

$\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{UiO}-66$ 复合材料的制备及其光催化性能

何云鹏 金雪阳 李文卓 杨水金* 吕宝兰*

(湖北师范大学化学化工学院, 污染物分析与资源化技术湖北省重点实验室, 黄石 435002)

摘要: 通过水热法制备了一种复合光催化剂 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{UiO}-66$, 探究了模板剂乙酸(CH_3COOH)对 $\text{UiO}-66$ 形貌的影响和 2 种中心元素 Bi 与 Zr 的不同物质的量之比对光催化性能的影响。通过 XRD、SEM、 N_2 吸附-脱附、UV-Vis DRS、XPS 等对催化剂的物相、形貌、比表面积、光吸收性能、元素组成等进行表征。实验结果表明, 当 $n_{\text{Bi}}:n_{\text{Zr}}=2:1$ 时, $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{UiO}-66$ 对罗丹明 B(RhB)的光催化活性最高, 可见光照射 50 min 后, RhB 的相对浓度降低 98.5%。经过 5 次循环利用实验, 催化剂的光催化活性没有明显下降, 说明复合光催化剂的稳定性高。根据自由基捕获实验证明了空穴(h^+)为光催化中起决定性作用的活性物质, 结合电化学测试以及 UV-Vis DRS 表征提出了可能的光催化降解机理。

关键词: Bi_2WO_6 ; $\text{UiO}-66$; 复合物; 光催化

中图分类号: O643.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2019)06-0996-09

DOI: 10.11862/CJIC.2019.135

Synthesis and Photocatalytic Properties of $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{UiO}-66$ Composite

HE Yun-Peng JIN Xue-Yang LI Wen-Zhuo YANG Shui-Jin* LÜ Bao-Lan*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Hubei Key Laboratory of Pollutant Analysis & Reuse Technology,
Hubei Normal University, Huangshi, Hubei 435002, China)

Abstract: A composite photocatalyst $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{UiO}-66$ was prepared by hydrothermal method. The effect of template glacial acetic acid (CH_3COOH) on the morphology of $\text{UiO}-66$ and the effects of different molar ratios of Bi and Zr on the photocatalytic performance of the composite were investigated. XRD, SEM, N_2 adsorption-desorption, UV-Vis DRS and XPS were used to characterize the phase, morphology, specific surface area, optical absorption performance and element composition of the catalyst. The experimental results show that when $n_{\text{Bi}}:n_{\text{Zr}}=2:1$, the photocatalytic activity of RhB by $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{UiO}-66$ is the highest. The relative concentration of RhB decreased 98.5% after 50 minutes of visible light irradiation. After five recycling experiments, there was no significant decrease in photocatalytic activity, but the photocatalytic activity of pure Bi_2WO_6 decreased greatly, which indicated that the stability of the complex is higher than that of pure Bi_2WO_6 . According to free radical trapping experiments, it is proved that holes (h^+) play an important role in photocatalysis. The reasons for the improvement of photocatalytic activity were further explained by electrochemical test. The band gap and valence band position of the material were obtained by UV-Vis DRS and VB-XPS, and the possible photocatalysis mechanism was put forward.

Keywords: Bi_2WO_6 ; $\text{UiO}-66$; composite; photocatalysis

收稿日期: 2018-12-28。收修改稿日期: 2019-04-08。

国家自然科学基金(No.21171053)和污染物分析与资源化技术湖北省重点实验室 2017 年度开放基金资助项目(No.PA20170211)资助。

*通信联系人。E-mail: lu.bl@163.com, yangshuijin@hbnun.edu.cn

0 引言

日益严重的水污染问题是一个世界性的环境问题,挑战着人类的生存和可持续发展。近年来,人们对多种治理环境污染的技术开展了研究,其中利用半导体光催化技术处理污染物的研究受到了科研工作者的广泛关注^[1-3]。光催化可快速有效地降解环境中的污染物,并且无二次污染^[4-5]。铋系半导体作为一类重要的可见光光催化剂,具有特殊的电子结构、很强的催化性能,因此在光催化领域被广泛研究^[6]。

Bi₂WO₆是近几年受到关注的一种铋系光催化剂,Bi₂WO₆是由WO₆八面体片层和Bi₂O₂层交替组成的 Aurivillius 型氧化物,形成的开放式层状空隙结构可当做光催化反应的场所,并且构成晶胞单元的扭曲WO₆八面体的偶极矩还有利于光生载流子的分离^[7-8]。目前,人们采用水热法制备了Bi₂WO₆微球和纳米板^[9-10]。相较于传统固相法,水热法制备的Bi₂WO₆具有可控制晶体的尺寸、形貌和分散性的优点,并具有很好的光催化性能。但是单一的Bi₂WO₆的电子和空穴容易发生复合,限制了它的活性,所以通过改性的方式来改善Bi₂WO₆的催化性能。目前主要通过2种方式来改性Bi₂WO₆:一是掺杂单质或离子来改进其光学性质,例如采用N^[11]、Fe³⁺^[12]、Er³⁺^[13]等来掺杂;二是通过与其他半导体复合来提高电子和空穴的分离效率,例如采用TiO₂^[14]、g-C₃N₄^[15]、ZnO^[16]等。两种半导体之间可以产生异质结来提高电荷分离效率。金属有机骨架材料(MOFs)是指金属离子或金属簇与有机配体通过配位键形成的无限网络结构。有些MOFs材料表现出半导体的特性,在光照下可被激发产生电子和空穴^[17-18]。与其他的光催化剂相比,MOFs具有较大的比表面积和孔隙率,因此MOFs在光催化领域引起越来越多的关注,其中UiO-66属于一种直接半导体^[19],由于具有较高的热稳定性和化学稳定性而被广为研究^[20-21]。

我们用水热法将Bi₂WO₆与UiO-66复合,得到的复合光催化剂Bi₂WO₆/UiO-66对罗丹明B染料具有很强的光降解能力。可见光照射50 min后,RhB的相对浓度降低98.5%。经过5次的循环利用,该复合物的催化活性没有明显降低,表明该催化剂具有较高的稳定性和循环利用价值。实验结果说明Bi₂WO₆/UiO-66光催化活性增强的原因可能是两者之间形成异质结使电荷转移效率增加^[22],光响应范

围拓宽,比表面积增大。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

1.1.1 实验试剂

所用试剂主要有:氯化锆(ZrCl₄,AR,阿拉丁试剂有限公司),对苯二甲酸(H₂BDC,AR,天津市大茂化学试剂厂),N,N-二甲基甲酰胺(DMF,AR,国药集团化学试剂有限公司),冰乙酸(CH₃COOH,AR,天津市凯通化学试剂有限公司),五水硝酸铋(Bi(NO₃)₃·5H₂O,AR,国药集团化学试剂有限公司),二水钨酸钠(Na₂WO₄·2H₂O,AR,国药集团化学试剂有限公司),硝酸(HNO₃,GR,开封东大化工有限公司),无水乙醇(C₂H₅OH,AR,国药集团化学试剂有限公司),甲醇(CH₃OH,AR,国药集团化学试剂有限公司)。

1.1.2 表征仪器

所用仪器及工作条件如下:S-3400N型扫描电子显微镜(日本Hitachi公司);HT7700型透射电子显微镜(日本Hitachi公司),电压为200 kV;D8 ADVANCE X-Ray衍射仪(德国Bruker公司),Cu K α 辐射,波长 $\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$,工作电压为40 kV,电流为30 mA,扫描范围 $2\theta=5^\circ\sim 70^\circ$;5700型红外拉曼光谱仪(美国Nicolet公司),KBr压片法;ASAP2020HB型比表面积分析仪(美国麦克公司);ESCALAB 250xi XPS光电子能谱仪(美国Thermo Fisher公司);UV-2500紫外-可见漫反射(日本Shimadzu公司);CHI 660E电化学工作站(上海辰华仪器有限公司);LS55荧光光谱(美国Perkin Elmer公司),激发波长为300 nm;Sievers900 TOC有机碳分析仪(杭州艾品医药科技有限公司);Quantaaurus-Tau荧光寿命测试仪(滨松光子学商贸有限公司)。

1.2 催化剂的制备

1.2.1 UiO-66的制备

称取0.298 g (1.28 mmol) ZrCl₄、0.212 g (1.28 mmol) H₂BDC溶于30 mL DMF中,再加入一定量冰乙酸,超声30 min。转移到45 mL反应釜中120 ℃保持24 h,得到的产物分别用DMF和甲醇洗涤3次,在80 ℃下真空干燥24 h,得到UiO-66白色晶体,放在干燥器中备用。实验中将ZrCl₄和H₂BDC的用量固定,改变冰乙酸的用量,使其原料物质的量之比分别为 $n_{\text{ZrCl}_4}:n_{\text{H}_2\text{BDC}}:n_{\text{CH}_3\text{COOH}}=1:1:15$ 、 $1:1:30$ 、 $1:1:45$,CH₃COOH分别为1.1 mL (19.2 mmol)、2.2 mL (38.4 mmol)、3.3 mL (57.6 mmol)。制得UiO-66分别

记为 U1、U2、U3。

1.2.2 Bi₂WO₆/UiO-66 的制备

称取 0.155 g(0.469 mmol)的 Na₂WO₄·2H₂O 溶于 10 mL 水得到 A 溶液,称取 0.455 g(0.938 mmol)的 Bi(NO₃)₃·5H₂O 溶于 8 mL 的 0.4 mol·L⁻¹ 硝酸得到溶液 B,将 A 溶液滴入 B 溶液中,超声 20 min,然后加入一定量已制备的 UiO-66,超声 30 min 后将溶液转移至 45 mL 反应釜中 180 °C 保持 12 h,得到的产物用水和乙醇分别洗涤 3 次,在 60 °C 下真空干燥 5 h。即可得到复合光催化剂 Bi₂WO₆/UiO-66。实验中根据 2 种中心元素的物质的量之比控制 UiO-66 的用量:0.25 g($n_{\text{Bi}}:n_{\text{Zr}}=1:1$)、0.125 g($n_{\text{Bi}}:n_{\text{Zr}}=2:1$)、0.062 5 g($n_{\text{Bi}}:n_{\text{Zr}}=4:1$)、0.031 3 g($n_{\text{Bi}}:n_{\text{Zr}}=8:1$), 分别记为 BZ1、BZ2、BZ4、BZ8。

1.3 光催化测试

取 50 mL 的 10 mg·L⁻¹ 罗丹明 B 溶液于光反应

器中,加入 0.02 g 催化剂。暗光处理 30 min,达到吸附-脱附平衡后,将溶液置于 300 W 的氙灯光源下光照,每隔 10 min 取一次样离心后在 $\lambda=554$ nm 处测试上清液吸光度 C , 计算 RhB 的相对浓度 C/C_0 ^[23-24],分析光催化活性。

2 结果与讨论

2.1 SEM 和 TEM 表征

图 1 为在不同模板剂 (CH₃COOH) 用量下制备 UiO-66 的 SEM 图,图中 U3 为大小相等、分散均匀的颗粒,说明在 $n_{\text{ZrCl}_4}:n_{\text{H}_2\text{BDC}}:n_{\text{CH}_3\text{COOH}}=1:1:45$ 的条件下可制备出形貌规则的 UiO-66 颗粒。图 2 为 Bi₂WO₆, UiO-66(b)和 BZ2 的 TEM 图。在图 2a 中观察到 Bi₂WO₆ 是由大量大小不规则且光滑的纳米片组成,图 2b 显示为具有八面体结构的 UiO-66 纳米颗粒,其粒径为 300~400 nm。对于样品 BZ2,在图 2c 中可

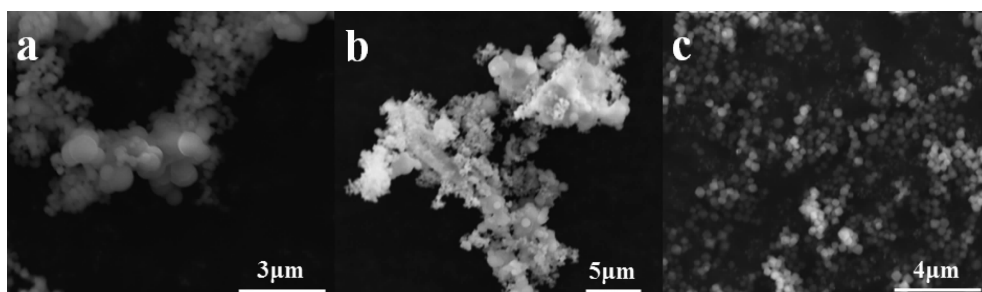


图 1 U1 (a), U2 (b)和 U3 (c)的 SEM 图

Fig.1 SEM images of U1 (a), U2 (b) and U3 (c)

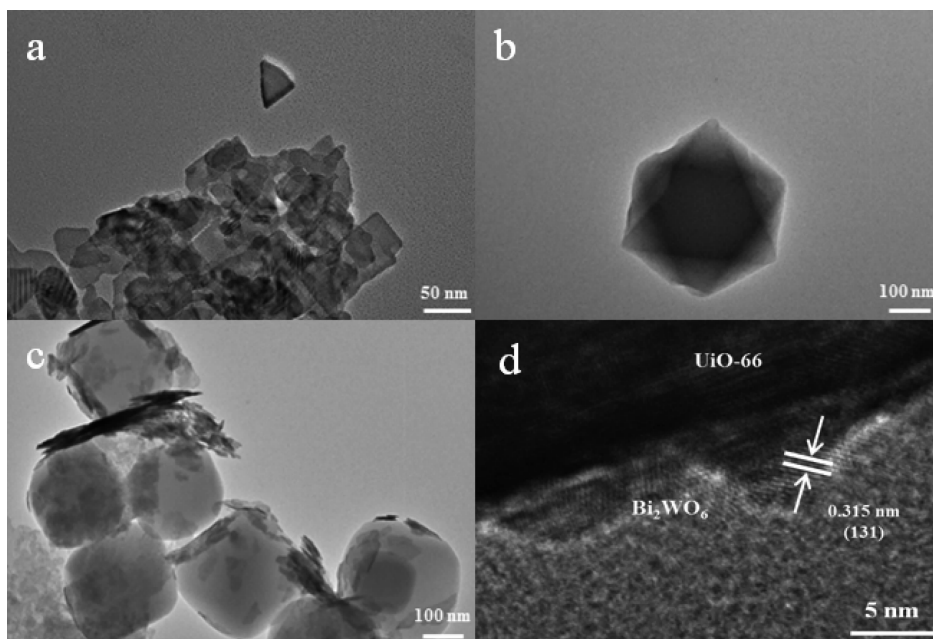


图 2 Bi₂WO₆ (a), UiO-66 (b)和 BZ2 (c, d)的 TEM 图

Fig.2 TEM images of Bi₂WO₆ (a), UiO-66 (b) and BZ2 (c, d)

看到 Bi₂WO₆ 纳米片紧贴在 UiO-66 颗粒表面,说明 Bi₂WO₆ 已与 UiO-66 复合。图 2d 中测得的晶格间距为 0.315 nm,对应于正交晶系 Bi₂WO₆ 的(131)晶面(PDF No.39-0256)。

2.2 XRD 表征

从样品的 XRD 图(图 3)可看出 Bi₂WO₆、UiO-66 与 BZ2 的结晶度较高。UiO-66 的 XRD 图与文献报道一致^[25],说明成功合成了 UiO-66。Bi₂WO₆ 的特征衍射峰与正交晶系的 Bi₂WO₆(PDF No.39-0256)一致。在 BZ2 的图中,除了 Bi₂WO₆ 的特征衍射峰之外,在 $2\theta=7.4^\circ$ 、 8.5° 、 25.8° 、 30.8° 出现的特征衍射峰分别与 UiO-66 的(111)、(200)、(442)、(711)晶面一致^[26]。Bi₂WO₆ 与 UiO-66 复合后的 BZ2 图中特征衍射峰强度减弱,可归因于 Bi₂WO₆ 对 UiO-66 的衍射峰起到抑制作用^[27],而 UiO-66 影响了 Bi₂WO₆ 晶体的生长^[28]。XRD 的结果说明 Bi₂WO₆ 与 UiO-66 成功复合。

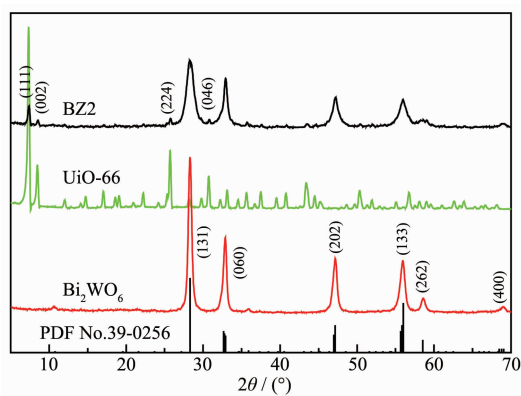


图3 Bi₂WO₆、UiO-66 和 BZ2 的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of Bi₂WO₆, UiO-66 and BZ2

2.3 红外表征

图 4 为样品的红外光谱图。UiO-66 的光谱图中,在 1 577 和 1 398 cm⁻¹ 处分别为配体对苯二甲酸的 O-C-O 键不对称和对称伸缩振动;1 506 cm⁻¹ 的弱峰为苯环中典型的 C=C 振动;746 和 667 cm⁻¹ 处的峰是由于配体对苯二甲酸中 O-H 键和 C-H 键的伸缩振动引起;1 159、1 107 和 1 020 cm⁻¹ 处的峰是 Zr-O 键伸缩振动引起的;667 和 487 cm⁻¹ 处的峰分别代表 UiO-66 骨架 Zr₆O₄(OH)₄(COO)₁₂ 单位中 μ_3 -O 和 μ_3 -OH 键的伸缩振动^[26,29]。Bi₂WO₆ 的光谱图中 822 cm⁻¹ 处的峰为 O-W-O 键不对称伸缩振动;726 cm⁻¹ 处为 W-O-W 键和 Bi-O 键伸缩振动峰的重合;576 cm⁻¹ 处的峰是 W-O 键伸缩振动引起的^[30]。复合物的红外光谱和 Bi₂WO₆ 的类似,而 1 577、1 506、1 159、1 107、1 020 cm⁻¹ 处的 UiO-66 特征吸收峰也

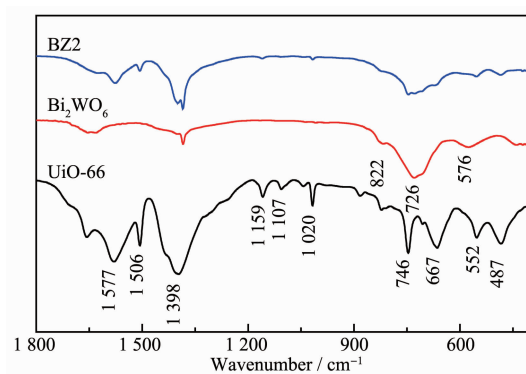


图4 Bi₂WO₆、UiO-66、BZ2 红外光谱图

Fig.4 FT-IR spectra of Bi₂WO₆, UiO-66, BZ2

出现在复合物的红外光谱中。

2.4 样品的织构参数

表 1 显示,UiO-66 表现出高比表面积的多孔结构,Bi₂WO₆ 为低比表面积的非孔结构。复合材料 BZ2 的比表面积比纯 Bi₂WO₆ 大,这可归因于 UiO-66 的引入阻止了 Bi₂WO₆ 纳米片的团聚。结果表明,BZ2 具有大的比表面积,可以为光催化反应提供更多的表面活性位点,从而增强光催化活性^[31]。

表 1 Bi₂WO₆、UiO-66 和 BZ2 的织构参数

Table 1 Texture parameters of Bi₂WO₆, UiO-66 and BZ2

Sample	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{total}} / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	D / nm
UiO-66	1 135	0.54	1.91
Bi ₂ WO ₆	18	0.10	22.45
BZ2	293	0.25	3.42

2.5 XPS 表征

通过 XPS 来分析 BZ2 样品的化学组成和元素价态。图 5a 为 BZ2 的全谱图,表明复合物中存在 Zr、Bi、W、C、O 元素,这些元素与样品化学成分一致;图 5b 所示为样品 Zr3d 的 XPS 图谱,位于 182.67 和 185.06 eV 的结合能处的 2 个峰对应 UiO-66 中 Zr3d_{5/2} 和 Zr3d_{3/2},表明样品中存在 UiO-66 中的 Zr⁴⁺^[27];图 5c 的 Bi 元素在 Bi4f 处分裂成 2 个峰,峰值为 159.3 和 164.6 eV,对应 Bi₂WO₆ 中 Bi4f_{7/2} 和 Bi4f_{5/2},说明样品中存在 Bi³⁺^[32];图 5d 中 35.4 和 37.6 eV 处的峰对应 Bi₂WO₆ 中的 W4f_{5/2} 和 W4f_{7/2},说明样品中存在 W⁶⁺^[30];图 5e 中位于 530.2 eV 结合能处的峰最强,归因于 Bi₂WO₆ 中以 W-O 键和 Bi-O 键的形式存在的 O 原子,532.2 和 531.9 eV 处的峰分别对应 -OH 中的 O 原子和吸附的 H₂O 中的 O 原子^[33];图

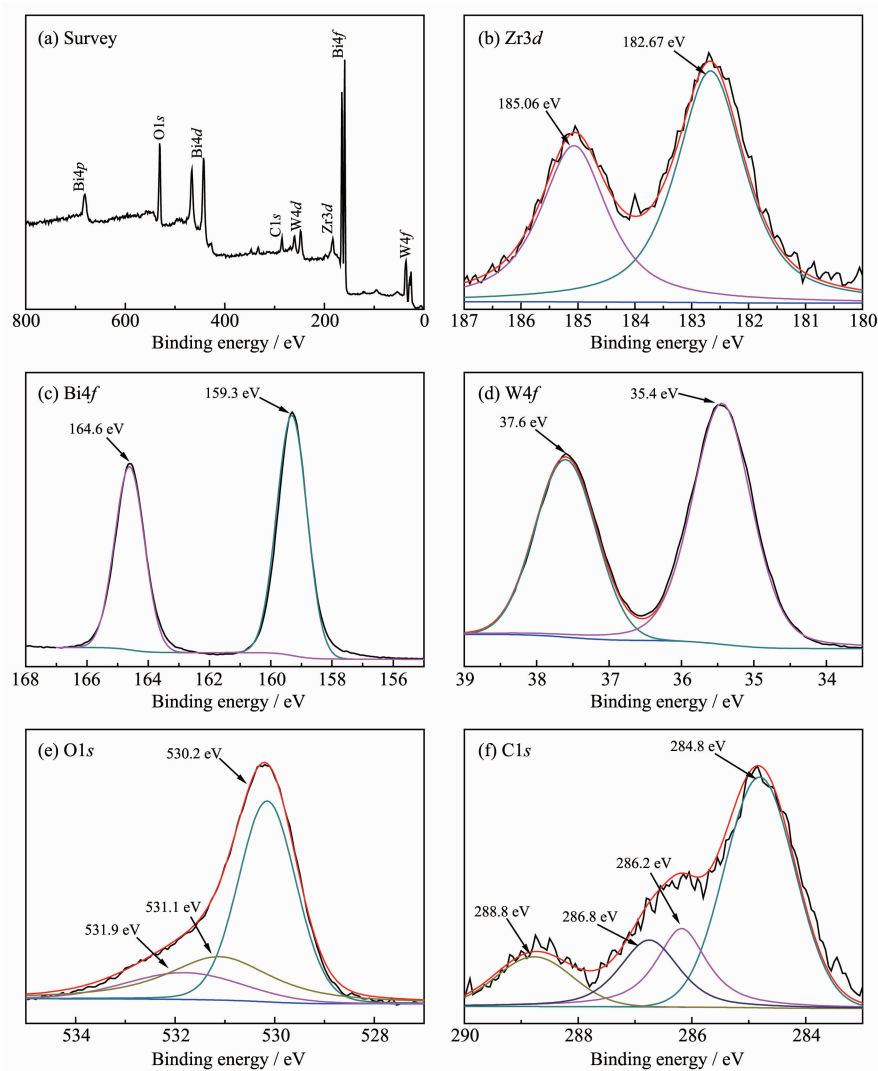


图 5 BZ2 的 XPS 图谱

Fig.5 XPS spectra of BZ2

5f 中在 284.8、286.2、286.8、288.8 eV 处的峰分别对应 UiO-66 中 C=C、C-O、C=O、O-C-O 键^[33-35]。

2.6 UV-Vis DRS 与 VB-XPS 表征

样品的光学性质用 UV-Vis DRS 光谱进行表征(图 6)。由图 6a 可知 UiO-66 在 320 nm 处具有吸收边,不可以被可见光激发。 Bi_2WO_6 在 450 nm 处出现吸收边,当 UiO-66 和 Bi_2WO_6 复合后,复合物的吸收边明显发生红移,其中 BZ2 的光吸收范围最大,这是复合物光催化性能增强的原因之一。图 6b 以 $(\alpha h\nu)^2$ 对能量 $(h\nu)$ 做图得出 Bi_2WO_6 、UiO-66 和 BZ2 的带隙图^[36], Bi_2WO_6 、UiO-66 的 E_g 分别为 2.92、3.87 eV,与文献报道相近^[37-38]。而 BZ2 的 E_g 为 2.61 eV,说明 Bi_2WO_6 和 UiO-66 发生复合。通过图 6c 的 VB-XPS 测试得出 Bi_2WO_6 的导带电位为 1.90 eV,UiO-

66 的 HUMO 轨道电位为 3.15 eV。

2.7 光催化活性

图 7a 为样品的光催化活性图。在可见光光照 50 min 后,UiO-66 与 Bi_2WO_6 复合物的光催化活性明显高于 2 种纯物质,RhB 的相对浓度均下降 90% 以上,其中 BZ2 的光催化活性最强。暗光处理 30 min 时,UiO-66 对 RhB 的吸附量大于 Bi_2WO_6 ,说明 UiO-66 可以富集 RhB。图中还可看到暗反应 30 min 前,随着复合材料中 UiO-66 含量的增加,对 RhB 的吸附量也逐渐增大,这也是提高降解效率的原因^[39]。

为了研究复合材料的稳定性和可重复性,对 Bi_2WO_6 和 BZ2 降解 RhB 进行循环实验。图 7b、7c 分别为 Bi_2WO_6 和 BZ2 的 5 次循环实验,结果表明 Bi_2WO_6 的光催化活性下降很快,而 BZ2 的光催化活

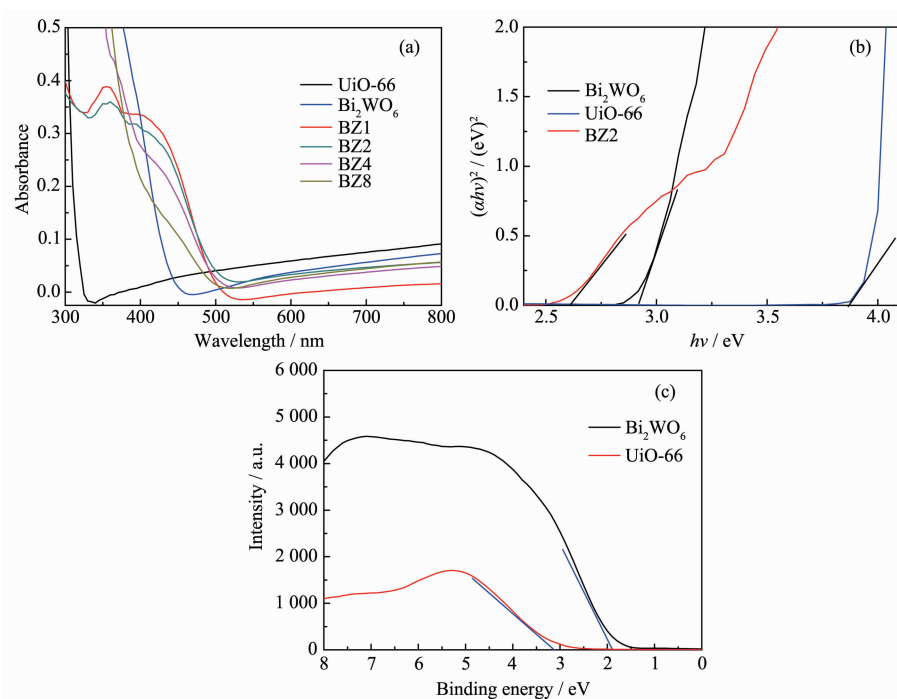


图 6 (a) Bi_2WO_6 , UiO-66, $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{UiO}-66$ 的 UV-Vis DRS 光谱图; (b) $(\alpha h\nu)^2$ 对光子能量($h\nu$)曲线图; (c) Bi_2WO_6 和 UiO-66 的 VB-XPS 图谱

Fig.6 (a) UV-Vis DRS spectra of Bi_2WO_6 , UiO-66, $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{UiO}-66$; (b) Plot of $(\alpha h\nu)^2$ versus the photon energy ($h\nu$); VB-XPS spectra of Bi_2WO_6 and UiO-66 (c)

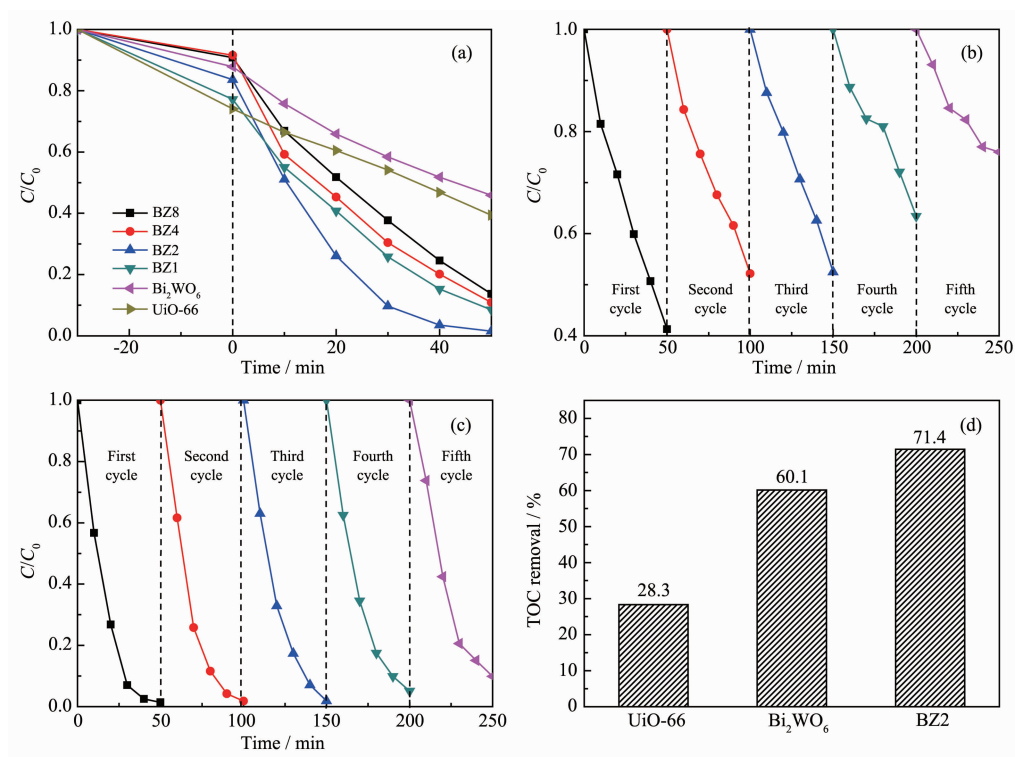


图 7 (a) Bi_2WO_6 、UiO-66 和 BZ2 的光催化降解图; (b) Bi_2WO_6 和 (c) BZ2 光催化降解 RhB 的循环实验; (d) 不同催化剂可见光照射 50 min 时对 RhB 的 TOC 去除率

Fig.7 (a) Photocatalytic degradation curves of Bi_2WO_6 , UiO-66 and BZ2; Recyclability of (b) Bi_2WO_6 and (c) BZ2 in photocatalytic degradation of RhB; (d) TOC removal of RhB in the presence of various catalysts under visible light irradiation for 50 min

性变化很小,说明复合物 BZ2 相比于纯 Bi_2WO_6 具有更好的稳定性与可重复性。

用 TOC 分析仪对不同催化剂光催化 50 min 前后的 RhB 溶液进行总有机碳(TOC)分析。图 7d 中矿化结果表明 BZ2 的矿化率大于 Bi_2WO_6 与 UiO-66,说明复合物的光催化活性增强。

2.8 机理研究

2.8.1 电化学测试

在光催化中,电荷的分离与转移是决定光催化活性的关键因素。光电流强度可代表样品的电荷分离效率,强度越大,电子转移越快,光催化性能就越高^[40]。由图 8a 可知,复合物 BZ2 的光电流强度最强,所以复合物 BZ2 的光催化效果增强。

电化学阻抗与光催化剂和电解质界面电荷转移的电阻有关^[29]。阻抗图中圆弧所对应的圆半径越小,电子转移电阻越低,光诱导电荷转移效率就越高,从而促进电子和空穴的分离^[41]。图 8b 中复合物 BZ2 的圆弧对应圆的半径最小,电荷转移率最高,使复合物 BZ2 光催化活性提高。

2.8.2 荧光测试

荧光光谱发射的结果是光生载流子重组的表

现。如图 9a,在激发波长为 300 nm 时, Bi_2WO_6 在 430~460 nm 处出现发射峰,与文献类似^[42]。图中 BZ2 的荧光强度明显低于 Bi_2WO_6 ,表明 BZ2 中电子和空穴的复合得到了有效的抑制。

图 9b 为荧光寿命图谱,平均荧光寿命计算公式为^[43]:

$$\tau_{\text{average}} = \frac{A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2}{A_1\tau_1 + A_2\tau_2}$$

其中 A_1 、 A_2 表示振幅, τ_1 、 τ_2 表示荧光寿命。通过计算得出 Bi_2WO_6 与 BZ2 的平均寿命分别为 12.42、7.49 ns。BZ2 较短的荧光寿命说明其光生电子快速转移,从而抑制了电子和空穴的复合,提高光催化活性^[44]。

2.8.3 自由基捕获实验

通过自由基捕获实验进一步探究了光催化反应的机理,乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)、叔丁醇(TBA)和对苯醌(BQ)分别用来捕获空穴(h^+)、羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)。由图 10a 可知,在加入 EDTA-2Na 后,材料几乎没有光催化效果,说明 h^+ 在光催化反应中起到主导作用;加入 BQ 后,光催

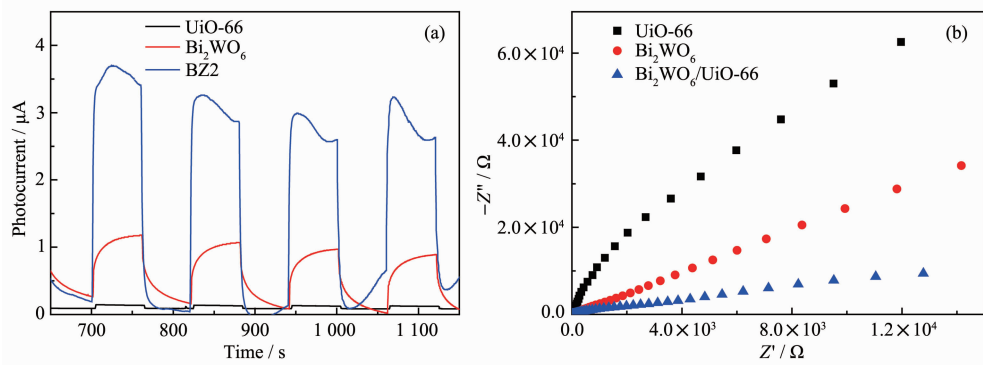


图 8 Bi_2WO_6 、UiO-66 和 BZ2 在可见光照射下的光电流响应图 (a) 和阻抗图 (b)

Fig.8 Photocurrent response curves (a) and EIS (b) of Bi_2WO_6 , UiO-66 and BZ2 under visible light

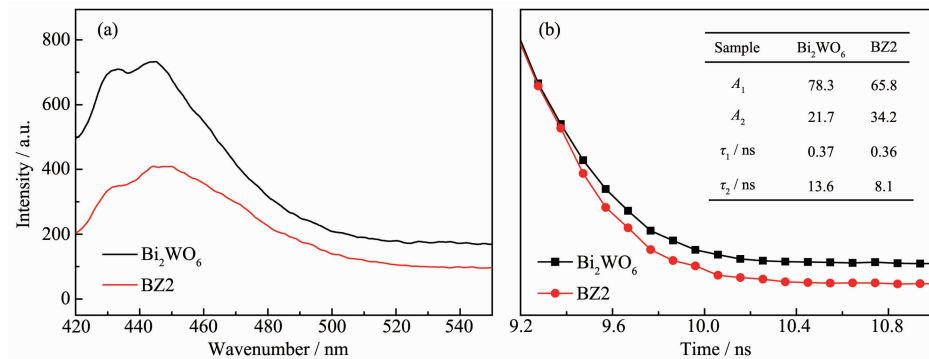


图 9 Bi_2WO_6 和 BZ2 在 300 nm 激发下的荧光光谱图 (a) 和荧光衰减寿命图谱 (b)

Fig.9 Photoluminescence spectra under 300 nm excitation (a) and time-resolved fluorescence decays (b) of Bi_2WO_6 and BZ2

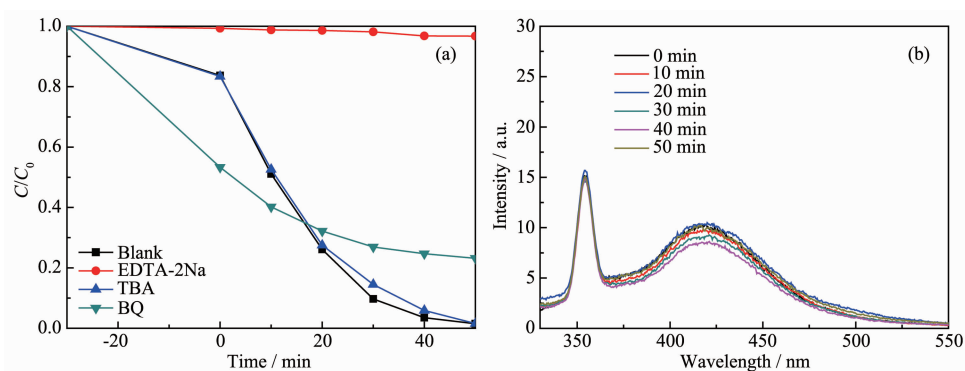


图 10 (a) BZ2 光催化的自由基捕获实验; (b) BZ2 在 0.5 mmol·L⁻¹ 对苯二甲酸-氢氧化钠溶液中随可见光照射时间变化的光致发光光谱

Fig.10 (a) Trapping experiment of active species in BZ2; (b) Photoluminescence spectral changes with visible-light irradiation time in the presence of BZ2 in a 0.5 mmol·L⁻¹ terephthalic acid-NaOH solution

化效果降低,说明 $\cdot\text{O}_2^-$ 在光催化反应中起到一定的作用;加入 TBA 后,样品的光催化效果没有改变,意味着 $\cdot\text{OH}$ 在光催化反应中不是主要的活性物种。以对苯二甲酸为探针分子,采用光致发光技术对催化剂表面产生的 $\cdot\text{OH}$ 进行检测^[45-46]。在 0.5 mmol·L⁻¹ 对苯二甲酸的氢氧化钠溶液中,对 BZ2 光催化 0~50 min 的溶液进行荧光测试。如图 10b 所示,对苯二甲酸的荧光强度在 425 nm 处几乎无变化,进一步证明了光催化过程中 $\cdot\text{OH}$ 不是主要活性物种。

2.8.4 光催化机理

通过图 6b 得出的带隙 E_g 以及图 6c 得出的价带电位,根据公式 $E_{\text{CB}}=E_{\text{VB}}-E_g$ ^[47] 计算得出 Bi₂WO₆ 的导带电位为 -1.02 eV、UiO-66 的 LUMO 轨道电位为 -0.72 eV。

根据以上结果,提出了可能的光催化机理(图 11)。RhB 被光激发产生的光生电子 e^- 迁移到 UiO-

66 的 LUMO 轨道上,它的电位比 $\varphi_{\text{O}_2/\cdot\text{O}_2^-}$ (-0.13 eV) 更负,所以 e^- 可以将氧气还原成 $\cdot\text{O}_2^-$ 来降解有机污染物。Bi₂WO₆ 可以被可见光激发产生光生 e^- 和 h^+ ,光生电子从 Bi₂WO₆ 的 CB 转移到 UiO-66 的 LUMO 轨道,使 Bi₂WO₆ 的 VB 上 h^+ 增多,从而促进了电荷分离^[48]。大量的 h^+ 也可以高效地降解有机污染物。光催化降解过程为:



3 结 论

通过水热法将 UiO-66 与 Bi₂WO₆ 复合,制备了新型的光催化剂 Bi₂WO₆/UiO-66。该复合材料在可见光下光催化降解罗丹明 B 时有很强的活性和稳定性。根据样品的表征结果,Bi₂WO₆ 与 UiO-66 发生了复合,且复合物光催化活性增强的原因可能为:(1) 电荷转移效率增加;(2) 复合物光吸收范围增大;(3) 复合物比表面积增大。通过自由基捕获实验发现空穴(h^+)是增强光催化活性的主要活性物种,并提出了可能的光催化反应机理。

参考文献:

- [1] Xu J H, Wang W Z, Sun S M, et al. *Appl. Catal. B*, **2012**,**111** (1):126-132
- [2] Zeng X Y, Xiao X Y, Li Y, et al. *Appl. Catal. B*, **2017**,**209**: 98-109

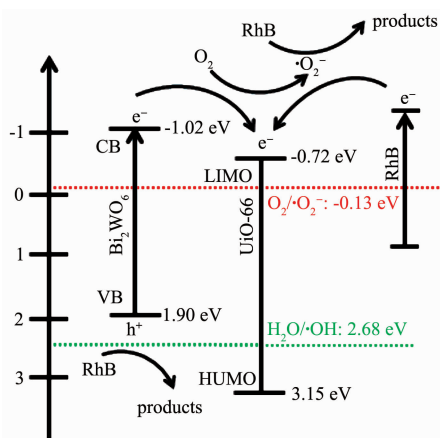


图 11 Bi₂WO₆/UiO-66 的光催化降解 RhB 机理图

Fig.11 Schematic diagram of the photocatalytic mechanism for degradation of RhB by Bi₂WO₆/UiO-66

- [3] Jin Y, Jiang D L, Li D, et al. *Catal. Sci. Technol.*, **2017**,**7** (11):2308-2317
- [4] Chong M N, Jin B, Chow C W, et al. *Water Res.*, **2010**,**44** (10):2997-3027
- [5] Liu S H, Wei Y S, Lu J S. *Chemosphere*, **2016**,**154**:118-123
- [6] HE Rong-An(赫荣安), CAO Shao-Wen(曹少文), YU Jia-Guo(余家国). *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2016**,**32** (12):2841-2870
- [7] Wu L, Bi J, Li Z, et al. *Catal. Today*, **2008**,**131**(1):15-20
- [8] FENG Yan(冯妍), WU Qing-Song(吴青松), ZHANG Guo-Ying(张国英), et al. *Prog. Chem.*(化学进展), **2012**,**24**(11): 2124-2131
- [9] Li Y Y, Liu J P, Huang X T, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2007**,**7** (7):1350-1355
- [10] Zhang C, Zhu Y F. *Chem. Mater.*, **2010**,**17**(13):3537-3545
- [11] Shang M, Wang W Z, Zhang L, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2010**,**120**(1):155-159
- [12] Guo S, Li X F, Wang H Q, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2012**,**369**(1):373-380
- [13] Zhang Z J, Wang W Z, Yin W Z, et al. *Appl. Catal. B*, **2010**, **101**(1):68-73
- [14] Du Z F, Cheng C, Tan L, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2018**,**435**: 625-634
- [15] Ge L, Han C C, Liu J. *Appl. Catal. B*, **2011**,**108**(1/2):100-107
- [16] Min Y L, Zhang K, Chen Y C, et al. *Sep. Purif. Technol.*, **2012**,**92**(1):115-120
- [17] Ai L H, Zhang C H, Li L L, et al. *Appl. Catal. B*, **2014**,**148-149**:191-200
- [18] Gao J K, Miao J W, Li P Z, et al. *Chem. Commun.*, **2014**,**50** (29):3786-3788
- [19] Xue Y, Wang P F, Wang C, et al. *Chemosphere*, **2018**,**203**: 497-505
- [20] Cavka J H, Jakobsen S, Olsby U, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**,**130**(42):13850-13851
- [21] Piscopo C G, Polyzoidis A, Schwarzer M, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2015**,**208**:30-35
- [22] Li Y X, Han P, Hou Y L, et al. *Appl. Catal. B*, **2019**,**244**: 604-611
- [23] Rodriguez N A, Savateev A, Grela M A, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**,**9**(27):22941-22949
- [24] Gao Y W, Li S M, Li Y X, et al. *Appl. Catal. B*, **2017**,**202**: 165-174
- [25] Xu Y M, Chung T S. *J. Membr. Sci.*, **2017**,**531**:16-26
- [26] Chen C Q, Chen D Z, Xie S S, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**,**9**(46):41043-41054
- [27] Ding J, Yang Z Q, He C, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2017**,**497**:126-133
- [28] Bibi R, Shen Q H, Wei L F, et al. *RSC Adv.*, **2018**,**8**:2048-2058
- [29] Liu B B, Liu X J, Liu J Y, et al. *Appl. Catal. B*, **2018**,**226**: 234-241
- [30] Wu J, Li J, Liu J, et al. *RSC Adv.*, **2017**,**7** (81):51046-51054
- [31] Li Y X, Wang H, Peng S Q. *J. Phys. Chem. C*, **2014**,**118**: 19842-19848
- [32] PAN Jin-Bo(潘金波), LIU Jian-Jun(刘建军), MA He-Cheng(马贺成), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2018**,**34**(8):1421-1429
- [33] Meng X C, Qin H N, Zhang Z S. *J. Colloid Interface Sci.*, **2018**,**513**:877-890
- [34] Tong X W, Yang Z Q, Feng J N, et al. *Appl. Organomet. Chem.*, **2017**,**32**(2):e4049
- [35] Cui S N, Ye Z Q, Qian C, et al. *J. Mater. Sci.-Mater. Electron.*, **2018**,**29**(17):15138-15146
- [36] Yuan Y P, Yin L S, Cao S W. *Appl. Catal. B*, **2015**,**168-169**: 572-576
- [37] Liang M J, Yang Z Y, Yang Y, et al. *J. Mater. Sci.-Mater. Electron.*, **2019**,**30**(2):1310-1321
- [38] Mu X X, Jiang J F, Chao F F, et al. *Dalton Trans.*, **2018**,**47** (6):1895-1902
- [39] Li Y X, Wang J X, Peng S Q, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2010**,**35**(13):7116-7126
- [40] Zou C T, Yang Z Y, Liang M J, et al. *Nano*, **2018**,**13**(11): 1850127
- [41] Kumar D P, Choi J, Hong S, et al. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2016**,**4**(12):7158-7166
- [42] Wang D J, Xue G L, Zhen Y Z, et al. *J. Mater. Chem.*, **2012**,**22**:4751-4758
- [43] Wang X T, Liow C, Bisht A, et al. *J. Adv. Mater.*, **2015**,**27** (13):2207-2214
- [44] Zhou J J, Wang R, Liu X L, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2015**, **346**:278-283
- [45] Ishibashi K, Fujishima A, Wantanabe T, et al. *Electrochem. Commun.*, **2000**,**2**(3):207-210
- [46] Sha Z, Sun J L, Chan H S, et al. *ChemPlusChem*, **2015**,**80** (8):1321-1328
- [47] ZHAO Di(赵娣), ZHANG Bo(张博), DUAN Zhao-Juan(段召娟), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2016**,**32** (12):2158-2164
- [48] Li Y X, Hou Y L, Fu Q Y, et al. *Appl. Catal. B*, **2017**,**206**: 726-733