

# Au 纳米粒子表面等离子共振效应(SPR)增强 Au/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 异质纳米结构的光催化活性

王丹军, 王 婵, 赵 强, 郭 莉, 杨 晓, 吴 娇, 付 峰

(延安大学 化学与化工学院, 陕西省化学反应工程重点实验室, 延安 716000)

**摘 要:** 采用水热-光还原法在三维 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 的二级结构纳米片表面原位沉积 Au 纳米粒子(Au NPs), 成功获得了具有可见光响应活性的 Au/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 异质光催化剂, 并借助 XRD、FE-SEM、HR-TEM、XPS 和 UV-Vis-DRS 谱等手段对其物相组成、形貌和光吸收特性进行表征, 以罗丹明 B(RhB)和苯酚为模型污染物对其光催化性能进行研究。实验结果表明, 与纯 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 相比, 所得 Au/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 异质纳米结构对染料降解具有较高的活性, 当 Au 负载量为 1.5at% 时, Au/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 复合催化剂的催化活性最好, 其光催化降解 RhB 和苯酚的表现速率常数分别是纯 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 的 1.5 倍和 2.2 倍。自由基捕获实验表明, 光生空穴(h<sup>+</sup>)和·O<sub>2</sub>是 RhB 在 Au/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 催化材料上光催化降解的主要活性物种。机理分析表明, Au/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 活性增强归因于光生电子从 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 的导带向 AuNPs 表面迁移, 降低光生电子-空穴对的复合率, 同时, Au NPs 的等离子共振效应(SPR)拓展了催化剂在可见光区的响应范围, 从而显著提高了 Au/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 异质光催化的剂活性。Au NPs 修饰 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 异质催化剂光太阳能驱动在污水处理方面具有潜在应用。

**关 键 词:** Au/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 异质纳米结构; 光催化剂; 光还原法; 电子转移; 等离子共振效应(SPR)

中图分类号: O643 文献标识码: A

## Au Nanoparticles (NPs) Surface Plasmon Resonance Enhanced Photocatalytic Activities of Au/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> Heterogeneous Nanostructures

WANG Dan-Jun, WANG Chan, ZHAO Qiang, GUO Li, YANG Xiao, WU Jiao, FU Feng

(College of Chemistry & Chemical Engineering, Yan'an University, Shaanxi Key Laboratory of Chemical Reaction Engineering, Yan'an 716000, China)

**Abstract:** Novel visible-light-responsive Au/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> heterogeneous nanostructures were successfully prepared through *in situ* growth gold nanoparticles (Au NPs) on the second-structural nanosheets of three-dimensional (3D) Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> via a facile photoreduction process. XRD, FE-SEM, HR-TEM, FT-IR, XPS, and UV-Vis-DRS spectra were employed to investigate the phase composition, morphology and light-absorption properties of as-prepared samples. Rhodamine B(RhB) and phenol were selected as model pollutants to evaluate photocatalytic activities of samples. The experimental results reveal that the as-prepared Au/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> heterogeneous nanostructures exhibit much higher photocatalytic activities than pure Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> for dye degradation. It is also revealed that 1.5at%Au/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> sample exhibit the best photocatalytic activities in the degradation process of RhB and phenol, the apparent rate constant is about 1.5 and

收稿日期: 2017-08-07; 收到修改稿日期: 2017-10-29

基金项目: 国家自然科学基金(21666039, 21663030); 陕西省科技厅项目(2013SZS20-P01, 2015SF291); 陕西省教育厅基金(15JS119); 陕西省大学生创新创业训练计划项目(1517, 1563); 地方高校国家级大学生创新创业训练计划项目(12280); 延安大学研究生创新项目(YCX201733)

National Natural Science Foundation of China(21666039, 21663030); Science and Technology Department of Shaanxi Province(2013SZS20-P01, 2015SF291); Natural Science Program of Education Department of Shaanxi Province(15JS119); College Students' Innovation and Entrepreneurship Training Programs of Shaanxi Province(1517, 1563); National Local College Students' Innovation and Entrepreneurship Training Program(12280); Graduate Innovation Training Program of Yan'an University(YCX201733)

作者简介: 王丹军(1976-), 男, 教授. E-mail: wangdj761118@163.com

2.2 times as high as that of pure  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  under visible light irradiation, respectively. Moreover, the trapping experiments results show that photogenerated hole ( $\text{h}^+$ ) and  $\cdot\text{O}_2^-$  serve as the main active species for the photodegradation of RhB over  $\text{Au}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  heterogeneous nanostructures. The enhanced photocatalytic efficiencies of  $\text{Au}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  heterogeneous nanostructures are attributed to the charge transfer from  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  to the deposited Au NPs as well as their surface plasmon resonance (SPR) absorption, which enhance the migration efficiency of the electron-holes and retard the recombination of electrons-hole pairs. Au NPs decorated  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  heterogeneous nanostructures have considerable potential applications in solar-driven wastewater treatment.

**Key words:**  $\text{Au}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  heterogeneous nanostructures; photocatalyst; photo-reduction process; electron transfer; surface plasmon resonance (SPR)

铋基光催化材料以其独特的能带结构和较高的抗光腐蚀稳定性,在光催化领域有着广阔的应用前景。其中,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  是研究最为广泛的一种铋系材料,因其具有优异的物理化学和光电性能、良好的稳定性、低廉的成本和环境友好等性能而成为以太阳能为光源,利用生物质、二氧化碳和水来制取化学品和燃料以及光催化降解环境污染物的优秀光催化材料<sup>[1-3]</sup>。然而,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  作为光催化材料存在以下缺点:第一,只能被紫外区以及 450 nm 以下的部分可见光激发,只占太阳光谱的一小部分,可见光响应范围较窄;第二,光生电子-空穴对复合率较高。这两方面的不足严重限制了  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  光催化体系的光转换效率,因此,人们采用不同方法对  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  进行改性<sup>[4]</sup>,如引入本征缺陷和掺杂<sup>[5]</sup>,采用微结构调控机制制备高结晶度、大比表面积、高活性面暴露的  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ (纳米粒子<sup>[6]</sup>、一维<sup>[7]</sup>、二维<sup>[8-9]</sup>和三维<sup>[10-11]</sup>),采用贵金属表面修饰<sup>[12-13]</sup>和构筑异质结<sup>[14-17]</sup>等策略,抑制载流子的复合,并提高量子效率,从而改善  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  基催化材料的性能。

贵金属纳米粒子(NPs)的表面等离子共振效应成为提高光催化效率的新途径<sup>[18-19]</sup>,由于贵金属纳米粒子(Ag, Pt, Au)具有很强的可见光吸收能力,能够与半导体复合形成表面等离子体光催化材料。因此,将贵金属纳米粒子与半导体结合形成异质结构成为广泛使用的光催化材料改性策略<sup>[20-28]</sup>。例如,人们采用 AuNPs 修饰  $\text{TiO}_2$ <sup>[20-21]</sup>、 $\text{ZnO}$ <sup>[22]</sup>、 $\text{CdS}$ <sup>[23]</sup>、 $\text{BiVO}_4$ <sup>[24]</sup>,采用 AgNPs 修饰  $\text{TiO}_2$ <sup>[25]</sup>、 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ <sup>[26]</sup>,采用 Pt NPs 修饰  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ <sup>[27]</sup>和  $\text{TiO}_2$ <sup>[28]</sup>等。

文献报道,利用 Ag 和 Pt 纳米粒子进行表面修饰,可显著提高  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的光催化活性<sup>[26-27]</sup>。近期, AuNPs 作为半导体表面敏化剂的研究引起人们的广泛关注<sup>[29-30]</sup>。本工作采用光还原技术在  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  微球的二级结构纳米片表面原位沉积 Au 纳米粒子,得到  $\text{Au}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  异质纳米结构,并对  $\text{Au}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的活性增强机理进行了初步探讨。

## 1 实验方法

### 1.1 主要试剂

钨酸钠,天津市科密欧化学试剂有限公司;硝酸铋,天津市致远化学试剂有限公司;氯金酸,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;无水乙醇,天津市富宇精细化工有限公司;罗丹明 B,天津市天新精细化工开发中心;硝酸,天津市富宇精细化工有限公司。以上药品均为分析纯试剂,实验用水为自制 I 级蒸馏水。

### 1.2 样品的制备

#### 1.2.1 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的制备

准确称取 0.97014 g  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,并将其溶解在 4 mol/L 的硝酸中,称取 0.3299 g  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ,将其溶解在 10 mL 水中,在磁力搅拌 30 min 后将  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  溶液逐滴加入到  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  溶液中,继续磁力搅拌 1 h 后转移到 65 mL 带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压反应釜中,在 190℃ 下水热反应 2 h。水热反应完毕后,使其自然冷却至室温,然后将所得沉淀依次水洗、醇洗和干燥,得到纯  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 。

#### 1.2.2 $\text{Au}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的制备

称取 0.3489 g  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  并分散在 10 mL 水中,逐滴加入 2.25 mL 浓度为 0.001 g/mL 的  $\text{HAuCl}_4$  溶液,将上述混合溶液置于光化学反应仪中,黑暗状态下搅拌 1 h 并通入高纯氮以除去溶解氧,然后加入 6 mL 无水乙醇和 4 mL 去离子水,并以 300 W 的氙灯光照。取上清液采用 ICP-AES 测定液体 Au 的含量,待 Au 沉积完全后(约 3 h),离心分离所得沉淀经水洗、醇洗、干燥得到 1.5at%  $\text{Au}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 。改变  $\text{HAuCl}_4$  的量,可得系列  $\text{Au}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 。采用电感耦合等离子体-原子发射光谱法(ICP-AES)测定所得  $\text{Au}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  经混合酸(盐酸/硝酸)消解后 Au 的含量,发现其含量与理论沉积量基本一致。

### 1.3 催化活性评价

以 300 W 氙灯(滤光片滤掉 420 nm 以下的光)作

为可见光光源, 以罗丹明 B(RhB)和苯酚为模型污染物, 考察 Au/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 的光催化活性。具体步骤如下: 将 0.20 g 催化剂加入到装有 200 mL 浓度为 20 mg/L 的 RhB 溶液的石英反应瓶中, 置于光化学反应仪中并在黑暗状态下磁力搅拌 30 min, 使体系达到吸附平衡。开启光源, 每隔 10 min 取样, 经离心分离催化后, 在波长为 554 nm 处测定 RhB 的吸光度, 以吸光度换算成浓度进行定量分析。在苯酚的降解过程中, 苯酚初始浓度为 10 mg/L, 催化剂的用量和实验步骤同上。取离心所得上清液采用 4-氨基安替比林分光光度法测定(HJ 503-2009)苯酚的浓度。

RhB 和苯酚的光催化降解满足一级动力学,  $\ln(C_0/C_t) = k_{\text{app}}t$ , 其中  $C_0$  为暗反应结束后的浓度,  $C_t$  为不同时刻的浓度,  $k$  为表观速率常数。

#### 1.4 样品的表征

用日本岛津公司 XRD-7000 型全自动 X 射线粉末衍射仪(XRD)鉴定样品的物相组成, 辐射源为 CuK $\alpha$  (Ni 滤波片,  $\lambda=0.15418$  nm), 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 步长  $0.02^\circ$ , 扫描速度  $8^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ , 扫描范围  $2\theta=20^\circ \sim 80^\circ$ 。采用日本电子 JEOL-6701 型场发射扫描电子显微镜对样品的微观形貌、尺寸进行观察与分析。采用日本电子 JEM-2100 型透射电子显微镜对样品进行高分辨透射电镜(HR-TEM)观察。采用美国 PE 公司 PH54500 型光电子能谱仪测试样品所含元素的电子结合能, 铝靶 Al K $\alpha$ (1486.6 eV)为激发源, 用 C1s 的电子结合能(284.6 eV)为标准进行误差校正。采用日本岛津 UV-2550 型紫外-可见分光光度计测定样品的光吸收性能, 扫描范围 200~800 nm, 以标准 BaSO<sub>4</sub> 为参比。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 和 XPS 分析

图 1(a)是 190℃ 水热反应 2 h 所得 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 和 Au/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 的 XRD 图谱, 由图可知, 纯 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 的在  $2\theta=28.30^\circ(131)$ 、 $32.67^\circ(060)$ 、 $32.79^\circ(200)$ 、 $32.91^\circ(002)$ 、 $47.14^\circ(202)$ 、 $55.66^\circ(191)$ 、 $76.07^\circ(193)$ 、 $78.53^\circ(204)$  处的特征衍射峰, 与标准卡片(JCPDS 39-0256)一致, 表明样品为正交晶系 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>。图 1(b)为 Au/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 在 300℃ 下焙烧所得样品的 XRD 图谱, 样品在  $2\theta=38.253^\circ(111)$ 、 $44.462^\circ(200)$  和  $64.695^\circ(220)$  处出现了 Au 的特征衍射峰, 表明 Au 成功沉积在 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 表面, 且 Au 特征衍射峰强随着沉积量的增加而增强。

图 2 是 1.5at% Au/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 的 XPS 图谱。由图 2(a)

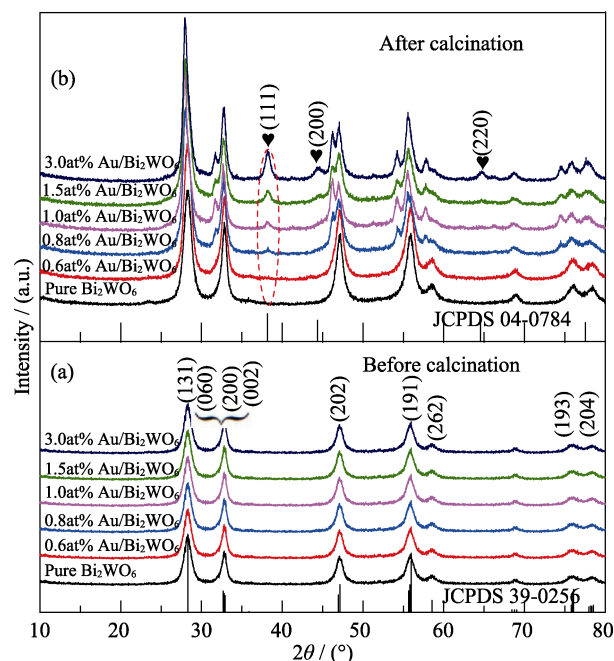


图 1 纯 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 和 Au/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 焙烧前(a)后(b)的 XRD 图谱  
Fig.1 XRD patterns of pure Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> and Au/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>  
(a) Before calcinations; (b) After calcinations

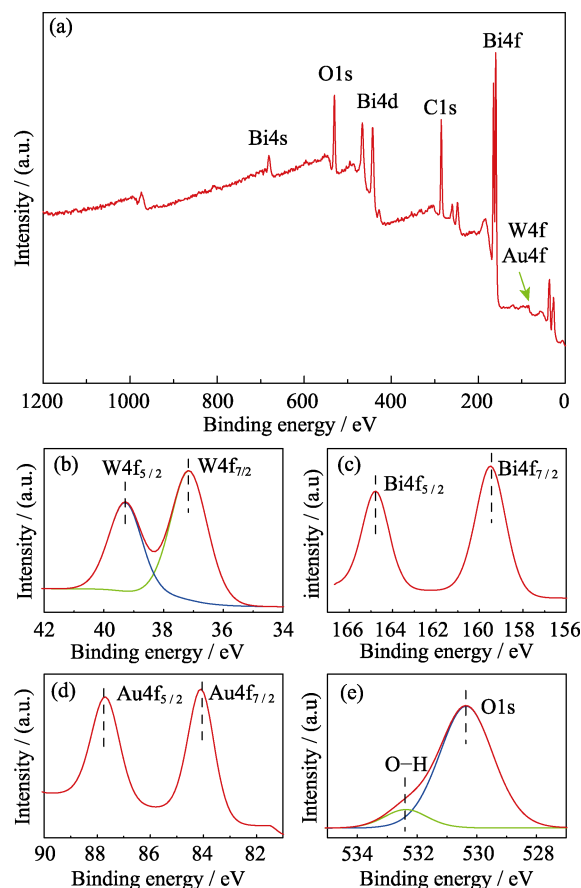


图 2 1.5at% Au/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 的 XPS 图谱  
Fig. 2 XPS spectra of 1.5at% Au/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> sample  
(a) Survey; (b) W4f; (c) Bi4f; (d) Au4f; (e) O1s

可知, 样品中含有 Bi、O、W、C、Au, 其中 C 元素归属于仪器本身的 C 污染。图 2(b)~(e)分别为 W4f、



Bi4f、Au1s、O1s 相应的高分辨 XPS 图谱, 图 2(b) 中, 结合能为 37.24 和 39.26 eV 的特征峰对应于 W4f<sub>7/2</sub> 和 W4f<sub>5/2</sub>; 图 2(c) 中, 结合能为 159.60 和 164.90 eV 的特征峰分别对应于 Bi4f<sub>7/2</sub> 和 Bi4f<sub>5/2</sub>; 图 2(d) 中, 结合能为 84.02 和 87.84 eV 的特征峰分别对应于 Au4f<sub>7/2</sub> 和 Au4f<sub>5/2</sub>, 表明 Au 成功地沉积在 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 表面; 图 2(e) 中, 结合能为 530.18 和 532.25 eV 分别对应于晶格氧和表面羟基氧<sup>[17]</sup>。

## 2.2 SEM 和 TEM/HR-TEM 分析

图 3(a)~(f) 是样品的 FE-SEM 电镜照片, 由图可见, Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 是由厚度为 10~20 nm 的纳米片组装而

成的三维球形结构, 直径为 2~3 μm; Au/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 与纯的 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 样品的形貌基本一致。从图 3(f) 可以看到有大量 Au 纳米粒子沉积在 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 纳米片上。图 4 为样品的 TEM 和 HR-TEM 照片, 从图 4(a)~(b) 可以看出, 纯 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 是由大量纳米片组装而成; 由图 4(c) 可以看出, 相邻两晶面的距离为 0.314 nm, 与 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 的 (131) 晶面间距相一致。图 4(d)~(f) 为 1.5at% Au/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 的 TEM/HR-TEM 照片, 由图可以看出, 大量尺寸约为 10 nm 的 Au 纳米粒子均匀分散在 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 纳米片的表面; 0.235 nm 晶面间距对应于 Au 的 (111) 面。

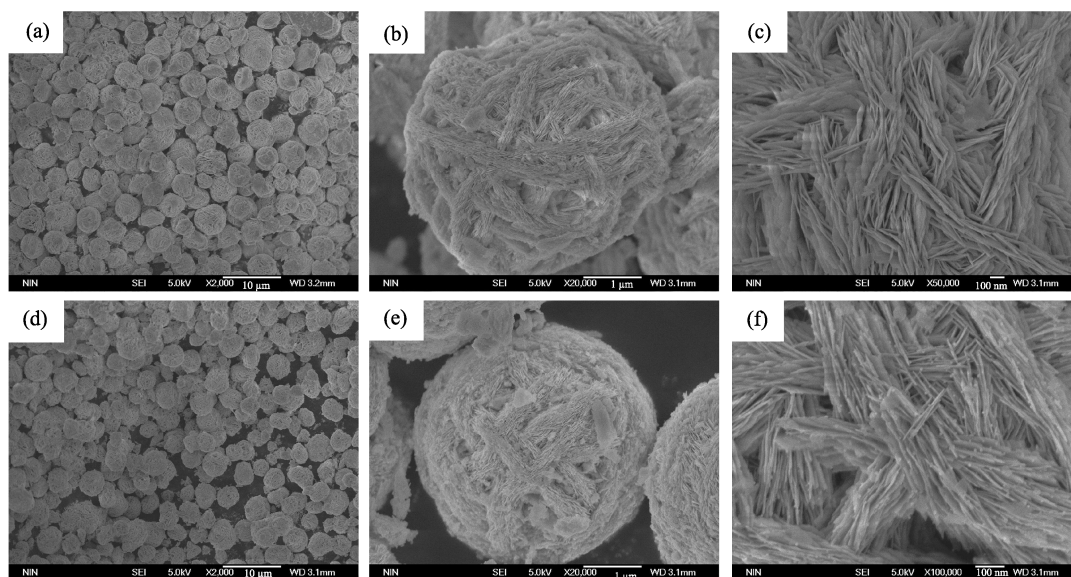


图 3 光催化剂的 FE-SEM 电镜照片

Fig. 3 High magnification SEM images of as-prepared samples  
(a)-(c) Pure Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>; (d)-(f) 1.5at% Au/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>

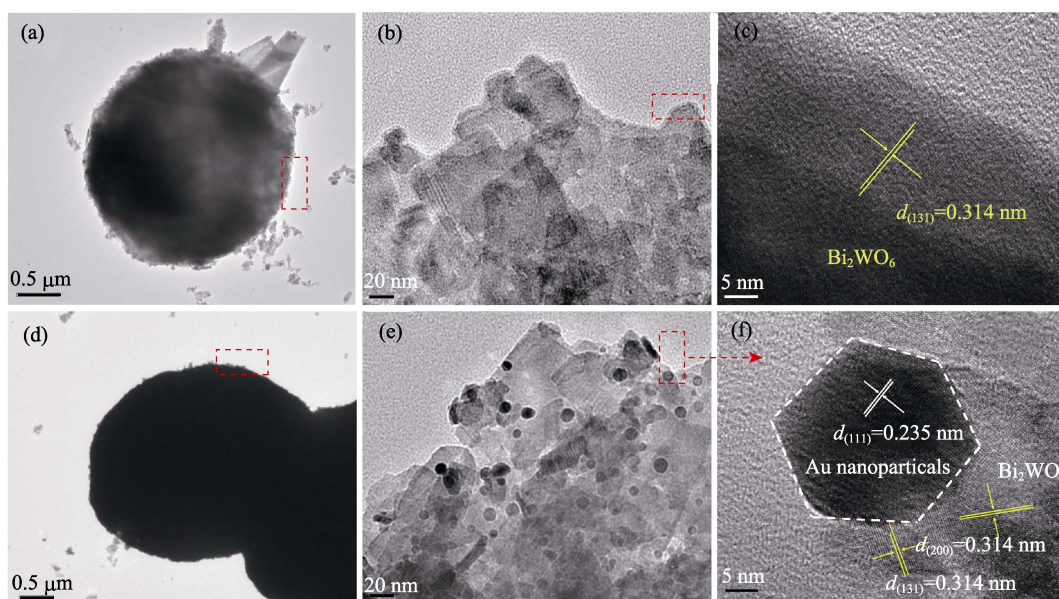


图 4 (a)~(c) 纯 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 和 (d)~(f) 1.5at% Au/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 异质纳米结构的 TEM/HR-TEM 电镜照片

Fig. 4 TEM/HR-TEM images of (a)-(c) pure Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> and (d)-(f) 1.5% Au/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> heterogeneous nanostructures

### 2.3 光吸收特性

图5是合成的系列光催化剂的固体紫外-可见漫反射(UV-Vis-DRS)谱图,从图中可以看出,各样品在300~400 nm处均有较强的吸收,与纯 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>相比, Au/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 复合光催化剂在可见光区有明显的吸收,出现一个大包峰。半导体的带隙可以由下列公式计算:  $(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g)$ , 式中:  $\alpha$ 、 $h$ 、 $\nu$ 、 $A$  和  $E_g$  分别表示吸收系数、普朗克常数、光子频率、常数和带隙能量。Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 属于直接跃迁半导体,将  $n=0.5$  代入进行计算。根据计算结果, Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 的带隙约为 2.81 eV, 1.5at% Au/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 的带隙与纯 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 几乎相同, 约为 2.72 eV。从图5可以看出, Au/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 催化剂在 580 nm 处有一宽的强吸收峰, 可归属于 Au 纳米粒子的等离子共振吸收(SPR), 表明 Au 纳米粒子表面沉积有利于拓宽催化剂在可见光区的光吸收范围。

### 2.4 可见光照射下光催化剂的活性探究

由图6(a)可以看出, Au/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 作为光催化剂时, 可见光照射 50 min, 初始浓度为 20 mg/L 的 RhB 的降解率高达 73%, 而纯 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 作为光催化剂时, RhB 的降解率只有 40%。RhB 的光催化降解符合一

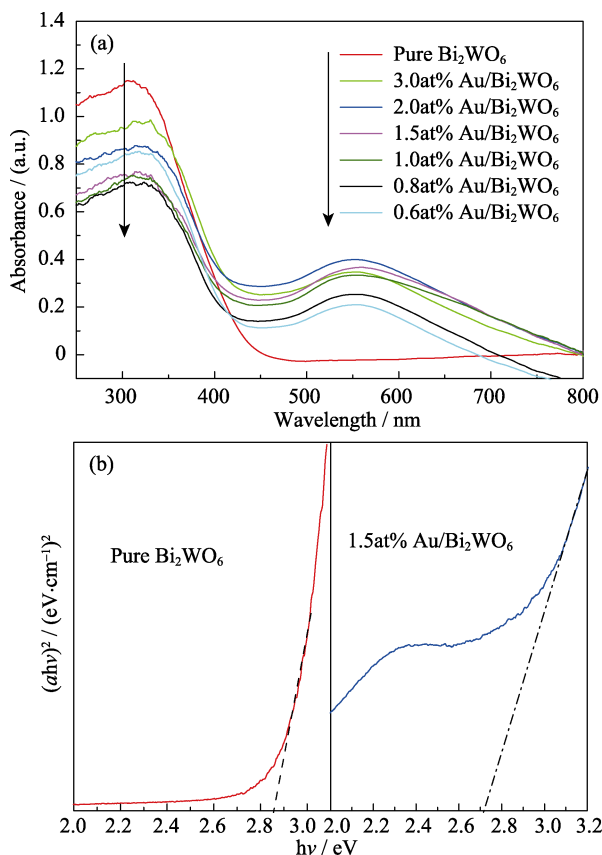


图5 Au/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 的 UV-Vis-DRS 图谱

Fig. 5 UV-Vis absorbance spectra of Au/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> heterogeneous nanostructures the Au/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> sample

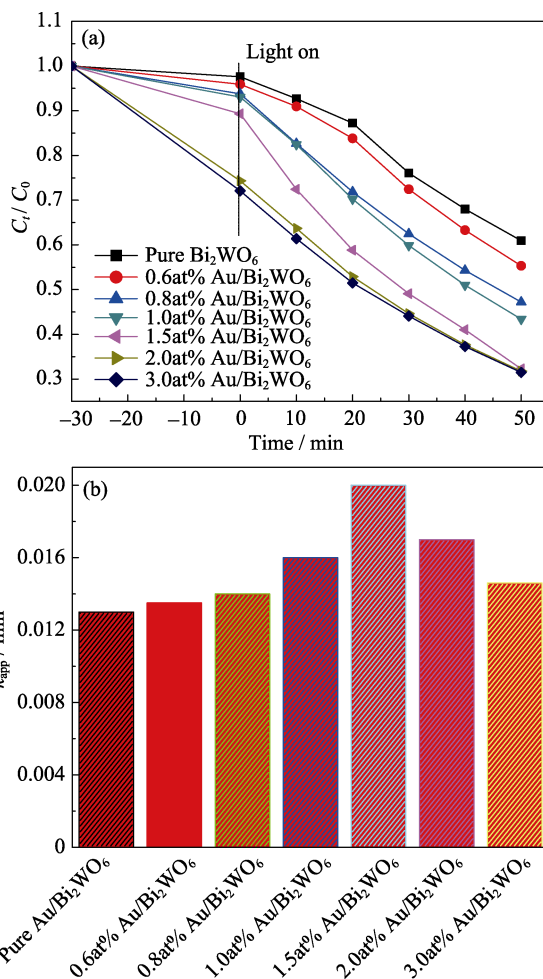


图6 (a)不同 Au/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 催化剂降解 RhB 的活性和(b) Au/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 催化剂降解 RhB 的表现速率常数比较

Fig. 6 (a) Photocatalytic degradation activities and (b) apparent rate constant ( $k_{app}$ ) for the degradation of different Au/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> photocatalysts on RhB

级动力学模型, 如图6(b)所示。由图可见, 表面沉积 Au 纳米粒子可显著提高 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 对 RhB 的光催化降解活性, 且随着 Au 沉积量的增加, 光催化降解活性先增加后减小, 当 Au 的沉积量为 1.5at% 时, 光催化降解活性最高, 它对 RhB 光催化降解的表现速率常数( $k_{app}/\text{min}^{-1}$ )为  $0.020 \text{ min}^{-1}$ , 约是纯 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 的 1.5 倍, 表明 AuNPs 表面沉积可以明显提高 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 的光催化活性。

图7是苯酚的光催化降解动力学曲线。由图7(a)可见, 随着光照时间延长, 苯酚溶液(显色后)在 510 nm 处的吸收峰不断降低。由图7(b)可以看出, 1.5at% Au/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 降解苯酚的表现速率常数  $k_{app}$  约是纯 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 的 2.2 倍。

### 2.5 光催化机理

采用乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)、苯醌(BQ)和异丙醇(IPA)分别作为  $h^+$ 、 $O_2$  和  $\cdot OH$  的捕获剂, 在 20 mg/L 的 RhB 溶液中添加等浓度、等体积的捕获



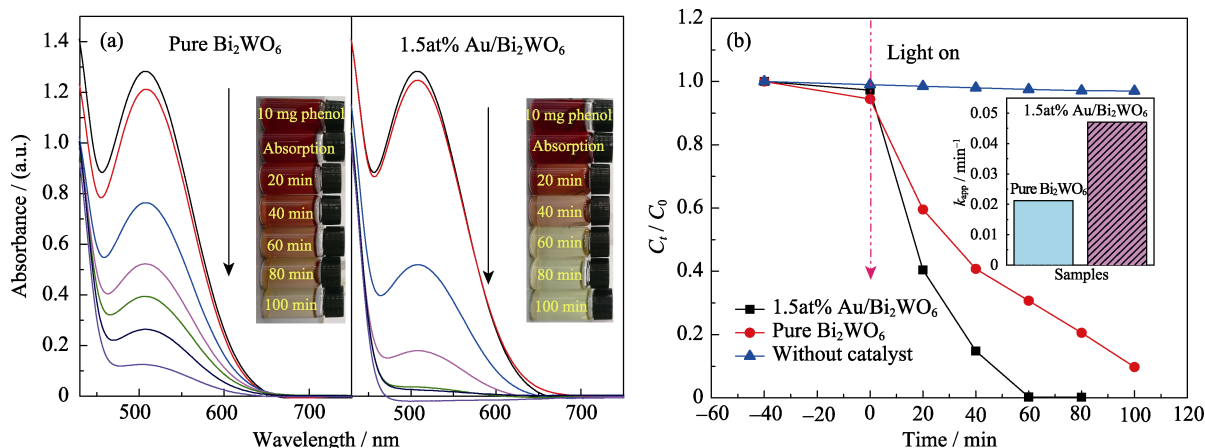


图 7 (a)不同  $\text{Au}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  催化剂降解苯酚的活性和(b)  $\text{Au}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  催化剂降解苯酚的表现速率常数比较

Fig. 7 (a) Photocatalytic activities of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  and 1.5at%  $\text{Au}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  photocatalysts and (b) apparent rate constant ( $k_{\text{app}}$ ) for the degradation over  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  and 1.5at%  $\text{Au}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  against phenol

剂,以考察捕获剂 RhB 降解的影响,所得结果如图 8 所示。从图 8 可以看出,加入捕获剂时由于溶液的相互稀释导致 RhB 的起始浓度为 10 mg/L,没有捕获剂存在时连续光照 50 min, RhB 的降解率为 90%;加入捕获剂 EDTA-2Na 和 BQ 时,连续光照 50 min, RhB 的降解率分别下降至 33%和 78%;加入  $\cdot\text{OH}$  捕获剂 IPA 时, RhB 的降解率变化不明显,这表明  $\text{h}^+$  和  $\cdot\text{O}_2^-$  是 RhB 光催化降解过程中的主要活性物种。

光催化剂的活性与其能带结构密切相关,根据公式  $E_{\text{CB}}=X-E^{\text{C}}-0.5E_{\text{g}}$  和  $E_{\text{VB}}=E_{\text{CB}}+E_{\text{g}}$  计算催化剂的价带(VB)和导带(CB)位置,其中,  $X$  为  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的电负性,  $E^{\text{C}}$  为氢的自由电子能量。经计算可得,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的导带和价带分别为  $-1.04\text{ eV}$  和  $1.77\text{ eV}$ 。可将光照射下  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的价带电子被激发至导带,由于  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的价带电势( $1.77\text{ eV}$ )小于  $\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$  的还原电势( $2.30\text{ eV}$ ,

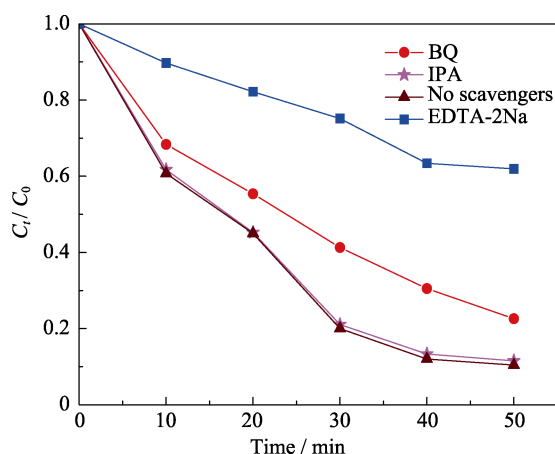


图 8 可见光照射下 1.5at%  $\text{Au}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  光催化降解 RhB 的活性物种捕获实验

Fig. 8 Trapping experiments of active species in the system of photodegradation of RhB by 1.5%  $\text{Au}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  under visible light irradiation

vs. NHE), 因此光照下  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  产生的光生空穴( $\text{h}^+$ ) 不能将  $\text{H}_2\text{O}$  氧化为  $\cdot\text{OH}$ ; 由于  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的导带电势 ( $-1.04\text{ eV}$ ) 低于  $\text{O}_2/\cdot\text{O}_2^-$ , 故其导带电子可将  $\text{O}_2$  还原为  $\cdot\text{O}_2^-$  自由基<sup>[17]</sup>, 这与活性物种捕获实验结果一致。

当 Au 纳米粒子沉积在  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  表面时,一方面, Au 纳米粒子可以作为电子的“贮存器”,抑制光生电子和空穴对的复合,从而提高  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  表面载流子的分离效率。由于 Au 的费米能级低于  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的导带边缘<sup>[31]</sup>, 在  $\text{Au}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  异质结中, Au 纳米粒子和  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  表面的相互作用会建立起表面电荷的平衡。可见光照射下,当光子能量大于带隙( $E_{\text{g}}$ )时,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的价带(VB)电子被激发至导带形成导带电子( $\text{e}_{\text{CB}}^-$ ),同时在价带留下空穴( $\text{h}_{\text{VB}}^+$ )。在 Au 和  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的界面上,光生电子重新分配,部分电子转移至 Au 纳米粒子直至建立新的表面电荷平衡。聚集在 Au 纳米粒子上的电子提升了 Au 纳米粒子的费米能级( $E_{\text{f}}$ ),使其变得更负( $E_{\text{f}}^*$ )并最终接近  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的导带(图 9)。电荷的这种转移过程有利于提高光生电子和空穴的分离效率,从而提高  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  载流子的寿命<sup>[32]</sup>。另一方面,沉积在  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  表面的 Au 纳米粒子所产生的等离子共振效应(SPR)也会提高光催化的效率。在  $\text{Au}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  催化剂中, Au 纳米粒子的 SPR 效应导致催化剂在 580 nm 处有一宽的强吸收峰,表明 Au 纳米粒子的 SPR 效应显著拓宽了催化剂在可见光区的响应范围。

结合 RhB 光催化降解和活性物种捕获实验结果,  $\text{Au}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的活性增强机理如下(图 9): Au 纳米粒子沉积在  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的表面, SPR 效应可以有效拓宽  $\text{Au}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  对可见光的范围。此外,光照下 Au 纳米粒子的 SPR 效应导致光生电子从  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的导带向 Au 纳米粒子移动,且 Au 纳米粒子与  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  表面

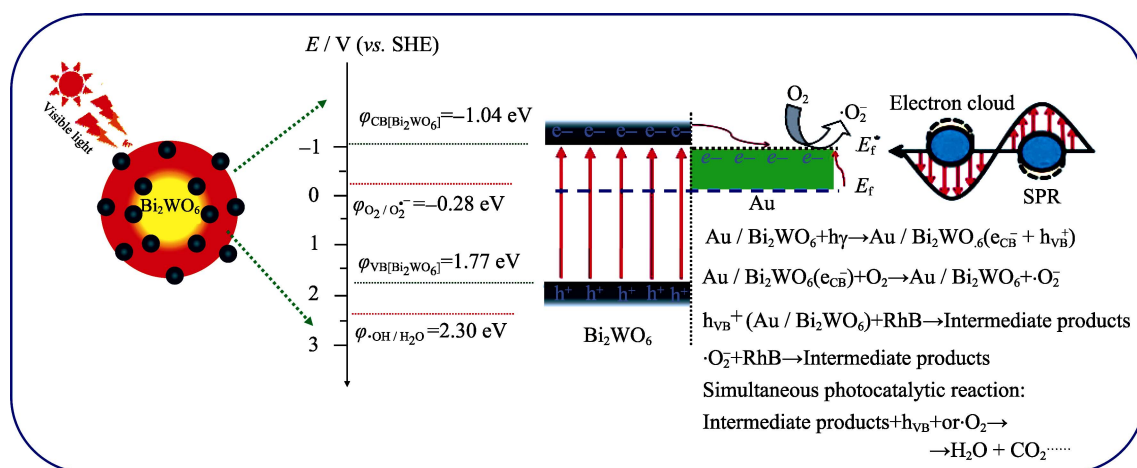


图9 可见光照射下 Au/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 的能带结构和光可见光照射下光催化降解 RhB 的机理图

Fig. 9 Schematic illustration of the detailed energy alignment in the Au/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> heterogeneous nanostructure and the proposed mechanism of photocatalytic degradation of RhB by Au/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> under visible light irradiation

建立的界面电场有利于光生电子/空穴对的分离和迁移, 而迁移至催化剂表面的光生电子被 O<sub>2</sub>(电子受体)捕获, 形成具有氧化能力的·O<sub>2</sub><sup>-</sup>, 产生的·O<sub>2</sub><sup>-</sup>和光生空穴作为主要的活性物种和 RhB 分子发生反应, 使其分解为 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 等小分子。

### 3 结论

1)与纯 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 相比, 实验制备的 Au/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 异质纳米结构对 RhB 和苯酚降解活性显著增强, 当 Au 负载量为 1.5at%时, Au/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 的催化活性最好, 其降解 RhB 和苯酚的表观速率常数分别是纯 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 的 1.5 倍和 2.2 倍。

2)自由基捕获实验表明, 光生空穴(h<sup>+</sup>)和·O<sub>2</sub><sup>-</sup>是 RhB 和苯酚在 Au/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 上光催化降解的主要活性物种。

3)Au/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 活性增强归因于光生电子从 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 向 AuNPs 表面迁移, 有效抑制了光生电子-空穴对的复合, 并且 Au NPs 等离子共振效应拓展了催化剂在可见光区的响应范围, 从而显著提高了 Au/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 异质光催化剂活性。

### 参考文献:

- [1] KONG X Y, CHOO Y Y, CHAI S P, *et al.* Oxygen vacancy induced Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> for the realization of photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction over the full solar spectrum: from the UV to the NIR region. *Chem. Commun.*, 2016, **52(99)**: 14242–14245.
- [2] LI M, ZHANG L, FAN X, *et al.* Highly selective CO<sub>2</sub> photoreduction to CO over g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> composites under visible light. *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3(9)**: 5189–5196.
- [3] ZHANG N, CIRIMINNA R, PAGLIARO M, *et al.* Nanochemistry-derived Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> nanostructures: towards production of sustainable chemicals and fuels induced by visible light. *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43(15)**: 5276–5287.
- [4] LI X, YU J, JARONIEC M. Hierarchical photocatalysts. *Chem. Soc. Rev.*, 2016, **45(9)**: 2603–2636.
- [5] XU Y, SONG J, CHEN F, *et al.* Amorphous Ti(IV)-modified Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> with enhanced photocatalytic performance. *RSC Adv.*, 2016, **6(70)**: 65902–65910.
- [6] SUN S, WANG W, ZHANG L. Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> Quantum dots decorated reduced graphene oxide: improved charge separation and enhanced photoconversion efficiency. *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117(18)**: 9113–9120.
- [7] LIU S J, HOU Y F, ZHENG S L, *et al.* One-dimensional hierarchical Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> hollow tubes with porous walls: synthesis and photocatalytic property. *CrystEngComm.*, 2013, **15(20)**: 4124–4130.
- [8] ZHOU Y, ZHANG Y, LIN M, *et al.* Monolayered Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> nanosheets mimicking heterojunction interface with open surfaces for photocatalysis. *Nat. Commun.*, 2015, **6**: 8340.
- [9] ZHANG L, BAHNEMANN D. Synthesis of nanovoid Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 2D ordered arrays as photoanodes for photoelectrochemical water splitting. *ChemSusChem*, 2013, **6(2)**: 283–290.
- [10] ZHOU Y X, TONG L, ZENG X H, *et al.* Green synthesis of flower-like Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> microspheres as a visible-light-driven photocatalyst. *New J. Chem.*, 2014, **38(5)**: 1973–1979.
- [11] SUN S, WANG W, ZHANG L. Facile preparation of three-dimensionally ordered macroporous Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> with high photocatalytic activity. *J. Mater. Chem.*, 2012, **22(36)**: 19244–19249.
- [12] WANG F, CAO K, WU Y, *et al.* Interfacial properties of the enhanced visible-light plasmonic Ag/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> (001) nanocomposite. *Appl. Surf. Sci.*, 2016, **360**: 1075–1079.
- [13] MOHAMED R M, AAZAM E S. Enhancement of photocatalytic properties of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> nanoparticles by Pt deposition. *Mater. Res. Bull.*, 2013, **48(9)**: 3572–3578.
- [14] MA D, WU J, GAO M, *et al.* Fabrication of Z-scheme g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/RGO/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> photocatalyst with enhanced visible-light photocatalytic activity. *Chem. Eng. J.*, 2016, **290**: 136–146.
- [15] XIAO X, WEI J, YANG Y, *et al.* Photoreactivity and mechanism of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and Ag co-modified Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> microsphere under visible light irradiation. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2016, **4(6)**: 3017–3023.
- [16] JO W K, LEE J Y, NATARAJAN T S. Fabrication of hierarchically structured novel redox-mediator-free ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> marigold flower/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>

- flower-like direct Z-scheme nanocomposite photocatalysts with superior visible light photocatalytic efficiency. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**(2): 1000–1016.
- [17] WANG D J, ZHEN Y Z, XUE G L, *et al.* AgBr quantum dots decorated mesoporous Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> architectures with enhanced photocatalytic activities for methylene blue. *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**: 11716–11727.
- [18] LIU S, XU Y J. Photo-induced transformation process at gold clusters-semiconductor interface: implications for the complexity of gold clusters-based photocatalysis. *Sci. Rep.*, 2016, **6**: 22742–1–13.
- [19] MA X C, DAI Y, YU L, *et al.* Energy transfer in plasmonic photocatalytic composites. *Light Sci. Appl.*, 2016, **5**: e6017–1–13.
- [20] ZHANG G, ZHAO Z, TAN H, *et al.* Hierarchical TiO<sub>2</sub> spheres decorated with Au nanoparticles for visible light hydrogen production. *RSC Adv.*, 2015, **5**(27): 21237–21241.
- [21] WANG H, YOU T, SHI W, *et al.* Au/TiO<sub>2</sub>/Au as a plasmonic coupling photocatalyst. *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**(10): 6490–6494.
- [22] LI P, WEI Z, WU T, *et al.* Au–ZnO hybrid nanopyramids and their photocatalytic properties. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**(15): 5660–5663.
- [23] BHATTACHARJEE U, MEN L, ROSALES B A, *et al.* Using ATTO dyes to probe the photocatalytic activity of Au–CdS nanoparticles. *J. Phys. Chem. C*, 2017, **121**(1): 676–683.
- [24] CAO S W, YIN Z, BARBER J, *et al.* Preparation of Au–BiVO<sub>4</sub> heterogeneous nanostructures as highly efficient visible-light photocatalysts. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2012, **4**(1): 418–423.
- [25] SHANG M, HOU H, GAO F, *et al.* Mesoporous Ag@TiO<sub>2</sub> nanofibers and their photocatalytic activity for hydrogen evolution. *RSC Adv.*, 2017, **7**(48): 30051–30059.
- [26] WANG D J, XUE G L, ZHEN Y Z, *et al.* Monodispersed Ag nanoparticles loaded on the surface of spherical Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> nanoarchitectures with enhanced photocatalytic activities. *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**(11): 4751–4758.
- [27] QAMAR M, ELSAYED R B, ALHOOSHANI K R, *et al.* Highly efficient and selective oxidation of aromatic alcohols photocatalyzed by nanoporous hierarchical Pt/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> in organic solvent-free environment. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, **7**(2): 1257–1269.
- [28] ISMAIL A A, BAHNEMANN D W. Mesostructured Pt/TiO<sub>2</sub> nanocomposites as highly active photocatalysts for the photooxidation of dichloroacetic acid. *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**(13): 5784–5791.
- [29] XIAO F X. Metal-cluster-decorated TiO<sub>2</sub> nanotube arrays: a composite heterostructure toward versatile photocatalytic and photoelectrochemical applications. *Small*, 2015, **11**(S): 554–567.
- [30] CHEN Y S, KAMAT P V. Glutathione-capped gold nanoclusters as photosensitizers. visible light-induced hydrogen generation in neutral water. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**(16): 6075–6082.
- [31] SUBRAMANIAN V, WOLF E E, KAMAT P V. Catalysis with TiO<sub>2</sub>/gold nanocomposites. effect of metal particle size on the fermi level equilibration. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**(15): 4943–4950.
- [32] WANG Z H, ZHAO S P, ZHU S Y, *et al.* Photocatalytic synthesis of M/Cu<sub>2</sub>O (M=Ag,Au) heterogeneous nanocrystals and their photocatalytic properties. *CrystEngComm.*, 2011, **13**(7): 2262–2267.