

文章编号:1000-2367(2021)04-0068-08

DOI:10.16366/j.cnki.1000-2367.2021.04.010

Fe_xO_y@ACSs 负载 BiOBr 材料的制备及光还原 CO₂ 性能研究

郝瑞刚¹, 刘康利^{2a}, 张长明^{2b}, 吕志平^{2a}, 张小超^{2a}

(1.太原工业学院 环境与安全工程系,太原 030008;2.太原理工大学 a.化学与化工学院;b.矿业工程学院,太原 030024)

摘要:通过悬浮聚合法在酚醛树脂球的制备过程中嵌入 Fe 盐,经高温碳化和水蒸气活化合成具有高效吸附 CO₂ 的含铁氧化物的活性碳球(Fe_xO_y@ACSs)。同时,将制备的 BiOBr 通过浸渍法负载于 Fe_xO_y@ACSs 表面制得高效吸附-光还原 CO₂ 的 BiOBr/Fe_xO_y@ACSs 复合光催化剂。XRD(X 射线衍射分析)和 XPS(X 射线光电子能谱)表征分析表明,Fe 元素以 Fe₂O₃ 和 Fe₃O₄ 化合物形式嵌入 ACSs。SEM(扫描电子显微镜)和 CO₂-TPD(CO₂-程序升温脱附)结果显示,Fe_xO_y@ACSs 保持良好的孔道结构和 CO₂ 吸附能力,同时 BiOBr 光催化剂均匀负载于 Fe_xO_y@ACSs 表面与其形成良好的协同作用。光催化还原 CO₂ 能力测试数据表明,BiOBr/Fe_xO_y@ACSs 光还原 CO₂ 的 CO 产率(43.85 μmol·g⁻¹·h⁻¹)明显优于 BiOBr(2.39 μmol·g⁻¹·h⁻¹)和 Fe_xO_y@ACSs(11.65 μmol·g⁻¹·h⁻¹)。最后,讨论了 BiOBr/Fe_xO_y@ACSs 光还原 CO₂ 作用机理。研究结果为强吸附-高效光还原 CO₂ 的光催化复合催化剂体系的构建提供新的思路和方法。

关键词:活性碳球;BiOBr;铁氧化物;光催化;CO₂ 还原

中图分类号: O413

文献标志码: A

随着工业化迅速发展,煤、石油、天然气等传统化石燃料消耗带来的二氧化碳大量排放和能源短缺问题,已成为能源与环境领域亟待解决难题。目前,以太阳能为能源光催化还原 CO₂ 技术是实现碳减排和资源化利用的有效策略^[1]。然而,单一半导体催化剂存在光响应范围有限、CO₂ 吸附活化能力较弱、量子效率低等缺点,致使其光催化产率较低,因此构建高效的光催化剂体系成为该技术拟解决关键问题^[2]。

文献[3]发现 BiOCl 光催化剂性能优于商品化 TiO₂ 且重复性较好, Bi 基半导体成为高效光催化剂的研究热点。其中,具有相似结构的 BiOBr 因适宜的带隙值(~2.7 eV), Br 独特电子密度和表面氧空位(O_v), 而表现出良好的光还原 CO₂ 性能^[4]。WANG 等人^[5]通过 PVP 辅助水热法制备出原子层 BiOBr, 缩短光生载流子传输路径,抑制体相中电子-空穴对的复合速率,且表面 O_v 进一步优化可见光吸收性能,增强了其载流子分离性能和 CO₂ 吸附-活化能力。纵观多相催化研究进展可知,过渡金属氧化物与半导体材料复合后形成的界面电荷转移机制(IFCT)可有效促进光生电子空穴对的分离,改善能带结构特点,提高其可见光响应能力^[6]。目前,过渡金属铁及其氧化物具有广泛的研究基础和实际应用,尤其在光降解有机物^[7]、光催化固氮^[8]、光催化还原 CO₂^[9]等领域逐步纵深推进。如文献[10]采用微波辅助溶剂热法合成了 Fe, N 共掺杂的 BiOBr 光催化剂,可见光照射下对双酚 A 的光催化降解活性明显高于纯 BiOBr,在 4 h 内双酚 A 被完全降解且矿化率达 65%。LIU 等人^[11]证明铁的存在诱导其附近形成氧空位(O_v),使其成为光激发富电子区, Fe-BiOBr 光催化剂光催化固氮性能比纯 BiOBr 提升了 8 倍。WEI 等人^[12]通过胺醛缩合制备出 UiO-68-Fe-bpy 光催化剂,该催化剂在可见光照射下具有较强的吸光能力,并能高效地还原 CO₂ 形成 100%选择性的 CO,活性的增强是由于 Fe(bpy)Cl₃ 引入使激发态寿命延长。可见,过渡金属铁及其氧化物引入光催化剂体系会有效提高光催化性能。

收稿日期:2021-03-08; **修回日期:**2021-04-29.

基金项目:国家自然科学基金(21978193;21706179);山西省优秀青年自然科学基金(201801D211008)。

作者简介:郝瑞刚(1977—),男,山西文水人,太原工业学院讲师,研究方向为光催化材料研制及其三废环境治理应用, E-mail: tyhaorg@163.com.

通信作者:张小超, E-mail: zhangxiaochao@tyut.edu.cn.

由于半导体光催化剂的 CO₂ 吸附能力较弱,因此可选择大比表面积的多孔材料作为载体^[13-14].其中,活性碳球(ACSs)拥有发达的孔隙结构表现出较强的 CO₂ 吸附能力且具有良好的流动性、强度以及适用于大规模流化床的特质,因而将其应用于催化剂载体更具有吸引力^[15-17].研究发现,过渡金属嵌入活性碳球,活化时金属纳米颗粒在碳材料内部迁移产生孔道,使吸附 CO₂ 所需中孔结构丰富均匀.如,文献[18]报道了 CO₂ 气氛下铁和镍催化的碳活化,有助于中孔结构的形成.XU 等^[19]人首次研究了 800 °C 下碳化金属 Fe, Ni 掺杂酚醛树脂的石墨,Fe/Ni 粒子的扩散促进了六方碳层的石墨化和取向.文献[20]以酚醛树脂单体为原料,采用悬浮聚合法制备了粒径为 0.2~1.0 mm 的含铁活性微纳米碳颗粒,在聚合过程中引入铁元素,使铁元素含量较高(25 mg/g)并且在聚合物大孔中分散均匀.

基于以上研究现状,本工作采用简易的水解法和悬浮聚合法分别制备 BiOBr 光催化剂和毫米级含铁氧化物酚醛树脂基活性碳球(Fe_xO_y@ACSs),然后通过浸渍法合成 BiOBr/Fe_xO_y@ACSs 复合催化剂并对其光还原 CO₂ 性能进行测试.通过 XRD, SEM, EDX, XPS, UV-vis DRS 和 CO₂-TPD 对所制样品进行了研究分析.本文创新之处在于引入 Fe 进一步改性 ACSs 载体并将 BiOBr 负载其上,构筑高光催化吸附-还原性能的 BiOBr/Fe_xO_y@ACSs 体系,并提出了可能的 BiOBr/Fe_xO_y@ACSs 光还原 CO₂ 作用机理.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

主要试剂:五水硝酸铋,乙二醇,间甲苯酚,甲醛,三乙胺,聚乙烯醇,六次甲基四胺,硝酸铁.

主要仪器设备:光催化评价系统,CEL-SPH2N-D9;气相色谱,GC7920-1F2A;X-射线衍射仪,DX-2700;扫描电子显微镜,nanosem130;X-射线光电子能谱,Thermo ESCALAB 250XI;分光光度计,UV-3600;CO₂ 程序升温脱附仪,AutoChem1 II 2920.

1.2 材料制备

BiOBr 的制备:将 0.01 mol 五水硝酸铋溶解在 40 mL 乙二醇中,加热至 50 °C 记为溶液 A;将 0.01 mol 溴化钾溶解在 20 mL 去离子水中搅拌至透明记为溶液 B.随后,将溶液 B 倒入溶液 A 中充分反应,待反应结束后对得到的白色粉末用无水乙醇和去离子水分别冲洗 3 次过滤、干燥即得到 BiOBr 光催化剂.

Fe_xO_y@ACSs 的制备:聚合反应在容量为 1 L 三颈圆底烧瓶中进行.首先,加入一定比例的间甲苯酚、甲醛和乙二醇溶液(体积比为 6 : 7 : 5),300 mL 去离子水和 5%(质量分数,相对于间甲苯酚)的三乙胺,高速搅拌并升温.当温度升至 110 °C 时加入质量分数 2% 的聚乙烯醇、4% 六次亚甲基四胺和 5%(相对于间甲苯酚)的硝酸铁溶液.持续搅拌 3 h 后进行固液分离得到酚醛树脂球.在定制的管式炉中 N₂ 气氛保护下,以 1.5 °C/min 的升温速率加热至 750 °C,然后以 3 mL/min 水蒸气活化 1.5 h 得到铁掺杂活性碳球(Fe_xO_y@ACSs).空白试验对比,制备 ACSs 过程中不加入硝酸铁溶液,保持其他条件不变.

BiOBr/Fe_xO_y@ACSs 的制备:采用简易浸渍法制备 BiOBr/Fe_xO_y@ACSs 复合光催化剂.将 1 g BiOBr 加入到 20 mL 去离子水中搅拌分散均匀;0.5 g Fe_xO_y@ACSs 加入 0.05% 聚乙烯醇溶液中搅拌 1 h 抽滤;将 Fe_xO_y@ACSs 样品加入到 BiOBr 溶液中并低速搅拌 30 min,过滤后在 60 °C 下干燥 12 h 即得到 BiOBr/Fe_xO_y@ACSs,实验流程如图 1 所示.

1.3 光催化还原 CO₂ 性能测试

光催化 CO₂ 还原实验在 300 W 氙灯照射下的密闭循环系统(CEL-SPH2N-D9,北京中教金源科技有限公司)中进行.第一,反应器加入 0.1 g 样品和 50 mL 去离子水;第二,开灯之前,反应系统进行抽真空处理;第三,向密闭系统中充入 7 mL 高纯 CO₂ 气体保持循环一定时间后开灯;第四,光照 9 h 期间每隔 1 h 检测系统进行一次自动采样,记录产物的保留时间和峰面积.最后通过外标法分析气体产物的产量.

2 结果与讨论

2.1 BiOBr/Fe_xO_y@ACSs 物相结构和形貌分析

图 2(a)为 Fe_xO_y@ACSs 样品的 XRD 图.由图可知,Fe_xO_y@ACSs 样品在 30.1°,43.1°,57.1°处的衍射

峰与 Fe_3O_4 (JCPDF 75-1609) 标准卡具有良好匹配度, 在 26.1° , 33.2° , 35.5° , 44.6° , 53.2° 和 62.9° 的衍射峰与 Fe_2O_3 (JCPDF 54-489) 对应良好, 表明样品 $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{@ACSs}$ 中 Fe 元素以 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 形式存在. 此外, 活性碳球 (ACSs) 是一种非晶态材料, 与晶态材料进行混合时, 非晶态的 ACSs 的衍射峰很容易被晶体材料衍射峰掩盖, 因此 XRD 图中很难发现明显的 ACSs 衍射峰. $\text{BiOBr}/\text{Fe}_x\text{O}_y\text{@ACSs}$ 的 XRD 谱图如图 2(b) 所示, BiOBr 在 10.9° , 21.9° , 25.2° , 31.7° , 32.2° , 39.3° , 46.2° , 51.7° , 53.3° , 57.1° , 67.4° , 71.0° , 76.7° 处的衍射峰分别对应 BiOBr (JCPDF No. 73-348) 的 (001), (002), (101), (102), (110), (112), (200), (202), (211), (212), (220), (214), (310) 面, 同时 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 的衍射峰也存在, 这表明了成功制备出 $\text{BiOBr}/\text{Fe}_x\text{O}_y\text{@ACSs}$ 复合光催化剂.

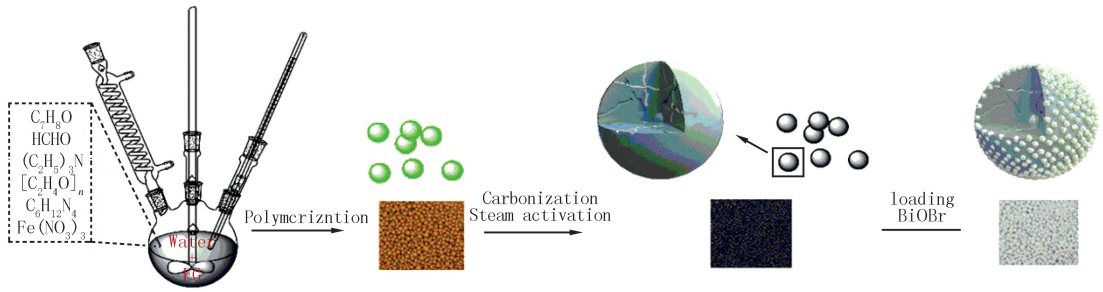


图1 $\text{BiOBr}/\text{Fe}_x\text{O}_y\text{@ACSs}$ 的制备流程图

Fig. 1 The preparation process of $\text{BiOBr}/\text{Fe}_x\text{O}_y\text{@ACSs}$

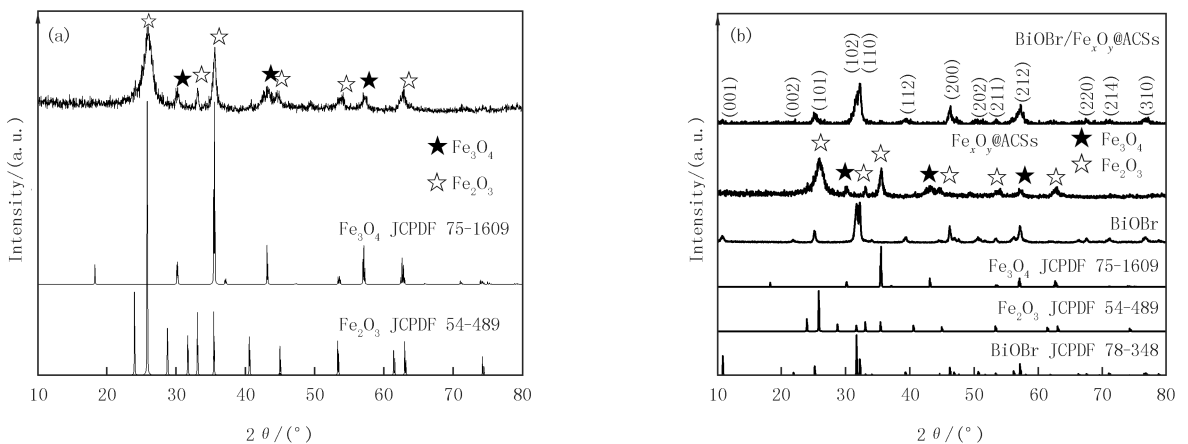


图2 $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{@ACSs}$ (a) 及 BiOBr , $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{@ACSs}$ 和 $\text{BiOBr}/\text{Fe}_x\text{O}_y\text{@ACSs}$ (b) 的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{@ACSs}$ (a), BiOBr , $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{@ACSs}$ and $\text{BiOBr}/\text{Fe}_x\text{O}_y\text{@ACSs}$ (b)

图 3 为 $\text{BiOBr}/\text{Fe}_x\text{O}_y\text{@ACSs}$ 的 SEM 图. 从图 3(a, b) 可以看出单一 BiOBr 是纳米片堆积自组装的形貌. 图 3(c-e) 是 $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{@ACSs}$ 经过碳化水蒸气活化后的 SEM 图, 从图 3(c) 可以看出样品球形表面整体较为光滑, 出现少许裂痕, 这是由于水蒸气在高温环境下对样品产生的刻蚀; 图 3(d) 是 $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{@ACSs}$ 进行活化后的横截面图, 进一步放大观察可以看到经过水蒸气活化后 $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{@ACSs}$ 的内部形成了发达的孔结构 (图 3(e)). 图 3(f) 是 BiOBr 负载到 $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{@ACSs}$ 的 SEM 图, 很明显发现一层 BiOBr 粉末紧紧包裹着 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@ACSs}$. 图 3(g) 是 $\text{BiOBr}/\text{Fe}_x\text{O}_y\text{@ACSs}$ 形貌的局部放大, 结果显示 BiOBr 结构形貌保持纳米片堆积. 根据 $\text{BiOBr}/\text{Fe}_x\text{O}_y\text{@ACSs}$ 样品的元素构成, 采用 EDX 对其分析. 由图 3(h-l) 可知, 元素 C, O, Bi, Br, Fe 在 $\text{BiOBr}/\text{Fe}_x\text{O}_y\text{@ACSs}$ 样品表面均匀地分布, 同时 Fe 元素的存在证实了 XRD 结果, 表明了 $\text{BiOBr}/\text{Fe}_x\text{O}_y\text{@ACSs}$ 复合催化剂的成功制备.

为了进一步分析 $\text{BiOBr}/\text{Fe}_x\text{O}_y\text{@ACSs}$ 样品表面元素的组成及价态, 采用 XPS 对样品进行分析 (图 4). 图 4(a) 为样品的全谱扫描图, C, O, Bi, Br, Fe 元素具有明显的峰位置, 同时不含其他杂质 (与图 2 中 EDX 结果一致). 图 4(b) 是 C 元素的高分辨谱图, 在 284.7 eV 为 C 结合能. 图 4(c) 是 O 1s 的高分辨光谱图, 530.7 eV 和 532.9 eV 归因于 Bi-O 键^[11] 和 Fe-O 键^[13] 的晶格. 图 4(d) 为 Bi 4f 高分辨谱图, 在 164.9 和

159.7 eV 对应于 Bi 4*f*_{5/2} 和 Bi 4*f*_{7/2}, 这是因为 BiOBr 中 Bi 元素存在 +3 价态^[21]. Br 高分辨谱图(图 4(e))中出现两个主峰(68.7 和 69.7 eV), 分别对应 Br 3*d*_{5/2} 和 Br 3*d*_{3/2} 轨道^[22]. 图 4(f) 的 711.8 和 725.2 eV 两个峰来源于 Fe 2*p*_{3/2} 和 Fe 2*p*_{1/2} 轨道的衍射峰^[23].

2.2 光学吸收性能及带隙结构分析

样品的光学性能是评价其光催化活性的重要参数, 图 5(a) 为所制样品的紫外可见漫反射光谱图, 其中 BiOBr 和 BiOBr/Fe_xO_y@ACSs 的带隙(*E_g*)可以通过 $(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^{n/2}$ ^[12-13] 等式结合外推截距法计算.

由图 5(a) 可知, BiOBr 对可见光表现出良好的吸收能力, 引入 Fe_xO_y@ACSs 后, BiOBr/Fe_xO_y@ACSs 的吸收带边出现红移, 可见光响应能力增强. 此外, 由于碳材料固有的吸光特性, BiOBr/Fe_xO_y@ACSs 的光吸收强度明显高于 BiOBr. 由图 5(a) 插图计算结果可知, BiOBr/Fe_xO_y@ACSs 和 BiOBr 的带隙(*E_g*)分别为 1.21 和 2.36 eV, 表明 Fe_xO_y@ACSs 的引入有利于提升 BiOBr 可见光响应能力.

半导体光催化剂的价导带位置决定其氧化还原能力强弱. 图 5(b) 的 VB-XPS 谱图可知, BiOBr 价带位置最大值为 1.81 eV, 结合 BiOBr 带隙值 *E_g* (2.36 eV) 计算 BiOBr 导带最大值为 -0.55 eV ($E_{CB} = E_{VB} - E_g$), 高于光还原 CO₂ 为 CO 的还原电势电位 ($E_0 = -0.53$ eV). 因此, BiOBr 样品理论上具有一定的光催化还原 CO₂ 性能.

2.3 CO₂ 吸附性能分析

光催化剂对 CO₂ 的吸附性能是影响光催化材料活性的一个重要因素. 从图 6 的 CO₂ 程序升温脱附图可知, 样品对 CO₂ 吸附能力从大到小依次为: ACSs, Fe_xO_y@ACSs, BiOBr. 对于 Fe_xO_y@ACSs 样品, 在 100 °C 出现的 CO₂ 解吸峰来源于 CO₂ 的物理吸附脱附, 而在 225 和 275 °C 出现 CO₂ 解吸峰, 则归因于催化剂对 CO₂ 弱的化学吸附^[19-20]. 对比纯 ACSs, Fe₂O₃/Fe₃O₄ 嵌入对 ACSs 物理吸附 CO₂ 的性能影响较小, 但是在化学吸附的方面, Fe_xO_y@ACSs 有更多微弱的 CO₂ 解吸峰, 这表明 Fe_xO_y 嵌入在一定程度上对 ACSs 对 CO₂ 化学吸附产生重要作用, 有助于 BiOBr 进一步活化 CO₂. Fe_xO_y@ACSs 对 CO₂ 的吸附远高于 BiOBr 样品, 进一步表明 CO₂ 在 Fe_xO_y@ACSs 表面结合能力比 BiOBr 更强. 因此, Fe_xO_y@ACSs 引入将使得更多 CO₂ 分子参与表面活化和催化反应, 从而能够提高光催化反应效率.

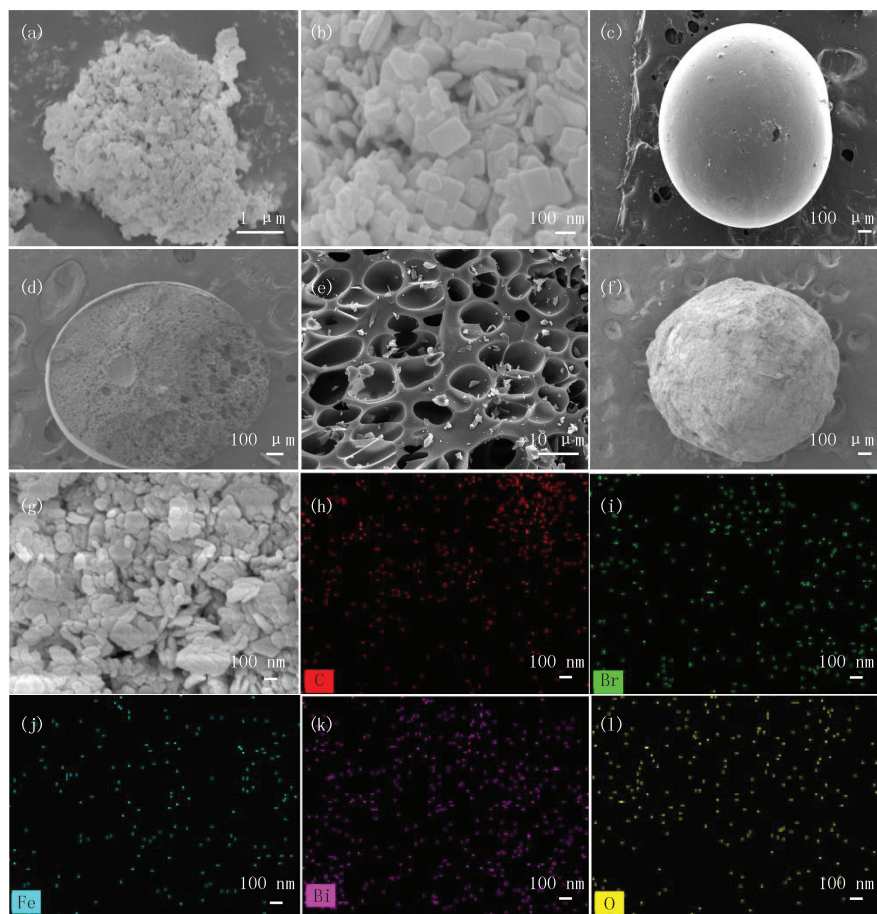


图3 BiOBr (a, b), Fe_xO_y@ACSs (c), Fe_xO_y@ACSs (d, e) 孔结构及局部放大和 BiOBr/Fe_xO_y@ACSs 的 SEM 图 (f, g), BiOBr/Fe_xO_y@ACSs 的 EDX 图 (h-l)

Fig. 3 SEM images of BiOBr (a, b), Fe_xO_y@ACSs (c), pore structures of Fe_xO_y@ACSs (d, e), BiOBr/Fe_xO_y@ACSs (f, g) and EDX of BiOBr/Fe_xO_y@ACSs (h-l)

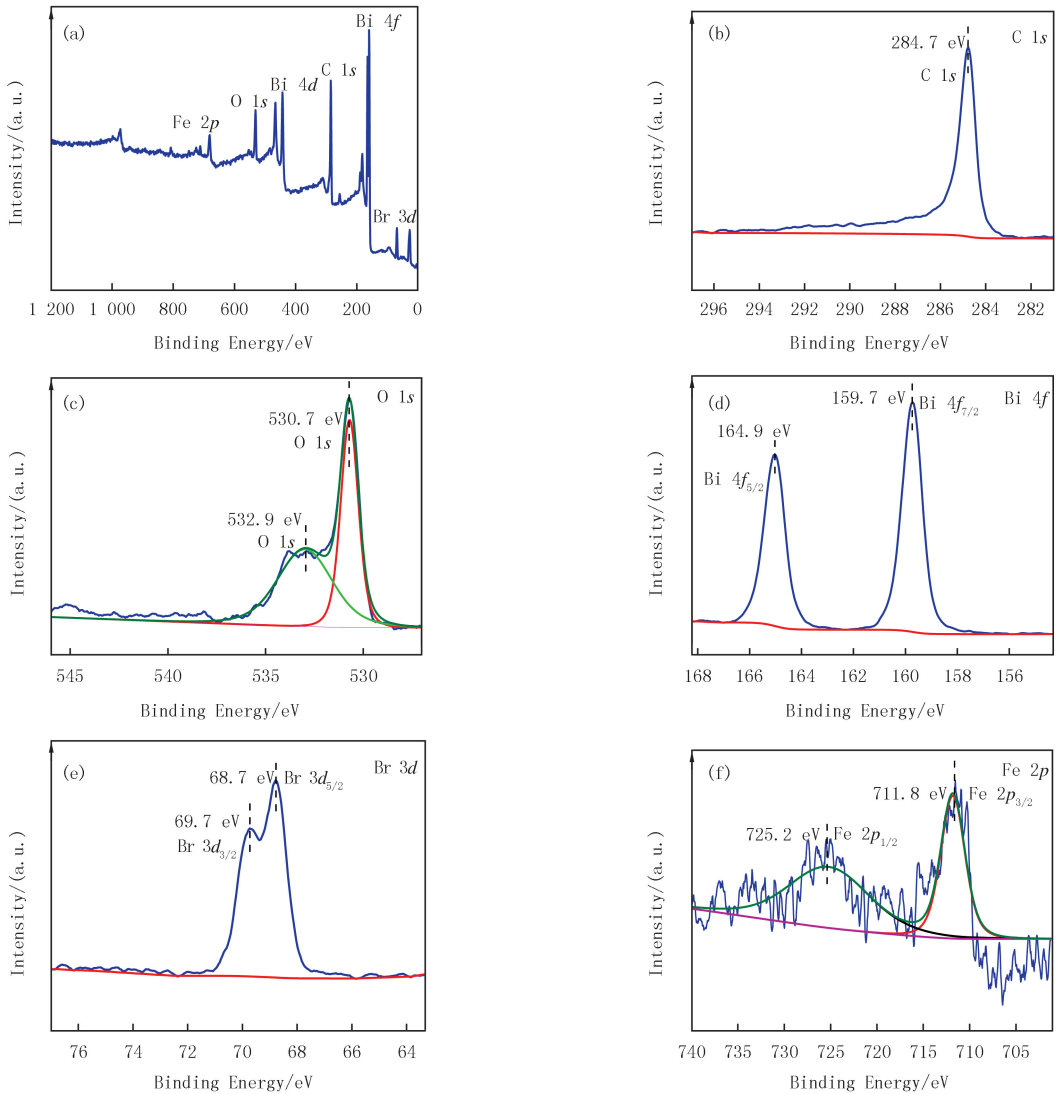


图4 BiOBr/Fe_xO_y@ACSs的XPS光谱:全谱扫描(a), C 1s(b), O 1s(c), Bi 4f(d), Br 3d(e), Fe 2p(f)

Fig. 4 XPS spectra of BiOBr/Fe_xO_y@ACSs: survey spectrum(a), C 1s(b), O 1s(c), Bi 4f(d), Br 3d(e), Fe 2p(f)

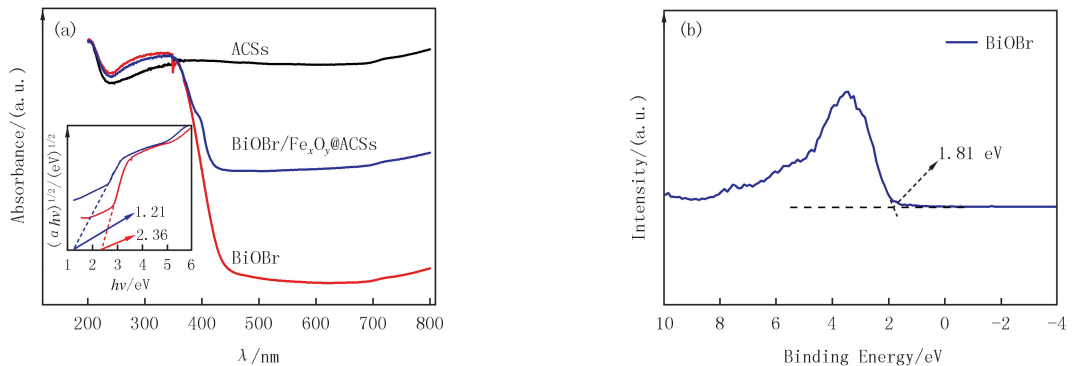


图5 ACSs, BiOBr和BiOBr/Fe_xO_y@ACSs的UV-vis DRS图谱(a)及BiOBr的VB-XPS图谱(b)

Fig. 5 UV-vis DRS spectra of ACSs, BiOBr and BiOBr/Fe_xO_y@ACSs(a) and VB-XPS spectra of BiOBr(b)

2.4 光催化活性

ACSs, BiOBr, Fe_xO_y@ACSs 和 BiOBr/Fe_xO_y@ACSs 在模拟太阳光条件下光催化还原 CO₂ 性能如图 7 所示.图 7(a, b)分别为 ACSs, BiOBr, Fe_xO_y@ACSs, BiOBr/Fe_xO_y@ACSs 的产量图和和产率图.在模拟太阳光照射 9 h 下, BiOBr/Fe_xO_y@ACSs 表现出最优的光还原 CO₂ 活性, 产量达到 394.65 μmol · g⁻¹.其中,

ACSs 没有光催化活性,但在其制备过程中嵌入 Fe_xO_y 后则表现出光催化还原 CO₂ 活性,CO 产量为 104.85 μmol · g⁻¹,产率为 11.65 μmol · g⁻¹ · h⁻¹.结合 CO₂-TPD 分析可知,这可能是由于 Fe_xO_y 有利于 CO₂ 的化学吸附,使更多 CO₂ 活性分子参与光催化还原反应.鉴于 ACSs 具有发达的孔隙结构、较大的比表面积和优良的 CO₂ 吸附性能,将 Fe_xO_y@ACSs 与 BiOBr 的光催化剂协同构筑 BiOBr/Fe_xO_y@ACSs 复合体系,表现出优异的光催化还原 CO₂ 产 CO 活性,产率达 43.85 μmol · g⁻¹ · h⁻¹,分别是 Fe_xO_y@ACSs 和 BiOBr 的 3.76 倍和 18.35 倍.另外,由图 7 (c,d) 可知,BiOBr/Fe_xO_y@ACSs 复合光催化剂体系的循环稳定性良好,经 3 次循环,CO 产率为 36.89 μmol · g⁻¹ · h⁻¹.

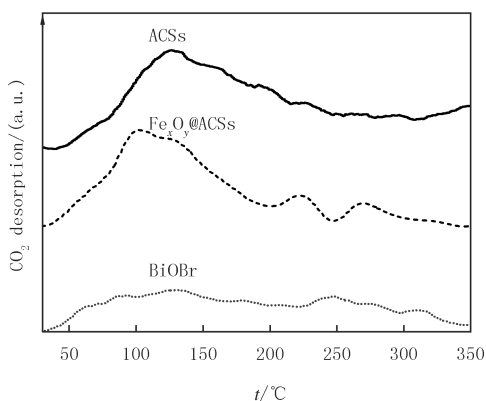


图6 ACSs, Fe_xO_y@ACSs和BiOBr的CO₂-TPD图
Fig. 6 CO₂-TPD of ACSs, Fe_xO_y@ACSs and BiOBr

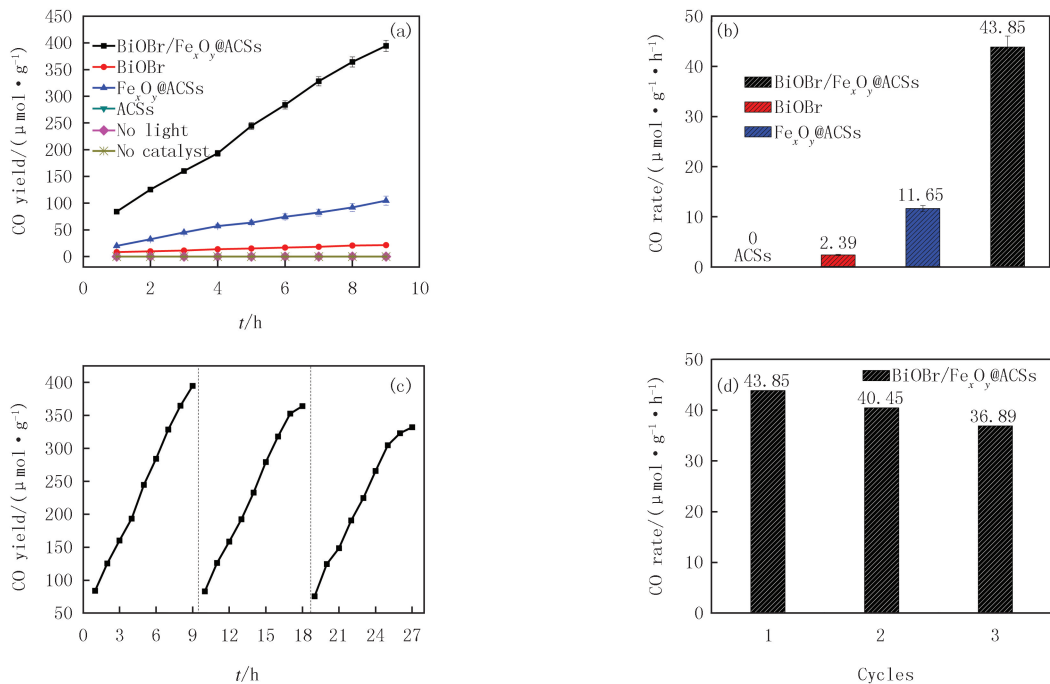


图7 模拟太阳光下ACSs, Fe_xO_y@ACSs, BiOBr和BiOBr/Fe_xO_y@ACSs CO产量图(a)和产率图(b)以及 BiOBr/Fe_xO_y@ACSs循环测试产率图(c)和产率图(d)

Fig. 7 CO yield(a) and CO rate(b) of ACSs, Fe_xO_y@ACSs, BiOBr and BiOBr/Fe_xO_y@ACSs and BiOBr/Fe_xO_y@ACSs activity cycle test CO yield(c) and CO rate(d) under simulated sunlight irradiation

2.5 光催化还原 CO₂ 机理

基于以上表征分析和实验测试结果,图 8 给出了 BiOBr/Fe_xO_y@ACSs 体系的光还原 CO₂ 作用机理.光催化还原 CO₂ 过程中,Fe_xO_y@ACSs 中孔结构表现出良好的 CO₂ 吸附能力,同时作为界面电荷转移载体在传输过程中促进 BiOBr 活化 CO₂,并捕获光生电子,形成相应 Fe²⁺ 和 Fe³⁺[14].在光照下,催化剂被激发产生光生电子-空穴对,其中 Fe³⁺ 可以捕获 BiOBr 的光生电子,并被还原为 Fe²⁺,因为 Fe³⁺ 具有更多的正还原电位,同时 Fe²⁺ 会被氧化成 Fe³⁺,传输到 Fe_xO_y@ACSs 表面上的 e⁻ 与吸附在 Fe_xO_y@ACSs 表面的 CO₂ 发生还原反应[15].其次,Fe_xO_y@ACSs 的引入拓宽了 BiOBr 光吸收范围,增强了光吸收强度,这也是

BiOBr/ Fe_xO_y @ACSs 催化体系光催化活性提高的原因之一。

3 结论

本文通过在制备 ACSs 的过程中掺入 Fe 盐,经碳化和活化后形成 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 ,并嵌入 ACSs 构筑良好吸附 CO_2 的 Fe_xO_y @ACSs 载体,通过浸渍法将 BiOBr 负载于其表面,最终合成高效吸附-光还原 CO_2 的

BiOBr/ Fe_xO_y @ACSs 复合光催化剂体系.研究表明,BiOBr/ Fe_xO_y @ACSs 孔径结构发达,BiOBr 样品负载前后结构形貌保持不变.在模拟太阳光的照射下,BiOBr/ Fe_xO_y @ACSs 光催化还原 CO_2 产 CO 活性最佳,产率达到 $43.85 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,分别是 Fe_xO_y @ACSs 和 BiOBr 的 3.76 倍和 18.35 倍,主要原因有三点:一是 Fe 元素嵌入 ACSs,形成相应 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} ,有助于 BiOBr 光生电子-空穴对的有效分离;二是 Fe_xO_y @ACSs 的引入提高了 BiOBr 的光吸收能力;三是将 Fe 引入 ACSs 提高了样品对 CO_2 的化学吸附,使得更多的 CO_2 活性分子参与光催化还原反应.本文研究工作可为 ACSs 的改性及半导体光催化复合体系构筑提供全新的革新策略和研究思路。

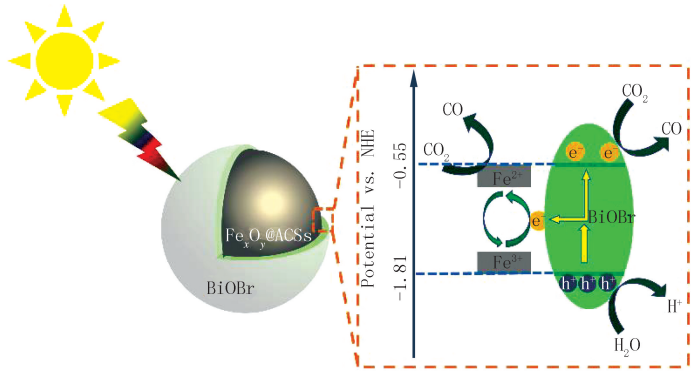


图8 BiOBr/ Fe_xO_y @ACSs的光催化机理图

Fig. 8 Photocatalysis mechanism diagram of BiOBr/ Fe_xO_y @ACSs

参 考 文 献

- [1] 张甄,王宝冬,赵兴雷,等.光电催化二氧化碳能源化利用研究进展[J].化工进展,2019,38(9):3927-3935.
ZHANG Z,WANG B D,ZHAO X L, et al.Research progress of energy utilization of CO_2 by photoelectrocatalysis[J].Chemical Industry and Engineering Progress,2019,38(9):3927-3935.
- [2] LI X,WEN J Q,LOW J, et al.Design and fabrication of semiconductor photocatalyst for photocatalytic reduction of CO_2 to solar fuel[J].Science China Materials,2014,57(1):70-100.
- [3] ZHANG K L,LIU C M,HUANG F Q, et al.Study of the electronic structure and photocatalytic activity of the BiOCl photocatalyst[J].Applied Catalysis B:Environmental,2006,68(3/4):125-129.
- [4] REN X J,GAO M C,ZHANG Y F, et al.Photocatalytic reduction of CO_2 on BiOX:Effect of halogen element type and surface oxygen vacancy mediated mechanism[J].Applied Catalysis B:Environmental,2020,274:119063.
- [5] WANG L,LIU G P,WANG B, et al.Oxygen vacancies engineering-mediated BiOBr atomic layers for boosting visible light-driven photocatalytic CO_2 reduction[J/OL].Solar RRL,[2021-01-15].https://doi.org/10.1002/solr.202000480.
- [6] FU F,SHEN H D,SUN X, et al.Synergistic effect of surface oxygen vacancies and interfacial charge transfer on $\text{Fe}(\text{III})/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ for efficient photocatalysis[J].Applied Catalysis B:Environmental,2019,247:150-162.
- [7] HITAM C N C,JALIL A A.A review on exploration of Fe_2O_3 photocatalyst towards degradation of dyes and organic contaminants[J].Journal of Environmental Management,2020,258:110050.
- [8] SHEN Z F,LI F F,LU J R, et al.Enhanced N_2 photofixation activity of flower-like BiOCl by in situ $\text{Fe}(\text{III})$ doped as an activation center [J].Journal of Colloid and Interface Science,2021,584:174-181.
- [9] WU L Y,MU Y F,GUO X X, et al.Encapsulating perovskite quantum dots in iron-based metal-organic frameworks(MOFs)for efficient photocatalytic CO_2 reduction[J].Angewandte Chemie International Edition,2019,58(28):9491-9495.
- [10] LÓPEZ-VELÁZQUEZ K,GUZMÁN-MAR J L,HERNÁNDEZ-RAMÍREZ A, et al.Synthesis of Fe-BiOBr-N by microwave-assisted solvothermal method;Characterization and evaluation of its photocatalytic properties[J].Materials Science in Semiconductor Processing,2021,123:105499.
- [11] LIU Y,HU Z F,YU J C.Iron enhanced visible-light-driven nitrogen fixation on BiOBr nanosheets[J].Chemistry of Materials,2020,32(4):1488-1494.
- [12] WEI Y P,YANG S Z,WANG P, et al.Iron(III)-bipyridine incorporated metal-organic frameworks for photocatalytic reduction of CO_2 with improved performance[J].Dalton Transactions,2021,50(1):384-390.
- [13] WICKRAMARATNE N P,JARONIEC M.Importance of small micropores in CO_2 capture by phenolic resin-based activated carbon

- spheres[J].*Journal of Materials Chemistry A*,2013,1(1):112-116.
- [14] PRZEPIÓRSKI J, TRYBA B, MORAWSKI A W. Adsorption of carbon dioxide on phenolic resin-based carbon spheres[J]. *Applied Surface Science*,2002,196(1/2/3/4):296-300.
- [15] AO Y H, TANG H, WANG P F, et al. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of BiOBr-AC composite photocatalyst[J]. *Composites Part B: Engineering*,2014,59:96-100.
- [16] ZHANG X C, REN G M, ZHANG C M, et al. Assisting Bi₂MoO₆ microspheres with phenolic resin-based ACSs as attractive tailor-made supporter for highly-efficient photocatalytic CO₂ reduction[J/OL]. *Green Energy & Environment*, [2021-01-15]. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2020.06.014>.
- [17] MCEVOY J G, CUI W Q, ZHANG Z S. Synthesis and characterization of Ag/AgCl-activated carbon composites for enhanced visible light photocatalysis[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*,2014,144:702-712.
- [18] MARSH H, RAND B. The process of activation of carbons by gasification with CO₂-I. Gasification of pure polyfurfuryl alcohol carbon[J]. *Carbon*,1971,9(1):47-61.
- [19] XU S H, ZHANG F Y, KANG Q, et al. The effect of magnetic field on the catalytic graphitization of phenolic resin in the presence of Fe-Ni[J]. *Carbon*,2009,47(14):3233-3237.
- [20] SHARMA A, VERMA N, SHARMA A, et al. Iron doped phenolic resin based activated carbon micro and nanoparticles by milling; Synthesis, characterization and application in arsenic removal[J]. *Chemical Engineering Science*,2010,65(11):3591-3601.
- [21] CUI Z K, SONG H T, GE S X, et al. Fabrication of BiOCl/BiOBr hybrid nanosheets with enhanced superoxide radical dominating visible light driven photocatalytic activity[J]. *Applied Surface Science*,2019,467/468:505-513.
- [22] MI Y W, LI H P, ZHANG Y F, et al. Synthesis of belt-like bismuth-rich bismuth oxybromide hierarchical nanostructures with high photocatalytic activities[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*,2019,534:301-311.
- [23] HUANG C J, HU J L, CONG S, et al. Hierarchical BiOCl microflowers with improved visible-light-driven photocatalytic activity by Fe(III) modification[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*,2015,174/175:105-112.

Study on the preparation and CO₂ photoreduction activity of Fe_xO_y@ACSs loaded BiOBr

Hao Ruigang¹, Liu Kangli^{2a}, Zhang Changming^{2b}, Lü Zhiping^{2a}, Zhang Xiaochao^{2a}

(1. Department of Environmental and Safety Engineering, Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030008, China; 2. a. College of Chemistry and Chemical Engineering; b. College of Mining Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Fe_xO_y/activated carbon spheres(Fe_xO_y@ACSs) with strong CO₂ adsorption capacity were synthesized via embedding Fe salt into the phenolic resin spheres on the basis of suspension polymerization method and then activated through high temperature carbonization and water vapor activation. Moreover, as-prepared BiOBr samples were loaded on the surface of Fe_xO_y@ACSs by simple impregnation method, obtaining the BiOBr/Fe_xO_y@ACSs composite photocatalysts with efficient adsorption-photocatalytic CO₂ reduction performance. The analysis results of XRD(X-ray diffraction analysis) and XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) confirmed that Fe element was embedded into the ACSs in the form of Fe₂O₃ and Fe₃O₄ compounds. Besides, SEM(scanning electron microscope) and CO₂-TPD(CO₂-temperature programmed desorption) results showed that Fe_xO_y@ACSs exhibited excellent pore structures and CO₂ adsorption capacity, and BiOBr photocatalyst was uniformly supported on the surface of Fe_xO_y@ACSs to form a good synergy effect. The photocatalytic CO₂ reduction tests illustrated that the yield (43.85 μmol · g⁻¹ · h⁻¹) of CO₂ photoreduction to CO over BiOBr/Fe_xO_y@ACSs was much higher than BiOBr(2.39 μmol · g⁻¹ · h⁻¹) and Fe_xO_y@ACSs(11.65 μmol · g⁻¹ · h⁻¹). Finally, a possible CO₂ photoreduction action mechanism of BiOBr/Fe_xO_y@ACSs was proposed and investigated. Our work should provide novel ideas and methods for the construction of the composite system with strong CO₂ adsorption and efficient photocatalytic CO₂ reduction ability.

Keywords: activated carbon spheres; BiOBr; iron oxide; photocatalysis; CO₂ reduction