

文章编号: 1004-0609(2006)05-0904-05

O_2/Ar 气氛中仲钨酸铵热分解制备的 WO_3 光催化分解水析氧活性^①

高友良^{1, 2}, 陈启元¹, 尹周澜¹, 周建良¹, 李 洁¹

(1. 中南大学 化学化工学院, 长沙 410083;

2. 景德镇陶瓷学院 材料科学与工程学院, 景德镇 333001)

摘 要: 在不同组成 O_2/Ar 混合气体条件下, 于 700 °C 将仲钨酸铵加热分解制备 WO_3 催化剂。采用 XRD、XPS、DRS 等技术对催化剂进行表征, 考察催化剂在电子受体 Fe^{3+} 溶液体系下的光催化分解水析氧活性。结果表明: Ar 含量增大, WO_3 催化剂表面氧空位增加, 光催化析氧活性增大, 纯 Ar 条件下所得的 WO_3 催化剂光催化析氧活性最高。研究了 Fe^{2+} 对光催化分解水析氧活性的影响, 在 Fe^{3+} 离子作为电子接受体的光催化分解水析氧反应中, 一定浓度的 Fe^{2+} 离子能明显抑制 WO_3 的析氧活性, 当 Fe^{2+} 离子和 Fe^{3+} 离子的浓度相当时, WO_3 催化剂完全失去光催化析氧活性。

关键词: WO_3 ; O_2/Ar 气氛; 氧空位; 光催化; 分解水

中图分类号: O 612.6; O 643.36

文献标识码: A

Photocatalytic activity for O_2 evolution of WO_3 prepared through pyrolysis of ammonium paratungstate under O_2/Ar atmosphere

GAO You-liang^{1, 2}, CHEN Qi-yuan¹, YIN Zhou-lan¹, ZHOU Jian-liang¹, LI Jie¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University,
Changsha 410083, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute,
Jingdezhen 333001, China)

Abstract: A series of WO_3 catalysts were obtained through pyrolysis of ammonium paratungstate under different O_2/Ar at 700 °C. The catalysts were identified by XRD, XPS, DRS measurements, and the photocatalytic activity of WO_3 for O_2 evolution was studied. The results indicate that with the increasing content of Ar , the oxygen vacancies of WO_3 catalysts are increased, the photocatalytic activity for O_2 evolution is advanced and the photocatalytic activity of WO_3 obtained in pure Ar is the highest. The influence of Fe^{2+} on photocatalytic activity for O_2 evolution was also investigated. The results show that the activity of WO_3 is restrained by Fe^{2+} in the photocatalytic reaction with Fe^{3+} as electron acceptor.

Key words: WO_3 ; O_2/Ar atmosphere; oxygen vacancy; photocatalytic; water splitting

三氧化钨作为功能材料, 已广泛应用于光致变色^[1-3]、电致变色^[4, 5]以及气体传感器^[6, 7]等方面。但是, 三氧化钨作为半导体应用于光解水的研究还

不多。Gratian 等^[8]初步研究了三氧化钨在可见光诱导下的析氧情况; Sayama 等^[9]报道了 Fe^{3+}/Fe^{2+} 离子与 WO_3 组成的氧化还原系统, 该系统中 WO_3

① 基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2002AA327140)

收稿日期: 2005-07-14; 修订日期: 2006-01-13

通讯作者: 高友良, 教授; 电话: 0798-8499678; E-mail: gaocsu@163.com

在 Fe³⁺ 存在的条件下, 能在可见光下产生氧气, 而 Fe³⁺ 不断被消耗, 同时 Fe²⁺ 离子又很容易在紫外光下被氧化成为 Fe³⁺ 离子, 并产生氢气, 实现整个循环; Bamwenda 等^[10] 研究了类似的 WO₃, Ce⁴⁺ / Ce³⁺ 系统。这两个体系都是依靠 WO₃ 的作用, 实现分步析氧析氢。

金属氧化物半导体的性质与它的缺陷密切相关^[11], 空位(金属元素空位和氧空位)是金属氧化物中常见的点缺陷, 在还原性气氛中对金属氧化物进行热处理会造成金属氧化物组成的氧不足, 因而产生氧空位。人们对 WO₃ 半导体作为光催化剂进行了初步研究, 但对 WO₃ 中氧空位对其光催化性能的影响的研究未见有报道。本文作者采用不同组成的 O₂/Ar 混合气体对仲钨酸铵进行热分解处理, 得到一系列含不同氧空位的 WO₃ 催化剂, 并对其光催化活性进行了研究; 此外, 还对 Fe²⁺ 对 WO₃ 光催化分解水析氧活性的影响进行了研究。

1 实验

1.1 WO₃ 催化剂的制备

分别取一定量的仲钨酸铵(AR, 广东台山化工厂)于瓷舟中, 置于管式炉, 通不同组成 Ar/O₂ 混合气体, 同时升温至 700 ℃, 灼烧 4 h 后, 慢慢冷却至室温。不同组成 Ar/O₂ 混合气体(流量 60 mL/min)条件下制得的 WO₃ 样品分别列于表 1。

表 1 不同组成 O₂/Ar 混合气体条件下制得的 WO₃ 样品

Table 1 WO₃ prepared under different atmosphere of O₂/Ar

$\frac{V(O_2)}{V(O_2+Ar)}/\%$	0	5.0	10.0	20.0
Catalyst	WO ₃ (A0)	WO ₃ (A1)	WO ₃ (A2)	WO ₃ (A3)

1.2 WO₃ 催化剂的表征

采用日本理学 D/max 2250 全自动转靶 X 射线衍射仪检测样品的晶型, 测试条件为: 工作电压 40 kV, 工作电流 300 mA, Cu 靶 K_α 辐射 (λ=0.154 056 nm), 石墨单色器。采用英国 Kratos 公司 XSAM 800 电子能谱仪测定样品的表面组成, 其分析条件为: 激发源为 Mg K_α, 能量为 1 253.6 eV, 16 mA, 12 kV, 分析器模式为 FRR, 中分辨, 分析室真空度优于 5×10⁻⁷ Pa, 电子结合能数值采用污染碳(C 1s, BE: 284.7 eV)校准。采用北京普析通用 TU-1901 紫外可见分光光度计(带 IS19-1 积

分球, BaSO₄ 为参比标准白板)对催化剂进行漫反射光谱(DRS)分析。WO₃ 的氧指数由株洲硬质合金集团有限公司分析测试中心测试, 方法如下: 1) 准确称取 0.1 g 左右催化剂样品置于 250 mL 锥形瓶中, 加 20 mL 水, 10 mL KOH (100 g/L) 溶液, 10 mL K₃[Fe(CN)₆] (0.25 mol/L) 溶液, 不断摇动, 使样品完全溶解; 2) 加入 10 mL H₃PO₄ (ρ=1.68 g/mL), 5 mL H₂SO₄ (5 mol/L) 溶液, 混匀, 冷却至室温; 3) 用 KMnO₄ (0.02 mol/L) 标准溶液滴定至出现红色, 在 (0.5~1.0) min 内不消失即为终点。另外, 准确称取与样品等量的二氧化钨基准物于 250 mL 锥形瓶中, 然后同样按步骤 1)、2) 和 3) 进行。按式 1) 计算氧指数(X)数值:

$$X = 3 - V/V_0 \tag{1}$$

式中 V₀ 为滴定二氧化钨基准物所消耗 KMnO₄ (0.02 mol/L) 标准溶液的体积, mL; V 为滴定催化剂样品所消耗 KMnO₄ (0.02 mol/L) 标准溶液的体积, mL。

采用 SP-2305 型气相色谱仪(热导池检测器、氩气为载气、固定相为 5 A 分子筛)检测光催化反应产物。

1.3 光催化活性检测

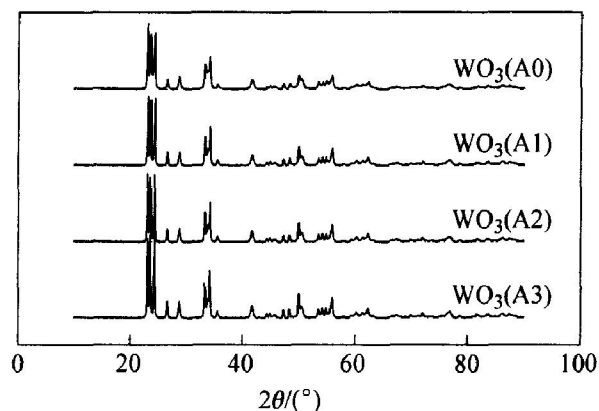
反应装置采用自制的内置光源中空夹套式石英反应器(约 560 mL), 光源是 250 W 高压汞灯, 其主波长为 365 nm。反应前将 560 mL 的蒸馏水煮沸 10 min 以尽量除去反应体系中的气体, 待其冷却至室温后加入到反应装置中, 同时加入 4.48 g WO₃ 催化剂, 控制反应的 pH 为 2.0、温度为 32 ℃、电子接受体 Fe³⁺ 的浓度为 32.0 mmol/L。采用磁力搅拌器使催化剂保持悬浮, 产生的气体通过气相色谱分析。

2 结果与讨论

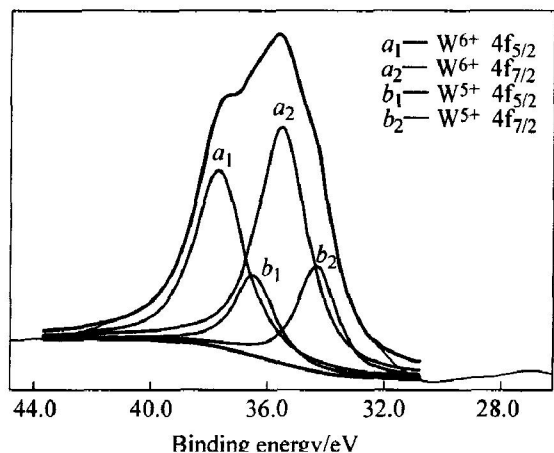
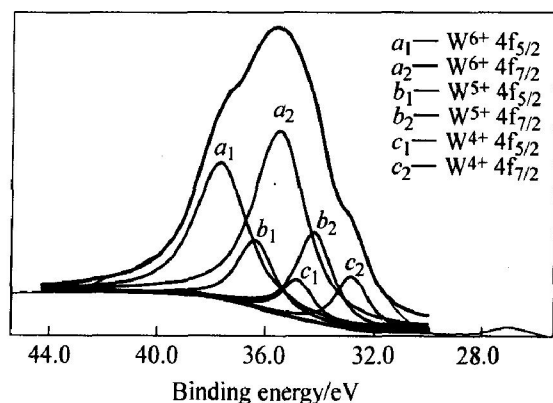
2.1 WO₃ 催化剂的 X 射线衍射谱和表面能谱分析

图 1 所示为 WO₃ 样品 WO₃(A0)、WO₃(A1)、WO₃(A2)、WO₃(A3) 的 X 射线衍射谱。由图 1 可以看出 4 种催化剂均为正交晶型, 在仲钨酸铵加热分解过程中, 没有因惰性气氛中氧含量的不同而改变晶体结构。

图 2 和 3 所示分别为 WO₃(A3) 和 WO₃(A0) 的 XPS 谱。从图 2 可知, 催化剂 WO₃(A3) 表面 W 物种存在 2 种价态, 35.500 eV 和 37.670 eV 分别对应于 W⁶⁺ 的 4f_{7/2} 和 4f_{5/2}, 占 73.33%; 34.300 eV

图1 WO₃ 催化剂的 X 射线衍射谱Fig. 1 XRD patterns of WO₃ catalysts

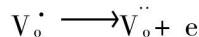
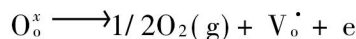
和 36.470 eV 分别对应于 W⁵⁺ 的 4f_{7/2} 和 4f_{5/2}, 占 30.50%。从图 3 可知, 催化剂 WO₃(A0) 表面 W 物种存在 3 种价态, 35.500 eV 和 37.670 eV 分别对应于 W⁶⁺ 的 4f_{7/2} 和 4f_{5/2}, 占 65.87%; 34.200 eV 和 36.370 eV 分别对应于 W⁵⁺ 的 4f_{7/2} 和 4f_{5/2}, 占 22.38%; 32.800 eV 和 34.800 eV 分别对应于 W⁴⁺

图2 WO₃(A3) 的 XPS 图Fig. 2 XPS spectra of WO₃(A3)图3 WO₃(A0) 的 XPS 图Fig. 3 XPS spectra of WO₃(A0)

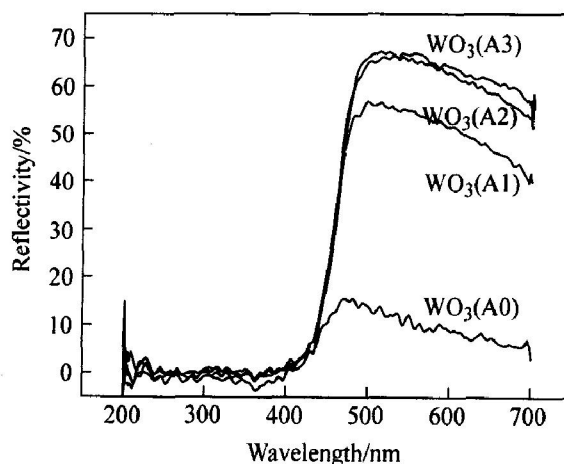
的 4f_{7/2} 和 4f_{5/2}, 占 11.74%。由上述结果可知, 在氧气比较充分(与空气中的氧含量接近)时, 仲钨酸铵热分解产生的 WO₃(A3) 表面除有 W⁶⁺ 外, 还有少部分 W⁵⁺, 而在纯 Ar 条件下, 仲钨酸铵热分解产生的 WO₃(A0) 表面不仅有 W⁶⁺ 和 W⁵⁺, 还有部分 W⁴⁺, 且 W⁵⁺ 和 W⁴⁺ 之和所占比例增加, W⁶⁺ 所占比例减少, 相应的氧空位则随之增多。

2.2 WO₃ 催化剂的漫反射光谱(DRS)

在 200~700 nm 范围内作紫外-可见漫反射光谱测试, 结果见图 4。由图 4 可知, 在 200~420 nm 范围内, 各 WO₃ 催化剂的反射率基本相同, 表明它们在紫外区的光吸收性能差别不大, 而在 420~700 nm 范围内, WO₃(A0)、WO₃(A1) 的反射率明显小于 WO₃(A2)、WO₃(A3), 且 WO₃(A0) 的反射率最小。反射率的减小意味着对可见光吸收的加强, 即前者的光吸收性能得以明显改善, 其对可见光吸收性能大小顺序为: WO₃(A3) < WO₃(A2) < WO₃(A1) < WO₃(A0)。如文献[11]指出, 在还原性气氛中处理金属氧化物时, 常发生下列反应:



V_o[•], V_o^{••} 是金属氧化物中的氧空位, 属正电中心, 被正电中心氧空位束缚的电子, 很容易被激发到导带, 因而氧空位起施主的作用, 它们的能级 E_o 在禁带中处于导带底 E_c 附近, 如图 5 所示。说明在仲钨酸铵热分解(产生还原性气体 NH₃) 过程中, 随着 Ar 含量的增加, 氧气相对不足, 氧空位会相应增多, 被其束缚的电子数相应增加, 因而在 420~700 nm 范围内, WO₃ 催化剂光吸收性能随氧空位的增多而增强。

图4 WO₃ 催化剂的紫外-可见漫反射光谱Fig. 4 UV-Vis diffusion reflectance spectra of WO₃

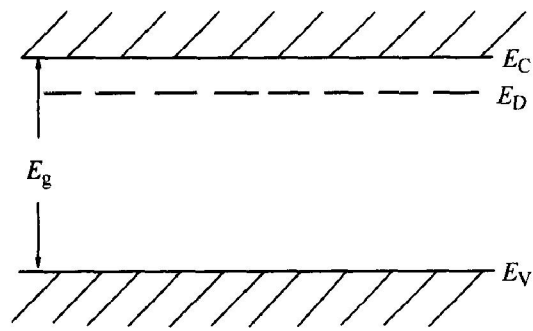


图 5 具有氧空位的 WO₃ 的能带图

Fig. 5 Band structure of WO₃ with oxygen vacancies

2.3 催化剂 WO₃ 的氧指数

表 2 所列为催化剂的氧指数。从表 2 可知, 在实验条件下由仲钨酸铵热分解所制得的 WO₃ 的氧指数并不等于 3, 而是小于 3, 说明 W 物种不仅存在 W⁶⁺, 还有低价态 W, 并随着 Ar 含量的增加, 即 O₂ 含量的减少, 氧指数逐渐变小, 说明低价态 W 的比例逐渐增加, 这与 XPS 分析结果一致。

表 2 催化剂 WO₃ 的氧指数

Table 2 Oxygen indexes of catalysts				
Catalyst	WO ₃ (A0)	WO ₃ (A1)	WO ₃ (A2)	WO ₃ (A3)
Oxygen index	2.95	2.96	2.97	2.98

2.4 光催化活性

2.4.1 氧空位对 WO₃ 析氧活性的影响

图 6 所示为 4 种催化剂的析氧量与反应时间的关系。图 6 结果表明: 在 250 W, 主波长为 365 nm 的高压汞灯照射下, WO₃ (A0) 催化析氧的活性最高, 而随着仲钨酸铵热分解过程中 O₂ 含量的增加, 所制得的催化剂中氧空位逐渐减少, 催化剂的析氧活性逐渐减小。由于光催化活性与催化剂的光吸收能力、电荷分离效率和载流子的转移速率等因素有重要关系^[12], 图 6 所示的光催化析氧活性大小顺序与图 4 显示的在 420~ 700 nm 范围内的光吸收性能大小顺序完全一致, 说明适量的氧空位可以改善催化剂对可见光的吸收性能, 从而提高催化剂的析氧活性。

2.4.2 Fe²⁺ 的浓度对 WO₃ 析氧活性的影响

图 7 所示为不同起始浓度 Fe²⁺ 时, WO₃ (A1) 催化剂的析氧量与反应时间的关系。图 7 结果表明: 在光催化反应起始时, Fe²⁺ 离子的存在对光催化反应影响很大, 即随着 Fe²⁺ 离子起始浓度的增大, 在相同时间内析氧量逐步降低, 至 Fe²⁺ 的浓

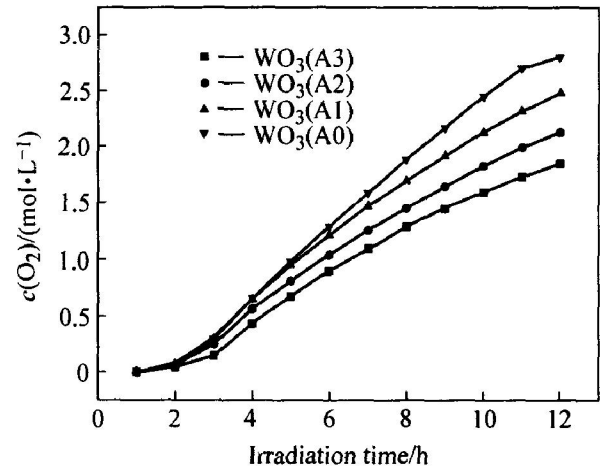


图 6 WO₃ 催化剂的析氧量与反应时间的关系

Fig. 6 Dependence of photocatalytic O₂ evolution on irradiation time

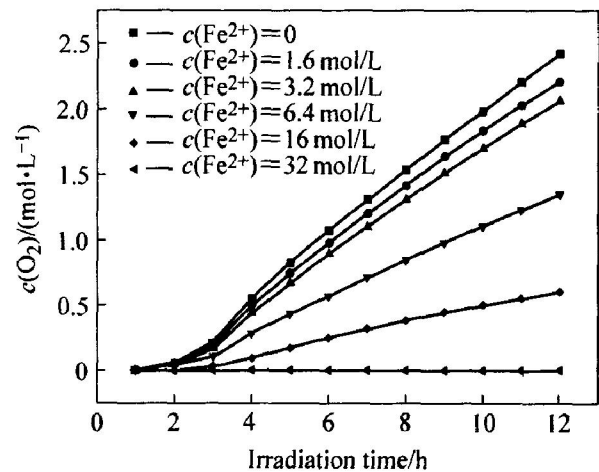


图 7 Fe²⁺ 存在下 WO₃ (A1) 催化剂的析氧量与反应时间的关系

Fig. 7 Time course of photocatalytic O₂ evolution as function of Fe²⁺

度与 Fe³⁺ 的浓度相当时, WO₃ 催化剂完全失去析氧活性。根据 Teruhisa 等^[13] 的实验结果, Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 在 WO₃ 表面均有一定的吸附, 尽管 Fe³⁺ 在 WO₃ 表面的吸附度更大, 但是, Fe³⁺ /Fe²⁺ 电对的电极电位比 O₂ /H₂O 低, Fe²⁺ 比 H₂O 更容易被氧化, 所以, 当催化剂 WO₃ 表面吸附了一定量 Fe²⁺ 后, WO₃ 受光照产生的空穴将优先氧化 Fe²⁺, 而使 H₂O 的氧化受到一定程度的抑制, 而当 Fe²⁺ 的浓度与 Fe³⁺ 的浓度相当时, WO₃ 的光催化析氧活性完全被抑制。

3 结论

在不同组成 O₂ /Ar 混合气体条件下, 于 700 ℃

将仲钨酸铵加热分解,得到一系列具有不同氧空位的催化剂,并对其进行了光催化分解水析氧活性检测。实验结果表明:纯 Ar 条件下仲钨酸铵热分解所得到的 WO_3 催化剂光催化析氧活性最高。仲钨酸铵热分解(产生还原性气体 NH_3)过程中,随着 Ar 含量的增加,氧气相对不足,氧空位在一定范围内增加,可以改善催化剂对可见光的吸收性能,从而明显提高 WO_3 催化剂的光催化析氧活性。另外,在 Fe^{3+} 离子作为电子接受体的光催化分解水析氧反应中,一定浓度的 Fe^{2+} 离子能明显抑制 WO_3 的光催化析氧活性,且当 Fe^{2+} 的浓度与 Fe^{3+} 的浓度相当时, WO_3 的光催化析氧活性完全被抑制。

REFERENCES

- [1] Srinivasa R K, Madhuri K V, Uthanna S, et al. Photochromic properties of double layer CdS/MoO_3 nanostructured films[J]. Mater Sci Eng B, 2003, B100: 79 - 86.
- [2] Avellaneda C O, Bulhoses L O S. Photochromic properties of WO_3 and $\text{WO}_3 : \text{X}$ ($\text{X} = \text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta}$ and Zr) thin films[J]. Solid State Ionics, 2003, 165: 117 - 121.
- [3] SU Lian-yong, ZHANG Lin-gang, FANG Jing-huai, et al. Electrochromic and photoelectrochemical behavior of electrodeposited tungsten trioxide films[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 1999, 58: 133 - 140.
- [4] Pehlivan E, Tepehan F Z, Tepehan G G. Comparison of optical, structural and electrochromic properties of undoped and WO_3 -doped Nb_2O_5 thin films[J]. Solid State Ionics, 2003, 165: 105 - 110.
- [5] Bonhote P, Gogniat E, Gratzel M, et al. Novel electrochromic devices based on complementary nanocrystalline TiO_2 and WO_3 thin films[J]. Thin Solid Films, 1999, 350: 269 - 275.
- [6] Aguir K, Lemire C, Lollman D B B. Electrical properties of reactively sputtered WO_3 thin films as ozone gas sensor[J]. Sensors and Actuators B, 2002, 84: 1 - 5.
- [7] Lee D S, Han S D, Huh J S, et al. Nitrogen oxides-sensing characteristics of WO_3 -based nanocrystalline thick film gas sensor[J]. Sensors and Actuators B, 1999, 60: 57 - 63.
- [8] Bamwenda G R, Arakawa H. The visible light induced photocatalytic activity of tungsten trioxide powders[J]. Applied Catalysis A, 2001, 210: 181 - 191.
- [9] Sayama K, Yoshida R, Kusama H, et al. Photocatalytic decomposition of water into H_2 and O_2 by a two-step photoexcitation reaction using a WO_3 suspension catalyst and an $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ redox system[J]. Chem Phy Lett, 1997, 277: 387 - 391.
- [10] Bamwenda G R, Arakawa H. The photoinduced evolution of O_2 and H_2 from a WO_3 aqueous suspension in the presence of $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ [J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2001, 70: 1 - 14.
- [11] 徐毓龙. 氧化物与化合物半导体基础[M]. 西安: 西安电子科技大学出版社, 1991. 49.
XU Yur-long. Semiconductor Basis on Oxides and Compounds[M]. Xi'an: Xi'an University of Electronic Sciences and Technology Press, 1991. 49.
- [12] 张琦, 李新军, 李芳柏, 等. WO_x/TiO_2 光催化剂的可见光催化活性机理探讨[J]. 物理化学学报, 2004, 20(5): 507 - 511.
ZHANG Qi, LI Xin-jun, LI Fang-bai, et al. Investigation on visible-light activity of WO_x/TiO_2 photocatalyst[J]. Acta Phys-Chim Sin, 2004, 20(5): 507 - 511.
- [13] Teruhisa O, Fumihiro T, Kan F, et al. Photocatalytic oxidation of water on TiO_2 -coated WO_3 particles by visible light using Iron(III) ions as electron acceptor[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A, 1998, 118: 41 - 44.

(编辑 龙怀中)