

三氧化钨/氧化银复合材料的水热法合成及其光催化降解性能研究

邵梓桥 毕恒昌 谢晓 万能 孙立涛

Photocatalytic activity of tungsten trioxide/silver oxide composite under visible light irradiation for methylene blue degradation

Shao Zi-Qiao Bi Heng-Chang Xie Xiao Wan Neng Sun Li-Tao

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 167802 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20180663

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180663>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I16>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[基于双极性二维晶体的新型 p-n 结](#)

Novel p-n junctions based on ambipolar two-dimensional crystals

物理学报.2017, 66(21): 217302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.217302>

[ZnSe 量子点敏化纳米 TiO₂ 薄膜光电子特性研究](#)

Photoelectron characteristics of ZnSe quantum dots-sensitized mesoporous La-doped nano-TiO₂ film

物理学报.2017, 66(6): 067301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.067301>

[原子层沉积法生长 ZnO 的性质与前驱体源量的关系研究](#)

Investigation on the relationship between the properties of atomic layer deposition ZnO film and the dose of precursor

物理学报.2013, 62(14): 147306 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.147306>

[光伏型碲镉汞探测器在波段内连续激光辐照下的两种不同过饱和现象的产生机理](#)

Generation mechanism of two different over-saturation phenomena of photovoltaic HgCdTe detectors irradiated by CW band-in laser

物理学报.2013, 62(9): 097303 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.097303>

[Al₂O₃ 钝化及其在晶硅太阳能电池中的应用](#)

The passivation of Al₂O₃ and its applications in the crystalline silicon solar cell

物理学报.2012, 61(18): 187303 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.187303>

三氧化钨/氧化银复合材料的水热法合成及其光催化降解性能研究*

邵梓桥 毕恒昌 谢晓 万能 孙立涛†

(东南大学, 微电子机械系统教育部重点实验室, SEU-FEI 纳皮米中心, 南京 210096)

(2018年4月11日收到; 2018年5月19日收到修改稿)

染料污染是水污染中最严重的问题之一, 吸引了很多科学家的关注. 人们尝试了很多方法去解决该问题, 如化学氧化法、物理吸附法、光催化降解法和生物降解法等. 与其他几种方法相比, 光催化法有着低能耗、环保以及高效等优势. 三氧化钨是常见的半导体材料, 具有独特的光学性能, 近年来受到了广泛的研究. 本文以钨酸钠和硫脲为前驱体, 通过水热法制备了三氧化钨/氧化银($\text{WO}_3/\text{Ag}_2\text{O}$)复合材料, 并用光催化降解亚甲基蓝来分析其光催化性能. 通过X射线光电电子能谱、X射线衍射、透射电子显微镜、扫描电子显微镜、紫外可见吸收光谱等表征手段对样品的形貌、晶格结构和光催化的性能进行表征. 氧化银的带宽为1.2 eV, 对可见光很敏感, 三氧化钨和氧化银的复合使材料在可见光下的光催化活性显著增强, 在可见光下对亚甲基蓝染料的光降解率可以达到98%. 实验结果表明, 复合材料中的三氧化钨纳米棒为六方相, 其平均直径约为200 nm, 平均长度约为4 μm . 而复合材料中的氧化银纳米颗粒为六方相, 附着在氧化钨纳米棒的表面, 平均晶粒尺寸为20 nm. 氧化银的存在为复合材料提供了更多的反应活性位点. 相较于单一组分, 复合材料在可见光下的光吸收度更高, 这说明三氧化钨和氧化银的复合改变了材料的能带结构. 研究发现, 三氧化钨和氧化银之间形成的异质结构是其优良光催化性能的来源. 此外, 三氧化钨和氧化银复合材料还具有良好的催化稳定性和化学稳定性. 本文结果表明, 可以通过给宽带隙的半导体材料复合一些带隙合适的金属氧化物以提升其光催化活性.

关键词: 氧化钨, 氧化银, 光催化, 半导体异质结构

PACS: 78.67.Qa, 73.40.Lq, 81.16.Hc, 81.16.Be

DOI: 10.7498/aps.67.20180663

1 引言

在过去的数十年里, 环境污染尤其是水污染对人们的健康产生了严重的危害^[1]. 有机染料比如亚甲基蓝^[2]、罗丹明B^[3]是重要的水体污染来源之一. 处理有机物水体污染有很多方法: 物理吸附^[4]、化学氧化^[5]、生物降解等^[6], 其中, 基于纳米材料的光催化降解有机污染物的技术近年来得到了重视, 比如二氧化钛(TiO_2)、硫化镉(CdS)等材料都有大量成熟的研究. 在实现可见光下的光催化、提高太

阳光利用率的问题上, 科学家们付出了大量的努力^[7-9]. 一种普遍认可的解决方案是给 TiO_2 掺杂一些无机非金属元素(氮^[10]、硫^[11])或者复合一些贵金属(银^[12]、铂^[13]), 把 TiO_2 的光吸收区域从紫外光波段调控至可见光波段. 另一种解决思路是寻找其他带隙合适、化学性能稳定、在可见光下具有催化活性的催化材料来代替传统材料. 目前已有钒酸铋(BiVO_4)^[14]、氧化锌(ZnO)等^[15]、 CdS ^[16]相关材料的报道. 但是, 这些新的材料在实际应用过程中仍然存在很多问题, 例如, 氧化锌在溶液中易

* 国家杰出青年科学基金(批准号: 11525415)、国家重点研发计划(批准号: 2016YFA0501602)、国家自然科学基金(批准号: 11674053)、国家自然科学基金国际(地区)合作与交流项目(批准号: 51420105003)和中国博士后科学基金(批准号: 2017M611653)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: slt@seu.edu.cn

于水解产生致密的氢氧化锌^[15], 硫化镉水解产生剧毒的镉离子^[16]. 因此, 寻找高效的光催化剂仍然具有重要的研究价值.

氧化钨(tungsten oxide, WO_3)作为无机半导体材料(块体氧化钨带宽为 2.8 eV), 因其独特的物理化学性质及在气敏、光催化、电致变色、光致变色和场发射等领域的广泛应用受到了普遍关注^[17]. 特别值得注意的是, 氧化钨在可见光波段具有良好的光吸收效率, 且具有良好的热稳定性和化学稳定性, 有望在光催化领域得到应用^[18,19]. 2003年, Li等^[20]以十六烷基三甲基氯化铵(CTAB)为包覆剂, 通过水热反应制备了薄片状的氧化钨前驱体, 在氩气的保护下 720 °C 焙烧 2 h 后得到单斜晶型的 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 纳米线. 2008年, 布里斯托大学的 Yu等^[21]通过水热法制得核壳结构的 WO_3 水合物, 具有一定的光催化活性. Ye等^[22]于 2011年通过水热法得到海胆状核壳四氧化三铁/三氧化钨($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{WO}_3$)复合材料. 实验结果表明, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{WO}_3$ 复合材料因 Fe_3O_4 的引入, 促进光生电子的传输, 可以显著提高 WO_3 在可见光条件下的光催化性能. 2012年, Ye等^[23]以氯化钨为原料, 经溶剂热反应得到的超细 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 纳米线不仅具有近红外吸收性能, 而且在光催化还原二氧化碳制甲烷方面展现出良好的光催化性能. 2013年, Gao等^[24]通过水热法得到具有中空缺陷结构的 WO_3 纳米片, 得到 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 六方片和一些不规则纳米片, 产物具有大量的边缘缺陷, 具有良好的气敏和光催化性能.

目前的研究发现, WO_3 的价带边缘电位在 3.0 V_{NHE} , 这为产生羟基自由基(—OH)反应提供了足够的驱动能^[25,26]. 然而, WO_3 的导带边缘电位(0.6 V_{NHE})过高, 这使溶液中的溶解氧无法作为有效的电子受体, 从而阻碍了溶液里反应的进一步发生(例如, $\text{O}_2 + \text{e}^- = \text{O}_2^{\bullet-}$ ($E^0 = -0.33 V_{\text{NHE}}$); $\text{O}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- = \text{HO}_2^{\bullet}$ ($E^0 = -0.046 V_{\text{NHE}}$))^[27,28]. 溶液里的氧分子不能有效地吸收 WO_3 光激发产生的电子, 致使材料内部电子空穴复合率比较高, 对材料的光催化性能会产生一些负面的影响^[29-31]. 因此, WO_3 的光催化效率也并非很理想. 为了提高 WO_3 的催化性能, 很多研究小组通过在 WO_3 负载贵金属(如铂^[32]、金^[33])或金属氧化物(如氧化铜^[34]、四氧化三铁^[22])作为辅助催化剂, 提升 WO_3 的光催化性能. 形成半导体异质结是阻止材料内部

光生载流子复合、增强光吸收效率的有效途径^[35]. 但是已有的一些 WO_3 复合物体系或多或少都存在一些问题, 例如, 硫化镉^[16]容易水解产生剧毒的镉离子, 氧化钨水解表面会形成一层致密的氢氧化钨, 抑制催化的进一步进行^[15]. 因此, 寻找新的复合物体系仍具有重要的研究价值. 氧化银(silver oxide, Ag_2O)作为一种窄带隙半导体对光很敏感, 常被当作副催化剂与其他材料进行复合, 例如, $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ ^[36], $\text{Ag}_2\text{O}/\text{ZnO}$ ^[37]. 氧化银的带隙为 1.2 eV, 导带边缘电位为 0.2 V_{NHE} , 对可见光非常敏感^[38]. 此外, 氧化银沉积在氧化钨的表面, 增加了反应的活性位点, 有效地促进了载流子的产生. 更值得一提的是, Ag_2O 和 WO_3 组成的复合物体系有效地增大了材料的比表面积, 这为催化剂与溶液中的分子反应提供了更高的可能性^[39].

本文重点研究 $\text{WO}_3/\text{Ag}_2\text{O}$ 材料的制备, 并探索了该复合体系的光催化性能. 本工作采用水热法制备了 $\text{WO}_3/\text{Ag}_2\text{O}$ 复合材料, 以亚甲基蓝(MB)染料作为模拟污染物验证了 $\text{WO}_3/\text{Ag}_2\text{O}$ 在可见光和紫外光波段的光催化活性. 该材料体系在可见光和紫外光下的光催化活性都很优秀, 尤其是在可见光下具有优良的光催化活性.

2 实验

2.1 试剂

二水合钨酸钠($\text{NaWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 国药集团试剂有限公司, 99.95%); 硫脲(国药集团试剂有限公司, 99.5%); 盐酸羟氨(国药集团试剂有限公司, 99.95%); 亚甲基蓝(MB, 南京化学试剂有限公司), 分子式 $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 分子量 373.9; 氢氧化钠(NaOH , 国药集团试剂有限公司, 99.5%).

2.2 材料制备

2.2.1 氧化钨的水热法制备

采用水热法制备氧化钨纳米棒. 钨酸钠、硫脲和盐酸羟氨的摩尔比为 1 : 2 : 4. 将 5 mM 的钨酸钠、10 mM 的硫脲和 20 mM 的盐酸羟氨加入到 50 mL 的去离子水中, 持续搅拌 1 h, 直到得到澄清透明的溶液. 使用盐酸将上述溶液的 pH 值调节为 6.0, 之后将上述溶液转移至 50 mL 的聚四氟乙烯内胆的不锈钢反应釜中. 反应釜置于烘箱中 200 °C 下反应 12 h, 室温下自然冷却. 反应完毕后抽滤,

产物经去离子水和无水乙醇充分洗涤后在 60 °C 真空烘箱中干燥 24 h.

2.2.2 氧化钨和氧化银复合材料的制备

采用简单的反应制备氧化钨和氧化银 ($\text{WO}_3/\text{Ag}_2\text{O}$) 复合材料. 0.4 g 的 WO_3 , 0.2 g 的 AgNO_3 加入 50 mL 的去离子水, 持续搅拌 1 h, 得到均匀的悬浮液. 逐滴加入 1 M 的 NaOH 溶液, 直至不再有沉淀产生, 用 HCl 调节 $\text{pH} = 7$. 反应完毕后抽滤, 产物经去离子水和无水乙醇充分洗涤后在 60 °C 真空烘箱中干燥 24 h. 最后, 将上述产物置于管式炉内 500 °C 煅烧 1 h, 使氧化钨和氧化银复合得更完全.

2.3 材料的表征及催化性能测试

粉末 X 射线衍射 (XRD) 表征采用 Philips X'Pert X 射线衍射仪, 透射电子显微镜图像 (TEM) 采用 FEI TECNAI G20 场发射透射电子显微镜拍摄, 扫描电子显微镜 (SEM) 采用 Ultra Plus 场发射扫描电子显微镜, 紫外分光光度计 (UV-Vis) 采用 UV-2600 紫外可见分光光度计, X 射线光电子能谱 (XPS) 采用 Axis Ultra X 射线光电子能谱仪采集.

采用模拟日光系统对制备的 $\text{WO}_3/\text{Ag}_2\text{O}$ 复合材料的光降解性能进行测试, 以亚甲基蓝溶液为模拟废液, 通过降解后亚甲基蓝溶液浓度的变化分析材料的光降解效率. 50 mg 的 $\text{WO}_3/\text{Ag}_2\text{O}$ 被放入初始浓度为 50 mL 的亚甲基蓝溶液中, 将上述溶液置于黑暗环境下搅拌 2 h, 使亚甲基蓝在催化剂表面达到吸附-解吸附平衡. 然后通过对上述溶液施加光强恒定为 25 mW/cm^2 的模拟日光 (CH-XM-1000 W) 进行光催化实验. 此过程中每隔 15 min 取一次样, 通过离心机 (2000 r/min, 5 min) 去除残留的催化剂, 得到上层清液, 留作测试用. 采用紫外分光光度计测试催化过程中得到的亚甲基蓝溶液的吸光度, 从而去分析亚甲基蓝溶液的浓度变化. 由于亚甲基蓝的特征吸收峰在 663 nm, 紫外分光光度计采用的扫描范围为 500—750 nm.

3 结果与讨论

3.1 氧化钨/氧化银复合材料的组成结构和形貌分析

利用 XRD 分别对制备的 WO_3 , Ag_2O 和 $\text{WO}_3/\text{Ag}_2\text{O}$ 复合材料的晶体结构进行了分析.

图 1 中分别展示了制备的 WO_3 , Ag_2O 和 $\text{WO}_3/\text{Ag}_2\text{O}$ 的 XRD 图谱. 通过图谱的分析, 可知制备的 WO_3 为六方晶系. 其中 (121), (022), (111), (020), (120), (603), (401) 的特征峰与六方相 WO_3 (JCPDS no. 20-1324) 基本一致. 在 $\text{WO}_3/\text{Ag}_2\text{O}$ 复合材料中可以观察到部分衍射峰对应着六方相结构的 Ag_2O (JCPDS no. 06-0505). 通过谢乐公式计算得到 $\text{WO}_3/\text{Ag}_2\text{O}$ 平均晶粒尺寸约为 63 nm, 与后面通过 TEM 观察到的晶粒尺寸基本对应.

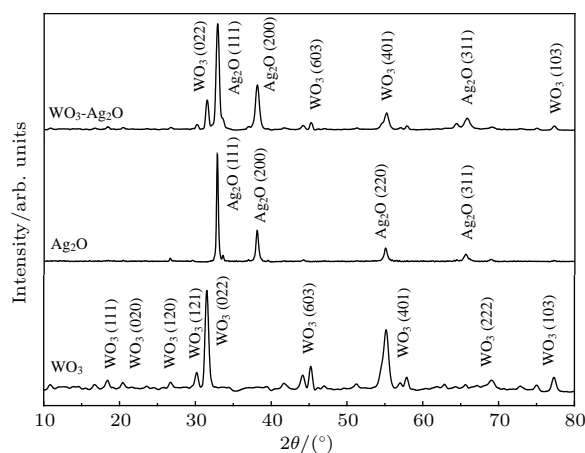


图 1 WO_3 , Ag_2O 和 $\text{WO}_3/\text{Ag}_2\text{O}$ 的 XRD 图谱
Fig. 1. XRD of WO_3 , Ag_2O and $\text{WO}_3/\text{Ag}_2\text{O}$ composite.

为了可以直观地看到复合材料的表面形貌和结构特征, 采用 SEM 对相关材料进行表征, 结果如图 2 所示. 图 2 (a) 展示了通过 5 mM 的钨酸钠和 10 mM 硫脲水热合成的 WO_3 纳米棒, 可以看到纳米棒的分布比较均匀, 纳米棒的直径为 200 nm, 长度约为 4 μm , 这意味着该种结构相较块体氧化钨材料具有更大的比表面积. 图 2 (b) 展示的是单独制备的 Ag_2O 的 SEM 图像, 图中显示 Ag_2O 的颗粒直径分布不太均匀, 其平均直径约为 100 nm. 图 2 (c) 和图 2 (d) 是不同倍数下 $\text{WO}_3/\text{Ag}_2\text{O}$ 复合材料的 SEM 图像, 从图中可以看到大量直径范围为 10—20 nm 的 Ag_2O 纳米颗粒均匀地分布在 WO_3 纳米棒的表面. 复合材料的高比表面积提供了更多的反应活性位点, 有效地促进了光生载流子的产生, 在一定程度上增强了材料的光催化性能.

为了进一步研究合成的 $\text{WO}_3/\text{Ag}_2\text{O}$ 复合材料的结构, 采用高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 对相关材料进行了表征, 结果如图 3 所示. 图 3 (a) 对应着 $\text{WO}_3/\text{Ag}_2\text{O}$ 复合材料的 TEM 图像, Ag_2O 颗粒的加入形成了 $\text{WO}_3/\text{Ag}_2\text{O}$ 复合结构. 通过 HRTEM (图 3 (b)) 可以进一步了解到 Ag_2O 和 WO_3 的晶格结构. 图 3 (b) 中晶格条纹间距为

2.72 Å 和 2.69 Å, 分别对应着 Ag_2O 的 (111) 和 WO_3 的 (022) 晶面. 按照异质结的定义, 两种不同的半导体材料相接触形成的界面区域称为异质结, 异质结的形成条件是两种半导体材料有相似的晶体结构和相近的原子距离. 从图 3 (b) 中可以看到 Ag_2O 和 WO_3 均有较为明显的晶格结构, 由 XRD

图可知 Ag_2O 和 WO_3 均为六方相, 而从 HRTEM 中可以看到复合材料中 WO_3 (022) 和 Ag_2O (111) 的晶面间距分别为 2.69 Å 和 2.72 Å, 较为接近. 结合这两个现象, 证明 Ag_2O 颗粒和 WO_3 纳米棒之间结合紧密, 在 Ag_2O 颗粒和 WO_3 纳米棒之间有异质结构的形成.

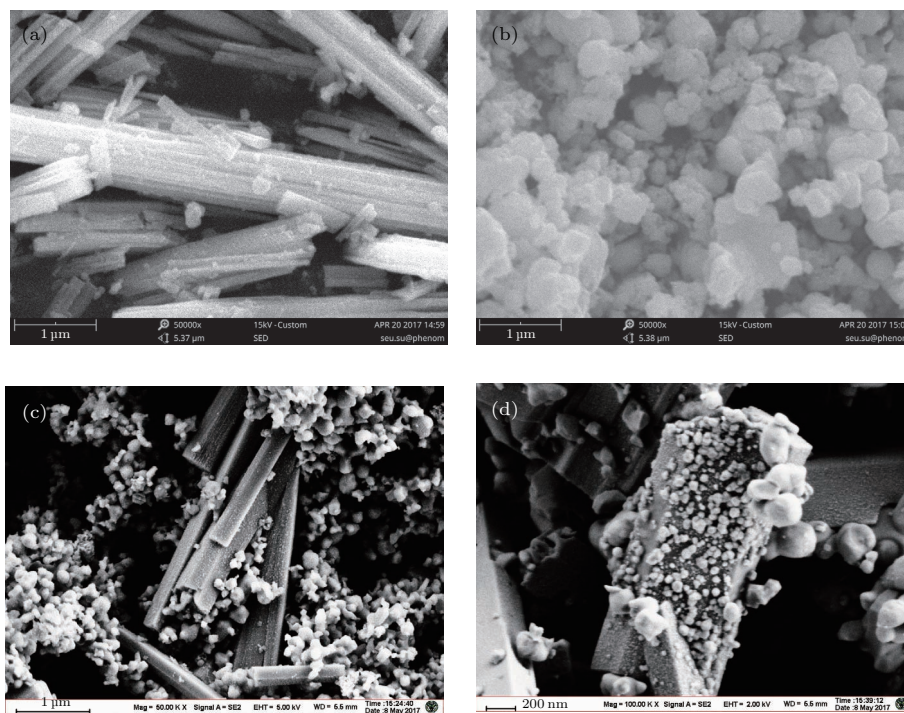


图 2 样品的 SEM 图像 (a) WO_3 ; (b) Ag_2O ; (c), (d) 为 $\text{WO}_3/\text{Ag}_2\text{O}$ 复合物不同放大倍数下的 SEM 图像
Fig. 2. SEM images of (a) WO_3 , (b) Ag_2O , (c), (d) $\text{WO}_3/\text{Ag}_2\text{O}$ composite.

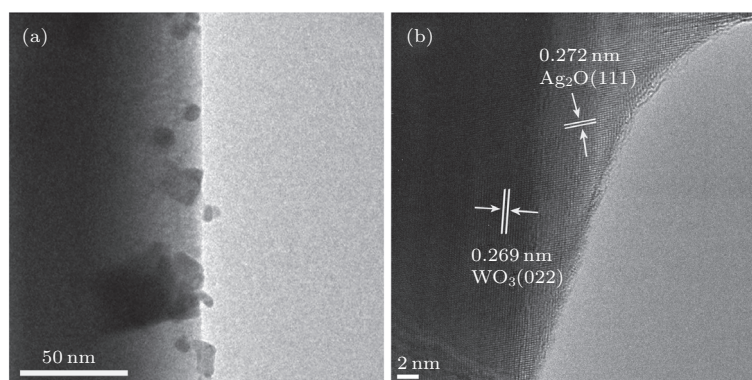


图 3 $\text{WO}_3/\text{Ag}_2\text{O}$ 样品不同倍率下的 TEM 图像
Fig. 3. TEM image of $\text{WO}_3/\text{Ag}_2\text{O}$ at different magnification.

通过 XPS 对 $\text{WO}_3/\text{Ag}_2\text{O}$ 复合材料的化学成分进行分析, 如图 4 所示. 图 4 (a) 表明 WO_3 样品中主要包括 W, O 元素. 图 4 (b) 中 35.2 eV 和 37.4 eV 两个峰, 分别对应 WO_3 的 W $4f_{7/2}$ 和 W $4f_{5/2}$ 轨道. 图 4 (c) 表明 Ag_2O 样品中主要包括 Ag, O 元素. 图 4 (d) 中位于 367.8 eV 和 373.8 eV 的两个峰,

分别代表着 Ag_2O 的 Ag $3d_{5/2}$ 和 Ag $3d_{3/2}$ 轨道. 图 4 (e) 表明复合材料中主要包括 W, Ag, O, C 元素. 图 4 (f) 中 34.9 eV 和 37.05 eV 两个峰, 分别对应 WO_3 的 W $4f_{7/2}$ 和 W $4f_{5/2}$ 轨道, 氧化银颗粒沉积在氧化钨表面造成了不同体系中峰值的相对移动. 同样, 图 4 (g) 中位于 367.8 eV 和 373.8 eV 的两个峰,

分别代表着 Ag_2O 的 $\text{Ag } 3d_{5/2}$ 和 $\text{Ag } 3d_{3/2}$ 的信号; 图 4 (h) 中位于 531 eV 和 530.37 eV 处的峰, 代表着

O 的 1 s 峰. XPS 图谱证实了制备的复合材料由 WO_3 和 Ag_2O 组成, 与 XRD 得到的结果一致.

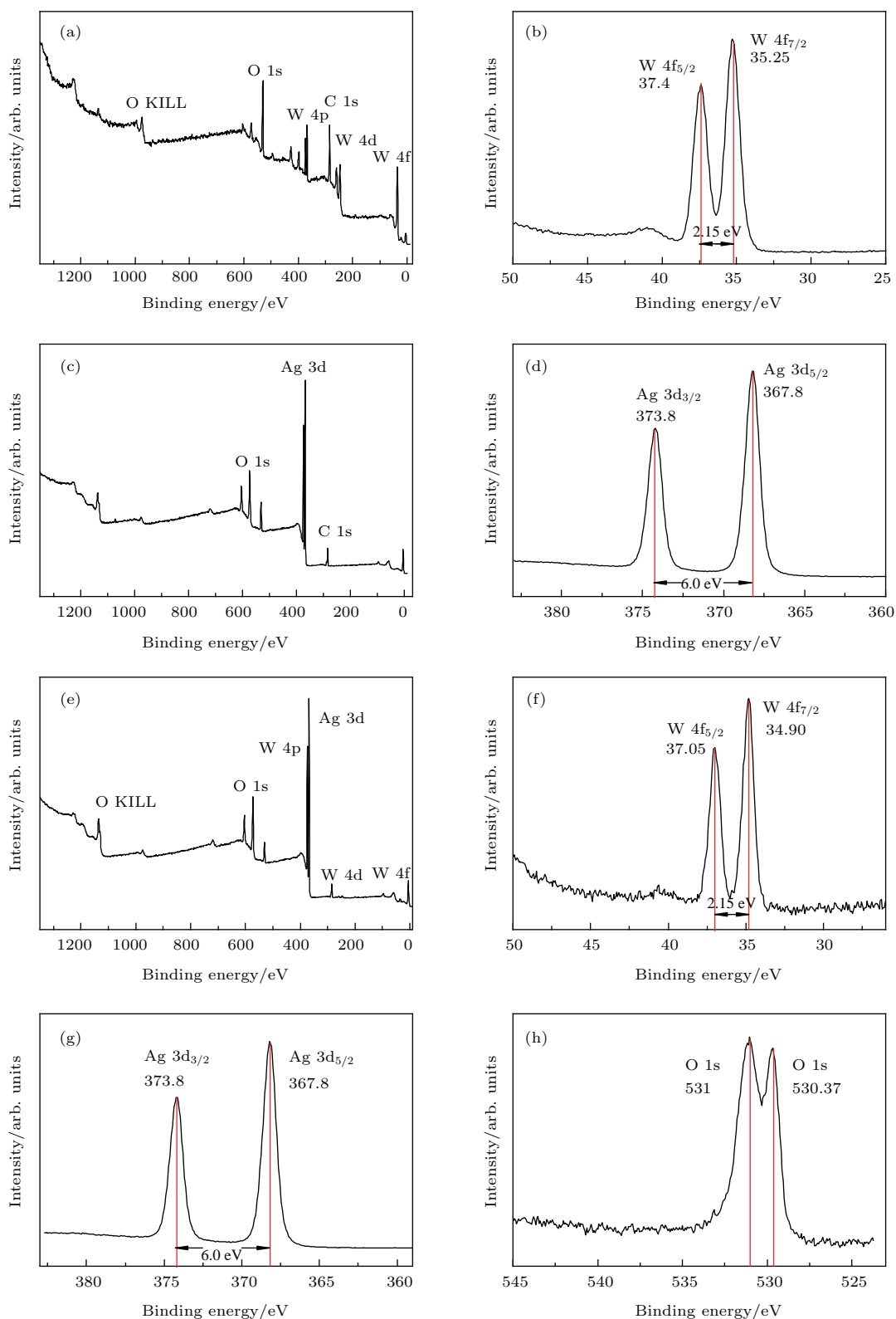


图 4 样品的 XPS 图像 (a) WO_3 的 XPS; (b) W 的 4f 区域; (c) Ag_2O 的 XPS; (d) Ag 的 3d 区域; (e) $\text{WO}_3/\text{Ag}_2\text{O}$ 复合物的 XPS; (f), (g), (h) 分别对应着 (f) W 的 4f 区域; (g) Ag 的 3d 区域; (h) O 的 1s 区域

Fig. 4. XPS image of (a) WO_3 in a wide survey, (b) W 4f region, (c) Ag_2O in a wide survey, (d) Ag 3d region, (e) $\text{WO}_3/\text{Ag}_2\text{O}$ composite in a wide survey scan, (f) W 4f region, (g) Ag 3d region and (h) O 1s region.

综上所述, 通过水热法成功地制备了 $\text{WO}_3/\text{Ag}_2\text{O}$ 复合材料, 通过模板剂硫脲的加入, 成功地控制了生长出材料的形貌, 从而形成了负载颗粒的纳米棒的结构.

3.2 氧化钨/氧化银复合材料的光催化性能

利用紫外可见漫反射光谱(图5(a))研究 Ag_2O , WO_3 及 $\text{WO}_3/\text{Ag}_2\text{O}$ 复合材料的光吸收特性. 测试时溶液浓度为 $10 \mu\text{g}/\text{mL}$. 其中, 观察到 WO_3 和 Ag_2O 的吸收边分别在 360 nm 和 960 nm 附近. 相对的能带分别大致对应着 2.6 eV 和 1.2 eV . 带边的光吸收是由于导带以下新的分立能带产生的. 结合图6结果可以很容易发现: WO_3 在可见光下的吸光度要低于 $\text{WO}_3/\text{Ag}_2\text{O}$ 复合材料, 对应的, WO_3 样品在可见光下的光催化活性比 $\text{WO}_3/\text{Ag}_2\text{O}$ 复合材料低. 这可以推断出材料的光催化活性在一定程度上与材料的吸光度有关.

样品的光催化活性通过紫外光和可见光下降解亚甲基蓝水溶液进行分析. 分别使用 $\text{WO}_3/\text{Ag}_2\text{O}$, Ag_2O 及 WO_3 对水中的亚甲基蓝染料进行去除实验, 每种材料各取 0.1 g , 分别置于 50 mL , $10 \text{ mg}/\text{L}$ 的亚甲基蓝溶液中, 在紫外光和可见光下进行光降解实验. 图6(a)—(c)和图6(e)—(g)分别为亚甲基蓝在 WO_3 , Ag_2O 及 $\text{WO}_3/\text{Ag}_2\text{O}$ 样品的催化下, 在紫外光和可见光下得到的紫外可见吸收光谱, 显示了这些样品 75 min 内光催化活性的对比实验结果. 其中 610 nm 和 663 nm 处的峰为亚甲基蓝共轭电子的特征吸收峰. 在紫外光的照射下, 亚甲基蓝的吸收峰迅速下降, 表明亚甲基蓝的结构在 $\text{WO}_3/\text{Ag}_2\text{O}$ 的催化下发生了分解. 从图6(d)和图6(h)中可以看出, $\text{WO}_3/\text{Ag}_2\text{O}$ 复合材料的光催化性能要优于 WO_3 和 Ag_2O 单独的组分, 在紫外光和可见光下对亚甲基蓝的光降解效率分别达到了 99% 和 98% . 这说明氧化银纳米颗粒沉积在氧化钨纳米棒的表面, 其光降解的性质得到了相应的提高. 对比图6(d)和图6(h), 发现相对于单组分催化, WO_3 和 Ag_2O 两种材料的结合对复合材料光催化性能的提升在可见光下更明显. 实验证明, $\text{WO}_3/\text{Ag}_2\text{O}$ 异质结构的形成对提升材料的光催化活性有着促进作用.

光催化剂的稳定性对其循环使用和长期有效性而言是重要指标之一. 因此, 对回收的催化剂进行循环实验来验证光催化剂的稳定性. 如图7所

示, 对 $\text{WO}_3/\text{Ag}_2\text{O}$ 催化剂进行过滤回收, 重复光催化过程四次, 并对结果进行比较. 结果表明, 循环四次后催化剂的活性基本保持不变, 75 min 后均可达到 95% 左右的降解效率. 这表明 $\text{WO}_3/\text{Ag}_2\text{O}$ 异质结构是一种稳定的结构, 并具有良好的循环稳定性.

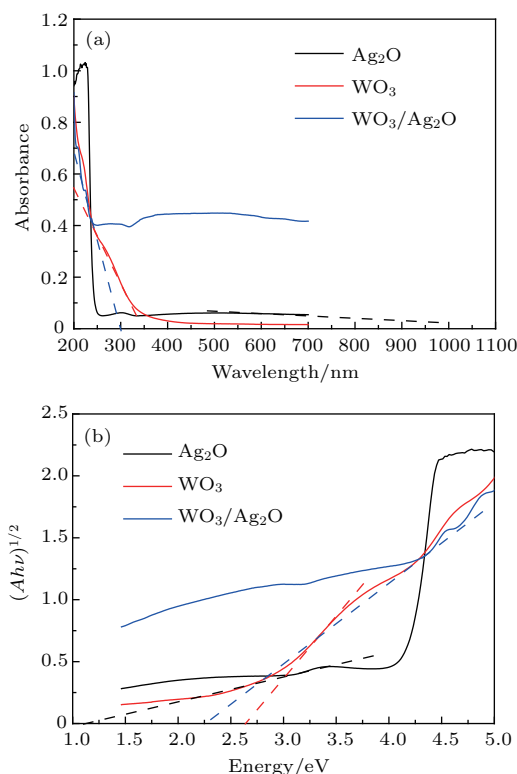


图5 样品的光吸收特性 (a) Ag_2O , WO_3 及 $\text{WO}_3/\text{Ag}_2\text{O}$ 复合材料的紫外可见图谱; (b) Ag_2O , WO_3 及 $\text{WO}_3/\text{Ag}_2\text{O}$ 复合材料紫外可见图谱通过 Kubelka-Munk 方程转化得到的关系图

Fig. 5. (a) UV-vis diffuse reflectance spectra; (b) plot of Kubelka-Munk function of Ag_2O , WO_3 , $\text{WO}_3/\text{Ag}_2\text{O}$ composite.

在上述实验的基础上, 我们对 $\text{WO}_3/\text{Ag}_2\text{O}$ 复合材料降解亚甲基蓝的光催化机理提出了猜想, 示意图见图8. 其中, WO_3 和 Ag_2O 分别是 N 型半导体和 P 型半导体^[40,41]. Ag_2O 的价带顶部和导带底部的氧化还原电位分别为 0.20 eV 和 1.40 eV , WO_3 的价带顶部和导带底部的氧化还原电位分别确定为 0.41 eV 和 3.18 eV . Ag_2O 导带底部的氧化还原电位低于 WO_3 导带底部的氧化还原电位, Ag_2O 价带顶部的氧化还原电位低于 WO_3 价带顶部的氧化还原电位, 这形成了 II 型能级对准 (Type II level alignment)^[42-44]. 由于 Ag_2O 具有较窄的

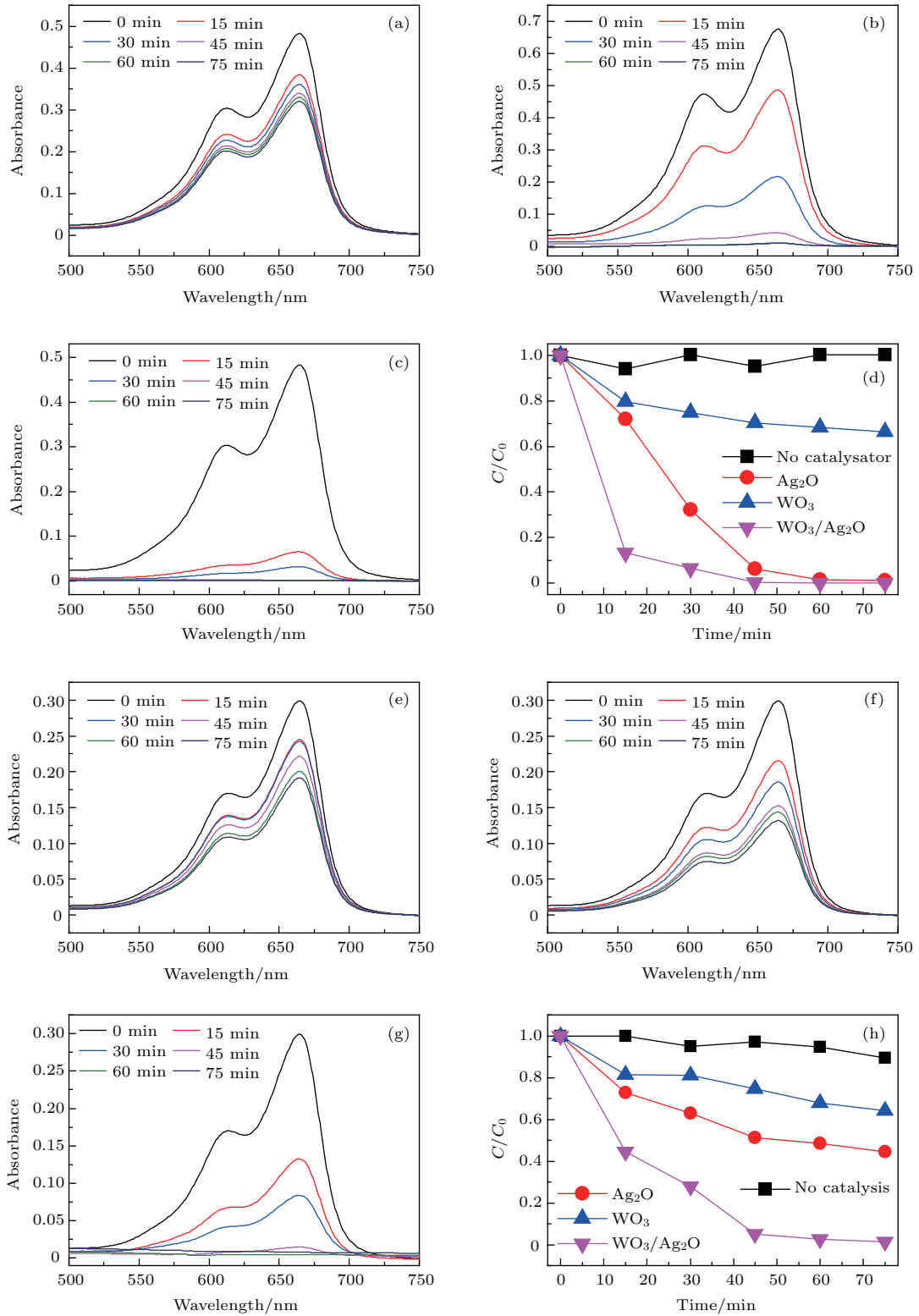


图6 样品的光催化特性 (a) WO₃, (b) Ag₂O, (c) WO₃/Ag₂O 复合材料在紫外光下降解亚甲基蓝溶液的紫外可见光吸收光谱; (d) 紫外光下不同材料的催化性能; (e) WO₃, (f) Ag₂O, (g) WO₃/Ag₂O 复合材料在可见光辐照下降解亚甲基蓝溶液的紫外可见光吸收光谱; (h) 可见光下不同材料的催化性能

Fig. 6. UV-vis of (a) WO₃, (b) Ag₂O, (c) WO₃/Ag₂O photocatalytic degradation of methylene blue (MB) at UV light; (d) the efficient of photocatalytic degradation of methylene blue with time at UV light; UV-vis of (e) WO₃, (f) Ag₂O, (g) WO₃/Ag₂O photocatalytic degradation of MB at visible light; (h) the efficient of photocatalytic degradation of methylene blue with time at visible light.

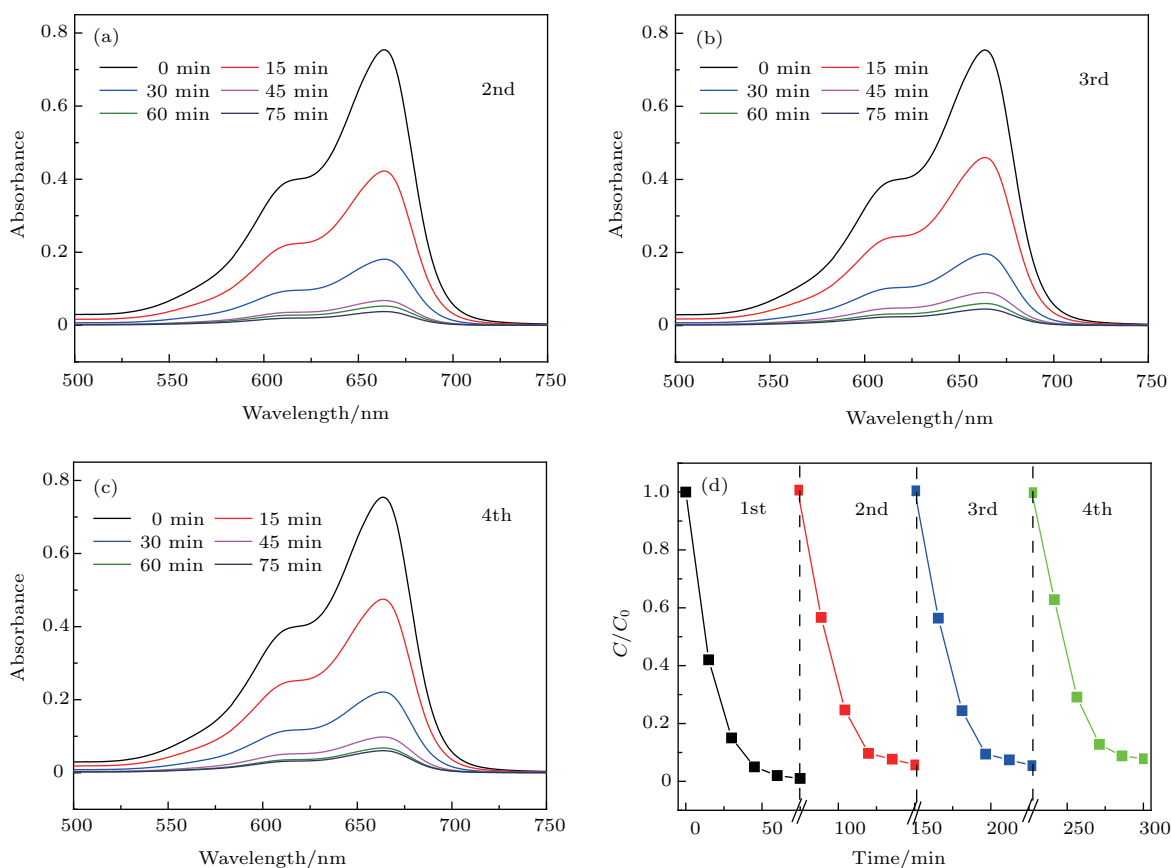


图7 样品的催化循环稳定性 (a), (b), (c) 分别为回收1, 2, 3次的 $\text{WO}_3/\text{Ag}_2\text{O}$ 复合材料在可见光辐照下对 MB 溶液降解的紫外可见光吸收光谱图; (d) 制备的 $\text{WO}_3/\text{Ag}_2\text{O}$ 复合物在可见光辐照下催化 MB 的循环稳定性能

Fig. 7. UV-vis of $\text{WO}_3/\text{Ag}_2\text{O}$ composite photocatalytic degradation of MB at visible light for (a) one, (b) two, (c) three times; (d) recycling properties of the as-obtained $\text{WO}_3/\text{Ag}_2\text{O}$ photocatalyst for the photodegradation of MB aq. solutions under visible-light irradiation ($> 420 \text{ nm}$).

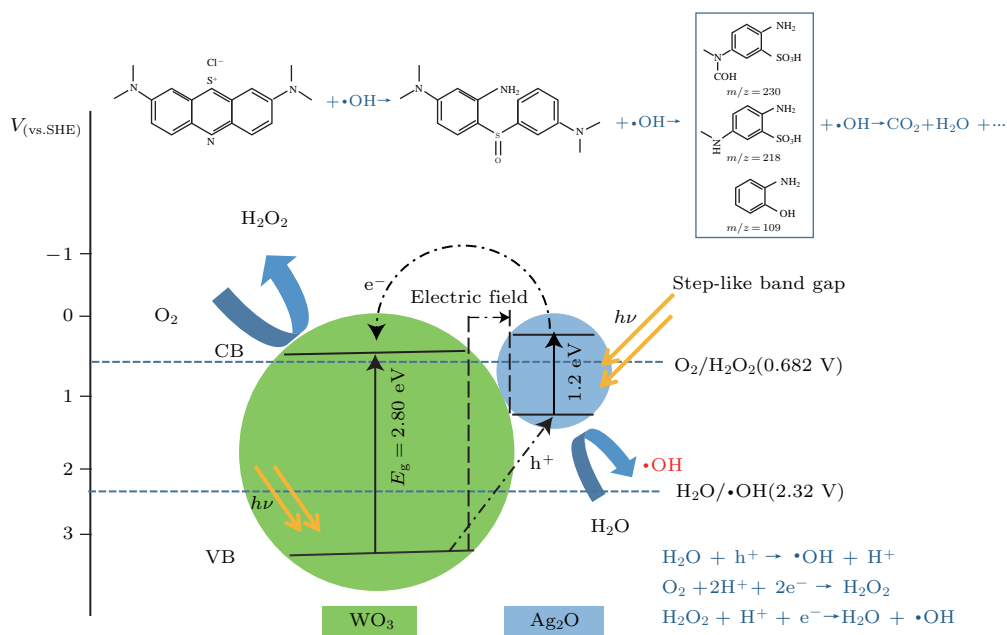


图8 $\text{WO}_3/\text{Ag}_2\text{O}$ 催化亚甲基蓝的光催化反应机理图

Fig. 8. Photocatalytic reaction mechanism for the MB degradation by $\text{WO}_3/\text{Ag}_2\text{O}$ photocatalyst.

带隙(1.2 eV), 因此异质结构可以吸收从紫外波段到可见光波段的光. 此外, 当电子从太阳光中获得能量时, 这种异质结构由于其阶梯状带隙有利于电子的转移. $\text{WO}_3/\text{Ag}_2\text{O}$ 复合材料具有较大的比表面积, 可以增强结构内的入射光散射. 当阳光照射 $\text{WO}_3/\text{Ag}_2\text{O}$ 异质结构时, 由于氧化银颗粒较窄的带隙(1.2 eV), 大多数的光诱导电子空穴对在氧化银颗粒表面产生, 同时, 少数的光诱导电子空穴对在没有覆盖 Ag_2O 的 WO_3 纳米棒表面产生. $\text{WO}_3/\text{Ag}_2\text{O}$ 异质结构之间形成一个内建电场. 在内部的电场作用下, 光生电子从氧化银的价带转移到 WO_3 的导带上, 并在氧化银的价带留下了大量的空穴. 这些光生电子和空穴将会与表面吸附物质(O_2 , OH^- 等) 发生反应, 进一步形成 O_2^- , $\text{OH}\cdot$ 等活性基团, 这些自由基是分解有机污染物的主力. 自由基会把有机污染物 MB 降解成无害的小分子物质, 如 CO_2 , H_2O 等. 具体涉及的反应方程式如图 8 中所示. 因此, 实验结果表明异质结构在防止光致电子-空穴对的复合中起着关键作用.

4 总 结

本文通过简单的水热法将氧化银颗粒负载在氧化钨纳米棒的表面, 得到了 $\text{WO}_3/\text{Ag}_2\text{O}$ 复合材料. 通过在 WO_3 上负载 Ag_2O 纳米颗粒, 可以有效地加强材料的光催化活性. 由于 Ag_2O 纳米粒子的窄带隙, 其在体系中充当着光生载流子的产生源, 而 $\text{WO}_3/\text{Ag}_2\text{O}$ 间形成的异质结则起到了预防电子空穴对复合的作用. 此外, 复合材料的结构提供了更高的比表面积, 为催化反应提供了更多的活性位点. 综合以上几点原因, 材料的光催化活性大大增强, 产物的光降解效率达到了 98%. 研究表明, 一些比表面积大、带隙宽的半导体材料可以通过修饰一些带隙合适、对可见光辐照敏感的金属氧化物, 有效地提升其光催化活性.

参考文献

- [1] Gupta V K, Mohan D, Sharma S, Sharma M 2000 *Sep. Sci. Technol.* **35** 2097
- [2] Zhou Q 2001 *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **66** 784
- [3] Reddy S S, Kotaiah B, Reddy N S P 2008 *Bull. Chem. Soc. Ethiopia* **22** 146
- [4] Cao H Y, Bi H C, Xie X, Su S, Sun L T 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 146802 (in Chinese) [曹海燕, 毕恒昌, 谢晓, 苏适, 孙立涛 2016 物理学报 **65** 146802]
- [5] Sirés I, Brillas E 2012 *Environ. Int.* **40** 212
- [6] Camargo J A 1994 *Environ. Int.* **20** 229
- [7] Jiang R, Zhu H Y, Li X D, Xiao L 2009 *Chem. Eng. J.* **152** 537
- [8] Wang W, Zhu W, Xu H 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 16754
- [9] Jang J S, Kim H G, Lee J S 2012 *Catal. Today* **185** 270
- [10] Chen X, Burda C 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 5018
- [11] Ohno T, Akiyoshi M, Umebayashi T, Asai K, Mitsui T, Matsumura M 2004 *Water Sci. Technol.* **49** 159
- [12] Arabatzis I M, Stergiopoulos T, Bernard M C, Labou D, Neophytides S G, Falaras P 2003 *Appl. Catal. B: Environ.* **42** 187
- [13] Ishibai Y, Sato J, Nishikawa T, Miyagishi S 2008 *Appl. Catal. B: Environ.* **79** 117
- [14] Li G, Zhang D Q, Yu J C 2008 *Chem. Mater.* **20** 3983
- [15] Yang J, An S, Park W, Yi G, Choi W 2004 *Adv. Mater.* **16** 1661
- [16] Bera R, Kundu S, Patra A 2015 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** 13251
- [17] Zhu T, Chong M N, Chan E S 2015 *ChemSuschem* **7** 2974
- [18] Chen G S, Chen J H, Kuo J, Chen Y W, Niu H 2013 *Mater. Lett.* **109** 217
- [19] Ohashi T, Sugimoto T, Sako K, Hayakawa S, Katagiri K, Inumaru K 2015 *Catal. Sci. Technol.* **5** 1163
- [20] Li X L, Liu J F, Li Y D 2003 *Inorg. Chem.* **42** 921
- [21] Yu J, Yu H, Guo H, Li M, Mann S 2008 *Small* **4** 87
- [22] Xi G, Yue B, Cao J, Ye J H 2011 *Chem. Eur. J.* **17** 5145
- [23] Xi G, Ouyang S, Li P, Ye J H, Ma Q, Su N, Bai H, Wang C 2012 *Angew. Chem. Int. Ed.* **51** 2395
- [24] Gao X Q, Yang C, Xiao F, Zhu Y, Wang J D, Su X T 2012 *Mater. Lett.* **84** 151
- [25] Kim H, Kim H, Weon S, Moon G, Kim J H, Choi W 2016 *ACS Catalysis* **6** 8350
- [26] Robert D 2007 *Catal. Today* **122** 20
- [27] Sheng H, Ji H W, Ma W, Chen C, Zhao J 2013 *Angew. Chem. Int. Ed.* **52** 9686
- [28] Strukul G 1992 *Catalytic Oxidations with Hydrogen Peroxide as Oxidant* (Vol. 9) (Dordrecht: Kluwer Academic Publishers) p101
- [29] Arai T, Yanagida M, Konishi Y, Iwasaki Y, Sugihara H, Sayama K 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 7574
- [30] Irie H, Miura S, Kamiya K, Hashimoto K 2008 *Chem. Phys. Lett.* **457** 202
- [31] Arai T, Horiguchi M, Yanagida M, Gunji T, Sugihara H, Sayama K 2008 *Chem. Commun.* **43** 5565
- [32] Abe R, Takami H, Murakami N, Ohtani B 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 7780
- [33] Xiang Q, Meng G F, Zhao H B, Zhang Y, Li H, Ma W J, Xu J Q 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 2049
- [34] Arai T, Yanagida M, Konishi Y, Iwasaki Y, Sugihara H, Sayama K 2008 *Catal. Commun.* **9** 1254
- [35] Tang Y, Wee P, Lai Y, Wang X, Gong D, Kanhere P D 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 2772
- [36] Zhou W J, Liu H, Wang J Y, Liu D, Du G, Cui J 2010 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2** 2385
- [37] Sarkar D, Ghosh C K, Mukherjee S, Chattopadhyay K K 2013 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5** 331
- [38] Chen F T, Liu Z, Liu Y, Fang P, Dai Y 2013 *Chem. Eng. J.* **221** 283

- [39] Fang F, Li Q, Shang J K 2011 *Surf. Coat. Technol.* **205** 2919
- [40] Miao X, Lei H, Dong S J 2013 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5** 12533
- [41] Huang Z F, Song J J, Pan L, Zhang X W, Wang L, Zou J J 2015 *Adv. Mater.* **27** 5309
- [42] Li Y J, Xue Y J, Tian J, Song X J 2017 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **168** 100
- [43] Lu Y Y, Liu G, Zhang J, Feng Z C, Li C, Li Z 2016 *Chin. J. Catal.* **37** 349
- [44] Reiss P, Protière M, Li L 2009 *Small* **5** 154

Photocatalytic activity of tungsten trioxide/silver oxide composite under visible light irradiation for methylene blue degradation*

Shao Zi-Qiao Bi Heng-Chang Xie Xiao Wan Neng Sun Li-Tao[†]

(FEI Nano-Pico Center, Key Laboratory of MEMS of Ministry of Education, Southeast University, Nanjing 210096, China)

(Received 11 April 2018; revised manuscript received 19 May 2018)

Abstract

Dye pollution, one of the most serious problems in water pollution, has attracted the attention of scientists. There are many methods, such as chemical oxidation, physical adsorption, biodegradation, photocatalysis, etc., that have been adopted to handle the crisis of dye pollution. Compared with other strategies, photocatalysis has its unique advantages including low energy consumption, environment amicableness and high efficiency. Tungsten trioxide (WO_3), a semiconductor with a band gap of 2.8 eV, has unique physical and chemical properties, and it has been applied to the area of photocatalysis to solve the problem of water pollution in recent years. However, the photocatalytic efficiency of bulk tungsten oxide fails to reach the expected. In this paper, a one-dimensional complex of tungsten trioxide and silver oxide ($\text{WO}_3/\text{Ag}_2\text{O}$) is synthesized via a simple hydrothermal method for photocatalytic degradation of methylene blue. The crystal structure, morphology and photocatalytic degradation ability towards methylene blue are characterized and analyzed via X-ray diffraction, scanning electron microscopy, transmission electron microscope, X-ray photoelectron spectroscopy, and UV-Vis spectrophotometer. Silver oxide (Ag_2O), with a band gap of 1.2 eV, is found to be sensitive to visible light. The combination of tungsten trioxide and silver oxide promotes its photocatalytic efficiency dramatically under visible light illumination. Results show that WO_3 nanorods in the composite possess a one-dimensional, hexagonal structure with an average length of 4 μm and a diameter of 200 nm. The Ag_2O attached to WO_3 nanorods forms hexagonal nanoparticles and their average diameter reaches 20 nm. It is observed that $\text{WO}_3/\text{Ag}_2\text{O}$ composite displays a loose structure and a high specific surface area, which provides more reactive sites. Comparing with single component, UV-Vis spectrophotometry shows that the composite has a high absorbance in the range of visible light. The combination of tungsten trioxide and silver oxide can change the band gap of the photocatalyst whereas the photocatalytic efficiency of the composite reaches 98% in 60 min under visible light. Therefore, the synergistic effect of WO_3 and Ag_2O plays a vital role in enhancing the photocatalytic performance. Moreover, the stability of photocatalyst is one of the most important indicators of its recycling and long-term effectiveness, and the present $\text{WO}_3/\text{Ag}_2\text{O}$ composite has good catalytic and chemical stability. This investigation proves that the combination of wide bandgap photocatalysts with visible-light sensitive metal oxide with large specific area will improve photocatalytic activity efficiently under visible light.

Keywords: tungsten oxide, silver oxide, photocatalytic, semiconductor heterostructure

PACS: 78.67.Qa, 73.40.Lq, 81.16.Hc, 81.16.Be

DOI: 10.7498/aps.67.20180663

* Project supported by the National Science Fund for Distinguished Young Scholars of China (Grant No. 11525415), the National Key R&D Program of China (Grant No. 2016YFA0501602), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11674053), the Funds for International Cooperation and Exchange of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51420105003), and the China Postdoctoral Science Foundation (Grant No. 2017M611653).

[†] Corresponding author. E-mail: slt@seu.edu.cn