Study on Preparation and Catalytic Activity of Fe₃O₄/BiOI under Visible Light Radiation

Qiang Zhang, Yao Chen, Xiaoxia Dong, Yimeng Cui, Guibin Shen, Qishe Yan*

College of Chemistry and Molecular Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou Henan Email: 2379285727@qq.com, *yanqishe@zzu.edu.cn

Received: Jun. 26th, 2016; accepted: Jul. 16th, 2016; published: Jul. 19th, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc. This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY). <u>http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/</u> Open Access

Abstract

Magnetic $Fe_3O_4/BiOI$ composite photocatalysts with visible light response were successfully fabricated through hydrothermal method and characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), UV-visible diffuse reflection spectroscopy (UV-vis DRS) respectively. The characterization results show that the grain sizes of composite photocatalysts samples were varied from 0.5 µm to 2 µm and their morphologies were spheroid. The activities of composite photocatalysts with different proportions were evaluated by photodegradation of methyl orange under visible-light irradiation. Results show that the 5% $Fe_3O_4/BiOI$ composite photocatalyst has the best photocatalytic activity. After 120 min of irradiation, removal rate of methyl orange reached to 81%, which was superior to the pure BiOI (40%). By the effect of the external magnetic field, the composite photocatalysts can be quickly and completely separated from the system, indicating a potential prospect in the practical application.

Keywords

Fe₃O₄, BiOI, Composite Photocatalyst, Visible Light, Magnetic Recovery

可见光催化剂Fe₃O₄/BiOI的制备 及其催化活性研究

张 强,陈 耀,董小霞,崔逸萌,申贵宾,燕启社*

郑州大学化学与分子工程学院,河南郑州

Email: 2379285727@qq.com, *yanqishe@zzu.edu.cn

收稿日期: 2016年6月26日; 录用日期: 2016年7月16日; 发布日期: 2016年7月19日

摘要

采用水热法合成了磁性的、可见光响应的Fe₃O₄/BiOI复合光催化剂,运用X射线衍射(XRD),扫描电子显 微镜(SEM),紫外 - 可见漫反射光谱(UV-vis DRS)对所制备的光催化剂进行了表征,结果显示所制备的 复合光催化剂的粒径范围为0.5~2 µm且形貌呈球形结构。在可见光照射下,通过降解甲基橙测定不同比 例复合光催化剂的活性大小,结果表明当Fe₃O₄的负载量为5%时,复合光催化剂具有最佳的光催化活性,甲基橙的降解率可达81%;而单纯的BiOI的降解率仅为40%。通过外部磁场的作用,Fe₃O₄/BiOI复合光 催化剂能快速彻底地从体系中分离。复合光催化剂实现了外部磁场控制的循环回收利用,在实际应用中 具有潜在的价值。

关键词

四氧化三铁,碘氧化铋,复合光催化剂,可见光,磁性回收

1. 引言

随着现代社会的不断发展,环境污染日益严重,环境问题逐渐成为全球关注的焦点。因此,治理污染, 保护环境已刻不容缓。近年来,作为一种新兴的技术,光催化因其能利用清洁能源——太阳光,并且具有 高效性、原料无毒、反应条件温和等特点,受到了人们的广泛关注[1]。光催化材料多种多样,二氧化钛(TiO₂) 作为一种最早发现的、研究最为广泛的半导体光催化剂[2],具有稳定的化学性质,较强的氧化性,无毒性 和价格低廉等优点,成为最有潜力的光催化剂之一[3]-[5]。然而,TiO₂有两个主要的缺陷,一方面,禁带 宽度太大导致它仅对紫外光有响应,而紫外光仅占太阳光谱的5%,因而限制了TiO₂对太阳光的有效利用; 此外,TiO₂的光生电子-空穴对复合率较高,从而降低了它的光催化活性,这些都限制了TiO₂在可见光催 化中的广泛应用[6]。因此,寻求高效的、对可见光有响应的新型光催化剂已成为人们研究的热点之一。

而铋系列光催化剂由于其 Bi6s 和 O2p 轨道的杂化提高了价带的位置,减小了禁带宽度,使得 Bi 系 列光催化剂对可见光区有较强的响应能力,并且在可见光照射下对有机污染物有良好的催化降解作用[7]。 作为一类新型的可见光催化剂,卤氧化铋 BiOX (X = Cl, Br, I)特殊的层状结构和内部电场,能够有效地促 进光生电子 - 空穴对的分离,从而显现出优异的光催化性能[8]。其中,BiOX 的带隙随 X 从 F 到 I 逐渐 减小,BiOI 具有最小的带隙,呈现出极佳的光催化性能[9]-[11]。虽然 BiOX 较 TiO₂ 的光催化性能有所提 高[12],但是铋类催化剂难以从体系中快速、彻底地分离,一方面会对体系造成二次污染,另一方面催化 剂难以循环利用,使用成本增高,使其离实际应用仍有较大的距离[13]。Fe₃O₄ 具有良好的磁性、并且价 格低廉原料易得[14],将其掺杂在 BiOI 中,可以使制备的复合光催化剂具有强的磁分离能力,因此可以 通过外界磁场将催化剂从体系中快速分离,实现有效的循环利用[15]-[19]。

本文用水热法合成了 Fe₃O₄/BiOI 复合光催化剂,运用 X 射线粉末衍射(XRD),扫描电子显微镜(SEM), 紫外-可见漫反射光谱(UV-vis DRS)对所制备的复合光催化剂表征光催化剂的成分、形貌及光吸收性质。 通过在氙灯下降解甲基橙来表征复合光催化剂的催化活性大小;在外部磁场的作用下表征复合光催化剂 的磁分离能力。本实验采用的复合光催化剂的制备过程,具有反应温度较低,条件简单易行的特点,对 磁性光催化复合材料的制备具有一定指导和借鉴意义,且所制备的光催化剂更易分离利用,对未来实际 应用有着更大的潜在价值。

2. 实验部分

2.1. 实验试剂

所用试剂均为分析纯,实验用水均为去离子水(Million 超纯水机,美国 Millipore 公司)。无水乙醇购 买于天津市德恩化学试剂有限公司;乙二醇,六水合三氯化铁购买于天津市化学试剂一厂;氨水,硝酸 铋和油酸购买于天津市科密欧化学试剂有限公司;碘化钾购买于广东省化学试剂工程技术研究开发中心。

2.2. 光催化剂的合成

2.2.1. Fe₃O₄的合成

称取 0.500 g FeCl₃·6H₂O, 3.000 g NaAC 加入到 30 mL 乙二醇内,再加入 10 mL 油酸,50℃恒温水浴 搅拌 20 min,将溶液转移至反应釜中在 200℃下反应 20 h。产物冷却至室温后,用无水乙醇和去离子水 洗涤多次,在 80℃下干燥。

2.2.2. Fe₃O₄/BiOI 的合成[20]

称取 1.455 g Bi(NO₃)₃·5H₂O 和相应量的 Fe₃O₄ 溶于 20 mL 乙二醇中,记作溶液 A,将 0.498 g KI 溶于 30 mL 去离子水,记作溶液 B。将溶液 B 缓慢逐滴滴加到溶液 A 中,加毕,调节 pH 至 11,搅拌 10 min 后转移至反应釜中,在 140℃下反应 24 h。产物冷却至室温后,用无水乙醇和去离子水洗涤多次,80℃下烘干。

2.3. Fe₃O₄/BiOI 光催化剂的表征

采用 Fe₃O₄/BiOI 光催化剂固体粉末进行表征。用 PW-1710 型号的 X 射线衍射仪(XRD,德国菲利普 公司)表征光催化剂晶体的成分;用 TM-1000 型号的扫描电子显微镜(SEM,日本日立公司)表征光催化剂 的微观形貌和粒径大小;用 Cary5000 型号的紫外 - 可见光漫反射光谱仪(UV-vis DRS,美国安捷伦公司) 表征光催化剂的光学性质。

2.4. 光催化剂催化活性的测定

用 Shimadzu UV-2450 型号的紫外 - 可见分光光度计(日本岛津公司)测出溶液的浓度;向 50 mL、20 mg/L 的甲基橙溶液中加入 0.050 g 光催化剂,将悬浮液避光搅拌 30 min,使甲基橙和复合光催化剂之间 达到吸附 - 解吸平衡,用紫外 - 可见分光光度计测出此时溶液的浓度,记为 *c*₀;采用 300 W 氙灯(南京胥 江机电厂)作为可见光光源,进行光催化活性测定。将悬浮液放置在氙灯下照射并不断搅拌,每隔特定的时间间隔,吸取一定量的溶液,经 0.45 μm 的滤头过滤后,用紫外 - 可见分光光度计测出此时溶液的浓度,记为 *c*_t。通过甲基橙的降解率来评价 Fe₃O₄/BiOI 复合光催化剂的光催化活性。

降解率计算公式 $D = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \times 100\%$

D——甲基橙的降解率; c_0 ——甲基橙溶液的初始浓度(mg/L); c_t ——光照 t 时刻后, 甲基橙溶液的浓度(mg/L)。

3. 结果与讨论

3.1. 复合光催化剂的表征

3.1.1. Fe₃O₄/BiOI 复合光催化剂的 XRD 分析

XRD 可以确定复合光催化剂中物质的成分,图1为所制备的光催化剂的 XRD 图谱。由图1可见,



BiOI 在 2θ 为 7.70°, 29.15°, 31.09°, 33.03°, 46.00°, 47.70°, 53.49°, 56.66°, 58.06°处出现了 9 个衍射 峰, 经与标准卡片(No. 73-2062)相对比, 属于 BiOI 的特征衍射峰, 分别对应(001)(012)(013)(004)(020)(114) (122)(115)(024)晶面。从图中可以看出, 样品的 XRD 衍射峰较窄, 峰形尖锐, 没有出现杂峰, 表明所制 备的样品纯度较高, 结晶完整。结果表明, 样品的 XRD 图谱中不仅出现了 BiOI 的特征衍射峰, 在 2θ 为 64.85°处出现了对应的 Fe₃O₄ 衍射峰, 从而证明了 Fe₃O₄ 负载在了 BiOI 上。

3.1.2. Fe₃O₄/BiOI 复合光催化剂 SEM 的分析

微粒的尺寸大小和外观形貌特征可以通过 SEM 进行直观表征;本文所制备的复合光催化剂的 SEM 如图 2 所示。从图 2(A)中可以看出 BiOI 光催化剂由粒径为 0.5~1 μm 呈球形的微粒堆积而成,且表面有 许多小孔,呈团聚状态;从图 2(B)中可以看出 5%Fe₃O₄/BiOI 复合光催化剂由粒径为 1~2 μm 且表面光滑 的呈球形的微粒堆积而成,呈团聚状态,聚集明显;从图 2(C)中可以看出 7%的复合光催化剂是由粒径 为 0.5~1.5 μm 的微粒堆积而成,表面不再光滑,仍呈团聚状态,且聚集更加明显。结果表明,随着 Fe₃O₄ 的负载量增大,复合光催化剂聚集现象越来越明显,可能是由于 Fe₃O₄ 的量增大导致 7%Fe₃O₄/BiOI 复合 光催化剂的表面比 5%Fe₃O₄/BiOI 复合光催化剂的表面更粗糙。

3.1.3. Fe₃O₄/BiOI 复合光催化剂 UV-vis DRS 的分析

UV-vis DRS 用于分析 BiOI 和 Fe₃O₄/BiOI 复合光催化剂的光吸收性质。如图 3 所示,BiOI 的吸收边 界为 584 nm, 2% Fe₃O₄/BiOI 复合光催化剂的吸收边界为 538 nm,5% Fe₃O₄/BiOI 复合光催化剂的吸收边 界为 503 nm,7% Fe₃O₄/BiOI 复合光催化剂的吸收边界为 486 nm;按公式 Eg = 1240/ λ g 计算[21],BiOI, 2% Fe₃O₄/BiOI,5% Fe₃O₄/BiOI 和 7% Fe₃O₄/BiOI 的禁带宽度分别为 2.12 eV,2.30 eV,2.47 eV 和 2.55 eV, 表明随着 Fe₃O₄ 负载量的增大,复合光催化剂的禁带宽度逐渐变大,说明复合光催化剂的吸收边界逐渐 发生蓝移。复合光催化剂在充分利用可见光的前提下,氧化还原能力也有所增强。







Fe₃O₄/BiOI, 7% Fe₃O₄/BiOI 聲 3. BiOI, 2% Fe₃O₄/BiOI, 5% Fe₃O₄/BiOI, 7% Fe₃O₄/BiOI 的 UV-vis DRS 图

3.2. Fe₃O₄负载量对光催化剂活性的影响

Fe₃O₄负载量对光催化活性的影响如图 4 所示; 经 120 min 氙灯的照射,单纯的 BiOI 对甲基橙降解 率达到 40%;当 Fe₃O₄负载量为 2%时,复合光催化剂对甲基橙的降解率为 57%;当 Fe₃O₄负载量为 5% 时,复合光催化剂对甲基橙的降解率达到 81%;而当 Fe₃O₄负载量为 7%时,复合光催化剂对甲基橙的降 解率达到 59%。由此可知,BiOI 与 Fe₃O₄复合后,复合光催化剂的催化活性明显变高。随着 Fe₃O₄负载 量的增大,复合光催化剂的催化活性先增大后减小,当 Fe₃O₄的负载量为 5%时,催化活性最佳。这可能 是因为一方面 5% Fe₃O₄/BiOI 具有合适的带隙能,另一方面 Fe₃O₄的负载量较为合适,既能保证复合光催 化剂良好的磁性,又能避免复合光催化剂本身的磁团聚。

3.3. 光催化剂对甲基橙的降解谱图

甲基橙的扫描全谱如图 5 所示。图 5(a)、图 5(b)和图 5(c)分别为 BiOI, 5% Fe₃O₄/BiOI, 7% Fe₃O₄/BiOI



Figure 4. Degradation activity of BiOI, 2% Fe₃O₄/BiOI, 5% Fe₃O₄/BiOI and 7% Fe₃O₄/BiOI to methyl orange 留 4. BiOI, 2% Fe₃O₄/BiOI, 5% Fe₃O₄/BiOI 和 7% Fe₃O₄/ BiOI 对甲基橙的降解活性



Figure 5. Degradation spectrum of graph for BiOI (a), 5% Fe₃O₄/BiOI (b), 7% Fe₃O₄/BiOI (c) on degradation of methyl orange 图 5. BiOI (a), 5% Fe₃O₄/BiOI (b), 7% Fe₃O₄/BiOI (c)复合光催化剂对甲基橙的降解谱图



能力; (b)为 7% Fe₃O₄/BiOI 固体粉末对外部磁场的响应 能力

光催化剂对甲基橙降解的扫描全谱。由于甲基橙的特征峰强度响应值与对应的甲基橙浓度具有一定的线性相关性,因此可以通过反应过程中,甲基橙的特征峰响应值的变化情况推断对应催化剂的催化活性。从图中可明显看出,在相同时间间隔内,图 5(b)中甲基橙的特征峰响应值变化最为明显,这表明 5%Fe₃O₄/BiOI的降解率更高。

3.4. 不同比例的复合光催化剂磁性大小的比较

Fe₃O₄/BiOI 复合光催化剂要实现在外部磁场下循环多次回收和利用,就必须具有良好的磁场响应性能。在考察了 Fe₃O₄/BiOI 复合粒子的催化性能的基础上,本实验进一步用磁铁考察了粒子的磁场响应性能。结果表明,干燥后的复合光催化剂固体粉末(图 6(a)、图 6(b))在外部磁场的作用下表现出良好的磁性。 这直观地说明了 Fe₃O₄/BiOI 复合光催化剂对外部磁场具有良好的响应性能,能够通过外部磁场的作用下 分离,富集,回收和循环利用。

4. 结论

采用条件温和、方法简单的水热法制备了具有磁性的,可见光响应的 Fe₃O₄/BiOI 复合光催化剂。通 过 XRD, SEM, UV-vis DRS 对所制备的光催化剂进行了表征,结果表明复合光催化剂的粒径范围为 0.5~2 μm 且外观相貌呈球形结构。通过降解甲基橙可知,当 Fe₃O₄的负载量为 5%时,得到的 Fe₃O₄/BiOI 的光 催化活性最佳。120 min 氙灯照射后,5% Fe₃O₄/BiOI 对甲基橙的降解率可达 81%。降解完成后,用磁铁 吸附, Fe₃O₄/BiOI 很快从体系中分离,从而实现磁场控制的循环回收利用,因此在工业上有着潜在的应 用价值。

致 谢

在此特别感谢燕启社老师给我们提供的指导和支持以及许萌萌师姐和赵雅蕾师姐的指正和帮助,和 实验室的师兄师姐们和队友们的大力帮助,才使我们的工作顺利完成!

基金项目

郑州大学大学生创新创业训练计划项目(项目编号 2015xjxm177)资助。

参考文献 (References)

- Hu, C.C., Hsu, T.C. and Lu, S.Y. (2013) Effect of Nitrogen Doping on the Microstructure and Visible Light Photocatalysis of Titanate Nanotubes by a Facile Cohydrothermal Synthesis via Urea Treatment. *Applied Surface Science*, 280, 171-178. <u>http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.04.120</u>
- [2] Paramasivam, I., Jha, H., Liu, N. and Schmuki, P. (2012) A Review of Photocatalysis Using Self-Organized TiO₂ Nanotubes and Other Ordered Oxide Nanostructures. *Small*, 8, 3073-3103. <u>http://dx.doi.org/10.1002/smll.201200564</u>
- Kubacka, A., García, M.F. and Colón, G. (2012) Advanced Nanoarchitectures for Solar Photo-Catalytic Applications. *Chemical Reviews*, 112, 1555-1614. <u>http://dx.doi.org/10.1021/cr100454n</u>
- [4] Zhang, Y., Ma, Q.B., Gao, L. and Hensen, E.J.M. (2013) Preparation and Photoelectrochemical Properties of Nitrogen Doped Nanotubular TiO₂ Arrays. *Applied Surface Science*, **282**, 174-180. http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.05.096
- [5] Hu, C.C., Hsu, T.C. and Lu, S.Y. (2013) Effect of Nitrogen Doping on the Microstructure and Visible Light Photocatalysis of Titanate Nanotubes by a Facile Cohydrothermal Synthesis via Urea Treatment. *Applied Surface Science*, 280, 171-178. <u>http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.04.120</u>
- [6] Li, Z.-P., Wen, Y.-Q., Shang, J.-P., Wu, M.-X., Wang, L.-F. and Guo, Y. (2014) Magnetically Recoverable Cu₂O/Fe₃O₄ Composite Photocatalysts: Fabrication and Photocatalytic Activity. *Chinese Chemical Letters*, 25, 287-291. <u>http://dx.doi.org/10.1016/j.cclet.2013.10.023</u>
- [7] Saison, T. (2011) Bi₂O₃, BiVO₄ and Bi₂WO₆: Impact of Surface Properties on Photo-Catalytic Activity under Visible Light. *The Journal of Physical Chemistry*, **115**, 2-11.
- [8] Zhang, L., Xu, S., Chen, G.X., Ma, X.L., Huang, Q. and Wu, T. (2013) Research on Microwave Conditions of Synthesis for Photo-Catalyst BiOI. *Guangzhou Chemical Industry*, 41.
- [9] Xu, M.M., Zhao, Y.L. and Yan, Q.S. (2015) Efficient Visible-Light Photocatalytic Degradation of Sulfadiazine Sodium with Hierarchical Bi₇O₉I₃ under Solar Irradiation. *Water Science and Echnology*, 72, 2122-2131. http://dx.doi.org/10.2166/wst.2015.433
- [10] Zhang, K.L., Liu, C.M., Huang, F.Q., et al. (2006) Study of the Electronic Structure and Photo-Catalytic Activity of the BiOCl Photo-Catalyst. Applied Catalysis B: Environmental, 68, 125-129.
- [11] Zhang, L.Y., Yan, Q.S., Wang, Y.Y. and Zhang, R.Q. (2015) Degradation of Sulfadimethoxine and Products in Aqueous Solution by BiOI under Visible Light with H₂O₂. Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry, 45, 1245-1250. <u>http://dx.doi.org/10.1080/15533174.2013.862682</u>
- [12] Dong, F., Sun, Y.J., Fu, M., Wu, Z.B. and Lee, S.C. (2012) Room Temperature Synthesis and Highly Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity of Porous BiOI/BiOCl Composites Nanoplates Microflowers. *Journal of Hazardous Materials*, 219-220, 26-34.
- [13] Zhang, L.W., Wang, Y.J., Cheng, H.Y., et al. (2009) Synthesis of Porous Bi₂WO₆ Thin Films as Efficient Visible-Light-Active Photocatalysts. Advanced Materials, 21, 1286-1290. <u>http://dx.doi.org/10.1002/adma.200801354</u>
- [14] Xua, L.J. and Wang, J.L. (2015) Degradation of 2,4,6-Trichlorophenol Using Magnetic Nanoscaled Fe₃O₄/CeO₂ Composite as a Heterogeneous Fenton-Like Catalyst. *Separation and Purification Technology*, **149**, 255-264. http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2015.05.011
- [15] Zhan, S.H., Zhu, D.D., Ma, S.L., Yu, W.C., Jia, Y.N., Li, Y., Yu, H.B. and Shen, Z.Q. (2015) Highly Efficient Removal of Pathogenic Bacteria with Magnetic Graphene Composite. ACS Applied Materials & Interfaces, 7, 4290-4298. <u>http://dx.doi.org/10.1021/am508682s</u>
- [16] Jafar Hoseini, S., Heidari, V. and Nasrabadi, H. (2015) Magnetic Pd/Fe₃O₄/Reduced-Graphene Oxide Nanohybrid as an Efficient and Recoverable Catalyst for Suzuki-Miyaura Coupling Reaction in Water. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, **396**, 90-95. <u>http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2014.09.009</u>
- [17] Wang, J.H., Wang, H., Jiang, J.J., *et al.* (2012) Nonpolar Solvothermal Fabrication and Electromagnetic Properties of Magnetic Fe₃O₄ Encapsulated Semimetal Bi Nanocomposites. *Crystal Growth Design*, **12**, 3499-3504. <u>http://dx.doi.org/10.1021/cg300198r</u>
- [18] Wang, Y., Li, S.K., Xing, X.R., et al. (2011) Self-Assembled 3D Flowerlike Hierarchical Fe₃O₄@Bi₂O₃ Core-Shell Architectures and Their Enhanced Photocatalytic Activity under Visible Light. Chemistry, 17, 4802-4808.
- [19] Li, J.Z., Zhong, J.B., He, X.Y., et al. (2013) Enhanced Photocatalytic Activity of Fe₂O₃ Decorated Bi₂O₃. Applied Surface Science, 284, 527-532. <u>http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.07.128</u>
- [20] Li, X.W., Niu, C.G., Huang, D.W., Wang, X.Y., Zhang, X.G., Zeng, G.M. and Niu, Q.Y. (2013) Preparation of Magnetically Separable Fe₃O₄/BiOI Nanocomposites and Its Visible Photocatalytic Activity. *Applied Surface Science*, 286, 40-46. <u>http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.08.139</u>
- [21] 朱遂一, 徐东方, 方帅, 耿直, 杨霞. 太阳光响应型 Ag₂S/Ag₃PO₄ 复合材料的制备及催化降解水杨酸[J]. Chemcial Journal of Chinese Universities, **35**, 1286-1292.

Hans汉斯

期刊投稿者将享受如下服务:

- 1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
- 2. 为您匹配最合适的期刊
- 3. 24 小时以内解答您的所有疑问
- 4. 友好的在线投稿界面
- 5. 专业的同行评审
- 6. 知网检索
- 7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <u>http://www.hanspub.org/Submission.aspx</u>