

## Ti(IV)-石墨烯双助剂协同效应增强钨酸铋光催化性能

宋 佳, 徐 瑛, 邬艳平, 李永安

(武汉理工大学 化学化工与生命科学学院 化学系, 武汉 430070)

**摘 要:** 助剂修饰是促进光生电子和空穴分离的有效途径。采用新型无定型 Ti(IV)空穴助剂与高电子传输率的还原石墨烯(rGO)电子助剂相结合, 以水热-浸渍沉积法合成 Ti(IV)和 rGO 共修饰的高效片状钨酸铋(Ti(IV)-rGO/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>)可见光光催化剂。结果表明, 与单独 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 相比, 助剂 Ti(IV)或 rGO 修饰的 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 可见光光催化降解甲基橙(MO)性能增强。双助剂共修饰的 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 光催化剂光催化活性更高, 当 Ti(IV)含量为 5wt%时, 双助剂共修饰的 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 光催化剂性能最佳, 光催化速率常数达  $2.2 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ , 是纯 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 的 88 倍。光催化性能增强主要归因于新型 Ti(IV)空穴助剂与 rGO 电子助剂的协同作用, 即 Ti(IV)快速转移光生空穴, 同时 rGO 快速传递并转移电子。本文有望为新型助剂修饰光催化材料研究提供新思路。

**关 键 词:** 钨酸铋; 石墨烯; 无定型 Ti(IV)空穴助剂; 可见光光催化性能

**中图分类号:** O643 **文献标识码:** A

## Enhanced Photocatalytic Activity of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> by the Synergistic Action of Ti(IV) and Graphene Bi-cocatalysts

SONG Jia, XU Ying, MO Yan-Ping, LI Yong-An

(Department of Chemistry, Chemistry, Chemical Engineering and Life Science, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

**Abstract:** Cocatalyst modification is an effective way to promote the separation of photogenerated electron-hole pairs. The reduced graphene oxide (rGO) with high electron transfer rate and the amorphous Ti(IV) compounds as hole cocatalyst were loaded on the surface of highly-efficient and flake-like Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> nanoparticles by a hydrothermal-impregnation method to prepare Ti(IV)-rGO/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> visible-light-driven photocatalyst. It was found that the Ti(IV) and rGO single-cocatalyst modified Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> exhibited an enhanced photocatalytic activity and dual-cocatalyst modified Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> photocatalyst showed higher photocatalytic performance than single-cocatalyst modified Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>. When the amount of Ti(IV) was 5wt%, the photocatalytic rate constant of Ti(IV)-rGO/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> photocatalyst reached  $2.2 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ , which was 88-fold higher than that of bare Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>. The enhancement of photocatalytic performance mainly depends on the synergistic effect of novel Ti(IV)-hole cocatalyst and rGO-electron cocatalyst, namely, Ti(IV) compounds rapidly transfer the photogenerated holes, while rGO rapidly capture the photogenerated electrons. The present amorphous Ti(IV) and rGO cocatalysts can be widely applied in the design and development of highly efficient cocatalyst-modified photocatalytic materials.

**Key words:** Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>; graphene; amorphous Ti(IV) hole-cocatalyst; visible-light photocatalytic activity.

收稿日期: 2016-05-30; 收到修改稿日期: 2016-09-16

基金项目: 国家自然科学基金(21477094) National Natural Science Foundation of China (21477094)

作者简介: 宋 佳(1990-), 女, 硕士研究生. E-mail: doudousj@whut.edu.cn

通讯作者: 徐 瑛, 教授. E-mail: xuying@whut.edu.cn

钨酸铋作为一种新型可见光光催化剂, 光吸收好且稳定性高, 在光催化领域有着广阔的应用前景<sup>[1-3]</sup>。但其光生电子和空穴易复合, 量子效率不高<sup>[4-5]</sup>, 因此, 改性成为提高钨酸铋光催化性能的重要手段。在控制形貌<sup>[6-7]</sup>、掺杂<sup>[8]</sup>、半导体复合<sup>[9-10]</sup>和助剂修饰等改性方法中, 助剂改性因用量少、成本低而成为提高钨酸铋光催化性能<sup>[11-12]</sup>的有效途径。

近年来, 石墨烯以其二维结构独特、比表面积大和电子传输率高等优点而备受研究者青睐<sup>[13]</sup>。例如, 石墨烯作为一种高效电子助剂<sup>[14-17]</sup>, 与  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  催化剂复合, 能明显提高其光催化性能<sup>[18]</sup>。但在光降解过程中, 空穴助剂的作用更为重要<sup>[19]</sup>, 这是由于光降解的主要活性物种  $\text{HO}\cdot$  是由空穴和  $\text{H}_2\text{O}$  反应得到的<sup>[20]</sup>。近年来, 随着空穴助剂的研究从一般氧化物( $\text{NiO}_x$ 、 $\text{CoO}_x$  等)<sup>[21-23]</sup>发展到非晶氧化物(如无定型  $\text{TiO}_2$ )<sup>[24]</sup>, 无定型助剂成为光催化领域的热点。研究发现, 将无定型  $\text{TiO}_2$  薄膜作为助剂涂覆在  $\text{BiVO}_4$ 、 $\text{GaAs}$  电极表面, 能快速转移光生空穴<sup>[25-26]</sup>。LIU 等<sup>[24]</sup>首次将无定型  $\text{TiO}_2$  与  $\text{Fe(III)(Cu(II))}$  结合, 构建了  $\text{Ti(IV)-Fe(III)(Cu(II))/TiO}_2$ , 双助剂协同转移电子和空穴, 使  $\text{Ti(IV)-Fe(III)(Cu(II))/TiO}_2$  光催化活性比二元催化剂更高。本课题组<sup>[27]</sup>也证实了空穴助剂  $\text{Ti(IV)}$  和电子助剂  $\text{Fe(III)}$  协同作用, 使银基材料的光催化性能显著增强。但银基材料价格贵, 选择低成本铋系化合物则更具优势。本工作以无定型  $\text{Ti(IV)}$  和还原石墨烯( $\text{rGO}$ )为双助剂, 考察  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  基光催化剂的可见光光催化性能, 并分析无定型  $\text{Ti(IV)}$  与  $\text{rGO}$  协同作用的光催化机理。

## 1 实验方法

### 1.1 主要试剂

$\text{Bi(NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  购于上海化学试剂公司,  $\text{NaOH}$ 、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{Ti(SO}_4)_2$  购于国药集团化学试剂公司, 均为分析纯。水为去离子水。1 mg/mL 氧化石墨烯( $\text{GO}$ )为本课题组制备<sup>[28]</sup>。

### 1.2 样品制备

#### 1.2.1 钨酸铋的制备

参照文献<sup>[29]</sup>制备  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ : 1.14 mmol  $\text{Bi(NO}_3)_3$  (0.5 mol/L: 4.851 g  $\text{Bi(NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  溶于 20 mL 1 mol/L  $\text{HNO}_3$ ) 和 0.57 mmol  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  分散于 15 mL  $\text{H}_2\text{O}$ 。加入 2 mol/L  $\text{NaOH}$  调至  $\text{pH}=7$ , 搅拌 1 h。该悬浮液 180℃ 水热反应 12 h 所得产物水洗 5 次, 60℃ 干燥 8 h, 经 450℃ 煅烧 3 h, 得到浅黄色  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 。

#### 1.2.2 石墨烯-钨酸铋复合催化剂的制备

取 0.2 g  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , 加入 2 mL 1 mg/mL  $\text{GO}$ <sup>[30-31]</sup>

和 20 mL  $\text{H}_2\text{O}$ , 搅拌 0.5 h, 转入 25 mL 水热釜 150℃ 水热 8 h 后水洗 5 次, 60℃ 干燥 8 h, 所得样品  $\text{rGO(1wt\%)/Bi}_2\text{WO}_6$  记为  $\text{rGO/Bi}_2\text{WO}_6$  (本实验  $\text{rGO}$  均为 1 wt%)。

#### 1.2.3 $\text{Ti(IV)}$ -石墨烯/钨酸铋复合催化剂的制备

取  $\text{rGO/Bi}_2\text{WO}_6$  0.1 g, 加入定量  $\text{Ti(SO}_4)_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  至溶液体积为 20 mL, 75℃ 搅拌 1 h, 水洗至中性, 60℃ 干燥 8 h, 所得样品标记为  $\text{Ti(IV)(x\%)-rGO/Bi}_2\text{WO}_6$  ( $x$  为  $\text{Ti(IV)}$  重量百分比: 1、3、5、7)。其中  $\text{Ti(IV)(5\%)-rGO/Bi}_2\text{WO}_6$  记为  $\text{Ti(IV)-rGO/Bi}_2\text{WO}_6$  ( $m_{\text{Ti}}: m_{\text{rGO}}=5$ )。

为了对比,  $\text{Ti(IV)}$  负载  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的制备与  $\text{Ti(IV)-rGO/Bi}_2\text{WO}_6$  类似, 但不加  $\text{GO}$ , 所得样品记为  $\text{Ti(IV)/Bi}_2\text{WO}_6$ 。

### 1.3 光催化性能测试

参照文献<sup>[28]</sup>测试样品的光催化性能: 取 0.05 g 样品于直径为 5 cm 的培养皿, 加入 10 mL 20 mg/L 的甲基橙( $\text{MO}$ )。暗处搅拌 0.5 h, 达到吸附平衡。溶液置于 420 nm 的 LED 灯照射并搅拌, 每隔 5 min 取上清液一次, 用 722N 型可见分光光度计(上海精密科学仪器有限公司,  $\lambda=460$  nm)测定  $\text{MO}$  的吸光度。低浓度  $\text{MO}$  的光降解反应为准一级反应, 满足关系式  $\ln(c_0/c)=kt$ , 其中  $k$  为速率常数,  $c_0$  和  $c$  分别是  $\text{MO}$  的初始浓度和反应  $t$  时的浓度。因此, 可用速率常数  $k$  来评价其光催化性能。

### 1.4 样品表征

利用日本 Rigaku 公司的 D/Max-RB 型 X 射线衍射仪和 USA-FEI 的 JEM-2100F 型场发射扫描电镜进行物相结构组成和表面结构的分析。采用 Shimadzu 生产的 UV-2550 型紫外-可见分光光度计(标样  $\text{BaSO}_4$ ) 和英国 Renishaw 公司的 INVIA 拉曼光谱仪(激发波长 632.8 nm) 分别进行紫外-可见漫反射和拉曼光谱分析。采用美国 Thermo Nicolet 公司的 Nexus 傅里叶变换红外光谱仪进行红外光谱分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{Ti(IV)-rGO/Bi}_2\text{WO}_6$ 催化剂的合成原理

$\text{Bi}_2\text{WO}_6$  是简单的层状 Aurivillius 氧化物, 由  $\text{WO}_6^{6-}$  和  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  交替排列而成<sup>[32]</sup>。图 1 为  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  分别负载  $\text{Ti(IV)}$  和  $\text{rGO}$  的合成图。水热反应前, 溶液中带负电的  $\text{GO}$  通过  $\text{Bi}^{3+}$ - $\text{GO}$  作用吸附在  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  表面, 水热反应后  $\text{GO}$  被还原为  $\text{rGO}$ <sup>[33]</sup>, 形成灰色  $\text{rGO/Bi}_2\text{WO}_6$ 。75℃ 加热,  $\text{Ti(SO}_4)_2$  水解为  $\text{Ti(IV)(TiO}_2$  为主)沉积到  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  表面。 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  负载助剂的主要

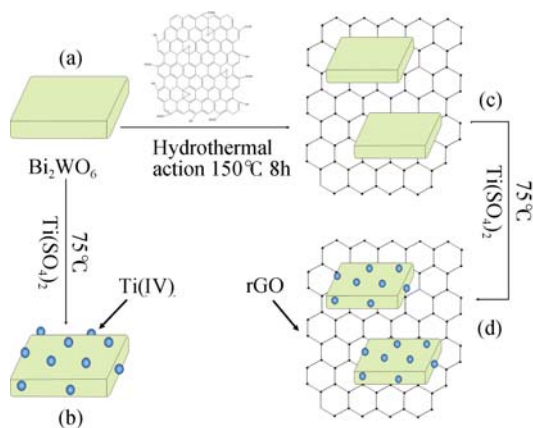
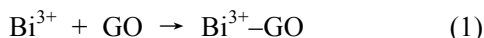


图1 助剂负载的各样品合成示意图

Fig. 1 Schematic diagram illustrating the preparation of various samples

(a)  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ; (b)  $\text{Ti(IV)}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ; (c)  $\text{rGO}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ; (d)  $\text{Ti(IV)-rGO}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$

反应可能如下<sup>[34]</sup>:



## 2.2 样品的微结构和形貌分析

图2a是 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的XRD图谱,与正交晶系的 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 标准图谱(JCPDS 39-0256)一致,表明合成的样品确为 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 。图2a~d样品的XRD图谱相似,峰位置没有偏移,说明Ti(IV)与rGO修饰未进入到 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的晶格,没有影响到 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的结构,

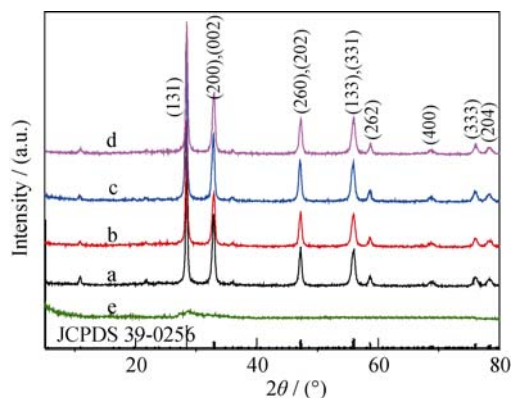


图2 各样品的XRD图谱

Fig. 2 XRD patterns of different samples

(a)  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ; (b)  $\text{Ti(IV)}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ; (c)  $\text{rGO}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ; (d)  $\text{Ti(IV)-rGO}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ; (e)  $\text{Ti(IV)}$

且均未观察到rGO和Ti(IV)的衍射峰,这可能是由于rGO含量少,以及无定型Ti(IV)(图2e)没有明显衍射峰。

图3为样品的FESEM照片和EDX分析结果。从图3(a)可知,纯 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 呈光滑片状结构,负载无定型Ti(IV)后(图3(b)),表面出现约8 nm细小颗粒,Ti含量约为2.97%,表明成功负载了Ti(IV)。图3(c)中虽未观察到形貌明显的rGO,但EDX中C含量(1.38%)显示水热反应后GO已成功负载到 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 上。图3(d)中 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的表面沉积有细小的Ti(IV)且仍未观察到rGO,但Ti和C含量(2.57%、2.19%)再

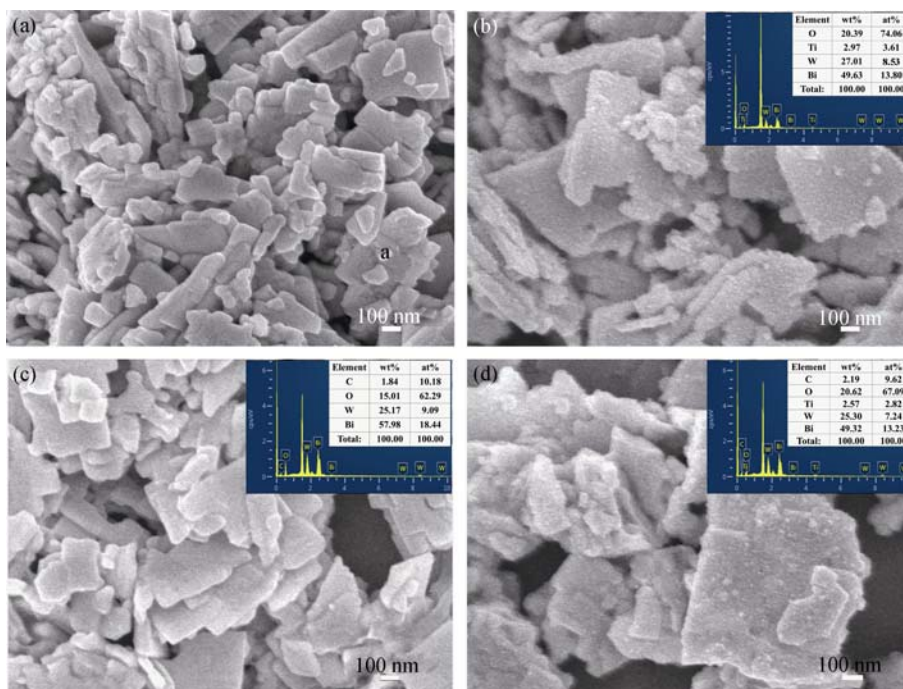


图3 样品的FESEM照片和EDX图谱

Fig. 3 FESEM images and EDX results (insert) of different samples

(a)  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ; (b)  $\text{Ti(IV)}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ; (c)  $\text{rGO}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ; (d)  $\text{Ti(IV)-rGO}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$

次说明两者已共同负载到  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  表面。

### 2.3 样品的光学性质分析

图 4 显示了不同样品的拉曼光谱。图 4a~d 在  $1000\text{ cm}^{-1}$  以下区域出现明显的  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  特征峰:  $146\text{ cm}^{-1}(E_g)$ 、 $308\text{ cm}^{-1}(E_g)$ 、 $420\text{ cm}^{-1}(B_{1g})$ 、 $716\text{ cm}^{-1}(E_g)$  和  $794\text{ cm}^{-1}(A_{1g})$ <sup>[13]</sup>; 负载 Ti(IV) 和 rGO 后, 峰强度变弱, 这可能是由于助剂引入使  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  表面被覆盖。图 4b 与图 4a 相似, 峰位置没有明显变化, 说明 Ti(IV) 负载并未引起  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  结构变化, 这与 XRD 分析一致。由图 4c、4d 可知, 在  $1347$ 、 $1590\text{ cm}^{-1}$  处出现 GO 和 rGO 的 D 峰和 G 峰, 且由插图可得 GO 的  $I_D/I_G=0.939$ , rGO 的  $I_D/I_G=1.047$ , 表明水热处理使大量 GO 含氧官能团被去掉, 即水热处理使 GO 还原为 rGO。图 4c、4d( $I_D/I_G$  为  $1.048$ 、 $1.096$ ) 说明 rGO 已成功负载到  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  上。

图 5a~f 表示不同样品的红外图谱。在  $800\text{ cm}^{-1}$  以下区域, 图 5a~d 显示  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  有 W-O-W 键的特征峰<sup>[13]</sup>。除 C=C( $1625\text{ cm}^{-1}$ )、-OH( $3405\text{ cm}^{-1}$ ) 的特

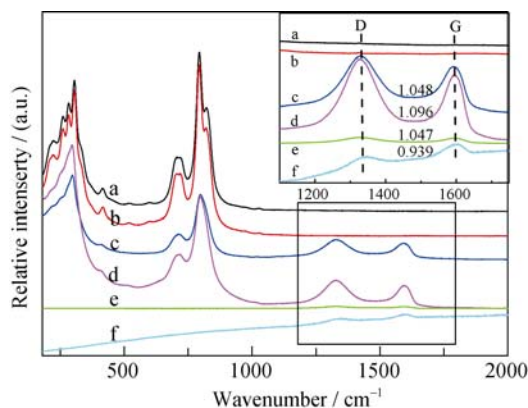


图 4 各样品的拉曼图谱

Fig. 4 Raman spectra of (a)  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ; (b)  $\text{Ti(IV)/Bi}_2\text{WO}_6$ ; (c)  $\text{rGO/Bi}_2\text{WO}_6$ ; (d)  $\text{Ti(IV)-rGO/Bi}_2\text{WO}_6$ ; (e)  $\text{rGO}$ ; (f)  $\text{GO}$

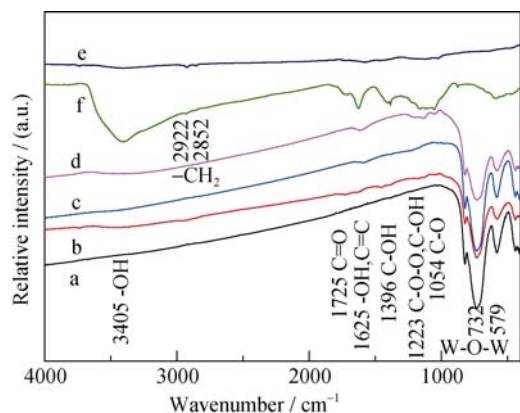


图 5 不同样品的红外图谱

Fig. 5 FTIR spectra of various samples (a)  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ; (b)  $\text{Ti(IV)/Bi}_2\text{WO}_6$ ; (c)  $\text{rGO/Bi}_2\text{WO}_6$ ; (d)  $\text{Ti(IV)-rGO/Bi}_2\text{WO}_6$ ; (e)  $\text{rGO}$ ; (f)  $\text{GO}$

征峰外, 图 5f 还出现大量 GO 含氧官能团的特征峰: 羟基(-OH,  $3405\text{ cm}^{-1}$ )、羰基( $\text{C}=\text{O}$ ,  $1725\text{ cm}^{-1}$ )、环氧( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ )伸缩振动峰和羧酸( $\text{C}-\text{O}$ ,  $1054\text{ cm}^{-1}$ )伸缩振动峰<sup>[28]</sup>。同时, 图 5c~e 中 -OH、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{O}$  等含氧官能团峰的明显减弱, 表明水热处理可以将 GO 还原为 rGO<sup>[35]</sup>, 这与拉曼光谱分析结果一致。

图 6 为样品的紫外可见图谱及对应颜色。Ti(IV) 负载对样品颜色影响不大, 因此吸收曲线 b 与 a 相似。rGO 负载  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的可见光吸收显著增强(c、d), 这主要由于黑色 rGO 的引入, 使样品变为深灰色。由图 6 及公式  $\alpha h\nu = C(h\nu - E_g)^2$  ( $\alpha$ ,  $\nu$ ,  $E_g$  和  $C$  分别为吸收系数, 光频率, 能带宽度及常数)<sup>[36]</sup> 得出  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的禁带宽度约为  $2.7\text{ eV}$  (插图)。

### 2.4 样品的光催化性能及光催化机理

图 7 是各样品可见光降解 MO 的性能图。Ti(IV) 或 rGO 修饰  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的  $k$  分别为  $3.3 \times 10^{-4}$ 、 $1.3 \times 10^{-3}\text{ min}^{-1}$ , 是纯  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  ( $2.5 \times 10^{-4}\text{ min}^{-1}$ ) 的 1.3 倍或 5.2 倍, 光催化性能均有所提高(图 7a~c)。而双助剂共修饰时光催化性能显著增强: 当 Ti(IV) 含量为 1%、3% 时, Ti(IV)-rGO/ $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的  $k$  依次为  $8.0 \times 10^{-3}$ 、 $1.2 \times 10^{-2}\text{ min}^{-1}$  (图 7d、e)。当 Ti(IV) 含量增加到 5%, 速率常数达最高值  $2.2 \times 10^{-2}\text{ min}^{-1}$  (图 7f), 是 Ti(IV)/ $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  和 rGO/ $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的 67 倍和 17 倍。当 Ti(IV) 含量继续增加到 7%, 光催化性能有所下降, 但依然比 Ti(IV)/ $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  和 rGO/ $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  高。

为考察催化剂的性能稳定性, 利用本实验性能最佳样 Ti(IV)-rGO/ $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  对 MO 进行 4 次循环测试。由图 8 看出, 催化剂具有很好的光催化稳定性 ( $k$  值减小  $0.00238\text{ min}^{-1}$ )。除有色染料外, Ti(IV)-rGO/ $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  对无色苯酚 also 具有很强的降解能力且循环性能稳定(图 9 及插图), 同时也表明其降解有机物

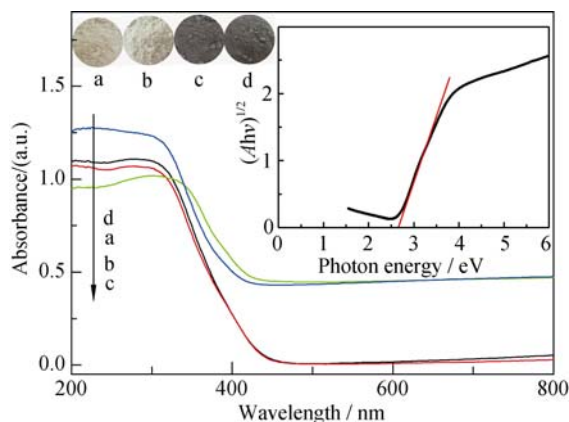


图 6 不同样品的紫外可见漫反射图谱

Fig. 6 UV-vis DRS of different samples (a)  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ; (b)  $\text{Ti(IV)/Bi}_2\text{WO}_6$ ; (c)  $\text{rGO/Bi}_2\text{WO}_6$ ; (d)  $\text{Ti(IV)-rGO/Bi}_2\text{WO}_6$  and Energy band diagram of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  (insert)



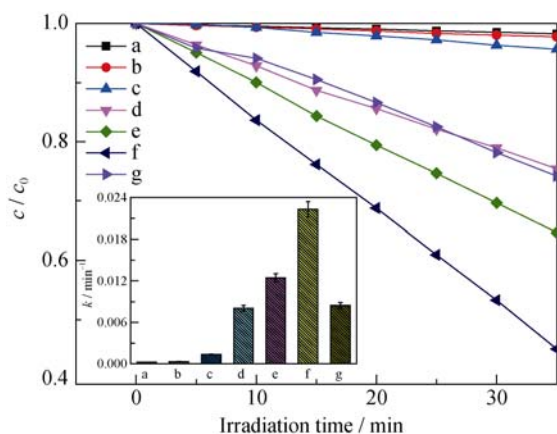


图7 不同样品的光催化性能图

Fig. 7 Photocatalytic performance of the decomposition of MO by different samples

(a)  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ; (b)  $\text{Ti(IV)/Bi}_2\text{WO}_6$ ; (c)  $\text{rGO/Bi}_2\text{WO}_6$ ; (d)  $\text{Ti(IV)(1%)-rGO/Bi}_2\text{WO}_6$ ; (e)  $\text{Ti(IV)(3%)-rGO/Bi}_2\text{WO}_6$ ; (f)  $\text{Ti(IV)-rGO/Bi}_2\text{WO}_6$ ; (g)  $\text{Ti(IV)(7%)-rGO/Bi}_2\text{WO}_6$

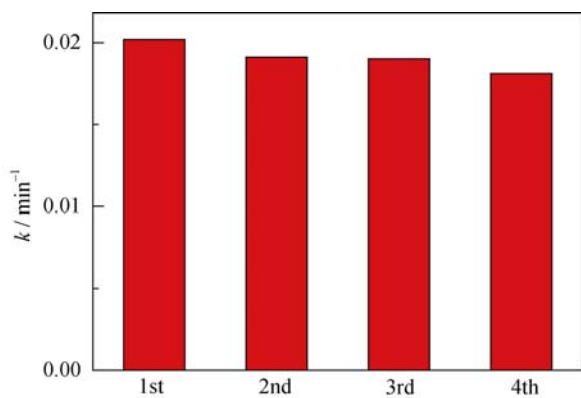


图8 Ti(IV)-rGO/Bi₂WO₆ 光催化降解 MO 的循环性能

Fig. 8 Recycled photocatalytic performance of  $\text{Ti(IV)-rGO/Bi}_2\text{WO}_6$  for the decomposition of MO

为光催化而非光敏化作用。

图 10 给出了  $\text{rGO/Bi}_2\text{WO}_6$ 、 $\text{Ti(IV)/Bi}_2\text{WO}_6$ 、 $\text{Ti(IV)-rGO/Bi}_2\text{WO}_6$  可能的光催化机理。 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  半导体受可见光激发,产生光生电子和空穴,分别跃迁到导带(+0.3 eV)和价带(+3.0 eV)<sup>[37]</sup>,但光生电子和空穴易复合,光催化性能低。负载  $\text{rGO}$  构建  $\text{rGO/Bi}_2\text{WO}_6$ (图 10(a)),由于  $\text{rGO}$  比表面积大、导电性优异,使导带电子快速传输到  $\text{rGO}$  表面,达到快速转移电子的效果。而对于  $\text{Ti(IV)/Bi}_2\text{WO}_6$ (图 10(b)),无定型  $\text{Ti(IV)}$  可作为空穴捕获中心,有效转移价带光生空穴,产生有效活性物种  $\text{HO}\cdot$ 。当无定型  $\text{Ti(IV)}$  和  $\text{rGO}$  共同修饰  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  时(图 10(c)),无定型  $\text{Ti(IV)}$  可作为空穴助剂有效转移空穴,提高界面的空穴迁移;与此同时,  $\text{rGO}$  作为电子转移媒介,快速捕获光生电子;双助剂的协同作用,促进了光生电子和空穴快速有效地分离,有效减少了光生电子和空穴的复合,进一步提高了光催化降解的性能。

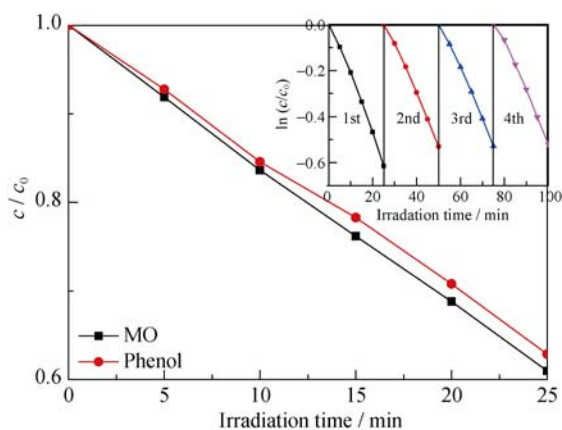


图9 Ti(IV)-rGO/Bi₂WO₆ 光催化性能及降解苯酚的循环性能

Fig. 9 The photocatalytic performance of  $\text{Ti(IV)-rGO/Bi}_2\text{WO}_6$  for the decomposition of MO and phenol and recycled performance for the degradation of phenol(insert)

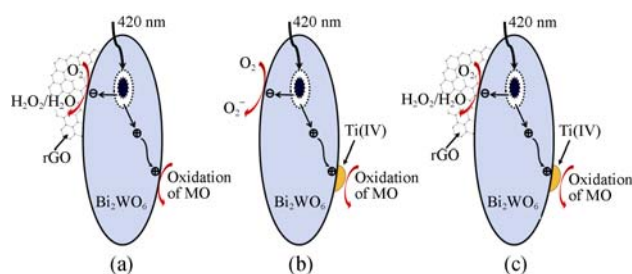
图10 助剂负载的  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  样品的光催化机理图

Fig. 10 Photocatalytic mechanism of (a)  $\text{rGO/Bi}_2\text{WO}_6$ ; (b)  $\text{Ti(IV)/Bi}_2\text{WO}_6$ ; (c)  $\text{Ti(IV)-rGO/Bi}_2\text{WO}_6$

### 3 结论

本研究将新型无定型  $\text{Ti(IV)}$  空穴助剂和高效电子助剂  $\text{rGO}$  结合,采用简便的水热-浸渍沉积法,成功制备了高效低成本的  $\text{Ti(IV)-rGO/Bi}_2\text{WO}_6$  可见光催化剂。在本实验条件下,  $\text{Ti(IV)} (5\text{wt%})\text{-rGO}(1\text{wt%})/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  光催化降解 MO 的性能最佳,其速率常数分别是纯  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 、 $\text{Ti(IV)/Bi}_2\text{WO}_6$ 、 $\text{rGO/Bi}_2\text{WO}_6$  的 88 倍、67 倍、17 倍。其光催化性能增强主要是由于  $\text{Ti(IV)}$  和  $\text{rGO}$  双助剂协同作用,快速捕获并转移光生空穴和电子,促进两者分离,从而有效减少了光生载流子的复合。本研究为新型可见光催化材料的设计与改性提供新思路。

### 参考文献:

- [1] YU S H, LIU B, MO M S, *et al.* General synthesis of single-crystal tungstate nanorods/nanowires: a facile, low-temperature solution approach. *Advanced Functional Materials*, 2003, **13**(13): 639–647.
- [2] NAGIRNYI V, KIM M, KOTLOV A, *et al.* Separation of excitonic and electron-hole processes in metal tungstates. *Journal of Luminescence*, 2003, **102–103**(5): 597–603.

- [3] YANG Y G, WANG Z, XU J H, *et al.* Influence of surfactants on morphology of lead tungstate crystalline. *Journal of Synthetic Crystals*, 2008, **37**(1): 240–242.
- [4] HE J Y, WANG W M, LONG F, *et al.* Hydrothermal synthesis of hierarchical rose-like  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  microspheres with high photocatalytic activities under visible-light irradiation. *Materials Science and Engineering: B*, 2012, **177**(12): 967–974.
- [5] GUI M S, WANG P F, YUAN D, *et al.* Synthesis and visible-light photocatalytic activity of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{g-C}_3\text{N}_4$  composite photocatalysts. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, **29**(10): 2057–2064.
- [6] HU S P, XU C Y, ZHEN L. Solvothermal synthesis of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  hollow structures with excellent visible-light photocatalytic properties. *Materials Letters*, 2013, **95**(3): 117–120.
- [7] WANG X, CHANG L, WANG J, *et al.* Surfactant-free hydrothermal synthesis of flower-like  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  with enhanced solar-light-induced photocatalytic performance. *Micro & Nano Letters*, 2012, **7**(11): 1129–1132.
- [8] LAI K, ZHU Y, LU J, *et al.* N- and Mo-doping  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  in photo-catalytic water splitting. *Computational Materials Science*, 2013, **67**(4): 88–92.
- [9] ZHANG L, WANG W Z, SHANG M, *et al.*  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ @carbon/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  microspheres: preparation, growth mechanism and application in water treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **172**(2/3): 1193–1197.
- [10] COLÓN G, LÓPEZ S M, HIDALGO M C, *et al.* Sunlight highly photoactive  $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-TiO}_2$  heterostructures for rhodamine B degradation. *Chemical Communications*, 2010, **46**(40): 4809–4811.
- [11] WANG C Y, ZHU L Y, CHANG C, *et al.* Preparation of magnetic composite photocatalyst  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  by two-step hydrothermal method and its photocatalytic degradation of bisphenol A. *Catalysis Communications*, 2013, **37**(13): 92–95.
- [12] ZHOU Y, ZHANG Q, LIN Y H, *et al.* One-step hydrothermal synthesis of hierarchical  $\text{Ag}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  composites: *in situ* growth monitoring and photocatalytic activity studies. *Science China Chemistry*, 2013, **56**(4): 435–442.
- [13] ZHANG N, YANG M Q, LIU S Q, *et al.* Waltzing with the versatile platform of graphene to synthesize composite photocatalysts. *Chemical Reviews*, 2015, **115**(18): 10307–10377.
- [14] THANASIS GEORGIOU, RASHID JALIL, BELLE BRANSON D, *et al.* Vertical field-effect transistor based on graphene- $\text{WS}_2$  heterostructures for flexible and transparent electronics. *Nature Nanotechnology*, 2013, **8**(2): 100–103.
- [15] HUANG X, QI X Y, BOEY F, *et al.* Graphene-based composites. *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**(2): 666–686.
- [16] LI H, SONG Z N, ZHANG X J, *et al.* Ultrathin, molecular-sieving graphene oxide membranes for selective hydrogen separation. *Science*, 2013, **342**(6154): 95–98.
- [17] YANG J, VOIRY D, AHN S J, *et al.* Two-dimensional hybrid nanosheets of tungsten disulfide and reduced graphene oxide as catalysts for enhanced hydrogen evolution. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, **52**(51): 13751–13754.
- [18] GUO D, WANG P, ZHENG Q Y, *et al.* One-step synthesis of flower-like  $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-rGO}$  composite photocatalysts. *Journal of Inorganic Materials*, 2014, **29**(11): 1193–1198.
- [19] ZHANG F X, YAMAKATA A, MAEDA K, *et al.* Cobalt-modified porous single-crystalline  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  for highly efficient water oxidation under visible light. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, **134**(20): 8348–8351.
- [20] SHENG J Y, LI X J, XU Y M. Generation of  $\text{H}_2\text{O}_2$  and OH radicals on  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  for phenol. *ACS Catalysis*, 2014, **4**(3): 732–737.
- [21] TOWNSEND T K, BROWNING N D, OSTERLOH F E. Nano-scale strontium titanate photocatalysts for overall water splitting. *ACS Nano*, 2012, **6**(8): 7420–7426.
- [22] TOWNSEND T K, BROWNING N D, OSTERLOH F E. Overall photocatalytic water splitting with  $\text{NiO}_x\text{-SrTiO}_3$  - a revised mechanism. *Energy & Environmental Science*, 2012, **5**(11): 9543–9550.
- [23] HIGASHI M, DOMEN K, ABE R. Highly stable water splitting on oxynitride TaON photoanode system under visible light irradiation. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**(16): 6968–6971.
- [24] LIU M, INDE R, NISHIKAWA M, *et al.* Enhanced photoactivity with nanocluster-grafted titanium dioxide photocatalysts. *ACS Nano*, 2014, **8**(7): 7229–7238.
- [25] EISENBERG D, AHN H S, BARD A J. Enhanced photoelectrochemical water oxidation on bismuth vanadate by electrodeposition of amorphous titanium dioxide. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**(40): 14011–14014.
- [26] HU S, SHANER M R, BEARDSLEE J A, *et al.* Amorphous  $\text{TiO}_2$  coatings stabilize Si, GaAs, and GaP photoanodes for efficient water oxidation. *Science*, 2014, **344**(6187): 1005–1009.
- [27] YU H G, CHEN W Y, WANG X F, *et al.* Enhanced photocatalytic activity and photoinduced stability of Ag-based photocatalysts: the synergistic action of amorphous- $\text{Ti(IV)}$  and  $\text{Fe(III)}$  cocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, **187**: 163–170.
- [28] WANG P, WANG J, WANG X F, *et al.* One-step synthesis of easy-recycling  $\text{TiO}_2\text{-rGO}$  nanocomposite photocatalysts with enhanced photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, **132–133**(12): 452–459.
- [29] ZHANG G Y, FENG Y, WU Q S, *et al.* Facile fabrication of flower-shaped  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  superstructures and visible-light-driven photocatalytic performance. *Materials Research Bulletin*, 2012, **47**(8): 1919–1924.
- [30] MA H W, SHEN J F, SHI M, *et al.* Significant enhanced performance for rhodamine B, phenol and  $\text{Cr(VI)}$  removal by  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  nanocomposites via reduced graphene oxide modification. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, **121–122**: 198–205.
- [31] SUN S M, WANG W Z, ZHANG L.  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  quantum dots decorated reduced graphene oxide: Improved charge separation and enhanced photoconversion efficiency. *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, **117**(18): 9113–9120.
- [32] RANGEL R, BARTOLO-PÉREZ P, GÓMEZ-CORTÉS A, *et al.* Comparison Between  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  and  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  catalysts in the CO Oxidation. *Journal of Materials Synthesis & Processing*, 2001, **9**(4): 207–212.
- [33] YU M, LIU P R, SUN Y J, *et al.* Fabrication and characterization of graphene-Ag nano particles composites. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **372**(1): 128–131.
- [34] CHEN Y, LIU G C, LI Z Y, *et al.* Citric acid-assisted hydrothermal synthesis of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  nanosheets for highly efficient degradation of methyl orange under visible light irradiation. *Chinese Journal of Catalysis*, 2011, **32**(10): 1631–1638.
- [35] XU Y, MO Y P, TIAN J, *et al.* The synergistic effect of graphitic N and pyrrolic N for the enhanced photocatalytic performance of nitrogen-doped graphene/ $\text{TiO}_2$  nanocomposites. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, **181**: 810–817.
- [36] YU H G, LIU R, WANG X F, *et al.* Enhanced visible-light photocatalytic activity of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  nanoparticles by  $\text{Ag}_2\text{O}$  cocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, **111–112**(6): 326–333.
- [37] SUN Q, YU H G, WANG X F, *et al.* Facile synthesis of porous  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  nanosheets with high photocatalytic performance. *Dalton Transactions*, 2015, **44**(32): 14532–14539.