

功能材料

ML-WO₃/TiO₂ 异质结的制备及其 对罗丹明 B 的光催化降解

刘 静, 杨璐冰, 李 晨, 陈永凯, 张 震, 位文华

(山东建筑大学 市政与环境工程学院, 山东 济南 250101)

摘要: 采用空间限域法制备了单层二维 WO₃ 纳米片 (ML-WO₃), 然后将其与 TiO₂ 复合得到 ML-WO₃/TiO₂ 异质结, 在模拟太阳光下将其用于对罗丹明 B (RhB) 的光催化降解。ML-WO₃/TiO₂ 异质结的组成和光学特性通过 SEM、TEM、HRTEM、AFM、XRD、XPS、UV-Vis 和 PL 进行了表征。结果表明, 纳米 ML-WO₃/TiO₂ 克服了纯 TiO₂ 带隙宽度较大的缺陷, 拓宽了 TiO₂ 对可见光的吸收性能。ML-WO₃ 与 TiO₂ 之间具有明显的协同效应。活性物种捕获实验表明, •OH 和 •O₂⁻ 自由基是 RhB 降解的主要活性物种。ML-WO₃ 和 TiO₂ 之间构建的 Z 型异质结电荷转移路径能够保证光生载流子的高效分离和电子转移效率。模拟太阳光下 20 min 内 20 mg ML-WO₃/TiO₂ 在 pH=7 条件下对质量浓度为 10 mg/L RhB 降解率为 85.9%, 其光催化活性在 4 次循环实验后仍能接近 80%, 具有良好的光化学稳定性。通过 HPLC-MS 检测到 RhB 降解过程的 14 种中间产物, 推测了 RhB 可能的降解路径。

关键词: ML-WO₃/TiO₂; 光催化; Z 型异质结; 模拟太阳光; 罗丹明 B; 功能材料

中图分类号: X703; O643.36; O644.1

文献标识码: A

文章编号: 1003-5214 (2022) 12-2456-11

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



Preparation of ML-WO₃/TiO₂ heterojunction and its photocatalytic degradation of rhodamine B

LIU Jing, YANG Lubing, LI Chen, CHEN Yongkai, ZHANG Zhen, WEI Wenhua

(School of Municipal & Environmental Engineering, Shandong Jianzhu University, Jinan 250101, Shandong, China)

Abstract: ML-WO₃/TiO₂ heterojunction was prepared by compounding TiO₂ with monolayer two-dimension tungsten trioxide nanosheets (ML-WO₃), which were obtained *via* space-confined strategy, and then used for photocatalytic degradation of rhodamine B (RhB) under simulated sunlight. The composition and optical properties of ML-WO₃/TiO₂ were characterized and analyzed by SEM, TEM, HRTEM, AFM, XRD, XPS, UV-Vis and PL. The results showed that nanosized ML-WO₃/TiO₂ overcame the large band gap defect of pure TiO₂ and broadened the absorption performance of TiO₂ to visible light, indicating synergistic effect between ML-WO₃ and TiO₂. Moreover, the capture experiments of active species demonstrated that •OH and •O₂⁻ free radicals were the main active species for RhB degradation, and the Z-scheme heterojunction charge transfer pathway constructed between ML-WO₃ and TiO₂ could ensure efficient separation of photogenerated carriers and electron transfer efficiency. The degradation rate of RhB with a mass concentration of 10 mg/L catalyzed by 20 mg ML-WO₃/TiO₂ composites at pH=7 was 85.9% under simulated sunlight for 20 min, and the photocatalytic activity of ML-WO₃/TiO₂ composites could still remain 80% after 4 recycles, showing good photochemical stability. Fourteen intermediates produced during RhB degradation were detected by HPLC-MS, which helped for the speculation of the possible RhB degradation pathways.

Key words: ML-WO₃/TiO₂; photocatalysis; Z-scheme heterojunction; simulated sunlight; rhodamine B; functional materials

罗丹明 B (RhB) 作为一种芳基甲烷类有机合成染料, 被广泛应用于纺织、染色、有色玻璃和烟花等领域^[1]。然而, RhB 具有高毒性和致癌性, 给人体健康及生态环境带来了严重威胁。此外, RhB 具有的生物降解难、稳定性强的特性使传统水处理技术 (如吸附法、混凝法、生物法等) 难以有效地将其去除。光催化技术凭借高效、易操作、安全且能耗低等优势逐渐成为高级氧化技术中的研究热点。

TiO₂ 对环境友好且具有较高的稳定性, 已成为光催化领域研究的重点之一。然而, 受到 TiO₂ 自身带隙宽度 (E_g 约为 3.2 eV)、光能利用率低、光生载流子复合率高等缺陷的限制^[2], 其光催化性能不理想。国内外研究者已通过元素掺杂、贵金属沉积、形貌控制等多种方法实现了对 TiO₂ 缺陷的改善。其中, TiO₂ 通过与其他半导体复合的改性方式加速了光生电子-空穴对的分离, 并拓宽了 TiO₂ 对可见光的响应范围^[3]。

WO₃ 具有合适的带位和 E_g , 是 TiO₂ 改性最理想的材料之一。研究表明, WO₃ 和 TiO₂ 之间的异质结可以明显提高光生载流子分离效率, 并拓宽 TiO₂ 的可见光吸收范围^[4]。随后, 研究者在形貌方面继续完善 TiO₂/WO₃ 复合材料, 发现 TiO₂/WO₃ 的微结构控制可以进一步提高其光降解性能, 如块状 WO₃ 与球形 TiO₂ 紧密结合^[5]、以 TiO₂ 纳米纤维为前体合成 TiO₂/WO₃ 短纤维^[6]、以无模板合成方法制备的 TiO₂/WO₃ 纳米微球^[7]及 WO₃ 掺杂的 TiO₂ 纳米管阵列^[8]。结果表明, 异质结光催化剂的微结构控制可以进一步提高其光降解性能。近年来, 研究者对层状二维 (2D) 纳米材料 [如溶胶-凝胶水热法合成的具有高表面能(001)晶面的矩形 Bi₄Ti₃O₁₂ 单晶纳米片^[9], 空间限制法合成的单层 MoS₂^[10]等], 进行了大量的研究, 发现层状 2D 纳米材料表现出更大的比表面积及优异的电子性质, 具有更高的催化活性。

本研究拟通过空间限域法合成单层 2D 形貌 WO₃ 纳米片 (ML-WO₃), 利用高温煅烧法来制备 ML-WO₃/TiO₂ 异质结, 并通过 SEM、TEM、AFM、XRD、UV-Vis 和 PL 等一系列表征手段测试 ML-WO₃/TiO₂ 的微观结构、表面形貌和光催化性能。以 RhB 为目标污染物, 模拟日光为光源, 来评估 ML-WO₃/TiO₂ 光催化体系对 RhB 的降解性能及稳定性。同时, 还分析催化剂用量及溶液初始 pH 对 RhB 降解的影响。最后, 通过能带电位和活性物种的检测揭示 ML-WO₃/TiO₂ 异质结的光催化机制及 RhB 的降解产物和降解路径。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硝酸铝、硝酸镁、二水合钨酸钠 NaWO₄·2H₂O、盐酸 (质量分数 35.0%~37.0%)、尿素、无水乙醇, AR, 国药集团化学试剂有限公司; 马来酸, AR, 天津市光复精细化工研究所; 浓硝酸, 质量分数 68%, 莱阳康德化工有限公司; Degussa P25, 质量分数 ≥99.5%, 德国德固赛公司。

SU8010 扫描电子显微镜, 日本日立高新技术公司; FEI Tecnai G2 高分辨场发射透射电子显微镜, 美国 FEI 公司; Dimension Icon 原子力显微镜 (AFM), 德国 Bruker 公司; D8 A Thermo X 射线衍射仪, 德国 Bruker AXS 公司; Scientific K-Alpha X 射线光电子能谱仪, 美国热电公司; UV-3600 紫外-可见-漫反射分光光度计、LC-MS-2020 液相-质谱联用仪 (LC-MS), 日本岛津有限公司; FLS1000 荧光分光光度计, 英国爱丁堡仪器公司; UV-9000 紫外-可见分光光度计, 上海元庆仪器有限公司。

1.2 光催化剂的制备

1.2.1 传统 WO₃ 的制备

将 500 mg NaWO₄·2H₂O 分散于 200 mL 4.8 mol/L HNO₃ 溶液中, 25 °C 下搅拌 36 h, 离心收集黄色沉淀 WO₃·H₂O。将收集到的 WO₃·H₂O 粉末在 300 °C 下煅烧 1 h, 得到粉末状 WO₃。

1.2.2 ML-WO₃ 的制备

通过空间限域法制备单层 WO₃ 纳米片 (称为 ML-WO₃)^[11]。首先, 通过水热法合成 Mg-Al-CO₃ 层状双氢氧化物 (LDH); 然后, 通过结构重建的方法制备 WO₄²⁻ 插层 LDH 复合材料, 称为 LDH-WO₄²⁻。经煅烧 LDH-WO₄²⁻, 得到层状双金属氧化物 (LDO), 记为 LDO-WO₃; 然后, 通过将 LDO-WO₃ 分散在盐酸溶液中以溶解 LDO 宿主层, 获得凝胶状单层 WO₃·H₂O 样品 (ML-WO₃·H₂O)。ML-WO₃·H₂O 在 300 °C 下煅烧 1 h 可形成 ML-WO₃。

1.2.3 ML-WO₃/TiO₂ 异质结的合成

经实验优化, 选取 ML-WO₃/TiO₂ 最优物质的量比为 $n(\text{ML-WO}_3) : n(\text{TiO}_2) = 1 : 99$ 。具体地, 取 0.029 g (0.125 mmol) ML-WO₃ 分散在 100 mL 无水乙醇中, 25 °C 下超声 (功率 200 W) 处理 30 min, 使 ML-WO₃ 均匀分散。随后, 将 1.000 g (0.125 mmol) TiO₂ (Degussa P25) 分散在上述悬浮液中, 然后加入 10 mL 0.10 mol/L 马来酸水溶液, 继续在 25 °C 下超声 (功率 200 W) 处理 30 min。将上述混合物在室温下充分搅拌 12 h, 用 Parafilm 密封膜覆盖以减少乙醇的损失。离心 (4000 r/min) 收集样品, 在 60 °C 下干燥 10 h。最后, 将得到的粉末在 320 °C

煅烧 2 h, 得到复合样品, 记为 ML-WO₃/TiO₂。同样地, 取 0.029 g WO₃ 分散在 100 mL 无水乙醇中, 按照上述相同的操作步骤, 将得到的复合样品记为 WO₃/TiO₂。

1.3 光催化剂的表征

TEM 和高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 测试: 设备电压 200 kV。AFM 测试: 扫描模式为空气中 ScanAsyst, 扫描频率 1 Hz。X 射线光电子能谱 (XPS) 测试: 光斑大小 400 μm, 工作电压 12 kV, 电丝灯 6 mA。LC-MS 测试: 色谱柱为 Eclipse Plus C18 (100 mm×4.6 mm×3.5 μm), 进样量 10 μL; 流动相 A 为体积分数为 0.1% 的甲酸水溶液; 流动相 B 为甲醇; 梯度洗脱条件为 35%A+ 65%B(体积分数), 流速 0.6 mL/min。

1.4 光催化性能测试

配制质量浓度为 0、2、4、6、8、10 mg/L 的 RhB 溶液, 采用紫外-可见分光光度计在 553 nm 下测试各溶液的吸光度 (A), 得到 A 与 RhB 质量浓度 (ρ, mg/L) 标准曲线方程为 A=0.00993ρ+0.0029, R²=0.9999。

取 20 mg ML-WO₃/TiO₂ 分散在 100 mL 质量浓度为 10 mg/L RhB 溶液中, pH 保持中性。进行光催化实验时, 首先用磁力搅拌器在黑暗条件下搅拌 30 min, 以达到吸附-解吸平衡。随后, 用 500 W 氙灯 (光照强度为 350 W/m²) 对溶液进行照射, 同时使用冷却循环水系统, 以保持恒温。每隔 4 min 依次收集 4 mL 溶液, 通过聚四氟乙烯纳滤膜 (孔径 0.22 μm) 与 ML-WO₃/TiO₂ 分离, 然后用紫外-可见分光光度计在 553 nm 处测溶液吸光度, 并根据上述标准曲线得到溶液中 RhB 的质量浓度。光催化降解 RhB 的降解率 (或吸附率) (η) 和动力学曲线拟合方程分别由式 (1) 和 (2) 所示:

$$\eta / \% = \Delta\rho / \rho_0 \times 100 = [(\rho_0 - \rho_t) / \rho_0] \times 100 \quad (1)$$

$$-\ln(\rho / \rho_0) = kt \quad (2)$$

式中: η 为降解率 (或吸附率), %; Δρ 为 t 时间后 RhB 降低的质量浓度, mg/L; ρ₀ 为 RhB 的初始质量浓度, mg/L; ρ 为 t 时刻 RhB 质量浓度, mg/L; k 为反应速率常数, min⁻¹; t 为反应时间, min。

2 结果与讨论

2.1 光催化剂的表征

2.1.1 SEM、TEM、HRTEM 及 AFM 分析

对 TiO₂、ML-WO₃、ML-WO₃/TiO₂ 进行了 SEM、TEM、HRTEM 及 AFM 测试, 结果如图 1 所示。

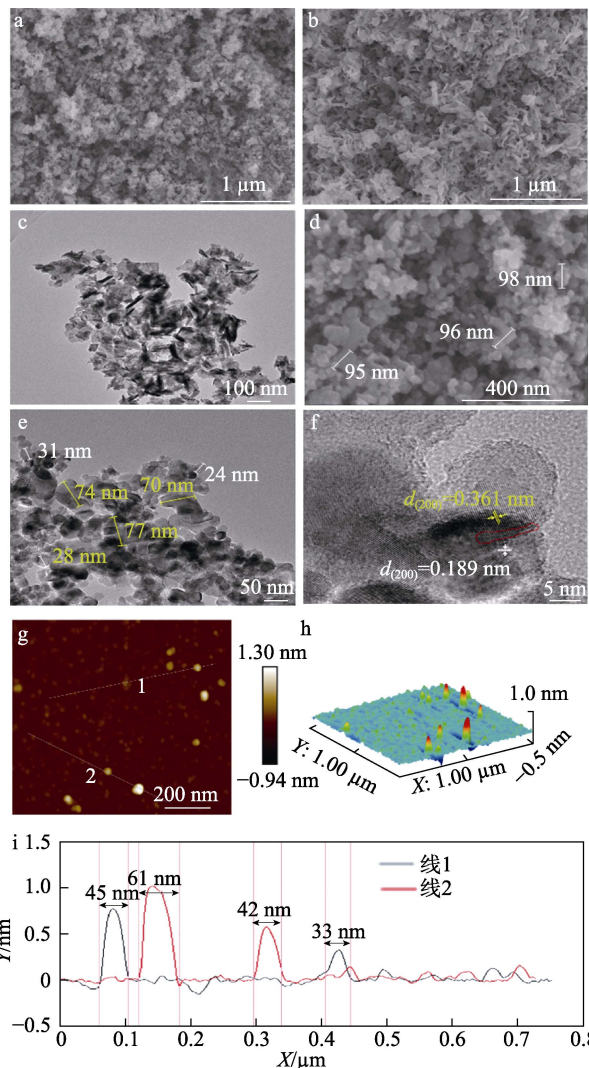


图 1 TiO₂ 的 SEM 图 (a); ML-WO₃ 的 SEM (b) 及 TEM 图 (c); ML-WO₃/TiO₂ 的 SEM (d)、TEM (e) 及 HRTEM 图 (f); ML-WO₃ 的 AFM 图 (g~i)

Fig. 1 SEM image (a) of TiO₂; SEM image (b) and TEM image (c) of ML-WO₃; SEM image (d), TEM image (e) and HRTEM image (f) of ML-WO₃/TiO₂; AFM images (g~i) of ML-WO₃

图 1a、b 分别为 TiO₂ 和 ML-WO₃ 的 SEM 图。由图 1a、b 可以看出, TiO₂ 呈规则的球形纳米粒子, 而 ML-WO₃ 均呈现出不规则的 2D 薄片状结构。由图 1c 可见, ML-WO₃ 具有较低的衬度。且由图 1g~i 可见, 所选区域 ML-WO₃ 的纵向尺寸为 0.2~1.30 nm, 横向尺寸为 33~61 nm, 表明单层 WO₃ 纳米片已成功制备。ML-WO₃/TiO₂ 的 SEM、TEM 及 HRTEM 如图 1d~f 所示。由图 1d、e 可以清楚地看到, 平均晶粒尺寸为 20~45 nm 的 TiO₂ 与粒子大小仅在 50~100 nm 之间的 ML-WO₃ 紧密结合, ML-WO₃/TiO₂ 尺寸为 95~100 nm。图 1f 中测得所选区域的晶格间距为 0.189 和 0.361 nm, 这分别对应着 TiO₂ 的 (200) 晶面和 ML-WO₃ 的 (020) 晶面。另外, 红色过渡区域表明异质结构在此形成。

2.1.2 XRD 分析

对纯 TiO₂、ML-WO₃ 和 ML-WO₃/TiO₂ 进行了 XRD 测试, 结果如图 2 所示。

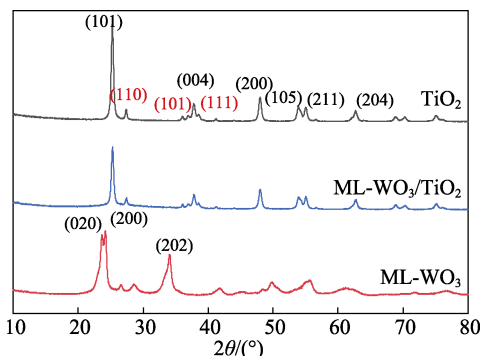


图 2 纯 TiO₂、ML-WO₃ 和 ML-WO₃/TiO₂ 的 XRD 谱图
Fig. 2 XRD patterns of pure TiO₂, ML-WO₃ and ML-WO₃/TiO₂

由图 2 可见, TiO₂ 在 $2\theta=25.24^\circ$ 、 37.83° 、 48.06° 、 53.87° 、 55.04° 和 62.68° 处的特征峰与 (JCPDS No. 21-1272) 相吻合, 分别对应锐钛矿型 TiO₂ 的 (101)、(004)、(200)、(105)、(211) 和 (204) 晶面; 在 $2\theta=27.42^\circ$ 、 36.07° 和 41.23° 处的特征峰与 (JCPDS No. 21-1276) 相吻合, 分别对应金红石型 TiO₂ 的 (110)、(101) 和 (111) 晶面。由 ML-WO₃/TiO₂ 的 XRD 谱图可以看到, ML-WO₃ 的复合使 TiO₂ 纳米晶体的结晶度逐渐降低, 但并没有观察到 ML-WO₃ 的 (020)、(200) 和 (202) 晶面 (JCPDS No. 083-0950), 这可能是由于 ML-WO₃/TiO₂ 中 ML-WO₃ 含量较低^[12], 摩尔分数仅为 1%。另外, 在 ML-WO₃/TiO₂ 异质结中没有其他衍射峰, 表明没有杂质形成。

2.1.3 XPS 分析

通过 XPS 测定了 ML-WO₃/TiO₂ 的表面元素状态和组成, 结果如图 3 所示。由图 3a 中 O 1s、Ti 2p、W 4f 和 C 1s 的形态可知, ML-WO₃/TiO₂ 是由 O、Ti、W 和少量 C 组成。由图 3b 可知, O 1s 峰可以分解成两个峰, 一个位于 529.96 eV, 对应于 Ti—O 和 W—O 的晶格氧^[13]; 另一个位于 531.26 eV, 归属于羟基和 Ti 或 W 的结合, 从而产生了氧空位^[7]。

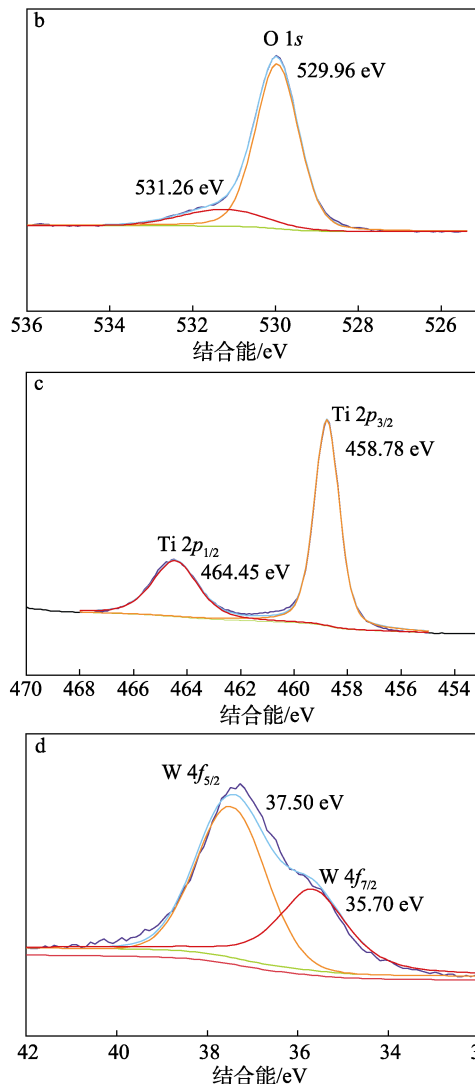
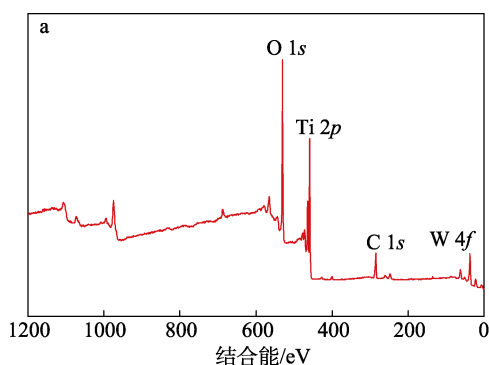


图 3 ML-WO₃/TiO₂ 的 XPS 全谱图 (a) 及 O 1s (b)、Ti 2p (c) 和 W 4f (d) 的 XPS 谱图

Fig. 3 XPS full spectrum (a) and XPS spectra of O 1s (b), Ti 2p (c) and W 4f (d) of ML-WO₃/TiO₂

由图 3c 可知, Ti 2p 光谱分为两部分, Ti 2p_{3/2} 和 Ti 2p_{1/2}, 分别位于 458.78 和 464.45 eV。这两个峰的结合能变化为 5.67 eV, 表明 Ti⁴⁺ 的存在。由图 3d 可知, W 4f 电子结合能为 37.50 和 35.70 eV, 分别代表 W⁶⁺ 物种的 W 4f_{5/2} 和 W 4f_{7/2} 轨道^[7]。

2.1.4 UV-Vis 分析

对 TiO₂、ML-WO₃ 和 ML-WO₃/TiO₂ 进行了 UV-Vis 测试, 结果如图 4 所示。由图 4a 可知, 在 200~345 nm 范围内, ML-WO₃/TiO₂ 对紫外光的吸光度较单一 TiO₂ 略有下降; 而在 345~800 nm 范围内, ML-WO₃/TiO₂ 对可见光的吸光度较 TiO₂ 有所上升。紫外光响应的 TiO₂ 的吸收边缘为 416 nm, 而 ML-WO₃/TiO₂ 的吸收边缘红移至 438 nm, 表明可见光响应的 ML-WO₃ (吸收边缘为 523 nm) 的复合使 ML-WO₃/TiO₂ 的光响应范围扩展至可见光, 提高了光子的利用率。

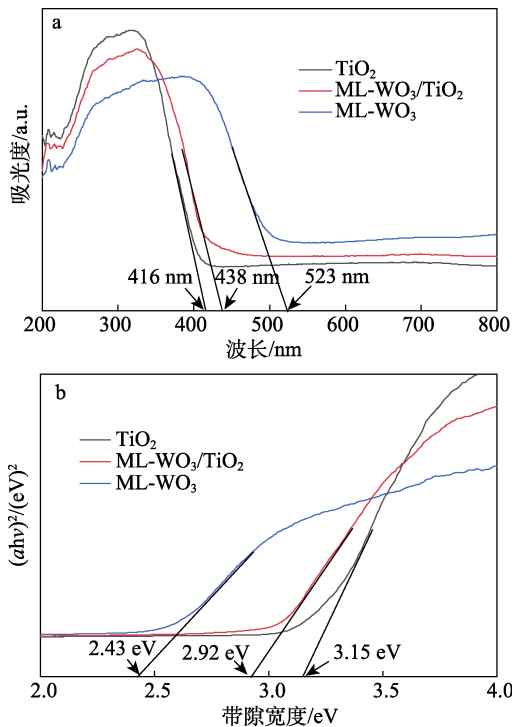


图 4 TiO₂、ML-WO₃ 和 ML-WO₃/TiO₂ 的 UV-Vis 漫反射光谱 (a) 及禁带宽度图 (b)
Fig. 4 UV-Vis diffuses reflectance spectra of TiO₂, ML-WO₃ and ML-WO₃/TiO₂ (a) and bandgap energies (b)

禁带宽度通过 Tauc Plot 公式 (3) 计算得出^[14]:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (3)$$

式中: α 为吸收系数, cm^{-1} ; h 为普朗克常量, $\text{J}\cdot\text{s}$; ν 为入射光频率, Hz ; A 为常数; E_g 为禁带宽度, eV ; 直接带隙 $n=2$, 间接带隙 $n=1/2$ 。

由图 4b 可知, 纯 TiO₂ 的带隙宽度为 3.15 eV, 与实际值接近; ML-WO₃ 的带隙宽度仅为 2.43 eV, 表明 ML-WO₃ 具有较高的结晶度^[14], 且与传统 WO₃ 相比, 表现出更高的可见光吸收能力^[15]; ML-WO₃/TiO₂ 克服了纯 TiO₂ 带隙较大的缺陷, 其带隙宽度为 2.92 eV。这表明 TiO₂ 与 ML-WO₃ 复合可以降低电子跃迁所需能量, 增强复合材料的催化活性。

2.1.5 PL 分析

在 345 nm 激发波长下测试了 ML-WO₃/TiO₂ 的光致发光 (PL) 光谱, 结果如图 5 所示。由图 5 可知, TiO₂ 在 408 nm 处出现很强的荧光强度峰, 表明该样品的光生电子和空穴极易复合。ML-WO₃ 和 TiO₂ 复合后, ML-WO₃/TiO₂ 的荧光强度显著降低, 可能是由于异质结的形成改变了载流子的迁移路径, 限制并延缓了电子和空穴的复合, 从而使光催化性能大幅提高。

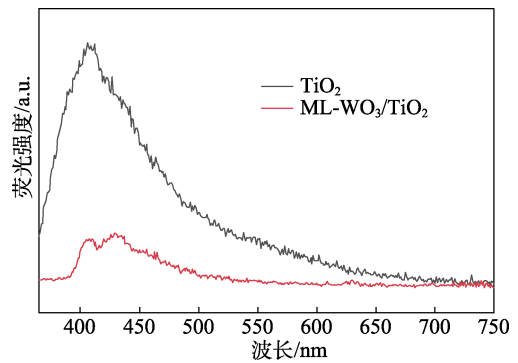
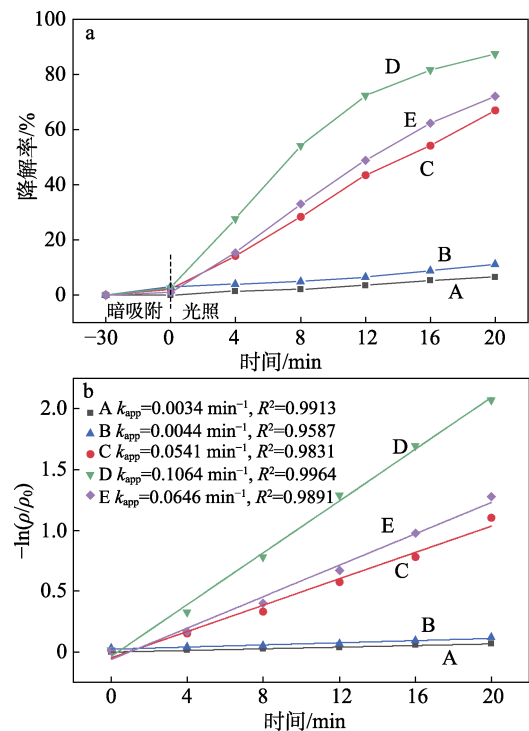


图 5 纯 TiO₂ 和 ML-WO₃/TiO₂ 的 PL 谱图
Fig. 5 PL spectra of pure TiO₂ and ML-WO₃/TiO₂

2.2 光催化性能

2.2.1 不同光催化剂降解 RhB 的性能

为了验证所制备的纳米 ML-WO₃/TiO₂ 的催化活性, 在 500 W 氙灯模拟太阳光条件下, 以 RhB 为底物污染物, 利用不同的光催化剂 (TiO₂、ML-WO₃、ML-WO₃/TiO₂、WO₃/TiO₂) 和单独模拟太阳光进行了光催化对比实验。另外, 在模拟太阳光照射之前需进行 30 min 黑暗操作, 以实现光催化剂的适当分散和吸附-解吸平衡, 结果如图 6 所示。



A—单独模拟太阳光; B—ML-WO₃; C—TiO₂; D—ML-WO₃/TiO₂; E—WO₃/TiO₂

图 6 不同催化剂在太阳光下对 RhB 光催化的降解效果 (a) 及其动力学研究 (b)

Fig. 6 Degradation efficiency of RhB under sunlight with different photocatalysts (a) and their kinetic studies (b)

由图 6a 可知, ML-WO₃ 暗吸附 30 min 对 RhB

的吸附效果最好,可能是由于单层 WO₃ 纳米片具有更高的比表面积和更高密度的吸附点位^[11],但吸附效果最好的 ML-WO₃ 吸附率也仅在 1.5% 左右,表明光催化剂对 RhB 的降解主要在光催化阶段实现。单独模拟太阳光辐照对 RhB 的降解效率仅有 6.5%,表明单独模拟太阳光对 RhB 的降解并不理想。由图 6b 可见,ML-WO₃/TiO₂ 的表观速率常数 (k_{app}) 为 0.1064 min⁻¹,分别约为单独 TiO₂ ($k_{app}=0.0541$ min⁻¹)、ML-WO₃ ($k_{app}=0.0044$ min⁻¹) 和 WO₃/TiO₂ ($k_{app}=0.0646$ min⁻¹) 的 2.0、24.2 和 1.6 倍。综上所述,本研究制备的 ML-WO₃/TiO₂ 克服了纯 TiO₂ 带隙较大的缺陷,将 TiO₂ 光响应范围扩展至可见光。Z 型异质结的形成促进了电子-空穴的有效分离,光生电子的高速转移使活跃的活性物质 ($\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2$ 等) 大量产生。

2.2.2 UV-Vis 全扫描分析

通过 UV-Vis 全扫描谱图对不同时间下光催化氧化 RhB 脱色进行了定量研究,结果如图 7 所示。

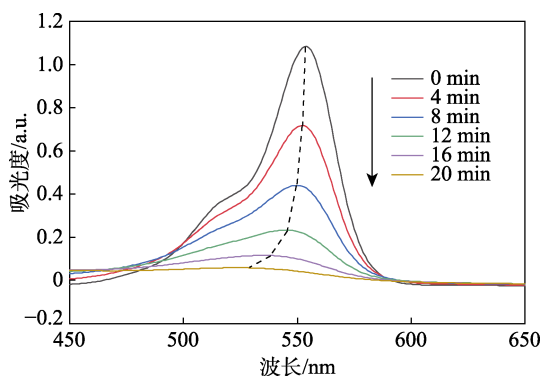


图 7 ML-WO₃/TiO₂ 在模拟太阳光下对 RhB 脱色过程的全扫描谱图

Fig. 7 Full sweep spectra of RhB decolourisation by ML-WO₃/TiO₂ under simulated sunlight

由图 7 可以发现,RhB 水溶液在波长 553 nm 处有一个明显的特征峰。随着反应时间的增加,吸光度迅速降低,表明 RhB 迅速被降解,这是共轭发色基团直接断裂的结果^[16]。同时,观察到最大吸收波长从 553 nm 逐渐移动到 523 nm,这种蓝移可能是归因于在 ML-WO₃/TiO₂ 光催化下,形成了一系列 N-去乙基化的中间产物^[17],此时 RhB 分子结构已经发生了变化。

2.2.3 ML-WO₃/TiO₂ 用量对光催化降解 RhB 的影响

按照 1.4 节实验方法,在其他实验条件不变的条件下,考察了 ML-WO₃/TiO₂ 用量 (20、40、60、80 mg) 对光催化降解 RhB 的影响,结果如图 8 所示。

由图 8a、b 可知,随着 ML-WO₃/TiO₂ 用量的增加,暗吸附过程中 RhB 的降解率得到提高,同时,

ML-WO₃/TiO₂ 投加量在 20~60 mg 范围内时,模拟太阳光下其对 RhB 的降解率与 ML-WO₃/TiO₂ 用量成正相关,当 ML-WO₃/TiO₂ 用量为 20、40、60 mg 时,RhB 的 k_{app} 分别为 0.1039、0.1208、0.1800 min⁻¹,主要原因是更多的 ML-WO₃/TiO₂ 提供吸附位点,使与催化剂表面接触的 RhB 分子被大量吸附,加快了 RhB 的降解;光子被 ML-WO₃/TiO₂ 充分利用,使得光生载流子高效分离,促使更多的活性物种参与光催化反应。但是当催化剂投加量过高 (80 mg) 时,反而不利于光催化进程,这可能是由于太阳光子被大量悬浮的 ML-WO₃/TiO₂ 阻挡,使部分 ML-WO₃/TiO₂ 无法被充分激发,活性物种的产生受到抑制,延缓了 RhB 的降解速率。另外,由图 8b 可以看出,不同 ML-WO₃/TiO₂ 用量下拟合的一级动力学模型有较好的线性关系,相关系数 R^2 均为 0.99 左右,60 mg 时表观速率常数远大于其他催化剂用量时的表观速率常数,为光催化体系的最佳催化剂投加量。

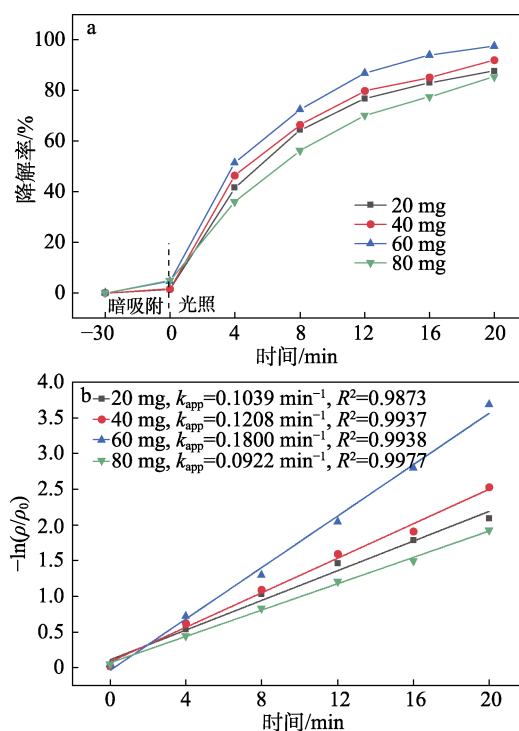


图 8 ML-WO₃/TiO₂ 用量对光催化降解 RhB 的影响 (a) 及其动力学研究 (b)

Fig. 8 Effect of ML-WO₃/TiO₂ dosage on photocatalytic degradation of RhB (a) and their kinetic studies (b)

2.2.4 pH 对 ML-WO₃/TiO₂ 光催化降解 RhB 的影响

按照 1.4 节实验方法,在其他实验条件不变的条件下,通过添加 HCl 和 NaOH 调节初始 pH (3~9),研究了不同 pH 下 ML-WO₃/TiO₂ 光催化降解 RhB 的效果,结果如图 9 所示。由图 9a 可知,在强酸性环境 (pH=3) 下,ML-WO₃/TiO₂ 在 20 min 时对 RhB

的降解率仅为 65.8%。这可能是由于在强酸环境下,大量的 Cl⁻ 会捕获 h⁺ 和 •OH^[18], 从而影响活性物种对 RhB 的氧化还原反应。

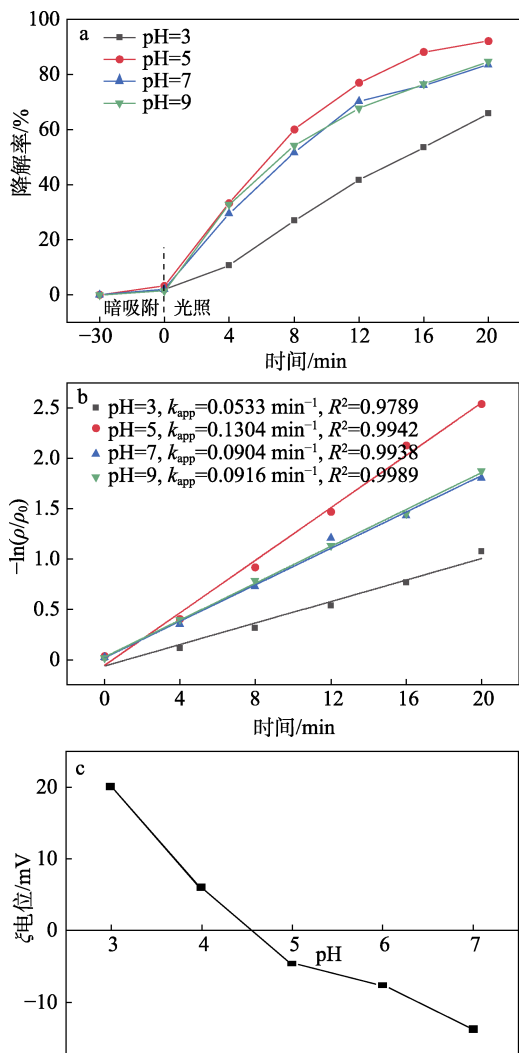


图 9 不同 pH 对 ML-WO₃/TiO₂ 光催化降解 RhB 的影响 (a)、动力学研究 (b) 及 ML-WO₃/TiO₂ 的 ζ 电位与 pH 的关系 (c)

Fig. 9 Effect of different pH on photocatalytic degradation of RhB by ML-WO₃/TiO₂ (a), kinetic studies (b) and ζ -potential (c) of ML-WO₃/TiO₂ as a function of pH

另外,观察到 pH=5~9 时 RhB 降解率显著提高, 20 min 时均在 83.6% 以上。当 pH=5 时效果最好, RhB 降解率达到 92.1%。其原因可以由 ζ 电位测量值确定的等电点来解释。当溶液 pH \geq 5 后, 由于 ML-WO₃/TiO₂ 的等电点约为 4.6 (图 9c), 表面带负电荷, 又根据相同电荷相互排斥, 相反电荷相互吸引的原理, ML-WO₃/TiO₂ 会与带正电荷的 RhB 充分接触, 因此, 提高了对 RhB 的降解。而在中性和碱性环境下, RhB 分子的部分羧基会发生解离而带负电荷, ML-WO₃/TiO₂ 和 RhB 分子之间产生一定排斥, 从而对 RhB 的降解率有所降低。由图 9b 可知, RhB

在不同 pH 下的相应光催化动力学遵循一级动力学模型 ($R^2 > 0.97$), pH 为 3、5、7、9 时的 k_{app} 分别为 0.0533、0.1304、0.0904、0.0916 min^{-1} , pH 为 5 时有最高的表观速率常数, 这进一步证明 pH=5 的环境下 ML-WO₃/TiO₂ 对 RhB 的光催化效果最显著。

2.2.5 光催化剂稳定性

为了研究 ML-WO₃/TiO₂ 的重复使用性和稳定性, 按照 1.4 节实验方法, 对 ML-WO₃/TiO₂ 光催化降解 RhB 进行了循环实验, 结果如图 10 所示。

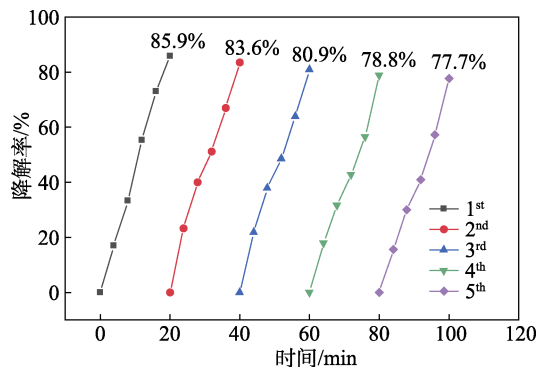


图 10 ML-WO₃/TiO₂ 光催化降解 RhB 的稳定性

Fig. 10 Stability of photocatalytic degradation of RhB by ML-WO₃/TiO₂

由图 10 可知, ML-WO₃/TiO₂ 对 RhB 的首次降解率为 85.9%, 经 4 次循环使用后, RhB 的降解率仍保持在 80% 左右, 表明 ML-WO₃/TiO₂ 具有高稳定性且可重复利用性。

另外, 对 4 次循环使用后的 ML-WO₃/TiO₂ 进行 XRD 和 XPS 表征, 结果如图 11、12 所示。

由图 11 可见, ML-WO₃/TiO₂ 在光催化循环降解中晶体结构没有变化, 表明晶体结构不是造成 RhB 降解率下降的主要原因。

由图 12 可知, 与原材料相比, 重复使用的 ML-WO₃/TiO₂ 中的 O 1s、Ti 2p 和 W 4f 的峰的位置均向较低的结合能处移动。同时残留的 RhB 及其降解中间产物可能会占据 ML-WO₃/TiO₂ 表面活性位点, 使其降解率降低。

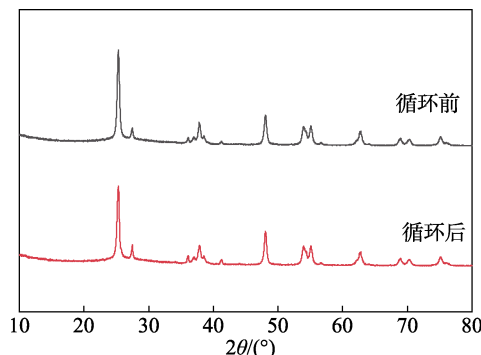


图 11 ML-WO₃/TiO₂ 复合材料降解前后的 XRD 谱图
Fig. 11 XRD patterns of fresh and reused ML-WO₃/TiO₂

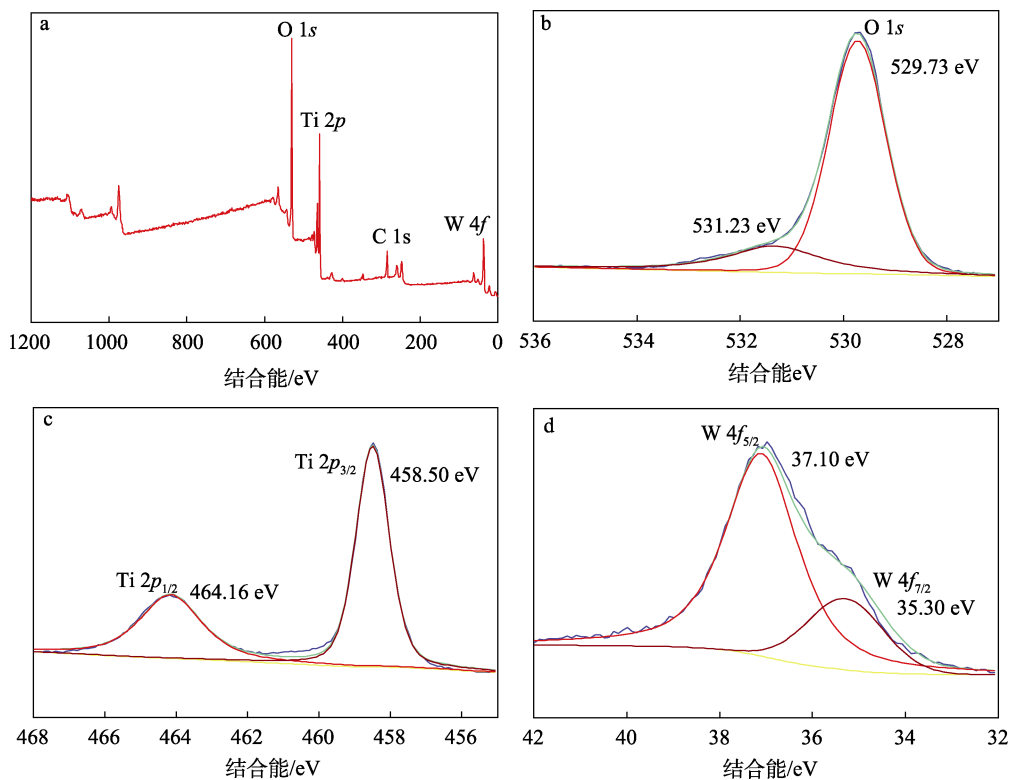
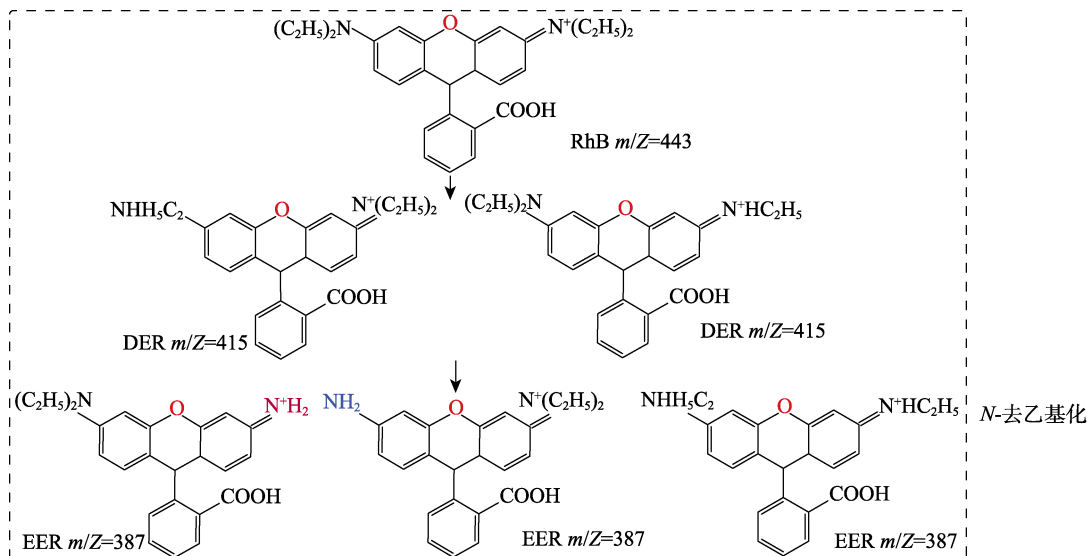


图 12 4 次循环实验后 ML-WO₃/TiO₂ 的 XPS 全谱图 (a) 及 O 1s (b)、Ti 2p (c) 和 W 4f (d) 的 XPS 谱图
Fig. 12 XPS full spectrum (a), spectra of O 1s (b), Ti 2p (c) and W 4f (d) of ML-WO₃/TiO₂ after four cycles of degradation

2.3 RhB 的降解途径

采用液相-质谱联用仪 (LC-MS) 鉴定光催化反应产生的中间体, 推测了在光催化过程中的 RhB 降解机理和降解途径。LC-MS 检测到 14 种中间产物, m/Z : 443、415、387、318、209、167、149、140、134、118、102、90、74 和 56 处的强峰, 推测的 RhB 的光催化降解途径如图 13 所示。由图 13 可知, RhB 降解主要分为 4 步: (1) *N*-去乙基化。RhB 分子 ($m/Z = 443$) 逐渐脱乙基形成 *N,N*-二乙基-*N'*-乙基罗丹明 (DER) ($m/Z = 415$)、*N*-乙基-*N'*-乙基罗丹明

(EER) ($m/Z = 387$) 和氨基罗丹明 (AR) ($m/Z = 318$); (2) 共轭发色基团裂解。去乙基化中间产物的发色团被破坏, 裂解为 1,2,4-苯三甲酸 ($m/Z = 209$)、间 (对) 苯二甲酸 ($m/Z = 167$)、邻苯二甲酸酐 ($m/Z = 149$)、间羟基苯甲酸 ($m/Z = 140$); (3) 开环。苯环开环成小分子化合物, 如戊二酸 ($m/Z = 134$)、琥珀酸 ($m/Z = 118$)、正戊酸 ($m/Z = 102$)、草酸 ($m/Z = 90$)、丙酸 ($m/Z = 74$)、丙烯醛 ($m/Z = 56$); (4) 矿化。小分子化合物最终被矿化成 CO₂ 和 H₂O。



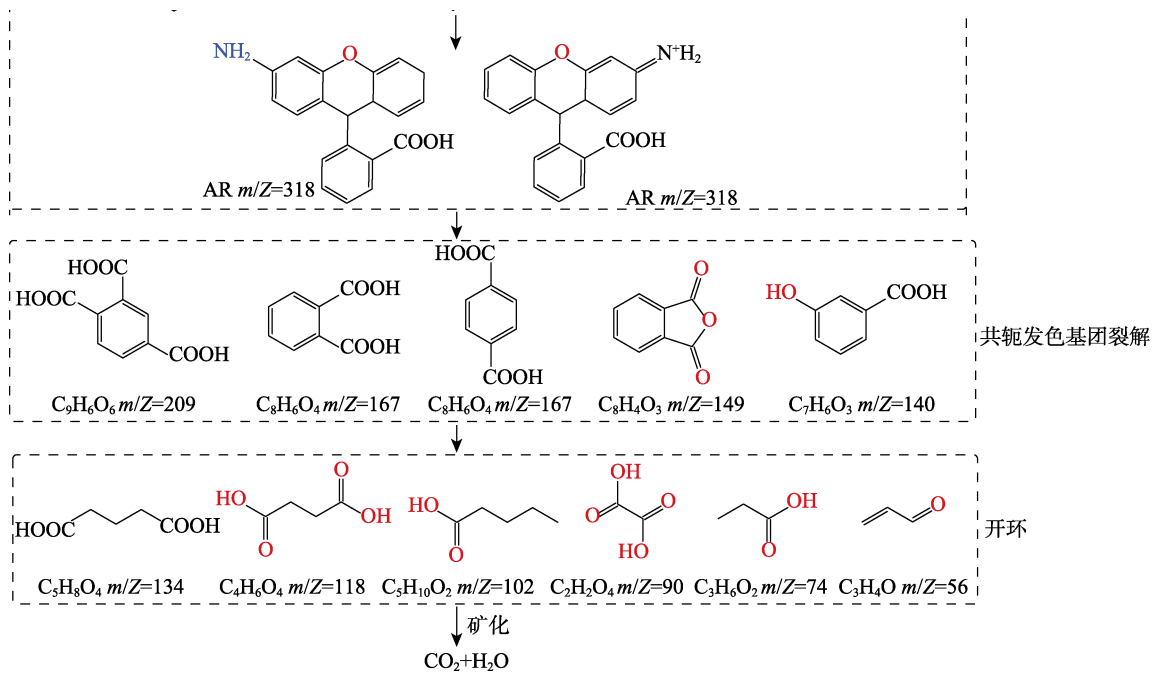


图 13 RhB 的光催化降解路径
Fig. 13 Photocatalytic degradation pathway of RhB

2.4 ML-WO₃/TiO₂ 光催化机理

为了研究 ML-WO₃/TiO₂ 在光催化 RhB 过程中作用的活性物种，在 1.4 节实验条件下，进行了捕获实验。选择异丙醇 (IPA)、对苯醌 (BQ)、乙二胺四乙酸二钠 (Na₂EDTA) 和溴酸钾 (KBrO₃) 分别作为 •OH、•O₂、空穴 (h⁺) 和电子 (e⁻) 的清除剂^[19]，浓度均为 1 mmol/L，结果如图 14 所示。

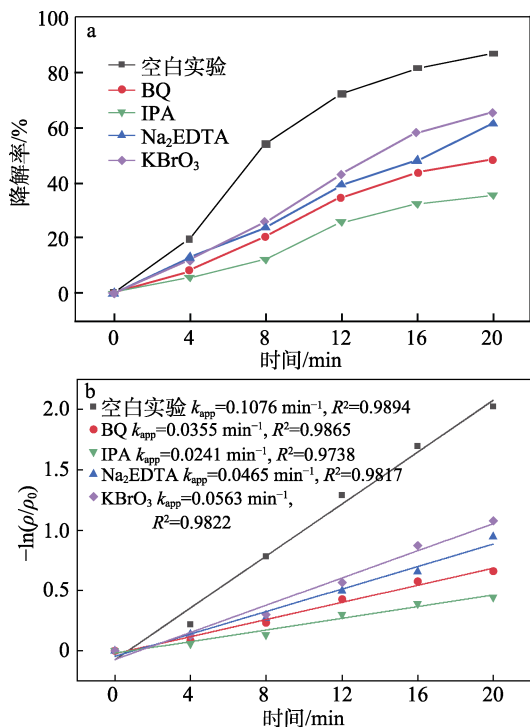


图 14 活性物种对 ML-WO₃/TiO₂ 降解 RhB 的贡献 (a) 及其动力学研究 (b)
Fig. 14 Contribution of active species to the removal of RhB by ML-WO₃/TiO₂ and (a) its kinetic study (b)

由图 14a、b 可知，与空白实验相比，加入 BQ、IPA、Na₂EDTA 和 KBrO₃ 后，ML-WO₃/TiO₂ 在 20 min 时对 RhB 的降解率分别降低了 48.3%、35.7%、61.2% 和 65.9%，k_{app} 从 0.1076 min⁻¹ 分别下降到 0.0355、0.0241、0.0465 和 0.0563 min⁻¹。结果表明，氧化还原电子对 (h⁺ 和 e⁻) 和自由基 (•OH 和 •O₂) 都是光催化过程中的活性物种，其中 •OH 和 •O₂ 是导致 RhB 降解的主要活性物种。为进一步验证捕获实验，采用 EPR 技术测定了 ML-WO₃/TiO₂ 在日光下所产生的活性物种。实验采用 100 mmol/L 5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物 (DMPO) 作为自由基捕获剂，结果见图 15。

由图 15a、b 可见，典型的四重信号峰和六重信号峰分别对应 DMPO-•OH 和 DMPO-•O₂ 信号峰，结果与自由基捕获实验相符。

此外，为了确定 TiO₂ 和 ML-WO₃ 导带 (CB) 和价带 (VB) 的点位，通过以下经验公式 (4)、(5) 进行理论计算^[20]：

$$E_{VB} = X - E_c + 0.5E_g \quad (4)$$

$$E_{CB} = E_{VB} - E_g \quad (5)$$

式中：X 为半导体的电负性 (X_{TiO₂} = 5.81 eV 和 X_{ML-WO₃} = 6.59 eV)；E_c 为标准氢电极下自由电子的能量 (≈ 4.5 eV)；E_g 为半导体的带隙宽度 (E_{g, TiO₂} = 3.15 eV 和 E_{g, ML-WO₃} = 2.43 eV)。根据该经验公式计算出的 TiO₂ 和 ML-WO₃ 的能带位置信息如表 1 所示。

根据自由基捕获实验及 TiO₂ 和 ML-WO₃ 的能带位置，提出 ML-WO₃/TiO₂ 满足 Z 型异质结构的载流子迁移路径，如图 16 所示。

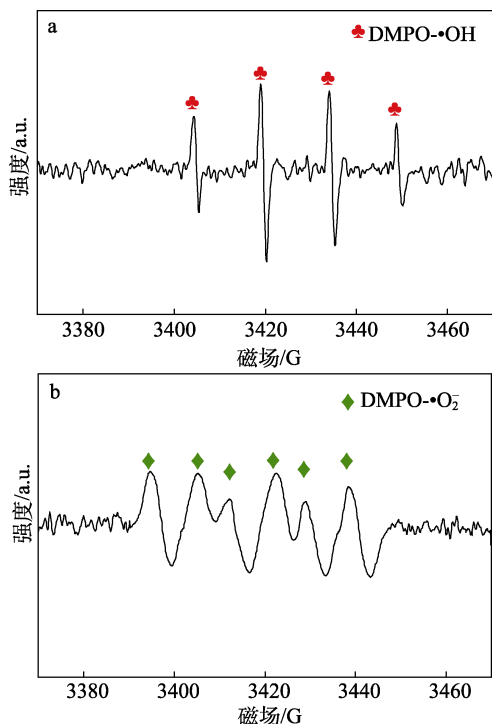


图 15 ML-WO₃/TiO₂ 的 EPR 谱图
Fig. 15 EPR mappings of ML-WO₃/TiO₂

表 1 TiO₂ 和 ML-WO₃ 的 E_{CB} 、 E_{VB} 及 E_g 的计算值
Table 1 Calculated values of E_{CB} , E_{VB} and E_g for TiO₂ and ML-WO₃

样品	E_{CB}/eV	E_{VB}/eV	E_g/eV
TiO ₂	-0.26	2.89	3.15
ML-WO ₃	0.88	3.31	2.43

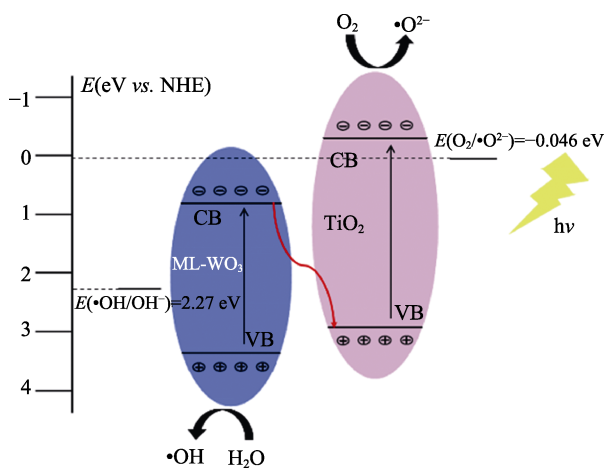


图 16 ML-WO₃/TiO₂ 的 Z 型光催化机制
Fig. 16 Z-scheme photocatalytic mechanism of ML-WO₃/TiO₂

由图 16 可见, 一方面, TiO₂ 和 ML-WO₃ 的带隙可以在异质结的表面形成空间势能差, 导致光生载流子从 ML-WO₃ 的 CB 转移到 TiO₂ 的 VB, 实现电子-空穴的有效分离, 加速 RhB 的降解过程。另一方面, 由于 TiO₂ 的 CB 电位 (E) 比 $E(\text{O}_2/\cdot\text{O}_2^-) = -0.046 \text{ eV}$ ^[21] 更负, O₂ 能够被光生电子有效地还原成

$\cdot\text{O}_2^-$; ML-WO₃ 的 VB 高于 $E(\cdot\text{OH}/\text{OH}^-) = 2.27 \text{ eV}$ ^[22], 足够的光生空穴将 H₂O (或 OH⁻) 氧化成 $\cdot\text{OH}$ 。因此, 在模拟太阳光照射下, ML-WO₃ 和 TiO₂ 之间构建的 Z 型异质结电荷转移路径能够保证光生载流子的高效分离和电子转移效率, 促使强氧化自由基 ($\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$) 的产生, 使 RhB 分子得到快速降解。

3 结论

采用高温煅烧法成功将空间限域法制备的 ML-WO₃ 与 TiO₂ 结合为 ML-WO₃/TiO₂ 异质结。以氙灯模拟太阳光, 以 RhB 作为目标物进行复合材料的光催化实验。结果如下:

(1) 通过 SEM、TEM、HRTEM、XRD、UV-Vis 和 PL 对 ML-WO₃/TiO₂ 的微观形貌、晶格间距、化学成分、光学响应等进行了表征。结果表明, ML-WO₃/TiO₂ 是一种尺寸小 (95~100 nm)、带隙宽度小 (2.92 eV)、光响应范围广、电子-空穴对分离率高的纳米复合材料。ML-WO₃/TiO₂ 的 HRTEM 图中同时检测到 TiO₂ 和 ML-WO₃ 晶面, 且异质结形成于二者过渡区。

(2) 模拟太阳光下, ML-WO₃/TiO₂ 对质量浓度 10 mg/L RhB 的 $k_{app} = 0.1064 \text{ min}^{-1}$, 分别约是单独 TiO₂ ($k_{app} = 0.0541 \text{ min}^{-1}$)、ML-WO₃ ($k_{app} = 0.0044 \text{ min}^{-1}$) 和 WO₃/TiO₂ ($k_{app} = 0.0646 \text{ min}^{-1}$) 的 2.0、24.2 和 1.6 倍, 表明 TiO₂ 和 ML-WO₃ 有明显的协同作用, 所制备的 ML-WO₃/TiO₂ 较传统 WO₃/TiO₂ 的光催化效果有明显提高。且研究了用量和 pH 对 ML-WO₃/TiO₂ 对 RhB 光催化效果的影响, 在催化剂用量 60 mg 且 pH=5 时光催化效果最佳。4 次循环实验后, ML-WO₃/TiO₂ 的光催化活性仍保持在 80% 左右, 表明 ML-WO₃/TiO₂ 具有稳定性高且可重复利用性。

(3) LC-MS 检测的中间体推测 RhB 的可能降解路径: N-去乙基化、共轭发色基团裂解、苯环开环以及矿化。

(4) 自由基捕获实验及 EPR 测试证实, ML-WO₃/TiO₂ 光催化降解 RhB 中起主要作用的活性物种为 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 。同时结合 ML-WO₃ 和 TiO₂ 的能带位置信息, ML-WO₃/TiO₂ 载流子遵循 Z 型异质结的转移机制, 加速电子-空穴的有效分离, 促进 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 的生成, 并参与氧化还原反应。

ML-WO₃/TiO₂ 复合材料因其快速、稳定、高效的性能, 在污水处理中具有广泛的应用前景。

参考文献:

[1] LI D L (李德丽), TANG Z J (唐忠家), TIAN L J (田丽君), et al. Photocatalytic degradation of rhodamine B by pozzolanite/Al-doped CdS composites[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2021, 38(12): 2485-2491.

- [2] ZHENG Y J (郑永杰), LU Z R (卢致瑞), TIAN J Z (田景芝), *et al.* Preparation of TiO₂/MOFs and current status of pollutant degradation[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(11): 2208-2218.
- [3] LIU R P (刘汝鹏), ZHANG Z (张震), SUN C Z (孙翠珍), *et al.* Progress in the study of non-homogeneous catalytic ozonation of pharmaceuticals and personal care products in water[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(3): 469-479.
- [4] KI S J, PARK Y, KIM J, *et al.* Facile preparation of tungsten oxide doped TiO₂ photocatalysts using liquid phase plasma process for enhanced degradation of diethyl phthalate[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 377: 120087.
- [5] RHAMAN M M, GANGULIS, BERAS, *et al.* Visible-light responsive novel WO₃/TiO₂ and Au loaded WO₃/TiO₂ nanocomposite and wastewater remediation: Mechanistic inside and photocatalysis pathway[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 36: 101256.
- [6] HAN X P, YAO B H, LI K Y, *et al.* Preparation and photocatalytic performances of WO₃/TiO₂ composite nanofibers[J]. *Journal of Chemistry*, 2020. DOI: 10.1155/2020/2390486.
- [7] LEGHARI S A K, SAJJAD S, CHEN F, *et al.* WO₃/TiO₂ composite with morphology change *via* hydrothermal template-free route as an efficient visible light photocatalyst[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 166(3): 906-915.
- [8] YANG L X, XIAO Y, LIU S H, *et al.* Photocatalytic reduction of Cr(VI) on WO₃ doped long TiO₂ nanotube arrays in the presence of citric acid[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 94(1/2): 142-149.
- [9] CHEN Z W, JIANG H, JIN W L, *et al.* Enhanced photocatalytic performance over Bi₄Ti₃O₁₂ nanosheets with controllable size and exposed {001} facets for rhodamine B degradation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 180: 698-706.
- [10] WANG D L, LI H P, DU N, *et al.* Space-confined synthesis of monolayer molybdenum disulfide using tetrathiomolybdate intercalated layered double hydroxide as precursor[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 541: 183-191.
- [11] WANG D L, LI H P, DU N, *et al.* Single platinum atoms immobilized on monolayer tungsten trioxide nanosheets as an efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(23): 2009770.
- [12] MA Z Y, DENG L J, FAN G, *et al.* Hydrothermal synthesis of *p*-C₃N₄/f-BiOBr composites with highly efficient degradation of methylene blue and tetracycline[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2019, 214: 103-110.
- [13] PAN J H, LEE W I. Preparation of highly ordered cubic mesoporous WO₃/TiO₂ films and their photocatalytic properties[J]. *Chemistry of Materials*, 2006, 18(3): 847-853.
- [14] SU J A, FENG X J, SLOPPY J D, *et al.* Vertically aligned WO₃ nanowire arrays grown directly on transparent conducting oxide coated glass: Synthesis and photoelectrochemical properties[J]. *Nano Letters*, 2011, 11(1): 203-208.
- [15] MORALES W, CASON M, AINA O, *et al.* Combustion synthesis and characterization of nanocrystalline WO₃[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(20): 6318-6319.
- [16] ZHANG Y, ZHOU J B, CAI W Q, *et al.* Enhanced photocatalytic performance and degradation pathway of rhodamine B over hierarchical double-shelled zinc nickel oxide hollow sphere heterojunction[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 430: 549-560.
- [17] BAO N Z, FENG X, YANG Z H, *et al.* Highly efficient liquid-phase photooxidation of an azo dye methyl orange over novel nanostructured porous titanate-based fiber of self-supported radially aligned H₂Ti₈O₁₇•1.5H₂O nanorods[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(9): 2729-2736.
- [18] SHI Y Y, LUO L J, ZHANG Y F, *et al.* Synthesis and characterization of α/β -Bi₂O₃ with enhanced photocatalytic activity for 17 α -ethynylestradiol[J]. *Ceramics International*, 2017, 43(10): 7627-7635.
- [19] ZHANG S Q, ZHANG Z F, LI B, *et al.* Hierarchical Ag₃PO₄@ZnIn₂S₄ nanoscoparium: An innovative Z-scheme photocatalyst for highly efficient and predictable tetracycline degradation[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 586: 708-718.
- [20] SHENAWI-KHALIL S, UVAROV V, KRITSMAN Y, *et al.* A new family of BiO(Cl_xBr_{1-x}) visible light sensitive photocatalysts[J]. *Catalysis Communications*, 2011, 12(12): 1136-1141.
- [21] ZHANG X Y, WANG X, CHAI J N, *et al.* Construction of novel symmetric double Z-scheme BiFeO₃/CuBi₂O₄/BaTiO₃ photocatalyst with enhanced solar-light-driven photocatalytic performance for degradation of norfloxacin[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 272: 119017.
- [22] XU D F, CHENG B, CAO S W, *et al.* Enhanced photocatalytic activity and stability of Z-scheme Ag₂CrO₄-GO composite photocatalysts for organic pollutant degradation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 164: 380-388.

(上接第 2455 页)

- [12] TU J, XU H, XIANG G F, *et al.* Rapid self-healing and tough polyurethane based on the synergy of multi-level hydrogen bonds and disulfide bonds for healing propellant microcracks[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2022, 6(9): 1161-1171.
- [13] RONG J C, ZHONG J, YAN W L, *et al.* Study on waterborne self-healing polyurethane with dual dynamic units of quadruple hydrogen bonding and disulfide bonds[J]. *Polymer*, 2021, 221: 123625.
- [14] HU J, MO R B, SHENG X X, *et al.* A self-healing polyurethane elastomer with excellent mechanical properties based on phase-locked dynamic imine bonds[J]. *Polymer Chemistry*, 2020, 11(14): 2585-2594.
- [15] FAN W H, JIN Y, SHI L J, *et al.* Developing visible-light-induced dynamic aromatic Schiff base bonds for room-temperature self-healable and reprocessible waterborne polyurethanes with high mechanical properties[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(14): 6757-6767.
- [16] MIN J B, ZHOU Z X, WANG H N, *et al.* Room temperature self-healing and recyclable conductive composites for flexible electronic devices based on imine reversible covalent bond[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 894: 162433.
- [17] XU B W, HAN F L, PEI X Q, *et al.* Concise and efficient self-healing cross-linked polyurethanes *via* the blocking/deblocking reaction of oxime urethanes[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60(30): 11095-11105.
- [18] LEI Z Q, XIE P, RONG M Z, *et al.* Catalyst-free dynamic exchange of aromatic Schiff base bonds and its application to self-healing and remolding of crosslinked polymers[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(39): 19662-19668.
- [19] CHANG K, JIA H, GU S Y. A transparent, highly stretchable, self-healing polyurethane based on disulfide bonds[J]. *European Polymer Journal*, 2019, 112: 822-831.
- [20] HUANG H H, ZHOU W, ZHONG Z Y, *et al.* Self-antiglare waterborne coating with superior mechanical robustness and highly efficient room-temperature self-healing capability[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 146: 105717.
- [21] ZHANG Q (张桥). Synthesis and properties of novel double Schiff bases[D]. Urumqi: Xinjiang University (新疆大学), 2016.
- [22] XIONG J (熊军), SUN F (孙芳), DU H G (杜洪光). Determination of isocyanate group in polyurethane by acetone-di-*n*-butylamine titration[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory (分析实验室)*, 2007, (8): 73-76.