

改进溶液燃烧法制备 Fe^{3+} 掺杂 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ 及其光催化性能的研究

Preparation of Fe^{3+} doped $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ by modified solution combustion method and its photocatalytic properties

余 萍¹, 刘施羽¹, 王 敏², 付 蕊¹

(1 沈阳理工大学 环境与化学工程学院, 沈阳 110159;

2 东北大学 机械工程与自动化学院, 沈阳 110819)

YU Ping¹, LIU Shi-yu¹, WANG Min², FU Rui¹

(1 School of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China; 2 School of Mechanical Engineering and Automation, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

摘要: 采用改进溶液燃烧法, 以硝酸铋、柠檬酸、氯化铵和硝酸铁为原材料制备 $\text{Fe-Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ 光催化物质, 并通过在可见光下降解 RhB 评价 Fe^{3+} 掺杂对其光催化性能的影响。采用 XRD, XPS, UV-vis, SEM, HTEM, FT-IR 等表征手段研究了不同 Fe^{3+} 掺杂量对 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ 的物相、元素价态、光吸收性能、微观形貌以及颗粒分布、晶面间距、化学结构组成等的影响。结果表明: 掺杂 Fe^{3+} 未改变 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ 的物相, 片状形貌, 但其片状大小明显变小且厚度变薄, 光吸收性能增强, 光生电子-空穴复合率下降, 与纯 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ 相比, Fe^{3+} 掺杂能显著提高 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ 的光催化活性, 当 Fe^{3+} 掺杂量为 0.5% (摩尔分数) 时, 对 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ 的光催化性能促进最高, 在可见光下光照 50 min, 对 RhB 的脱色率可达 75%, 较纯 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ 提高了 44%。

关键词: 氯化铋; 改进溶液燃烧法; Fe^{3+} 掺杂; RhB; 光催化

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2018.000892

中图分类号: O643.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2020)02-0038-08

Abstract: $\text{Fe-Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ photocatalytic materials were prepared by modified solution combustion method using bismuth nitrate, citric acid, ammonium chloride and ferric nitrate as raw materials. The influence of Fe^{3+} doping on its photocatalytic performance was evaluated by degrading rhodamine B in visible light. XRD, XPS, UV-vis, SEM, HTEM and FT-IR were used to study the effects of different Fe^{3+} doping amount on the phase, elemental valence, optical absorption performance, microscopic morphology and particle distribution, crystal surface spacing and chemical structure composition of $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$. The results show that doped Fe^{3+} does not change the phase and morphology of $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$, but its sheet size is obviously smaller, its thickness is thinner, its optical absorption property is enhanced, and the photoelectron hole recombination ratio is decreased. Compared with pure $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$, Fe^{3+} doping can significantly improve the photocatalytic activity of $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$. The photocatalytic activity of $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ is the highest when the doping amount of Fe^{3+} is 0.5% (mole fraction), and the decolorization rate of RhB is 75% when exposed to visible light for 50 min, which is 44% higher than that of pure $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$.

Key words: $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$; modified solution combustion method; Fe^{3+} doping; RhB; photocatalysis

光催化技术具有常温常压下可降解有机物等优点, 在环境污染治理方面的应用越来越广泛^[1]。而光催化材料是影响光催化技术实际应用的关键。 TiO_2 具有成本低、光催化稳定性好、光催化效率高等优点, 是光催化领域中常用的材料^[2]。但 TiO_2 光催化剂由

于其禁带宽度宽, 约 3.1 eV, 只能被紫外光激发, 而紫外光只占太阳光谱的 5% 左右, 对太阳光的利用率低, 在一定程度上限制了其在环境治理方面的应用^[3]。因此, 为最大程度利用太阳能, 开发和研究能被可见光激发的新型催化剂是目前的研究重点和热点。

铋系催化剂是当前最受关注的一类新型可见光催化剂,它在治理环境污染方面表现良好,已经受到越来越多国内外研究者的喜爱。它们最突出的优点就是禁带宽度较窄,这一特点有利于其在可见光下光催化降解环境中的有机污染物^[4]。其中 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ 作为一种富氧铋系催化剂,由于具有以下优点:禁带宽度小,约 2.8 eV,能被可见光激发、化学和物理稳定性好、具有独特的晶体结构、量子效率高,正成为近年来的研究热点^[5]。如 Jin 等^[6]采用水热法制备了厚度为 300 nm,宽度为 1~3 μm 的 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ 光催化剂,与 BiOCl 相比, $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ 在可见光($>420\text{ nm}$)照射下能更好地吸收可见光,并能有效激活分子氧生成 $\text{O}_2^{\cdot-}$,从而增强 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ 的可见光光催化活性。Yin 等^[7]采用水热和热处理结合的方法,制备了 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ 纳米片用于盐酸四环素的降解,在可见光下光照 150 min,对盐酸四环素的降解率达 80% 以上。

纯 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ 的光催化活性较低,尚不能满足实际工业化应用,需要采取各种措施,如表面改性、掺杂、构建异质结等手段促进其活性的提高。其中,掺杂改性是改善 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ 结构和表面性质的一种重要手段,根据掺杂元素不同,可分为非金属掺杂(S, B, O, P 等)和金属掺杂(Fe, W 等)。Li 等^[8]采用自燃法制备了新型 $\text{BiOCl}/\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ 异质结,在可见光下照射 40 min, RhB 的降解率达 90% 以上,对样品进行回收并多次进行活性测试后样品活性没有明显下降。Song 等^[9]制备了 Ag 表面修饰的 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ 分级结构的光催化材料,经 Ag 修饰后,显著提高了 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ 对 RhB 的降解效率。

本工作以硝酸铋和氯化铵为反应原料,硝酸铁为 Fe^{3+} 掺杂源,采用改进溶液燃烧法制备 Fe^{3+} 掺杂 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ 光催化剂,以进一步促进 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ 光催化活性。采用 XRD, XPS, UV-vis, SEM, HTEM 和 FT-IR 等表征手段研究了不同 Fe^{3+} 掺杂量对 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ 的物相、元素价态、光吸收性能、微观形貌以及颗粒分布、晶面间距、化学结构组成等的影响,通过在可见光下光催化剂降解 RhB 溶液来评价其光催化活性。

1 实验材料与方法

1.1 样品的表征

采用 D-max-r A 型 X 射线衍射仪确定制备的催化剂的物相组成;采用 JSM-6700F 扫描电子显微镜观察催化剂的微观形貌;使用 PHI-5000C ESCAX X 射线光电子能谱仪分析样品中各元素的结合能及元素价态;采用 Hitach 1800 紫外-可见漫反射光谱仪表征样品

的光吸收性能;采用 FEI-Tecni-G20 透射电子显微镜考察样品的形貌和晶体结构;采用 F-sorb3400BET 测量样品的比表面积变化情况;采用 WQF-410 FT-IR 探究样品内分子结构的特征和化学组成。

1.2 实验方法

1.2.1 光催化材料的制备

纯 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ 光催化剂的制备:取 0.01 mol 硝酸铋溶于 50 mL 稀硝酸中,然后加入 0.02 mol 柠檬酸,在磁力搅拌器搅拌下至溶液混合均匀,记作 A 溶液;另外将 0.01 mol 的 NH_4Cl 溶于 50 mL 蒸馏水中,用玻璃棒搅拌均匀,记作 B 溶液。在恒温磁力搅拌器搅拌下,将 B 溶液慢慢注入 A 溶液,混合均匀至溶液呈澄清状态时,利用浓氨水调节混合溶液 pH 值到 6 左右。在 80 $^{\circ}\text{C}$ 下加热搅拌至溶液体积为 10 mL,将其倒入有盖坩埚中(此为氯化铋前驱体),然后将坩埚放入马沸炉中,650 $^{\circ}\text{C}$ 下煅烧 3 h,得到淡黄色粉末,即为纯 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ 光催化剂。

Fe^{3+} 掺杂 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ 光催化剂的制备:与纯 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ 光催化剂的制备过程相同,只是将 0.01 mol 硝酸铋替换成等摩尔的硝酸铋和硝酸铁的混合物,其中 Fe^{3+} 与 Bi^{3+} 的摩尔比分别为:0.25%, 0.5%, 1%, 2%。为了表述方便,将不同 Fe^{3+} 掺杂量的样品记为:1Fe- $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$, 2Fe- $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$, 3Fe- $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$, 4Fe- $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ 。

1.2.2 光催化活性实验

取初始浓度为 5 mg/L 的 RhB 溶液 100 mL 作为目标降解物置于 250 mL 烧杯中,然后投加 0.03 g 光催化剂及 0.1 mL 浓度为 10% (质量分数) 的 H_2O_2 于 RhB 溶液中,混合均匀。在光照前,先将此悬浮液在暗室中磁力搅拌 30 min,使光催化剂和 RhB 之间达到吸附-脱附平衡,然后将其放置于距液面 14 cm 的可见光光源(250 W 金卤灯)下进行光催化实验。光照时间为 50 min,其中每隔 10 min,用洁净的胶头滴管取上清液,离心后置于比色皿中,在 RhB 的最大吸收波长 554 nm 处测其吸光度,根据朗伯比尔定律, RhB 溶液的去除率 D 可以由式(1)计算:

$$D = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100\% = \frac{(A'_0 - A)}{A'_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: C_0 , C 为光照前和光照后 RhB 溶液的浓度; A'_0 , A 为光照前和光照后 RhB 溶液的吸光度。

2 结果与分析

2.1 样品的物相分析(XRD)

实验制备了纯 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$, 以及 1Fe- $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$,

2Fe-Bi₂₄O₃₁Cl₁₀, 3Fe-Bi₂₄O₃₁Cl₁₀, 4Fe-Bi₂₄O₃₁Cl₁₀ 的光催化剂,图 1 为不同掺杂量的 Fe-Bi₂₄O₃₁Cl₁₀ 的 XRD 图谱。由图 1 可以看出,Bi₂₄O₃₁Cl₁₀ 晶体及不同 Fe³⁺ 掺杂量的样品的 XRD 图谱中的所有衍射峰均与 JCPDS 标准卡号 (No. 75-0887) 单斜晶系 Bi₂₄O₃₁Cl₁₀ 衍射峰相吻合^[10],特征峰明显,说明掺杂前后并未影响 Bi₂₄O₃₁Cl₁₀ 的物相。但随着 Fe³⁺ 加入量的增多,(304) 晶面的强度减弱,说明 Fe³⁺ 掺杂抑制了 (304) 晶面的生长,当掺杂量为 2% 时,(013) 晶面生长也受到了抑制^[11]。各衍射图谱中未出现与 Fe³⁺ 相关的化

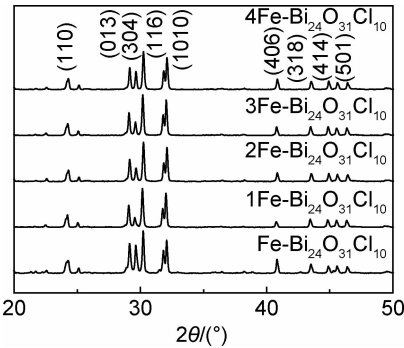


图 1 样品的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of samples

合物的特征衍射峰。这可能是一方面由于负载量少,受仪器精度所限,未能检出 Fe 及其化合物相;另一方面可能是由于掺杂的 Fe³⁺ 高度分散于 Bi₂₄O₃₁Cl₁₀ 晶格间隙中。采用谢乐公式^[12],以 (304) 晶面计算纯 Bi₂₄O₃₁Cl₁₀,以及 1Fe-Bi₂₄O₃₁Cl₁₀, 2Fe-Bi₂₄O₃₁Cl₁₀, 3Fe-Bi₂₄O₃₁Cl₁₀, 4Fe-Bi₂₄O₃₁Cl₁₀ 的晶粒粒径大小分别为:86.16,81.02,79.21,78.12,77.30 nm。可以看出样品的半峰宽随着 Fe³⁺ 加入量的增加而增加,粒径随着 Fe³⁺ 加入量的增加而变小。

2.2 红外光谱分析

图 2 为 2Fe-Bi₂₄O₃₁Cl₁₀ 的 FT-IR 谱图。从图 2 中可以明显看到在 400~2000 cm⁻¹ 处共 7 个峰。位于 1386 cm⁻¹ 处的峰是由于样品中 NO₃⁻ 离子振动而产生的;1600 cm⁻¹ 处的峰是由于—OH 的拉伸运动所致^[13]。由图 2 的放大部分可以看出所有掺杂样品在 450 cm⁻¹ 和 484 cm⁻¹ 处都呈现出两个红外波段。这些红外波段可归因于材料中 Fe₂O₃ 组分的 Fe—O 振动^[14]。另外,红外光谱在 520 cm⁻¹ 处显示了较宽的 Bi—O 特征峰^[15]。574 cm⁻¹ 和 653 cm⁻¹ 处观察到的强度较小的峰,可归属于 Bi—Cl 键振动^[16]。FT-IR 的研究表明材料中存在 Bi₂₄O₃₁Cl₁₀ 和 Fe³⁺ 的组分。

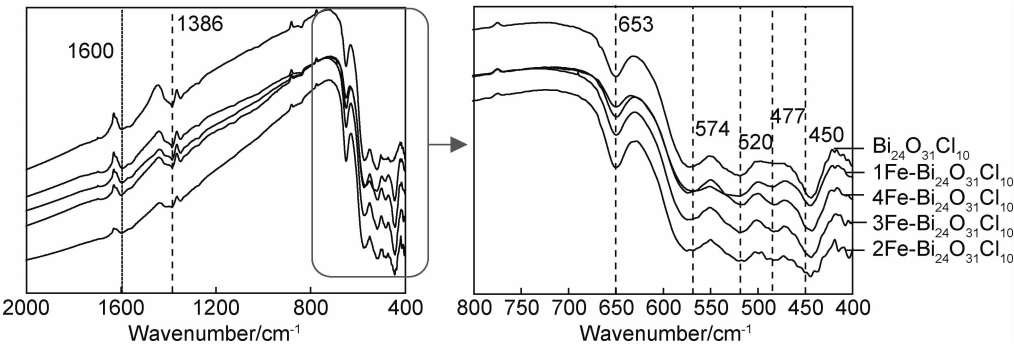


图 2 样品的红外光谱图
Fig.2 FT-IR spectra of samples

2.3 UV-vis 漫反射吸收光谱分析及能带结构分析

图 3 为不同 Fe³⁺ 掺杂量条件下溶液燃烧法制备的 Bi₂₄O₃₁Cl₁₀ 的样品 UV-vis 漫反射吸收光谱图。由图 3(a)可以看出,样品在吸收波长大于 400 nm 时的可见光区的光吸收性能表现良好,根据式 (2):

(ahν)² = A(hν - E_g) (2)

式中: a 为光吸收系数; hν 为光子能量; A 为常数; E_g 为禁带宽度。

图 3(b)为 (ahν)²-hν 曲线图,由图 3(b)可以得到 Bi₂₄O₃₁Cl₁₀, 1Fe-Bi₂₄O₃₁Cl₁₀, 2Fe-Bi₂₄O₃₁Cl₁₀, 3Fe-Bi₂₄O₃₁Cl₁₀ 和 4Fe-Bi₂₄O₃₁Cl₁₀ 样品的禁带宽度值分别为

2.76,2.67,2.61,2.53 eV 和 2.49 eV。通过上述结果可知,样品的禁带宽度随着 Fe³⁺ 掺杂量的增加而变小。在氯氧化铋的骨架中插入外来阳离子会导致结构缺陷^[17],这些结构缺陷将促进光诱导电子和空穴的分离,从而抑制这些电荷载体的重组,并最终提高光催化反应中的反应性。掺杂 Fe³⁺ 可以在氯氧化铋的初始价带上方再次生成能级,从而缩小氯氧化铋能带隙^[18]。

2.4 样品形貌及元素组成分析

图 4 为纯 Bi₂₄O₃₁Cl₁₀ 和 2Fe-Bi₂₄O₃₁Cl₁₀ 样品的 SEM 和 TEM 图,由图 4(a-1), (b-1) 可以看出,纯氯氧

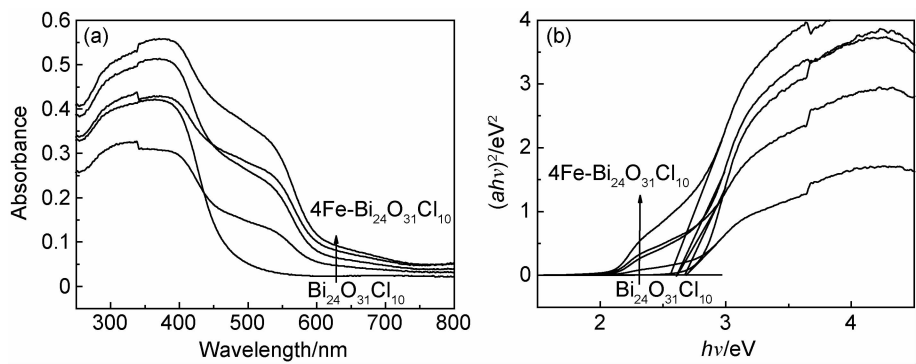


图 3 样品的紫外-可见漫反射光谱图 (a)漫反射吸收光谱图;(b) $(ah\nu)^2-h\nu$ 曲线图

Fig. 3 UV-vis DRS spectra of samples (a)diffuse reflectance absorption spectrogram;(b)curves of $(ah\nu)^2-h\nu$

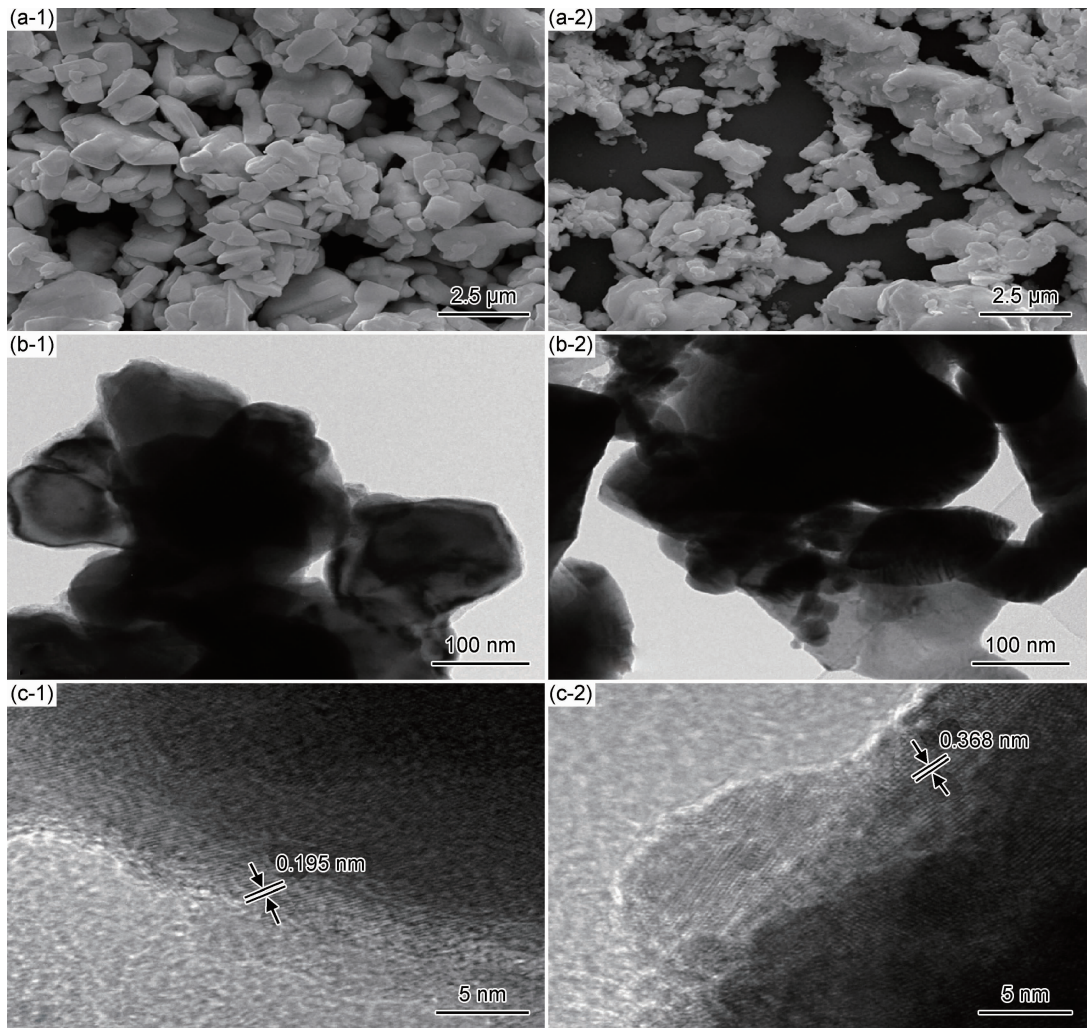


图 4 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ (1)和 $2\text{Fe-Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ (2)的 SEM 图(a)、TEM 图(b)及 HRTEM 图(c)

Fig. 4 SEM images (a), TEM images (b) and HRTEM images (c) of $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ (1) and $2\text{Fe-Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ (2)

化铋样品的形貌为不规则块状结构,晶体相互堆叠。图 4(a-2), (b-2)可以看出掺杂 Fe^{3+} 后样品依然为块状结构,说明 Fe^{3+} 掺杂并没有改变样品的形貌,但其块状大小明显变小,厚度变薄,且更为均匀,分散性较好,在块状结构表面黏附了许多小颗粒,说明 Fe^{3+} 掺

杂能够增大催化剂的比表面积,从而增加更多的活性点位,而有利于 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ 光催化性能的提高。图 4 (c-1), (c-2)分别为纯 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ 和 $2\text{Fe-Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ 样品的 HRTEM 图。 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ 样品中显示晶格间距为 0.195 nm,为 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ 的 $(30\bar{1}2)$ 晶面, $2\text{Fe-Bi}_{24}\text{O}_{31}$

Cl₁₀ 样品中显示晶格间距为 0.368 nm, 为 Bi₂₄O₃₁Cl₁₀ 的(013)晶面, 但从 Fe-Bi₂₄O₃₁Cl₁₀ 样品的 HRTEM 图中也未发现与 Fe 相关的氧化物的晶格。

为确定掺杂后的催化剂是否增大了比表面积, 进行了 BET 的测试。测试结果为: 纯样 Bi₂₄O₃₁Cl₁₀ 样品的比表面积为 1.6 m²/g, 2Fe-Bi₂₄O₃₁Cl₁₀ 样品的比表面积为 5.8 m²/g。为分析 2Fe-Bi₂₄O₃₁Cl₁₀ 样品中的各

元素成分, 进行了 EDS 和元素的 mapping 测试。图 5(a)~(e)为 2Fe-Bi₂₄O₃₁Cl₁₀ 样品的 SEM 图以及对应的各元素 EDS-mapping 图, 证明了样品中存在 Bi, O, Cl, Fe 4 种元素, 且分散均匀, 且由 EDS-mapping 的分析结果进一步确认了 Fe³⁺ 成功掺杂。图 5(f)为样品的 EDS 谱图, 由图 5(f)可以看出样品中含有 Bi, Cl, O, Fe 元素^[19]。

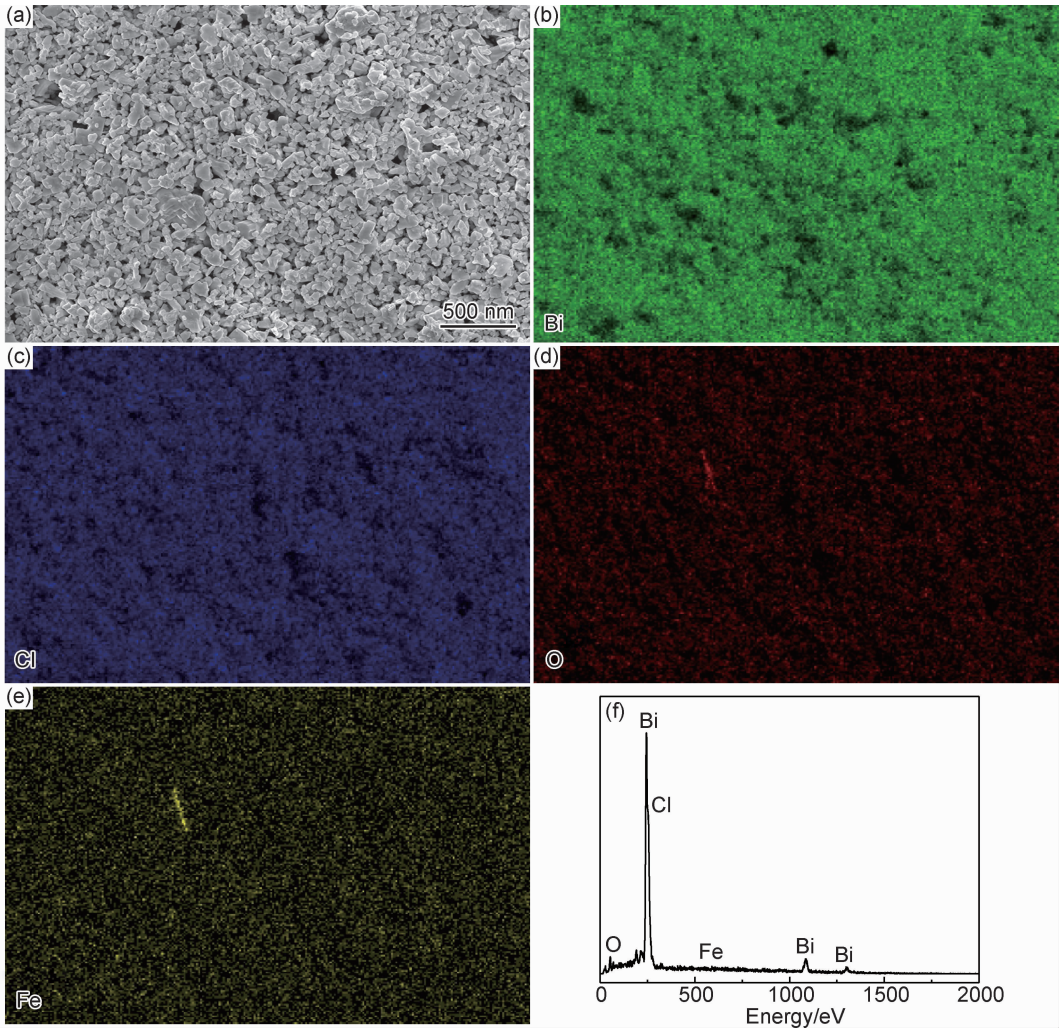


图 5 2Fe-Bi₂₄O₃₁Cl₁₀样品的 SEM 图(a), Bi(b), Cl(c), O(d), Fe(e)元素映射图及 EDS-mapping 谱图(f)
Fig. 5 SEM image(a), elemental mappings of Bi(b), Cl(c), O(d), Fe(e) and EDS spectrum(f) of 2Fe-Bi₂₄O₃₁Cl₁₀

2.5 XPS 分析

为了确定样品中的元素组成及各元素的化学价态, 对 2Fe-Bi₂₄O₃₁Cl₁₀ 样品进行 XPS 表征, 结果见图 6。图 6(a)为 2Fe-Bi₂₄O₃₁Cl₁₀ 的 XPS 全谱图, 由图 6(a)可以看出, 样品中主要存在 Bi, Cl, O, Fe, C 等元素。由图 6(b)可以看出, Bi4f 的 XPS 峰由两个峰组成, 结合能分别为 159.13, 168.18 eV, 其中 159.03 eV 的峰对应于 Bi4f7/2 自旋-轨道分裂, 168.18 eV 的峰对应于 Bi4f5/2 自旋-轨道分裂, 表明样品中 Bi 主要以 +3 价态的形式存在^[20]。图 6(c)为 Cl2p 的 XPS 高分辨

图, 其中 Cl2p 的结合能分别位于 198.03, 199.67 eV, 对应 Cl2p3/2 和 Cl2p1/2。图 6(d)显示 Fe2p 分别在结合能 710.8 eV 和 724.8 eV 附近处有峰, 分别与 Fe2p3/2 和 Fe2p1/2 相一致, 表明掺杂的 Fe 以 +3 价的形式存在^[21]。图 6(e)为 O1s 的 XPS 高分辨图谱, 在 530.1 eV 处对应氯氧化铋的晶格氧^[22]。

2.6 光催化活性及机理分析

掺杂前后的光催化剂与 0.1 mL、10% 的过氧化氢溶液混合; 暗反应 30 min, 然后将其置于 250 W 的金属卤化物灯下进行光催化降解, 在实验过程中不断磁

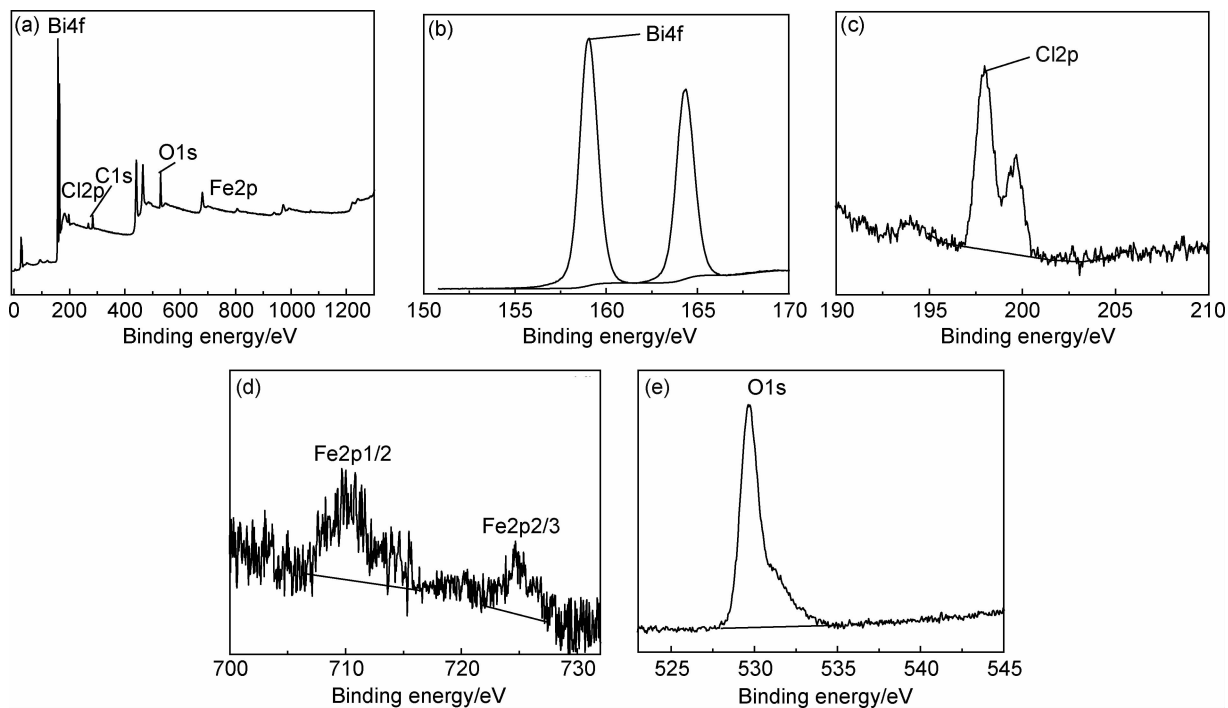


图 6 $2\text{Fe-Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ 的 XPS 图 (a)全谱图;(b)Bi4f;(c)Cl2p;(d)Fe2p;(e)O1s

Fig. 6 XPS spectra of $2\text{Fe-Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ sample (a)full spectrum;(b)Bi4f;(c)Cl2p;(d)Fe2p;(e)O1s

力搅拌。每隔 10 min 取样一次,取上清液,用分光光度计在 RhB 最大吸收波长 $\lambda=554\text{ nm}$ 处测定其吸光度,计算其脱色率。测定结果如图 7(a)所示。为了排除 RhB 自身光降解的影响,对比了 RhB 纯光照下的降解测试,由图 7(a)可知,在纯光照下,RhB 自身几乎不降解,纯 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ 对 RhB 的降解率为 31%,说明纯 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ 对 RhB 具有一定的可见光催化活性。

Fe^{3+} 掺杂后,样品的光催化活性均有不同程度的提高, $1\text{Fe-Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ 、 $2\text{Fe-Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ 、 $3\text{Fe-Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ 和 $4\text{Fe-Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ 对 RhB 的降解率分别为 53%, 75%, 62% 和 58%。样品的光催化活性随着掺杂量的增加而逐渐提高;掺杂量为 0.5% 时,样品的光催化效果最好;掺杂量继续增加,样品的光催化活性反而降低。说明 Fe^{3+} 掺杂存在一个最佳量,为 0.5%。

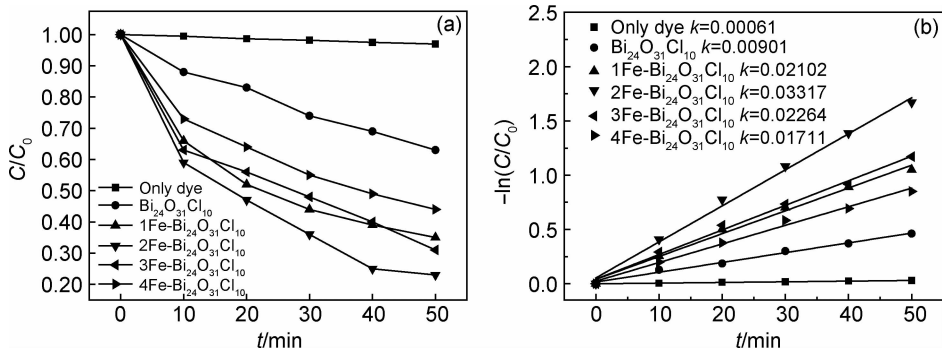


图 7 可见光照射下样品对 RhB 溶液的降解率 (a) C/C_0-t 曲线图;(b) $-\ln(C/C_0)-t$ 动力学曲线图

Fig. 7 Degradation rate of rhodamine B solution under visible light irradiation (a)curves of C/C_0-t ;(b)kinetic curves of $-\ln(C/C_0)-t$

各样品对 RhB 的光催化降解速率采用一阶反应动力学方程进行拟合^[23],以进一步研究各样品的光催化活性。一阶反应动力学方程式:

$$-\ln(C/C_0) = kt \tag{3}$$

式中: k 为一阶反应速率常数; C_0 为 RhB 溶液的初始

浓度; C 为光照 t 时刻 RhB 溶液的浓度。图 7(b)为各样品 RhB 溶液降解的 $-\ln(C/C_0)-t$ 的动力学曲线图。由图 7(b)可以看出,各个样品对 RhB 降解反应速率 k 值的变化规律为: $2\text{Fe-Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10} > 3\text{Fe-Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10} > 1\text{Fe-Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10} > 4\text{Fe-Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10} > \text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$,光催

化活性与其一阶反应速率常数 k 值变化规律一致。

根据样品的表征分析及光催化活性测试结果,掺杂 Fe^{3+} 对 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ 光催化活性促进机理如图 8 所示,具体分析如下:当用能量等于或大于禁带宽度的光照射 $\text{Fe-Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ 时,其价带上的电子就会被激发,从价带越过禁带到达导带,从而在价带和导带上分别形成光生空穴和光生电子^[24-25]。光生空穴具有强氧化性,能将 OH^- 氧化为 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OH}$ 具有更强氧化性^[26];掺杂的 Fe^{3+} 在 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ 中形成了杂质能级,使掺杂后的样品禁带宽度变窄,光生电子-空穴对更容易激发;掺杂的 Fe^{3+} 还能起到电子捕获的作用^[27],从而抑制了光生-电子空穴对的复合率,因此更多的光生电子和空穴能参与到 RhB 的降解中,提高了其对 RhB 的降解效率。

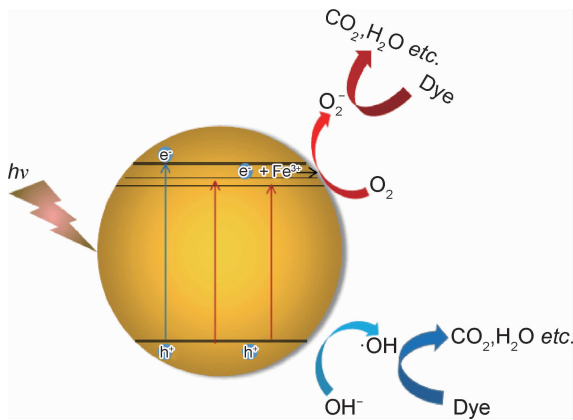


图 8 Fe^{3+} 掺杂对 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ 光催化活性促进机理图

Fig. 8 Mechanism of Fe^{3+} doping promoting photocatalytic activity of $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$

3 结论

(1)以硝酸铁为掺杂源,采用溶液燃烧法成功制备了 Fe^{3+} 掺杂 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ 光催化剂,掺杂前后 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ 均为单斜晶系;但掺杂抑制晶粒生长,掺杂后光吸收性能增强,禁带宽度变窄,样品的活性得到了有效提高。

(2)当 Fe 掺杂量为 0.5% 时, $2\text{Fe-Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ 样品的光催化活性最佳,光照 50 min 后对 RhB 的降解率达 75%,较之纯 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ 提高了 44%。

参考文献

[1] 王敏,韩进,张宇,等. Y 掺杂量对 N-BiVO_4 可见光催化活性的影响[J]. 材料工程,2018,46(6):36-42.
WANG M, HAN J, ZHANG Y, et al. Effect of Y doping amount on photocatalytic activity of N-BiVO_4 under visible light

irradiation[J]. Journal of Materials Engineering, 2018,46(6):36-42.
[2] DALIA S R, MARIA G M, HYND R, et al. Photocatalytic properties of BiOCl-TiO_2 composites for phenol photodegradation[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018,6(2):1601-1622.
[3] 余煜玺,朱孟伟. 高球形度、高比表面积 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 气凝胶小球的制备和表征[J]. 材料工程,2017,45(2):7-11.
YU Y X, ZHU M W. Preparation and characterization of silica aerogel microspheres with high sphericity and high specific surface area [J]. Journal of Materials Engineering, 2017,45(2):7-11.
[4] 王丹军,申会东,郭莉,等. 三维介孔 Bi_2WO_6 光催化剂的制备及无机离子对其光催化活性的影响[J]. 材料工程,2016,44(2):8-16.
WANG D J, SHEN H D, GUO L, et al. Preparation of three-dimensional mesoporous Bi_2WO_6 photocatalyst and effect of inorganic ions on its photocatalytic activity [J]. Journal of Materials Engineering, 2016,44(2):8-16.
[5] MICHEL C R, CRUZ A, YOCUPICIO A. Gas sensing properties of Co_3O_4 -dropped bismuth oxychloride nanowires and nanoribbons [J]. ECS Transactions, 2010,33:149-151.
[6] JIN X L, YE L Q, WANG H, et al. Bismuth-rich strategy induced photocatalytic molecular oxygen activation properties of bismuth oxyhalogen: the case of $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ [J]. Applied Catalysis: B, 2015,165:668-675.
[7] YIN B X, FANG Z Y, LUO B F, et al. Facile preparation of $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ nanosheets for visible-light-driven photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride [J]. Catalysis Letters, 2017,147(8):2167-2172.
[8] LI F T, WANG Q, WANG X J, et al. *In-situ* one-step synthesis of novel $\text{BiOCl/Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ heterojunctions *via* self-combustion of ionic liquid with enhanced visible-light photocatalytic activities [J]. Applied Catalysis: B, 2014,150:574-584.
[9] SONG J, ZHANG L, YANG J, et al. Ag nanoparticle-decorated biscuit-like $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ hierarchical microstructure composed of ultrathin nanoflake with outstanding photocatalytic activity [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018,735(25):660-667.
[10] WANG C Y, ZHANG X, QIU H B, et al. $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$ nanosheets with controllable thickness for visible-light-driven catalytic degradation of tetracycline hydrochloride [J]. Applied Catalysis: B, 2017,205:615-623.
[11] 谢大鹏,崔葵馨,金胜明. 无模板剂水热法制备 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ 纳米纤维[J]. 矿冶工程,2017,37(6):113-116.
XIE D P, CUI K X, JIN S M. Preparation of $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ nanofibers by template-free hydrothermal method [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2017,37(6):113-116.
[12] FANG S S, DING C Y, LIANG Q, et al. *In-situ* precipitation synthesis of novel $\text{BiOCl/Ag}_2\text{CO}_3$ hybrids with highly efficient visible-light-driven photocatalytic activity[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016,684:230-236.
[13] TEDSREEA K, TEMNUCHA N, SRIPLAI N, et al. Ag modified $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ magnetic core-shell nanocomposites for photocatalytic degradation of methylene blue [J]. Materials Today;

- Proceedings, 2017, 4(5): 6576-6584.
- [14] ZHENG Y, ZHANG X, ZHAO J, et al. Assembled fabrication of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BiOCl}$ heterojunctions with enhanced photocatalytic performance [J]. Applied Surface Science, 2018, 430: 585-594.
- [15] WANG H, ZHANG W D, LI X W, et al. Highly enhanced visible light photocatalysis and *in situ* FT-IR studies on Bi metal@defective BiOCl hierarchical microspheres [J]. Applied Catalysis: B, 2018, 225: 218-227.
- [16] HUANG D Q, MA J F, YU L M. AgCl and BiOCl composited with NiFe-LDH for enhanced photo-degradation of RhB [J]. Separation and Purification Technology, 2015, 156: 789-794.
- [17] TANWAR R, KUMAR S, MANDAL U K. Photocatalytic activity of PANI/FeO doped BiOCl under visible light-degradation of Congo red dye [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology: A, 2017, 333(15): 105-116.
- [18] ZHENG J, WU Y, ZHANG Q P, et al. Direct liquid phase deposition fabrication of waxberry-like magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{TiO}_2$ core-shell microspheres [J]. Materials Chemistry and Physics, 2016, 181: 391-396.
- [19] XIAO X, HU R P, LIU C, et al. Facile microwave synthesis of novel hierarchical $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$ nanoflakes with excellent visible light photocatalytic performance for the degradation of tetracycline hydrochloride [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 225: 790-797.
- [20] LIU F Y, JIANG Y R, CHEN C C, et al. Novel synthesis of $\text{Pb-BiO}_2\text{Cl}/\text{BiOCl}$ nanocomposite with enhanced visible-driven-light photocatalytic activity [J]. Catalysis Today, 2018, 300(3): 112-123.
- [21] WANG Z S, BISS L, WAN Y P, et al. Optical properties of a new $\text{Bi}_{38}\text{Mo}_7\text{O}_{78}$ semiconductor with fluorite-type $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ structure [J]. Applied Surface Science, 2017, 399: 506-514.
- [22] LI M X, LIU H B, GAO H Y, et al. Kinetics and mechanism of Sr(II) adsorption by $\text{Al-Fe}_2\text{O}_3$: evidence from XPS analysis [J]. Journal of Molecular Liquids, 2017, 233: 364-369.
- [23] WANG M, YOU M Y, GUO P Y, et al. Hydrothermal synthesis of Sm-doped Bi_2MoO_6 and its high photocatalytic performance for the degradation of rhodamine B [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 728: 739-746.
- [24] ZHANG Z M, WANG N, ZHU L H, et al. Synergistic effect between Fe and Bi_2O_3 on enhanced mechanochemical treatment of decabromodiphenyl ether [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2017, 5: 915-923.
- [25] SUDRAJAT H, HARTUTI S, PARK J. A newly constructed photoactive system, $\text{Fe}(\text{III})\text{-C/N-Bi}_2\text{O}_3$ for efficient visible light photocatalysis [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 748: 390-397.
- [26] WANG M, GUO P Y, YANG G J, et al. The honeycomb-like Eu^{3+} , Fe^{3+} doping bismuth molybdate photocatalyst with enhanced performance prepared by a citric acid complex process [J]. Materials Letters, 2017, 192: 96-100.
- [27] HELAL A, HARRAZ F A, ISMAIL A A, et al. Hydrothermal synthesis of novel heterostructured $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{S}_3$ nanorods with enhanced photocatalytic activity under visible light [J]. Applied Catalysis: B, 2017, 213: 18-27.

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(21207093); 辽宁省高等学校优秀人才支持计划项目(LJQ2014023)

收稿日期: 2018-07-23; 修订日期: 2019-11-11

通讯作者: 余萍(1963—), 女, 教授, 研究方向: 光催化材料及环境监测, 联系地址: 辽宁省沈阳市浑南区南屏中路 6 号沈阳理工大学环境与化学工程学院(110159), E-mail: yuping6587@sina.com

(本文责编: 解 宏)