

# 水热法合成 Ag 掺杂 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 光催化剂及其性能研究

王俊海, 李国龙, 陈 姚, 李雅静, 许明智  
(滁州学院 材料与化学工程学院, 安徽 滁州 239000)

**摘 要:**以钨酸钠、硝酸铋和硝酸银为原料,采用水热法合成了 Ag 掺杂  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  ( $\text{Ag}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ) 光催化剂,并利用 SEM、EDS、XRD、BET 等手段对其进行表征分析.以亚甲基蓝(MB)为目标降解物(10 mg/L),在 300 W 氙灯(模拟太阳光)下评价了  $\text{Ag}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  对 MB 的光催化降解性能.实验结果表明:相比纯相  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ,  $\text{Ag}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  具有更好的催化活性,掺杂 3% Ag 复合材料光催化效果最佳,可见光下照射时间 210 min, MB 降解率高达 92.91%.

**关键词:**  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ; 光催化剂; 亚甲基蓝; 水热法  
**中图分类号:** X703.1 **文献标识码:** A

**文章编号:** 1673-1670(2023)02-0033-04

## 0 引言

亚甲基蓝(MB)是一种芳香杂环化合物,噻嗪类染料,广泛应用于疾病治疗、工业生产、氧化还原反应指示剂和生物染色剂等<sup>[1-4]</sup>.含 MB 的染印工业废水处理不当,将对生态环境造成极大的污染与破坏,危害人类健康.因此,对工业废水中 MB 的深度降解处理显得尤为重要.

目前较为常见有效的工业染料废水处理方法有物化处理、生物处理、光催化处理等,由于化工染料废水溶液中常含有较多的有机芳香族化合物且化学性能稳定,传统的物理吸附法、生物处理法等难以进行完全脱色与降解.随着纳米技术与光催化剂应用基础研究的不断深入,光催化剂以其超低成本、高效率、降解处理后无二次污染危害等显著优势逐渐成为有机污染物降解研究的热点<sup>[5]595,[6],[7]5010,[8]124098,[9]49</sup>.

传统的  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$  等由于其禁带宽度、较低电子-空穴对分离效率等问题限制了它们的应用发展.禁带宽度窄(2.8 eV)、化学性质稳定、光催化活性强的  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  吸引了众多学者的关注.通过对  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  形貌调控<sup>[5]597,[10-12]</sup>、离子掺杂<sup>[13-15]</sup>、构建复合结构<sup>[7]5004,[8]124098,[9]60,[16-18]</sup>等改性方法,显著地提高了纳米材料  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的光催化活性.

笔者采用水热法制备了片状球型  $\text{Ag}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ,并对样品进行了 XRD、SEM、EDS、BET 等表征分析,研究了不同 Ag 掺杂量对  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  表面形貌和 MB 光催化反应的影响,并对其催化降解 MB 进行

了机理分析.

## 1 实验

### 1.1 $\text{Ag}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 制备

具体步骤:称量 2 mmol 的  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  和 1 mmol 的  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  溶解于 60 mL 的去离子水中,通过 pH 计调节溶液 pH = 7.磁力搅拌条件下,向上述混合溶液加入一定量的硝酸银固体,接着搅拌 40 min.将得到的白色悬浊液转移到 100 mL 水热反应釜中,填充度为 80%,旋紧后放入烘箱内 160 °C 保温 12 h,实验结束后先后依次用去离子水、无水乙醇洗涤白色沉淀,然后将沉淀在 80 °C 条件下干燥 4 h 得到最终产物.

本实验所用化学试剂均为分析纯,未经过纯化处理.前驱体溶液 pH 值通过 NaOH 溶液调节,Ag 掺杂量 ( $n(\text{Ag})/n(\text{Bi}_2\text{WO}_6)$ ) 分别为 3%、5%、10% 和 15%.

### 1.2 结构表征

物相结构(XRD)采用德国 Bruker 的 D8 Advance 型 X 射线衍射仪(参数:扫描范围从 10° 到 80°,步速为 0.02 °/s)进行表征,表面形貌(SEM)采用日本 JEOL 的 JSM-LV6510LV 型扫描电子显微镜进行表征,化学组分(EDS)采用美国 Thermo Fisher 的 NS7 型能谱仪进行分析,比表面积(BET)采用美国 Micromeritics 的 Gemini V2380 型全自动比表面积和孔隙分析仪测定,光催化性能采用 XPA-7 型光化学反应仪进行评价,MB 溶液吸光度

(A)采用美国 Agilent 的 Cary 100 型紫外-可见分光光度计进行测定。

### 1.3 光催化实验

笔者在室温下,以氙灯(300 W)作为光源模拟太阳光,通过降解 MB(10 mg/L)溶液来评价 Ag 掺杂  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的光催化性能. 经过 30 min 暗反应使纳米催化剂与 MB 达到吸附-脱附平衡后,将模拟光源(氙灯)打开进行 MB 光降解反应. 每隔 30 min 移取 5 mL 混合液进行离心,离心液上清液的吸光度采用紫外-可见分光光度计测定,MB 降解率可由公式(1)计算.

$$\eta = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, $\eta$ 、 $C_0$  和  $C$  对应 MB 降解率、初始浓度和光降解任意时刻  $t$  的浓度.

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{Ag}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 物相分析

不同 Ag 掺杂量的  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的 XRD 图谱如图 1 所示. 谱图显示产物衍射峰  $2\theta$  为  $28.52^\circ$ 、 $33.04^\circ$ 、 $47.13^\circ$ 、 $55.96^\circ$ 、 $58.78^\circ$ 、 $68.85^\circ$ 、 $76.17^\circ$ 、 $78.35^\circ$ , 分别对应晶面 (131)、(200)、(202)、(331)、(262)、(400)、(103)、(204). 所有衍射峰与  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  标准卡片(No. 39-0256)完全一致,没有杂质峰出现. 所得产品属于正交相钨铋结构,尖锐的衍射峰显示样品具有良好的结晶性. 由图 1 可以看出,Ag 掺杂没有改变  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的晶体结构,但在 XRD 图谱中没

有 Ag 特征峰,主要是因为 Ag 掺杂量较少,  $\text{Ag}^+$  替代  $\text{Bi}^{3+}$  进入晶格,以固溶体的形式存在<sup>[19]</sup>.

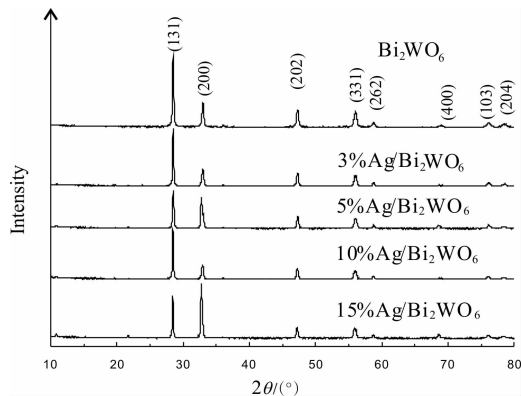


图 1 不同 Ag 掺杂量的  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的 XRD 谱

### 2.2 $\text{Ag}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的形貌及 EDS 分析

图 2 为  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  与 Ag 掺杂  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的扫描电子显微镜谱图(SEM). 由图 2(a)可以看出:纯相  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  由分布均匀的纳米薄片组成,Ag 掺杂后改变了产物的形貌;3% Ag 掺杂的  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  形貌是由厚度均匀的二维纳米薄片自组装直径约  $2 \mu\text{m}$  的微球结构,微球尺寸均一,分散性较好(图 2(b));随着 Ag 掺杂量增多, $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  微球结构遭到破坏,纳米片逐渐增厚(图 2(c)、图 2(d));Ag 掺杂量为 15% 时,产物的微球结构被完全破坏,纳米片加厚并出现较为严重的团聚现象(图 2(e)). 图 2(f) 为 3%  $\text{Ag}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的 EDS 图谱,由图谱可知,产物里含有 W、Bi、O、Ag 和 Pt 元素,其中 Pt 元素为样品喷金时引入,结果说明 Ag 元素已经掺杂到  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  中.

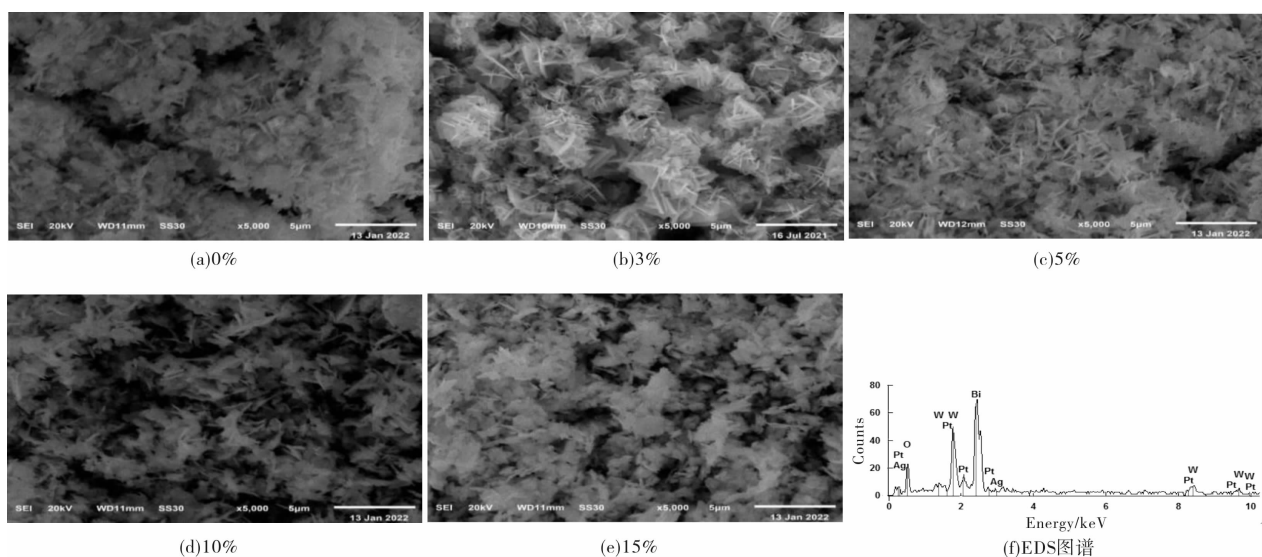


图 2 不同 Ag 掺杂量的  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  SEM 照片

### 2.3 BET 表征结果

表 1 为产物的 BET 测试结果. 由表 1 可以看出,Ag 的掺杂极大地提高了  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的比表面积,

其中 3%  $\text{Ag}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  比表面积最大,达到  $47.2179 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,吸附能力强,产生的光生电子和空穴对多,这恰好与其光催化活性的分析结果相吻合.

表 1 催化剂 BET 分析结果

Samples	Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub>	3% Ag/Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub>	5% Ag/Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub>	10% Ag/Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub>	15% Ag/Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub>
Specific surface area/(m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> )	14.731 7	47.217 9	36.383 8	35.730 8	25.566 8

2.4 Ag/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 光催化性能分析

不同 Ag 掺杂量 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 对 MB 的光催化降解曲线如图 3 所示. 由曲线可知, 在暗吸附阶段对 MB 的吸附率 3% Ag/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 高达 39.5%, 而纯相 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 仅约 11.3%, 主要是因为 Ag 掺杂后 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 的形貌更为规整、分散度提高、比表面积增大, 进一步增强了 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 对 MB 的吸附性; 可见光照射 210 min 后 MB 的降解率分别为 47.06%、92.91%、82.95%、88.04%、90.54%, 说明适量 Ag 掺杂能够提高 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 对 MB 的催化活性, 且 3% Ag/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 光催化活性最佳, 这主要归因于 3% Ag/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 具有较大的比表面积、较高的分散度和光生电子-空穴对利用率. 但是随着 Ag 掺杂量逐渐增大, Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 的光催化反应效果反而发生明显的下降, 可能是因为 Ag 掺杂量高于 3% 时会降低界面电子转移, 从而促进光生电子-空穴对复合<sup>[20]</sup>, 从而导致了 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 催化氧化效果下降. 图 4 为不同 Ag 掺杂量 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 光催化降解 MB 动力学拟合曲线, 由图可知拟合方程的相关线性系数 R<sup>2</sup> 都大于 0.99, 说明 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 光催化降解反应符合反应动力学 Langmuir-Hinshelwood 模型<sup>[21-22]</sup>, 其一级动力学方程为

$$\ln \left( \frac{C}{C_0} \right) = -K_t \cdot t \quad (2)$$

式中, C<sub>0</sub>、C 分别对应 MB 初始浓度和光降解任意时刻 t 的浓度.

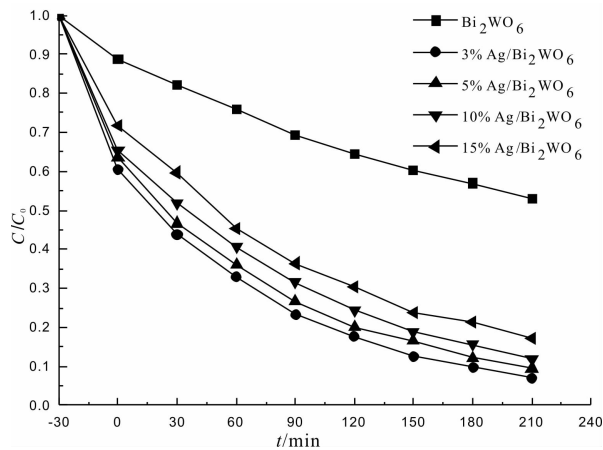


图 3 不同 Ag 掺杂量 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 对 MB 的光催化降解曲线

2.5 催化机理分析

图 5 为 Ag/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 光催化反应降解 MB 的作用机理. 可见光照射下当 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 获得大于其禁带宽度能量时, 价带中电子被激发跃迁到导带, 而价带上则留下空穴(h<sup>+</sup>)形成电子-空穴对. e<sup>-</sup> 转移至

Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 表面, 分别与吸附氧和 Ag 反应形成 ·O<sub>2</sub><sup>-</sup> 和 Ag(e<sup>-</sup>), MB 在氧化性很强的 OH·、h<sup>+</sup> 和 ·O<sub>2</sub><sup>-</sup> 等自由基的作用下分解为 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O, 掺杂的 Ag 可以直接捕获 e<sup>-</sup>, 降低了光生电子-空穴对的复合效率, 同时加速光生电子的产生和电子-空穴对分离, 有效地提高 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 的光催化反应活性.

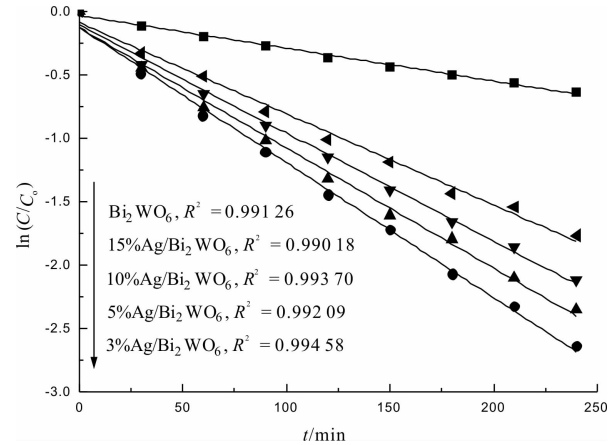


图 4 不同 Ag 掺杂量 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 光催化降解 MB 动力学拟合曲线

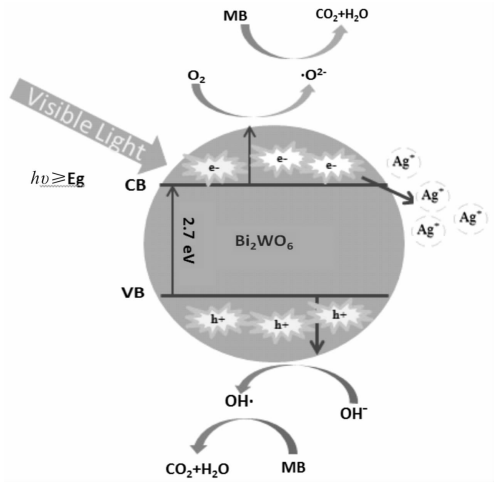
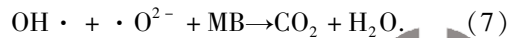
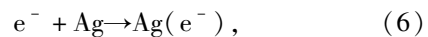
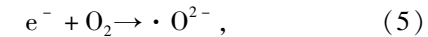
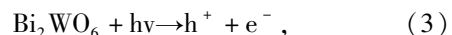


图 5 Ag/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 光催化降解 MB 的机理



3 结论

以钨酸铋、硝酸银为原料, 通过水热法合成了片状纳米 Ag/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 光催化剂, Ag 掺杂后的 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 光催化反应活性、光生电子-空穴的产生与



分离效率等都比纯相  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  有了显著提高,这主要因为 Ag 掺杂一是增加了  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的比表面积,提高了样品的分散度,二是捕获了  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  表面的光生电子,一定程度上抑制了光生电子-空穴对复合,掺杂 3% Ag 时样品光催化效果最佳,对 MB 的催化降解率高达 92.91%。研究结果对贵金属掺杂催化剂的研究和探索具有较好的借鉴作用。

## 参考文献:

- [1] XU N, GU Q Y, DU J J, et al. Photodynamic inheritance from methylene blue to carbon dots against reduction, aggregation, and DNA interference[J]. *Science China Materials*, 2021, 64(9): 2325 - 2336.
- [2] 姜春兰,程惠娟,焦婷. 亚甲基蓝介导的光动力疗法诱导牙周炎中巨噬细胞凋亡的体内外研究[J]. *上海交通大学学报(医学版)*, 2018(12): 1429 - 1434.
- [3] 曹毅,王娜,闫凯,等. Dralon 超细腈纶亚甲基蓝染色[J]. *毛纺科技*, 2016(12): 34 - 37.
- [4] 许世超,张纪梅,姚翠翠,等. 以亚甲基蓝为杂交指示剂的 DNA 电化学传感器[J]. *精细化工*, 2008(12): 1183 - 1186.
- [5] YUAN T W, LI Z J, ZHANG W S, et al. Highly sensitive ethanol gas sensor based on ultrathin nanosheets assembled  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  with composite phase[J]. *Science Bulletin*, 2019, 64(9).
- [6] JARAMILLO-PÁEZ C, NAVÍO J A, HIDALGO M C. Effect of synthesis pH on the physicochemical properties of a synthesized  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  and the type of substrate chosen, in assessing its photo-catalytic activities[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2020, 13(1): 439.
- [7] AL-NAMSHAH K S, MOHAMED R M. Development of mesoporous  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{g-C}_3\text{N}_4$  heterojunctions via soft- and hard-template-assisted procedures for accelerated and reinforced photocatalytic reduction of mercuric cations under vis light irradiation [J]. *Ceramics International*, 2021, 47(4).
- [8] LIU S H, TANG W T, CHOU P H. Microwave-assisted synthesis of triple 2D  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{rGO}$  composites for ibuprofen photodegradation: kinetics, mechanism and toxicity evaluation of degradation products [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 387.
- [9] LIU X T, GU S N, ZHAO Y J, et al.  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  and  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  photocatalysis: a brief review [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2020, 56.
- [10] WANG S Y, YANG H, WANG X X, et al. Surface disorder engineering of flake-like  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  crystals for enhanced photocatalytic activity[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2019, 48(4): 2067 - 2076.
- [11] QIN F Y, CUI P Z, HU L, et al. Construction of multi-shelled  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  hollow microspheres with enhanced visible light photo-catalytic performance [J]. *Materials Research Bulletin*, 2018, 99: 331 - 335.
- [12] XIAO L B, LIN R B, WANG J, et al. A novel hollow-hierarchical structured  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  with enhanced photocatalytic activity for  $\text{CO}_2$  photoreduction [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 523: 151 - 158.
- [13] LIU Z, LIU X Q, WEI L F, et al. Regulate the crystal and optoelectronic properties of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  nanosheet crystals by  $\text{Sm}^{3+}$  doping for superior visible-light-driven photocatalytic performance [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 508: 145309.
- [14] KOTESKI V, BELOŠEVIĆ-ČAVOR J, IVANOVSKI V, et al. Abinitio calculations of the optical and electronic properties of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  doped with Mo, Cr, Fe, and Zn on the W-lattice site [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 515: 146036.
- [15] GU H D, YU L, WANG J, et al. Tunable luminescence and enhanced photocatalytic activity for Eu (III) doped  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  nanoparticles [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2017, 177: 58 - 62.
- [16] LIU Y M, TANG H B, LYU H, et al. Facile hydrothermal synthesis of  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  hollow microsphere with enhanced visible-light photoactivity [J]. *Powder Technology*, 2015, 283: 246 - 253.
- [17] HU J S, AN W J, WANG H, et al. Synthesis of a hierarchical  $\text{BiOBr}$  nanodots/ $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  p-n heterostructure with enhanced photoinduced electric and photocatalytic degradation performance [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(35): 29554 - 29562.
- [18] MAO W, ZHANG L X, WANG T Y, et al. Fabrication of highly efficient  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CuS}$  composite for visible-light photocatalytic removal of organic pollutants and Cr(VI) from wastewater [J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2020, 15(4): 52 - 65.
- [19] 赵雯,胡朝浩,黄伟,等. 水热合成 Ag 离子改性修饰  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  及其光催化性能 [J]. *功能材料*, 2014(45): 12088 - 12092.
- [20] GAO E P, WANG W Z, SHANG M, et al. Synthesis and enhanced photocatalytic performance of graphene- $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  composite [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13(7): 2887 - 2893.
- [21] WANG D J, GUO L, ZHEN Y Z, et al. AgBr quantum dots decorated mesoporous  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  architectures with enhanced photocatalytic activities for methylene blue [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(30): 11716 - 11727.
- [22] WU L, LI F, XU Y Y, et al. Plasmon-induced photoelectrocatalytic activity of Au nanoparticles enhanced  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays electrodes for environmental remediation [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2015, 164: 217 - 224.