

WO₃/TiO₂ 复合半导体的光催化性能研究

李芳柏 古国榜 黎永津

(华南理工大学化工学院, 广州 510642 E-mail: fbli@soil.gis.sti.gd.cn)

摘要 采用 Sol-Gel 法制备 WO₃/TiO₂ 纳米粉末. 以高压汞灯为光源, 亚甲基蓝溶液的光催化降解为模型反应. 结果表明: 掺入 WO₃ 摩尔比为 2% 时, WO₃/TiO₂ 的光活性最高; 随着热处理温度升高, WO₃/TiO₂ 光活性增强; WO₃/TiO₂ 的 Langmuir 动力学常数为 0.01036 mmol/(L·min)⁻¹; 紫外-可见吸收光谱及离子色谱分析结果表明: 与 TiO₂ 相比, WO₃/TiO₂ 为催化剂时亚甲基蓝分子的分解程度更高.

关键词 光催化, 二氧化钛, 三氧化钨, 复合半导体, 亚甲基蓝.

Enhanced Rates of Photocatalytic Behavior Using WO₃/TiO₂ Coupled Semiconductor Nanopowder

Li Fangbai Gu Guobang Li Yongjing

(College of Chemical Engineering, South China Technology University, Guangzhou 510642, China)

E-mail: fbli@soil.gis.sti.gd.cn)

Abstract WO₃/TiO₂ Coupled nanopowder was prepared by sol-gel process. Being a model reaction, the photocatalytic degradation of methylene blue in TiO₂ and WO₃/TiO₂ nanopowder suspension irradiated by high pressure mercury lamp was investigated. As a result, the addition of WO₃ to TiO₂ greatly enhanced its photocatalytic behavior, and the optimum concentration of WO₃ on TiO₂ was 2% (molar fraction) and the photocatalytic activity was enhanced with a rise of the calcination temperature. The results showed the Langmuir kinetics constants of WO₃/TiO₂ was 0.01036 mmol/(L·min)⁻¹. UV-vis absorption spectra and Ion Chromatography analyses showed that WO₃/TiO₂ made methylene blue more easily mineralized, compared with TiO₂.

Keywords photocatalysis, titanium dioxide, tungsten oxide, coupled semiconductor, methylene blue.

光催化反应速率不够高是阻碍光催化废水处理工艺工业化应用的限制因素^[1]. K. Vinodgopal 等^[2]报道 TiO₂ 与 SnO₂ 制成复合薄膜光催化降解偶氮染料酸性桔黄 7 效果良好. 事实上, TiO₂ 与 WO₃ 制成复相材料也可能达到同样效果^[3]. 2 者的带隙能级均为 3.2 eV, 在 pH 值为 7 时, WO₃ 的导带低于 TiO₂ 的, WO₃ 的导带可充当一个电子转移中心, 这些电子有效地转移给氧并使之还原, 而空穴则聚集在 TiO₂ 的价带; 光生电子与空穴有效地分离.

本研究采用 Sol-Gel 法制备 WO₃/TiO₂ 纳米粉末, 并研究其处理亚甲基蓝的脱色效率及最终产物.

1 实验

1.1 TiO₂ 与 WO₃/TiO₂ 纳米粉末的制备方法

实验采用分析纯的钛酸丁酯为主要原料, 在室温下, 将钛酸丁酯与所需乙醇量的一半混合, 然后, 将冰醋酸、水与另一半量的乙醇混合溶液缓慢滴入其中, 不断搅拌, 形成均匀透明的溶胶, 放置几天, 待形成凝胶后, 真空干燥, 玛瑙研磨, 在一定温度下热处理即可得到纯 TiO₂ 纳米粉末.

制成 TiO₂ 透明溶液后, 在形成凝胶之前,

缓慢滴入不同体积的钨酸铵溶液, 不断搅拌, 形成均匀的浆糊状体. 采用上述同样方法制备 WO_3/TiO_2 纳米粉末.

采用日本理学 D/max-A 型 X 射线衍射仪作 XRD 分析 ($\text{CuK}\alpha$, 0.15418 nm), 用 Scherrer 方程计算其晶粒直径.

1.2 光催化反应

以 125W 自镇流高压汞灯 (佛山照明) 作为光源, 采用如图 1 所示的光催化反应器, 内层与外层之间为冷凝水, 中层与外层之间为反应液. 反应液一直处于电磁搅拌下, 使催化剂与反应液充分均匀混合, 不需充入空气或氧气, 反应液体积 240ml, 催化剂最佳剂量为 $1\text{g/L}^{[4]}$. 每间隔 5min 取样 1 次, 离心分离 20min, 通过反应液的吸收光谱与吸光度测定来监测亚甲基蓝的光催化脱色和分解效果. 采用 7230G 型可见分光光度计, 在波长 664nm 下测定吸光度, UNICAM 紫外可见分光光谱仪测定吸收光谱.

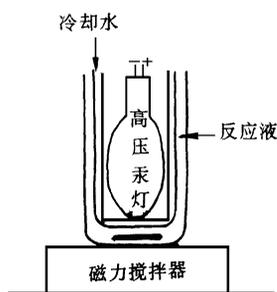


图 1 光催化反应装置简图

1.3 脱色效果和分解程度分析

采用 UNICAM 紫外可见分光光谱仪对样品在 250~750nm 区进行全程扫描, 选用可见光区最大吸收波长 664nm , 测定样品吸光值的变化, 吸光值的测定采用 7230G 型紫外可见分光光度计, 在 $0 \sim 4 \times 10^{-6}\text{kg/L}$ 范围内浓度 c 与吸光值 A 成正比 (相关系数达 0.999 以上).

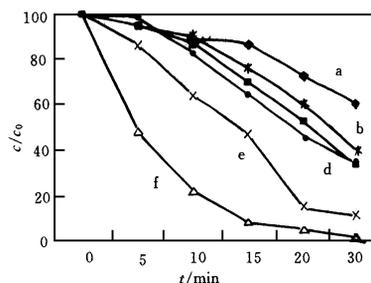
Cl^- 、 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 等离子用日本岛津公司 LC-10A 型离子色谱仪分析.

2 结果与分析

2.1 光催化剂的组成与光催化活性的关系

图 2 表示不同 WO_3 和 TiO_2 摩尔比组成的催化剂 (150 °C 下处理 4h, 晶粒直径 8~10nm), 初始浓度为 4.680mg/L 的亚甲基蓝溶液的光催化脱色效果. 纯 TiO_2 的光催化效果明显低于掺入一定 WO_3 摩尔百分比的 TiO_2 样品, 掺入 2% (摩尔百分比, 下同) 的 WO_3 时, TiO_2 的光催化活性最高.

掺入 WO_3 时, TiO_2 导带上光生电子可有效转移至 WO_3 的导带, 从而还原氧, 并可形成 W(V) 形态. 这与 Do 等^[3]报道的光激发下, WO_3 与 TiO_2 接触就会产生电子由 TiO_2 向 WO_3 转移的现象是一致的. 这样光生电子与空穴有效分离, 被分离的光生空穴可向 OH^- 转移, 产生 $\cdot\text{OH}$ 活性自由基. 有报道^[5]认为 2 种半导体复合可形成壳-核结构, 累积在 WO_3 核内的俘获电子不能被利用, 从而达到光生电子与空穴有效分离之目的. 然而, WO_3 掺入量有一个适当比例^[3], WO_3 的掺入, 不仅可使 TiO_2 吸收光谱红移, 还可增强其光吸收强度, 因为 $\text{Ti } 3d$ 电子与 $\text{W } 5d$ 电子能级水平较接近, Ti^{4+} 与 W^{6+} 可以强烈地相互作用^[6]. WO_3 掺入量过多时, WO_3 电子转移中心就有可能变成电子复合中心, 光生电子与空穴分离的效率下降, 其光催化活性反而下降.



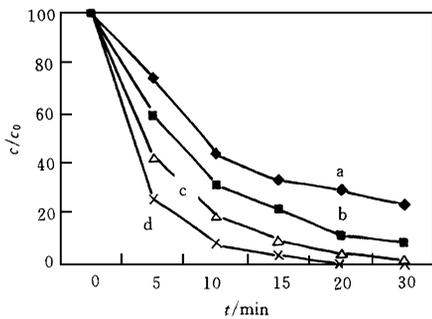
a. 纯 TiO_2 b. 3% WO_3 c. 1% WO_3
d. 10% WO_3 e. 5% WO_3 f. 2% WO_3

图 2 掺入不同 WO_3 摩尔比 TiO_2 的光催化活性

2.2 热处理温度与光催化活性的关系

随着热处理温度的升高, TiO_2 吸收光谱红移, 光催化降解苯酚的去除率上升^[7]. 本研究采用 WO_3/TiO_2 (掺入 WO_3 2%, 下同), 分别在 150、400 °C 下热处理 4h, 700 °C 热处理 1h、

4h, 以这 4 个样品为催化剂, 高压汞灯为激发源, 亚甲基蓝溶液初始浓度为 9.28 mg/L , 光催化处理 30min, 亚甲基蓝脱色率分别为 76.4%、91.7%、98.1%、100%, 700 下热处理 4h 活性最高, 如图 3 所示. 这一结果也可用 Brus 公式来解释, 催化剂活性的增强主要是由吸收带的红移, 实验所用高压汞灯紫外光谱较少, 但 400nm 左右谱线较多, TiO_2 在 150 和 700 下热处理 3h, 吸收光谱阈值由 362nm 红移至 402nm^[7]. 而有些文献报道随着热处理温度升高, TiO_2 颗粒变大, 表面积下降, 氯仿的光催化降解速率下降^[8]. 这主要由于所采用的光源为 308nm 的激光源, 不同热处理的 TiO_2 均可吸收 308nm 的光子, 而大颗粒的 TiO_2 表面积下降, 吸附性能下降, 其光催化活性下降.



a. 150 b. 400 c. 700 , 1h d. 700 , 4h
图 3 不同热处理温度下 WO_3/TiO_2 的光催化活性

2.3 Langmuir-Hinshelwood 动力学

采用 WO_3/TiO_2 (700 下热处理 4h, 下同) 作光催化剂, 研究亚甲基蓝溶液降解的动力学. 以亚甲基蓝光催化降解前 5min 浓度下降来计算初始降解速率. 图 4 所示亚甲基蓝初始浓度 c_0 与初始降解速率 R_0 之间的关系, 随着初始浓度的增加, 初始降解速率上升, 但这种上升越来越缓慢. 再以初始浓度的倒数 $1/c_0$ 与初始降解速率的倒数 $1/R_0$ 作直线回归(如图 5 所示), 求解反应速率常数 k 与吸附常数 K . WO_3/TiO_2 的反应速率常数为 $0.01036 \text{ mmol} \cdot (\text{L} \cdot \text{min})^{-1}$, 吸附常数为 $23.4 \text{ L} \cdot \text{mmol}^{-1}$.

2.4 亚甲基蓝溶液的紫外-可见吸收光谱变化

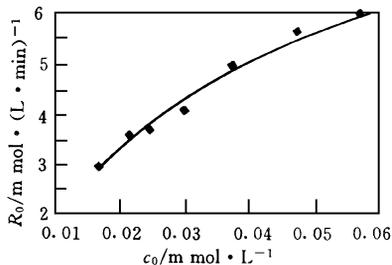


图 4 亚甲基蓝初始浓度与脱色速率的关系

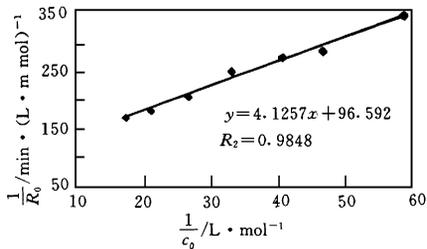


图 5 $1/c_0$ 与 $1/R_0$ 的直线回归模型

以 10 mg/L 的亚甲基蓝溶液作底物, 分别以 TiO_2 与 WO_3/TiO_2 为催化剂, 每隔 5min 取样测定其紫外-可见吸收光谱的变化, 如图 6 所示. WO_3/TiO_2 为催化剂时, 光照 20min, 可见吸收峰与紫外吸收峰均不复存在, 光照 15min, 可见吸收峰由 664nm 蓝移至 632nm, 这可能是由于亚甲基蓝分子脱甲基作用的结果; 紫外吸收峰由 292nm 蓝移至 288nm, 这可能是由于脱胺基作用的结果. 以 TiO_2 为催化剂时, 光照 25min, 可见吸收峰与紫外吸收峰依照较强, 吸收峰也发生了蓝移.

2.5 亚甲基蓝光催化分解终产物

亚甲基蓝浓度为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 光催化处理 35min 后, 亚甲基蓝分子部分完全分解为 Cl^- 、 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 等离子, 结果见表 1. 由表 1 可知, 以 WO_3/TiO_2 为催化剂时, 亚甲基蓝分子分解程度比 TiO_2 为催化剂时更高.

3 结论

(1) 采用 Sol-Gel 法成功地制备 WO_3/TiO_2 纳米复合半导体粉末.

(2) 掺入 WO_3 后, TiO_2 的光催化活性增强, 掺入 WO_3 摩尔比为 2% 时, WO_3/TiO_2 的光

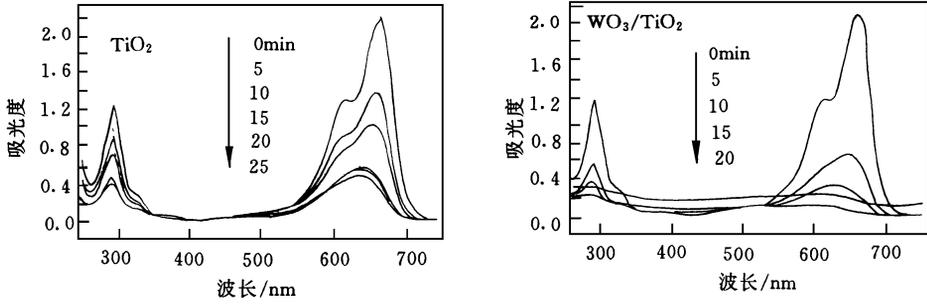


图 6 亚甲基蓝溶液的紫外-可见吸收光谱变化

表 1 亚甲基蓝光催化降解终产物离子色谱分析结果/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

催化剂	Cl^-	NH_4^+	NO_3^-	SO_4^{2-}
TiO_2	1.153	0.958	0.124	0.546
WO_3/TiO_2	1.556	1.456	0.265	0.785

活性最高。

(3) 与 TiO_2 相比, WO_3/TiO_2 为催化剂时亚甲基蓝分子的分解程度更高。

参 考 文 献

- Hoffmann M R et al. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. Chemical Reviews, 1995, **95**(1): 69~96
- Vinodgopal K, Kamat P V. Enhanced Rates of Photocatalytic Degradation of an Azo Dye Using $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ Coupled Semiconductor Thin Films. Environ. Sci. Technol., 1995, **29**(3): 841~845.
- Do Y R, Lee K, Dwight K and Wold A. The Effect of WO_3 on the Photocatalytic Activity of TiO_2 . J. of Solid State Chemistry, 1994, **108**(1): 198~201.
- 王怡中, 符雁, 汤鸿霄. 甲基橙溶液多相光催化降解研究. 环境科学, 1998, **19**(1): 1~4.
- 张彭义, 余刚, 蒋展鹏. 半导体光催化剂及其改性技术进展. 环境科学进展, 1997, **5**(3): 1~10
- Aida Gutierrez-Alejandre, Jorge Ramirez and Guido Busca. A Vibrational and Spectroscopic Study of $\text{WO}_3/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Catalyst Precursors. Langmuir, 1988, **14**(3): 630~639.
- 孙奉玉, 吴鸣, 李文钊等. 二氧化钛的尺寸与光催化活性的关系. 催化学报, 1998, **19**(3): 229~233
- Wonyong Choi, Termin A and Hoffmann M R. The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO_2 : Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics. J. Phys. Chem., 1994, **98**(51): 13669~13679.