复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica

第 38 卷 第 1 期 1 月 2021 年
Vol. 38 No. 1 Jan 2021

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20200622.004

# $WO_3$-Ag/石墨相 $C_3N_4$ Z 型复合光催化剂的合成及其光催化性能

分享本文

刘成宝*，唐飞，朱晨，毛栋星，钱君超，陈志刚
（苏州科技大学 化学生物与材料工程学院 江苏省环境功能材料重点实验室，苏州 215009）

**摘 要**：采用水热法合成 $WO_3$ 纳米棒，并通过简单的溶剂蒸发法及光沉积法实现 $WO_3$-Ag/石墨相 $C_3N_4$ (g-$C_3N_4$) 复合光催化剂的合成。采用 XRD、SEM、TEM 等对材料进行全面表征。结果表明，由于成功构建了 Z 型异质结，$WO_3$-Ag/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂能够拓展可见光响应，有效抑制光生电子与空穴复合。最佳工艺条件下所得 $WO_3$-Ag/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂在 100 min 时光催化降解罗丹明 B (RhB) 的效率可达 96.8%，且 $WO_3$-Ag/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂具有优异的稳定性。光催化机制表明，光催化实验中真正的活性物质为羟基自由基与超氧自由基。

**关键词**：$C_3N_4$；$WO_3$；Ag；纳米颗粒；复合材料；光催化剂
**中图分类号**：TB333 **文献标志码**：A **文章编号**：1000-3851(2021)01-0209-12

## Preparation and photocatalytic properties of $WO_3$-Ag/graphitic $C_3N_4$ Z-scheme composite photocatalyst

LIU Chengbao*, TANG Fei, ZHU Chen, MAO Dongxing, QIAN Junchao, CHEN Zhigang
(Jiangsu Key Laboratory for Environment Functional Materials, School of Chemistry, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China)

**Abstract**: $WO_3$ nanorods were synthesized by hydrothermal method and $WO_3$-Ag/graphitic $C_3N_4$ (g-$C_3N_4$) composite photocatalysts were synthesized by simple solvent evaporation and light deposition. The materials were characterized by XRD, SEM and TEM, et al. The results show that the $WO_3$-Ag/g-$C_3N_4$ composite photocatalysts can expand the visible light response and effectively inhibit the photogenic electron and hole recombination due to the successful construction of Z-scheme heterojunction. Under the optimal conditions, the catalytic degradation efficiency of Rhodamine B (RhB) in 100 min is up to 96.8%, and the $WO_3$-Ag/g-$C_3N_4$ composite photocatalysts have excellent stability. The photocatalytic mechanism indicates that the real active substances in photocatalytic experiments are hydroxyl radical and superoxide radical.

**Keywords**: $C_3N_4$; $WO_3$; Ag; nanoparticles; composite; photocatalysts

纯相单一石墨相 $C_3N_4$ (g-$C_3N_4$) 存在较高的光生电子与空穴复合率、较小的可见光吸收范围等问题[1-3]。$WO_3$ 是一种无机可见光响应光催化剂，具有相对窄的带隙能量和类似于 $TiO_2$ 的价带电位[4]。因此，通常认为 $WO_3$ 和 $TiO_2$ 的价带中空穴的氧化能力几乎相同[5]，研究表明，$WO_3$ 是合成具有较高光催化活性半导体异质结的良好候选物。Cui 等[6] 采用尿素和氯化钨为前驱体，通过一步煅烧法制得 $WO_3$/g-$C_3N_4$ 光催化剂。Xiao 等[7] 通过原位水解和聚合过程构建了 Z 型 $WO_3$/g-$C_3N_4$ 复合

**收稿日期**：2020-03-26; **录用日期**：2020-06-05；**网络首发时间**：2020-06-23 10:28:31
**网络首发地址**：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200622.004
**基金项目**：江苏省自然科学基金 (BK20180103; BK20180971); 江苏省高校自然科学基金 (16KJA430008); 江苏省高校优势学科建设工程资助项目; 江苏高校水处理技术与材料协同创新中心; 苏州市科技发展计划项目 (重点产业技术创新—前瞻性应用研究)(SYG201742; SYG201818); 苏州市微纳光电材料与传感器重点实验室资助 (SZS201812)
**通信作者**：刘成宝，博士，副教授，研究方向为二维基环境功能材料的结构设计及其性能评价 E-mail: lcb@mail.usts.edu.cn
**引用格式**：刘成宝，唐飞，朱晨，等. $WO_3$-Ag/石墨相 $C_3N_4$ Z 型复合光催化剂的合成及其光催化性能 [J]. 复合材料学报，2021, 38(1): 209-220.
LIU Chengbao, TANG Fei, ZHU Chen, et al. Preparation and photocatalytic properties of $WO_3$-Ag/graphitic $C_3N_4$ Z-scheme composite photocatalyst[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(1): 209-220(in Chinese).

空心微球，其对四环素盐酸盐 (TC-HCl) 和头孢噻呋钠 (CFS) 的降解速率明显提高。

为克服 $WO_3$/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂体系中可见光照射下 $WO_3$ 光生电子转移效率低的问题[8]，引入纳米贵金属 Ag 作为助催化剂[9]，可以借助贵金属的表面等离子体共振增强复合物对可见光的吸收[10-11]，促进光生电子与空穴的分离，促进光催化活性。由于 $WO_3$/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂中具有 Z 型异质结及纳米 Ag 的等离子体共振的优势[12]，使 $WO_3$-Ag/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂显示出对水中有机污染物降解的优异光催化活性。

本文首先通过直接煅烧制得层状 g-$C_3N_4$，并通过水热法合成 $WO_3$ 纳米棒，最后通过简单的溶剂热蒸发制备异质结构的 $WO_3$/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂。并使用光沉积法引入纳米 Ag 颗粒。实验研究了模拟日光照射下 $WO_3$-Ag/g-$C_3N_4$ 复合光催化与纯 g-$C_3N_4$ 和 $WO_3$ 相比的光催化降解性能和不同 $WO_3$ 和 Ag 含量对 $WO_3$/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂性能的影响。此外，还讨论了不同 Ag 纳米含量的 $WO_3$-Ag/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂的光催化性能及其光催化机制。

## 1 实验材料及方法

### 1.1 原材料及仪器

乙醇 ($C_2H_5OH$)、尿素 ($CO(NH_2)_2$)、钨酸钠 ($Na_2WO_4$)、NaCl、浓 HCl、$AgNO_3$、罗丹明 B (RhB)，均为 AR，国药集团化学试剂有限公司。

BSA224S 电子天平，赛多利斯科学仪器 (北京) 有限公司；SXL-100 程控箱式电炉，上海精宏实验设备有限公司；KQ-100E 型超声清洗器，昆山市超声仪器有限公司；DF-101S 集热式磁力加热搅拌器，金坛市医疗仪器厂；DHG-9076A 电热恒温鼓风干燥箱，上海精宏实验设备有限公司；HB-Ⅲ循环水式真空泵，上海比朗仪器有限公司；QB-128 旋转培养器，江苏海门其林贝尔仪制造有限公司；XPA 系列光催化反应仪，南京胥江机械厂。

### 1.2 复合材料的制备

#### 1.2.1 水热法制备 $WO_3$ 纳米

2.64 g $Na_2WO_4$ 和 2.34 g NaCl 溶于 80 mL 去离子水中，用 10% HCl 将溶液 pH 值调整至 2 左右，并搅拌 30 min。溶液在反应釜中以 180℃ 分别加热保温 6 h、8 h、10 h、12 h、18 h。水热后所得固体分别用 $C_2H_5OH$ 和去离子水过滤洗涤三遍，并放置于烘箱中烘干，得到样品分别记作 $WO_3$-6、$WO_3$-8、$WO_3$-10、$WO_3$-12、$WO_3$-18。

#### 1.2.2 层状 g-$C_3N_4$ 的制备

取 10 g $CO(NH_2)_2$ 为前驱体在马弗炉中，以 5℃/min 升温至 550℃，并于 550℃ 保温 2 h，煅烧结束后研磨收集产物。

#### 1.2.3 $WO_3$/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂的制备

取 0.01 g 制得的 $WO_3$ 纳米棒和 1 mL 5% 的分散剂 PEG-6000 溶于 30 mL 水中，搅拌 30 min。另取 0.19 g 制备的 g-$C_3N_4$ 溶于 30 mL $C_2H_5OH$ 中并超声 30 min。然后将 g-$C_3N_4$ 乳浊液转移至装有 $WO_3$ 的悬浊液中，并继续搅拌 12 h。将悬浊液于 60℃ 烘箱中烘干后，在马弗炉中于 400℃ 保温 2 h 退火，得到不同 $WO_3$ 质量分数的 $x$$WO_3$/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂 ($x$=5、10、15、20)。

#### 1.2.4 $WO_3$-Ag/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂的制备

取 0.1 g 制备的 15WO/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂，加入一定量 (10 mL、20 mL、30 mL) 的 $AgNO_3$ 溶液 (1 mg/mL)，使用氙灯照射并持续搅拌 1 h。将悬浊液离心 10 min，离心机转速为 4 000 r/min。收集沉淀，烘干，400℃ 退火煅烧，得到 15$WO_3$-$y$Ag/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂 ($y$=1、2、3)。为进一步确定复合材料的优异性能，制备了相同比例的 3Ag/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂并将其与 $WO_3$-Ag/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂的光催化性能进行比较。

$WO_3$/g-$C_3N_4$ 和 $WO_3$-Ag/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂成分配比如表 1 所示。

**表 1 $WO_3$/石墨相 $C_3N_4$ (g-$C_3N_4$) 和 $WO_3$-Ag/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂成分配比**

**Table 1 Compositions of $WO_3$/graphitic $C_3N_4$ (g-$C_3N_4$) and $WO_3$-Ag/g-$C_3N_4$ composite photocatalysts**

| Sample | $WO_3$/wt% | Ag/wt% |
|---|---|---|
| 5$WO_3$/g-$C_3N_4$ | 5 | — |
| 10$WO_3$/g-$C_3N_4$ | 10 | — |
| 15$WO_3$/g-$C_3N_4$ | 15 | — |
| 20$WO_3$/g-$C_3N_4$ | 20 | — |
| 15$WO_3$-Ag/g-$C_3N_4$ | 15 | 1 |
| 15$WO_3$-2Ag/g-$C_3N_4$ | 15 | 2 |
| 15$WO_3$-3Ag/g-$C_3N_4$ | 15 | 3 |

### 1.3 测试与表征

XRD 测试：BrukerD8 X-射线衍射测试仪 (德国布鲁克仪器公司)，采用 Cu 靶 Kα ($\lambda$=0.154056 nm) 射线，射线管电压为 40 kV，电流为 40 mA。广角 XRD 衍射范围为 10°~80°，扫描步长为 0.02°/s。

SEM 测试：HitachiS-4800 扫描电子显微镜 (德

国卡尔·蔡司股份公司)，操作电压为 10 kV、电子扫描分析仪电压为 15 kV。

TEM 测试：JEM-2100F 高分辨率透射电子显微镜 (日本电子株式会社)。

紫外-可见漫反射光谱 (DRS) 测试：UV-1060 紫外-可见漫反射光谱仪 (中国普析电子仪器公司)，测试波长为 200~800 nm，以硫酸钡试剂作为标准参比物质。

荧光光谱 (PL) 分析：FLS980 荧光光谱仪 (EDINBURGH 仪器公司)，冷却温度低于–25℃，扫描范围为 400~800 nm，分辨率为 1 nm。

$N_2$ 脱-吸附 (BET) 分析：ASAP-2020 吸附仪器 (麦克莫瑞提克仪器有限公司)。

XPS 分析：ESCALAB250 X 射线光电子能谱仪 (Thermo Fisher scientific 公司)。

### 1.4 光催化性能测试

#### 1.4.1 光催化降解测试

在相同条件及不添加任何催化剂的情况下进行 RhB 的直接光解实验[13]，记作空白样。将 0.1 g 光催化剂加入到 100 mL 的目标降解物溶液中。整个体系先在黑暗条件下磁力搅拌 30 min，使反应达到固液两相吸附-脱附平衡。采用 500 W 的氙灯作为光源，并用 425 nm 滤光片过滤掉紫外光线。每间隔一定时间取出待测降解液，离心静止处理后，取上层清液并用紫外-可见光光谱测定吸光度。根据朗伯-比尔定律，吸光度 $A$ 计算如下：

$$A = \lg\frac{1}{T} = KbC \tag{1-1}$$

式中：$T$ 为透过率；$K$ 为比例常数；$b$ 为吸收层厚度；$C$ 为溶液浓度。即液体吸光度与浓度成正比。因此，可以用吸光度替代浓度计算出目标降解物的降解率 $W$，计算公式如下：

$$W = \frac{C_0 - C}{C} \times 100\% = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\% \tag{1-2}$$

式中：$C$ 和 $C_0$ 分别为时间为 $t$ 时所对应的待降解物质的浓度和吸附达到平衡时待降解物质的浓度；$A_0$ 和 $A$ 分别为降解前和降解后的待降解溶液的吸光度。光催化降解有机污染物反应在动力学上符合一级动力学反应，为定量比较光催化反应速率，则需模拟进行动力学反应，经推导其反应公式为

$$-\ln\frac{C}{C_0} = kt \tag{1-3}$$

式中：$k$ 为动力学中的比例常数，其数值能够量化光催化反应的速率的快慢；$t$ 为光催化反应持续进行的时间。最后，可以通过公式计算得到各光催化剂在可见光照射下的光降解率及拟合量化光催化反应速率。

#### 1.4.2 光催化降解稳定性测试

将复合样品在同一条件下 4 次循环降解 RhB，从而评测复合光催化剂的降解稳定性。收集每次取样离心后的底部沉淀，及降解完成后所剩的固体粉末，并用去离子水和乙醇分别洗涤三次，最后置于 60℃ 烘箱中，烘干收集并进行重复试验。

## 2 结果与讨论

### 2.1 复合光催化剂的微观结构及形貌

#### 2.1.1 复合光催化剂的晶体结构

图 1 为不同水热时间下合成的 $WO_3$ 的 XRD 图谱。可以看到，XRD 图谱中存在着许多衍射峰，且所 $WO_3$ 的衍射峰基本相似。根据分析，$WO_3$ 在衍射角 $2\theta$=13.9°、22.7°、24.3°、26.8°、28.2°、33.6°、36.6°处出现强的衍射峰，分别对应于六方晶系 $WO_3$ 的 (100)、(001)、(110)、(101)、(200)、(111)、(201) 晶面[14]。在水热 6 h 时，$WO_3$ 的所有晶面均不太明显，这是由于晶胞颗粒较小导致的。水热 8 h 后，随着水热时间的延长，$WO_3$ 颗粒逐渐增大，各个晶面逐渐凸显。而在水热 10 h 后，$WO_3$ 的所有晶面已经基本形成，衍射峰也比较尖锐，说明水热 10 h 时制得的 $WO_3$ 结晶度较高。还可以发现，随着水热时间的延长，在 22.7°处的衍射峰有所增强，说明结构是沿着 (001) 晶面逐渐生长的，而其他晶面已经受到 NaCl 的影响并没有继续

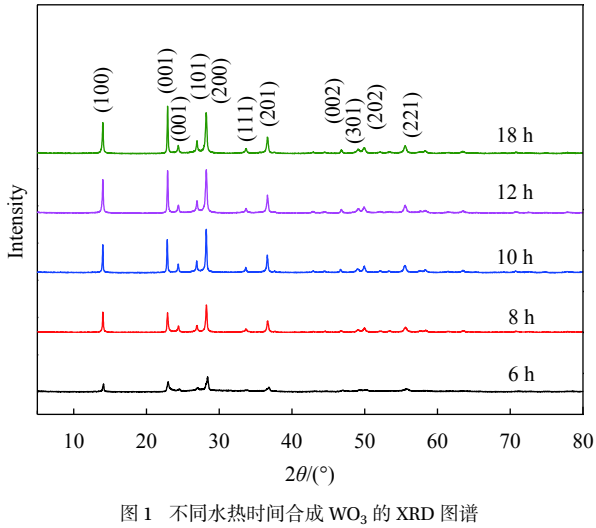



图 1 不同水热时间合成 $WO_3$ 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of $WO_3$ with different hydrothermal times

生长，从而形成了纳米棒状的六方晶系 $WO_3$。

图 2 为不同 $WO_3$ 质量分数的 $WO_3/g\text{-}C_3N_4$ 复合光催化剂的 XRD 图谱，其中由于 10 h 时六方晶系 $WO_3$ 已经基本形成，且颗粒尺寸大小合适，便于均匀负载在层状 $g\text{-}C_3N_4$ 表面，构成异质结构，$WO_3$ 的水热时间为 10 h。可知，$WO_3$ 含量较少时，$WO_3/g\text{-}C_3N_4$ 复合光催化剂的衍射峰依然基本呈现出 $WO_3$ 的衍射峰。由于 $g\text{-}C_3N_4$ 的衍射峰位置与 $WO_3$ 衍射峰位重叠，在 $WO_3$ 负载比例较低时，受 $g\text{-}C_3N_4$ 的影响，在 $2\theta$=13.1°和 $2\theta$=27.5°处依然可以看出峰型的宽化。$WO_3$ 负载比例越高，$WO_3/g\text{-}C_3N_4$ 复合催化剂的 XRD 图谱基本与 $WO_3$ 相同。

图 3 为不同 Ag 质量分数的 $WO_3\text{-}Ag/g\text{-}C_3N_4$ 复合光催化剂的 XRD 图谱，并标出 $2\theta$=44.3°处的峰形局部放大图。可以发现，纳米 Ag 在 $2\theta$=38.1°处对应 (111) 晶面和在 $2\theta$=44.3°处对应 (200) 晶面，但不太明显。这可能是由于光沉积法还原得到的 Ag 颗粒含量较少且尺寸较小导致的。考虑到光催化的制作成本不能太高，因此实验中已经尽可能减少了 $AgNO_3$ 的加入量，但在微量的 Ag 添加量下，依旧得到了性能稳定且高效的 $WO_3\text{-}Ag/g\text{-}C_3N_4$ 复合光催化剂。

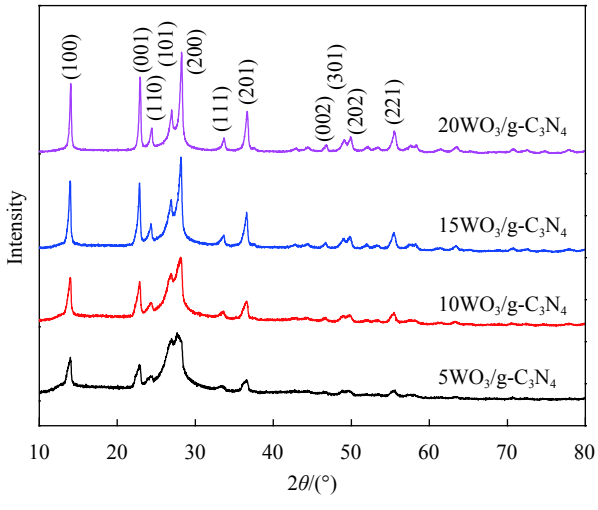



图 2　不同 $WO_3$ 质量分数的 $WO_3/g\text{-}C_3N_4$ 复合光催化剂的 XRD 图谱

Fig. 2　XRD patterns of $WO_3/g\text{-}C_3N_4$ composite photocatalysts with different mass fractions of $WO_3$

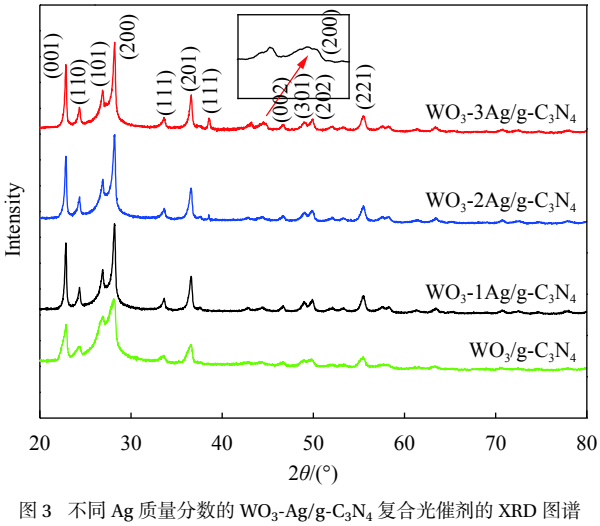



图 3　不同 Ag 质量分数的 $WO_3\text{-}Ag/g\text{-}C_3N_4$ 复合光催化剂的 XRD 图谱

Fig. 3　XRD patterns of $WO_3\text{-}Ag/g\text{-}C_3N_4$ composite photocatalysts with different mass fractions of Ag

### 2.1.2　复合材料微观结构表征

图 4 为不同水热时间的 $WO_3$ 的 SEM 图像。可知，$WO_3$ 的 SEM 图像很好地印证了 XRD 结果。在水热时间为 6 h 时，纳米 $WO_3$ 颗粒较小且分布相对均匀，而水热时间达到 8 h 后，纳米 $WO_3$ 颗粒有所增大并发生团聚现象。随着水热反应的不断进行，$WO_3$ 晶体逐渐生长，从小颗粒到棒状颗粒再到长条纳米棒。但由于纳米材料的问题，几乎所有 $WO_3$ 均发生一定的团聚现象，会影响材料的光催化活性。结合之前的理论，由于加入 NaCl 晶体后，其生成的 $Na^+$、$Cl^-$离子限制了 $WO_3$ 在不同晶面的生长，使其沿着固定的 (001) 晶面不断生长，从而生成长条结晶度较高的纳米棒状结构。

图 5 为 $WO_3\text{-}Ag/g\text{-}C_3N_4$ 复合光催化剂的 TEM 图像和 HRTEM 图像。从图 5(a) 可以看到，以尿素为前驱体制备的 $g\text{-}C_3N_4$ 由于层厚较薄，可以明显地看到许多 30~50 nm 的中孔结，从一定程度上印证了 $g\text{-}C_3N_4$ 的原子组成结构。由于负载的 $WO_3$ 含量较少，在图像中仅有部分区域存在 $WO_3$ 纳米棒颗粒，计算其长度尺寸约为 30~40 nm。由图 5(b) 可以看到，光沉积法制得的纳米 Ag 颗粒较小，尺寸约为 20 nm 左右，且能够发现其 (111) 晶面。而边上的 $WO_3$ 棒状颗粒宽度约为 10 nm，长度约为 30 nm，能够很清晰地看出其为六方晶系 $WO_3$ 的 (001) 晶面，与前面的 XRD 结论一致。同时边上还能够发现纳米 $WO_3$ 的 (100) 晶面。纳米 Ag 颗粒、棒状 $WO_3$、$g\text{-}C_3N_4$ 三种物质两两均有充分的晶面接触，能够构成异质结构，促进光生电子和空穴的转移，从而很好地提高了 $WO_3\text{-}Ag/g\text{-}C_3N_4$ 复合光催化剂的光催化反应的活性。

### 2.1.3　复合光催化剂的光响应性能

图 6 为 $WO_3$、$WO_3/g\text{-}C_3N_4$ 和 $WO_3\text{-}Ag/g\text{-}C_3N_4$ 复合光催化剂的 UV-Vis 漫反射图谱和禁带宽度图谱。由图 6(a) 可知，$WO_3$ 在紫外光范围内有很强

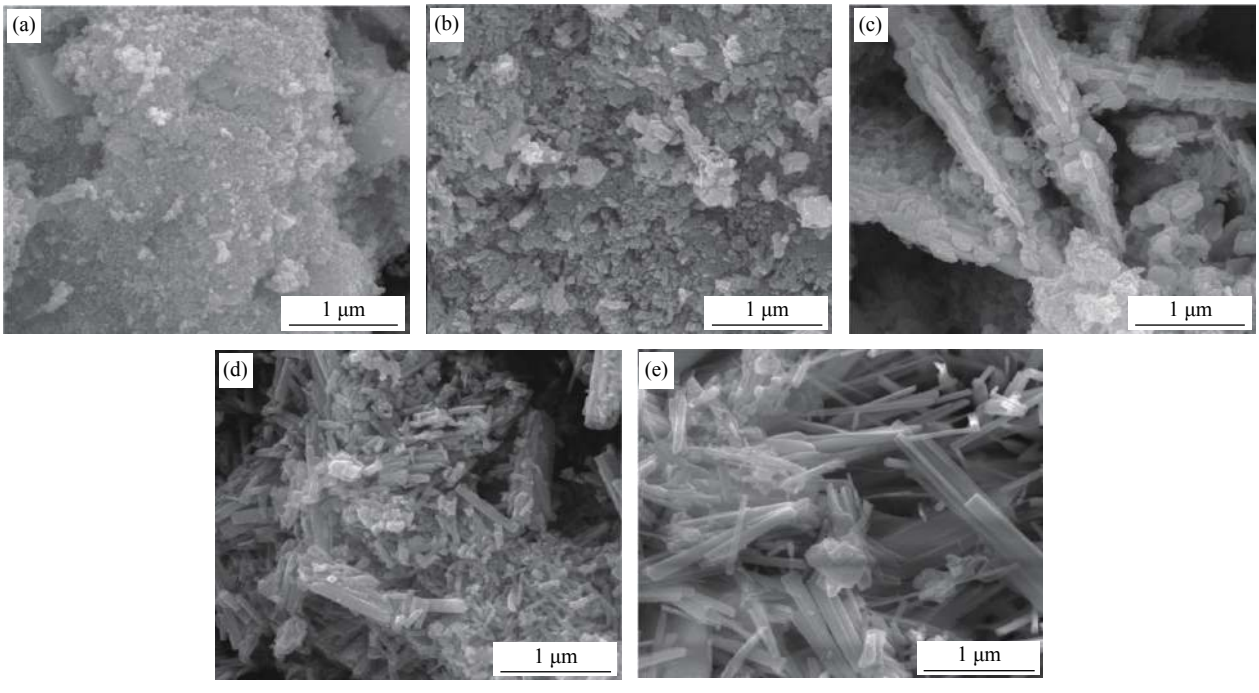



图 4　不同水热时间的 $WO_3$ 的 SEM 图像

Fig. 4　SEM images of $WO_3$ with different hydrothermal times ((a)6 h; (b)8 h; (c)10 h; (d)12 h; (e)12 h)

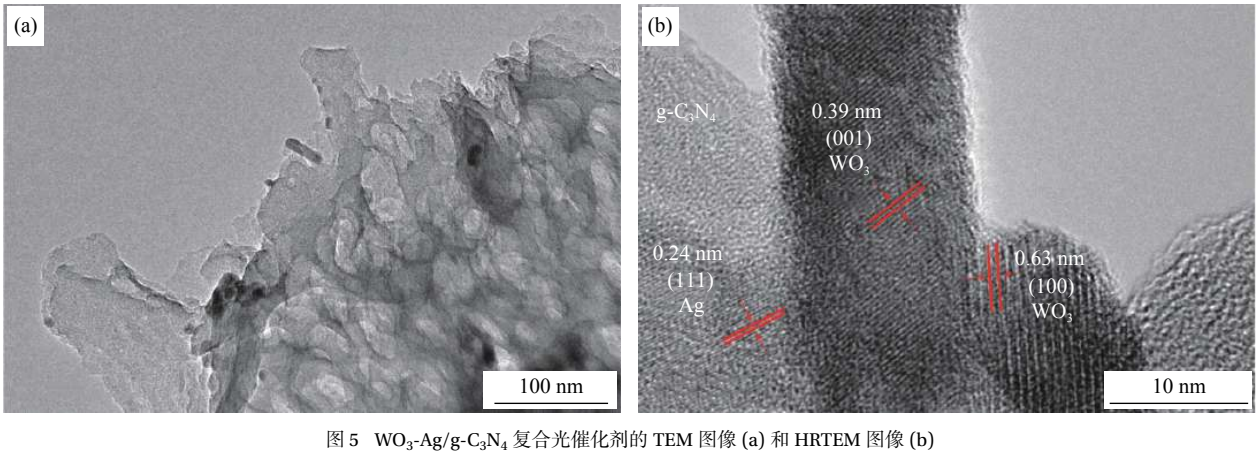



图 5　$WO_3$-Ag/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂的 TEM 图像 (a) 和 HRTEM 图像 (b)

Fig. 5　TEM (a) and HRTEM (b) images of $WO_3$-Ag/g-$C_3N_4$ composite photocatalysts

的吸收，而在可见光范围内几乎没有可见光吸收。当 $WO_3$ 与 g-$C_3N_4$ 复合后，$WO_3$/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂在蓝紫光吸收范围有所增强。继续添加纳米 Ag 颗粒后，由于贵金属产生表面等离子共振效应 (SPR)，从而改善了 $WO_3$-Ag/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂在可见光部分的吸收[15]。但在 $WO_3$-Ag/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂的光谱上没有观察到 SPR 特征吸收峰，这可能是由于 Ag 纳米颗粒在 $WO_3$-Ag/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂中含量较低且均匀分散导致的。使用 Kubelka-Munk 公式，可以估计半导体的带隙能量，计算如下：

$$\alpha h\nu = A\left(h\nu - E_g\right)^{\frac{n}{2}} \tag{2-1}$$

式中：$\alpha$ 为吸收系数；$\nu$ 为光学频率；$E_g$ 为带隙能量；$A$ 为常数；$h$ 为普朗克常数；$n$ 取决于性质在半导体中的转变中。由图 6(b) 可知，纯 $WO_3$ 的 $E_g$ 为 2.73 eV，且纯 $WO_3$ 的价带和导带的电位计算如下：

$$E_{VB} = \chi - E_e + 0.5E_g \tag{2-2}$$

$$E_{CB} = E_{VB} - E_g \tag{2-3}$$

式中：$\chi$ 为半导体的电负性，是组成原子的几何平均值；$E_e$ 是氢标度上的自由电子的能量 (约为

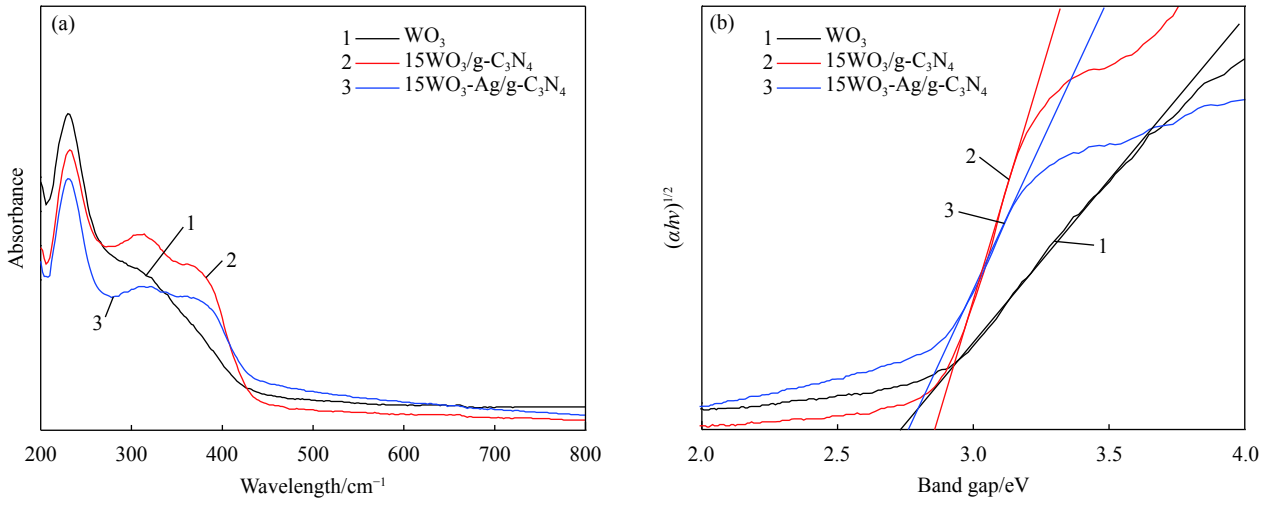



图 6　$WO_3$、$WO_3$/g-$C_3N_4$ 和 $WO_3$-Ag/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂的 UV-Vis 漫反射图谱 (a) 和禁带宽度图谱 (b)

Fig. 6　UV-Vis diffuse reflectance spectra (a) and band gap spectra (b) of $WO_3$, $WO_3$/g-$C_3N_4$ and $WO_3$-Ag/g-$C_3N_4$ composite photocatalysts

4.5 eV vs.NHE)。查阅文献资料得到，$WO_3$ 的 $\chi$ 值为 6.57 eV，再通过计算得出 $WO_3$ 的价带电位 $E_{VB}$ 和导带电位 $E_{CB}$ 分别为 3.44 eV 和 0.71 eV[16-17]。从图 6(b) 还可以看出，$WO_3$/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂的禁带宽度比单一 $WO_3$ 的禁带宽度有所拓宽，从 2.73 eV 拓宽到 2.86 eV，这可能是由于两相间形成 Z 型异质结导致的。Z 型 $WO_3$/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂虽然拓宽了禁带宽度，但增强了价带导带上的氧化还原能力，从而能够提高反应的光催化效率。在引入贵金属纳米颗粒 Ag 后，$WO_3$-Ag/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂的禁带宽度有所下降，这可能是由于可见光照射下光生电子从 g-$C_3N_4$ 激发后转移至纳米 Ag 上导致的，可以有效促进光生电子的转移，抑制光生电子与空穴复合。

### 2.1.4　复合光催化剂的载流子寿命

在荧光光谱中的峰与半导体中电子-空穴对的复合有关，光照下光生电子与空穴复合后释放出荧光，荧光峰值越高，说明光生电子与空穴的复合率越高。图 7 为 $WO_3$/g-$C_3N_4$ 和 $WO_3$-Ag/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂的荧光光谱。可知，$WO_3$/g-$C_3N_4$ 和 $WO_3$-Ag/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂均显示出以约为 460 nm 处为发射峰值中心，这归因于 n-π*电子跃迁。添加 $WO_3$ 纳米棒后，发射峰的强度显著减弱，且结果进一步表明 $WO_3$/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂中的电荷转移效率提高。从图 7(a) 可以看出，随着 $WO_3$ 添加量的增加，可有效促进电荷转移，抑制光生电子与空穴的复合，从而提高 $WO_3$/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂的光催化性能。但当 $WO_3$ 质量分数为

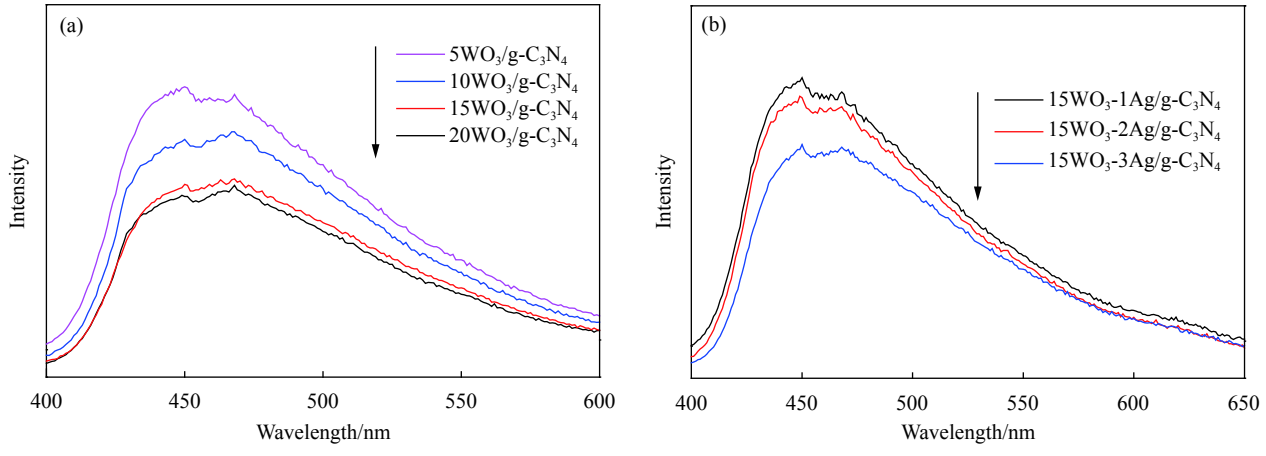



图 7　$WO_3$/g-$C_3N_4$ 和 $WO_3$-Ag/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂的荧光光谱

Fig. 7　Fluorescence spectra of $WO_3$/g-$C_3N_4$ and $WO_3$-Ag/g-$C_3N_4$ composite photocatalysts

20wt% 时，$WO_3$/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂的荧光光谱峰反而增强。这可能是由于负载过量 $WO_3$ 后，反而形成较多新的复合位点，导致光生电子与空穴发生复合放出荧光。由图 7(b) 可以看出，随着光沉积纳米 Ag 的量不断增大，$WO_3$-Ag/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂的荧光光谱峰不断减弱，由于少量纳米 Ag 的加入，能够促进可见光照射下从 g-$C_3N_4$ 表面激发的电子转移至纳米 Ag 中，从而抑制光生电子与空穴的复合。

### 2.1.5 复合光催化剂的孔结构

图 8 为 g-$C_3N_4$ 和 $WO_3$/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂的 $N_2$ 脱附-吸附曲线。可见，以尿素为前驱体在热缩聚处理期间会放出大量气体，且气体受热膨胀，气泡破裂释放气体并留下孔径为 20~30 nm 的孔，并撑大层间距，纯 g-$C_3N_4$ 的比表面积约为 69 $m^2/g$。而在 $WO_3$/g-$C_3N_4$ 复合材料中，产生大量 5 nm 以下的小孔，且比表面积进一步增加至 108 $m^2/g$，这可能受益于负载的 $WO_3$ 纳米棒颗粒。光催化的反应速率和活性与比表面积密切关联。光催化反应是在材料表面进行的，比表面积越大，可以吸附的污染物越多，从而可以有效地提高复合光催化剂的降解速率。

### 2.1.6 复合光催化剂的化学组成

图 9 为 $WO_3$-Ag/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂的 XPS 图谱。由图 9(a) 可知，$WO_3$-Ag/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂主要由 C、N、O、W 和 Ag 元素组成。同时，图中没有其他杂质峰出现，说明 $WO_3$-Ag/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂中元素相对较纯。由图 9(b) 可以看到，$WO_3$-Ag/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂的高分辨率 C 1s 图谱可以分为两个峰，结合能分别为 284.8 eV 和 288.3 eV。结合能为 284.8 eV 处的峰归因于表面无定形碳的 C—C 配位，其可以在 g-$C_3N_4$ 热分解期间形成。而结合能为 288.3 eV 峰对应于 N=C—$N_2$

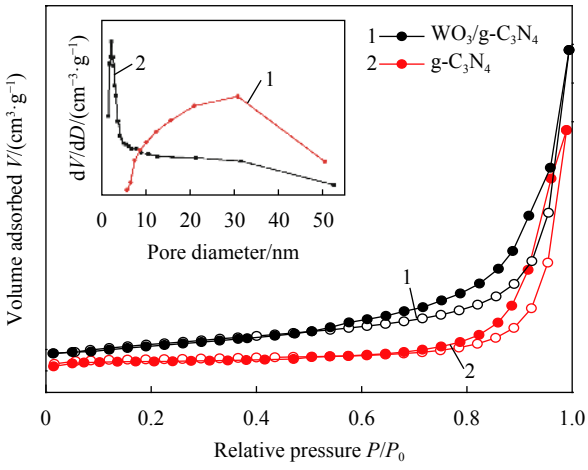



图 8 纯 g-$C_3N_4$ 及 $WO_3$/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂的 $N_2$ 脱附-吸附曲线

Fig. 8 $N_2$ desorption-adsorption curves of pure g-$C_3N_4$ and $WO_3$/g-$C_3N_4$ composite photocatalyst

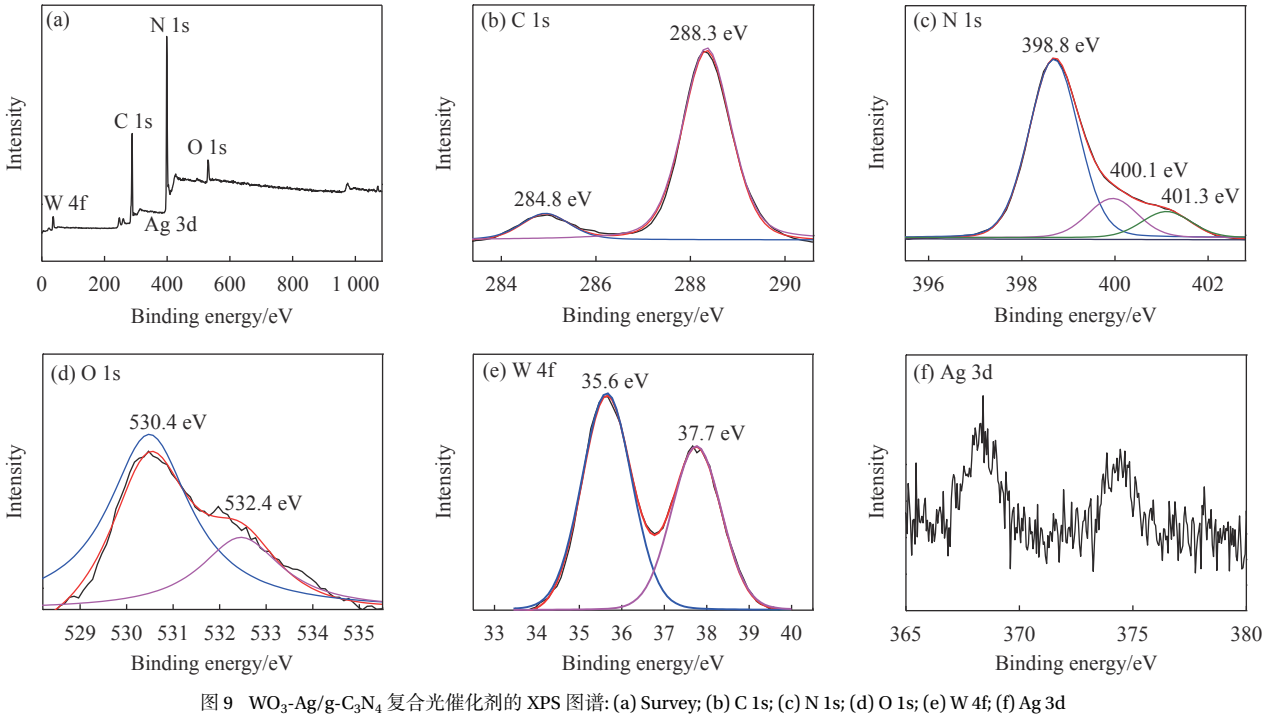



图 9 $WO_3$-Ag/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂的 XPS 图谱: (a) Survey; (b) C 1s; (c) N 1s; (d) O 1s; (e) W 4f; (f) Ag 3d

Fig. 9 XPS spectra of $WO_3$-Ag/g-$C_3N_4$ composite photocatalyst: (a) Survey; (b) C 1s; (c) N 1s; (d) O 1s; (e) W 4f; (f) Ag 3d

配位中的 $sp^2$ 杂化 C，其与一个双键和两个单键中的三个 N 原子相连。由图 9(c) 可以看出，$WO_3$-Ag/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂的 N 1s 图谱可以拟合成三个峰。结合能为 398.8 eV 处的主峰可归因于 C=N 键中的 $sp^2$ 杂化 N 原子，而结合能为 400.1 eV 和 401.3 eV 处的峰分别归因于叔氮基团和—$NH_2$ 氨基官能团，这可能与聚合过程中的结构缺陷和不完全缩合有关。这些 C 1s 和 N 1s 的结合能出峰位与先前报道的 g-$C_3N_4$ 一致[18-20]。由图 9(d) 可以看到，$WO_3$-Ag/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂的 O 1s 的图谱可以拟合成两个峰，分别对应结合能为 532.4 eV 处的 W—O 键和结合能为 530.4 eV 处的表面附着水中的 OH 键[21]。此外，由图 9(e) 可以看到，$WO_3$-Ag/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂的 W 4f 图谱中，对于 W 4f 自旋轨道分量，W $4f^{7/2}$ (32.6 eV 和 37.7 eV) 的 $W^{6+}$ 和 $W^{5+}$物种均被识别出来[22]。从图 9(f) 可以看到，$WO_3$-Ag/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂的 Ag 3d 图谱中，368.2 eV 和 374.2 eV 处的峰分别归因于 Ag 的 $3d^{3/2}$ (Ag0) 和 Ag 的 $3d^{5/2}$ (Ag0)，说明 $WO_3$-Ag/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂中存在的是 Ag 纳米颗粒，而非其他价态的 Ag[23]。

## 2.2 复合光催化剂光催化降解 RhB

### 2.2.1 复合光催化剂光催化降解 RhB 的性能

图 10(a) 和图 10(b) 分别为 $WO_3$/g-$C_3N_4$ 和 $WO_3$-Ag/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂可见光降解 RhB 曲线。可知，在经过 100 min 可见光照射后，$WO_3$ 的降解率较低，这是由于可见光部分的能量不能有效地激发 $WO_3$，使其光生电子与空穴分离。g-$C_3N_4$ 在可见光照射下，100 min 内降解了 51.4%。这可归因于 g-$C_3N_4$ 的光生电子与空穴复合率依旧较高，导带价带能量较低，影响了其光催化活性[24]。

由图 10(a) 可知，在可见光照射下，5$WO_3$/g-$C_3N_4$、10$WO_3$/g-$C_3N_4$、15$WO_3$/g-$C_3N_4$、20$WO_3$/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂在 100 min 内对 RhB 的降解率

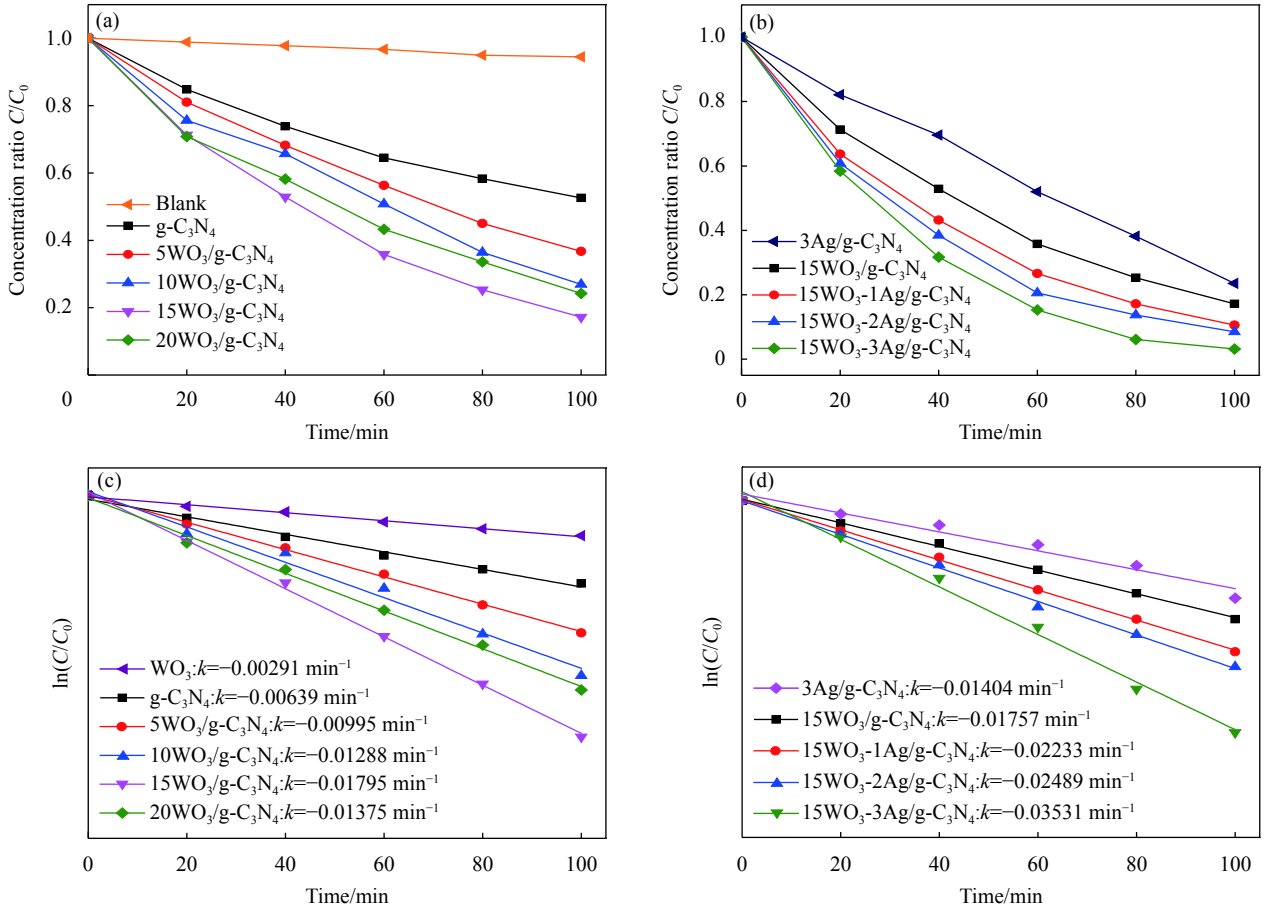



图 10 $WO_3$/g-$C_3N_4$ 和 $WO_3$-Ag/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂可见光降解 RhB 曲线 ((a), (b)) 及其反应动力学拟合 ((c), (d))

Fig. 10 Visible light degradation curves ((a), (b)) and reaction kinetics fitting ((c), (d)) of RhB by $WO_3$/g-$C_3N_4$ and $WO_3$-Ag/g-$C_3N_4$ composite photocatalysts

分别为 63.3%、73.1%、82.8%、72.7%。$WO_3$/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂的光催化活性随着 $WO_3$ 质量分数的增加而增强，当 $WO_3$ 质量分数达到 20wt% 时，$WO_3$/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂的光催化活性有所下降。其中，15$WO_3$/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂的光催化活性最高，因此适当负载的 $WO_3$ 可与 g-$C_3N_4$ 构成 Z 型光催化体系，增强导带和价带的氧化还原性能。而过量负载的 $WO_3$ 会生成新的复合位点，导致光生电子与空穴复合，减弱对可见光的吸收，从而降低 $WO_3$/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂的可见光催化活性。显然，15$WO_3$/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂具有最佳的降解效率，因此在 15$WO_3$/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂的基础上，继续采用光沉积法将纳米 Ag 沉积于其表面，制备 $WO_3$-Ag/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂。由图 10(b) 可以看到，在添加少量的贵金属纳米 Ag 颗粒后，$WO_3$-Ag/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂的光催化活性进一步提高。随着光沉积纳米 Ag 含量的增加，15$WO_3$-1Ag/g-$C_3N_4$、15$WO_3$-2Ag/g-$C_3N_4$、15$WO_3$-3Ag/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂的光催化降解率分别为 89.4%、91.6%、96.8%。这可能得益于纳米 Ag 颗粒表面 SPR 效应，促进了其可见光的吸收，增强电子传导，抑制光生电子与空穴的分离。此外，当初始吸脱附达到平衡后 RhB 的浓度 $C_0$ 在毫摩尔范围内时，有机污染物的光催化降解通常被认为是符合一级动力学反应的，如下式：

$$\ln\frac{C}{C_0} = -kt \tag{2-4}$$

式中，$k$ 为一级动力学速率常数。图 10(c) 和图 10(d) 分别为 $WO_3$/g-$C_3N_4$ 和 $WO_3$-Ag/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂可见光降解 RhB 的反应动力学拟合。可知，g-$C_3N_4$ 和 $WO_3$ 的降解速率常数分别为 0.00639 $min^{-1}$ 和 0.00291 $min^{-1}$。5$WO_3$/g-$C_3N_4$、10$WO_3$/g-$C_3N_4$、15$WO_3$/g-$C_3N_4$、20$WO_3$/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂的降解速率常数分别为 0.00995 $min^{-1}$、0.01288 $min^{-1}$、0.01795 $min^{-1}$、0.01375 $min^{-1}$。显然，15$WO_3$/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂具有最佳的降解效率，且具有最高的速率常数。采用光沉积法沉积不同含量的纳米 Ag 后，15$WO_3$-1Ag/g-$C_3N_4$、15$WO_3$-2Ag/g-$C_3N_4$、15$WO_3$-3Ag/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂的反应速率常数分别为 0.02233 $min^{-1}$、0.02489 $min^{-1}$、0.03531 $min^{-1}$。可以明显看出，在少量纳米 Ag 负载后，$WO_3$-Ag/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂的反应速率常数不断提高。其中，15$WO_3$-3Ag/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂的 RhB 降解速率常数高于 3Ag/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂 (0.01404 $min^{-1}$) 和 15$WO_3$/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂 (0.01757 $min^{-1}$)。15$WO_3$-3Ag/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂的 RhB 降解速率是 g-$C_3N_4$ 的 2.4 倍，是 15$WO_3$/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂的 2.0 倍。

图 11 为 $WO_3$-Ag/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂降解 RhB 溶液的 UV-Vis 漫反射图谱。根据研究，RhB 在可见光催化作用下的分解过程也主要由两部分组成：(1) 逐步除去 N-乙基基团；(2) 难降解共轭苯环开环。可知，RhB 的最大吸收峰逐渐降低且发生一定程度的蓝移[25]。RhB 的初始特征出峰位为 554 nm 处，降解 100 min 后其最大吸收峰不明显，且基本消失。除此以外，在紫外光范围内的 259 nm 处也有特征吸收峰。RhB 的共轭结构中 C=N 和 C=O 在 554 nm 处有特征吸收峰，而在紫外光区的吸收主要来自 RhB 的苯环结构。溶液颜色从红色逐渐变为无色，说明发色基团逐渐被破坏并有可能通过 N-位脱乙基形成一些中间产物；同时，其在 259 nm 处的吸收亦逐渐降低，说明降解过程中 RhB 的苯环结构受到破坏。实验和研究结果一致，证明 RhB 在 $WO_3$-Ag/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂的作用下是逐步分解的。

### 2.2.2 复合光催化剂光催化降解 RhB 重复性结果和分析

图 12 为 $WO_3$-Ag/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂 4 次循环降解 RhB 染料的结果。可知，用于降解 RhB 的 $WO_3$-Ag/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂在 4 个循环后其光催化活性没有明显的下降。

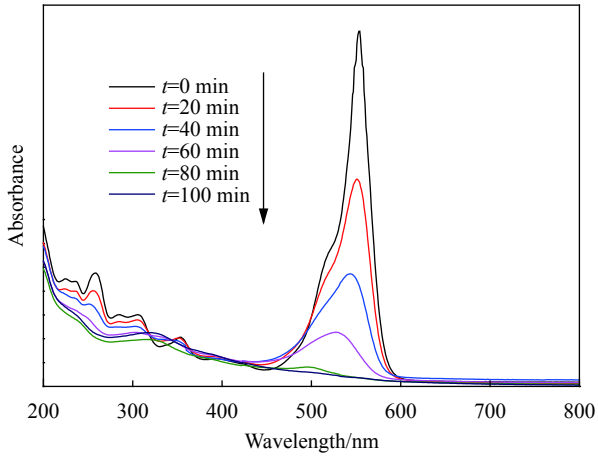



图 11 $WO_3$-Ag/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂降解 RhB 溶液的 UV-Vis 漫反射图谱

Fig. 11 UV-Vis diffuse reflectance spectra of $WO_3$-Ag/g-$C_3N_4$ composite photocatalyst degradating RhB solution

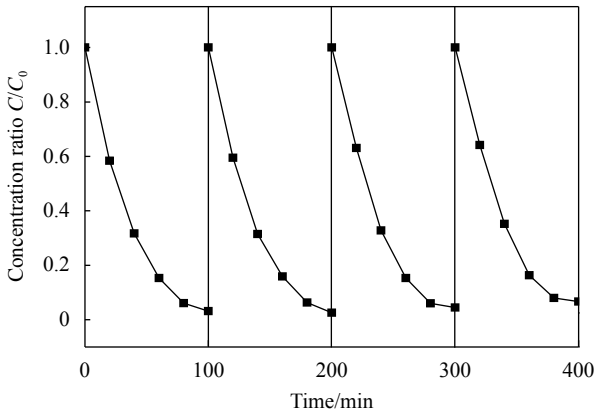



图 12　$WO_3$-Ag/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂 4 次循环降解 RhB 染料的结果

Fig. 12　Degradation results of RhB for four times with existence of $WO_3$-Ag/g-$C_3N_4$ composite photocatalyst

图 13 为 $WO_3$-Ag/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂在循环光催化实验前后的 XRD 图谱。可知，催化反应前后，$WO_3$-Ag/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂的 XRD 图谱之间并无显著差异。表明 $WO_3$-Ag/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂在光催化降解污染物过程中本身是稳定的，同时光催化活性也很稳定。

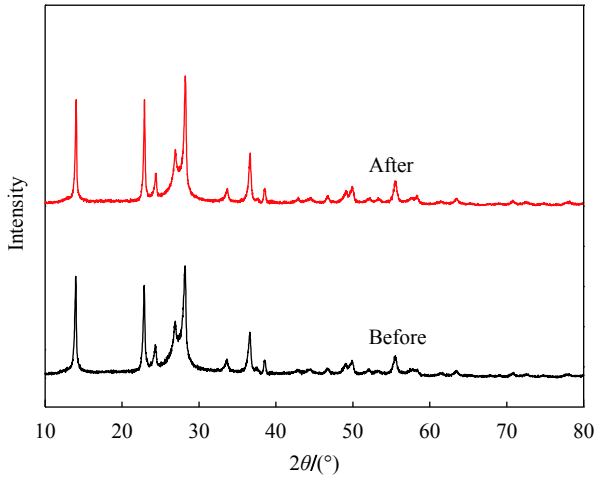



图 13　$WO_3$-Ag/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂在循环光催化实验前后的 XRD 图谱

Fig. 13　XRD patterns of $WO_3$-Ag/g-$C_3N_4$ composite photocatalyst before and after cyclic photocatalytic experiment

### 2.2.3　复合光催化剂光催化降解 RhB 的机制

图 14 为 $WO_3$-Ag/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂添加不同捕获剂的 RhB 降解曲线。可以看出，没有任何清除剂时，$WO_3$-Ag/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂的降解率高达 96.8%。但在 $WO_3$-Ag/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂的光催化反应中加入 EDTA-2Na 作为空穴 ($h^+$) 捕获剂后，光催化活性不仅没有降低，降解率还有

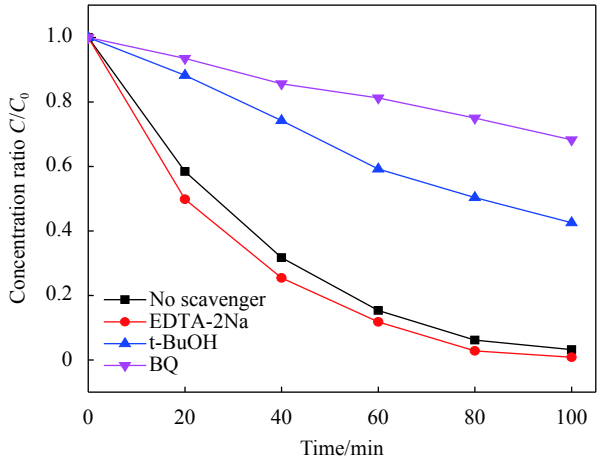


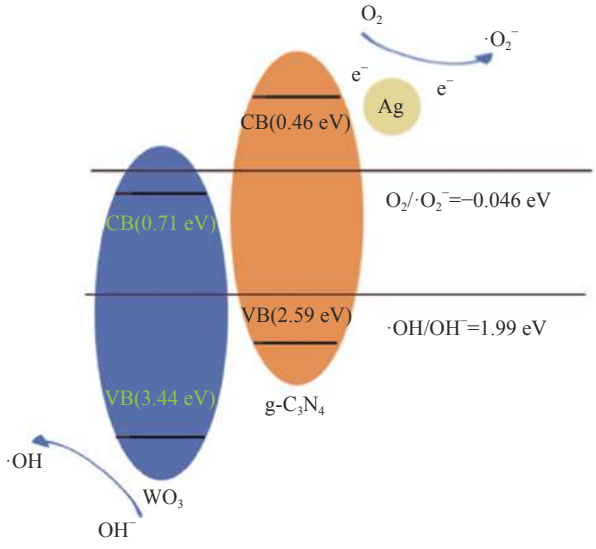

图 14　$WO_3$-Ag/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂添加不同捕获剂的 RhB 降解曲线

Fig. 14　RhB degradation curves of $WO_3$-Ag/g-$C_3N_4$ composite photocatalyst with different trapping agents

所提高。这可能是由于加入空穴捕获剂促进了光生电子与空穴的分离，从而提高了 $WO_3$-Ag/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂的光催化活性。但同时也说明在可见光照射下 $WO_3$-Ag/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂中的空穴 ($h^+$) 不是降解发生的主要原因。加入叔丁醇 (t-BuOH) 作为羟基自由基 (·OH) 捕获剂时，$WO_3$-Ag/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂的光催化降解效率明显下降，100 min 可见光照射下降解率仅为 57.5%。而加入对苯醌 (BQ) 作为 $\cdot O_2^-$捕获剂时，$WO_3$-Ag/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂的光催化降解效率下降更为明显，100 min 可见光照射下降解率仅为 31.8%。说明 $WO_3$-Ag/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂的光催化反应中，主要起氧化作用的是$\cdot O_2^-$和·OH，而 $h^+$空穴并没有起很大作用。

也可以用能带理论来解释，根据紫外-可见漫反射材料的导带和价带估计，g-$C_3N_4$ (−1.21 eV) 的导带比 $WO_3$ 的导带 (0.71 eV) 更负，且价态更高。$WO_3$ 的价带 (3.44 eV) 比 g-$C_3N_4$ 的价带 (1.49 eV) 更正，因此构成了异质结结构。由 g-$C_3N_4$ 在可见光下产生的光生电子转移至纳米 Ag 颗粒处，而光生空穴转移至 $WO_3$ 价带，能够有效促进光生电子与空穴的分离，提升光催化反应活性。$O_2$ 在 g-$C_3N_4$ 导带处得到电子变为$\cdot O_2^-$，纳米 Ag 颗粒可为该反应提供足量的电子，而 $OH^-$在 $WO_3$ 价带处失去电子变为·OH。同时，由于 $WO_3$ 的价带 (3.44 eV) 比·OH/$OH^-$的电位 (1.99 eV vs. SHE) 更正，因此能够在光催化过程中产生氧化能力较强的·OH，从而降解溶液中的有机污染物。

图 15 为 $WO_3$-Ag/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂可能的




VB—Valence band; CB—Conduction band

图 15 $WO_3$-Ag/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂的光催化机制

Fig. 15 Photocatalytic mechanism of $WO_3$-Ag/g-$C_3N_4$ composite photocatalyst

光催化机制。可知，通过可见光照射棒状 $WO_3$ 可与层状 g-$C_3N_4$ 形成高效的 Z 型光催化结构，电子聚集于 g-$C_3N_4$ 的导带，而空穴转移至 $WO_3$ 的价带。同时由于纳米 Ag 的加入，g-$C_3N_4$ 中大量的电子可以有效转移至 Ag 纳米颗粒中，抑制光生电子与空穴的复合。同时转移至纳米 Ag 颗粒中的电子也能够与 $O_2$ 结合，生成·$O_2^-$，超氧自由基能够经过一系列反应氧化有机染料污染物。$WO_3$ 表面大量的空穴能够将 $OH^-$氧化为具有高氧化活性的·OH，同样也能够氧化 RhB。

## 3 结 论

(1) 以 $Na_2WO_4$ 为前驱体，加入 NaCl，在水热条件下合成不同形貌及尺寸的纳米 $WO_3$。考虑到实际情况，水热时间为 10 h 时，纳米 $WO_3$ 的结晶度高，且颗粒较小，便于均匀地负载在层状石墨相 $C_3N_4$ (g-$C_3N_4$) 表面，后续实验中的 $WO_3$ 均由水热时间为 10 h 制备而成。

(2) 以 $CO(NH_2)_2$ 为前驱体直接煅烧制得层状 g-$C_3N_4$，并通过简单的溶剂蒸发法将其与不同质量分数的纳米 $WO_3$ 进行复合。探究了纳米 $WO_3$ 质量分数分别为 5wt%、10wt%、15wt%、20wt% 的 $WO_3$/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂光催化降解 RhB 的性能。结果表明，当纳米 $WO_3$ 质量分数为 15wt% 时，$WO_3$/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂的光催化降解性能最优，100 min 内的降解率为 82.8%。

(3) 引入贵金属纳米 Ag 来提高 $WO_3$/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂的光催化活性，随着纳米 Ag 量的增加，$WO_3$-Ag/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂的光催化活性逐步提高，其中当 Ag 质量分数为 3wt% 时，$WO_3$-Ag/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂的光催化效率达到最高，为 96.8%。说明少量贵金属 Ag 纳米颗粒的引入可有效提高 $WO_3$-Ag/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂的光催化活性。

(4) 通过加入 $h^+$、·$O_2^-$、·OH 捕获剂进行光催化实验，探讨了 $WO_3$-Ag/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂的光催化机制。结果表明，·$O_2^-$和·OH 是 $WO_3$-Ag/g-$C_3N_4$ 复合光催化剂降解 RhB 的主要原因，$h^+$空穴起到的作用相对较小。

## 参考文献：


[1] ALI I, PARK S, KIM J O. Modeling the photocatalytic reactions of g-$C_3N_4$-$TiO_2$ nanocomposites in a recirculating semi-batch reactor[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 821: 153498.

[2] ZHANG Q Z, DENG J J, XU Z H, et al. High-efficiency broadband $C_3N_4$ photocatalysts: Synergistic effects from upconversion and plasmons[J]. ACS Catalysis, 2017, 7(9): 6225-6234.

[3] WEN J Q, XIE J, CHEN X B, et al. A review on g-$C_3N_4$ based phtotocatalysts[J]. Applied Surface Science, 2017, 391: 72-123.

[4] YANG Y R, QIU M, LI L, et al. A direct Z-scheme van der Waals heterojunction ($WO_3$·$H_2O$/g-$C_3N_4$) for highly efficient overall water splitting under visible-light[J]. Solar RRL, 2018, 2(9): 1800148.

[5] ZHAO L Y, XI X L, LIU Y S, et al. Facile synthesis of $WO_3$ micro/nanostructres by paperassisted calcination for visible light driven photocatalysis[J]. Chemical Physics, 2020, 528(11): 515-521.

[6] CUI L F, DING X, WANG Y G, et al. Facile preparation of Z-scheme $WO_3$/g-$C_3N_4$ composite photocatalyst with enhanced photocatalytic performance under visible light[J]. Applied Surface Science, 2017, 391: 202-210.

[7] XIAO T T, TANG Z, YANG Y, et al. Insitu construction of hierarchical $WO_3$ /g-$C_3N_4$ composite hollow microsphere Z-Scheme photocatalyst for the degradation of antibiotics[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 220: 417-428.

[8] KATSUMATA H, TACHIA Y, SUZUKIB T, et al. Z-scheme photocatalytic hydrogen production over $WO_3$/g-$C_3N_4$ composite photocatalysts[J]. RSC Advances, 2014, 4(41): 21405-21409.

[9] CHEN J Y, XIAO X Y, WANG Y, et al. Ag nanoparticles de-

crorated $WO_3$/g-$C_3N_4$ 2D/2D heterostructure with enhanced photocatalytic activty for oganic pollutants degradation[J]. Applied Surface Science，2018，467：1000-1010.

[10] 姚国英, 刘清路, 赵宗彦. 局域表面等离子体共振效应在光催化技术中的应用[J]. 化学进展, 2019, 31(4)：516-535.
YAO Guoying, LIU Qinglu, ZHAO Zongyan. Applications of localized surface plasmon resonance effect in photocatalysis[J]. Progress in Chemistry，2019，31(4)：516-535(in Chinese).

[11] QIAN L, HOU Y P, YU Z B, et al. Metal-induced Z-scheme CdS/Ag/g-$C_3N_4$ photocatalyst for enhanced hydrogen evolution under visible light: The synergy of MIP effect and electron mediator of Ag[J]. Molecular Catalysis，2018，458：43-51.

[12] HE K L, XIE J, LUO X Y, et al. Enhanced visible light photocatalytic $H_2$ production over Z-scheme g-$C_3N_4$ nanosheets/$WO_3$ nanorods nanocomposites loaded with $Ni(OH)_x$ cocatalysts[J]. Chinese Journal of Catalysis，2017，38(2)：240-252.

[13] 中国国家标准化管理委员会. 光催化纳米材料光解指数测试方法: GB/T 30452—2013[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
Standardization Administration of of the people's Republic of China. Measurement method for photolysis performance index of photocatalytic nano-materials: GB/T 30452—2013[S]. Beijing: China Standards Press, 2014(in Chinese).

[14] 牟婉君, 谢翔, 李兴亮, 等. 六方相氧化钨的合成及其电催化还原氢的研究[J]. 人工晶体学报, 2014, 43(8)：2102-2106.
MU Wanjun, XIE Xiang, LI Xiliang, et al. Synthesis and electrocatalytic reduction for hydrogen of hexagonal $WO_3$[J]. Journal of Synthetic Crystals，2014，43(8)：2102-2106(in Chinese).

[15] HU K M, ZHANG W M, ZHONG Z Y, et al. Effect of surface layer thickness on buckling and vibration of nonlocal nanowires[J]. Physics Letters A，2014，378(7-8)：650-654.

[16] HUANG L Y, XU H, LI Y P, et al. Visible-light-induced $WO_3$/g-$C_3N_4$ composites with enhanced photocatalytic activity[J]. Dalton Transactions，2013，42(24)：8606-8616.

[17] CHENG C, SHI J W, HU Y C, et al. $WO_3$/g-$C_3N_4$ composites: One-pot preparation and enhanced photocatalytic $H_2$ production under visible light irradiation[J]. Nanotechnology，2017，28(16)：164002.

[18] CAO S W, LIU X F, YUAN Y P, et al. Solar-to-fuels conversion over $In_2O_3$/g-$C_3N_4$ hybrid photocatalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental，2014，147：940-946.

[19] XUE J J, MA S S, ZHOU Y M, et al. Facile photochemical synthesis of Au/Pt/g-$C_3N_4$ with plasmon-enhanced photocatalytic activity for antibiotic degradation[J]. ACS Applied Materials & Interfaces，2015，7(18)：9630-9637.

[20] CHANG C, FU Y, HU M, et al. Photodegradation of bisphenol A by highly stable palladium-doped mesoporous graphite carbon nitride (Pd/mpg-$C_3N_4$) under simulated solar light irradiation[J]. Applied Catalysis B: Environmental，2013，142-143：553-560.

[21] WEI H, MCMASTER W A, TAN Z Y, et al. Mesoporous $TiO_2$/g-$C_3N_4$ microspheres with enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. The Journal of Physical Chemistry C，2017，121(40)：22114-22122.

[22] DING J, LIU Q Q, ZHANG Z Y, et al. Carbon nitride nanosheets decorated with $WO_3$ nanorods: Ultrasonic-assisted facile synthesis and catalytic application in the green manufacture of dialdehydes[J]. Applied Catalysis B: Environmental，2015，165：511-518.

[23] CHEN Y F, HUANG W X, HE D L, et al. Construction of heterostructured g-$C_3N_4$/Ag/$TiO_2$ microspheres with enhanced photocatalysis performance under visible light irradiation[J]. ACS Applied Materials & Interfaces，2014，6(16)：14405-14414.

[24] ACHARYA R, PARIDA K. A review on $TiO_2$/g-$C_3N_4$ visible-light-responsive photocatalysts for sustainable energy generation and environmental remediation[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering，2020，8(4)：103896.

[25] LI X X, WAN T, QIU J Y, et al. In-situ photocalorimetry-fluorescence spectroscopy studies of RhB photocatalysis over Z-scheme g-$C_3N_4$@Ag@$Ag_3PO_4$ nanocomposites: A pseudo-zero-order rather than a first-order process[J]. Applied Catalysis B: Environmental，2017，217：591-602.