

γ -Fe₂O₃/BiOI 光催化材料的制备及其性能研究

韩影, 李微, 李静, 倪刚*

(宁夏大学化学化工学院, 宁夏银川 750021)

摘要: 利用水热法合成了新型磁性 γ -Fe₂O₃/BiOI 纳米复合材料,并用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、紫外可见漫反射(UV-Vis DRS)、能谱元素分析(EDS)、磁性表征(VSM)对其结构进行表征。通过在可见光下降解亚甲基蓝(MB),对其光催化性能进行评价,结果表明,5% γ -Fe₂O₃/BiOI 磁性复合材料的光催化活性较好,60 min 对 MB 的降解率达到 97%。可在外加磁场的的作用下实现快速分离与回收。光催化剂的回收循环实验表明,3 次循环利用后对 MB 的光催化降解率仅小幅下降,说明其具有很好的重复稳定性。

关键词: 光催化; γ -Fe₂O₃;BiOI

中图分类号: O643.32;TB39

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)03-0117-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.03.028

Preparation and propertie of γ -Fe₂O₃/BiOI photocatalytic material

HAN Ying, LI Wei, LI Jing, NI Gang*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, China)

Abstract: Novel magnetic γ -Fe₂O₃/BiOI nanocomposites with visible light response are successfully fabricated and characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), UV-Vis diffuse reflectance (UV-Vis DRS), energy dispersive elemental analysis (EDS) and magnetic characterization (VSM), respectively. The photocatalytic activities of the γ -Fe₂O₃/BiOI products are evaluated via the photodegradation of methylene blue (MB) solution under visible-light radiation. The results show that better photocatalytic activity can be achieved by using 5% of γ -Fe₂O₃/BiOI magnetic composites as catalyst. The degradation rate reaches 97% after degradation for 60 min. Moreover, rapid separation and recovery of the γ -Fe₂O₃/BiOI magnetic composites can be facilitated under the external magnetic field. The photocatalytic degradation rate of MB is only slightly decreased after 3 cycles, indicating good repeatability.

Key words: photocatalytic; γ -Fe₂O₃; BiOI

近年来,半导体光催化技术引起人们的普遍关注^[1-2]。应用于工业过程中的光催化剂大多都是响应紫外光,具有高的电子-空穴复合率,而且作为粉体光催化材料有易失活,不稳定,不利于重复使用等不足^[3],使得其在应用过程中有很大的局限性,并且加大了处理成本。因此,对于液相反应体系,光催化技术的焦点之一是光催化剂的分离回收及光催化剂的稳定性^[4]。

铁磁性的纳米化合物由于其稳定性和高效的回收利用性而被广泛关注^[5]。研究发现, γ -Fe₂O₃在光催化方面具有广阔的潜在应用价值^[6]。 γ -Fe₂O₃是一种强磁性物质,可用其作光催化剂的载体,这样的复合可使得光催化材料利于分离^[7]。BiOI的禁带宽度为 1.7~1.9 eV 左右,具有较强的可见光吸收性能^[8-11],制备材料低廉、无毒,同时具有很好的稳定性。因此, γ -Fe₂O₃和 BiOI 的复合被

看作是切实可行的合成光催化材料,在材料的稳定性和可回收利用方面有卓越的优势。

1 实验部分

1.1 实验试剂

硝酸铋、硝酸铁、氯化亚铁、乙二醇、碘化钾、浓氨水、亚甲基蓝(MB),均为分析纯。

1.2 γ -Fe₂O₃/BiOI 复合材料的制备

γ -Fe₂O₃的制备:采用共沉淀法制备,按 1:2 的摩尔比称取一定量的 FeCl₂ 和 Fe(NO₃)₃·H₂O,加水溶于三口烧瓶中,水浴搅拌溶解,40℃时缓慢滴加浓氨水得黑色沉淀,升温至 60℃后恒温搅拌 30 min,收集沉淀洗涤,烘干,研磨得纳米 γ -Fe₂O₃ 粉末。

γ -Fe₂O₃/BiOI 的制备:称取 2 mmol 的 Bi(NO₃)₃·5H₂O 加入到 20 mL 乙二醇中,超声溶解,加入 2 mmol KI 完全溶解后加入蒸馏水,出现红

收稿日期:2016-09-10

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21567021,21365016);宁夏大学提升综合实力建设项目(8016-18)

作者简介:韩影(1991-),女,硕士,主要从事光催化材料的制备,807023149@qq.com;倪刚(1971-),男,博士,教授,主要从事功能材料的制备,通讯联系人,nigang@nxu.edu.cn。

色沉淀后用氨水调节 pH,在室温下搅拌 1 h。加入不同量的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉末,继续超声 2 h。将混合液倒入反应釜在 160℃ 下反应 12 h,取出样品,洗涤离心,80℃ 干燥后,得到 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的质量分数分别为 5%、10%、15%、20%、25% 的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{BiOI}$ 。

1.3 光催化降解实验

光催化反应于自制的反应容器中进行,光源为球形氙灯,溶液与光源的距离为 25 cm。将 0.1 g $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{BiOI}$ 和 100 mL 10 mg/L MB 溶液置于反应器中,避光磁力搅拌 1 h,达到吸附平衡后,打开光源,每隔 10 min 取样,通过外磁场作用分离后取上清液,测其吸光度。计算其降解率 (D):

$$D = [(A_0 - A_t)/A_0] \times 100\%$$

式中: A_0 为目标降解溶液未降解时的吸光度; A_t 为降解 t 时间后溶液的吸光度。

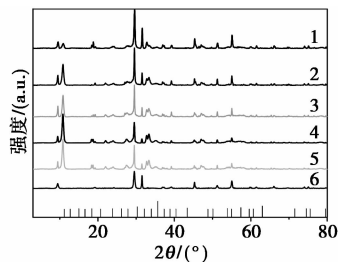
1.4 样品的表征

利用日本理学生产的 Dmax2000/PC 型 X-射线粉末衍射仪对样品进行 XRD 测试,分析其晶体结构和相组成;利用日本 GEOS 公司生产的 JSM-7500F 扫描电子显微镜对样品的微观形貌进行观察;UV-Vis DRS 测试在装有 60 mm 积分球的 UV-2550 型紫外-可见分光光度计上进行,以 BaSO_4 (分析纯) 作参比,测定波长为 200 ~ 800 nm,波长扫描间隔为 0.5 nm;利用德国布鲁克 AXS 公司生产的 JSM-7500F/QUANTAX 型能谱元素分析仪测量样品的组成;利用美国 Quantum Design 公司生产的 MPMS-XL-7 型交流直流磁化率测试仪对样品的磁化性能进行表征。

2 光催化剂的表征

2.1 XRD 分析

不同质量分数的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁性复合样品的 XRD 谱图如图 1 所示。



1—5% $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{BiOI}$; 2—10% $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{BiOI}$;
3—15% $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{BiOI}$; 4—20% $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{BiOI}$;
5—25% $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{BiOI}$; 6—BiOI

图 1 光催化剂的 XRD 图谱

由图 1 可以看出,所制备的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{BiOI}$ 样品的所有特征衍射峰都与 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的标准卡片 (PDF# 25-1402)、BiOI 的标准卡片 (PDF# 10-0445) 相吻合。未发现其他晶相和杂质的 XRD 衍射峰,说明合成了纯度较高的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{BiOI}$ 复合光催化剂。

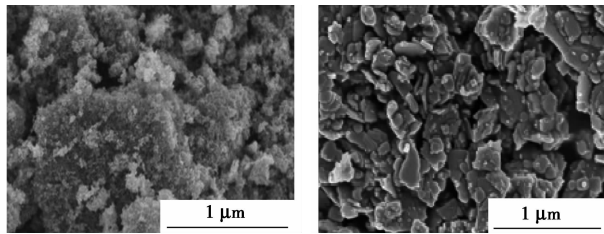
2.2 SEM 分析

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{BiOI}$ 复合材料的 SEM 图如图 2 所示。从图 2(a) 中可以看出, Fe_2O_3 是粒径为 10 nm 左右大小不同的纳米球形。图 2(b) 中片状 BiOI 表面有小球形颗粒,结合 XRD 分析可知,这些球形颗粒为 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。因此, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 成功复合在 BiOI 表面,其粒径为 20 ~ 100 nm。

(上接第 116 页)

参考文献

- [1] Solov'yanov A A. Associated petroleum gas faring: Environmental issues[J]. Russian Journal of General Chemistry, 2011, 81(12): 2531-2541.
- [2] Braginskii O B, Chernavskii S Y. Utilization of associated petroleum gas: Economic issues[J]. Russian Journal of General Chemistry, 2011, 81(12): 2542-2546.
- [3] Bian H J, Xu W D, Li X X, et al. A novel process for natural gas liquids recovery from oil field associated gas with liquefied natural gas cryogenic energy utilization[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2011, 19(3): 452-461.
- [4] Li Q Y, Ju Y L. Design and analysis of liquefaction process for offshore associated-gas resources[J]. Applied Thermal Engineering, 2010, 30(16): 2518-2525.
- [5] Moiseeva L S. Carbon dioxide corrosion of oil and gas field equipment[J]. Protection of Metals, 2004, 41(1): 76-83.
- [6] 范庆虎, 李红艳, 王洁, 等. 海上天然气液化装置中酸性气体的脱除技术[J]. 天然气工业, 2010, 30(7): 93-97.
- [7] 王天明, 邵拥军, 王春燕, 等. 中小型液化天然气装置净化和液化工艺研究[J]. 石油与天然气化工, 2007, 36(3): 191-193.
- [8] 陈建峰. 超重力技术及应用: 新一代反应与分离技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 1-11.
- [9] 邢银全, 刘有智, 王其仓, 等. 超重力法脱除合成氨原料气中二氧化碳的实验研究[J]. 天然气化工(C1 化学与化工), 2008, 33(1): 29-33.
- [10] 高升, 刘学军, 王广全, 等. 喷射式超重力旋转床吸收 CO_2 的研究[J]. 化工进展, 2011, 30(S1): 822-824. ■

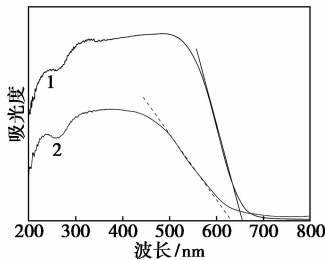


(a) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (b) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{BiOI}$ 复合材料

图2 不同光催化剂的扫描电镜图

2.3 紫外可见漫反射 (UV-Vis DRS) 分析

BiOI 和 5% $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{BiOI}$ 的 UV-Vis DRS 光谱图如图 3 所示。



1— BiOI ; 2— $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{BiOI}$

图3 不同光催化剂样品的 UV-Vis DRS 光谱

由图 3 可以看出, 2 种光催化剂在 200 ~ 700 nm 都有光吸收, 且光吸收能力大小为 5% $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{BiOI} > \text{BiOI}$ 。利用切线法得出 BiOI 、5% $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{BiOI}$ 样品的光吸收阈值 (λ_g) 分别为 656 nm 和 640 nm。利用公式 $E_g = 1240/\lambda_g$ 计算其禁带宽度 (E_g) 分别为 1.89 eV 和 1.94 eV。与 BiOI 相比, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 与 BiOI 的复合会在一定程度上增加光催化剂的禁带宽度, 减少对可见光的响应范围, 使其光催化活性略有降低, 但光吸收能力增加。

2.4 EDS 分析

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{BiOI}$ 样品的 EDS 谱图如图 4 所示。

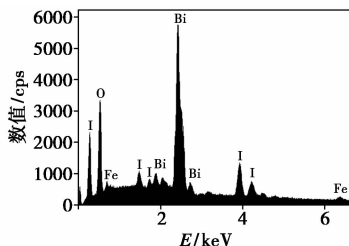
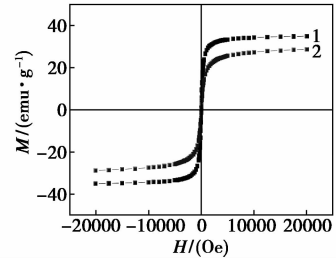


图4 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{BiOI}$ 的 EDS 图谱

由图 4 可以看出, 样品构成元素有 Bi、O、I 和 Fe。结合 XRD 分析可知, 合成的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{BiOI}$ 样品中没有其他杂质, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 成功复合在 BiOI 样品上。

2.5 VSM 磁性表征

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 5% $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{BiOI}$ 的磁滞回归线如图 5 所示。



1— Fe_2O_3 ; 2—5% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BiOI}$

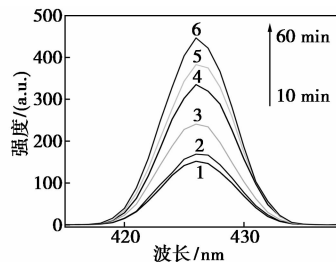
图5 不同样品的磁滞曲线

由图 5 可知, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 5% $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{BiOI}$ 的比饱和磁化强度分别为 35.0 emu/g 和 28.91 emu/g。两者均表现出了一定的软磁性性质, 都具有永久磁性性能。在外磁场的作用下, 5% $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{BiOI}$ 的比饱和磁化强度尽管有所下降, 但仍可通过外加磁场作用实现光催化剂与溶液的有效分离。

3 样品的光催化活性评价

3.1 $\cdot\text{OH}$ 自由基的检测

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{BiOI}$ 光催化降解 MB 过程中产生的 $\cdot\text{OH}$ 被对苯二甲酸 (TPA) 捕获后生成 2-羟基对苯二甲酸 (HTPA), 可通过 HTPA 的荧光强度的变化来探究光催化降解过程中产生 $\cdot\text{OH}$ 的数量^[12]。5% $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{BiOI}$ 降解 MB 时 HTPA 的荧光强度变化情况如图 6 所示。由图 6 可以看出, 随降解时间的增加, HTPA 的荧光强度逐渐增强, 说明产生的 $\cdot\text{OH}$ 数量在不断增多, 这与光催化降解效果相关文献的结论相吻合^[13]。



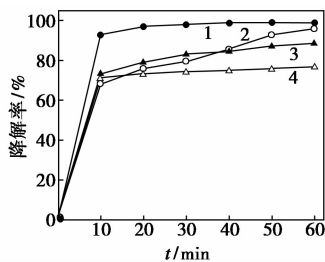
1—10 min; 2—20 min; 3—30 min; 4—40 min;
5—50 min; 6—60 min

图6 光催化降解 M 溶液体系 TPA 的荧光强度变化

3.2 光催化活性评价

不同质量分数 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (5%、10%、15%) 的磁性 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{BiOI}$ 样品对 MB 的光催化降解曲线如

图 7 所示。



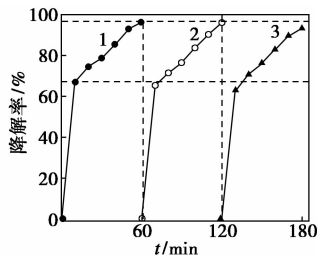
1—BiOI;2—5% Fe₂O₃/BiOI;3—10% Fe₂O₃/BiOI;
4—15% Fe₂O₃/BiOI

图 7 不同样品对 MB 的催化降解率

由图 7 可以看出,随着 γ -Fe₂O₃ 质量分数的增加,MB 的降解率随之下降。说明加入 γ -Fe₂O₃ 会降低 γ -Fe₂O₃/BiOI 光催化剂的光催化活性。但当 γ -Fe₂O₃ 的质量分数为 5%,光降解时间为 60 min 时,复合光催化剂对 MB 的降解率仍可达到 97%。综合考虑磁性分离的效果,选择最佳 γ -Fe₂O₃ 的质量分数为 5%。

3.3 光催化循环使用与稳定性

5% γ -Fe₂O₃/BiOI 光催化剂的降解率和循环次数的关系图如图 8 所示。



1—第 1 次循环;2—第 2 次循环;3—第 3 次循环

图 8 γ -Fe₂O₃/BiOI 光催化降解 MB 循环图

由图 8 可以看出,3 次循环利用后,5% γ -Fe₂O₃/BiOI 光催化剂对 MB 的光催化活性没有明显的降低,仍可达到 96.3%。此外,对 3 次循环使用前后的 5% γ -Fe₂O₃/BiOI 光催化剂进行 XRD 表征分析,未发现其特征峰有明显变化。说明 5% γ -Fe₂O₃/BiOI 光催化剂不仅有较高的催化活性且稳定性较好。

4 结论

合成了 γ -Fe₂O₃/BiOI 纳米复合材料。表征分析表明 γ -Fe₂O₃ 复合在 BiOI 纳米薄片上。与 BiOI 相比, γ -Fe₂O₃ 与 BiOI 的复合一定程度上增加了光催化剂的禁带宽度,但可提高其对光的利用效率。

通过外磁场作用很容易与反应溶液分离,从而达到分离回收的目的。 γ -Fe₂O₃/BiOI 磁性纳米复合材料的催化活性较高,稳定性好。3 次重复利用后,降解率仍能保持在 95% 左右。此外, γ -Fe₂O₃/BiOI 纳米复合材料光催化降解 MB 的主要反应性物质是 \cdot OH 自由基。

参考文献

- [1] Hu C C, Hsu T C, Lu S Y. Effect of nitrogen doping on the microstructure and visible light photocatalysis of titanate nanotubes by a facile cohydrothermal synthesis via urea treatment [J]. Appl Surf Sci, 2013, 280: 171 - 178.
- [2] Zhang Y, Ma Q B, Gao L, *et al.* Preparation and photoelectrochemical properties of nitrogen doped nanotubular TiO₂ arrays [J]. Appl Surf Sci, 2013, 282: 174 - 180.
- [3] Hoang S, Guo S W, Hahn N T, *et al.* Visible light driven photo-electrochemical water oxidation on nitrogen-modified TiO₂ nanowires [J]. Nano Lett, 2012, 12: 26 - 32.
- [4] 陈汝芬, 马薇, 宋秀芹, 等. 纳米结构 TiO₂/SiO₂ 的制备、结构与光催化性能 [J]. 功能材料与器件学报, 2006, 12 (4): 351 - 356.
- [5] 刘潘, 刘红, 张圆圆. TiO₂/NiFe₂O₄ 磁性纳米光催化剂的制备及其光催化性能研究 [J]. 环境污染与防治, 2009, 31 (2): 56 - 63.
- [6] 黄益操, 赵浙菲, 李世雄, 等. Fe₂O₃/TiO₂ 纳米管阵列的制备及其光催化性能 [J]. 无机化学学报, 2015, 31 (1): 133 - 139.
- [7] 李静, 王嘉楠, 李玲玲, 等. 磁性 γ -Fe₂O₃/BiOCl/BiVO₄ 复合材料的制备及其光催化性能研究 [J]. 化学通报, 2016, 79 (1): 147 - 151.
- [8] Zhang B, Ji G, Gondal M A, *et al.* Rapid adsorption properties of flower-like BiOI nanoplates synthesized via a simple EG-assisted solvothermal process [J]. Mater Chem, 2013, 15: 1773 - 1781.
- [9] Li T B, Chen G, Zhou C, *et al.* New photocatalyst BiOCl/BiOI composites with highly enhanced visible light photocatalytic performances [J]. Dalton T, 2011, 40 (18): 6751 - 6758.
- [10] Hahn N T, Hoang S, Self J L, *et al.* Spray pyrolysis deposition and photoelectrochemical properties of n-type BiOI nanoplatelet thin films [J]. ACS Nano, 2012, 6 (9): 7712 - 7722.
- [11] Cheng H F, Huang B B, Wang P, *et al.* In situ ion exchange synthesis of the novel Ag/AgBr/BiOBr hybrid with highly efficient decontamination of pollutants [J]. Chem Commun, 2011, 47 (25): 7054 - 7056.
- [12] Shan G, Fu Y, Chu X, *et al.* Highly active magnetic bismuth tungstate/magnetite composite under visible light irradiation in the presence of hydrogen peroxide [J]. Colloid Interf Sci, 2015, 444: 123 - 131.
- [13] Li X, Niu C, Huang D, *et al.* Enhancement of visible light mineralization ability and photocatalytic activity of BiPO₄/BiOI [J]. Appl Surf Sci, 2013, 286 (1): 40 - 46. ■