

Bi₂WO₆/BiOCO₂H异质结光控制电荷转移行为研究

能材2101班：吴桐 指导教师：吕英 论文类型：毕业论文

摘要：半导体光催化技术是环境治理领域的重要绿色解决方案。BiOCO₂H因其层状结构和无毒特性成为研究热点，但其紫外光响应范围窄、载流子复合率高限制了应用。本研究通过构建Bi₂WO₆/BiOCO₂H（BOW）异质结，优化其光催化性能并探究反应机理。采用水热合成法和共沉积法制备BOW复合催化剂，XRD、SEM等表征证实异质结成功构建，且多级层状结构暴露更多活性位点。UV-Vis DRS显示BOW的吸收边带红移至450 nm，表明可见光捕获能力显著增强。光催化降解实验表明，当Bi₂WO₆与BiOCO₂H摩尔比为1:3时，BOW对RhB和Cr(VI)的降解效率最优。机理研究表明，异质结形成n-n型结构，促进电子-空穴定向分离，同时保留半导体的强氧化还原能力，从而提升光催化效率。本研究为Bi系光催化剂改性提供了新思路，对环境污染治理具有潜在应用价值。

关键词：BiOCO₂H；Bi₂WO₆；异质结；光催化；氧化还原

1 研究背景

现代工业的飞速发展推动了全球的经济增长，但随之而来的是能源的巨大消耗和环境的严重污染。传统的污染治理方法（如吸附、过滤和化学氧化）往往存在处理效率低、成本过高或二次污染等问题。半导体光催化技术，一种利用光能驱动化学反应的新型绿色无害方法，使用廉价无害的半导体材料作为催化反应介质，将低密度和不稳定的太阳能转化为高密度，稳定的化学能。因其反应条件温和、成本低、充分利用太阳能绿色易作的特点在环境保护领域被认为是最具前景的技术之一。

2 发展现状

1972年TiO₂光解水的发现开创了半导体光催化研究。近年来，Bi系材料（如BiOCO₂H、BiOX）因独特的电子结构（Bi³⁺的6s孤对电子使价带杂化）展现出优异的可见光响应和催化活性，成为研究热点。然而，单一Bi系材料仍面临载流子复合快、量子效率低等瓶颈。目前，离子掺杂、形貌调控及异质结构构建（如Bi₂WO₆/BiOCO₂H）是提升其性能的有效策略，为开发高效光催化剂提供了重要方向。

3 相关分析

3.1 实验方法

本文采用简单的水热合成方法制备出Bi₂WO₆和BiOCO₂H，通过共沉淀法成功将

Bi_2WO_6 沉积到 BiOCOOH 上形成复合结构，然后对形貌组成和光学特性进行了深入研究。将罗丹明B和重铬酸钾作为目标污染物，进行了BWO/BCH异质结的可见光催化性能研究并探索其内部光控电荷的转移机理。为开发高效新型光催化材料，精准调控光催化反应路径提供理论基础。

3.2 结果与分析

Bi_2WO_6 (BWO)、不同温度下制备的 BiOCOOH (BCH)、 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 及异质结光催化剂 BOW 的 XRD 测试结果如图 3.1 所示。发现 160°C 制备的 BCH 物相变为 $\text{BiOCOOH}/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 复合相。而 180°C 制备的 BCH 完全向 BO 转变。BWO 所有衍射峰都来自于 BWO 和 BO 的特征峰。图 3.2 展示的是 BOW 异质结的扫描电镜图。图 3.2(a)可以清晰的看到 BOW 异质结由不规则的纳米片组成的玫瑰花结构。局部放大（图 3.2(d)）发现 BOW 异质结保留了 Bi_2WO_6 和 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 的原始形貌，同时可以看到大量小型纳米片紧密附着在基底大纳米片上，这表明 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 有效的负载在 Bi_2WO_6 上且形成紧密结合的异质结构。

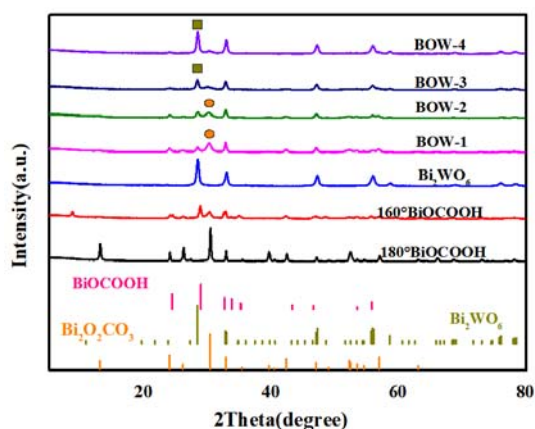


图3.1 所制备样品的XRD图谱

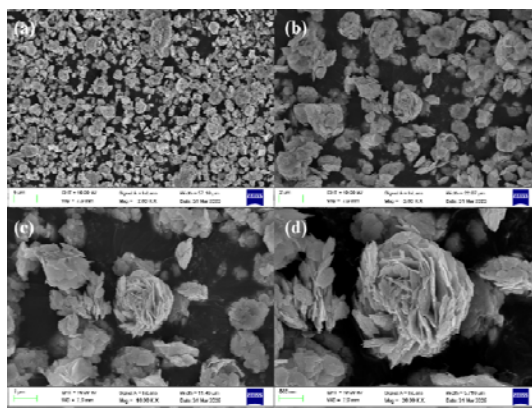


图3.2 BOW-2的SEM图

根据固体紫外漫反射吸收光谱图 3.3 所示，BOW 复合催化剂的吸收边缘介于 BWO 和 BO 之间，与单体 BO 相比发生了红移，BOW-1、BOW-2、BOW-3 和 BOW-4 依次是 438 nm、441 nm、442 nm 和 451 nm。说明异质结的构建拓展了可见光捕获范围，提高光生载流子迁移速率，有利于提升材料的光催化降解活性。并结合 Taucplot 公式推算出 BCH 的禁带宽度为 3.02 eV， 180°C BCH 为 3.10 eV，BWO 的禁带宽度为 2.48 eV，BO 为 3.20 eV。复合异质结 BOW-1、BOW-2、BOW-3、BOW-4 的带隙分别是 2.87、2.58、2.62 和 2.47 eV。图 3.4 通过降解 RhB 的结果来探究 BOW 光催化的氧化能力。暗反应条件下吸附效果达到了 50%，更多的吸附污染物分子与催化剂活性位点接触，有效促进了界面电荷转移和自由基生成，进而为后续光催化降解反应创造了更有利的条件。BOW 异质结形成后，降解率显著提高，在相同条件下，BOW-1、BOW-2、BOW-3 和 BOW-4 对 RhB 的去除率分别达到 87.52%、92.14%、84.69%和 82.75%。图 3.5 通过 Cr(VI) 的去除率系统评价 BWO、BCH 及其异质结光

催化剂的还原性能，所有配比的 BOW 异质结复合材料均展现出优于任意单一组分的光催化活性，且都展现了优异的吸附特性。其中当 BWO 含量为 25% 时表现出最佳性能，可在相同条件下实现 99.78% 的 Cr(VI) 去除率。

结合上述表征提出合理的复合异质结的电荷转移机理，如图 3.6 所示。半导体 BO 的导带电位为 0.31 eV 比 BWO (0.65 eV) 更负，BO 的价带为 3.41 eV 比 BWO (3.31 eV) 更正。作为 n 型半导体，二者接触形成由 BO 指向 BWO 的强内建电场继续驱动电荷定向迁移。在光照条件下，光生电子从 BWO 的导带流向 BO 导带，空穴则反向迁移至 BWO 价带，有效制止了高能电子空穴的复合，实现光生载流子的空间分离。BWO 价带的电位 (+3.13 eV) 显著高于 $\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 的氧化电位 (+2.38 eV vs. NHE)，使其价带空穴具备足够能量将吸附在表面的水分子氧化生成还原性强的羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 发挥作用或者直接氧化降解物；BO 导带汇集的大量电子有效将表面的吸附氧还原为氧化性强的超氧自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$)，上述可知，两种材料构建的异质结更类似 n-n 型异质结，并在超氧自由基和羟基自由基的协同作用下，BOW 异质结光催化剂优化了其光控载流子的动力学性能，促进光生电子-空穴对的定向分离，有效抑制其复合，使更多光控电荷参与光催化反应，进而展现出了优异的降解性能和还原性能。

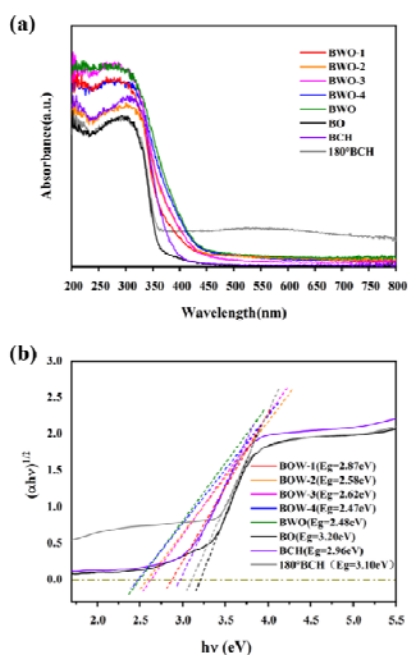


图 3.3 样品的紫外-可见漫反射光谱图

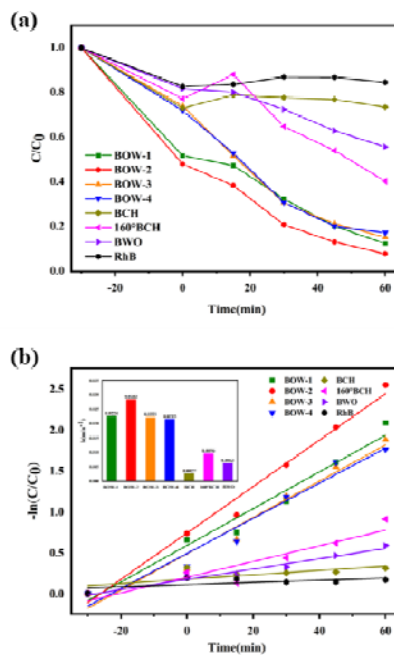


图 3.4 不同样品降解 RhB 浓度变化图

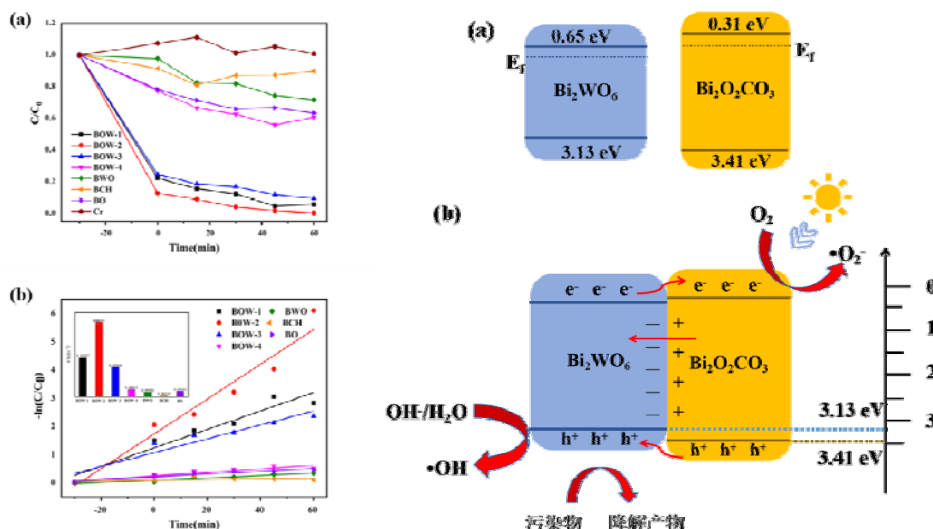


图 3.5 不同样品还原 Cr(VI)浓度变化图 图 3.6 BOW 异质结光催化剂的光控电荷转移行为的机理图:光照前(a);光照条件下(b)

4 研究结论及对策建议

4.1 研究结论

本研究通过水热法和共沉淀法成功构建了系列 Bi₂WO₆/BiOCCOOH 异质结光催化剂，系统考察了不同摩尔比（1:5 至 3:1）对光催化性能的影响，获得以下重要结论：

结构表征证实成功制备了 Bi₂WO₆/BiOCCOOH 异质结体系。XRD 分析显示 160℃ 合成的 BiOCCOOH 部分转化为 Bi₂O₂CO₃，所有异质结样品均同时呈现 Bi₂WO₆

（JCPDS:39-0256）和 Bi₂O₂CO₃（JCPDS:84-1752）的特征峰，证实了有效复合结构的形成。光学性能测试表明，Bi₂WO₆的引入显著拓宽了光响应范围，使吸收边明显红移，有效减小了禁带宽度。SEM 和 TEM 表征揭示异质结呈现分层堆叠的多级结构，暴露出丰富的活性位点，为光催化反应提供了有利条件。光催化性能测试显示，1:3 Bi₂WO₆/BiOCCOOH 表现出最优异的催化活性：对 RhB 的降解率达 92.14%，对 Cr(VI) 的去除率在 60 分钟内可达 99.8%。异质结材料在黑暗条件下即表现出超过 50% 的吸附能力，这得益于其多级结构提供的丰富吸附位点。性能提升机制研究表明，n-n 型异质结结构形成了高效的电荷转移通道，不仅促进了光生载流子的定向分离，抑制了电子-空穴复合，同时保持了较高的氧化还原电位，为光催化反应提供了充足的热力学驱动力。

4.2 对策建议

光催化技术虽在环境与能源领域取得进展，但仍受限于光子捕获和电荷分离效率。本研究通过构建铋系异质结并调控摩尔比，探究其光催化性能与电荷转移机制。但 BiOCCOOH 高温转变机理及其对活性的影响仍需深入解析，且异质结比例不当可能导致能带失配和界面复合问题。未来研究需综合考虑材料设计与界面调控等因素。