



水热法制备三氧化钨纳米片及其应用

CN 103030179 B

摘要

本发明属无机纳米材料与环境材料制备技术领域,涉及三氧化钨纳米片的制备方法,尤其涉及一种水热法制备三氧化钨纳米片及其应用。本发明的目的在于提供一种工艺简单,合成温度较低的氧化钨纳米片的制备方法。采用低温下液相法经水热反应制备出形貌相对均一的三氧化钨纳米片,是将稀硝酸溶液与钨酸钠溶液搅拌混合生成钨酸沉淀,然后经水热法制备而成。利用简单的水热合成反应制备的三氧化钨(WO_3),形貌为片状纳米结构,具有化学稳定性好等优点。本发明工艺简单,重现性好,且所用原材料均为无机化合物,价廉易得,符合环境友好要求,由于该方法不需要高温、煅烧之类的前处理,合成温度较低,从而减少了能耗和反应成本,便于批量生产。

说明

水热法制备三氧化钨纳米片及其应用

技术领域

本发明属无机纳米材料与环境材料制备技术领域,涉及三氧化钨纳米片的制备方法,尤其涉及一种水热法制备三氧化钨纳米片及其应用。

背景技术

随着经济和社会的发展,环境污染问题,尤其是水污染,已经成为人类面临的重大挑战,抗生素废水在目前水污染中占有很大比重,因其难降解、易在环境中积累,对生物和人类毒害作用大,严重威胁生态环境和人类健康。传统去除抗生素的方法因操作成本高、效率低、处理条件苛刻,甚至出现二次处理困难等,在实际应用中受到极大的限制。

四环素类抗生素是一类由链霉菌产生的广谱抗生素,包括金霉素、土霉素、四环素等。此类抗生素的使用和滥用使得大部分的抗生素未经动物或人体充分吸收,直接排出体外进入水体,对环境体系造成严重影响,被视作是一种典型的环境微污染有机物。以四环素类为代表的抗生素物质的去除,成为一个亟待解决的科学研究难题。

当今,纳米材料和技术逐渐用于解决能源和环境,并取得了很好的效果。纳米半导体材料因具有较好的光催化活性而被广泛用于催化降解水中的污染物。纳米材料的结构形貌和尺寸调控一直吸引着研究者的广泛关注,目的是使材料性能更优异。

纳米三氧化钨是一类重要的半导体材料,有着优良的光学性能。目前,对有关三氧化钨纳米粒子的电学性能、气敏特性及其光催化性能等有较多研究,但纳米三氧化钨处理四环素



抗生素废水的处理还未报道。

发明内容

本发明的目的在于提供一种工艺简单, 合成温度较低的三氧化钨(WO₃)纳米片的制备方法。

本发明采用低温下液相法经水热反应制备出形貌相对均一的三氧化钨(WO₃)纳米片, 其技术方案, 是将稀硝酸溶液与钨酸钠溶液搅拌混合生成钨酸沉淀, 然后经水热法制备 WO₃。

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 10~12% 的稀硝酸 30mL;
- B、称取 0.5~0.6g Na₂WO₄·2H₂O, 加入 5~10mL 去离子水, 搅拌使其混合均匀, 形成 Na₂WO₄·2H₂O 透明溶液;
- C、将所述 Na₂WO₄·2H₂O 透明溶液加入步骤 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 140~200°C 温度下恒温 18~30h, 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, 用去离子水和无水乙醇分别洗涤三次;
- F、将步骤 E 所离心分离后的产物在 60~80°C 空气中干燥 6~12h, 即得到形貌均一的三氧化钨纳米片。

本发明中三氧化钨(WO₃)的结构由 X-射线衍射仪确定, X-射线衍射图中没有其他物质的峰存在, 该图谱表明, 由水热法所制备的三氧化钨(WO₃)为纯相三氧化钨(WO₃), 其与标准三氧化钨(WO₃)卡片(43-1035)相吻合。

场发射扫描电镜(SEM)测试表明, 在室温下, 由水热法制备的三氧化钨(WO₃)纳米片长度约为 300~400nm, 宽度约为 30~50nm, 厚度约为 5~10nm。

本发明的另外一个目的, 是提供所制备的三氧化钨(WO₃)纳米片对于含四环素废水的光降解应用。

三氧化钨(WO₃)纳米片在氙灯光源照射下对四环素的降解实验步骤如下:

光催化活性评价:在 GHX-2 型光化学反应仪(购自扬州大学科技城科技有限公司)中进行, 将浓度为 10mg/L 四环素模拟废水 100mL 加入光催化仪器反应器中, 然后加入经水热反



应制备的三氧化钨光催化剂 0.1g, 在暗室使用磁力搅拌器反应 1 小时, 达到反应吸附平衡后开始取样, 然后开启曝气装置并开氙灯光源, 曝气通入空气目的是保持催化剂处于悬浮或飘浮状态, 氙灯光照过程中每间隔 10min 取样, 离心分离后取上层清液在四环素最大吸收波长 $\lambda_{\max}=357\text{nm}$ 处, 使用 TU-1800 紫外可见分光光度计测定样品吸光度, 并通过公式: $DC=[(AtI-Ai)/AJX]100\%$ 算出光降解率, 其中 AtI 为达到吸附平衡时四环素溶液的吸光度, Ai 为定时取样测定的四环素溶液的吸光度。

本发明所制备的三氧化钨纳米片在氙灯光照 1h 时降解四环素的降解率达到 45.21%。

本发明所用的浓硝酸和 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 都是分析纯, 浓硝酸的质量百分比浓度为 65%。

有益效果

利用简单的水热合成反应所制备的三氧化钨(WO_3), 形貌为片状纳米结构, 该材料具有化学稳定性好等优点。本发明工艺简单, 重现性好, 且所用原材料均为无机化合物, 价廉易得, 成本低, 符合环境友好要求, 由于该方法不需要高温、煅烧之类的前处理, 合成温度较低, 从而减少了能耗和反应成本, 便于批量生产。

具体实施方式

下面结合实施例对本发明进行详细说明, 以使本领域技术人员更好地理解本发明, 但本发明并不局限于以下实施例。

实施例 1

一种三氧化钨(WO_3)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 0.5g $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 加入 5mL 去离子水, 搅拌使其混合均匀, 形成 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot \text{CH}_2\text{O}$ 透明溶液;

C、将该 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot \text{CH}_2\text{O}$ 透明溶液加入步骤 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 140°C 温度下恒温 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 60°C 空气中干燥 6h, 即可得到形貌均一的三氧化钨纳米片。

三氧化钨(WO_3)纳米片在氙灯光源下对四环素的降解实验步骤如下:

光催化活性评价: 在 GHX-2 型光化学反应仪(购自扬州大学科技城科技有限公司)中进行, 将浓度为 10mg/L 四环素模拟废水 100mL 加入光催化仪器反应器中, 然后加入经水热反应制备的三氧化钨光催化剂 0.1g, 在暗室使用磁力搅拌器反应 1 小时, 达到反应吸附平衡后开始取样, 然后开启曝气装置并开氙灯光源, 曝气通入空气目的是保持催化剂处于悬浮



或飘浮状态, 氙灯光照过程中每间隔 10min 取样, 离心分离后取上层清液在四环素最大吸收波长 $\lambda_{\max}=357\text{nm}$ 处, 使用 TU-1800 紫外可见分光光度计测定样品吸光度, 并通过公式: $DC=[(A_t-A_i)/A_i] \times 100\%$ 算出光降解率, 其中 A_t 为达到吸附平衡时四环素溶液的吸光度, A_i 为定时取样测定的四环素溶液的吸光度。

实施例 2

一种三氧化钨(WO_3)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 0.6g $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 加入 10mL 去离子水, 搅拌使其混合均匀, 形成 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 透明溶液;
- C、将该 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 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 200°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, 用去离子水和无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 12h, 即可得到形貌均一的三氧化钨纳米片。

实施例 3

一种三氧化钨(WO_3)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 12% 的稀硝酸 30mL;
- B、称取 0.5g $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 加入 5mL 去离子水, 搅拌使其混合均匀, 形成 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 透明溶液;
- C、将该 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 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 140°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, 用去离子水和无水乙醇分别洗涤三次;
- F、将步骤 E 所离心分离后的产物在 60°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 4

一种三氧化钨(WO_3)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 12% 的稀硝酸 30mL;
- B、称取 0.6g $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 加入 10mL 去离子水, 搅拌使其混合均匀, 形成 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 透明溶液;
- C、将该 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 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 200°C 温度下



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。