

引用格式:侯晨涛, 宋乔乔. $\text{WO}_3/\text{TiOF}_2$ 复合催化剂的制备及其光催化性能研究[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2019, 46(1): 56–62.

HOU ChenTao, SONG QiaoQiao. Preparation and photocatalytic activity of TiOF_2 and $\text{WO}_3/\text{TiOF}_2$ photocatalyst[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2019, 46(1): 56–62.

$\text{WO}_3/\text{TiOF}_2$ 复合催化剂的制备及其光催化性能研究

侯晨涛 宋乔乔

(西安科技大学 地质与环境学院, 西安 710054)

摘要: 采用酞酸丁酯、氢氟酸、无水乙醇、钨酸钠和十六烷基三甲基溴化铵为原料,通过水热法制备了 $\text{WO}_3/\text{TiOF}_2$ 复合光催化剂,用 X-射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、固体紫外漫反射(UV-vis DRS)、荧光光谱(PL)等分析手段对 $\text{WO}_3/\text{TiOF}_2$ 复合催化剂进行了表征;利用罗丹明 B 的脱色降解研究了 $\text{WO}_3/\text{TiOF}_2$ 复合催化剂的光催化性能;通过罗丹明 B 溶液的紫外可见吸收光谱(UV-Vis)变化研究了催化剂作用下罗丹明 B 的脱色机理。在加入 0.1 g 复合催化剂和模拟太阳光源照射下,初始质量浓度为 10 mg/L 的罗丹明 B 溶液在 2.5 h 内降解了 95.8%,光催化的性能优异,说明制备的 $\text{WO}_3/\text{TiOF}_2$ 复合光催化剂有良好的太阳光催化应用前景。

关键词: $\text{WO}_3/\text{TiOF}_2$; 罗丹明 B; 染料; 光催化; 可见光

中图分类号: O643.36+1 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2019.01.009

引 言

随着印染工业的发展,印染过程中排放的废水量不断增多,其所造成的环境污染问题日趋严重^[1]。在 20 世纪 80 年代后期光催化氧化法就开始被应用于环境污染治理领域,其原理是用半导体材料作为催化剂,在光照作用下产生氧化能力极强的羟基自由基和超氧离子自由基,将污染物彻底降解为 H_2O 、 CO_2 等小分子无机物质,其优点是能耗低、见效快且不会产生二次污染^[2-3]。 TiO_2 是最常见的光催化剂,虽然关于 TiO_2 光催化降解染料类废水的研究已有众多成果,但其应用仍存在许多缺陷,主要表现在:一方面 TiO_2 带隙较宽,仅能吸收紫外光,对太阳光利用率低(5%)^[3];另一方面它的光生载流子的复合率高,光催化效率

低^[4-5]。非 TiO_2 可见光催化剂具有较高的效率和较好的稳定性,但通常由于比表面积低而导致活性不高^[6-9]。因此,寻找新的更有效的可见光或太阳光催化剂具有重要意义。

TiOF_2 作为一种重要的金属氟氧化物^[7-8],大量的 F 原子与 Ti 原子形成共价键,使得其在室温下具有更强的稳定性与活性^[9],是近年来被广泛关注的一种催化材料。Wang 等^[10]发现 TiOF_2 在可见光下对罗丹明 B 有很好的降解效果。Dong 等^[11]用水热法制备 TiOF_2 ,但需要高温高压,能耗较大。本课题组^[12-13]提出了一种低温下通过溶胶-凝胶法来制备 TiOF_2 纳米粉体的方法,并对其进行碱化处理,提升了 TiOF_2 在可见光下的降解性能。半导体复合是实现催化剂光催化效率提升的重要方法之一,将半导体催化剂与一种异于其禁带宽度的半导体进行复合,由于两者能带位置和禁带宽度的不同而发生的重叠,可有效分离两者之间的光生电子和空穴,扩展光谱吸收范围^[14-15]。从理论上分析,由于 WO_3 的能带(2.8 eV)较 TiOF_2 的窄,且其导带和禁带均较 TiOF_2 低,二者复合可以形成交叉能级^[16]。光照时,利用较小能量的光即能激发 WO_3 价带上的电子跃

收稿日期: 2018-04-25

基金项目: 陕西省工业攻关项目(2014GY2-07); 陕西省教育厅项目(15JK1460)

第一作者: 女, 1976 年生, 副教授

E-mail: houct@xust.edu.cn

迁至 TiO_2 价带,再跃迁至 TiO_2 导带,此时光生电子在经历一定程度的损失后,剩下的部分会继续跃迁到能量较低的 WO_3 导带上,而空穴则被转移至 TiO_2 的价带上,导致长期有效的电子-空穴对的分离,从而在整个体系上减小光催化剂禁带宽度,增强其对可见光的响应能力,改善单一光催化剂的光催化反应动力学条件,提高光电转化效率,从而提高其光催化活性^[14-15]。但迄今为止,关于 WO_3 与 TiO_2 复合催化剂的制备尚未见诸报道。本文提出了一种 WO_3/TiO_2 纳米复合催化剂的低温制备技术,并通过其对偶氮染料罗丹明 B 的脱色降解研究了 WO_3/TiO_2 复合催化剂的光催化性能。

1 实验部分

1.1 实验原料

酞酸丁酯,氢氧化钠,罗丹明 B,十六烷基三甲基溴化铵(CTAB),天津市福晨化学试剂厂;氢氟酸,硫酸钡,四川西陇化工有限公司;无水乙醇,天津市富宇精细化工有限公司;钨酸钠,天津市化学试剂四厂;实验用水均为去离子水,药品均为分析纯。

1.2 复合催化剂的制备

1.2.1 TiO_2 催化剂

采用溶胶凝胶法^[17-18]制备 TiO_2 粉体。首先将 30.4 mL 无水乙醇加入到 35.2 mL 钛酸丁酯中制得溶液 A;量取 30.4 mL 无水乙醇加入到 180 mL 去离子水中,同时加入 20.2 mL HF 制得溶液 B。然后将 A 逐滴加入到 B 中,滴速控制在 2~3 滴/s,低速混合搅拌 2 h(温度控制为 60℃或室温)得到 TiO_2 凝胶,于室温下陈化。将陈化 1 d 的 TiO_2 凝胶移至 100℃鼓风干燥箱中恒温烘干。烘干后用蒸馏水、乙醇反复洗涤 3 次,再于 100℃鼓风干燥箱中烘干,研磨后得到 TiO_2 粉末。

1.2.2 WO_3/TiO_2 复合催化剂

称取 3.0000 g 钨酸钠、0.0050 g CTAB 溶于 30 mL 蒸馏水中,搅拌均匀,逐滴滴入 50 mL 浓度为 3 mol/L 的 HCl 溶液中备用。取 1/10 的以上溶液,同时加入 1 g TiO_2 粉末,搅拌 2 h 使之反应完全。离心沉降,用蒸馏水、乙醇反复洗涤 3 次,在 100℃鼓风干燥箱中烘干,研磨后得到 WO_3 、 TiO_2 物质的量比 1:10 的复合型光催化剂粉末。过程同上,省去加 TiO_2 步骤,制备出纯 WO_3 粉末作为对比。

1.3 催化剂性能表征

用德国蔡司公司的 JSM5800 型扫描电子显微镜(SEM)和日本电子株式会社的 JEM2100 型透射电镜(TEM)观察样品形貌,SEM 操作电压 5~20 kV,TEM 操作电压 5~20 kV。用北京普析通用仪器有限公司的 XD-2 型 XRD 衍射仪分析样品的物相组成,测试条件:电压 36.0 kV,电流 20.0 mA,Cu 靶,扫描范围 10.00°~80.00°,扫描模式为连续扫描,扫描速度 4.00(°)/min,采样间距 0.02°,时间 0.20 s。用日本岛津公司的 UV-3600 紫外可见分光光度计测定样品的紫外可见吸收光谱(UV-Vis DRS),以 BaSO_4 作为参比,检测波长范围 220~800 nm。用日本日立公司的 F-7000 型荧光光谱仪测定样品的荧光光谱,操作电压 250 V,步长 5 nm,激发波长 300 nm,扫描速度 1 500 nm/min。用美国麦克公司的 ASAP2460 型比表面积和孔径分析仪测定 77 K 下氮气吸附的比表面积,使用 Brunauer-Emmett-Teller(BET)方法计算比表面积;利用 Barrett-Joyner-Halenda(BJH)模型从等温吸附曲线中得到孔径分布,预处理温度 200℃,时间 4 h,比表面积为 100~300 m²/g。

1.4 光催化性能测试

用罗丹明 B 的光催化降解来评估催化剂的光催化性能。光催化反应在 150 mL 双层石英夹套烧杯中进行,烧杯夹层内通循环水以保持溶液温度恒定。烧杯里倒入 50 mL 质量浓度为 10 mg/L 的罗丹明 B 溶液用于降解。以 300 W 氙灯光源模拟太阳光,用 JB420 滤光片滤去氙灯光照中的紫外光光源模拟可见光。光源距离反应容器上边沿的垂直高度为 20 cm。向溶液内加入 0.1 g 的催化剂,于暗处静置 30 min 达到吸附平衡后,在磁力搅拌下光照反应若干时间,每隔一段时间取一定体积的反应液,离心后取部分上清液,用分光光度计测定罗丹明 B 溶液的吸光度(测定波长 554 nm),根据郎伯-比尔定律计算罗丹明 B 的浓度。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征结果

2.1.1 微观形貌和晶格间距

图 1 是 TiO_2 、 WO_3 与 WO_3/TiO_2 复合催化剂的 SEM 与 TEM 图。可以看出 TiO_2 为 100~150 nm 大小的颗粒聚集而成的分等级花状结构,花之间空隙

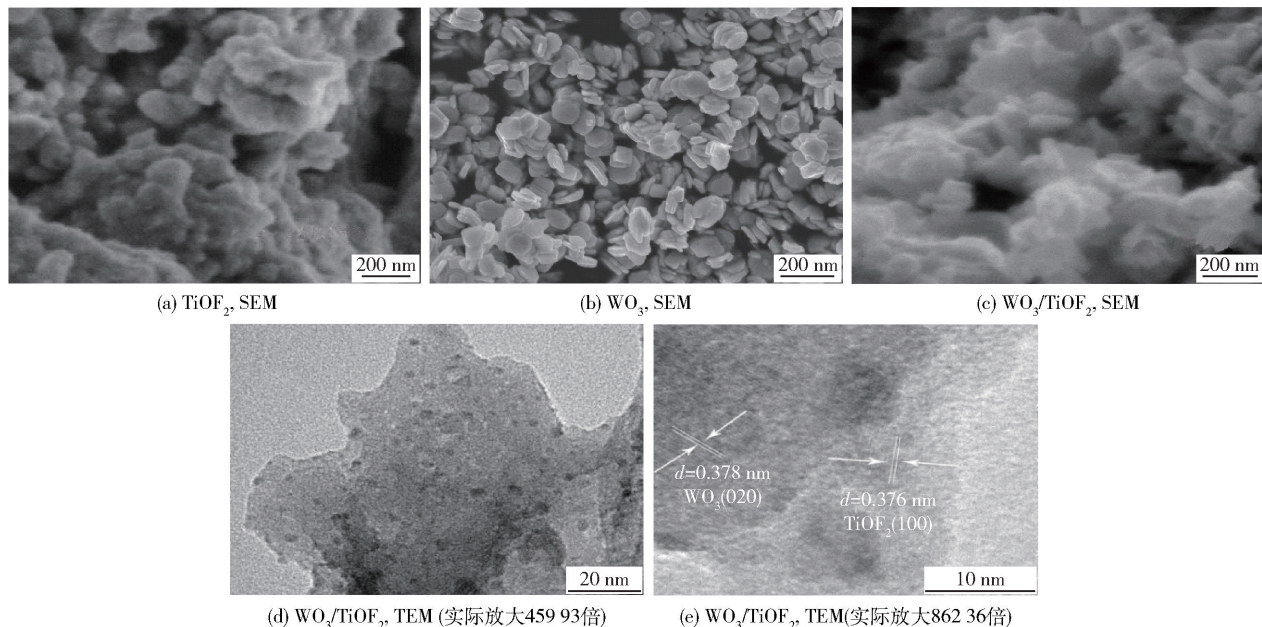


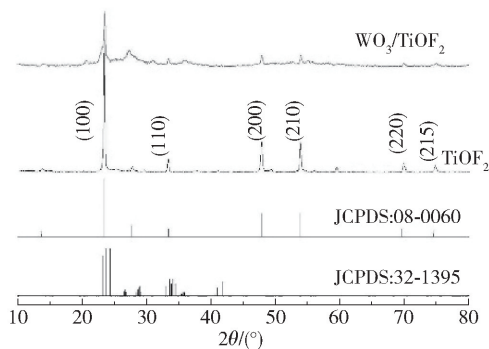
图1 催化剂的扫描电镜与透射电镜图

Fig.1 SEM and TEM micrographs of the catalysts

为 300 nm 左右,为催化反应提供了较大的接触空间。图 1(b)为 WO_3 的 SEM 图,可以看出 WO_3 为 $50 \text{ nm} \times 50 \text{ nm} \times 1 \text{ nm}$ 左右的片状结构晶体,晶粒间空隙为 200 ~ 400 nm,大小均匀,分散度较好。从图 1(c)可以看出分等级花状的 TiOF_2 表面被小颗粒状的 WO_3 掺杂,形成 $\text{WO}_3/\text{TiOF}_2$ 复合催化剂。图 1(d)为 $\text{WO}_3/\text{TiOF}_2$ 复合催化剂的 TEM 图,可以看到 6 nm 左右的缺陷。图 1(e)为 $\text{WO}_3/\text{TiOF}_2$ 复合催化剂的高分辨率 TEM 图,可以看到样品存在 0.376 nm 和 0.378 nm 两个晶格间距,分别对应 TiOF_2 的 (100) 面和 WO_3 的 (020) 面,说明制备的催化剂含有 WO_3 和 TiOF_2 两种晶体。

2.1.2 晶型结构

图 2 为 TiOF_2 与 $\text{WO}_3/\text{TiOF}_2$ 复合催化剂的 XRD 谱图。由 $\text{WO}_3/\text{TiOF}_2$ 复合催化剂的衍射谱图可以看出,在 $2\theta = 23.6^\circ$ 、 48.1° 和 54.2° 等处均出现了明显的衍射峰,这些峰的位置均与 TiOF_2 的 XRD 标准卡片 (08-0060) 相对应,而 23.6° 处的峰对应 WO_3 的 XRD 标准卡片 (32-1395),且明显变宽,说明本文实验中制备的 $\text{TiOF}_2/\text{WO}_3$ 复合型光催化剂以 TiOF_2 晶体为主要物质。将纯 TiOF_2 与 $\text{WO}_3/\text{TiOF}_2$ 复合型光催化剂的峰形状对比发现,纯 TiOF_2 没有出峰的位置在复合后高度略微上升,并且峰上升的位置正好对应 WO_3 的出峰位置,原因可能是复合催化

图2 TiOF_2 与 $\text{WO}_3/\text{TiOF}_2$ 复合催化剂的 X-射线衍射谱图Fig.2 XRD patterns of TiOF_2 and the $\text{WO}_3/\text{TiOF}_2$ photocatalyst

剂中 WO_3 的含量较少。一般说来,XRD 谱图中峰越细高说明晶型越好,如果出现馒头峰,则表明物质为非晶。从图 2 中还可以看出,复合后出现主要峰的位置未发生明显改变,但峰的高度明显变低,说明在复合过程中虽然 WO_3 的含量较少,但对原催化剂晶型也产生了影响,从而影响其光催化性能。

2.1.3 比表面积和孔结构

图 3 为 $\text{WO}_3/\text{TiOF}_2$ 和 TiOF_2 的 N_2 吸附-解吸等温线,其中插图为孔径分布图。表 1 为 $\text{WO}_3/\text{TiOF}_2$ 和 TiOF_2 的比表面积和孔径大小。可以看出,复合催化剂 $\text{WO}_3/\text{TiOF}_2$ 显示出典型的 III 型 N_2 吸附-解吸等温线特征,且呈 3.54 nm 左右的微孔结构。相比于纯 TiOF_2 ,复合催化剂的比表面积明显增加,孔径

变小,为催化组分和污染物提供了更大的接触空间。

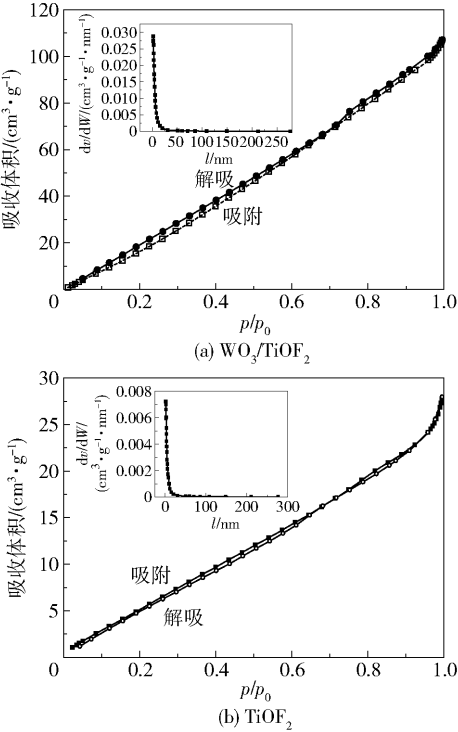


图 3 TiO₂和 WO₃/TiO₂的比表面积测试曲线

Fig. 3 Adsorption-desorption isotherms of WO₃/TiO₂ and TiO₂

表 1 复合催化剂及 TiO₂的比表面积和孔径大小

Table 1 Specific surface area and pore size of WO ₃ /TiO ₂ and TiO ₂		
催化剂	<i>S</i> _{BET} /(m ² ·g ⁻¹)	孔径大小/nm
WO ₃ /TiO ₂	183	3.54
TiO ₂	28	5.92

2.1.4 光吸收特性

图 4 为 TiO₂、WO₃/TiO₂ 复合催化剂的 UV-vis DRS 图。由图 4(a) 可知在紫外波段(220 ~ 400 nm) WO₃/TiO₂较 TiO₂光吸收有所减弱,但在 400 ~ 800 nm 的可见光区间,WO₃/TiO₂复合催化剂的光吸收明显较 TiO₂增强,说明 WO₃与 TiO₂的复合大大增强了 TiO₂的可见光响应能力。由图 4(b)可以看出纯 TiO₂的禁带宽度为 2.67 eV,复合催化剂的禁带宽度降低为 2.51 eV。根据式(1)计算出吸收波长阈值为 494 nm,即复合催化剂可由波长大于 494 nm 的可见光所激发。

$$E_g = \frac{hc}{\lambda}$$

(1)

式中, E_g 为禁带宽度, λ 为激发波长阈, h 为普朗克常数($6.626\,176 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$), c 为光速($2.997\,924\,58 \times 10^8 \text{ m/s}$)。

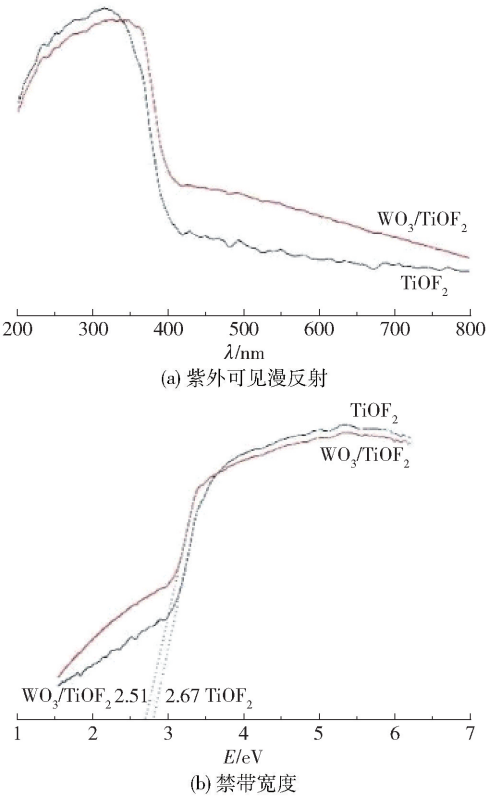


图 4 TiO₂与 WO₃/TiO₂复合催化剂的紫外可见漫反射和禁带宽度

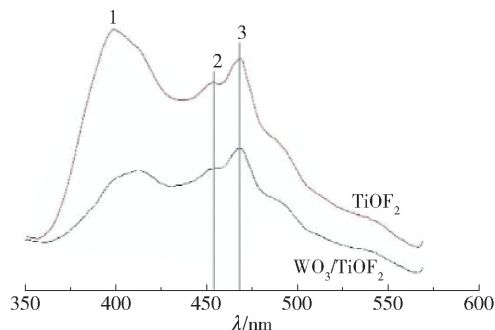
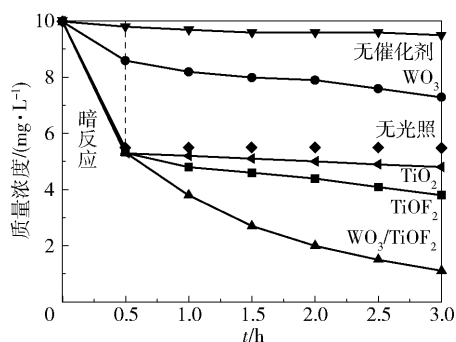
Fig. 4 UV-vis diffuse reflectance spectra and bandgap of TiO₂ and WO₃/TiO₂ photocatalysts

2.1.5 电子-空穴复合程度

图 5 为 TiO₂与 WO₃/TiO₂复合催化剂的荧光光谱(PL)检测结果。由图可见,样品在光谱中有 3 个峰。由于靠近缺陷处的钛酸根基团捕获自由激子,发射带集中在 398 nm 处的峰(峰 1)的宽发射带归因于束缚激子发射^[19];位于长波长 452 ~ 470 nm 范围的两个峰(峰 2 和峰 3)归因于带有两个俘获电子的氧空位^[20]。还可以看出,复合光催化剂的 PL 强度比 TiO₂有所下降,这意味着复合催化剂比单一 TiO₂具有更多的氧空位,而氧空位对于光催化降解的超氧自由基(O₂⁻·)和羟基自由基(·OH)的形成非常重要。较低的 PL 强度也表明电子-空穴对的重组率较低,分离效率较高,从而可使其光催化活性增强。

2.2 罗丹明 B 的脱色降解效果

图 6 为 TiO₂与 WO₃/TiO₂在太阳光下对罗丹

图5 TiOF_2 、 $\text{WO}_3/\text{TiOF}_2$ 复合催化剂的荧光光谱图Fig. 5 Photoluminescence emission spectra of TiOF_2 and $\text{WO}_3/\text{TiOF}_2$ photocatalysts图6 TiOF_2 与 $\text{WO}_3/\text{TiOF}_2$ 在可见光下对罗丹明 B 的降解效果Fig. 6 Photocatalytic performance of TiOF_2 and $\text{WO}_3/\text{TiOF}_2$ photocatalysts under visible light irradiation for RhB degradation

明 B 的降解效果。前 30 min 为暗反应时间,目的是使得催化剂对罗丹明 B 达到吸附平衡,其后开始光催化反应。可以看出复合前的催化剂在可见光下降解率在 62.2% 左右,而复合后的催化剂在可见光下降解率高达 88.3% 左右,降解率明显提高。结合 2.1 节催化剂的表征结果,分析其原因是 WO_3 的掺入改变了 TiOF_2 本身的结构,使其禁带宽度降低,可见光响应增强,电子空穴的复合受到了抑制,从而使其向催化性能提高的方向发展。

2.3 光源对催化效果的影响

以氙灯模拟太阳光源,JB420 滤光片滤去紫外光模拟可见光来研究光源对罗丹明 B 的降解,结果如图 7 所示。可以看出,太阳光照射条件下复合催化剂对罗丹明 B 的降解效果略优于可见光,但是优势并不明显。在光催化反应 3 h 后,可见光催化效率达到了 88.3%,太阳光催化效率达到

95.8%,说明紫外光对于复合光催化剂的降解效果有一定的影响,但影响不大,即本文制备的催化剂有利用自然光源和可见光的潜力,具有较大的实用意义。

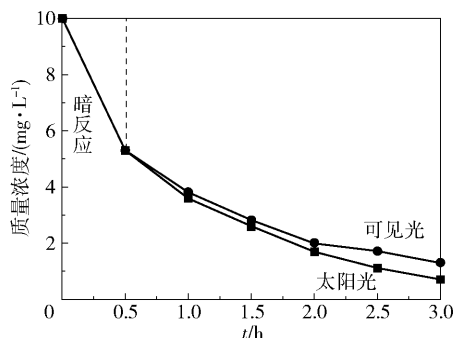
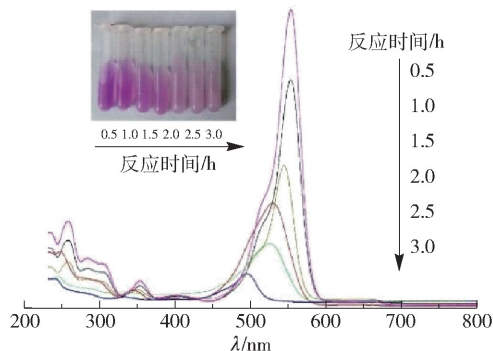


图7 在不同光照下复合光催化剂对罗丹明 B 的降解效果

Fig. 7 Photocatalytic performance of $\text{WO}_3/\text{TiOF}_2$ photocatalysts for RhB degradation under different irradiation conditions

2.4 罗丹明 B 的脱色降解机理分析

图 8 是复合后 TiOF_2 在太阳光下的催化降解效果。实验时每隔 30 min 取反应混合液测定其吸光度,其中插图是从左至右依次为吸附后反应 0.5、1、1.5、2、2.5、3 h 的照片。可以看出随着反应时间的延长,溶液颜色也逐渐变浅,说明其降解率也在逐渐增大。从图中还可以看到 558 nm 处的吸收峰有明显下降且发生了蓝移,表明罗丹明 B 分子的苯氨基迅速被破坏且在降解过程中发生了脱乙基反应,有中间产物产生^[16-17]。

图8 $\text{WO}_3/\text{TiOF}_2$ 在太阳光下对罗丹明 B 的降解效果Fig. 8 UV-Vis spectra of RhB under the action of a $\text{WO}_3/\text{TiOF}_2$ composite photocatalyst

3 结论

通过溶胶凝胶法制备得到 $\text{WO}_3/\text{TiOF}_2$ 复合光

催化剂,并对其表面形貌、晶型特性、光吸收特性以及电子空穴复合性能进行了分析,对其光催化性能进行了考察。结果表明,复合后的催化剂的降解性能有了很大提升,太阳光照射下对罗丹明 B 降解 3 h 去除率可达 95.8%。结合表征结果,分析其原因是 WO_3 的掺入改变了 TiO_2 本身的结构,使其禁带宽度降低,可见光响应增强以及电子空穴的复合受到了抑制,从而提高了催化性能。机理分析表明罗丹明 B 在降解过程中发生了脱乙基反应。

参考文献:

- [1] 濮一顺. 有机挥发性废气处理中光催化氧化法的应用研究[J]. 科技创新与应用, 2014(33): 25.
PU Y S. Application of photocatalytic oxidation in the treatment of organic volatile waste gas[J]. Scientific and Technological Innovation and Application, 2014 (33): 25. (in Chinese)
- [2] 徐斌斌, 傅深渊, 刘丽娜. 掺杂型 TiO_2 光催化研究的最新进展[J]. 化工新型材料, 2017, 45(1): 38-40.
XU B B, FU S Y, LIU L N. Latest progress in the research of doped TiO_2 photocatalysis [J]. New Chemical Materials, 2017, 45(1): 38-40. (in Chinese)
- [3] 常刚, 吴小丽. 降解环境污染物的二氧化钛光催化剂制备方法研究进展[J]. 山东化工, 2015, 44(19): 43-44.
CHANG G, WU X L. Research progress in preparation methods of TiO_2 photocatalyst for degradation of environmental pollutants [J]. Shandong Chemical Industry, 2015, 44(19): 43-44. (in Chinese)
- [4] PUMA G L, BONO A, KRISHNAIAH D, et al. Preparation of titanium dioxide photocatalyst loaded onto activated carbon support using chemical vapor deposition: a review paper[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 157(2): 209-219.
- [5] FU X Z, CLARK L A, YANG Q, et al. Enhanced photocatalytic performance of titania-based binary metal oxides: $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ and $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ [J]. Environmental Science & Technology, 1996, 30(2): 647-653.
- [6] SONG K Y, PARK M K, KWON Y T, et al. Preparation of transparent particulate $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ and WO_3/TiO_2 films and their photocatalytic properties[J]. Chemistry of Materials, 2001, 13(7): 2349-2355.
- [7] ROCQUEFELTE X, GOUBIN F, MONTARDI Y, et al. Analysis of the refractive indices of TiO_2 , TiOF_2 and TiF_4 : concept of optical channel as a guide to understand and design optical materials [J]. Inorganic Chemistry, 2005, 44(10): 3589-3593.
- [8] PERIYAT P, MCCORMACK D E, HINDER S J, et al. One-pot synthesis of anionic (nitrogen) and cationic (sulfur) codoped high-temperature stable, visible light active, anatase photocatalysts[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(8): 3246-3253.
- [9] SHIAN S, SANDHAGE K H. Hexagonal and cubic TiOF_2 [J]. Journal of Applied Crystallography, 2010, 43(4): 757-761.
- [10] WANG J, CAO F, BIAN Z, et al. Ultrafine single-crystal TiOF_2 nanocubes with mesoporous structure, high activity and durability in visible light driven photocatalysis [J]. Nanoscale, 2014, 6(2): 897-902.
- [11] DONG P Y, CUI E T, HOU G H, et al. Synthesis and photocatalytic activity of $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiOF}_2$ composites with enhanced stability[J]. Materials Letters, 2015, 143: 20-23.
- [12] HOU C T, LIU W L, ZHU J M. Synthesis of NaOH-modified TiOF_2 and its enhanced visible light photocatalytic performance on RhB[J]. Catalysts, 2017, 7(8): 243.
- [13] 侯晨涛, 柳文莉. 一种新型 TiOF_2 光催化剂及其可见光催化性能研究[J]. 化工新型材料, 2018, 46(3): 130-133.
HOU C T, LIU W L. A novel TiOF_2 photocatalyst and its enhanced photocatalytic activity under visible light [J]. New Chemical Materials, 2018, 46(3): 130-133. (in Chinese)
- [14] 闫俊萍, 张中太, 唐子龙, 等. 半导体基纳米复合材料光催化研究进展[J]. 无机材料学报, 2003, 18(5): 980-988.
YAN J P, ZHANG Z T, TANG Z L, et al. Progress in photocatalysis of semiconductor matrix nanocomposites [J]. Journal of Inorganic Materials, 2003, 18(5): 980-988. (in Chinese)
- [15] TONG H X, CHEN Q Y, YIN Z L, et al. Preparation, characterization and photo-catalytic behavior of $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ catalysts with oxygen vacancies [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2009, 19: 1483-1488.
- [16] 张丹, 张学俊. TiO_2 光催化剂掺杂改性的研究进展[J]. 化工中间体, 2010(7): 18-22.
ZHANG D, ZHANG X J. Research progress on doping modification of TiO_2 photocatalyst [J]. Chemical Intermediate, 2010(7): 18-22. (in Chinese)

- [17] LI D, HANEDA H, HISHITA S, et al. Visible-light-driven N-F-codoped TiO₂ photocatalysts. 2. optical characterization, photocatalysis, and potential application to air purification[J]. Chemistry of Materials, 2005, 17(10): 2596–2602.
- [18] HU Y, LI D Z, ZHENG Y, et al. BiVO₄/TiO₂ nanocrystalline heterostructure; a wide spectrum responsive photocatalyst towards the highly efficient decomposition of gaseous benzene[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2011, 104(1): 30–36.
- [19] KOWALSKA E, REMITA H, COLBEAU-JUSTIN C, et al. Modification of titanium dioxide with platinum ions and clusters: application in photocatalysis[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(4): 1124–1131.
- [20] PARK H, CHOI W. Photocatalytic reactivities of nafion-coated TiO₂ for the degradation of charged organic compounds under UV or visible light[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(23): 11667–11674.

Preparation and photocatalytic activity of TiOF₂ and WO₃/TiOF₂ photocatalyst

HOU ChenTao SONG QiaoQiao

(College of Geology and Environment, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

Abstract: WO₃/TiOF₂ composite photocatalysts have been prepared by a hydrothermal route using butyl titanate, hydrofluoric acid, absolute ethanol, sodium tungstate and cetyltrimethylammonium bromide as raw materials. The structures of the composite photocatalysts were characterized by XRD, SEM, TEM, UV-Vis and PL techniques. The photocatalytic performance of the TiOF₂/WO₃ composite catalyst was investigated using the decolorization and degradation of rhodamine B as a probe reaction. The mechanism of decolorization of rhodamine B was investigated by monitoring its UV-Vis absorption spectrum. The results showed that doping with WO₃ affects the crystal morphology of TiOF₂ and increases its specific surface area. It thus provides a contact point and space for the degradation of rhodamine B at different levels, and reduces the band gap and the recombination probability of the electron holes. As a result, the photocatalytic activity is enhanced. When a composite catalyst (0.1 g) was dispersed in a rhodamine B solution with an initial concentration of 10 mg/L under solar light irradiation, the degradation of rhodamine B reached 96% after 2.5 h, confirming the excellent performance of the composite catalyst. This work shows that the TiOF₂/WO₃ composite photocatalyst has good prospects for application in solar photocatalysis.

Key words: WO₃/TiOF₂; rhodamine B; dye; photocatalysis; visible-light

(责任编辑:吴万玲)