

水热合成 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ZnO}$ 异质结型光催化剂及其光催化性能

余长林¹, 杨 凯¹, YU Jimmy C², 操芳芳¹, 李 鑫¹, 周晓春¹

(1. 江西理工大学 冶金与化学工程学院, 赣州 341000; 2. 香港中文大学 化学系, 香港)

摘 要: 在不同温度下(120~220℃), 利用水热法制备了含 1wt%、2wt%、4wt% 和 8wt% Bi_2WO_6 的异质结型 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ZnO}$ 复合光催化剂, 采用 X 射线粉末衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、紫外可见漫反射(UV-Vis) 吸收光谱及光致发光光谱(PL)等系列手段对所制备的光催化剂进行了表征, 并以紫外光(365nm) 为光源, 酸性橙 II 为降解对象, 进行光催化活性测试, 考察了不同 Bi_2WO_6 复合量及不同水热温度对 ZnO 光催化剂反应活性的影响. 研究表明, 异质结型 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ZnO}$ 复合光催化剂的光催化活性明显优于纯 ZnO 和 Bi_2WO_6 . 当复合 4wt% Bi_2WO_6 水热处理温度为 150℃ 时, 所制备的复合光催化剂的光催化活性最佳, 为纯 ZnO 的 2.6 倍. 活性提高的主要原因是形成的 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ZnO}$ 异质结能显著降低光生电子和空穴对的复合几率, 并改善了异质结型 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ZnO}$ 复合光催化剂的表面性能.

关 键 词: 水热法; 钨酸铋/氧化锌异质结; 光催化; 酸性橙 II

中图分类号: TB321;O643

文献标识码: A

Hydrothermal Synthesis and Photocatalytic Performance of $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ZnO}$ Heterojunction Photocatalysts

YU Chang-Lin¹, YANG Kai¹, YU Jimmy C², CAO Fang-Fang¹, LI Xin¹, ZHOU Xiao-Chun¹

(1. School of Metallurgy and Chemical Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China;
2. Department of Chemistry, The Chinese University of Hong Kong, Hong Kong, China)

Abstract: A series of $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ZnO}$ heterojunction photocatalysts with different Bi_2WO_6 concentrations (1wt%, 2wt%, 4wt%, 8wt%) were prepared by hydrothermal method at different temperatures(120℃–220℃). The prepared pure ZnO, Bi_2WO_6 and $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ZnO}$ heterojunction photocatalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), UV-Vis diffuse reflectance spectra, and photoluminescence (PL) spectroscopy, respectively. The photocatalytic activity of the prepared catalysts was evaluated by photocatalytic degradation of acid orange II under UV light ($\lambda=365\text{nm}$) irradiation. Results show that the photocatalytic activity of $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ZnO}$ heterojunction photocatalysts is superior to that of pure ZnO and Bi_2WO_6 . The optimal concentration of Bi_2WO_6 is 4wt% and the best hydrothermal temperature is 150℃. Under the above conditions, the prepared composite catalyst shows about 2.4 times in activity of the pure ZnO. The formation of $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ZnO}$ heterojunction could effectively suppress the recombination of the photo generated electron and hole pairs and result in an increase in photocatalytic activity. Moreover, more surface OH groups over the

收稿日期: 2010-12-23; 收到修改稿日期: 2011-03-08

基金项目: 国家自然科学基金(21067004); 江西省自然科学基金(2010GZH0048); 江西省教育厅青年科学基金(GJJ10150); 厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室开放基金(200906)
National Natural Science Foundation of China (21067004); Natural Science Foundation of Jiangxi Province (2010GZH0048), the Young Science Foundation of Jiangxi Province Education Office (GJJ10150) and Open Foundation of State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University (200906)

作者简介: 余长林(1974–), 男, 博士, 副教授. E-mail: yuchanglinjx@163.com

$\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ZnO}$ heterojunction photocatalysts will further benefit the improvement of photocatalytic activity.

Key words: hydrothermal; $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ZnO}$ heterojunction; photocatalysis; acid orange II

半导体光催化氧化技术能够完全氧化降解有机污染物,并具有不产生二次污染、易操作等优点,因而在环境治理领域具有广阔的应用前景^[1-9]. ZnO 能吸收紫外光,具有一定光催化活性并且无毒,是近年研究较多的光催化剂之一^[10-11]. 但是目前 ZnO 能量转换效率低、光催化效率不高,限制了其应用. 因此有必要提高其光催化性能,其中复合不同半导体,利用不同半导体导带和价带能级的差异形成异质结是提高光生电子-空穴对分离效率的有效途径之一^[12-15]. 李灿等^[14]发现在 TiO_2 表面形成锐钛矿/金红石异质结可以大幅度提高其产氢活性;同时还发现在 CdS 表面制备 CdS/MoS_2 异质结,可使 CdS 在可见光下的产氢活性提高 36 倍^[15]. 在二元复合半导体中,两种半导体之间的能级差可使光生载流子从一种半导体的能级注入到另一种半导体的能级,可以导致有效、长期的电荷分离. 水热法是一种软化学合成方法,在水热条件下,水处于临界状态,反应物质在水中的物性与化学反应性能发生了极大变化,有利于某些化学反应和半导体晶化的进行,近来在纳米光催化材料的合成受到重视^[16-20].

本工作以水热法制备了一系列的异质结型 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ZnO}$ 复合光催化剂,考察了复合不同含量的 Bi_2WO_6 对 ZnO 物理结构性质和光催化性能的影响. 发现 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ZnO}$ 异质结型复合催化剂的活性明显高于纯 ZnO 的活性.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

$\text{Zn}(\text{OH})_2$ 前驱体的制备:称取 5.51 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (AR, 上海国药集团)加入到 50 mL 1 mol/L 氢氧化钠溶液中,搅拌反应 1 h 使其充分反应,过滤,用去离子水和无水乙醇分别洗涤 2~3 次,除去钠离子后于 100℃干燥 12 h 制备 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 备用.

$\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ZnO}$ 异质结型复合催化剂的制备:分别按 Bi_2WO_6 所占含量为 1wt%、2wt%、4wt%、8wt% 称取所需的 Na_2WO_4 、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (AR, 上海国药集团)溶解于 10 mL 去离子水中,称量 0.01 g 十六烷基三甲基溴化胺(CTAB) (AR, 上海国药集团)加入到 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中,再把上一步干燥的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 加入其中磁力搅拌 1 h 使其混合均匀,然后把制备好

的 Na_2WO_4 溶液加入其中搅拌 0.5 h 后转入高压釜中, 150℃处理 12 h, 待自然冷却后过滤、洗涤除掉钠离子,在 110℃干燥 12 h. 并对 Bi_2WO_6 质量分数为 4wt% 的样品分别在 120℃、180℃、200℃、220℃ 进行水热处理 12 h, 其余步骤同上.

1.2 催化剂的表征

用 Miniflex 型 X 射线衍射仪(日本理学)测定样品的晶相和结晶度($\text{Cu K}\alpha$, 辐射波长 0.154 nm, 电压为 30 kV, 电流为 15 mA). 用 XL30 型扫描电子显微镜(SEM)(荷兰飞利浦)观察样品整体形貌. 样品的紫外可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)在 UV-2550 型(日本岛津)紫外可见分光光度计上获得,以 BaSO_4 做参照. 采用 Nicolet 公司 Magna IR 750 型(USA)傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)进行红外测试,样品以 KBr 为底物做成压片. 为了表征光催化剂的光生电子空穴对的重组和寿命,使用 F-4500 型(日本 Hitachi)荧光光谱仪对其进行光致发光(PL)谱分析. 测试时,使样品分散在无水乙醇中. 样品中元素的最终含量用 PW2424 型 X 荧光分析仪(Panalytical)分析测定.

1.3 光催化活性测试

光催化反应在自制的光催化反应器中进行. 光反应器中心光源为 15 W 365 nm 的紫外灯(Cole-Parmer 仪器公司). 在光催化反应中,染料酸性橙 II 溶液的初始浓度为 20 mg/L,溶液体积为 80 mL,催化剂用量为 50 mg. 在光催化反应前,含光催化剂的染料悬浮液在暗处搅拌吸附 40 min 达到物理吸附和脱附平衡,然后打开光源. 光照每隔 1 h 取出 1~2 mL 样液,进行高速离心分离,除去里面的催化剂颗粒,用 721 型分光光度计在 478 nm 处测定上层清液的吸光值. 根据吸光值的变化求得酸性橙 II 的降解率,即降解率 $= (C_0 - C)/C_0 \times 100\%$ (其中 C_0 为染料初始吸光度值, C 为降解后的染料吸光度值).

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征分析

2.1.1 X 射线粉末衍射(XRD)分析

图 1(a)为纯 ZnO 和含 1wt%~8wt% Bi_2WO_6 的复合样品的 X 射线粉末衍射图谱,由图可知,纯 ZnO 样品在(100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(200)、(112)、(201)晶面均对应于六方晶系纤锌矿结

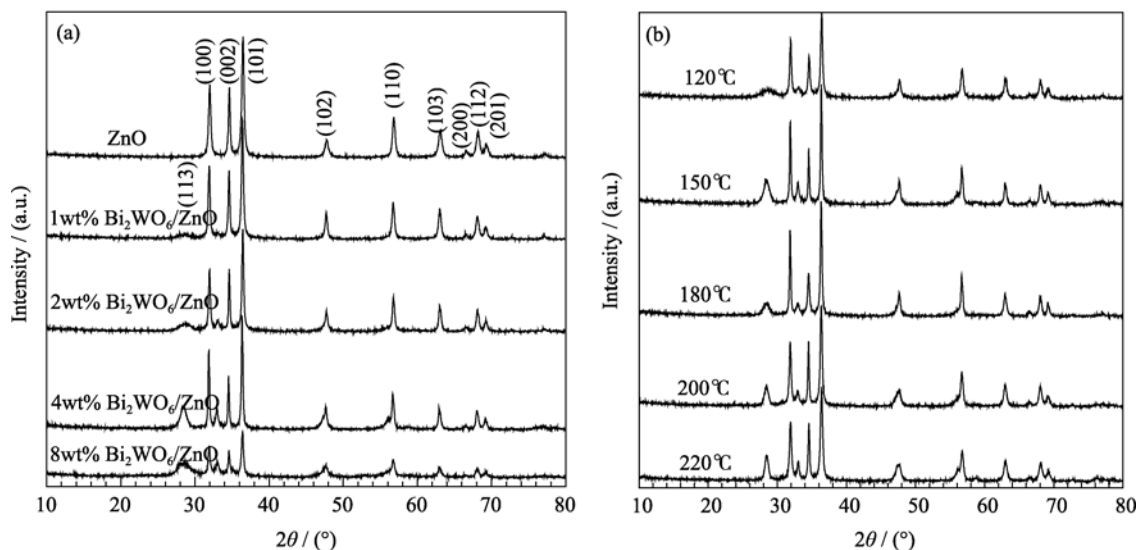


图 1 样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the samples

(a) Samples with different Bi_2WO_6 contents hydrothermally treated at 150°C ; (b) $4\text{wt}\%\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ZnO}$ hydrothermally treated at different temperatures

构的 ZnO 的特征衍射峰(JCPDS 36-1451). 这些峰的峰型比较尖锐, 且半峰宽而窄, 表明样品具有很高的结晶度. 当复合 $2\text{wt}\%\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 时, 在 28.47° 、 33.09° 出现了新的衍射峰, 这些衍射峰对应于 Bi_2WO_6 (JCPDS 73-1126) 的 (113)、(200) 特征晶面衍射峰^[21]. 随着 Bi_2WO_6 复合含量的增加, 此特征衍射峰的强度逐渐增强, 表明生成了结晶度较高的 Bi_2WO_6 .

图 1(b) 为 $4\text{wt}\%\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ZnO}$ 经过不同水热温度处理后样品的 XRD 图谱, 可以看出, 随着水热处理温度的升高, 虽然衍射峰的位置没有发生变化, 但 (101) 晶面衍射峰强度逐渐变强, 峰型变得更加尖锐, 说明随着水热温度的升高, 样品结晶度逐渐增强.

2.1.2 扫描电镜(SEM)分析

图 2(a)~(e) 是几个典型样品的 SEM 照片. 从图

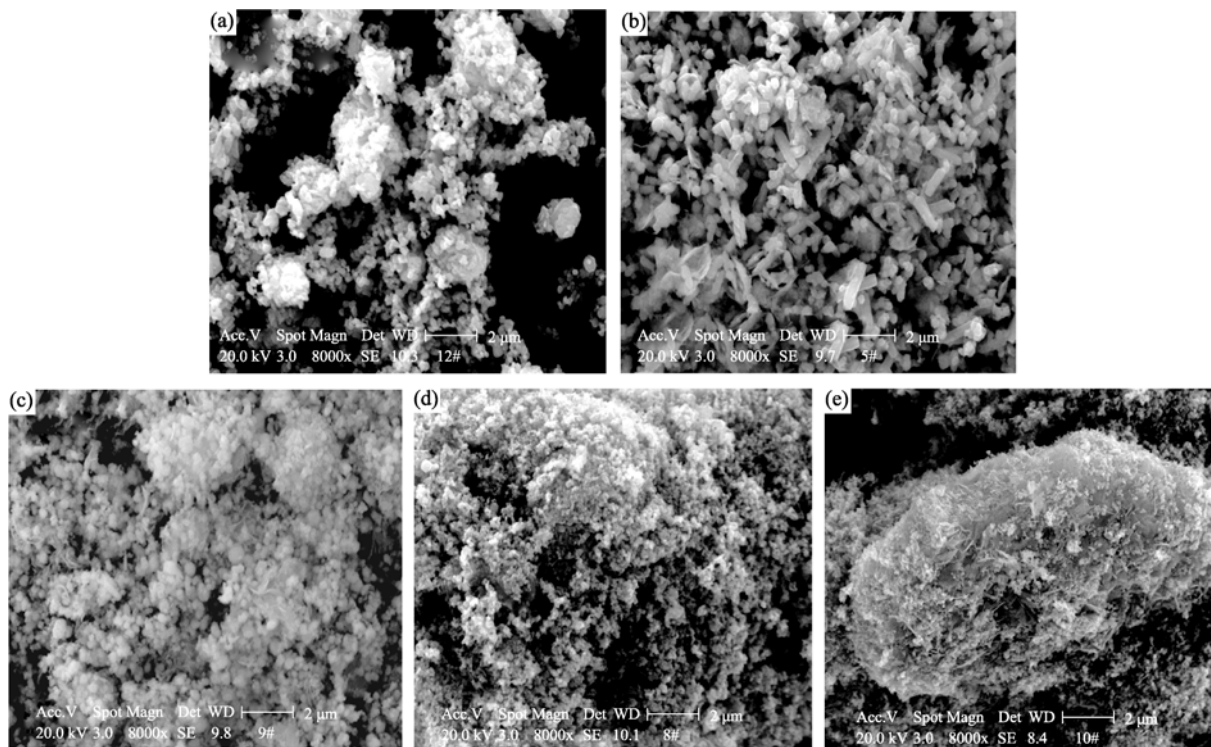


图 2 典型样品的扫描电镜照片

Fig. 2 SEM images of the typical samples

(a) ZnO hydrothermally treated at 150°C ; (b) $4\text{wt}\%\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ZnO}$ hydrothermally treated at 150°C ; (c) $8\text{wt}\%\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ZnO}$ hydrothermally treated at 150°C ; (d) $4\text{wt}\%\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ZnO}$ hydrothermally treated at 120°C ; (e) $4\text{wt}\%\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ZnO}$ hydrothermally treated at 220°C

2(a)的扫描电镜照片可以看出, ZnO 粒子粒度分布范围较宽、颗粒较大, 分散性较差. 复合 Bi_2WO_6 后样品粒径分布范围变窄, 分散度也有提高. 从图 2(b)可以看出 150°C 水热处理的 4wt% $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ZnO}$ 的颗粒形貌也有所改变, 呈棒状. 图 2(c)表明, 随着 Bi_2WO_6 含量的进一步增加, 颗粒变为球状. 图 2(d)、(e)表明, 120°C 处理的样品同样具有较好的分散性, 但 220°C 的水热处理使样品的分散性变差, 团聚现象较为严重.

2.1.3 红外光谱(FT-IR)分析

图 3 为制备样品的 FT-IR 谱, 由图 3 可见, 所有样品的红外光谱在 3433 cm^{-1} 附近均有一宽的吸收峰, 对应为 ZnO 表面羟基的特征伸缩振动峰. 已有研究表明在光催化氧化反应中, 催化剂表面羟基的数量和光催化反应活性直接相关^[21]. 表面羟基的增加有利于产生更多的羟基自由基. 另外, 在 1643 cm^{-1} 附近处的吸收峰为游离水的 H-O-H 弯曲振动峰; 438 cm^{-1} 附近的吸收峰为 Zn-O 键的特征伸缩振动峰. 由文献[22]可知, 在 716 cm^{-1} 附近的吸收峰为 W-O-W 键的伸缩振动峰, 在 1110 cm^{-1} 附近的吸收峰为 Bi-O 键的伸缩振动峰, 而在 1400 cm^{-1} 附近出现的吸收峰的归属尚不明确, 可能是 Bi_2WO_6 与 ZnO 的相互作用形成的 Bi-O-Zn 键, 因为纯的 ZnO 或 Bi_2WO_6 在此处并无吸收峰^[22]. 从图 3(a)还可看出, Bi_2WO_6 的复合使得 3433 cm^{-1} 附近的表面羟基峰变宽、变强了, 因此在 ZnO 制备过程中 Bi_2WO_6 的复合改变了 ZnO 的表面性能, 使其获得了更为丰富的表面羟基. 图 3(b)表明, 在含有相同 Bi_2WO_6 的情况下, 120°C 下处理得到 4wt% $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ZnO}$ 样品

的所有键的吸收峰强度都很弱, 这可能是由于合成温度过低, 导致样品的结晶性能较差的缘故. 随着水热温度的升高, 在 1400 cm^{-1} 附近的吸收峰在 150°C 处理温度下表现最强, 同时表面羟基峰宽且强, 说明此温度下 Bi_2WO_6 和 ZnO 的相互作用最强. Bi_2WO_6 和 ZnO 之间的强相互作用有可能生成有利于光催化活性提高的 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ZnO}$ 异质结. 随着水热温度进一步升高, 相应吸收峰变弱, 这可能是由于两种半导体的相互作用减弱, 并造成表面羟基峰变窄和变弱.

2.1.4 紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)分析

图 4 为样品的 UV-Vis DRS 图谱. 根据图 4, 分别做它们的吸收曲线的切线与 X 轴相交得样品的光吸收阈值 λ_g , 然后根据公式 $E_g = 1240/\lambda_g(\text{eV})$, 算出各催化剂的带隙能 E_g , 结果见表 1. 从图 4(a)可以看出复合 Bi_2WO_6 后, 与纯的 ZnO 相比 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ZnO}$ 吸收边有不同程度的红移, 且随着 Bi_2WO_6 复合含量的增加, 样品的吸收边红移程度增加, 这是由于 Bi_2WO_6 的带隙能较窄. 水热处理温度对样品的吸收边也略有不同程度的影响, 水热处理温度升高, 吸收边相对有所红移.

2.1.5 样品的光致发光(PL)光谱

光催化剂经光激发后会形成光生电子和光生空穴, 其中部分光生电子空穴会以光能的形式复合释放出来, 发出荧光, 荧光发射峰强度弱意味着光生电子-空穴复合几率的高低^[23]. 实验中的 PL 光谱是在激发波长为 320 nm 条件下获得的, 图 5 是样品的 PL 光谱图. 由图 5 可知, ZnO 有两个吸收峰区, 一个位于紫外光区域(390 nm 附近), 这是与带间跃迁和

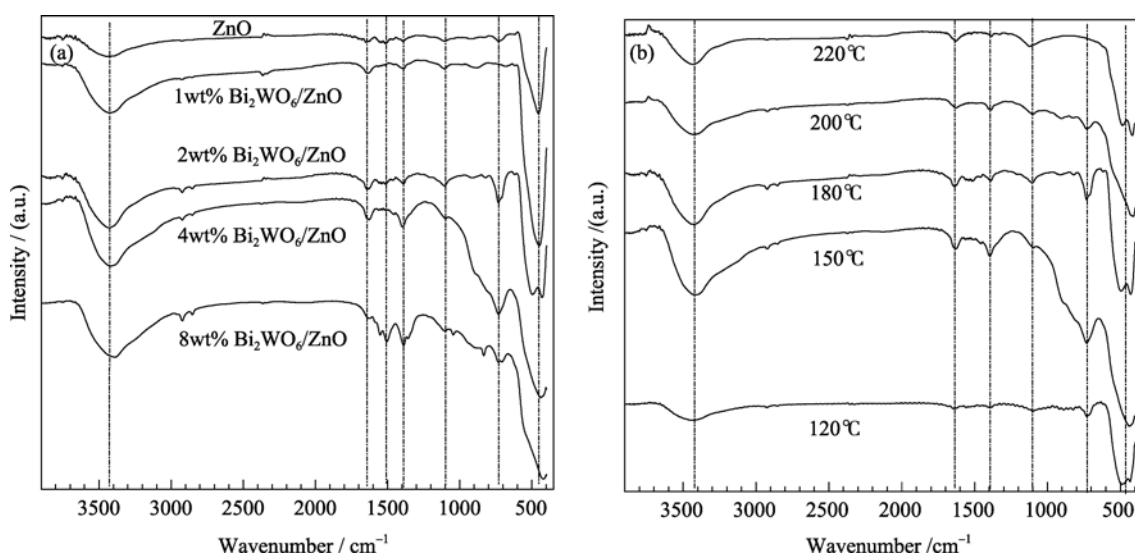


图 3 样品的 FT-IR 图谱

Fig. 3 FT-IR spectra of the samples

Samples with different Bi_2WO_6 contents hydrothermally treated at 150°C ; (b) 4wt% $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ZnO}$ hydrothermally treated at different temperatures

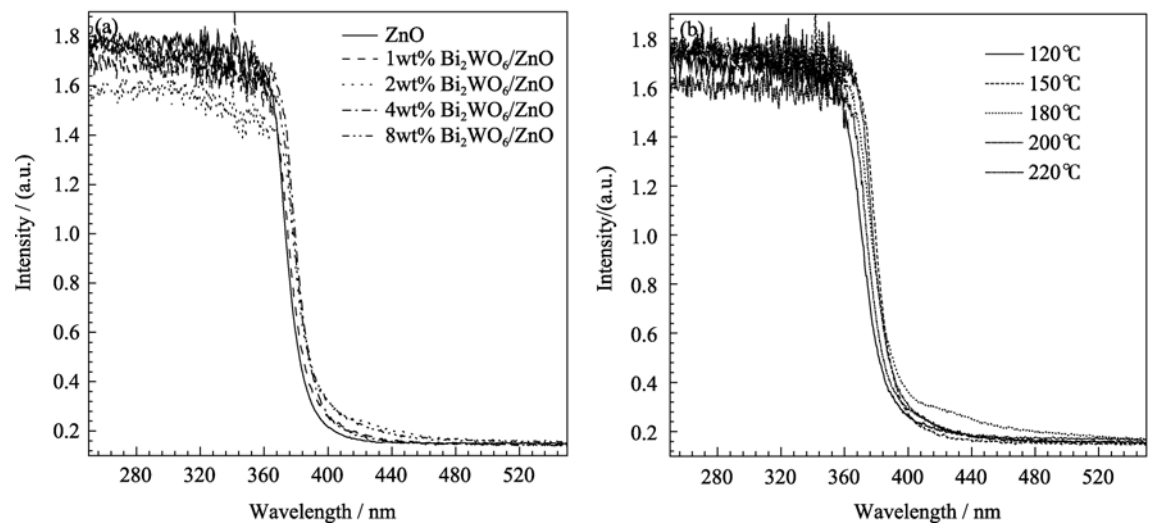


图 4 样品的 UV-Vis DRS 图谱

Fig. 4 UV-Vis DRS spectra of the samples

(a) Samples with different Bi₂WO₆ contents hydrothermally treated at 150 °C; (b) 4wt% Bi₂WO₆/ZnO hydrothermally treated at different temperatures

表 1 样品的带隙能

Table 1 Band gap energy of the samples

Sample	E_g /eV
ZnO (150 °C)	3.20
1wt% Bi ₂ WO ₆ /ZnO (150 °C)	3.16
2wt% Bi ₂ WO ₆ /ZnO (150 °C)	3.15
4wt% Bi ₂ WO ₆ /ZnO (150 °C)	3.14
8wt% Bi ₂ WO ₆ /ZnO (150 °C)	3.14
2wt% Bi ₂ WO ₆ /ZnO (120 °C)	3.19
2wt% Bi ₂ WO ₆ /ZnO (180 °C)	3.16
2wt% Bi ₂ WO ₆ /ZnO (200 °C)	3.16
2wt% Bi ₂ WO ₆ /ZnO (220 °C)	3.17

激子复合有关; 另一个峰位于可见光区(420~620nm),

这是较弱的蓝光峰(460 nm 附近)和较强的绿光峰(540 nm 附近), 认为是大量的不饱和键和悬键形成的表面缺陷态, 在能隙中形成缺陷能级, 通过表面缺陷态间接复合发光. 从图 5(a)可看出, Bi₂WO₆ 的存在使 ZnO 的 PL 发射峰强度明显减弱, 其中复合 4wt%Bi₂WO₆ 的减弱最为明显, 表明 Bi₂WO₆/ZnO 异质结的存在可以有效抑制光生电子-空穴对的复合, 提高其分离效率. 然而随着 Bi₂WO₆ 复合量增大, PL 发射峰强度反而增强, 这可能是由于过量的 Bi₂WO₆ 可能成为电子-空穴对的新复合中心, 又增大电子与空穴复合几率. 图 5(b)表明, 水热温度对 PL 发射峰的强度也有较大影响. 120 °C 制备的样品的 PL 发射峰的强度最强, 这是由于水热温度过低,

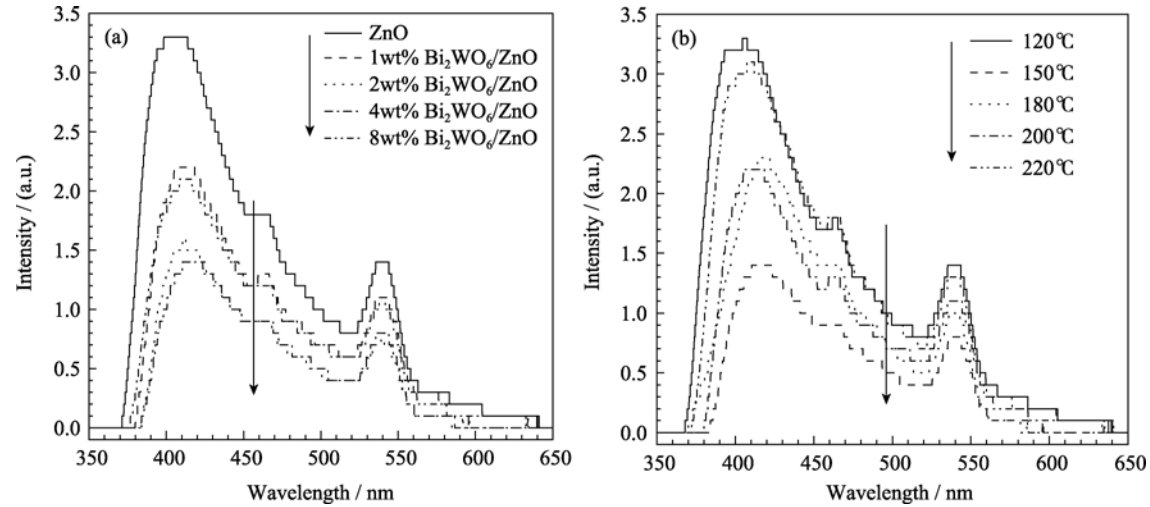


图 5 样品的光致发光(PL)光谱图

Fig. 5 PL spectra of the samples

(a) Samples with different Bi₂WO₆ contents hydrothermally treated at 150 °C; (b) 4wt% Bi₂WO₆/ZnO hydrothermally treated at different temperatures

样品结晶度不高, 晶格较不完整, 含有较多的缺陷成为电子与空穴复合中心; 而水热温度过高时, PL 发射峰的强度有所变强.

2.2 光催化性能测试及其机理分析

图 6 为 150℃ 水热反应制备的 ZnO 和 Bi₂WO₆/ZnO 的光催化活性比较. 为了证明形成的异质结对催化活性的贡献, 实验在 150℃ 水热制备了 Bi₂WO₆ 和按质量比为 1:1 研磨获得的 Bi₂WO₆/ZnO 混合物. 由图 6 可见, 在紫外光照射下, 未加催化剂时, 酸性橙 II 几乎没有什么降解. 随着 Bi₂WO₆ 含量的增加, 酸性橙 II 降解率逐渐增加然后下降, 最佳 Bi₂WO₆ 复合含量为 4wt%. 但纯 ZnO、Bi₂WO₆ 及按 1:1 物理混合得到的 Bi₂WO₆/ZnO 的活性均低于通过水热反应制备的 Bi₂WO₆/ZnO. 说明水热处理可能形成了 Bi₂WO₆/ZnO 异质结, 从而提高了光催化剂的活性. 根据公式: 降解率 = $(C_0 - C)/C_0 \times 100\%$, 得到紫外光照射 5 h 后的降解率, 如图 6(b) 所示. 酸性橙 II

光照 5 h 后, 在 ZnO、1wt% Bi₂WO₆/ZnO、2wt% Bi₂WO₆/ZnO、4wt% Bi₂WO₆/ZnO、8wt% Bi₂WO₆/ZnO、Bi₂WO₆ 和 Bi₂WO₆/ZnO(1:1 混合) 上的降解率分别为 25.07%、52.75%、56.56%、58.38%、40.86%、19.00% 和 34.03%. 从前面表征分析可知, 4wt% Bi₂WO₆/ZnO 具有最佳活性是由于一定量的 Bi₂WO₆/ZnO 异质结的存在抑制了光生电子-空穴对的复合, 从而提高了光催化效率.

不同水热温度对 4wt% Bi₂WO₆/ZnO 光催化性能的影响见图 7 所示. 在 150℃ 制备的样品催化活性最好, 从 120℃ 到 150℃ 活性的提高可以归因于 ZnO 在水热过程中结晶性能逐渐变好, 电子空穴对得到了有效的分离. 然而水热温度继续升高, 光催化活性却下降, 这可能是因为水热温度太高, 粒子粒极易团聚在一起, 催化剂对光的吸收率下降, 同时也降低了对有机染料分子的吸附能力.

当 ZnO 与 Bi₂WO₆ 半导体紧密接触时, 会形成

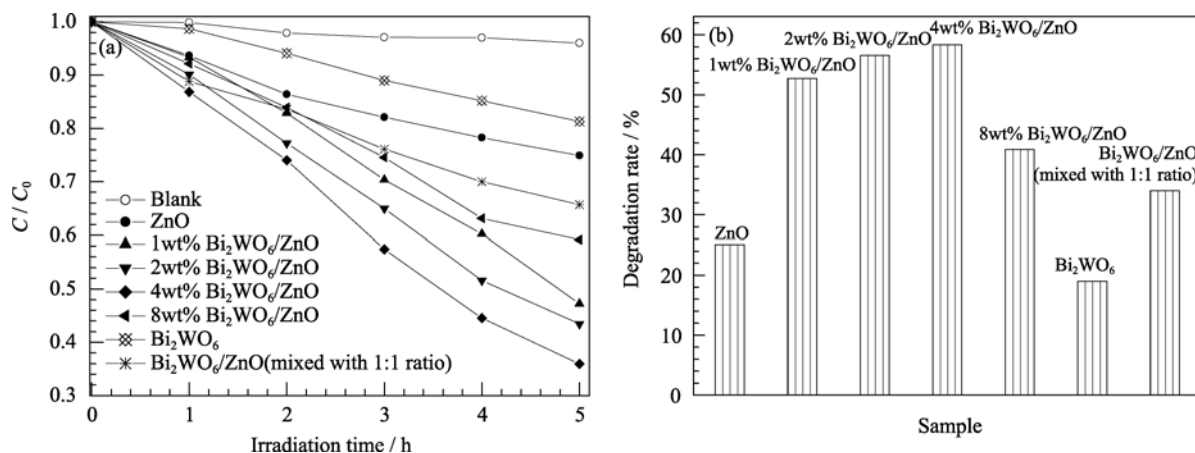


图 6 不同含量 Bi₂WO₆ 复合的氧化锌光催化活性比较

Fig. 6 Comparison of the photocatalytic performance of the catalysts with different Bi₂WO₆ contents
(a) Dye concentration changes as a function of irradiation time; (b) Degradation rate of the dye after 5 h irradiation

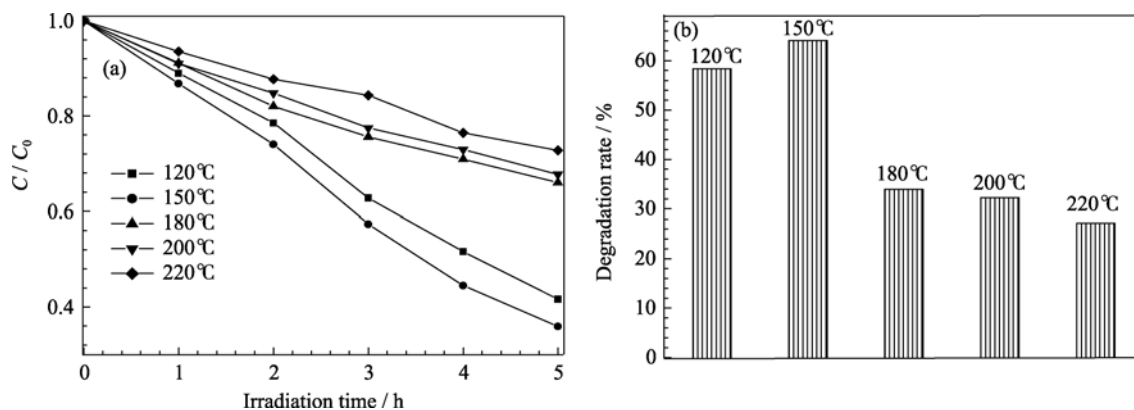


图 7 不同水热温度制备的 4wt% Bi₂WO₆/ZnO 的光催化活性比较

Fig. 7 Comparison of the photocatalytic performance of the 4wt% Bi₂WO₆/ZnO hydrothermally treated at different temperatures
(a) Dye concentration changes as a function of irradiation time; (b) Degradation rate of the dye after 5 h irradiation

“异质结”, 在结的两侧由于其能级的不同会形成空间电势差. 这种空间电势差的存在可使光生载流子从 ZnO 半导体能级注入到 Bi_2WO_6 半导体能级, 从而有利于电子-空穴的分离, 提高光生电子和空穴的分离效率. Bi_2WO_6 半导体的导带位置是 $+0.24\text{eV}$, 价带位置是 $+2.94\text{eV}$, 禁带宽度为 2.7eV , 而 ZnO 半导体的导带位置是 -0.149eV , 价带位置是 $+3.051\text{eV}$, 禁带宽度为 3.2eV ^[24-26]. 当复合光催化剂在紫外光的照射下, 电子从 ZnO 和 Bi_2WO_6 两相的导带上同时被激发, ZnO 的电子从价带被激发到导带, 从而在价带形成了空穴, 同时 Bi_2WO_6 的电子也从价带被激发到导带, 在价带形成了空穴, 由于 ZnO 的价带电势比 Bi_2WO_6 的更高, 空穴会从 ZnO 向 Bi_2WO_6 迁移, 而 ZnO 导带的电子难以迁移, 因此电子空穴对得到了有效的分离.

3 结论

采用水热法制备了 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ZnO}$ 异质结的复合光催化剂. 研究表明, 在 ZnO 光催化反应中, $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ZnO}$ 异质结的存在能显著提高 ZnO 对酸性橙 II 光催化降解活性. 复合含量与水热处理温度对光催化降解染料影响很大, 150°C 水热反应制备的 $4\text{wt}\%$ $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ZnO}$, 所形成的 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ZnO}$ 异质结复合光催化剂光催化性能最好.

参考文献:

- [1] Yu C L, Yu J C, Zhou W Q, *et al.* The effects of P and WO_3 codoping on the structure and photocatalytic activity of mesoporous TiO_2 photocatalyst. *Catal. Lett.*, 2010, **140**(3/4): 172–183.
- [2] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W Y, *et al.* Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem. Rev.*, 1995, **95**(1): 69–96.
- [3] Yu C L, Fan C F, Yu J C, *et al.* Preparation of bismuth oxyiodides and oxides and their photooxidation characteristic under visible/UV-light irradiation. *Mater. Res. Bull.*, 2011, **46**(1): 140–146.
- [4] Cao Y Q, He T, Chen Y M, *et al.* Fabrication of rutile TiO_2 -Sn/anatase TiO_2 -N heterostructure and its application in visible-light photocatalysis. *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**(8): 3627–3633.
- [5] 余家国, 熊建锋, 程 蓓(YU Jia-Guo, *et al.*) 高活性二氧化钛光催化剂的低温水热合成. 催化学报(Chinese Journal of Catalysis), 2005, **26**(9): 745–749.
- [6] Yu C L, Yu J C, Fan C F, *et al.* Synthesis and characterization of Pt/BiOI nano-plate catalyst with enhanced activity under visible light irradiation. *Mater. Sci. Eng. B*, 2010, **166**(3): 213–219.
- [7] Yu C L, Yu J C, Chan M. Sonochemical fabrication of fluorinated mesoporous titanium dioxide microspheres. *J. Solid State Chem.*, 2009, **182**(5): 1061–1069.
- [8] Yu C L, Yu J C. A simple way to prepare C-N-codoped TiO_2 photocatalyst with visible light activity. *Catal. Lett.*, 2009, **129**(3/4): 462–470.
- [9] Obregón A S, Martínez-delacruz A. Synthesis, characterization and visible-light photocatalytic properties of Bi_2WO_6 and $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ obtained by co-precipitation method. *Appl. Catal. A*, 2010, **383**(1/2): 128–133.
- [10] Sakthivela S, Neppolian B, Shankar M V, *et al.* Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO_2 . *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2003, **77**(1): 65–82.
- [11] 滕洪辉, 徐淑坤, 王 猛(TENG Hong-Hui, *et al.*) 微乳液法合成不同维度氧化锌纳米材料及其光催化活性. 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2010, **25**(10): 1034–1040.
- [12] 阎建辉, 张 丽, 朱裔荣, 等(YAN Jian-Hui, *et al.*) $\text{NiO}(\text{CoO})/\text{N}-\text{SrTiO}_3$ 异质结型复合光催化剂的制备及模拟太阳光催化产氢. 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2009, **24**(4): 666–670.
- [13] 林 熙, 李旦振, 吴清萍, 等(LIN Xi, *et al.*) 异质结型光催化膜的活性及其机理研究. 高等学校化学学报(Chemical Journal of Chinese Universities), 2005, **26**(4): 727–730.
- [14] Zhang J, Xu Q, Feng Z C, *et al.* Importance of the relationship between surface phases and photocatalytic activity of TiO_2 . *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**(9): 1766–1769.
- [15] Zong X, Yan H J, Wu G P, *et al.* Enhancement of photocatalytic H_2 evolution on CdS by loading MoS_2 as cocatalyst under visible light irradiation. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**(24): 7176–7177.
- [16] Yu C L, Zhou W Q, Yang K, *et al.* Reverse microemulsion synthesis of monodispersed square-shaped SnO_2 nanocrystals. *J. Inorg. Mater.*, 2010, **25**(12): 1340–1344.
- [17] Yu C L, Zhou W Q, Yang K, *et al.* Hydrothermal synthesis of hemisphere-like F-doped anatase TiO_2 with visible light photocatalytic activity. *J. Mater. Sci.*, 2010, **45**(21): 5756–5761.
- [18] Yu C L, Yu J C, Wang F, *et al.* Growth of single-crystalline SnO_2 nanocubes via hydrothermal route. *Cryst. Eng. Comm.*, 2010, **12**(2): 341–343.
- [19] Zhang L S, Wang W Z, Zhou Lin, *et al.* Bi_2WO_6 nano- and micro-structures: shape control and associated visible-light-driven photocatalytic activities. *Small*, 2007, **3**(9): 1618–1625.
- [20] Lin J, Lin J, Zhu Y F. Controlled synthesis of the ZnWO_4 nanostructure and effects on the photocatalytic performance. *Inorg. Chem.*, 2007 **(46)**: 8372–8378.
- [21] Fu H B, Zhang S H, Xu T G, *et al.* Photocatalytic degradation of RhB by fluorinated Bi_2WO_6 and distributions of the intermediate products. *Environ. Sci. Technol.*, 2008, **42**(6): 2085–2091.
- [22] Han X G, He H Z, Kuang Q, *et al.* Controlling morphologies and tuning the related properties of nano/microstructured ZnO crystallites. *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**(2): 584–589.
- [23] Yu J G, Xiong J F, Cheng B, *et al.* Hydrothermal preparation and visible-light photocatalytic activity of Bi_2WO_6 powders. *J. Solid State Chem.*, 2005, **178**(6): 1968–1972.
- [24] 刘守新, 刘 鸿. 光催化及光电催化基础与应用. 北京: 化学工业出版社, 2006: 105–108.
- [25] Fu H B, Zhang L W, Yao W Q, *et al.* Photocatalytic properties of nanosized Bi_2WO_6 catalysts synthesized via a hydrothermal process. *Appl. Catal. B: Environ*, 2006, **66**(1/2): 100–110.
- [26] 高 濂, 郑 珊, 张青红. 纳米氧化钛光催化材料及应用. 北京: 化学工业出版社, 2002: 104–105.