

文章编号: 1001-3555(2013)06-0575-10

不同溴源制备铁掺杂 BiOBr 及其可见光光催化活性研究

李新玉^{1,2}, 方艳芬^{1,2}, 熊世威^{1,2}, 贾漫珂^{1,2}, 马万红^{1,2}, 黄应平^{*1,2}

(1. 三峡大学 三峡地区地质灾害与生态环境湖北省协同创新中心, 湖北 宜昌 443002;

2. 三峡大学 三峡库区生态环境教育部工程研究中心, 湖北 宜昌 443002)

摘要: 采用不同 Br 源制备 Fe 改性溴氧化铋 (Fe-BiOBr) 并结合 X-射线衍射、X 射线光电子能谱、扫描电镜、紫外可见漫反射和荧光分光光度计对催化剂进行表征. 发现以 NaBr 作 Br 源能成功得到 Fe 掺杂 BiOBr, Fe 进入 BiOBr 晶格内部形成了 Bi—O—Fe 或 Br—O—Fe 键, Fe 含量约为 0.20 (Fe 与 Bi 原子比), 禁带宽度为 1.92 eV. 相同制备条件下以表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵 (Cetrimonium Bromide, CTAB) 为溴源只能得到单纯的 BiOBr, 禁带宽度为 2.78 eV, 按其含 Fe 量将两种 Br 源制备的 BiOBr 分别命名为 Fe_{0.2}-BiOBr 和 Fe₀-BiOBr. 在可见光下 ($\lambda \geq 420$ nm) 降解罗丹明 B (Rhodamine B, RhB) 发现 Fe_{0.2}-BiOBr 具有更优越的可见光活性. 结合电子自旋共振及自由基捕获等实验, 推测 Fe 3d 轨道参与了 BiOBr 的价带和导带形成, 使其禁带宽度减小, 电子空穴复合率降低, 其光催化氧化机理主要涉及超氧自由基 (O₂⁻) 和空穴 (h⁺).

关键词: Fe; 掺杂; BiOBr; 光催化

中图分类号: O643.32 **文献标志码:** A

由于铋系催化剂良好的可见光活性, 在光催化领域显示出巨大的应用潜力, 其中 BiOBr 是一种 (PbFCl) 层状结构, [Bi₂O₂] 被 Br⁻ 分为两层^[1]. 目前, BiOBr 常用水解法^[2]、水热法^[1]、醇热法^[3-4]、微波法^[5] 和离子热法^[6,7] 等制备得到. 其中, 水热法因其安全、经济等优点更受研究者的青睐. 水热法多采用表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵 (Cetrimonium Bromide, CTAB) (张礼知)^[8]、溴代十六烷基吡啶 (Bromohexadecyl pyridine, CPB) (黄应平) 等^[9-10] 有机 Br 源的自模板作用制备得到形貌规则、可见光催化活性更好的 BiOBr. 研究发现金属离子掺杂可以改变样品的结晶度, 增加样品的晶格缺陷, 捕获光生电子有效的减小空穴-电子对的复合几率, 从而可以有效提高其光催化活性^[11-13]. 目前, 以 CTAB 或 NaBr 为 Br 源采用光沉积法或溶剂热法已成功制备得到 Ag-BiOBr^[14]、Fe-BiOBr^[15] 和 Ti-BiOBr^[16], 均发现这些金属离子的掺杂能不同程度地提高 BiOBr 的可见光催化活性. 但是, 对于采用何种 Br 源以及 Br 源对金属离子的掺杂程度的影响尚未有系统地研究, 因此我们通过比较 NaBr 和 CTAB 作为 Br 源对 Fe 掺杂的显著影响, 期望在

BiOBr 的金属离子改性研究上就 Br 源的选择提供一些新的建议和思路.

我们以 Fe(NO₃)₃ · 9H₂O 为 Fe 源, 以 NaBiO₃ · 2H₂O 为 Bi 源, 分别以 NaBr 和 CTAB 为 Br 源, 并测定 pH 采用水热法一步制备得到 Fe 离子改性 BiOBr, 采用 X-射线衍射仪 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 以及配置的电子衍射能谱 (EDS), 紫外可见漫反射 (DRS UV-Vis) 和荧光分光光度计 (PL) 对其进行表征. 可见光下 ($\lambda \geq 420$ nm) 降解罗丹明 B (Rhodamine B, RhB) 考察其光催化活性. 通过电子自旋共振 (ESR) 及自由基捕获实验考察可能的反应活性中间体, 拟定了反应机理.

1 实验部分

1.1 主要试剂及仪器

试剂: RhB: 5.0 × 10⁻⁴ mol/L 的水溶液; Fe(NO₃)₃ · 9H₂O (AR); NaBiO₃ · 2H₂O (AR); NaBr (AR); CTAB (AR); 抗坏血酸 (AR); 叔丁醇 (AR); 苯醌 (AR); 邻菲罗啉 (AR); 醋酸 (AR); 醋酸钠 (AR).

仪器: D/max2500 型射线衍射仪 (Rigaku, 日

收稿日期: 2013-10-10; 修回日期: 2013-11-11.

基金项目: 本文系国家自然科学基金 (No: 21207079, 21177072, 21377067) 及中科院生态中心开放基金 (KF2011-07) 资助.

作者简介: 李新玉 (1987-), 女, 硕士研究生, E-mail: chem_ctgu@126.com.

* 通讯联系人, E-mail: yingpinghuang@126.com.

本); Multilab 2000X-射线光电子能谱仪(VG, 美国); XL30 扫描电子显微镜(Philips, 荷兰); UV-3010 型紫外可见分光光度计(Hitach, 日本); Lambda25 紫外可见分光光度计(PE, 美国); F-4500 荧光分光光度计(Hitach, 日本); MultiN/C 2100 型 TOC 分析仪(Jena, 德国); Delta 320 pH 计(Mettler-Toledo, 上海有限公司); XPA 系列光反应器(南京胥江机电厂); 均相反应器(烟台松岭化工设备有限公司).

1.2 催化剂的制备

取 1.0 mmol NaBr 或 CTAB 溶解于 50 mL 的去离子水中得溶液 A. 取 1.0 mmol 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 20 mL 去离子水中得溶液 B. 将溶液 B 逐滴滴加到溶液 A 中, 然后加入 1.0 mmol 的 $\text{NaBiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 测得 pH 为 2.18. 将混合液置于 100 mL 的聚四氟乙烯反应釜中, 180 °C 条件下反应 24 h, 待反应结束后, 去掉上层悬浮物, 将下层所得沉淀进行抽滤, 然后分别进行醇洗和水洗, 60 °C 烘干 4 h. 所得产物命名为 $\text{Fe}_{0.2}\text{-BiOBr}(\text{NaBr})$, $\text{Fe}_0\text{-BiOBr}(\text{CTAB})$.

取 0.001 mol NaBr(或者 CTAB)溶解于去离子水中. 然后加入 0.001 mol 的 $\text{NaBiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. 调节反应液 pH 为 2.16. 其他反应条件同上, 所得产物作为参照.

1.3 光催化降解 RhB

光催化活性考察: RhB 溶液(5.0×10^{-4} mol/L) 0.8 mL 定容到 30 mL, 加入 15 mg 催化剂. 反应液首先暗反应 60 min 达到吸附平衡, 然后在 XPA 系列光反应器中进行光反应. 每隔 30 min 取样, 离心分离后, 在 RhB 最大吸收波长 554 nm 处测其吸光度.

TOC 样品的准备: 取 RhB 溶液(5.0×10^{-4} mol/L) 4 mL 加入 26 mL 去离子水和 45 mg 催化剂. 吸附平衡实验和光反应实验同上. 每隔 240 min 取待测样.

催化剂酸处理: 将 20 mg $\text{Fe}_{0.2}\text{-BiOBr}$ 置于 4 mL pH=1 盐酸溶液中以去除表面附着的 Fe_2O_3 , 常温下搅拌 2 h 后用去离子水将催化剂表面的酸溶液洗涤干净, 另取一份 $\text{Fe}_{0.2}\text{-BiOBr}$ 在去离子水中搅拌 2 h 作为参照, 60 °C 烘干 4 h.

1.4 催化剂的表征

采用 XRD 对产物进行结构分析, 2θ 范围为 $5^\circ \sim 70^\circ$, 扫描速度 $8^\circ/\text{min}$, 步长: 0.02° 连续扫描. 采用 SEM 观察催化剂的形貌. 采用 DRS UV-Vis 测

试材料的吸收光谱. 采用 PL 考察催化剂电子空穴复合程度.

1.5 ESR 测定

ESR 测定: 采用 Bruker ESP 300E 波谱分析仪利用 DMPO 自旋捕捉方法测定, 中心场强为 3486.7×10^{-4} T; 扫描宽度为 1.0×10^{-2} T; 微波频率为 9.82 GHz; 功率为 5.05 Mw, 为了减少误差测定过程使用同一支石英毛细管.

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

采用 XRD 分析了催化剂的晶相结构. 图 1(a) 是以 NaBr 为溴源制得的 $\text{Fe}_{0.2}\text{-BiOBr}$, 通过使用 Jade 5.0 材料软件比对标准卡对产物进行分析, 分析得催化剂对应 BiOBr 的标准卡 JCPDS: 85-0862, $a=b=0.3920$ nm 和 $c=0.8110$ nm, 其为正方晶系. 通过谢乐公式计算得粒径为 36.22 nm. 图 1(b) 是以 CTAB 为溴源制得的 $\text{Fe}_0\text{-BiOBr}$, 与 BiOBr 的标准卡 JCPDS: 78-0348 对应. 其晶胞参数为 $a=b=0.39201$ nm 和 $c=0.80984$ nm, 显示出 $P4/nmm$ 的空间结构, 通过谢乐公式计算得粒径为 35.04 nm. 从图 1(a, b) 尖峰的强度, 可知催化剂具有良好的晶型和结晶度. 其中 $\text{Fe}_{0.2}\text{-BiOBr}$ 在 $2\theta=39.86^\circ$ 时有 Fe_2O_3 的衍射峰出现^[15], 见图 1(e), 说明采用无机溴源 NaBr 可以实现 Fe 对 BiOBr 的改性作用. 在与掺杂 Fe 相同制备条件下($\text{NaBiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为 Bi 源, NaBr 或 CTAB 为溴源, 调节反应 pH 为 2.16), 无法得到纯 BiOBr, 只能得到结晶度差的 $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Br}(c)$ 或 BiOBr 与 $\text{Bi}_{24}\text{Br}_{31}\text{O}_{10}$ 混合物(d)^[17].

2.2 SEM 分析

采用 SEM 对所得 Fe 掺杂 BiOBr 样品形貌进行表征, 结果见图 2. $\text{Fe}_{0.2}\text{-BiOBr}(a)$ 形貌为不规则片状, 表面附有小白点聚集体, 可能是因为有少量 Fe_2O_3 存在所致. $\text{Fe}_0\text{-BiOBr}(b)$ 样品粒径较统一, 分散度较好, 无明显团聚现象, 可能是由于 CTAB 自身起到模版作用. 采用扫描电镜配置的 EDS 测定元素, 图 2(c) 对应 $\text{Fe}_{0.2}\text{-BiOBr}$, 其中原子百分比 Fe : Bi $\approx 1 : 4$, 图 2(d) 对应 $\text{Fe}_0\text{-BiOBr}$, 其中原子百分比 Fe : Bi $\approx 1 : 13$. 说明无机溴源 NaBr 能使 Fe 很好地掺杂进入 BiOBr 晶格结构, 及其氧化态分散在 BiOBr 表面. 而以有机溴源 CTAB 只能得到单纯的 BiOBr, 其表面有极少量小白点可能为 Fe 的氧化物, 但因其含量过低, 在 XRD 中未检测到.

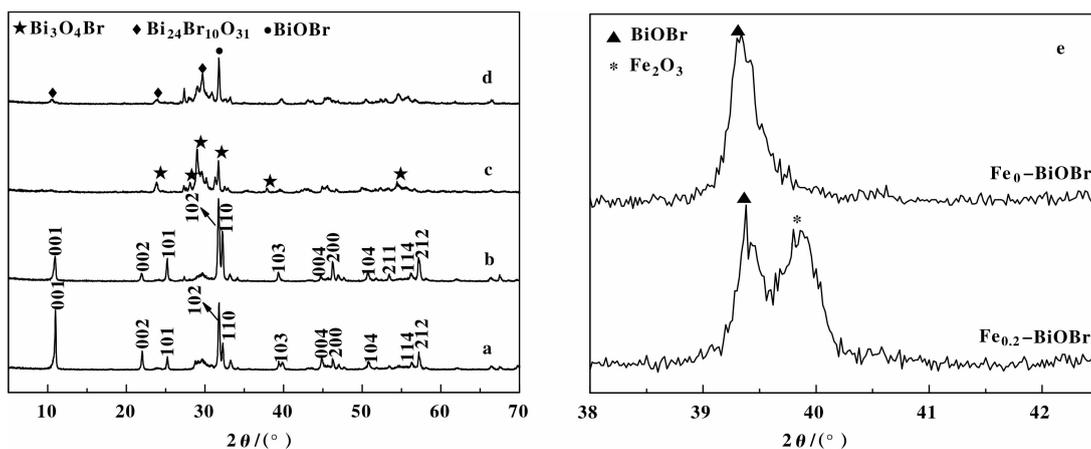


图 1 催化剂的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of the catalyst (a) $Fe_{0.2}$ -BiOBr, (b) Fe_0 -BiOBr, (c) Bi_3O_4Br , (d) $BiOBr/Bi_{24}Br_{10}O_{31}$, (e) Small-angle XRD of $Fe_{0.2}$ -BiOBr

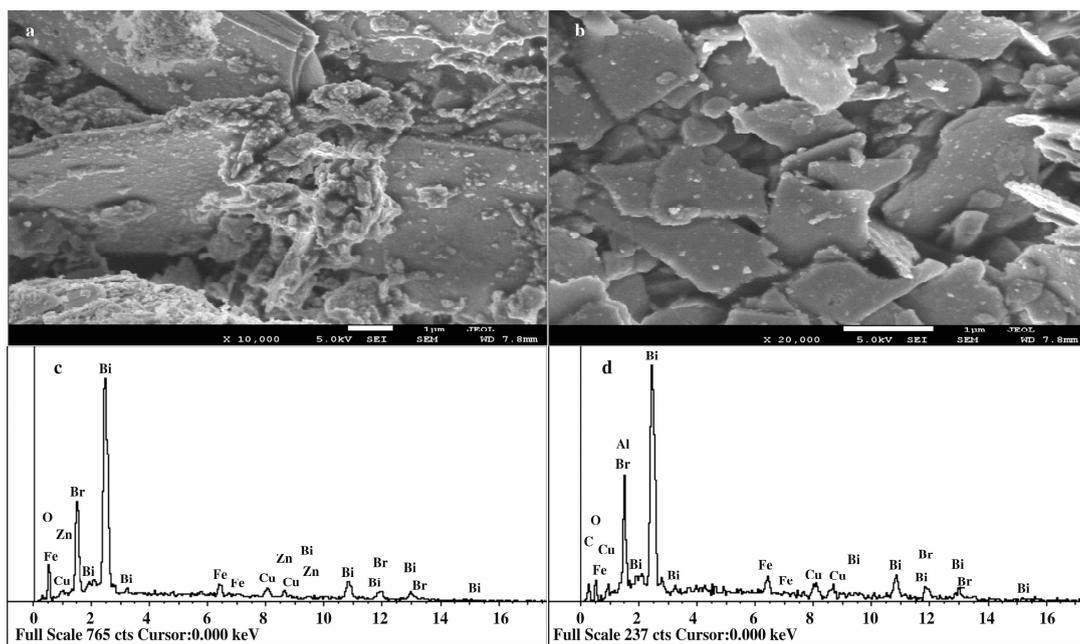


图 2 催化剂的 SEM 及 EDS 图

Fig. 2 SEM and EDS images of the catalysts

(a) $Fe_{0.2}$ -BiOBr, (b) Fe_0 -BiOBr, (c) $Fe_{0.2}$ -BiOBr, (d) Fe_0 -BiOBr

2.3 XPS 分析

图 3a 为在其他条件相同情况下, 只改变溴源 (NaBr 和 CTAB) 制备得到的 $Fe_{0.2}$ -BiOBr 和 Fe_0 -BiOBr 的 XPS 全谱图。其中, 710.70 eV 和 723.81 eV 的峰归属于 $Fe\ 2p_{3/2}$ 和 $Fe\ 2p_{1/2}$ 的峰, 在 Fe_0 -BiOBr 中未检测到 $Fe\ 2p_{3/2}$ 和 $Fe\ 2p_{1/2}$ 的峰 (图 3e), 而且 Fe_0 -BiOBr 中 $Bi\ 4f_{5/2}$ (163.85 eV) 和 $Bi\ 4f_{7/2}$ (158.55 eV) 峰均与标准的 BiOBr 报道一致 (图 3b)^[18], 这说明以 CTAB 制备只得到单纯的 BiOBr,

而 Fe 未能成功掺杂进去, EDS 检测到 0.07 原子比很可能只是表面残留的极少量的 Fe 氧化物, 这也与 XRD 结论一致。而以无机离子型 NaBr 作为溴源制备得到的 $Fe_{0.2}$ -BiOBr, 检测到 $Fe\ 2p_{1/2}$ 的峰与 Fe^{3+} 标准谱图有差异 ($\sim 0.86\ eV$)。 $Fe_{0.2}$ -BiOBr 催化剂中 $Bi\ 4f_{5/2}$ 和 $Bi\ 4f_{7/2}$ 电子结合能蓝移 0.9 eV (164.75 eV; 159.45 eV) (图 3b), $O\ 1s$ 发生蓝移 0.60 eV (图 3c), 这是因为掺杂的 Fe (1.83) 的电负性比 Bi (2.02) 低, 起到供电子作用, 导致

Bi 4*f* 和 O 1*s* 峰向高结合能处位移(蓝移), 说明掺杂进去的 Fe 可能以 Bi—O—Fe 键存在. 同样, Fe_{0.2}-BiOBr 中 Br 3*d* 电子结合能也蓝移 1.10 eV(图 3d), 表明掺杂的 Fe 也可能形成了 Br—O—Fe 键.

这就表明以无机离子 NaBr 作为溴源, 可以使 Fe 进入 BiOBr 晶格内部, 实现适量 Fe 元素改性作用. 而以表面活性剂 CTAB 为溴源制备, 则无法实现 Fe 的掺杂.

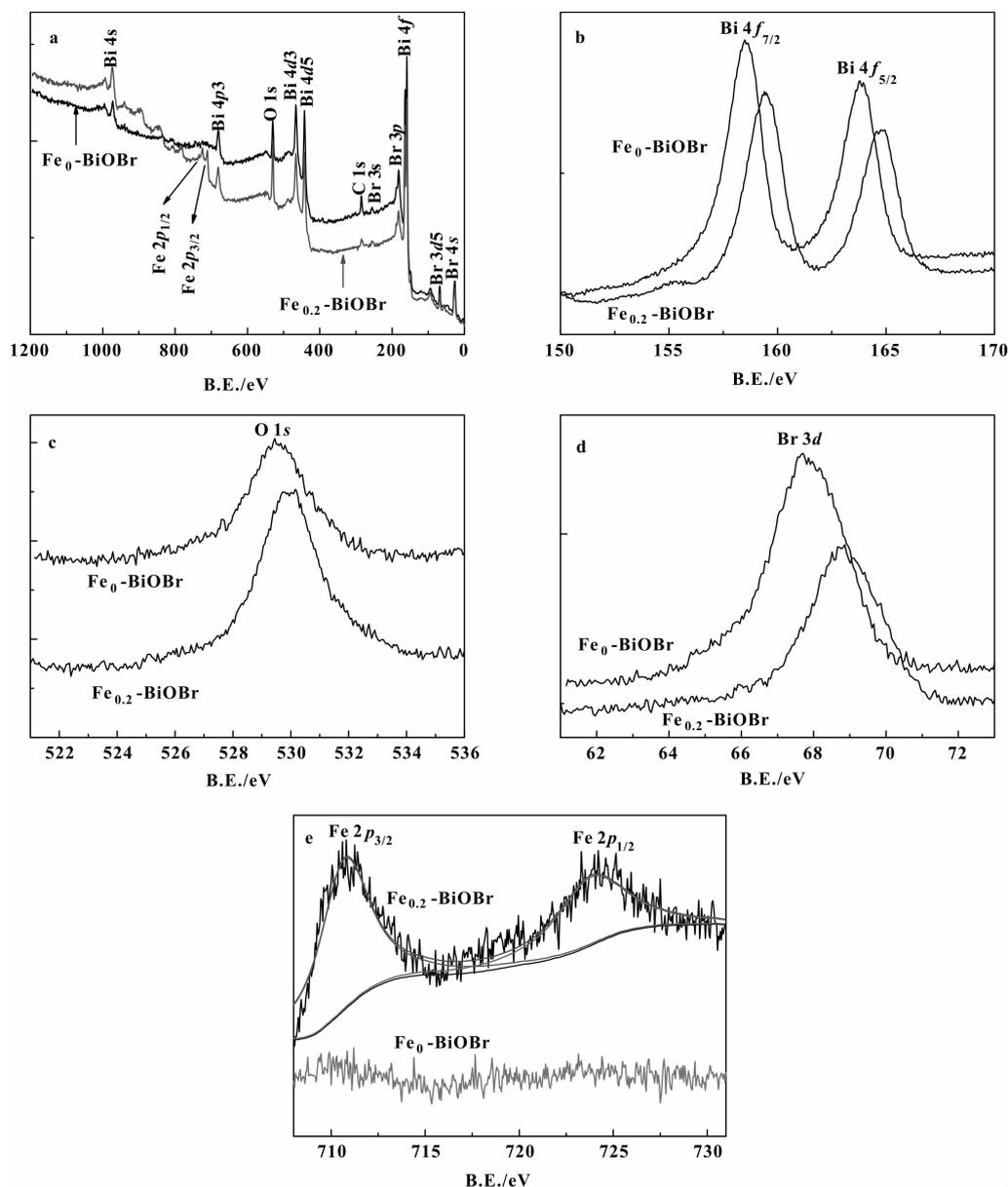


图3 催化剂的 XPS 图

Fig. 3 XPS spectra of the catalysts

(a) survey, (b) Bi 4*f*, (c) O 1*s*, (d) Br 3*d*, (e) Fe 2*p*

结合表征 XRD, XPS 数据及文献[17], 其可能的生成途径是: 高温高压下 NaBiO₃ · 2H₂O 分解生成 Bi₂O₃, 在酸性反应条件下 Bi₂O₃ 与 NO₃⁻ 反应生成 BiONO₃, 进一步反应生成 BiOBr. 以离子型 NaBr 为溴源时, Fe³⁺ 掺杂进入 BiOBr 晶格结构, 并且有

少部分 Fe 以氧化物形式富集在 BiOBr 表面. 而以 CTAB 为溴源时, 因长链的阳离子表面活性剂 CTAB 的作用, 使得 Fe³⁺ 难以接近 BiOBr, 无法进入 BiOBr 晶格, 形成纯的 BiOBr 相^[19]. 图 4 是反应过程示意图.

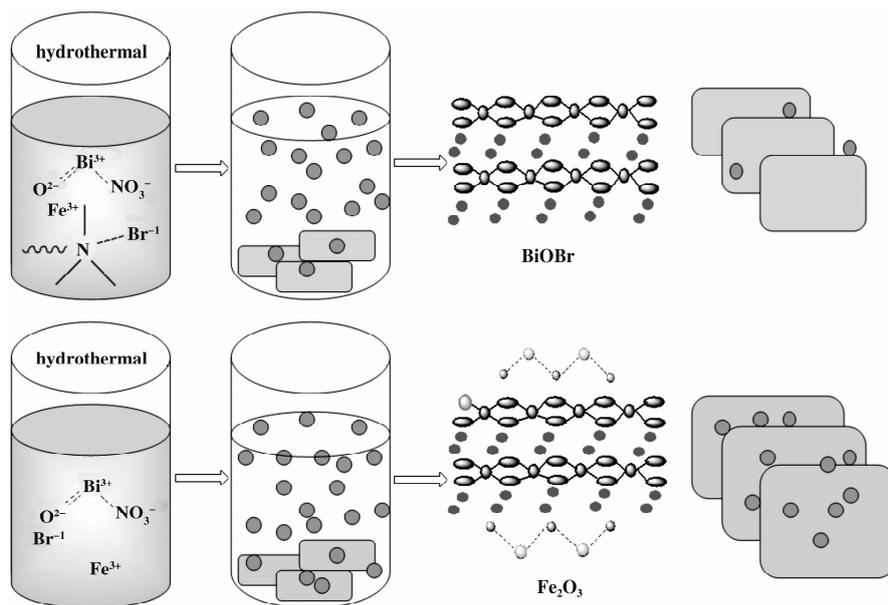


图4 催化剂生成示意图

Fig. 4 The formation process of Fe-BiOBr

2.4 PL 分析

采用荧光光谱分析了 $\text{Fe}_{0.2}\text{-BiOBr}$ 和 $\text{Fe}_0\text{-BiOBr}$ 的电子空穴复合大小^[20], 结果见图5. 从图中可以看到, 激发波长为 300 nm 时 Fe 改性 BiOBr 在 470 nm 处出现较强的发射峰, $\text{Fe}_{0.2}\text{-BiOBr}$ 的发射峰要弱于 $\text{Fe}_0\text{-BiOBr}$, 说明 Fe 改性后 $\text{Fe}_{0.2}\text{-BiOBr}$ 的电子和空穴复合程度较低, 有利于电子和空穴的有效利用.

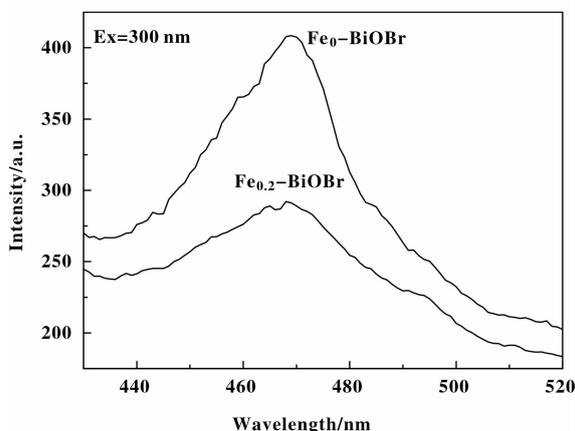


图5 催化剂的光致发光谱

Fig. 5 Photoluminescence spectra of catalysts

2.5 DRS UV-Vis 分析

制备所得两种催化剂分别为浅桔黄色和红棕色, 说明他们有不同的光学属性. 图6是催化剂

$\text{Fe}_{0.2}\text{-BiOBr}$ 和 $\text{Fe}_0\text{-BiOBr}$ 的 DRS UV-Vis 图. 催化剂的禁带宽度可以通过以下方程得到, $\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n$ (其中 α 代表本征吸收系数, $h\nu$ 代表光子能量, A 代表跃迁常数). n 为指数, 对于直接跃迁, $n=1/2$, 而对于间接跃迁 $n=2$ ^[21]. $\text{Fe}_{0.2}\text{-BiOBr}$ 和 $\text{Fe}_0\text{-BiOBr}$ 的禁带宽度分别为 1.92 eV (646 nm) 和 2.78 eV (446 nm). 文献报道 BiOBr 的禁带宽度为 2.92 eV^[2]. 由此可见 Fe 改性之后可以拓宽 BiOBr 的可见光吸收范围, 可能是因为 Fe 掺杂能够在 BiOBr 能带结构中形成杂质能级, 从而降低 BiOBr 表观禁带宽度, 提高吸收阈值及拓宽可见光吸收范围^[13].

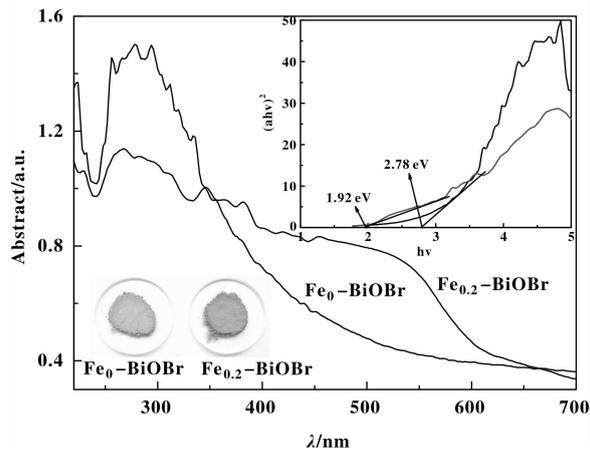


图6 样品 UV-Vis 光谱图

Fig. 6 DRS UV-Vis diffuse reflectance curve of catalysts

2.6 降解 RhB 活性图及 TOC 测定

相同反应条件下,考察催化剂 $\text{Fe}_{0.2}\text{-BiOBr}$ 和 $\text{Fe}_0\text{-BiOBr}$ 对染料 RhB 的可见光降解活性及矿化程度(图7).暗反应条件下,180 min $\text{Fe}_{0.2}\text{-BiOBr}$ 对 RhB 吸附达到 45.18% (曲线 b), $\text{Fe}_0\text{-BiOBr}$ 对 RhB 吸附达到 35.28% (曲线 a).在可见光激发下, $\text{Fe}_{0.2}\text{-BiOBr}$ (曲线 d) 和 $\text{Fe}_0\text{-BiOBr}$ (曲线 c) 对 RhB 的降解曲线如下图所示,分别以 $\ln(C_0/C_t)$ 对反应时间 t 进行拟合,求得动力学常数分别为 0.109 min^{-1} 和 0.055 min^{-1} . $\text{Fe}_{0.2}\text{-BiOBr}$ 催化活性大约为 $\text{Fe}_0\text{-BiOBr}$ 的 2 倍.由此可见,以 NaBr 为 Br 源制备的 $\text{Fe}_{0.2}\text{-BiOBr}$ 具有更好的可见光催化活性.大部分有机物不能完全矿化,仍有中间体或副产品生成,意味着降解反应并不彻底,存在矿化产率低的问题. RhB 降解过程中矿化率通过总有机碳(TOC)跟踪测定.结果表明,在相同条件下, $\text{Fe}_{0.2}\text{-BiOBr}$ (曲线 f) 和 $\text{Fe}_0\text{-BiOBr}$ (曲线 e) 体系, $\text{Fe}_{0.2}\text{-BiOBr}$ (62.84%) 对 RhB 的矿化作用要高于 $\text{Fe}_0\text{-BiOBr}$ (36.82%),可能是因为采用 NaBr 能够实现 Fe 的掺杂,改变了 BiOBr 的晶格结构,促进了光催化活性从而提高了矿化效果.

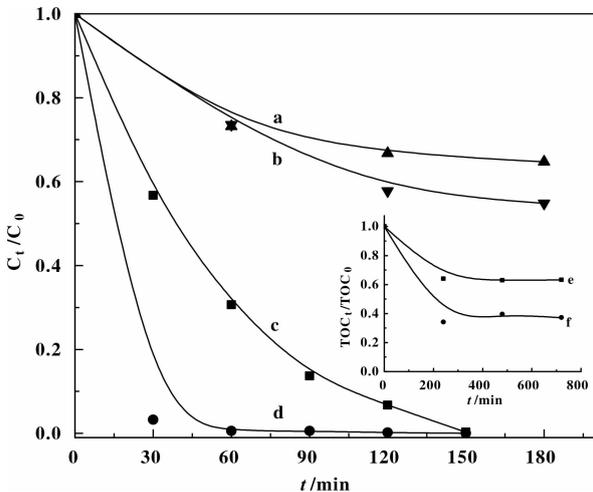


图7 RhB 降解过程中的分析

Fig.7 Determination of RhB during degradation

- (a) RhB/ $\text{Fe}_0\text{-BiOBr}$, (b) RhB/ $\text{Fe}_{0.2}\text{-BiOBr}$,
(c) RhB/ $\text{Fe}_0\text{-BiOBr}/\text{Vis}$, (d) RhB/ $\text{Fe}_{0.2}\text{-BiOBr}/\text{Vis}$,
(e) RhB/ $\text{Fe}_0\text{-BiOBr}/\text{Vis}$, (f) RhB/ $\text{Fe}_{0.2}\text{-BiOBr}/\text{Vis}$

对 $\text{Fe}_{0.2}\text{-BiOBr}$ 进行表面酸处理,并采用 1, 10-菲罗啉分光光度法测定了处理后上清液的 Fe^{3+} 浓度,计算得约有 $2.48 \times 10^{-3} \text{ mg}$ 的 Fe_2O_3 被酸溶解,约占总掺杂 Fe 含量的 0.62%,说明大部分是以晶

格 Fe 形式存在的.在相同条件下光催化降解 RhB 比较处理前后 $\text{Fe}_{0.2}\text{-BiOBr}$ 的光催化活性,分别以 $\ln(C_0/C_t)$ 对反应时间 t 进行拟合,求得动力学常数分别为 0.030 min^{-1} (参照) 和 0.051 min^{-1} (处理).结果表明,将表面附着的部分 Fe_2O_3 去除后, $\text{Fe}_{0.2}\text{-BiOBr}$ 的活性没有降低反而提高(见图 8a), Fe 掺杂 BiOBr 可见光活性主要源自 Fe 掺杂进入 BiOBr 晶格结构所致,酸处理后活性升高可能是因为 Fe_2O_3 富集于 BiOBr 表面使其活性点位减少所致.

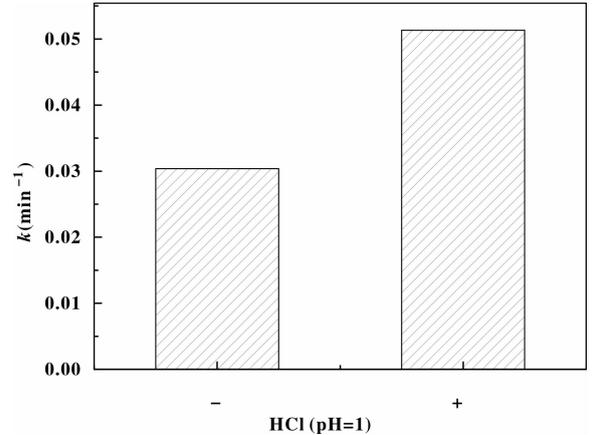


图8 催化剂酸处理后降解效果图

Fig.8 Catalytic degradation effect after acid treatment

[cata] = 0.33 g/L, [RhB] = $1.67 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, pH = 7.0

2.7 耗氧率实验

可见光下,催化剂受光激发产生光生电子和空穴,使吸附在催化剂表面的溶解氧参与反应生成 $\text{O}_2^{\cdot -}$ 和 H_2O_2 .所以催化剂的催化效率越高,在相同的条件下催化剂降解底物耗氧率就越大.通过测定光催化体系中溶解氧的变化测定 $\text{Fe}_{0.2}\text{-BiOBr}$ 和 $\text{Fe}_0\text{-BiOBr}$ 降解 RhB 过程中的耗氧量^[22].为了减少实验误差,反应器填满反应溶液以避免空气中的 O_2 干扰. RhB 的降解率和耗氧量如表 1 所示.结果表明,催化剂 $\text{Fe}_{0.2}\text{-BiOBr}$ 的耗氧率是 $\text{Fe}_0\text{-BiOBr}$ 的 1.33 倍,降解速率常数是 $\text{Fe}_0\text{-BiOBr}$ 的 1.98 倍,进一步说明 $\text{Fe}_{0.2}\text{-BiOBr}$ 的催化效率更好.

2.8 ESR 测定

ESR 是能测定短寿命自由基的一种非常有效的现代分析技术,光催化氧化反应中涉及的强氧化物种主要是羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 和超氧自由基 ($\text{O}_2^{\cdot -}$),依据其测定信号有助于理解光催化反应机理.图 9 是不同体系中 DMPO- $\cdot\text{OH}$ 加成物和 DMPO- $\text{O}_2^{\cdot -}$ 加成物的特征信号峰.其中,图 9a 是

$\text{Fe}_{0.2}\text{-BiOBr}$ 中的 $\text{DMPO}\cdot\cdot\text{OH}$ 加成物信号峰, 其强度比为 $1:2:2:1$, 且比较明显, 说明 $\text{Fe}_{0.2}\text{-BiOBr}$ 光催化降解 RhB 体系中产生了 $\cdot\text{OH}$, 降解机理涉及到 $\cdot\text{OH}$ 氧化机理; 图 9b 是 $\text{Fe}_{0.2}\text{-BiOBr}$ 中的 $\text{DMPO}\text{-O}_2^{\cdot-}$ 加成物的信号峰, 峰强度较强, 这表明在催化体系中产生大量 $\text{O}_2^{\cdot-}$; 图 9c 是 $\text{Fe}_0\text{-BiOBr}$ 中的 $\text{DMPO}\cdot\cdot\text{OH}$ 加成物信号峰, 其信号不明显,

说明 $\text{Fe}_0\text{-BiOBr}$ 光催化降解 RhB 体系中基本不产生 $\cdot\text{OH}$; 图 9d 是 $\text{Fe}_0\text{-BiOBr}$ 中的 $\text{DMPO}\text{-O}_2^{\cdot-}$ 加成物的信号峰, 峰强度较强, 这表明在催化体系中产生大量 $\text{O}_2^{\cdot-}$.

为进一步验证反应体系中哪一种自由基对于降解反应起主要作用, 分别以叔丁醇为 $\cdot\text{OH}$ 捕获剂, 苯醌为 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 捕获剂, KI 为空穴 (h^+) 捕获剂, 分别

表 1 耗氧量测定

Table 1 Determination of oxygen consumption

Catalyst	<i>n</i>	Oxygen consumption rate ($\times 10^7$ mg/L/mol/min)	Kinetic constant/ (min^{-1})
$\text{Fe}_{0.2}\text{-BiOBr}$	3	2.40 ± 0.0933	0.109
$\text{Fe}_0\text{-BiOBr}$	3	1.81 ± 0.2768	0.055
$\text{Fe}_{0.2}\text{-BiOBr}/\text{Fe}_0\text{-BiOBr}$	\	1.33	1.98

Table note: *n* stand for repeated measurements; Oxygen consumption rate is average \pm standard deviation

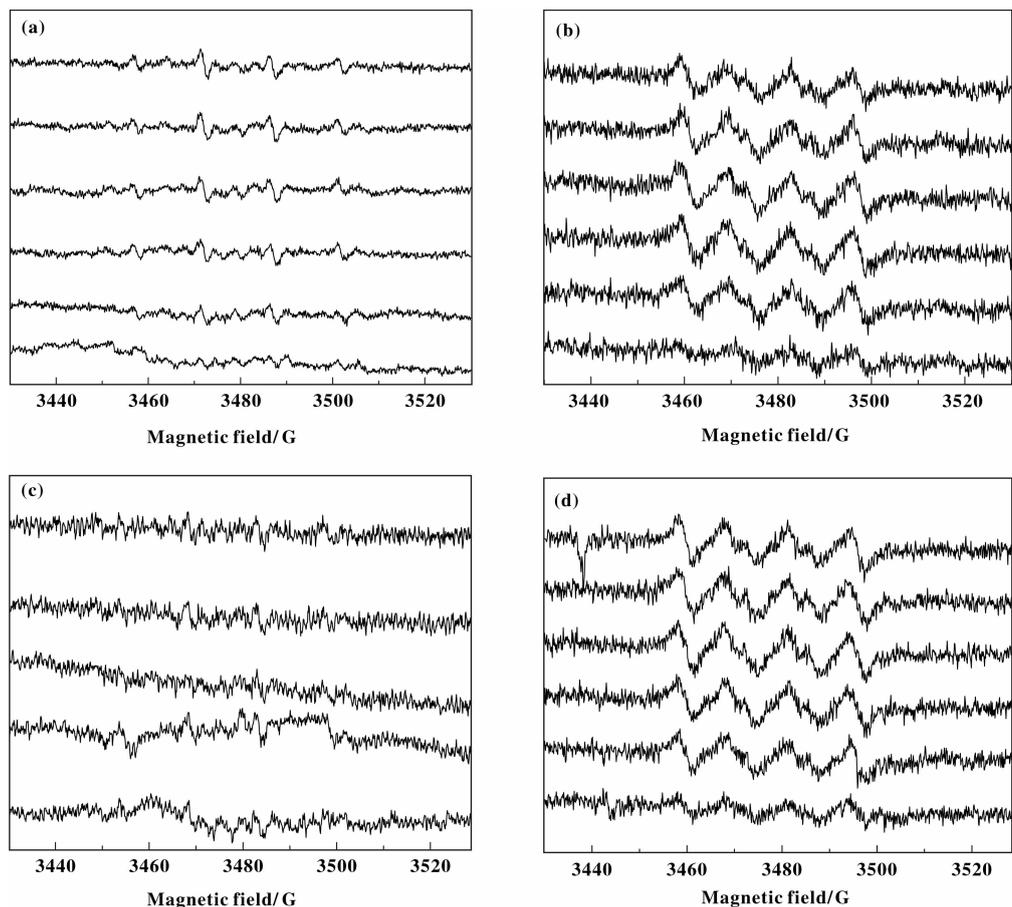
图 9 DMPO- $\cdot\text{OH}$ 加成物和 $\text{DMPO}\text{-O}_2^{\cdot-}$ 加成物的 ESR 信号

Fig. 9 ESR signals of the $\text{DMPO}\cdot\cdot\text{OH}$ adducts in water and $\text{DMPO}\text{-O}_2^{\cdot-}$ adducts in methanol

(a) $\text{Fe}_{0.2}\text{-BiOBr}/\text{DMPO}\cdot\cdot\text{OH}$, (b) $\text{Fe}_{0.2}\text{-BiOBr}/\text{DMPO}\text{-O}_2^{\cdot-}$, (c) $\text{Fe}_0\text{-BiOBr}/\text{DMPO}\cdot\cdot\text{OH}$, (d) $\text{Fe}_0\text{-BiOBr}/\text{DMPO}\text{-O}_2^{\cdot-}$

以 $\ln(C_0/C_t)$ 对反应时间 t 进行拟合求得动力学常数 k , 与空白样对比, 结果见图 10. 从图可见加入叔丁醇、KI 和苯醌后两种催化剂降解速率均变慢, 其中对降解的抑制程度分别为苯醌>碘化钾>叔丁醇, 从而证明对光催化氧化降解起主要作用的是超氧 $O_2^{\cdot-}$ 和 h^+ 的作用.

2.9 循环反应实验

催化剂是否稳定是衡量其研究价值的重要指标, 为了验证其稳定性, 进行了光催化降解 RhB 的循环实验, 每个循环反应结束之后加入同等量的 RhB 溶液定容到同样体积, 吸附平衡之后进行下一轮的循环反应. 图 11 是 $Fe_{0.2}$ -BiOBr (a) 和 Fe_0 -BiO-Br (b) 催化循环效果图, 催化剂循环使用 6 次, 仍保持着良好的光催化活性, 表明 Fe 改性 BiOBr 稳定性较好, 具有研究价值.

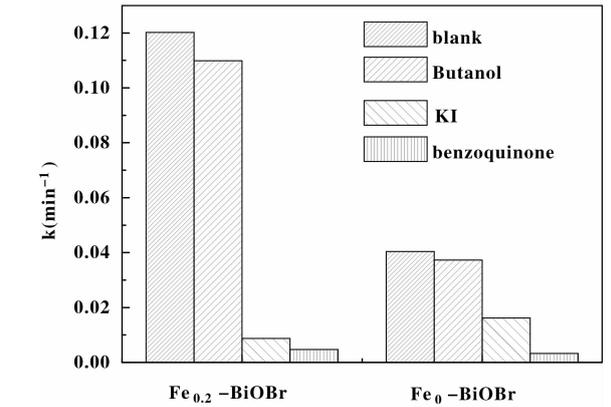
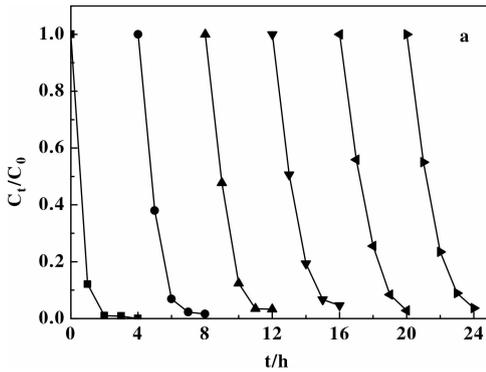


图 10 自由基捕获实验

Fig. 10 scavenging experiment of free radical
 $[cata] = 0.67 \text{ g/L}$, $[RhB] = 1.37 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, $\text{pH} = 7.0$,
 $[tert\text{-Butanol}] = 1.06 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, $[p\text{-Quinone}] = 9.25 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, $[KI] = 1.80 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

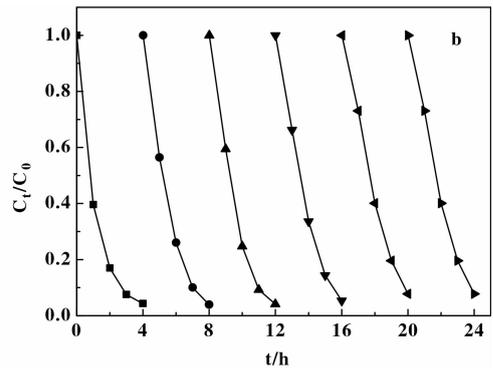


图 11 催化反应循环图

Fig. 11 Catalytic recycling in repetitive degradation of RhB
 $[cata] = 0.33 \text{ g/L}$, $[RhB] = 1.67 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, $\text{pH} = 7.0$
 (a) $Fe_{0.2}$ -BiOBr, (b) Fe_0 -BiO-Br

2.10 光催化氧化机理研究

图 12 是 $Fe_{0.2}$ -BiOBr 催化剂可见光光催化氧化机理示意图. 根据 ESR 测试发现以 NaBr 制备得到的 $Fe_{0.2}$ -BiOBr 光催化降解机理涉及 $\cdot OH$ 和 $O_2^{\cdot-}$, 而以 CTAB 制备的 Fe_0 -BiOBr 并未检测到 $\cdot OH$ 的信号峰, 这与我们前期研究的单纯 BiOBr 机理一致^[9]. 研究发现, 簇状 Fe 氧化物稳定存在于 BiOBr 表面使价带上移, 价带上移主要来源于 Fe 3d 轨道的贡献^[22], 按照文献报道 Fe 3d 轨道应位于 Br 4p 和 O 2p 能级上方, 可见光不能激发 O 2p 能级^[9], 且 Fe^{4+}/Fe^{3+} 标准电极电势为 2.20 V, 因而 Fe^{3+} 能捕获 h^+ 形成 Fe^{4+} , Fe^{4+} 很容易与表面吸附的 OH^- 反应生成 $\cdot OH$ 而参与将底物降解的反应^[13,15]. 而

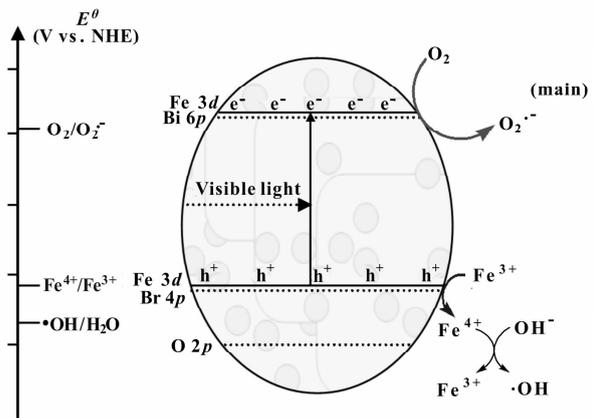


图 12 $Fe_{0.2}$ -BiOBr 的催化反应机理图

Fig. 12 Photocatalytic mechanism schematic diagram of $Fe_{0.2}$ -BiOBr

Fe_{0.2}-BiOBr 的导带由 Fe 3d 和 Bi 6p 杂化构成, 由于 Fe 3d 比 Bi 6p 更负, 因此与 Fe₀-BiOBr 相比 e⁻ 在导带更容易与溶解氧发生反应生成 O₂^{·-} 将底物降解^[23-24], 同时结合自由基捕获实验进一步证明参与反应的主要氧化自由基是 O₂^{·-}, 推测 Fe_{0.2}-BiOBr 可见光光催化剂机理以该反应路径为主.

3 结 论

我们为有机模版法难以掺杂 Fe³⁺, 无机离子更有利于掺杂 Fe³⁺ 进入 BiOBr 晶格提供了较直接的实验证据, 以无机 Br 离子作为 Br 源的水热法制备的 Fe 改性 BiOBr 催化剂, 主要因为 Fe 进入 BiOBr 晶格内部形成了 Bi—O—Fe 或 Br—O—Fe 新键, 致使禁带宽度减少, 导致吸收光谱出现红移, 有效拓展了 BiOBr 可见光响应范围, 同时因一定量表面 Fe₂O₃ 的存在能有效地捕获降低电子空穴复合, 为采用掺杂法改性可见光催化剂 BiOBr 提供了新的思路.

参考文献:

[1] Shang Meng, Wang Wen-zhong, Zhang Ling. Preparation of BiOBr lamellar structure with high photocatalytic activity by CTAB as Br source and template[J]. *J Hazard Mater*, 2009, **167**: 803-809.

[2] Wang Yan, Shi Zhu-qing, Fan Cai-mei, et al. Synthesis, characterization, and photocatalytic properties of BiOBr catalyst [J]. *J Solid State Chem*, 2013, **199**: 224-229.

[3] Liu Zhang-sheng, Wu Bian-tao, Xiang Dong-hu, et al. Effect of solvents on morphology and photocatalytic activity of BiOBr synthesized by solvothermal method[J]. *Mater Res Bulletin*, 2012, **47**: 3753-3757.

[4] Feng Yin-chang, Li Lei, Wang Jun-feng, et al. Synthesis of mesoporous BiOBr 3D microspheres and their photodecomposition for toluene[J]. *J Hazard Mater*, 2011, **192**: 538-544.

[5] Li Guang-fang, Qin Fan, Chen Rong, et al. Facile microwave synthesis of 3D flowerlike BiOBr nanostructures and their excellent CrVI removal capacity[J]. *Eur J Inorg Chem*, 2012, 2508-2513.

[6] Zhang Die-qing, Wen Mei-cheng, Yu Jimmy C, et al. Ionothermal synthesis of hierarchical BiOBr microspheres for water treatment [J]. *J Hazard Mater*, 2012, **211/212**: 104-111.

[7] Qin Xiao-yan, Cheng He-feng, Wang Wen-jun, et al.

Three dimensional BiOX(X = Cl, Br and I) hierarchical architectures: Facile Ionic liquid-assisted solvothermal synthesis and photocatalysis toward organic dye degradation[J]. *Mater Lett*, 2013, **100**(1): 285-288.

[8] Zhang X(张喜). Doctoral dissertation of Huazhong Normal University(华中师范大学博士论文)[D]. 2010.

[9] Fang Yan-fen, Ma Wan-hong, Huang Ying-ping, et al. Exploring the reactivity of multicomponent photocatalysts: insight into the complex valence band of BiOBr [J]. *Chem Eur J*, 2013, **19**: 3224-3229.

[10] Wang Ling-li, Ma Wan-hong, Huang Ying-ping, et al. The contrastive research in the photocatalytic activity of BiOBr synthesized by different reactants [J]. *J Nanomater*, 2012, 1-9.

[11] Yang Jing, Chen Deng-xia, Huang Ying-ping, et al. Visible-light-driven photocatalytic degradation of microcystin-LR by Bi-doped TiO₂ [J]. *Res Chem Intermed*, 2011, **37**(1): 47-60.

[12] Fang Yan-fen(方艳芬), Huang Ying-ping(黄应平), Liu Li-ming(刘立明), et al. Comparative research on degradation of organic pollutants with nitrogen-doped TiO₂ photocatalyst under visible light(掺氮 TiO₂ 可见光降解有机污染物的比较研究) [J]. *Acta Chimica Sinica*(化学学报), 2007, **65**(12): 2693-2700.

[13] Tong Tian-zhong, Zhang Jin-long, Tian Bao-zhu, et al. Preparation of Fe³⁺-doped TiO₂ catalysts by controlled hydrolysis of titanium alkoxide and study on their photocatalytic activity for methyl orange degradation[J]. *J Hazard Mater*, 2008, **155**: 572-579.

[14] Yu Chang-lin, Fan Cai-feng, Meng Xiang-jie, et al. A novel Ag/BiOBr nanoplate catalyst with high photocatalytic activity in the decomposition of dyes[J]. *Reac Kinet Mech Cat*, 2011, **103**: 141-151.

[15] Liu Zhang-sheng, Wu Bian-tao, Zhu Ya-bo, et al. Fe ions modified BiOBr mesoporous microspheres with excellent photocatalytic property[J]. *Catal Lett*, 2012, **142**: 1489-1497.

[16] Wang Ri-jing, Jiang Guo-hua, Wang Xiao-hong, et al. Efficient visible-light-induced photocatalytic activity over the novel Ti-doped BiOBr microspheres [J]. *Powder Technol*, 2012, **228**: 258-263.

[17] Xiao Xin, Liu Chao, Wang Li Shi, et al. Oxygen-rich bismuth oxyhalides: generalized one-pot synthesis, band structures and visible-light photocatalytic properties[J]. *J Mater Chem*, 2012, **22**: 22840-22843.

[18] Xu Jian, Meng Wei, Zhang Yuan, et al. Photocatalytic degradation of tetrabromobisphenol A by mesoporous

- BiOBr: Efficacy, products and pathway [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2011, **107**: 355–362.
- [19] Huang Ying-ping(黄应平), Cai Ru-xiu(蔡汝秀). Simulation in enzyme catalytic reaction and its analytic application(酶催化反应模拟作用的研究及分析应用)[J]. *Chinese Acta Chem*(分析化学), 2002, **30**(5): 615–620.
- [20] Cao Jing, Xu Ben-yuan, Chen Shi-fu, *et al.* Novel BiO/BiOBr heterojunction photocatalysts with enhanced visible light photocatalytic properties [J]. *Catal Commun*, 2011, **13**: 63–68.
- [21] Zhang Lei, Cao Xiao-feng, Chen Xue-tai, *et al.* BiOBr hierarchical microspheres: Microwave-assisted solvothermal synthesis, strong adsorption and excellent photocatalytic properties [J]. *J Colloid Interf Sci*, 2011, **354**: 630–636.
- [22] Michael R, Hoffmann S T, Martin W C, *et al.* Environmental applications of semiconductor photocatalysis [J]. *Chem Rev*, 1995, **95**: 69–96.
- [23] Tada H, Jin Q, Nishijima H, *et al.* Titanium(IV) dioxide surface-modified with iron oxide as a visible light photocatalyst [J]. *Angew Chem Int Edit*, 2011, **50**(14): 3501–3505.
- [24] Jin Q L, Fujishima M, Tada H. Visible-light-active iron oxide-modified anatase titanium(IV) dioxide [J]. *J Phys Chem C*, 2011, **115**: 6478–6483.

Preparation of Fe Doped BiOBr Using Different Bromine Source and Visible-light Photocatalytic Activity

LI Xin-yu^{1,2}, FANG Yan-fen^{1,2}, XIONG Shi-wei^{1,2}, JIA Man-ke^{1,2},
MA Wan-hong^{1,2}, HUANG Ying-ping^{1,2,*}

(1. Collaborative Innovation Center for Geo-Hazards and Eco-Environment in Three Gorges Area, Hubei province, China Three Gorges University, Yichang 443002, China;

2. China Engineering Research Center of Eco-environment in Three Gorges Reservoir Region, Ministry of Education, China Three Gorges University, Yichang 443002, China)

Abstract: Fe doped BiOBr was synthesized via a facile hydrothermal method, where using sodium bromide (NaBr) and cetrimonium bromide (CTAB) as the raw materials. All the samples were characterized by using various methods including X-ray diffraction, Scanning electron microscopy, UV-Vis diffuse reflectance spectra and Fluorescence spectrophotometer, respectively. The result showed that in the same preparation conditions, Fe doped BiOBr could be gained when NaBr was used as bromine source, Fe entered into BiOBr crystal lattice and formed the new bounds of Bi-O-Fe or Br-O-Fe, iron content was approximately 0.20 by EDS, the band gap was 1.92 eV. PL analysis showed that Fe doped BiOBr helps reduce recombination rate of photoproduction hole and photoproduction electronic. However, we got merely pure BiOBr when CTAB was used as bromine source, XPS and EDS detection of ferric content of only 0.07, the band gap was 2.78 eV. Samples were named Fe_{0.2}-BiOBr and Fe₀-BiOBr according to the content of Fe. It was indicated that Fe_{0.2}-BiOBr (k=0.109 min⁻¹) had the better photocatalytic activity than Fe₀-BiOBr (k=0.055 min⁻¹) under visible light ($\lambda \geq 420$ nm) degradation of Rhodamine B (RhB). The samples were proved to be an efficient and relatively stable photocatalyst under six recycling experiments. It was indicated that the visible-light photocatalytic activity of Fe_{0.2}-BiOBr was attributed by both crystal lattice iron and surface iron oxides by the Electron spin resonance results and free radical scavenging experiments. Fe 3d orbitals was involved the formation of valence band (VB) and conduction band (CB) of Fe-BiOBr and superoxide radical (O₂⁻) and valence band hole (h⁺) acted as the main reactive oxygen species.

Key words: Fe; dope; BiOBr; photocatalysis