

# TiO<sub>2</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 纳米异质结的制备及其可见光光催化性能

马占营, 李小博, 邓玲娟, 范 广

(咸阳师范学院 化学与化工学院, 陕西 咸阳 712000)

**摘要:** 采用共沉淀法制备了不同 Ti/Bi 摩尔比的 TiO<sub>2</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 纳米异质结可见光光催化剂. 采用 XRD、HR-TEM、XPS 及 UV-vis DRS 测试技术对样品的晶相结构、微观形貌、组成及吸光性能等进行了表征分析. 以 MB 模拟环境污染物质, 考察了 TiO<sub>2</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 纳米异质结的可见光光催化活性. 结果表明, 当热处理温度为 700 ℃,  $n(\text{Ti}) : n(\text{Bi})$  的比值为 1 : 5.4, 可见光照射 180 min 时, TiO<sub>2</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 纳米异质结对 MB 的降解率达 80.0%, 是纯 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 的 12 倍. 光催化活性的提高可归因于 TiO<sub>2</sub> 与 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 复合后可以产生能带交叠效应, 从而促进光生电子-空穴对的有效分离.

**关键词:** Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>; TiO<sub>2</sub>; 异质结; 光催化

**中图分类号:** O643.32

**文献标志码:** A

自 Kudo 和 Hiji<sup>[1]</sup> 首次报道 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 在可见光作用下分解 AgNO<sub>3</sub> 水溶液制得 O<sub>2</sub> 以来, Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 在光催化领域的研究开始引起广大科研工作者的重视. Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 禁带宽度约为 2.7 eV, 可吸收波长大于 420 nm 的可见光并产生激发, 有效降解各类有机污染物. 然而, 纯 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 在使用中存在光生电子空穴对复合率高等缺点而使其光催化性能仍然不够理想<sup>[2]</sup>.

采用半导体复合可使光谱响应范围拓宽, 有效减少光生电子空穴的复合, 进而改善其光催化性能. 如 Gui 等<sup>[3]</sup> 采用溶剂热法将 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 复合, 合成了 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 异质结复合光催化剂, 将其用于光催化降解染料罗丹明 B 时, 发现 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 的光催化活性明显优于纯 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>. Zhang 等<sup>[4]</sup> 采用水热法合成了 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 复合光催化剂, 对其光催化性能的研究结果也启示我们, 寻找合适的半导体与其复合, 能显著改善 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 的光催化性能. TiO<sub>2</sub> 是一种性能优越的宽带半导体, 其禁带宽度为 3.2 eV, 在紫外光照射下可催化降解环境污染物质. 然而, 纯 TiO<sub>2</sub> 在使用中存在对太阳光利用率低及光生载流子复合率高等缺点<sup>[5-10]</sup>. 若将 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 与 TiO<sub>2</sub> 复合在一起制备成 TiO<sub>2</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 复

合光催化剂, 可利用 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 与 TiO<sub>2</sub> 的能带交叠效应抑制光生载流子的复合, 并拓宽其光谱响应范围, 使 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 的光催化性能得到改善.

有研究表明, 掺杂同一种半导体对光催化活性的影响会因制备方法不同而存在差异. 我们采用共沉淀法制备了 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/TiO<sub>2</sub> 纳米异质结可见光光催化剂, 并通过 XRD、HR-TEM、XPS 和 UV-vis DRS 等测试手段对样品的晶相结构、形貌、组成及光吸收性能等进行了表征. 以染料亚甲基蓝 (Methylene blue, MB) 模拟环境污染物质, 考察了 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/TiO<sub>2</sub> 纳米异质结可见光光催化剂的光催化性能, 并探讨了热处理温度及不同 Ti/Bi 摩尔比对 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/TiO<sub>2</sub> 光催化性能的影响.

## 1 实验方法

### 1.1 主要试剂

实验所用钛酸四丁酯 (Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>)、五水硝酸铋 (Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O)、钨酸 (H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>)、无水乙醇 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH) 均为分析纯试剂.

### 1.2 TiO<sub>2</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 复合光催化剂的制备

量取 3 mL Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> 溶解到 10 mL 无水乙醇中, 滴入 2 滴 3 mol/L HNO<sub>3</sub> 形成淡黄色溶液. 持续

收稿日期: 2016-07-12; 修回日期: 2016-10-25.

**基金项目:** 陕西省教育厅科学研究基金 (2013JK0690), 咸阳师范学院专项科研基金项目 (14XSYK011, 12XSYK025), 陕西省自然科学基金 (2015JQ5188) (This work was financially supported by the Scientific Research Program Funded by Shaanxi Provincial Education Department (No. 2013JK0690), Fundamental Research Funds of Xianyang Normal University (No. 14XSYK011, No. 12XSYK025), Shaanxi Province Natural Science Foundation (No. 2015JP5188)).

**作者简介:** 马占营 (1980-), 女, 博士, 副教授, E-mail: mazhanying@163.com (Ma zhan-ying (1980-), female, Doctor, associate professor, E-mail: mazhanying@163.com).

搅拌形成溶胶 A. 按照  $n(\text{Bi}) : n(\text{W})$  为 1 : 2 的比例分别称取 17.0 g  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  和 4.5 g  $\text{H}_2\text{WO}_4$  溶解到蒸馏水中, 持续搅拌, 形成溶液 B. 将溶胶 A 和溶液 B 混合, 搅拌 2 h 后, 形成悬浊液 C. 将悬浊液 C 减压过滤、烘干、研磨得到前驱体样品. 将前驱体样品于马弗炉中, 分别在 500、600、700 和 800  $^{\circ}\text{C}$  温度下煅烧 2 h, 即得到  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  复合光催化剂(标记为 TBW).

在相同条件下, 改变  $n(\text{Ti}) : n(\text{Bi})$  的比值为 1 : 16、1 : 8、1 : 5.4、1 : 4 和 1 : 3.2, 得到了不同  $\text{TiO}_2$  掺杂量的  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  复合光催化剂, 依次标记为 TBW-16、TBW-8、TBW-5.4、TBW-4 和 TBW-3.2. 相同实验条件下, 未加入  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  合成了纯  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ .

### 1.3 样品的表征

样品的形貌采用 FEI 公司的 G<sup>2</sup> F30 S-twin 型场发射透射电子显微镜测试, Cu 网; 样品物象和结构分析采用日本理学公司 D/Max2550VB +/PC 型全自动 X 射线衍射仪,  $\text{Cu K}\alpha$  辐射, 管流 50 mA, 管压 40 kV, 扫描速度 10  $\text{Deg} \cdot \text{min}^{-1}$ ; 样品的吸光性能采用美国 Perkin-Elmer 公司 Lambda 950 型紫外可见近红外光谱仪测试. X 射线光电子能谱仪为 VG

Scientific ESCALAB5, 以单色  $\text{Al K } \alpha(1486.6 \text{ eV})$  为 X 射线源, 操作电压为 14 kV, 功率为 250 W.

### 1.4 光催化实验

移取 100 mL 浓度为 10 mg/L 的亚甲基蓝溶液于石英试管中, 加入 200 mg 光催化剂, 避光磁力搅拌 30 min, 建立吸附-脱附平衡. 采用 300 W 氙灯为可见光源, 灯距 15 cm, 在光源周围放置滤波片, 仅使波长大于 400 nm 的光通过, 以保证光催化反应是在可见光条件下进行. 反应过程中, 通冷却水使反应体系温度控制在 10  $^{\circ}\text{C}$  左右, 每隔 30 min 取样一次, 过滤去除催化剂后, 在紫外-可见分光光度计上测其吸光度值, 以染料溶液的脱色率 D% 表征该催化剂的活性. 脱色率 D 为:  $D = (A_0 - A_t) / A_0 \times 100\%$ , 其中,  $A_0$ : 染料溶液在反应体系中避光吸附 30 min 后的吸光度值,  $A_t$ : 反应时间为 t 时染料溶液的吸光度值.

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

图 1(a) 为  $n(\text{Ti}) : n(\text{Bi}) = 1 : 5.4$ , 不同热处理温度下得到的  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  (TBW-5.4) 样品的 XRD 谱图. 从图中可以看出, 4 个热处理温度下得

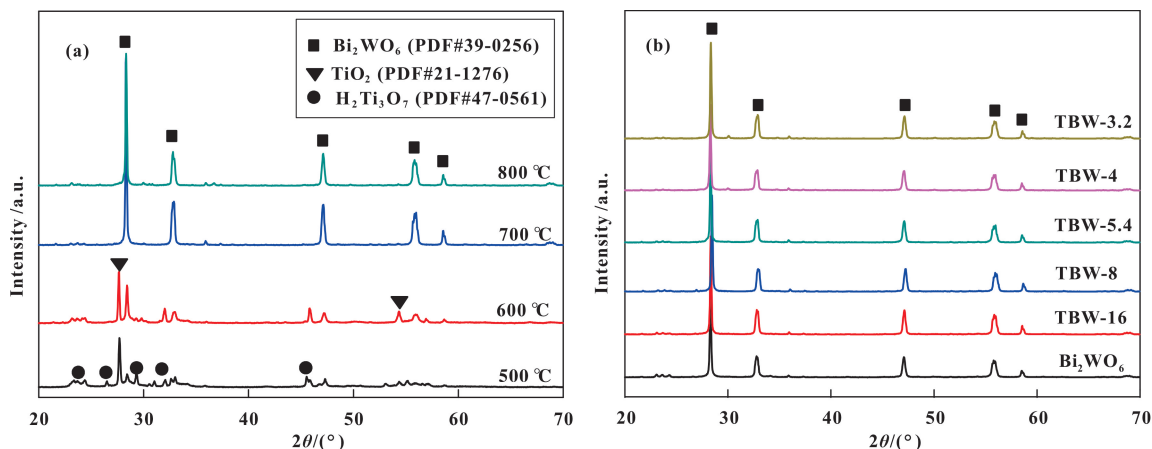


图 1 TBW-5.4 样品不同热处理温度的 XRD 谱图(a) 及热处理温度为 700  $^{\circ}\text{C}$ , 不同  $n(\text{Ti}) : n(\text{Bi})$  比值得到的 TBW 样品的 XRD 谱图(b)

Fig. 1 XRD patterns of TBW-5.4 samples with different calcinated temprature(a) and TBW samples with different Ti/Bi molar ratios calcinated at 700  $^{\circ}\text{C}$

到的样品在  $2\theta$  值为 28.2 $^{\circ}$ 、32.8 $^{\circ}$ 、47.1 $^{\circ}$ 、55.9 $^{\circ}$  及 58.6 $^{\circ}$  处均出现不同强弱程度的衍射峰, 与标准卡片 PDF#39-0256 对照后, 归属为  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  正交晶系的特征衍射峰, 分别对应于 (131)、(060)、(202)、(133) 及 (262) 晶面衍射峰. 随着热处理温度的升

高,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  衍射峰强度显著增强, 峰宽变窄变尖, 表明  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  结晶度提高. 此外, 当热处理温度为 500 和 600  $^{\circ}\text{C}$  时, TBW-5.4 样品在  $2\theta$  值为 27.5 $^{\circ}$  及 54.2 $^{\circ}$  处出现的衍射峰归属为金红石相  $\text{TiO}_2$  的 (110) 及 (211) 晶面衍射峰, 而在  $2\theta$  值为 23.08 $^{\circ}$  ~

24.4°、26.56°、29.37°、32.0°及45.6°处出现了对应于  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  的衍射峰(PDF#47-0561), 当热处理温度升至 700 °C 时,  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  及金红石相  $\text{TiO}_2$  的衍射峰消失,  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  衍射峰的消失可能是因为热处理温度升高导致  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  分解(图 3mapping 图中未发现 H 元素的存在),  $\text{TiO}_2$  衍射峰的消失可归因于热处理温度升高导致  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  衍射峰强度增强而被掩盖.

为探讨  $n(\text{Ti}) : n(\text{Bi})$  对  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  样品晶相结构的影响, 图 1(b) 给出热处理温度为 700 °C 时, 纯  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  及不同  $n(\text{Ti}) : n(\text{Bi})$  比值条件下得到的  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  样品的 XRD 谱图. 从图中可以看出, 与纯  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  相比, 掺入  $\text{TiO}_2$  后得到的各个  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  样品衍射峰位置并没有发生改变, 说

明在我们的合成方法中,  $\text{TiO}_2$  掺入量不会改变  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的晶相结构.

2.2 TEM 分析

图 2 为热处理温度为 700 °C 时得到的 TBW-5.4 样品的 TEM(a) 及晶格条纹(b) 图. 从图 2(a) 可以看出, TBW-5.4 样品形貌不规整, 呈颗粒状, 粒径约为 30 ~ 100 nm 之间. 从图 2(b) 可以清楚地看到不连续晶格条纹的存在, 表明该区域是由不同取向的各种微晶组成<sup>[11]</sup>. 对 TBW-5.4 纳米粒子的晶格条纹进行分析和测量后可知, 如图 2b 所示, 晶格条纹间距分别为为 0.361、0.373 和 0.305 nm, 分别与金红石相  $\text{TiO}_2$  的 (301)、(112) 和正交晶系  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的 (133) 晶面间距一致, 说明  $\text{TiO}_2$  界面与  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  界面的有效复合.

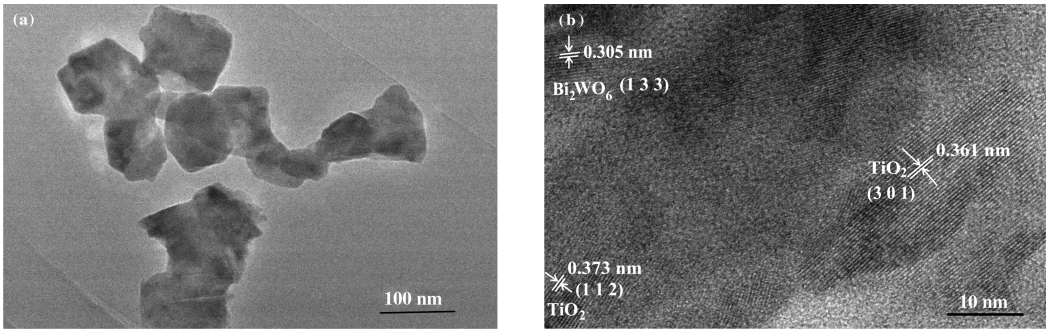


图 2 TBW-5.4 样品的 TEM(a) 及晶格条纹(b)图  
Fig. 2 TEM (a) and lattice fringe (b) images of TBW-5.4 sample

图 3 为热处理温度为 700 °C 时得到的 TBW-5.4 样品及各元素的 Mapping 图. 从图 3 可以看出样品中存在 W、Bi、O、Ti 4 种元素, 未发现其它杂质元素. 结合 XRD(图 1) 及 XPS(图 4d) 分析结果, 进

一步说明 700 °C 热处理后得到的 TBW-5.4 样品中, 存在  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  和  $\text{TiO}_2$  两相, 说明采用本合成方法可以成功实现  $\text{TiO}_2$  与  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的有效复合, 且不会引入其它杂质.

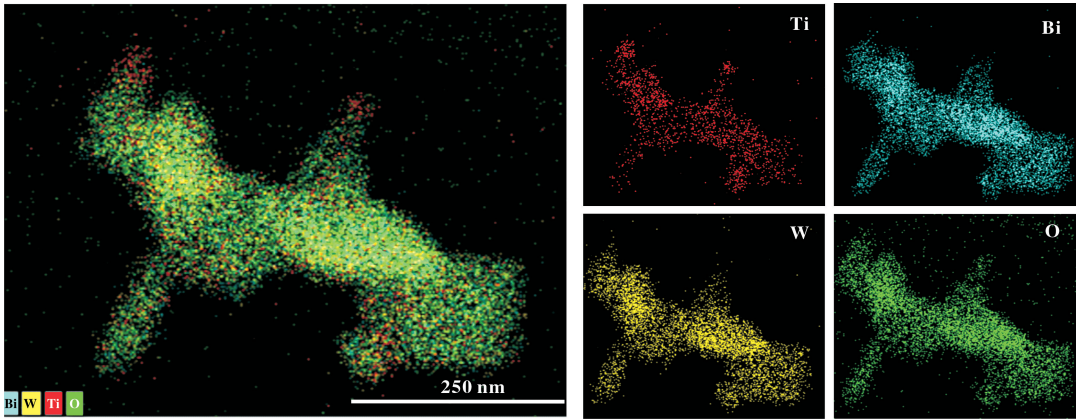


图 3 TBW-5.4 样品及各元素的 Mapping 图  
Fig. 3 Mapping images of TBW-5.4 sample and each elements

## 2.3 XPS 分析

图4为热处理温度为700℃时得到的纯

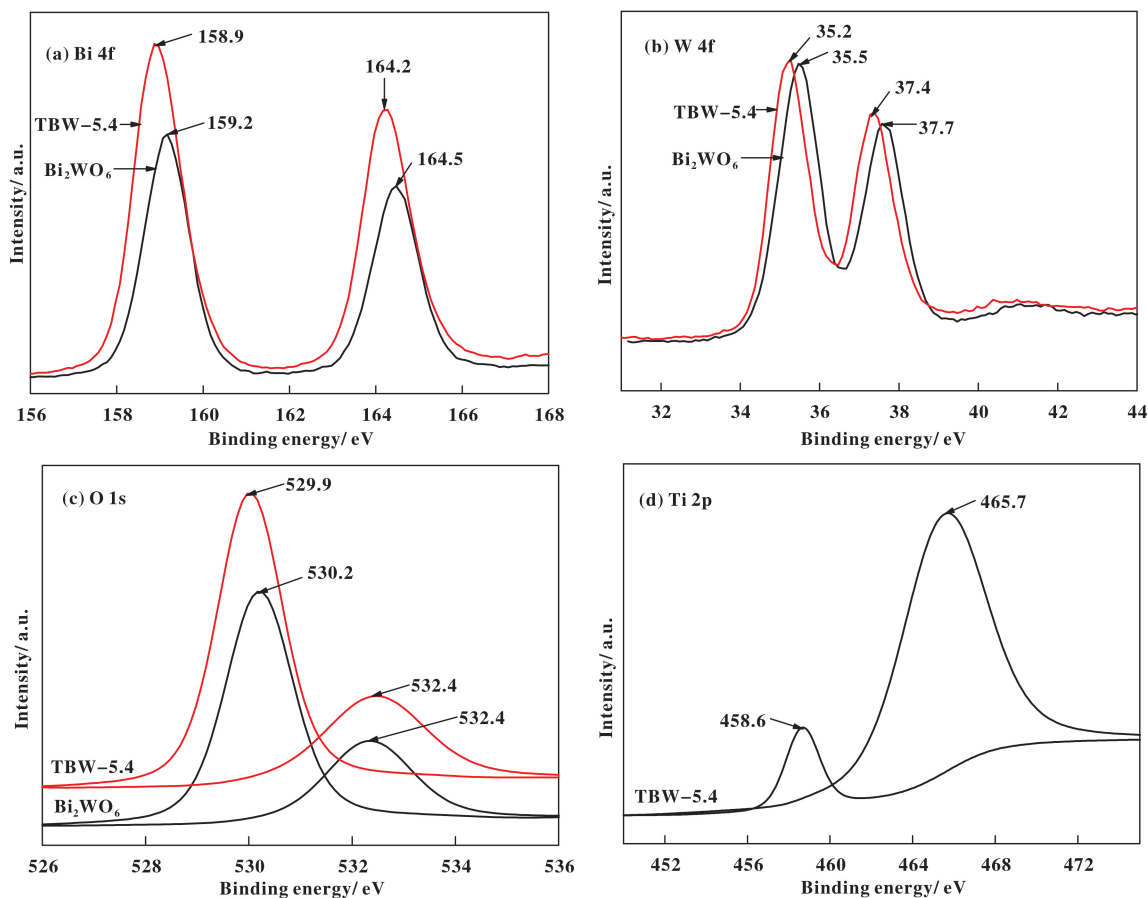


图4 纯  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  和 TBW-5.4 样品的 XPS 谱图

Fig. 4 XPS spectra of pure  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  and TBW-5.4 samples

从图4(a)和(b)可以看出,纯  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  中  $\text{Bi } 4f_{7/2}$  和  $\text{Bi } 4f_{5/2}$  的峰位于159.2和164.5 eV(图4a),  $\text{W } 4f_{7/2}$  和  $\text{W } 4f_{5/2}$  的峰位于35.5和37.7 eV(图4b);而TBW-5.4样品中  $\text{Bi } 4f_{7/2}$ 、 $\text{Bi } 4f_{5/2}$  的峰分别位于158.9和164.2 eV(图4a),  $\text{W } 4f_{7/2}$  和  $\text{W } 4f_{5/2}$  的峰分别位于35.2和37.4 eV(图4b),说明样品中Bi的价态为+3,W的价态为+6,与纯  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  相比,TBW-5.4样品中Bi 4f和W 4f的峰均向低能端位移了0.3 eV,这可能是因为  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  与  $\text{TiO}_2$  复合后,Bi原子和W原子周围其它原子的电子向Bi原子和W原子偏移,使其周围电子云密度增大所致。图4(c)中纯  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  和TBW-5.4的O 1s谱中都存在两个峰,说明纯  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  和TBW-5.4中均存在晶格氧和表面吸附氧两种氧化物<sup>[12]</sup>。与纯  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  相比,TBW-5.4中晶格氧的结合能发生了位移,说明O的微观化学环境发生了变化,据

$\text{Bi}_2\text{WO}_6$  和TBW-5.4样品中Bi 4f(a)、W 4f(b)、O 1s(c)和Ti 2p(d)的XPS谱图。

文献[13]报道,这有利于催化活性的提高。由图4(d)中TBW-5.4的Ti 2p谱可以看到,在458.6和465.7 eV处出现了钛原子的  $\text{Ti } 2p_{3/2}$  和  $\text{Ti } 2p_{1/2}$  峰,与标准谱图<sup>[14]</sup>对照后归属为O—Ti—O键结合能,说明TBW-5.4样品中有  $\text{TiO}_2$  掺入。

## 2.4 UV-vis DRS 分析

图5为  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的紫外-可见漫反射吸收光谱(a)及能级位置(b)图。从图5(a)可以看出,  $\text{TiO}_2$  只在紫外区有吸收,吸收带边为397 nm;  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  在紫外区和可见区都有吸收,吸收带边为460 nm。由Kubelka-Munk公式  $E_g = 1240/\lambda_g$  ( $E_g$  为半导体禁带宽度,  $\lambda_g$  为吸收带边波长)<sup>[15]</sup>,可计算出  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的禁带宽度分别为3.12和2.70 eV。将  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的禁带宽度分别带入Butler公式  $E_{CB} = \chi - E^\circ - 0.5E_g$  ( $E_{CB}$  为导带底的能级位置,  $\chi$  为组成半导体中原子电负性的几何平均值,  $E^\circ$  为自

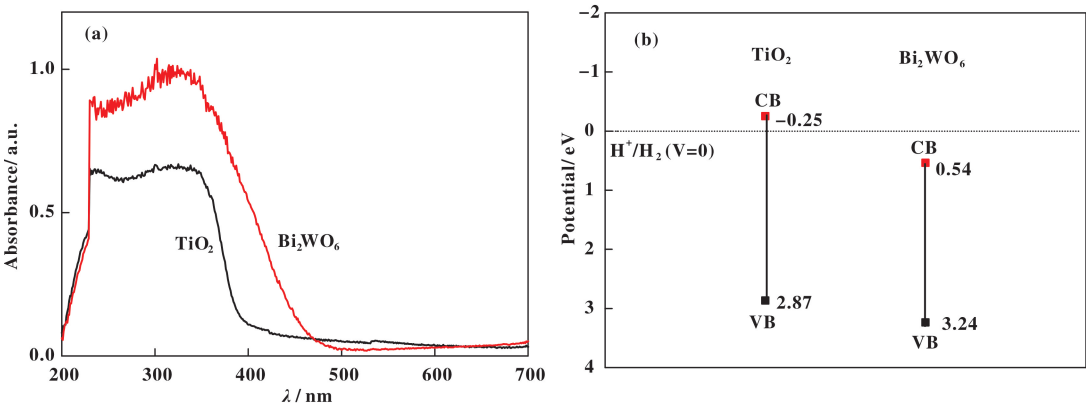


图 5  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的紫外-可见漫反射吸收光谱(a)及能级位置(b)  
Fig.5 UV-vis diffuse reflectance spectra (a) and energy levels (b) of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$

由电子的能级, 取 4.5 eV,  $E_g$  为半导体禁带宽度) 与  $E_{\text{VB}}=E_{\text{CB}}+E_g$  计算出  $\text{TiO}_2$  及  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  在以标准氢电极为零点的坐标中的能级位置:  $E_{\text{CB}}(\text{TiO}_2)=-0.25\text{ eV}$ ,  $E_{\text{CB}}(\text{Bi}_2\text{WO}_6)=0.54\text{ eV}$ ;  $E_{\text{VB}}(\text{TiO}_2)=2.87\text{ eV}$ ,  $E_{\text{VB}}(\text{Bi}_2\text{WO}_6)=3.24\text{ eV}$ , 如图 5(b) 所示. 由图 5(b) 可以看出,  $\text{TiO}_2$  与  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  能级匹配, 复合后可以产生能带交叠效应, 从而抑制光生载流子的复合, 促进光生电子-空穴对有效分离<sup>[16]</sup>.

图 6 为纯  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  (a) 及 TBW-5.4 复合光催化剂在不同热处理温度下得到的样品 (b ~ e) 的 UV-vis 漫反射图. 从图 6 可以看到, 与纯  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  相比,

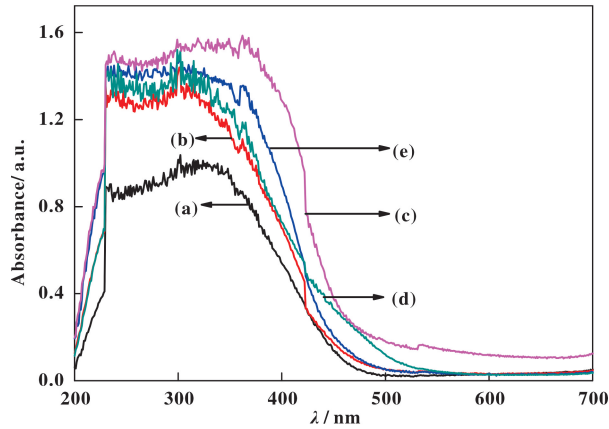


图 6 纯  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  及不同热处理温度下得到的 TBW-5.4 复合光催化剂的 UV-vis 漫反射光谱图

Fig. 6 UV-vis diffuse reflectance spectra of pure  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  and TBW-5.4 complex photocatalysts with different calcination temperatures

(a) Pure  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ; (b) 500 °C;  
(c) 600 °C; (d) 700 °C; (e) 800 °C

TBW-5.4 复合催化剂(b ~ e)光谱响应范围明显拓宽, 且在 400 ~ 550 nm 波长范围光吸收能力也明显增强. 该结果说明, TBW-5.4 复合催化剂有望在可见光下展示出比纯  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  更强的光催化性能. 根据 Khan 的方法<sup>[17]</sup>, 可分别得到 500 °C (b)、600 °C (c)、700 °C (d) 和 800 °C (e) 热处理后样品的吸收带边分别为 482、490、521 和 470 nm. 即与纯  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  相比, TBW-5.4 复合催化剂的吸收带边均发生一定程度红移, 这可能与二元复合组份( $\text{TiO}_2$  和  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ) 的能带交叠效应有关; 并且热处理温度为 700 °C 时, 得到的吸收带边红移程度最大, 禁带宽度最窄. 光催化剂的催化性能与禁带宽度大小密切相关, 因此, 该结果提示在可见光照射下, 700 °C 热处理后的 TBW-5.4 样品光催化性能可能最强.

2.5 光催化性能分析

以染料 MB 模拟环境污染物, 探讨 700 °C 热处理纯  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  以及不同  $n(\text{Ti}) : n(\text{Bi})$  比值的  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  样品的可见光光催化性能, 结果如表 1 所示. 从表中可以看出, 纯  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  对 MB 的降解率很低, 可见光照射 180 min 时, 降解率仅达 6.62%, 随着  $n(\text{Ti}) : n(\text{Bi})$  比值的增大,  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  纳米异质结可见光光催化剂对 MB 的光降解效率先升高后降低, 光催化反应 180 min 时, 各样品的光催化活性呈如下变化趋势: TBW-5.4 > TBW-4 > TBW-8 > TBW-16 > TBW-3.2, 降解率分别为 80.0%、78.48%、30.0%、13.35% 和 7.62%. 该结果说明  $n(\text{Ti}) : n(\text{Bi})$  比值对复合样品的光催化性能影响很大, 且当  $n(\text{Ti}) : n(\text{Bi}) = 1 : 5.4$  时, 得到的 TBW-5.4 样品对 MB 的光催化降解率最高.

表 1 光照 180 min, 纯 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 及不同  $n(\text{Ti}) : n(\text{Bi})$  比值的 TiO<sub>2</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 样品 700 °C 热处理后对 MB 的脱色率  
Table 1 Photocatalytic degradation of MB over pure Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> (700 °C) and TiO<sub>2</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> samples (700 °C)  
with different Ti/Bi molar ratios after 180 min irradiation

| Sample | Pure<br>Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub> | TBW-16<br>$n(\text{Ti}) : n(\text{Bi}) =$<br>1 : 16 | TBW-8<br>$n(\text{Ti}) : n(\text{Bi}) =$<br>1 : 8 | TBW-5.4<br>$n(\text{Ti}) : n(\text{Bi}) =$<br>1 : 5.4 | TBW-4<br>$n(\text{Ti}) : n(\text{Bi}) =$<br>1 : 4 | TBW-3.2<br>$n(\text{Ti}) : n(\text{Bi}) =$<br>1 : 3.2 |
|--------|-----------------------------------------|-----------------------------------------------------|---------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| D/ %   | 6.62                                    | 13.35                                               | 30.0                                              | 80.0                                                  | 78.48                                             | 7.62                                                  |

TiO<sub>2</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 纳米异质结可见光光催化活性增强的原理可归结为两者之间异质结的形成, 光催化

机理如图 7 所示. Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 与 TiO<sub>2</sub> 复合形成异质结后, Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 的费米能级上移, 同时 TiO<sub>2</sub> 的费米能

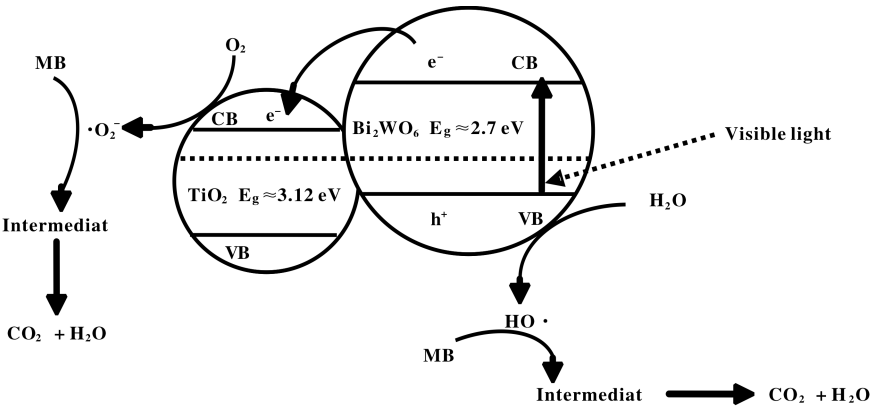


图 7 TiO<sub>2</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 纳米异质结的光催化机理  
Fig. 7 Photocatalytic mechanism of the TiO<sub>2</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> nano-heterostructure

级下移. 随着费米能级的移动, Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 体系能量升高, 而 TiO<sub>2</sub> 体系能量下降, 直至两者的费米能级能够匹配, 因此在界面上产生了一个静电场. 在可见光照射下 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 价带上的电子(e<sup>-</sup>)可以被激发到导带上, 同时价带上产生空穴(h<sup>+</sup>). 受热力学电化学势的驱动, Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 导带上的电子(e<sup>-</sup>)迁移到 TiO<sub>2</sub> 的导带, 使得光生电子和空穴得到有效分离. 电子受体如催化剂表面吸附的 O<sub>2</sub> 可以容易地诱捕光生电子产生超氧自由基(·O<sub>2</sub><sup>-</sup>). 光生空穴可诱捕 H<sub>2</sub>O 等进一步产生 ·OH 自由基. ·O<sub>2</sub><sup>-</sup> 和 ·OH 可以部分或者全部矿化有机分子, 因此其光催化活性增强. 但当  $n(\text{Ti}) : n(\text{Bi})$  比值低于一定限度 ( $n(\text{Ti}) : n(\text{Bi}) < 1 : 5.4$ ) 时, TiO<sub>2</sub> 掺杂量过少, Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 不能与 TiO<sub>2</sub> 充分接触形成异质结界面, 不利于电子的转移<sup>[18]</sup>; 当  $n(\text{Ti}) : n(\text{Bi})$  比值超过一定限度 ( $n(\text{Ti}) : n(\text{Bi}) > 1 : 5.4$ ) 时, TiO<sub>2</sub> 掺杂量过多, 一方面抑制了 TiO<sub>2</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 对可见光的吸收, 另一方面浓度过高的 TiO<sub>2</sub> 会破坏 TiO<sub>2</sub> 在 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 上

的分散, 使得捕获电子的位间距变小, 成为电子和空穴的复合中心, 导致催化活性降低. 因此, TiO<sub>2</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 纳米异质结光催化剂中必然存在一个最佳组成, 以使其光催化性能最佳. 当  $n(\text{Ti}) : n(\text{Bi}) = 1 : 5.4$  时, TiO<sub>2</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 对 MB 表现出最高的光催化降解效率.

3 结论

以简单的共沉淀法合成了 TiO<sub>2</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 纳米异质结可见光光催化剂. 将 TiO<sub>2</sub> 与 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 复合极大地提高了 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 的可见光响应能力, 且没有改变 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 的晶相结构. 光催化实验结果表明, 与纯 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 相比, 异质结的形成使得 TiO<sub>2</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 光催化剂表现出较高的光催化降解能力, 当热处理温度为 700 °C,  $n(\text{Ti}) : n(\text{Bi}) = 1 : 5.4$ , 光照时间为 180 min 时, TiO<sub>2</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 对 MB 的降解率可达到 80.0%. 基于紫外可见漫反射数据, 提出了光催化活性的增强机理. TiO<sub>2</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 异质结光催化剂表

现出较高的光催化活性主要归因于光生电子空穴对的有效分离. 此外, 光催化活性的提高也与  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  具有较强的可见光吸收能力及较好的晶相结构有关. 我们为设计开发新型可见光响应性光催化剂提供了思路, 也为光催化净化水及治理环境污染提供了新思路.

## 参考文献:

- [1] Kudo A, Hiji S.  $\text{H}_2$  or  $\text{O}_2$  evolution from aqueous solutions on layered oxide photocatalysts consisting of  $\text{Bi}^{3+}$  with  $6s^2$  configuration and  $d^0$  transition metal ions [J]. *Chem Lett*, 1999, **28**(10): 1103–1104.
- [2] a. Gui M S, Zhang W D, Chang Y Q, *et al.* One-step hydrothermal preparation stratege for nanostructured  $\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  heterjunction with high visible light photocatalytic activity [J]. *Chem Eng J*, 2012, **197**: 283–288.  
b. Zhou Wei (周薇), Hu Xiao-long (胡晓龙), Zhao Xiao-rong (赵小蓉), *et al.* Preparation of graphene- $\text{BiO-Br}$  composite and the enhanced photocatalytic activity under visible-light irradiation (石墨烯-溴氧化铋复合物的制备及可见光光催化性能研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28**(4): 367–375.
- [3] Gui M S, Zhang W D, Su Q X, *et al.* Preparation and visible light photocatalytic activity of  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  heterojunction photocatalysts [J]. *J Sol Sta Chem*, 2011, **184**(8): 1977–1982.
- [4] Zhang Z J, Wang W Z, Wang L, *et al.* Enhanced of visible-light photocatalysis by coupling with narrow band gap semiconductor: A case study on  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  [J]. *ACS Appl Mater&Inter*, 2012, **4**(2): 593–597.
- [5] Yang Yu (杨俞), Xia Long-fei (夏龙飞), Fan Ze-yun (范泽云), *et al.* Preparation of nano copper with high dispersion and its effects on photocatalytic hydrogen production on  $\text{Cu}/\text{TiO}_2$  (纳米 Cu 的高分散制备及其对  $\text{Cu}/\text{TiO}_2$  光催化分解水制氢性能的影响) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28**(2): 182–187.
- [6] Wang Ting (王婷), Yan Xiao-qing (严孝清), Zhao Shi-shun (赵士舜), *et al.* Preparation, characterization and photocatalytic activity of three-dimensionally ordered mesoporous/macroporous  $\text{TiO}_2$  microspheres (三维有序介孔/大孔  $\text{TiO}_2$  微球的制备、表征及光催化性能) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28**(4): 359–366.
- [7] Chen Shu-qing (陈术清), L v Gong-xuan (吕功煊). The photocatalytic and thermal catalytic reduction of  $\text{CO}_2$  with  $\text{H}_2$  over  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$  catalysts (光照和加热条件下  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$  催化二氧化碳加氢) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28**(5): 436–449.
- [8] Sun Sheng-nan (孙圣楠), Li Chun-hu (李春虎), Yang Wei-wei (杨微微), *et al.* Photocatalytic removal of NO from flue gas by  $\text{TiO}_2$  loaded on semi-coke prepared by sol-gel method (溶胶-凝胶法制备  $\text{TiO}_2$  负载活化半焦光催化烟气脱硝) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2015, **29**(2): 188–196.
- [9] Zhang Jian-qi (张剑琦), Li Li (李莉), Liu Di (柳迪), *et al.* Preparation of three-dimensionally ordered macroporous composite  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  and its photocatalytic degradation of organic pollutants under multiple modes (3DOM  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  复合材料制备与多模式光催化降解有机污染物) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2015, **29**(4): 348–358.
- [10] Li Cao-long (李曹龙), Lei Zi-qiang (雷自强), Wang Qi-zhao (王其召), *et al.* Synthesis of  $\text{TiO}_2(\text{B})$  nanobelts photocatalyst for water splitting to  $\text{H}_2$  ( $\text{TiO}_2(\text{B})$  纳米带光催化剂的制备及分解水产氢性能) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2015, **29**(4): 382–389.
- [11] Ai C L, Zhou D D, Zhang R, *et al.* Preparation of  $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$  and catalytic degradation of oxytetracycline under solar light irradiation [J]. *Environ Sci*, 2015, **36**(8): 2911–2917.
- [12] Wang S P, Zheng X C, Wang X Y, *et al.* Comparison of  $\text{CuO}/\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$  and  $\text{CuO}/\text{CeO}_2$  catalysts for low-temperature CO Oxidation [J]. *Catal Lett*, 2005, **105**(3): 163–168.
- [13] Wu D W, Li S, Zhang Q L, *et al.* Composite photocatalyst  $\text{TiO}_2/\text{BiNbO}_4$ : Preparation and degradation performance for gas phase benzene [J]. *Chin J Inorg Chem*, 2012, **28**(7): 1383–1388.
- [14] Wager C D, Riggs W M, Mullenberg G E, *et al.* Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy [M]. Eden Prairie: Perking Elmer Corp, 1979. 102–162.
- [15] Papp J, Soled S, Dwight K, *et al.* Surface acidity and photocatalytic activity of  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ , and  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  photocatalysts [J]. *Chem Mater*, 1994, **6**(4): 496–500.
- [16] Wu D W, Li S, Zhang Q L, *et al.* Composite photocatalyst of  $\text{TiO}_2/\text{BiNbO}_4$ : preparation and degradation performance for gas phase benzene [J]. *Chin J Inorg Chem*, 2012, **28**(7): 1383–1388.
- [17] Khan S U M, Al-shahry M, William B, *et al.* Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n- $\text{TiO}_2$ . *Science*, 2002, **297**(5590): 2243–2245.

- [18] Ma Z Y, Deng L J, Li X B, *et al.* Preparation of  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$  microfibers and their photocatalytic activity [J].

*Chin J Chem Phys*, 2014, **27**(4): 439–444.

## Preparation and Visible-light-driven Photocatalytic Performance of $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ Nano-heterostructure

MA Zhan-Ying, LI Xiao-Bo, DENG Ling-Juan, FAN Guang

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xianyang Normal University, Xianyang 712000, China)

**Abstract:**  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  Nano-heterostructures with different Ti/Bi molar ratio were successfully prepared by a simple co-precipitation method. The crystal structure, morphology, constitute and photo-absorbance of the obtained samples were characterized by XRD、HR-TEM、XPS and UV-vis DRS techniques. The photocatalytic performance of the  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  nano-heterostructure was evaluated by degradation of methylene blue (MB) solution under visible light irradiation. Results indicated that when calcination temperature was 700 °C and  $n(\text{Ti}) : n(\text{Bi}) = 1 : 5.4$ ,  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  can achieve the decomposition of about 80.0% MB in 180 min, which was as 12 times as that of pure  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ . The enhanced performance could be attributed to band overlap effect of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , which promoted the effective separation of photogenerated charges.

**Key words:**  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ;  $\text{TiO}_2$ ; heterostructure; photocatalysis