

文章编号 1672-6634(2024)06-0087-09

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2024040007

光催化剂钨酸铋的形貌对罗丹明 B 吸附行为的热力学研究

张用芳¹, 陈爱菊², 米玉伟³, 刘敏^{1, 3}, 曾涑源³

(1. 聊城大学 生物制药研究院, 山东 聊城 252059; 2 济南大学 化学化工学院, 山东 济南 250200;

3. 聊城大学 化学化工学院, 山东 聊城 252059)

摘要 半导体光催化剂的催化活性与其表面吸附密切相关, 故吸附过程的热力学行为亟需研究。本研究采用等温滴定量热法(ITC)研究了具有代表性的水污染物罗丹明 B(RhB)在三种不同形貌的钨酸铋(Bi_2WO_6)纳米结构(花状、扁球状和片状)表面的吸附过程。利用量热数据计算了吸附过程中重要的热力学参数, 包括摩尔吸附焓、吸附平衡常数和单层吸附饱和度等。结果表明, 不同形貌的纳米材料表面的吸附过程存在显著差异。从静电力、取向力、水合作用、吸附部位和被吸附分子(或离子)的脱水作用等几个重要的弱相互作用出发, 讨论了液固吸附体系的热力学行为。

关键词 钨酸铋; 罗丹明 B; 热力学参数; 吸附过程; 弱相互作用

中图分类号 O642.1

文献标志码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Thermodynamic Studies on the Adsorption Processes of Rhodamine B on Bismuth Tungstate Photocatalyst of Different Morphologies

ZHANG Yongfang¹, CHEN Aiju², MI Yuwei³, LIU Min^{1, 3}, ZENG Suyuan³

(1. Institute of BioPharmaceutical Research, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Jinan University, Jinan 250200, China; 3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China)

Abstract The catalytic of semiconductor photocatalyst is closely related to its surface adsorption, so the thermodynamic behavior of adsorption process needs to be studied. In this study, nano-watt-scale isothermal titration calorimetry (ITC) was conducted to explore the adsorption process of Rhodamine B (RhB), a representative water pollutant, onto Bismuth Tungstate (Bi_2WO_6) nanostructures of three different mor-

收稿日期: 2024-4-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(22073039); 山东省自然科学基金项目(ZR2023QB029); 山东省抗体制药协同创新中心基金项目(CIC-AD1844); 聊城大学博士基金项目(318051916; 318051948)资助

通信作者: 张用芳, 女, 汉族, 博士, 讲师, 研究方向: 抗癌药物纳米复合物及前体药物的制备与缓释, E-mail: yongfangzhang2010@163.com。

phologies, namely flower-like, pancake-like and sheet-like. Important thermodynamic parameters, such as molar adsorption enthalpies, equilibrium constants of adsorption, and the saturation of monolayer adsorption for the adsorption process of RhB on Bi_2WO_6 nanoparticles have been calculated from the calorimetric data. The results have demonstrated significant differences in the adsorption processes between the surfaces of nanoparticles with different morphologies. The thermodynamic behaviors of the liquid-solid adsorption systems have been discussed in light of several important weak interactions, including electrostatic force, orientation force, hydration, and dehydration of the adsorption sites and the adsorbed molecules (or ions).

Key words Bismuth tungstate, Rhodamine B, thermodynamic parameters, adsorption processes, weak interactions

0 引言

半导体光催化剂在降解有机污染物、分解水产氢、还原 CO_2 、固氮、灭菌、杀灭肿瘤细胞等诸多方面显示出巨大的应用潜力^[1, 2]。在众多的光催化剂中,钨酸铋(Bi_2WO_6)因其优异的可见光吸收能力、催化性能和稳定性备受研究者关注^[3]。 Bi_2WO_6 晶体属于阳离子缺陷的 Aurivillius 一族,它们的通式为 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$, $\text{A}=\text{Ba}, \text{Bi}, \text{Pb}$ 等, $\text{B}=\text{Ti}, \text{Nb}, \text{W}$ 等,当 $\text{A}=\text{Bi}, \text{B}=\text{W}, n=1$ 时,即为 Bi_2WO_6 。目前,由于光生载流子的复合效率太高, Bi_2WO_6 的催化活性还远不能满足工业需求。

提高半导体光催化剂催化活性的方法主要有:形貌控制、晶面调控、构建异质结、贵金属沉积和形成表面缺陷等^[4, 5]。其中,形貌调控由于不引入其他原子,是最简便有效的方法之一。近年来,科学工作者通过溶剂控制法、软/硬模版法、微乳液辅助法等成功制备了多种具不同形貌的 Bi_2WO_6 纳米结构,如纳米颗粒^[6]、多孔薄膜^[7, 8]、纳米笼^[9]、八面体^[10]、分层微球^[11]、多层圆盘^[12]和空心球^[13]等。这些不同形貌的 Bi_2WO_6 纳米结构呈现出不同的比表面积、吸附性能、暴露晶面等性质,同时也表现出不同的催化活性。为了更好的探索其构效关系,对其结构和吸附催化过程进行探究尤为重要。

催化反应首先需要反应物紧密吸附在催化剂表面,然后与光生载流子或活性物种中间体进行氧化还原反应,故催化活性与其表面吸附密切相关^[14, 15]。大的比表面积可以提供更多的活性位点,增加吸附量,提高光催化效率^[16, 17]。但目前,反应物在半导体光催化剂表面的吸附过程及热力学行为尚不清楚。固液吸附过程中相对应的热力学参数的测定,如吸附平衡常数(K)、标准焓变化($\Delta_{\text{ad}}H^\circ$)、吉布斯自由能($\Delta_{\text{ad}}G^\circ$)和熵($\Delta_{\text{ad}}S^\circ$)等,对有效评估其吸附性能和预测其反应机制有非常重要的作用。常用的研究方法有微量热法,包括差示扫描量热法(DSC)、等温滴定量热法(ITC)和浸液量热法(IM)等^[18]。目前研究固液界面吸附的模型有很多,最常见的为 Langmuir、BET、Freundlich 模型、Gibbs 热力学方法以及 Polanyi 位势理论^[19, 20]。

本研究采用 ITC 法探索光催化反应中的液固吸附过程。ITC 是一种简便易行的测定热力学参数的方法^[21, 22],已广泛应用于分析多种物质的热力学性质,例如腐植酸^[23]、含水氧化铁(HFO)^[24]、表面活性剂和药物等^[25-28]。通过 ITC 结果,可以计算相应的热力学参数^[29],包括 K 、 $\Delta_{\text{ad}}H^\circ$ 、单层吸附饱和量(n_∞)、 $\Delta_{\text{ad}}G^\circ$ 和 $\Delta_{\text{ad}}S^\circ$ 等。RhB 是光催化反应中最常见的模型污染物之一,其在 Bi_2WO_6 表面的动态吸附过程未见报道。本研究旨在探明水溶液中 RhB 在三种不同形貌的 Bi_2WO_6 纳米结构上的吸附过程。由 ITC 获得的这些热力学数据可以更好的理解 RhB 分子与 Bi_2WO_6 的相互作用过程。本研究讨论并提出了 RhB 在 Bi_2WO_6 表面吸附的机理,此方法可助力研究者寻找催化性能更加优异的半导体光催化剂。

1 实验部分

1.1 实验药品与试剂

罗丹明 B(RhB),摩尔质量为 $479.02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,其分子结构如图 1 所示,购自 Alfa Aesar 公司(分析级),溶液采用重量法($10.00 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)制备。 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (AR, 500 g);无水 Na_2WO_4 (AR, 250

g);无水乙醇(AR,500 g);乙二醇(AR,500 g),均购自上海国药试剂公司。实验中使用的水是在碱性高锰酸钾存在下进行二次蒸馏水制备的。

不同形貌的 Bi_2WO_6 纳米颗粒用溶剂控制法合成^[30],所用溶剂的体积均为 45 mL,产品纯度大于 98%。简单来说,花球状 Bi_2WO_6 纳米颗粒是 2 mmol 的 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 1 mmol 无水 Na_2WO_4 在 45 mL 水中于反应釜内 200 °C 反应 12 h 所得;扁球状 Bi_2WO_6 纳米颗粒在 30 mL 水和 15 mL 乙二醇的混合溶剂中制备,其他条件相同;片状 Bi_2WO_6 纳米颗粒的反应溶剂为 45 mL 水,室温静置反应所得。反应完成后经离心、洗涤、烘干得终产物。

1.2 RhB 与纳米材料的等温滴定量热吸附实验

滴定微量热测量是由纳瓦级滴定式微量热计完成,由 TAM 2277 热活动监测仪(thermometric, Sweden)辅助,用 Digitam 4.1 软件控制。测量热流率的准确度为 ± 10 nW。经电校准,精度优于 $\pm 1\%$ 。在 3 mL 的样品池和参比池中分别装入 2 mL 的 Bi_2WO_6 (10.06 mg) 悬浊液和 2.25 mL 二次蒸馏水。将 10 mmol $\cdot \text{L}^{-1}$ 的 RhB 溶液装入 500 μL Hamilton 注射器中,用 612 Lund Syringe Pump 注射泵滴定,每次 15 μL ,共滴定 15 次,滴定时间间隔为 50 min,以使信号返回基线(10 min)。体系中黄金转子转速为 30 r/min,待基线在搅拌下稳定后开始实验,用以扣除搅拌产生的热量^[31]。所有的试验都在固定温度(298.15 ± 0.01) K 下进行。为扣除 RhB 和 Bi_2WO_6 本身的稀释热,分别进行 RhB 溶液向水溶液中滴定和水向 Bi_2WO_6 胶体溶液中滴定的量热实验。对应的实验数据列于表 S1(支持信息)。实验表明其溶液的稀释热相对应峰大小基本不变,可以用各自的平均值来计算摩尔稀释焓。由于片状纳米颗粒的摩尔稀释焓数值较小,可以忽略。

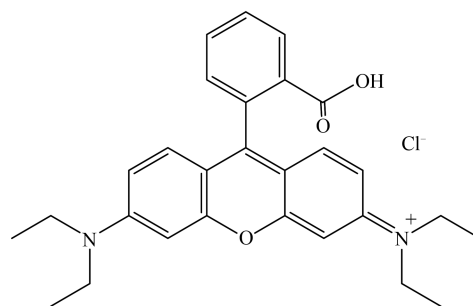


图 1 RhB 的分子结构图

Fig. 1 The molecular structure of RhB

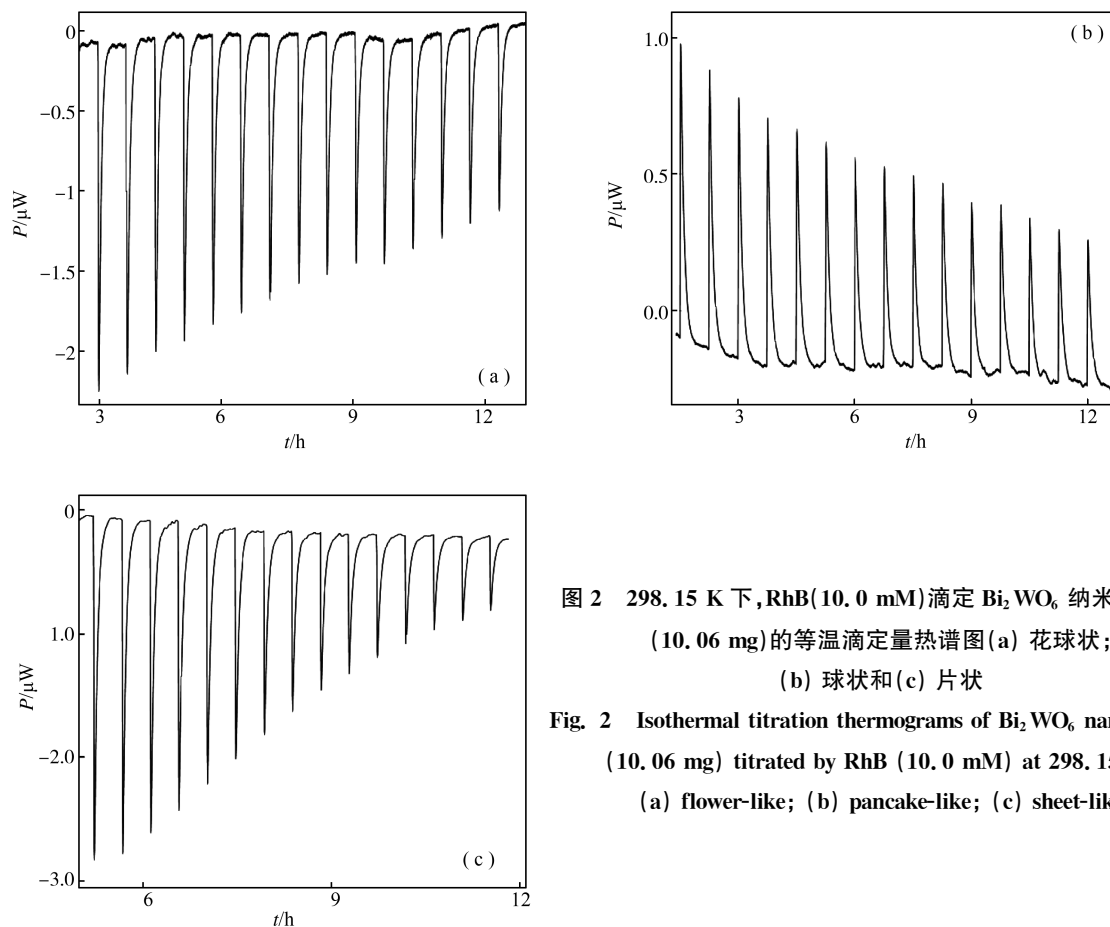


图 2 298.15 K 下, RhB(10.0 mM) 滴定 Bi_2WO_6 纳米颗粒 (10.06 mg) 的等温滴定量热谱图 (a) 花球状; (b) 球状和 (c) 片状

Fig. 2 Isothermal titration thermograms of Bi_2WO_6 nanoparticles (10.06 mg) titrated by RhB (10.0 mM) at 298.15 K; (a) flower-like; (b) pancake-like; (c) sheet-like

2 结果与讨论

2.1 热力学过程分类

通过焓熵对吉布斯自由能的贡献不同可以分为以下几种常见的热力学过程:

- (1) $\Delta_{\text{ad}} H^{\circ} < 0, \Delta_{\text{ad}} S^{\circ} > 0, T\Delta_{\text{ad}} S^{\circ} > |\Delta_{\text{ad}} H^{\circ}|, \Delta_{\text{ad}} G^{\circ} < 0$: 以熵驱动为主的焓熵协同驱动过程;
- (2) $\Delta_{\text{ad}} H^{\circ} > 0, \Delta_{\text{ad}} S^{\circ} > 0, T\Delta_{\text{ad}} S^{\circ} > \Delta_{\text{ad}} H^{\circ}, \Delta_{\text{ad}} G^{\circ} < 0$: 为熵驱动过程, 也是焓熵互补过程;
- (3) $\Delta_{\text{ad}} H^{\circ} < 0, \Delta_{\text{ad}} S^{\circ} < 0, |T\Delta_{\text{ad}} S^{\circ}| > |\Delta_{\text{ad}} H^{\circ}|, \Delta_{\text{ad}} G^{\circ} < 0$: 为熵驱动过程, 也是焓熵互补过程;
- (4) $\Delta_{\text{ad}} H^{\circ} < 0, \Delta_{\text{ad}} S^{\circ} < 0, |\Delta_{\text{ad}} H^{\circ}| > |T\Delta_{\text{ad}} S^{\circ}|, \Delta_{\text{ad}} G^{\circ} < 0$: 为焓驱动过程, 也是焓熵互补过程。

注: $\Delta_{\text{ad}} H^{\circ}$ 与 $\Delta_{\text{ad}} S^{\circ}$ 同号即为焓熵互补过程。

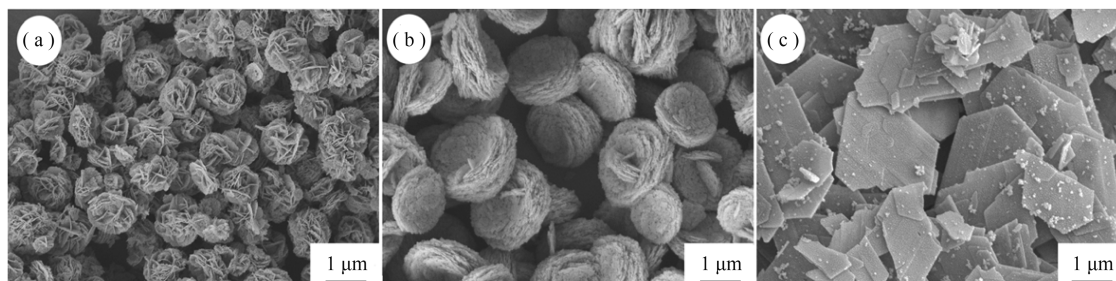


图3 Bi_2WO_6 纳米颗粒的 SEM 照片 (a) 花球状; (b) 扁球状; (c) 片状

Fig. 3 Low magnification SEM images of Bi_2WO_6 nanostructures with distinct morphologies:

(a) flower-like; (b) pancake-like; (c) sheet-like

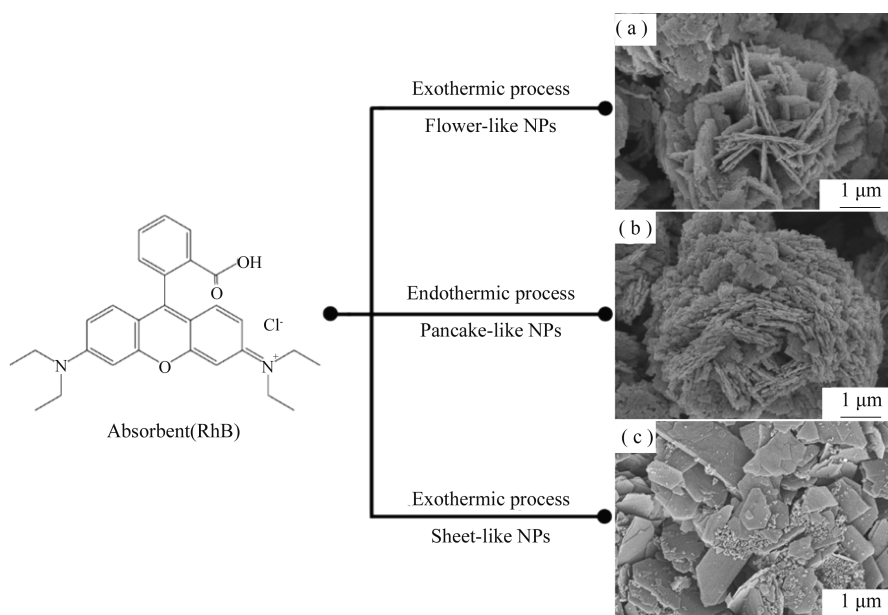


图4 298.15 K 下, 不同形貌 Bi_2WO_6 纳米颗粒吸附 RhB 示意图, 滴定后的 (a) 花球状;

(b) 扁球状; (c) 片状 Bi_2WO_6 纳米颗粒的 SEM 照片

Fig. 4 Schematic diagram of adsorption of RhB by Bi_2WO_6 nanoparticles with different morphologic morphology at 298.15 K, and SEM images of (a) flower-like; (b) pancake-like; (c) sheet-like Bi_2WO_6 nanostructures

2.2 等温滴定量热法

ITC 法是一种经典的分子相互作用分析技术, 能够同时获得多个热力学参数, 这种方法在理解染料分子和纳米材料相互作用的热力学结果方面是很有价值的。在 298.15 K 下, RhB 水溶液滴定不同形貌的 Bi_2WO_6 纳米颗粒的原始 ITC 曲线如图 2 所示。从图中可以看出, 随着滴定实验的进行, 每一滴相互作用的热量逐渐减少, 且每一滴热量减少的趋势明显, 滴定的曲线朝下为放热反应, 曲线朝上为吸热反应, 由此结果

表明,染料 RhB 在花球状和片状 Bi_2WO_6 纳米颗粒上的吸附是放热的,而在扁球状纳米颗粒上的吸附是吸热的。

滴定前 Bi_2WO_6 纳米材料的形貌如图 3 所示, Bi_2WO_6 纳米材料的 SEM 图像显示出良好的结晶度。花球状 Bi_2WO_6 直径约 $5\ \mu\text{m}$,由细小的纳米片穿插而成;扁球状 Bi_2WO_6 横向尺寸约 $3\ \mu\text{m}$,由纳米片堆叠而成;片状 Bi_2WO_6 横向尺寸为 $1\sim 5\ \mu\text{m}$,为不规则片状形貌。滴定后的 SEM 图像(图 4)显示 Bi_2WO_6 纳米颗粒保持了原有的形貌,也就是说,滴定对 Bi_2WO_6 纳米颗粒的形貌基本没有影响。由此,RhB 在三种形貌的 Bi_2WO_6 纳米颗粒上的吸附示意图如 4 所示。

2.3 吸附过程热力学

一般来说,吸附剂于稀溶液中在固液界面上的吸附遵循 Langmuir 等温方程式(1)。因此,本研究中 RhB 在 Bi_2WO_6 纳米颗粒表面的吸附基于 Langmuir 吸附等温式的基本假设展开。

$$\theta = \frac{n}{n_\infty} = \frac{K \cdot c}{1 + K \cdot c}, \quad (1)$$

θ 为吸附质的表面覆盖率, n 是摩尔吸附量, n_∞ 为吸附满一层的饱和吸附量, c 表示吸附平衡浓度, K 表示吸附平衡常数。设将一定量吸附质溶液加入吸附剂悬浮液达平衡的热效应为 Q ,吸附发生前吸附质总浓度为 c_0 ,摩尔吸附焓为 $\Delta_{\text{ad}}H$,直接测得的吸附热 Q 与平衡浓度的关系

$$Q = V_{\text{sol}}(c_0 - c)\Delta_{\text{ad}}H^\circ = V_{\text{tit}}c_{\text{tit}}\Delta_{\text{ad}}H^\circ - V_{\text{sol}}c\Delta_{\text{ad}}H^\circ, \quad (2)$$

V_{sol} 和 c_0 分别表示反应池中被滴定剂的体积和 RhB 发生吸附之前的浓度, c_{tit} 为滴定剂中罗丹明 B 的原浓度。有两个简单的关系式: $c_0V_{\text{sol}} = c_{\text{tit}}V_{\text{tit}}$, $V_{\text{sol}} = V_{\text{tid}} + V_{\text{tit}}$,其中 V_{tid} 和 V_{tit} 分别表示被滴定剂的体积和滴定剂的体积。 $\Delta_{\text{ad}}H^\circ$ 为摩尔吸附焓。将式(1)与式(2)结合可得被测量 Q 与控制量 c_{tit} 、 V_{tit} 、 V_{sol} 的关系

$$QV_{\text{sol}}\Delta_{\text{ad}}H^\circ + QKV_{\text{tit}}c_{\text{tit}}\Delta_{\text{ad}}H^\circ - KQ^2 = KV_{\text{tit}}c_{\text{tit}}n_\infty(\Delta_{\text{ad}}H^\circ)^2 - KQn_\infty\Delta_{\text{ad}}H^\circ, \quad (3)$$

通过公式(3)对 Q 和 V_{tit} 的模拟计算我们可以得到重要的热力学参数: $\Delta_{\text{ad}}H^\circ$ 、 n_∞ 、 K 。令 $K = X_1$, $\Delta_{\text{ad}}H = X_2$, $n_\infty = X_3$,可得详细数据处理计算公式

$$V_{\text{tit}} = \frac{QV_{\text{sol}}X_2 - X_1Q^2 + X_1X_2X_3Q}{c_{\text{tit}}(X_1X_2^2X_3 - X_1X_2Q)}, \quad (4)$$

$$V_{\text{sol}} = \frac{X_1Q}{X_2} - X_1c_{\text{tit}}V_{\text{tit}} + \frac{X_1X_2X_3c_{\text{tit}}V_{\text{tit}}}{Q} - X_1X_3, \quad (5)$$

$$Q = \frac{X_1X_2X_3 + V_{\text{sol}}X_2 + X_1X_2C_{\text{tit}}V_{\text{tit}} \pm \sqrt{(X_1X_2X_3 + V_{\text{sol}}X_2 + X_1X_2C_{\text{tit}}V_{\text{tit}})^2 - 4X_1^2X_2^2X_3C_{\text{tit}}V_{\text{tit}}}}{2X_1}, \quad (6)$$

标准吉布斯自由能($\Delta_{\text{ad}}G^\circ$)和熵变($\Delta_{\text{ad}}S^\circ$)可以通过基本的热力学公式(7)和(8)得到

$$\Delta_{\text{ad}}G^\circ = -RT\ln K^\circ, \quad (7)$$

$$\Delta_{\text{ad}}G^\circ = \Delta_{\text{ad}}H^\circ - T\Delta_{\text{ad}}S^\circ. \quad (8)$$

表 1 298.15 K 下,不同形貌 Bi_2WO_6 纳米颗粒吸附 RhB 的热力学参数

Table 1 Thermodynamic parameters of the adsorption of RhB on Bi_2WO_6 nanoparticles (NPs) with different morphologies at 298.15 K

Bi_2WO_6 NPs 形貌	$10^2 K / (\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta_{\text{ad}}H^\circ / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$10^5 n_\infty / (\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})$	$T\Delta_{\text{ad}}S^\circ / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta_{\text{ad}}G^\circ / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
(a) 花球状	5.66 ± 0.09	-93.0 ± 1.76	0.99 ± 0.02	-77.3 ± 1.47	-15.7 ± 0.29
(b) 扁球状	2.45 ± 0.04	22.9 ± 0.39	8.63 ± 0.15	36.5 ± 0.62	-13.6 ± 0.23
(c) 片状	9.25 ± 0.08	-61.2 ± 0.55	10.5 ± 0.09	-44.3 ± 0.39	-16.9 ± 0.15

RhB 滴定三种不同形貌 Bi_2WO_6 纳米颗粒的模拟值和实验值吸附过程的非线性拟合曲线如图 5 所示。图中所示的拟合曲线是利用 MATLAB 7.01 应用非线性最小方差拟合原理得到的。经拟合所得每条关系曲线的相关系数 R^2 值分别是(a)花球状, $R^2=0.9997$, (b)扁球状, $R^2=0.9998$, (c)片状, $R^2=0.9997$, R^2 值均大于 0.999,表明拟合程度良好,选取的研究模型比较合适。详细的量热数据列于表 S2~S4(支持信

息)。其中实验数据与拟合数据之间的相对误差分别是(a)花球状, 0.72%, (b)扁球状, 0.29%和(c)片状, 0.65%。数据处理的结果列于表1, 根据数据结果来看, 上述基本假设对于此体系的研究较为合理。

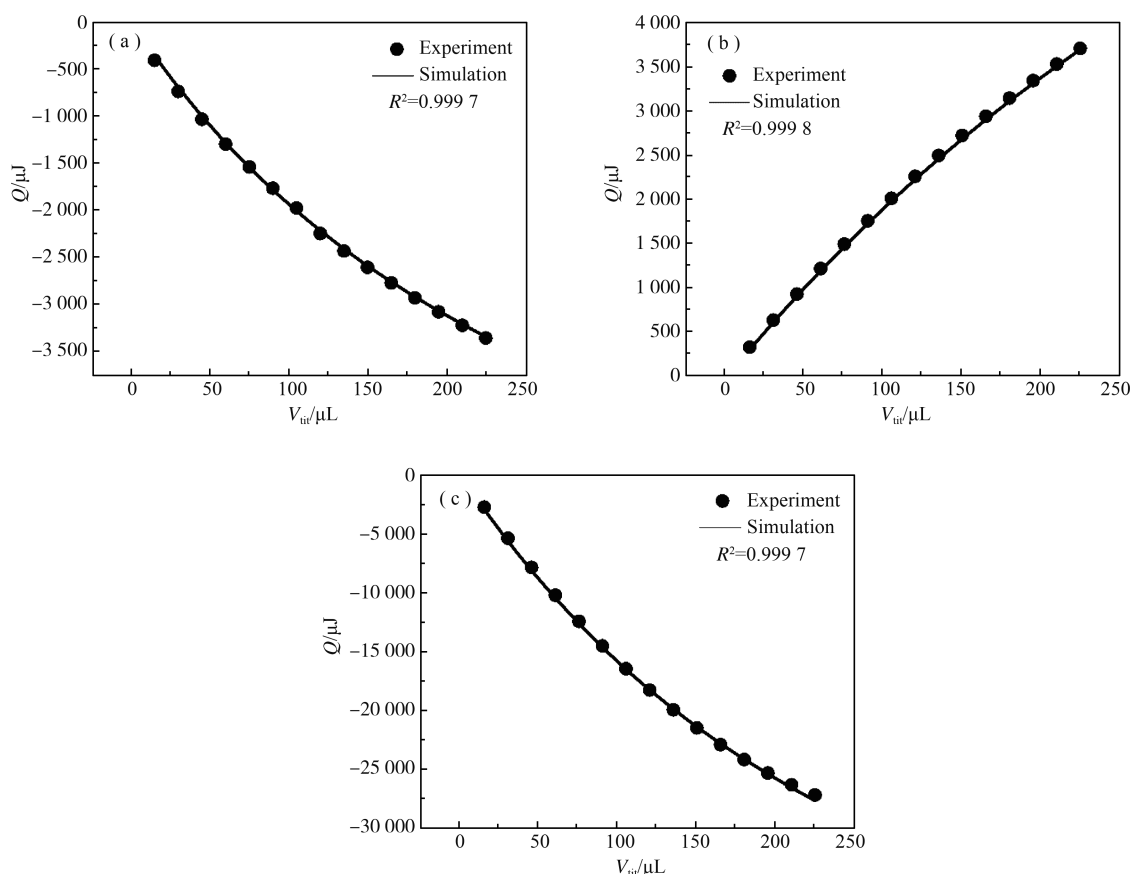


图5 平衡时的热效应对滴定剂的体积的非线性拟合曲线 (a) 花球状;
(b) 扁球状; (c) 片状 Bi_2WO_6 纳米颗粒

Fig. 5 The non-linear fitting curves of the heat effect of equilibrium (Q) versus the volume of titrant (V_{tit})
(a) flower-like NPs; (b) pancake-like NPs; (c) sheet-like NPs

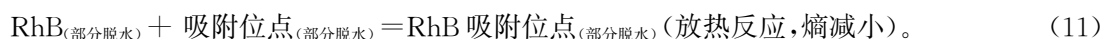
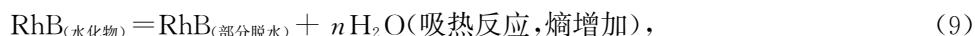
2.4 吸附过程热力学数据分析

Bi_2WO_6 纳米颗粒吸附 RhB 的热力学参数见表1。结果显示, $\Delta_{\text{ad}}H^\circ$ 为负值, 表明 RhB 在花球状和片状纳米颗粒上的吸附过程均为放热过程, $\Delta_{\text{ad}}H^\circ$ 为正值, 表明在扁球状纳米颗粒上的吸附过程为吸热过程。花球状颗粒的吸附焓 ($-93.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 绝对值大于片状颗粒的吸附焓 ($-61.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 绝对值, 说明 RhB 在花球状纳米颗粒上的吸附要稍强于片状纳米颗粒。 $\Delta_{\text{ad}}G^\circ$ 的数值均为负值, 表明 RhB 在不同形貌 Bi_2WO_6 纳米颗粒上的吸附过程都是自发进行的, $T\Delta_{\text{ad}}S^\circ$ 为负值表明染料分子在吸附位点上的排列会更加有序。然而, 相应的吸附平衡常数顺序为: 片状 ($925 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) 大于花球状 ($566 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) 大于扁球状 ($245 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), 这说明 RhB 在片状纳米颗粒上的吸附能力最强, 这可能归因于片状纳米颗粒的比表面积要比花球状和扁球状纳米颗粒大一些。而且, 不同的热力学参数可能归因于液固吸附体系中的弱相互作用, 包括静电力、取向力、吸附位点和被吸附分子(或离子)的水合作用和脱水等^[32]。最后的平衡常数显示的是这些综合作用力之下的结果。

通常情况下, 被吸附颗粒与吸附剂表面之间的直接相互作用是由焓驱动的。尽管如此, 在液固吸附之前, 吸附物分子或离子和固体表面上的吸附位点必须(部分)脱水, 这些脱水过程是吸热的, 也是熵增加的过程。RhB 在花球状和片状纳米颗粒上的吸附焓均为负值, 分别是 $-93.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $-61.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。这些结果表明, RhB 分子对吸附剂表面的吸引力比溶剂(水)分子强。RhB 在扁球状颗粒上的吸附是一个吸热过程 ($22.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), 表明被吸附物质与位点的相互作用弱于与水分子的相互作用。如果吸附物和吸

附位点的预吸附脱水过程所需能量相同,则不同形貌颗粒上 RhB 分子与吸附位点的相互作用强度依次为:花球状大于片状大于扁球状。这些结果反映了吸附焓的顺序:花球状($-93.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)小于片状($-61.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)小于扁球状($22.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。

有趣的是,RhB 在三种不同形貌的 Bi_2WO_6 纳米颗粒上的吸附过程都是焓熵互补的。这种现象也可以用几种相互作用来解释,包括吸附质分子与吸附剂表面的直接相互作用、吸附质分子与溶剂分子的直接相互作用、吸附部位与溶剂分子的直接相互作用。在这些吸附体系中,静电作用力和取向力可能是主要作用力,因为被吸附物质 RhB 是阳离子染料分子,这与文献中讨论的情况类似^[33]。因此,RhB 在催化剂表面的吸附过程并不像气体在固体表面上的吸附过程那么简单。液固吸附过程在纳米颗粒上的机理可表示为



目前,人们应用光催化技术对含染料、抗生素等有机污染物废水、重金属、有毒有害气体等环境污染物降解治理进行了大量的研究^[34-36]。以 Bi_2WO_6 、 BiOX 等为代表的 Bi 系半导体纳米材料广泛应用于上述污染物的降解^[37-39]。三种形貌的 Bi_2WO_6 纳米颗粒对 RhB 的光催化活性见图 6,催化活性从高到低的顺序为:花球状大于扁球状大于片状,与之前的结果一致^[30]。这与孔径从大到小的顺序一致,而与比表面积的大小顺序相反(表 2)。从催化剂的物理性质来说,一般认为较大的比表面积使得催化剂的表面裸露出更多的不饱和位点,使得更多的反应物可以吸附在催化剂的表面参与反应,因此大的比表面积在提高催化效率方面起着重要的作用。但除了比表面积,样品的结晶度、多孔性及孔径尺寸也是决定光催化性能的重要因素。样品的结晶性高,有利于光生载流子的分离,其

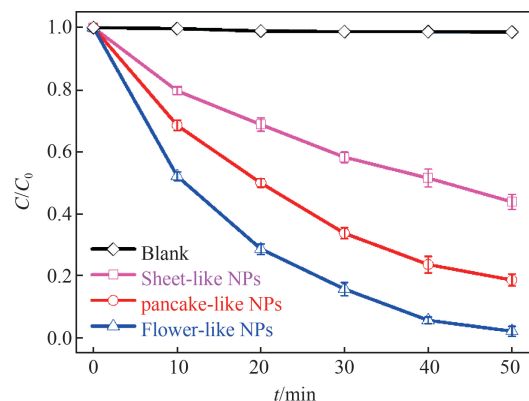


图 6 三种不同形貌 Bi_2WO_6 纳米颗粒的光催化性能
Fig. 6 Photocatalytic properties of three different morphologies of Bi_2WO_6 nanoparticles

催化性能越好。多孔材料有利于光的吸收和反应物的传输,也有利于催化活性。从催化剂的热力学性质来说,这一顺序也表明,吸附反应物的热力学稳定性对光催化剂活性的影响与传统催化材料相似。也就是说,被吸附的反应物的热力学稳定性既不能太强也不能太弱。从吸附平衡常数 $K(c) > K(a) > K(b)$ 的大小顺序可以看出,本研究的三种光催化催化剂中,花球状 Bi_2WO_6 纳米颗粒应具备最好的催化活性。因此,吸附过程作为光催化反应的首要步骤,利用 ITC 技术研究光催化纳米材料的固-液吸附过程具有重要意义,它可以为待降解有机分子寻求更好的光催化剂提供理论依据,尤其是为水中的污染物寻求更有针对性的光催化降解材料。

表 2 不同形貌 Bi_2WO_6 纳米颗粒的表面积和孔径

Table 2 BET surface areas and pore sizes of Bi_2WO_6 nanoparticles with different morphologies.

Bi_2WO_6 NPs 形貌	BET 表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	孔径/nm
(a) 花球状	12.26	21.58
(b) 扁球状	19.91	17.82
(c) 片状	46.65	16.13

3 结论

采用等温滴定量热法研究了 RhB 在三种不同形貌 Bi_2WO_6 纳米材料固液界面上的吸附过程。由量热数据计算得到的热力学参数表明,RhB 在花球状和片状 Bi_2WO_6 纳米颗粒上的吸附是放热的,而在扁球状 Bi_2WO_6 纳米颗粒上的吸附是吸热的。三种 Bi_2WO_6 颗粒对 RhB 的吸附过程均为焓-熵补偿。在扁球状

Bi_2WO_6 纳米颗粒上的吸附是熵驱动的。数据表明在直接吸附步骤之前,吸附物和吸附部位都发生了部分脱水。本研究在非均相体系中完成,为探讨 RhB 的光催化分解吸附机理提供研究基础,也可为其他有机分子的纳米颗粒吸附降解研究提供借鉴。

参 考 文 献

- [1] ZHAO X D, LIU Q, Li X L, et al. Two-dimensional $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanosheets-based photo-catalysts for typical sustainable processes[J]. Chinese Chemical Letters, 2023, 34: 108306.
- [2] NASERI M, SALAHUB D R, VU T V, et al. XSnS_3 ($\text{X}=\text{Ga}, \text{In}$) monolayer semiconductors as photo-catalysts for water splitting: a first principles study[J]. Journal of Materials Chemistry, 2022, 10: 11412.
- [3] XIONG S F, BAO S D, WANG W A, et al. Surface oxygen vacancy and graphene quantum dots co-modified Bi_2WO_6 toward highly efficient photocatalytic reduction of CO_2 [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2022, 305: 121026.
- [4] WANG J G, LIANG H, ZHANG C, et al. $\text{Bi}_2\text{WO}_{6-x}$ nanosheets with tunable Bi quantum dots and oxygen vacancies for photocatalytic selective oxidation of alcohols[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 256: 117874.
- [5] COLLADO L, GOMEZ-MENDOZA M, GARCIA-TECEDOR M, et al. Towards the improvement of methane production in CO_2 photo-reduction using $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2$ heterostructures[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2023, 324: 122206.
- [6] WANG Q Y, LI H L, YU X L, et al. Morphology regulated Bi_2WO_6 nanoparticles on TiO_2 nanotubes by solvothermal Sb^{3+} doping as effective photocatalysts for wastewater treatment[J]. Electrochimica Acta, 2020, 330: 135167.
- [7] ZARGAZI M, ENTEZARI M H. Anodic electrophoretic deposition of Bi_2WO_6 thin film: high photocatalytic activity for degradation of a binary mixture[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 242: 507-517.
- [8] PANCIELEJKO A, ŁUCZAK J, LISOWSKI W, et al. Novel two-step synthesis method of thin film heterojunction of $\text{BiOBr}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ with improved visible-light-driven photocatalytic activity[J]. Applied Surface Science, 2021, 569: 151082.
- [9] SHANG M, WANG W Z, XU H L. New Bi_2WO_6 nanocages with high visible-light-driven photocatalytic activities prepared in refluxing EG[J]. Crystal Growth & Design, 2009, 9(2): 991-996.
- [10] LI S J, WANG C C, LIU Y P, et al. S-scheme MIL-101(Fe) octahedrons modified Bi_2WO_6 microspheres for photocatalytic decontamination of Cr(VI) and tetracycline hydrochloride: Synergistic insights, reaction pathways, and toxicity analysis[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 455: 140943.
- [11] YANG A M, HAN Y, LI S S, et al. Synthesis and comparison of photocatalytic properties for Bi_2WO_6 nanofibers and hierarchical microspheres[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 695: 915-921.
- [12] FEI T, YU L M, LIU Z Y, et al. Graphene quantum dots modified flower like Bi_2WO_6 for enhanced photocatalytic nitrogen fixation[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 557: 498-505.
- [13] CHEN L J, WANG C G, LIU G Z, et al. Anchoring black phosphorous quantum dots on Bi_2WO_6 porous hollow spheres: A novel 0D/3D S-scheme photocatalyst for efficient degradation of amoxicillin under visible light[J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 443: 130326.
- [14] WANG Y H, CHEN T, CHEN F, et al. Metal-induced oxygen vacancies on Bi_2WO_6 for efficient CO_2 photoreduction[J]. Science China-Materials, 2022, 65(12): 3497-3503.
- [15] ZHU F Y, LV Y Z, LI J J, et al. Enhanced visible light photocatalytic performance with metal-doped Bi_2WO_6 for typical fluoroquinolones degradation: Efficiencies, pathways and mechanisms[J]. Chemosphere, 2020, 252: 126577.
- [16] CHANKHANITTHA T, SOMAUDON V, PHOTIWAT T, et al. Enhanced photocatalytic performance of $\text{ZnO}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ heterojunctions toward photodegradation of fluoroquinolone-based antibiotics in wastewater[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2021, 153: 109995.
- [17] XIE X Q, HASSAN Q, LU H, et al. In situ construction of oxygen-vacancy-rich $\text{Bi}^0@/\text{Bi}_2\text{WO}_{6-x}$ microspheres with enhanced visible light photocatalytic for NO removal[J]. Chinese Chemical Letters, 2021, 32: 2038-2042.
- [18] HU H S, WU J Z, ZHANG M H. Microcalorimetry techniques for studying interactions at solid-liquid interface: a review[J]. Surfaces, 2024, 7: 265-282.
- [19] UMLANDT M, FELDMAN N D, SCHNECK E, et al. Adsorption of photoresponsive surfactants at solid-liquid interfaces[J]. Langmuir, 2020, 36(46): 14009-14018.
- [20] TRAN H N, LIMA E C, JUANG R S, et al. Thermodynamic parameters of liquid-phase adsorption process calculated from different equilibrium constants related to adsorption isotherms: a comparison study[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9:

106674.

- [21] GOURMAND C, BERTAGNOLLI C, PRELOT B, et al. Competitive adsorption mechanisms of Cd(II), Cu(II) and Pb(II) on bioinspired mesoporous silica revealed by complementary adsorption/isothermal titration calorimetry studies[J]. Dalton Transactions, 2024, 53: 3690-3700.
- [22] CAO M W, SHEN Y, YAN Z S, et al. Extraction-like removal of organic dyes from polluted water by the graphene oxide/PNIPAM composite system[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 405, 126647.
- [23] Xu J L, KOOPAL L K, FANG L C, et al. Proton and copper binding to humic acids analyzed by XAFS spectroscopy and isothermal titration calorimetry[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52: 4099-4107.
- [24] DU H H, CHEN W L, CAI P, et al. Cd(II) Sorption on montmorillonite-humic acid-bacteria composites[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 19499.
- [25] SMITH OEP, WATERS L J, SMALL W, et al. CMC determination using isothermal titration calorimetry for five industrially significant non-ionic surfactants[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2022, 211: 112320.
- [26] PROZELLER D, MORSBACH S, LANDFESTER K. Isothermal titration calorimetry as a complementary method for investigating nanoparticle-protein interactions[J]. Nanoscale, 2019, 11: 19265.
- [27] ARCHER W R, SCHULZ M D. Isothermal titration calorimetry: practical approaches and current applications in soft matter[J]. Soft Matter, 2020, 16: 8760.
- [28] FALCONER R J, SCHUUR B, MITTERMAIER A K. Applications of isothermal titration calorimetry in pure and applied research from 2016 to 2020[J]. Journal of Molecular Recognition, 2021, 34: e2901.
- [29] ELIMELECH O, AVIV O, ODED M, et al. Entropy of branching out: linear versus branched alkylthiol ligands on CdSe nanocrystals[J]. ACS Nano, 2022, 16: 4308-4321.
- [30] MI YW, ZENG SY, LI L, et al. Solvent directed fabrication of Bi₂WO₆ nanostructures with different morphologies: synthesis and their shape-dependent photocatalytic properties[J]. Materials Research Bulletin, 2012, 47: 2623-2630.
- [31] XU X Y, LI W B, CHEN K, et al. Probing binding processes of HSA adsorbed on rGO-AgNCs surfaces using multispectroscopic techniques[J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2022, 173: 106848.
- [32] NAKANE K, NAGASAWA H, FUJIMURA C, et al. Switching of photocatalytic tyrosine/histidine labeling and application to photocatalytic proximity labeling[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2022, 23: 11622.
- [33] HAM R, NIELSEN C J, PULLEN S, et al. Supramolecular coordination cages for artificial photosynthesis and synthetic photocatalysis. Chemical Reviews[J], 2023, 123: 5225-5261.
- [34] QIAN G P, ZHU X, YU H N, et al. The oil pollution and nitric oxide photocatalytic degradation evaluation of composite nanomaterials for asphalt pavement[J]. Construction and Building Materials, 2022, 314: 125497.
- [35] ZHANG X M, YANG R, ANBURAJAN P, et al. Assessment of hydrogen and nanoparticles blended biodiesel on the diesel engine performance and emission characteristics[J]. Fuel, 2022 307: 121780.
- [36] YU G, WANG X S, LIU J, et al. Applications of nanomaterials for heavy metal removal from water and soil: a review[J]. Sustainability, 2021, 13: 713-726.
- [37] LONG C C, JIANG Z X, SHANGGUAN J, et al. Applications of carbon dots in environmental pollution control: a review[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 406: 126848.
- [38] CHEN F, ZHANG Y H, HUANG H W. Layered photocatalytic nanomaterials for environmental applications[J]. Chinese Chemical Letters, 2023, 34: 107523.
- [39] CHEN Z S, LI Y, CAI Y W, et al. Application of covalent organic frameworks and metal-organic frameworks nanomaterials in organic/inorganic pollutants removal from solutions through sorption-catalysis strategies[J]. Carbon Research, 2023, 2: 8-21.

(责任编辑:刘庆松)