

文章编号:1671-6833(2010)02-0076-04

羟基磷酸铜的合成与表征

詹予忠, 周翔, 胡斌, 李海龙, 陈宜佺

(郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

摘要:采用均匀实验设计研究了水热法合成羟基磷酸铜,并用粉末X射线衍射分析、扫描电子显微镜、傅里叶变换红外光谱、差热-热重分析等对合成的羟基磷酸铜进行了表征。优化的合成配比为: $n(\text{乙二胺}):n(\text{磷酸}):n(\text{乙酸铜}):n(\text{水})=1.0:9.5:7.25:399$,在此条件下可以稳定合成羟基磷酸铜纯相。超声预处理原料混合物可使合成时间缩短,产品粒径更均匀,合成的羟基磷酸铜具有很高的催化降解对硝基苯酚的活性。

关键词:均匀设计;羟基磷酸铜;水热合成;对硝基苯酚;降解

中图分类号: O782.1

文献标识码: A

0 引言

天然的羟基磷酸铜(Copper Hydroxyphosphate)矿物称为磷铜矿(Libethenite),肖丰收等^[1]首先发现合成的羟基磷酸铜是一种具有良好应用前景的新型催化材料,在温和条件下的一系列绿色氧化过程中表现出优异的催化性能。例如,在以过氧化氢为氧化剂的苯、苯酚羟化反应^[2],以分子氧为氧化剂的醇的氧化反应中^[3-4],羟基磷酸铜的催化活性优于著名的钛硅分子筛TS-1。另外,在烯烃的环氧化反应中也表现出很高的催化活性^[3]。Xu J. S.等^[5]报道了水热条件下可以合成具有复杂形貌的羟基磷酸铜。最近Cho I. S.等^[6]报道了具有纳米层次结构的羟基磷酸铜的合成,用于可见光下次甲基蓝的脱色,性能优于商品纳米二氧化钛P25。

根据前述报道^[1-4]配比来合成羟基磷酸铜,发现难以稳定合成纯相目的产物。笔者根据相关专利^[7]报道的羟基磷酸铜合成配方范围,应用均匀设计安排实验,获得了稳定的合成条件;用粉末X射线衍射分析(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、差热-热重分析(TG-DTA)等进行了表征,并考察了合成的羟基磷酸铜催化降解对硝基苯酚的性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:乙酸铜,分析纯,广东西陇化工厂;乙二胺,分析纯,天津市福晨化学试剂厂;磷酸,分析纯,天津市科密欧化学试剂开发中心;对硝基苯酚,高纯,上海华硕精细化学品有限公司分装;过氧化氢,分析纯,洛阳昊华化学试剂有限公司;实验用水为去离子水。

仪器:Dmax-III X射线衍射仪,日本理学公司;WQF-510 傅里叶变换红外光谱仪,北京瑞利分析仪器公司;JSM5600LV 扫描电子显微镜,日本电子株式会社;BS224S 电子天平,北京赛多利斯仪器系统有限公司;78-1 磁力加热搅拌器,中国南汇电讯器材厂;SK1200H 超声波清洗器,上海科导超声仪器有限公司;CH1015 超级恒温槽,上海恒平科学仪器有限公司;756PC 紫外-可见分光光度计,上海光谱仪器有限公司;玻璃夹套反应器,自制。

1.2 羟基磷酸铜的制备

称取一定质量的乙酸铜置于250 mL的三角瓶中,加入一定量的去离子水将乙酸铜溶解,磁力搅拌30 min,加入定量稀释后的磷酸溶液搅拌2 h后,滴加定量乙二胺,控制pH在3~4之间。混合后所得到的胶体继续搅拌直至均匀。然后将其倒

收稿日期:2009-10-14;修订日期:2010-01-13

基金项目:河南省科技厅自然科学基金项目(72300420200)

作者简介:詹予忠(1965-),男,河南罗山人,郑州大学教授,博士,主要从事应用表面与胶体化学研究,E-mail:zhanyz@zzu.edu.cn.

入装有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,密封后在 150 ℃ 条件下晶化 72 h. 最后待产物冷却后过滤,洗涤至中性,室温干燥.

1.3 对羟基苯酚催化降解

催化降解反应在夹套反应器中进行,对硝基苯酚溶液浓度为 60 mg/L, 体积为 100 mL, pH 值为 3.1, 过氧化氢用量 0.8 mL, 羟基磷酸铜用量 5 mg. 定时取出少量澄清溶液用紫外-可见分光光度计扫描光谱. 根据最大吸收波长 318 nm 处的吸光度按下式计算对硝基苯酚的降解率:

$$\text{降解率} = (A_0 - A) / A_0 \times 100\%$$

式中: A_0 和 A 分别是对硝基苯酚溶液降解前后在 318 nm 处的吸光度.

2 结果与讨论

2.1 羟基磷酸铜的合成

文献[1-4]报道的用于氧化反应催化剂的羟基磷酸铜均是按以下摩尔比合成的. $n(\text{乙二胺}):n(\text{磷酸}):n(\text{乙酸铜}):n(\text{水}) = 1:2.9:1.0:25$. 采用此配方合成时,发现配比水含量较低,加乙二胺后体系变得非常黏稠难于搅拌. 晶化后 XRD 检测表明产物不是羟基磷酸铜,而是大量无定型产物及 $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)(\text{OH})_3$ 晶体的混合物. 在上述配方基础上单独改变水量和磷酸量仍未获得目的产物羟基磷酸铜.

专利[7]报道的羟基磷酸铜合成原料的摩尔比范围为: $n(\text{乙二胺}):n(\text{磷酸}):n(\text{乙酸铜}):n(\text{水}) = 1.0 \sim 5.0:3.5 \sim 8.0:3.5 \sim 7.0:250 \sim 400$. 前述文献报道的合成配比并不在此专利配方范围内. 将此配比折合为摩尔分数,各原料的范围为: $x(\text{乙二胺}) = 0.24\% \sim 1.91\%$, $x(\text{磷酸}) = 0.84\% \sim 3.01\%$, $x(\text{乙酸铜}) = 0.84\% \sim 2.68\%$, $x(\text{水}) = 92.6\% \sim 98.0\%$. 实验将大致在此范围内安排,优化最佳配方.

均匀实验设计是由中国科学家方开泰^[8]提出的,均匀设计实验应注意实验点的均匀性. 对于多因素、多水平实验研究,实验点数远少于应用广泛的正交实验设计. 对于配方设计,均匀设计有专门的计算方法. 但考虑到配比中水的用量占绝大多数,因此采用普通的均匀设计表安排实验,实验因素只考虑乙二胺、磷酸和乙酸铜 3 个,每个因素采取 7 水平. 3 种原料的量确定后,再添加水量至 100%,实验采用 $U_7(7^4)$ 表安排实验,共进行 7 次实验,实验安排和结果见表 1.

表 1 均匀设计与结果

Tab. 1 The uniform design and results

编号	乙二胺	磷酸	乙酸铜	水/%	产物
1	1(0.24%)	5(2.28%)	4(1.74%)	95.74	羟基磷酸铜
2	2(0.52%)	2(1.20%)	2(1.14%)	97.14	铜+羟基磷酸铜
3	3(0.80%)	7(3.00%)	6(2.34%)	93.86	铜+羟基磷酸铜
4	4(1.08%)	3(1.56%)	7(2.64%)	94.72	铜+羟基磷酸铜
5	5(1.36%)	6(2.64%)	1(0.84%)	95.16	铜
6	6(1.64%)	1(0.84%)	5(2.04%)	95.48	铜+羟基磷酸铜
7	7(1.92%)	4(1.92%)	3(1.44%)	94.72	铜+羟基磷酸铜

注: 括号外为均匀设计各变量的水平编号; 括号内数据为变量的质量分数.

各实验产物经 XRD 检测, 只有实验 1 为纯的羟基磷酸铜, XRD 如图 1 所示. 实验 5 的产物为纯的单质铜, 而其他实验产物均是或多或少的铜和羟基磷酸铜的混合物, 同时还有无定形产物. 其他磷酸铜类晶体等. 产物中单质铜呈极薄片状, 从外观即可清晰分辨. 铜的生成表明体系中乙二胺具有还原作用, 易于将铜离子还原为单质. 乙二胺在合成中的作用只是调节体系 pH 值, 并不出现在目的产物中. 事实上, 一些合成羟基磷酸铜的方法并不使用乙二胺^[5,6,9].

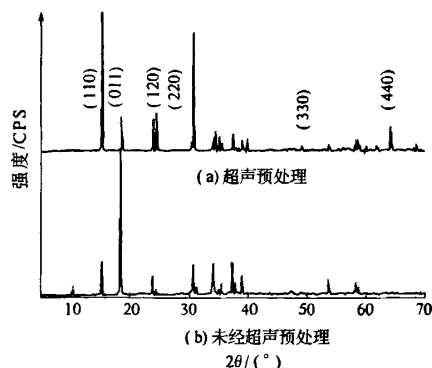


图 1 羟基磷酸铜的 XRD 图

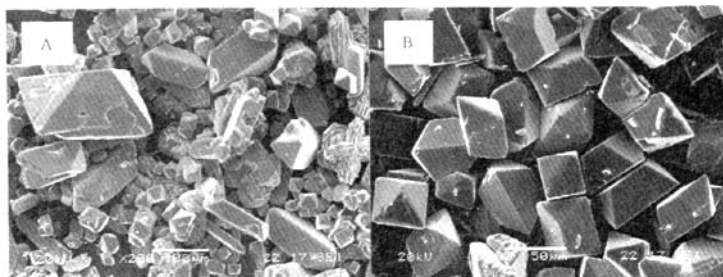
Fig. 1 XRD pattern of copper hydroxyphosphate

按照均匀实验设计, 仅经 7 次实验, 即获得了优化的合成羟基磷酸铜的配比. 按实验 1 配比多次重复实验, 可以稳定合成纯净的羟基磷酸铜. 在相同配比下, 原料混合后经超声波震荡 2 h, 再转入内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜密闭晶化仅 24 h, 即可获得纯净的羟基磷酸铜, 而且晶粒更均匀. 实验 1 配比按摩尔比表示为: $n(\text{乙二胺}):n(\text{磷酸}):n(\text{乙酸铜}):n(\text{水}) = 1.0:9.5:7.25:399$.

2.2 羟基磷酸铜的表征

图 1 为按实验 1 条件合成羟基磷酸铜的 XRD 图. 经检索与磷铜矿(JCPDS No. 36-0404)一致, 也与文献报道的合成羟基磷酸铜的 XRD 一致, 没有杂晶. (010)衍射峰较(110)衍射峰更强,

表明XRD测定时八面体晶形(110)面较少机会平行于基面.经超声震荡预处理合成的羟基磷酸铜,(110)、(220)、(330)、(440)等衍射峰相对于(011)衍射峰更强,表明拉长的八面体晶形测定时(110)面更容易平行于基面.



(a) 没有超声预处理

(b) 超声预处理后

图2 羟基磷酸铜的扫描电镜图

Fig. 2 SEM image of copper hydroxyphosphate

图3为合成羟基磷酸铜的红外光谱图. 3494 cm^{-1} 归属于羟基的伸缩振动, 814 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 $949\text{ cm}^{-1}(\nu_1)$; $447\text{ cm}^{-1}(\nu_2)$; $1049\text{ cm}^{-1}(\nu_3)$; 636 cm^{-1} 、 609 cm^{-1} 、 $555\text{ cm}^{-1}(\nu_4)$. 这些吸收峰与文献报道是一致的^[6].

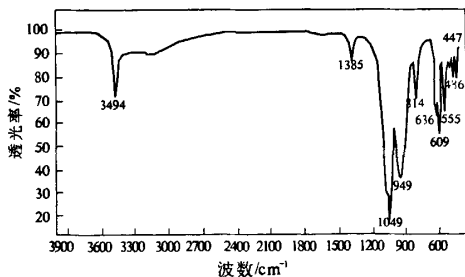


图3 羟基磷酸铜的红外光谱图

Fig. 3 FTIR spectrum of copper hydroxyphosphate

图4是合成羟基磷酸铜的差热-热重曲线. $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以前只有湿存水脱除,羟基磷酸铜是稳定的. 高于 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, 羟基磷酸铜的羟基分两步脱除, 最后形成 $\text{Cu}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$, 相当于2个 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 脱除1分子水, 理论失重3.8%, 实测为3.97%.

2.3 羟基磷酸铜的催化性能

羟基磷酸铜催化降解对硝基苯酚的结果如图5所示. 对于100 mL浓度为60 mg/L的对硝基苯酚溶液, 仅加入催化剂5 mg, 约80 min降解率接近99%, 表明羟基磷酸铜具有良好的催化活性.

图2是合成羟基磷酸铜的扫描电子显微镜照片. 未经超声波预处理合成的产品粒径相当不均匀, 多数为八面体, 少量为拉长八面体或复杂交错生长晶体. 采用超声波预处理后, 可以得到均匀的拉长八面体晶体.

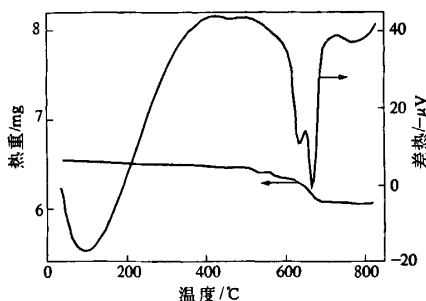


图4 羟基磷酸铜的差热-热重图

Fig. 4 TG-DTA curves of copper hydroxyphosphate

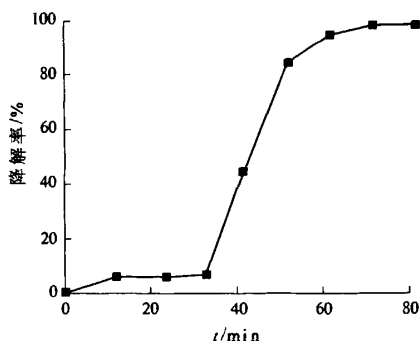


图5 羟基磷酸铜催化降解对硝基苯酚

Fig. 5 The catalytic degradation of p-nitrophenol by copper hydroxyphosphate

3 结论

(1) 采用均匀设计获得了稳定合成羟基磷酸铜的配比, 即 $n(\text{乙二胺}):n(\text{磷酸}):m(\text{醋酸铜})$

: $n(\text{水}) = 1.0:9.5:7.25:399$. 超声预处理可使合成时间缩短,产品粒径均匀.

(2)用 XRD、SEM、FTIR、TG - DTA 表征了合成的羟基磷酸铜.

(3)羟基磷酸铜具有很高的催化降解对硝基苯酚的活性.

参考文献:

- [1] XIAO F S, SUN J M, YU R B, et al. Synthesis and structure of copper hydroxyphosphate and its high catalytic activity in hydroxylation of phenol by H_2O_2 [J]. J Catal, 2001, 199: 273 - 281.
- [2] 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 [J]. Applied Catalysis A: General, 2001, 207: 267 - 271.
- [3] 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 [J]. J Catal, 2003, 218: 460 -

464.

- [4] 林凯峰,孟祥举,孙振华,等. 在 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 催化剂上温和条件下 H_2O_2 对醇类化合物的催化氧化 [J]. 吉林大学学报:理学版, 2003, 41(3): 369 - 373.
- [5] XU J S, XUE D F. Fabrication of copper hydroxyphosphate with complex architecture [J]. Phys Chem B, 2006, 110: 7750 - 7756.
- [6] CHO I S, KIM D W, LEE S W, et al. Synthesis of $\text{Cu}_2\text{PO}_4\text{OH}$ hierarchical superstructures with photocatalytic activity in visible light [J]. Adv Funct Mater, 2008, 18: 2154 - 2162.
- [7] 肖丰收,于然波,袁宏明,等. 芳烃的洁净催化氧化反应催化剂及其制备方法 [P]. 中国:CN 64647C, 2001 - 04 - 18.
- [8] 方开泰,马长兴. 正交与均匀试验设计 [M]. 北京:科学出版社, 2001: 144 - 152.
- [9] 沈启慧,邹永存,万利丰,等. 羟基磷酸铜的快速绿色合成 [J]. 高等学校化学学报, 2008, 29(7): 1331 - 1333.

Synthesis and Characterization of Copper Hydroxyphosphate

ZHAN Yu - zhong, ZHOU Xiang, HU Bin, LI Hai - long, CHEN Yi - liang

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

Abstract: The hydrothermal synthesis of copper hydroxyphosphate is studied by uniform design method. The product synthesised was characterized by XRD, SEM, FTIR and TG-DTA. The optimal synthesis ratio is ethylenediamine/phosphoric acid/copper acetate/water (molar ratio) = 1/9.5/7.25/399. Under the optimal condition, the pure phase of copper hydroxyphosphate can be synthesised reliably. The synthesis time is short and the crystal size of product is uniform in the case of ultrasonic pretreatment for the mixture of raw materials. The copper hydroxyphosphate synthesised has very high activity for the catalytic degradation of p-nitrophenol.

Key words: uniform design; copper hydroxyphosphate; hydrothermal synthesis; p-nitrophenol; degradation