

羟基磷酸铜纳米片与二氧化硅复合纳米材料的制备及其可见光-芬顿催化性能

古 桃,高晓兵,芦天亮,韩 丽,詹予忠*

(郑州大学化工与能源学院,河南 郑州 450001)

摘要:以正十六胺(HDA)为插层材料,用二正丁胺(DBA)控制 pH,合成了层状羟基磷酸铜($\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$)纳米片。在水热条件下将正硅酸乙酯(TEOS)与羟基磷酸铜层间的 HDA 进行交换,通过焙烧制得 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4\text{-SiO}_2$ 复合纳米材料。用 X 射线衍射(XRD)、红外吸收光谱(FT-IR)、扫描电子显微镜(SEM)和紫外-可见漫反射吸收光谱(UV-Vis)等方法对样品进行表征。通过罗丹明 B 的可见光-芬顿催化降解反应,考察了所得样品的可见光-芬顿催化活性。结果表明,复合后的 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4\text{-SiO}_2$ 材料的催化性能较复合前的 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 纳米片明显提高。

关键词:羟基磷酸铜;二氧化硅;罗丹明 B;可见光-芬顿催化

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)11-0115-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.11.026

Preparation and visible-light photo-Fenton catalytic properties of copper hydroxy phosphate nanoplates/silica composite nanomaterials

GU Tao, GAO Xiao-bing, LU Tian-liang, HAN Li, ZHAN Yu-zhong*

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Stratiform copper hydroxy phosphate nanoplates are synthesized by using hexadecyl amine (HDA) as the intercalation material and dibutyl amine (DBA) as the pH adjuster. HDA between layers of copper hydroxy phosphate is replaced by tetraethoxysilane (TEOS) under hydrothermal condition, then the $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4\text{-SiO}_2$ composite nanomaterials are prepared via calcination. The sample is characterized by XRD, FT-IR, SEM and UV-Vis. The visible-light photo-Fenton catalytic activity of the sample is evaluated through the catalytic degradation of Rhodamine B. The results show that the visible-light photo-Fenton catalytic performance of $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4\text{-SiO}_2$ composite nanomaterial is obviously higher than that of $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ nanoplate.

Key words: copper hydroxy phosphate; silica; Rhodamine B; visible-light photo-Fenton catalysis

天然的羟基磷酸铜 [copper hydroxyphosphate, $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$] 矿物称为磷铜矿 (libethenite)。具有独特的晶体结构,其光、电、磁和热学性质一直受到重视^[1-10]。实际上, $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 具有独特的催化活性和光催化活性,特别是具有罕见的近红外光催化活性,其催化性能与结构和形貌密切相关。2013年,Sreenivasulu 等^[11]用二正丁胺和正十六胺为添加剂合成了 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 纳米片和纳米管,用于催化过氧化氢氧化环己烷,显示出较高的催化活性和稳定性。但合成的 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 纳米片和纳米管层间含有疏水性的有机胺,从而不能很好地用来降解染料废水。2015年,Chen 等^[12]首次将 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 进行复合,并将其用于可见光-芬顿体

系下罗丹明 B 的降解,性能远高于单独使用的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 。

笔者通过添加模板剂 HDA, DBA 为 pH 调节剂,采用简单的水热法合成了 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 纳米片。将合成的 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 纳米片与正硅酸乙酯 (TEOS) 混合后,通过水热法实现 TEOS 与 HDA 的交换,最后通过焙烧除去有机胺,得到 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4\text{-SiO}_2$ 复合纳米材料,并在可见光-芬顿条件下研究了其对罗丹明 B 的催化降解性能。

1 实验部分

1.1 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4\text{-SiO}_2$ 复合纳米材料的制备

在室温、常压且持续磁力搅拌的条件下,保持

收稿日期:2017-05-03

基金项目:河南省高等学校重点科研项目计划(16A530009)

作者简介:古桃(1990-),男,硕士生,研究方向为催化新材料,1904079632@qq.com;詹予忠(1965-),男,博士,教授,主要从事多孔材料制备及应用研究,通讯联系人,zhanyz@zzu.edu.cn。

$n(\text{Cu})/n(\text{P}) = 2$, 将质量浓度为 0.03 g/mL 的 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 溶液逐滴加入到质量浓度为 0.19 g/mL 的 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 水溶液中, 磁力搅拌 30 min 后, 在 50℃ 下, 向混合液中逐滴滴入 3 mL 二正丁胺, 调节 $\text{pH} = 8$, 再加入 1.263 2 g 正十六胺的乙醇混合溶液, 将搅拌均匀的混合溶液超声 30 min, 超声后放入高压反应釜中, 在 110℃ 下晶化 16 h。冷却后对产物进行抽滤, 用去离子水和无水乙醇反复洗涤几次, 70℃ 烘干, 即得到正十六胺插层的 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 纳米片, 记为 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4\text{-HDA}$ 。

取 1 g $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 纳米片, 加入到 60 mL 正硅酸乙酯 (TEOS) 中, 搅拌 30 min 后放入高压反应釜中, 于 130℃ 反应 48 h。冷却后对产物进行抽滤, 用去离子水和无水乙醇反复洗涤几次, 烘干后即可得到硅复合的产物, 记为 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4\text{-Si}$ 。

在 500℃ 下焙烧 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4\text{-Si}$ 材料 6 h, 即可得到二氧化硅复合的 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4\text{-SiO}_2$ 复合纳米材料。

1.2 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4\text{-SiO}_2$ 复合纳米材料的表征

利用德国 BRUKER-AXS 有限公司生产的 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪对样品进行分析, 操作条件: 石墨单色器, $\text{Cu K}\alpha$ 射线, 管电压为 30 kV, 管电流为 20 mA, 扫描速度为 $5^\circ/\text{min}$, 广角度扫描范围为 $5 \sim 60^\circ$, 小角度扫描范围为 $0.5 \sim 9^\circ$; 利用北京瑞利分析仪器公司生产的 WQF-510 型傅里叶变换红外光谱仪 (KBr 压片法) 进行样品分析; SEM 分析在日本 JEOL 公司生产的 JSM-7500 F 型扫描电子显微镜上进行; 紫外-可见漫反射吸收光谱分析在 UV-2600 型紫外-可见漫反射吸收光谱仪上进行。

1.3 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4\text{-SiO}_2$ 复合纳米材料的可见光-芬顿催化实验

向以 300 W 氙灯为可见光光源的光催化装置中加入 100 mL 质量浓度为 10 mg/L 的罗丹明 B 溶液和 50 mg 催化剂。光照前在暗处磁力搅拌 30 min, 使其达到吸附-脱附平衡, 接着再向烧杯中加入一定体积的 H_2O_2 (30%)。开启光源, 每隔 20 min 移取 3 mL 反应液于离心管内, 离心沉淀后取上层清液, 用 722N 可见分光光度计测定其在罗丹明 B 最大吸收波长 ($\lambda_{\text{max}} = 554 \text{ nm}$) 处的吸光度。计算罗丹明 B 的降解率:

$$\eta = [(A_0 - A_t)/A_0] \times 100\%$$

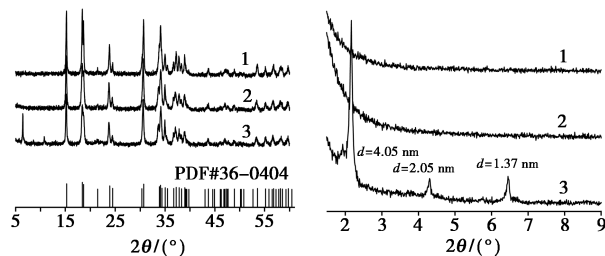
式中: η 为 t 时刻罗丹明 B 的降解率; A_t 和 A_0 分别为 t 时刻和光照前罗丹明 B 在其最大吸收波长处的

吸光度。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 纳米片与 SiO_2 复合前后的 XRD 表征

$\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 纳米片与 SiO_2 复合前后的 XRD 谱图如图 1 所示。由图 1(a) 可以看出, 复合前后均为 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$, 其衍射峰与磷铜矿的标准卡片 (JCPDS NO. 36-0404) 一致^[13], 没有出现其他衍射峰。复合后其衍射峰的峰强度比复合前增强, 说明复合后 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4\text{-SiO}_2$ 的相对结晶度比 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4\text{-HDA}$ 的大。从图 1(b) 可以看出, 复合前出现 XRD 的小角衍射峰, 说明合成了具有一定层状结构的 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 纳米片。由于有机胺在 500℃ 下焙烧可完全分解^[14], 故采用 500℃ 焙烧, 但是焙烧后小角度衍射峰消失, 这是由于 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 纳米片层间的有机胺分解以及无定形态 SiO_2 的进入, 使得层状结构受到了一定程度的破坏。



(a) XRD 广角衍射谱图

(b) XRD 小角衍射谱图

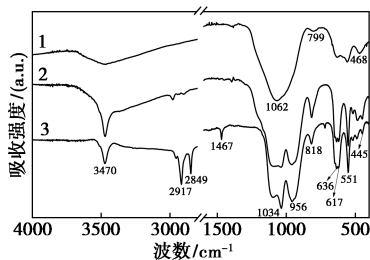
1— $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4\text{-SiO}_2$; 2— $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4\text{-Si}$;
3— $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4\text{-HDA}$

图 1 复合前后样品的 XRD 图

2.2 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 纳米片与 SiO_2 复合前后的 FT-IR 表征

$\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 纳米片与 SiO_2 复合前后在 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 范围内的红外吸收光谱如图 2 所示。由图 2 可以看出, $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4\text{-HDA}$ 在 2917 cm^{-1} 和 2849 cm^{-1} 附近的吸收峰归属于 C—H 键伸缩振动, 1467 cm^{-1} 附近的吸收峰归属于 C—N 键伸缩振动, 说明有机胺进入了层间, 这与 XRD 的分析结果一致^[15]。 3470 cm^{-1} 归属于羟基的伸缩振动, 816 cm^{-1} 归属于羟基的弯曲振动。其他吸收峰归属于磷酸根的相关振动, 即 $956, 445, 1034, 637, 617, 551 \text{ cm}^{-1}$, 这些吸收峰与文献[16]中的报道是一致的。而 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4\text{-SiO}_2$ 在 1062 cm^{-1} 和 799 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应 Si—O—Si 键的反对称伸缩振动和对

称伸缩振动, 468 cm^{-1} 处的吸收峰对应 O—Si—O 键的弯曲振动^[17]。从图 2 还可以看出, 焙烧后 C—H 和 C—N 等振动的特征红外吸收峰已完全消失。结合 XRD 和 FT-IR 分析可知, 复合后 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 纳米片层间的有机胺被 TEOS 替换, 经 500°C 高温焙烧后, 硅聚合粒子生成 SiO_2 , 从而实现了 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ — SiO_2 的复合。

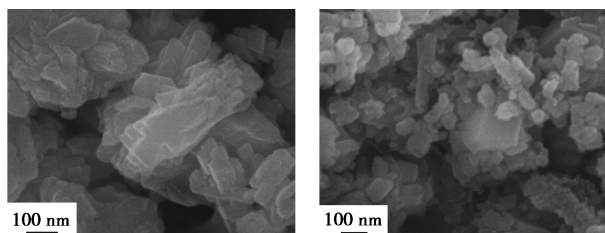


1— $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ — SiO_2 ; 2— $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ —Si;
3— $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ —HDA

图 2 复合前后样品的红外光谱图

2.3 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 纳米片与 SiO_2 复合前后的 SEM 表征

复合前后样品的扫描电镜图如图 3 所示。 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 纳米片复合前后的形貌和能谱差别很大。复合前是规整的 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 纳米片, 而复合后是不规整的纳米片和纳米颗粒的堆积。形貌发生较大变化的原因是复合过程中经过 500°C 的高温焙烧, 使 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 层间的有机胺和硅聚合粒子发生分解, 虽然层间有机胺被除去并生成了 SiO_2 , 但层状结构遭到一定程度的破坏, 从而导致 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ — SiO_2 的 XRD 小角度层状结构衍射峰的消失。



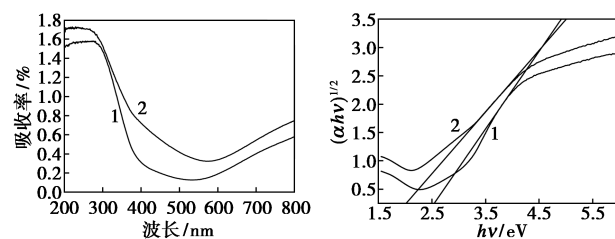
(a) 复合前 (b) 复合后

图 3 复合前后样品的扫描电镜图

2.4 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 纳米片与 SiO_2 复合前后的 UV-Vis 分析

复合前后样品的紫外-可见漫反射吸收光谱图如图 4 所示。由图 4 (a) 可以看出, 复合后的 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 的紫外-可见漫反射谱与复合前对比发生了明显红移, 但复合前后的 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 都在紫外光区有很强的吸收, 而在可见光区的长波长区

甚至近红外光区也有吸收, 这不仅说明复合前后的 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 在可见光区具有一定的光催化活性, 还说明用 SiO_2 替换 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 纳米片层间的有机胺有助于增强 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 对光的吸收。另外, 依据半导体的带隙能公式: $\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2}$, 其中 A 、 E_g 、 α 、 h 和 ν 分别为常数、带隙能、吸收系数、普朗克常数和光频率。因 n 是由半导体的光学跃迁方式决定的, 而 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 是间接半导体, 因此 n 值为 4^[18]。利用 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 对 $h\nu$ 作图, 再作切线, 如图 4 (b) 所示, 得到复合前后的 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 的带隙能分别为 2.55、2.02 eV。复合后的 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 的带隙能比复合前明显减小, 这与紫外-可见漫反射谱发生红移的结果一致, 说明了复合后的 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 比其复合前会有更好的光催化活性。



(a) 紫外-可见漫反射

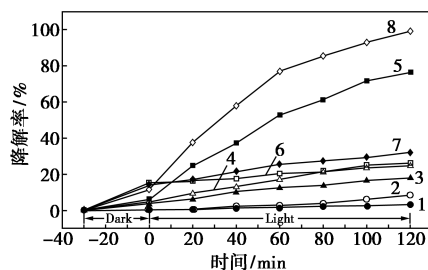
(b) 带隙能

1— $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$; 2— $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ — SiO_2

图 4 复合前后样品的紫外-可见漫反射谱和带隙能图

2.5 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 纳米片与 SiO_2 复合前后的可见光-芬顿催化性能

罗丹明 B 是一种有代表性的难降解染料, $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 纳米片与 SiO_2 复合前后对罗丹明 B 的可见光-芬顿催化降解曲线如图 5 所示。



1—可见光; 2— H_2O_2 ; 3—可见光+ $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ —HDA; 4— H_2O_2 + $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ —HDA; 5—可见光+ H_2O_2 + $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ —HDA; 6—可见光+ $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ — SiO_2 ; 7— H_2O_2 + $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ — SiO_2 ; 8—可见光+ H_2O_2 + $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ — SiO_2

图 5 不同条件下复合前后合成样品的罗丹明 B 的降解曲线

从图 5 可以看出, 在暗态下, 相比于复合前的

$\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4\text{-HDA}$, 复合后的 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4\text{-SiO}_2$ 对罗丹明 B 具有更好的吸附效果, 这是由于有机胺的去除以及 SiO_2 的引入, 使得比表面积增大, 增加了反应位点。在只有可见光照射下或只加 H_2O_2 的条件下, 罗丹明 B 降解效率基本可以忽略。在可见光-芬顿体系下, 单纯的 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4\text{-HDA}$ 催化剂 120 min 后对罗丹明 B 的降解率只有 76.39%, 而复合后的 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4\text{-SiO}_2$ 催化剂 120 min 后对罗丹明 B 的降解率达到 99.01%。另外, 在单独的可见光下或单独的 Fenton 体系下, 复合后的 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4\text{-SiO}_2$ 催化剂对罗丹明 B 的降解率相比复合前的 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4\text{-HDA}$ 纳米片催化剂都有所提高。这主要是因为复合后的 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4\text{-SiO}_2$ 不含疏水性的有机胺, 能够与染料及 H_2O_2 充分接触, 促进 $\cdot\text{OH}$ 的快速产生; 另一方面, 复合后 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4\text{-SiO}_2$ 含有 SiO_2 , SiO_2 替换 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4\text{-HDA}$ 纳米片层间的有机胺后, 增强了 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 对光的吸收, 从而加速了罗丹明 B 的降解。

3 结论

(1) 采用逐步交换法成功地合成了 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4\text{-SiO}_2$ 复合纳米材料, 与复合前相比, 复合后的催化剂增强了对光的吸收。

(2) 对罗丹明 B 的可见光-芬顿催化降解实验结果表明, $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 纳米片中的有机胺被 SiO_2 所取代后, 加快了对罗丹明 B 的降解速率。

参考文献

[1] Reddy S N, Ravikumar R, Reddy B J, *et al.* Optical and EPR spectra of libethenite mineral[J]. *Ferroelectrics*, 1995, 166(1): 55-62.

[2] Martens W, Frost R L. An infrared spectroscopic study of the basic copper phosphate minerals: Cornetite, libethenite, and pseudomalachite[J]. *American Mineralogist*, 2003, 88(1): 37-46.

[3] Gangi Reddy N C, Ramasubba Reddy R, Siva Reddy G, *et al.* EPR, optical absorption, MIR and Raman spectral studies on libethenite mineral[J]. *Crystal Research and Technology*, 2006, 41(4): 400-404.

[4] Belik A A, Koo H J, Whangbo M H, *et al.* Magnetic properties of

synthetic libethenite $\text{Cu}_2\text{PO}_4\text{OH}$: A new spin-gap system[J]. *Inorganic Chemistry*, 2007, 46(21): 8684-8689.

- [5] Kuo C N, Lue C S. NMR evidence for the spin gap behavior in $\text{Cu}_2\text{PO}_4\text{OH}$ [J]. *Physical Review B*, 2008, 78(21): 212407.
- [6] Zema M, Tarantino S C, Callegari A M. Thermal behaviour of libethenite from room temperature up to dehydration[J]. *Mineralogical Magazine*, 2010, 74(3): 553-565.
- [7] Belik A A, Naumov P, Kim J, *et al.* Low-temperature structural phase transition in synthetic libethenite $\text{Cu}_2\text{PO}_4\text{OH}$ [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2011, 184(11): 3128-3133.
- [8] Malavi P S, Karmakar S, Karmakar D, *et al.* High pressure structural and vibrational properties of the spin-gap system $\text{Cu}_2\text{PO}_4(\text{OH})$ [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2012, 25(4): 045402.
- [9] Li M, Cheng Q, Wittman R M, *et al.* Electrochemical and photoelectrochemical properties of the copper hydroxyphosphate mineral libethenite[J]. *Chem Electro Chem*, 2014, 1(3): 663-672.
- [10] Matsuda M, Dissanayake S E, Abernathy D L, *et al.* Magnetic excitations in an $S=1/2$ diamond-shaped tetramer compound $\text{Cu}_2\text{PO}_4\text{OH}$ [J]. *Physical Review B*, 2015, 92(18): 184428.
- [11] Sreenivasulu P, Viswanadham N, 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)[J]. *RSC Advances*, 2013, 3(3): 729-732.
- [12] Chen C, Zhou Y, Wang N, *et al.* $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composite as an efficient visible light-activated photo-Fenton photocatalyst[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(116): 95523-95531.
- [13] Xu J, Xue D. Fabrication of copper hydroxyphosphate with complex architectures[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(15): 7750-7756.
- [14] 陈新, 王海, 侯文华, 等. 新型中孔氧化硅柱层状锰钛酸的合成[J]. *无机化学学报*, 2002, 18(6): 550-553.
- [15] Sreenivasulu P, Viswanadham N, 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)[J]. *Rsc Advances*, 2012, 3(3): 729-732.
- [16] Cho, In-Sun, Kim D W, *et al.* Synthesis of $\text{Cu}_2\text{PO}_4\text{OH}$ hierarchical superstructures with photocatalytic activity in visible light[J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 18(15): 2154-2162.
- [17] 邵飞, 郑寿荣, 江芳, 等. SiO_2 柱层状钛酸的制备、表征和光催化性能研究[J]. *环境化学*, 2006, 25(5): 558-561.
- [18] Chen C, Zhou Y, Wang N, *et al.* $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composite as an efficient visible light-activated photo-Fenton photocatalyst[J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(116): 95523-95531. ■