

具有氧空位  $\text{Bi}_x\text{WO}_6$  ( $1.81 \leq x \leq 2.01$ ) 的第一性原理计算和光催化性能研究

何金云 彭代江 王燕舞 龙飞 邹正光

First principle calculation and photocatalytic performance of  $\text{Bi}_x\text{WO}_6$  ( $1.81 \leq x \leq 2.01$ ) with oxygen vacancies

He Jin-Yun Peng Dai-Jiang Wang Yan-Wu Long Fei Zou Zheng-Guang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 066801 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20172287

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172287>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I6>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[过渡区 p 型氢化硅氧薄膜结构和光电特性的研究](#)

Structural and optoelectronic properties of p-type  $\text{SiO:H}$  films deposited in transition zone

物理学报.2017, 66(19): 196801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.196801>

[微晶硅锗薄膜作为近红外光吸收层在硅基薄膜太阳能电池中的应用](#)

Developments of  $\mu\text{C-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  thin films as near-infrared absorber for thin film silicon solar cells

物理学报.2016, 65(14): 146801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.146801>

[电极间距对  \$\mu\text{C-Si}\_{1-x}\text{Ge}\_x\text{:H}\$  薄膜结构特性的影响](#)

Influences of electrode separation on structural properties of  $\mu\text{C-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  thin films

物理学报.2014, 63(7): 076801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.076801>

[水对无定形  \$\text{SiO}\_2\$  拉伸特性影响的反应分子动力学模拟](#)

Influence of water on the tensile properties of amorphous silica: a reactive molecular dynamics simulation

物理学报.2013, 62(24): 246801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.246801>

# 具有氧空位 $\text{Bi}_x\text{WO}_6$ ( $1.81 \leq x \leq 2.01$ )的第一性原理计算和光催化性能研究\*

何金云<sup>1)2)</sup> 彭代江<sup>1)†</sup> 王燕舞<sup>3)‡</sup> 龙飞<sup>1)</sup> 邹正光<sup>1)</sup>

1)(桂林理工大学, 有色金属及材料加工新技术教育部重点实验室, 桂林 541004)

2)(桂林理工大学, 广西建筑新能源与节能重点实验室, 桂林 541004)

3)(桂林理工大学环境科学与工程学院, 桂林 541004)

(2017年10月23日收到; 2017年12月25日收到修改稿)

为了探索影响 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 光催化性能的内在机制, 采用密度泛函理论(DFT)计算和实验研究了非化学计量和氧空位对 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 晶体结构、电子结构和显微结构的影响. 采用溶剂热法合成了具有氧空位的非化学计量 $\text{Bi}_x\text{WO}_6$  ( $x = 1.81, 1.87, 1.89, 1.92, 2.01$ )光催化剂. DFT计算结果表明, 氧空位的存在可显著减小 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的带隙, 有利于光生电子的生成. 实验结果表明, 当Bi元素的含量小于化学计量比时,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的晶体结构发生了微小变形, Bi元素含量对 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的显微结构影响不大, 但会影响产品氧空位的含量和光吸收性能, 并有效抑制电子空穴的复合.  $\text{Bi}_{1.89}\text{WO}_6$ 产品的光催化性能最佳, 可见光照射180 min后, 可降解98%的罗丹明B. 采用适当方法, 使产品具有氧空位和非化学计量是获得高光催化活性材料的一种有效方法.

**关键词:**  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , 氧空位, 晶体结构, 光催化材料

**PACS:** 68.35.bj, 79.60.Dp, 88.40.hj, 81.15.Gh

**DOI:** 10.7498/aps.67.20172287

## 1 引言

自1972年Fujishima和Honda<sup>[1]</sup>发现可以通过在 $\text{TiO}_2$ 电极上分解水产生氢气以来, 光催化过程形成的人工光合作用被认为是解决当前的环境和能源问题的希望. 实验证明在氧化物半导体和非氧化物半导体中 $\text{TiO}_2$ 是最合适的光催化材料<sup>[2]</sup>, 同时具有低成本、环境友好、化学稳定性好且易于制备. 但是 $\text{TiO}_2$ 有较宽的带隙, 锐钛矿相3.2 eV, 金红石相3.0 eV, 它只能吸收太阳光谱中不到5%的紫外光, 而约50%的可见光无法吸收, 因此实际应用范围受限.

主要有两种方法开发新的光催化剂, 一种是对 $\text{TiO}_2$ 采用助催化剂进行表面修饰或者通过掺杂来扩展它的吸收边到可见光区, 以提高它对太阳能的

利用率<sup>[3-6]</sup>; 另一种方法是寻找带宽合适、吸收范围在可见光区的新型光催化材料<sup>[7]</sup>. 近年来人们发现Bi基氧化物具有可见光吸收带, 价带顶主要是由Bi 6s和O 2p杂化形成的填满的反键态, 从价带顶到导带的跃迁所需能量部分位于可见光区<sup>[8-11]</sup>. Bi基氧化物具有无毒、化学和热力学稳定<sup>[12]</sup>. 在Bi基氧化物中,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的禁带宽度为2.7 eV, 能被紫外光和可见光激发. 同时,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 合成过程中形貌可控、氧化能力强、耐光腐蚀<sup>[13-16]</sup>, 作为新型可见光光催化剂应用前景广阔.

提高 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的光催化活性, 抑制光生载流子的复合是很重要的. 氧空位可作为电子俘获中心, 因而它在抑制光生载流子复合方面具有重要的作用<sup>[17-19]</sup>. 而且氧空位还可作为反应物分子的反应中心<sup>[20]</sup>. Zhang等<sup>[21]</sup>合成了具有氧空位的铋离

\* 国家自然科学基金(批准号: 51662005)和广西自然科学基金(批准号: 2016GXNSFAA380101)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: pengdj@glut.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: wangyw@glut.edu.cn

子掺杂的 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , 其光催化性能提高了3倍. Nie等<sup>[22]</sup>合成了具有氧空位的纳米凹片状 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , 它具有很高的电催化产氧性能. 因此, 将氧空位引入到光催化材料中, 有望获得高活性的光催化材料.

本文采用溶剂热法合成了具有氧空位的 $\text{Bi}_x\text{WO}_6$  ( $1.81 \leq x \leq 2.01$ ). 采用密度泛函理论(DFT)计算和实验系统研究了Bi含量和氧空位对 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的电子结构、晶体结构和光催化性能的影响.

## 2 实验

### 2.1 DFT理论计算方法和模型

采用第一性原理计算了氧空位对 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 晶体结构和电子结构的影响. 采用创腾公司Material Studio软件中的Castep模块. 计算模型采用包含72个原子的 $2 \times 1 \times 1$   $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 超胞, 原胞晶格参数采用McDowell的实验值:  $a = 5.488 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.4607 \text{ \AA}$ ,  $c = 16.4842 \text{ \AA}$ , 空间群为 $PCa21$ <sup>[23]</sup>, 模型结构如图1所示. 采用Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno优化算法; 交换-关联势采用广义梯度近似中的PBESOL泛函<sup>[24]</sup>来处理电子与电子之间的相互作用交换相关能, 对Bi, O, W加超软赝势来描述价电子与离子实之间的相互作用, 计算时分别将Bi的 $6s^2 6p^3$ , O的 $2s^2 2p^4$ , W的 $5d^4 6s^2$ 轨道电子作为价电子, 电子波函数用平面波基组展开, 平面波

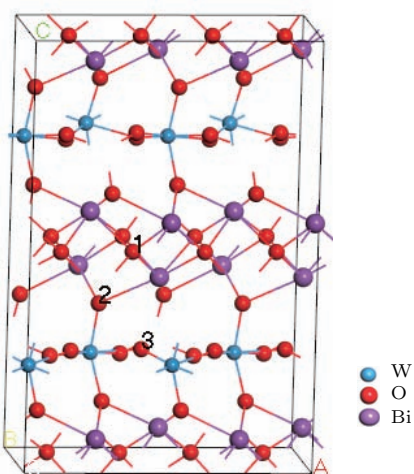


图1 包含72个原子的 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 晶胞和三种氧缺陷的位置

Fig. 1.  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  cell with 72 atoms and three kinds of oxygen vacancies.

截断能经过收敛测试后设为380 eV, 体系的总能量和电荷密度计算在 $K$ 空间布里渊区积分通过Monkhorst-Pack方法产生的 $3 \times 6 \times 2$ 点网络下进行, 保证了体系能量和构型在准完备平面波基组水平上的收敛. 对几何结构进行优化的收敛标准为: 体系总能量变化 $\leq 5 \times 10^{-6} \text{ eV/atom}$ , 原子受力 $\leq 0.05 \text{ eV/\AA}$ , 原子间内应力 $\leq 0.1 \text{ GPa}$ . 在自洽场运算中, 电子最小化采用密度混合法, 密度混合采用了Pulay混合法, 自洽场收敛精度为 $5 \times 10^{-6} \text{ eV/atom}$ . 能带计算时在 $K$ 空间沿以下高对称点进行:  $G(0, 0, 0)$ ,  $F(0, 0.5, 0)$ ,  $Q(0, 0.5, 0.5)$ 和 $Z(0, 0, 0.5)$ . 原子和成键布居分析采用Mulliken布居分析. 如图1所示, 在 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 超胞中分别有三种O缺陷位, 分别标记为O1, O2, O3, 计算过程中固定晶胞晶格参数, 只优化原子位置.

### 2.2 具有氧空位 $\text{Bi}_x\text{WO}_6$ ( $1.81 \leq x \leq 2.01$ ) 光催化剂的合成

采用溶剂热法合成具有氧空位的非化学计量 $\text{Bi}_x\text{WO}_6$  ( $x = 1.81, 1.87, 1.89, 1.92, 2.01$ ) 光催化剂. 具体过程如下: 将10 mmol  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$  溶解于30 mL去离子水中. 同时, 将不同质量的 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$  (18.5, 19, 19.5, 20和20.5 mmol) 80 °C 溶解于30 mL乙酸中, 将这两种溶液混合后搅拌1 h. 然后将这五组混合液倒入100 mL水热釜中, 放入烘箱, 于180 °C反应15 h. 自然冷却到室温后, 分别将所得到的沉淀物用去离子水和无水乙醇离心洗涤3次, 于80 °C烘干, 得到 $\text{Bi}_x\text{WO}_6$  ( $x = 1.81, 1.87, 1.89, 1.92, 2.01$ ) 产品, 并标记为BWO- $X$  ( $X = 1, 2, 3, 4, 5$ ).

## 3 结果与讨论

### 3.1 DFT计算

#### 3.1.1 $\text{Bi}_2\text{WO}_{6-y}$ 的氧空位缺陷形成能

缺陷形成能是衡量一个体系是否容易形成以及结构相对稳定性的指标, 根据下式计算缺陷形成能 $E_f$ :

$$E_f = E_{\text{Defect}} - (E_{\text{Bi}_2\text{WO}_6} - \mu_{\text{O}}), \quad (1)$$

其中,  $E_f$ 为形成能,  $E_{\text{defect}}$ 为缺陷体系的能量,  $E_{\text{Bi}_2\text{WO}_6}$ 为未掺杂 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 体系的能量,  $\mu_{\text{O}}$ 为O原子的化学势, 计算结果如表1所列.

表 1 具有一个氧空位缺陷的  $\text{Bi}_{16}\text{W}_8\text{O}_{48}$  的形成能  
Table 1. Formation energy of  $\text{Bi}_{16}\text{W}_8\text{O}_{48}$  with one oxygen vacancy.

	Position		
	O1	O2	O3
Formation energy/eV	3.65	4.40	4.52

形成能越小, 说明缺陷越容易形成, 反之则越不容易形成. 由表 1 可知 O1 位缺陷最有可能形成, 而 O3 缺陷的形成难度最大.

### 3.1.2 氧空位缺陷态 $\text{Bi}_2\text{WO}_{6-y}$ 的原子间键长和布居分析

原子间键长和电荷布居的计算结果表明, 氧空位缺陷主要影响与之有化学键作用的外两层电子, 因此主要选择分析与 Bi 原子相邻的 6 个 O 原子位

置及与其成键的 Bi, W 原子, 氧空位缺陷形成前后相应的原子间键长如图 2.

从图 2 可以看出: 形成 O1 位缺陷后, 主要影响  $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$  层, 但总体影响不大, 晶体内部其他原子间键长变化也不明显, 晶格畸变较小; 形成 O2 位缺陷后, 主要影响  $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$  和  $[\text{WO}_6]^{6-}$  层间, 但总体影响不大, 只引起缺陷周围 W—O, Bi—O 之间键长轻微减小, 晶体内部其他原子间键长变化不明显, 晶格畸变较小; 形成 O3 位缺陷后, 主要影响  $[\text{WO}_6]^{6-}$  层内的 W, O 原子, 只引起缺陷周围 W—O 键长轻微减小, 晶体内部其他原子间键长变化不明显, 晶格畸变较小. 因此, 三种位置的氧空位引起的晶格畸变都较小, 对  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的晶体结构无明显影响.

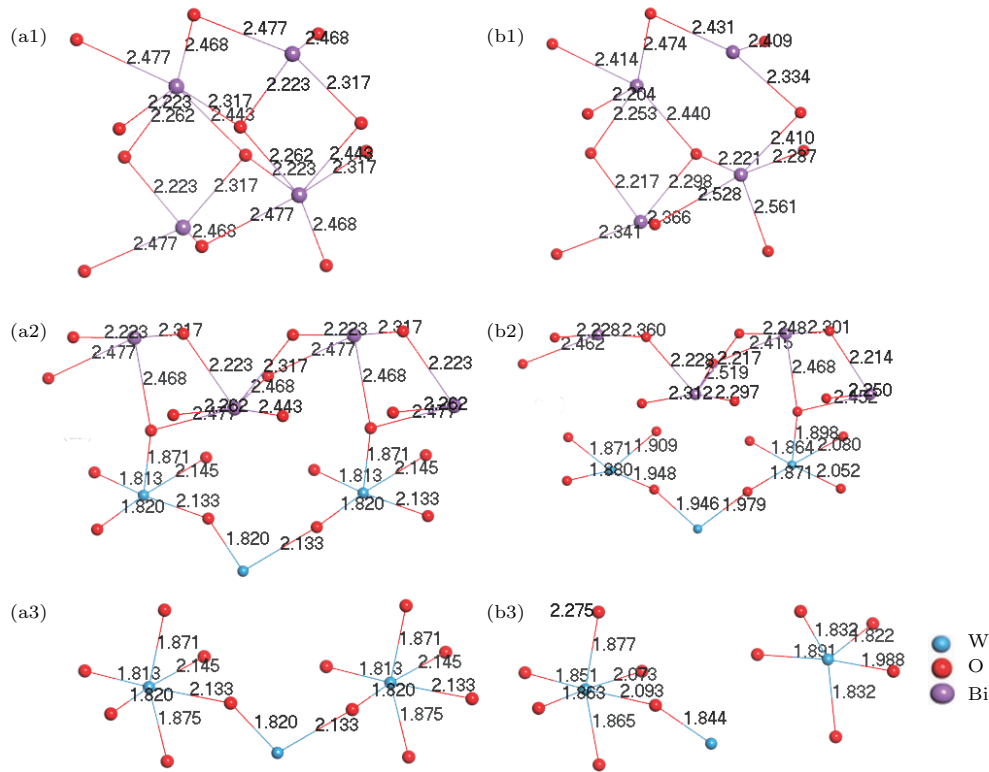


图 2 无缺陷及有一个氧空位  $\text{Bi}_{16}\text{W}_8\text{O}_{48}$  晶胞的键长 (单位: Å) (a1) 无缺陷 O1 位; (b1) 缺陷 O1 位; (a2) 无缺陷 O2 位; (b2) 缺陷 O2 位; (a3) 无缺陷 O3 位; (b3) 缺陷 O3 位

Fig. 2. Bond length of  $\text{Bi}_{16}\text{W}_8\text{O}_{48}$  cell with or without one oxygen vacancy (unit: Å): (a1) Without O1 oxygen vacancy; (b1) with O1 oxygen vacancy; (a2) without O2 oxygen vacancy; (b2) with O2 oxygen vacancy; (a3) without O3 oxygen vacancy; (b3) with O3 oxygen vacancy.

图 3 和表 2 直观地显示了形成氧空位缺陷后原子电荷布居的变化. 可以看出, O1 空位形成后, 缺陷位相邻 Bi 原子电荷布居明显减小, 氧原子电荷基本保持不变, Bi—O 键布居减小, 共价性减弱, 主

要是由于氧原子电负性较强, 形成空位缺陷后周围 Bi 原子所需提供电子数相应减小; 其他 Bi—O 键影响不大, 共价性略微增强. 形成 O2 空位后, 缺陷周围 Bi, W 原子电荷布居均减小, 但 W 原子周围的氧



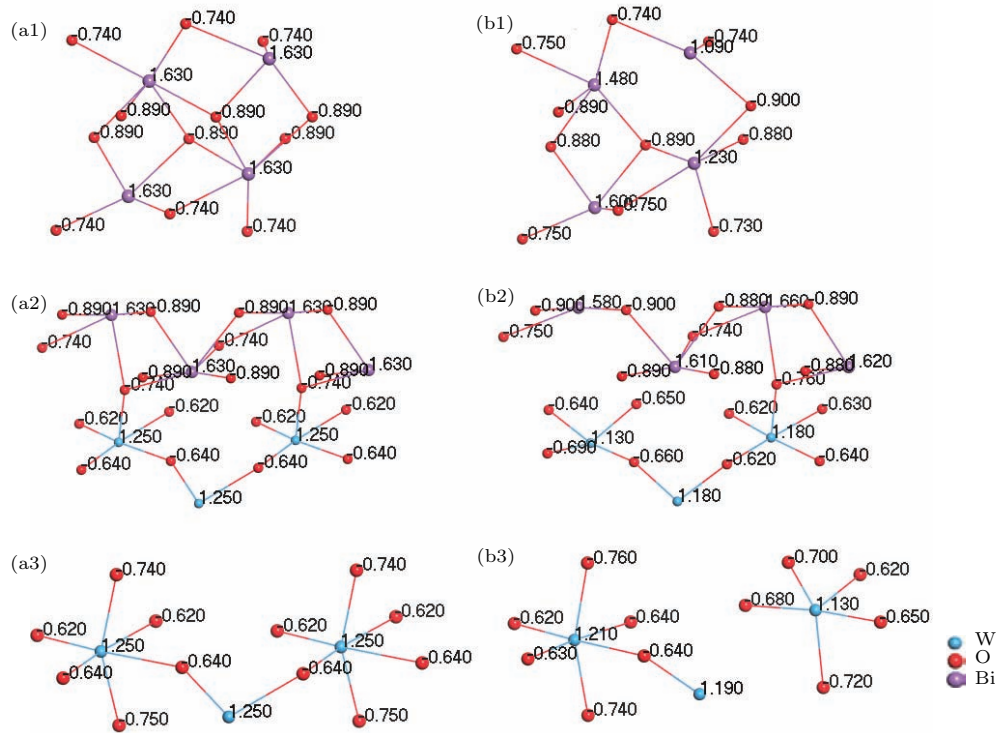


图3 无缺陷及有一个氧空位缺陷的  $\text{Bi}_{16}\text{W}_8\text{O}_{48}$  晶胞电荷布居 (a1) 无缺陷 O1 位; (b1) 缺陷 O1 位; (a2) 无缺陷 O2 位; (b2) 缺陷 O2 位; (a3) 无缺陷 O3 位; (b3) 缺陷 O3 位  
 Fig. 3. Charge population of  $\text{Bi}_{16}\text{W}_8\text{O}_{48}$  cell with or without one oxygen vacancy: (a1) Without O1 oxygen vacancy; (b1) with O1 oxygen vacancy; (a2) without O2 oxygen vacancy; (b2) with O2 oxygen vacancy; (a3) without O3 oxygen vacancy; (b3) with O3 oxygen vacancy.

表2 氧空位附近的原子键布居和键长  
 Table 2. Bond population and bond length of atom near oxygen vacancy.

缺陷位	键	布居平均值		键长平均值/ $\text{\AA}$	
		本征态	缺陷态	本征态	缺陷态
1	$\text{Bi}^*-\text{O}$	0.155	0.072	2.365	2.405
1	$\text{Bi}-\text{O}$	0.155	0.156	2.365	2.327
2	$\text{Bi}^*-\text{O}$	0.155	0.175	2.365	2.317
2	$\text{Bi}-\text{O}$	0.155	0.156	2.365	2.357
2	$\text{W}^*-\text{O}$	0.595	0.702	1.944	1.876
2	$\text{W}-\text{O}$	0.595	0.588	1.943	1.949
3	$\text{W}^*-\text{O}$	0.595	0.69	1.944	1.873
3	$\text{W}-\text{O}$	0.595	0.575	1.944	1.937

注: 加\*的原子为与本征态缺陷位原子成键的原子.

原子电荷数增加, 总体上键长减小、键布居增加, 原子间共价性作用增强. 形成 O3 位缺陷后, W 原子电荷布居减小, 主要是由于减少了一个 W—O 键, 缺陷位相邻 W 原子周围的氧原子电荷数增加, W—O 键布居增加, 共价性增强, 总体上导致 W—O 间作用增强. 计算结果说明, 氧空位使

$\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的晶体结构生成了更多的缺陷, 一定数目的晶体缺陷可有效俘获光生电子, 抑制电子-空穴对的复合, 从而提高半导体的光催化活性.

### 3.1.3 氧空位缺陷态 $\text{Bi}_2\text{WO}_{6-y}$ 的电子结构分析

由图 4 形成氧空位缺陷后的能带结构及图 5 总态密度图可以看出, 三种氧空位均导致体系禁带宽度变窄, 导带底和价带顶能量均降低, 与文献 [25] 的实验结果一致. 其中 O1 位带隙降低是由于禁带中间形成了杂质能级, 主要是 Bi 的 6s 轨道和 O 的 2p 轨道杂化引起, 可能是因为 Bi—O 间电子相互作用增强所致. O2, O3 位带隙降低是由于 W—O 间电子相互作用增强导致导带底能级离散, 同时 W 的 5d 和 O 的 2p 杂化轨道能量降低引起. 由于形成空位后费米能级均位于导带底, 因此都是 n 型半导体. 由此可见, 三种氧空位都会导致体系带隙变窄, 使光生电子跃迁更加容易, 有利于提高  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的光催化性能. 由此, 我们采用溶剂热法合成了具有氧空位的  $\text{Bi}_x\text{WO}_6$  ( $1.81 \leq x \leq 2.01$ ) 产品, 以获得高活性可见光催化材料.

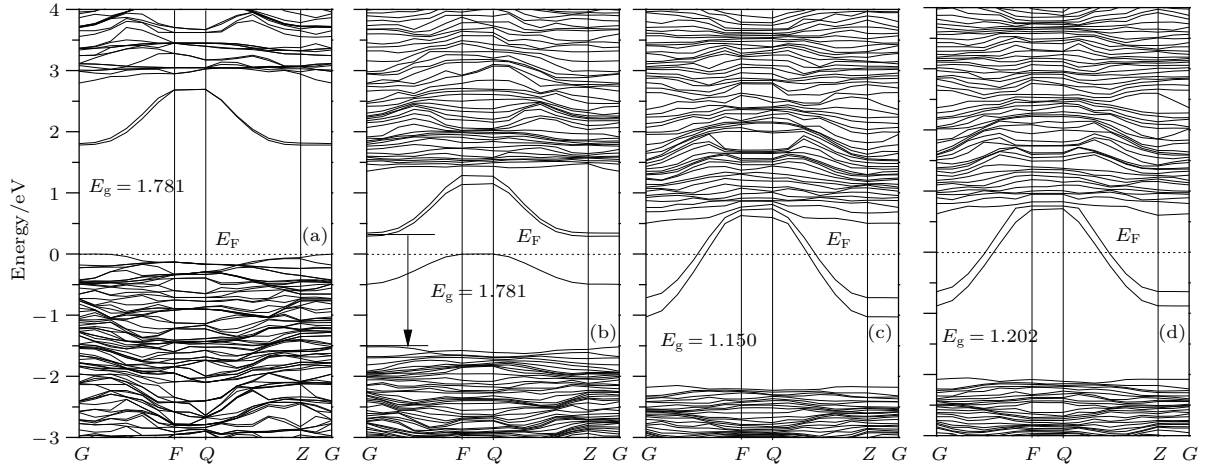


图4 本征态及形成氧空位缺陷后的  $\text{Bi}_{16}\text{W}_8\text{O}_{48}$  晶胞能带结构图 (a) 本征态; (b) O1 位空位; (c) O2 位空位; (d) O3 位空位  
 Fig. 4. Calculated band structure of  $\text{Bi}_{16}\text{W}_8\text{O}_{48}$  cell: (a) Eigenstate; (b) oxygen vacancy at O1; (c) oxygen vacancy at O2; (d) oxygen vacancy at O3.

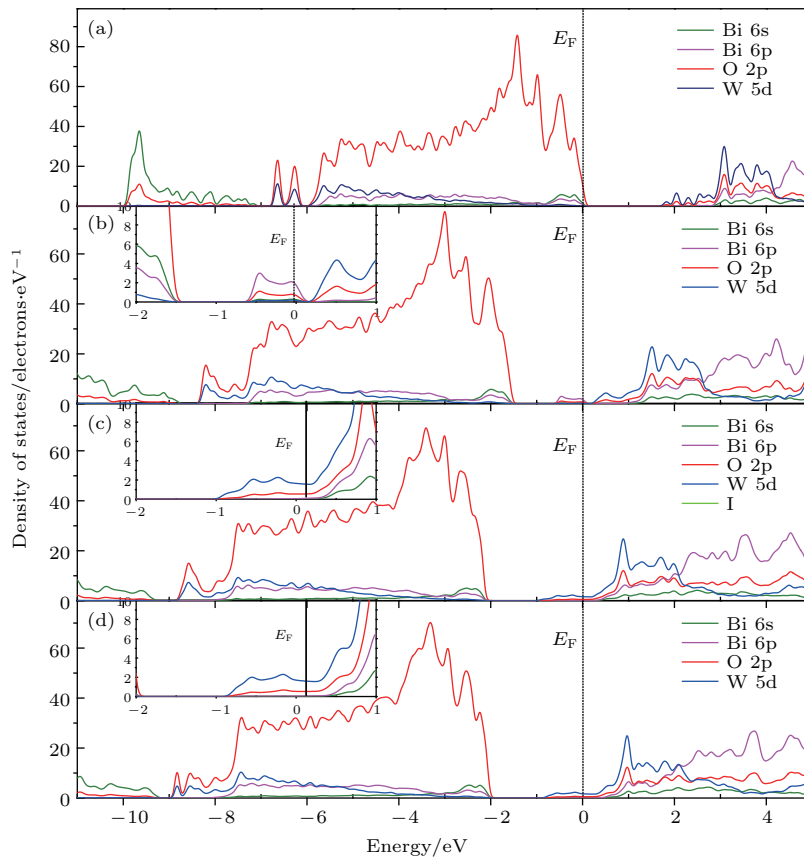


图5 本征态及形成O空位缺陷后的  $\text{Bi}_{16}\text{W}_8\text{O}_{48}$  晶胞总态密度图 (a) 本征态; (b) O1 位空位; (c) O2 位空位; (d) O3 位空位  
 Fig. 5. Total density of states of  $\text{Bi}_{16}\text{W}_8\text{O}_{48}$  cell: (a) Eigenstate; (b) oxygen vacancy at O1; (c) oxygen vacancy at O2; (d) oxygen vacancy at O3.

### 3.1.4 氧空位缺陷态 $\text{Bi}_2\text{WO}_{6-y}$ 的吸收光谱分析

从晶胞吸收光谱图(图6)可看出,形成氧空位缺陷后,晶体在可见光区吸收强度都有所增加,其

中O1空位情况下增加较多.原因主要是形成氧空位缺陷后,体系的带隙减小.O1空位可见光区吸收强度增加较多的原因是O1空位还形成了杂质能级.结果表明,具有氧空位的半导体的光催化活性

较没有氧空位的高。

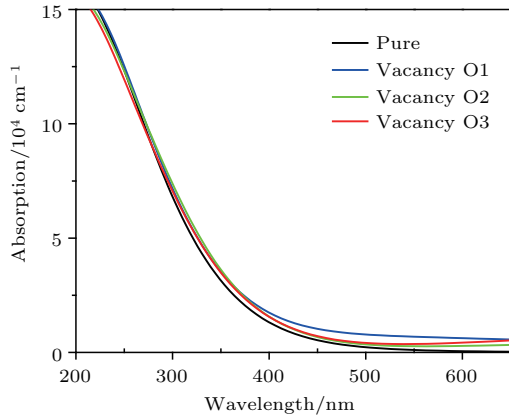


图6 本征态及形成氧空位缺陷后  $\text{Bi}_{16}\text{W}_8\text{O}_{48}$  晶胞的吸收光谱图

Fig. 6. Absorption spectra of eigen  $\text{Bi}_{16}\text{W}_8\text{O}_{48}$  cell and  $\text{Bi}_{16}\text{W}_8\text{O}_{48}$  cell with oxygen vacancy defects.

### 3.2 $\text{Bi}_x\text{WO}_6$ ( $1.81 \leq x \leq 2.01$ ) 的实验研究

#### 3.2.1 $\text{Bi}_x\text{WO}_6$ ( $1.81 \leq x \leq 2.01$ ) 产品的相组成

图7为BWO- $X$  ( $X = 1, 2, 3, 4, 5$ ) 产品的X射线衍射(XRD)谱。从图7可以看出,所有产品的XRD衍射峰都属于正交相 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  (JCPDS No. 39-0256), 没有发现其他物相的衍射峰,说明所有产

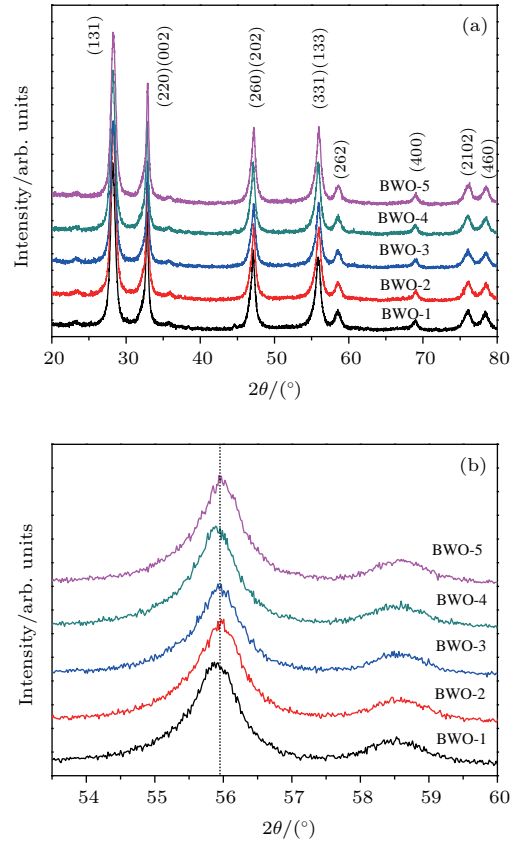


图7  $\text{Bi}_x\text{WO}_6$  产品的X射线衍射谱图 (a)全谱图; (b) 放大图

Fig. 7. XRD patterns of the  $\text{Bi}_x\text{WO}_6$  products: (a) Full spectra, (b) enlarged patterns.

表3  $\text{Bi}_x\text{WO}_6$  产品的XRF结果

Table 3. XRF results of the  $\text{Bi}_x\text{WO}_6$  products.

Sample	$\text{Bi}_2\text{O}_3/\%$	$\text{WO}_3/\%$	Bi : W (theoretical mole ratio)	Bi : W (actual mole ratio)
BWO-1	62.88	34.77	1.85	1.81 : 1
BWO-2	64.28	34.30	1.9	1.87 : 1
BWO-3	63.89	34.02	1.95	1.89 : 1
BWO-4	64.16	33.38	2.0	1.92 : 1
BWO-5	65.77	32.75	2.05	2.01 : 1

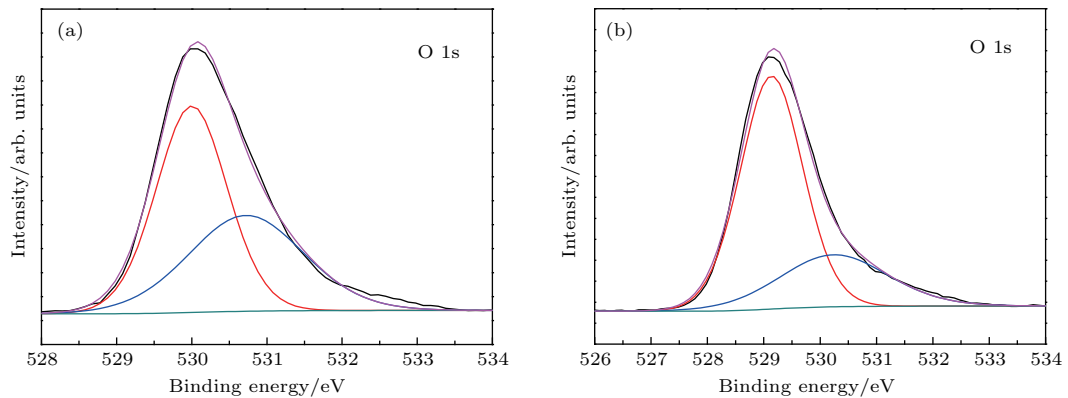


图8 (a) BWO-3和(b) BWO-5产品的XPS高分辨O 1s图谱

Fig. 8. High-resolution XPS spectra of O 1s for (a) BWO-3 and (b) BWO-5 products.

品都是纯的 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 产品. 表3为产品的X射线荧光光谱(XRF)分析数据, 可以看出, 所有产品的Bi, W摩尔比都较它们的理论值低. BWO-5产品的Bi, W摩尔为2.01, 与 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的理论化学计量比相近.

采用X射线光电子能谱(XPS)研究了BWO-3和BWO-5产品氧空位的存在情况(图8). 从BWO-3和BWO-5产品的O 1s谱可以看出, 它们都由一个低结合能峰和一个高结合能峰组成, 这两个结合能峰分别归属于晶格氧和化学吸附氧, 如羟基和 $\text{H}_2\text{O}$  [26], 其中高结合能O 1s峰的面积随着氧空位的增加而增加 [27]. BWO-3和BWO-5产品的高结合能O 1s峰的面积比为1.18, 说明BWO-3中存在较多的氧空位. 由DFT计算结果可知, 氧空位会导致 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的带隙变窄, 使光电子跃迁更加

容易, 因而BWO-3产品具有更好的光催化性能.

### 3.2.2 合成 $\text{Bi}_x\text{WO}_6$ ( $1.81 \leq x \leq 2.01$ ) 产品的显微结构

产品的形貌和微观结构通过场发射扫描电子显微镜(FESEM)和透射电子显微镜(TEM)分析得到. 从BWO- $X$  ( $X = 1, 2, 3, 4, 5$ ) 产品的FESEM图可以看出, 所有产品的形貌都由花状微球和纳米片组成, 花状微球的平均粒径为2—3  $\mu\text{m}$  (图9). 从BWO-3产品的放大图可以看出, 这些微球由一些纳米片构成. 从BWO-3样品的TEM图可知, 这些纳米片由尺寸小于100 nm的纳米薄片组装而成(图10(a)). 这些纳米薄片上的HRTEM图可看到清晰的宽度为0.27 nm的晶格条纹(图10(b)), 归属于 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的(006)晶面.

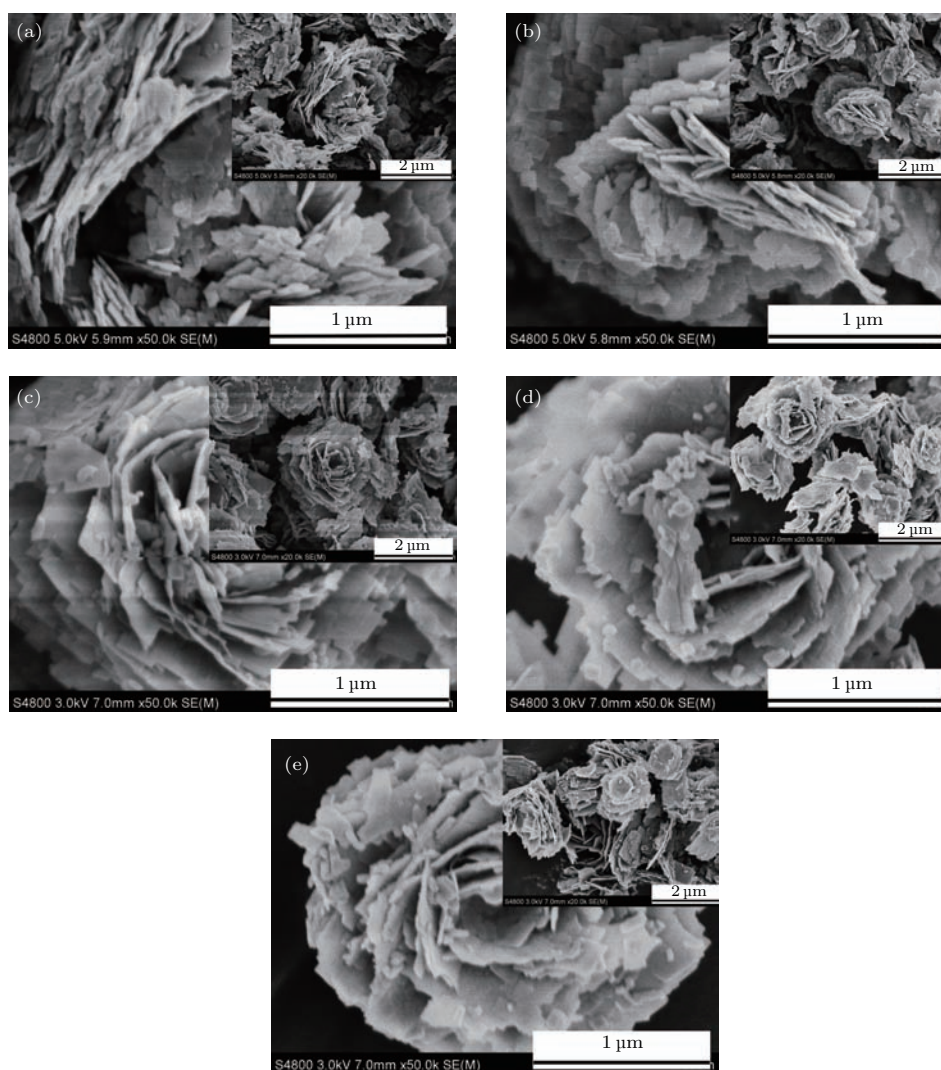


图9 产品的FE-SEM图像 (a) BWO-1; (b) BWO-2; (c) BWO-3; (d) BWO-4; (e) BWO-5  
Fig. 9. FE-SEM images of the products: (a) BWO-1; (b) BWO-2; (c) BWO-3; (d) BWO-4; (e) BWO-5.



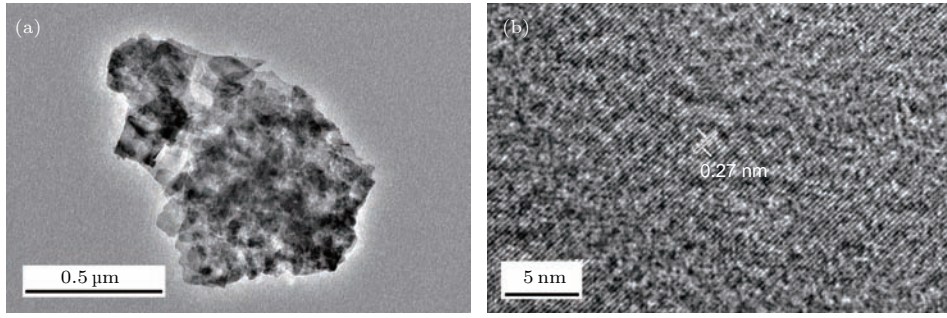


图10 BWO-3产品的(a) TEM和(b) HRTEM图像  
Fig. 10. (a) TEM and (b) HRTEM image of the BWO-3 product.

### 3.2.3 紫外可见光吸收谱和光催化性能

影响半导体光催化性能的另一关键因素是其能带结构<sup>[28]</sup>. 图11(a)为产品的紫外-可见光吸收谱. 从图11(a)可以看出, 所有样品的光吸收边都从紫外区延伸到460 nm处的可见光区, 说明这些样品都具有可见光催化活性, 实验结果与图6的DFT计算结果相一致. 在这些产品中, BWO-3产品在可见光区的吸收最强, 预示了其最好的光催化

性能.

为了表征BWO- $X$  ( $X = 1, 2, 3, 4, 5$ ) 产品的光催化性能, 研究了可见光( $\lambda > 420$  nm)照射下样品催化降解罗丹明B (RhB) 水溶液的性能. 图11(b)为以BWO- $X$  ( $X = 1, 2, 3, 4, 5$ ) 为催化剂时, 不同光照时间RhB的降解率.  $C_0$ 和 $C$ 分别为光照前和光照一定时间后RhB的浓度. 在同等降解实验条件下, 以未放催化剂的空白实验和TiO<sub>2</sub>(P-25) 催化剂作为对比实验. 从图11(b)可以

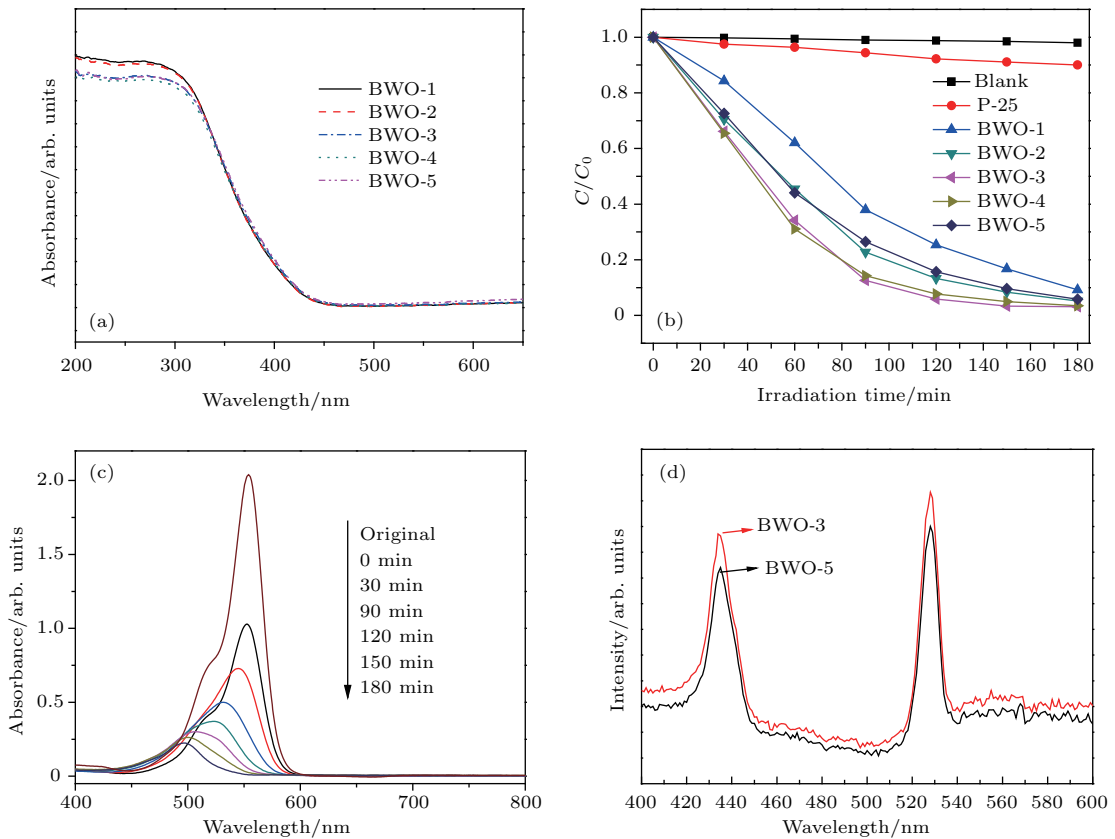


图11 (a) 样品的紫外-可见吸收光谱; (b) 样品可见光催化降解 RhB 溶液 ( $1 \times 10^{-5}$  mol/L) 的性能; (c) 以 BWO-3 产品为催化剂, 可见光 ( $\lambda > 420$  nm) 照射下, RhB 水溶液随光照时间变化的吸收光谱; (d) BWO-3 和 BWO-5 产品的荧光光谱  
Fig. 11. (a) UV-visible diffuse reflectance spectra of the samples; (b) UV-visible spectral changes of RhB ( $1 \times 10^{-5}$  mol/L) in aqueous catalyst dispersions as a function of irradiation time; (c) the temporal evolution of the spectrum during the photodegradation of RhB mediated by BWO-3 catalyst under visible light illumination ( $\lambda > 420$  nm); (d) PL spectra of BWO-3 and BWO-5 product.

看出,光照 180 min 后,未放催化剂的空白实验中, RhB 几乎未发生降解,说明 RhB 的光稳定性很好. 而使用 P-25 为催化剂时, RhB 只降解了 8%. 而本文的样品中, BWO-3 样品的光催化性能最好, RhB 降解了 98%. BWO-4 样品的光催化性能略差于 BWO-3 样品. 而 BWO-2 和 BWO-5 样品由于其 Bi, W 比相差不大,因此它们的光催化性能也相差不大, RhB 都降解了 96%. 当使用 BWO-3 为催化剂,光照时间不同时, RhB 溶液的光吸收谱的变化如图 11(c) 所示. RhB 主要的特征吸收峰位于 553 nm 波长处,光照射 180 min 后, RhB 几乎被完全降解,其乙基基团被氧化脱除,染料的颜色也由玫瑰红变为无色.

由于荧光发射主要来源于半导体中自由载流子的复合,因而荧光发射光谱常被用来表征载流子复合率的高低. 材料的光生电子和空穴的复合速率越高,其荧光激发光谱强度越高. 光生电子和空穴的复合率是影响光催化活性的主要因素,复合率越小,光催化活性越高. 图 11(d) 为 BWO-3 和 BWO-5 的荧光光谱图, BWO-3 的荧光强度较 BWO-5 的弱,这与其光催化性能较好是相一致的. 这是因为,非化学计量导致 BWO-3 产品中存在较多的氧空位,生成带正电荷的  $V_O$  缺陷,它们可作为俘获中心俘获光生电子,减少光生电子和空穴对的复合<sup>[29]</sup>.

从以上 DFT 计算、实验研究的结果分析可知, BWO-3 产品光催化性能最好的原因如下: 一方面,非化学计量导致 BWO-3 产品中存在较多的氧空位,生成带正电荷的  $V_O$  缺陷,它们可作为俘获中心俘获光生电子,减少光生电子和空穴对的复合<sup>[29]</sup>; 元素的非化学计量也可以促进光生电子的产生,俘获水分子,生成更多的  $O^{2-}$ <sup>[30]</sup>. 由 DFT 计算可知,产生氧空位后,氧空位缺陷导致  $Bi_2WO_6$  的带隙变窄,使光电子跃迁更加容易;同时,氧空位使  $Bi_2WO_6$  的晶体结构生成更多的缺陷,一定数目的晶体缺陷可有效俘获光生电子,抑制电子-空穴对的复合. 因此, Bi 元素的非化学计量和氧空位的协同作用使 BWO-3 产品的光催化性能最好.

## 4 结 论

采用溶剂热法合成了具有氧空位的非化学计量  $Bi_xWO_6$  ( $x = 1.81, 1.87, 1.89, 1.92, 2.01$ ) 光催化剂. DFT 计算结果表明,氧空位的存在可显著减小  $Bi_2WO_6$  的带隙,有利于光生电子的生成,并有

效抑制电子空穴的复合. 实验结果表明, Bi 元素的含量小于化学计量比时,  $Bi_2WO_6$  的晶体结构发生了微小变形, Bi 元素含量对  $Bi_2WO_6$  的显微结构影响不大,但会影响产品氧空位的含量和光吸收性能.  $Bi_{1.89}WO_6$  产品的光催化性能最佳,可见光照射 180 min 后,可降解 98% 的 RhB. 采用适当方法,使产品具有氧空位和非化学计量是获得高光催化活性材料的一种有效方法.

## 参考文献

- [1] Fujishima A, Honda K 1972 *Nature* **238** 37
- [2] Jing L, Sun X 2003 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **79** 133
- [3] Liu Y, Yu L, Wei Z G, Pan Z C, Zou Y D, Xie Y H 2013 *Chem. J. Chin. Univ.* (in Chinese) [刘月, 余林, 魏志钢, 潘湛昌, 邹燕娣, 谢英豪 2013 高等学校化学学报 **34** 434]
- [4] Carp O, Huisman C L, Reller A 2004 *Prog. Solid State Chem.* **32** 33
- [5] Yang K, Dai Y, Huang B 2008 *Chem. Phys. Lett.* **456** 71
- [6] Wang P, Huang B, Lou Z 2010 *Chem. Eur. J.* **16** 538
- [7] Kubacka A, Fern Ndezgarc A M, Col N G 2012 *Chem. Rev.* **112** 1555
- [8] Kudo A, Omori K, Kato H 1999 *J. Am. Chem. Soc.* **121** 11459
- [9] Fu H, Pan C, Yao W 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 22432
- [10] Zhang L, Wang W, Yang 2006 *J. Appl. Catal. A* **308** 105
- [11] Lai K, Zhu Y, Lu J 2013 *Comput. Mater. Sci.* **67** 88
- [12] Zeng D W, Xie C S, Zhu B L 2003 *Mater. Sci. Eng. B* **104** 68
- [13] Zhang L, Wang W, Zhou L 2007 *Small* **3** 1618
- [14] Zhang Z, Wang W, Gao E 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 25898
- [15] Bhattacharya C, Lee H C, Bard A J 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 9633
- [16] Sun Z X, Li X F, Guo S, Wang H Q, Wu Z B 2013 *J. Colloid Interf. Sci.* **412** 31
- [17] Kuo T J, Lin C N, Kuo C L, Huang M H 2007 *Chem. Mater.* **19** 5143
- [18] Wang J C, Liu P, Fu X Z, Li Z H, Han W, Wang X X 2009 *Langmuir.* **25** 1218
- [19] Zheng Y H, Chen C Q, Zhan Y Y, Lin X Y, Zheng Q, Wei K M, Zhu J F, Zhu Y J 2007 *Inorg. Chem.* **46** 6675
- [20] Gong X Q, Selloni A, Batzli M 2006 *Nat. Mater.* **5** 665
- [21] Zhang Z, Wang W, Gao E, Shang M, Xu J 2011 *J. Hazard Mater.* **196** 255
- [22] Nie Z, Ma D, Fang G Y, Chen W, Huang S M 2016 *J. Mater. Chem. A* **4** 2438
- [23] McDowell N A, Knight K S 2006 *Chem. Eur. J.* **12** 1493
- [24] Perdew J P, Ruzsinszky A, Csonka G I 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 136406
- [25] Lu Q, Hua L G, Chen Y L 2015 *J. Inorg. Mater.* **30** 413 (in Chinese) [卢青, 华罗光, 陈亦琳 2015 无机材料学报 **30** 413]

- [26] Zhou B, Zhao X, Liu H 2010 *Appl. Catal. B* **99** 214  
 [27] Sun S B, Chang X T, Li Z J 2012 *Mater. Charact.* **73** 130  
 [28] Lin Z, Wang W, Liu S 2006 *J. Mol. Catal. A* **252** 120  
 [29] Wu J, Duan F, Zheng Y 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 12866  
 [30] Ding X, Zhao K, Zhang L 2014 *Environ. Sci. Technol.* **48** 5823

# First principle calculation and photocatalytic performance of $\text{Bi}_x\text{WO}_6$ ( $1.81 \leq x \leq 2.01$ ) with oxygen vacancies\*

He Jin-Yun<sup>1)2)</sup> Peng Dai-Jiang<sup>1)†</sup> Wang Yan-Wu<sup>3)‡</sup> Long Fei<sup>1)</sup> Zou Zheng-Guang<sup>1)</sup>

1) (Key Laboratory of Nonferrous Materials and New Processing Technology, Ministry of Education, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

2) (Guangxi Key Laboratory of New Energy and Building Energy Saving, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

3) (College of Environmental Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

( Received 23 October 2017; revised manuscript received 25 December 2017 )

## Abstract

Semiconductor photocatalyst  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  has an extensive application prospect in organic contaminant degradation. But its energy band is relatively large and the recombination rate of photon-generated carriers is high, which prohibit its rapid development and applications. Many methods such as ion doping, non-stoichiometry, semiconductor heterojunction have been used to improve the photocatalytic activity of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ . But the improvement mechanism is still not very clear. In this paper, by using first principle density functional theory (DFT) calculation, we study the influences of oxygen vacancy on the bond length, charge population, band structure, defect formation energy, and density of states of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ . On the basis of DFT calculation results, different non-stoichiometric  $\text{Bi}_x\text{WO}_6$  ( $x = 1.81, 1.87, 1.89, 1.92, 2.01$ ) products with oxygen vacancies are synthesized through the solvothermal method. The products are characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, UV-vis diffuse reflectance spectra photoluminescence spectroscopy, and X-ray Fluorescence. The effects of non-stoichiometric Bi element on crystal structure, chemical composition, the number of oxygen vacancies, microstructure, and photocatalytic properties are investigated and the improvement mechanism of the photocatalytic property is explored.

The DFT calculation results reveal that the formation energies of  $\text{Bi}_{16}\text{W}_8\text{O}_{48}$  are different for the three kinds of oxygen vacancies and the bond lengths of Bi—O and W—O with one oxygen vacancy decrease a little and the bond populations decrease significantly for the Bi and W atoms adjacent to oxygen vacancy. The existence of oxygen vacancies forms O 2p impurity energy level and significantly reduces the band gap of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ . The absorption spectra indicate that the absorption intensities in the visible light increase for the  $\text{Bi}_{16}\text{W}_8\text{O}_{48}$  cell with oxygen vacancy defects increasing. The DFT calculation results show that oxygen vacancy defects promote the formation of photoelectrons and enhance the photocatalytic performance of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ . The experimental results show that non-stoichiometric Bi element makes the crystal structure slightly deformed and significantly affects the number of oxygen vacancies, photoabsorption capacity and the electron-hole recombination of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ . The  $\text{Bi}_{1.89}\text{WO}_6$  product has the best photocatalytic performance, and the rhodamine B is degraded by 98% after being irradiated for 180 min by visible light. Therefore, non-stoichiometric semiconductor with oxygen vacancy is testified to be an efficient method of obtaining high activity photocatalyst.

**Keywords:**  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , oxygen vacancy, crystal structure, photocatalyst materials

**PACS:** 68.35.bj, 79.60.Dp, 88.40.hj, 81.15.Gh

**DOI:** 10.7498/aps.67.20172287

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51662005) and the Guangxi Natural Science Foundation, China (Grant No. 2016GXNSFAA380101).

† Corresponding author. E-mail: pengdj@glut.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: wangyw@glut.edu.cn