

BiOI/Fe₃O₄ 光催化耦合过一硫酸氢盐 降解酸性橙 II 研究

王敬荃 张永丽* 翟官星 唐 鹏

(四川大学建筑与环境学院,成都 610065)

摘 要 采用水热/共沉淀法合成新型磁性纳米可见光光催化材料 BiOI/Fe₃O₄,通过 X 射线衍射仪和扫描电镜对材料进行表征分析。采用氙灯模拟太阳光照射,构建可见光照射下 BiOI/Fe₃O₄ 催化剂耦合过一硫酸氢盐(PMS)催化氧化水环境中残留的水溶性偶氮染料酸性橙 II 的体系。考察了催化剂投加量、PMS 浓度等因素对酸性橙 II 降解效果的影响,并通过自由基淬灭实验初步探讨了催化作用机理。结果表明:磁性纳米颗粒 Fe₃O₄ 均匀地负载在花球状的 BiOI 上;在催化剂投加量为 0.5g/L、PMS 浓度为 0.25mmol/L 的优化条件下,浓度为 20mg/L 的酸性橙 II 在 1h 内降解率可达到 99.2%,并符合拟一级动力学模型;材料循环使用 3 次后,酸性橙 II 降解率仍可达到 98% 以上;实验证明体系中主要的活性物种为羟基自由基(·OH)和硫酸根自由基(·SO₄⁻)。

关键词 碘氧化铋,四氧化三铁,过一硫酸氢盐,可见光,催化降解,酸性橙 II

Activated peroxymonosulfate (PMS) degradation of acid orange II by visible light-driven photocatalytic material BiOI/Fe₃O₄

Wang Jingquan Zhang Yongli Zhai Guanxing Tang Peng

(College of Architecture and Environment, Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract The magnetic nanocomposite photocatalyst BiOI/Fe₃O₄ was synthesized by a hydrothermal-precipitation method, and characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). Photocatalytic oxidation system was constructed to degrade water-soluble azo dye acid orange II residual in the water by using a xenon lamp. Furthermore, the effects of pH, photocatalyst dosage, peroxymonosulfate concentration and other factors on degradation of acid orange II and photo-mechanism of catalysis reaction were investigated by the test of scavenging free radical activity. The results showed that the magnetic nanoparticles Fe₃O₄ spheres were firmly immobilized on BiOI homogeneously and the degradation rate of 20mg/L mass concentration of acid orange II in 60 min was 99.2% under the optimized conditions of BiOI/Fe₃O₄ catalyst dosage 0.5g/L, PMS concentration 0.25mmol/L. After 3 times recycling, the reaction rate of acid orange II was still more than 98%, and the main active species were hydroxyl radical (·OH) and sulfate radical (·SO₄⁻) in reaction system.

Key words bismuth oxyiodide, magnetic oxide, peroxymonosulfate, visible light, catalytic degradation, acid orange II

水溶性偶氮染料是纺织工业染料废水中常见的污染物质,伴随废水排放进入环境水体,从而引发一系列的生态、环境问题^[1]。由于其分子结构中的氮双键(—N=N—)及相关显色团分子,使其具有毒性大、色度大、颜色鲜艳等特点,并能抑制水底生物的光合作用,从而导致被污染水体具有潜在致癌特

性^[2]。水溶性偶氮染料的该种生物特性,使得常规生物降解方法无法将其有效从废水中除去^[2]。因此,亟待开发一种新型、高效、清洁且实施方便的水处理工艺。

近年来,以卤氧化铋为代表的新型可见光光催化材料成为光催化氧化的研究热点^[3]。其中 BiOI

基金项目:国家自然科学基金(51508354);中国博士后科学基金(2016M590890);国家级大学生创新创业训练计划(201610610066)

作者简介:王敬荃(1997-),男,本科生,主要研究方向为水污染治理。

联系人:张永丽(1958-),教授,博士研究生导师。

(1.7~1.9eV)的禁带宽度最窄,有利于催化剂表面光电子发生跃迁,形成大量的空穴-电子对,使得染料分子脱色,达到良好的光催化降解效果^[4]。此外,在染料废水处理的研究中硫酸根自由基($\cdot\text{SO}_4^-$)的高级氧化技术同样为研究重点。目前产生 $\cdot\text{SO}_4^-$ 的方法主要为超声、紫外光解、高温热解、辐射分解、过渡金属离子催化分解过硫酸盐或过一硫酸氢盐等^[5]。然而迄今为止 $\cdot\text{SO}_4^-$ 协同卤氧化铋光降解水中污染物的研究还未有报道。

本研究首次将 Fe_3O_4 负载在花球状 BiOI 微球上,成功制备出可见光感磁性催化材料 BiOI/ Fe_3O_4 ,通过 X 射线衍射仪和扫描电镜等手段对材料性能进行分析。提出可见光下 BiOI/ Fe_3O_4 耦合过一硫酸氢盐(PMS)催化降解酸性橙 II 工艺,深入探究了催化剂投加量、PMS 浓度等因素对酸性橙 II 降解效果的影响以及 BiOI/ Fe_3O_4 的稳定性,并提出了 BiOI/ Fe_3O_4 耦合 PMS 去除酸性橙 II 的降解机理。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)、乙二醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$)、六水三氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、无水乙酸钠(CH_3COONa)、五水硝酸铋 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、碘化钾(KI)、酸性橙 II ($\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{NaO}_4\text{S}$),均为分析纯,成都科龙化学试剂有限公司;过一硫酸氢盐(PMS),美国西格玛化学试剂有限公司。

pH 计(PHB-4 型),上海雷磁公司;氙灯光源(PL-X500C 型),北京普林赛斯科技有限公司;紫外-可见光分光光度计(UV-8000 型),上海元析仪器有限公司;X 射线衍射仪(XRD, AXIS Ultra DLD 型),英国 Kratos 公司;扫描电子显微镜(SEM, JSM-7500F 型),日本电子公司。

1.2 材料制备

BiOI/ Fe_3O_4 复合材料的制备:称取 3mmol $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于无水乙醇,磁力搅拌 45min;缓慢滴加 30mL 0.1mol/L KI 水溶液,当溶液呈红褐色悬浊态后磁力搅拌 60min。其后加入含有 Fe_3O_4 和无水乙醇的均一态溶液[物质的量比为 $n(\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) : n(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 5 : 1$],继续强烈磁力搅拌 60min。将上述得到的混合液移至高压反应釜中,在 180℃ 下持续反应 24h。待反应釜中材料冷却至室温,滤去上层清液,将得到的固体产物用去离子水和无水乙醇各清洗 3 次。最后在真空 80℃

环境下干燥 12h,得到 BiOI/ Fe_3O_4 复合材料。

纯 BiOI 的制备方法与 BiOI/ Fe_3O_4 制法相同。

1.3 材料表征

采用 XRD 对样品进行物相定性分析,扫描范围为 20~80°;采用 SEM 分析样品的形貌结构、尺寸及晶面间距。

1.4 降解实验

在光反应器中加入浓度为 20mg/L 的酸性橙 II 水溶液,再加入 0.5g/L 催化剂,置于暗室内搅拌 5min 达到吸附平衡;打开氙灯(500W),盖上滤波片($\lambda \geq 430\text{nm}$),并加入一定量 PMS,开始计时。按照一定的时间间隔取样,过滤后于 484nm 波长处测定酸性橙 II 的浓度。

由公式(1)研究发现,酸性橙 II 的光降解符合拟一级动力学反应的降解反应模型。

$$\ln(C_t/C_0) = -kt \quad (1)$$

式中, k 为拟一级动力学反应速率常数; t 为反应时间,min; C_0 为该体系中酸性橙 II 的初始浓度,mol/L; C_t 为 t (min)时刻酸性橙 II 的浓度,mol/L。

2 结果与讨论

2.1 XRD 和 SEM 分析

图 1 为 BiOI 和 BiOI/ Fe_3O_4 的 XRD 谱图。由图可知,所制 BiOI 与 BiOI/ Fe_3O_4 均为四方晶相,BiOI 样品的衍射峰与 BiOI 标准卡片(JCPDS 10-0445)相符,与 Pan 等^[6]实验结果一致;BiOI/ Fe_3O_4 样品在 $2\theta = 33.5^\circ, 47.8^\circ$ 处出现了 Fe_3O_4 的衍射峰,证明 Fe_3O_4 成功负载到 BiOI 表面,并且没有改变 BiOI 原有的晶型结构。

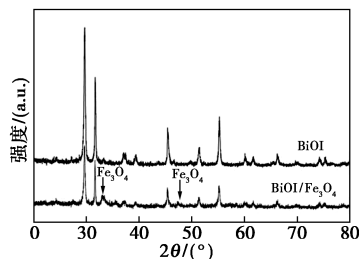


图 1 BiOI 及 BiOI/ Fe_3O_4 的 XRD 谱图

图 2 为不同放大倍数下 BiOI/ Fe_3O_4 催化剂的 SEM 图。由图可知, Fe_3O_4 纳米颗粒均匀分布在花球状的 BiOI 纳米片之间,呈不规则晶体结构,直接证实了 Fe_3O_4 纳米颗粒成功固载到 BiOI 微球上。固载的 Fe_3O_4 不仅增加了材料的磁特性,而且加大了纳米光催化剂的比表面积。

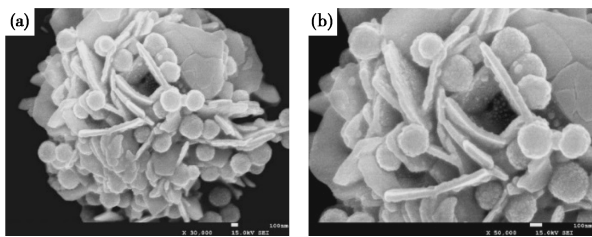


图 2 不同放大倍数下 BiOI/Fe₃O₄ 的 SEM 图
[(a)30000 倍;(b)50000 倍]

2.2 影响降解效率的因素

2.2.1 PMS 浓度对降解效率的影响

在酸性橙 II 浓度为 20mg/L 及催化剂投加量为 0.5g/L 的初始条件下,探究 PMS 浓度对 BiOI/Fe₃O₄ 催化降解酸性橙 II 效果的影响,结果见图 3。

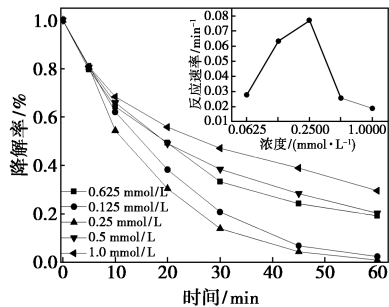


图 3 PMS 浓度对酸性橙 II 降解效率的影响
(插图为 PMS 浓度对体系反应速率的影响)

由图可知,光催化氧化体系中 PMS 最佳浓度为 0.25mol/L。在模拟太阳光条件下,逐渐增加体系中 PMS 的浓度,酸性橙 II 的降解速率先升高后降低,这是因为随着 PMS 投加量的增加,体系中生成的 $\cdot\text{SO}_4^-$ 逐渐增多,并促使其逐渐转化成羟基自由基;而当 PMS 投加过量时,生成的 $\cdot\text{SO}_4^-$ 相互淬灭。此外,因为体系中过量的 $\cdot\text{SO}_4^-$ 使得溶液中出现多余粒子的屏蔽现象,增加了散射光的可能性,从而减少了染料的降解^[7]。因此,本研究选取 PMS 最佳投加量为 0.25mmol/L。

2.2.2 催化剂投加量

在酸性橙 II 浓度为 20mg/L、PMS 浓度为 0.25mmol/L 的初始条件下,探究催化剂投加量对降解酸性橙 II 效果的影响,结果见图 4。

由图可知,随着 BiOI/Fe₃O₄ 催化剂投加量从 0.25g/L 增至 0.5g/L,催化剂与染料接触面面积增大,活性位点数目、空穴以及光电子增多^[4],生成更多的 $\cdot\text{OH}$ ^[8]。同时,电子空穴激活 PMS,产生大量 $\cdot\text{SO}_4^-$,诱导染料褪色,因此酸性橙 II 去除率明显增大^[9]。当继续增加催化剂至 1.0g/L 及 2.0g/L,体

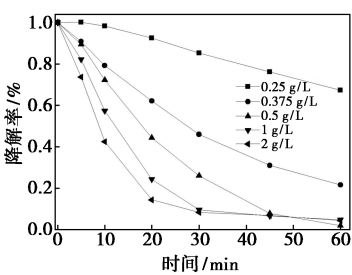


图 4 催化剂投加量对酸性橙 II 降解效率的影响

系内酸性橙 II 的光催化降解反应在 45min 左右基本达到平衡。与之不同的是,在催化剂投加量为 0.5g/L 的光催化降解体系中,反应仍在高效进行,1h 时去除率达到最高值,99.2%。这是由于反应体系起初会因催化剂提供了更多的活性位点而提高降解效率。但随着反应的进行,过量的催化剂会减小单位面积上 PMS 的吸附^[10];另外,大量催化剂悬浮在染料上方,阻碍了光传播^[9]。这两方面均起到抑制 BiOI/Fe₃O₄ 激活 PMS 产生 $\cdot\text{SO}_4^-$ 自由基的作用。除此之外,也可能是 BiOI/Fe₃O₄ 固载的 Fe²⁺对 $\cdot\text{OH}$ 的清除作用^[10],从而降低了光催化降解体系中酸性橙 II 的去除率。

2.3 催化作用机理

已有研究表明,通过投加不同自由基淬灭剂可以得出体系中主要存在的活性自由基。常见的自由基抑制剂有叔丁醇(TBA)和异丙醇(IPA)等,它们可以通过淬灭 $\cdot\text{SO}_4^-$ 、 $\cdot\text{OH}$ 等自由基起到抑制目标物降解的作用^[11-12]。

在酸性橙 II 浓度为 20mg/L、PMS 浓度为 0.25mmol/L、催化剂投加量为 0.5mg/L 的初始条件下,分别在体系中加入 0.25mol/L TBA 或 IPA,结果见表 1。由表可知,其拟一级反应速率常数大大减小,分别为不加抑制剂时的 27.7% 和 33.7%。因此,在光催化氧化体系中,主要的氧化活性物质为 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{SO}_4^-$ 。

表 1 投加两种不同抑制剂时的拟一级动力学模型拟合参数

抑制剂投加情况	$K_{\text{app}}/\text{min}^{-1}$	半衰期 $T_{1/2}/\text{min}$	R^2
无抑制剂	0.077	8.996	0.989
0.25mol/L 叔丁醇	0.021	32.451	0.986
0.25mol/L 异丙醇	0.026	26.701	0.999

注: K_{app} 为体系的反应速率; R^2 为线性相关系数。

由表还可知, $\ln(C_t/C_0)$ 与时间呈线性,其线性相关系数大于 0.98,表明酸性橙 II 光催化降解遵从拟一级反应化学动力学模型。

综上, BiOI/Fe₃O₄ 光催化耦合 PMS 降解酸性橙 II 主要机理为: BiOI/Fe₃O₄ 进行催化反应生成的 •OH 以及 PMS 被 BiOI/Fe₃O₄ 催化剂中 Fe²⁺ 和光穴-电子激活产生的 •SO₄⁻, 通过攻击酸性橙 II 的有机官能团或化学键将其分解矿化成 CO₂ 和 H₂O 等其他小分子无机物, 致使染料褪色。

2.4 重复利用

在酸性橙 II 浓度为 20mg/L、催化剂投加量为 0.5g/L、PMS 浓度为 0.25mmol/L 的优化条件下, 探究 BiOI/Fe₃O₄ 催化剂在酸性橙 II 降解实验中的稳定性, 结果见图 5。由图可知, BiOI/Fe₃O₄ 催化剂重复使用 3 次后, 仍保持较高活性, 酸性橙 II 降解率仍可达 98% 以上, 表明 BiOI/Fe₃O₄ 催化剂具有非常优良的材料稳定性。

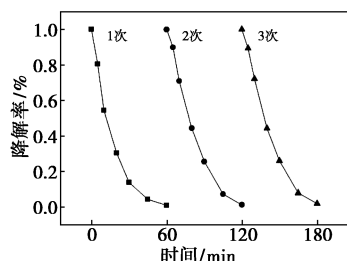


图 5 催化剂重复使用次数对酸性橙 II 降解率的影响

3 结论

(1) 通过水热/共沉淀法使得 Fe₃O₄ 磁性纳米颗粒负载在花球状 BiOI 上, 合成了 BiOI/Fe₃O₄ 光催化复合材料。在模拟太阳光照射下, BiOI/Fe₃O₄ 能够有效耦合 PMS 降解酸性橙 II, 且降解反应符合拟一级动力学模型。

(2) 催化剂投加量以及 PMS 浓度等因素对酸性橙 II 的光催化氧化降解具有显著影响。催化剂投加量为 0.5g/L、PMS 浓度为 0.25mmol/L 时为最佳降解条件, 可使 20mg/L 的酸性橙 II 在 1h 内的去除率达到 99.2%。

(3) 自由基淬灭实验结果表明: 在 BiOI/Fe₃O₄ 耦合 PMS 光催化降解酸性橙 II 的体系中, •OH 与 •SO₄⁻ 自由基为主要氧化活性物质。

(4) BiOI/Fe₃O₄ 经 3 次回收利用实验后, 仍保持很高的光催化活性, 表明复合光催化剂具有很好的材料稳定性。

参考文献

- [1] 赵宗山, 刘景富, 邵超, 等. 离子交换树脂负载零价纳米铁快速降解水溶性偶氮染料[J]. 中国科学(B 辑: 化学), 2008, 38(1): 60-66.
- [2] Muthirulan P, Nirmala Devi C, Meenakshi Sundaram M. A green approach to the fabrication of titania-graphene nanocomposites; insights relevant to efficient photodegradation of acid orange 7 dye under solar irradiation[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2014, 25: 219-230.
- [3] Zhou Y, Wen T, Chang B, et al. Core-shell Cd_{0.2}Zn_{0.8}S@BiOX (X=Cl, Br and I) microspheres: a family of hetero-structured catalysts with adjustable bandgaps, enhanced stability and photocatalytic performance under visible light irradiation[J]. Dalton Transactions, 2016, 45(35): 13709-13716.
- [4] 毛茂乔, 单国强, 夏佳慧, 等. 水热法合成 BiOI 及在模拟太阳光下对双酚 A 的降解[J]. 科学通报, 2014, 59(31): 3072-3079.
- [5] 李永涛, 岳东, 熊鑫高原, 等. 零价铁活化过硫酸钠降解含油废水[J]. 环境工程学报, 2016, 10(8): 4239-4243.
- [6] Pan M, Zhang H, Gao G, et al. Facet-dependent catalytic activity of nanosheet-assembled bismuth oxyiodide microspheres in degradation of bisphenol A [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(10): 6240-6248.
- [7] Anandan S. Photocatalytic effects of titania supported nanoporous MCM-41 on degradation of methyl orange in the presence of electron acceptors[J]. Dyes and Pigments, 2008, 76(2): 535-541.
- [8] Li X, Niu C, Huang D, et al. Preparation of magnetically separable Fe₃O₄/BiOI nanocomposites and its visible photocatalytic activity[J]. Applied Surface Science, 2013, 286: 40-46.
- [9] Liu Y, Guo H, Zhang Y, et al. Activation of peroxymonosulfate by BiVO₄ under visible light for degradation of rhodamine B[J]. Chemical Physics Letters, 2016, 653: 101-107.
- [10] 王彦斌, 赵红颖, 赵国华, 等. 基于铁化合物的异相 Fenton 催化氧化技术[J]. 化学进展, 2013, 25(8): 1246-1259.
- [11] 宣雍祺, 韩旭, 史俊, 等. ZrO₂-TiO₂ 复合催化剂对水中氧氟沙星的光催化降解[J]. 水处理技术, 2015, 41(9): 78-82.
- [12] 张涛, 陈忠林, 马军, 等. 水合氧化铁催化臭氧氧化去除水中痕量硝基苯[J]. 环境科学, 2004, 25(4): 43-47.

收稿日期: 2017-04-24