

Keggin 型 Ni-Mo-Zr 杂多酸盐的合成、表征及 光催化性能研究

张治宏^{1,2}, 王彩花^{1,3}, 王晓昌¹, 宛娜²

(1. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055; 2. 西安工业大学材料与化工学院, 陕西 西安 710032;
3. 西安科技大学能源学院, 陕西 西安 710054)

摘 要: 利用水热合成法制备了 Keggin 型结构的 Ni-Mo-Zr 杂多酸盐光催化剂, 并利用红外光谱(IR)和 X 射线衍射(XRD)对催化剂进行了表征. 实验以酸性绿 B(AGB)为模拟污染物, 考察了在紫外灯照射下, Ni-Mo-Zr 杂多酸盐的投加量、AGB 的初始浓度和 pH 值以及外加 H_2O_2 对光催化降解效果的影响. 实验结果表明, 当催化剂的投加量为 0.8 g/L 时, pH 为 7 时, 初始浓度为 10 mg/L 的 AGB 染料溶液, 光照 160 min, 脱色率可达 92.64%. 外加 H_2O_2 可以提高光催化反应效率.

关键词: Keggin 结构; 杂多酸盐; 光催化; 染料废水处理

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

文章编号: 1006-7930(2009)06-0851-05

杂多酸(盐)是一类由杂原子(P、Si、Fe 等)和多原子(Mo、W、V 等)按一定空间结构通过氧原子配位桥链组成的多氧簇金属配合物, 具有确定的结构、酸性和氧化还原性能, 并具有一定的选择性, 可作为均相或多相催化剂.

近年来, 杂多酸(盐), 特别是具有 Keggin 型结构的杂多酸(盐), 更是由于其优良的催化性能不仅被国内外众多学者广泛地应用于有机合成及药物化学领域^[1-4], 而且有人将其作为光催化剂, 应用于印染废水的降解处理^[5-7]. 本文通过水热合成法首次合成了具有 Keggin 型结构的 Ni-Mo-Zr 杂多酸盐, 并通过红外光谱和 X 射线衍射对其进行表征, 研究其作为光催化剂对模拟酸性绿 B(AGB)染料废水的降解效果.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器: ZW 型紫外光灯(40W, 波长为 254 nm); DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器(巩义予华仪器有限公司); PHS-2 酸度计(上海第二分析仪器厂); TDL-40B 型离心机(上海安亭科学仪器厂); 722 型分光光度计(上海精密科学仪器有限公司); Therm Nicolet Nexus 型傅立叶变换红外光谱仪(美国 Nicolet 公司); XRD-6000 型 X 射线衍射仪(日本岛津公司).

试剂: $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 天津化学试剂四厂); $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 天津市博迪化工有限公司); $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 天津市申泰化学试剂有限公司); 冰乙酸(分析纯, 天津市红岩化学试剂厂); NaOH (分析纯, 沈阳化学试剂厂); HClO_4 (分析纯, 天津市东方化工厂); 酸性绿 B 染料(天津化工原料公司染料批发部)

1.2 催化剂的制备

按文献[8]的方法制备 $\text{Na}_6[\text{Ni}(\text{ZrMo}_{11}\text{O}_{39})]$: 称取 10.65 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.044 mol)溶于 200 mL 中, 冰醋酸酸化至 pH=6.5, 不断搅拌下加入 0.2 mol/L 的 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 溶液 20 mL 0.004

mol), 出现白色沉淀, 继续酸化至 pH= 5. 5 左右, 70 ℃条件下搅拌至澄清, 分批加入 0. 2 mol/L NiCl₂ · 6H₂O 溶液 20 mL 0. 004 mol), 煮沸回流 1 h, 重结晶提纯, 干燥后密封保存, 产物为淡蓝绿色粉末.

1. 3 光催化实验及分析方法

每次称取一定量的催化剂放入装有 100 mL AGB 溶液的烧杯中, 调整灯至液面距离为 10 cm, 搅拌的同时打开紫外灯进行光照, 每隔 20 min 取 5 mL 溶液, 经离心分离后, 取上清液用 722 型分光光度计在 605 nm 处测试 AGB 的吸光度, 根据 Lambert-Beer 定律可知, 光催化降解率可以表示为:

降解率 = [(A₀ - A) / A₀] × 100%

式中: A₀ 为光照前试样的吸光度; A 是光照时间为 t min 时试样的吸光度.

2 结果与讨论

2. 1 Keggin 型结构的 NiMoZr 杂多酸盐 IR 光谱的表征

以往的研究已经证实红外光谱是表征杂多阴离子非常强有力的工具, 用它可以鉴别杂多阴离子的结构^[8-10].

波数范围在 700~ 1 100 cm⁻¹内, 具有 Keggin 结构的杂多酸(盐) IR 光谱图上会出现 4 个非常明显的特征峰: 1 020 cm⁻¹对应着 NiO 键伸缩振动吸收峰; 906 cm⁻¹和 945 cm⁻¹对应配位原子与端氧键 Mo=O 的反伸缩振动吸收峰; 885 cm⁻¹对应 3 个 MoO₆ 八面体共角的桥氧与金属配位原子形成 Mo-O-Mo 键的反对称伸缩振动频率; 771 cm⁻¹范围内是 MoO₆ 八面体中共边桥氧的反对称伸缩振动频率(Mo-O-Mo). 另外, 1 560 cm⁻¹和 1 640 cm⁻¹是水分子的弯曲振动频率, 3 430 cm⁻¹和 3 470 cm⁻¹是水分子的伸缩振动频率, 在 1 100-1 200 cm⁻¹区域内不存在吸收峰. IR 光谱图说明制备的化合物为具有 Keggin 结构的杂多酸盐.

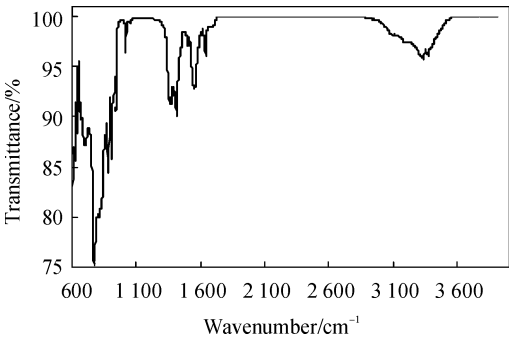


图 1 NiMoZr 杂多酸盐的 IR 光谱
Fig. 1 IR spectrum of NiMoZr heteropoly salt

2. 2 NiMoZr 杂多酸盐 XRD 光谱表征

XRD 可以表征杂多酸(盐)的二级结构或三级结构, 衍射峰出现的位置决定于晶体的点阵结构. 对于 Keggin 结构的杂多酸盐衍射峰的位置主要集中在 2θ 为 8°~ 10°, 16°~ 23°, 25°~ 30°和 31°~ 38°的四个区间内^[11], 光谱图见图 2.

从图 2 可以看很出, 在这四个区间内很明显地出现了 Keggin 结构的杂多酸盐的特征吸收峰, 而且第一个范围内的衍射峰最强, 第四个范围内的衍射峰最弱的 XRD 光谱, 与文献^[12]基本相符. 这进一步说明所合成的杂多酸盐具有 Keggin 结构.

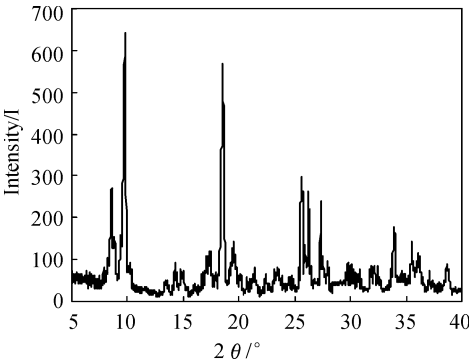
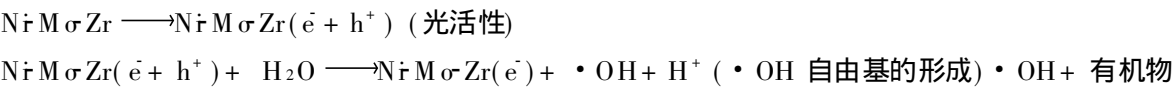


图 2 NiMoZr 杂多酸盐
Fig. 2 XRD of NiMoZr heteropoly salt

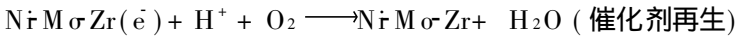
2. 2 NiMoZr 杂多酸盐投加量对 AGB 降解率的影响

取 100 mL、10 mg/L AGB 溶液, 分别投加不同量的 NiMoZr 杂多酸盐进行实验. 催化剂投加量对 AGB 溶液降解率的影响见图 2.

从图 2 可以看出, 随着 NiMoZr 杂多酸盐催化剂用量的增加, AGB 溶液的降解率逐渐增加, 最高可达 90. 98%, 但当杂多酸盐的用量增加到 0. 8 g/L 后, 染料溶液的降解率呈下降趋势. 这说明, 在 NiMoZr 光催化体系中, 适当增加催化剂用量能产生更多的活性物质, 使降解率增加, 杂多酸盐在紫外光照射下, 可能发生下列反应^[5, 13]:



降解产物



2.3 AGB 初始浓度对降解率的影响

分别配制一定量的 10 mg/L、20 mg/L、30 mg/L、40 mg/L 和 50 mg/L 的 AGB 染料溶液, Ni-Mo-Zr 杂多酸盐投加量为 0.8 g/L 进行实验. 实验结果见图 3.

从图 3 可以看出, AGB 染料溶液的降解率随其初始浓度的增加而降低, 其原因有二: 一方面, 染料溶液浓度越高色度越深, 紫外光透过率降低, Ni-Mo-Zr 所受紫外线照射强度降低, 被激活的量减少, 催化效果降低; 另一方面, 催化剂的量是一定的, 产生的 $\cdot\text{OH}$ 活性自由基也是一定的, 染料初始质量浓度越高, 降解产生的中间产物也多, 要消耗大量的 $\cdot\text{OH}$ 活性自由基, 使得 AGB 染料溶液降解率降低^[6].

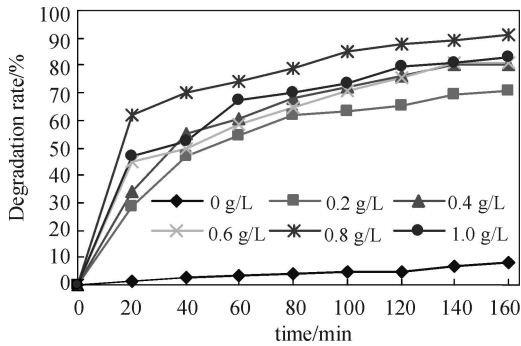


图 3 催化剂投加量对降解率的影响

Fig. 3 The effect of the amount of the photocatalyst on the degradation rate

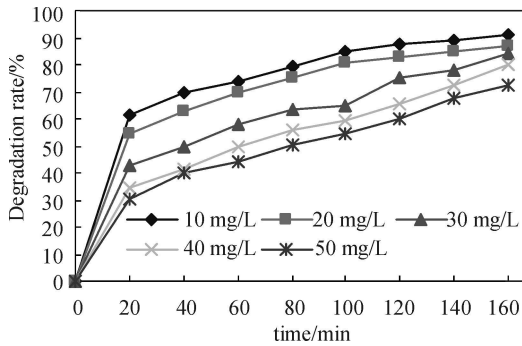


图 4 染料初始浓度对降解率的影响

Fig. 4 The effect of initial concentration on the degradation rate

2.4 AGB 溶液初始 pH 值对降解率的影响

取初始浓度为 10 mg/L 的 AGB 溶液五份, 加入 0.8 g/L Ni-Mo-Zr 杂多酸盐, 用 NaOH、HClO₄ 调节溶液的 pH 值, 降解率见图 4.

从图 4 可以看出, 当溶液 pH=7 时, AGB 染料溶液的降解率最高, 可达 92.64%, pH 值过大或过小溶液的降解率均会降低, 这是因为杂多酸盐只能在弱酸性或中性环境下存在, 在强酸或碱性条件下就会分解, 以至于 Keggin 型结构发生变化, 使光催化活性降低甚至失去, 从而使染料溶液降解率明显降低^[6].

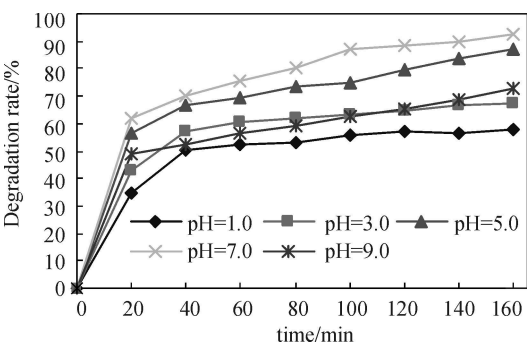


图 5 初始 pH 对降解率的影响

Fig. 5 The effect of initial pH on the degradation rate

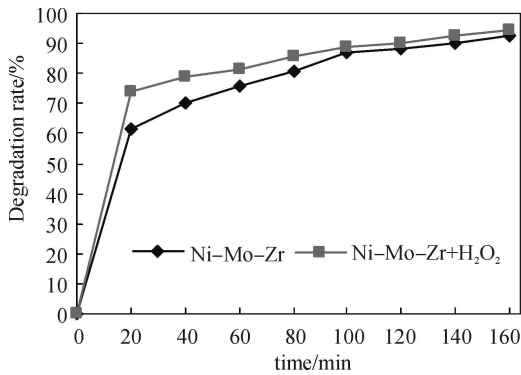


图 6 外加 H₂O₂ 对 GR 溶液降解率的影响

Fig. 6 The effect of adding H₂O₂ on degradation rate

2.5 外加 H₂O₂ 对 GR 降解率的影响

有研究表明, 杂多酸在 H₂O₂ 存在的体系中可以提高光催化活性. 这主要是因为杂多酸(盐)的吸收光谱带可延伸至可见区, 结合具有良好电子受体特性的 H₂O₂ 的协同作用, 使得杂多酸的光催化活性得

以加强. 因此我们考察外加 H_2O_2 对 AGB 降解效果的影响^[14-15].

取两份 10 mg/L 的 AGB 溶液 100 mL, 均加入 0.8 g/L Ni-Mo-Zr 杂多酸盐, 其中一份加入 30% H_2O_2 溶液 6 mL, 进行光催化降解试验, 如图 5 所示.

从图 5 可以看出, Ni-Mo-Zr 杂多酸盐与 H_2O_2 共存可以提高光催化降解效率. 这为我们提供了一个新的思路: 凡具有强的电子接受能力的物质(比如 H_2O_2 和分子 O_2 等), 都有可能促进杂多酸(盐)光催化降解效果.

3 结 论

(1) 水热合成法制备的具有 Keggin 结构的 Ni-Mo-Zr 杂多酸盐能够有效利用紫外光对模拟 AGB 染料溶液进行光催化降解.

(2) 在紫外光作用下, Ni-Mo-Zr 杂多酸盐对 AGB 染料溶液降解的最佳条件是: 催化剂的投加量为 0.8 g/L, AGB 染料初始浓度为 10 mg/L, pH 为 7 时, 光照 160 min, 降解率最高可达 92.64%.

(3) 外加 H_2O_2 可以提高光催化反应的降解率.

参考文献 References

- [1] CAVANI F, MEZZOGORI R, PIGAMO A, et al. Combined effects of Sb doping and of preparation via lacunary precursor for P-Mo based, Keggin type polyoxometalates, catalyses for the selective oxidation of isobutene to methacrylic acid[J]. Topics in Catalysis, 2003, 23: 119-124.
- [2] KRYSZYNA Nowinska, DONALITA Dudko. $\text{Mn(5n)HnPMoV}_2\text{As}$ re oxidant of palladium(II) in solid Wacker catalysts[J]. Catalysis Letters, 1997, 61(1): 187-192.
- [3] 刘术侠, 王 力, 刘彦勇, 等. 钨钛磷稀土杂多酸盐的合成及其抗爱滋病毒活性的研究[J]. 中国稀土学报, 1997, 15(1): 59-63.
LIU Shuxia, WANG Li, LIU Yanyong, et al. Studies on synthesis and anti HIV-1 activity of heteropoly complexes of tungstotitanophosphates containing rare earth elements[J]. Journal of the Chinese rare earth society, 1997, 15(1): 59-63.
- [4] ZHOU Guangdong, XU Zhanglin, GUO Xiaohong, et al. Transition metal substituted tungstophosphoric compound catalyzed oxidation of hexanol to hexanal with hydrogen peroxide[J]. Catalysis Letters 2005, 85(1): 57-64.
- [5] 王 敏, 朱佐毅, 白爱民, 等. 磷钨酸借自然光催化甲基橙溶液降解脱色的研究[J]. 化学试剂, 2006, 28(9): 515-517.
WANG Min, ZHU Zuoyi, BAI Aimin, et al. Photocatalytic degradation of the methyl orange solution with phosphotungstic acid under irradiated by sun[J]. Huaxue Shiji, 2006, 28(9): 515-517.
- [6] 王 玲. 磷钨酸光催化降解甲基橙溶液的研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2006, 7(1): 129-131.
WANG Ling. Photocatalytic degradation of methyl orange solution with phosphotungstic acid[J]. Techniques and equipment for environmental pollution control, 2006, 7(1): 129-131.
- [7] 朱秀华, 李海成, 王 炜. 硅钨酸光催化降解甲基橙溶液研究[J]. 大连铁道学院学报, 2001, 22(1): 101-104.
ZHU Xiuhua, LI Haicheng, WANG Wei. Photocatalytic degradation of methyl orange solution with silicotungstic acid[J]. Journal of Dalian Railway Institute, 2001, 22(1): 101-104.
- [8] 王恩波, 胡长文, 许 林. 多算化学导论[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998: 42.
WANG Enbo, HU Changwen, XU Lin. Introduction to Polyoxometalates Chemistry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1998: 42.
- [9] 罗 茜, 简 敏, 张 进, 等. 硅钼钒和硅钨钒作多酸的制备及其在苯直接羟基化脂苯酚中的活性研究[J]. 化学研究与进展, 2006, 18(6): 629-633.
LUO Qian, JIAN Min, ZHANG Jin, et al. Study on the synthesis of heteropoly acids and their catalytic performance for the direct hydroxylation of benzene to phenol[J]. Chemical research and application, 2006, 18(6): 629-633.
- [10] 刘慧勇, 张晨凯. 负载型钼-钒-磷杂多酸的制备及应用[J]. 福州大学学报: 自然科学版, 2000, 28(4): 74-77.

- LIU Hui yong, ZHANG Chen kai. Synthesis and application of loaded heteropolyacid[J]. Journal of Fuzhou university (Natural Science), 2000, 28(4): 74-77.
- [11] 张富民, 郭麦平, 葛汉青, 等. 合成钼钒磷杂多酸的新方法及其催化性能[J]. 化工进展, 2006, 25(10): 1171-1174.
- ZHANG Fu min, GUO Mai ping, GE Han qing, et al. A new method for synthesis of molybdo van adophosphoric heteropoly acids and their catalytic activities[J]. Chemical industry and engineering progress, 2006, 25(10): 1171-1174.
- [12] 钟立峰, 唐 渝, 张渊明. Keggin 型杂多酸的合成[J]. 化学研究与应用, 2003, 15(2): 254-256.
- ZHONG Li feng, TANG Yu, ZHANG Yuan ming. Synthesis of P-Mo-V heteropoly acids being Keggin structure [J]. Chemical Research and Application, 2003, 15(2): 254-256.
- [13] 勾 华, 罗宿星, 何晓英, 等. 多酸(盐) 光催化降解有机污染物的研究进展[J]. 安徽农业科学, 2008, 36(1): 89-91, 101.
- GOU Hua, LUO Su xing, HE Xiao ming, et al. Progresses on the study of photocatalysis degradation of organic pollutants with polyoxometalates[J]. Journal of Anhui agricultural science, 2008, 36(1): 89-91, 101.
- [14] 李松田, 吴春笃, 闫永胜, 等. 杂多酸光催化降解有机污染物. 化学进展, 2008, 20(5): 690-697.
- LI Song tian, WU Chun du, YANG Yong sheng, et al. Photodegradation of organic contaminant by heteropoly acid [J]. Progress in chemistry. 2008, 20(5): 690-697.
- [15] 卜龙利, 王晓昌, 陆 露. 活性炭的微波净化与再生及其吸附性能研究[J]. 西安建筑科技大学学报: 自然科学版, 2008, 40(3): 413-417.
- BO Long li, WANG Xiao chang, LU Lu. Study on the purification and regeneration of activated carbon by microwave and its adsorption capacity for acin orange[J]. J. Xi'an Univ. of Arch. & Tech. (Natural Science Edition), 2008, 40(3): 413-417.

Study on the synthesis, characterization and photocatalytic properties of Ni-Mo-Zr heteropoly salt with Keggin structure

ZHANG Zhi-hong^{1,2}, WANG Cai-hua^{1,3}, WANG Xiao-chang¹, WANG Na²

(1. School of Environmental & Municipal Engineering, Xi'an Univ. of Arch. & Tech., Xi'an 710055, China;

2. School of Materials & Chemical Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an 710032, China;

3. School of Energy Engineering, Xi'an University of Science & Technology, Xi'an 710054, China)

Abstract: The photocatalyst of the heteropoly salt containing Ni-Mo-Zr with Keggin structure was prepared with the hydrothermal synthesis reactions and characterized by fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The influence of the amount of the photocatalyst, initial concentration of acidic green B (AGB), pH value of solution and H₂O₂ added were put to study by the degradation rate of AGB under UV light irradiation. The results of the experiments show that the concentration of AGB dye solution is 10mg/L, catalyst amount of Ni-Mo-Zr, 0.8 g/L, and the pH 7, with UV irradiation 160min, the degradation rate of AGB up to 92.64%. In the system, H₂O₂ added can enhance the degradation rate of the AGB solution.

Key words: Keggin structure; heteropoly salt; photocatalytic; dye wastewater treatment

*Biography: ZHANG Zhihong, Associate Professor, Candidate for Ph. D., Xi'an 710032, P. R. China, Tel: 0086 29-83208197, E-mail: zh Zhang0416@163.com