

# BiOBr/铁改性蒙脱石对罗丹明 B 的光催化降解性能研究

杨璐瑶, 吴宏海, 杨青霞, 管玉峰, 何广平

(华南师范大学 化学与环境学院, 广东 广州 510006)

**摘要:** 在低温条件下通过铁改性蒙脱石与 BiOBr 复合成功合成了一种新型的光催化材料, 称为 BiOBr/Fe-Mt。运用 X 射线粉末衍射(XRD)、透射电镜(TEM)、傅立叶转换红外光谱(FTIR)、紫外可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)对 BiOBr/Fe-Mt 材料进行表征。同时以  $\lambda > 400$  nm 的可见光为光源, 开展该催化剂对罗丹明 B(RhB)的光催化降解实验以评估其光催化活性。结果表明, 支撑材料投加量被固定在 2.5 g 的条件下, 采用铁改性蒙脱石制备的 BiOBr/Fe-Mt 材料对 RhB 的光催化降解活性高于采用钠基蒙脱石制备的 BiOBr/Na-Mt。光催化活性的显著提高, 主要归因于: ① BiOBr/Fe-Mt 的禁带宽度降低至 2.46 eV, 或可能形成了 BiOBr/铁氧化物异质结结构; ② BiOBr/Fe-Mt 上仅发生较少的十六烷基三甲基溴化铵有机分子残留。这些结构因素均可以有效促进 BiOBr/Fe-Mt 上 RhB 的光催化降解。

**关键词:** 罗丹明 B; BiOBr; 光催化; 铁改性; 蒙脱石

**中图分类号:** P579; X705; P578.967

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1000-6524(2015)06-0907-07

## A study of photocatalytic degradation properties of BiOBr/Fe-montmorillonite for Rhodamine B

YANG Lu-yao, WU Hong-hai, YANG Qing-xia, GUAN Yu-feng and HE Guang-ping

(School of Chemistry and Environment, South China Normal University, Guangzhou 510006, China)

**Abstract:** A novel photocatalyst, namely BiOBr/Fe-Mt, was synthesized successfully via the combination of Fe-modified montmorillonite with BiOBr at low temperature. The as-prepared BiOBr/Fe-Mt composites were characterized by the techniques of X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS). The batch experiments of Rhodamine B(RhB) degradation in solution under visible light ( $\lambda > 400$  nm) by the catalysts were carried out to evaluate the photocatalytic activities. Under the condition with the same supporter mass amount of 2.5 g, BiOBr/Fe-Mt catalyst showed a higher photocatalytic capacity as compared with BiOBr/Na-Mt. The significantly enhanced photocatalysis may be ascribed to the following two main reasons: ① the decrease of band gap ( $E_g$ ) of Fe-Mt/BiOBr to 2.46 eV, and/or the possible formation of BiOBr/iron oxide hetero-junction structure; and ② just less residue of cetyltrimethylammonium bromide that can provide the source of bromide ion in BiOBr/Fe-Mt composite. These structural factors would effectively promote the photocatalytic degradation of RhB over BiOBr/Fe-Mt catalyst.

**Key words:** Rhodamine B; BiOBr; photocatalytic; Fe-modification; montmorillonite

收稿日期: 2015-08-31; 修订日期: 2015-10-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41372050)

作者简介: 杨璐瑶(1989-), 女, 硕士研究生, 环境科学与工程专业, E-mail: esunny3@163.com; 通讯作者: 吴宏海, 男, 教授, 博士生导师; E-mail: wuhonghai@snu.edu.cn。

能源短缺和环境污染问题是人类所面临的重大挑战,因此寻找利用太阳光作为直接能源的环境污染处理技术已成为当今世界的研究热点。BiOBr作为新型的可见光半导体催化剂,受到了人们的广泛关注。前人对通过改善结构与形貌(Huo *et al.*, 2012; Liu *et al.*, 2014; Cuellar *et al.*, 2015)研制高效、低成本的BiOBr催化剂(Xue *et al.*, 2014; Dai *et al.*, 2014)做了大量的工作。研究表明,尽管BiOBr能被可见光激发,但其对可见光的利用率较低。而且,一方面,微纳米颗粒的催化剂在反应工艺末端,难以从反应体系中分离出来循环再利用,易流失而造成工艺成本较高;另一方面,更重要的是,催化剂的负载,不仅能够有效地提高其比表面积,同时还可能形成优化的结构(如异质结)。这些均有利于提高催化剂的光催化性能。据文献报道,能级匹配的半导体复合形成催化剂可以促进光生载流子分离的异质结结构,从而提高其光催化性能。比如BiOBr分别与AgBr(Kong *et al.*, 2012; 林海莉等, 2012)、TiO<sub>2</sub>(Wei *et al.*, 2013; 栾云博等, 2013)、CdS(Cui *et al.*, 2014)、AgCO<sub>3</sub>(Wang *et al.*, 2014)等复合合成了许多性能得到优化的催化剂。特别是,Guo等(2014)通过溶剂热法合成了Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BiOBr与Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/BiOBr新型光催化剂。这些材料形成了很独特的异质结(heterojunction),所以均表现出较单一纯BiOBr优越得多的光催化活性。例如,在可见光照射下,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BiOBr与Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/BiOBr对罗丹明B(10 mg/L)在120 min内的吸附-光降解去除率分别达97.8%和100%。

蒙脱石作为一种重要的粘土矿物,在我国很丰富,而且它是一种很理想的催化剂载体(童东绅等, 2009; 樊明德等, 2010; Djellabi *et al.*, 2014; Sohrabnezhad *et al.*, 2014; Ye *et al.*, 2015)。利用层状结构蒙脱石的阳离子可交换性能,可将一些无机或有机聚合阳离子插入其层间域,使得蒙脱石的结构层被撑开或扩大,所得到的插层或柱撑蒙脱石具有明显增大的比表面积,以及大小可调的孔径等特征,相应的表面反应活性随之发生改变。这为催化剂提供了较蒙脱石原样更好的负载条件。夏茂盛(2010)在研究中发现,经过表面活性剂插层的蒙脱石作为光催化剂载体时,具有更高的重复回收率。类似的报道,Zhang等(2014a)将BiOBr和TiO<sub>2</sub>一起负载于凹凸棒石上,所制备出来的复合材料的吸附性能得到了很大改善,因而提高了催化降解效率。

Zhang等(2014b)则将BiOBr负载于石墨烯上成功制备出了比表面积更大、孔结构丰富的、高效的BiOBr-Graphene光催化剂。Lin等(2014)甚至将BiOBr负载于火电厂的燃煤废渣飞灰上,当采用PVP作为溶剂时,所制备出来的材料显示出更优良的可见光光催化性能。

本实验室之前的研究工作(Xu *et al.*, 2014)表明:将BiOBr负载于钠基蒙脱石(Mt)上可以形成了新型的催化剂BiOBr/Mt,它具有对罗丹明B(RhB)高效的可见光光催化降解性能。相比单一BiOBr,对RhB的光降解去除率显著提高。前者BiOBr/Mt对RhB的强吸附以及蒙脱石组分对BiOBr结晶生长的调控作用,是上述光降解速率显著提高的重要原因。因此,本文拟采用传统的方法(Rightor *et al.*, 1991)合成铁改性蒙脱石(Fe-Mt)。然后将BiOBr负载于铁改性蒙脱石上而制备出一系列的BiOBr/Fe-Mt材料样品,同时以罗丹明B作为模型污染物,考查BiOBr负载于Fe-Mt后对RhB的可见光光催化降解活性是否同样得到优化,并探讨其光催化降解的强化机理。

## 1 材料和方法

### 1.1 化学试剂

罗丹明B(Rhodamine B,简称为RhB)分子式为C<sub>28</sub>H<sub>31</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;硝酸铁为Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O;碳酸钠为Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>。这些试剂均购自于广州化学试剂厂。此外硝酸铋Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O购自于天津市科密欧化学试剂有限公司;十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)购自于国药集团化学试剂有限公司。上述所有试剂均为分析纯。

### 1.2 BiOBr/Fe-Mt的材料制备与表征

#### 1.2.1 铁改性蒙脱石(Fe-Mt)的制备

将Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>粉末缓慢地加入到0.2 M硝酸铁溶液中使得碱/铁比OH/Fe=1,并剧烈地搅拌。该铁柱撑液需在室温下陈化24 h。将一定量的钠基蒙脱石(Na-Mt)加入去离子水中、搅拌,制成2%分散良好的悬浊液,然后,于激烈搅拌条件下,将陈化的铁柱撑液逐滴滴入蒙脱石悬浮液中使得Fe/蒙脱石=10 mmol/g。后再持续搅拌2 h,所得混合液在60℃下陈化24 h。用去离子水对陈化产物洗涤5次,后离心、产物于80℃干燥,研磨、过200目筛以备用。

### 1.2.2 BiOBr/Fe-Mt 催化剂的制备

将 1.5 g  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  和 3 g CTAB 分别溶于 50 mL 去离子水中,超声 30 min 溶解。将一定量的 Fe-Mt 搅拌充分分散于 150 mL 去离子水中,将上述 50 mL  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  溶液滴入该悬浮液中搅拌 1 h,后再将 50 mL CTAB 溶液滴入其中,再搅拌 1 h。用去离子水洗涤 5 次,后离心,产物于 80 °C 干燥,研磨以备。改变 Fe-Mt 的加入量(1.5、2.5、3.5 或 4.5 g)制得一系列的 BiOBr/Fe-Mt 材料,分别记为 BiOBr/Fe-Mt<sub>1.5</sub>、BiOBr/Fe-Mt<sub>2.5</sub>、BiOBr/Fe-Mt<sub>3.5</sub> 和 BiOBr/Fe-Mt<sub>4.5</sub>。为了进行对比,在上述制备过程中将 Fe-Mt 材料改为钠基蒙脱石原样品,其余制备步骤相同。加入 2.5 g 的蒙脱石所制得的催化剂材料记为 BiOBr/Na-Mt<sub>2.5</sub>。

### 1.2.3 BiOBr/Fe-Mt 的表征与分析

采用 BRUKER D8 ADVANCE 型 X 射线衍射分析仪(铜靶,  $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ , 石墨单色器)对所制备的样品进行 XRD 分析。具体测试条件如下:采用管电压 40 kV、管电流为 40 mA 的发射源,扫描范围为 3°~80°,以及扫描速度 0.01°/s。采用日本岛津公司生产的 IR-prespige-21 型傅立叶变换红外光谱仪对样品进行 FTIR 分析,纯 KBr 压片,扫描范围: 450~4 000  $\text{cm}^{-1}$ 。采用日本 JEM 2100HR 型透射电镜对上述样品进行 TEM 扫描,扫描电压 200 kV。采用 HITACHI U-3010 紫外可见分光光度计分析样品的 UV-Vis 漫反射光谱,以  $\text{BaSO}_4$  为参比物,扫描范围为 200~800 nm。

### 1.3 BiOBr/Fe-Mt 对罗丹明的可见光光催化降解实验

罗丹明 B 染料的光催化降解实验在室温、可见光( $\lambda > 400 \text{ nm}$ )照射下(1 000 W 氙灯光源)的光催化反应器(广州比朗有限公司)中进行。具体将 0.05 g 催化剂加入 100 mL 初始浓度为 20 mg/L 的 RhB 溶液中。光催化降解反应开始之前,先在搅拌状态下进行 30 min 的暗吸附。光催化反应开始之后继续搅拌,每间隔 20 min 抽取 10 mL 反应液。经 0.45  $\mu\text{m}$  过滤膜去除悬浮催化剂,之后采用紫外-可见分光光度计(日本岛津 UV-1800 型)在 554 nm 处测定上清液中 RhB 的残余浓度。根据溶液吸光值计算出 RhB 的残余浓度值( $C_t$ ),那么 RhB 的去除率由下式(1)得出:

$$E\% = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

## 2 结果和讨论

### 2.1 分析与表征

图 1 为 BiOBr/Fe-Mt 复合材料的 X 射线粉末衍射图谱。可见,所有样品的 XRD 图谱中 BiOBr 衍射峰位置与国际粉末衍射标准卡片 JCPDS No. 09-0393 的相一致。Fe-Mt 投加量分别为 1.5、2.5、3.5 或 4.5 g,可以看出,其中 Fe-Mt 投加量为 2.5 g 的样品,其位于  $2\theta = 32.5^\circ$  和  $46.5^\circ$  的 BiOBr 衍射峰最尖锐;当 Fe-Mt 投加量大于 2.5 g 时,BiOBr 的结晶程度有所降低。这可能是由于较低的负载量使得 BiOBr 更充分地被分散在蒙脱石中,催化剂结晶受到抑制。在 Fe-Mt 中 BiOBr 110 面( $32.5^\circ$ )优先生长。当 Fe-Mt 投加量过低(1.5 g)时,BiOBr 负载量最高,BiOBr 沿 110 面优先生长的趋势受干扰,同时出现沿 001 面( $11^\circ$ )、102 面( $31^\circ$ )生长的特征峰。这是因为提高负载量使得一些 BiOBr 分布于蒙脱石表面上,更有利于 BiOBr 晶体自由生长。而以纯 Mt 作为载体,BiOBr/Na-Mt<sub>2.5</sub> 中 BiOBr 110 面的结晶程度最低。说明 Fe-Mt 较之 Mt 拥有更有利的孔结构和更大的比表面积,从而更有利于 BiOBr 的 110 面优先生长以及能够更好地在表面上自由结晶。那么,应该有很大部分的 BiOBr 与表面铁氧化物结合,

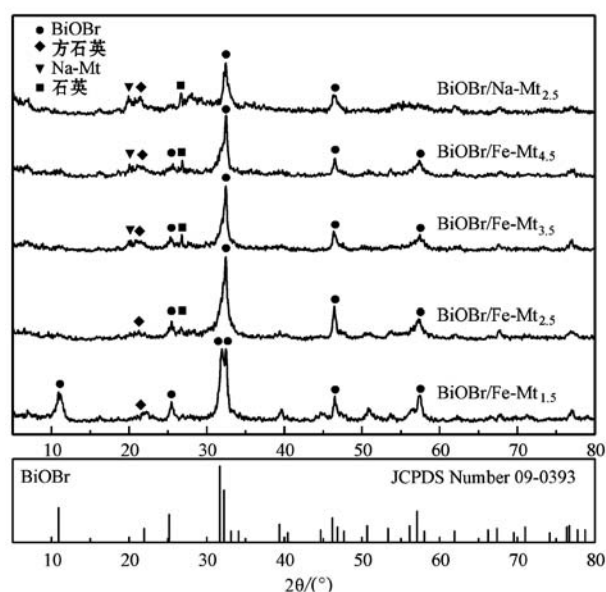


图 1 BiOBr/Fe-Mt 和 BiOBr/Na-Mt 两种催化剂样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the two samples of BiOBr/Fe-Mts and BiOBr/Na-Mt

并形成一定的 BiOBr/铁氧化物异质结。此外,随着 BiOBr 负载量的提高,蒙脱石相的特征峰逐渐减弱直至消失。这可能是由于制备过程中  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  溶液 pH 值随负载量升高而有所降低,从而导致蒙脱石的结构被酸溶解所破坏。但其中方石英和石英相因结构稳定而不易被酸所腐蚀,所以仍能保留下来。在 BiOBr/Fe-Mt<sub>1.5</sub> 中,由于石英峰与含量逐渐增加的 BiOBr 特征峰位置邻近,因而发生部分重叠,导致石英衍射峰强度显得相对减弱很多。

从图 2 可以看出  $468\text{ cm}^{-1}$  与  $520\text{ cm}^{-1}$  处的红外吸收峰是 BiOX 催化剂中 Bi-O 的特征峰(Xu *et al.*, 2014)。BiOBr/Fe-Mt 的 Bi-O 吸收峰强度高于 BiOBr/Na-Mt 的强度,这与 XRD 的结果一致。 $2850\text{ cm}^{-1}$  与  $2922\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰归因于材料合成使用的溴源 CTAB 分子在材料表面残留物的 C-H 振动。在 Fe-Mt 上溴源 CTAB 有机阳离子残留较少,而在 Mt 上却有显著残留。 $1380\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰是合成过程中使用的  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  和  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  在材料表面上的  $\text{NO}_3^-$  残留(Wu *et al.*, 2015)。 $1088\text{ cm}^{-1}$  和  $1034\text{ cm}^{-1}$  处吸收峰是蒙脱石 Si-O-Si 的特征伸缩振动。 $3610\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰归属于结构层中水 H-O-H 伸缩振动, $3415\text{ cm}^{-1}$  处吸收峰归属于层间容易脱附的吸附水 H-O-H 的伸缩振动。BiOBr/Fe-Mt<sub>2.5</sub> 中结构水和层间吸附水的吸收峰强度均显著低于 BiOBr/Na-Mt<sub>2.5</sub>。这有可能与 BiOBr/Fe-Mt 的结构与表面性质有很大关系。从图 3 可以看

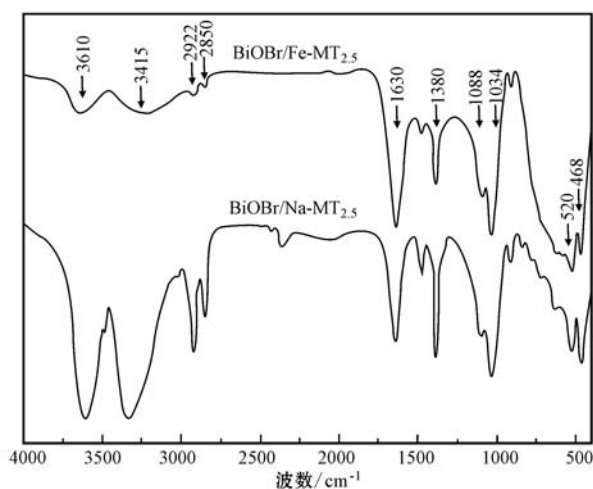


图 2 BiOBr/Na-Mt<sub>2.5</sub> 和 BiOBr/Fe-Mt<sub>2.5</sub> 两种样品的红外图谱

Fig. 2 FT-IR spectra of the two samples of BiOBr/Na-Mt<sub>2.5</sub> and BiOBr/Fe-Mt<sub>2.5</sub>

出, BiOBr/Fe-Mt<sub>2.5</sub> 中 Fe-Mt 形成了清晰的层离结构; BiOBr 颗粒应该均匀地分布在 Fe-Mt 中, 但由于 BiOBr 的结晶颗粒较细小, 故在 TEM 图上难于与铁氧化物颗粒区别出来。

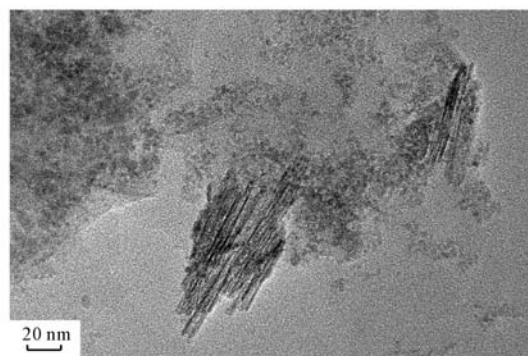


图 3 BiOBr/Fe-Mt<sub>2.5</sub> 的 TEM 图像

Fig. 3 TEM image of the BiOBr/Fe-Mt<sub>2.5</sub> sample

## 2.2 BiOBr/Fe-Mt 对 RhB 的降解性能

为了评估 BiOBr/Fe-Mt 的光催化性能, 降解实验选用罗丹明 B 染料作为模型污染物。反应条件设定为  $[\text{RhB}] = 20\text{ mg/L}$ , 催化剂投加量为  $0.5\text{ g/L}$ , 并采用可见光照射。实验结果: BiOBr/Na-Mt<sub>2.5</sub> 和 BiOBr/Fe-Mt<sub>2.5</sub> 均能表现出对 RhB 较好的去除效率(图 4)。但后者明显优于前者。Fe-Mt 与 BiOBr 复合较明显提高了 BiOBr 的光催化活性。说明 BiOBr 在 Fe-Mt 中的分散性使得催化剂形成更好的结晶颗粒, 增大了其与 RhB 反应物的接触几率; 同时 BiOBr 与 Fe-Mt 中铁氧化物可能形成了异质结结构。这两种机制均可提高光催化降解去除效率。

Fe-Mt 投加量对 BiOBr/Fe-Mt 光催化活性的影响明显。由图 5 可以看出, Fe-Mt 加入量为  $1.5\text{ g}$  的样品最佳, 此时 Fe-Mt/BiOBr 比值  $= 0.5\text{ g/mmol}$ , BiOBr/Fe-Mt<sub>1.5</sub> 催化剂对 RhB 的光催化降解活性最高, 亦即: 在  $80\text{ min}$  内 RhB 最终去除率( $E$ )就可以达到  $97\%$ 。其他 BiOBr/Fe-Mt 对 RhB 的去除率也均在  $70\%$  以上。商业用二氧化钛 P25 作为对比材料, 其在可见光条件下  $80\text{ min}$  内对 RhB 的去除率仅为  $18\%$ 。

## 2.3 BiOBr/Fe-Mt 对 RhB 的去除反应动力学

根据 BiOBr/Fe-Mt 对 RhB 的吸附-降解实验数据, 采用零级和准一级两种动力学方程对 BiOBr/Fe-Mt 和 RhB 的反应过程进行动力学拟合计算: 零级动力学方程为  $t = k_1 C_t$ ; 而准一级动力学方程为  $t = k_2$



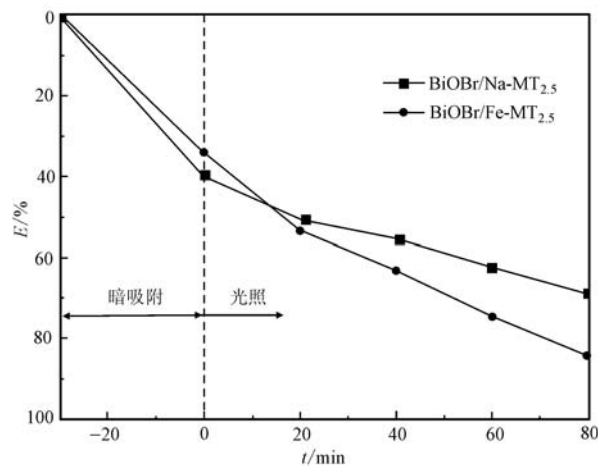


图 4 BiOBr/Na-Mt<sub>2.5</sub> 和 BiOBr/Fe-Mt<sub>2.5</sub> 对 RhB 的光催化降解性能对比

Fig. 4 Comparison of BiOBr/Na-Mt<sub>2.5</sub> with BiOBr/Fe-Mt<sub>2.5</sub> in photocatalytic degradation property for RhB

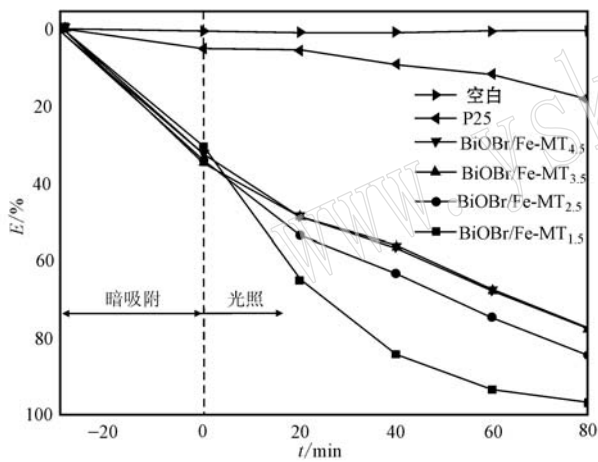


图 5 Fe-Mt 加入量对 BiOBr/Fe-Mt 光催化活性的影响

Fig. 5 Effect of Fe-Mt amount on RhB adsorption-photocatalytic degradation properties of BiOBr/Fe-Mt

$\ln(C_0/C_t)$ 。式中  $C_0$ 、 $C_t$  分别表示 RhB 的初始和反应时间  $t$  时的浓度,  $k_1$  为零级反应速率常数,  $k_2$  为准一级反应速率常数,  $t(\text{min})$  为反应时间。

表 1 列出 RhB 的初始浓度为 20 mg/L 而 BiOBr/Fe-Mt 的投加量为 0.5 g/L 等条件下, 该体系中 RhB 的吸附-光催化降解动力学拟合结果。该反应总体上遵循准一级动力学方程, 亦即反应遵循 Langmuir-Hinshelwood 模型。但当 BiOBr 负载量较低时, BiOBr/Fe-Mt<sub>4.5</sub> 和 BiOBr/Fe-Mt<sub>3.5</sub> 样品却更符合零级动力学方程(图 6)。说明随着 BiOBr 负载量的不

断提高, BiOBr 在 Fe-Mt 表面的结晶颗粒增多, 导致光催化降解较之吸附去除的贡献更大得多。

表 1 BiOBr/Fe-Mt 材料对 RhB 的吸附-光催化降解动力学拟合结果

Table 1 Pseudo first order kinetic fitting results of RhB adsorption-photodegradation by BiOBr/Fe-Mt

| $R^2$ | BiOBr/Fe-Mt <sub>4.5</sub> | BiOBr/Fe-Mt <sub>3.5</sub> | BiOBr/Fe-Mt <sub>2.5</sub> | BiOBr/Fe-Mt <sub>1.5</sub> |
|-------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 零级方程  | 0.985                      | 0.991                      | 0.972                      | 0.828                      |
| 准一级方程 | 0.979                      | 0.968                      | 0.981                      | 0.998                      |

## 2.4 BiOBr/Fe-Mt 光催化机理

光催化效应的改善与催化剂的性质(如有效组分含量、表面积、光吸收以及能带宽等)有关(Guo *et al.*, 2014)。表面吸附性质不能解释 BiOBr/Fe-Mt 的光催化性能有明显提高的现象, 那么增加光吸收是光催化效率提高的主要原因。较低的能带宽以及可能形成异质结将增加光生载流子而使得光催化得到强化。据报道,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ( $E_{\text{vb}} = 2.47 \text{ eV}$ ,  $E_{\text{cb}} = 0.27 \text{ eV}$ ) 和  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ( $E_{\text{vb}} = 2.48 \text{ eV}$ ,  $E_{\text{cb}} = 0.28 \text{ eV}$ ) 等铁氧化物的能带窄(2.0~2.3 eV), 故其具有可见光光催化性能(Li *et al.*, 2007; Jack *et al.*, 2015)。另一方面, 光催化剂材料的吸收边越向长波靠近, 就越有助于扩展光谱吸收范围。本文实验对所用材料的紫外-可见漫反射检测分析结果表明, BiOBr/Fe-Mt 的吸收边由 BiOBr/Na-Mt 的 411 nm 拓展至 491 nm, 出现了明显的红移现象, 且在可见光范围内的吸收强度显著增强(图 7)。材料的禁带宽度可由下式得出:  $E_g = 1240/\lambda$ , 其中  $\lambda$  为吸收边波长(nm)。计算得, BiOBr/Na-Mt<sub>2.5</sub> 与 BiOBr/Fe-Mt<sub>2.5</sub> 的禁带宽度分别为 3.02 eV 和 2.46 eV。显然, BiOBr/Fe-Mt<sub>2.5</sub> 相比 BiOBr/Na-Mt<sub>2.5</sub> 显示出更强的可见光响应能力, 从而显示出较高的光催化活性。文献(Xu *et al.*, 2014)报道的纯单一相 BiOBr 的禁带宽度约为 2.78 eV, 高于 BiOBr/Fe-Mt 的 2.46 eV。而且后者的禁带宽度与上述报道的铁氧化物的能带相近。这有利于 BiOBr 与 Fe-Mt 上的铁氧化物之间形成异质结。这种复合结构中的光生电子-空穴对能够得到较有效的分离, 即可有效地提高材料的光催化活性。

## 3 结论与展望

低温条件下可以制备出可见光光催化活性非常好的 BiOBr/Fe-Mt 复合材料。因此, 铁改性蒙脱

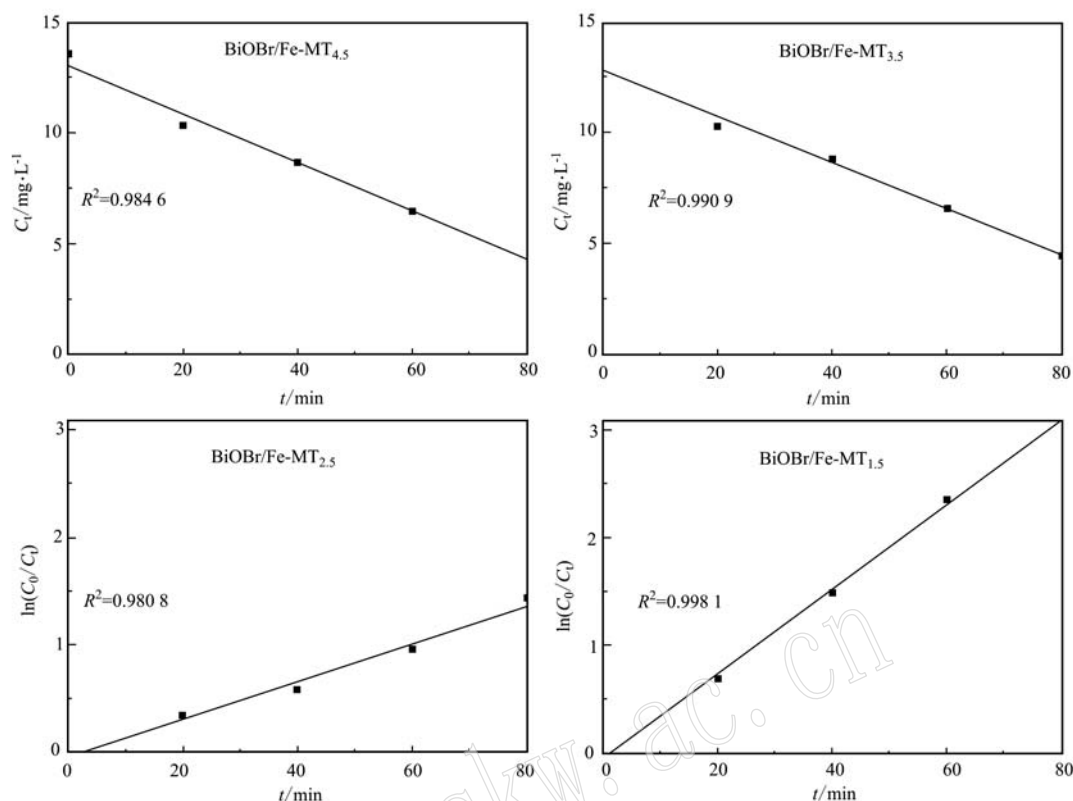


图 6 BiOBr/Fe-Mt 材料吸附-光催化降解 RhB 的动力学拟合曲线

Fig. 6 Kinetic curves of RhB adsorption-photodegradation by BiOBr/Fe-Mt

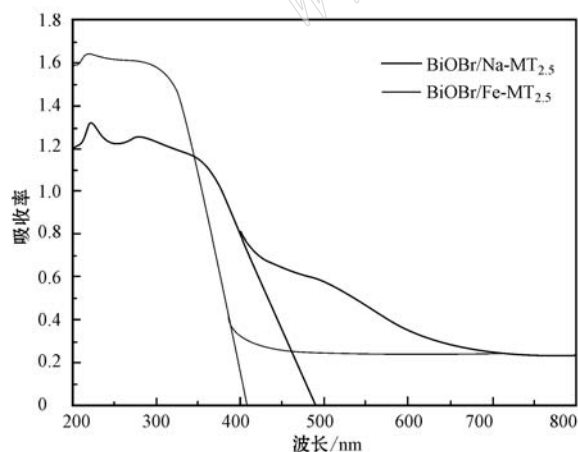


图 7 BiOBr/Fe-Mt<sub>2.5</sub>和 BiOBr/Na-Mt<sub>2.5</sub>复合材料的紫外可见漫反射吸收光谱

Fig. 7 UV-vis diffuse reflectance spectra of BiOBr/Fe-Mt<sub>2.5</sub> and BiOBr/Na-Mt<sub>2.5</sub>

石样品可以作为 BiOBr 支撑材料。BiOBr/Fe-Mt 的光催化活性高于 BiOBr/Na-Mt 的光催化活性。具体原因是, Fe-Mt 形成了丰富的孔结构和增大的比表面积。不仅 BiOBr 110 晶面能优先生长, 而且纳米

化的颗粒能自由结晶。其可能的原因是, BiOBr/氧化物异质结的形成有利于光生电子-空穴对的分离; 另外, 溴源 CTAB 有机基团在 Fe-Mt 上的残留较少, 也有利于污染物与催化剂的直接充分接触。这些因素均有助于光催化剂活性的提高。

本实验尚未对铁氧化物的结晶性能进行深入研究, 有待于今后工作中继续研究与探讨, 揭示铁氧化物在蒙脱石上结晶形态对 BiOBr 光催化性能的潜在影响, 以寻找性能更加优越的光催化剂支撑材料。

## References

- Cuellar E L, la Cruz A M, Torres N C, *et al.* 2015. Deposition of BiOBr thin films by thermal evaporation and evaluation of its photocatalytic activity[J]. *Catal. Today*, 252: 2~6.
- Cui W Q, An W J, Liu L, *et al.* 2014. Synthesis of CdS/BiOBr composite and its enhanced photocatalytic degradation for Rhodamine B [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 319: 298~305.
- Dai K, Li D P, Lü J L, *et al.* 2014. A scalable synthesis technique of hierarchical BiOBr microspheres for advanced visible light photocata-

- lyst[J]. Mater. Lett., 136: 438~440.
- Djellabi R, Ghorab M F, Cerrato G, *et al.* 2014. Photoactive TiO<sub>2</sub>-montmorillonite composite for degradation of organic dyes in water[J]. J. Photoch. Photobio. A., 295: 57~63.
- Fan Mingde, Yuanpeng, Chen Tianhu, *et al.* 2010. Synthesis, characterization and size control of zerovalent iron nanoparticles anchored on montmorillonite[J]. Chinese Sci. Bull., 55, doi: 10.1007/s11434-010-0062-1(in Chinese).
- Guo C, He Y, Du P, *et al.* 2014. Novel magnetically recoverable BiOBr/iron oxides heterojunction with enhanced visible light-driven photocatalytic activity[J]. Appl. Surf. Sci., 320: 383~390.
- Huo Y N, Zhang J, Miao M, *et al.* 2012. Solvothermal synthesis of flower-like BiOBr microspheres with highly visible-light photocatalytic performances[J]. Appl. Catal. B: Environ., 111~112: 334~341.
- Jack R S, Ayoko G A, Adebajo M O, *et al.* 2015. A review of iron species for visible-light photocatalytic water purification[J]. Environ. Sci. Pollut. Res., 22: 7 439~7 449.
- Kong L, Jiang Z, Lai H H, *et al.* 2012. Unusual reactivity of visible-light-responsive AgBr-BiOBr heterojunction photocatalysts[J]. J. Catal., 293: 116~125.
- Li F B, Li X Z, Liu C S, *et al.* 2007. Effect of alumina on photocatalytic activity of iron oxides for bisphenol A degradation[J]. J. Hazard. Mater., 149: 199~207.
- Lin Haili, Cao Jing, Luo Bangde, *et al.* 2012. Visible-light photocatalytic activity and mechanism of novel AgBr/BiOBr prepared by deposition-precipitation[J]. Chin. Sci. Bull., 57, doi: 10.1007/s11434-012-5260-6 (in Chinese).
- Lin L, Huang M H, Long L P, *et al.* 2014. Novel photocatalysts of fly ash cenospheres supported BiOBr hierarchical microspheres with high photocatalytic performance[J]. J. Alloys and Compounds, 615: 929~932.
- Liu Z S, Wu B T, Niu J N, *et al.* 2014. Solvothermal synthesis of BiOBr thin film and its photocatalytic performance[J]. Appl. Surf. Sci., 288: 369~372.
- Luan Yunbo, Feng Yujie, Wang Wenxin, *et al.* 2013. Synthesis of BiOBr-TiO<sub>2</sub> nanocrystalline composite by microemulsion like chemical precipitation method and its photocatalytic activity[J]. Acta Phys. Chim. Sin., 29(12): 2 655~2 660.
- Rightor E G, Tzou M, Pinnavaia T J, *et al.* 1991. Iron oxide pillared clay with large gallery height: Synthesis and properties as a Fischer-Tropsch catalyst[J]. J. Catal., 130(1): 29~40.
- Sohrabnezhad S, Zanjanchi M A, Razavi M, *et al.* 2014. Plasmon-assisted degradation of methylene blue with Ag/AgCl/montmorillonite nanocomposite under visible light[J]. Spectrochim. Acta A., 130: 129~135.
- Tong Dongshen, Xia Housheng, Zhou Chunhui, *et al.* 2009. Designed preparation and catalysis of smectite clay-based catalytic materials[J]. Chinese J. Catal., 30(11): 1 170~1 187(in Chinese).
- Wang J, Dong C, Jiang B B, *et al.* 2014. Preparation of visible light-driven Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/BiOBr composite photocatalysts with universal degradation abilities[J]. Materials Letters, 131: 108~111.
- Wei X X, Cui H T, Guo S Q, *et al.* 2013. Hybrid BiOBr-TiO<sub>2</sub> nanocomposites with high visible light photocatalytic activity for water treatment[J]. J. Hazard. Mater., 263: 650~658.
- Wu H H, Xie H R, He G P, *et al.* 2015. Effects of the pH and anions on the adsorption of tetracycline on iron-montmorillonite[J]. Appl. Clay Sci., doi:10.1016/j.clay.2015.08.001(in press).
- Xia Maosheng. 2010. The preparation and characterization of mesoporous montmorillonite and its applications in support[D]. Jilin University(in Chinese).
- Xu C Q, Wu H H, Gu F L, *et al.* 2014. Efficient adsorption and photocatalytic degradation of Rhodamine B under visible light irradiation over BiOBr/montmorillonite composites[J]. J. Hazard. Mater., 275: 185~192.
- Xue C, Xia J L, Wang T, *et al.* 2014. A facile and efficient solvothermal fabrication of three-dimensionally hierarchical BiOBr microspheres with exceptional photocatalytic activity[J]. Materials Letters, 133: 274~277.
- Ye J D, Li X B, Hong J G, *et al.* 2015. Photocatalytic degradation of phenol over ZnO nanosheets immobilized on montmorillonite[J]. Mat. Sci. Semicon. Proc., 39: 17~22.
- Zhang J, Zhang L, Lü J, *et al.* 2014a. Exceptional visible-light-induced photocatalytic activity of attapulgite-BiOBr-TiO<sub>2</sub> nanocomposites[J]. Appl. Clay Sci., 90: 135~140.
- Zhang W, Dong F, Xiong T, *et al.* 2014b. Synthesis of BiOBr-graphene and BiOBr-graphene oxide nanocomposites with enhanced visible light photocatalytic performance[J]. Ceram. Int., 40(7): 9 003~9 008.

## 附中文参考文献

- 樊明德, 袁 鹏, 陈天虎, 等. 2010. 蒙脱石载体对“核-壳”结构零价铁纳米颗粒制备及其尺寸控制的影响与机理[J]. 科学通报, 55(9): 827~834.
- 林海莉, 曹 静, 罗邦德, 等. 2012. 新型 AgBr/BiOBr 光催化剂的沉积-沉淀法制备、活性与机理[J]. 科学通报, 57(15): 1 309~1 316.
- 栾云博, 冯玉杰, 王文欣, 等. 2013. 类微乳化学沉淀法合成 BiOBr-TiO<sub>2</sub> 纳米复合材料及其光催化性能[J]. 物理化学学报, 29(12): 2 655~2 660.
- 童东绅, 夏厚胜, 周春晖, 等. 2009. 蒙皂族粘土基催化材料的设计制备和催化作用[J]. 催化学报, 30(11): 1 170~1 187.
- 夏茂盛. 2010. 柱撑型介孔蒙脱石的制备及负载光催化剂的性能研究[D]. 吉林大学.