

热处理温度对 TiO_2 - WO_3 复合光催化材料储能特性的影响

曹铃林, 袁坚, 陈铭夏, 上官文峰

(上海交通大学机械与动力学院燃烧与环境技术研究中心, 上海 200240)

摘要: 以离子交换法获得的可溶性钨酸溶液与 TiO_2 为原料, 制备了 TiO_2 - WO_3 复合光催化材料. 用电化学恒电流放电法表征了材料的储能特性, 并结合 XRD、TEM、BET、UV-Vis 等手段, 研究了材料中 WO_3 的晶型和结晶度随热处理温度的变化及其对材料光催化储能效应产生的影响. 在电化学测试中, TiO_2 - WO_3 复合材料显示了一定的光催化储能特性. 且 WO_3 的结晶度对材料储能性有一定的影响: WO_3 为水合态或结晶度很低时, 材料几乎没有光催化储能性; 随着结晶度的增强, 储能性提高; TiO_2 - WO_3 的储能性能最高达到 $0.83 \times 10^{-3} \text{ C} \cdot \text{mg}^{-1}$; 结晶度过高, 储能性反之降低. 利用材料的光催化储能特性, 在黑暗条件下对罗丹明 B 的降解率为 11%, 显示了一定的储能降解活性.

关键词: 光催化; TiO_2 - WO_3 ; 储能

中图分类号: O649; TB34

文献标识码: A

Effect of Heat Treatment Temperature on Energy Storage Ability of TiO_2 - WO_3 Composite Photocatalyst

CAO Ling-Lin, YUAN Jian, CHEN Ming-Xia, SHANGGUAN Wen-Feng

(Research Center for Combustion and Environmental Technology, School of Mechanical and Power Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: TiO_2 - WO_3 photocatalyst powder was made from TiO_2 powder and soluble tungstic acid. The energy storage behavior was characterized by electrochemical galvanostatic method. Combined with XRD, TEM and BET, crystalline form and crystallinity changing of WO_3 with heat treatment was studied. TiO_2 - WO_3 composite materials have energy storage ability in electrochemical measurement. The crystallinity of WO_3 has strong influence on samples' performance. When WO_3 is tungstite or amorphous, the TiO_2 - WO_3 composites have no or quite low energy storage capacity. The energy storage capacity is improved with the crystallinity of WO_3 increasing. The maximum of TiO_2 - WO_3 energy storage capacity is $0.83 \times 10^{-3} \text{ C} \cdot \text{mg}^{-1}$. But when the crystallinity of WO_3 is high, the energy storage capacity decreases. And degradation experiment displays that Rhodamine B can be degraded in darkness by the TiO_2 - WO_3 photocatalyst with energy storage ability, and the degradation efficiency reaches 11%.

Key words: photocatalyst; TiO_2 - WO_3 ; energy storage

光催化剂在环境净化、抗菌防霉等各方面有着广泛运用, 但光催化剂的催化作用需要在光的激发下才能实现. 因此, 具有储能功能、并在无光条件下也具有光催化作用的新型光催化材料逐渐成为研究的热点.

Fujishima 和 Tatsuma 等^[1-5]首次将感光型半导体材料 TiO_2 与具有电子存储能力的 WO_3 等半导体材料

结合, 利用喷雾热解法和旋涂法制备了具有储能性能的 TiO_2/WO_3 复合薄膜, 该薄膜不仅在光照条件下具有催化作用, 而且能利用氧化钨的氧化还原能力存储光照条件下所产生的光电子, 实现对还原能(光生电子)的存储作用, 在其后的无光条件下将电子释放并加以利用, 从而延续光催化作用, 此系列材料在抗菌及防腐中均发挥了相应的光催化效应. Higashimoto

等^[6]在进一步的研究中发现,WO₃ 晶体结构对材料的储能放电时间有着一定的影响,在 TiO₂/WO₃ 薄膜中,相对于多晶态 WO₃ 而言,当负载于 TiO₂ 表面的 WO₃ 为无定形时,呈现出更有效的光充电-放电性能^[7]. 而在以 WO₃ 为主体的电致变色材料的研究中,袁坚等^[8]揭示了 WO₃ 的结晶度与晶体结构对电致变色性能有着很大的影响.

本工作以可溶性钨酸溶液与 TiO₂ 为原料,用湿化学合成方法制备了 TiO₂-WO₃ 粉末,研究了材料的储能特性. 通过改变样品的热处理温度,研究了材料中 WO₃ 的晶型和结晶度对材料的光催化储能效应的影响.

1 实验

1.1 粉末样品的制备

实验中所用 TiO₂ 为商用 P25. 将强酸性苯乙烯系阳离子交换树脂用浓盐酸浸泡,再以去离子水清洗至中性,倒入交换柱中. 以 Na₂WO₄ · 2H₂O 为前驱体,溶解于去离子水中制备了 0.25mol/L 的溶液,以一定的速度通过阳离子交换柱,以此通过阳离子交换法制备可溶性的钨酸溶液^[9,10]. 按 Ti: W = 5:1 的摩尔计量比将 P25 粉末加入所得钨酸溶液中,搅拌均匀,于 353K 下烘干、研磨后得样品 TiO₂-WO₃ (记为样品 O).

将研磨所得样品 TiO₂-WO₃ 分别于 423、523、623、723、823 和 923K 的温度下热处理 2h,制得具有不同结晶度的 TiO₂-WO₃ 复合光催化材料(记为样品 A~F).

1.2 表征

用日本理学 D/max-2200/PC 型 X 射线衍射仪(40kV/20mA,扫描范围 15°~45°,扫描速度 2°/min)表征样品的结晶特性. 用 TU-1901 双光束紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司)测试样品的紫外-可见漫反射光谱. BET 比表面积测试用美国 Quantachrome 公司 NOVA 1000 型比表面仪. TEM 形貌分析采用日本电子株式会社/英国 OXFORD 公司的 JEM-2010/INCA OXFORD 分析型透射电子显微镜.

1.3 光催化活性测试

分别用薄膜电极的电化学恒电流放电测试和光催化污染物降解测试表征样品的储能特性.

1.3.1 光催化储能性的电化学测试

将 TiO₂-WO₃ 粉末置于无水乙醇中研磨至浆状,通过印刷法涂覆于 ITO 玻片(2.0cm × 2.5cm)表面,于 373K 下烘干.称量涂覆前后电极质量,计算得光

催化工作电极表面的催化剂粉末的净重 Δm . 对不同的粉末样品,制备多个光催化工作电极.

以 P25 及商用 WO₃ 作粉末对比样,以上述方法制备 P25 与 WO₃ 工作电极.

以 350W 氙灯作光源,分别将上述光催化工作电极置于 3wt% NaCl 溶液(pH = 5)的电解质溶液中,光照 60min 进行光充电. 采用光催化工作电极、Pt 对电极、饱和甘汞参比电极三电极体系,用 ZF-9 恒电位/恒电流仪与 ZF-10B 数据采集存储器(上海正方电子电器有限公司)对已进行光充电的工作电极以 2 μ A/min 的速度进行电化学恒电流放电,测试工作电极的放电电量,并计算得到单位质量样品的放电电量.

为避免实验误差,对于每个粉末样品,按上述方法重复制备多个光催化工作电极,取其单位质量放电电量的平均值,作为该材料的放电量的性能指标.

1.3.2 光催化储能降解有机污染物罗丹明 B

将 2g/L 试剂浓度的粉末样品加入一定量的 3wt% NaCl 溶液中,以 350W 氙灯作光源光照 6h. 加入等体积的罗丹明 B 的 3wt% NaCl 溶液后,罗丹明 B 的原始浓度为 5mg/L,无光条件下,45℃ 中恒温水浴搅拌,利用存储的光生电子降解罗丹明 B. 测试经过储能降解的溶液中罗丹明 B 的浓度 C_1 .

吸附平衡对比实验,将 2g/L 试剂浓度的粉末样品加入一定量的 3wt% NaCl 溶液中,无光条件下搅拌 6h,加入等体积的 10mg/L 罗丹明 B 的 3wt% NaCl 溶液,45℃ 恒温水浴中搅拌,测试粉末样品对罗丹明 B 的吸附作用,并以吸附平衡后罗丹明 B 的浓度 C_0 作初始浓度. 储能降解效率 = $\frac{(C_0 - C_1)}{C_0} \times 100\%$.

2 实验结果与讨论

2.1 XRD 分析

不同温度热处理后 TiO₂-WO₃ 复合材料样品中 TiO₂ 和 WO₃ 的晶型如图 1 所示. 在 423K 热处理的样品 A 中,钨主要以水合氧化钨的形态出现,没有明显 WO₃ 晶相. 样品 B~F 中,热处理温度升至 523K 以上,钨酸开始分解,出现 WO₃ 晶相,其结晶度也随温度的升高而增强. 热处理温度为 823K 的样品 E 即显示了良好的结晶度.

样品 A~F 中 WO₃ 的晶型随着热处理温度的升高而逐渐变化. 低温热处理样品 A 主要显示 WO₃ · H₂O 的衍射峰. 随着温度升高,WO₃ · H₂O 逐渐分解,其衍射峰消失,并随之出现 WO₃ 的衍射峰. 且随着温度升高,WO₃ 呈现晶态趋势,高温热处理的样品 F 即显示了良好的单斜晶系 WO₃ 的衍射峰.

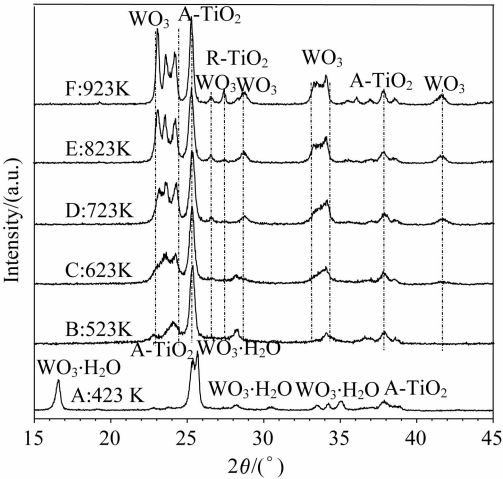


图 1 热处理温度对 TiO₂-WO₃ 复合材料中 TiO₂ 和 WO₃ 晶型的影响

Fig.1 Effect of heat treatment temperature on crystalline structure of TiO₂ and WO₃ in TiO₂-WO₃ samples

TiO₂-WO₃ 样品中 TiO₂ 来源于商用 P25,其构成为 1:4 金红石与锐钛矿。在复合材料样品的制备过程中,较低温度热处理样品 A ~ E 中的 TiO₂ 未发生晶相转变,维持锐钛矿的主相;热处理温度升高至 923K 时,样品 F 中出现较明显的金红石相,在此温度下,少量 TiO₂ 由锐钛矿转变为金红石。

2.2 TEM 分析

图 2 为样品 B 与 F 的透射电镜照片。由样品的表面形貌可以看出,523K 下处理的样品 B 形态较不规整,结晶度差、尺寸较小,约 30nm;而 923K 下处理的样品 F 形态较规整、结晶度较好。随着热处理温度的升高,结晶度增强、颗粒尺寸变大、颗粒形状也更为规整。TEM 观察结果与 XRD 结果一致。

2.3 BET 分析

复合材料样品的比表面积数值如表 1 所示。当热处理温度从 423K 逐渐升至 623K 时,样品比表面积缓慢增加;当热处理温度继续升高时,比表面积开始减小,且降低趋势明显。热处理温度分别为 623、723K 的样品 C、D,具有最大的比表面积;而具有最高热处理温度 923K 的样品 F,结晶度增强,颗粒尺寸变大,同时有少量 TiO₂ 在高温下发生了晶相转变,比表面积明显下降,仅 16m²/g。

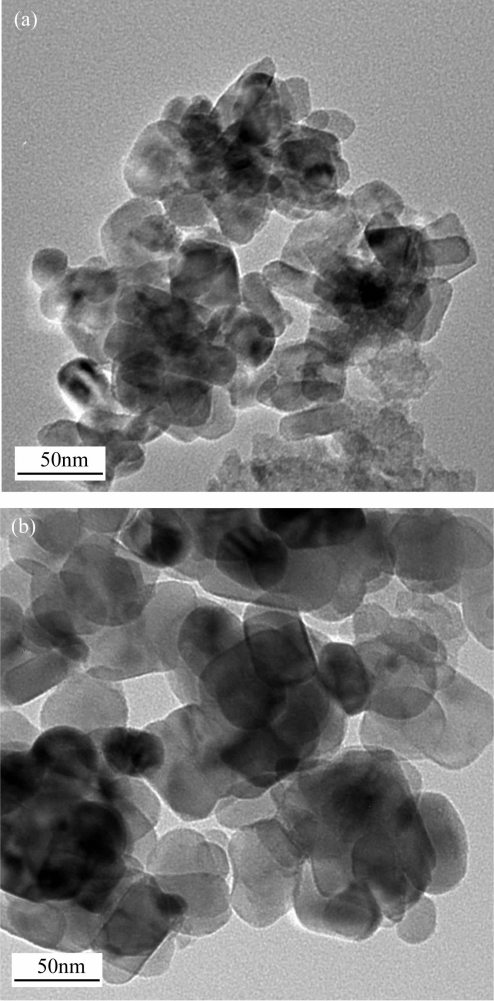


图 2 样品 B(a)与 F(b)的 TEM 照片

Fig.2 TEM images of samples B (a) and F (b)

2.4 UV-Vis 漫反射

图 3 为样品的紫外-可见吸收光谱图。从图中可以看出,与吸收波长为 380nm 的 P25 相比,TiO₂-WO₃ (样品 B ~ F)或 WO₃ · H₂O (样品 A),吸收边均有一定的红移。423K 热处理样品 A 中,W 以 WO₃ · H₂O 的形态存在,吸收边的红移最为明显,吸收波长大致为 520nm。经过相对高温处理的样品 B ~ F,材料中 W 均以 WO₃ 的形态存在,吸收边基本均位于 470nm 处。

另一方面,当 WO₃ 以晶体形态出现后,随着样品热处理温度的升高,TiO₂-WO₃ 复合材料中 WO₃ 的晶型发生了显著的变化,但材料的吸收波长却基本未受影响。

表 1 热处理温度对复合材料 TiO₂-WO₃ 的比表面积的影响

Table 1 Effect of heat treatment temperature on specific surface area of TiO₂-WO₃ photocatalysts

Sample	A	B	C	D	E	F
Heat treatment temperature/K	423	523	623	723	823	923
Specific surface area/(m ² · g ⁻¹)	37	38	40	39	35	16

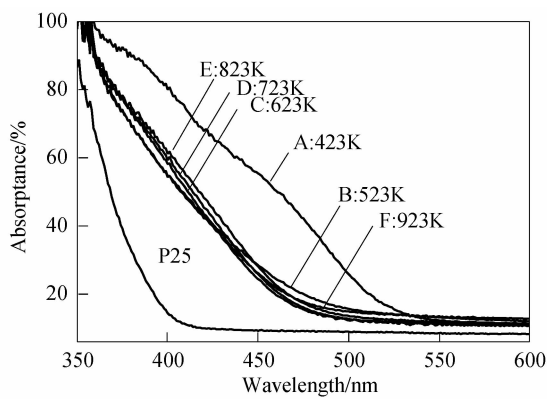


图 3 P25 与 TiO₂-WO₃ 复合材料(样品 A~F)的紫外-可见漫反射光谱图
Fig. 3 UV-Vis diffusing reflection spectra of P25 and TiO₂-WO₃ photocatalysts (samples A-F)

2.5 光催化储能性的电化学测试

图 4 为 TiO₂-WO₃ 复合材料样品(样品 O,样品 A~F)光催化储能特性的电化学测试:单位质量的储能放电电量. 在电化学测试中,纯 TiO₂ 不具有储能性;WO₃ 显示出少量的储能性;WO₃ 以晶体形态存在的 Ti: W = 5:1 TiO₂-WO₃ 样品,有着相对明显的光催化储能特性.

Ti: W = 5:1 的 TiO₂-WO₃ 样品中,随着热处理温度的升高,结晶度增强,WO₃ 的晶型也随之渐变. 在电化学测试中,材料的光催化储能效应随温度升高也呈现规律的变化:

- 1) 样品 O 与 A 中,主要为水合 WO₃ 形态,单位放电电量极低,未体现出储能特性;
- 2) 样品 B 中 WO₃ 结晶度差,主要以无定形态存在,表现出一定的储能性,但其效应低;
- 3) 热处理温度升高,样品 C 与 D,开始出现 WO₃ 晶相,结晶度增强,储能性增大,且具有最大储能效应;

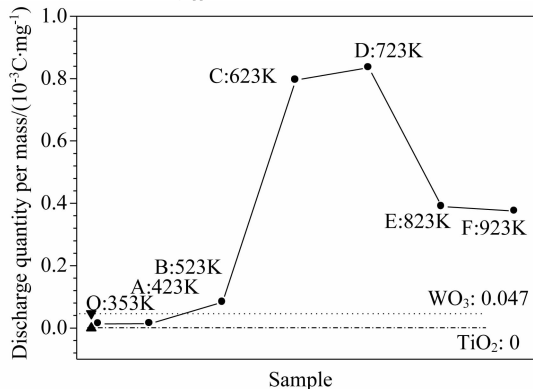


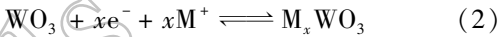
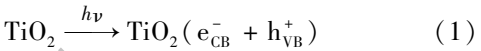
图 4 WO₃、P25 及样品 O~F(353~923K)的光催化储能性的电化学测试
Fig. 4 Energy storage capacity of WO₃, P25 and samples O-F measured with electrochemical galvanostatic method

4) 热处理温度持续升高后,样品 E 与 F 中 WO₃ 结晶度高,储能性却反之开始下降. 但与含无定形态 WO₃ 的样品 B 相比,其性能仍相对较高.

光催化材料的储能性随温度升高而渐变的现象受其储能机理的影响. 光催化储能作用分三步进行:光电子的产生、存储及光电子的光催化效应:

- 1) UV 光照下,TiO₂ 价带中的电子被激发至导带,并形成光电子空穴对;
- 2) 所形成的光电子可向较低能级的 WO₃ 迁移,并能够与氧化钨及电解质中的阳离子发生反应,WO₃ 被还原至还原态 M_xWO₃^[1] (M⁺ 为阳离子,如 Na⁺、H⁺ 等),同时实现了对光电子的存储;
- 3) 黑暗条件下,M_xWO₃ (Na_xWO₃ 或 H₂WO₃) 会逐渐释放出所存储的光电子,并能够与周围环境中的氧化性物质发生反应,储能效应发挥作用,如图 5 所示. 此时,还原态 M_xWO₃ 逐渐恢复至初始态的 WO₃.

主要反应如下:



样品中光电子的存储阶段对其储能特性有着决定性的作用. 而其中 WO₃ 的形态影响了材料对光电子的存储,其材料特性对储能性的影响分析如下:

- 1) 样品 O 与 A 中,水合态氧化钨不能参于存储光生电子的反应(2),因此,当 WO₃ 以水合态存在时,复合材料无储能特性;
- 2) 样品 B 中,WO₃ 结晶度很差,主要以无定形态存在. 无定形态的氧化钨也不利于光电子的存储积累,反应过程中对钨的利用率低,但放电之后材料能很好地回复到初始状态.
- 3) 样品 C 与 D,随着热处理温度升高,开始出现 WO₃ 晶相,结晶度增强,提高了光电子的积累能力. 在电化学测试中,表现为放电能力的增强(单位放电电量的增强);

4) 样品 E 与 F 中,热处理温度持续升高后,

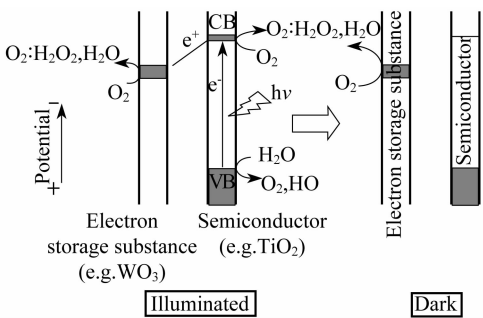


图 5 TiO₂-WO₃ 光催化剂的储能原理图^[3]
Fig. 5 Energy storage mechanism of TiO₂-WO₃ photocatalysts^[3]

WO₃ 结晶度高. 但随着结晶度的继续增强,材料结构变得致密,簇团间隙减小,使得阳离子的迁移变得困难,不利于光生电子存储积累的反应. 同时样品 F 中,少量 TiO₂ 发生晶相转变,由锐钛矿相变为金红石,进一步导致光催化储能特性的降低. 电化学测试中,表现为放电能力的减弱(单位放电电量的降低),且放电之后不易于恢复到材料的初始状态.

2.6 光催化储能降解罗丹明 B

以电化学测试中具有最高光催化储能活性的样品 D (723K) 为例进行降解罗丹明 B 的光催化储能测试. 试样经过 6h 的 350W 氙灯光照储能后,在黑暗条件下对罗丹明 B 进行光催化储能降解.

样品 D 的光催化储能降解性能如图 6 所示. 曲线 A 为未经光照储能试样在黑暗条件下的吸附平衡曲线,表明 0.5h 后罗丹明 B 即达到吸附平衡,其平衡浓度为 4.5mg/L. 曲线 B 为经光照储能 6h 的试样在黑暗条件下对罗丹明 B 的降解曲线,明显表现出了光催化储能作用,罗丹明 B 溶液被降解,其浓度下降,1h 后能量释放完毕,浓度不再变化,为 4.0mg/L,其黑暗

条件下降解效率达到 11%.

3 结论

1) 复合光催化材料 TiO₂-WO₃ (Ti: W = 5: 1) 在电化学测试中表现出光催化储能性.

2) TiO₂-WO₃ 中,当 WO₃ 结晶度很低或以无定形态出现时,其光催化储能性很低;随着结晶度的增强,储能性升高;但结晶度继续增强时,由于材料结构的致密,使得离子迁移困难,反而导致光催化储能活性降低,且在放电之后材料不易于恢复到初始状态.

3) 罗丹明 B 降解实验表明所合成的 TiO₂-WO₃ 光催化剂具有储能降解活性,但其降解效率有待于进一步提高.

参考文献:

- [1] Tatsuma T, Saitoh S, Fujishima A, *et al.* *Chem. Mater.*, 2001, **13** (9): 2838-2842.
- [2] Tatsuma T, Saitoh S, Fujishima A, *et al.* *Langmuir*, 2002, **18** (21): 7777-7779.
- [3] Ngaotakanwivat P, Tatsuma T. *J. Electroanal. Chem.*, 2004, **573** (2): 263-269.
- [4] Takahashi Y, Ngaotakanwivat P, Tatsuma T. *Electrochim. Acta*, 2004, **49** (12): 2025-2029.
- [5] Tatsuma T, Saitoh S, Fujishima A, *et al.* *Electrochem. Commun.*, 2003, **5** (9): 793-796.
- [6] Higashimoto S, Kitahata N, Mori K, *et al.* *Catal. Lett.*, 2005, **101** (1-2): 49-51.
- [7] Higashimoto S, Shishido T, Ohno Y. *J. Electrochem. Soc.*, 2007, **154** (2): 48-54.
- [8] 刘明志,程金树,袁 坚. 武汉工业大学学报,2000,**22**(3): 22-23.
- [9] Choi Y G, Sakai G, Shimanoe K. *Sensor Actuat. B-Chem.*, 2002, **87** (1): 63-72.
- [10] 邹丽霞. 高比表面积纳米 WO₃ 的制备及其光催化降解气相甲醛的研究. 南京理工大学博士论文,2005.
- [11] Nenadovic M T, Rajh T, MiEie O I. *J. Phys. Chem.*, 1984, **88** (24): 5827-5830.

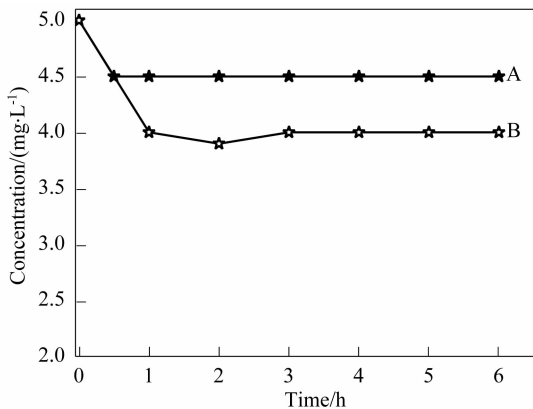


图 6 试样 D (723K) 在黑暗条件下对罗丹明 B 的浓度随时间变化曲线

Fig. 6 Concentration change of Rh B on sample D (723K) in darkness

A: Adsorption equilibrium of Rh B in darkness; B: The concentration change of Rh B degraded by energy storage effect