳米材料的光电化学性质提供理论和实践上的依据.

## 参考文献(References):

- [1] Liu Z S, Wu B T, Zhao Y L, et al. Solvothermal synthesis and photocatalytic activity of Al-doped BiOBr microspheres[J]. Ceramics International, 2014, 40(4): 5597-5603.
- [2] Bo C, Zhou H, Zhang F, et al. Visible light photocatalytic performance of hierarchical BiOBr microspheres synthesized via a reactable ionic liquid[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2014, 42: 58-61.
- [3] Gao M C, Zhang D F, Pu X P, et al. BiOBr photocatalysts with tunable exposing proportion of {001} facets: Combustion synthesis, characterization, and high visible-light photocatalytic properties[J]. Materials Letters, 2015, 140: 31-34.
- [4] Zhang J, Shi F J, Lin J, et al. Self-assembled 3-D architectures of BiOBr as a visible light-driven photocatalyst[J]. Chemistry of Materials, 2008, 20(9): 2937-2941.
- [5] Shang M, Wang W Z, Zhang L. Preparation of BiOBr lamellar structure with high photocatalytic activity by CTAB as Br source and template[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 167(1-3): 803-809.

- [6] Kong D S(孔德生), Wang J(王静), Zhang X D(张学迪), et al. Sodium carbonate catalyzed photoelectrochemical water splitting over  $\text{TiO}_2$  nanotubes photoanode[J]. *Journal of Electrochemistry(电化学)*, 2013, 19(1): 71-78.
- [7] Leng W H (冷文华). Dynamics of photocarriers during photoelectrochemical water splitting by combination of photoelectrochemistry and transient absorption spectroscopy[J]. *Journal of Electrochemistry(电化学)*, 2014, 20(4): 317-321.
- [8] Wang P, Zhai Y M, Wang D J, et al. Synthesis of reduced graphene oxide-anatase  $\text{TiO}_2$  nanocomposite and its improved photo-induced charge transfer properties[J]. *Nanoscale*, 2011, 3(4): 1640-1645.
- [9] Williams G, Kamat P V. Graphene-semiconductor nanocomposites: Excited-state interactions between ZnO nanoparticles and graphene oxide[J]. *Langmuir*, 2009, 25(24): 13869-13873.
- [10] Williams G, Seger B, Kamat V.  $\text{TiO}_2$ -graphene nanocomposites. UV-assisted photocatalytic reduction of graphene oxide[J]. *Nanoscale*, 2008, 2(7): 1487-1491.
- [11] Huang X, Qi X Y, Boey F, et al. Graphene-based composites[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(2): 666-686.
- [12] Aroutiounian V M, Arakelyan V M, Shahnazaryan G E. Metal oxide photoelectrodes for hydrogen generation using solar radiation-driven water splitting[J]. *Solar Energy*, 2005, 78(6): 581-592.
- [13] Osterloh F E. Inorganic materials as catalysts for photochemical splitting of water[J]. *Chemistry Materials*, 2008, 20(1): 35-54.
- [14] Li X E, Green ANM, Haque S A, et al. Light-driven oxygen scavenging by titania/polymer nanocomposite films[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2004, 162(2/3): 253-259.
- [15] Xie M Z, Bian J, Qu Y, et al. The promotion effect of surface negative electrostatic field on the photogenerated charge separation of  $\text{BiVO}_4$  and its contribution to the enhanced PEC water oxidation[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(14): 2821-2823.
- [16] Jing L Q, Zhou J, James R D, et al. Dynamics of photogenerated charges in the phosphate modified  $\text{TiO}_2$  and the enhanced activity for photoelectrochemical water splitting[J]. *Energy Environmental Science*, 2012, 5(4): 6552-6558.
- [17] Jiang J, Zhao K, Xiao X Y, et al. Synthesis and facet-dependent photoreactivity of  $\text{BiOCl}$  single-crystalline nanosheets[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(10): 4473-4476.
- [18] Hummers J W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, 80(6): 1339.
- [19] Xie M Z(谢明政), Feng Y J(冯玉洁), Luan P(栾鹏), et al. N, S-Co doped  $\text{TiO}_2$ : Synthesis via hydrolysis-solvothermal process and visible photocatalytic activity[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry (无机化学学报)*, 2014, 30(9): 2081-2086.
- [20] Li J, Yu Y, Zhang L Z, et al. Bismuth oxyhalide nanomaterials: Layered structures meet photocatalysis[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(15): 8473-8488.
- [21] Zhang W D, Dong F, Xiong T, et al. Synthesis of BiOBr-graphene and BiOBr-graphene oxide nanocomposites with enhanced visible light photocatalytic performance[J]. *Ceramics International*, 2014, 40(7): 9003-9008.
- [22] Vadivel S, et al. Solvothermal synthesis of Sm-doped BiOBr/RGO composite as an efficient photocatalytic material for methyl orange degradation[J]. *Materials Letters*, 2014, 128: 287-290.
- [23] Tu X M, Liu S L, Chen G X, et al. One-pot synthesis, characterization, and enhanced photocatalytic activity of a BiOBr-graphene composite[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2012, 18(45): 14359-14366.
- [24] Liu C, Jing L Q, He L M, et al. Phosphate-modified graphitic  $\text{C}_3\text{N}_4$  as efficient photocatalyst for degrading colorless pollutants by promoting  $\text{O}_2$  adsorption[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(16): 1999-2001.
- [25] Liu J Y, Bai Y, Luo P Y, et al. One-pot synthesis of graphene-BiOBr nanosheets composite for enhanced photocatalytic generation of reactive oxygen species[J]. *Catalysis Communications*, 2013, 42: 58-61.

## Preparations and Photoelectrochemical Properties of Phosphate Modified RGO-BiOBr Nanocomposites

CHEN Shuang-ying, LI Zhi-jun, ZHANG Xu-liang, HU Kang, YAN Rui, JING Li-qiang\*

*(Key Laboratory of Functional Inorganic Materials Chemistry, Ministry of Education, School of Chemistry and Materials Science, Heilongjiang University, Harbin 150080, P. R. China)*

**Abstract:** The RGO-BiOBr nanocomposites have been successfully synthesized by a hydrothermal process, and then modified with phosphorous acids. The photoelectrochemical properties of the fabricated RGO-BiOBr nanocomposite films were studied. The results indicate that the photocurrent densities of RGO-BiOBr were much larger compared with those of the bare BiOBr, and interestingly, the photocurrent densities were further improved after phosphate modification. Based on the analyses of the produced hydroxyl radical amounts, the enhanced photocurrent densities could be attributed to the introduction of RGO and to the formed negative fields of modified phosphate groups, which are favorable for electrons to be transferred and for holes to be trapped, respectively, leading to promoted charge separation.

**Key words:** RGO-BiOBr nano-composite; phosphoric acid modification; photogenerated charge property; photoelectrochemistry