

WO₃/TiO₂ 纳米棒复合材料的制备及其光催化活性

刘 阳¹, 王 晟¹, 王 骐¹, 许章炼¹, 陈文兴¹, 蒋 杰², 韦坚红²

¹浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 浙江杭州 310018

²杭州市化工研究院有限公司, 浙江杭州 310014

摘要: 以纳米 TiO₂ (P25) 为前驱体, 采用水热-煅烧法制备了具有大比表面积和高紫外光催化活性的 TiO₂ 纳米棒 (TiO₂-NRs), 并考察了热处理温度对其形貌、晶型、比表面积及光催化活性的影响. 以 400 °C 热处理制得的 TiO₂-NRs 为载体, 采用溶胶-凝胶法制得负载型 WO₃/TiO₂-NRs 复合光催化剂, 并使用透射电镜、X 射线衍射和 X 射线电子能谱等手段对其进行了表征. 结果表明, WO₃ 负载量为 2% 时, WO₃/TiO₂-NRs 的光催化活性是 P25 的 5 倍. 对 1 × 10⁻⁵ mol/L 罗丹明 B 溶液的脱色反应结果表明, 该催化剂具有高速染料脱色特性. 同时对光催化机理进行了探讨.

关键词: 三氧化钨; 二氧化钛; 钨酸钠; 罗丹明 B; 光催化; 纳米棒

中图分类号: O643

文献标识码: A

Preparation of WO₃/TiO₂ Nanorod Composites and Its Photocatalytic Activity

LIU Yang¹, WANG Sheng^{1,*}, WANG Tao¹, XU Zhanglian¹, CHEN Wenxing¹, JIANG Jie², WEI Jianhong²

¹Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology of the Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, Zhejiang, China

²Hangzhou Research Institute of Chemical Technology. Ltd. Co, Hangzhou 310014, Zhejiang, China

Abstract: TiO₂ nanorods (TiO₂-NRs) with high specific surface area and excellent photoactivity were prepared by a hydrothermo-calcination method with TiO₂ (P25) precursor. The effects of calcination temperature on the morphology, crystallization, specific surface area, and photocatalytic activity of TiO₂-NRs were investigated. The TiO₂-NRs sample calcined at 400 °C had the highest photocatalytic activity and was used as the support to deposit WO₃ nanoparticles by a sol-gel method to prepare the supported composite photocatalyst (WO₃/TiO₂-NRs). The photocatalyst samples were characterized by transmission electron microscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy, and X-ray diffraction. The photocatalytic activity evaluation exhibited that the 2%WO₃/TiO₂-NRs sample had the highest activity, which was 5 times that of P25. The decolorization experiment for rhodamine B solution (1 × 10⁻⁵ mol/L) indicated its excellent decolorization performance. The reaction mechanism over the composite catalyst was discussed.

Key words: tungsten trioxide; titanium dioxide; sodium tungstate; rhodamine B; photocatalysis; nanorod

TiO₂ 因氧化能力强、催化活性高、物化性质稳定, 且价廉、无毒等优点, 广泛应用于废水处理^[1]、空气净化^[2]和杀菌自洁^[3]等光催化领域. 但 TiO₂ 能带高, 只能被 $\lambda < 387.5$ nm 的紫外光激发, 而紫外光仅占太阳光的 3%~5%, 因而太阳光利用效率偏低. 同时, TiO₂ 表面的光生电子-空穴容易复合, 从而导致其光催化效率降低. 因此, 人们通过改性使 TiO₂ 吸收光波

长扩大到可见光区以提高太阳光利用率, 或通过抑制电子-空穴再结合来提高光生电子-空穴的分离效率, 从而提高光催化效率^[4~12]. 研究表明, CdS^[4,5], SnO₂^[6], WO₃^[7~11] 和 ZrO₂^[12] 等半导体复合改性是拓宽催化剂光吸收范围和促进电荷分离的有效方法.

光催化活性与催化剂的比表面积及形貌有着直接的关系. 例如, 纳米棒、纳米线、纳米片和纳米管

收稿日期: 2009-10-22.

联系人: 王 晟. Tel/Fax: (0571)86843624; E-mail: wangsheng571@hotmail.com

基金来源: 长江学者和创新团队发展计划 (PCSIRT, IRT0654); 国家自然科学基金 (50802088); 浙江省钱江人才计划 (2008R10019); 浙江省自然科学基金 (Y-406285, Y-4080392); 杭州市科研院所产业化基金 (20080734N10); 浙江理工大学科研启动基金 (0601064-Y, 0601293-Y).

等材料因具有独特的纳米形态和较大的比表面积,表现出比纳米粒子更优越的光电性能^[13~18].

因此,我们始终从材料的比表面积和形貌入手,以获得更高光催化活性的催化剂^[19,20]. 本文首先通过水热-煅烧法制备了具有大比表面积和高紫外光催化活性的 TiO₂ 纳米棒 (TiO₂-NRs), 再以此为载体, 采用溶胶-凝胶法制得负载型 WO₃/TiO₂-NRs 复合光催化剂, 考察了其光催化性能, 并对其光催化机理进行了探讨.

1 实验部分

1.1 WO₃/TiO₂-NRs 的制备

参考文献[18]制备钛酸纳米管. 将 0.6 g TiO₂ (P25, 德国 Degussa 公司) 纳米粒子加入到 60 ml NaOH 溶液 (10 mol/L) 中超声分散 30 min, 避光搅拌 12 h 后移至带聚四氟乙烯内衬的不锈钢水热反应釜中, 于 150 °C 反应 48 h. 离心分离后将沉淀物用超纯水洗至中性, 用 0.01 mol/L HCl 溶液洗涤, 再用超纯水洗至中性. 样品经离心后, 于 80 °C 真空干燥, 即得钛酸纳米管. 将钛酸纳米管于 400 °C 焙烧 2 h, 即得 TiO₂-NRs 载体.

用 30 ml 钨酸钠水溶液浸渍 TiO₂-NRs, 超声振荡 2 h. 在搅拌状态下, 缓慢滴加一定量盐酸 (0.2 mol/L), 避光反应 12 h. 再用超纯水和无水乙醇洗涤, 于 80 °C 真空干燥后, 再在 400 °C 焙烧 2 h, 即制得 WO₃/TiO₂-NRs 催化剂.

1.2 催化剂的表征

催化剂的形貌在 JEM-2010 型透射电子显微镜 (TEM) (日本电子公司) 上观测. 样品的元素组成采用 INGA-Energy 200 型电子能谱 (EDS) 仪 (英国 Oxford 公司) 测定. 样品的晶型在 X'TRA 型 X 射线多晶粉末衍射 (XRD) 仪 (美国热电 ARL 公司) 上分析. 样品

的比表面积在 Tristar 3000 型全自动比表面积和孔隙度分析仪 (美国 Micromeritics 公司) 上测定. 有机染料降解前后的紫外-可见吸收光谱 (UV-Vis) 使用紫外-可见光谱仪 (日立 U-3010) 测量. 使用 6890N 型气相色谱仪 (美国 Agilent 公司) 检测催化剂矿化有机物释放 CO₂ 的量.

1.3 催化剂的活性评价

光催化反应在光化学反应仪 (南京胥江机电厂) 中进行. 500 W 高压汞灯垂直放置于反应仪中央的石英冷凝井中, 其外围装有可水浴调节温度的圆形试管架, 以保证反应试管等距离直立并平行于反应光源, 保持光源照射的一致性; 在反应仪底部装有磁力搅拌装置, 均匀搅拌. 催化剂用量均为 40 mg, 矿化分解有机溶液用量为 4 ml, 脱色反应测试有机溶液用量为 10 ml, 采用体积为 55 ml 的 Pyrex 试管.

2 结果与讨论

2.1 热处理温度对催化剂形貌及其光催化活性的影响

图 1 为不同温度热处理后钛酸纳米管的 TEM 照片. 由图可以看出, P25 经过水热反应、酸洗、水洗和干燥后获得了管径为 4~7 nm, 管长约数百纳米的纳米管结构. 但是, 研究表明, 通过上述处理获得的主要为无定形钛酸纳米管, 不具有光催化活性^[20,21]. 由于光催化活性与 TiO₂ 结晶度紧密相关, 因此必须对其进行热处理使其晶化. 可以看出, 经 300 °C 热处理 2 h 后, 纳米管发生坍塌和扭曲; 当处理温度升高到 400 °C 时, 管结构基本消失, 此时形成了长度较长的实心纳米棒状结构. 继续升高热处理温度至 500 °C 时, 纳米棒发生断裂形成短棒, 长/径比明显减小, 形成米粒状的纳米结构. 同时纳米棒明显变粗, 这可能是由于随着热处理温度的升高, 纳米棒间发生融

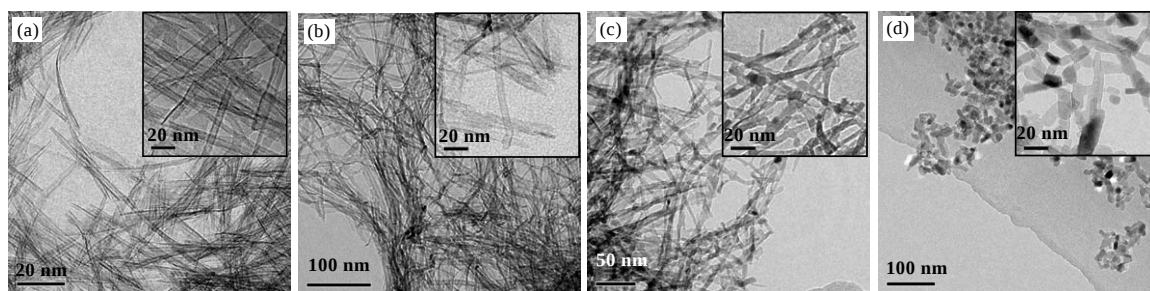


图 1 不同温度热处理后样品的 TEM 照片

Fig. 1. TEM images of the samples calcined at different temperatures. (a) 80 °C; (b) 300 °C; (c) 400 °C; (d) 500 °C.

合所致.

图 2 为不同温度热处理后钛酸纳米管的 XRD 谱. 由图可见, 热处理前的钛酸纳米管基本上呈无定形态. 当热处理温度为 300°C 时, 样品中开始出现锐钛矿相, 但结晶度较低. 经 400°C 热处理后, 样品 XRD 谱上出现尖锐的锐钛矿相特征峰 (JCPDS, 21-1272), 结晶度明显提高; 当热处理温度升高到 500 和 600°C 时, 样品结晶度仅略有升高, 因此, 可以推测样品的主要结晶温度应在 400°C .

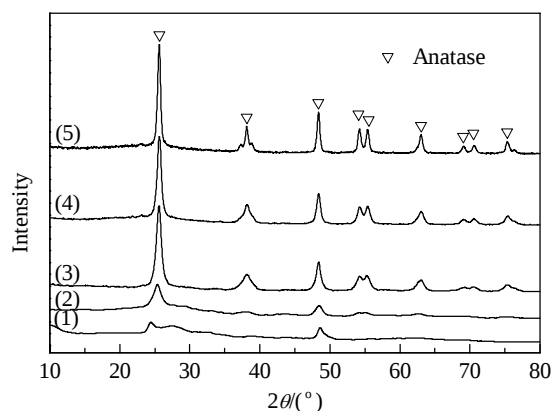


图 2 不同温度热处理后钛酸纳米管样品的 XRD 谱

Fig. 2. XRD patterns of the titanate nanotube samples calcined at different temperatures. (1) 80°C ; (2) 300°C ; (3) 400°C ; (4) 500°C ; (5) 600°C .

表 1 为不同温度热处理钛酸纳米管的比表面积. 由表可见, 随着热处理温度的上升, 材料的比表面积大幅度减小. 当热处理温度为 600°C 时, 材料的比表面积与 P25 相近.

表 1 不同温度热处理后钛酸纳米管样品的比表面积

Table 1 Specific surface area of the titanate nanotube samples calcined at different temperatures.

Annealing temperature ($^\circ\text{C}$)	$A_{\text{BET}}/(\text{m}^2/\text{g})$
P25	35.9
80	320.2
300	310.6
400	233.6
500	149.8
600	56.9

图 3 为不同温度热处理后钛酸纳米管样品的光催化活性 (以分解 5% (体积分数) 的乙酸后所释放的 CO_2 为指标). 由图可见, 未经热处理的钛酸纳米管 (即图中 80°C 干燥样品) 自身不具有光催化活性, 经 300°C 热处理后, 样品虽然表现出一定光催化活性,

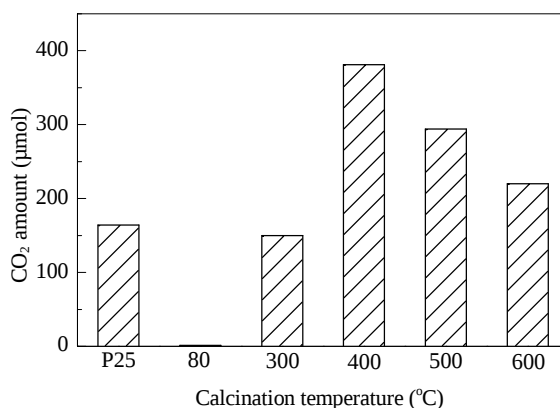


图 3 不同温度热处理后钛酸纳米管样品的光催化活性

Fig. 3. Photocatalytic activity of the titanate nanotube samples calcined at different temperatures. Reaction conditions: 40 mg catalyst, 4 ml 0.9 mol/L acetic acid, 500 W UV light, 25°C .

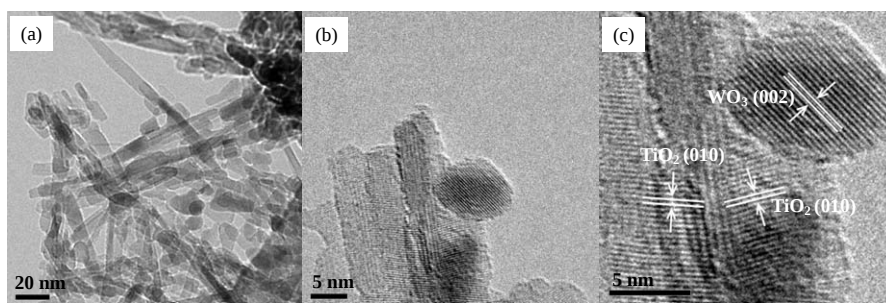
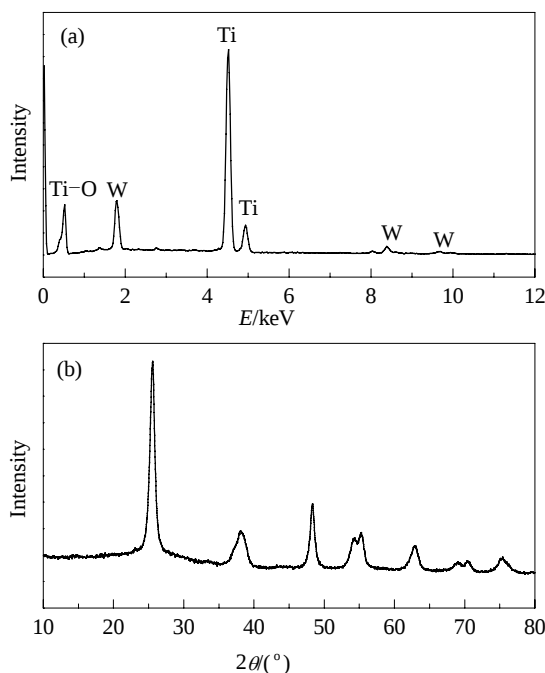
但仍低于 P25; 当热处理温度升至 400°C 时, 钛酸纳米管表现出最高的光催化活性, 约是 P25 的 2.5 倍; 然而, 当继续升高温度时, 其光催化活性反而逐渐降低. 这可能是由于光催化活性与催化剂诸多物性, 尤其是晶型和比表面积密切相关. 当 300°C 热处理时, 材料比表面积较大, 但没有形成较好的锐钛矿晶型, 所以光催化活性较低; 400°C 热处理后, TiO_2 结晶度较高且仍具有较大的比表面积, 有利于吸附有机物, 因而光催化活性较高. 继续升高温度时, 虽然其结晶度略有提高, 有利于光催化反应, 但大长/径比的纳米棒断裂融合成为粗短的纳米棒, 导致比表面积的快速减小, 从而导致光催化活性降低. 因此, 本文选用 400°C 热处理后的纳米棒作为复合材料的载体.

2.2 WO_3/TiO_2 -NRs 的物性

图 4 为 WO_3/TiO_2 -NRs 样品的 TEM 照片. 由图可见, 在 TiO_2 -NRs 表面纳米粒子的平均粒径为 5 nm 左右; 由局部放大图 4(c) 可见, 样品中的晶面间距分别与锐钛矿型 TiO_2 (JCPDS: 21-1272) 的 (010) 晶面和单斜 WO_3 (JCPDS: 83-0950) 的 (002) 晶面间距相吻合. 由图 5(a) 的电子能谱图可知, 该复合纳米材料中只含有 W, O 和 Ti 元素. 然而在其 XRD 谱中 (图 5(b)) 并没有发现 WO_3 的特征衍射峰, 这表明 WO_3 高度分散于载体上^[7,22].

2.3 WO_3/TiO_2 -NRs 的光催化活性

WO_3/TiO_2 -NRs 的活性通过光催化分解 5% 甲醇溶液和 $5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 罗丹明 B 溶液所释放的 CO_2 量进行评价, 结果分别见图 6 和图 7. 由图 6 可知, 经

图 4 $\text{WO}_3/\text{TiO}_2\text{-NRs}$ 样品 TEM 照片Fig. 4. TEM images of the $\text{WO}_3/\text{TiO}_2\text{-NRs}$ composite sample.图 5 $\text{WO}_3/\text{TiO}_2\text{-NRs}$ 样品的电子能谱和 XRD 谱Fig. 5. EDS spectrum (a) and XRD pattern (b) of the $\text{WO}_3/\text{TiO}_2\text{-NRs}$ composite sample.

400 °C 热处理的 $\text{TiO}_2\text{-NRs}$ 分解甲醇的光催化活性约为商用 P25 的 2.5 倍。 WO_3 负载量增加到 2% 时, 样品光催化活性最高, 为 P25 的 5 倍。 当 WO_3 负载量继续增加时, 样品的光催化活性反而有所下降。

同样的现象也出现在 $\text{WO}_3/\text{TiO}_2\text{-NRs}$ 光催化降解罗丹明 B 的过程中 (图 7)。 2% $\text{WO}_3/\text{TiO}_2\text{-NRs}$ 样品光催化活性最高。 当 WO_3 负载量继续增加时, 催化剂的光催化活性开始下降。 由于罗丹明 B 的结构比甲醇复杂, 与光催化分解甲醇水溶液相比, 其活性低一个数量级。

值得注意的是, 在罗丹明 B 溶液光催化降解脱色实验 (图略) 中发现, 光照仅 3 min 后, 2% $\text{WO}_3/\text{TiO}_2\text{-NRs}$

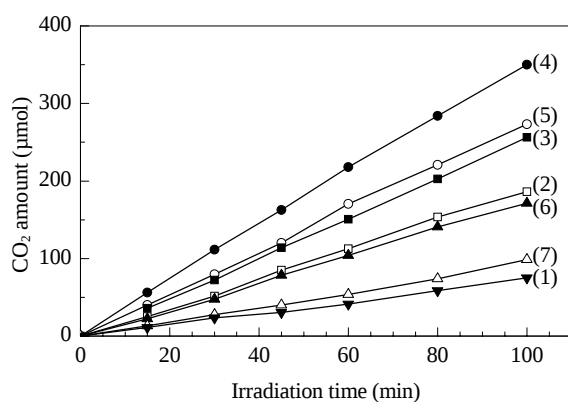
图 6 WO_3 负载量对 $\text{WO}_3/\text{TiO}_2\text{-NRs}$ 光催化分解甲醇性能的影响

Fig. 6. The effect of WO_3 loading on photocatalytic degradation of methanol over $\text{WO}_3/\text{TiO}_2\text{-NRs}$. (1) P25; (2) $\text{TiO}_2\text{-NRs}$; (3) 1% $\text{WO}_3/\text{TiO}_2\text{-NRs}$; (4) 2% $\text{WO}_3/\text{TiO}_2\text{-NRs}$; (5) 5% $\text{WO}_3/\text{TiO}_2\text{-NRs}$; (6) 7% $\text{WO}_3/\text{TiO}_2\text{-NRs}$; (7) 10% $\text{WO}_3/\text{TiO}_2\text{-NRs}$. Reaction conditions: 40 mg catalyst, 4 ml methanol/ H_2O solution (volume ratio = 1), 500 W UV light, 25 °C.

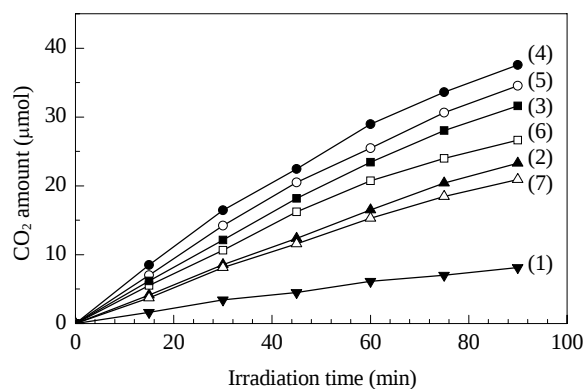
图 7 WO_3 负载量对 $\text{WO}_3/\text{TiO}_2\text{-NRs}$ 光催化降解罗丹明 B 性能的影响

Fig. 7. The effect of WO_3 loading on photocatalytic degradation of RhB over $\text{WO}_3/\text{TiO}_2\text{-NRs}$. (1) P25; (2) $\text{TiO}_2\text{-NRs}$; (3) 1% $\text{WO}_3/\text{TiO}_2\text{-NRs}$; (4) 2% $\text{WO}_3/\text{TiO}_2\text{-NRs}$; (5) 5% $\text{WO}_3/\text{TiO}_2\text{-NRs}$; (6) 7% $\text{WO}_3/\text{TiO}_2\text{-NRs}$; (7) 10% $\text{WO}_3/\text{TiO}_2\text{-NRs}$. Reaction conditions: 40 mg catalyst, 5×10^{-4} mol/L RhB solution, 500 W UV light, 25 °C.

TiO_2 -NRs 即可获得理想的脱色效果. 经 WO_3 改性后, 材料的比表面积仍较大, 因而表现出有较强的光催化能力.

图 8 为 WO_3/TiO_2 -NRs 的光催化机理. 如图所示, 当适量的 WO_3 负载于 TiO_2 -NRs 表面时, 催化剂受光能激发, TiO_2 -NRs 和 WO_3 会同时发生电子跃迁, 由于二者价带和导带能级的差异, TiO_2 -NRs 导带上的电子会转移至能级较低的 WO_3 导带上, 而空穴则聚集在能级较高的 TiO_2 -NRs 价带上, 促进彼此光生电子-空穴的有效分离, 提高了电子和空穴的分离效率, 从而提高了光催化活性. 当 WO_3 负载量超过一定限度时, 过多的粒子会破坏 WO_3 在 TiO_2 表面的分散, 反而成为电子和空穴的复合中心, 使得光生电子-空穴分离效率降低, 故样品的活性有所降低^[6~8].

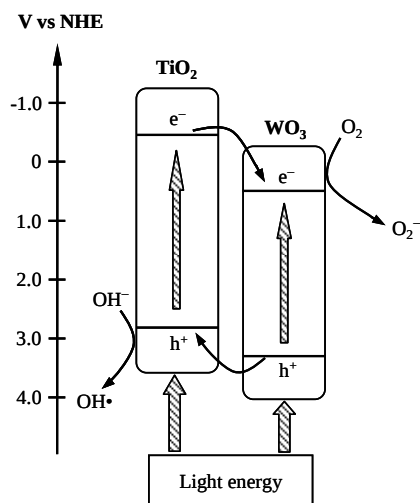


图 8 WO_3/TiO_2 -NRs 的光催化机理

Fig. 8. The photocatalytic mechanism for WO_3/TiO_2 -NRs composite system.

我们曾试图通过负载 WO_3 获得具有高可见光催化活性的光催化剂. 尽管 WO_3 的负载可使 WO_3/TiO_2 -NRs 在可见光区有响应, 但其总体光催化活性明显降低. 可望通过开发更小尺寸纳米粒子均匀分散负载技术和多元复合型纳米光催化材料等来提高光催化活性.

3 结论

探讨了 TiO_2 性状 (晶型、形状和表面状态等) 和 WO_3 掺杂对其光催化活性的共同影响, 并获得了 5

倍于 P25 型 TiO_2 光催化活性的纳米材料 (WO_3/TiO_2 -NRs). 各种光催化活性影响因素共同作用的复杂性虽然使得人们难以掌握其规律, 但也为研究带来了无限的可能性. 它们之间的结合, 其光催化机理是相减, 还是相加, 甚至是相乘, 将是我们今后研究的重点.

参 考 文 献

- 王怡中. 催化学报 (Wang Y Zh. *Chin J Catal*), 2000, **21**: 327
- 张建臣, 郭坤敏, 马兰, 赵红阳. 催化学报 (Zhang J Ch, Guo K M, Ma L, Zhao H Y. *Chin J Catal*), 2006, **27**: 853
- 曾炽涛, 陈爱平, 陈爱华, 刘伟, 戴智铭. 催化学报 (Zeng Zh T, Chen A P, Chen A H, Liu W, Dai Zh M. *Chin J Catal*), 2003, **24**: 520
- Spanhel L, Weller H, Henglein A. *J Am Chem Soc*, 1987, **109**: 6632
- Gopidas K R, Bohorquez M, Kamat P V. *J Phys Chem*, 1990, **94**: 6435
- Vinodgopal K, Kamat P V. *Environ Sci Technol*, 1995, **29**: 841
- Chen S F, Chen L, Gao S, Cao G Y. *Powder Technol*, 2005, **160**: 198
- Tian H, Ma J F, Li K, Li J J. *Mater Chem Phys*, 2008, **112**: 47
- Song KY, Park M K, Kwon YT, Lee H W, Chung W J, Lee W I. *Chem Mater*, 2001, **13**: 2349
- Puddu V, Mokaya R, Pum G L. *Chem Commun*, 2007: 4749
- Kwon Y T, Song K Y, Lee W I, Choi G J, Do Y R. *J Catal*, 2000, **191**: 192
- Fu X, Clark L A, Yang Q, Anderson M A. *Environ Sci Technol*, 1996, **30**: 647
- Zhu H Y, Lan Y, Gao X P, Ringer S P, Zheng Z F, Song D Y, Zhao J C. *J Am Chem Soc*, 2005, **127**: 6730
- Nian J N, Teng H. *J Phys Chem B*, 2006, **110**: 4193
- Peng C W, Ke T Y, Brohan L, Richard-Plouet M, Huang J C, Puzenat E, Chiu H T, Lee C Y. *Chem Mater*, 2008, **20**: 2426
- Huang J Q, Huang Z, Guo W, Wang M L, Cao Y G, Hong M C. *Cryst Growth Des*, 2008, **8**: 2444
- Tsai C C, Teng H. *Langmuir*, 2008, **24**: 3434
- Kasuga T, Hiramatsu M, Hoson A, Sekino T, Niihara K. *Adv Mater*, 1999, **11**: 1307
- Wang Sh, Wang T, Chen W X, Hori T. *Chem Commun*, 2008: 3756
- Wang T, Wang Sh, Chen W X, Wang W, Xu Zh L, Liu Y, Hori T. *J Mater Chem*, 2009, **19**: 4692
- Ratanatawanate C, Xiong C, Balkus K J Jr. *ACS Nano*, 2008, **2**: 1682
- Yang X L, Dai W L, Guo C W, Chen H, Cao Y, Li H X, He H Y, Fan K N. *J Catal*, 2005, **234**: 438