

振动流化床原子层沉积可控制备 WO_3/TiO_2 NPs 及其光催化性能研究

娄惠芳^{1,2}, 牛炳康^{2,3}, 吉江丽^{1,2}, 康宏源^{1,2}, 巢征驿^{1,2}, 李佳高^{1,2},
董浩浩^{1,2}, 郭嫣然¹, 郭婧^{1,2}

(1. 中北大学 化学与化工学院, 山西 太原 030051; 2. 中北大学 化工过程强化山西省重点实验室, 山西 太原 030051;
3. 甘肃银光化学工业集团有限公司, 甘肃 白银 730999)

摘要: 将 WO_3 与 TiO_2 复合可提升 TiO_2 纳米颗粒的表面酸性, 同时在界面处形成异质结可提高 TiO_2 的光响应范围及载流子分离效率。本文采用自制常压振动流化床原子层沉积反应器(FB-ALD)制备超薄致密 WO_3 膜包覆的 WO_3/TiO_2 光催化剂, 并与液相浸渍法制备的样品进行比较。结果表明, 浸渍法 W 负载量为 1% 的 1-W/Ti(500)样品紫外光下亚甲基蓝(MB)的降解性能最优, 是未改性 TiO_2 的 1.75 倍。FB-ALD 法制备的 5-cycles W/Ti(500)催化剂 W-Ti 的摩尔分数仅约 0.1%, 光催化降解 MB 活性是未改性 TiO_2 的 3.3 倍。由 TEM 图可知本工作 ALD WO_3 膜的生长速率约为 0.07 nm/cycle, 可通过控制 ALD 循环次数精准控制 WO_3 的沉积量, 充分发挥表面效应。该气相 FB-ALD 反应应用 1/10 的 W 负载量, 实现了更强的光催化活性提升, 可有效降低催化剂的生产成本, 且不产生废液, 无需催化剂洗涤烘干等后处理操作, 生产工艺绿色环保。本文自制的常压 FB-ALD 反应器设备成本低, 可实现大量纳米颗粒的精准修饰, 具有广泛的应用前景。

关键词: TiO_2 ; WO_3 ; 流态化; 原子层沉积; 光催化

中图分类号: TQ143.1 **文献标识码:** A **doi:** 10.62756/jnuc.issn.1673-3193.2024.10.0002

引用格式: 娄惠芳, 牛炳康, 吉江丽, 等. 振动流化床原子层沉积可控制备 WO_3/TiO_2 NPs 及其光催化性能研究[J]. 中北大学学报(自然科学版), 2025, 46(3): 333-348.

LOU Huifang, NIU Bingkang, JI Jiangli, et al. Controllable preparation of WO_3/TiO_2 NPs via vibrating fluidized bed atomic layer deposition and its photocatalytic performance[J]. Journal of North University of China (Natural Science Edition), 2025, 46(3): 333-348.

Controllable Preparation of WO_3/TiO_2 NPs via Vibrating Fluidized Bed Atomic Layer Deposition and Its Photocatalytic Performance

LOU Huifang^{1,2}, NIU Bingkang^{2,3}, JI Jiangli^{1,2}, KANG Hongyuan^{1,2}, CHAO Zhengyi^{1,2}, LI Jiagao^{1,2},
DONG Haohao^{1,2}, GUO Yanran¹, GUO Jing^{1,2}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China;
2. Shanxi Province Key Laboratory of Chemical Process Intensification, North University of China, Taiyuan 030051, China;
3. Gansu Yinguang Chemical Industry Group Co., Ltd., Baiying 730999, China)

Abstract: The combination of WO_3 and TiO_2 can form type-II heterojunction at the interface to improve

收稿日期: 2024-10-09

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(21808214); 山西省回国留学人员科研资助项目(2023-126); 山西省留学回国人员择优资助项目(20220013)

作者简介: 娄惠芳(2000-), 女, 硕士生, 主要从事光催化研究。E-mail: 2572206662@qq.com。

通信作者: 郭婧(1988-), 女, 副教授, 博士, 硕士生导师, 主要从事工业催化研究。E-mail: guojing0519@nuc.edu.cn。

the light response range and carrier separation efficiency of TiO_2 and enhances the surface acidity of TiO_2 nanoparticles. In this study, ultrathin, dense and uniform WO_3 films were deposited on TiO_2 photocatalysts using a homemade atmospheric-pressure vibration fluidized bed atomic layer deposition reactor (FB-ALD), and the results were compared with samples prepared via liquid-phase impregnation. The results show that the 1-W/Ti(500) sample prepared by the impregnation method, with a 1% W loading, exhibited the best MB degradation performance under UV light, is 1.75 times than that of blank TiO_2 . In contrast, the 5-cycles W/Ti(500) photocatalyst prepared via FB-ALD, with a W/Ti molar ratio of only $\sim 0.1\%$, achieves 3.3 times photocatalytic activity than that of blank TiO_2 . From the TEM images, it can be observed that the growth rate of the ALD WO_3 film in this study is approximately 0.07 nm/cycle. By controlling the number of ALD cycles, the deposition amount of WO_3 can be precisely regulated, fully leveraging the interfacial effects. The FB-ALD method achieves higher photocatalytic performance with less W loading, and does not produce waste water, and no need washing and drying post-treatment, which can effectively reduce the production cost of the photocatalyst. The homemade atmospheric pressure FB-ALD setup with low cost and large particle processing capacity, which is more suitable for large amount of nanoparticle precise modification and has a broad application potential.

Key words: TiO_2 ; WO_3 ; fluidization; atomic layer deposition; photocatalysis

0 引言

半导体光催化降解有机污染物是减少和消除水体污染的一种有效策略^[1-2]。目前被广泛研究的光催化剂有 TiO_2 ^[3], ZnO ^[4], CdS ^[5], $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ^[6], Bi基催化剂^[7]等。其中, TiO_2 因无毒、化学稳定性好、成本低廉、光催化活性强等特点成为应用广泛的光催化剂之一,但其光响应范围窄、光生载流子复合率高等问题制约了 TiO_2 的大规模应用^[3,8]。将 TiO_2 与另一种具有合适带隙的半导体复合,可同时达到抑制光生载流子复合及拓展光响应范围的目的而备受关注^[9-15]。 WO_3 具有相对较低的带隙能量(2.8 eV),可吸收较宽的太阳光谱,将 WO_3 与 TiO_2 复合后,能够在界面形成 type-II 异质结^[16-18],受到光照后光生电子倾向于向 WO_3 层富集,光生空穴会在 TiO_2 层富集,提高了光生电子-空穴对的分离效率^[19-21]。此外,在 TiO_2 表面包覆 WO_x 还可显著增加 WO_3/TiO_2 光催化剂的表面酸性,促进其对 H_2O 和 OH^- 的吸附,进而促进表面羟基自由基的生成,提升催化剂的光催化活性。同时,表面酸性增加会增加材料的电负性,有利于阳离子染料的吸附,光催化过程主要发生在催化剂表面,底物吸附量增多可促进染料富集而消除扩散影响,进而提升其对污染物的降解能力^[22-23]。Kwon等^[23]通过浸渍法制备得到 WO_3/TiO_2 催化剂,其中摩尔分数为3%的 WO_3/TiO_2 光催化活性最强,其路易斯表面酸性增加了2.4倍,光催化活性是

P25 TiO_2 的1.5倍。Li等^[24]通过溶胶-凝胶法制备的 WO_x/TiO_2 复合光催化剂,光催化活性随 WO_x 含量的增加先升高后降低,其中摩尔分数为3% WO_x/TiO_2 光催化活性最强,约为自制 TiO_2 的6倍,其表面酸性提高了1.3倍,使等电点降低促进了阳离子染料MB的吸附。Wang等^[21]通过水热法制备得到 WO_3/TiO_2 异质结空心球结构,10% WO_3/TiO_2 样品(WO_3 中W与 TiO_2 中Ti的质量比为10%)能有效减少光生电子-空穴对的复合,150 min MB降解率可达87.8%,是 TiO_2 纳米晶体的1.5倍。Zhang等^[17]通过简单的溶剂热烧结法构建 WO_3/TiO_2 异质结,得到了模糊的异质结界面,制得的 WO_3/TiO_2 催化剂在可见光下80 min MB的降解率可达97.8%,是自制 TiO_2 的2.2倍。可以看出,通过液相法构筑 WO_3/TiO_2 异质结操作简便,可实现光催化性能的有效提升,但 WO_3 沉积量及沉积位置的精准控制条件苛刻,且在制备过程中会产生废液,还需进行催化剂分离、洗涤、干燥等后处理步骤,环境友好性较差^[25-26]。

原子层沉积技术(Atomic Layer Deposition, ALD)是一种基于气固化学反应的新兴薄膜沉积技术,可以实现物质的单原子沉积,利用ALD技术制备 WO_3/TiO_2 光催化剂可精准控制 WO_3 沉积量,实现 WO_3 薄膜可控可调,且所得样品无需洗涤干燥等后处理操作,不产生废液,环境友好^[27-28]。有研究者采用 WF_6 、 WO_xF_y 、 WOCl_4 、 $\text{W}_2(\text{NMe})_6$ 、 $\text{WO}_2(\text{tBuAMD})_2$ 、 $\text{W}(\text{CO})_6$ 等前驱体在不同基底表面实现了ALD WO_3 膜层^[29-33],其中 $\text{W}(\text{CO})_6$ 因合成简单、

成本低廉被广泛用作 ALD WO_3 前驱体^[34-35]。Malm 等^[36]使用 $\text{W}(\text{CO})_6$ 为钨源, O_3 为氧源, 成功在 $\text{Si}(100)$ 基底上沉积得到 WO_3 , 发现沉积温度为 $195\sim 205\text{ }^\circ\text{C}$ 时 ALD 生长窗口非常窄且与温度无关, 生长速率为 0.023 nm/cycle 。Zhang 等^[37]使用 $\text{W}(\text{CO})_6$ 为钨源, H_2O 为氧源, $300\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下在天然氧化硅覆盖的 Si 衬底上沉积得到 WO_3 膜, 生长速率为 0.02 nm/cycle , 且得到的是无定形 WO_3 薄膜。Jackson 等^[38]以 $\text{W}(\text{CO})_6$ 为钨源, H_2O_2 为氧源, 在 $\text{P}25\text{ TiO}_2$ 纳米颗粒表面沉积得到 WO_x 涂层, 并研究了 ALD 沉积条件对薄膜生长特性的影响, 结果表明所得 WO_x 薄膜是基于 CVD 的类 ALD 生长模式。上述工作表明了 $\text{W}(\text{CO})_6$ 作为前驱体 ALD WO_3 的可行性, 但目前大部分报道都是以 $\text{W}(\text{CO})_6$ 为前驱体在静态真空环境下的 ALD WO_3 , 要保证微纳米颗粒表面均匀沉积需降低颗粒的堆积厚度, 导致颗粒处理量小。将纳米颗粒流态化与原子层沉积技术相结合可提高颗粒处理量并可实现大量纳米颗粒的均匀包覆, 可通过振动辅助颗粒床层流化, 促进颗粒聚团的动态破碎与聚并, 提升纳米颗粒的流化效果, 颗粒的动态包覆可有效提升微纳米颗粒的处理量^[39-40]。基于此, 本文采用自制常压振动流化原子层沉积反应器, 以 $\text{W}(\text{CO})_6$ 为前驱体在 TiO_2 纳米颗粒表面 ALD WO_3 制备高效光催化剂, 实现大量 TiO_2 纳米颗粒的批量化精准修饰。为验证 ALD WO_3 修饰 TiO_2 纳米颗粒的可行性和先进性, 本文还采用传统浸渍法并以 H_2WO_4 为钨源, 制备不同 W-Ti 摩尔分数的 WO_3/TiO_2 催化剂, 通过对比不同系列 WO_3/TiO_2 催化剂的光催化性能, 探索高效、稳定、环境友好的光催化剂制备工艺。

综上所述, 本文拟采用浸渍法和振动流化床原子层沉积法制备 WO_3/TiO_2 光催化剂, 分别以 H_2WO_4 和 $\text{W}(\text{CO})_6$ 为钨源探究不同 W-Ti 比和煅烧温度对催化剂性能的影响, 以紫外光下降解 MB 染料活性为依据对比两种制备方法的优劣, 借助一系列表征手段探究催化剂性能提升的原因, 并优化催化剂制备工艺, 为进一步制备高性能及环境友好型催化剂提供借鉴。

1 实验部分

1.1 实验试剂

锐钛型二氧化钛(TiO_2 , 20 nm, 上海麦克林生化科技股份有限公司), 钨酸(H_2WO_4 , 分析纯, 上海阿拉丁生化颗粒股份有限公司), 无水乙醇

($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, 分析纯, 天津市光复科技发展有限公司), 氨水($\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, 质量分数 25%, 天津市北辰方正试剂厂), 六羰基钨($\text{W}(\text{CO})_6$, 质量分数 99.999%, 南京爱牟源科学器材有限公司), 过氧化氢(H_2O_2 , 质量分数 30%, 成都市科隆化学品有限公司), 亚甲基蓝(MB, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{ClS}$, 分析纯, 上海阿拉丁生化颗粒股份有限公司), 去离子水(H_2O , 实验室自制)。

1.2 实验方法

1.2.1 浸渍法制备 WO_3/TiO_2 光催化剂

将 1 g TiO_2 溶于 15 mL 无水乙醇中, 一定量的 H_2WO_4 溶解于 50 mL 稀氨水中, 将两者在 100 mL 圆底烧瓶内 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴搅拌至溶液蒸干, $80\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 24 h, 之后置于马弗炉内(升温速率为 $4\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) $500\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下恒温 2 h, 自然冷却后取出研磨、待测。为探究煅烧温度对样品光催化性能的影响, 在 1-W/Ti 物质的量复合比条件下, 制备 300, 400 和 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧温度下的 WO_3/TiO_2 光催化剂, 所得产物命名为 1-W/Ti(a) (a 代表煅烧温度)。通过改变 H_2WO_4 的添加量, 制备 W-Ti 的物质的量复合比为 0.5%, 1%, 2%, 3%, 4% 和 5% 的 WO_3/TiO_2 光催化剂, 所得产物称为 b-W/Ti(500) (b 代表 W 与 Ti 的摩尔分数, 500 代表煅烧温度)。

1.2.2 原子层沉积法制备 WO_3/TiO_2 光催化剂

沉积实验在自制的常压振动流化床原子层沉积设备中进行^[41]。取适量 TiO_2 粉末在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥 2 h 去除表面游离水分, 用 50 目(孔径约 0.355 mm)筛网去除较大的 TiO_2 团聚颗粒。称取 2.0 g 筛分后的 TiO_2 粉末置于内径为 24 mm, 高为 450 mm 的石英玻璃反应管中, 反应管底部和顶部分别设有不锈钢粉末烧结滤片。纳米颗粒流化主气路 N_2 的流量为 1 L/min, 通过前驱体源瓶支路 N_2 的流量为 0.2 L/min, 振幅为 2 mm 用以辅助纳米颗粒流化。 TiO_2 粉末达到稳定流化状态后, 以 $\text{W}(\text{CO})_6$ 为 W 前驱体, H_2O_2 为氧化剂, ALD 沉积 WO_3 , W 前驱体源瓶温度为 $60\text{ }^\circ\text{C}$, H_2O_2 源瓶温度为室温, 沉积温度为 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 。ALD WO_3 按如图 1 所示工艺步骤进行。第一步: $\text{W}(\text{CO})_6$ 前驱体通过 N_2 携带进入反应器与 TiO_2 纳米颗粒表面 -OH 发生化学吸附, 在 TiO_2 表面生成 $-\text{O}-\text{W}(\text{CO})_5$ 基团; 第二步: 切断 $\text{W}(\text{CO})_6$ 前驱体供应, 通过 N_2 吹扫去除过量的 $\text{W}(\text{CO})_6$ 与副产物 H_2O 和 CO ; 第三步: 通过 N_2 将第二个反应物 H_2O_2 前驱体引入反

应器,与TiO₂纳米颗粒表面形成的一O—W(CO)₅基团发生化学反应,生成目标物质WO₃,并在颗粒表面重新形成—OH终端;第四步:切断H₂O₂前驱体气路,通过N₂吹扫去除多余的H₂O₂与副产物CO。上述过程为一个ALD循环,W(CO)₆—N₂—H₂O₂—N₂持续时间分别为5 min—2 min—1 min—2 min。理论上经过1个ALD循环

会得到一层WO₃膜,通过改变ALD WO₃循环次数可得到不同膜层厚度的WO₃/TiO₂光催化剂,所得产物命名为*x*-cycles W/Ti(*x*代表循环次数)。接着,分别在400, 500, 600和700 °C下探究煅烧温度对所得样品光催化活性的影响,所得产物命名为*x*-cycles W/Ti(*y*)(*x*代表最佳循环次数;*y*代表煅烧温度)。

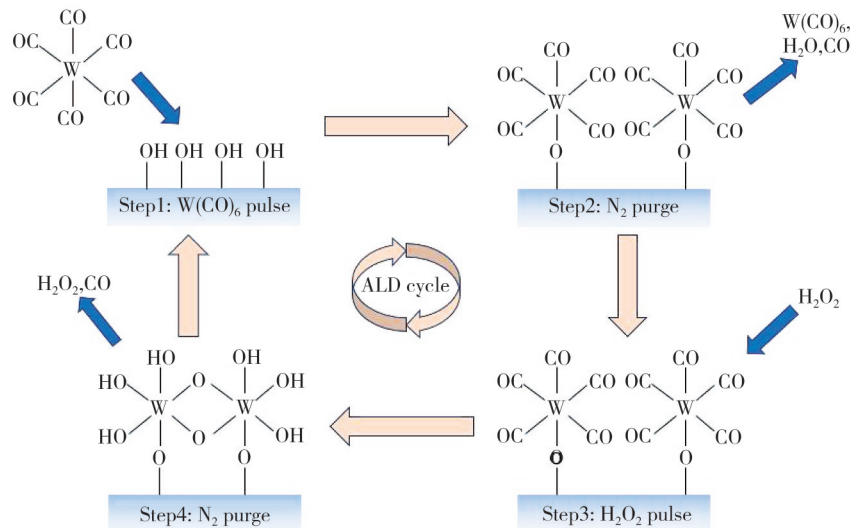


图1 原子层沉积WO₃的步骤及反应过程

Fig. 1 Steps and reaction process of WO₃ atomic layer deposition

1.2.3 光催化活性测试

在30 W、365 nm紫外灯照射下,以30 mg样品降解30 mL MB(10 mg/L)溶液来测定样品光催化活性。先在暗环境下搅拌30 min达到吸附-脱附平衡,然后在紫外光照射下进行降解,定时取样,通过紫外-可见分光光度计在664 nm处测定吸光度值,通过式(1)计算MB的降解率。

$$\eta = (A_0 - A_t) / A_0 \times 100\%, \quad (1)$$

式中: A_0 为光照前MB的吸光度; A_t 为定时取样测定的MB的吸光度。

当染料质量浓度较低时,TiO₂光催化反应过程可看作一级反应。降解动力学可通过拟一级过程拟合,表示为

$$\ln(c_t/c_0) = -k_{app}t, \quad (2)$$

式中: t 为反应时间; k_{app} 为表观速率常数; c_0 和 c_t 分别为时间 $t=0$ 和 $t=t$ 时的染料质量浓度。

1.2.4 表征测试

采用透射电子显微镜(Talos F200S G2, SUPER X, 美国赛默飞世尔科技公司)观察WO₃/TiO₂光催化剂微观形貌及元素组成;采用X射线光电子能谱(K-ALPHA, 美国赛默飞世尔科技公司)测试元素价态,以284.8 eV C 1s峰进行校正;

采用X射线衍射仪(Rigaku Ultima IV, 日本株式会社理学公司)测试WO₃/TiO₂光催化剂晶相组成;采用紫外-可见分光光度计(Agilent Cary 5000, 美国安捷伦科技有限公司)测试WO₃/TiO₂光催化剂光响应范围;采用荧光光谱仪(Hitachi F-7000, 日本日立公司)测试WO₃/TiO₂光催化剂电子-空穴对复合情况;采用Zeta电位分析仪(Zetasizer Nano ZS90, 英国马尔文仪器有限公司)测试WO₃/TiO₂光催化剂的等电点。

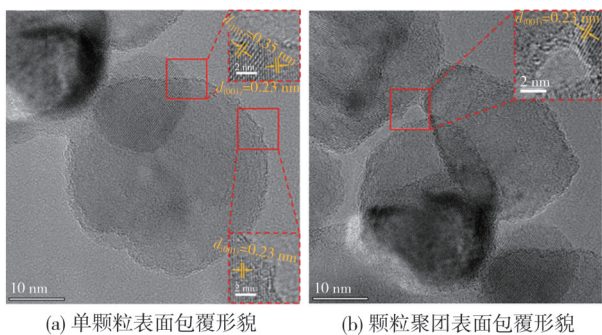
2 结果与讨论

2.1 浸渍法制备系列WO₃/TiO₂光催化剂及其物理表征和性能测试

2.1.1 TEM形貌分析

通过改变H₂WO₄前驱体的添加量控制TiO₂表面WO₃包覆量,制备了系列浸渍法WO₃/TiO₂光催化剂,为尽可能观察到TiO₂纳米颗粒的单颗粒均匀包覆,选取H₂WO₄摩尔分数为1%制备的1-W/Ti(500)样品进行TEM分析,探究其微观形貌并确定WO₃是否成功包覆,结果如图2所示。由图2可知,1-W/Ti(500)催化剂粒径约为20 nm,颗粒表面可看

到薄薄的包覆层,但包覆层厚度和形态欠规则,有些颗粒表面会有不规则突起,如图 2(a) 红色框所示,有些是颗粒聚团被整体包覆,如图 2(b) 红色框所示,图 2 中 0.35 nm 的晶格条纹对应锐钛型 TiO₂ 的(101) 晶面,0.23 nm 晶格条纹对应锐钛型 TiO₂ 的(001) 晶面,颗粒表面沉积的不规则膜层推测为 WO₃,由于液相法自身的局限性,导致了沉积膜层的均匀性较差^[17]。



(a) 单颗粒表面包覆形貌 (b) 颗粒聚团表面包覆形貌

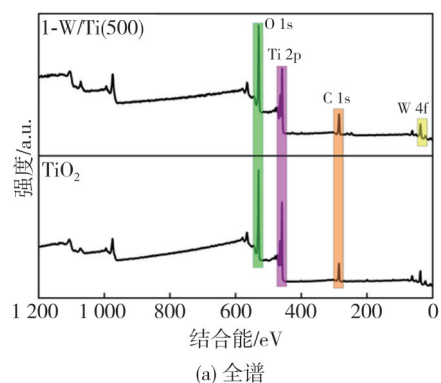
图 2 1-W/Ti(500)样品 TEM 图像

Fig. 2 TEM image of 1-W/Ti(500) sample

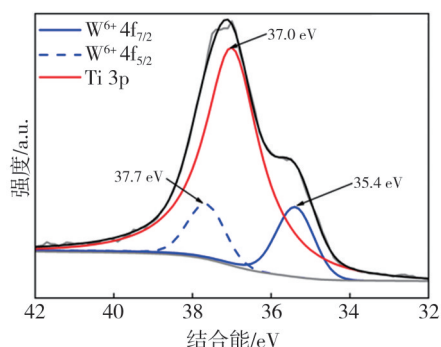
2.1.2 元素组成和价态分析

为进一步确定浸渍法制备的系列 WO₃/TiO₂ 光催化剂表面的元素组成及价态,对 TiO₂ 和 1-W/Ti(500) 光催化剂进行了 X 射线光电子能谱分析,结果如图 3 所示。图 3(a) 为两个催化剂的 XPS 总谱图,可以看出改性后的 1-W/Ti(500) 光催化剂表面存在 O、Ti 和 W 元素,表明 W 元素已被包覆到 TiO₂ 表面。1-W/Ti(500) 光催化剂的 W 4f 光谱如图 3(b) 所示,位于 37.0 eV 处的峰对应于 Ti 3p 轨道,W 4f 核心能级的 XPS 光谱包含一个双峰,该双峰在 35.4 eV 和 37.7 eV 处的峰分别对应于 W⁶⁺ 4f_{7/2} 和 W⁶⁺ 4f_{5/2} 能级,说明 W 元素以 W⁶⁺ 形式存在,相应的两个能级间距为 2.1 eV,这与 WO₃ 理论值一致^[42],表明 TiO₂ 表面的包覆层为 WO₃。图 3(c) 显示了 TiO₂ 和 1-W/Ti(500) 光催化剂的 Ti 2p 精细谱,TiO₂ Ti 2p 光谱中位于 458.63 eV 和 464.43 eV 的峰对应于 Ti 2p_{3/2} 和 Ti 2p_{1/2} 能级,两个能级之间的差约为 5.8 eV,表明 Ti 元素以 Ti⁴⁺ 的形式存在于 TiO₂ 中^[43],1-W/Ti(500) 样品的 Ti 2p 光谱与 TiO₂ 相比结合能向低能量轻微移动,是 WO₃ 和 TiO₂ 之间发生载流子转移使 TiO₂ 表面的电子云密度降低引起的^[44],也说明 WO₃ 已成功负载于 TiO₂ 表面。图 3(d) 为 TiO₂ 和 1-W/Ti(500) 光催化剂的 O 1s 精细谱,TiO₂ O 1s 光谱中位于 529.88 eV 和 531.93 eV 的峰对应于晶格氧和化学吸附氧;1-W/Ti(500) 的 O 1s 光谱中位于 529.72 eV 处的主峰对应于 TiO₂ 或 WO₃ 的晶格氧,表明 W-O 和

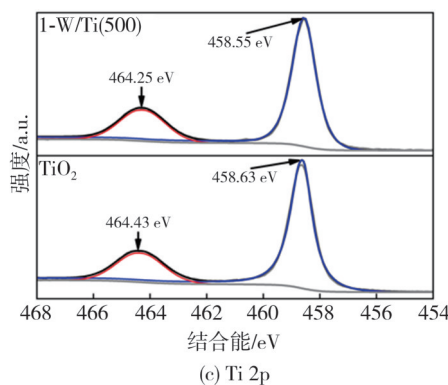
Ti-O 在 W-O-Ti 中共享 O 1s 轨道,结合能位于 531.78 eV 处的峰对应于化学吸附氧,结合能位于 533.06 eV 处的峰对应于吸附水^[19]。



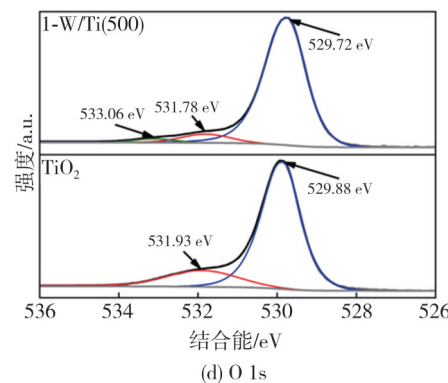
(a) 全谱



(b) W 4f



(c) Ti 2p



(d) O 1s

图 3 TiO₂ 和 1-W/Ti(500) 光催化剂的 X 射线光电子能谱图
Fig. 3 X-ray photoelectron spectra of TiO₂ and 1-W/Ti(500) photocatalysts

2.1.3 催化剂表面电荷分析

颗粒所带电荷是影响吸附过程的一个重要参数,为了了解 WO_3/TiO_2 光催化剂在溶液中的吸附行为,在 1.5~8.5 pH 范围内测量了 TiO_2 和系列液相法 WO_3/TiO_2 光催化剂的 Zeta 电位,如图 4 所示, TiO_2 、0.5-W/Ti(500)、1-W/Ti(500)、2-W/Ti(500)、3-W/Ti(500) 样品的等电点(iep)分别为 6.3, 5.8, 5.3, 3.4 和 2.1。由图可知,随着 WO_3 负载量的增加,系列 WO_3/TiO_2 样品的等电点逐渐左移,表明样品的电负性逐渐增加, WO_3 负载量越多,催化剂表面负电荷越多。光催化反应主要发生在光催化剂表面,等电点降低使催化剂表面酸性增加,颗粒电负性提高,进而促进阳离子染料 MB 的吸附,并影响光催化活性^[23]。

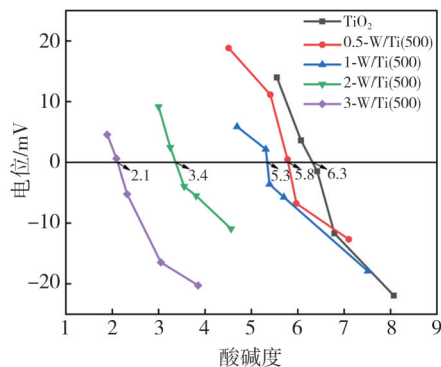


图 4 不同 W-Ti 物质的量复合比的 WO_3/TiO_2 光催化剂的等电点
Fig. 4 The isoelectric point of WO_3/TiO_2 photocatalysts with different W-Ti composite ratios of amount of substance

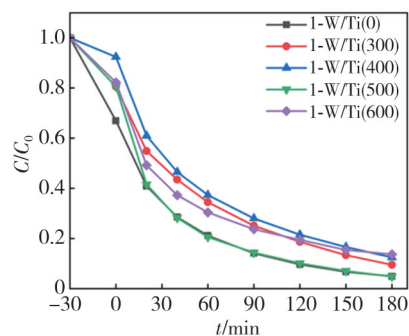
2.1.4 MB 降解光催化活性测试

基于前述颗粒表面的电荷情况,本节以阳离子染料 MB 为模拟染料,在 30 W、365 nm 紫外灯照射下降解 MB 来探究煅烧温度及 WO_3 负载量对 WO_3/TiO_2 光催化剂催化性能的影响。

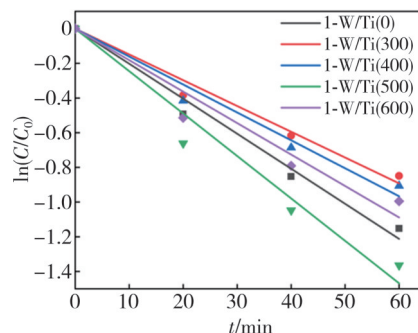
1) 煅烧温度对光催化活性的影响。

催化剂煅烧可使催化剂保持一定的晶型、孔结构和机械强度,从而确保催化剂具有稳定的活性和选择性^[45]。一般在 300~600 °C 范围内对 WO_3/TiO_2 催化剂进行煅烧处理^[18-19,21,46],因此本工作在温度范围内对 1-W/Ti 光催化剂进行煅烧处理,探究煅烧温度对其光催化活性的影响。图 5 为 1-W/Ti 经不同温度煅烧后样品降解 MB 的活性图。由图 5(a) 可知,未煅烧样品 1-W/Ti(0) 和 500 °C 煅烧样品对 MB 的降解速率最快,光照开始后降解曲线几乎重合,但两样品

吸脱附平衡后 MB 的初始质量浓度不同,1-W/Ti(500) 样品 MB 的初始质量浓度更高。由图 5(b) 的动力学拟合曲线可知 1-W/Ti(500) 降解速率最快,这可能是因为煅烧降低了 WO_3/TiO_2 光催化剂的比表面积,使煅烧后样品对 MB 的吸附量降低,吸脱附平衡后 MB 的初始质量浓度存在差异。最终,500 °C 下煅烧的 1-W/Ti(500) 样品的光催化活性是未煅烧 1-W/Ti(0) 样品的 1.21 倍,其他煅烧温度样品活性受到了不同程度的抑制,因此确定样品煅烧温度为 500 °C。



(a) 光催化降解 30 mg/L MB 的活性图



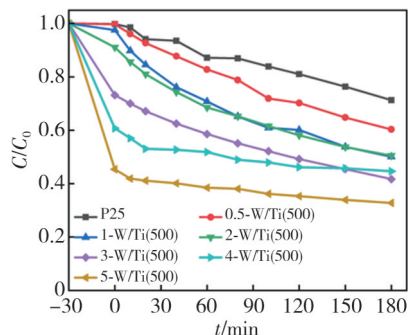
(b) 一级动力学拟合曲线

图 5 不同煅烧温度所得 1-W/Ti 光催化剂的光催化活性图
Fig. 5 Photocatalytic activity of 1-W/Ti photocatalyst obtained at different calcination temperatures

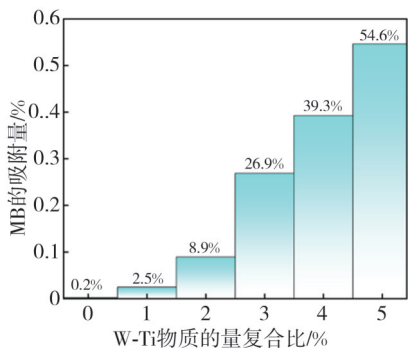
2) WO_3 负载量与催化剂染料吸附量的关系。

WO_3/TiO_2 催化剂的电负性会影响其对染料的吸附性能,进而影响其光催化活性,为了探究不同 WO_3 负载量对 MB 吸附量的影响,配置初始质量浓度为 60 mg/L 的 MB 溶液,在紫外光下进行光催化降解实验,结果如图 6 所示。由图 6(a) 可知,经 30 min 暗搅拌后,不同 W-Ti 物质的量复合比 WO_3/TiO_2 光催化剂对 MB 的吸附量差异明显,由图 6(b) 可知样品对 MB 的吸附量随 W-Ti 物质的量复合比的增加而增加,且该吸附量变化趋势与图 4 所示的电负性变化趋势一致,样品表面

电负性越强,对阳离子染料 MB 的吸附量越多。因为 WO₃ 负载显著增加了 WO₃/TiO₂ 光催化剂的表面酸性,同时表面酸性的增强提高了材料的电负性,有利于 MB 阳离子染料的吸附。



(a) 光催化降解 60 mg/L MB 的活性图



(b) WO₃ 负载量与 MB 吸附量的关系图

图 6 不同 W-Ti 物质的量复合比 WO₃/TiO₂ 光催化剂光催化活性图

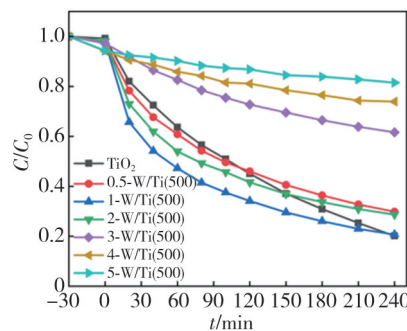
Fig. 6 Photocatalytic activity diagram of WO₃/TiO₂ photocatalyst with different W-Ti composite ratio of amount of substance

3) WO₃ 负载量对光催化活性的影响。

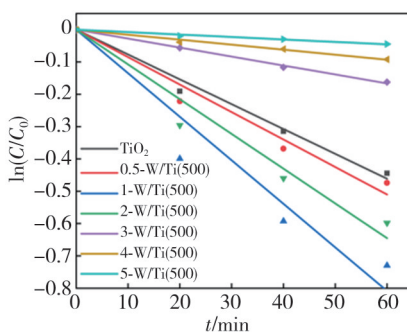
由图 6 可知, WO₃ 改性的系列 TiO₂ 样品对 MB 的吸附量较大,且不同负载量样品暗箱吸附后溶液中 MB 的初始质量浓度差异较大,无法客观评价催化剂的光催化活性,因此后续光催化实验光照前先使各样品对 MB 吸附饱和,消除 MB 初始质量浓度不同的影响。

图 7(a) 为 催化剂吸附饱和后光催化降解 30 mg/L MB 溶液的活性图,暗箱搅拌后溶液中 MB 的质量浓度基本一致,图 7(b) 为降解 MB 的动力学拟合曲线,可以看出, WO₃/TiO₂ 催化剂的光催化活性随 W-Ti 物质的量复合比的增加先升高后降低,其中 1-W/Ti(500) 样品的光催化活性最高,是未改性 TiO₂ 的 1.75 倍。TiO₂ 表面负载的 WO₃ 能够与 TiO₂ 在界面处形成 type-II 型异质结,该异质结可以降低光生电子-空穴对的复合率,同时 WO₃/TiO₂ 光催化剂表面负电荷的增多,能够促进其对阳离子染料 MB

的吸附,进而增强其光催化活性,但 WO₃ 负载量过高时,会屏蔽 type-II 异质结的作用,使得光催化活性降低,因此 WO₃ 负载量不宜过高。



(a) 光催化降解 30 mg/L MB 溶液活性图



(b) 一级动力学拟合曲线

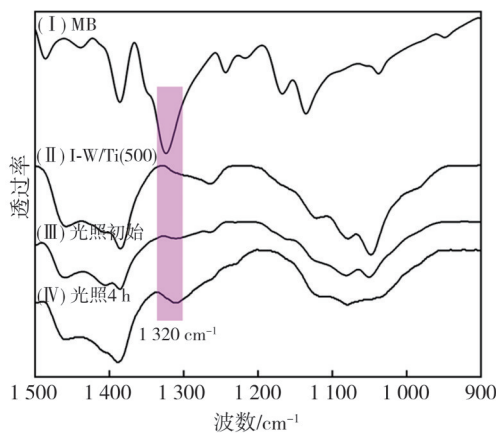
图 7 不同 W-Ti 物质的量复合比 WO₃/TiO₂ 光催化剂的光催化活性图

Fig. 7 Photocatalytic activity diagram of WO₃/TiO₂ photocatalyst with different W-Ti composite ratio of amount of substance

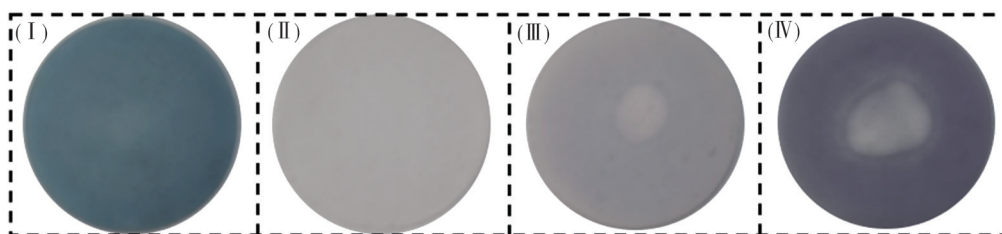
此外,由图 7(a) 还可以看出,光照进行一段时间后 1-W/Ti(500) 催化剂的降解速率逐渐降低,光照 4 h 后 1-W/Ti(500) 样品对应的 MB 降解曲线与未改性 TiO₂ 相交。为探究 1-W/Ti(500) 样品降解速率变缓的原因,对光照初始时刻和光照 4 h 后的 1-W/Ti(500) 催化剂进行了傅里叶红外测试,结果如图 8 所示。图 8(a) 为系列样品的红外谱图,测试所用压片图分别对应于图 8(b)。其中,(I) 为 MB 红外谱图,可以看出 1 320 cm⁻¹ 处是其独有的特征峰,红外压片呈蓝色;(II) 为 1-W/Ti(500) 的红外谱图,其在 1 320 cm⁻¹ 处无明显特征峰,压片呈初始白色状态;(III) 为 1-W/Ti(500) 初始光照阶段的红外谱图,可以看出 1-W/Ti(500) 经暗搅拌达吸-脱附平衡后在 1 320 cm⁻¹ 处出现微弱特征峰,压片呈浅蓝色,说明暗反应阶段样品表面也吸附了少量 MB;(IV) 为 1-W/Ti(500) 光照 4 h 后的红外光谱图,可以看出其在 1 320 cm⁻¹ 处的峰强度明显增强,且压片呈深蓝色,表明光照 4 h 后样品表面 MB 的吸

附量增多,在反应过程中吸附的MB不能得到及时降解,在催化剂表面逐渐积累,导致催化剂表

面部分的活性位点被屏蔽,光催化反应速率随反应时间的延长逐渐降低。



(a) 红外光谱图



(b) 红外压片图

图8 MB和1-W/Ti(500)催化剂光照前后的红外光谱图和压片图

Fig. 8 The FTIR spectra and tableting diagram of MB and 1-W/Ti(500) catalyst before and after irradiation

2.1.5 浸渍法 x -W/Ti(500) 系列催化剂的 PL 光谱分析

为探究不同 WO_3 负载量的 WO_3/TiO_2 光催化剂光催化过程中电子-空穴对的分离和重组情况,进而确定光生载流子的分离效率与光催化活性之间的关系,使用荧光分光光度计在 254 nm 激发波长下得到系列催化剂的光致发光光谱,结果如图 9 所示。

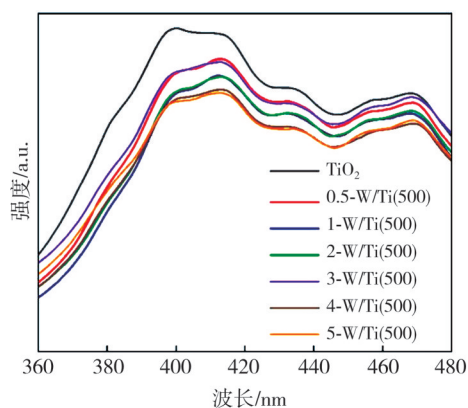


图9 系列 WO_3/TiO_2 光催化剂的光致发光光谱图

Fig. 9 Photoluminescence spectra of WO_3/TiO_2 photocatalysts

PL 光谱中 400 nm 处的特征峰是 TiO_2 本征带隙电子与空穴的复合发光峰,更低的峰强度具有

更低的光生载流子复合率,光催化活性更高,其余的特征峰可能是由于氧空位或者其他自由基激发形成的^[24,47]。由图 9 可以看出,经 WO_3 复合改性的 WO_3/TiO_2 催化剂的 PL 特征峰吸收强度较 TiO_2 均有所降低,说明 WO_3 负载可有效减少光生电子-空穴对的复合。 WO_3/TiO_2 异质结会使 TiO_2 中激发产生的电子向 WO_3 转移,有效提升了电子-空穴对的分离效率,所以系列样品光致发光强度随 WO_3 负载量的增加大致呈逐渐降低的趋势^[40,48]。其中,5-W/Ti(500) 样品的光致发光强度最低,电子空穴分离效率最高,可能对应更强的光催化活性,但由图 7 可知 5-W/Ti(500) 样品的光催化活性反而受到抑制,可能是因为过量的 WO_3 会屏蔽 WO_3/TiO_2 界面异质结的作用,催化剂更多地呈现 WO_3 特性使光催化活性降低,所以光催化活性的强弱是多种因素综合影响的结果。

2.1.6 浸渍法 x -W/Ti(500) 系列催化剂的 UV-Vis 分析

为探究 WO_3 负载量对 TiO_2 光吸收范围的影响,使用紫外-可见分光光度计测试了系列催化剂的紫外-可见漫反射光谱,如图 10 所示。图 10(a) 为不同 WO_3

负载量样品的紫外-可见漫反射光谱, WO₃负载会使系列催化剂光吸收带发生红移, 且 WO₃负载量越大红移程度越大, 都扩大了光吸收范围。采用 Tauc-plot 法求取不同 WO₃负载量样品催化剂的禁带宽度, 结果如图 10(b) 所示, 在曲线斜率最高处做切线即可得到样品的带隙能, TiO₂、0.5-W/Ti(500)、1-W/Ti(500)、2-W/Ti(500)、3-W/Ti(500)、4-W/Ti(500)、5-W/Ti(500)的带隙能分别为 2.95, 2.79, 2.75, 2.72, 2.70, 2.68 和 2.67 eV, 发现改性后样品的禁带宽度随 WO₃负载量的增加而逐渐降低, WO₃负载量最高的 5-W/Ti(500)样品禁带宽度最小, 表明其可以吸收更低能量的光子, 更容易被激发产生电子空穴对, 但过多的 WO₃可能会形成新的电子空穴对复合中心, 导致光催化活性降低, 也会因表面电负性过强吸附过多阳离子染料分子而导致活性位点降低, 进而影响光催化活性, 所以图 7 中显示的 1-W/Ti(500)样品光催化活性最强是多因素综合作用的结果。

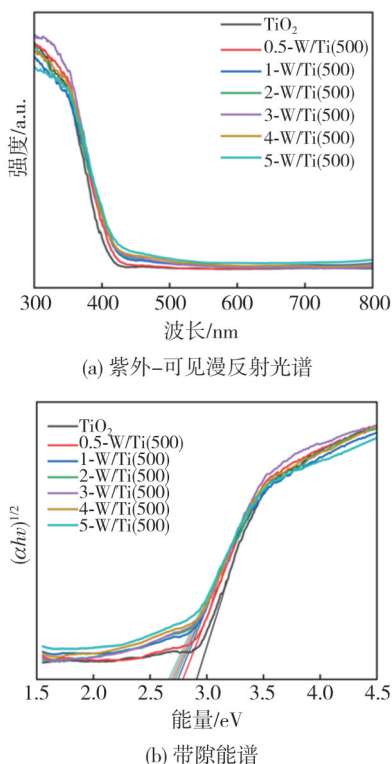


图 10 不同 W-Ti 物质的量复合比 WO₃/TiO₂ 光催化剂的紫外-可见漫反射光谱和带隙能谱图

Fig. 10 UV-Vis diffuse reflectance spectra and band gap energy spectra of WO₃/TiO₂ photocatalysts with different W-Ti composite ratios of amount of substance

综上所述, 本节采用浸渍法制备了系列 WO₃/TiO₂ 光催化剂, 综合多种表征测试得出 1-W/Ti(500)

样品的光催化活性最强, 是未改性锐钛矿 TiO₂ 的 1.75 倍, WO₃负载量并不是越多越好, 需要找到合适的沉积量。液相法在物质沉积量及沉积均匀性控制方面还有待提升, 且液相法需洗涤、干燥等一系列后处理操作, 并且有废液产生, 有必要寻求一种更加简便环保的催化剂制备方法。原子层沉积技术 (ALD) 在催化剂负载改性方便表现出了优异的均匀和保形性, 因此本工作在液相法 WO₃改性基础上采用自制的振动流化床原子层沉积反应器制备了系列 WO₃/TiO₂ 催化剂, 探究更好的光催化剂制备手段。

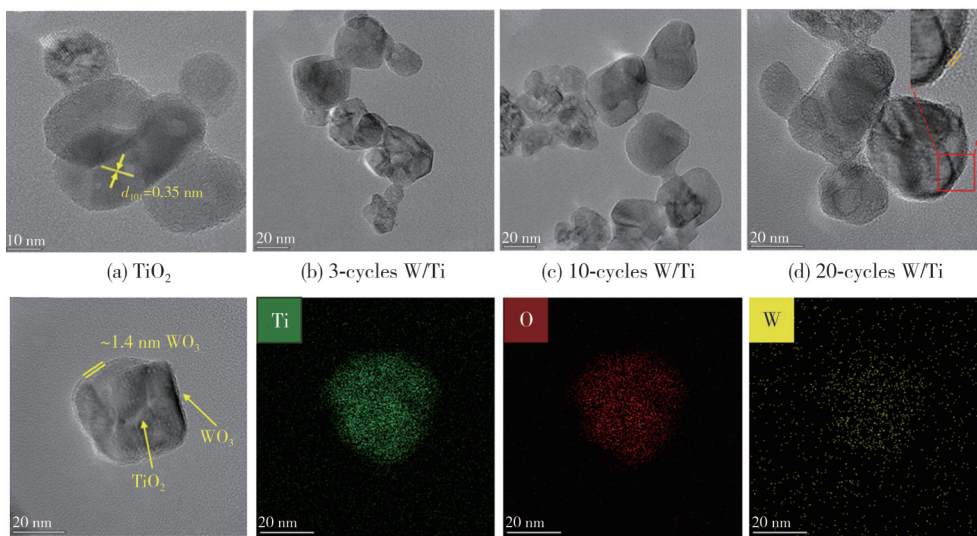
2.2 原子层沉积法制备 WO₃/TiO₂ 光催化剂的物理表征及性能测试

2.2.1 薄膜的 TEM 形貌及能谱分析

为确定振动流化床原子层沉积反应器制备的系列 WO₃改性催化剂是否成功包覆以及包覆的均匀性, 对制备得到的不同循环数的 WO₃/TiO₂ 光催化剂进行了 TEM 形貌及能谱分析, 如图 11 所示。

图 11(a) 为原始锐钛型 TiO₂ TEM 图, 包覆前 TiO₂ 纳米颗粒的粒径约 20 nm, 其中 0.35 nm 晶格对应锐钛型 TiO₂ 的 (101) 晶面。图 11(b)~(d) 分别为 3-cycles W/Ti、10-cycles W/Ti 和 20-cycles W/Ti 样品的 TEM 图, 图 11(e) 为 20-cycles W/Ti 样品的单颗粒及其能谱图。由图 11 可观察到, 20-cycles W/Ti 样品表面有一层均匀致密的厚度约 1.4 nm 的包覆层, 通过 mapping 分析可知该包覆层包含 W 元素, 推测 WO₃ 已成功包覆在 TiO₂ 纳米颗粒表面。由 20 循环样品包覆层厚度约 1.4 nm 计算得出 WO₃ 的单循环生长速率约为 0.07 nm/cycle。根据 ALD 反应的自限制性计算, 当循环次数为 3 和 10 时, 沉积的 WO₃ 薄膜厚度分别为 0.21 nm 和 0.7 nm, 极薄的膜层厚度导致 3-cycles W/Ti 和 10-cycles W/Ti 样品的 TEM 图中没有观察到明显的 WO₃ 膜。由图 11(e) 可以看出, TiO₂ 表面的 WO₃ 膜具有良好的保形性, 可实现纳米颗粒的单颗粒均匀包覆, 相较于液相法更容易实现 WO₃ 的均匀沉积, 且可通过控制循环次数精准控制 WO₃ 沉积量, 并可得到亚纳米级薄膜。传统静态真空 ALD WO₃ 的沉积温度大多在 200~300 °C^[25-27], 生长速率约为 0.02 nm/cycle, 本工作采用自制常压振动流化床 ALD 反应器在 160 °C 下就实现了 ALD WO₃, 且生长速率约为 0.07 nm/cycle, 在更低的温度下实现了更快的沉积速率。主要原因是常压操作可增加传热传质推动力, 有利于提高反应速率, 而且常压操作相较于真空条件对设备要求

更低,可大大降低设备的投资成本和维护费用,具有较好的工业应用前景。



(e) 20-cycles W/Ti单颗粒及其mapping能谱图

图 11 TiO₂和x-cycles W/Ti系列样品的TEM图像及能谱图

Fig. 11 TEM images and energy spectrum of TiO₂ and x-cycles W/Ti series samples

2.2.2 元素组成和价态分析

为确定ALD WO_x薄膜中W元素的氧化状

态,分别对原始TiO₂、5-cycles W/Ti和10-cycles W/Ti样品进行XPS测试,结果如图12所示。

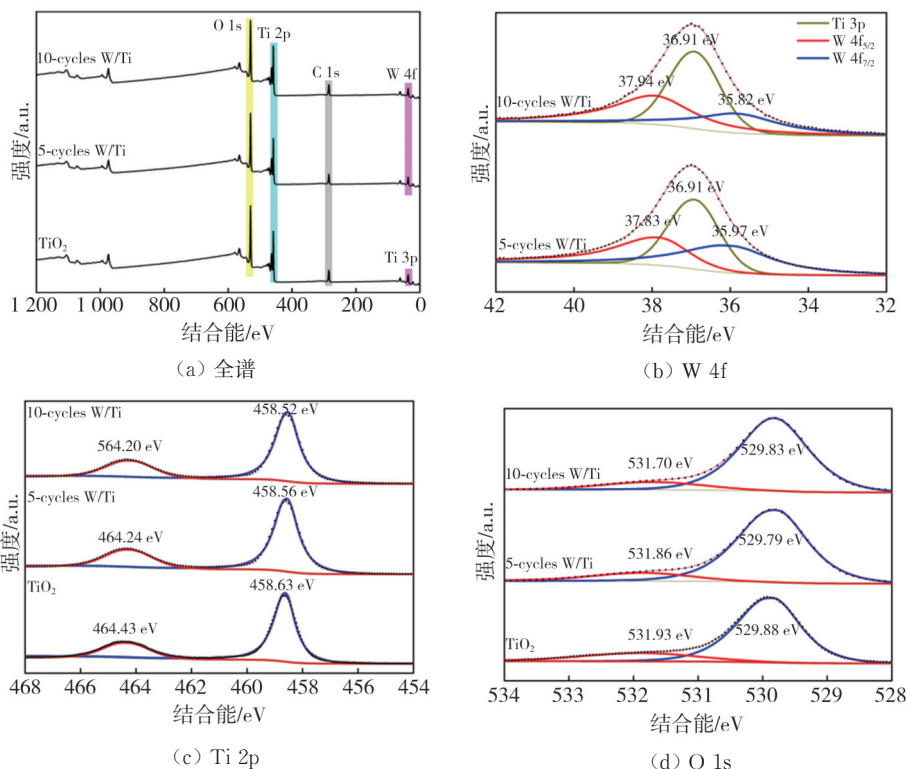


图 12 TiO₂、5-cycles W/Ti和10-cycles W/Ti样品的X射线光电子能谱

Fig. 12 X-ray photoelectron spectroscopy of TiO₂, 5-cycle W/Ti and 10-cycle W/Ti samples

图12(a)为XPS全谱图,可以看出,5-cycles W/Ti和10-cycles W/Ti样品存在O、Ti和W元素。图12(b)为包覆样品的W 4f谱图,以5-cycles W/Ti为例,结合能位于36.91 eV左右,为Ti 3p能级,位

于37.83 eV和35.97 eV处的两个对称峰分别对应于W⁶⁺ 4f_{5/2}和W⁶⁺ 4f_{7/2}能级,两个能级之间差约为1.9 eV,表明W元素以W⁶⁺形式存在,沉积物为WO₃膜层^[42]。图12(c)为Ti 2p谱图,TiO₂的Ti 2p能谱

中位于 458.63 eV 和 464.43 eV 的峰分别对应于 Ti 2p_{3/2} 和 Ti 2p_{1/2} 能级, 两个能级之间的差约为 5.8 eV, 表明 Ti 元素以 Ti⁴⁺ 的形式存在于 TiO₂ 中。图 12(d) 为 O 1s 精细谱图, TiO₂ 的 O 1s 光谱中位于 529.88 eV 和 531.93 eV 处的峰组成分别对应于 TiO₂ 晶格氧和化学吸附氧; 5-cycles W/Ti 和 10-cycles W/Ti 的 O 1s 光谱中两个峰分别对应于 TiO₂ 或 WO₃ 晶格氧和化学吸附氧^[49]。改性后的 WO₃/TiO₂ 样品的 Ti、O 结合能向低结合能轻微偏移, 主要是由于 TiO₂ 表面电子云密度降低, WO₃ 和 TiO₂ 之间发生载流子转移^[44]。

2.2.3 光催化活性测试

1) ALD 循环次数对光催化活性影响。

下面通过光降解阳离子染料 MB 来研究 ALD WO₃ 改性 TiO₂ 催化剂的光催化活性变化, 探究 WO₃ 沉积量对光催化性能的影响。图 13(a) 为不同 ALD 循环次数所得样品降解 MB 的活性图, 图 13(b) 为其降解动力学拟合曲线, 斜率绝对值代表反应速率常数, 图 13(c) 为反应速率常数与

ALD 循环次数关系图, 图 13(d) 为其在降解 MB 过程中不同光照时刻 MB 的紫外吸收光谱图。可以看出, 随着 ALD 循环次数的增加, 催化剂的光催化活性先受到抑制后逐渐增高, 随着包覆层厚度的进一步增加其光催化活性又受到抑制。推测可能是因为 ALD 循环数小于 5 cycles 时, WO₃ 膜层较薄异质结还未完全形成, 但沉积的薄膜会占据部分 TiO₂ 的活性位点使活性受到抑制, 当 ALD 循环数大于 10 cycles 时 WO₃ 膜层较厚, 又会屏蔽 WO₃/TiO₂ 界面异质结, 使光生载流子转移受阻, 光催化活性被抑制, 只有适宜厚度的 WO₃ 膜层才可实现光催化活性的提升。本实验中 5-cycles W/Ti 的光催化活性最强, 其反应速率是未改性 TiO₂ 的 1.2 倍, 此时 TiO₂ 表面沉积的 WO₃ 膜厚约为 0.35 nm, 二者在界面处能够形成 type-II 异质结, 有效抑制了光生电子-空穴对的复合。活性最好的 5-cycles W/Ti 样品的 WO₃ 膜只有约 0.35 nm, 远小于液相法活性最好样品的膜层厚度, 可能是 ALD 包覆的 WO₃ 膜更加致密引起的。

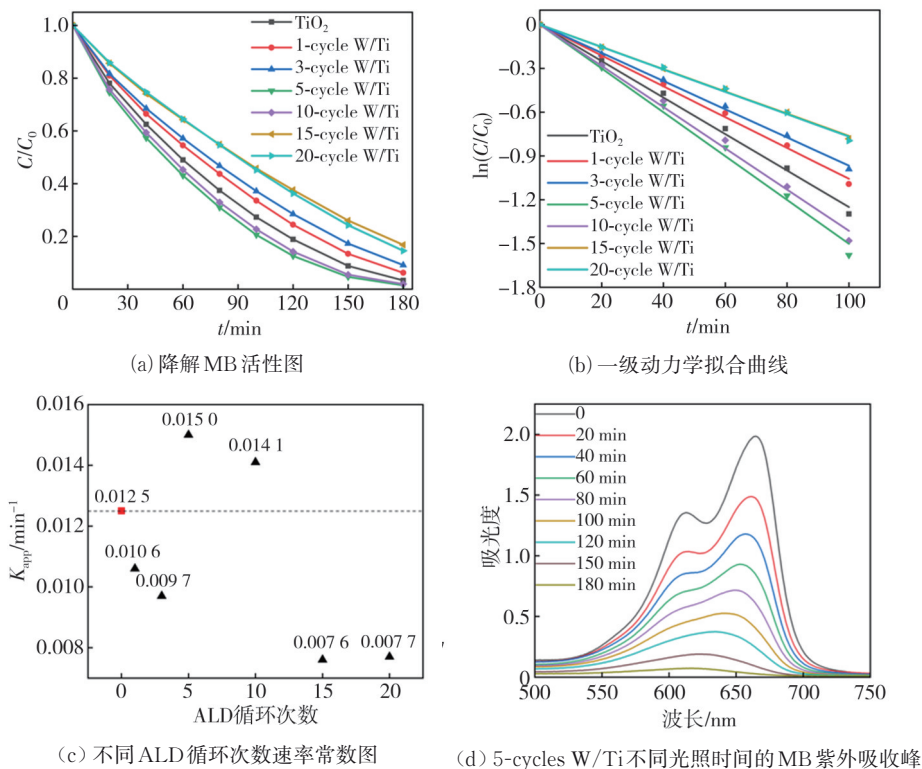


图 13 不同 ALD 循环次数的样品光催化活性图

Fig. 13 Photocatalytic activity of samples with different ALD cycles

2) 煅烧温度对光催化活性的影响。

通常催化剂经煅烧可提升其结晶性、催化稳定性等, 为了进一步提高催化剂光催化活性, 对上述制备的最优循环数 5-cycles W/Ti 样品在 400~700 °C

下进行煅烧处理, 探究煅烧温度对其光催化活性的影响。由图 14 可知, 5-cycles W/Ti 样品经不同温度煅烧后光催化活性均有所提升, 但光催化活性随煅烧温度的升高表现出先增高后降低的趋势, 其中

500 °C煅烧所得样品 5-cycles W/Ti(500)的光催化活性最强,是未改性 TiO₂的 3.3 倍,当煅烧温度高于

500 °C后,可能由于催化剂表面烧结、晶粒变大、比表面积降低等原因使得活性逐渐降低。

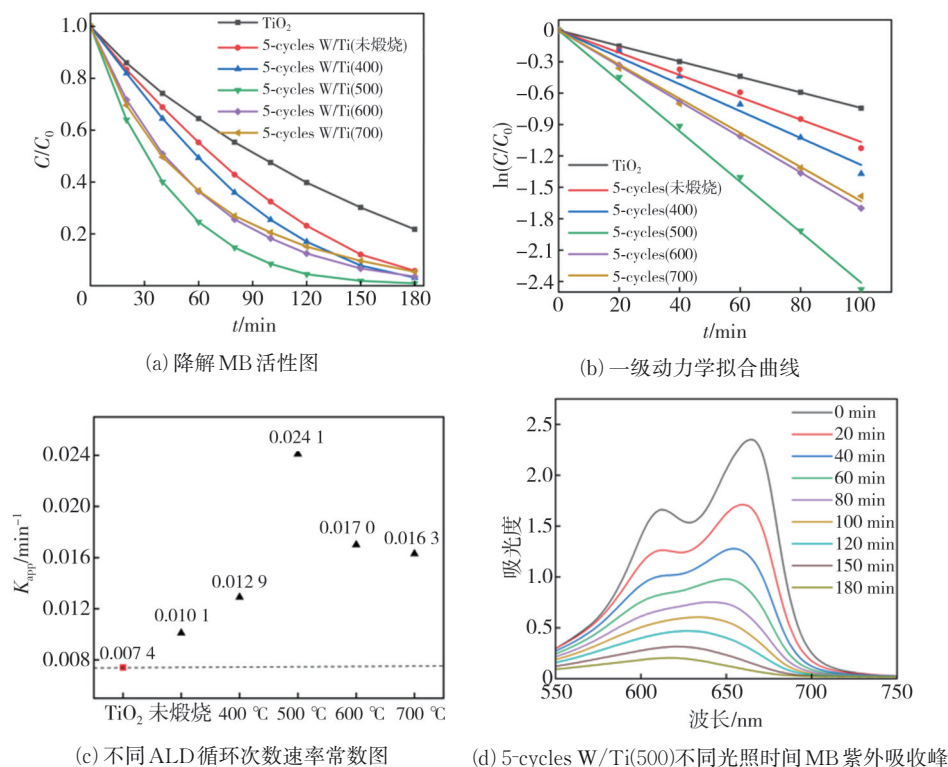


图 14 不同煅烧温度的样品光催化活性图

Fig. 14 Photocatalytic activity diagram of samples calcined at different temperatures

2.3 浸渍法与流态化 ALD 制备 WO₃/TiO₂ 的工艺对比

本文采用液相浸渍法和流态化 ALD 两种方法制备了 WO₃/TiO₂ 光催化剂, 5-cycles W/Ti(500) 样品的光催化活性是液相浸渍法最优性能 1-W/Ti(500) 样品的 1.88 倍, 且负载量仅约液相法样品的 1/10, 两种方法的活性及负载量对比如图 15 所示。ALD WO₃ 使用更少的负载量可实现更大的光催化活性提升, 可有效降低光催化剂的工业化量产成本。两种制备工艺如图 16 所示, 液相法采用简单的水浴加热浸渍构筑 WO₃/TiO₂ 异质结, 操作简便, 可实现光催化性能的有效提升, 但是对 WO₃ 沉积量及沉积位置的精准控制条件苛刻, 且在制备过程中会产生废液, 还需进行催化剂分离、洗涤、干燥等后处理步骤, 环境友好性较差。自制的振动流化床 ALD 反应器制备的 WO₃/TiO₂ 催化剂可通过控制 ALD 循环次数得到亚纳米级薄膜实现 WO₃ 膜层的可控可调, 而且该过程是典型的气固反应, 无需后处理, 不产生废液, 环境友好。将纳米颗粒流态化与原子层沉积技术相结合可提高颗粒处理量从而实现大量纳米颗粒的均匀

包覆, 为实现工业化量产和其它催化剂精准改性提供借鉴。

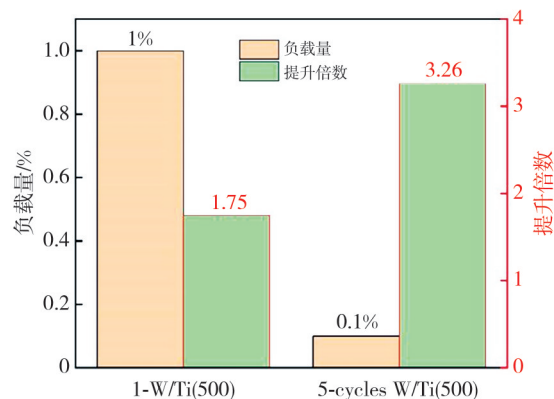


图 15 两种方法制备最优性能催化剂 1-W/Ti(500) 和 5-cycles W/Ti(500) 样品的负载量和活性提升倍数对比

Fig. 15 Comparison of the loading and activity enhancement of 1-W/Ti(500) and 5-cycles W/Ti(500) photocatalysts prepared by two methods

Li 等^[16] 利用紫外漫反射光谱测定了 x WO₃@TiO₂ 催化剂的带隙值, 计算出 TiO₂ 的价带和导带电势分别为 1.86 eV (vs. NHE) 和 -1.29 eV (vs. NHE), WO₃ 的价带和导带电势分别为 1.94 eV (vs. NHE) 和 -0.93 eV (vs. NHE),

呈交错型结构分布,符合 II 型异质结催化剂能带结构关系。Z 型异质结催化剂的能带位置与 II 型异质结类似,但是根据光生载流子流向规律,低导带电势电位不足以将 O₂ 还原为 ·O₂⁻ 时,就需要从 Z 型异质结转移机制来解释电荷转移途径^[6-7]。WO₃/TiO₂ 体系 TiO₂ CB 上的光生电子会转移到 WO₃, WO₃ VB 上的空穴会转移到 TiO₂, 而且 WO₃ 导带电势负于 O₂/·O₂⁻ (-0.33 eV vs. NHE), 可以将 O₂ 还原为 ·O₂⁻, 满足 II 型异质结电子转移条件。如图 16 中光催化降解机理所示, WO₃/TiO₂ 催化剂能带位置为 II 型异质结, 在紫外

光照下降解 MB, TiO₂ 导带中的光生电子很容易通过界面转移到 WO₃ 的导带, 空穴从 WO₃ 的价带转移到 TiO₂ 的价带, 从而实现了电子空穴对的有效分离。WO₃/TiO₂ 催化剂导带(CB)中光生电子(e⁻)与吸附的氧气分子(O₂)在催化剂表面发生反应产生超氧自由基(·O₂⁻), 通过进一步连续反应生成具有高反应活性的羟基自由基(·OH), 价带(VB)中光生空穴(h⁺)与吸附水(H₂O)或氢氧根离子(OH⁻)反应生成 ·OH, 在光生载流子和多重自由基的作用下^[18,49], MB 最终被氧化为二氧化碳和水。

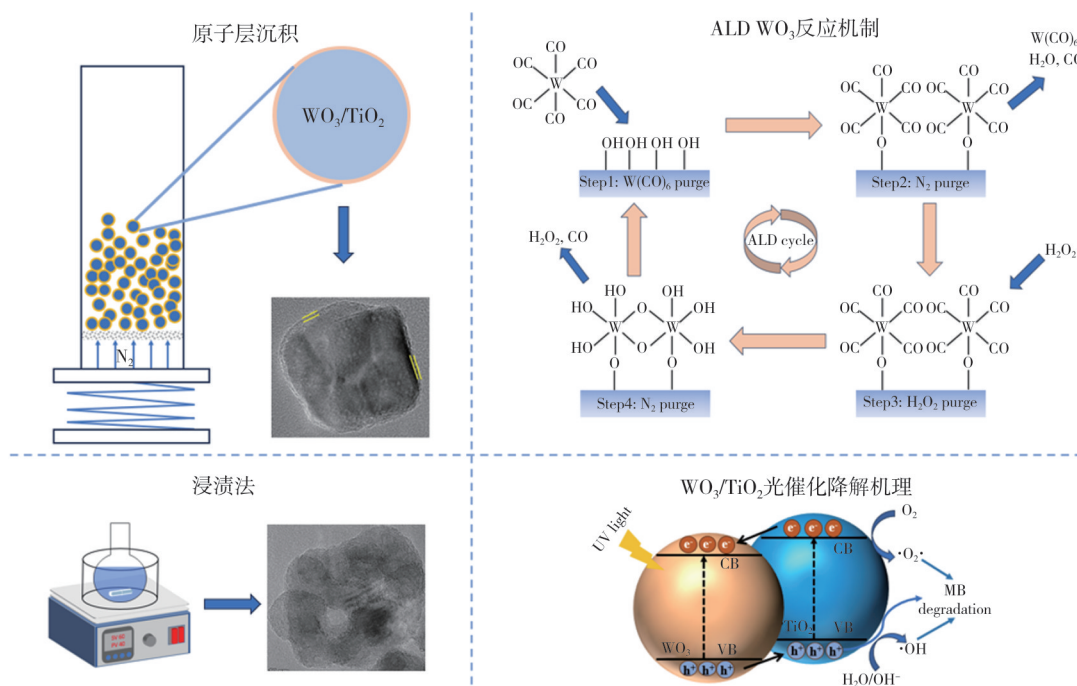


图 16 浸渍法和原子层沉积法制备工艺对比及可能的降解机理

Fig. 16 Comparison of preparation process and possible degradation mechanism between impregnation method and ALD method

3 结 论

本文采用振动流化床原子层沉积系统(FB-ALD)制备了高性能 WO₃/TiO₂ 光催化剂。研究表明, 振动流化床原子层沉积技术制备的 5-cycles W/Ti(500) 光催化剂降解 MB 的活性最强, 是未改性 TiO₂ 的 3.3 倍, 是浸渍法最优样品 1-W/Ti(500) 的 1.88 倍。振动流化床原子层沉积法制备的 WO₃/TiO₂ 光催化剂仅用液相法 1/10 的 WO₃ 用量即可实现更强的光催化活性, 且 WO₃ 包覆膜可控可调, 不产生废液, 无需后续分离、烘干等步骤, 可极大地降低工业生产成本, 最大限度地发挥 WO₃/TiO₂ 界面的 type-II 异质结效应, 提升 TiO₂ 的光催化活性。此外, 本文将纳米颗粒流态

化与原子层沉积技术结合, 常压操作可有效降低 ALD 沉积温度, 可为其它环境友好型光催化剂或温度敏感型材料的批量化精准修饰提供借鉴, 具有广泛的应用前景。

参考文献:

[1] RAFIQ A, IKRAM M, ALI S, et al. Photocatalytic degradation of dyes using semiconductor photocatalysts to clean industrial water pollution[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2021, 97: 111-128.
 [2] JABBAR Z H, GRAIMED B H. Recent developments in industrial organic degradation via semiconductor heterojunctions and the parameters affecting the photocatalytic process: A review study[J]. Journal of Water Process Engineering, 2022, 47: 102671.

- [3] CHEN D, CHENG Y, ZHOU N, et al. Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO₂-based photocatalysts: A review[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 268: 121725.
- [4] SELVARAJ S, PATRICK D S, VANGARI G A, et al. Facile synthesis of Sm doped ZnO nanoflowers by co-precipitation method for enhanced photocatalytic degradation of MB dye under sunlight irradiation[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(19): 29049-29058.
- [5] CAO H L, CAI F Y, YU K, et al. Photocatalytic degradation of tetracycline antibiotics over CdS/nitrogen-doped - carbon composites derived from in situ carbonization of metal - organic frameworks[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(12): 10847-10854.
- [6] LIU H, HUO W, ZHANG T C, et al. Photocatalytic removal of tetracycline by a Z-scheme heterojunction of bismuth oxyiodide/exfoliated g-C₃N₄: performance, mechanism, and degradation pathway[J]. *Materials Today Chemistry*, 2022, 23: 100729.
- [7] HUANG L, LIU H, WANG Y, et al. Construction of ternary Bi₂O₃/biochar/g-C₃N₄ heterojunction to accelerate photoinduced carrier separation for enhanced tetracycline photodegradation[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 616: 156509.
- [8] 柴猛, 娄惠芳, 班垚, 等. 高活性TiO₂纳米晶的制备及其光催化性能[J]. *中北大学学报(自然科学版)*, 2024, 45(5): 667-679.
CHAI Meng, LOU Huifang, BAN Yao, et al. Preparation of highly active TiO₂ nanocrystals and their photocatalytic property[J]. *Journal of North University of China(Natural Science Edition)*, 2024, 45(5): 667-679. (in Chinese)
- [9] RANJITH R, RENGANATHAN V, CHEN S M, et al. Green synthesis of reduced graphene oxide supported TiO₂/Co₃O₄ nanocomposite for photocatalytic degradation of methylene blue and crystal violet[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(10): 12926-12933.
- [10] KUBIAK A, BIELAN Z, KUBACKA M, et al. Microwave-assisted synthesis of a TiO₂-CuO heterojunction with enhanced photocatalytic activity against tetracycline[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 520: 146344.
- [11] ZHOU P, XIE Y, FANG J, et al. CdS quantum dots confined in mesoporous TiO₂ with exceptional photocatalytic performance for degradation of organic pollutants[J]. *Chemosphere*, 2017, 178: 1-10.
- [12] MOHINI R, LAKSHMINARASIMHAN N. Coupled semiconductor nanocomposite g-C₃N₄/TiO₂ with enhanced visible light photocatalytic activity[J]. *Materials Research Bulletin*, 2016, 76: 370-375.
- [13] 班垚, 李瑞瑞, 刘有智, 等. TiO₂纳米晶{001}面选择性沉积Co₃O₄及其光催化性能研究[J]. *中北大学学报(自然科学版)*, 2022, 43(3): 244-253.
BAN Yao, LI Ruiui, LIU Youzhi, et al. Selective Deposition of Co₃O₄ on TiO₂ {001} crystal surface and its photocatalytic activity[J]. *Journal of North University of China(Natural Science Edition)*, 2022, 43(3): 244-253. (in Chinese)
- [14] 李瑞瑞, 牛炳康, 柴猛, 等. Cu_xO/TiO₂纳米颗粒的制备及其光催化性能研究[J]. *中北大学学报(自然科学版)*, 2023, 44(4): 403-415.
LI Ruirui, NIU Bingkang, CHAI Meng, et al. The preparation of Cu_xO/TiO₂ nanoparticles and its photocatalytic activity[J]. *Journal of North University of China(Natural Science Edition)*, 2023, 44(4): 403-415. (in Chinese)
- [15] OUYANG L, ZHANG Y, WANG Y, et al. Insights into the adsorption and photocatalytic oxidation behaviors of boron-doped TiO₂/g-C₃N₄ nanocomposites toward As(III) in aqueous solution[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60(19): 7003-7013.
- [16] LI Z, LI D, FENG Z, et al. Enhanced photocatalytic ammonia oxidation over WO₃@TiO₂ heterostructures by constructing an interfacial electric field[J]. *Chemosphere*, 2024, 355: 141811.
- [17] ZHANG Y, LIU D-L, XIONG B Y, et al. Constructing WO₃/TiO₂ heterojunction with solvothermal-sintering for enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation[J]. *Solid State Sciences*, 2022, 131: 106963.
- [18] PRABHU S, CINDRELLA L, KWON O J, et al. Photoelectrochemical and photocatalytic activity of TiO₂-WO₃ heterostructures boosted by mutual interaction[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2018, 88: 10-19.
- [19] KHAN H, RIGAMONTI M G, PATIENCE G S, et al. Spray dried TiO₂/WO₃ heterostructure for photocatalytic applications with residual activity in the dark[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 226: 311-323.
- [20] SHARIFIYAN M S, FATTAH-ALHOSSEINI A, KARBASI M. Optimizing the hydrothermal post-treatment process for a TiO₂/WO₃ hybrid coating to enhance the photocatalytic degradation of methylene

- blue under visible light [J]. *Ceramics International*, 2023, 49(22): 35175-35185.
- [21] WANG Q, ZHANG W, HU X, et al. Hollow spherical WO₃/TiO₂ heterojunction for enhancing photocatalytic performance in visible-light[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2021, 40: 101943.
- [22] PRABHU S, NITHYA A, MOHAN S C, et al. Synthesis, surface acidity and photocatalytic activity of WO₃/TiO₂ nanocomposites-an overview [J]. *Materials Science Forum*, 2014, 781: 63-78.
- [23] KWON Y T, SONG K Y, LEE W I, et al. Photocatalytic behavior of WO₃-loaded TiO₂ in an oxidation reaction [J]. *Journal of Catalysis*, 2000, 191 (1) : 192-199.
- [24] LI X Z, LI F B, YANG C L, et al. Photocatalytic activity of WO_x-TiO₂ under visible light irradiation[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2001, 141(2/3): 209-217.
- [25] CHEN S, CHEN L, GAO S, et al. The preparation of coupled WO₃/TiO₂ photocatalyst by ball milling [J]. *Powder Technology*, 2005, 160(3): 198-202.
- [26] 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.
- [27] GEORGE S M. Atomic layer deposition: an overview [J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(1): 111-131.
- [28] LEE M, AHMAD W, KIM D W, et al. Powder coatings via atomic layer deposition for batteries: a review [J]. *Chemistry of Materials*, 2022, 34 (8) : 3539-3587.
- [29] DEZELAH, EL-KADRI O M, SZILÁGYI I M, et al. Atomic layer deposition of tungsten (iii) oxide thin films from W₂(NMe₂)₆ and water: Precursor-based control of oxidation state in the thin film material [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(30): 9638-9639.
- [30] ROMANOV R I, KOZODAEV M G, LEBEDINSKII Y Y, et al. Radical-enhanced atomic layer deposition of a tungsten oxide film with a tunable oxygen vacancy concentration [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020, 124(33): 18156-18164.
- [31] MATTINEN M, WREE J-L, STEGMANN N, et al. Atomic layer deposition of molybdenum and tungsten oxide thin films using heteroleptic imidoamidinato precursors: process development, film characterization, and gas sensing properties [J]. *Chemistry of Materials*, 2018, 30(23): 8690-8701.
- [32] KOZODAEV M G, ROMANOV R I, CHERNIKOVA A G, et al. Atomic layer deposition of ultrathin tungsten oxide films from WH₂(Cp)₂ and ozone [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2021, 125(39): 21663-21669.
- [33] MULLAPUDI K, HOLDEN K E K, PETERSON J L, et al. Plasma-enhanced atomic layer deposition of WO₃-SiO₂ films using a heteronuclear precursor [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2023, 41(1): 012406.
- [34] OU N C, SU X, BOCK D C, et al. Precursors for chemical vapor deposition of tungsten oxide and molybdenum oxide [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2020, 421: 213459.
- [35] NANDI D K, SARKAR S K. Atomic layer deposition of tungsten oxide for solar cell application [J]. *Energy Procedia*, 2014, 54: 782-788.
- [36] MALM J, SAJAVAARA T, KARPPINEN M. Atomic layer deposition of WO₃ thin films using W(CO)₆ and O₃ precursors [J]. *Chemical Vapor Deposition*, 2012, 18(7/8/9): 245-248.
- [37] ZHANG K, MCCLEESE C, LIN P, et al. Synthesis of ALD tungsten trioxide thin films from W(CO)₆ and H₂O precursors [J]. *ECS Transactions*, 2015, 69(7): 199-209.
- [38] JACKSON D H K, DUNN B A, GUAN Y, et al. Tungsten hexacarbonyl and hydrogen peroxide as precursors for the growth of tungsten oxide thin films on titania nanoparticles [J]. *AIChE Journal*, 2014, 60 (4): 1278-1286.
- [39] HARRIS A T. On the vibration assisted fluidisation of silica nanoparticles [J]. *International journal of nanotechnology*, 2008, 5(2/3): 179-194.
- [40] GUO J, BENZ D, DOAN NGUYEN T T, et al. Tuning the photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles by ultrathin SiO₂ films grown by low-temperature atmospheric pressure atomic layer deposition [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 530: 147244.
- [41] 牛炳康, 李瑞瑞, 袁博, 等. 振动流化原子层沉积反应器微纳米颗粒的流化特性研究及包覆性能测试 [J]. *中北大学学报(自然科学版)*, 2024, 45(5): 654-666.
- NIU Bingkang, LI Ruirui, YUAN Bo, et al. Study on fluidization characteristics and coating performance of micro-nano particles in a vibration fluidized atomic layer deposition reactor [J]. *Journal of North University of China(Natural Science Edition)*, 2024, 45(5):

- 654-666. (in Chinese)
- [42] CHONG S K, DEE C F, RAHMAN S A. Single reactor deposition of silicon/tungsten oxide core-shell heterostructure nanowires with controllable structure and optical properties [J]. *RSC Advances*, 2015, 5 (3): 2346-2353.
- [43] KHAN H, BERK D. Selenium modified oxalate chelated titania: Characterization, mechanistic and photocatalytic studies [J]. *Applied Catalysis A General*, 2015, 505: 285-301.
- [44] BASUMATARY B, BASUMATARY R, RAMCHIARY A, et al. Evaluation of Ag@TiO₂/WO₃ heterojunction photocatalyst for enhanced photocatalytic activity towards methylene blue degradation—ScienceDirect[J]. *Chemosphere*, 2022, 286: 131848.
- [45] MIODUSKA J, ZIELIŃSKA-JUREK A, JANCZAREK M, et al. The effect of calcination temperature on structure and photocatalytic properties of WO₃/TiO₂ nanocomposites[J]. *Journal of Nanomaterials*, 2016, 2016(1): 3145912.
- [46] ABOEL-YAZEED W S, AHMED A I. Photocatalytic activity of mesoporous WO₃/TiO₂ nanocomposites for the photodegradation of methylene blue [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2019, 105: 102-111.
- [47] IBRAHIM Y O, GONDAL M A. Visible-light-driven photocatalytic performance of a Z-scheme based TiO₂/WO₃/g-C₃N₄ ternary heterojunctions [J]. *Molecular Catalysis*, 2021, 505: 111494.
- [48] HAN C, YANG M-Q, ZHANG N, et al. Enhancing the visible light photocatalytic performance of ternary CdS - (graphene - Pd) nanocomposites via a facile interfacial mediator and co-catalyst strategy[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(45): 19156-19166.
- [49] KHAN H, RIGAMONTI M G, BOFFITO D C. Enhanced photocatalytic activity of Pt-TiO₂/WO₃ hybrid material with energy storage ability[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 252: 77-85.