

Influence of Hydrothermal Duration on Photocatalytic Property of Nano WO₃

Xianghui Zhang

College of Physics and Electronic Information, Luoyang Normal University, Luoyang Henan
Email: zxhlynu@163.com

Received: Jul. 6th, 2016; accepted: Jul. 20th, 2016; published: Jul. 27th, 2016

Copyright © 2016 by author and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

The monoclinic nano WO₃ were prepared by hydrothermal method. The phase structure of the as-prepared samples was characterized by X-ray powder diffraction (XRD). The effect of reaction time on the photocatalytic activity of the prepared WO₃ samples was analyzed on UV-Vis spectrophotometer. The results show that the WO₃ sample synthesized at 110°C for 14 h has the highest photocatalytic activity. Under the 500 W Xe lamp irradiation, the degradation rate for MB within 120 min reached 95%, showing superior photocatalytic properties.

Keywords

Hydrothermal Duration, Nano WO₃, Photocatalytic Activity, Methylene Blue

水热合成时间对纳米WO₃光催化性能的影响

张相辉

洛阳师范学院物理与电子信息学院, 河南 洛阳
Email: zxhlynu@163.com

收稿日期: 2016年7月6日; 录用日期: 2016年7月20日; 发布日期: 2016年7月27日

摘要

采用水热法, 通过控制反应时间合成了单斜相的纳米WO₃粉体。使用X射线粉末衍射仪对产物的物相结

构进行表征,并通过紫外-可见分光光度计分析纳米 WO_3 光降解亚甲基蓝(MB)实验来研究水热反应时间对所制备的纳米 WO_3 光催化活性的影响。结果表明:水热条件下,反应温度为 110°C 时,反应时间为 14 h 的纳米 WO_3 样品具有最好的光催化活性,在 500 W 氙灯照射 120 min 后对MB的降解率达到了 95% ,显示了其优良的光催化性能。

关键词

水热时间, 纳米 WO_3 , 光催化性能, 亚甲基蓝

1. 引言

随着现代工业的快速发展,大量工业“三废”特别是工业废水中的有机染料已经对环境造成巨大的破坏。因此,世界各国对于环境保护日益重视,并积极探索解决环境污染问题的技术。自20世纪70年代以来,光催化技术便在水分解制氢和有机污染物降解方面显示出重要的应用前景[1][2]。因其具有能耗低、运作条件温和、能够深度净化污染物且无二次污染物等优点[3],光催化技术近年来受到人们越来越多的关注。

光催化技术的核心是光催化剂。迄今为止,包括氧化物、硫化物和聚合物在内各种各样的光催化剂都被用于处理环境污染问题,如 TiO_2 [4]、 ZnO [5]、 WO_3 [6]、 BiVO_4 [7]、 Bi_2WO_6 [8]、 CdS [9]、 ZnIn_2S_4 [10]、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ [11]、石墨烯[12]等。其中 WO_3 是一种禁带宽度约 2.5 eV 的n型半导体材料,具有电致(光致)变色[13]、气敏性[14][15]等诸多性能,在显示器件、气敏感器件等许多领域有着广泛的应用前景。同时, WO_3 也是一种重要的光催化材料。虽然 WO_3 的光转换效率低于 TiO_2 ,但是高纯 WO_3 的制备工艺简单,在近紫外和可见光区域有较强的光催化活性,可将多种有机污染物氧化为 CO_2 和 H_2O [16]-[18]。因此,对纳米 WO_3 的制备及其性能研究引起了研究者的极大兴趣。

目前,制备纳米 WO_3 的方法有很多种,其中水热法凭借对环境污染小、成本低、易于商业化的优良性质成为一种具有较强竞争力的制备纳米半导体光催化剂材料的方法。如傅小明等人[15]采用水热法以钨酸钠为原料,硫酸钾为辅助盐,在强酸性反应体系合成了 WO_3 纳米棒。何晓宇[17]分别采取 CaCl_2 和 Na_2SO_4 为诱导盐, Na_2WO_4 为W源,在一定的pH值条件下制备了 WO_3 纳米网格和纳米线,并研究了这两种不同形貌结构的 WO_3 纳米材料的光催化活性。余家国等人[16]以钨酸钠为原料,硝酸为pH值调节剂,利用水热法合成了三维花状 WO_3 ,并研究了其光催化降解罗丹明B的性能。

然而,以上合成纳米 WO_3 的方法都涉及到添加剂的使用,起始原料相对复杂,使得水热法的应用受到了一定限制。本实验在无任何模板剂和有机溶剂的条件下,利用水热法通过改变反应时间快速合成了纳米 WO_3 。利用X射线粉末衍射仪对其物相结构进行表征,并研究不同时间下合成的纳米 WO_3 在光催化降解有机染料亚甲基蓝(MB)时的光催化活性。

2. 实验部分

2.1. WO_3 的制备

实验所用试剂均为分析纯试剂,在使用前都没有经过进一步的纯化处理。实验用水为超纯水。用电子天平称取 2.32 g 钨酸并置于 100 mL 的烧杯中,加入 50 mL 去离子水,搅拌充分后将溶液转移至带聚四氟乙烯内衬的不锈钢水热反应釜中,然后将密封好的水热反应釜放入电热干燥箱内,设定温度为 110°C ,保温时间分别为 2 h 、 7 h 、 14 h 。反应结束后自然冷却至室温,取出反应釜。将反应所得到的淡黄色沉淀用去离子水和无水乙醇反复离心洗涤数次,然后将试样放入电热干燥箱内中,在 80°C 下干燥 6 h 取出,

随后试样放入研钵中研磨，得到淡黄色粉末样品。根据所需水热合成时间不同，三样品分别记为 S-2、S-7 和 S-14。

2.2. 样品表征

采用德国 Bruker 公司 D8 ADVANCE X 射线衍射仪(XRD)表征粉体的物相结构，辐射源为 Cu K α ($\lambda = 0.15406$ nm)，步长为 0.017° ，扫描范围是 $20^\circ \sim 80^\circ$ 。用日本日立公司 U-3010 型紫外 - 可见分光光度计测定样品的光催化性能。

2.3. 光催化性能评价

使用北京泊菲莱科技有限公生产的 PLS-SXE300 型氙灯作为辐射光源，以工业生产中常用的且对环境有害的有机染料 MB 为目标降解物，光源与 MB 溶液液面间距离为 15 cm，进行光催化实验测试。溶液中 MB 的浓度为 10^{-5} mol/L，体积为 200 mL，WO₃ 粉末的用量为 0.1 g。首先将 WO₃ 光催化剂分散在 MB 溶液中，将所得溶液于暗处磁力搅拌 30 min，使 MB 在 WO₃ 表面达到吸附 - 脱附平衡，然后打开氙灯光源，在持续磁力搅拌下进行光催化降解反应。每隔 30 min 取出 5 mL 反应溶液，沉降后取上层清液，用紫外 - 可见分光光度计在 MB 最大吸收波长 664 nm 处测定其吸光度。由式(1)计算对 MB 的降解率

$$\eta = \frac{(A_0 - A_t)}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

其中： η 为降解率； A_0 和 A_t 分别为样品的溶液初始吸光度值和降解 t min 时的吸光度值。

3. 结果与讨论

3.1. WO₃ 结构分析

半导体材料的晶相结构一般通过 XRD 进行分析。图 1 为不同水热合成时间下所得 WO₃ 样品的 XRD 图谱。从图 1 中可以看出，不同水热合成时间下所得产物的 XRD 图谱非常类似，说明它们具有相同的晶型。图谱中各衍射峰的位置和相对强度均与标准卡片 JCPDS No: 054-0508 卡片很好吻合[19]，说明各样品均为单斜晶系的 WO₃。并且随着水热反应时间的增长，衍射峰信号逐渐增强，说明样品的结晶性不断变好，所以说明样品的结晶性好，所以水热时间 14 h 所得样品的结晶性相对较好。利用 Scherrer 公式 $D = k\lambda/(\beta\cos\theta)$ ，由 XRD 最强衍射峰的半高宽可计算相应晶粒大小，其中 D 为晶粒平均尺寸， k 为常数，取 0.89，衍射波长 $\lambda = 0.154056$ nm， β 为半高宽， θ 为衍射角。计算结果样品 S-2、S-7 和 S-14 的晶粒平均尺寸分别为 31.6 nm、38.6 nm 和 40.2 nm。从该图中还可看出样品 XRD 图谱中没有其它衍射杂峰，说明所得 WO₃ 的物相是纯的。

3.2. WO₃ 光催化活性分析

不同水热时间下所得纳米 WO₃ 的活性通过光催化分解 MB 溶液进行评价。通过实验可以观察到在 WO₃ 的光催化作用下，随着反应时间延长三个样品都能使 MB 溶液的颜色由蓝色逐渐变浅。这主要是因为光照下光催化剂持续产生的光生空穴能够不断地氧化 MB，使 MB 的浓度不断下降，从而 MB 溶液的颜色逐渐变浅。图 2 是 S-14 样品进行不同时间光照后 WO₃ 对 MB 降解的 UV-Vis 吸收光谱。由图可以看到，随着光照时间的延长，MB 最大吸收波长 664 nm 处的吸光度值逐渐下降。实验发现，经过 120 min 的光催化降解实验，溶液的颜色基本变成无色透明，MB 的吸收峰基本完全消失，由公式(1)计算而得的降解率可达 95% 以上，表明所制备的纳米 WO₃ 微晶有较好的光催化效果。

图 3 为不同反应时间制备的样品对 MB 降解效果的比较。由图可知，水热合成时间对 WO₃ 样品的光

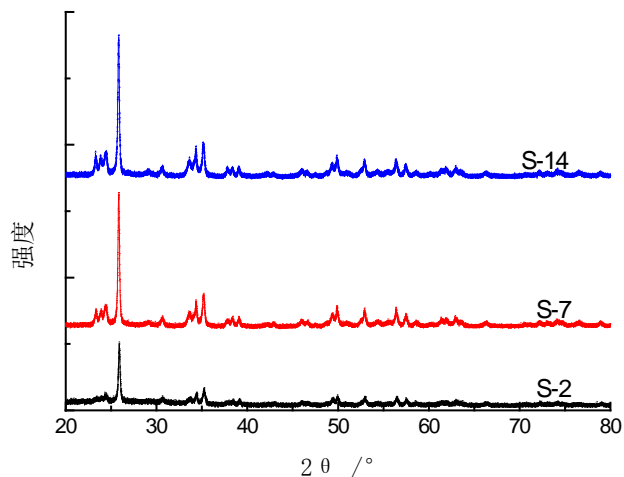


Figure 1. X-ray diffraction patterns of WO_3
图 1. 不同水热合成时间所得纳米 WO_3 的 XRD 图

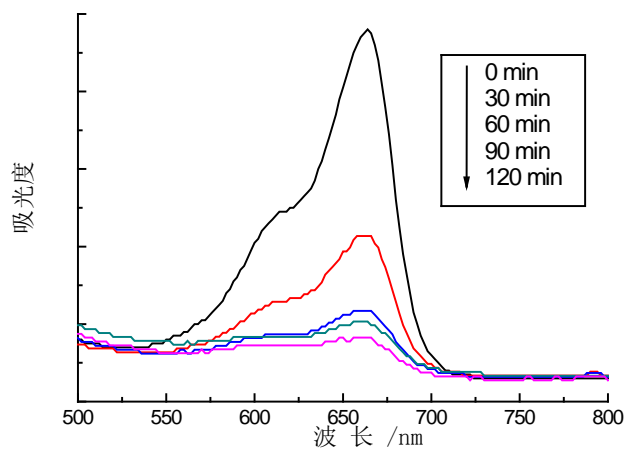


Figure 2. UV-Vis absorption spectra for the MB solution in the presence of S-14 sample
图 2. S-14 样品光催化降解过程中 MB 溶液 UV-Vis 吸收光谱的变化情况

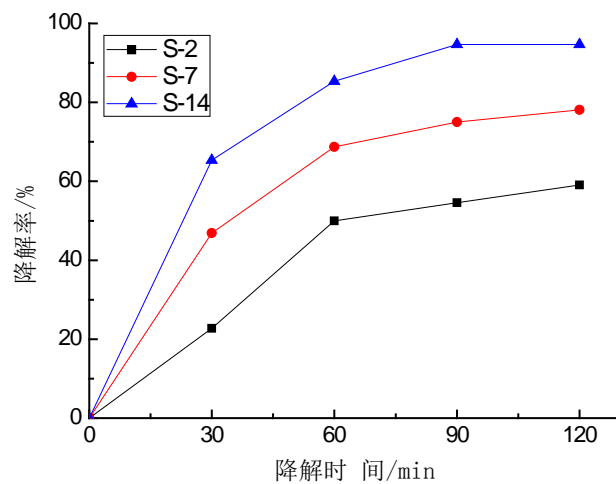


Figure 3. Comparison of MB degradation over different samples prepared for hydrothermal duration
图 3. 不同反应时间制备的样品对 MB 降解效果的比较

催化降解 MB 性能影响较大。S-2 样品对亚甲基蓝的降解率最多只能达到 60%；S-7 样品对亚甲基蓝的降解率最多达到 80%；S-14 样品对亚甲基蓝的降解率可达 95%。而且 S-14 样品降解速度最快，在 90 min 时近乎达到最高值，之后趋于稳定。这表明水热时间的延长有利于 WO₃ 样品光催化性能的提高，原因可能是水热时间增长，样品的结晶性能变好，使得光生载流子的复合几率下降，从而有更多的载流子参与到光催化降解反应中来。

4. 结论

本文采用水热法在 110℃，通过控制反应时间成功制备出纳米 WO₃。延长反应时间有利于提高 WO₃ 的结晶特性。在室温下考察了所合成样品对水中染料污染物亚甲基蓝的降解性能。结果表明：不同反应时间下制备的 WO₃ 对 MB 均有较好的光催化性能，其中 14 h 合成的样品的光催化性能最好，在 120 min 内其对 MB 溶液的降解率可以达到 95%。

基金项目

河南省高等学校重点科研项目(No. 15A430001)；洛阳师范学院国家级项目培育基金项目(No. 2014-PYJJ-002)。

参考文献 (References)

- [1] Zhang, K. and Guo, L.J. (2013) Metal Sulphide Semiconductors for Photocatalytic Hydrogen Production. *Catalysis Science & Technology*, **3**, 1672-1690. <http://dx.doi.org/10.1039/c3cy00018d>
- [2] Yang, L.L., Zhou, H., Fan, T.X. and Zhang, D. (2014) Semiconductor Photocatalysts for Water Oxidation: Current Status and Challenges. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **16**, 6810-6826. <http://dx.doi.org/10.1039/c4cp00246f>
- [3] Chen, X.B. and Mao, S.S. (2007) Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Application. *Chemical Reviews*, **107**, 2891-2959. <http://dx.doi.org/10.1021/cr0500535>
- [4] Nakata, K. and Fujishima, A. (2012) TiO₂ Photocatalysis: Design and Applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C*, **13**, 169-189. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001>
- [5] 秦祖赠, 苏通明, 蒋月秀, 刘瑞雯, 刘自力. 掺杂 ZnO 光催化剂研究进展[J]. 工业催化, 2014, 22(3): 161-166.
- [6] 张玉才. 纳米三氧化钨的制备及其应用研究[J]. 化工设计通讯, 2015, 41(5): 53-55.
- [7] Xing, X.Y., Ma, Y.X., Li, J., Fan, G.Y., Ding, H.F., Ma, X.M., Yang, L. and Xi, G.X. (2014) Facile One-Pot Synthesis and Photocatalytic Properties of Hierarchically Structural BiVO₄ with Different Morphologies. *CrystEngComm*, **16**, 10218-10226. <http://dx.doi.org/10.1039/C4CE01198H>
- [8] Liu, S.J., Hou, Y.F., Zheng, S.L., Zhang, Y. and Wang, Y. (2013) One-Dimensional Hierarchical Bi₂WO₆ Hollow Tubes with Porous Walls: Synthesis and Photocatalytic Property. *CrystEngComm*, **15**, 4124-4130. <http://dx.doi.org/10.1039/c3ce40237a>
- [9] Mao, J., Chen, X.M. and Du, X.W. (2016) Facile Synthesis of Three Dimensional CdS Nanoflowers with High Photocatalytic Performance. *Journal of Alloys and Compounds*, **656**, 972-977. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.10.064>
- [10] Peng, S.J., Li, L.L., Wu, Y.Z., Jia, L., Tian, L.L., Srinivasan, M., Ramakrishn, S., Yan, Q.Y. and Mhaisalkar, S.G. (2013) Size- and Shape-Controlled Synthesis of ZnIn₂S₄ Nanocrystals with High Photocatalytic Performance. *CrystEngComm*, **15**, 1922-1930. <http://dx.doi.org/10.1039/c2ce26593a>
- [11] 楚增勇, 原博, 颜廷楠. g-C₃N₄ 光催化性能的研究进展[J]. 无机材料学报, 2014, 29(8): 785-794.
- [12] 陈志昌, 陈思浩, 王继虎, 徐刚, 杨春宇. 石墨烯纳米复合材料在光催化应用中的研究进展[J]. 材料导报 A, 2015, 29(10): 146-151.
- [13] Avellaneda, C. and Bulhoes, L.O.S. (2003) Photochromic Properties of WO₃ and WO₃: X (X = Ti, Nb, Ta and Zr) Thin Films. *Solid State Ionics*, **165**, 117-121. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2003.08.023>
- [14] Guidi, V., Blo, M., Butturri, M.A., Carotta, M.C., Giberti, A., Malagù, C., Martinelli, G., Piga, M., Sacerdoti, M. and Vendemiati, B. (2004) Aqueous and Alcoholic Syntheses of Tungsten Trioxide Powders for NO₂ Detection. *Sensors and Actuators B*, **100**, 277-282. <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2003.12.055>

- [15] 傅小明, 杨在志. WO₃ 纳米棒的水热合成及其光敏特性[J]. 中国陶瓷, 2011, 47(3): 12-15.
- [16] Yu, J.G. and Qi, L.F. (2009) Template-Free Fabrication of Hierarchically Flower-Like Tungsten Trioxide Assemblies with Enhanced Visible-Light-Driven Photocatalytic Activity. *Journal of Hazardous Materials*, **169**, 221-227. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.082>
- [17] 何晓宇. WO₃ 纳米网络的制备及其光催化性能研究[J]. 功能材料, 2015, 46(14): 14118-14122.
- [18] Nandiyanto, A.B.D., Arutanti, O., Ogi, T., Iskandar, F., Kim, T.O. and Okuyama, K. (2013) Synthesis of Spherical Macroporous WO₃ Particles and Their High Photocatalytic Performance. *Chemical Engineering Science*, **101**, 523-532. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2013.06.049>
- [19] 赵洁, 姚秉华, 贺友涛. 简单水热法制备纳米 WO₃ 及其光催化性能[J]. 水处理技术, 2012, 38(10): 42-46.

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>