

球形 Bi_2WO_6 光催化剂的合成与性能

陈 冉, 胡朝浩, 赵 雯, 韦 帅, 崔 健, 钟 燕, 周怀营

(桂林电子科技大学 材料科学与工程学院, 桂林 541004)

摘 要: 以 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 采用水热合成法成功制备出纳米片组成的球形 Bi_2WO_6 , 并采用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和紫外-可见漫反射(UV-Vis)技术对其进行分析表征, 研究水热温度和反应时间对催化剂合成的影响。通过在紫外及可见光($\lambda > 420 \text{ nm}$)照射下, 降解罗丹明 B(RhB, 5 mg/L)溶液来评估其光催化活性, 并且考察了催化剂投加量、RhB 的初始浓度、光源对罗丹明 B 降解率的影响。结果表明, 在 180 °C 水热 7 h 为最佳制备工艺; 催化剂的投加量为 2 g/L 时, 以紫外光为光源, 照射 120 min 对 RhB 的降解率可达到 99.8%。

关键词: Bi_2WO_6 光催化剂; 水热合成法; 罗丹明 B; 可见光; 光催化活性

中图分类号: O643.3

文献标志码: A

Synthesis and photocatalytic properties of spherical Bi_2WO_6 photocatalysts

CHEN Ran, HU Chao-hao, ZHAO Wen, WEI Shuai, CUI Jian, ZHONG Yan, ZHOU Huai-ying

(School of Materials Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: Spherical Bi_2WO_6 photocatalysts were synthesized by hydrothermal method with different hydrothermal temperature and reaction time using $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ as raw materials, which were further characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and UV-Vis diffusion reflectance spectra techniques. The photocatalytic activity of Bi_2WO_6 photocatalysts was evaluated by degrading Rhodamine B (RhB, 5 mg/L) under ultraviolet and visible light irradiation ($\lambda > 420 \text{ nm}$). The influence of dosage of catalyst, initial concentration of RhB and light source on degradation rate was also investigated. The results indicate that 180 °C and 7 h are the proper conditions for preparing Bi_2WO_6 powders. When the dosage of Bi_2WO_6 catalyst is 2 g/L and the ultraviolet irradiate time is 120 min, the degradation rate of RhB is up to 99.8%.

Key words: Bi_2WO_6 photocatalyst; hydrothermal synthesis; Rhodamine B; visible light; photocatalytic activity

目前, 环境污染与防治是全球性的重要课题, 去除水中有害的化学物质更成为环境保护行业的一项重要任务^[1]。当前, 以 TiO_2 为代表的光催化材料尽管表现出优良的光催化性能, 但可见光响应范围较窄, 多以紫外光辐射为主, 并且生产成本低, 能耗大, 使其实际应用受到大幅度的限制^[2-4]。因此, 开发能有效利用可见光的新型光催化材料已成为当今的研究热

点^[5-15]。

Bi_2WO_6 是典型的 n 型直接半导体材料, 带隙宽度约为 2.70 eV。它的能带结构与 BiVO_4 的相似, 其中价带顶主要由 Bi 6s 和 O 2p 轨道杂化组成, 而导带底则主要由 W 5d 轨道与少量 Bi 6s 轨道构成。由于 Bi 6s 轨道和 O 2p 轨道杂化, 使催化剂的价带电位升高, 带隙宽度减小, 因此 Bi_2WO_6 对可见光区有吸收^[8, 16-20]。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(11164005); 广西自然科学基金资助项目(2010GXNSFD013009, 2012GXNSFGA060002); 广西信息材料重点实验室重点基金资助项目(桂科能 1210908-215-Z)

收稿日期: 2013-06-06; 修订日期: 2013-12-13

通信作者: 胡朝浩, 教授, 博士; 电话: 0773-2291680; 传真: 0773-2290129; E-mail: chaohao.hu@guet.edu.cn

另外, Bi₂WO₆ 三明治结构的层间空间能够为光催化反应提供活化点, 夹层能接受光生电子, 从而有效地抑制光生电子与空穴的复合, 使光催化效率得到大幅度的提高。因此, Bi₂WO₆ 是一种很有发展前景的可见光催化材料^[8, 21]。1999 年, KUDO 等^[22]首次报道了 Bi₂WO₆ 在可见光照射下能从硝酸银水溶液中成功光解水产生 O₂。随后, TANG 等^[8]采用固相反应法合成 Bi₂WO₆, 通过 UV-Vis 漫反射光谱测得带隙为 2.69 eV, 并在可见光下能有效地降解 CHCl₃ 和 CH₃CHO 等有害物质。HE 等^[23]用温和水热合成法制备了 Bi₂WO₆ 光催化剂, 其晶粒大小为 50~150 nm, 60 min 后罗丹明 B (10 mg/L) 降解率达到 94%, 在分解过程中加入 H₂O₂ 或者通入空气, 可进一步提高降解率。

目前, Bi₂WO₆ 通常采用高温固相反应制备, 制备的样品粉末通常粒径较大、比表面积较小、结晶较差并有大量的晶体缺陷, 严重影响该光催化剂的光催化活性。针对这些问题, 本文作者采用水热法合成了比表面积较大的纳米片自组装而成的 Bi₂WO₆ 球形颗粒, 通过不同合成条件(主要是水热温度与反应时间)的类比实验寻找最佳的合成工艺, 并通过在紫外及可见光 ($\lambda > 420$ nm) 照射下, 光催化降解罗丹明 B 溶液来研究球形 Bi₂WO₆ 光催化剂的光催化性能。

1 实验

1.1 催化剂的制备

称取 0.005 mol Na₂WO₄·2H₂O (国药集团化学试剂有限公司, 分析纯) 加入 30 mL 的去离子水中, 待溶解为无色透明溶液后, 取 0.01 mol Bi(NO₃)₃·5H₂O (国药集团化学试剂有限公司, 分析纯) 加入 1.25 mL 16 mol/L 的浓硝酸 (廉江市爱康化学试剂有限公司, 分析纯) 中, 并逐渐加入 28.75 mL 去离子水, 将其溶解为无色透明溶液。Bi(NO₃)₃·5H₂O 溶液磁力搅拌 5 min 后, 将 Na₂WO₄·2H₂O 逐滴加入 Bi(NO₃)₃·5H₂O 中, 将上述混合溶液磁力搅拌 30 min 使反应完全, 把所得的前驱体溶液转移至聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中, 使反应釜的填充度为 60%, 然后将反应釜放入恒温干燥箱中反应。反应完成后, 自然冷却至室温, 将得到的淡黄色沉淀物过滤, 分别用去离子水和无水乙醇清洗数次, 再放入恒温干燥箱中 60 °C 干燥 12 h 后, 得到 Bi₂WO₆ 光催化剂样品, 并置于玻璃干燥器中备用。

在制备 Bi₂WO₆ 纳米粉体的实验中, 通过改变合成条件设计了两组类比实验, 以确定样品的最佳制备工艺: 1) 在保持其他合成条件不变的情况下, 改变水

热温度, 分别为 140、160 和 180 °C, 制备不同的样品, 并通过 XRD、SEM 分析表征, 选择最佳合成温度; 2) 在保持其他合成条件不变的情况下, 改变反应时间, 分别为 4、7 和 12 h, 并通过 XRD、SEM 分析表征, 选择出最佳反应时间。

1.2 催化剂的表征

催化剂的晶相结构采用德国 Bruker 公司生产的 D8-2-Advance 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析。采用 Cu 靶 K α 线 ($\lambda_{K\alpha} = 0.154$ nm), 扫描范围为 10°~80°, 扫描速度为 5 (°)/min, 管电压为 40 kV, 管电流为 100 mA。采用日本电子株式会社生产的 JSM-5610LV 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察催化剂的形貌特征。样品的紫外-可见吸收光谱以及紫外-可见漫反射光谱在岛津 UV-2550 型紫外-可见分光光度计上测定, 波长扫描范围是 200~700 nm, 使用 BaSO₄ 粉末为参比。

1.3 光催化降解实验

本研究选用罗丹明 B (国药集团化学试剂有限公司, 分析纯) 溶液为目标降解物。具体实验过程如下: 取 100 mL 5 mg/L 的罗丹明 B 置于 250 mL 石英烧杯中, 加入 0.20 g Bi₂WO₆ 光催化剂。在光照前将石英烧杯置于磁力搅拌器中, 在无光条件下搅拌 30 min, 保证光催化剂和染料分子混合均匀并达到吸附-脱附平衡。将达到吸附-脱附平衡的混合溶液置于 300 W 的氙灯 (灯源与反应容器间放置 $\lambda > 420$ nm 的滤波片以保证到达溶液的为可见光) 或者紫外灯的正下方进行光催化降解反应。灯的底部至液面距离为 10 cm, 在实验过程中不断磁力搅拌, 每隔 20 min 取 7 mL 上清液置于离心管中, 离心分离除去催化剂粉末, 取上层清液在紫外-可见分光光度计上测定其吸光度 ($\lambda_{\max} = 553.5$ nm)。由于罗丹明 B 溶液在低浓度范围内的吸光度 A 与浓度 c 之间有很好的线性关系, 符合朗伯-比耳定律, 所以可以根据吸光度计算出罗丹明 B 溶液的浓度。因此, 罗丹明 B 随时间变化的降解率可以按下式进行计算:

$$W = (c_0 - c) / c_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中: W 、 c_0 和 c 分别为染料降解率、染料溶液初始浓度和光催化反应一段时间后的溶液浓度。

2 结果与讨论

2.1 Bi₂WO₆ 的物相分析

2.1.1 水热温度对 Bi₂WO₆ 晶相结构的影响

图 1 所示为采用水热法在 140、160 和 180 °C 下所制备样品的 XRD 谱。从图 1 可知, 在反应温度为 140 °C 时, 能观察到 Bi_2WO_6 的特征峰, 但是特征峰数目仍较少, 并且在 58.76°、68.98°、76.16°和 78.40°处特征峰不明显。这是因为在较低水热温度下 Bi_2WO_6 还处在成核阶段, 晶体生长不充分, 结晶不理想。当水热温度升至 160 °C 时, Bi_2WO_6 的所有特征峰均出现, 并完全对应于正交相的 Bi_2WO_6 (JCPDS 79-2381)。随着反应温度的升高, 样品的衍射峰强度逐渐增大, 并且峰型变得尖锐, 表明样品的结晶度得到提高。当水热温度为 180 °C 时, 衍射峰强度最高, 半峰宽明显变窄, 因此可认为 180 °C 是最合适的水热温度。

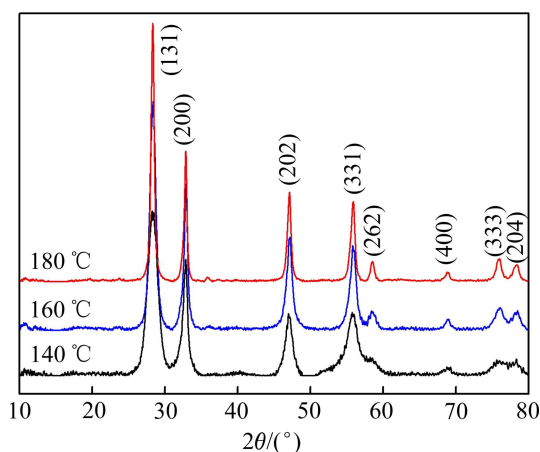


图 1 不同反应温度下反应 5 h 后产物的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of synthesized products at different temperatures for 5 h

2.1.2 反应时间对 Bi_2WO_6 晶相结构的影响

图 2 所示为采用水热法在 4、7 和 12 h 下所制备样品的 XRD 谱。由图 2 可知, 不同反应温度制备的样品在 28.40°、33.06°、47.28°、56.00°、58.76°、68.98°、76.16°和 78.40°时均出现了 Bi_2WO_6 特征峰。各衍射峰与 JCPDS 标准卡片(No.79-2381)完全吻合, 没有出现任何杂质相, 所制得的样品均属于钨铋矿结构的 Bi_2WO_6 。这说明水热法合成的 Bi_2WO_6 光催化剂的结晶度良好, 基本上没有相的转变。在 180 °C 保温 4 h, 即可合成纯的 Bi_2WO_6 , 但是衍射峰强度较弱, 其中 68.98°处的特征峰不明显。随着反应时间的增加, 样品的峰型逐渐变得尖锐, 峰强略有增强, 当 $t=7$ h 时, 样品的衍射峰的强度最高。继续延长反应时间会导致样品衍射峰下降, 结晶度降低, 出现这种现象可能是由于反应时间过长, 会使晶体重新溶解, 导致峰强变弱, 结晶度降低, 这与 HUANG 等^[24]合成 ZnWO_4 光催化剂时报道的现象一致。

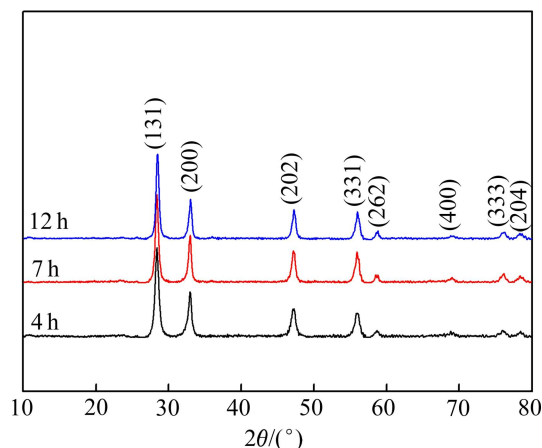


图 2 在 180 °C 下保温不同时间后产物的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of synthesized products holding for different times at 180 °C

2.2 不同合成条件所得 Bi_2WO_6 样品的形貌分析

2.2.1 反应温度对 Bi_2WO_6 样品形貌的影响

反应温度对样品微观形貌的影响如图 3 所示。反应温度为 140 °C 时, 只有少量不规则的微球颗粒形成, 同时还存在许多不规则形状的颗粒聚集态, 如图 3(a)所示。从图 3(b)则可看出, 当合成温度增至 160 °C 时, 不规则形状的颗粒聚集态逐渐消失, 开始形成界面清晰的微球颗粒, 并且微球颗粒上开始出现纳米片。当合成温度继续升至 180 °C 时, 微球颗粒逐渐变得规则均一, 完整性提高, 并且微球颗粒上出现了大量的纳米片(如图 3(c)所示)。综合不同温度的 XRD 谱和 SEM 分析结果, 认为 180 °C 为最佳水热合成温度。

2.2.2 反应时间对 Bi_2WO_6 样品形貌的影响

图 4 所示为不同的反应时间下合成的 Bi_2WO_6 的 SEM 像。由图 4 可知, 时间对 Bi_2WO_6 光催化剂的形貌有显著影响。反应 4 h 后, 出现不规则的发育不完全的扁平状颗粒。7 h 后, Bi_2WO_6 粒子的晶粒尺寸明显增大, 并且晶体形状由扁平状颗粒变为由规则纳米片状组装而成的微球。这表明 Bi_2WO_6 晶体在一定的时间内随着时间延长继续生长, 同时晶粒形貌发育逐步趋于完全。然而, 过长的水热时间会破坏这种结构, 由图 4(d)可知, 当反应时间继续增加至 12 h 时, 部分 Bi_2WO_6 微球颗粒发生坍塌现象, 由 XRD 分析(见图 2)可知此时样品的衍射峰开始下降, 结晶度降低。综合不同反应时间的 XRD 谱分析和 SEM 分析可知, 水热反应 7 h 的样品微球结构的结晶度较高, 颗粒的均匀性和完整性也最好。由图 4(c)可以看出, 微球状 Bi_2WO_6 颗粒是由纳米片高度有序自组装而成, 单个微球颗粒的直径为 3~4 μm。综合 XRD 分析和微观形貌

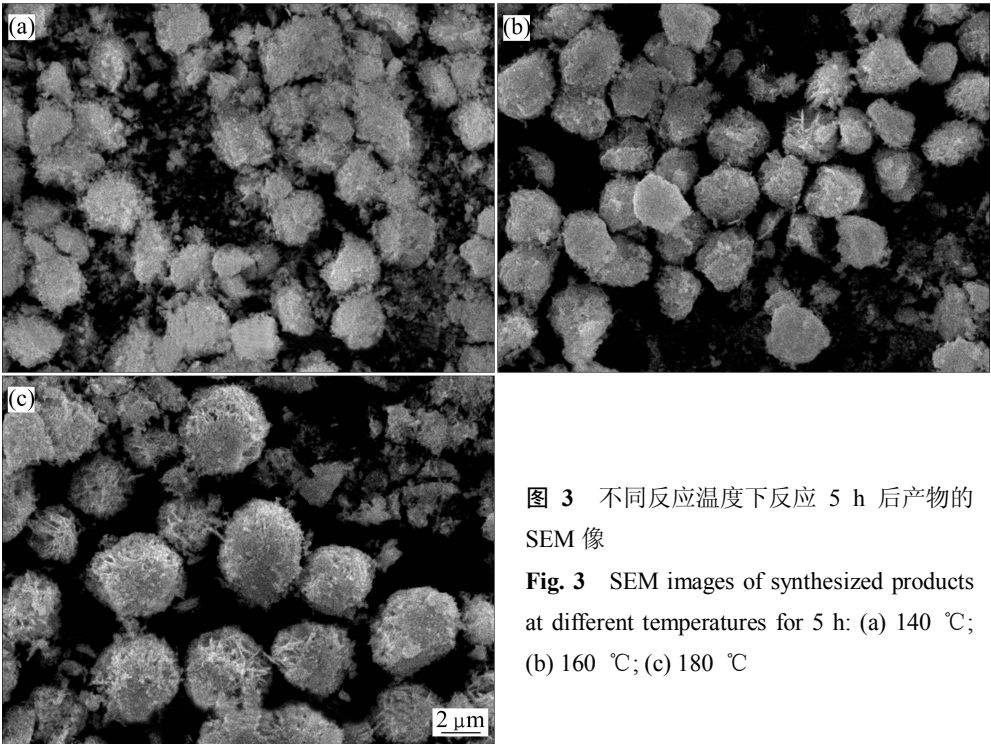


图 3 不同反应温度下反应 5 h 后产物的 SEM 像

Fig. 3 SEM images of synthesized products at different temperatures for 5 h: (a) 140 °C; (b) 160 °C; (c) 180 °C

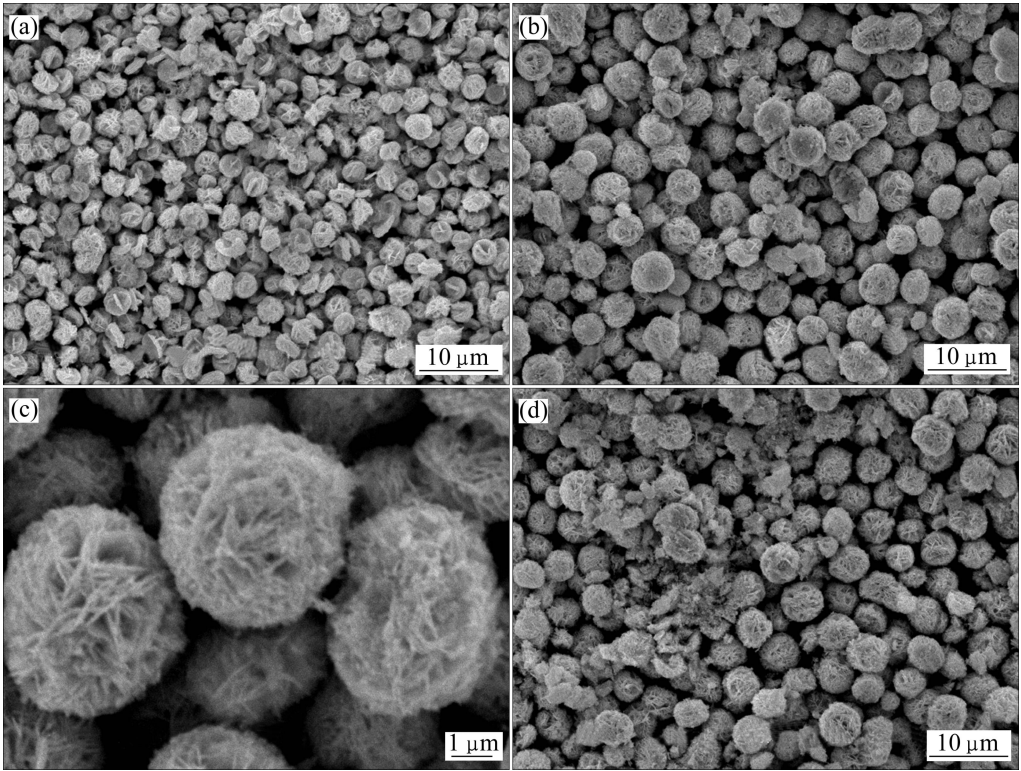


图 4 在 180 °C 下保温不同时间后产物的 SEM 像

Fig. 4 SEM images of synthesized products holding for different times at 180 °C: (a) 4 h; (b), (c) 7 h; (d) 12 h

分析结果, 认为反应温度 180 °C, 反应时间 7 h 为最佳的合成条件。因此, 用此条件下制备的样品进一步进行光催化性能的研究。

2.3 光催化活性评估

2.3.1 Bi_2WO_6 光催化剂在可见光下对罗丹明 B 的降解率

图 5 所示为 Bi_2WO_6 光催化剂在可见光下($\lambda > 420 \text{ nm}$)照射下罗丹明 B(5 mg/L, 100 mL)溶液的吸收峰值的变化。由图 5 可知, 随着光照时间增加, 罗丹明 B 溶液的最大吸收峰由于其发色基团苯氨基、羰基键的破坏而迅速降低, 并不断向左偏移, 发生蓝移现象且发生宽化。在可见光照射下, 罗丹明 B 的降解分为两个步骤进行: 首先是对 N,N,N,N'-四乙基罗丹明分子进行去乙基化的过程, 随着脱乙基化过程的进行, 染料的最大吸收峰不断降低。当罗丹明 B 的乙基完全脱去后, 罗丹明 B 就转化为罗丹明。继续进行降解, 使得罗丹明的共轭结构进一步被破坏, 最终被完全矿化^[25-26]。图 6 所示为 Bi_2WO_6 光催化剂在可见光($\lambda > 420 \text{ nm}$)照射下对罗丹明 B 的降解图。由图 6 可知, 在可见光照射下, 样品表现出较好的光催化性能。光照 120 min 后, Bi_2WO_6 光催化剂对罗丹明 B 的降解率达到 88.3%。而不加催化剂, 仅在可见光照射下, 罗丹明 B 几乎没有发生降解。从图 7 可知, Bi_2WO_6 在紫

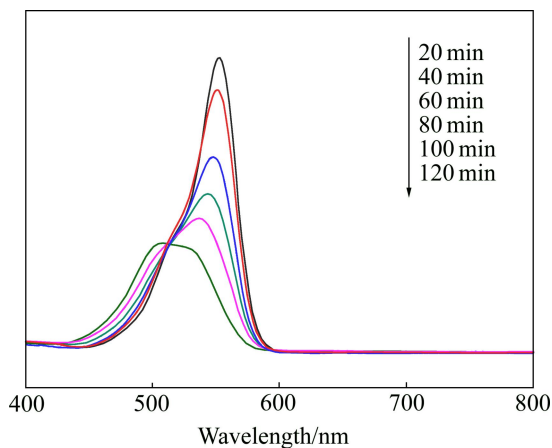


图 5 可见光照射下 RhB 溶液的吸收峰值的变化

Fig. 5 Temporal evolution of absorption spectrum of RhB solution (5 mg/L, 0.2 g Bi_2WO_6) under visible-light irradiation

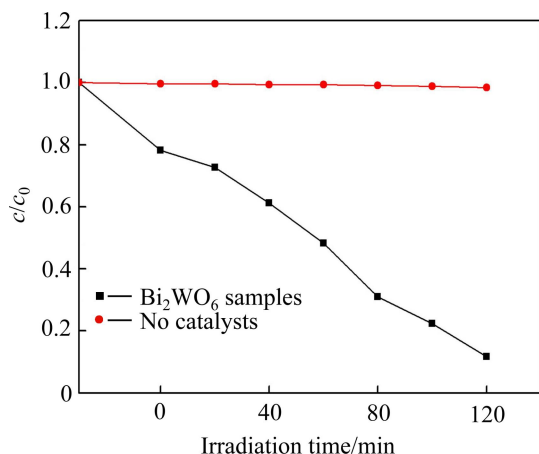


图 6 Bi_2WO_6 样品对罗丹明 B 的降解曲线

Fig. 6 Degradation curves of RhB by Bi_2WO_6 samples

外和可见光区域均显示不同程度的光吸收, 利用紫外-可见漫反射测量得到的吸光度(A)与波长(λ)数据作图, 利用截线法得出吸收波长阈值 λ_g 约为 449 nm, 根据带隙与波长的关系式计算出禁带宽度 E_g 为 2.76 eV, 这与 ZHANG 等^[27]的报道结果一致。

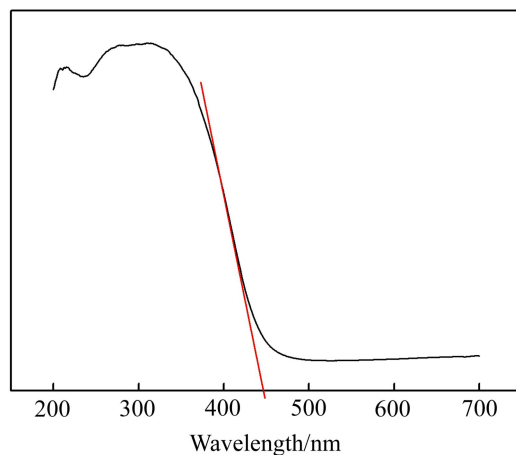


图 7 180 °C、水热 7 h Bi_2WO_6 的紫外-可见吸收光谱

Fig. 7 UV-Vis spectrum of Bi_2WO_6 samples holding for 7 h at 180 °C

2.3.2 Bi_2WO_6 光催化剂投加量对光催化实验的影响

图 8 所示为可见光照射下不同 Bi_2WO_6 光催化剂投加量对罗丹明 B(初始浓度为 5 mg/L, pH 为 7, 100 mL)降解效果的影响。由图 8 可知, Bi_2WO_6 光催化剂投加量从 0.10 g 增加至 0.20 g 时, 罗丹明 B 的降解率从 48.1%增大至 88.3%; 在投加量为 0.20 g 时, 罗丹明 B 的降解率达到最大; 继续增大投加量, 罗丹明 B 的降解率反而呈下降趋势。这是由于当催化剂投加量较小时, 能起作用的催化剂活性中心数量少, 形成的

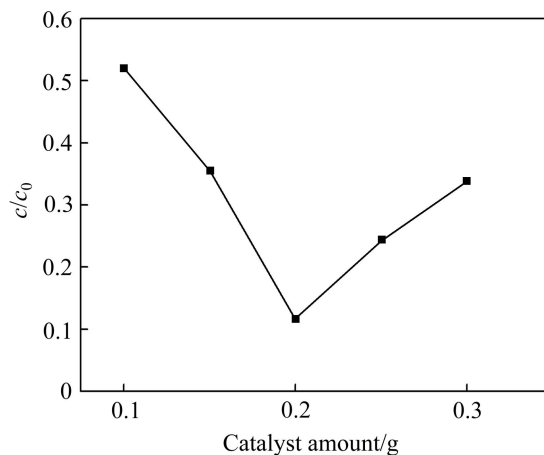


图 8 Bi_2WO_6 光催化剂投加量对罗丹明 B 降解率的影响

Fig. 8 Effect of different amounts of Bi_2WO_6 photocatalyst on degradation rate of RhB

电子-空穴对少,催化效果较差。随着光催化剂投加量的增大,反应活性中心数量增多,催化剂对光的利用率增大,染料的降解率也随之增大。但是当催化剂投加量达到一定值时,光量子的利用率达到最大值,此时继续加大投加量会产生光散射,降低溶液的透光性,降解效果反而会降低。

2.3.3 罗丹明 B 初始浓度对光催化实验的影响

图9所示为可见光照射下不同初始浓度罗丹明 B 溶液对体系降解率的影响。实验中配制 100 mL 浓度分别为 2.5、5、7.5 和 10 mg/L 的罗丹明 B 溶液进行光降解实验, Bi₂WO₆ 光催化剂的投加量为 0.2 g, 可见光($\lambda > 420$ nm)照射时间为 60 min。由图9可知,随着罗丹明 B 初始浓度的增加,罗丹明 B 的降解率逐渐降低。造成这种现象的原因可能是,随着罗丹明 B 初始浓度的增加,吸附在光催化剂表面的染料分子也不断的增加,催化剂表面的活性中心会相应的减少,同时初始浓度增加会使溶液的颜色增加,透光率降低,能够参加光催化降解反应的光量子数变少,从而影响了催化剂对染料的降解效率。

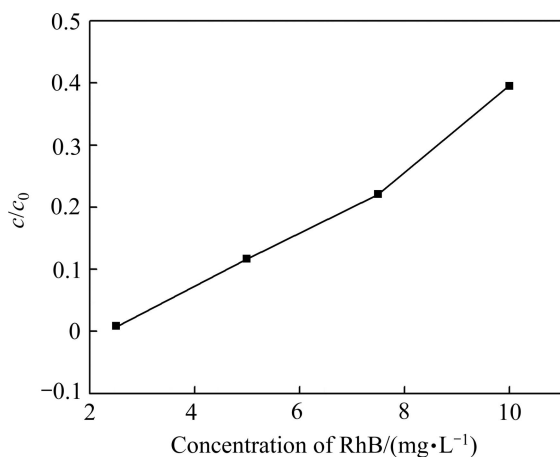


图9 罗丹明 B 初始浓度对降解率的影响

Fig. 9 Effect of initial concentration of RhB on degradation rate

2.3.4 不同光源对 Bi₂WO₆ 光催化降解罗丹明 B 的影响

取 100 mL 5 mg/L 罗丹明 B 溶液, 加入 0.20 g Bi₂WO₆ 光催化剂, 分别在紫外光、可见光($\lambda > 420$ nm)、室内光、无光条件下搅拌 2 h 进行光催化降解实验, 实验结果如图10所示。由图10可知, 罗丹明 B 在紫外光和可见光条件下的降解率远高于室内光和无光, 其中在紫外光和可见光($\lambda > 420$ nm)条件下 2 h 降解率均可以达到 85.0%以上, 在紫外光下最高可达 99.8%, 而在无光条件下吸附去除率仅为 10.4%, 在室内光照射下降解率为 43.0%。这说明光强对光催化降解效率影响较大, 光强越强, 光催化降解效果就越好。

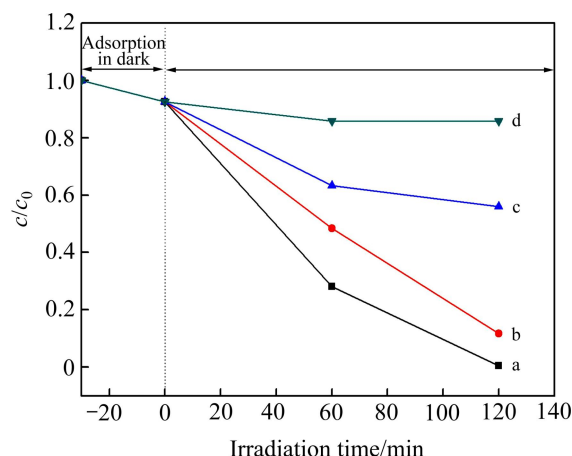


图10 不同光源对 Bi₂WO₆ 光催化降解罗丹明 B 的影响

Fig. 10 Effect of different irradiation light sources on degradation RhB by Bi₂WO₆ samples (Lines a, b, c and d are for irradiations under UV, visible light ($\lambda > 420$ nm), room light, and without any light, respectively.)

3 结论

1) 反应温度对产物的晶相结构和形貌有显著的影响。当反应温度为 140 °C 时, 出现的 Bi₂WO₆ 特征峰较少, 晶体生长不充分, 结晶不理想, 只有少量不规则的 Bi₂WO₆ 微球颗粒形成; 随着反应温度升高, 晶体逐渐生长, Bi₂WO₆ 微球颗粒逐渐变得规则均一, 颗粒完整性提高。

2) 反应时间与产物的晶相结构和形貌有很大的关系。在 180 °C 保温 4 h, 即可合成纯的 Bi₂WO₆, 但是衍射峰强度较弱, 此时合成样品为发育未完全的扁平状颗粒。随着反应时间的增加, 样品的峰型逐渐变得尖锐, 逐渐出现由纳米片自组装而成的球形颗粒。水热反应 7 h 的样品微球结构的结晶度较高, 均匀性和完整性也最好。综合 XRD 和 SEM 分析, 可认为 180 °C 水热 7 h 为最佳合成条件。

3) 通过在紫外及可见光下降解 RhB 溶液来考察样品的光催化活性, 并对罗丹明 B 的降解过程进行讨论。结果表明, 催化剂的最佳投加量为 2 g/L。染料的降解率随着罗丹明 B 的初始浓度的增加而降低。不同光源对染料降解率的影响较大, 罗丹明 B 在紫外光和可见光条件下的降解率远高于室内光和无光条件下的降解率, 在紫外光下照射 120 min 后, 催化剂对染料的降解率达到 99.8%, 这说明光强对光催化降解效率影响较大, 光强越强, 光催化降解效果就越好。

REFERENCES

- [1] PAOLA A D, GARCIA-LOPEZ E, MARCI G, PALMISANO L. A survey of photocatalytic materials for environmental remediation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 211/212: 3–29.
- [2] ASAH I R, MORIKAWA T, OHWAKI T, AOKI K. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides[J]. *Science*, 2001, 293: 269–271.
- [3] TADA H, KIYONAGA T, NAYA S. Rational design and applications of highly efficient reaction systems photocatalyzed by noble metal nanoparticle-loaded titanium(IV) dioxide[J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38: 1849–1858.
- [4] ZHANG H, CHEN G, BAHNEMANN D W. Photoelectrocatalytic materials for environmental applications[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19: 5089–5121.
- [5] TANG J W, ZOU Z G, YE J H. Efficient photocatalysis on BaBiO₃ driven by visible light[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111: 12779–12785.
- [6] SHIMODAIRA Y, KATO H, KOBAYASHI H, KUDO A. Photocatalytic properties and photocatalytic activities of bismuth molybdates under visible light irradiation[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2006, 110: 17790–17797.
- [7] YU K, YANG S G, HE H, SUN C. Visible light-driven photocatalytic degradation of rhodamine B over NaBiO₃: Pathways and Mechanism[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113: 10024–10032.
- [8] TANG J W, ZOU Z G, YE J H. Photocatalytic decomposition of organic contaminants by Bi₂WO₆ under visible light irradiation[J]. *Catalysis Letters*, 2004, 92: 53–56.
- [9] ZHU J, WANG J G, BIAN Z F, CAO F G, LI H X. Solvothermal synthesis of highly active Bi₂WO₆ visible photocatalyst[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2009, 35: 799–806.
- [10] KOHTANI S, HIRO J, YAMAMOTO N, KUDO A. Adsorptive and photocatalytic properties of Ag-loaded BiVO₄ on the degradation of 4-n-alkylphenols under visible light irradiation[J]. *Catalysis Communications*, 2005, 6: 185–189.
- [11] 王 敏, 栾海燕, 余 萍, 车寅生, 牛 超, 董 多. S 掺杂对 FeVO₄ 光催化材料结构及性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2013, 23(8): 2243–2250.
- WANG Min, LUAN Hai-yan, YU Ping, CHE Yin-sheng, NIU Chao, DONG Duo. Effect of S doping on structure and properties of FeVO₄ photocatalyst[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2013, 23(8): 2243–2250.
- [12] 刘国聪, 金 真, 张喜斌, 李险峰, 刘 鸿. La 掺杂 BiVO₄ 微米球的水热合成和光催化性能[J]. *中国有色金属学报*, 2013, 23(3): 793–801.
- LIU Guo-cong, JING Zhen, ZHANG Xi-bing, LI Xian-feng, LIU Hong. Hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of La-doped BiVO₄ microspheres[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2013, 23(3): 793–801.
- [13] KIKUGAWA N, YANG L Q, MATSUMOTO T, YE J H. Photoinduced degradation of organic dye over LiBiO₃ under illumination of white fluorescent light[J]. *Journal of Materials Research*, 2010, 25: 177–181.
- [14] KAKO T, ZOU Z G, KATAGIRI M, YE J H. Decomposition of organic compounds over NaBiO₃ under visible light irradiation[J]. *Chemistry of Materials*, 2007, 19: 198–202.
- [15] 梁伟夏, 莫伟彬. 半导体光催化氧化技术的研究进展[J]. *化工新型材料*, 2009, 37: 18–20.
- LIANG Wei-xia, MO Wei-bin. Research progress on the photocatalytic oxidation technology with semiconductors[J]. *New Chemical Materials*, 2009, 37: 18–20.
- [16] ZHANG S, ZHANG C, MAN Y, ZHU Y F. Visible-light-driven photocatalyst of Bi₂WO₆ nanoparticles prepared via amorphous complex precursor and photocatalytic properties[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2006, 179: 62–69.
- [17] FU H B, ZHANG L W, YAO W Q, ZHU Y F. Photocatalytic properties of nanosized Bi₂WO₆ catalysts synthesized via a hydrothermal process[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, 66: 100–110.
- [18] 戈 磊, 张宪华. 微乳液法合成新型可见光催化剂 Bi₂WO₆ 及其光催化性能[J]. *硅酸盐学报*, 2010, 38: 457–462.
- GE Lei, ZHANG Xian-hua. Novel visible light driven Bi₂WO₆ photocatalysts synthesized via the microemulsion process and its photocatalytic performance[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2010, 38: 457–462.
- [19] 徐 缙, 陈建林, 王仪春. Bi₂WO₆ 可见光催化降解染料废水实验研究[J]. *环境科学学报*, 2007, 27: 1439–1443.
- XU Ti, CHEN Jian-lin, WANG Yi-chun. Photocatalysis of dye wastewater by Bi₂WO₆ under visible light[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2007, 27: 1439–1443.
- [20] 郑玉芹, 谈国强, 博海洋, 夏 傲, 任慧君. pH 值对 Bi₂WO₆ 粉体的微波水热法合成及光催化性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2011, 39: 481–485.
- ZHENG Yu-qin, TAN Guo-qiang, BO Hai-yang, XIA Ao, REN Hui-jun. Effect of pH value on synthesis of Bi₂WO₆ powders by microwave hydrothermal method and photocatalytic properties[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2011, 39: 481–485.
- [21] SONG X C, ZHENG Y F, MA R, ZHANG Y Y, YIN H Y. Photocatalytic activities of Mo-doped Bi₂WO₆ three-dimensional hierarchical microspheres[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 192: 186–191.
- [22] KUDO A, SATOSHI H. H₂ or O₂ evolution from aqueous

- solutions on layered oxide photocatalysts consisting of Bi^{3+} with $6s^2$ configuration and d^0 transition metal ions[J]. Chemistry Letters, 1999, 10: 1103–1104.
- [23] HE Z, SUN C, YANG S G, DING Y C, HE H, WANG Z L. Photocatalytic degradation of rhodamine B by Bi_2WO_6 with electron accepting agent under microwave irradiation: Mechanism and pathway[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 162: 1477–1486.
- [24] HUANG G L, ZHU Y F. Synthesis and photocatalytic performance of ZnWO_4 catalyst[J]. Materials Science and Engineering B, 2007, 139: 201–208.
- [25] QU P, ZHAO J C, SHEN T. TiO_2 -assisted photodegradation of dyes: A study of two competitive primary processes in the degradation of RhB in an aqueous TiO_2 colloidal solution[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1998, 129: 257–268.
- [26] ZHANG C, ZHU Y. Synthesis of square Bi_2WO_6 nanoplates as high-activity visible-light-driven photocatalysts[J]. Chemistry of Materials, 2005, 17: 3537–3545.
- [27] ZHANG Z J, WANG W Z, GAO E, SHANG M, XU J H. Enhanced photocatalytic activity of Bi_2WO_6 with oxygen vacancies by zirconium doping[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 196: 255–262.

(编辑 何学锋)