

CuWO₄ 的制备及其光催化性能研究

王靖宇 路彦丽 曾雄丰 王建省*

(华北理工大学材料科学与工程学院,唐山 063210)

摘 要 以 CuSO₄·5H₂O 为铜源,Na₂WO₄ 为钨源,通过改变多种水热反应条件制备出了 CuWO₄ 粉体,利用 X 射线衍射分析(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)等分析手段对样品的形貌结构进行了研究,并以罗丹明 B 作为降解物、可见光作为光源,对产品的光催化性能进行了评价。结果表明,制备 CuWO₄ 纳米粉体材料的适宜条件:pH=4,反应温度为 180℃,反应时间为 12h,铜钨浓度比 Cu²⁺:WO₄²⁻=1:1,产物降解效率可达 97.1%。

关键词 CuWO₄, 纳米粒子, 水热法, 光催化

Preparation and photocatalytic property of CuWO₄ nanoparticle

Wang Jingyu Lu Yanli Zeng Xiongfeng Wang Jiansheng

(College of Material Science and Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210)

Abstract CuWO₄ nanoparticles were prepared by changing various hydrothermal reaction conditions with CuSO₄·5H₂O as copper source and Na₂WO₄ as tungsten source, the morphology and structure of the sample were studied by x-ray diffraction analysis (XRD) and scanning electron microscopy analysis (SEM). the photocatalytic performance of the product was evaluated with rhodamine b as degradation product and visible light as light source. The results showed that the suitable conditions for preparing CuWO₄ nanoparticle material were pH = 4, reaction temperature $T = 180^{\circ}\text{C}$, reaction time $t = 12\text{ h}$, copper-tungsten concentration ratio $\text{Cu}^{2+} : \text{WO}_4^{2-} = 1 : 1$, and the degradation efficiency of the product reached 97.1%.

Key words CuWO₄, nanoparticle, hydrothermal process, photocatalysis

A²⁺WO₄ 型钨酸盐^[1-6]在众多半导体材料中具有举足轻重的地位,在光致发光、光敏催化、微波及 X-ray 探测等领域都扮演着十分重要的角色^[7-10]。迄今为止,钨酸盐中针对 ZnWO₄^[11-13]作为光催化材料的研究比较多,对于 CuWO₄ 作为光催化材料的报道则较为缺乏。CuWO₄ 是一种禁带宽度约为 2.3eV^[14]的间接带隙^[15]n 型半导体材料,可以吸收波长小于 540nm 的可见光,可作为紫外和可见光下催化析氧的光电催化剂;CuWO₄ 用作光阳极材料时,在弱碱性、中性以及酸性条件下不易发生光降解。CuWO₄ 在不同温度下合成,会形成不同的晶型结构:在低于 400℃煅烧时,会形成无定形结构的 CuWO₄·xH₂O;而温度上升至高于 400℃时,则会脱水形成 CuWO₄,为三斜晶系结构。CuWO₄ 的制

备方法^[16-20]主要有高温煅烧法、水热法、共沉淀法、溶液喷雾热解法等。

本实验利用一步水热法,通过改变工艺直接制得 CuWO₄ 纳米粒子,然后采用 X 射线衍射分析(XRD)与扫描电子显微镜(SEM)对产物进行表征,并通过降解罗丹明 B 测试其光催化性能。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

Na₂WO₄(分析纯)、C₁₉H₄₂NBr(分析纯)和 C₂₈H₃₁N₂O₃Cl(分析纯),天津市光复精细化工研究所;CuWO₄·5H₂O(分析纯)、NaOH(分析纯)和 H₂SO₄(分析纯),天津市永大化学试剂有限公司;C₂H₅OH(分析纯),天津市天力化学试剂有限公司。

基金项目:河北省自然科学基金钢铁联合基金(E2015209278);华北理工大学研究生创新项目

作者简介:王靖宇(1994-),男,硕士研究生,主要研究方向为功能材料。

联系人:王建省(1985-),女,博士,讲师,主要研究方向为功能材料。

X-射线衍射仪(XRD,D/MAX2500PC型),日本理学株式会社;场发射扫描电子显微镜(SEM,S-4800型),日本日立公司;多通道光催化反应系统(PCX508型),北京泊菲莱科技有限公司;紫外-可见分光光度计(723N型),上海成光仪器有限公司;电热恒温鼓风干燥箱(DHG-907385-Ⅲ型),上海新苗医疗器械制造有限公司;磁力加热搅拌器(78-1型),丹瑞仪器公司;电子天平(CP114型),奥豪斯仪器有限公司;高速台式离心机(H1850型),湖南湘仪实验室仪器开发有限公司;高压反应釜(YZHR-100型),岩征仪器公司;真空干燥箱(DZF-6030A型),上海一恒科学仪器有限公司;pH计(PHS-3C型),佑科仪器公司。

1.2 样品的制备

使用分析天平称取 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 Na_2WO_4 两种原料,各加入 35mL 去离子水,分别配置一定浓度的药品溶液;再分别加入 0.7g 表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB),于 70°C 下加热搅拌分散均匀,得到澄清溶液;然后将得到的 CuSO_4 和 Na_2WO_4 两种溶液按一定浓度比充分混合,得到蓝色浑浊混合液,调节混合液的 pH,加热搅拌 0.5h;再将混合液快速转移至反应釜中,放入烘箱中一定温度下反应一段时间;然后取出反应沉淀物洗涤,置于 80°C 真空干燥烘箱中干燥 6h,即得到 CuWO_4 产物。

1.3 样品的表征与测试

采用 X-射线衍射仪对样品进行 XRD 测试,测试条件为 Cu K_α 射线,波长 $\lambda = 0.154056\text{nm}$,管电压为 18kV,管电流为 40mA,扫描速度为 $5^\circ/\text{min}$,扫描范围为 $10 \sim 70^\circ$ 。采用场发射扫描电子显微镜测定样品的微观形貌。

利用多通道光催化反应系统和可见分光光度计对样品的光催化性能进行测试。在浓度为 6mg/L 的罗丹明 B 溶液中加入 CuWO_4 粉体形成反应,体系混合均匀后,分装入多通道催化反应系统反应管中,先将反应体系在黑暗中磁力搅拌 30min,使 CuWO_4 与罗丹明 B 溶液充分混合;然后打开 LED 光源(波长范围 $400 \sim 800\text{nm}$)开始进行光催化反应,每隔 30min 用紫外-可见分光光度计测罗丹明 B 在 553nm 处最大吸收峰的吸光度。根据公式(1)计算降解率,并画出降解曲线,曲线中 $0.5 \sim 0\text{h}$ 为暗反应阶段, $0 \sim 3\text{h}$ 为光反应阶段。

$$D = (1 - \frac{A}{A_0}) \times 100\% \quad (1)$$

式中, D 为降解率,%; A_0 与 A 分别为染料暗反应结束后的吸光度及不同时刻染料的吸光度,1。

2 结果与讨论

2.1 不同 pH 制备的 CuWO_4 产物表征与性能测试

利用 0.1mol/L H_2SO_4 溶液和 0.1mol/L NaOH 溶液调整前驱液的 pH,使其 pH 变化范围为 $4 \sim 10$ 。然后对反应产物 CuWO_4 进行 XRD 和 SEM 分析,研究前驱液 pH 对 CuWO_4 结构与形貌的影响。

图 1 为前驱液在 pH 分别为 4、7、10 的条件下反应产物 CuWO_4 的 XRD 谱图,由图可见,不同酸碱度制备的测试样品在 2θ 为 22° 、 29° 、 35° 、 53° 和 63° 附近均有较强的衍射峰,符合标准粉末衍射卡 PDF33-0503,可以认定实验产物为 $\text{CuWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 粉体,属于单斜晶系,黑钨矿结构。比较 35° 主衍射峰,pH=7 时衍射峰的相对强度明显高于 pH=10 产物的衍射强度,pH=4 时的衍射峰又明显高于 pH=7 的产物,表明 pH=4 时产品结晶效果最好;而碱性条件下产物各峰比较平缓,峰高不明显,结晶度较差。

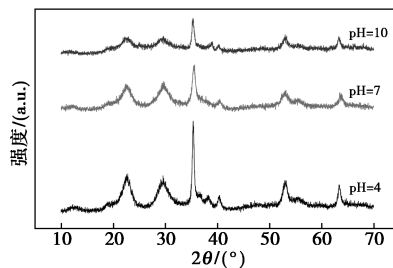


图 1 不同 pH 下制备的 CuWO_4 的 XRD 谱图

图 2 为改变反应酸碱度的条件下产物 CuWO_4 的 SEM 图,由图可见, CuWO_4 晶体团聚程度严重,但继续放大图像显示产品晶粒细小,几何外形特征明显。不同 pH 条件下制得的 CuWO_4 材料具有相似的几何外形,但都形成了明显的团聚现象,其中 pH=7 时产物形成了更大的纳米片,片层间距不明显;相比之下,pH=4 条件下产物的晶粒尺度较小,结晶更均匀,与 XRD 分析结果一致。

结合 XRD 分析与 SEM 分析结果可知,酸性以及中性条件均有利于 CuWO_4 的生成,而酸性条件对 CuWO_4 粉体的均匀程度有着更为有利的影响。主要是因为酸性条件抑制了 Cu^{2+} 的水解,较高的反

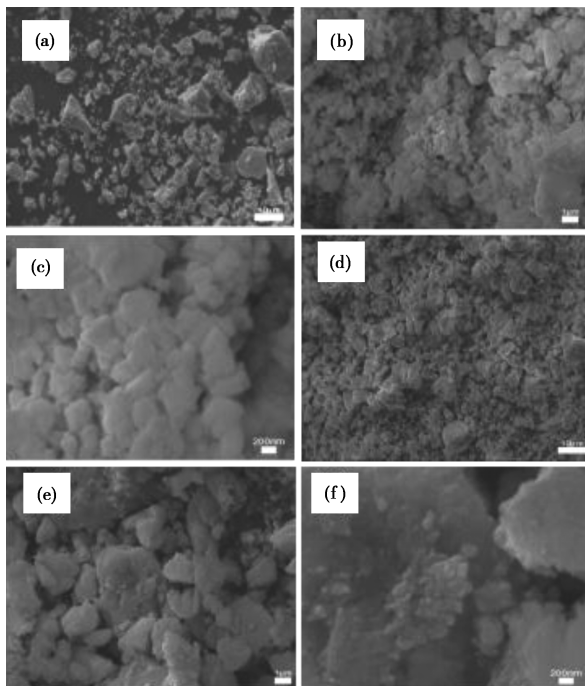


图 2 前驱液 pH=4(a,b,c)和 pH=7(d,e,f)的条件下 CuWO_4 的 SEM 图

[(a) $\times 1000$; (b) $\times 5000$; (c) $\times 20000$; (d) $\times 1000$;
(e) $\times 5000$; (f) $\times 20000$]

应物浓度促进了反应的进行,增加了形核生长过程中晶核的数量,从而抑制了产物晶粒的异常生长。

图 3 为改变前驱液 pH 所制得的 CuWO_4 光催化效果曲线,由图可见,前驱液在 pH=4 的反应条件下得到的 CuWO_4 光催化性能最好, pH=7 条件下的产物催化性能整体优于 pH=10 时的碱性产物,证明反应前驱液制备效果:酸性>中性>碱性。

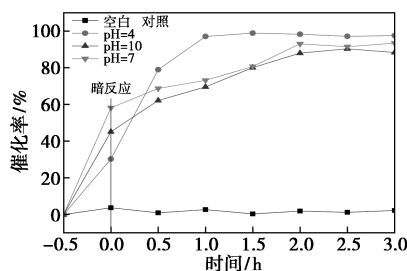


图 3 前驱液不同酸碱度条件下制备的 CuWO_4 产物光催化效果图

2.2 不同反应温度制备的 CuWO_4 产物表征与性能测试

后续实验选择前驱液 pH=4,主要研究不同反应温度下所得产品显微结构与微观形貌的区别。

图 4 为不同反应温度条件下所制得 CuWO_4 产物的 XRD 谱图,由图可见,反应温度为 180℃ 时,

CuWO_4 的各衍射峰峰型尖锐,强度明显较高,结晶良好。这主要是因为反应温度较低时,反应物活性不足,产物不易形成良好的结晶状态;而过高的反应温度会对结晶物形成损伤。综合说明产品结晶效果并不随温度呈线性变化。

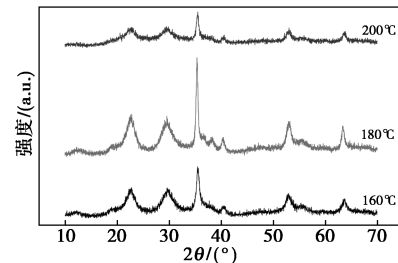


图 4 不同反应温度下 CuWO_4 的 XRD 谱图

图 5 为不同反应温度下产物 CuWO_4 的 SEM 图,由图可见,反应温度为 160℃ 和 180℃ 的条件下,产物 CuWO_4 的晶体形貌相似,微小 CuWO_4 晶体颗粒成团聚状分布,并且尺度较细小,结构中还可可见明显的空隙结构,但 180℃ 时产物的颗粒度更为精细。根据 XRD 和 SEM 两者综合分析确定,180℃ 为制备 CuWO_4 晶体的最佳温度。

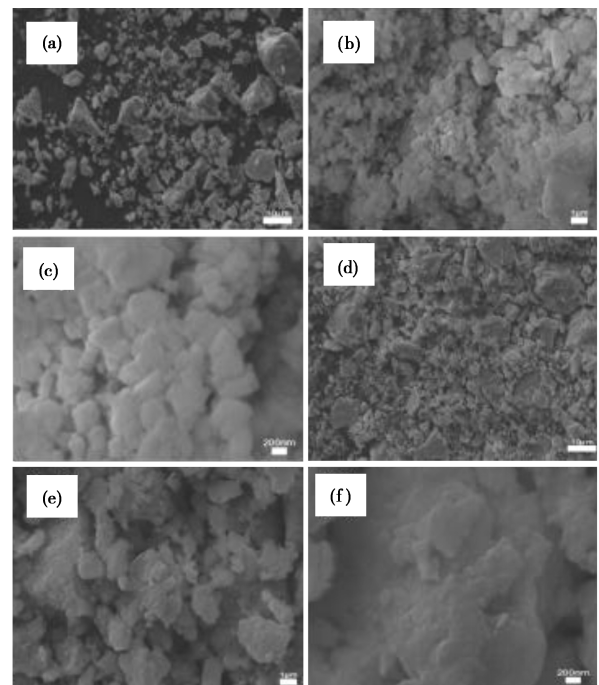


图 5 反应温度分别为 160℃(a,b,c)和 180℃(d,e,f)时 CuWO_4 的 SEM 图

[(a) $\times 1000$; (b) $\times 5000$; (c) $\times 20000$; (d) $\times 1000$;
(e) $\times 5000$; (f) $\times 20000$]

图 6 显示的是不同温度条件下制得的 CuWO_4 光催化效果,由图可见,反应温度为 180℃ 得到的

CuWO_4 曲线最陡,催化效率高,在 1.5h 左右即达到最大催化效果,有效催化时间最短,表明其光催化性能最好。而比较反应温度分别为 160℃ 和 200℃ 的产物催化效果可见,160℃ 下得到的产物最终催化率更高,优于 200℃ 反应条件下的样品,与结构形貌检测结果一致。

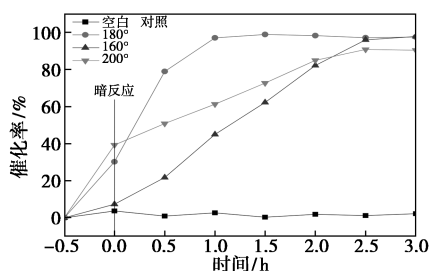


图 6 不同反应温度下 CuWO_4 的光催化效果

2.3 不同反应时间制备的 CuWO_4 产物表征与性能测试

图 7 和图 8 分别为前驱液 $\text{pH}=4$ 、反应温度为 180℃ 时,不同反应时间下产物 CuWO_4 的 XRD 谱图和 SEM 图。由图 7 可见,不同反应时间下产物的衍射峰位置基本相同,这表明 12~20h 的水热时间均能有效制备出所要求的 CuWO_4 ,时间变化并不会引起产品的结构改变。增长反应时间,衍射峰的相对强度开始降低,结晶度下降,这是因为过长的反应时间会使颗粒二次再结晶,引起产品晶粒的不正常长大。图 8 的 SEM 图显示,随着反应时间的增加, CuWO_4 纳米片的片层变大,但均表现出团聚颗粒形态。其中反应时间为 12h[图 8(c)]时,产物片层形状最为规整,尺度最为细小,约 300nm。

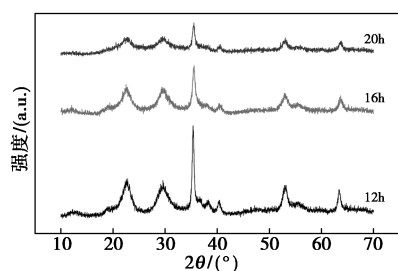


图 7 不同反应时间制得的 CuWO_4 的 XRD 谱图

综合 XRD 和 SEM 图的分析的结果,表明一定时间范围内增加水热反应时间不利于反应产物的结晶与材料细化,反应时间更长出现了明显的片层尺度肿大,所以制备 CuWO_4 纳米晶的时间在 12h 以内为好。

图 9 为不同反应时间下制得的 CuWO_4 光催化效果曲线,由图可见,反应时间为 12h 时,得到的

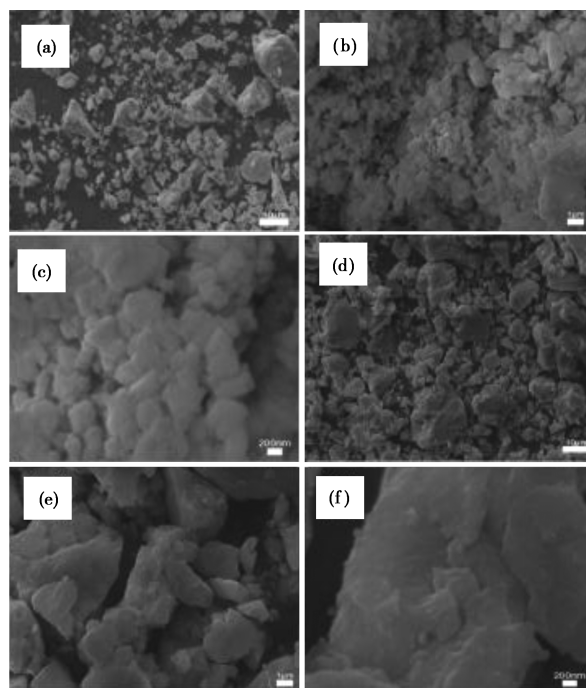


图 8 反应时间分别为 12h(a,b,c)和 16h(d,e,f)的产物 CuWO_4 的 SEM 图

[(a) $\times 1000$; (b) $\times 5000$; (c) $\times 20000$; (d) $\times 1000$;
(e) $\times 5000$; (f) $\times 20000$]

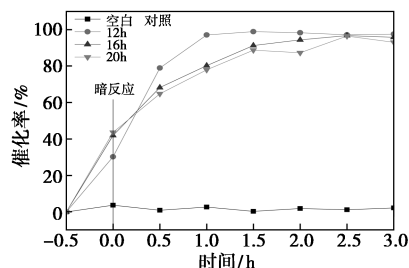


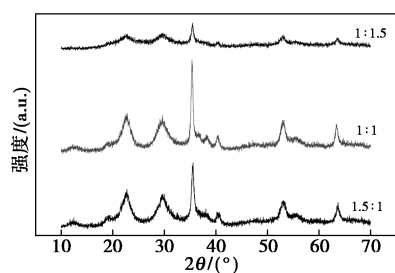
图 9 不同反应时间时产物 CuWO_4 的光催化效果

CuWO_4 光催化性能最好。反应时间分别为 16h 和 20h 时,得到的产物 CuWO_4 催化曲线基本重合,表明 16h 和 20h 时所得产物的催化效率基本相同。

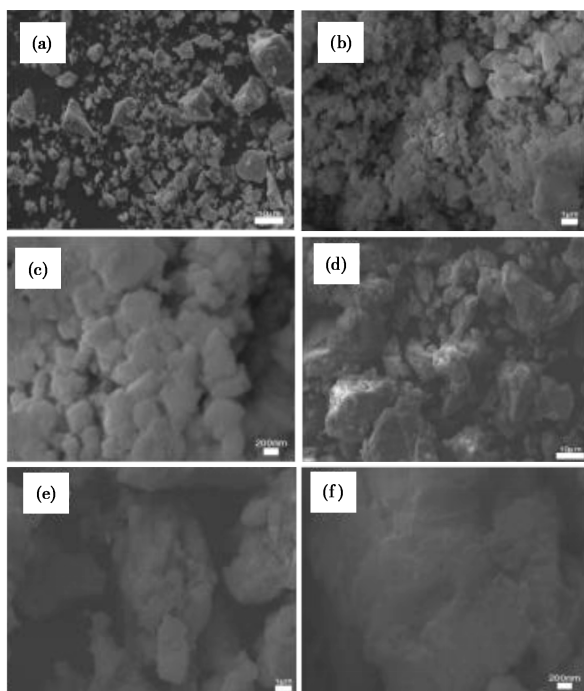
2.4 不同反应物浓度比制备的 CuWO_4 产物表征与性能测试

图 10 为物质浓度 $\text{Cu}^{2+}:\text{WO}_4^{2-}=1:1.5, 1:1, 1.5:1$ 时所制得的产物 CuWO_4 的 XRD 谱图。由图可见,不同反应物比例条件下制得的产物衍射峰位置相同,表示均成功制备出了 CuWO_4 产物。随着 Cu^{2+} 浓度比例的增加,主峰陡峭程度和相对强度都有增高,这说明增加的 Cu^{2+} 有利于提高 CuWO_4 产物的结晶程度。

图 11 为 $\text{Cu}^{2+}:\text{WO}_4^{2-}=1:1, 1:1.5$ 条件下所得产物 CuWO_4 的 SEM 图。由图可见, CuWO_4 纳米

图10 不同浓度比所得的CuWO₄的XRD图

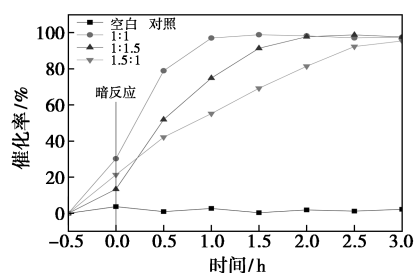
晶体尺度随着Cu²⁺相对浓度的增加变小,由Cu²⁺:WO₄²⁻=1:1.5时的800nm左右减小至Cu²⁺:WO₄²⁻=1:1时的300nm;当WO₄²⁻浓度更高时所得产物变为粒径较大的纳米片。实验结果表明,在条件允许范围内增加Cu²⁺的浓度更有利于细化结晶产物粒子,但Cu²⁺浓度过高时初始结晶过多会引起颗粒团聚,不利于晶粒的细化。

图11 物质浓度Cu²⁺:WO₄²⁻分别为1:1(a、b、c)和1:1.5(d、e、f)时产物CuWO₄的SEM图

[(a)×1000;(b)×5000;(c)×20000;(d)×1000;

(e)×5000;(f)×20000]

图12为不同物质浓度Cu²⁺:WO₄²⁻下产物CuWO₄的光催化效果曲线。由图可见,Cu²⁺与WO₄²⁻相同浓度时得到的CuWO₄光催化性能最好,此时催化效率可达97.1%。比较其他两条催化曲线,暗反应下Cu²⁺浓度低的催化效果较好,光反应下Cu²⁺高的催化效率明显更强,这主要是由催化剂尺寸决定的。

图12 不同物质浓度Cu²⁺:WO₄²⁻时产物CuWO₄的光催化效果

3 结论

主要研究了CuWO₄纳米材料的制备方法,利用XRD、SEM直观地分析了前驱液pH、水热反应温度、反应时间以及反应物浓度等工艺条件对产物结构和形貌的影响,得到了制备CuWO₄纳米粒子的最优条件,最后利用制得的CuWO₄纳米材料对罗丹明B进行了光催化降解,得出以下结论:(1)水热法能有效的制备出纳米尺度的CuWO₄粒子,通过控制水热反应条件,可以成功地得到单斜晶系、黑钨矿结构的CuWO₄材料;(2)水热反应条件对产物形貌具有明显的影响,低pH条件下的产品粒径更小,约为500nm左右,光催化性能更好;过多的增长反应时间能够使产物的片层面积增大,比表面积减小,弱化催化性能;180℃下产物的结晶程度更高;较高浓度的Cu²⁺可以提高CuWO₄的生长速度,得到尺度更小的产品。由此确定了制备CuWO₄纳米粉体材料的适宜条件为pH=4,反应温度180℃,反应时间12h,物质浓度比Cu²⁺:WO₄²⁻=1:1,此时产物降解效率可达97.1%。

参考文献

- [1] 何秀娟.CoWO₄微晶的制备及性能研究[D].西安:陕西科技大学,2015.
- [2] 王梦岑,张淑惠,张伊晗.Bi₂WO₆半导体材料光催化剂研究[J].现代盐化工,2018,45(2):55-56.
- [3] 白羽,曾德彬,刘仁月,等.三维树枝状C/PbWO₄催化剂的制备及其不同染料的光催化降解性能[J].无机化学报,2018,34(4):669-675.
- [4] 张洪雷.水热法制备LiMn_(0.15)Fe_(0.85)PO₄/C及其性能研究[J].当代化工,2017,46(12):2497-2500.
- [5] 于小林,吴显明,丁心雄,等.水热法制备纳米片钛酸锂及其性质研究[J].现代化工,2018,38(2):83-86.
- [6] 李超.钨酸铋纳米复合光催化剂的制备及其应用研究[D].青岛:青岛科技大学,2017.

(下转第202页)