

氧空位对 WO_3 光催化析氧活性影响的研究

高友良^{1,2} 陈启元^{*,1} 尹周澜¹ 胡慧萍¹ 李 洁¹

(¹ 中南大学化学化工学院, 长沙 410083)

(² 景德镇陶瓷学院, 景德镇 333001)

摘要: 在 500 °C 下用还原性气体 $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ 对 WO_3 进行不同时间的处理, 得到一系列具有不同氧空位的催化剂。采用 XRD、XPS、DRS 等技术对催化剂进行了表征, 并考察了它们的光催化析氧活性。实验结果表明: 适量的氧空位能明显提高催化剂的光催化析氧活性。

关键词: WO_3 ; 氧空位; 光催化析氧活性

中图分类号: O612.6; O643.36⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)10-1510-05

Influence of Oxygen Vacancies of WO_3 on Photocatalytic Activity for O_2 Evolution

GAO You-Liang^{1,2} CHEN Qi-Yuan^{*,1} YIN Zhou-Lan¹ HU Hui-Ping¹ LI Jie¹

(¹ College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083)

(² Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333001)

Abstract: A series of catalysts with different oxygen vacancies were obtained from WO_3 treated for different time under $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ reducing atmosphere at 500 °C. The catalysts were characterized by XRD, XPS, DRS measurements. The photocatalytic activity of WO_3 with different oxygen vacancies for O_2 evolution was studied. The results indicate that appropriate oxygen vacancies could improve the photocatalytic activity obviously.

Key words: WO_3 ; oxygen vacancy; photocatalytic activity for O_2 evolution

0 引 言

三氧化钨作为功能材料, 已广泛应用于光致变色^[1]、电致变色^[2]以及气体传感器^[3]等方面。但是, 三氧化钨作为半导体应用于光解水析氧方面的研究还不多见。Gratian 等^[4]初步研究了三氧化钨在可见光诱导下的析氧情况; Sayama 等^[5]报道了 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 离子与 WO_3 组成的氧化还原系统, 该系统中 WO_3 在 Fe^{3+} 存在的条件下, 能在可见光下产生氧气, 而 Fe^{3+} 不断被消耗, 同时 Fe^{2+} 离子又很容易在紫外光下被氧化成为 Fe^{3+} 离子, 并产生氢气, 实现整个循环; Bamwenda 等^[6]研究了类似的 $\text{WO}_3, \text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 系统。这

两个体系都是依靠 WO_3 的作用, 实现分步析氧析氢。

金属氧化物半导体的性质与它的缺陷密切相关^[7], 空位(金属元素空位和氧空位)是金属氧化物中常见的点缺陷, 在还原性气氛中对金属氧化物进行热处理会造成金属氧化物组成的氧不足, 因而产生氧空位。人们对 WO_3 半导体作为光催化剂进行了初步研究, 但对 WO_3 中氧空位对其光催化性能的影响的研究未见有报道。我们用氢气和水蒸气组成的混合气体对 WO_3 进行热处理, 得到了系列含有不同氧空位的催化剂, 并对其进行了光催化活性检测, 得到了有意义的结果。

收稿日期: 2005-04-18。收修改稿日期: 2005-07-06。

国家“863”资助项目(No.2002AA327140)。

*通讯联系人。E-mail: cqy@mail.csu.edu.cn

第一作者: 高友良, 男, 42 岁, 副教授, 博士研究生; 研究方向: 无机功能材料。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

分别取一定量 WO_3 (A.R, 上海化学试剂总厂)于瓷舟中,置于管式炉中,升温至 $500\text{ }^\circ\text{C}$,并通以 $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ 混合气体还原。经蛇形管型水蒸气饱和器(见图

1)配制 $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ 混合气体过程如下:氢气(流量为 $10\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$)经蛇形管下部毛细管 A 后,将管中水(温度为 $15\text{ }^\circ\text{C}$)分割成一个个大约 0.5 cm 长的小气泡,在经蛇形管上升过程中,为水蒸气所饱和。最后,饱和了水蒸气的氢气进入管式炉中,在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下与 WO_3 反应。不同反应时间与所得催化剂样品列于表 1。

表 1 在不同反应时间条件下得到的催化剂样品

Table 1 Catalysts prepared at different reaction time

Time / h	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
Catalysts	$\text{WO}_3(\text{C0})$	$\text{WO}_3(\text{C1})$	$\text{WO}_3(\text{C2})$	$\text{WO}_3(\text{C3})$	$\text{WO}_3(\text{C4})$	$\text{WO}_3(\text{C5})$	$\text{WO}_3(\text{C6})$

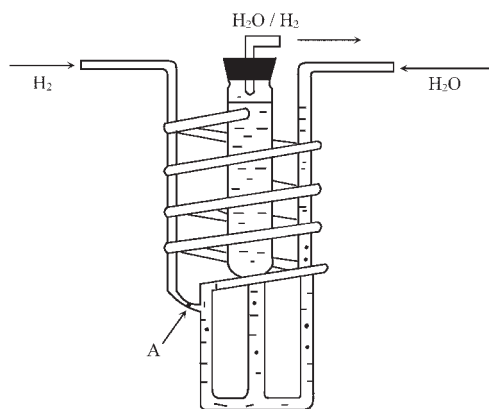


图 1 蛇形管型水蒸气饱和器示意图

Fig.1 Sketch of water vapor saturator

1.2 催化剂的表征

采用日本理学 D/max2250 全自动转靶 X 射线衍射仪检测样品的晶型,测试条件:工作电压 40 kV ,工作电流 300 mA ,Cu 靶 $K\alpha$ 辐射($\lambda=0.154\text{ 056 nm}$),石墨单色器。采用英国 Kratos 公司 XSAM800 电子能谱仪测定样品的表面组成,其分析条件:激发源为 $\text{Mg } K\alpha$,能量为 1253.6 eV , $16\text{ mA}\times 12\text{ kV}$,分析器模式为 FRR,中分辨,分析室真空度优于 $5\times 10^{-7}\text{ Pa}$,以沾污碳 $\text{C1s}=284.7\text{ eV}$ 为能量参考。采用北京普析通用 TU-1901 紫外可见分光光度计(带 IS19-1 积分球, BaSO_4 为参比标准白板)对催化剂进行漫反射光谱(DRS)分析。 WO_3 的氧指数由株洲硬质合金集团有限公司分析测试中心测试,方法如下:(1)准确称取 0.1 g 左右催化剂样品置于 250 mL 锥形瓶中,加 20 mL 水, 10 mL KOH ($100\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)溶液, 10 mL $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ($0.25\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)溶液,不断摇动,使样品完全溶解;(2)加入 10 mL H_3PO_4 ($\rho=1.68$), 5 mL H_2SO_4 ($5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)溶液,混匀,冷却至室温;(3)用 KMnO_4 ($0.02\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)标准溶液滴定至出现红色,在 $(0.5\sim 1)\text{ min}$ 内

不消失即为终点。另外,准确称取与样品等量的二氧化钨基准物于 250 mL 锥形瓶中,然后同样按上述(1)、(2)、(3)条进行。按公式(1)计算氧指数数值:

$$O_x = 3 - V/V_0 \quad (1)$$

式中: V_0 : 滴定二氧化钨基准物所消耗 KMnO_4 ($0.02\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)标准溶液的体积(mL);

V : 滴定催化剂样品所消耗 KMnO_4 ($0.02\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)标准溶液的体积(mL)。

采用 SP-2305 型气相色谱仪(热导池检测器、氦气为载气、固定相为 5A 的分子筛)检测光催化反应产物。

1.3 光催化活性检测

反应装置采用自制的内置光源中空夹套式石英反应器(约 560 mL)。光源是 250 W 高压汞灯,其主要波长为 365 nm 。反应前将 560 mL 的蒸馏水煮沸 10 min 以尽量除去反应体系中的气体,待其冷却至室温后加入到反应装置中,同时加入一定量的催化剂和电子接受体 Fe^{3+} 。采用磁力搅拌器使催化剂保持悬浮,恒温水浴温度控制在 $32\text{ }^\circ\text{C}$,产生的气体通过气相色谱分析。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的 XRD、XPS 分析

图 2 为催化剂样品 $\text{WO}_3(\text{C0})$ 、 $\text{WO}_3(\text{C2})$ 、 $\text{WO}_3(\text{C4})$ 、 $\text{WO}_3(\text{C5})$ 、 $\text{WO}_3(\text{C6})$ 的 XRD。由图 2 可以看出 $\text{WO}_3(\text{C0})$ 和 $\text{WO}_3(\text{C2})$ 、 $\text{WO}_3(\text{C4})$ 均为单斜 WO_3 ,而 $\text{WO}_3(\text{C6})$ 不仅含有单斜 WO_3 ,还有少量 W_4O_{11} 存在, $\text{WO}_3(\text{C5})$ 也有极少量 W_4O_{11} 存在,说明还原时间足够长, WO_3 的结构就有可能被破坏,而产生其他杂相。

图 3、图 4、图 5 分别为 $\text{WO}_3(\text{C0})$ 、 $\text{WO}_3(\text{C2})$ 和 $\text{WO}_3(\text{C6})$ 的 XPS。从图 3 可知,催化剂 $\text{WO}_3(\text{C0})$ 表面 W 物种存在 2 种价态, 35.500 eV 和 37.670 eV 分别

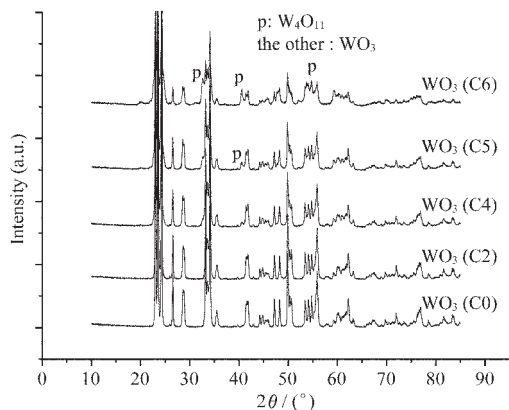
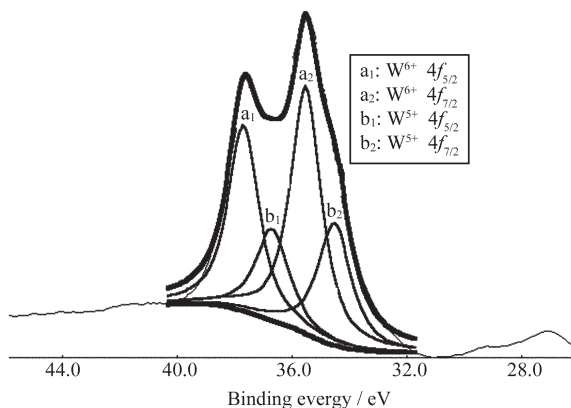
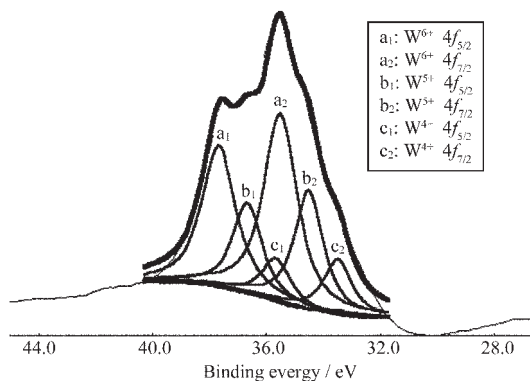
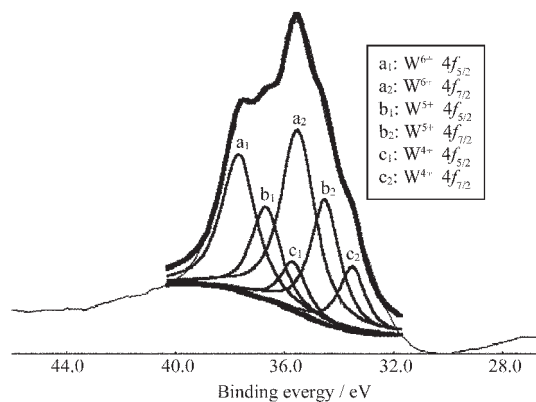


图 2 催化剂的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of the catalysts

对应于 W^{6+} 的 $4f_{7/2}$ 和 $4f_{5/2}$, 占 65.09%; 34.500 eV 和 36.670 eV 分别对应于 W^{5+} 的 $4f_{7/2}$ 和 $4f_{5/2}$, 占 34.91%。从图 4 可知, 催化剂 $WO_3(C2)$ 表面 W 物种存在 3 种价态, 35.500 eV 和 37.670 eV 分别对应于 W^{6+} 的 $4f_{7/2}$ 和 $4f_{5/2}$, 占 55.52%; 34.500 eV 和 36.670 eV 分别对应于 W^{5+} 的 $4f_{7/2}$ 和 $4f_{5/2}$, 占 30.50%; 33.483 eV 和 35.653 eV 分别对应于 W^{4+} 的 $4f_{7/2}$ 和 $4f_{5/2}$, 占 13.98%。从图 5 可以看出, 催化剂 $WO_3(C6)$ 表面 W 物种也存在 3 种价态, 35.500 eV 和 37.670 eV 分别对应于 W^{6+} 的 $4f_{7/2}$ 和 $4f_{5/2}$, 占 53.77%; 34.500 eV 和 36.670 eV 分别对应于 W^{5+} 的 $4f_{7/2}$ 和 $4f_{5/2}$, 占 31.48%; 33.497 eV 和 35.667 eV 分别对应于 W^{4+} 的 $4f_{7/2}$ 和 $4f_{5/2}$, 占 14.75%。由上述结果可知, 商品 WO_3 表面不仅有 W^{6+} , 还有部分 W^{5+} , 而经过 H_2O/H_2 混合气体处理后, 催化剂表面不仅有 W^{6+} 和 W^{5+} , 还有部分 W^{4+} , 而且随着处理时间的增加, W^{5+} 和 W^{4+} 所占比例增加, 相应的氧空位随之增多。

图 3 $WO_3(C0)$ 的 XPS 图Fig.3 XPS spectrum of $WO_3(C0)$ 图 4 $WO_3(C2)$ 的 XPS 图Fig.4 XPS spectrum of $WO_3(C2)$ 图 5 $WO_3(C6)$ 的 XPS 图Fig.5 XPS spectrum of $WO_3(C6)$

2.2 催化剂的漫反射光谱(DRS)分析

在 200~700 nm 范围内作紫外-可见漫反射光谱测试, 结果见图 6。由图 6 可知, 在 200~420 nm 范围内, 各催化剂的反射率基本相同, 表明它们在紫外区的光吸收性能差别不大, 而在 420~700 nm 范围内,

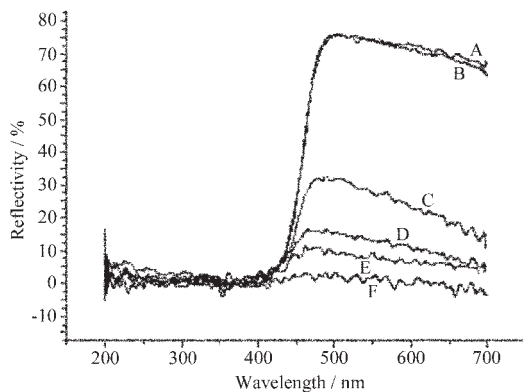
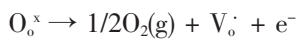


图 6 催化剂的紫外-可见漫反射光谱图

Fig.6 UV-Vis Diffuse reflectance spectra of the catalysts

A: $WO_3(C0)$, B: $WO_3(C1)$, C: $WO_3(C2)$,
D: $WO_3(C3)$, E: $WO_3(C4)$, F: $WO_3(C6)$

WO₃(C2)、WO₃(C3)、WO₃(C4)、WO₃(C6)的反射率明显小于 WO₃(C0)、WO₃(C1)的,反射率的减小意味着对可见光吸收的加强,即前者的光吸收性能得以明显改善,其光吸收性能大小顺序为:WO₃(C0)<WO₃(C1)<WO₃(C2)<WO₃(C3)<WO₃(C4)<WO₃(C6)。正如文献^[7]指出,在还原性气氛中处理金属氧化物时,常发生下列反应:



V_o[·], V_o^{··}是金属氧化物中的氧空位,属正电中心,被正电中心氧空位束缚的电子,很容易被激发到导带,因而氧空位起施主的作用,它们的能级 E_D 在禁带中处于导带底 E_C 附近,如图 7 所示。说明随着催化剂被还原性 H₂O/H₂ 混合气体处理时间的增加,氧空位会相应增多,被其束缚的电子数相应增加,因而在 420~700 nm 范围内,催化剂光吸收性能随催化剂被还原性 H₂O/H₂ 混合气体处理时间增长

而增加。

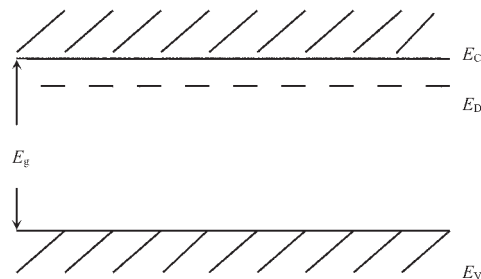


图 7 具有氧空位的 WO₃ 的能带图

Fig.7 Band structure of WO₃ with oxygen vacancies

2.3 催化剂 WO₃ 的氧指数

表 2 为催化剂的氧指数。从表 2 可知,本实验所用商品 WO₃ 的氧指数并不等于 3,而是 2.98,说明 W 物种不仅存在 W⁶⁺,还有低价态 W,并随着 H₂O/H₂ 混合气体处理时间的增加,氧指数逐渐变小,说明低价态 W 的比例逐渐增加,这同 XPS 的分析结果一致。

表 2 催化剂的氧指数

Table 2 Oxygen indexes of catalysts

Catalysts	WO ₃ (C0)	WO ₃ (C1)	WO ₃ (C2)	WO ₃ (C3)	WO ₃ (C4)	WO ₃ (C5)	WO ₃ (C6)
Oxygen indexes	2.98	2.97	2.96	2.95	2.93	2.91	2.89

2.4 光催化活性

图 8 为 7 种催化剂的析氧量与反应时间的关系。图 8 结果表明:在 250 W,主波长为 365 nm 的高压汞灯照射下,WO₃(C2)催化析氧的活性最高。图 9 为 7 种催化剂在 12 h 内的析氧量与 H₂O/H₂ 还原时间的关系。图 9 结果表明:随着催化剂被还原性 H₂O/H₂ 混合气体处理时间的增加,催化剂表面的氧空位会随之增加,光催化活性也随之增大,WO₃(C2)催化析氧的活性达最高;随着催化剂被还原性 H₂O/H₂ 混合气体处理时间的继续增加,其氧空位虽然继续增多,但光催化活性反而不断降低,也就是说,光催化活性大小顺序与图 6 显示的在 420~700 nm 范围内的光吸收性能大小顺序不完全一致。这是因为光催化活性不仅与催化剂的光吸收能力有关,还与电荷分离效率和载流子的转移速率等因素有重要关系^[8]。我们认为:适量的氧空位因为可以改善催化剂对可见光的吸收性能,从而提高光催化剂的活性;但是,氧空位过多,可能会因为其周围束缚了较多的电子,因而降低了空穴与电子的分离效果,故对提高光催化剂的活性起了相反的作用。根据 XRD 的结果分析,催化剂被还原性 H₂O/H₂ 混合气体处理时间过

长,WO₃[如 WO₃(C5)、WO₃(C6)]结构已被部分破坏,而产生杂相 W₄O₁₁,虽然没有直接证据证明 W₄O₁₁ 有无光催化活性,但是,根据实验结果,我们认为 W₄O₁₁ 即使有活性也是很低的,理由是随着反应时间的增加,W₄O₁₁ 也随之增多,而光催化活性降低的

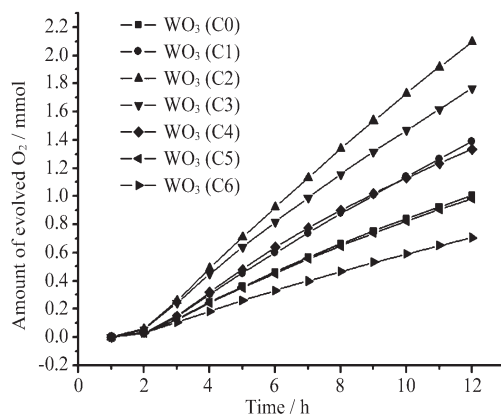


图 8 催化剂的析氧量与反应时间的关系

Fig.8 Dependence of photocatalytic O₂ evolution on irradiation time

Conditions: WO₃, 8.0 g·L⁻¹; pH=2.0; T=32 °C; c_{Fe³⁺}=32.0 mmol·L⁻¹; light source, 250 W high-pressure Hg lamp.

趋势没有改变。

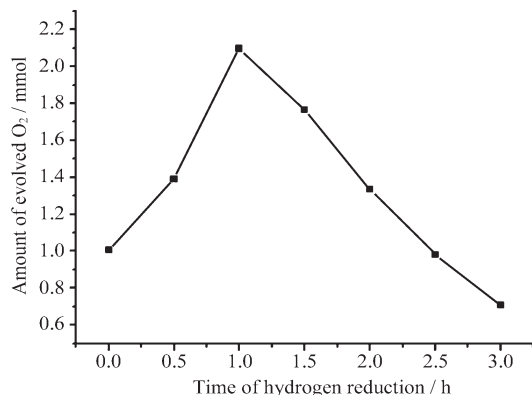


图 9 催化剂的析氧量与还原时间的关系

Fig.9 Dependence of photocatalytic O₂ evolution on reduction time

Conditions: WO₃, 8.0 g·L⁻¹; pH=2.0; T=32 °C;
c_{Fe³⁺}=32.0 mmol·L⁻¹; light source, 250 W
high-pressure Hg lamp; irradiation time=12 h.

3 结 论

在 500 °C 下采用还原性混合气体 H₂O / H₂ 对 WO₃ 进行热处理, 得到了系列含有不同氧空位的 WO₃ 催化剂, 并对其进行了光催化析氧活性检测。实验结果表明当氢气流量为 10 mL·min⁻¹, 还原时间为 1.0 h 制得的催化剂 WO₃(C2) 的活性最高; 还原时间短, 氧空位不足, 光催化析氧活性偏低; 还原时间

太长, 一方面或使 WO₃ 结构发生改变而使光催化析氧活性降低, 另一方面氧空位太多, 降低了空穴与电子的分离效果, 也会使光催化析氧活性降低; 只有适量的氧空位可以改善催化剂对可见光的吸收性能, 从而明显提高光催化剂的活性。

参考文献:

- [1] Srinivasa Rao K, Madhuri K V, Uthanna S, et al. *Materials Science and Engineering B*, **2003**,**100**:79~86
- [2] Esat Pehlivan, Fatma Z Tepehan, Galip G Tepehan. *Solid State Ionics*, **2003**,**165**:105~110
- [3] Aguir K, Lemire C, Lollman D B B. *Sensors and Actuators B*, **2002**,**84**:1~5
- [4] Gratian R Bamwenda, Hironori Arakawa. *Applied Catalysis A*, **2001**,**210**:181~191
- [5] Sayama K, Yoshida R, Kusama H, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **1997**,**277**:387~391
- [6] Bamwenda G R, Arakawa H. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **2001**,**70**:1~14
- [7] XU Yu-Long(徐毓龙). *Semiconductor Basis on Oxides and Compounds*(氧化物与化合物半导体基础), Xi'an: Xi'an University of Electronic Sciences and Technology Press, **1991**.
- [8] ZHANG Qi(张琦), LI Xin-Jun(李新军), LI Fang-Bai(李芳柏), et al. *Wuli Huaxue Xuebao(Acta Phys.-Chim. Sin.)*, **2004**,**20**(5):507~511