

铟掺杂钨位增强钨酸铋氧空位光催化效率*

王泽普¹⁾ 付念²⁾ 于涵¹⁾ 徐晶威¹⁾ 何祺¹⁾

郑树凯^{1)†} 丁帮福^{1)‡} 闫小兵¹⁾

1) (河北大学电子信息工程学院, 保定 071002)

2) (河北大学物理科学与技术学院, 保定 071002)

(2019年7月1日收到; 2019年8月6日收到修改稿)

以硝酸铋、硝酸铟、钨酸铵、柠檬酸、聚乙二醇为原料和表面活性剂, 通过溶胶-凝胶法合成纯的和铟掺杂正交晶系钨酸铋. X射线衍射表征得到所有样品都是纯相且无杂质相. 光催化降解罗丹明 B 实验发现, 铟掺杂样品降解能力高于纯相, 其最佳掺杂含量为 7% 摩尔比. 扫描电子显微镜和 X 射线光电子能谱表征发现, 光催化性能提高主要是由于氧空位数目增多导致, 而形貌发生蓬松改变起到促进作用. 利用第一性原理计算, 单一氧空位模型形成能小于 $\text{Bi}_{1\text{In}} + \text{V}_\text{O}$ 和 $\text{Bi}_{2\text{In}} + \text{V}_\text{O}$ 共掺杂模型形成能, 而大于 $\text{W}_{\text{In}} + \text{V}_\text{O}$ 形成能. 这个结果表示铟替代钨位促进氧空位产生. 电子结构计算发现, 氧空位在带隙和导带底附近引入新的局域态, 促进光吸收而增强光催化性能. 本文通过理论模拟和实验表征钨酸铋氧空位光催化性能调控归因于铟进入钨位而非铋位.

关键词: 钨酸铋, 铟掺杂, 氧空位, 形成能

PACS: 71.15.Mb, 71.55.Gs, 71.20.-b, 71.35.Cc

DOI: 10.7498/aps.68.20191010

1 引言

钨酸铋 (Bi_2WO_6) 是一种高效光催化剂, 属于层状钙钛矿奥利威利斯型结构的一种^[1]. 通过漫反射光谱测试, Bi_2WO_6 禁带宽度大约在 2.7 eV^[2]. 由于合适的带隙值, 钨酸铋可以进行紫外-可见光降解污染物作用. 例如通过水热反应合成的三维分层钨掺杂钨酸铋, 在氙灯照射下, 5% 掺杂样品降解罗丹明 B 效率高达 97%^[3]. 因此最近几十年来, 研究者通过各种方法合成不同微观形貌以及掺杂和复合策略改进钨酸铋光催化降解效率^[4,5].

除了上述改性之外, 钨酸铋中的氧空位在催化过程中也起到了重要作用^[6]. 例如卢青等^[7] 采用乙

二醇作为还原剂, 利用溶剂热法制备含氧空位钨酸铋纳米材料. 通过降解气相苯以及扫描电子显微镜 (SEM), Mott-Schottky 等表征, 含氧空位钨酸铋催化性能的增强主要来源于氧空位缩小其带隙宽度, 提高光吸收强度. 许雪棠等^[8] 利用水热法制备出含氧空位钨酸铋, 光催化降解 10 mg/L 罗丹明 B 的效率高达 98.84%. 此外氧空位能够拓宽钨酸铋光响应吸收范围, 例如 Lü 等^[9] 采用水热法合成钨酸铋粉末, 然后在氮气和氢气 + 氙气环境下进行热处理制备出含氧空位钨酸铋 ($\text{Bi}_2\text{WO}_{6-x}$), 经后续热处理的样品, 可见光响应从 450 nm 扩展到 600 nm. $\text{Bi}_2\text{WO}_{6-x}$ 样品光降解 2-4-二氯苯酚效率大约是原始 Bi_2WO_6 的 2.1 倍. 综上所述, 钨酸铋中氧空位起到移动带边以及伴随大量氢氧根基

* 河北省高等学校科学技术研究项目 (批准号: ZD2017008)、河北大学高层次人才基金 (批准号: 521000981118) 和国家自然科学基金 (批准号: 61674050) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhshk@126.com

‡ 通信作者. E-mail: dbf1982@126.com

团从而增强光响应和增加氢氧根自由基活性位置作用^[10]. 尽管氧空位在光催化中起到至关重要作用, 但上述方法不能准确调控氧空位浓度^[11,12].

元素掺杂是一种简单控制氧空位浓度方法. 例如引入锆元素, 改变锆元素含量, 催化性能逐渐提高, 最佳含量为 3%, 其主要原因是锆掺杂促进了氧空位的产生^[13]. 此外水热法合成铜离子修饰的钨酸铋降解性能要高于纯的钨酸铋, 其原因是由于铜离子通过多电子转移机制减少氧离子而产生氧空位^[14]. 上述方法能够调控氧空位浓度, 并且通过实验表征能给出一定的机理解释, 但缺少理论支持. 本文通过铟掺杂钨酸铋实现氧空位的简单调控, 并通过形成能计算给出铟掺杂增强氧空位的理论解释. 因此, 本文实验与理论相结合的方法可以推广到其他光催化剂的机理研究.

2 实验过程和理论计算

将 1.21 g 五水硝酸铋和 1.58 g 柠檬酸混合溶于一定浓度稀硝酸中, 磁力搅拌至透明溶液, 标记为 A 溶液. 将 0.355 g 钨酸铵放入去离子水中, 加热并磁力搅拌溶解至透明, 标记为 B 溶液. 待溶液 B 冷却至室温后, 利用滴定管, 将其缓慢滴入到溶液 A 中, 并在滴定过程中进行剧烈磁力搅拌, 最终混合溶液标记为溶液 C. 在溶液 C 中加入少量聚乙二醇作为表面活性剂, 并利用稀硝酸和氨水将 pH 值调节为 1.0, 得到溶液 D, 最后将其转移到 80 °C

水浴锅中, 水浴一定时间后, 溶液中将产生乳白色絮状络合物, 将其置入 120 °C 烘箱中干燥, 取出后再于 450 °C 下煅烧 3 h, 自然冷却到室温并进行研磨以备后续测试. 不同浓度铟掺杂钨酸铋制备过程同上, 只是在溶液 A 中按化学计量比加入硝酸铟. 整个制备过程示意图如图 1 所示.

利用丹东通达科技有限公司生产的 TD-3500 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对样品进行晶体结构表征; 利用 Zeiss supra 55 型 SEM 对样品的微观形貌进行表征; 采用赛默飞 Escalab 250 Xi 光电子能谱仪对样品进行 X 射线光电子能谱 (XPS) 测试. 光催化效果测试过程为: 将 50 mg 样品放入烧杯中, 再取 50 mL 浓度为 5 mg/L 的罗丹明 B 溶液放入烧杯中, 在暗处磁力搅拌 30 min 达到吸附脱附平衡. 然后用 250 W 汞灯光源进行光照, 每隔 15 min 取样离心后采用北京普析通用仪器有限责任公司生产的 TU-1901 型双光束紫外可见分光光度计测定样品对罗丹明 B 吸光度 C , 通过 $(C-C_0)/C$ 得到降解效率曲线.

为了探索铟掺杂对钨酸铋催化性能的作用, 采用第一性原理计算软件进行形成能和电子结构计算^[15]. 所有计算采用截断能为 400 eV, 能量和原子受力收敛标准为 1.0×10^{-4} eV 和 -0.03 eV/atom. 以纯单胞计算为例具体说明计算过程, 首先建立钨酸铋单晶胞, 然后进行全弛豫和自洽计算得到电荷密度, 最后基于电荷密度计算能带和态密度. 由于纯密度泛函理论计算得到的带隙值小于实验值, 采

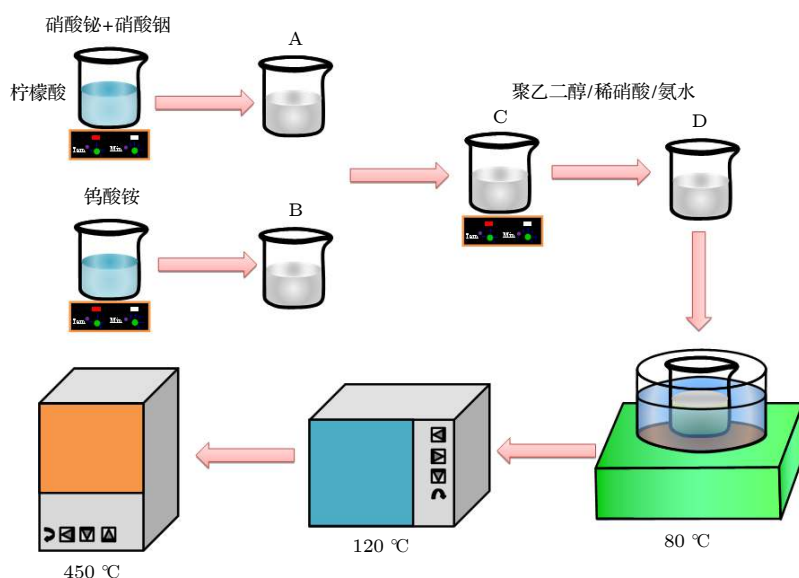


图 1 溶胶-凝胶法制备钨酸铋粉体实验流程图

Fig. 1. Schematic diagram of sol-gel method for bismuth tungstate powder preparation.

用 18% 杂化密度泛函进一步计算修正带隙值. 单胞中扣去一个氧原子形成单一氧空位模型. 单胞中扣去一个氧原子并用铟替代钨或铋位形成掺杂 + 氧空位模型.

3 结果与讨论

图 2(a) 为纯相和铟掺杂钨酸铋 XRD 图谱, 可以看出, 纯相 XRD 与 ICSD 67647 模拟衍射模式相吻合, 表示正交单相钨酸铋合成. 铟离子引入并没有改变衍射峰的位置和数目, 且无其他杂质峰出现, 从侧面说明铟离子进入钨酸铋晶格中. 根据离子半径大小^[16], 铟离子最可能进入铋位, 然而形成

能比较发现, 铟进入铋位的形成能小于进入铋位的形成能, 说明铟进入铋位才更有利于氧空位的生成. 而根据 XPS 测试, 掺杂后材料中的氧空位确实增多, 说明在本实验中, 铟更有可能进入铋位. 此外图中标出所有衍射峰对应的晶面, 其中最强峰对应晶面为 (13 $\bar{1}$). 图 2(b) 为优化后的纯钨酸铋单胞结构, 可以看出, 钨酸铋是由 WO₆ 和 BiO₃ 交替排列的层状结构. W 有一种位置, Bi 有两种位置, O 有六种位置, 根据 Wcykoff 坐标和空间群对称性, 所有原子位置均为 C₁ 对称性.

图 3 显示了纯的和不同浓度铟掺杂钨酸铋微观形貌, 可以看出, 所有样品都是由纳米小颗粒聚集而成的大颗粒形貌. 随着铟掺杂浓度提高, 这种

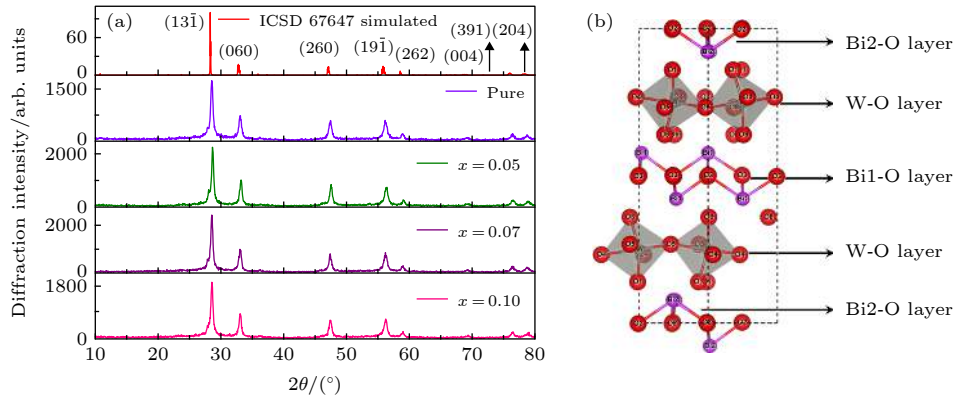


图 2 ICSD 模拟和不同浓度铟掺杂钨酸铋 XRD 图谱 (a) 和优化完正交钨酸铋结构模型 (b)

Fig. 2. XRD patterns of the ICSD simulation and different concentration In-doped bismuth tungstate (a), as well as optimized orthogonal bismuth tungstate structure model (b).

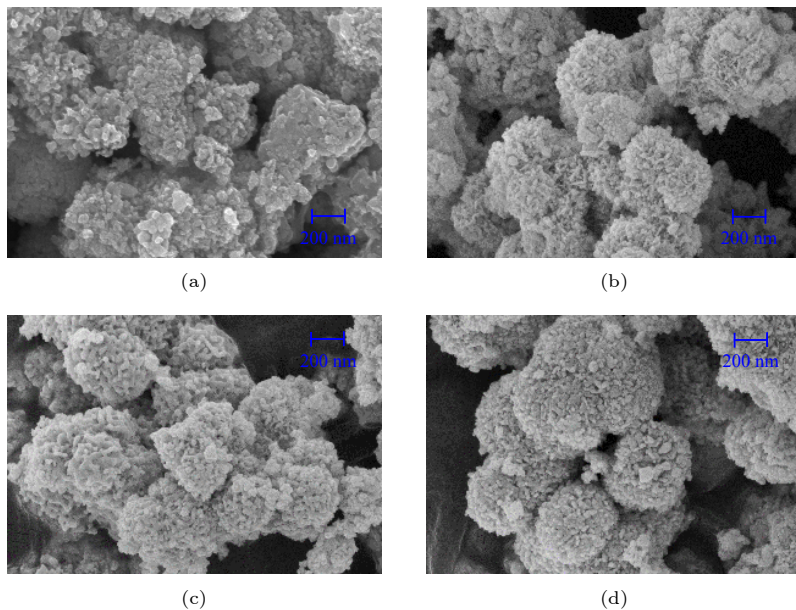


图 3 样品微观形貌结构图 (a) 纯相, (b) 5 at%, (c) 7 at%, (d) 10 at% In-Bi₂WO₆

Fig. 3. Microscopic morphology of samples: (a) Pure phase, (b) 5 at%, (c) 7 at%, and (d) 10 at% In-Bi₂WO₆.

大颗粒形貌变得逐渐规则, 如 10 at% 掺杂类似于球状. 掺杂后样品形貌堆积变得更加蓬松. 在金属掺杂时, 有时所掺杂的原子或者其化合物会附着在

材料表面, 可能会影响到钨酸铋材料的结晶范围, 这可能是导致掺杂后样品更加蓬松的原因. 这种蓬松结构使得样品与液体接触面积增大, 增强光催化

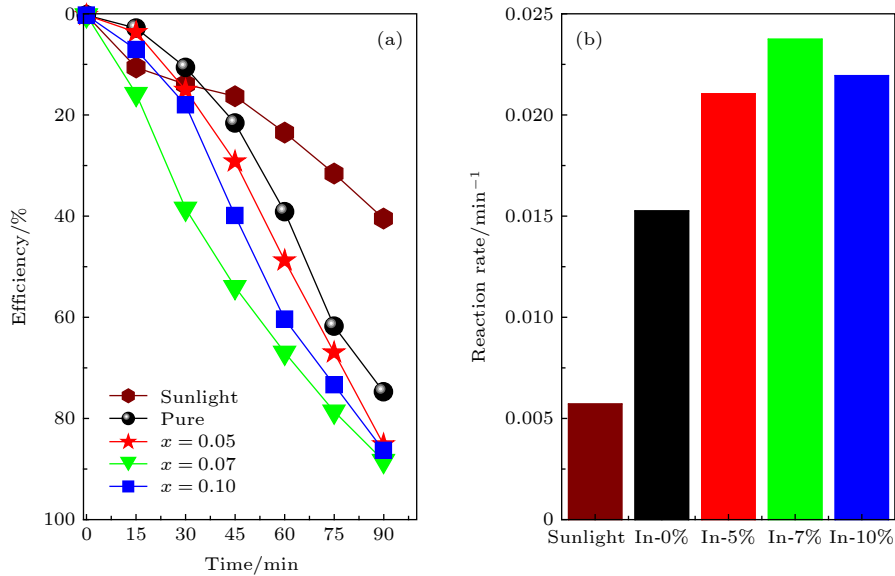


图 4 不同铜掺杂钨酸铋的降解效率 (a) 和一级反应速率常数柱状图 (b)

Fig. 4. Degradation efficiency of In-doped bismuth tungstate (a) and the first-order reaction rate constant (b).

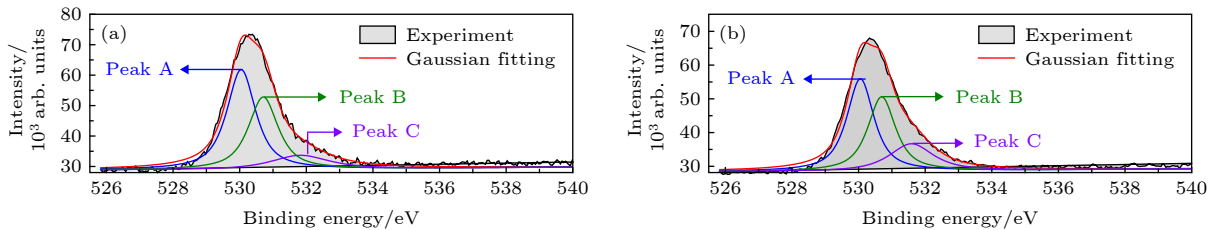


图 5 纯相 (a) 和 7% 铜掺杂 (b) Bi_2WO_6 的 O 1s XPS 光谱以及 Gaussian 分峰

Fig. 5. O 1s XPS spectra and Gaussian peaks of pure phase (a) and 7% In-doped Bi_2WO_6 (b).

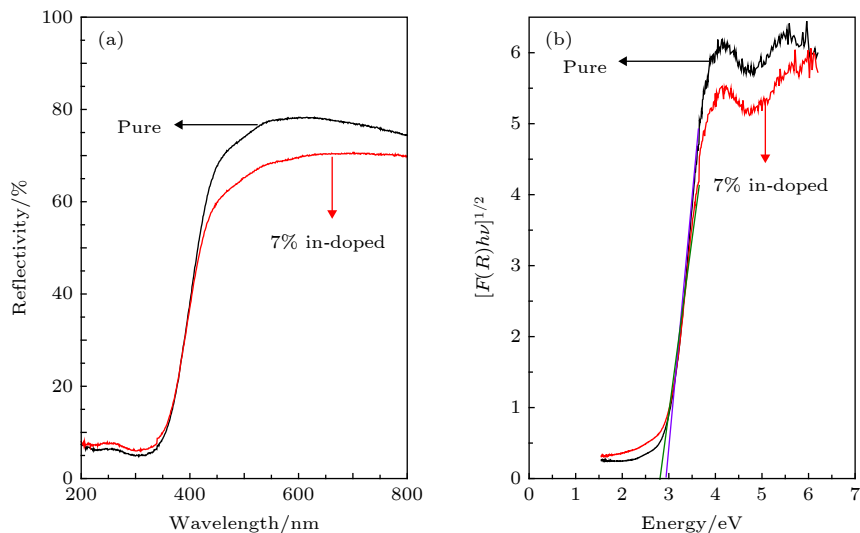


图 6 纯的和 7 at% 铜掺杂样品的漫反射光谱 (a) 和 K-M 方程拟合的带隙值 (b)

Fig. 6. Diffuse reflectance spectra of pure and 7 at% In-doped samples (a) and band gap values fitted by K-M equation (b).

降解活性位置.

图 4(a) 为纯相和不同浓度铟掺杂 Bi_2WO_6 材料的光催化降解罗丹明 B 曲线, 可以看出, 经过 250 W 汞灯 90 min 照射, 纯相样品光催化效率约为 75%, 铟离子引入加快催化效率, 例如 7 at% 铟掺杂样品约为 90%. 总之, 铟掺杂样品催化效率都高于纯相. 通过 XRD 和 SEM 分析可知, 降解催化增强的主要原因并不是来源于形貌和结构变化. 图 4(b) 给出了根据一级反应速率常数 $k = \ln(C_0/C)/t$ [17] 得出的反应速率柱状图, 可以看出, 所有铟掺杂样品反应速率大于纯相样品.

为了探索铟掺杂增强催化性能的原因, 首先对样品进行价态表征, 结果如图 5 所示. 纯相和铟掺杂样品 O 1s XPS 呈现非对称分布. 通过高斯拟合得到 3 个峰: A, B, C. 在纯相中, A, B, C 峰位为 530.053, 530.693, 531.584 eV. 低能峰 A 和 B 归因于 Bi-O 和 W-O 配位 [18], 而高能峰 C 来源于缺陷氧. 因此钨酸铋材料较高的催化性能主要来源于氧

空位 [19]. 铟掺杂导致高能峰 C 强度增大, 表示铟替代晶格位置促进氧空位产生, 因而导致掺杂样品催化效率高于纯相.

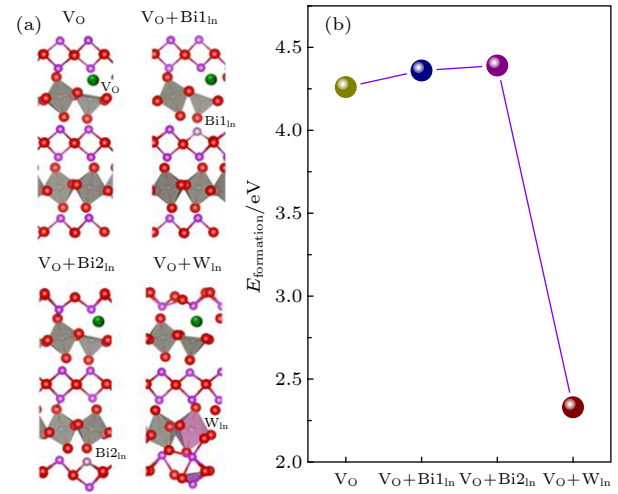


图 7 (a) 四种模型结构示意图及其 (b) 相应形成能变化趋势

Fig. 7. Schematic diagram of four model structures (a) and corresponding formation energy variation (b).

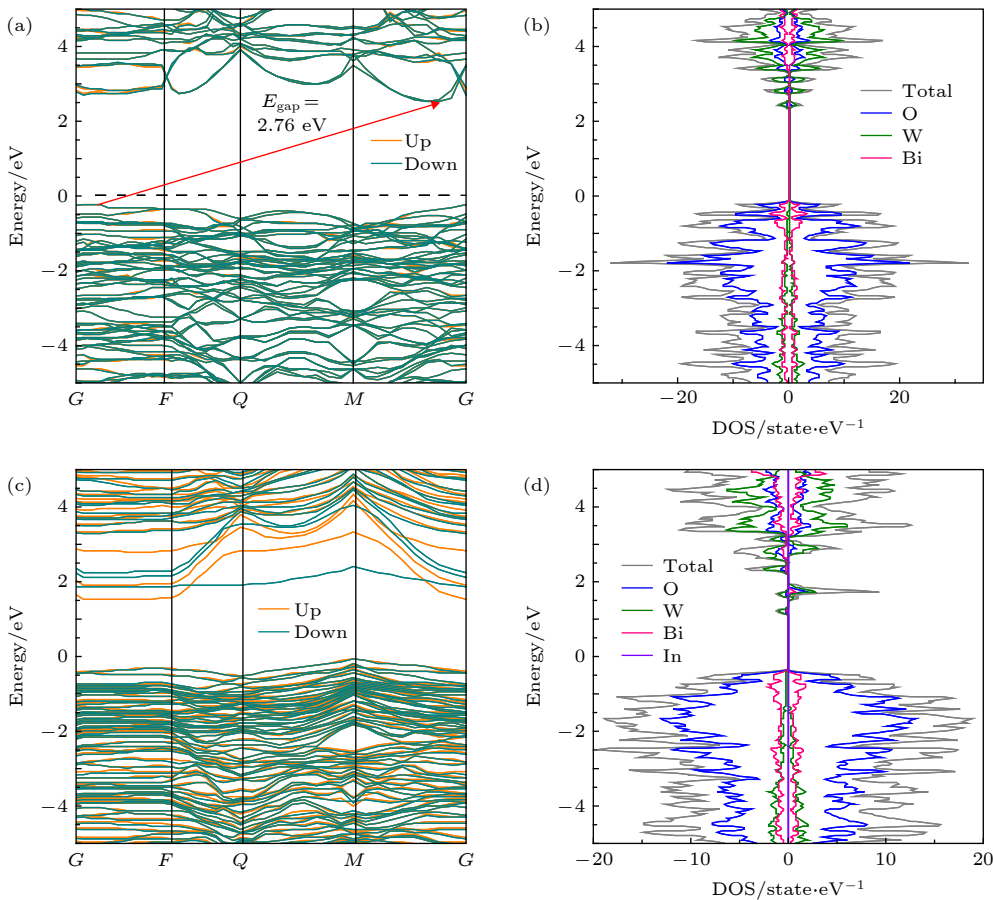


图 8 纯相 (a), (b) 和单一氧空位 (c), (d) 模型电子结构 (a), (c) 能带图; (b), (d) 态密度图

Fig. 8. Pure phase (a), (b) and single oxygen vacancy (c), (d) model electronic structure: (a), (c) Energy band diagram; (b), (d) density of states (DOS).

图 6(a) 为纯相和 7% 钨掺杂钨酸铋紫外-可见光漫反射光谱, 可以看出, 纯样品在紫外区域有强吸收, 而在可见光区域有 20% 吸收. 通过钨掺杂使得样品在可见光区域吸收增大到 30%. 因而钨掺杂提高了样品的可见光响应, 从而可能进一步提高光催化降解效率. 通过 Kubelka-Munk 函数拟合可以得到样品带隙值, 如图 6(b) 所示^[20]. 掺杂前后, 样品带隙值分别为 2.79 eV 和 2.74 eV, 带隙略有减小, 进一步增强光催化降解过程中光吸收.

为了进一步从理论上确定钨掺杂提高氧空位浓度, 分别建立了四种模型, 即单一氧空位 (V_O)、钨代替铋位 + V_O 、钨取代钨位 + V_O . 弛豫后的四种模型如图 7(a) 所示. 利用公式

$$E_{\text{formation}} = E(\text{defect}) - E(\text{perfect}) + E(O) + E(W/Bi) - E(In) \quad (1)$$

计算四种模型形成能, 如图 7(b) 所示, 可以看出, 单一 V_O 形成能大约为 4.25 eV, 而 $Bi_{In} + V_O$ 形成能高于 V_O 模型, 表示钨替代铋位不利于氧空位产生. $W_{In} + V_O$ 模型形成能大约为 2.25 eV, 远低于 V_O 模型, 因此钨掺杂替代钨位促进氧空位浓度的增高, 这个结果与 XPS 分析相符合.

图 8 所示为纯的和单一氧空位模型的结构, 可以看出, 由于杂化泛函计算, 纯相钨酸铋带隙为 2.76 eV, 和实验值相符合. 对比掺杂前后的能带图可以看到, 钨掺杂后, 能带中引入带隙态能级并导致导带边下移, 使得材料光吸收能力增强. 从态密度图可以看出, 这些带隙态主要是钨 5d 组成. 由于 5d 空态, 因此钨掺杂导致空带数目增多, 引起更多电子从价带跃迁到导带和带隙态, 增强可见光吸收, 从而提高光催化活性, 这个结果与漫反射测试结果相一致.

4 结 论

本文通过溶胶-凝胶法制备纯相和不同浓度钨掺杂 Bi_2WO_6 纳米颗粒. XRD 测试表明所有样品均为正交晶系的多晶结构, 钨掺杂未引入其他杂质峰; SEM 测试表明钨掺杂样品微观形貌由不规则形状堆积逐渐转化为类似球形堆积, 且表面变得更加蓬松, 暴露表面更大; 漫反射光谱测试表明, 钨

掺杂导致带隙减小, 进一步增强光吸收; XPS 测试表明, 钨掺杂致使材料氧空位数目增多, 同时第一性原理计算进一步说明钨掺杂钨位使 Bi_2WO_6 材料中氧空位形成能减小, 更有利于其生成. Bi_2WO_6 光催化剂中氧空位增多, 可以俘获更多电子, 从而阻止催化过程中载流子复合, 提高光催化效率.

参考文献

- [1] Ait Ahsaine H, Ezahri M, Benlhachemi A, Bakiz B, Villain S, Guinneton F, Gavarrri J R 2016 *Ceram. Int.* **42** 8552
- [2] Ait Ahsaine H, El Jaouhari A, Slassi A, Ezahri M, Benlhachemi A, Bakiz B, Guinneton F, Gavarric J R 2016 *RSC Adv.* **6** 101105
- [3] Song X C, Zheng Y F, Ma R, Zhang Y Y, Yin H Y 2011 *J. Hazard. Mater.* **192** 186
- [4] Sheng J Y, Li X J, Xu Y M 2014 *Acta Phys. Chim. Sin.* **30** 508 (in Chinese) [盛珈怡, 李晓金, 许宜铭 2014 物理化学学报 **30** 508]
- [5] Wang J J, Tang L, Zeng G G, Liu Y N, Zhou Y Y, Deng Y C, Wang J J, Peng B 2017 *ACS Sustainable Chem. Eng.* **5** 1062
- [6] Kong X Y, Choo Y Y, Chai S P, Soh A K, Mohamedc A R 2016 *Chem. Commun.* **52** 14242
- [7] Lu Q, Hua L G, Chen Y L, Gao B F, Lin B Z 2015 *J. Inorg. Mater.* **30** 413 (in Chinese) [卢青, 华罗光, 陈亦琳, 高碧芬, 林碧洲 2015 无机材料学报 **30** 413]
- [8] Xu X T, Wang F, Huang H J, Ji L L, Meng J M, Deng H J 2017 *Chinese Patent CN* 106390992 A (in Chinese) [许雪棠, 王凡, 黄恒俊, 季璐璐, 蒙晶棉, 邓鸿骥 2017 中国专利 CN 106390992 A]
- [9] Lü Y H, Yao W Q, Zong R L, Zhu Y F 2016 *Sci. Rep.* **6** 19347
- [10] Liu Y, Wei B, Xu L L, Gao H, Zhang M Y 2015 *Chem. Cat. Chem.* **7** 4076
- [11] Gu H, Ding J, Zhong Q, Zeng Y Q, Song F J 2019 *Inter. J. Hydrogen. Energ.* **44** 11808
- [12] Hao L, Zhang H N, Yan J C, Cheng L J, Guan S J, Lu Y 2018 *J. Tianjin Univ. Sci. Tech.* **33** 1 (in Chinese) [郝亮, 张慧娜, 闫建成, 程丽君, 关苏军, 鲁云 2018 天津科技大学学报 **33** 1]
- [13] Zhang Z J, Wang W Z, Gao E P, Shang M, Xu J H 2011 *J. Hazard. Mater.* **196** 255
- [14] Tan G Q, Huang J, Zhang L L, Ren H J, Xia A 2014 *Ceram. Inter.* **40** 11671
- [15] Ding B F, Han C, Zheng L R, Zhang J Y, Wang R M, Tang Z L 2015 *Sci. Rep.* **5** 9443
- [16] Shannon R D 1976 *Acta Cryst. A* **32** 751
- [17] Li H Q, Zheng S K, Ding B F, Yan X B 2018 *Chin. Powder. Sci. Tech.* **24** 19 (in Chinese) [李洪全, 郑树凯, 丁帮福, 闫小兵 2018 中国粉体技术 **24** 19]
- [18] Nie Z P, Ma D K, Fang G Y, Chen W, Huang S M 2016 *J. Mater. Chem. A* **4** 2438
- [19] Zhou Y, Tian Z P, Zhao Z Y, Liu Q, Kou J H, Chen X Y, Gao J, Yin S C, Zou Z G 2011 *ACS Appl. Mater. Interface* **3** 3594
- [20] Wang Y J, Yu H Y, Li Z X, Guo L 2018 *Chin. J. Mater. Res.* **32** 149 (in Chinese) [王亚军, 于海洋, 李泽雪, 郭梁 2018 材料研究学报 **32** 149]

Enhancing oxygen vacancy photocatalytic efficiency of bismuth tungstate using In-doped W site*

Wang Ze-Pu¹⁾ Fu Nian²⁾ Yu Han¹⁾ Xu Jing-Wei¹⁾ He Qi¹⁾
Zheng Shu-Kai^{1)†} Ding Bang-Fu^{1)‡} Yan Xiao-Bing¹⁾

1) (*College of Electronic Information Engineering, Hebei University, Baoding 071002, China*)

2) (*College of Physics Science and Technology, Hebei University, Baoding 071002, China*)

(Received 1 July 2019; revised manuscript received 6 August 2019)

Abstract

Pure and In-doped orthorhombic Bi_2WO_6 are synthesized by sol-gel method through using raw materials $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ and surfactants citric acid, polyethylene glycol. All samples are in pure phase without impurity phase as indicated by X-ray diffraction characterization. The In-doped sample degradation efficiency for rhodamine B is higher than that for pure phase with the optimal content 7% mole ratio. Because indium impurity adhering to Bi_2WO_6 nucleus surface may affect the crystallization range, the sample morphology gradually becomes fluffy and regular, which is revealed through scanning electron microscopy analysis. This morphology change plays an important role in electron-hole transport process as well as contact area of carrier and organic molecule. Using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) characterization and Gaussian fitting, it is found that the O 1s XPS peak of pure and In-doped sample each contain three peak sites. The low energy peak around 530 eV originates from W–O and Bi–O bond. The high peak is ascribed to lattice oxygen defect and its intensity is enhanced gradually with the increase of In content. Thus the increase of oxygen vacancies is the main reason for this photocatalytic performance improvement. Comparing with the impurity-free sample, the visible absorption of In-doped Bi_2WO_6 is enhanced and the corresponding band gap slightly decreases, which is indicated by diffraction reflection spectroscopy measurement. The reduction of forbidden band width further enhances the photocatalytic performance. After configuration relaxation and self-consistence calculation, the formation energy obtained from a single oxygen vacancy model is less than those from the $\text{Bi}_{1\text{In}} + \text{V}_\text{O}$ and the $\text{Bi}_{2\text{In}} + \text{V}_\text{O}$ co-doping models, and greater than the $\text{W}_{\text{In}} + \text{V}_\text{O}$ formation energy. This result indicates that indium replacing W site can promote the generating of oxygen vacancies. The calculation of the 18%-hybridization function electronic structure shows that the Bi_2WO_6 has indirect band gap semi-conduction with energy gap 2.76 eV, which is consistent with the experimental value 2.79 eV. A series of new local states appears in the band gap and near conduction band bottom based on the oxygen vacancy model. These local states promote light absorption and enhance photocatalytic performance. In conclusion, the enhanced photocatalytic performance of Bi_2WO_6 is attributed to the indium entering into the tungsten site rather than the bismuth site as indicated by the experimental and theoretical result.

Keywords: bismuth tungstate, indium doping, oxygen vacancy, formation energy

PACS: 71.15.Mb, 71.55.Gs, 71.20.–b, 71.35.Cc

DOI: 10.7498/aps.68.20191010

* Project supported by the Science and Technology Research Project of Hebei Higher Education Institution, China (Grant No. ZD2017008), the High-level Talents Funds of Hebei University, China (Grant No. 521000981118), and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61674050).

† Corresponding author. E-mail: zhshk@126.com

‡ Corresponding author. E-mail: dbf1982@126.com