

$\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2$: 用模板剂制备及光催化降解二甲酚橙的性能

李 莉* 曹艳珍 陆 丹 陈世界

(齐齐哈尔大学化学与化学工程学院, 齐齐哈尔 161006)

摘要: 分别采用非离子表面活性剂 $(\text{C}_3\text{H}_6\text{OC}_2\text{H}_4\text{O})_x$ (P123), 阴离子表面活性剂 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$ (SDS)和 $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NaO}_3\text{S}$ (SDBS)作为模板剂, 通过溶胶-凝胶再结合程序升温溶剂热一步法制备了一系列固载杂多酸光催化材料- $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2$ 。通过傅立叶-红外光谱 (FTIR)、X-射线衍射(XRD)、电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)、氮气吸附-脱附测定、透射电子显微镜(TEM)以及扫描电子显微镜配合 X-射线能量色散谱仪(SEM-EDS)等测试手段对不同模板剂作用下合成产物进行了对比表征分析。结果表明, 不同模板剂作用下的系列固载杂多酸- $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2$ 产物中母体多酸的 Dawson 基本结构均未发生明显变化, 但固载后比表面积显著不同, 其中, 经模板剂 P123 和 SDS 作用合成的 $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2$ (P123)和 $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2$ (SDS)的比表面积高达 916 和 634 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 且显示为有序介孔材料。以二甲酚橙为模型分子, 在微波场作用下, 该系列固载多酸光催化性能研究结果显示, 它们的光催化活性可被微波显著增强, 其中, 采用 P123 作用合成产物的光催化活性最高, 60 min 内对二甲酚橙的降解率达 99%以上。

关键词: 模板剂; 杂多酸; 微波; 光催化

中图分类号: O643.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)03-0440-07

$\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2$: Preparation by Templates and Performance for Photocatalytic Degradation of Xylenol Orange

LI Li* CAO Yan-Zhen LU Dan CHEN Shi-Jie

(Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar, Heilongjiang 161006)

Abstract: A series of $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2$ photocatalysts were prepared by a one-step sol-gel-hydrothermal technique in the presence of triblock-poly (ethylene oxide)-poly (propylene oxide)-(ethylene oxide)copolymer (P123), anion surfactant $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$ (SDS) and $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NaO}_3\text{S}$ (SDBS). The phase structures, chemical composition, optical absorption properties and surface physicochemical properties were characterized via FTIR spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES), nitrogen adsorption/desorption, transmission electron microscopy(TEM) and scanning electron microscope with energy dispersive spectrometer(SEM-EDS). The results indicate that the basic structure of $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ in the $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2$ has been basically maintained and the surface area is changed with the template used in the synthesis. The composites $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2$ (P123) and $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2$ (SDS) are mesoporous materials with surface area of 916 and 634 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ respectively. The photocatalytic activities of the as-prepared materials were studied by the microwave enhanced photodegradation of xylenol orange. The results show that the photocatalytic activity of $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2$ (P123) is the best under the microwave irradiation, and the degradation rate of Xylenol orange is over 99% within 60 min.

Key words: template; heteropolyacid; microwave; photocatalysis

收稿日期: 2009-09-14。收修改稿日期: 2009-12-16。

黑龙江省自然科学基金(No.B200608); 黑龙江省普通高等学校青年学术骨干支持计划项目(No.1152G052); 齐齐哈尔大学研究生创新项目(No.YJSCX2009-01X)资助。

*通讯联系人。E-mail: qqhrll@163.com

第一作者: 李 莉, 女, 39 岁, 博士, 教授; 研究方向: 纳米复合材料光催化性能。

0 引言

近年来,作为一种先进的氧化技术,光催化化学在有机污染物的降解中发挥着重要作用,已成为环境治理工作中的一个研究热点^[1-4],但采用微波技术来辅助光催化反应的研究才刚刚开始^[5-7]。与传统光催化反应相比,微波辅助光催化反应具有反应速度快、光催化活性高等特点,因而逐渐被人们所关注^[8]。由于在微波的协同作用下往往可以使光催化剂的催化作用显著提高,因而设计制备高光催化活性的催化材料备受重视。

杂多酸是目前光催化领域中广泛研究的一种绿色光催化剂,其光催化降解有机污染物的能力已被人们所认可^[9-10],但杂多酸为强 Brönsted 酸,极易溶于极性溶剂中,给催化剂的分离回收带来了困难。另外,由于杂多酸的比表面积低($1\sim 10\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)^[11],因而在一定程度上限制了其催化活性的提高。将杂多酸固载及增大其比表面积以期提高催化活性一直以来都是人们想努力达到的目标^[12]。传统固载杂多酸的合成方法主要为浸渍法、溶胶-凝胶法、模板法以及嫁接合成法等^[13],其中,采用浸渍法和嫁接法合成时杂多酸易脱落、合成产物不均匀且比表面积较低,采用溶胶-凝胶法合成时材料为孔材料,比表面积较高可达 $400\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ^[14-15],杂多酸脱落也较少,但合成材料的孔径分布往往不十分均匀。而采用模板剂 Brij76 以及 P123 处理后再经溶胶-凝胶法将杂多酸与 TiO_2 、 SiO_2 载体复合,可适度改善合成材料的表面物化性能,从而提高催化活性^[16-17]。为此,本工作采用了不同的模板剂,通过溶胶-凝胶-程序升温溶剂热一步法将杂多酸 $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ 固载在 SiO_2 载体上,制备了系列固载杂多酸 $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2$,期望考察不同模板剂对固载杂多酸的表面积、孔径分布情况以及对光催化活性的影响。另外,以二甲酚橙为模型分子,研究了微波辐射技术对所合成固载杂多酸 $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2$ 活性的增强情况,获得了比较满意的实验结果。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

二甲酚橙(XO)为市售分析纯(结构式见图1)。 $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ 根据文献方法合成^[18], $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ (P123)购于美国 Sigma-Aldrich 公司,正硅酸乙酯、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)和十二烷基硫酸钠(SDS)购于天

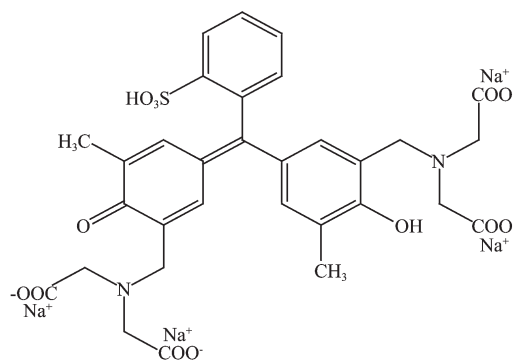


图1 二甲酚橙分子结构式

Fig.1 Molecular structure of xylenol orange

津科密欧化学试剂厂。其他化学试剂均为分析纯。全部实验用水为二次蒸馏水。

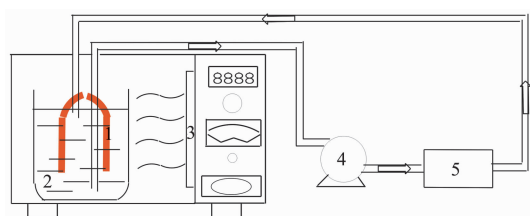
用德国 Bruker-AXS(D8)型 X 射线衍射仪分析样品的晶相结构,该仪器配备的是固体二维探测器和新型的 NaI 晶体闪烁计数器。辐射源为石墨单色器滤波的 $\text{Cu K}\alpha$ 线, $\lambda=0.15418\text{ nm}$ 加速电压及电流为 40 kV 和 40 mA ,扫描范围 $0.5^\circ\sim 3.0^\circ$;采用美国康塔公司生产的 Quantachrome NovaWin2 型物理吸附仪在 77 K 进行测定,以 N_2 为载气的 Brunauer-Emmett-Teller(BET)法测定样品的比表面积,用 Barrett-Joyner-Halenda(BJH)模型计算孔径分布及孔体积,测试前样品在真空条件下 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 进行脱气 8 h ;由美国 Leman 公司生产 PLASMA-SPEC(I)电感耦合等离子体原子发射光谱仪进行元素分析;用美国 PerkinElmer Spectrum One-B 型傅里叶变换红外光谱仪以 KBr 压片法测试了样品的 FTIR 谱,测试范围为 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。样品的 TEM 分析采用 Hitachi 公司的 H-7650 透射电子显微镜,工作电压为 100 kV 。样品的 SEM-EDS 分析采用 Hitachi 公司的 S-4300 扫描电子显微镜,工作电压 5 kV 。

1.2 $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2$ 的制备

将 2 g P123 溶于 20 mL 异丙醇中,快速搅拌至完全溶解,加入 10 mL 正硅酸乙酯,搅拌均匀。另将 2 g $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ 完全溶于 2 mL 去离子水中后,逐滴缓慢加入上述溶液中,搅拌至绿色溶胶形成,加盐酸($8\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)调 pH 值在 $1\sim 2$ 之间,形成固体凝胶后转移至反应釜中,程序升温至 $110\text{ }^\circ\text{C}$ ($2\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$),保持 48 h 。在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥后,将所获粉末 0.5 g 于 200 mL 无水乙醇中回流,萃取 10 h ,产物于 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥,即为 $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2$ (P123)。采用相同的方法可分别获得固载杂多酸 $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2$ (SDS)和 $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2$ (SDBS)。

1.3 光催化反应实验

微波无极灯(MDEL)形状为 U 形,紫外光谱发射区主要位于 280 nm 附近,功率为 15 W,微波反应器输出功率为 600 W。用于盛放反应溶液的装置是一个圆柱形玻璃器,微波增强光催化反应装置见图 2。MDEL 悬浮于反应溶液中并保证灯的大部分被浸没在溶液中。反应时溶液用蠕动泵抽出,通过冷凝管循环冷却反应液,其温度控制在 30 ± 5 °C 左右。实验的最佳条件:XO 的初始浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;催化剂用量为 $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。实验中每隔一定时间取样,采用 TU-1901 紫外-可见分光光度计进行溶液浓度测定。



1-microwave discharge electrodeless lamp; 2-reaction solution; 3-microwave transmitter; 4-peristaltic pump; 5-cooler

图 2 微波增强光催化反应装置图

Fig.2 Setup scheme for microwave-enhanced photocatalysis

光催化对比实验中选用的高压汞灯功率 125 W,光谱发射线位于 313.2 nm。紫外光催化反应装置为自制,该装置由圆柱型玻璃外管和石英套环绕的内置光源构成。催化剂和反应溶液形成的悬浮液包围着光源。反应温度通过冷却水控制在 (20 ± 2) °C 左右。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 红外光谱分析

各合成产物的 FTIR 光谱见图 3, $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ 分子中的 $\text{P}-\text{O}_a$, $\text{W}=\text{O}_d$, 和 $\text{W}-\text{O}_{bc}-\text{W}$ 4 个键的特征振动吸收峰主要出现在 $700 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ 范围内,由图 3 可见,本文所合成的 $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ 与文献^[18]报道数据基本一致,证明合成产物是 $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ 。与母体

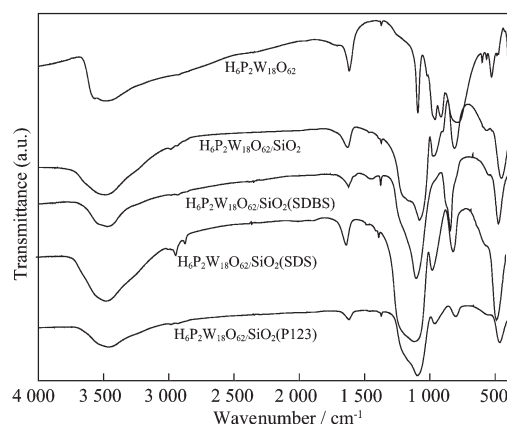


图 3 $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ 和 $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2$ 的傅立叶变换红外光谱图

Fig.3 FTIR spectra of $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ and $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2$

$\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ 相比,固载杂多酸中多酸特征吸收峰均存在,这表明固载后杂多酸母体基本结构未发生明显变化,但该系列合成产物 $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2$ 的 IR 吸收峰的形状发生一定程度的宽化,峰位也有不同程度的位移,这说明所制备的 $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2$ 复合材料中,多酸与 SiO_2 网络之间并非简单的物理吸附作用,而是存在着一定的化学作用,即多酸的 H^+ 与 SiO_2 网络上具有化学活性的硅醇键($=\text{Si}-\text{OH}$) 通过 Brönsted 酸碱作用形成杂化材料网络,即($=\text{SiOH}_2^+$) ($\text{H}_5\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^-$)^[19]。

2.1.2 合成产物的元素分析

为了进一步检测 $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ 固载后的完整性以及多酸在催化剂中的担载量,我们进行了催化剂中 P 和 W 的元素分析,结果见表 1。由表 1 中数据可见,合成产物中杂多酸有一定的担载量,且 n_P 和 n_W 的含量比例约为 1:9,说明 $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ 与 SiO_2 复合后, $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ 的结构基本保持完整,这一结果与 FTIR 测定的结果一致。

2.1.3 XRD 分析

为考察合成产物的有序性,进行了低角 XRD 检测,结果见图 4。在相同实验条件下,没有模板剂处理的样品,没有低角衍射峰出现,表明其有序度较

表 1 $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2$ 的元素分析

Table 1 ICP-AES data of $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2$

Catalyst	P / %	W / %	$n_P:n_W$	$\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ loading / %
$\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2$ (P123)	0.18	9.54	1:9.11	12.61
$\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2$ (SDS)	0.17	9.41	1:9.02	12.42
$\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2$ (SDBS)	0.16	8.39	1:8.96	11.08
$\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2$	0.19	12.53	1:9.03	13.46

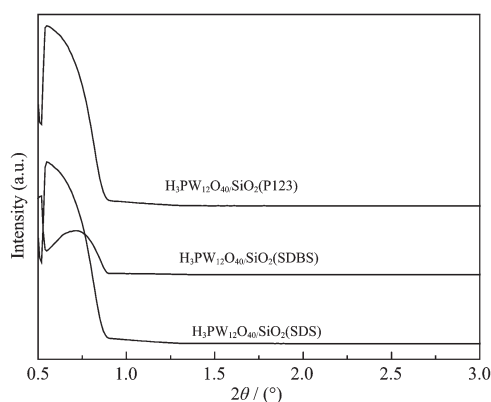


图4 固体多酸 $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2$ 的低角 X 射线衍射图
Fig.4 Low-angle XRD patterns of the $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2$ composites

差。而经模板剂处理的系列样品在 2θ 为 $0.5^\circ \sim 0.8^\circ$ 区域内均有衍射峰出现,这一结果表明,经模板剂处理后 $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2$ 的有序性均能提高。其中,采用非离子表面活性剂 P123 和阴离子表面活性剂 SDS 处理后的样品在 2θ 为 $0.5^\circ \sim 0.8^\circ$ 区域内的衍射峰较为尖锐,这说明 P123 和 SDS 作模板剂,可使合成产物的有序性更好。但同时,我们也发现合成产物在 (110) 和 (200) 处的 2 个衍射峰不显著,这可能是合成

过程中 SiO_2 孔道内引入了 $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$, 从而使复合材料的有序性一般。

2.1.4 TEM 分析

合成产物的形貌经 TEM 测试, 结果见图 5, 图中 5(a) 为 $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2(\text{P123})$ 的 TEM 图像, 从图 5(a) 中可观察到复合产物颗粒大小非常均匀, 粒径较其他产物更小, 有序性较高, 且呈现规则的长程有序性条纹; 图 5(b) 为 $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2(\text{SDS})$, 复合产物的网状孔结构分布较为均匀, 空隙率高, 有序性较好; 图 5(c) 为 $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2(\text{SDBS})$, 其粒子聚集较严重; 图 5(d) 为 $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2$ (合成时没有经模板剂处理), 其粒径尺寸分布不均匀。显然, 不同模板剂作用下合成产物的结构各有不同, 其中, 采用 P123 作为模板剂的 $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2(\text{P123})$ 有序性最高, 这是由于非离子表面活性剂 P123 在 $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2$ 合成过程中在凝胶内形成胶束, 萃取后, P123 被萃出, 从而形成了大小相近的孔。上述部分合成产物有序性较高还与合成时所采用的合成方法以及在除去模板剂时采用萃取的方式有关, 由于萃取可避免高温灼烧造成的孔塌陷以及多酸分解等问题, 因而使样品颗粒表面分布比较均匀。

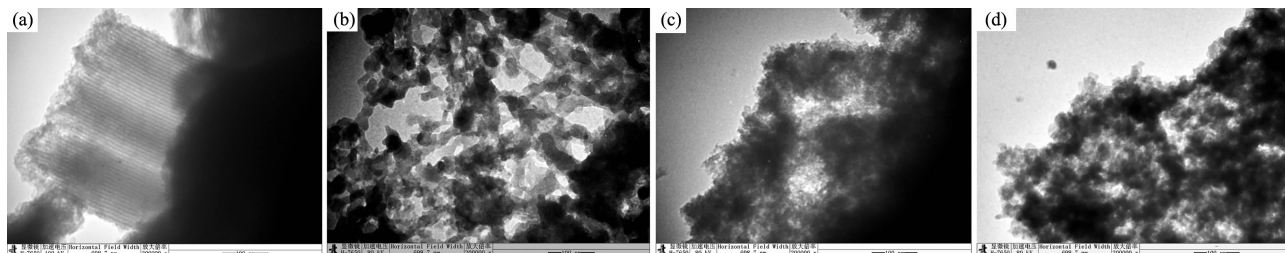


图5 (a) $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2(\text{P123})$ 、(b) $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2(\text{SDS})$ 、(c) $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2(\text{SDBS})$ 、(d) $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2$ 的透射电镜图
Fig.5 TEM images of the (a) $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2(\text{P123})$, (b) $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2(\text{SDS})$, (c) $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2(\text{SDBS})$ and (d) $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2$ without template

2.1.5 EDS 分析

图 6 为合成产物 $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2(\text{P123})$ 的能量色散 X 射线分析图(EDS), 从图中可以清晰地看到合成产物中主要为 Si、O、P、W 4 种元素, 其中各元素的含量见表 2 所示, 由表 2 数据计算可知, 合成产物 $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2(\text{P123})$ 中 P、W 的原子百分数之比与母体多酸 $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ 中 P、W 的理论比值(1:9)比较接近, 这为复合材料中 $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ 与 SiO_2 复合后的结构完整性提供了一定的依据。

2.1.6 合成产物的表面物理化学性质

图 7 给出了合成产物的 N_2 吸附等温线及其相应的孔径分布曲线。根据 IUPAC 定义^[20], $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/$

$\text{SiO}_2(\text{P123})$ 和 $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2(\text{SDS})$ 的 N_2 吸附-脱附等温线呈现第 IV 型吸附曲线类型, 这一类型最大的特

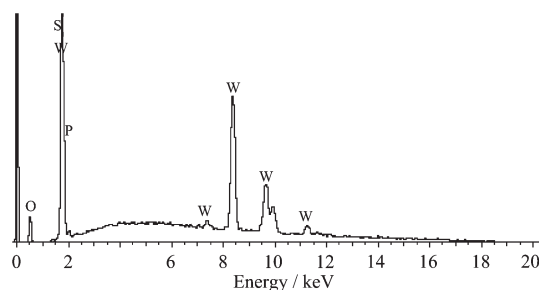
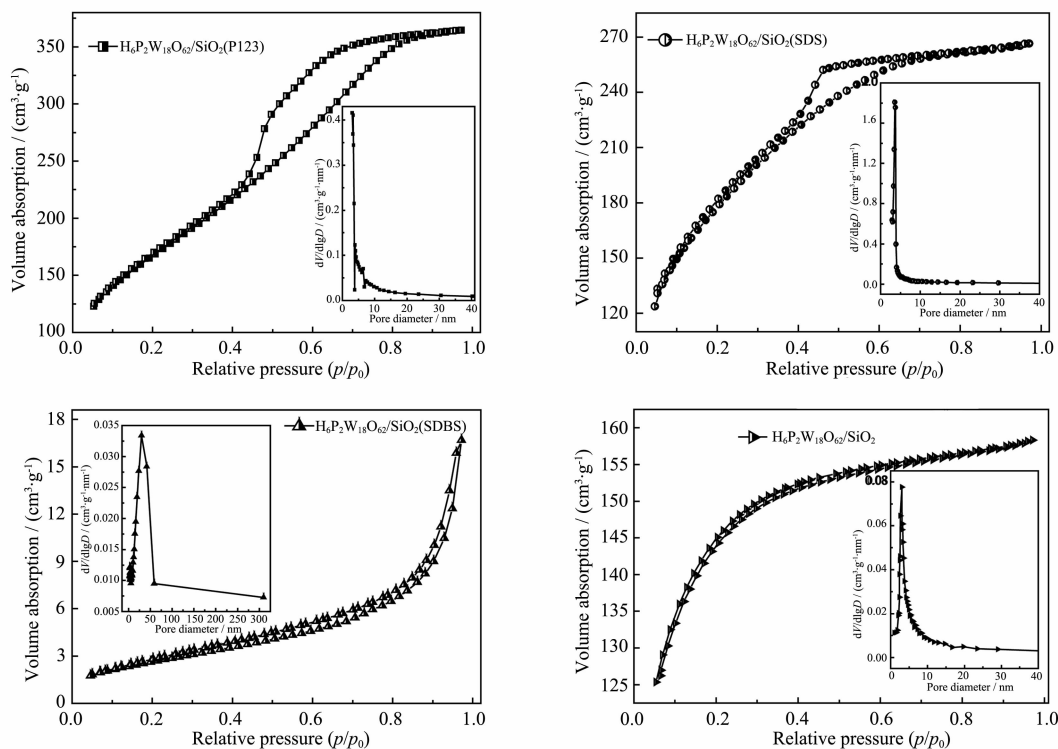


图6 合成产物 $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2(\text{P123})$ 的 EDS 谱图
Fig.6 EDS spectrum of the synthesized composite $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2(\text{P123})$

表 2 合成产物 $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2(\text{P123})$ 中 O、Si、P、W 元素的含量Table 2 O、Si、P、W contents in the synthesized composite $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2(\text{P123})$

Element	Weight fraction / %	Atomic fraction / %
O K	29.17	61.07
Si K	22.96	28.83
P K	1.36	1.18
W K	46.51	8.92
Total	100.00	8.92

图 7 $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2$ 的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布曲线Fig.7 Nitrogen adsorption isotherms and BJH pore size distributions (insets) of $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2$

点是有滞后环, 滞后环的形成与介孔中毛细管凝结现象有关, 且当 p/p_0 增大到一定时达到最大吸附。其中 $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2(\text{P123})$ 和 $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2(\text{SDS})$ 的滞后环为 H2 型, 这种类型的滞后环说明吸附剂具有较多孔, 并且, 当相对压力 p/p_0 减小时, 它所吸附的氮气体积并没有快速的脱附, 而是出现了显著的滞后环, 由此分析, 应该是发生了毛细管缩合现象, 表面孔型属于墨水瓶型, 瓶肚部分发生了毛细管凝聚现象。 $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2(\text{SDBS})$ 的 N_2 吸附-脱附等温线呈现第 V 型吸附曲线类型, 这一类型的吸附较弱, 随着 p/p_0 增大没有达到最大吸附。而没经模板剂处理的 $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2$ 没有明显的滞后环。上述结果表明模板剂对合成产物的结构有影响, 且不同模板剂作用可造成产物孔结构、孔形状的不同, 另

外, N_2 吸附-脱附测定结果显示, $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2(\text{P123})$ 的比表面积为 $916 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 平均孔径约为 3.1 nm ; $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2(\text{SDS})$ 的比表面积为 $634 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 平均孔径约为 3.6 nm 。上述 2 种固载杂多酸的 BET 值远大于母体杂多酸的 BET 值 ($<10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 和没有采用模板剂制备的 $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2$ ($456 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 的 BET 值, 且孔径分布窄而有序, 这为它们催化活性的提高奠定了一定的基础。与此相比, 采用 SDBS 作模板剂制备的 $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2(\text{SDBS})$ 的比表面积较低仅为 $11 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔径分布不十分均匀, 平均孔径为 30.0 nm , 且产物的吸附-脱附效果也不好。显然, 不同种类的模板剂对合成产物结构影响不同, 在合成过程中采用 P123、SDS 可在一定程度上优化固载杂多酸催化剂的表面物理化学性能。

2.2 紫外光催化实验

为考察不同模板剂作用下合成产物的光催化活性,我们进行了紫外光催化实验研究,见图8。由图8可见,在紫外光作用下所合成的固载多酸系列 $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2$ 的活性明显高于紫外光直接光解和 $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ 的催化活性,且活性依次为 $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2$ (P123) > $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2$ (SDS) > $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2$ > $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2$ (SDBS)。其中, $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2$ (P123) 和 $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2$ (SDS) 的光催化活性明显高于 $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2$ (SDBS), 显然,这与它们的比表面积、孔径分布和具有均匀的墨水瓶孔结构有关。上述结果表明,合成中采用模板剂 P123、SDS 作用可提高产物 $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2$ 的光催化活性,这是由于合成时采用表面活性剂作为结构导向剂,尤其是采用非离子表面活性剂(P123),可使催化剂孔结构明显改善,孔径分布变窄,且更加均匀,对二甲酚橙的选择性吸附作用增强,减弱了水分子竞争作用的影响,从

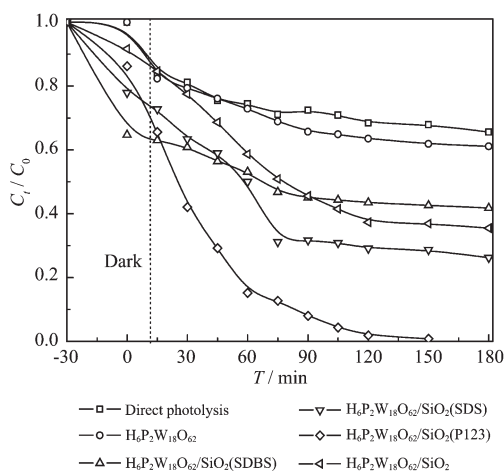


图8 紫外光催化降解二甲酚橙的结果图

Fig.8 Photocatalytic degradation profiles of xylenol orange under UV-light

而进一步提高了负载杂多酸的催化活性。

2.3 微波增强光催化实验

为考察微波对合成产物光催化活性的影响,我们进行了微波增强光催化降解二甲酚橙实验,结果见图9和表3。由图9和表3可见,微波直接光解120 min,二甲酚橙降解率只有30%;在微波场作用下, $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2$ (P123) 的活性最高,60 min内二甲酚橙降解率达到99%以上,这一结果不仅明显高于 $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ 、 $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2$ 、 $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2$ (SDS) 和 $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2$ (SDBS) 的微波增强光催化活性,而且明显高于对比实验紫外光催化实验结果。在对比实验中采用了125 W 高压汞灯,虽然125 W 高压汞灯其光强比15 W 微波无极灯大得多,但在微波辅助作用下,采用微波无极灯对二甲酚橙的降解效果却明显高于高压汞灯的降解,这表明微波场的存在确实可以增强 $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2$ 的光催化效果。根据现有文献和我们已有的研究^[21-22],我们认为该结果的主要原因一是由于微波对 $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2$ (P123) 的

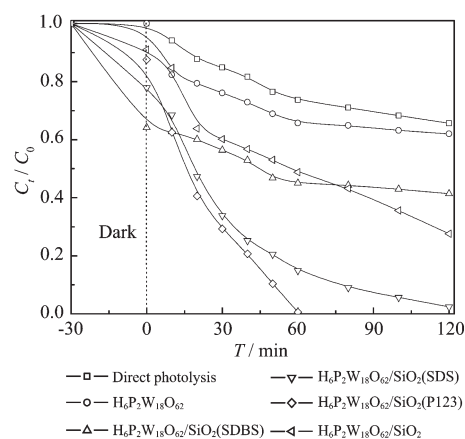


图9 微波增强光催化降解二甲酚橙的结果图

Fig.9 Microwave enhanced photocatalytic degradation profiles of xylenol orange

表3 微波增强光催化降解二甲酚橙不同时间下的转化率(%)

Table 3 Conversion rate(%) of microwave enhanced photocatalytic degradation of xylenol orange at different times

T / min	Conversion rate / %					
	q _I	q _{II}	q _{III}	q _{IV}	q _V	q _{VI}
-30	0	0	0	0	0	0
0	0	0	35.8	22.1	12.5	9.0
30	15.1	23.9	43.6	66.2	70.7	39.8
60	26.3	34.3	55.0	85.1	99.4	51.2
120	34.4	38.0	58.7	97.6	—	72.4

Note: $q\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\%$ q_I: microwave degradation; q_{II}: $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$; q_{III}: $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2$ (SDBS); q_{IV}: $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2$ (SDS);

q_V: $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2$ (P123); q_{VI}: $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2$.

极化作用,使光致电子-空穴对的生成更容易,提高了光的吸收利用率;二是微波电磁场的作用使 $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2(\text{P123})$ 产生更多的缺陷,由于陷阱效应,降低了电子-空穴的复合率;另外,微波辐射使 $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2$ 表面羟基的振动能级处于激发态的数目增多,使表面羟基活化,生成羟基游离基也是原因之一。

微波增强光催化反应后,合成产物 $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2(\text{P123})$ 和 $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2(\text{SDS})$ 经离心、水洗、醇洗和干燥等处理。然后,又进行了微波增强光催化循环实验,其结果显示,反应3次后合成产物仍具有较高的活性。它们的反应后溶液 ICP-AES 检测结果表明,多酸 $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ 的脱落较少, $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2(\text{P123})$ 和 $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2(\text{SDS})$ 的多酸脱落率分别为:2.8、1.7、1.0 以及 2.9、1.8、1.2。进一步证明了在模板剂作用下制备的合成产物 $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2$ 中多酸与 SiO_2 之间是通过化学作用复合而成,而不是简单的物理作用。

3 结 论

分别采用 P123、SDS、SDBS 作为模板剂,通过溶胶-凝胶-程序升温溶剂热一步合成法制备了一系列复合光催化剂 $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2$ 。其中,采用 P123 和 SDS 作模板剂合成的催化剂的比表面积显著提高,孔径分布更加有序,且光催化性能更高,在微波作用下可有效降解二甲酚橙,其较高的光催化性能一方面源于经模板剂作用后样品优良的表面物理化学特性,以及合成后处理时采用萃取的方法,避免了灼烧法易造成孔阻塞、孔塌陷和 $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ 热分解的缺陷。另一方面,微波场的存在进一步增强了合成产物 $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2$ 的催化性能。因此,本文提供了一种制备高比表面积、孔径分布较集中的固载杂多酸的合成方法。

参考文献:

- [1] Guo Y H, Hu C W. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2007**, **262**(1/2): 136-148
- [2] Li J J, Liu S Q, He Y Y, et al. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2008**, **115**(3):416-425
- [3] Zhao J C, Chen C C, Ma W H. *Topics Catal.*, **2005**, **35**(3/4): 269-272
- [4] Guo Y H, Li D F, Hu C W. *J. Inorg. Mater.*, **2001**, **3**(4/5): 347-355
- [5] Matusiewicz H, Stanis E. *J. Microchem.*, **2007**, **86**(1):9-16
- [6] Zhang X W, Wang Y Z, Li G. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2005**, **237**(1/2):199-205
- [7] Církva V, Hájek M. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **1999**, **123**(1/2/3):21-23
- [8] Hong J, Sun C, Yang S G, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2006**, **133**(1/2/3):162-166
- [9] Hori H, Hayakawa E, Koike K, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2004**, **211**(1/2):35-41
- [10] Guo Y H, Li D F, Hu C W, et al. *Appl. Catal. B*, **2001**, **30**(3/4):337-349
- [11] Mizuno N, Kiyoto I, Nozaki C. *J. Catal.*, **1998**, **178**(2):257-261
- [12] Peng G, Wang Y, Hu C, et al. *Appl. Catal. A*, **2001**, **218**(1/2):91-99
- [13] Guo Y H, Wang Y, Hu C W. *Chem. Mater.*, **2000**, **12**(11): 3501-3508
- [14] Izumi Y, Hisano K, Hida T. *Appl. Catal. A*, **1999**, **181**(2): 277-282
- [15] Guo Y H, Hu C, Wang X, et al. *Chem. Mater.*, **2001**, **13**(11): 4058-4064
- [16] Guo Y H, Li K X, Yu X D, et al. *Appl. Catal. B*, **2008**, **81**(3/4):182-191
- [17] LI Li(李 莉), MA Yu(马 禹), CAO Yan-Zhen(曹艳珍), et al. *Chin. Acta. Phys-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2009**, **25**(7):1461-1466
- [18] Bielanski A, Lubanska A. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2004**, **224**(1/2):179-187
- [19] Yang Y, Guo Y H, Hu C W, et al. *Appl. Catal. A*, **2003**, **252**(2):305-314
- [20] Sing K S W, Everett D H, Harl R A W, et al. *Pure & Appl. Chem.*, **1985**, **57**(4):603-619
- [21] LI Li(李 莉), ZHANG Xiu-Fen(张秀芬), MA Yu(马 禹), et al. *Chin. J. Chem. Industry Engin. (Huagong Xuebao)*, **2008**, **59**(12):3067-3072
- [22] Horiishi S, Hidaka H, Serpone N. *Environ. Sci. Technol.*, **2002**, **36**(6):1357-1366