

Fe 掺杂 Bi₁₂TiO₂₀ 光催化剂的制备及光催化性能

李明月, 李会鹏*, 赵 华, 蔡天凤

(辽宁石油化工大学 石油化工学院, 辽宁 抚顺 113001)

摘要: 以 Bi(NO₃)₃·5H₂O、钛酸四丁酯和 FeCl₃ 为原料, 采用水热-煅烧法制备 Fe 掺杂的 Bi₁₂TiO₂₀ 光催化剂 (Fe-Bi₁₂TiO₂₀), 使用 XRD、UV-Vis DRS、SEM、氮气吸附-脱附、XPS 对其进行了表征, 并将其用于光催化降解亚甲基蓝 (MB)。结果表明, 当 Fe 的掺杂量为 5% [以 Bi(NO₃)₃·5H₂O 和钛酸四丁酯的总质量为基准, 下同] 时, 制得的催化剂 (记为 5% Fe-BTO) 投加量为 0.05 g 时, 其对质量浓度为 10 mg/L (溶液体积 50 mL) MB 的降解率达到 98.95%。经过 Fe 掺杂后, Fe-Bi₁₂TiO₂₀ 光催化剂形成了新的杂化能级, 吸收带边界发生红移, 进而提高催化剂的光催化活性, Fe 以 +3 和 +2 价掺杂于 Bi₁₂TiO₂₀ 晶体中。Fe-Bi₁₂TiO₂₀ 光催化剂经过重复使用 5 次后, 对 MB 的降解率仍可达 88% 以上, 具有优秀的光催化稳定性能。空穴 (h⁺) 和超氧自由基 (•O₂⁻) 是光催化降解过程中的主要活性物种。

关键词: 掺杂; Bi₁₂TiO₂₀; 亚甲基蓝; 降解; 水热法; 催化技术

中图分类号: X703; O643.36; O644.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 12-2514-07

Preparation and photocatalytic properties of Fe-doped Bi₁₂TiO₂₀ photocatalyst

LI Mingyue, LI Huipeng*, ZHAO Hua, CAI Tianfeng

(School of Petrochemical Engineering, Liaoning Petrochemical University, Fushun 113001, Liaoning, China)

Abstract: Fe-doped Bi₁₂TiO₂₀ photocatalyst (Fe-Bi₁₂TiO₂₀) was prepared from Bi(NO₃)₃·5H₂O, tetrabutyl orthotitanate [(C₄H₉O)₄Ti] and FeCl₃ by hydrothermal reaction-calcination process, characterized by XRD, UV-Vis DRS, SEM, nitrogen adsorption-desorption and XPS, and evaluated on its photocatalytic degradation of methylene blue (MB). The results showed that, when the doping amount of Fe [based on the total mass of Bi(NO₃)₃·5H₂O and (C₄H₉O)₄Ti, the same below] was 5% and the prepared catalyst (denoted as 5% Fe-BTO) dosage was 0.05 g, the degradation rate of MB in a 50 mL solution with a mass concentration of 10 mg/L reached 98.95%. Fe dopant, at +3 and +2 valence, in Bi₁₂TiO₂₀ crystal made the hybrid energy reach a new level, the absorption band boundary red-shifted, and photocatalytic activity improved. After recycled 5 times, Fe-Bi₁₂TiO₂₀ still maintained a degradation rate of MB >88%, indicating excellent photocatalytic stability. Holes (h⁺) and superoxide radicals (•O₂⁻) were the main active species during photocatalytic degradation process.

Key words: doping; Bi₁₂TiO₂₀; methylene blue; degradation; hydrothermal method; catalysis technology

近年来, 随着工业、农业以及药业的发展, 越来越多的有机污染物排入水体, 如染料、抗生素等, 造成了严重的水污染问题。这些污染物化学性质稳定、结构复杂、难以自然降解^[1]。光催化技术可以作为降解有机污染物的有效方法^[2-3]。该技术具有价格低廉、操作简便且效率高等优点, 在降解污染物

方面具有明显优势^[4]。TiO₂ 作为最具代表性的光催化材料, 具有稳定性高、制备简单、成本低廉等优点, 在紫外光下对污染物表现出较好的降解效果^[5]。但是 TiO₂ 只能吸收紫外光, 而紫外光区光能仅占总太阳能的 8% 左右, 这使得 TiO₂ 光催化降解污染物的光能利用率太低^[6]。为了进一步提高对太阳能

收稿日期: 2022-04-12; 定用日期: 2022-07-19; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220337

基金项目: 辽宁省自然科学基金指导计划项目 (2019-ZD-0057)

作者简介: 李明月 (1998—), 女, 硕士生, E-mail: 3417044954@qq.com。联系人: 李会鹏 (1973—), 男, 教授, E-mail: fslhp@sina.com。

的利用率, 研究发现, 铋的化合物〔如 Bi₄Ti₃O₁₂、Bi₂O₃、BiFeO₃、BiFeWO₆、BiVO₄、Bi₂WO₆、Bi₂MoO₆、Bi₂Fe₄O₉、Bi₅FeTi₃O₁₅、Bi₄Ti₃O₁₂、Bi₂S₃、BiOX(X=Cl、Br、I)等〕是很有前景的材料^[7-8], 这些材料在可见光下降解水中污染物方面具有很大潜力。

Bi₁₂TiO₂₀ 由于具有独特的电子结构、优良的可见光吸收能力而被广泛研究。但是 Bi₁₂TiO₂₀ 的禁带宽度约为 2.7 eV, 只能吸收部分可见光发挥光催化活性, 可见光下的光催化效率较低^[9]。因此, 如何扩大 Bi₁₂TiO₂₀ 光催化剂的光响应范围, 提高催化剂的光催化活性成为热门研究领域。研究者采用很多方法对 Bi₁₂TiO₂₀ 光催化剂进行改性来提高其光催化效率, 通过对 Bi₁₂TiO₂₀ 进行过渡金属、贵金属、非金属元素掺杂等方法来克服其可见光利用率低等缺点^[10]。元素掺杂在 Bi₁₂TiO₂₀ 光催化剂中能够形成新的杂质能级, 通过拓宽 Bi₁₂TiO₂₀ 光谱响应的范围, 进而增强 Bi₁₂TiO₂₀ 光催化剂的光催化性能。YAO 等^[11]制备了 Ba 掺杂的 Bi₁₂TiO₂₀, 当 Ba 质量分数为 0.5% Ba-Bi₁₂TiO₂₀ 光催化剂对甲基橙的降解效果达到最佳, 但是该催化剂降解 10 mg/L 甲基橙溶液时的表观反应速率常数仅有 0.0204 min⁻¹; WEI 等^[12]采用溶胶-凝胶法合成 N 掺杂的 Bi₁₂TiO₂₀, 但是, 其对光的吸收范围也只会从 420 nm 扩大到 500 nm。Fe 作为典型的过渡金属元素, 其半径与 Bi³⁺ 相近, 更加容易掺杂到 Bi₁₂TiO₂₀ 光催化剂内, 从而可以有效提高 Bi₁₂TiO₂₀ 光催化剂的光催化性能^[13-14]。SHI 等^[15]利用水热法制备了 Fe-TiO₂, 与 TiO₂ 相比, 其吸收边带发生了红移, 带隙从 TiO₂ 的 3.24 eV 下降到 2.99 eV。CHIN 等^[16]合成了 Fe-ZnO 材料, Fe 的掺杂能够通过 ZnO 的价带 (VB) 或者导带 (CB) 相互作用产生带隙内能级来缩小 ZnO 的带隙, 这些都充分说明 Fe 元素在光催化剂改性方面发挥着越来越重要的作用。虽然已有利用元素掺杂对 Bi₁₂TiO₂₀ 进行改性的报道, 但是就 Bi₁₂TiO₂₀ 对光的吸收范围而言, 仍然具有很大研究潜力。鲜见 Fe 元素掺杂在 Bi₁₂TiO₂₀ 催化剂的报道, 所以, 将 Fe 元素引入到 Bi₁₂TiO₂₀ 催化剂中, 希望能够探究 Fe 掺杂对 Bi₁₂TiO₂₀ 催化剂光吸收范围的影响。

本实验以 Bi(NO₃)₃•5H₂O 为铋源、钛酸四丁酯 [(C₄H₉O)₄Ti] 为钛源、以 FeCl₃ 为铁源、水作为溶剂, 制备出 Fe 掺杂的 Bi₁₂TiO₂₀ 光催化剂, 利用 XRD、UV-Vis DRS、SEM、氮气吸附-脱附、XPS 等对其进行结构表征与分析, 考察光催化剂对亚甲基蓝 (MB) 的降解效果, 同时评估了其重复利用性能。本文研究内容对于在可见光下降解水中污染物方面具有一定的理论参考价值。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

Bi(NO₃)₃•5H₂O、钛酸四丁酯 [(C₄H₉O)₄Ti], AR, 天津市大茂化学试剂厂; FeCl₃、NaOH、浓硝酸 (质量分数 68%)、浓氨水 (质量分数 24%), AR, 天津市欧博凯化工有限公司; MB, AR, 黄海制药公司; 去离子水, 实验室自制。

D8Advance 型 X 射线衍射光谱仪, 德国布鲁克公司; SU8010 型扫描电子显微镜, 日本日立公司; UV-1800 型紫外-可见分光光度计, 上海精密仪器仪表有限公司; JT-GHX-BC 型光化学反应仪, 杭州聚同有限公司; TGD-20 型高速离心机, 湖南湘鑫仪器仪表有限公司; Agilent Cary 5000 型光谱仪, 美国安捷伦公司; ESCALAB 250 型 X 射线光电子能谱仪, 美国热电公司; ASAP 2010 型比表面及孔隙度分析仪, 美国 Micrometrics 公司; Agilent Cary3500 紫外-可见-近红外分光光度计, 美国安捷伦公司。

1.2 催化剂的制备

称取 Bi(NO₃)₃•5H₂O (1.710 g, 3.525 mmol) 溶于 10 mL 去离子水中, 剧烈搅拌直至溶解, 按 $n[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}] : n[(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4\text{Ti}] = 12 : 1$ 用移液枪取 (C₄H₉O)₄Ti (0.1 mL, 0.294 mmol) 缓慢滴入到 Bi(NO₃)₃•5H₂O 溶液中, 边加边搅拌, 之后缓慢滴入 1 mol/L NaOH 溶液 (60 mL), 调节 pH 至 13, 室温下搅拌 30 min。搅拌好的混合溶液转移至 100 mL 高压水热釜中, 将高压釜放在干燥箱内 180 °C 下反应 24 h。水热结束后, 冷却至室温, 用去离子水离心洗涤 3 次, 将产物在 60 °C 下干燥 5 h, 550 °C 热处理 0.5 h, 制备出 Bi₁₂TiO₂₀ (简称 BTO)。

称取 Bi(NO₃)₃•5H₂O (1.710 g, 3.525 mmol) 溶于 10 mL 去离子水中, 剧烈搅拌直至溶解, 按 $n[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}] : n[(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4\text{Ti}] = 12 : 1$ 用移液枪取 (C₄H₉O)₄Ti (0.1 mL, 0.294 mmol) 缓慢滴入到 Bi(NO₃)₃•5H₂O 溶液中, 边加边搅拌, 之后缓慢滴入 1 mol/L NaOH 溶液 (60 mL), 将不同质量的 FeCl₃ 加入到反应液中, 室温下搅拌 30 min。将混合液转移至聚四氟乙烯反应釜内在干燥箱内 180 °C 下反应 24 h。水热结束后, 冷却至常温, 用去离子水离心洗涤 3 次后, 将产物在 60 °C 下干燥 5 h, 550 °C 热处理 0.5 h, 制备出 Fe-Bi₁₂TiO₂₀ (简称 Fe-BTO)。Fe 的掺杂量为 2%、5%、8% [以 Bi(NO₃)₃•5H₂O 和 (C₄H₉O)₄Ti 质量之和为基准, 下同] 时, 依次加入 0.0362、0.0905 和 0.1448 g FeCl₃, 制备的样品分别记为 2% Fe-BTO、5% Fe-BTO 和 8% Fe-BTO (统称为 Fe-BTO)。

1.3 表征

采用 X 射线衍射光谱仪进行 XRD 表征, Cu K_α

射线;采用扫描电子显微镜进行 SEM 表征;采用紫外-可见分光光度计进行 UV-Vis 漫反射光谱测定;使用 X 射线光电子能谱仪对样品进行 XPS 表征;使用比表面及孔隙度分析仪进行 N₂ 吸附-脱附分析。

1.4 光催化实验

采用 500 W Xe 灯照射降解水中的 MB 来评估所制备样品的光催化活性。将 50 mg 的光催化剂均匀分散在 50 mL 10 mg/L MB 溶液中。将悬浮液在黑暗中搅拌 30 min, 在光照前达到吸附平衡。然后打开 Xe 灯, 每隔 30 min 从染料溶液中取出 3 mL 样品, 放置在避光的地方, 实验共进行 2 h。在实验结束时, 使用高速离心机, 在 10000 r/min 的条件下离心样品, 去除残存的催化剂, 使用紫外-可见分光光度计记录染料在紫外-可见光谱中的最大吸收峰(664 nm)变化, 分析离心后液体中的染料浓度。用下式计算降解率:

$$\eta / \% = (\rho_0 - \rho_t) / \rho_0 \times 100 = (A_0 - A_t) / A_0 \times 100$$

式中: η 为污染物的降解率, %; ρ_0 为污染物的初始质量浓度, mg/L; ρ_t 为污染物的暗吸附或光照 t 时刻的质量浓度, mg/L; A_0 为污染物的初始吸光度; A_t 为污染物暗吸附或光照 t 时刻吸光度。

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征

图 1 为纯 BTO 和 5% Fe-BTO 光催化剂的 XRD 谱图。由图 1 可知, $2\theta=24.74^\circ, 27.70^\circ, 32.90^\circ, 52.40^\circ, 54.02^\circ, 55.60^\circ$ 处的衍射峰分别对应(200)、(310)、(321)、(530)、(600)和(611)晶面^[17], 符合 Bi₁₂TiO₂₀ 的标准卡片(JCPDS No.34-0097)。两种产物均为纯 BTO, 没有检测到明显的杂质峰, 说明 Fe³⁺ 的掺杂没有改变 BTO 的晶型。这可能是由于 Fe³⁺ 浓度较低造成的。改性后催化剂中 BTO 衍射峰强度略有提高, 说明 Fe³⁺ 改性提高了 BTO 的结晶度, 这可能是 Fe 本身结晶度较好所致, 但是影响不大^[18]。

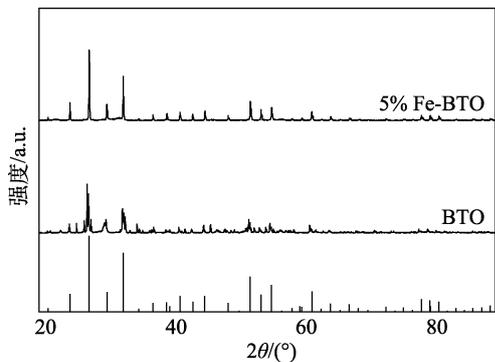


图 1 纯 BTO 和 5% Fe-BTO 光催化剂的 XRD 谱图
Fig. 1 XRD patterns of pure BTO and 5% Fe-BTO photocatalysts

2.2 UV-Vis DRS 表征

图 2 为改性前后 BTO 催化剂的 UV-Vis DRS 谱图。由图 2 可知, 制备的 BTO 和 Fe-BTO 试样在紫外区域均有明显的吸收性能。BTO 的最大吸收波长达到 467 nm, 将 Fe 元素掺入到 BTO 催化剂中后, 最大吸收波长明显变大, 从 BTO 的 467 nm 增大到 645 nm。这与已报道其他元素掺杂的 Bi₁₂TiO₂₀ 相比具有明显优势, 其最大吸收波长比 WEI 等^[12] 制备的 N-BTO 多 150 nm。Fe-BTO 对可见光的响应范围增大, 增加对可见光的吸收, 有利于光催化反应的进行。根据平面波密度泛函理论^[19] 计算 BTO 的电子结构, 导带(CB)主要由 Ti 3d 轨道组成, 价带(VB)主要由 O 2p 轨道与 Bi 6s 轨道杂化组成, 这种杂化使得 VB 向上移动, 导致其带隙减小。利用光吸收遵循的公式^[20]: $ah\nu=A(h\nu-E_g)^{n/2}$, 其中 α 、 h 、 ν 、 A 、 E_g 分别代表吸收系数、Planck 常数(6.626×10^{-34} J·s)、光频率(单位 Hz)、常数和禁带宽度(单位 eV), BTO 作为间接带隙半导体, n 取值为 4, 计算得到 BTO、2% Fe-BTO、5% Fe-BTO、8% Fe-BTO 的禁带宽度分别为 2.731、2.453、2.266、2.374 eV。从图 2 可以看出, Fe 的掺杂使吸收边发生红移, 禁带宽度减小, 具有更强的可见光吸收能力。而当 Fe 掺杂量达到 8% 时, 容易引起光催化材料的团聚。同时, 过多的 Fe 掺杂还会产生更多的缺陷, 使得 5% Fe-BTO 的带隙最窄。

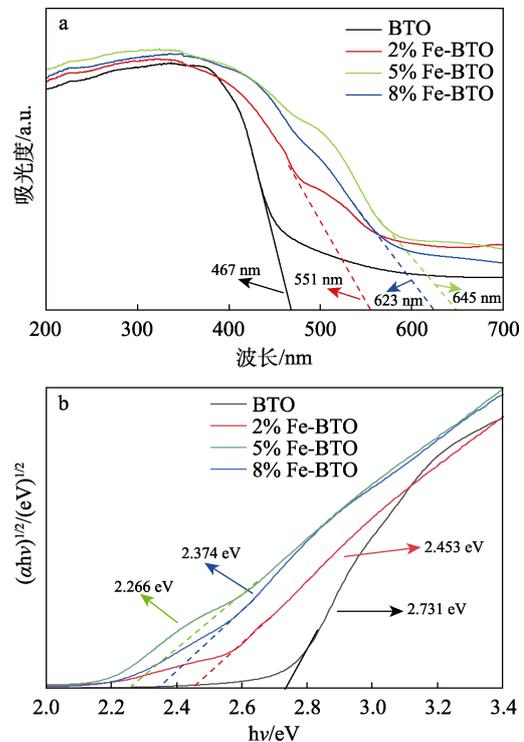
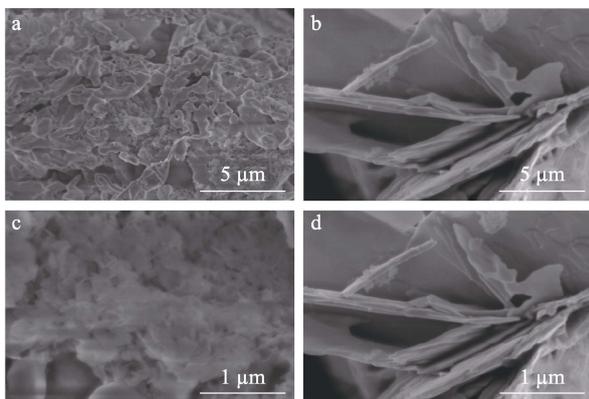


图 2 改性前后 BTO 催化剂的 UV-Vis DRS 谱图 (a) 和禁带宽度 (b)
Fig. 2 UV-Vis DRS spectra (a) and band width (b) of BTO catalyst before and after modification

2.3 SEM 表征

为了研究 Fe 掺杂对 BTO 形貌的影响,对 5% Fe-BTO 的形貌进行了 SEM 表征,结果如图 3 所示。图 3a、c 为不同放大倍数下 BTO 的 SEM 图;图 3b、d 为不同放大倍数下 5% Fe-BTO 的 SEM 图。从图 3 可以发现,当 Fe 掺杂 BTO 之后,光催化剂的形貌发生了显著变化:未掺杂 Fe 时,所制备的 BTO 光催化剂表面呈现二维的平面结构;而加入 Fe 后 BTO 光催化剂形貌变成由片状堆积起来的花状结构,这表明,Fe 元素对 BTO 光催化剂的形貌进行了修饰。Fe 元素是以 FeCl₃ 溶液的形式加入到反应液中,提高了生长环境的 pH,进一步导致形貌发生演变^[21]。



a、c—BTO; b、d—5% Fe-BTO

图 3 改性前后 BTO 催化剂的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of BTO catalysts before and after modification

2.4 XPS 表征

通过 XPS 对 5% Fe-BTO 样品的表面元素组成和化学状态进行分析,结果如图 4 所示。

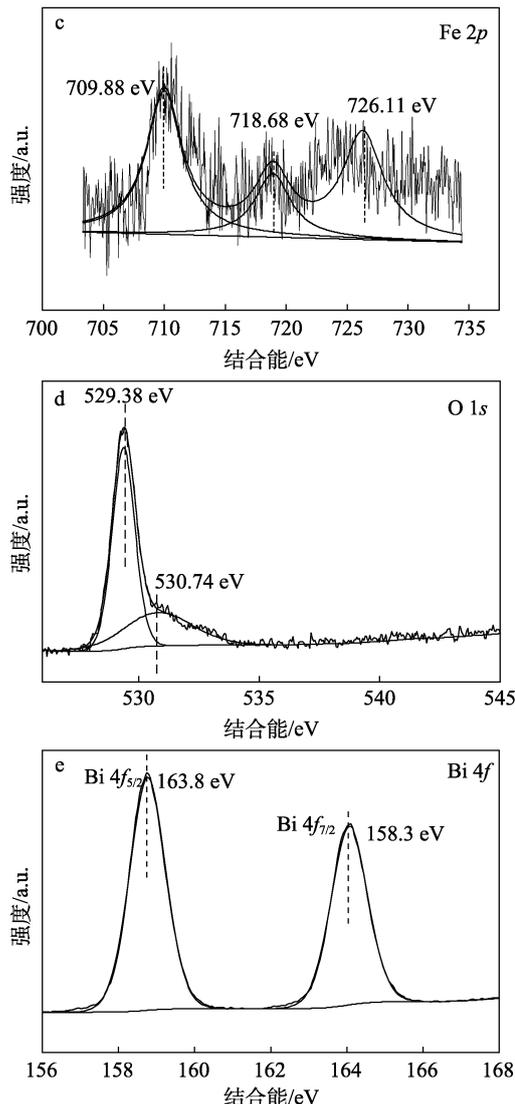
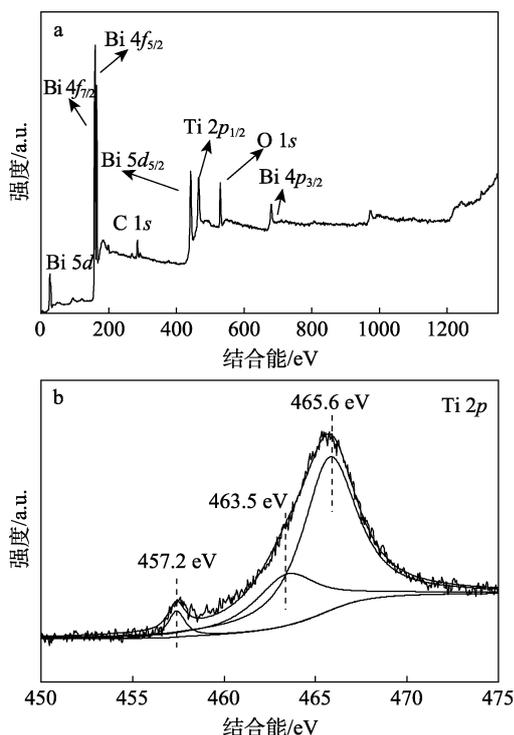


图 4 5% Fe-BTO 样品的全谱 (a)、Ti 2p (b)、Fe 2p (c)、O 1s (d) 和 Bi 4f (e) 的 XPS 谱图

Fig. 4 XPS spectra of full spectrum (a), Ti 2p (b), Fe 2p (c), O 1s (d) and Bi 4f (e) of 5% Fe-BTO catalyst

由样品的全谱(图 4a)可知,样品是由 Bi、Ti、O 和 Fe 4 种元素组成(因为 Fe 含量很少,在全谱图里显示不出来,C 元素是仪器引入的校正峰)。图 4b 为 5% Fe-BTO 样品 Ti 2p 的 XPS 谱图。如图 4b 所示,Ti 2p 的能谱经拟合后可以得到 3 个峰,分别位于 465.6、463.5 和 457.2 eV 处,表明 5% Fe-BTO 样品中 Ti 元素化合价为 +4 价^[22]。图 4c 为 5% Fe-BTO 样品的 Fe 2p XPS 谱图,图 4c 中结合能位于 709.88 和 726.11 eV 处的峰分别对应于 Fe 2p_{1/2} 和 Fe 2p_{3/2},表明掺杂的 Fe 元素以 Fe³⁺ 和 Fe²⁺ 价态存在,证明 Fe 元素已成功掺入到 BTO 样品中。图 4d 显示,O 1s 的结合能为 529.38 eV,表明 O 原子分别和金属 Bi、金属 Ti 形成了 Bi—O—Bi 键、Ti—O 键^[23-25]。O 1s 在 530.74 eV 的峰对应于样品表面上吸附的羟基氧,水热法合成时易出现这种现象。图 4e 显示,结合能位于 163.8 eV (Bi 4f_{5/2}) 和 158.3 eV (Bi 4f_{7/2}) 的峰

分别对应于软铋矿中的 Bi^{3+} 特征峰^[26-27]。

为了清楚地了解 BTO 和 5% Fe-BTO 的 CB 和 VB 电位,进行了 VB 的 XPS 分析,结果如图 5 所示。由图 5 可知,5% Fe-BTO 的价带能量比 BTO 的价带能量提高了 0.1258 eV,这说明 Fe 掺杂对 BTO 的 VB 影响较为明显。此外,根据公式 $E_g = E_V - E_C$ (E_V 和 E_C 分别为 VB 电位和 CB 电位, eV) 计算, BTO 和 5% Fe-BTO 的 CB 电位分别为 -1.454 和 -0.8632 eV,说明 Fe 的引入使 BTO 的 CB 增大, CB 和 VB 的增大意味着 5% Fe-BTO 中光生空穴 (h^+) 的氧化能力变强,而光生电子的还原能力变弱。

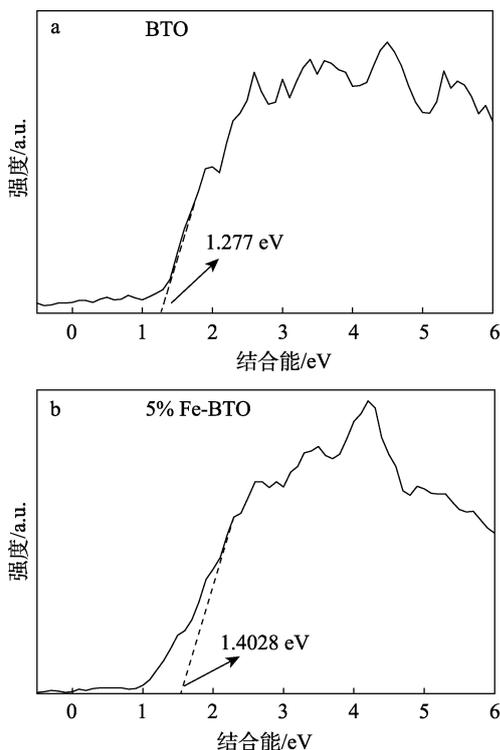


图 5 BTO (a) 和 5% Fe-BTO (b) 的 XPS 价带谱图
Fig. 5 XPS valence spectra of BTO (a) and 5% Fe-BTO (b)

2.5 BET 表征

图 6a 为 BTO 和 5% Fe-BTO 两种样品的 N_2 吸附-脱附等温线。由图 6a 可知,两种样品都是典型的 IV 等温线,说明都有介孔的存在。不同样品的比表面积、孔体积和平均孔径见表 1。

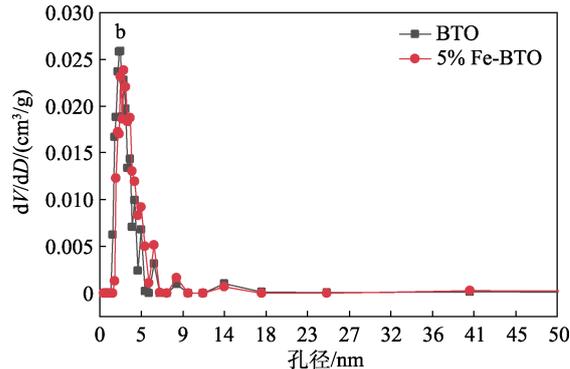
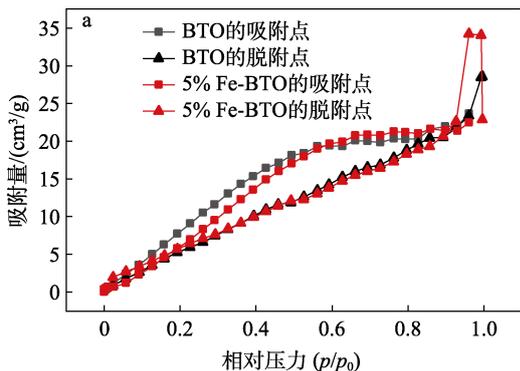


图 6 BTO 和 5% Fe-BTO 的 N_2 吸附-脱附等温线 (a) 及相应的孔径分布曲线 (b)

Fig. 6 N_2 adsorption-desorption isotherm (a) and corresponding aperture distribution curves (b) of BTO and 5% Fe-BTO

表 1 BTO 和 5% Fe-BTO 的比表面积、孔体积和平均孔径
Table 1 Specific surface area, pore volume and average pore size of BTO and 5% Fe-BTO

| 样品 | 比表面积/ (m^2/g) | 孔体积/ (cm^3/g) | 平均孔径/ nm |
|-----------|------------------------------------|------------------------------------|-------------|
| BTO | 71.78 | 0.0639 | 2.458 |
| 2% Fe-BTO | 73.31 | 0.0579 | 2.120 |
| 5% Fe-BTO | 66.63 | 0.0718 | 3.160 |
| 8% Fe-BTO | 54.38 | 0.0856 | 5.173 |

由表 1 可知,随着 Fe 掺杂量的增加,平均孔径从 BTO 的 2.458 nm 增加到 8% Fe-BTO 的 5.173 nm;孔体积从 BTO 的 $0.0639 \text{ cm}^3/\text{g}$ 增大到 8% Fe-BTO 的 $0.0856 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。2% Fe-BTO 的比表面积虽然变大,但是催化剂的比表面积并不是判断催化剂活性的唯一影响因素,还有反应活性位点等因素。掺杂 Fe 提高了催化剂的孔体积和平均孔径,从而有利于反应物分子向孔内扩散。

2.6 光催化性能评价

通过在可见光下降解 MB 评价了 4 种样品的可见光催化活性,结果见图 7。

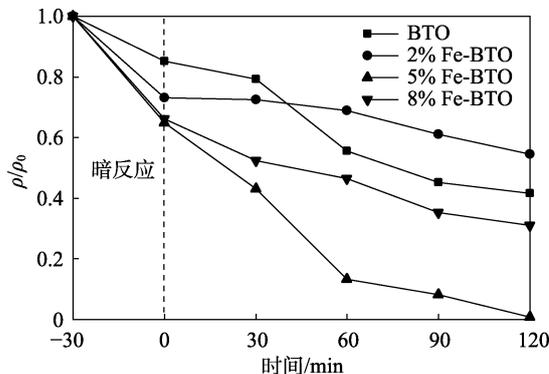


图 7 不同 Fe 掺杂量样品的可见光降解 MB 性能
Fig. 7 Degradation of MB in visible light by samples with different Fe doping content

如图 7 所示, BTO 和 2% Fe-BTO 在 120 min 的降解率分别为 54.77%和 40.81%, 随着 Fe 含量的增加, 大大提高了光催化反应速率, 5% Fe-BTO 在 120 min 对 MB 的降解率达到 98.95%, 与纯 BTO 相比, 5% Fe-BTO 对 MB 降解率提高了 44.18%。经过 30 min 暗反应后, 8% Fe-BTO 的降解率和 5% Fe-BTO 区别不大, 而随着光反应时间的增加, 两者的降解率相差较大, 当 Fe 含量超过 5%后, 降解能力减弱。结合性能测试和上述 BTO 比表面积数据看, 较小的比表面积并没有影响对染料去除性能, 所以增加的可能是无效比表面积。

光催化反应可视为一级动力学反应, 不同 Fe 掺杂量的光催化剂的反应速率常数由方程 $\ln(\rho_0/\rho) = Kt$ 计算, 其中 ρ_0/ρ 代表一定反应时间前后的质量浓度比, K 为降解反应速率常数^[28]。结果如图 8 所示。由图 8 可知, 经过线性拟合发现, 当催化剂用量为 0.05 g、MB 初始质量浓度为 10 mg/L 时, 5% Fe-BTO 的反应速率常数为 0.03221 min⁻¹, 是 BTO 反应速率常数的 10 倍。

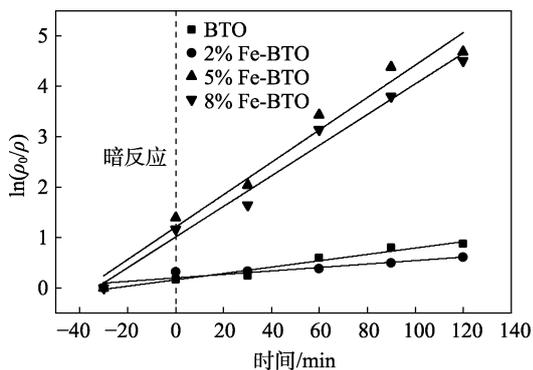


图 8 BTO 和 Fe-BTO 的一级动力学曲线
Fig. 8 First order kinetic curve of BTO and Fe-BTO

2.7 重复性实验

对 5% Fe-BTO 进行了循环利用性能测试, 结果如图 9 所示。

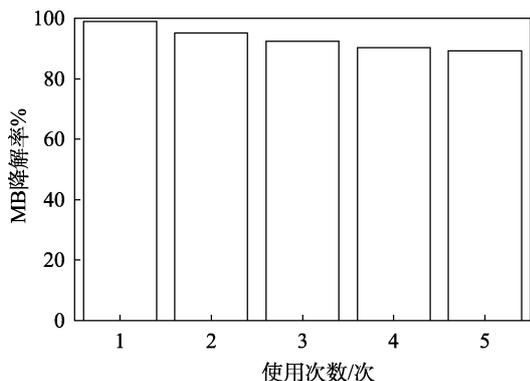


图 9 5% Fe-BTO 光催化剂的循环性能
Fig. 9 Cyclic properties of 5% Fe-BTO photocatalyst

将测试后的体系进行离心分离, 将得到的催化剂用去离子水和无水乙醇洗涤 3 次后在 60 °C 下干燥 12 h, 得到循环后的 5% Fe-BTO。由图 9 可知, 经过 5 次循环实验, 催化剂对 MB 的降解性能略有降低, 对 MB 的降解率仍可达到 88%以上。这可能是由于在洗涤和离心过程中催化剂的少量损失造成的, 也可能是因为少量的 MB 残留在催化剂表面, 占据了部分活性位点。但是仍证明 5% Fe-BTO 可作为一种具有良好循环稳定性能的光催化剂, 这充分说明 Fe 掺杂有助于光催化剂保持良好的稳定性^[29]。

2.8 降解机理

对 Fe-BTO 光催化去除 MB 提出了一种可能的降解机制, 如图 10 所示。BTO 受到光照且入射光的光子能量大于 2.731 eV 时, 光子才会被 BTO 吸收, BTO 的 VB 中的部分电子被激发, 从而跃迁至 CB 成为光生电子, 在 VB 上产生 h⁺。而掺入 Fe 元素之后, 入射光的光子能量大于 2.266 eV 时, 光子被吸收, 大大提高了对可见光的吸收能力, 能更容易发生光催化反应。

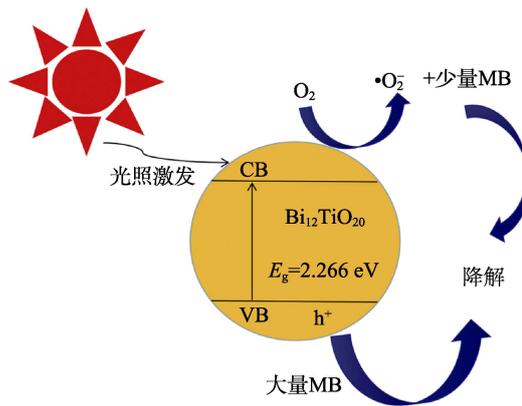


图 10 Fe-BTO 的光催化原理图
Fig. 10 Photocatalytic schematic diagram of Fe-BTO

为了了解参与 5% Fe-BTO 光催化反应的活性物质, 进行了自由基捕获实验 (图 11)。

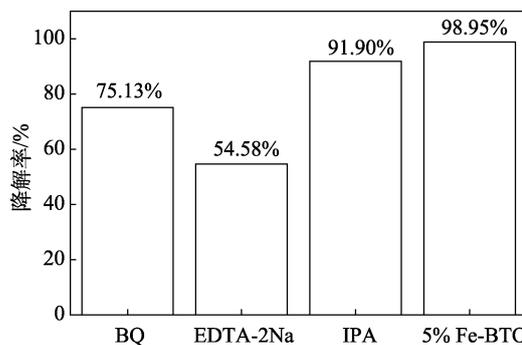


图 11 3 种清除剂对 5% Fe-BTO 光催化降解 MB 的影响
Fig. 11 Effects of three scavengers on photocatalytic degradation of MB by 5% Fe-BTO

3 种不同的清除剂乙二胺四乙酸二钠 (EDTA-2Na)、对苯醌 (BQ) 和异丙醇 (IPA) 分别用于捕获 h^+ 、超氧自由基 ($\cdot O_2^-$) 和羟基自由基 ($\cdot OH$)，3 种清除剂质量浓度均为 1000 mg/L。图 11 显示，参与反应的活性物种是 h^+ 和 $\cdot O_2^-$ ，所以光生电子迁移至 Fe-BTO 的表面与表面吸附的 O_2 生成 $\cdot O_2^-$ 。Fe 的掺杂能够部分取代 Bi^{3+} ，形成杂化能级，增加对可见光的响应和吸收，从而提高了光催化活性。

3 结论

采用水热-煅烧法合成了 Fe 掺杂的 $Bi_{12}TiO_{20}$ 催化剂 (Fe-BTO)，以 MB 为模拟污染物，在可见光下，Fe-BTO 展现出优秀的光催化活性和循环利用性。通过掺杂 Fe 元素，使 $Bi_{12}TiO_{20}$ 的能带中形成了新的杂化能级，使带隙变窄，大大提高了可见光的吸收范围。当 Fe 掺杂量为 5% 时，5% Fe-BTO 对 MB 的降解率达到 98.95%，明显高于纯 $Bi_{12}TiO_{20}$ 催化剂。重复使用 5 次后，5% Fe-BTO 对 MB 的降解率仍然达到 88% 以上，稳定性较好。将 Fe 掺杂到 $Bi_{12}TiO_{20}$ 催化剂中能够有效提高 $Bi_{12}TiO_{20}$ 的光催化性能与稳定性，为 $Bi_{12}TiO_{20}$ 的掺杂改性研究提供了理论依据。

参考文献:

- [1] ULLAH S, FERREIRA-NETO E P, HAZRA C, *et al.* Broad spectrum photocatalytic system based on $BiVO_4$ and $NaYbF_4: Tm^{3+}$ upconversion particles for environmental remediation under UV-Vis-NIR illumination[J]. *Journal of Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 243: 121-135.
- [2] WEI Y, ZHANG Y, GENG W, *et al.* Efficient bifunctional piezocatalysis of $Au/BiVO_4$ for simultaneous removal of 4-chlorophenol and Cr(VI) in water[J]. *Journal of Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 259: 118084.
- [3] LI C X, CHE H N, LIU C B, *et al.* Facile fabrication of g- C_3N_4 QDs/ $BiVO_4$ Z-scheme heterojunction towards enhancing photodegradation activity under visible light[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2018, 95: 669-681.
- [4] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photocatalysis of water at semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 238(5358): 37-38.
- [5] ZHANG D (章丹), XU B (徐斌), ZHU P J (朱培娟), *et al.* Mechanism of photocatalytic degradation of methylene blue by TiO_2 [J]. *Journal of East China Normal University (Natural Science Edition)* (华东师范大学学报: 自然科学版), 2013, (5): 35-42.
- [6] FAN T, CHEN C C, TANG Z H. Hydrothermal synthesis of novel $BiFeO_3/BiVO_4$ heterojunctions with enhanced photocatalytic activities under visible light irradiation[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(12): 9994-10000.
- [7] CHEN L, MENG D W, WU X L, *et al.* Enhanced visible light photocatalytic performances of self-assembled hierarchically structured $BiVO_4/Bi_2WO_6$ heterojunction composites with different morphologies [J]. *Journal of RSC Advances*, 2016, 6(57): 52300-52309.
- [8] MALATHI A, VASANTHAKUMAR V, ARUNACHALAM P, *et al.* A low cost additive-free facile synthesis of $BiFeWO_6/BiVO_4$ nanocomposite with enhanced visible-light induced photocatalytic activity[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 506: 553-563.
- [9] DU Y H (杜勇慧), ZHOU X M (周晓明), PANG J Y (庞久寅), *et al.* Preparation of floral Ag/ZnO composite photocatalyst and its photocatalytic properties[J]. *Journal of North China University (Natural Science Edition)* (北华大学学报: 自然科学版), 2021, 22(3): 394-398.
- [10] CHEN Z, JIANG X Y, ZHU C B, *et al.* Chromium-modified $Bi_4Ti_3O_{12}$, photocatalyst: Application for hydrogen evolution and pollutant degradation[J]. *Journal of Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 199: 241-251.
- [11] YAO W F, WANG H, XU X H, *et al.* Characterization and photocatalytic properties of Ba doped $Bi_{12}TiO_{20}$ [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2003, 202(1/2): 305-311.
- [12] WEI J Y, HUANG B B, WANG P, *et al.* Photocatalytic properties of nitrogen-doped $Bi_{12}TiO_{20}$ synthesized by urea addition sol-gel method[J]. *International Journal of Photoenergy*, 2012: 135132.
- [13] ZHONG X (钟欣), WU W T (吴文霆), JIE H N (揭浩南), *et al.* Preparation of Fe-doped Bi_2MoO_6 and degradation of orange yellow by PMS[J]. *The Journal of Safety and the Environment (安全与环境学报)*, 2021, 21(5): 2224-2232.
- [14] XIONG Z H (熊智慧), LI Z X (李志西), YIN Y Q (尹亚庆), *et al.* First-principles study of the photoelectric properties of Fe doping- Bi_2O_3 [J]. *Journal of Synthetic Crystals (人工晶体学报)*, 2021, 50(2): 278-282.
- [15] SHI J B, CHEN G Q, ZENG G M, *et al.* Hydrothermal synthesis of graphene wrapped Fe-doped TiO_2 nanospheres with high photocatalysis performance[J]. *Journal of Ceramics International*, 2018, 44(7): 7474-7480.
- [16] CHIN B O, ABDUL W M, LAW Y N, *et al.* Integrated adsorption-solar photocatalytic membrane reactor for degradation of hazardous congo red using Fe-doped ZnO and Fe-doped ZnO/rGO nanocomposites[J]. *Journal of Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(33): 33856-33869.
- [17] KIM B H, LIM T H, ROH J W, *et al.* Effect of Cr doping on the properties and photocatalytic activity of $Bi_{12}TiO_{20}$ [J]. *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis*, 2010, 99: 217-224.
- [18] SHEN Z Y, ZHOU H Y, PAN Z C, *et al.* Degradation of atrazine by Bi_2MoO_6 activatedperoxy monosulfate under visible light irradiation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 400: 123187.
- [19] ZHOU J K, ZOU Z G, AJAY K, *et al.* Preparation and characterization of polycrystalline bismuth titanate $Bi_{12}TiO_{20}$ and its photocatalytic properties under visible light irradiation[J]. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2007, 46(3): 745-749.
- [20] GAO J, XU B, LIN H L, *et al.* Chemical etching preparation of $BiOI/BiOBr$ heterostructures with enhanced photocatalytic properties for organic dye removal[J]. *Journal of Chemical Engineering Journal*, 2012, 185/186: 91-99.
- [21] HUANG W C, LYU L M, YANG Y C, *et al.* Synthesis of Cu_2O nanocrystals from cubic to rhombic dodecahedral structures and their comparative photocatalytic activity[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(2): 1261-1267.
- [22] LI L, HUANG X D, ZHANG J Q, *et al.* Multi-layer three-dimensionally ordered bismuth trioxide/titanium dioxide nanocomposite: synthesis and enhanced photocatalytic activity[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, 443: 13-22.
- [23] WAN Z, ZHANG J. Controlled synthesis and visible light photocatalytic activity of $Bi_{12}GeO_{20}$ uniform microcrystals[J]. *Journal of Scientific Reports*, 2015, 4(1):06298.
- [24] CHEN J, LIAN J, WANG L M, *et al.* X-ray photoelectron spectroscopy study of disordering in $Gd_2(Ti_xZr_{1-x})_2O_7$ pyrochlores[J]. *Journal of Physical Review Letters*, 2002, 88(10): 105901.
- [25] BAI H W, LIU Z Y, SUN D D, *et al.* Facile preparation of monodisperse, carbon doped single crystal rutile TiO_2 nanorod spheres with a large percentage of reactive (110) facet exposure for highly efficient H_2 generation[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(36): 18801.
- [26] MORGAN W E, STEC W J, VAN WAZER J R, *et al.* Inner-orbital binding-energy shifts of antimony and bismuth compounds[J]. *Journal of Inorganic Chemistry*, 1973, 12(4): 953-955.
- [27] HU R P, XIAO X, TU S H, *et al.* Synthesis of flower-like heterostructured- $Bi_2O_3/Bi_2O_3CO_3$ microspheres using $Bi_2O_3CO_3$ self-sacrifice precursor and its visible-light-induced photocatalytic degradation of *o*-phenylphenol[J]. *Journal of Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 163: 510-519.
- [28] ANDREE N, ALANR F L, ELSON L, *et al.* Effect of lanthanum and lead doping on the microstructure and visible light photocatalysis of bismuth titanate prepared by the oxidant peroxide method (OPM)[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2015, 312: 55-63.
- [29] LIU X G, CHEN W J, WANG W, *et al.* Synergetic polarization effect of protonation and Fe-doping on g- C_3N_4 with enhanced photocatalytic activity[J]. *Journal of Catalysis Science & Technology*, 2021, 11(21): 7125-7133.