

## 棒状 $\text{ZnWO}_4$ 纳米晶的合成及其光催化性能

张晓薇<sup>1</sup>, 曹丽云<sup>1</sup>, 黄剑锋<sup>1</sup>, 刘一军<sup>2</sup>, 李 佳<sup>1</sup>

(1. 陕西科技大学 教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室, 西安 710021; 2. 广东蒙娜丽莎新型材料集团有限公司, 佛山 528211)

**摘 要:** 以  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Zn}(\text{COOCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  为原料, 采用微波水热法, 制备具有光催化性能的黑钨矿型棒状  $\text{ZnWO}_4$  纳米晶。利用 X 射线衍射仪(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、紫外-可见吸收光谱仪(UV-Vis)和光致发光光谱仪(PL)分别对产物的物相、形貌和光学性能进行了表征。结果表明: 采用微波水热法, 产物沿(100)晶面取向生长为棒状结构; 对其光学性能和光催化性能的研究显示, 所制备的  $\text{ZnWO}_4$  具有蓝光发光特性, 其激发峰和发射峰分别为 295 和 460 nm, 其还具有较强的紫外吸收特性; 棒长约为 50~60 nm, (100)取向度为 0.24 的  $\text{ZnWO}_4$  纳米晶具有最佳的光催化性能。

**关 键 词:** 微波水热法;  $\text{ZnWO}_4$ ; 形貌; 光催化性

中图分类号: TB32 文献标识码: A

## Fabrication and Photocatalysis of Rod-like $\text{ZnWO}_4$ Nanocrystallites

ZHANG Xiao-Wei<sup>1</sup>, CAO Li-Yun<sup>1</sup>, HUANG Jian-Feng<sup>1</sup>, Liu Yi-Jun<sup>2</sup>, LI Jia<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Guangdong Monalisa Ceramics Co., Ltd., Foshan 528211, China)

**Abstract:** The Wolframite  $\text{ZnWO}_4$  nanocrystallites were prepared by a facile, template-free microwave hydrothermal method using  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Zn}(\text{COOCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  as starting materials. The phase, morphology and optical properties of as-prepared samples were characterized by X-ray Diffraction (XRD), Transmission Electron Microscope (TEM), UV-Vis absorption spectra (UV-Vis) and photoluminescence spectroscopy (PL). Results indicate that  $\text{ZnWO}_4$  nanocrystallites have a preferential orientation growth along the (100) planes, and the morphology of  $\text{ZnWO}_4$  nanocrystallites change into rodlike structure with the increase of microwave hydrothermal time. An intense blue PL emission with a 460 nm wavelength is observed when the as-prepared  $\text{ZnWO}_4$  nanocrystallites are excited by a 295 nm wavelength, and they show a strong absorption in the ultraviolet region. The  $\text{ZnWO}_4$  nanocrystallites whose orientation degree of (100) planes is 0.24 with the particle sizes of 50–60 nm show the best photocatalytic properties.

**Key words:** microwave hydrothermal method;  $\text{ZnWO}_4$ ; morphology; photocatalysis

含有不同金属的黑钨矿型钨酸盐  $\text{AWO}_4$  (A=Mg, Zn, Mn 和 Fe) 是广泛用于闪烁材料、光导纤维、光致发光物质和催化剂<sup>[1-2]</sup> 的无机功能材料。钨酸锌属于单斜晶系, 是一种具有良好光学性能的材料,

收稿日期: 2012-01-09; 收到修改稿日期: 2012-02-24

基金项目: 国家自然科学基金(51072108); 陕西省教育厅自然科学专项基金(2010JK444); 陕西省教育厅自然科学专项基金(11JK0820); 陕西科技大学研究生创新基金

National Natural Science Foundation of China (51072108); Natural Science Special Projects of Shaanxi Education Department (2010JK444); Natural Science Special Projects of Shaanxi Education Department (11JK0820); The Graduate Innovation Fund of Shaanxi University of Science and Technology

作者简介: 张晓薇(1988-), 女, 硕士研究生. E-mail: zhangxiaoweifish@126.com

通讯作者: 曹丽云, 教授. E-mail: hjfnpu@163.com

$\text{ZnWO}_4$  粉体具有光致发光性和光催化性, 作为光催化剂可以用来对空气和水中的有机污染物(甲醛<sup>[3]</sup>、罗丹明 B<sup>[4]</sup>和孔雀绿<sup>[5]</sup>)进行有效地降解.

20 世纪 90 年代中期以后, 人们对  $\text{ZnWO}_4$  的研究开始逐渐转向微晶和纳米晶领域, 通过水热法<sup>[6-7]</sup>、机械球磨法<sup>[8]</sup>、固体粉末法<sup>[9]</sup>、声化学法<sup>[10]</sup>、共沉淀法<sup>[11]</sup>和溶胶-凝胶法<sup>[12]</sup>等合成出不同形貌的  $\text{ZnWO}_4$  纳米晶, 并尝试实现  $\text{ZnWO}_4$  的可控合成. 棒状  $\text{ZnWO}_4$  纳米晶的制备一般采用水热法. 水热法与其他方法相比较具有一定的优越性, 它不仅合成工艺简单, 而且避免了后期热处理过程, 可以很好地控制棒状  $\text{ZnWO}_4$  纳米晶的形貌, 但它反应时间长, 一般都超过 12 h, 因此实验周期长, 效率低.

为了缩短反应时间, 实现棒状  $\text{ZnWO}_4$  纳米晶的快速合成, 本工作尝试以微波为加热源, 采用微波水热法, 通过对反应体系的控制, 实现  $\text{ZnWO}_4$  纳米晶的快速可控合成并探索光催化性能优异的  $\text{ZnWO}_4$  的合成条件.

## 1 实验

### 1.1 $\text{ZnWO}_4$ 纳米晶的制备

将分析纯的  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Zn}(\text{COOCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  分别溶于去离子水中, 配制 0.2 mol/L 的  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  溶液和  $\text{Zn}(\text{COOCH}_3)_2$  溶液, 各取 20 mL, 将  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  溶液缓慢滴加到  $\text{Zn}(\text{COOCH}_3)_2$  溶液中, 将混合液持续搅拌 30 min.

用 NaOH 和  $\text{HNO}_3$  溶液调节 pH=7.5, 将所得前驱物置于有效容积为 100 mL 的聚四氟乙烯的微波反应釜, 密封, 然后放入 MDS-8 型温压双控微波水热反应仪中, 在 180℃ 反应不同时间(10、20、40、60 和 80 min), 待反应结束后, 自然冷却至室温. 最后, 产物经过去离子水和无水乙醇洗涤数次, 随后置于电热鼓风干燥箱中在 50℃ 下干燥 8 h, 即可得到产物.

### 1.2 表征与测试

产物的物相组成采用日本理学 Rigaku D/max 2200PC 型自动 X 射线衍射仪测定, 测试条件为: 铜靶  $\text{K}\alpha$  射线, X 射线波长  $\lambda=0.154056$  nm(管压 40 kV, 管流 40 mA). 采用日本电子 JEM-3010 高分辨透射电子显微镜(加速电压为 200 kV)观察粉体的微观形貌. 采用美国 PerkinElmer 公司的 Lambda 950 型紫外/可见/近红外光谱仪对样品的紫外吸收光谱进行了测试. 采用美国 PEELS55 型荧光光谱仪, 在室温下, 对样品的荧光光谱进行测试. 采用 721 分光光

度计测定罗丹明 B(RhB)溶液的浓度.

### 1.3 光催化性能测试

利用  $\text{ZnWO}_4$  纳米晶作为光催化剂, 在 500 W 汞灯的照射下, 降解罗丹明 B(RhB)水溶液. 首先配制 200 mL 浓度为  $1.0 \times 10^{-5}$  mol/L 的 RhB 水溶液, 将 0.01 g 的  $\text{ZnWO}_4$  纳米晶直接放入此溶液中, 在光催化之前, 暗反应 30 min, 使其达到吸附平衡, 然后在上海比朗的 BL-GHX-V 光化学反应仪中, 采用 500 W 汞灯照射, 进行光催化反应. 每隔一定时间取样 10 mL, 离心去除悬浮颗粒. 用 RhB 对紫外可见吸收和 RhB 的浓度来表征其光催化性能.

## 2 结果分析与讨论

图 1 为 180℃ 下反应不同时间所制备的  $\text{ZnWO}_4$  纳米晶的 XRD 图谱. 从图中可知, 所有衍射峰符合标准黑钨矿结构(JCPDS 15-0774), 并无其他衍射峰出现, 说明无杂质出现, 并且图中衍射峰尖锐, 所得产物的结晶性良好, 产物为纯相, 随着反应时间的延长, 衍射峰的强度不断增强, 说明产物结晶性能增强. 从图 1 中还可看出, 在微波水热条件下, 仅 10 min 就能合成纯相的  $\text{ZnWO}_4$  纳米晶, 这比其他方法所用的时间大大缩短.

图 2 为 180℃ 下不同反应时间所制备的  $\text{ZnWO}_4$  纳米晶 TEM 照片. 反应初期(10 min)得到的棒状  $\text{ZnWO}_4$  纳米晶长度约为 30~40 nm, 随着反应时间延长(60 min), 纳米棒的长度逐渐增加至 60~80 nm, 而纳米棒直径变化幅度不大, 说明在微波水热反应过程中  $\text{ZnWO}_4$  纳米晶具有择优生长特性.

图 3 为所制备的  $\text{ZnWO}_4$  纳米晶的 TEM 照片,

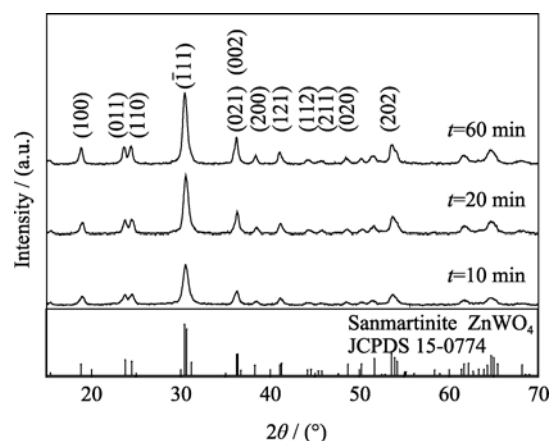


图 1 180℃ 下反应不同时间所制备的  $\text{ZnWO}_4$  纳米晶 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of  $\text{ZnWO}_4$  nanocrystallites prepared at 180℃ for different time

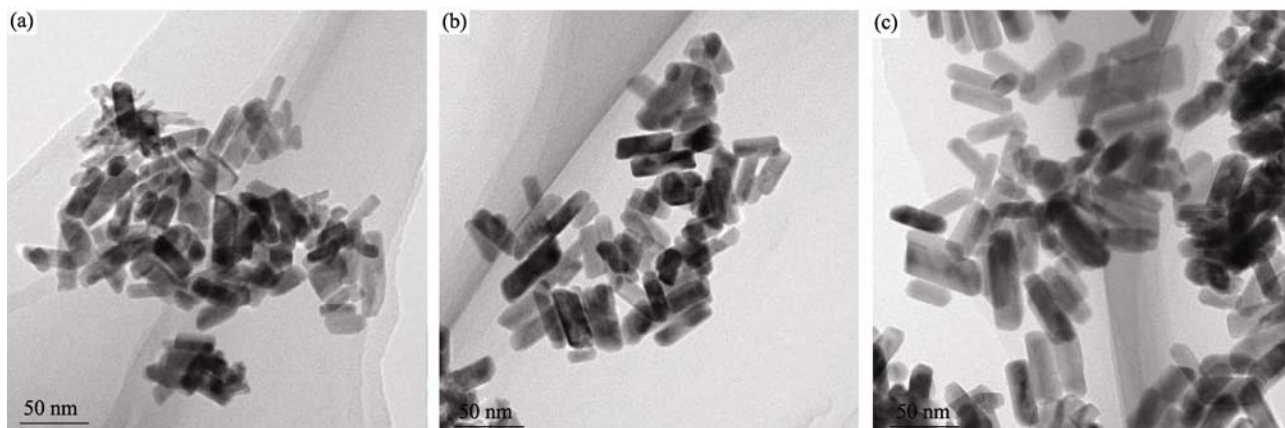
图 2 180℃下不同反应时间所制备的  $\text{ZnWO}_4$  纳米晶 TEM 照片

Fig. 2 TEM images of  $\text{ZnWO}_4$  nanocrystallites prepared at 180℃ for different reaction time  
(a) 10 min; (b) 20 min; (c) 60 min

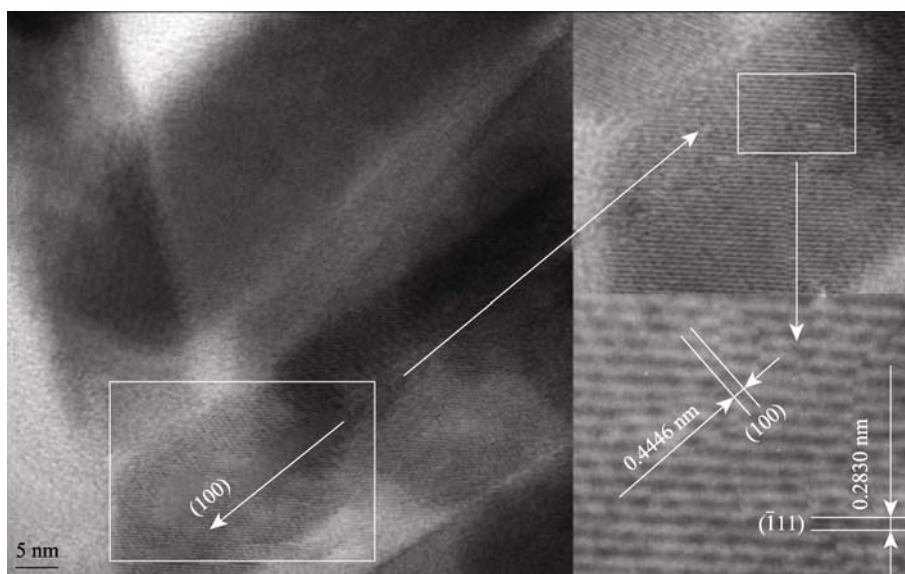
图 3  $\text{ZnWO}_4$  纳米晶的 TEM 照片

Fig.3 TEM images of  $\text{ZnWO}_4$  nanocrystallites  
( $T=180^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=7.5$ ,  $t=60\text{ min}$ )

棒状  $\text{ZnWO}_4$  晶格条纹清晰可见, 晶面间距为 0.4446 和 0.2830 nm 所对应的晶面分别为单斜晶系  $\text{ZnWO}_4$  的(100)面和( $\bar{1}11$ )面, 其中(100)面垂直于  $\text{ZnWO}_4$  纳米棒长轴的晶面, ( $\bar{1}11$ )面为 XRD 图谱中衍射峰强度最高的面。

结合 XRD 数据进一步分析, 如图 4(a)所示, (100)晶面间距  $d_{(100)}$  随微波水热时间的延长而逐渐增加。从图 4(b)中可以看到, 微波水热法中, 随着反应时间的增长,  $I_{(100)}/I_{(\bar{1}11)}$  先减小后增加, 并且实验所得  $I_{(100)}/I_{(\bar{1}11)}$  的值均大于标准卡片中的值 0.22, 说明通过微波水热法制备的  $\text{ZnWO}_4$  纳米棒具有沿(100)方向择优生长的特性。

图 5 为 180℃不同反应时间所制备的  $\text{ZnWO}_4$  纳

米晶的光致发光谱图。从图中可以看出, 通过微波水热法所制备的棒状  $\text{ZnWO}_4$  纳米晶具有较强的光致发光特性,  $\text{ZnWO}_4$  纳米晶的激发峰和发射峰强度随反应时间的延长, 而且有所增强, 激发波长和发射波长为 295 及 460 nm 左右, 分别位于紫外光区及可见光蓝紫色光区。

图 6 为 180℃不同反应时间所制备的  $\text{ZnWO}_4$  纳米晶对 RhB 溶液的光催化降解随时间的变化图。反应时间为 20 min 时所制备的  $\text{ZnWO}_4$  纳米晶的光催化效率最高, 结合 XRD 和 TEM 分析可知, 在棒长约为 50~60 nm, (100)取向度为 0.24 情况下的  $\text{ZnWO}_4$  纳米晶的光催化性能是最佳的, 这说明适当控制反应时间能控制其结构, 进一步控制其光催化性能。图 7 为  $\text{pH}=7.5$ , 180℃反应 20 min 合成的

$\text{ZnWO}_4$  纳米晶对 RhB 溶液的紫外-可见吸收光谱的影响图, 从图中可以看出, 光催化反应 15 min, 就有 60% 左右的 RhB 被降解, 至 165 min 时, 100% 的 RhB 被降解. 这说明所制备的  $\text{ZnWO}_4$  纳米晶具有较好的光催化性能.

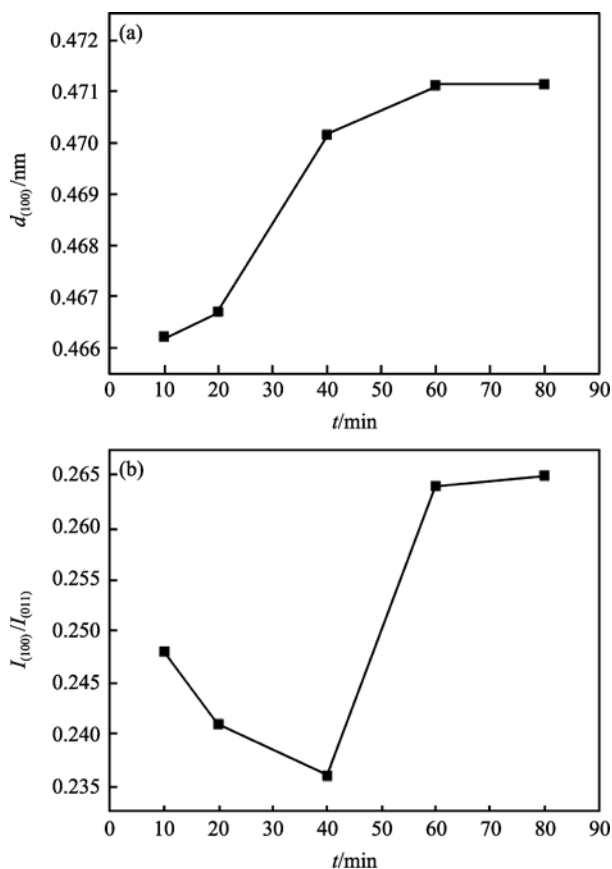


图 4 180°C 下不同反应时间制备的  $\text{ZnWO}_4$  纳米晶的  $d_{(100)}$  (a) 及  $I_{(100)}/I_{(111)}$  (b) 随反应时间的变化

Fig. 4 Change of  $d_{(100)}$  (a) and  $I_{(100)}/I_{(111)}$  (b) of  $\text{ZnWO}_4$  nanocrystallites prepared at 180°C as function of reaction time

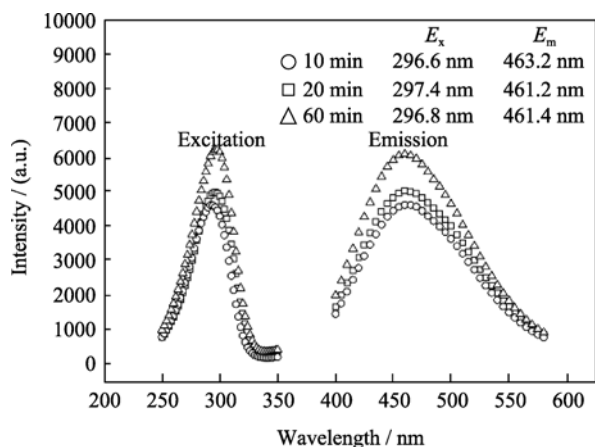


图 5 180°C 不同反应时间所制备的  $\text{ZnWO}_4$  纳米晶的光致发光谱图

Fig. 5 PL spectra of the as-prepared  $\text{ZnWO}_4$  nanocrystallites synthesized at 180°C for different time

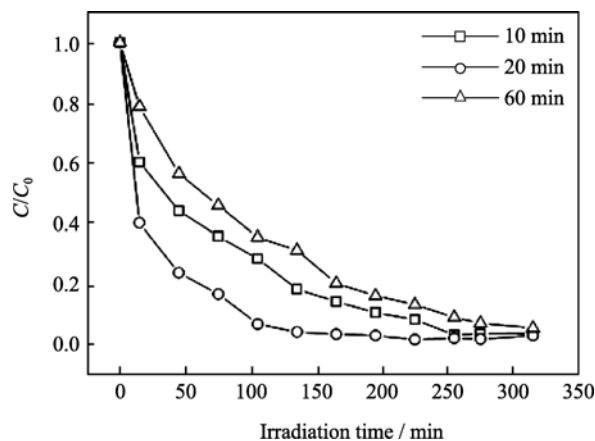


图 6 以 180°C 不同反应时间所制备的  $\text{ZnWO}_4$  纳米晶为催化剂对 RhB 溶液浓度的影响

Fig. 6 Effects of concentration of RhB solution on the as-prepared  $\text{ZnWO}_4$  nanocrystallites catalyzer synthesized for different time

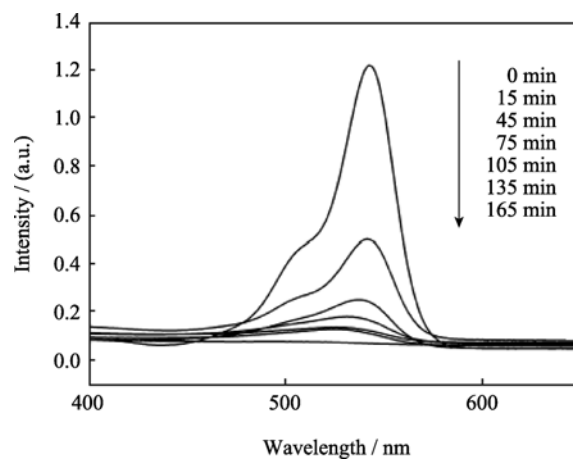


图 7  $\text{ZnWO}_4$  纳米晶作为催化剂对 RhB 溶液的紫外-可见吸收光谱的影响

Fig. 7 UV-Vis absorption spectra of RhB solution at different irradiation time using  $\text{ZnWO}_4$  nanocrystallites as catalyst

图 8 为 180°C 不同反应时间所制备的  $\text{ZnWO}_4$  纳米晶的紫外-可见吸收光谱. 光催化反应速率与  $(I_a\phi)^n$  成正比 ( $n=1/2$  高光度,  $n=1$  低光度), 其中  $I_a$  是光催化每秒吸收的光数,  $\phi$  是带宽转移的效率<sup>[13]</sup>. 由此可得到, 随着反应时间延长到 60 min, 产物的紫外吸收强度  $I_a$  减弱, 说明光催化效率也随着减弱, 这与图 6 的结果是一致的.

在反应初期, 产物结晶性差, 晶体结构中缺陷较多, 使受紫外光激发产生的电子和空穴的复合率提高, 所以微波水热反应时间为 10 min 的产物比反应时间为 20 min 的产物的光催化效率低; 而微波水热反应时间从 20 min 增加到 60 min, 产物的光催化效率逐渐降低, 是由于反应时间增加, 产物的结晶性能提高, 纳米晶的尺寸也随反应时间的延长而增

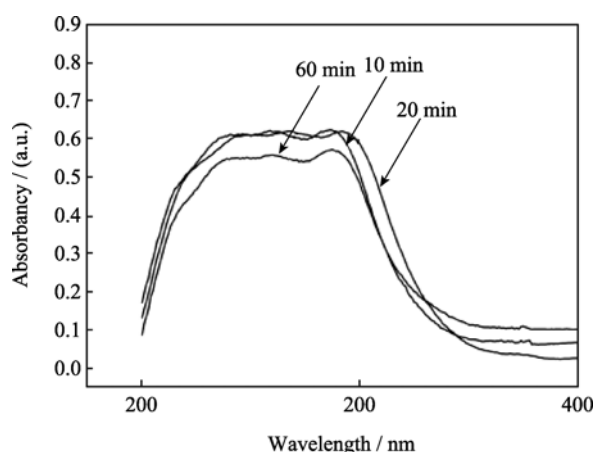


图 8 不同反应时间所制备的  $\text{ZnWO}_4$  纳米晶的紫外-可见吸收光谱

Fig. 8 UV-Vis absorption spectra of  $\text{ZnWO}_4$  nanocrystallites prepared at different reaction time

大, 从而使由激发产生的电子和空穴向晶体表面迁移的距离增长, 迁移过程中电子空穴复合率提高, 从而导致光催化效率降低。

### 3 结论

以  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Zn}(\text{COOCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  为原料, 采用微波水热法, 可以快速合成具有光催化性的棒状  $\text{ZnWO}_4$  纳米晶。随反应时间延长,  $\text{ZnWO}_4$  纳米晶结晶性能逐渐提高, 尺寸增大, 沿(100)晶面取向生长。光谱研究表明, 所制备的  $\text{ZnWO}_4$  纳米晶具有较强的紫外吸收特性, 其激发峰为 295 nm, 发射峰为 460 nm, 具有蓝光发光特性。光催化性能研究表明, 微波水热反应仅 20 min 时所制备的  $\text{ZnWO}_4$  纳米晶具有较好的光催化性能, 经 165 nm 光催化反应可完全降解 RhB。

### 参考文献:

- [1] YANG Kui-Sheng, BAI Xu, GAO Yan-Min, *et al.* Preparation and luminescence property of  $\text{ZnWO}_4$ :  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  nanorods. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2010, **26**(6): 1078–1082.
- [2] CAO Guang-Sheng, JI Jia-Xu, WANG Hong-Wei, *et al.* Synthesis and photoluminescence properties of  $\text{Cd}^{2+}$ -doped  $\text{ZnWO}_4$  nanorods.

*Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2009, **25**(7): 1217–1220.

- [3] ZHANG Li-Wu, ZHU Yong-Fa. Novel visible-light-active tungstate and molybdate photocatalystso. *Material China*, 2010, **29**(1): 45–53.
- [4] XIANG Qun, XU Jia-Qiang, SHI Li-Yi. Influence of Hydrothermal conditions on the Luminescence and Photocatalytic properties of Zinc tungstate nanorods. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2008, **36**(9): 1304–1309.
- [5] Mancheva M, Iordanova R, Dimitriev Y. Mechanochemical synthesis of nanocrystalline  $\text{ZnWO}_4$  at room temperature. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, **509**(1): 15–20.
- [6] WANG Ling-Ling. Hydrothermal Synthesis and Photoluminescent properties of zinc tungstate nanostructures. *Journal of Shanghai Second Polytechnic University*, 2009, **26**(2): 99–104.
- [7] SONG Xu-Chun, YANG E, ZHENG Yi-Fan, *et al.* Effects of preparation conditions on the morphology and photoluminescence of  $\text{ZnWO}_4$  nanocrystals. *Acta Phys. Chim. Sin.*, 2007, **23**(7): 1123–1126.
- [8] Aaron Dodd, Allan McKinley, Takuya Tsuzuki, *et al.* Mechanochemical synthesis of nanoparticulate  $\text{ZnO-ZnWO}_4$  powders and their photocatalytic activity. *Journal of the European Ceramic Society*, 2009, **29**(1): 139–144.
- [9] Yoon Sung Hun, Kim Dong-Wan, Cho Seo-Yong, *et al.* Investigation of the relations between structure and microwave dielectric properties of divalent metal tungstate compounds. *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, **26**(10/11): 2051–2054.
- [10] Yu Changlin, Yu Jimmy C. Sonochemical fabrication, characterization and photocatalytic properties of  $\text{Ag/ZnWO}_4$  nanorod catalyst. *Materials Science and Engineering B*, 2009, **164**(1): 16–22.
- [11] Aleksandr Kalinko, Alexey Kotlov, Alexei Kuzmin. Electronic excitations in  $\text{ZnWO}_4$  and  $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{WO}_4$  ( $x=0.1-0.9$ ) using VUV synchrotron radiation. *Central European Journal of Physics*, 2011, **9**(2): 432–437.
- [12] Tian Yun-Fei, Xiao Ding-Quan, Yu Ping, *et al.* Research on Sol-Gel preparation of zinc tungstate thin films and powders. *Piezoelectrics & Acousto-optics*, 2008, **30**: 76–78.
- [13] Chen Shao-Hua, Sun Si-Xiu, Sun Hong-Gang, *et al.* Experimental and theoretical studies on the enhanced photocatalytic activity of  $\text{ZnWO}_4$  nanorods by fluorine doping. *Journal of Physical and Chemistry C*, 2010, **114**(17): 7680–7688.