

Fe₃O₄/SiO₂/Bi₂WO₆ 磁性复合光催化剂的制备及其光催化性能

巫华婷¹, 丁新更¹, 李文琪¹, 任春溶¹, 杨 辉^{1,2}

(1. 浙江大学, 浙江 杭州 310027)

(2. 浙江加州国际纳米研究院, 浙江 杭州 310058)

摘 要: 采用三步方法合成了可回收的 Fe₃O₄/SiO₂/Bi₂WO₆ 磁性复合光催化剂, 通过溶剂热法合成具有磁性的 Fe₃O₄, 用溶胶凝胶法在 Fe₃O₄ 表面覆盖 SiO₂ 层, 后将磁性颗粒与 Bi₂WO₆ 纳米片相结合。光催化剂的形貌结构及性能通过 XRD、SEM、PL、UV-vis 进行表征测试。结果表明, 直径约 500 nm 的 Fe₃O₄ 微球附着在边长约 500 nm 的 Bi₂WO₆ 纳米片的表面, SiO₂ 在两者之间起到了粘连作用。光催化剂 Fe₃O₄/SiO₂/Bi₂WO₆ 对于罗丹明 B 的光降解活性较好, 且有一定磁性, 可以通过外加磁场将其从溶液中分离, 有较大的应用潜力。

关键词: Bi₂WO₆; Fe₃O₄; 磁性光催化剂; 复合物

中图分类号: O643.36

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S2-199-05

在环境污染治理领域, 光催化剂受到许多关注。目前研究开发的新型光催化剂, 重点在于减小其禁带宽度, 使其在可见光的照射下就能生成具有氧化还原能力的电子-空穴对, 提高在可见光下的降解效率。其中, 钨酸铋作为铋系光催化剂中的一员, 其禁带宽度约 2.8 eV, 可以吸收波长大于 400 nm 的可见光^[1]。

目前对于 Bi₂WO₆ 的研究探讨, 主要是关注不同的形貌结构对于 Bi₂WO₆ 光催化性能的影响。常见的 Bi₂WO₆ 结构有: 纳米片^[2], 花状微球^[3], 巢状结构^[4], 空心球结构^[5]等。然而, 纳米 Bi₂WO₆ 粉末易分散在水溶液中, 但不易沉降, 导致在污染物降解的过程中, 催化剂分离回收困难, 利用率不高, 这成为了阻碍 Bi₂WO₆ 得到工业化广泛应用的一大难题。

磁性分离, 是解决催化剂分离回收问题的一个思路。利用纳米磁性粒子具有较大的比表面积和良好的分离回收的特性, 可将其作为光催化剂的载体, 通过外加磁场对光催化剂进行分离, 具有方便、经济的优点, 是实现纳米 Bi₂WO₆ 光催化剂工业化应用的关键。目前相关的研究报道中, 多数是利用 Fe₃O₄ 作为磁性颗粒与光催化剂复合, Ye 等^[6] 通过溶胶凝胶法成功制备了 Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂ 核壳结构纳米颗粒; Zhang 等^[7] 合成了 Fe₃O₄/BiOCl 的耦合结构, 比核壳结构具有更高的光催化性能; Zhang 等^[8] 还通过 C 作为中间层, 成功合成了 Bi₂WO₆@carbon/Fe₃O₄ 核壳结构。

1 实 验

通过溶剂热法制备 Fe₃O₄ 磁性微球^[9]。将 6 mmol 的 FeCl₃·6H₂O 溶解于 40 mL 乙二醇中得到澄清溶液, 在磁力搅拌下, 将 18 mmol 的 NaAc 加入到溶液中, 搅拌 30 min 后将溶液移入 50 mL 聚四氟乙烯反应罐, 密封后放入烘箱中于 200 °C 反应 8 h。冷却至室温后取出, 得到黑色产物, 水洗、醇洗数次, 放入 60 °C 真空干燥箱烘干。

通过溶胶凝胶法在制得的 Fe₃O₄ 微球表面覆盖一层 SiO₂^[10]。实验步骤如下: 取 0.2 g 的 Fe₃O₄ 分散于 50 mL 浓度为 0.1 mol/L 盐酸中, 超声 10 min, 水洗至中性后, 将 Fe₃O₄ 分散于 200 mL 乙醇和 50 mL 水的混合溶液中, 加入 3 mL 氨水, 超声 2 h。在机械搅拌下, 缓慢向分散液中滴加 2 mL 正硅酸乙酯, 滴加完毕后持续搅拌 6 h。反应产物水洗、醇洗数次, 放入 60 °C 真空干燥箱烘干。

将 1 mmol 的 Bi(NO₃)₃·5H₂O 溶于 8 mL 的 1 mol/L 的硝酸溶液中, 0.5 mmol 的 Na₂WO₄·2H₂O 溶于 8 mL 去离子水中, 两者完全溶解后, 将钨酸钠溶液缓慢滴入硝酸铋溶液中, 生成白色悬浮液, 用稀氢氧化钠溶液将悬浮液的 pH 调节至 3。将 50 mg 的 Fe₃O₄/SiO₂ (FS) 粉末超声分散于 40 mL 去离子水中, 缓慢加入到白色悬浮液中, 机械搅拌 30 min, 移入 100 mL 聚

收稿日期: 2017-08-30

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (“863”计划) (2015AA034701)

作者简介: 巫华婷, 女, 1992 年生, 硕士, 浙江大学材料科学与工程学院, 浙江 杭州 310027, E-mail: wht060303@126.com

四氟乙烯反应罐，密封后放入烘箱中于 160 °C 反应 6 h。冷却至室温后，收集反应产物，水洗、醇洗数次，放入 60 °C 真空干燥箱烘干。用相同的方法，以相同的条件制备没有 SiO₂ 包覆的 Fe₃O₄ 与 Bi₂WO₆ 的复合光催化剂 (Fe₃O₄/Bi₂WO₆)。另外，采用固相烧结法制备块状 Bi₂WO₆ (SSR-Bi₂WO₆) [11] 用于对比。

用 X 射线衍射仪 (XRD) 分析催化剂的晶相结构。采用 Cu 靶 Kα 线 (λ=0.154 18 nm)，扫描范围是 10°~80°。催化剂的形貌和结构通过 SU-70 型扫描电子显微镜 (SEM) 进行观察。光致发光荧光光谱 (PL) 通过荧光光度计在室温下检测，激发波长为 320 nm。

采用罗丹明 B 溶液作为目标降解物。具体实验过程如下：取 100 mL 10 mg/L 的罗丹明 B 置于 250 mL 烧杯中，加入 0.05 g 光催化剂，烧杯置于机械搅拌器下，在无光环境中搅拌 1 h，以保证催化剂均匀悬浮于试液中达到吸附平衡。将混合溶液置于 35 W 金卤灯正上方进行光催化降解实验 (灯源与反应容器间放置 λ>420 nm 的滤波片以保证到达溶液的为可见光)。灯的顶部至容器距离为 10 cm，每隔 1 h 取 5 mL 溶液于离心管中，离心分离除去催化剂粉末，取上层清液采用 UV-4100 型紫外-可见光谱仪在 λ=553 nm 波长处测吸光度的变化。罗丹明 B 溶液在低浓度范围内的吸光度 A 与浓度 C 之间有很好的线性关系，符合朗伯-比耳定律，所以可以根据吸光度计算出罗丹明 B 溶液的浓度，从而检测罗丹明 B 的光催化降解过程。

2 结果与讨论

2.1 光催

图 1 (FS-BWO) 32.8°、47° 出现的峰对应 JCPDS (39-0526) 处出现的峰 (19-0629)。和 Fe₃O₄ 的 XRD 图谱中，Fe₃O₄ 的加

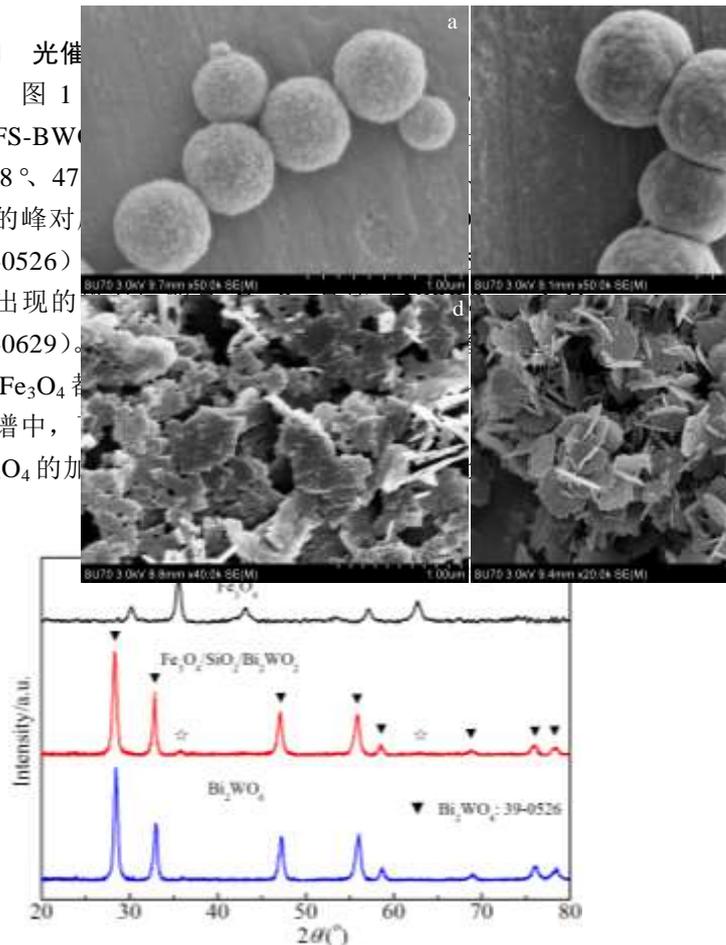


图 1 Fe₃O₄、Fe₃O₄/SiO₂/Bi₂WO₆ 和 Bi₂WO₆ 的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of Fe₃O₄, Fe₃O₄/SiO₂/Bi₂WO₆ and Bi₂WO₆

图 2 Fe₃O₄、Fe₃O₄/SiO₂ (FS)、Bi₂WO₆ 及 Fe₃O₄/SiO₂/Bi₂WO₆ (FS-BWO) 的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of Fe₃O₄ (a), Fe₃O₄/SiO₂ (FS) (b), Bi₂WO₆ (c, d), and Fe₃O₄/SiO₂/Bi₂WO₆ (FS-BWO) (e, f)

只能看到 35.4° 及 62.7° 处出现了微弱的 Fe₃O₄ 特征衍射峰。复合后的峰强度仍较强，说明两者都形成了晶

体结构。

图 2 为 Fe_3O_4 、 Bi_2WO_6 以及 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ (FS/BWO) 的 SEM 图。图 2a、2b 分别为 SiO_2 包覆前后的 Fe_3O_4 的 SEM 图。从图中可以看出, 包覆前的 Fe_3O_4 是一颗颗直径 300~500 nm 的微球, 微球由许多 20 nm 左右的颗粒所组成, 表面粗糙、形状为规则的圆球形。经过 SiO_2 包覆表面后, 微球的直径变化不大, 由于 SiO_2 层覆盖在 Fe_3O_4 颗粒表面, 使得颗粒表面比包覆前更平滑。图 2c、2d 为相同制备方法, 不添加 FS 得到的纯 Bi_2WO_6 的 SEM 图。可以看见, Bi_2WO_6 形成了边长约 500 nm 的方片型结构, 每块方片又由 100 nm 左右的小片堆叠形成, 方片之间交错穿插, 互相连接。图 2e、2f 为 FS-BWO 复合光催化剂的 SEM 图。从图中可以看出, Fe_3O_4 和 Bi_2WO_6 的形貌没有变化, 说明两者的结合对于各自的形貌没有显著的影响。在 Bi_2WO_6 纳米片交错形成的结构中, Fe_3O_4 颗粒嵌入其中, Bi_2WO_6 的纳米片与 Fe_3O_4 微球的切面垂直, 形成了纳米片切入 Fe_3O_4 颗粒的形貌。

2.2 光催化剂的光催化性能

罗丹明 B (RhB) 是目前工业中常见的染料, 已被发现有轻微的毒性和致癌性。因此, 在污水降解的实验研究中, 罗丹明 B 常作为代表性的研究对象^[13]。本研究采用罗丹明 B 溶液作为目标降解物, 测试光催化剂的降解性能。在低浓度下, 罗丹明 B 的浓度 C 近似与 553 nm 处的最大吸光度 A 成正比。

将对比样 SSR- Bi_2WO_6 、复合前的 Bi_2WO_6 、复合后的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 光催化剂在相同条件下进行罗丹明 B 的可见光降解实验。在光照前, 先将反应溶液在无光环境中搅拌 1 h, 以保证催化剂与试液达到吸附平衡。图 3 是 1 h 吸附平衡后各试液的浓度情况。从图中可以看出, 单一的 Bi_2WO_6 对罗丹

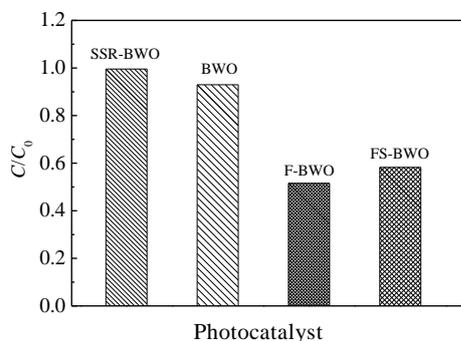


图 3 各光催化剂在罗丹明 B 中的暗反应吸收

明 B 的吸附很少 (<10%), 而与 Fe_3O_4 复合后, 光催化剂的吸附能力大大提高, 暗反应后 RhB 的浓度降低

超过 40%。说明 Fe_3O_4 的加入大大促进了光催化剂对染料的吸附, 染料被吸附到光催化剂表面, 有利于后续的催化降解更有效率地进行。而 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的吸附作用比 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的更加强烈, 这可能是因为包覆了 SiO_2 后, Fe_3O_4 颗粒的粗糙表面更加平滑, 减小了比表面积, 使吸附作用有所减弱。

图 4 为 FS-BWO 光催化剂在可见光照射下罗丹明 B 溶液的吸收峰的变化情况。从图中可以发现, 在暗反应中, 光催化剂吸附了大量的染料分子, 使罗丹明 B 的浓度迅速降低至初始浓度的 60%。光照开始后, 溶液浓度继续降低, 而速度减慢。另外, 随着光照时间的增加, 溶液从最初的粉红色变为浅黄色, 对应的光谱图中的最大吸收峰发生蓝移且宽化^[14]。这是由于在降解过程中, N,N,N,N-四乙基罗丹明分子进行去乙基化, 产生了中间产物, 使最大吸收峰峰值往小波长方向偏移。当乙基完全脱去后, 罗丹明 B 转化为罗丹明^[15]。

图 5 是光照 4 h 的催化反应中, 各催化剂的降解情况。可以看出, 光照开始后, 水热法制备的 Bi_2WO_6 的光催化活性远高于固相反应法制备的 Bi_2WO_6 , 而复合了 Fe_3O_4 后的光催化剂催化活性有所下降, 但仍高于 SSR- Bi_2WO_6 。其中, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的降解速率是 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的 2 倍, 说明 SiO_2 的加入提高了复合光催化剂的催化性能。

光致发光的发射产生于自由载流子的复合, 因此 PL 光谱有助于研究半导体中光生电子-空穴对的迁移及复合过程^[16]。图 6 为 F-BWO 和 FS-BWO 的光致发光荧光光谱 (PL) 图。从图中可以看出, FS-BWO 的

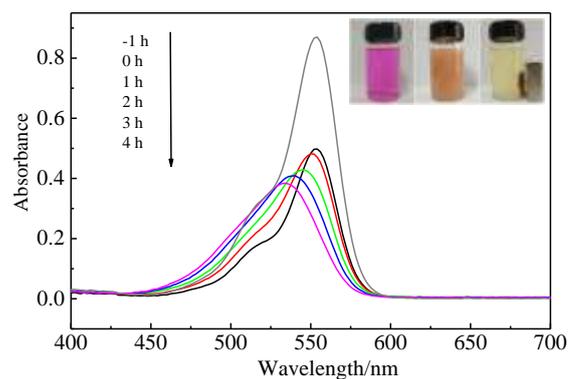
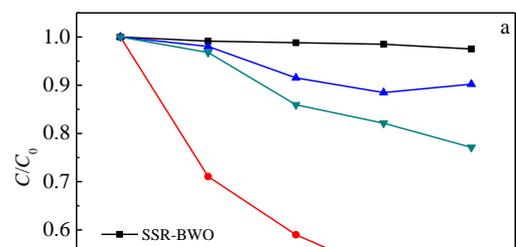


图 4 FS-BWO 在可见光照射下罗丹明 B 溶液紫外可见吸收光谱图

Fig.4 UV-Vis absorption spectra for RhB solution in the presence of FS-BWO under visible light irradiation



光催化剂, 直径约 500 nm 的 Fe_3O_4 微球附着在边长约 500 nm 的 Bi_2WO_6 纳米片的表面, SiO_2 在两者之间起到了粘连作用。

2) 光催化剂对罗丹明 B 有较好的吸附性能和光降解活性, 且催化剂具有磁性, 可以通过外加磁场将光催化剂从溶液当中分离。

3) 采用该方法制备的 Bi_2WO_6 光催化剂结晶度较高, 结构均匀, 光催化性能较好, 且制备方法简单, 能耗较低。

参考文献 References

- [1] Zhang N, Ciriminna R, Pagliaro M *et al.* *Chem Soc Rev*[J], 2014, 43(15): 5276
- [2] Zhang C, Zhu Y F. *Chemistry of Materials*[J], 2005, 17(13): 3537
- [3] Zhang L S, Wang W Z, Chen Z G *et al.* *Journal of Materials Chemistry*[J], 2007, 17(24): 2526
- [4] Xu L, Yang X Y, Zhai Z *et al.* *CrystEngComm*[J], 2011, 13(24): 7267
- [5] Cheng H F, Huang B B, Liu Y Y *et al.* *Chemical Communications*[J], 2012, 48(78): 9729
- [6] Ye M M, Zhang Q, Hu Y X *et al.* *Chemistry-A European Journal*[J], 2010, 16(21): 6243
- [7] Zhang L, Wang W Z, Zhou L *et al.* *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2009, 90(3-4): 458
- [8] Zhang L, Wang W Z, Shang M *et al.* *Journal of Hazardous Materials*[J], 2009, 172(2-3): 1193
- [9] Deng H, Li X L, Peng Q *et al.* *Angewandte Chemie-International Edition*[J], 2005, 44(18): 2782
- [10] Morel A L, Nikitenko S I, Gionnet K *et al.* *Acs Nano*[J], 2008, 2(5): 847
- [11] Tang J W, Zou Z G, Ye J H. *Catalysis Letters*[J], 2004, 92: 53
- [12] Zhang L S, Wang W Z, Zhou L *et al.* *Small*[J], 2007, 3(9): 1618
- [13] Guo J F, Ma B W, Yin A Y *et al.* *Applied Catalysis B-Environmental*[J], 2011, 101(3-4): 580
- [14] Xia J X, Yin S, Li H M *et al.* *Dalton Transactions*[J], 2011, 40(19): 5249
- [15] He Z, Sun C, Yang S G *et al.* *Journal of Hazardous Materials*[J], 2009, 162(2-3): 1477
- [16] Li F B, Li X Z. *Applied Catalysis A: General*[J], 2002, 228(1-2): 15

图 5 各光催化剂的降解情况及降解速率

Fig.5 RhB degradation profiles (a) and photodegradation rate (b) of all the photocatalysts

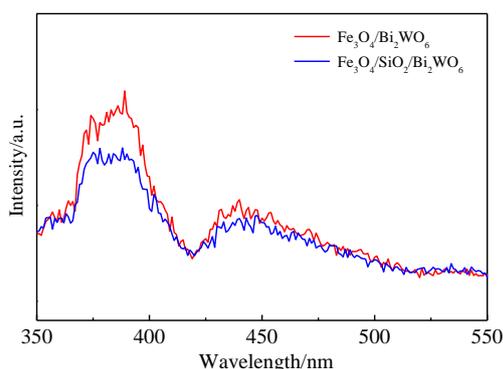


图 6 F-BWO 和 FS-BWO 光催化剂的 PL 光谱

Fig.6 Photoluminescence spectra of F-BWO and FS-BWO (excitation wavelength=320 nm)

谱图的强度比 F-BWO 低, PL 光谱的强度下降, 表明了载流子复合率变小, 说明 SiO_2 的加入可以有效阻止光催化剂中电子-空穴对的复合, 对光催化活性的提高起到了积极的作用。

3 结 论

1) 用水热法成功合成了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 复合

Preparation of Magnetic Composite Photocatalyst Fe₃O₄/SiO₂/Bi₂WO₆ and Its Photocatalytic Activity

Wu Huating¹, Ding Xingeng¹, Li Wenqi¹, Ren Chunrong¹, Yang Hui^{1, 2}

(1. Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

(2. Zhejiang-California International NanoSystems Institute, Hangzhou 310058, China)

Abstract: The magnetically recoverable photocatalyst Fe₃O₄/SiO₂/Bi₂WO₆ was synthesized by a three-step approach. After a hydrothermal process of preparing ferroferric oxide (Fe₃O₄), these Fe₃O₄ nanoparticles were coated with SiO₂ by a sol-gel method. Finally, Fe₃O₄/SiO₂ nanoparticles were immobilized onto the surface of Bi₂WO₆ by a second hydrothermal process. The morphology, structure and properties of the composite were characterized by XRD, SEM, PL spectra and UV-vis absorption spectrum. The results show that the Bi₂WO₆ nanosheet structures with an average diameter of 500 nm are further decorated by Fe₃O₄ nanoparticles with an average diameter of 500 nm. The photocatalytic activity of Fe₃O₄/SiO₂/Bi₂WO₆ to degrade rhodamine B is close to that of pure Bi₂WO₆. The photocatalyst with appropriate superparamagnetism can be easily re-collected by applying an external magnetic field. It shows potential applications in pollutant degradation.

Key words: Bi₂WO₆; Fe₃O₄; magnetic photocatalyst; composite

Corresponding author: Ding Xingeng, Professor, Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, P. R. China, Tel: 0086-571-87951408, E-mail: msedxg@zju.edu.cn