

微波法制备羟基磷酸铜及光催化降解性能研究

胡晓霞¹, 赵林¹, 赵数煜², 李戎³, 邢彦军¹

(1. 东华大学 化学化工与生物工程学院, 上海 201620; 2. 上海交通大学 化学化工学院, 上海 200240; 3. 东华大学 国家染整工程技术中心, 上海 201620)

摘要: 以氯化铜、磷酸二氢钠和尿素为原料, 加入模板剂十二烷基硫酸钠(SDS), 采用微波辅助加热法制备了具有不同规则结构的晶态羟基磷酸铜。实验研究了 CuCl_2 与 NaH_2PO_4 的摩尔比、模板剂种类和原料浓度等因素对合成羟基磷酸铜晶体的影响。产物采用 XRD、SEM 和 Raman 等进行表征, 并通过降解甲基蓝溶液(MB)测试了羟基磷酸铜的催化性能, 探讨了制备条件对产物光催化降解性能的影响。结果表明, 当 $n(\text{Cu})/n(\text{P})$ 为 2, $[\text{PO}_4^{3-}] = 0.0025 \text{ mol/L}$, 微波加热温度 80°C , 反应时间 30 min, 尿素用量 6.0 g, SDS 用量为 0.10 g 时制备的羟基磷酸铜具有良好的光催化效果。实验还测试了催化剂的表面光电压谱, 并使用苯甲酸作为荧光探针, 叔丁醇为羟基自由基捕获剂初步验证了光催化反应中羟基磷酸铜的催化机理。

关键词: 羟基磷酸铜; 微波辅助法; 低温常压; 光催化性能

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Microwave-assisted Preparation of Copper Hydroxyphosphate and Characterization of Photocatalysis under Visible Light

HU Xiao-Xia¹, ZHAO Lin¹, ZHAO Shu-Yu², LI Rong³, XING Yan-Jun¹

(1. College of Chemistry, Chemical Engineering and Biotechnology, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China; 3. National Engineering Research Center for Dyeing & Finishing of Textiles, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: Copper hydroxyphosphate ($\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$) was quickly synthesized by microwave-assisted method at low temperature ($< 100^\circ\text{C}$) and normal atmosphere pressure, then characterized by XRD, SEM and Raman spectra. The synthesis parameters were investigated by a series of controlled experiments. It is found that molar ratio, initial concentration of CuCl_2 and NaH_2PO_4 , and surfactant species were crucial factors determining the formation and morphology of $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$. $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ synthesized at different $[\text{PO}_4^{3-}]$ ($n(\text{Cu})/n(\text{P})=2$) exhibited a various morphologies including grain-like, prism and long-prismatic. Addition of anionic surfactant and sodium dodecyl sulfate (SDS) greatly affects $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ final morphology. The photocatalytic degradation of $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ on methylene blue (MB) was evaluated with addition of H_2O_2 under visible light irradiation. The results showed that $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ synthesized at conditions when $n(\text{Cu})/n(\text{P})=2$, $[\text{PO}_4^{3-}]=0.0025 \text{ mol/L}$, 6.0 g urea and 0.10 g SDS, microwave heating at 80°C for 30 min exhibited best visible-light photo-degradation activity. The increase in $\text{HO}\cdot$ formation in the presence of $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ and the inhibition of $\text{HO}\cdot$ generation by adding $\text{HO}\cdot$ scavengers (*t*-butanol) indicated that $\text{HO}\cdot$ generated

收稿日期: 2015-08-31; 收到修改稿日期: 2015-12-13

基金项目: 国家科技支撑计划项目(ID2012BAK30B03); 央高校基本科研业务费专项资金(2232013A3-05, CUSF-DH-D-2014036)

National Science and Technology Ministry (ID 2012BAK30B03); Fundamental Research Funds for the Central Universities (2232013A3-05, CUSF-DH-D-2014036)

作者简介: 胡晓霞(1987-), 女, 博士研究生. E-mail: 18817333895@163.com

通讯作者: 邢彦军, 教授. E-mail: yjxing@dhu.edu.cn

in the reaction system was responsible for the enhanced MB decomposition. $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ exhibited excellent stability and effectiveness after 5 consecutive runs in terms of photodegradation of MB.

Key words: copper hydrophosphate; microwave-assisted method; low temperature and normal pressure; photocatalysis

羟基磷酸铜是一种低表面积、无微孔和中空结构的催化新材料^[1], 在醇类氧化^[2]、苯酚羟化^[3]、苯乙烯环氧化^[4]、环己烷氧化^[5]、催化 H_2O_2 处理污水^[6]和光催化^[7]等方面表现出良好的催化性能, 它还具有成本低、催化活性高、条件温和、产物易分离和催化过程洁净等优势, 具有广阔的应用前景。目前, 羟基磷酸铜的制备主要采用水热法^[8], 以乙酸铜、磷酸和乙二胺为原料, 水热晶化 3 d 得到。该方法使用过量磷酸, 磷的过量排放使水体系富营养化, 破坏了水体生态循环平衡, 导致水质恶化; 另外, 乙二胺是易挥发有机胺, 对人体有毒害作用。

微波辅助加热法是一种新型的材料合成方法, 具有反应时间短、反应温度低, 产物粒径分布窄, 分散性好, 晶粒完整且结晶性能好等优点, 并且微波的非热效应能够影响产物晶型的形成^[9]。目前, 尚未见到使用微波辅助加热法在低温($<100^\circ\text{C}$)、常压下快速合成羟基磷酸铜的研究报道。本工作以氯化铜、磷酸二氢钠和尿素为原料, 加入模板剂十二烷基硫酸钠(SDS), 采用微波辅助加热法制备了具有不同形态结构的晶态羟基磷酸铜, 并通过降解甲基蓝溶液(MB)测试了产物的催化性能, 探讨了制备条件对产物光催化降解性能的影响。

1 实验方法

1.1 试剂与仪器

试剂: 二水合氯化铜(国药集团化学试剂有限公司, 分析纯), 十二水磷酸二氢钠(国药集团化学试剂有限公司, 分析纯), 尿素(上海凌峰化学试剂有限公司, 分析纯), 十二烷基硫酸钠(SDS, 国药集团化学试剂有限公司), 聚乙烯吡咯烷酮 K30 (PVP, 国药集团化学试剂有限公司), 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB, 国药集团化学试剂有限公司), 30%过氧化氢(国药集团化学试剂有限公司, 分析纯), 无水乙醇(常熟市杨园化工有限公司), 异丙醇(上海凌峰化学试剂有限公司), 亚甲基蓝(上海试剂三厂), 苯甲酸(国药集团化学试剂有限公司, 分析纯), 叔丁醇(Gregent, AR)。

仪器: XH100B 微波催化合成/萃取仪(北京翔鹤

科技发展有限公司), BL-GHX-V 型光化学反应仪(上海比朗仪器有限公司), Quanta-250 型环境扫描电子显微镜(日本电子株式会社), 日本理学 RIGAKU D/Max-2250 PC 型 X 射线衍射仪(日本 Rigaku 公司), in Via-Reflex 拉曼光谱仪(英国 Renishaw plc 公司), F-7000 荧光分光光度计(日本 HITACHI 公司), 表面光电压谱仪(自组装: 由 500 W 氙灯作为光源(北京畅拓); 双光栅单色仪(卓立汉光); 锁相放大器(SR830-DSP, 美国); 斩波器(SR540, 美国)组成)。

1.2 羟基磷酸铜的制备

将尿素和 SDS 同时分散在一定量去离子水中, 搅拌溶解后转移至三口瓶中。将 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 配置成一定浓度的溶液, 按一定 $n(\text{Cu})/n(\text{P})$ 比量取溶液至烧瓶中, 添加蒸馏水使溶液总体积达到 100 mL。在搅拌条件下, 微波加热一定时间, 产物离心分离, 无水乙醇和去离子水洗涤后冷冻干燥(-50°C), 得到的产物分别使用 XRD、SEM 和 Raman 进行表征。

1.3 催化性能测试

在 BL-GHX-V 型光化学反应仪上测试羟基磷酸铜的催化性能。其中, 亚甲基蓝(MB)溶液浓度为 20.0 mg/L, 体积 50.0 mL, 羟基磷酸铜用量 0.05 g, H_2O_2 浓度 0.30wt%。采用氙灯模拟可见光, 反应液温度保持在 25°C , 光照时间 60 min。反应结束后, 加入 5 mL 异丙醇猝灭反应。采用分光光度法, 在最大吸光度 664 nm 处测定反应前后染液的吸光度, 计算出相对应的浓度, 按照下式计算染液的脱色率:

$$\text{脱色率} = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\%$$

其中: C_0 为反应前 MB 溶液的浓度, 单位 mg/L; C_t 为反应 t 时间后 MB 溶液的浓度, 单位 mg/L。

2 结果与讨论

2.1 $n(\text{Cu})/n(\text{P})$ 摩尔比的影响

保持尿素用量 6.0 g 和 SDS 用量 0.10 g, 改变 $n(\text{Cu})/n(\text{P})$ 摩尔比分别为 1、2、3 和 4, $[\text{PO}_4^{3-}] = 0.0025 \text{ mol/L}$, 80°C 微波反应 30 min 制备 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 。从图 1 结果来看, 当 $n(\text{Cu})/n(\text{P}) = 1$ 时, 产物呈无定型, 无法确认其结构; $n(\text{Cu})/n(\text{P}) = 2$ 时, 得到具有晶态结构的羟基磷酸铜,

在 $2\theta=15.2^\circ$ 、 18.4° 、 30.6° 、 33.8° 和 37.3° 附近出现了一系列明显的特征峰, 分别对应 (110)、(011)、(220)、(130) 和 (131) 晶面, 与 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 标准谱图 (PDF 36-0404) 相符合^[6]。未观察到其他物质的杂峰, 说明合成的 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 具有较高的纯度。继续增大 $n(\text{Cu})/n(\text{P})$, 开始出现其它杂质峰, 如图 1(c, d) 中 \circ 和 \triangle 所示, 其中 \triangle 可能为 $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的峰, 它在 $n(\text{Cu})/n(\text{P}) = 2$, $[\text{PO}_4^{3-}] = 0.050 \text{ mol/L}$ 条件下获得的产物中也出现了。因此, 在制备 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 时, $n(\text{Cu})/n(\text{P})$ 不宜过大, 从原料利用率角度来说, $n(\text{Cu})/n(\text{P}) = 2$ 最为适宜。与水热法相比, 微波法大大减少了原料磷酸盐的浓度, 减少了对环境的危害。

从图 2 可以看出, $n(\text{Cu})/n(\text{P}) = 1$ 时, 产物呈向内卷曲的薄片形; $n(\text{Cu})/n(\text{P}) = 2$ 时, $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 呈米粒状, 长约 $1.8 \mu\text{m}$, 宽约 $0.75 \mu\text{m}$, 这一形貌尚未见文

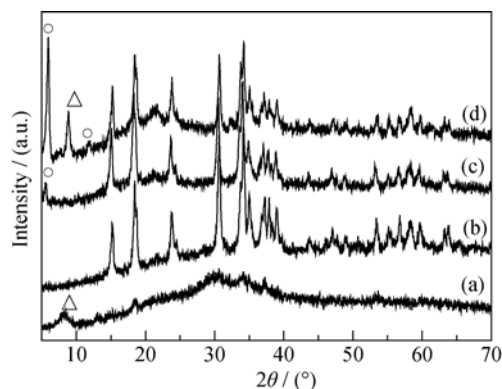


图 1 不同 $n(\text{Cu})/n(\text{P})$ 摩尔比制备 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ synthesized with different $n(\text{Cu})/n(\text{P})$

(a) $n(\text{Cu})/n(\text{P})=1$; (b) $n(\text{Cu})/n(\text{P})=2$; (c) $n(\text{Cu})/n(\text{P})=3$; (d) $n(\text{Cu})/n(\text{P})=4$

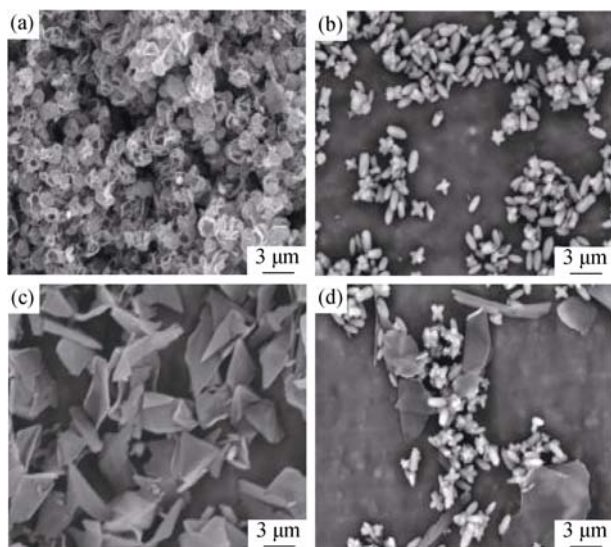


图 2 不同 $n(\text{Cu})/n(\text{P})$ 摩尔比制备 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ synthesized with $n(\text{Cu})/n(\text{P})$ at 1 (a), 2 (b), 3 (c), and 4 (d)

献报道; 当 $n(\text{Cu})/n(\text{P}) = 3$ 和 4 时, 不仅看到米粒状, 还可看到片状物, 说明所制备的物质不是单一物种。

图 3 为 $n(\text{Cu})/n(\text{P}) = 2$ 时制备的 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 的拉曼光谱。其中, PO_4^{3-} 的振动谱线 ν_1 和 ν_2 分别出现在 974 和 455 cm^{-1} 处^[10], 1019 cm^{-1} 属于 ν_3 振动带, ν_4 振动带出现在 554 、 627 和 814 cm^{-1} 处。此外, $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 的 OH 振动带出现在 814 cm^{-1} 处。

2.2 浓度的影响

保持 $n(\text{Cu})/n(\text{P}) = 2$, SDS 用量为 0.10 g , 尿素用量为 6.0 g , 改变 $[\text{PO}_4^{3-}] = 0.0025$ 、 0.005 、 0.010 、 0.025 和 0.100 mol/L , 80°C 微波加热反应 30 min 制备 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 。图 4 显示, 当 $[\text{PO}_4^{3-}]$ 由 0.0025 mol/L 增大到 0.010 mol/L 时, XRD 衍射峰变得尖锐, 说明晶体结晶度提高; 当 $[\text{PO}_4^{3-}] = 0.025 \text{ mol/L}$ 时, 出现杂质磷酸铜的峰 (图 4d 中 ∇ 表示); 继续增大 $[\text{PO}_4^{3-}]$ 至 0.100 mol/L , 得到的产物为 $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (PDF 22-0548)。

由图 5 可以看出, 当 $[\text{PO}_4^{3-}] = 0.0025 \text{ mol/L}$ 时,

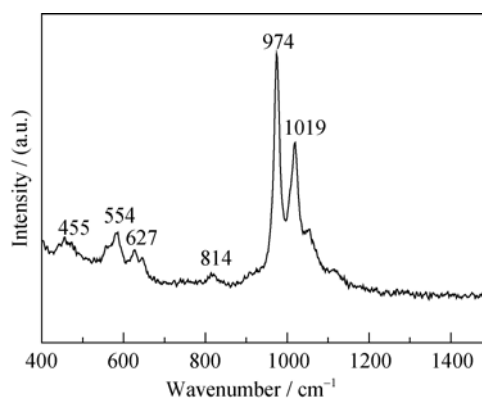


图 3 $n(\text{Cu})/n(\text{P}) = 2$ 制备 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 的拉曼光谱
Fig. 3 Raman spectrum of $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ synthesized with $n(\text{Cu})/n(\text{P})$ at 2

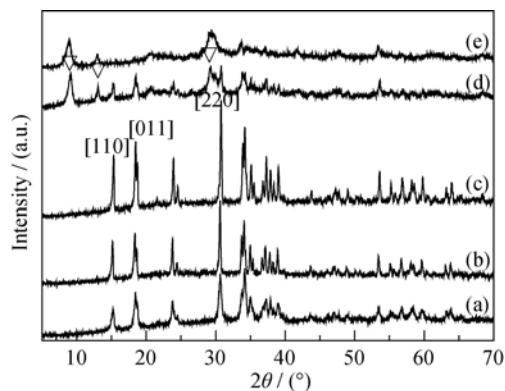


图 4 $n(\text{Cu})/n(\text{P}) = 2$ 时, 不同初始 $[\text{PO}_4^{3-}]$ 下制备 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ synthesized with different $[\text{PO}_4^{3-}]$ concentrations ($n(\text{Cu})/n(\text{P}) = 2$)

(a) 0.0025 mol/L ; (b) 0.005 mol/L ; (c) 0.010 mol/L ; (d) 0.025 mol/L ; (e) 0.100 mol/L

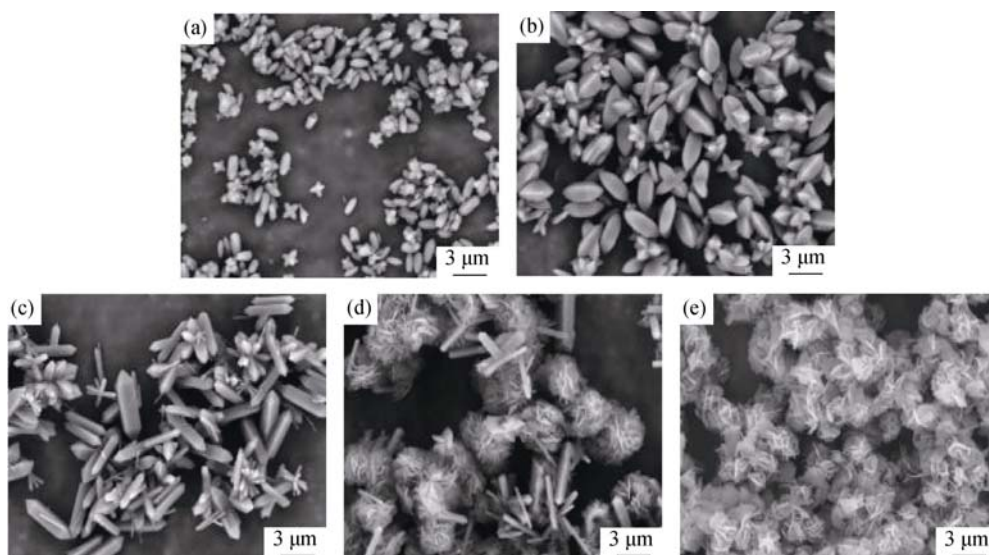


图 5 $n(\text{Cu})/n(\text{P}) = 2$ 时, 不同初始 $[\text{PO}_4^{3-}]$ 下 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 的 SEM 照片
Fig. 5 SEM images of $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ synthesized with different $[\text{PO}_4^{3-}]$ concentrations ($n(\text{Cu})/n(\text{P}) = 2$)
(a) 0.0025 mol/L; (b) 0.005 mol/L; (c) 0.010 mol/L; (d) 0.025 mol/L; (e) 0.100 mol/L

产物为米粒状结构; 当 $[\text{PO}_4^{3-}] = 0.005 \text{ mol/L}$ 时, 产物则呈三棱柱形(部分出现 X 型结构); 当 $[\text{PO}_4^{3-}] = 0.010 \text{ mol/L}$ 时, 产物为长棱柱形, 长约 $4.8 \mu\text{m}$, 宽约 $0.88 \mu\text{m}$, 这一形状与水热法制备的羟基磷酸铜相似, 但粒径较小。从图(a)到图(c), 产物长宽比分别为 2.4、2.81 和 5.45, 说明产物沿着纵向生长。当 $[\text{PO}_4^{3-}] = 0.025 \text{ mol/L}$ 时, 产物为混合物, 除了长棱镜形羟基磷酸铜外, 还出现了空心花球形磷酸铜; 继续增大 $[\text{PO}_4^{3-}]$ 至 0.100 mol/L , 产物已完全变为片形, 并可见有片形自组装而成的花球。

2.3 表面活性剂的影响

保持尿素 6.0 g, $n(\text{Cu})/n(\text{P}) = 2$, $[\text{PO}_4^{3-}] = 0.0025 \text{ mol/L}$, 80°C 微波反应 30 min 制备 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$, 分别添加十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、聚乙烯吡咯烷酮 K30(PVP)和十二烷基硫酸钠(SDS)为模板剂, 讨论模板剂对羟基磷酸铜的影响。由图 6 可以看出, 无论添加或不添加表面活性剂均可得到晶态羟基磷酸铜。反应过程中不添加表面活性剂得到的 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 是由短棒状结构聚集形成的花束, 短棒大约长 $1.5 \mu\text{m}$, 宽 $0.4 \mu\text{m}$ (图 6(a))。加入 CTAB 和 PVP 形成不规则花束, 加入 SDS 使 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 的形貌发生改变(图 6(d)), 这和阴离子表面活性剂与 Cu^{2+} 的作用方式有关。在低于 SDS 的第一 CMC 浓度(能够形成胶束的最低乳化剂浓度)时, SDS 以低聚体存在, 在静电作用下, Cu^{2+} 聚集在 SDS 低聚体的亲水端, 并以此为模板形成米粒状 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 。

2.4 羟基磷酸铜的光催化降解性能测试

通过降解甲基蓝溶液(MB)测试了 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$

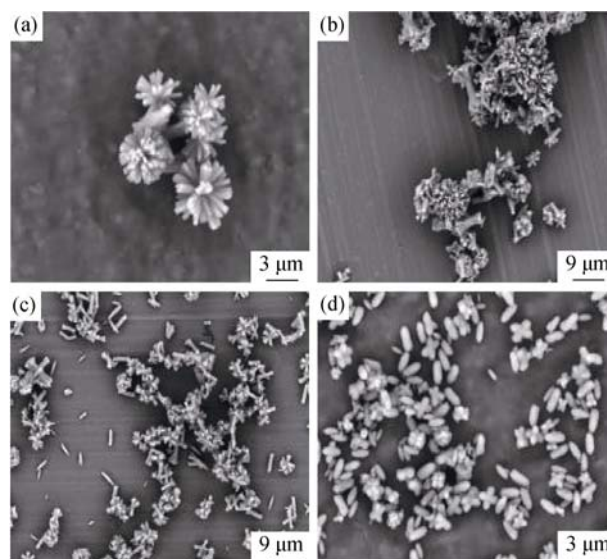


图 6 不同表面活性剂制备 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 的 SEM 照片
Fig. 6 SEM images of $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ synthesized without and with different surfactants
(a) Without surfactant; (b) CTAB (CMC, 0.04 g); (c) PVP ($m(\text{PVP})/[\text{Cu}^{2+}] = 20$, 0.64 g); (d) SDS (0.10 g)

的光催化降解性能, 初步探讨了制备条件对产物光催化性能的影响, 结果如表 1 所示。

首先研究了不同初始浓度下制备羟基磷酸铜光催化降解 MB (实验 1~3, 保持 $n(\text{Cu})/n(\text{P}) = 2$)。结果表明, 随初始原料浓度增加, 甲基蓝脱色率逐渐降低, 当 $[\text{PO}_4^{3-}] = 0.0025 \text{ mol/L}$ 时, 得到的 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 的光催化性能最好。这与浓度变化时产物的形貌和粒径相关。由图 5 可以看出, 当初始浓度增加时, 羟基磷酸铜粒径逐渐增大, 比表面积逐渐减小, 导致

表 1 制备条件对产物光催化降解性能的影响
Table 1 Influence of preparation conditions on the photocatalytic degradation of MB

Test	[PO ₄ ³⁻]/ (mol·L ⁻¹)*	Tempera- ture/℃	Time /min	Urea usage/g	SDS usage/g	Degradation efficiency /%
1	0.0025	80	30	6.0	0.10	52.91
2	0.0050	80	30	6.0	0.10	51.06
3	0.0100	80	30	6.0	0.10	47.30
4	0.0025	80	30	3.0	0.05	45.41
5	0.0025	80	30	6.0	0.05	50.79
6	0.0025	80	30	9.0	0.05	68.11
7	0.0025	70	30	6.0	0.10	44.19
8	0.0025	90	30	6.0	0.10	49.68
9	0.0025	95	30	6.0	0.10	60.08
10	0.0025	80	15	6.0	0.10	45.21
11	0.0025	80	60	6.0	0.10	51.61

* $n(\text{Cu})/n(\text{P})=2$; self-decolorization rate of MB is 1.24%; without catalyst, decolorization rate of MB is 12.62%; under dark condition, decolorization rate of MB in $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ system is 22.70%.

吸附性能变差, 因此光催化降解能力降低。

尿素及 SDS 用量对羟基磷酸铜的光催化性能也有一定的影响。当尿素用量由 3.0 g 增加到 6.0 g 时(实验 4, 5), 羟基磷酸铜的光催化性能增强, 这是因为随着尿素用量的增加, 产物的结晶度增大, 光催化性能增强^[11]。尿素用量为 9.0 g 时(实验 6), MB 的脱色率最高, 但此时尿素的用量过大, 溶液的 pH 不适宜羟基磷酸铜的生长, 得到的产物部分结晶, 聚集严重且为混合物, 此时的脱色率非羟基磷酸铜单独作用的结果(实验 9 同理)。当 SDS 用量由 0.05 g 增加到 0.10 g 时(实验 1, 5), 羟基磷酸铜的光催化性能增强。这同样是因为随着 SDS 用量的增加, 产物的结晶度增加, 光催化性能增强。

此外, 由实验 1, 7~11 时间和温度对羟基磷酸铜的光催化性能的影响实验中可以看出, 当微波加热温度 80℃, 反应时间 30 min 时得到的羟基磷酸铜光催化活性最高, 因此选择该条件制备光催化剂。

图 7 为上述条件下制备得到的 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 的表面光电压谱, 从图中可以看出, $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 的光电压响应带在 400~650 nm 之间, 表面光电压信号较弱。在光催化反应实验中采用 $\lambda < 400$ nm 的滤光片过滤掉紫外光部分, 可见光光照 1 h 后 MB 的脱色率为 25.04%($\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系), 比黑暗条件下稍高(黑暗条件下羟基磷酸铜与 H_2O_2 的作用机理^[4]见图 8)。这说明 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 作为光催化剂时光生电子-空穴对的复合率较高, 光生载流子利用率低。但在全波长光照射下 MB 的脱色率大大提高, 这是因为在

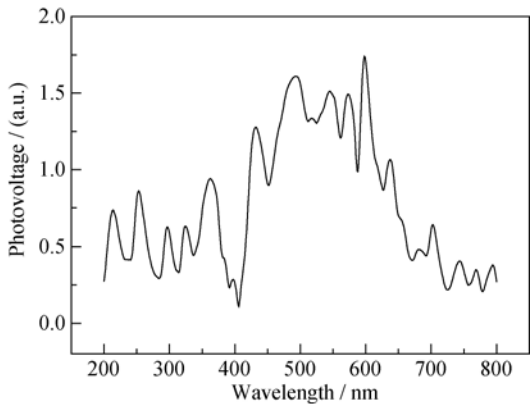
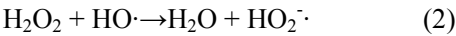
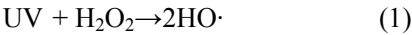


图 7 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 的表面光电压谱
Fig. 7 Surface photovoltage spectrum of $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$

紫外光照射下 H_2O_2 的光解会产生 $\text{HO}\cdot$ (反应式(1)), 使溶液中的 $\text{HO}\cdot$ 含量增加, 有利于 MB 的分解; 同时, 溶液中的 $\text{HO}_2\cdot$ 可加速图 8 中过程 IV→过程 V 的进行, 因此光照下 MB 降解率的提高是光与 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 协同作用的结果。



本实验采用苯甲酸为荧光探针物质^[12], 分别测试了光照下 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 及 H_2O_2 体系的荧光性能以检测光催化过程中产生的 $\text{HO}\cdot$, 如图 9 所示。

由图 9 可知, 光照下加入催化剂 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 后体系荧光强度比只加 H_2O_2 的大大增强(黑暗条件下

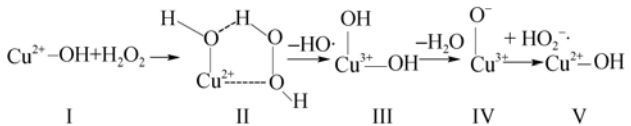


图 8 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 与 H_2O_2 的作用方式
Fig. 8 Possible mechanism in MB degradation by H_2O_2 over $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ catalyst

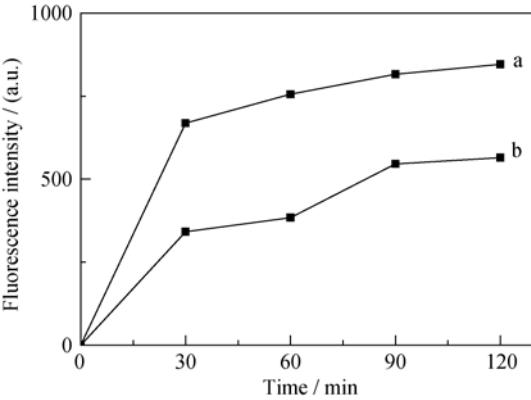


图 9 荧光强度与反应时间的关系
Fig. 9 Reaction time dependence of emission intensity (excited at 300 nm and detected at 409 nm)
a: $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4/\text{H}_2\text{O}_2\text{-BA}$; b: $\text{H}_2\text{O}_2\text{-BA}$

反应 1 h 后 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系的荧光强度也比只加入 H_2O_2 的大, 分别为 484.9 和 42.42), 意味着光催化体系中产生的 $\text{HO}\cdot$ 增加, 也说明羟基磷酸铜可加速 H_2O_2 分解产生更多活性 $\text{HO}\cdot$ 。

此外, 在光催化降解 MB 过程中加入羟基自由基的捕获剂叔丁醇(TBA), 加入 TBA 后 MB 的脱色率为 21.44%, 与未加入 TBA (为 52.91%) 相比大大降低。TBA 的加入不仅减少了溶液中 $\text{HO}\cdot$ 的数量, 使反应速率减慢; 作为电子受体, TBA 还可与羟基磷酸铜的活性位点结合, 叔丁基较大的空间位阻阻碍了图 8 中过程 II 的进行, 从而降低反应速率。这进一步证实了羟基磷酸铜的催化机理。

采用重复使用实验, 对 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 作为光催化剂的稳定性进行了研究。由表 2 可以看出, 反应五次后, $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 仍具有较高的光催化活性, 可见 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 是一种稳定的、可重复利用的催化剂, 具有实际应用价值。

3 结论

以氯化铜、磷酸二氢钠和尿素为原料, 加入模板剂十二烷基硫酸钠(SDS), 采用微波辅助加热法可快速制备出具有不同晶态结构的羟基磷酸铜。合成条件对羟基磷酸铜的光催化氧化甲基蓝脱色有很大的影响。 $n(\text{Cu})/n(\text{P})=2$, $[\text{PO}_4^{3-}]=0.0025 \text{ mol/L}$, SDS 用量为 0.10 g, 尿素用量为 6.0 g, 80°C 微波加热反应 30 min 制备得到的产物光催化活性最高。研究结果显示, 与传统制备方法相比, 采用微波加热, 不仅大大缩短了反应时间, 并且能够得到具有特殊晶型的羟基磷酸铜, 提高了合成效率, 是一种环境友好的方法。

表 2 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 的循环光催化活性

Table 2 Degradation of MB in consecutive runs using the recycled $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$

Runs	Degradation efficiency/%
1	52.91
2	50.64
3	46.82
4	47.45
5	48.66

参考文献:

- [1] XIAO F S, SUN J M, MENG X J, *et al.* A novel catalyst of copper hydroxyphosphate with high activity in wet oxidation of aromatics. *Applied Catalysis A: General*, 2001, **207(1/2)**: 267–271.
- [2] MENG X J, LIN K F, YANG X Y, *et al.* Catalytic oxidation of olefins and alcohols by molecular oxygen under air pressure over $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ and $\text{Cu}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$ catalysts. *Journal of Catalysis*, 2003, **218(2)**: 460–464.
- [3] XIAO F S, SUN J M, MENG X J, *et al.* Synthesis and structure of copper hydroxyphosphate and its high catalytic activity in hydroxylation of phenol by H_2O_2 . *Journal of Catalysis*, 2001, **199(2)**: 273–281.
- [4] MENG X J, LIN K F, SUN J M, *et al.* Catalytic epoxidation of styrene over copper hydroxyphosphate $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$. *Catalysis Letters*, 2001, **71(3)**: 241–244.
- [5] SREENIVASULU P, VISWANADHAM A, NANDAN D, *et al.* Synthesis and catalytic applications of amine interacted $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ nanoplates (copper NPs) and tubes (copper NTs). *RSC Advances*, 2013, **3(3)**: 729–732.
- [6] ZHAN Y Z, LI H L, CHEN Y L. Copper hydroxyphosphate as catalyst for the wet hydrogen peroxide oxidation of azo dyes. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **180(1/2/3)**: 481–485.
- [7] CHO I S, KIM D W, LEE S, *et al.* Synthesis of $\text{Cu}_2\text{PO}_4\text{OH}$ hierarchical superstructures with photocatalytic activity in visible light. *Advanced Functional Materials*, 2008, **18(15)**: 2154–2162.
- [8] MENG X J, XIAO F S. Novel copper phosphates with high catalytic activities under mild conditions. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2004, **20(S)**: 939–945.
- [9] CUI L, HUI K N, HUI K S, *et al.* Facile microwave-assisted hydrothermal synthesis of TiO_2 nanotubes. *Material Letter*, 2012, **75(5)**: 175–178.
- [10] 付伟伟. Ti-V-Cu 过渡金属化合物能源材料-催化材料的合成与制备. 长春, 吉林大学博士学位论文, 2013.
- [11] 沈启慧. 无机功能材料的合成方法研究. 长春, 吉林大学博士学位论文, 2008.
- [12] ZHANG X Y, DING Y B, TANG X Y, *et al.* Degradation of bisphenol A by hydrogen peroxide activated with CuFeO_2 microparticles as a heterogeneous Fenton-like catalyst: efficiency, stability and mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 2014, **236**: 251–262.