

## 氧缺陷 $\text{Bi}_2\text{WO}_{6-x}$ 可见光催化剂的制备和性能

卢青, 华罗光, 陈亦琳, 高碧芬, 林碧洲

(华侨大学 材料科学与工程学院, 厦门 361021)

**摘要:** 采用乙二醇溶剂热法原位制备氧缺陷  $\text{Bi}_2\text{WO}_{6-x}$  催化剂, 利用 XRD、SEM、 $\text{N}_2$  吸附-脱附、XPS、ESR、UV-Vis DRS、PL 及电化学方法对样品的理化性能进行了表征, 考察了样品在可见光下( $\lambda > 400 \text{ nm}$ )对气相苯的光催化降解性能。结果表明: 乙二醇溶剂热法制备的催化剂具有较大比表面积, 形成了  $\text{Bi-O}_v$  和  $\text{W-O}_v$  氧缺陷中心; 缺陷的生成改变了催化剂的能带结构, 缩小其光响应带隙宽度, 并有效抑制了光生电子-空穴对的复合, 催化剂的活性增强。 $\text{Bi}_2\text{WO}_{6-x}$  降解苯的转化率和矿化率分别为 52.5% 和 80.6%, 是  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的 1.72 倍和 1.84 倍。

**关键词:**  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ; 溶剂热法; 氧缺陷; 可见光

中图分类号: O643 文献标识码: A

## Preparation and Property of Oxygen-deficient $\text{Bi}_2\text{WO}_{6-x}$ Photocatalyst Active in Visible Light

LU Qing, HUA Luo-Guang, CHEN Yi-Lin, GAO Bi-Fen, LIN Bi-Zhou

(College of Materials Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

**Abstract:** Oxygen-deficient  $\text{Bi}_2\text{WO}_{6-x}$  catalyst was prepared *in situ* by a solvothermal method using ethylene glycol as the solvent. The physicochemical properties of the as-prepared catalyst were characterized by XRD, SEM,  $\text{N}_2$  isothermal, XPS, ESR, UV-Vis DRS, PL and electrochemical analyses. The photocatalytic activity of catalysts was evaluated by the degradation of gaseous benzene under visible-light irradiation ( $\lambda > 400 \text{ nm}$ ). The results indicate that the oxygen-deficient  $\text{Bi}_2\text{WO}_{6-x}$  with a larger specific surface area possesses  $\text{Bi-O}_v$  and  $\text{W-O}_v$  oxygen vacancies. The formation of oxygen defects narrows optical bandgap of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  and hinders photoinduced electron-hole pairs from recombination, which enhances the photocatalytic activity. The conversion and mineralization rates of benzene on the as-prepared  $\text{Bi}_2\text{WO}_{6-x}$  are increased up to 52.5% and 80.6%, respectively, which are correspondingly 1.72 and 1.84 times as high as those on the pristine  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ .

**Key words:**  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ; solvothermal method; oxygen vacancies; visible light

苯是一种重要的石化原料, 广泛应用于粘胶剂、油漆、橡胶、塑料、染料、杀虫剂等合成, 是工业废水和室内空气污染物的主要成分之一<sup>[1]</sup>。但是苯为致毒、致癌、致突变物质, 人体摄入苯后, 轻

者神经系统紊乱、再生障碍性贫血及机体免疫系统功能下降, 重者丧命<sup>[2]</sup>。苯的结构稳定, 难于发生氧化反应, 使传统处理方法难以彻底降解高浓度苯<sup>[3]</sup>。采用半导体多相光催化技术处理含苯的废水和废气,

收稿日期: 2014-09-02; 收到修改稿日期: 2014-10-20

基金项目: 国家自然科学基金(21003055, 21103054); 福建省自然科学基金(2012J01043); 华侨大学青年教师科研提升资助计划(ZQN-PY205)

National Natural Science Foundation of China (21003055, 21103054); Natural Science Foundation of Fujian Province (2012J01043); Promotion Program for Young and Middle-aged Teacher in Science and Technology Research of Huaqiao University (ZQN-PY205)

作者简介: 卢青(1988-), 男, 硕士研究生. E-mail: 316770607@qq.com

通讯作者: 陈亦琳, 副教授. E-mail: ylchen@hqu.edu.cn

具有绿色、高效和节能等优点,在环境污染治理和控制领域极具应用潜力<sup>[4]</sup>。

$\text{Bi}_2\text{WO}_6$  是一种重要的无机功能材料,具有良好的光学和催化性能,可用作光催化剂<sup>[5]</sup>、光敏传感器<sup>[6]</sup>和荧光材料<sup>[7]</sup>等。 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的价带由 O 2p 和 Bi 6s 轨道杂化组成,导带由 W 5d 轨道形成,空间结构由  $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$  层和  $\text{WO}_4^{2-}$  八面体层交替叠加构筑,层间通过氧原子桥接<sup>[8]</sup>。 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  具有合适的禁带宽度 (~2.8 eV),可吸收太阳光中可见光部分的能量;且  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  特殊的层状结构可使光生电子快速迁移至表面,有利于提高光生电子-空穴对的分离效率<sup>[9]</sup>。

为了进一步提高  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  对有机污染物的光催化降解性能,对其进行了大量改性研究,主要包括:形貌调控(管状<sup>[10]</sup>、网状<sup>[11]</sup>、纤维状<sup>[12]</sup>等);负载或复合(石墨烯<sup>[13]</sup>、g- $\text{C}_3\text{N}_4$ <sup>[14]</sup>、CdS 量子点<sup>[15]</sup>等);金属或非金属元素掺杂(Mo<sup>[16]</sup>、F<sup>[17]</sup>、B<sup>[18]</sup>等)。已有研究表明,半导体氧化物中氧缺陷的种类及浓度对其光催化性能影响显著。例如,采用  $\text{H}_2$  气氛热处理 ZnO<sup>[19]</sup>、 $\text{BiPO}_4$ <sup>[20]</sup>、 $\text{TiO}_2$ <sup>[21]</sup>,在催化剂表面形成的氧缺陷,不仅是反应物种的吸附中心,而且是光生空穴的陷阱,可有效抑制表面光生载流子的重新复合。

本工作利用乙二醇作还原剂,通过简易的溶剂热法,原位合成氧缺陷型  $\text{Bi}_2\text{WO}_{6-x}$  纳米光催化剂,以有毒且较难降解的苯为模型污染物,讨论气-固相可见光催化过程中  $\text{Bi}_2\text{WO}_{6-x}$  活性提高的原因。

## 1 实验方法

### 1.1 催化剂制备

将 10 mmol  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  和 5 mmol  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  分别溶解在 40 mL 乙二醇中;不断搅拌,将  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  溶液缓慢滴加至  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  溶液中,继续搅拌 30 min;溶液转入 100 mL 反应釜 180℃ 反应 22 h。产物经去离子水、乙醇洗涤后,80℃ 干燥 10 h,得到的催化剂记作 BWO-v。另外,采用去离子水作溶剂,重复上述步骤,得到的参比样品记作 BWO。

### 1.2 催化剂表征

采用以下仪器对样品进行表征: D/MAX-RB 型 X 射线粉末衍射仪 (Rigaku),加速电压、电流分别为 40 kV、80 mA; XL-30 型场发射扫描电镜 (FEI),30 kV; Autosorb IQ 型物理吸附仪 (Quantochrome); ESCALAB 250 型 X 射线光电子能谱仪 (Thermo Fisher),使用 Al K $\alpha$  射线为激发光源 (1486.6 eV),

分析室真空度  $3.0 \times 10^{-8}$  Pa,以污染碳 C1s 结合能 284.6 eV 为内标校正荷电效应; A300 型电子顺磁共振谱仪 (Bruker),室温; UV-2550 型紫外-可见光漫反射光谱仪 (Shimadzu), $\text{BaSO}_4$  参比; FLS-920 型荧光光谱仪 (Edinburgh),室温,激发波长 365 nm。

### 1.3 电化学测试

电化学测试在 CHI660B 型电化学工作站 (辰华仪器有限公司) 上进行, Pt 电极、Ag/AgCl 参比电极、样品/ITO 电极, 0.5 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  电解液。光源为带滤光片的 CEL-HXF 300 W 型氙灯系统 ( $\lambda > 400$  nm, 中教金源有限公司)。

### 1.4 光催化降解气相苯

苯为钢瓶标准气 (大连大特气体有限公司), 体积浓度  $100 \times 10^{-6}$ , 稀释气为去除有机杂质、 $\text{CO}_2$  和水的空气。苯的光催化反应在自制微型常压连续反应装置上进行。该装置由石英平板反应器、500 W 氙灯及滤光片 ( $\lambda > 400$  nm, 北京畅拓有限公司) 组成。催化剂粒径在 0.21~0.25 mm, 装填量 0.40 g, 反应气流速 20 mL/min, 反应物和产物由气相色谱 (Shimadzu GC 2010, Porapak R 填充柱, TCD, FID) 在线自动取样分析。光催化反应中, 有机污染物的转化率和矿化率计算公式如下:

$$\text{转化率} = [\text{C}_6\text{H}_6]_{\text{converted}} / [\text{C}_6\text{H}_6]_{\text{initial}} \times 100\%$$

$$\text{矿化率} = [\text{CO}_2]_{\text{produced}} / 6[\text{C}_6\text{H}_6]_{\text{converted}} \times 100\%$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的表征与分析

图 1 为采用水热法和乙二醇溶剂热法得到样品的 XRD 图谱, 由图可以看出, BWO 和 BWO-v 样品均为钨铋矿型  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , 与 BWO 相比, BWO-v 的衍射峰明显宽化, 以 (131) 晶面为参考, 根据 Scherrer 公式<sup>[18]</sup>, 计算得到 BWO 和 BWO-v 样品的平均晶粒

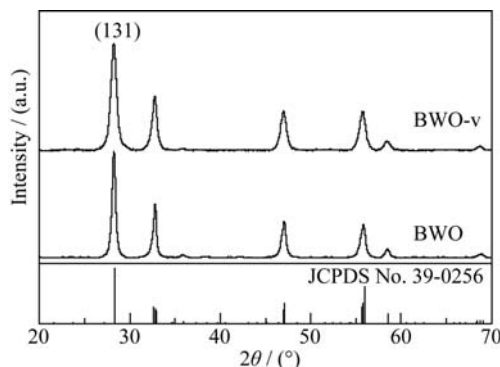


图1 催化剂的XRD图谱

Fig. 1 XRD patterns of the catalysts

尺寸分别为 25.7 和 11.2 nm。由于乙二醇的粘度和密度较大,极性较弱,减小了  $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$  和  $\text{WO}_4^{2-}$  的接触几率,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  晶粒生长缓慢,所以 BWO-v 平均晶粒尺寸较小。

图 2 和图 3 为不同溶剂热法得到样品的 SEM 照片和  $\text{N}_2$  吸附-脱附曲线。由图 2 可知,水热法制备得到的  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  为尺寸不规则的片状物,采用乙二醇为溶剂制得  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的颗粒粒径均匀,颗粒尺寸明显较小,这与 XRD 的表征结果相符。结合样品的物理吸附性能测试(图 3),BWO 和 BWO-v 样品的  $\text{N}_2$  吸附-脱附曲线分别呈现 H3 和 H1 型回滞环<sup>[22]</sup>,前者对应于平板狭缝型的孔道结构,后者对应于纳米颗粒堆积形成的筒状孔洞,说明乙二醇溶剂热法有效地抑制了  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  晶粒的二维生长趋势。另外,由脱附曲线根据 BJH 方法得到孔径分布曲线可知,BWO 样品的孔径分布宽广,这主要源于不规则尺寸大小的片状  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  堆砌所致;相比之下,BWO-v 样品的孔道大小分布较集中,在 3~32 nm 范围,其最可几孔径为 17.6 nm,这是由于 BWO-v 样品颗粒尺寸均匀,由  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  纳米颗粒堆积形成的孔道结构和尺寸大小也较一致,这与 SEM 的分析结果吻

合。一般来说,纳米颗粒的尺寸越小,颗粒间所组成的孔体积越大,其内、外比表面积也越大,BET 测试结果证实,BWO-v 样品的比表面积为  $54.6 \text{ m}^2/\text{g}$ ,是 BWO 样品的 2.3 倍。

图 4 为催化剂样品的 XPS 和 ESR 图谱。BWO 样品 Bi4f 和 W4f 图谱的峰形对称,其中,159.00 和 164.30 eV 归属于  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的  $\text{Bi}4f_{7/2}$  及伴峰  $\text{Bi}4f_{5/2}$  结合能的位置;35.25 和 37.40 eV 归属于  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的  $\text{W}4f_{7/2}$  及伴峰  $\text{W}4f_{5/2}$  结合能的位置<sup>[23]</sup>。由 O1s 谱峰的拟合结果分析(表 1),530.09、530.67 和 532.20 eV 应分别归属于  $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$  层晶格氧<sup>[24]</sup>、 $\text{WO}_4^{2-}$  层晶格氧<sup>[24]</sup>和表面吸附氧<sup>[25]</sup>的结合能位置。与 BWO 相比,BWO-v 样品的 Bi4f 和 W4f 结合能分别向低结合能偏移了 0.15 和 0.25 eV,说明其 Bi 和 W 原子周边的电子云密度相对升高。另外,BWO-v 的 O1s 谱峰在高结合能处的强度相对增强。结合催化剂表面元素相对含量分析结果可知(表 2),BWO 体相中 O/Bi 和 O/W 的原子比呈非理论化学计量比关系,说明催化剂表面存在化学吸附氧。与 BWO 相比,BWO-v 中  $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$  层的晶格氧/Bi 比值下降至 0.89,  $\text{WO}_4^{2-}$  层的晶格氧/W 比值下降至 3.51,结合 Bi4f 和 W4f 谱峰红移现象,这可能是由于 BWO-v 中部分层内晶格氧缺陷,致 Bi-O 和 W-O 键断裂,由于氧原子缺失后其空位上多余的电子重新分布到邻近的 Bi 和 W 原子上,Bi 和 W 外层的电子云密度升高,故相应的谱峰向低结合能方向移动。另外,氧缺陷位富余电子,使 BWO-v 表面极易吸附空气中的水分子和氧分子,其表面吸附氧原子含量 ( $\text{O}_{\text{ad}}/\text{O}_{\text{total}}$ ) 提高至 21%,是 BWO 的 2.1 倍。一般情况,催化剂表面含 OH 和  $\text{O}_2$  两种形式吸附氧,羟基含量越多,催化剂表面的酸性越强,酸位的极化率越高,具有更强吸附反应物分子和捕获空穴的能力,有利于增加反应物与反应活性位的接触几率,提高催化剂的光催化性能<sup>[26]</sup>。由 ESR 的测试结果还可知,BWO 表面无信号,说明 BWO 的表面吸附氧为羟基氧。与之不同,BWO-v 在  $g = 2.003$  处呈现强的轴对称峰,归属于束缚单电子的氧空位的特征峰,由吸附氧分子占据并吸引氧缺陷位上富余电子所致<sup>[27]</sup>,说明除键合羟基外,BWO-v 表面的氧缺陷位还吸附了氧分子,致  $\text{O}_2^{\cdot-}$  自由基生成。由于  $\text{O}_2^{\cdot-}$  自由基是光催化反应过程中重要的氧化物种之一<sup>[28]</sup>,BWO-v 表面易生成  $\text{O}_2^{\cdot-}$  自由基的特性对有机污染物的深度氧化降解十分有利。

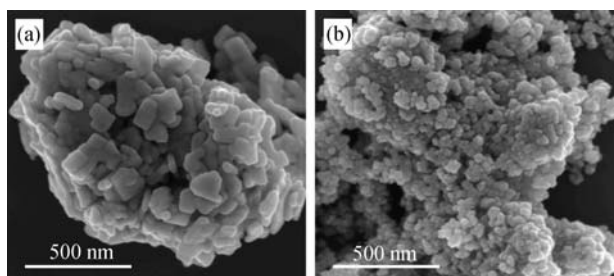


图 2 BWO (a)和 BWO-v (b)的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of BWO (a) and BWO-v (b)

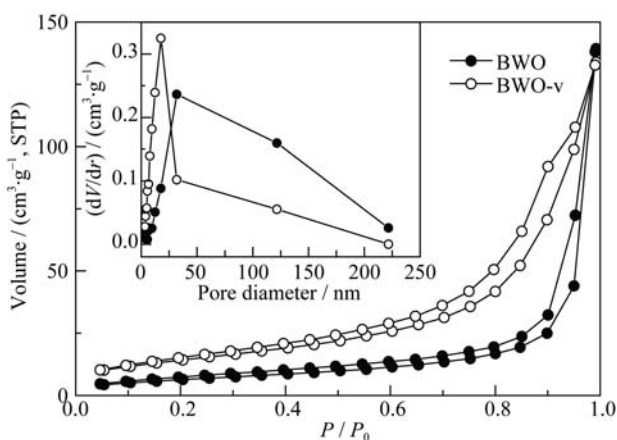


图 3 催化剂的  $\text{N}_2$  吸附-脱附曲线及孔径分布曲线

Fig. 3  $\text{N}_2$  adsorption isotherm curves of the catalysts

Insert shows the corresponding pore size distributions

图 5 是 BWO 和 BWO-v 样品的紫外-可见光漫反射吸收图谱,由图可知,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  具有可见光响应特性,属间接带隙半导体, BWO 的带隙宽度为 2.75 eV,

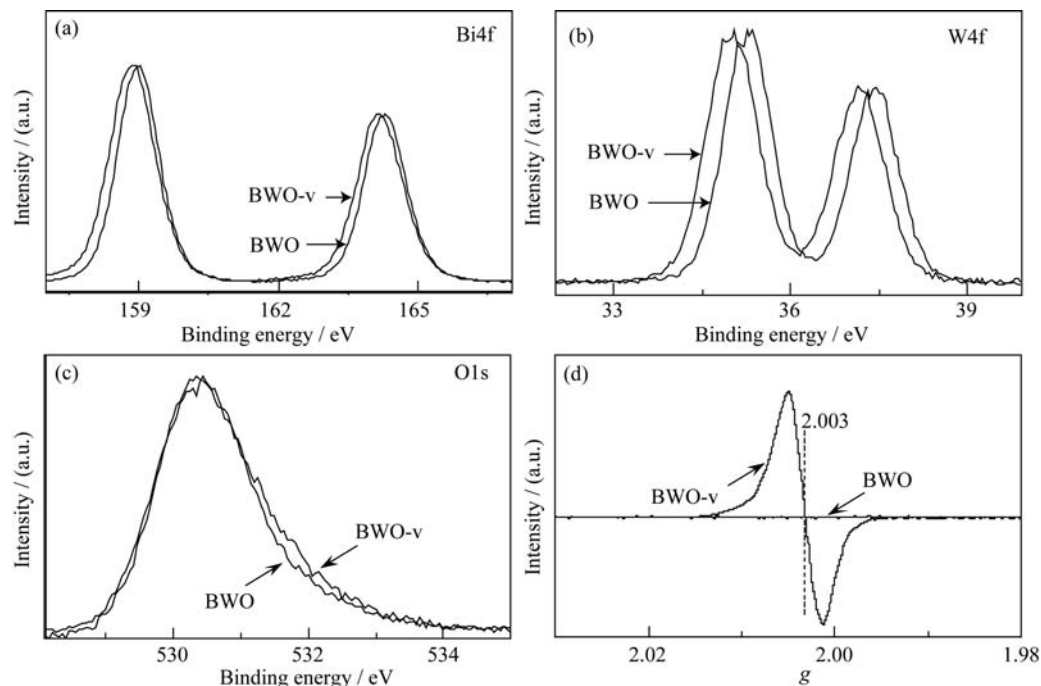


图 4 催化剂样品的 XPS 图谱和 ESR 图谱  
Fig. 4 XPS (a-c) and ESR (d) spectra of the catalysts

表 1 催化剂的 XPS 数据拟合分析  
Table 1 XPS fitting data of catalysts

Sample	Bi4f				W4f				O1s			
	Position /eV	Area	FWHM /eV	Assignment	Position /eV	Area	FWHM /eV	Assignment	Position /eV	Area	FWHM /eV	Assignment
BWO	159.00	295327	1.09	$\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , $4f_{7/2}$	35.25	56766	0.96	$\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , $4f_{7/2}$	530.09	46363	1.24	$\text{O}_{\text{lattice}}$ , Bi-Bi
	164.30	221495	1.12	$\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , $4f_{5/2}$	37.40	42574	0.94	$\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , $4f_{5/2}$	530.67	82916	1.57	$\text{O}_{\text{lattice}}$ , W-W
BWO-v									532.20	14983	1.65	OH, $\text{O}_2$
	158.85	180241	1.18	$\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , $4f_{7/2}$	35.00	34737	1.03	$\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , $4f_{7/2}$	531.11	24118	1.22	$\text{O}_{\text{lattice}}$ , Bi-Bi
	164.15	135181	1.21	$\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , $4f_{5/2}$	37.15	26053	1.00	$\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , $4f_{5/2}$	530.69	47240	1.58	$\text{O}_{\text{lattice}}$ , W-W
									532.09	19536	1.87	OH, $\text{O}_2$

表 2 催化剂的 O1s XPS 分析结果  
Table 2 Results of O1s XPS analysis of catalysts

Sample	$\text{O}_{\text{lattice}}$ , Bi : Bi	$\text{O}_{\text{lattice}}$ , W : W	$\text{O}_{\text{ad}}$ : $\text{O}_{\text{total}}$
$\text{Bi}_2\text{WO}_6$	0.94	3.77	0.10
$\text{Bi}_2\text{WO}_{6-x}$	0.89	3.51	0.21

对应的光吸收边为 451 nm。引入氧缺陷后, BWO-v 光吸收边显著红移, 禁带宽度减小, 其带隙能下降至 2.6 eV。这说明催化剂中  $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$  和  $\text{WO}_4^{2-}$  层内晶格氧缺陷的生成改变了  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  半导体的能带结构, 缩短了  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的光响应带隙宽度, 提高了催化剂对可见光的吸收能力。

为了进一步了解氧缺陷对  $\text{Bi}_2\text{WO}_{6-x}$  能带结构的影响, 实验采用 Mott-Schottky 方法测试了 BWO 和 BWO-v 样品的平带电势, 结果如图 6 所示。图 6 显示 Mott-Schottky 曲线的直线部分线性良好, 斜率

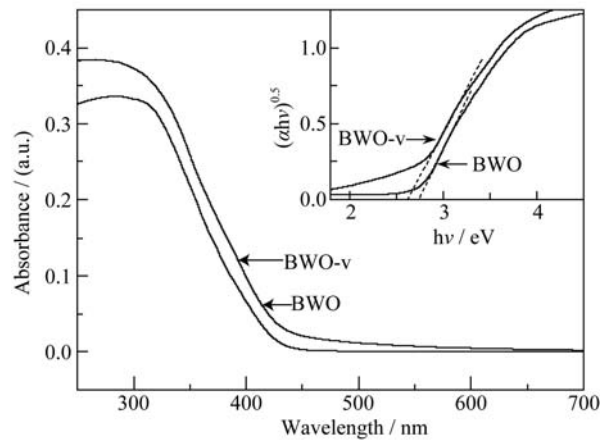


图 5 催化剂的紫外-可见光漫反射吸收图谱  
Fig. 5 UV-Vis DRS of the catalysts  
The inset is  $(\alpha h\nu)^{0.5}$  vs photon energy ( $h\nu$ ) plots for the corresponding catalysts

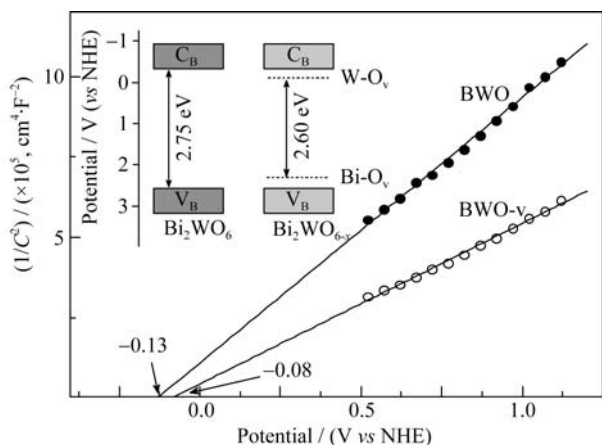


图6 催化剂的 Mott-Schottky 曲线

Fig. 6 Mott-Schottky curves of the catalysts

The inset shows schematic diagram of bandgap structure of  $\text{Bi}_2\text{WO}_{6-x}$

均为正值, 说明  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  为 n 型半导体<sup>[29]</sup>, 且氧缺陷的生成并不改变  $\text{Bi}_2\text{WO}_{6-x}$  的导电类型。BWO 和 BWO-v 的平带电势电位分别为 -0.13 和 -0.08 V (vs NHE), 说明氧缺陷产生后 BWO-v 的导带底下移。结合 UV-Vis DRS 的测试结果可知, 与 BWO 相比, BWO-v 的价带顶电势上移了 0.10 V。  $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$  和  $\text{WO}_4^{2-}$  层内晶格氧缺陷后, 由于氧缺陷位上多余的电子重新分布至附近的 Bi 和 W 原子上,  $\text{Bi}_2\text{WO}_{6-x}$  的导带上电子的还原势和价带上空穴的氧化势均下降, 即导带电势更正而价带电势更负, 光响应带隙变小, 催化剂的可见光吸收能力提高。

半导体的荧光发光由光生电子-空穴对的新复合引起, 能反映光生载流子分离、传递、迁移和捕获等规律, 是揭示半导体能带结构、光生载流子寿命及其光学性能的有效方法之一<sup>[30]</sup>。图 7(a) 是 BWO 和 BWO-v 样品的稳态荧光发射 (PL) 谱图, 图中显示样品的 PL 峰形明显不对称, 去卷积后, 均存在三组发射峰, 分别位于 443、491 和 548 nm。通常认为, 低波长发射峰 (443 nm) 与半导体带边光生载流子的复合有关, 而高波长的发射峰与缺陷中心有关<sup>[31]</sup>。结合 XPS 和光电化学分析结果, 长波长 491 和 548 nm 处的发射峰可能对应于  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  导带 (或价带) 与氧缺陷能级间的载流子复合。另外, BWO-v 的荧光峰强度明显弱于 BWO, 且前者的荧光量子产率为 0.36%, 低于后者 (0.67%), 显然, BWO-v 表面的光生载流子复合率较低。一方面, BWO-v 的粒径较小, 且氧缺陷后催化剂表面羟基增多, 这不仅增大了催化剂的比表面积, 有利于与表面吸附物种的接触和进一步反应, 而且缩短了光生载流子的界面迁移时间; 另一方面, 晶格氧原子缺陷后, 多余的电子

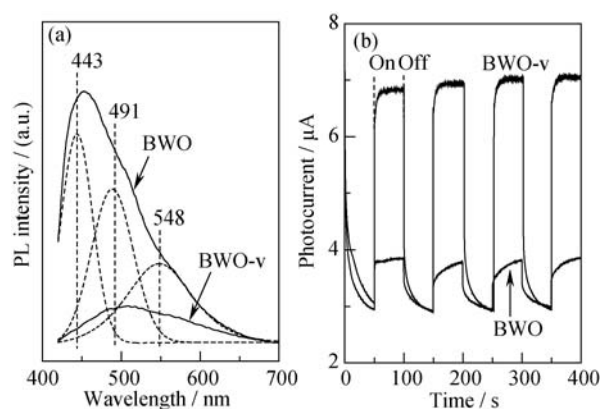


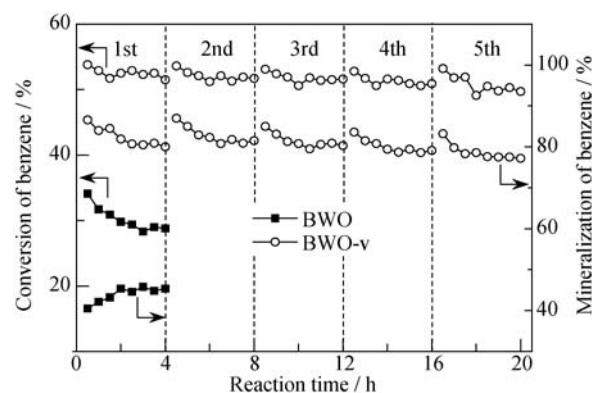
图7 催化剂的荧光发射光谱 (a) 和光电流曲线(b)

Fig. 7 Photoluminescence spectra (a) and photocurrent curves of the catalysts (b)

使  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的费米能级升高, 其界面势垒相应升高, 表面空间电荷区的自建电场强度逐渐增强, 增加了电子向表面的迁移几率, 可以有效地抑制光生电子-空穴对的复合几率<sup>[32-33]</sup>, 有利于提高光催化反应的量子效率。

为了验证氧缺陷对  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  光生载流子分离效率的影响, 实验中还测试了 BWO 和 BWO-v 样品的光电流, 如图 7(b) 所示。随着氧缺陷浓度的增加, BWO-v 样品的光电流强度显著增高, 是 BWO 样品的 4.6 倍, BWO-v 表面的光生载流子的分离效率较高, 与 PL 的测试结果相吻合。通过反复的明暗场测试, BWO-v 表面光电流信号的重复性良好, 说明催化剂具有较稳定的光电转换特性。

图 8 为催化剂在可见光照射下光催化降解苯的活性比较, 由图可知, 氧缺陷对  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的可见光催化性能影响显著。采用水热法制备的  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  催化剂具有可见光活性, 反应 4 h、催化活性稳定后, BWO 样品降解苯的转化率和矿化率分别为 30.5%、

图8 催化剂光催化降解苯的活性 ( $\lambda > 400 \text{ nm}$ )Fig. 8 Photocatalytic conversion and mineralization of benzene over catalysts under visible light irradiation ( $\lambda > 400 \text{ nm}$ )

43.8%。氧缺陷的生成对  $\text{Bi}_2\text{WO}_{6-x}$  的活性影响显著, 相同条件下,  $\text{BWO-v}$  样品降解苯的转化率提高至 52.5%, 矿化率达 80.6%, 且活性稳定性良好, 反应 20 h 后, 无明显失活现象, 这与催化剂的光电流测试结果一致。结合催化剂样品理化性能和光电测试分析结果,  $\text{Bi}_2\text{WO}_{6-x}$  具有较大比表面积和氧缺陷位是其可见光催化活性提高的主要原因, 比表面积增大和氧缺陷的产生增强了  $\text{Bi}_2\text{WO}_{6-x}$  催化剂的可见光吸收能力, 有效抑制了表面光生载流子的重新结合, 有利于更多的光生电子、空穴被表面吸附的氧化、还原物种捕获, 继而参与对有机物污染物的氧化降解反应, 光催化反应效率提高。

### 3 结论

采用乙二醇溶剂热法原位合成具有较大比表面积的氧缺陷  $\text{Bi}_2\text{WO}_{6-x}$  光催化剂, 形成的  $\text{Bi-O}_v$  和  $\text{W-O}_v$  氧缺陷中心分别在  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  价带顶和导带底附近引入氧缺陷杂质能级, 催化剂的光响应带隙变窄, 光吸收能力增强。而且, 引入氧缺陷后, 催化剂表面光生电子-空穴对的复合率下降, 可见光活性增强,  $\text{Bi}_2\text{WO}_{6-x}$  降解苯的转化率和矿化率分别为 52.5% 和 80.6%, 是  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的 1.72 倍和 1.84 倍。

### 参考文献:

- [1] SUN J, LI X H, LIU S X. The combined adsorption-photocatalysis for the removal of indoor volatile organic compounds. *Prog. Chem.*, 2009, **21**(10): 2067–2076.
- [2] LONG B H, HUANG J H, WANG X C. Photocatalytic degradation of benzene in gas phase by nanostructured  $\text{BiPO}_4$  catalysts. *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.*, 2012, **22**(6): 644–653.
- [3] LIN T, CHEN Y Q, WANG H Y, *et al.* Photocatalytic degradation of gaseous benzene over  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ : A kinetic model and degradation mechanism. *Chin. J. Catal.*, 2009, **30**(9): 873–878.
- [4] DU S Q, YUAN Y F, TU W X. Microwave-hydrothermal synthesis and photocatalytic activity of  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  nanoribbons. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, 2013, **29**(9): 2062–2068.
- [5] CHEN Y L, CAO X X, KUANG J D, *et al.* The gas-phase photocatalytic mineralization of benzene over visible-light-driven  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{C}$  microspheres. *Catal. Commun.*, 2010, **12**(4): 247–250.
- [6] ZHENG L, DENG J N, WANG L L, *et al.* Curling-like  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  microdiscs with lamellar structure for enhanced gas-sensing properties. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2013, **182**: 217–220.
- [7] GUAN M Y, HE X H, SHANG T M, *et al.* Hydrothermal synthesis of ultrathin  $\text{Bi}_2\text{MO}_6$  ( $M = \text{W}, \text{Mo}$ ) nanoplates as new host substances for red-emitting europium ion. *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.*, 2012, **22**(4): 334–340.
- [8] ZHANG L S, WANG H L, CHEN Z G, *et al.*  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  micro/nano-structures: synthesis, modifications and visible-light driven photocatalytic applications. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2011, **106**: 1–13.
- [9] FU H B, ZHANG L W, YAO W Q, *et al.* Photocatalytic properties of nanosized  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  catalysts synthesized via a hydrothermal process. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2006, **66**: 100–110.
- [10] LIU S J, HOU F F, ZHENG S L, *et al.* One-dimensional hierarchical  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  hollow tubes with porous walls: synthesis and photocatalytic property. *CrystEngComm.*, 2013, **15**: 4124–4130.
- [11] YAO F, YANG Q Q, YIN C, *et al.* Biomimetic  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  with hierarchical structures from butterfly wings for visible light absorption. *Mater. Lett.* 2012, **77**: 21–24.
- [12] SHANG M, WANG W Z, REN J, *et al.* A practical visible-light-driven  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  nanofibrous mat prepared by electrospinning. *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**(34): 6213–6218.
- [13] GAO E P, WANG W Z, SHANG M, *et al.* Synthesis and enhanced photocatalytic performance of graphene- $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  composite. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**: 2887–2893.
- [14] WANG Y J, BAI X J, PAN C S, *et al.* Enhancement of photocatalytic activity of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  hybridized with graphite-like  $\text{C}_3\text{N}_4$ . *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**: 11568–11573.
- [15] GE L, LIU J. Efficient visible light-induced photocatalytic degradation of methyl orange by QDs sensitized  $\text{CdS-Bi}_2\text{WO}_6$ . *Appl. Catal. B: Environ.*, 2011, **105**: 289–297.
- [16] SONG X C, ZHENG Y F, MA R, *et al.* Photocatalytic activities of Mo-doped  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  three-dimensional hierarchical Microspheres. *J. Hazard. Mater.*, 2011, **192**: 186–191.
- [17] SHI R, HUANG G L, LIN J, *et al.* Photocatalytic activity enhancement for  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  by fluorine substitution. *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**: 19633–19638.
- [18] FU Y, CHANG C, CHEN P, *et al.* Enhanced photocatalytic performance of boron doped  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  nanosheets under simulated solar light irradiation. *J. Hazard. Mater.*, 2013, **254-255**: 185–192.
- [19] LV Y H, YAO W Q, MA X G, *et al.* The surface oxygen vacancy induced visible activity and enhanced UV activity of a  $\text{ZnO}_{1-x}$  photocatalyst. *Catal. Sci. Technol.*, 2013, **3**: 3136–3146.
- [20] LV Y H, LIU Y F, ZHU Y Y, *et al.* Surface oxygen vacancy induced photocatalytic performance enhancement of a  $\text{BiPO}_4$  nanorod. *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**: 1174–1182.
- [21] PAN X Y, YANG M Q, FU X Z, *et al.* Defective  $\text{TiO}_2$  with oxygen vacancies: synthesis, properties and photocatalytic applications. *Nanoscale*, 2013, **5**: 3601–3614.
- [22] SING K S W, EVERETT D H, HAUL R A W, *et al.* Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure & Appl. Chem.*,

- 1985, **57**: 603–619.
- [23] ZHANG Z J, WANG W Z, GAO E P, *et al.* Enhanced photocatalytic activity of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  with oxygen vacancies by zirconium doping. *J. Hazard. Mater.*, 2011, **196**: 255–262.
- [24] WANG D J, ZHEN Y Z, XUE G L, *et al.* Synthesis of mesoporous  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  architectures and their gas sensitivity to ethanol. *J. Mater. Chem. C*, 2013, **1**: 4153–4162.
- [25] ZHOU Y, TIAN Z P, ZHAO Z Y, *et al.* high-yield Synthesis of ultrathin and uniform  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  square nanoplates benefitting from photocatalytic reduction of  $\text{CO}_2$  into renewable hydrocarbon fuel under visible light. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2011, **3**: 3594–3601.
- [26] JIANG H Q, WANG P, XIAN H Z. Preparation and photocatalytic activities of low amount  $\text{Yb}^{3+}$ -doped  $\text{TiO}_2$  composite nano-powders. *Acta Chim. Sinica*, 2006, **64(2)**: 145–149.
- [27] SERWICKA E. ESR study on the interaction of water vapour with polycrystalline  $\text{TiO}_2$  under illumination. *Colloids Surf.*, 1985, **13**: 287–293.
- [28] HIRAKAWA T, NOSAKA Y. Properties of  $\text{O}_2^{\cdot-}$  and  $\cdot\text{OH}$  formed in  $\text{TiO}_2$  aqueous suspensions by photocatalytic reaction and the influence of  $\text{H}_2\text{O}_2$  and some ions. *Langmuir*, 2002, **18**: 3247–3254.
- [29] SUN S M, WANG W Z, ZHANG L. Efficient contaminant removal by  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  films with nanoleaflike structures through a photoelectrocatalytic process. *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**: 19413–19418.
- [30] YANG M, HUANG Q, JIN X Q.  $\text{ZnGaNO}$  solid solution- $\text{C}_3\text{N}_4$  composite for improved visible light photocatalytic performance. *Mater. Sci. Eng. B*, 2012, **177**: 600–605.
- [31] ABZOVIC N D, MIRENGHI L, JANKOVIC I A, *et al.* Synthesis and characterization of rutile  $\text{TiO}_2$  nanopowders doped with iron ions. *Nanoscale Res. Lett.*, 2009, **4**: 518–525.
- [32] YE L Q, DENG K J, XU F, *et al.* Increasing visible-light absorption for photocatalysis with black  $\text{BiOCl}$ . *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**: 82–85.
- [33] CAO X X, CHEN Y L, LIN B Z, *et al.* Study of the photocatalytic performance of oxygen-deficient  $\text{TiO}_2$  active in visible light. *J. Inorg. Mater.*, 2012, **27(12)**: 1301–1305.