



水熱法製備三氧化鎢納米片及其應用

CN 103030179 B

摘要

本發明屬無機納米材料與環境材料製備技術領域，涉及三氧化鎢納米片的製備方法，尤其涉及一種水熱法製備三氧化鎢納米片及其應用。本發明的目的在於提供一種工藝簡單，合成溫度較低的氧化鎢納米片的製備方法。採用低溫下液相法經水熱反應製備出形貌相對均一的三氧化鎢納米片，是將稀硝酸溶液與鎢酸鈉溶液攪拌混合生成鎢酸沉澱，然後經水熱法製備而成。利用簡單的水熱合成反應製備的三氧化鎢 (WO_3)，形貌為片狀納米結構，具有化學穩定性好等優點。本發明工藝簡單，重現性好，且所用原材料均為無機化合物，價廉易得，符合環境友好要求，由於該方法不需要高溫、煅燒之類的前處理，合成溫度較低，從而減少了能耗和反應成本，便於批量生產。

說明

水熱法製備三氧化鎢納米片及其應用

技術領域

本發明屬無機納米材料與環境材料製備技術領域，涉及三氧化鎢納米片的製備方法，尤其涉及一種水熱法製備三氧化鎢納米片及其應用。

背景技術

隨著經濟和社會的發展，環境污染問題，尤其是水污染，已經成為人類面臨的重大挑戰，抗生素廢水在目前水污染中佔有很大比重，因其難降解、易在環境中積累，對生物和人類毒害作用大，嚴重威脅生態環境和人類健康。傳統去除抗生素的方法因操作成本高、效率低、處理條件苛刻，甚至出現二次處理困難等，在實際應用中受到極大的限制。

四環素類抗生素是一類由鏈黴菌產生的廣譜抗生素，包括金黴素、土黴素、四環素等。此類抗生素的使用和濫用使得大部分的抗生素未經動物或人體充分吸收，直接排出體外進入水體，對環境體系造成嚴重影響，被視作是一種典型的環境微污染有機物。以四環素類為代表的抗生素物質的去除，成為一個亟待解決的科學研究難題。

當今，納米材料和技術逐漸用於解決能源和環境，並取得了很好的效果。納米半導體材料因具有較好的光催化活性而被廣泛用於催化降解水中的污染物。納米材料的結構形貌和尺寸調控一直吸引著研究者們的廣泛關注，目的是使材料性能更優異。

納米三氧化鎢是一類重要的半導體材料，有著優良的光學性能。目前，對有關三氧化鎢納米粒子的電學性能、氣敏特性及其光催化性能等有較多研究，但納米三氧化鎢處理四環素



抗生素廢水的處理還未報導。

發明內容

本發明的目的在於提供一種工藝簡單，合成溫度較低的三氧化鎢(WO₃)納米片的製備方法。

本發明採用低溫下液相法經水熱反應製備出形貌相對均一的三氧化鎢(WO₃)納米片，其技術方案，是將稀硝酸溶液與鎢酸鈉溶液攪拌混合生成鎢酸沉澱，然後經水熱法製備 WO₃。

一種三氧化鎢(WO₃)納米片的製備方法，是按照下述步驟進行：

- A、將濃度為 65%的濃硝酸，稀釋成濃度為 10~12%的稀硝酸 30mL；
- B、稱取 0.5~0.6gNa₂WO₄·2H₂O，加入 5~10mL 去離子水，攪拌使其混合均勻，形成 Na₂WO₄·2H₂O 透明溶液；
- C、將所述 Na₂WO₄·2H₂O 透明溶液加入步驟 A 所述的 30mL 稀硝酸溶液中，攪拌 30min，伴隨沉澱顏色從白轉至淺黃；
- D、將步驟 C 所得的混合體系轉移至聚四氟乙烯內襯的反應釜中，升溫到 140~200°C 溫度下恆溫 18~30h，自然冷卻，得到水熱產物；
- E、將步驟 D 所得的水熱產物離心分離，用去離子水和無水乙醇分別洗滌三次；
- F、將步驟 E 所離心分離後的產物在 60~80°C 空氣中乾燥 6~12h，即得到形貌均一的三氧化鎢納米片。

本發明中三氧化鎢(WO₃)的結構由 X-射線衍射儀確定，X-射線衍射圖中沒有其他物質的峰存在，該圖譜表明，由水熱法所製備的三氧化鎢(WO₃)為純相三氧化鎢(WO₃)，其與標準三氧化鎢(WO₃)卡片(43-1035)相吻合。

場發射掃描電鏡(SEM)測試表明，在室溫下，由水熱法製備的三氧化鎢(WO₃)納米片長度約為 300~400nm，寬度約為 30~50nm，厚度約為 5~10nm。

本發明的另外一個目的，是提供所製備的三氧化鎢(WO₃)納米片對於含四環素廢水的光降解應用。

三氧化鎢(WO₃)納米片在氙燈光源照射下對四環素的降解實驗步驟如下：

光催化活性評價：在 GHX-2 型光化學反應儀(購自揚州大學科技城科技有限公司)中進行，將濃度為 10mg/L 四環素模擬廢水 100mL 加入光催化儀器反應器中，然後加入經水熱反



應製備的三氧化鎢光催化劑 0.1g, 在暗室使用磁力攪拌器反應 1 小時, 達到反應吸附平衡後開始取樣, 然後開啟曝氣裝置並開氙燈光源, 曝氣通入空氣目的是保持催化劑處於懸浮或飄浮狀態, 氙燈光照過程中每間隔 10min 取樣, 離心分離後取上層清液在四環素最大吸收波長 $\lambda_{\max}=357\text{nm}$ 處, 使用 TU-1800 紫外可見分光光度計處測定樣品吸光度, 並通過公式: $DC=[(A_t - A_i)/A_i] \times 100\%$ 算出光降解率, 其中 A_t 為達到吸附平衡時四環素溶液的吸光度, A_i 為定時取樣測定的四環素溶液的吸光度。

本發明所製備的三氧化鎢納米片在氙燈光照 1h 時降解四環素的降解率達到 45.21%。

本發明所用的濃硝酸和 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 都是分析純, 濃硝酸的品質百分比濃度為 65%。

有益效果

利用簡單的水熱合成反應所製備的三氧化鎢(WO_3), 形貌為片狀納米結構, 該材料具有化學穩定性好等優點。本發明工藝簡單, 重現性好, 且所用原材料均為無機化合物, 價廉易得, 成本低, 符合環境友好要求, 由於該方法不需要高溫、煅燒之類的前處理, 合成溫度較低, 從而減少了能耗和反應成本, 便於批量生產。

具體實施方式

下面結合實施例對本發明進行詳細說明, 以使本領域技術人員更好地理解本發明, 但本發明並不局限於以下實施例。

實施例 1

一種三氧化鎢(WO_3)納米片的製備方法, 是按照下述步驟進行:

- A、將濃度為 65% 的濃硝酸, 稀釋成濃度為 10% 的稀硝酸 30mL;
- B、稱取 0.5g $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 加入 5mL 去離子水, 攪拌使其混合均勻, 形成 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 透明溶液;
- C、將該 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 透明溶液加入步驟 A 所述的 30mL 稀硝酸溶液中, 攪拌 30min, 伴隨沉澱顏色從白轉至淺黃;
- D、將步驟 C 所得的混合體系轉移至聚四氟乙烯內襯的反應釜中, 升溫到 140°C 溫度下恆溫 18h, 自然冷卻, 得到水熱產物;
- E、將步驟 D 所得的水熱產物離心分離, 用去離子水無和水乙醇分別洗滌三次;
- F、將步驟 E 所離心分離後的產物在 60°C 空氣中乾燥 6h, 即可得到形貌均一的三氧化鎢納米片。

三氧化鎢(WO_3)納米片在氙燈光源下對四環素的降解實驗步驟如下:

光催化活性評價: 在 GHX-2 型光化學反應儀(購自揚州大學科技城科技有限公司)中進行, 將濃度為 10mg/L 四環素模擬廢水 100mL 加入光催化儀器反應器中, 然後加入經水熱反應製備的三氧化鎢光催化劑 0.1g, 在暗室使用磁力攪拌器反應 1 小時, 達到反應吸附平衡後開始取樣, 然後開啟曝氣裝置並開氙燈光源, 曝氣通入空氣目的是保持催化劑處於懸浮



或飄浮狀態，氙燈光照過程中每間隔 10min 取樣，離心分離後取上層清液在四環素最大吸收波長 $\lambda_{\max}=357\text{nm}$ 處，使用 TU-1800 紫外可見分光光度計處測定樣品吸光度，並通過公式： $DC=[(A_t-A_i)/A_{JX}]100\%$ 算出光降解率，其中 A_t 為達到吸附平衡時四環素溶液的吸光度， A_i 為定時取樣測定的四環素溶液的吸光度。

實施例 2

一種三氧化鎢(WO_3)納米片的製備方法，是按照下述步驟進行：

- A、將濃度為 65% 的濃硝酸，稀釋成濃度為 10% 的稀硝酸 30mL；
- B、稱取 0.6g $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，加入 10mL 去離子水，攪拌使其混合均勻，形成 $\text{Na}_2\text{TO}_4\text{CH}_2\text{O}$ 透明溶液；
- C、將該 $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{CH}_2\text{O}$ 溶液加入步驟 A 所述的 30mL 稀硝酸溶液中，攪拌 30min，伴隨沉澱顏色從白轉至淺黃；
- D、將步驟 C 所得的混合體系轉移至聚四氟乙烯內襯的反應釜中，升溫到 200°C 溫度下恆溫 30h，自然冷卻，得到水熱產物；
- E、將步驟 D 所得的水熱產物離心分離，用去離子水無和水乙醇分別洗滌三次；
- F、將步驟 E 所離心分離後的產物在 80°C 空氣中乾燥 12h，即可得到形貌均一的三氧化鎢納米片。

實施例 3

一種三氧化鎢(WO_3)納米片的製備方法，是按照下述步驟進行：

- A、將濃度為 65% 的濃硝酸，稀釋成濃度為 12% 的稀硝酸 30mL；
- B、稱取 0.5g $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，加入 5mL 去離子水，攪拌使其混合均勻，形成 $\text{Na}_2\text{TO}_4\text{CH}_2\text{O}$ 透明溶液；
- C、將該 $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{CH}_2\text{O}$ 溶液加入步驟 A 所述的 30mL 稀硝酸溶液中，攪拌 30min，伴隨沉澱顏色從白轉至淺黃；
- D、將步驟 C 所得的混合體系轉移至聚四氟乙烯內襯的反應釜中，升溫到 140°C 溫度下恆溫 30h，自然冷卻，得到水熱產物；
- E、將步驟 D 所得的水熱產物離心分離，用去離子水無和水乙醇分別洗滌三次；
- F、將步驟 E 所離心分離後的產物在 60°C 空氣中乾燥 12h，即可得到形貌均一的三氧化鎢納米片。

實施例 4

一種三氧化鎢(WO_3)納米片的製備方法，是按照下述步驟進行：

- A、將濃度為 65% 的濃硝酸，稀釋成濃度為 12% 的稀硝酸 30mL；
- B、稱取 0.6g $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，加入 10mL 去離子水，攪拌使其混合均勻，形成 $\text{Na}_2\text{TO}_4\text{CH}_2\text{O}$ 透明溶液；
- C、將該 $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{CH}_2\text{O}$ 溶液加入步驟 A 所述的 30mL 稀硝酸溶液中，攪拌 30min，伴隨沉澱顏色從白轉至淺黃；
- D、將步驟 C 所得的混合體系轉移至聚四氟乙烯內襯的反應釜中，升溫到 200°C 溫度下



恒温 18h，自然冷却，得到水热产物；

E、将步骤 D 所得的水热产物离心分离，用去离子水和水乙醇分别洗涤三次；

F、将步骤 E 所离心分离后的产物在 80°C 空气中干燥 6h，即可得到形貌均一的三氧化钨纳米片。

实施例 5

一种三氧化钨(WO₃)纳米片的制备方法，是按照下述步骤进行：

A、将浓度为 65% 的浓硝酸，稀释成浓度为 11% 的稀硝酸 30mL；

B、称取 0.55gNa₂WO₄·2H₂O，加入 7mL 去离子水，搅拌使其混合均匀，形成 Na₂TO₄CH₂O 透明溶液；

C、将该 Na₂WO₄CH₂O 溶液加入步骤 A 所述的 30mL 稀硝酸溶液中，搅拌 30min，伴随沉淀颜色从白转至浅黄；

D、将步骤 C 所得的混合体系转移至聚四氟乙烯内衬的反应釜中，升温到 180°C 温度下恒温 24h，自然冷却，得到水热产物；

E、将步骤 D 所得的水热产物离心分离，用去离子水和水乙醇分别洗涤三次；

F、将步骤 E 所离心分离后的产物在 70°C 空气中干燥 12h，即可得到形貌均一的三氧化钨纳米片。

实施例 6

一种三氧化钨(WO₃)纳米片的制备方法，是按照下述步骤进行：

A、将浓度为 65% 的浓硝酸，稀释成浓度为 10% 的稀硝酸 30mL；

B、称取 0.5gNa₂WO₄·2H₂O，加入 10mL 去离子水，搅拌使其混合均匀，形成 Na₂TO₄CH₂O 透明溶液；

C、将该 Na₂WO₄CH₂O 溶液加入步骤 A 所述的 30mL 稀硝酸溶液中，搅拌 30min，伴随沉淀颜色从白转至浅黄；

D、将步骤 C 所得的混合体系转移至聚四氟乙烯内衬的反应釜中，升温到 180°C 温度下恒温 30h，自然冷却，得到水热产物；

E、将步骤 D 所得的水热产物离心分离，用去离子水和水乙醇分别洗涤三次；

F、将步骤 E 所离心分离后的产物在 70°C 空气中干燥 6h，即可得到形貌均一的三氧化钨纳米片。