

稀土离子 Tm³⁺掺杂 Bi₂WO₆的可见光催化性能

赵炜迪¹ 何金云^{*,1,2} 王燕舞^{*,3} 龙飞^{1,2} 彭代江^{1,2} 邹正光^{1,2}

(¹桂林理工大学材料科学与工程学院,桂林 541004)

(²桂林理工大学有色金属及材料加工新技术教育部重点实验室,桂林 541004)

(³桂林理工大学环境科学与工程学院,桂林 541004)

摘要:以Na₂WO₄·2H₂O和Bi(NO₃)₃·5H₂O为主要原料,采用水热法合成了稀土离子Tm³⁺掺杂的Bi₂WO₆光催化剂。采用XRD、SEM、TEM、Raman、PL、DRS研究了Tm³⁺掺杂Bi₂WO₆的物相,微观形貌和可见光催化性能。结果表明,Tm³⁺掺杂有效提高了Bi₂WO₆的光催化性能,当掺杂量为6%时,样品的光催化性能最好,可见光照射30 min后,对罗丹明B的降解效率达到91.27%,而可见光照射5 h后,对焦糖色素的降解效率达45.25%。与未掺杂Bi₂WO₆相比,分别提高了27.78%和35.22%。

关键词:钨酸铋;水热合成;Tm掺杂;可见光催化

中图分类号:O614.345; O643.32²

文献标识码:A

文章编号:1001-4861(2018)02-0359-08

DOI:10.11862/CJIC.2018.062

Visible-Light Catalytic Performance of Rare Earth Ions Tm³⁺ Doped Bi₂WO₆

ZHAO Wei-Di¹ HE Jin-Yun^{*,1,2} WANG Yan-Wu^{*,3}

LONG Fei^{1,2} PENG Dai-Jiang^{1,2} ZOU Zheng-Guang^{1,2}

(¹College of Materials Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi 541004, China)

(²Key Laboratory of Nonferrous Materials and New Processing Technology,

Ministry of Education, Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi 514004, China)

(³College of Environmental Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi 514004, China)

Abstract: The rare earth ion Tm³⁺ doped Bi₂WO₆ photocatalyst was synthesized by hydrothermal method using Na₂WO₄·2H₂O and Bi(NO₃)₃·5H₂O as the main raw materials. The phase, microstructure and visible light properties of Tm³⁺ doped Bi₂WO₆ were studied by XRD, SEM, TEM, Raman, PL and DRS. The results show that the photocatalytic performance of Bi₂WO₆ is improved by Tm³⁺ ion doping. When the doping amount is 6%, the photocatalytic performance of the sample is the best, and the degradation efficiency of Rhodamine B is 91.27% after 30 minutes of visible light irradiation, After 5 hours of visible light irradiation, the degradation efficiency of the carculin was 45.25%. Compared with undoped Bi₂WO₆, the degradation rate is increased 27.78% and 35.22%, respectively.

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

随着工业的发展,水污染日趋严重,已经成为不可忽视的环境难题,危害着人类健康和社会的可持续发展。因而,能够经济有效地将废水中的污染物降

解的半导体光催化技术是环境治理研究领域的热点^[1-3]。在各类半导体光催化剂中,TiO₂由于其优异的光催化性能,光化学稳定性和无毒性,被认为是废水

收稿日期:2017-09-23。收修改稿日期:2017-12-22。

国家自然科学基金(No.51662005)和广西自然科学基金(No.KY2016YB185)资助项目。

*通信联系人。E-mail:HeJY@glut.edu.cn,wangyw@glut.edu.cn

处理最有前景的光催化剂^[4-6]。然而, TiO_2 的带隙较宽(3.2 eV), 只能被紫外线激发, 使其在实际应用中受到了很大的制约^[7]。为了更高效的利用太阳光, 近年来研究发现了多种可以被可见光激发的光催化材料。 Bi_2WO_6 由于其特殊的层状结构、合适的能带结构和良好的光稳定性, 成为可见光催化材料研究的热点^[8-10]。但由于 Bi_2WO_6 光生载流子的复合率较高, 提高其光催化性能仍然是一大难题^[11-12]。为了克服这一缺点, 对 Bi_2WO_6 进行离子掺杂改性是一个非常好的解决方法^[13-14]。将阴离子或阳离子引入 Bi_2WO_6 的主晶格中, 可有效调节半导体光催化剂的带隙, 所掺杂的离子还可以提高界面处的光生电子迁移效率, 有效促进电子-空穴对的分离, 从而提高其催化性能^[15-16]。至今为止, 已有较多离子掺杂 Bi_2WO_6 的研究报导。例如, Zhang 等^[17]通过水热法合成了非金属离子 Br^- 掺杂的 Bi_2WO_6 , 光照 40 min 后可降解 96.73% 的罗丹明 B。Zhu^[18]等通过回流-煅烧法制备了 F^- 掺杂的 Bi_2WO_6 , 不仅增强了光生载流子的迁移率, 其价带还具有更好的氧化能力, 其降解亚甲基蓝的效果为未掺杂的 2 倍。Wang 等^[19]通过金属离子 Fe^{3+} 掺杂合成三维分级纳米 Bi_2WO_6 , 因其新颖的纳米结构, 能有效的提高 Bi_2WO_6 的光催化性能。Zhang 等^[20]通过 Bi_2WO_6 的铋自掺杂, 在可见光下可有效降解五氯酚钠。近年来, 稀土离子掺杂已被证明是提高光催化剂性能的有效方法^[21-22]。这是因为稀土元素的原子轨道可以与各种路易斯碱形成配合物, 从而将污染物沉积到催化剂表面^[23-25]。与未掺杂的材料相比, 掺杂稀土离子可有效增强 Bi_2WO_6 的光催化活性^[26-29], 但 Tm^{3+} 掺杂 Bi_2WO_6 的研究尚未见报导。

本文采用水热法合成了 Tm^{3+} 掺杂的 Bi_2WO_6 。通过 XRD、SEM、TEM 和 UV-Vis DRS 等多种测试方法对其进行了组成和结构表征, 以研究掺杂 Tm^{3+} 稀土离子后, Bi_2WO_6 的理化性能; 分别以有机染料罗丹明 B 和污水主要成分之一的焦糖色素为目标污染物, 在模拟可见光条件下进行光催化实验, 比较了不同 Tm^{3+} 掺杂浓度对 Bi_2WO_6 光催化性能的影响, 以获得具有优异可见光催化性能的 Bi_2WO_6 样品。

1 实验部分

1.1 合成

本研究所使用的试剂全部为分析纯, 均购买自国药集团化学试剂有限公司。合成 Tm^{3+} 掺杂 Bi_2WO_6 的具体方法如下: 在室温下将 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2.5

mmol)溶解在 10 mL 去离子水中。同时在 80 ℃下将 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (5 mmol)溶解在 20 mL 的硝酸溶液($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 中。将 2 种溶液混合, 并将一定质量的 $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($n_{\text{Tm}^{3+}} : n_{\text{Bi}_2\text{WO}_6} = 0, 2\%, 4\%, 6\%, 8\%$)加入到混合物中, 搅拌 2 h。然后用 2 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液调节前驱体悬浮液的 pH 值至约 4, 再加入 0.05 g 聚乙烯吡咯烷酮(PVP), 并在室温下搅拌均匀。将得到的前驱体溶液转移至 100 mL 不锈钢高压釜中, 填充量为 80%, 并在烘箱中于 160 ℃下保温 12 h, 待自然冷却至室温后取出。得到的淡黄色物质分别用水和无水乙醇离心洗涤 3 次, 在 60 ℃干燥 12 h, 最后得到淡黄色的 Tm^{3+} 掺杂 Bi_2WO_6 样品。随着 $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 掺杂量的增加样品分别记为 $\text{BWO}-x$ ($x=1, 2, 3, 4$), 未掺杂的 Bi_2WO_6 样品记为 $\text{BWO}-0$ 。

1.2 表征

采用 X 射线粉末衍射仪(XRD, Panalytical, X'pert PRO 型, $\text{Cu K}\alpha=0.154\ 06\ \text{nm}$, 扫描电压 40 kV, 电流为 40 mA, 扫描范围为 $20^\circ\text{--}80^\circ$)以 $10^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 的扫描速率对样品的组成进行分析; 使用场发射扫描电子显微镜(FESEM, Hitachi, S-4800 型, 低真空模式的分辨率为 5.0 nm, 高真空模式的分辨率为 3.0 nm, 加速电压为 0.5~30 kV, 低真空度为 1~270 Pa)和 X 射线能谱仪(EDS, Oxford, INCA IE350 型)对样品的微观形貌和元素组成及元素含量进行分析; 采用透射电子显微镜(TEM, JEOL, JEM-2100F, 加速电压为 120~200 kV)对样品的显微结构进行表征; 使用 UV-Vis 分光光度计(Shimadzu, UV-3600 型), 以高纯 BaSO_4 为参比, 在 200~800 nm 波长范围内测试样品的光吸收性能; 使用氮气吸附比表面积仪(Quantachrome, NOVA 1200e, 吸附气体为 N_2)和激光拉曼光谱仪(Thermo Fisher Scientific, DXR 型, 激光波长为 532 nm, 激光功率为 1 mW)分别测试样品的比表面积和拉曼光谱。

1.3 光催化性能测试

光催化反应在上海 Bilang, BL-GHX-V 型光化学反应仪中进行。光源为 500 W 的氘灯(氘灯与反应器之间加入滤波片, $\lambda>420\ \text{nm}$)。配制 50 mL 初始浓度为 10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的罗丹明 B 溶液或 100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 焦糖色素溶液于石英试管中, 加入 50 mg 催化剂。在光催化反应前, 将含有催化剂的待降解悬浊液置于光化学反应器内避光磁力搅拌相应时间, 使催化剂达到吸附脱附平衡。然后打开光源, 边照射边搅拌, 每隔一段时间取出约 5 mL 悬浊液, 进行高速离心

(11 000 r·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 型) 测试上层清液的吸光度。待降解物的降解率 R 按照下式计算：

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

式中： C_0 为暗反应后待降解物的初始浓度 (mg·L⁻¹)； C_t 为光催化反应不同时间后待降解物的浓度 (mg·L⁻¹)。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 为不同 Tm³⁺掺杂量的 Bi₂WO₆ 样品的 XRD 图。从图中可以看出，未掺杂 Bi₂WO₆ 样品的所有衍射峰与正交晶系 Bi₂WO₆ (PDF No.39-0256) 的衍射峰

一致，且最强的衍射峰为(131)晶面(图 1a)。所有样品的 XRD 图中均未发现与 Tm 元素相关的衍射峰，说明所得到样品都是纯相 Bi₂WO₆。掺杂 Tm³⁺后，样品的衍射峰强度略有降低，说明离子掺杂抑制了 Bi₂WO₆ 的晶粒生长。将样品的 XRD 衍射图在 25°~35° 范围内放大(图 1b)，发现掺杂 Tm³⁺后，样品的衍射峰全部向高角度方向偏移，并且偏移角度随着掺杂量增加而增加，这是因为 Bi³⁺的离子半径为 0.103 nm，比 Tm³⁺的离子半径 0.087 nm 大，而 W⁶⁺的离子半径只有 0.062 nm。根据布拉格方程，样品的衍射峰向高角度偏移，是因为 Tm³⁺取代 Bi³⁺后，晶格间距减小。因而掺杂 Tm³⁺后成功取代了 Bi³⁺，这些结果表明 Tm³⁺成功掺入了 Bi₂WO₆。

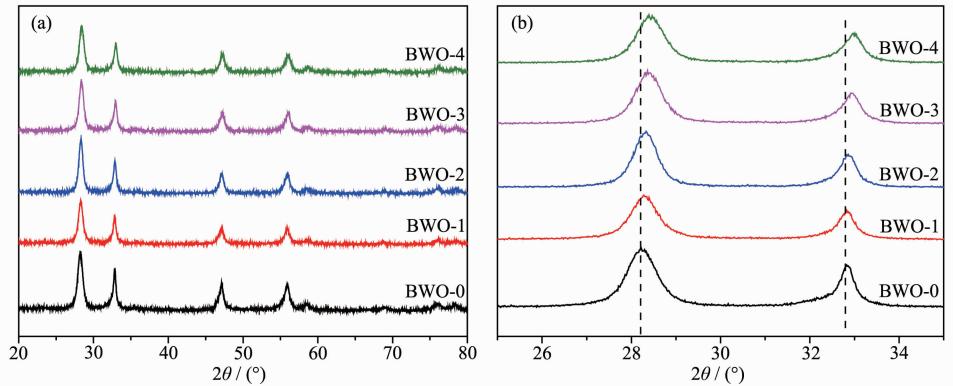


图 1 不同 Tm³⁺掺杂量 Bi₂WO₆ 样品的 XRD 图

Fig.1 X-ray diffraction patterns of the Bi₂WO₆ samples doped with different amount of Tm³⁺

2.2 形貌分析

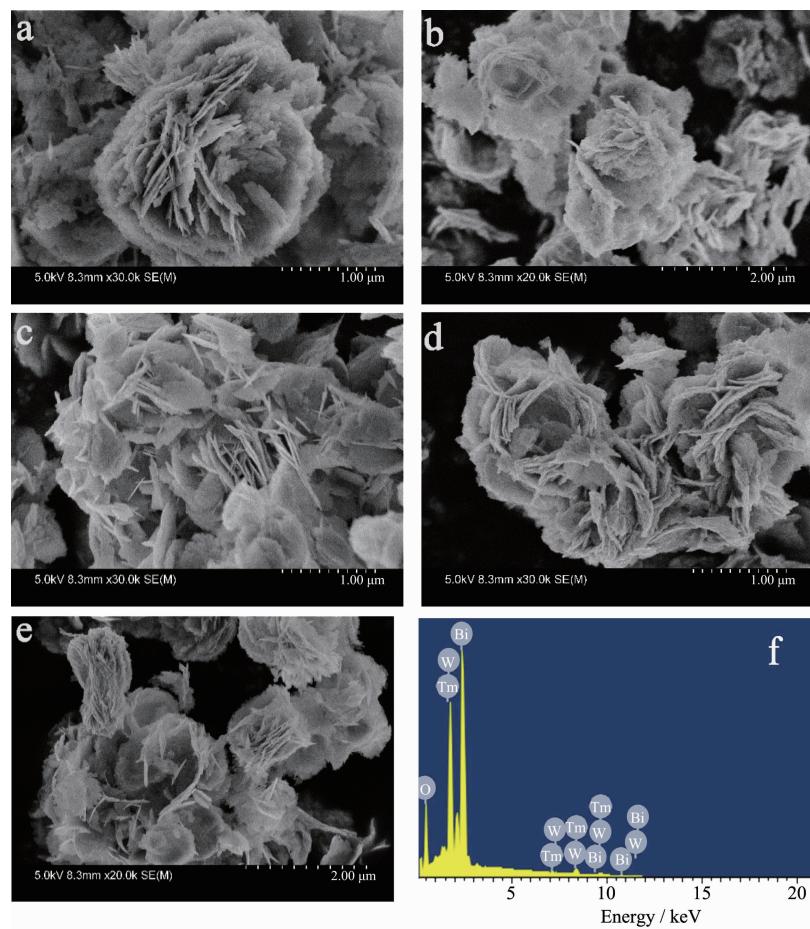
图 2 为不同 Tm³⁺掺杂量 Bi₂WO₆ 样品的 FESEM 图及 Tm³⁺掺杂量为 6% 样品的 EDS 图谱。观察图 2 (a~e) 发现所有样品均为一些纳米片组装而成的不规则颗粒。未掺杂 Bi₂WO₆ 颗粒的纳米片较大，边角规整。而随着 Tm³⁺掺杂量的增加，所得到样品颗粒的纳米片堆积更加松散，边缘遭到破坏呈现出不规则形状，且厚度明显变薄，样品的比表面积得到提高；因此，掺杂 Tm³⁺后，样品的形貌变化有利于提高其光催化活性。图 2f 为 Tm³⁺掺杂量为 6% 时的 X 射线能谱分析 (EDS)，从 2f 中可以看出，EDS 分别含有 Bi、W、O 和 Tm 元素的主峰，并且没有检测到其它杂质元素的峰，说明所得样品中有 Tm 元素的存在。

图 3 为 BWO-3 样品的 TEM 和 HRTEM 图像。由图 3a 可观察到样品中某些颗粒的大小为 3~4 μm，颗粒边缘可见许多纳米片。由图 3b 可知，样品中的纳米薄片由结晶度较好的纳米片堆叠而成，这些纳米片的粒径为 40~80 nm。样品的 HRTEM 图像

(图 3c) 可见清晰的晶格条纹，晶面间距分别为 0.273 和 0.315 nm，分别对应于 Bi₂WO₆ 的(002)和(131)晶面。表 1 是 Tm³⁺不同掺杂量的能谱数据表，从表 1 可以看出样品中含有微量的 Tm 元素，并且随着理论掺杂量的增加，样品中的 Tm³⁺的含量也随之增加。掺杂后样品中的 Bi³⁺与未掺杂的含量相比均有所降低，说明 Tm³⁺已经成功掺入到 Bi₂WO₆ 中。

2.3 拉曼光谱分析

拉曼光谱是研究半导体材料晶格应变的有效方法。图 4 为不同 Tm³⁺掺杂量 Bi₂WO₆ 样品的拉曼光谱图。从图中可以看出，所有样品的拉曼峰主要分布在 200~450 cm⁻¹ 和 600~1 000 cm⁻¹ 范围，其中 820 和 791 cm⁻¹ 处的峰分别为 O-W-O 键的对称伸缩振动模和反对称伸缩振动模的拉曼峰，301 cm⁻¹ 处的峰对应于 Bi³⁺ 和 WO₆⁴⁻ 的谐振模式，279 cm⁻¹ 处的峰则对应于 Bi-O 键的弯曲振动模式，这些结果与文献相一致^[30]。与 Bi₂WO₆ 纯样相比，Tm³⁺掺杂 Bi₂WO₆ 样品的拉曼峰位置没有发生明显的偏移，说明掺杂 Tm³⁺



(a) BWO-0, (b) BWO-1, (c) BWO-2, (d) BWO-3, (e) BWO-4

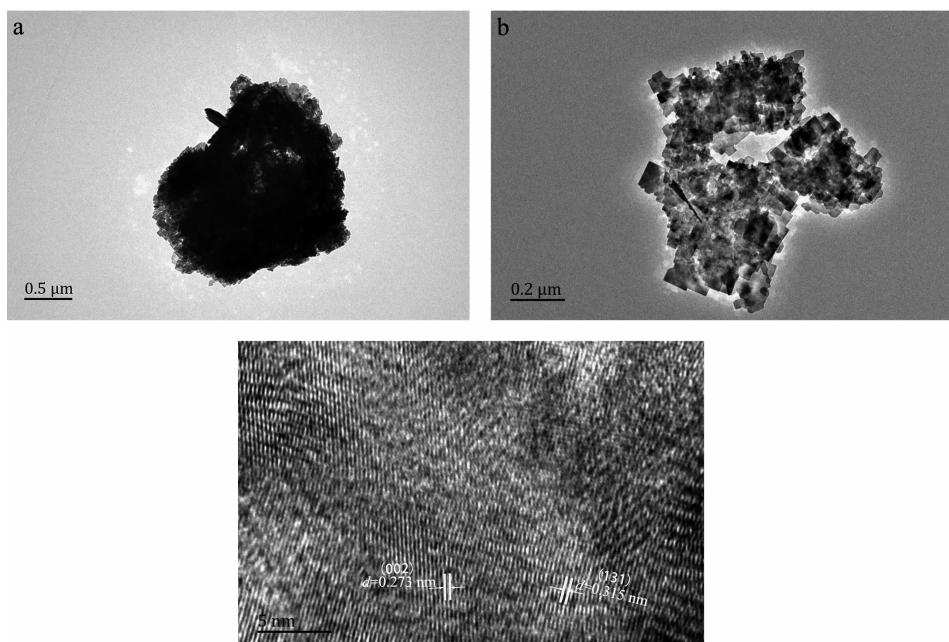
图2 BWO- x ($x=0, 1, 2, 3, 4$)样品的FE-SEM图;Fig.2 FE-SEM images of BWO- x ($x=0, 1, 2, 3, 4$);

图3 BWO-3 样品的 TEM (a, b) 和 HRTEM 图像 (c)

Fig.3 TEM images (a, b) and HRTEM image (c) of the BWO-3 sample

表1 BWO- x ($x=0, 1, 2, 3, 4$)样品的元素组成
Table 1 Elements composition of BWO- x ($x=0, 1, 2, 3, 4$)

Sample	n_{W}/n / %	n_{W}/n / %	n_{O}/n / %	n_{Tm}/n / %
BWO-0	18.04	8.84	73.12	0
BWO-1	17.56	9.10	71.15	0.19
BWO-2	17.33	9.27	73.05	0.35
BWO-3	17.03	8.92	73.46	0.59
BWO-4	16.63	8.93	73.69	0.75

后没有改变 Bi₂WO₆ 的晶型结构。但掺杂 Tm³⁺ 后样品的拉曼峰强度有所降低, 这是由于掺杂 Tm³⁺ 后样品的结晶性降低, 且掺入 Tm³⁺ 后引起了晶格的应力改

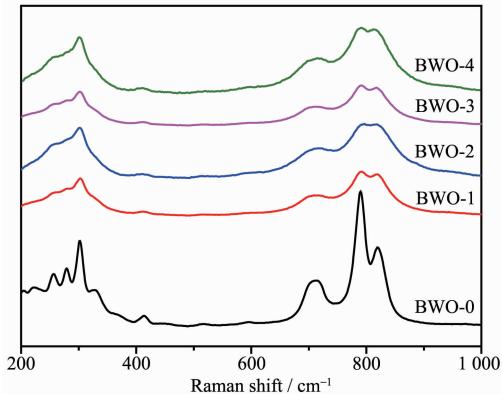


图4 BWO- x ($x=0, 1, 2, 3, 4$)样品的拉曼光谱

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

变^[31], 这与 XRD 的结果是一致的。

2.4 比表面积分析

光催化材料的比表面积越大, 其表面活性位点越多, 可以吸附活性物质和污染物分子, 从而使光催化反应更有效。图 5 为 BWO-0 和 BWO-3 样品的氮气吸附-脱附等温线(图 5a)和孔径分布曲线(图 5b)。其中未掺杂 Bi₂WO₆ 和不同 Tm³⁺掺杂量样品的比表面积依次为 21、26、28、29、23 m²·g⁻¹, 说明掺杂 Tm³⁺ 后, Bi₂WO₆ 的晶体生长得到抑制, 从而增加了比表面积。BWO-3 具有最大的比表面积, 因而在光催化方面表现出最优异的性能。从图 5a 可知 BWO-0 和 BWO-3 样品都为具有滞后环的Ⅳ型吸附-脱附等温线, 说明合成产物中存在着介孔结构, 图 5b 中未掺杂 Bi₂WO₆ 和 Tm³⁺掺杂样品分别在 1.17 和 1.72 nm 的区域中呈现出它们最大的孔径分布。

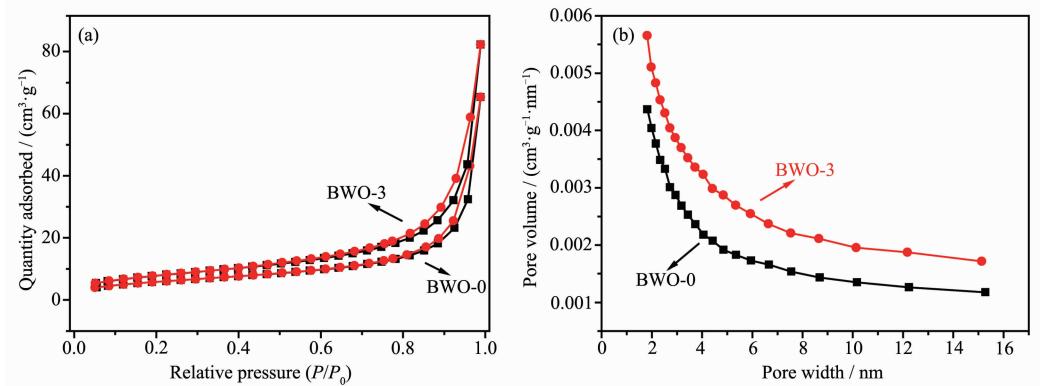


图5 BWO-0 和 BWO-3 样品的吸附-脱附等温线 (a) 和孔径分布 (b)

Fig.5 Adsorption-desorption isotherms (a) and pore volume distribution curves (b) of the BWO-0 and BWO-3 samples

2.5 紫外-可见漫反射光谱分析

采用紫外-可见吸收光谱测试样品的光吸收性能。图 6a 为不同 Tm³⁺掺杂量 Bi₂WO₆ 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($\lambda > 420$ nm)均有明显吸收。掺入 Tm³⁺ 后, 样品在可见光区域均发生了蓝移, BWO- x ($x=1, 2, 3, 4$) 对于可

见光的吸收并没有提高。由光子吸收系数($\alpha h\nu$)^{1/2} 和光子能量($h\nu$)的关系曲线可估算样品的带隙。如图 6b 所示, BWO-0 和 BWO-3 样品的带隙分别为 2.55 和 2.63 eV, 掺杂 Tm³⁺ 后, 样品的带隙略有增大。说明带隙不是影响 Tm³⁺ 提高样品光催化的原因。此结果与文献一致^[32-33]。

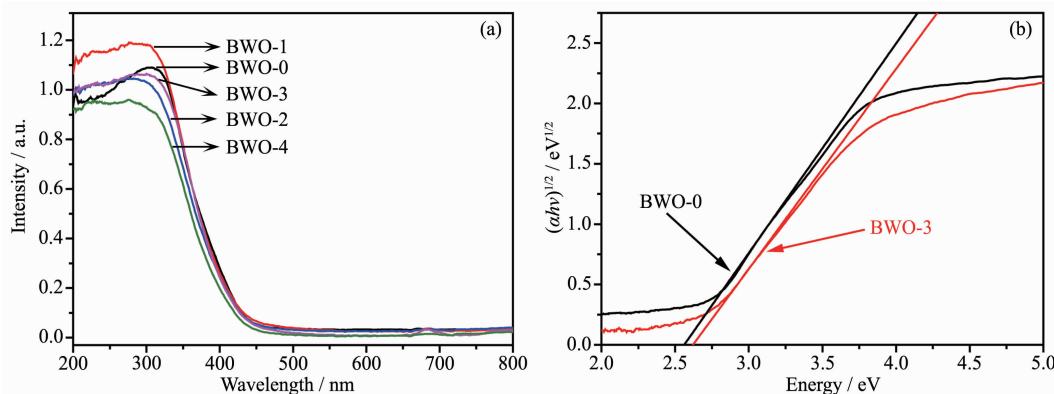


图 6 (a) BWO- x ($x=0, 1, 2, 3, 4$) 样品的紫外-可见吸收光谱;(b)BWO-0 和 BWO-3 样品的带隙估算

Fig.6 (a) UV-Vis diffuse reactance spectra of BWO- x ($x=0, 1, 2, 3, 4$) samples;
(b) Band gap evaluation of the BWO-0 and BWO-3 samples

2.6 荧光光谱分析

荧光光谱可以研究半导体的电子结构和光学特性,同时反映光生空穴-电子对的复合几率。一般荧光强度越高,复合几率越大。图 7 所示为所有样品的荧光光谱。从图 7 中可以看出,掺杂后的样品与纯样 Bi_2WO_6 相比,发光特征峰位置几乎没有变化,但是强度均有降低,说明掺杂后改善了电子-空穴的分离效率,并且使电子-空穴的复合率得到有效降低,促进了其光催化活性。

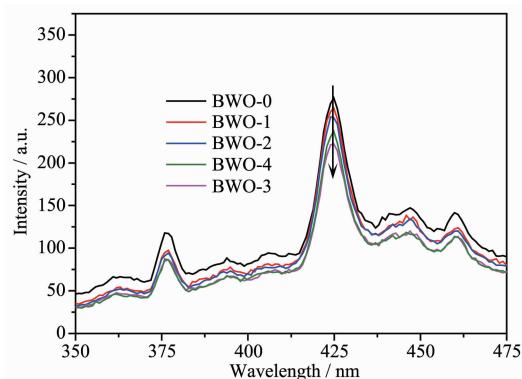


图 7 BWO- x ($x=0, 1, 2, 3, 4$) 样品的荧光光谱

Fig.7 PL spectra of BWO- x ($x=0, 1, 2, 3, 4$) samples

2.7 光催化性能

图 8a 为不同 Tm³⁺掺杂量 Bi_2WO_6 样品对罗丹明 B 的可见光催化降解效率图。不加催化剂,只加罗丹明 B 的空白对比实验中,光照射 75 min 后,罗丹明 B 几乎不发生降解,说明罗丹明 B 在具有很好的光稳定性。以 Bi_2WO_6 纯相为催化剂时,光照 30 min 时,罗丹明 B 的降解率为 63.49%。掺杂 Tm³⁺后, Bi_2WO_6 的光催化降解罗丹明 B 的性能明显优于 Bi_2WO_6 纯相;当以 BWO-3 样品为催化剂时,光照 30

min 后罗丹明 B 的降解效率达 91.27%,比 Bi_2WO_6 纯相提高了 27.78%。以 BWO-3 样品为催化剂,罗丹明 B 的吸光度变化曲线如图 8b 所示,首先进行的是羟基化,主峰消失以后,主要发生脱乙基作用。罗丹明 B 的最大光吸收特征峰位于 553 nm,随着光照时间的增加,罗丹明 B 的特征峰强度逐渐降低、偏移,最后消失。30 min 后溶液的颜色由玫瑰红逐渐变为黄绿色,45 min 后溶液已经变成无色澄清溶液,说明罗丹明 B 被完全降解。图 8c 为各样品为催化剂时,焦糖色素的可见光催化降解效率图。光照 5 h 后,无催化剂时,焦糖色素的降解率较小,说明焦糖色素的光稳定性较好。以 Bi_2WO_6 纯相为催化剂时,其降解效率仅为 10.03%。但当以 Tm³⁺掺杂 Bi_2WO_6 为催化剂时,焦糖色素的降解率得到了明显提高,其中 BWO-3 样品的降解率达 45.25%,是 Bi_2WO_6 纯相的 4 倍。图 8d 为以 BWO-3 样品为催化剂时,焦糖色素的吸光度变化曲线。焦糖色素的光吸收特征峰位于 274 nm,随着光照时间的增加,焦糖色素的特征峰强度逐渐降低,说明 BWO-3 样品可有效催化降解焦糖色素。图 8e 表明经过 4 次光催化循环实验之后,催化剂的光催化活性为初始催化能力的 94.23%。因此光催化剂显示了极好的稳定性。

掺杂 Tm³⁺后, Bi_2WO_6 可见光催化性能得到提高的原因是:由 XRD, SEM 等结果可知,一定量的 Tm³⁺取代 Bi_2WO_6 中的 Bi³⁺后,形成了晶格缺陷,降低了光生电子-空穴的复合率;此外,掺杂 Tm³⁺后,样品的比表面积增大,增大了污染物与样品的接触面积,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,降低了光生电子-空穴对的复合率,从而样品的光催化性

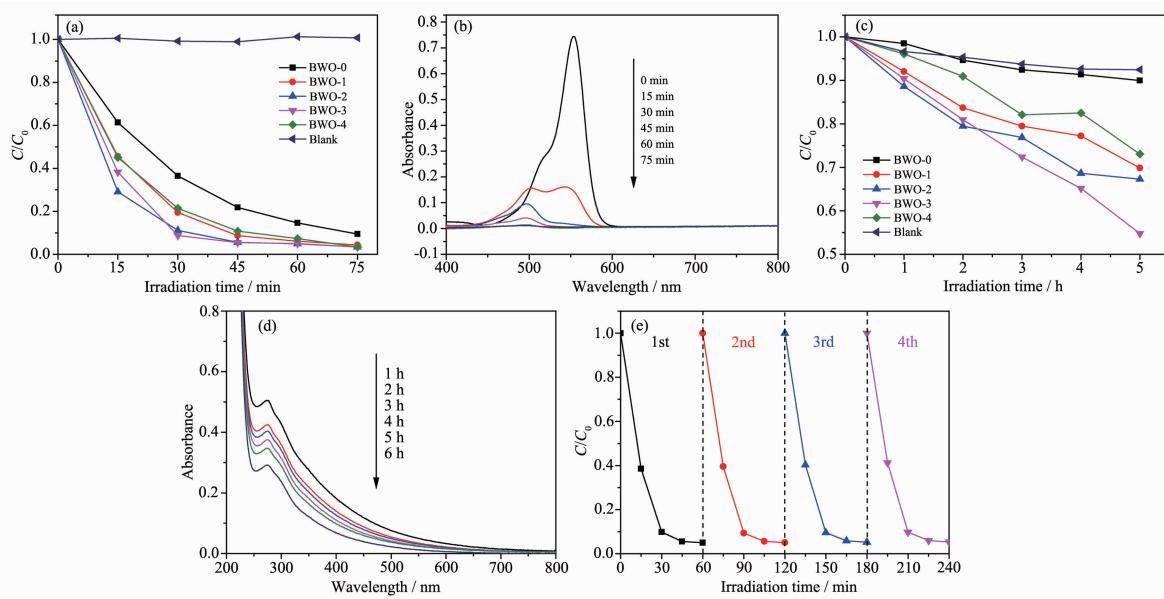


图8 不同Tm³⁺掺杂量Bi₂WO₆样品对罗丹明B(a)和焦糖色素(c)的可见光催化降解效率图;以BWO-3样品为催化剂时,罗丹明B(b)和焦糖色素(d)吸光度的变化曲线;BWO-3样品在可见光下降解罗丹明B的循环实验(e)

Fig.8 Degradation rates of RhB (a) and caramel (c) under visible-light illumination using Bi₂WO₆ catalysts doped with different amount of Tm³⁺ ions; Temporal evolution of the spectra for RhB (b) and caramel (d) mediated by BWO-3 catalyst under visible light illumination (b, d); Recycling degradation curves of BWO-3 sample for RhB (e)

能得到了有效提升^[34]。并且当掺杂量为6%时,样品因具有最佳的比表面积以及光生电子-空穴复合率,从而具有最好的光催化活性。

3 结 论

采用一步水热法合成了纳米片组装而成的Tm³⁺掺杂Bi₂WO₆微粒。掺杂Tm³⁺后,Bi₂WO₆的可见光催化性能得到了明显提高,当Tm(NO₃)₃·5H₂O的添加量为6%时,样品的催化性能最佳,可见光照射30 min后对罗丹明B的降解率达91.27%。比Bi₂WO₆纯相提高了27.78%。可见光照射5 h后对焦糖色素的降解率达45.25%,与未掺杂Bi₂WO₆相比,提高了35.22%。掺杂适量的Tm³⁺可提高Bi₂WO₆样品的比表面积,降低样品的光生-电子复合率,从而提高样品的可见光催化性能。

参考文献:

- [1] Kudo A, Miseki Y. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*(1):253-27
- [2] Dong H J, Chen G, Sun J X, et al. *Appl. Catal., B*, **2013**, *134*(5):46-54
- [3] Yu X L, Shavel A, An X Q, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*(26):9236-9239
- [4] Kang Y S, Park M K, Kwon Y T, et al. *Chem. Mater.*, **2001**, *13*(7):2349-2355
- [5] Chen X B, Liu L, Huang F Q. *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, *44*(7):2019-2019
- [6] Leshuk T, Parviz R, Everett P, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2013**, *5*(6):1892-1895
- [7] Verbruggen S, Keulemans M, Filippousi M, et al. *Appl. Catal., B*, **2014**, *156-157*(3):116-121
- [8] Li C M, Chen G, Sun J X, et al. *Appl. Catal., B*, **2014**, *160-161*(1):383-389
- [9] Zhang L S, Prof W W, Zhou L, et al. *Small*, **2010**, *3*(9):1618-1625
- [10] Zhang N, Ciriminna R, Pagliaro M, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, *43*(15):5276-5287
- [11] Zhang L S, Wang H L, Chen Z G, et al. *Appl. Catal., B*, **2011**, *106*(1):1-13
- [12] Zhang L W, Man Y, Zhu Y F. *ACS Catal.*, **2011**, *1*(8):841-848
- [13] Fu Y, Chang C, Chen P, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2013**, *254-255*(1):185-192
- [14] Shi R, Huang G L, Lin J, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*(45):19633-19638
- [15] Yang Y F, Li Y G, Zhu L P, et al. *Nanoscale*, **2013**, *5*(21):10461-10471
- [16] Tonda S, Kumar S, Kandula S, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2014**, *2*(19):6772-6780
- [17] ZHANG Tian(张田), ZOU Zheng-Guang(邹正光), HE Jin-Yun(何金云), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报)

- 报), **2017,33**(6):954-962
- [18]Fu H B, Zhang S C, Xu T G, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2008,42**(6):2085-2091
- [19]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
- [20]Ding X, Zhao K, Zhang L Z. *Environ. Sci. Technol.*, **2014, 48**(10):5823-5831
- [21]LI Hui-Quan(李慧泉), CUI Yu-Min(崔玉民), WU Xing-Cai (吴兴才), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2012,28**(12):2597-2604
- [22]Xu Qing-Qing(许青青), LÜ Liang(吕亮), YE Dong-Ju(叶冬菊), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017,33**(7):1205-1216
- [23]Wang W, Ding M Y, Lu C H, et al. *Appl. Catal., B*, **2014, 144**(1):379-385
- [24]Wang M, Che Y S, Niu C, et al. *J. Rare Earths*, **2013,31**(9): 878-884
- [25]Peng S Q, Huang Y H, Li Y X. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **2013,16**(1):62-69
- [26]Huang H W, Liu K, Chen K, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2014, 118**(26):14379-14387
- [27]Tian N, Zhang Y H, Huang H W, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2014,118**(29):15640-15648
- [28]Zhang W H, Yu N, Zhang L S, et al. *Mater. Lett.*, **2016,163**: 16-19
- [29]Cao R R, Tian N, Guo Y X, et al. *Mater. Charact.*, **2015,101** (19):166-172
- [30]Zhang L W, Wang Y J, Cheng H Y, et al. *Adv. Mater.*, **2009,40**(23):1286-1290
- [31]Li C M, Chen G, Sun J X, et al. *Appl. Catal., B*, **2016,188**: 39-47
- [32]Huang H W, Qi H J, He Y, et al. *J. Mater. Res.*, **2013,28** (21):2977-2984
- [33]Wang M, Qiao Z Y, Fang M H, et al. *RSC Adv.*, **2015,5** (115):94887-94894
- [34]Ni M, Leung M K H, Leung D Y C. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2007,32**(13):2305-2313