

超声场中蔗糖酯-纳米氧化银制备研究

魏群舒,李坚斌*,陈雨,方坤,欧志枫
(广西大学,广西南宁 530003)

摘要:以硝酸银和氢氧化钠为原料,蔗糖酯(SE)为表面活性剂,利用化学法制备纳米氧化银材料。考察不同功率和作用时间的超声场对纳米氧化银材料形貌和粒径的影响。运用场发射扫描电镜/能谱仪(FESEM/EDS)及X-射线衍射仪(XRD)对样品进行表征。结果表明,在氢氧化钠浓度为 0.008 mol/L、硝酸银浓度为 0.008 mol/L、蔗糖酯质量浓度为 1.6 g/L、反应温度为 70.0℃、超声场功率为 300 W、超声场作用时间为 90 min 时,制得最小粒径为 48.41 nm 且分散性良好的纳米氧化银材料。说明超声场能够有效减小纳米氧化银粒子粒径,提高纳米氧化银颗粒分散性并抑制团聚现象。

关键词:超声场;纳米氧化银;化学沉淀法

中图分类号:TS249.9

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)04-0100-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.04.023

Preparation of sucrose esters-nano silver oxide in ultrasonic field

WEI Qun-shu, LI Jian-bin*, CHEN Yu, FANG Kun, OU Zhi-feng
(Guangxi University, Nanning 530003, China)

Abstract: Nano silver oxide materials are prepared by chemical method with silver nitrate and sodium hydroxide as raw materials, and sucrose esters (SE) as surfactant. The impacts of ultrasonic field with different power and reaction time on the appearance and particle size of nano silver oxide are investigated. The samples are characterized by field emission scanning electron microscope/energy disperse spectroscopy (FESEM/EDS) and X-ray diffractometer (XRD). The results show that the nano silver oxide materials with a minimum particle size of 48.41 nm and good dispersivity are manufactured under the conditions that the concentrations of sodium hydroxide, silver nitrate and sucrose esters are 0.008 mol·L⁻¹, 0.008 mol·L⁻¹ and 1.6 g·L⁻¹ respectively, reaction temperature is at 70.0℃, power of ultrasonic field is 300 W and reaction time in ultrasonic field is 90 min. It illustrates that the ultrasonic field can effectively reduce the particle size of nano silver oxide and improve the dispersivity of nano silver oxide particles and inhibit aggregation.

Key words: ultrasonic field; nano silver oxide; chemical precipitation

银的氧化物以 Ag₂O、AgO、Ag₃O₄、Ag₄O₃、Ag₂O₃ 和 Ag₄O₄ 不同化合物形式存在,其中,Ag₂O 热力学稳定性最佳^[1]。室温下,氧化银通常为简单的立方体结构^[2]。氧化银是 p 型半导体材料,带隙仅为 1.46 eV,是作为光吸收的最理想材料^[3]。氧化银广泛应用于光催化剂、高密度光存储介质、气体传感器、光伏电池、二极管和抗菌涂料等领域^[4-10]。

目前氧化银纳米粒子的合成方法主要有物理法、化学法、生物法和化学改性法等。直接将硝酸银和氢氧化物混合的直接沉淀法是合成氧化银的传统化学方法。Myeong 等^[11]在不借助任何模板的条件下,将硝酸银、吡啶和氢氧化钠进行沉淀反应,以湿化学法制备出不同形态的氧化银微晶,并通过调节 3 种反应物的用量比实现形态可控。Xin 等^[12]通过改变硝酸银、氢氧化钠和氨水的配比,以化学湿法合

成出八面体、立方体等形态各异的氧化银粒子,并发现不同形状氧化银的抗菌效果也不同。Lyu 等^[13]通过控制反应物的摩尔比,成功制成粒径范围 200~300 nm 的多种形状的氧化银粒子。这些方法虽然操作简单,但是由于反应速率太快,对氧化银粒子的尺寸和形状都很难进行控制,制得的产品稳定性和分散性较差。

为了获得稳定的纳米级粒子,在纳米材料的制备过程中引入超声场,辅助纳米材料的制备,这种方法已经成为纳米材料合成的常用手段。超声波的空化效应在液体中营造出一个瞬时的高温、高压微环境,巨大能量的输入为纳米材料晶体的形成和颗粒的均布提供了动力。刘春玲^[14]通过超声预处理法对纳米 SiO₂ 在水中分散稳定性影响因素进行了研究,结果发现,超声波预处理对纳米 SiO₂ 在水中的

收稿日期:2017-09-30

基金项目:国家自然科学基金项目(20864001,31160326);广西科学研究与技术开发项目(桂科能 10100025);2016 广西区特色本科专业建设项目(T3050098001)

作者简介:魏群舒(1993-),女,硕士研究生,研究方向为糖类物质的综合利用,1979359185@qq.com;李坚斌(1970-),女,博士,教授,研究方向为糖类物质的综合利用,通讯联系人,lijb0771@126.com。

分散性有较好的改善效果。Cong Sun 等^[15]在制备 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{T-ZnO}$ 材料时,通过一种超声场/紫外线结合的处理手段,得到粒径小于 50 nm 的产品,且产品的光电化学特性有明显改善。

笔者在化学沉淀法合成纳米氧化银的基础上,以蔗糖酯为表面活性剂,同时引入超声场作为强化传质过程的技术手段,探究超声场功率和超声场作用时间对纳米氧化银粒径大小和形貌的影响。

1 实验

1.1 材料与设备

1.1.1 材料

硝酸银、氢氧化钠,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;蔗糖酯,日本三菱化学食品公司生产;其他试剂均为分析纯。

1.1.2 设备

TLE204E/02 型分析天平,梅特勒-托利多仪器有限公司生产;KQ-500DE 型数控超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司生产;ZS90X 型纳米粒度分析仪,英国马尔文公司生产;D/MAX 2500V 型 X 射线衍射仪,日本理学株式会社生产;SU-8020 型场发射扫描电子显微镜,日立高新技术公司生产;X-MAX80 型能谱仪,英国牛津公司生产。

1.2 实验方法

1.2.1 蔗糖酯-氧化银的制备

蔗糖酯-氢氧化钠混合液置于超声波清洗器中,将 0.008 mol/L 硝酸银溶液缓慢加入到上述蔗糖酯-氢氧化钠混合液中,恒温反应一段时间,待反应结束后,得到蔗糖酯-氧化银的水悬液;将水悬液以 4 500 r/min 离心分离 10 min,用蒸馏水和无水乙醇多次洗涤固体以除去残留的离子和蔗糖酯,洗至中性后将产物置于 65.0℃ 烘箱中干燥 12 h,即可得到粉末^[16]。

1.2.2 纳米氧化银粒径的测定

取一定量蔗糖酯-氧化银的水悬液置于洁净的烧杯中,用蒸馏水稀释至适当浓度后置于纳米粒度分析仪中测定纳米氧化银的粒径。

1.2.3 XRD 分析

将氧化银粉末铺撒于玻璃片凹槽中,使样品覆盖整个凹槽,将样品压平后置于衍射仪中进行扫描,测试粉末的物相和晶体结构。衍射角 2θ 的扫描范围为 10~70°,扫描速度为 10°/min,扫描电压为 40 kV,扫描电流为 100 mA。

1.2.4 FESEM/EDS 分析

沾取少量液体导电胶滴在样品台上,用镊子取微量氧化银粉末撒在液体导电胶中,使样品达到半浸没状态,待液体导电胶干后置于电镜载物台上,观察样品表面形貌,分析元素组成。

2 结果与讨论

2.1 超声场对纳米氧化银粒径的影响

在氢氧化钠浓度为 0.008 mol/L,硝酸银浓度为 0.008 mol/L,蔗糖酯质量浓度为 1.6 g/L,反应温度为 70.0℃,反应时间为 90 min 的条件下,考察超声功率对粒径的影响,如图 1 所示。

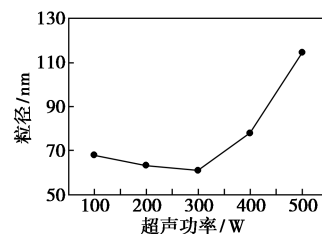


图 1 超声功率对纳米氧化银粒径的影响

从图 1 中可以看出,超声功率对纳米氧化银粒径有显著影响。当超声功率从 100 W 增加至 300 W 时,纳米氧化银的粒径缓慢减小;当超声功率为 300 W 时,纳米氧化银平均粒径约为 50~60 nm,最小值 61.06 nm。这是因为超声空化作用产生的高温高压环境为微小颗粒的形成提供能量,使晶核的生成速率显著提高,而且空化作用产生的高温和气泡能降低晶核表面自由能,有效抑制了晶核的聚结和长大,冲击波和微射流的粉碎作用使沉淀均匀^[17]。若超声功率过大,不但浪费能源,而且造成粒径变大。

在氢氧化钠浓度为 0.008 mol/L,硝酸银浓度为 0.008 mol/L,蔗糖酯质量浓度为 1.6 g/L,反应温度为 70.0℃,超声功率为 300 W 的条件下,考察反应时间对粒径的影响,结果如图 2 所示。

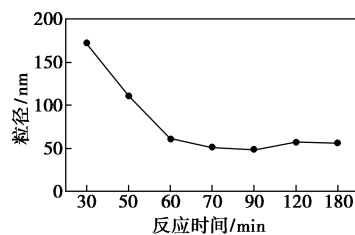


图 2 反应时间对纳米氧化银粒径的影响

从图 2 中可以看出,当反应时间较短时,纳米氧化银的粒径较大,这是由于此时反应不完全,当失去

生长反应最适宜条件后,无法再形成新的晶核,而后续反应只能在原有晶核的基础上二次生长或颗粒间团聚,最终导致粒径增大。随着反应时间的逐渐增长,沉淀反应能够在稳定条件下彻底进行,因此纳米氧化银的粒径也随之逐渐减小。当反应时间为 90 min 时,纳米氧化银粒径为最小值 48.41 nm。但继续增加反应时间对氧化银的粒径的减小无明显影响,反而会增加粒子间碰撞团聚的几率,故反应时间不宜过长。

2.2 XRD 分析

没有超声场作用条件下合成的普通纳米氧化银的 XRD 图谱如图 3 所示。

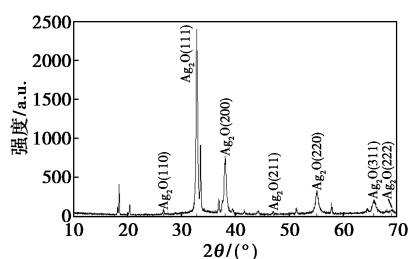
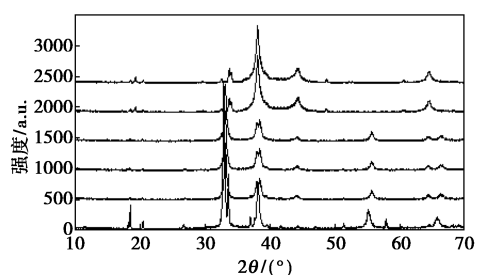


图 3 没有超声场作用条件下合成的纳米氧化银的 XRD 图谱

由图 3 可以看出,在 2θ 为 32.944° 、 38.224° 、 55.093° 以及 65.561° 处均出现很强的衍射峰,分别对应氧化银(111)、(200)、(220)以及(311)晶面。各个衍射峰均与氧化银的 PDF 标准卡 41-1104 吻合,且峰窄而尖,说明合成的氧化银结晶较好,粒径较大。

不同质量浓度蔗糖酯条件下合成的蔗糖酯-氧化银的 XRD 图谱如图 4 所示。



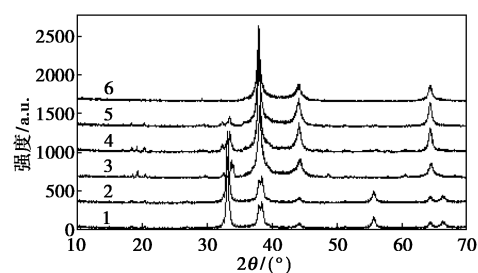
1—0 g/L; 2—1.0 g/L; 3—1.4 g/L; 4—1.6 g/L;
5—1.8 g/L; 6—2.0 g/L

图 4 不同质量浓度蔗糖酯条件下合成的蔗糖酯-氧化银的 XRD 图谱

由图 4 可以看出,当蔗糖酯质量浓度为 0 g/L 时,样品的衍射峰均与氧化银 PDF 标准卡 41-1104 基本匹配,说明该产物为氧化银。当蔗糖酯质量浓度由 1.0 g/L 增大至 1.6 g/L 时,样品的衍射图样出

现些许变化。与氧化银标准卡图样对比发现,对应氧化银(111)和(200)晶面衍射峰的峰高略有降低,并在 44.159° 附近出现不太明显的衍射峰,此处对应单质银的(200)晶面,说明产物中除了氧化银,还含有少量银单质。当蔗糖酯质量浓度为 1.8 g/L 和 2.0 g/L 时,对应氧化银(111)晶面的特征衍射峰渐弱,而对应单质银的(200)晶面的特征衍射峰渐强,说明此时产物为氧化银与单质银的混合物,但是其中银单质的质量分数有所增加。有研究表明,蔗糖酯是在二甲基酰胺等溶剂中经酯交换得到的,经纯化后的蔗糖酯内仍然残留着痕量溶剂分子,在有氢氧化钠的催化作用下,其能充当还原剂将氧化银还原成银^[18]。因此随着蔗糖酯质量浓度的增大,单质银质量分数也逐渐增多。

不同超声功率下合成的蔗糖酯-氧化银的 XRD 图谱如图 5 所示。



1—0 W; 2—100 W; 3—200 W; 4—300 W; 5—400 W; 6—500 W

图 5 不同超声功率下合成的蔗糖酯-氧化银的 XRD 图谱

由图 5 可以看出,当超声功率为 0 W 和 100 W 时,所得样品的衍射峰基本与普通氧化银的衍射峰一致,只是在 44.159° 处出现微弱的衍射峰,其对应单质银的(200)晶面,表明此时单质银的质量分数很少。随着超声功率的增强,对应氧化银(111)晶面的 32.944° 处衍射峰峰高略有降低,而对应单质银(200)晶面的衍射峰峰高略有加强,说明所制样品中单质银的质量分数逐渐增多。当超声功率增强至 400 W 时,对应氧化银(111)晶面的衍射峰已经很弱,而对应单质银(200)晶面的衍射峰越发凸显,可见越来越多的氧化银转变为单质银。当超声功率达到 500 W 时,氧化银的特征衍射峰已经完全消失,样品的衍射图样已经完全与单质银 PDF 标准卡 04-0783 的衍射图样一致,说明此时样品成分完全为银单质。当超声功率较低时,空化效应产生的能量使氧化银成核速率提高。但是,由于超声空化效应产生空化气泡,而空化气泡在爆炸瞬间可以产生高达 5 000 K 甚至 10 000 K 以上的局部高温,这样

的特殊条件足以使无机物在空化气泡内发生化学键断裂、水相燃烧和热分解等化学变化^[19]。当超声功率过大时,空化效应释放的巨大能量使整个反应体系温度迅速升高,此时高温使氧化银受热分解成单质银。因此,随着超声功率的增大,合成产物中单质银的质量分数也增大。

2.3 FESEM/EDS 分析

不同蔗糖酯质量浓度时合成纳米氧化银的场发射扫描电镜图如图6所示。

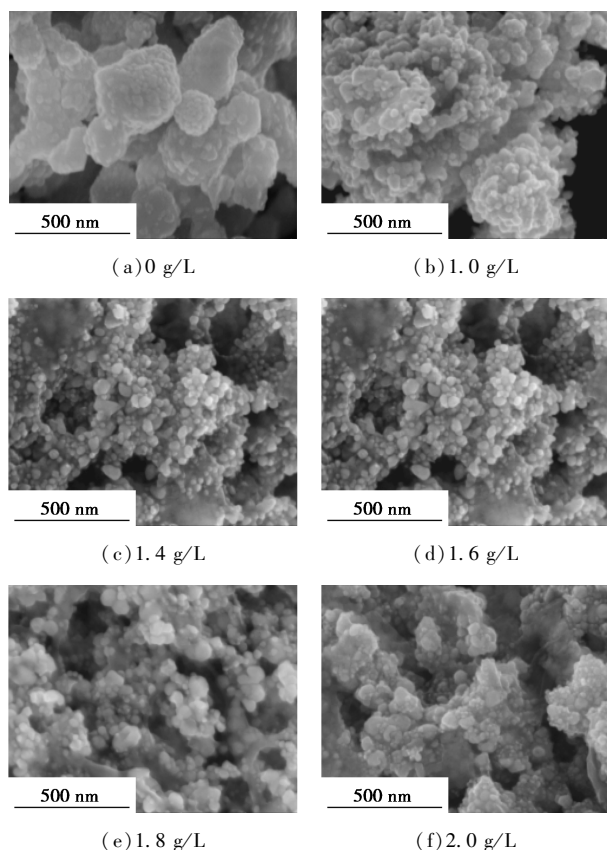


图6 不同蔗糖酯质量浓度时氧化银的电镜图像

从图6中可以看出,不添加蔗糖酯,仅在超声分散作用下合成的氧化银颗粒较大,是由许多细小的颗粒团聚在一起形成的,呈块状结合,无法辨别颗粒形貌。而添加一定量蔗糖酯合成的纳米氧化银的分散较好,颗粒呈不规则球形,这说明蔗糖酯能有效防止粒子的团聚,增加颗粒稳定性,因此得到的氧化银颗粒粒径分布均匀、分散性好。有研究表明,非离子表面活性剂在纳米氧化物表面的吸附机理主要为氢键作用,而吸附后通过产生空间位阻作用来增强纳米颗粒体系的分散性和稳定性^[20]。随着蔗糖酯质量浓度的增加,氧化银颗粒的轮廓逐渐清晰,分布也逐渐均匀。当蔗糖酯质量浓度为1.6 g/L时,氧化银粒子的粒径分布均匀,且粒径较小,平均粒径为

50 nm以下。继续增大蔗糖酯质量浓度,氧化银的团聚现象又明显增加,这是由于过多的蔗糖酯附着于氧化银颗粒表面,在洗涤时无法完全去除残留的蔗糖酯,因此导致团块形成,反而不利于颗粒的分散。

为了得到窄分布的颗粒,在以蔗糖酯为分散剂的同时还辅以超声分散强化传质过程。不同超声功率下合成纳米氧化银的场发射扫描电镜图如图7所示。

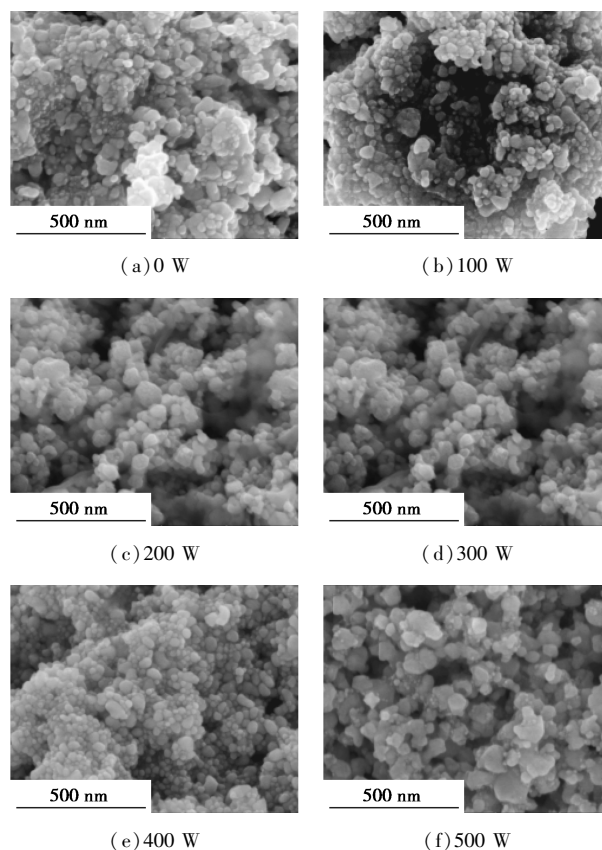


图7 不同超声功率时氧化银的电镜图像

由图7(a)可以看出,氧化银颗粒结块严重,且粒径大小不一。随着超声功率的增大,氧化银颗粒的团聚现象逐渐减少,颗粒感明显增强。超声的空化作用和传统搅拌技术相比更容易实现均匀混合,消除局部浓度不匀,提高沉淀晶核的生成速率,刺激新相的形成,使晶体的生长和颗粒的团聚得到有效的控制^[21-23]。当超声功率逐渐增强至300 W时,氧化银颗粒分散良好,且粒径分布逐渐均一,平均粒径在50 nm以下。由此可见,超声分散可以制备出单分散、规整形貌的纳米颗粒,并且减少了能耗。若继续增大超声功率,尽管颗粒分散性较好,但粒径从几纳米至一百纳米不等,分布十分不均匀,这是由于过高的超声功率对反应体系的温度有很大影响,高温

使得反应速率加快,部分成核粒子迅速生长,导致粒径增大,其次,超声空化产生的剪切力增大,会打碎已经成核的纳米颗粒,导致颗粒残缺或大小不一。

为进一步分析产品的组成,对制得产物进行能谱分析,氧化银的元素分析表和能谱分析图像分别如表 1 和图 8 所示。从表 1、图 8 中可以看出,样品所包含的元素均为 Ag 和 O(C 元素为导电液)。从理论上计算,氧化银的元素质量比与原子百分比应分别为 13.48 和 2.00。根据表 1 中数据进行计算,样品中 Ag 和 O 的元素质量比为 20.78,而原子百分比为 2.99,Ag 元素的质量分数比理论计算值高,说明该样品为氧化银和单质银的混合物。

表 1 氧化银的能谱分析数据

元素	质量分数/%	原子百分比
O	4.59	25.07
Ag	95.41	74.93

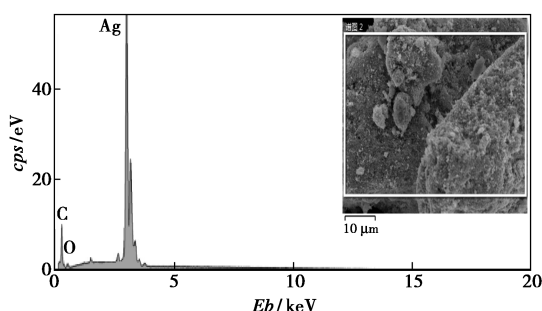


图 8 氧化银的能谱分析图像

3 结论

(1)利用 X 射线衍射仪对氧化银样品进行物相分析,确定其晶体结构,并对其成分进行初步的定性分析。通过对比发现,所合成的样品基本与氧化银标准卡 41-1104 以及单质银标准卡 04-0783 的衍射峰型一致,部分氧化银样品中可能有单质银存在。

(2)在用场发射扫描电镜对氧化银样品的形貌和粒径大小进行观察发现,蔗糖酯的质量浓度以及超声功率对纳米氧化银粒子的粒径大小、分布均匀程度及分散情况都有显著影响,添加适量的蔗糖酯并配合适当的超声功率能使纳米粒子的分散较好,且粒径分布均匀,尺寸也较小,最小的蔗糖酯-纳米氧化银颗粒为 50 nm 以下。通过能谱对氧化银样品的成分进行定量分析发现,不添加蔗糖酯时得到的样品基本为氧化银,而添加蔗糖酯时得到的样品为氧化银与单质银的混合物。

参考文献

- [1] David Tudela. Silver(II) oxide or silver(I , III) oxide[J]. Journal of Chemical Education, 2008, 85: 863-865.
- [2] Pierson J, Rousselot C. Stability of reactively sputtered silver oxide films[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 200: 276-279.
- [3] Jie Wei, Yan Lei, Huimin Jia, et al. Controlled in situ fabrication of Ag₂O/AgO thin films by a dry chemical route at room temperature for hybrid solar cells[J]. Dalton Transactions, 2014, 43: 11333-11338.
- [4] Kiazadeh A, Gomes H L, Rosa da Costa A M, et al. Intrinsic and extrinsic resistive switching in a planar diode based on silver oxide nanoparticles[J]. Thin Solid Films, 2012, 522: 407-411.
- [5] Dellasega D, Casari C S, Vario F, et al. Nanostructured Ag₄O₄ thin films produced by ion beam oxidation of silver[J]. Applied Surface Science, 2013, 266: 161-169.
- [6] Hu Z S, Hung F Y, Chen K J, et al. Recovery of thermal degraded ZnO photodetector by embedding nanosilver oxide nanoparticles[J]. Applied Surface Science, 2013, 279: 31-35.
- [7] Fuji H, Tominaga J, Men L, et al. A near-field recording and readout technology using a metallic probe in an optical disk[J]. Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers, 2000, 39: 980-981.
- [8] Muhsien M A, Hamdan H H. Preparation and characterization of p-Ag₂O/n-Si heterojunction devices produced by rapid thermal oxidation[J]. Energy Procedia, 2012, 18: 300-311.
- [9] Tselepis E, Fortin E. Preparation and photovoltaic properties of anodically grown Ag₂O films[J]. Journal of Materials Science, 1986, 21: 985-988.
- [10] Narayana Reddy P, Hari Prasad Reddy M, Pierson J F, et al. Characterization of silver oxide films formed by reactive RF sputtering at different substrate temperatures[J]. ISRN Optics, 2014, 2014: 1-7.
- [11] Myeong Jin Kim, Young Sik Cho, Seong Hun Park, et al. Facile synthesis and fine morphological tuning of Ag₂O[J]. Crystal Growth & Design, 2012, 12: 4180-4185.
- [12] Wang Xin, Wu Hui-Fang, Kuang Qin, et al. Shape-dependent antibacterial activities of Ag₂O polyhedral particles[J]. Langmuir, 2010, 26(4): 2774-2778.
- [13] Lian Ming Lyu, Wei Ching Wang, Michael H Huang. Synthesis of Ag₂O nanocrystals with systematic shape evolution from cubic to hexapod structures and their surface properties[J]. Chemistry-A European Journal, 2010, 16: 14167-14174.
- [14] 刘春玲, 严芬英, 赵春英, 等. 超声预处理对纳米 SiO₂ 的分散稳定性影响[J]. 电镀与精饰, 2015, 37(8): 32-34.
- [15] Sun C, Fu Y, Wang Q, et al. Ultrafast piezo-photocatalytic degradation of organic pollutions by Ag₂O/tetrapod-ZnO nanostructures under ultrasonic/UV exposure[J]. Rsc Advances, 2016, 6: 87446-87453.
- [16] Hidetaka Noritomi, Naohiro Igari, Kenji Kagitani, et al. Synthesis and size control of silver nanoparticles using reverse micelles of sucrose fatty acid esters[J]. Colloid and Polymer Science, 2010, 288: 887-891.

(下转第 106 页)

实验室自制;正硅酸乙酯(TEOS)、30%过氧化氢(H_2O_2)、正辛烷、乙腈、盐酸,分析纯,成都科龙制药有限公司生产;聚丙二醇 2000,分析纯,上海阿拉丁试剂有限公司生产;二苯并噻吩(DBT),分析纯,上海麦克林生化科技有限公司生产。

利用 micro IM-52 型拉曼光谱仪(蔚海光学仪器有限公司生产)测定催化剂的拉曼光谱;利用 X Pert PRO MPD 型 X 射线衍射仪(荷兰帕纳科公司生产)在 $10 \sim 60^\circ$ 扫描范围内测定催化剂的物相组成;利用 Hitachi-7700(日本日立公司生产)透射电子显微镜在 100 kV 电压下表征催化剂的形貌;利用 SP6890 型(FID 检测器,山东鲁南瑞虹化工仪器有限公司生产)气相色谱仪测定模拟油中的硫质量分数;利用 WQF520 型红外光谱仪(北京瑞利分析仪器有限公司生产)对反应产物进行红外光谱分析。

1.2 WO_3-SiO_2 的制备

按文献[14]中所述的方法制备 $[C_4mim]_3PW_{12}O_{40}$, 再通过溶胶-凝胶法制备 WO_3-SiO_2 。取 0.2 g 聚丙二醇 2000 加入 46.5 mL 浓度为 2 mol/L 的盐酸溶液中,并在 $40^\circ C$ 下恒温搅拌。随后取一定量的 $[C_4mim]_3PW_{12}O_{40}$ 在 $40^\circ C$ 下溶于 5 mL 乙腈中,并将其逐滴加入到盐酸溶液中。 $40^\circ C$ 下搅拌 1 h 后,加入 2.85 mL TEOS 并继续在 $40^\circ C$ 下持续搅拌 24 h。再将反应后的溶液转移进水热反应釜 $90^\circ C$ 下晶化 24 h。冷却后水洗抽滤并在 $60^\circ C$ 下干燥 8 h。将得到的固体在马弗炉中以 $5^\circ C/min$ 的速率升温至 $550^\circ C$ 并焙烧 4 h,即得到不同负载量的 $x-WO_3-SiO_2$ (x 为 W/Si 摩尔比,其中 $x=0.05, 0.1, 0.15$)。

另外,实验中还直接将 $[C_4mim]_3PW_{12}O_{40}$ 在 $550^\circ C$ 下焙烧 4 h 制得纯的 WO_3 进行对比。

1.3 氧化脱硫试验

以 DBT 为目标硫化物,将 0.82 g DBT 溶于 250 mL 正辛烷以配制 $800 \mu g/g$ 的模拟油。在实验过程中,先取 5 mL 模拟油、1 mL 乙腈和一定量的催

化剂加入 10 mL 试管中。预接触 5 min 后加入一定量双氧水,随后在一定温度下进行超声氧化脱硫。反应后取 2 mL 上层油相离心,用气相色谱仪分析其硫质量分数,并计算其脱硫率:

$$\eta = [(C_0 - C_1)/C_0] \times 100\% \quad (1)$$

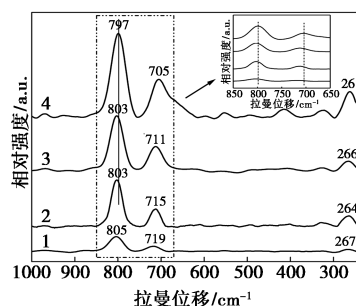
式中: η 为反应脱硫率,%; C_0 为初始模拟油硫质量分数, $\mu g/g$; C_1 为反应后的硫质量分数, $\mu g/g$ 。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

2.1.1 Raman 谱图

不同 W 负载量制备的 WO_3-SiO_2 拉曼光谱图如图 1 所示。



1—0.05- WO_3-SiO_2 ; 2—0.1- WO_3-SiO_2 ;
3—0.15- WO_3-SiO_2 ; 4- WO_3

图 1 催化剂的拉曼光谱图

由图 1 可以看出,该系列催化剂在 261、705、797 cm^{-1} 处出现 3 个明显的 Raman 散射峰。其中 264 cm^{-1} 属于 O—W—O 键的伸缩振动模式,而 712 cm^{-1} 和 803 cm^{-1} 则归属于 O—W—O 键的弯曲振动模式。与纯 WO_3 相比, WO_3-SiO_2 系列催化剂的拉曼位移均向高波数方向移动,这是因为 WO_3 与 SiO_2 在复合过程发生相互作用,使得 W—O 键增强,振动频率发生改变^[15]。

2.1.2 XRD 谱图

不同 W 负载量制备的 WO_3-SiO_2 的 XRD 谱图

(上接第 104 页)

- [17] Eric Guibal, Simon Cambe, Sandrine Bayle, et al. Silver/chitosan/cellulose fibers foam composites: From synthesis to antibacterial properties[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2013, 393: 411-420.
- [18] Huang N M, Lim H N, Radiman S, et al. Sucrose ester micellar-mediated synthesis of Ag nanoparticles and the antibacterial properties [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects, 2010, 353: 69-76.
- [19] 何寿杰,哈静,王云明,等.超声化学在纳米材料制备中的应用[J].化学通报,2008,11:846-850.

- [20] 刘华斌.纳米氧化物颗粒的表面改性及其应用研究[D].长沙:湖南大学,2012.
- [21] 程新峰,付云芝,张小娇.超声法制备纳米材料的研究进展[J].无机盐工业,2010,42(11):1-3.
- [22] Wani I A, Ganguly A, Ahmed J, et al. Silver nanoparticles: Ultrasonic wave assisted synthesis, optical characterization and surface area studies [J]. Materials Letters, 2011, 65(3): 520-522.
- [23] He C, Liu L, Fang Z, et al. Formation and characterization of silver nanoparticles in aqueous solution via ultrasonic irradiation [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2014, 21(2): 542-548. ■