

CeO₂-WO₃ 复合纳米材料的制备及其光催化、对乙醇气敏响应的研究

曹海璇¹, 胡曦辰¹, 李佳微², 吴玲玲²

1. 物理学与信息技术学院 恒元物理 1701

2. 物理学与信息技术学院 物理学（创新实验班）1701

摘要：通过前期调研，掌握了贵金属负载、金属氧化物掺杂与修饰、引入氧空位等改性手段的基本原理和优劣势。从晶体结构、能带理论分析了钨氧化物（WO₃、WO_{3-x}）的优缺点，通过研究 CeO₂ 金属氧化物的优势，设计采用水热法制备 CeO₂-WO₃、CeO_{2-y}-WO_{3-x} 和贵金属-WO₃ 复合异质结纳米棒和纳米片，期望得到具有高的光催化性能和对乙醇气敏响应高的纳米材料。用 X 射线衍射 (XRD) 表征复合纳米材料的晶体结构、采用紫外光吸收漫反射 (UV-vis DRS) 表征样品对太阳光吸收的能力、扫描电子显微镜 (SEM) 表征复合纳米材料的形貌。

关键词：CeO₂-WO₃；贵金属负载；钨氧化物；光催化；气敏；

Abstract: Through the preliminary research, we mastered the basic principles and advantages of noble metals load, metal oxide doping and modification, oxygen vacancy introduction and other methods. The advantages and disadvantages of tungsten oxide (WO_{3-x}) were analyzed from the crystal oxides, the CeO₂-WO₃, CeO_{2-y}-WO_{3-x} and noble metal-WO₃ composite heterostructure nanorods and nanosheets were designed and prepared by hydrothermal method, in order to obtain nanomaterials with high photocatalytic performance and high gas sensitive response to ethanol. The nanomaterials with high photocatalytic properties were expected to be obtained. The crystal structure of the composite nanomaterials was characterized by X-ray diffraction (XRD), the ability of the samples to absorb sunlight was characterized by diffuse reflection of ultraviolet light absorption (UV-Vis DRS), and the morphology of the composite nanomaterials was characterized by scanning electron microscopy (SEM).

Key words: CeO₂-WO₃; Precious metal load; Tungsten oxide; gas sensing

目录

摘要.....	1
Abstract.....	1
1 引言.....	1
1.1 半导体光催化降解有机物原理.....	1
1.2 半导体气体传感器.....	1
1.3 WO ₃ 的特点.....	2
1.4 光催化的改性策略.....	2
1.4.1 贵金属掺杂改性.....	2
1.4.2 二氧化铈.....	4
1.4.2.1 二氧化铈的物理化学性质.....	4
1.4.2.1 二氧化铈的晶胞结构.....	5
1.4.2.1 二氧化铈的能带结构.....	5
1.4.3 钨氧化物.....	6
2 实验.....	8
2.1 合成.....	8
2.1.1 水热法合成 WO ₃ 纳米棒.....	8
2.1.2 水热法合成 WO ₃ 纳米片.....	9
2.1.3 CeO ₂ -WO ₃ 复合纳米材料和 CeO _{2-y} -WO _{3-x} 复合纳米材料的制备.....	9
2.1.4 贵金属 Au、Pd、Pb 负载的 WO ₃ 复合纳米材料的制备.....	9
2.1.5 水热法合成 CeO ₂ -WO ₃ 复合纳米片.....	9
2.2 表征.....	10
2.2.1 XRD 表征 CeO ₂ -WO ₃ 复合纳米棒晶体结构和表面组成.....	10
2.2.2 XRD 表征 CeO ₂ -WO ₃ 复合纳米片晶体结构和表面组成.....	11
2.2.3 CeO ₂ -WO ₃ 复合纳米棒形貌结构 (SEM).....	12
2.2.4 CeO ₂ -WO ₃ 复合纳米片形貌结构 (SEM).....	12

2.2.5 光学性质.....	14
2.3 催化性能.....	15
2.3.1 CeO ₂ -WO ₃ 复合纳米棒光催化性能和氮氧气体催化性能.....	15
2.3.2 CeO ₂ -WO ₃ 复合纳米片乙醇气敏传感性能.....	16
3 讨论与分析.....	16
3.1 关于 CeO ₂ -WO ₃ 复合纳米棒光催化性能低的讨论.....	16
3.2 关于 CeO ₂ -WO ₃ 复合纳米片气敏传感机理的讨论.....	17
4 下一阶段计划.....	17
参考文献.....	17
附录.....	20

1. 引言

1.1 半导体光催化降解有机物原理

随着当今科学技术的发展，人类的生活水平逐渐提高。但与之伴随而来的还有各种工厂排出的废水，这不仅污染环境，还对人类的健康构成了威胁。早在二十世纪七十年代的时候，日本科学家首次报道了利用二氧化钛来光催化分解了水。Carey 等使用半导体光催化材料成功降解了有机化合物多氯联苯^[1]。由于光催化是一种高效安全的降解技术，而且利用的是取之不尽、用之不竭的太阳能，故而这种方法在解决污染方面展现出了它的强大优势。

光催化氧化还原反应是以半导体作为催化剂，当光照射到半导体时，半导体内部材料受到高能量光子的激发，价带上的电子吸收入射光子的能量，变成具有强还原性的光生电子，然后被激发跃迁到导带中，此时价带由于失去电子会形成具有强氧化性的光生空穴，这样半导体材料中就有了电子-空穴对。半导体材料在与污染物接触后，这些光生电子会与附着在催化剂表面的溶解氧反应形成超氧负离子，而光生空穴会和催化剂表面的氢氧根离子或水分子反应生成羟基自由基。羟基自由基和超氧负离子都是具有很强氧化性的化学基团，可以把大多数水中的污染物降解为水和二氧化碳等小分子^[2]。

1.2 半导体气体传感器

气体传感器是一种可以对检测到的环境中气体类别、成分和浓度等信息进行响应，转换为可测量的电信号的装置。³按照气体传感器的工作特性和对气体的敏感机理，可将其分为半导体式、高分子式、固体电解质式、接触燃烧式、电化学式、集成复合式和其他一些特殊机制下的气敏传感器。其中半导体气体传感器还可以按照半导体的电学性质分为电阻型和非电阻型气体传感器，前者是通过传感材料与表面吸附气体发生化学反应所引起的电阻变化实现气体检测，而后者是气敏元件与待测气体相互作用，据晶体管的特性、表面电位等电学参数的变化实现对气体检测。在各种气体传感材料中，金属氧化物因其反应快、稳定性高、成本低而备受关注⁴。1962 年，Seiyama 成功研制了第一个基于金属氧化物的半导体型气体传感器⁵，同年，他们还对相关的机理进行了一定的理论分析⁶。1983 年，在 Seiyama 的领导下举办了第一届化学传感器国际会议（IMCS），这种新兴技术的重要性得到了世界范围内的充分认识。⁷至今，人们研究和分析最多的是电阻型半导体金属氧化物气体传感器，其中 WO_3 即为其中的一类。金属氧化物气体传感器的基本传感机制基于引入目标气体后传感器电阻的变化。金属氧化物气体传感器的基本传感机理是基于引入目标气体后传感器电阻的变化。当传感器暴露在空气中时，金属氧化物表面通过将电子从氧化物的导带转移到化学吸附氧

上,产生大量的吸附氧种(O^{2-} 、 O^- 或 O^{2-})。此过程会导致传感器电阻增加。此后,当引入目标气体时,吸附氧和目标气体之间会发生感应反应。这个过程将密闭的电子释放回金属氧化物的导带,导致传感器电阻降低。

1.3 WO_3 的特点

三氧化钨是一种常见的 n 型半导体材料,并且是不溶于水,溶于碱,微溶于酸的黄色粉末,带隙范围为 2.5~2.8 eV,由于其禁带宽度较窄,可以吸收太阳光中的可见光部分,同时纳米氧化钨由于具有光催化稳定性好和耐酸性强等诸多优点,因此可以利用其在光催化方面的效果对污水进行光降解。三氧化钨具有无毒性、物理化学性质稳定、耐光腐蚀性等优点,研究表明,三氧化钨在气敏传感、光致变色、电致变色、场发射和光催化等领域皆有着广泛的应用^[1]。

目前三氧化钨的制备方法有固相法、液相法、溶胶凝胶法、气相等。形状有颗粒状、棒状、线状、带状、片状等

1.4 光催化的改性策略

1.4.1 贵金属掺杂改性

半导体催化剂的发展中常受到其带隙的限制, TiO_2 、 WO_3 等材料通常只在紫外光区和少部分蓝紫光区具有使电子受光激发跃迁的能力,这使可见光区的能量无法充分利用。贵金属主要指金、银和铂族金属(钌、铑、钯、铱、铼、铂)等 8 种金属元素。这些金属大多数拥有美丽的色泽,对化学药品的抵抗力相当大,在一般条件下不易引起化学反应,因而具有作为催化剂的潜质。最重要的是,催化剂表面贵金属可以促进光生电子-空穴对的分离^[8],内部贵金属或贵金属例子又能够改变半导体的带隙结构,引入中间能级,因而是对半导体催化剂进行改性的有效方法。

当半导体与贵金属颗粒各种接触时(如图 1),电子会从费米能级较高的 N 型半导体转移到费米能低的金属上,直到费米能平衡相等,此时半导体上就形成了一个 Shottky 势垒^[9],类似于一个捕获电子的陷阱,在半导体电子受光激发产生电子空穴对后,电子迅速向金属区域移动,空穴由于势垒而留在半导体基体中,载流子分离,从而可以在不同点位分别发生氧化还原反应起到降解污染物的作用。常用的贵金属改性材料有 Ag、Au、Pt、Pd 等。Xin Zhao 等^[10]通过采用 Ag 纳米颗粒作为辅助催化剂负载 $WO_{2.9}$ 合成 Ag/ $WO_{2.9}$ /g- C_3N_4 ,对罗丹明 B、亚甲基蓝和甲基橙具有理想的光降解性能($\lambda > 420\text{nm}$),明显优于单 Ag/ $WO_{2.9}$ 和单倍 g- C_3N_4 ,能级结构如图 2。

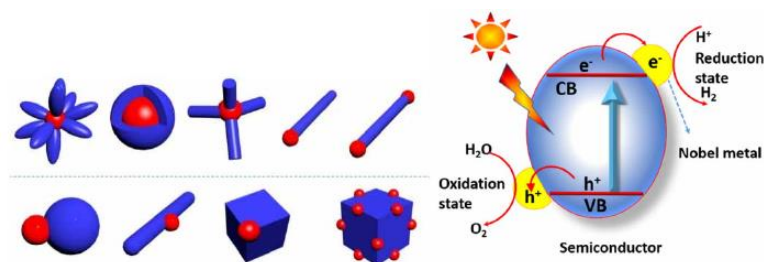


图 1 各种不同贵金属-半导体异质结复合物以及电子迁移^[1]

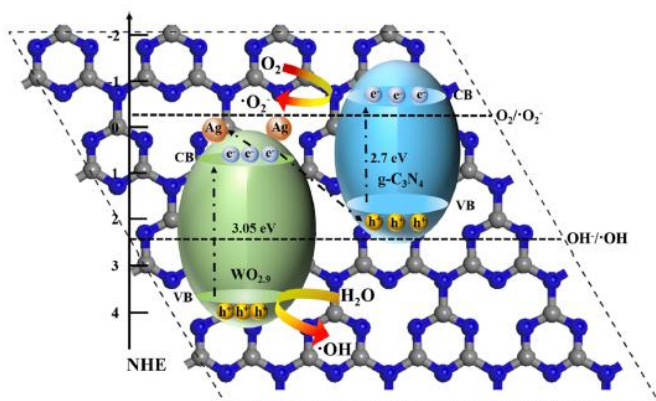


图 2 Ag/WO_{2.9}/g-C₃N₄ 复合材料的能级结构^[5]

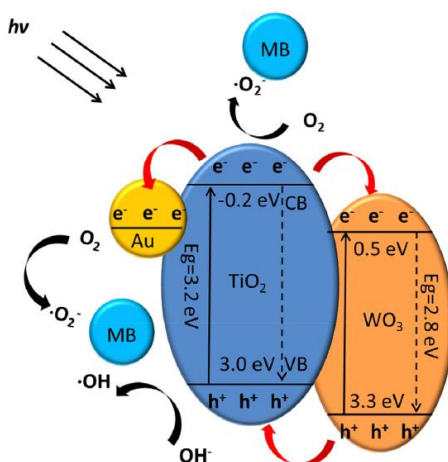


图 3 Au/WO₃@TiO₂ 复合材料的能级结构^[6]

另外，纳米粒子可以通过表面等离子体共振(SPR)来调节纳米复合材料的光学性质，显著增强太阳光吸收。金属纳米颗粒在半导体表面聚集电子，形成表面局域等离子体，在可见光激发下，在材料表面形成的倏逝波将与局域等离子体发生共振，从而对满足共振激发的光波具有强烈的吸收作用，并将其能量用于电子空穴分离以及催化反应。表面等离子体共振可以增强材料的光吸收性能，使得原本无法吸收到的波长区域也可以被吸收，从而展宽其吸收谱，提高光电转换效率。Xiaohong Yang^[11]证明了一种新型的 Au 修饰 WO₃@TiO₂ 三元核壳棒状纳米复合

材料, 获得了从紫外到后红光波段的广谱吸收, 从而具有高比表面积、高稳定性等优点的光催化活性材料, Au 修饰 WO_3/TiO_2 能级结构图, 如图 3 所示。

除了表面贵金属对半导体有改性外, 内部贵金属或贵金属离子也对半导体的能带结构有重要影响。掺入的贵金属或贵金属离子可以捕获激发的电子并吸收光子从而协助电子跃迁, 这一过程以及由于引入杂质而形成的缺陷、变构将引入掺杂能级, 而掺杂能级介于价带和导带之间, 也就是形成了新的能带^[12], 导致材料可以吸收到频率更低的光子并使得电子-空穴有效分离, 提高催化能力。Pengyu Dong^[13]通过溶胶-凝胶法用氯铂酸溶液掺杂合成了 Pt/WO_3 复合材料, 对 NO 气体降解作用远高于一般催化剂, 同时其效果对 Pt 含量较为敏感。Songmei Sun^[14]通过超声辅助插入法成功合成了负载 Ag 的中孔 WO_3 高活性光催化剂, 其光催化活性分别比纯介孔 WO_3 和氮掺杂的 TiO_2 高三倍和六倍。

然而, 贵金属掺杂也存在一些局限性。贵金属本身成本昂贵, 因而若要充分利用贵金属掺杂的半导体作为高效催化剂广泛使用, 必须寻找更为节约的、适用于批量化生产的合成工艺。另外, 工艺中用到的贵金属本身对环境有严重的污染作用, 因而产品的化学稳定性足够好, 使用周期足够长, 且易于回收富集。但目前所具有的贵金属掺杂半导体催化剂大多使用周期较短且为粉末, 在液体催化和气体催化中极易损失到液体或气体环境中造成二次污染。再者, 目前的合成工艺大多会使用贵金属例子溶液为原料, 一旦有原料因配比或其他原因未有效掺杂到半导体中, 就会直接造成不必要的废液处理问题甚至污染问题。

1.4.2 二氧化铈

1.4.2.1 二氧化铈的物理化学性质

氧化铈是一种淡黄色/白色/黄褐色的粉末, 纯品为白色重质粉末或立方体结晶, 不纯品为浅黄色甚至粉红色至红棕色(因含有微量镧、镨等), 有毒。其密度 7.13 g/cm^3 , 熔点 2397°C , 不溶于水和碱, 微溶于酸。在温度 2000°C 和压力 15 MPa 下, 可用氢还原氧化铈得到三氧化二铈, 温度游离在 2000°C 间, 压力游离在 5 MPa 时, 氧化铈呈微黄略带红色, 还有粉红色。氧化铈是一种较为普遍常见的铈的化合物, 可以通过煅烧铈的草酸盐或氢氧化物获得。它通常被用作催化剂或者是催化剂的非惰性载体, 尤其是在三效催化剂的构筑中至关重要。金属 Ce 与 O_2 氧化可以生成许多不同的物相, 这取决于反应的温度和 O_2 压力。考虑到 Ce 可能存在的价态 (III、IV), 氧化物的极限组成为 Ce_2O_3 和 CeO_2 。



图 4 萤石结构的结构图和物理化学性质^[15]

1.4.2.2 二氧化铈的晶胞结构

图 4 为 CeO_2 的晶胞结构， CeO_2 纳米晶体为萤石结构(晶格参数为 5.41134)，每个离子被 8 个带负电的 O 离子包围，每个 O 离子被 4 个带正电的离子包围。氧气的释放或者由 Ce(IV) 到 Ce(III) 的还原可以产生非化学计量比的 CeO_{2-y} ，这个过程伴随氧空缺陷的形成。根据氧数目的缺失，可以得到许多的相。因此，二氧化铈的氧缺陷浓度可以在很大范围内波动，使其具有很强的储放氧能力，被广泛应用于各类催化氧化反应，如废气转化，碳氢化合物重整，水汽转换反应等。然而，相对于贵金属催化剂而言在低温下活性不高如何对 CeO_2 进行改性来提高缺陷的数量从而改进其催化氧化性能是一个关键问题。

1.4.2.3 二氧化铈的能带结构

据相关文献报道， WO_3 的导带和价带的带边位置分别为： $E_{\text{CB}} = -0.5 \text{ eV}$, $E_{\text{VB}} = 3.4 \text{ eV}$ ，禁带宽度为 $E_{\text{g}} = 2.7 \text{ eV}$ ；文献[1]中给出， CeO_2 的导带和价带的带边位置分别为： $E_{\text{CB}} = 0.23 \text{ eV}$, $E_{\text{VB}} = 2.35 \text{ eV}$ ，禁带宽度为 $E_{\text{g}} = 2.58 \text{ eV}$ ^[16]；由此可观察到复合类型为 I-型异质结复合半导体，如图 5 所示。

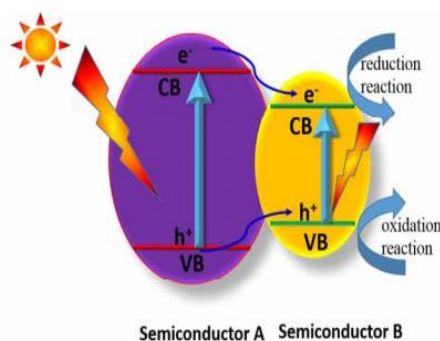


图 5 I-型异质结复合半导体^[1]

该种类型的异质结是由宽带隙的半导体材料 A 包覆窄带隙半导体材料 B 复合而成。两种半导体的导带和价带位置不同，能带点位产生势差，在半导体复合

材料的接触界面产生能带弯曲。当其表面有光照射时，宽带隙半导体材料和窄带隙半导体材料分别在自身产生光生电子空穴对。在势差的作用下，宽带隙半导体材料的光生电子将运动转移到窄带隙的半导体材料的导带上，同时宽带隙半导体材料的光生空穴将运动迁移到窄带隙半导体材料的价带上，这样在窄带隙半导体材料上富集了更多的光生电子和空穴。

实验进行思路：在实验中我们采用六水合硝酸铈按百分之三的质量比和 0.5 g 的纯氧化钨掺杂在一起沉淀烘干后，在 400 °C 高温下分别在空气和氮气下处理得到两种不同样品，在氧气充分的空气氛围下我们得到了 WO_3/CeO_2 样品，在氮气氛围下得到了具有氧缺陷的 $\text{WO}_{3-x}/\text{CeO}_{2-y}$ 样品。在后续的实验中，我们使用样品催化氮氧化物气体。

1.4.3 钨氧化物 (WO_{3-x})

目前光催化材料改性的普遍手段是采用掺杂金属元素或非金属元素来拓宽光催化材料的光吸收范围^[1]，但是，掺杂不同元素都会在基体材料中引入杂质元素，产生新的杂质能级的同时也会产生新的光生电子和空穴的复合中心，使得参与光催化反应的载流子数量减少，那么光催化性能就有可能降低^[17]，因而越来越多的研究者关注自掺杂。与金属掺杂不同的是，自掺杂不会引入杂质元素，只是改变集体材料中原有元素的比例或者氧化价态^[18]。

钨氧化物 (WO_{3-x})，作为一种重要的过渡金属氧化物组中的成员具有窄带隙和氧缺陷，可见光吸收能力强、价带电位高，氧化能力强^[19]，此外， WO_{3-x} 具有较高的载流子迁移率、热稳定性和化学稳定性等优点，在不同的光催化应用领域具有广阔的前景^[20]， WO_{3-x} 由 WO_6 八面体的基本单元组成如图 6，该基本单位可以承受相当多的氧空位，从而导致一系列的化学计量和非化学计量的 WO_x ^[21]，目前报道的非化学计量的氧化物有： WO_3 ， $\text{W}_{10}\text{O}_{29}$ ， $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ ， $\text{W}_{17}\text{O}_{47}$ ， WO_2 等等，部分钨价态以 W^{6+} 、 W^{5+} 、 W^{4+} 等混合价态存在^{[22][23][24]}。研究表明 WO_{3-x} 中存在极少量的氧空位就会造成其电子能带结构和物化性质发生显著的变化，如图 7。Zhu 的课题组^[16]通过在氩气流动下加热 W 基体合成了超长单晶 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 微米棒，并通过详细的微观结构表征，包括 SEM、HADDF-STEM、SAED 等手段，系统地研究了其成核和生长，首次报道了基体上 WO_2 粒子层的存在，发现 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 微米棒的直径由 WO_2 的晶粒尺寸控制，这对 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 纳米结构的设计具有一定的指导意义。Feng 的课题组^[25]通过溶热法将 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 纳米纤维生长到 WO_3 纳米棒的表面，成功制备了一种新型非金属 $\text{WO}_3@ \text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 支化同质结 WO_3 。实验证明， $\text{WO}_3@ \text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 同质结具有良好的界面电荷分离效率， WO_3 和 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 相同的元素组成和匹配的晶格显著提高了接触界面的电导率，从而大大促进了界面电荷分

离。此外，支链结构增强了光的散射和吸收，提高了太阳能利用率，从而提高了全光谱光催化降解 2,4-DCP 的效率^[26]，图 8 所示为紫外-可见光-近红外照射下 $\text{WO}_3@\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 同质结的能带结构和光发电荷的产生和转移过程。Paik 课题组^[20]采用高温非水胶体过程合成缺氧的深蓝色的 WO_x 纳米线（NWS），因为缺氧，Paik 等人研究了在酒精存在下用还原 WO_x NWS 进行的光重整反应。与其他样品相比， WO_x NWS 在使用醇作为电子供体的光重整反应中稳定氢气（ H_2 ）的演化，他将这种行为归因于一维薄的纳米线的状态填充，在亚化学计量高度降低的 WO_x NWS 中，可以观察到光学带隙的扩大，这是由于 W^{5+} 和 W^{4+} 的自掺杂导致了氧空位。使得 WO_x NWS 的光学带隙增加^[16]。自掺杂 WO_x NWS 的新合成为可持续发展的太阳能光转换系统的开发提供了一条设计高效催化材料的途径^[27]。

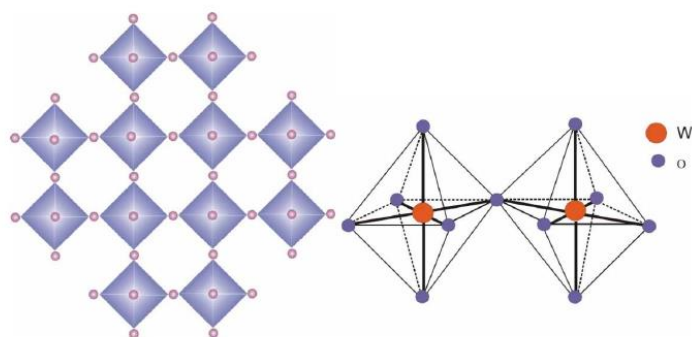


图 6 WO_3 晶体结构图^[1]

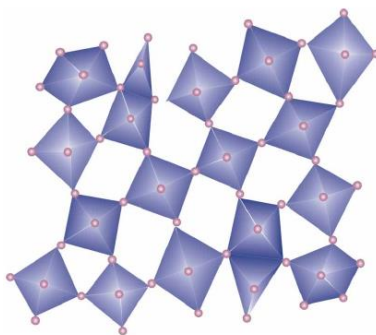


图 7 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 晶体结构图^[1]

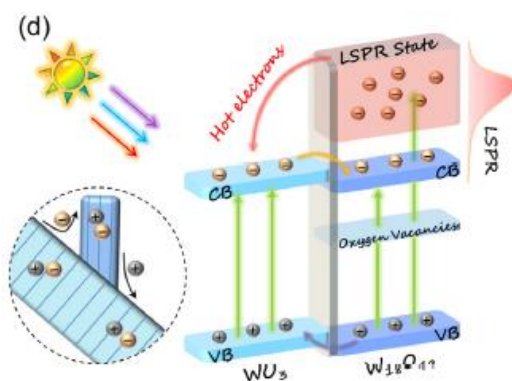


图 8 紫外-可见光-近红外照射下 $\text{WO}_3@W_{18}\text{O}_{49}$ 同质结的能带结构和光激发电荷的产生和转移过程^[21]

同质结是近年来提出的一种光催化剂合成策略。与异质结类似，同质结是由材料接触界面的内置电场驱动的，它驱动光电子和空穴移动到不同的材料表面。然而，与广泛研究的异质结不同，异质结是由相同或相似的半导体材料构成的^[28-29]。

由于异质结光催化剂是由不同的半导体组成，不同材料之间的接触面会极大地阻碍光生载流子的迁移，成为进一步提高异质结光催化剂催化性能的主要障碍^[21]，但是对于同质结光催化剂，由于元件组成相同，各组分结构相似，可以降低电荷转移的界面电阻。这种自掺杂方法已经应用到光电化学水分解、光解水、光催化降解有机物、染料敏化太阳能电池等领域。

三氧化钨 (WO_3) 尤其是表面缺陷态丰富的 WO_{3-x} ，具有突出的非化学计量性和多种晶相结构，其禁带宽度适中，随着其晶型的不同以及结构不同而不同，这使得三氧化钨的导带以及价带的位置具有可调性(图 9)，非常适用于光催化领域，并表现出优异的性能。三氧化钨具有丰富的形貌，采用不同的制备方法合成或者采用不同的体系都会影响三氧化钨的光催化性能。但三氧化钨还存在光生电子与空穴复合几率高，光生载流子在本体中转移速度比较慢等缺点，限制了其广泛应用。本文我们在氮气流下加热 WO_3 纳米棒，得到 WO_{3-x} 来拓宽材料光催化的光吸收范围，同时引入大量氧空位，这些氧缺陷在 WO_3 的导带底形成了连续的杂质能级，从而使得 WO_3 的禁带宽度变窄，期望使其光氧化染料的性能得到提升。

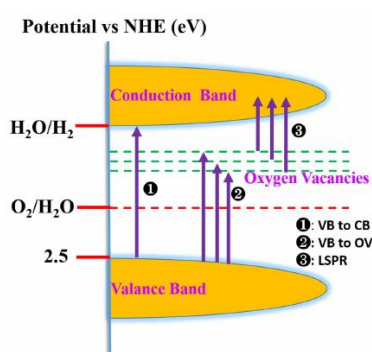


图 9 纯 WO_3 和氧空位的 WO_{3-x} 的电子结构图^[1]

2. 实验

2.1 合成

2.1.1 水热法合成 WO_3 纳米棒

将 15 ml $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.1 M) 倒入 20 ml 的玻璃瓶中，用 32% 的 HCl 将

溶液的 pH 调制 2.7，剧烈搅拌后，将 60 ml 的混合物转移到 Teflon-lined 不锈钢高压釜中，在 180 °C 加热 48 小时后，待高压釜自然冷却到室温，离心分离溶液中的沉淀，再用去离子水和乙醇洗涤数次，最后，将沉淀物在 60 °C 下干燥，得到纯白色 WO₃ 纳米棒样品。

2.1.2 水热法合成 WO₃ 纳米片

称取 1.0 g Na₂WO₃ · 2H₂O 溶于 20 ml 的去离子水中，搅拌 10min。量取 10 ml HNO₃（65%）和 40ml 去离子水，混合搅拌 10ml。后将两溶液混合，磁力搅拌 30min，将混合溶液转移到 Teflon-lined 不锈钢高压釜中，在 180 °C 反应 3 小时后，待高压釜自然冷却到室温，离心分离溶液中的沉淀，再用去离子水和乙醇洗涤数次，最后，将沉淀物在 60 °C 下干燥，得到黄色 WO₃ 纳米片样品。

2.1.3 CeO₂-WO₃ 复合纳米材料和 CeO_{2-y}-WO_{3-x} 复合纳米材料的制备

取 0.5 g WO₃ 和 0.15 g Ce(NO₃)₃·6H₂O 加入 60 ml 的去离子水，搅拌 2 h 得到混合溶液，离心分离溶液中的沉淀，再用去离子水和乙醇洗涤数次，将沉淀物在 60 °C 下干燥，将沉淀物分成两份，分别在空气/氮气氛围下，400 °C 煅烧 120 min，其中升温速率为 3 °C/min。得到米黄色的 CeO₂-WO₃ 复合纳米材料和蓝灰色的 CeO_{2-y}-WO_{3-x} 复合纳米材料，CeO₂-WO₃ 和 CeO_{2-y}-WO_{3-x} 复合纳米材料如图 10 所示。

2.1.4 贵金属 Au、Pd、Pb 负载的 WO₃ 复合纳米材料的制备

分别称取 0.2 g 的 WO₃ 纳米棒 3 份，在 70 ml 的去离子水中分散，分别取适量的氯金酸、氯钯酸钾、氯铂酸溶液加入溶液中，搅拌 30 min，得到混合溶液（负载量为 3 wt%），各加入还原剂硼氢化钠 2 ml 加入混合溶液中，搅拌反应 1 h 后，离心分离溶液中的沉淀，将沉淀物在 60 °C 下干燥，得到 Au-WO₃、Pt-WO₃、Pb-WO₃ 纳米材料，如图 11 所示。

2.1.5 水热法合成 CeO₂-WO₃ 复合纳米片

取 0.5 g WO₃ 纳米片、x g (x g/0.5g=2%,5%) Ce(NO₃)₃·6H₂O 和 0.02 g 次磷酸钠，加入 60 ml 的去离子水，搅拌 30min 得到混合溶液，将混合溶液转移到 Teflon-lined 不锈钢高压釜中，在 180 °C 加热 24 小时后，待高压釜自然冷却到室温，离心分离溶液中的沉淀，再用去离子水和乙醇洗涤数次，最后，将沉淀物在 60 °C 下干燥，得到淡黄色的 CeO₂-WO₃ 复合纳米棒样品，如图 12 所示。

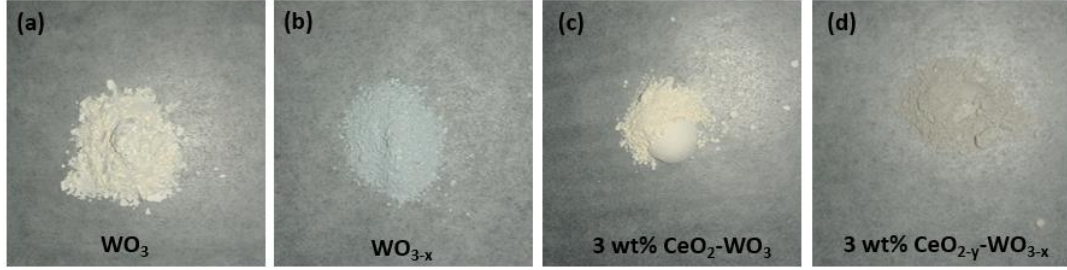


图 10 (a) (b) (c) (d)分别为纯 WO_3 、 WO_{3-x} 、 $\text{CeO}_2\text{-WO}_3$ 和 $\text{CeO}_{2-y}\text{-WO}_{3-x}$ 复合纳米棒样品颜色对比图

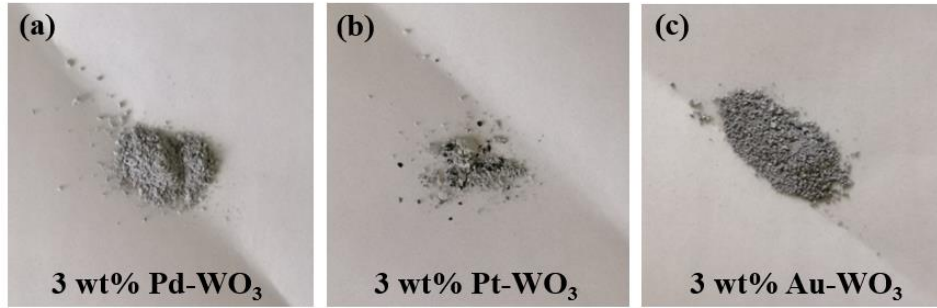


图 11 (a) (b) (c)分别为 3 wt% Pd-WO_3 、3 wt% Pt-WO_3 和 3 wt% Au-WO_3 复合纳米棒样品颜色对比图

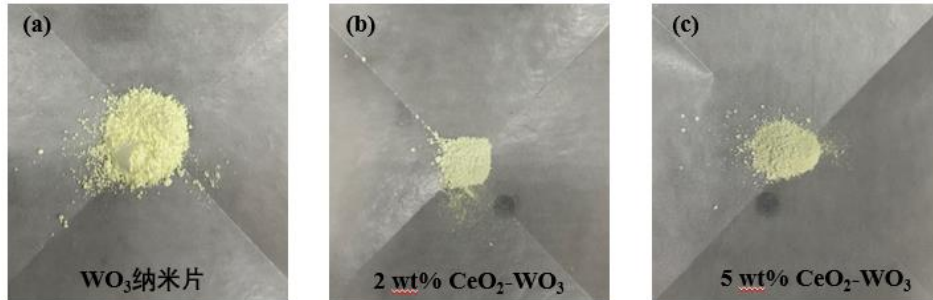


图 12 (a) (b) (c)分别为纯 WO_3 、2 wt% $\text{CeO}_2\text{-WO}_3$ 和 5 wt% $\text{CeO}_2\text{-WO}_3$ 复合纳米片颜色对比图

2.2 表征

2.2.1 XRD 表征 $\text{CeO}_2\text{-WO}_3$ 复合纳米棒晶体结构和表面组成

用 X 射线衍射分析了光催化剂的晶体结构。如图 12 所示，对纯 WO_3 、3 wt% $\text{CeO}_2\text{-WO}_3$ 、3 wt% $\text{CeO}_{2-y}\text{-WO}_{3-x}$ 复合光催化剂进行相结构分析， WO_3 的特征衍射峰在 $2\theta=13.9^\circ$ 、 22.71° 、 24.332° 、 26.8° 、 28.172° 、 36.5° 分别属于 (100)、(011)、(110)、(101)、(200)、(201) 晶面 (ICDD PDF# 37-0699)，上述衍射峰很好地反映了六方单斜相 WO_3 的典型衍射特征，说明样品在 400°C 退火后结晶度较高，另外，由于 $\text{CeO}_2\text{-WO}_3$ 和 $\text{CeO}_{2-y}\text{-WO}_{3-x}$ 纳米材料中的 CeO_2 的含量低且分布均匀，在 $\text{CeO}_2\text{-WO}_3$ 和 $\text{CeO}_{2-y}\text{-WO}_{3-x}$ 纳米材料的 XRD 图谱中没有找到

CeO₂ 的特征衍射峰，同纯 WO₃ 纳米材料对比 CeO₂-WO₃ 和 CeO_{2-y}-WO_{3-x} 样品中 WO₃ 的特征峰发生了轻微的偏移，证明 CeO₂ 的引入使得 WO₃ 的晶体结构发生改变。同时，未观察到其他特征峰，证明了样品的纯度高。因为最新合成的 Au-WO₃、Pt-WO₃、Pb-WO₃ 样品的量比较少，不能做 XRD 测试，后续我们将会制备足够的光催化样品，完成测试。

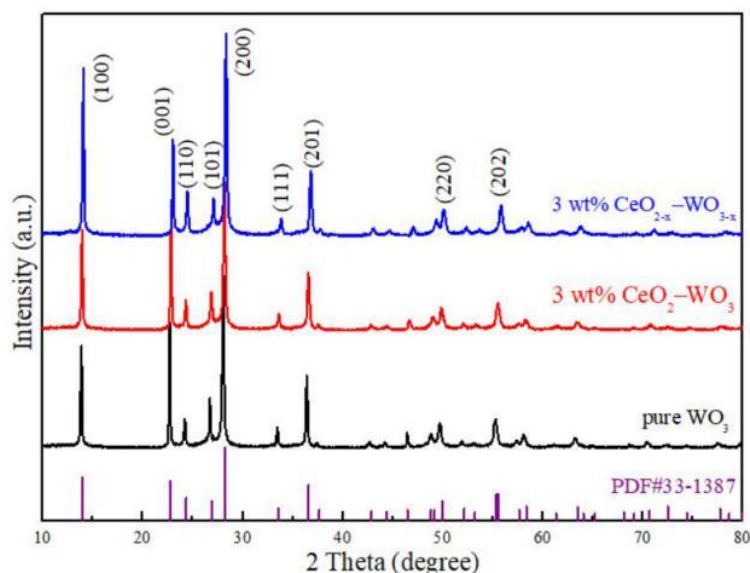


图 13 纯 WO₃、3 wt% CeO₂-WO₃ 和 3 wt% CeO_{2-y}-WO_{3-x} 复合纳米棒的 XRD 图谱

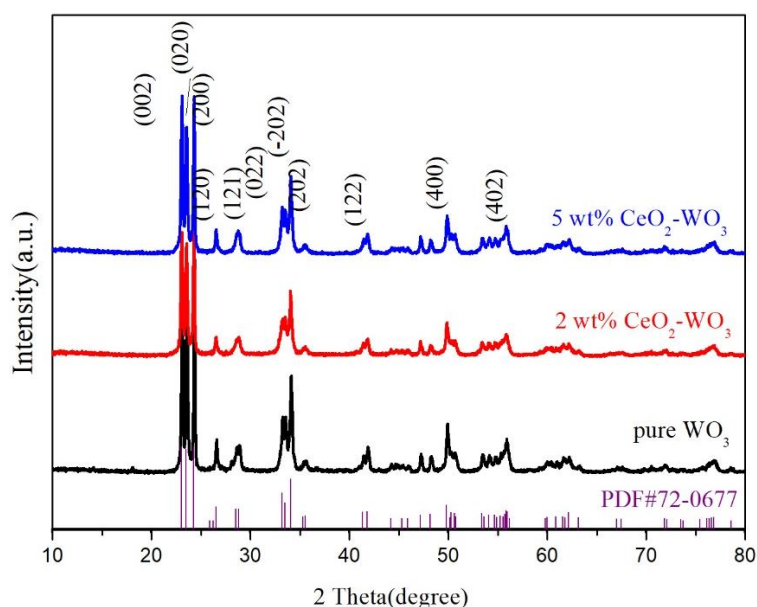


图 14 纯 WO₃、2 wt% CeO₂-WO₃ 和 5 wt% CeO₂-WO₃ 复合纳米片的 XRD 图谱

2.2.2 XRD 表征 CeO₂-WO₃ 复合纳米片晶体结构和表面组成

如图 14 所示，对片状纯 WO₃、2 wt% CeO₂-WO₃、5 wt% CeO₂-WO₃ 复合光催化剂进行相结构分析，纯 WO₃ 的衍射峰较强，峰形尖锐。表明所合成样品结晶度很高。在特征衍射峰 $2\theta=23.109^\circ$ 、 23.579° 、 24.349° 、 34.151° 、 49.893° 、

55.308° 时分别对应 WO_3 的 (002)、(020)、(200)、(202)、(400)、(402) 晶面 (ICDD PDF# 72-0677), 此外, 在所扫描的范围内没有出现杂峰, 表明在该实验条件下制备出的 WO_3 纯度较高, 没有杂质生成。另外, 由于 $\text{CeO}_2\text{-WO}_3$ 纳米材料中的 CeO_2 的含量低且分布均匀, 在 $\text{CeO}_2\text{-WO}_3$ 和纳米材料的 XRD 图谱中没有找到 CeO_2 的特征衍射峰, 同纯 WO_3 纳米材料对比 $\text{CeO}_2\text{-WO}_3$ 和样品中 WO_3 的特征峰没有发生偏移, 初步证明 Ce^{4+} 元素没有进入 WO_3 的晶格而影响衍射峰位置变化。同时, 未观察到其他特征峰, 证明了样品的纯度高。

2.2.3 $\text{CeO}_2\text{-WO}_3$ 复合纳米棒形貌结构 (SEM)

图 15 (a) (b) 为 180℃ 下, 水热反应 48h 合成的纯 WO_3 纳米棒的扫描电镜图, 所制备的纯 WO_3 纳米棒呈现较为规则的棒状结构, 在纳米棒的表面有小面积堆叠, 纳米棒的直径为 50-100 nm, 此外清晰的棒状边界、光滑的棒状表面, 表明该样品结晶性能良好。

图 15 (c) (d) 为 400 °C 下, 煅烧 120 min 得到的 5 wt% $\text{CeO}_{2-y}\text{-WO}_{3-x}$, 可以看出纳米棒的尺寸明显减小, 存在纳米棒断裂的现象, 且纳米棒表面呈现凹凸不平状, 出现大量小面积堆叠, 可以得出 WO_3 表面成功负载 CeO_2 。随负载量的增加, 我们可以在图 15 (e) (f) 中看出 10 wt% $\text{CeO}_{2-y}\text{-WO}_{3-x}$ 纳米棒的结构变得稍好起来, 纳米棒的边界变得清晰但表面依旧存在小面积堆叠且纳米棒尺寸大小不一, 直径大小为 50-100 nm, 图 15 (g) (f) 所反映的是同样在 400℃ 条件下, 煅烧 120 min 得到的 10 wt% $\text{CeO}_2\text{-WO}_3$, 与 5 wt% $\text{CeO}_{2-y}\text{-WO}_{3-x}$ 和 10 wt% $\text{CeO}_{2-y}\text{-WO}_{3-x}$ 样品比较, 该样品的纳米棒尺寸大小均等, 纳米棒边界清晰可见, 表面光滑, 少有堆叠出现, 但纳米棒表面的条纹状痕迹明显增加。由上述分析可知, 本实验条件下所制备的 $\text{CeO}_2\text{-WO}_3$ 系列样品为 CeO_2 纳米片与 WO_3 的纳米棒组成的复合异质结材料。

2.2.4 $\text{CeO}_2\text{-WO}_3$ 复合纳米片形貌结构 (SEM)

用扫描电镜分析了纯的 WO_3 、负载 2 wt% 的 $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ 、负载 5 wt% 的 $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ 的 SEM 图像。从图 16 (a) (b) 我们可以看到纯的 WO_3 纳米片的表面十分光滑, 纳米片的尺寸大小不一, 尺寸大小一般在 500 nm 以下, 厚度在 50 nm 左右, 在图 13 (c) (d) 中也可以看到, 负载了 2 wt% 的 CeO_2 后原本平滑的表面呈现多层状, 而且分散性较好, 与图 13 (a) 比较 WO_3 纳米片尺寸明显减小, 最小尺度约在 300 nm 以下, 继续增加负载量后, 在图 13 (e) (f) 中看出, 纳米片的尺寸再次减小, 约在 100 nm 以下, 且表面凹凸不平的现象更加明显。但同 2 wt% 不同的是, 5 wt% 的 $\text{CeO}_2\text{-WO}_3$ 分散性不好, 团聚在一起。SEM 图像证明了我们成功地将 CeO_2 负载在了 WO_3 表面, 随负载量的变化纳米片也发生了尺寸以及厚度等方面的变化。

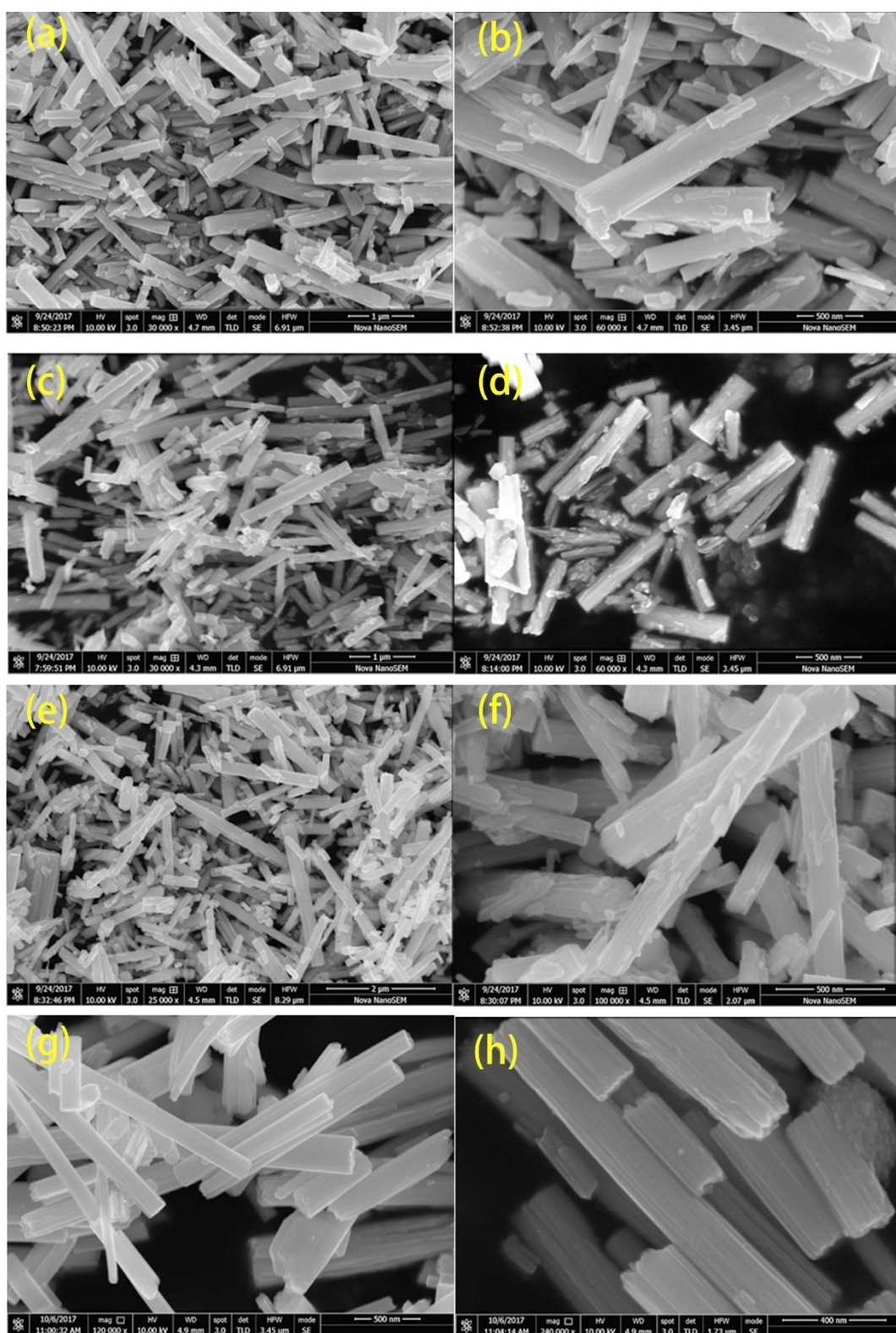


图 15 $\text{CeO}_2\text{-WO}_3$ 复合纳米棒的 SEM 图, 纯 WO_3 图(a), (b); 5 wt% $\text{CeO}_{2-y}\text{-WO}_{3-x}$ 图(c), (d); 10 wt% $\text{CeO}_{2-y}\text{-WO}_{3-x}$ 图(e), (f); 10 wt% $\text{CeO}_2\text{-WO}_3$ 图(g), (h)

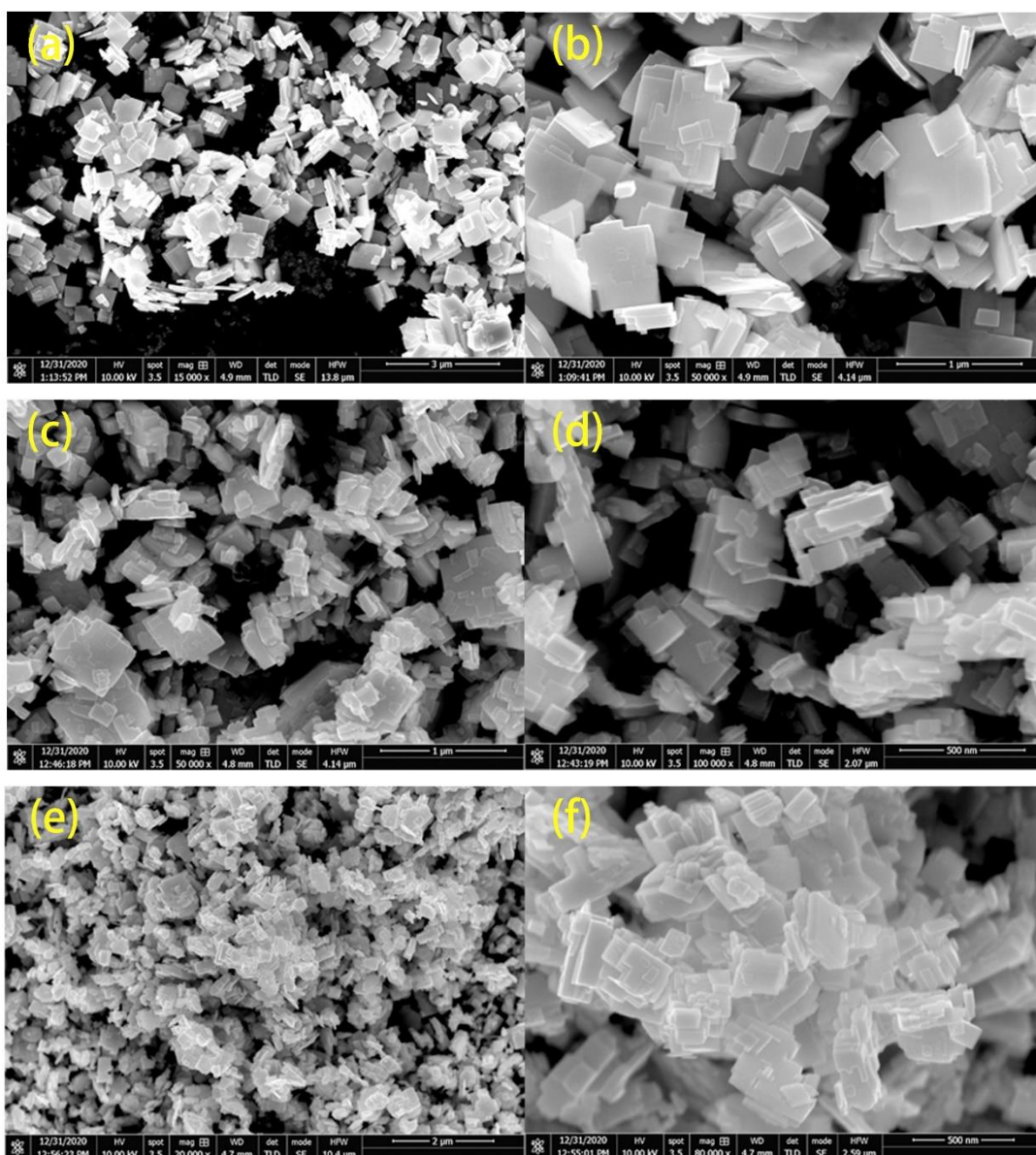


图 16 $\text{CeO}_2\text{-WO}_3$ 复合纳米片的 SEM 图，纯 WO_3 图(a)，(b)；2 wt% $\text{CeO}_2\text{-WO}_3$ 图(c)，(d)；5 wt% $\text{CeO}_2\text{-WO}_3$ 图(e)，(f)

2.2.5 光学性质

样品的太阳光吸收用 UV-vis 漫反射光谱(UV-vis DRS)进行说明，如图 17 所示。可以观察到纯 WO_3 在小于 450 nm 的波长下表现出了光学响应。可以看到经过氮气处理的 WO_{3-x} 和 $\text{CeO}_{2-y}\text{-WO}_{3-x}$ 同经过空气煅烧的 WO_3 和 $\text{CeO}_2\text{-WO}_3$ 相比对其对可见光的吸收能力增强。而较强的吸光能力保证了 $\text{CeO}_{2-y}\text{-WO}_{3-x}$ 在可见光照射下能够产生足够的光生电子空穴对，并在光催化反应中产生光热效应。吸收波段的红移和光学吸收能力的增强会促进 $\text{CeO}_{2-y}\text{-WO}_{3-x}$ 的可见光催化性能。

图 18 为 WO_3 、3 wt% Pt- WO_3 和 3 wt% Au- WO_3 纳米材料的紫外光吸收图谱。纯 WO_3 空纳米棒的吸收边缘为 450 nm。由于 Pt- WO_3 和 Au- WO_3 中 WO_3 为六方

单斜相，Pt-WO₃ 和 Au-WO₃ 纳米材料的吸收边缘为 415 nm。在 Au-WO₃ 中，Au 纳米颗粒在 500 ~ 600 nm 的吸收特征为 SPR 特征。在可见光区，Au-WO₃ 和 Pt-WO₃ 纳米材料的光吸收能力比 WO₃ 纳米材料强。

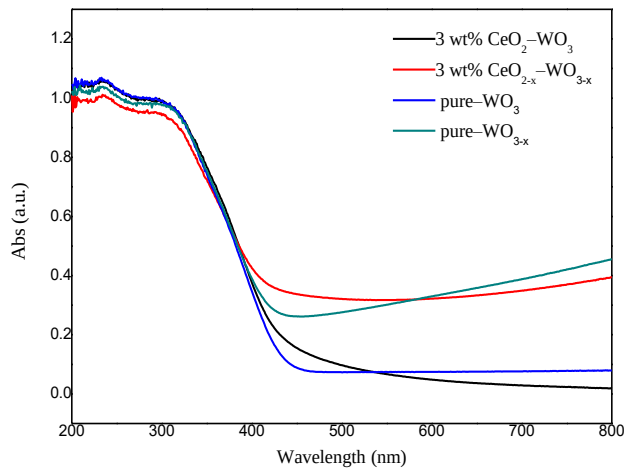


图 17 WO₃、WO_{3-x}、3 wt% CeO₂-WO₃ 和 3 wt% CeO_{2-y}-WO_{3-x} 纳米材料的紫外光吸收图谱

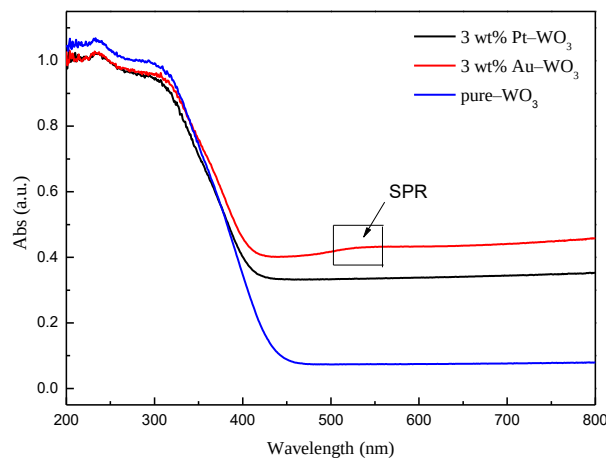


图 18 WO₃、3 wt% Pt-WO₃ 和 3 wt% Au-WO₃ 纳米材料的紫外光吸收图谱

2.3 催化性能

2.3.1 CeO₂-WO₃ 复合纳米棒光催化性能和氮氧气体催化性能

各取 50 mg 光催化剂样品分散在 50 ml 的玫瑰红水溶液（30 mg/L）中，辐照前超声处理 15 min，黑暗下搅拌 30 min，达到吸附-脱附平衡。在每个照射时间间隔取一次玫瑰红水溶液。遗憾的是，WO_{3-x}、3 wt% CeO_{2-y}-WO_{3-x}、3 wt% Pt-WO₃ 和 3 wt% Au-WO₃ 这四个样品，经过 1h 的催化反应后，玫瑰红水溶液颜色没有明显的变化，催化效果没有达到理想情况。

此外，在连续反应器中，在模拟可见光照射下（可见光照射强度为 420 nm）下，研究了 WO₃、WO_{3-x}、3 wt% CeO₂-WO₃ 和 3 wt% CeO_{2-y}-WO_{3-x} 复合光催化

剂在 ppb 水平下氧化去除 NO 地光催化活性，遗憾地发现，在辐照 30 min 后，对 NO 发生光解，但是不能稳定地氧化去除 NO，到实验后期，样品失活非常严重，同时，两次实验数据都未进行有效地保存。

2.3.2 CeO₂-WO₃ 复合纳米片乙醇气敏传感性能

在复合纳米片样品中加入几滴乙醇，将其磨成浆液，然后将浆液快速涂在 Ag-Pd 电极上。待乙醇蒸发后，所有传感器在空气气氛下 400 摄氏度煅烧 2 小时。

将制得得传感器放入 CGS-4TP 只能传感分析系统，用微型注射器将乙醇注入 1.8L 的测试室进行测试。保持腔内相对湿度稳定。并用探针固定并链接测试电极。

经过一系列的预实验可知，CeO₂-WO₃ 复合纳米片传感器的最佳工作温度在 375℃，测试在该工作温度下，三个传感器对不同浓度（50-1000ppm）的乙醇蒸汽的传感响应。在这里，我们定义气体传感响应（S）为 R_a 与 R_g 的比值，其中 R_g 是传感器在测试气体中的电阻，R_a 是传感器在空气中的电阻。如图 19 所示，各传感器响应值随着乙醇浓度的增加而增加，可以看到在 375℃ 的乙醇浓度下，纯 WO₃，2 wt% 和 5 wt% CeO₂-WO₃ 复合纳米片的响应值分别为 21.22；60.00；37.96，响应值提高了约 3 倍，可以确定，当 CeO₂ 与 WO₃ 的质量分数比等于 2 wt% 时，传感器对乙醇的传感响应达到最大值。众所周知，气体浓度与传感器响应之间的函数关系为： $S_g=1+a \cdot [C_g]^b$ (Eq.1)，其中 a, b 均为常数，当传感器表面所吸附的氧离子的形式不同，所表现出的 b 值也不同，若吸附的氧离子为 O⁻ 时，b 越接近 0.5；若吸附的氧离子为 O²⁻ 时，b 值接近 0.5。通过对方程 Eq.(1) 等号两边取对数，得到 $\log(S_g-1)=b \cdot \log(C_g)+\log(a)$ (Eq.2)，如图 19(b) 所示，计算出 $\log(S-1)$ 和 $\log(C_g)$ 关系的斜率值，得到 b，其中三个传感器的 b 值分别为 0.57、0.67 和 0.68，均接近于 0.5，因此，CeO₂-WO₃ 复合纳米片传感器表面吸附的氧离子形式为 O²⁻。

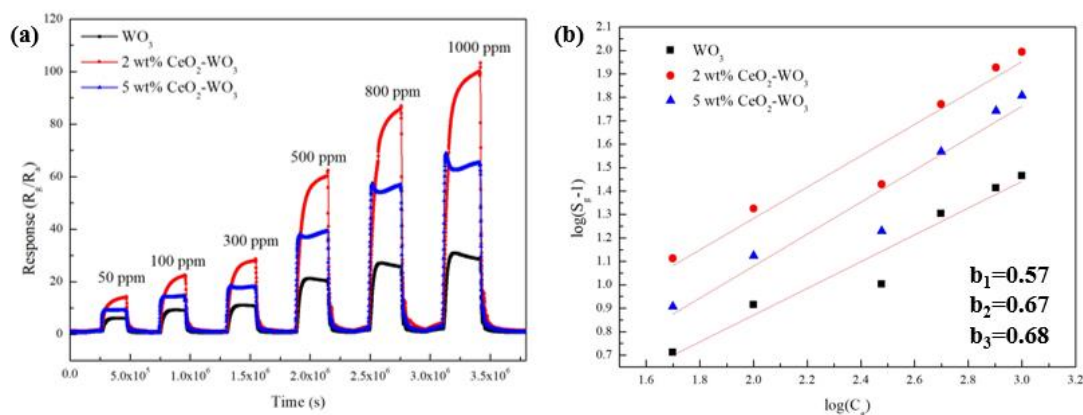


图 19 纯 WO₃ 和 2 wt%，5 wt% CeO₂-WO₃ 复合纳米片不同乙醇浓度气敏响应值

3. 讨论与分析

3.1 关于 CeO₂-WO₃ 复合纳米棒光催化性能低的讨论

通过一系列的光催化性能测试发现，CeO₂-WO₃ 复合纳米材料都没有明显的

效果。我们小组讨论后猜想可能由以下两个原因：

1. CeO_2 的含量过少，没有形成有效的异质结，光生电子空穴对复合率高；
2. WO_3 中的活性位点被覆盖。

Au/Pt/Pd-WO_3 纳米材料同样的对玫瑰红有机染料降解没有明显的效果。我们小组结合实验过程分析讨论认为：人为因素比较影响，在做光催化有机染料降解时，样品粉末没有充分研碎，经过通过搅拌，但在实验过程中发现有明显的大颗粒的沉淀，样品同有机染料接触不充分，光催化效果不明显。

3.2 关于 $\text{CeO}_2\text{-WO}_3$ 复合纳米片气敏传感机理的讨论

2 wt% $\text{CeO}_2\text{-WO}_3$ 复合纳米片相对于纯 WO_3 纳米片，其对乙醇的气敏传感性能有明显的提高，初步分析可归结于以下几个部分：

1.从 $\text{CeO}_2\text{-WO}_3$ 复合纳米片的 SEM 图中可以发现，2 wt% $\text{CeO}_2\text{-WO}_3$ 的复合纳米片相较于纯 WO_3 纳米片，有更“粗糙”的表面，比表面积比纯 WO_3 纳米片大，且复合纳米片的尺寸更小、更薄，可为乙醇气体反应提供更多的反应位点。而相对于 5 wt% $\text{CeO}_2\text{-WO}_3$ 复合纳米片，2 wt% 表现出的分散性更好，即使 5 wt% 有更小的尺寸，但是可以从低倍 SEM 图中看到，5 wt% 的大部分纳米片发生团聚行为，导致传感器表面反应位点减少，乙醇气体的传感响应值减小。

2.众所周知， WO_3 和 CeO_2 均为 n 型半导体，二者接触可形成 n-n 异质结，当二者费米能级达到平衡状态时，在界面处形成电子耗尽层。当传感器暴露在空气中时，在高温的环境下， WO_3 传感器将捕获 O_2 ， O_2 在 WO_3 传感器表面电离形成氧离子(O^{2-})，引入乙醇气体后，乙醇分子吸附在 WO_3 纳米片表面，与氧离子发生反应，反应释放的电子回到 $\text{CeO}_2\text{-WO}_3$ 复合纳米片上，电阻减小。形成的 n-n 异质结，可根据 WO_3 和 CeO_2 的费米能级高低，明确电子流动的方向，猜测电子从 CeO_2 流动到 WO_3 中，首先大量的电子同氧气反应形成吸附氧离子，后吸附氧离子与乙醇分子反应，为进一步确定 WO_3 同 CeO_2 费米能级的高低，需要做 UPS 测试。

4. 下一阶段计划

- 1.设置 CeO_2 的质量分数梯度：1 wt%、2 wt%、3 wt%，找到最佳质量分数比。
- 2.继续测试材料的气敏传感性能，针对乙醇、丙酮、甲醛、苯甲醛、氯水等气体的选择性测试，以及材料不同温度气敏响应。
- 3.测试材料的气敏传感性能与氮氧化物催化性能。
- 4.进行下一步结构表征，如 TEM、BET、XPS 等。

参考文献

- [1] 魏月琳.可见光响应型氧化钨基异质结构筑及光催化性能研究[D].华侨大学,2018.
- [2] 邵梓桥.三氧化钨及其复合材料的制备和光催化性能研究[D].东南大学,2018.

-
- [3] Yamazoe N, Shimanoe K. New Perspectives of Gas Sensor Technology. *Sensors and Actuators B Chemical*, 2009, 138(1):100-107.
- [4] P.T. Moseley. Progress in the development of semiconducting metal oxide gas sensors: a review. *Meas. Sci. Technol.*, 2017, 28:082001.
- [5] Tetsuro Seiyama, Akio Kato, Kiyoshi Fujiishi, Masanori Nagatani. A New Detector for Gaseous Components Using Semiconductive Thin Films. *Analytical Chemistry* 1962, 34 (11), 1502-1503.
- [6] Tetsuro. Seiyama, Shuichi. Kagawa. Study on a detector for gaseous components using semiconductive thin films. *Analytical Chemistry*, 1962, 38(8): 1 069-1 073.
- [7] T. Seiyama, K. Fueki, J. Shiokawa, S. Suzuki (Eds.), *Proceedings of International Meeting on Chemical Sensors*, Fukuoka, Japan, September 19-22, Kodansha Ltd., Tokyo (1983).
- [8] Tan T T Y, Yip C K, Beydoun D, Amal R. Effects of nano-Ag particles loading on TiO₂ photocatalytic reduction of selenate ions. *Chemical Engineering Journal*, 2003, 95(1-3):179-186.
- [9] Xinyuan Xu, Jinqiang Zhang, Shuaijun Wang, Zhengxin Yao, Hong Wu, Lei Shi, Yu Yin, Shaobin Wang, Hongqi Sun. Photocatalytic reforming of biomass for hydrogen production over ZnS nanoparticles modified carbon nitride nanosheets. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 555:22-30.
- [10] Zhao X, Zhang X, Han D, Niu L. Ag supported Z-scheme WO_{2.9}/g-C₃N₄ composite photocatalyst for photocatalytic degradation under visible light. *Applied Surface science*, 2019, 501:144258.
- [11] Xiaohong Yang, Haitao Fu, Wenwen Wang, Shixian Xiong, Dezhi Han, Zhiyong Deng, Xizhong An. Enhanced solar light photocatalytic performance based on a novel Au-WO₃@TiO₂ ternary core-shell nanostructures. *Applied Surface science*, 2019, 505:144631.
- [12] Choi W Y, Termin A, Hoffmann M.R. The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO₂: Correlation Between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics. *The Journal of Physical Chemistry*, 1994, 98(51):13669-13679.
- [13] Dong P, Xu N, Xu Y, Wang X. A study of Pt/WO₃-carrier catalysts for photocatalytic purification of NO gas. *Catalysis Communications*, 2016, 84:142-146.
- [14] Sun S, Wang W, Zeng S, Shang M, Zhang L. Preparation of ordered mesoporous Ag/WO₃ and its highly efficient degradation of acetaldehyde under visible-light irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 178(1-3):427-433.
- [15] Zumin, Wang, Ranbo. Hollow Micro/Nanostructured Ceria-Based Materials: Synthetic Strategies and Versatile Applications. *Advanced Materials*, 2018.
- [16] Issarapanacheewin S, Wetchakun K, Phanichphant S, Kangwansupamonkon W. A novel CeO₂/Bi₂WO₆ composite with highly enhanced photocatalytic activity. *Materials Letters*, 2015, 156:28-31.
- [17] Ryoji Asahi, Takeshi Morikawa, Hiroshi Irie, Takeshi Ohwaki. Nitrogen-Doped Titanium Dioxide as Visible-Light-Sensitive Photocatalyst: Designs, Developments, and Prospects. *Chemical Reviews*, 2014, 114: 9824-9852.
- [18] Isaac Justicia, Pablo Ordejón, Gabriel. Canto, Jose Luis Mozos, Jordi Fraxedas, Giovanni A. Battiston, Rosalba Gerbasi, Albert. Figueras. Designed Self-Doped Titanium Oxide Thin Films for Efficient Visible-Light Photocatalysis. *Advanced Materials*, 2002, 14:1399-1402.
- [19] Guangcheng Xi, Jinhua Ye, Qiang Ma, Ning Su, Hua Bai, Chao Wang. In situ growth of metal particles on 3D urchin-like WO₃ nanostructures. *J. Am. Chem. Soc.*,

2012, 134:6508-6511.

[20] Jiajia Song, Zhen-Feng Huang, Lun Pan, Ji-Jun Zou, Xiangwen Zhang, Li Wang. Oxygen-deficient tungsten oxide as versatile and efficient hydrogenation catalyst. *ACS Catal.*, 2015, 5(11):6594-6599.

[21] Zhu L, Zhang Z, Ke X, Wang J, Perepezko J, Sui M. WO₂ triggered nucleation and growth of ultra-long W₁₈O₄₉ structures, from nanobundles to single-crystalline microrod. *Acta Materialia*, 2018, 148:55-62.

[22] Hefeng Cheng, Miriam Klapproth, Anton Sagaltchik, Shuang Lia Arne Thomas. Ordered mesoporous WO_{2.83}: selective reduction synthesis, exceptional localized surface plasmon resonance and enhanced hydrogen evolution reaction activity. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6: 2249-2256.

[23] Chongshen Guo, Shu Yin, Yunfang Huang, Qiang Dong, Tsugio Sato. Synthesis of W₁₈O₄₉ Nanorod via Ammonium Tungsten Oxide and Its Interesting Optical Properties. *Langmuir* 2011, 27: 12172-12178.

[24] Shikui Han, Xuyong Yang, Yihan Zhu, Chaoliang Tan, Xiao Zhang, Junze Chen, Ying Huang, Bo Chen, Zhimin Luo, Qinglang Ma, Melinda Sindoro, Hao Zhang, Xiaoying Qi, Hai Li, Xiao Huang, Wei Huang, Xiao Wei Sun, Yu Han, Hua Zhang. Synthesis of WO_n-WX₂ (n=2.7, 2.9; X=S, Se) Heterostructures for Highly Efficient Green Quantum Dot Light - Emitting Diodes. *Angewandte Chemie*, 2017, 129:10622-10626.

[25] Hefeng Cheng, Miriam Klapproth, Anton Sagaltchik, Shuang Lia Arne Thomas. Ordered mesoporous WO_{2.83}: selective reduction synthesis, exceptional localized surface plasmon resonance and enhanced hydrogen evolution reaction activity. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6:2249-2256.

[26] Chengyang Feng, Lin Tang, Yaocheng Deng, Jiajia Wang, Wangwang Tang, Yani Liu, Zhaoming Chen, Jiangfang Yu, Jingjing Wang, Qinghua Liang. Synthesis of branched WO₃@W₁₈O₄₉ homojunction with enhanced interfacial charge separation and full-spectrum photocatalytic performance. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 389.

[27] Taejong Paik, Matteo Cargnello, Thomas R. Gordon, Sen Zhang, Hongseok Yun, Jennifer D. Lee, Ho Young Woo, Soong Ju Oh, Cherie R. Kagan, Paolo Fornasiero, Christopher B. Murray. Photocatalytic Hydrogen Evolution from Sub-Stoichiometric Colloidal WO_{3-x} Nanowires. *ACS Energy Letters*, 2018, 3(8):1904-1910.

[28] Y. Jin, D.H. Keum, S.J. An, J. Kim, H.S. Lee, Y.H. Lee. A van der waals homojunction: Ideal p-n diode behavior in MoSe₂, *Adv. Mater.*, 2015, 27(37):5540.

[31] Y.C. Chen, K.H. Yang, C.Y. Huang, Z.J. Wu, Y.K. Hsu, Overall photoelectrochemical water splitting at low applied potential over ZnO quantum dots/nanorods homojunction, *Chem. Eng. J.*, 2019, 368:746-753.

附录（各个部分分工情况）

1.引言部分

1.1 半导体光催化降解有机物原理 （吴）

1.2 半导体气体传感器 （胡）

1.3WO₃ 的特点 （吴）

1.4 光催化的改性策略 （胡）

1.4.1 贵金属掺杂改性 （胡）

1.4.2 复合半导体 （李）

1.4.2.1 二氧化铈的物理化学性质 （李）

1.4.2.2 二氧化铈的晶胞结构 （李）

1.4.2.3 二氧化铈的能带结构 （李）

1.4.3 钨氧化物 （曹）

2.实验

2.1 合成

2.1.1 水热法合成 WO₃ 纳米棒 （李）

2.1.2 水热法合成 WO₃ 纳米片 （胡）

2.1.3CeO₂-WO₃ 复合纳米材料和 CeO₂-y-WO₃-x 复合纳米材料的制备 （胡）

2.1.4 贵金属 Au、Pd、Pb 负载的 WO₃ 复合纳米材料的制备 （胡）

2.1.5 水热法合成 CeO₂-WO₃ 复合纳米片 （胡）

2.2 表征

2.2.1 XRD 表征 CeO₂-WO₃ 复合纳米棒晶体结构和表面组成 （曹）

2.2.2 XRD 表征 CeO₂-WO₃ 复合纳米片晶体结构和表面组成 （李）

2.2.4 CeO₂-WO₃ 复合纳米棒形貌结构（SEM）（李）

2.2.4 CeO₂-WO₃ 复合纳米片形貌结构（SEM）（李）

2.2.5 光学性质 （曹）

2.3 催化性能

2.3.1CeO₂-WO₃ 复合纳米棒光催化性能和氮氧气体催化性能 （曹）

2.3.2CeO₂-WO₃ 复合纳米片乙醇气敏传感性能 （曹）

3. 讨论与分析

3.1 关于 CeO₂-WO₃ 复合纳米棒光催化性能低的讨论 （曹）

3.2 关于 CeO₂-WO₃ 复合纳米片气敏传感机理的讨论 （曹）

4. 下一阶段计划 （曹）

参考文献 （胡）

整合修改：曹、胡