

PVP 辅助混合溶剂热法制备 高可见光催化活性的花状 Bi_2WO_6 催化剂

陈 渊^{1,2,3}, 杨家添¹, 韦庆敏¹, 周科朝³, 刘国聪⁴

- (1. 玉林师范学院 化学与材料学院, 玉林 537000;
2. 广西大学 广西理工科学实验中心, 南宁 530004;
3. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083;
4. 惠州学院 化学工程系, 惠州 516007)

摘要: 以表面活性剂聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作为结构导向剂, 在乙二醇-水混合溶剂热条件下合成由纳米片组装而成的具有高可见光催化活性的花状 Bi_2WO_6 催化剂。并利用 X 射线衍射(XRD)、场发射扫描电镜(FESEM)、高分辨透射电镜(HRTEM)、红外光谱(FTIR)、紫外漫反射(UV-DRS)等测试手段对催化剂进行了表征。结果表明, 降低前驱液 pH 值, 可得到正交晶系钨铋矿型结构的 Bi_2WO_6 光催化剂, 其中 pH 值为 1.0 时、以 1.0 g PVP 辅助混合溶剂热法制备的 Bi_2WO_6 晶体呈花状, 其直径为 1.5~2.5 μm 。相比未添加 PVP 制备的片状 Bi_2WO_6 颗粒, 花状 Bi_2WO_6 样品的紫外-可见光吸收边发生红移, 其能带隙减小至 2.51 eV, 比表面积增大。可见光催化降解甲基橙溶液的结果表明, 以花状 Bi_2WO_6 样品为光催化剂, 可见光照射 6 min、浓度为 10 mg/L 甲基橙溶液的脱色率可达到 100%, 循环使用 5 次后其光催化活性并没有明显降低, 证明 Bi_2WO_6 是一种稳定有效的实用可见光催化剂。

关键词: 钨酸铋; 聚乙烯吡咯烷酮; 混合溶剂热法; 光催化活性

中图分类号: O643

文献标志码: A

PVP-assisted complex solvothermal synthesis of flower-like Bi_2WO_6 catalysts with high visible-light photocatalytic activity

CHEN Yuan^{1,2,3}, YANG Jia-tian¹, WEI Qing-min¹, ZHOU Ke-qiao³, LIU Guo-cong⁴

- (1. College of Chemistry and Material, Yulin Normal University, Yulin 537000, China;
2. Guangxi Experiment Centre of Science and Technology, Guangxi University, Nanning 530004, China;
3. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China;
4. Department of Chemical Engineering, Huizhou University, Huizhou 516007, China)

Abstract: The flower-like Bi_2WO_6 porous microspheres self-assembled by nanosheets were synthesized through a complex solvothermal process using surfactants PVP as the structure-directing agent. The properties of the as-prepared samples were investigated by X-ray diffractometry (XRD), field emission scan electron microscopy (FESEM), high resolution transmission electron microscopy (HRTEM), Fourier transform infrared spectrometry (FTIR) and UV-Vis diffusion reflectance spectra (UV-DRS) tests. The results show that Bi_2WO_6 with orthorhombic structures can be obtained through reducing the pH value of precursor solution. Under the pH values of 1.0, the Bi_2WO_6 flowers with diameter varied in the range of 1.5–2.5 μm can be obtained via a complex solvothermal route assisted by 1.0 g PVP. Compared with Bi_2WO_6 catalyst synthesized without PVP, the absorption band of the Bi_2WO_6 flowers assisted with PVP

基金项目: 广西理工科学实验中心开放课题资助项目(LGZXKF201111)

收稿日期: 2013-11-20; 修订日期: 2014-06-05

通信作者: 周科朝, 教授, 博士; 电话: 0731-88836418; E-mail: zhoukechao@mail.csu.edu.cn

shows a significant red-shift and its band gap is narrowed to 2.51 eV and the specific surface area increases. The photocatalytic activity of the Bi_2WO_6 flowers assisted with 1.0 g PVP reaches 100% discoloration rate when 10 mg/L methyl orange solution is irradiated by visible light irradiation for 6 min. In addition, after 5 recycles, there is no significant degradation decrease in the photocatalytic activities of Bi_2WO_6 samples, indicating that the Bi_2WO_6 is a stable, effective and useful photocatalyst for the degradation of methyl orange under visible light irradiation.

Key words: Bi_2WO_6 ; polyvinyl pyrrolidone; complex solvothermal; photocatalytic activity

自从1999年 KUDO 等^[1]报道了 Bi_2WO_6 在波长大于 420 nm 可见光照射下具有光催化活性以来, Bi_2WO_6 作为新型可见光响应的催化剂而受到广泛关注^[2-4]。这主要是由于 Bi_2WO_6 较窄的禁带宽度(2.6~2.9 eV), 在可见光的激发下具有较高的光催化活性, 可以降解多种环境污染物, 例如: 罗丹明 B、乙醛、氯仿和亚甲基蓝等。因此, Bi_2WO_6 可以作为环境友好型材料, 在环境净化方面具有非常重要的科研和实用价值。然而, Bi_2WO_6 的合成通常是用高温煅烧方法制备^[5], 这种方法得到的催化剂颗粒粒径较大、比表面积较小, 污染物在催化剂表面的吸附较少因而光催化的活性不高。为了提高光催化活性和减少禁带宽度, 目前大部分研究都集中在利用不同的制备方法制备纳米级 Bi_2WO_6 以及对 Bi_2WO_6 的形貌的控制方面, 试图通过改变合成条件以调控 Bi_2WO_6 的形貌, 进而达到改善其光催化性能的目的^[6-9]。其中用模板剂辅助可获得形貌新颖、可见光催化活性较好的 Bi_2WO_6 样品。如采用 PVP 作为结构导向剂获得多晶片层结构的微球 Bi_2WO_6 ^[6-7, 10]; 用 CTAB 辅助水热方法合成了多孔 Bi_2WO_6 花状超结构^[11]; 利用碳球作为模板, 通过使用乙二醇简易回流制备出具有独特形貌的 Bi_2WO_6 纳米笼^[6], 这些样品都表现出较好的可见光催化降解有机污染物的性能。但 Bi_2WO_6 粉末均存在比表面积小、易凝聚、易失活、降解效率低(催化降解时间在 30 min 以上, 有些甚至长达数小时)等问题。

醇-水混合体系除具有湿法合成良好的因素可控性外, 醇类物质对产物形貌以及相稳定性有明显影响。通过调节可控影响参数, 可实现具有一定特殊形貌的纳米结构产物的制备以及对产物颗粒形貌的可控合成。LIU 等^[12]采用 SDS 的辅助醇-水混合溶剂热法成功制备了具有长程有序层状纳米结构的羟基磷灰石。袁新松等^[13]采用 PVP 辅助丙三醇-水混合溶剂热法制备了 Bi_2S_3 纳米棒。但采用 PVP 辅助乙二醇-水混合溶剂热法制备具有高可见光催化活性的花状结构的 Bi_2WO_6 自组装材料的研究未见报道。本文作者以硝酸铋和钨酸钠为原料, PVP 为结构导向剂, 采用乙二醇-水混合溶剂热法成功制备了具有高可见光催化活性

的花状 Bi_2WO_6 光催化剂, 着重考察不同 PVP 加入量、溶液 pH 值对光催化剂结构性能的影响。并通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(FESEM)、高分辨透射电镜(FETEM)、红外光谱(FTIR)、紫外漫反射(UV-DRS)等分析方法对催化剂进行表征分析; 通过光降解甲基橙溶液考察催化活性, 并探讨可见光活性增强的机理。

1 实验

1.1 实验试剂及仪器

主要试剂如下: 硝酸铋($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, AR); 钨酸钠($\text{Na}_2\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, AR); 聚乙烯吡咯烷酮(PVP, 进口分装); 乙二醇(AR); 无水乙醇(AR); 亚甲基蓝(MB, AR); 去离子水。

主要设备和仪器如下: AB204 型电子分析天平; DF-101S 型集热式磁力加热搅拌器; DHG-9036A 型电热恒温鼓风干燥箱; SHB-III 型循环水式多用真空泵; 日本岛津 UV-2550 型紫外分光光度计。

1.2 催化剂的制备

称取 5 mmol(2.4254 g) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于 2.0 mL 的浓 HNO_3 中, 加入 6 mL 乙二醇, 磁力搅拌均匀; 称取 2.5 mmol(0.8246 g) $\text{Na}_2\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 10 mL 2 mol/L NaOH 中, 搅拌均匀, 加入 6 mL 乙二醇和 1.0 g PVP, 搅拌均匀, 将其慢慢加入上述 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 溶液后不断搅拌, 此过程要严格控制 W 与 Bi 的摩尔比, 通过滴加 2 mol/L NaOH 溶液来调节溶液 pH 值为 1.0, 再磁力搅拌 30 min。将混合物转移到有聚四氟乙烯内衬的不锈钢水热釜中密封, 体积不超过 40 mL, 进行静置加热, 于 160 °C 下反应 12 h, 待反应釜自然冷却后, 除去上层液体, 真空抽滤并用去离子水和无水乙醇洗涤至中性, 并在 80 °C 下干燥 24 h, 用玛瑙研钵研碎, 即可得到 Bi_2WO_6 样品。保持其他条件不变, 通过改变不同 PVP 添加量 0.0、0.1、0.3、0.5、1.2 g 和固定 PVP 用量 1.0 g, 分别调节水热处理溶液的 pH 值为 3.0、5.0、7.0、9.0, 得到不同形貌的 Bi_2WO_6 粉体。

1.3 催化剂的表征

样品的晶型和组成采用德国 Bruker D8Advance 型 X 射线粉末衍射仪(XRD)进行分析, 工作电压 40 kV, Cu 靶 K_{α} 辐射($\lambda=0.154178$ nm), 扫描范围为 $2\theta=10^{\circ}\sim 80^{\circ}$; 由日立 Hitachi S-4800 型扫描电镜(FESEM)、日本 JEM-2100F 型高分辨透射电子显微镜(FETEM)观测样品的晶粒尺寸和形貌; N_2 吸附-脱附等温线于 -196°C 在 Quadrasorb S₁-3MP 型比表面及孔径分析仪上测定, 用 BET 方法计算样品的比表面积; 采用铂金埃尔默仪器有限公司的 Spectrun 傅里叶红外分光光度计测试样品振动光谱(FTIR), 实验条件如下: KBr 压片, 扫描范围为 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$, 扫描时间为 32 s, 分辨率为 4 cm^{-1} ; 采用日本岛津 UV-2550 型带积分球紫外-可见分光光度计测定样品的紫外吸收谱(BaSO_4 作为标准参比样品)(UV-vis DRS)。

1.4 可见光催化活性评价

用 400 W 日光镝灯(主波长 560 nm, 100 m 处光强(Lux) ≥ 10)作为可见光光源, 以甲基橙作为降解对象, 在自制带有循环冷却水的玻璃反应器中考察 Bi_2WO_6 样品的可见光催化活性, 反应温度为室温。具体步骤如下: 取 0.2 g 的 Bi_2WO_6 样品分散至 100 mL 浓度为 10 mg/L 甲基橙水溶液中(用稀硝酸调节溶液 pH 值为 1.0), 得到悬浊液。在光催化反应进行之前, 将此悬浊液置于暗箱中搅拌 30 min, 使体系达到吸附/解吸附平衡。然后将悬浊液放到距离光源 11 cm 处光照, 磁力搅拌, 每隔一定时间用滴管取上层溶液 5 mL, 在转速为 3000 r/min 下离心分离 10~20 min, 取上清液用 UV-2550 紫外分光光度计在波长为 507 nm 处测定甲基橙的吸光度, 计算脱色率。

2 结果与分析

2.1 催化剂的物相分析

图 1 所示为 pH 值 1.0、添加 1.0 g PVP 与未添加 PVP 制备的 Bi_2WO_6 样品的 XRD 谱。可以看出, 两样品均在(131)、(002)、(020)、(260)、(202)、(133)、(331)、(262)、(400)、(193)、(391)、(204)和(402)晶面处出现了较强的衍射峰, 其他位置的衍射峰强度不大, 没有出现其他杂质相, 说明样品的纯度较高。与 Bi_2WO_6 的 XRD 标准卡(JCPDS No.39-0256)完全吻合, 属于正交晶系钨铋矿型结构。加入表面活性剂对 Bi_2WO_6 结晶与晶体生长产生抑制作用, 与图 1(a)相比, 图 1(b)对应衍射峰的相对强度增大, 结晶度提高。另一方面,

在标准图谱中(020)/(200)衍射峰与(131)衍射峰强度的比值约为 0.185, 而本实验中的两样品测试结果表明, 未添加 PVP 的样品和添加 PVP 的样品的衍射峰强度的比值分别为 0.681、0.833, 添加 PVP 的样品的比值远高于标准图谱和未添加 PVP 的样品的比值。这表明添加 PVP 制备的 Bi_2WO_6 样品沿着(020)/(200)方向的生长明显优于未添加 PVP 制备的 Bi_2WO_6 粉体的。这是由 Bi_2WO_6 独特的层状晶体结构决定的, 在介稳合成条件下获得的 Bi_2WO_6 产物具有沿(001)晶面方向取向生长的习性^[6]。

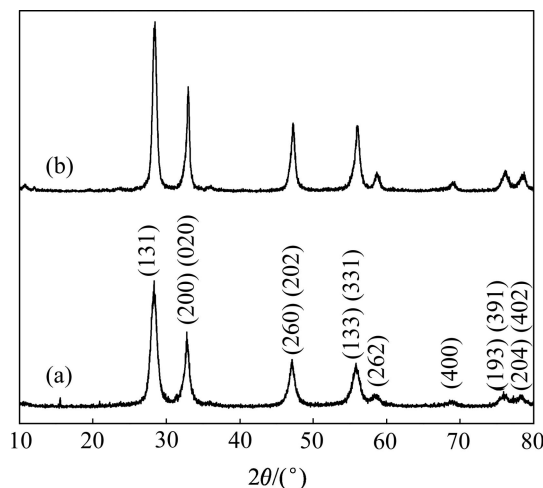


图 1 添加与未添加 PVP 制备的 Bi_2WO_6 样品的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of Bi_2WO_6 samples synthesized with and without PVP: (a) Without PVP; (b) 1.0 g PVP

2.2 催化剂的形貌

用扫描电镜(FESEM)和高分辨透射电镜(HRTEM)分析在 pH 值为 1.0、添加 1.0 g PVP 与未添加 PVP 制备的 Bi_2WO_6 样品的基本形貌和微观结构, 其结果如图 2 所示。图 2(a)、(b)所示为醇-水混合溶剂热法制备的 Bi_2WO_6 样品。由图 2(a)、(b)可见, 未添加 PVP 时的 Bi_2WO_6 样品大多数是无规则形貌的片状颗粒, 分散性较差且易团聚。图 2(c)~(g)所示为在 pH 值 1.0 条件下添加 1.0 g PVP 时制备的 Bi_2WO_6 样品的 FESEM、FETEM、HRTEM 像和 SAED 谱。从图 2(c)可以看出, 在表面活性剂 PVP 的辅助下, 样品呈现出大量花状微球形貌, 分散性较好。从图 2(d)中可以看出, 花状微球的直径在 $1.5\sim 2.5\text{ }\mu\text{m}$ 之间, 呈中凹结构。在较高倍的电镜图中可以看出(如 2(e)所示), 这些花状微球是由许多二维的片状紧密的排在一起形成的多层结构, 进一步观察发现每层片都是由更小的方形小片组成。图 2(f)所示为一个完整的花状 Bi_2WO_6 的 TEM 像。颗粒具有锯齿的边缘, 与扫描照片中的层状结构

相吻合。图 2(g)所示为一个纳米微晶的高分辨透射电镜(HRTEM)像,可以清晰看到晶格条纹的排列。图 2(g)中的插图是高倍透射电镜相应的 FFT 衍射图,显示了

非常明显的单晶衍射斑点,说明纳米片是由单晶组成的,意味着该 Bi_2WO_6 具有非常好的结晶性。图 2(h)所示为 Bi_2WO_6 样品的元素组成分析。从图中可以

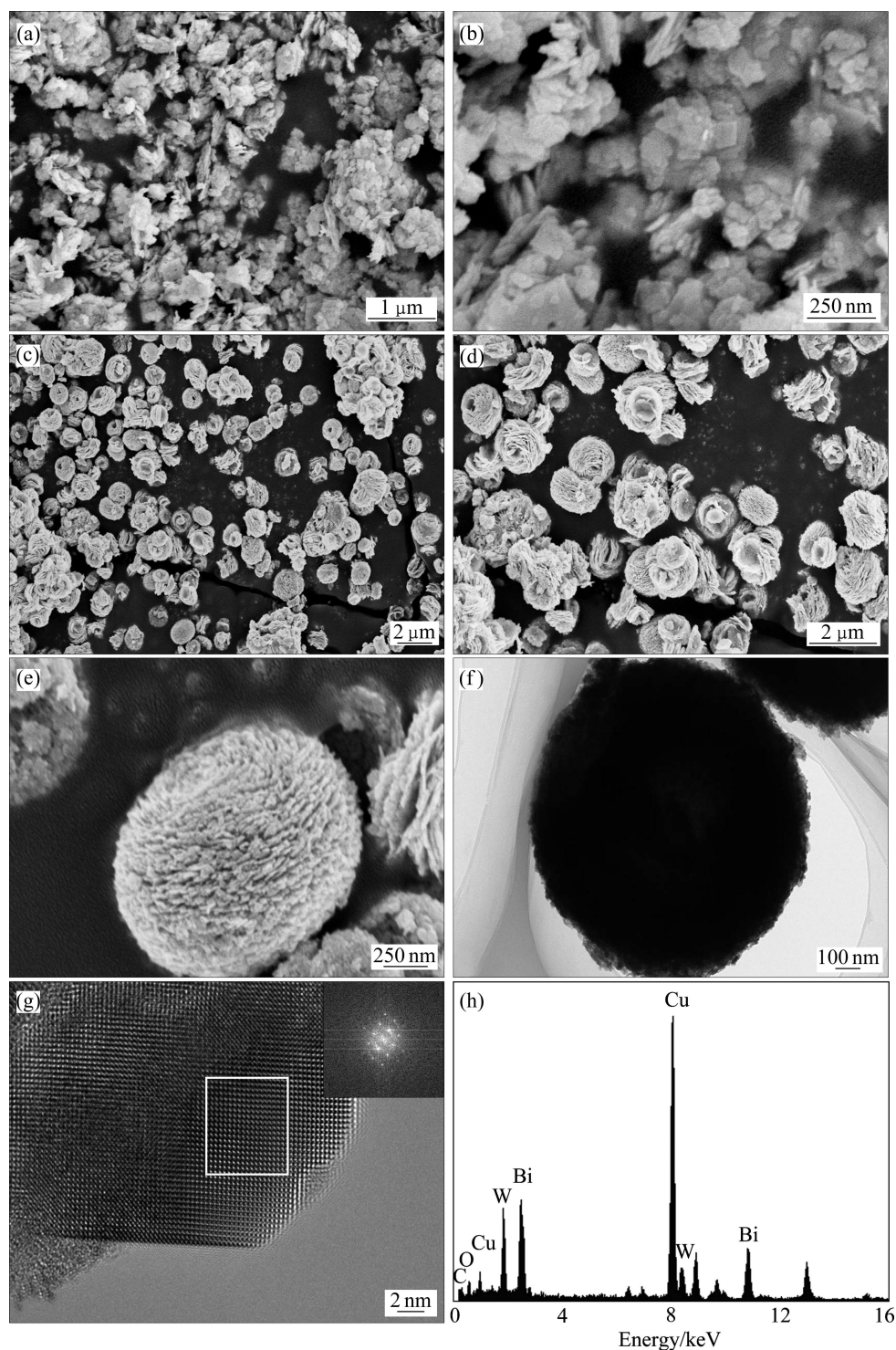


图 2 Bi_2WO_6 粉体的 SEM 像、TEM 像、SAED 谱及 EDS 谱

Fig. 2 SEM, TEM, SAED images and EDS pattern of Bi_2WO_6 powders: (a), (b) Low and high magnification SEM images of Bi_2WO_6 nonaplates; (c), (d) Low and high magnification SEM images of Bi_2WO_6 flowers; (e) SEM image of single Bi_2WO_6 flower; (f) High magnification TEM image of Bi_2WO_6 flower; (g) HRTEM image of Bi_2WO_6 flowers (insert is fast Fourier transform, pattern recorded from white framed area, inset); (h) EDS pattern of Bi_2WO_6 flowers

看出, 样品主要是由 Bi、W 和 O 这 3 种元素组成, 表明实验过程中添加的 PVP 在样品表面没有残留。

图 3 所示为不同 PVP 添加量下制备的 Bi_2WO_6 样品的 FESEM 像。由图 3 可见, 溶液中 PVP 的量对产品的形貌和尺寸大小有着重要的影响。当 PVP 量为 0.1 g 时, 部分纳米片开始向花状方向生长, 如图 3(a) 所示; 当 PVP 量为 0.3 g 时, 有一小部分花状样品产生如图 3(b) 所示; 当 PVP 的量增加到 0.5 g 时, 花状样品进一步生长, 层次增加, 初步形成花状结构样品, 如图 3(c) 所示; 当反应体系中 PVP 的量增加到 1.2 g 时, 部分花状样品已分散, 如图 3(d) 所示。这说明适当的 PVP 量已经足够使得纳米片形成排列有序的 Bi_2WO_6 分级花状纳米结构。

乙二醇是一种双亲性质的有机溶剂, 与水混合后作为反应的媒介, 其羟基可与 Bi^{3+} 发生络合反应, 有利于晶体成核, 而且高温比低温更能使其表现出双亲特性, 且其在高温时可能会对 PVP 的结构框架和溶解度产生一定影响。PVP 的框架结构和溶解度会影响 Bi_2WO_6 晶体的成核, PVP 分子的结构单元中含有一个极性较大的内酰胺基, 内酰胺基上的 N 原子和 O 原子能提供孤对电子与 Bi_2WO_6 中 Bi^{3+} 的空轨道形成配合物(Bi^{3+} -PVP), 使局部的 Bi^{3+} 浓度增加, 利于 Bi_2WO_6 的成核。同时混合的有机溶剂作为反应媒介, 会阻碍晶体生长速度, 使 Bi_2WO_6 晶体得以成核^[4]。由于晶

体的各向异性, 乙二醇高温时在 Bi_2WO_6 晶体的晶面、台阶或扭折上的吸附, 阻碍晶格离子的迁移和吸附, 降低晶核生长的能垒, 从而决定晶体的大小、形状和形成。低温时, 反应主要以 PVP 为表面活性剂来控制晶体的成核, 乙二醇作为油相在晶体生长阶段控制晶体的生长, 形成了 Bi_2WO_6 片状晶核; 高温时, 在晶体成核阶段, 乙二醇吸附在 Bi^{3+} 表面形成络合物, 使 WO_6^{2-} 只能在一定角度与 Bi^{3+} 相互作用, 并可能会改变 PVP 的结构从而使大量分级花状结构 Bi_2WO_6 得以形成。而乙二醇对 PVP 结构影响的具体机制, 还有待进一步研究。

2.3 催化剂的红外光谱

图 4 所示为 pH 值为 1.0、添加 1.0 g PVP 与未添加 PVP 制备的 Bi_2WO_6 样品的红外光谱。从图中可知, 催化剂样品的红外吸收峰主要分布在 $400\sim 1000\text{ cm}^{-1}$, 440 、 578 、 734 cm^{-1} 处分别对应于 B—O 和 W—O 的伸缩振动以及 W—O—W 桥连伸缩振动, 1643 cm^{-1} 为 H—O—H 弯曲振动峰^[15]。在 3418 cm^{-1} 附近的吸收峰是氢氧基团伸缩振动引起的, 是水羟基和表面羟基的特征峰, 因此该吸收峰可作为表面羟基多少的近似量度。从图 4 可知, PVP 辅助混合溶剂热法制得的粉末样品富含表面羟基, 而 PVP 制得的粉末样品表面羟基含量相对较少。这是因为混合溶剂热法

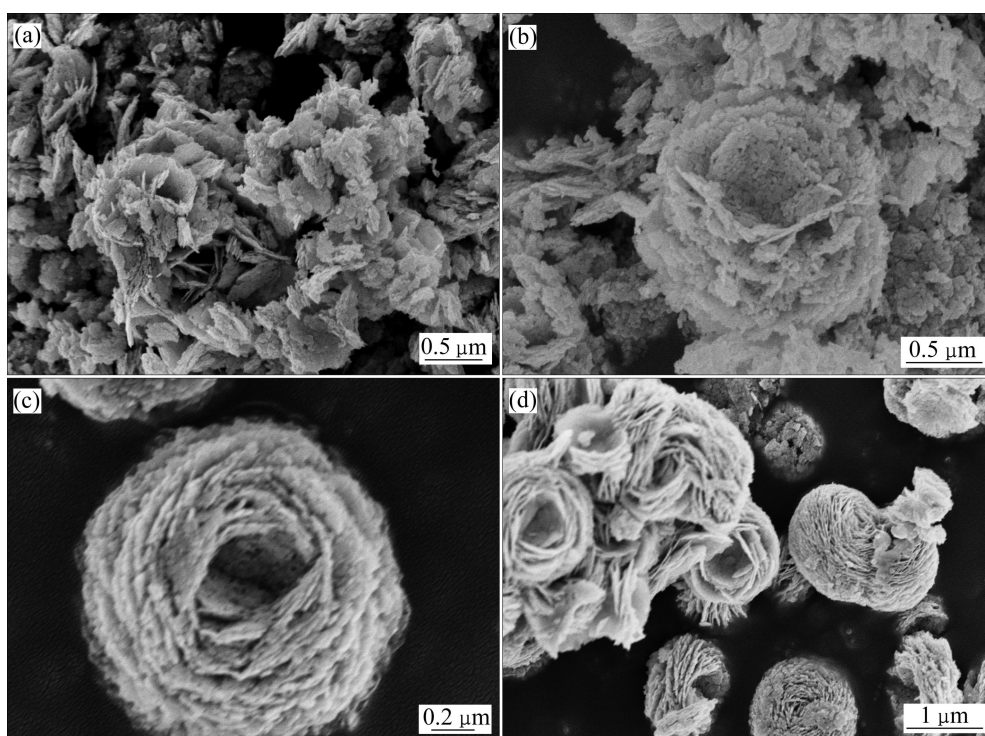


图 3 不同 PVP 用量条件下所得 Bi_2WO_6 样品的 SEM 像

Fig. 3 SEM images of samples synthesized with different PVP contents: (a) 0.1 g; (b) 0.3 g; (c) 0.5 g; (d) 1.2 g

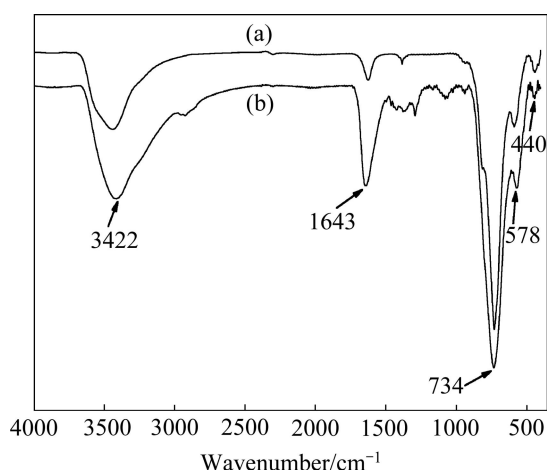


图4 添加与未添加 PVP 制备的 Bi_2WO_6 样品的 FTIR 谱

Fig. 4 FTIR patterns of Bi_2WO_6 samples synthesized with and without PVP: (a) Without PVP; (b) 1.0 g PVP

反应是在溶液体系中进行的, 制备的样品很容易吸收水分子。这与 XRD、FESEM 观察到结果相一致。

2.4 催化剂的比表面积分析

图 5 所示为 pH 值 1.0、添加 1.0 g PVP 与未添加 PVP 制备的 Bi_2WO_6 样品的 N_2 吸附-脱附等温线。根据 BDDT 分类法^[16], 未添加 PVP 制备的方形片状 Bi_2WO_6 样品对应的等温线划定为 IV 类, 在较高相对压力的区域(0.8~1.0)有一个滞后环, 说明其介孔结构特征, 并且滞后环的形状为 H3 型, 显示孔的形状为窄的狭缝形状。与片状的 Bi_2WO_6 样品相比, 添加 PVP 制备的花状 Bi_2WO_6 样品对应的 N_2 吸附脱附等温线的滞后环向低相对压力方向移动到大约 0.5, 显示其双峰介孔分布特征。这在其对应的孔径分布曲线(见图 5(b))有更明显的反映, 其中含有孔径约为 3.4 和 6.9 nm 的较小的介孔以及孔径约为 231.7 nm(最可几率)的较大介孔。LIU 等^[17]认为孔径较小的介孔可能对应于片状纳米基元之间形成的孔洞, 而孔径较大的介孔可能对应于二维纳米层之间形成的间隙。由 BET 曲线计算得到片状和花状, Bi_2WO_6 样品 BET 比表面积分别为 20.2 和 37.6 m^2/g 。由于表面活性剂 PVP 的作用, 花状 Bi_2WO_6 样品的片状纳米组装基元比方形片状 Bi_2WO_6 样品纳米组装基元要小(见 FESEM 结果), 所以花状 Bi_2WO_6 样品的比表面积比片状 Bi_2WO_6 样品的比表面积大。

2.5 催化剂的紫外漫反射光谱分析

图 6 所示为 pH 值为 1.0、添加 1.0 g PVP 与未添加 PVP 制备的 Bi_2WO_6 样品的紫外-可见漫反射光谱。

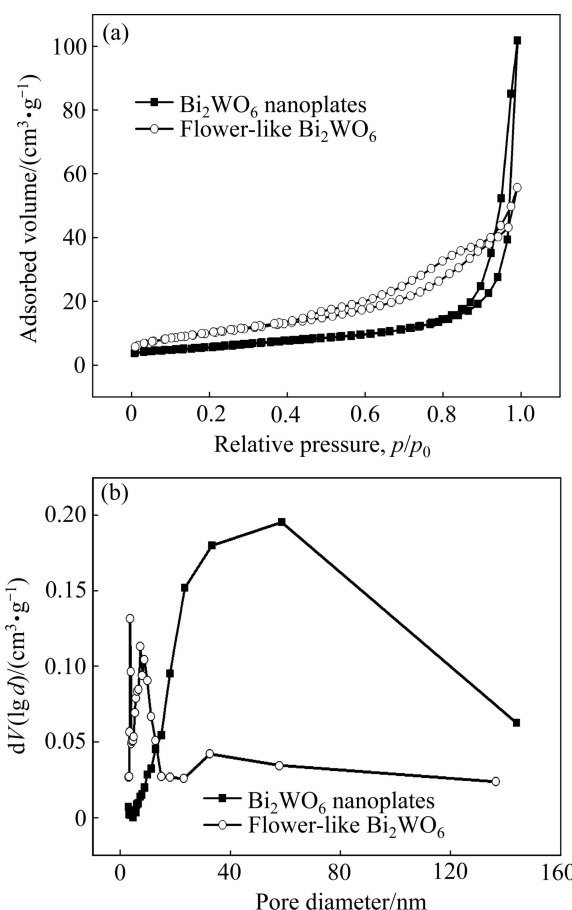


图5 花状与片状 Bi_2WO_6 的 N_2 吸附脱附等温线与相应的孔径分布曲线

Fig. 5 Nitrogen sorption isotherms(a) and corresponding pore size distribution curves(b) of Bi_2WO_6 flowers and nanoplates

从图 6 可以看出, 样品在除了紫外区间(380 nm 处)有较强的吸收外, 在可见光区域内也表现出很强的吸收, 这表明样品具有较好的可见光区催化活性。相比未添加 PVP 的 Bi_2WO_6 催化剂, 添加 PVP 的 Bi_2WO_6 其吸收边发生了明显的红移, 这意味着其具有较小的能带隙。

作为一种半导体材料, Bi_2WO_6 和其他的半导体材料一样, 其光吸收边遵循如下公式: $ah\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2}$, 其中, a 为光吸收系数, ν 为光频率, h 为普朗克常数, n 与载流子的跃迁有关(对于 Bi_2WO_6 材料, $n=4$)^[18], A 为常数, E_g 为能带隙。依据上述公式绘制光吸收系数 $(ah\nu)^{1/2}$ 对能量 $(h\nu)$ 变化关系图(见图 6(b)), 并对所得曲线作切线, $ah\nu=0$ 时对应的切线值即为样品的带隙宽度。由图可知, 两种 Bi_2WO_6 样品的带隙宽度分别为 2.63、2.51 eV, PVP 辅助混合溶剂热法制备的蛋挞状 Bi_2WO_6 样品的带隙宽度小于未添加 PVP 制备的片状 Bi_2WO_6 样品的。窄的带隙

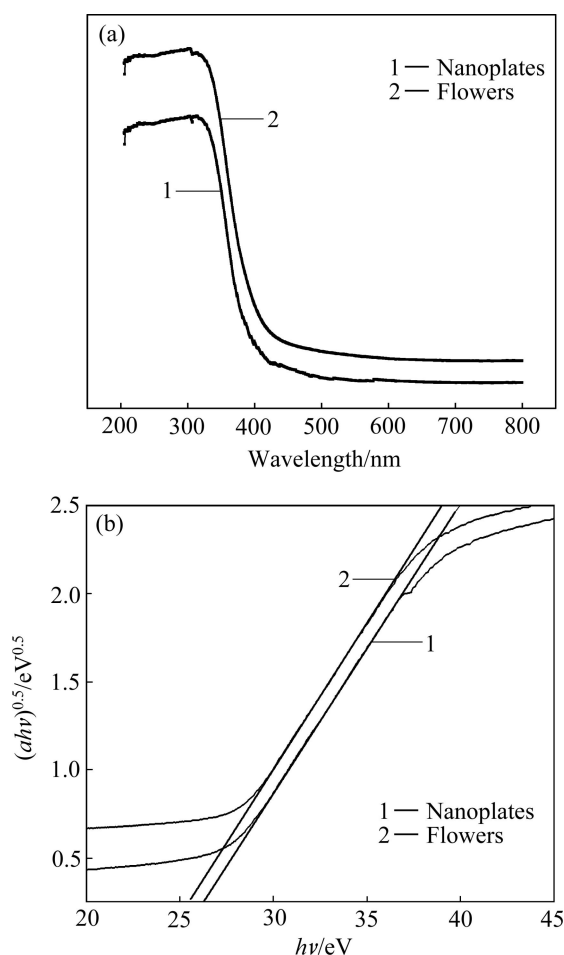


图 6 花状与片状 Bi_2WO_6 的紫外-可见漫反射光谱

Fig. 6 UV-Vis diffuse patterns of Bi_2WO_6 flowers and nanoplates: (a) UV-Vis diffusion reflectance spectra; (b) Plots $(ah\nu)^{0.5}$ of vs $h\nu$

宽度可被能量较低的可见光激发,产生电子-空穴对,氧化降解有机物。因此,PVP辅助混合溶剂热法制备的花状 Bi_2WO_6 样品更能有效地吸收入射光的能量,从而提高催化活性。

2.6 pH 值对 Bi_2WO_6 粉体结构、形貌和能带隙的影响

图 7 所示为在添加 1.0 g PVP 条件下不同 pH 值时所得 Bi_2WO_6 粉体的 XRD 谱。从图 7 可以看出,在酸性和中性环境中,所得产物的物相没有发生任何变化,属于正交晶系钨铋矿型结构 Bi_2WO_6 ,且随着溶液 pH 值的增大,衍射峰逐渐增强。但当 $\text{pH}=9.0$ 时,粉体的物相转变成 $\text{Bi}_{3.84}\text{W}_{0.16}\text{O}_{6.24}$ (JCPDS 43-0447)。这是由于在强碱环境中, Bi^{3+} 容易水解并聚合形成高聚体与 WO_4^{2-} 结合,造成反应物中 Bi 多 W 少,所以生成了 $\text{Bi}_{3.84}\text{W}_{0.16}\text{O}_{6.24}$ 。

为了进一步明确 pH 值对 Bi_2WO_6 颗粒形态的影

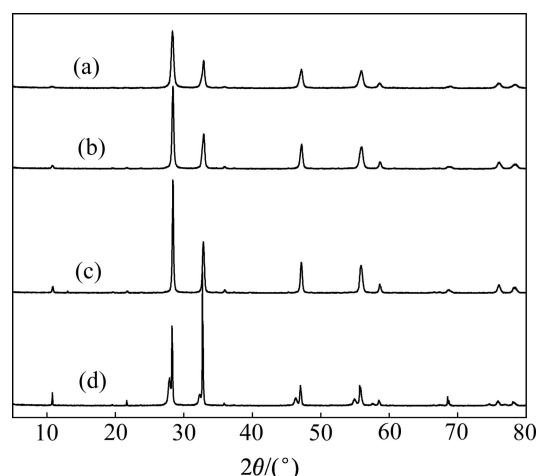


图 7 不同 pH 条件下所得 Bi_2WO_6 粉体的 XRD 谱

Fig. 7 XRD patterns of Bi_2WO_6 powers prepared under various pH values: (a) $\text{pH}=3.0$; (b) $\text{pH}=5.0$; (c) $\text{pH}=7.0$; (d) $\text{pH}=9.0$

响,对不同 pH 值条件下所得产物进行了扫描电镜分析。图 8 所示为不同 pH 值条件下所得 Bi_2WO_6 粉体的 SEM 像。由图 8 可以看出,不同 pH 值条件下得到的样品颗粒形貌有明显区别。当 $\text{pH}=3.0$ 时,所得产物为花团状结构(见图 8(a))。从图 8(b)可以看出,当 $\text{pH}=5.0$ 时, Bi_2WO_6 形貌不规整,且成团状。随着反应体系逐渐变为中性时,虽然产物都是正交晶相 Bi_2WO_6 ,但颗粒形貌却发生了较大变化,颗粒由团状变为散大片状(见图 8(c))。当体系变为碱性时($\text{pH}=9.0$),所得的 Bi_2WO_6 颗粒是大小不均匀的细小片状结构(见图 8(d)),这与 XRD 谱的结果一致。

图 9 所示为在添加 1.0 g PVP 条件下不同 pH 值时制备的 Bi_2WO_6 粉体的紫外-可见漫反射光谱图。从图 9 可以看出,在不同 pH 值条件下合成的样品在可见光区均有明显的吸收,吸收曲线呈典型的阶梯特征,根据光吸收系数 $(ah\nu)^{1/2}$ 对能量 $(h\nu)$ 变化关系图(见图 9(b)),可以估算出 pH 值为 3.0、5.0、7.0 和 9.0 时合成的 Bi_2WO_6 样品的直接禁带宽度分别为 2.52、2.56、2.58 和 2.76 eV。可以看出,在酸性条件下合成的 Bi_2WO_6 样品对可见光有更好的降解效果。

2.7 催化剂对甲基橙溶液的光催化活性

图 10 所示为可见光照射下不同 Bi_2WO_6 样品对甲基橙的脱色率曲线。从图 10 可以看出,在没有催化剂仅有可见光照射的条件下,甲基橙溶液比较稳定,光照 9 min 后几乎不脱色,降解率不到 1%,说明可见光对甲基橙没有光催化降解作用。而在有催化剂但没有

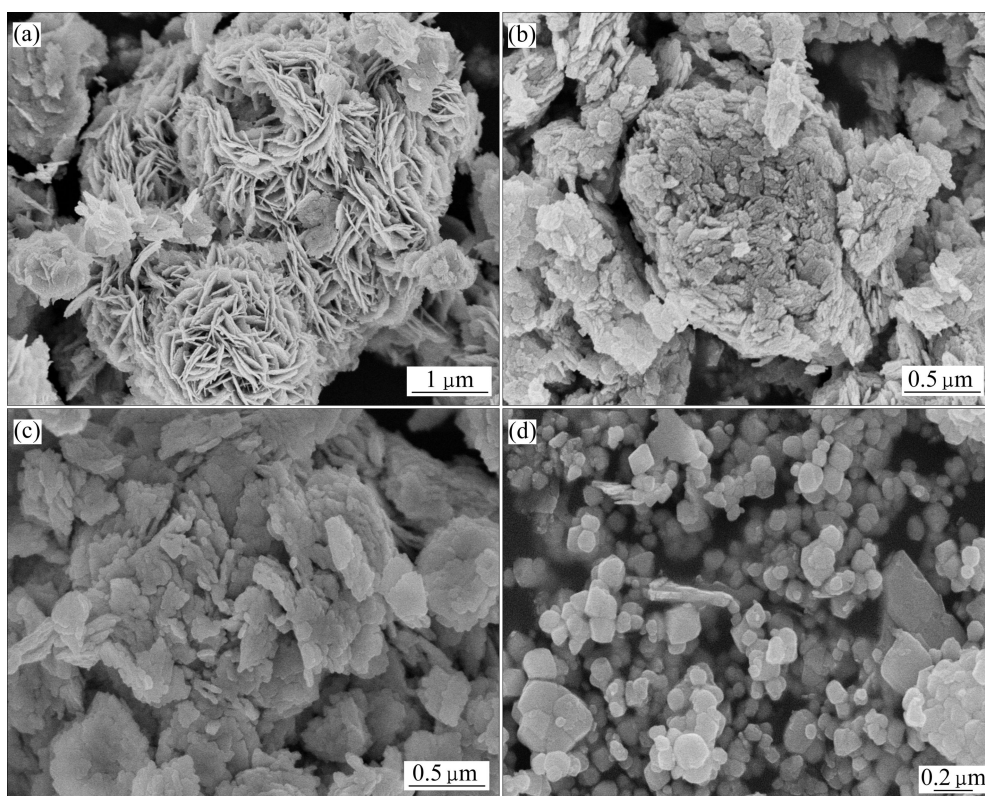


图 8 不同 pH 值条件下所得 Bi_2WO_6 粉体的 SEM 像

Fig. 8 SEM images of Bi_2WO_6 powers prepared under various pH values: (a) pH=3.0; (b) pH=5.0; (c) pH=7.0; (d) pH=9.0

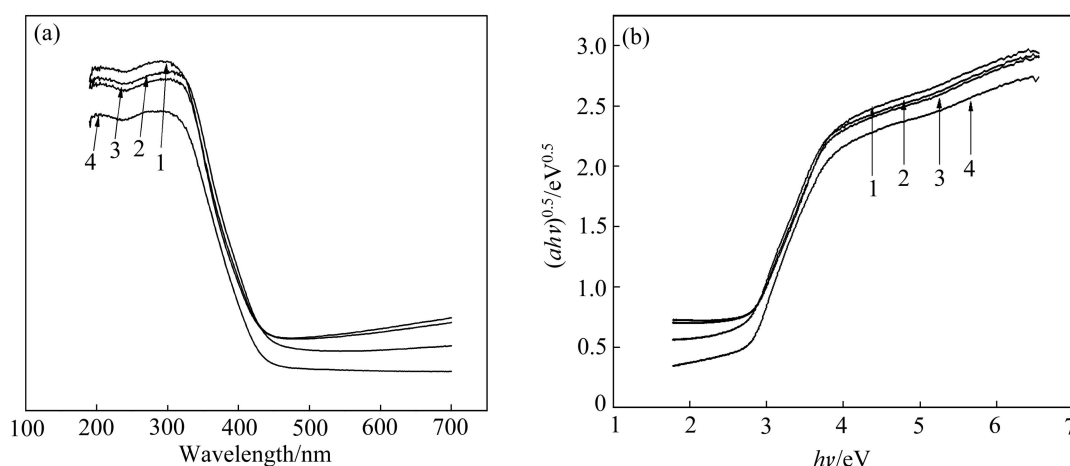


图 9 不同 pH 值条件下制备 Bi_2WO_6 粉体的紫外-可见漫反射光谱图及 $(ah\nu)^{0.5} - h\nu$

Fig. 9 UV-Vis diffuse patterns(a) of Bi_2WO_6 powers prepared under various pH values and $ah\nu - h\nu$ curves(b): 1—pH=3.0; 2—pH=5.0; 3—pH=7.0; 4—pH=9.0

光照(暗处)条件下, 花状 Bi_2WO_6 样品光催化降解率也很小, 只有 10%左右; 添加 Bi_2WO_6 光催化剂后, 在可见光的照射下, 随着时间的延长, 甲基橙溶液的吸光度不断下降, 脱色率则持续增加, 说明甲基橙分子产生了降解, 溶液浓度下降。pH 值为 9.0 时制备的样品在可见光的照射下对甲基橙的降解速度较慢, 光照 9 min 后降解率只有 10%, 这可能与样品为 $\text{Bi}_{3.84}\text{W}_{0.16}\text{O}_{6.24}$

有关。但当 pH 值为 1.0、3.0、5.0 和 7.0 时制备的 Bi_2WO_6 对甲基橙的光降解速度和效率明显提高, 均高于片状 Bi_2WO_6 的。可见光降解 9 min 时, pH 值为 1.0、3.0、5.0 和 7.0 时制备的样品降解率分别为 100%、99%、98.5%和 97.5%, 而可见光照射 6 min 时, 未添加 PVP 制备的片状 Bi_2WO_6 样品降解率约为 31%, 9 min 后也仅为 41%。初始 pH 为 1.0 的条件下所制备

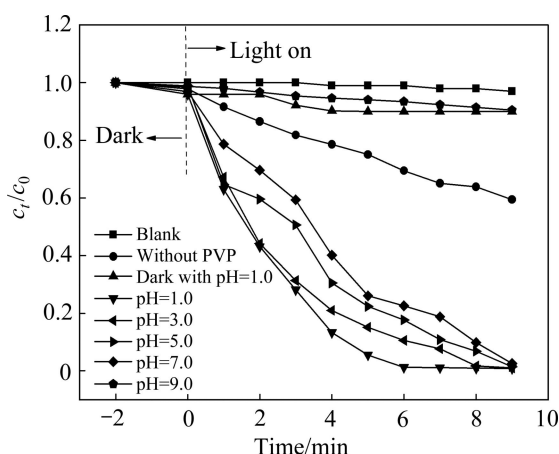


图 10 不同 Bi_2WO_6 样品的可见光催化性能

Fig. 10 Photocatalytic activity of different Bi_2WO_6 samples

的花状 Bi_2WO_6 样品, 光照 3 min 降解率分别为 82%, 光照 6 min 时甲基橙溶液几乎完全退色, 降解率达到 100%。这说明添加 PVP 制备的 Bi_2WO_6 催化剂在可见光下表现出优异的光催化性能。

图 11 所示为花状 Bi_2WO_6 样品光催化过程中甲基橙溶液的紫外-可见光谱随时间的变化曲线。从图 11 可以看出, 在可见光照射下, 甲基橙溶液位于 300 和 507 nm 处的吸收峰明显下降, 6 min 后, 两吸收峰已消失, 其紫外-可见吸收曲线变得十分平坦, 溶液澄清透明, 而且没有其他新的吸收峰出现, 说明甲基橙的分子结构已完全被破坏, 证明染料分子在光催化剂的作用下确实已被降解^[19]。

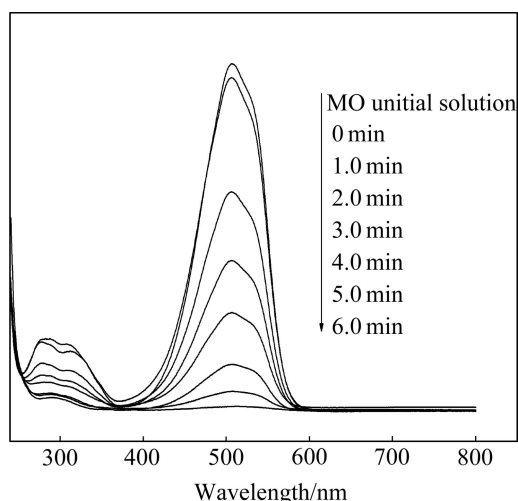


图 11 花状 Bi_2WO_6 光催化过程中甲基橙溶液的紫外-可见光谱随时间的变化曲线

Fig. 11 Changes of UV-Vis spectra of Bi_2WO_6 flowers suspended MO solution as function of irradiation time

通常, 半导体氧化物的光催化活性主要由如下因素影响决定: 晶体结构和带结构、结晶度、晶粒尺寸、比表面积和孔结构等。PVP 辅助混合溶热法制备的 Bi_2WO_6 催化剂具有高可见光催化活性的原因可能如下: PVP 辅助混合溶热法制备 Bi_2WO_6 催化剂具有特殊的层状结构, 其吸收带边大于未添加 PVP 制备的片状 Bi_2WO_6 催化剂, 对应的禁带宽度均小于未添加 PVP 制备的 Bi_2WO_6 催化剂, 样品在可见光区的吸收范围增大, 对可见光的利用效率高, 从而提高光催化活性; 同时, 花状 Bi_2WO_6 催化剂具有较大的比表面积, 较大的比表面积和较大的接触界面提供了较多的活性位, 其多级孔结构有利于其对于污染物分子的捕捉与吸附, 有利于对于光的捕获与吸收, 从而提高催化活性^[17]。

图 12 所示为在 pH 1.0 条件下制备的花状 Bi_2WO_6 样品的重复性实验。可以看出, 样品重复使用 5 次之后, 其光催化活性基本保持不变。这说明花状 Bi_2WO_6 样品具有较好的重复使用性以及较高的稳定性。

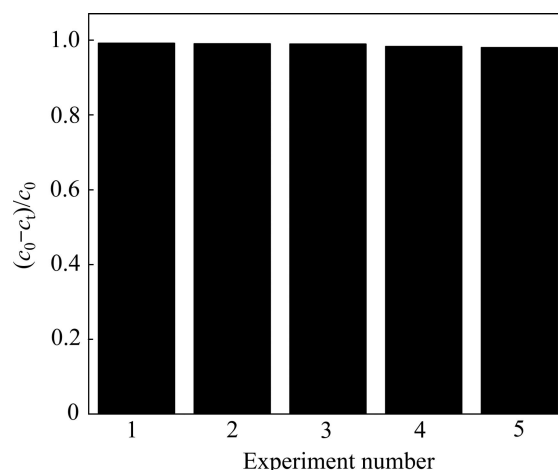


图 12 花状 Bi_2WO_6 样品在光催化降解甲基橙溶液时的重复使用性

Fig. 12 Reusability of Bi_2WO_6 flowers in photocatalytic degradation of methyl orange solution

3 结论

1) 采用 PVP 表面活性剂辅助混合溶剂热法合成了高可见光催化活性 Bi_2WO_6 光催化剂。乙二醇-水混合溶剂及表面活性剂 PVP 的使用, 有利于制备结晶度良好的正交晶系钨铋矿型结构的 Bi_2WO_6 , PVP 用量和溶液 pH 值显著影响了 Bi_2WO_6 样品的形貌和大小。相比未添加 PVP 制备的片状 Bi_2WO_6 颗粒, 花状

Bi_2WO_6 样品的比表面积增大, 紫外-可见光吸收边发生红移, 其能带隙减小至 2.51 eV。

2) 样品在可见光下降解甲基橙反应中显示出比未添加 PVP 制备的片状 Bi_2WO_6 具有更高的催化活性, 其中花状 Bi_2WO_6 样品在可见光照射 6 min 后, 浓度为 10 mg/L 甲基橙溶液的脱色率可达到 100 %, 而片状 Bi_2WO_6 样品脱色率 9 min 后仅为 41%, 且具有较好的重复使用性和稳定性。

REFERENCES

- [1] KUDO A, HIJII S. H_2 or O_2 evolution from aqueous solutions on layered oxide photocatalysts consisting of Bi^{3+} with $6s^2$ configuration and d^0 transition metal ions[J]. *Chem Lett*, 1999, 28(10): 1103–1104.
- [2] ZHONG L S, HU J S, CAO A M, LIU Q, SONG W G, WAN L J. 3D flowerlike ceria micro/nanocomposite structure and its application for water treatment and CO removal[J]. *Chemistry of Materials*, 2007, 19(7): 1648–1655.
- [3] WANG Y, ZHU Q S, ZHANG H G. Fabrication and magnetic properties of hierarchical porous hollow nickel microspheres[J]. *Journal Materials Chemistry*, 2006, 16(13): 1212–1214.
- [4] YE J, ZOU Z, OSHIKIRI M. New visible light driven semiconductor photocatalysts and their applications as functional eco-materials[J]. *Functionally Graded Materials: Materials Science Forum*, 2003: 42(3/4), 825–829.
- [5] ZHANG S C, ZHANG C, MAN Y, ZHU Y E. Visible-light driven photocatalyst of Bi_2WO_6 nanoparticles prepared via amorphous complex precursor and photocatalytic properties[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2006, 179(1): 62–69.
- [6] ZHANG C, ZHU Y F. Synthesis of square Bi_2WO_6 nanoplates as high activity visible-light-driven photocatalysts[J]. *Chem Mater*, 2005, 17(13): 3537–3545.
- [7] YAO S S, WEI J Y, HUANG B B, FENG S Y, ZHANG X Y, QIN X Y, WANG P, WANG Z Y, ZHANG Q, JING X Y, ZHAN J. Morphology modulated growth of bismuth tungsten oxide nanocrystals[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2009, 182(2): 236–239.
- [8] WU J, DUAN F, ZHENG Y, XIE Y. Synthesis of Bi_2WO_6 nanoplate-built hierarchical nest-like structures with visible-light-induced photocatalytic activity[J]. *J Phys Chem C*, 2007, 111(34): 12866–12871.
- [9] 吴大雄, 朱海涛, 帅仁忠. 菊花状纳米 Bi_2WO_6 的制备及可见光催化性能研究[J]. *中国陶瓷*, 2008, 44(11): 24–26.
- WU Da-xiong, ZHU Hai-tao, SHUAI Ren-zhong. Synthesis and photocatalysis of chrysanthemum-like nano- Bi_2WO_6 [J]. *China Ceramics*, 2008, 44(11): 24–26.
- [10] HOFFMANN M R, MARTIN S T, CHOI W, BAHNEMANN D W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis[J]. *Chem Rev*, 1995, 95(1): 69–96.
- [11] WANG X, YU J, HO C, HOU Y D, FU X Z. Photocatalytic activity of a hierarchically macro/mesoporous titania[J]. *Langmuir*, 2005, 21(6): 2552–2559.
- [12] LIU C, JI X J, CHENG G X. Template synthesis and characterization of highly ordered lamellar hydroxyapatite[J]. *Applied Surface Science*, 2007, 253(16): 6840–6843.
- [13] 袁新松, 郝建文, 朱金苗, 周阿洋, 周 涛. 复合溶剂热法合成 Bi_2S_3 纳米棒的研究[J]. *稀有金属与硬质合金*, 2009, 27(3): 5–6, 28.
YUAN Xin-song, HAO Jian-wen, ZHU Jin-miao, ZHOU A-yang, ZHOU Tao. Research on synthesizing Bi_2S_3 nanorods by complex solvothermal process[J]. *Rare Metals and Cemented Carbides*, 2009, 27(3): 5–6, 28.
- [14] LEI M, LI P G, SUN, Z B, TANG W H. Effects of organic additives on the morphology of calcium carbonate particles in the presence of CTAB[J]. *Materials Letters*, 2006, 60(9/10): 1261–1264.
- [15] YU J G, XIONG J F, CHEN G B, YU Y, WANG J B. Hydrothermal preparation and visible-light photocatalytic activity of Bi_2WO_6 powders[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2005, 178(6), 1968–1972.
- [16] SING K S W, EVERETT D H, HAUL R A W, MOSCOU L, PIEROTTI R A, SIEMIENIEWSKA T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity[J]. *Pure and Appl Chem*, 1985, 57(4): 603–619.
- [17] LIU S W, YU J G. Cooperative self-construction and enhanced optical absorption of nanoplates-assembled hierarchical Bi_2WO_6 flowers[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2008, 181(5): 1048–1055.
- [18] MACZKA M, FUENTES A F, KEPINSKI L, DIAZ-GUILLEN M R, HANUZ A J. Synthesis and electrical, optical and phonon properties of nanosized Aurivillius phase Bi_2WO_6 [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2010, 120(2/3): 289–295.
- [19] JOSEPH J M, DESTAILLATS H, HUNG H M, HOFFMANN R M. The sonochemical degradation of azobenzene and related azo dyes: Rate enhancements via Fenton's reactions[J]. *J Phys Chem A*, 2000, 104(2): 301–307.

(编辑 龙怀中)