

纳米 WO₃/DWCNTs 材料的制备及其光催化性能

黎业生, 赵曼, 张伟波, 尹艳红, 吴子平

(江西理工大学, 江西 赣州 341000)

摘要: 通过液相法制备出钨酸/DWCNTs 和纯钨酸 2 种前驱体, 然后在氮气气氛下焙烧至 700 °C, 保温 2 h, 分别生成了 WO₃/DWCNTs 和 WO₃ 粉末。采用扫描电子显微镜和 X 射线衍射仪对产物的形貌和结构进行表征。在 11 W 可见光的照射下, 分别利用 WO₃/DWCNTs 和 WO₃ 粉末对有机染料亚甲基蓝进行光催化降解反应; 利用紫外-可见分光光度计测定出样品的紫外可见吸收光谱, 通过朗伯比尔定律计算出光催化降解率。当光照时间为 30 min 时, WO₃/DWCNTs 降解率达到 87.50%, 纯 WO₃ 降解率仅为 25.39%。结果表明, DWCNTs 的加入可以有效抑制颗粒的团聚, 减小颗粒尺寸, 增大 WO₃ 的比表面积, 增强 WO₃ 的吸附能力, 显著提高 WO₃ 对亚甲基蓝的光催化降解效率。

关键词: 纳米氧化钨; 碳纳米管; 光催化

中图分类号: TG146.4⁺11

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)07-1836-06

自 1972 年 Fujishima 和 Honda 发表二氧化钛(TiO₂) 电解水的论文以来, 半导体光催化法处理工业废水由于具有消除污染物高效、彻底、没有二次污染等特点, 深受水处理工作者的关注^[1-3]。国内外对半导体 TiO₂ 的应用研究较多^[4-7], 但是 TiO₂ 在利用日光催化脱色染料方面有一定的局限性。TiO₂ 常见的晶型有锐钛相和金红石相, 根据多方报道发现, 锐钛相 TiO₂ 的光催化活性较好, 而金红石相 TiO₂ 光催化能力差, 甚至对某些反应无催化活性。锐钛相 TiO₂ 的能带间隙为 3.2 eV, 只能吸收与之匹配的波长小于 387 nm 的紫外光; 而紫外光在太阳光中所占比例仅 3% 左右, 光能的利用效率低^[8,9]。三氧化钨(WO₃)带隙能约为 2.5 eV, 在波长小于 500 nm 的可见光内有潜在的光催化能力^[10-12]。因此, WO₃ 在有机染料污染水处理方面具有潜在应用前景。

WO₃ 的制备方法^[13-17]很多, 其中液相法是目前采用较为广泛的制备方法。在液相法制备 WO₃ 时, 沉淀生成物团聚较快, 且易附着于反应容器上, 收集时易造成材料浪费; 同时, 该法所制备的前驱体颗粒较大, 易致使后期所得 WO₃ 继承前驱体形貌, 造成颗粒团聚, 影响光能利用率, 达不到预期催化效果。根据 WO₃ 制备过程中所表现出的易团聚、附着特性, 如在液相法制备 WO₃ 的过程中, 引入其它物质作为 WO₃ 载体, 使 WO₃ 在沉淀过程中附着于载体之上, 阻碍颗粒相互团

聚。通过该方法, 可获得颗粒细小、比表面积大的纳米级 WO₃, 能有效提高 WO₃ 的光催化性能^[18-22]。

碳纳米管(CNTs)^[23-27]因其本身的管状结构, 在纳米材料的制备中有着重要的作用^[28-32]。CNTs 化学稳定性高, 比表面积大, 吸附性能良好, 如将 CNTs 作为 WO₃ 载体, 可形成纳米级 CNTs/WO₃ 复合物。复合物中 CNTs 能够吸附溶液中的氧和有机物, 使其在 WO₃ 表面聚集, 从而提高催化剂对有机物的降解率^[33-39]。碳纳米管(CNTs)根据其管壁层数可分为单壁、双壁和多壁 3 种形态。双壁碳纳米管(DWCNTs)内外层间距介于 0.33~0.42 nm 之间, 大于多壁碳纳米管的层间距。由于 DWCNTs 内外层管之间存在较弱的相互作用, 导致其具有独特的能带结构, 表现出独特的电学和光学性能。

1 实验

钨酸钠(Na₂WO₄)、浓盐酸、浓硫酸、乙二醇、亚甲基蓝等试剂均为分析纯级; 双壁碳纳米管(DWCNTs), 其高倍透射电镜形貌如图 1 所示。

取一定量未处理的 DWCNTs, 通过煅烧、酸洗等手段, 将 DWCNTs 中杂质去除, 并使其管壁表面带有羟基等官能团, 提高其亲水性。将处理好的 DWCNTs 干燥、封装, 备用。

取 20 mg 处理后的 DWCNTs 加入到 100 mL 乙二

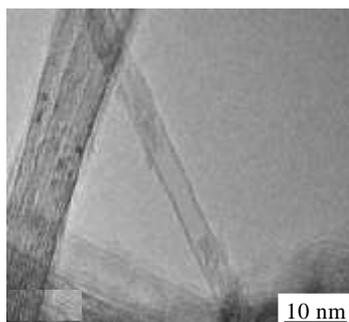


图 1 双壁碳纳米管高分辨透射电镜照片

Fig.1 HRTEM of DWCNTs

醇中形成混合液,将混合溶液放到型号为 SY-800 超声波清洗器中进行超声分散,得到分散均匀的 DWCNTs 乙二醇溶液,备用。

取浓度为 20 g/L Na₂WO₄ 溶液 2 份,各 100 mL,向其中 1 份加入上述 100 mL DWCNTs 乙二醇溶液,另 1 份加入 100 mL 蒸馏水;两份溶液各自在 120 °C 的条件下,边搅拌边滴加 4 mL 浓度为 2 mol/L 的盐酸,搅拌 4 h。抽滤分离,分别用蒸馏水和乙醇洗涤沉淀若干次,真空干燥备用。样品标记为钨酸/DWCNTs 和纯钨酸。

称取一定量的钨酸/DWCNTs 和纯钨酸粉末,分别在氮气气氛 700 °C 下进行煅烧,得到产物分别为 WO₃/DWCNTs、纯 WO₃。

用 X 射线衍射仪测定样品的晶相和结晶度;用扫描电子显微镜观察样品整体形貌;紫外可见漫反射吸收光谱以 BaSO₄ 作参照,在 UV-2550 型(日本岛津)紫外可见分光光度计上获得。

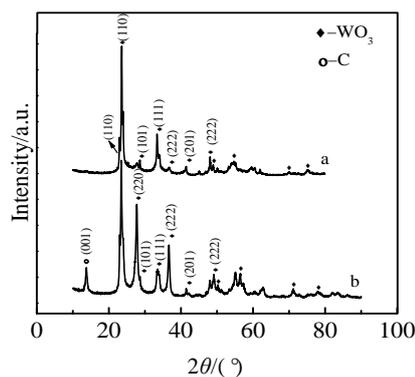
量取 60 mL 200 μL/L 亚甲基蓝、2 mL H₂O₂,称取 50 mg WO₃/DWCNTs (其中 WO₃ 理论含量为 49.34 mg, DWCNTs 理论含量为 0.66 mg),混液;在避光容器中磁力搅拌 0.5 h,达到物理吸附和脱附平衡;之后在 11 W 的日光灯下,边搅拌边降解;间隔一段时间取出 1.5 mL 溶液,离心、分离,取出上层清液,通过紫外可见分光光度计在染料的最大吸收波长下测定其吸光度 A。根据吸光度的变化计算亚甲基蓝的降解率,即降解率 $D=(A_0-A_t)/A_0 \times 100\%$ (D 为降解率, A₀ 为光照前染料溶液的吸光度, A_t 为光照后染料溶液的吸光度),求得降解率。

利用纯 WO₃ 对亚甲基蓝溶液进行降解,过程同上。

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射分析

图 2 为 WO₃ 和 WO₃/DWCNTs 的 XRD 图谱。经

图 2 WO₃ 及 WO₃/DWCNTs 的 XRD 图谱Fig.2 XRD patterns of WO₃ (a) and WO₃/DWCNTs (b)

与 WO₃ 的 JCPD 数据库比较,WO₃ 和 WO₃/DWCNTs 的晶相均为四方晶系 (01-085-0808)。由此可见,DWCNTs 的加入并没有改变 WO₃ 的晶相组成;这是因为 DWCNTs 在制备 WO₃ 过程中仅作为载体,并不参加实验反应。所以,WO₃/DWCNTs 和 WO₃ 的 XRD 图谱基本相同。

取 WO₃ 最强特征衍射峰(110)晶面的半峰宽数据,按照 Scherrer 公式 $d=0.9\lambda/(\beta\cos\theta)$ (其中 λ 为 X 射线的波长(0.154 nm), β 为半峰宽(rad), θ 为布拉格衍射角(°),计算 WO₃ 的平均晶粒尺寸 d ,得到纯 WO₃ 及 WO₃/DWCNTs 中 WO₃ 的平均晶粒尺寸均为 108 nm。WO₃/DWCNTs 的平均粒径大小基本与 SEM 照片中标尺对比所得结果一致,而纯 WO₃ 平均粒径远远小于 SEM 照片中(图 3)所示的颗粒大小,说明纯 WO₃ 团聚严重。再一次证明 DWCNTs 的加入能够有效抑制颗粒的团聚,达到减小颗粒尺寸目的。

2.2 产物扫描电镜形貌分析

图 3a、3b 分别为纯钨酸和钨酸/DWCNTs 的 SEM 形貌照片,图 3c、3d 分别为纯 WO₃ 和 WO₃/DWCNTs 的 SEM 形貌照片。从图 3a 可以看出,纯钨酸的分散性能较差,颗粒团聚较为严重;而复合 DWCNTs 以后(图 3b)的钨酸/DWCNTs 样品颗粒较疏松,有良好分散性能,粒子粒度分布比较均匀,无明显团聚现象,其颗粒尺寸在 100 nm~2 μm 之间。这种情况的发生,可能是因为 DWCNTs 的存在影响了钨酸溶胶分子表面的电荷分布情况,或者由于 DWCNTs 分散在钨酸溶胶分子之间,阻碍了钨酸溶胶分子在水解过程中的团聚现象,从而使钨酸粒子得到极大程度的分散。由图 3c 和 3d 可以看出,纯 WO₃ 和 WO₃/DWCNTs 均继承了其前驱体的形貌状态;由纯钨酸脱水所得 WO₃ 颗粒依然团聚在一起,而由钨酸/DWCNTs 脱水所得的 WO₃/DWCNTs,分散性能好,颗粒细小均匀,比表面

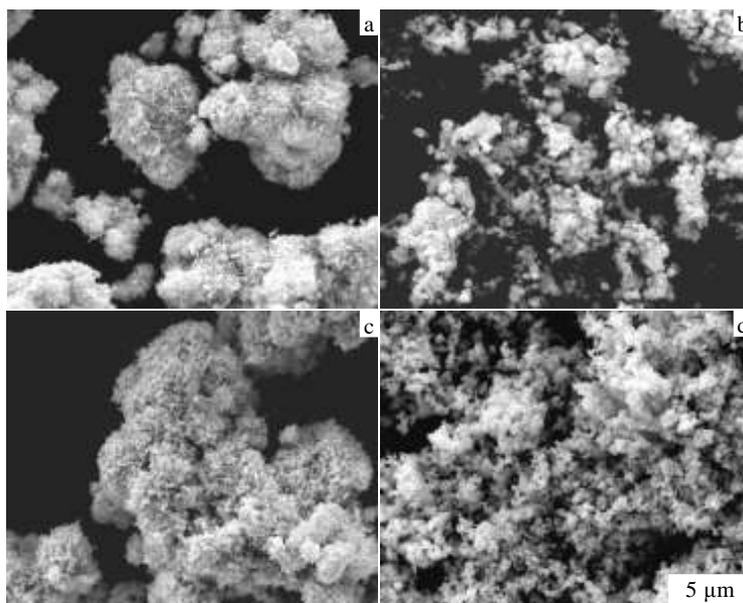


图 3 纯钨酸、钨酸/DWCNTs、纯 WO₃ 及 WO₃/DWCNTs 的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of pure tungstic acid (a), tungstic acid/DWCNTs (b), pure WO₃ (c) and WO₃/DWCNTs (d)

积大，界面自由能高，促进了 WO₃ 的光电活性，在光催化反应时催化剂可以很好的悬浮分散，有利于染料分子的吸附且具有更好的光吸收性。

2.3 紫外-可见漫反射吸收光谱

为了探讨合成产物光生电子跃迁的情况，利用固体紫外可见光谱测量氧化钨的带隙能。

图 4 为纯 WO₃ 和 WO₃/DWCNTs 的紫外光谱。从图 4 可以看出，纯 WO₃ 和 WO₃/DWCNTs 的带边吸收波长分别为 487 和 704 nm，利用公式 $E_g=1240/\lambda$ (λ 是带边吸收波长)可算出各自带隙能分别为 2.55 和 1.76 eV。由于纯 WO₃ 和 WO₃/DWCNTs 的带隙能均小于 3.0 eV，当有一定能量的光照射时，其内部电子很容易跃迁。WO₃/DWCNTs 的带隙能因为 DWCNTs 的引入，形成杂质能级，使得其值仅为 1.76 eV；较低的带隙能

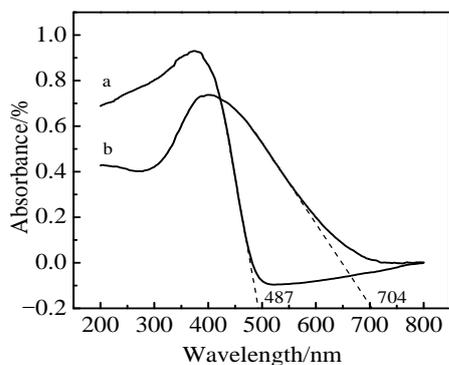


图 4 纯 WO₃ 及 WO₃/DWCNTs 的紫外光谱图

Fig.4 UV spectra of pure WO₃ (a) and WO₃/DWCNTs (b)

说明 WO₃/DWCNTs 具有更好的光催化性能。

2.4 荧光光谱

为了表征光催化剂的光生电子空穴对的重组程度和寿命，对样品进行荧光光谱分析。荧光是物质从激发态失活到低能状态时所产生的辐射。发射强度值高，说明光生电子与空穴复合的速度快，催化活性低；反之，发射强度值低，说明光生电子与空穴复合速度慢，寿命较长，有利于催化活性的提高。图 5 为纯 WO₃、DWCNTs 以及 WO₃/DWCNTs 的荧光发射光谱。由图可以看出纯 WO₃ 的发射光谱主要在 452 ~ 492 nm 的发光带，DWCNTs 的发射光谱主要在 375~468 nm 的发光带。纯 WO₃ 最强发射峰位置在 468 nm，发光强度为 23.98。DWCNTs 最强发射峰位置在 397

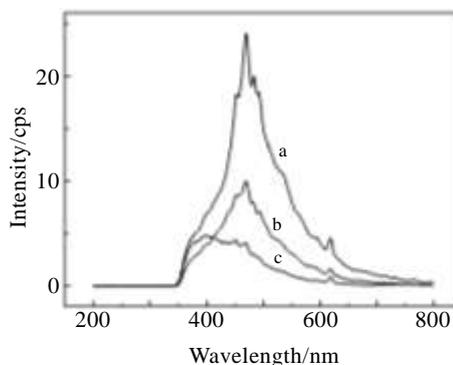


图 5 纯 WO₃、WO₃/DWCNTs 及 DWCNTs 的荧光发射光谱

Fig.5 Fluorescence emission spectra of pure WO₃ (a), WO₃/DWCNTs (b), and DWCNTs (c)

nm, 发蓝紫光, 发光强度为 4.81。图中显示当两者复合时光位置没有发生变化, 而荧光强度变小了, 说明与 DWCNTs 复合可以有效的抑制电子带间跃迁和激子复合, $\text{WO}_3/\text{DWCNTs}$ 的催化活性得到提高。这可能是有两方面原因造成的: 一是因为 WO_3 附着生长在 DWCNTs 上, 二者在接触面上紧密结合, 可以显著抑制 WO_3 的光生电子与空穴的复合; 二是 DWCNTs 由于其特殊结构而具有的弹道传输性能有利于光生电子在整个结构范围内的传输, 光生电子的迁移速度加快, 从而降低其与光生空穴的复合几率和速率, 延长光生电子空穴的寿命。

2.5 光催化性能测试和结果分析

图 6 是亚甲基蓝反应溶液的紫外可见吸收光谱。图中曲线分别表示在 11 W 日光灯照射不同时间时亚甲基蓝溶液的特征吸收谱线。由图 6 可知, 暗处吸附结束时, $\text{WO}_3/\text{DWCNTs}$ 的吸光度为 0.048%, 低于 WO_3 的吸光度 1.213%; 当光照时间为 30 min 时, $\text{WO}_3/\text{DWCNTs}$ 吸光度为 0.006%, 降解率达到 87.50%, 纯 WO_3 吸光度为 0.905%, 降解率仅为 25.39%; 当光

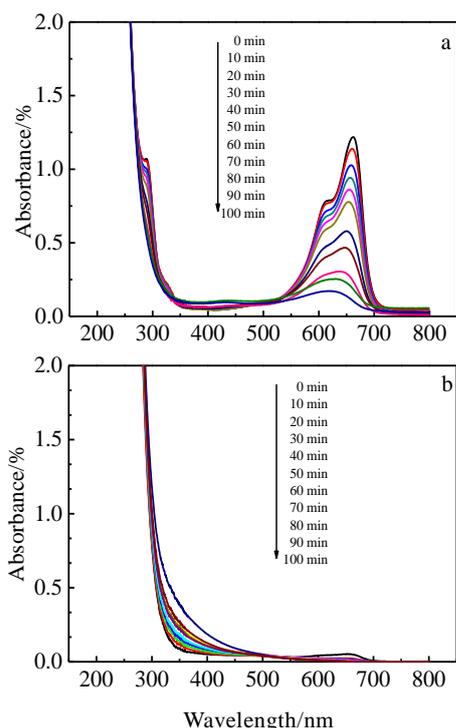


图 6 60 mL 的亚甲基蓝溶液+50 mg 纯 WO_3 +2 mL H_2O_2 的 UV 光谱图及 60 mL 的亚甲基蓝溶液+50 mg 样品 $\text{WO}_3/\text{DWCNTs}$ +2 mL H_2O_2 的 UV 光谱图

Fig.6 UV spectra of 60 mL of methylene blue solution+50 mg of pure WO_3 +2 mL H_2O_2 (a) and the UV spectra of 60 mL of methylene blue solution +50 mg sample of $\text{WO}_3/\text{DWCNTs}$ +2 mL H_2O_2 (b)

照时间 90 min 时, 纯 WO_3 吸光度为 0.176%, 降解率才达到 85.49%。

实验结果表明, DWCNTs 的加入对于催化剂光催化性能有显著提高。 $\text{WO}_3/\text{DWCNTs}$ 中 DWCNTs 对催化剂光催化性能的提高, 可能是几种联合因素共同影响的结果: (1) DWCNTs 的复合致使 WO_3 颗粒高度分散, 显著提高了催化剂的比表面积。比表面积的增大不仅有利于目标降解物及其它活性反应物的吸附, 也使得 WO_3 颗粒充分暴露于光子照射区域, 从而有利于来自光源或悬浮粒子散射的光子的吸收。(2) 相比于纯 WO_3 , DWCNTs 的引入在 WO_3 禁带之间形成杂质能级, 使得复合催化剂的带隙变窄, 从而能有效的吸收可见光, 提高光催化效率。(3) DWCNTs 与 WO_3 2 种材料间在接触面上形成紧密结合, 可以显著抑制 WO_3 的光生电子与空穴的复合从而显著提高其上的有机物的光降解。 DWCNTs 的弹道传输性能有利于光生电子迁移速度加快, 团聚态的 WO_3 不利于光生载流子在存在寿命内迁移至 WO_3 表面参与反应。(4) DWCNTs 作为光敏物质吸收光子并将光生电子迁移至 WO_3 的导带, 触发产生反应活性物种过氧和羟基自由基。 DWCNTs 作为光敏剂向 WO_3 注入电子从而有利于 WO_3 光催化活性, 这在实验中尚缺乏直接证据, 但已有文献工作观察到 CNTs 与 TiO_2 间的电子转移, 并检测到 CNTs 复合后 TiO_2 光电流的提高^[40]。

3 结 论

1) 制备前驱体时, DWCNTs 的加入可以有效抑制钨酸粒子的团聚; 煅烧后, $\text{WO}_3/\text{DWCNTs}$ 复合材料具有更大的比表面积, 提高了 WO_3 界面自由能, 为促进 WO_3 的光电活性提供可能。

2) 黑暗吸附结束时, $\text{WO}_3/\text{DWCNTs}$ 的吸光度为 0.048%, 低于 WO_3 的吸光度 1.213%; 当光照时间为 30 min 时, $\text{WO}_3/\text{DWCNTs}$ 降解率达到 87.50%, 纯 WO_3 降解率仅为 25.39%; 当光照时间 90 min 时, 纯 WO_3 降解率才达到 85.49%。

3) 复合催化剂中 DWCNTs 可通过增加催化剂表面积, 促进反应物种和光子吸收; 形成杂质能级, 窄化 WO_3 能带宽度, 提高催化剂的光吸收能力和催化效率; 加速复合催化剂的电荷传输, 抑制光生载流子的复合; 注入 WO_3 导带电子, 促发活性自由基物种形成。

参考文献 References

- [1] Yin Bo, Wang Jitong, Xu Wei *et al.* *New Carbon Materials*[J], 2013, 28(1): 47
- [2] Li Li(李莉), Lu Lu(路露), Gao Yu(高宇) *et al.* *Rare Metal*

- Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(6): 1282
- [3] Wang Jiamei, Li Can, Zhuang Hong *et al. Food Control*[J], 2014, 34(2): 372
- [4] Luo Shengyun, Yan Bingxi, Shen Jie. *Superlattices and Microstructures*[J], 2013, 75(11): 927
- [5] Zhao Hongsheng(赵宏生), Hu Hongpo(胡红坡), Zhang Kaihong(张凯红) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(10): 1815
- [6] Feng Guangjian(冯光建), Liu Suwen(刘素文), Xiu Zhiliang(修志亮). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2009, 38(1): 185
- [7] Liu Yang(刘阳), Wang Sheng(王晟), Wang Tao(王骥) *et al. Chinese Journal of Catalysis*(催化学报)[J], 2010, 31(4): 485
- [8] Peng Xiang, Fu Jijiang, Zhang Xuming *et al. Nanoscience and Nanotechnology Letters*[J], 2013, 5(12): 1251
- [9] Zhang Xuming, Huo Kaifu, Wang Hairong *et al. Journal of Nanoscience and Nanotechnology*[J], 2011, 11(12): 11 200
- [10] Lcari S A K, Sajjad S, Chen F *et al. Chem Eng J*[J], 2011, 166(3): 906
- [11] Li Eryuan(李二元), Wang Xiufeng(王秀峰). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(S1): 329
- [12] Ke D N, Liu H J, Peng T Y *et al. Materials Letters*[J], 2008, 62(3): 447
- [13] Baeck S H, Jaramillo T, Stucky G D *et al. Nano Lett*[J], 2002, 2(8): 831
- [14] Zhang Xuming, Huo Kaifu, Hu Liangsheng *et al. Nanoscience and Nanotechnology Letters*[J], 2010, 2(1): 51
- [15] Polleux J, Pinna N, Antonietti M *et al. J Am Chem Soc*[J], 2005, 127: 15 595
- [16] Zhang Xuming, Li Limin, Peng Xiang *et al. Electrochimica Acta*[J], 2013, 108: 491
- [17] Klinke C, Hannon J B, Gignac L *et al. J Phys Chem B*[J], 2005, 109(38): 17 787
- [18] Li Fangbai(李芳柏), Gu Guobang(古国榜), Li Xinjun(李新军) *et al. Acta Physico-Chimica Sinica*(物理化学学报)[J], 2000, 16(11): 997
- [19] Fu Yaqin(傅雅琴), Jing Xudong(金旭东), Ni Qingqing(倪庆清) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2010, 39(6): 1075
- [20] Zhou Yang(周阳), Zhu Youqun(褚有群), Liu Weiming(刘委明) *et al. Acta Physico-Chimica Sinica*(物理化学学报)[J], 2013, 29(2): 287
- [21] Bi Dongqin(毕冬琴), Xu Yiming(许宜铭). *Acta Physico-Chimica Sinica*(物理化学学报) [J], 2012, 28(7): 1777
- [22] Wang Junwen(王俊文), Sun Yanping(孙彦平), Zhuang Zhuang(庄壮) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2008, 37(4): 705
- [23] Wang Minwei(王敏炜), Li Fengyi(李凤仪), Peng Niancai(彭年才) *et al. New Carbon Materials*(新型炭材料)[J], 2002, 17(3): 75
- [24] Cheng Qianyi(承倩怡), Zhou Ding(周鼎), Han Baohang(韩宝航) *et al. Chemical Journal of Chinese Universities*(高等学校化学学报)[J], 2011, 32(9): 2062
- [25] Yun S W, Duk Y J, Han I T. *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*[J], 2003(4): 1660
- [26] Liu Xinghui(刘兴辉), Zhu Changchun(朱长纯), Tian Changhui(田昌会) *et al. Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2004, 35(5): 590
- [27] Zhu Yongchun(朱永春), Qian Yitai(钱逸泰). *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*(无机化学学报)[J], 2008, 24(4): 499
- [28] Dong Lianhong(冬连红), Ding Keqiang(丁克强), Cao Meng(曹萌). *Journal of Hebei Normal University, Natural Science*(河北师范大学学报, 自然科学版)[J], 2008, 32(3): 367
- [29] Zhao Xinluo(赵新洛), Yu Liming(郁黎明), Sheng Leimei(盛雷梅) *et al. Journal of Shanghai University, Natural Science*(上海大学学报, 自然科学版) [J], 2011, 17(4): 438
- [30] Chen Yihua(陈壹华). *Carbon Techniques*(炭素技术)[J], 2008, 27(6): 28
- [31] Wu Dehai(吴德海), Zhu Hongwei(朱宏伟), Zhang Xianfeng(张先锋) *et al. Journal of Tsinghua University, Science and Technology*(清华大学学报, 自然科学版)[J], 2003, 43(5): 577
- [32] Guan Lei(关磊). *Materials Review*(材料导报)[J], 2011, 25(3): 114
- [33] Yu Changlin(余长林). *Chinese Journal of Catalysis*(催化学报)[J], 2011, 32(4): 55
- [34] Song Xuchun(宋旭春), Wang Yun(王芸). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2007, 36(S3): 9
- [35] Yin Yanhong(尹艳红), Wu Ziping(吴子平), Yang Jianguo(羊建高). *Nonferrous Metals Science and Engineering*(有色金属科学与工程) [J], 2012, 3(3): 27
- [36] Song Jimei(宋继梅), Hu Chen(胡晨), Song Juan(宋娟) *et al. China Molybdenum Industry*(中国钼业)[J], 2009, 33(3): 22

- [37] Zou Lixia(邹丽霞), Zhong Qin(钟 秦), Liu Qingcheng(刘庆成). *Journal of the Chinese Rare Earth Society*(中国稀土学报)[J], 2005, 23(5): 602
- [38] Song Juanjuan(宋娟娟), Zhao Weiling(赵伟玲), Zhu Baolin(朱宝林) *et al. Chemical Research and Application*(化学研究与应用) [J], 2013, 25(8): 1091
- [39] Song Jimei(宋继梅), Zhang Xiaoxia(张小霞). *Journal of Anhui University, Natural Science*(安徽大学学报, 自然科学版)[J], 2009, (3): 73
- [40] Wu Junming(吴俊明), Yao Junjie(姚俊杰), Yang Hanpei(杨汉培) *et al. Acta Chimica Sinica*(化学学报)[J], 2010, 68(14): 1349

Fabrication of WO₃/DWCNTs Composite Photocatalyst with Enhanced Photocatalytic Activity

Li Yesheng, Zhao Man, Zhang Weibo, Yin Yanhong, Wu Ziping
(Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

Abstract: Two precursors, tungstic acid/DWCNTs and pure tungstic acid, prepared by a liquid phase method, were calcinated at 700 °C for 2 h in nitrogen atmosphere. Therefore, WO₃/DWCNTs and WO₃ powder were obtained. The structure and morphology of as-synthesized products were characterized by powder X-ray diffraction (XRD) and Scanning electron microscope (SEM). The photocatalytic activity of the samples was evaluated by photocatalytic degradation of the methylene blue under visible light (11 W) irradiation. The clear upper layer solution was analyzed by a Milton Roy Spectronic 3000 Array spectrophotometer (New York, USA). The photocatalytic degradation rate of the samples was calculated according to the Lambert Beer's law. Results show that the degradation rate of WO₃/DWCNTs and pure WO₃ is 87.50% and 25.39%, respectively, under photocatalytic degradation for 30 min. As the size of particles decreases, the specific surface area increases, and the adsorption capability of WO₃/DWCNTs is improved; all these effects are ascribed to the addition of DWCNTs. Therefore, the WO₃/DWCNTs composite photocatalyst exhibits much higher photocatalytic activity than pure WO₃.

Key words: WO₃; carbon nanotubes; photocatalysis

Corresponding author: Li Yesheng, Professor, School of Materials Science and Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, P. R. China, Tel: 0086-797-8312078, E-mail: liyesheng@sohu.com