[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201501131

www.whxb.pku.edu.cn

β -Bi₂O₃修饰Bi₂WO₆光催化降解苯酚及其可能机理

李晓金 盛珈怡 陈海航 许宜铭*

(浙江大学化学系, 硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

摘要: 采用简单混合法制备了一系列Bi₂O₃/Bi₂WO₆复合光催化剂. 在紫外光降解水中苯酚的过程中, Bi₂O₃/Bi₂WO₆的光催化活性随Bi₂O₃含量的增加呈现先增大后减小的趋势. 当Bi₂O₃最佳负载量等于12.5% (质量分数, w)时, 该复合光催化剂的活性大约是单一Bi₂WO₆的4倍. 固体样品表征表明, Bi₂O₃主要以 β -Bi₂O₃存在, 复合光催化剂是Bi₂O₃和Bi₂WO₆的简单混合物. 此外, 在电催化氧化水的过程中, β -Bi₂O₃/Bi₂WO₆薄膜电极的光电流远大于 β -Bi₂O₃和Bi₂WO₆薄膜电极的光电流之和. Bi₂O₃对Bi₂WO₆光催化的促进作用是由于前者接受后者的光生空穴, 提高Bi₂WO₆光生载流子的分离效率, 从而加快了O₂的还原和苯酚的降解.

关键词: 氧化铋; 钨酸铋; 光催化; 电荷转移; 有机物降解

中图分类号: O643

Improved Photocatalytic Degradation of Phenol over β -Bi₂O₃ Modified Bi₂WO₆ and Possible Mechanism

LI Xiao-Jin SHENG Jia-Yi CHEN Hai-Hang XU Yi-Ming*

(State Key Laboratory of Silicon, Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, P. R. China)

Abstract: In this study, a series of Bi₂O₃-containing Bi₂WO₆ catalysts were prepared by a simple mixing method. We used the oxidation of phenol in water under UV light as a model reaction, and found that as the amount of Bi₂O₃ in the mixture increased, its photocatalytic activity increased, and then started to decrease. A maximum activity was observed with the catalyst containing 12.5% (mass fraction, w) of Bi₂O₃, about 4 times that of Bi₂WO₆. Solid characterization revealed that the composite was a mixture of β -Bi₂O₃ and Bi₂WO₆. The water oxidation photocurrent over the β -Bi₂O₃/Bi₂WO₆ thin film electrode was much larger than the sum of the photocurrents of the β -Bi₂O₃ and Bi₂WO₆ thin film electrodes. It is proposed that there is a valence hole transfer from Bi₂WO₆ to β -Bi₂O₃, which improves the charge separation efficiency, and consequently increases the rate of phenol degradation.

Key Words: Bismuth oxide; Bismuth tungstate; Photocatalysis; Charge transfer; Organic degradation

1 引言

半导体光催化降解有机物被认为是治理环境污染的重要方法之一. 一直以来, TiO₂因其高效、廉价和稳定等优点而被广泛研究.¹⁻³ 然而, TiO₂的禁带宽度较宽, 只能吸收紫外光. 为此, 人们不断寻求一

种高效的可见光催化剂. 例如, Bi₂WO₆是一种良好的可见光光催化活性, 能吸收波长小于440 nm的太阳光, 引发许多有机物的降解.⁴⁻⁷ 但是, Bi₂WO₆的光催化活性较低. 这主要是由于光生载流子的分离效率低, 并由于O₂多电子还原较慢的缘故.^{6,8,9} 已有文

Received: October 30, 2014; Revised: January 12, 2015; Published on Web: January 13, 2015.

*Corresponding author. Email: xuyim@zju.edu.cn; Tel: +86-571-87952410.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21377110) and National Key Basic Research Program of China (973) (2011CB936003).

国家自然科学基金(21377110)和国家重点基础研究发展规划项目(973) (2011CB936003)资助

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

献报道, 采用 Bi_2O_3 修饰 Bi_2WO_6 , 能够显著提高光催化降解有机物的效率.¹⁰⁻¹⁶ 许多作者认为, 这是因为 Bi_2O_3 向 Bi_2WO_6 导带注入电子, Bi_2WO_6 向 Bi_2O_3 价带注入空穴, 从而提高了光生载流子的分离效率. 但是, 这些报道没有测定这二种半导体的电化学数据. 再者, 以有机染料为模拟分子, 以 β - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 与 α - Bi_2O_3 和 Bi_2WO_6 比较, 也存在不当之处. 众所周知, 有机染料既能通过半导体光催化降解, 也能通过光敏化过程降解.¹⁷ 最近, Jiao等¹⁸报道, α -和 β - Bi_2O_3 都属于 n 型半导体, 它们在 $\text{pH}=0$ 的水溶液中的平带电位分别等于0.19和0.50 V (vs NHE(标准氢电极)). 根据 Bi_2WO_6 的平带电位(0.20 V (vs NHE)⁸), Bi_2O_3 既可以向 Bi_2WO_6 导带注入电子, 也可以从 Bi_2WO_6 导带得到电子. 因此, Bi_2O_3 对 Bi_2WO_6 光催化的影响及其机理还需要进一步佐证.

本文采用简单混合法, 将商品 Bi_2O_3 与煅烧过的 Bi_2WO_6 混合, 制备了一系列 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 复合光催化剂. 这种方法将不会改变 Bi_2O_3 和 Bi_2WO_6 的基本物理参数. 再者, 本文以无色的苯酚作为模拟分子避免了光敏化的影响. 因此, 实验观察到的 Bi_2O_3 影响一定归结于它对 Bi_2WO_6 光催化过程的影响. 催化剂采用X射线衍射(XRD)、 N_2 吸附-脱附等温线和紫外-可见(UV-Vis)漫反射等方法表征. 此外, 本文还通过电化学方法, 研究了 Bi_2O_3 对 Bi_2WO_6 光电催化氧化 H_2O 的影响, 并提出了可能的反应机理.

2 实验部分

2.1 试剂

$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 购于国药集团化学试剂有限公司, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 Bi_2O_3 购于阿拉丁试剂公司, 苯酚购于上海化学试剂集团公司, HNO_3 购于浙江中星化学试剂有限公司, 色谱纯甲醇购于淮安市恒天工贸有限公司. 除甲醇为外, 其他试剂均为分析纯. 实验用水为Mill-Q超纯水.

Bi_2WO_6 样品通过水热法进行合成.^{4,5} 将1.26 g $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和3.64 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 分别溶于40 mL H_2O 和0.4 mol $\cdot$ L⁻¹ HNO_3 . 然后, 将 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶液逐滴加入到 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液中, 生成白色的前驱体悬浊液. 继续搅拌30 min, 超声30 min. 将该悬浊液转移到150 mL 聚氟乙烯管中, 并加入 H_2O 使反应液体积达到聚氟乙烯管容积的80%. 在160 °C下反应20 h以后, 冷却, 过滤, 水洗, 烘干. 最后, 样品在空气氛围和350 °C下煅烧3 h.

$\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 样品通过以下方法合成: 适量 Bi_2WO_6 与40 mL H_2O 混合, 分别搅拌和超声30 min. 然后, 向该悬浮液加入所需比例的商品 Bi_2O_3 , 再分别搅拌和超声30 min. 该混合液置于80 °C烘箱中烘干, 所得样品再用玛瑙研钵研磨.

2.2 主要仪器

X射线粉末衍射谱图由D/max-2550/PC (Rigaku, 日本)衍射仪测定, $\text{Cu K}\alpha$ 为X射线源, 工作电压为40 kV, 工作电流为300 mA. 根据最强衍射峰和Scherrer公式, 计算晶粒尺寸. UV-Vis吸收光谱在Shimadzu UV-2550光度计上测定, 以 BaSO_4 为参比物, 并采用文献方法计算样品的禁带宽度.¹⁰ 氮气吸附-脱附等温线在ASAP2020 (麦克, 美国)分析仪上测定, 温度77 K.

2.3 光催化实验和分析

光催化反应在Pyrex夹层反应器中进行, 反应器内径为2.9 cm, 高为9.1 cm. 实验光源为300 W 高压汞灯(亚明, 上海), 其到达反应器的光强为3.2 mW $\cdot$ cm⁻² (光强计, 北京师范大学制). 通过循环水, 维持反应器温度为25 °C. 在50 mL反应液中, 催化剂浓度为1.3 g $\cdot$ L⁻¹, 苯酚浓度为0.21 mmol $\cdot$ L⁻¹. 光照前, 避光搅拌60 min. 光照后, 每隔一段时间, 移取2.0 mL反应液, 经0.22 μm 滤膜过滤. 通过Dionex P680高效液相色谱仪, 定量分析滤液中有有机物浓度. 色谱柱为Apollo C18反相色谱柱, 流动相为体积比为1:1的甲醇和水混合液, 并含0.1% (体积分数)的乙酸.

2.4 电化学实验

采用Doctor-Blade方法, 制备以下三种薄膜电极: (1) 将4.85 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于18 mL的2 mol $\cdot$ L⁻¹硝酸溶液中, 制备 β - Bi_2O_3 胶体.¹⁹ 加入1.92 g 柠檬酸(CA)和1 g 聚乙烯醇(PEG2000), 搅拌6 h. 然后, 在导电玻璃上, 制备 β - Bi_2O_3 薄膜. (2) 将1 g Bi_2WO_6 粉末与330 μL H_2O 混合, 研磨均匀. 加入1 mL含有0.5 g PEG2000的水溶液, 继续研磨. 再在导电玻璃上制备 Bi_2WO_6 薄膜. 最后, 以上二种电极再经400 °C煅烧3 h, 去除有机物. (3) 在 β - Bi_2O_3 膜上, 滴加50 μL 的1 g $\cdot$ L⁻¹ Bi_2WO_6 悬浮液. 80 °C烘干, 200 °C煅烧20 min, 最后制得 β - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 薄膜电极.

电化学工作站为CHI660 E (上海辰华), Pt电极为对电极, 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, 0.5 mol $\cdot$ L⁻¹ NaClO_4 溶液为电解质溶液($\text{pH}=6.98$), 并以 N_2 排除溶解 O_2 . 扫描速率为10 mV $\cdot$ s⁻¹, 光源为500 W 高

压氙灯(畅拓, 北京), 波长大于 320 nm, 光强为 $10 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$. 通过 $E(\text{vs NHE}) = E(\text{vs SCE}) + 0.24 \text{ V}$, 本文电位数据均被换算成标准氢电极电位.

3 结果与讨论

3.1 样品表征

图 1(A) 为固体样品的 XRD 谱图. 本文合成得到的 Bi_2WO_6 在 $2\theta = 28.2^\circ, 32.8^\circ, 47.2^\circ, 55.9^\circ, 58.6^\circ$ 处出现衍射峰, 这与正交晶型 Bi_2WO_6 的标准图谱(PDF No. 39-0256)一致. 本文制得的 Bi_2O_3 薄膜在 $2\theta = 28.0^\circ, 30.4^\circ, 31.7^\circ, 32.8^\circ, 46.3^\circ, 47.1^\circ, 54.2^\circ, 55.7^\circ, 57.9^\circ$ 处出现衍射峰, 这与 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 的标准图谱(PDF No. 27-0050)一致(注: 在 $2\theta = 35.2^\circ$ 处出现的衍射峰归属于 ITO 导电玻璃). 商品 Bi_2O_3 主要在 $2\theta = 28.1^\circ, 31.9^\circ, 32.8^\circ, 46.3^\circ, 47.0^\circ, 54.4^\circ, 55.6^\circ, 57.9^\circ$ 处出现衍射峰, 对应于 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. 此外, 商品 Bi_2O_3 还在 $2\theta = 27.0^\circ, 27.4^\circ, 33.4^\circ$ 处出现微弱的衍射峰, 改组衍射峰与 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 的标准图谱(PDF No. 65-2366)一致. 根据 XRD 衍射峰的相对强度, 可以判断商品 Bi_2O_3 主要

是 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. 当商品 Bi_2O_3 与 Bi_2WO_6 混合以后, Bi_2O_3 和 Bi_2WO_6 的特征峰衍射强度随 Bi_2O_3 含量的增加而分别上升和下降. 这是因为晶体的衍射峰强度一般与它在混合物中的含量呈正比. 当 Bi_2O_3 含量为 12.5% (w) 时, 在 $2\theta = 27.4^\circ, 30.4^\circ$ 处分别出现 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (120) 和 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (211) 晶面的特征峰. 通过 Scherrer 公式计算, Bi_2WO_6 晶粒的尺寸大约等于 16 nm, 且几乎不受 Bi_2O_3 含量的影响(表 1). 此外, 根据 N_2 吸附-脱附等温线, Bi_2WO_6 的比表面积和孔体积都远大于商品 Bi_2O_3 . 但是, 当 Bi_2O_3 含量较低时, $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的比表面积则明显小于理论计算值. 由于 Bi_2O_3 的比表面积只有 $0.32 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 这可能说明 Bi_2WO_6 的表面或孔道被 Bi_2O_3 小颗粒占据, 从而导致比表面下降.

图 1(B) 为固体样品的紫外-可见漫反射吸收光谱图. 在 200 到 450 nm 的范围内, 纯 Bi_2WO_6 具有较强的吸收, 其带边约为 450 nm. 该吸收带归结于 O 2p 和 Bi 6s 杂化轨道到 W 5d 轨道跃迁.⁷ 商品 Bi_2O_3 为深黄色粉末, 比 Bi_2WO_6 具有更宽的吸收区域, 能吸收波长小于 580 nm 的可见光. 通过微分计算法, Bi_2WO_6 和 Bi_2O_3 的禁带宽度分别等于 2.87 和 2.51 eV. 前者与文献¹⁰⁻¹⁴报道基本一致, 后者则分别大于和接近 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (2.6–2.8 eV) 和 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (2.48 eV) 的禁带宽度).^{12,13,18} 光谱分析进一步表明: 商品 Bi_2O_3 主要是 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. 当 Bi_2WO_6 与 Bi_2O_3 混合以后, 吸收光谱随 Bi_2O_3 含量的增加而逐渐红移. 显然, 这是由于混合物中 Bi_2O_3 的吸收特征造成的. 以上固体分析表明, $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 是 Bi_2O_3 和 Bi_2WO_6 的简单混合物, 本文所用温和制备方法没有显著改变它们的晶粒大小、比表面积和光吸收等基本物理参数.

3.2 苯酚的光催化降解

在可见光作用下(波长大于 400 nm), Bi_2WO_6 能够引发水溶液中无色苯酚的氧化或降解, 但反应较慢.⁸ 为了研究的方便, 图 2(A) 表示在波长大于 320 nm 的光作用下, 苯酚在水溶液中的浓度随反应时间

图 1 样品的 XRD (A) 和 UV-Vis 漫反射光谱图(B)

Fig.1 X-ray diffraction (XRD) patterns (A) and UV-Vis diffuse reflection spectra (B) of the samples

(a) Bi_2WO_6 , (b) 10% (w) $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$, (c) 12.5% (w) $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$, (d) 15% (w) $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$, (e) Bi_2O_3 , (f) $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ film. Symbols # and * represent $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ and $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ phases, respectively.

表 1 固体样品的物理参数

Table 1 Physical parameters of solid samples

Sample	d_s/nm	$A_{sp}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_t/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
Bi_2WO_6	16.0 ± 0.7	25.7 (25.7)*	0.160
10% $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$	16.3 ± 0.2	18.6 (23.2)	0.112
12.5% $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$	15.8 ± 0.3	18.7 (22.5)	0.105
15% $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$	15.4 ± 0.2	22.3 (21.9)	0.104
Bi_2O_3	95.4 ± 3.1	0.32 (0.32)	0.001

d_s : crystallite diameter of Bi_2WO_6 ; A_{sp} : BET surface area;

*calculated data in brackets; V_t : total pore volume

图2 (A)紫外光光照下苯酚的降解曲线; (B)苯酚降解的表现速率常数(k_{obs})和归一化速率常数($k_{\text{obs}}/A_{\text{sp}}$)

Fig.2 (A) Time profiles of phenol degradation under UV light; (B) apparent rate constant (k_{obs}) and normalized rate constants ($k_{\text{obs}}/A_{\text{sp}}$) of phenol degradation

(a) no catalyst, (b) Bi_2WO_6 , (c) 12.5% $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$,
(d) catalyst in the dark

的变化关系。可以看出, $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的活性明显高于 Bi_2WO_6 。对照实验表明, 苯酚不仅难以吸附在催化剂表面(<5%), 而且自身光解很慢。因此, 观察到的苯酚浓度下降一定是由于半导体光催化反应引起的。再者, 苯酚的浓度与时间的变化曲线满足一级动力学过程。由于光强和催化剂浓度保持恒定, 这表明 Bi_2WO_6 和 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 不仅能够光催化还原 O_2 , 而且也具有较高的稳定性。^{11,14} 图2(B)表示经一级动力学方程拟合后的苯酚氧化表现速率常数。随着 Bi_2O_3 含量的增加, $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的光催化活性呈现先增加后下降的趋势。前者表明, Bi_2O_3 对 Bi_2WO_6 光催化降解苯酚确实具有促进作用。后者可能归结于 Bi_2WO_6 主体光催化剂的浓度下降。当 Bi_2O_3 的最佳混合比等于 12.5% 时, $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的光催化活性大约是 Bi_2WO_6 的 4 倍。由于这些混合光催化剂具有不同的比表面积(A_{sp} , 表 1), 我们又以 A_{sp} 归一化苯酚降解的表现速率常数(k_{obs}), 结果列于图 2(B)。可以看到, $k_{\text{obs}}/A_{\text{sp}}$ 随 Bi_2O_3 浓度的变化趋势与 k_{obs} 几乎一致。

也就是说, $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 光催化活性的提高并不是比表面积变化造成的。^{9,20,21}

3.3 光电化学实验

为了排除有机物在催化剂表面的弱吸附可能带来的影响, 我们采用光电化学方法, 直接测定光生空穴氧化 H_2O 而产生的光电流。因商品 Bi_2O_3 主要是 β - Bi_2O_3 , 我们单独制备了 β - Bi_2O_3 薄膜电极, 再表面沉积 Bi_2WO_6 而得到 β - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 薄膜电极。图 3 表示在除氧的 NaClO_4 电解质溶液中, β - Bi_2O_3 、 Bi_2WO_6 和 β - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 薄膜电极的线性扫描伏安曲线。在暗态条件下, 这些电极产生的电流很小, 并且随外加电压(0.2–1.2 V (vs NHE))的变化不很明显。这是因为外加电压小于 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 电对的标准电极电势(1.23 V (vs NHE))与 O_2 析出过电位之和。但是, 在波长大于 320 nm 的紫外光照射下, 三种薄膜电极均能产生光电流。在相同的偏压条件下, 光电流的大小顺序为 β - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6 > \beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3 > \text{Bi}_2\text{WO}_6$ 。由于体系不含有有机物, 观察到的光电流一定来源于水氧化。该实验证实, β - Bi_2O_3 与 Bi_2WO_6 之间确实存在相互作用。在 pH 0 的水溶液中, Bi_2WO_6 和 β - Bi_2O_3 电极的平带电位分别等于 0.25 和 0.51 V (vs NHE)。^{8,18} 对于 n 型半导体, 导带边的电位与平带电位数值相近。^{8,22–25} 根据禁带宽度的数据, 计算出 Bi_2WO_6 和 β - Bi_2O_3 的价带电位分别等于 3.12 和 3.02 V (vs NHE)。从热力学上来看, 它们的价带空穴都能氧化水, 从而产生光电流。由于 Bi_2WO_6 的价带电位比 β - Bi_2O_3 正 0.10 V, 它的价带空穴可以转移到 β - Bi_2O_3 ,^{10,12–16} 从而提高光生载流子的分离效率, 进一步加快 O_2 的还原和 H_2O 或苯酚的氧

图3 在 N_2 下测定电极的暗态(虚线)和光照(实线)线性扫描伏安曲线

Fig.3 Linear sweep voltammetry curves of electrodes obtained in the dark (dot line) and UV light (solid line) under N_2 atmosphere

(a) Bi_2WO_6 , (b) β - Bi_2O_3 , (c) β - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$

示意图1 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 光催化活性提高的可能机理
Scheme 1 Possible mechanism of the enhanced photocatalytic activity of $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$

化. 另一方面, Bi_2WO_6 的导带边电位比 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 负0.26 V, 它的导带电子也有可能转移到 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. 但是, Bi_2WO_6 和 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 的导带边电位差较大, 不利于它们的前线轨道发生重叠. 因此, 相比于空穴转移, 这种电子转移较慢或不易发生. 再者, 如果同时发生空穴和电子转移, 则相当于 Bi_2WO_6 受光激发而产生的一对空穴和电子又在 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 表面重新复合, 这应该导致 Bi_2WO_6 的光催化活性下降. 显然, 这与事实不符. 苯酚和水被氧化的实验均表明, Bi_2O_3 对 Bi_2WO_6 光催化反应确实具有促进作用. 因此, 我们认为, 这种促进作用是由于 Bi_2O_3 接受 Bi_2WO_6 的光生空穴, 从而降低了与光生电子之间的复合, 同时提高了光生空穴和电子的利用率(示意图1).

4 结论

利用苯酚作为降解底物, 考查了 Bi_2O_3 修饰对 Bi_2WO_6 光催化活性的影响. Bi_2WO_6 的光催化活性随着 Bi_2O_3 修饰量的增加而呈现先上升后下降的趋势, Bi_2O_3 的最佳修饰量为12.5% (w). 通过光电化学实验, 证明 Bi_2WO_6 的光生空穴可以转移至 Bi_2O_3 , 从而抑制了 Bi_2WO_6 光生载流子的复合. 该复合光催化剂制备简单, 或许对于有机废水的处理具有一定的应用价值.

References

- Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W. Y.; Bahnemann, D. W. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 69. doi: 10.1021/cr00033a004
- Carp, O.; Huisman, C. L.; Reller, A. *Prog. Solid State Chem.* **2004**, *32*, 33. doi: 10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001
- Tachikawa, T.; Fujitsuka, M.; Majima, T. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 5259.
- Amano, F.; Nogami, K.; Abe, R.; Ohtani, B. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 9320. doi: 10.1021/jp801861r
- Zhang, L. S.; Wang, W. Z.; Chen, Z. G.; Zhou, L.; Xu, H. L.; Zhu, W. J. *Mater. Chem.* **2007**, *17*, 2526. doi: 10.1039/b616460a
- Sun, S. M.; Wang, W. Z.; Zhang, L. J. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 19413. doi: 10.1021/jp306332x
- Fu, H. B.; Pan, C. S.; Yao, W. Q.; Zhu, Y. F. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 22432. doi: 10.1021/jp052995j
- Sheng, J. Y.; Li, X. J.; Xu, Y. M. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 732. doi: 10.1021/cs400927w
- Sheng, J. Y.; Li, X. J.; Xu, Y. M. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2014**, *30*, 508. [盛珈怡, 李晓金, 许宜铭. 物理化学学报, **2014**, *30*, 508.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201312302
- Ge, M.; Li, Y. F.; Liu, L.; Zhou, Z.; Chen, W. J. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 5220. doi: 10.1021/jp108414e
- Gui, M. S.; Zhang, W. D. *J. Phys. Chem. Solids* **2012**, *73*, 1342. doi: 10.1016/j.jpcs.2012.06.009
- Li, X. N.; Huang, R. K.; Hu, Y. H.; Chen, Y. J.; Liu, W. J.; Yuan, R. S.; Li, Z. H. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 6245. doi: 10.1021/ic300454q
- Wang, H. L.; Li, S. J.; Zhang, L. S.; Chen, Z. G.; Hu, J. Q.; Zou, R. J.; Xu, K. B.; Song, G. S.; Zhao, H. H.; Yang, J. M.; Liu, J. S. *CrystEngComm* **2013**, *15*, 9011. doi: 10.1039/c3ce41447g
- Li, Z. Q.; Chen, X. T.; Xue, Z. L. *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, *394*, 69. doi: 10.1016/j.jcis.2012.12.002
- Gui, M. S.; Zhang, W. D.; Su, Q. X.; Chen, C. H. *J. Solid State Chem.* **2011**, *184*, 1977. doi: 10.1016/j.jssc.2011.05.057
- Gui, M. S.; Zhang, W. D. *Nanotechnology* **2011**, *22*, 265601. doi: 10.1088/0957-4484/22/26/265601
- Saison, T.; Chemin, N.; Chaneac, C.; Durupthy, O.; Ruaux, V.; Mariey, L.; Mauge, F.; Beaunier, P.; Jolivet, J. P. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 5657. doi: 10.1021/jp109134z
- Hou, J. G.; Yang, C.; Wang, Z.; Zhou, W.; Jiao, S. Q.; Zhu, H. M. *Appl. Catal. B* **2013**, *142–143*, 504.
- Timonah, N. S.; Yang, C. H.; Yu, Y.; Niu, Y. H.; Sun, L. *Curr. Appl. Phys.* **2010**, *10*, 1372. doi: 10.1016/j.cap.2010.04.006
- Sun, Q.; Xu, Y. M. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 18911. doi: 10.1021/jp104762h
- Cong, S.; Xu, Y. M. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 21161. doi: 10.1021/jp2055206
- Chen, H. H.; Leng, W. H.; Xu, Y. M. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 9982. doi: 10.1021/jp502616h
- Leng, W. H.; Zhang, Z.; Zhang, J. Q.; Cao, C. N. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 15008. doi: 10.1021/jp051821z
- Cheng, X. F.; Leng, W. H.; Liu, D. P.; Xu, Y. M.; Zhang, J. Q.; Cao, C. N. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 8725. doi: 10.1021/jp7097476
- Fei, H.; Leng, W. H.; Li, X.; Cheng, X. F.; Xu, Y. M.; Zhang, J. Q.; Cao, C. N. *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45*, 4532. doi: 10.1021/es200574h