

基底表面缺陷对 $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 复合材料微观结构和光催化性能的影响

刘袁 房国丽 严祥辉 沈宏芳

Effect of substrate surface defect on the microstructure and photocatalytic activities of $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ composites

LIU Yuan, FANG Guoli, YAN Xianghui, SHEN Hongfang

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220628.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

凹凸棒/ Bi_2WO_6 光催化复合材料的制备及性能

Preparation and performance of attapulgite/ Bi_2WO_6 photocatalytic composite

复合材料学报. 2019, 36(9): 2119–2130 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20181203.001>

Bi_2O_3 - Bi_2WO_6 直接Z-scheme异质结的制备、表征及光催化还原U(VI)的性能

Preparation and characterization of Bi_2O_3 - Bi_2WO_6 direct Z-scheme heterojunction and photocatalytic reduction of U(VI) under visible light irradiation

复合材料学报. 2021, 38(8): 2646–2654 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201111.004>

TiO_2 -g- C_3N_4 - Bi_2O_3 复合异质结构催化材料在水处理中的应用

Application of TiO_2 -g- C_3N_4 - Bi_2O_3 composite heterogeneous catalytic materials in water treatment

复合材料学报. 2021, 38(9): 3044–3052 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201130.002>

$\text{Bi}@\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$ 等离子体复合纤维的制备及增强可见光催化性能

Preparation and highly enhanced visible-light photocatalytic performances of $\text{Bi}@\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$ plasmonic composite fibers

复合材料学报. 2020, 37(3): 609–617 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190701.001>

纳米 TiO_2 /碳化植物纤维复合材料的制备与光催化性能

Preparation and photocatalytic properties of nano TiO_2 /carbonized plant fiber composites

复合材料学报. 2020, 37(5): 1138–1147 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190924.003>

TiO_2 /底泥复合材料的制备及其可见光催化性能评价

Preparation of TiO_2 /river sediment composite and its visible light photocatalytic performance

复合材料学报. 2019, 36(11): 2665–2673 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20181214.001>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20220628.001

基底表面缺陷对 TiO₂/Bi₂WO₆ 复合材料 微观结构和光催化性能的影响



分享本文

刘袁¹, 房国丽^{*1,2}, 严祥辉¹, 沈宏芳¹

(1. 北方民族大学 材料科学与工程学院, 银川 750021; 2. 北方民族大学
“碳基先进陶瓷制备技术”国家地方联合工程研究中心, 银川 750021)

摘 要: TiO₂/Bi₂WO₆ 异质结复合材料是可见光响应光催化活性最高的物质之一, 其界面结构和微观形貌是影响光催化性能的重要因素。但是, 如何可控“裁剪”TiO₂/Bi₂WO₆ 异质结复合材料的界面结构与微观形貌仍面临巨大的挑战。本文采用缺陷诱导可控合成 TiO₂/Bi₂WO₆ 异质结复合材料, 研究了 TiO₂ 基底表面缺陷尺寸、分布密度等对 TiO₂/Bi₂WO₆ 复合材料微观结构和光催化性能的影响。结果表明: 热腐蚀合成温度、腐蚀时间是影响 TiO₂ 纳米带基底表面缺陷尺寸和分布的关键因素。TiO₂ 纳米带基底表面的缺陷尺寸为 26 nm, 缺陷分布密度为 12 个/μm², 有利于合成界面结合良好的 TiO₂/Bi₂WO₆ 异质结复合材料。所得 TiO₂/Bi₂WO₆ 异质结复合材料在可见光辐照 12 min 后使罗丹明 B(RhB) 完全降解, 辐照 20 min 后使亚甲基蓝 (MB) 完全降解, 辐照 70 min 后对苯酚的降解率达 43.8%。

关键词: TiO₂/Bi₂WO₆ 复合材料; 缺陷诱导异质生长; 异质结构; 缺陷分布; 光催化活性

中图分类号: TB332; TQ426.64 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2023)05-2783-11

Effect of substrate surface defect on the microstructure and photocatalytic activities of TiO₂/Bi₂WO₆ composites

LIU Yuan¹, FANG Guoli^{*1,2}, YAN Xianghui¹, SHEN Hongfang¹

(1. School of Materials Science and Engineering, North Minzu University, Yinchuan 750021, China; 2. Carbon Based
Advanced Ceramics Material National Joint Engineering Research Center,
North Minzu University, Yinchuan 750021, China)

Abstract: TiO₂/Bi₂WO₆ heterojunction composite is one of the most promising visible-light derived photocatalysts. Its photocatalytic performance mainly depends on the interface structure and micro-morphology. However, it is a great challenge to control and tailor the micro-morphology and interface structure of TiO₂/Bi₂WO₆ heterojunction. Herein, TiO₂/Bi₂WO₆ heterojunction was synthesized by defect induced hetero-growth method. The influences of the defect size and distribution density, located on TiO₂ nanobelts substrate, on the microstructure and photocatalytic activity of the TiO₂/Bi₂WO₆ composites was further investigated. The results indicate that the corroding temperature and retention time are the key to modify the defect size and distribution density on the substrates. The defect size and distribution density are 26 nm and 12 per μm² respectively, which facilitate to construct TiO₂/Bi₂WO₆ heterojunction composites with well interface structure. With the as-prepared TiO₂/Bi₂WO₆ heterojunction as photocatalyst under visible light, rhodamine B (RhB) and methylene blue (MB) can be completely photodegraded after irradiation for 12 min and 20 min respectively, and the degradation percentage of phenol also is reached 43.8% after 70 min of irradiation.

收稿日期: 2022-05-06; 修回日期: 2022-06-05; 录用日期: 2022-06-18; 网络首发时间: 2022-06-29 09:35:57
网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220628.001>
基金项目: 宁夏回族自治区重点研发计划重大(重点)项目(2019 BFG02018); 西夏区科技计划项目; 北方民族大学高层次人才计划项目; 北方民族大学研究生创新项目(YCX21110)
Ningxia Key R&D Program (2019 BFG2018); Science & Technology Project of Xixia District; High-Level Talents Program of North Minzu University; Program of Graduate Innovation Research in North Minzu University (YCX21110)
通信作者: 房国丽, 工学博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为纳米复合材料、半导体功能复合材料结构设计 with 优化 E-mail: fangguoli999@163.com
引用格式: 刘袁, 房国丽, 严祥辉, 等. 基底表面缺陷对 TiO₂/Bi₂WO₆ 复合材料微观结构和光催化性能的影响 [J]. 复合材料学报, 2023, 40(5): 2783-2793.
LIU Yuan, FANG Guoli, YAN Xianghui, et al. Effect of substrate surface defect on the microstructure and photocatalytic activities of TiO₂/Bi₂WO₆ composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(5): 2783-2793(in Chinese).

Keywords: $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ composite; defect inducing hetero-growth; heterojunction; defect distribution; photocatalytic activity

当前工业化进程在飞速发展,随之而来的环境污染问题也越来越严重^[1]。半导体光催化技术能够绿色、高效地将有机污染物降解为 CO_2 和 H_2O 等无机小分子^[2-3],从而受到广泛关注。 TiO_2 由于物理、化学性质稳定^[4],光催化效率高^[5],价格低廉^[6]等优势,在光催化领域被广泛关注。然而, TiO_2 带隙较宽 ($E_g \approx 3.2 \text{ eV}$),只能在紫外光下受激发生电子跃迁^[7],对太阳光的利用率低于 6%,并且光生电子、空穴复合率较高,光量子产率低,从而极大地制约其工业化的广泛应用。

将 TiO_2 与其他窄带隙半导体材料复合,构建半导体异质结,不仅可以拓宽光谱响应范围,而且可以促进光生电子、空穴的迁移,抑制光生电子-空穴对的复合^[8-9],例如 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ ^[10]、 $\text{AgIn}_5\text{S}_8/\text{TiO}_2$ ^[11]、 $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$ ^[12] 等复合光催化剂,均表现出明显优于单相 TiO_2 的光催化性能。其中, $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 异质结复合材料由于能带结构匹配^[13],光生载流子产率高^[14],成为最有潜力的可见光响应复合光催化剂之一。如 Lopez 等^[15] 采用水热法合成了高效的 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2$ 异质结构,可在 20 min 内使罗丹明 B(RhB) 完全降解;Yang 等^[16] 报道了由纳米片组装的“巢状” $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 异质结,在可见光下,辐照 3 h 可以使甲基橙(MO)的降解率达 91%,亚甲基蓝(MB)的降解率达 96%;Li 等^[17] 制备的三维结构 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2$ 异质结在可见光照射 25 min 时,可降解 78% 的盐酸四环素(TC-HCl)。此外研究发现,微观形貌和界面结构是影响 $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 异质结复合材料光催化性能的主要因素。众所周知,异质结界面两侧材料的晶体结构、物理化学性质、合成条件等均存在明显不同^[8],如何可控“裁剪”异质结复合材料的形貌与结构仍面临极大的挑战。当前,合成 $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 异质结的主要策略是采用第二相在第一相基底表面的随机沉积,但是对第二相的生长位置、晶粒尺寸及界面结合状况难以可控“裁剪”。

根据热力学基本理论,缺陷周边原子悬挂键数目较高,吸附活性大。利用 TiO_2 基体表面缺陷为活性位点,可以诱导第二相 Bi_2WO_6 在缺陷周边的异质生长^[18],从而获得界面结合良好、第二相负载位置可控的 $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 异质结复合材料。但是,有关 TiO_2 基体表面缺陷尺寸、密度对 $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 异质结微观形貌和光催化性能的影响,

至今仍未见公开报道。本文采用热化学腐蚀法调控 TiO_2 纳米带表面缺陷,进一步探讨了 TiO_2 表面缺陷尺寸、分布密度对 $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 复合光催化剂微观形貌和光催化性能的影响。

1 实验材料及方法

1.1 样品制备

TiO_2 纳米带基底的制备:将 0.3 g 特制平均粒径为 25 nm 的锐钛矿相二氧化钛和金红石相二氧化钛按照一定比例混合的二氧化钛 P25 加入 60 mL $10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中,磁力搅拌 30 min,得到分散均匀的白色悬浊液;将悬浊液转移至 100 mL 聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,在 200°C 水热反应 48 h。将水热反应得到的白色沉淀用去离子水清洗至中性。将白色沉淀物在 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液中浸泡 48 h,得到 H_2TiO_3 中间相。为调控 TiO_2 基底表面缺陷的尺寸和密度,将 H_2TiO_3 中间相(0.2 g)均匀分散至 60 mL 稀硫酸($0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)溶液中,随后将混合液转入 100 mL 聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,在 $60\sim 140^\circ\text{C}$ 水热腐蚀一定时间,得到 TiO_2 基底的前驱体。将前驱体在马弗炉中 600°C 煅烧 3 h,得到富含表面缺陷的 TiO_2 纳米带基底。

热腐蚀合成温度、时间不同时 TiO_2 纳米带基底的比表面积如表 1 所示, TiO_2 纳米带基底样品 $\text{TiO}_2\text{-2 h}$ 、 $\text{TiO}_2\text{-4 h}$ 、 $\text{TiO}_2\text{-6 h}$ 、 $\text{TiO}_2\text{-8 h}$ 、 $\text{TiO}_2\text{-10 h}$ 、 $\text{TiO}_2\text{-12 h}$ 、 $\text{TiO}_2\text{-14 h}$ 的热腐蚀时间分别为 2 h、4 h、6 h、8 h、10 h、12 h 和 14 h,热腐蚀温度为 100°C 。样品 $\text{TiO}_2\text{-60}^\circ\text{C}$ 、 $\text{TiO}_2\text{-80}^\circ\text{C}$ 、 $\text{TiO}_2\text{-100}^\circ\text{C}$ 、 $\text{TiO}_2\text{-120}^\circ\text{C}$ 和 $\text{TiO}_2\text{-140}^\circ\text{C}$ 的热腐蚀温度分别为 60°C 、 80°C 、 100°C 、 120°C 和 140°C ,热腐蚀时间为 10 h。为方便对比,样品 $\text{TiO}_2\text{-0}$ 为未经过热腐蚀,直接合成的 TiO_2 纳米带。

$\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 异质结的制备:典型的缺陷诱导合成 $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 异质结的制备过程如图 1 所示。以 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为铋源,选用富含表面缺陷的 TiO_2 纳米带为基底^[18]。首先,利用基底表面缺陷诱导含铋水解中间相的吸附,进一步以吸附位点为 Bi_2WO_6 异质形核和生长中心,合成 $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 异质结纳米结构。具体方案如下:将 0.25 mmol $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 添加到 15 mL 去离子水中,充分搅拌得到白色混合悬浊液;不断搅拌条件下,用

表 1 不同热腐蚀合成温度和时间 TiO₂ 纳米带基底的比表面积

Table 1 Specific surface area of the TiO₂ nanobelts substrates synthesized for different corroding time and temperature

Sample	<i>T</i> _{cor} /℃	Time/h	Special surface area/(m ² ·g ⁻¹)	Resulted composites
TiO ₂ -0	—	—	13.95	TiO ₂ /Bi ₂ WO ₆ -0
TiO ₂ -2 h	100	2	14.68	TiO ₂ /Bi ₂ WO ₆ -2 h
TiO ₂ -4 h	100	4	15.78	TiO ₂ /Bi ₂ WO ₆ -4 h
TiO ₂ -6 h	100	6	18.71	TiO ₂ /Bi ₂ WO ₆ -6 h
TiO ₂ -8 h	100	8	21.64	TiO ₂ /Bi ₂ WO ₆ -8 h
TiO ₂ -10 h	100	10	22.18	TiO ₂ /Bi ₂ WO ₆ -10 h
TiO ₂ -12 h	100	12	24.40	TiO ₂ /Bi ₂ WO ₆ -12 h
TiO ₂ -14 h	100	14	36.41	TiO ₂ /Bi ₂ WO ₆ -14 h
TiO ₂ -60℃	60	10	24.08	TiO ₂ /Bi ₂ WO ₆ -60℃
TiO ₂ -80℃	80	10	21.23	TiO ₂ /Bi ₂ WO ₆ -80℃
TiO ₂ -100℃	100	10	21.92	TiO ₂ /Bi ₂ WO ₆ -100℃
TiO ₂ -120℃	120	10	22.96	TiO ₂ /Bi ₂ WO ₆ -120℃
TiO ₂ -140℃	140	10	30.51	TiO ₂ /Bi ₂ WO ₆ -140℃

Notes: *T*_{cor} and time—Corroding temperature and maintaining time during the synthesis of TiO₂ nanobelts substrates; Sample TiO₂-10 h and TiO₂-100℃ —Prepared using the same procedure, except the concentration of H₂SO₄ solution has a small error between them.

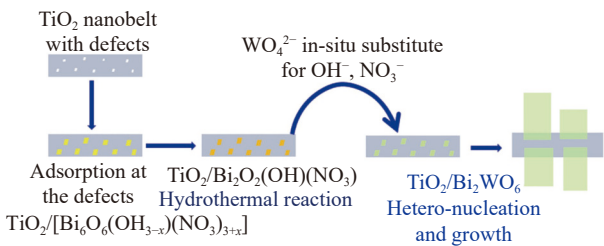


图 1 缺陷诱导合成 TiO₂/Bi₂WO₆ 异质结的形成示意图
Fig. 1 Schematic illustration for the formation of TiO₂/Bi₂WO₆ heterojunction synthesized by defect inducing hetero-growth method

NaOH 溶液调节悬浊液的 pH=5.5 时，将 1 mmol TiO₂ 基底加入混合悬浊液中，超声 15 min；随后，将 10 mL 0.0125 mol·L⁻¹ 的 Na₂WO₄ 溶液滴加至上述混合悬浊液中，调节 pH=4；将混合液转移至 100 mL 聚四氟乙烯内衬的水热反应釜中，在 160℃ 水热反应 16 h，得到淡黄色沉淀。最后，将淡黄色沉淀物质清洗、干燥，得到 TiO₂/Bi₂WO₆ 异质结复合材料。

当分别以腐蚀时间不同的样品 TiO₂-0、TiO₂-2 h、TiO₂-4 h、TiO₂-6 h、TiO₂-8 h、TiO₂-10 h、TiO₂-12 h 和 TiO₂-14 h 为 TiO₂ 纳米带基底时，得到的 TiO₂/Bi₂WO₆ 复合材料分别标记为 TiO₂/Bi₂WO₆-0、TiO₂/Bi₂WO₆-2 h、TiO₂/Bi₂WO₆-4 h 等。类似地，以腐蚀温度不同的样品 TiO₂-60℃、TiO₂-80℃、TiO₂-100℃、TiO₂-120℃ 和 TiO₂-140℃ 为基底时，制备的 TiO₂/Bi₂WO₆ 复合材料分别标记为 TiO₂/Bi₂WO₆-60℃、TiO₂/Bi₂WO₆-80℃ 和 TiO₂/Bi₂WO₆-100℃ 等。

1.2 样品表征与光催化性能检测

通过日本岛津 XRD-6000 型 X 射线衍射仪 (XRD) 进行物相结构分析 (Cu K_α, 30 mA)；采用 Zeiss SUPRA TM 40 扫描电子显微镜 (SEM) 和 JEOL JEM-2100 透射电子显微镜 (TEM) 进行形貌和结构分析；采用日本岛津 UV-2700 紫外-可见光 (UV-Vis) 分光光度计分析吸收光谱和漫反射光谱；美国赛默尔世飞 ESCALAB Xi+X 射线光能谱仪 (XPS) 被用来分析元素的价态。

在光催化性能表征中，以 300 W Xe 灯为模拟可见光光源，配备滤光片，滤去波长小于 420 nm 的紫外光。具体测试过程如下：取 30 mg 催化剂置入 30 mL 10 mg·L⁻¹ 的 Rh B 水溶液中，在暗室中吸附 30 min 以达到表面吸/脱附平衡。在可见光辐照下，每隔 3 min 取 4 mL 溶液，采用 UV-Vis 分光光度计分析所取溶液的吸收光谱。

2 结果与讨论

2.1 腐蚀时间对 TiO₂/Bi₂WO₆ 异质结的影响

图 2 为不同热腐蚀时间下样品 TiO₂-2 h、TiO₂-4 h、TiO₂-6 h、TiO₂-8 h、TiO₂-10 h、TiO₂-12 h 和 TiO₂-14 h 的 SEM 图像。为方便对比，图 2(a) 展示了未经腐蚀样品 TiO₂-0 的 SEM 图像。图 2(b) 为样品 TiO₂-2 h 的微观形貌，其纳米带宽约 200 nm，长约 1~2 μm，表面较光滑，腐蚀痕迹不明显，与未经腐蚀 TiO₂-0 样品的尺寸、形貌无明显差异。当腐蚀时间为 4 h 时 (图 2(c))，样品 TiO₂-4 h 表面形成不明显的腐蚀凸起，凸起缺陷尺寸约

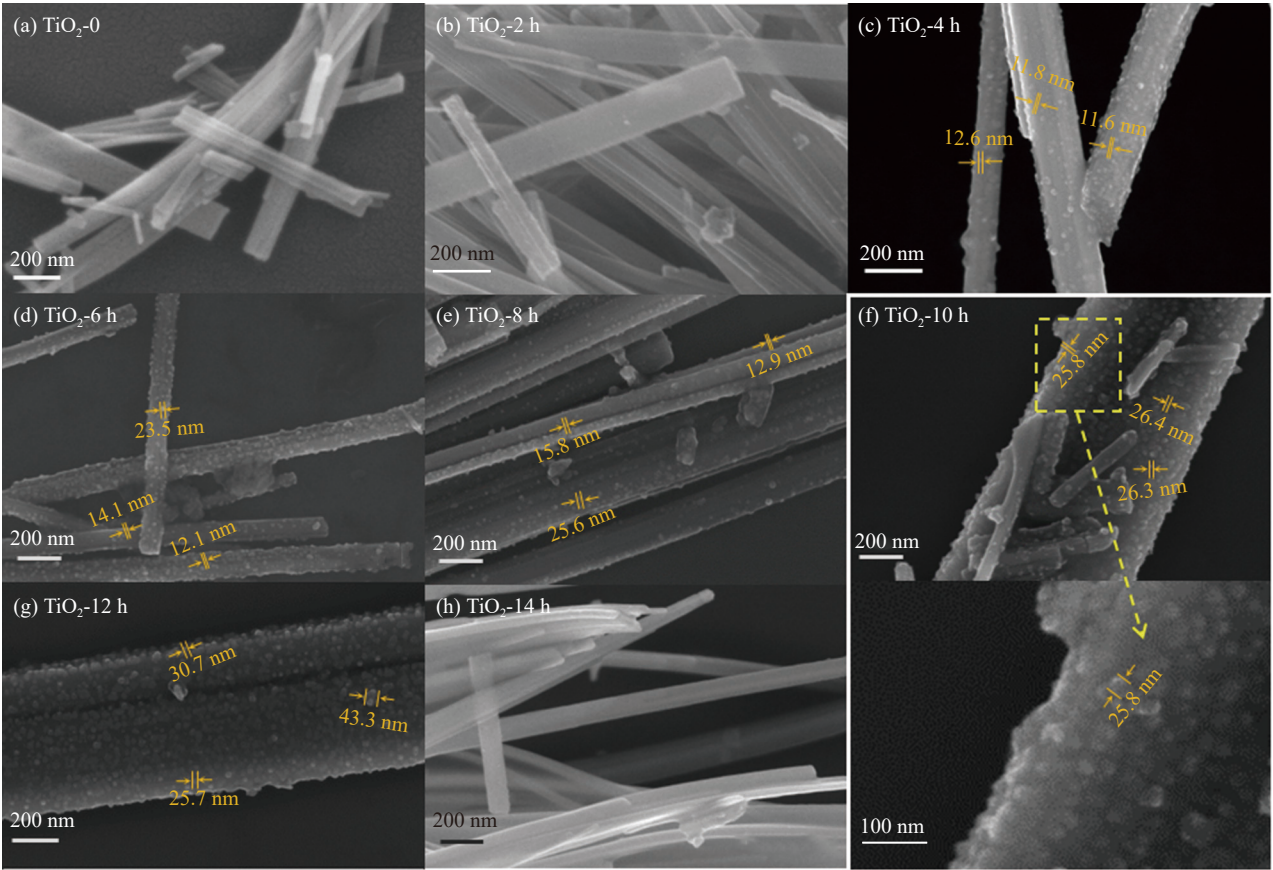


图2 热腐蚀时间不同时合成不同 TiO₂ 纳米带基底样品的 SEM 图像

Fig. 2 SEM images of the different TiO₂ nanobelt substrates synthesized with different corrosion time

为 12 nm，缺陷面分布密度约为 8 个/ μm^2 。这是由于在水热反应的内生高压下，稀硫酸热液对 TiO₂ 表面的化学腐蚀不均匀，随热腐蚀时间的改变，在 TiO₂ 表面形成不同程度的腐蚀残余凸起。当腐蚀时间延长至 8 h 时(图 2(e))，样品 TiO₂-8 h 表面的腐蚀凸起分布明显不均匀，分布密度为 8~12 个/ μm^2 ，缺陷尺寸为 12~26 nm。腐蚀时间为 10 h 时，样品 TiO₂-10 h(图 2(f)) 表面的腐蚀缺陷分布密度约为 12 个/ μm^2 ，尺寸约为 26 nm。当腐蚀时间为 12 h(图 2(g)) 时，样品 TiO₂-12 h 表面的腐蚀缺陷分布密度为 6~9 个/ μm^2 ，局部有较大凸起，尺寸为 25~44 nm。随腐蚀时间的进一步延长至 14 h，样品表面腐蚀凸起逐渐消失，表面趋于光滑，如图 2(h) 所示。此外，随热腐蚀时间的延长，TiO₂ 纳米带基底样品 TiO₂-2 h、TiO₂-4 h、TiO₂-6 h、TiO₂-8 h、TiO₂-10 h、TiO₂-12 h 和 TiO₂-14 h 的比表面积逐渐增大，如表 1 所示。不同 TiO₂/Bi₂WO₆ 复合材料的 XRD 图谱如图 3 所示，所有样品的衍射峰均可指标化为锐钛矿相 TiO₂(JSPDS No. 21-1272)^[19] 和斜方相 Bi₂WO₆(JSPDS

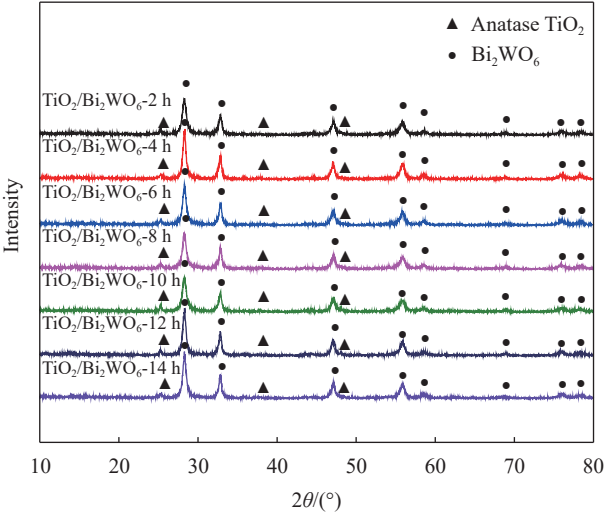


图3 不同 TiO₂/Bi₂WO₆ 复合材料的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of different TiO₂/Bi₂WO₆ composites

No. 39-0256)^[20]，这表明 TiO₂ 基底表面缺陷尺寸、密度对 TiO₂/Bi₂WO₆ 复合材料的晶体结构无明显影响。

图 4 为不同 TiO₂/Bi₂WO₆ 复合材料的 SEM 和 TEM 图像。图 4(a)、图 4(b) 为样品 TiO₂/Bi₂WO₆-

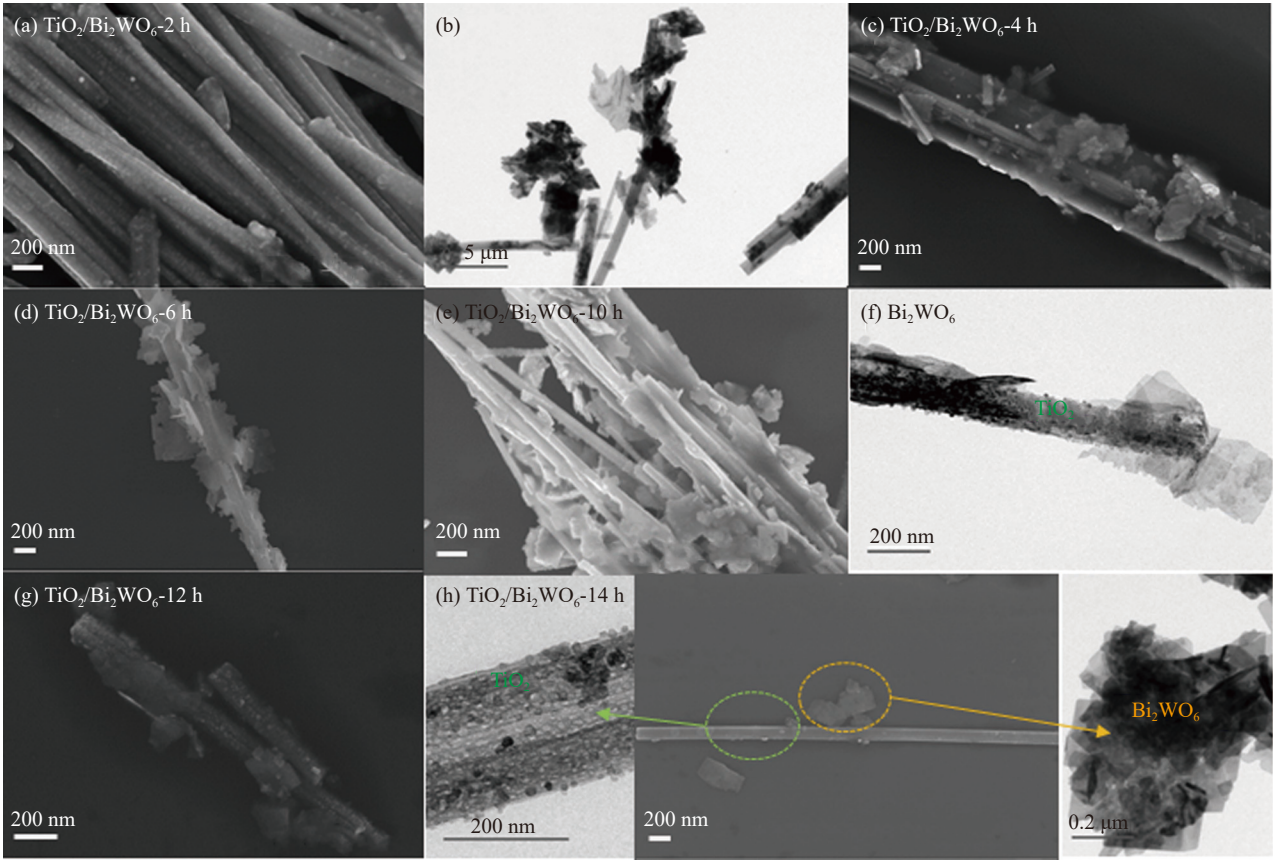


图4 ((a),(b)) TiO₂/Bi₂WO₆-2 h 的 SEM 和 TEM 图像; TiO₂/Bi₂WO₆-4 h (c)、TiO₂/Bi₂WO₆-6 h (d) 的 SEM 图像; ((e),(f)) TiO₂/Bi₂WO₆-10 h 的 SEM 和 TEM 图像; (g) TiO₂/Bi₂WO₆-12 h 的 SEM 图像; (h) TiO₂/Bi₂WO₆-14 h 的 SEM 和 TEM 图像

Fig. 4 ((a),(b)) SEM and TEM images of TiO₂/Bi₂WO₆-2 h; SEM images of TiO₂/Bi₂WO₆-4 h (c) and TiO₂/Bi₂WO₆-6 h (d); ((e),(f)) SEM and TEM images of TiO₂/Bi₂WO₆-10 h; (g) SEM image of TiO₂/Bi₂WO₆-12 h; (h) SEM and TEM images of TiO₂/Bi₂WO₆-14 h

2 h 复合材料的 SEM 和 TEM 图像, TiO₂ 纳米带表面腐蚀缺陷尺寸相对于基底样品 TiO₂-2 h 有所增大, 这是由于 TiO₂/Bi₂WO₆-2 h 复合材料在弱酸性水热条件下合成, 水热合成过程对基底表面形成二次化学腐蚀。同时, 样品 TiO₂/Bi₂WO₆-2 h 中存在大量散落的 Bi₂WO₆ 纳米片, 未形成异质结构。图 4(c) 为样品 TiO₂/Bi₂WO₆-4 h 复合材料的 SEM 图像, 在 TiO₂ 基底表面出现尺寸分布范围较大的 Bi₂WO₆ 纳米结构, 这与 TiO₂-4 h 基底表面缺陷尺寸与分布密度较小有关。以表面缺陷分布密度不均、尺寸分布范围较宽的 TiO₂-6 h 为基底时, 样品 TiO₂/Bi₂WO₆-6 h 复合材料表面形成厚度较均一的 Bi₂WO₆ 纳米片 (图 4(d)), 超声 30 min 后, 仍无明显散落的 Bi₂WO₆ 纳米片, 但是纳米片边缘呈不规则锯齿状。图 4(e) 和图 4(f) 为样品 TiO₂/Bi₂WO₆-10 h 复合材料的 SEM 和 TEM 图像, 可以看出, 以 TiO₂-10 h 为基底时, 复合材料中形成明显的异质结构, 而且第二相 Bi₂WO₆ 纳米片形貌均一、结

构完整, 结晶度较高。换言之, 当缺陷尺寸约为 26 nm, 缺陷分布密度为 12 个/μm² 时, 有利于形成界面结合良好的 TiO₂/Bi₂WO₆ 异质结构。但是, 当基底腐蚀时间 > 12 h, 即基底表面趋于光滑时, 样品 TiO₂/Bi₂WO₆-14 h 复合材料中 TiO₂ 纳米带表面光滑, 散落的 Bi₂WO₆ 纳米片逐渐增多, 而且散落的 Bi₂WO₆ 纳米片可以自组装成纳米花 (图 4(h))。这表明基底表面缺陷有利于第二相 Bi₂WO₆ 的异质形核与生长, 有利于获得界面结合良好的 TiO₂/Bi₂WO₆ 异质结构复合材料。

以不同热腐蚀时间处理的 TiO₂ 纳米带为基底, 合成不同 TiO₂/Bi₂WO₆ 复合材料, 研究其对 RhB 的光催化活性, 如图 5 所示。TiO₂/Bi₂WO₆-2 h 复合材料在可见光辐照 12 min 对 RhB 的光降解率为 73.9%, 与样品 TiO₂/Bi₂WO₆-0 相当。随 TiO₂ 纳米带基底表面腐蚀缺陷尺寸和分布密度的优化, TiO₂/Bi₂WO₆ 复合材料的光催化活性逐渐增强。当基底热腐蚀时间为 10 h 时, 样品 TiO₂/Bi₂WO₆-

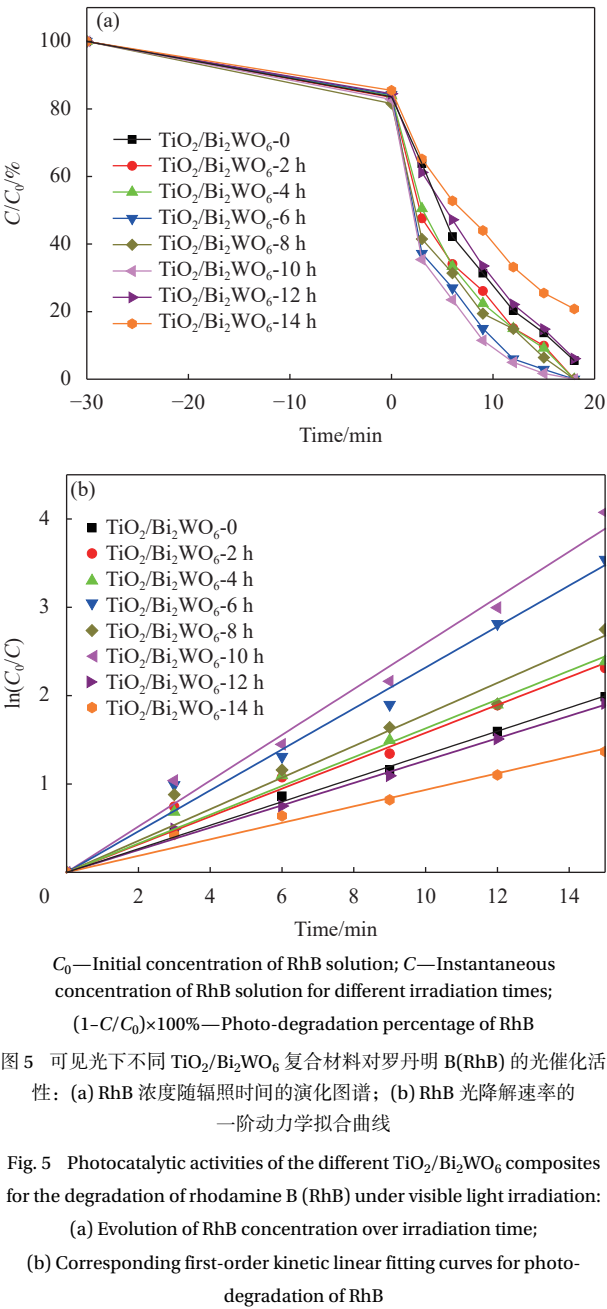


图5 可见光下不同TiO₂/Bi₂WO₆复合材料对罗丹明B(RhB)的光催化活性: (a) RhB浓度随辐照时间的演化图谱; (b) RhB光降解速率的一阶动力学拟合曲线

Fig. 5 Photocatalytic activities of the different TiO₂/Bi₂WO₆ composites for the degradation of rhodamine B (RhB) under visible light irradiation: (a) Evolution of RhB concentration over irradiation time; (b) Corresponding first-order kinetic linear fitting curves for photo-degradation of RhB

10 h 复合材料, 在可见光辐照 12 min 时, 对 RhB 的光降解率为 95.0%, 辐照 18 min 后, 可以使 RhB 完全降解。TiO₂/Bi₂WO₆-10 h 展现出明显高于其他复合材料的光催化活性, 其对 RhB 的光催化降解速率约为 0.259 min⁻¹(图 5(b))。随 TiO₂ 基底热腐蚀时间的进一步延长, 基底表面趋于光滑, Bi₂WO₆ 趋于均相生长与自组装, 样品 TiO₂/Bi₂WO₆-12 h、TiO₂/Bi₂WO₆-14 h 对 Rh B 的光催化降解速率也逐渐降低。样品 TiO₂/Bi₂WO₆-14 h 对 Rh B 的光催化降解速率仅为样品 TiO₂/Bi₂WO₆-10 h 复合材料的 0.36 倍。上述光催化实验结果与 TiO₂/Bi₂WO₆

复合材料的微观结构相吻合, 即界面结合良好、结晶度好的 TiO₂/Bi₂WO₆-10 h 异质结构展现出明显优于其他样品的光催化活性。

为进一步明确 TiO₂/Bi₂WO₆-10 h 复合材料的微观结构特征, 图 6 分析了该样品中 Bi、W、Ti、O 元素的高分辨 XPS 图谱。图 6(a) 中显示 Bi 元素在 159.05 eV 和 164.35 eV 处的电子结合能对应于 Bi³⁺ 的特征峰 Bi4f_{7/2} 和 Bi4f_{5/2}^[19]。相对于样品 TiO₂/Bi₂WO₆-0 和 TiO₂/Bi₂WO₆-2 h, 样品 TiO₂/Bi₂WO₆-10 h 复合材料在 Bi4f_{7/2} 和 Bi4f_{5/2} 处的特征峰均偏移 -0.15 eV, 这与样品 TiO₂/Bi₂WO₆-10 h 中形成的异质结构密切相关。样品 TiO₂/Bi₂WO₆-14 h 相对于 TiO₂/Bi₂WO₆-2 h 偏移 -0.6 eV, 可能与 TiO₂-14 h 基底过度腐蚀形成的缺 O 表面有关^[21]。类似结果也出现在 W 元素的 XPS 图谱中, 如图 6(b) 所示, 样品 TiO₂/Bi₂WO₆-10 h 复合材料在 W4f_{7/2} 和 W4f_{5/2} 处的结合能^[22], 相对于样品 TiO₂/Bi₂WO₆-2 h 偏移 -0.1 eV; 样品 TiO₂/Bi₂WO₆-14 h 相对于 TiO₂/Bi₂WO₆-2 h 偏移 -0.6 eV。图 6(c) 中样品 TiO₂/Bi₂WO₆-14 h 在 Ti2p_{3/2}、O1s 的特征峰相对于 TiO₂/Bi₂WO₆-2 h 分别偏移 -0.6 eV 和 -0.65 eV, 这与基底 S7 表面过度腐蚀形成的缺 O 表面密切相关^[21]。上述实验结果与图 4 中的微观形貌吻合较好, 进一步说明基底表面缺陷分布密度均匀、缺陷尺寸均一, 有利于形成异质结构的 TiO₂/Bi₂WO₆ 复合材料。

2.2 腐蚀温度对 TiO₂/Bi₂WO₆ 异质结的影响

图 7 为不同腐蚀温度下基底样品 TiO₂-60℃、TiO₂-80℃、TiO₂-120℃、TiO₂-140℃ 的 SEM 图像。可以看出, 60℃ 腐蚀合成的样品 TiO₂-60℃(图 7(a)), 由于腐蚀温度较低, 热腐蚀时间持续 10 h, 缺陷尺寸为 11~29 nm, 尺寸分布范围较宽, 分布密度为 8 个/μm²。80℃ 腐蚀合成的样品 TiO₂-80℃ 的 SEM 图像如图 7(b) 所示, 缺陷尺寸为 25~34 nm, 分布密度增大为 8.5 个/μm²。100℃ 腐蚀合成样品的表面缺陷尺寸约为 26 nm, 分布密度约为 12 个/μm²(图 2(d))。120℃ 腐蚀合成的样品 TiO₂-120℃ 的表面缺陷尺寸约为 26 nm, 分布密度约为 9~12 个/μm²(图 7(c))。当基底热腐蚀温度上升至 140℃, 样品 TiO₂-140℃ 的表面缺陷尺寸为 28~42 nm, 同时存在局部缺陷分布不均, 分布密度为 6~9 个/μm²(图 7(d))。根据 Arrhenius 公式, 假定化学腐蚀反应的活化能 E_a 不变, 随温度的升高,

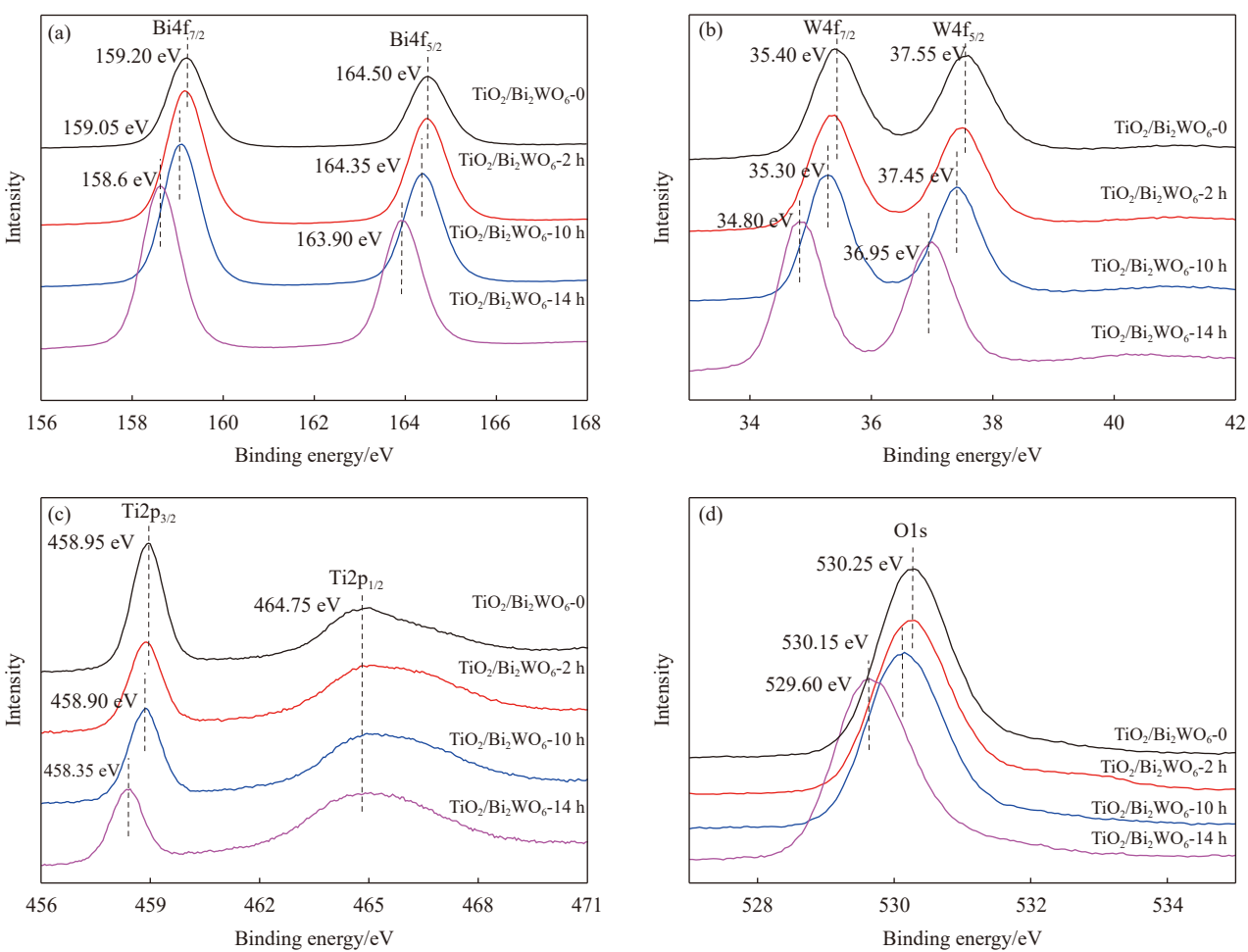


图 6 不同 TiO₂/Bi₂WO₆ 复合材料中 Bi (a)、W (b)、Ti (c) 和 O (d) 元素的高分辨 XPS 图谱

Fig. 6 High resolution XPS spectra of Bi (a), W (b), Ti (c) and O (d) for different TiO₂/Bi₂WO₆ composites

腐蚀反应速率增大，TiO₂ 基底的表面腐蚀深度增大，残余腐蚀缺陷尺寸增大。但是，实际 TiO₂ 表面的化学腐蚀反应活化能与局部晶格畸变程度相关，如晶界、位错、空位堆积处的化学腐蚀活化能具有不同程度的降低。因此，在 60~100℃ 温度范围内，随腐蚀温度升高，基底表面缺陷分布密度呈现增大趋势；温度进一步升高，受腐蚀速率增大的影响，缺陷分布密度逐渐降低。

以不同腐蚀温度合成的 TiO₂ 纳米带样品为基底，得到不同 TiO₂/Bi₂WO₆ 复合材料的晶体结构分析，如图 8 所示。每个样品的衍射峰均能分配到锐钛矿相 TiO₂ 和斜方相 Bi₂WO₆^[19-20]，没有其他杂质峰的生成。同时，不同 TiO₂ 纳米带基底制备的复合材料 XRD 图谱无明显差异，再次说明基底表面缺陷尺寸、分布密度对 TiO₂/Bi₂WO₆ 复合材料的晶体结构、组成的影响较小。

然而，缺陷尺寸和分布密度对 TiO₂/Bi₂WO₆

复合材料的微观结构有较大影响，如图 9 所示。当基底表面缺陷分布密度较低、尺寸分布范围较大时，样品 TiO₂/Bi₂WO₆-60℃ 中的 Bi₂WO₆ 散落在 TiO₂ 基底周边 (图 9(a))，而且 Bi₂WO₆ 存在一定程度的团聚。当基底表面的缺陷分布密度均匀，缺陷尺寸约为 26 nm 时，Bi₂WO₆ 纳米片在 TiO₂ 基底表面异质生长 (图 9(b))，而且超声 30 min，无散落现象，表明异质结界面结合良好。图 9(c) 中 Bi₂WO₆ 在 TiO₂ 基底表面呈现团聚状负载，而且 Bi₂WO₆ 纳米片尺寸明显减小，这是由于 TiO₂-140℃ 基底表面缺陷分布密度不均，存在局部密度分布过低或过高所致。

为进一步明确缺陷尺寸和分布密度对 TiO₂/Bi₂WO₆ 复合材料界面结构的影响，图 10 分析了 TiO₂/Bi₂WO₆-60℃、TiO₂/Bi₂WO₆-100℃ 和 TiO₂/Bi₂WO₆-140℃ 样品的 Bi 和 W 元素的高分辨 XPS 图谱。可以看出，TiO₂/Bi₂WO₆-100℃ 样品相

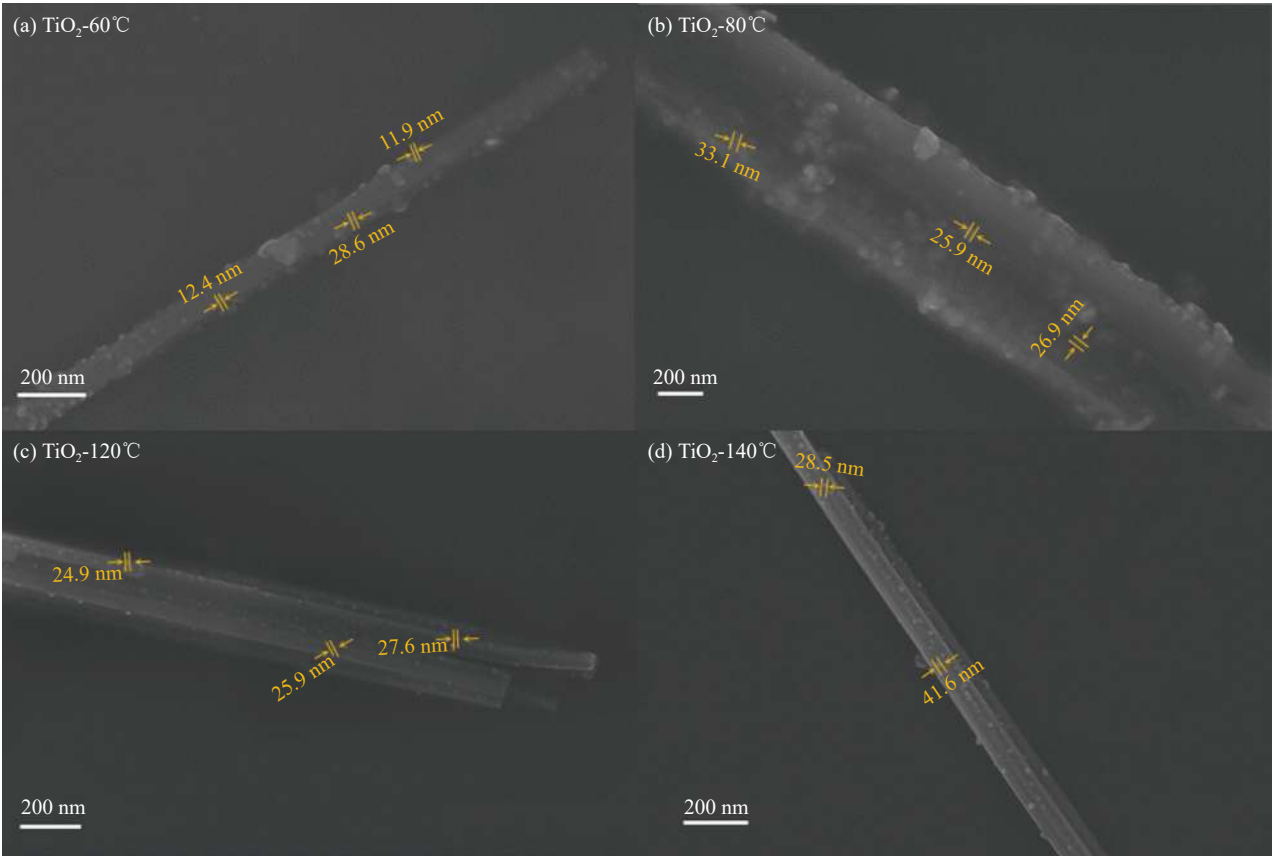


图 7 不同腐蚀温度处理的 TiO₂ 纳米带基底样品的 SEM 图像

Fig. 7 SEM images of TiO₂ nanobelt substrates prepared at different corroding temperature

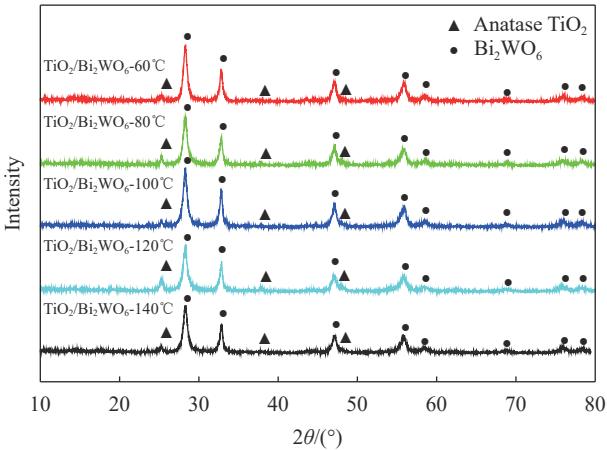


图 8 不同腐蚀温度时 TiO₂/Bi₂WO₆ 复合材料的 XRD 图谱

Fig. 8 XRD patterns of the different TiO₂/Bi₂WO₆ composites prepared at different corroding temperature

对于 TiO₂/Bi₂WO₆-60°C 和 TiO₂/Bi₂WO₆-140°C，Bi 和 W 元素的结合能均出现明显偏移，这与 TiO₂/Bi₂WO₆ 复合材料界面处形成的 Bi—O—Ti、W—O—Ti 键改变了 Bi³⁺、W⁶⁺周边的电子云密度有关^[23]。上述结果再次表明，TiO₂ 基底表面缺陷

尺寸为 26 nm、分布密度为 12 个/μm²，有利于 Bi₂WO₆ 在 TiO₂ 基底表面的异质生长，即有利于形成界面结合良好的 TiO₂/Bi₂WO₆ 异质结复合材料。

分别以不同热腐蚀温度处理的 TiO₂ 纳米带为基底，制备的不同 TiO₂/Bi₂WO₆ 复合材料对 RhB 的光催化降解率如图 11 所示。可以看出，当基底腐蚀合成温度为 100~140°C，TiO₂/Bi₂WO₆ 复合材料在可见光辐照 12 min 后可以使 RhB 完全降解。TiO₂/Bi₂WO₆-60°C 在可见光辐照 12 min 时，对 RhB 的光催化降解率为 79.6%，远低于 TiO₂/Bi₂WO₆-100°C 对 RhB 的光催化降解率，这与 TiO₂/Bi₂WO₆ 复合材料的界面结合状态密切相关。界面结合良好的 TiO₂/Bi₂WO₆ 异质结构有利于光生电子、空穴的分离及光催化活性的提高^[24]。可见光下，TiO₂/Bi₂WO₆-100°C 样品对亚甲基蓝 (MB)、盐酸四环素 (TC-HCl) 和苯酚也展现出优异的光催化活性，如图 12 所示。辐照 20 min 时，TiO₂/Bi₂WO₆-100°C 对 MB 的光降解率≥99.5%，对 TC-HCl 的降解率为 65.2%；辐照 70 min 时，对苯酚的降解率

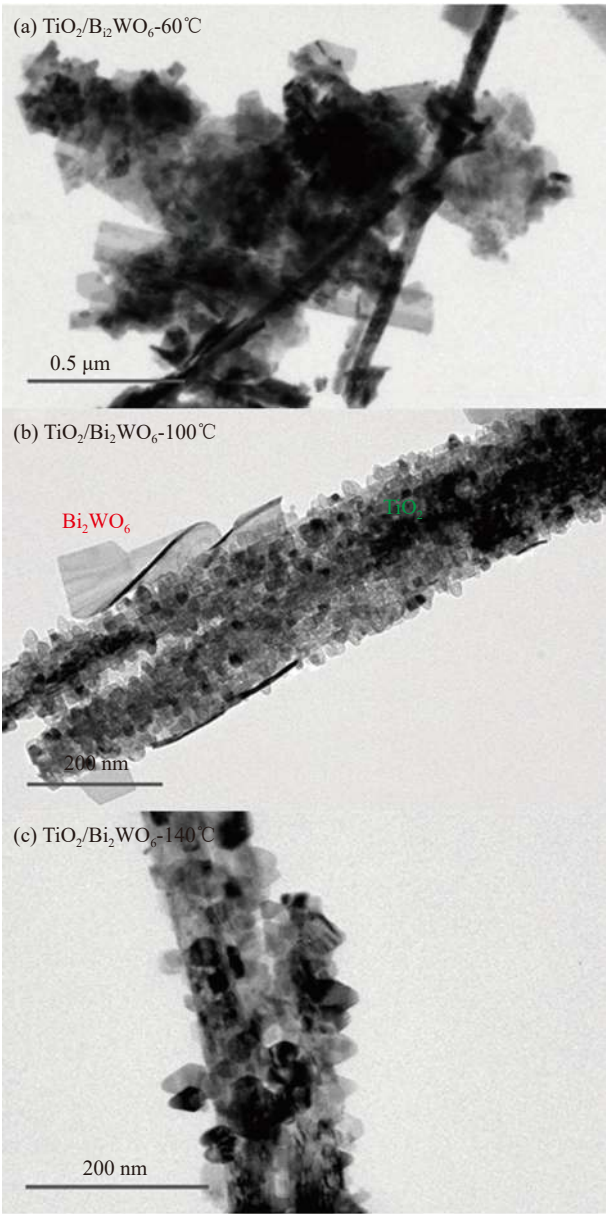


图 9 TiO₂/Bi₂WO₆-60℃ (a)、TiO₂/Bi₂WO₆-100℃ (b) 和 TiO₂/Bi₂WO₆-140℃ (c) 复合材料的 TEM 图像

Fig. 9 TEM images of TiO₂/Bi₂WO₆-60℃ (a), TiO₂/Bi₂WO₆-100℃ (b) and TiO₂/Bi₂WO₆-140℃ (c) composites

为 43.8%。这种缺陷诱导合成 TiO₂/Bi₂WO₆ 异质结的可见光响应光催化活性，远高于文献 [25-28] 报道的 TiO₂/Bi_{3.64}Mo_{0.36}O_{6.55}、TiO₂/Bi₂WO₆、BiVO₄/TiO₂ 等复合光催化剂。

3 结论

(1) 利用 TiO₂ 纳米带基底表面缺陷为活性位点，可以诱导合成界面结合良好的 TiO₂/Bi₂WO₆ 异质结复合材料。

(2) 基底表面缺陷密度、缺陷尺寸是影响

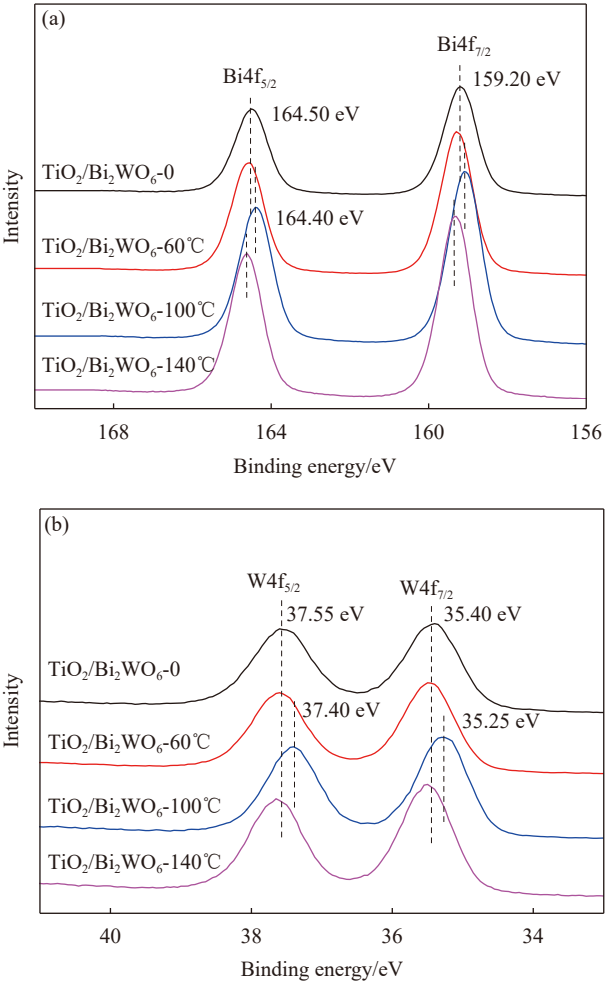


图 10 TiO₂/Bi₂WO₆-60℃、TiO₂/Bi₂WO₆-100℃ 及 TiO₂/Bi₂WO₆-140℃ 复合材料中 Bi (a) 和 W (b) 的高分辨 XPS 图谱

Fig. 10 High resolution XPS spectra of Bi (a) and W (b) elements for TiO₂/Bi₂WO₆-60℃, TiO₂/Bi₂WO₆-100℃ and TiO₂/Bi₂WO₆-140℃ composites

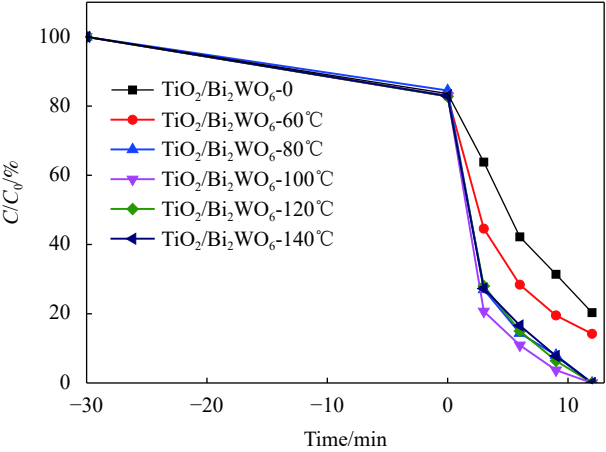


图 11 可见光下不同 TiO₂/Bi₂WO₆ 复合材料对 RhB 的光催化降解率

Fig. 11 Degradation rates of RhB using different TiO₂/Bi₂WO₆ composites as photocatalyst under visible light

TiO₂/Bi₂WO₆ 复合材料微观结构和光催化活性的关键因素。当基底表面缺陷尺寸为 26 nm、分布

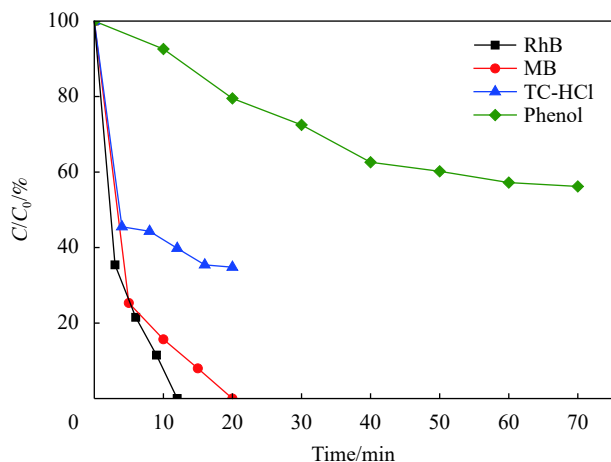


图 12 $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -100℃ 异质结在可见光下对 RhB、亚甲基蓝 (MB)、盐酸四环素 (TC-HCl) 和苯酚的光催化降解率

Fig. 12 Degradation rates of RhB, methylene blue (MB), tetracycline hydrochloride (TC-HCl) and phenol with $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -100℃ heterojunction as photocatalyst under visible light

密度为 12 个/ μm^2 时, 有利于 Bi_2WO_6 纳米片在 TiO_2 基底表面的异质生长, 而且所得 $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 异质结界面结合稳定, 光催化性能优异。

(3) 缺陷诱导合成 $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 异质结具有优异的可见光响应光催化活性。在可见光下, 辐照 12 min 使罗丹明 B(RhB) 完全降解; 辐照 20 min 使亚甲基蓝 (MB) 完全降解; 辐照 20 min 对盐酸四环素 (TC-HCl) 的降解率为 65.2%; 辐照 70 min 对苯酚的降解率为 43.8%。

参考文献:

- [1] YAN Q S, XU M M, LIN C P, et al. Efficient photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride by Ag_3PO_4 under visible-light irradiation[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(14): 14422-14430.
- [2] MIRANDA-GARCIA N, SUAREZ S, MALDONADO M I, et al. Regeneration approaches for TiO_2 immobilized photocatalyst used in the elimination of emerging contaminants in water[J]. *Catalysis Today*, 2014, 230: 27-34.
- [3] ZHANG X, YANG P, YANG B, et al. Synthesis of novel $\text{Bi}/\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ via a UV light irradiation for decomposing the oil field pollutants[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2020, 122: 108297.
- [4] BAO J J, DAI Y, LIU H, et al. Photocatalytic removal of SO_2 over Mn doped titanium dioxide supported by multi-walled carbon nanotubes[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(35): 15688-15695.
- [5] ZHANG Y, XIONG M Y, SUN A R, et al. MIL-101(Fe) nanodot-induced improvement of adsorption and photocata-

lytic activity of carbon fiber/ TiO_2 -based weavable photocatalyst for removing pharmaceutical pollutants[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 290: 125782.

- [6] LOU W B, ZHANG Y, ZHENG S L, et al. Efficient recovery of scrapped $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ SCR catalyst by cleaner hydrometallurgical process[J]. *Hydrometallurgy*, 2019, 187: 45-53.
- [7] KAVINKUMAR V, VERMA A, UMA K, et al. Plasmonic metallic silver induced $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2$ ternary junction towards the photocatalytic, electrochemical OER/HER, antibacterial and sensing applications[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 569: 150918.
- [8] LOW J X, YU J G, MIETEK J, et al. Heterojunction photocatalysts[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29: 1601694.
- [9] TONG H, OUYANG S, BI Y, et al. Nano-photocatalytic materials: Possibilities and challenges[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24: 229-251.
- [10] NICOSIA D, CZEKAJ I, KROCHER O. Chemical deactivation of $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ SCR catalysts by additives and impurities from fuels, lubrication oils and urea solution: Part II. Characterization study of the effect of alkali and alkaline earth metals[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 77(15): 228-236.
- [11] LI K, CHAI B, PENG T, et al. Preparation of $\text{AgIn}_5\text{S}_8/\text{TiO}_2$ heterojunction nanocomposite and its enhanced photocatalytic H_2 production property under visible light[J]. *ACS Catalysis*, 2013, 3(2): 170-177.
- [12] LIU S Z, ZHANG Y C. Synthesis of CPVC-modified $\text{SnS}_2/\text{TiO}_2$ composite with improved visible light-driven photocatalysis[J]. *Materials Research Bulletin*, 2021, 135: 111125.
- [13] ZHANG J, HUANG L H, YANG L X, et al. Controllable synthesis of $\text{Bi}_2\text{WO}_6(001)/\text{TiO}_2(001)$ heterostructure with enhanced photocatalytic activity[J]. *Journal of Alloys and Compound*, 2016, 676: 37-45.
- [14] SHANG M, WANG W Z, ZHANG L, et al. 3D $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2$ hierarchical heterostructure: Controllable synthesis and enhanced visible photocatalytic degradation performances[J]. *The Journal of Physical and Chemistry C*, 2009, 113: 14727-14731.
- [15] LOPEZ S M, HIDALGO M C, NAVIO J A, et al. Novel $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2$ heterostructures for rhodamine B degradation under sunlike irradiation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 185(2-3): 1425-1434.
- [16] YANG C, HUANG Y, LI F, et al. One-step synthesis of $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2$ heterojunctions with enhanced photocatalytic and superhydrophobic property via hydrothermal method[J]. *Journal of Materials Science*, 2016, 51: 1032-1042.

- [17] LI H X, LIANG L, NIU X, et al. Construction of a $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2$ heterojunction and its photocatalytic degradation performance[J]. *New Journal of Chemistry*, 2022, 46: 8185-8194.
- [18] FANG G L, LIU J, WU J D, et al. A generic strategy for preparation of $\text{TiO}_2/\text{Bi}_x\text{M}_y\text{O}_z$ ($\text{M}=\text{W}, \text{Mo}$) heterojunctions with enhanced photocatalytic activities[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 475: 785-792.
- [19] HINOJOSA-REYES M, CAMPOSECO-SOLIS R, RUIZ F, et al. Promotional effect of metal doping on nanostructured TiO_2 during the photocatalytic degradation of 4-chlorophenol and naproxen sodium as pollutants[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2019, 100: 130-139.
- [20] SHIVANI V, HARISH S, ARCHANA J M, et al. Highly efficient 3D hierarchical Bi_2WO_6 catalyst for environmental remediation[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 488: 696-706.
- [21] ZHANG L, NIE Y, HU C, et al. Enhanced fenton degradation of rhodamine B over nanoscaled Cu-doped LaTiO_3 perovskite[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 12: 418-424.
- [22] 李小燕, 何登武, 李冠超, 等. $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{WO}_6$ 直接Z-scheme异质结的制备、表征及光催化还原U(VI)的性能[J]. *复合材料学报*, 2021, 38(8): 2646-2654.
- LI Xiaoyan, HE Dengwu, LI Guanchao, et al. Preparation and characterization of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{WO}_6$ direct Z-scheme heterojunction and photocatalytic reduction of U(VI) under visible light irradiation[J]. *Acta Materialiae Compositae Sinica*, 2021, 38(8): 2646-2654(in Chinese).
- [23] XU Y, LIN D, LIU X, et al. Electrospun $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ nanorod heterostructures with enhanced solar light efficiency in the photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride[J]. *ChemCatChem*, 2018, 10: 2496-2504.
- [24] HOU Y F, LIU S J, ZHANG J, et al. Facile hydrothermal synthesis of $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ hollow superstructures with excellent photocatalysis and recycle properties[J]. *Dalton Transactions*, 2014, 43(3): 1025-1031.
- [25] ZHU Y, SHAH M W, WANG C, et al. Insight into the role of Ti^{3+} in photocatalytic performance of shuriken-shaped $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_{2-x}$ heterojunction[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 203: 526-532.
- [26] LI W, DING X, WU H, et al. In-situ hydrothermal synthesis of $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ heterojunction with enhanced photocatalytic activity[J]. *Materials Letters*, 2018, 227: 272-275.
- [27] YANG Z, WANG J, CHEN L, et al. In situ fabrication of $\text{TiO}_2/\text{Bi}_{3.64}\text{Mo}_{0.36}\text{O}_{6.55}$ nanocomposite with high visible-light-driven photocatalytic efficiency[J]. *Nano*, 2017, 12: 1750059.
- [28] BAI J, REN X, CHEN X, et al. Oxygen vacancy-enhanced ultrathin $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{WO}_6$ nanosheets' photocatalytic performances under visible light irradiation[J]. *Langmuir*, 2021, 37(16): 5049-5058.