

pH对低温燃烧法合成钨酸铋光催化降解罗丹明B的影响

余忠雄¹, 向垒^{1,2}, 钟方龙¹, 李彦文^{1,2}, 莫测辉¹, 蔡全英¹,
黄献培^{1,2}, 吴小莲^{1,2}, 赵海明^{1,2}

(暨南大学 1. 环境学院, 广东省高校水土环境毒害性污染防治与生物修复重点实验室; 2. 生态学系, 广州 510632)

摘要: 以低温燃烧法制备钨酸铋(LCM-Bi₂WO₆), 并表征了其晶体结构、形貌特征、等电点及紫外漫反射谱, 同时以染料罗丹明 B(RhB)为目标污染物(25 mg/L, pH=4), 考察了所制备 Bi₂WO₆的吸附性能和光催化性能, 并探讨了 RhB 溶液 pH(1、4、7、10)及酸度调节剂成分(盐酸和硫酸)的影响。结果表明, 所制备 Bi₂WO₆为正交相, 吸收极限波长为 455 nm, 禁带宽度为 2.72 eV, 晶格粒径为 14.7 nm, 等电点为 3.43; 其对 RhB 的吸附和光催化效果强于水热法制备 Bi₂WO₆和二氧化钛(TiO₂)。不同 pH 溶液中, LCM-Bi₂WO₆对 RhB 的吸附过程和光催化过程分别符合准二级动力学方程和一级动力学方程式, 且吸附平衡量(7.48~21.93 mg/g)和光催化速率常数(0.0197~0.1181 min⁻¹)均随 pH 降低而增大。LCM-Bi₂WO₆对 RhB 的光催化降解主要由·OH 所致。光催化过程中, RhB 紫外可见光谱的蓝移现象揭示 LCM-Bi₂WO₆可通过脱乙基-共轭显色基团断裂途径降解 RhB。以 H₂SO₄ 调节酸度时, SO₄²⁻离子可被 Bi₂WO₆ 强吸附, 从而使得 LCM-Bi₂WO₆对 RhB 的平衡吸附量(q_e 为 6.03 mg/g)和光催化速率(k_v 为 0.115 min⁻¹)远小于 HCl 调节(q_e 为 21.93 mg/g, k_v 为 0.1181 min⁻¹)时对 RhB 的平衡吸附量和光催化速率。

关键词: 低温燃烧法; 钨酸铋; 光催化; pH

中图分类号: TG174 文献标识码: A

Effects of Solution pH on Photocatalytic Degradation of Rhodamine B Using Bismuth Tungstate Prepared by Low-temperature Combustion Method

YU Zhong-Xiong¹, XIANG Lei^{1,2}, ZHONG Fang-Long¹, LI Yan-Wen^{1,2}, MO Ce-Hui¹, CAI Quan-Ying¹,
HUANG Xian-Pei^{1,2}, WU Xiao-Lian^{1,2}, ZHAO Hai-Ming^{1,2}

(1. School of Environment, Jinan University, Key Laboratory of Water/Soil Toxic Pollutants Control and Bioremediation of Guangdong Higher Education Institutions, Guangzhou 510632, China; 2. Department of Ecology, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract: Bismuth tungstate (Bi₂WO₆) was synthesized by low-temperature combustion method (LCM) and characterized by diffuse reflectance spectroscopy (DRS), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and Zeta potential. The effects of solution pH and acidity regulator types on the photocatalytic degradation of RhB by LCM-Bi₂WO₆ were investigated. Results showed that LCM-Bi₂WO₆ was an orthorhombic crystal and its wavelength of maximum absorption, forbid bandwidth, lattice size and isoelectric point were 455 nm, 2.72 eV, 14.7 nm and 3.43,

收稿日期: 2014-09-30; 收到修改稿日期: 2014-11-30

基金项目: 国家自然科学基金(41173101, 41301337); 广东省自然科学基金重点项目(2011020003196); 广东省高校高层次人才项目; 东莞市科技计划项目(2012108102043)

National Natural Science Foundation of China (41173101, 41301337); National Natural Science Foundation of Guangdong Province(2011020003196); High-Leveled Talents Project of Guangdong Province's University; Scientific Research Program of Dongguan (2012108102043)

作者简介: 余忠雄(1989-), 男, 硕士研究生. E-mail: 792965158@qq.com

通讯作者: 莫测辉, 教授. E-mail: tchmo@jnu.edu.cn; 向垒, 博士. E-mail: wuxian622622@163.com

respectively. Stronger adsorption and photodegradation of RhB (25 mg/L, pH=4) using LCM-Bi₂WO₆ as photocatalyst was observed, compared with using TiO₂ or Bi₂WO₆ prepared by hydrothermal method as photocatalyst. Adsorption and photodegradation of RhB by LCM-Bi₂WO₆ satisfied the pseudo-second-order kinetic equations and first order kinetic equations, respectively. Equilibrated adsorption capacity (7.48-21.93 mg/g) and photodegradation rate constants (0.0197-0.1181 min⁻¹) of RhB by LCM-Bi₂WO₆ were positively related to solution pH. Photocatalytic degradation of RhB by LCM-Bi₂WO₆ was mainly triggered by free hydroxyl groups (•OH). Blue shifts of RhB ultraviolet-visible spectrum indicated its degradation through ethyl removal and conjugated groups break pathway. Weaker adsorption ($q_e=6.03$ mg/g) and photodegradation ($k_v=0.115$ min⁻¹) of RhB by LCM-Bi₂WO₆ using H₂SO₄ as acidity regulator were observed compared with using HCl ($q_e=21.93$ mg/g, $k_v=0.115$ min⁻¹) as acidity regulator, because of SO₄²⁻ strong adsorption to LCM-Bi₂WO₆.

Key words: low-temperature combustion method; Bi₂WO₆; photocatalysis; pH value

钨酸铋(Bi₂WO₆)是一种高效、低毒且稳定性好的光催化材料,其禁带宽度较窄(仅为 2.80 eV 左右),可利用近紫外光(300~400 nm)甚至是太阳光,催化去除水中有机污染物^[1]。因此, Bi₂WO₆ 在水污染处理方面具有重要应用价值,已成为研究热点问题^[2]。

Bi₂WO₆ 的制备方法主要包括固相反应法^[3]和水热法^[4-7]等,但这些方法大多反应复杂、耗时长、能耗大^[8],探索 Bi₂WO₆ 的新型制备方法十分必要^[9]。低温燃烧法(Low-temperature Combustion Method, LCM)是以可溶性金属盐(主要为硝酸盐)作为氧化剂,以有机燃料(如氨基乙酸、尿素、柠檬酸等)作为还原剂,将二者在一定温度下点燃后引发化学反应制备材料的方法^[10]。该方法制备材料的能量由反应体系放出的热量提供,反应过程中放出大量气体,使得制备材料质地疏松、不易结块,是合成纳米材料的理想方法。另外,该方法反应条件简单、均匀性高,制备过程迅速,可规模化生产应用^[11]。然而,采用 LCM 制备 Bi₂WO₆ 的研究鲜见报道^[12],反应条件(如 pH 值等)对其光催化性能的影响报道亦少。

本工作以 LCM 制备 Bi₂WO₆,通过 XRD 衍射仪、扫描电镜(SEM)、Zeta 电位仪和紫外-可见分光光度计等表征其晶体结构、形貌特征、等电点及紫外漫反射谱;同时,考察了溶液 pH 和酸度调节剂种类对 Bi₂WO₆ 光催化降解模式污染物罗丹明 B(RhB)的影响。

1 实验方法

1.1 试剂和仪器

硝酸铋(Bi(NO₃)₃·5H₂O)和钨酸钠(Na₂WO₄·2H₂O)为 ACS 级,氨基乙酸(C₂H₅NO₂)、无水乙醇(C₂H₅OH)、氢氧化钠(NaOH)、盐酸(HCl)、硫酸(H₂SO₄)和罗丹明 B(C₂₈H₃₁ClN₂O₃)均为分析纯。二氧化钛

(TiO₂),纯度 99.5%,购自杭州万景科技有限公司,实验用水均为双蒸水。采用 D/MAX 型(Rigaku, 日本)XRD 衍射仪(CuKα, 36 kV, 20 mA)测定 LCM 制备 Bi₂WO₆ 的结构特征,测定波长 λ 为 0.15406 nm, 2θ 的扫描范围、速度和步长分别为 20°~70°、8°/min 和 0.02°。采用场发射扫描电镜(JSM-6330F, 日本)观察 LCM 制备 Bi₂WO₆ 的形貌特征。采用带积分球的紫外可见分光光度计(U-3010 型, 日本),以 BaSO₄ 为参比,测定 LCM 制备 Bi₂WO₆ 的紫外-可见漫反射光谱。准确配置 pH 为 1~7 的 Bi₂WO₆ 悬浮液,采用 Zeta 电位仪(nano-ZS, 英国马尔文)测定其 Zeta 电位,并以 pH 值和 Zeta 电位进行线性拟合,从而求得所制备 Bi₂WO₆ 等电点。

1.2 样品制备

将 2 mmol 硝酸铋(Bi(NO₃)₃·5H₂O)和 1 mmol 钨酸钠分别溶于 2 mL 硝酸(2 mol/L)和 30 mL 含一定量氨基乙酸(C₂H₅NO₂)的双蒸水中,制得钨酸钠溶液和硝酸铋溶液。二者在 200 mL 烧杯中混合后得到乳白色悬浮液,即纳米 Bi₂WO₆ 的前驱体。将盛放 Bi₂WO₆ 前驱体的烧杯在预热至 200℃ 的控温电热板上加热反应并不断搅拌,当温度达到 C₂H₅NO₂ 的分解温度时,反应体系开始自蔓延燃烧,并伴随大量气体逸出,此时烧杯中生成淡黄色疏松物质。待自蔓延反应完成后,收集烧杯中生成的淡黄色疏松物质,依次用蒸馏水和无水乙醇离心洗涤各 3 次后,再置于 60℃ 的恒温烘箱干燥后,即得到 Bi₂WO₆ 粉体(记作 LCM-Bi₂WO₆)。另外,采用水热法^[13]合成 Bi₂WO₆(记作水热法-Bi₂WO₆)。

1.3 吸附性能

配制 300 mL RhB 溶液(25 mg/L),加入 0.3 g Bi₂WO₆,在磁力搅拌(JB-2 型, 上海)条件下(200 r/min),避光进行吸附实验。每隔 15 min 取样 1 次,过 0.22 μm 滤膜,滤液用 TU-1810/1810S 型紫外-

可见分光光度计(普析通用, 北京)在 $\lambda=554$ nm 处检测其吸光度, 并根据标准曲线求出滤液中 RhB 的浓度。以时间(t)为横坐标, 吸附率(某时刻滤液中 RhB 的浓度与 RhB 溶液初始浓度之比)为纵坐标绘制曲线, 表征制备 Bi_2WO_6 对 RhB 的吸附性能。

1.4 光催化性能

配制 300 mL RhB 溶液(25 mg/L), 加入 0.3 g Bi_2WO_6 , 避光磁力搅拌 30 min 使之达到吸附-解吸平衡(根据吸附实验结果), 此过程为暗反应阶段。之后, 用 125 W 高压汞灯(GGZ-125 型)作为反应光源(加 365 nm 滤光片, 保证光波长在 300~400 nm), 在磁力搅拌器作用下(200 r/min)进行光催化实验(光反应阶段)。每隔 15 min 取样 1 次过 0.22 μm 滤膜, 检测其吸光度, 并根据标准曲线求出滤液中 RhB 的浓度。以时间(t)为横坐标, 去除率(某时刻滤液中 RhB 的浓度与 RhB 溶液初始浓度之比)为纵坐标绘制曲线, 以此表征纳米 LCM- Bi_2WO_6 的光催化性能。同时, 根据上述实验方法和步骤, 分别进行水热法合成 Bi_2WO_6 以及二氧化钛(TiO_2)对 RhB 的光催化降解实验, 以此比较 LCM- Bi_2WO_6 、水热法- Bi_2WO_6 以及 TiO_2 三者间光催化性能的差异。

1.5 溶液 pH 对吸附性能和光催化性能的影响

为了考察 pH 对 LCM 法制备 Bi_2WO_6 吸附性能和光催化性能的影响, 以 0.1 mol/L 盐酸(硫酸)或 0.1 mol/L 氢氧化钠分别调节 RhB 溶液 pH 为 1、4 (RhB 原溶液的 pH)、7、10, 然后再分别测试吸附性能和光催化性能。

2 实验结果与讨论

2.1 物相表征

XRD 分析显示, LCM- Bi_2WO_6 各衍射峰(2θ)位置均与正交相 Bi_2WO_6 (JCPDS 39-0256)衍射峰位置一致, 无杂峰出现(图 1(a)), 表明其均为纯正交相

Bi_2WO_6 。根据 Debye-Scherrer 公式计算晶粒粒径分别为 14.7 nm。

扫描电镜(SEM)观察结果显示, LCM- Bi_2WO_6 粉体呈不规则微粒状(图 1(b)), 存在团聚现象。采用 Zeta 电位仪测定了不同 pH 条件下 LCM- Bi_2WO_6 的 Zeta 电位, 求出其等电点为 3.43。根据 LCM- Bi_2WO_6 的紫外漫反射谱及切线法可知, 其吸收极限波长为 455 nm, 用吸收极限波长与禁带宽度的关系式(1), 求得其禁带宽度为 2.72 eV(图 1(c))。

$$E_g = hc/\lambda_0 = 1240/\lambda_0 \quad (1)$$

式中 E_g 为禁带宽度; h 为普朗克常数, 其值为 6.6218×10^{-34} Js; c 为光速, 其值为 3×10^8 m/s; λ_0 为吸收极限波长。

2.2 LCM 法制备 Bi_2WO_6 的光催化性能

以 RhB(pH=4, 25 mg/L)为目标降解物, 以水热法- Bi_2WO_6 以及 TiO_2 为对照, 研究了 LCM- Bi_2WO_6 的光催化性能如图 2 所示。结果显示, 暗反应阶段, LCM- Bi_2WO_6 对 RhB 的吸附(13.81 mg/g)高于水热法- Bi_2WO_6 (6.75 mg/g)和 TiO_2 (0.05 mg/g)。同样地, 在光反应阶段, LCM- Bi_2WO_6 对 RhB 的降解效率也高于水热法- Bi_2WO_6 和 TiO_2 。150 min 内, LCM- Bi_2WO_6 可对 RhB 完全脱色降解, 而水热法- Bi_2WO_6 和 TiO_2 对 RhB 的脱色效率分别只有 80%和 62%。可见, LCM 法制备 Bi_2WO_6 具有较强的光催化活性和应用前景。

2.3 pH 对 LCM 法制备 Bi_2WO_6 的吸附性能的影响

不同溶液 pH 条件下, LCM- Bi_2WO_6 对 RhB 吸附均较为迅速, 在 30 min 内即可达到吸附平衡(见图 3), 且吸附过程均较好符合准二级动力学方程式(2), 相关系数 R^2 大于 0.9995。

$$t/q_t = 1/kq_e^2 + 1/q_e t \quad (2)$$

式中 t 为采样时间(min), k 为准二级动力学方程常数, q_e 为平衡吸附量(mg/g)。

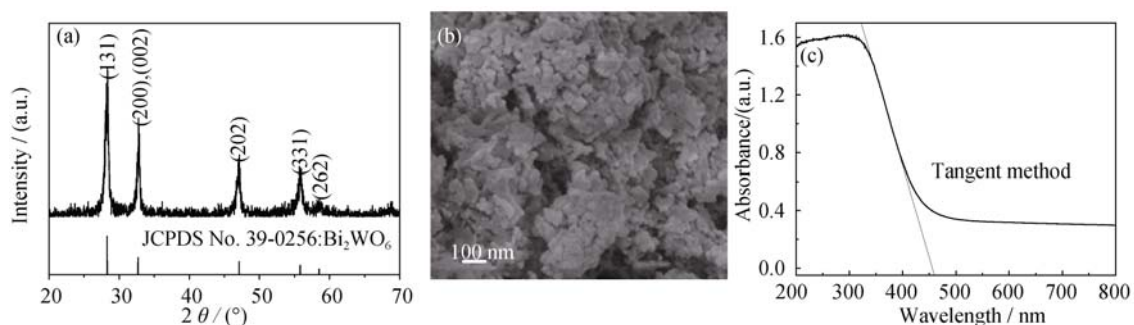


图1 低温燃烧法制备 Bi_2WO_6 的物相表征结果

Fig. 1 Phase characterization of Bi_2WO_6 prepared by low-temperature combustion method
(a) XRD pattern; (b) SEM image; (c) UV-Vis diffuse reflectance spectrum

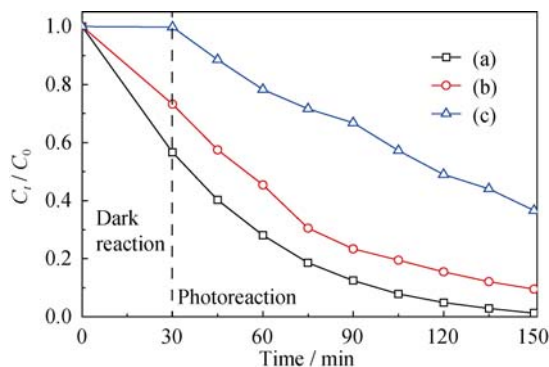


图 2 不同催化剂对 RhB 的光催化降解曲线

Fig. 2 Photocatalytic degradation of RhB using different catalysts (a) Bi_2WO_6 prepared by low-temperature combustion method; (b) Bi_2WO_6 prepared by hydrothermal method; (c) TiO_2

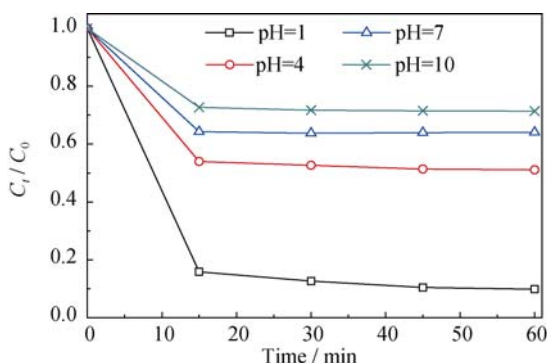


图 3 不同 pH 条件下低温燃烧法- Bi_2WO_6 对 RhB 的吸附曲线
Fig. 3 Adsorption of RhB on Bi_2WO_6 prepared by low-temperature combustion method at different pH solutions

值得注意的是, RhB 溶液 pH 越低, LCM- Bi_2WO_6 对其的平衡吸附量(q_e)越大。当 RhB 溶液 pH=1 时, LCM- Bi_2WO_6 对 RhB 的 q_e 值达到 21.93 mg/g, 分别为 pH=4、pH=7 以及 pH=10 条件下的 1.59 倍、2.49 倍以及 2.93 倍(表 1)。有研究显示, Bi_2WO_6 可通过电性引力以及其吸附活性中心吸附 RhB, 其中 pH 越低, 活性中心作用越强^[14]。LCM- Bi_2WO_6 的等电点为 3.43, 当 pH 为 1 时, 其表面带正电, 难以通过电性引力吸附

表 1 不同 pH 条件下 LCM- Bi_2WO_6 对 RhB 的吸附动力学参数
Table 1 Kinetics parameters of RhB sorption to Bi_2WO_6 prepared by low-temperature combustion method in different pH solutions

pH	Kinetic equation	R^2	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$
1	$y=0.0456x+0.0284$	0.9995	21.93
4	$y=0.0724x+0.0423$	0.9996	13.81
7	$y=0.1135x-0.0020$	0.9999	8.81
10	$y=0.1337x+0.0474$	0.9999	7.48

同样带正电的 RhB, 但此时 Bi_2WO_6 酸性中心活性较强, 可通过对 N 原子孤对电子的共价作用强烈吸附 RhB。随着溶液 pH 的升高, Bi_2WO_6 表面正电荷逐渐减少, 负电荷增加, 其对 RhB 的电性吸附作用增强, 而共价吸附作用减弱。当 pH 为 10 时, Bi_2WO_6 主要通过电性引力吸附 RhB。由于酸性中心共价作用的强度远强于静电吸附作用。因此, pH 越低, Bi_2WO_6 对 RhB 吸附作用越强。

2.4 pH 对 LCM 法制备 Bi_2WO_6 的光催化性能的影响

不同溶液 pH 条件下, 近紫外光对 RhB 的光降解过程(未添加纳米 LCM- Bi_2WO_6)以及 LCM- Bi_2WO_6 对 RhB 的光催化过程均符合一级动力学反应方程式(式(3)), 且呈现 RhB 溶液 pH 越低, 其降解速率常数(k_v)越大的特征(图 4)。此结果表明, 酸性越强越有利于 LCM- Bi_2WO_6 对 RhB 的光催化降解, 这与 Bi_2WO_6 吸附活性中心对 RhB 吸附作用随溶液 pH 降低而增强有关。文献[15]研究 Bi_2WO_6 近紫外光催化降解微囊藻毒素得到相同结果。

$$\ln(C_t/C_0) = a - k_v t \quad (3)$$

式中 t 为采样时间点(min), $C_t(\text{mg}/\text{L})$ 为 t 时刻溶液中罗丹明 B 的浓度, C_0 为初始浓度, a 为一级反应动力学常数, k_v 为一级反应动力学速率常数, 其值越大表明反应速率越快。

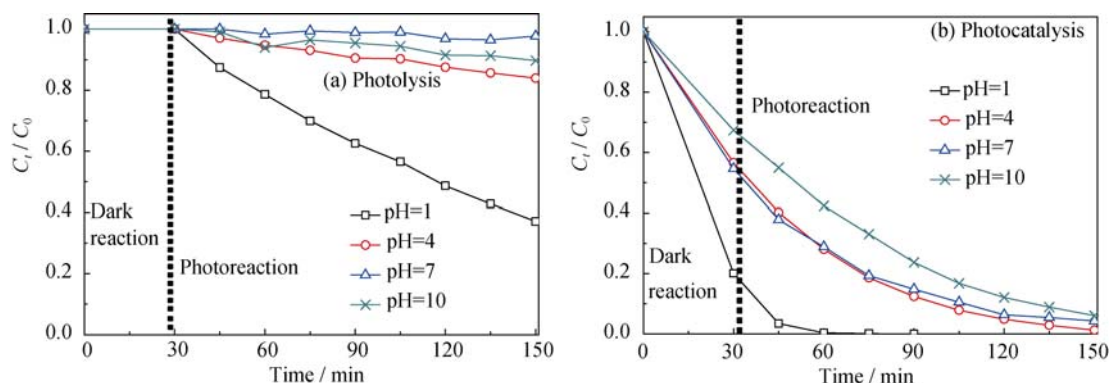
图 4 不同 pH 条件下低温燃烧法- Bi_2WO_6 对 RhB 的光催化降解曲线

Fig. 4 Effects of solution pH on the photocatalytic degradation of RhB with Bi_2WO_6 prepared by low-temperature combustion method

值得注意的是, LCM-Bi₂WO₆ 对 RhB 的光催化速率常数在 0.0203~0.1201 min⁻¹ 之间, 比近紫外光(未添加 Bi₂WO₆)对 RhB 的光降解速率常数(0.0003~0.0081 min⁻¹)高 1~2 个数量级(表 2)。为了表征 LCM-Bi₂WO₆ 光催化降解机理, 考察了典型羟基自由基(\cdot OH)捕获剂二甲基亚砷(DMSO)对其光催化降解 RhB 的影响。结果表明, 10% DMSO(v/v)显著抑制了 LCM-Bi₂WO₆ 对 RhB(pH=4)的光催化降解, 150 min 内的降解抑制率高达 75%(图 5), 表明 LCM-Bi₂WO₆ 对 RhB 的光催化降解主要由 \cdot OH 所致。未添加 LCM-Bi₂WO₆ 时, RhB 的降解主要由近紫外光分解水分子产生的羟基自由基(\cdot OH)造成, 此过程 \cdot OH 产生速率较低, 故 RhB 降解速率较慢; 添加 LCM-Bi₂WO₆ 后, 其价带电子吸收近紫外光, 激发跃迁至导带, 从而形成电子(e⁻)-空穴(h⁺)对, h⁺与 e⁻分别与溶液中的水分子(H₂O)和溶解氧(O₂)反应生成 \cdot OH^[16], 这一过程产生 \cdot OH 速率较快, 因而大幅提高 RhB 的降解速率。

图 6 显示了不同溶液 pH 条件下, LCM-Bi₂WO₆ 催化降解过程中 RhB 的紫外吸收光谱。不同 pH 溶液处理 RhB 的紫外-可见光谱在反应初期均出现吸收峰值降低的现象, 但未出现蓝移现象; 随着反应

时间的增加, 各处理 RhB 的紫外-可见光谱吸收峰值继续下降, 并发生蓝移。溶液 pH 为 1 时, RhB 吸收峰蓝移较少, 仅移至 550 nm 处; 而 pH 为 4、7 和 10 时, RhB 吸收峰蓝移较多, 前两者吸收峰蓝移至 530 nm 处, 后者吸收峰蓝移至 544 nm 处。文献 [17] 研究显示, RhB 特征吸收峰峰值(554 nm)的降低及其位置的蓝移分别指示 RhB 显色基团断裂和 RhB 氮原子所连乙基被脱除, 其中 544 和 530 nm 分别为 RhB 脱去一个乙基以及两个乙基生成中间产物的特征吸收峰。可见, LCM-Bi₂WO₆ 近紫外光催化降解 RhB 在反应初期以共轭显色基团直接断裂途径降解(途径 I), 之后以脱乙基-共轭显色基团断裂途径降解(途径 II)。反应初期, RhB 浓度较高, 作为光敏物质, 其在纳米 LCM-Bi₂WO₆ 催化条件下吸收近紫外光, 直接发生共轭显色基团断裂的降解反应。随着反应时间的延长, RhB 浓度逐渐降低, 光敏作用减弱, 且在 Bi₂WO₆ 催化条件下, 溶液中产生大量 \cdot OH 等活性氧化物质, 其脱去 RhB 分子上与 N 原子相连的乙基后, 才使 RhB 显色基团断裂, 即降解途径 II。另外, 在强酸性条件下 (pH=1), LCM-Bi₂WO₆ 对 RhB 的吸附/降解活性较强, RhB 直接以途径 I 降解, 故其吸收峰值蓝移较少; 在强碱性条件下 (pH=10), LCM-Bi₂WO₆ 对 RhB 的吸附/降解活性较弱, 故对 RhB 的脱乙基作用较弱, 经过 150 min 反应其吸收峰只迁移至 544 nm 处。

表 2 不同 pH 条件下低温燃烧法-Bi₂WO₆ 降解 RhB 的动力学方程式

Table 2 Kinetics equations of RhB degradation using Bi₂WO₆ prepared by low-temperature combustion method in different solution pH values

pH	Photolysis		Photocatalysis	
	Kinetic equation	R ²	Kinetic equation	R ²
1	y=0.0081x-0.0039	0.9976	y=0.1201x+1.6553	0.9910
4	y=0.0014x+0.0068	0.9911	y=0.0305x+0.3900	0.9846
7	y=0.0003x-0.0008	0.6739	y=0.0218x+0.6281	0.9938
10	y=0.0008x+0.005	0.8717	y=0.0203x+0.2826	0.9940

2.5 不同 pH 酸调节剂对 LCM-Bi₂WO₆ 光催化性能的影响

盐酸(HCl)和硫酸(H₂SO₄)均为常见的 pH 调节剂, 但是由于两者所带阴离子化合价态的差异, 调节同一反应溶液, 光催化效果可能相差很大。本实验考察了分别以 0.1 mol/L HCl 和 0.1 mol/L H₂SO₄ 作为调节剂, 调节 RhB 溶液 pH 均为 1 时(调节时逐滴加入, 不存在回滴现象), LCM-Bi₂WO₆ 对二者处理的 RhB 光催化效果的差异。结果表明, 以 HCl 或 H₂SO₄ 作为 pH 调节剂时, Bi₂WO₆ 对 RhB 的降解均符合一级动力学方程式(表 3), 但在暗反应阶段, 前者处理 Bi₂WO₆ 对 RhB 的吸附量为后者的 3 倍; 在光反应阶段, 前者处理中 RhB 降解速率常数(0.1201 min⁻¹)是后者处理的 10 倍(0.0117 min⁻¹), 即 H₂SO₄ 为酸度调节剂不利 LCM-Bi₂WO₆ 吸附和光催化降解 RhB。同浓度的 HCl 和 H₂SO₄ 调节相同溶液至同一 pH 时, HCl 用量为 H₂SO₄ 的 2 倍, 即调节完成后, 前者处理溶液中氯离子(Cl⁻)浓度为后者处理中硫酸根浓度的 2 倍(SO₄²⁻)。浓度较小的 SO₄²⁻, 抑制作用较强, 这与

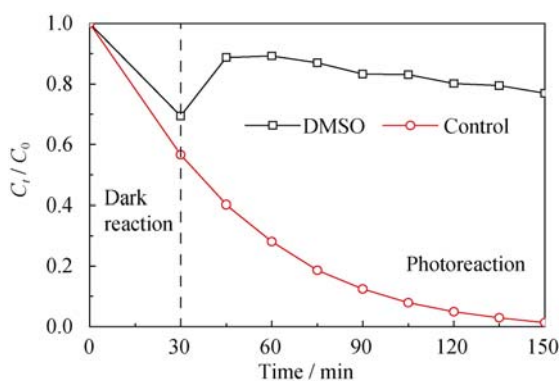


图 5 DMSO 对低温燃烧法-Bi₂WO₆ 光催化降解 RhB 的影响
Fig. 5 Effects of DMSO on the photocatalytic degradation of RhB with Bi₂WO₆ prepared by low-temperature combustion method

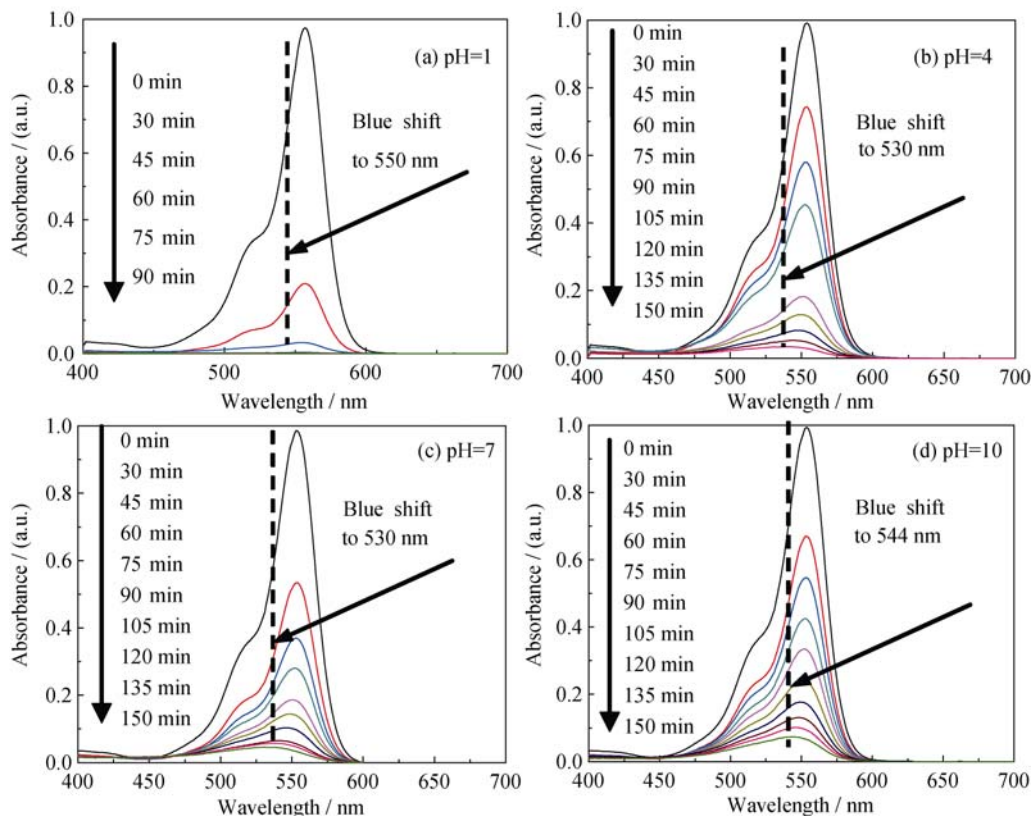


图 6 不同 pH 条件下, 低温燃烧法- Bi_2WO_6 光催化降解过程中 RhB 的紫外-可见吸收光谱图
Fig. 6 UV-Vis absorption spectrum of RhB during its photocatalytic degradation with Bi_2WO_6 prepared by low-temperature combustion method in different pH solutions

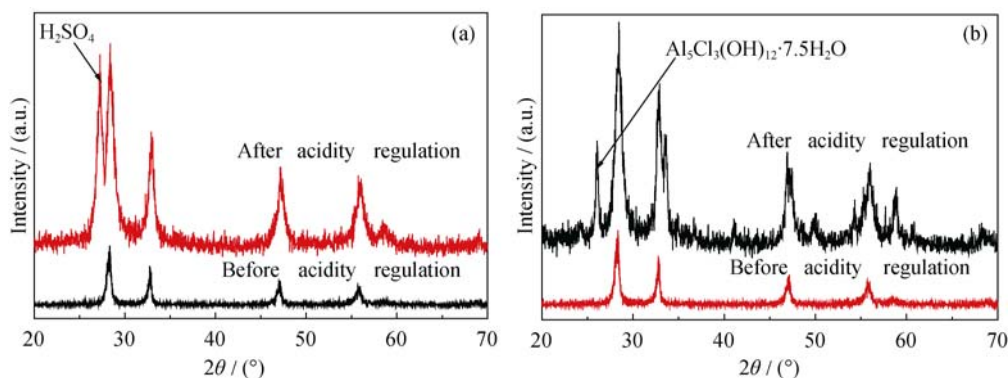


图 7 H_2SO_4 (a)和 HCl (b)酸度剂调节后低温燃烧法- Bi_2WO_6 的 XRD 图谱

Fig. 7 XRD patterns of Bi_2WO_6 prepared by low-temperature combustion method using H_2SO_4 (a) and HCl (b) as acidity regulator

表 3 不同酸度调节剂条件下低温燃烧法- Bi_2WO_6 光催化降解 RhB 的动力学方程式

Table 3 Kinetics equations of RhB degradation with Bi_2WO_6 prepared by low-temperature combustion method in different acidity regulators

Acidity regulator	Dark reaction	Photoreaction	
	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	Kinetic equation	R^2
H_2SO_4	6.03	$y=0.0117x+0.3075$	0.9976
HCl	21.93	$y=0.1201x+1.6553$	0.9910

其酸性条件下在 LCM- Bi_2WO_6 表面的强吸附作用有关。图 7 表明, 以 HCl 或 H_2SO_4 调节酸度后, LCM- Bi_2WO_6 的 XRD 图谱分别出现了 H_2SO_4 (JCPDS 74-1174) 和氯化铝水合物的特征衍射峰(JCPDS 27-0011), 说明 SO_4^{2-} 和 Cl^- 吸附于 LCM- Bi_2WO_6 表面。同时, 当 pH 为 1 时, 带正电 LCM- Bi_2WO_6 (等电点为 3.43) 的吸附作用随阴离子化合价态呈指数增长^[18], 因此 LCM- Bi_2WO_6 更易吸附 SO_4^{2-} 。 SO_4^{2-} 的吸附, 一方面降低了对光的吸收利用, 另一方面

影响其对 RhB 的吸附,从而显著抑制 Bi₂WO₆ 对 RhB 的光催化降解。

3 结论

1) 采用低温燃烧法制备获得的钨酸铋(LCM-Bi₂WO₆)对 RhB 的吸附和光催化效果强于水热法-Bi₂WO₆ 和 TiO₂, 具有良好的应用潜力。

2) RhB 溶液 pH 越低, LCM-Bi₂WO₆ 对 RhB 的吸附和光催化降解性能越强。LCM-Bi₂WO₆ 对 RhB 的光催化降解主要由·OH 所致。

3) LCM-Bi₂WO₆ 可通过脱乙基-共轭显色基团断裂途径降解 RhB。

4) 以 HCl 调节 RhB 溶液 pH 比 H₂SO₄ 调节更有利于 LCM-Bi₂WO₆ 对 RhB 的吸附和光催化降解。

参考文献:

- [1] ZHANG LI-SHA, WANG HUAN-LI, CHEN ZHI-GANG, *et al.* Bi₂WO₆ micro/nano-structures: synthesis, modifications and visible-light-driven photocatalytic applications. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2011, **106(1/2)**: 1–13.
- [2] ZHANG LI-WU, ZHU YONG-FA. A review of controllable synthesis and enhancement of performances of bismuth tungstate visible-light-driven photocatalysts. *Catalysis Science & Technology*, 2012, **2(4)**: 694–706.
- [3] TANG JUN-WANG, ZOU ZHI-GANG, YE JIN-HUA. Photocatalytic decomposition of organic contaminants by Bi₂WO₆ under visible light irradiation. *Catalysis Letters*, 2004, **92(1/2)**: 53–56.
- [4] HUANG YI, SHEN YUE, WU JI-HUAI, *et al.* Synthesis and characterization of flower-like Bi₂WO₆ and its photocatalytic activity. *Journal of Functional Materials*, 2010, **41(1)**: 52–56.
- [5] LAI SHU-TING, ZHANG PENG, ZHOU WU-YI, *et al.* Synthesis and properties of visible-light photocatalytic Bi₂WO₆ via microemulsion-assisted hydrothermal method. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **27(9)**: 945–950.
- [6] LIU YU-MIN, LI ZI-JING, LV HUA, *et al.* Synthesis of hierarchical Bi₂WO₆ microspheres with high visible-light-driven photocatalytic activities by Sol-Gel-hydrothermal route. *Materials Letters*, 2013, **108(10)**: 84–87.
- [7] ZHU ZHEN-FENG, YU HONG-GUANG, LI JUN-QI, *et al.* One step template-free synthesis of nest-like Bi₂WO₆ microspheres and enhanced photocatalytic activity. *Journal of Functional Materials*, 2012, **43(4)**: 409–413.
- [8] TANG PEI-SONG, CHEN HAI-FENG, CAO FENG. One-step preparation of bismuth tungstate nanodisks with visible-light photocatalytic activity. *Materials Letters*, 2012, **68(2)**: 171–173.
- [9] XU JIE-HUI, WANG WEN-ZHONG, SHANG MENG, *et al.* Efficient visible light induced degradation of organic contaminants by Bi₂WO₆ film on SiO₂ modified reticular substrate. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2010, **93(3/4)**: 227–232.
- [10] SU XIN-TAI, YAN QING-ZHI, GE CHANG-CHUN. Recent developments of low-temperature combustion synthesis of ultrafine ceramic powder. *Progress in Chemistry*, 2005, **17(3)**: 430–436.
- [11] LU LI-PING, ZHANG XI-YAN, BAI ZHAO-HUI, *et al.* Research progress of low-temperature combustion synthesis method. *Journal of Changchun University of Science and Technology (Natural Science Edition)*, 2008, **31(3)**: 82–84.
- [12] ZHANG ZHI-JIE, WANG WEN-ZHONG, SHANG MENG, *et al.* Low-temperature combustion synthesis of Bi₂WO₆ nanoparticles as a visible-light-driven photocatalyst. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **177(1/3)**: 1013–1018.
- [13] SONG XU-CHUN, ZHENG YI-FAN, MA RONG, *et al.* Photocatalytic activities of Mo-doped Bi₂WO₆ three-dimensional hierarchical microspheres. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **192(1)**: 186–191.
- [14] SONG JI-MEI, WANG HONG, LI YA-PING, *et al.* Photocatalytic activity enhancement for 3D hierarchical Bi₂WO₆ microsphere and surface acidity. *Science China Chemistry*, 2013, **43(2)**: 163–170.
- [15] CHEN PENG, ZHU LING-YAN, FANG SHU-HONG, *et al.* Photocatalytic degradation efficiency and mechanism of microcystin-RR by mesoporous Bi₂WO₆ under near ultraviolet light. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46(4)**: 2345–2351.
- [16] FU HONG-BO, PAN CHENG-SHI, YAO WEN-QING, *et al.* Visible-light-induced degradation of rhodamine B by nanosized Bi₂WO₆. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, **109(47)**: 22432–22439.
- [17] HE ZHONG, SUN CHENG, YANG SHAO-GUI, *et al.* Photocatalytic degradation of rhodamine B by Bi₂WO₆ with electron accepting agent under microwave irradiation: Mechanism and pathway. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **162(2/3)**: 1477–1486.
- [18] WANG CHUN-YING, ZHU LING-YAN, WEI MING-CUI, *et al.* Photolytic reaction mechanism and impacts of coexisting substances on photodegradation of bisphenol A by Bi₂WO₆ in water. *Water Research*, 2012, **46(3)**: 845–853.