

含氧空位缺陷钨酸铋光催化产氢性能研究

苏泽源, 赵雨*, 朱燕艳

(上海电力大学数理学院, 上海 201306)

摘要: 新型半导体光催化剂钨酸铋是目前研究广泛的光催化剂, 但因其存在电子-空穴对易复合的问题, 使得光催化产氢性能受到限制. 为解决这一问题, 我们采用锂-乙二醇溶液在钨酸铋表面构筑可控氧空位缺陷. 通过材料表征对比了钨酸铋经锂-乙二醇处理前后的变化, 并进行产氢性能测试. 结果表明: 钨酸铋在经过锂-乙二醇处理后产生了氧空位缺陷, 材料颜色从原先的黄白色转变为黄棕色, 增强了光吸收能力. 颗粒的主体结构以及物质成分并未发生变化, 仍保持花球状颗粒结构, 但处理后钨酸铋颗粒表面原先的光滑的片状结构变得粗糙, 且方形纳米薄片锋利边缘变光滑, 提高了光催化反应面积. 这些变化使锂-乙二醇处理后的钨酸铋光催化产氢性能相比未处理之前得到了一定的提升, 其中处理时间为 2 min 的钨酸铋的平均产氢速率最高, 达到 $21 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. 相较未处理的钨酸铋平均产氢速率 $15 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 提升了 40%, 具有更优的光催化制氢性能.

关键词: 光催化; 钨酸铋; 氧空位; 表面缺陷; 产氢

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2024.02.008

光催化分解水制氢是一种有前景的绿色氢能生产技术^[1-2]. 自 1972 年 Honda 和 Fujishima^[3] 发现 TiO_2 光电解水析氢现象以来, 人们一直在努力寻找和开发高效且经济的光催化剂. 新型半导体光催化剂钨酸铋 (Bi_2WO_6) 属于含氧铋酸盐, 其结构由 $[\text{WO}_4]^{2-}$ 层和 $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ 层交替堆叠形成, 这样的结构有利于分离光激发的电子-空穴对从而增强光催化性能^[4]. 同时钨酸铋光催化剂拥有比传统的金属氧化物光催化剂更窄的禁带宽度与更高吸光率, 这些特性使钨酸铋具有成为新一代光催化剂的潜能. 然而, 钨酸铋也存在光生载流子寿命短、电荷迁移率低等缺点, 导致了目前钨酸铋的光催化性能较低, 降低了实际应用的可行性^[5-6].

针对钨酸铋光催化活性较低的问题, 研究者们^[7-8] 常采用离子掺杂、固定化负载、氧空位缺陷法、构建异质结等方法来增强光生载流子的分离率以及提高光催化剂的活性. 目前应用较多的方法是氧空位缺陷法, 氧空位被认为是金属氧化物的浅层供体, 氧空位的引入能有效提高金属氧化物的导电性能, 促进电荷转移^[9]. 同时引入的缺陷能形成内部边界和无序层, 这些层含有大量氧空位, 使费米能级与导

带重叠或与价带合并, 减小带隙, 增强光吸收^[10]. 此外无序层中的空穴和低价金属中心抑制了电荷复合, 增大了载流子数量, 提高了半导体催化剂的活性^[11]. 在钨酸铋的氧空位研究上, Zhang 等^[12] 利用高能辐射 (γ 射线) 使钨酸铋产生氧空位缺陷, 提高了钨酸铋对亚甲基蓝的分解能力. Lu 等^[13] 采用乙二醇作为还原剂, 利用溶剂热法制备含氧空位钨酸铋纳米材料, 提升了钨酸铋对气相苯的降解能力. Lv 等^[14] 采用水热法合成钨酸铋, 并在氩气氛围下进行热处理, 制备出含氧空位钨酸铋 ($\text{Bi}_2\text{WO}_{6-x}$), 使钨酸铋降解二氯苯酚的效率提升了 2 倍. 综上所述, 氧空位缺陷的引入能有效提升钨酸铋的光催化活性. 这些方能够有效的制备出含氧空位的钨酸铋, 但所用的方法都耗时较长, 或实验条件要求高. 且目前的研究也缺少含氧空位钨酸铋在光催化析氢领域的研究.

我们以钨酸铋为研究对象, 针对含氧空位缺陷的钨酸铋光催化产氢性能进行研究. 通过一种室温构建表面缺陷方法在钨酸铋表面可控构筑氧缺陷, 并探究钨酸铋获得表面缺陷后光催化产氢性能的变化.

收稿日期: 2023-12-18; 修回日期: 2024-03-03.

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 22236005) (National Natural Science Foundation of China (No. 22236005)).

作者简介: 苏泽源 (2000-), 男, 硕士研究生, 研究方向为清洁能源技术. E-mail: 292398409@qq.com (Su Ze-yuan (2000-), male, master degree candidate, engaged in research of clean energy technology. E-mail: 292398409@qq.com).

* 通信联系人, E-mail: zhaoyujitu@163.com.

1 实验部分

1.1 实验试剂

实验所用化学试剂: 二水合钨酸钠 ($\text{NaWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99.0\%$, 分析纯), 五水合硝酸铋 ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99.0\%$, 分析纯), 乙二胺 ($\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$, $\geq 99.0\%$, 分析纯), 金属锂粒 (Li , $\geq 99.0\%$, 分析纯)。

1.2 钨酸铋的制备

采用水热法合成钨酸铋。制备流程为: 称取 1.5 g 硝酸铋溶解在 20 mL 的去离子水中, 磁力搅拌 30 min。称取 0.5 g 钨酸钠并溶解在 15 mL 的去离子水中, 搅拌 5 min。将钨酸钠溶液缓慢地加入到硝酸铋溶液中, 持续搅拌 15 min, 最后转移到 50 mL 的水热反应釜中加热至 150 °C 并反应 24 h。反应结束后用去离子水洗涤数次后放入烘箱, 在 60 °C 的恒温恒湿环境中烘干样品, 研磨可得到黄白色固体粉末。合成出的钨酸铋样品实物照片如图 1(a) 所示。

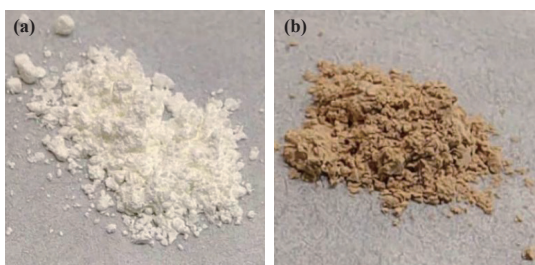


图 1 样品 Bi_2WO_6 (a) 和 $\text{Bi}_2\text{WO}_{6-x-2}$ (b) 实物照片

Fig.1 The sample photos of Bi_2WO_6 (a) and $\text{Bi}_2\text{WO}_{6-x-2}$ (b)

1.3 钨酸铋表面无序化反应

配置锂-乙二胺溶液: 从恒温恒湿箱中取出装有金属锂粒的塑料瓶, 并放入手套箱中。从塑料瓶中取出一粒金属锂 (约 100 mg), 将其压扁后剪成细条, 放入 100 mL 容量的双颈烧瓶中。并用胶塞将双颈烧瓶密封, 防止空气中的水分子与金属锂发生反应。用量筒量取 40 mL 的乙二胺溶液加入烧瓶中, 并用磁力搅拌器将溶液搅拌至蓝黑色, 得到的溶液即为锂-乙二胺溶液。

从制备好的钨酸铋粉末中取 3 份 400 mg 样品置入锂-乙二胺溶液中, 在密闭环境下分别反应 1、2 和 3 min 后, 加入大量去离子水终止反应。停止反应期间溶液会释放热量, 待溶液恢复室温后进行离心、洗涤。洗涤完成后放入 60 °C 的恒温恒湿环境中烘干样品, 烘干后研磨可得到 3 组棕黄色固体粉末。并按照反应时长 (min) 不同, 分别对催化剂分别命

名为 $\text{Bi}_2\text{WO}_{6-x-1}$ 、 $\text{Bi}_2\text{WO}_{6-x-2}$ 、 $\text{Bi}_2\text{WO}_{6-x-3}$ 。经无序化反应 2 min 的钨酸铋样品实物照片如图 1(b) 所示。

1.4 产物表征

X 射线衍射分析 (XRD): 样品的结晶性能采用在德国布鲁克斯公司生产的 Brucker Advanced D8 型 X-射线粉末衍射仪上进行测试分析, 并利用标准 PDF 卡片进行比对分析样品的物相组成; 扫描电子显微镜分析 (SEM) 与透射电子显微镜分析 (TEM): 样品的形貌结构通过日本日立公司生产的 S-4800 双离子束场发射扫描电镜与蔡司公司生产的 Libra200 型高分辨透射电子显微镜进行采集; X 射线光电子能谱分析 (XPS): 样品的表面的元素成分和化学态通过美国赛默飞公司生产的 ESCALAB 250Xi 型 X 射线电子能谱仪进行测试; 电子顺磁共振分析 (EPR): 样品中不成对电子检测采用鲁克斯公司生产的 EMXplus 型电子顺磁共振仪进行检测。

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射分析 (XRD)

图 2 展示了 Bi_2WO_6 和不同处理时间 $\text{Bi}_2\text{WO}_{6-x}$ 催化剂的 XRD 谱图。所有样品均呈现正交型钨酸铋晶相 (JCPDS No.76-2478)。特征峰 2θ 为 28.2°、32.8°、47.1°、55.9°、58.6°、68.8°、76.0°、78.48°, 分别对应正交型钨酸铋的 (111)、(200)、(220)、(311)、(222)、(400)、(331)、(420) 晶面。随着锂-乙二胺处理时间增加, 样品的衍射峰位置与强度并未发生明显变化。表明钨酸铋晶体在经锂-乙二胺处理后晶相结构与结晶度并未受影响。

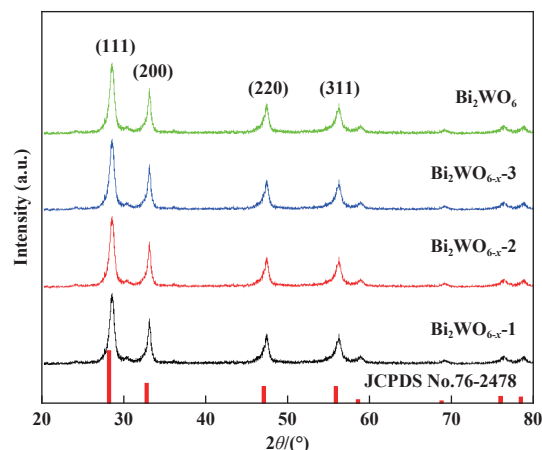


图 2 Bi_2WO_6 与不同处理时间 $\text{Bi}_2\text{WO}_{6-x}$ 的 XRD 图

Fig.2 XRD images of Bi_2WO_6 and $\text{Bi}_2\text{WO}_{6-x}$ with different treatment time

2.2 扫描电子显微镜分析 (SEM)

Bi_2WO_6 和 $\text{Bi}_2\text{WO}_{6-x-2}$ 的 SEM 图如图 3 所示. Bi_2WO_6 和 $\text{Bi}_2\text{WO}_{6-x-2}$ 的形貌均呈现出花球状颗粒. 其中, 构成花球的方形薄片的尺寸约为 $1\sim 2\ \mu\text{m}$. 这种由薄片构成的花球状钨酸铋具有较大的比表面积, 能有效暴露出更多表面活性位点. 同时, 该结构具有一定的陷光作用, 光在进入空隙处需经历多次反射. 此外, 片状结构能缩短光生载流子的扩散距离, 加速其移动, 从而提高光催化剂的活性.

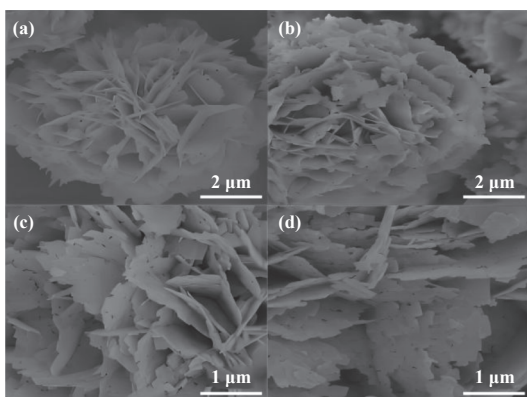


图 3 (a), (c) Bi_2WO_6 和 (b), (d) $\text{Bi}_2\text{WO}_{6-x-2}$ SEM 图

Fig.3 SEM images of (a), (c) Bi_2WO_6 and (b), (d) $\text{Bi}_2\text{WO}_{6-x-2}$

由图 3(b) 可观察到 $\text{Bi}_2\text{WO}_{6-x-2}$ 的花球状颗粒表面的分立片状结构发生了粘连, 导致中间的空隙变小. 同时原先的光滑的片状结构变粗糙, 且每个方形纳米薄片的锋利的边缘变光滑 (图 3(d)). 说明在锂-乙二胺溶液的处理下, 原先花球状的钨酸铋表面发生了一定的化学反应, 使得表面结构发生变化.

2.3 透射电子显微镜分析 (TEM)

图 4 为 Bi_2WO_6 和 $\text{Bi}_2\text{WO}_{6-x-2}$ 的 TEM 图. 由图 4 (b) 可知, $\text{Bi}_2\text{WO}_{6-x-2}$ 的主体结构并未发生明显

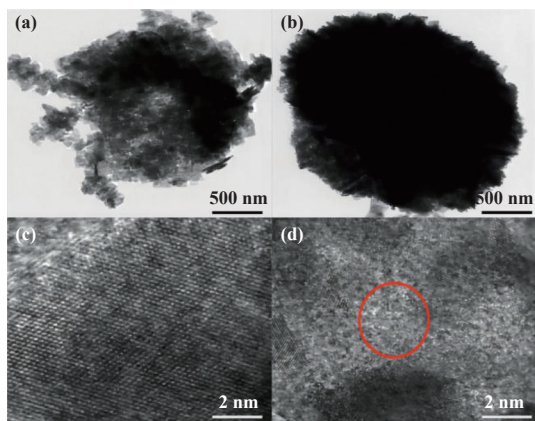


图 4 (a), (c) Bi_2WO_6 和 (b), (d) $\text{Bi}_2\text{WO}_{6-x-2}$ TEM 图

(红圈部分为无序层)

Fig.4 TEM images of (a), (c) Bi_2WO_6 and (b), (d) $\text{Bi}_2\text{WO}_{6-x-2}$

变化, 仍然保持为花球状颗粒, 并且表面显示存在纳米薄片, 与 SEM 图所呈现结果相对应. 同时对比图 4 (c) 与图 4 (d) 发现, 在经锂-乙二胺处理后原先纳米薄片上有序排列的晶格结构在某些位置产生了晶格错排和晶格缺陷, 说明纳米薄片表面经锂-乙二胺处理后形成了无序层.

2.4 X 射线光电子能谱分析 (XPS)

Bi_2WO_6 和 $\text{Bi}_2\text{WO}_{6-x-2}$ 的 XPS 光谱如图 5 所示. 由图 5 (a) 的 XPS 全谱图可知, $\text{Bi}_2\text{WO}_{6-x-2}$ 中存在 W、Bi、O 元素, 并分别以 W^{6+} 、 Bi^{3+} 、 O^{2-} 的形式存在于样品中, 与处理前相比并未发生元素价态变化.

根据 XPS 分峰图可知, 在 Bi 4f 的 XPS 光谱中 (图 5 (b)), $\text{Bi}_2\text{WO}_{6-x-2}$ 在结合能为 159.13 和 164.43 eV 位置呈现双峰, 该处分别对应 Bi 4f_{7/2} 和 4f_{5/2}, 与 Bi_2WO_6 尖峰位置一致; XPS W 4f 光谱中 (图 5 (c)), $\text{Bi}_2\text{WO}_{6-x-2}$ 在结合能为 35.38 和 37.53 eV 位置也呈现双峰, 对应 W 4f_{7/2} 和 4f_{5/2}, 相比 Bi_2WO_6 尖峰位置出现了结合能降低的现象, 这表明尽管 W 原子并未脱离晶体表面, 但是发生了 W—O 键的断裂; 在 O 1s 的 XPS 光谱中 (图 5 (d)) 中, $\text{Bi}_2\text{WO}_{6-x-2}$ 在结合能为 529.88 eV 位置出现尖峰, 与 Bi_2WO_6 尖峰位置相同, 但原先存在的位于 532.48 eV 肩峰消失, 说明部分含氧官能团在反应中被移除. 此外, 对比 Bi_2WO_6 (图 5 (e)) 与 $\text{Bi}_2\text{WO}_{6-x-2}$ (图 5 (f)) VB-XPS 谱图得知, 经锂-乙二胺处理后钨酸铋的价带位置移动至 1.97 eV, 并在 0.72 eV 位置形成了缺陷能级. 这种缺陷能级的形成对于增强光催化剂的可见光区域吸收和提高光催化剂的量子效率具有重要意义.

2.5 电子顺磁共振分析 (EPR)

图 6 为 Bi_2WO_6 和 $\text{Bi}_2\text{WO}_{6-x-2}$ 的 EPR 光谱. 如图 6 (a) 所示, Bi_2WO_6 EPR 强度未随 g 因子增加而变化, 整体近似为直线, 并未发生共振吸收现象, 说明 Bi_2WO_6 样品表面未产生缺陷. 而 $\text{Bi}_2\text{WO}_{6-x-2}$ 的 EPR 强度发生显著变化 (图 6 (b)), 并在 g=2.002 处产生了一组强度变化相反的对称峰, 该处的 EPR 信号来源于表面氧空位中的大气氧因吸附反应产生的超氧离子^[15]. 因此, 该信号的出现说明 $\text{Bi}_2\text{WO}_{6-x-2}$ 样品表面产生了氧空位缺陷.

2.6 光催化产氢性能测试

以 300 W 氙灯 ($\lambda > 420\ \text{nm}$) 作为光源, 在 pH 值为 7 的纯水环境中对样品进行光催化产氢测试.

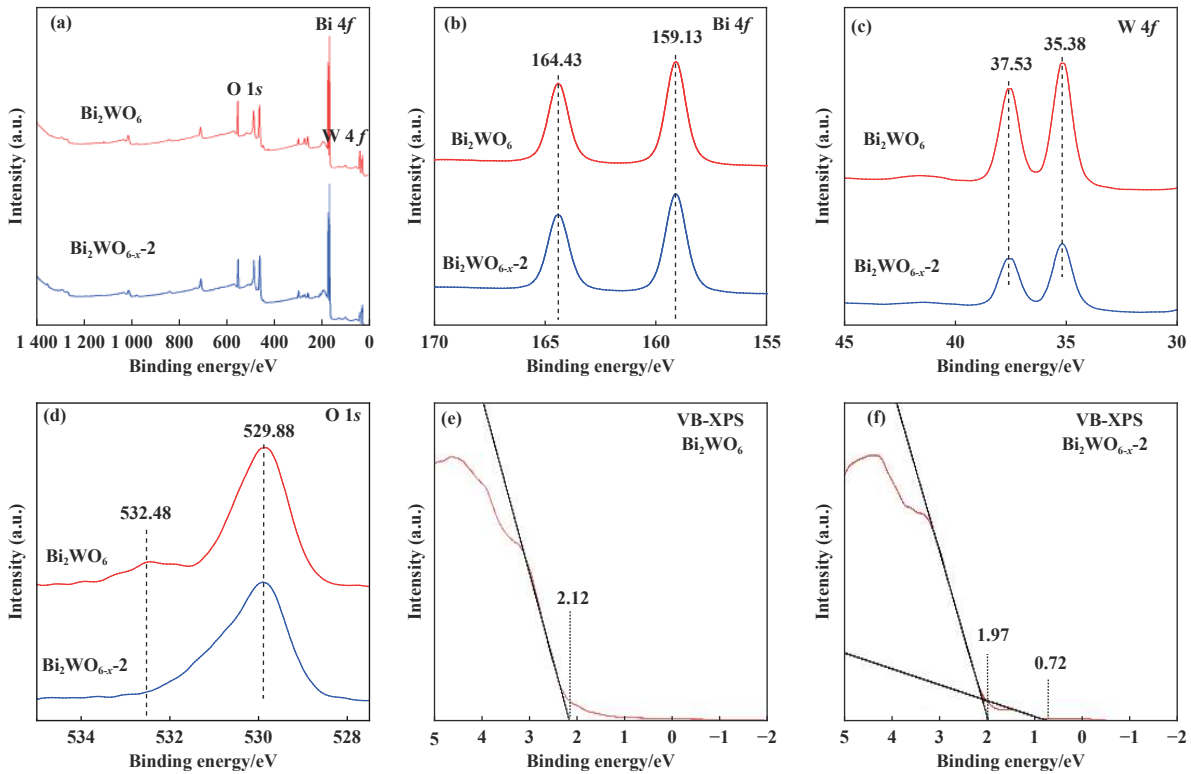


图 5 Bi_2WO_6 和 $\text{Bi}_2\text{WO}_{6-x-2}$ 的 XPS(a) 全谱; (b) Bi 4f; (c) W 4f; (d) O 1s ; (e) Bi_2WO_6 的 VB-XPS 光谱; (f) $\text{Bi}_2\text{WO}_{6-x-2}$ 的 VB-XPS 光谱

Fig.5 Images of Bi_2WO_6 and $\text{Bi}_2\text{WO}_{6-x-2}$ (a) full spectrum; (b) Bi 4f; (c) W 4f; (d) O 1s XPS spectrum; (e) VB-XPS spectrum of Bi_2WO_6 ; (f) VB-XPS spectrum of $\text{Bi}_2\text{WO}_{6-x-2}$

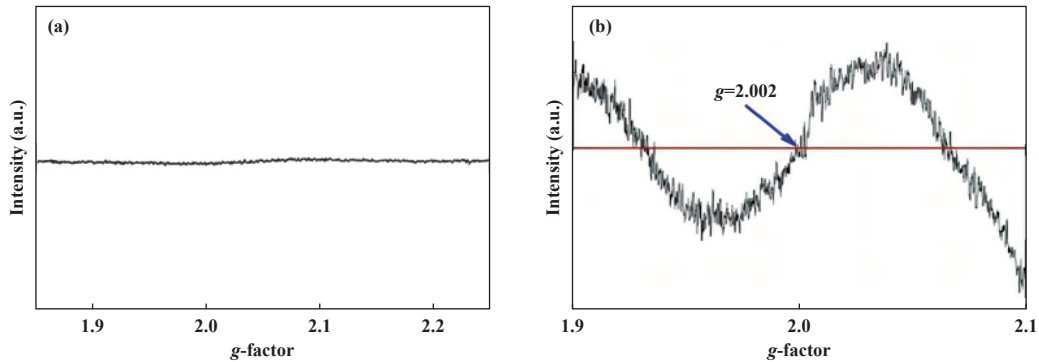


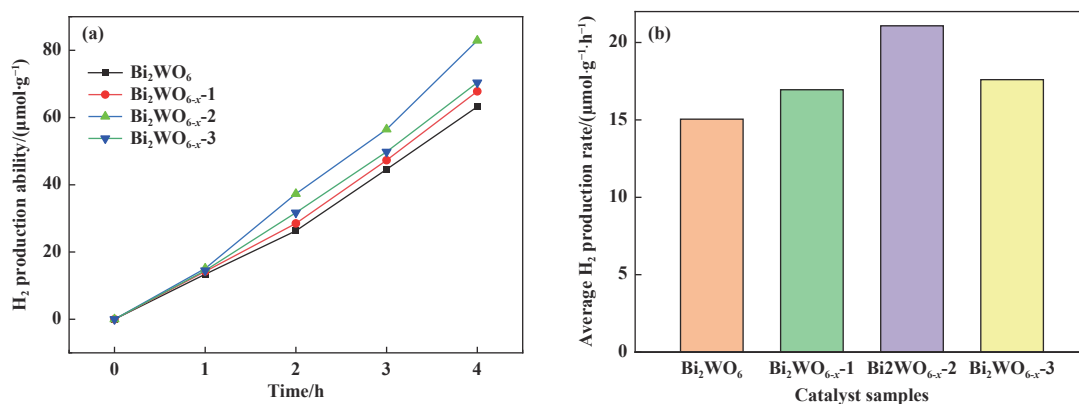
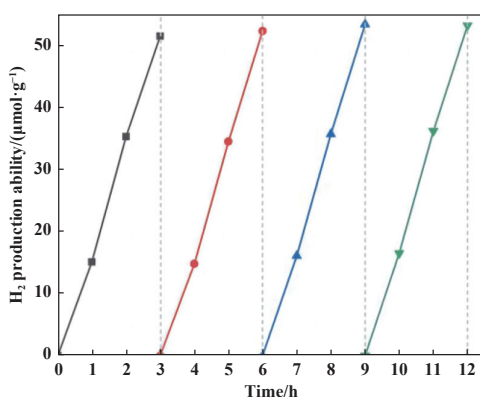
图 6 (a) Bi_2WO_6 和 (b) $\text{Bi}_2\text{WO}_{6-x-2}$ EPR 光谱

Fig.6 EPR spectra of (a) Bi_2WO_6 and (b) $\text{Bi}_2\text{WO}_{6-x-2}$

结果如图 7(a) 与 (b) 所示, 在最初的 1 h 内, 所有样品的产氢速率差别不大, 此时光催化剂正处于活化阶段. 随着时间推移, 经过锂-乙二胺处理的钨酸铋光催化产氢量相较于未处理的钨酸铋一定提升, 其中处理时间为 2 min 的样品的产氢速率最大, 平均产氢速率约为 $21 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 产氢速率相较未处理的钨酸铋平均产氢速率 $15 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 提升约 40%. 这一现象表明, 引入氧空位缺陷对提高钨酸铋光催化产氢能力具有积极作用. 在进一步增加处理时间

后样品的产氢速率反而开始下降, 推测是由于过量氧空位导致部分结构不稳定, 影响了钨酸铋对光的吸收.

稳定性是评价光催化剂性能好坏的一个重要指标. 采用 $\text{Bi}_2\text{WO}_{6-x-2}$ 作为代表样品, 通过循环产氢测试对其稳定性进行研究. 测试结果如图 8 所示, 经过 4 次循环产氢测试后, 样品的光催化产氢性能并无明显下降, 表明经锂-乙二胺处理后的钨酸铋在光催化产氢中具有较高的稳定性.

图 7 Bi₂WO₆ 与 Bi₂WO_{6-x} 产氢量 (a) 与平均产氢速率 (b)Fig.7 (a) H₂ production ability and (b) average H₂ production rate of Bi₂WO₆ and Bi₂WO_{6-x}图 8 Bi₂WO_{6-x-2} 循环产氢测试Fig.8 Cycle test of H₂ production on Bi₂WO_{6-x-2}

3 结论

综上所述,以硝酸铋和钨酸钠为原料通过水热法制备 Bi₂WO₆,对制得的 Bi₂WO₆ 通过锂-乙二胺处理得到含有表面氧空位缺陷的钨酸铋,并对处理前后两者物相成分、形貌结构、元素价态、能带结构和光催化产氢性能等方面进行了探讨。结果表明,表面氧空位缺陷的引入并不会破坏钨酸铋的主体结构以及物质成分,但会将粉体颜色从原来的黄白色变为棕黄色,这种从浅色到深色的变化使得处理后的钨酸铋可以吸收更多的光线。同时氧空位缺陷的引入会产生富含低价金属中心的无序结构层,这些低价金属中心可以起到陷阱作用,捕获光生电子,从而减少电子-空穴对复合。此外氧空位缺陷会产生一个施主能级,减少电子跃迁所需要的能量,获得更多的光生载流子。在这些变化的共同作用下使处理后钨酸铋的光催化产氢速率相比处理前得到一定提升,其中处理时间为 2 min 的样品的平均产氢速率最高,达到 21 μmol·g⁻¹·h⁻¹。相较未处理的钨酸铋平均

产氢速率 15 μmol·g⁻¹·h⁻¹ 提升约 40%,具有更优的光催化制氢性能。

参考文献:

- [1] a. Zhu X D, Qin F Q, Zhang X P, *et al.* Synthesis of tin-doped three-dimensional flower-like bismuth tungstate with enhanced photocatalytic activity[J]. *Int J Mol Sci*, 2022, **23**(15): 8422–8422.
b. Zhang Zhen-zhen(张珍珍), Bi Ying-pu(毕迎普). Sulfur-oxygen bonded BiVO₄ photoanodes and FeNi catalysts toward efficient oxygen evolution(硫氧键合 BiVO₄ 光阴极与 FeNi 催化剂实现高效水氧化)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2023, **37**(6): 535–544.
- [2] Hou Hui-xia(侯慧霞), Zhang Jing-yi(张靖怡), Cai Ping-long(蔡平龙), *et al.* Ultrasound-driven preparation of Au/CdS catalyst and its efficient photocatalytic hydrogen production(超声驱动制备 Au/CdS 催化剂及其高效光催化产氢)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2022, **36**(2): 129–136.
- [3] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, **238**(5358): 37–38.
- [4] Kudo A, Hiji S. H₂ or O₂ evolution from aqueous solutions on layered oxide photocatalysts consisting of Bi³⁺ with 6s² configuration and d⁰ transition metal ions[J]. *Chem Lett*, 1999, **28**(10): 1103–1104.
- [5] Ge L, Han C C, Liu J. Novel visible light-induced g-C₃N₄/Bi₂WO₆ composite photocatalysts for efficient degradation of methyl orange [J]. *Appl Catal B-Environ*, 2011, **108**(1/2): 100–107.
- [6] Wang T, Liu S, Mao W, *et al.* Novel Bi₂WO₆ loaded N-biochar composites with enhanced photocatalytic degradation of rhodamine B and Cr(VI)[J]. *J Hazard Mater*, 2020, **389**: 121827.

- [7] Du Meng-fan(杜梦凡), Chen Qi-rong(陈啟荣), Zou Yu(邹钰), *et al.* Preparation of oxygen-rich vacancy TiO_2 nanosheets by molten salt method and its photocatalytic performance(熔融盐法制备富氧空位 TiO_2 纳米片及其光催化性能)[J]. *Chem Bull(化学通报)*, 2020, **83**(3): 232–239.
- [8] Liao Wei(廖伟), Lu Ji-chang(陆继长), Zhang Ying(张迎), *et al.* Research progress on the construction of oxygen vacancies in manganese oxides and the mechanism of catalytic oxidation of benzene series(锰氧化物中氧空位的构建及其催化氧化苯系物机理的研究进展)[J]. *J Mol Catal (China)(分子催化)*, 2022, **36**(5): 467–479.
- [9] Wang M, Qiao Z, Fang M, *et al.* Synthesis of Er-doped Bi_2WO_6 and enhancement in photocatalytic activity induced by visible light[J]. *RSC Adv*, 2015, **5**(115): 94887–94894.
- [10] Zhang Z, Wang W, Gao E, *et al.* Photocatalysis coupled with thermal effect induced by SPR on Ag-loaded Bi_2WO_6 with enhanced photocatalytic activity[J]. *J Phys Chem C*, 2012, **116**(49): 25898–25903.
- [11] Zheng X D, Ren F, Zhang S P, *et al.* A general method for large-scale fabrication of semiconducting oxides with high SERS sensitivity[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, **9**(16): 14534–14544.
- [12] Zhang Q, Jiang Z W, Wang M Z, *et al.* Gamma ray radiation effect of Bi_2WO_6 photocatalyst [J]. *Chin J Chem Phys*, 2018, **31**(5): 701–706.
- [13] Lu Q, Hua L G, Chen Y L, *et al.* Preparation and property of oxygen-deficient $\text{Bi}_2\text{WO}_{6-x}$ photocatalyst active in visible light[J]. *Inorg Mater*, 2015, **30**(4): 413–419.
- [14] Lv Y, Yao W, Zong R, *et al.* Fabrication of wide-range-visible photocatalyst $\text{Bi}_2\text{WO}_{6-x}$ nanoplates *via* surface oxygen vacancies[J]. *Sci Rep*, 2016, **6**: 19347.
- [15] Peng S, Gan C, Yang Y, *et al.* Low temperature and controllable formation of oxygen vacancy SrTiO_{3-x} by loading Pt for enhanced photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Energy Technol*, 2018, **6**(11): 2166–2171.

Photocatalytic Hydrogen Production Performance of Oxygen-containing Vacancy-deficient Bismuth Tungstate

SU Ze-yuan, ZHAO Yu*, ZHU Yan-yan

(Department of Mathematics and Physics, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 201306, China)

Abstract: The novel semiconductor photocatalyst bismuth tungstate is a widely researched photocatalyst, but its photocatalytic hydrogen-producing performance is limited by the problem that its electron-hole pairs are easy to be compounded. To solve this problem, lithium-ethylenediamine solution was used to construct controllable oxygen vacancy defects on the surface of bismuth tungstate. The changes of bismuth tungstate before and after lithium-ethylenediamine treatment were compared by material characterization, and both were tested for hydrogen production performance. Bismuth tungstate produced oxygen vacancy defects after lithium-ethylenediamine treatment, and the color of the material changed from the original yellowish-white to yellowish-brown, which enhanced the light-absorbing ability. The main structure of the particles and the composition of the material did not change, and the spherical particle structure was still maintained, but the original smooth lamellar structure on the surface of the bismuth tungstate particles became rough after the treatment, and the sharp edges of the square nanosheets became smooth, which improved the photocatalytic reaction area. These changes resulted in a certain enhancement of the photocatalytic hydrogen production performance of lithium-ethylenediamine-treated bismuth tungstate compared with that before the untreated treatment, in which the bismuth tungstate with a treatment time of 2 min showed the highest average hydrogen production rate of $21 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. Compared with the untreated bismuth tungstate, the average hydrogen production rate of $15 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ was improved by 40%, which has better photocatalytic hydrogen production performance.

Key words: photocatalysis; bismuth tungstate; oxygen vacancies; surface defects; hydrogen production