

WO₃-TiO₂ 复合空心球的制备及其光催化性能

吕珂臻^{1,2}, 李 洁^{1,2}, 李文章^{1,2}, 陈启元^{1,2}

(1. 中南大学 化学化工学院, 长沙 410083; 2. 中南大学 有色金属资源化学教育部重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 以钛酸四正丁酯和偏钨酸铵为原料, 采用水热-模板法制备复合 WO₃-TiO₂ 光催化剂。利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、比表面积(BET)和紫外-可见漫反射(UV-Vis DRS)等手段对催化剂的结构和光学性能进行表征。结果表明: WO₃-TiO₂ 复合半导体中的 TiO₂ 为锐钛矿晶型, 焙烧后的 WO₃-TiO₂ 呈中空球形结构, 粒径在 320 nm 左右, 且粒径分布均匀, 其比表面积和平均孔径分别为 40.95 m²/g 和 16.91 nm, WO₃-TiO₂ 复合半导体的紫外-可见吸收边带较 TiO₂ 的红移约 50 nm, 并在 400~500 nm 处有吸收。光降解甲基橙(MO)实验显示: 经过 80 min 光照后, WO₃-TiO₂ 复合半导体在紫外和可见光下对甲基橙的降解率分别为 99.2%和 81%, 而 TiO₂ 的仅为 64%和 25%, 且在紫外和可见光下 WO₃-TiO₂ 复合半导体的表观速率常数分别是 TiO₂ 的 3.2 和 4.9 倍左右。

关键词: WO₃-TiO₂; 空心球; 水热-模板法; 光降解

中图分类号: O643; O644

文献标志码: A

Preparation of composite WO₃-TiO₂ hollow spheres and its photocatalytic properties

LÜ Ke-zhen^{1,2}, LI Jie^{1,2}, LI Wen-zhang^{1,2}, CHEN Qi-yuan^{1,2}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Key Laboratory of Resources Chemistry of Nonferrous Metals, Ministry of Education, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Composite photocatalysts WO₃-TiO₂ hollow spheres were prepared by hydrothermal-template method using tetrabutylortitanate and ammonium metatungstate as raw materials. The structural and optical properties of WO₃-TiO₂ were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), BET analysis and ultraviolet-visible diffuse reflection spectroscopy (UV-Vis DRS). The results show that TiO₂ in the WO₃-TiO₂ hollow spheres is in anatase phase, the calcination of these composite particles results in the fabrication of WO₃-TiO₂ hollow spheres, the diameter of the composite photocatalysts is about 320 nm with uniform particle size distribution. The specific surface area and average pore diameter of the hollow spheres are 40.95 m²/g and 16.91 nm, respectively. The main absorption edges of the WO₃-TiO₂ hollow spheres are red-shifted about 50 nm and there is an absorption in the wavelength region from 400 to 500 nm compared with that of the TiO₂ hollow spheres. The photodegradation of methyl orange (MO) was used to evaluate the photocatalytic activity of the catalysts under UV and visible light irradiation. 99.2% and 81% MO are degraded by WO₃-TiO₂ hollow spheres under UV and visible light within 80 min. Under the same conditions, only 64% and 25% MO can be photodegraded by TiO₂. The apparent rate constant of WO₃-TiO₂ composite semiconductor material is significantly increased, which is 3.2 and 4.9 times as that of the TiO₂ material under both UV and visible light irradiation, respectively.

Key words: WO₃-TiO₂; hollow sphere; hydrothermal-template method; photodegradation

基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2011AA050528); 国家自然科学基金资助项目(51072232)

收稿日期: 2011-03-06; **修订日期:** 2011-06-07

通信作者: 李 洁, 教授, 博士; 电话: 0731-88877364; E-mail: lijeliu@mail.csu.edu.cn

由于具有氧化能力强、催化活性高、物化性质稳定、价廉、无毒等优点, TiO₂已成为废水处理、空气净化和杀菌自洁等光催化领域研究最为深入的一种光催化材料^[1-3]。但 TiO₂的禁带较宽, 只有能量较高的紫外线才能激发其光催化活性。虽可考虑利用太阳光作为光源, 但其中紫外线只占4%左右, 因而太阳光利用效率偏低。同时, TiO₂表面的光生电子-空穴容易复合, 从而导致其光催化效率降低。为此, 在应用过程中往往需要使用紫外光源, 而额外配置的紫外灯以及紫外线对人体潜在的危害限制了 TiO₂光催化材料更为广泛的应用。因此, 人们希望通过改性使 TiO₂吸收光波长拓展到可见光区以提高太阳光利用率, 或通过抑制电子-空穴再结合来提高光生电子-空穴的分离效率, 从而提高光催化效率^[4-13]。研究表明: CdS^[4-5]、ZnO^[6]、WO₃^[7-11]和 ZrO₂^[12-13]等半导体复合改性是拓宽催化剂光吸收范围和促进电荷分离的有效方法。

光催化剂的活性与其结构与形貌有着直接的关系。如纳米线、纳米管和空心球等材料因具有独特形态, 表现出优越的光电性能^[14-18]。其中, 空心球(ZnO、CeO₂、WO₃、TiO₂空心球)因具有密度低、比表面积大及光量子捕获效率较高^[19]等优良性能获得了广泛的研究。到目前为止, 以碳球为模板合成复合型 WO₃-TiO₂空心球光催化剂及其在紫外-可见光对甲基橙降解动力学的详细研究还未见报道。

为此, 本文作者采用水热-模板法制备具有空心球结构和高紫外-可见光催化活性的 WO₃-TiO₂复合光催化剂, 并以甲基橙为降解模型, 考察其在紫外与可见光下的光催化性能。

1 实验

1.1 试剂

钛酸四丁酯(TBOT、分析纯、>98.0%)、无水乙醇(优级纯, >99.5%)、偏钨酸铵(分析纯)、葡萄糖(分析纯)均为国药集团化学试剂有限公司生产。实验用水均为二次去离子水。

1.2 碳球的制备

根据文献[20], 将12 g葡萄糖超声分散到80 mL水中形成溶液, 并将其置于100 mL的反应釜中在180℃下恒温4 h, 产物再分别在水和无水乙醇中经离心、

水洗、分散各5次, 制备的产物在真空环境下干燥3 h。

1.3 WO₃-TiO₂空心球的制备

将1 mL Ti(OBu)₄和25 mL乙醇混合均匀, 将0.05 g碳球加入溶液中, 剧烈搅拌, 同时加入0.06 g偏钨酸铵。溶液经离心、醇洗、分散各3次, 将其置于真空干燥箱, 在80℃恒温3 h, 形成WO₃-TiO₂前驱体, 并在550℃焙烧3 h, 形成锐钛矿形WO₃-TiO₂空心球。为了对比, 除未加入偏钨酸铵外, 在其他处理相同条件下制备TiO₂空心球。

1.4 试样性能表征

样品的晶体结构采用D/Max2250(日本Rigaku公司生产)型X射线粉末衍射仪在40 kV、300 mA、2θ范围为10°~80°、用石墨单色辐射铜(Cu K_α、λ=0.154 056 nm)测定, 并利用Scherrer公式, 根据衍射峰的半峰宽估算晶粒大小^[12]。采用扫描电子显微镜(JSM6700F, 日本JEOL公司生产)观测样品的形貌; 样品的紫外吸收光谱(UV-Vis DRS 漫反射光谱)采用TU-1901紫外-可见分光光度计(普析通用, 北京)测定, 扫描范围为200~800 nm, 以BaSO₄为参比标准白板。采用FEI TECNAI G2 F20高分辨透射电子显微镜观察模板碳球的显微形貌及晶体结构。

1.5 光催化降解甲基橙

将5 mg复合WO₃-TiO₂空心球分散在250 mL MO溶液中(12.5 mg/L), 在36 W的紫外灯(主波长为365 nm)和110 W的高压钠灯(通过滤光片滤去紫外光, 波长≥420 nm)照射下连续搅拌。光照前, 在暗光条件下搅拌30 min以达到MO的吸附平衡, 此时, MO的浓度即为光催化反应的初始浓度, 并作为光催化反应动力学数据归一化处理时的初始浓度(*c*₀, mg/L)。然后, 进行紫外光或可见光照射降解实验, 每隔15 min取样2 mL(共计5次), 离心后过滤除去催化剂, MO的浓度用UV-Vis分光光度计在464 nm处测定(甲基橙的主要吸收波长为464 nm)。甲基橙的降解率(*D*)按下式计算^[21]。

$$D = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\% = \frac{c_0 - c}{c_0} \times 100\% \quad (1)$$

其中: *A*₀为有机物起始摩尔浓度为*c*₀时的透光率; *A*为有机物经降解后摩尔浓度为*c*时的透光率。为了比较, 取5 mg TiO₂空心球, 采用与上述相同的体系考察其光催化性能。

2 结果与讨论

2.1 形貌分析

2.1.1 碳球模板形貌

碳球模板对制备复合 $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ 空心球的大小、形貌及性能均有很大的影响^[20]。图 1 所示为水热法制备碳球模板的 SEM 和 TEM 像。从图 1 可以看出：碳球模板形貌规整，为球形结构，表面光滑，粒度分布均匀，颗粒大小分布在 180~250 nm 左右。

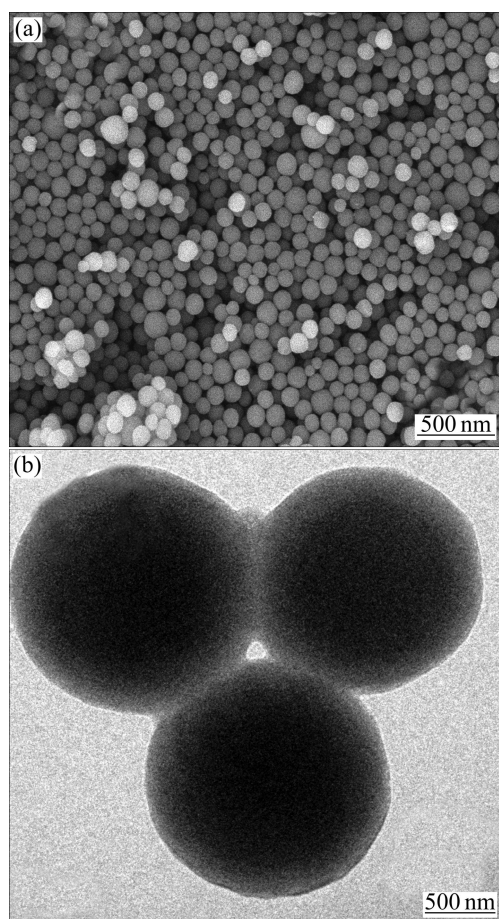


图 1 碳球模板的 SEM 和 TEM 像

Fig. 1 SEM (a) and TEM (b) images of carbon sphere template

2.1.2 $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ 空心球形貌

图 2(a)所示为以碳球为模板合成的 $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ 的 SEM 像。从图 2(a)可以看出：合成的 $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ 为中空球形结构，表面光滑，颗粒大小约为 320 nm。图 2(b)所示为经超声处理后 $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ 的 SEM 像，表明 $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ 确为空心结构，壁厚约为 50 nm。

2.2 晶体结构分析

图 3 所示为在 550 °C 焙烧得到的 $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ 和 TiO_2 空心球的 XRD 谱。从图 3 可以看出： TiO_2 及 $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ 复合半导体中的 TiO_2 均为锐钛矿型。 $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ 中的 WO_3 为单斜晶相，而 TiO_2 的主要衍射峰分

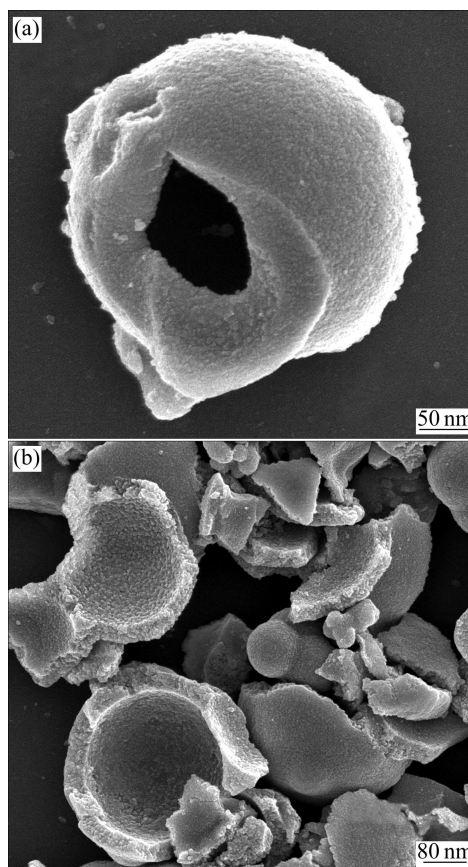


图 2 $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ 空心球的 SEM 像

Fig. 2 SEM images of $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ spheres without (a) and with (b) ultrasound treatment

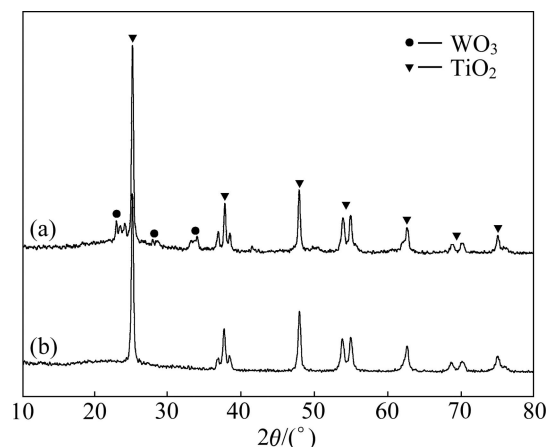


图 3 $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ 和 TiO_2 空心球的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ (a) and TiO_2 (b) hollow spheres

布在 2θ 为 25.22° 、 37.78° 、 47.94° 、 54.96° 和 62.69° 的位置, 分别对应锐钛矿的(101)、(004)、(200)、(211)和(204)晶面, 与标准锐钛矿的特征衍射峰吻合。根据 Scherrer 公式, 在锐钛矿型 TiO₂ 的(101)晶面, 有

$$D_{hkl} = k\lambda / (\beta \cos \theta_{hkl}) \quad (2)$$

式中: D_{hkl} 是垂直于晶向(hkl)上晶粒的粒度; k 是常数; λ 为 X 射线波长; β 是(hkl)晶面衍射峰的半高宽; θ_{hkl} 是(hkl)晶面的 Bragg 衍射角。由此可以估算出样品 WO₃-TiO₂ 晶粒的平均粒度为 32 nm 左右。

2.3 紫外-可见漫反射谱分析

催化剂的光吸收性能对其光催化活性具有重要的影响。研究表明, 吸收边带红移和吸光度增加有利于提高光催化活性^[22]。采用 UV-Vis DRS 对 TiO₂ 和 WO₃-TiO₂ 复合半导体样品进行了分析, 结果见图 4。由图 4 可以看出: WO₃-TiO₂ 和 TiO₂ 空心球在紫外光区均有较强吸收, 而在可见光区, WO₃-TiO₂ 的吸收带边比 TiO₂ 的红移了 50 nm 左右, 说明 WO₃-TiO₂ 的禁带宽度明显降低, 对部分可见光有吸收。为进一步研究 WO₃-TiO₂ 和 TiO₂ 空心球的间接禁带宽度, 以 WO₃-TiO₂ 和 TiO₂ 空心球的 $(ah\nu)^{1/2}$ 对 $h\nu$ 作图(见图 5)。其中: 吸收系数 a 与 $h\nu$ 的关系可以下式表示:

$$a = B_i(h\nu - E_g)^2 / (h\nu) \quad (3)$$

式中: B_i 是间接禁带宽度的吸收常数; h 是普朗克常量; ν 是光的频率; E_g 为半导体的禁带宽度^[23]。

从图 5 可以得出: WO₃-TiO₂ 和 TiO₂ 空心球的禁带宽度分别为 2.6 和 3.0 eV。因此, WO₃-TiO₂ 空心球的光量子捕获效率显著高于 TiO₂ 的。导致复合 WO₃-TiO₂ 空心球的吸收边带红移有以下 3 种原因: 1) 锐钛

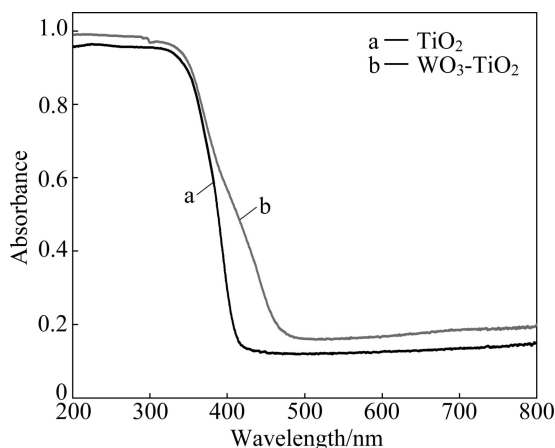


图 4 TiO₂ 和复合 WO₃-TiO₂ 空心球的紫外-可见漫反射谱
Fig. 4 Diffuse reflectance UV-Vis spectra of TiO₂ (a) and WO₃-TiO₂ (b) hollow spheres

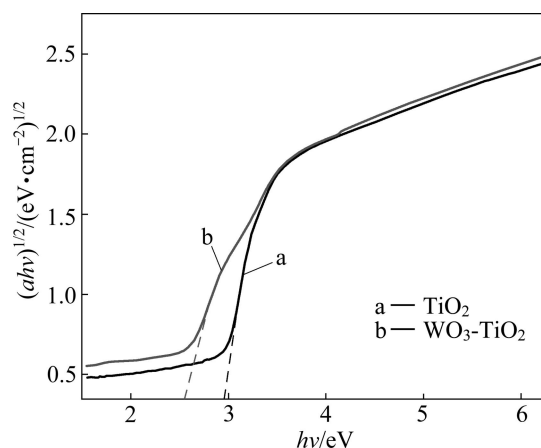


图 5 TiO₂ 和复合 WO₃-TiO₂ 空心球的 $(ah\nu)^{1/2}$ 与 $h\nu$ 的关系
Fig. 5 Relationship between $(ah\nu)^{1/2}$ and photon energy ($h\nu$) of TiO₂ (a) and WO₃-TiO₂ (b) hollow spheres

矿型 TiO₂ 的禁带能量为 3.2 eV, 而 WO₃ 的禁带能量为 2.8 eV, 两者形成的复合 WO₃-TiO₂ 空心球禁带能量低于 TiO₂ 的; 2) 碳球模板中碳元素的影响, 可能形成碳掺杂^[24-26]; 3) 在 WO₃-TiO₂ 空心球的制备过程中可能形成了氧缺位, MARTYANOV 等^[27]的研究发现, 氧缺位会扩大二氧化钛在可见光区的吸收。

2.4 比表面和孔容分析

图 6 所示为 TiO₂ 和 WO₃-TiO₂ 样品的 N₂ 吸附-脱附曲线和孔径分布图。从图 6 可以看出: WO₃-TiO₂ 和 TiO₂ 样品的吸附和脱附等温线变化趋势大致相同, 为第 IV 类等温线(BDDT 分类), 在相对压力 p/p_0 (p_0 为饱和压力) 为 0.6~1.0 较宽范围内出现较明显的滞后环, 说明两种样品具有介孔结构, 从对应的 BJH 孔径分布图(插图)也可以证实这一点。由孔径分布图可以看出: WO₃-TiO₂ 的比表面积和平均孔径分别为 40.95 m²/g 和 16.91 nm。与之相对应, TiO₂ 的比表面积和平均孔径均较小, 结果列于表 1。

2.5 WO₃-TiO₂ 的光催化性能

WO₃-TiO₂ 的光催化性能通过紫外和可见光照射催化降解甲基橙(MO)来评价, 为保证光催化性能评价的可靠性, 对 MO 溶液进行不加催化剂的有光源照射下的空白实验。结果表明: 80 min 内, 在不加催化剂且有可见光照射条件下, 甲基橙的浓度(12.5 mg/L)仍然保持不变; 而在紫外光照射条件下, 甲基橙的浓度降低 20%, 说明甲基橙溶液在不加催化剂且有可见光照射情况下不发生分解; 而在紫外光照射下, 由于 MO 具有染料敏化作用而会发生部分分解。紫外光照

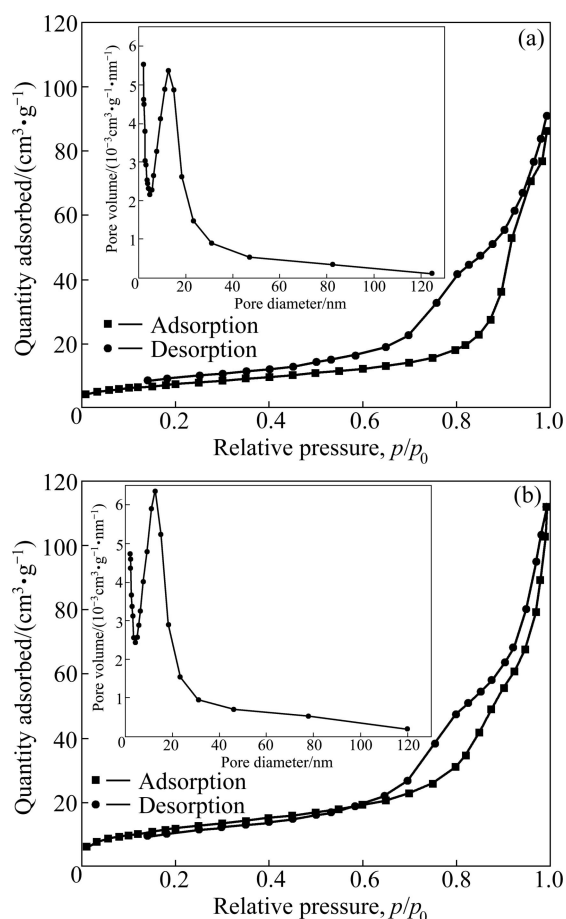


图6 样品 TiO_2 和 $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ 空心球的 N_2 吸附-脱附曲线和孔径分布图(插图)

Fig. 6 Nitrogen sorption isotherms and pore size distribution curves (inset) of TiO_2 (a) and $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ (b) hollow spheres

表1 $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ 和 TiO_2 样品的比表面积及平均孔径

Table 1 Specific surface area and average pore size of $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ and TiO_2 hollow spheres

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	D/nm
TiO_2	37.52	15.01
$\text{WO}_3\text{-TiO}_2$	40.95	16.91

前,在暗光条件下搅拌 30 min 以达到 MO 的吸附平衡,此时 MO 的浓度即为光催化反应的初始浓度。另外,分别以样品 $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ 及 TiO_2 为光催化剂进行平行实验以进行比较研究。

图 7 所示为样品 $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ 、 TiO_2 空心球和空白无催化剂的紫外光催化降解 MO 的 c/c_0 对时间的关系曲线图。由图 7 可以看出:在紫外灯照射下,复合 $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ 和 TiO_2 空心球光催化降解甲基橙溶液的吸光度随着光照时间的延长而不断降低。光照 80 min 后,甲基橙溶液在复合 $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ 空心球催化降解作

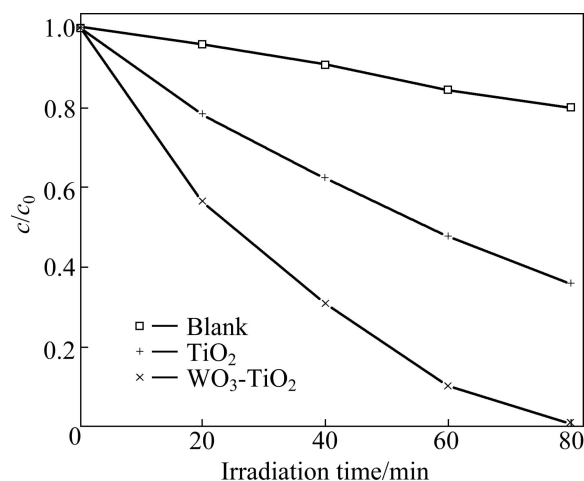


图7 样品 $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ 、 TiO_2 空心球和空白无催化剂的紫外光催化降解 MO 的 c/c_0 与时间的关系曲线

Fig. 7 c/c_0 - t curves of photocatalytic decomposition of MO under UV irradiation on samples of pure TiO_2 , $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ hollow spheres and blank

用下,基本分解完全(99.2%),而 TiO_2 降解 MO 只有 64%左右,说明 $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ 催化剂在紫外光照射下能较好降解染料分子,这可能是催化剂的光催化和染料自身光敏化的作用导致的降解。

为了更好地研究光催化降解动力学行为,选用表观速率常数(k_{app})作为复合 $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ 和 TiO_2 空心球两种催化剂的基本动力学参数。一般认为,甲基橙在 TiO_2 表面的光催化降解反应遵循一级动力学过程^[10]。因此,假设甲基橙在 $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ 空心球上的降解也符合一级动力学规律,表观第一动力学方程如下^[10]:

$$\ln(c_0/c) = k_{\text{app}}t \quad (4)$$

式中: c 是时刻 t 溶液剩余 MO 的浓度; c_0 为 $t=0$ 时刻 MO 溶液的浓度。图 8 所示为紫外光照射下复合 $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ 、 TiO_2 空心球和空白无催化剂的 $\ln(c_0/c)$ 与光照时间 t 的动力学曲线。由图 8 可以看出,在两种催化剂的催化降解下,MO 的 $\ln(c_0/c)$ 与光照时间 t 呈线性关系。复合 $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ 和 TiO_2 空心球的线性相关系数(R^2)分别为 0.97 和 0.99,说明甲基橙在 $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ 和 TiO_2 空心球的降解确是一级反应。从图 8 还可以计算出复合 $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ 、 TiO_2 空心球和空白组的表观速率常数(k_{app})分别为 0.042、0.012 和 0.003 min^{-1} 。比较可知, $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ 空心球的表观速率常数是 TiO_2 空心球的 3.2 倍。研究表明,对一级反应的光催化降解,其动力学常数越大,则催化剂光催化活性越高^[28]。因此,复合 WO_3 提高了 TiO_2 对甲基橙的光降解活性,

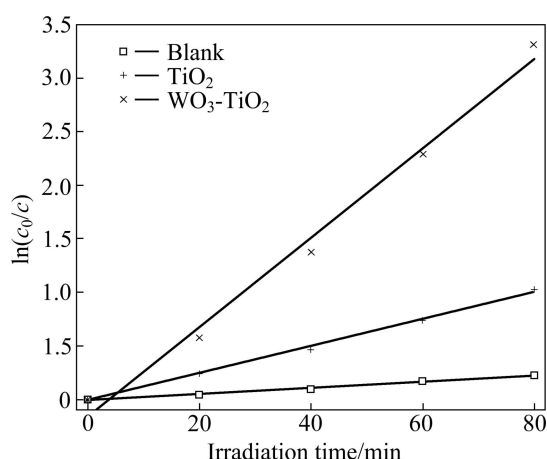


图 8 紫外光照射下复合 $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ 、 TiO_2 空心球和空白无催化剂的 $\ln(c_0/c)$ 与光照时间 t 的动力学曲线

Fig. 8 Kinetic curves of $\ln(c_0/c)$ — t of MO degradation of $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ and TiO_2 hollow spheres and blank under UV irradiation

说明与 WO_3 形成复合半导体是提高 TiO_2 光催化活性的有效途径之一。

图 9 所示为样品 $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ 和 TiO_2 空心球的可见光催化降解 MO 的 c/c_0 与时间的关系曲线。从图 9 可以看出: MO 溶液经 80 min 可见光催化降解后, $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ 对 MO 的降解率最高(81%), TiO_2 的仅为 25%。样品的可见光催化降解 MO 能力由强到弱的顺序为 $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ 、 TiO_2 和 Blank。在可见光照射下, MO 溶液的浓度几乎没有变化(见图 10), 并且 MO 的 $\ln(c_0/c)$ 与光照时间 t 呈线性关系, 说明在可见光照射

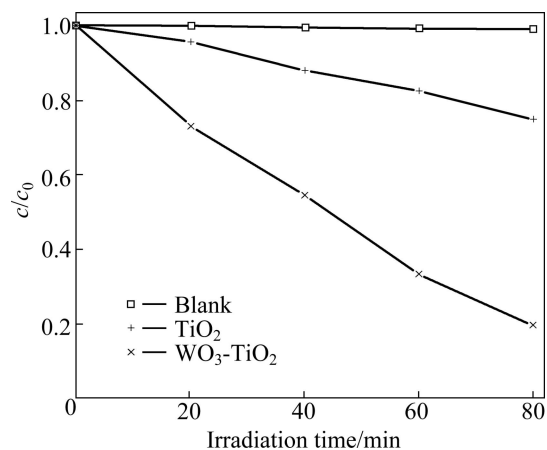


图 9 样品 $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ 、 TiO_2 空心球和空白无催化剂(Blank)的可见光催化降解 MO 的 c/c_0 与时间的关系曲线

Fig. 9 c/c_0 — t curves of photocatalytic decomposition of MO on samples of pure TiO_2 , $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ hollow spheres and bank under visible light irradiation

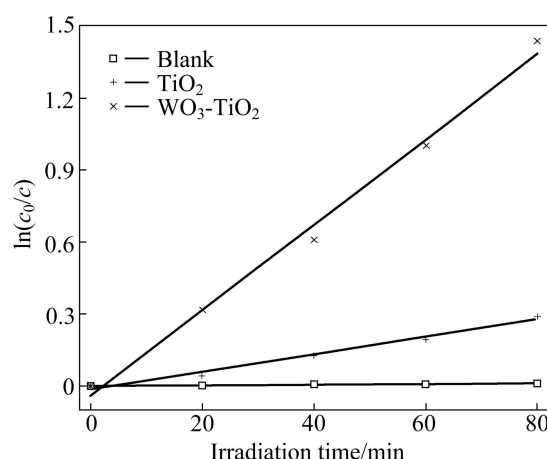


图 10 可见光照射复合 $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ 、 TiO_2 空心球和空白无催化剂的 $\ln(c_0/c)$ 与光照时间 t 的动力学曲线

Fig. 10 Kinetic curves of $\ln(c_0/c)$ — t of MO degradation of $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ and TiO_2 hollow spheres and blank under visible light irradiation

下, 甲基橙在 $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ 和 TiO_2 空心球的降解也是一级反应。从图 10 可以计算出复合 $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ 、 TiO_2 空心球和空白组的表观速率常数(k_{app})分别为 0.017 8、0.003 65 和 0.000 113 min^{-1} 。由此可知, 在可见光照射下, $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ 的表观速率常数是 TiO_2 空心球的 4.9 倍, 且 $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ 和 TiO_2 空心球的表观速率常数均比紫外光照射下的低(见图 11)。

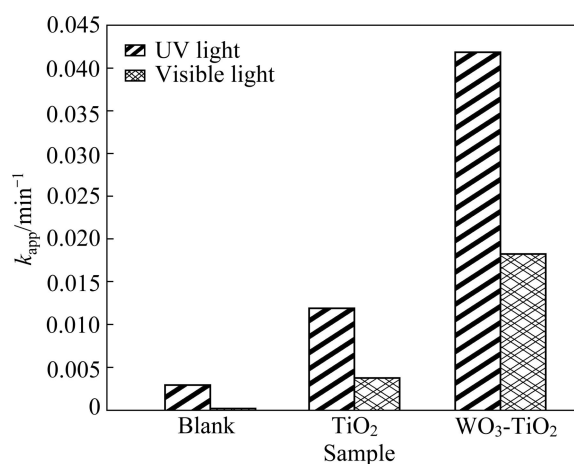


图 11 TiO_2 、 $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ 和空白无催化剂在紫外和可见光下的表观速率常数

Fig. 11 Apparent rate constants of blank, TiO_2 and $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ hollow spheres under UV and visible light

光催化反应的效率主要取决于光生电子与空穴的复合几率及其寿命^[28]。 WO_3 和 TiO_2 的禁带宽度分别为 2.8 和 3.2 eV。当 WO_3 和 TiO_2 形成复合催化剂时,

在紫外光照射下能产生光生电子与空穴,从而表现出光催化活性。当适量的 WO_3 负载于 TiO_2 表面且受到波长小于 387 nm 的光子辐射时, TiO_2 和 WO_3 会同时发生电子跃迁,由于二者价带和导带能级的差异, TiO_2 导带上的电子会转移至能级较低的 WO_3 导带上,而空穴则聚集在能级较高的 TiO_2 价带上,促进了彼此光生电子-空穴的有效分离,提高了电子和空穴的分离效率。而在波长大于 387 nm 的光子辐射时,激发能虽不足以激发复合光催化剂中的 TiO_2 ,但可以激发 WO_3 ,使其发生电子跃迁。光激发产生的空穴留在 WO_3 的价带,电子则跃迁到 TiO_2 导带上。这种电子从 WO_3 向 TiO_2 的迁移,不仅大大拓宽了 TiO_2 的光谱响应范围,而且减少了光生电子-空穴的复合概率,提高了光催化剂的量子效率,从而提高了光催化活性。

3 结论

1) 采用水热-模板法合成了复合 WO_3 - TiO_2 空心球。 WO_3 - TiO_2 的紫外-可见光吸收边带较 TiO_2 的红移了 50 nm 左右,且 WO_3 - TiO_2 和 TiO_2 空心球的禁带宽度分别为 2.6 和 3.0 eV,说明复合 WO_3 增强了 WO_3 - TiO_2 对可见光的响应。

2) 相对 TiO_2 空心球, WO_3 - TiO_2 空心球的光催化效果显著提高,经 80 min 光照后, WO_3 - TiO_2 复合半导体在紫外和可见光下对甲基橙的降解率分别为 99.2% 和 81%,而 TiO_2 的仅为 64% 和 25%。 WO_3 - TiO_2 复合半导体的表观速率常数在紫外和可见光下分别是 TiO_2 的 3.2 和 4.9 倍左右,说明与 WO_3 形成复合半导体是提高 TiO_2 光催化活性的有效途径之一。光催化活性的提高与 WO_3 和 TiO_2 形成复合光催化剂后减少光生电子与空穴的复合机会、促进光生电子与空穴的分离以及其吸收光波长拓展到可见光区有关。

REFERENCES

- [1] HOFFMANN M R, MARTIN S T, CHOI W, BAHNEMANN D W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis [J]. *Chemical Reviews*, 1995, 95: 69-96.
- [2] KARAKITSOU K E, VERYKIOS X E. Effects of alervalent cation doping of titania on its performance as a photocatalyst for water cleavage [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1993, 97: 1184-1189.
- [3] ASILTÜRK M, SAYILKAN F, ARPAE E. Effect of Fe^{3+} ion doping to TiO_2 on the photocatalytic degradation of malachite green dye under UV and vis-irradiation [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2009, 203: 64-71.
- [4] KANG M G, HAN H E, KIM K J. Enhanced photodecomposition of 4-chlorophenol in aqueous solution by deposition of CdS on TiO_2 [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1999, 125: 119-125.
- [5] TRISTO J C, MAGALHES F, CORIO P, SANSIVIERO M T C. Electronic characterization and photocatalytic properties of CdS/ TiO_2 semiconductor composite [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2006, 181: 152-157.
- [6] 彭峰, 陈水辉, 张雷, 王红娟, 谢志勇. 纳米 ZnO 薄膜的制备及其可见光催化降解甲基橙[J]. *物理化学学报*, 2005, 21(9): 944-948.
PENG Feng, CHENG Shui-hui, ZHANG Lei, WANG Hong-juan, XIE Zhi-yong. Preparation of visible-light response nano-sized ZnO film and its photocatalytic degradation to methyl orange [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2005, 21(9): 944-948.
- [7] ILIEV V, TOMOVA D, RAKOVSKY S, ELIYAS A, PUMA G L. Enhancement of photocatalytic oxidation of oxalic acid by gold modified WO_3/TiO_2 photocatalysts under UV and visible light irradiation [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2010, 327: 51-57.
- [8] PUDDU V, MOKAYA R, PUMA G L. Novel one step hydrothermal synthesis of TiO_2/WO_3 nanocomposites with enhanced photocatalytic activity [J]. *Chem Commun*, 2007, 45: 4749-4751.
- [9] 李文章, 李洁, 王旋, 张姝娟, 陈启元. 聚合物先驱体法制备立方相 WO_3 薄膜的光电化学性质[J]. *物理化学学报*, 2010, 26(9): 2343-2348.
LI Wen-zhang, LI Jie, WANG Xuan, ZHANG Shu-juan, CHEN Qi-yuan. Photoelectrochemical properties of cubic tungsten trioxide films obtained by the polymeric precursor method[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2010, 26(9): 2343-2348.
- [10] LI X, LI F, YANG C, GE W. Photocatalytic activity of WO_3 - TiO_2 under visible light irradiation [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2001, 141: 209-217.
- [11] SERPONE N, MARUTHAMUTHU P, PICHAT P, PELIZZETTI E, HIDAKA H. Exploiting the interparticle electron transfer process in the photocatalysed oxidation of phenol, 2-chlorophenol and pentachlorophenol: Chemical evidence for electron and hole transfer between coupled semiconductors [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1995, 85: 247-255.
- [12] DAS D, MISHRA H K, PARIDA K M, DALAI A K. Preparation, physico-chemical characterization and catalytic activity of sulphated ZrO_2 - TiO_2 mixed oxides [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2002, 189: 271-282.
- [13] KITAYANAN A, SAKULKHAEMARUETHAI S, SUZUKI Y, YOSHIKAWA S. Structural and photovoltaic properties of

- binary $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ oxides system prepared by sol-gel method [J]. *Composites Science and Technology*, 2006, 66: 1259–1265.
- [14] GUO S, WU Z, WANG H, DONG F. Synthesis of mesoporous TiO_2 nanorods via a mild template-free sonochemical route and their photocatalytic performances [J]. *Catalysis Communications*, 2009, 10: 1766–1770.
- [15] CHEN Q, JIANG D, SHI W, WU D, XU Y. Visible-light-activated Ce-Si co-doped TiO_2 photocatalyst [J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255: 7918–7924.
- [16] ZHU H Y, LAN Y, GAO X P, RINGER S P, ZHENG Z. Phase transition between nanostructures of titanate and titanium dioxides via simple wet-chemical reactions [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127: 6730–6736.
- [17] NIAN J N, TENG H. Hydrothermal synthesis of single-crystalline anatase TiO_2 nanorods with nanotubes as the precursor [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110: 4193–4198.
- [18] PENG C W, KE T Y, BROHAN L, RICHARD-PLOUET M, HUANG J C. (101)-exposed anatase TiO_2 nanosheets [J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20: 2426–2428.
- [19] YU J, LIU W, YU H. A one-pot approach to hierarchically nanoporous titania hollow microspheres with high photocatalytic activity [J]. *Crystal Growth and Design*, 2008, 8: 930–934.
- [20] SUN X, LI Y. Colloidal carbon spheres and their core/shell structures with noble-metal nanoparticles [J]. *Angewandte Chemie: International Edition*, 2004, 43: 597–601.
- [21] 童海霞, 陈启元, 尹周澜, 胡慧萍, 李洁, 赵理. 包覆型催化剂 $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ 的制备及其光催化性能[J]. *中国有色金属学报*, 2008, 18(4): 682–687.
- TONG Hai-xia, CHEN Qi-yuan, YIN Zhou-lan, HU Hui-ping, LI Jie, ZHAO Li. Preparation and photocatalytic activity of TiO_2 photocatalyst coated with WO_3 [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2008, 18(4): 682–687.
- [22] ASAH I R, MORIKAWA T, OHWAKI T, AOKI K, TAGA Y. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides [J]. *Science*, 2001, 293: 269–271.
- [23] ZHOU M, YU J. Preparation and enhanced daylight-induced photocatalytic activity of C, N, S-tridoped titanium dioxide powders [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 152: 1229–1236.
- [24] OHNO T, TSUBOTA T, TOYOFUKU M, INABA R. Photocatalytic activity of a TiO_2 photocatalyst doped with C^{4+} and S^{4+} ions having a rutile phase under visible light [J]. *Catalysis Letters*, 2004, 98: 255–258.
- [25] XU C, KILLMEYER R, GRAY M, KHAN S. Photocatalytic effect of carbon-modified n- TiO_2 nanoparticles under visible light illumination [J]. *Applied Catalysis B*, 2006, 64: 312–317.
- [26] KHAN S U M, AL-SHAHRY M, INGLER Jr W B. Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n- TiO_2 [J]. *Science*, 2002, 297: 2243–2245.
- [27] MARTYANOV I, UMA S, RODRIGUES S, KLABUNDE K. Structural defects cause TiO_2 -based photocatalysts to be active in visible light [J]. *Chemical Communications*, 2004, 21: 2476–2477.
- [28] ANTONELLI D M, YING J Y. Synthesis of hexagonally packed mesoporous TiO_2 by a modified sol-gel method [J]. *Angewandte Chemie (International Edition)*, 1995, 34: 2014–2017.

(编辑 陈卫萍)