



研磨-煅烧法制备 WO_3/ZnS 异质结光催化剂及其光催化性能

樊启哲¹, 余长林¹, 李家德¹, 李鑫¹, 周晚琴²

(1. 江西理工大学 冶金与化学工程学院, 赣州 341000;

2. 江西理工大学 信息工程学院, 赣州 341000)

摘 要: 采用研磨-煅烧法在 ZnS 中复合不同含量的 WO_3 (0.5%~8%, 质量分数), 形成 WO_3/ZnS 异质结光催化剂, 利用 N_2 物理吸附、X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、紫外可见漫反射光谱(UV-vis DRS)、红外光谱(FT-IR)、光电子能谱(XPS)和光致发光谱(PL)等对合成的样品进行了表征; 考察不同 WO_3 含量样品对 ZnS 的结晶度、比表面积、表面羟基、光吸收性能的影响, 并以 $\lambda=254\text{ nm}$ 的紫外光为光源, 评价该催化剂光催化降解酸性橙 II 的活性, 考察 WO_3 复合对 WO_3/ZnS 样品光催化性能的影响。结果表明: WO_3 的复合可抑制 ZnS 晶粒在煅烧过程中的长大, 同时提高催化剂的比表面积和催化剂表面的羟基数量, 并能有效地抑制光生电子与空穴的复合。当复合 1% WO_3 (质量分数), 所制备的 WO_3/ZnS 催化剂的活性最高, 比纯 ZnS 的活性提高了 1.8 倍。其原因是复合样品具有较好的组织结构的性能, 同时, 形成的 WO_3/ZnS 异质结有利于光生电子与空穴的分离, 从而显著提高光催化剂的脱色活性和稳定性。

关键词: 研磨-煅烧; ZnS; WO_3 耦合; 异质结; 光催化; 染料

中图分类号: O644.1

文献标志码: A

半导体光催化技术在环境污染物的降解和能源转化具有潜在的运用前景^[1-6]。在已研究的半导体光催化剂中, 二氧化钛研究和应用最多^[7-9]。与钛基催化剂相比, 锌基半导体(ZnO、ZnS 等)光催化剂的主要缺点是催化活性不高, 同时易发生光腐蚀, 导致稳定性低。ZnO 和 ZnS 光催化性质和他们的晶体结构、形貌和表面性能密切相关。如 NASI 等^[10]报道用乙二胺制备的 ZnS 纳米粒子对亚甲基蓝具有较强的光催化降解能力。另外采用金属沉积^[11]、金属离子掺杂^[12], 石墨烯或碳纳米管复合^[13-14]可较大幅度提高 ZnS 的光催化活性。如 CHEN 等^[11]则报道了用半胱氨酸辅助合成的 ZnS-Au 复合纳米晶能高效降解硫堇; ZHANG 等^[13]发现 ZnS-石墨烯纳米复合物具有很强的可见光催化能力。本文作者的近期研究表明^[15-17], 在 ZnO 表面形成 WO_3/ZnO 、 MoO_3/ZnO 和 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ZnO}$ 异质结可以大幅度提高 ZnO 的光催化活性和抗光腐蚀性能。当不同的半导体紧密接触时, 会形成异质结, 在异质结的两侧由于其能带等性质的不同会形成空间电势差。这

种空间电势差的存在可使光生载流子从一种半导体的能级注入到另一种半导体的能级, 从而有利于电子-空穴的分离, 提高光催化的效率^[18]。

本文作者采用研磨-煅烧法在 ZnS 中复合不同含量的 WO_3 (0.5%~8%, 质量分数), 形成 WO_3/ZnS 异质光催化剂, 考察 WO_3 复合对 ZnS 结构、表面性质、光生电子和空穴对的分离效率及光催化降解酸性橙 II 的性能影响, 发现少量 WO_3 的复合可以显著提高 ZnS 的光催化活性和稳定性。

1 实验

1.1 WO_3/ZnS 制备

所用试剂均为分析纯, 来自上海国药集团。首先制备黄钨酸。准确称取 3.00 g 钨酸钠($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)和 0.05 g 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)溶于 10 mL 去离子水中, 磁力搅拌使其完全溶解, 然后缓慢滴入

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21067004, 21567008, 21263005); 江西省教育厅科技基金资助项目(GJJ12344); 江西省自然科学基金青年科学基金项目(20133BAB21003); 江西省教育厅高等学校科技落地计划项目(KJLD14046); 江西省青年科学家培养项目(20122BCB23015)

收稿日期: 2015-01-30; **修订日期:** 2015-04-03

通信作者: 余长林, 教授, 博士; 电话: 0797-8312334; E-mail: yuchanglinjx@163.com

10 mL 1.5 mol/L 硝酸溶液,继续搅拌 2 h。过滤,用去离子水、无水乙醇洗涤 3 次,80 °C 恒温干燥,得到黄钨酸备用。然后制备 WO₃/ZnS 复合催化剂。按摩尔比为 1:1 称取硫化钠(Na₂S·9H₂O)和二水合醋酸锌(Zn(CH₃COO)₂·2H₂O, AR),分别溶于适量蒸馏水中,缓慢混合,不断搅拌至完全沉淀。对沉淀进行过滤,用去离子水、无水乙醇洗涤 3 次,80 °C 恒温干燥。按不同的质量分数加入上述所得黄钨酸,充分研磨 30 min 后于马弗炉中以 3 °C/min 升温速率升温到 350 °C 煅烧 2 h,得到不同含量的 WO₃/ZnS 复合催化剂。W 和其他元素的最终含量用 PW2424 型 X 荧光分析仪(荷兰 Panalytical)分析测定。同时,采用煅烧法制备纯 WO₃ 和 ZnS 催化剂。

1.2 试样的性能表征

在北京金埃谱科技有限公司生产的 V-Sorb2800 比表面积及孔径分析仪上进行 N₂ 物理吸附-脱附测定样品的比表面积。试测试前,样品首先在 150 °C 的真空下脱气处理 2 h,然后以 N₂ 为吸附质在 77 K 下恒温吸附。比表面积通过 BET 方程求得。样品的 X 射线粉末衍射(XRD)表征在德国 Bruker D8 型 X 射线衍射仪(Cu K_α λ=0.154178 nm)上进行。电压 40 kV,电流 40 mA,扫描速率 5 (°)/min,扫描范围 10°~80°。采用 Nova Nano SEM 230 扫描电子显微镜(SEM)(美国 FEI)观察样品整理形貌。紫外可见漫反射光谱(UV-vis DRS)在 UV-2550(日本岛津)型紫外可见分光光度计上获得,以 BaSO₄ 做参照。样品的傅里叶红外光谱分析采用 Bruker Tensor 27(德国布鲁克)型红外光谱仪测得,使用 KBr 压片制样。室温下,利用日立 F-4600(日本 Hitachi)型荧光光谱仪测试样品的光至发射光谱(PL),以 400 nm 激光做激发光源。样品各元素的化学价态利用 Quantum2000 型 X 射线光电子能谱(XPS)(荷兰飞利浦)分析获得。

1.3 光催化降解染料酸性橙 II

光催化反应在自制的光催化反应器中进行。光反应器中心光源为 7 W 紫外灯(254 nm, Cole-Parmer 仪器公司)。在光催化反应中,染料酸性橙 II 溶液的初始浓度为 20 mg/L,溶液体积为 80 mL,催化剂用量为 50 mg。反应前,含催化剂的染料悬浮液在暗处搅拌吸附 40 min 以达平衡,然后打开光源。在光照的不同时间段取样 1~2 mL,高速离心分离后,除去里面的催化剂颗粒,用 721 型分光光度计在 484 nm 处测定上层清液的吸光度。根据下式计算得酸性橙 II 的降解率 D ,即 $D=(A_0-A)/A_0 \times 100\%$ (其中, A_0 和 A 分别为染

料的初始吸光度和降解后的吸光度)。

2 结果与讨论

2.1 XRD 和比表面积分析

采用 X 射线粉末衍射分析复合 WO₃ 对 ZnS 的结晶性能和晶相的影响。图 1 所示为含不同 WO₃ 的复合量样品的 XRD 谱。从图 1 中可以看出,各样品在(111)、(220)和(311)晶面出现了较强的特征衍射峰,与 PDF 卡中的 ZnS(65-5476)相吻合,表明产物均为立方闪锌矿结构的 ZnS,这些峰的峰形尖锐,说明合成的样品具有较高的结晶度。图中并未发现 WO₃ 的特征衍射峰,其主要原因是由于 WO₃ 处于高度分散状态或其浓度较低。为了考察复合 WO₃ 对样品晶粒大小的影响,根据 Scherrer 公式 $D=0.89\lambda/(\beta\cos\theta)$ 计算 ZnS 的平均晶粒尺寸 D (式中 β 为(111)晶面对应的最强衍射峰的半峰宽, λ 为入射光波长(0.154 nm), θ 为该晶面对应的衍射角)。计算得到的各样品的平均晶粒尺寸见表 1。由表 1 中的数据可以看出,复合 WO₃ 对 ZnS 的平均晶

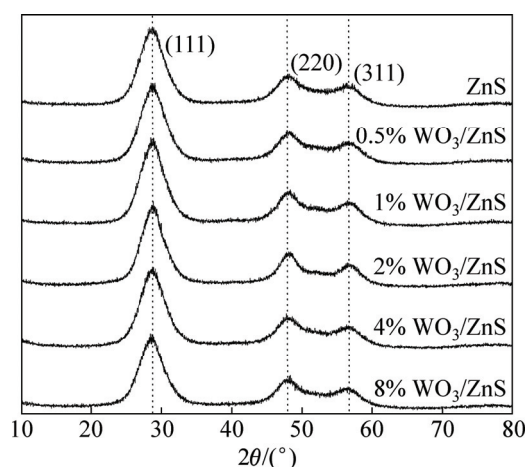


图 1 样品的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of samples

表 1 样品的平均晶粒粒径

Table 1 Average grain size of prepared samples

Sample	Grain size/nm
ZnS	5
0.5% WO ₃ /ZnS	4
1% WO ₃ /ZnS	3
2% WO ₃ /ZnS	3
4% WO ₃ /ZnS	2
8% WO ₃ /ZnS	2

粒尺寸略有影响,且随 WO_3 含量的增加, WO_3/ZnS 样品的粒径逐渐减小,表明 WO_3 的存在可以在一定程度上抑制 ZnS 粒子在煅烧过程中发生长大。这可能是由于 W^{6+} 离子的半径为 $68 \text{ \AA}$, 而 Zn^{2+} 离子的半径为 $74 \text{ \AA}$, 两者相差不大,在煅烧过程中可能有部分 W^{6+} 离子可以进入到 ZnS 的晶格中,抑制 ZnS 晶粒的长大。

表 2 所列为所制备光催化剂的比表面积。从表 2 可以看出,所制备的纯 ZnS 和 WO_3 的比表面积分别为 12.36 和 $42.95 \text{ m}^2/\text{g}$ 。随着 WO_3 复合含量的增加, WO_3/ZnS 复合光催化剂的比表面积逐渐增大,这可能是由于 WO_3 自身的比表面积较大。另外, WO_3 复合可能在一定程度上抑制了 ZnS 颗粒在煅烧过程发生烧结长大,从而有利于比表面积的增大,较大的比表面积往往有利于反应底物和光的吸附,进而提高样品的光催化活性。

表 2 样品的比表面积

Table 2 Surface area of samples

Sample	Surface area/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
ZnS	12.36
WO_3	42.95
0.5% WO_3/ZnS	14.22
1% WO_3/ZnS	16.58
2% WO_3/ZnS	18.76
4% WO_3/ZnS	21.54
8% WO_3/ZnS	22.95

2.2 SEM 和 TEM 分析

采用扫描电镜和透射电镜对 1% WO_3/ZnS 典型样品进行整体形貌和颗粒大小进行分析。图 2 所示为 WO_3/ZnS 的 SEM 和 TEM 像。由图 2(a)可以看出,样品由尺寸比较均匀的不规则颗粒组成,颗粒的粒径大约在 $1 \mu\text{m}$ 左右。图 2(b)表明,所制备的 1% WO_3/ZnS 的一次粒子的大小比较均匀,约为 $1.5 \sim 3 \text{ nm}$,这和前面的 XRD 的计算结果基本一致。

2.3 紫外-可见漫反射光谱(UV-vis DRS)分析

紫外可见漫反射吸收光谱可以反映固体样品对不同波长的光吸收情况及样品的带隙能变化。图 3 所示为纯 ZnS 、 WO_3/ZnS 以及纯 WO_3 样品的紫外可见漫反射吸收光谱。由图 3 可以看出,纯 ZnS 在 $300 \sim 380 \text{ nm}$ 的紫外光波段具有较强吸收峰,而在可见光波段($> 420 \text{ nm}$)具有一定的吸收能力。同时,发现 WO_3 在紫外和可见光的吸收也很弱。复合 WO_3 之后,复合样品的吸收边略向长波方向移动,且随着 WO_3 含量的提

高,吸收能力显著增强,同时,吸收边红移也越明显。其可能原因是由于部分 W^{6+} 离子进入 ZnS 晶格后,在 ZnS 中产生缺陷氧空位,因此,在 ZnS 的导带和价带之间形成了缺陷氧能级,从而导致吸收边发生红移。分别做它们的吸收曲线的切线与 X 轴相交得样品的光吸收边,即光吸收阈值 λ_g ,然后根据带隙能(eV)公式: $E_g = 1240/\lambda_g$,估算出各催化剂的带隙能 E_g ,其结果见表 3。表 3 表明,复合 WO_3 后,复合催化剂的带隙能略有降低。

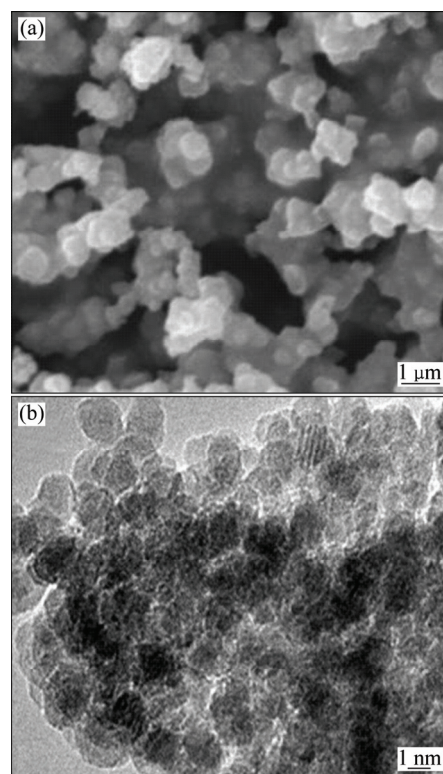


图 2 1% WO_3/ZnS 样品的 SEM 像和 TEM 像

Fig. 2 SEM (a) and TEM (b) images of 1% WO_3/ZnS sample

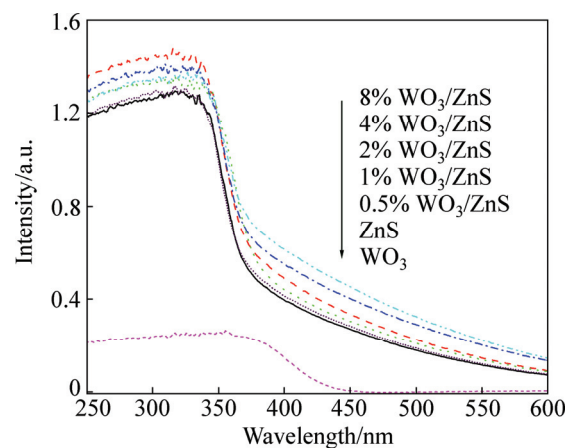


图 3 样品的 UV-vis DRS 谱

Fig. 3 UV-vis DRS of samples

表 3 样品的带隙能

Table 3 Band gap energy of samples

Sample	E_g/eV
ZnS	3.22
WO_3	2.85
0.5% WO_3/ZnS	3.17
1% WO_3/ZnS	3.15
2% WO_3/ZnS	3.12
4% WO_3/ZnS	3.10
8% WO_3/ZnS	3.06

2.4 样品的光致发光(PL)光谱

光致发光谱通常可以用来表征光催化剂的光生电子空穴对的复合强度。实验中的光致发光谱是在激发波长为 400 nm 和室温条件下获得的。图 4 所示为纯 ZnS 和 WO_3/ZnS 样品的光致发光光谱。由图 4 可知, 各样品的发射峰都在 480~500 nm 附近, 其归属可能是由于在 ZnS 晶体中形成的 Zn^{2+} 缺陷导致的发光所引起。加入少量的 WO_3 时, 样品的发射峰强度大幅减弱, 表明 WO_3 的存在减少了 ZnS 表面光生电子与光生空穴的复合, 其原因在于 Zn^{2+} 缺陷可能得到抑制或 W^{6+} 能够有效捕获光生电子(e), 从而加速光生电子(e)和空穴(h^+)对的分离, 减少了半导体表面光生电子-空穴对的复合几率。光催化反应中, e 和 h^+ 可以分别生成 O_2^- 和 $\cdot\text{OH}$ 等自由基, 这些自由基是降解染料的主要活性基团。由图 4 还可以发现, 复合样品的发射峰强度还和 WO_3 的含量密切相关。当 WO_3 复合量为 1% 时, 发射峰强度降到最低, 说明此时样品的光生电子-空穴对的复合几率达到最低, 这表示该样品可能具有更高的光催化活性。继续增加 WO_3 的含量, 发光强度反而上升。

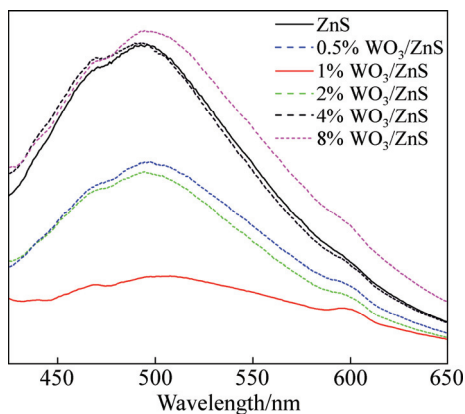


图 4 样品的光致发光(PL)光谱

Fig. 4 PL spectra of samples

2.5 红外光谱(FT-IR)分析

图 5 所示为各样品的 FT-IR 谱。由图 5 可见, 各样品在 3440 cm^{-1} 附近出现的较宽的吸收峰和 1640 cm^{-1} 附近出现的尖锐的吸收峰, 分别对应于 ZnS 表面羟基的特征弯曲振动峰。催化剂表面的羟基通常被认为在光催化氧化反应中可以捕获空穴生成氧化染料分子的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)。因此, 催化剂表面羟基的数量和催化剂的光催化活性密切。羟基越丰富, 越有利于光催化性能的提高^[19]。由文献[20]可知, 氧化钨的红外光谱中在 930 、 880 、 774 cm^{-1} 附近存在吸收峰。但是在 WO_3/ZnS 中, 并没有发现 WO_3 的特征吸收峰, 这可能是由于 WO_3 与 ZnS 产生了较强的相互作用, 导致 WO_3 的特征吸收峰消失。此外, 由于 WO_3 和 ZnS 在 614 cm^{-1} 与 1423 cm^{-1} 附近均无吸收峰, 在这两处出现的吸收峰可能是 WO_3 与 ZnS 的相互作用形成了 W-S-Zn 键所产生的峰。而 480 cm^{-1} 附近的吸收峰为 Zn-S 键的特征伸缩振动峰。从图 5 中还可以看出, 加入一定量的 WO_3 使得 3440 cm^{-1} 处的表面羟基峰变强, 表明复合催化剂具有更丰富的表面羟基, 这可能是由于 WO_3 的存在, 改善了催化剂的比表面积等表面性能。在染料分子的光催化降解反应中, 羟基自由基是其被氧化的主要活性物种。因此, WO_3/ZnS 的光催化性能将可能提高。

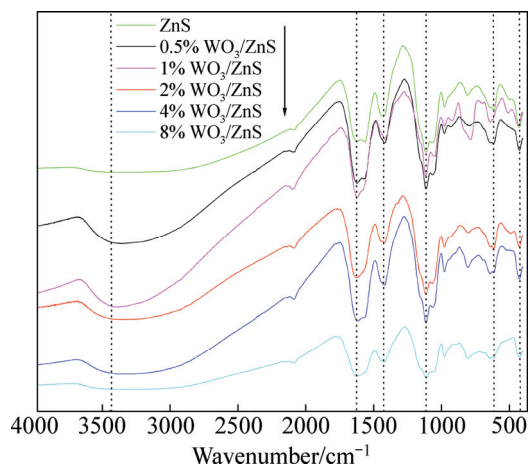
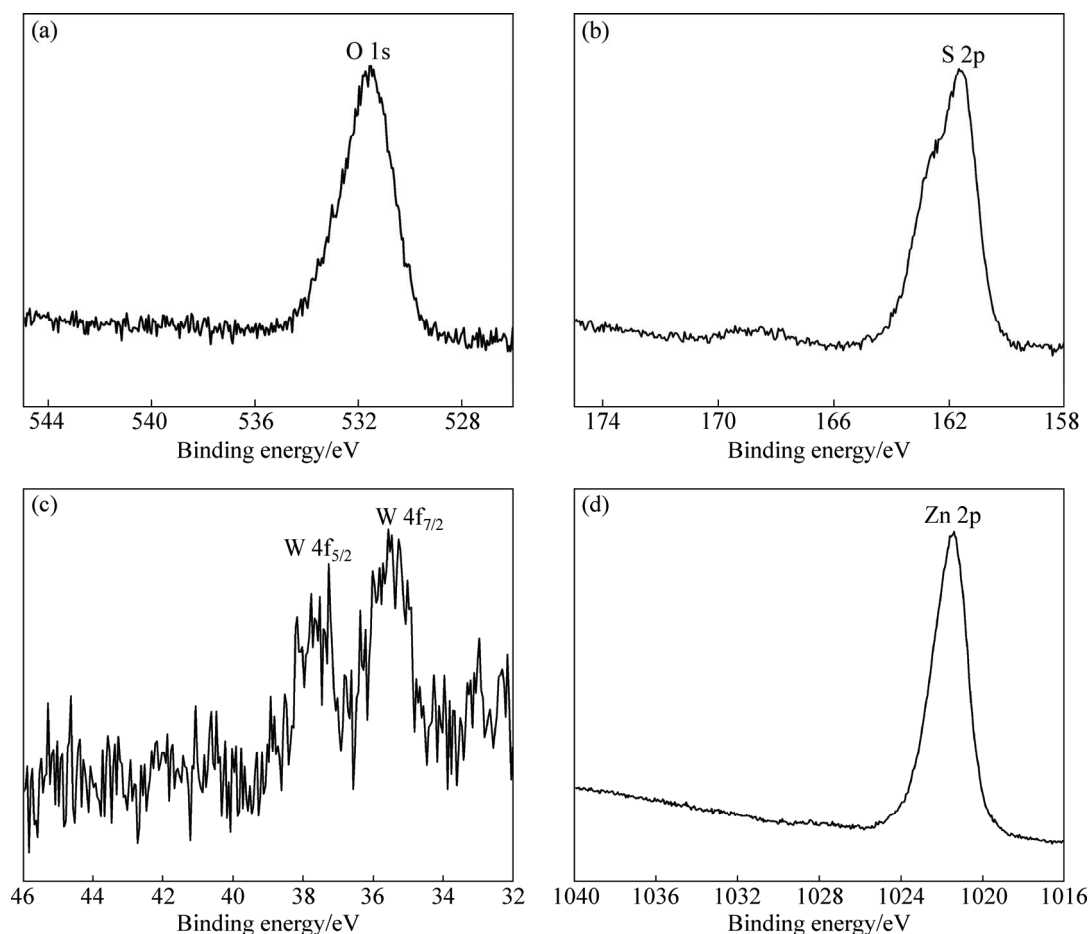


图 5 样品的 FT-IR 谱

Fig. 5 FT-IR infrared spectra of samples

2.6 光电子能谱(XPS)分析

典型样品 1% WO_3/ZnS 中各元素的化学价态利用 X 射线光电子能谱(XPS)进行分析, 获得各元素的高分辨光电子能谱图结果如图 6 所示。由图 6(a)可看出, $\text{O}1\text{s}$ 的结合能为 531 eV , 比文献[21]报道的 530 eV 略高, 这可能由于 WO_3 与 ZnS 产生了较强的相互作用; $\text{S}2\text{p}$ 的结合能为 161.7 eV , 表明样品中的 S 为 S^{2-} ; W

图6 1%WO₃/ZnS 的 XPS 谱Fig. 6 XPS spectra of 1%WO₃/ZnS: (a) O1s; (b) S2p; (c) W 4f; (d) Zn 2p

4f_{7/2} 和 W 4f_{5/2} 结合能分别为 35.53 eV 和 37.67 eV, 表明 W 的化学价态为 W⁶⁺, 这与文献[22]报道的 W⁶⁺ 的化学价态一致; Zn 2p 的结合能为 1021.5 eV, 表明 Zn 为 W²⁺[23]。

2.7 光催化性能测试

以波长为 254 nm 的紫外灯为光源, 对含有染料酸性橙 II 的水溶液进行光催化活性测试。反应开始前, 先于暗处搅拌吸附 40 min 达到物理吸附和脱附平衡后打开光源。染料浓度随光照时间的变化曲线如图 7(a) 所示。酸性橙 II 没有光催化存在时, 在光照下基本没光解发生, 说明它是一个稳定的分子。由图 7(a) 可知, 纯 WO₃ 的活性较低, 经紫外灯光照 6 h 后, 染料酸性橙 II 的降解率还不到 15%。但是复合少量的 WO₃ (1%) 后, WO₃/ZnS 复合光催化剂的活性有了很大的提高。但继续增加 WO₃ 的含量, 其光催化活性又开始降低。为了定量了解不同 WO₃ 复合量的对 ZnS 催化剂降解染料反应动力学常数的影响, 采用准一级动力学方程

$\ln(c/c_0) = kt$ 求解近似光催化降解一级速率常数^[24]。式中 c_0 和 c 分别为 0 和 t 时刻染料溶液的浓度。图 5(b) 是以 $\ln(c/c_0)$ 对时间 t 做线性回归分析, 发现 $\ln(c/c_0)$ 与 t 呈良好线性关系 ($R^2 > 0.97$), 得到的各样品对染料酸性橙 II 的催化反应速率常数, 其数值同时列于图中。由图 7(b) 可以看出, 染料的降解反应表现一级动力学过程。1%WO₃/ZnS 对酸性橙 II 的降解速率常数达到最大, 为 0.39 h⁻¹, 是纯 ZnS 的 1.8 倍。为了比较 1%WO₃/ZnS 和 ZnS 的稳定性, 对这两个催化剂进行循环反应。经过 5 次循环后, 1%WO₃/ZnS 对酸性橙 II 的降解率由第 1 次的 91% 降到 65%, 而在 ZnS 上的酸性橙 II 的降解率由第 1 次的 77% 降到 40%。因此, 复合 1%WO₃ 时, 1%WO₃/ZnS 的活性和稳定性同时得到大幅度提高。

同时, 对该系列催化剂进行可见光降解染料酸性橙 II 的性能测试。测试时将紫外灯换为 300 瓦钨灯, 其它条件相同。测试结果见图 8。由图 8 可见, WO₃ 和 ZnS 在可见光照射下, 对染料具有一定的降解活性。

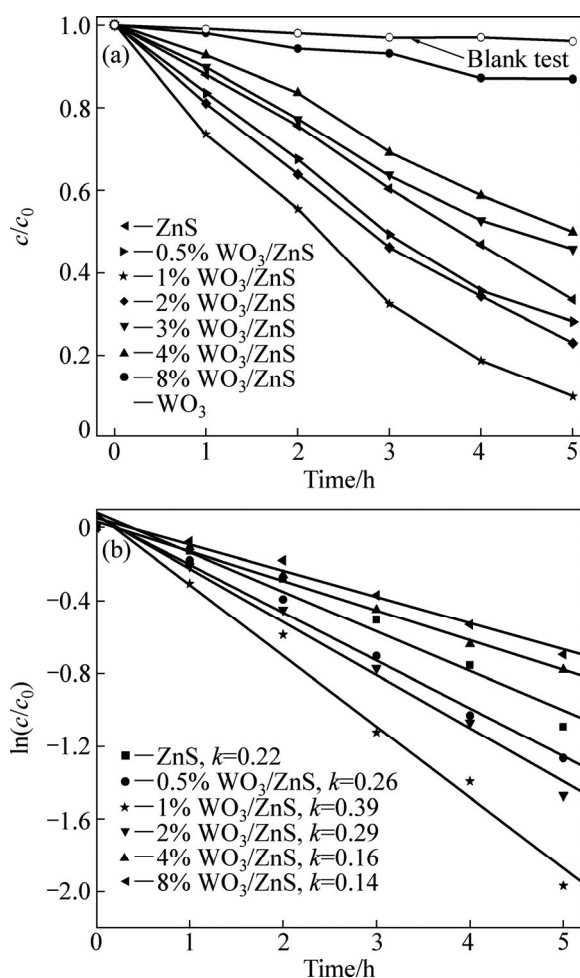


图7 紫外光下不同含量 WO₃ 复合催化剂对染料酸性橙 II 光催化降解性能比较

Fig. 7 Comparison of photocatalytic performance of catalysts with different WO₃ contents under UV light irradiation

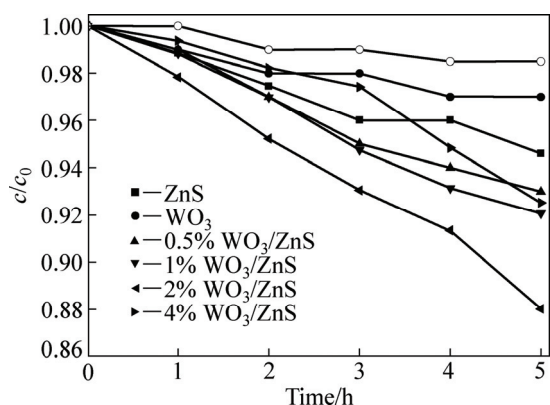


图8 可见光下不同含量 WO₃ 复合催化剂对染料酸性橙 II 光催化降解性能比较

Fig. 8 Comparison of photocatalytic performance of catalysts with different WO₃ contents in degradation of acid orange II under visible light irradiation

当 WO₃ 和 ZnS 复合后, 可见光催化活性也有一定程度的提高。

2.8 光催化机理分析

为了理解 WO₃/ZnS 活性提高的机理, 利用电负性原理结合紫外-可见漫反射光谱测试结果, 对 WO₃ 和 ZnS 的电子能级结构进行分析。半导体的导带(CB)和价带(VB)的电势可以根据公式^[25-26]: $E_{VB} = X - E^e + 0.5E_g$ 进行计算(式中 X 是半导体的几何平均电负性; E^e 的取值为 4.5 eV; E_{VB} 时价带顶的电势; E_g 是半导体的禁带宽度), 可以根据公式 $E_g = 1240/\lambda_g$ (eV) 进行计算(式中 λ_g 是半导体的紫外-可见漫反射光谱吸收边)。这里 WO₃ 和 ZnS 的 E_g 分别为 2.85 eV 和 3.22 eV。WO₃ 和 ZnS 的平均电负性 X 值分别为 6.57 eV 和 5.26 eV。根据以上结果计算得到 WO₃ 的价带顶和导带底的位置分别为 3.50 eV 和 0.65 eV; ZnS 的价带顶和导带底的位置分别为 2.37 eV 和 -0.85 eV。它们的能级关系见图 9。ZnS 的价带和导带位置比 WO₃ 更负, 当 WO₃ 与 ZnS 复合后, 由于它们的价带和导带能级位置的差异, 可形成空间电势差。ZnS 导带中被激发的电子容易被 WO₃ 接受, W^{6+} 易被还原成 W^{5+} ^[27] 成为俘获电子的中心, 同时, ZnS 价带产生的空穴可以迁移到 WO₃ 的价带上去, 这样就加速了光生电子和空穴的分离, 降低了光生电子和空穴的复合几率, 从而提高了其光催化活性。但是继续提高 WO₃ 的复合量时, 浓度过高的 WO₃ 会破坏 WO₃ 在 ZnS 上的分散, 且捕获载流子的捕获位间距离变小, WO₃ 反而可能成为电子和空穴的复合中心, 使得光生电子-空穴分离效率降低, 从而降低了样品的光催化活性。

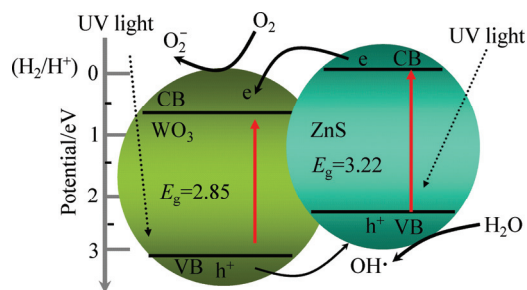


图9 WO₃/ZnS 复合光催化剂的光催化机理

Fig. 9 Photocatalytic mechanism of WO₃/ZnS composite photocatalyst

3 结论

1) 采用研磨-煅烧法制备系列 WO₃/ZnS 异质结

复光催化剂, 研究复合不同含量的 WO_3 对 ZnS 结构、表面性质、光生电子和空穴对的分离效率及光催化降解酸性橙 II 的性能影响。

2) 少量 WO_3 的复合可以抑制 ZnS 晶粒在煅烧过程中的长大, 提高催化剂的比表面积和改善催化剂的表面羟基数量。

3) WO_3/ZnS 异质的形成可抑制光生电子与光生空穴的复合, 从而显著提高其光催化脱色活性和稳定性。

REFERENCES

- [1] YU C L, YANG K, XIE Y, FAN Q Z, YU J C, SHU Q, WANG C Y. Novel hollow Pt-ZnO nanocomposite microspheres with hierarchical structure and enhanced photocatalytic activity and stability[J]. *Nanoscale*, 2013, 5: 2142–2151.
- [2] 刘国聪, 金真, 张喜斌, 李险峰, 刘鸿. La 掺杂 BiVO_4 微米球的水热合成和光催化性能[J]. *中国有色金属学报*, 2013, 23(3): 793–801.
LIU Guo-cong, JING Zhen, ZHANG Xi-bing, LI Xian-feng, LIU Hong. Hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of La-doped BiVO_4 microspheres[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2013, 23(3): 793–801.
- [3] WU D Z, FAN X M, TIAN K, DAI J, LIU H R. Fabrication and photocatalytic properties of $\text{Cu}_2\text{S}/\text{T-ZnO}$ heterostructures via simple polyol process[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22: 1620–1628.
- [4] ZHOU W Q, YU C L, FAN Q Z, WEI L F, CHEN J C, YU J C. Ultrasonic fabrication of N-doped TiO_2 nanocrystals with mesoporous structure and enhanced visible light photocatalytic activity[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2013, 34(6): 1250–1255.
- [5] 李爱昌, 赵娣, 李倩, 张敬, 郑彦俊. $(\text{NiMo})\text{TiO}_2$ 纳米薄膜的制备及其光催化降解罗丹明 B 的性能[J]. *中国有色金属学报*, 2012, 22(2): 526–532.
LI Ai-chang, ZHAO Di, LI Qian, ZHANG Jing, ZHENG Yan-jun. Preparation of $(\text{NiMo})\text{TiO}_2$ thin films and their photocatalytic activity of Rhodamine B[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2012, 22(2): 526–532.
- [6] 余长林, 陈建钊, 操芳芳, 李鑫, 樊启哲, YU Jimmy C, 魏龙福. Pt/BiOCl 纳米片的制备、表征及其光催化性能[J]. *催化学报*, 2013, 34(2): 385–390.
YU Chang-lin, CHEN Jian-chai, CAO Fang-fang, LI Xin, FAN Qi-zhe, YU Jimmy C, WEI Long-fu. Preparation, characterization, and photocatalytic properties of Pt/BiOCl nanoplates[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2013, 34(2): 385–390.
- [7] YU C L, YU J C. A simple way to prepare C-N-codoped TiO_2 photocatalyst with visible light activity[J]. *Catal Lett*, 2009, 129: 462–470.
- [8] HENDERSON M A, LYUBINETSKY I. Molecular-level insights into photocatalysis from scanning probe microscopy studies on $\text{TiO}_2(110)$ [J]. *Chem Rev*, 2013, 113(6): 4428–4455.
- [9] YU C L, YU J C, CHAN M. Sonochemical fabrication of fluorinated mesoporous titanium dioxide microspheres[J]. *J Solid State Chem*, 2009, 182: 1061–1069.
- [10] NASI L, CALESTANI D, BESAGNI T, FERRO P, FABBRI F, LICCI F, MOSCA R. ZnS and ZnO nanosheets from $\text{ZnS}(\text{en})_{0.5}$ precursor: Nanoscale structure and photocatalytic properties[J]. *J Phys Chem C*, 2012, 116(12): 6960–6965.
- [11] CHEN W T, HSU Y J. L-cysteine-assisted growth of core-satellite ZnS-Au nanoassemblies with high photocatalytic efficiency[J]. *Langmuir*, 2010, 26(8): 5918–5925.
- [12] 王海鹰, 杨洋, 卢晓峰, 王策. 硫化锌掺锰/聚乙烯醇复合纳米纤维的制备与表征[J]. *高等学校化学学报*, 2006, 27(9): 1785–1787.
WANG Hai-Ying, YANG Yang, LU Xiao-Feng, WANG Che. Preparation and characterization of ZnS: Mn/PVA composite nanofibers via electrospinning[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2006, 27(9): 1785–1787.
- [13] ZHANG Y H, ZHANG N, TANG Z R, XU Y J. Graphene transforms wide band gap ZnS to a visible light photocatalyst. The new role of graphene as a macromolecular photosensitizer[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(11): 9777–9789.
- [14] FENG Shou-ai, ZHAO Jiang-hong, ZHU Zhen-ping. The manufacture of carbon nanotubes decorated with ZnS to enhance the ZnS photocatalytic activity[J]. *New Carbon Materials*, 2008, 23(3): 228–234.
- [15] 余长林, 杨凯, 舒庆, YU Jimmy C, 操芳芳, 李鑫. WO_3/ZnO 复合光催化剂的制备及其光催化性能[J]. *催化学报*, 2011, 32(4): 555–565.
YU Chang-lin, YANG Kai, SHU Qing, YU Jimmy C, CAO Fang-fang, LI Xin. Preparation of WO_3/ZnO composite photocatalyst and its photocatalytic performance[J]. *Journal of Chinese Catalysis*, 2011, 32(4): 555–565.
- [16] YU C L, YANG K, SHU Q, YU J C, CAO F F, LI X, ZHOU X C. Preparation, characterization and photocatalytic performance of Mo-doped ZnO[J]. *Science in China Chemistry*, 2012, 55(9): 1807–1815.
- [17] 余长林, 杨凯, YU Jimmy C, 操芳芳, 李鑫, 周晓春. 水热合成 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ZnO}$ 异质结型光催化剂及其光催化性能[J]. *无机材料学报*, 2011, 26(11): 1157–1163.
YU Chang-lin, YANG Kai, YU Jimmy C, CAO Fang-fang, LI Xing, ZHOU Xiao-chun. Hydrothermal synthesis and photocatalytic performance of $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ZnO}$ heterojunction photocatalysts[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, 26(11): 1157–1163.
- [18] YU C L, YANG K, YU J C, CAO F F, LI X, ZHOU X C. Fast fabrication of Co_3O_4 and CuO/BiVO_4 composite photocatalysts with high crystallinity and enhanced photocatalytic activity via ultrasound irradiation[J]. *J Alloys Compd*, 2011, 509: 4547–4552.

- [19] HAN X G, HE H Z, KUANG Q, ZHOU X, ZHANG X H, XU T, X Z X, ZHENG L S. Controlling morphologies and tuning the related properties of nano/microstructured ZnO crystallites[J]. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 584–589.
- [20] GERALD G J, ARTHUR D, GUO J D, ZAVALIJ P, Whittingham M S. Novel tungsten, molybdenum, and vanadium oxides containing surfactant ions[J]. *Chem Mater*, 1996, 8(8): 2096–2101.
- [21] YU C L, YU J C, ZHOU W Q, YANG K. WO₃ coupled P-TiO₂ photocatalysts with mesoporous structure[J]. *Catal Lett*, 2010, 140: 172–183.
- [22] DUPIN J C, GONBEAU D, VINATIER P, LEVASSEUR A. Systematic XPS studies of metal oxides, hydroxides and peroxides[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2000, 2: 1319–132.
- [23] YU C L, YU J C. Sonochemical fabrication, characterization and photocatalytic properties of Ag/ZnWO₄ nanorod catalyst[J]. *Mater Sci Eng B*, 2009, 164: 16–22.
- [24] YU C L, FAN C F, YU J C. Preparation of bismuth oxyiodides and oxides and their photooxidation characteristic under visible/UV-light irradiation[J]. *Mater Res Bull*, 2011, 46: 140–146.
- [25] KIM Y, ATHERTON S J, BRIGHAM E S, MALLOUK T E. Sensitized layered metal oxide semiconductor particles for photochemical hydrogen evolution from nonsacrificial electron donors[J]. *J Phys Chem*, 1993, 97: 11802–11810.
- [26] DAI G P, YU J G, LIU G. Synthesis and enhanced visible-light photoelectron catalytic activity of p–n junction BiOI/TiO₂ nanotube arrays[J]. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 7339–7346.
- [27] TENNAKONE K, HEPERUMA O A, BANDARA J M S, KIRIDENA W C B. TiO₂ and WO₃ semiconductor particles in contact: photochemical reduction of WO₃ to the non-stoichiometric blue form[J]. *Semicond Sci Technol*, 1992, 7(3): 423–424.

WO₃/ZnS heterostructured photocatalysts prepared by grinding-calcination method and their photocatalytic performance

FAN Qi-zhe¹, YU Chang-lin¹, LI Jia-de¹, LI Xin¹, ZHOU Wan-qin²

(1. School of Metallurgy and Chemical Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China;

2. School of Information Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

Abstract: WO₃ with different concentrations (0.5%, 1%, 2%, 4%, 8%) were coupled with ZnS by a grinding-calcination method and WO₃/ZnS heterostructured photocatalyst was obtained. The prepared samples were characterized by N₂-physical adsorption, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), Fourier Transform Infrared spectroscopy (FT-IR), UV-visible spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and photoluminescence (PL) spectroscopy. The photocatalytic activity of the samples was evaluated by photocatalytic degradation of acid orange II under UV light ($\lambda=254$ nm) irradiation. The results show that the coupling of WO₃ can suppress the growth of ZnS crystals during the process of calcination, increase the surface area and enrich the surface OH groups of the sample. Moreover, the presence of WO₃ restrains the recombination rate of photo generated e⁻/h⁺ pairs. The photocatalytic activity of WO₃/ZnS composite photocatalyst with 1% WO₃ (mass fraction) increases about 1.8 times than that in pure ZnS. The increase of photocatalytic activity and stability is attributed to the improved texture property. Moreover, the formation of WO₃/ZnS heterostructure greatly promotes the separation of e⁻/h⁺ pairs.

Key words: grinding-calcination; ZnS; WO₃ coupling; heterostructure; photocatalytic; dyes

Foundation item: Projects (21067004, 21567008, 21263005) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (GJJ12344) supported by Fund of Science and Technology in Jiangxi Province Department of Education, China; Project (20133BAB21003) supported by Jiangxi Province Natural Science Foundation of China Youth Science Fund, China; Project (KJLD14046) supported by the Landing Project of Science and Technology of Colleges and Universities in Jiangxi Province, China; Project (20122BCB23015) supported by Young Scientists Cultivating Object Program of Jiangxi Province, China

Received date: 2015-01-30; **Accepted:** 2015-04-03

Corresponding author: YU Chang-lin; Tel: 0797-8312334; E-mail: yuchanglinjx@163.com

(编辑 李艳红)