



纳米 WO_3/ZnO 中空球的制备及光催化降解亚甲基蓝

田 俐^{1,2,3,4}, 吴杰灵^{1,2,3,4}, 陈善民^{1,2,3,4}, 刘 强^{1,2,3,4}, 易益涛^{1,2,3,4}

1. 湖南科技大学 材料科学与工程学院, 湘潭 411201;
2. 湖南科技大学 高温耐磨材料及制备技术湖南省国防科技重点实验室, 湘潭 411201;
3. 湖南科技大学 精细聚合物可控制备及功能应用湖南省重点实验室, 湘潭 411201;
4. 湖南科技大学 新能源储存与转换先进材料湖南省重点实验室, 湘潭 411201)

摘 要: 以碳球为模板, 采用溶剂热法合成了 WO_3/ZnO 复合半导体材料。采用 XRD、SEM、EDS 对材料物相、形貌、成分和微结构进行了表征, 并研究其对亚甲基蓝的降解。结果表明: 所制备的 WO_3/ZnO 半导体是由纳米颗粒自组装而成, 具有中空结构; 相对于纯相的单个组分 ZnO , WO_3/ZnO 异质结复合材料的吸收谱峰明显地向长波区红移, 对亚甲基蓝的最大吸收波长为 664 nm, 其禁带宽度为 3.64 eV; 在 40 min 内使 10 mg/L 亚甲基蓝的浓度降低了 90%, 60 min 后完全降解, 并具有良好的循环稳定性。 WO_3/ZnO 复合光催化剂降解过程符合一级反应动力学, 其反应速率常数 $k_a=5.58 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$ 。降解机理研究表明, WO_3 和 ZnO 之间满足能级匹配条件, 能形成 n-n 型 WO_3/ZnO 异质结, 可以有效促使材料的载流子迁移和光生电子-空穴对的分离, 从而提高材料的光催化性能。

关键词: WO_3/ZnO ; 中空球; 纳米颗粒; 复合半导体; 光催化

文章编号: 1004-0609(2021)-12-3592-09

中图分类号: TP046.4

文献标志码: A

引文格式: 田 俐, 吴杰灵, 陈善民, 等. 纳米 WO_3/ZnO 中空球的制备及光催化降解亚甲基蓝[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(12): 3592-3600. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-40143

TIAN Li, WU Jie-ling, CHEN Shan-min, et al. Synthesis of hollow WO_3/ZnO compound nanospheres and photocatalytic degradation on methylene blue[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(12): 3592-3600. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-40143

随着人们生活水平的不断提高和审美兴趣的快速变化, 印染行业越来越兴旺, 但其生产过程中会排放含有染料成分的废水, 对人类生存环境中的水体、土壤和植被造成很大的污染和危害, 影响人们的生命健康和财产安全。目前, 传统的处理印染废水方式越来越难以满足生产和环保要求, 光催化剂降解法因为其高稳定性和高活性等特点, 极大地引起了广大科研工作者的兴趣^[1-3]。

利用 ZnO 、 TiO_2 、 WO_3 等半导体纳米氧化物光催化氧化降解有机废水废气已成为环境污染治理的一个热点^[4-9]。然而, 纯相 ZnO 由于其带隙宽度

为 3.3 eV, 对太阳光的吸收效率较低, 且催化区域在近紫外区及比表面积较小等问题, 限制了其实际应用范围^[10-12]。 WO_3 是一类重要的 n 型半导体, 禁带宽度范围($E_g=2.4\sim 3.2 \text{ eV}$)较大, 对可见光具有一定的响应性, 因此, WO_3 在光催化剂领域有着很好的应用潜力。但是, WO_3 受激易产生不易分离的光生-电子空穴对, 导致其光电转换效率较低^[13-16]。

将不同氧化物复合形成 n-n 型或 n-p 型异质结半导体材料理论上可拓宽光谱吸收范围, 促进光生电子-空穴对分离, 从而有效改善单一半导体的光催化性能^[17-23]。MUGUNTHAN 等^[11]通过水热法制

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51202066); 教育部新世纪优秀人才支持计划项目(NCET-13-0784)

收稿日期: 2021-04-12; 修订日期: 2021-07-12

通信作者: 田 俐, 教授, 博士; 电话: 17373259186; E-mail: 849050031@qq.com

备了 WO_3/ZnO 混合氧化物催化剂, 形成更负的导带水平, 促进光生载流子的分离, 表现出比 ZnO 更好的催化活性和较好的稳定性; HUNGE 等^[12]通过化学喷雾热解技术制备了分层的 WO_3/ZnO 薄膜, 可在太阳光照下催化降解苯二甲酸, 降解率在 320 min 后达到 63.63%, WO_3/ZnO 薄膜的形成抑制了光生电子空穴对的复合从而提高了其光催化性能。

目前, 对复合材料改性的研究表明, 将催化剂负载在碳材料上是提高光催化剂活性的重要途径之一^[24-28], 首先, 因为碳的吸附作用较大, 碳球可增大接触面积; 其次, 碳球可减小禁带宽度, 充当电子阱捕获电子, 并降低电子-空穴复合率; 最后, 碳球作为载体, 可改善光催化剂的使用性能。基于此, 本文借助碳球为模板剂, 试图采用简单的水热法制备比表面积较大的具有中空结构的 WO_3/ZnO 异质结半导体材料, 探讨以碳球为载体改性的 n-n 型复合氧化物异质结光催化剂对水溶性染料亚甲基蓝的降解能力和光催化机理。

1 实验

1.1 实验材料与试剂

钨酸钠($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 分析纯, 天津市化学试剂四厂生产; 醋酸锌($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 分析纯, 西陇科学股份有限公司生产; 葡萄糖, 分析纯, 西陇化工股份有限公司生产; 氢氧化钠, 分析纯, 汕头市西陇化工厂有限公司生产; 无水乙醇, 分析纯, 湖南汇虹试剂有限公司生产; 正丁醇, 分析纯, 天津市富宇精细化工有限公司生产; 亚甲基蓝, 分析纯, 天津市福晨化学试剂厂生产。

1.2 样品的制备

碳球的制备: 先配制浓度为 0.5 mol/L 的葡萄糖溶液, 再将所配制的葡萄糖溶液转移至 100 mL 有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中, 使反应釜的体积填充度为 75%; 将反应釜置于 180 °C 烘箱中, 保温 8 h; 取出反应釜冷却至室温, 将所得产物用去离子水离心洗涤 3 次, 再用无水乙醇离心洗涤 4 次, 最终得到固体产物; 将产品放在 80 °C 恒温烘箱中干燥 6 h 后得到碳球, 待用。

ZnO 的制备: 将 0.658 g 的 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3.0 mmol) 溶于 10 mL 去离子水, 搅拌 30 min 后加

入所制备的碳球 0.1 g, 超声 30 min; 加入 10 mL 正丁醇继续搅拌 30 min, 然后将混合液移至 50 mL 反应釜中, 在 220 °C 温度下水热 12 h; 反应完成后, 将反应釜冷却至室温, 用无水乙醇离心洗涤固体样品三次, 再将固体产物在恒温烘箱中 60 °C 干燥 6 h, 然后放入高温电阻炉中进行热处理(以 2 °C/min 的升温速率升至 550 °C, 保温 6 h), 待下一步进行表征与性能测试。

WO_3 的制备: 将 0.998 g 的 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3.0 mmol) 溶于 10 mL 去离子水, 搅拌 30 min 后加入所制备的碳球 0.1 g, 超声 30 min。其他步骤同 ZnO 的制备。

WO_3/ZnO 的制备: 称取 0.123 g 的 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.38 mmol) 和 0.658 g 的 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3.0 mmol), 使 $n(\text{Zn}):n(\text{W})=8:1$, 加入 10 mL 去离子水, 搅拌 30 min 后再加入碳球 0.1 g, 超声 30 min。采用 2 mol/L 的 NaOH 溶液调节混合液的 pH 为 6。其他步骤与制备单一组分 ZnO 和 WO_3 相同。

1.3 分析测试与表征

采用 X 射线粉末衍射仪(XRD, D8 Advance 型, 德国布鲁克 AXS 有限公司) 测定产物的晶型结构; 采用扫描电子显微镜(SEM, JSM-6380LV 型, 日本电子株式会社)测定材料的形貌; 采用光电子能谱 X 射线能谱仪(EDS, Inca-X-stream 型, 日本电子株式会社)测定材料的成分; 采用比表面及孔隙度分析仪 (ASAP2020 型, 美国麦克仪器有限公司) 测定材料比表面积及孔隙结构; 采用紫外-可见-漫反射分析仪(UV-vis-DRS, SolidSpec-3700/3700DUV 型, 日本岛津仪器有限公司)判断材料的吸光强度。

1.4 光催化的测定

用亚甲基蓝做模拟污染物, 通过降解亚甲基蓝(MB)效果来评价样品的降解性能。选用 200 W 汞灯为光源, 亚甲基蓝溶液的浓度为 10 mg/L, 样品的浓度为 1.0 g/L; 先将混合溶液超声 30 min, 再在暗箱中继续搅拌 30 min, 以保证光催化剂-染料达到吸脱附平衡; 此时的亚甲基蓝溶液浓度视为光降解测试的初始浓度(c_0)。打开光源, 实验过程中每隔 20 min 关闭一次光源, 并将体系置于黑暗环境中, 用移液枪取出 1.0 mL 的溶液; 将样品离心后取上层清液, 使用紫外-可见分光光度计测量所取清液在

664 nm 波长处的吸光度,通过吸光度绘制对应溶液浓度的变化图,从而分析各个样品对亚甲基蓝的降解性能。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图1所示为单一组分 WO_3 、 ZnO 和 WO_3/ZnO 复合材料的 XRD 谱。从图1中可以看出,所制备的 ZnO 样品主要衍射峰的 2θ 为 37.769° 、 34.42° 、 36.25° 、 47.53° ,分别对应于正交型 ZnO (PDF#80-0074)的(100)、(002)、(040)、(222)晶面。所制备的 WO_3 样品主要衍射峰的 2θ 为 16.53° 、 19.15° 、 23.71° 、 25.63° ,分别对应于六方相 WO_3 的(020)、(011)、(120)、(111)晶面。 WO_3 和 ZnO 的衍射峰比较尖锐且强度高,表明它们均具有高度结晶性,XRD 谱中没有出现其他衍射峰,表明这两种产物为纯相。复合样品的衍射峰中都能找到单一组分 ZnO 、 WO_3 的衍射峰,表明 WO_3/ZnO 复合催化剂的形成。同时, ZnO 和 WO_3 的特征衍射峰均没有

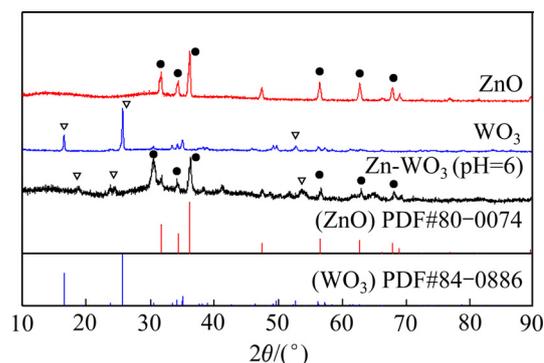


图1 ZnO 、 WO_3 和 WO_3/ZnO 复合光催化剂的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of ZnO , WO_3 and WO_3/ZnO composites

发生改变或偏移,这说明两者复合没有新相生成,并且复合没有影响单一组分的晶体结构。

2.2 形貌分析

图2所示为所制备单一组分碳球、 WO_3 和 ZnO 以及 WO_3/ZnO 复合光催化剂的 SEM 像。由图2(a)和(b)可以看到,合成的碳球和 ZnO 为球形颗粒,大

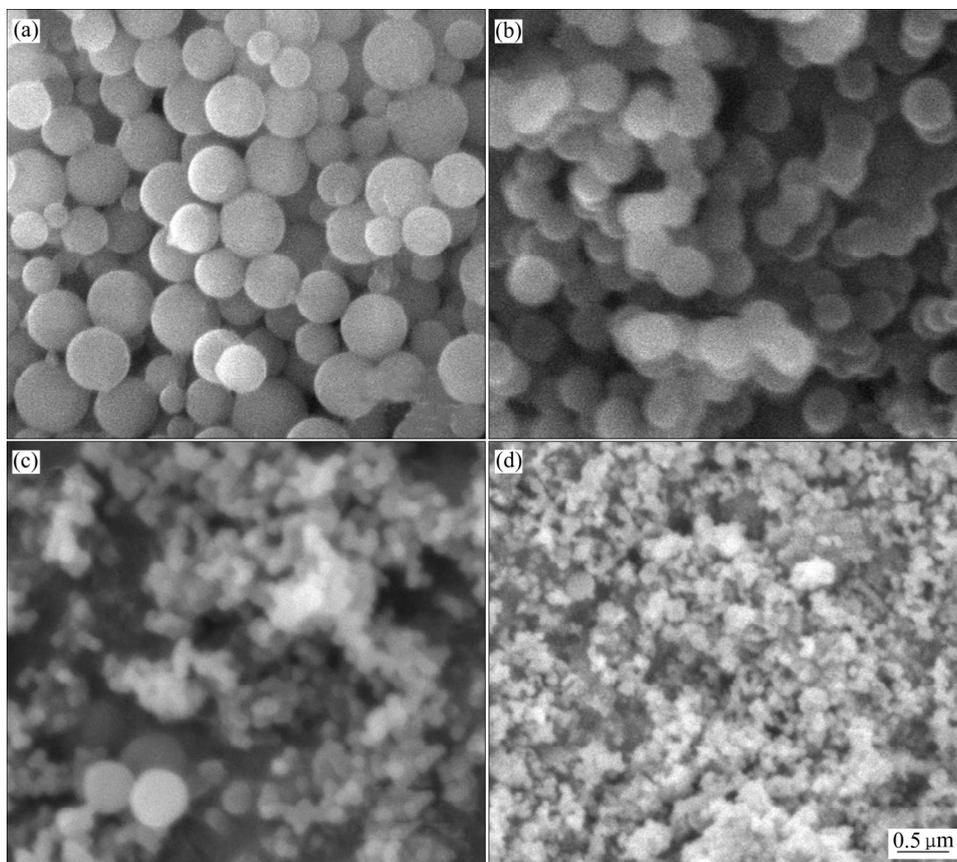


图2 碳球(a)、 ZnO (b)、 WO_3 (c)和 WO_3/ZnO 复合光催化剂(d)的 SEM 像

Fig. 2 SEM images of C spheres (a), ZnO (b), WO_3 (c) and WO_3/ZnO composite (d)

小均一。碳球具有很好的单分散性，球的直径约为 500 nm；ZnO 颗粒相对较小，直径约为 400 nm，粒径分布均匀。由图 2(c)和(d)可知，所合成的 WO_3 和 WO_3/ZnO 均为纳米颗粒，颗粒间无明显团聚现象，颗粒间结构疏松；同时，发现 WO_3/ZnO 复合样品具有很多的孔洞，为纳米颗粒组成的中空球状结构。碳球在复合材料空心结构的形成过程中，充当模板剂作用。这种由纳米颗粒组成的多孔的中空结构有利于增加复合材料的比表面积^[29]，从而可改善复合材料的光催化性能。

2.3 成分分析

图 3 所示为所制备的 WO_3/ZnO 复合光催化剂的能谱图。图 3 中出现了 W、Zn、O 三种元素的谱峰，说明 WO_3 与 ZnO 已成功复合， $n(\text{W}):n(\text{Zn}):n(\text{O})$ 为 23:20:57， $n(\text{W}):n(\text{Zn})$ 接近于 1，而非反应源中的 $n(\text{Zn}):n(\text{W})=8:1$ ，这可能是两者的结构和电性不同导致的。相对于 ZnO 来说， WO_3 易成核，在反应初期就会产生很多晶核，形成大量的纳米小晶体，这些纳米小颗粒在碳球的模板剂作用下，易自组装成中空的球形结构。在 WO_3 成核和结晶为球形颗粒过程中，球内的能量较多，颗粒不稳定，由于 Ostwald ripening 作用，小颗粒渐渐会被大颗粒吞并和重组，同时，由于 Zn^{2+} 的扩散能力较强^[23]，会不断地往外扩散至溶液中，最后导致了具有中空结构的 WO_3/ZnO 球状体形成后 Zn 含量不是很高。另外，还发现产品中并不含有 C 元素，这意味着碳球只是在反应过程中充当一个软模板剂，对 WO_3/ZnO 空心结构的形成起到了关键的作用。

2.4 紫外-漫反射分析

图 4 所示为单一组分 WO_3 、ZnO 和复合材料 WO_3/ZnO 的紫外-可见-漫反射光谱。由图 4 可知，在 250~400 nm 之间， WO_3/ZnO 复合光催化剂的紫外吸收能力比单一组分 ZnO 强，并且，复合样品的光吸收范围发生了红移，最大吸收波长由 300 nm 迁移到 340 nm，这表明 n- WO_3 和 n-ZnO 复合成 n-n 型 WO_3/ZnO 半导体可有效地向长波光谱区扩展其吸收范围。

2.5 光催化性质

2.5.1 不同材料对降解效果的影响

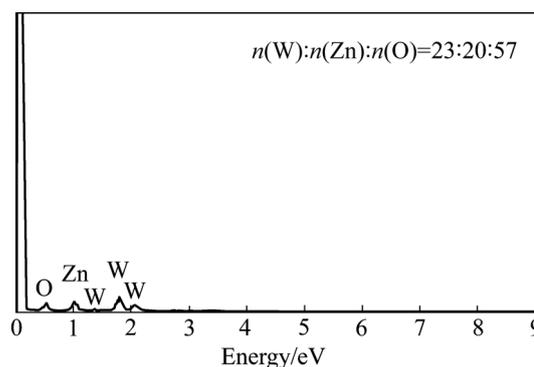


图 3 WO_3/ZnO 复合光催化剂的 EDS 谱

Fig. 3 EDS pattern of WO_3/ZnO composite

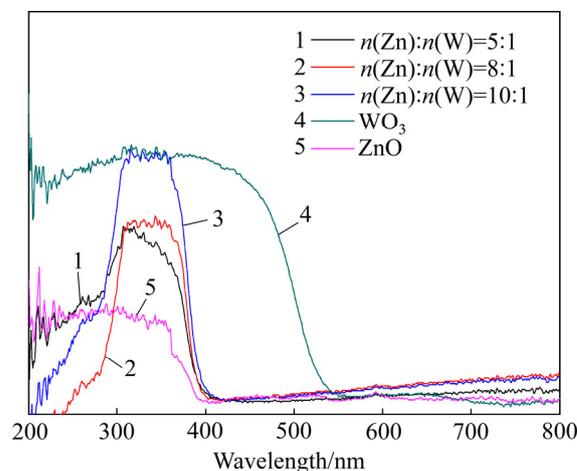


图 4 ZnO、 WO_3 和不同锌钨配比($n(\text{Zn}):n(\text{W})=10:1, 8:1, 5:1$)的 WO_3/ZnO 复合光催化剂的紫外-可见-漫反射光谱
Fig. 4 UV-Vis-NIR reflective spectra of ZnO, WO_3 and WO_3/ZnO composite with $n(\text{Zn}):n(\text{W})$ of 10:1, 8:1 and 5:1 on methylene blue

图 5 所示为 WO_3 、ZnO 和 WO_3/ZnO 复合光催化剂对亚甲基蓝的降解效果。由图 5 可以看出，单一组分 WO_3 因粒子能隙窄，容易成为电子和空穴的复合中心，致使光催化反应不能顺利进行，其光催化亚甲基蓝效果差。 WO_3/ZnO 复合光催化剂对亚甲基蓝降解速率最快，降解需要的时间更短，光降解活性最高，表现出了比单一组分 WO_3 、ZnO 更好的光催化性能。在 40 min 内使 10 mg/L 亚甲基蓝的浓度降低了 90%，60 min 内使 10 mg/L 的亚甲基蓝完全降解。这是因为两个半导体复合后，光激发产生的电子会跃迁至另一半导体，这有效地避免了单个半导体内电子和空穴容易复合的缺陷，大幅提升了光催化剂的量子利用效率^[6]。

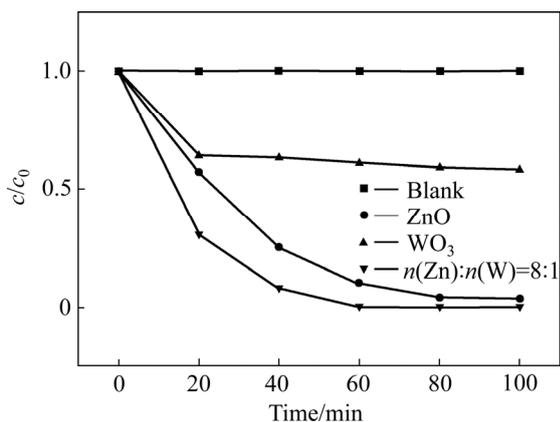


图5 不同材料对亚甲基蓝的降解效果

Fig. 5 Degradation capacities of different materials on methylene blue

2.5.2 降解时间对降解效果的影响

图6所示为 WO_3/ZnO 复合光催化剂在一定反应时间内降解亚甲基蓝的紫外-可见吸收光谱图。在图6中可以看到,亚甲基蓝的主要吸收峰出现在664 nm处。没有光照之前,亚甲基蓝在664 nm处的吸收峰强度不断地变弱,因为物理吸附,亚甲基蓝的吸收峰强度有轻微的变弱过程,说明该复合光催化剂物理吸附能力不强。在有紫外光照射的情况下,亚甲基蓝的吸收峰强度急剧下降,这是样品发生光降解作用所导致。60 min后谱图中几乎看不到亚甲基蓝的吸收峰,这说明此时亚甲基蓝已经被完全降解。

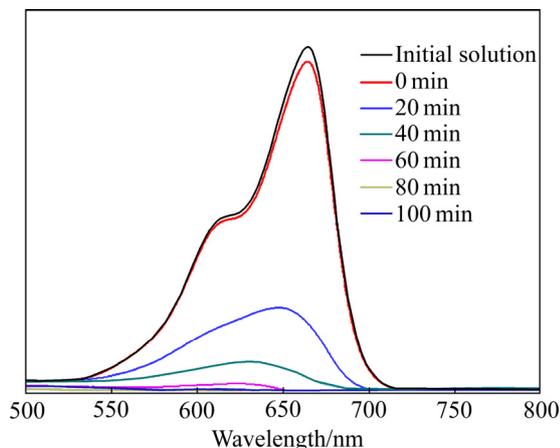


图6 时间对 WO_3/ZnO 复合光催化剂降解亚甲基蓝的影响

Fig. 6 Effect of time on degradation of methylene blue by WO_3/ZnO composite

2.5.3 循环次数对降解效果的影响

图7所示为200 W紫外光照射时 WO_3/ZnO 复合光催化剂循环降解亚甲基蓝的光催化活性测试图。为了探究 WO_3/ZnO 复合光催化剂是否可循环利用及其化学稳定性,回收后再连续降亚甲基蓝三次,每一次光催化降解效果都较好,说明 WO_3/ZnO 复合光催化剂具有良好的光催化稳定性和回收利用性。

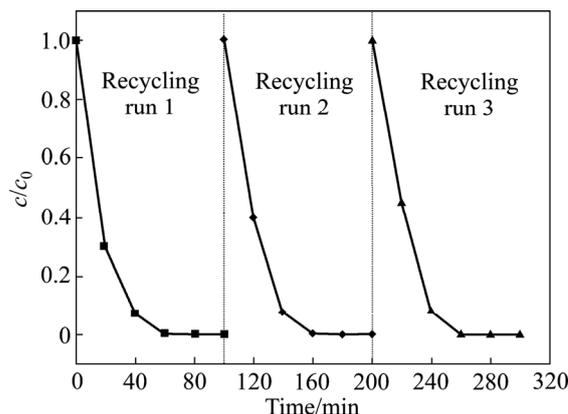


图7 循环次数对 WO_3/ZnO 复合光催化剂降亚甲基蓝的影响

Fig. 7 Effect of cycles on degradation of methylene blue by WO_3/ZnO composite

2.5.4 WO_3/WO_3 复合材料降解动力学

为了进一步探究 WO_3/ZnO 复合光催化剂在低强度紫外光照射下对亚甲基蓝染料的光降解过程,表观速率常数 K_a 被用来作为光降解过程中的动力学参数,通常有机染料的光降解反应符合一级反应的动力学。其公式如下:

$$k_a t = \ln(c_0/c) \quad (1)$$

式中: c_0 和 c 分别代表体系中亚甲基蓝染料的初始浓度与 t 时刻的瞬时浓度; t 为降解时间。分别对单一组分 WO_3 和 ZnO 以及不同锌钨配比的 WO_3/ZnO 复合半导体进行动力学分析,得到其动力学曲线如图8所示。

由图8可以看出,复合半导体的 $\ln(c_0/c)$ 与紫外光照时间 t 的动力学曲线属于线性关系,也进一步说明了光降解亚甲基蓝为一级反应。从图线性拟合知道, ZnO 、 WO_3 和不同锌钨配比($n(\text{Zn}):n(\text{W})=10:1, 8:1, 5:1$)的 ZnO/WO_3 复合半导体体系的 k_a 分别为 3.35×10^{-2} 、 0.49×10^{-2} 、 4.30×10^{-2} 、 5.58×10^{-2} 和

3.64×10^{-2} 。WO₃/ZnO 复合半导体的 k_a 最大, 说明其降解速率最快。由曲线拟合得到的 k_a 可知, 在紫外光照射下, WO₃/ZnO 复合半导体的光催化速率是单组分 ZnO 的两倍左右, 大大提升了 ZnO 的光催化性能。

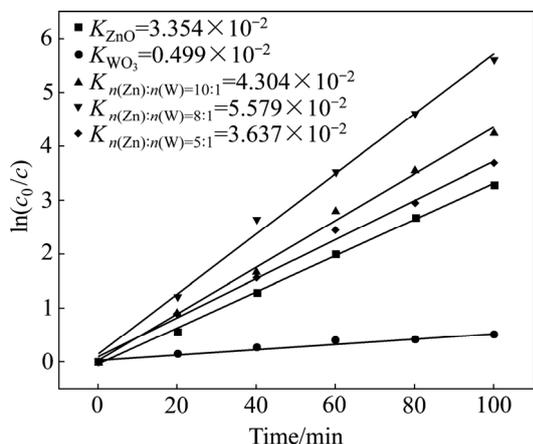


图 8 单组分及不同锌钨配比($n(\text{Zn}):n(\text{W})=10:1, 8:1, 5:1$)的 WO₃/ZnO 复合光催化剂降解亚甲基蓝的动力学曲线

Fig. 8 Degradation dynamics curves of WO₃/ZnO composites with $n(\text{Zn}):n(\text{W})$ of 10:1, 8:1 and 5:1 on methylene blue

3 降解机理分析

在光激发情况下, 复合半导体是否能最大效率地进行光催化反应取决于两半导体导带与价带的能量差, 合适的能差有利于导带电子以及价带空穴的迁移, 从而促进氧化还原反应的发生。其导带位置 E_{CB} 和价带位置 E_{VB} 计算公式如下:

$$E_{CB} = X - E_c - 1/2E_g \quad (2)$$

$$E_{VB} = E_{CB} + E_g \quad (3)$$

式中: E_c 是常量, 其值为 4.5 eV; E_g 是半导体的禁带宽度; X 是各原子电负性的几何平均值。根据公式计算, WO₃ 和 ZnO 的导带边缘 E_{CB} 分别约为 0.74 eV 和 -0.31 eV(在中性条件下), 价带位置分别为 3.44 eV 和 2.89 eV。在紫外光的激发下, 由于能带及位置的差异, 当外界输入的光能达到 WO₃ 中的电子跃迁所需能量但不足以激发 ZnO 中的电子跃迁时, 电子获得动能跃迁到 ZnO 的导带, 留下的空穴位于 WO₃ 的价带, 这样成功地将半导体的电子和空穴分离, 有利于下一步氧化反应的进行。

由于 ZnO 价带上的空穴(h^+)具有强氧化性^[8], 可以与吸附在催化剂粒子表面的 H₂O 或 OH⁻ 发生作用产生·OH, 其强氧化性可将亚甲基蓝等有机染料矿化; 而电子也可以与吸附在催化剂表面的 O₂ 发生反应生成 O²⁻, 因而使有机染料发生氧化还原反应而将其降解, 光催化机理可用下图 9 表示。

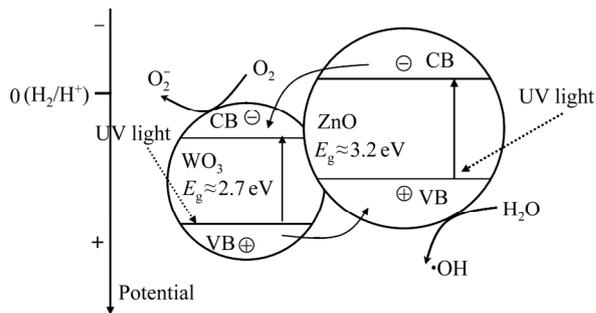


图 9 WO₃/ZnO 复合材料的光催化机理

Fig. 9 Photocatalytic mechanism of WO₃/ZnO composite

4 结论

1) 以碳球为模板剂制备单一组分的 ZnO、WO₃ 和 WO₃/ZnO 复合光催化剂。对产品进行了物相、形貌、成分表征。所制备的碳球颗粒均匀, 粒径为 500 nm。在 WO₃/ZnO 复合半导体制备过程中充当模板剂作用。以碳球为模板制备的 WO₃/ZnO 是由纳米颗粒自组装成的具有中空结构的微米球。

2) 相对于单组分纯相 ZnO、WO₃, WO₃/ZnO 复合光催化剂吸收峰发生了红移, 吸收强度有很大提高。所得复合光催化剂对亚甲基蓝的最大吸收波长为 664 nm, 其禁带宽度为 3.64 eV; 在 40 min 内使 10 mg/L 亚甲基蓝的浓度降低了 90%, 60 min 后完全降解; 具有良好的循环稳定性。

3) 降解动力学结果表明, WO₃/ZnO 复合光催化剂降解过程符合一级反应动力学, 其反应速率常数 $k_a=5.58 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$; 所制备的 WO₃ 和 ZnO 的导带边缘 E_{CB} 分别约为 0.74 eV 和 -0.31 eV(在中性条件下), 价带位置分别为 3.44 eV 与 2.89 eV。WO₃ 和 ZnO 之间满足能级匹配条件, 能形成 n-n 型 WO₃/ZnO 异质结, 可以有效促进材料的载流子迁移和光生电子-空穴对的分离, 从而提高材料的光催化性能。

REFERENCES

- [1] CHEN J, XIAO X, WANG Y, et al. Ag nanoparticles decorated $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 2D/2D heterostructure with enhanced photocatalytic activity for organic pollutants degradation[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 467/468: 1000–1010.
- [2] WANG T, QUAN W, JIANG D, et al. Synthesis of redox-mediator-free direct Z-scheme AgI/WO_3 nanocomposite photocatalysts for the degradation of tetracycline with enhanced photocatalytic activity[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 300: 280–290.
- [3] XU S, FU D, SONG K, et al. One-dimensional $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ heterojunction photoanodes for efficient photoelectrochemical water splitting[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 349: 368–375.
- [4] PAN L, SHEN Y, LI Z. Hydrothermal synthesis of WO_3 films on the TiO_2 substrates and their photochromic properties[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2015, 40: 479–483.
- [5] 李东珂, 贺冰彦, 陈坤权, 等. Au 纳米颗粒负载 WO_3 纳米花复合结构的二甲苯气敏性能[J]. *物理学报*, 2019, 68(19): 198101.
- LI Dong-ke, HE Bing-yan, CHEN Kun-quan, et al. Xylene gas sensing performance of Au nanoparticles loaded WO_3 nanoflowers[J]. *Acta Physica Sinica*, 2019, 68(19): 198101.
- [6] 李亚文, 布玉珍, 刘倩, 等. WO_3 纳米颗粒修饰 ZnO 纳米管的光催化性能[J]. *催化学报*, 2018, 39(1): 54–62.
- LI Ya-wen, BU Yu-zhen, LIU Qian, et al. High photocatalytic activities of zinc oxide nanotube arrays modified with tungsten trioxide nanoparticles[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2018, 39(1): 54–62.
- [7] HAN J, LI Y, YANG L, et al. Mesoporous TiO_2 with WO_3 functioning as dopant and light-sensitizer: A highly efficient photocatalyst for degradation of organic compound[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 358: 44–52.
- [8] 谢吉民, 吕平, 吕晓萌, 等. $\text{WO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 异质结的制备及光催化活性[J]. *江苏大学学报(自然科学版)*, 2009, 30(3): 302–305.
- XIE Ji-min, LÜ Ping, LÜ Xiao-men, et al. Synthesis of $\text{WO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ heterojunction and its photocatalytic activity[J]. *Journal of Jiangsu University(Natural Science Edition)*, 2009, 30(3): 302–305.
- [9] 陈瑞, 刘静祎, 陈存. 二氧化钛纳米片自组装成介孔空心微球及其形成机理[J]. *中国有色金属学报*, 2020, 30(7): 1602–1610.
- CHEN Rui, LIU Jing-wei, CHEN Cun, et al. Mesoporous titania microsphere self-assembled by nano-slices with preferential crystallographic orientation and its formation mechanism[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2020, 30(7): 1602–1610.
- [10] LEI R, ZHANG H, NI H, et al. Novel ZnO nanoparticles modified WO_3 nanosheet arrays for enhanced photocatalytic properties under solar light illumination[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 463: 363–373.
- [11] MUGUNTHAN E, SAIDUTTA M B, JAGADEESH P E. Photocatalytic activity of ZnO- WO_3 for diclofenac degradation under visible light irradiation[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2019, 383: 111993.
- [12] HUNGE Y M, MAHADIK M A, MOHOLKAR A V, et al. Photoelectrocatalytic degradation of phthalic acid using spray deposited stratified WO_3/ZnO thin films under sunlight illumination[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 420: 764–772.
- [13] ZHANG J, FU X, HAO H, et al. Facile synthesis 3D flower-like $\text{Ag}@\text{WO}_3$ nanostructures and applications in solar-light photocatalysis[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 757: 134–141.
- [14] 阎松, 韩可可, 赵琳, 等. 不同晶相 WO_3 的热分解法制备及其光催化性能[J]. *人工晶体学报*, 2017, 46(10): 1959–1964.
- YAN Song, HAN Ke-ke, ZHAO Lin, et al. WO_3 with different crystal structures prepared by thermodecomposition method and its photocatalysis activity[J]. *Journal of Synthetic Crystal*, 2017, 46(10): 1959–1964.
- [15] WU P, LIU Z, CHEN D, et al. Flake-like NiO/WO_3 p-n heterojunction photocathode for photoelectrochemical water splitting[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 440: 1101–1106.
- [16] SU P, YU J. Enhanced NO_2 gas-sensing properties of Au-Ag bimetal decorated MWCNTs/ WO_3 composite sensor under UV-LED irradiation[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2020, 303: 111718.
- [17] JUNG G, JEONG Y, HONG Y, et al. SO_2 gas sensing

- characteristics of FET- and resistor-type gas sensors having WO_3 as sensing material[J]. *Solid-State Electronics*, 2020, 165: 107747.
- [18] 田 俐, 陈 琳, 易兰花. 离子交换法合成钴酸锌纳米空心材料及磁性[J]. *无机化学学报*, 2010, 26(1): 49–54.
- TIAN Li, CHEN Lin, YI Lan-hua. Fabrication and magnetic properties of hollow zinc cobaltite nanomaterials through ion-exchange[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2010, 26(1): 49–54.
- [19] WAN R, JIA C, ZHANG W. Preparation and photoelectric properties of p- $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{n-WO}_3$ composites[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 544: 1–5.
- [20] WANG J, XU X, CAO F, et al. In situ fabrication of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CaFe}_2\text{O}_4$ p-n heterojunction with enhanced VOCs photodegradation activity[J]. *Advanced Powder Technology*, 2019, 30(3): 590–595.
- [21] IDA S, YAMADA K, MATSUKA M, et al. Photoelectrochemical hydrogen production from water using p-type and n-type oxide semiconductor electrodes[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 82: 397–401.
- [22] MIYAUCHI M, NUKUI Y, ATARASHI D, et al. Selective growth of n-type nanoparticles on p-type semiconductors for Z-scheme photocatalysis[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(19): 9770–9776.
- [23] CHEN S F, ZHAO W, LIU W, et al. Preparation, characterization and activity evaluation of p-n junction photocatalyst p- $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{n-ZnO}$ [J]. *Chemical Engineering Journal*. 2009, 155(1/2): 466–473.
- [24] MOHAMED H H. Rationally designed $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{GO}/\text{WO}_3$ Z-Scheme photocatalyst for enhanced solar light photocatalytic water remediation[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2019, 378: 74–84.
- [25] JUSTH N, MIKULA G J, BAKOS L P, et al. Photocatalytic properties of TiO_2 @polymer and TiO_2 @carbon aerogel composites prepared by atomic layer deposition[J]. *Carbon*, 2019, 147: 476–482.
- [26] TAHIR M B, NABI G, KHALID N R. Enhanced photocatalytic performance of visible-light active graphene- WO_3 nanostructures for hydrogen production[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2018, 84: 36–41.
- [27] SHIFU C, WEI Z, WEI L, et al. Preparation, characterization and activity evaluation of p-n junction photocatalyst p- $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{n-Ag}_3\text{VO}_4$ under visible light irradiation[J]. *Journal of Hazardous Materials*. 2009, 172(2/3): 1415–1423.
- [28] CHEN L, YAN J, TONG Z, et al. Nanofiber-like mesoporous alumina supported palladium nanoparticles as a highly active catalyst for base-free oxidation of benzyl alcohol[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, 266: 126–131.
- [29] TIAN L, YANG X, LU P, et al. Hollow single-crystal spinel nanocubes: The case of zinc cobalt oxide grown by a unique kirkendall effect[J]. *Inorganic Chemistry*, 2008, 47(13): 5522–5524.

Synthesis of hollow WO₃/ZnO compound nanospheres and photocatalytic degradation on methylene blue

TIAN Li^{1,2,3,4}, WU Jie-ling^{1,2,3,4}, CHEN Shan-min^{1,2,3,4}, LIU Qiang^{1,2,3,4}, YI Yi-tao^{1,2,3,4}

(1. School of Materials Science and Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China;

2. Hunan Provincial Key Defense Laboratory of High Temperature Wear-resisting Materials and Preparation Technology, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China;

3. Hunan Provincial Key Laboratory of Controllable Preparation and Functional Application of Fine Polymers, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China;

4. Hunan Provincial Key Laboratory of Advanced Materials for New Energy Storage and Conversion, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China)

Abstract: ZnO/WO₃ compound semiconductor photocatalysts were prepared with carbon spheres as templates, zinc acetate and sodium tungstate as reaction source. The phase, morphology, composition and microstructure of the products were characterized by XRD, SEM and EDS technique. The results show that n-WO₃/n-ZnO composite has red shift of a strong absorption peak at 664 nm on methylene blue (MB) with the band gap of 3.64 eV. The degradation rate of n-WO₃/n-ZnO composite on 10 mg/L methylene blue solution reaches 90% in 40 min and the degradation finishes completely after 60 min. The WO₃/ZnO composite photocatalyst shows excellent cycle stability. The degradation process confirms to the one-order kinetic model and $k_a=5.58\times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$. The research result on the mechanism of degradation of WO₃/ZnO composite shows that the energy level matching between WO₃ and ZnO can form n-n heterojunction and benefit to enhance photocatalytic performance of WO₃/ZnO composite due to improving electron mobility and photo generated electron-hole pairs separation.

Key words: WO₃/ZnO; hollow microsphere; nanoparticle; compound-semiconductor; photocatalyst

Foundation item: Project(51202066) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project(NCET-13-0784) supported by the Program for New Century Excellent Talents of Ministry of Education of the People's Republic of China

Received date: 2021-04-12; **Accepted date:** 2021-07-12

Corresponding author: TIAN Li; Tel: +86-17373259186; E-mail: 849050031@qq.com

(编辑 何学锋)