

# 化学沉淀法制备玫瑰花状分等级结构 钨酸铋粉体材料及其光催化性能<sup>①</sup>

李庆灿 姜 静 史俊娇 段志鹏 郑元凯 赵利民

(聊城大学 材料科学与工程学院, 山东 聊城 252059)

**摘 要** 利用化学沉淀法制备出玫瑰花状分等级结构的钨酸铋粉体材料. 通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)观测其结构和形貌特征. XRD 结果表明合成的产物为单斜晶体结构; SEM 和 TEM 结果表明, 这种分等级结构的玫瑰花是由弯曲结构的花瓣状薄片构成, 因而具有较大的比表面积. 紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)表明相比于颗粒状钨酸铋, 其带隙由 2.6 eV 降为 2.45 eV. 利用光催化降解罗丹明 B(RhB)评价玫瑰花状钨酸铋的光催化性能, 由于特有的分等级结构, 其光催化性能明显优于颗粒状钨酸铋.

**关键词** 分等级结构; 钨酸铋; 光催化; 有机染料光降解.

**中图分类号** O644.1

**文献标识码** A

## 0 引言

由于水中有机污染物所造成的环境问题对现代人类社会的可持续发展构成了巨大挑战. 半导体光催化技术由于其具有高效、廉价以及无二次污染等优点被广泛应用于有机污染物的降解并成为近年来的研究热点<sup>[1-5]</sup>. 为提高光催化效率, 有效利用太阳光, 研究人员对可见光光催化剂进行了深入研究并开发出新型可见光光催化材料, 如  $\text{WO}_3$ <sup>[6]</sup>、 $\text{ZnO}$ <sup>[7]</sup>、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ <sup>[8]</sup>、 $\text{CdS}$ <sup>[9]</sup> 和 Bi 系三元氧化物<sup>[10-12]</sup> 等. 其中, 由于  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  具有压电、铁电以及非线性电介质极化率等特殊的物理、化学性能, 因而更受研究者的关注<sup>[13-16]</sup>. 张等研究发现, 在可见光下  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  能够有效地降解水中的有机污染物并释放氧气<sup>[17]</sup>.

众所周知, 光催化材料的形貌、尺寸和结构能够影响其光催化性能<sup>[18]</sup>. 分等级结构纳米材料作为一种新型的纳米结构引起了许多研究者的兴趣<sup>[19,20]</sup>. 近年来, 许多研究人员为可控制备高度有序分等级结构的  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  粉体材料做了大量的工作, 已经成功制备出鸟巢型<sup>[21,22]</sup>、纳米微球型<sup>[23]</sup>、纳米笼型<sup>[24]</sup>、螺旋轮胎型<sup>[25]</sup> 以及线型<sup>[26]</sup> 分等级结构的  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  粉体材料. 与上述结构相比, 花状的  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  具有相对较大的比表面积, 吸引了许多研究人员的关注. 张和他的同事们在没有表面活性剂条件下, 通过一个简单的水热过程, 利用酸性前驱体溶液合成了一种花状的  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  分等级结构<sup>[27]</sup>; 利用硫脲和乙酸作为络合剂, 水热法成功合成了分等级结构的玫瑰花状  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  光催化剂<sup>[28]</sup>. 这些花状粉体材料是由大量扁平状纳米薄片互交错构成, 这种结构能够增大  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  粉体材料的比表面积, 增加其催化性能.

我们以十二胺为形貌调控剂, 通过简单的回流, 利用化学沉淀法制备出一种新型三维玫瑰花状分等级  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  粉体材料, 该粉体材料由大量弯曲的花瓣状纳米薄片组成. 由于花瓣状纳米薄片具有曲面, 因而具有较高的比表面积, 可以提供更多的反应活性位点. 同时, 这种新型结构有利于电子-空穴对的转移和分

① 收稿日期: 2018-05-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(51303076); 山东省自然基金培养项目(ZR2018PB014); 聊城大学博士基金(318051508); 聊城大学大学生科技文化创新项目(26316171905, 26316171931)资助

通讯作者: 赵利民, 男, 汉族, 博士, 副教授, 研究方向: 新型能源材料, E-mail: zhaolimin@lccu.edu.cn.

离,与不加十二胺制备出的颗粒型粉体材料相比,三维玫瑰花状分等级  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  粉体材料光催化活性得到了明显的改善.

## 1 实验

### 1.1 制备与表征

1.455 0 g  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (3.0 mmol)溶解在 50 mL 0.5 M 的硝酸形成 A 溶液;0.494 8 g  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1.5 mmol)溶解在 50 mL 蒸馏水中形成 B 溶液.磁力搅拌条件下,把 B 溶液逐滴加入到 A 溶液中并搅拌 30 min,随后在混合溶液中加入 6 mL 十二胺,磁力搅拌 30 min 后,获得前驱体溶液.将该溶液转移到带有冷凝管的三口烧瓶中,120℃磁力搅拌 24 h,得到产物.把产物离心分离,用去离子水和无水乙醇清洗三次,80℃干燥 24 h.作为比较,十二胺的含量设为 0、4、6 和 8 mL,命名为 BD0、BD4、BD6 和 BD8.

采用 Bruker AXS D8 进行 X 射线衍射(XRD)分析,利用 Cu K $\alpha$  为辐射源,扫描速度 0.05°/min;利用赛默飞 250 光谱仪测试 X 射线光电子能谱(XPS),采用 C 1s (284.6 eV)校准峰值位置;利用 Zeiss Merlin Compact 场发射扫描电子显微镜和高分辨透射电镜(Tecnai G2 F20)观察样品的微观形态;利用装有积分球的紫外-可见漫反射光谱仪(日本岛津 2550)测试样品的吸光性能,以  $\text{BaSO}_4$  为参比;利用 NOVA4000e 比表面测定系统(美国 Quantachrome 仪器公司)测定样品的孔径分布及比表面积.

### 1.2 光催化实验

在 100 mL RhB 溶液( $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )中加入 0.05 g 样品,超声处理 5 min 后磁力搅拌并暗处理 55 min,在样品和 RhB 之间建立吸附平衡.随后,用 300 W 氙灯为光源进行催化降解实验.每隔 10 min,取出 3 mL 溶液,离心分离后利用分光光度计测试吸光度.光降解(DR)计算公式为

$$\text{DR} = [(1 - A_t) / A_0] \times 100\%, \quad (1)$$

式中  $A_0$  为 RhB 溶液达到吸附平衡时的吸光度, $A_t$  为光反应时间  $t$  时样品的吸光度.

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构与形态

图 1 为 BD0 和 BD6 样品的 XRD 衍射图谱,从图中可知,样品所出现的峰与标准卡片(JCPDS No. 73-1126)相一致,并且没有出现杂质峰,说明制得的样品为单斜晶型  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ .从图中可以看出,位于 28.3 处的(131)晶面明显,各衍射峰均具有较大的宽化现象.这是因为产物粒径为薄层状,厚度较低;同时,由于采用化学沉淀法制备,结晶度比较低.相比于 BD0, BD6 样品的衍射角向小角度方向移动,说明样品的晶粒尺寸发生变化,这与后面的扫描电镜图片相对应.

利用 XPS 对样品的表面结构进行研究,图 2(a)显示了 BD0 和 BD6 样品的 XPS 光谱总图,从图中可以发现 W 4f、W 4d、Bi 4f、Bi 4d、Bi 4p、O 1s 和 O 俄歇电子的特征峰,说明制得的样品均由 Bi、W 和 O 元素组成,与 EDS 的结果一致.图 2(b)中 BD0 的位于 530.5 eV 处,但是, BD6 的 O 1s 峰呈现两个峰值,分别位于 529.6 和 532.1 eV.529.6 eV 的峰归属于  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的晶格氧,532.1 eV 的峰归属于样品的表面吸附氧.图 2(c)为 W 4f 给高分辨谱, BD0 样品中结合能位于 35.5 和 37.6 eV 的峰分别归属于 W 的  $4f_{7/2}$  和  $4f_{5/2}$  电子<sup>[29]</sup>,图 2(d)为 Bi 的 4f 给高分辨谱, BD0 样品中结合能位于 159.4 和 164.8 eV 的峰分别归属于 Bi 的  $4f_{7/2}$  和  $4f_{5/2}$  电子<sup>[30]</sup>.从图 2(c)、(d)中可以明显看出,与 BD0 相比 BD6 样品中 Bi 4f 和 W 4f 的结合能分别向低结合能蓝移了 0.5 和 0.6 eV.众所周知,电子浓度的增加(或减少)可以加强(或降低)电子屏蔽效应,从而导致结合能峰值的蓝移(或红移).在 BD6 中, Bi 和 W 元素的结合能峰值向蓝移,这意味着样品表面电子浓度增加,这有利于光催化反应<sup>[31,32]</sup>.

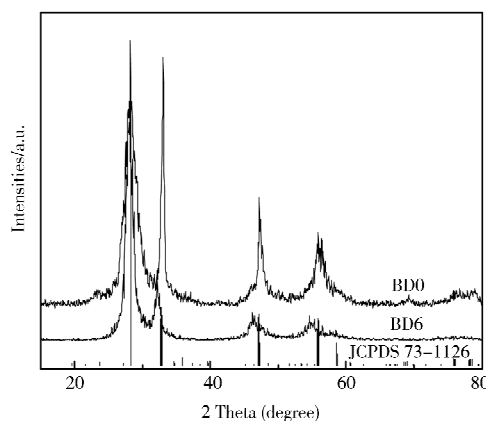


图 1 样品 XRD 图谱

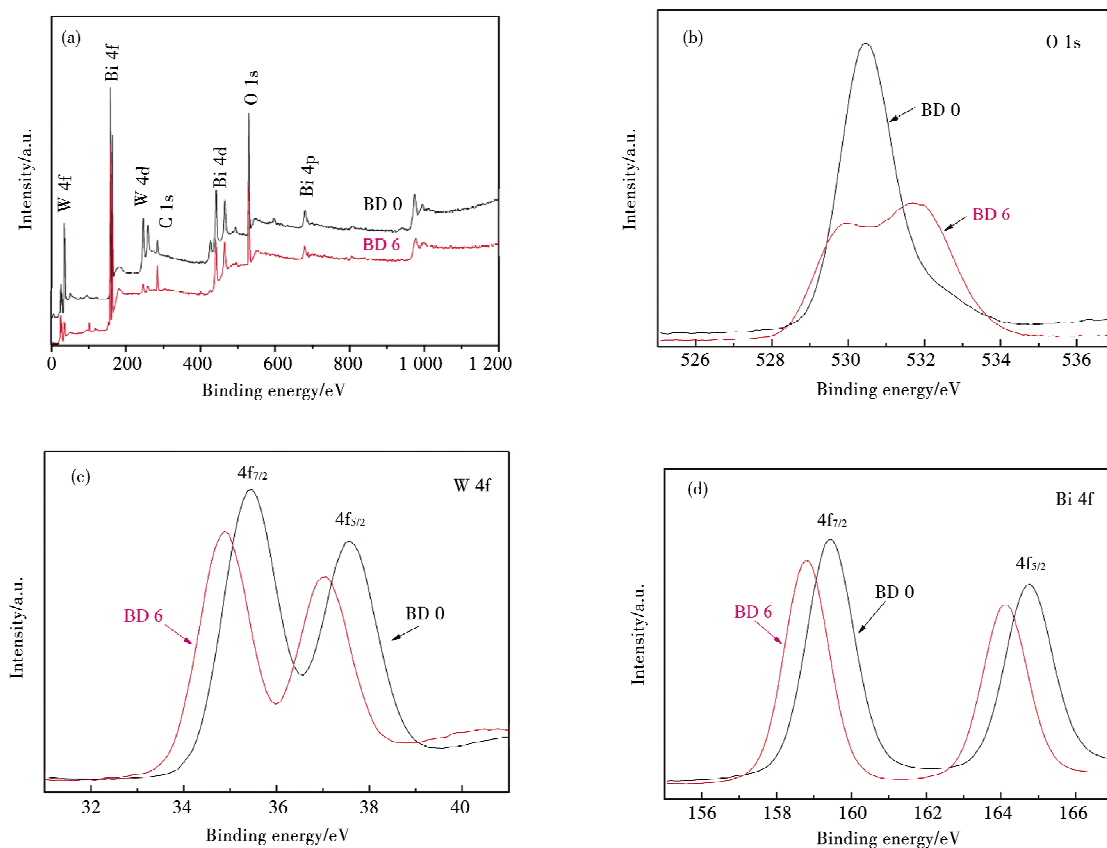


图2 BD0和BD6的XPS谱图(a)总谱(b)O1s谱(c)W4f谱(d)Bi4f谱

图3为BD6的场发射扫描电镜图。从图3(a)(低倍)中可以看出,在十二胺的参与下,制得的 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 为形貌均一的玫瑰花状分等级结构,单朵花的直径为2-4  $\mu\text{m}$ 左右。图3(b)为高倍下的SEM图,从图可以观察到,这些花状 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 是由弯曲的薄片构成,薄片的厚度大约为20 nm左右。图3(c)为BD6的EDS图谱,从图中可以看出样品由Bi、W和O三种元素组成,它们的比例接近为2:1:6,证明制备的样品为钨酸铋。图4中所示为玫瑰花状BD6样品中花瓣薄片的高分辨率透射电镜图(HRTEM)。从图中可以看出, $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 花瓣边缘部分的高分辨透射电镜图片对应花瓣的纵切面,其晶面间距约为0.272 nm,与单斜晶型 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的(200)晶面相对应。 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 花瓣薄片的两个表面,其晶面间距约为0.324 nm,与单斜晶型 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的(113)平面相对应。按照几何模型进行简单估算,BD6样品中(113)晶面所占比例大约为95%。

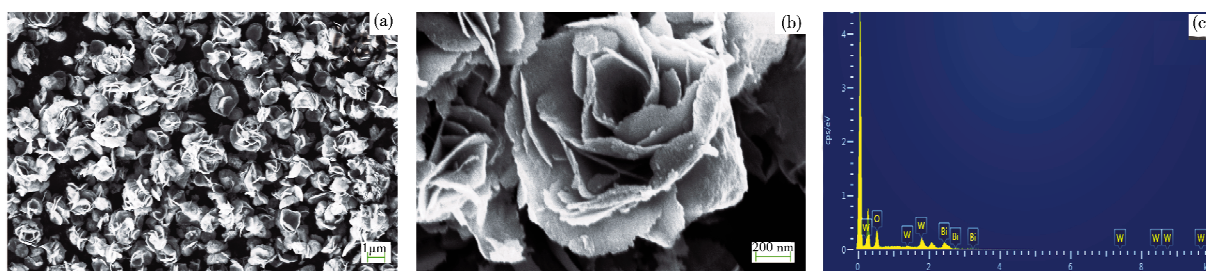


图3 BD6的场发射扫描电镜图和EDS图(a)低倍,(b)高倍,(c)EDS谱图

## 2.2 玫瑰花状 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 形成机理

为研究分等级结构玫瑰花状 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的生长机制,在不同十二胺用量和不同反应时间条件下制备出系列样品。图5为采用不同十二胺用量时合成样品的FESEM图。如图所示,在没有十二胺,如图5(a)的情况下,制备出的样品为纳米棒及纳米颗粒构成的花状结构;在反应体系中加入4 mL十二胺时,样品中出现玫瑰花状 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 分等级结构,同时在样品还可以发现部分纳米颗粒共存,如图5(b);当十二胺用量增加到6 mL时,样品中纳米颗粒消失,几乎全部生成玫瑰花状 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 分等级结构,如图5(c);当十二胺用量增加到8 mL时,花状结构数量减少,出现较多花瓣状 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 薄片,可能由于玫瑰花状 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 结构分

解形成. 因此, 十二胺的用量影响  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的结构.

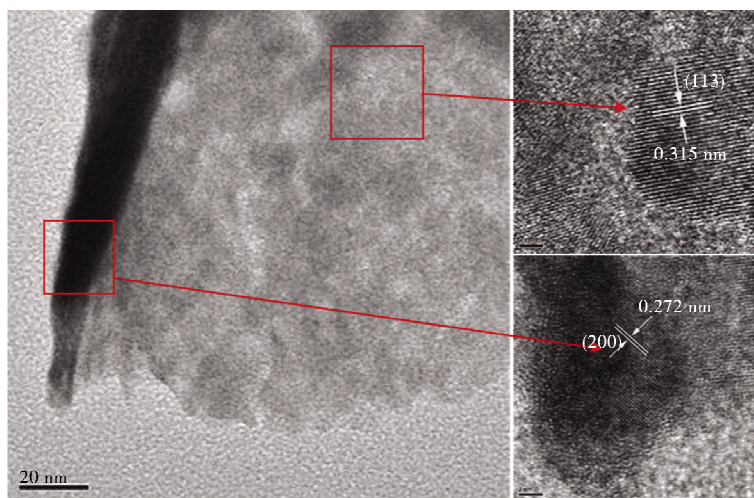


图 4 单个花瓣的高分辨透射电镜图

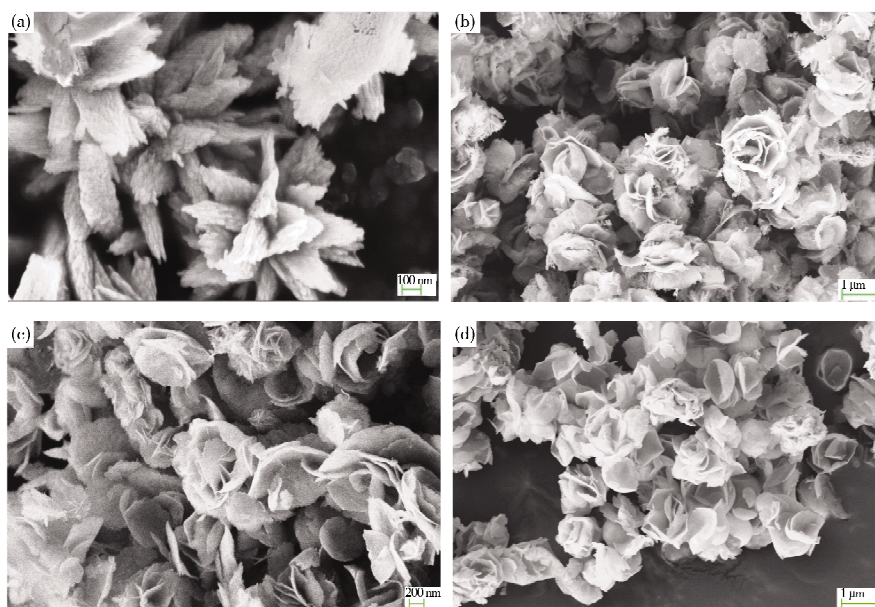


图 5 不同十二胺用量条件下制备的样品扫描电镜图

图 6 为十二胺含量 6 mL, 在不同反应时间下制备的样品 FESEM 图. 当反应时间为 12 h 时, 得到的为  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  纳米颗粒, 如图 6(a); 当反应时间增加到 16 h, 出现玫瑰花状  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , 同时还存在大量的纳米颗粒共存, 如图 6(b); 随着时间进一步延长, 反应进行到 20 h 时, 纳米颗粒逐渐减少, 更多的玫瑰花状分等级结构出现, 如图 6(c); 当反应时间延长到 24 h 时, 纳米颗粒消失, 形貌均一的玫瑰花状  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  分等级体系结构形成, 如图 6(d).

根据上述实验结果, 我们推测玫瑰花状  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  分等级结构的可能生长机制如图 7 所示. 在反应的初始阶段, 通过简单的沉淀反应(成核过程, 步骤 a)形成大量  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  纳米颗粒. 由于十二胺不溶于水, 在水溶液中会形成微小液滴并且液滴表面存在大量氨基基团, 能够优先与金属离子配位. 因此, 十二胺加入后,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  纳米颗粒通过  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)_n^{2+}$  或  $(\text{WO}_4)^{2-}$  离子(步骤 b)与氨基结合并附着在十二胺液滴表面. 纳米  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  颗粒在十二胺液滴表面生长(步骤 c); 随着反应时间延长, 纳米  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  颗粒经过分解-再结晶这样 Ostwald 熟化过程形成花瓣状  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ (步骤 d). 随着反应产物增加, 在搅拌作用下, 十二胺表面的花瓣状  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  质量逐渐增大并脱落(步骤 e), 然后通过自组装形成玫瑰花状分等级结构(步骤 f). HRTEM 结果表明  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  样品花瓣边缘为 (200) 平面, 花瓣表面为 (133) 平面, 说明花瓣是由  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)_n^{2+}$  和  $(\text{WO}_4)^{2-}$  结构单元在沿 c 轴方向交错组成<sup>[34]</sup>, 与形成机制相符合.

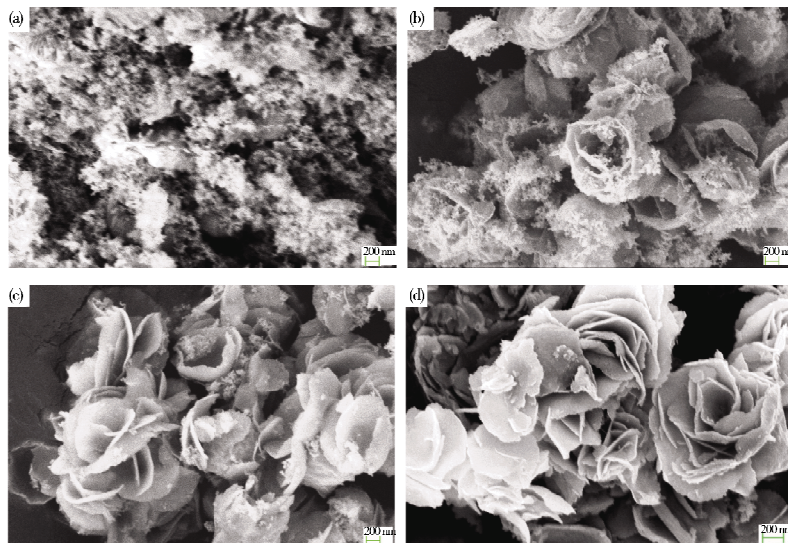
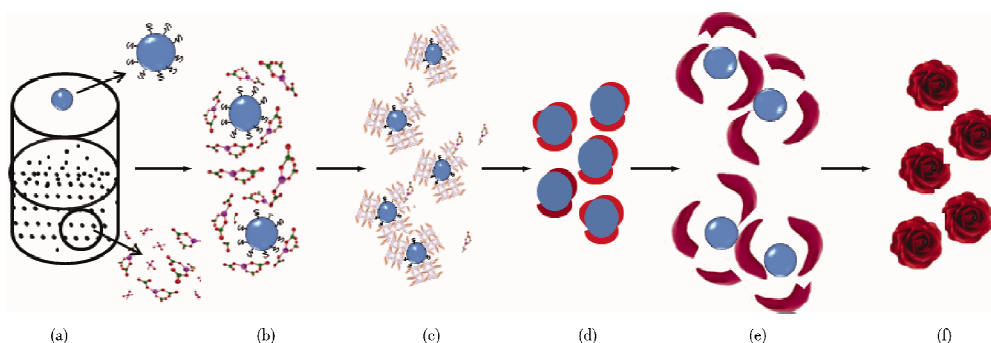


图6 不同反应时间下制备的样品扫描电镜图

图7 玫瑰花状  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  分等级结构形成示意图

### 3.3 光催化性能研究

众所周知,材料的粒度大小和比表面积与其光催化性能密切相关.表1列出了所制备样品的表面积.从表中可以看出,未加入十二胺所制备的样品BD0,它的比表面积为  $20.3 \text{ m}^2/\text{g}$ ,加入十二胺后,

制备的  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  比表面积明显增加.当十二胺的加入量为  $6 \text{ mL}$  时制备的样品BD6 具有较大的比表面积 ( $42.6 \text{ m}^2/\text{g}$ ),这意味着其可能具有更好的光催化活性.图8给出了样品BD6 的  $\text{N}_2$  吸附/解附等温线和孔径分布图.如图所示,BD6 显示出典型的IV型等温吸附曲线,表明制备的玫瑰花状  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  具有介孔特征.同时,对应的孔径集中分布在  $3.7 \text{ nm}$  左右.

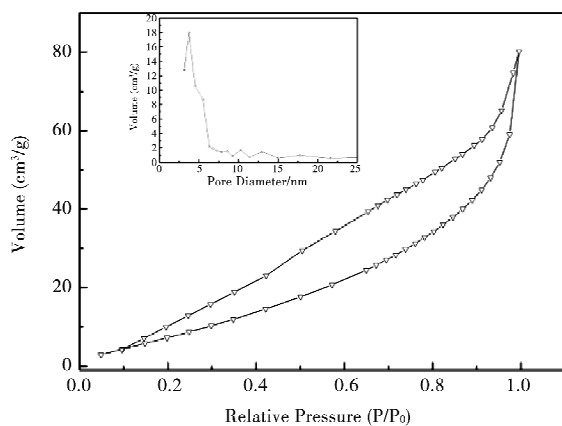
图8 BD6  $\text{N}_2$  吸附曲线和孔径分布图(插图)

表1 样品比表面积

Sample	BD0	BD4	BD6	BD8
$S_{\text{BET}}/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	20.3	37.3	42.6	36.2

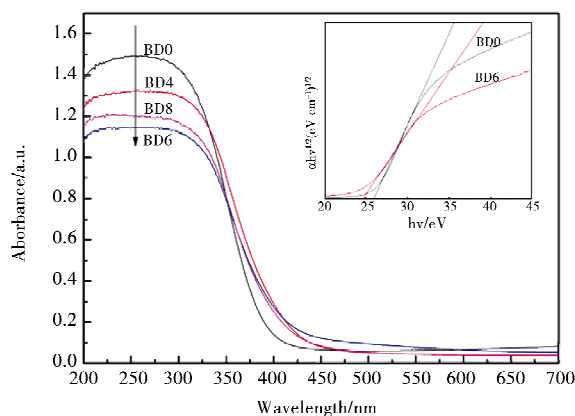


图9 紫外可见漫反射光谱图

半导体的能带结构也是决定材料光催化活性<sup>[35]</sup>的一个关键因素. 图 9 给出了样品的紫外-可见漫反射光谱(DRS). 所制备的  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  吸收带边在 450 nm 左右, 表明样品在紫外和可见光区均有较强吸收. 根据文献, $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  在可见光吸收主要是由于内部能级之间的能量转换引起<sup>[36]</sup>. 与 BD0 相比, BD6 的吸收带边发生红移, 表明 BD6 在可见光区域具有较强的吸收性, 在可见光照射下具有较高的光催化活性.  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  是一种典型的间接半导体<sup>[37]</sup>, 图 9 中的插图给出了 BD6 和 BD0 样品带隙图, 分别为 2.45 eV 和 2.60 eV. 这意味着 BD6 样品中的电子更容易从 VB 跃迁到 CB.

我们利用氙灯模拟的太阳光, 通过降解 Rh B 溶液来评价  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  光催化活性. 图 10(a) 为 BD6 样品降解 Rh B 溶液后的吸收光谱图. 从图中可以看出, 随着照射时间的延长, 波长为 554 nm 处 Rh B 的特征吸收峰强度逐渐降低, 意味着 Rh B 溶液发生降解. 同时, 可以发现, 最大吸收波长从 554 nm 移动到 495 nm 附近; 相应地, 实验过程中观察溶液的颜色由玫瑰红色逐渐变为浅绿色直至无色. 最大吸收波长的蓝移是由于罗丹明 B 发生脱乙基化过程而降解所引起的. 图 10(b) 是三种样品的光降解效率图. 不加催化剂, 光照下 Rh B 基本没有发生降解; BD6 在 20 min 内几乎完全降解 Rh B, 明显高于 BD0. 罗丹明 B 的光催化降解过程可以近似认为一级动力学过程. 图 10(c) 给出了三种样品的  $\ln(c_0/c)$  与时间的关系图, BD6 样品光降解速率常数  $k$  为  $0.058 \text{ min}^{-1}$ , 分别为 BD0 ( $0.007 \text{ min}^{-1}$ ) 和空白对照 ( $0.0005 \text{ min}^{-1}$ ) 的 8 倍和 116 倍. 图 10d 为 BD6 重复使用光降解 Rh B 图, 重复 4 次后, BD6 样品的光催化活性并没有明显的损失. 上述结果表明, 制备的玫瑰花状  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  具有较高的光催化活性和稳定性.

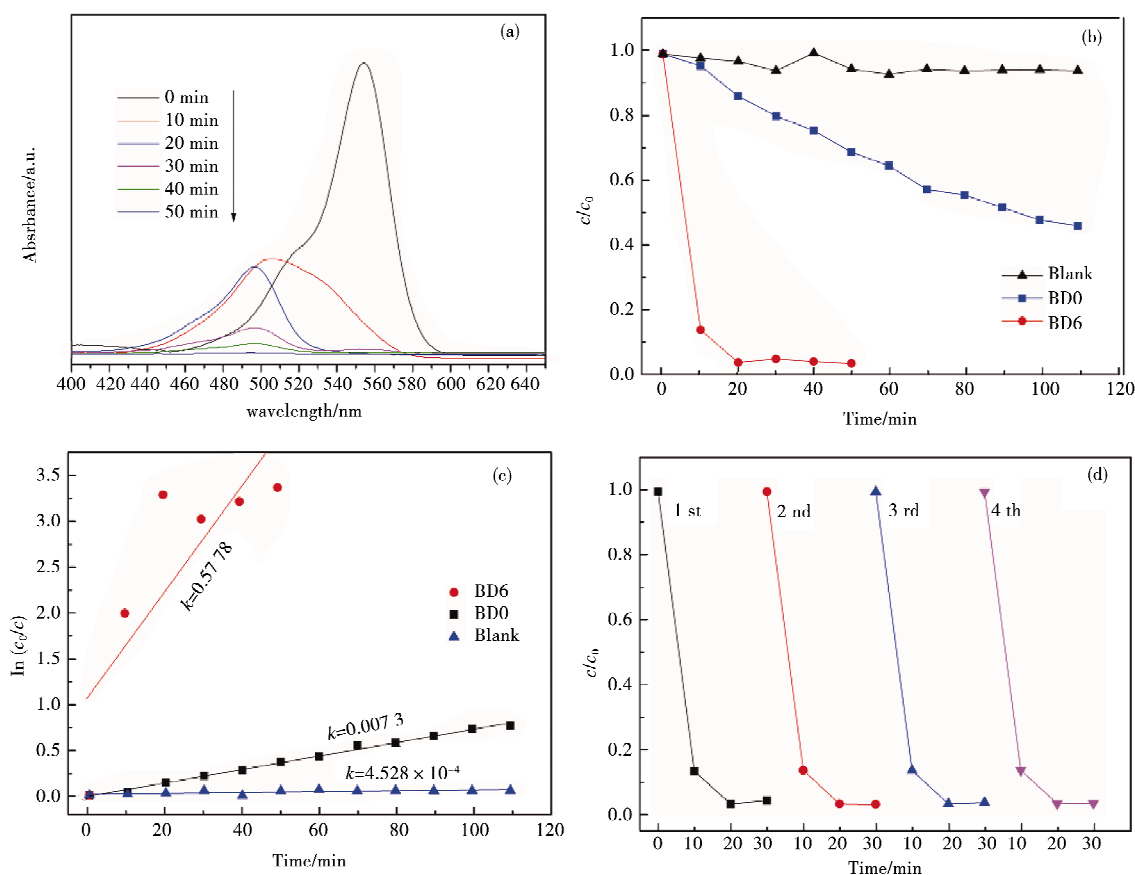


图 10 (a)BD6 光催化降解 Rh B 吸光光度图, (b)浓度随时间变化图, (c)动力学曲线图以及 (d)重复实验图

为考察玫瑰花状  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的可见光光催化活性, 在氙灯上加上紫外光滤镜 ( $\lambda > 420 \text{ nm}$ ) 用作光源进行降解 Rh B 测试. 图 11 为样品在可见光照射下的光催化降解图. BD6 样品在 110 min 内分解了约 70% 的 Rh B, 而 BD0 在 110 min 内分解了大约 20% 的 Rh B. 图 11(b) 为  $\ln(c_0/c)$  和时间  $t$  的关系图. 通过拟合, 计算得 BD6 速率常数  $k$  为  $0.00769 \text{ min}^{-1}$ , 分别是 BD0 样品和空白对照组的 3.94 倍和 19.6 倍. 无论模拟日光还是在可见光条件下, 玫瑰花状  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的光催化效率明显高于未加入十二胺制得的颗粒状  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  样品. 这主要是由于其独特的纳米结构所致. 由弯曲的花瓣状  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  构成的分等级结构使样品具有

较大比表面积,因此可以提供更多的反应活性位点;另一方面,与 BD0 相比,BD6 可以吸收更多可见光,从而提高可见光条件下的催化效率.与文献 28 报道的花状  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  相比,BD6 具有较好的紫外光催化效果,而在可见光范围其催化效率较低.由于二者微观形貌以及纳米粒子尺寸的不同,导致二者吸收带边和带隙不同.相比文献报道的花状  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  粉体材料,我们制备的玫瑰花状  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  粉体材料吸收带边靠近紫外区,因而具有更强的紫外吸收和相对较弱的可见光吸收,从而导致二者性能上的差别.

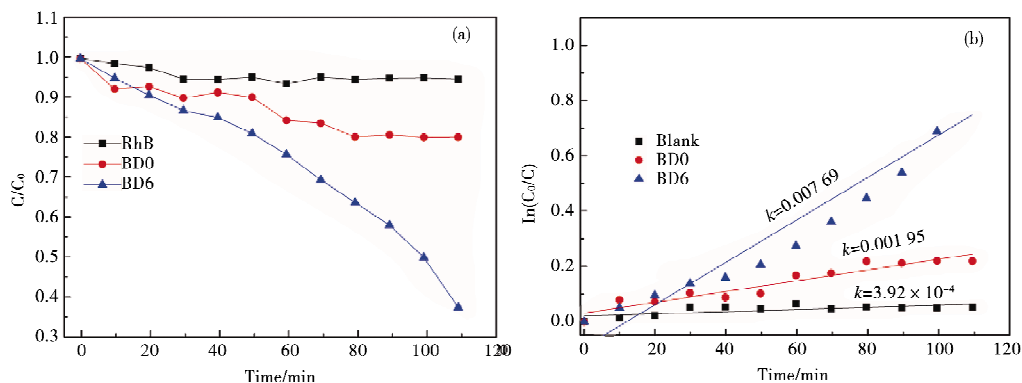


图 11 BD6 可见光催化 Rh B 效果图:(a)催化效率,(b)动力学曲线

为研究玫瑰花状  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  降解机制,一些活性物种捕获剂加入到 BD6 光催化降解 Rh B 反应体系中.如图 12 所示,当  $\cdot\text{OH}$  捕获剂异丙醇加入后,BD6 的光催化性能没有明显改变,这说明  $\cdot\text{OH}$  不是 Rh B 降解过程中的主要反应物种<sup>[40]</sup>.在反应系统中加入 KI,光催化反应明显被抑制;加入 EDTA 之外,Rh B 的降解几乎完全被抑制了. KI 是  $\cdot\text{OH}$  和空穴的捕获剂,EDTA 是空穴的捕获剂<sup>[41]</sup>;综合结果表明,在  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  降解 Rh B 过程中,空穴为主要反应物种,在反应过程中起主要作用.

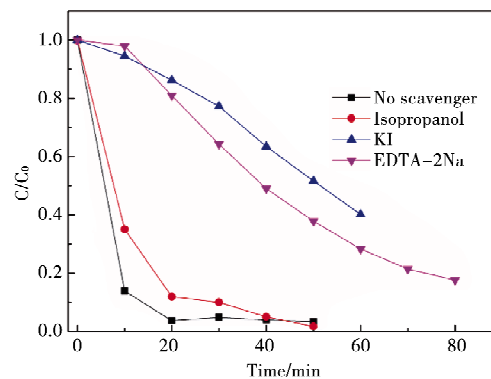


图 12 加入捕获剂后 BD6 样品催化降解 Rh B 曲线

### 3 结论

用简单的化学沉淀法,以十二胺为形貌调控剂制备出形貌均一、由弯曲花瓣状薄片构成的分等级玫瑰花状  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  粉体材料.玫瑰花状  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  分等级结构是通过在十二胺与水界面上成核、生长、脱落、自组装过程形成.相比未加入十二胺制备的粉体材料,玫瑰花状  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  粉体材料由于其特殊的分等级结构使其具有较大的比表面积及更好的可见光吸收,从而有利于光催化反应.利用氙灯模拟太阳光源降解罗丹明 B 溶液,20 min 内几乎降解完全.在可见光条件下,110 min 大约降解了 70%.

### 参 考 文 献

- [1] Fujishima A. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 238, 37-38.
- [2] Carey J H, Lawrence J, Tosine H M. Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspensions[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 1976, 16(6): 697-701.
- [3] Li Y F, Liu Z P. Particle size, shape and activity for photocatalysis on titaniaanatase nanoparticles in aqueous surroundings[J]. J Am Chem Soc, 2011, 133(39): 15743-15752.
- [4] Dong H, Chen G, Sun J, et al. A novel high-efficiency visible-light sensitive  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  photocatalyst with universal photodegradation performances; Simple synthesis, reaction mechanism and first-principles study[J]. Appl Catal B; Environ, 2013, 134: 46-54.
- [5] Wu M, Lin X, Wang Y, et al. Economical Pt-free catalysts for counter electrodes of dye-sensitized solar cells[J]. J Am Chem Soc, 2012, 134(7): 3419-3428.
- [6] Chen D, Ye J. Hierarchical  $\text{WO}_3$  hollow shells, dendrite, sphere, dumbbell, and their photocatalytic properties[J]. Adv Funct Mater, 2008, 18(13): 1922-1928.
- [7] Weng B, Yang M Q, Zhang N, et al. Toward the enhanced photoactivity and photostability of ZnO nanospheres via intimate surface coating with reduced graphene oxide[J]. J Mater Chem, 2014, 2(24): 9380-9389.

- [8] Liu L, Liu J, Sun D D. Graphene oxide wrapped  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  composite: towards a highly efficient and stable visible-light-induced photocatalyst for water purification[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2012, 2(12): 2525-2532.
- [9] Jana T K, Pal A, Chatterjee K. Self assembled flower like CdS-ZnO nanocomposite and its photo catalytic activity[J]. *J Alloys Comp*, 2014, 583: 510-515.
- [10] Kang D, Park Y, Hill J C, et al. Preparation of Bi-based ternary oxide photoanodes  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , and  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  using dendritic Bi metal electrodes[J]. *J Phys Chem Lett*, 2014, 5(17): 2994-2999.
- [11] Jiang J, Zhao K, Xiao X Y, et al. Synthesis and facet-dependent photoreactivity of  $\text{BiOCl}$  single-crystalline nanosheets[J]. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(10): 4473-4476.
- [12] Yang Y, Liu Y, Huang B, et al. Enhanced visible photocatalytic activity of a  $\text{BiVO}_4 @ \beta\text{-AgVO}_3$  composite synthesized by an in situ growth method[J]. *RSC Advances*, 2014, 4: 20058-20061.
- [13] Li C, Chen G, Sun J, et al. Construction of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  homojunction via QDs self-decoration and its improved separation efficiency of charge carriers and photocatalytic ability[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 160: 383-389.
- [14] Zhang L S, Wang H L, Chen Z G, et al.  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  micro/nano-structures: synthesis, modifications and visible-light-driven photocatalytic applications[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 106: 1-13.
- [15] Mann A K P, Skrabalak S E. Synthesis of single-crystalline nanoplates by spray pyrolysis: A metathesis route to  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ [J]. *Chem Mater*, 2011, 23: 1017-1022.
- [16] Lv Y H, Yao W Q, Zhu Y F, et al. Fabrication of Wide-Range-Visible Photocatalyst  $\text{Bi}_2\text{WO}_6-x$  nanoplates via Surface Oxygen Vacancies[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 19347.
- [17] Zhang L S, Zhu Y F. A Review of controllable synthesis and enhancement of performances of bismuth tungstate visible-light-driven photocatalysts[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2012, 2: 694-706.
- [18] Dai X J, Luo Y S, Zhang W D, et al. Facile hydrothermal synthesis and photocatalytic activity of bismuth tungstate hierarchical hollow spheres with an ultrahigh surface area[J]. *Dalton Transactions*, 2010, 39: 3426-3432.
- [19] Kuang D B, Brezesinski T, Smarsly B. Hierarchical porous silica materials with a trimodal pore system using surfactant templates[J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 10534-10535.
- [20] Si D F, Li J P, He L, et al. Facile solvothermal synthesis of  $\text{BiOCl-TiO}_2$  heterostructures with enhanced photocatalytic activity[J]. *Cryst Eng Comm*, 2014, 16: 7564-7574.
- [21] Wu J, Duan F, Zheng Y, et al. Synthesis of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  nanoplate-built hierarchical nest-like structures with visible-light-induced photocatalytic activity[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111: 12866-12871.
- [22] Tian Y, Hua G M, Li N, et al. Bismuth tungstate nano/microstructures: Controllable morphologies, growth mechanism and photocatalytic properties[J]. *J Alloys Compd*, 2011, 509: 724-730.
- [23] Li Y Y, Liu J P, Huang X T, et al. Hydrothermal synthesis of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  uniform hierarchical microspheres[J]. *Crystal growth & design*, 2007, 7: 1350-1355.
- [24] Shang M, Wang W Z, Xu H L. New  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  nanocages with high visible-light-driven photocatalytic activities prepared in refluxing [J]. *Crystal Growth and Design*, 2008, 9: 991-996.
- [25] Zhang L S, Wang W Z, Zhou L, et al.  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  nano and microstructures: shape control and associated visible-light-driven photocatalytic activities[J]. *Small*, 2007, 3: 1618-1625.
- [26] He D Q, Wang L L, Li H Y, et al. Self-assembled 3D hierarchical clew-like  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  microspheres: synthesis, photo-induced charges transfer properties, and photocatalytic activities[J]. *Cryst Eng Comm*, 2011, 13: 4053-4059.
- [27] Zhang L, Wang W, Chen Z, et al. Fabrication of flower-like  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  superstructures as high performance visible-light driven photocatalysts[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2007, 17(24): 2526-2532.
- [28] He J Y, Wang W M, Long F, et al. Hydrothermal synthesis of hierarchical rose-like  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  microspheres with high photocatalytic activities under visible-light irradiation[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2012, 177: 967-974.
- [29] Li C M, Chen G, Sun J X, et al. Ultrathin nanoflakes constructed erythrocyte-like  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  hierarchical architecture via anionic self-regulation strategy for improving photocatalytic activity and gas-sensing property[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 163: 415-423.
- [30] Wang D J, Xue G L, Zhen Y Z, et al. Monodispersed Ag nanoparticles loaded on the surface of spherical  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  nanoarchitectures with enhanced photocatalytic activities[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22: 4751-4758.
- [31] Zhang Z Y, Shao C L, Li X H, et al. Hierarchical assembly of ultrathin hexagonal  $\text{SnS}_2$  nanosheets onto electrospun  $\text{TiO}_2$  nanofibers: enhanced photocatalytic activity based on photoinduced interfacial charge transfer[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(2): 606-618.
- [32] Li X H, Xu H Y, Zhang X T, et al. Local chemical states and thermal stabilities of nitrogen dopants in ZnO film studied by temperature-dependent x-ray photoelectron spectroscopy[J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 95(19): 191903.
- [33] Ren J, Wang W Z, Sun S M, et al. Enhanced photocatalytic activity of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  loaded with Ag nanoparticles under visible light irradiation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 92(1/2): 50-55.

- [34] Zhang C, Zhu Y, Zhang C, et al. Synthesis of square  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  nanoplates as high-activity visible-light-driven photocatalysts[J]. *Chemistry of Materials*, 2005, 17(13): 3537-3545.
- [35] Zhou L, Wang W Z, Liu S W, et al. A sonochemical route to visible-light-driven high-activity  $\text{BiVO}_4$  photocatalyst[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2006, 252: 120-124.
- [36] Kudo A, Tsuji I, Kato H.  $\text{AgInZn}_3\text{S}_9$  solid solution photocatalyst for  $\text{H}_2$  evolution from aqueous solutions under visible light irradiation[J]. *Chem Commun*, 2002, 26: 1958-1959.
- [37] Tang J W, Zou Z G, Ye J H. Efficient photocatalysis on  $\text{BaBiO}_3$  driven by visible light[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(34): 12779-12785.
- [38] Li L, Wang X, Lan Y, et al. Synthesis, photocatalytic and electrocatalytic activities of wormlike  $\text{GdFeO}_3$  nanoparticles by a glycol-assisted sol-gel process[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2013, 52: 9130-9136.
- [39] Konstantinou I K, Albanis T A.  $\text{TiO}_2$ -assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations; a review[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2004, 49: 1-14.
- [40] Kim W J, Pradhan D, Min B K, et al. Adsorption/photocatalytic activity and fundamental natures of  $\text{BiOCl}$  and  $\text{BiOCl}_{1-x}\text{I}_x$  prepared in water and ethylene glycol environments, and Ag and Au-doping effects[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2014, 147: 711-725.
- [41] Chun C, Zhu LY, Wang S F, et al. Novel mesoporous graphite carbon nitride/ $\text{BiOI}$  heterojunction for enhancing photocatalytic performance under visible-light irradiation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6: 5083-5093.
- [42] Wang X, Tian P, Li L. Hierarchical nanostructures assembled from ultrathin  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  nanoflakes and their visible-light induced photocatalytic property[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 620: 228-232.

## Construction of Rose Like $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ Hierarchical Architecture by Chemical Precipitation Method and Its Photocatalytic Activity

LI Qing-can JIANG Jing SHI Jun-jiao DUAN Zhi-peng  
ZHENG Yuan-kai ZHAO Li-min

(School of Materials Science and Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China)

**Abstract** A novel three-dimensional (3D) rose like  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  hierarchical architecture with high surface area was successfully prepared through a simple method, which the reactants were refluxed in aqueous solution using dodecylamine as a morphology adjustor. The results of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and X-ray diffraction (XRD) showed the synthesized product was pure orthorhombic  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ . The rose like hierarchical structure was constructed by many curved petaloid  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  flake and exhibited high specific surface area, which can provide more reaction active sites. A probable formation mechanism of the 3D rose like  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  hierarchical architecture was proposed and its photocatalytic activity was evaluated through the degradation of rhodamine B. For the unique hierarchical nanostructures and high surface area, the rose like  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  samples exhibited excellent photocatalytic activity and provided a potential application in the field of wastewater treatment.

**Key words** hierarchical architecture; bismuth tungstate; photocatalysis; organic dye photodegradation