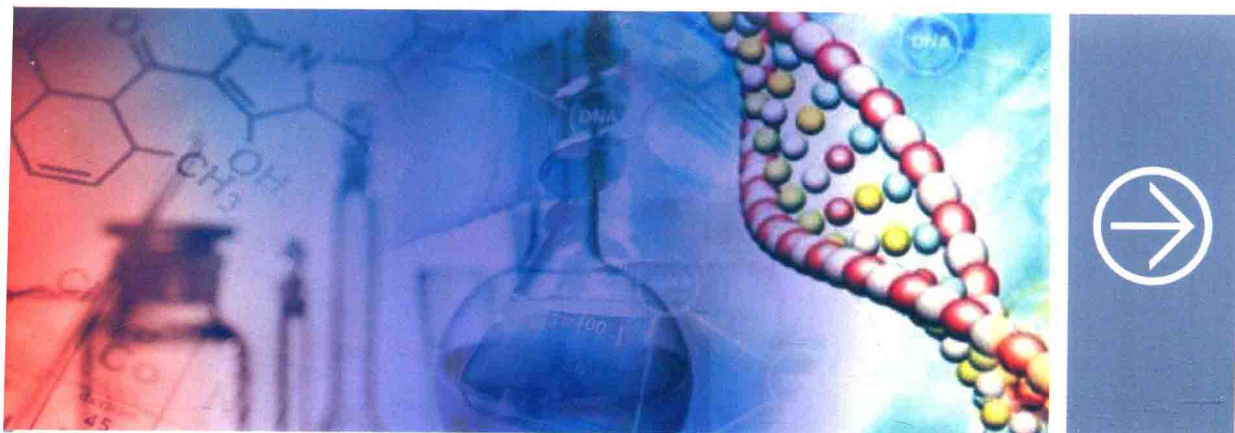


学术研究专著

· 材料科学与工程



钨酸盐纳米材料的湿化学合成 及光催化性能

曹丽云 黄剑锋 赵肖肖 等 © 著

WUSUANYAN NAMI CAILIAO DE
SHIHUAXUE HECHENG
JI GUANGCUIHUA XINGNENG

西北工业大学出版社

学术研究专著·材料科学与工程

钨酸盐纳米材料的 湿化学合成及光催化性能

曹丽云 黄剑锋 赵肖肖 李嘉胤
卓艺乔 余芳 周森 张晓薇 著
周文敏 李颖慧 何秀娟

国家自然科学基金(51272146)

国家自然科学基金(51472152)

国家自然科学基金(51672165)

国家科技支撑计划项目(2013BAF09B02)

陕西省科研创新团队计划项目(2013KCT



西北工业大学出版社

西安

【内容简介】 本书总结了以陕西科技大学曹丽云教授为核心的陶瓷材料绿色制造及功能化应用创新团队近几年关于钨酸盐光催化材料的研究成果, 主要内容包括引言、钨酸铋微晶光催化材料、钨酸铬微晶光催化材料、钨酸锰粉体光催化材料、钨酸铁微晶光催化材料、钨酸钴微晶光催化材料、钨酸锌微晶光催化材料、钨酸钐微晶光催化材料, 针对不同钨酸盐光催化材料研究了水热、微波水热、溶剂热等不同的湿化学方法, 以及反应温度、时间、pH 值、前驱液浓度等工艺因素对材料制备的影响规律、光催化性能的影响及其影响机理等。

本书除可作为相关专业本科生、硕士生及博士生的教材及参考书外, 对从事光催化材料制备和研究的科研工作者、工厂企业相关从业人员也具有重要的参考价值。

图书在版编目(CIP)数据

钨酸盐纳米材料的湿化学合成及光催化性能/曹丽云等著. —西安:西北工业大学出版社, 2017. 12
(学术研究专著·材料科学与工程)
ISBN 978-7-5612-5781-4

I. ①钨… II. ①曹… III. ①钨酸盐—纳米材料—化学合成 ②钨酸盐—纳米材料—光催化 IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 311885 号

策划编辑: 雷 军

责任编辑: 胡莉巾

出版发行: 西北工业大学出版社

通信地址: 西安市友谊西路 127 号 邮编: 710072

电 话: (029)88493844 88491757

网 址: www.nwpu.com

印 刷 者: 陕西奇彩印务有限责任公司

开 本: 787 mm×1 092 mm 1/16

印 张: 16.75

字 数: 409 千字

版 次: 2017 年 12 月第 1 版 2017 年 12 月第 1 次印刷

定 价: 68.00 元

前 言

目前我国环境污染和传统能源紧缺问题日益凸显,一方面是严重浪费,另一方面是资源不足,二者矛盾突出。其中高浓度的有机废水(主要是印染、制药、炼油等工业生产过程中产生的污水),对人们的生活和生产造成了很大的危害,国家“十二五”发展规划纲要也明确了节能环保产业、新能源产业、新材料产业、新能源汽车产业等7大领域的重点发展方向。新的形势迫切要求人们加大研究新型材料,节约能源,提高资源利用率,缓解社会的经济发展与资源环境之间的矛盾,增强社会的可持续发展。

在各种半导体光催化材料的制备与性能研究 TiO_2 过程中,对以 TiO_2 作为基体的各种修饰改性纳米材料的研究占据了相当一部分。目前除了 TiO_2 系列纳米材料以外,学者们还研究了其他各种结构的光催化材料。其中有相当一部分研究集中于 AWO_4 型钨酸盐半导体材料。钨酸盐是一种重要的功能无机材料,在光致旋光、光纤、闪烁体、湿敏传感器、磁性材料及光催化剂等方面都扮演着重要的角色。

传统的钨酸盐光催化材料包括钨酸铋、钨酸铁、钨酸锰、钨酸锌、钨酸铬、钨酸钆及钨酸钴等,通常采用固相法、沉淀法、溶胶-凝胶法等方法制备。通过这些方法制备的粉体具有形貌单一、粒径尺寸大、禁带宽度大、光催化稳定性差等特点而限制了其应用。

本书系统总结陕西科技大学陶瓷材料绿色制造及功能化应用创新团队关于微波水热法、超声水热法、溶剂热法等衍生的湿化学方法制备高催化活性的钨酸盐光催化材料的研究成果。本书第1~6章由曹丽云教授撰写,第7章由黄剑锋教授撰写,第8章由赵肖肖等其他作者撰写。同时研究生赵肖肖等在图表、数据、实验等方面做了大量工作。

本书共8章,包括引言、钨酸铋微晶光催化材料、钨酸铬微晶光催化材料、钨酸锰粉体光催化材料、钨酸铁微晶光催化材料、钨酸钴微晶光催化材料、钨酸锌微晶光催化材料及钨酸钆微晶光催化材料。本书从光催化理论,钨酸盐光催化材料结构组成、原理、制备方法、性能及应用等多个方面对钨酸盐光催化材料进行深入的探讨。在简单介绍钨酸盐光催化材料的发展历史、结构组成与基本原理的基础上,本书重点讲解不同钨酸盐光催化材料的湿化学合成方法及其性能,同时探讨表面杂化作用、光电协同作用等提高光催化性能的机理及实例。除此之外,本书还详细介绍在光催化领域中十分重要的表征技术,包括光催化材料的表征手段和光催化性能的评价方法。最后,本书介绍不同钨酸盐光催化材料的应用领域和前景,为从事相关研究领域的科研工作者提供参考。

在这里,对本书中所引用参考资料的作者表示衷心的感谢!

本书是笔者所在团队多年来在钨酸盐光催化材料领域研究成果的总结,重点关注于钨酸盐光催化材料的湿化学合成及其在环境领域的应用。

鉴于目前钨酸盐光催化材料涉及内容广泛,其相关技术发展也是非常迅速,加之水平和知识面有限,本书难免存在缺点乃至错误,迫切希望得到广大读者的批评和指正。

曹丽云

于陕西科技大学

2017年8月

目 录

第 1 章 引言	1
1.1 纳米材料的定义、分类及研究内容	1
1.2 纳米材料的性质及应用	2
1.3 纳米材料的制备	5
1.4 钨酸盐纳米光催化材料	8
1.5 光催化简介	13
第 2 章 钨酸铋微晶光催化材料	17
2.1 Bi_2WO_6 微晶的研究现状	17
2.2 水热法制备 Bi_2WO_6 微晶	20
2.3 模板剂对水热法制备 Bi_2WO_6 微晶的影响	46
2.4 本章小结	52
第 3 章 钨酸铬微晶光催化材料	54
3.1 Cr_2WO_6 粉体的研究现状	54
3.2 工艺因素对可控制备 Cr_2WO_6 晶体物相的研究	55
3.3 工艺因素对可控制备 Cr_2WO_6 晶体形貌的研究	67
3.4 Cr_2WO_6 晶体的性能研究	72
3.5 本章小结	76
第 4 章 钨酸锰粉体光催化材料	78
4.1 钨酸盐材料的应用	78
4.2 微波水热法制备 MnWO_4 粉体	82
4.3 模板剂对微波水热制备 MnWO_4 粉体的影响	117
4.4 本章小结	122
第 5 章 钨酸铁微晶光催化材料	123
5.1 FeWO_4 微晶的研究现状	123
5.2 水热法制备 FeWO_4 微晶	124
5.3 L-半胱氨酸生物辅助水热制备 FeWO_4 微晶	150
5.4 本章小结	156

第 6 章 钨酸钴微晶光催化材料	158
6.1 钨酸钴微晶的研究现状	158
6.2 微波水热法合成制备钨酸钴材料的工艺条件及反应过程研究	161
6.3 对钨酸钴材料应用性能的探索	174
6.4 本章小结	184
第 7 章 钨酸锌微晶光催化材料	185
7.1 $ZnWO_4$ 粉体的研究现状	185
7.2 采用微波水热法制备 $ZnWO_4$ 粉体	186
7.3 络合微波水热法制备不同形貌 $ZnWO_4$ 的研究	202
7.4 模板剂对微波水热制备 $ZnWO_4$ 粉体的影响	205
7.5 本章小结	211
第 8 章 钨酸钐微晶光催化材料	212
8.1 稀土钨酸盐的研究现状	212
8.2 钨酸钐微晶的晶体结构调控	215
8.3 钨酸钐微晶的形貌调控	229
8.4 钨酸钐微晶的半导体特性和光催化性能	240
8.5 钨酸钐共催化体系的光催化性能	247
8.6 本章小结	259
参考文献	260

第 1 章 引 言

1.1 纳米材料的定义、分类及研究内容

随着历史车轮的向前运转和科学技术的发展,人类对世界的认识不只是停留在宏观世界的领域。随着量子力学、相对论的出现,以及扫描隧道显微镜等一系列理论和观测技术的发展,人们对自然的认识也提高了一个层次,研究者对物质世界的认识从宏观深入到微观。20世纪80年代末期,人类认识和改造自然的范围随着纳米科学技术的出现扩展到了对1~100 nm范围内的运动及其存在规律的研究。

1.1.1 纳米材料的定义

三维空间尺寸上,材料的基本结构单元至少有一维处于纳米尺度范围(1~100 nm)的材料即为纳米材料,或者称为纳米结构材料(Nanostructured Materials)。

1.1.2 纳米材料的分类

纳米材料的分类(按结构与空间维数)如下:

- 纳米材料分类
- (1) 零维材料,在空间三维尺度均处于1~100 nm之间或小于100 nm的材料,如纳米尺度颗粒、原子团簇、纳米尺寸孔洞等;
 - (2) 一维材料,在空间有两维处于1~100 nm之间或小于100 nm的材料,如纳米线、纳米棒、纳米管、纳米带等;
 - (3) 二维材料,在三维空间中有一维在1~100 nm之间或小于100 nm的材料,如超薄膜、多层膜、超晶格等;
 - (4) 三维材料,指由零维、一维和二维材料为基本单元构成的块体材料

将纳米材料的基本单元按照其维数来分类,可以分为以下三大类:零维、一维和二维。零维纳米材料,例如原子团簇、纳米尺度颗粒等,它们在空间的三维方向上,尺寸均在纳米尺度范围内。如果材料在空间的一维方向上,尺寸处于1~100 nm之间,那么,称这种材料为一维纳米材料,比如一些纳米棒、纳米管和纳米线等。由于纳米材料具有比表面积大、长径比大等与常规材料不同特性,所以,它们在场发射领域、光伏器件领域和传感器领域都有着广泛的应用。一些材料例如纳米带、薄膜等,它们在空间中有一维方向上,尺寸处于1~100 nm之间,那么,这种材料被称为二维纳米材料。

本书主要通过两个方面系统研究纳米材料:①为探索纳米世界材料特殊的宏观、微观的构建规律,补充新概念和新理论,借助现代测试技术确立、绘制和表征纳米材料的性能,微观形貌、结构,谱学特征;②制备新型纳米材料,发现新颖的纳米结构,从而不断完善纳米材料科学

体系。

1.1.3 纳米效应

纳米材料具有量子尺寸效应,电子能级的不连续性,小尺寸效应,表面效应和宏观量子隧道效应。正是由于纳米材料具有这些特性,纳米材料才在宏观世界表现出与常规材料大不同的性能,这些特殊的性能使纳米材料具有特殊的应用价值,可以用于一些常规材料所无法使用的特殊环境和应用领域。

1.2 纳米材料的性质及应用

1.2.1 纳米材料的性质

纳米材料具有特殊的结构并处于热力学上极不稳定的状态,尤其当物质的尺度下降到纳米级别时,在物理和化学方面,均会体现出与块体材料完全不同的性质。

1. 量子尺寸效应

当粒子尺寸下降到某一值时, E_F (费米能级)周围的电子运动规律由准连续变为离散状态,或者半导体纳米粒子能带隙变宽,这种现象,被称为量子尺寸效应(the quantum size effect)。当粒子的内部能量值或状态变化程度高于热力系统所处的平衡状态、光子运动产生的能量、电磁能的变化时,纳米微粒的特性(包括磁性、光、声、热、电等)变化,宏观材料的特性的明显变化就是由它导致的,例如,对红外吸收纳米粒子表现出灵敏的量子尺寸效应,共振吸收的峰比普通材料的吸收峰尖锐许多,比热容与温度的关系也呈非线性。此外,微粒磁化率、电导率、电容率等参数也因此具有特有的变化规律。例如,金属普遍是电的导体,而纳米金属在低温下都呈现出电绝缘性, $PbTiO_3$ 和 $BaTiO_3$ 通常情况是铁电体,然而它们的纳米微粒是顺电体。

2. 小尺寸效应

对于晶体,当纳米材料尺寸小于或与波长在 $0.3\sim 3\ \mu\text{m}$ 间的电磁波、传导电子的物质波波长、超导态相干波波长以及透射深度等特征尺寸相比拟,将打破晶体赖以秉持的周期性边界条件;对于非晶体,晶粒表面周围单位面积的原子数量降低,材料本身具有的特殊性质被改变,而小尺寸效应(small size effect)形容的就是这种由于尺寸变化引起一系列奇特的物理效应。

(1)物质的熔点。晶态固体物质一般都具有固定的熔点,然而研究发现,当其尺寸减小到纳米尺寸范围,它的熔点会显著降低。纳米颗粒具有明显的熔点下降的性质,这对粉末冶金工业具有相当大的吸引力。

(2)催化特性。材料的表面积会随着材料尺寸的减小以数量级的形式增长,因此大量的原子富集在材料表面,即材料的表面性质逐渐占据主导地位,材料表面的原子与气、液、固体等接触机会大大增加,而这恰好是决定催化等化学过程的重要因素,因而纳米材料常常具有较高的催化活性。

(3)光学性质。金属在尺度达到纳米范围可以变成绝缘体,同时纳米颗粒的粒径小于光波波长,能够与入射光产生非常复杂的交互作用(它们对光的均匀吸收性、吸收峰的位置和峰的半高宽都与粒子半径的倒数有关),然后使得吸收光谱随颗粒尺寸、形貌和集聚行为发生变化,

得到便于吸收光的金属黑材料。利用这个特性,金属纳米材料可以将太阳能高效率地转变为热能、电能,同时也有可能应用于红外隐身技术、红外敏感元件等。

(4)力学性质。人的牙齿是由磷酸钙等无机纳米结构材料构成的,因此具有很高的强度。还有报告记载,纳米状态的铁的抗断裂应力是普通铁的13倍。

3. 表面与界面效应

表面与界面效应是指由于纳米粒子的尺寸小,表面能高,造成位于表面的原子占的比例迅速增大,因而表面活性极高,而且非常不稳定,引起表面原子、电子自旋和电子能谱的变化,将这种特异效应统称为表面效应。表1-1列出了纳米微粒尺寸与表面原子数的关系。

表1-1 纳米微粒尺寸与表面原子数的关系

纳米微粒的尺寸/nm	包含的总原子数	表面原子所占比例/(%)
1	3×10^1	99
2	2.5×10^2	80
4	4.0×10^3	40
10	3.0×10^4	20

4. 宏观量子隧道效应

现实中,如果想要做细微化的微电子器件,有可能会面临磁盘对信息存储具有时间极限这一窘境,这时量子隧道效应就是不可小视的。什么是量子隧道效应?简单来说,量子隧道效应(macroscopic quantum tunneling effect)又称势垒贯穿,是由微观粒子波动性所确定的量子效应。考虑粒子运动遇到一个高于粒子能量的势垒,按照经典力学,粒子是不可能越过势垒的,按照量子力学,粒子具有一定的概率能够贯穿势垒,这一特性具有重要的研究意义与现实意义。

1.2.2 纳米材料的应用领域

1. 在力学方面的性能及应用

纳米材料拥有更好的塑性、抗冲击性和高断裂韧性,这使得它的性能相对于块体材料的性能有很大的改善,这是由纳米材料特殊的结构和较大的比表面积所形成的。在低温环境中,当一般材料的尺寸减小到一定值时,它成为了纳米材料,而它不表现为原有的脆性,而是显示出高塑性和高韧性。在宏观世界表现为各向同性的纳米材料中,材料内部存在的位错很难在界面附近聚集,很难形成塞积,从而使材料在受力时的应力集中大大减少,其结果就使得材料可以大幅度地降低微裂纹的产生和继续扩展。

纳米材料具有高耐磨特性。在机械领域及矿业领域,这种高耐磨性的纳米材料可以直接制备或者是被添加到常规材料基体中形成复合材料,可以用于在研磨中使用的喷砂嘴、内衬、泵零件;利用纳米材料的高刚度、高稳定性,可以将其用于激光领域中大功率高温的反射屏;利用其低摩擦和耐磨的特性,可以将其用于化学工业中高温氧化时的气化管理道和热电偶套管。

同时也可以通过在块体材料中添加纳米粒子改善材料的润滑性、高刚度、高强度和低摩擦性等,将其用于机械行业、石油行业、造纸工业和核工业等领域。

2. 在光学方面的性能及应用

材料内部存在微观结构往往与其所表现出的光学性能有着十分密切的联系,这是由于常规的宏观材料的结构与纳米材料的结构存在着巨大的差异。纳米材料由于其结构的特殊性和尺寸非常小,具有常规材料所不具有的较大的比表面积,同时,其内部的界面键的组态和其内部与表面的原子排列都具有较大的无规则性,因此一些不同于常规材料的光学性能的新现象才在纳米材料中表现出来,例如红外吸收特性、荧光特性、光致发光特性。还有一些材料当其成为纳米材料后具有光催化活性,可以用于一些有机污染物的降解,将有机大分子变为一些无机的小分子。

光致发光是当材料受到一定波长的光的照射时,材料吸收了光的能量,这些光能使低能级的电子被激发到高能级,然后再跃迁回低能级,这个过程中电子被空穴捕获,从而产生了光致发光现象。当材料的能级间距非常小时,材料不能发光,这是由于电子受到激发后从高能级到低能级的跃迁属于非辐射跃迁,在这一过程中发射的是声子;只有当能级间距较大时,电子受到激发后从高能级到低能级的跃迁为辐射跃迁,这时发射光子,实现辐射跃迁而发光。光的吸收、能量的转换和光的发射,这是纳米材料的光致发光的三个主要过程。纳米材料的光致发光性能与其结构也有密切的联系,例如, TiO_2 具有三种晶型,分别为锐钛矿型、板钛矿型和金红石型,但只有锐钛矿型的纳米级 TiO_2 才具有光致发光现象和光催化特性。

某些纳米材料具有光致发光性。可以利用材料的这种性能来制作发光材料,用于节能灯、平板显示器、元素的检测和阴极射线存储器等。

3. 在医学方面的性能及应用

生物惰性材料和生物活性材料是纳米材料在医学方面的主要用途。生物惰性材料,不仅具有十分稳定的化学性质,并且具有较好的生物相容性,对机体不会产生毒副作用,同时排异反应不会发生在机体与材料之间。生物活性材料可以通过细胞的活性部分或者全部被溶解和吸收,并且能与骨骼形成结合牢固的生物材料。纳米材料可以用来作为人工骨和人工关节等。

4. 在电学方面的性能及应用

要使铜和金等一些金属变成绝缘体,就要使其尺寸减小到几纳米,这时它们就没有了导电性能,并且当尺寸减小到几纳米或者几十纳米时,电阻就会大大降低,失去绝缘性,变为导体。利用纳米金属和纳米合金还可以制备超导材料,用于电力运输、超导磁悬浮列车、选矿探矿、环保医药和核工业方面;将其作为电介质材料,可以应用于汽车器件、光电池基板和电容器等方面。

5. 在热学方面的性能及应用

比热容、热膨胀性能和热稳定性为材料的热学性能的主要表现。

材料的比热容主要由熵来贡献。在温度不太低的情况下,可以忽略电子熵,认为主要由振动熵和组态熵来贡献。与常规材料相比,在纳米材料中,界面中的原子分布比较混乱,材料具有较大的界面体积分数,因而纳米材料的熵对比热容的贡献大。

材料的热膨胀性能与晶格非线性振动有关,当材料不会发生膨胀现象时,晶体点阵作线性振动,纳米晶体在温度变化时非线性振动可以分为两个部分:一是晶体内的非线性振动,二是晶界的非线性振动。对纳米晶体热膨胀性能的贡献起主导作用的是纳米材料较大的界面体积分数。

利用纳米材料的耐热或高热导性能,可将其作为热处理中高温气体的热电偶管套和热交

换器,以及微电子行业中大功率散射时的封装材料和基片。

6. 其他应用

纳米材料的应用非常广泛,还包括光催化、电池材料、光伏行业、电子行业和日常生活用品方面等。

1.3 纳米材料的制备

1.3.1 纳米材料的传统制备方法

制备纳米材料的方法有很多,主要分为物理制备法和化学制备法。物理制备法主要为构筑法,包括气体蒸发法、溅射法、真空沉积法和混合等离子体法;化学制备法分为气相法和液相法,气相法包括分解法、合成法和气-固反应法,而液相法包含的种类很多,例如,共沉淀法、水热制备法、溶胶-凝胶制备法和氧化还原法等。

1.3.2 湿化学合成方法概述

随着纳米技术的进步,一方面人们需要对一些介观尺度的物理现象,如纳米尺度的结构、光吸收、发光及与低维结构相关的量子尺寸效应进行深入的研究;另一方面器件微型化也对新型功能材料提出了更高的要求,探索在纳米尺度上实现分子的剪裁的方法日益成为材料化学研究的重要目标之一。

1. 湿化学合成的定义

湿化学方法(solution method)最初是从冶金学上提出来的,在材料科学研究领域有种不全面的界定,即把共沉淀方法归为湿化学法,经过不断地补充和完善。因此有人给出一种更加科学的提法:狭义的定义,是指在水溶液中通过化学反应制备材料的方法;广义的含义,是指在水溶液或者有机溶剂的参与下通过化学反应制备材料的方法。因为湿化学方法合成都是在溶液中进行,所以溶剂的选择是至关重要的。

2. 湿化学合成的优点

湿化学方法也可以称为液相法、溶液法或者软化学法,相对于其他方法,即非溶液方法(non-solution method)而言,其独特的优势主要表现在:①反应在溶液中进行,使得多相材料更加均匀一致;②过程温和,易于控制,可以通过控制反应溶液的某些参变量(如 pH 值、温度、时间、浓度、溶剂、前驱物、模板剂等)达到在分子层面的控制,决定产物的粒径大小和粒径分布,以及控制合成产物颗粒相互连接而形成的集合体尺寸及其尺寸分布。

3. 湿化学合成的核心

众所周知,湿化学方法相较其他方法,能够将纯净度不够高的反应物经过反应获得纯净产物。但是湿化学合成方法/软化学法在实际操作中面临的关键问题就是如何解决低温条件下溶液中的晶体生长问题,该问题的解决能够满足人们希望制备出纯净晶体的需要。为了获得纯净、生长完美的晶体,首要任务就是选择合适的溶剂。

通常情况下,处于低温溶液中晶体生长理想溶剂所需具备的一般条件如下:

- (1)具有高的正温度变化溶解系数(positive temperature coefficient of solute solubility);
- (2)对溶质有较高的溶解性;

- (3)低挥发性;
- (4)密度小于块体溶质的密度;
- (5)低的黏度。

在纳米晶体生长中,形貌和尺寸控制(shape and size control)是一个广受关注和研究的问题。如图 1-1 所示为不同形貌的 ZnO 材料的 SEM 照片,不同形貌的 ZnO 对应的晶体结构体体现出不同的性能。那么如何在低温溶液反应中对晶体形貌进行有效的控制呢?

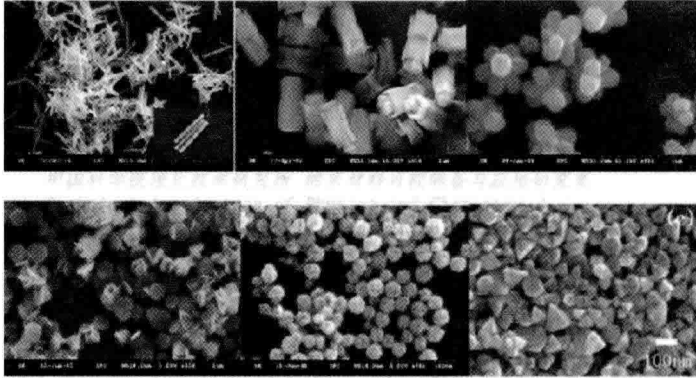


图 1-1 不同形貌的 ZnO 材料的 SEM 照片

通常说来,低温溶液中的晶体形貌受控于以下条件:

- (1)溶液酸碱度;
- (2)晶体生长快慢,溶液实际浓度和平衡浓度的差值以及反应温度;
- (3)位错(dislocation)在晶体中的分布和本身性质;
- (4)前驱物的纯度、特性和种类;
- (5)溶剂类型的选择;
- (6)添加物质的影响。

4. 湿化学合成的类型

湿化学合成方法往往只需通过简单的溶液过程就可以对材料的性能和结构进行“剪裁”,不需要复杂和昂贵的实验设备,因此被认为是实现对材料性能进行可控“剪裁”的重要途径,经常涉及的方法有以下几种。

(1)水热法(hydrothermal method)。水热合成是一种非常常用的湿化学/软化学合成方法,指的是在严密封闭的反应器中,选择水溶液为反应体系,在高温(100~1 000 °C)、高压(10~100 MPa)的环境下通过化学反应制备无机材料。

水热法能够广泛应用并成为常用制备方法的原因是:①热法能量损耗较低,反应不需提供很高温度,属于中温液相控制;②对反应原料纯度要求不高,但可以得到高产率、高纯度、结晶性能良好的产物;③反应在密闭容器中进行,反应气氛可控,有利于有毒体系进行反应合成,从而降低对环境的威胁。人们利用水热法合成了不同的纳米材料,例如 $ZnGa_2O_4$, ZnO , $SnWO_4$ 等。

(2)溶剂热法(solvothetmal method)。1985 年,Bibby 等首次报道了一种从非水溶液体系中合成沸石的方法,拉开了溶剂热合成无机材料的序幕。溶剂热法与水热法不同在于:水

热法以水作为溶剂；如果溶剂中含有液态有机物或完全以有机物作为溶剂，即称之为溶剂热。水热法最大的缺点就是不适用制备一些对水敏感的化合物，如Ⅲ~Ⅴ族半导体，而溶剂热技术正是在这种技术缺陷下应运而生。

(3)微乳液法(microemulsion method)。一般情况下，由表面活性剂、助表面活性剂、油类组成的宏观上均一，而微观上不均匀的、外观透明度较高、各向具有均质性、颗粒粒径分布在1~100 nm的液-液均相热动力学稳定的分散系被称为微乳液(microemulsion)，其结构如图1-2所示。微乳液包括O/W型(胶束)和W/O型(反胶束)两种结构，其中用来制备纳米粒子的一般是W/O型反胶束结构。因为反胶束结构可以增溶相对大量的水，并且水分子聚集形成的核具有尺度优势，尺度分布在1~100 nm，因此时常用来合成纳米粒子。人们用该方法合成了许多纳米材料，包括 SnO_2 ， BaTiO_3 ， BiVO_4 等。

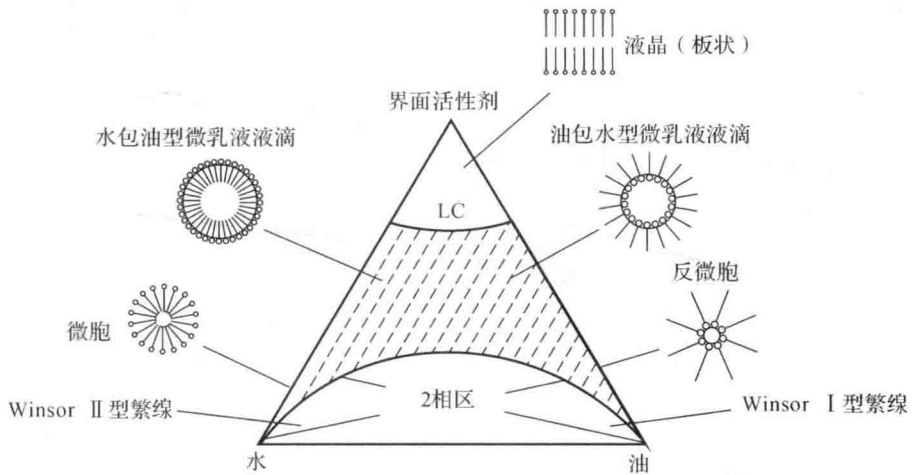


图 1-2 微乳液三相图

(4)沉淀法(precipitation method)。沉淀法是很早就被人们熟知的湿化学合成方法，通常是在溶液状态下将不同化学组分的物质混合，在混合的溶液中加入适当帮助其产生沉淀的试剂得到制备纳米粒子的前躯体沉淀物，再对该沉淀物干燥或焙烧处理，从而得到产物。例如，利用氢氧化物或者金属盐类的溶解度，经过调解溶液 pH 值、温度、溶剂种类、产生沉淀后，对沉淀洗涤、干燥或加热处理得到纳米粒子。沉淀法又涉及多种方法(直接沉淀法、共沉淀法、化合物沉淀法、均相沉淀法以及水解沉淀法等)。通过沉淀和共沉淀的方法人们合成了许多纳米粒子，比如 YAG, GdMnO_3 , HfO_2 等。

(5)溶胶-凝胶法(Sol-Gel technique)。溶胶-凝胶(Sol-Gel)合成方法(也被称为胶凝方法)，是指无机物或金属醇盐(M-O-R)经过溶液、液溶胶、冻胶而固体化，再在一定的介质内加热、保温、冷却而成的氧化物或其他化合物固体的方法。它需要经历四个步骤：水解平衡、缩聚反应、干燥过程、受热分解。具体来说，就是先把 M-O-R 溶于溶剂，溶质和溶剂发生水解反应或醇解过程，反应物经聚集形成溶胶，溶胶经过长时间的放置，在溶剂中进行缩聚，冷凝转化为凝胶。凝胶形成后干燥除去液体介质，热处理的焙烧过程除去有机溶剂成分，得到产物。溶液 pH 值、溶液浓度、反应温度、反应时间被认为是目前溶胶-凝胶化过程中最主要的四个影响参数。通过此方法可合成很多氧化物的纳米结构，主要有 NiTiO_3 ， TiO_2 ， ZnS 和 SnS_2 等。

(6)其他方法。除了以上介绍的方法以外,湿化学方法还包括微波辅助法(microwave-assisted)、超声辅助法(sonication-assisted)、模板控制法(templated synthesis)和仿生化学法(biomimetic chemistry method)等等。

1.4 钨酸盐纳米光催化材料

1.4.1 钨酸盐材料简介

钨酸盐是一类重要的过渡金属无机盐,由于其特有的晶体结构以及组成中含有的高价钨离子的特性,而具有独特的物理化学性质,使其能够在光、电、磁、腐蚀、催化和传感等数个领域得到良好应用。由于我国钨资源比较丰富,近年来钨酸盐材料的研究和应用得到广泛重视,对钨酸盐的制备合成、性能探索等方面的研究十分活跃。

一般来说,从金属离子价态看,简单的钨酸盐可分为两种,即二价金属钨酸盐和三价金属钨酸盐。二价金属钨酸盐通式可写作 AWO_4 (A 代表二价金属元素),根据晶体结构的差异可分为两种主要类型,即黑钨矿型和白钨矿型。黑钨矿型钨酸盐又称锰铁矿结构(wolframite),是由具有较小离子半径($r < 77 \text{ nm}$)的二价金属离子,如 Zn, Fe, Mn, Ni, Cu, Co 等,与钨氧八面体呈六方密堆积而构成的,W 在此结构中的排布符合四角协同关系;白钨矿型(scheelite)钨酸盐中金属阳离子则具有较大的离子半径($r > 99 \text{ nm}$),常见的包括 Ca, Ba, Pb, Sr 等,这种结构中钨氧四面体与金属离子构成四面体结构,晶体结构一般属于三斜或单斜晶系,此时 W 的排布满足六重对称的位置关系。三价金属钨酸盐通式为 B_2WO_6 (B 代表三价金属离子),目前研究比较多的是 Bi_2WO_6 ,它是属于 Aurivillius 族的简单盐类,由 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)_{n^{2+}}$ 层和类似钙钛矿结构的 $(\text{WO}_4)_{n^{2+}}$ 交替堆积构筑而成。

光催化材料的比表面积、结晶性以及表面性质对其性能有着十分显著的影响。研究发现,很多钨酸盐体系化合物都具有钙钛矿结构,这种结构对内部产生的电子在导带上的移动非常有帮助,因而控制其微观结构的变化得到特殊形貌的产物具有非常重要的现实意义。因为不同的形貌会产生不同的暴露活性晶面,从而产生的活性位点可以明显提高材料的光催化性能。自从 1997 年 Kudo A. 等首次发现了层状结构的 $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ 在甲醇/硝酸银溶液中能光解水制氢气和氧气后,很多具有高效催化活性的钨酸盐系材料,例如 Bi_2WO_6 , ZnWO_4 , FeWO_4 , Ag_2WO_4 , AgInW_2O_8 , KInW_2O_8 等都已经相继被研究者报道。

Bi_2WO_6 的特殊层状结构使它具有良好的光催化性能,成为近几年研究最多的钨酸盐材料。Fu Hongbo 等研究了纳米级 Bi_2WO_6 对染料的可见光降解能力,发现 Bi_2WO_6 在中性环境中对染料的降解效果最好,而且经过 5 次循环实验后,其降解率没有明显的下降,证明它在可见光下能稳定存在。Wu Ling 等采用微波辅助溶剂热法成功合成禁带宽度为 2.8 eV 的 Bi_2WO_6 纳米片,发现改变实验条件后得到的不同产物对染料的降解能力不同,不相同的催化活性主要由产物的比表面积和氧空位来决定。

Amouzegar Z. 等采用微波辅助沉淀法短时间成功合成表面附着有小颗粒的纳米立方块状结构 ZnWO_4 ,但其光降解有机物能力不好。为了进一步提高 ZnWO_4 的可见光活性,研究者做了一系列的掺杂,以降低其禁带宽度。Chen Shaohua 等采用两步水热法通过调整溶液的 pH 值合成了 F 掺杂的纳米棒状 ZnWO_4 ,结果表明 F-i- ZnWO_4 样品的吸收峰发生红移,对

可见光的吸收明显变强,与未掺杂 F 的纯相 ZnWO_4 样品的降解实验进行比较,发现它在可见光下对染料罗丹明 B 的降解效率有了明显的提高。

Ag_2WO_4 作为钨酸盐家族的一员,它有三种不同的晶相,即 $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, $\beta\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ 和 $\gamma\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, 其中 $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ 为稳定的晶相,其他两种为亚稳态,容易转变为对可见光吸收较差的 $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$; Wang Xuefei 等首次采用简单的化学沉淀法在甲基丙烯酸中成功合成了亚稳态的 $\beta\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ 纳米中空球,这种特殊形貌的亚稳态 $\beta\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ 对甲基橙和苯酚溶液具有良好的紫外光降解效果,其中甲基丙烯酸不仅可以作为中空球状形貌的模板剂,还可以抑制亚稳态 $\beta\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ 转变为稳定态 Ag_2WO_4 。Guo Jinxue 等在前驱物中加入模板剂,然后采用水热法得到了单分散纺锤状 FeWO_4 晶体,其禁带宽度约为 2.17 eV,这种纺锤状结构 FeWO_4 在紫外光照半小时后对染料甲基橙的残留率为 26%,而普通形貌的 FeWO_4 对染料降解后的残留率是 43%。

Cr_2WO_6 也属于钨酸盐系材料,是典型的三金红石相结构。房勇等研究了 Cr_2WO_6 材料的磁电耦合效应,认为其作为单相磁电材料在磁学性能方面具有潜在的应用。根据文献报道, ZnWO_4 , FeWO_4 , CaWO_4 等钨酸盐材料都有一定程度的光催化性能,而 Cr 和 Zn, Fe, Mn 等元素位于同一周期,根据同周期元素的化学性质相似的特点,可以推测 Cr_2WO_6 也具有相应的光学性能。

清华大学朱永法教授课题组对钨酸盐材料进行了全面的研究,发现钨酸铋在可见光照射下对有机污染物有着良好的光降解作用,同时采用水热法合成了沿[110]面发生取向生长的 ZnWO_4 纳米棒对罗丹明 B 有良好的光催化降解能力。邹志刚教授课题组研究了一系列新型复合氧化物光催化剂,如 BiFeO_3 , BiVO_4 , NaBiO_3 等。叶金花教授课题组研究了一系列对可见光吸收较好的银基材料,如 $\text{AgX}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), $\text{Ag}_2\text{ZnGeO}_4$, Ag/AgCl 等材料。在研究者发现的众多性能良好的催化材料中,钨酸盐和银系光催化材料因为其独特的微观形貌和能带结构,被视为重点研究对象。

1.4.2 钨酸盐的制备方法

材料的制备是材料科学四要素中的重要一员,制备方法的选择和调节对于材料的组成和结果具有决定性意义,能进一步对其性质、使用性能和应用造成或显著或微弱的影响。不同的制备途径各有优势和不足,可以根据所需的材料组成、结构、性能或应用要求选择合适的方法。近年来新的材料制备工艺不断被开发出来,旧工艺的改善也在不断进行,稀土钨酸盐材料的制备方法十分丰富,下面就介绍几种常用方法。

1. 固相法(solid state reaction method)

传统固相法是最早应用于稀土钨酸盐制备的方法之一。典型的固相反应过程一般要求将原料研磨或球磨混合(一方面使混合均匀,另一方面达到加强反应物相互接触的效果),然后将其加热至某一温度并保温一定时间。这种方法可用于制备大多数不含结晶水的稀土钨酸盐,具有工艺简单、产量大的优点。

Cho Kyunghoon 等以 Eu_2O_3 和 WO_3 为原料,使用丙酮在玛瑙研钵中研磨混合 2 h 后,在 1 000~1 200 $^\circ\text{C}$ 煅烧 2 h 得到了 $\text{Eu}_2\text{W}_2\text{O}_9$ 和 $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$ 粉体材料,产物具有较好的结晶强度和 irregular 的光滑块状微观形貌,可以对可见光和紫外光响应并发射红光。Tomaszewicz 等先以氧化物为原料在 800~1 100 $^\circ\text{C}$ 分别制备 Sm_2WO_6 , Eu_2WO_6 和 Nd_2WO_6 等稀土钨酸盐,

又将这些盐类与其他钨酸盐如 CoWO_4 和 GdWO_4 混合,再次高温煅烧得到复杂固溶体材料 $\text{Co}_2\text{Sm}_4\text{W}_3\text{O}_{14}$ 等,他们研究发现这些材料具有顺磁性。Li Yeyu 等同样以氧化物为原料,加入过量 Bi_2O_3 ,在 1000°C 煅烧 $24\sim 30\text{ h}$ 制备了 LnBiW_2O_9 ($\text{Ln}=\text{Ce},\text{Sm},\text{Eu},\text{Er}$),并报道了这些材料的晶体结构特征,如 CeBiW_2O_9 属于单斜晶系,变形的 WO_6 八面体曲折的 $\text{W}-\text{O}$ 链,与 BiO_9 多面体组成的链构成 3D 立体的 $(\text{BiW}_2\text{O}_9)^{3+}$ 开放框架,连接方式是共角或共边,这种框架在 c 轴方向上存在通道,Ce 原子即位于通道中,沿 c 轴方向与 O 形成曲折的 $\text{Ce}-\text{O}$ 链,如图 1-3 所示。

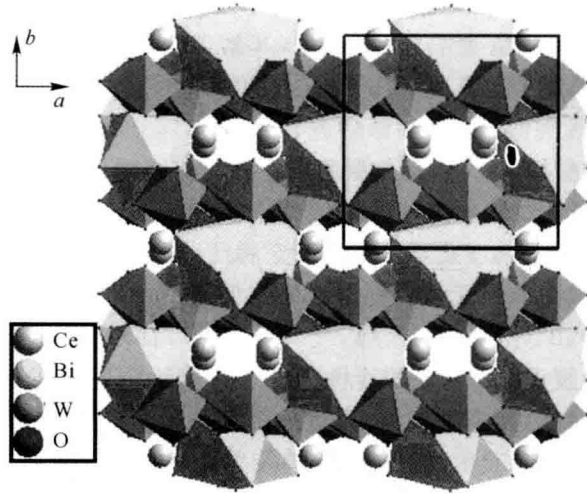


图 1-3 CeBiW_2O_9 的晶体结构示意图(沿 c 轴方向)

这种方法也存在局限性,高温长时间煅烧会造成产物颗粒尺寸偏大,比表面积变小,还存在产物化学组成不易控制等问题,因而传统固相法的应用,尤其在光催化等产物形貌和比表面积对性能有显著影响的领域,受到了一定限制。

2. 水热法(hydrothermal reaction method)

水热法,尤其是传统水热法(conventional hydrothermal reaction method,简称为 CH),是目前使用很广泛的稀土钨酸盐制备方法。在典型的水热过程中,原料一般为稀土金属硝酸盐或氯化物以及钨酸钠或钨酸铵等可溶性盐,溶解在水中形成前驱液,以四聚氟乙烯为反应物盛装和反应容器,使用不锈钢水热釜加压,进行反应。这种制备方法的优点包括产物形貌可控、形貌和颗粒尺寸均匀、化学组成容易控制、产物粉体不结块、工艺因素调节点丰富等。微波辅助、表面活性剂和后期热处理等是常见的水热辅助制备手段,对于产物的晶体结构、微观形貌和结晶强度的控制起着重要作用。

Wang Jiao 等以溶解于 HNO_3 溶液中的稀土氧化物和溶于 NaOH 溶液的 H_2WO_4 为原料,在 180°C 水热反应 6 h 合成了一系列稀土金属钨酸盐,发现以柠檬酸为表面活性剂时产物具有空心球状微观形貌,加入 PVP 时其形貌则类似于杨梅状,同时加入柠檬酸和 PVP 使产物形成核壳结构微球,而未添加任何表面活性剂时则为不规则片状。Li Lei 等将 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液逐滴加入 Eu_2O_3 的硝酸溶液中得到水热前驱液,调节酸碱度后放入水热釜在 180°C 保温 24 h ,发现 pH 值在 $2\sim 6$ 时均可制得 $\text{EuW}_2\text{O}_6(\text{OH})_3$,并且 pH 值对产物的微观形貌和发光性能有显著影响。廖金生等以 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{H}_{40}\text{N}_{10}\text{O}_{10}\text{W}_{12} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

为原料,在 pH 值为 6 时采用水热法制得白色粉末,又对其在 900 °C 煅烧 2 h 最终得到 $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3 \cdot \text{Eu}^{3+}$,煅烧后结晶性明显提升,粉体的颗粒发生融合,发光的性能也有所加强。

水热法对于大部分氧化物、硫化物和溶解度小的盐类、氢氧化物是很好的制备方法,产物物相单纯,并可以制备纳米粉体材料和薄膜材料,但对于溶解度较大的、水中活性较大的物质,水热技术的应用并不多,比较困难。

3. 其他方法

Lei Fang 等报道了 Gd_2WO_6 的熔盐法(molten salt synthesis)制备,使用的原料是 Gd_2O_3 和 WO_3 ,分别用 NaCl 和 KCl 作为反应介质,在 950 °C 反应 6 h 得到产物,该研究发现在使用 NaCl 时 Gd_2WO_6 形貌为类球形的纳米颗粒,使用 KCl 时产物颗粒变大,形貌变成棒状结构,在两种情况下产物的颗粒尺寸都小于用固相法制备的样品。

Brito Hermi 等使用溶胶-凝胶酯化法(pechini synthesis)制备了 $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ 和 $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$ 荧光粉,顾明波等同样使用该方法制备了 $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ 荧光粉。二者的研究都发现在稀土钨酸盐中掺杂 Eu^{3+} 离子可以有效提高发射量子效率,掺杂体系是更具潜力的荧光材料。

Hou Zhiyao 等结合溶胶-凝胶法和静电纺丝技术(electrospinning method),用偏钨酸铵, $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ 、柠檬酸、PVP 和乙醇制备了溶胶,将溶胶用静电纺丝技术制成前躯体,在 800 °C 退火 4 h 后得到 $\text{Tb}_2(\text{WO}_4)_3$ 纳米材料,其具体形貌为几十到上百微米长的丝状或者线状。Kishida Kazuhisa 等采用聚合合成法(polymerized complex method)制备了一系列稀土钨酸盐,其产物具有相互融合的不规则块状微观结构,禁带宽度在 3.5~3.8 eV 之间,表现出一定的光解水性能。

1.4.3 钨酸盐的性能与应用

1. 光致发光领域

固态发光材料的发光一般是由制备过程中形成的晶格缺陷和杂质缺陷所引起的。其中,晶格缺陷也叫结构缺陷,是晶格结构中出现了离子和空位,由晶格结构缺陷所引起的发光称为自激活发光;杂质缺陷是在材料合成中引入某种特定元素后,该引入元素离子进入到晶格中所形成的,此种缺陷引起的发光称为激活发光,引入的元素称为激活剂,也称发光中心。然而,现实应用中大部分发光物质主要是激活剂类发光物质。光致发光材料的激发能量(红外光、可见光和紫外光)可以被基体材料吸收(也叫本征吸收),基体吸收能量后,其发光可以由空穴和价带电子二者的复合而产生,也可以由杂质缺陷或晶格缺陷所生成的发光中心而产生。

钨酸盐晶体是一类典型的自激活发光材料,具有发光效率高、发光密度大、光谱稳定、光谱谱带宽、占据大部分可见光区域、衰减时间短等特点,因而是一类性能好且应用广泛的闪烁体材料。在低温下(液氮或液氦温度)受到短波长的紫外光能量激发条件下,钨酸盐晶体一般会发射出绿光或蓝光。至今,具有光致发光性能的钨酸盐有很多,例如 MnWO_4 , ZnWO_4 , CaWO_4 , SrWO_4 , CdWO_4 , PbWO_4 等。

2. 光催化领域

光降解一般是指在光能的作用下,大分子有机物被逐步氧化,生成低分子的中间产物(如 H_2O , CO_2 及其他离子(NO_3^- , Cl^- , PO_4^{3-} 等))的过程。有机物大分子的光降解包括直接光降解和间接光降解:直接光降解通常是指有机物大分子吸收光能后,进一步与环境介质中的物质