

$\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合型催化剂的制备及其可见光光催化性能

桂明生* 王鹏飞 袁 东 杨易坤

(四川理工学院材料与化学工程学院, 自贡 643000)

摘要: 利用溶剂热法, 把 Bi_2WO_6 纳米颗粒植入 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 层间和表面成功地制备了 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合型光催化剂。通过 XRD、SEM、TEM、BET 和 UV-Vis 分别对样品的结构、组成、形貌、比表面积、光学性能进行了表征。结果表明, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 层状结构被部分剥离成碎片且与 Bi_2WO_6 纳米颗粒形成了复合物。 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合型光催化剂与单一 Bi_2WO_6 相比不仅扩展了可见光的响应范围、增大了比表面还加速了光生电子与空穴的分离。结果表明, Bi_2WO_6 的最佳负载量为 60wt% 时, 复合型光催化剂具有最高的可见光催化活性且性能稳定、易回收。

关键词: 光催化; 复合物; 钨酸铋; 氮化碳; 罗丹明 B

中图分类号: O614.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2013)10-2057-08

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.330

Synthesis and Visible-Light Photocatalytic Activity of $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{g-C}_3\text{N}_4$ Composite Photocatalysts

GUI Ming-Sheng* WANG Peng-Fei YUAN Dong YANG Yi-Kun

(College of Materials and Chemical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong, Sichuan 643000, China)

Abstract: The $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composite photocatalysts were successfully synthesized by implanting Bi_2WO_6 nanoparticles into the interlayer and surface of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ using a solvothermal method. The prepared samples were characterized by XRD, SEM, TEM, UV-Vis, BET and photodegradation of RhB for comprehensive structural, morphological, specific surface area and visible-light properties. This results show the interlayer structure of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ was partially peeled and formed $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{g-C}_3\text{N}_4$ photocatalyst. The 60 wt% $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{g-C}_3\text{N}_4$ photocatalysts possess enhanced photocatalytic activity than the single phase Bi_2WO_6 and $\text{g-C}_3\text{N}_4$ under visible light, which can be ascribe to its wide visible light reponse, large surface area and high quantum efficiency. In addition, the $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composite is not only highly stable but also easy to be collected.

Key words: photocatalytic; composite; Bi_2WO_6 ; $\text{g-C}_3\text{N}_4$; Rhodamine B

0 引 言

半导体光催化技术是最有可能借助太阳光实现消除环境污染的方法之一^[1-3]。但是, 利用光催化技术降解水或大气中有机污染物的研究仍处于理论和实验阶段^[4]。锐钛矿 TiO_2 作为常用的光催化剂, 由于其能带(3.2 eV)较宽, 只能被紫外光所激发, 限制了对

太阳光的利用^[5]。为了有效利用太阳光, 寻找高效的可见光型催化剂成为发展光催化技术的一项重要任务^[6-9]。最近, 各种各样具有可见光响应的氧化物、硫化物和聚合半导体光催化剂相继受到重视, 如 BiVO_4 ^[10]、 Bi_2MoO_6 ^[11]、 CdS ^[12]、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ^[13]等。然而, 单一相催化剂通常因量子效率较低而使其光催化性能表现的不够理想。

收稿日期: 2013-04-24。收修改稿日期: 2013-05-20。

四川理工学院人才引进(No.2012RC05)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: guimingsheng@126.com

Bi_2WO_6 作为一种新型可见光光催化剂,禁带宽度为 2.7 eV,因具有较好的可见光催化性能成为近几年研究的热点。然而,单一相的 Bi_2WO_6 除了具有低的量子效率外,还因对可见光利用率不高(约 $\lambda < 450 \text{ nm}$),限制了它在光催化方面的应用。为了加强 Bi_2WO_6 的光催化性能,非金属或金属离子掺杂成为提高其光催化性能的常用方法^[14-16]。然而,掺杂通常会在半导体内引起晶格缺陷而成为捕获光生电子的陷阱,导致部分光生电子不能到达催化剂表面,最终使催化效率提高的程度非常有限。相比于掺杂,不同半导体之间组成的复合型光催化剂在提高量子效率方面表现的更为突出^[17-19]。

在众多半导体催化剂中,类石墨型氮化碳($\text{g-C}_3\text{N}_4$)禁带值为 2.7 eV 是氮化碳中最稳定的同素异形体,具有层状结构,在生物、催化和能源储备方面都有很好的应用前景^[20-24]。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 层间结构具有一定的层间距,理论上具有大的比表面积,作为光催化剂在对污染物的吸附和加速电子转移方面有一定的优势。然而,事实上通过高温聚合制备的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 样品比表面积很低,主要是由于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在煅烧的过程中层状结构团聚现象严重^[25]。因此,制备分散性良好的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 成为提高其光催化性能的有效途径之一。

本文采用简单溶剂热法成功地把 Bi_2WO_6 纳米颗粒植入 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 层间,致使其层间距不断变大直至部分发生分离,形成了分散性相对较好的 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合型光催化剂。在可见光照射下,对罗丹明 B 的降解试验中 60wt% $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合型催化剂表现出了优异的光催化性能。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

$\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的制备:适量的三聚氰胺置于陶瓷坩埚中,在马弗炉内没有保护气体的条件下,550 °C 恒温加热 2 h,反应停止后自然冷却至室温,研磨。

$\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的制备:适量的 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 在超声作用下完全溶解于 30 mL 的乙二醇(EG)中,0.2 g 的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 粉末加入到上述溶液中,再次超声 30 min 接着搅拌 20 min 后,加入 10 mL 含有 1 mmol $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的乙二醇溶液继续搅拌 1 h。最后,将混合溶液转移到水热反应釜中,160 °C 恒温加热 12 h,待反应停止自然冷却至室温后,样品经离心、洗涤、干燥、研磨得 Bi_2WO_6 负载量不同的 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 样品。为了对比,在没有 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的情

况下利用上述方法制备单一相的 Bi_2WO_6 。

1.2 催化剂的表征

样品 XRD 测试在德国 Bruke-D8 型 X 射线衍射仪上进行,采用 $\text{Cu K}\alpha$ 为辐射源, $\lambda=0.154\ 059\ 80 \text{ nm}$,管压 40 kV,管流 40 mA,扫描范围 $2\theta=10^\circ\sim 90^\circ$;使用英国 Kratos Analytical 公司 Axis Ultra DLD X 射线光能谱仪(XPS)分析样品表面原子组成及其状态,仪器采用单色 Al 靶 X 射线源($h\nu=1\ 486.6 \text{ eV}$)及 DLD 检测器,结合能值以碳 $\text{C1s}(284.60 \text{ eV})$ 校正;采用日本 JEOL JSM-6380-LA 型扫描电子显微镜(SEM)观察样品的形貌和颗粒分布状况;采用日本 JEOL JEM 2010 透射电子显微镜(TEM)和高分辨透射电镜(HRTEM)分析样品的透视影像和晶体的晶面间距;采用日本日立 UV-3010 紫外光谱仪(UV-Vis)进行固体紫外可见光谱分析,仪器以 BaSO_4 作对比,以积分球作为光信号收集器;使用北京分析仪器技术公司 ST-08A 比表面分析仪(BET)分析样品的比表面积。

1.3 催化剂的评价

光催化降解实验采用 300 W 卤钨灯作光源,使光通过波长大于 420 nm 的滤波片,过滤掉紫外光部分。套杯外层通入冷凝水以确保催化反应的温度恒定。以浓度为 $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、体积为 100 mL 的罗丹明 B 溶液为目标降解物,催化剂加入量为 0.10 g。光反应前先暗吸附搅拌 30 min 以确保达到吸附平衡,开灯后每 1 h 取样一次,每次取样 6 mL,反应 3 h。取样后用高速离心机以 $16\ 000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度离心分离两次,去除试样中残留的少量催化剂,使用紫外可见光谱仪检测其上层清液的吸光值(最大吸收波长 $\lambda=554 \text{ nm}$,或者在波长范围 300~800 nm 进行扫描)。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

XRD 能够提供晶体组成、结构和相态的信息,不同 Bi_2WO_6 负载的 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 样品 XRD 谱图如图 1 所示。单一 Bi_2WO_6 样品的衍射峰完全与斜方晶相 Bi_2WO_6 的标准卡片(PDF No.73-1126)一致,这表明所制备样品为纯相的 Bi_2WO_6 (图 1A(e))。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在衍射角 2θ 为 27.38° 和 13.04° 两处的特征峰(图 1A(a)),分别对应于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (PDF No.87-1526)卡片中的(002)和(100)晶面,说明所合成样品中有三-S-三嗪单元存在^[26-27]。另外,在 27.38° 处的最强峰是芳香环系

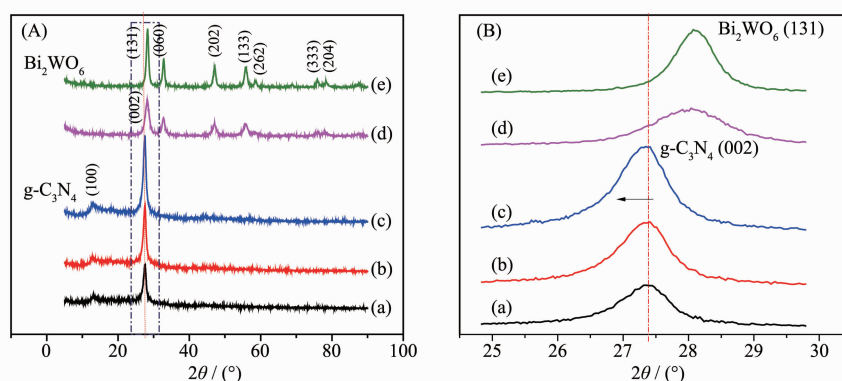


图 1 (A) $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 负载不同含量 Bi_2WO_6 后的 XRD 谱图(a) $\text{g-C}_3\text{N}_4$, (b) 5wt%, (c) 10wt%, (d) 60wt%, (e) Bi_2WO_6 ; (B) A 图中 $25^\circ \sim 30^\circ$ 衍射角范围的 XRD 放大图

Fig.1 (A) XRD patterns of the $\text{g-C}_3\text{N}_4$ is loaded different Bi_2WO_6 (a) $\text{g-C}_3\text{N}_4$, (b) 5wt%, (c) 10wt%, (d) 60wt%, (e) Bi_2WO_6 ; (B) Enlarge patterns of the figure A at 2θ from 25° to 30°

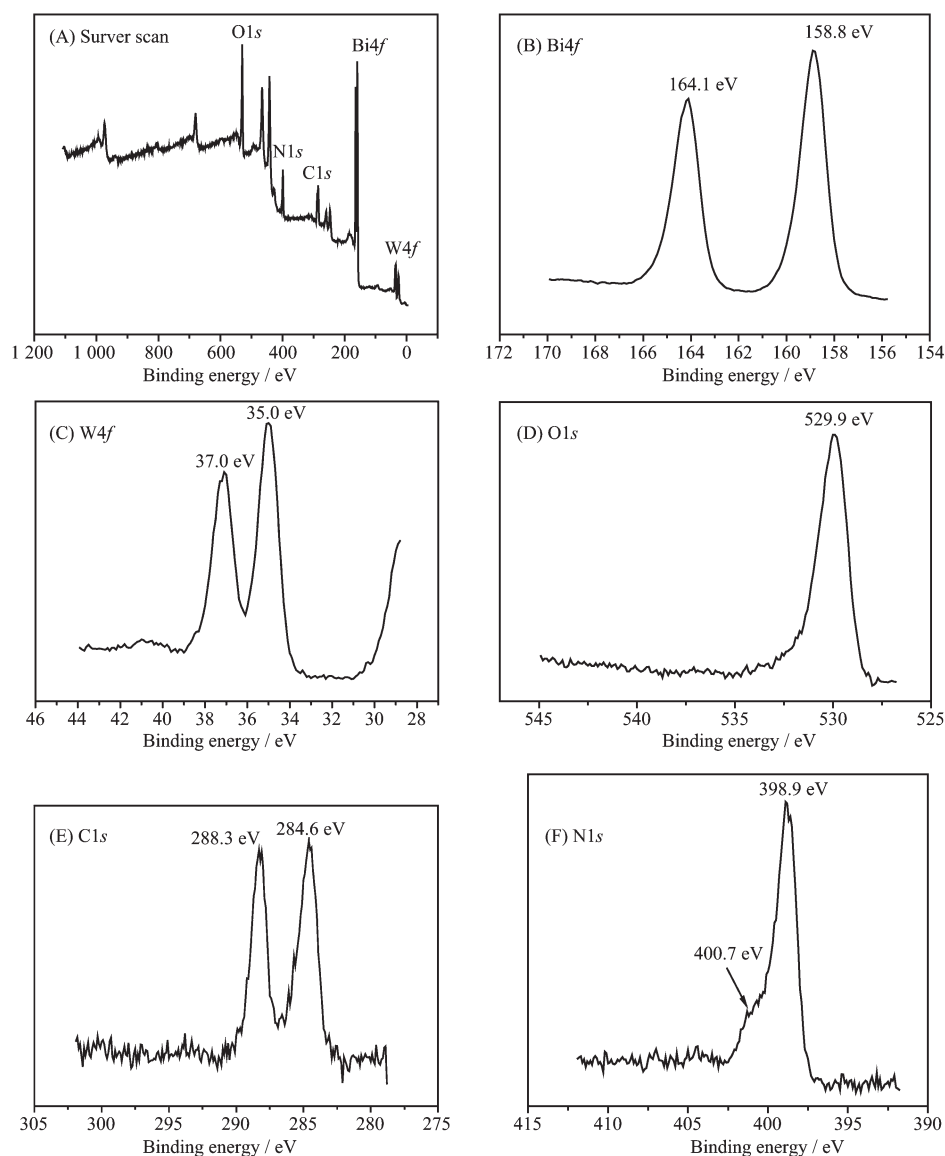
统典型的层间堆垛峰,其 d (晶格间距)值对应着夹层间距;位于 13.04° 处的(100)晶面对应的晶格间距明显低于一个 Melem(CN 环)单元的距离,是结构中存在较小倾斜角引起的^[28]。随着 Bi_2WO_6 负载量的不断增大, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 对应的(100)特征峰逐渐消失,这主要是由 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 含量不断减少造成的;在 Bi_2WO_6 含量从 5wt% 增大到 10wt% 的过程中, 27.38° 处的 (002) 特征峰与单一相 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 对应的特征峰比较,位置上明显发生了向小角度移动的现象(图 1B(b)和(c)),这表明随着 Bi_2WO_6 含量的增大 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的层间距略有变大;当 Bi_2WO_6 含量增大到 60wt% 时,因 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 含量较低其(002)特征峰消失,与此同时,在 28.2° 处出现了 Bi_2WO_6 的(131)特征峰(图 1B(d))。

为了进一步确定复合型催化剂 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 样品的组成,XPS 对样品 60wt% $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 中各元素在不同键合状态下结合能的差别进行了分析,结果如图 2 所示。所有结合能数据已经根据 $\text{C}1s$ 标准结合能 284.60 eV 进行了校准。图 2A 是样品的全谱扫描图,由图可知,样品中除了含有 Bi、W、O、C 和 N 元素外,没有其它元素存在,这说明样品的纯度很高。图 2B、C、D 分别是 $\text{Bi}4f$ 、 $\text{W}4f$ 和 $\text{O}1s$ 内层电子结合能的特征峰。 $\text{Bi}4f$ 显示出两个特征峰(图 2B),分别为对应于 $\text{Bi}4f_{7/2}$ (158.8 eV)和 $\text{Bi}4f_{5/2}$ (164.1 eV)的内层电子,与标准数值比较,可以定性为 Bi^{3+} ;同样,根据 $\text{W}4f$ ($\text{W}4f_{7/2}$:35.0 eV; $\text{W}4f_{5/2}$:37.0 eV)和 $\text{O}1s$ ($\text{O}1s$:529.9 eV)的结合能位置可以确定在 60wt% $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 中 W 和 O 元素分别是以 W^{6+} 和 O^{2-} 的形式存在^[30](图 2C 和 D),但在 60wt% $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 中 $\text{Bi}4f$ 、 $\text{W}4f$ 和 $\text{O}1s$ 的结合能位置与单一相 Bi_2WO_6 比较分别正移了 0.6、0.5 和 0.3 eV,这主要

是由于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 与 Bi_2WO_6 形成复合物后, Bi^{3+} 、 W^{6+} 和 O^{2-} 周围的局部环境和电子密度发生改变而引起的^[31],这表明样品中不仅有 Bi_2WO_6 物相存在而且其表面原子还受到了外来负载物的影响。 $\text{C}1s$ 显示的结合能分别在 284.6 eV 和 288.3 eV 处(图 2E),其中 288.3 eV 处可归属于 C-N-C 键的结合能^[32],而 284.6 eV 处的则是由于设备表面外来碳造成,与样品无关。从样品 $\text{N}1s$ 的特征峰可知(图 2F),在 398.9 eV 和 400.7 eV 两处的特征峰分别对应于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 结构中 C-N-C 和 C=N-C 键的结合能且与已知文献中的报道一致^[32-34],证明了样品中 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 物相的存在。根据上述表征,结合 XRD 测试结果,所得样品是由 Bi_2WO_6 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 物相组成的复合物。

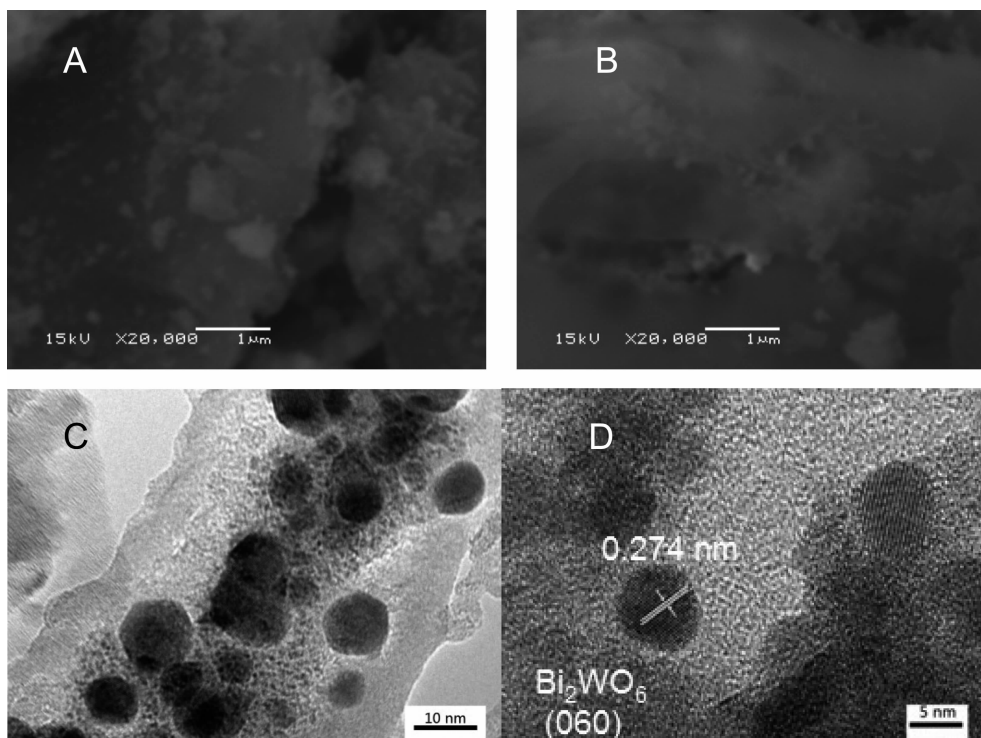
图 3 是 60wt% $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 样品的 SEM 和 TEM 照片,由图 3A 可以看出,样品是由相对分散的薄层碎片和其表面的纳米颗粒组成。从样品的正面可以清楚的观察到,纳米颗粒不仅仅负载与薄层碎片的表面,另一部分已镶入了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的表层断面内(图 3B)。图 3C 和 D 分别是样品的 TEM 和 HRTEM 图像,由图可知,即使在超声作用 30 min 后,纳米颗粒仍均匀的负载于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 碎片上(图 3C),被负载的纳米颗粒通过 HRTEM 表征可知,其晶格条纹间距(0.274 nm)对应着斜方晶相 Bi_2WO_6 的(060)晶面(图 3D),这表明通过简单的溶剂热法成功的制备了 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合型光催化剂。

为了进一步解释不同含量 Bi_2WO_6 对 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 形貌的影响情况,一系列不同 Bi_2WO_6 含量的 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 样品被 SEM 表征,结果如图 4 所示。图 4A 和 B 分别是 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 不同侧面的 SEM 图,可以看出,在高温煅烧下制备的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 整体形貌是大块状结构;

图 2 60wt% $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 XPS 谱图Fig.2 XPS analysis of the 60wt% $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{g-C}_3\text{N}_4$

从块状体侧面仔细观察可以发现,块状体是由许多相对薄的碎片堆积而成,整体结构并不紧密,有许多空隙存在。随着 Bi_2WO_6 负载量从 5wt% 增大到 10wt% 的过程中,由图 4C 和 D 可知, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 块状体层间距逐渐有变大的迹象且层间被植入许多纳米颗粒。当 Bi_2WO_6 含量继续增加至大于 60wt% 后(图 4E 和 F),大块状结构在整体范围内减少,代替出现的是许多相对薄的碎片状物质。此现象的出现可能是由于块状 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 随着 Bi_2WO_6 纳米颗粒在其层间的不断插入,最终部分解体,形成了相对分散的碎片所引起的。它与在 XRD 表征中,随 Bi_2WO_6 负载量增加, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 特征峰向小角度移动的结果一致。

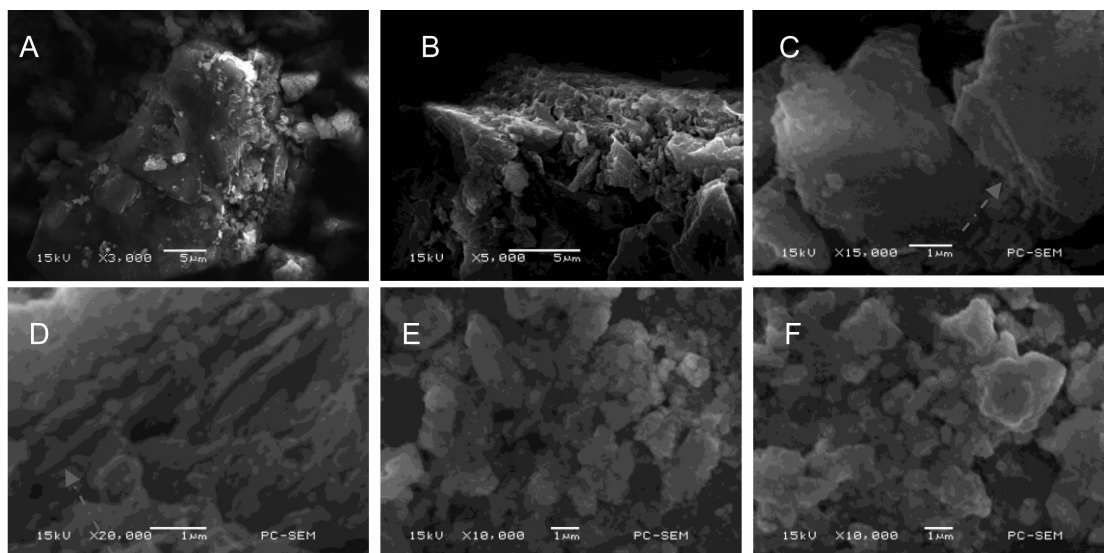
具有大的比表面积对光催化剂而言是至关重要的,它既有利于光的捕获也有利于对降解物的吸附和传输^[35-36]。样品 60wt% $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 Bi_2WO_6 比表面积和孔容通过 N_2 吸附-脱附等温线被测试如图 5A、B 和 C 所示。由图可知,上述 3 个样品的吸附-脱附等温线是 IV 类型(Brunauer-Deming-Deming-Teller(BDDT)分类),这预示着样品有间隙孔存在(间隙空直径 2~50 nm)^[37-38],等温线则显示为 H3 滞环,说明这些间隙孔可能是由颗粒聚集而引起的狭缝状微孔^[39]。表 1 是样品 60wt% $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 Bi_2WO_6 比表面积和孔容的测试结果。由表中可知,复合型光催化剂 60wt% $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的比表



(A, B) SEM images at different section of the sample, (C) TEM and (D) HRTEM images of the sample

图 3 样品 60wt% Bi₂WO₆/g-C₃N₄ 的 SEM 和 TEM 图

Fig.3 SEM and TEM images of the 60wt% Bi₂WO₆/g-C₃N₄ sample



(A, B) g-C₃N₄, (C) 5wt%, (D) 10wt%, (E) 60wt% and (F) 80wt% Bi₂WO₆

图 4 不同 Bi₂WO₆ 含量时 Bi₂WO₆/g-C₃N₄ 样品的 SEM 图

Fig.4 SEM images of the Bi₂WO₆/g-C₃N₄

表 1 Bi₂WO₆/g-C₃N₄ 和 Bi₂WO₆/g-C₃N₄ 的比表面和孔容

Table 1 BET and pore volume of the Bi₂WO₆, g-C₃N₄ and 60wt% Bi₂WO₆/g-C₃N₄

Sample	Bi ₂ WO ₆	g-C ₃ N ₄	60wt% Bi ₂ WO ₆ /g-C ₃ N ₄
$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	18.7	18.3	41.9
Pore volume / ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	0.085	0.12	0.21

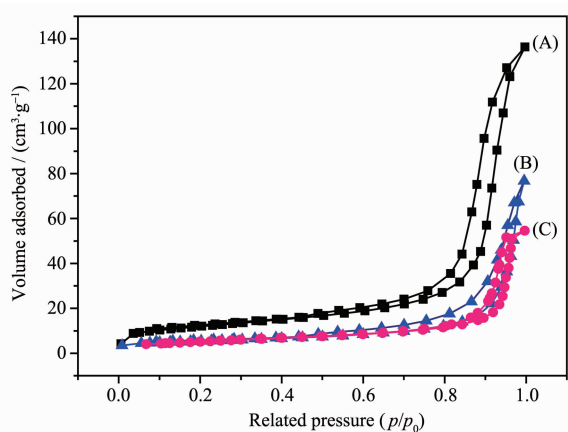


图 5 N_2 吸附-脱附等温线(A) 60wt% $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、(B) $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 Bi_2WO_6 (C)

Fig.5 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of the 60wt% $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{g-C}_3\text{N}_4$ (A), $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (B) and Bi_2WO_6 (C)

面积远大于单一的 Bi_2WO_6 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$, 这可能是由于块状 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 被部分剥离成相对分散的碎片所造成。另外, 从各样品的孔容数值可以看出, 样品 60wt% $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的孔容是 $0.21 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 比单一的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ($0.085 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$) 和 Bi_2WO_6 ($0.12 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$) 大出许多, 这可能是由于 Bi_2WO_6 纳米颗粒在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 碎片表面负载堆积所造成的。

通过以上的结果与讨论可知, 在溶剂热法制备过程中, 大块状 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 被部分剥离和 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合催化剂的形成过程可推理如图 6 所示。首先 Bi^{3+} 与乙二醇(EG)络合形成透明溶液, 在 Bi^{3+} -EG 透明溶液进入 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 层间后, 由于 EG 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 表面形成分子氢键, 使 Bi^{3+} 最终通过 EG 连接在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的表面上。当加入 W^{6+} -EG 溶液后, 由于络合作用 Bi_2WO_6 沉淀并不会马上出现^[40], 而溶液中的 W^{6+} -EG 也逐渐进入块状 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的层间。之后, 随着反应温度不断升高络合作用被破坏, 层间被释放的 Bi^{3+} 与 WO_4^{2-} 相遇产生了 Bi_2WO_6 纳米颗粒。随着反应时间

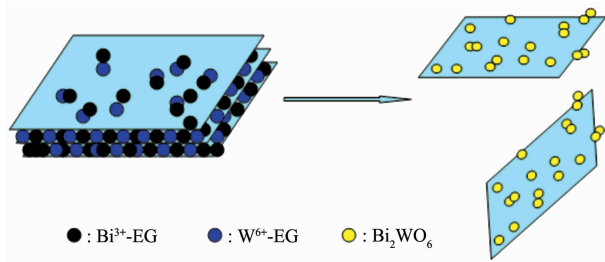


图 6 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合催化剂的形成机理

Fig.6 Formation mechanism of the $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composite

的进行, Bi_2WO_6 纳米颗粒在已产生的晶核基础上不断结晶生长, 层间距变大, 直至层状结构发生部分分离。与此同时, Bi_2WO_6 纳米颗粒因牢固的负载在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 碎片上形成了 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合型光催化剂。

2.2 可见光光催化活性

使用紫外-可见光谱仪对所合成样品 Bi_2WO_6 、60wt% $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 进行了紫外漫反射表征, 结果如图 7 所示。从图中可见, 3 种样品都在可见光区有较强的吸收。然而, 与单一相 Bi_2WO_6 (图 7A) 相比, 复合型光催化剂 60wt% $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{g-C}_3\text{N}_4$ (图 7B) 对可见光的吸收发生了明显的红移。这可能是由于 Bi_2WO_6 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (图 7C) 共同敏化作用的结果^[41], 同时也间接地说明了复合型光催化剂相对与单一相 Bi_2WO_6 更能有效的利用太阳光。

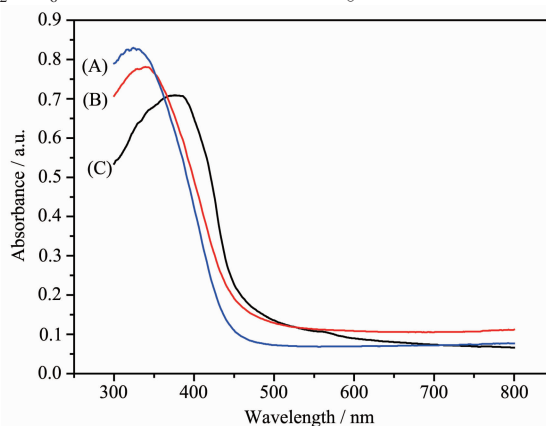
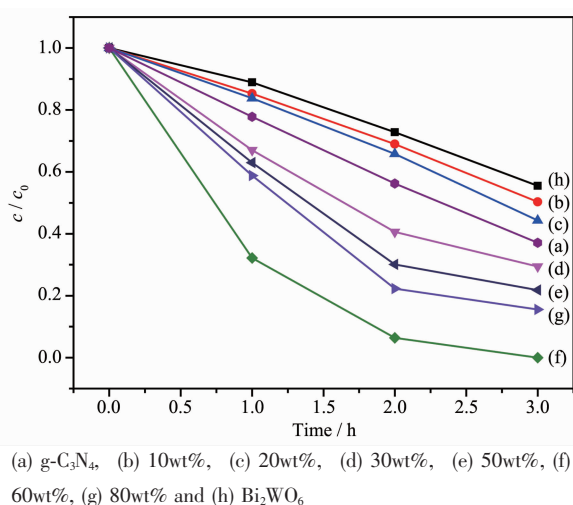


图 7 Bi_2WO_6 (A), 60wt% $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{g-C}_3\text{N}_4$ (B) 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (C) 样品的紫外-可见漫反射光谱

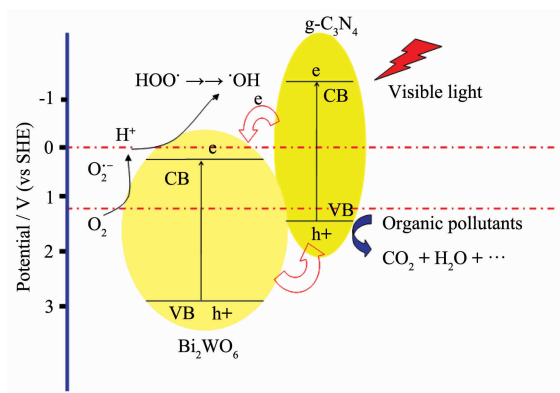
Fig.7 UV-Vis absorption spectra of (A) Bi_2WO_6 , (B) 60wt% $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{g-C}_3\text{N}_4$ and (C) $\text{g-C}_3\text{N}_4$

为了评价所合成的催化剂的光催化性能, 在可见光照射下, 使用罗丹明 B 稀溶液作为模拟污染物进行光催化降解实验。如图 8 是不同样品对罗丹明 B 的降解图, 由图可见, 单一相 Bi_2WO_6 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在 3 h 内对罗丹明 B 的降解率分别是 45% 和 56%。然而, 复合型光催化剂 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的催化活性则受 Bi_2WO_6 负载量的影响。起初, 随着 Bi_2WO_6 负载量的增加, 复合型光催化剂的催化活性逐渐增强, 在 60wt% Bi_2WO_6 时达到最佳, 3 h 内完全降解罗丹明 B。之后, 随着 Bi_2WO_6 含量的增加复合催化剂活性有所下降。这可能是由于过量 Bi_2WO_6 纳米颗粒的负载会导致 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 表面上的活性位点减少。

复合型催化剂 60wt% $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 具有高光催化活性的主要原因可归结于以下几点: (1) $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 Bi_2WO_6 具有相互匹配的能带位置关系 (g-

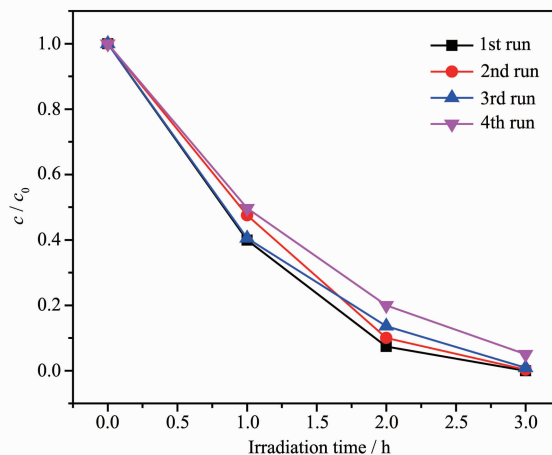
图 8 不同 Bi₂WO₆ 含量的复合样品对 RhB 的降解Fig.8 Effects of the Bi₂WO₆ content in the composite catalysts on the degradation of RhB

C₃N₄: $E_{CB}=-1.13$, $E_{VB}=1.57$ eV; Bi₂WO₆: $E_{CB}=0.24$ eV, $E_{VB}=2.94$ eV)^[42-45], 当 Bi₂WO₆ 成功的负载在 g-C₃N₄ 表面与层间后, 形成了复合结构, 在可见光照射下, 光生电子与空穴能够及时的分离, 提高了催化剂的量子效率, 机理如图 9 所示。(2) 经过溶剂热反应后, 块状 g-C₃N₄ 被部分分离成分散性相对均匀的碎片, 增大了催化剂的比表面积, 吸附能力增强。(3) 60wt% Bi₂WO₆/g-C₃N₄ 对光的吸收与单一的 Bi₂WO₆ 相比明显发生了红移, 可见光利用率增高。

图 9 可见光下 Bi₂WO₆/g-C₃N₄ 复合的光催化机理Fig.9 Schematic diagram of charge separation in a visible light irradiated Bi₂WO₆/g-C₃N₄ composite

除了具有高的催化活性外, 60wt% Bi₂WO₆/g-C₃N₄ 复合型光催化剂在回收利用上也克服了单一 g-C₃N₄ 粉末难以回收的缺点, 通过简单的离心即可回收。为了检验复合样品的稳定性, 回收催化剂后再加入相同体积和浓度的新鲜罗丹明 B 溶液重新进

行光催化降解实验, 分别暗吸附 30 min 和光照 3 h, 计算其降解效率, 反复 4 次循环, 实验结果如图 10 所示。由图可见, 经历 4 次循环利用后样品的光催化降解效率降低不足 5%, 这意味着样品在光催化降解污染物的过程中没有光腐蚀现象发生, 显示了良好的稳定性。

图 10 60wt% Bi₂WO₆/g-C₃N₄ 复合型光催化剂的回收和重复实验Fig.10 Reuse of the 60wt% Bi₂WO₆/g-C₃N₄ composite after the fourth run of photocatalytic reaction

3 结 论

通过一步简单溶剂热法成功地制备了复合型光催化剂 Bi₂WO₆/g-C₃N₄。利用各种表征手段对催化剂的结构、组成和形成机理进行了仔细的分析, 认为块状 g-C₃N₄ 部分被剥离成相对分散的碎片的主要原因是由于 Bi₂WO₆ 纳米颗粒在其层间不断植入所造成的。在可见光照射下, 以罗丹明 B 为模拟降解物, 60wt% Bi₂WO₆/g-C₃N₄ 复合型光催化剂显示出了优异的可见光光催化性能。这主要是由于所制得的复合型光催化剂与单一的 g-C₃N₄ 和 Bi₂WO₆ 相比具有更高的量子效率和大的比表面积。除此之外, 重复回收试验表明: 60wt% Bi₂WO₆/g-C₃N₄ 复合型光催化剂不仅具有很好的稳定性而且容易回收。

参考文献:

- [1] Zhang X W, Zhang T, Ng J W, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2010**, **44**(1):439-444
- [2] Denny I F, Permana E, Scott J, et al. *Environ. Sci., Technol.*, **2010**, **44**(14):5558-5563
- [3] WU Da-Wang (吴大旺), LI Shuo (李硕), ZHANG Qiu-Lin (张秋林), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue)*

- Xuebao*), **2012**,**26**(7):1383-1388
- [4] Tryk D A, Fujishima A, Honda K, *Electrochim Acta*, **2000**, **45**(15-16):2363-2376
- [5] Yang X F, Cui H Y, Li Y, et al. *ACS Catal.*, **2013**,**3**(3):363-369
- [6] Long M C, Cai W M, Cai J, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**(41):20211-20216
- [7] ZHANG Li(张丽), YAN Jian-Hui(阎建辉), ZHOU Min-Jie(周敏杰), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2012**,**28**(9):1827-1834
- [8] Xiao X, Hao R, Liang M, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2012**, **233-234**:122-130
- [9] Iwaszuk A, Nolan M, Jin Q L, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2013**, **117**(6):2709-2718
- [10] Fan H M, Jiang T F, Li H Y, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2012**,**116**(3):2425-2430
- [11] Saha D, Madras G, Row T N G, *Mater. Res. Bull.*, **2011**,**46**(8):1252-1256
- [12] Lee Y L, Chi C F, Liao S Y. *Chem. Mater.*, **2010**,**22**:922-926
- [13] Wang X C, Maeda K, Chen X F, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**,**131**(5):1680-1681
- [14] Barolo G, Livraghi S, Chiesa M, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2012**,**116**(39):20887-20894
- [15] Guzman F, Chuang S S C, Yang C. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2013**,**52**(1):61-65
- [16] Zhou H Y, Peng Y, Qin S C. *Chin. J. Chem.*, **2011**,**29**(11):2345-2349
- [17] Gui M S, Zhang W D. *Nanotechnology*, **2011**,**22**(26):265601
- [18] Gui M S, Zhang W D, Chang Y Q, et al. *Chem. Eng. J.*, **2012**,**197**:283-288
- [19] LI Ben-Xia(李本侠), WANG Yan-Fen(王艳芬), WU Yu-Lei(吴玉雷). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2012**,**28**(2):417-424
- [20] Liu Q, Zhang J. Y. *Langmuir*, **2013**,**29**(11):3821-3828
- [21] Dong G H, Zhang L Z. *J. Phys. Chem. C*, **2013**,**117**(8):4062-4068
- [22] Ma X G, Lü Y H, Xu J, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2012**,**116**(44):23485-23493
- [23] Li X H, Wang X C, Markus A. *ACS Catal.*, **2012**,**2**(10):2082-2086
- [24] Joseph A S, Steven H O, Nancy J D, et al. *ACS Catal.*, **2012**,**2**(6):1138-1146
- [25] Ge L, Han C C, Liu J. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2011**,**108-109**:100-107
- [26] Wang X C, Maeda K, Thomas A, et al. *Nat. Mater.*, **2009**,**8**(1):76-80
- [27] Zhang Y J, Thomas A, Antonietti M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**,**131**(1):50-51
- [28] Ge L. *Mater. Lett.*, **2011**,**65**(17-18):2652-2654
- [29] Zhang Y J, Mori T, Niu L, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2011**, **4**(11):4517-4521
- [30] Wu J, Duan F, Zheng Y, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**,**111**(34):12866-25871
- [31] Fumiaki A, Kohei N, Ryu A, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, **112**(25):9320-9326
- [32] Thomas A, Fischer A, Goettmann F, et al. *J. Mater. Chem.*, **2008**,**18**(41):4893-4908
- [33] Yang L, May P W, Yin L, et al. *Chem. Mater.*, **2006**,**18**(21):5058-5064
- [34] Raymundo P E, Cazorla A D, Linares S A, et al. *Carbon*, **2002**,**40**(4):597-608
- [35] Li X N, Huang R K, Hu Y H, et al. *Inorg. Chem.*, **2012**,**51**(11):6245-6250
- [36] Li W, Deng Y H, Wu Z X, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, **133**(40):15830-15833
- [37] Yu J G, Xiang Q J, Ran J R, et al. *CrystEngComm*, **2010**,**12**(3):872-879
- [38] Yu J G, Qi L F, Jaroniec M. *J. Phys. Chem. C*, **2010**,**114**(30):13118-1125
- [39] Yu X X, Yu J G, Cheng B, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, **113**(40):17527-17535
- [40] Shang M, Wang W Z, Xu H L. *Cryst. Growth Des.*, **2009**,**9**(2):991-996
- [41] Kroll P, Hoffmann R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**,**121**(19):4696-4703
- [42] Wang Y J, Bai X J, Pan C, et al. *J. Mater. Chem.*, **2012**,**22**(23):11568-11573
- [43] Li X N, Huang R K, Hu Y H, et al. *Chin. Inorg. Chem.*, **2012**,**51**(11):6245-6250
- [44] Ge L, Zuo F, Liu J K, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2012**,**116**(25):13708-13714
- [45] Dong G H, Zhang L Z. *J. Phys. Chem. C*, **2013**,**117**(8):4062-4068