# Ag/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>复合材料的制备及光催化性能

刘 勇 昝佳慧 陈 莹\* 范曲立

(南京邮电大学,有机电子与信息显示国家重点实验室培育基地,

信息材料与纳米技术研究院,南京 210023)

摘要:采用一步水热合成法制得花球状 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>和 Ag/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>光催化剂,借助 X 射线衍射(XRD)、场发射扫描电子显微镜(FES-EM)、透射电子显微镜(TEM)、X 射线光电子能谱分析(XPS)、紫外-可见分光光度法(UV-Vis)等手段对样品进行结构性能表征。 模拟日光的条件下,以甲基橙(MO)为降解物,对 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>和 Ag/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>的催化活性和机理进行研究。结果表明,相对 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>,相 同条件下 Ag/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>对 MO 具有更佳的降解效果,当 Ag 掺杂量为 1%(*n*/*n*)时,其降解率(180 min)可达到 91.4%,同时一次回收样 降解率也达到 81%。此外,也对 Ag/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>复合材料的降解机理做了初步探究。

关键词:掺杂Ag;钨酸铋;水热合成;光催化;甲基橙 中图分类号:0643.32 文献标识码:A 文章编号:1001-4861(2020)08-1499-07 DOI:10.11862/CJIC.2020.144

# Preparation and Photocatalytic Properties of Ag/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> Composites

LIU Yong ZAN Jia-Hui CHEN Ying\* FAN Qu-Li

(Nanjing University of Posts and Telecommunications, Key Laboratory for Organic Electronics and Information Displays, Institute of Information Materials and Nanotechnology, Nanjing 210023, China)

**Abstract:** One-step hydrothermal synthesis was used to prepare spherical  $Bi_2WO_6$  and  $Ag/Bi_2WO_6$  photocatalysts, and the properties of the samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscope (FESEM), transmission electron microscope (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), ultravioletvisible spectrophotometry (UV-Vis) and other means. Under the condition of simulating sunlight, the catalytic activity and mechanism of  $Bi_2WO_6$  and  $Ag/Bi_2WO_6$  were studied using methyl orange (MO) as degradation product. The results show that compared with  $Bi_2WO_6$ ,  $Ag/Bi_2WO_6$  has a better degradation effect on MO under the same conditions. When the Ag doping amount was 1%(n/n), the degradation rate (180 min) reached 91.4%, and the degradation rate of the recovered sample was also obtained, which also reached 81%. In addition, a preliminary study of the degradation mechanism of  $Ag/Bi_2WO_6$  composites was also performed.

Keywords: Ag doping; Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>; hydrothermal synthesis method; photocatalysis; methyl orange

0 引 言

近年来,废水中的污染物由于含量高、成分复 杂且难以分解,对自然环境和人类生命健康产生较 大威胁,因此需要在排放之前进行一定的处理。然 而废水处理一直是水污染控制领域的难题<sup>[1-2]</sup>,许多 传统处理方法(如转化法、分离法)存在效率低、效果 差等问题。近年来,半导体多相光催化技术由于具

收稿日期:2020-03-06。收修改稿日期:2020-04-25。

中国林科院中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金(No.CAFYBB2017MA016)和南京邮电大学引进人才科研启动基金高水平师资(No.NY218122)资助项目。

<sup>\*</sup>通信联系人。E-mail: iamyingchen@njupt.edu.cn

有较高的催化活性、光稳定性、无毒等优点,引起了 国内外研究者的广泛关注<sup>[3-6]</sup>。

Bi,WO<sub>6</sub>是铋半导体材料中最简单的 Aurivillius 型氧化物四,由于其带隙(导带的最低点和价带的最 高点的能量之差)窄,因此在可见光下具有良好的光 催化性能[8-11]。目前已发展了很多制备各种结构(纳 米颗粒、纳米花、纳米板和纳米片)<sup>[12-15]</sup>的Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>的 方法,如溶热法、超声合成法、溶胶-凝胶法和共沉 淀法[16-19]。虽然这些结构能在一定程度上优化 Bi,WO。的光催化活性,但结构的可控合成过程相对 复杂。通过掺杂不同的元素来调节优化 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>光 生电子和空穴的浓度以及纳米结构带隙[20-22],可有 效提升Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>材料的光催化效率。Li 等<sup>[23]</sup>用葡萄 糖作为C源,采用水热法合成制备了C/Bi,WO6,使 Bi,WO。的光催化性能得到了一定的提高;Low等[24] 研究了GO/Bi,WO。的表面负载了银后,由于银和石 墨烯对Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>表面的特殊电子效应的杂交,增强了 Bi,WO,的光生载流子的生成和分离,有效提高了 Bi2WO6的催化性能;Zhang等<sup>[25]</sup>在Bi2WO6上负载Ag 纳米粒子后,由电子效应和等离子共振而引起的热 效应间的协同作用能有效提高Ag/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>的光催化 性能。我们采用一步水热合成可控花球状的 Bi,WO。和Ag/Bi,WO。,系统研究了其在模拟太阳光 照条件下对甲基橙(MO)的降解情况,并对光催化机 理进行了初步探究。

# 1 实验部分

# 1.1 Ag/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>复合材料及Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>制备

将 0.005 mol Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O 和 适 量 AgNO<sub>3</sub> (0.037 5、0.05、0.1、0.15 mmol)加入 15 mL 0.8 mol·L<sup>-1</sup> 的 HNO<sub>3</sub>溶液并搅拌制得悬浊液 a,再将 0.002 5 mol Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O溶于 15 mL蒸馏水制得溶液 b。将 a、b 两种溶液混合搅拌 30 min 后得悬浊液且搅拌过程 中保持 30 ℃恒温。将悬浊液倒入聚四氟乙烯反应 釜内于 180 ℃恒温反应 7 h,自然冷却至室温,过滤、 洗涤,在 60 ℃恒温干燥箱中干燥 2 h,分别得到 Ag 掺杂量为 0.75%、1%、2%、3%(n/n)的 Ag/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>复合 物。另外,在不加入 AgNO<sub>3</sub>的条件下参照上述方法 可制得纯 Bi,WO<sub>6</sub>。

# 1.2 样品表征

样品的物相结构测定采用X射线衍射仪(XRD, DX-2600型, 丹东方圆仪器有限公司, Cu Kα, λ= 0.154 05 nm, U=35 kV, I=20 mA, 2θ=20°~80°)。样品

的形貌采用场发射扫描电子显微镜(FESEM, S-4800型,日本日立有限公司,30kV)和透电子显微镜(TEM, FEI Tecnai G2F20,美国 FEI 公司,300kV)测定。采用激光拉曼光谱仪(Raman, Thermo Fisher Scientific, DXR)测试样品的拉曼光谱。采用X射线光电子能谱(XPS, ESCACAB 2S0Xi, Fermo Fisher Scientific)分析样品的元素组成。采用分光光度计(722型)测定MO的吸光度。采用紫外可见近红外吸收光谱仪(UV-Vis-NIR, Cary 5000, Varian Company USA)测定催化剂的紫外-可见漫反射吸收图。在光化学反应器(300 W 氙灯光, CEL-HXF-V, 上海比朗仪器有限公司)上进行光化学反应。

# 1.3 光催化实验

报

通过在CEL-HXF-V型光催化反应器中降解 MO 评价催化剂的性能。用 300 W 氙灯模拟可见太阳 光,用滤光片滤去 420 nm 以下的波长。在 50 mL 石 英管中加入 50 mL 10 mg·L<sup>-1</sup>的 MO 和 50 mg 的催化 剂搅拌制成悬浊液,然后在光催化仪器中暗反应 30 min,达到吸附平衡后取样 6 mL,打开光源,每隔 30 min取 6 mL反应液,高速离心,取上清液用 722 分光 光度计在 464 nm 测其吸收强度。

根据(1)式求出其催化剂的降解率:

(1)

式中 C<sub>0</sub>表示 MO 的初始浓度, C 表示初始浓度与经 光照后的 MO浓度之差。

### 1.4 光催化机理探究

 $\eta = C/C_0$ 

为了检测光催化过程中产生的活性物质,将不同的活性抑制剂加入MO的溶液中。分别采用双氧水(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)、对苯醌(BZQ)、异丙醇(IPA)作为光生电子(e<sup>-</sup>)、·O<sub>2</sub><sup>-</sup>、·OH抑制剂。在相同的光催化反应条件下,除向对照实验加入1mLH<sub>2</sub>O外,其余依次加入1mL1mmol·L<sup>-1</sup>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、BZQ、IPA抑制剂,在相同条件下进行光降解反应。

### 2 结果与讨论

#### 2.1 Ag/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>的微观形貌

图 1(a、b)为 1%Ag/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>在不同放大倍率下的 FESEM 图,图 1(c、d)为 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>在不同放大倍率下的 FESEM 图。由图 1(c)可知,Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>由很多二维纳米 薄片相互穿插构成,其粒径在 6~9 μm。图 1(d)清晰 表明发现这些结构实际上是由高密度的 2D 纳米薄 片构成的,其厚度约 22 nm。这些纳米薄片相互交 叉,聚集在一起,形成大小均一、中空的花状微球。



图 1 (a、b) 1%Ag/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>的 FESEM 图(插图为相应的 TEM 图); (c、d) Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>的 FESEM 图 Fig.1 (a, b) FESEM images of 1%Ag/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> (inset: corresponding TEM image); (c, d) FESEM images of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>

图 1(a,b)清楚地表明样品与 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>花微球保持了相似的尺寸和层次结构。图 1(b)插图表明,纳米片大小约 100 nm,且形状不规则。总体上看,1%Ag/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>相对纯 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>形貌更加完整,而纯 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>有较多的孔洞,不完整,这可能是 1%Ag/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>具有优越光催化性能原因之一。

#### 2.2 样品的物相结构分析

图 2 为 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>和 Ag/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>样品的 XRD 图。由 图可知,在 2θ约 28.3°、32.9°、47.2°、56.0°、58.7°、 69.2°、76.3°和78.4°处均出现Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>特征峰,分别对应着正交晶系Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>的(131)、(200)、(202)、(331)、(262)、(400)、(103)、(204)晶面。各衍射峰与正交晶系Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>标准卡片(PDF No.39-0256)完全吻合,无杂质相出现。掺杂Ag后没有检测出其特征峰,但掺杂Ag后在28.3°、32.9°的峰有明显的改变(图2(b)),这是由于Ag<sup>+</sup>(0.100~0.128 nm)与Bi<sup>+</sup>(0.096~0.111 7 nm)的离子半径相近,使Ag<sup>+</sup>可以进入Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>的晶格间隙中或取代Bi<sup>3+</sup>,从而引起晶格畸变,使峰的位置发生



图 2 (a) Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>和 Ag/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>样品的 XRD 图; (b) 25°~35°处相应的放大图 Fig.2 (a) XRD patterns of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> and Ag/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> samples; (b) Corresponding enlarge patterns of 25°~35°

改变[26]。

# 2.3 样品的拉曼分析

图 3 为 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>和 1%Ag/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>的拉曼光谱分 析,由图可知二者均在 150、308、419、716、796、825 cm<sup>-1</sup>出现了 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>的振动谱带,与 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>的典型振 动模式相匹配。在 400 cm<sup>-1</sup>以下的所有拉曼波段对 应于 W-O 弯曲振动。600~1 000 cm<sup>-1</sup>范围内的特征



图 3 (a) Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>和(b) 1%Ag/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>的拉曼图谱 Fig.3 Raman spectra of (a) Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> and (b) 1%Ag/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>

峰对应W-O的伸缩振动。在796和825 cm<sup>-1</sup>的波段 与WO<sub>6</sub>八面体的反对称和对称的A<sub>s</sub>模式有关,这涉 及到垂直于各层顶端的氧原子运动。其中WO<sub>6</sub><sup>-</sup>和 Bi<sup>3+</sup>的同步平移振动主要促进了308 cm<sup>-1</sup>处拉曼峰 形成;419 cm<sup>-1</sup>处拉曼峰的形成主要与WO<sub>6</sub>八面体 的反对称弯曲振动有关;716 cm<sup>-1</sup>处拉曼峰形成与 钨酸的链式振动有关;末端的O-W-O键的对称及反 对称振动促进了796和825 cm<sup>-1</sup>处的拉曼峰形成<sup>[27]</sup>。 掺杂Ag后的Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>样品的拉曼峰强度有了明显增 强,表明其结晶度较高。掺杂Ag后拉曼峰发生了轻 微的偏移,1026 cm<sup>-1</sup>处的峰是由Ag进入Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>晶 格中引起Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>晶格畸变导致的<sup>[28]</sup>。

# 2.4 Ag/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>的XPS分析

图 4 为 1%Ag/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>材料的 XPS 谱图, 从图 4(e) 中看出共检测出 Bi、W、Ag、C、O 五种元素, 无其它元素, 说明样品纯度很高。其中图 4(a~d)分别表示 O1s、Bi4f、W4f、Ag3d 的内层电子层结合能的特征 峰。O1s 可分为 529.2、529.7、530.3 eV 三个峰, 分别 对应 Bi-O、W-O 和-OH; Bi4f有 2 个特征峰, 分别是 158.8 和 164.1 eV, 进一步可分解为 158.2、158.5、 163.3、163.7 eV, 分别对应 Bi4f<sub>772</sub>、Bi4f<sub>572</sub>电子轨道的 Bi<sup>3+</sup>氧化态<sup>[26.29]</sup>。其中 34.5 和 36.7 eV 处的 2 个峰分



別对应于 W4 $f_{7/2}$ 和 W4 $f_{5/2}$ ,这说明 W 元素在 BWO 中 以 W<sup>6+</sup>存在<sup>[29-30]</sup>。结合 O1s 图谱中位于 529.7 eV 的结 合能可以确定,在 1%Ag/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>中 O 和 W 元素分别 以 O<sup>2-</sup>和 W<sup>6+</sup>的形态存在<sup>[31]</sup>。由 Ag3d 图谱中可知存 在 Ag 信号<sup>[32-33]</sup>,说明 Ag<sup>+</sup>在 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>的主晶格中取代 了 Bi<sup>3+</sup>,进一步表明 Ag 掺杂到 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>上。

#### 2.5 Ag/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>的紫外-可见漫反射光谱

由图 5(a)可知 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>和 1%Ag/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>在 300~400 nm 的紫外区有较强烈的吸收,同时在可见光区 (λ>420 nm)也存在较明显的吸收。1%Ag/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>相

对于 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>出现了明显的红移。一般来说,半导体的光催化性能与光吸收性有密切关系,并且与带隙 有关,带隙越小,其光吸收性能越高,光催化越好。 可通过公式计算其带隙值:

 $(\alpha h \nu)^2 = \alpha h \nu - E_g$  (2) 式中  $\alpha$  是吸收光的频率,  $h \nu$  是光子能量,  $E_g$  是光催化 材料的带隙。由图 5(b)可知, Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>的带隙为 2.8 eV, 1%Ag/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>的带隙为 2.62 eV。因此 Ag 的掺 杂降低了 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>的带隙, 这可能是 1%Ag/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>光 催化性能较优的原因之一。



- 图 5 (a) Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>和 Ag/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>样品的紫外-可见漫反射图; (b) Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>和 Ag/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>样品的带隙
- $\label{eq:starses} \begin{array}{ll} \mbox{Fig.5} & (a) \mbox{ UV-Vis diffuse reflectance spectra of $Bi_2WO_6$ and $Ag/Bi_2WO_6$ samples; (b) Band gap of the pristine $Bi_2WO_6$ and $Ag/Bi_2WO_6$ samples \\ \end{array}$

# 2.6 Ag/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>的光催化性能

图 6(a)显示了 Ag含量对 Ag/Bi2WO6降解率影响

的关系图。由图可知,在暗反应阶段Ag/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>对 MO吸附率最高可达50%,而纯Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>的吸附率仅



图 6 (a) Ag 含量对 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>的光催化影响; (b) Ag 含量对 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>光催化的一级动力学曲线; (c) 1%Ag/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>降解 MO 的紫外吸收图; (d) 1%Ag/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>样品的回收利用



为15%。这主要是由于掺杂Ag后使Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>的形貌 更加整齐、完整,因此提高了Bi,WO。的吸附性;在光 催化阶段,当Ag掺杂量低于1%时,样品的光催化性 能随着Ag掺杂量的增加而增加,这是由于Ag可以 作为电子受体,可以促进光生电子-空穴对的分离 和界面电子转移,且在可见光照射下Ag表面的等离 子供体可以提高Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>的催化活性<sup>[13]</sup>。当Ag掺杂 量为1%时光催化效果最好,结合图6(c)中1%Ag/ Bi,WO。对MO的降解紫外吸收图,光照180min后的 降解率可达到91.4%。随着Ag掺杂量继续增加,光 催化剂的性能反而下降,这是由于当Ag过量时,会 促进载流子复合,而光生电子-空穴对的分离与界 面电子转移密切相关<sup>[7]</sup>,因此Ag掺杂量过多会导致 Bi,WO。催化性能下降。图6(b)为Ag含量对Bi,WO。 光催化一级动力学拟合曲线,可以看出 $\ln(C/C_0)$ 与t 的拟合曲线斜率随着复合材料的降解效果增强而 减小,基本符合一级动力学规律:

 $\ln(C/C_0) = -kt$ 

(3)

其中 $C_0$ 、C为MO在0、t时刻在水溶液中的浓度,斜率k为表观反应速率常数。1%Ag/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>的k最大(k=0.8987min<sup>-1</sup>),其降解效果最好。

另外,1%Ag/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>光催化剂回收再利用的效 果也较好。如图 6(d)所示,在开始的 30 min 内降解 率非常低,这主要是由于回收的催化剂已经达到了 吸附/脱附平衡,导致再次使用时吸附/脱附性能减 弱;但在180 min 后光催化剂对 MO 的降解率仍可达 到81%,说明该催化剂回收利用性能较为优越。

# 2.7 催化机理分析

为了探究 Ag/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>的光催化机理,通过诱捕 实验,考察了在 MO分解过程中产生的主要物质。 使用 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、BZQ、IPA 分别作为光生电子(e<sup>-</sup>)、·O<sub>2</sub><sup>-</sup>、 ·OH 的捕获剂,在相同条件下测定复合材料的光催 化性能,以确定催化过程中的主要活性物质,结果 如图 7 所示。在 BZQ 和 IPA 的存在下,MO 降解率分 别为 42% 和 73%。在 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>存在下 MO 在 180 min 时 候几乎完全降解,因此,可以推断出光生e<sup>-</sup>和·O<sub>2</sub><sup>-</sup>在 光催化降解 MO 过程中起主要作用,·OH 在降解过 程中起次要作用。在 Ag/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>中,光生电子的电 位要高于·O<sub>2</sub><sup>-</sup>/O<sub>2</sub>(2.7 eV),因此释放的电子很容易转 移到吸附在其表面的 O<sub>2</sub>上,促进·O<sub>2</sub><sup>-</sup>产生;另外·OH 不能直接产生,这是因为 Ag/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 韵价带位置要 高于·OH。这表明 Ag/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>表面的光生电子不能 与 OH<sup>-</sup>/H<sub>2</sub>O 作用而形成光催化反应。然而,·O<sub>2</sub><sup>-</sup>具 有较强的还原能力,与H<sub>2</sub>O或OH<sup>-</sup>反应生成 •OH<sup>[34-35]</sup>。因此,在光催化体系中,光生e<sup>-</sup>和•O<sub>2</sub><sup>-</sup>是 主要的活性物质。结合图8可以看出,Ag的掺杂促 进了空穴电子对(e<sup>-</sup>、h<sup>+</sup>)分离,使光催化性能加强。



- 图 7 在 MO 溶液中活性诱捕剂对 Ag/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>的光催化 性能影响
- Fig.7 Effects of active traps on Ag/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> photocatalytic properties in MO solution





Fig.8 Schematic diagram of  $Ag/Bi_2WO_6$  composite under visible light irradiated

通过实验结果和相关文献报道<sup>[36-39]</sup>,我们推测了Ag/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>光催化的可能机制如下:

 $Bi_2WO_6 + h\nu \rightarrow h^+ + e^-$ 

$$e^{-}+0_{2} \rightarrow \cdot 0_{2}^{+}$$

$$e^- + Ag \rightarrow Ag(e^-)$$

 $Ag(e^{-})+ \cdot O_2^{-}+MO \rightarrow CO_2+H_2O$ 

在可见光照射下,Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>价带上的光生电子(e<sup>-</sup>) 激发跃迁到导带,留下相应的空穴(h<sup>+</sup>)。而易失去的 激发态光生电子(e<sup>-</sup>)迁移到导体表面,与O<sub>2</sub>和Ag结 合形成•O<sub>2</sub><sup>-</sup>和Ag(e<sup>-</sup>)从而使e<sup>-</sup>和h<sup>+</sup>的寿命得到延伸, 电子和空穴的重组率得到了抑制,加快了电荷载体 的产生和分离。最后在激发电子和空穴以及•O<sub>2</sub><sup>-</sup>的 作用下,MO分解成CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O。Ag的掺杂促进了光 生电子-空穴对的分离和界面电子转移,进而提高 了光催化活性。

# 3 结 论

以 Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O、Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O 和 AgNO<sub>3</sub>为原 料,采用水热合成法制备了新型花球状结构 Ag/ Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>纳米材料。与纯 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>相比,Ag/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>的 光吸收性能及光生电子和空穴的分离能力都得到 了有效的提高,当 Ag掺杂量为1%时表现出最佳的 光催化活性,对MO的降解率可达到91.4%。通过自 由基诱捕实验证实,·O<sub>2</sub><sup>-</sup>、·OH是 MO 降解的主要反 应物质,此外 Ag/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>复合材料在可见光照射下 显示出一定的可重复使用性。该研究不仅有助于 设计新型高效的可见光驱动金属半导体光催化剂, 而且对探索制备掺杂低含量的贵金属光催化剂具 有一定借鉴作用。

### 参考文献:

- [1] Mao J N, Hong B, Wei J Q, et al. Chemistry Select, 2019,4: 13716-13723
- [2] Fox M A, Dulay M T. Chem. Rev., 1993,93:341-357
- [3] Legrini O, Oliveros E, Braun A M. Chem. Rev., 1993,93:671-698
- [4] ZHANG Tian(张田), ZOU Zheng-Guang(邹正光), HE Jin-Yun(何金运), et al. Chinese J. Inorg. Chem.(无机化学学报), 2017,33(6):954-962
- [5] Yu C L, He H B, Liu X Q, et al. Chin. J. Catal., 2019,40: 1212-1221
- [6] GUI Ming-Sheng(桂明生), WANG Peng-Fei(王鹏飞), YU-AN Dong(袁东), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013,29**(10):2057-2064
- [7] Gao E, Wang W, Meng S, et al. Phys. Chem. Chem. Phys., 2011,13:2887-2893
- [8] Zhang Z J, Wang W Z, Shang M, et al. J. Hazard. Mater., 2010,177(1):1013-1018
- [9] Zhang L S, Wang W Z, Chen Z G, et al. J. Mater. Chem., 2007,17(24):2526-2532
- [10]Shang M, Wang W Z, Sun S M, et al. J. Phys. Chem. C, 2008, 112(28):10407-10411
- [11]Zhu C J, Liu Y Q, Cao H S, et al. Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp., 2019,568:327-333
- [12]Hoang L H, Phu N D, Peng H, et al. J. Alloys Compd., 2018, 744:228-233

- [13]Zhao Y Y, Wang Y B, Liu E Z, et al. Appl. Surf. Sci., 2018, 436:854-864
- [14]Wan J, Du X, Wang R M, et al. Chemosphere, 2018,193:737-744
- [15]Zhang G H, Cao J W, Huang G Q, et al. Catal. Sci. Technol., 2018,8:6420-6428
- [16]Xie T P, Zhang Y Y, Yao W Y, et al. Catal. Sci. Technol., 2019,9:1178-1188
- [17]Li Z Q, Chen X T, Xue Z L. J. Colloid Interface Sci., 2013, 394:69-77
- [18]Han T Y, Wang X, Ma Y C, et al. J. Sol-Gel Sci. Technol., 2017,82:101-108
- [19]Taoufyq A, Ahsaine H A, Patout L, et al. J. Solid State Chem., 2013,203:8-18
- [20]Zhang L S, Wang H L, Chen Z G, et al. Appl. Catal. B, 2011, 106:1-13
- [21]Wang J J, Tang L, Zeng G M, et al. Appl. Catal. B, 2018,222: 115-123
- [22]Hoang L H, Phu N D, Pham D C, et al. J. Mater. Sci.-Mater. Electron., 2017,28:12191-12196
- [23]Li Y Y, Liu J P, Huang X T, et al. Dalton Trans., 2010,39: 3420-3425
- [24]Low J, Yu J, Li Q, et al. Phys. Chem. Chem. Phys., 2014,16: 1111-1120
- [25]Zhang Z J, Wang W Z, Gao E, et al. J. Phys. Chem. C, 2012, 116:25898-25903
- [26]Zhou B, Zhao X, Liu H, et al. Sep. Purif. Technol., 2011,77: 275-282
- [27]Zhang L W, Man Y, Zhu Y F. ACS Catal., 2011,1:841-848
- [28]Yu Y, Liu Y, Wu X Q, et al. Sep. Purif. Technol., 2015,142:1 -7
- [29]Huang Y K, Kang S F, Yang Y, et al. Appl. Catal. B, 2016, 196:89-99
- [30]Yang J, Wang X H, Zhao X L, et al. J. Phys. Chem. C, 2015, 119:3068-3078
- [31]Qian X F, Yue D T, Tian Z Y, et al. Appl. Catal. B, 2016, 193:16-21
- [32]Wang D J, Xue G L, Zhen Y Z, et al. J. Mater. Chem., 2012, 22:4751-4758
- [33]Liang Y, Lin S, Liu L, et al. Appl. Catal. B, 2015,164:192-203
- [34]Cao J, Xu B Y, Lin H L, et al. Chem. Eng. J., 2012,185-186: 91-99
- [35]Du Y, Tang D D, Zhang G K, et al. Chin. J. Catal., 2015,36: 2219-2228
- [36]Zhao Q, Gong M, Liu W, et al. Appl. Surf. Sci., 2015,332:138 -146
- [37]Li J Q, Guo Z Y, Zhu Z F. Ceram. Int., 2014,40:6495-6501
- [38]Thuc D T, Huy T Q, Hoang L H, et al. Mater. Lett., 2016, 181:173-177
- [39]Ren J, Wang W Z, Sun S M, et al. Appl. Catal. B, 2009,92:50 -55