

Preparation of Sulfur-Doped Bismuth Tungstate and Their Photocatalytic Performance

Teng Huang

Wuhan Institute of Technology, Wuhan Hubei
Email: tengh23@163.com

Received: Jul. 5th, 2018; accepted: Jul. 25th, 2018; published: Aug. 1st, 2018

Abstract

Sulfur doped bismuth tungstate materials were prepared by hydrothermal method, and different amounts of doping were achieved by adjusting the amount of thiourea in the raw materials. The prepared materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), ultraviolet-visible diffuse reflectance (DRS), Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR) and fluorescence spectrophotometer (PL). The results show that after sulfur doping, the separation efficiency and concentration of carriers in the material are significantly improved. Bisphenol A was used as the target pollutant; the photocatalytic performance of the bismuth tungstate material after sulfur doping has been significantly improved. The 5% doping amount of bismuth tungstate exhibited the highest degradation activity, and the activity was 2.7 times higher than the bismuth tungstate. Through trapping agent experiments, it was found that this degradation reaction is dominated by $\cdot\text{O}_2^-$.

Keywords

Bismuth Tungstate, Sulfur Doped, Bisphenol A, Water Treatment

硫掺杂钨酸铋材料的制备及其光催化性能研究

黄 腾

武汉工程大学, 湖北 武汉
Email: tengh23@163.com

收稿日期: 2018年7月5日; 录用日期: 2018年7月25日; 发布日期: 2018年8月1日

摘 要

采用水热法制备得到硫掺杂的钨酸铋材料, 并通过调控原料中硫脲的量实现不同量的硫掺杂。利用X射

线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、紫外可见漫反射(DRS)、傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR)和荧光分光光度计(PL)对所制备材料进行表征。结果表明硫掺杂没有改变材料的晶型和结构,同时在硫掺杂之后,材料中载流子的分离效率和浓度得到明显的提高。以双酚A作为降解底物,发现经过硫掺杂后钨酸铋材料的光催化性能得到明显提升。其中5%掺杂量的钨酸铋表现出最高的降解活性,与纯相钨酸铋相比活性提高2.7倍。结合捕获剂实验,发现该催化体系主要由 $\cdot\text{O}_2^-$ 主导。

关键词

钨酸铋, 硫掺杂, 双酚A, 水处理

Copyright © 2018 by author and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

水污染已成为近年来最严重的环境问题之一,不断威胁着人类健康和社会的可持续发展,日益严重的水污染危机使得半导体光催化技术引起了广泛的关注[1]。钨酸铋(Bi_2WO_6)由 $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ 层和 $[\text{WO}_4]^{2-}$ 层交替重叠组成,这种独特的层状结构形成的内建电场,使得电子和空穴能够有效的分离,有利于其光催化活性的提升[2]。然而,对可见光的利用效率偏低、载流子的迁移速率较低、电子空穴复合几率较高仍然限制着钨酸铋材料在实际水处理中的应用[2][3][4]。

构建合适的掺杂体系是一种有效提高材料光催化性能的手段。将合适的阳离子或阴离子引入到主晶格中,通过增加电子或空穴密度来改变半导体的电化学性质,这能够有效地调节半导体材料的能带结构,促进光生电子和空穴的分离[5][6]。同时,钨酸铋层间隙易发生嵌入、剥离和交换,有利于掺杂体系的构建[7]。金属的掺杂通常能够起到较好的效果,但金属掺杂会降低体系的热稳定性并且更容易成为电子空穴的复合位点,相较于金属而言,非金属掺杂则更能够避免这类问题[8]。硫(S)和氧(O)同为氧族元素,它们有着相同的最外层电子数,因此在掺杂时,硫可以较容易取代氧的位置进入晶格[9]。Chang 等人以硫脲为硫源制备得到 S 掺杂($\text{BiO})_2\text{CO}_3$,其中硫掺杂调整了材料的能带结构,形成的内建电场提高了电子空穴的分离效率[10]。

在本部分工作中,我们通过一步水热法实现了硫掺杂钨酸铋的制备,并通过调控投料中硫脲的量来实现不同量掺杂的钨酸铋。硫掺杂的钨酸铋相比于改性前,对水体中污染物双酚 A 的降解能力得到明显提升。我们通过荧光光谱和电化学实验来研究材料中光生电子和空穴的复合和迁移效率,进而阐明在光催化体系中活性变化的原因。

2. 材料与方法

2.1. 试剂及仪器

试剂:五水硝酸铋($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$),二水钨酸钠($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$),硫脲($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$),双酚 A (BPA)均购自上海阿拉丁试剂有限公司。异丙醇(TBA)、甲醇(MeOH)和四氯化碳(CCl_4)均购自国药集团化学试剂有限公司。所用试剂均为分析纯,无其他处理直接使用。

仪器:BrukerAxs D8 Discover X 射线衍射仪,Philips Tecnai G2 20 扫描电子显微镜,Shimadzu UV-2550 紫外可见漫反射分光光度计,Hitachi F4600 荧光光谱仪,上海朗珀 UV 2008 紫外可见分光光度计,Bruker

Tensor 27 傅里叶变换红外光谱仪。

2.2. 材料的制备

以 BWO-3% 制备为例, 在一次合成中, 将 1 mmol 的五水硝酸铋[$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$]加到 30 mL 的乙二醇(EG)中, 超声使其溶解。再向其中加 0.5 mmol 二水钨酸钠($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)和 0.015 mmol 硫脲($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$)超声溶解。将溶液装入 50 mL 反应釜中, 在 180°C 条件下水热反应 24 小时, 所得沉淀用去离子水反复离心、洗涤, 然后放入恒温干燥箱中干燥 12 小时, 得样品 BWO-3%。同样, 通过改变硫脲的加入量(0, 0.025 和 0.035 mmol), 分别得到样品 BWO, BWO-5%, BWO-7%。

2.3. 光催化活性测试

样品的光催化活性通过模拟太阳光催化降解双酚 A 来评价, 所用光源为 500 W 氙灯(北京中教金源)。步骤如下: 称取 0.01 g 材料至石英光催化管, 加入 40 mL 双酚 A 溶液(20 mg/L)超声使其均匀分散。后将溶液转移至暗处磁力搅拌 30 min 使材料表面和底物分子达到吸附脱附平衡。随后将溶液转移至光源处进行光催化反应, 每 1 h 取一次样, 反应 4 小时。液样经离心后取上清液, 通过紫外分光光度计测试其吸光度。记录双酚 A 吸收峰强度的变化, 利用朗伯比尔定律得出其浓度的变化趋势。样品的光催化活性测试在室温下进行。

2.4. 捕获剂实验

参与光催化反应过程的活性物种通过向催化体系中加入不同活性氧物种的捕获剂来实现。其中四氯化碳(CCl_4)、甲醇(CH_3OH)、氮气(N_2)、叔丁醇(TBA)分别为电子(e^-)、空穴(h^+)、超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)、羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的捕获剂。捕获剂浓度为底物摩尔浓度的 1000 倍, 在暗吸附之前加入体系中。均用紫外分光光度计测试其吸光度。

3. 结果与讨论

3.1. 材料的成分

图 1 为样品的 X 射线衍射图谱, 从图中可以观察到, 与 Bi_2WO_6 的标准图谱(JCPDS-39-0256)相比较,

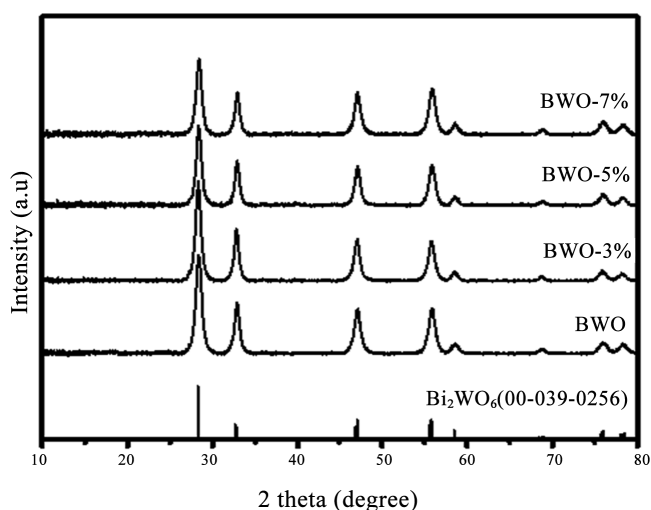


Figure 1. XRD patterns of the samples in range of 10 - 80°
图 1. 样品的 XRD 图谱

样品 BWO、BWO-3%、BWO-5%、BWO-7%的全部衍射峰均可以和 Bi_2WO_6 标准谱图一一对应，无其它的杂质峰出现，说明所合成得到的样品为纯度较高的 Bi_2WO_6 。且所有样品的峰型尖锐，说明在同一体系下合成的钨酸铋的均具有较好的结晶性。

3.2. 材料的形貌

图 2 中(a)(c)(e)为样品 BWO 的 SEM 图，(b)(d)(f)为样品 BWO-5%的 SEM 图。从图中可得，样品均为大小均一的纳米粒结构，对比 BWO 和 BWO-5%的 SEM 图发现，两者的结构，形状，大小及聚集程度均类似，说明硫掺杂不会改变样品的形貌。

3.3. 掺杂体系的表征

图 3 为定量分析的红外光谱图(样品: KBr = 1.5:100, wt%), 图中从上至下分别为 Bi_2S_3 , BWO, BWO-3%,

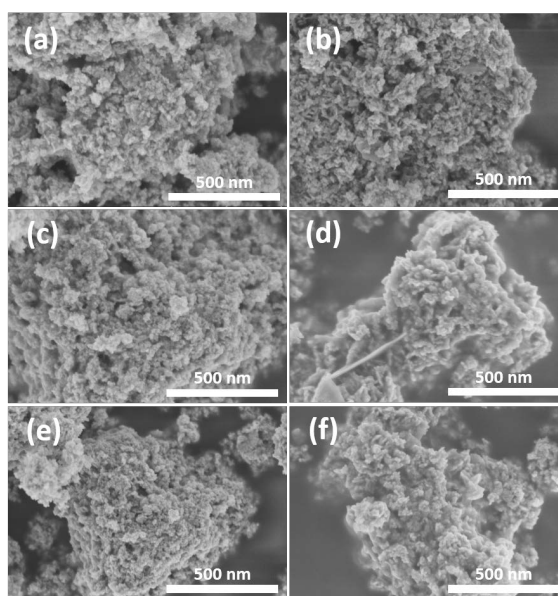


Figure 2. The SEM spectra of the as-obtained samples: BWO (a, c and e), BWO-5% (b, d and f)
图 2. 所制备样品的 SEM 图谱: BWO (a, c 和 e)和 BWO-5% (b, d 和 f)

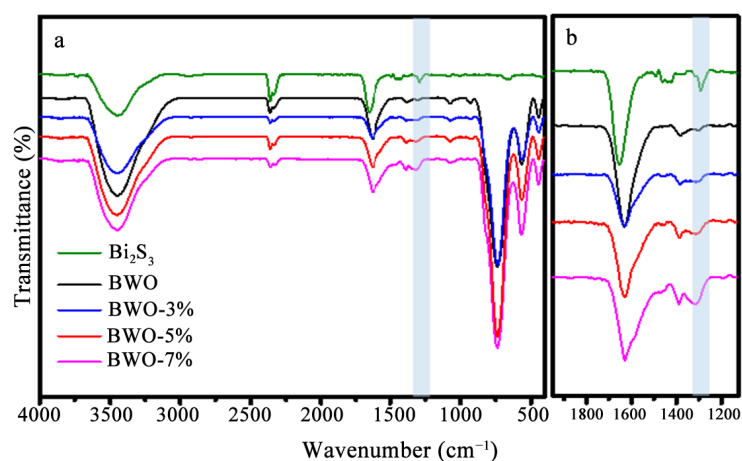


Figure 3. FTIR spectra of the as-obtained samples
图 3. 所制备样品的 FTIR 图谱

BWO-5%, BWO-7%。从图中可得,随着原料中硫脲的逐渐增多,材料在 1284 cm^{-1} 处的特征峰强度逐渐上升。 1284 cm^{-1} 处的特征峰能够归属于 Bi-S 键的伸缩振动。说明在合成过程中随着硫源的逐渐增加,所得材料中 Bi-S 键逐渐增强,证明了硫掺杂体系的存在。

3.4. 材料的光响应性

光吸收边缘和带隙可以通过紫外-可见漫反射光谱得出。图 4 为样品的紫外-可见漫反射光谱,由图可知,硫掺杂并对本体钨酸铋材料可将光响应性影响较小,所有样品可见光区具有较强的吸收,且对光的响应性相似。对于半导体催化剂的禁带宽度可以通过 Kubelka-Munk 方程进行计算: $\alpha hv = A(hv - E_g)n/2$ 。其中, α 为吸收系数; h 为普朗克常数; ν 为光频率; E_g 为禁带宽度; A 为常数 1。公式中 n 由半导体的光跃迁类型所确定,对于 Bi_2WO_6 半导体的 n 值为 1。如图 4(b),计算得材料的禁带宽度均为 $E_g = 2.3\text{ eV}$ 。由此可知,硫掺杂并没有明显改变材料的光响应性,掺杂前后各样品的带隙并没有发生明显变化。

3.5. 载流子特性

图 5(a)为样品的荧光光谱图。在光的照射下,半导体材料中的电子受激发与空穴分离发生跃迁,但是仍然有一部分电子会回到基态与空穴复合,电子与空穴复合的过程中部分能量会以荧光的形式散失,因此通过荧光的强弱能够判断电子-空穴复合的几率。由图可知,相比于样品 BWO,改性后的样品 BWO-3%, BWO-5%, BWO-7% 的荧光峰均有不同程度的降低。这一现象说明,通过硫掺杂的钨酸铋材料中电子-空穴复合的几率降低。但随着掺杂量的升高,信号峰强度先降后升,其中 BWO-5% 的电子-空穴复合几率最低,出现这种现象可能的原因是硫掺杂所形成的内建电场更有利于电子-空穴的有效分离,但是过量的 S 原子可能作为电子-空穴的复合位点,增加电子-空穴复合几率,因此适量的硫掺杂能够有效提高电子空穴的分离效率。

材料在光的激发下产生的载流子密度能够通过光电流响应进行分析。图 5(b)为材料的光生电流响应谱图,从图中可以得到样品的光生电流强度从大到小依次为 BWO-5% > BWO-3% > BWO-7% > BWO。其中,与样品 BWO 相比,改性后的样品 BWO-3%, BWO-5% 和 BWO-7% 的光生电子强度要明显提升,说明硫掺杂能够有效的提高材料产生载流子的能力,可能的原因是硫掺杂所形成的内建电场更有利于电子空穴的有效分离,使得光生电子更容易被激发。而相比于 BWO-5%,更多硫掺杂量的 BWO-7% 的光生电流强度下降,可能的原因是过量的硫原子会成为电子空穴的复合位点,使得材料产生的光生载流子减少。

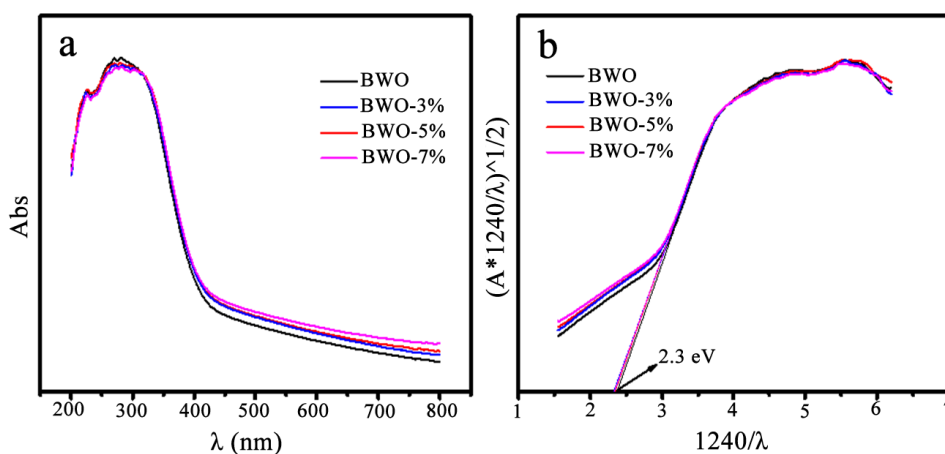


Figure 4. UV-vis absorption spectra (a) and corresponding $(\alpha hv)^2$ versus $h\nu$ curve (b) of BWO and BWO-5%
图 4. 样品 BWO 和 BWO-5% 的紫外-可见漫反射光谱(a)和对应的 $(\alpha hv)^2$ 对 $h\nu$ 曲线(b)

3.6. 材料的光催化活性

材料的光催化活性通过对双酚 A 的降解来评价。图 6(a)为所制备样品对双酚 A (BPA, 20 mg/L)的降解速率图。从图中可得, 相较于 BWO, BWO-3%, BWO-5%的光催化活性得到明显提升, 而 BWO-7%的光催化活性明显降低。其中, 催化活性最好的样品为 BWO-5%, 当光照 4 h 后, 有 80% 的双酚 A 被降解。可能的原因是硫掺杂提高了材料中电子空穴的分离效率, 使更多的光生载流子参与反应。但是过量的硫原子能够作为电子空穴的复合位点, 使光催化活性降低。图 6(b)为反应的 $-\ln(C_t/C_0)$ -t 图。对于一级反应, $-dc/dt = kt$ 。则积分式为 $-\ln(C_t/C_0) = kt$ 。因此 $-\ln(C_t/C_0)$ -t 图中斜率即为反应速率常数 k 。 k 值大小反映了化学反应进行的快慢。如图 c 所示, BWO, BWO-3%, BWO-5% 和 BWO-7% 的反应速率常数 k 分别为 0.15, 0.28, 0.41 和 0.09 h^{-1} 。因此, 适量硫掺杂能有效提高样品的光催化活性, 其中硫掺杂量为 5% 时光催化活性最高。

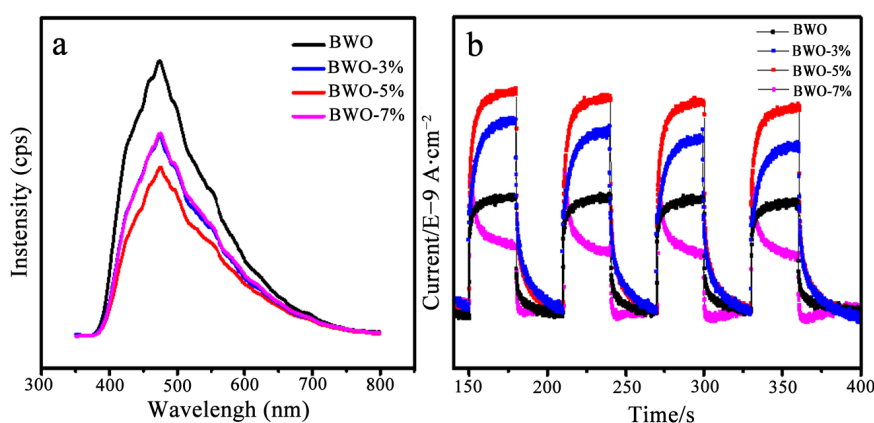


Figure 5. Steady state PL spectra (a) and photocurrent-time response (b) of the samples
图 5. 样品的稳态荧光图谱(a)和光生电流响应谱图(b)

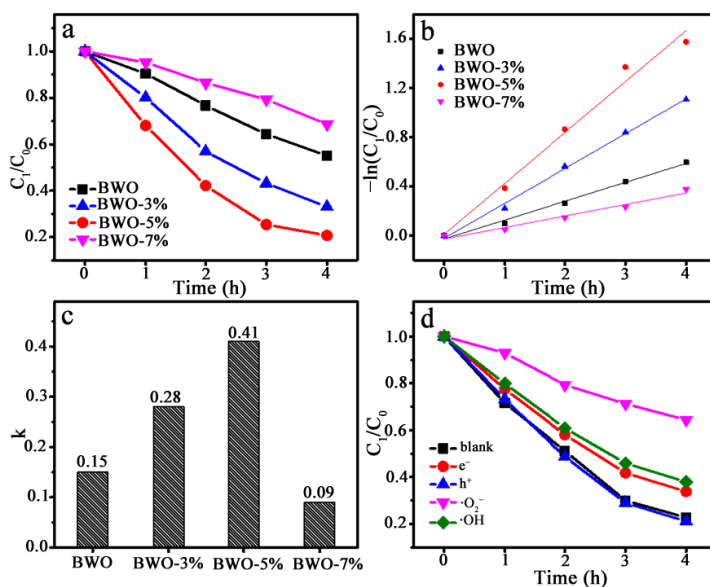


Figure 6. Photocatalytic activities for degradation of BPA in the presence of as-prepared products under visible light irradiation (a), pseudo-first order fitting (b), reaction rate constant (c) and trap experiments (d)

图 6. 不同样品在可见光下对 BPA 溶液的降解活性图(a), 相应的动力学线性拟合图(b), 相应的降解反应速率常数(c)和捕获剂实验(d)

降解过程中不同活性物种的作用通过在反应过程中加入对应的捕获剂实验来研究, 其中 CCl_4 、 CH_3OH 、 N_2 和 TBA 分别为 e^- 、 h^+ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的捕获剂。图 6(d) 为样品 BWO-5% 对于降解 BPA 的捕获剂图。从图中可以看出, 对于样品 BWO-5%, 在加入 h^+ 的捕获剂后 BPA 的降解效率没有明显的变化, 表明 h^+ 不是 BPA 降解过程中的活性物种。而在加入 e^- 和 $\cdot\text{OH}$ 的捕获剂后, BPA 的降解速率受到部分的抑制, 表明 e^- 和 $\cdot\text{OH}$ 参与到 BPA 降解过程中。在加入 $\cdot\text{O}_2^-$ 的捕获剂后, BPA 的降解速率受到明显的抑制, 说明 $\cdot\text{O}_2^-$ 为 BPA 降解过程中起到主导作用的活性物种。

4. 结论

本工作以硫脲为硫源, 通过一步水热法制备得到了硫掺杂的钨酸铋材料, 并通过调控原料中硫脲的量实现了不同量的掺杂。以双酚 A 为降解对象研究了所制备材料的光催化性能。实验结果表明, 5% 硫掺杂量的钨酸铋具有最佳的光催化活性。其中, 可能的原因是硫掺杂形成的内建电场有利于电子空穴的分离, 提高了材料中载流子的密度和分离效率, 从而提高了材料的光催化性能。

参考文献

- [1] Lazar, M., Varghese, S. and Nair, S. (2012) Photocatalytic Water Treatment by Titanium Dioxide: Recent Updates. *Catalysts*, **2**, 572-601. <https://doi.org/10.3390/catal2040572>
- [2] Zhang, N., Ciriminna, R., Pagliaro, M., *et al.* (2014) Nanochemistry-Derived Bi_2WO_6 Nanostructures: Towards Production of Sustainable Chemicals and Fuels Induced by Visible Light. *Chemical Society Reviews*, **43**, 5276-5287. <https://doi.org/10.1039/C4CS00056K>
- [3] Nie, Z.-P., Ma, D.-K., Fang, G.-Y., *et al.* (2016) Concave Bi_2WO_6 Nanoplates with Oxygen Vacancies Achieving Enhanced Electrocatalytic Oxygen Evolution in Near-Neutral Water. *Journal of Materials Chemistry A*, **4**, 2438-2444. <https://doi.org/10.1039/C5TA09536K>
- [4] Lu, S.Y., Yu, Y.N., Bao, S.J., *et al.* (2015) *In Situ* Synthesis and Excellent Photocatalytic Activity of Tiny Bi Decorated Bismuth Tungstate Nanorods. *RSC Advances*, **5**, 85500-85505. <https://doi.org/10.1039/C5RA15406E>
- [5] Wang, M., Qiao, Z., Fang, M., *et al.* (2015) Synthesis of Er-Doped Bi_2WO_6 and Enhancement in Photocatalytic Activity Induced by Visible Light. *RSC Advances*, **5**, 94887-94894. <https://doi.org/10.1039/C5RA19164E>
- [6] Jo, W.J., Jang, J.W., Kong, K.J., *et al.* (2012) Phosphate Doping into Monoclinic BiVO_4 for Enhanced Photoelectrochemical Water Oxidation Activity. *Angewandte Chemie International Edition*, **51**, 3147-3151. <https://doi.org/10.1002/anie.201108276>
- [7] Li, C., Chen, G., Sun, J., *et al.* (2016) Doping Effect of Phosphate in Bi_2WO_6 and Universal Improved Photocatalytic Activity for Removing Various Pollutants in Water. *Applied Catalysis B: Environmental*, **188**, 39-47. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.01.054>
- [8] Rockafellow, E.M., Stewart, L.K. and Jenks, W.S. (2009) Is Sulfur-Doped TiO_2 an Effective Visible Light Photocatalyst for Remediation? *Applied Catalysis B: Environmental*, **91**, 554-562. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.06.027>
- [9] Jiang, S., Wang, L., Hao, W., *et al.* (2015) Visible-Light Photocatalytic Activity of S-Doped $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. *The Journal of Physical Chemistry C*, 14094-14101. <https://doi.org/10.1021/jp5117036>
- [10] Chang, C., Teng, F. and Liu, Z. (2016) Fully Understanding the Photochemical Properties of $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)_{1-x}\text{S}_x$ Nanosheets. *Langmuir*, **32**, 3811-3819. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b00149>

知网检索的两种方式：

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2161-086X，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：nat@hanspub.org