

WO₃ 纳米片: 基于无机-有机杂化前驱物的制备及光催化性能

王超 许友* 张兵*

(天津大学理学院化学系, 天津 300072)

(天津化学化工协同创新中心, 天津 300072)

摘要: 以商业三氧化钨粉末做为钨源, 通过合成 WO_x-EDA(EDA=乙二胺)无机-有机杂化纳米带为前驱物, 再加盐酸酸化, 迅速得到中间产物正交型钨酸单晶纳米片。再在空气气氛下, 将中间产物在管式炉中煅烧 2 h, 最终得到单斜型三氧化钨单晶纳米片。一系列对比实验的结果表明, 在由杂化纳米带转变成钨酸纳米片时, 反应温度、反应时间、酸化浓度等实验参数对产物的结构和形貌有着很大的影响。通过计算, 制得的三氧化钨纳米片带隙为 2.48 eV。对比于商业三氧化钨粉末, 三氧化钨纳米片在可见光降解罗丹明 B(RhB)中表现出更优越的性能。

关键词: 无机有机杂化; 酸化; WO₃ 纳米片; 光降解

中图分类号: TQ426.6 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2014)07-1575-07

DOI: 10.11862/CJIC.2014.209

WO₃ Nanoplates: Preparation Using Inorganic-Organic Hybrid Material as Precursor and Photocatalytic Performance

WANG Chao XU You* ZHANG Bin*

(Department of Chemistry, School of Science, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

(Collaborative Innovation Center of Chemistry and Chemical Engineering of Tianjin, Tianjin 300072, China)

Abstract: Commercial WO₃ powder was used as tungsten source to hydrothermally fabricate WO_x-EDA nanobelts. These as-prepared WO_x-EDA nanobelts were treated by hydrochloric acid to generate the uniform orthorhombic H₂WO₄ nanoplates. Following by calcining treatment for 2 h, the target products, monoclinic WO₃ nanoplates, were obtained. During the process of acidification, the impact of experimental parameters, such as reaction temperature, reaction time and acid concentration, was investigated on the structure and morphology of the final products. The obtained WO₃ nanoplates with a band gap of 2.48 eV show enhanced photocatalytic activity for the degradation of RhB, comparing with commercial WO₃ powders, under visible light irradiation.

Key words: inorganic-organic hybrid; acidification; WO₃ nanoplates; photodegradation

21 世纪对纳米材料的研究迅速发展^[1]。纳米材料具有表面效应、小尺寸效应和量子效应等优点, 使其在许多领域内有着广泛的应用。研究者通过如水热法^[2]、溶剂热法^[3]、无机有机杂化法^[4]等方法合成了不同维度的纳米材料加以应用: 零维的量子点^[5], 一维的纳米线^[6], 二维的纳米片^[7]。还有一些具有复

杂结构的纳米材料如花瓣状 ZnO^[8], 具有等级结构的 MoS₂/聚苯胺纳米线^[9], 柱状 3D 石墨烯等^[10]。实验表明这些纳米材料在电化学、光催化、协同催化等方面均表现出优异的性能。

随着社会的发展, 环境污染问题日益突出, 利用太阳光通过光催化来实现对有机污染物的降解

收稿日期: 2013-11-24。收修改稿日期: 2014-03-20。

国家自然科学基金(No.20901057, 11074185)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: xy-0127@163.com, bzhang@tju.edu.cn; 会员登记号: S06N3719S1203(许友), S06N8453M1001(张兵)。

引起研究者们越来越多的关注^[11]。其中制备性能优异的光催化纳米材料至关重要。依靠纳米材料的优势充分发挥光催化材料的性能,多种光催化纳米材料已被广泛地合成,如 BiOCl^[12], Ag₃PO₄^[13], WO₃^[14]等。

在这之中, n 型半导体三氧化钨禁带宽度较宽,丰度优异,并且在恶劣条件下有着良好的稳定性^[15],所以在光催化^[16]、气敏性^[17]、电致变色^[17]和光致变色^[18]等方面均有广泛的应用。虽然三氧化钨导带的位置未达到光解水产氢的要求,但其较低的价带位置意味着三氧化钨在光催化产氧或是光降解污染物方面有着不错的性能。此外,纳米材料的性能与其形貌也有很大的关系。目前,三氧化钨纳米线^[9]、纳米管^[19]、纳米带^[20]等结构均已被成功合成。叶金花等^[21]借助 Pb 盐、Sr 盐辅助和酸化处理,最后煅烧,从而巧妙地合成出 WO₃ 的哑铃、球形等核壳结构。赵志刚等^[22]用 WCl₆ 和尿素在乙醇中溶剂热反应 12 h 制得三氧化钨纳米管和介孔空心球等结构。

上述报道中制得的三氧化钨具有良好的光催化性能,但制备时间较长,工艺稍复杂,使用的钨源多为钨盐且其中对于三氧化钨纳米片制备的报道不多。所以仍需要探索一种快捷、安全、绿色的三氧化钨纳米片合成方法。

本工作采用溶剂热法首先合成 WO_x-EDA (EDA=乙二胺)无机有机杂化纳米带^[23],然后酸化处理,迅速得到正交型单晶钨酸纳米片,最后经过 2 h 煅烧,得到单斜型单晶三氧化钨纳米片,并研究了其光催化性能。

1 实验部分

1.1 制备

实验选用商业三氧化钨为原料。将 0.2 g 三氧化钨加入 15 mL 乙二胺(EDA)中,超声混合均匀后转入 20 mL 聚四氟乙烯反应釜中,在 180 °C 下反应 12 h,得到白色前驱物。用去离子水多次洗涤产物,离心后室温干燥收集。然后称取一定量的前驱物放入烧瓶,加入去离子水磁力搅拌溶解后在 50 °C 下滴加盐酸酸化,白色溶液迅速变成亮黄色。离心后室温干燥收集到黄色中间产物钨酸。在空气气氛中,400 °C 煅烧钨酸(升温速率 2 °C·min⁻¹),得到产物三氧化钨。

1.2 样品表征

采用 Hitachi S-4800 场发射扫描电子显微镜(SEM)对产物形貌整体观察;通过 FEI Tecnai G2

F20 型能量透射电子显微镜(TEM)进一步观察样品形貌和高分辨像(HRTEM)以及选择区域电子衍射(SAED);用 AXS-Bruker D8X 射线粉末衍射仪(XRD)分析样品的物相,扫描范围 10°~80°,扫描速度 0.02°·min⁻¹,Cu Kα 辐射(λ=0.154 178 nm);采用 ReaTIR45in 型傅立叶变换红外光谱仪(FTIR)分析产物结构;用 Lambda 750S 型紫外可见漫反射光谱(UV-Vis)测定产物的紫外吸收以计算带隙。采用美国康塔仪器公司 NOVA2200e 型比表面和孔隙度分析仪分析样品的比表面积。

1.3 光催化实验

在光催化反应池中加入 0.1 g 合成的三氧化钨纳米片,然后加入 60 mL 浓度为 4 mg·L⁻¹ 的罗丹明 B(RhB)溶液。进行光催化降解前,先在黑暗、室温、空气的条件下磁力搅拌 12 h 时,以使催化剂达到吸附平衡。光催化降解过程中使用滤过紫外光(λ>420 nm)的 300 W 氙灯作为照射光源,光源与液面距为 15 cm,溶液表面光强为 9.75 W·cm⁻²,并测定溶液的紫外吸收,依据 RhB 特征峰强度的变化来反应溶液中 RhB 浓度的变化情况。

2 结果与讨论

2.1 反应产物转化

整个反应在物质组成上经历了一个从无机有机杂化物向纯无机物的转化过程。图 1(a)三组 XRD 分析结果清晰的表明了这一转化:由 WO_x-EDA 到钨酸再到 WO₃。其中,钨酸的峰与正交型钨酸^[24](PDF 卡号:43-0679)吻合,三氧化钨的峰与单斜型三氧化钨^[24](PDF 卡号:43-1035)吻合,而 WO_x-EDA 与之前文献报道^[23]的也一致:WO_x 与 EDA 之间通过配合作用^[23]形成一种无机有机杂化物。图 1(b)红外光谱中有机峰和羟基峰的逐步消失也充分印证了这一转化过程。

对比图 2 中扫描电镜照片 a、c、e 可以清晰地看到产物形貌的变化:纳米带状的前驱物酸化后转化为棱角分明的中间产物钨酸纳米片,最后煅烧得到边角光滑的三氧化钨纳米片。其中产物各自的 TEM 照片也同样展现了这一系列转化过程。而且从高分辨图像 b、d、f 的比较中,我们可以清楚地看到 3 种产物物相的变化:从杂化物 WO_x-EDA,到晶格间距为 0.364 nm 和 0.262 nm 的钨酸,其值恰好与文献中报道的正交型钨酸(PDF 卡号:43-0679)的(101)和(200)晶面相符。最后得到的三氧化钨其晶格间距为

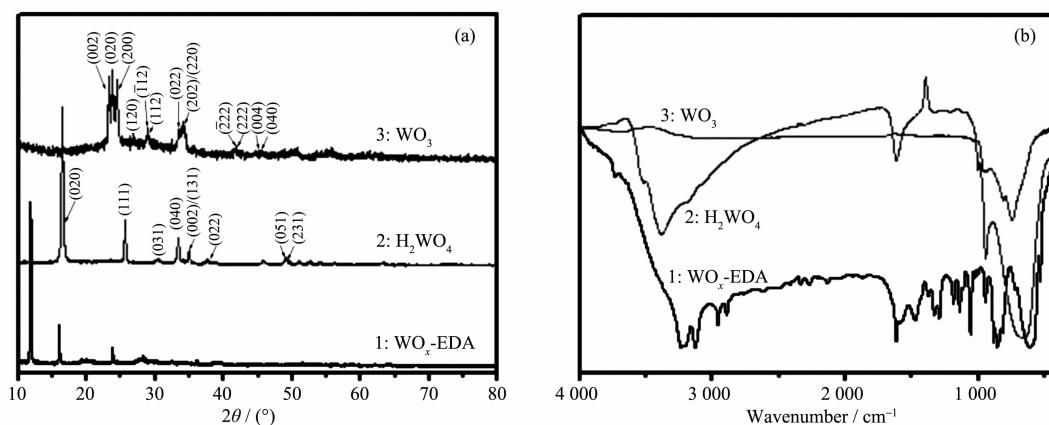
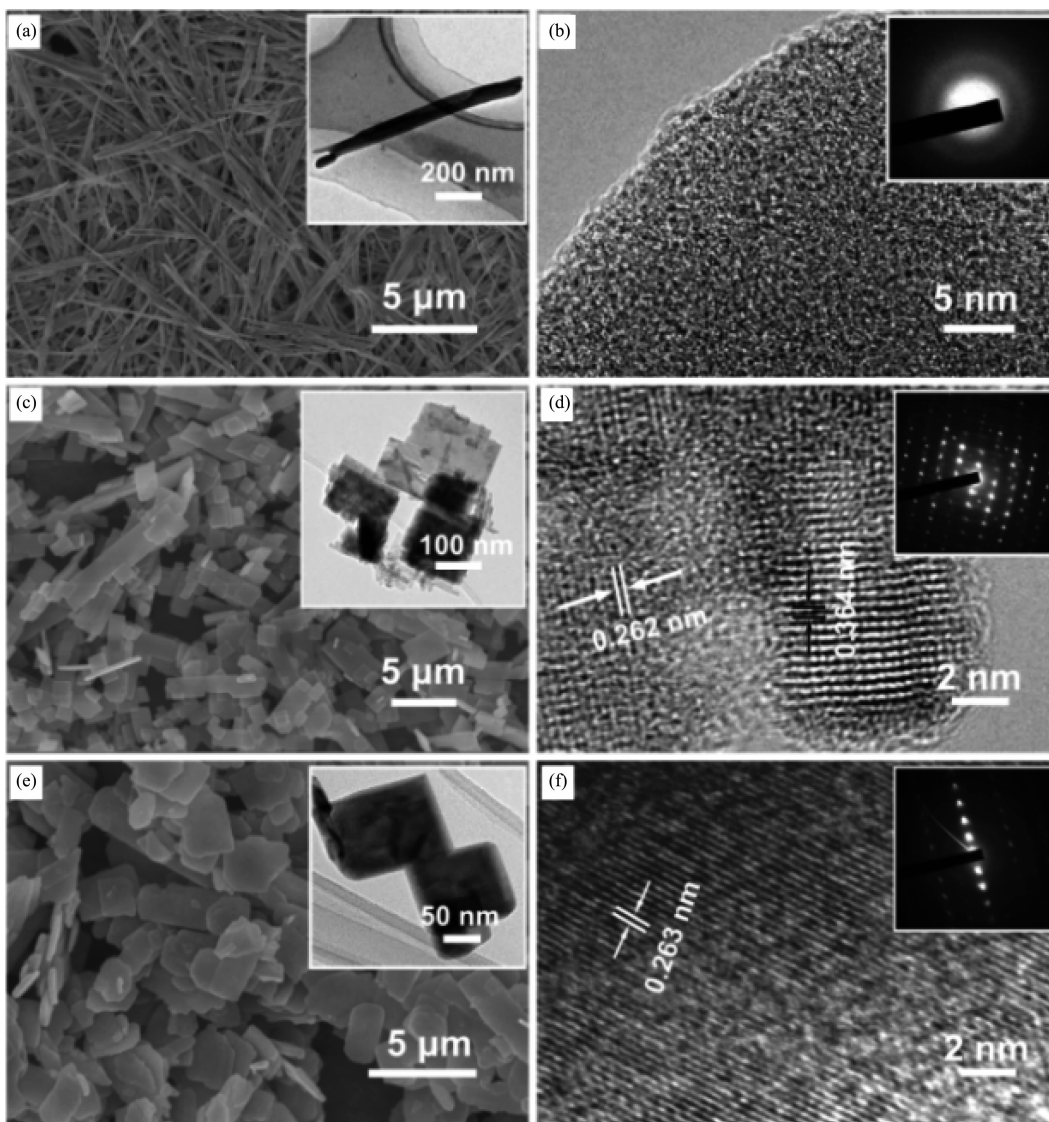


图 1 三步产物的 XRD 与 FTIR 分析结果

Fig.1 XRD patterns and FTIR spectra for samples in three steps



(a, b) WO_x-EDA (c, d) H₂WO₄ (e, f) WO₃

图 2 三步产物的 SEM、TEM、HRTEM 和 SAED 照片

Fig.2 SEM, TEM, HRTEM images and SAED patterns for samples in three steps

0.263 nm 与单斜型三氧化钨(PDF 卡号:43-1035)的(201)晶面吻合。此外,通过 3 种物质的选区电子衍射图也可以清晰地看出产物物相的逐步转化。

2.2 实验参数讨论

整个转化过程中参照文献合成钨的无机有机杂化纳米带,最后通过较常用的煅烧法生成三氧化钨纳米片^[25],而其中酸化生成的钨酸纳米片对最后的产物有着至关重要的影响。因为煅烧后三氧化钨纳米片在宏观形貌上与钨酸纳米片基本保持一致^[26],所以我们对酸化过程中的酸化温度、酸化时间和酸化浓度等实验参数进行了讨论。

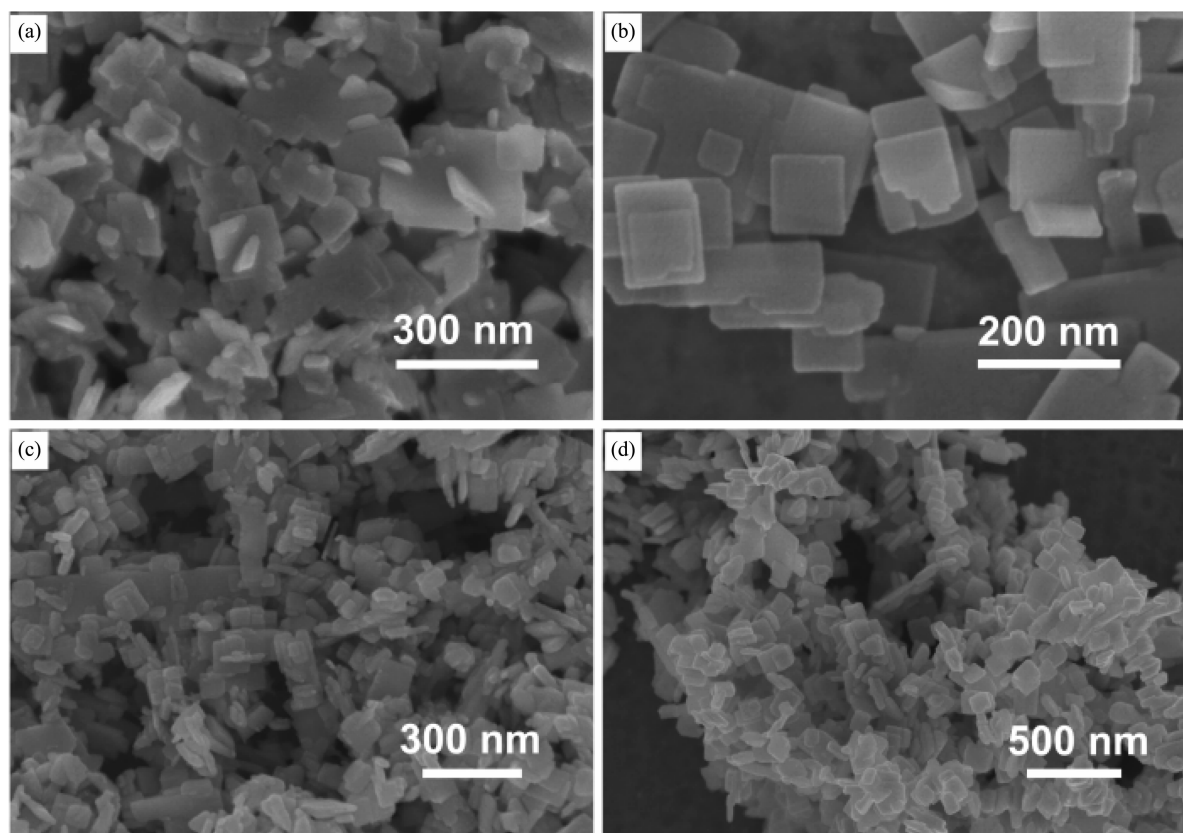
2.2.1 酸化温度

当控制 WO_x -EDA 溶液浓度为 $7.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 盐酸 pH 值为 2, 酸化时间为 6 h, 图 3 中 a、b、c、d 显示了调节酸化温度分别为 50、80、120、140 °C 时钨酸纳米片的扫描电镜照片。从图中可以看出不同温度下的产物均为尺寸分布集中的矩形纳米片, 并且反应温度越高, 钨酸纳米片尺寸越小。我们认为钨酸纳米片的形成过程是一个成核生长的过程: 温度较低

时成核缓慢, 不断聚集逐渐形成较大尺寸的片; 温度较高时, 成核更快, 晶型完善也更快, 所以产生的片尺寸也较小。

2.2.2 酸化时间

固定 WO_x -EDA 溶液浓度为 $7.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 盐酸 pH 值为 2, 酸化温度为 50 °C, 改变酸化时间分别为 1、3、6、15 h, 通过不同酸化时间下钨酸纳米片的扫描电镜照片(图 4a、b、c、d)可以看出随着反应时间的延长, 形成了更多更为规则的矩形片。此外, 通过测定反应时间为 1、3、15 h 产物的 XRD(图 4e), 其中钨酸的衍射峰逐渐增强。从不同反应阶段中间产物的 XRD 图中可以看到, 随着酸处理的时间延长, 所得到的样品中来自于(020)晶面的衍射峰相对强度逐渐增加, 说明在转变的过程中, 随着反应时间的延长, 前驱物样品在向稳定的正交型的钨酸纳米片转化过程中, (020)晶面优先暴露, 并在最终产物中形成(020)晶面主导的钨酸二维纳米片。这些均表现了一种晶型逐渐生长成熟的过程。这种晶面优先暴露的现象在其他一些纳米材料转变过程中也有



(a) 50 °C (b) 80 °C (c) 120 °C (d) 140 °C

图 3 不同处理温度产物 SEM 照片

Fig.3 SEM images of the products obtained at different temperatures

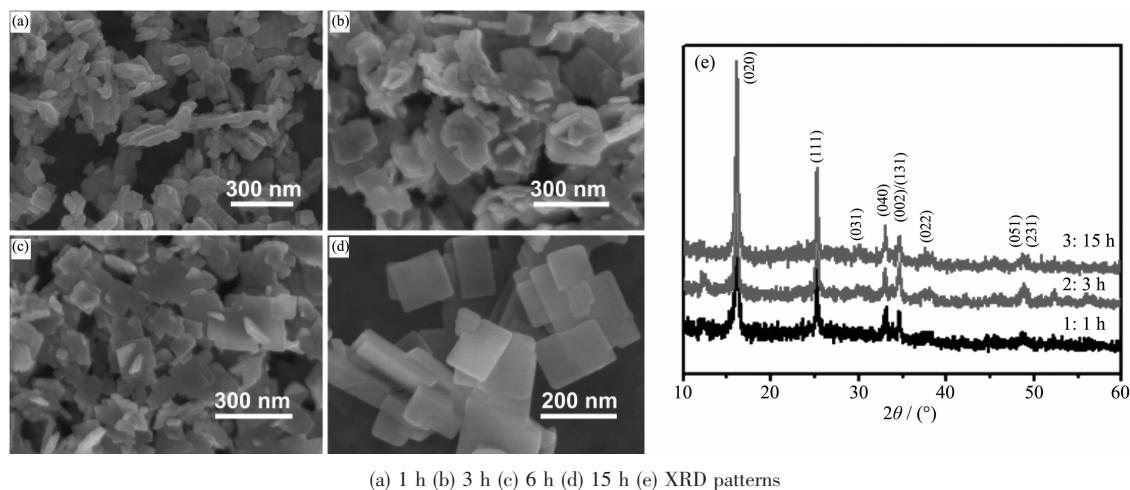
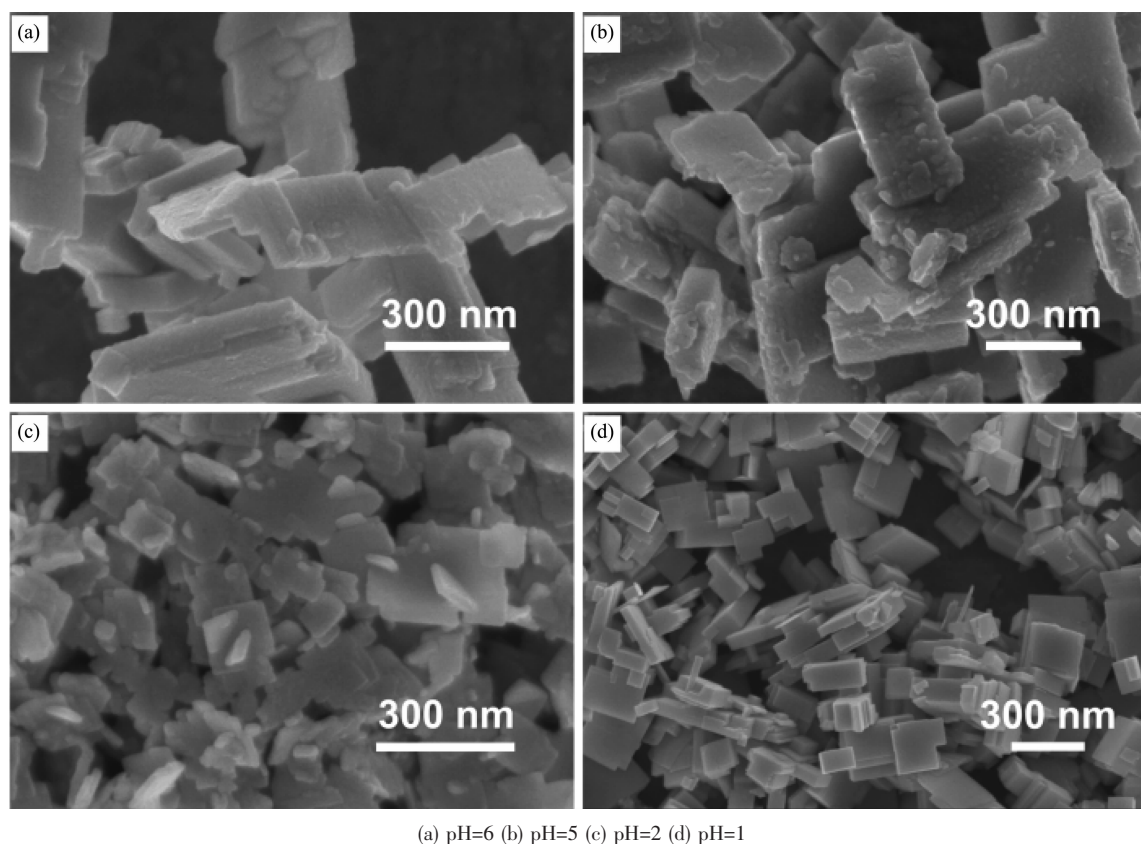


图 4 不同处理时间中间产物 SEM 照片与 XRD 分析结果

Fig.4 SEM images and XRD patterns of the intermediate products obtained at different reaction periods



(a) pH=6 (b) pH=5 (c) pH=2 (d) pH=1

图 5 不同酸化浓度产物 SEM 照片

Fig.5 SEM images of the products obtained at different acid concentrations

报道^[15]。

2.2.3 酸化浓度

通过对比图 5 中 4 幅扫描电镜图,我们可以看出酸化时盐酸浓度对中间产物钨酸纳米片形貌的影响。图 5a 中,当酸化在酸浓度较低(盐酸 pH=6)的情况下进行时,得到的中间产物几乎仍维持前驱物

纳米带的形貌。但是原来平整的纳米带表面已经变得如同打磨过般粗糙。随着盐酸浓度的增加(盐酸 pH=5),图 5b 中中间产物表面出现了更多的小片,并且断裂成短节,还能从残缺的断面处看到明显的层状结构。这都表明产物正处在一个重构生长的过程。当盐酸浓度 pH=2 时,图 5c 中酸化得到的钨酸

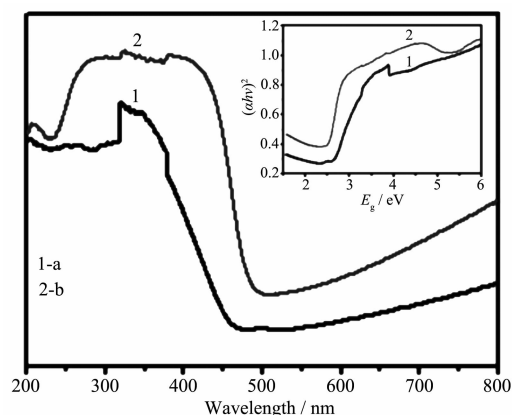
在形貌上已经有了显著的变化:较平整的纳米片结构已形成,并且尺寸相对均一。而当盐酸浓度达到 pH=1 时,可以在图 5d 中看到许多尺寸较小、表面平整的钨酸纳米片已被成功合成。由此可见盐酸浓度对中间产物钨酸纳米片的形成至关重要。在无机有机杂化的 WO_x -EDA 纳米带中,EDA 分子通过配位作用嵌入共角的 WO_x 八面体单元中^[23]。我们猜测,在酸处理过程中,杂化物的有机组分会被 H^+ 替换出来,而 $[WO_6]^{2-}$ 则会发生选择性地移动,由于在正交型钨酸和单斜型的 WO_3 结构中,面内的 WO_6 层具有相似的结构,有利于杂化物中的 $[WO_6]^{2-}$ 物种通过共享 WO_6 的 4 个氧原子进行迁移而形成二维的面,最终形成正交型钨酸二维纳米片^[24]。

2.3 降解 RhB

煅烧后三氧化钨纳米片的紫外-可见吸收如图 6 所示。其带隙可通过公式^[21]

$$\alpha = A(h\nu - E_g)^{n/2} / (h\nu)$$

计算。其中 α, ν, E_g, A 和 n 分别表示吸收系数、入射频率、带隙、常数与一个整数。因为三氧化钨是 n 型半导体,所以整数 n 的值为 4。通过图 6 右上角插图 $(\alpha h\nu)^2 - E_g$ 曲线,做切线外推后,得到合成出的三氧化钨纳米片带隙为 2.48 eV,而商业三氧化钨粉末的带隙为 2.61 eV。与商业 WO_3 相比,我们所合成的 WO_3 纳米片相应的吸收峰整体出现红移,能够更好地吸收可见光,同时带隙变窄。一般而言,材料尺寸减小会导致带隙红移,但此处出现带隙蓝移,可能与其形貌、表面结构等因素有关。类似的现象在之前文献中也被报道过^[27]。蓝移的具体原因尚不明确,有待进一步研究。文献中报道过 Ag_3PO_4 多孔立方体结构由于表面态的形成造成带隙红移远强于尺寸减少导致的带隙蓝移,以致其带隙小于实心块材的



(1-a) commercial WO_3 (2-b) synthesized WO_3 nanoplates

图 6 商业 WO_3 与合成的 WO_3 纳米片的紫外-可见吸收曲线和 $(\alpha h\nu)^2 - E_g$ 曲线

Fig.6 UV-Vis absorption and $(\alpha h\nu)^2 - E_g$ curves for commercial WO_3 and the synthesized WO_3 nanoplates

Ag_3PO_4 ^[27]。

我们通过光降解 RhB 溶液来进一步研究煅烧后得到的三氧化钨纳米片的光催化性能。在滤过波长大于 420 nm 的氙灯光源的照射下,通过检测溶液中 RhB 紫外光谱特征吸收峰的变化来观测降解的效率(图 7a)。而在开始照射之前,整个反应在黑暗中搅拌、静置 12 h,以使催化剂事先达到吸附平衡。如图 7b 中的折线 e 所示:照射 90 min 后,RhB 降解了 69%。在另外 4 组对比实验中,其它实验条件不变,使用商业三氧化钨粉末为催化剂时(图 7b 中折线 d),经过 90 min 的照射,RhB 只降解了 40%;而在只有光照但不加任何催化剂(图 7b 中折线 b)或是加入商业三氧化钨但没有光照(图 7b 中折线 c)或是加入煅烧后的三氧化钨纳米片也没有光照(图 7b 中折线 a)的条件下,RhB 几乎没有任何降解。由此可

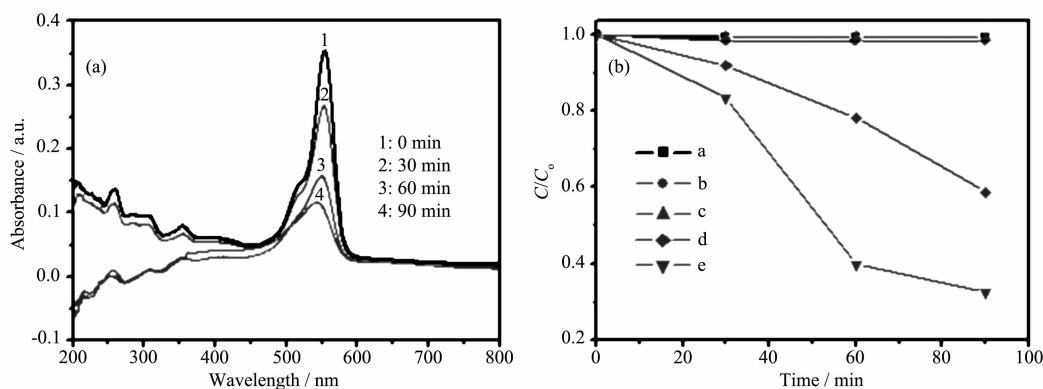


图 7 (a)合成 WO_3 纳米片的光降解曲线(b)光降解对比曲线

Fig.7 (a) Photodegradation curves of the synthesized WO_3 nanoplates (b) photodegradation contrast curves

见,煅烧后得到的三氧化钨纳米片有着更优异的光催化性能。通过测定,合成的WO₃纳米片和商业WO₃的比表面积分别为8 m²·g⁻¹和5 m²·g⁻¹。所以样品光催化性能的增强可能与纳米尺度下样品较好的吸光性、较大的比表面积、丰富的活性位点等有关^[28]。

3 结 论

通过酸化处理WO_x-EDA无机有机杂化纳米带得到中间产物钨酸纳米片,进而煅烧得到单斜型三氧化钨纳米片。过程中通过改变酸化处理时温度、时间和浓度等因素,以实现最终产物在形貌和尺寸上的可调。通过光降解RhB溶液可以看出,煅烧后得到的三氧化钨纳米片与商业三氧化钨粉末相比有着更好的光催化性能。

参考文献:

- [1] Wang X, Zhuang J, Li Y D, et al. *Nature*, **2005**,**437**:121-124
- [2] MO Ruo-Fei(莫若飞), JIN Guo-Qiang(靳国强), GUO Xiang-Yun(郭向云). *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2007**,**23**(9):1615-1620
- [3] Ma Y L, Zhang L, Cao X F, et al. *CrystEngComm*, **2010**,**12**:1153-1158
- [4] Yao H B, Gao M R, Yu S H. *Nanoscale*, **2010**,**2**:322-334
- [5] Jing P T, Ji W Y, Yuan X, et al. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2013**, **4**:2919-2925
- [6] Li Y D, Li X L, Deng Z X, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**,**114**:343-345
- [7] Xiao W, Liu W T, Wang D H, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2013**, **1**:1261-1269
- [8] Li B X, Wang Y F. *J. Phys. Chem. C*, **2010**,**114**:890-896
- [9] Yang L C, Wang S N, Gao Q S. *Adv. Mater.*, **2013**,**25**:1180-1184
- [10] Tang Z, Shen S, Wang X, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**,**122**:4707-4711
- [11] Chen D L, Li T, Zhang R, et al. *Nanoscale*, **2012**,**4**:5431-5439
- [12] Guan M L, Xiao C, Xie Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, **135**:10411-10417
- [13] Hu H Y, Jiao Z B, Bi Y P, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2013**,**1**:2387-2390
- [14] Zou X X, Li G D, Chen J S, et al. *Dalton Trans.*, **2012**,**41**:9773-9780
- [15] CHEN De-Liang(陈德良), WANG Hai-Long(王海龙), ZHANG Rui(张锐), et al. *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), **2008**,**29**(7):1325-1330
- [16] GAO You-Liang(高友良), Chen Qi-Yuan(陈启元), YIN Zhou-Lan(尹周澜), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2005**,**121**(10):1510-1514
- [17] Li X L, Lou T J, Li Y D, et al. *Inorg. Chem.*, **2004**,**43**:5442-5449
- [18] He T, Ma Y, Yao J N, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2002**,**106**:12670-12676
- [19] CHENG Li-Fang(程利芳), ZHANG Xing-Tang(张兴堂), CHEN Yan-Hui(陈艳辉), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2004**,**20**(9):1117-11210
- [20] JI Tian-Hao(嵇天浩), HOU Shao-Fan(侯少凡), DU Hai-Yan(杜海燕), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2009**,**25**(5):818-822
- [21] Chen D, Ye J H. *Adv. Funct. Mater.*, **2008**,**18**:1922-1928
- [22] Zhao Z G, Miyauchi M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**,**47**:7051-7055
- [23] Hu X L, Ji Q M, Ariga K, et al. *CrystEngComm*, **2011**,**13**:2237-2241
- [24] Chen D L, Gao L, Yasumori A, et al. *Small*, **2008**,**4**:1813-1822
- [25] Ma J M, Zhang J, Zheng W J, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2011**, **115**:18157-18163
- [26] Xi G C, Yue B, Ye J H, et al. *Chem. Eur. J.*, **2011**,**17**:5145-5154
- [27] Liang Q H, Li Z, Yang X M, et al. *CrystEngComm*, **2012**, **14**:2966-2973
- [28] LIU Bo-Xiong(刘柏雄), WANG Jin-Shu(王金淑), LI Hong-Yi(李洪义), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2012**,**28**(3):465-470