

注：福建省自然科学基金面上项目（NO. 2017J01770）；省级大学生创新创业训练计划专项（NO. 201710395032）；

摘要：以钨酸铵、硝酸银为原料制备了 Ag 掺杂 WO_3 纳米材料，对材料进行 X 射线衍射（XRD）、扫描电子显微镜（SEM）表征，并在不同外加电压下测试材料光催化降解罗丹明 B 的性能。实验结果表明，适当的外加电场加快了 Ag 掺杂 WO_3 纳米材料光催化降解罗丹明 B 的速率。

关键词：Ag 掺杂 WO_3 纳米材料；光电催化；罗丹明 B

中图分类号：O64 文献标识码：A 文章编号：1006-883X(2018)07-0015-04

收稿日期：2018-04-27

Ag 掺杂 WO_3 纳米材料的光电催化性能研究

杨静雅 阮彩娟 韩妙玲 帅文军 余华梁

闽江学院物理学与电子信息工程系，福建闽江 350100

一、引言

自 1972 年 Fujishima 和 Honda^[1] 利用 TiO_2 电极光解水产氢以来，光催化作为一种新型、高效的催化降解污染物的清洁技术，已经成为近年来学术界的研究热点。

WO_3 是一种重要的半导体材料，在光催化^[2-3]、电致变色^[4]、光致变色^[5-7]、气体传感^[8] 等方面表现出良好的特性，广泛应用于化学传感器、燃料电池、光电器件等领域。作为一种重要的光催化剂， WO_3 禁带宽度为 2.5eV，小于 TiO_2 的禁带宽度，所以对太阳光的吸收光谱范围比 TiO_2 大，可以扩展到 500nm，因而，近年来 WO_3 的光催化性能受到广泛关注^[9]。

为了提高光催化反应速率，人们通常采用的手段通常有贵金属沉积^[10-12]、复合半导体^[13]、外加电场^[14] 等，这些手段通过构建内建电场或外加电场来促进光生电子、空穴分离，减少电子空穴复合率，进而提高光催化效果。如果同时采用若干种手段，利用各种手段的协同作用，理论上应能够进一步提高材料的光催化性能。

本文以钨酸铵、硝酸银为原料制备了 Ag 掺杂 WO_3 纳米材料，并在不同外加电压下测试了材料光催化降解罗丹明 B 的性能。

二、实验部分

1、实验装置简图

自制的光电催化反应器如图 1 所示，上下电极板间距 d 为 1cm，施加稳恒直流电压 U ，两极板间的场强 E 可由公式 $U=Ed$ 求得。光源采用日本奥利巴斯 200W 高压汞灯（USB200），其出光口与反应池液面的

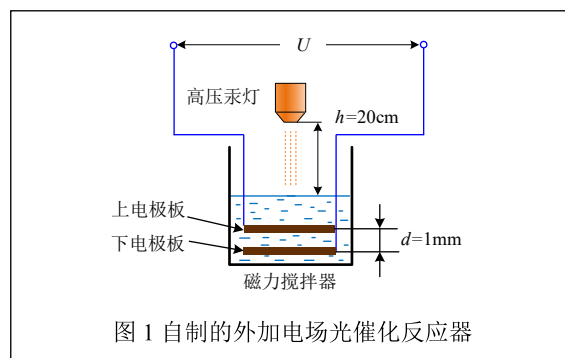


图 1 自制的外加电场光催化反应器

距离为 20cm，液面处的光功率测量值约为 150mW/cm²。

2、Ag 掺杂 WO₃ 纳米材料的制备与表征

采用热分解法制备 Ag 掺杂 WO₃ 纳米材料。首先取适量的水合钨酸铵粉末（国药集团化学试剂有限公司，分析纯），放入真空烧结炉（CO-Z14A，产自洛阳纯青炉业有限公司）中在 450℃ 下煅烧 1h，自然冷却至室温，制得纯的纳米 WO₃ 粉体。其次，取出后，按 1% 质量比称取 AgNO₃（上海化学试剂有限公司，分析纯）和纯 WO₃ 粉末，加入适量去离子水并用研磨钵研磨 0.5h，置于真空烧结炉中在 450℃ 下煅烧 1h，获得 Ag 掺杂的纳米 WO₃ 粉末。

样品的 X 射线衍射谱测试采用德国 Bruker 公司生产的 D8 Advance 多晶 X 射线衍射仪，2θ 扫描起始角为 20°，终止角为 80°。样品的表面形貌分析采用日本日立公司 S-4800 型高分辨场发射扫描电镜。

3、光电催化降解实验

罗丹明 B（上海阿拉丁生化科技股份有限公司，分析纯）水溶液的降解在自制的光电催化反应器中进行。取 80mL 5mg/L 的罗丹明 B 水溶液于烧杯中，用电子分析天平称量 0.8g Ag 掺杂纳米 WO₃ 粉体倒入烧杯中，然后将烧杯置于我们自己搭建的光电催化实验平台中，通过底部的磁力搅拌器控制磁子使得 Ag 掺杂纳米 WO₃ 粉体均匀分散在罗丹明 B 溶液中。开启 200W 的高压汞灯，由上往下照射反应池，每隔 30min 取适量反应液进行离心分离，用紫外可见分光光度计（TU-1901，产自北京普析通用仪器有限责任公司）测试溶液的吸收光谱。

三、结果与讨论

1、样品的 XRD 和 SEM 表征

图 2 为所制备的 Ag 掺杂 WO₃ 粉体样品的 XRD 图谱。样品的衍射峰均与 WO₃ 标准卡片(JCPDS712141)的峰对应，即生成的 WO₃ 为单斜晶相。值得注意的是 XRD 图谱中未见 Ag 的衍射峰。图 3 为 Ag 掺杂 WO₃ 材料的 SEM 照片。样品由尺度约为 100nm 的 WO₃ 颗粒组成，颗粒表面较为规则，未见其它细小 Ag 颗粒附着 WO₃ 颗粒表面，结合样品的 XRD 图谱，我们推测掺杂 Ag 在 WO₃ 纳米颗粒表面上呈非晶状态的分散

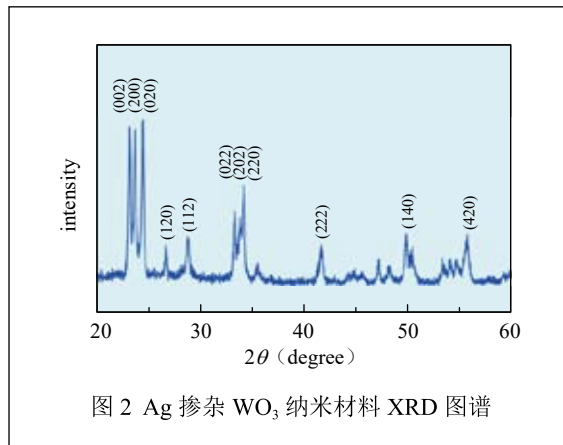


图 2 Ag 掺杂 WO₃ 纳米材料 XRD 图谱

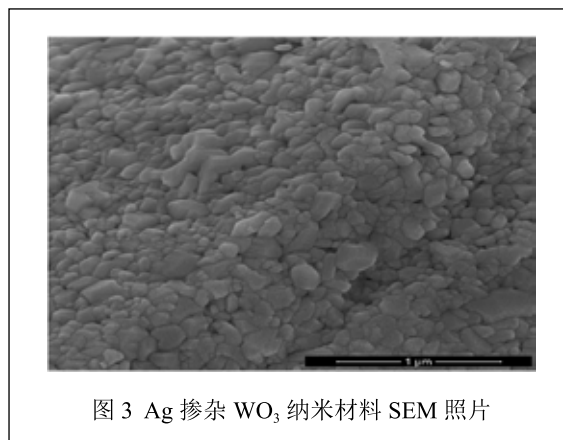


图 3 Ag 掺杂 WO₃ 纳米材料 SEM 照片

分布。

2、外加电场对 Ag 掺杂纳米 WO₃ 光催化降解罗丹明 B 的影响

为了研究外加电场对 Ag 掺杂纳米 WO₃ 光催化降解罗丹明 B 性能的影响，我们分别在施加 0V、+3V 和 -3V 电压（+ 号代表上电极为正极、下电极为负极；- 号代表上电极为负极、下电极为正极）的情况下，每隔 30min 由紫外分光光度计记录罗丹明 B 水溶液的透射率光谱（透射率随波长变化关系），再根据朗伯-比尔定律（Lambert-Beer Law）获得罗丹明 B 水溶液的浓度随时间的变化曲线，由此研究外加电场对 Ag 掺杂 WO₃ 纳米材料光催化活性的影响。

实验测得 0V 及不同方向 3V 电压下罗丹明 B 溶液的降解曲线如图 4 所示。各不同反应时间罗丹明 B 的降解率见表 1。由表 1 可见，下正上负的外加电压对 Ag 掺杂 WO₃ 材料光催化性能的促进作用最大。

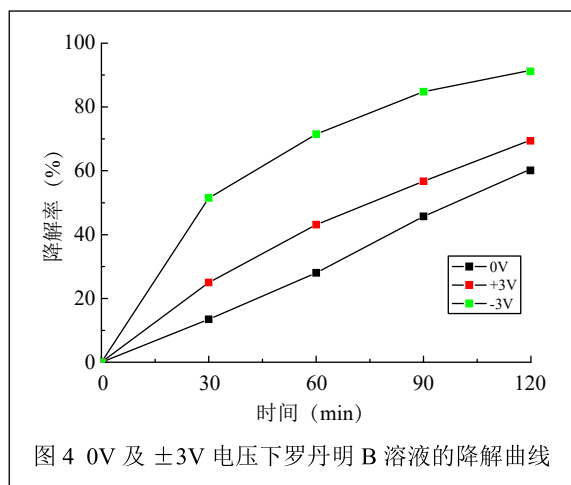


图4 0V及±3V电压下罗丹明B溶液的降解曲线

表1 不同极向外加电压下罗丹明B溶液的降解率

降解率 (%)		时间 (min)				
		0	30	60	90	120
电压 (V)	3V	0	25.0	43.1	56.7	69.7
	0	0	13.5	28.0	45.7	60.6
	-3V	0	51.5	71.5	84.8	91.5

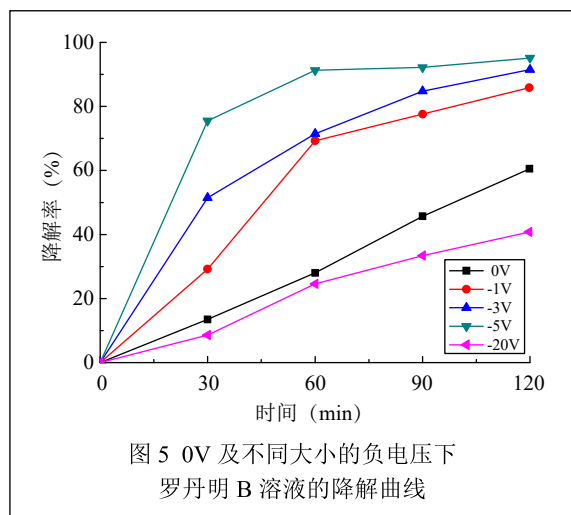


图5 0V及不同大小的负电压下罗丹明B溶液的降解曲线

表2 不同大小的负电压作用下罗丹明B溶液的降解率

降解率 (%)		时间 (min)				
		0	30	60	90	120
电压 (V)	0	0	13.5	28.0	45.7	60.6
	-1	0	29.2	69.3	77.6	85.9
	-3	0	51.5	71.5	84.8	91.5
	-5	0	75.5	91.3	92.2	95.1
	-20	0	8.6	24.6	33.4	40.8

将外加电压极性固定为下正上负，而改变外加电压大小，我们分别测试了外加电压为 -1V、-3V、-5V、-20V 时材料光催化降解罗丹明 B 的降解曲线，如图 5 所示。各光催化反应时间点对应的罗丹明 B 降解率数据见表 2。由表 2 可见，随着电压增大，光催化降解速率有增大的趋势，当外加电压为 -5V 时，光催化降解罗丹明 B 的速率最快，光催化反应 2h 后，溶液中罗丹明 B 的降解率达到 95.1%。但当外加电压升高到 -20V 时，光催化降解速率反而显著下降了，说明了过高的外加电压不利于光催化反应进行。

半导体光电催化最早是由 Honda 和 Fujishima^[1] 提出来的，它是提高光催化剂活性的一种有效方法。该方法通过外加偏压构建一个辅助电场，使光生电子在外部电场作用下，离开催化剂表面，让光生电子和空穴的“远距离”分离，降低了电子-空穴的复合率，从而提高材料的光催化效率。由图 4 和表 1 的实验结果可以推测，Ag 掺杂纳米 WO₃ 粉末表面的内建电场的方向是由下往上的，因为下正上负的外加电场与其内建电场的方向一致，更加有利于生电子和空穴的分离，从而使 Ag 掺杂纳米 WO₃ 表现出更高的光催化活性。由图 5 及表 2 的实验结果可知，当电压为 -20V 时，光催化速率反而下降了，可能是由于过大的外加电压导致 WO₃ 纳米颗粒团聚，使材料的表面积减小，不利于光催化反应进行。

四、结论

以钨酸铵、硝酸银为原料，利用热分解法制备了银掺杂 WO₃ 纳米材料。XRD 和 SEM 测试结果表明，WO₃ 纳米材料属于单斜晶相，晶粒尺寸约为 100nm，掺杂 Ag 在 WO₃ 纳米颗粒表面上呈非晶状态的离散分布。外加电场对 Ag 掺杂纳米 WO₃ 光催化降解罗丹明 B 有显著的影响，加适当的电压有利于提高光催化剂的催化活性，加快光催化反应速率，然而过大的电压可导致纳米颗粒团聚，从而减小了材料的光催化活性。实验结果表明，当加上 -5V 时光催化效果最好。

参考文献

[1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at

- a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 37(1): 238-245.
- [2] Gondala M. A., Hameeda A., Yamanian Z. H. Laser Induced Photocatalytic Splitting of Water Over WO₃ Catalyst[J]. Energy Sources, 2005, 27(12): 1151-1165.
- [3] Kim H, Senthil K, Yong K. Photoelectrochemical and photocatalytic properties of tungsten oxide nanorods grown by thermal evaporation[J]. Materials Chemistry and Physics, 2005, 120(2): 452-455.
- [4] J. M. Wang, X. W. Sun, Z. H. Jiao. Application of Nanostructures in Electrochromic Materials and Devices: Recent Progress[J]. Materials, 2010, 3: 5029-5053.
- [5] S. Balaji, Y. Djaoued, A. S. Albert, et al. Porous orthorhombic tungsten oxide thin films: synthesis, characterization, and application in electrochromic and photochromic devices[J]. J. Mater. Chem., 2011, 21(11): 3940-3948.
- [6] J. Wang, E. Khoo, P. S. Lee, et al. Synthesis, Assembly, and Electrochromic Properties of Uniform Crystalline WO₃ Nanorods[J]. J. Phys. Chem. C., 2008, 112(37): 14306-14312.
- [7] A. Bessire, L. Beluze, M. Morcrette, et al. Control of Powder Microstructure for Improved Infrared Reflectance Modulation of an Electrochromic Plastic Device[J]. Chem. Mater, 2003, 15(13): 2577-2583.
- [8] M. D. Arienzo, L. Armelao, C. M. Mari, et al. Macroporous WO₃ Thin Films Active in NH₃ Sensing: Role of the Hosted Cr Isolated Centers and Pt Nanocluster[J]. J. Am. Chem. Soc. 2011, 133(14): 5296-5304.
- [9] 邹丽霞, 钟秦, 刘庆成. 纳米三氧化钨的制备、表征及掺稀土后光催化活性研究 [J]. 中国稀土学报, 2005, 23(5): 602-608.
- [10] 赵娟, 刘士军. 钇掺杂 WO₃ 的制备及光催化分解水析氧活性 [J]. 中国有色金属学报, 2008, 2(2): 330-335.
- [11] 杜俊平, 李杰, 陈启元, 等. 低含量 Pr³⁺ 掺杂 WO₃ 的制备及其光催化分解水析氧活性 [J]. 中国有色金属学报, 2007, 10(10): 1655-1700.
- [12] 罗莎, 李洁, 杜俊平, 等. La³⁺ 掺杂 WO₃ 的制备及其光催化分解水活性的研究 [J]. 中国钨业, 2010, 6 (3): 24-26.
- [13] 崔玉民, 洪文珊. WO₃/ZnO 光催化降解酸性黑染料的研究 [J]. 材料导报网刊, 2011, 6(2): 22-25.
- [14] K. Vinodgopal, S. Hotchandani, P. V. Kamat. Electrochemically assisted photocatalysis: titania particulate film electrodes for photocatalytic degradation of 4-chlorophenol [J]. Journal of Physical Chemistry, 1993, 97(35): 9040-9044.

Study on Photoelectric Catalytic Performance of Ag-doped WO₃ Nano Materials

YANG Jing-ya, RUAN Cai-juan, HAN Miao-ling, SHUAI

Wen-jun, YU Hua-liang

(Department of physics and electronic information engineering, Minjiang University, Minjiang 350100, China)

Abstract: Ag-doped WO₃ nano materials are prepared with ammonium tungstate and silver nitrate as raw materials. X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM) are used to characterize the materials. The photocatalytic degradation of Rhodamine B is tested under different applied voltage. The experimental results show that the appropriate applied electric field accelerates the degradation of Rhodamine B by Ag-doped nano-WO₃ photocatalysis.

Key words: Ag-doped nano-WO₃; photoelectron-catalysis; Rhodamine B

作者简介

杨静雅: 闽江学院物理学与电子信息工程系, 本科生, 研究方向: 光电子方向

阮彩娟: 闽江学院物理学与电子信息工程系, 本科生, 研究方向: 光电子方向

韩妙玲: 闽江学院物理学与电子信息工程系, 本科生, 研究方向: 光电子方向

帅文军: 闽江学院物理学与电子信息工程系, 本科生, 研究方向: 光电子方向

余华梁 (通讯作者): 闽江学院物理学与电子信息工程系, 副教授, 研究方向: 敏感材料与器件

通讯地址: 福建省福州市闽侯县大学城闽江学院物理学与电子信息工程系

邮编: 350100

邮箱: yuhualiang_02@163.com