

WO₃ 基光催化剂的改性策略现状与展望

雷琬莹, 赵 亮, 周 彤, 薛世翔, 吴 攀, 杨鑫鑫, 谭自强

(西安建筑科技大学材料科学与工程学院, 西安 710055)

摘 要: WO₃ 是一种典型的过渡金属氧化物, 具有储量丰富、绿色环保、稳定性好、可见光响应和合适的能带结构等特性, 在光催化领域有广阔的应用前景, 但是较低的太阳能利用率、较高的载流子复合率、弱的还原能力和活性位点密度低等缺点导致其性能较低, 从而极大限制了其实际应用。本文综述了近年来 WO₃ 光催化材料的改性策略, 包括形貌调控、氧空位调控、元素掺杂、助催化剂负载、构建异质结等。最后讨论了 WO₃ 材料现阶段的制约点和其在未来能源转化领域的发展方向。

关键词: 三氧化钨; 纳米材料; 光催化性能; 改性策略

中图分类号: TB321 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)01-0322-11

网络出版时间: 2023-11-16



科技的发展和人口的增长引起了严重的能源紧缺和环境污染问题^[1-4], 寻求可再生的清洁能源是实现可持续发展的唯一途径。太阳能作为一种绿色能源, 具有资源丰富和环境友好的特点。因此, 发展太阳能转化技术具有广阔的应用前景^[5-9]。基于半导体材料的光催化技术能够将太阳能有效转化为化学能, 解决人类面临的能源和环境危机^[4, 10-13]。常见的光催化剂主要包括金属氧化物(TiO₂^[14-16])、硫化物(ZnS^[17]、CdS^[18-21])、g-C₃N₄ 等, 金属氧化物材料的禁带宽度较大, 仅能吸收紫外光(占太阳光的 5%)^[22], 对太阳光的利用率偏低^[23]; 硫化物容易发生光腐蚀, 稳定性较差, 限制了其大规模的应用; 而 g-C₃N₄ 中的光生电子和空穴复合率高, 影响其光催化性能。因此, 开发具有高太阳能利用率、高载流子分离率且稳定的光催化体系是光催化领域的核心问题。

WO₃ 作为一种 n 型半导体, 具有可见光响应性、合适的能带位置、良好的稳定性、价格低廉且绿色环保的优势。如图 1a 所示, WO₃ 的晶胞为[WO₆]八面体构型, 晶胞之间共用边或角形成晶体结构。其在不同的温度下呈现不同的晶相。在众多晶型中, 单斜晶系 I(γ-WO₃) 在室温是最稳定的相, 也是

在光催化中应用最广泛的一种。作为一种潜在的光催化剂, WO₃ 的禁带宽度较窄(2.6~2.8 eV), 可以有效吸收可见光(占太阳光的 43%)^[24]。然而, 单一 WO₃ 作为光催化剂仍具有局限性: 1) 导带位置偏低, 导致还原能力不足(图 1b), 限制其在光催化的应用; 2) 光生电子-空穴的复合率高, 使得光生载流子的利用率有限; 3) 活性位点密度不高, 抑制了 WO₃ 的表面反应。近年来, 通过形貌调控^[25-27]、缺陷工程^[28-31]、助催化剂负载^[32-35]、异质结构建^[36-40]等改性手段可以全面提高 WO₃ 基光催化剂的性能。形貌调控可以调整高密度活性晶面的暴露, 增加表面的活性位点数目, 从而提升表面反应活性, 同时材料的维度和尺寸也可以进一步控制, 增加比表面积, 提高表面反应几率^[21]; 缺陷工程一方面可以制造缺陷能级, 缩小禁带宽度, 拓宽体系对太阳能的吸收范围^[23-25], 另一方面有助于暴露大量的不饱和配位中心, 增加表面反应^[24]; 助催化剂的添加有助于提高载流子的迁移速率^[26], 或者增加有效成分的原子利用率^[27-28]; 异质结的构建可以促进载流子在空间上的有效分离, 同时保留强的氧化还原能力, 整体提升 WO₃ 基纳米材料的光催化活性。

收稿日期: 2023-05-16。 修订日期: 2023-06-11。

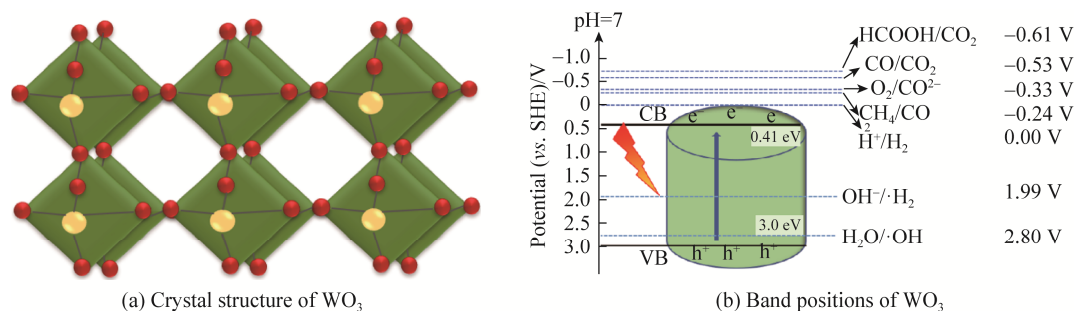
基金项目: 国家自然科学基金项目(51902443); 陕西省教育厅重点科研计划项目(22JY039)。

第一作者: 雷琬莹(1991—), 女, 博士, 副教授。

Received date: 2023-05-16. Revised date: 2023-06-11.

First author: LEI Wanying (1991—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: leiwy@xauat.edu.cn



SHE is standard hydrogen electrode; CB is conduction band; VB is valance band.

图 1 WO_3 的晶体结构示意图和能带位置

Fig. 1 Schematic showing the crystal structure of WO_3 and band positions of WO_3

本文综述了基于 WO_3 材料光催化性能的改性策略,如形貌调控、氧空位调控、元素掺杂、助催化剂负载和构建异质结等。其中,形貌调控有利于活性晶面的暴露,构建低维结构并且缩短载流子迁移距离;氧空位调控可以拓宽光吸收,制造缺陷能级并且提高载流子的分离;负载助催化剂可以增加光生电荷-空穴对的空间分离;构建异质结有助于加快界面电荷转移并且保持强氧化还原能力。最后,对未来 WO_3 基光催化剂的研究方向进行了分析和展望。

1 形貌调控

材料的形貌与其光催化性能有着密切的关系:

1) 调整材料的结构有利于活性晶面的暴露,提高反应活性^[21]; 2) 低维结构的构建能够增加比表面积,有助于表面不饱和位点的暴露,增加表面反应^[22]; 3) 有限的尺寸能够有效缩短光生载流子的传输距离,使电子-空穴快速迁移至活性位点,促进电子-空穴的分离效率,提高光催化活性^[41]。因此,对光催化材料进行形貌调控是提高其光催化活性的有效策略之一。

1.1 二维结构

二维纳米片具有平面尺寸大、厚度小,比表面积大、载流子迁移距离短等优点^[42]。Shi 等^[43]采用水热法在氟化锡玻璃基板上合成了 Cu_2O 修饰的 WO_3 纳米片,其纳米片的平面尺寸约为 800 nm,厚度约 20 nm,具有较大的比表面积,增加了与 Cu_2O 表面的界面接触,缩短了电荷的传输距离,使得电荷在界面处可以有效分离;此外, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{WO}_3$ 构建的 Z 型异质结可以促进光生电荷的空间分离,同时保留强氧化还原能力的空穴和电子,从而提升光催化 CO_2 还原性能。减少二维纳米片的层厚有利于进一步增加比表面积、提高原子利用率。Liang 等^[44]

通过水热法,在聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷三嵌段共聚物(P123)的诱导下合成主要暴露晶面为{002}面、厚度约 4.9 nm 的超薄单斜相 WO_3 纳米片,其在可见光下的甲基橙降解率是 WO_3 纳米颗粒的 6.5 倍。优异的光催化活性主要源于 2 个方面: 1) 二维 WO_3 纳米片具有超大的比表面积 ($121 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$),为反应提供了足够的活性位点; 2) 超薄结构暴露高比例(>90%)的{002}晶面,此晶面具有较高的光生载流子分离率,可以提高 WO_3 的光催化性能。

1.2 一维结构

一维结构如纳米棒、纳米线、纳米管等具有较大的长径比,电荷可以沿径向定向传输,有助于光生载流子的快速分离^[27, 42, 45]; 同时由于一维结构的比表面积较大,能够暴露丰富的活性位点,促进后续表面反应的进行^[22]。Wang 等^[46]通过水热法制备了长径比约为 37 的 WO_3 纳米棒,其较大的比表面积($47 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)有利于醇分子的吸附和扩散,其光催化氧化乙醇的性能比 WO_3 纳米颗粒高 2.3 倍。较大的光电流密度和较低的光致发光光谱(PL)峰强表明 WO_3 纳米棒能够促进载流子的快速分离,提升催化性能。一般来说,增加一维材料的长径比并且暴露活性晶面有助于提升其催化活性, Lin 等^[47]以 NH_4^+ 为导向剂,在水热条件下成功制备了长径比为 200、主要暴露晶面为{110}的一维 WO_3 纳米线。由于{110}晶面具备高的空穴迁移率($4.92 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$),可以有效促进电子-空穴的转移; 其次,较大的长径比和较长的空穴扩散长度(74.8 nm)能够加快光生载流子在径向的传输速率,从而使材料具有更高的光催化活性。此外, Feng 等^[48]以 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为前驱体,采用水热法制备了具有六方结构的一维 WO_3 纳米管/ C_3N_4 复合材料,其在光催化裂解水制氢反应中速率可达 $547 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。其增强机制归因于: 1) 管状结构赋予 WO_3 纳米管大

的比表面积,能够吸附大量水分子发生质子还原反应;2)复合材料的荧光寿命较长,这意味着基于 WO_3 纳米管构建的一维电荷转移沟道加速了界面处 WO_3 纳米管的光生电子和 C_3N_4 的光生空穴的复合,延续了 C_3N_4 光生电子的存活时间,提高光催化效率^[46]。

1.3 零维结构

相较于其他低维结构,量子点具有更大的比表面积,可以暴露更丰富的不饱和位点,能够促进反应物在其表面发生吸附作用,提高表面反应几率^[49];另一方面,独特的量子尺寸效应可以拓宽半导体材料的禁带宽度,降低光生载流子复合率的同时提升电子和空穴的还原氧化能力^[42],从而达到提高光催化活性的目的。Zhang等^[50]采用水热法成功制备了

WO_3 量子点/ CdIn_2S_4 复合材料,其中 WO_3 量子点平均直径为4.1 nm,可以有效缩短载流子的传输距离,加快电荷分离;此外, CO_2 吸附曲线表明量子点表面能够吸附更多 CO_2 参与反应,从而表现优异的光催化还原 CO_2 性能。由于量子尺寸效应和丰富的表面效应, WO_3 量子点更容易生成缺陷,此特性可以拓展 WO_3 对近红外光的有效吸收,增加光谱利用范围^[17]。Huang等^[17]采用溶剂热法制备了平均直径约为2 nm的缺陷 WO_3 量子点(图2a),吸收光谱显示 WO_3 量子点在450~1 500 nm范围内均表现出吸收能力,表明其具有优异的可见光和近红外光吸收能力,可以产生较多的载流子,从而有效提高光催化降解四环素效率。

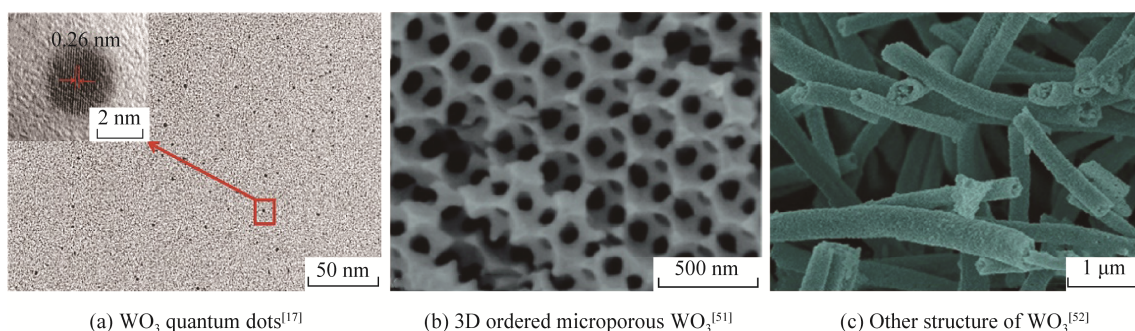


图2 WO_3 三维有序多孔结构和 $\text{WO}_3/\text{CdWO}_4$ 多层多孔的SEM照片以及 WO_3 量子点的TEM照片

Fig. 2 SEM images of 3D ordered microporous WO_3 , and $\text{WO}_3/\text{CdWO}_4$ with hierarchical porous structure; TEM images of WO_3 quantum dots

1.4 其他结构

多孔结构具有丰富的孔结构、太阳光入射后会在孔结构中不断发生反射和散射,加强了材料对太阳光利用率^[22, 51]。Wang等^[51]以三维有序聚苯乙烯微球为模板,合成了 WO_3 有序多孔结构(图2c), WO_3 继承了模板的高度有序性,形成反蛋白石结构。多孔结构中的慢光子效应和多次散射能够改善 WO_3 的光吸收,提高光的利用率,这种三维有序大孔结构增加了 WO_3 的比表面积($8.884 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$),使 WO_3 析氧速率提高至 $40.1 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$,是 WO_3 纳米颗粒性能的4.45倍。Rong等^[52]采用静电纺丝法制备了具有多层多孔的 $\text{WO}_3/\text{CdWO}_4$ 纤维管结构,拥有更大的比表面积($20 \text{ m}^2/\text{g}$),显示出良好的光催化降解环丙沙星(93.4%)和四环素(81.6%)性能。Guo等^[53]通过阳极氧化的方法成功合成了暴露晶面为(002)、平均尺寸约为70 nm的纳米多孔 WO_3 ,在高压汞灯和氙灯照明下,光催化降解五氯苯酚的性能有效提高至97.3%。

形貌调控能够调整活性晶面的暴露,增大材料

的比表面积,增加反应活性位点,缩短载流子迁移距离,从而加快载流子的定向传输效率,是提高光催化性能的有效策略之一。但目前对活性晶面的确定及深入认识仍存在障碍,而且采用特殊的、精细化的合成手段使材料暴露高活性并且具有稳定性的晶面或低维结构仍是形貌调控的难点。

2 氧空位调控

氧空位调控是过渡金属氧化物中常见的一种缺陷工程技术^[54–57]:一方面,在光催化反应中,氧空位能够捕获光生电荷,有效抑制半导体材料电子–空穴的复合^[29–58];另一方面,氧空位的引入有助于调整材料的禁带宽度,提升其对太阳能的利用并且改变氧化还原能力^[59]。因此,合成非化学计量比的 WO_{3-x} 有利于提高光催化活性。

Lei等^[30]通过水热法制备 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,在 N_2 气氛、500 °C进行退火处理合成 WO_{3-x} ,通过控制热处理的时间来调节氧的含量,分别获得 $\text{WO}_{2.92}$ 和 $\text{WO}_{2.78}$ 纳米片。电子自旋共振谱(ESR)显示 $\text{WO}_{2.78}$ 比 $\text{WO}_{2.92}$

具有更强的信号,表明其具有更高密度的氧空位。通过吸收光谱分析结果可知,相比于 WO_3 , WO_{3-x} 中氧空位的制造不仅可以使太阳光的吸收拓展至近红外区域,还表现增强的光吸收能力,整体提升了对太阳能的利用,光催化测试表明 $\text{WO}_{2.78}$ 纳米片在可见光下对 U(VI) 的去除率达到 95.6%。

此外,Lei 等的研究还表明氧空位还可以储存被紫外可见光激发的电子,并在近红外光下利用,从而实现宽光谱驱动的催化反应。Lu 等^[60]成功合成了核壳结构的 $\text{WO}_{3-x}/\text{CdS}$ 光催化剂,理论模拟(图 3a)显示天蓝色区域为电子损耗区,黄色区域为电子富集区,表明氧空位充当电子给体,周围的 W^{6+} 充当电子受体,能够被还原为 W^{5+} ,使 WO_3 在近红外区表现出很强的光吸收。当催化剂在模拟阳光照射下, WO_3 中的电子从价带跃迁至导带,并被缺陷态捕获,捕获的电子吸收近红外光能量至高能态,然后转移到 CdS 的导带参与水还原反应生成氢,同时 WO_3 价带上的

空穴转移到 CdS 价带被牺牲剂牺牲掉,从而实现高效光催化产氢。相比于体相氧空位,表面氧空位不仅可以促进载流子的分离,还可以作为活性位点,增加表面反应速率。Wang 等^[59]将 WO_3 分别置于不同气氛如氮气流、 H_2/N_2 混合气流中进行热处理, H_2 可以和晶格氧发生反应形成表面氧空位,随着 H_2 浓度的增加, H_2 会与材料中大量的氧相互作用,将其拔出消耗掉,破坏 WO_3 的原始对称性,降低材料的结晶度,从而产生更多的体相氧空位,因此可以通过改变 H_2 浓度调整材料表面氧空位和体相氧空位的数量。由图 3b 可见, WO_3 上的含体相氧空位的 WO_3 具有最小的带隙,说明体相氧空位主要能够缩小带隙来增加可见光吸收能力,PL 光谱(图 3c)中含表面氧空位最多的 WO_3 表现出最小的 PL 强度,则表明表面氧空位能够显著提高电荷载流子分离效率,光催化析氧性能表明电子和空穴的分离率是制约其活性的关键因素,说明表面氧空位的制造更为关键。

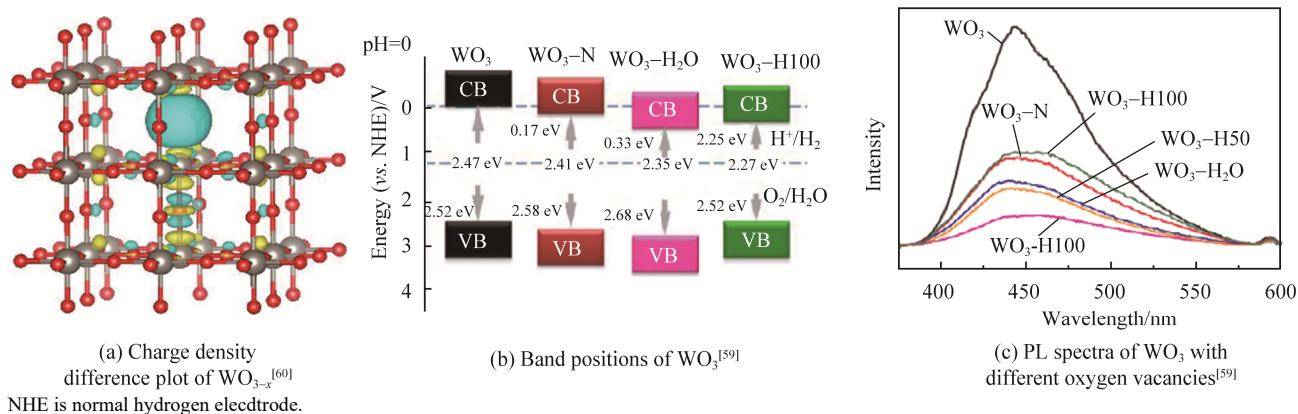


图 3 WO_{3-x} 电荷密度差图, 含有不同氧空位 WO_3 的能带位置图和 PL 光谱

Fig. 3 Charge density difference plot of WO_{3-x} , band positions and photoluminescence (PL) spectra of WO_3 with different oxygen vacancies

氧空位的形成能够改变 WO_3 的能带结构,增强光吸收,还能提高电子-空穴的分离效率,从而提高材料的光催化性能,过量的氧空位会造成材料结构的不稳定性,影响大规模应用,而且如何精准控制氧空位的位置,实现催性能的定点调控依旧是一个难题。

3 元素掺杂

元素掺杂包括金属离子掺杂和非金属离子掺杂,会引起材料的晶格畸变,从而影响半导体的理化性质:一方面,掺杂元素可以作为电子的受体,有效分离载流子;另一方面,杂质能级的引入能够有效缩减禁带宽度,拓宽对太阳能的利用^[61]。因此,对 WO_3 进行元素掺杂可以进一步提高其光催化性能。

金属元素如 Fe 可以在光催化过程中充当电子受体,提高载流子的分离效率。Liu 等^[62]通过水热

法合成了 Fe^{3+} 掺杂 WO_3 , 其在可见光下催化降解乙烯的效率是单独 WO_3 的 3.3 倍,这是由于 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比 $\text{W}^{6+}/\text{W}^{5+}$ 具有更强的还原电位,在光催化反应中,光生电子更容易被 Fe^{3+} 捕获并转化为 Fe^{2+} ,表现更强的还原性能,同时可以有效避免 WO_3 中 W^{6+} 被光生电子转变为 W^{5+} ,提升了 WO_3 的结构稳定性。另一方面,金属元素掺杂能够引起带隙减小,拓展光吸收范围,进一步提高材料光催化活性。Quyen 等^[63]制备了 Cu 掺杂的 WO_3 可见光光催化剂,在可见光下表现高效的降解盐酸四环素(TC)能力,60 min 的降解率为 96.7%,远优于单独的 WO_3 (48.3%)。紫外可见漫反射光谱表明,Cu 元素的掺入可以提高 WO_3 对光的吸收能力,并且随掺入量而改变,Cu 掺杂使 WO_3 的带隙从 2.8 eV 降低到 2.6 eV,增强了材料的可见光捕获能力,从而提高了材料的性能。

除了单一元素掺杂, 构建金属和非金属元素共掺杂的 WO_3 , 有助于进一步优化材料的光催化性能。Tijani 等^[64]使用湿浸渍法成功制备了 Al、B 共掺杂的 WO_3 纳米颗粒。Al/B/ WO_3 纳米材料的比表面积 ($66.94 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 显著高于未掺杂的 WO_3 ($22.49 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), 可以为氧化还原反应提供更多的活性位点; Al 和 B 的共掺杂引起 WO_3 的禁带宽度从 2.42 eV 降低至 1.70 eV, 有效提升了太阳能的利用率。在可见光下, 2 种掺杂元素在光催化过程中捕获电子, 有效抑制了电子-空穴对的复合, 使废水中的总有机碳还原效率达到 96.5%。

综上所述, 通过掺杂金属或非金属元素可以调节材料的禁带宽度, 拓宽其光吸收范围, 掺杂的元素还可以充当电子受体, 提高电荷分离效率, 增加材料光催化活性。掺杂的浓度会对材料结构引起不可逆转的影响, 对掺杂材料活性位点的深入探索仍处于周围原子级距离, 而缺少更加整体的认知。

4 助催化剂负载

负载助催化剂有利于促进半导体材料表面反应的电荷分离和转移、抑制电子空穴复合, 同时可以提高太阳能利用率。因此, 是提高光催化活性的有效途径之一。

贵金属具有优异的导电性, 作为助催化剂可以加快半导体光生电荷的转移, 有效提高载流子的分离率, 贵金属颗粒具有独特的表面等离子体共振效应(LSPR), 可以增强对太阳能的吸收。Sun 等^[65]合成的 Pt/ WO_3 表现增强的电荷分离效率。在光照下, 由于 Pt 的过电势较低, WO_3 导带上的光生电荷会迅速迁移至 Pt 表面与吸附的反应物发生还原反应, 同时空穴留在 WO_3 价带上与水中的 OH^- 产生羟基自由基, 有效分离电子-空穴对, 使异质结表现出较强的光降解罗丹明 B 活性(93.7%)。贵金属纳米颗粒

Au 具有显著的 LSPR 效应, 可以增强太阳能的利用率。Zou 等^[32]通过化学还原法在 WO_3 纳米片上负载 Au 纳米颗粒, 其在可见光范围的吸收强度明显增强, 在可见光下降解罗丹明 B 的性能是单独 WO_3 的 6.1 倍。与纳米颗粒相比, 原子分散的 Au 具有最大的暴露活性位点和独特的电子结构, 有助于进一步提高材料的光催化活性。Wu 等^[33]采用光还原法在 WO_3 纳米片表面沉积 Au 单原子和原子团簇。根据电场分布可知(图 4a~图 4c), 与单独 WO_3 和 Au 纳米颗粒/ WO_3 复合材料相比, 原子分散 Au/ WO_3 复合材料在 Au 位点表现出更大的局部电势场, 说明此位点可以与 CH_4 形成强的相互作用, 有利于形成 $\cdot\text{CH}_3$ 并发生富集, 促进后续的氧化还原反应; 此外, 时间分辨光致发光光谱(TRPL)分析说明原子分散的 Au/ WO_3 的载流子的寿命比 Au 纳米颗粒/ WO_3 的短, 证明了 WO_3 的电子可以更有效的转移至原子 Au 上, 从而增强光催化活性。

MXene 是一种过渡金属碳化物或者氮化物, 作为非贵金属类材料, 具有类金属的特性, 导电性优异^[66], 其独特的二维结构可以提供大的比表面积, 可以作为助催化剂应用于光催化中。Pang 等^[67]合成了 2D/2D MXene/ WO_3 复合材料, Ti_3C_2 纳米片的引入极大的提高了材料的光子利用率, 得益于 Ti_3C_2 良好的导电性, 在可见光下 WO_3 上的电子快速转移至 Ti_3C_2 表面, 实现了高效的电荷分离。此外, Ti_3C_2 / WO_3 的超大二维结构增大了材料比表面积, 且缩短了电荷传输距离, 使得复合材料降解 TC 的效率提高了 9 倍。

综上所述, 助催化剂的负载能够有效的转移 WO_3 光催化剂体系产生的光生电子, 实现电荷的空间分离。金属材料的 LSPR 效应可以增强太阳能的利用率, 从而增强光催化活性。但是目前助催化剂的选择仍主要集中在贵金属或非贵金属上, 增加了材料成本, 阻碍了商业化应用。

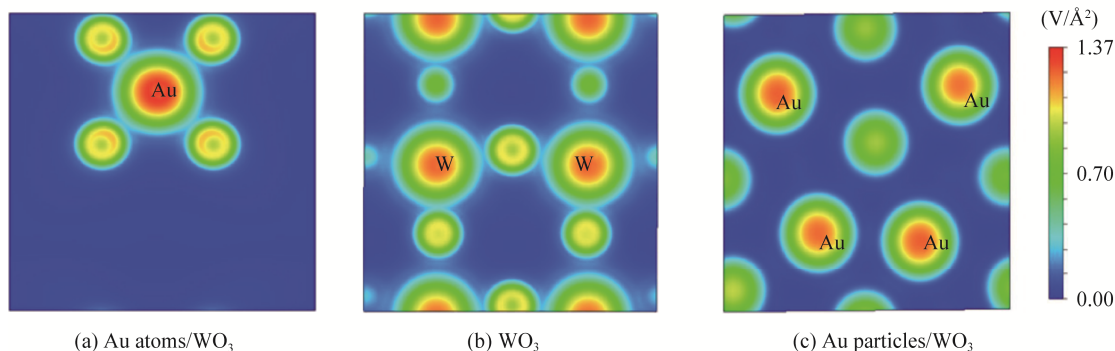


图4 原子分散 Au/ WO_3 、单独 WO_3 、纳米颗粒 Au/ WO_3 的 2D 电场分布图^[33]
Fig. 4 2D electric field distribution of Au atoms/ WO_3 , pure WO_3 , and Au particles/ WO_3 ^[33]

5 异质结构建

构建异质结是突破单一材料性能瓶颈的有效途径, 异质结可以充分利用各组分特性, 协同增强复合材料的性能。根据半导体的能带位置, 异质结可以分为 I 型、II 型和 III 型。根据电子转移途径的不同, 又可分为 p-n 型和 Z 型, S 型^[68]。本节重点总

结基于 WO_3 构建的 II 型、Z 型和 S 型异质结。

5.1 II型异质结

II 型异质结的机理图如图 5a 所示, 其能带互相交错排列, 光生电子和空穴分别在 2 种半导体上富集, 既能增加光生电子-空穴对的数量, 又可以在空间上有效分离载流子, 延长载流子的寿命, 提升太阳能转化效率。

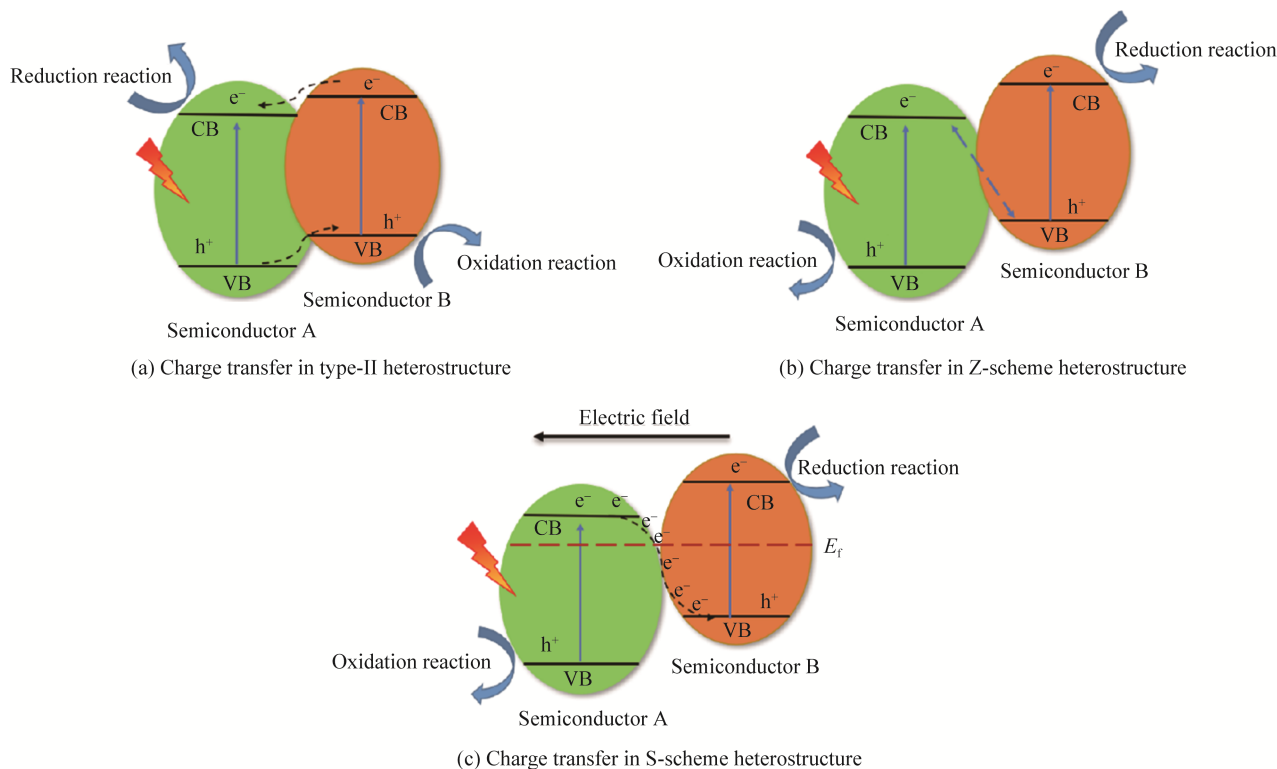


图 5 II型、Z 型、S 型异质结的电子转移途径

Fig. 5 Charge transfer in type-II, Z-scheme and S-scheme heterostructures

金属有机框架材料因具有丰富的孔结构, 可以调控反应物在其表面的吸附, 有利于增加表面反应。Huang 等^[69]构建的 II 型异质结 $\text{UiO-66-NH}_2/\text{WO}_3$ 在可见光照射 60 min 内对 TC 的去除率达 100%。根据能带结构分析可知, UiO-66-NH_2 的最高分子轨道占据态(HOMO)和最低分子轨道未占据态(LUMO)分别为 2.38 eV 和 -0.62 eV, 高于 WO_3 的价带(VB)和导带(CB)。在光照条件下, UiO-66-NH_2 的光生电子会从其 LUMO 轨道迅速转移到 WO_3 的 VB 上, 空穴的迁移方向与电子迁移方向相反。电子和空穴分别集中在 WO_3 和 UiO-66-NH_2 上, 实现了光生载流子的空间分离, 抑制了光生电荷的复合, 从而提升了光催化性能。

综上所述, II 型异质结的构建有利于光生电子和空穴分别富集在 2 个半导体表面, 避免载流子的复合, 提高光催化性能。但从热力学角度来说, 其

光生电子和空穴分别转移至较低位置的导带和较高位置的价带, 削弱了还原氧化能力, 不利于氧化还原反应的发生。从动力学角度分析, 由于静电相互作用的存在, 半导体本身产生的电子空穴会阻碍其他催化剂中的电子空穴的转移, 从而限制其光催化性能。

5.2 Z 型异质结

直接 Z 型异质结机制如图 5b 所示, 其能带结构与 II 型异质结一样, 交错排列, 但是电子迁移路径遵循字母 Z 的形状, 半导体 A 的光生电荷与半导体 B 的光生空穴复合, 不仅可以实现光生载流子的空间分离, 还能维持电子和空穴保留在较高的价带和导带上, 从而保持还原氧化能力^[42]。

二维/二维复合体系的构建有利于增加界面接触, 加快界面电子转移, Lin 等^[70]将 WO_3 纳米片负载在二维 LaTiO_2N 片上成功构建 Z 型异质结。在可

见光照射下, LaTiO_2N 和 WO_3 分别形成电子-空穴对, 位于各自的 CB 和 VB 上, 在内置电场的作用下, WO_3 的光生电子会迁移至 LaTiO_2N 并与其 VB 上的空穴复合。 LaTiO_2N 的光生电子与表面吸附的 CO_2 和 H_2O 反应生成 CH_4 和 CO , 而 WO_3 的光生空穴与吸附的 H_2O 反应产生 O_2 。 $\text{WO}_3/\text{LaTiO}_2\text{N}$ 的 Z 型异质结电荷转移途径不仅提高了光生电子-空穴对的分离效率, 还充分利用了 LaTiO_2N 的电子强还原能力和 WO_3 的空穴强氧化能力, 提高了表面反应活性。 $\text{WO}_3/\text{LaTiO}_2\text{N}$ 在可见光下催化还原 CO_2 生成 CO 和 CH_4 的速率为 2.21 和 $0.36 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ 。

与二元 Z 型异质结相比, 三元双 Z 型异质结可以更有效的加快载流子分离。Zhou 等^[71]利用静电作用将石墨烯量子点 (GQDs) 均匀地锚定在 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{WO}_3$ 反蛋白石结构上, 制备出具有双 Z 型异质结构的 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{GQDs}/\text{WO}_3$ 三元复合光催化剂, 其在可见光照射下, 120 min 内对苯酚的降解率达到 99.8%。光催化性能增强机理为: WO_3 和 Bi_2WO_6 的光生电子与 GQDs 的光生空穴直接复合, 在 WO_3 和 Bi_2WO_6 的 VB 上留下空穴, 与 H_2O 反应形成 $\cdot\text{OH}$; 同时, 电子保留在 GQDs 的 CB 上, 与吸附的 O_2 产生 $\cdot\text{O}_2^-$, $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 助力苯酚的降解。

Z 型异质结的构建可以将 2 个半导体中具有较低位置的电子和较高位置的空穴复合, 在 2 个材料的表面分别保留具有强还原电位的电子和强氧化能力的空穴, 既可以有效分离载流子, 又不改变氧化还原反应能力, 确保光催化性能的提升。但 2 个半导体界面处的电荷转移在很大程度上受界面相互作用的影响, 弱的界面作用会降低载流子的传递, 制约光催化性能的提升。

5.3 S 型异质结

针对上述 II 型和 Z 型异质结的缺点, 目前有专家提出了新型的 S 型异质结^[72]。S 型异质结主要由能带交错的氧化型半导体和还原型半导体构成, 如图 5c 所示。由于功函数的差异形成了界面内建电场, 在光驱动下, 界面电场会引起电荷的转移, 犹如台阶一样, 将具有较高位置的空穴和较低位置的电子直接复合, 在 2 个半导体上分别保留具有强氧化还原能力的载流子, 因此, S 型异质结不仅促进了载流子的转移和分离, 还使光催化体系维持了氧化还原能力, 从而增强光催化性能。

WO_3 是典型的氧化型半导体, Fu 等^[73]首次构建了 $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ S 型异质结, 其在可见光下表现优异的光催化裂解水产氢性能, 产氢速率是单独

$\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 1.7 倍。理论模拟和实验结果验证出在光激发下, WO_3 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 界面会形成内建电场, 造成能带弯曲, 从而使 WO_3 CB 上的电子和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ VB 上的空穴发生复合, 载流子的转移路径犹如台阶一样, 属于 S 型异质结。此机制消除了氧化还原能力较弱的电子与空穴, 保留了活性较强的载流子, 对光催化性能起到了促进作用。

双异质结的构建有助于进一步提升载流子的有效分离。He 等^[74]在 WO_3/TiO_2 复合材料上修饰还原氧化石墨烯 (rGO), 形成具有 S 异质结和 Schottky 异质结的双异质结结构。在此三元复合材料中, 超薄 rGO 不仅可以提供丰富的表面活性位点, 而且高的载流子迁移率加快了 TiO_2 上光生电荷的迁移, 同时与 TiO_2 形成的 Schottky 结促进了光生电子的分离。 WO_3 和 TiO_2 形成的 S 型异质结可以促使 WO_3 光生电子和 TiO_2 光生空穴的复合, 在 TiO_2 的 CB 上保留强还原性的电子, 从而有效提高双异质结的光催化产氢速率至 $245.8 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。

因此, S 型异质结的构建是通过将氧化型的半导体和还原性的半导体复合, 由于功函数的不同引起界面电场的形成, 同时造成能带弯曲, 在光激发下将氧化型半导体的电子和还原型半导体的空穴复合, 保留氧化型半导体的空穴和还原型半导体的电子, 增强了光催化性能。

综上所述, 将 WO_3 与其他半导体进行复合构建异质结, 一方面有利于光生电荷的界面转移, 加快载流子分离效率, 另一方面维持体系的强氧化还原能力, 确保光反应的进行, 同时不同异质结的耦合能够进一步提高光催化性能。

6 总结及展望

WO_3 作为一种典型的氧化型半导体, 具备可见光响应性、合适的能带位置, 良好的稳定性、较好的成本优势和环保型等优点, 被广泛应用于光催化去除污染物、裂解水、 CO_2 还原、固氮等领域。本文综述了近年来提升 WO_3 纳米材料光催化性能的改策策略, 包括形貌调控、氧空位调控、元素掺杂、助催化剂负载以及构建异质结等改变材料的能带结构增强太阳能的利用率、加快电子-空穴对的有效空间分离、使氧化还原能力较强的空穴和电子更多的参与催化反应中、调控材料表界面结构暴露高密度的活性位点加快表面反应。目前, WO_3 基光催化剂的研究已经取得了一定的研究基础, 但依旧面临着巨大的挑战:

1) 从应用上来说,工业化生产纳米材料的技术成本问题仍难以解决,尤其是构建具有独特结构的 WO₃ 基纳米复合材料,目前仅限于实验室的小规模制备。WO₃ 纳米材料的光催化性能还未达到商业化应用的标准,仍需进一步的改性优化其性能。

2) 从科学问题来说,关于 WO₃ 材料在光催化反应中活性位点的结构仍是研究难点。利用先进的表征手段如环境透射电子显微镜、球差扫描透射电子显微镜、同步辐射等监测材料结构在反应中的变化,同时利用原位光谱分析中间物的组成和浓度的改变,从材料和反应两个角度探索材料结构和性能之间的构效关系。

3) 理论模拟结合实验结果,从原子级别认识整个反应过程,如吸附、扩散和表面反应整体过程,结合实验探索光催化中的动力学行为包括光激发、载流子迁移和表面氧化还原反应,阐明光催化的内在机理有利于设计高效的催化体系。

参考文献:

- [1] HUANG P W, HATZELL M C. Prospects and good experimental practices for photocatalytic ammonia synthesis[J]. *Nat Commun*, 2022, 13(1): 7908.
- [2] SUN K, QIAN Y Y, JIANG H L. Metal-organic frameworks for photocatalytic water splitting and CO₂ reduction[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2023, 62(15): e202217565.
- [3] JIANG L, LYU Y H, HUANG A B, et al. Mixed-phase WO₃ cocatalysts on hierarchical Si-based photocathode for efficient photoelectrochemical Li extraction[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2023, 62(24): e202304079.
- [4] LEI Q Q, YUAN H Q, DU J H, et al. Photocatalytic CO₂ reduction with aminoanthraquinone organic dyes[J]. *Nat Commun*, 2023, 14(1): 1087.
- [5] YU J E, DAPPOZZE F, MARTÍN-GÓMEZ J, et al. Glyceraldehyde production by photocatalytic oxidation of glycerol on WO₃⁻ based materials[J]. *Appl Catal B Environ*, 2021, 299: 120616.
- [6] WU Y L, QI M Y, TAN C L, et al. Photocatalytic selective oxidation of aromatic alcohols coupled with hydrogen evolution over CdS/WO₃ composites[J]. *Chin J Catal*, 2022, 43(7): 1851–1859.
- [7] ULLAH H, BARZGAR VISHLAGHI M, BALKAN T, et al. Scaling-up photocatalytic activity of CdS from nanorods to nanowires for the MB degradation[J]. *Inorg Chem Commun*, 2021, 130: 108744.
- [8] LI F Y, HOU Y P, YU Z B, et al. Oxygen deficiency introduced to Z-scheme CdS/WO_{3-x} nanomaterials with MoS₂ as the cocatalyst towards enhancing visible-light-driven hydrogen evolution[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(22): 10884–10895.
- [9] LI Y S, TANG Z L, ZHANG J Y, et al. Defect engineering of air-treated WO₃ and its enhanced visible-light-driven photocatalytic and electrochemical performance[J]. *J Phys Chem C*, 2016, 120(18): 9750–9763.
- [10] 柴序, 高生旺, 张宇轩, 等. S 型 Bi OBr/WO₃ 异质结在模拟可见光下高效降解环丙沙星[J]. *硅酸盐学报*, 2023, 51(4): 1049–1059.
- CHAI Xu, GAO Shengwang, ZHANG Yuxuan, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2023, 51(4): 1049–1059.
- [11] REN K X, DONG Y M, CHEN Y G, et al. Bi₂WO₆ nanosheets assembled BN quantum dots: Enhanced charge separation and photocatalytic antibiotics degradation[J]. *Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects*, 2022, 637: 128208.
- [12] CAI Z Q, HUANG Y N, JI H D, et al. Type-II surface heterojunction of bismuth-rich Bi₄O₃Br₂ on nitrogen-rich g-C₃N₅ nanosheets for efficient photocatalytic degradation of antibiotics[J]. *Sep Purif Technol*, 2022, 280: 119772.
- [13] 江梓聪, 张留洋, 余家国. S 型异质结光催化材料研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2023, 51(1): 73–81.
- JIANG Zicong, ZHANG Liuyang, YU Jiaguo. *J Chin Ceram Soc*, 2023, 51(1): 73–81.
- [14] ZHANG Y A, CUI T Y, ZHAO J B, et al. Fabrication and study of a novel TiO₂/g-C₃N₅ material and photocatalytic properties using methylene blue and tetracycline under visible light[J]. *Inorg Chem Commun*, 2022, 143: 109815.
- [15] YANG Y, ZENG Z T, ZENG G M, et al. Ti₃C₂ Mxene/porous g-C₃N₄ interfacial Schottky junction for boosting spatial charge separation in photocatalytic H₂O₂ production[J]. *Appl Catal B Environ*, 2019, 258: 117956.
- [16] ZHANG M Y, QIN J Q, RAJENDRAN S, et al. Heterostructured d-Ti₃ C₂/TiO₂/g-C₃N₄ nanocomposites with enhanced visible-light photocatalytic hydrogen production activity[J]. *ChemSusChem*, 2018, 11(24): 4226–4236.
- [17] HUANG J, WANG B S, HAO Z J, et al. Boosting charge separation and broadening NIR light response over defected WO₃ quantum dots coupled g-C₃N₄ nanosheets for photocatalytic degrading antibiotics[J]. *Chem Eng J*, 2021, 416: 129109.
- [18] YANG Z, WANG J L. Photo-Fenton degradation of sulfamethazine using self-assembled CdS nanorods with *in situ* production of H₂O₂ at wide pH range[J]. *Chem Eng J*, 2022, 450: 138024.
- [19] WANG S, JIAO Y X, YIN J N, et al. Innovation synthesis of NiS quantum dots modified CdS/WO₃ heterostructures as high-efficiency bifunctional photocatalysts for construction of visible light driven Z-scheme water-splitting and Cr(VI) degradation[J]. *Appl Surf Sci*, 2022, 602: 154226.
- [20] MAO J, LI P W, WANG J M, et al. Insights into photocatalytic inactivation mechanism of the hypertoxic site in aflatoxin B1 over clew-like WO₃ decorated with CdS nanoparticles[J]. *Appl Catal B Environ*, 2019, 248: 477–486.
- [21] LOU Z Z, ZHU M S, YANG X G, et al. Continual injection of photoinduced electrons stabilizing surface plasmon resonance of non-elemental-metal plasmonic photocatalyst CdS/WO_{3-x} for efficient hydrogen generation[J]. *Appl Catal B Environ*, 2018, 226: 10–15.
- [22] DONG P Y, HOU G H, XI X G, et al. WO₃⁻ based photocatalysts: Morphology control, activity enhancement and multifunctional applications[J]. *Environ Sci: Nano*, 2017, 4(3): 539–557.
- [23] XIONG S F, BAO S D, WANG W A, et al. Surface oxygen vacancy and graphene quantum dots co-modified Bi₂WO₆ toward highly efficient photocatalytic reduction of CO₂[J]. *Appl Catal B Environ*, 2022, 305: 121026.
- [24] WANG P Q, BAI Y, LUO P Y, et al. Graphene-WO₃ nanobelt composite: Elevated conduction band toward photocatalytic reduction of CO₂ into hydrocarbon fuels[J]. *Catal Commun*, 2013, 38: 82–85.
- [25] GUPTA S P, NISHAD H H, PATIL V B, et al. Morphology and crystal structure dependent pseudocapacitor performance of hydrated WO₃ nanostructures[J]. *Mater Adv*, 2020, 1(7): 2492–2500.

- [26] VIGNOLO-GONZÁLEZ H A, GOUDER A, LAHA S, et al. Morphology matters: 0D/2D WO₃ nanoparticle-ruthenium oxide nanosheet composites for enhanced photocatalytic oxygen evolution reaction rates[J]. *Adv Energy Mater*, 2023, 13(6): 2203315.
- [27] CHANDRA D, KATSUKI T, TANAHASHI Y, et al. Temperature-controlled transformation of WO₃ nanowires into active facets-exposed hexagonal prisms toward efficient visible-light-driven water oxidation[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, 15(17): 20885–20896.
- [28] LEI B, CUI W, CHEN P, et al. C-doping induced oxygen-vacancy in WO₃ nanosheets for CO₂ activation and photoreduction[J]. *ACS Catal*, 2022, 12(15): 9670–9678.
- [29] CHEN Q F, GAO G M, FAN H L, et al. Synergy of oxygen vacancies and acid sites on N-doped WO₃ nanobelts for efficient C–C coupling synthesis of benzoin isopropyl ether[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14(3): 4725–4738.
- [30] LEI J A, LIU H H, YUAN C P, et al. Enhanced photoreduction of U(VI) on WO₃ nanosheets by oxygen defect engineering[J]. *Chem Eng J*, 2021, 416: 129164.
- [31] JIN B, WANG J G, XU F X, et al. Hierarchical hollow WO₃ microspheres with tailored surface oxygen vacancies for boosting photocatalytic selective conversion of biomass-derived alcohols[J]. *Appl Surf Sci*, 2021, 547: 149239.
- [32] ZOU J W, LI Z D, KANG H S, et al. Strong visible light absorption and abundant hotspots in Au-decorated WO₃ nanobricks for efficient SERS and photocatalysis[J]. *ACS Omega*, 2021, 6(42): 28347–28355.
- [33] WU X Y, TANG Z Y, ZHAO X X, et al. Visible-light driven room-temperature coupling of methane to ethane by atomically dispersed Au on WO₃[J]. *J Energy Chem*, 2021, 61: 195–202.
- [34] PANG R, MISEKI Y, OKUNAKA S, et al. Photocatalytic production of hypochlorous acid over Pt/WO₃ under simulated solar light[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2020, 8(23): 8629–8637.
- [35] SUN Y, DU B, WANG Y, et al. Hydrogen spillover-accelerated selective hydrogenation on WO₃ with ppm-level Pd[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, 15(16): 20474–20482.
- [36] SHEN R C, ZHANG L, LI N, et al. W–N bonds precisely boost Z-scheme interfacial charge transfer in g-C₃N₄/WO₃ heterojunctions for enhanced photocatalytic H₂ evolution[J]. *ACS Catal*, 2022, 12(16): 9994–10003.
- [37] ZHANG Y Y, SHI L X, YUAN H Y, et al. Construction of melamine foam-supported WO₃/CsPbBr₃ S-scheme heterojunction with rich oxygen vacancies for efficient and long-period CO₂ photoreduction in liquid-phase H₂O environment[J]. *Chem Eng J*, 2022, 430: 132820.
- [38] LI B, SUN L Q, BIAN J, et al. Controlled synthesis of novel Z-scheme iron phthalocyanine/porous WO₃ nanocomposites as efficient photocatalysts for CO₂ reduction[J]. *Appl Catal B Environ*, 2020, 270: 118849.
- [39] TANG M L, AO Y H, WANG P F, et al. All-solid-state Z-scheme WO₃ nanorod/ZnIn₂S₄ composite photocatalysts for the effective degradation of nitenpyram under visible light irradiation[J]. *J Hazard Mater*, 2020, 387: 121713.
- [40] XIAO Y, TAO X Q, QIU G H, et al. Optimal synthesis of a direct Z-scheme photocatalyst with ultrathin W₁₈O₄₉ nanowires on g-C₃N₄ nanosheets for solar-driven oxidation reactions[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2019, 550: 99–109.
- [41] SAMUEL O, OTHMAN M H D, KAMALUDIN R, et al. WO₃-based photocatalysts: A review on synthesis, performance enhancement and photocatalytic memory for environmental applications[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(5): 5845–5875.
- [42] SHANDILYA P, SAMBYAL S, SHARMA R, et al. Properties, optimized morphologies, and advanced strategies for photocatalytic applications of WO₃ based photocatalysts[J]. *J Hazard Mater*, 2022, 428: 128218.
- [43] SHI W N, GUO X W, CUI C X, et al. Controllable synthesis of Cu₂O decorated WO₃ nanosheets with dominant (001) facets for photocatalytic CO₂ reduction under visible-light irradiation[J]. *Appl Catal B Environ*, 2019, 243: 236–242.
- [44] LIANG Y, YANG Y, ZOU C W, et al. 2D ultra-thin WO₃ nanosheets with dominant {002} crystal facets for high-performance xylene sensing and methyl orange photocatalytic degradation[J]. *J Alloys Compd*, 2019, 783: 848–854.
- [45] PRAMANIK A, DHAR J A, BANERJEE R, et al. WO₃ nanowire-attached reduced graphene oxide-based 1D–2D heterostructures for near-infrared light-driven synergistic photocatalytic and photothermal inactivation of multidrug-resistant superbugs[J]. *ACS Appl Bio Mater*, 2023, 6(2): 919–931.
- [46] WANG J G, CHEN Z M, ZHAI G J, et al. Boosting photocatalytic activity of WO₃ nanorods with tailored surface oxygen vacancies for selective alcohol oxidations[J]. *Appl Surf Sci*, 2018, 462: 760–771.
- [47] LIN R, WAN J W, XIONG Y, et al. Quantitative study of charge carrier dynamics in well-defined WO₃ nanowires and nanosheets: Insight into the crystal facet effect in photocatalysis[J]. *J Am Chem Soc*, 2018, 140(29): 9078–9082.
- [48] FENG F, HUA H F, LI L T, et al. Embedding 1D WO₃ nanotubes into 2D ultrathin porous g-C₃N₄ to improve the stability and efficiency of photocatalytic hydrogen production[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2021, 4(5): 4365–4375.
- [49] GAO R R, CHENG B, FAN J J, et al. Zn_xCd_{1-x}S quantum dot with enhanced photocatalytic H₂-production performance[J]. *Chin J Catal*, 2021, 42(1): 15–24.
- [50] ZHANG Z Z, CAO Y X, ZHANG F H, et al. Tungsten oxide quantum dots deposited onto ultrathin CdIn₂S₄ nanosheets for efficient S-scheme photocatalytic CO₂ reduction via cascade charge transfer[J]. *Chem Eng J*, 2022, 428: 131218.
- [51] WANG Y T, PENG C S, JIANG T, et al. Construction of defect-engineered three-dimensionally ordered macroporous WO₃ for efficient photocatalytic water oxidation reaction[J]. *J Mater Chem A*, 2021, 9(5): 3036–3043.
- [52] RONG F, LU Q F, MAI H X, et al. Hierarchically porous WO₃/CdWO₄ fiber-in-tube nanostructures featuring readily accessible active sites and enhanced photocatalytic effectiveness for antibiotic degradation in water[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(18): 21138–21148.
- [53] GUO Y F, QUAN X, LU N, et al. High photocatalytic capability of self-assembled nanoporous WO₃ with preferential orientation of (002) planes[J]. *Environ Sci Technol*, 2007, 41(12): 4422–4427.
- [54] SUN S M, WATANABE M, WU J, et al. Ultrathin WO₃·0.33H₂O nanotubes for CO₂ photoreduction to acetate with high selectivity[J]. *J Am Chem Soc*, 2018, 140(20): 6474–6482.
- [55] SUN Z Y, HUO R P, CHOI C, et al. Oxygen vacancy enables electrochemical N₂ fixation over WO₃ with tailored structure[J]. *Nano Energy*, 2019, 62: 869–875.
- [56] LIANG L W, CHANG Q, CAI T T, et al. Combining carbon dots with WO_{3-x} nanodots for utilizing the full spectrum of solar radiation in photocatalysis[J]. *Chem Eng J*, 2022, 428: 131139.

- [57] ZHU P Q, SUN X C, WANG Y W, et al. Multifunctional oxygen vacancies in WO_{3-x} for catalytic alkylation of C–H by alcohols under red-light[J]. *J Catal*, 2021, 402: 208–217.
- [58] LUO L, HAN X Y, WANG K R, et al. Nearly 100% selective and visible-light-driven methane conversion to formaldehyde via single-atom Cu and W^δ[J]. *Nat Commun*, 2023, 14(1): 2690.
- [59] WANG Y T, CAI J M, WU M Q, et al. Rational construction of oxygen vacancies onto tungsten trioxide to improve visible light photocatalytic water oxidation reaction[J]. *Appl Catal B Environ*, 2018, 239: 398–407.
- [60] LU Y, LI Y, WANG Y Y, et al. Two-photon induced NIR active core-shell structured WO₃/CdS for enhanced solar light photocatalytic performance[J]. *Appl Catal B Environ*, 2020, 272: 118979.
- [61] 王洪红, 雷文, 李孝建, 等. 催化还原降解 Cr(VI)[J]. *化学进展*, 2020, 32(12): 1990–2003.
- WANG Honghong, LEI Wen, LI Xiaojian, et al. *Prog Chem*, 2020, 32(12): 1990–2003.
- [62] LIU X L, ZHAI H S, WANG P, et al. Synthesis of a WO₃ photocatalyst with high photocatalytic activity and stability using synergetic internal Fe³⁺ doping and superficial Pt loading for ethylene degradation under visible-light irradiation[J]. *Catal Sci Technol*, 2019, 9(3): 652–658.
- [63] QUYEN V T, KIM J, PARK P M, et al. Enhanced the visible light photocatalytic decomposition of antibiotic pollutant in wastewater by using Cu doped WO₃[J]. *J Environ Chem Eng*, 2021, 9(1): 104737.
- [64] TIJANI J O, ABDULLAHI M N, BANKOLE M T, et al. Photocatalytic and toxicity evaluation of local dyeing wastewater by aluminium/boron doped WO₃ nanoparticles[J]. *J Water Process Eng*, 2021, 44: 102376.
- [65] SUN K, LU Q F, MA C Q, et al. Pt modified ultrafine WO₃ nanofibers: A combined first-principles and experimental study[J]. *Mater Lett*, 2019, 236: 267–270.
- [66] MURALI G, REDDY MODIGUNTA J K, PARK Y H, et al. A review on MXene synthesis, stability, and photocatalytic applications[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(9): 13370–13429.
- [67] PANG X, XUE S X, ZHOU T, et al. Noble metal-free heterojunction of ultrathin Ti₃C₂ MXene/WO₃ for boosted visible-light-driven photoreactivity[J]. *Adv Sustain Syst*, 2023, 7(1): 2100507.
- [68] HAN C, LEI Y P, WANG Y D. Recent progress on nano-heterostructure photocatalysts for solar fuels generation[J]. *J Inorg Mater*, 2015, 30(11): 1121.
- [69] HUANG J M, XUE P, WANG S, et al. Fabrication of zirconium-based metal-organic frameworks@tungsten trioxide (UiO-66-NH₂@WO₃) heterostructure on carbon cloth for efficient photocatalytic removal of tetracycline antibiotic under visible light[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2022, 606(Pt 2): 1509–1523.
- [70] LIN N S, LIN Y A, QIAN X J, et al. Construction of a 2D/2D WO₃/LaTiO₂N direct Z-scheme photocatalyst for enhanced CO₂ reduction performance under visible light[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2021, 9(40): 13686–13694.
- [71] ZHOU Q A, SONG Y, LI N J, et al. Direct dual Z-scheme Bi₂WO₆/GQDs/WO₃ inverse opals for enhanced photocatalytic activities under visible light[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2020, 8(21): 7921–7927.
- [72] WANG L X, BIE C B, YU J G. Challenges of Z-scheme photocatalytic mechanisms[J]. *Trends Chem*, 2022, 4(11): 973–983.
- [73] FU J W, XU Q L, LOW J, et al. Ultrathin 2D/2D WO₃/g-C₃N₄ step-scheme H₂-production photocatalyst[J]. *Appl Catal B Environ*, 2019, 243: 556–565.
- [74] HE F, MENG A Y, CHENG B, et al. Enhanced photocatalytic H₂-production activity of WO₃/TiO₂ step-scheme heterojunction by graphene modification[J]. *Chin J Catal*, 2020, 41(1): 9–20.

Modification Strategy for WO₃-Based Photocatalysts

LEI Wanying, ZHAO Liang, ZHOU Tong, XUE Shixiang, WU Pan, YANG Xinxin, TAN Ziqiang

(College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Extended Abstract

WO₃, a typical transition metal oxide, has attracted great attentions in photocatalysis due to its abundant reserves, environmentally friendly, good physicochemical stability, visible-light response and proper band edge positions, *etc.*. Nevertheless, several drawbacks such as the low utilization of solar energy, high charge carrier recombination rate, weak reduction ability and limited reactive sites lead to a poor photoactivity, thus restricting the industrial application. Various modification strategies are explored and utilized to promote the photocatalytic activity. It is thus necessary to review recent development on WO₃-based photocatalysts that might provide a general guidance for designing high-efficient WO₃ catalyst systems.

Morphology control can tailor WO₃ nanomaterials to expose a highly active crystal plane, which is beneficial for reactivity. Low-dimensional nanomaterials possess the larger surface area and large quantity of unsaturated coordination sites, then accelerates the surface reaction. The charge carrier migration efficiency can be increased in a small size of catalysts due to the limited transportation distance. However, the preparation of low-dimensional WO₃ with a precise structure and a stable crystal plane is an obstacle.

Oxygen vacancy in WO₃ materials can capture the photoinduced electrons and hence suppress the recombination of electron-hole pairs. Moreover, the creation of oxygen affects the band structure that can broaden the light absorption and enhance the redox ability. Nevertheless, excessive oxygen vacancy may induce the structural instability. Thus, the precise control of oxygen vacancy in WO₃ is the key point.

Metal or non-metal doping can induce the lattice distortion and then affect the physicochemical properties of semiconductor. Doping element acts as an electron acceptor that contributes to the ultrafast charge separation. Also, the introduction of impurity

energy level favors the reduction of energy band. The more comprehensive understanding of the reactive sites in doping catalysts still needs further exploitation.

Loading co-catalyst in WO_3 benefits for charge carrier separation and migration. Metal co-catalyst can increase the solar energy utilization resulting from its localized surface plasmon resonance effect. The current common co-catalysts focus on noble metal that is high cost. The pursuit of abundant reserves materials is highly desired for commercial application.

The construction of II-type, Z-type and S-type WO_3 -based heterojunctions is an effective strategy for solving the problems of single materials. The charge carriers in II-type heterojunction tend to transfer from high energy positions to the low positions, which are beneficial for spatial separation of electron-hole pairs, but the redox ability weakens. The unique merit in Z-scheme and S-scheme heterojunction is an intense redox ability maintained in separate components, thus triggering the unique photoreaction.

Summary and prospects WO_3 , as a typical oxidation photocatalysts, had some advantages such as visible light harnessing, suitable band edge position, good physicochemical stability, cost benefit and environmental friendliness. It was widely utilized in various photocatalytic areas like pollutant removal, water splitting, CO_2 photoreduction and nitrogen fixation. This review summarized the developed modification strategy for improving the photocatalytic performance of WO_3 nanomaterials in recent years, *i.e.*, morphology regulation, oxygen vacancy regulation, element doping, cocatalyst loading, and construction of heterojunctions. Through these modification approaches, the band structure could be modulated and then increase the solar energy utilization. The spatial separation of electron-hole pairs could be thus accelerated. And electrons and holes with an intense redox ability could participate into the catalytic reactions. Besides, the surface structure and interfacial structure could be regulated, exposing more unsaturated coordination sites and thereby accelerating the surface reaction. Despite the tremendous progress, further improvements are still urgently required to satisfy the industrial application.

The cost-effective and large-scale preparation of WO_3 nanomaterials with uniform size and unique structure is always a challenge. The understanding of the actual reactive sites in WO_3 is important for getting insights into the structure-reactivity correlations. The synchrotron radiation and *in-situ* spectroscopy, the structural configurations for catalysts and the formation of intermediates during photoreaction could be monitored by some advanced characterizations like environmental transmission electron microscope, and aberration scanning transmission electron microscope. Combining the simulation with the related experiments could favor the in-depth understanding the mechanism during photocatalysis including reactant adsorption, diffusion and surface reaction, along with the charge carrier kinetics composed of light excitation, carrier migration and reaction barrier. These key points are crucial for designing high-efficient photocatalytic systems.

Keywords tungsten oxide; nanostructures; photoreactivity; modification strategy