



Ag₂O/WO₃-SiO₂气凝胶的制备及光催化性能研究

陈宝宁¹,丁春华^{1,2,3},方岩雄¹,刘全兵¹

(1.广东工业大学轻工化工学院,广东广州 510006;2.海南大学南海海洋资源利用国家重点实验室,海南海口 570228;3.海南省特种玻璃实验室,海南海口 570228)

[摘要] 为扩大 WO₃-SiO₂气凝胶的可见光吸收范围,改善其光催化效果,先以溶胶-凝胶法制备了 WO₃-SiO₂气凝胶,再采用浸渍法制备了不同 Ag₂O 负载量的 Ag₂O/WO₃-SiO₂复合气凝胶光催化剂。通过扫描电镜(SEM)、X射线衍射分析仪(XRD)、X射线光电子能谱仪(XPS)、紫外-可见光谱仪(UV-vis)、荧光分光光度计(PL)对样品进行了表征分析,并在 464 nm 波长光源下考察了样品光催化降解亚甲基蓝(MB)的性能。表征结果表明,负载的 Ag₂O 与 WO₃-SiO₂气凝胶中的 WO₃存在电子转移相互作用,形成了 Ag₂O/WO₃异质结;Ag₂O/WO₃异质结使催化剂的带隙宽度变窄,有利于光生电子-空穴的激发,同时抑制了电子-空穴对的复合。结合光催化剂降解 MB 的效果,负载 Ag₂O 形成的 Ag₂O/WO₃异质结增强了 Ag₂O/WO₃-SiO₂气凝胶的可见光吸收能力,提高了其光催化性能。其中,Ag₂O 负载量为 0.4% (质量分数)的 Ag₂O/WO₃-SiO₂气凝胶具有最佳的催化降解性能,2 h 内对 MB 的降解率达到 94.91%,较 WO₃/SiO₂气凝胶提高了 58.17%。根据催化剂的能带结构分析,推断了 Ag₂O/WO₃异质结降解 MB 的可能机理为 II 型异质结机理。

[关键词] 氧化钨;光催化;气凝胶;氧化银;亚甲基蓝;异质结

[中图分类号] X703 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2023)02-0136-06

Preparation and photocatalytic properties of Ag₂O/WO₃-SiO₂ aerogels

CHEN Baoning¹, DING Chunhua^{1,2,3}, FANG Yanxiong¹, LIU Quanbing¹

(1. School of Light Industry and Chemical Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. State Key Laboratory of Marine Resources Utilization in the South China Sea, Hainan University, Haikou 570228, China; 3. Hainan Special Glass Laboratory, Haikou 570228, China)

Abstract: In order to expand the visible light absorption range of WO₃-SiO₂ aerogel and improve its photocatalytic effect, WO₃-SiO₂ aerogel was fabricated by sol-gel method firstly, and then Ag₂O/WO₃-SiO₂ composite aerogel photocatalysts with different Ag₂O loadings were synthesized through impregnation route. The composites were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction analysis (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), ultraviolet-visible spectroscopy (UV-vis), and fluorescence spectrophotometer (PL). The photocatalytic degradation of methylene blue (MB) by the composite samples were investigated under the light source of 464 nm wavelength. The characterization analyses showed that the loaded Ag₂O could interact with WO₃ in the WO₃-SiO₂ aerogel by electron transfer, and the Ag₂O/WO₃ heterojunction was formed. The heterojunction narrowed the band gap width of the catalyst, which was beneficial to the excitation of photogenerated electrons and holes, while suppressing the recombination of electron-hole pairs. Based on the results of the photocatalytic degradation of MB, the Ag₂O/WO₃ heterostructure formed by loading Ag₂O enhanced the visible light absorption ability and improved the photocatalytic performance. The MB degradation rate of 0.4% Ag₂O/WO₃-SiO₂ aerogel reached 94.91% within 2 h, which was 58.17% higher than that of unmodified WO₃-SiO₂ aerogel. According to the band structure analysis of the catalyst, the possible mechanism of MB degradation by Ag₂O/WO₃ aerogel was proposed as II-scheme heterostructure.

Key words: tungsten oxide; photocatalysis; aerogel; silver oxide; methylene blue; heterostructure

随着经济水平的提高,近年来各种水处理技术逐渐受到青睐,其中,光催化氧化技术逐渐成为学者

们的热门研究方向^[1]。但光催化氧化技术仍存在半导体太阳能利用率低、只能吸收紫外光、光生电荷复

合损失、接触污染物面积小、难以处理量大且高浓度废水的问题^[2]。

氧化钨是一种n型半导体,禁带宽度(约2.7 eV)小,化学性质稳定,制备成本低,具有良好的光催化性能,被广泛研究。催化剂常需要较大的有效接触面积,而二氧化硅气凝胶固体颗粒细小、孔径分布均匀、比表面积大、孔隙率高^[3],是较好的催化剂载体。

光催化剂的能带结构决定了其对太阳光谱的吸收范围,常用的能带结构调控策略有:(1)利用比氧元素电负性更小的非金属元素取代半导体材料晶格中的O原子,使N、S等元素的p轨道参与价带能级的构成^[4];(2)引入一种或多种金属元素使其d轨道参与半导体导带能级的构成,降低导带位置,从而使带隙变窄,吸光范围变宽^[5];(3)由2种带隙较宽的半导体形成新的固溶体材料^[6]。其中,引入金属元素的方法操作简单,且易于修饰改性。

本研究制备了WO₃-SiO₂气凝胶并引入Ag₂O进行改性,对Ag₂O/WO₃-SiO₂气凝胶的结构形貌进行了表征;以光催化降解亚甲基蓝(MB)为探针反应探讨了Ag₂O负载量对Ag₂O/WO₃-SiO₂气凝胶光催化性能的影响。根据催化剂表征结果及能带结构分析推测了Ag₂O/WO₃-SiO₂气凝胶可能的光催化机制。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:正硅酸乙酯(TEOS)、乙醇,均为分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;二水合钨酸钠,分析纯,上海笛柏生物科技有限公司;氧化银,分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司;盐酸,北京伊诺凯科技有限公司;去离子水,实验室自制。

仪器:恒温磁力搅拌器,金坛市城东新瑞仪器厂;马弗炉,合肥科晶材料技术有限公司。

1.2 Ag₂O/WO₃-SiO₂气凝胶的制备

1.2.1 WO₃-SiO₂气凝胶的制备

取0.394 8 g钨酸钠溶于5 mL 0.4 mol/L盐酸中,磁力搅拌1 min,制得WO₃溶胶A;将8.96 mL TEOS、7.09 mL无水乙醇、4.32 mL去离子水混合后于60 ℃水浴加热,滴入稀盐酸($n_{\text{TEOS}}:n_{\text{乙醇}}:n_{\text{水}}:n_{\text{HCl}}=1:3:6:0.004$),调节pH至3~4,60 ℃下搅拌水解1 h,冷却到室温,制得SiO₂溶胶B;取5.4 mL B溶胶滴入5 mL A溶胶中(物质的量比A:B=1:1),等待胶凝化;将得到的WO₃-SiO₂气凝胶用乙醇老化18 h,放入鼓风干燥

箱中干燥,最终得到WO₃-SiO₂气凝胶。

1.2.2 Ag₂O/WO₃-SiO₂气凝胶的制备

采用浸渍法在WO₃-SiO₂气凝胶上均匀负载较小的Ag₂O颗粒,制备Ag₂O/WO₃-SiO₂气凝胶。取0.3 g WO₃-SiO₂气凝胶放入50 mL烧杯中,滴入一定量的0.117 6 mol/L AgNO₃溶液;将烧杯放入水浴锅中,在50 ℃下保温8 h后放入鼓风干燥箱中干燥;将AgNO₃/WO₃-SiO₂气凝胶放入马弗炉中,以2 ℃/min的速率从室温升温至480 ℃,在480 ℃下煅烧2 h,即制得Ag₂O/WO₃-SiO₂气凝胶,标记为X% Ag₂O/WO₃-SiO₂,X%表示Ag₂O的质量分数。

1.3 表征分析

采用X射线衍射分析仪(XRD, Smart Lab型, Rigaku公司)对样品进行晶型分析,管电压60 kV,管电流60 mA,扫描范围 $2\theta=10^{\circ}\sim 80^{\circ}$;采用紫外-可见光光度计(UV-vis, Lambda 750s型,美国Perkin Elmer公司)测定样品吸光强度,扫描范围为200~800 nm;采用扫描电镜(SEM, Mira3肖特基热场发射扫描电镜,捷克Tescan公司)观察样品微观结构;采用X射线光电子能谱仪(XPS, 岛津Axis Spura, 英国Kratos公司)对样品进行元素价态分析,激发源为Al靶K _{α} 射线;采用荧光分光光度计(PL, Fluorolog-3型,美国HORIBA公司)对样品进行光生电子有效分离分析,激发波长300 nm,入射角度60°,狭缝2.5 nm。

1.4 光催化降解亚甲基蓝(MB)

采用自行设计的石英玻璃反应器开展光催化实验,反应器底部配置磁力搅拌器。激发光源采用464 nm波长光源,反应器与光源间距约为5 cm。反应器内放置0.03 g Ag₂O/WO₃-SiO₂气凝胶,加入60 mL 1×10^{-4} mol/L的MB溶液。反应开始后,光照下每20 min取3 mL混合溶液离心分离并提取上清液,用紫外可见光光度计在664 nm波长下测量上清液吸光度,计算MB去除率。为观察MB在模拟可见光下的自降解能力,相同实验条件下,以无催化剂降解MB作为对照实验。

2 结果与讨论

2.1 Ag₂O/WO₃-SiO₂气凝胶表征分析

2.1.1 XRD分析

图1为含不同质量分数Ag₂O的Ag₂O/WO₃-SiO₂气凝胶的XRD谱图。

由图1可知,所有样品均在 $2\theta=10^{\circ}\sim 30^{\circ}$ 有一个

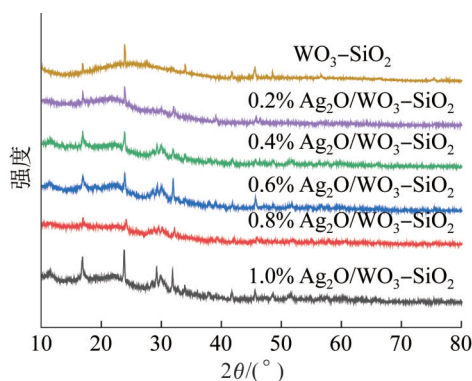
图1 含不同质量分数 Ag_2O 的 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶的XRD

Fig. 1 XRD patterns of $\text{Ag}_2\text{O}/\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ aerogels containing different mass fractions of Ag_2O

属于无定形 SiO_2 气凝胶的馒头峰; 在 $2\theta=23.9^\circ$ 、 34.1° 、 42.1° 、 49.0° 、 55.3° 处的衍射峰与 WO_3 标准图谱 (JCPDS 41-0905) 相吻合, 分别对应 WO_3 的 (100)、(110)、(111)、(200)、(210) 晶面衍射峰^[7-8]。引入 Ag_2O 后, 样品在 $2\theta=32.8^\circ$ 、 38.0° 、 54.9° 、 65.4° 处的衍射峰与 Ag_2O 标准图谱 (JCPDS 41-1104) 相吻合, 分别对应 Ag_2O 的 (111)、(200)、(220)、(311) 晶面衍射峰^[9]。XRD 谱图中各衍射峰尖锐且强度大, 同时无杂质相衍射峰, 表明 WO_3 和 Ag_2O 在复合气凝胶中均以晶体形式出现。

2.1.2 SEM 分析

图2为 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶及 $\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶的SEM。

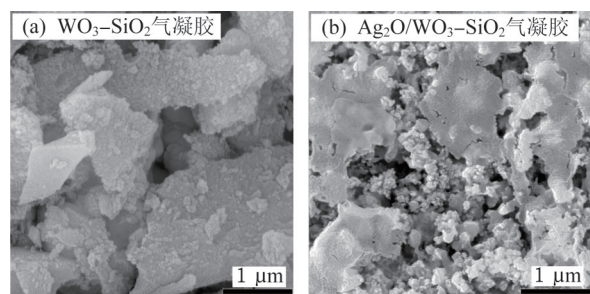
图2 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶及 $\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶的SEM

Fig. 2 SEM of $\text{Ag}_2\text{O}/\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ aerogels and $\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ aerogels

由图2可见, 负载 Ag_2O 后催化剂形貌发生了较大改变, 较小的 Ag_2O 粒子覆盖在 $\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶的表面和孔隙中, 形成 Ag_2O 与 WO_3 接触的复合结构, 推测形成了 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{WO}_3$ 异质结^[10]。

2.1.3 XPS 分析

图3为 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶的XPS谱图。

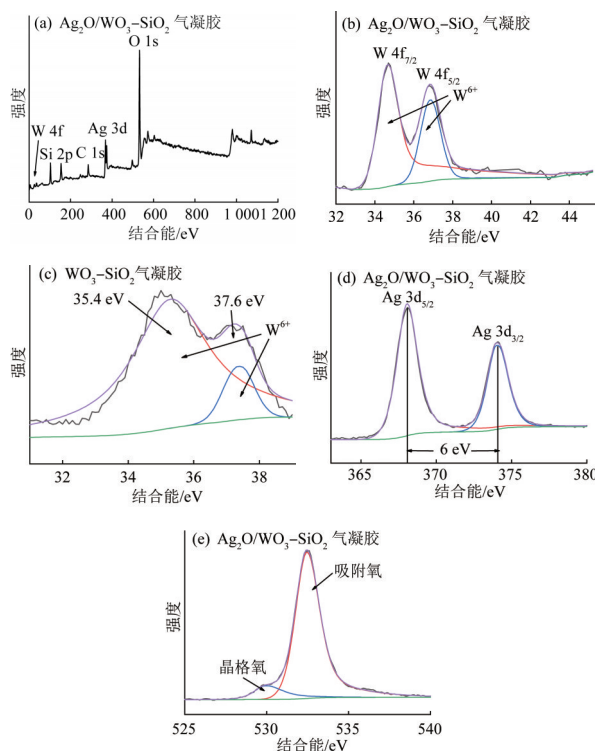
图3 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶XPS谱图

Fig. 3 XPS spectras of $\text{Ag}_2\text{O}/\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ aerogels

由图3(a) $\text{Ag}_2\text{O}/\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶的全谱图可见, 催化剂存在 W、Ag、Si、O 等元素。图3(b)为 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶 W 4f 的XPS谱图, 电子结合能在 36.8 eV 和 34.6 eV 处的特征峰分别对应 W^{6+} 的 $\text{W } 4f_{5/2}$ 和 $\text{W } 4f_{7/2}$ 轨道, 两峰对应的结合能差为 2.2 eV。图3(c)为 $\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶 W 4f 的XPS谱图, 与 $\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶位于 37.6 eV 处的 $\text{W } 4f_{5/2}$ 峰和位于 35.4 eV 处的 $\text{W } 4f_{7/2}$ 峰相比, $\text{Ag}_2\text{O}/\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶对应位置的峰均发生了负移, 可以认为是 Ag_2O 与 WO_3 存在电子转移相互作用, 使得 W 电子云密度增加^[11]。由图3(d) $\text{Ag}_2\text{O}/\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶 Ag 3d 的XPS谱图可知, 电子结合能为 368.0 eV 和 374.0 eV 处的峰分别对应的是 Ag^+ 的 $\text{Ag } 3d_{5/2}$ 和 $\text{Ag } 3d_{3/2}$ 轨道, 两峰对应的结合能差为 6.0 eV, 表明催化剂中银元素以 Ag_2O 形式存在。图3(e)为 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶 O 1d 的XPS谱图, 催化剂中存在晶格氧和吸附氧, 电子结合能分别为 529.9 eV 和 532.4 eV。XPS 结果表明, Ag_2O 与 WO_3 已经成功复合, 两者之间存在较强的相互作用, 证实了 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{WO}_3$ 异质结的形成^[12]。

2.1.4 UV-vis 分析

图4为不同 Ag_2O 质量分数的 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶的 UV-vis 谱图。

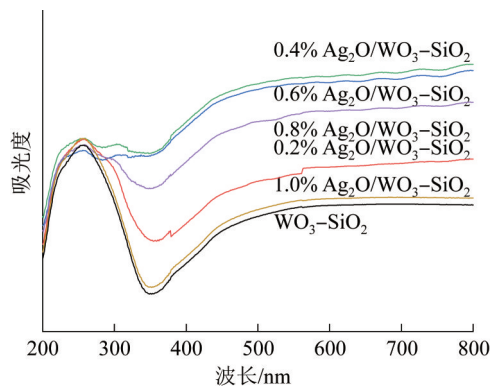


图4 不同 Ag_2O 质量分数的 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶的 UV-vis 谱图

Fig. 4 UV-vis spectras of $\text{Ag}_2\text{O}/\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ aerogels containing different mass fractions of Ag_2O

由图4可知, 0.4% $\text{Ag}_2\text{O}/\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶在波长大于 400 nm 范围内光吸收效果最好; 少量 Ag_2O 修饰的 $\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶的光学吸收边缘出现了红移现象, 在可见光波段的光吸收能力增强。光催化剂的能带结构决定了其太阳光谱的吸收范围, UV-vis 分析结果说明 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{WO}_3$ 异质结的形成改变了催化剂的能带结构, 使 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ 光催化剂的光吸收范围扩大, 这对提高光催化剂的催化活性具有重要作用^[13-14]。

2.1.5 光学性能分析

图5(a)为 Ag_2O 、 WO_3 和 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶的紫外-可见漫反射光谱图, Ag_2O 与 WO_3 的吸收带边分别在 400 nm 和 380 nm 附近, $\text{Ag}_2\text{O}/\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶的吸收边缘在 520 nm 左右。利用 $(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g)$ (n 取 1/2) 估算光催化剂禁带宽度 E_g , 具体数据如图5(b)所示, Ag_2O 与 WO_3 的禁带宽度分别为 3.1 eV 和 2.8 eV, 而 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶的禁带宽度小于 Ag_2O 与 WO_3 。 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{WO}_3$ 异质结的存在使材料的带隙变窄, 较小的带隙有利于光生电子-空穴的激发, 从而提高其光催化性能^[15]。

2.1.6 荧光光谱分析

图6为 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶与 $\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶的荧光光谱图。

由图6可知, 在相同测试条件下, $\text{Ag}_2\text{O}/\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶与 $\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶相比, 荧光强度明显

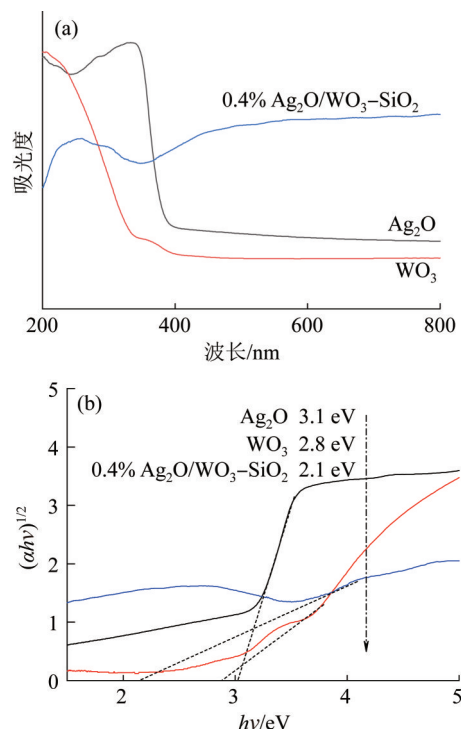


图5 Ag_2O 、 WO_3 和 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶的紫外-可见漫反射光谱(a)及带隙图(b)

Fig. 5 UV-vis diffuse reflectance spectroscopy (a) and energy gap diagram (b) of Ag_2O , WO_3 and $\text{Ag}_2\text{O}/\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ aerogels

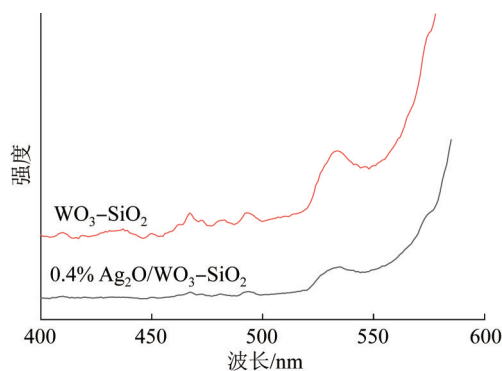


图6 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶与 $\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶的荧光光谱

Fig. 6 Fluorescence spectra of $\text{Ag}_2\text{O}/\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ aerogels and $\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ aerogels

降低。 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{WO}_3$ 异质结促进了催化剂的光生电荷分离, 使光生电荷载流子的寿命延长。光生电荷的有效分离是光催化剂维持高活性的关键^[16-17]。

2.2 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ 催化降解 MB 的性能分析

图7为含不同 Ag_2O 质量分数的 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶对 MB 的降解性能图。

图7表明, 随 Ag_2O 掺杂量增加, $\text{Ag}_2\text{O}/\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶的光催化性能呈先升高后降低趋势, 0.4%

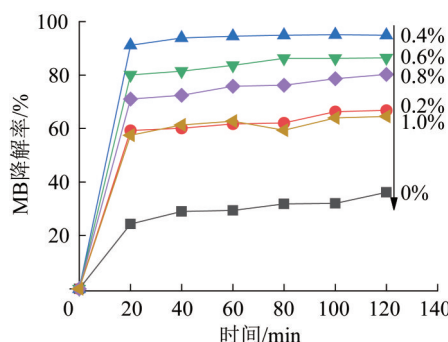


图7 不同光催化剂对MB的降解性能

Fig. 7 Degradation performance of different photocatalysts on MB

$\text{Ag}_2\text{O}/\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶的光催化性能最佳, 2 h时其对MB的降解率达到94.91%, 相比不掺杂 Ag_2O 的样品(36.08%), 其对MB的降解效率提高了58.83%。0.4% $\text{Ag}_2\text{O}/\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶光催化性能最佳的原因主要有两点: 一是 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{WO}_3$ 异质结的存在改变了催化剂的能带结构, 令其在可见光范围内的光吸收能力增强, 同时催化剂带隙变窄, 较窄的带隙有利于光生电子-空穴的激发, 从而提升其光催化降解有机物的效果; 二是 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{WO}_3$ 异质结的存在使催化剂的光生电荷载流子的寿命延长, 光生电荷的及时分离可减少光生电荷的复合损失, 有效提高其催化降解有机物的效果。

2.3 催化机理探讨

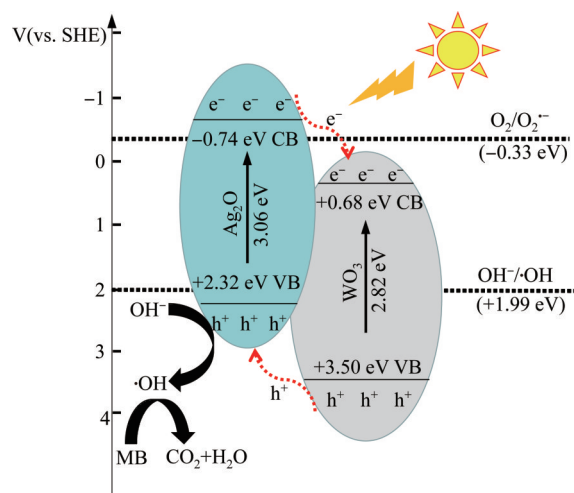
结合材料的表征分析, 根据式(1)和式(2)计算催化剂的价带(VB)电势和导带(CB)电势^[18], 由此探讨光催化机理。其中, X 为半导体电负性, E_e 是在氢气标准下自由电子的能量(4.5 eV), E_g 是半导体带隙能量(使用2.1.5章节数据)。

$$E_{\text{VB}} = X - E_e + 1/2 E_g \quad (1)$$

$$E_{\text{CB}} = E_{\text{VB}} - E_g \quad (2)$$

根据上述公式计算得到 Ag_2O 、 WO_3 和0.4% $\text{Ag}_2\text{O}/\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶的 $E_{\text{CB}}/E_{\text{VB}}$ 分别为-0.74 eV/2.32 eV、0.68 eV/3.50 eV和-1.10 eV/1.04 eV。由此提出了 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶光催化降解亚甲基蓝的II型异质结机理, 如图8所示。

WO_3 受可见光激发产生光生电子和空穴, 光生电子从价带迁移到导带, 在价带留下空穴。 Ag_2O 被认为是良好的助催化剂, 且 WO_3 的价带电位比 Ag_2O 更正, 空穴从 WO_3 价带流向 Ag_2O 价带; Ag_2O 的导带电位比 WO_3 更负, 电子从 Ag_2O 导带流向 WO_3 导带,

图8 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶光催化降解MB的可能机制Fig. 8 Possible mechanism of photocatalytic degradation of MB by $\text{Ag}_2\text{O}/\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ aerogels

从而实现了光生电子和空穴的有效分离^[19-20]。而 Ag_2O 的价带电位(+2.32 eV)高于 $\text{OH}^-/\cdot\text{OH}$ 的标准氧化还原电势(+1.99 eV), 因此, 聚集在 Ag_2O 价带上的空穴可与吸附的水反应生成 $\cdot\text{OH}$, 生成的 $\cdot\text{OH}$ 与吸附的MB反应使之降解。而 WO_3 的导带电位(+0.68 eV)比 $\text{O}_2/\text{O}_2^{\cdot-}$ 的标准氧化还原电势(-0.33 eV)更正, WO_3 导带上的光生电子不能与氧气反应生成 $\text{O}_2^{\cdot-}$ ^[21]。

3 结论

采用溶胶-凝胶法成功制备了 $\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶, 并采用浸渍法在 $\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶上负载了不同质量分数的 Ag_2O , 得到 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶。表征结果证明, $\text{Ag}_2\text{O}/\text{WO}_3$ 异质结的形成改变了 $\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ 的能带结构, 令其带隙变窄, 拓宽了催化剂对太阳光的吸收范围, 有利于光生电荷及时分离, 有效提高了催化剂对MB的降解率。 Ag_2O 的负载量为0.4%时, $\text{Ag}_2\text{O}/\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ 催化效果最好, 反应2 h后, MB的降解率达到94.91%。通过催化剂的能带结构分析, 推测 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶光催化降解MB的可能机理为II型异质结机理。

参考文献

- [1] 杭子清. 简析光催化技术及其研究现状[J]. 资源节约与环保, 2021(2): 122-123.
HANG Ziqing. Brief analysis of photocatalytic technology and its research status[J]. Resources Economization & Environmental Protection, 2021(2): 122-123.
- [2] 崔玉民, 韩金霞. 光催化降解水中有机污染物研究现状与展望[J].

- 燃料化学学报, 2004, 32(1): 123-128.
- CUI Yumin, HAN Jinxia. Current status of research and prospect on photocatalytic degradation of organic pollutants in water[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2004, 32(1): 123-128.
- [3] 王崑. SiO₂/TiO₂复合气凝胶的制备及对胶印油墨废水处理的研
究[D]. 西安:陕西科技大学, 2017.
- WANG Yin. Preparation of SiO₂/TiO₂ composite aerogel and re-
search on its treatment of offset ink waste water[D]. Xi'an: Shaanxi
University of Science & Technology, 2017.
- [4] 杨翩翩, 黄丽珍, 李影影, 等. 掺氮碳化钨的制备及其电催化性
能的研究[J]. 电化学, 2018, 24(1): 63-71.
- YANG Pianpian, HUANG Lizhen, LI Yingying, et al. Preparation
and electrocatalytic activity of nitrogen-doping tungsten carbide
catalyst[J]. Journal of Electrochemistry, 2018, 24(1): 63-71.
- [5] 张琦, 尚建鹏. 不同金属离子掺杂的含氧酸铋盐的制备及其光
催化性能的研究[J]. 山东化工, 2018, 47(8): 37-40.
- ZHANG Qi, SHANG Jianpeng. Preparation and photocatalytic per-
formance of bismuth salt of oxyacid with different metal ions doped[J].
Shandong Chemical Industry, 2018, 47(8): 37-40.
- [6] 张俊, 黄晓禄, 楼莉萍, 等. WO₃掺杂TiO₂纳米光催化剂的制备及
光催化性能研究[J]. 科学技术与工程, 2010, 10(14): 3531-3533.
- ZHANG Jun, HUANG Xiaolu, LOU Liping, et al. Preparation of
nanoparticle WO₃-doped TiO₂ and research on its photocatalytic ac-
tivity [J]. Science Technology and Engineering, 2010, 10(14):
3531-3533.
- [7] GONDAL M A, ADESIDA A A, RASHID S G, et al. Preparation of WO₃/
g-C₃N₄ composites and their enhanced photodegradation of contami-
nants in aqueous solution under visible light irradiation[J]. Reaction
Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 2015, 114(1): 357-367.
- [8] CAO Jing, LUO Bangde, LIN Haili, et al. Thermodecomposition
synthesis of WO₃/H₂WO₄ heterostructures with enhanced visible
light photocatalytic properties [J]. Applied Catalysis B: Environ-
mental, 2012, 111/112: 288-296.
- [9] WANG Xuefei, LI Shufen, YU Huogen, et al. Ag₂O as a new visible-
light photocatalyst: Self-stability and high photocatalytic activity[J].
Chemistry, 2011, 17(28): 7777-7780.
- [10] 黄凤萍, 李春花, 辛萌, 等. Ag₂CrO₄/ZnO复合光催化剂的制备
及光催化性能研究[J]. 化工新型材料, 2020, 48(9): 105-110.
- HUANG Fengping, LI Chunhua, XIN Meng, et al. Preparation and
photocatalytic performance of Ag₂CrO₄/ZnO composite photocata-
lyst[J]. New Chemical Materials, 2020, 48(9): 105-110.
- [11] 何原子, 丁春华, 姜宏, 等. 银修饰WO_{3-x}薄膜的制备及光催化
性能研究[J]. 化工新型材料, 2021, 49(5): 129-133.
- HE Yuanzi, DING Chunhua, JIANG Hong, et al. Preparation of Ag
modified WO_{3-x} film and their photocatalytic performance[J]. New
Chemical Materials, 2021, 49(5): 129-133.
- [12] XU Miao, HAN Lei, DONG Shaojun. Facile fabrication of highly
efficient g-C₃N₄/Ag₂O heterostructured photocatalysts with en-
hanced visible-light photocatalytic activity[J]. ACS Applied Mate-
rials & Interfaces, 2013, 5(23): 12533-12540.
- [13] LI Juanjuan, ZHANG Meng, WENG Bo, et al. Oxygen vacancies
mediated charge separation and collection in Pt/WO₃ nanosheets
for enhanced photocatalytic performance[J]. Applied Surface Sci-
ence, 2020, 507: 145133.
- [14] WANG Xiaoguang, SUN Minghui, MURUGANANTHAN M, et al.
Electrochemically self-doped WO₃/TiO₂ nanotubes for photocata-
lytic degradation of volatile organic compounds [J]. Applied Cata-
lysis B: Environmental, 2020, 260: 118205.
- [15] HUANG Zhilin, LIU Jincheng, ZONG Shuang, et al. Fabrication of
graphitic carbon nitride/nonstoichiometric molybdenum oxide
nanorod composite with the nonmetal plasma enhanced photocata-
lytic hydrogen evolution activity [J]. Journal of Colloid and Inter-
face Science, 2022, 606: 848-859.
- [16] XIE Zhijie, FENG Yiping, WANG Fengliang, et al. Construction
of carbon dots modified MoO₃/g-C₃N₄ Z-scheme photocatalyst
with enhanced visible-light photocatalytic activity for the degrada-
tion of tetracycline[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018,
229: 96-104.
- [17] YU Weilai, CHEN Junxiang, SHANG Tongtong, et al. Direct Z-
scheme g-C₃N₄/WO₃ photocatalyst with atomically defined junc-
tion for H₂ production [J]. Applied Catalysis B: Environmental,
2017, 219: 693-704.
- [18] 龚秀文. TiO₂改性光催化剂的制备及其光催化降解甲苯的机
理探讨[D]. 泉州: 华侨大学, 2020.
- GONG Xiuwen. Frabrication of modified-TiO₂ photocatalyst and
mechanism of photocatalytic degradation for toluene [D]. Quan-
zhou: Huaqiao University, 2020.
- [19] JO Y W, LOKA C, LEE K S, et al. Fabrication of Ag₂O/WO₃ p-n
heterojunction composite thin films by magnetron sputtering for
visible light photocatalysis [J]. RSC Advances, 2020, 10(27):
16187-16195.
- [20] TORAD E, ISMAIL E H, MOHAMED M M, et al. Tuning the re-
dox potential of Ag@Ag₂O/WO₃ and Ag@Ag₂S/WO₃ photocatalysts
toward diclofenac oxidation and nitrophenol reduction[J]. Materi-
als Research Bulletin, 2021, 137: 111193.
- [21] FU Junwei, XU Quanlong, LOW J, et al. Ultrathin 2D/2D WO₃/g-
C₃N₄ step-scheme H₂-production photocatalyst[J]. Applied Cataly-
sis B: Environmental, 2019, 243: 556-565.

[作者简介] 陈宝宁(1996—), 硕士。电话: 13642418413, E-mail:
160154368@qq.com。通讯作者: 丁春华, 博士, 副教授。
E-mail: ding-chh@163.com。

[收稿日期] 2022-11-30(修改稿)