

文章编号: 1000-3851 (2008) 02-0123-06

# WO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O 纳米线阵列的制备及其光催化活性

邹丽霞<sup>\*1</sup>, 丁慧玲<sup>2</sup>, 董丽君<sup>1</sup>, 欧阳明<sup>1</sup>

(1. 东华理工大学 化学生物材料学院, 抚州 344000; 2. 江西科技师范学院 化学系, 南昌 330013)

**摘 要:** 制备了具有有序孔洞多孔阳极氧化铝 (AAO), 并以之为模板通过溶胶-凝胶法制备高度取向的 WO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O 纳米线阵列, 用 X 射线衍射、XPS、扫描电镜 (SEM) 和比表面积仪进行表征。结果表明: WO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O 纳米线线径与 AAO 模板的孔径一致, 且分布均匀, 线径为 26 nm, 线长为 1.1 μm; 与相同条件下用玻纤布作载体制备的 WO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O 膜相比, 其平均晶粒小, 低密度, 高比表面积。将催化剂 WO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O/AAO 与 WO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O/玻纤布两者分别对气相甲醛进行光催化降解反应以评价它们的光催化活性, 得出 WO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O 纳米线阵列光催化降解气相甲醛反应速率常数大约是 WO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O/玻纤布的 3.4 倍, 说明以 AAO 为模板制备的 WO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O 纳米线阵列具有更高的光催化活性。

**关键词:** WO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O 纳米线阵列; 表征; 比表面积; 光催化活性

**中图分类号:** TB332 **文献标志码:** A

## Synthesis of WO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O nanowire arrays film and its photocatalytic activity

ZOU Lixia<sup>\*1</sup>, DING Huiling<sup>2</sup>, DONG Lijun<sup>1</sup>, OUYANG Ming<sup>1</sup>

(1. Institute of Biology, Chemistry and Material, East China Technology University, Fuzhou 344000, China;

2. Department of Chemistry, Jiangxi Science and Technology Teachers College, Nanchang 330013, China)

**Abstract:** The highly ordered porous anodic alumina (AAO) membrane was synthesized, and using it as template, the WO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O nanowire arrays with good orientation were prepared by the sol-gel method. The products are characterized by X-ray Diffraction and XPS, Scanning Electron Microscopy and Specific Surface Area Instrument. And the results show that WO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O nanowires are uniformly distributed, and the diameters are consistent with the pores of the AAO template, about 26 nm in diameter and 1.1 μm in length. Compared with the WO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O film on fiberglass cloth as carrier, the WO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O nanowires have a smaller crystallite size, less density and larger specific surface area. Photocatalytic activities of the WO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O/AAO and WO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O/fiberglass cloth were measured by degradation of gaseous formaldehyde respectively, and the rate constant of photocatalytic reaction is about 3.4 times that of the WO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O/fiberglass cloth film. It is indicated that the WO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O nanowires arrays synthesized as AAO template have higher photocatalytic activity.

**Keywords:** WO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O nanowire arrays; characterization; specific surface; photocatalytic activities

近年来, 半导体多相光催化氧化降解有机污染物已成为一个研究热点。其中, 光催化剂的合成是光催化反应的关键。而颗粒细小催化剂为分离和回收带来极大困难, 因此提出催化剂负载化。将纳米半导体光催化剂固定在载体上, 具有纳米材料量子效应、小尺寸效应、表面与界面效应, 载体常因其特定的结构, 可以满足吸附、解吸、内扩散、反应物、产物、中间体分子结构和反应性能等方面的要求, 参与催化反应的中间过程, 使光催化剂催化活

性提高。但是, 催化剂固定化技术目前尚不成熟<sup>[1-2]</sup>, 主要以化学偶联和溶胶-凝胶等为基础的涂层研究方法为主, 载体主要有玻璃、分子筛、硅胶和陶瓷等。这些方法一般都要经过焙烧, 使之发生固相反应生成催化剂膜。但高温焙烧很容易造成膜中催化剂颗粒间的二维粘结, 比表面积减小, 活性降低, 而且催化剂重复使用易脱落<sup>[3]</sup>。为解决这一问题, 本文作者采用多孔阳极氧化铝 (AAO) 模板作为载体, 用溶胶-凝胶法在其有序微孔内制备高

收稿日期: 2007-04-18; 收修改稿日期: 2007-09-29

基金项目: 核资源与环境教育部重点实验室开放基金项目 070711 (江西省环境保护局, 赣环科字 [2006] 14 号)

通讯作者: 邹丽霞, 博士, 教授, 研究方向: 纳米材料及光催化, E-mail: aabb-cedd-@tom.com

度取向的  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  纳米线阵列。AAO 模板耐高温、绝缘性好, 孔洞分布均匀、有序, 且大小可控, 耗费少<sup>[4]</sup>。氧化钨带隙能为 2.5~2.8 eV, 主要吸收小于或等于 443 nm 波长的光, 具有比  $\text{TiO}_2$  更宽的光吸收带和光稳定性, 环境毒素小<sup>[5]</sup>。我国拥有丰富的钨矿资源, 将  $\text{WO}_3$  掺杂到  $\text{TiO}_2$  中, 提高光催化降解有机污染物活性及可见光利用率一直受到科技工作者的关注; 以  $\text{WO}_3$  粉体及薄膜在 UV 光及可见光下氧化水有较多报道, 但以氧化钨单独作为光催化剂降解有机污染物研究不多。本实验中通过制备  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  纳米线阵列 ( $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{AAO}$ ), 对比用玻璃纤维布 (简称“玻纤布”) 作载体制备的  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  膜光催化剂, 研究其物化性能。

## 1 实验部分

### 1.1 多孔阳极氧化铝的制备

将高纯铝片 (纯度为 99.99%) ( $80 \text{ nm} \times 60 \text{ nm} \times 1 \text{ mm}$ ) 在氮气保护下高温退火, 自然冷却至室温后机械抛光, 依次用丙酮、5% 的  $\text{NaOH}$  溶液、去离子水超声清洗, 再用高氯酸、乙醇和水 (体积比=2:3:1) 的混合溶液进行电化学抛光处理后, 放入自制的电解槽中进行阳极氧化, 以铝片为阳极, 碳棒为阴极, 电解液用 10% 的硫酸溶液加入添加剂, 阳极氧化电压为 20 V, 电解温度稳定在 1~3℃, 氧化 2 h 后取出铝片清洗, 用  $\text{H}_3\text{PO}_4$  和  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  的混合液去除表面无序的氧化铝膜后, 在与一次氧化相同的工艺条件下进行二次阳极氧化, 氧化时间为 2 h, 氧化后的基片经磷酸溶液扩孔并将阻挡层部分溶解后, 用去离子水洗净, 在红外灯下烘干, 称重, 放入干燥器中备用。

### 1.2 玻纤布及盖玻片预处理

将已裁剪好的玻纤布 ( $80 \text{ nm} \times 60 \text{ nm}$ ) 浸入浓度约为 1 mol/L 的稀盐酸溶液中约 5 min, 取出, 用去离子水冲洗, 晾干后, 置于马弗炉中升温至 385℃, 恒温 1 h, 冷却至室温, 称重。

### 1.3 光催化剂的制备

将 0.2 mol/L 的  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  (分析纯) 溶液, 以一定流速流入阳离子树脂 (732 苯乙烯系) 交换柱中 (控制一定的 pH), 得黄色钨酸溶胶; 放置 1 d 成凝胶待用。制备的钨酸凝胶超声 20 min 后, 将 AAO 模板、玻纤布浸入钨酸溶胶中, 15 min 后以提拉法 (2 mm/s) 抽出, 在空气中放 2 h, 凉干; 玻纤布再重复浸渍提拉一次, 一同在 100℃ 下干燥, 干燥

后的 AAO 模板表面用 1500 号砂纸打磨。分别得光催化剂  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{玻纤布}$  (1<sup>#</sup>)、 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{AAO}$  (2<sup>#</sup>)。催化剂负载量分别为 50.1 g/m<sup>2</sup>、39.6 g/m<sup>2</sup>。将样品 2<sup>#</sup> 在 500℃ 煅烧后得样品 2<sup>#</sup>-5。

### 1.4 催化剂的表征

对  $\text{WO}_3$  纳米线作单独分析。先将样品置于 20℃ 的 1 mol/L  $\text{NaOH}$  溶液中浸泡 10 h, 选择性腐蚀掉  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 再用超声波清洗; 将  $\text{WO}_3$  纳米线分散在溶液中, 在 10000 r/min 下离心分离, 干燥。用德国 Bruker-axs D8 Advance X 射线衍射仪 (辐射源为  $\text{Cu K}\alpha$ ,  $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ ) 分析其晶相结构, 使用 Scherrer 公式, 计算晶粒平均尺寸; 采用 X 射线光电子能谱仪 (XPS) (美国 Perkin Elmer 公司的 PHI5300 ESCA 系统) 测量样品的化学组成及价态; 采用日本 JEOL 公司 JSM26700 型场发射扫描电镜进行形貌观察; 用美国 Micromeritics 公司 ASAP-2000 型自动吸附仪测定等温吸附曲线 (分析气: 纯度为 99.99% 的氮气; 分析温度: 液氮温度), 应用 BET 理论模型计算样品的比表面积。

### 1.5 光催化实验

样品光催化活性以光催化气相甲醛进行评价。光催化反应实验流程如图 1 所示。将光催化剂悬挂在反应器紫外灯与轴流风扇之间, 甲醛通过热解多聚甲醛制得; 先将反应系统抽真空, 再置换入含甲醛浓度为 101.36 mg·m<sup>-3</sup> 的模拟空气 0.8 L。装置中气体循环速度为 0.5 L·min<sup>-1</sup>, 温度为 40~45℃, 光源为 2 支 4 W 的紫外灯 (PHILIPS 公司,  $\lambda = 253.7 \text{ nm}$ )。实验开始时关闭紫外灯, 检测样品吸附性能; 当系统内甲醛含量不再减少即已达吸附平衡时开启紫外灯, 进行 UV 照射; 每隔 10 min 或 50 min 用 SP-6800 型气相色谱仪 (配 FID 检测器) (山东鲁南瑞虹化工仪器有限公司) 检测系统内甲醛气体浓度, 直至甲醛含量不变。

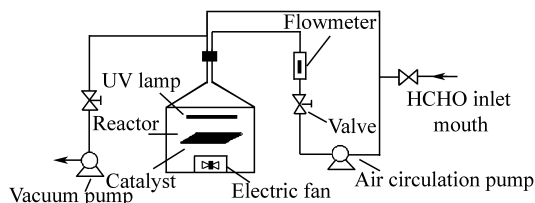


图 1 光催化反应实验装置

Fig. 1 The experimental system of photocatalytic reaction

光催化分解一般遵循 Langmuir-Hinshelwood 方程<sup>[6-7]</sup>

$$r = k\theta = kKC/(1 + KC_0) \tag{1}$$

式中:  $r$  为反应速率 ( $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$ );  $\theta$  为覆盖率;  $K$  为表观吸附平衡常数 ( $\text{m}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$ );  $k$  为反应速率常数 ( $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$ );  $C$  为反应物浓度。

由于  $C_0$  (反应物初始浓度) 一般较小, 当  $KC_0 \ll 1$  时, 反应速率方程可简化为

$$r = \text{d}C/\text{d}t = kKC = k_1C \tag{2}$$

$$\ln(C_0/C) = k_1t \tag{3}$$

式中:  $k_1$  为一级反应速率常数 ( $\text{min}^{-1}$ );  $t$  为反应时间 ( $\text{min}$ );  $C$  为甲醛浓度 ( $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ );  $C_0$  为甲醛初始浓度 ( $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ )。

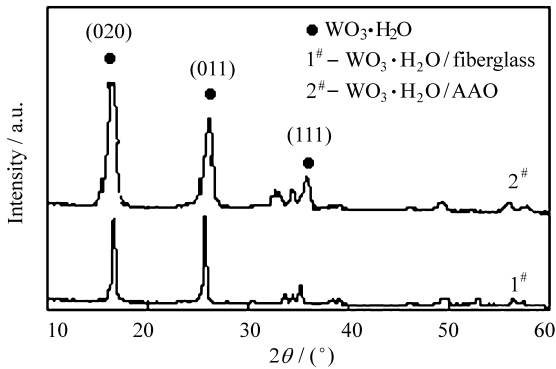


图2 样品的XRD谱图  
Fig. 2 XRD patterns of the samples

2 结果与讨论

2.1 X射线衍射分析

用X射线衍射仪分别对玻纤布膜 (1<sup>#</sup>)、纳米线阵列 (2<sup>#</sup>) 进行物相分析如图2所示。1<sup>#</sup>样品、2<sup>#</sup>样品的XRD谱图在衍射角  $2\theta$  为  $16.57^\circ$ 、 $25.65^\circ$ 、 $35.0^\circ$  都出现  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  晶相 (020)、(011) 和 (111) 晶面的衍射峰, 说明纳米线阵列 (2<sup>#</sup>)、玻纤布膜 (1<sup>#</sup>) 都为  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  晶相。但玻纤布中  $\text{WO}_3 \cdot$

$\text{H}_2\text{O}$  膜比  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  纳米线阵列 X 射线衍射特征峰峰形更尖锐, 说明玻纤布膜中  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  晶粒相对较大; 根据 Scherrer 方程计算这两种样品的平均晶粒直径分别为  $13.7 \text{ nm}$ 、 $8.3 \text{ nm}$  (表1)。可见, 以阳极氧化铝 (AAO) 模板作载体制备的  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  纳米线阵列, 比用玻纤布作载体制备的  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  膜平均晶粒直径更小。

2.2 催化剂表面形貌

图3为样品的SEM照片。从图3可知, AAO模板由较均匀致密的中孔构成, 其平均孔径大约为  $26 \text{ nm}$ ; 制备的  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  纳米线阵列排列有序、取向性好, 直径分布均匀一致, 而且直径与 AAO 模板的孔径大小一致, 表明纳米线的直径取决于 AAO 模板的孔径, 纳米线线长约为  $1.1 \mu\text{m}$ 。而玻纤布膜表面更粗糙, 颗粒更大, 这说明玻纤布载体上  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  凝胶膜在干燥过程中容易造成膜中催化剂颗粒间的二维粘结, 使膜表面更粗糙, 颗粒增大, 比表面积减小, 这与上述 XRD 分析结果一致。

2.3 XPS 分析

采用 XPS 测量  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  纳米线结构的化学组成及价态, 对应于  $\text{O}_{1s}$  和  $\text{W}_{4f}$  的 XPS 光谱分别如图4(a)、4(b)所示, 对照标准  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的 XPS 光谱图分析如下。图4(a)中 XPS 光谱原始  $\text{O}_{1s}$  曲线分峰后有两个峰, 表示存在两种结合能的氧, 结合能为  $530.3 \text{ eV}$ , 是  $\text{WO}_3$  中氧, 结合能更大为  $532.0 \text{ eV}$ , 是结晶水中氧; 图4(b)中  $\text{W}_{4f}$  的两个峰结合能值分别为  $35.3 \text{ eV}$  和  $37.6 \text{ eV}$ , 对应于  $\text{W}_{4f7/2}$  和  $\text{W}_{4f5/2}$ , 这两个峰劈裂得很好而没有肩峰, 说明所有 W 的氧化态都是 +6 价; 为了计量计算氧化物组成, 使用  $\text{WO}_x$  中氧的结合能计算 O/W 比率为  $x = 2.99 \pm 0.06$ , 用高结合能计算 O/W 比率为  $0.98 \pm 0.09$ ; 由此可知纳米线组成为  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}^{[8-9]}$ 。

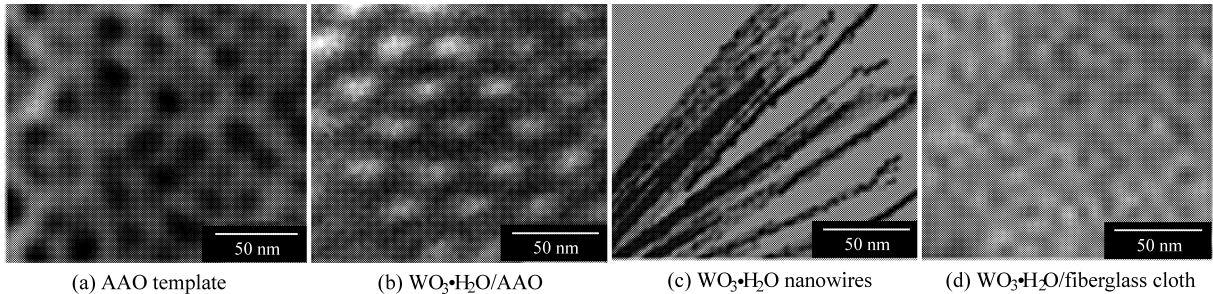


图3 样品的SEM照片  
Fig. 3 SEM photographs of the samples

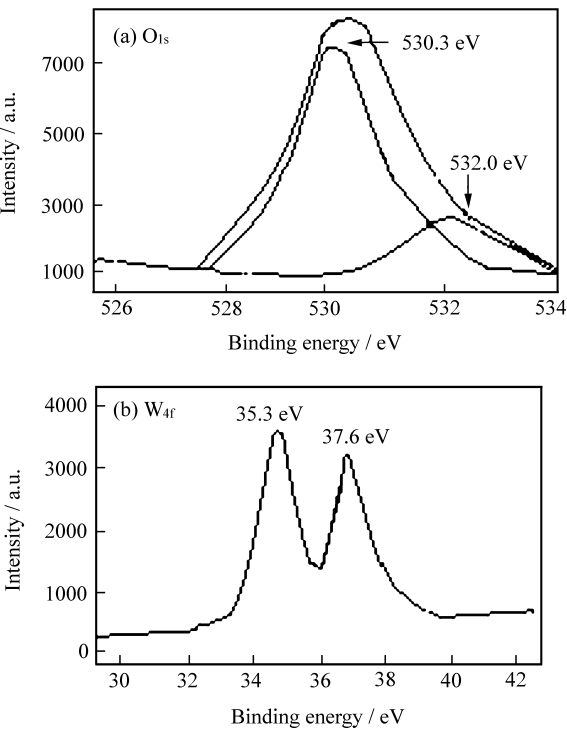


图 4 WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O/AAO O<sub>1s</sub> (a) and W<sub>4f</sub> (b) XPS 光谱图  
Fig. 4 XPS spectra of O<sub>1s</sub> (a) and W<sub>4f</sub> (b) at the WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O/AAO composition

2. 4 催化剂比表面积测定

用氮吸附法测定了 2 种催化剂的等温吸附曲线 (图 5), 结果示于表 1。图 5 表明, 阳极铝负载的 WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (2<sup>#</sup>) 与玻纤布负载的 WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (1<sup>#</sup>) 吸附等温线分别呈现为 I 型与 II 型, 这表明前者样品孔结构中微孔占主导地位, 而后者随着相对压力的提高, 吸附等温线继续向上, 这说明 WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 玻纤布膜为非孔或孔径很大, 可近似看成是非孔<sup>[10-11]</sup>; 前者等温吸附量大, 比表面积更高, 其比表面积如表 1 所示。由于 AAO 介孔固体中的孔是互相连通的, 具有高孔隙率, 所以制备的 WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 取向性好, 晶粒小, WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 纳米线阵

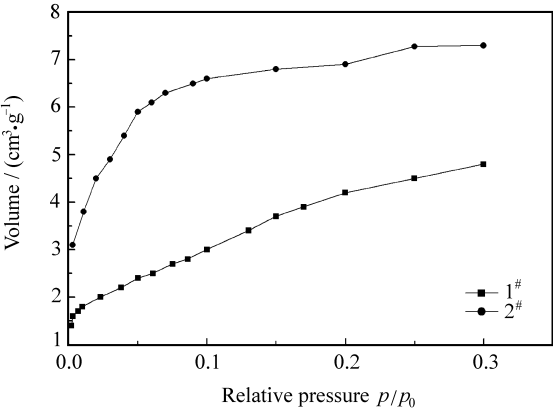
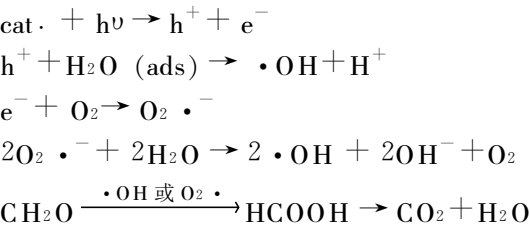


图 5 样品的 N<sub>2</sub> 等温吸附曲线  
Fig. 5 Isotherms of N<sub>2</sub> adsorption for the samples

列有更大比表面积 ( $S_{BET}$ ) 为  $29.6\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。

2. 5 光催化活性

根据光催化原理, 当能量大于半导体禁带宽度的光照射到半导体时, 价层电子吸收光能被激发跃迁到导带, 从而在半导体内产生具有很强活性的电子-空穴对 ( $e^-$ 、 $h^+$ ), 电子-空穴对由半导体内部迁移至表面, 并与周围的氧和水反应产生活性物种, 这些活性物种具有强的氧化力, 能够氧化相邻的有机物, 也可以扩散到气相中氧化有机物从而发生光降解反应<sup>[12]</sup>。甲醛光降解反应机制如下<sup>[13]</sup>:



对于气固相光催化反应, VOCs 在催化剂表面的吸附程度对反应效率有很大影响。催化剂比表面积大, 有利于富集气相中气态污染物, 因而使催化剂半导体表面有更多的吸附水、吸附氧的活性中心, 提高基质反应的机会<sup>[14]</sup>。吸附水能捕获空穴

表 1 WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O/AAO 与 WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O/fiberglass 膜的性质与光催化活性

Table 1 Properties and photocatalytic activity of WO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O/AAO film comparison with WO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O/fiberglass film						
Sample	Diameter <i>d</i> /nm	Specific surface area	Degradation rate/%	First-order rate constant <i>k</i> <sub>1</sub> /min <sup>-1</sup>	First-order rate constant /catalyst loading (g) <i>k</i> <sub>1</sub> '/(min <sup>-1</sup> ·g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> )	Correlation coefficient <i>R</i> <sup>2</sup>
		<i>S</i> <sub>BET</sub> / ( m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> )				
1 <sup>#</sup>	13. 7	13. 1	26. 8	0. 0009	1. 8×10 <sup>-5</sup>	0. 970
2 <sup>#</sup>	8. 3	29. 6	65. 3	0. 0031	7. 8×10 <sup>-5</sup>	0. 975
2 <sup>#</sup> -5			77. 5	0. 0047	1. 2×10 <sup>-4</sup>	0. 988

产生更多活性表面羟基自由基 ( $\cdot\text{OH}$ ),  $\cdot\text{OH}$  是一种氧化性很强的活性物质, 是光催化氧化反应中的主要氧化剂; 吸附氧能通过捕获电子, 既可以抑制电子-空穴对的复合, 也能形成  $\text{O}_2 \cdot^-$  等氧物种,  $\text{O}_2 \cdot^-$  与吸附水质子化后成为表面羟基的另一种来源, 增加了量子效率<sup>[15]</sup>, 同时也是氧化剂, 提高了光催化反应速率。  $\cdot\text{OH}$  和  $\cdot\text{O}_2^-$  二者为甲醛的深度氧化提供了高活性的氧化剂; 甲醛首先被氧化为  $\text{HCOOH}$  中间体, 而最终氧化为  $\text{CO}_2$ 。

分别以 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup> 和 2<sup>#</sup>-5 催化剂对气相甲醛进行光催化降解反应, 结果如图 6 (a) 所示。该实验结果按方程 (3) 进行一级反应动力学拟合, 结果见表 1 及图 6 (b) 所示。图 6 (b) 表明,  $\ln(C_0/C)$  与  $t$  近于线性关系, 比较表 1 中线性拟合方差  $R$  在 0.97~0.99 之间, 显然, 采用一级反应动力学方程模拟计算出的甲醛光催化降解结果与试验数据吻合较好, 说明甲醛光催化降解反应遵循一级反应动力学规律。

由直线  $\ln(C_0/C) - t$  斜率可求得一级反应速率常数  $k_1$ , 结果列于表 1。从表 1 数据可知,  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{AAO}$  光催化剂比  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{玻纤布}$  有更高的反应速率常数, 这是由于前者采用呈规则排列的纳米多孔阳极氧化铝 (AAO) 作载体, AAO 模板高度有序, 制备的  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  纳米线阵列均匀, 比表面积大, 吸附性能好; 晶粒粒径小, 带隙能大, 光氧化性能强; 且催化剂密度更小, 所以,  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{AAO}$  光催化剂与  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{玻纤布}$  相比, 降解率是其 2.4 倍, 反应速率常数 ( $k_1$ ) 大约是其 3.4 倍, 单位质量催化剂反应速率常数 ( $k_1'$ ) 大约是其 4.3 倍, 这说明  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{AAO}$  有更高光催化活性。

将  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{AAO}$  煅烧后样品 (2<sup>#</sup>-5) 光催化分解气相甲醛, 降解率增加达 77.5%, 反应速率常数为 0.0047。这是由于煅烧提高了样品的结晶度, 增加了表面缺陷, 减少了电子、空穴对的复合, 增加了量子效率, 利于光生载流子的输运, 从而提高了光催化活性。

3 结 论

采用溶胶-凝胶法在多孔阳极氧化铝模板的孔中合成了高度取向的  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  纳米线阵列, 实现了光催化剂的自固载化, 线径均匀, 排列有序, 与采用相同的溶胶工艺制备的  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{玻纤布}$

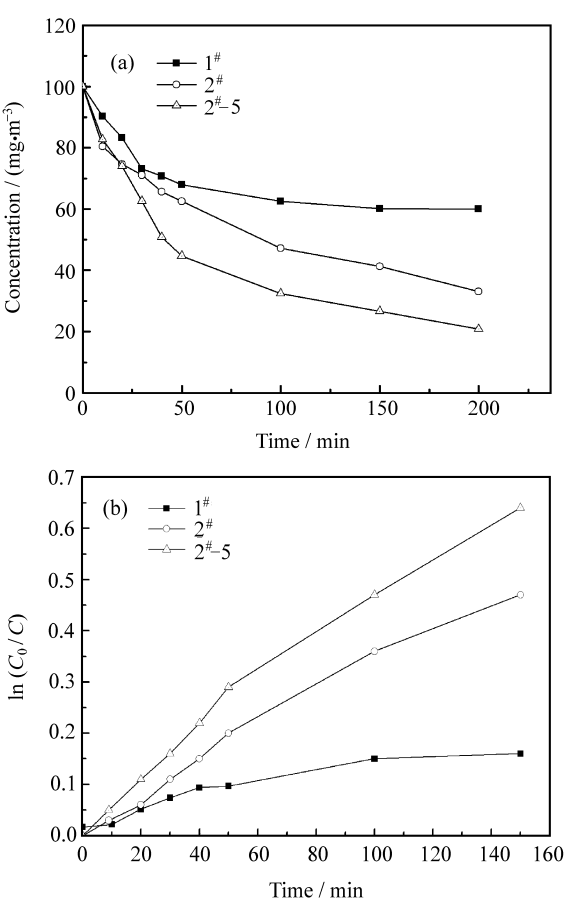


图 6 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup> 和 2<sup>#</sup>-5 光催化分解气相甲醛浸渍时间与  $\ln(C_0/C)$  -时间曲线 (反应条件: 温度为 40~45℃, 光源为 2 支 4 W 的紫外灯, 气体循环速度为 0.5 L·min<sup>-1</sup>, 甲醛初始浓度  $C_0$  为 101.36 mg·m<sup>-3</sup>)

ig. 6 The curves of concentration-time and  $\ln(C_0/C)$  -time by photocatalytic degradation of formaldehyde in the gas phase over catalysts

膜相比,  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  纳米线阵列, 平均晶粒小, 密度低, 比表面积大, 催化剂负载牢固, 不易脱落;  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  纳米线阵列光催化分解气相甲醛降解率是  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{玻纤布}$  的 2.4 倍, 单位质量催化剂反应速率常数是  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{玻纤布}$  的 4.3 倍,  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  纳米线阵列有更高光催化活性, 这说明多孔阳极氧化铝模板作为催化剂载体, 增加了比表面积, 有利于富集气体, 提高光降解率; 煅烧  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  纳米线阵列由于提高了样品的结晶度使光催化活性增加。可见, 氧化钨作为光催化剂降解有机污染物有其潜在应用价值, 进一步调节氧化铝模板的孔径和孔间距, 从而调整纳米线的线径及线间距, 研究各大小纳米线阵列与光吸收、光催化活性的关系, 开拓氧化钨在可见光中的催化应用将是

今后研究的问题。

## 参考文献:

- [1] 廖振华, 陈建军, 姚可夫, 等. 纳米  $\text{TiO}_2$  光催化剂负载化的研究进展 [J]. 无机材料学报, 2004, 19 (1): 17-23.  
Liao Zhenhua, Chen Jianjun, Yao Kefu, et al. Progress of nanometer- $\text{TiO}_2$  photocatalyst immobilization [J]. Journal of Inorganic Materials, 2004, 19 (1): 17-23.
- [2] 王 勇, 张 昊, 张 军, 等. 纳米  $\text{TiO}_2$ /再生纤维素复合薄膜的制备及光催化性能 [J]. 复合材料学报, 2007, 24 (3): 35-39.  
Wang Yong, Zhang Hao, Zhang Jun, et al. Preparation and photocatalytic activity of nano  $\text{TiO}_2$ /regenerated cellulose composite films [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24 (3): 35-39.
- [3] 付乌有, 杨海滨, 刘冰冰, 等. 锐钛矿型  $\text{TiO}_2/\text{MnFe}_2\text{O}_4$  核壳结构复合纳米颗粒的制备及其光催化特性 [J]. 复合材料学报, 2007, 24 (3): 136-140.  
Fu Wuyou, Yang Haibin, Liu Bingbing, et al. Preparation and photocatalytic property of anatase  $\text{TiO}_2/\text{MnFe}_2\text{O}_4$  core-shell structure nanoparticles [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24 (3): 136-140.
- [4] Rocio R, Vazquez - Olmos A, Mata - Zamora M E, et al. Contact angle studies on anodic porous alumina [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 287 (4): 664-670.
- [5] Kominami H, Kato J I, Murakamia S Y, et al. Solvothermal syntheses of semiconductor photocatalysts of ultra - high activities [J]. Catalysis Today, 2003, 84 (3): 181-189.
- [6] Liu Lian, Ye Shangguan. Kinetic analysis of photocatalytic oxidation of gas - phase formaldehyde over titanium dioxide [J]. Chemosphere, 2005, 60 (5): 630-635.
- [7] Zhao Juan, Yang Xudong. Photocatalytic oxidation for indoor air purification: A literature review [J]. Building and Environment, 2003, 38 (5): 645-654.
- [8] Leftheriotisa G, Papaefthimioua S, Yianoulis P, et al. Effect of the tungsten oxidation states in the thermal coloration and bleaching of amorphous  $\text{WO}_3$  films [J]. Thin Solid Films, 2001, 384 (2): 298-306.
- [9] Leftheriotis G, Papaefthimiou S, Yianoulis P, et al. Structural and electrochemical properties of opaque sol - gel deposited  $\text{WO}_3$  layers [J]. Applied Surface Science, 2003, 218 (2): 275-280.
- [10] Jimmy C Y, Wang Xinchun, Fu Xianzhi. Pore - wall chemistry and photocatalytic activity of mesoporous titania molecular sieve films [J]. Chem Mater, 2004, 16 (3): 1523-1530.
- [11] Jan H, Schattka Dmitry G, Shechukin Jianguang J, et al. Photocatalytic activities of porous titania and titania/zirconia structures formed by using a polymer gel templating technique [J]. Chem Mater, 2002, 14 (11): 5103-5108.
- [12] Mar<sup>&</sup>acute, Hern<sup>&</sup>andez - Alonso D, Hungr<sup>&</sup>acute A B, et al. EPR study of the photoassisted formation of radicals on  $\text{CeO}_2$  nanoparticles employed for toluene photooxidation [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2004, 50 (3): 167-175.
- [13] Yang Jianjun, Li Dongxu, Zhang Zhijun, et al. A study of the photocatalytic oxidation of formaldehyde on  $\text{Pt}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2000, 137 (2): 197-202.
- [14] Yu Jiaguo, Zhou Minghua, Cheng Bei, et al. Ultrasonic preparation of mesoporous titanium dioxide nanocrystalline photocatalysts and evaluation of photocatalytic activity [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2005, 227 (1): 75-80.
- [15] Nagaveni K, Hegde M S, Ravishankar N, et al. Giridhar madras synthesis and structure of nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  with lower band gap showing high photocatalytic activity [J]. Langmuir, 2004, 20 (7): 2900-2907.