

文章编号: 1001-3555(2011)02-0152-05

(Phen)_{2.5}HPW/WO₃复合空心微球的制备及光催化性能

张志红, 赵秀峰*, 张立忠

(昌吉学院 化学与应用化学系, 新疆 昌吉 831100)

摘要: 通过磷钨酸 H₃PW₁₂O₄₀ (HPW) 和邻菲罗啉 C₁₂H₈N₂ (Phen) 的溶液反应, 合成了杂多化合物 (C₁₂H₈N₂)_{2.5}H₃PW₁₂O₄₀ ((Phen)_{2.5}HPW), 以 WO₃ 空心微球为载体, 负载杂多化合物 (Phen)_{2.5}HPW, 制备了 (Phen)_{2.5}HPW/WO₃ 复合空心微球. 用等离子体原子发射光谱(ICP-AES)、元素分析(EA)、热重-差热分析(TG-DTA)、傅里叶变换红外光谱 (FTIR)、扫描电子显微镜 (SEM)、紫外-可见漫反射吸收光谱 (UV-vis DRS) 对样品进行了表征. 在高压汞灯照射下, 研究了杂多化合物 (Phen)_{2.5}HPW、WO₃ 空心微球和 (Phen)_{2.5}HPW/WO₃ 复合空心微球对甲基橙水溶液的光催化降解活性, 结果表明, (Phen)_{2.5}HPW/WO₃ 复合空心微球的光催化活性高于单独的杂多化合物 (Phen)_{2.5}HPW 和 WO₃ 空心微球, 催化剂易于回收, 光催化性能稳定.

关键词: 杂多化合物; WO₃; 复合空心微球; 光催化

中图分类号: O611.4; X703.1; O643.3 **文献标识码:** A

杂多化合物是一类结构特殊的无机高分子化合物, 在催化、医药、质子导体、光(电)致变色等领域有很好的应用前景^[1-7]. 近年来杂多化合物在光催化领域的应用潜力引起了人们的关注, 在污水净化过程中, 由于不溶性固体催化剂易于回收和重复使用, 同时避免二次污染, 因而非水溶性固体杂多化合物的合成及其负载成为研究的热点^[8-16].

本文通过磷钨酸 H₃PW₁₂O₄₀ (HPW) 和邻菲罗啉 C₁₂H₈N₂ (Phen) 的溶液反应合成了非水溶性固体杂多化合物 (C₁₂H₈N₂)_{2.5}H₃PW₁₂O₄₀ ((Phen)_{2.5}HPW), 该化合物尚未见文献报道. 以自制的 WO₃ 空心微球作为载体, 用浸渍法将该杂多化合物负载在 WO₃ 空心微球上, 制备了 (Phen)_{2.5}HPW/WO₃ 复合空心微球, 比较了杂多化合物 (Phen)_{2.5}HPW、WO₃ 空心微球、和 (Phen)_{2.5}HPW/WO₃ 复合空心微球对甲基橙水溶液的光催化降解活性.

1 实验部分

1.1 (Phen)_{2.5}HPW 的制备

搅拌下向 50 mL 0.05 mol/L 的磷钨酸水溶液中缓慢滴加 0.5 mol/L 的邻菲罗啉乙醇溶液, 立刻出现白色沉淀, 监测体系 pH 值, 当 pH 升至 5 时停止滴加. 离心分离, 沉淀用水及乙醇洗涤, 105 °C 干

燥, 得到白色 (Phen)_{2.5}HPW 粉末.

1.2 WO₃ 空心微球的制备

按文献方法制备 WO₃ 空心微球^[17-18]. 将 40 mL 0.1 mol/L SrCl₂ 和 2 mL 10 g/L 聚甲基丙烯酸 (PMAA) 加入到 118 mL 蒸馏水当中, 搅拌 5 min, 再加入 40 mL 0.1 mol/L Na₂WO₄, 用 NaOH 调节 pH 为 12, 搅拌 10 min, 出现白色沉淀, 室温下静置 12 h, 离心分离, 用水洗涤沉淀至中性. 再向沉淀中加入 20 mL 8 mol/L HNO₃, 搅拌 5 min 后静置 12 h, 白色沉淀变为黄色. 离心分离, 用水洗涤沉淀至中性, 300 °C 煅烧 2 h, 得到黄色 WO₃ 粉末.

1.3 (Phen)_{2.5}HPW/WO₃ 复合空心微球的制备

称取 2 g 制得的 WO₃ 粉末, 加入 20 mL 0.5 mol/L 的邻菲罗啉乙醇溶液, 搅拌浸渍 30 min, 离心分离出固体粉末, 再加入 20 mL 0.05 mol/L 的磷钨酸水溶液, 搅拌浸渍 30 min, 离心分离出固体粉末. 重复浸渍操作 3 次, 所得固体粉末用水和乙醇洗涤, 105 °C 干燥.

1.4 样品表征

ICPS-7510 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪, 样品用 2:2:1 的 HNO₃-HF-HClO₄ 体系微波溶解; PE-2400 Series II CHNS/O 型元素分析仪, 载气为 He, 氧化剂为高纯 O₂; SII TG/DTA6300 型热重-

收稿日期: 2011-03-01; 修回日期: 2011-04-02.

基金项目: 新疆教育厅重点项目(20081018190126812).

作者简介: 张志红(1966-), 女, 副教授.

* 通讯联系人, zhaoxiufeng19670@126.com.

差热分析仪, N₂气氛, 气流速率 50 mL/min, 升温速率 10 °C/min; EQUINOX 55 型红外光谱仪, KBr 压片; LEO1450 VP 型扫描电子显微镜, 加速电压 20 kV; UV-3010 型紫外-可见光谱仪, Al₂O₃ 基片.

1.5 光催化实验

取浓度为 1.0×10^{-5} mol/L 甲基橙溶液 200 mL 置于烧杯中, 加入 0.5 g 固体粉末催化剂, 磁力搅拌使粉末悬浮于甲基橙溶液中. 用超级恒温槽外接循环水, 控制悬浮液的温度为 30 ± 2 °C. 暗态条件下搅拌 30 min, 使之达到吸附平衡, 取少量悬浮液, 离心分离, 在波长 462 nm 处测定清液的吸光度 A_0 . 在 450 W 高压汞灯照射下继续搅拌, 光源底部距液面约 20 cm, 每隔 20 min 按上述方法测定清液的吸光度 A_t . 甲基橙的脱色率按 $(A_0 - A_t)/A_0$ 计算.

2 结果与讨论

2.1 元素分析和热重-差热分析

(Phen)_{2.5}HPW 的 P、W 元素含量用等离子体原子发射光谱仪测定, C、H、N 元素含量用元素分析仪测定. 结果(w%) C: 10.78 (10.82); H: 0.72 (0.70); N: 2.06 (2.10); P: 0.95 (0.93); W, 65.98 (66.24). 括号内的数值是按化学式 $(C_{12}H_8N_2)_{2.5}H_3PW_{12}O_{40}$ 的计算结果. 元素分析结果与杂多化合物的化学式基本吻合.

图 1 是 (Phen)_{2.5}HPW 的 TG-DTA 曲线. 在 TG 曲线中, 从约 230 °C 升至约 593 °C, 样品第一步失重 13.0%, 对应于 (Phen)_{2.5}HPW 脱除 2.5 个邻菲罗啉分子, (按化学式 $(C_{12}H_8N_2)_{2.5}H_3PW_{12}O_{40}$ 的计算值为 13.5%). 从约 593 °C 升至约 900 °C, 发生第二步失重, 对应于磷钨酸分解, 脱除结构水、磷的氧化物等. 在 DTA 曲线中, 在 367 °C 有一个吸热峰, 对应于 (Phen)_{2.5}HPW 分解脱除邻菲罗啉分子. 热分析结果与杂多化合物的化学式基本吻合.

2.2 红外光谱分析

红外光谱见图 2. 在磷钨酸的 IR 光谱中, 位于 1 079、975、882 和 793 cm⁻¹ 处的吸收峰分别对应于磷钨酸根 P-O_a、W=O_d、W-O_b-W、W-O_c-W 的伸缩振动, 是 Keggin 结构杂多阴离子的特征吸收峰^[19]. 在杂多化合物 (Phen)_{2.5}HPW 的 IR 谱中, 这 4 个特征吸收峰仍然存在, 其位置发生了微小的蓝移, 分别为 1 080、982、897 和 806 cm⁻¹, 表明杂多化合物 (Phen)_{2.5}HPW 仍保留了磷钨酸根的 Keggin 结构. 在邻菲罗啉的 IR 谱中, 位于 1 641、1 584、1 499、

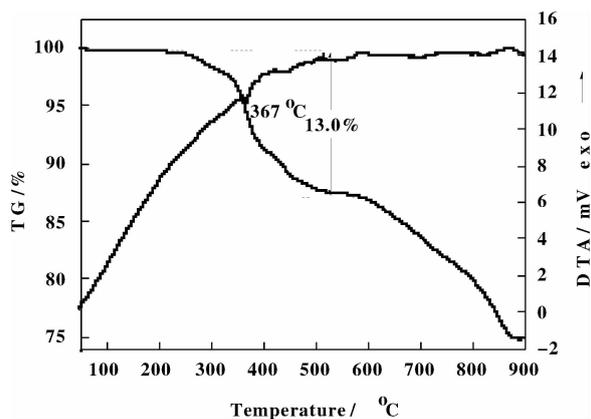


图 1 (Phen)_{2.5}HPW 的 TG-DTA 谱图

Fig. 1 TG-DTA spectrum of synthesized (Phen)_{2.5}HPW

1 416 和 1 366 cm⁻¹ 处的 5 个吸收峰, 为邻菲罗啉分子的骨架振动, 这几个吸收峰在杂多化合物 (Phen)_{2.5}HPW 的谱图中位移至 1 600、1 543、1 462、1 413 和 1 374 cm⁻¹, 说明在 (Phen)_{2.5}HPW 中邻菲罗啉分子的骨架仍然存在. 位于 1 584 cm⁻¹ 处的邻菲罗啉 C=N 特征伸缩振动吸收峰, 在杂多化合物 (Phen)_{2.5}HPW 中红移至 1 543 cm⁻¹, 说明在 (Phen)_{2.5}HPW 中, 磷钨酸可能是通过反荷 H⁺ 离子与邻菲罗啉中的 N 原子之间的氢键相结合^[20], 由于杂多酸和邻菲罗啉之间的氢键作用, 导致杂多阴离子和邻菲罗啉发生变形, 所以 Keggin 结构杂多阴离子的四个特征吸收峰和邻菲罗啉的 C=N 特征吸收峰均发生了不同程度的位移^[21].

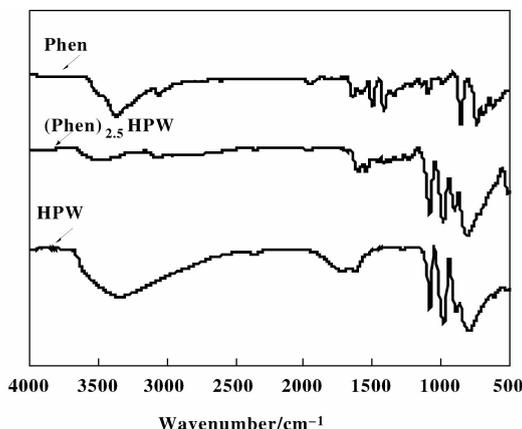


图 2 HPW、(Phen)_{2.5}HPW 和 Phen 的红外光谱图

Fig. 2 IR spectra of HPW, (Phen)_{2.5}HPW and Phen

2.3 形貌观察

图 3a 是制备的 WO₃ 空心微球的 SEM 照片, 可以看出空心微球直径约为 3 μm, 是由纳米尺度的

片状 WO_3 晶体拼插构成. WO_3 空心微球的形成可用“原位源模板”(in-situ source template) 机理解释^[17]. 图 3b 是 $(\text{Phen})_{2.5}\text{HPW}/\text{WO}_3$ 复合空心微球的 SEM 照片, 可以看出, 通过依次在邻菲罗啉和磷酸钨酸溶液中浸渍, 生成的 $(\text{Phen})_{2.5}\text{HPW}$ 纳米颗粒沉积在球壳表面 WO_3 片状晶体之间的缝隙里.

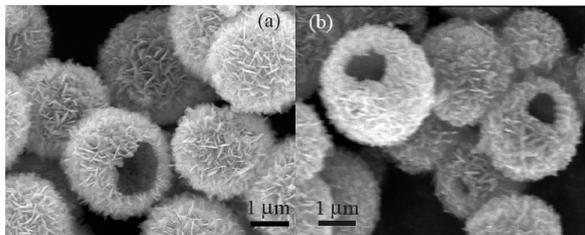


图 3 WO_3 (a) 和 $(\text{Phen})_{2.5}\text{HPW}/\text{WO}_3$ (b) 的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of (a) WO_3 and (b) $(\text{Phen})_{2.5}\text{HPW}/\text{WO}_3$

2.4 UV-vis DRS 分析

图 4 是 UV-vis 漫反射吸收光谱. WO_3 空心微球在波长小于 500 nm 的吸收是价带向导带 ($\text{O}_{2p} \rightarrow \text{W}_{5d}$) 的电子跃迁吸收^[18], $(\text{Phen})_{2.5}\text{HPW}$ 在 250-300 nm 的吸收可归属为杂多阴离子 $\text{O} \rightarrow \text{W}$ 的荷移跃迁^[19]. $(\text{Phen})_{2.5}\text{HPW}/\text{WO}_3$ 复合空心微球的吸收峰和吸收边的位置与杂多化合物 $(\text{Phen})_{2.5}\text{HPW}$ 相近, 相对于 WO_3 空心微球, $(\text{Phen})_{2.5}\text{HPW}/\text{WO}_3$ 复合空心微球的吸收边有一定的红移, 这应当是负载于 WO_3 空心微球表面的杂多化合物 $(\text{Phen})_{2.5}\text{HPW}$ 造成的.

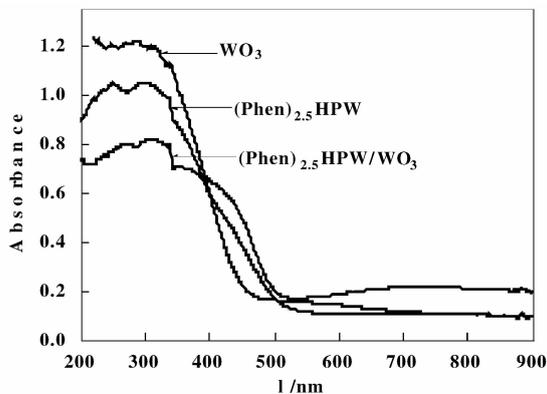


图 4 WO_3 、 $(\text{Phen})_{2.5}\text{HPW}$ 和 $(\text{Phen})_{2.5}\text{HPW}/\text{WO}_3$ 的

UV-vis 漫反射吸收光谱

Fig. 4 UV-vis DRS of WO_3 , $(\text{Phen})_{2.5}\text{HPW}$ and $(\text{Phen})_{2.5}\text{HPW}/\text{WO}_3$

2.5 光催化活性测试

在不加催化剂光照、和加入催化剂无光照的暗

态条件下, 甲基橙是稳定的. 分别以杂多化合物 $(\text{Phen})_{2.5}\text{HPW}$ 、 WO_3 空心微球和 $(\text{Phen})_{2.5}\text{HPW}/\text{WO}_3$ 复合空心微球作为催化剂, 在高压汞灯的照射下, 比较三种催化剂对甲基橙溶液的光催化活性. 在 120 min 内甲基橙的降解率分别为 33%、64% 和 82%, $(\text{Phen})_{2.5}\text{HPW}/\text{WO}_3$ 复合空心微球的光催化活性高于单独的杂多化合物 $(\text{Phen})_{2.5}\text{HPW}$ 和 WO_3 空心微球 (见图 5).

一般认为, 杂多化合物与 TiO_2 等金属氧化物半导体的光催化机理相似, 杂多化合物在光照下被激发, 电子从最高占据轨道向最低空轨道迁移, 形成类似金属氧化物半导体中的空穴-电子对. 激发态的杂多化合物可能直接氧化有机物, 也可能通过首先氧化水, 产生的 $\cdot\text{OH}$ 自由基氧化有机污染物, 大多数有机物可以最终被氧化至 CO_2 和 H_2O 等小分子, 被还原的杂多化合物再被 H^+ 、氧气或者金属离子氧化^[22]. WO_3 是半导体材料, 前期工作发现 WO_3 空心微球具有光催化活性. 合成的杂多化合物 $(\text{Phen})_{2.5}\text{HPW}$ 的光催化活性高于 WO_3 空心微球, 这可能与有机配体邻菲罗啉的杂环共轭结构有关, 离域的 π 电子可能有利于 $(\text{Phen})_{2.5}\text{HPW}$ 在光照下发生电子的转移而形成空穴-电子对. 对于 $(\text{Phen})_{2.5}\text{HPW}/\text{WO}_3$ 空心微球, 光照激发后, 电子可能在激发态的 $(\text{Phen})_{2.5}\text{HPW}$ 和 WO_3 之间的转移, 从而抑制光生电子和空穴的复合; 另一方面, 空心结构也有利于增大催化剂的活性表面, 因此 $(\text{Phen})_{2.5}\text{HPW}/\text{WO}_3$ 复合空心微球的活性高于单独的杂多化合物 $(\text{Phen})_{2.5}\text{HPW}$ 和 WO_3 空心微球.

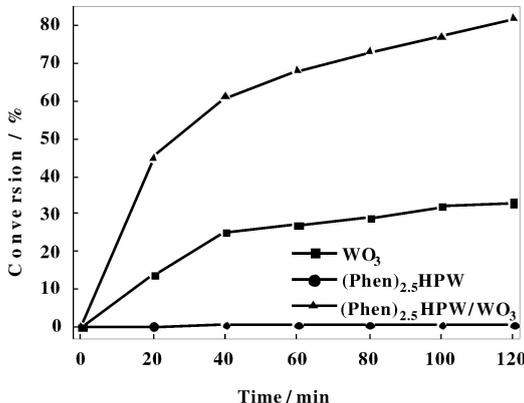


图 5 甲基橙的光催化降解结果

Fig. 5 Photodegradation of methyl orange

由于合成的杂多化合物 $(\text{Phen})_{2.5}\text{HPW}$ 不溶于水, 加之 WO_3 空心微球粗糙的表面, 避免了其从

WO₃空心微球表面的溶脱或脱落,因此(Phen)_{2.5}HPW/WO₃复合空心微球光催化性能稳定,催化剂回收后,经洗涤干燥,重复使用4次,甲基橙的降解率均在78-80%之间,光催化活性降低幅度较小.

3 结 论

通过邻菲罗啉和磷钨酸的溶液反应合成了不溶于水的杂多化合物(Phen)_{2.5}HPW;用空心结构WO₃微球依次在邻菲罗啉和磷钨酸溶液中浸渍,使生成的(Phen)_{2.5}HPW沉积在WO₃空心微球的表面,制备了(Phen)_{2.5}HPW/WO₃复合空心微球.(Phen)_{2.5}HPW、WO₃空心微球和(Phen)_{2.5}HPW/WO₃复合空心微球对甲基橙的光催化降解都具有一定的活性,其中(Phen)_{2.5}HPW/WO₃复合空心微球的光催化活性最高,催化性能较为稳定,有一定的应用前景.

参考文献:

- [1] Noritaka Mizuno, Makoto Misono. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* [J], 1997, **2**(1): 84-89
- [2] Michael T. Pope, Achim Müller. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* [J], 1991, **30**(1): 34-48
- [3] Tao He, Jiannian Yao. *Progress in Mater. Sci.* [J]. 2006, **51**(6): 810-879
- [4] Hu Chang-wen(胡长文), Zhen Hui(甄慧), Xu Lin(徐林), *et al. J Mol. Sci. (China)*(分子科学学报) [J], 1997, **13**(1): 45-55
- [5] Liu Shu-xia(刘术侠), Wang en-bo(王恩波), Zhai Hong-ju(翟宏菊), *et al. Acta Chimica Sinica (China)*(化学学报) [J], 2004, **64**(2): 170-175
- [6] Peng Jun(彭军), Wang en-bo(王恩波). [J], *J Mol. Sci. (China)*(分子科学学报) [J], 1999, **15**(2): 116-120
- [7] Hill C L. *J Mol. Catal. A: Chem.* [J], 2007, **262**(1): 2-6
- [8] Guo Yi-hang, Hu Chang-wen. *J. Mol. Catal A: Chem.* [J], 2007, **262**:136-148
- [9] Jiang Chun-jie, Guo Yi-hang, Hu Chang-wen, *et al. Mater. Research Bulletin* [J], 2004, **39**(2): 251-261
- [10] Yin Qiang(尹强), Liao ju-fang(廖菊芳), Wang cong-tai(王崇泰), *et al. Acta Chimica Sinica (China)*(化学学报) [J], 2007, **65**(19): 2103-2108
- [11] Troupis A, Gkika E, Triantis T, *et al. J Photochem Photobiol A: Chem.* [J], 2007, **188**: 272-278
- [12] Friesen D A, Wrello L, Headley J V, *et al. J Photochem Photobiol A Chem.* [J], 2000, **133**(3): 213-220
- [13] Yang Y, Guo Y H, Hu Ch W, *et al. Appl Catal. A: general* [J], 2003, **252**(2): 305-314
- [14] Shi Yan-li, Qiu Wei, Zhen Ying. *J Phys Chem. Solid* [J], 2006, **67**(11): 2409-2418
- [15] Gu Chao-kang, Curtis Shannon. *J Molecular Catal A: Chem.* [J], 2007, **262**: 185-189
- [16] Yu Xiao-dan, Guo Ying-na, Xu Lei-lei, *et al. Colloids and Surfaces A* [J], 2008, **316**: 110-118
- [17] Zhao Xiu-feng, Teresa L. Y. Cheung, Zhang Xi-tian, *et al. J. Am. Ceram. Soc.* [J], 2006, **89**(9): 2960-2963
- [18] Yu Jia-guo, Qi Li-fang, Cheng Bei, *et al. J. Hazardous Mater.* [J], 2008, **160**(2-3): 621-628.
- [19] Wang en-bo(王恩波), Hu Chuan-wen(胡长文), Xu Lin(徐林). *Introduction of polyacid(China)*(多酸化学导论) [M], Beijing: Chemical Industrial Press(化学工业出版社), 1998:15-16
- [20] Li Gang(李纲), Li zi-feng(李子峰), Wu jing-xia(吴静霞), *et al. Acta Chimica Sinica (China)*(化学学报) [J], 2007, **65**(14): 1363-1367
- [21] Zhang Xue-ao(张学鳌), Wu Wen-jian(吴文健), Man Ya-jun(满亚辉), *et al. Science in China B(China)*(中国科学B辑) [J], 2007, **37**(2): 156-163
- [22] Kormali P., Troupis A., Triantis T., *et al. Catal. Today* [J], 2007, **124**: 149-155

Preparation and Photocatalytic Performance of (Phen)_{2.5}HPW/WO₃ Composite Hollow Microspheres

ZHANG Zhi-hong, ZHAO Xiu-feng, ZHANG Li-zhong

(*Department of Chemistry and Applied Chemistry, Changji University, Changji 831100, China*)

Abstract: Heteropoly compound (C₁₂H₈N₂)_{2.5}H₃PW₁₂O₄₀ ((Phen)_{2.5}HPW) was synthesized via a solution reaction between phosphotungstic acid (HPW) and Phenanthroline (Phen), and (Phen)_{2.5}HPW/WO₃ composite hollow microspheres were prepared with WO₃ hollow microspheres dipping in Phenanthroline and phosphotungstic acid solution subsequently. Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES), elemental analysis (EA), thermogravimetry-differential thermal analysis (TG-DTA), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM), and UV-vis diffuse reflectance spectroscopy (UV-vis DRS) were used for characterization. Photocatalytic performance of the heteropoly compound (Phen)_{2.5}HPW, WO₃ hollow microspheres and (Phen)_{2.5}HPW/WO₃ composite hollow microspheres were tested by photocatalytic decomposition of methyl orange aqueous solution upon irradiation of high pressure mercury lamp, respectively. The results showed that the activity of (Phen)_{2.5}HPW/WO₃ composite hollow microspheres was higher than that of (Phen)_{2.5}HPW and WO₃ hollow microspheres respectively, and deactivation of (Phen)_{2.5}HPW/WO₃ composite hollow microspheres was negligible when the catalyst was separated for recycling applications.

Key words: heteropoly compound; tungsten trioxide; composite hollow microspheres; photocatalysis