

# $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合光催化剂的制备及其光催化性能研究

韩碧波, 刘世凯\*, 宋志健, 王嘉琳, 吴昊承, 闫国晋  
(河南工业大学材料科学与工程学院, 河南 郑州 450001)

**摘要:**以尿素、硝酸铋、钨酸钠等为主要原料,在热缩聚法制备  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的基础上,通过水热法制备  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{g-C}_3\text{N}_4$  复合光催化剂。在模拟太阳光照射下,研究  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{g-C}_3\text{N}_4$  复合光催化剂对甲基橙的光催化降解性能。结果表明,复合光催化剂相比于单体光催化剂的性能有显著提高。在  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  与  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  质量比为 2:1、水热温度为 180°C、水热时间为 12 h 条件下,复合光催化剂的性能最好。光照时间 210 min 时,甲基橙降解率达到了 98.15%,相比于单体  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  和  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  光催化剂的效率分别提高了 25.1% 和 37.7%,且光催化降解过程符合一级动力学方程。复合光催化剂具有优异的稳定性,经过 4 次重复性实验,甲基橙降解率仍达到 95.17%。

**关键词:**  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ;  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ; 水热法; 光催化; 甲基橙

**中图分类号:** TB332

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2024)04-0175-05

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.04.033

## Preparation of $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composite photocatalyst and its photocatalytic property

HAN Bi-bo, LIU Shi-kai\*, SONG Zhi-jian, WANG Jia-lin, WU Hao-cheng, YAN Guo-jin  
(School of Material Science & Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** Taking urea,  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  as the main raw materials,  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  is prepared through the thermal polycondensation method and used in preparing  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{g-C}_3\text{N}_4$  composite photocatalysts through the hydrothermal method. The photocatalytic efficacy of the specimens is evaluated through the degradation of methyl orange under the radiation of simulated sunlight. It is shown that the composite photocatalysts show much higher photocatalytic performance than monomeric photocatalysts. The composite photocatalyst exhibits the best photocatalytic performance when it is prepared under the conditions that the mass ratio of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{g-C}_3\text{N}_4$  is 2:1, the hydrothermal temperature is 180°C and hydrothermal time is 12 h. The degradation of methyl orange reaches 98.15% with 210 min of radiation time over this photocatalyst, representing 25.1% and 37.7% higher than those over  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  alone and  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  alone, respectively. The photocatalytic degradation process accords with the first order kinetic equation. The degradation rate of methyl orange still reaches 95.17% after four repeated experiments over the composite photocatalyst, showing an excellent stability.

**Key words:**  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ;  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ; hydrothermal method; photocatalysis; methyl orange

光催化降解技术是目前降解污染物、解决环境问题的有效方法<sup>[1]</sup>。开发性能优异、高效实用的半导体光催化剂及提高太阳能的转化利用率成为光催化领域的研究热点之一<sup>[2]</sup>。类石墨相氮化碳( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ )作为一种原料易得<sup>[3]</sup>、绿色环保<sup>[4]</sup>、具有可见光响应<sup>[5]</sup>的半导体光催化材料,其独特的能带结构和化学结构使其具有优异的热力学稳定性,在高温下仍然能够保持良好的光催化性能<sup>[6]</sup>。但  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  仍具有光生载流子传输能力不强、可见光响应范围窄等缺陷<sup>[7-8]</sup>,很大程度上限制了  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  在光催化

等领域的应用。为了改善其光催化活性, Gorai 等<sup>[9]</sup>通过 Na 和 P 共掺杂  $\text{C}_3\text{N}_4$ , 使  $\text{C}_3\text{N}_4$  带隙明显变窄, 光学吸收显示出更好的可见光响应。孙有为等<sup>[10]</sup>制备的  $\text{CoNi}/\text{g-C}_3\text{N}_4$  双金属助催化剂, 有效提高了  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  中光生载流子的分离效率, 从而提高光催化活性。Xu 等<sup>[11]</sup>制备的  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ti}_3\text{C}_2$  异质结光催化剂相比于  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的析氢速率有显著提高。大量研究表明<sup>[12-14]</sup>, 将  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  和其能带相匹配的半导体材料复合, 可以有效地控制  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  中光生电子与空穴的重组, 对其光催化特性有显著的提高<sup>[15]</sup>。

收稿日期: 2023-06-21; 修回日期: 2024-01-28

基金项目: 河南省科技厅自然科学基金项目(222102230034); 河南工业大学科技创新人才培育计划项目(11CXRC16)

作者简介: 韩碧波(1999-), 男, 硕士生, 研究方向为纳米功能材料的调控制备与应用, 3141969618@qq.com; 刘世凯(1979-), 男, 博士, 教授, 研究方向为无机纳米材料的制备及应用研究, 通讯联系人, shikai\_liu@haut.edu.cn。

而 Bi 系半导体材料具有优异的光化学稳定性<sup>[16]</sup>、独特的层状结构、较窄的带隙和良好的比表面积<sup>[17]</sup>。将 Bi 系半导体材料与 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 进行复合改性,其较窄的带隙能够与 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 能带互相弥补形成异质结构,不仅提高光生电子和空穴分离效率,而且使得材料的稳定性大大增强<sup>[18-20]</sup>。You 等<sup>[18]</sup>采用高能球磨法制备具有紧密界面的 Z 型催化剂 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>4</sub>NbO<sub>8</sub>Cl,在可见光照射下,对 H<sub>2</sub> 表现出极大的光催化活性,H<sub>2</sub> 的释放速率达到单体 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 Bi<sub>4</sub>NbO<sub>8</sub>Cl 的 6.9 倍和 67.2 倍。Xia 等<sup>[21]</sup>采用水热法制备 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>I<sub>2</sub> 层状纳米结光催化剂,在超薄的 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 表面形成均匀致密的异质结构,在对 RhB 和 BPA 降解时,3% 的 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>I<sub>2</sub> 表现出最高的光催化活性。

笔者以尿素为原料,在热缩聚法制备 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的基础上,通过水热法制备了 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合光催化剂。研究了 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合光催化剂的光催化降解性能,并探讨复合光催化剂的光催化机理。

## 1 实验材料和方法

### 1.1 实验材料

尿素(CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O),上海埃彼化学试剂有限公司生产;乙二醇(HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH),天津市风船化学试剂科技有限公司生产;五水合硝酸铋[Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O],西陇科学股份有限公司生产;二水合钨酸钠(Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O),天津市瑞金特化学品公司生产;甲基橙(C<sub>14</sub>M<sub>14</sub>N<sub>3</sub>NaO<sub>3</sub>S),天津市凯通化学试剂有限公司生产;无水乙醇(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH),天津天正精细化学试剂厂生产;去离子水(H<sub>2</sub>O),实验室自制。

### 1.2 光催化剂的制备

g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的制备:以尿素为原料,在高温烧结炉中以 2℃/min 的升温速率升温至 550℃ 保温 4 h,待冷却至室温,将取出的产物研磨后进行再烧结处理,放入高温烧结炉中以 2℃/min 的升温速度升温至 500℃ 保温 4 h,冷却到室温后,取出产物得到蓬松的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>。

Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 的制备:将 2 mol 的 Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O 和 1 mol 的 Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 在超声作用下,分别溶解到 30 mL 和 10 mL 的乙二醇中并搅拌 30 min;将两溶液混合,再次超声并搅拌 1 h 后倒入反应釜中,在干燥箱中 180℃ 保温 12 h,冷却至室温后,将沉淀物依次用去离子水和乙醇进行 3 次水洗和醇洗,离心、干燥后充分研磨得到 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>。

Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的制备:按物质的量比为 2:1 取 2 mol 的 Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O 和 1 mol 的 Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O,在超声作用下,分别溶解到 30 mL 和 10 mL 的乙二醇中;将不同质量比对应量的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 粉末加入到含有 Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O 溶液中,再次超声搅拌 30 min 后,与含有 Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 的溶液混合,再次超声并搅拌 1 h 后倒入反应釜中,在干燥箱中 180℃ 保温 12 h。冷却至室温后,将沉淀物依次用去离子水和乙醇进行 3 次水洗和醇洗,离心、干燥后充分研磨得到不同质量比的 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合物。通过调节 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的质量比分别为 0:1、1:10、1:2、1:1、2:1、10:1、1:0 制备光催化剂,如表 1 所示。

表 1 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 复合 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 质量比参数

样品序号	样品质量比	Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub> 的质量/g	g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 的质量/g
1	g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0	0.6978
2	$m(\text{Bi}_2\text{WO}_6)/m(\text{g-C}_3\text{N}_4) = 1:10$	0.6978	6.9780
3	$m(\text{Bi}_2\text{WO}_6)/m(\text{g-C}_3\text{N}_4) = 1:2$	0.6978	1.3956
4	$m(\text{Bi}_2\text{WO}_6)/m(\text{g-C}_3\text{N}_4) = 1:1$	0.6978	0.6978
5	$m(\text{Bi}_2\text{WO}_6)/m(\text{g-C}_3\text{N}_4) = 2:1$	1.3956	0.6978
6	$m(\text{Bi}_2\text{WO}_6)/m(\text{g-C}_3\text{N}_4) = 10:1$	6.9780	0.6978
7	Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub>	0.6978	0

### 1.3 光催化剂的表征

利用 X 射线衍射仪(XRD,D8 Advance ECO)对所制备样品进行物相分析,衍射角 2θ 为 10~90°,扫描速率为 10°/min。利用扫描电子显微镜(SEM,S-4800)观察样品的微观形貌。利用紫外-可见漫反射光谱仪(UV-Vis-DRS,UV2550)测定吸光度,测定波长为 462 nm。

### 1.4 光催化降解测试

取 5 mL 的甲基橙溶液(20 mg/L),与 25 mg 的待测样品混合,在避光条件下搅拌 30 min,以达到吸附平衡。打开氙灯,调整光强到 100 W/m<sup>2</sup>,在光照的同时用磁力搅拌器不断搅拌。分别经过 30、60、90、150、210 min 光照后取 1 次样,每次取样 5 mL。用 UV2550 型紫外-可见漫反射光谱仪测定吸光度,并根据结果利用标准曲线得到甲基橙的浓度,以 C<sub>t</sub>/C<sub>0</sub> 为光催化降解性能标准,按照公式  $[(C_0 - C_t)/C_0] \times 100\%$  计算降解率,其中,C<sub>0</sub> 为甲基橙的起始浓度,C<sub>t</sub> 为催化降解 t 时刻的甲基橙浓度<sup>[22]</sup>。

## 2 结果与分析

### 2.1 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的表征分析

制备的  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  和  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  样品的 XRD 图谱如图 1 所示。由图 1(a) 中可以看出, 与  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的标准图谱(JCPDS No.87-1526) 对比发现, 用尿素制备的  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的 XRD 图谱中,  $13.2^\circ$  和  $27.8^\circ$  处是比较明显的  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的特征峰, 分别对应其(001)晶面和(002)晶面, 且没有杂质峰。说明采用热缩聚法制备得到的产物为比较纯净的  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 。从图 1(b) 中可以看出, 将样品的衍射峰与  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的标准图谱(JCPDS No.39-0256) 对比发现, 各衍射峰与标准图谱的峰基本吻合, 其中,  $28.2^\circ$ 、 $33.1^\circ$ 、 $47.3^\circ$  为  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的特征峰, 分别对应(131)晶面、(200)晶面和(202)晶面。证明采用热缩聚法和水热法成功制备出本实验所需要的单体光催化剂。

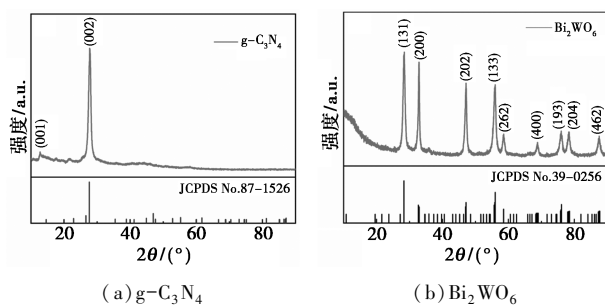
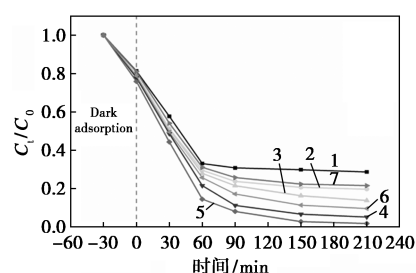


图 1  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  和  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的 XRD 图谱

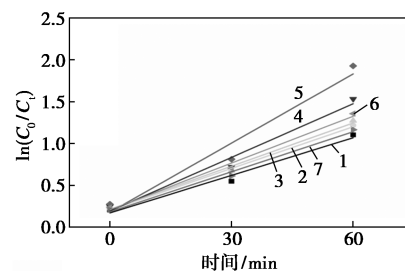
### 2.2 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光催化性能测试

以甲基橙作为被分解物, 在模拟光照下对  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{g-C}_3\text{N}_4$  质量比分别为 0:1、1:10、1:2、1:1、2:1、10:1、1:0 的  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{g-C}_3\text{N}_4$  光催化剂进行光催化测试, 结果如图 2、表 2 所示。由图 2(a) 可知, 经过 30 min 的黑暗条件下吸附, 所有光催化剂都对甲基橙起到降解作用。接着在光照条件下进行降解, 复合后的光催化剂的催化降解性能都要优于单体催化剂。并且随着  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  质量的增加, 复合光催化剂的催化效果呈现先增加后降低趋势。当光催化时间达到 60 min 时, 所有的光催化剂催化降解都逐渐趋于平缓。其中  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  与  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  质量比为 2:1 的复合光催化剂, 从催化开始其光催化效率就高于其他相同条件下制备的光催化剂。由表 2 可知, 当光照时间达到 210 min 时,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  与  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  质量比为 2:1 的复合光催化剂对甲基橙的降解率达到 98.15%, 相对于单体  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  和  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  对甲基橙的降解率分别提高了 25.1% 和 37.7%。根据 Langmuir-Hinshelwood 方程  $\ln(C_0/C_t) = kt$  对光催化降

解前 60 min 的数据进行动力学分析, 结果如图 2(b) 所示。从图 2(b) 可知, 实验数据符合一级动力学模型的线性拟合, 并且随着  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  质量的增加, 反应速率同样呈现先增加后降低的趋势。从表 2 中可以看出, 当  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  与  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  质量比为 2:1 时, 反应速率常数明显达到最高。并且复合光催化剂的催化反应速率明显高于单体  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  和  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  光催化剂的催化反应速率。综上所述, 复合后的光催化剂比  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  单体催化剂和  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  单体催化剂的光催化性能更好, 并且  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  与  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  质量比为 2:1 的复合光催化剂的光催化性能最优。



(a) 光催化性能



(b) 一级动力学曲线

- 1— $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ; 2— $m(\text{Bi}_2\text{WO}_6)/m(\text{g-C}_3\text{N}_4) = 1:10$ ;  
3— $m(\text{Bi}_2\text{WO}_6)/m(\text{g-C}_3\text{N}_4) = 1:2$ ;  
4— $m(\text{Bi}_2\text{WO}_6)/m(\text{g-C}_3\text{N}_4) = 1:1$ ;  
5— $m(\text{Bi}_2\text{WO}_6)/m(\text{g-C}_3\text{N}_4) = 2:1$ ;  
6— $m(\text{Bi}_2\text{WO}_6)/m(\text{g-C}_3\text{N}_4) = 10:1$ ; 7— $\text{Bi}_2\text{WO}_6$

图 2 不同质量比  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{g-C}_3\text{N}_4$  的光催化性能

表 2 不同质量比  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{g-C}_3\text{N}_4$  的光催化降解率及反应速率常数

样品序号	样品质量比	降解率/%	反应速率常数/ $\text{min}^{-1}$
1	$\text{g-C}_3\text{N}_4$	71.28	0.01497
2	$m(\text{Bi}_2\text{WO}_6)/m(\text{g-C}_3\text{N}_4) = 1:10$	80.29	0.01660
3	$m(\text{Bi}_2\text{WO}_6)/m(\text{g-C}_3\text{N}_4) = 1:2$	86.19	0.01723
4	$m(\text{Bi}_2\text{WO}_6)/m(\text{g-C}_3\text{N}_4) = 1:1$	94.82	0.02139
5	$m(\text{Bi}_2\text{WO}_6)/m(\text{g-C}_3\text{N}_4) = 2:1$	98.15	0.02755
6	$m(\text{Bi}_2\text{WO}_6)/m(\text{g-C}_3\text{N}_4) = 10:1$	90.37	0.01864
7	$\text{Bi}_2\text{WO}_6$	78.43	0.01595

### 2.3 最佳复合比的 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 结构形貌分析

由于在 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 与 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 质量比为 2:1 的条件下得到的复合光催化剂的光催化性能最好,因此在该条件下对样品进行 XRD 和 SEM 分析,结果如图 3 所示。由图 3(a)可知,在衍射图谱中可以同时观察到 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 在 28.2、33.1° 等处的特征峰,g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 特征峰位于 27.8°。表明复合前后产物的特征峰位置没有发生明显的偏移,并且两相共存。而位于 13.2° 的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的特征峰消失,这是由于复合后一定程度上降低了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的(001)晶面的暴露。此外,样品中未观察到其他的衍射峰,说明 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 与 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 成功复合,并且纯度较高。由图 3(b)可知,复合产物呈现颗粒状,Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 附着在 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的表面。进一步印证了 XRD 分析结果,采用水热法成功实现了 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合光催化剂的制备。

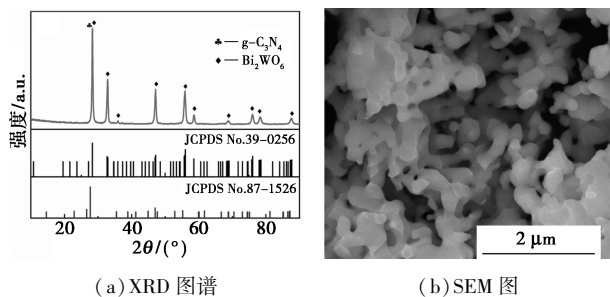


图 3 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 与 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 质量比为 2:1 的复合光催化剂的 XRD 和 SEM 图

### 2.4 光催化降解重复性实验

为探究 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合光催化剂的稳定性,将 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 与 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 质量比为 2:1 的复合催化剂重复 4 次光催化降解实验,结果如图 4、表 3 所示。由图 4 可知,在重复使用 4 次之后,其光催化性能没有发生显著降低的情况。由表 3 可知,复合光催化剂经过 4 次循环使用,甲基橙的降解率仍达到 95.17%。表明 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合光催化剂具有优异的光催化活性和较好的稳定性。再次将循环使

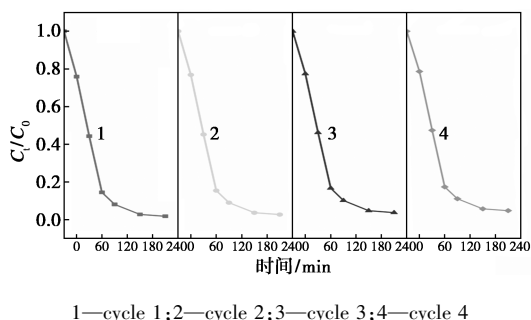
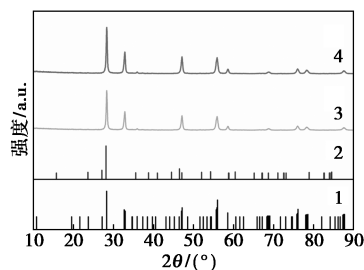


图 4 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合光催化剂的稳定性

表 3 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合光催化剂循环使用 4 次的降解率

序号	循环使用次数	降解率/%
1	cycle 1	98.15
2	cycle 2	97.26
3	cycle 3	96.25
4	cycle 4	95.17

用 4 次后的 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合光催化剂进行 XRD 表征,结果如图 5 所示。由图 5 可知,循环使用前后的复合光催化剂的 XRD 图谱没有发生显著改变,表明 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合光催化剂具有优异稳定性,可以多次重复使用。



1—JCPDS No.39-0256; 2—JCPDS No.87-1526; 3—循环使用前; 4—循环使用后

图 5 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合光催化剂循环使用 4 次前后 XRD 图谱

### 2.5 光催化机理分析

Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合催化剂光催化机理如图 6 所示。在光照下,Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 与 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 都可以被激发而发生电子跃迁产生电子和空穴。由于 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 相匹配的能带通过静电相互作用而形成异质结构。在这个异质结构下,g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 上的激发电子移动到 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 上,并与 O<sub>2</sub> 发生还原反应生成 ·O<sub>2</sub><sup>-</sup>。而 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 上的空穴转移到 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,这一过程中 h<sup>+</sup> 将 H<sub>2</sub>O 氧化成 ·OH 自由基<sup>[23]</sup>。并且这一过程促进光生电子和空穴的分离,有效抑制了电子-空穴对的重组。因此形成的具有强氧化作用的 ·OH

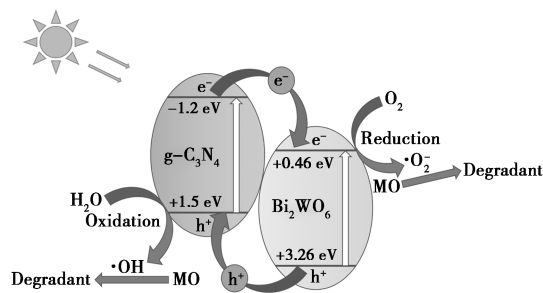


图 6 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合光催化剂的光催化机理

自由基和·O<sub>2</sub>与空穴一起诱导甲基橙降解,从而有效地提升了催化剂的光催化性能。

### 3 结论

采用水热法制备 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合光催化剂,考察其在光照条件下对甲基橙的光催化降解性能,得到以下结论:

(1)相比于单体光催化剂,Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合光催化剂的光催化性能显著提高,当 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 与 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 质量比为 2:1 时,得到的复合光催化剂的光催化性能最好,光照时间 210 min 时,甲基橙的降解度达到了 98.15%,相比于单体 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 光催化剂的光催化效率分别提高了 25.1% 和 37.7%。

(2)Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合光催化剂具有优异的稳定性,经过 4 次循环使用,其物相组成没有发生明显的变化,且仍具有较好的光催化降解性能,对甲基橙的降解率达到 95.17%。

(3)由于 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合后形成异质结构,促进了光生电子和空穴的分离,有效抑制电子-空穴对的重组,从而显著提高了 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合光催化剂的光催化性能。

### 参考文献

- [1] 汪遵盛,姚振龙,张亚宣,等.复合催化剂 Bi<sub>5</sub>O<sub>7</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的制备及其光催化降解盐酸四环素的研究[J].现代化工,2022,42(4):140-144.
- [2] Wang M, Ju P, Li J J, et al. Facile synthesis of MoS<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GO ternary heterojunction with enhanced photocatalytic activity for water splitting[J]. Sustainable Chemistry, 2017, 5(9): 7878-7886.
- [3] Wang X C, Maeda K, Thomas A. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light[J]. Nature Materials, 2009, 8: 76-80.
- [4] 崔言娟,王榆雄,王浩,等.石墨相氮化碳的改性及在环境净化中的应用[J].化学进展,2016,28(4):428-437.
- [5] Dong F, Li Y H, Wang Z Y, et al. Enhanced visible light photocatalytic activity and oxidation ability of porous graphene-like g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets via thermal exfoliation[J]. Applied Surface Science, 2015, 358(1): 393-403.
- [6] 上官天天,阮德强,徐天兵,等.类石墨相氮化碳的制备与改性研究进展[J].纳米技术,2022,12(3):157-164.
- [7] Song Y L, Qi J Y, Tian J Y, et al. Construction of Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalysts with visible-light photocatalytic activity for sulfamethoxazole degradation[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 341: 547-555.
- [8] He R G, Ou S J, Liu Y X, et al. In situ fabrication of Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> S-scheme photocatalyst with improved photocatalytic activity[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2022, 43(2): 370-378.
- [9] Gorai D K, Kundu T K. First principle study of Na and P Co-doped heptazine based monolayer g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [J]. Materials Science Forum, 2020, 978: 369-376.
- [10] 孙有为,王曦,周峰,等.CoNi 双金属改性石墨相氮化碳的制备及光催化性能的研究[J].燃料化学学报,2022,50(11):1449-1457.
- [11] Xu H T, Xiao R, Huang J R, et al. In situ construction of protonated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene schottky heterojunctions for efficient photocatalytic hydrogen production [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2020, 42(1): 107-114.
- [12] Jia J K, Jiang C Y, Zhang X R, et al. Urea-modified carbon quantum dots as electron mediator decorated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> with enhanced visible-light photocatalytic activity and mechanism insight [J]. Applied Surface Science, 2019, 495: 143524.1-143524.11.
- [13] 张家晶,郑永杰,金春雪,等.g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 基光催化剂改性的研究进展[J].现代化工,2021,41(3):42-47.
- [14] Singh J, Arora A, Basu S. Synthesis of coral like WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposites for the removal of hazardous dyes under visible light [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 808: 151734.
- [15] Zeng Y S, Yin Q, Liu Z, et al. Attapulgite-interpenetrated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> quantum-dots Z-scheme heterojunction for 2-mercaptobenzothiazole degradation with mechanism insight [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 435(1): 134918.
- [16] Fang G L, Li M Y, Shen H F, et al. Enhanced photocatalytic characteristics and low selectivity of a novel Z-scheme TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> heterojunction under visible light [J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2021, 121: 105374.
- [17] Zhou X J, Shao C L, Yang S, et al. Heterojunction of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/BiOI immobilized on flexible electrospun poly acrylonitrile nanofibers: Facile preparation and enhanced visible photocatalytic activity for floating photocatalysis [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(2): 2316-2323.
- [18] You Y, Wang S B, Xiao K, et al. Z-Scheme g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>4</sub>NbO<sub>8</sub>Cl heterojunction for enhanced photocatalytic hydrogen production [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(12): 16219-16227.
- [19] 李冬梅,卢文聪,梁奕聪,等.Bi<sub>5</sub>O<sub>7</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Z 型异质结的常压沉淀制备及其光催化性能研究 [J]. 中国环境科学, 2021, 41(9): 4120-4126.
- [20] Xu S C, Zhu T Z, Qiao Y, et al. Fabrication of Z-scheme BiVO<sub>4</sub>/GO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalyst with efficient visible-light photocatalytic performance [J]. Journal of Inorganic Materials, 2020, 35(7): 839-846.
- [21] Xia J X, Ji M X, Di J, et al. Construction of ultrathin C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>I<sub>2</sub> layered nanojunctions via ionic liquid with enhanced photocatalytic performance and mechanism insight [J]. Applied Catalysis, B. Environmental: An International Journal Devoted to Catalytic Science and Its Applications, 2016, 191: 235-245.
- [22] 黄有鹏,吴福礼,李兵,等.WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合光催化剂制备及其可见光催化性能 [J]. 复合材料学报, 2021, 38(12): 4265-4272.
- [23] Li H T, Li N, Wang M, et al. Synthesis of novel and stable g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> hybrid nanocomposites and their enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation [J]. Royal Society Open Science, 2018, 5(3): 171419. ■