

# W<sub>18</sub>O<sub>49</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合材料的制备及其光催化固氮性能研究

侯欣宇<sup>1</sup>, 刘建新<sup>1\*</sup>, 樊彩梅<sup>2</sup>, 王妮<sup>1</sup>

(1. 太原理工大学环境科学与工程学院, 山西 晋中 030600;

2. 太原理工大学化学与化工学院, 山西 太原 030024)

**摘要:** 为了提高 W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> 的可见光催化活性, 将高纯度 SiO<sub>2</sub> 与 W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> 简单地溶剂热合成, 通过使用 X 射线衍射仪 (XRD)、傅里叶变换红外光谱 (FT-IR)、扫描电子显微镜 (SEM) 和 X 射线光电子能谱 (XPS) 来解释复合材料的性能优势。结果表明, SiO<sub>2</sub> 和 W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> 在复合材料中共存, 产生了协同效应。由于 SiO<sub>2</sub> 具有高吸附基团和硅羟基, 作为载体实际上相当于一种固体分散剂将 W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> 微球均匀地固定在其表面并防止聚集, 保证 W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> 的更多活性位点暴露出来, 并促进电荷分离。W<sub>18</sub>O<sub>49</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合材料具有优异的吸附和光催化活性, 在温和条件下 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 的产率能达到 173.89 μmol/(g·h), 约为 W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> 的 3.3 倍。W<sub>18</sub>O<sub>49</sub>/SiO<sub>2</sub> 表现出良好的稳定性和可重用性, 这种新合成方法制备的 W<sub>18</sub>O<sub>49</sub>/SiO<sub>2</sub> 的较好分散性在提高可见光光催化活性方面也起着重要的作用。

**关键词:** SiO<sub>2</sub>; W<sub>18</sub>O<sub>49</sub>; 光催化; 固氮

中图分类号: O643

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)11-0190-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.11.032

## Preparation of W<sub>18</sub>O<sub>49</sub>/SiO<sub>2</sub> composite materials and performance in photocatalytic nitrogen fixation

HOU Xin-yu<sup>1</sup>, LIU Jian-xin<sup>1\*</sup>, FAN Cai-mei<sup>2</sup>, WANG Ni<sup>1</sup>

(1. College of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Jinzhong 030600, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** To enhance the visible light photocatalytic activity of W<sub>18</sub>O<sub>49</sub>, SiO<sub>2</sub> with a high-purity is produced via the precipitation method, and then a simple solvothermal synthesis is employed to composite SiO<sub>2</sub> with W<sub>18</sub>O<sub>49</sub>. The performance advantages of the composite materials are explained through using X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results indicate that SiO<sub>2</sub> and W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> coexist in the composite materials, generating a synergistic effect. Given the high adsorption groups and silanol groups, SiO<sub>2</sub> as a carrier, actually as a solid dispersant, fixes W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> microspheres uniformly on its surface to prevent them from aggregation, ensuring that more active sites of W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> are exposed, promoting charge separation. W<sub>18</sub>O<sub>49</sub>/SiO<sub>2</sub> composite materials exhibit excellent adsorption and photocatalytic activities, delivering a NH<sub>4</sub><sup>+</sup> yield of 173.89 μmol/(g·h) under mild conditions, approximately 3.3 times that W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> doing. Additionally, W<sub>18</sub>O<sub>49</sub>/SiO<sub>2</sub> demonstrates good stability and reusability. The better dispersion of W<sub>18</sub>O<sub>49</sub>/SiO<sub>2</sub> prepared via this new synthesis method also plays an important role in enhancing the visible light photocatalytic activity.

**Key words:** SiO<sub>2</sub>; W<sub>18</sub>O<sub>49</sub>; photocatalysis; nitrogen fixation

当今社会, 能源供应短缺和环境污染仍是人类面临的主要问题<sup>[1]</sup>, 光催化技术具有环保、节能、经济等优势成为当今研究的热点之一。氨 (NH<sub>3</sub>) 是化学工业和化肥生产的重要原料。在工业中最广泛应用的氨合成方法是哈伯-博施 (Haber-Bosch) 法, 在高温 (400~650℃) 和高压 (20~40 MPa) 下合成的氨生产消耗的能源约为人每年所用能源的 2%<sup>[2]</sup>, 造成了人为 CO<sub>2</sub> 的排放。为了减少 CO<sub>2</sub> 的排放和

减缓全球变暖速度, 研究人员正在积极寻找一种更可持续的合成氨技术。光催化<sup>[3]</sup>具有低能耗、来源丰富、反应条件温和等优势, 在催化研究领域备受青睐。催化固氮合成氨这种绿色途径近年来受到广泛关注, 但是由于氮氮三键很高的裂解能 (键能 941 kJ/mol)<sup>[4]</sup>, HOMO 轨道和 LUMO 轨道之间存在较大的能隙 (10.82 eV), 电子传输和 Lewis 酸碱反应受阻, 同时氮气分子较大的电离电位 (15.85 eV) 和

收稿日期: 2025-02-11; 修回日期: 2025-09-06

基金项目: 山西省科技合作交流专项项目 (202304041101040); 山西省基础研究计划资助项目 (202203021221058)

作者简介: 侯欣宇 (1999-), 女, 硕士生; 刘建新 (1989-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为光 (电) 催化技术在甲烷氧化、NO 资源化等方面的应用, 通讯联系人, liujx0519@163.com。

较负的电子亲和能(-1.9 eV)使其难以被氧化和还原<sup>[5]</sup>,这使得在常温常压的环境下将  $N_2$  还原为氨( $NH_3$ )变得十分复杂。为提高半导体光催化材料的催化效率,人们致力于开发经济、环保和高效的光催化氮气还原剂,包括  $TiO_2$  基材料、Bi 基材料、石墨相氮化碳材料、W 基材料等。

$W_{18}O_{49}$  具有特殊的三维结构,这种结构和表面氧空位的协同效应促进了其与反应物之间的强相互作用以及氧化物中的电子传输<sup>[6]</sup>。 $W_{18}O_{49}$  作为过渡金属氧化物,表面存在的丰富氧空位为反应提供充足的活性位点,增强了对表面物质的吸附能力,常被用作催化剂。然而  $W_{18}O_{49}$  的光催化活性弱、产氨率也达不到人们期待的效果及载流子易重组等不足。因此,已经提出了各种固定技术来克服这些缺点, $SiO_2$  已被接受为合适的载体来支撑催化剂。例如 Ullah 等<sup>[7]</sup> 制备了  $SiO_2@TiO_2$  杂化颗粒,与无载体的  $TiO_2$  相比, $SiO_2@TiO_2$  具有更强的光活性和良好的可回收性。 $SiO_2$  的结构有利于光散射和表面积的增加,而涂覆或与  $SiO_2$  结合可以改变光催化剂的表面特性,以增强反应物的表面吸附和催化剂的物理化学稳定性并实现良好的光催化活性<sup>[7]</sup>。

本文中让  $SiO_2$  作为良好的吸附剂,通过简单的溶剂热成功制备了高效的  $W_{18}O_{49}/SiO_2$  复合材料。通过 X 射线衍射仪(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、扫描电子显微镜(SEM)对合成样品进行了表征。在模拟阳光下评估了  $W_{18}O_{49}/SiO_2$  复合材料的光催化固氮性能,并测试了其稳定性和持续性。

## 1 实验部分

### 1.1 化学试剂

六氯化钨( $WCl_6$ , 99.0%)由上海麦克林生化科技有限公司提供,氢氧化钠(NaOH)由天津市光复科技发展有限公司提供,酒石酸钾钠( $C_4O_6H_4KNa$ , 99%)由天津市科密欧化学试剂有限公司提供,高纯氮气( $N_2$ ,  $\geq 99.999\%$ )和高纯氩气( $Ar$ ,  $\geq 99.999\%$ )由太原市泰能气体发展有限公司提供,所有试剂均直接使用,未经纯化。

### 1.2 光催化剂的制备

在室温下通过简单的一步醇解法合成光催化剂。首先,在 80 mL 乙醇溶液中加入 1.6 g  $WCl_6$  粉末,在磁力搅拌下搅拌 30 min,加入一定量的二氧化硅后继续搅拌 30 min,将溶液转移到 100 mL 聚四氟乙烯水热反应釜中,在 160℃ 下反应 6 h,自然冷却

至室温,抽滤,用乙醇和蒸馏水反复洗涤得到了固体,然后在 60℃ 下真空干燥 12 h。所得样品为  $x\% W_{18}O_{49}/SiO_2$ 。

### 1.3 表征

使用 GeminiSEM300 获得扫描电子显微镜(SEM)图像。X 射线衍射(XRD)数据是使用日本 Rigaku Miniflex 600 的 X 射线衍射仪获得的。拉曼测量是在 HORIBA HR800 拉曼光谱仪上进行的。X 射线光电子能谱(XPS)使用美国 Thermo Scientific K-Alpha 获得。光致发光光谱(PL)和瞬态光致发光(TRPL)光谱分别使用 Hitachi F7000 荧光计和 Edinburgh 仪器 FLS980 系列荧光光谱仪进行。紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)采用 Hitachi UH4150 型号的紫外-可见分光光度计进行测试并研究。Brunauer-Emmett-Teller 分析仪(BET)上通过氮吸附-脱附等温线测量分析样品的表面积和孔径分布。

### 1.4 光催化活性

在 300 W 的氙灯为光源照射下进行光催化合成氨性能测试。在反应器中加入 0.025 g 光催化剂和 100 mL 蒸馏水,向反应器中通入氮气 30 min 后,开启氙灯作为光源,在全光照射下进行光催化固氮。每小时取 10 mL 反应液分别加入 100  $\mu$ L 酒石酸钾钠( $KNaC_4H_6O_6$ , 500 g/L)、150  $\mu$ L 纳氏试剂混合均匀,静置 10 min 后采用 Varian Cary 50 UV-Vis 分光光度计测定  $NH_4^+$  在 420 nm 处的吸光度。

### 1.5 光电化学测量

电化学阻抗谱(EIS)和循环伏安(CV)曲线使用美国 Admiral 公司的 squid stat plus 1271 型电化学工作站进行测试。测试条件:0.5 mol/L  $Na_2SO_4$  的电解液,Ag/AgCl 电极、Pt 电极、工作电极三电极体系。

## 2 结果与讨论

### 2.1 光催化剂的表征

通过 X 射线衍射(XRD)分析研究了  $SiO_2$ 、 $W_{18}O_{49}$  和  $x\% W_{18}O_{49}/SiO_2$  复合材料的结构。结果如图 1 所示, $SiO_2$  对应于 101 面(JCPDS No 82~1 235),对于纯  $W_{18}O_{49}$ ,在 23.2°、24.4°、26.3°和 33.6°的  $2\theta$  值左右出现衍射峰,分别对应  $W_{18}O_{49}$  的(010)、(-502)、(-104)和(113)平面(JCPDS No 84~1 516)<sup>[8]</sup>,这些峰出现在  $x\% W_{18}O_{49}/SiO_2$  的复合材料中,归因于  $W_{18}O_{49}$  和  $SiO_2$ , $SiO_2$  的存在不会影响  $W_{18}O_{49}$  的晶相结构,且  $W_{18}O_{49}$  的尖峰强度显示制备

的样品具有良好的结晶度,复合材料  $W_{18}O_{49}/SiO_2$  也表现出  $W_{18}O_{49}$  的所有主要尖峰,揭示了  $W_{18}O_{49}$  的结构在复合材料形成过程中没有受到干扰峰型,可见样品的纯度较高。 $W_{18}O_{49}$  以 (010) 刻面取向为主的纳米线<sup>[9]</sup> 在相同的紫外和可见光照射条件下表现出更优异的光催化性能,得益于丰富的表面氧空位、窄带隙和强大的光学吸收能力,以及增强的电子/空穴分离速率。且随着复合物中  $SiO_2$  质量分数的增加,样品的衍射峰向较大角度偏移,这可能是由于 Si 将失去的电子转移到 W 上。为了确认样品的物相结构特征,对其进行拉曼光谱分析,各种 W—O 键的拉伸和弯曲模式的峰值出现在  $500\sim 1\,000\text{ cm}^{-1}$  范围内,大约  $825, 737\text{ cm}^{-1}$  处的峰分别归因于 W=O 键和 O—W—O 键的拉伸振动,  $1\,105\text{ cm}^{-1}$  处为 Si—O—Si 键的非对称伸缩振动峰,  $1\,633\text{ cm}^{-1}$  左右的窄峰归因于表面 O—H 拉伸和弯曲振动。对  $SiO_2$ 、 $W_{18}O_{49}$  和  $6\% W_{18}O_{49}/SiO_2$  样品进行 X 射线光电子能谱分析,分析其键和结构和化学状态。全谱图在

相应的位置可以观察到 W、O 和 Si 元素的特征峰。在 Si 2p 的 XPS 光谱中,  $SiO_2$  在  $103.34\text{ eV}$  处的单个 Si 2p 峰值,对应于  $Si^{4+}$ 。在 W 4f 的 XPS 光谱中,可以看出  $W_{18}O_{49}$  存在  $38.26, 36.1\text{ eV}$  的 2 个主峰<sup>[11]</sup>, 分别对应  $4f_{5/2}$  和  $4f_{7/2}$ , 对于复合后的  $6\% W_{18}O_{49}/SiO_2$  样品,观察到约  $0.1\text{ eV}$  向较高的 B. E. 偏移, W 4f 的结合能变化表明  $W_{18}O_{49}$  和  $SiO_2$  之间的相互作用, Nguyen 等<sup>[10]</sup> 还声称, W 4f 的结合能的 W—O 或 W=O 的取代,导致  $W_{18}O_{49}$  和  $SiO_2$  之间的相互作用可能在  $W_{18}O_{49}$  和  $SiO_2$  之间的边界层处。在 O 1s 的 XPS 光谱中,  $\sim 531\text{ eV}$  处的峰为晶体内与 W 原子结合的晶格氧 (W—O—W),  $6\% W_{18}O_{49}/SiO_2$  晶格中氧的强度显著增加,表明  $6\% W_{18}O_{49}/SiO_2$  表面负载了更多的  $SiO_2$ , 此外,复合后羟基氧电子结合能降低,表明 Si 晶格氧周围的电子更倾向于转移到  $6\% W_{18}O_{49}/SiO_2$  中的羟基氧上。 $\sim 533\text{ eV}$  处的峰为复合材料表面的羟基氧 (W—O—H), 进一步说明  $W_{18}O_{49}$  的成功制备<sup>[12]</sup>。

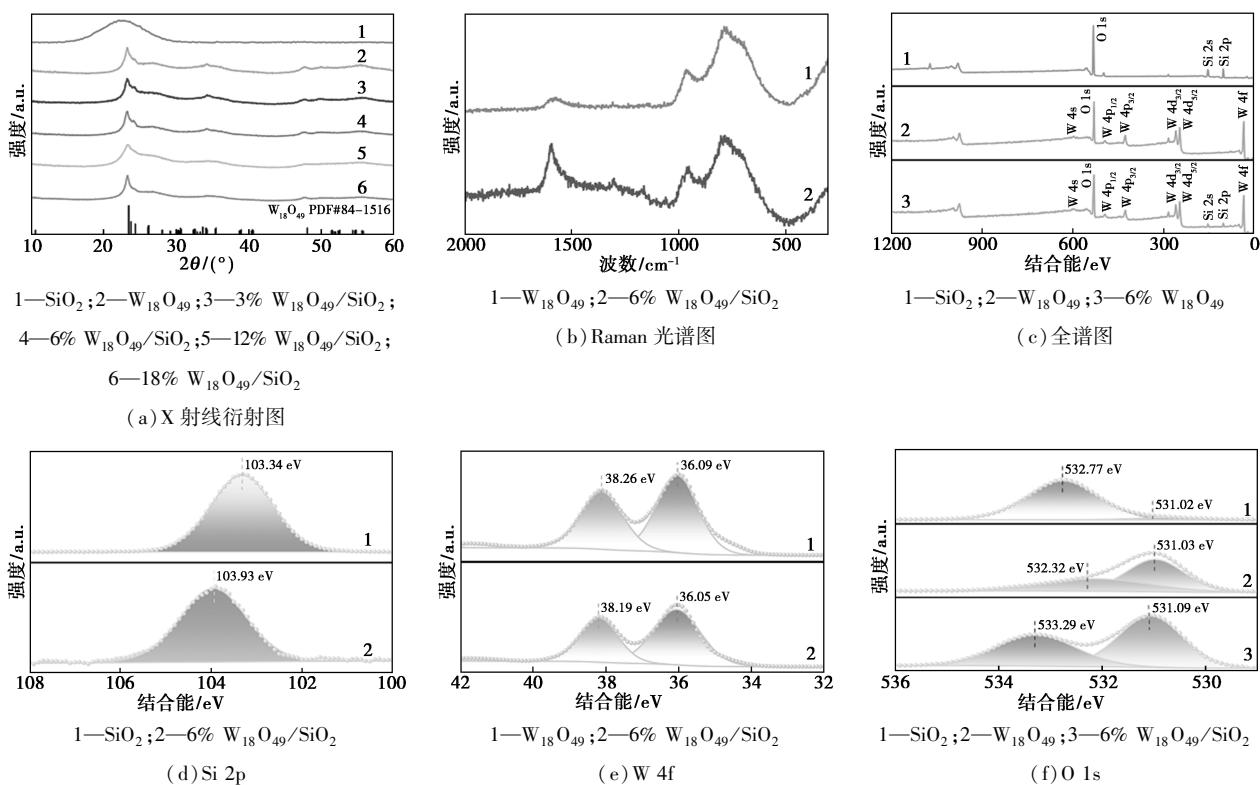


图 1  $x\% W_{18}O_{49}/SiO_2$  的表征图

对  $SiO_2$ 、 $W_{18}O_{49}$  和  $6\% W_{18}O_{49}/SiO_2$  样品的形态和微观结构通过扫描电子显微镜进行观察。图 2 展示了原始的  $SiO_2$ 、 $W_{18}O_{49}$  和  $6\% W_{18}O_{49}/SiO_2$  图像, 图 2(a) 中  $SiO_2$  粉末由很多呈球形的小颗粒所组成, 其多孔表面可以提供良好的吸附和较大的比表

面积, 这种高孔隙率材料适合作为纳米结构光催化剂的载体。图 2(b) 中  $W_{18}O_{49}$  为海胆状<sup>[13]</sup>, 这些纳米棒束生长在空心球体外部, 中空结构可以在壳中提供丰富的活性中心。图 2(c) 中  $W_{18}O_{49}$  和  $SiO_2$  二者存在紧密接触, 证实了  $6\% W_{18}O_{49}/SiO_2$  复合材料

的成功制备,负载的  $W_{18}O_{49}$  微球的分散性保持均匀, $SiO_2$  表面暴露出越来越多的孔隙,因此, $SiO_2$  可以作为固体分散剂有效地分散  $W_{18}O_{49}$  微球并防止其聚集,从而为  $N_2$  吸附和活化暴露出更多  $W_{18}O_{49}$  活性位点,改善了  $N_2$  吸附性能。

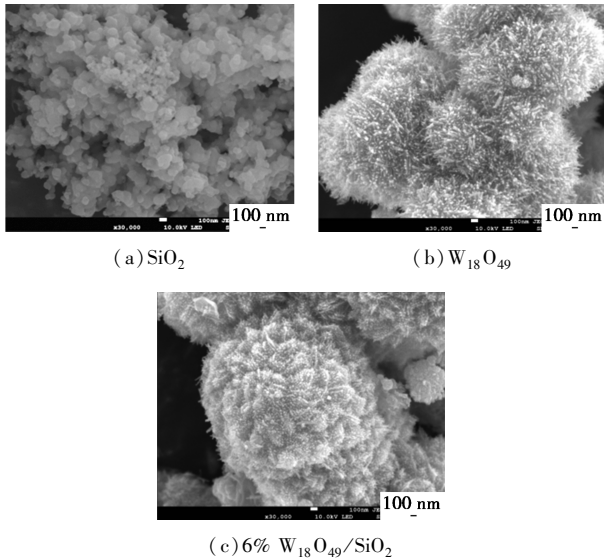


图 2 催化剂的 SEM 图像

## 2.2 光催化合成氨的活性

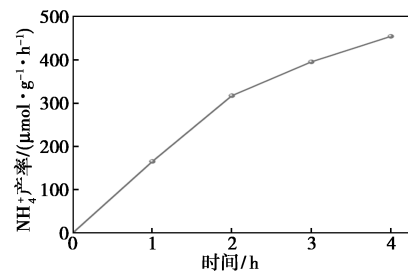
成功制备了 6%  $W_{18}O_{49}/SiO_2$  样品后,在全光的照射下在水中光催化固氮实验,用纳氏试剂测定目标产物的浓度,进而对光催化合成氨性能评价。如表 1 中纯  $SiO_2$  几乎活性为零,纯  $W_{18}O_{49}$  具有相对较低的  $NH_3$  产率[  $52 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$  ],原因是由于光生载流子容易复合。6%  $W_{18}O_{49}/SiO_2$  样品的光催化性能达到最高,为  $173.89 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ ,  $SiO_2$  和  $W_{18}O_{49}$  的复合使得光催化合成氨的活性大大提升,高光催化活性归因于  $SiO_2$  和  $W_{18}O_{49}$  的协同效应。当  $SiO_2$  过量时产氨率开始降低,这可能是由于过量的  $SiO_2$  颗粒聚集堆积在表面使得表面积降低,屏蔽了部分活性位点,从而限制了光催化活性<sup>[14]</sup>。为了进一步验证 6%  $W_{18}O_{49}/SiO_2$  的稳定性,将催化剂取出干燥后,重新放入水中持续 1 h 后测试  $NH_3$  的产率,如表 2 所示,在循环 4 次后催化剂依旧保持良好的活性。为验证 6%  $W_{18}O_{49}/SiO_2$  样品的光催化固氮持续实验,可以在图 3 中看到随时间增加氨产量也增长,4 h 时达到了  $472.93 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。为了排除环境因素中杂质的干扰,进行了在没有光照、不加  $N_2$ 、通入 Ar 气氛下的对照试验,由图 3 可知反应后体系中的氨产量都可忽略不计,这证明了反应体系的  $N_2$  和催化剂没有受到环境中杂质的干扰。

表 1  $SiO_2$ 、x%  $W_{18}O_{49}/SiO_2$  在全光照下的光催化合成性能

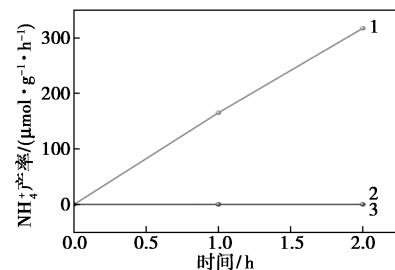
序号	催化剂	$NH_4^+$ 产率/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1})$
1	$SiO_2$	0
2	$W_{18}O_{49}$	52.00
3	3% $W_{18}O_{49}/SiO_2$	127.50
4	6% $W_{18}O_{49}/SiO_2$	173.89
5	12% $W_{18}O_{49}/SiO_2$	74.30
6	18% $W_{18}O_{49}/SiO_2$	62.50

表 2 6%  $W_{18}O_{49}/SiO_2$  的循环实验结果

循环次数	1	2	3	4
$NH_4^+$ 产率/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1})$	173.89	166.50	164.30	144.60



(a) 照射 4 h 后 6%  $W_{18}O_{49}/SiO_2$



1— $N_2$  气氛下光照;2—Ar 气氛下光照;3— $N_2$  气氛下无光照

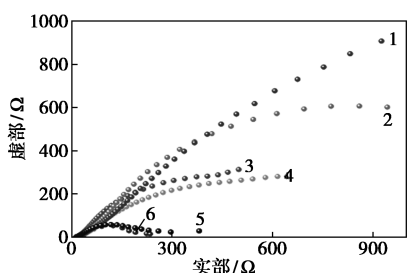
(b) 6%  $W_{18}O_{49}/SiO_2$

图 3 照射 4 h 后 6%  $W_{18}O_{49}/SiO_2$  的  $NH_4^+$  产率及对照实验

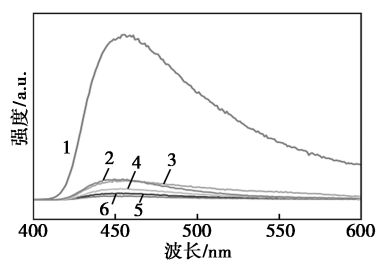
## 2.3 电化学测试

在光催化过程中电化学阻抗谱是用来描述电子迁移过程中遇到电阻的大小,通过施加交流电压确定  $SiO_2$ 、 $W_{18}O_{49}$  和 6%  $W_{18}O_{49}/SiO_2$  的电化学阻抗谱 (EIS) 响应,在图 4 中, $SiO_2$  和  $W_{18}O_{49}$  遇到的电阻很大,复合后的 6%  $W_{18}O_{49}/SiO_2$  样品的弧半径比其他材料要小,遇到的电阻小,光生电子传输速度快<sup>[15]</sup>。光致发光光谱 PL 反应光催化反应中光生载流子的分离和迁移速率,较高的分离率和电荷迁移率可以使更多的电子和空穴参与,反应荧光强度越低,分离效率越高, $SiO_2$  荧光发射强度很高,随着  $SiO_2$  的引入,复合材料的荧光强度明显降低,这可能是由于

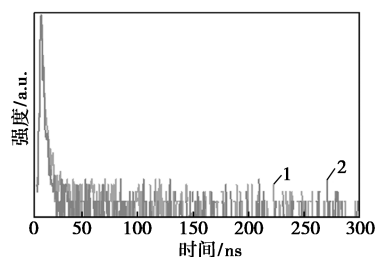
SiO<sub>2</sub> 与 W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> 相互作用导致电子和空穴快速分离, 更多的自由电子转移到催化剂表面参与氮还原反应。6% SiO<sub>2</sub>/W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> 的荧光发射强度最低, 可以进一步降低负载光催化剂中光生电子和空穴的复合速率, 显著提高了光生电子的利用效率<sup>[16]</sup>。在 TRPL 图中可以看出, 6% W<sub>18</sub>O<sub>49</sub>/SiO<sub>2</sub> 的载流子衰减寿命为 0.621 7 ns, 比 W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> 的 0.289 7 ns 更长 (表 3), 说明 SiO<sub>2</sub> 的复合可以赋予 W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> 电子储存能力, 载流子的复合被有效抑制。



1—SiO<sub>2</sub>; 2—W<sub>18</sub>O<sub>49</sub>; 3—18% W<sub>18</sub>O<sub>49</sub>/SiO<sub>2</sub>; 4—12% W<sub>18</sub>O<sub>49</sub>/SiO<sub>2</sub>; 5—3% W<sub>18</sub>O<sub>49</sub>/SiO<sub>2</sub>; 6—6% W<sub>18</sub>O<sub>49</sub>/SiO<sub>2</sub>  
(a) 电化学阻抗谱图



1—SiO<sub>2</sub>; 2—W<sub>18</sub>O<sub>49</sub>; 3—18% W<sub>18</sub>O<sub>49</sub>/SiO<sub>2</sub>; 4—12% W<sub>18</sub>O<sub>49</sub>/SiO<sub>2</sub>; 5—3% W<sub>18</sub>O<sub>49</sub>/SiO<sub>2</sub>; 6—6% W<sub>18</sub>O<sub>49</sub>/SiO<sub>2</sub>  
(b) PL 图



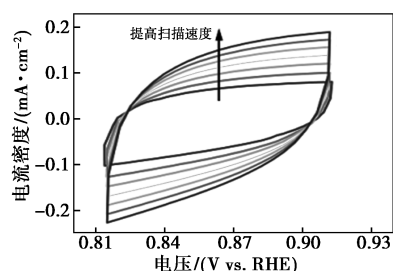
1—W<sub>18</sub>O<sub>49</sub>; 2—6% W<sub>18</sub>O<sub>49</sub>/SiO<sub>2</sub>  
(c) TRPL 图

图 4 催化剂的电化学测试

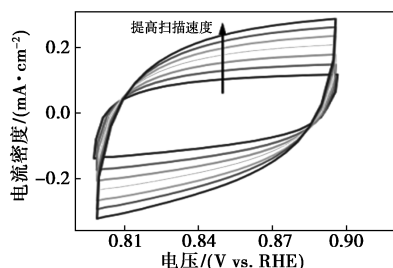
表 3 W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> 和 6% W<sub>18</sub>O<sub>49</sub>/SiO<sub>2</sub> 计算得到的平均荧光寿命

样品	T <sub>1</sub> /ns	A <sub>1</sub> /%	T <sub>2</sub> /ns	A <sub>2</sub> /%	T <sub>m</sub> /ns
W <sub>18</sub> O <sub>49</sub>	0.2894	60.81	0.0122	39.19	0.2897
6% W <sub>18</sub> O <sub>49</sub> /SiO <sub>2</sub>	0.6216	87.64	0.0253	12.36	0.6217

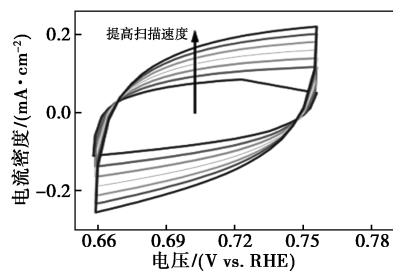
循环伏安法 (CV) 是一种用于研究电活性物质的多功能电分析技术。由图 5 可知, 随着扫描速率的增加, 峰值强度越来越强, 说明法拉第反应受电荷扩散控制, CV 曲线面积变大, 表明材料的比电容特性较好。SiO<sub>2</sub> 的 C<sub>dl</sub> 值为 16.85 mF/cm<sup>2</sup>, W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> 的 C<sub>dl</sub> 值为 13.8 mF/cm<sup>2</sup>, 6% W<sub>18</sub>O<sub>49</sub>/SiO<sub>2</sub> 的 C<sub>dl</sub> 值为 20.47 mF/cm<sup>2</sup>, 可知 6% W<sub>18</sub>O<sub>49</sub>/SiO<sub>2</sub> 具有最高的电化活性表面积, 提供了大量的活性位点, 从而提高了反应效率<sup>[17-18]</sup>。



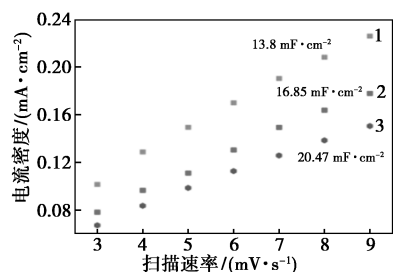
(a) 6% W<sub>18</sub>O<sub>49</sub>/SiO<sub>2</sub> 的 CV 曲线图



(b) W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> 的 CV 曲线图



(c) SiO<sub>2</sub> 的 CV 曲线图



1—W<sub>18</sub>O<sub>49</sub>; 2—SiO<sub>2</sub>; 3—6% W<sub>18</sub>O<sub>49</sub>/SiO<sub>2</sub>

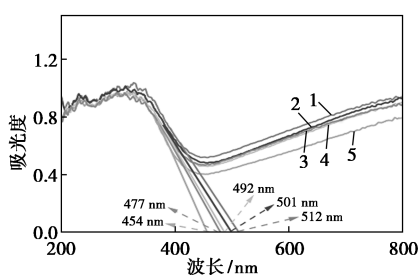
(d) CV 曲线的测试速率与电流密度之间的关系

图 5 催化剂的 CV 曲线图和 CV 曲线的测试速率与电流密度之间的关系

## 2.4 光学性能

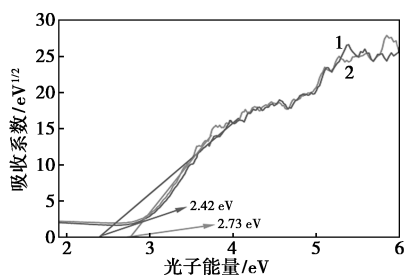
UV-Vis-DRS 是测量催化剂光强度吸收和响应

范围的,所有制备的样品都在 400~600 nm 范围内均具有较强的光吸收能力,由图 6 得知,随着复合样品  $W_{18}O_{49}/SiO_2$  中  $SiO_2$  比例的增加,样品的吸收边缘由 454 nm 红移至 512 nm,不仅对紫外光有较强的吸收能力,对可见光和近红外光均有较好的吸收。Tauc 图由 UV-Vis-DRS 转换而得,依据 Kubelka-Munk 公式计算得出催化剂带隙,可知 6%  $W_{18}O_{49}/SiO_2$  的带隙(2.42 eV)比  $W_{18}O_{49}$ (2.73 eV)的带隙更窄。复合样品 6%  $W_{18}O_{49}/SiO_2$  的带隙宽度减小,有利于光生电子的传输,大大增加样品的光催化产氨效率。



1—6%  $W_{18}O_{49}/SiO_2$ ; 2—3%  $W_{18}O_{49}/SiO_2$ ;  
3—18%  $W_{18}O_{49}/SiO_2$ ; 4—12%  $W_{18}O_{49}/SiO_2$ ; 5— $W_{18}O_{49}$

(a) UV-Vis DRS 曲线

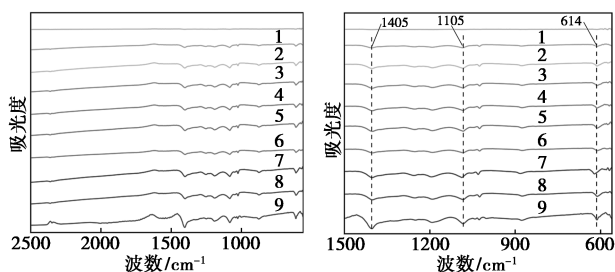


1—6%  $W_{18}O_{49}/SiO_2$ ; 2— $W_{18}O_{49}$

(b) Tauc 图

图 6 催化剂的光学性能图

利用 FT-IR 光谱法研究了 6%  $W_{18}O_{49}/SiO_2$  的表面化学成分。如图 7 所示,出现在 500~1 000  $cm^{-1}$



(a) 原位 FT-IR 光谱

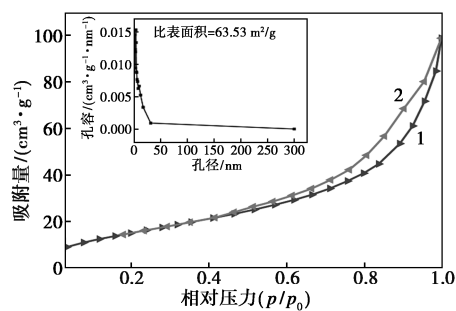
(b) 在 400~1 500  $cm^{-1}$  的原位 FT-IR 光谱

- 1—吸附 10 min; 2—吸附 20 min; 3—吸附 30 min;  
4—光照 10 min; 5—光照 20 min; 6—光照 30 min;  
7—光照 40 min; 8—光照 50 min; 9—光照 60 min

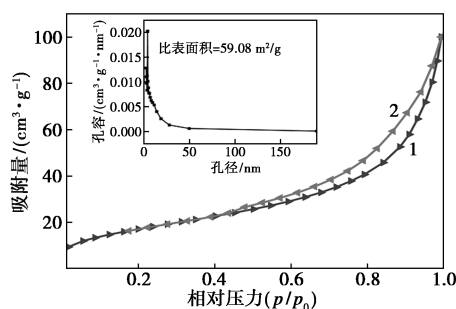
图 7 6%  $W_{18}O_{49}/SiO_2$  的原位 FT-IR 光谱

范围内的是各种 W—O 键的拉伸和弯曲模式<sup>[19]</sup>, 1 105  $cm^{-1}$  处为 Si—O—Si 键的非对称伸缩振动峰<sup>[20]</sup>, 在 1 405  $cm^{-1}$  处的峰可归因于在  $N_2$  和水存在下  $NH_4^+$  的特征吸收<sup>[21]</sup>, 1 622  $cm^{-1}$  处的宽峰归因于水分子的弯曲振动, 随着光照时间的延长, 强度逐渐增加。

为了研究  $W_{18}O_{49}$  和 6%  $W_{18}O_{49}/SiO_2$  的孔结构及比表面积, 对其进行  $N_2$  吸-脱附测试, 如图 8 所示,  $W_{18}O_{49}$  和 6%  $W_{18}O_{49}/SiO_2$  等温线趋势走向类似, 呈现为 IV 型等温线, H3 型回滞环表明材料中存在介孔结构, 利用 BET 多点法的二常数公式得到  $W_{18}O_{49}$  和 6%  $W_{18}O_{49}/SiO_2$  的比表面积分别为 59.08、63.53  $m^2/g$ , 较大的表面积使得样品具有更强的吸附能力<sup>[22]</sup>, 为光催化过程提供更多的反应位点。



(a) 6%  $W_{18}O_{49}/SiO_2$



(b)  $W_{18}O_{49}$

- 1—氮气吸附等温线; 2—氮气解吸等温线

图 8 6%  $W_{18}O_{49}/SiO_2$  和  $W_{18}O_{49}$  的氮气吸附-解吸等温线

## 2.5 光催化合成氨机制

$SiO_2$  基核壳纳米复合材料具有良好的吸附性能, 主要得益于在孔结构、表面积、形态及催化剂反应性等方面, 它的吸附性能有助于有机分子的轻松吸附及其转移到  $W_{18}O_{49}$  的活性位点上, 通过  $SiO_2$  与  $W_{18}O_{49}$  表面的紧密相互作用, 其电荷转移使得界面处更快的电荷载流子分离和转运, 抑制电子-空穴复合, 从而提高了光活性<sup>[23]</sup>。因此, 基于上述实验

结果和讨论,提出了  $W_{18}O_{49}/SiO_2$  的光催化机理,如图 9 所示。暴露(010)面的  $W_{18}O_{49}$  被  $SiO_2$  微球均匀地固定在表面,使  $W_{18}O_{49}$  的更多活性位点暴露出来,通过电子转移到  $W_{18}O_{49}$  的晶格捕获位点进一步有效地分离了电荷载流子。通过紫外-可见漫反射分光光度计分析了所制备催化剂的光学性质,纯  $W_{18}O_{49}$  在紫外光照射下显示出良好的吸收。 $W_{18}O_{49}$  的吸收带边缘为 454 nm。与纯  $W_{18}O_{49}$  相比, $W_{18}O_{49}/SiO_2$  复合材料的吸带发生了轻微的红移,为 512 nm,表明复合材料的带隙略有减小。通过光致发光(PL)光谱等表征更好地证实了光诱导载流子的分离。有文献报道<sup>[9]</sup>,认为暴露的(010)刻面取向为主的纳米线有利于电荷分离和转移,其导电带上的电子( $e^-$ )在暴露的(010)面上表现出更高的还原性产生  $O_2^-$ ,并且价带上的空穴( $h^+$ )与  $SiO_2$  表面的  $H_2O$  或  $OH^-$  反应生成  $\cdot OH$ 。综上所述, $W_{18}O_{49}/SiO_2$  复合材料优异的光催化活性可归因于  $SiO_2$  和  $W_{18}O_{49}$  的协同作用。

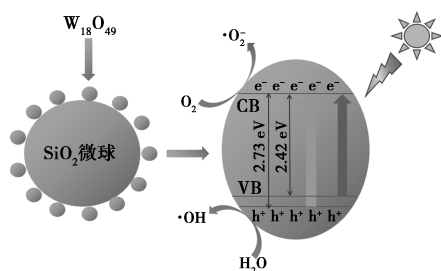


图 9  $W_{18}O_{49}/SiO_2$  的光催化性能提升机制

### 3 结论

在这项研究中,溶剂热法成功制备了  $W_{18}O_{49}/SiO_2$  复合光催化剂。结果证实, $SiO_2$  在提高光催化性能方面发挥了重要作用,因为  $SiO_2$  和  $W_{18}O_{49}$  之间存在协同效应。 $SiO_2$  的存在,使  $W_{18}O_{49}/SiO_2$  表面粗糙度增加,提供了过多的活性位点和大的表面积,促进了光生电荷的迁移和分离。当  $W_{18}O_{49}/SiO_2$  的质量比为 6% 时,光催化性能达到  $173.89 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ ,约为  $W_{18}O_{49}$  的 3.3 倍。循环实验表明, $W_{18}O_{49}/SiO_2$  复合光催化剂具有优异的稳定性。这项工作提供了一种构建复合光催化剂的简单方法,用于提高光催化固氮性能,也有望在实际应用中具有巨大潜力。

### 参考文献

[1] Sharma S K, Kumar A, Sharma G, *et al.* MXenes based nano-heterojunctions and composites for advanced photocatalytic environmental

detoxification and energy conversion: A review [J]. *Chemosphere*, 2022, 291: 132923.

- [2] Liu H Z. Ammonia synthesis catalyst 100 years: Practice, enlightenment and challenge [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2014, 35 (10): 1619-1640.
- [3] Chen X M, Chen P Y, Yang S M, *et al.* Recent advances in bismuth oxyhalides photocatalysts and their applications [J]. *Nanotechnology*, 2022, 34(5): 052001.
- [4] Guo C X, Ran J R, Vasileff A, *et al.* Rational design of electrocatalysts and photo (electro) catalysts for nitrogen reduction to ammonia ( $NH_3$ ) under ambient conditions [J]. *Energ Environ Sci*, 2018, 11(1): 45-56.
- [5] Kim S, Kim K H, Oh C, *et al.* Artificial photosynthesis for high-value-added chemicals: Old material, new opportunity [J]. *Carbon Energy*, 2021, 4(1): 21-44.
- [6] Karim W, Spreafico C, Kleibert A, *et al.* Catalyst support effects on hydrogen spillover [J]. *Nature*, 2017, 541(7635): 68-71.
- [7] Ullah S, Ferreira-Neto E P, Pasa A A, *et al.* Enhanced photocatalytic properties of core@ shell  $SiO_2@TiO_2$  nanoparticles [J]. *Appl Catal B-Environ*, 2015, 179: 333-343.
- [8] 张菁源.  $W_{18}O_{49}@ZnIn_2S_4$  复合光热催化剂产氢性能及机理的研究 [D]. 上海: 上海师范大学, 2024.
- [9] Hai G, Huang J, Jie Y, *et al.* Unveiling the relationships between (010) facets-orientation growth and photocatalytic activity in  $W_{18}O_{49}$  nanowires [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 820: 153127.
- [10] Nguyen T V, Kim K J, Yang O B. Photocatalytic water decomposition for hydrogen production over silicotungstic acid-silica photocatalyst [J]. *J Photochem Photobiol A*, 2005, 173: 56-63.
- [11] Dong G J, Huang X J, Bi Y P. Anchoring black phosphorus quantum dots on Fe-doped  $W_{18}O_{49}$  nanowires for efficient photocatalytic nitrogen fixation [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61(30): e202204271.
- [12] Choi H G, Jung Y H, Kim D K. Solvothermal synthesis of tungsten oxide nanorod/nanowire/nanosheet [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, 88(6): 1684-1686.
- [13] Zhan P Z, Rong D T, Ling L, *et al.*  $W_{18}O_{49}$ -based photocatalyst: Enhanced strategies for photocatalysis employment [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 319: 124028.
- [14] Ma H Y, Tan Y Q, Liu Z F, *et al.* 3D urchin-like CuO modified  $W_{18}O_{49}$  nanostructures for promoted photocatalytic hydrogen evolution under visible light [J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(1): 104-115.
- [15] Swain G, Sultana S, Parida K. One-pot-architected Au-nanodot-promoted  $MoS_2/ZnIn_2S_4$ : A novel p-n heterojunction photocatalyst for enhanced hydrogen production and phenol degradation [J]. *Inorg Chem*, 2019, 58(15): 9941-9955.
- [16] Cao Y, Wang G R, Ma Q X, *et al.* An amorphous nickel boride-modified  $Zn_xCd_{1-x}S$  solid solution for enhanced photocatalytic hydrogen evolution [J]. *Dalton T*, 2020, 49(4): 1220-1231.

(下转第 202 页)

- tion and stitching of graphene oxide with ethylenediamine for composites application [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1 (4): 1349–1358.
- [14] Chen P P, Hao L, Wu W J, *et al.* Polymer-inorganic hybrid proton conductive membranes; Effect of the interfacial transfer pathways [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 212: 426–439.
- [15] Prapainainar P, Du Z H, Kongkachuichay P, *et al.* Mordenite/Nafion and analcime/Nafion composite membranes prepared by spray method for improved direct methanol fuel cell performance [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 421: 24–41.
- [16] Guo Z, Perez-Page M, Chen J, *et al.* Recent advances in phosphoric acid-based membranes for high-temperature proton exchange membrane fuel cells [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 63: 393–429.
- [17] Xiao L, Zhang H, Scanlon E, *et al.* High-temperature polybenzimidazole fuel cell membranes via a sol-gel process [J]. *Chemistry of Materials*, 2005, 17: 5328–5333.
- [18] Wang S, Zhao C J, Ma W J, *et al.* Preparation and properties of epoxy-cross-linked porous polybenzimidazole for high temperature proton exchange membrane fuel cells [J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 411/412: 54–63.
- [19] Acar O, Sen U, Bozkurt A, *et al.* Proton conducting membranes based on Poly (2, 5-benzimidazole) (ABPBI)-Poly (vinylphosphonic acid) blends for fuel cells [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34(6): 2724–2730.
- [20] Jalili J, Borsacchi S, Tricoli V. Proton conducting membranes in fully anhydrous conditions at elevated temperature: Effect of Nitrilotris (methylenephosphonic acid) incorporation into Nafion and poly (styrenesulfonic acid) [J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 469: 162–173. ■

## (上接第 189 页)

- [20] Nikoshvili L Z, Shkerina K N, Bykov A V, *et al.* Mono- and bimetallic nanoparticles stabilized by an aromatic polymeric network for a Suzuki cross-coupling reaction [J]. *Nanomaterials*, 2021, 12 (1): 94.
- [21] Rai R K, Gupta K, Tyagi D, *et al.* Access to highly active Ni-Pd bimetallic nanoparticle catalysts for C—C coupling reactions [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2016, 6(14): 5567–5579.
- [22] Wang Q, O'Hare D. Recent advances in the synthesis and application of layered double hydroxide (LDH) nanosheets [J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(7): 4124–4155.
- [23] Dong Z, Gao P, Xiao Y, *et al.* Pd-Co nanoparticles supported on calcined Mg-Fe hydrotalcites for the Suzuki-Miyaura reaction in water with high turnover numbers [J]. *Catalysts*, 2019, 9(12): 1061.
- [24] Guo W, Dun C, Yu C, *et al.* Mismatching integration-enabled strains and defects engineering in LDH microstructure for high-rate and long-life charge storage [J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 1409.
- [25] Van Vaerenbergh B, De Vlieger K, Claeys K, *et al.* The effect of the hydrotalcite structure and nanoparticle size on the catalytic performance of supported palladium nanoparticle catalysts in Suzuki cross-coupling [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2018, 550: 236–244.
- [26] Kuila T, Bose S, Mishra A K, *et al.* Chemical functionalization of graphene and its applications [J]. *Progress in Materials Science*, 2012, 57(7): 1061–1105.
- [27] Wang R, Yang Z, Yang B, *et al.* Superior cycle stability and high rate capability of Zn-Al-In-hydrotalcite as negative electrode materials for Ni-Zn secondary batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 251: 344–350.
- [28] Lin Z, Ma Y, Hu C, *et al.* Molecular intercalated graphene oxide with finely controllable interlayer spacing for fast dye separation [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 677: 132437.
- [29] 单媛媛, 于畅, 张旭, 等. Ru/NiAl-LDH-o-CNTs 乳液催化剂的制备及其苯甲醇选择氧化性能 [J]. *新型炭材料*, 2018, 33(2): 109–115.
- [30] Shaikh N, Pamidimukkala P. Magnetic chitosan stabilized palladium nanostructures; Potential catalysts for aqueous Suzuki coupling reactions [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 183: 1560–1573. ■

## (上接第 196 页)

- [17] Guo H, Pan L, Gao M, *et al.* Electronic structure modulating of  $W_{18}O_{49}$  nanospheres by niobium do for efficient hydrogen evolution reaction [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2024, 30 (71): e202403043.
- [18] Zhao Y, Tang Q, He B, *et al.* Mo incorporated  $W_{18}O_{49}$  nanofibers as robust electrocatalysts for high-efficiency hydrogen evolution [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42 (21): 14534–14546.
- [19] Bhuyan B, Paul B, Dhar S S, *et al.* Facile hydrothermal synthesis of ultrasmall  $W_{18}O_{49}$  nanoparticles and studies of their photocatalytic activity towards degradation of methylene blue [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2017, 188: 1–7.
- [20] Murashkevich A N, Lavitskaya A S, Barannikova T I, *et al.* Infrared absorption spectra and structure of  $TiO_2$ - $SiO_2$  composites [J]. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2008, 75(5): 730–734.
- [21] Yang J, Guo Y, Jiang R, *et al.* High-efficiency “working-in-tandem” nitrogen photofixation achieved by assembling plasmonic gold nanocrystals on ultrathin titania nanosheets [J]. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 8497–8508.
- [22] Yu C, He H, Liu X, *et al.* Novel  $SiO_2$  nanoparticle-decorated BiOCl nanosheets exhibiting high photocatalytic performances for the removal of organic pollutants [J]. *Chin J Catal*, 2019, 40: 1212–1221.
- [23] Zheng Y, Cai J, Lv K, *et al.* Hydrogen peroxide assisted rapid synthesis of  $TiO_2$  hollow microspheres with enhanced photo catalytic activity [J]. *Appl Catal B-Environ*, 2014, 147: 789–795. ■