

柠檬酸辅助水热法制备可见光高效去除甲基橙的  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  纳米片陈 渊<sup>1,2</sup>, 刘国聪<sup>1,3</sup>, 李志友<sup>2</sup>, 黄苏萍<sup>2</sup>, 周科朝<sup>2,\*</sup><sup>1</sup>玉林师范学院新材料研发和化学生物传感技术所, 广西玉林 537000<sup>2</sup>中南大学粉末冶金国家重点实验室, 湖南长沙 410083<sup>3</sup>中南大学化学化工学院, 湖南长沙 410083

**摘要:** 以  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  为原料, 以柠檬酸为络合剂, 采用辅助水热法制备了  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  纳米片, 运用 X 射线衍射、扫描电镜、场发射高分辨透射电镜、拉曼光谱、红外光谱和紫外-可见漫反射光谱等手段对样品进行了表征, 并考察了该催化剂光催化去除甲基橙反应性能. 结果表明, 通过调节体系的 pH 值可制得结晶度良好的正交晶系钨铋矿型结构的  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  纳米片状晶体. 柠檬酸的添加使得制备的  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  颗粒的拉曼光谱特征峰发生蓝移, 紫外-可见光吸收边发生红移, 其能带隙减小至 2.55 eV. 光催化反应结果表明, 催化剂制备时体系 pH 值是影响其可见光催化活性的主要因素, pH = 7.0 时制备的  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  纳米片光催化效率最高, 可见光照射 15 min, 浓度为 10 mg/L 甲基橙溶液的降解率可达到 100%, 且循环使用 5 次后, 其光催化活性并没有明显降低, 表明  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  是一种稳定有效的可见光催化剂.

**关键词:** 钨酸铋; 水热法; 柠檬酸; 纳米片; 光催化; 甲基橙

**中图分类号:** O643      **文献标识码:** A

收稿日期: 2011-06-02. 接受日期: 2011-07-30.

\*通讯联系人. 电话: (0731)88836418; 传真: (0731)88830464; 电子信箱: zhoukechao@mail.csu.edu.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (51162026); 广西自然科学基金 (2011GXNSFA018049); 广西教育厅科研项目 (200808 LX406); 广西高校优秀人才资助项目 (G2009033, G2009045); 广西科学研究和开发项目 (桂科攻 10100003-2); 玉林师范学院重点科研项目 (2010YJZD13, 2011YJZD14).

## Citric Acid-Assisted Hydrothermal Synthesis of $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ Nanosheets for Highly Efficient Degradation of Methyl Orange under Visible Light Irradiation

CHEN Yuan<sup>1,2</sup>, LIU Guocong<sup>1,3</sup>, LI Zhiyou<sup>2</sup>, HUANG Suping, ZHOU Kechao<sup>2,\*</sup><sup>1</sup>Institute of Advanced Materials & Chembiosensing Technology, Yulin Normal University, Yulin 537000, Guangxi, China<sup>2</sup>State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China<sup>3</sup>College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China

**Abstract:**  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  nanosheets with highly efficient photocatalytic activity under visible light irradiation were prepared by a hydrothermal method using  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  as starting materials and citric acid as the chelating agent. The properties of the as-prepared samples were investigated by X-ray diffraction, field emission high resolution transmission electron microscopy, Raman spectroscopy, and UV-Vis diffusion reflectance spectroscopy. The photocatalytic properties of the  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  catalyst were also investigated. The results show that  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  nanosheets with orthorhombic structure can be obtained by adjusting the pH value of the reaction system. Compared with the  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  catalyst prepared without citric acid, the Raman bands of the nanosheets assisted with citric acid present blue shift and show a significant red shift in the absorption band and its band gap was narrowed to 2.55 eV. The pH value of the reaction system is the main factor affecting the visible light-driven photocatalytic activity. The  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  sample prepared at pH = 7.0 shows a higher photocatalytic activity. Over this catalyst, the 100% degradation of methyl orange solution (10 mg/L) is obtained after visible light irradiation for 15 min. In addition, after 5 recycles, there is no significant decrease in its photocatalytic activity, indicating that  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  is a stable photocatalyst for degradation of methyl orange under visible light irradiation.

**Key words:** tungsten acid bismuth; hydrothermal synthesis; citric acid; nanosheet; photocatalysis; methyl orange

Received 2 June 2011. Accepted 30 July 2011.

\*Corresponding author: Tel: +86-731-88836418; Fax: +86-731-88830464; E-mail: zhoukechao@mail.csu.edu.cn

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (51162026), the Natural Science Foundation of Guangxi (2011GXNSFA018049), the Education Bureau of Guangxi Province (200808 LX406), the Excellent Talents in Guangxi High Education (G2009033, G2009045), the Technology Research and Exploitation of Guangxi Province (10100003-2), and the Key Foundation of Yulin Normal University (2010YJZD13, 2010YJZD14).

多年来,人们对  $\text{TiO}_2$  进行了各种途径的改性或敏化,增强其对可见光的响应以提高光催化活性<sup>[1-4]</sup>.然而,由于  $\text{TiO}_2$  自身的性质使其改性后的应用仍受到很大的限制.因此,人们对可见光响应的  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ <sup>[5]</sup>,  $\text{InVO}_4$ <sup>[6]</sup>,  $\text{AgAlO}_2$ <sup>[7]</sup>,  $\text{CaIn}_2\text{O}_4$ <sup>[8]</sup> 和  $\text{BiVO}_4$ <sup>[9]</sup> 等新型光催化剂进行了研究.1999年 Kudo 等<sup>[10]</sup>发现  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  在可见光 (> 420 nm) 照射下具有光催化活性以来,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  作为新型可见光响应的催化剂而广受关注<sup>[11-13]</sup>.人们通常采用高温焙烧方法制备  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ <sup>[14]</sup>;但所得样品的粒径较大,比表面积较小,污染物在其表面的吸附较少,因而其光催化活性不高.近年来人们把目光集中到  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  材料的软化学法合成及形貌调控上,试图通过改变合成条件以调控  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的形貌,进而达到改善其光催化性能的目的<sup>[15-18]</sup>.Zhang 等<sup>[15]</sup>采用水热法合成了花状超结构的  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ; Wu 等<sup>[17]</sup>以 PVP 为表面活性剂,制得纳米片自组装形成巢状结构的  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  材料.这些样品都表现出较好的可见光催化降解罗丹明 B 的性能.

在水热合成过程中加入金属离子螯合剂,可改变反应体系中反应物的浓度,从而影响晶粒的形态,为制备形貌新颖、高活性的氧化物材料提供了更多的选择机会<sup>[19]</sup>.柠檬酸通常作为金属离子螯合剂,能与大多数金属离子形成稳定的配合物.因此,本文以硝酸铋和偏钨酸铵为原料,柠檬酸为络合剂,采用改进的水热法,通过调节体系的 pH 值制备正交晶相的  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  纳米片,并以甲基橙为目标降解物,在可见光照射下测定  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  样品的催化活性,讨论了可见光活性增强的机理.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

称取 5 mmol 的  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (AR, 广东光华化学厂有限公司) 溶于 2.0 ml 浓  $\text{HNO}_3$  (AR, 廉江市爱廉化试剂有限公司) 中,加水稀释到 16 ml (2 mol/L),磁力搅拌均匀得溶液 A.称取 2.5 mmol 的

$\text{Na}_2\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (AR, 中国医药上海化学试剂有限公司) 溶于 10 ml 的  $\text{NaOH}$  (AR, 上海试四赫维化工有限公司) 溶液 (2 mol/L) 中,再加入 1.0 g 柠檬酸 (AR, 天津市化学试剂一厂),搅拌后得溶液 B.将溶液 B 逐滴加到溶液 A 中并继续搅拌,同时滴加  $\text{NaOH}$  溶液 (2 mol/L) 调节混合溶液的 pH 值分别为 5.0, 7.0 和 9.0,继续磁力搅拌 30 min,将混合物转移到有聚四氟乙烯内衬的不锈钢水热釜 (50 ml) 中密封,控制混合溶液体积为 40 ml,并于 160 °C 反应 36 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;在 80 °C 干燥 4 h,用玛瑙研钵研碎,即制得  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  样品,分别记为  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -5,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -7 和  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -9.为了便于比较,不添加柠檬酸,调节水热处理溶液的 pH 值为 7.0,保持其它条件不变制备的  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  样品记为  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -7(0).

### 1.2 催化剂的表征

样品的晶型和组成采用日本 Rigaku D/max 2500V/PC 型 X 射线粉末衍射 (XRD) 仪进行分析,  $\text{Cu K}_\alpha$  辐射 ( $\lambda = 0.154\ 178\ \text{nm}$ ),工作电压 40 kV,扫描范围  $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$ .由日本 JEOL JEM-2100F 型场发射高分辨透射电子显微镜 (FETEM) 观测样品的晶粒尺寸和形貌.  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线于 -196 °C 在 Quadrasorb S<sub>1</sub>-3MP 型比表面积及孔径分析仪上测定,用 BET 方法计算样品的比表面积.拉曼光谱 (Raman) 由英国雷尼绍 Invia 型拉曼光谱仪测定.采用日本岛津 UV-2450 型紫外-可见分光光度计测定样品的紫外-可见漫反射光谱 (UV-Vis DRS),  $\text{BaSO}_4$  作为标准参比样品.

### 1.3 催化剂的评价

用 400 W 日光镉灯 (主波长 560 nm, 100 m 处光强  $\geq 10\ \text{cd}$ ) 作为可见光源,以甲基橙作为降解对象.在自制的带有循环冷却水的玻璃反应器中,于室温考察  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  样品的可见光催化活性.取 0.2 g 的  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  样品分散到 100 ml 甲基橙水溶液 (10 mg/L) 中 (用稀硝酸调节溶液 pH 值为 1.0),得到悬

浊液. 反应前将此悬浊液置于暗箱中搅拌 30 min, 使体系达到吸附-脱附平衡, 然后放到距离光源 11 cm 处光照, 磁力搅拌, 每隔一定时间用滴管取溶液 5 ml, 离心 10~20 min (3000 r/min), 取上清液用 UV-2550 型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 结果与讨论

### 2.1 催化剂的物相

图 1 为不同  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  样品的 XRD 谱. 可以看出, 所有的样品均出现 (131), (002), (260), (202), (133), (331), (262), (400), (193), (391), (204) 和 (402) 晶面的衍射峰, 没有出现其他杂质相, 说明样品晶相的纯度较高, 属于正交晶系钨铋矿型结构 (JCPDS 39-0256). 其晶胞参数  $a=0.5457$  nm,  $b=1.6436$  nm,  $c=0.5438$  nm. 还可以看出,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -5 样品的衍射强

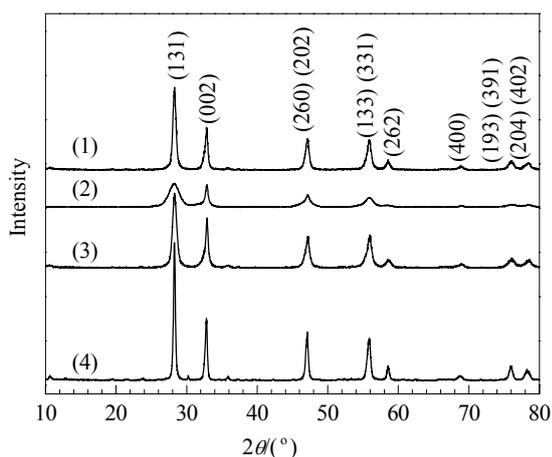


图 1 不同  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  样品的 XRD 谱

**Fig. 1.** XRD patterns of different  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  samples. (1)  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -7(0); (2)  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -5; (3)  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -7; (4)  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -9. The number 5, 7, or 9 after  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  means that the sample was prepared with hydrothermal solution at the pH value of 5.0, 7.0, and 9.0, but the number 7(0) means that the sample was prepared without citric acid at pH = 7.0.

度有所降低; 但随着 pH 值的增大, 所得样品衍射强度又逐渐增强. 通过 Scherrer 公式<sup>[20]</sup>  $d = k\lambda/(\beta\cos\theta)$ , 计算各样品的平均晶粒尺寸分别为 19.2, 8.6, 13.9 和 28.4 nm. 即随着柠檬酸的加入, 所得样品晶粒尺寸减小, 但同时随着制备时 pH 值的增大而增大.

### 2.2 催化剂的形貌和比表面积

图 2 为不同  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  样品的 FETEM 照片. 由图可见, 未添加柠檬酸制备的  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -7(0) 样品大多数是方形的片状颗粒, 较厚, 分散性较差, 团聚现象严重 (见图 2(a)). 在添加柠檬酸络合剂的条件下, pH = 5.0 时所得产物为不规则的细小薄片状结构 (见图 2(b)), 团聚现象有所减弱; 当 pH = 7.0 时, 产物结晶性较好,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  颗粒变成更薄的不规则薄片状结构, 尺寸变大, 分散性好 (见 2(c)); 但当体系变为碱性 (pH = 9.0) 时, 所得  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的纳米片尺寸进一步增大, 颗粒变厚, 团聚现象严重 (见图 2(d)). 这可能是由于溶液的 pH 值改变了柠檬酸的络合能力而造成的.

在水热条件下, 晶核的形成和生长是相互竞争和制约的过程. 晶核的成核速率取决于质点的过饱和度和, 即反应物的浓度; 而晶核的生长速率取决于生长基元的扩散速率及其在晶体表面的转移与重排作用, 而扩散速率也与各质点的过饱和度和浓度梯度等因素有关<sup>[21]</sup>. 金属离子螯合剂可以利用其与金属离子的络合性能, 影响晶体生长过程中金属离子在各晶面上的叠合速率, 从而影响晶体的生长速率<sup>[22]</sup>; 另一方面, 还可影响晶体表面上的吸附作用, 即吸附面积的大小及吸附作用的强弱, 从而影响晶体生长的形态<sup>[23]</sup>. 在反应液中加入螯合剂柠檬酸, 可与  $\text{Bi}^{3+}$  形成 Bi-柠檬酸螯合物, 从而调节溶液中  $\text{Bi}^{3+}$  离子的浓度, 控制  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的生长速率. 同时, 螯合剂与金属离子强烈的螯合作用可影响晶体表面

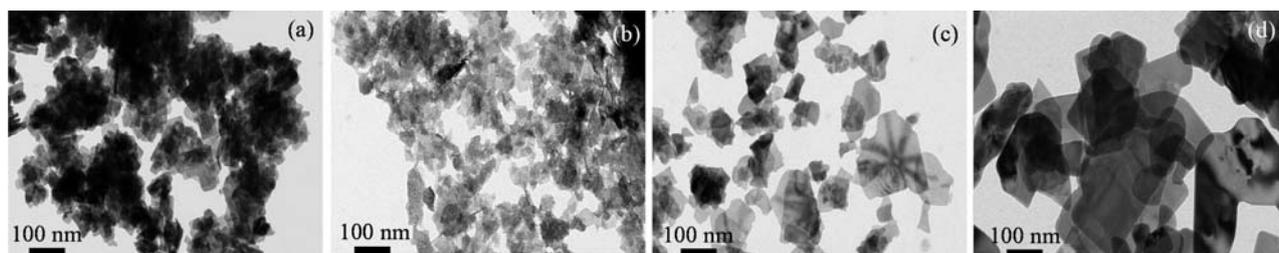


图 2 不同  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  样品的 FETEM 照片

**Fig. 2.** FETEM images of different  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  samples. (a)  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -7(0); (b)  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -5; (c)  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -7; (d)  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -9.

上的吸附作用. 在水溶液中, 柠檬酸存在三级解离平衡<sup>[24]</sup>. 在  $\text{pH} < \text{p}K_1 = 3.13$  的酸性溶液中, 柠檬酸主要以  $\text{H}_3\text{Cit}$  形式存在; 当溶液  $\text{pH} = 3.13\sim 4.76$  时, 主要以  $\text{H}_2\text{Cit}^-$  形式存在; 当  $\text{pH} = 4.76\sim 6.40$ , 则主要以  $\text{HCit}^{2-}$  形式存在; 在  $\text{pH} > \text{p}K_3 = 6.40$  的溶液中, 主要存在形式为  $\text{Cit}^{3-}$ . 其中, 柠檬酸电离出的络阴离子  $\text{HCit}^{2-}$  对  $\text{Bi}^{3+}$  离子的络合作用最强. 当  $\text{pH} = 4.8\sim 7.0$  时, 柠檬酸几乎全部以  $\text{HCit}^{2-}$  形式存在, 故络合作用最强, 使得溶液中  $\text{Bi}^{3+}$  离子的浓度急剧下降. 此时,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  (001) 晶面更易于吸附柠檬酸离子; 这种吸附将使  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  晶体生长点被柠檬酸离子覆盖, 从而减缓其生长速率, 使晶体沿 [001] 方向生长, 形成无规则的薄片状  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  纳米晶<sup>[25-26]</sup>. 当  $\text{pH} = 9.0$  时, 虽然络阴离子都与  $\text{Bi}^{3+}$  离子进行络合, 但由于络合能比较小, 生成的  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  颗粒又极易团聚形成尺寸较大的片状颗粒.

图 3 为  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -7 样品的 FETEM, HRTEM, 电子衍射花样 (SAED) 图像和选区电子能谱 (EDS). 由图可以看出,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -7 样品呈现出不规则的薄片

状形貌, 样品的分散性较好. 图 3(b) 中的插图为样品的 SAED 图像. 从图中可以看到明亮的电子衍射斑点; 该斑点并不是一个单独圆环, 而是由多个圆环重叠在一起的明亮同心光环, 说明  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  纳米片为多晶结构. 由 HRTEM 照片可以清晰看到晶格的排列, 并测出两个相邻晶格间的间距为  $0.315\text{ nm}$ , 对应于正交晶系的  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ (131) 晶面. 由  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  样品的 EDS 谱可以看出, 样品主要是由 Bi, W, O, C 和 Cu 五种元素组成. 其中 Cu 元素是样品测试时使用 Cu 网所致, C 可能是样品中残留有少量的柠檬酸所致.

图 4 为不同  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  样品的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线和孔径分布. 由图 4(a) 可以看出, 未添加柠檬酸时  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -7(0) 样品对应的等温线为 IV 类<sup>[27]</sup>; 在较高相对压力区域 (0.8~1) 有一个 H3 型滞后环, 说明其具有介孔结构, 且孔形状为窄的狭缝形. 相比而言, 添加柠檬酸制备的  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -7 样品的等温线滞后环向低相对压力方向移动约 0.5, 暗示其具有双介孔分布特征. 由图 4(b) 可明显看出,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -7 样品

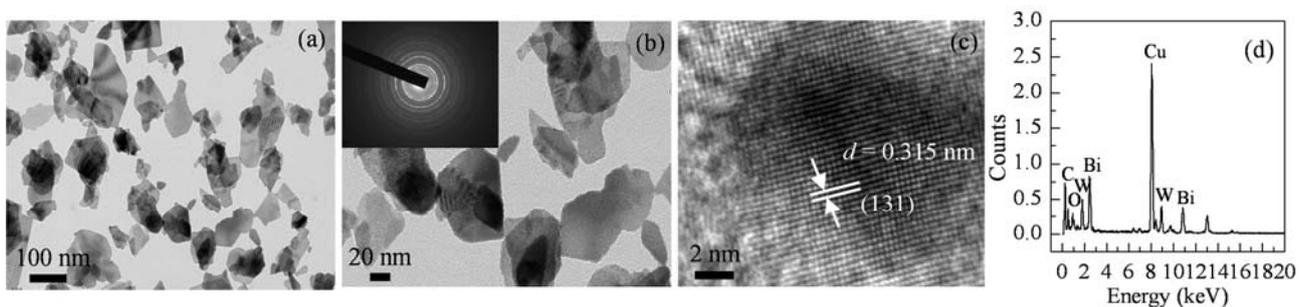


图 3  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -7 样品的 FETEM, HRTEM 和 EDS 谱

Fig. 3. FETEM, HRTEM images, and EDS spectrum of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -7 sample. (a) Low-magnification FETEM image; (b) High-magnification FETEM image (inset is SAED); (c) HRTEM; (d) EDS.

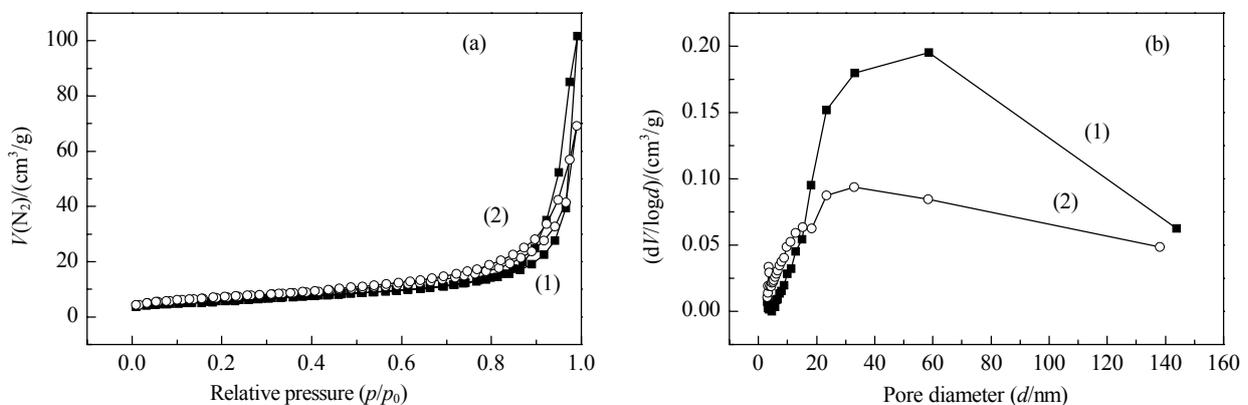


图 4 不同  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  样品的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线和孔径分布

Fig. 4.  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution (b) of different  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  samples. (1)  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -7(0); (2)  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -7.

含有孔径约为 3.7 nm 的较小的介孔以及孔径约为 32.8 nm (最可几) 的较大介孔. Liu 等<sup>[28]</sup>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. 同时算得  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -7(0) 和  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -7 样品的比表面积分别为 19.2 和 25.4  $\text{m}^2/\text{g}$ . 由于柠檬酸的络合作用, 不规则片状  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  样品的片状纳米组装基元比方形片状  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  样品纳米组装基元要小 (见 XRD 和 FETEM 结果), 所以前者的比表面积更大.

### 2.3 催化剂的 Raman 光谱

图 5 是不同  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  样品的 Raman 光谱. 由图可见,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  催化剂在 150, 307, 417, 716, 795 和 827  $\text{cm}^{-1}$  处出现振动峰. 其中 150  $\text{cm}^{-1}$  为  $\text{WO}_6$  的外模振动, 300~310  $\text{cm}^{-1}$  是  $\text{Bi}^{3+}$  和  $\text{WO}_6^{2-}$  的伸缩振动峰, 827 和 792  $\text{cm}^{-1}$  对应  $\text{WO}_6$  的  $\nu_1$  振动模, 716  $\text{cm}^{-1}$  对应  $\nu_3$  振动模, 417  $\text{cm}^{-1}$  对应  $\nu_4$  振动模<sup>[29,30]</sup>. 但柠檬酸辅助水热法制备的  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  催化剂在 150, 716 和 827  $\text{cm}^{-1}$  处的特征峰发生蓝移. 其中 716  $\text{cm}^{-1}$  处特征峰分裂为两个. 另外, 随着制备体系 pH 值的增大, 样品的 Raman 特征峰增强. 在自由离子八面体 ( $\text{MO}_6$ ,  $\text{M} = \text{Ti}, \text{Nb}, \text{W}$  等) 中,  $\nu_1$  模对应于 M-O 键的对称伸展振动 (最强),  $\nu_2$  模对应于 M-O 键的伸展振动,  $\nu_5$  模对应于 M-O 键的对称弯曲振动. 如果 M 离子具有  $d_0$  电子组态 (如  $\text{Nb}^{5+}$ ), 由于其强烈地参与  $\pi$  键, 非畸变  $\text{MO}_6$  八面体的  $\nu_2$  模强度相对于  $\nu_1$  模将非常低; 但当  $\text{MO}_6$  八面体发生极度畸变时,  $\nu_2$  的

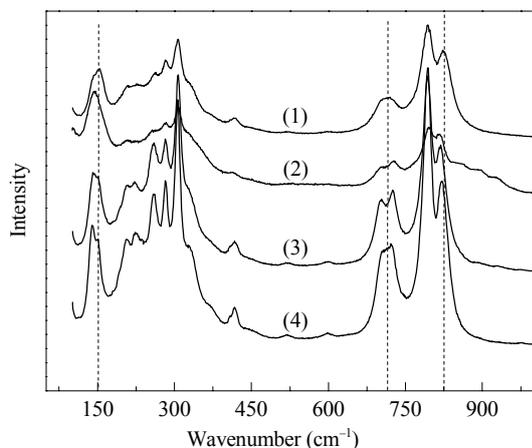


图 5 不同  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  样品的 Raman 谱

Fig. 5. Raman spectra of different  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  samples. (1)  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -7(0); (2)  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -5; (3)  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -7; (4)  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -9.

强度将会增强.  $\nu_3$  和  $\nu_4$  对应于反对称伸缩模, 一般出现在 FT-IR 谱中; 但如果八面体的对称性变得非常低,  $\nu_3$  和  $\nu_4$  模也将变成 Raman 活性. 根据八面体的畸变程度, 它们将加宽直至劈裂<sup>[31]</sup>. 这表明柠檬酸的加入改变了  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  颗粒的生长方向, 在一定程度上引起结构发生变化. 这与 XRD 及 FETEM 结果一致.

### 2.4 催化剂的 UV-Vis DRS 谱

图 6 为不同  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  样品的 UV-Vis DRS 谱和光子吸收系数  $(ah\nu)^{1/2}$  对光子能量  $(h\nu)$  变化的关系图. 由图 6(a) 可以看出, 样品除在紫外区 ( $< 380$  nm) 有较强的吸收外, 在可见光区内也表现出很强的吸收. 尽管在 pH = 5.0 和 7.0 条件下添加柠檬酸时制备的  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  样品尺寸比未添加柠檬酸制备的要小, 但其吸收边发生了不同程度的红移. 其中以  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -7 样品更为明显. 意味着它具有较小的能带隙. 一般认为, 粒子的粒径减小, 其吸收曲线蓝移; 但在晶粒减小的同时, 颗粒内部的应力 (内应力  $p = 2\gamma/r$ , 其中  $r$  为粒子半径,  $\gamma$  为表面张力) 增加, 从而改变能带结构, 电子波函数重叠加大, 使带隙、能级间间距变窄, 因此光吸收曲线发生红移<sup>[32]</sup>. 这与

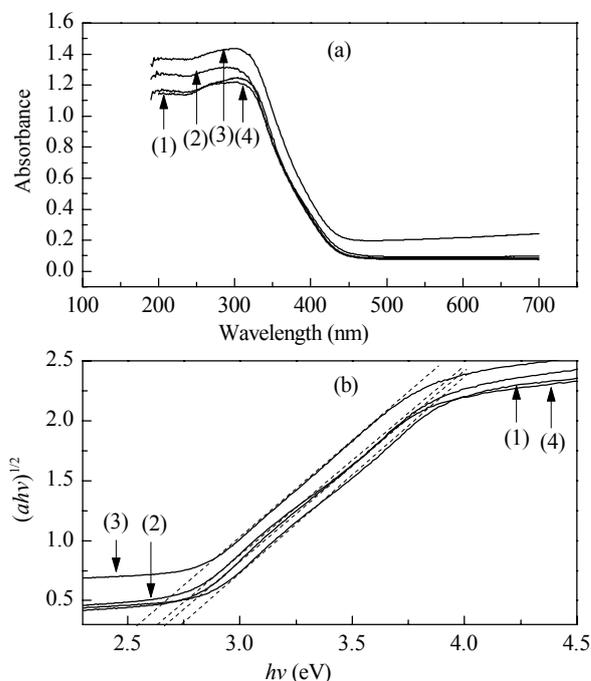


图 6 不同  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  样品的 UV-Vis DRS 谱和光子吸收系数  $(ah\nu)^{1/2}$  对光子能量  $(h\nu)$  变化的关系图

Fig. 6. UV-Vis diffusion reflectance spectra (a) and plots of the  $(ah\nu)^{1/2}$  vs photon energy  $(h\nu)$  (b) of different  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  samples. (1)  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -7(0); (2)  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -5; (3)  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -7; (4)  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -9.

Zhang 等<sup>[33]</sup>的研究结果一致。

作为一种半导体材料,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的光吸收边同样遵循如下公式:  $ah\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2}$ . 其中  $a$  为光吸收系数,  $\nu$  为光频率,  $h$  为普朗克常数,  $n$  与载流子的跃迁有关 (对于  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  材料,  $n = 4$ )<sup>[34]</sup>,  $A$  为常数,  $E_g$  为能带隙. 依据此公式作光吸收系数  $(ah\nu)^{1/2}$  对能量  $(h\nu)$  变化的关系图, 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 6(b) 可见,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -7(0),  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -5,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -7 和  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -9 样品的带隙宽度分别为 2.73, 2.55, 2.64 和 2.67 eV. 因此, 柠檬酸辅助水热法制备的  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  样品的带隙宽度均小于未添加柠檬酸时制备的样品. 窄的带隙宽度可被能量较低的可见光激发, 产生电子-空穴对而氧化降解有机物. 因此, 柠檬酸辅助水热法制备的  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  样品可更有效地吸收入射光的能量, 从而提高催化活性.

## 2.5 催化剂的光催化活性

图 7 为不同  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  样品对甲基橙的可见光催化活性. 可以看出, 仅在可见光照射下, 甲基橙溶液比较稳定, 光照 50 min 后几乎不脱色, 降解率不到 1%, 说明可见光对甲基橙没有降解作用. 而仅加催化剂而不光照 (暗处) 条件下,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -7 样品光催化活性也很小, 甲基橙降解率只有 15% 左右, 但同时可见光的照射下, 随反应时间的延长, 甲基橙溶液

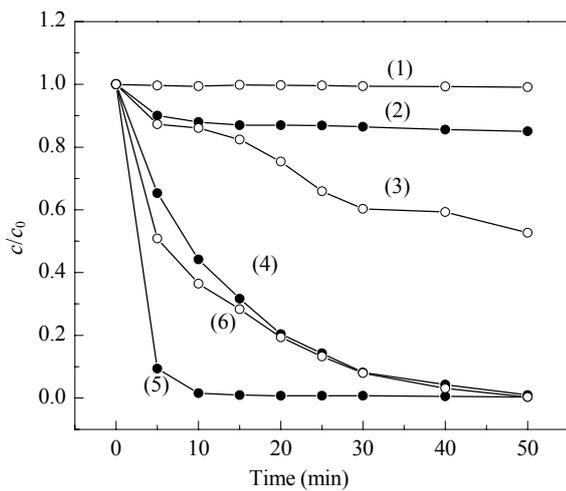


图 7 不同  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  样品对甲基橙的可见光催化活性

**Fig. 7.** Photocatalytic activity of different  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  samples for methyl orange degradation. (1) Blank; (2) Dark with  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -7; (3)  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -7(0); (4)  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -5; (5)  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -7; (6)  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -9. Reaction conditions:  $c_0(\text{MO}) = 10 \text{ mg/L}$ ,  $V(\text{MO}) = 100 \text{ ml}$ ,  $m(\text{cat}) = 0.2 \text{ g}$ ,  $\lambda > 400 \text{ nm}$ . MO—methyl orange, cat—photocatalyst.

的吸光度不断下降, 脱色率则持续增加, 说明甲基橙分子发生了降解, 溶液浓度下降. 当可见光照射 5 min 时, 未添加柠檬酸制备的  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -7(0) 样品上甲基橙降解率约为 13%, 50 min 后也仅为 32%. 但在  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -5,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -7 和  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -9 样品上, 光照 5 min 甲基橙降解率分别为 50%, 91% 和 35%, 50 min 后降解率均达到 99.9% 以上. 其中  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -7 薄片纳米片光催化效率最高, 在光照 15 min 时甲基橙溶液降解率达到 100%. 可见, 柠檬酸的添加使得制备的  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  催化剂在可见光下表现出优异的光催化性能.

图 8 为甲基橙溶液在  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -7 样品上吸光度随时间的变化. 可以看出, 甲基橙溶液位于 272 和 507 nm 处的吸收峰明显下降; 15 min 后, 两吸收峰已消失, 其吸收曲线变得十分平坦, 溶液澄清透明, 且未出现其他新的吸收峰. 这说明甲基橙分子结构在光催化剂作用下已完全被破坏而降解<sup>[35,36]</sup>.

通常, 半导体氧化物的光催化活性主要由晶体结构和带结构、结晶度、晶粒尺寸、比表面积和孔结构等因素决定. 柠檬酸辅助水热法制备的  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  催化剂具有高可见光催化活性, 其原因可能有: (1) 相对于未添加柠檬酸制备的  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  样品, 催化剂的吸收带边更大, 对应的禁带宽度更小, 在可见光区的吸收范围增加, 对可见光的利用效率高; (2) 正交晶系钨铋矿型结构的  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  光催化活性与 W-O 八面体的扭曲变形有关, 不规则的薄片状  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  催化剂是方形纳米片由于较大的表面张力

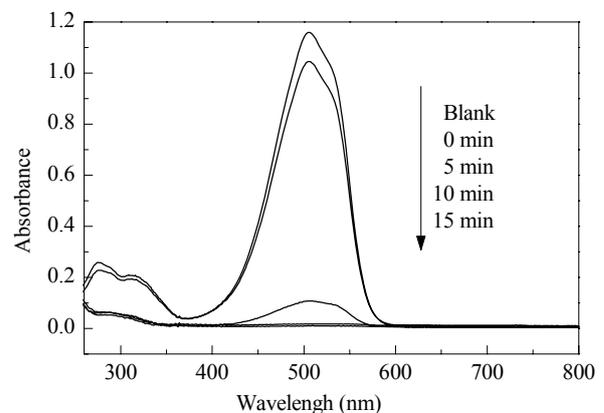


图 8  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -7 样品光催化过程中甲基橙溶液的紫外-可见光谱随时间的变化

**Fig. 8.** Changes of UV-Vis spectra of methyl orange solution over the  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -7 sample with the irradiation time.

而扭曲形成的<sup>[20]</sup>; (3)  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  光催化剂为薄片状, 光生电子和空穴迁移至表面所需时间短, 大大降低了复合几率<sup>[15]</sup>. 另外, 不规则的薄片状  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  催化剂具有较小的颗粒尺寸和较大的比表面积, 从而提供了较多的活性位. 同时, 不规则的薄片状  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  催化剂的多级孔结构有利于其对污染物分子的捕捉与吸附, 有利于对光的捕获与吸收, 因而催化活性提高<sup>[28]</sup>.

图 9 为 BWO-7 样品的重复使用性. 可以看出, 样品重复使用 5 次后, 其光催化活性基本保持不变. 这说明  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -7 样品具有较好的重复使用性以及较高的稳定性.

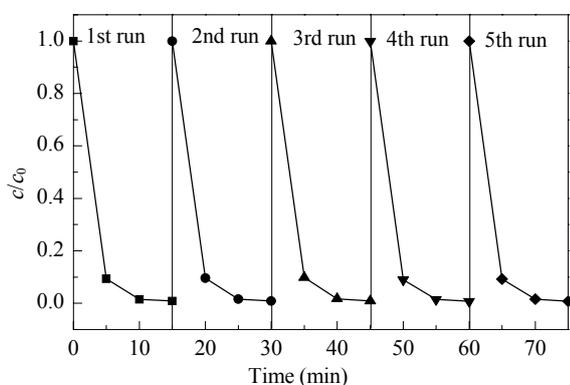


图 9  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -7 样品的重复使用性

Fig. 9. Reusability of the  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -7 sample in photocatalytic degradation of methyl orange solution.

### 3 结论

采用柠檬酸络合剂辅助水热法合成了  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  纳米片. 络合剂柠檬酸分子与  $\text{Bi}^{3+}$  形成 Bi-柠檬酸螯合物, 调节溶液中  $\text{Bi}^{3+}$  离子的浓度, 在不同 pH 值条件下可制备出不同尺寸、结晶度良好的正交晶系钨铋矿型结构  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  纳米片状晶体. 与未添加柠檬酸制备的  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  颗粒相比, 这些样品的 Raman 特征峰发生蓝移, UV-Vis 吸收边发生红移, 其能带隙减小至 2.55 eV. 因此, 在可见光下降解甲基橙反应中, 这些样品的催化活性更高. 其中 pH = 7.0 时制备的  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  纳米片光催化效率最高, 可见光照射 15 min 时甲基橙溶液 (10 mg/L) 的降解率可达 100%, 且重复使用性较好.

### 参 考 文 献

1 Navio J A, Colon G, Trills M, Peral J, Domenech X, Testa J J, Padron J, Rodriguez D, Litter M I. *Appl Catal B*, 1998,

16: 187

- 2 Tong T Z, Zhang J L, Tian B Z, Chen F, He D N. *J Hazard Mater*, 2008, **155**: 572
- 3 匡继董, 林碧洲, 陈亦琳, 骈雪涛, 张克智, 张鸥. 催化学报 (Kuang J D, Lin B Zh, Chen Y L, Pian X T, Zhang K Zh, Zhang O. *Chin J Catal*), 2010, **31**: 1399
- 4 陈立静, 王婷, 陈锋, 张金龙. 催化学报 (Chen L J, Wang T, Chen F, Zhang J L. *Chin J Catal*), 2011, **32**: 699
- 5 Shang M, Wang W Z, Sun S M, Zhou L, Zhang L. *J Phys Chem C*, 2008, **112**: 10407
- 6 Ye J H, Zou Z G, Oshikiri M, Matsuushita A, Shimoda M, Imai M, Shishido T. *Chem Phys Lett*, 2002, **356**: 221
- 7 Ouyang S X, Li Z S, Ouyang Z, Yu T, Ye J H, Zou Z G. *J Phys Chem C*, 2008, **112**: 3134
- 8 Ge L. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2007, **44**: 263
- 9 Long M, Cai W M, Cai J, Zhou B, Chai X, Wu Y. *J Phys Chem B*, 2006, **110**: 20211
- 10 Kudo A, Hijii S. *Chem Lett*, 1999, **28**: 1103
- 11 Zhong L S, Hu J S, Cao A M, Liu Q, Song W G, Wan L J. *Chem Mater*, 2007, **19**: 1648
- 12 Wang Y, Zhu Q S, Zhang H G. *J Mater Chem*, 2006, **16**: 1212
- 13 Ye J, Zou Z, Oshikiri M, Shishido T. *Mater Sci Forum*, 2003, **423-424**: 825
- 14 Zhang S C, Zhang C, Man Y, Zhu Y F. *J Solid State Chem*, 2006, **179**: 62
- 15 Zhang C, Zhu Y F. *Chem Mater*, 2005, **17**: 3537
- 16 Yao S S, Wei J Y, Huang B B, Feng S Y, Zhang X Y, Qin X Y. *J Solid State Chem*, 2009, **182**: 236
- 17 Wu J, Duan F, Zheng Y, Xie Y. *J Phys Chem C*, 2007, **111**: 12866
- 18 Zhang L S, Wang W Z, Chen Z G, Zhou L, Xua H L, Zhu W. *J Mater Chem*, 2007, **17**: 2526
- 19 Sun S M, Wang W Z, Zhou L, Zhou L, Xu H L. *Ind Eng Chem Res*, 2009, **48**: 1735
- 20 Yu J Q, Kudo A. *Adv Funct Mater*, 2006, **16**: 2163
- 21 翟学良. 硅酸盐学报 (Zhai X L. *J Chin Ceram Soc*), 2000, **28**: 357
- 22 Suchanek W, Yoshimura M. *J Mater Res*, 1998, **13**: 94
- 23 Wang H, Eliaz N, Xiang Z, Hsu H P, Spector N, Hobbs L W. *Biomaterials*, 2006, **27**: 4192
- 24 刘红霞, 彭家惠, 瞿金东, 邹辰阳. 硅酸盐通报 (Liu H X, Peng J H, Qu J D, Zou Ch Y. *Bull Chin Ceram Soc*), 2010, **29**: 518
- 25 Rabiei A, Thomas B, Jin C, Narayan R, Cuomo J, Yang Y, Ong J L. *Surf Coat Technol*, 2006, **200**: 6111
- 26 Mello A, Hong Z, Rossi A M, Luan L, Farina M, Querido W, Eon J, Terra J, Balasundaram G, Webster T, Feinerman A, Ellis D E, Ketterson J B, Ferreira C L. *Biomed Mater*, 2007, **2**: 67
- 27 Sing K S W, Everett D H, Haul R A W, Moscou L, Pierotti R A, Rouquerol J, Simmieniewska T. *Pure Appl Chem*, 1985, **57**: 603
- 28 Liu S W, Yu J G. *J Solid State Chem*, 2008, **181**: 1048
- 29 Kim D Y, Kim S J, Yeo M K, Jung I G, Kang M. *Korean J*

- Chem Eng*, 2009, **26**: 261
- 30 Fu H, Pan C, Zhang L, Zhu Y. *Mater Res Bull*, 2007, **42**: 696
- 31 Woodward L A, Creighton J A. *Spectrochim Acta*, 1961, **17**: 594
- 32 尹荔松, 谭敏, 陈永平, 李婷, 范海陆. 中南大学学报(自然科学版)(Yin L S, Tan M, Chen Y P, Li T, Fan H L. *J Cent South Univ (Sci Technol)*), 2008, **39**: 665
- 33 Zhang G Q, Chang N, Han D Q, Zhou A Q, Xu X H. *Mater Lett*, 2010, **64**: 2135
- 34 Mączka M, Fuentes A F, Kepiński L, Diaz-Guillen M R, Hanuza J. *Mater Chem Phys*, 2010, **120**: 289
- 35 Galindo C, Jacques P, Kalt A. *J Photochem Photobiol A*, 2000, **130**: 35
- 36 Joseph J M, Destailats H, Hung H M, Holfmann M R. *J Phys Chem A*, 2000, **104**: 301
- 37 戈磊, 张宪华. 硅酸盐学报 (Ge L, Zhang X H. *J Chin Ceram Soc*), 2010, **38**: 457