

Bi₂WO₆量子点(QDs)修饰Bi₂MoO_{6-x}F_{2x}异质结的构筑及其催化活性增强机理

王丹军^{*1} 申会东¹ 付梦溪^{1,2} 王婵¹ 郭莉¹ 杨晓¹ 付峰¹

(¹延安大学化学与化工学院,陕西省化学反应工程重点实验室,延安 716000)

(²西安工业大学,材料与化工学院,西安 710021)

摘要:采用简单沉积-沉淀法合成了Bi₂WO₆@Bi₂MoO_{6-x}F_{2x}(BWO/BMO_{6-x}F_{2x})异质结,借助XRD、XPS、TEM、SEM、EDS、UV-Vis-DRS、PC和EIS等测试技术对其组成、形貌、光吸收特性和光电化学性能等进行系统表征,并以模型污染物罗丹明B(RhB)的光催化降解作为探针反应来评价Bi₂WO₆@Bi₂MoO_{6-x}F_{2x}异质结的光催化活性增强机制。形貌分析表明,所得Bi₂MoO₆微球由大量厚度为20~50 nm的纳米片组成;FE-SEM和HR-TEM分析表明,尺寸约为10 nm的Bi₂WO₆量子点均匀沉积在Bi₂MoO_{6-x}F_{2x}微球表面,形成新颖的Bi₂WO₆@Bi₂MoO_{6-x}F_{2x}异质结;与纯Bi₂MoO₆或者Bi₂WO₆相比,1:1Bi₂WO₆@Bi₂MoO_{6-x}F_{2x}异质结表现出更好的光催化活性和光电流性质,其对RhB光催化降解的表观速率常数分别为纯BMO和BWO的6.4和11.6倍。PC和EIS图谱分析表明,Bi₂WO₆量子点表面沉积显著提高Bi₂MoO_{6-x}F_{2x}光生电子/空穴的分离效率和迁移速率;活性物种捕获实验证明了·O₂⁻和h⁺是主要的活性物种。根据实验结果,探讨了F⁻掺杂和Bi₂WO₆量子点之间的协同效应对Bi₂MoO₆的光催化活性的影响机制。

关键词:沉积-沉淀法;量子点修饰;Bi₂WO₆/Bi₂MoO_{6-x}F_{2x}异质结;光催化;协同效应

中图分类号: TB333 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2018)01-0073-10

DOI: 10.11862/CJIC.2018.029

Construction of Bi₂WO₆ Quantum Dots (QDs) Decorated Bi₂MoO_{6-x}F_{2x} Heterostructures with Enhanced Photocatalytic Activity

WANG Dan-Jun^{*1} SHEN Hui-Dong¹ FU Meng-Xi^{1,2} WANG Chan¹ GUO Li¹ YANG Xiao¹ FU Feng¹

(¹College of Chemistry & Chemical Engineering, Yan'an University, Shaanxi Key Laboratory

of Chemical Reaction Engineering, Shaanxi, Yan'an 716000, China)

(²School of materials science and chemical engineering, Xi'an Technological University, Xi'an 710021, China)

Abstract: Bi₂WO₆@Bi₂MoO_{6-x}F_{2x} heterostructures have been successfully synthesized via a facile precipitation-deposition process. XRD, XPS, FE-SEM, HR-TEM, EDS, UV-Vis-DRS, PC and EIS techniques were employed to analyze the phase composition, morphology, light absorption and photoelectrochemical properties of as-synthesized samples. Photocatalytic degradation of model pollutant RhB was selected as a probe reaction to investigate the photocatalytic activities enhanced mechanism of Bi₂WO₆@Bi₂MoO_{6-x}F_{2x} heterostructures. The morphology analysis indicated that the as-synthesized Bi₂MoO₆ microsphere is composed of massive nanoplate with the thickness of 20~50 nm, and monodispersed Bi₂WO₆ quantum dots (QDs) with an average size of 10 nm was deposited on the surface of Bi₂MoO₆ microsphere. Comparison to pure Bi₂MoO₆ and Bi₂WO₆, 1:1Bi₂WO₆@Bi₂MoO_{6-x}F_{2x} heterostructures exhibits the best photocatalytic activity and photoelectrochemical property. The transient photocurrent responses and EIS spectra analysis results indicate that Bi₂WO₆ QDs deposition can improve the separation sufficiency and

收稿日期:2017-08-04。收修改稿日期:2017-10-10。

国家自然科学基金(No.21666039,21663030),陕西省科技厅基金(No.2013SZS20-P01,2015SF291),陕西省教育厅基金项目(No.15JS119)和陕西省大学生创新创业训练计划项目(No.1517,1563)资助。

*通信联系人。E-mail:wangdj761118@163.com

migration rate of photogenerated electrons/holes. The radical scavengers test further confirm that $\cdot\text{O}_2^-$ and h^+ are the main reactive species during the photocatalytic process. On the basis of experimental results, the mechanism of the enhanced photocatalytic activity for $\text{Bi}_2\text{WO}_6@\text{Bi}_2\text{MoO}_{6-x}\text{F}_{2x}$ heterostructure via synergistic effect of F^- doping and Bi_2WO_6 QDs deposition co-modification was also discussed.

Keywords: precipitation-deposition process; quantum dots (QDs) decoration; $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{Bi}_2\text{MoO}_{6-x}\text{F}_{2x}$ heterostructure; synergistic effect; photocatalysis; synergistic effect

0 引言

Bi基复合氧化物是一类新型多功能材料,广泛应用于铁电、压电和非线性光学材料,其价带由 $\text{Bi}6s$ 轨道和 $\text{O}2p$ 轨道杂化而成,二者的强相互作用使其具有较高的电荷流动性,从而具有光催化活性^[1]。其中, Bi_2MoO_6 是一种典型的Aurivillius结构化合物,由 $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ 层与 $[\text{MoO}_4]^{2-}$ 层交替出现堆积而成,禁带宽度较窄(2.5~2.8 eV),能响应可见光而具有一定光催化性能^[2-5]。然而, Bi_2MoO_6 具有光响应范围较窄、光生电子/空穴对易于复合、且载流子的迁移速率缓慢等缺点,限制了其实际应用^[6]。近年来,为了提高Bi基半导体的光催化性能,人们进行了各种各样的改性研究,常见的有贵金属沉积^[7]、构筑异质结^[8-9]和离子掺杂^[10-12]等。其中,离子掺杂和表面修饰是拓宽Bi基半导体可见光吸收范围、抑制光生载流子复合的最简单而有效的途径。

Zhu课题组^[13]成功制备了 $\text{Bi}_2\text{WO}_{6-x}\text{F}_{2x}$ 光催化剂,F元素掺杂有效地抑制了光生电子/空穴对的复合,从而显著提高了 Bi_2WO_6 的光催化活性。Li等^[14]制备了F掺杂 BiVO_4 光催化剂,同样表现出优异的光催化活性。Chen课题组通过调节Ce的掺杂浓度调控 Bi_2MoO_6 的能带结构和缺陷的浓度,显著提高了催化剂活性^[10]。此外,采用半导体耦合也可有效抑制光生载流子的复合,成为提高光催化剂性能的又一种有效策略。Yang等利用自组装策略制备了 Bi_2WO_6 /氧化石墨烯复合催化材料,显著提高了 Bi_2WO_6 对双酚A的光催化降解活性和苯甲醇的选择性氧化活性^[15]。Liang课题组成功构筑了系列窄带隙量子点修饰的Bi基半导体复合光催化材料($\text{Cu}_2\text{O}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ^[16], $\text{Cu}_2\text{O}/\text{BiOBr}$ ^[17]和 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{BiOBr}$ ^[18]),实验表明窄带隙量子点表面修饰可以显著拓宽Bi基光催化材料的可见光吸收效率,同时可提高光生电荷的分离效率^[16-18]。近期,Liu课题组以 TiO_2 纳米带为模板,成功构筑了的 Bi_2MoO_6 纳米片和 TiO_2 纳米

带组装而成的三维结构异质结构^[19], Bi_2MoO_6 和 TiO_2 组成的异质结构具有优越的宽谱响应活性,实验结果表明 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{TiO}_2$ 表现出优异的光催化有机物降解活性和分解水产氧活性,且催化剂的稳定性较好。Zhang课题组报道^[20], $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 复合物的光催化性能明显优于单组分的 Bi_2MoO_6 和 Bi_2WO_6 催化剂,这是由于 Bi_2MoO_6 和 Bi_2WO_6 二者形成异质结构有利于延长光生载流子的寿命,从而有利于提高催化剂的活性。

对元素掺杂的Bi基催化材料进行表面半导体耦合构筑异质结构,将元素掺杂和半导体表面耦合两种改性手段结合,利用二者的协同作用,有利于更大程度地改进Bi基催化材料的催化性能。近期,Tan等^[21]报道了一种新颖的 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_{6-x}\text{F}_{2x}$ 异质结构光催化剂,F离子和 Bi_2O_3 之间的协同效应可以有效的促进光生电子和空穴的分离和迁移,进而导致光催化活性明显增强。然而,将掺杂与表面修饰同时用于 Bi_2MoO_6 基催化材料改性过程,尚未见文献报道。

本文中,我们以 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 、 NaF 和 Na_2MoO_4 为起始原料,采用醇热法合成了三维分级结构的 $\text{Bi}_2\text{MoO}_{6-x}\text{F}_{2x}$ 微球。在此基础上,采用沉积-沉淀法将 Bi_2WO_6 量子点沉积在 $\text{Bi}_2\text{MoO}_{6-x}\text{F}_{2x}$ 表面,获得新颖的 $\text{Bi}_2\text{WO}_6@\text{Bi}_2\text{MoO}_{6-x}\text{F}_{2x}$ 异质结。以模型染料罗丹明B(RhB)的降解为探针反应,初步探讨了F离子掺杂和 Bi_2WO_6 量子点表面沉积对 Bi_2MoO_6 光催化活性的影响,结合UV-Vis-DRS、PC测试测试结果和自由基捕获实验,对 $\text{Bi}_2\text{WO}_6@\text{Bi}_2\text{MoO}_{6-x}\text{F}_{2x}$ 异质结的催化性能的增强机制进行了探讨。

1 实验部分

1.1 光催化剂的制备

1.1.1 $\text{Bi}_2\text{MoO}_{6-x}\text{F}_{2x}$ (BMO_xF_{2x})的合成

将0.630 6 g分析纯的 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于13 mL乙二醇中,接着加入0.157 3 g的 Na_2MoO_4 ·

2H₂O,继续搅拌至固体完全溶解,然后向上述溶液中滴加32.5 mL NH₄F(0.013 2g)的无水乙醇溶液,继续搅拌1 h,停止搅拌后将此混合溶液转移到聚四氟乙烯不锈钢高压反应釜,于160 ℃反应12 h。待反应结束后,取出反应釜自然冷却到室温,将产生的沉淀依次进行水洗、醇洗6次,干燥、研磨得到BMO_{6-x}F_{2x},所得样品掺杂F的理论值为55%(n_F:n_{Mo}),采用与制备BMO_{6-x}F_{2x}同样的方法来合成纯Bi₂MoO₆(BMO)样品。

1.1.2 Bi₂WO₆/Bi₂MoO_{6-x}F_{2x}(BWO/BMO_{6-x}F_{2x})复合型催化剂的制备

准确称取一定量(0.776 2,0.970 0,1.164 2 g)的Bi(NO₃)₃和0.610 0 g制备的BMO_{6-x}F_{2x},磁力搅拌1 h将其分散于26 mL乙二醇中,得到悬浮浊液A。称取一定量(0.264 0,0.330 0,0.396 0 g)的Na₂WO₆溶于26 mL无水乙醇,搅拌至固体完全溶解,得到B溶液。随后将B溶液滴加到A溶液中,在室温下继续搅拌1 h,最后将混合溶液移入到聚四氟乙烯不锈钢高压反应釜,在160 ℃的温度下反应12 h。待反应结束后,自然冷却至室温离心分离所得沉淀,依次经离心、水洗、醇洗、干燥得粉末样品,获得Bi₂WO₆与Bi₂MoO_{6-x}F_{2x}物质的量之比为0.8:1,1:1和1.2:1的系列异质结,分别记作0.8:1BWO/BMO_{6-x}F_{2x},1:1BWO/BMO_{6-x}F_{2x}和1.2:1BWO/BMO_{6-x}F_{2x}。采用同样的方法,制备了纯Bi₂WO₆(BWO)和1:1BWO/BMO催化剂。

1.2 催化剂的表征

样品的物相组成在日本岛津XRD-7000型X射线粉末衍射仪上测定,Cu K α (Ni滤玻片, $\lambda=0.154\text{ }18\text{ nm}$),管电压40 kV,管电流30 mA, $2\theta=10^\circ\sim80^\circ$;样品的光电子能谱在美国PE公司PH5400型光电子能谱仪上检测,铝靶Al K α 1 486.68 eV,激发功率250 W,用C1s电子结合能284.6 eV进行误差校正;样品的形貌在日本电子JEOL-6701型场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)上观察;样品的高分辨透射电镜(HR-TEM)在日本电子JEM-2100型透射电镜上测试,加速电压200 kV;样品紫外-可见吸收光谱在日本岛津UV-2550型紫外-可见分光光度计上测定,BaSO₄作参比,扫描范围200~800 nm。光电流和阻抗测定在CHI660D电化学工作站上进行,以铂电极、饱和甘汞电极和样品分别作为对电极、参比电极和工作电极的三电极系统进行分析,用0.1 mol·L⁻¹的Na₂SO₄溶液作为电解液。工作电极的制

备过程:将10 mg研磨样品超声分散到2 mL无水乙醇溶液中,形成泥浆。然后将泥浆分散到ITO上,在60 ℃的条件下,煅烧6 h,最后得到工作电极。

1.3 活性评价

样品的催化活性评价在XPA-7型旋转式光化学反应仪中进行,以400 W金卤灯为实验光源(发射光谱:380~800 nm),实验时单位面积光强度为0.45 W·cm⁻²,利用滤光片过滤掉420 nm以下的光。实验时,先将200 mL浓度为10 mg·L⁻¹的RhB溶液加入光催化反应器中,再加入200 mg催化剂(催化剂浓度为100 mg·L⁻¹),黑暗中搅拌30 min达到吸附-脱附平衡后,开启光源进行光催化降解反应。每隔一定时间取样离心分离催化剂,取上清液测定紫外-可见吸收光谱和最大吸收波长处的吸光度,以此来评价催化剂的光催化活性。

2 结果与讨论

2.1 XRD 和 XPS 分析

图1是纯BWO、纯BMO、BMO_{6-x}F_{2x}和系列BWO/BMO_{6-x}F_{2x}异质结的XRD图。纯Bi₂MoO₆的衍射峰可以看出,各特征衍射峰的位置与正交晶系Bi₂MoO₆(PDF No.76-2388)相吻合。由图1a可以看出,2 θ 角位于28.3°,32.8°,32.9°,47.0°,47.1°,55.8°,58.8°,68.7°和75.9°的衍射峰可归属于正交晶系Bi₂WO₆(PDF No.39-0256)的(131),(200),(260),(202),(331),(262),(400),(103)和(204)晶面。由图1a可以看出F离子掺杂和BWO的修饰没有导致Bi₂MoO₆晶体结构的变化。然而,从图1b看出当F离子掺杂以后Bi₂MoO₆晶体的特征峰轻微的向左发生移动,这是由于F离子取代晶格氧,改变了[Bi₂O₂]层和[MoO₆]层之间作用力所致^[20]。从图1b还可以看出,在样品BWO/BMO_{6-x}F_{2x}的XRD图中,当BWO量子点沉积时,Bi₂MoO₆的(131)晶面对应的衍射峰发生移动,表明BWO和BMO_{6-x}F_{2x}之间形成异质结构^[21-22]。

图2是纯BMO、BMO_{6-x}F_{2x}和BWO/BMO_{6-x}F_{2x}的XPS图谱。从图2a上半部分可以看出,样品BMO中含有Bi、Mo、O和C元素;图2a下半部分可以看出,样品BWO/BMO_{6-x}F_{2x}中含有Bi、Mo、W、O和F元素,其中C元素是归属于仪器本身的C污染源。图2(b~f)分别为样品纯BMO和BWO/BMO_{6-x}F_{2x}的Bi4f_{7/2}、Mo3d、W4f、O1s和F1s相应的高分辨率的XPS对比谱。由图2b可见,纯BMO中159.0和164.4 eV的能谱峰分别对应于Bi4f_{7/2}和Bi4f_{5/2},表明了Bi³⁺的

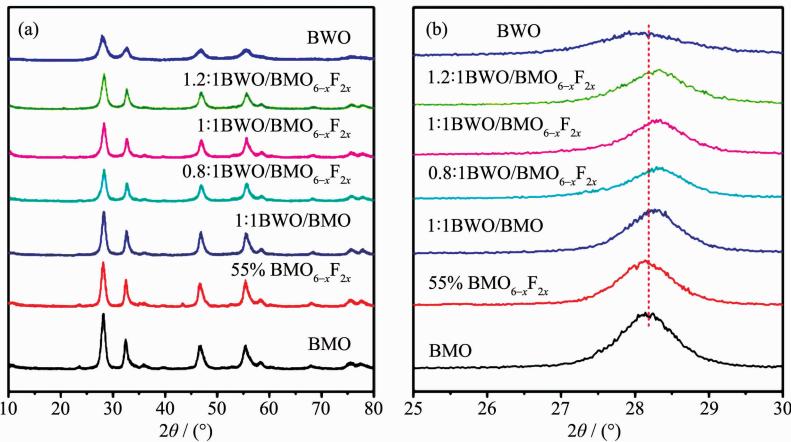


图1 (a) 纯 BWO、纯 BMO, BMO_{6-x}F_{2x} 和系列 BWO/BMO_{6-x}F_{2x} 异质结 XRD 图; (b) 纯 BWO、纯 BMO, BMO_{6-x}F_{2x} 和系列 BWO/BMO_{6-x}F_{2x} 异质结在 25°~30° 的 XRD

Fig.1 (a) Pure BWO, pure BMO, BMO_{6-x}F_{2x} and series BWO/BMO_{6-x}F_{2x} heterojunction XRD spectra;
(b) Enlargement of XRD patterns from 25° to 30°

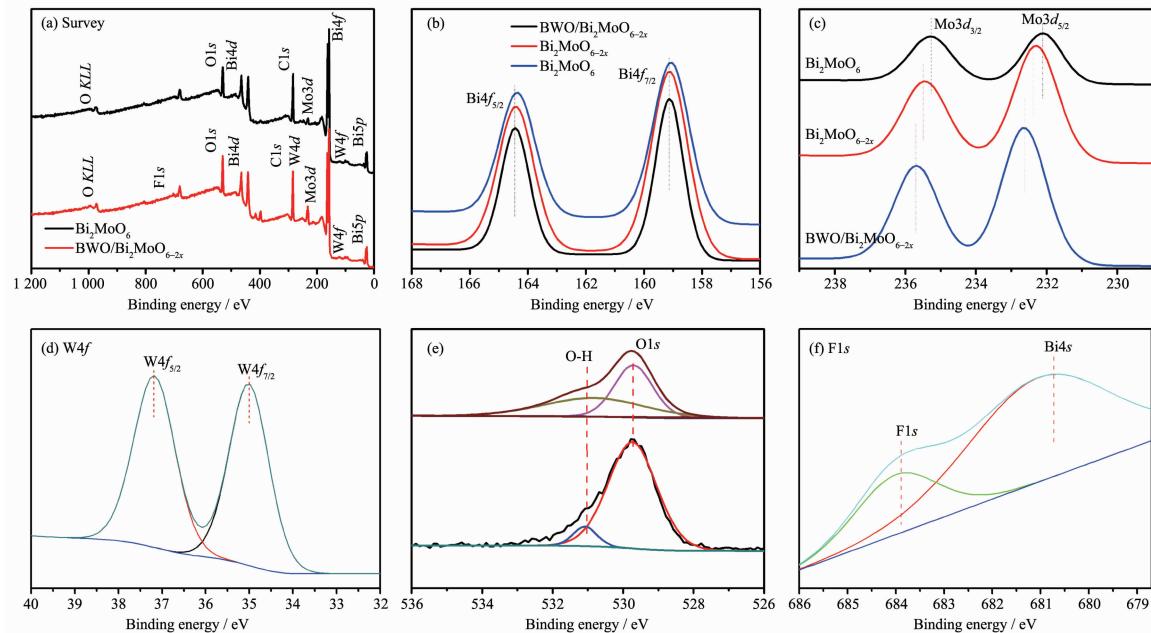


图2 光催化剂 Bi₂MoO₆, BMO_{6-x}F_{2x} 和 BWO/BMO_{6-x}F_{2x} 的 XPS 图谱

Fig.2 XPS spectra of the Bi₂MoO₆, BMO_{6-x}F_{2x} and BWO/BMO_{6-x}F_{2x}: (a) Survey, (b) Bi4f, (c) Mo3d, (d) W4f, (e) O1s and (f) F1s

存在^[23],且比 BMO_{6-x}F_{2x} 和 BWO/BMO_{6-x}F_{2x} 中 Bi4f 的特征峰位置向高结合能移动,表明 F 取代 O 对 Bi 的化学环境产生一定的影响;由图 2c 可知,纯 Bi₂MoO₆ 中特征峰位于 235.44 和 232.29 eV 处,对应六价钼的 Mo3d_{5/2} 和 Mo3d_{7/2},归属于 MoO₆ 八面体中 Mo 特征峰^[24],与纯 Bi₂MoO₆ 相比较,BMO_{6-x}F_{2x}、Mo3d_{3/2} 和 Mo3d_{5/2} 的结合能向高结合能方向移动,这可能是由于 F 部分取代 [MoO₆] 八面体中的单元中的 O 原子,从而改变了 Mo 原子周围的化学环境,形成了部分 F-Mo-O 键^[13];此外,样品 BWO/Bi₂MoO_{6-2x}

中 Mo3d 的特征峰进一步向高结合能方向移动,这是由于 BWO 量子点的沉积在 Bi₂MoO_{6-2x} 表面形成异质结构,导致表面层结构发生变化;由图 2d 可以看出,W4f 的特征结合能为 37.2 和 35.1 eV,分别对应于六价钨的 W4f_{5/2} 和 W4f_{7/2}^[25]。图 2e 看出,BWO/BMO_{6-x}F_{2x} 异质结表面存在 2 种不同氧物种,结合能为 529.8 和 531.8 eV 处的能谱峰对应于样品的晶格氧和样品表面吸附水的羟基氧^[26],相对于纯 Bi₂MoO₆,BWO/BMO_{6-x}F_{2x} 样品中在高结合能位置 531.8 eV 处的拟合峰比例增加,说明 F 掺杂和

BWO 量子点沉积会给 BMO 表面引入更多的羟基。此外,图 2f 出现了 2 个特征峰,结合能为 680.7 eV 归属于 Bi4s,而结合能为 684.0 eV 归属于 F1s^[22]。

2.2 FE-SEM 和 TEM 分析

图 3 是纯 BMO、纯 BWO、BMO_{6-x}F_{2x} 和 1:1BWO/BMO_{6-x}F_{2x} 样品的 SEM 照片,从图 3(a,b)可以看出,Bi₂MoO₆ 微球由大量的纳米片组装而成,平均直径为 1~2 μm,而纳米片的厚度为 20~50 nm。从图 3(c,d)可以看出,BWO 也是由纳米片组装而成的微球,平均直径为 0.5~1 μm。从图 3(e,f)可以看出,BMO_{6-x}F_{2x} 保持了 Bi₂MoO₆ 微球结构,形貌没有发生明显的改变,表明 F 离子可能取代了 BMO 中的 O 原子。当 BWO 和 BMO_{6-x}F_{2x} 进行耦合,在组成 BMO_{6-x}F_{2x} 微球的纳米片表面出现大量 BWO 颗粒,

如图 3(g,h)。为了进一步确定在 BMO 表面 BWO 和 F 的存在,对 BWO/BMO_{6-x}F_{2x} 进行了 EDX 测试(图 3i)。从图 3i 中可以看出,主要包含 Bi、Mo、W、O 和 F 五种元素。图 4 是 BWO/BMO_{6-x}F_{2x} 样品的 SEM 图像和元素映射图像。图 4(b~f)是 Bi、Mo、W、O 和 F 元素的分布图像,其分布情况与 EDX 结果一致。图 5 是 BMO 和 1:1BWO@BMO_{6-x}F_{2x} 的 TEM/HR-TEM 照片,由图 5a 可以清楚的看出 Bi₂MoO₆ 是分级微球结构;图 5b 是纯 BMO 的 HR-TEM 照片,从图中看出晶面间距为 0.316 9 nm 的晶面对应于 BMO 的 (131) 晶面。图 5c 是 BWO@BMO_{6-x}F_{2x} 的 TEM 照片,由图可以清楚地发现,BMO_{6-x}F_{2x} 的表面有大量纳米粒子;由图 5d 可以清楚地看出,晶面间距为 0.316 9 nm 的晶面对应于 BMO 的(131)晶面,而晶面间距为

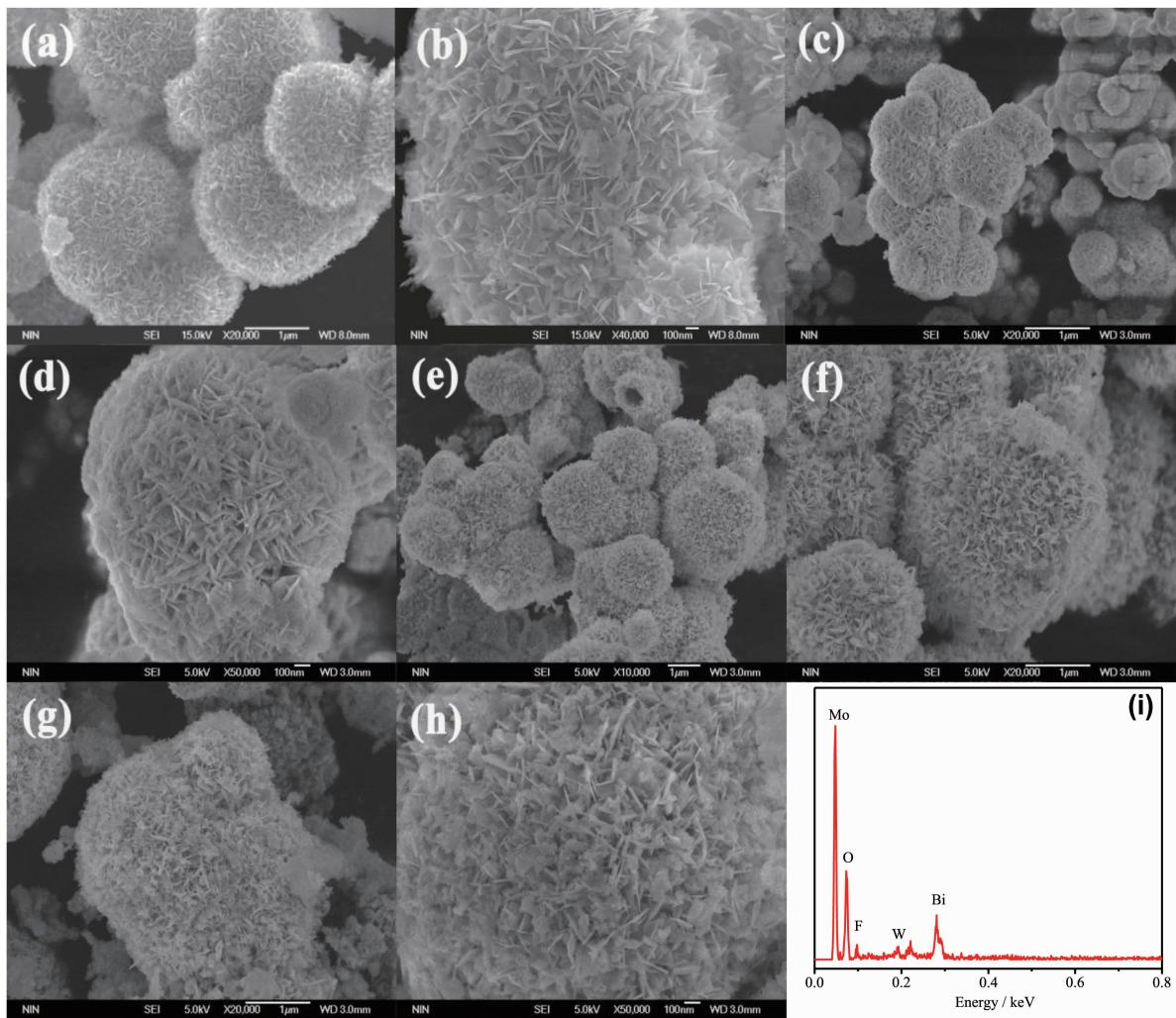


图 3 光催化剂的 FE-SEM 照片: (a, b) 纯 BMO; (c, d) 纯 BWO; (e, f) BMO_{6-x}F_{2x}; (g, h) BWO@BMO_{6-x}F_{2x}, (i) BWO/BMO_{6-x}F_{2x} 的异质结 EDS 谱

Fig.3 FE-SEM images of as-prepared (a, b) pure Bi₂MoO₆, (c, d) pure BWO, (e, f) BMO_{6-x}F_{2x} and (g, h) BWO/BMO_{6-x}F_{2x} heterostructures, (i) EDX spectrum of sample BWO/BMO_{6-x}F_{2x}

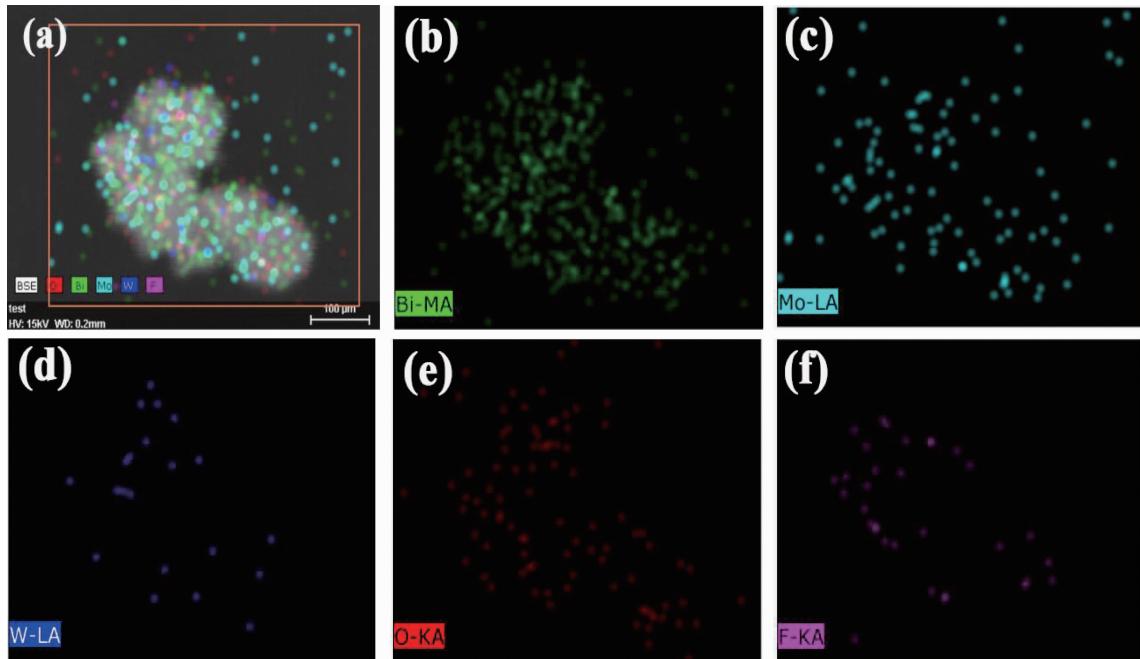
Fig.4 BWO@BMO_{6-x}F_{2x} 样品的 SEM 图像和元素映射图像

Fig.4 SEM image and the elemental mapping images of BWO/BMO_{6-x}F_{2x}, (a) SEM image of BWO/BMO_{6-x}F_{2x} microsphere and the element mapping of (b) Bi, (c) Mo, (d) W, (e) O and (f) Felement

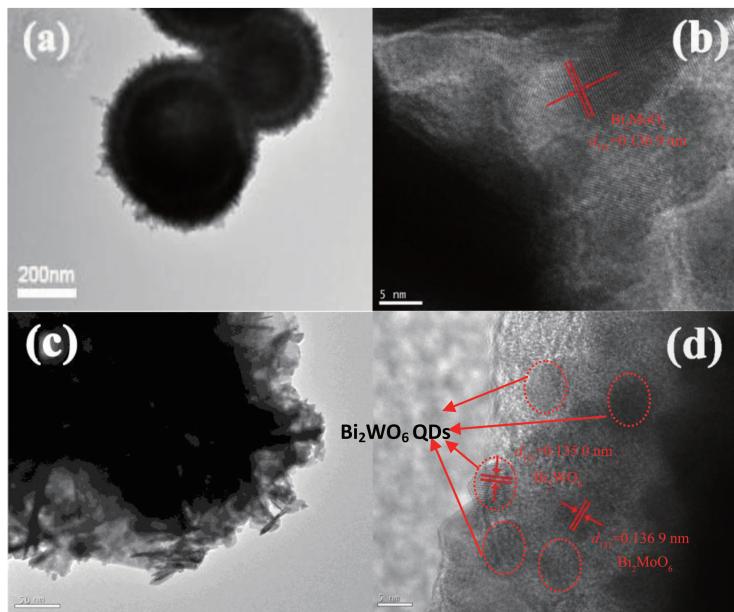
图 5 光催化剂的 TEM/HR-TEM 照片: (a) BMO; (c) BWO/BMO_{6-x}F_{2x}; (b) BMO 和 (d) 1:1BWO@BMO_{6-x}F_{2x} 的高分辨透射电镜照片

Fig.5 TEM images of (a) BMO; (c) BWO/BMO_{6-x}F_{2x}; HR-TEM images of (b) BMO and (d) 1:1 BWO@BMO_{6-x}F_{2x}

0.315 0 nm 的晶面则与 BWO 的(131)晶面相对应。

2.3 光吸收特性

图 6 是纯 BWO、纯 BMO、BMO_{6-x}F_{2x} 和系列 BWO/BMO_{6-x}F_{2x} 异质结样品的 UV-Vis-DRS 光谱。从图可以看出, 纯 Bi₂MoO₆ 和 BWO 的吸收边分别在

475 和 415 nm 左右, 当引入 F 离子后, Bi₂MoO₆ 的吸收边发生红移; 当 BWO 和 BMO_{6-x}F_{2x} 耦合后, 与 BMO_{6-x}F_{2x} 相比较, BWO/BMO_{6-x}F_{2x} 异质结的吸收边缘发生稍微的蓝移, 但二者建立界面电场利于光生电子/空穴对的分离和迁移, 从而提高 BMO_{6-x}F_{2x} 的

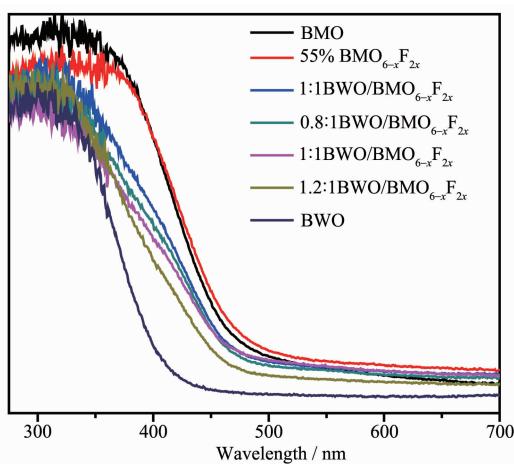


图 6 纯 BWO、BMO, BMO_{6-x}F_{2x} 和系列 BWO/BMO_{6-x}F_{2x} 异质结的 UV-Vis 吸收光谱

Fig.6 UV-Vis absorption spectra of pure BWO, pure-BMO, BMO_{6-x}F_{2x} and series BWO/BMO_{6-x}F_{2x} complexes

光催化活性。

2.4 光催化活性分析

图 7 为可见光照射下不同催化剂光催化降解模型污染物 RhB 的活性比较。从图 7a 可以看出, BWO 和 BMO 均对 RhB 有一定的降解活性, 可见光照射 60 min, RhB 的降解率分别为 29% 和 49%; F 离子修饰 BMO 也表现出优于单组份 BMO 的光催化活性。与 BWO 和 BMO 两种纯组分相比较,BWO/BMO_{6-x}F_{2x} 异质结对 RhB 的降解速显著增强,当 $n_{\text{BWO}} : n_{\text{BMO}_{6-x}\text{F}_{2x}}$ 的比值增加时,BWO/BMO_{6-x}F_{2x} 异质结的活性增强,当二者比例达到 1:1 时活性最高,而 $n_{\text{BWO}} : n_{\text{BMO}_{6-x}\text{F}_{2x}} > 1:1$ 时活性反而下降;以 1:1BWO@BMO_{6-x}F_{2x} 异质结为催化剂可见光光照 60 min 后,RhB 去除率接近 100%。1:1BWO/BMO_{6-x}F_{2x} 活性最高的原因在于:BWO 量子点沉积在 BMO_{6-x}F_{2x} 的表面,有利于提高 BMO_{6-x}F_{2x} 光生载流子的寿命,从而提高其催化活

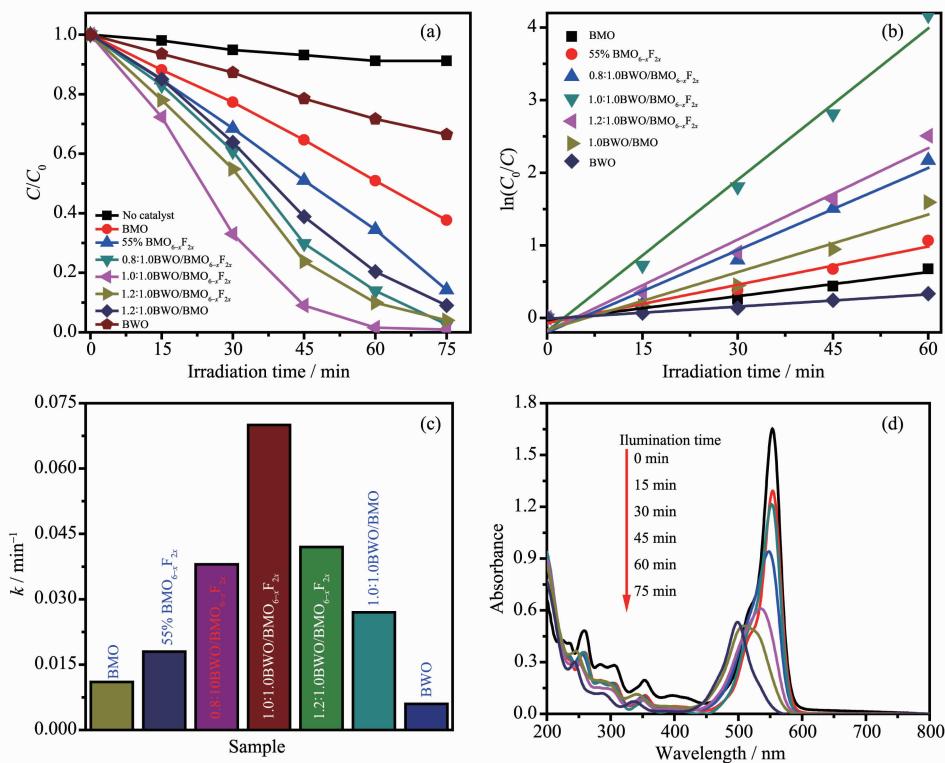


图 7 (a) 不同催化剂可见光照射下降解 RhB 结果图; (b) 可见光照射下降解 RhB 的一级反应动力学图谱; (c) 光催化剂的光催化降解 RhB 的表观速率常数对比图; (d) 1:1BWO/BMO_{6-x}F_{2x} 异质催化剂光催化降解罗丹明的吸收光谱随时间的变动图

Fig.7 (a) Photocatalytic degradation efficiency of the different photocatalyst for RhB under visible light irradiation; (b) First-order kinetic fit for the degradation of RhB; (c) Apparent rate constant of different photocatalyst for RhB; (d) Change of the absorption spectra of photodegraded RhB with increasing irradiation time under visible light using 1:1BWO/BMO_{6-x}F_{2x} composite as a photocatalyst

性,所以当 $n_{\text{BWO}}:n_{\text{BMO}_{6-x}\text{F}_{2x}}<1:1$ 时活性随着 BWO 沉积量的增加而增加;当 BWO 的沉积量大于 1:1 时,由于过量的 BWO 占据了 $\text{BMO}_{6-x}\text{F}_{2x}$ 光生表面的活性位点,抑制了电子在界面上的转移,从而导致催化剂的活性反而降低^[19]。

RhB 染料降解满足准一级动力学方程^[27-28],图 7(b,c)给出了降解 RhB 的 $\ln(C_0/C)$ 和照射时间图谱和表观速率常数(k_{app})的值,从图 7c 可以看出,BWO@ $\text{BMO}_{6-x}\text{F}_{2x}$ 异质结对 RhB 降解的活性高于纯 BMO 和 BWO。此外,BWO/BMO_{6-x}F_{2x} 异质结的催化活性与组成有关,1:1BWO/BMO_{6-x}F_{2x} 对 RhB 的光催化降解的速率常数最高,分别为纯 BMO 和 BWO 的 6.4 和 11.6 倍。图 7d 是光催化降解 RhB 的吸收光谱随着辐照时间的变化图谱。从图中可以看出,在开始光降解的时候,RhB 染料的最大吸光度的位置为 554 nm,随着辐照时间增加,吸收峰逐渐降低,并且发生蓝移,直到辐照 75 min 后,吸收峰的位置为 498 nm,这是因为在光催化降解 RhB 的过程中,发生了去甲基化和脱乙基^[29]。

2.5 异质结光催化活性的增强机制

通常借助瞬态光电流响应谱来研究催化材料光生载流子的迁移和转移过程。一般说来,高的光电流意味着电子和空穴的分离效率高,表现出较高的催化活性^[30]。从图 8a 中可以看出,与纯 BMO 和 BWO 相比较,BWO@ $\text{BMO}_{6-x}\text{F}_{2x}$ 异质结的瞬态光电流密度明显增强,分别是 BMO 和 BWO 的 2.5 倍和 1.9 倍。因此,BWO/BMO_{6-x}F_{2x} 异质结具有较高的光生载流子迁移和转移速率。电化学阻抗谱(EIS)是另

一种反映光生电子和空穴迁移和转移过程有用的方法。众所周知,在 EIS 谱中,弧的半径反映了发生在电极表面的界面层电阻,弧的半径越小意味着电荷转移效率就越高^[31-32]。从图 8b 中可以看出,与纯 BMO 和 BWO 相比较,BWO/BMO_{6-x}F_{2x} 异质结催化剂的弧半径最小,这表明 BWO/BMO_{6-x}F_{2x} 异质结具有更强的光生电子-空穴对转移的能力,这表明 F 离子和 BWO 二者的协同作用可提高光生电子空穴对的分离能力,从而有助于提高光催化降解效率。

此外,为了确定光催化降解 RhB 过程中产生的主要活性物种,我们选择乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)、异丙醇(IPA)和苯醌(BQ)作为捕获剂,分别来捕获 h^+ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ ^[33-34]。从图 9 上可以看出,IPA 的加入几乎不影响 1:1BWO/BMO_{6-x}F_{2x} 光催化降解 RhB 的效率,表明在光催化降解过程中, $\cdot\text{OH}$ 不是反应的主要活性物种;当体系中存在 BQ 和 EDTA-2Na 时,RhB 光催化降解均受到抑制,表明在 RhB 光催化降解过程中, h^+ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 是主要的活性物种。

基于活性物种捕获实验结果,我们提出了 1:1BWO@ $\text{BMO}_{6-x}\text{F}_{2x}$ 异质结光催化降解 RhB 的电荷转移机理图(图 10)。1:1BWO@ $\text{BMO}_{6-x}\text{F}_{2x}$ 异质结具有较高的光催化活性应该归因于 F 离子和 BWO 的协同效应。一方面,F 掺杂可在 BMO 的价带顶部一些包含 $\text{F}2p$ 和 $\text{O}2p$ 新能级形成^[35],导致 BMO 的吸收边红移,从而拓宽了可见光的利用范围;另一方面,F⁻作为一种 n 型杂质元素,有利于增加 BMO 的电子密度,从而提高了光照射下 BMO 的光电流密度^[36],进而提高 $\text{BMO}_{6-x}\text{F}_{2x}$ 的光催化活性。在可见光照射下

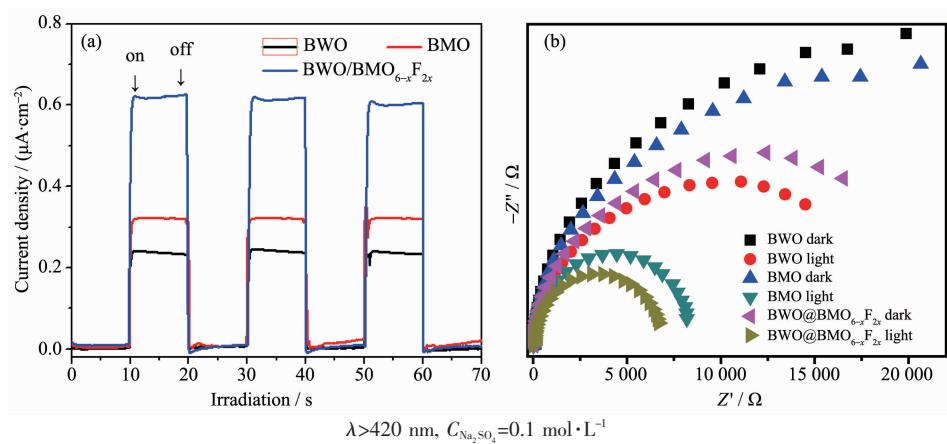


图 8 (a) 光催化剂的瞬态光电流响应和(b) 光催化剂的电化学阻抗图谱

Fig.8 (a) Comparison of transient photo-current responses of pure BMO, pure BWO and 1:1BWO/BMO_{6-x}F_{2x} under visible light irradiation; (b) Electrochemical impedance Nyquist plots of pure BMO, pure BWO and 1:1BWO/BMO_{6-x}F_{2x} heterojunction electrodes under dark and light irradiation

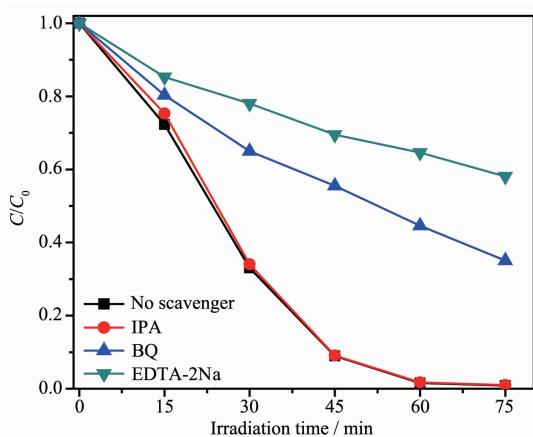


图9 可见光照射下 1:1BWO/BMO_{6-x}F_{2x} 光催化降解 RhB 的活性物种捕获实验

Fig.9 Trapping experiments of active species in the system of photodegradation of RhB by 1:1BWO @BMO_{6-x}F_{2x} under visible light irradiation

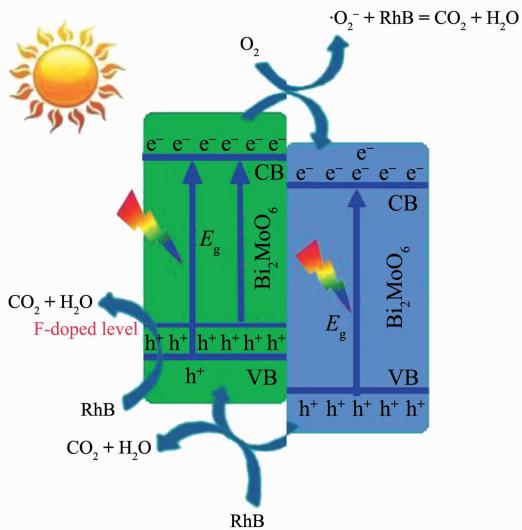


图10 可见光照射下 1:1BWO@BMO_{6-x}F_{2x} 异质结光催化降解 RhB 的电荷转移机理图

Fig.10 Schematic illustration for the charge transfer mechanism of rhodamine B in 1:1BWO@BMO_{6-x}F_{2x} heterostructures under visible light irradiation

BMO_{6-x}F_{2x} 和 BWO 均可被激发产生的光生电子/空穴对 (e^-/h^+)，BMO_{6-x}F_{2x} 导带上的光生电子易于向 BWO 的导带迁移，而 BWO 价带上的空穴很容易迁移到 BMO_{6-x}F_{2x}。此外，BWO 量子点沉积在 BMO_{6-x}F_{2x} 的表面，二者建立界面电场利于光生电子/空穴对的分离和迁移，迁移至催化剂表面的光生电子被 O₂ 捕获，形成具有氧化能力的 ·O₂⁻，产生的 ·O₂⁻ 和光生空穴作为主要的活性物种和 RhB 分子发生反应，使

其分解为 CO₂,H₂O 等小分子^[36-37]。从图 11 可以看出，催化剂循环使用 5 次活性略有降低(图 11a)，且使用前后催化剂的物相组成没有发生变化(图 11b)，表明了 1:1BWO@BMO_{6-x}F_{2x} 比较稳定。

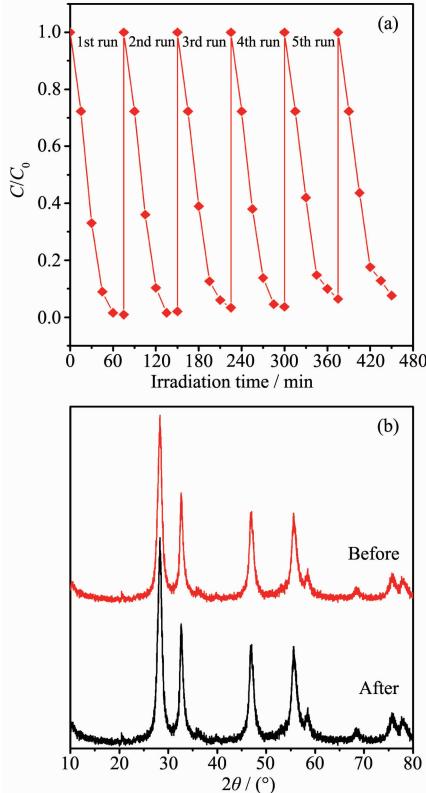


图11 可见光照射下 1:1BWO@BMO_{6-x}F_{2x} 异质结光催化降解 RhB 的稳定性实验

Fig.11 Repeated experimental of photocatalytic degradation of RhB on 1:1BWO@BMO_{6-x}F_{2x} heterostructures under visible light irradiation

3 结 论

以 Bi(NO₃)₃、NaF 和 Na₂MoO₄ 为起始原料，采用醇热法合成了分级结构的 Bi₂MoO_{6-x}F_{2x} 微球。在此基础上，采用沉积-沉淀法将 Bi₂WO₆ 量子点沉积在 Bi₂MoO_{6-x}F_{2x} 表面，获得 Bi₂WO₆/Bi₂MoO_{6-x}F_{2x} 异质催化剂，借助 XRD,XPS,TEM,SEM,EDS,UV-Vis-DRS,PC 和 EIS 等测试技术对其组成、形貌、光吸收特性等进行系统表征，并以 RhB 的光催化降解作为探针反应探讨了 Bi₂WO₆@Bi₂MoO_{6-x}F_{2x} 异质结的光催化活性增强机制，所得结果如下：

(1) 形貌分析表明，所得 Bi₂MoO₆ 微球由大量厚度约 20~50 nm 的纳米片组成；FE-SEM 和 HR-TEM 分析表明，尺寸约为 10 nm 的 Bi₂WO₆ 量子点均匀沉积在 Bi₂MoO_{6-x}F_{2x} 表面，形成的新颖的

$\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{Bi}_2\text{MoO}_{6-x}\text{F}_{2x}$ 异质结。

(2) 实验结果表明,异质结 1:1 $\text{Bi}_2\text{WO}_6@\text{Bi}_2\text{MoO}_{6-x}\text{F}_{2x}$ 的光催化活性最高,其对 RhB 光催化降解的表观速率常数分别为纯 BMO 和 BWO 的 6.4 和 11.6 倍。

(3) PC 和 EIS 分析表明, Bi_2WO_6 量子点沉积显著提高了 $\text{Bi}_2\text{MoO}_{6-x}\text{F}_{2x}$ 光生电子/空穴的分离效率和迁移速率;活性物种捕获实验证明了 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 h^+ 是主要的活性物种。

(4) 根据实验结果,F掺杂有利于增加 Bi_2MoO_6 的电子密度, Bi_2WO_6 量子点与 $\text{Bi}_2\text{MoO}_{6-x}\text{F}_{2x}$ 光之间建立的界面电场利于光生电子/空穴对的分离,二者的协同效应导致 Bi_2MoO_6 的光催化活性显著增强。

参考文献:

- [1] Sun S M, Wang W Z. *RSC Adv.*, **2014**, *4*:47136-47152
- [2] Shimodaira Y, Kato H, Kobayashi H, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*:17790-17797
- [3] Li H P, Deng Q H, Liu J Y, et al. *Catal. Sci. Technol.*, **2014**, *4*:1028-1037
- [4] Jung J C, Kim H, Choi A S, et al. *Catal. Commun.*, **2007**, *8*:625-628
- [5] Tian G H, Chen Y J, Zhou W, et al. *J. Mater. Chem.*, **2011**, *21*:887-892
- [6] Yue D, Chen D M, Wang Z H, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, *16*:26314-26321
- [7] Mohamed R M, Ibrahim F M. *J. Ind. Eng. Chem.*, **2015**, *22*:28-33
- [8] Zhang M Y, Shao C L, Mu J B, et al. *CrystEngComm*, **2012**, *14*:605-612
- [9] Yan T, Yan Q, Wang X D, et al. *Dalton Trans.*, **2015**, *44*:1601-1611
- [10] Fan N Y, Chen Y J, Feng Q M, et al. *J. Mater. Res.*, **2012**, *27*:1471-1475
- [11] Yu H G, Zhu Z F, Zhou J H, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2013**, *265*:424-430
- [12] Dai Z, Qin F, Zhao H P, et al. *ACS Catal.*, **2016**, *6*:3180-3192
- [13] Shi R, Huang G L, Lin J, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*:19633-19638
- [14] Li J Q, Guo Z Y, Liu H, et al. *J. Alloys Compd.*, **2013**, *581*:40-45
- [15] Yang J, Wang X H, Zhao X L, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2015**, *119*:3068-3078
- [16] Liu L, Ding L, Liu Y G, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2016**, *364*:505-515
- [17] Cui W Q, An W J, Hu J S, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2014**, *280*:417-427
- [18] Cui W Q, An W J, Liu L, et al. *Mater. Lett.*, **2014**, *132*:251-254
- [19] Tian J, Hao P, Wei N, et al. *ACS Catal.*, **2015**, *5*:4530-4536
- [20] Zhang F J, Zhu S F, Xie F Z, et al. *Sep. Purif. Technol.*, **2013**, *113*:1-8
- [21] Huang J, Tan G Q, Ren H J, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, *6*:21041-21050
- [22] Huang H W, Liu K, Chen K, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*:14379-14387
- [23] Xu H, Xu Y G, Li H M, et al. *Dalton Trans.*, **2012**, *41*(12):3387-3394
- [24] Zhang M Y, Shao C L, Mu J B, et al. *CrystEngComm*, **2012**, *14*(2):605-612
- [25] Tian J, Sang Y H, Yu G W, et al. *Adv. Mater.*, **2013**, *25*:5075-5080
- [26] Wang D J, Guo L, Zhen Y Z, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2014**, *2*(30):11716-11727
- [27] He Y, Zhang Y H, Huang H W, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2014**, *45*(8):55-58
- [28] Huang H W, Chen G, Zhang Y H. *Inorg. Chem. Commun.*, **2014**, *44*(45):46-49
- [29] Hu X F, Mohamood T, Ma W H, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*:26012-26018
- [30] Xiang Q J, Yu J G, Jaroniec M. *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*:7355-7363
- [31] Hosseini Z, Taghavinia N, Sharifi N, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*(47):18686-18689
- [32] Bai X J, Wang L, Zong R L, et al. *Langmuir*, **2013**, *29*(9):3097-3105
- [33] Ji P F, Zhang J L, Chen F, et al. *Appl. Catal., B*, **2009**, *85*(3/4):148-154
- [34] Yin M, Li Z, Kou J, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2009**, *43*(21):8361-8366
- [35] Jiang H Y, Liu J J, Cheng K, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *117*:20029-20036
- [36] Wang D J, Shen H D, Li Guo, et al. *RSC Adv.*, **2016**, *6*:71052-71060
- [37] DONG Wei-Xia(董伟霞), BAO Qi-Fu(包启富), GU Xing-Yong(顾幸勇), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**, *33*(20):292-298