

硅钨酸掺杂对纳米 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合粉体 光催化性能的抑制作用

朱韵韵¹, 邓 斌²

(1.南京中科集团股份有限公司, 江苏 南京 210008; 2.锦州石化工程公司, 辽宁 锦州 121001)

摘 要: 采用水热合成法制备了硅钨酸掺杂的纳米 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合粉体。对样品进行了 XRD、TEM、FT-IR、UV-vis 表征, 以样品在紫外灯下对水中罗丹明 B 的降解性能为指标, 评价了其光催化性能。研究表明, 硅钨酸掺杂使样品的光催化性能逐渐降低, 当硅钨酸掺杂量为(Ti+Bi)的 0.5%(mol/mol), 光催化性能又有提高; 硅钨酸掺杂后纳米粉体出现团聚现象, 继续增加原料中的硅钨酸, 团聚现象逐渐明显, 样品中晶体的增长速度加快, 颗粒团聚现象加重; 样品不易吸附水, 不易羟基化, 掺杂后纳米复合粉体的红外吸收峰均有部分蓝移, M-O-M(M 为 Bi 或 Ti)键强度逐渐增强。

关键词: 水热合成法; Bi_2O_3 ; TiO_2 ; 硅钨酸; 光催化

中图分类号: TQ134.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3261(2015)06-0380-04

Effect of Silicotungstic Acid on the Photocatalytic Performance of Nanometer Bismuth Oxide and Titanium Dioxide Composite Powders

ZHU Yun-yun¹, DENG Bin²

(1.Nanjing Zhongke Group Co.,Ltd, Nanjing 210008, China; 2.Jinzhou Petrochemical Engineering Company, Jinzhou 121001, China)

Abstract: Nanometer composite powders of bismuth oxide and titanium dioxide were prepared by the hydrothermal method, which were doped by silicotungstic acid. The samples were characterized by XRD, TEM, FT-IR and UV-vis, meanwhile, the photocatalytic performance of the samples was estimated by degrading rhodamine B solution under irradiation of UV-lamp. When the samples are doped with silicotungstic acid, the photocatalytic performances of the samples decrease. At doped mole ratio of 0.5% (Ti+Bi), photocatalytic performance increases and agglomeration begins to emerge. Doped with silicotungstic acid, the growing velocity of the crystal is rapid and the agglomeration is serious, and the crystals are hard to absorb water and to be hydroxylated. When compound powders is doped with silicotungstic acid, the nano composite powder infrared absorption peaks are part of blue shift and the intensity of M-O-M (M is Bi or Ti) becomes strong gradually after doping.

Key words: hydrothermal synthesis, bismuth oxide; titanium dioxide; silicotungstic acid; photocatalytic activity

由于纳米 TiO_2 与 Bi_2O_3 复合时, 其光生电子产生于 Bi_2O_3 的价带并迁移到 TiO_2 的价带, 两种半导体之间的能级差别能使复合粒子的禁带宽度降低,

从而使其激发波长延伸到更大范围^[1], 故其性能显著优于单一纳米粉体^[2]。制备复合材料可减少耗能、降低成本、增强实用性^[3-4], 利用水热合成法制备

收稿日期: 2015-09-22

作者简介: 朱韵韵(1982-), 女, 江苏扬州人, 助理工程师。

Bi_2O_3 与 TiO_2 的复合粉体, 并通过掺杂多酸降低其光催化活性, 从而达到防粉化的目的^[5-8]。本文以 $\text{Bi}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 为主要原料, 采用水热合成法制备了硅钨酸掺杂的纳米 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合粉体^[5], 以罗丹明 B 为目标降解物, 在复合粉体表面晶体结构、微观形貌、化学结构分析的基础上研究了硅钨酸掺杂对纳米 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合粉体光催化性能的影响。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

实验所用试剂为分析纯, 市售。去离子水自制。实验仪器包括 X 射线粉末衍射仪(Rigaku Ultima IV, 日本理学); 透射电子显微镜(Philips EM400T, 荷兰); 傅叶变换红外光谱仪(Scimitar 2000 Near FT-IR Spectrometer, 美国安捷伦公司); 紫外分光光度计(UV2550, 日本岛津公司); 可见分光光度计(721N, 上海精密科学仪器有限公司)等。

1.2 实验方法

1.2.1 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 的制备

按体积比1:4:10的比例量取一定量的 TiCl_4 、氨水、蒸馏水。首先量取100 mL蒸馏水于烧杯中, 在搅拌过程中逐次加入10 mL TiCl_4 溶液和40 mL氨水, 滴加完毕后继续搅拌5 min, 形成白色胶状物, 将其在80 °C烘干、研成粉末。再溶于水后, 多次水洗抽滤至中性, 烘干, 即得 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 粉体, 备用。

1.2.2 $\text{Bi}(\text{OH})_3$ 的制备

称取0.1 mol $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 48.5 g于250 mL烧杯中, 加入5 mL浓硝酸, 搅拌溶解, 继续加入100 mL蒸馏水使其完全溶解, 在磁力搅拌条件下加入50 mL浓氨水, 反应完继续搅拌5 min, 水洗抽滤至中性, 80 °C烘干, 备用。

1.2.3 水热合成法制备纳米 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合粉体

称取1 g $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 和2.23 g $\text{Bi}(\text{OH})_3$ 混合物置于70 mL反应釜, 加入pH为9的氨水40 mL, 搅拌均匀后再加入浓氨水, 继续调pH至9, 于140 °C下水热反应4 h。自然冷却后打开反应釜, 取出沉淀物, 抽滤、洗涤、烘干, 得复合粉体。若制备硅钨酸掺杂样品, 在加入氨水前, 加入定量掺杂物质即可。

1.2.4 光催化性能测试

取80 mg粉体于10 mg/L的罗丹明B溶液100 mL中, 暗态吸附1 h, 测其吸光度作为原始吸光度。在液层厚度3 cm、灯距液面10 cm的条件下于30 W主波长254 nm的紫外灯下进行光催化降解实验, 每20 min取样1次, 测定降解过程中罗丹明B溶液在最大

吸收波长554 nm处的吸光度, 计算罗丹明B溶液浓度, 记录数据。

1.2.5 样品的表征

采用X射线粉末衍射仪对粉体进行XRD分析, 采用透射电子显微镜对粉体进行微观形貌分析, 采用傅里叶变换红外光谱仪测定样品的红外吸收光谱, 采用紫外分光光度计测定样品的UV-vis光谱。

2 结果与讨论

2.1 硅钨酸掺杂纳米 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合粉体的XRD分析

硅钨酸掺杂纳米 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合粉体的 XRD 分析结果见图1。由图1可见, 采用不同硅钨酸掺杂量制备纳米 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合粉体的晶体结构有较大区别。当原料至只含有 $\text{Bi}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 时, 在水热反应4 h后产生了 $\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_3$ 晶体, 而残留的 $\text{Bi}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 晶体的衍射峰很弱, 说明样品中 $\text{Bi}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 的转化较完全。当硅钨酸掺杂量增加时, 样品产生 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 、 TiO_2 、 Bi_2O_3 晶体, 样品中 $\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_3$ 、 TiO_2 、 Bi_2O_3 晶体的衍射峰持续减弱, 说明样品中的 $\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_3$ 晶体被 Bi_2O_3 和 TiO_2 晶体所取代。

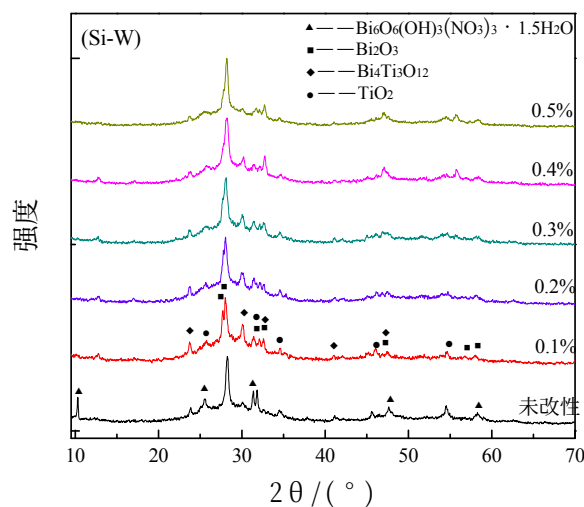


图1 硅钨酸掺杂纳米 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合粉体的 XRD 分析结果

2.2 硅钨酸掺杂纳米 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合粉体的 TEM 分析

硅钨酸掺杂纳米 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合粉体的TEM表征结果见图2。由图2可见, 硅钨酸掺杂后使样品的微观形貌有较大变化。图2(a)显示, 当原料至只含有纳米 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合粉体时, 粉体颗粒基本为球状, 分布趋于均匀, 颗粒尺寸相对稳定, 约为10 nm左右; 当硅钨酸掺杂时出现团聚现象, 继续增加原

料中的硅钨酸,团聚现象逐渐明显,且粉体颗粒逐渐增大,掺杂量为(Ti+Bi)的0.5%(mol/mol)时,样品中非晶态物质在逐渐减少,团聚现象最明显。这可能是硅钨酸在高温高压下相互作用,改变了晶体的转化历程,影响了晶体生长角度,使晶体沿某一特定角度生长较快,促进晶体的形成,且使晶体的增长速度加快。

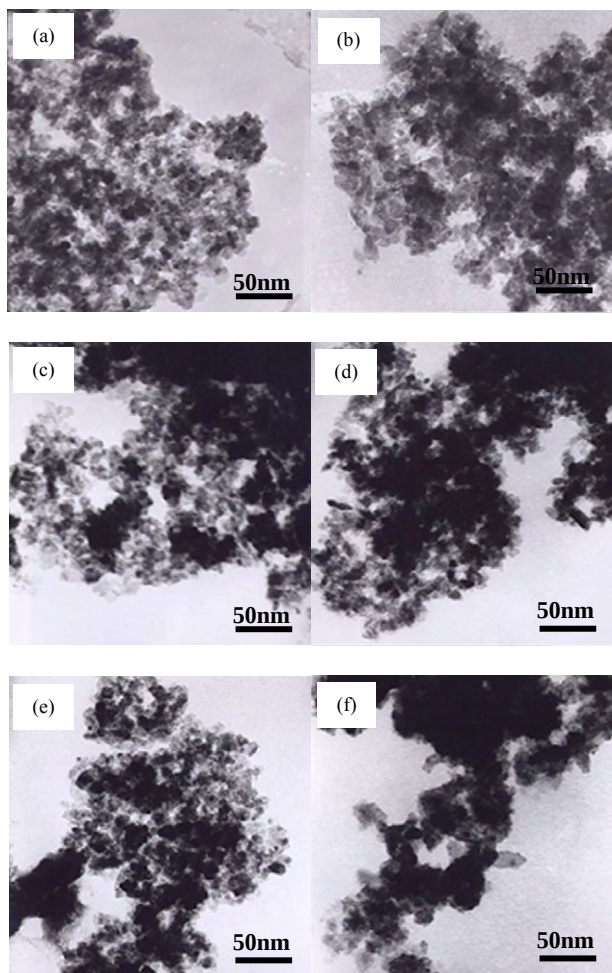


图 2 不同硅钨酸掺杂量掺杂改性的纳米 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合粉体的 TEM 微观形貌

(a) 未掺杂; (b) 0.1% Si-W; (c) 0.2% Si-W;
(d) 0.3% Si-W; (e) 0.4% Si-W; (f) 0.5% Si-W

2.3 硅钨酸掺杂纳米 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合粉体的 FT-IR 分析

硅钨酸掺杂纳米 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合粉体的 FT-IR 表征结果见图 3。由图 3 可见,硅钨酸掺杂纳米 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合粉体对纳米粒子结构影响不大。由中 3 400、1 620、1 400 cm^{-1} 左右处存在的吸收峰为 -OH 的伸缩振动和弯曲振动吸收峰,说明样品内部纳米颗粒间存在毛细孔水和表面吸附水。由图可见硅钨酸掺杂量为(Ti+Bi)的 0.1%、0.5%(mol/mol)时的纳米 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合粉体颗粒之间的毛细孔水、

表面吸附水和结构水量明显增加,样品易吸附水,易羟基化,对提高样品的光催化性能有促进作用;在 1 044 cm^{-1} 存在吸收峰可能是由于 Bi-O-Ti 伸缩,硅钨酸掺杂的 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合粉体均有部分蓝移,且吸收峰强度增加;在波数 800 cm^{-1} 左右出现的吸收带是 M-O-M(M 为 Bi 或 Ti)键特征振动吸收峰,硅钨酸掺杂后的 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合粉体的强度增加,说明样品中 M-O-M(M 为 Bi 或 Ti)键急剧增加,这利于样品中 Bi_2O_3 和 TiO_2 的复合;在 700~420 cm^{-1} 处强度较高的宽吸收峰为纳米 Ti-O 和 Bi-O 键的弯曲振动吸收峰,硅钨酸掺杂量为(Ti+Bi)的 0.3%、0.5%(mol/mol)时的 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合粉体的强度降低。

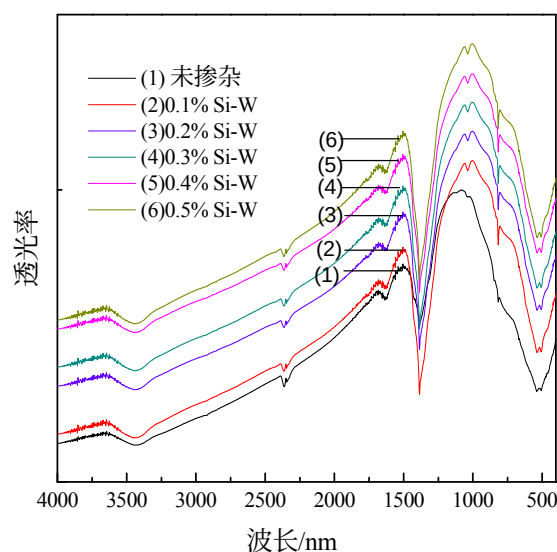


图 3 硅钨酸掺杂的纳米 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合粉体的 FT-IR 光谱图

2.4 硅钨酸掺杂纳米 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合粉体的 UV-Vis 分析

为研究制备的纳米复合材料对不同波长的光的响应能力,对硅钨酸掺杂纳米 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合粉体进行了 UV-Vis 表征,所得吸收边波长见表 1。由表 1 可见,增加硅钨酸掺杂量后,样品的吸收边波长增大,说明其对可见光的响应能力增强,当硅钨酸掺杂量增加至(Ti+Bi)的 0.5%(mol/mol)时,样品的吸收边波长减小,发生蓝移,说明样品对可见光的响应能力减弱,禁带宽度增大,激发光频率增大,有利于样品在光催化过程中防粉化性能的提高。分析认为,适量硅钨酸与宽带半导体 TiO_2 与 Bi_2O_3 复合,光生电子产生于纳米 Bi_2O_3 的价带并迁移到纳米 TiO_2 时,使所需的激发光频率变低,使其光催化性能提高。当硅钨酸掺杂量过多时,破坏了纳米 Bi_2O_3 和 TiO_2 的复合,使纳米粒子团聚性增强,

故其吸收边波长减小，样品的光催化性能降低。

表 1 硅钨酸掺杂的纳米 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合粉体的吸收边波长

硅钨酸掺杂量/%	吸收边波长/nm
0.0	417.0
0.1	420.0
0.2	419.5
0.3	419.7
0.4	419.7
0.5	417.5

2.5 硅钨酸掺杂纳米 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合粉体的光催化性能分析

为评价样品的光催化性能，测定其对水中罗丹明 B 的降解性能，结果见图 4。由图 4 可见，硅钨酸掺杂后纳米 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合粉体的光催化活性均降低。分析认为，未掺杂时的复合粉体中存在较为适量的 $\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_3$ 晶体与 Bi_2O_3 、 TiO_2 晶体复合，掺杂后样品中存在 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 、 TiO_2 、 Bi_2O_3 晶体，这些晶体的复合改变了电子跃迁的途径，使光生电子-空穴的产生更加困难，不利于样品光催化性能的提高。样品微观形貌分析结果表明，硅钨酸掺杂使样品发生纳米粒子的团聚，不利于产生“光生电子-空穴对”及“光生电子-空穴对”跃迁至粉体颗粒表面。因此，虽然其吸收边波长增加，发生红移，其在紫外光下的光催化性能也有很大程度的下降。而硅钨酸掺杂量为 $(\text{Ti}+\text{Bi})$ 0.5% (mol/mol) 样品的吸收边波长减小并未导致其在紫外光下的光催化性降低，可能是由于其纳米粒子尺寸进一步减小，小尺寸效应起到了主要作用，使其光催化活性又增强。

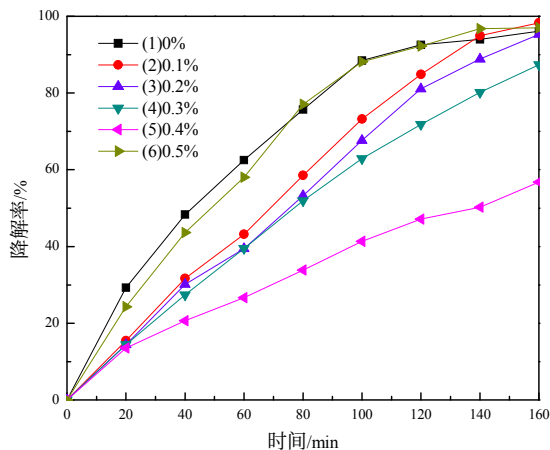


图4 硅钨酸掺杂纳米 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合粉体对水中罗丹明B的光催化降解曲线

3 结 论

硅钨酸掺杂的纳米 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合粉体中主要为 TiO_2 、 Bi_2O_3 晶体。硅钨酸掺杂使样品中出现不规则多边形的纳米粉体颗粒，样品中非晶态物质在逐渐减少，且易吸附水，易羟基化；硅钨酸掺杂后M-O-M(M为Bi或Ti)键强度增强，Ti-O和Bi-O键的弯曲振动吸收峰强度降低，其吸收边波长发生红移；随着硅钨酸掺杂量的增加，纳米粉体颗粒的吸收边波长减小，发生蓝移。随着硅钨酸掺杂量增加，样品的光催化性能急剧下降，当样品硅钨酸掺杂量为 $(\text{Ti}+\text{Bi})$ 的0.5%(mol/mol)时，其光催化性能又显著增强。

参考文献：

[1] Bernaurdshaw Neppolian, Youngae Kim, Muthupandian Ashokkumar, et al. Preparation and properties of visible light responsive $\text{ZrTiO}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$ photocatalysts for 4-chlorophenol decomposition[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 182(1-3): 557-562.

[2] 苏照伟, 方莹, 李镇, 等. 纳米 ZnO 掺杂及性能研究新进展[J]. 化工新型材料, 2014, 42(1): 172-174.

[3] 雷建, 陈华军, 施万胜. 纳米 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 光催化剂的制备及光催化活性评价[J]. 信阳师范学院学报: 自然科学版, 2010, 23(4): 562-565.

[4] 宋永强, 张秀玲, 张丽娟, 等. 离子液体辅助水热法制备 $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 复合材料及光催化性能[J]. 硅酸盐学报, 2015(4): 493-497.

[5] 孙彤, 高杰, 穆柏春. pH 值对水热合成纳米 Bi_2O_3 光催化性能的影响[J]. 石油化工高等学校学报, 2010, 23(1): 6-9.

[6] 李云霞, 李冬妮, 朱承驻, 等. 磷钨酸/ TiO_2 催化剂的制备与光催化性能[J]. 科学技术与工程, 2014, 34: 313-317.

[7] Timonah N Soitah, Yang Chunhui, Yu Yong, et al. Properties of Bi_2O_3 thin films prepared via a modified Pechini route[J]. Current Applied Physics, 2010, 10(6): 1372-1377.

[8] 许第发, 张世英, 游洋, 等. 水热法制备 TiO_2 纳米粉体及光催化活性的研究[J]. 硅酸盐通报, 2010, 29(5): 1175-1178.

责任编辑：孙 林