

类单晶纳米片状 WO₃ 的制备及其光催化性能

李厚芬^{1,2*}, 薛帅¹, 曹雅洁¹, 岳秀萍¹, 张艾明², 周爱娟¹, 汪素芳¹ (1.太原理工大学环境科学与工程学院, 山西 晋中 030600; 2.中国辐射防护研究院, 山西 太原 030024)

摘要: 通过调控水热温度、反应 pH 值和前驱体比例制备了类单晶 WO₃ 纳米片光催化材料,通过 XRD,SEM,TEM,XPS,UV-vis 和光电流密度测试等手段对 WO₃ 纳米片的形貌、晶型、组成以及电荷分离性能进行了表征,并研究了可见光照条件下其对罗丹明 B 的催化降解活性.结果表明,研究获得了厚度约 10nm,边长尺寸约 300~500nm 的单斜晶相 WO₃ 纳米片,且纳米片具有连续整齐的晶格结构、较高的能带结构和较好的电荷载流子分离性能.光催化实验结果表明,WO₃ 纳米片催化降解罗丹明 B 的反应过程符合一级动力学,反应速率常数为 2.91h⁻¹,是 WO₃ 纳米颗粒催化罗丹明 B 降解反应速率常数(0.56h⁻¹)的 5.2 倍,推测 WO₃ 纳米片较好的催化活性是源于其较高的载流子分离效率.自由基捕获实验证明,可见光照下·OH 和·O₂⁻均为 WO₃ 纳米片催化降解污染物过程中的活性自由基.循环降解实验证明制备的光催化剂具有良好的稳定性.

关键词: WO₃ 纳米片; 光催化; 罗丹明 B

中图分类号: X703.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2021)04-1615-09

Preparation of pseudo-single crystal WO₃ nanosheets and their photocatalytic performance. LI Hou-fen^{1,2*}, XUE Shuai¹, CAO Ya-jie¹, YUE Xiu-ping¹, ZHANG Ai-ming², ZHOU Ai-juan¹, WANG Su-fang¹ (1.College of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Jinzhong 030600, China; 2.China Institute of Radiation Protection, Taiyuan 030024, China). *China Environmental Science*, 2021,41(4): 1615~1623

Abstract: Pseudo-single crystal WO₃ nanosheets photocatalyst was prepared by regulating the reaction temperatures, pH and the ratios of precursors during the hydrothermal processes, and the morphologies, crystalline phases, compositions and charge carrier separation performance were characterized by XRD, SEM, TEM, XPS, UV-vis and photocurrent density test. The photocatalytic activity of WO₃ nanosheets for Rhodamine B degradation was studied under visible light irradiation. The results showed that monoclinic WO₃ nanosheets were obtained with thickness of ~10nm and side length of 300~500nm, moreover, the nanosheets were proved with continuous lattice structures, higher energy band structure and improved charge carrier separation property. Results of the photocatalytic experiments showed that the degradation process of Rhodamine B by WO₃ nanosheets followed first-order kinetic equation and the reaction rate constant was 2.91h⁻¹, which was 5.2 times higher than that of WO₃ nanoparticles (0.56h⁻¹). It was speculated that the better catalytic activity of WO₃ nanosheets was due to the higher charge carrier separation efficiency. Moreover, the experiment with scavengers under visible light irradiation proved that ·OH and ·O₂⁻ were both active free radicals in the process of pollutant degradation catalyzed by WO₃ nanosheets. The cycling test proved that the photocatalyst possessed good stability.

Key words: WO₃ nanosheets; photocatalytic; Rhodamine B

染料废水色度高、有毒物质含量大,具有一定的生物毒性,导致其难以被传统的微生物法降解去除^[1-2].光催化是一种能够以太阳光为能量来源、通过光生空穴和电子的氧化还原作用来降解污染物的技术,是一种绿色环保的污染控制方法,在染料降解方面得到广泛关注^[3].然而,光催化剂可吸收光谱范围窄、光生电子和空穴的复合率高等导致了催化剂能量利用率低,成为限制该技术得以应用的最大问题^[4-6].考虑到制备复合催化剂成本高、程序复杂且稳定性不如单一催化剂等问题,开发具有良好电子-空穴分离性能的可见光催化剂更为经济和有利于光催化技术的应用.

三氧化钨(WO₃)是一种常见的可见光催化剂,其禁带宽度约为 2.6~2.8eV,化学稳定性高、无毒,且具有较高的氧化能力(价带顶位置>3.0V_{NHE})^[7-8].然而,其导带底位置较低(低于-0.1V_{NHE})^[9-11],导致其电子不能有效地传递到溶液中从而加重了与材料表面光生空穴的复合,降低了光催化降解污染物的效率.针对以上问题,研究人员通过修饰石墨烯^[9]、减小催化剂尺寸^[12-13]、调节半导体的表面电子和原子结构^[14]等方法

收稿日期: 2020-08-05

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21806120);中国博士后科学基金面上项目(2019M651084);山西省应用基础研究计划项目(201901D211027);山西省高等学校科技创新项目(201802045)

* 责任作者, 副教授, lihoufen@tyut.edu.cn

来提高能带位置,或通过沉积助催化剂来降低反应势垒并促进电荷载流子的有效分离^[15-16].

上述方法均在一定程度上提高了 WO_3 表面电子和空穴的反应速度和利用效率,却不能改善半导体内部光生载流子的分离效率和传输性能.针对后者,可以从两方面进行改善:(1)控制纳米材料生长为单晶或类单晶体.该有序纳米结构可以确保 WO_3 内部载流子通畅地进行迁移和分离,减少晶体内部缺陷作为电子和空穴的复合中心^[17-18].此外,定向生长后暴露的晶面不同可以形成具有不同能带结构的催化剂从而改善其氧化还原能力^[14].(2)制备具有更大优势的纳米片结构^[19-21].首先,纳米片比表面积大,为污染物的降解提供更多的反应位点,能有效提高光催化反应速率^[22-23];其次,其厚度小,且作为主体材料的层结构剥离,一般不存在明显缺陷^[24-25],使得光生电子和空穴在垂直方向能够快速分离和到达催化剂表面,降低了光生电子-空穴的复合率;最后,与更小的纳米颗粒相比,纳米片催化剂的横向尺寸较大,从溶液中分离相对容易,便于回收再利用.

由此可见,类单晶 WO_3 纳米片在光催化过程中具有较大优势.在以往的报道中,研究者提出了以薄片状钨酸盐^[26]、 WO_3 -乙二胺纳米带^[27]、 WS_2 纳米片^[28]等作为前驱体的方法以及采用固-液相电弧放电法^[29]来制备类单晶 WO_3 纳米片.而水热法作为一种相对反应条件温和、所需设备简单的催化剂制备方法,获得的 WO_3 纳米片往往进一步组装为微米球,不易得到性质和形貌均稳定的类单晶 WO_3 纳米片.本文通过调控水热过程中的温度、pH 值和前驱体比例等条件制备出类单晶单斜相 WO_3 纳米片光催化剂,并对所制备催化剂的形貌、组成、紫外-可见吸收光谱和光电流密度等进行了表征.最后,考察了该催化剂对罗丹明 B 的处理效果及稳定性,并通过捕获剂实验对降解过程的机理进行了初步讨论.研究成果为 WO_3 催化剂的性能优化以及提高光催化处理染料废水的效率提供了实验参考.

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

试剂:钨酸钠($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)AR 级、草酸 AR 级、硫酸钠 AR 级,大茂化学试剂厂;浓盐酸 AR 级,

天津科密欧化学试剂有限公司;无水乙醇 AR 级,天津富裕精细化工有限公司.

主要仪器:84-1 多头磁力搅拌器;超声清洗机(SB-3200D,宁波新芝生物科技股份有限公司);pH 计(雷磁 PHS-2F,上海仪分科学仪器有限公司);烘箱(立式 DHG-9000 型,上海精宏实验设备有限公司);电子分析天平(ES-JI20A,天津德安特传感金属有限公司);超纯水系统(Direct-Pure UP);电化学工作站(CHI660E,上海辰华仪器有限公司);紫外-可见分光光度计(UV-1901PC,上海凤凰光学科仪有限公司).

1.2 类单晶 WO_3 纳米片光催化剂的制备

通过一步水热法合成类单晶 WO_3 纳米片.首先,连续搅拌条件下,分别将 0.1、0.2 和 0.3g 草酸溶解于 15mL 去离子水中(溶液 A).同时,将 0.5g $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶解于另外 15mL 去离子水中(溶液 B).在搅拌条件下,将溶液 B 滴加到溶液 A 中形成混合溶液.然后,通过滴加盐酸将混合溶液的 pH 值分别调节至 2.0、1.0 和 0.5,然后将混合物转移至 50mL 内衬聚四氟乙烯的不锈钢高压釜中,分别在 120、140、160、180 和 200℃ 条件下水热反应 12h.反应完成后,反应釜自然冷却至室温,将沉淀物离心分离,并用去离子水和乙醇分别洗涤 2~3 次,以除去过量的草酸和 HCl.最后,将获得的样品在 60℃ 下干燥.作为对照,在相同实验条件下不添加草酸合成 WO_3 纳米颗粒.

1.3 表征

使用 X 射线衍射仪(XRD, EMPYREAN, PANalytical)研究光催化剂的晶体结构,通过 X-射线光电子能谱仪(XPS, VG ESCALAB250)在 Al-K α 辐射(1486.6eV)下分析样品的元素价态.使用 S-4800 场发射扫描电子显微镜(日本日立公司,SEM)观察所制备 WO_3 材料的形貌,并通过透射电子显微镜(TEM, Tecnai G2F30S-Twin, 美国 FEI 公司)研究 WO_3 纳米片的晶体结构.在 Shimadzu UV-2450 分光光度计上扫描 WO_3 材料的紫外-可见漫反射光谱(DRS).采用电化学工作站(CHI660E, 上海辰华仪器有限公司)在 Na_2SO_4 电解质溶液(0.1mol/L)中测定 WO_3 材料的光电流密度.

1.4 实验方法

以氙灯为光源(CEL-HXF300,北京中教金源科技有限公司),采用波长 $\geq 400\text{nm}$ 的滤波片滤去紫外光部分,通过光催化降解罗丹明 B 的实验来评估

WO_3 纳米片的光催化性能.用 FZ-A 辐射计测得光照强度为 $100\text{mW}/\text{cm}^2$.为保证反应过程的稳定性,采用配有盖子且底部具有自来水冷却循环装置的特制反应器.在光催化反应前,将 20mg WO_3 纳米片加到 20mL 罗丹明 B 溶液($5\text{mg}/\text{L}$)中,并将混合物在暗态中搅拌 30min 以确保吸附平衡.光催化过程中,在特定的反应时间($10,20,40,60,90\text{min}$)从反应溶液中取出 1mL 悬浮液,在 $3000\text{r}/\text{min}$ 的条件下离心将催化剂分离后,在紫外-可见分光光度仪上测定溶液在 554nm 处的吸光度以确定罗丹明 B 的浓度.通过二次平行实验来保证光催化降解罗丹明 B 过程污染物浓度测定结果的准确度.计算并比较不同光催化剂催化降解罗丹明 B 的速率常数.为了明确光催化降解罗丹明 B 反应过程的机理,实验分别采用 $1\text{mmol}/\text{L}$ 的乙二胺四乙酸(EDTA), $5\text{mmol}/\text{L}$ 的叔丁醇($t\text{-BuOH}$)和 $1\text{mmol}/\text{L}$ 的对苯醌(BQ)作为空穴,羟基自由基和超氧自由基的捕获剂,考察捕获剂存在情况下罗丹明 B 的浓度变化.最后,通过收集、洗涤和干燥反应过程中每次取样后的催化剂和剩余溶液中的催化剂,对 WO_3 纳米片进行了 5 次连续的循环使用试验,考察了其稳定性.

1.5 数据的处理

反应过程中罗丹明 B 的浓度计算方法为:

$$C_t = C_0 \cdot \frac{A_t}{A_0} \quad (1)$$

式中: A_0 为罗丹明 B 的初始吸光度值, A_t 为 t 时刻罗丹明 B 的吸光度值, C_0 为溶液的初始浓度, mg/L ; C_t 为溶液 t 时刻的浓度, mg/L .

罗丹明 B 的降解速率常数 k 根据一级动力学方程计算:

$$C_t = C_0 \cdot e^{-kt} \quad (2)$$

式中: C_0 为溶液的初始浓度, mg/L ; C_t 为 t 时刻溶液的浓度, mg/L ; t 为时间, k 为反应速率常数.

2 结果与讨论

2.1 类单晶 WO_3 纳米片的制备条件

图 1 是在控制反应 $\text{pH}=1$,钨酸钠/草酸= $0.5\text{g}:0.1\text{g}$ 的情况下,不同水热温度反应 12h 所得 WO_3 样品的 XRD 图谱.可以看出,当温度较低(120°C)时,制备所得的材料衍射峰符合正交型 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,随着温度升高到 140°C ,XRD 图谱同时表现出 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和

单斜晶相 WO_3 的衍射峰,说明随着反应温度的升高, $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 层间的结晶水得到去除.当温度升高到 180°C 以上时,样品 XRD 图谱的衍射峰能够很好地与单斜晶 WO_3 相匹配,如位于 $2\theta=23.1^\circ,23.6^\circ$ 和 24.4° 的典型衍射峰分别对应于标准卡片 PDF # 20-1323 中的(002)晶面,(020)晶面和(200)晶面,且从图中看出, 180 和 200°C 的样品 XRD 基本一致,无其他杂峰出现,说明产物在 180°C 条件下已经完全转化为单斜晶相 WO_3 ,结晶度良好.由于单斜晶相 WO_3 的光催化性能比较好且化学性质相对稳定,接下来选择 180°C 作为催化剂的水热反应温度.

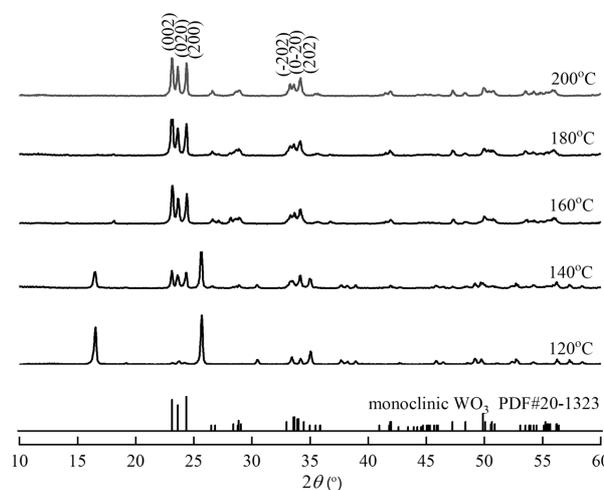


图 1 不同水热温度下 WO_3 的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of the prepared WO_3 materials at different temperatures of hydrothermal reactions

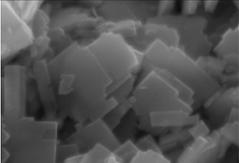
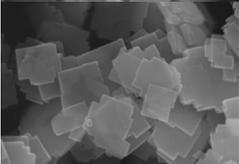
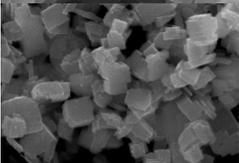
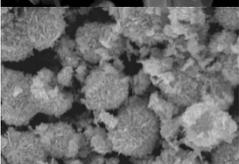
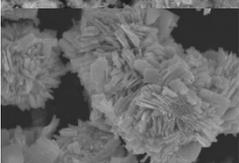
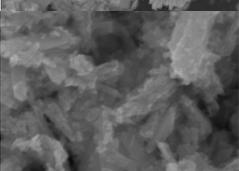
为了获得类单晶纳米片形貌的 WO_3 ,对水热反应的 pH 值和前驱体钨酸钠/草酸的比例进行了调节,不同条件下 WO_3 的晶型、形貌和尺寸的对比如表 1 所示.由于钨酸钠溶于水后显碱性,不调节 pH 值时无产物生成,因此,制备 WO_3 的水热反应需要调节 pH 为酸性环境.从表 1 可以看出,反应温度为 180°C 、反应条件为酸性、钨酸钠和草酸均存在的情况下, pH 值和前驱体的比例对 WO_3 的晶型无影响,形成的均为单斜晶相 WO_3 .在酸性条件下, WO_4^{2-} 离子会与 H^+ 离子结合转化为 H_2WO_4 分子进而形成单体 H_6WO_6 .后者单体之间通过羟基缩合形成 W-O-W 连接并向二维方向发展,最终形成片层结构^[30].本次实验结果表明,当 pH 值为 0.5 时,形成的尺寸较大为 $400\sim 600\text{nm}$,然而厚度较大,这可能是由于随着水热过程的进行,较小的二维薄层之间形成了堆叠;当 pH

值为 1.0 时,形成的尺寸为 300~500nm,且结晶良好,薄片厚度很小,绝大多数在 10nm 左右;当 pH 值调高为 2.0 时,WO₃ 已经不能形成薄片结构,得到的是边长约为 200~300nm 的立方块形状.同时,实验对照了在 pH 值为 1.0 的条件下,钨酸钠和草酸的比例对合形成貌的影响.发现当钨酸钠为 0.5g、草酸为 0.1g

时,最终产物为 WO₃ 纳米薄片.然而,当草酸的含量提高到 0.2g 甚至 0.3g 时,形成的为纳米片组成的花状球形 WO₃.作为对照,实验在不加入草酸的情况下,制备得到了六方相 WO₃ 纳米颗粒.根据前文的分析,WO₃ 纳米薄片为实验的目标结构,因此,后续实验重点对其进行性能研究.

表 1 不同 pH 值和不同前驱体比例条件下制备的 WO₃ 的性能比较

Table 1 Properties of the prepared WO₃ materials with different hydrothermal pH and precursor ratios

反应 pH 值	钨酸钠:草酸	晶型	形貌	尺寸	SEM 图	SEM 图放大倍数
pH=0.5	0.5g: 0.1g	单斜晶相	厚片状	边长 400~600nm; 厚度<100nm		50000
pH=1	0.5g: 0.1g	单斜晶相	薄片状	边长 300~500nm; 厚度<50nm,绝大多数 <10nm		50000
pH=2	0.5g: 0.1g	单斜晶相	立方块	边长 200~300nm; 厚度~200nm		50000
pH=1	0.5g: 0.2g	单斜晶相	花状纳米球	直径约 2~3 μm		10000
pH=1	0.5g: 0.3g	单斜晶相	花状纳米球	直径约 3~6 μm		10000
pH=1	0.5g: 0g	六方晶相	纳米颗粒	颗粒大小约 50nm;堆 积长度约 200~300nm		100000

2.2 WO₃ 纳米片的晶格结构和元素价态

采用高分辨率透射电镜对 WO₃ 纳米片进行了透射结构和选区电子衍射的表征(图 2).从图 2(a)可以看出 WO₃ 纳米片的晶格间距值为 0.377nm,这与 WO₃ 单斜晶型的(020)晶面(0.376nm)一致(PDF # 20-1323).并且从 HRTEM 图和选区电子衍射图中看出,WO₃ 纳米片的晶格连续性好、缺陷少,为类单晶结构,这将为催化过程提供有利的光生载流子的传

输途径,并有望改善电子和空穴的分离性能.

使用 X 射线光电子能谱(XPS)对所制备样品的表面原子组成和化学态进行分析.如图 3(a)所示,图谱显示 2 种 WO₃ 均是由 W 和 O 元素组成.其中,WO₃ 纳米片中 W 和 O 的原子比例为 22.1:77.9;而 WO₃ 纳米颗粒中 W 和 O 的原子比例为 27.8:72.2.两种元素的比例在一定程度上说明 WO₃ 纳米片中的氧含量足够,而 WO₃ 纳米颗粒则存在一定的氧缺陷.从图

3(b)可以清楚地看出 WO_3 纳米片和 WO_3 纳米颗粒呈现相似的双峰,其结合能分别位于 34.9,37.0 eV 和 35.6,37.7 eV.这个双峰可归于 W^{6+} 的 W4f 7/2 峰和 W4f 5/2 峰.相比于 WO_3 纳米颗粒, WO_3 纳米片的 W4f 7/2 峰和 W4f 5/2 峰向低结合能方向移动了 1.3 eV.红移的原因可能是合成的 WO_3 纳米片晶格缺陷比较少导致 W^{6+} 周围的电子密度增加,从而降低了 W^{6+} 的结合能^[31].

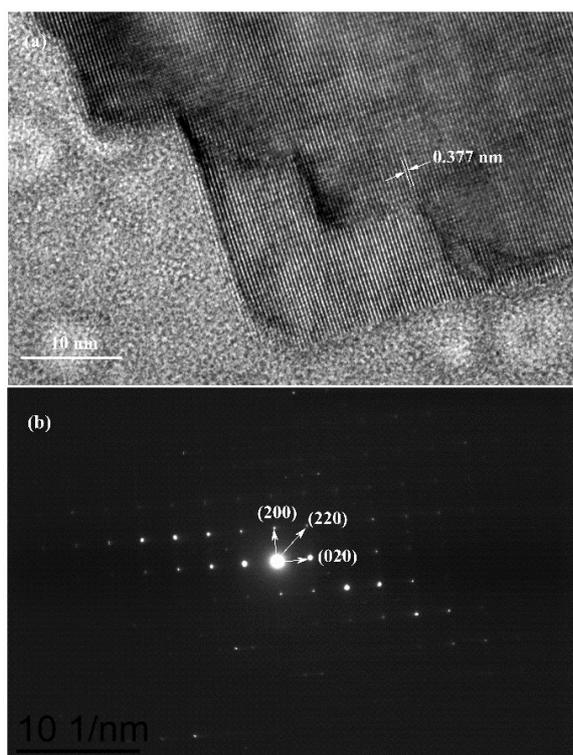


图2 WO_3 纳米片的 HRTEM 图和选区电子衍射
Fig.2 HRTEM and the selected area electron diffraction of WO_3 nanosheets
(a) HRTEM; (b) 选区电子衍射

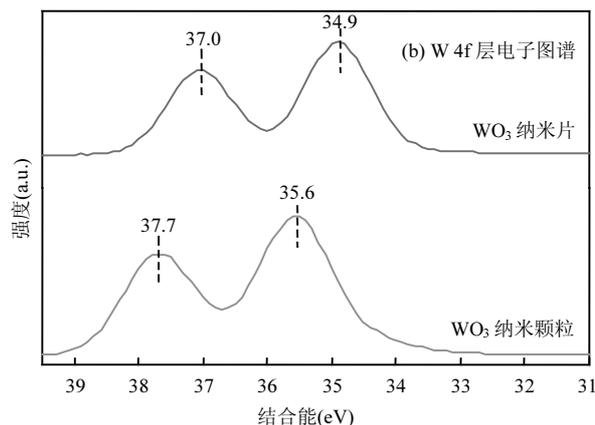
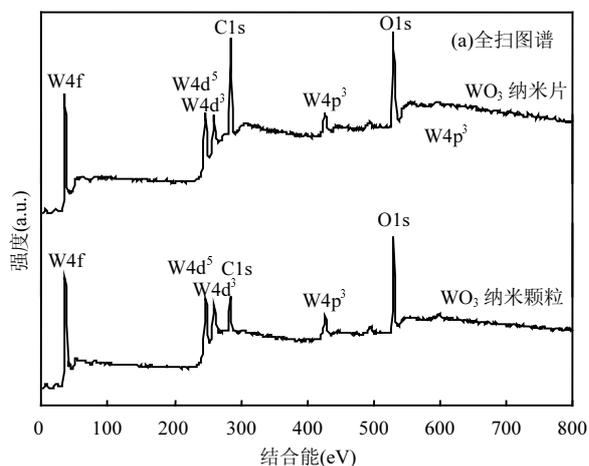


图3 制备的 WO_3 纳米片和纳米颗粒的 XPS 光谱
Fig.3 XPS spectra of as-prepared WO_3 nanosheets and nanoparticles

2.3 类单晶 WO_3 纳米片的光吸收性能、氧化还原性能和电荷分离性能

通过紫外-可见漫反射光谱(DRS)研究对比了 WO_3 纳米片和 WO_3 纳米颗粒的光吸收性能,结果如图 4(a)所示.可以看出,尽管两种纳米材料的吸收图谱形状不同,但二者都在可见光区域表现出一定的光吸收能力,吸收边带相近,均位于波长为 460nm 左右.根据 DRS 图谱,作出了 WO_3 纳米颗粒和 WO_3 纳米片的 Tauc 图,分别如图 4(b)和图 4(c)所示.由 Tauc 图计算出 WO_3 纳米颗粒和 WO_3 纳米片的能带隙均为 2.65 eV.

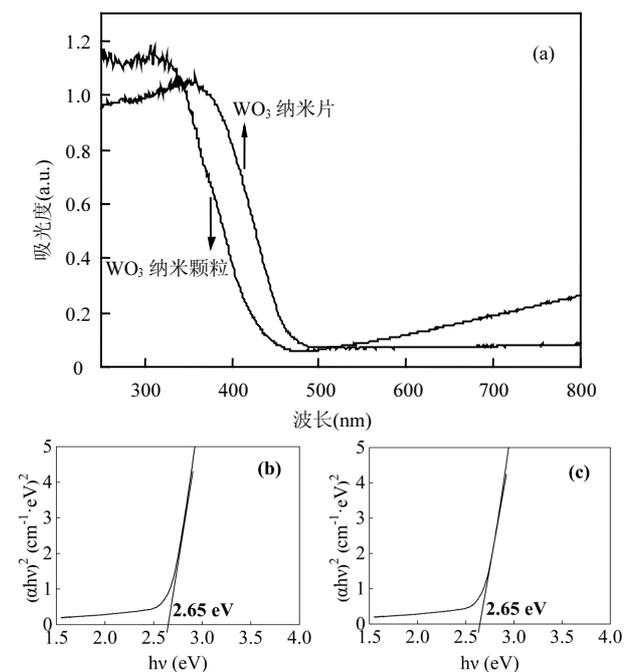


图4 制备的 WO_3 纳米片和纳米颗粒的 DRS 图谱和 Tauc 图
Fig.4 DRS and the Tauc plots of the as-prepared WO_3 nanosheets and nanoparticles

(a) DRS 图谱;(b) WO_3 纳米颗粒的 Tauc 图;(c) WO_3 纳米片的 Tauc 图

实验通过测定价带 X 射线光电子能谱(价带 XPS)来确定 WO₃ 纳米片和 WO₃ 纳米颗粒的能带结构(图 5),以评估 WO₃ 纳米片中电子和空穴的还原和氧化能力.从图 5(a)可以看出,WO₃ 纳米片和 WO₃ 纳米颗粒的价带边与费米能级的结合能(E_{v} ,价带顶部和费米能级之间的能量)分别为 1.91 和 2.60eV.根据之前研究中测得的 WO₃ 的费米能级为 0.57eV^[7],以及图 4 中由 Tauc 图得到的 WO₃ 纳米片和 WO₃ 纳米颗粒的带隙均为 2.65eV,最终得到两种材料的能带结构如图 5b 所示.可以看出,WO₃ 纳米片的能带结构相对于 WO₃ 纳米颗粒向负电位方向移动 0.69eV,其价带顶和导带底的位置分别为 2.48 和 -0.17eV.根据 ·OH 和 O₂⁻ 的生成电位($E^0(\cdot\text{OH}/\text{OH}^-) = 2.38\text{V}_{\text{NHE}}$ ^[7]; $E^0(\text{O}_2/\text{O}_2^-) = -0.33\text{V}_{\text{NHE}}$; $E^0(\text{O}_2/\text{HO}_2^\cdot) = -0.05\text{V}_{\text{NHE}}$ ^[15]),该能带位置既能保证价带上的光生空穴与水分子或 OH⁻ 反应生成 ·OH,又能够使得导带上的光生电子有足够负的电位与 O₂ 生成 O₂⁻,而 O₂⁻ 能够进一步生成 ·OH,后者可以对污染物进行氧化反应.

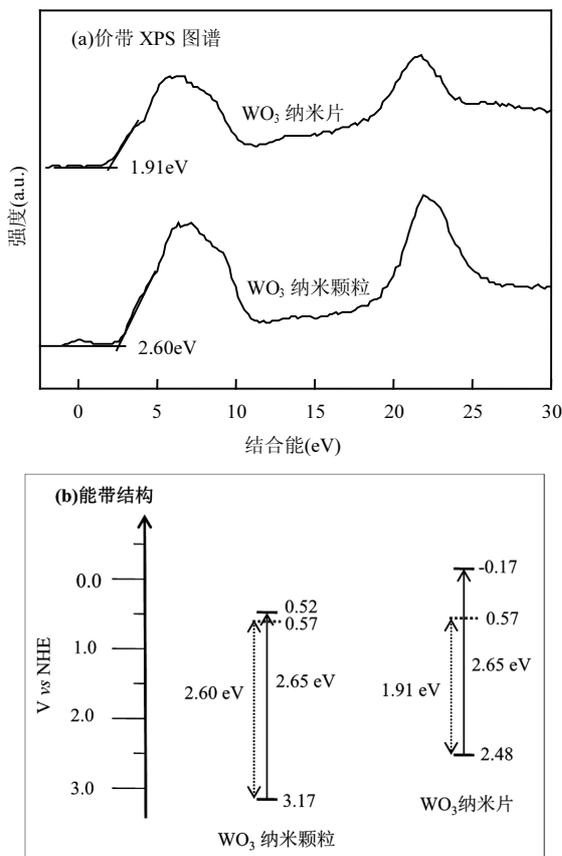


图 5 WO₃ 纳米片和纳米颗粒的价带 XPS 和能带结构
Fig.5 Valence band XPS and energy band alignments of WO₃ nanosheets and nanoparticles

实验考察了 WO₃ 纳米片和 WO₃ 纳米颗粒的光电流密度来对比二者的光生电子和空穴的分离能力(图 6).从图中可以看出,在可见光照射下,WO₃ 纳米颗粒的光电流密度为 0.02μA/cm² (0V vs SCE),且不稳定;而 WO₃ 纳米片的光电流密度为 0.07μA/cm²,是 WO₃ 的 3.5 倍.这种结果表明,纳米片形貌的 WO₃ 比纳米颗粒形貌的 WO₃ 电荷载流子分离性能有所改善,结合 WO₃ 纳米片的 HRTEM,其良好的载流子分离性能可归因于类单晶纳米片晶格连续且缺陷少.提高的载流子分离性能有望加快催化剂表面氧化物种或者还原物种对污染物分子的氧化还原,从而提高光催化效率.

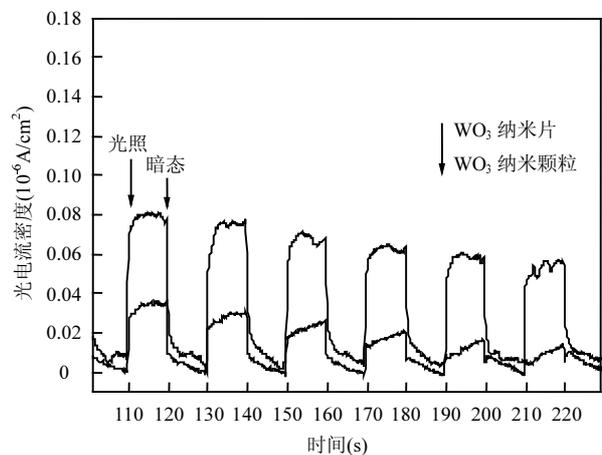


图 6 WO₃ 纳米片和纳米颗粒的光电流密度-时间曲线
Fig.6 Photocurrent density-time curves of WO₃ nanosheets and nanoparticles
偏压为 0V

2.4 类单晶 WO₃ 纳米片光催化降解罗丹明 B 的性能

实验以光催化降解污染物罗丹明 B (RhB)来评价 WO₃ 纳米片的光催化性能.在光催化反应前,先在暗态条件下将催化剂加入污染物溶液中进行 30min 的吸附-解吸平衡试验.如图 7 所示,两种材料在进行光照前均已达到吸附-解吸平衡,平衡状态下 WO₃ 纳米片和 WO₃ 纳米颗粒对 RhB 的吸附量分别为 0.62 和 0.78mg/L,可以看出,两种材料的吸附性能相差不多.开启光源之后,可以观察到无光催化剂存在的情况下,RhB 的浓度几乎无变化,表明它在可见光照射下非常稳定.通过模拟一级动力学算出 RhB 的降解速率常数,WO₃ 纳米颗粒光催化降解 RhB 的速率常数为 0.56h⁻¹,而 WO₃ 纳米片光催化降解 RhB 的

速率常数为 2.91h^{-1} , 是前者 WO₃ 纳米颗粒的 5.2 倍. 根据 TEM 以及光电流密度测试结果推测, WO₃ 纳米片优异的光催化性能可归因于其近乎完整的类单晶结构所带来的良好的电子传递性能及较高的电子-空穴分离效率.

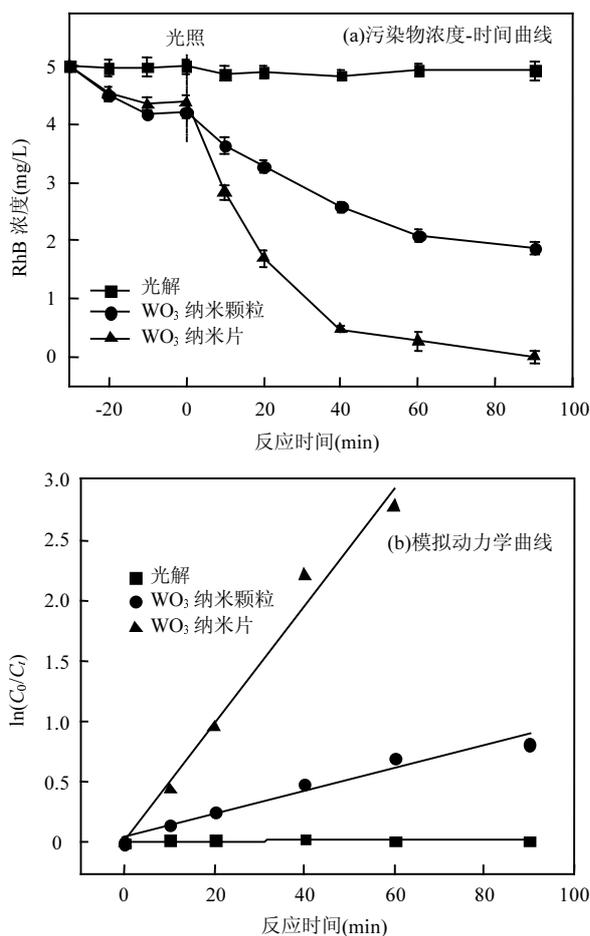


图 7 RhB 光催化降解的浓度-时间曲线和模拟动力学曲线
Fig.7 Concentration of RhB versus time curves and the simulated kinetic curves during the photocatalytic process

2.5 类单晶 WO₃ 纳米片光催化降解 RhB 的机理分析

为了更好地理解 WO₃ 纳米片的光催化机理, 研究通过在 RhB 降解过程中添加捕获剂的实验来验证光催化反应过程中的活性物种. 实验分别采用乙二胺四乙酸 (EDTA, 1mmol/L), 叔丁醇 (t-BuOH, 5mmol/L) 和对苯醌 (BQ, 1mmol/L) 作为空穴 (h^+), 羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 和超氧自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$) 的捕获剂, 结果如图 8 所示. 从图中可以看出, 当加入空穴捕获剂 EDTA 和 $\cdot\text{OH}$ 捕获剂 t-BuOH 时, 罗丹明 B 的光催化降解速率均受到较大程度的抑制, 在 90min 内的降

解率由原来的 100% 分别降低为 26% 和 39.8%. 证明了空穴和 $\cdot\text{OH}$ 是 WO₃ 纳米片光催化反应过程中的主要活性物种. 以上结果与能带分析结果一致, 说明尽管所制备 WO₃ 纳米片的能带向负电位方向移动, 其价带位置仍然比较正, 空穴可以直接参与催化剂表面的污染物氧化分解或者与水分子或 OH^- 反应生成 $\cdot\text{OH}$; 另外, 由于光生电子两电子还原 O_2 生成 H_2O_2 所需电位比较低 ($E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = +0.695\text{V}_{\text{NHE}}$), $\cdot\text{OH}$ 还可能通过 H_2O_2 的还原途径生成^[15,32]. 当加入 $\cdot\text{O}_2^-$ 捕获剂 BQ 时, RhB 的降解率约为 73.2%, 说明 $\cdot\text{O}_2^-$ 也在一定程度上参与了 RhB 的降解过程. 正如能带结构分析结果所得, 本文中 WO₃ 纳米片的能带结构相对于 WO₃ 纳米颗粒向负电位方向移动 0.69eV, 其导带底的位置为 -0.17eV, 因此, 导带上的部分光生电子能够在溶液中还原 O_2 生成 $\cdot\text{O}_2^-$. $\cdot\text{O}_2^-$ 能够进一步生成 $\cdot\text{OH}$. 以上活性物种在光催化过程中不断进攻 RhB 分子, 使其生成脱乙基中间产物和羟基化中间产物, 最终被继续氧化形成小分子有机物甚至完全矿化为 CO_2 和 H_2O 分子^[33]. 因此, WO₃ 纳米片光催化降解 RhB 的可能途径总结如下:

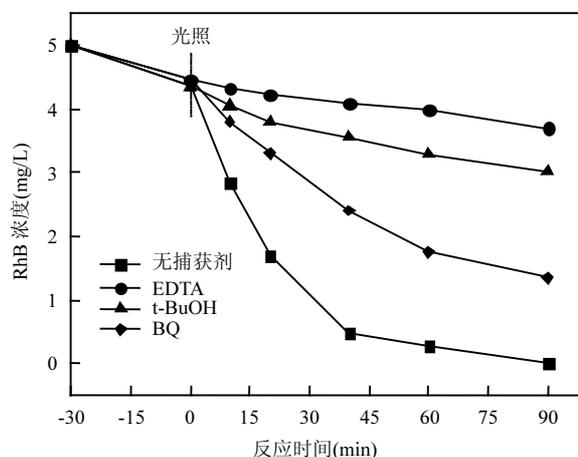
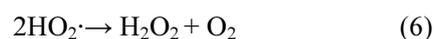
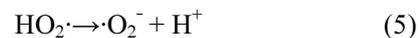
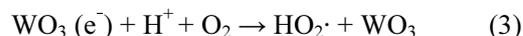
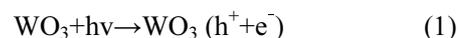
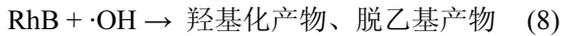
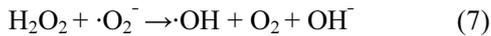


图 8 添加不同捕获剂条件下 WO₃ 纳米片光催化降解 RhB 的浓度-时间曲线
Fig.8 Concentration of RhB versus time curves with WO₃ nanosheets and different scavengers





2.6 类单晶 WO_3 纳米片的稳定性测试

研究通过催化剂的循环利用试验考察了 WO_3 纳米片材料的催化稳定性,结果如图 9 所示.稳定性试验进行了 5 次连续的循环反应(每次 90min),经过 5 次循环使用后, WO_3 纳米片催化剂对 RhB 的降解速率仅有轻微的降低,这证明了所制备的 WO_3 纳米片具有良好的光催化稳定性.

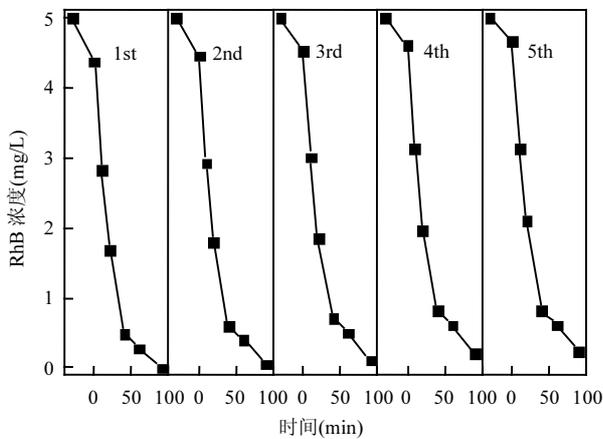


图 9 WO_3 纳米片光催化降解 RhB 的稳定性测试

Fig.9 Stability test of WO_3 nanosheets in photocatalytic degradation of RhB

3 结论

3.1 通过调控水热过程制备了 WO_3 纳米片.最优水热条件为 $\text{pH}=1$,钨酸钠和草酸分别为 0.5 和 0.1g. 此时得到的 WO_3 纳米片为单斜晶相,厚度约 10nm,边长尺寸约 300~500nm.

3.2 表征结果表明 WO_3 纳米片的晶格连续性好、缺陷少,为类单晶结构;吸收边带为 460nm 左右,能带隙为 2.65eV,导带底相对于 WO_3 纳米颗粒向负电势方向移动了 0.69eV;光电流密度为 $0.07 \mu\text{A}/\text{cm}^2$,是 WO_3 纳米颗粒光电流密度($0.02 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)的 3.5 倍.

3.3 光催化性能实验表明, WO_3 纳米片光催化降解 RhB 的过程符合一级动力学,其反应速率常数为 2.91h^{-1} ,是 WO_3 纳米颗粒的 5.2 倍.其优异的光催化性能可归因于其较高的电子-空穴分离效率.

3.4 活性物种捕获剂的实验结果表明了空穴和

$\cdot\text{OH}$ 是 WO_3 纳米片光催化反应过程中的主要活性物种; $\cdot\text{O}_2^-$ 也在一定程度上参与了污染物的降解过程.以上活性物种在光催化过程中不断进攻 RhB 分子,使其生成脱乙基中间产物和羟基化中间产物,最终被继续氧化形成小分子有机物甚至完全矿化为 CO_2 和 H_2O 分子.

3.5 催化剂循环使用的实验结果证明了 WO_3 纳米片具有良好的稳定性.

参考文献:

- [1] 翟俊,柳沛松,赵聚姣.过一硫酸盐碱催化处理染料废水 [J]. 中国环境科学, 2020,40(2):647-652.
Zhai J, Liu P S, Zhao J J. Treatment of dye wastewater by base catalysis of peroxymonosulfate (PMS) [J]. China Environmental Science, 2020,40(2):647-652.
- [2] 周宁,宇秉勇,宋红,等.染料工业废水产污情况分析 [J]. 染料与染色, 2018,55(1):54-61.
Zhou N, Yu B Y, Song H, et al. Analysis on the pollution of dye industrial wastewater [J]. Dyestuffs and Coloration, 2018,55(1):54-61.
- [3] Mudhoo A, Paliya S, Goswami P, et al. Fabrication, functionalization and performance of doped photocatalysts for dye degradation and mineralization: a review [J]. Environmental Chemistry Letters, 2020: 1-79.
- [4] Dutta V, Sharma S, Raizada P, et al. Fabrication of visible light active $\text{BiFeO}_3/\text{CuS}/\text{SiO}_2/\text{Zn}$ -scheme photocatalyst for efficient dye degradation [J]. Materials Letters, 2020,270:127693.
- [5] Ye F, Li H, Yu H, et al. Constructing $\text{BiVO}_4\text{-Au@CdS}$ photocatalyst with energetic charge-carrier-separation capacity derived from facet induction and Z-scheme bridge for degradation of organic pollutants [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018,227:258-265.
- [6] 方圣琼,周志勇,陈月铃,等.Pt 负载暴露(001)晶面 Bi_2WO_6 催化剂合成及光催化性能 [J]. 中国环境科学, 2020,40(10):4323-4329.
Fang S Q, Zhou Z Y, Chen Y L, et al. Synthesis of Pt loaded Bi_2WO_6 photocatalysis with exposed (001) facets and its photocatalytic performance [J]. China Environmental Science, 2020,40(10):4323-4329.
- [7] Li H, Yu H, Quan X, et al. Uncovering the key role of the fermi level of the electron mediator in a Z-scheme photocatalyst by detecting the charge transfer process of $\text{WO}_3\text{-metal-gC}_3\text{N}_4$ (Metal= Cu, Ag, Au) [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016,8(3):2111-2119.
- [8] Kalanur S S, Yoo I H, Cho I S, et al. Effect of oxygen vacancies on the band edge properties of WO_3 producing enhanced photocurrents [J]. Electrochimica Acta, 2019,296:517-527.
- [9] Wang P Q, Bai Y, Luo P Y, et al. Graphene- WO_3 nanobelt composite: Elevated conduction band toward photocatalytic reduction of CO_2 into hydrocarbon fuels [J]. Catalysis Communications, 2013,38:82-85.
- [10] Wang F, Di Valentin C, Pacchioni G. Rational band gap engineering of WO_3 photocatalyst for visible light water splitting [J]. ChemCatChem, 2012,4(4):476-478.
- [11] Tang M, Ao Y, Wang P, et al. All-solid-state Z-scheme WO_3

- nanorod/ZnIn₂S₄ composite photocatalysts for the effective degradation of nitenpyram under visible light irradiation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020,387:121713.
- [12] Waller M R, Townsend T K, Zhao J, et al. Single-crystal tungsten oxide nanosheets: photochemical water oxidation in the quantum confinement regime [J]. *Chemistry of Materials*, 2012,24(4):698-704.
- [13] Chen X, Zhou Y, Liu Q, et al. Ultrathin, single-crystal WO₃ nanosheets by two-dimensional oriented attachment toward enhanced photocatalytic reduction of CO₂ into hydrocarbon fuels under visible light [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012,4(7):3372-3377.
- [14] Xie Y P, Liu G, Yin L, et al. Crystal facet-dependent photocatalytic oxidation and reduction reactivity of monoclinic WO₃ for solar energy conversion [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012,22(14):6746-6751.
- [15] Kim J, Lee C W, Choi W. Platinized WO₃ as an environmental photocatalyst that generates OH radicals under visible light [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010,44(17):6849-6854.
- [16] 董鹏玉,关荣锋,奚新国,等.可见光响应 WO₃ 光催化材料的研究进展 [J]. *盐城工学院学报(自然科学版)*, 2016,29(3):1-8.
Dong P Y, Guan R F, Xi X G, et al. Research progress of visible-light responsive photocatalyst of WO₃ [J]. *Journal of Yancheng Institute of Technology (Natural Science Edition)*, 2016,29(3):1-8.
- [17] Ling L, Liu L, Feng Y, et al. Synthesis of TiO₂ mesocrystal film with enhanced photocatalytic activity [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2018,39(4):639-645.
- [18] Crossland E J W, Noel N, Sivaram V, et al. Mesoporous TiO₂ single crystals delivering enhanced mobility and optoelectronic device performance [J]. *Nature*, 2013,495(7440):215-219.
- [19] Wang J, Tang L, Zeng G, et al. 0D/2D interface engineering of carbon quantum dots modified Bi₂WO₆ ultrathin nanosheets with enhanced photoactivity for full spectrum light utilization and mechanism insight [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2017:222.
- [20] 苏跃涵,王盈霏,张钱新,等.二维超薄 g-C₃N₄ 的制备及其光催化性能研究 [J]. *中国环境科学*, 2017,37(10):3748-3757.
Su Y H, Wang Y F, Zhang Q X, et al. The preparation of two-dimensional ultrathin g-C₃N₄ and the research of the photo-catalysis properties [J]. *China Environmental Science*, 2017,37(10):3748-3757.
- [21] 张问问,陈东辉.片状 Bi₂O₃ 的制备及其光催化性能 [J]. *中国环境科学*, 2019,39(5):1961-1966.
Zhang W W, Chen D H. Preparation of Bi₂O₃ with plate-like and its photocatalytic property [J]. *China Environmental Science*, 2019,39(5):1961-1966.
- [22] Jo Y K, Lee J M, Son S, et al. 2D inorganic nanosheet-based hybrid photocatalysts: Design, applications, and perspectives [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2019, 40:150-190.
- [23] 杨薛峰,马涛,申倩倩,等.酸化法制备 g-C₃N₄ 纳米片及其光催化性能研究 [J]. *人工晶体学报*, 2018,47(4):703-708,714.
Yang X F, Ma T, Shen Q Q, et al. Preparation and photocatalytic activity of g-C₃N₄ nanosheets by acidification [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2018,47(4):703-708,714.
- [24] Pan L, Zou J J, Wang S, et al. Quantum dot self-decorated TiO₂ nanosheets [J]. *Chemical communications*, 2013,49(59):6593-6595.
- [25] Kaur J, Gravagnuolo A M, Maddalena P, et al. Green synthesis of luminescent and defect-free bio-nanosheets of MoS₂: Interfacing two-dimensional crystals with hydrophobins [J]. *RSC advances*, 2017, 7(36):22400-22408.
- [26] Chen D, Gao L, Yasumori A, et al. Size- and shape-controlled conversion of tungstate-based inorganic-organic hybrid belts to WO₃ nanoplates with high specific surface areas [J]. *Small*, 2008,4:1813-1822.
- [27] 王超,许友,张兵. WO₃ 纳米片:基于无机-有机杂化前驱物的制备及光催化性能 [J]. *无机化学学报*, 2014,30(7):1575-1581.
Wang C, XU Y, Zhang B. WO₃ nanoplates: Preparation using inorganic-organic hybrid material as precursor and photocatalytic performance [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2014,30(7):1575-1581.
- [28] Yim D, Raza F, Park J H. Ultrathin WO₃ nanosheets converted from metallic WS₂ sheets by spontaneous formation and deposition of PdO nanoclusters for visible light-driven C-C coupling reactions [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019,11:36960-36969.
- [29] Chen X, Zhou Y, Liu Q. Ultrathin, single-crystal WO₃ nanosheets by two-dimensional oriented attachment toward enhanced photocatalytic reduction of CO₂ into hydrocarbon fuels under visible light [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012,4:3372-3377.
- [30] 曾琦.微纳 WO₃·H₂O 材料的液相合成及其性能研究 [D]. 湖南: 湖南大学, 2013.
Zeng Q. Solution synthesis and property studies on tungsten oxide hydrate micro/nano-materials [D]. Hunan: Hunan University, 2013.
- [31] Rong Y Q, Yang X F, Zhang W D, et al. Porous ultrathin WO₃ nanoflake arrays as highly efficient photoanode for water splitting [J]. *Materials Letters*, 2019,246:161-164.
- [32] Rimoldi L, Giordana A, Cerrato G, et al. Insights on the photocatalytic degradation processes supported by TiO₂/WO₃ systems. The case of ethanol and tetracycline [J]. *Catalysis Today*, 2019,328:210-215.
- [33] 刘华俊,彭天右,彭正合,等. Dy/WO₃ 光催化降解罗丹明 B 的反应机理 [J]. *武汉大学学报(理学版)*, 2007,53(2):127-132.
Liu H J, Peng T Y, Peng Z H, et al. Photocatalytic degradation mechanism of RB over Dy-doped WO₃ photocatalysts [J]. *Journal of Wuhan university (Natural Science Edition)*, 2007,53(2):127-132.

作者简介: 李厚芬(1985-),女,山西太原人,副教授,博士,主要从事水体污染控制方面的研究.发表论文 10 余篇.