

文章编号:1674-9669(2018)02-0030-06
DOI: 10.13264/j.cnki.ysjksx.2018.02.006

柠檬酸溶胶法制备 Bi_2WO_6 粉体及其表征

蔡宗英, 周若, 孙文龙, 曹卫刚

(华北理工大学冶金与能源学院, 河北 唐山 063210)

摘要: 利用钨酸铵、硝酸铋、柠檬酸和硝酸为原料, 柠檬酸溶胶法制备了 Bi_2WO_6 粉体. 热重-差热 (TG-DTA) 和红外光谱 (FT-IR) 分析 Bi_2WO_6 前驱体的热分解过程, X 射线衍射 (XRD)、场发射扫描电镜 (FE-SEM) 对 Bi_2WO_6 粉体结构、形貌进行表征. 结果表明, Bi_2WO_6 前驱体热分解分为 4 个阶段, 其中 Bi_2WO_6 粉体开始形成发生在 367 °C. Bi_2WO_6 前驱体在 400~700 °C 煅烧 5 h 获得了单一的 Bi_2WO_6 粉体, 当温度低于 600 °C 时, 产物为球形颗粒, 晶粒尺寸随温度升高变化不大, 当温度达到 700 °C 时, 晶粒迅速长大, 最终发展成为规则的正交晶系. 这表明晶体生长过程发生了由扩散机制向界面反应控制机制的转变, 因此通过调整煅烧反应温度和保温时间可以控制产物的尺寸和形貌.

关键词: Bi_2WO_6 ; 粉体; 柠檬酸溶胶; 制备

中图分类号: O645.1; TQ57 文献标志码: A

Preparation and characteristics of Bi_2WO_6 powders by citrate sol process

CAI Zongying, ZHOU Ruo, SUN Wenlong, CAO Weigang

(College of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China)

Abstract: Bismuth tungsten oxide (Bi_2WO_6) powders were synthesized by citrate sol process using ammonium tungstate, bismuth nitrate, citrate and nitric acid as the starting materials. The structure and morphology of as-synthesized Bi_2WO_6 samples were characterized by X-ray powder diffraction (XRD), field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM). Thermogravimetry and differential thermal analysis (TG-DTA) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) were applied to analyze the thermal behavior of the Bi_2WO_6 precursor. There are four stages were found in the TG-DTA curves of the Bi_2WO_6 precursor, and the Bi_2WO_6 started to be formed at 367 °C in the third stage. The pure bismuth tungsten oxide powders were prepared by calcination of the precursors at 400~700 °C for 5 h. The spherical particle size of Bi_2WO_6 powders does not change apparently with increasing temperature below 600 °C. The grain grow up rapidly and orthogonal crystal system obtained when the temperature at above 700 °C. The crystal grow process of Bi_2WO_6 undergoes a transition from a diffusion control mechanism to an interfacial reaction controlled mechanism as the temperature increasing. The morphology and size can be controlled by setting the calcination temperature and the soaking time.

Keywords: Bi_2WO_6 ; powder; citrate sol; preparation

随着工业的快速发展和人类社会的进步, 环境问题和能源问题日益突出, 其中水资源污染是最大的环

境问题. 据世界卫生组织调查显示, 人类 80% 的疾病与水污染有关, 去除水中有害化学物质就成为关系

收稿日期: 2017-12-06

基金项目: 河北省杰出青年培育基金资助项目 (E2015209021); 国家自然科学基金资助项目 (51274082, 51474088)

通信作者: 蔡宗英 (1977-), 男, 博士, 副教授, 主要从事材料物理化学相关方面的研究, E-mail: czy1106@sina.com.

到人类健康和生命的首要任务. 而半导体光催化技术可以利用光能将空气和水中的污染物降解为 H_2O 、 CO_2 等物质, 在水净化和太阳能利用方面有着广泛的应用前景, 因此制备高效、稳定的光催化剂材料成为环境污染控制领域的研究热点之一^[1-3].

传统光催化剂 TiO_2 带隙宽度窄 ($E_g=3.2\text{ eV}$), 仅能吸收紫外光, 太阳能的利用率低(约 4%), 限制了其应用范围. 近年来, 铋系光催化剂引起了广泛关注, 其中 Bi_2WO_6 光催化剂由于合适的带隙宽度($E_g=2.69\text{ eV}$)和高效的有机降解污染物能力而备受青睐^[4-8]. Bi_2WO_6 属于结构最简单的 Aurivillius 型氧化物, 是由 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)_n^{2+}$ 层和类钙钛矿 $(\text{WO}_6)_n^{2-}$ 结构层交替排列而成的特殊层状结构^[9-13]. 特殊的结构赋予 Bi_2WO_6 特殊的介电、发光、离子导体、催化等性能^[13-15]. 对于光催化材料来说, 材料的制备方法对材料的催化性能影响很大, 不同的制备方法可影响材料的微观结构、比表面积大小及表面活性中心数量等^[16]. 目前 Bi_2WO_6 的制备方法, 主要有固相法^[15]、熔盐法^[3, 17]和液相法^[18-20], 其中固相法和熔盐法反应温度高、制备粉体活性较低. 液相法包括溶胶-凝胶法、水热法、沉淀法等, 其中水热法, 其可在控制晶粒尺寸和形貌上有较大优势, 但其产量过低, 反应时间长, 限制其大规模应用. 其中溶胶-凝胶和沉淀法较其他方法具有较明显的优势: 反应物混合均匀, 制备粉体纯度高, 反应速度和颗粒粒径可控, 对反应设备要求低^[21]. 本实验采用柠檬酸溶胶法制备了 Bi_2WO_6 粉体, 并对其进行了表征, 探讨了煅烧反应温度、保温时间对 Bi_2WO_6 合成过程的影响机理.

1 实验

实验所用试剂均为分析纯, 主要原料为钨酸铵 $(\text{NH}_4)_6\text{W}_7\text{O}_{24}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、硝酸铋 $(\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O})$ 、柠檬酸 $(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot \text{H}_2\text{O})$ 和硝酸 (HNO_3) , 实验用水为去离子水. 在搅拌状态下, 称取 0.5 mmol 钨酸铵溶于 50 mL 去离子水中, 然后向钨酸铵水溶液中加入 1.0 g 柠檬酸, 并不断搅拌得到钨酸铵的柠檬酸溶胶. 称取 7 mmol 硝酸铋溶于 10 mL 13% 的硝酸中, 待硝酸铋完全溶解获得硝酸铋的硝酸溶液. 在搅拌状态下将硝酸铋的硝酸溶液缓慢滴加到钨酸铵的柠檬酸溶胶中, 边搅拌边加热, 加热至 80 °C 反应 30 min, 形成乳白色悬浮液, 静置后获得白色沉淀. 将白色沉淀在 120 °C 干燥 16 h 后获得 Bi_2WO_6 前驱体粉末. 将前驱体粉末研磨后置于马弗炉中于 300~700 °C 煅烧 5 h, 研磨后即可获得纯净的 Bi_2WO_6 光催化剂粉体.

物相结构采用日本 Rigaku D/Max 2 500 型 X 射线衍射仪(XRD)进行分析, 辐射源为 $\text{Cu K}\alpha$ 射线, $\lambda=0.154\ 06\text{ nm}$, 扫描速度 $10^\circ/\text{min}$, 测量范围 $20^\circ\sim 80^\circ$. 样品形貌采用美国 FEI 公司的 Quanta-650-FEG 场发射扫描电镜(FE-SEM)进行表征. 前驱体热分解过程在德国耐驰公司 STA-449F3 综合热分析仪上进行, 测试条件: 升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 温度范围: 室温~1 100 °C, 氩气气氛, 刚玉坩埚, 参比物为光谱纯 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. 傅立叶变换红外光谱(FT-IR)使用标准 KBr 压片法, 在德国布鲁克公司 VERTEX-70 型光谱仪上获得, 测量谱区: $4\ 000\sim 400\text{ cm}^{-1}$.

2 结果与讨论

2.1 Bi_2WO_6 物相分析

2.1.1 煅烧温度对 Bi_2WO_6 晶相结构的影响

实验中首先采用柠檬酸对钨酸铵进行金属配位, 形成较稳定的络合物. 当硝酸铋溶液加入溶胶络合物之后, 柠檬酸作为络合剂开始控制 Bi^{3+} 和 WO_6^{6-} 的接触反应. 随着温度的升高, 溶液中的 Bi^{3+} 浓度逐渐变小, 络合物逐渐释放出 Bi^{3+} . 随着反应的进行, 悬浮液中有白色沉淀析出, 将沉淀过滤收集获得前驱体, 前驱体经高温煅烧去除有机物后, 获得产品 XRD 图谱如图 1 所示.

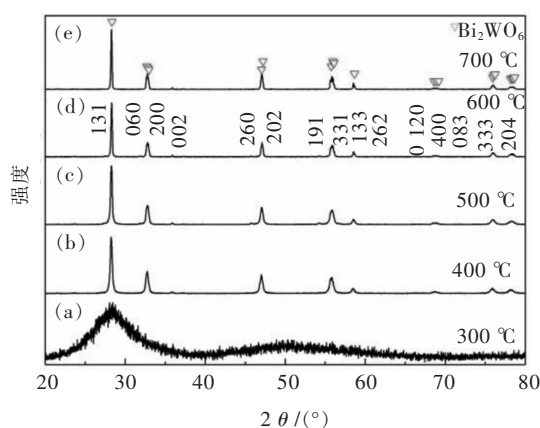


图 1 Bi_2WO_6 前驱体不同热处理温度的产物 XRD 像
Fig. 1 XRD patterns of Bi_2WO_6 precursor calcined at different temperature

由图 1 可以看出, 前驱体经 300~700 °C 煅烧过程中发生了从非晶态到晶态的转变过程. 前驱体经 300 °C 煅烧后, 在 28.3° 出现了 Bi_2WO_6 的特征衍射峰(131), 此时 Bi_2WO_6 以非晶态形式存在, 同时产物中含有大量的有机物残余. 这是由于煅烧温度较低, $(\text{NH}_4)_6\text{W}_7\text{O}_{24}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和柠檬酸部分分

解,并开始发生化学反应,结晶过程正在进行,故产物以非晶态形式出现.随着煅烧温度升高到 400 °C,所有属于有机物的衍射峰全部消失,属于正交晶系的 Bi_2WO_6 特征峰在 28.3°、32.8°、47.1°、55.8°、58.5°、68.8°、76.1°和 78.5°均出现,并显示了良好的结晶度,图中各衍射峰的位置及晶面衍射强度同 JCPDS 卡片 39-0256 相一致.但此时各衍射峰宽度较大,说明此时晶粒细小,结晶都不完整.另外,所有 XRD 图谱中均未出现其它杂峰,表明样品纯度很高.当温度继续升高至 600 °C,峰型变得更加尖锐,各衍射峰型宽化现象消失,说明此时结晶程度更高,晶粒发育完全,晶型更加完整.因此,在本实验条件下,为了获得晶形完整与结晶良好的 Bi_2WO_6 粉体,前驱体煅烧温度以 400~700 °C 为宜.

2.1.2 煅烧时间对 Bi_2WO_6 晶相结构的影响

煅烧反应温度决定产物的晶相,同时不同的煅烧反应时间对产物也有很大的影响.图 2 所示为 Bi_2WO_6 前驱体在 600 °C 煅烧 1~5 h 后获得产物 XRD 图谱.

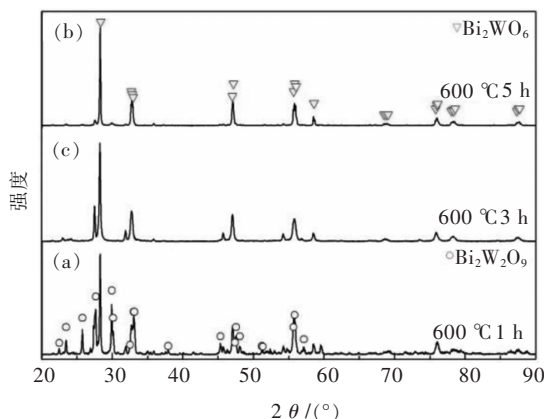
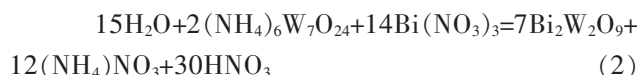
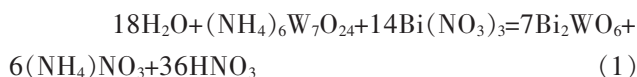


图 2 前驱体在 600 °C 煅烧不同时间产物 XRD 像
Fig. 2 XRD patterns of precursor calcined at 600 °C for different times

由图 2 可以看出,随着保温时间的延长,前驱体在煅烧后物相发生了明显的改变.前驱体在 600 °C 煅烧 1 h 后获得产物为结晶良好的同为正交晶系的 Bi_2WO_6 和 $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ 的混合物,未发现 W 和 Bi 的其它氧化物的衍射峰,这可能是由于含量过低所致.根据衍射峰强度计算,600 °C 保温 1 h 后, $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ 在混合物中含量约占 33%.随着保温时间延长至 3 h 后,可以看到 $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ 衍射峰强度明显降低,其含量下降至 25% 左右.当保温时间达到 5 h 后, $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ 降至痕迹量,此时获得较纯净的正交晶系的 Bi_2WO_6 粉体.由此可知前驱体溶胶的发生存在如下化学反应:



当前驱体在 600 °C 煅烧过程中,随着有机物和硝酸盐的去除,反应(1)和(2)中非晶态的 Bi_2WO_6 和 $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ 开始结晶长大,同时反应(3)和(4)也在同步进行中,但由于反应(3)和(4)受到 $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ 含量和结晶过程限制,故而在 1 h 和 3 h 出现了 2 种产物共存现象,且随着反应时间的延长, $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ 的含量逐渐减少,直至当反应温度达到 5 h 后, $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ 相消失,此时完全转变为 Bi_2WO_6 相.因此,为了获得纯净且结晶良好的 Bi_2WO_6 粉体,柠檬酸溶胶前驱体煅烧时间以 5 h 为宜.

2.2 Bi_2WO_6 形貌分析

2.2.1 煅烧温度对 Bi_2WO_6 形貌的影响

柠檬酸溶胶法制备的 Bi_2WO_6 前驱体经不同温度煅烧后,不仅物相发生了变化,样品的颗粒形貌和微观结构也有明显区别.前驱体及经 300 °C 热处理温度下获得的产物 FE-SEM 照片如图 3 所示.图 3(a) 中前驱体粉末由细小球形颗粒附着在不规则的块状体上组成,这是柠檬酸溶胶发生沉淀干燥过程中发生的团聚造成的.从图 3(b) 可以看出,当热处理温度在 300 °C 时,材料基本保持原有形貌,以大的团聚块状体组成,此时前驱体中含有大量的有机物,粉体以非晶态存在,这和 XRD 检测结果一致.

图 4 所示为不同温度煅烧后获得 Bi_2WO_6 粉体形貌图.由图 4(a) 可见,当煅烧温度升高到 400 °C 时,细小的晶体颗粒开始形成,颗粒界面开始变得明显,粉体主要以不规则的球形颗粒组成,平均颗粒直径小于 0.1 μm.这主要归因于有机成分还未完全分解,晶体发育还不够完善.随着煅烧温度的继续升高,颗粒界面开始变得明显,颗粒尺寸逐渐长大,但长大趋势并不明显,同时一些小的球形颗粒发生聚集.当煅烧温度升高到 700 °C,晶体形貌发生了明显改变,此时晶粒长大异常明显,变得规则均一,完整性提高,由原来的球形颗粒发育成界面完整的正交晶粒,晶粒尺寸长大到 0.5~1 μm,这表明伴随着温度升高,有机物的完全分解加速了晶粒的形核长大速度,表面光滑和结晶度良好的 Bi_2WO_6 粉体完全形成.根据晶体生长理论可知,粉体颗粒发育成球形为扩散机制控制,而颗粒按一定取向生长则为界面反应控制^[22].因此,随着煅烧温度的提高,晶体生长过程也发生了由

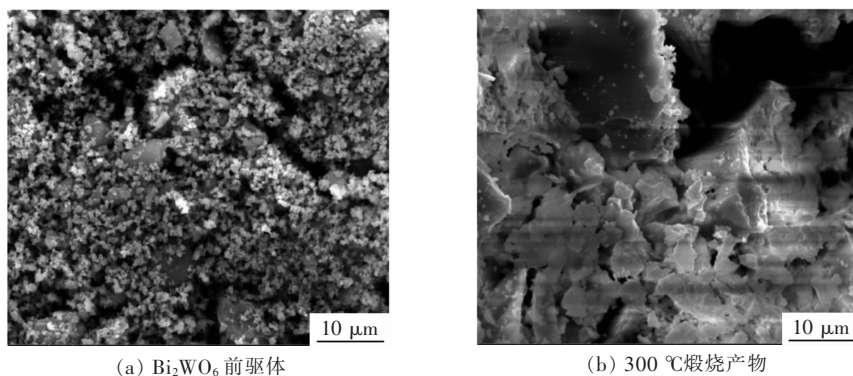


图 3 Bi_2WO_6 前驱体及 300 °C 煅烧产物 FE-SEM 图
Fig. 3 FE-SEM images of Bi_2WO_6 precursor and calcined at 300 °C

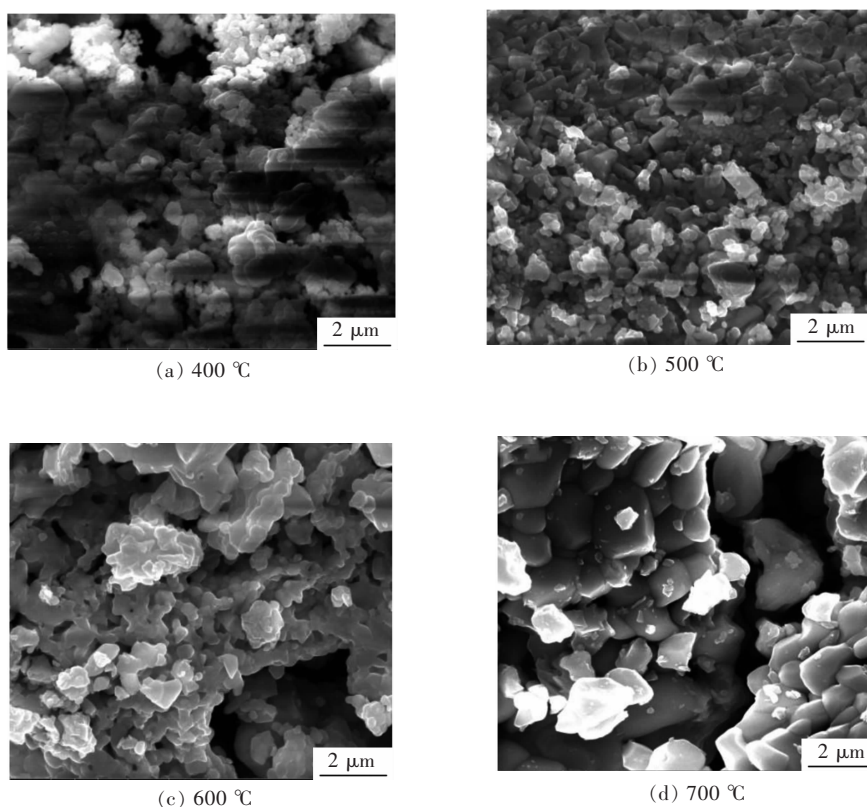


图 4 不同温度煅烧后产物 FE-SEM 形貌图
Fig. 4 FE-SEM images of Bi_2WO_6 powders calcined at different temperatures

扩散机制向界面反应控制机制的转变. 结合 XRD 图谱和 SEM 分析结果, 要获得纳米尺寸的球形 Bi_2WO_6 粉体, 煅烧温度以 400~600 °C 为宜, 要获得颗粒规则的 Bi_2WO_6 粉体, 以煅烧 700 °C 为最佳反应温度.

2.2.2 煅烧时间对 Bi_2WO_6 形貌的影响

图 5 所示为前驱体在 600 °C 保温不同时间获得粉体 SEM 形貌图. 由图 5 可以看出, 煅烧时间不同, 会导致粉体形貌上产生显著区别. 由前驱体溶液存在化学反应可知, 前驱体在煅烧过程中会生成不同的产物, 不同产物的生成速度和成核速度不同, 导致产物呈现不同的形貌. 当煅烧保温时间为 1 h 时, 此时

产物为 Bi_2WO_6 和 $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ 的混合物, 产物为不规则块状体, 这是由于煅烧时间较短, 两种晶体来不及长大, 且此时产物中还有少量的有机物残余, 故而保持前驱体块状形态存在. 当煅烧保温时间为 3 h 时, 此时产物中的 $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ 含量进一步减少, 主晶相 Bi_2WO_6 进一步长大, 不规则块状体逐渐消失, 开始形成界面清晰的球形颗粒, 平均颗粒尺寸为 0.1 μm 左右. 随着煅烧时间延长至 5 h, 产物完全转变为 Bi_2WO_6 相, 此时球形颗粒逐渐发育成规则的正交晶系, 平均晶粒尺寸长大到 0.3 μm 左右. 这表明 Bi_2WO_6 晶体随着时间的延长继续生长, 同时晶粒形貌

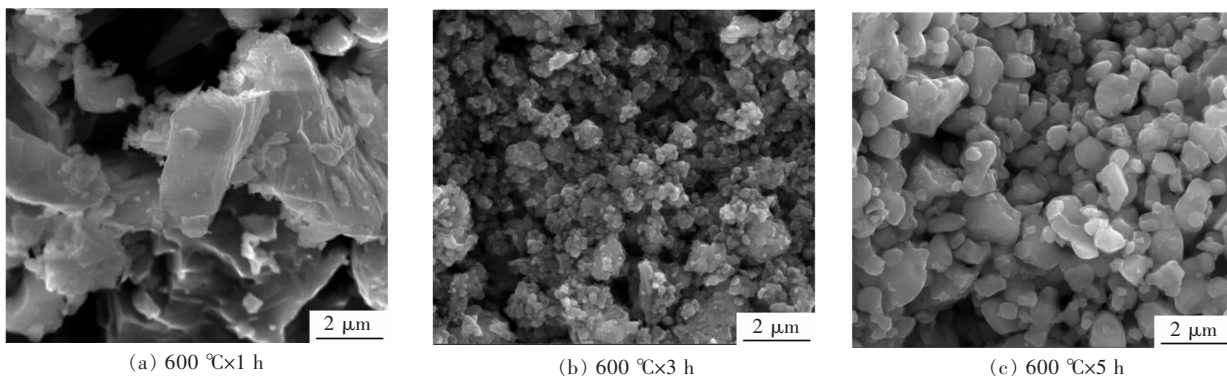


图5 前驱体在 600 °C 不同保温时间获得产物 SEM 图

Fig. 5 SEM images of Bi_2WO_6 precursor calcined at 600 °C for different times

逐步发育完全. 因此,随着煅烧时间的延长,不仅使化学反应得以完全进行,同时产物晶粒生长也得到了进一步完善. 因此可以通过合理的调整煅烧温度及保温时间对产物形貌进行合理控制.

2.3 Bi_2WO_6 合成机理分析

前驱体粉末中含有大量的有机物和硝酸盐、铵盐等成分,对其进行差热分析有利于反应温度及合成机理的确定. 前驱体的示差扫描量热分析及热重分析如图 6 所示.

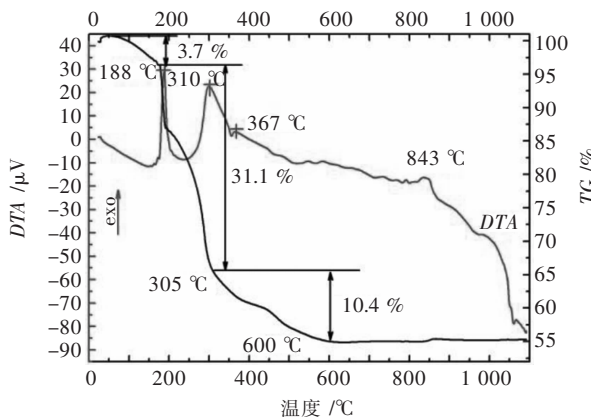


图6 前驱体热分析曲线

Fig. 6 TG-DTA curves of the Bi_2WO_6 precursor

由图 6 中 TG 曲线可知,前驱体在整个升温过程中总失重率为 45.2%,分为 4 个阶段,表明了前驱体在不同温度的相变和反应过程. 室温至 170 °C 为第 1 阶段,此阶段无明显吸热、放热峰出现,且失重平稳,总失重量为 3.7%. 这是由于前驱体中的吸附水和内部残余有机溶剂及水的挥发造成的. 170~305 °C 为第 2 阶段,在此阶段内失重迅速,总失重率为 31.1%. 对应 DTA 曲线上出现了 2 个明显的强放热峰. 其中 188 °C 出现的强吸热峰对应着内部硝酸盐、铵盐及柠檬酸的氧化分解过程;在 301 °C 出现的强放热峰主要是柠檬酸

铋铵的氧化分解、 Bi_2WO_6 的生成及残余有机物燃烧造成. 305~600 °C 为第 3 阶段,该阶段 TG 曲线失重变得平缓,总失重量为 10.4%,对应 DTA 曲线上仅在 367 °C 处有一弱放热峰,这是主晶相 Bi_2WO_6 的生成造成的,因此,要获得单一结晶度较好的 Bi_2WO_6 ,前驱体需要煅烧温度应高于 367 °C,这与 XRD 检测结果相一致. 从 600 °C 开始为第 4 阶段,此时 TG 曲线变得平坦,无重量变化,表明此时有机物已经彻底氧化分解完毕,主晶相 Bi_2WO_6 完全生成. 在 843 °C 附近出现的弱放热峰可能是由于 Bi_2WO_6 的晶型转变造成的^[23]. 因此设置低温反应温度为 400 °C,高温反应温度为 800 °C 可以获得纯净的 Bi_2WO_6 粉体,考虑到实际温度过高,粉体易团聚,且耗能过高,温度过低常有未分解完全的有机物,且产物结晶度相对较低,因此最佳煅烧温度应为 600~700 °C.

图 7 为 Bi_2WO_6 前驱体粉末煅烧前后的 FT-IR 图谱. 由图 7 可以看出前驱体中在 3 440 cm^{-1} 和 1 641 cm^{-1} 处出现了 OH 基伸缩振动和弯曲振动吸收^[124],这是由前驱

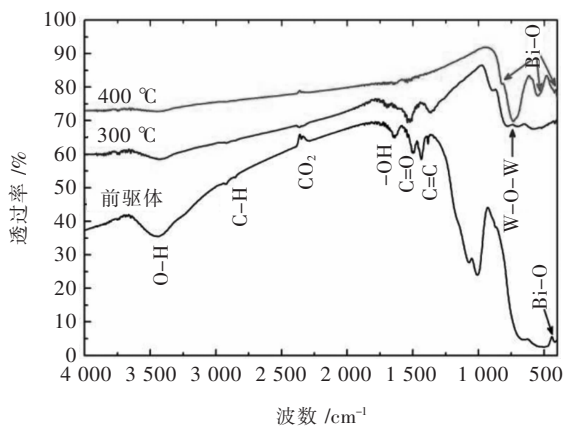


图7 前驱体煅烧前后的红外光谱分析

Fig. 7 FT-IR spectra of Bi_2WO_6 precursor and calcined at different temperature

体中残余水分及吸附水引起的. 图中 2350 cm^{-1} 处的微小的振动峰属于 CO_2 的特征吸收, 这是由于样品制备过程中吸附的空气中 CO_2 引起的. 同时图中 3130 cm^{-1} 处未发现柠檬酸的多羟基吸收峰, 说明柠檬酸中的羟基参加了金属离子的络合. 前驱体在 423 cm^{-1} 处显示出一明显的吸收峰, 该吸收峰是对应着 Bi-O 键的伸缩振动引起的^[25]. 在 2906 cm^{-1} 、 1510 cm^{-1} 和 1431 cm^{-1} 附近出现的吸收峰分别对应着前驱体柠檬酸络合物中的 C-H 、 C=O 及 C=C 键的振动峰, 对比柠檬酸在 $1700\sim 1760\text{ cm}^{-1}$ 处对应的羰基不对称和对称伸缩振动峰向低波数方向移动, 说明柠檬酸中的羧酸根离子同溶液中的金属离子发生了络合^[26]. 当前驱体在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 进行煅烧后, 可以明显看到粉体中的 OH 基 C-H 、 C=O 及 C=C 等有机键吸收振动峰逐渐变弱; 在 $700\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 和 $400\sim 600\text{ cm}^{-1}$ 2 个范围内出现系列吸收带, 分别归属于 Bi_2WO_6 中的 W-O 键伸缩振动和 Bi-O 键的伸缩振动和弯曲振动. 其中位于 821 cm^{-1} 处的吸收带属于 W-O 键伸缩振动, 位于 733 cm^{-1} 的吸收带属于共顶点 W-O-W 伸缩振动^[1,27]. 说明前驱体经 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧后, 吸附水及部分有机物挥发, Bi_2WO_6 开始形成, 这和 XRD 检测结果相一致. 随着煅烧温度继续升高到 $400\text{ }^\circ\text{C}$, 有机物吸收峰全部消失, 在 818 cm^{-1} 、 547 cm^{-1} 和 415 cm^{-1} 处的 Bi-O 键吸收峰明显增强, 且吸收峰发生了明显的“蓝移”, 这可能是由于 Bi_2WO_6 晶粒初步形成, 此时产物粒子尺寸较小而导致的各种影响因素所致^[24].

3 结 论

1) 采用柠檬酸溶胶法在 $400\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 5 h , 获得了晶形完整、形貌规则的 Bi_2WO_6 粉体. 其煅烧过程分为 4 个阶段, 其中主晶相 Bi_2WO_6 生成温度应高于 $367\text{ }^\circ\text{C}$, 有机物彻底氧化分解完毕温度为 $600\text{ }^\circ\text{C}$.

2) 柠檬酸溶胶法合成 Bi_2WO_6 的同时伴有 $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ 生成的副反应发生, 随着保温时间的延长, $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ 逐渐转变为 Bi_2WO_6 粉体.

3) 随着合成温度的升高, 柠檬酸溶胶法合成 Bi_2WO_6 晶体的生长过程发生了由扩散机制向界面反应控制机制的转变. 因此通过合理控制反应温度和反应时间, 可以有效的调整产物晶粒的尺寸和形貌.

4) 柠檬酸溶胶法制备 Bi_2WO_6 粉体可以明显降低反应温度、获得的粉体纯度高、粒度分布均匀, 因此该方法适合工业化生产.

参考文献:

- [1] 白羽, 吴榛, 刘仁月, 等. 花状 $\text{Pt/Bi}_2\text{WO}_6$ 微米晶合成、表征及其高可见光催化性能[J]. 有色金属科学与工程, 2016, 7(2):60-66.
- [2] LI W T, HUANG W Z, ZHOU H, et al. Synthesis and photoactivity enhancement of Ba doped Bi_2WO_6 photocatalyst [J]. Mater. Res. Bull., 2015, 64:432-437.
- [3] 周林, 晋传贵, 余意, 等. 前驱体对熔盐法合成 Bi_2WO_6 光催化剂及其性能的影响[J]. 过程工程学报, 2016, 16(1):170-175.
- [4] 姜聚慧, 光景, 刘玉民, 等. 三维分级花球结构 Bi_2WO_6 的制备及其光催化性能研究[J]. 人工晶体学报, 2015, 44(12):3571-3576.
- [5] CHEN Y F, FANG J Z, LU S Y, et al. One step hydrothermal synthesis of $\text{BiOI/Bi}_2\text{WO}_6$ hierarchical heterostructure with highly photocatalytic activity [J]. J. Chem. Technol. Biotechnol., 2015, 90:947-954.
- [6] LIU Y J, CAI R, FANG T, et al. Low temperature synthesis of Bi_2WO_6 and its photocatalytic activities[J]. Mater. Res. Bull., 2015, 66:96-100.
- [7] PHU N D, HOANG L H, CHEN X B, et al. Study of photocatalytic activities of Bi_2WO_6 nanoparticles synthesized by fast microwave-assisted method [J]. J. Alloys Compd., 2015, 647:123-128.
- [8] LIU Y M, DING Z W, LV H, et al. Hydrothermal synthesis of hierarchical flower-like Bi_2WO_6 microspheres with enhanced visible-light photoactivity[J]. Mater. Lett., 2015, 157:158-162.
- [9] LIU Y M, LI Z J, LV H, et al. Synthesis of hierarchical Bi_2WO_6 microspheres with high visible-light-driven photocatalytic activities by sol-gel-hydrothermal route [J]. Mater. Lett., 2013, 108:84-87.
- [10] SALKUS T, SATAS L, KEZIONIS A, et al. Preparation and investigation of Bi_2WO_6 , Bi_2MoO_6 and ZnWO_4 ceramics[J]. Solid State Ionics. 2015, 271:73-78.
- [11] KANIA A, TALIK E, SZUBKA M, et al. Characterization of Bi_2WO_6 single crystals by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and optical absorption[J]. J. Alloys Compd., 2016, 654:467-474.
- [12] 武斌, 潘凤开. 水热法合成 Bi_2WO_6 微球及其应用研究[J]. 广东化工, 2015, 42(16):278-279.
- [13] 罗序燕, 赵东方, 黄瑞宇, 等. Bi_2WO_6 光催化剂的改性及其应用进展[J]. 有色金属科学与工程, 2015, 6(4):21-26.
- [14] ZHANG L S, BAI Q L, JIN K, et al. Synthesis and electrochemical performance of $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{graphene}$ composite as anode material for lithium-ion batteries [J]. Mater. Lett., 2015, 141: 88-91.
- [15] ZENG T, YUX T, HUI S P, et al. Structural and electrical properties of Bi_2WO_6 piezoceramics prepared by solid state reaction method [J]. Mater. Res. Bull., 2015, 68:271-275.
- [16] 沈琳, 周德凤, 孟健. Bi_2WO_6 的静电纺丝法制备及其光催化性能[J]. 应用化工, 2012, 41(2):206-211.
- [17] KANIA A, TALIK E, SZUBKA M, et al. Characterization of Bi_2WO_6 single crystal by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and optical absorption [J]. J. Alloys Compd., 2016, 654:467-474.
- [18] LIU Y M, LV H, HU J Y, et al. Synthesis and characterization of Bi_2WO_6 nanoplates using egg white as a biotemplate through sol-gel method[J]. Mater. Lett., 2015, 139:401-404.

- [28] SCHAAFHAUSEN S, YAZHENSKIKH E, HEIDENREICH S, et al. Corrosion of silicon carbide hot gas filter candles in gasification environment[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2014, 34: 575-588.
- [29] 李燕. 除尘器在大型燃煤机组上的应用研究[D]. 北京: 华北电力大学, 2014.
- [30] 丁奇岷. 电袋除尘器结构优化的数值模拟研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2015.
- [31] 卢徐胜, 明平洋. 电袋复合除尘器的设计要点及工程应用[J]. *中国环保产业*, 2011(8): 34-36.
- [32] 李伟, 潘云. 330MW 机组电改电袋除尘器清灰制度优化和喷吹参数设定探讨[J]. *电力技术与环保*, 2012, 28(1): 39-41.
- [33] 修海明, 朱召平, 邓晓东, 等. 电袋复合除尘器在燃煤锅炉大型机组上的应用[J]. *中国环保产业*, 2013(8): 20-24.
- [34] 马辉. 电袋复合除尘器在除尘增效改造中的应用[J]. *应用能源技术*, 2016(6): 24-27.
- [35] 袁野, 张建成, 何金凝. 电袋复合除尘器在烧结除尘系统中的应用[J]. *矿业工程*, 2016, 14(3): 44-45.

(上接第 35 页)

- [19] XIAO J K, DONG W, SONG C W, et al. Nitrogen oxide gas-sensing characteristics of hierarchical Bi_2WO_6 microspheres prepared by a hydrothermal method[J]. *Mat. Sci. Semicon. Proc.*, 2015, 40: 463-467.
- [20] 陈冉, 胡朝浩, 赵雯, 等. 球形 Bi_2WO_6 光催化剂的合成与性能[J]. *中国有色金属学报*, 2014, 24(2): 476-483.
- [21] XU X T, GE Y X, WANG H, et al. Sol-gel synthesis and enhanced photocatalytic activity of doped bismuth tungsten oxide composite[J]. *Mater. Lett.*, 2016, 73: 385-393.
- [22] 蔡宗英, 邢献然, 刘桂荣, 等. 熔盐法合成 PbTiO_3 粉体及其表征[J]. *金属学报*, 2006, 42(1): 109-112.
- [23] 刘自力, 秦祖赠, 韦江慧. 焙烧温度对钨酸铋光催化剂的影响[J]. *广西大学学报(自然科学版)*, 2006, 31(1): 82-85.
- [24] 王丹军, 申会东, 郭莉, 等. 三维介孔 Bi_2WO_6 光催化剂的制备及无机离子对其光催化活性的影响[J]. *材料工程*, 2016, 44(2): 8-16.
- [25] LIU X N, LU Q F, LIU J H. Electrospinning preparation of one-dimensional $\text{ZnO}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ heterostructured sub-microbelts with excellent photocatalytic performance [J]. *J. Alloys Compd*, 2016, 662: 598-606.
- [26] 李双明, 刘慧, 于三三, 等. 柠檬酸溶胶-凝胶法制备纳米铜[J]. *中国粉体技术*, 2013, 19(6): 49-53.
- [27] ZHAO G, LIU S W, LU Q F, et al. Fabrication of electrospun Bi_2WO_6 microbelts with enhanced visible photocatalytic degradation activity [J]. *J. Alloys Compd*, 2013, 578: 12-16.