

文章编号: 1674-9669(2015)04-0021-06
DOI: 10.13264/j.cnki.ysjskx.2015.04.005

Bi₂WO₆ 光催化剂的改性及其应用研究进展

罗序燕, 赵东方, 黄瑞宇, 祝婷, 邓金梅, 谢小华

(江西理工大学冶金与化学工程学院, 江西 赣州 341000)

摘要: Bi₂WO₆ 因其能吸收可见光、催化活性高, 是一种非常有潜力的光催化剂。综述了 Bi₂WO₆ 催化剂的制备、修饰改性以及在处理有机污水方面的应用, 并对今后 Bi₂WO₆ 光催化剂的研究方向进行了展望。

关键词: Bi₂WO₆; 掺杂; 复合; 负载; 污水处理

中图分类号: O643.36; TF111.3 **文献标志码:** A

Research progress of modification and application of bismuth tungstate photocatalyst

LUO Xuyan, ZHAO Dongfang, HUANG Ruiyu, ZHU Ting, DENG Jinmei, XIE Xiaohua

(School of Metallurgical and Chemical Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

Abstract: Bismuth tungstate is a promising photocatalyst because of narrow band gap and ability of absorbing visible light. In this paper, the preparation, modification and application of sewage treatment of bismuth tungstate photocatalyst were reviewed. Finally, the direction of future development of bismuth tungstate photocatalyst was prospected.

Key words: bismuth tungstate; doping; composite; load; sewage treatment

从20世纪70年代,光催化技术在能源和环境领域的应用逐步发展起来。由于该技术能通过氧化反应将水中的有机物最终分解为二氧化碳、水和无机离子等小分子物质,因此被认为是目前最具前景的污水处理方法^[1-4]。目前,人们已经制备出多种光催化剂,其中研究最多的是 TiO₂^[5-8],另外还有 ZnO^[9]、SnO₂^[10]、CdS^[11]等氧化物硫化物半导体以及 Bi₂O₃^[12]、Bi₂WO₆^[13-15]、卤氧化铋^[16]等铋系半导体光催化剂。其中 Bi₂WO₆ 属于简单的 Aurivillius 型氧化物,是钙钛矿层状结构,由 Bi₂O₂ 层和 WO₆ 八面体结构片层构成。Bi₂WO₆ 半导体的带隙较窄(禁带宽度约为 2.69 eV),最大吸收峰约为 506 nm,还具有较强的氧化还原能力、较高的化学稳定性以及无毒等优点^[17-18]。因此, Bi₂WO₆ 光催化材料已经引起了众多学者关注,并取得了一定的研究成果。

1 Bi₂WO₆ 光催化剂的制备方法

目前, Bi₂WO₆ 的制备方法已有多种,如水热法、微乳液法、溶胶-凝胶法等。制备方法不同,所制备出的 Bi₂WO₆ 光催化剂的形貌、尺寸大小以及晶体结构会有所不同,对其光催化活性也有影响。因此,在制备 Bi₂WO₆ 的过程中,方法的选择尤其重要。

1.1 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是用高化学活性组分化合物,均匀混合于液相中,进行水解、缩合反应,形成稳定的溶胶体系,溶胶经过陈化,胶粒间会缓慢聚合,形成空间网络结构的凝胶。凝胶再经过干燥、焙烧制备出微纳米颗粒样品。Zhang Gaoke 等^[19]用溶胶凝胶法制备出 Bi₂WO₆ 光催化剂,比固相反应制得的样品出现了显著的蓝

收稿日期: 2015-03-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51364014); 2013 年江西省大学生创新创业训练计划项目(201310407037, 201310407057)

作者简介: 罗序燕(1963-), 女, 教授, 主要从事功能材料的制备及应用等方面的研究, E-mail: lxyeyx@163.com.

移,并且在可见光下降解 4BS 的性能更好.许雪棠等^[20]以柠檬酸为络合剂,采用溶胶-凝胶法制备出斜方晶系 Bi_2WO_6 微纳米材料.所得的 Bi_2WO_6 光催化剂具有良好的光催化活性,在可见光下,并加入 H_2O_2 作为助剂,对 10 mg/L 罗丹明 B 溶液的降解率可达 82.0 %.

1.2 水热法

水热法是在高压反应釜中,把通常难溶解或不溶的物质分散于水溶液中,然后对反应釜加热,产生高压反应环境,以使反应物质溶解并重结晶,得到微纳米颗粒,是无机合成和材料制备的一种有效方法.刑光建等^[21]采用简单水热法,通过调节溶液 pH 值和表面活性剂 CTAB 浓度制备了不同结构和形貌的 Bi_2WO_6 光催化剂纳米粉体.并比较所制得的片状 Bi_2WO_6 相样品和 $\text{Bi}_{3.84}\text{W}_{0.16}\text{O}_{6.24}$ 相八面体颗粒的光催化活性,可见光下降解甲基橙溶液,结果表明前者效率高于后者.盛珈怡等^[22]也利用水热法合成出花朵状 Bi_2WO_6 光催化剂,并比较了焙烧温度对其光催化性能的影响.通过降解苯酚发现, Bi_2WO_6 的光催化活性随着煅烧温度的升高,先上升后下降,最佳煅烧温度为 350 °C,并且不受样品比表面积的影响.

1.3 微乳液法

微乳液法是在表面活性剂的作用下使 2 种互不相溶的溶剂形成乳液,然后在微泡中经过成核、聚结、团聚、热处理后得到微纳米粒子.此方法的关键之一是连续的油相包围着含有前驱体的水溶液滴,且前驱体不溶于油相中,从而形成油包水(W/O)型乳液.戈磊等^[23]采用微乳液法制备出 Bi_2WO_6 光催化剂,在可见光下降解甲基橙,3 h 内降解率可达到 98.9 %.

1.4 其他制备方法

Zhang Zhijie 等^[24]采用低温燃烧合成法,以甘氨酸为原料,制备了 Bi_2WO_6 光催化剂.在可见光下降解苯酚,结果表明其具有良好的催化效果,4 h 后苯酚的降解率可达 94.2 %.当燃料与氧化剂的比为 1 时,样品的光催化活性最好.

桂明生等^[25]采用混合溶剂热法制备出空心状 3D- Bi_2WO_6 分等级微球.经分析,制备的空心状 3D- Bi_2WO_6 微球具有较大的比表面积,且具有较好的可见光响应.在可见光下对罗丹明-B 的降解率可达 98 %.

2 Bi_2WO_6 光催化剂的改性

由于纯 Bi_2WO_6 催化剂的载流子复合速率高而导致其光催化效率降低,而对纯 Bi_2WO_6 进行改性有助于提高其光催化活性. Bi_2WO_6 光催化剂的改性主要有非金属、金属掺杂以及半导体复合.

2.1 非金属改性

非金属改性主要包括 N、C、F 以及石墨烯复合等,都会引起 Bi_2WO_6 光催化性能的提高,但不同元素的引入所引起催化剂催化性能提高的机理有所不同.

2.1.1 氮掺杂

目前,N 元素掺杂是非金属掺杂中所取得效果最好的,主要原因是 N 元素可以置换晶格氧,进而可以有效地传递载流子,提高催化剂的光催化活性.

宋丽花等^[26]采用微波水热法,以 $\text{CO}(\text{NH})_2$ 为 N 源,制备了 N 掺杂的 Bi_2WO_6 纳米粉体.以 N 离子对 Bi_2WO_6 进行 O 位掺杂,通过 XRD 检测分析知 N 离子的掺杂未引起新物相的形成和择优取向的改变,但 Bi_2WO_6 衍射峰的 2θ 值有所变小,且随掺杂量的增加,峰发生的偏移量随之增大.根据 Bragg 公式, $d(hkl) = a/\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$,由于 N 的离子半径(0.171 nm)比 O 的离子半径(0.140 nm)大,所以晶胞参数 $d(hkl)$ 值应变大, 2θ 值相应变小.说明 N 原子部分取代 O 原子进入晶格.光催化实验表明 N 与 Bi 原子比最佳值为 0.5,可见光下 30 min 内罗丹明-B 的降解率为 90 %,紫外光照 20 min 降解率为 80 %. Bi_2WO_6 催化活性的提高可能是由于 N 离子的引入导致电子-空穴复合损耗的减少以及光电子向表面迁移率的增加.

Lai Kangrong 等^[27]对 N 掺杂对 Bi_2MO_6 (M=Mo, W) 纳米粉体光催化效率的影响进行了深入研究, N 掺杂可以扭曲晶体的局部结构,从而促使光生电子-空穴的分离,并且发现 Bi_2WO_6 的带隙值随着 N 掺杂量的增加而减小,光吸收波长发生了红移. Shang Meng 等^[28]通过简单的水热法合成了 N 掺杂 Bi_2WO_6 , 结果表明掺杂使样品的光催化活性提高了 2~3 倍,可能是由于 N 掺杂不仅拓宽了可见光的吸收范围,同时也抑制了光生电子-空穴的复合并增加了传输速率.

2.1.2 碳掺杂

Li Yuanyuan 等^[29]采用水热法制备出 C 掺杂 Bi_2WO_6 纳米级光催化剂.分析发现,C 掺杂提高了 Bi_2WO_6 的光催化活性,但并没有改变 Bi_2WO_6 催化剂的晶体结构和带隙值,并发现当葡萄糖的量小于 0.04 g 时,随着葡萄糖的质量增加催化剂的光催化性能也增加.原因可能是 C 的存在促进了光生电子-空穴的分离并增加了对染料的吸附作用,从而使 Bi_2WO_6 的光催化活性提高. Chen Yilin 等^[30]同样用葡萄糖作为碳源,用水热法制备了 C 掺杂 Bi_2WO_6 微球.在可见光下对气相苯有较好的降解效果. Zhu Shengbao 等^[31]用富勒烯(C_{60}) 改性 Bi_2WO_6 , 通过分析可以清楚地发现纳米 Bi_2WO_6 的表面覆盖了一层非结晶的 C_{60} 保护层.这种

特性可以看作是 Bi₂WO₆ 与 C₆₀ 通过共轭 π 键的相互作用,从而提高了光生电子在 Bi₂WO₆ 和 C₆₀ 界面的迁移速率,极大地提高了降解罗丹明 B 和亚甲基蓝的效率。

2.1.3 氟掺杂

Shi Rui 等^[32]通过两步法合成出 F 掺杂 Bi₂WO₆ 光催化剂。通过 F-掺杂可以改变 W 和 Bi 原子的比例,通过 573 K 煅烧, Bi₂WO_{6-x}F_{2x} 的光催化效率是 Bi₂WO₆ 的 2 倍。光催化性能的提升的可能原因是:① F 掺杂提高了光生电子在价带和导带之间的迁移速率;② Bi₂WO_{6-x}F_{2x} 有更强的氧化能力,可以促使 OH· 参与光催化过程。Huang Hongwei 等^[33]通过水热法合成出 Ce-F-Bi₂WO₆ 纳米光催化材料,通过 XPS 测试显示 Ce³⁺, Ce⁴⁺ 和 F 在 Bi₂WO₆ 中共存。在可见光下, Ce-F-Bi₂WO₆ 对降解 RhB 比 Ce-Bi₂WO₆ 和 F-Bi₂WO₆ 表现出更高的催化活性,可见 F 和 Ce 对提高 Bi₂WO₆ 的光催化活性具有一定的协同作用。

2.1.4 石墨烯复合

石墨烯属于碳质材料,但与普通碳材料不同,石墨烯是由单层碳原子 SP² 杂化堆积成的具有二维蜂窝状晶格结构,而且具有大的比表面积、突出的导热性能和导电性能,是目前材料领域研究的热点^[34-35]。将石墨烯和光催化剂复合,也会影响催化剂的催化性能。

Zhang Jiang 等^[36]通过水热法合成 G-Bi₂WO₆, 分析发现石墨烯的存在会使 Bi₂WO₆ 的结晶度降低,比表面积减小,表面形貌也发生变化,进而改变 Bi₂WO₆ 的光催化活性。同时还发现石墨烯与 Bi₂WO₆ 之间形成了 W-O-C 键,可提高光生载流子的迁移速率。应红等^[37]通过两步水热法合成了一种新型的还原氧化石墨烯(RGO)修饰的 Bi₂WO₆, 结果表明其在可见光下的光催化活性得到了显著提高, RGO 相对于 Bi₂WO₆ 的最佳掺杂质量比为 1%。Bi₂WO₆ 光催化活性的提高,可能是由于石墨烯的存在加快了光生电子-空穴的分离,另外石墨烯提高了催化剂对染料的吸附作用,从而促进了光催化活性的提高。

2.2 金属离子掺杂改性

目前,对 Bi₂WO₆ 光催化剂的金属掺杂的研究比较多,金属离子掺杂的关键是控制好其掺杂量,过量或过少反而会降低 Bi₂WO₆ 的光催化活性。金属离子掺杂主要有过渡金属掺杂和稀土金属掺杂。

2.2.1 过渡金属掺杂

陈颖等^[38]采用简单的水热法制备了 Co²⁺掺杂 Bi₂WO₆ 纳米粉体,结果表明 Co²⁺的掺入增加了催化剂的比表面积,抑制了晶粒生长,并且拓宽了 Bi₂WO₆ 催化剂的可见光区的吸收范围。Co²⁺/Bi₂WO₆ 的光催化活性

明显高于未掺杂的 Bi₂WO₆, 可见光照射下, 150 min 内, Co²⁺/Bi₂WO₆ 对罗丹明 B 的降解率可达 98%。王丹军等^[39]利用水热法合成了 Fe³⁺掺杂的三维分级纳米 Bi₂WO₆, 分析表明,通过 Fe³⁺掺杂可得到新颖的 Bi₂WO₆ 分级纳米结构,且 Fe³⁺的引入能有效提高 Bi₂WO₆ 的光催化活性,所得 Fe³⁺掺杂 Bi₂WO₆ 催化剂具有较好的稳定性。张志杰等^[40]采用水热法制备了 Zr⁴⁺掺杂 Bi₂WO₆ 纳米颗粒,发现 Zr 取代了 W 原子,从而引入了氧空位缺陷。通过降解罗丹明 B 和苯酚发现掺杂后的样品比未掺杂样品的降解效果得到显著提升。作者通过深入研究,证实氧空位缺陷有助于提升 Bi₂WO₆ 光催化剂的活性,氧空位缺陷不但可以捕获光生电子,阻止了其余空位复合,且有利于吸附 O₂ 进而促使活性氧化物物种的产生。Zhang Liwu 等^[41]通过水热法制备出 Mo 掺杂 Bi₂WO₆ 光催化剂,发现 Mo 的引入导致 Bi₂WO₆ 的吸收波长红移,通过理论计算 Mo 的引入使 Bi₂WO₆ 导带宽度减小,所以带隙能量降低,比 Bi₂MoO₆ 和 Bi₂WO₆ 有更好的催化效果。可能原因是由于 Mo 的 4d 和 W 的 5d 的电负性不同,使催化剂的导带宽度随着 Mo 的增加而减小,其中 Bi₂Mo_{0.25}W_{0.75}O₆ 的催化效果最好。

2.2.2 稀土金属掺杂

Tian Na 等^[42]采用水热法合成出 Gd 掺杂 Bi₂WO₆ 光催化剂。结果表明, Gd 掺杂对 Bi₂WO₆ 在可见光下的催化活性及微观结构有很大影响,其中 Gd 最佳掺杂量为 1%。可能原因是由于 Gd³⁺有相对稳定的半充满的 7f 电子轨道。一方面, Gd 半充满的电子轨道捕获电子时被破坏,从而降低了其稳定性。另一方面,捕获的电子可以很容易地转移到分子氧而被吸附在 Bi₂WO₆ 光催化剂的表面。这些都促进了电荷转移,使光生电子-空穴有效分离,从而提高了 Bi₂WO₆ 光催化活性。Tian Yu 等^[43]采用水热法合成出 Eu 掺杂 Bi₂WO₆ 微球体,通过在可见光下降解罗丹明 B 发现 Eu 掺杂大大提高了 Bi₂WO₆ 的光催化效率,可能原因是其提高了可见光的吸收范围,并且抑制了光生空穴-电子的复合。

2.3 半导体复合改性

通过半导体复合也可以提高催化剂的催化活性,此方法可以扩大催化剂的光谱响应范围,增强系统的电荷分离效率^[44]。Zhang Zhijie 等^[45]制备了 Bi₂S₃/Bi₂WO₆ 复合催化剂,由于半导体 Bi₂S₃ 的带隙较窄,具有耦合作用,可以拓宽光波响应范围,并抑制了光生电子-空穴的复合,从而提高了 Bi₂WO₆ 的光催化性能。He Dongqing 等^[46]采用水热法制备出 Bi₂WO₆/ZnWO₄ 复合材料,催化效果较纯 ZnWO₄ 效果好,当 Bi₂WO₆/

ZnWO₄的摩尔比为0.1时,其催化效果最佳.催化活性提高的原因可能是由于复合材料的界面可以相互作用,从而使光生电子-空穴的分离效率得到提高,并且抑制了其复合几率.余长林等^[47]采用水热法制备了异质结型 Bi₂WO₆/ZnO 复合光催化剂.研究发现, Bi₂WO₆/ZnO 复合催化剂比单一的 ZnO 和 Bi₂WO₆ 的光催化活性高.可能原因是由于在 ZnO 和 Bi₂WO₆ 半导体界面间形成了“异质结”,结的两侧能级不同从而形成了空间电势差,这样可以提高催化剂光生电子-空穴的分离效率.崔玉民等^[48]采用简单的沉积方法制备了不同碘化氧铋的 BiOI/Bi₂WO₆ 光催化剂,结果表明,比纯 Bi₂WO₆ 具有更高的光催化活性.主要原因是光生电子和空穴在 Bi₂WO₆ 和 BiOI 界面上的转移得到了提高,并且降低了电子-空穴对的复合.

还有一些半导体复合光催化剂,如 TiO₂/Bi₂WO₆^[49-50]、C₃N₄-Bi₂WO₆^[51-52]等,同样通过提高光生电子-空穴的分离效率,并抑制其再结合,来提高复合催化剂的光催化活性.

3 Bi₂WO₆ 光催化剂的负载研究

由于在废水处理过程中 Bi₂WO₆ 粉末的比表面积小,且存在易失活、易凝聚、分离回收困难、利用效率低等难题.因此,对 Bi₂WO₆ 光催化剂进行负载研究,以解决其难回收再利用等问题.目前,人们对 Bi₂WO₆ 的负载研究报道还很少.

Guo Yadan 等^[53]采用溶胶-凝胶法制备了 Bi₂WO₆/累托石负载型催化剂,在可见光下,通过降解染料4BS发现,复合 Bi₂WO₆/累托石催化剂比纯 Bi₂WO₆ 具有更好的催化活性和吸附性能.这要归因于累托石与 Bi₂WO₆ 催化剂之间的协同作用.孙剑辉等^[54]采用水热法合成了新型负载型催化剂 Bi₂WO₆/AC,研究发现其具有易回收、分散性好,且在可见光下具有较高的光催化活性,降解邻硝基苯酚 1 h 可达 99.81%.王国菲等^[55]也采用水热法合成了 Bi₂WO₆/硅藻土负载型催化剂,同样提高了其光催化活性.

张进等^[56]以工业废弃物粉煤灰漂珠为载体,采用水热法制备了新颖的漂珠负载 Bi₂WO₆ 复合材料.分析结果发现引入粉煤灰漂珠之后 Bi₂WO₆ 对可见光的吸收增强.在可见光照射下,粉煤灰漂珠负载 Bi₂WO₆ 复合材料的光催化活性优于纯 Bi₂WO₆ 的,其一级反应速率常数为后者的 2.4 倍.另外由于漂珠质轻中空的特性, Bi₂WO₆/FACS 复合光催化剂可以漂浮于水面,这样既能充分吸收光能,又便于催化剂的回收可重复利用.

4 Bi₂WO₆ 光催化剂在环境净化方面的研究进展

光催化技术作为目前最有前景的污水处理方法,现在已经有大量的催化剂降解染料、化工、农药、含油等废水的研究报道.由于 Bi₂WO₆ 光催化剂的研究较晚,其属于 Aurivillius 型氧化物,为钙钛矿层状结构,与典型光催化剂 TiO₂ 有所不同.目前, Bi₂WO₆ 光催化剂主要还是集中在降解染料、化工等一些简单的有机物.

陈冉等^[57]制备了颗粒均一的 Bi₂WO₆ 微球,在紫外光和可见光照射下,通过降解罗丹明 B 来考察其光催化活性.结果表明,随着罗丹明 B 的初始浓度的增加,染料的降解率降低;光源不同催化效果也有明显差异,罗丹明 B 在紫外光下的降解效果比在可见光下的降解效果好,说明光强越强,光催化降解效果就越好.杨芬等^[58]制备了 Ag 掺杂 Bi₂WO₆ 光催化剂,以亚甲基蓝溶液为目标降解物,氙灯为光源,20 mg Ag/Bi₂WO₆ 光催化剂对浓度为 15 mg/L 的亚甲基蓝溶液光催化降解 3.5 h 降解效率可达 97%.陈渊等^[59]制备了 Bi₂WO₆ 纳米片,在可见光下 15 min 对甲基橙的降解率可达 100%,循环使用 5 次后,仍有较高的降解效率.唐郁生等^[60]采用水热法制备了 Bi₂WO₆ 光催化剂,以氙灯为光源,照射 2 h 后,对亮绿 SF 淡黄的降解率可达 90.2%,并研究了其降解过程,符合一级反应速率动力学方程.

目前, Bi₂WO₆ 光催化剂对染料的降解的研究较多,在可见光下都可以达到很高的降解率.对降解一些简单的化工医药用的研究也有报道.吴亚帆等^[61]采用超声复合方法制备了碘化酞菁钴/钨酸铋纳米复合材料,在可见光下降解四环素,反应 60 min 后,降解率可达 80%.王静等^[62]制备了 Cu 掺杂 Bi₂WO₆ 光催化剂,以苯酚水溶液为目标降解物,在可见光照射下,降解率可达 92.42%.Ding Xing 等^[63]制备了铋自掺杂 Bi₂WO₆ 光催化剂,在可见光下,对五氯酚钠有较好的降解效果.对其降解过程进行气相色谱-质谱以及总有机碳分析,发现在光催化降解过程中,铋自掺杂 Bi₂WO₆ 光催化剂产生的超氧离子有很好的脱氯作用,在催化降解过程中五氯酚钠转化为更易降解的醌中间体,研究为降解氯酚类污染物提供了很好地理论依据.

5 结束语

目前,虽然研究者们已经对 Bi₂WO₆ 进行了大量

的研究,并取得了一定的成果,但依然有许多问题亟待解决.作者认为还需要做好以下几个方面的深入研究:

1) 目前 Bi₂WO₆ 催化剂的改性主要为单元素掺杂或二元半导体复合,因此可以采用多元素掺杂、三元或以上半导体复合,来提高催化剂的光催化效率.

2) 加深对 Bi₂WO₆ 光催化剂光催化氧化和掺杂改性机理的深入研究,且需要对其反应动力学进行探讨以达到更为广泛应用的目的.

3) 光催化剂的固定技术,可以选用活性炭、分子筛等作为催化剂载体,以有利于催化剂的循环利用.

4) 寻找更加合理的制备技术,以实现催化剂的工业化应用.

参考文献:

- [1] 和佳媛,贾庆明,伍水生,等.光催化在废水处理中的应用[J].化工新型材料,2014,42(10):230-232.
- [2] 胡长峰,张润宇,王立英,等.光催化处理含酚废水研究进展[J].地球与环境,2014,42(3):450-455.
- [3] 陈芳,蔡千喜,胡巧开,等.稀土离子掺杂 TiO₂ 光催化降解印染废水的研究[J].应用化工,2013,42(10):1820-1825.
- [4] 黄兵华,张晓飞,宋磊,等. TiO₂ 光催化水处理技术综述[J].水处理技术,2014,40(3):11-21.
- [5] 冯静,杜英英,邢彦军.钨杂二氧化钛负载棉织物的微波法制备及光催化性能[J].纺织学报,2014,35(7):8893.
- [6] 黄凤萍,孙晶晶,樊英鸽,等.纳米 Nd-TiO₂ 光催化性能的研究[J].中国陶瓷,2012,48(11):25-30.
- [7] 和东亮,黄晓巍,李薇,等.不同碳掺杂的二氧化钛光催化活性研究[J].化学研究与应用,2014,26(3):422-426.
- [8] 肖逸帆,柳松,张连军,等. TiCl₄ 为原料掺碳二氧化钛的可见光催化活性[J].化工进展,2011,30(3):562-572.
- [9] 徐志兵,严家平,吴亮.氧化锌空心球的制备及其光催化性能研究[J].人工晶体学报,2012,41(6):1722-1725.
- [10] Jia Z Q, Sun H J, Wang Y. Facile synthesis of tin oxide nanocrystals and their photocatalytic activity[J]. Transaction of Nonferrous Metals Society of China, 2014(6):1813-1818.
- [11] Zhu L, Meng Z D. Synthesis of CdS/CNT-TiO₂ with a high photocatalytic activity in the photodegradation of methylene blue[J]. New Carbon Materials, 2012, 27(3):166-174.
- [12] 卢远刚,杨迎春,刘盛余,等.锡掺杂 Bi₂O₃ 可见光响应光催化剂的制备及性能[J].2013,29(2):360-366.
- [13] 唐洁,展红全,江向平,等.不同酸性助剂水热合成钨酸铋的制备及光催化性能研究[J].人工晶体学报,2013,42(6):1092-1097.
- [14] 赖树挺,张鹏,周武艺,等.微乳液水热法制备钨酸铋光催化剂及性能研究[J].无机材料学报,2012,27(9):945-950.
- [15] Tamar S, Pierre G, Nicolas C. New insights into Bi₂WO₆ properties as a visible-light photocatalyst[J]. Physical Chemistry C, 2013, 117:22656-22666.
- [16] 张斌.卤化氧铋单体及复合异质结半导体材料的制备与性能研究[D].南京:南京航空航天大学,2013.
- [17] 王伟华,叶红齐,覃涛,等.含铋光催化材料的研究进展[J].化工进展,2014,33(6):1475-1485.
- [18] 王亚飞,吴尚卓,崔文权,等. Bi₂WO₆ 光催化剂的研究进展[J].上海化工,2014,39(3):23-26.
- [19] Zhang G K, Lv F, Li M. Synthesis of nanometer Bi₂WO₆ synthesized by sol-gel method and its visible-light photocatalytic activity for degradation of 4BS[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2010, 71:579-582.
- [20] 许雪棠,葛远幸,李斌,等.溶胶-凝胶法制备 Bi₂WO₆ 微纳米材料及其光催化性能[J].广西大学学报(自然科学版),2014,39(3):484-490.
- [21] 邢光建,李钰梅,赵铮,等.不同形貌的钨酸铋纳米材料的制备及其光催化性能[J].人工晶体学报,2010,39(5):1265-1271.
- [22] 盛珈怡,李晓金,许宜铭.煅烧温度对花朵状钨酸铋光催化活性的影响[J].物理化学学报,2014,30(3):508-512.
- [23] 戈磊,张宪华.微乳液法合成新型可见光催化剂 Bi₂WO₆ 及其光催化性能[J].硅酸盐学报,2010,38(3):457-462.
- [24] Zhang Z J, Wang W Z, Shang M. Low-temperature combustion synthesis of Bi₂WO₆ nanoparticles as a visible-light-driven photocatalyst[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 3894(10):1-24.
- [25] 桂明生,王鹏飞,曾文刚,等.3D-Bi₂WO₆ 空心微球的制备及其可见光光催化性能[J].实验室研究与探索,2014,33(9):23-29.
- [26] 宋丽花.钨酸铋纳米粉体的合成及光催化性能研究[D].西安:陕西科技大学,2012.
- [27] Lai K R, Wei W, Zhu Y T. Effects of oxygen vacancy and N-doping on the electronic and photocatalytic properties of Bi₂MO₆ (M=Mo, W)[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2012, 187:103-108.
- [28] Shang M, Wang W Z, Zhang L. Bi₂WO₆ with significantly enhanced photocatalytic activities by nitrogen doping[J]. Materials Chemistry and Physics, 2010, 120:155-159.
- [29] Li Y Y, Liu J P, Huang X T. Carbon-modified Bi₂WO₆ nanostructures with improved photocatalytic activity under visible light[J]. Dalton Transactions, 2010, 39:3420.
- [30] Chen Y L, Cao X X, Kuang J D. The gas-phase photocatalytic mineralization of benzene over visible-light-driven Bi₂WO₆@C microspheres[J]. Catalysis communications, 2010(4):247-250.
- [31] Zhu S B, Xu T G, Fu H B. Synergetic effect of Bi₂WO₆ photocatalyst with C₆₀ and enhanced photoactivity under visible irradiation[J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41:6234-6239.
- [32] Shi R, Huang G L, Lin J. Photocatalytic activity enhancement for Bi₂WO₆ by fluorine substitution[J]. Physical Chemistry, 2009, 113:19633-19638.
- [33] Huang H W, Liu K, Chen K. Ce and F comodification on the crystal structure and enhanced photocatalytic activity of Bi₂WO₆ photocatalyst under visible light irradiation[J]. Physical Chemistry, 2014, 118:14379-14387.
- [34] 张小婧,赵梓俨,熊倬,等.石墨烯-铋系氧化物复合光催化材料[J].功能材料,2014,16(45):16001-16008.
- [35] 王庆凯.石墨烯综述[J].印刷质量与标准化,2014(7):32-34.
- [36] Zhang J, Huang Z H, Xu Y. Hydrothermal synthesis of grapheme/Bi₂WO₆ composite with high adsorptivity and photoactivity for azo dyes[J]. Journal of American Ceramic Society, 2013, 96:1562-1569.

- [37] 应红,王志永,郭政铎,等. 还原氧化石墨烯修饰 Bi_2WO_6 提高其在可见光下的光催化性能[J]. 物理化学学报,2011,27(6):1482-1486.
- [38] 陈颖,王旭,谷国栋,等. Co^{2+} 掺杂对 Bi_2WO_6 结构与光催化活性的影响[J]. 硅酸盐通报,2014,33(10):2626-2630.
- [39] 王丹军,岳林林,郭莉,等. Fe^{3+} 掺杂三维分级纳米 Bi_2WO_6 的合成及其光催化活性增强机理[J]. 无机化学学报,2014,30(4):961-968.
- [40] 张志洁,王文中,高二平,等. 第十三届全国太阳能光化学与光催化学术会议学术论文集[M]. 北京:中国化学学会,2012.
- [41] Zhang L W,Man Y,Zhu Y F. Effects of Mo replacement on the structure and visible-light-induced photocatalytic performances of Bi_2WO_6 photocatalyst[J]. ACS Catalysis,2011(1):841-848.
- [42] Tian N,Zhang Y H,Huang H W. Influences of Gd substitution on the crystal structure and visible-light-driven photocatalytic performance of Bi_2WO_6 [J]. Physical Chemistry C,2014,118:15640-15648.
- [43] Tian Y,Zhang L D,Zhang J X. A superior visible light-driven photocatalyst: Europium-doped bismuth tungstate hierarchical microspheres[J]. Alloys and Compounds,2012,537:24-28.
- [44] 段芳,张琴,魏取福,等. 铋系半导体光催化剂的光催化性能调控[J]. 化工进展,2014,26(1):30-40.
- [45] Zhang Z J,Wang W Z,Wang L. Enhancement of visible-light photocatalysis by coupling with narrow-band-gap semiconductor:A case study on $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ [J]. ACS Applied Materials Interfaces,2014,4(2):593-597.
- [46] He D Q,Wang L L,Xu D D. Investigation of photocatalytic activities over $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ZnWO}_4$ composite under UV light and its photoinduced charge transfer properties[J]. ACS Applied Materials Interfaces,2011(3):3167-3171.
- [47] 余长林,杨凯,Yu Jimmy C,等. 水热法合成 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ZnO}$ 异质结型光催化剂及其光催化性能[J]. 无机材料学报,2011,26(11):1157-1163.
- [48] 崔玉民,洪文珊,李慧泉,等. $\text{BiOI}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 对甲基橙和苯酚的光催化降解及光催化机理[J]. 无机化学学报,2014,30(2):431-441.
- [49] Xu Q C,Diana V W,Huang Y. Synthesis of porous and visible-light absorbing $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2$ heterojunction films with improved photoelectrochemical and photocatalytic performances[J]. Physics Chemistry C,2011,115:7419-7428.
- [50] 朱振峰,王玉,李军奇,等. 3D $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2$ 异质结型光催化剂的制备以及增强的可将光催化性能[J]. 功能材料,2013,44(16):2324-2328.
- [51] Tian Y L,Chang B B,Lu J L. Hydrothermal synthesis of graphitic carbon nitride- Bi_2WO_6 heterojunctions with enhanced visible light photocatalytic activities [J]. ACS Applied Materials Interfaces,2013(5):7079-7085.
- [52] 杜明生,王鹏飞,袁东,等. $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合型催化剂的制备及其可见光光催化性能[J]. 无机化学学报,2013,29(10):2057-2064.
- [53] Guo Y D,Zhang G K,Gan H H. Synthesis,characterization and visible light photocatalytic properties of $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{rectorite}$ composites[J]. Journal of Colloid and Interface Science,2012,369:323-329.
- [54] 孙剑辉,田小可,李怡帆,等. 负载型纳米 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{AC}$ 的制备及在可见光下降解邻硝基苯酚[J].环境科学学报,2009,29(8):1720-1725.
- [55] 王国菲. $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{硅藻土}$ 复合光催化剂的合成、表征与性能研究[D]. 长春:吉林大学,2014.
- [56] 张进,崔皓,瞿建平. 粉煤灰漂珠负载 Bi_2WO_6 复合材料的制备及光催化性能研究[J]. 无机化学学报,2014,30(12):2857-2862.
- [57] 陈冉,胡朝浩,赵雯,等. 球形 Bi_2WO_6 光催化剂的合成与性能[J].中国有色金属学报,2014,24(2):476-483.
- [58] 杨芬,朱勋乐. $\text{Ag}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的制备及光催化氧化性能[J].广州化工,2014,42(22):62-64.
- [59] 陈渊,刘国聪,李志友,等. 柠檬酸辅助水热法制备可见光高效去除甲基橙的 Bi_2WO_6 纳米片[J].催化学报,2011,32:1631-1638.
- [60] 唐郁生,夏金虹,黄国银.绒线团状 Bi_2WO_6 光催化降解亮绿 SF 淡黄的研究[J].化学研究与应用,2014,26(5):621-627.
- [61] 吴亚帆,孙绍芳,李杰. $\text{CoPcS}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 复合材料的制备及其光催化性能[J].应用化工,2013,42(7):1230-1234.
- [62] 王静,高晓明,付峰,等. $\text{Cu}-\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的制备及应用于光催化氧化含酚废水的研究[J].材料导报,2012,26(20):10-14.
- [63] Ding X,Zhao K,Zhang L Z. Enhanced photocatalytic removal of sodium pentachlorophenate with self-doped Bi_2WO_6 under visible light by generating more superoxide ions[J]. Environmental Science Technology,2014,48:5823-5831.