

## WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 纳米材料的制备及光催化性能\*

李芳柏 古国榜<sup>1</sup> 李新军<sup>1</sup> 万洪富

(广东省生态环境与土壤研究所, 广州 510650; <sup>1</sup> 华南理工大学化工学院, 广州 510642)

**摘要** 采用溶胶-凝胶法制备 WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合纳米光催化剂. 掺入 WO<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub> 锐钛矿 101 峰的相对强度、平均晶粒直径与颗粒直径均减小, 比表面积增大; WO<sub>3</sub> 掺入摩尔比分别为 2%、5%、8% 时, 新的 LRS 峰位分别出现在 797、967 及 969 cm<sup>-1</sup>; 在 380–460 nm 范围内, WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 的反射率减小. XPS 分析表明, WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 晶体中存在 W<sup>6+</sup>、W<sup>5+</sup>、W<sup>4+</sup> 和 Ti<sup>4+</sup>、Ti<sup>3+</sup>. 以亚甲基蓝的光催化降解为反应模型, 掺入 WO<sub>3</sub> 后, 光催化活性增强, 掺入摩尔比为 2% 时, WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 的光催化活性最高. 还讨论了光催化活性与性质的关系.

**关键词:** 光催化, 二氧化钛, 三氧化钨, 复合半导体, 亚甲基蓝

**学科代码:** B030304, B031100

光催化法能将有机污染物完全降解为二氧化碳、水和无机酸, 已在废水处理领域显示出巨大的应用潜力<sup>[1]</sup>. 但由于 TiO<sub>2</sub> 等催化剂活性与光催化反应速率偏低, 难以工程化应用<sup>[2]</sup>. 金属氧化物与半导体复合是提高半导体光催化活性的有效途径<sup>[3]</sup>, 并已引起了广泛的重视和兴趣, 例如 CdS-TiO<sub>2</sub><sup>[4, 5]</sup>、CdS-ZnO<sup>[6]</sup>、SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub><sup>[7, 8]</sup>等. 大量的文献已报导了 WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 应用于 NO<sub>x</sub> 还原<sup>[9]</sup>, 光分解水<sup>[10]</sup>, 光催化氧化水中有有机物<sup>[11–13]</sup>等. 这些文献中 WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 的制备均采用多步嫁接法 (multi-step grafting procedure)<sup>[9–15]</sup>, 即在商品 P-25 型 TiO<sub>2</sub> 的表面覆盖钨氧化物. 本研究采用溶胶-凝胶法制备 WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, 通过 BET、XRD、DRS、LRS、XPS 等测试手段, 探讨其物化性能与光催化活性的关系.

## 1 实验

### 1.1 催化剂的制备

实验采用钛酸丁酯 (C. P.) 为主要原料, 在室温下, 将 17 mL (0.05 mol) 钛酸丁酯与 40 mL 无水乙醇混合; 然后, 缓慢滴入 5 mL 冰醋酸、2 mL 水与 40 mL 无水乙醇混合溶液, 不断搅拌, 形成均匀透明的溶胶, 放置 2–3 天, 待形成凝胶后, 真空干燥, 玛瑙研钵中磨细, 在 973 K 下热处理 2 h, 即可得到纯 TiO<sub>2</sub> 纳米粉末. 制成 TiO<sub>2</sub> 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得到 WO<sub>3</sub> 质量分数分别为 1%、2%、3%、5%、8% 的 WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 纳米粉末.

2000-02-29 收到初稿, 2000-05-30 收到修改稿. 联系人: 李芳柏 (E-mail: fbli@soil.gd.cn).

\* 广东省自然科学基金资助项目

## 1.2 催化剂的表征与光催化性能验证

采用日本电子 JEOL-100CX II型透射电镜作 TEM 分析,再测量 TiO<sub>2</sub> 平均颗粒直径(10 个颗粒求算术平均值). 日本理学 D/MAX-III A 型 X 射线衍射仪作 XRD 分析, Cu 石墨单色器, 40 kV/35 mA,  $\lambda$  为 0.15418 nm; 平均晶粒直径采用 Scherrer 方程计算, 校正系数为 0.89. 采用北京第二光学仪器厂的 RIT-30 型激光拉曼光谱仪作 LRS 测试; 用 488.0 nm 线激发, 激发线输出功率为 200 mW. 日本 UVA-340 型紫外-可见-近红外紫外分光光度计, 带可见积分球, 测试样品的紫外-可见反射率光谱. 美国 ALTA 公司的 AMI-100 型比表面仪, BET 法测试. Philips 公司 Quantum ESCA 型 XPS 仪测试分析, 激发源为 Mg K $\alpha$ , 能量为 1253.6 eV, 16mA  $\times$  12.5 kV; 分析器模式为 FRR, 中分辨, 分析室真空优于  $2 \times 10^{-8}$  Pa; 以玷污碳 C1s 284.6 eV 作能量参考. 数据采用 Multipak 6.0A 分析.

## 1.3 光催化活性验证

以 125 W 自镇流高压汞灯(佛山照明)作为光源, 电磁搅拌, 催化剂最佳剂量为  $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ . 详见文献 [17]; 每间隔 5 min 取样一次, 离心分离 20 min, 取上清液分析. 采用 UNICAM 紫外可见分光光谱仪对样品在 250 – 750 nm 区进行全程扫描, 选用可见光区最大吸收波长 664 nm, 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.

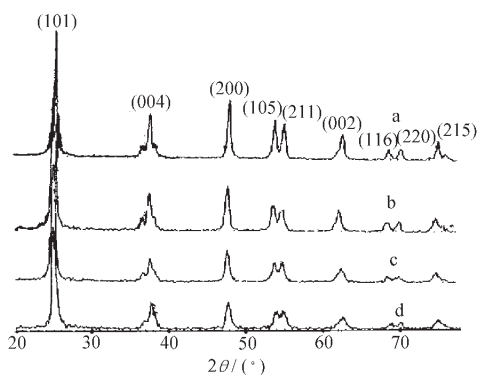


图 1 掺入 WO<sub>3</sub> 对 TiO<sub>2</sub> 晶相的影响

Fig. 1 The effect of WO<sub>3</sub> deposition on crystal phase of TiO<sub>2</sub>

a) TiO<sub>2</sub>, b) 2% WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, c) 5%,  
d) 8%

## 2 实验结果

### 2.1 XRD 分析

如图 1, 所有样品均有一部分 TiO<sub>2</sub> 从锐钛矿转化为金红石相, 即为锐钛矿与金红石的混合物, 但以锐钛矿相为主. 这与 Bokhimi 等<sup>[18]</sup>的研究结果一致. 并且随着 WO<sub>3</sub> 加入量的增加, 锐钛矿相比例增加, 金红石相比例下降. 说明 WO<sub>3</sub> 会阻碍 TiO<sub>2</sub> 从锐钛矿相向金红石相的转移. 根据 Scherrer 方程, 计算样品的平均晶粒直径, 结果见表 1. 从表 1 可知, WO<sub>3</sub> 的加入会阻碍 TiO<sub>2</sub> 晶粒变大.

表 1 光催化剂的物理性质

Table 1 Physical characterization of photocatalysts

Samples	Mass percent of natase (%)	Crystal size (nm)	$D / \text{nm}$	$A / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
TiO <sub>2</sub>	85.3	18.3	29.5	73.2
2% WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	85.6	18.5	23.4	85.1
5% WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	86.0	18.5	22.5	114.8
8% WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	86.8	14.7	/	/

### 2.2 LRS 分析

图 2 给出 WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合体的 LRS. TiO<sub>2</sub> 中掺入 WO<sub>3</sub> 后的 LRS 则会出现新的峰位, 在

1100 – 780  $\text{cm}^{-1}$  范围内把  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  的 LRS 放大 5 倍,  $\text{WO}_3$  掺入摩尔比分别为 2%、5%、8% 时, 新的峰位分别出现在 797、967、969  $\text{cm}^{-1}$ . 据 Engweiler 的研究<sup>[12]</sup>表明:  $\text{WO}_3$  的 LRS 特征峰为 807、715、324、293、270  $\text{cm}^{-1}$ . 在 740 – 1100  $\text{cm}^{-1}$  内出现钨氧化物的 LRS 峰, 可说明 W – O – W 和 W = O 键的存在, 晶相  $\text{WO}_3$  的 LRS 在 807  $\text{cm}^{-1}$  和 715  $\text{cm}^{-1}$  明显出现. 随着钨氧化物 ( $\text{WO}_x$ ) 量的增加, 峰的位置向 985  $\text{cm}^{-1}$  处移动, 其中心在 970  $\text{cm}^{-1}$ . 说明  $\text{WO}_x$  分散于  $\text{TiO}_2$  表面以二维聚钨酸根单分子层存在.

### 2.3 TEM 与 BET 分析

根据 TEM 图(如图 3)计算平均颗粒直径  $D_p$ . 2%  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  的  $D_p = 23.4 \text{ nm}$ , 比纯  $\text{TiO}_2$  的 29.5 nm 明显减小. 2%  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  复合体的比表面积为 85.1  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 大于纯  $\text{TiO}_2$  的 73.2  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

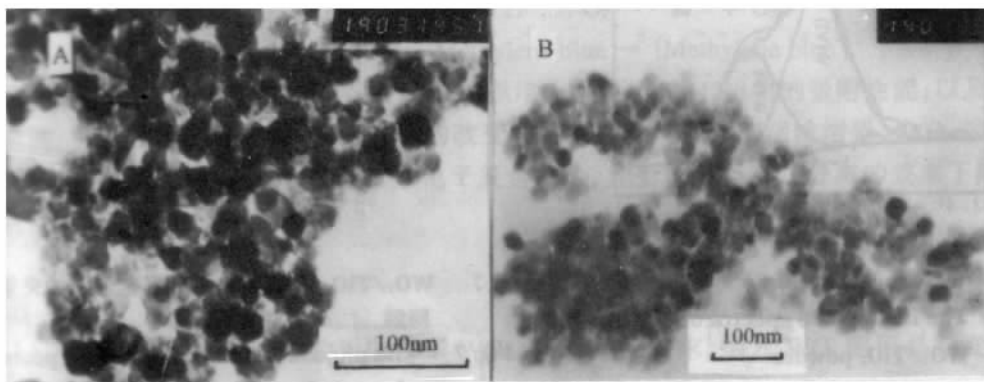


图 3  $\text{TiO}_2$  与  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  的 TEM 图(A:  $\text{TiO}_2$ , B: 2%  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ )

Fig. 3 The TEM images of  $\text{TiO}_2$  (A, 190 K) and 2%  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  (B, 140 K) calcined at 973 K for 2 h

### 2.4 DRS 分析

在 260 – 460 nm 范围内作紫外 - 可见漫反射光谱测试, 结果见图 4. 在 380 – 460 nm, 2%  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  与 5%  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  的反射率明显小于  $\text{TiO}_2$  的. 反射率的减小意味着对可见光吸收的加强, 即其光吸收性能得以改善.

### 2.5 XPS 分析

样品的 XPS 分析结果如图 5, 图 6. 从图 5 可知,  $\text{TiO}_2$  的 Ti 2p 电子结合能为 459.53 eV, 对应的价态为  $\text{Ti}^{4+}$ ; 而 2%  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  的 Ti 2p 电子结合能则不同, 用

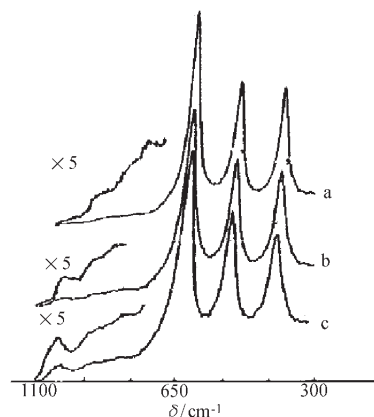


图 2 掺入  $\text{WO}_3$  对  $\text{TiO}_2$  LRS 的影响

Fig. 2 The effect of  $\text{WO}_3$  deposition on LRS of  $\text{TiO}_2$

- a) 2%  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  ( $F = 350 \mu\text{m}$ , 150mW);
- b) 5%  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  ( $F = 380 \mu\text{m}$ , 200mW);
- c) 8%  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  ( $F = 380 \mu\text{m}$ , 200mW)

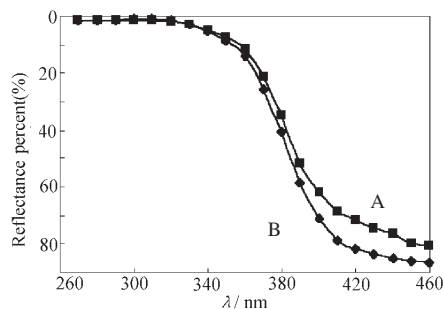


图 4  $\text{TiO}_2$  与  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  的 DRS 图

Fig. 4 DRS of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$   
A:  $\text{TiO}_2$ , B) 2%  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$

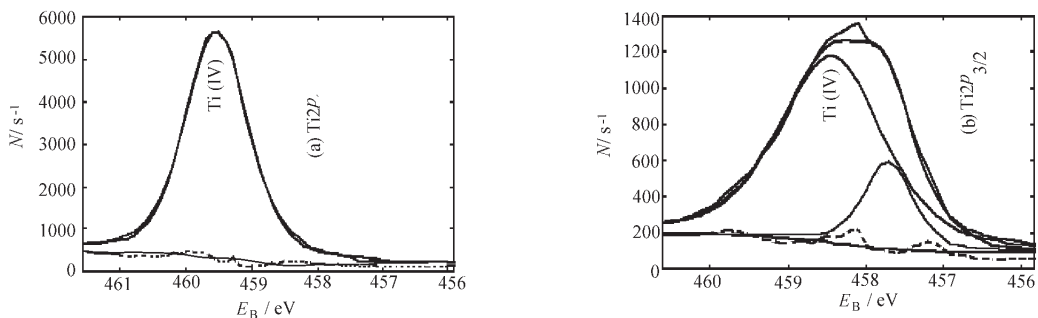


图 5 Ti2p 电子的 XPS 图

Fig. 5 The XPS fitting spectra of Ti 2p<sub>3/2</sub> and Ti 2p

(a) TiO<sub>2</sub>, (b) WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> powder

Multipak 分析表明:Ti 2p<sub>3/2</sub> 分为两个峰,457.71 eV 对应于 Ti<sup>3+</sup>,占 18.39%,458.43 eV 对应于 Ti<sup>4+</sup>,占 81.61%。从图 6 可知,W 物种存在 3 种价态,34.44 eV 对应于 W<sup>4+</sup>,占 5.18%;36.27 eV 对应于 W<sup>5+</sup>,占 38.26%;37.97 eV 对应于 W<sup>6+</sup>,占 56.55%。

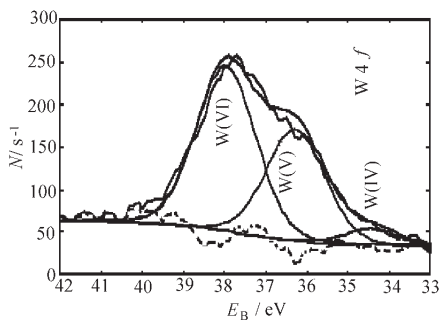


图 6 W4f 电子的 XPS 图

Fig. 6 The fitting XPS spectra of 2% WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> powder

W(VI) is W<sup>6+</sup> 4f spectrum; W(V) is W<sup>5+</sup> spectrum; W(IV) is W<sup>4+</sup> 4f spectrum

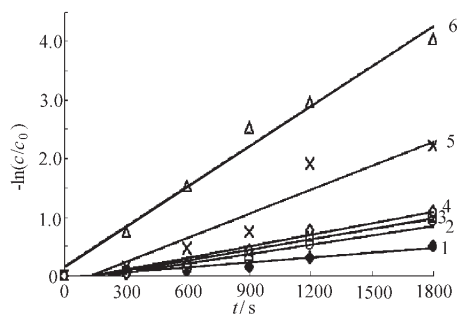


图 7 WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 与 TiO<sub>2</sub> 对亚甲基蓝溶液的光催化降解

Fig. 7 The photo-catalytic degradation process of methylene blue in TiO<sub>2</sub> and WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> suspension

initial concentration 9.80 mg · L<sup>-1</sup>, 125 W high-pressure Hg-lamp, pH 7.0, for 30 min  
TiO<sub>2</sub> (1), 1% WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> (2), 2% WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> (6), 3% WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> (5), 5% WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> (3), 8% WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> (4)

## 2.6 光催化活性分析

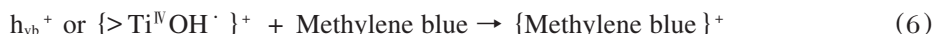
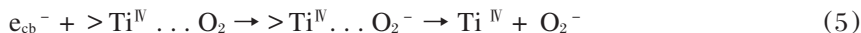
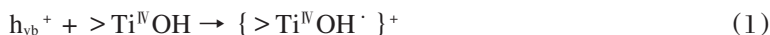
图 7 表示初始浓度为 9.80 mg · L<sup>-1</sup> 的亚甲基蓝溶液的光催化降解一级动力学。纯 TiO<sub>2</sub> 与掺入 1% (摩尔百分比,下同)、2%、3%、5%、8% WO<sub>3</sub> 作催化剂时,假一级动力学常数分别为 0.0003 s<sup>-1</sup> (R<sup>2</sup> = 0.96)、0.0006 s<sup>-1</sup> (R<sup>2</sup> = 0.96)、0.0023 s<sup>-1</sup> (R<sup>2</sup> = 0.98)、0.0014 s<sup>-1</sup> (R<sup>2</sup> = 0.92)、0.0005 s<sup>-1</sup> (R<sup>2</sup> = 0.94)、0.0007 s<sup>-1</sup> (R<sup>2</sup> = 0.96), 纯 TiO<sub>2</sub> 的光催化性能明显低于掺入一定 WO<sub>3</sub> 摩尔百分比的 TiO<sub>2</sub> 样品,掺入 2% 的 WO<sub>3</sub> 时,TiO<sub>2</sub> 的光催化活性最高。Do 等<sup>[12]</sup>报导 WO<sub>3</sub> 最佳掺入摩尔比为 3%。

### 3 讨论

当用足够激发能量的光照射时,  $\text{TiO}_2$  和  $\text{WO}_3$  同时发生带间跃迁, 由于导带和价带能级的差异,  $\text{TiO}_2$  导带上的电子转移至较低能级的  $\text{WO}_3$  的导带上, 并在此聚集, 而空穴则聚集在能级较高的  $\text{TiO}_2$  价带上. 这样光生电子与空穴的分离效率比纯  $\text{TiO}_2$  或纯  $\text{WO}_3$  高.  $\text{WO}_3$  导带上的电子可被分子氧等电子捕获剂捕获,  $\text{TiO}_2$  价带上的空穴可被  $\text{OH}^-$  等空穴捕获剂捕获.

LRS 研究表明钨氧化物以单分子层包裹于  $\text{TiO}_2$  的表面, 可形成壳-核结构 (Capped Semiconductor) 时, 累积在核内的俘获电子不能被利用, 更有利于载流子分离. Wohrle 等<sup>[14]</sup>证实  $\text{TiO}_2$ -CdS 复合半导体中分离的载流子有更长的寿命.

XPS 研究证实 W 物种存在  $\text{W}^{6+}$ 、 $\text{W}^{5+}$ 、 $\text{W}^{4+3}$  种价态, 而钛存在  $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Ti}^{3+2}$  种价态.  $\text{Ti}^{3+}$ 、 $\text{W}^{5+}$  是空穴捕获剂,  $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{W}^{6+}$  是电子捕获剂. 在价带上, 空穴通过 (1)、(2) 式被捕获; 在导带上, 电子通过 (3)、(4) 式被捕获; 然后通过 (5)、(6) 式实现界面载流子的转移. 有效地促进电子-空穴对分离以及载流子的运输, 提高  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  的光催化活性.



另外, 掺入  $\text{WO}_3$  复合体粒径变小, 比表面积增大, 增强其对有机物的吸附性能; 以及光吸收性能增强, 可吸收更多可见光, 这些性能的改变均可使复合光催化剂活性增强.  $\text{WO}_3$  掺入量过多时,  $\text{WO}_3$  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.

### 4 结论

(1)、采用溶胶-凝胶法成功地制备了  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  超细粉末, 加入  $\text{WO}_3$  阻碍晶粒变大与锐钛矿相向金红石相转移.

(2)、 $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  光催化降解亚甲基蓝光催化速率大于  $\text{TiO}_2$  的,  $\text{WO}_3$  的最适浓度为 2%.

(3)、 $\text{WO}_3$  晶体中 W 物种与 Ti 物种存在多种价态.

### 参 考 文 献

- 1 Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, *et al.* *Chemical Reviews*, **1995**, **95**(1): 69
- 2 Goswami D Y. *Journal of Solar Energy Engineering*, **1997**, **119**: 101
- 3 Zhang P Y, Yu G, Jiang Z P. *Advanve in Environment Science*. **1997**, **5**(3): 1  
[张彭义, 余刚, 蒋展鹏. 环境科学进展 (*Huanjing Kexue Jinzhan*), **1997**, **5**(3): 1]
- 4 Spanhel L, Weller H, Henglein A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, **109**: 6632
- 5 Gopias K R, Bohorquez M, Kamat P V. *J. Phys. Chem.*, **1990**, **94**: 6435
- 6 Hotchandani S, Kamat P V. *J. Phys. Chem.*, **1992**, **96**: 6834
- 7 Idriss B, Kamat P V. *J. Phys. Chem.*, **1995**, **99**: 9182
- 8 Vinodgopal K, Kamat P V. *Environ. Sci. Technol.*, **1995**, **29**: 841

- 9 Alemany L J, Lietti L, Ferlazzo N, *et al.* *J. of Catalysis*, **1995**, **155**: 117
- 10 Teruhisa Ohno, Fumihiro Tanigawa, Kan Fujihara, *et al.* *Journao of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **1998**, **118**: 41
- 11 Sun F Y, Wu M, Li W J, *et al.* *Chinese Journal of Catalysis*, **1998**, **19**(3): 229  
[孙奉玉, 吴 鸣, 李文钊等. 催化学报( *Cuihua Xuebao*), **1998**, **19**(3): 229]
- 12 Do Y R, Lee K, Dwight K, Wold A. *J. of Solid State Chemistry*, **1994**, **108**(1): 198
- 13 Roland W, Takeshi S, Hanspaud H. *Applied Catalysis B: Environmental*, **1999**, **20**: 249
- 14 Engweiler J, Harf J, Baiker A. *J. of Catalysis* , **1996**, **159**: 259
- 15 Wohrle D. *J. of Molecular Catalysis*, **1992**, **75**(2): 39
- 16 Aida G A, Jorge R, Guido B. *Langmuir*, **1988**, **14**(3): 630
- 17 Li F B, Gu G B, Li Y J. *Environmental Science*, **1999**, **20**: 75  
[李芳柏, 古国榜, 黎永津. 环境科学( *Huanjing Kexue*), **1999**, **20**: 75]
- 18 Bokhimi A, Morales A, Novaro O. *J. Mater. Res.*, **1995**, **10**(11): 2788

## Preparation, Characterization and Photo-catalytic Behavior of WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Nanopowder

Li Fangbai      Gu Guobang      Li Xinjun<sup>1</sup>      Wan Hongfu

( *Guangdong Institute of Eco-Environment and Soil Science* , *Leyiju*, *Guangzhou*      510650;

<sup>1</sup> *College of Chemical engineering*, *South China University of Technology*, *Wushan*, *Guangzhou*      510642)

**Abstract**      WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> samples were prepared by sol-gel process and characterized by means of XRD, LRS, TEM, DRS, BET, XPS. It has been shown that the mean crystal diameter and mean particle diameter of WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> samples decreased while the percent of anatase and specific surface area increased owing to the doping of WO<sub>3</sub>. New LRS peaks presented at 797, 967 and 969 cm<sup>-1</sup>, respectively, when the concentration of doped WO<sub>3</sub> was 2%, 5% and 8%. The reflectance percentate of WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> samples was less than that of pure TiO<sub>2</sub> in the range of 380-460nm. The XPS fitting analyses showed that there were W<sup>6+</sup>、W<sup>5+</sup>、W<sup>4+</sup> and Ti<sup>4+</sup>、Ti<sup>3+</sup> in the lattice of WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>. Being a model reaction, the photo-catalytic degradation of methylene blue was investigated in TiO<sub>2</sub> and WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> nanopowder suspension irradiated by high-pressure mercury lamp. As a result, the addition of WO<sub>3</sub> to TiO<sub>2</sub> greatly enhanced its photo-catalytic behavior, and the optimum concentration of WO<sub>3</sub> in TiO<sub>2</sub> was 2% (molar percent). Moreover, the relationship between photo-activity and the physical and chemical properties of the samples have been discussed.

**Keywords:**      Photo-catalysis,      Titanium dioxide,      Tungsten oxide,      Coupled semiconductor,      Methylene blue