

十一镍钼杂多酸盐的合成、表征及超声 强化降解染料废水^{*}

张治宏^{1**} 薛 峰²

(1. 西安工业大学材料与化工学院, 西安, 710032; 2. 总后勤部建筑工程研究所, 西安, 710032)

摘 要 采用水溶液合成法制备了具有 Keggin 型结构的十一镍钼杂多酸盐 $\text{Na}_6[\text{Ni}(\text{Mo}_{11}\text{ZrO}_{39})] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ (NiZrMo), 并对其表征及分析. 元素分析表明, 镍钼之间的物质的量之比满足 1:1:11 的关系; 热重/差热分析说明合成的杂多酸盐具有比较好的热稳定性并带有 20 个结晶水; 红外光谱、X 射线衍射及紫外光谱表征充分表明合成的杂多酸盐其阴离子仍保持 Keggin 型结构; 扫描电镜分析表明, 具有比较好的大分子化合物的基本特征和比较规则的晶体结构. 以 NiZrMo 杂多酸盐为催化剂降解酸性绿 B (AGB) 染料废水, 降解率最高可达 95.72%.

关键词 杂多酸盐, Keggin 结构, 超声降解.

杂多酸(盐), 特别是具有 Keggin 型结构的杂多酸(盐), 以其新颖独特的结构和优良的催化性能, 不仅在有机合成^[1-2]、石油化工^[3-4]、药物化学^[5-6]等方面得到广泛的应用, 而且已作为光催化剂, 广泛地应用于印染废水的降解处理^[7,8]. 一般来说, 印染废水色度深、浊度大, 而光对非透明物质的穿透能力十分有限, 在一定程度上影响了其降解效果, 而超声波不存在这样的问题, 一般光能催化的反应, 超声波也能完成; 同时, 从目前的资料可以看到, 被用作催化剂的杂多酸及其盐, 大多都集中在钨(W)系杂多酸(盐), 而研究钼(Mo)系 Keggin 型结构杂多酸盐的不是很多.

本文采用水溶液法合成出未见文献报道的十一镍钼杂多酸盐 $\text{Na}_6[\text{Ni}(\text{Mo}_{11}\text{ZrO}_{39})] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ (NiZrMo), 对其进行分析及表征, 并将其作为催化剂, 在超声辅助作用下, 研究其对模拟酸性绿 B (AGB) 染料废水的降解效果.

1 实验部分

1.1 主要仪器及试剂

热重/差热分析(TGA1, 瑞士梅特勒公司); 扫描电镜(KY-AMRAY1000B, 捷克 FEI 公司); 红外光谱仪(Thermo-Nicolet-Nexus, 美国 Nicolet 公司); X 射线衍射仪(XRD-6000, 日本岛津有限公司); 紫外-可见分光光度计(UV-2550, 日本岛津有限公司); 超声波发生器, (KQ 型系列, 昆山市超声仪器有限公司).

$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (AR, 天津化学试剂四厂); $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (AR, 天津市博迪化工有限公司); $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (AR, 天津申泰化学试剂有限公司); CH_3COOH (AR, 天津红岩化学试剂厂); $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (AR, 天津东丽区天大化学试剂厂).

1.2 催化剂的制备

杂多酸盐合成的具体步骤如下: 称取 10.65 g $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 200 mL 水中, 冰乙酸酸化至 $\text{pH} = 5.5 \sim 6.5$, 不断搅拌下加入含有 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 溶液 20 mL, 出现白色沉淀, 继续酸化至 $\text{pH} = 6$ 左右, 在 70°C 左右的条件下搅拌至澄清, 分批加入含有 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液 20 mL, 煮沸回流 1—2 h, 自然冷却至室温后, 加入无水乙醇用玻璃棒充分搅拌即有沉淀出现, 经过抽滤后重结晶提纯, 干燥后保存备用, 产物为淡蓝绿色粉末状固体.

2011 年 9 月 21 日收稿.

* 西安工业大学基金项目(XAGDXJJ0911)资助.

** 通讯联系人, Tel: 13109508513; Email: zhzhzhang0416@163.com

2 结果与讨论

2.1 元素分析

用 SEM 对合成的杂多酸盐的 3 种主要元素进行分析. 实验值: Ni, 3.86% ; Zr, 2.48% ; Mo, 45.02% ; 理论值: Ni, 3.91% ; Zr, 2.53% ; Mo, 45.36%. 可以看出, 这 3 种元素的物质的量之比基本符合 1:1:11 的关系.

2.2 TG/DTA 分析

为了计算 NiZrMo 杂多酸盐的结晶水及研究其热稳定性, 对合成的杂多酸盐从室温到 600℃ 的范围内, 进行了 TGA/DTA 分析, 结果如图 1 所示.

从图 1 可以看出, 第一失重范围为 70℃—120℃, 失重 9.5%, 相当于失去 14 个吸附水, 对应此过程是在 DTA 曲线上在 70℃ 和 120℃ 分别有一个吸收峰; 第二失重过程为结晶水, 可分为两个阶段, 第一个阶段是从 120℃—300℃, 失重 9.3%, 相当于失去 13 个结晶水, 第二个阶段是从 300℃—400℃, 失重 5%, 相当于失去 7 个结晶水, 在 DTA 曲线上分别有两个吸收峰与之相对应, 因此, 该杂多酸盐的分子式为 $\text{Na}_6[\text{Ni}(\text{Mo}_{11}\text{ZrO}_{39})] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$. 同时, 从图 1 中还可以看出, 400℃—600℃ 不再失重, TG 曲线上出现了很长的一段平台, 说明合成的杂多酸盐具有比较好的热稳定性. 但是 DTA 曲线上在 460℃ 和 575℃ 有两个吸收峰, 这可能是杂多阴离子熔化的吸热峰^[9].

2.3 IR 分析

红外光谱是杂多阴离子化学中最经常使用的研究测定方法, 在杂多阴离子 $\text{ZrMo}_{11}\text{O}_{39}^{8-}$ 中, 存在 4 种氧原子, 其中有 4 个氧原子连接着中心原子 Zr, 记为 Oa, 12 个不同单元之间共用的桥氧 Ob, 12 个单元内共用边的桥氧 Oc 和 12 个端氧 Od. 这些氧原子与 Mo 及 Zr 原子之间分别存在 4 种键, 即: Zr—Oa、Mo—Ob—Mo、Mo—Oc—Mo、Mo=Od. 对于具有 Keggin 型结构的杂多酸盐, 在 700—1100 cm^{-1} 指纹区范围内, IR 光谱图上会出现 4 个吸收峰分别对应这 4 种键^[10], 因此首先用红外光谱来表征合成的杂多酸盐的阴离子构型, 见图 2.

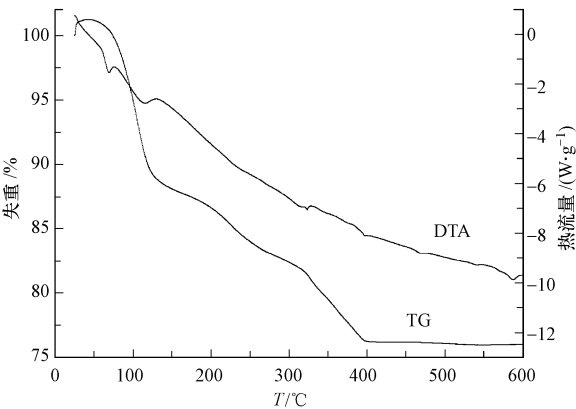


图 1 NiZrMo 杂多酸盐的热重/差热分析曲线
Fig.1 TG/DTA analysis of NiZrMo

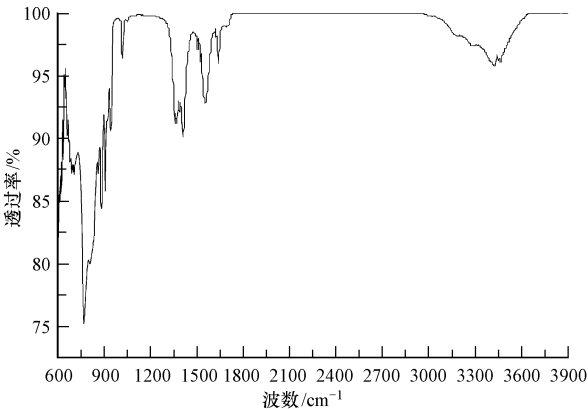


图 2 NiZrMo 杂多酸盐的 IR 光谱
Fig.2 IR spectrum of NiZrMo

从图 2 可以看出, 波数范围在 700—1100 cm^{-1} 内, 出现 4 个非常明显的 Keggin 结构的杂多酸盐的 IR 光谱图特征峰: 1020 cm^{-1} 对应着 Zr—Oa 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=Od 的反伸缩振动吸收峰; 885 cm^{-1} 对应 3 个 MoO_6 八面体共角的桥氧与金属配位原子形成 Mo—Ob—Mo 键的反对称伸缩振动频率; 771 cm^{-1} 范围内是 MoO_6 八面体中共边桥氧的反对称伸缩振动频率 (Mo—Oc—Mo). 另外, 1560 cm^{-1} 和 1640 cm^{-1} 是水分子的弯曲振动频率, 3430 cm^{-1} 和 3470 cm^{-1} 是水分子的伸缩振动频率, 在 1100—1200 cm^{-1} 区域内不存在吸收峰. IR 光谱图说明制备的 NiZrMo 具有 Keggin 型结构.

2.4 XRD 分析

X 射线粉末衍射可以表征杂多酸(盐)的二级结构或三级结构. 这里杂多酸(盐)的二级结构是指杂多阴离子与反荷离子组成的杂多酸及其盐的晶体结构. 杂多酸(盐)的三级结构是由杂多阴离子、反荷离子与结晶水三部分组成. 衍射线出现的位置决定于晶体的点阵结构,而衍射强度决定于晶胞中原子的位置. 对于 Keggin 结构的杂多酸(盐)衍射峰的位置主要集中在 2θ 为 7° — 13° 、 16° — 23° 、 25° — 30° 和 31° — 38° 4 个区间内^[11]. 测试条件为: $\text{CuK}\alpha$ 射线源,管电压 40 kV,管电流 30 mA,扫描速度 $8^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$,扫描范围 4° — 40° .

从图 3 可以看很出, NiZrMo 杂多酸盐在 2θ 分别为 8.56° 、 9.76° 、 18.5° 、 19.52° 、 25.62° 、 26.24° 、 27.38° 、 33.98° 、 35.5° 和 36.18° 处都很明显地出现了 Keggin 结构的杂多酸盐的特征吸收峰.

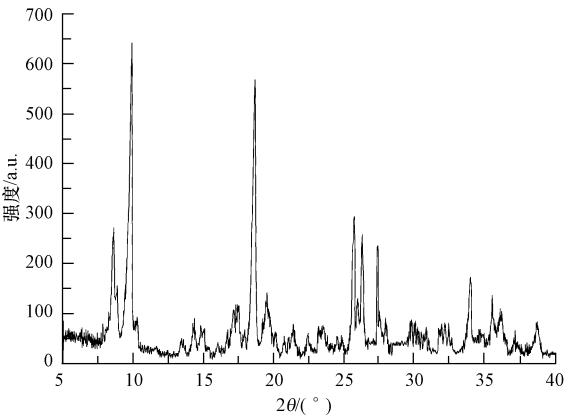


图 3 NiZrMo 杂多酸盐的 XRD 光谱
Fig. 3 XRD spectrum of NiZrMo

2.5 UV 分析

杂多化合物的电子光谱包括荷移跃迁光谱和配位场光谱,杂多化合物在紫外区有两个很强的吸收,对于 Keggin 结构的杂多化合物,有两种荷移跃迁:(1) $\text{Od}(\text{端氧}) \rightarrow \text{M}$; (2) $\text{Ob}, \text{c}(\text{桥氧}) \rightarrow \text{M}$. 其中 $\text{Od} \rightarrow \text{M}$ 间键是双键性质,所以荷移跃迁谱带出现在高能量区,而桥氧 $\text{Ob}, \text{c} \rightarrow \text{M}$ 荷移跃迁谱带则出现在较低的能量区,因此,多酸化合物在紫外区大都有较强的吸收. 1:11 系列的杂多酸(盐)的 UV 光谱一般都有两个较强的吸收峰,这是 Keggin 结构的杂多化合物特征光谱^[12]. 为了再进一步验证所合成的杂多酸盐具有 Keggin 型结构,对合成的 NiZrMo 杂多酸盐进行了 UV 光谱表征(图 4).

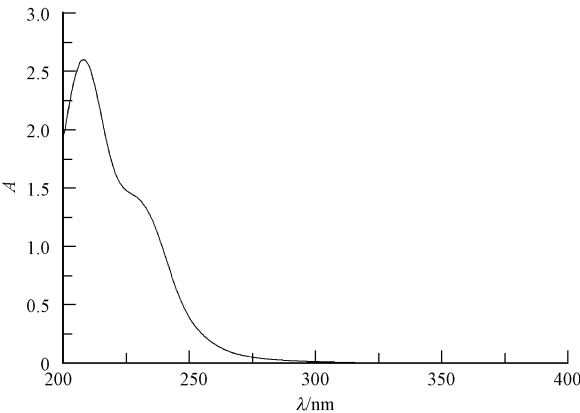


图 4 NiZrMo 的 UV 光谱
Fig. 4 UV spectrum of NiZrMo

从图 4 可以看出,波长 209 nm 和 230 nm 处具有特征吸收峰. 波长 209 nm 的吸收是由杂多阴离子中金属原子 Mo 与端氧 Od 间的电子跃迁产生,它属于 $\text{Od} \rightarrow \text{Mo}$. 230 nm 处的强吸收带是由桥氧向金属配位原子 $\text{Oc}/\text{Ob} \rightarrow \text{Mo}$ 和荷移跃迁谱带. 230 nm 处的跃迁能低于 209 nm 处的跃迁能,说明与端氧相连的金

属离子具有较强的氧化性,而与桥氧相连的金属原子更易于被还原.

2.6 SEM 分析

杂多酸盐的形状对其催化氧化降解性能会产生直接的影响,因此本实验对 NiZrMo 进行了 SEM 分析.从图 5 杂多酸盐的 SEM 照片可以看出,在放大 1500 倍时,NiZrMo 杂多酸盐呈现蜂窝状的结构,而这样的结构无疑会使杂多酸盐的比表面积增大,从而有助于吸附性能的提高;而当放大倍数增大到 12000 倍时,就可以看出,杂多酸盐呈现出了基本相同的形状,尽管颗粒大小不是很一致,但基本都在5 μm 以下,说明 NiZrMo 杂多酸盐具有比较规则的晶型结构.

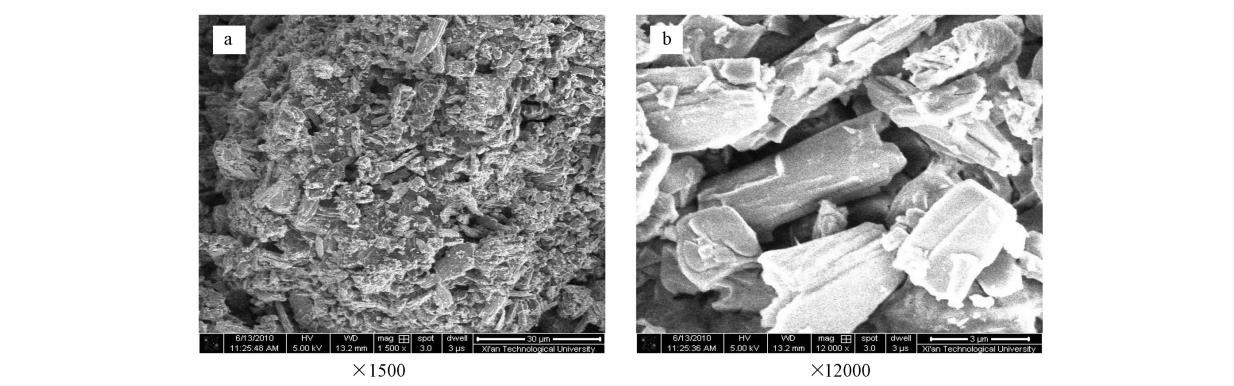


图 5 NiZrMo 杂多酸盐的 SEM 照片
Fig.5 SEM images of NiZrMo

2.7 催化降解性能分析

室温条件下,在 AGB 浓度为 10 mg·L⁻¹溶液中加入 0.8 g·L⁻¹的 NiZrMo,当超声频率为 50 kHz,超声功率为 100 W,对 AGB 染料废水进行处理,结果见图 6.从图 6 可以看出,在本实验条件下,降解处理 60 min 后,NiZrMo 杂多酸盐对 AGB 染料废水的降解率最高可达 95.72%.

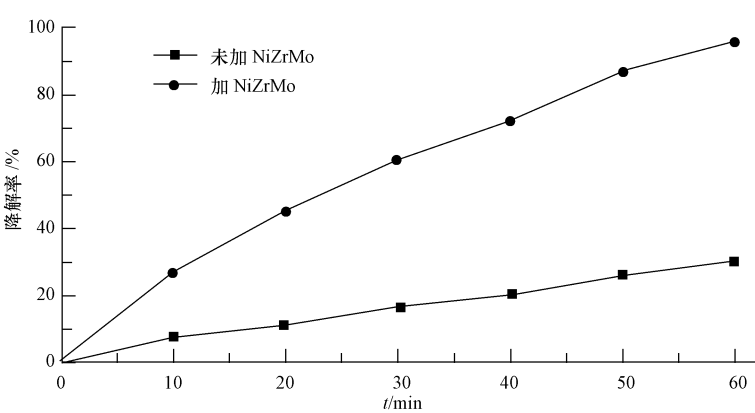


图 6 超声强化 NiZrMo 杂多酸盐降解 AGB 染料废水
Fig.6 Ultrasound enhanced degradation of AGB by NiZrMo

3 结论

- (1)本实验中合成的杂多酸盐的主要元素镍锆钼的物质的量之比符合 1:1:11 的关系,其分子式为 Na₆[Ni(Mo₁₁ZrO₃₉)]·20H₂O,而且具有比较好的热稳定性.
- (2)通过 IR、XRD、UV 以及 SEM 表征及分析,说明合成的 NiZrMo 杂多酸盐具有 Keggin 型结构,而且具有比较规则的形状.
- (3)在本实验条件下,降解 AGB 染料废水,降解率最高可达 95.72%,说明制备的 NiZrMo 杂多酸盐是一种性能比较优良的催化剂.

参 考 文 献

- [1] Cavani F, Mezzogori R, Pigamo A, et al. Combined effects of Sb-doping and of perparation via lacunary persursor 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] 施介华,胡玉华,李祥,等. 硅胶负载磷钨酸铯 ($\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{P}_{12}\text{W}_{40}$) 催化合成 2-乙酰噻吩的研究[J]. 高等化学工程学报,2008,22(1):128-133
- [3] 祈广铎,李祥,王安杰,等. Keggin 结构磷钨酸及其钠盐催化二苯并噻吩氧化脱硫反应[J]. 石油学报(石油化工),2008,24(6):652-656
- [4] 张韩鹏,张小明,索继栓,等. 固载型杂多酸的合成与表征及催化异丙醇气相脱水反应的活性[J]. 精细石油化工,2002,1:19-22
- [5] Vesna K, Maja S, Ivanka H, et al. Synthesis, characterization, and biological activity of amino acid derivatives of the heteropolytungstophosphoric acid[J]. Monatsfte fui Chemie,2006,137:803-810
- [6] 梁彦秋,邓斌,刘婷婷,等. 杂多酸盐 $\text{K}_7[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与牛血清蛋白相互作用的研究[J]. 无机化学学报,2007,23(4):688-692
- [7] Antonaraki S, Androulaki E, Dimotikali D, et al. Photolytic degradation of all chlorophenos with polyoxometalates and H_2O_2 [J]. J Photochem, Photobia. A:Chemistry,2002,148(1/3):191-197
- [8] 杨曦,余刚,孔令仁,等. 酸性红 3B 的杂多酸光催化降解动力学[J]. 环境科学,2002,23(3):40-43
- [9] 王伟,徐桂英,梁兆君,等. 十钨稀土杂多酸盐的热性质研究[J]. 东北师大学报(自然科学版),1995,1:72-75
- [10] 罗茜,简敏,张进,等. 硅钼钒和硅钨钒杂多酸的制备及其在苯直接羟基化酯苯酚中的活性研究[J]. 化学研究与进展,2006,18(6):629-633
- [11] 马荣华,王福平. 十一钨镍硅酸盐甘氨酸超分子化合物的合成及性质研究[J]. 化学试剂,2006,28(11):641-644
- [12] 张艳红,钟顺和. SiO_2 负载 $\text{H}_6\text{PMo}_9\text{V}_2\text{NbO}_{40}$ 杂多酸的制备与表征[J]. 分子催化,2005,19(4):246-250

Synthesis, characterization of 11-NiZrMo heteropoly salt and its ultrasonic degradation of dyeing wastewater

ZHANG Zhihong^{1*} XUE Feng²

(1. School of Materials and Chemical Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an, 710032, China;
2. Architecture Engineering Institute, the General Logistic Department of P. L. A, Xi'an, 710032, China)

ABSTRACT

The heteropoly salt, $\text{Na}_6[\text{Ni}(\text{Mo}_{11}\text{ZrO}_{39})]\cdot 20\text{H}_2\text{O}$ (NiZrMo) with Keggin structure of the 1:1:11 series, was synthesized by the aqueous solution method, and characterized and analyzed. The elemental analysis showed that the molar ratio of Ni, Zr and Mo was accord with 1:1:11. The thermogravimetric analysis/differential thermal analysis (TG/DTA) indicated that the NiZrMo had good thermostability and it contained twenty molecules of crystallization water. The characterization by Fourier transform infrared spectroscopy (IR), X-ray powder diffraction analysis (XRD) and the ultraviolet spectrum (UV) showed that the anionic of the NiZrMo heteropoly salt possessed Keggin structure. The analysis of scanning electron microscopy (SEM) showed that it had the basic feature of the macromolecular compound and a regular crystal. The NiZrMo heteropoly salt was used as the catalyst to degrade the acidid-green B (AGB) dyeing wastewater enhanced by the ultrasonic, and the degradation rate could reached 95.72%.

Keywords: heteropoly salt, Keggin structure, ultrasonic degradation.