

W₁₈O₄₉@Cu₂O 纳/微米复合材料的制备及其光催化性能

申振广^{1,2}, 彭志坚¹, 钱静雯^{1,2}, 符秀丽²

(1. 中国地质大学, 北京 100083)

(2. 北京邮电大学, 北京 100876)

摘要: 首先用热蒸发方法制备了 W₁₈O₄₉ 纳微米棒, 然后经醋酸铜饱和溶液浸泡后再热处理在 W₁₈O₄₉ 纳微米棒表面负载 Cu₂O 制得了 W₁₈O₄₉@Cu₂O 纳微米复合材料; 采用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、X 射线能谱分析及透射电子显微镜对样品进行分析表征; 最后选用亚甲基蓝溶液作为目标降解物, 模拟污水处理测试材料的光催化性能。结果表明, W₁₈O₄₉ 纳微米棒在饱和醋酸铜溶液中浸泡时间越长, 所得到的催化剂中 Cu₂O 的负载量越多, 且所制备的 W₁₈O₄₉@Cu₂O 的纳微米复合材料相对于纯 W₁₈O₄₉ 纳微米棒, 其光催化效率得到了显著提高。

关键词: W₁₈O₄₉; 纳微米结构; Cu₂O 负载; 光催化

中图分类号: TM283; O643.36

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S1-174-05

随着人类社会的发展, 工业和农业对环境所造成的污染正在加剧, 其中水污染对人类的影响非常严峻, 如何处理水环境污染问题已经成为全社会共同关注的课题。传统的污水处理方式主要有: 吸附法、活性污泥法及生物膜法, 但这些方法普遍存在着效率低、成本高等问题^[1]。而另一方面, 半导体光催化剂具有降解能力强、降解彻底、反应条件温和、催化材料易得等优点, 在水污染治理中有着广阔的应用前景。因此, 开发高效、高可见光活性的催化材料是解决大部分水污染问题的关键。

在过去的几十年里, 许多半导体金属氧化物^[2]、硫化物^[3]、氮氧化物^[4]及石墨碳氮化合物^[5]等被用于水中有机污染物的处理; 其中, 研究最广泛的光催化剂为 TiO₂^[6]。但是, TiO₂ 的禁带较宽 (约 3.2 eV), 只有紫外光才能激发其光催化活性, 其对太阳光 (含紫外光约 4%) 的利用率很低。第 2 个广泛研究的光催化剂是氧化钨, 氧化钨禁带宽度较小 (2.2~2.8 eV), 在近紫外和可见光区具有很强的吸收能力。然而, 由于钨氧化物导带较低导致其光能利用效率较低^[7]。目前, 研究人员常采用金属掺杂^[8]、非金属改性^[9]、半导体复合^[10]等策略来提高钨氧化物的光催化性能。由于铜元素在自然界中储量丰富且其价格相对便宜, 且 Cu₂O 带隙约为 1.8 eV, 对可见光的利用率更高; 其对钨氧化物掺杂受到关注。研究表明, 醋酸铜在 170~309 °C 即分解生成 Cu₂O^[11], 通过对钨氧化物进行醋酸铜溶液处理来实现钨氧化物的 Cu₂O 掺杂将是一种简单易

行的方案。

因此, 本实验首先在真空管式炉中, 在优化工艺条件下, 加热 WO₃ 粉与单质 S 粉制得了 W₁₈O₄₉ 纳微米棒^[2,12], 然后将其进行醋酸铜溶液处理。目的是利用醋酸铜原位热解法制备出 Cu₂O 负载的 W₁₈O₄₉ 纳微米复合材料 (W₁₈O₄₉@Cu₂O 纳微米复合材料), 并研究其对以亚甲基蓝为目标降解物的可见光光催化降解能力。重点研究了 W₁₈O₄₉ 在饱和醋酸铜溶液中搅拌浸渍的时间对所制得 W₁₈O₄₉@Cu₂O 纳微米复合材料的组成、结构和光催化性能的影响。

1 实验

所用的原料全部为商购分析纯粉末。实验首先按照文献[2,12]的方法, 合成了 W₁₈O₄₉ 纳微米材料。优化工艺如下: 先将 1 g WO₃ 粉和 1 g S 粉分别放置在两个氧化铝瓷舟中, 然后将盛有 WO₃ 粉的瓷舟放置在真空管式炉 (SJG-16) 中央加热区, 将盛有 S 粉的瓷舟放置在炉中气流上方距离 WO₃ 粉约 10 cm 的地方。实验开始加热前, 先交替抽真空和通氮气多次, 排除真空管式炉中的残余气体; 加热时, 以 30 °C/min 升温速率加热到 1150 °C, 并保温 1 h, 然后自然冷却到室温; 且整个加热过程在氮气保护下进行, 气流量为 200 cm³/min。最后在盛 WO₃ 粉瓷舟中, 收集到的深紫色粉末状物质即为所用 W₁₈O₄₉ 纳微米棒。

然后, 在室温下将所制备的 W₁₈O₄₉ 粉末放入盛有

收稿日期: 2017-07-17

基金项目: 国家自然科学基金 (11674035, 11274052, 61274015); 高校基本科研业务费专项资金

作者简介: 申振广, 男, 1991 年生, 博士生, 中国地质大学工程技术学院, 北京 100083, 电话: 010-82320255, E-mail: 845141290@qq.com

饱和醋酸铜溶液的烧杯中浸渍, 并分别搅拌 2、4 和 6 h。搅拌结束后, 在管式炉中, 将所得样品粉末在 200 °C 下加热并保温 2 h, 且加热过程在 200 cm³/min 的 Ar 气氛保护下进行。最终得到 $W_{18}O_{49}@Cu_2O$ 纳微米复合材料。

实验所得样品的物相用 D8 Advance X 射线衍射仪 (XRD, Cu K α 辐射, $\lambda=0.15418$ nm, 连续扫描、速率 6 %/min) 进行鉴定。用 JSM-6460LV 扫描电子显微镜 (SEM) 观察样品形貌和进行能谱 (EDX) 分析。用 Tecnai G2 F30 U-TWIN 透射电子显微镜 (TEM) 观察样品微观结构和获取其高分辨像 (HRTEM)。

样品的光催化性能测试所用实验仪器有: XPA 系列光化学反应仪 (光源为 500 W 氙灯), HC-2064 高速离心机和 722s 可见分光光度计。其光催化性能实验步骤如下: 将 50 mg 所制备的 $W_{18}O_{49}@Cu_2O$ 纳微米复合材料粉末放入盛有 50 mL 5 mol/L 的有机染料亚甲基蓝溶液的试管中, 先进行 1 h 的暗处理, 再进行光照处理。在暗处理阶段, 每 15 min 取 2~3 mL 上层清液到离心机的离心管中, 在转速 9000 r/min 下离心 8 min, 然后在亚甲基蓝的最大吸收波长 (664 nm) 下测定所得清液的吸光度。在光照阶段, 在 500 W 氙灯下光照, 每照射 15 min, 同样测一次吸光度。因为亚甲基蓝的吸光度与其浓度成线性关系, 根据 Lambert-Beer 法, 测得的上清液的吸光度即代表没有被吸附或者被光降解的亚甲基蓝的浓度。

2 结果与讨论

2.1 相组成与微观结构

图 1 为所合成 $W_{18}O_{49}$ 纳微米棒样品以及经不同搅拌时间处理后制备的 $W_{18}O_{49}@Cu_2O$ 纳微米复合材料样品的 XRD 图谱。从图中可知, 所合成 $W_{18}O_{49}$ 纳微米棒样品主要成分是单斜相的 $W_{18}O_{49}$, 并含有少量的 WS_2 , 这与文献[2,12]的结果一致。这是因为在高温条件下 S 蒸气能够带走 WO_3 蒸气中的氧原子, 生成了与化学计量比 WO_3 相比呈缺氧状态的钨氧化物 $W_{18}O_{49}$ 。由于局部过度还原, WO_3 会与单质 S 反应生成 WS_2 [2,12]。但是, 经饱和醋酸铜溶液处理后, 在其热解产物中, 仍然只能探测到 $W_{18}O_{49}$ 和少量 WS_2 相。这表明在本实验所设计的醋酸铜处理条件下, 样品中的物相没有发生变化, $W_{18}O_{49}$ 具有一定的稳定性; 而由于掺杂的 Cu_2O 量太少, XRD 未能检出。

图 2a 为实验所合成的 $W_{18}O_{49}$ 纳微米棒样品的典型 SEM 照片。从图中可见, 该样品为直径几百纳米到几微米、长度几十微米的纳微米棒。图 2b~2d 为在饱

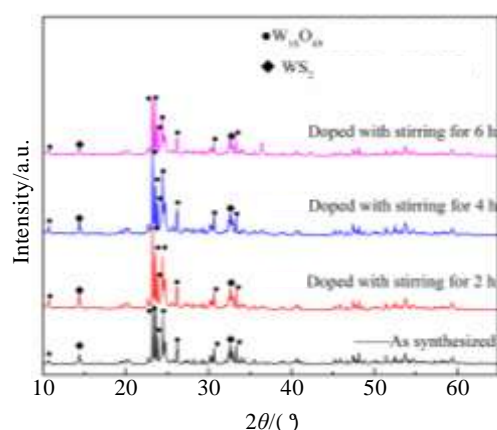


图 1 所制备样品 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of the obtained samples prepared with stirring for different time in cupric acetate solution

和醋酸铜溶液中分别搅拌 2、4 和 6 h 后再热解得到的 $W_{18}O_{49}@Cu_2O$ 纳微米复合材料样品的 SEM 照片。从图中可见, 样品中存在很多碎屑。这是因为样品经过了搅拌处理, 在这个过程中原样品中的 $W_{18}O_{49}$ 纳微米棒被不同程度地破碎。

为了证明 Cu_2O 负载到了 $W_{18}O_{49}$ 纳微米棒上, 首先对所制备的掺杂样品进行了 EDX 分析。图 3 为所合成的 $W_{18}O_{49}$ 纳微米棒在饱和醋酸铜溶液中搅拌浸渍 6 h 后再热解所得样品的二次电子 SEM 照片和相应的元素面分布分析结果。从图中可以清楚地看到, Cu 元素均匀地分布在 $W_{18}O_{49}$ 纳微米棒的表面。而且通过对比发现, 随着 $W_{18}O_{49}$ 纳微米棒在饱和醋酸铜溶液中搅拌浸渍时间由 2 h 增加到 6 h, Cu 元素掺杂量由 1.25% 逐渐增加到 2.27% (质量分数)。然后对所合成的 $W_{18}O_{49}$ 纳微米棒在饱和醋酸铜溶液中搅拌 6 h 后再热解所得到的样品进行了 TEM 分析, 结果见图 4。其中, 插图 a 为 $W_{18}O_{49}$ 纳微米棒的 HRTEM 像, 其晶格条纹间距为 0.378 nm, 对应 $W_{18}O_{49}$ 的 (010) 晶面, 说明 $W_{18}O_{49}$ 纳微米棒沿 (010) 晶面生长, 这和 XRD 结果一致。插图 b 为纳微米棒表面颗粒的 HRTEM 像, 其晶格条纹间距为 0.246 nm, 与 Cu_2O 的 (111) 晶面对应。上述结果表明, 本实验中 $W_{18}O_{49}$ 纳微米棒经饱和醋酸铜溶液搅拌浸渍再热分解处理之后得到的样品为 $W_{18}O_{49}@Cu_2O$ 纳微米复合材料。

2.2 光催化性能

图 5a 为所合成的 $W_{18}O_{49}$ 纳微米材料和不同搅拌时间处理后所制备的 $W_{18}O_{49}@Cu_2O$ 纳微米复合材料光催化降解亚甲基蓝溶液的过程曲线。整个过程包括

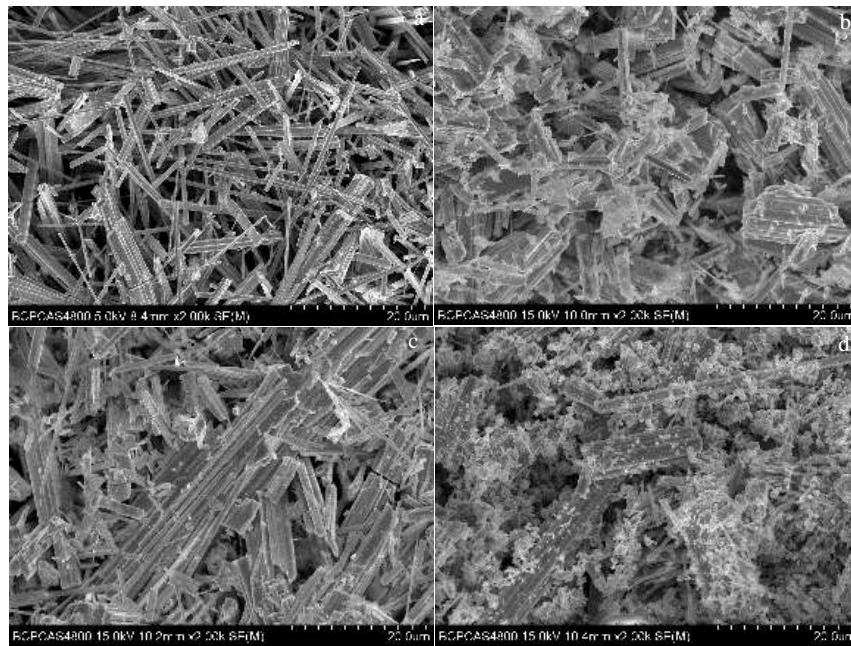


图 2 所制备样品的 SEM 照片

Fig.2 Typical SEM images of the obtained samples: (a) as-synthesized $W_{18}O_{49}$ nano-/micro-structures; the $W_{18}O_{49}@Cu_2O$ composites with stirring in cupric acetate solution for 2 h (b), 4 h (c), and 6 h (d)

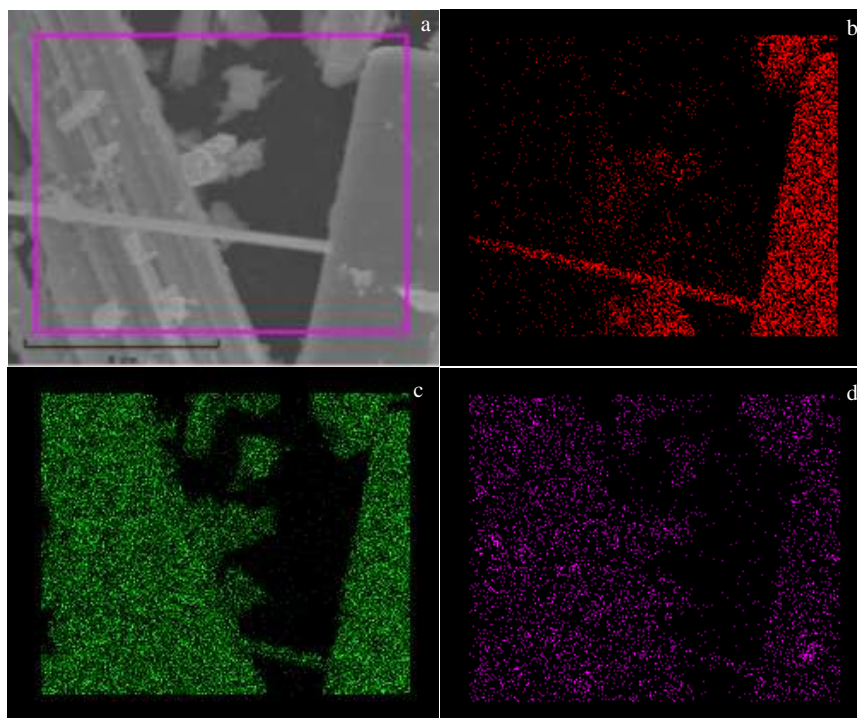


图 3 典型 $W_{18}O_{49}@Cu_2O$ 样品的 SEM 元素面分布分析结果

Fig.3 SEM-mapping results of typical $W_{18}O_{49}@Cu_2O$ composite with stirring in cupric acetate solution for 6 h: (a) SEM image for the scanning area; mapping spectra for O (b), W (c) and Cu (d) elements

暗吸附过程和光催化降解过程。图 5b 为光辐射下各样品相应的 $-\ln(C/C_0)$ 与光辐射时间的关系曲线。

从图 5a 中可知, 经过 1 h 暗处理后, 未掺杂 $W_{18}O_{49}$ 纳微米棒样品对亚甲基蓝的吸附脱色效果更好; Cu_2O

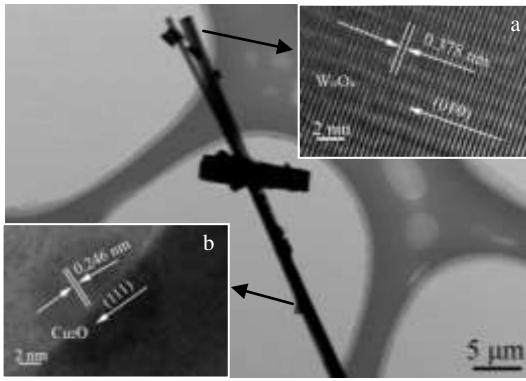


图 4 典型 $W_{18}O_{49}@Cu_2O$ 样品的 TEM 分析结果

Fig.4 TEM analyses of typical $W_{18}O_{49}@Cu_2O$ composite with stirring in cupric acetate solution for 6 h (the inset (a) is HRTEM image taken on the $W_{18}O_{49}$ nano-/micro-structure and inset (b) is from the particles on its surface)

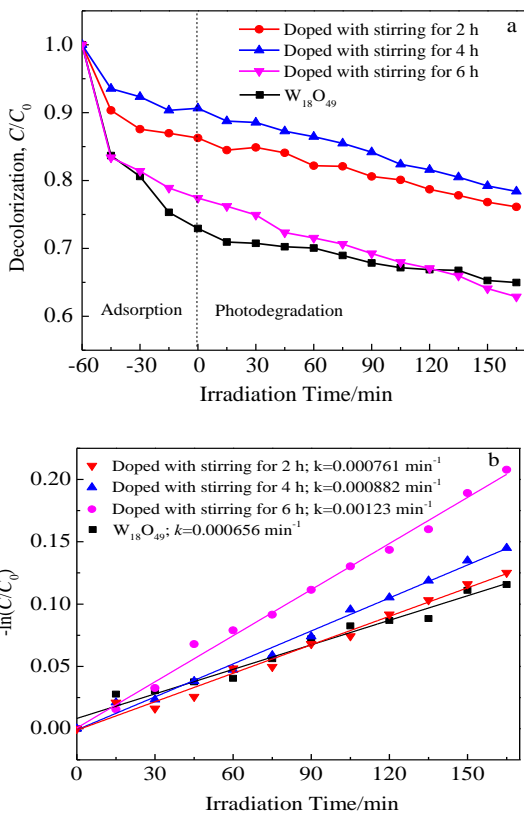


图 5 $W_{18}O_{49}@Cu_2O$ 纳微米结构对亚甲基蓝溶液的脱色效应
Fig.5 Decolorization effects on methylene blue under simulated sunlight irradiation by the $W_{18}O_{49}@Cu_2O$ nano-/micro-structures prepared by stirring for different time (a), and their corresponding $-\ln(C/C_0)$ versus irradiation time plots during the irradiation process (b)

掺杂后, 对亚甲基蓝的吸附脱色能力都有所降低。而由图 5b 可知, 所合成 $W_{18}O_{49}$ 纳微米结构的光催化反应速率常数为 $0.000656 \text{ min}^{-1}$, 而在醋酸铜饱和溶液中分别搅拌浸渍 2、4 和 6 h 后所制备样品, 随着搅拌时间延长, 因 Cu_2O 掺杂量增多, 光催化反应速率常数逐渐增大, 分别为 0.000761 、 0.000882 和 0.00123 min^{-1} , 相对于未掺杂 $W_{18}O_{49}$ 纳微米棒样品的光催化反应速率常数分别增加了 16.0%、34.5% 和 87.5%。

图 6 为所制备 $W_{18}O_{49}@Cu_2O$ 纳微米复合材料对亚甲基蓝溶液的光催化降解机理图。当能量等于或大于禁带宽度的光照射到 $W_{18}O_{49}@Cu_2O$ 纳微米复合材料上时, 会激发生成电子 (e^-) 和空穴 (h^+), 这些 e^- 和 h^+ 迁移到催化剂表面与水、溶解氧等发生反应生成具有强氧化作用的 $\cdot OH$ 并进一步和水中亚甲基蓝发生反应使其最终降解为 CO_2 和 H_2O 等无毒物质。由于缺氧型的 $W_{18}O_{49}$ 在带隙间存在着新的缺陷能级^[12], 而半导体的这种缺陷能级可以提供 e^- 和 h^+ 复合的渠道, 起着“复合中心”的作用, 而 Cu_2O 负载在 $W_{18}O_{49}$ 表面能有效提高 e^- 和 h^+ 的分离效率。此外, Cu_2O 负载也拓宽了光谱响应范围, 从而提高了光催化效率。

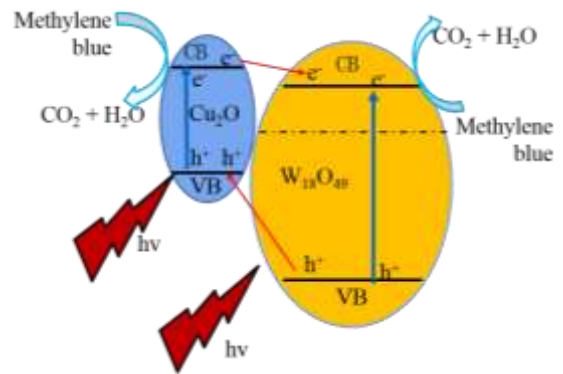


图 6 $W_{18}O_{49}@Cu_2O$ 纳微米结构光催化降解亚甲基蓝的机理
Fig.6 Schematic of the photodegradation mechanism of methylene blue over $W_{18}O_{49}@Cu_2O$ nano-/micro-structures under simulated sunlight irradiation

3 结 论

1) 将缺氧型的 $W_{18}O_{49}$ 纳微米结构置于醋酸铜溶液中搅拌浸渍, 然后在 Ar 气氛、 $200^\circ C$ 下加热 2~6 h, 可以制备出 $W_{18}O_{49}@Cu_2O$ 纳微米复合材料。且浸渍时间越长, 所获得的复合材料中 Cu_2O 含量越高。

2) 所制备 $W_{18}O_{49}@Cu_2O$ 的纳微米复合材料相对于未掺杂 $W_{18}O_{49}$ 纳微米结构, 其光催化效率得到了显著提高。

参考文献 References

- [1] Hidaka H, Asai Y, Zhao J C *et al.* *Journal of Physical Chemistry*[J], 1995, 99(20): 8244
- [2] Qian J W, Zhao Z Y, Shen Z G *et al.* *RSC Advances*[J], 2016, 6(10): 8061
- [3] Zhang J, Yu J G, Zhang Y M *et al.* *Nano Letters*[J], 2011, 11(11): 4774
- [4] Li Q, Xie R C, Shang J K *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2007, 90(4): 3863
- [5] Wang X C, Blechert S, Antonietti M. *ACS Catalysis*[J], 2012, 2(8): 1596
- [6] Szilagyi I M, Forizs B, Rosseler O *et al.* *Journal of Catalysis*[J], 2012, 294(6): 119
- [7] Chang X T, Sun S B, Dong L H *et al.* *Materials Letters*[J], 2012, 83: 133
- [8] Xi G C, Ye J H, Ma Q *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2012, 134: 6508
- [9] Huang H W, Liu K, Chen K *et al.* *Journal of Physical Chemistry C*[J], 2014, 118(26): 14379
- [10] Kim H, Kim J, Kim W *et al.* *Journal of Physical Chemistry* [J], 2011, 115(19): 9797
- [11] Zhang K L, Hong J H, Cao G H *et al.* *Thermochimica Acta*[J], 2005, 437(1/2): 145
- [12] Shen Z G, Zhao Z Y, Qian J W *et al.* *Journal of Material Research*[J], 2016, 31(8): 1065

Preparation and Photocatalytic Performance of $W_{18}O_{49}@Cu_2O$ Nano/micro-structure Composites

Shen Zhenguang^{1,2}, Peng Zhijian¹, Qian Jingwen^{1,2}, Fu Xiuli²

(1. China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

(2. Beijing University of Posts and Telecommunications, Beijing 100876, China)

Abstract: $W_{18}O_{49}$ nano/micro-structures (NMS) were first prepared by evaporating of WO_3 and elemental S powders, and then $W_{18}O_{49}@Cu_2O$ NMS composite was fabricated by dipping the prepared $W_{18}O_{49}$ NMS in saturated cupric acetate solution and thereafter thermal treatment. The prepared $W_{18}O_{49}$ NMS and the finally obtained $W_{18}O_{49}@Cu_2O$ NMS composite were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy and transmission electron microscopy. Finally, the photocatalytic performances of the prepared $W_{18}O_{49}$ NMS and the final $W_{18}O_{49}@Cu_2O$ NMS composite were evaluated by the degradation of methylene blue under simulated sunlight irradiation. It is revealed that a longer dipping time would result in more Cu_2O loaded on the $W_{18}O_{49}$ NMS; and the loading of Cu_2O on $W_{18}O_{49}$ NMS can effectively improve its photocatalytic performance.

Key words: $W_{18}O_{49}$; nano/micro-structure; Cu_2O loading; photocatalysis

Corresponding author: Peng Zhijian, Ph. D., Professor, School of Engineering and Technology, China University of Geosciences, Beijing 100083, P. R. China, Tel: 0086-10-82320255, E-mail: pengzhijian@cugb.edu.cn