

Br⁻掺杂 Bi₂WO₆ 的水热法合成及其可见光催化性能

张 田¹ 邹正光^{1,2} 何金云^{1,2} 龙 飞^{*,1,2} 王吉林^{1,2} 莫淑一^{1,2}

(¹ 桂林理工大学材料科学与工程学院, 桂林 541004)

(² 有色金属及材料加工新技术教育部重点实验室, 桂林 541004)

摘要: 以 Bi(NO₃)₃·5H₂O 和 Na₂WO₄·2H₂O 为主要原料, 采用水热法合成了纯相 Bi₂WO₆, 并对其进行非金属离子 Br⁻掺杂改性。采用 XRD、SEM、TEM、XPS、Raman、PL 和 DRS 研究了 Br⁻掺杂对 Bi₂WO₆ 的物相结构、形貌和可见光催化性能的影响。结果表明, Br⁻掺杂可有效提高 Bi₂WO₆ 的可见光催化性能, 当掺杂量(物质的量百分数)为 8% 时, 溴掺杂 Bi₂WO₆ 的光催化性能最好, 可见光照射 40 min 后, 可降解 96.73% 的罗丹明-B, 与未掺杂 Bi₂WO₆ 相比, 其降解率提高了 36.32%。

关键词: 钨酸铋; 水热法合成; Br 掺杂; 可见光催化

中图分类号: O613.43; O643.32+2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2017)06-0954-09

DOI: 10.11862/CJIC.2017.093

Hydrothermal Synthesis and Visible-Light Photocatalytic Performance of Br⁻ Doped Bi₂WO₆

ZHANG Tian¹ ZOU Zheng-Guang^{1,2} HE Jin-Yun^{1,2} LONG Fei^{*,1,2} WANG Ji-Lin^{1,2} MO Shu-Yi^{1,2}

(¹ School of Materials Science and Engineering, Guilin University of Technology,

Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi 541004, China)

(² Key Laboratory of Nonferrous Materials and New Processing Technology, Ministry of Education, Guilin, Guangxi 541004, China)

Abstract: Br⁻ ions doped Bi₂WO₆ was prepared using bismuth nitrate Bi(NO₃)₃·5H₂O and sodium tungstate Na₂WO₄·2H₂O as raw materials by hydrothermal synthesis method. The effect of Br⁻ doping on the phase structure, morphology and visible light catalytic properties of Bi₂WO₆ was investigated using XRD, SEM, TEM, XPS, Raman, PL and DRS. The results indicated that the visible-light-driven photocatalytic performance of Bi₂WO₆ was greatly enhanced after Br⁻ doping. When Br⁻ was doped with 8% of the amount (percentage of amount of substance), the Bi₂WO₆ photocatalyst displayed the best photocatalytic performance. It could decompose 96.73% RhB after 40 minutes irradiation, which was 36.32% higher than that of the pristine one.

Keywords: Bi₂WO₆; hydrothermal synthesis method; Br doping; visible-light-driven photocatalytic performance

0 引 言

随着现代生产技术的进步, 日益严重的能源短缺和环境污染问题成为世界各国社会发展中不可忽视的问题。因此, 自上世纪 70 年代, Fujishim 等^[1]发表了利用 n 型半导体 TiO₂ 单晶光解水制 H₂ 和

O₂ 的论文后, 光催化技术因可以利用太阳能降解有机污染物, 在环境污染治理方面拥有重要的应用前景, 引起了科研工作者的广泛关注和迅速发展。TiO₂ 以其优异的抗化学和光腐蚀性能、价格低廉等优点成为光催化材料的研究热点^[2-3], 但其禁带宽度在 3.2 eV 左右^[4], 无法被可见光激发, 因而极大

收稿日期: 2016-11-11。收修改稿日期: 2017-03-17。

国家自然科学基金(No.51662005)和广西自然科学基金(No.2014GXNSFFA118004)资助项目。

*通信联系人。E-mail: longf@glut.edu.cn

地限制了 TiO_2 的实际应用。因此,具有可优良见光催化活性材料的研究成为近几年光催化材料的研究热点。钨酸铋 Bi_2WO_6 (BWO)是最简单的 Aurivillius 氧化物之一,1999 年 Kudo 等^[9]首次报道了 Bi_2WO_6 光催化产 O_2 的性能,作为光电材料具有良好应用前景^[6-8]。类钙钛矿型 Bi_2WO_6 具有由八面体 WO_6^{6-} 层和 $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ 层相互交替排列的层状结构, WO_6^{6-} 八面体通过角共享彼此连接,这有利于光生电子和空穴的迁移^[9]。 Bi_2WO_6 具有良好的可见光光催化活性,例如,纳米晶 Bi_2WO_6 对染料的光降解率是 $\text{TiO}_2(\text{P-25})$ 的 8 倍^[10]。但 Bi_2WO_6 (2.7 eV) 的带隙相对较大,只能吸收 450 nm 以下的光,光生载流子的复合率较高^[11-12]。这些问题极大地限制了其作为光电材料的进一步应用。

近年来,研究人员尝试了多种方法来改善 Bi_2WO_6 的光催化活性。例如在 Bi_2WO_6 表面负载贵金属 Ag、Au 或 Pt 纳米颗粒,利用它们的表面等离子体共振 (SPR) 效应来增强 Bi_2WO_6 的光催化活性^[13-15]。一些研究人员尝试将 Bi_2WO_6 与具有离域共轭结构的碳材料结合,减少空穴电子对的复合,从而提高其光催化效率^[16]。但这两种方法并不能改变 Bi_2WO_6 的能带结构,增强其固有的光催化活性。离子掺杂已被证明是改善 Bi_2WO_6 光催化活性的另一种有效的方法。非金属元素可以取代 Bi_2WO_6 中的 O 原子,减小带隙宽度,从而提高光催化性能。特别是卤族元素,可有效提高半导体的光电性能^[17]。例如,Shi 等^[18]采用两步法合成了高活性的 F 离子掺杂的 Bi_2WO_6 ,研究了 F 取代对 Bi_2WO_6 晶体结构和光催化活性的影响,其光催化降解甲基蓝的性能得到了极大提高。Zhang 等^[19]以碘化钾为碘源制备了碘掺杂的 Bi_2WO_6 光催化剂,发现掺杂碘离子后,减小了晶粒尺寸,带隙变窄并产生了大量的氧空位,因而其光催化性能得到了很大的提高。

本文采用水热法合成了 Br 离子掺杂的 Bi_2WO_6 ,通过 XRD、SEM、TEM 和 XPS 等测试方法对产品的化学组成、晶型结构、形貌及光物理性能进行了表征。比较了不同 Br 离子掺杂浓度对 Bi_2WO_6 光催化性能的影响,以获得具有优异光催化性能的 Bi_2WO_6 产品。

1 实验部分

1.1 样品的合成

本研究中使用的试剂全部为分析纯,均购自国

药集团化学试剂有限公司。合成 Br 离子掺杂 Bi_2WO_6 的具体方法如下:称取 2.5 mmol $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 室温溶解于 20 mL 去离子水中,5 mmol $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液 80 °C 溶解于 25 mL 乙酸中,将 2 种溶液磁力搅拌混合 2 h,再将不同质量的 KBr (KBr 相对于 Bi_2WO_6 的物质的量百分数分别为 0、4%、8%、12%、16%) 加入到混合溶液中,得到白色悬浊液,将其注入到 100 mL 水热高压釜中,于 180 °C 下水热反应 15 h,然后自然冷却至室温。得到的沉淀物分别用去离子水和无水乙醇离心洗涤 3 次,在 80 °C 干燥 12 h,最后得到淡黄色的样品。随着 KBr 添加量的增加,产品分别标记为 BWO- x ($x=0,1,2,3,4$)。

1.2 样品的表征

采用 X 射线粉末衍射仪 (XRD, Panalytical, X'pert PRO 型) 以 $10^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 的扫描速率对样品的组成进行分析 ($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$, $U=40\ \text{kV}$, $I=40\ \text{mA}$, $2\theta=20^\circ\sim 80^\circ$); 采用场发射扫描电子显微镜 (FESEM, Hitachi, S-4800, 30 kV) 和透射电子显微镜 (TEM, JEOL, JEM-2100F) 对样品的微观形貌和显微结构进行表征 (200 kV); 采用 X 射线能谱仪 (EDS, Oxford, INCA IE 350) 和 X 射线光电子能谱仪 (XPS, Thermo Electron Corporation, ESCALAB 250Xi) 对样品的元素组成及存在形态进行分析; 采用 UV-Vis 分光光度计 (DSR, Shimadzu, UV-3600) 测试样品的光吸收性能 (以高纯 BaSO_4 为参比); 采用氮气吸附比表面积仪 (Quantachrome, NOVA 1200e) 测试样品的吸附-脱附性质; 采用荧光分光光度计 (PL, Agilent, VARIAN) 和激光拉曼光谱仪 (Raman, Thermo Fisher Scientific, DXR) 分别测试样品的荧光光谱和拉曼光谱。

1.3 光催化性能测试

光催化反应在 BL-GHX-V 型 (上海 Bilon) 光化学反应仪中进行。光源为 500 W 的氙灯 (氙灯与反应器之间加入滤光片, $\lambda>420\ \text{nm}$)。配置 50 mL 初始浓度为 $20\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的罗丹明 B^[20-21] 溶液于石英试管中,加入 50 mg 催化剂。在光催化反应前,将含有催化剂的罗丹明 B 悬浊液置于光化学反应器内避光磁力搅拌 60 min,使催化剂达到吸附-脱附平衡。然后打开光源,边照射边搅拌,每隔 10 min 取出约 5 mL 悬浊液,进行高速离心 ($10\ 000\ \text{r} \cdot \text{min}^{-1}$),以除去悬浊液中的催化剂颗粒,得到上层清液。采用 UV-Vis 光谱仪 (Shimadzu UV-3600) 测试 553 nm 波长 (罗丹明 B 的最大吸收波长) 处上层清液的吸光度。罗

丹明 B 的降解率 R 按照公式(1)计算:

$$R = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中: C_0 为罗丹明 B 溶液的初始浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); C_t 为光催化反应不同时间后罗丹明 B 溶液的浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。

2 结果与讨论

2.1 样品的物相分析

图 1 为不同 Br 掺杂量 Bi_2WO_6 样品的 XRD 图。所有样品的主要衍射峰均与正交结构的 Bi_2WO_6 (PDF No.39-0256)相一致,其中未掺杂 Bi_2WO_6 样品

的衍射峰强度较强,说明样品具有较高的结晶度。在 Br 离子掺杂样品的衍射图中没有发现与 Br 相关的衍射峰,说明 Br 离子掺杂并没有改变 Bi_2WO_6 的正交结构(图 1a)。从放大的 XRD 图(图 1b),我们发现在掺杂之后衍射峰向高角度有微弱偏移,这可能是因为微量 Br 离子取代 O^{2-} 后发生了较小的晶格畸变。

2.2 样品的化学组成分析

图 2 为 Br 离子掺杂量为 8% 时样品的 XPS 图谱。从样品的全谱扫描图(图 2a)可以看出,样品主要含有 Bi、W、O、Br 和 C 元素(其中的 C 元素是由于在

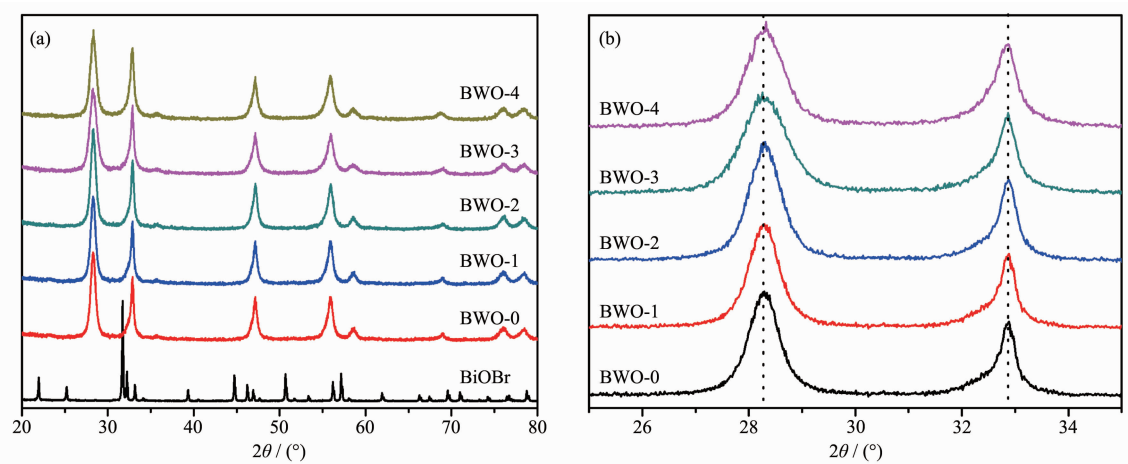
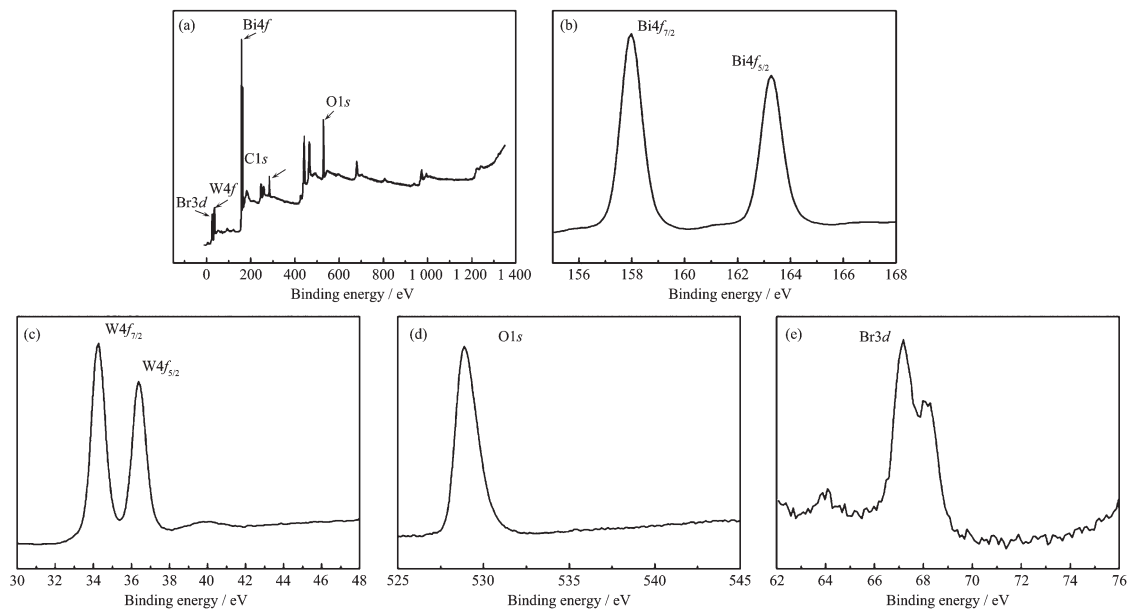


图 1 不同掺杂量 BWO- x ($x=0, 1, 2, 3, 4$)样品的 XRD 图

Fig.1 X-ray diffraction patterns of the BWO- x ($x=0, 1, 2, 3, 4$) samples



(a) Whole spectral; (b) Bi 4f; (c) W 4f; (d) O 1s; (e) Br 3d

图 2 BWO-2 样品的 XPS 谱图

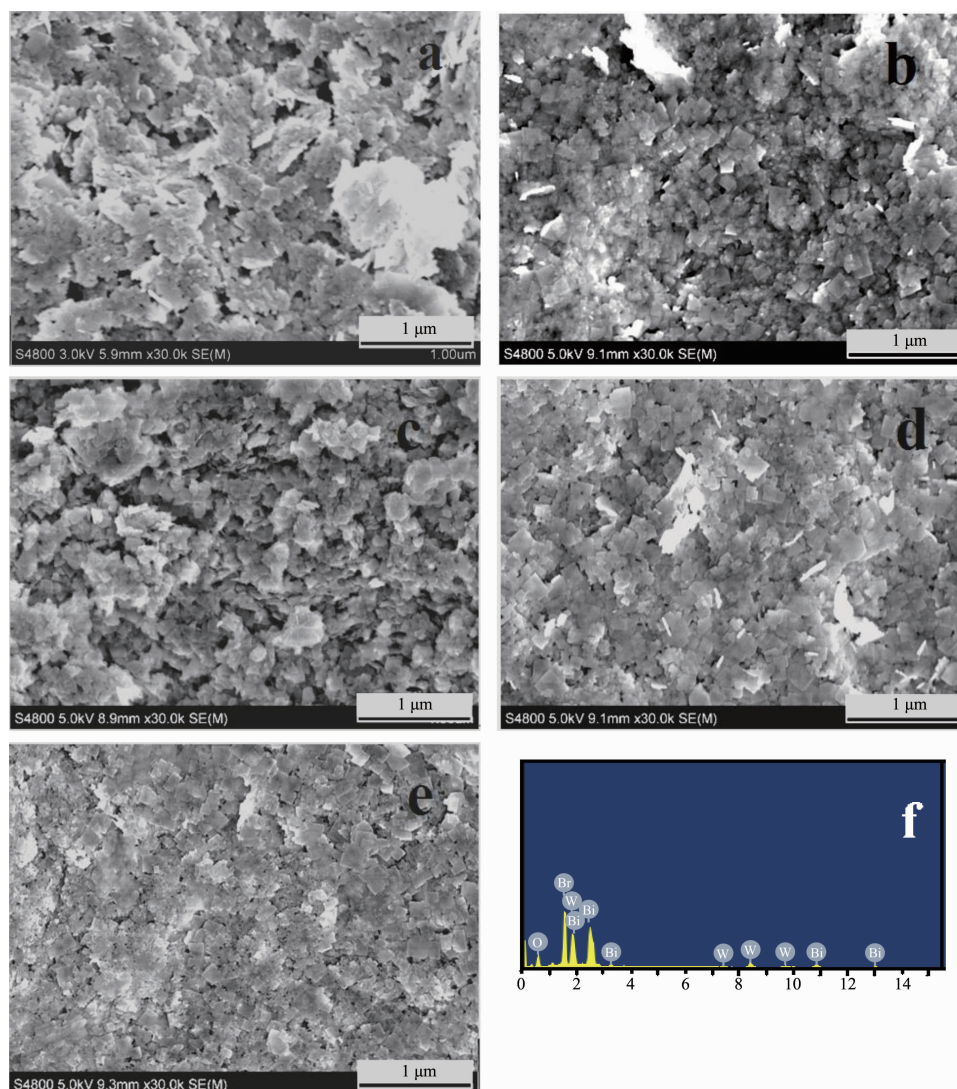
Fig.2 XPS spectra from the surface of 8% Br- Bi_2WO_6 samples

样品制备和测量过程中有机物的污染造成的)。图 2b、2c、2d 分别是 $\text{Bi}4f$ 、 $\text{W}4f$ 和 $\text{O}1s$ 的电子结合能特征峰。 $\text{Bi}4f$ 显示出 2 个特征峰, 分别对应于 $\text{Bi}4f_{7/2}$ (157.9 eV) 和 $\text{Bi}4f_{5/2}$ (163.2 eV), 与标准数值比较后, 可以定性为 Bi^{3+} ; 根据 $\text{W}4f$ 显示的 2 个特征峰 $\text{W}4f_{7/2}$ (34.2 eV)、 $\text{W}4f_{5/2}$ (36.1 eV) 和 $\text{O}1s$ 的特征峰 (528.9 eV) 的结合能位置确定 W 和 O 元素分别是以 W^{6+} 和 O^{2-} 的形式存在。由图 2e 可以清晰地看见样品的 $\text{Br}3d$ 特征峰 (67.3 eV), 结合 XRD 分析得出样品 Br 离子的有效掺入^[22-23]。

2.3 样品的形貌分析

图 3 为不同 Br 离子掺杂量的 Bi_2WO_6 样品的 FESEM 图及 Br 离子掺杂量为 8% 样品 EDS 图。从

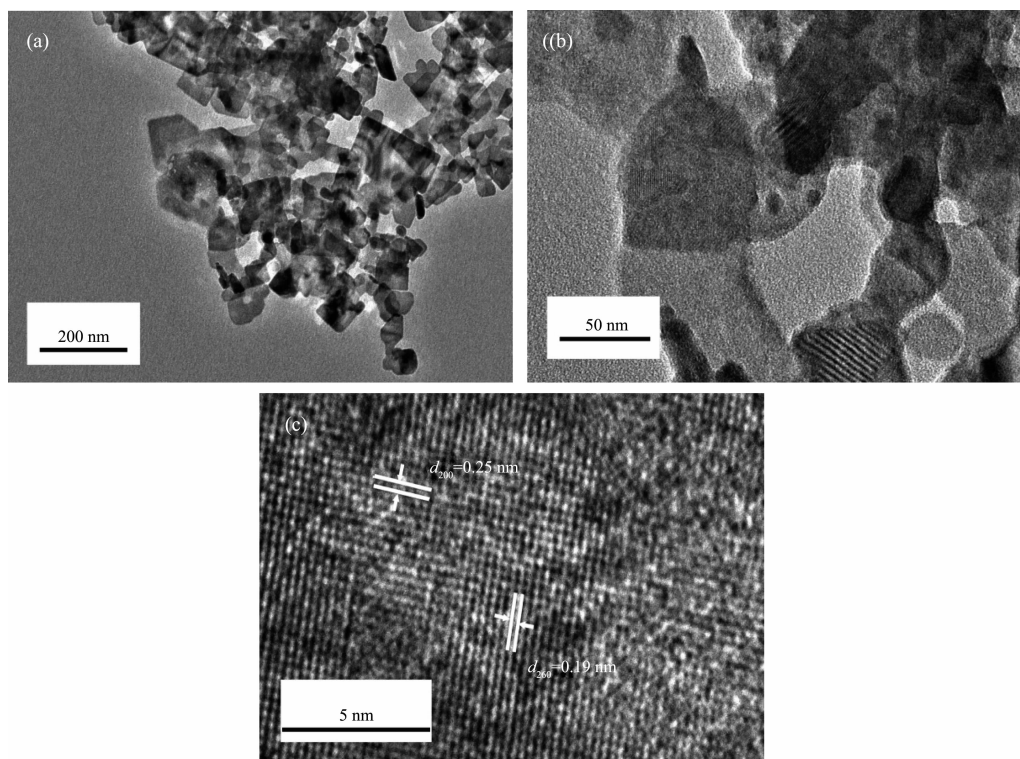
图中可以看出, 纯相的 Bi_2WO_6 样品(图 3a)由不规则的片状结构组成, 其颗粒大小为 $0.2\sim 1\ \mu\text{m}$ 。这种片状结构的形成与 Bi_2WO_6 晶体具有的各向异性生长特性有关。随着 Br 离子掺杂量的增加, 产品的颗粒减小, 当 Br 离子的掺杂量为 8% 时(图 3b~e), 产品主要由大小为 $100\ \text{nm}\sim 0.5\ \mu\text{m}$ 的颗粒组成, 说明 Br 离子的掺杂抑制了 Bi_2WO_6 晶体的生长。图 3f 为 Br 离子的掺杂量为 8% 时, 样品的 X 射线能谱分析 (EDS)。从图 3f 可以看出, EDS 的主峰分别对应 Bi、W、O 和 Br 元素, 没有检测到其他杂质元素的峰, 说明样品中有 Br 的存在。图 4 为未掺杂 Bi_2WO_6 与 Br 离子的掺杂量为 8% 时样品的透射电镜 (TEM) 和高分辨率透射电镜 (HRTEM) 照片。从 TEM 图可以看



(a) Undoped, (b) 4%, (c) 8%, (d) 12%, (e) 16%; (f) EDS spectra of 8% Br- Bi_2WO_6 sample

图 3 不同 Br 掺杂量 Bi_2WO_6 样品的 SEM 图像

Fig.3 FE-SEM images of the Br-doped Bi_2WO_6 samples



(a) Low resolution TEM image; (b, c) High resolution TEM (HRTEM) image

图 4 8% Br-Bi₂WO₆ 样品的 TEM 图像

Fig.4 TEM image of the 8% Br-Bi₂WO₆ samples

表 1 不同 Br 离子掺杂量的 Bi₂WO₆ 样品的元素组成

Table 1 Elements composition of the Br-doped Bi₂WO₆ samples

Sample	$n_{\text{Br}} / \%$	$n_{\text{W}} / \%$	$n_{\text{O}} / \%$	$n_{\text{Br}} / \%$	$n_{\text{Br}}:n_{\text{W}}:n_{\text{O}}:n_{\text{Br}}$
BWO-0	16.18	7.90	67.31	0	2.04:1:8.52
BWO-1	17.46	8.51	59.57	0.36	2.05:1:7.0:0.054
BWO-2	17.07	8.54	61.39	0.69	1.99:1:7.2:0.081
BWO-3	16.17	7.98	59.57	1.05	2.02:1:7.4:0.131
BWO-4	17.46	7.29	55.00	1.19	2.39:1:7.5:0.163

出, 样品中的部份颗粒大小为 100~200 nm。样品 (200) 晶面和 (260) 晶面的晶格间距分别为 0.25 和 0.19 nm。不同 Br 离子掺杂量的 Bi₂WO₆ 样品的能谱数据如表 1。从表 1 可知样品中 Br 离子的存在, 并且随着 Br-掺杂量的增加, 样品中 Br-的含量也随之增加, 与未掺杂的样品相比, 掺杂后的样品 O²⁻含量降低, 实际掺杂量与理论投料量相当。说明 Br 离子已经掺杂进样品。

2.4 样品的拉曼光谱分析

图 5 为未掺杂 Bi₂WO₆ 和不同 Br 离子掺杂量的 Bi₂WO₆ 样品的拉曼光谱图。从图中可以看出: 未掺杂的 Bi₂WO₆ 样品的拉曼光谱图中, 分别位于 820、790、723 和 302 cm⁻¹ 处的峰是 Bi₂WO₆ 的特征振动

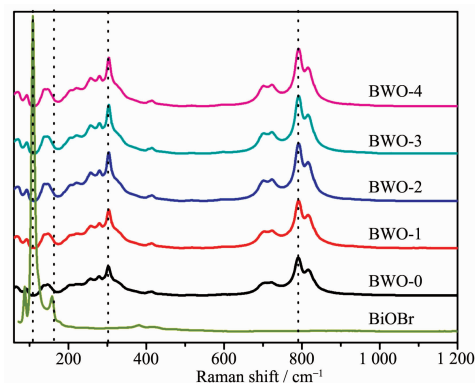


图 5 不同掺杂量 BWO- x ($x=0, 1, 2, 3, 4$) 样品的拉曼光谱

Fig.5 Raman spectra of the BWO- x ($x=0, 1, 2, 3, 4$) samples

模式引起的,与文献所报道的一致^[24-25]。790 和 820 cm^{-1} 处的振动峰归因于 O-W-O 的对称和反对称 A_g 模式,且 723 cm^{-1} 处的振动峰与钨酸盐相关。在 302 cm^{-1} 处的峰归因于 Bi^{3+} 和 WO_6^{6-} 的谐振模式^[26]。而 BiOBr 的特征峰分别在 110 和 158 cm^{-1} 处^[27], Bi_2WO_6 样品并没有产生与 Br 相关的伸缩振动峰,其峰的位置也几乎没有偏移,说明掺入 Br 离子后,样品为纯 Bi_2WO_6 ,且掺杂 Br 离子后, Bi_2WO_6 的晶格畸变较小,这与 XRD 的结果相一致。

2.5 样品的比表面积分析

图 6 为未掺杂 Bi_2WO_6 与 Br 离子掺杂量为 8% 时样品的氮气吸附等温线和孔径分布曲线。与未掺杂 Bi_2WO_6 相比,Br 离子掺杂样品在相对高的压力下显示出较高的吸收,说明在该样品中存在介孔。未掺杂 Bi_2WO_6 和 Br 离子掺杂样品分别在 1.72 和 1.77 nm 的区域中呈现出它们最大的孔径分数。未掺杂 Bi_2WO_6 和 Br 离子掺杂样品的比表面积分别

为 $25 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $40 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,这说明掺杂 Br 离子后,抑制了 Bi_2WO_6 的晶体生长,从而增加了比表面积。具有高比表面积的样品能促进活性位点与降解物的接触进而提高产品的光催化效率。

2.6 样品的紫外-可见漫反射光谱分析

图 7a 为未掺杂 Bi_2WO_6 与不同 Br 离子掺杂量样品的紫外-可见吸收光谱。从图中可以看出,所有样品在可见光区域($\lambda > 420 \text{ nm}$)均有明显吸收。且掺入 Br 离子后,样品的吸收边发生红移,说明 Br 离子的掺杂扩大了 Bi_2WO_6 对可见光的响应范围,提高了对可见光的利用率。通过公式(2)可计算样品的带隙:

$$\alpha h\nu = (\alpha h\nu - E_g)^{n/2} \quad (2)$$

其中 α 、 E_g 和 h 分别表示吸收光的频率、带隙和普朗克常数。 n 值与不同类型的跃迁相关, $n=4,1$,分别对应于间接和直接带隙。 Bi_2WO_6 是直接带隙型半导体,因此 $n=1$ ^[28]。如图 7b 所示,未掺杂 Bi_2WO_6 的带

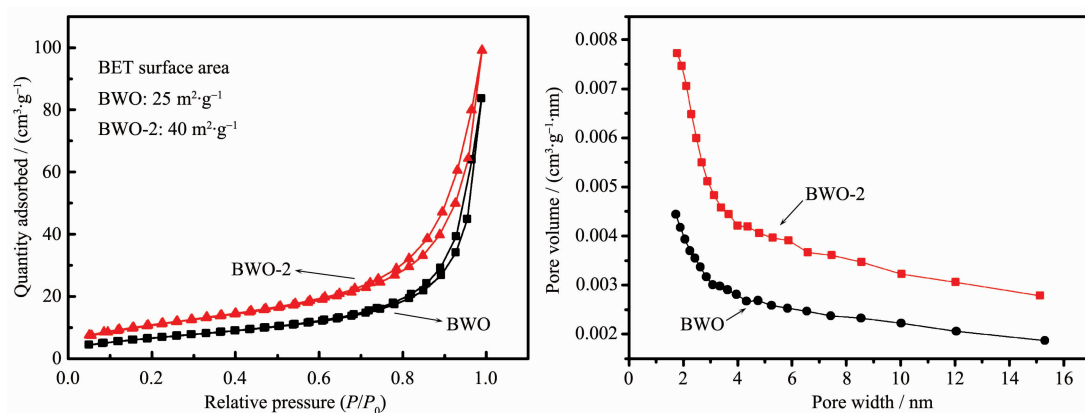


图 6 Bi_2WO_6 和 8% Br- Bi_2WO_6 样品的吸附/脱附等温线及孔径分布曲线

Fig.6 Adsorption/desorption isotherms and pore volume distribution curve of Bi_2WO_6 and 8% Br- Bi_2WO_6 samples

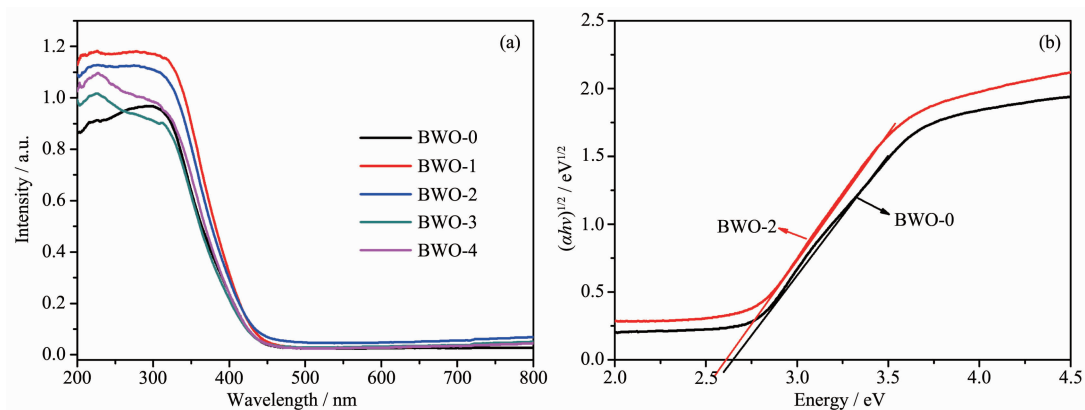


图 7 (a) 不同掺杂量 BWO- x ($x=0, 1, 2, 3, 4$) 样品的紫外-可见吸收光谱, (b) Bi_2WO_6 和 8% Br- Bi_2WO_6 样品的带隙

Fig.7 (a) UV-Vis diffuse reflectance spectra of the pristine Bi_2WO_6 and BWO- x ($x=0, 1, 2, 3, 4$) samples;

(b) Band gap evaluation of the pristine Bi_2WO_6 and the 8% Br- Bi_2WO_6 samples

隙约为 2.68 eV, Br 离子掺杂量为 8% 时样品的带隙约为 2.60 eV。因此, 掺入 Br 离子后, 降低了 Bi_2WO_6 产品的带隙, 而带隙的降低有利于光催化活性的提高。

2.7 样品的荧光光谱分析

图 8 为未掺杂 Bi_2WO_6 与 Br 离子掺杂量为 8% 时样品的荧光光谱。荧光光谱主要由半导体中自由

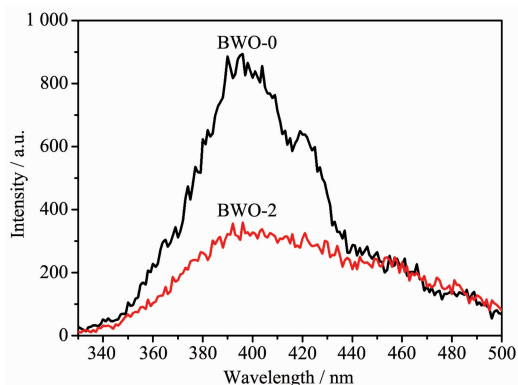


图 8 Bi_2WO_6 和 8% Br- Bi_2WO_6 样品的荧光光谱

Fig.8 PL spectra of Bi_2WO_6 and 8% Br- Bi_2WO_6 samples

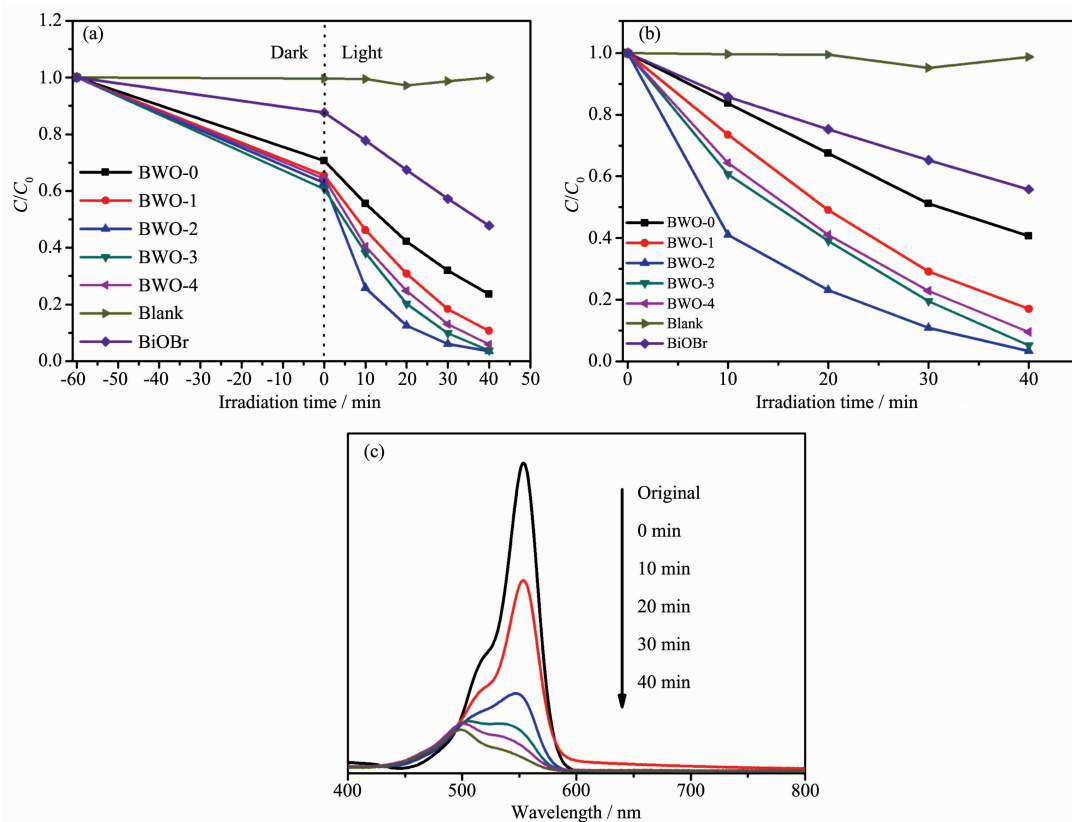


图 9 (a, b) BiOBr 和不同掺杂量 BWO- x ($x=0, 1, 2, 3, 4$) 样品的可见光光催化活性, (c) 在可见光($\lambda > 420 \text{ nm}$)照射下 8% Br- Bi_2WO_6 样品随时间变化降解罗丹明-B 的吸收光谱

Fig.9 (a, b) Visible-light-driven photocatalytic performances of BiOBr and BWO- x ($x=0, 1, 2, 3, 4$) samples; (c) Temporal evolution of the spectra during the photodegradation of RhB mediated by 8% Br- Bi_2WO_6 catalyst under visible light illumination ($\lambda > 420 \text{ nm}$)

电荷载流子的复合产生, 通常用于研究电荷载流子捕获、迁移和分离的效率。在光催化过程中, 材料在光照时的电子-空穴分离效率对其光催化性能有重要的影响^[21]。如图 8 所示, 与未掺杂的 Bi_2WO_6 样品相比, 掺杂后的样品发光特征峰位置几乎没有改变, 但强度却大大降低, 说明电子-空穴得到有效分离, 复合率进一步降低, 促进其光催化活性提高^[29]。

2.8 光催化性能测试

图 9a 为 BiOBr 和不同 Br 离子含量掺杂 Bi_2WO_6 样品在可见光照射下, 降解染料罗丹明 B 的光催化效率。可见光照射 40 min 后, 在没有光催化剂时, 罗丹明 B 的光降解很小, 说明罗丹明 B 在可见光照射下是稳定的。加入 Bi_2WO_6 催化剂后在避光的条件下, 罗丹明 B 在 60 min 内达到吸附平衡。与 BiOBr 相比 Bi_2WO_6 具有更高的吸附性能, 且 Br 离子掺杂后罗丹明 B 的吸附量进一步提升。图 9b 为样品在可见光照射下, 扣除吸附反应后降解染料污染物罗丹明 B 的催化效率。当以未掺杂 Bi_2WO_6

为催化剂时,可见光照射 40 min 后罗丹明 B 的降解率仅为 60.41%。掺杂 Br 离子后, Bi_2WO_6 产品的光催化活性明显优于 BiOBr 和未掺杂 Bi_2WO_6 样品的光催化性能。当掺杂量为 8% 时,可见光照射 40 min 后罗丹明 B 的降解率达 96.73%。与未掺杂 Bi_2WO_6 和 BiOBr 相比,其降解效率分别提高了 36.32% 和 44.51%。图 9c 是掺杂量为 8% 时,样品对罗丹明 B 的吸光度变化曲线。由图中可知,罗丹明 B 的特征峰位置位于 553 nm 处。在暗态下样品对罗丹明-B 的吸附较强,随着光照时间的增加,罗丹明 B 的特征峰位置从 553 nm 逐渐移到 500 nm 处,并且吸光度逐渐下降,说明罗丹明 B 被完全降解,悬浮液的颜色由玫瑰红色先变为较浅的黄绿色,然后进一步变为无色透明溶液。

掺杂 Br 离子后, Bi_2WO_6 产品光催化性能得到极大提高的原因是:适量的 Br 离子作为杂质元素引入到 Bi_2WO_6 的晶体结构中后,O 离子被卤族元素 Br 离子取代,在 Bi_2WO_6 中产生了晶格缺陷,它可以作为有效的电子受体,减少催化剂表面光生电子和光生空穴的复合,使催化剂的光催化活性得到提高。当掺杂量过小时,对电荷的捕获不足,不能及时有效地分离光生载流子,随着掺杂量的增加,所产生的晶格缺陷随之增多,导带与价带之间形成了掺杂能级,使得电子跃迁时的能隙变窄,提高了对可见光的利用率。此外,掺杂 Br 离子后,增加了产品的比表面积,从而减小了光生载流子迁移到催化剂颗粒表面的距离,加快了光生载流子迁移到颗粒表面的速率,降低光生电子-空穴对的复合率,提高光吸收效率和光吸收量,因而样品的光催化性能得以提高^[30-31]。综合以上分析,Br 离子掺杂浓度对 Bi_2WO_6 催化剂的颗粒大小、光吸收边、能带和比表面积等均有较大的影响,导致不同 Br 离子掺杂浓度时产品光催化性能的不同。

3 结 论

以一步水热法合成了卤族元素 Br 离子掺杂的 Bi_2WO_6 光催化剂。掺杂 Br 离子后, Bi_2WO_6 产品的光催化性能得到了明显提高,当掺杂量为 8% 时,可见光照射 40 min 后罗丹明 B 的降解率达 96.73%。与未掺杂 Bi_2WO_6 相比,其降解效率提高了 36.3%。适量的 Br 离子引入到 Bi_2WO_6 中后,在 Bi_2WO_6 的晶体结构中产生了晶格缺陷,导带与价带之间形成了掺杂能级,增加了产品的比表面积,降低了光生电子-

空穴对的复合率。另一方面,掺杂 Br 离子后,降低了产品的带隙,吸收边带发生红移,提高了对可见光的吸收,因而样品的光催化性能得到了提高。

参考文献:

- [1] Fujishima A, Honda K. *Nature*, **1972**,**238**:37-38
- [2] Yang K, Dai Y, Huang B, et al. *J. Phy. Chem. C*, **2009**,**113**: 2624-2629
- [3] WANG Dan-Jun(王丹军), YUE Lin-Lin(岳林林), GUO Li(郭莉), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**,**30** (4):961-968
- [4] Carp O, Huisman C, Reller A. *Prog. Solid State Chem.*, **2004**, **32**:33-177
- [5] Kudo A, Hiji S. *Chem. Lett.*, **1999**,**28**:1103-1104
- [6] Ishikawa K, Watanabe T, Funakubo H. *Thin Solid Films*, **2001**,**392**:128-133
- [7] Hamada M, Tabata H, Kawai T. *Thin Solid Films*, **1997**,**306**: 6-9
- [8] Ding X, Zhao K, Zhang L. *Environ. Sci. Technol.*, **2014**,**48**: 5823-5831
- [9] Zhang L S, Wang H L, Chen Z G, et al. *Appl. Catal. B*, **2011**, **106**:1-13
- [10] Xu C X, Wei X, Guo Y H, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2009**,**44**: 1635-1641
- [11] Fu H, Pan C, Yao W, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**,**109**: 22432-22439
- [12] Girish K S, Koteswara R K S R. *Appl. Surf. Sci.*, **2015**,**355**: 939-958
- [13] Zhang Z J, Wang W Z, Gao E P, et al. *J. Phy. Chem. C*, **2012**,**116**:25898-25903
- [14] Yang J, Wang X H, Chen Y M, et al. *RSC Adv.*, **2015**,**5**: 9771-9782
- [15] Qamar M, Elsayed R B, Alhooshani K R, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**,**7**:1257-1269
- [16] Yue L F, Wang S F, Shan G Q, et al. *Appl. Catal. B*, **2015**, **176-177**:11-19
- [17] Yang K S, Dai Y, Huang B B, et al. *Chem. Mater.*, **2008**,**20**: 6528-6534
- [18] Shi R, Huang G L, Lin J, et al. *J. Phy. Chem. C*, **2009**,**113**: 19633-19638
- [19] Zhang J, Huang Z H, Xu Y, et al. *Int. J. Photoenergy*, **2012**, **2012**:1-12
- [20] Huang Y K, Kang S F, Yang Y, et al. *Appl. Catal. B*, **2016**, **196**:89-99
- [21] Li C M, Chen G, Sun J X, et al. *Appl. Catal. B*, **2016**,**188**:

- 39-47
- [22] Dong H, Chen G, Sun J, et al. *Dalton Trans.*, **2014**,**43**:7282-7289
- [23] Xu H, Zhu J X, Song Y X, et al. *RSC Adv.*, **2014**,**4**:9139
- [24] Ma H W, Shen J F, Shi M, et al. *Appl. Catal. B*, **2012**,**121**-**122**:198-205
- [25] Li Y, Liu J, Huang X, et al. *Dalton Trans.*, **2010**,**39**:3420-3425
- [26] Zhang L W, Wang Y J, Cheng H Y, et al. *Adv. Mater.*, **2009**, **21**:1286-1290
- [27] Zhang D, Li J, Wang Q G, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2013**,**1**: 8622
- [28] Tian N, Zhang Y H, Huang H W, et al. *J. Phy. Chem. C*, **2014**,**118**:15640-15648
- [29] Fan X Y, Yue X, Luo J M, et al. *J. Nanopart. Res.*, **2016**, **18**:65
- [30] Ni M, Leung M, Leung D. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2007**, **32**:2305-2313
- [31] Fu Y, Chang C, Chen P, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2013**,**254**-**255**:185-192