• 研究论文 •

多金属氧酸盐/TiO₂ 介孔杂化材料的合成及光催化性能研究

许倩倩 杨 春*

(江苏省生物功能材料重点实验室 南京师范大学化学与材料科学学院 南京 210097)

摘要 采用蒸发诱导自组装法合成了介孔 TiO₂, 并将表面含有 Si-OH 基团的钨磷酸盐衍生物(Bu₄N)₃PW₁₁O₃₉-[O(SiOH)₂] (TBAPW₁₁Si₂)嫁接到乙醇回流脱模的介孔 TiO₂ 上, 合成了 TBAPW₁₁Si₂/TiO₂ 介孔杂化材料. 采用 IR、XRD、N₂ 吸附-脱附、TEM、ICP-AES 对样品的结构和组成进行了表征. 结果表明, TBAPW₁₁Si₂ 与 TiO₂ 之间的共价键联是通过表面 Si-OH 和 Ti-OH 间的缩合进行的; TiO₂ 表面足够的 Ti-OH 基团和一定温度的焙烧是这一缩合的必要条件. 与 TiO₂ 载体相比, 嫁接了 TBAPW₁₁Si₂ 的杂化样品, 锐钛矿相的结晶度略有增加; 但表面积、孔容和孔径均有所减小, 且随 TBAPW₁₁Si₂ 负载量的增加而降低. 光催化降解甲基橙的结果显示, 杂化样品表现出比载体 TiO₂ 高得多的催化活性, 甚至与高结晶度的商品光催化剂 P25 相当, 显示出多金属氧酸盐-TiO₂ 协同作用的优越性.

关键词 TiO₂; 多金属氧酸盐; 嫁接; 介孔杂化材料; 光催化

Synthesis of Polyoxometalate/TiO₂ Mesoporous Hybrid Materials and Their Photocatalytic Performance

Xu, Qianqian Yang, Chun*

(Jiangsu Key Laboratory of Biofunctional Materials, College of Chemistry and Material Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097)

Abstract A tungstophosphate derivative, (Bu₄N)₃PW₁₁O₃₉[O(SiOH)₂] (TBAPW₁₁Si₂), with Si-OH groups on the surface was grafted on mesoporous TiO₂ synthesized by an evaporation-induced self-assembly method. Such TBAPW₁₁Si₂/TiO₂ mesoporous hybrid materials were characterized by IR, XRD, N₂ adsorption-desorption, TEM and ICP-AES techniques. It was shown that the covalent linkage between TBAPW₁₁Si₂ and TiO₂ formed by condensation of Si-OH on TBAPW₁₁Si₂ with Ti-OH on TiO₂. Enough Ti-OH groups on TiO₂ surface and the calcination at a certain temperature were necessary for the condensation. Compared with TiO₂ support, the hybrid samples had a little higher crystallinity of anatase, but the surface area, pore volume and pore size decreased as TBAPW₁₁Si₂ loading increased. In the degradation of methyl orange, these hybrid samples exhibited higher photocatalytic activities than anatase TiO₂ support, and their activities were even comparable with that of Degussa P25 with much higher crystallinity, which can be mainly attributed to a synergistic effect between polyoxometalate and TiO₂.

Keywords TiO₂; polyoxometalate; grafting; mesoporous hybrid materials; photocatalysis

光催化降解环境污染物是近年来催化领域研究的重点之一. TiO₂ 半导体材料是目前最有应用潜力的高效

光催化剂之一, 它可以降解各种有机污染物并具有氧化性强, 耐酸碱腐蚀, 价廉无毒, 化学性质稳定, 来源丰

* E-mail: yangchun@njnu.edu.cn

Received August 2, 2011; revised October 9, 2011; accepted November 1, 2011.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 20473037), the Priority Academic Program Development of Jiangsu Higher Education Institutions and the Leading Academic Discipline Program of 211 Project of Nanjing Normal University (the 3rd phase).

国家自然科学基金(No. 20473037)、江苏高校优势学科建设工程和南京师范大学“211 工程”三期重点学科建设项目资助项目.

富等优点. 具有大的比表面积、孔径均匀可调的介孔 TiO₂ 比普通纳米 TiO₂ 更有利于反应物的吸附和扩散, 因此也具有更高的光催化活性^[1,2].

多金属氧酸盐(POM)也是近年来活跃在光催化领域的一种绿色光催化剂, 它具有与 TiO₂ 相似的电子属性和紫外光活性. 然而, 大多数的 POM 易溶于水和极性溶剂, 在光催化反应中难以分离回收. 一个有意义的尝试是将 POM 负载于 TiO₂ 载体, 这不仅有利于 POM 的回收再利用, 而且将两个具有紫外光活性的组分相结合, 有可能获得具有更高光催化活性的复合催化体系. 事实上, 一些研究者已经对这一体系进行了探索, 并发现 POM 与 TiO₂ 间存在着“协同作用”^[3~5], 导致光催化效率比单纯的 TiO₂ 体系更高.

然而, 目前 POM 负载于 TiO₂ 上的方法主要是浸渍法^[6~9]和溶胶-凝胶包合法^[10~14], 在这些方法中, POM 与载体 TiO₂ 间主要通过物理吸附、氢键和静电作用复合在一起, 缺乏强的化学作用, 因此 POM 在载体上的固载仍然不够牢固, 易溶脱流失^[9]. 尽管溶胶-凝胶包合法被认为能够比较牢固地负载 POM, 但由于制备过程中体系 pH 变化等一些因素的影响, 易造成 POM 物种的聚合和转化^[8,10,11]. Guo 等^[5,15]首次采用缺位的 XW₁₁(X=P, Si, Ge)制备了 XW₁₁O₃₉/TiO₂ 杂化材料, 并用含 Co, Ni 的取代型 POM 与 NH₂ 功能化的 TiO₂ 反应, 制备了 POM-APS/TiO₂ 杂化材料^[16], 在这些材料中通过生成 W-O-Ti 共价键和 Co/Ni-NH₂-配位键实现了 POM 与 TiO₂ 载体的化学键联.

近年来, 我们一直致力于 POM 的固载化研究, 首次合成了表面含有 Si-OH 的钨磷酸盐衍生物 (Bu₄N)₃PW₁₁O₃₉[O(SiOH)₂] (TBAPW₁₁Si₂)^[17,18], 并通过 TBAPW₁₁Si₂ 表面 Si-OH 与介孔氧化硅 SBA-15 表面 Si-OH 的缩合反应, 将 TBAPW₁₁Si₂ 共价键联到了 SBA-15 的孔道中^[17]. 在此基础上, 本文将这一固载方法拓展到 TiO₂ 体系, 首先合成介孔 TiO₂, 然后通过表面 Si-OH 与 Ti-OH 的缩合反应将 TBAPW₁₁Si₂ 二次嫁接于 TiO₂ 表面, 首次合成得到了 TBAPW₁₁Si₂/TiO₂ 介孔杂化材料, 并以甲基橙的光降解为模型反应, 对其光催化性能进行了考察.

1 实验部分

1.1 样品制备

介孔 TiO₂ 的合成: 将 3 g 模板剂 P123 (EO₂₀PO₇₀EO₂₀, M_n=5800, Aldrich 公司产品)溶于 60 mL 乙醇溶液中, 0 °C 下分别加入 3 mL (0.027 mol) TiCl₄ 和 9 mL (0.026 mol) Ti(OBu)₄ (两 Ti 源物质的量比=1:1),

搅拌 1.5 h, 然后将溶液转入培养皿中铺成均匀的薄层, 40 °C 挥发溶剂 24 h, 再 100 °C 老化 24 h, 室温冷却, 收集样品. 部分样品以 0.5 °C/min 的速率升温至 350 °C 焙烧 4 h 脱除模板剂, 记为 TiO₂-c. 其余的样品用热水洗涤、过滤, 80 °C 干燥 12 h, 然后于乙醇中回流 48 h 脱除模板剂, 记为 TiO₂-e.

(Bu₄N)₃PW₁₁O₃₉[O(SiOH)₂](TBAPW₁₁Si₂)和(Bu₄N)₃-PW₁₂O₄₀(TBAPW₁₂)的合成: TBAPW₁₁Si₂ 按文献[17]的方法合成. TBAPW₁₂ 按文献[19]的方法由钨磷酸 (H₃PW₁₂O₄₀·nH₂O)与四丁基溴化铵(TBABr)反应制得.

TBAPW₁₁Si₂/TiO₂ 介孔杂化材料的合成: 称取一定质量的 TBAPW₁₁Si₂ 溶于 10 mL 乙腈中, 向其中加入 0.2 g 上述合成的 TiO₂, 使 TBAPW₁₁Si₂/TiO₂=X:1 (g/g), X 分别为 1, 3, 5. 室温搅拌此悬浮液 12 h, 80 °C 蒸干溶剂, 并于马弗炉中 200 °C 焙烧 2 h. 冷却后样品用乙腈超声洗涤多次, 以去除未键联的 TBAPW₁₁Si₂. 收集洗涤后的固体样品, 晾干后真空保存. 样品记为 X:1-TBAPW₁₁Si₂/TiO₂-c 或 e (X=1, 3, 5; c 和 e 分别表示以焙烧和回流脱模的 TiO₂ 为载体). 另将 3:1-TBAPW₁₁Si₂/TiO₂-e 样品分别在 300 和 350 °C 焙烧 4 h, 以促使 TiO₂ 晶化.

1.2 样品表征

FT-IR 在德国 Bruker 公司 Tensor-27 型红外光谱仪上进行, KBr 压片, 仪器分辨率 4 cm⁻¹. N₂ 吸附-脱附实验在美国 Micromeritics 公司 ASAP 2020 型表面积及孔隙率测定仪上进行, 样品在测定前于 120 °C 下预脱气 6 h. 由 BET 法计算样品的比表面积, 由 BJH 模型计算孔径分布和介孔孔径, 总孔容为 $p/p_0=0.98$ 时的单点总孔容. XRD 在日本理学公司 D/max-γ C 型转靶 X 射线衍射仪上进行, Cu Kα 射线, 管电压 40 kV, 管电流 100 mA. TEM 在日本 JEOL 公司 JEM-2100 型高分辨透射电子显微镜上测定, 加速电压为 200 kV. ICP-AES 在美国热电公司 IRIS Intrepid II 型电感耦合等离子原子发射光谱仪上测得. UV/vis 光谱在美国 Varian 公司 Carry 50 型紫外-可见分光光度计上测得.

1.3 光催化性能测试

以光催化降解甲基橙染料为模型反应, 测试杂化材料在水溶液中的光催化性能. 具体步骤如下: 配置浓度为 20 mg/L 的甲基橙溶液, 用 HCl 调节溶液的 pH=3, 取 3.5 mL 该溶液于比色皿中, 加入催化剂(1 g/L). 避光搅拌 30 min 后, 用 UV-vis 谱测定甲基橙最大吸收峰(~504 nm)的吸光度值. 然后在 18 W 的紫外灯(波长为 254 nm)下照射搅拌, 每间隔 10 min 取样一次, 离心, 取上清液测甲基橙的吸光度. 测量后的溶液与催化剂超声混

合,再置于比色皿中继续光照反应.实验中,光源在光照前 30 min 打开以获得恒定光输出,灯与样品之间的距离为 0.5 cm.催化活性以甲基橙的脱色率($D\%$)衡量, $D\%$ 依下式计算,其中 I_0 为光照前甲基橙溶液最大吸收峰的强度, I_t 为光照 t 时刻该峰的强度:

$$D\% = [(I_0 - I_t)/I_0] \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 TiO_2 载体的结构表征

近年来,蒸发诱导自组装法(EISA)已成为介孔 TiO_2 合成的常用方法.本文采用此法以 TiCl_4 和钛酸四丁酯 $[\text{Ti}(\text{OBU})_4]$ 为钛源,嵌段共聚物 P123 为模板剂,首先合成了介孔 TiO_2 载体,并采用焙烧和乙醇回流两种方法脱除模板剂.图 1 示出了不同方法脱模的 TiO_2 样品的 IR 谱.脱模前的样品(图 1b)在 1450, 1375, 1346, 1297, 1251, 1112 cm^{-1} 处显示 C—H 弯曲振动和 C—O—C 伸缩振动带,显然这些都是模板剂 P123 的特征.焙烧脱模的样品中(图 1d),这些谱带完全消失,只留下强的 Ti—O—Ti 伸缩宽带(900~500 cm^{-1});而回流脱模的样品中(图 1c)这些谱带虽有减弱,但并未完全消失,表明乙醇回流法不能将模板剂脱除干净.图 2 给出了样品的 N_2 吸附-脱附等温线.可见,两种方法脱模的样品都显示 IV 型等温线,即都具有介孔结构;但焙烧脱模的样品具有 H1 型滞后环,表明其具有近圆柱形的孔道^[20];而回流脱模的样品则显示 H2 型滞后环,表明其具有网状结构或“墨水瓶”状孔道^[20],显然这与孔内模板脱除不净,孔道没有完全空出有关.从样品的孔结构参数看,焙烧脱模样品的表面积(194 m^2/g)较乙醇回流脱模样品的表面积(353 m^2/g)要小,而孔径(5.2 nm)却较后者的(3.7 nm)大,这可能是因为焙烧脱模的样品在高温焙烧过程中骨架晶化,粒子长大,所以孔径增大而表面积减小的缘故.焙烧脱模样品的高的结晶度也被其广角 XRD 证实(图 3).由图 3 还可看出,两种方法脱模的样品都具有纯锐钛矿相,但回流脱模样品的结晶度较低.由 Scherrer 方程根据样品的(101)峰计算的晶粒尺寸分别为 8.8 nm(焙烧脱模样品)和 5.7 nm(回流脱模样品).然而,样品的小角 XRD(略)和 TEM(图 4)显示,脱模前、以及两种方法脱模后的 TiO_2 样品都不具备有序结构.由图 4 所示典型的 TEM 照片还可看到,样品晶粒聚集严重,轮廓不清,其孔道为粒子间聚集产生的网络孔道.

2.2 $\text{TBAPW}_{11}\text{Si}_2/\text{TiO}_2$ 杂化材料的表征

$\text{TBAPW}_{11}\text{Si}_2$ 分子的表面有两个 Si—OH 基团,表面嫁接将通过这一 Si—OH 与 TiO_2 表面 Ti—OH 的脱水缩合反应进行.由于 Keggin 结构的 POM 在 1200~400

图 1 不同方法脱模的 TiO_2 的 IR 谱

Figure 1 IR spectra of TiO_2 in which template was removed by different methods

(a) P123, (b) TiO_2 before removing P123, (c) TiO_2 -e, (d) TiO_2 -c

图 2 不同方法脱模的 TiO_2 的 N_2 吸-脱附等温线

Figure 2 N_2 adsorption-desorption isotherms of TiO_2 in which template was removed by different methods

(a) TiO_2 -c, (b) TiO_2 -e

图 3 不同方法脱模的 TiO_2 的广角 XRD 谱

Figure 3 Wide-angle powder XRD patterns of TiO_2 in which template was removed by different methods

(a) TiO_2 before removing P123, (b) TiO_2 -e, (c) TiO_2 -c

图4 TiO₂-e 的 TEM 照片
Figure 4 TEM image of TiO₂-e

cm⁻¹区有其特征的 IR 谱带, 所以当 TBAPW₁₁Si₂ 嫁接到载体 TiO₂ 上后, 样品的 IR 谱图上应显示 TBAPW₁₁Si₂ 的特征带. 图 5 是 TBAPW₁₁Si₂/TiO₂ 杂化样品的 IR 谱图. 由图 5a 可见, 焙烧脱模的 TiO₂ 上未见明显的 TBAPW₁₁Si₂ 的特征峰, 表明该载体不能有效地与 TBAPW₁₁Si₂ 反应. 这可能是由于经焙烧脱模的 TiO₂ 骨架缩合程度高, 表面 Ti-OH 少, 缺乏反应位点的缘故. 因此焙烧脱模的 TiO₂ 不宜用作嫁接 POM 的载体. 而图 5b~5d 则显示回流脱模的 TiO₂ 可以与 TBAPW₁₁Si₂ 反应. 与载体 TiO₂(图 1c) 相比, 这些杂化样品在 965, 873, 817 cm⁻¹ 处多出几个吸收带, 分别对应于 TBAPW₁₁Si₂ 的 W=O_a, W—O_b—W 和 W—O_c—W 带, 且随合成中 TBAPW₁₁Si₂/TiO₂ 质量比的增大, 这些特征带的强度增强. 而 TBAPW₁₁Si₂ 的 Si—O—Si 伸缩带(1114 cm⁻¹)和 P—O_a 伸缩带(1070~1030 cm⁻¹)则由于本身强度低以及与残留模板的吸收带重叠而难以分辨. 这些事实表明 POM 已被嫁接到了 TiO₂ 的表面. 表 1 列出了由元素分析得到的各样品上 POM 的含量, 可见当 TBAPW₁₁Si₂/TiO₂ ≥ 3 时, 样品中 POM 的键联负载量趋于饱和.

图5 杂化样品的 IR 谱
Figure 5 IR spectra of hybrid samples

(a) 3 : 1-TBAPW₁₁Si₂/TiO₂-c, (b) 1 : 1-TBAPW₁₁Si₂/TiO₂-e, (c) 3 : 1-TBAPW₁₁Si₂/TiO₂-e, (d) 5 : 1-TBAPW₁₁Si₂/TiO₂-e, (e) TBAPW₁₁Si₂

表 1 样品的结构参数

Table 1 Structural parameters of samples

Sample	POM content ^a / wt%	S_{BET}^b / (m ² ·g ⁻¹)	V_t / (mL·g ⁻¹)	D / nm
TiO ₂ -e	—	353	0.27	3.7
1 : 1-TBAPW ₁₁ Si ₂ /TiO ₂ -e	11.60	205	0.16	3.1
3 : 1-TBAPW ₁₁ Si ₂ /TiO ₂ -e	17.07	189	0.15	3.0
5 : 1-TBAPW ₁₁ Si ₂ /TiO ₂ -e	16.65	165	0.13	2.8

^a POM content was calculated on PW₁₁O₃₉ basis. ^b S_{BET} : BET surface area. V_t : single point total pore volume. D : pore diameter defined as a maximum on the pore size distribution which was determined by BJH method from the adsorption branch of N₂ isotherm.

焙烧与回流脱模 TiO₂ 的不同反应性为“TBAPW₁₁Si₂ 经表面缩合反应键联于 TiO₂”提供了有力证据. 为了进一步证实 TBAPW₁₁Si₂ 与 TiO₂ 表面发生了缩合反应以及反应的位点, 我们做了如下对比实验: (1)用表面不含 Si-OH 的 TBAPW₁₂代替 TBAPW₁₁Si₂, 按完全相同的实验步骤和条件将其负载到回流脱模的 TiO₂ 上, 200 °C 焙烧并洗涤. (2)按相同的实验步骤和条件将 TBAPW₁₁Si₂ 负载到 TiO₂ 上, 但不经 200 °C 焙烧直接洗涤. 所得样品的 IR 谱分别示于图 6a 和 6b. 可见, 将 TBAPW₁₁Si₂ 换成 TBAPW₁₂ 后, 所得样品几乎不显示 POM 的特征峰(图 6a), 表明 TBAPW₁₁Si₂ 中的表面 Si-OH 是 POM 的反应位点, 是与介孔 TiO₂ 发生表面反应所必需的, 不具有表面 Si-OH 的 TBAPW₁₂ 不能与之反应. 另一方面, 即使引入 TBAPW₁₁Si₂, 但不进行焙烧直接洗涤, 所得样品的 IR 谱(图 6b)上 POM 的特征峰也不明显, 与焙烧后再洗得到的样品(图 6c)很不相同, 说明 200 °C 焙烧是使 TBAPW₁₁Si₂ 与 TiO₂ 发生反应的关键步骤. 在这一步中 Si-OH 与 Ti-OH 脱水缩合, 从而实现 TBAPW₁₁Si₂ 在 TiO₂ 表面的嫁接. 这些对比实验的结果也从反面说明, 在我们的杂化样品中 TBAPW₁₁Si₂ 的确与介孔 TiO₂ 表面发生了键联反应.

图6 对比样品的 IR 图谱

Figure 6 IR spectra of samples in control experiments

(a) 3 : 1-TBAPW₁₂/TiO₂-e, (b) 3 : 1-TBAPW₁₁Si₂/TiO₂-e without calcination at 200 °C, (c) 3 : 1-TBAPW₁₁Si₂/TiO₂-e

为了提高杂化样品中 TiO_2 的结晶度, 我们将 3 : 1-TBAPW₁₁Si₂/TiO₂-e 样品在高温下进一步焙烧, 所得样品的 IR 谱见图 7. 可见, 不论是 300 °C 还是 350 °C 焙烧, 样品上的 TBAPW₁₁Si₂ 峰均明显减弱, 可能是分散键联于表面的 POM 物种在高温下发生分解所致. 尽管进一步焙烧确实有利于提高样品的结晶度(见下面图 9), 但是这一处理会导致 POM 物种的损失.

图 7 不同温度处理的杂化样品的 IR 图谱

Figure 7 IR spectra of hybrid samples treated at different temperature

(a) 3 : 1-TBAPW₁₁Si₂/TiO₂-e, (b) sample (a) calcinated at 300 °C, (c) sample (a) calcinated at 350 °C

图 8 给出了回流脱模的 TiO_2 以及以它为载体合成的杂化样品的 N_2 吸-脱附等温线和孔径分布图. 与载体 TiO_2 相比, 杂化样品中 H2 型滞后环的特征更加明显, 表明键联的 TBAPW₁₁Si₂ 可能更多地集中在孔口附近, 造成孔口拥堵, 使得孔形更接近墨水瓶状. 另外, 与纯 TiO_2 相比, 杂化样品的吸附量以及表面积、孔容(见表 1)均明显降低, 可能是 TBAPW₁₁Si₂ 的引入使杂化样品的比重增加的缘故. 杂化样品的孔径也小于纯 TiO_2 (表 1), 意味着 POM 物种进入了孔道.

图 9 给出了杂化样品的广角 XRD 谱. 与载体 TiO_2 相比, 引入 TBAPW₁₁Si₂ 后衍射峰的强度略有增加, 即结晶度略有增大, 这可能是在键联 TBAPW₁₁Si₂ 的过程中样品又经 200 °C 焙烧的缘故. 杂化样品经高温进一步焙烧, 尤其是 350 °C 焙烧后, 衍射峰的强度增加, 峰形变窄, 表明样品的结晶度增加. 另外, XRD 图谱中未发现 TBAPW₁₁Si₂ 的峰, 说明 TBAPW₁₁Si₂ 是高度分散于 TiO_2 表面的.

2.3 TBAPW₁₁Si₂/TiO₂-e 杂化材料的光催化性能

TiO_2 在紫外光的激发下产生价带空穴(h^+)和导带电子(e^-), 它们作为氧化剂和还原剂, 引发表面的氧化-还原反应, 导致有机物氧化降解. 然而光生电子和空穴又能重新复合, 使得氧化、还原中心猝灭, 所以影响

图 8 杂化样品的 N_2 吸-脱附等温线(A)和孔径分布(B)

Figure 8 N_2 adsorption-desorption isotherms (A) and pore size distributions (B) of hybrid samples

(a) TiO_2 -e, (b) 1 : 1-TBAPW₁₁Si₂/TiO₂-e, (c) 3 : 1-TBAPW₁₁Si₂/TiO₂-e, (d) 5 : 1-TBAPW₁₁Si₂/TiO₂-e

图 9 杂化样品的广角 XRD 图谱

Figure 9 Wide-angle powder XRD patterns of hybrid samples

(a) TiO_2 -e; (b) 3 : 1-TBAPW₁₁Si₂/TiO₂-e; (c) sample (b) calcinated at 300 °C, (d) sample (b) calcinated at 350 °C

TiO_2 光催化活性的一个重要因素是电子和空穴的复合. 锐钛矿相的结晶度越高, 非晶成分越少, 电子和空穴复合的几率就越小, 光催化活性就越高. 另一方面, 具有空 d 轨道的多金属氧酸盐是强的电子受体, 可以捕获 TiO_2 导带的光生电子, 并将其传递给催化剂表面吸附的

O₂ 分子, 加快导带电子在 TiO₂ 表面的迁移, 从而保证价带空穴有足够的时间氧化表面吸附物种. 也即 POM 的引入可以抑制光生载流子的复合, 从而提高 TiO₂ 的光催化活性^[3~5], 这便是所谓的“协同效应”.

我们考察了 TBAPW₁₁Si₂/TiO₂-e 杂化材料光降解偶氮染料甲基橙的催化性能. 图 10 给出了 3 : 1-TBAPW₁₁Si₂/TiO₂-e 杂化样品上甲基橙溶液降解的 UV-vis 谱. 可见, 酸性条件下纯甲基橙的最大吸收峰位置位于 ~505 nm 处, 还有两个小的吸收峰位于 331 nm 和 278 nm 处. 加入催化剂并避光搅拌 30 min 后, 吸收峰的强度有所降低, 这是因为有部分甲基橙吸附于催化剂表面(催化剂表面变红说明了这一点), 降低了其在溶液中的浓度所致. 光照开始后甲基橙的降解速度很快, 20 min 后, 三个吸收峰完全消失, 催化剂表面也恢复了原来的颜色. 图 11 比较了不同杂化样品的光催化活性.

图 10 3 : 1-TBAPW₁₁Si₂/TiO₂-e 降解甲基橙溶液的 UV-vis 谱
Figure 10 UV-vis spectra of methyl orange degraded on 3 : 1-TBAPW₁₁Si₂/TiO₂-e
(a) pure methyl orange, (b) after adding catalyst and stirred in the dark for 30 min, (c) after UV irradiation for 10 min, (d) for 20 min, and (e) for 30 min

图 11 杂化样品降解甲基橙的光催化活性
Figure 11 Photocatalytic activities of hybrid samples in methyl orange degradation
(a) 5 : 1-TBAPW₁₁Si₂/TiO₂-e, (b) 3 : 1-TBAPW₁₁Si₂/TiO₂-e, (c) 1 : 1-TBAPW₁₁Si₂/TiO₂-e, (d) TiO₂-e, (e) blank (without employment of catalyst)

可见, 杂化样品表现出比纯 TiO₂ 载体高得多的活性, 反应 10 min 甲基橙脱色率即接近或高于 90%, 20 min 则全部脱色完毕. 且随着 TBAPW₁₁Si₂ 负载量的增加, 杂化样品的光催化反应速度加快, 说明光催化活性与 TBAPW₁₁Si₂ 的量成正比. 3 : 1-TBAPW₁₁Si₂/TiO₂-e 与 5 : 1-TBAPW₁₁Si₂/TiO₂-e 的负载量相似(见表 1), 它们的活性也相似.

图 12c 给出了经 350 °C 焙烧的 3 : 1-TBAPW₁₁Si₂/TiO₂-e 样品的光催化活性. 可见, 该样品的活性比焙烧前的样品明显降低, 尽管它的结晶度比后者高(见图 9). 显然这是由于焙烧样品上键联的 POM 在高温下分解损失所致. 这也表明 POM 的参与, 对样品的光催化作用是至关重要的. 进一步, 我们比较了商品光催化剂 Degussa P25 的光催化活性(图 12b). P25 具有锐钛矿-金红石混晶结构, 其结晶度大大高于我们的样品, 然而, 它的光催化活性却与我们的杂化样品相当, 甚至稍低. 这再一次显示出杂化样品中 POM 和 TiO₂ 间“协同作用”的重要性. 另外, 我们样品的表面积远高于 P25 的表面积(~50 m²/g), 并具有介孔结构, 可能更有利于反应物种的吸附和扩散, 从而更有利于光催化反应.

图 12 不同样品降解甲基橙的光催化活性
Figure 12 Photocatalytic activities of different samples in methyl orange degradation
(a) 3 : 1-TBAPW₁₁Si₂/TiO₂-e, (b) P25, (c) sample (a) calcinated at 350 °C

回收使用后的杂化样品催化剂, 用蒸馏水洗涤、晾干, 经 IR 表征, 谱图(略)几乎没有变化, 表明 TBAPW₁₁Si₂ 基本没有流失. 重复使用几次, 活性仍能保持, 光照 20 min 时的脱色率仍接近 100%, 说明我们的杂化样品有很好的重复使用寿命.

3 结论

多金属氧酸盐 TBAPW₁₁Si₂ 能够通过表面 Ti-OH

的反应而共价键联于 TiO_2 的表面. 焙烧脱模的 TiO_2 由于表面 Ti-OH 数目少而不能有效地与 $\text{TBAPW}_{11}\text{Si}_2$ 反应, 回流脱模的 TiO_2 则可以键联多金属氧酸盐, 键联负载量可达 17% (以 $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ 计). 嫁接 $\text{TBAPW}_{11}\text{Si}_2$ 后, 杂化材料的结晶度略有增加, 但孔道部分堵塞, 比表面积、孔容、孔径均降低. 杂化材料对甲基橙的光催化降解有很强的催化作用, 催化活性与高结晶度的商品光催化剂 P25 相当, 甚至略高, 充分体现了多金属氧酸盐和 TiO_2 间的“协同作用”.

References

- 1 Dai, Q.; He, N.; Guo, Y.; Yuan, C. *Chem. Lett.* **1998**, 27, 1113.
- 2 Yu, J. C.; Zhang, L.; Zheng, Z.; Zhao, J. *Chem. Mater.* **2003**, 15, 2280.
- 3 Yoon, M.; Chang, J. A.; Kim, Y.; Choi, J. R.; Kim, K.; Lee, S. L. *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 2539.
- 4 Ozer, R. R.; Ferry, J. L. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, 35, 3242.
- 5 Yang, Y.; Guo, Y. H.; Hu, C. W.; Jiang, C. J.; Wang, E. B. *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 1686.
- 6 Marci, G.; García-López, E.; Palmisano, L. *Catal. Today* **2009**, 144, 42.
- 7 Marci, G.; García-López, E.; Palmisano, L.; Carriazo, D.; Martín, C.; Rives, V. *Appl. Catal. B: Environ.* **2009**, 90, 497.
- 8 Pizzio, L. R.; Cañáceres, C. V.; Blanco, M. N. *Appl. Catal. A: Gen.* **1998**, 167, 283.
- 9 Carriazo, D.; Addamo, M.; Marci, G.; Martín, C.; Palmisano, L.; Rives, V. *Appl. Catal. A: Gen.* **2009**, 356, 172.
- 10 Fuchs, V.; Méndez, L.; Blanco, M.; Pizzio, L. *Appl. Catal. A: Gen.* **2009**, 358, 73.
- 11 Fuchs, V. M.; Soto, E. L.; Blanco, M. N.; Pizzio, L. R. *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, 327, 403.
- 12 Yang, Y.; Wu, Q.; Guo, Y.; Hu, C.; Wang, E. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, 225, 203.
- 13 Yan, X.-M.; Mei, P.; Lei, J.; Mi, Y.; Xiong, L.; Guo, L. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2009**, 304, 52.
- 14 Li, K.; Guo, Y.; Ma, F.; Li, H.; Chen, L.; Guo, Y. *Catal. Commun.* **2010**, 11, 839.
- 15 Li, D.; Guo, Y.; Hu, C.; Jiang, C.; Wang, E. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 207, 181.
- 16 Yang, Y.; Guo, Y.; Hu, C.; Wang, Y.; Wang, E. *Appl. Catal. A: Gen.* **2004**, 273, 201.
- 17 Wang, J.; Yang, C. *Acta Chim. Sinica* **2009**, 67, 271 (in Chinese).
(王金娥, 杨春, 化学学报, **2009**, 67, 271.)
- 18 Luo, X. J.; Yang, C.; Chen, Y. *Acta Chim. Sinica* **2011**, 69, 1 (in Chinese).
(罗秀娟, 杨春, 陈煜, 化学学报, **2011**, 69, 1.)
- 19 Rocchiccioli-Deltcheff, C.; Fournier, M.; Franck, R.; Thouvenot, R. *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 207.
- 20 Choi, S. Y.; Mamak, M.; Coombs, N.; Chopra, N.; Ozin, G. A. *Adv. Funct. Mater.* **2004**, 14, 335.

(A1108024 Cheng, F.)