

# 不同碱液调节 pH 水热制备钨酸铋及其光催化性能研究

鲁 珍, 王亚珍\*, 刘晓烨, 何 丹

(江汉大学 化学与环境工程学院, 湖北 武汉 430056)

**摘 要:**以硝酸铋( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )和钨酸钠( $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )为原料,分别以 NaOH 和  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  为 pH 调节剂,采用水热法制备  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  催化剂,通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)和比表面积(BET)对催化剂进行表征,分析了使用不同碱液调节 pH 对催化剂晶型、形貌、吸光性和比表面积的影响。结果表明,使用 NaOH 调节 pH 制备的  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  结晶度更好,片状结构规则,紫外-可见光吸收边发生红移,能隙带较小,为 2.88 eV;使用  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  调节 pH 制备的  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  比表面积大于 NaOH 调节 pH 制备的  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  34%。在  $\lambda > 400 \text{ nm}$  的可见光区降解罗丹明 B 模拟废水的结果表明,NaOH 调节 pH 制备的  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  光催化效率更高, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  调节 pH 制备的  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  光催化效率相对较低。

**关键词:**钨酸铋( $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ );水热法;光催化降解

中图分类号:X703.1 文献标志码:A 文章编号:1673-0143(2019)01-0041-05

DOI: 10.16389/j.cnki.cn42-1737/n.2019.01.007

## Preparation and Photocatalytic Activity of $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ Catalyst by Hydrothermal Method with pH Adjusted by Different Alkali Liquor

LU Zhen, WANG Yazhen\*, LIU Xiaoye, HE Dan

(School of Chemical and Environmental Engineering, Jianghan University, Wuhan 430056, Hubei, China)

**Abstract:** The  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  catalyst was prepared by hydrothermal method with  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  as raw materials, using NaOH and  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  as pH regulator, respectively. The properties of the catalyst were investigated by XRD, SEM, UV-Vis, and BET tests, the effects of different alkali liquor on crystal form, morphology, absorbency and specific surface area of the catalyst were analyzed. The results indicated that the samples using NaOH to adjust pH had better crystal form, regular sheet structure and smaller energy band gap with 2.88 eV because of UV-Vis absorption edge red-shift. The specific surface area of the sample using  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  was 34% bigger than using NaOH. According to degradation of simulated wastewater of Rhodamine B in the visible region of  $\lambda > 400 \text{ nm}$ , the results showed that the photocatalytic efficiency of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  with pH regulated by NaOH was higher, while using  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  was relatively lower.

**Key words:** bismuth tungstate ( $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ); hydrothermal method; photocatalytic degradation

近年来,随着环境问题的日益突出,无二次污染的光催化剂在解决环境中有机物污染和清洁能源等方面具有潜在的应用前景。自 1972 年 FUJISHIMA<sup>[1]</sup>和 HONDA 发表了关于  $\text{TiO}_2$  作为光催化剂分解水

收稿日期: 2018-08-31

作者简介: 鲁 珍(1987—),女,实验师,硕士,研究方向:水环境污染、环境化学。

\*通讯作者: 王亚珍(1973—),女,教授,博士,研究方向:物理化学、电化学。E-mail: yazhenwang@163.com

制备氢气,光催化反应引起了环境、材料、化学、物理等领域学者的重视。但由于TiO<sub>2</sub>对日光的利用率不高,存在禁带宽度太宽、稳定性差等问题,开发能直接利用太阳光的、禁带宽度较小的新型光催化剂成为了环境领域研究的热点。钨酸铋(Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>)是一种典型的具有层状结构的钙钛矿型氧化物,禁带宽度窄于TiO<sub>2</sub>的禁带宽度(3.2 eV)<sup>[2-4]</sup>,能被可见光激发。因此,Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>光催化材料的研究有助于提高太阳能利用率,在环境净化和新能源开发方面具有实用价值。

对新型光催化剂Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>的制备方法已有很多,TANG等<sup>[5]</sup>采用高温固相法将Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和WO<sub>3</sub>按摩尔比1:1混合溶于无水乙醇球磨,再经过干燥煅烧后制得Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>粉体。AMANO等<sup>[6]</sup>采用水热法制得Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>片状球粉体。XU等<sup>[7]</sup>将乙二醇作为溶剂,采用溶剂热法合成了Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>纳米晶体。HUANG等<sup>[8]</sup>采用超声喷雾热解法制备得微孔多球状Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>粉体。此外,还有微乳液法、液相沉淀法和微波辅助加热法等<sup>[9]</sup>。

本文采用水热法在不同碱液调节pH条件下合成Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>光催化剂,通过SEM、XRD、UV-Vis、BET等技术详细研究了样品的晶体形貌及其光催化性能等,结合对罗丹明B的降解效果,探讨不同条件对所制备样品的光催化性能和微观结构的影响。

## 1 材料和方法

### 1.1 试剂和仪器

1.1.1 试剂 硝酸铋(Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O)、钨酸钠(Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O)、氢氧化钠(NaOH)、氨水(NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O)、罗丹明B(RhB),以上试剂均为分析纯。

1.1.2 仪器 FA201413型电子分析天平:上海越平科学仪器有限公司;78-2型恒温磁力搅拌器:常州国华电器有限公司;GZX-9030型电热鼓风干燥箱:上海博迅实业有限公司医疗设备厂;XQ350W可调型氙灯光源:常州思宇环材科技有限公司;722型分光光度计:上海精科仪器有限公司;SU8010超高分辨冷场发射扫描电子显微镜:日本日立HITACHI仪器公司;X'Pert Powder X射线衍射仪:荷兰PANalytical仪器公司;UV-2550紫外可见分光光度计:岛津仪器公司;ASAP2020全自动快速比表面积及孔隙度分析仪:美国麦克默瑞提克仪器公司。

### 1.2 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>的制备

称取2.4253 g的Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O,溶于20 mL 4.0 mol/L HNO<sub>3</sub>溶液中,标记为1号溶液。称取0.8246 g Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O,溶于30 mL 2.0 mol/L NaOH溶液中<sup>[10]</sup>,标记为2号溶液。将2号溶液逐滴加入1号溶液中,滴加完毕后,继续磁力搅拌30 min,向悬浮液中滴加碱性溶液调节pH=6,再继续磁力搅拌60 min。实验中设计两个系列实验,通过改变各系列的实验条件来制备不同形貌的Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>。(1)在其他条件相同的情况下,加入2 mol/L的NaOH溶液调节pH=6。(2)在保持其他条件相同的情况下,加入5%的NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O溶液调节pH=6。将上述两个实验条件的产物分别转移至体积为100 mL的水热釜内胆中,保持填充比为80%,温度为160 °C的条件下保温24 h。水热反应结束后,分别用蒸馏水和无水乙醇进行多次洗涤、抽滤至中性,80 °C下干燥4 h得样品,干燥后的样品在550 °C焙烧2 h,取出后再经研磨得到Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>粉末,将两个实验条件下水热合成的Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>分别记为样品a和样品b。

### 1.3 光催化活性测试

光催化试验在自行设计的反应器中进行,用装有紫外光过滤玻片的300 W氙灯充当可见光光源,光源距溶液表面15 cm,溶液磁力搅拌,在可见光范围内降解罗丹明B溶液来评价催化剂的光催化活性。取样品0.2 g于100 mL浓度为5 mg/L的罗丹明B溶液,在黑暗条件下磁力搅拌30 min,使其达到吸附-解吸平衡。用光源照射,每间隔一段时间,用带过滤头采样器取4 mL溶液,用紫外可见分光光度计在最大波长(550 nm)下测定罗丹明B溶液的吸光度(A)。根据朗伯-比尔定律,溶液中某种物质的吸光强度正比于该物质的物质的量浓度,计算罗丹明B的降解率公式如下:

$$W = ((C_0 - C) / C_0) \times 100\%$$

式中,C<sub>0</sub>为罗丹明B溶液初始浓度,C为光照反应一定时间后溶液中罗丹明B的浓度,W为降解率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>粉体的物相分析

图1为添加不同碱液调节pH水热合成Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>样品的XRD图谱<sup>[11]</sup>。由图1可知,两曲线均在

$2\theta=28.2^\circ$ 、 $32.8^\circ$ 、 $47.1^\circ$ 、 $56^\circ$ 、 $58.5^\circ$ 、 $76.5^\circ$ 和 $78^\circ$ 出现衍射峰,对应 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 晶体的(131)、(200)、(202)、(133)、(226)、(193)和(145)晶面,与 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的标准卡片(JCPDS 39-0256)完全吻合,属于正交晶系 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 矿型结构,其他位置的衍射峰强度不大,没有出现其他杂质相,说明所制备样品的纯度较高,并且从图1中可以看出两个样品的衍射峰均较为尖锐,说明所制备的样品结晶度较好。同时,两曲线在(131)衍射晶面均显示出比较高的强度,表明在两个样品中有大量的131晶面。进一步分析可知,样品b衍射峰强度较样品a弱,说明结晶度不如样品a。

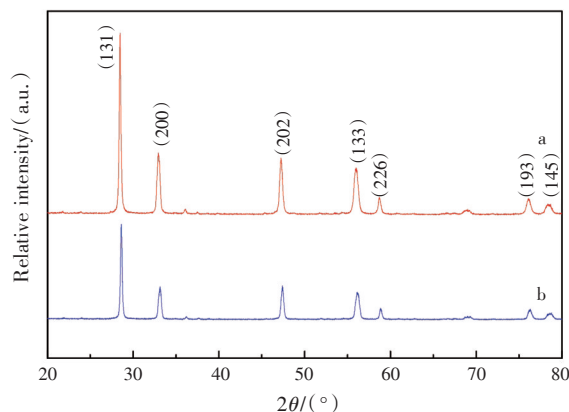


图1 不同样品的XRD图

Fig. 1 XRD diagram of different samples

## 2.2 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 粉体的形貌分析

图2是分别用 $\text{NaOH}$ 和 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 调节反应体系的pH值所制备样品的SEM照片。图2(a)和图2(b)分别为不同放大倍数下样品a的SEM照片,从图中可以看出,样品生成了形状为纳米级的片状且较为规则,但片状结构的大小不均一。图2(c)和图2(d)为样品b的SEM照片,由图可知,样品b的形状似长条颗粒状且大小不均一,样品结构和样品a相比不够规则,说明结晶程度不如样品a,这与XRD推测结果一致,并且可以看出样品a的单片大于样品b的单片,这可能是由于样品a调节pH值用的是 $\text{NaOH}$ 属于强碱,而样品b调节pH值是用 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 属于弱碱,两者释放出 $\text{OH}^-$ 离子的速率不同,并且 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 具有络和能力,从而反应速率会有所不同,对晶体的生长产生影响,所以两种不同碱性物质最后导致择优生长的晶面不同,得到形貌不同的产物。

## 2.3 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的吸收光谱分析

图3是使用不同碱溶液调节 $\text{pH}=6$ 时水热制备样品的UV-Vis吸收光谱。由图3可知,样品a和样品b除了对紫外光( $\lambda < 400\text{ nm}$ )有吸收外,对可见光也有吸收。图3中可以看出,吸光曲线在拐点处均发生急剧下降,这说明样品对可见光的吸收是由本身的带隙能级跃迁导致<sup>[12]</sup>,而不是由杂质能级的跃迁引起。同时,与样品b相比,样品a的吸收边发生明显的红移,说明样品a具有较小的能带隙<sup>[13]</sup>。

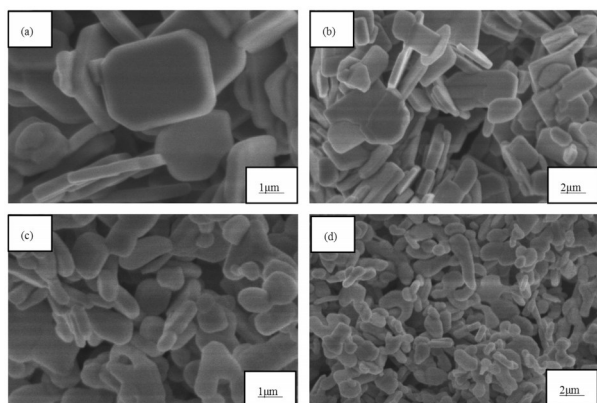


图2 不同样品的SEM照片

Fig. 2 SEM photos of different samples

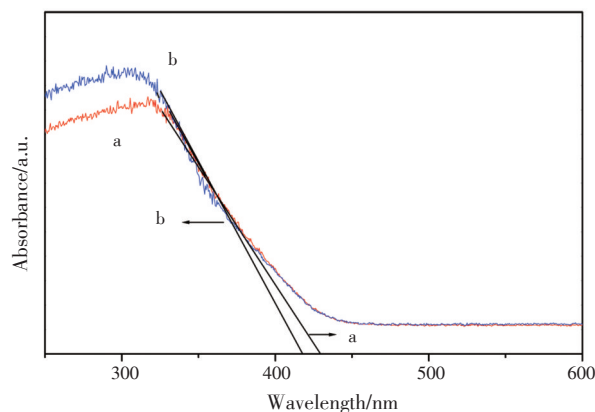


图3 不同样品的UV-Vis吸收光谱

Fig. 3 UV-Vis absorption spectra of different samples

作为一种半导体材料,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  禁带宽度遵循公式<sup>[14]</sup>:

$$\lambda_g = 1240/E_g,$$

式中,  $\lambda_g$  为最大吸收波长(nm),  $E_g$  为半导体的禁带宽度(eV)。样品吸收光的最大吸收波长  $\lambda_g$  和由此估算出的禁带宽度  $E_g$  如表1所示。通过半导体光吸收边遵循的公式计算, 不同碱液调节 pH 水热合成的样品 a 和 b 禁带宽度分别为 2.88 和 2.97 eV。由上述可知, 通过 NaOH 调节 pH 制得的样品比  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  调节 pH 制得的样品禁带宽度窄。

表1 不同样品的最大吸收阈波长和禁带宽度

Tab. 1 Maximum absorption threshold wavelength and band gap of different samples

样品	最大吸收阈波长 $\lambda_g/\text{nm}$	禁带宽度 $E_g/\text{eV}$
a	430	2.88
b	418	2.97

## 2.4 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的比表面积分析

BET 法测定原理的公式为

$$S_g = \frac{V_m N_A A_m}{2240m} \times 10^{-18},$$

式中,  $S_g$  为被测样品的比表面积( $\text{m}^2/\text{g}$ );  $N_A$  为阿弗加得罗常数;  $A_m$  为被吸附气体分子的截面积( $\text{nm}^2$ );  $m$  为被测样品的质量(g); 以氮气作为吸附质, 对样品进行比表面积测试, 选取相对压力的范围为  $p/p_0 = 0.05 \sim 0.35$ , 因为相对压力小于 0.05 时, 压力大小建立不起多分子层吸附的平衡, 而相对压力大于 0.35 时, 由于毛细管凝聚变得显著起来破坏了吸附平衡<sup>[15-16]</sup>。所以在该条件下测得的样品的比表面积分别为  $\text{BET}_a = 3.9 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $\text{BET}_b = 5.9 \text{ m}^2/\text{g}$ 。所得样品的比表面积均比较小, 但样品 b 比样品 a 的比表面积大 33%。

## 2.5 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的光催化活性分析

以罗丹明 B 为目标降解物来评价制备的两种  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  样品的光催化活性, 罗丹明 B 溶液的吸光度变化如图 4 所示。其中, 罗丹明 B 的初始浓度为 5 mg/L,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  用量为 2 g/L, -30 min 到 0 min 为暗态吸附时间, 氙灯照射时间为 60 min。经测试得, 在暗态吸附过程中, 样品 a 和 b 对应的罗丹明 B 去除率分别为 19% 和 37%, 说明用  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  调节 pH 制得的样品的吸附能力强于用 NaOH 调节 pH 制得的样品, 且吸附量相差 49%, 这可能是因为样品 b 的比表面积大于样品 a, 所以吸附量大于后者, 这与比表面积分析的结果一致。

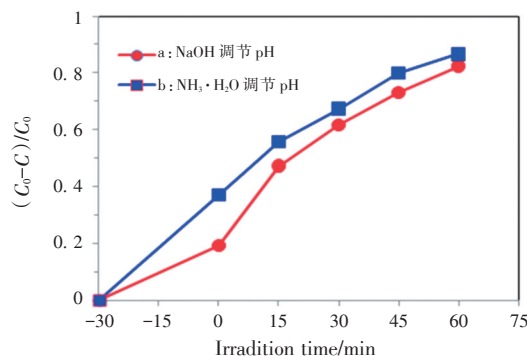


图4 不同样品可见光下降解罗丹明 B 效果图

Fig. 4 Degradation of Rhodamine B under visible light with different samples

在光催化过程中, 反应 90 min 后, 样品 a 和 b 最终的降解率分别为 82% 和 87%, 扣除暗态吸附去除率, 反应 60 min 时, 样品 a 和样品 b 对罗丹明 B 的光催化降解率分别为 63% 和 50%, 样品 a 比样品 b 光催化降解率高 21%, 可见结晶度高的样品 a 比比表面积大的样品 b 光催化性能高, b 样品比表面积大活性点位高, 且暗态吸附过程吸附量大, 理论上光催化反应后降解率要大于样品 a 对罗丹明 B 的降解率, 而本研究中结晶度高的样品 a 光催化性能反而较好, 这可能是因为样品 a 比样品 b 的禁带宽度窄, 可利用

的光波长比样品 b 更长,因此样品 a 光催化效果更好。另外,罗丹明 B 分子与中间产物更易于吸附在样品 b 的表面,难以脱附,不能及时空出活性点位进行下一步光催化反应,而吸附在片状样品 a 上的分子容易脱附,使得样品 a 表面更容易接触罗丹明 B 分子,加速了光催化反应。再者样品 b 暗反应吸附罗丹明 B 分子较多,活性点位接受光辐射的强度比样品 a 低,导致其光利用效率比样品 a 差。

### 3 结论

以 NaOH 和  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  为 pH 调节剂,通过水热法合成  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  粉体。不同的碱液合成了不同形貌、禁带宽度和比表面积的  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  样品,从而其可见光光催化活性也不相同。结果表明:NaOH 作为 pH 调节剂制备的样品结晶度较好,片状形貌且晶形完整,禁带宽度更小,对罗丹明 B 的光催化降解效率较高,比  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  调节 pH 制备的  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  高出 21%。

### 参考文献 (References)

- [1] FUJISHIMA A, HONDA K. Photolysis-decomposition of water at the surface of an irradiated semiconductor [J]. *Nature*, 1972, 238(5385): 37-38.
- [2] 余忠雄,向垒,钟方龙,等. pH 对低温燃烧法合成钨酸铋光催化降解罗丹明 B 的影响[J]. *无机材料学报*, 2015, 30(5): 535-541.
- [3] 许雪棠,黄碧芬,苏海峰,等.  $\text{Fe}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  水热合成及其光催化性能研究[J]. *无机盐工业*, 2016, 48(3): 72-76.
- [4] 朱圣,江向平,李菊梅,等.  $\text{HNO}_3$  浓度对水热合成  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  形貌及光催化性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2017, 45(4): 564-571.
- [5] TANG J W, ZOU Z G, YE J H. Photocatalytic decomposition of organic contaminants by  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  under visible light irradiation [J]. *Catalysis Letters*, 2004, 92(1/2): 53-55.
- [6] AMANO F, NOGAMI K, TANAKA M, et al. Correlation between surface area and photocatalytic activity for acetaldehyde decomposition over bismuth tungstate particles with a hierarchical structure [J]. *Langmuir*, 2010, 26(10): 7174-7180.
- [7] XU C X, WEI X, REN Z H, et al. Solvothermal preparation of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  nanocrystals with improved visible light photocatalytic activity [J]. *Materials Letters*, 2009, 63(26): 2194-2197.
- [8] HUANG Y, Ai Z H, Ho W K, et al. Ultrasonic spray pyrolysis synthesis of porous  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  microspheres and their visible-light-induced photocatalytic removal of NO [J]. *Journal of Physical Chemistry G*, 2010, 114(14): 6342-6349.
- [9] 董武晶,仝潘瑞,高占尧,等. 钨酸铋光催化剂的研究进展[J]. *广东化工*, 2017, 44(17): 94-96.
- [10] 罗善霞.  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  和掺杂与负载型  $\text{TiO}_2$  光催化剂的制备与表征及其活性评价[D]. 天津:天津大学,2010.
- [11] 郭丹,赵彬侠,高美莉,等.  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  催化剂的合成及光催化性能的研究[J]. *功能材料*, 2015, 46(3): 3055-3059.
- [12] 唐洁,展红全,江向平,等. 不同酸性助剂水热合成钨酸铋的制备及光催化性能研究[J]. *人工晶体学报*, 2013, 42(6): 1092-1097.
- [13] 陈渊,杨家添,谢祖芳,等. 蛋挞状  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  催化剂的制备及其光催化性能[J]. *人工晶体学报*, 2014, 43(2): 380-393.
- [14] 翟相阳,卢辉,张梅,等. 水热法制备不同形貌  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  可见光光催化剂[J]. *有色金属科学与工程*, 2015, 6(1): 48-52.
- [15] 雷乐成,汪大翠. 水处理高级氧化技术[M]. 北京:化学工业出版社,2001: 134-137.
- [16] 中国国家标准化管理委员会. 气体吸附 BET 法测定固态物质比表面积: GB/T 19587-2017[S]. 北京:中国标准出版社,2017.

(责任编辑:曾 婷)