

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2016.05.2015112202

余悦, 朱秀华, 王炜, 等. 新型多金属氧酸盐 $K_7BiW_{11}O_{39}Sn \cdot 11H_2O$ 制备及光催化降解模拟染料废水[J]. 环境化学, 2016, 35(5): 998-1006
YU Yue, ZHU Xiuhua, WANG Wei, et al. Synthesis of novel polyoxomatalate $K_7BiW_{11}O_{39}Sn \cdot 11H_2O$ and photocatalytic degradation of simulated dye wastewater[J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(5): 998-1006

新型多金属氧酸盐 $K_7BiW_{11}O_{39}Sn \cdot 11H_2O$ 制备及 光催化降解模拟染料废水*

余悦¹ 朱秀华^{1**} 王炜¹ 王鹏远² 盛峰¹ 张蓉³

(1. 大连交通大学环境与化学工程学院, 大连, 116028; 2. 吉林大学化学学院, 长春, 130012;
3. 大连理工大学, 精细化工国家重点实验室, 大连, 116012)

摘 要 本文采用水热合成法首次制备了一种新型多金属氧酸盐, 采用扫描电镜 (SEM)、扫描电镜-能谱 (SEM-EDS)、X 射线光电子能谱 (XPS)、X 射线衍射 (XRD)、热重-差热分析 (TG-DSC)、紫外可见吸收光谱 (UV-Vis)、傅里叶变换红外光谱 (FTIR)、电感耦合等离子体发射光谱 (ICP) 等技术对其进行了表征, 结果表明, 所制备的化合物具有 Keggin 结构, 为非晶体化合物, 其分子式为 $K_7BiW_{11}O_{39}Sn \cdot 11H_2O$ ($BiW_{11}Sn$)。以酸性红 299 (AR299) 为目标降解污染物, 研究了自然日光辐照下 $BiW_{11}Sn$ 均相光催化 AR299 水溶液脱色降解活性。结果表明, $BiW_{11}Sn$ 能有效的光催化 AR299 脱色降解。AR299 溶液的初使 pH 值、初始浓度、催化剂投加量、光解时间对 AR299 光催化降解效果均有影响。20 mL, $4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 初始 pH 值为 5.4 的 AR299 水溶液 (溶液中 $BiW_{11}Sn$ 浓度为 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$), 阳光下辐照 3 h, 其脱色率达到 93.1%; 其光催化降解反应遵循 Langmuir-Hinshelwood 准一级动力学方程; 超氧负离子自由基为光催化降解过程中的重要活性物种。

关键词 光催化, 多金属氧酸盐, 降解, 染料废水。

Synthesis of novel polyoxomatalate $K_7BiW_{11}O_{39}Sn \cdot 11H_2O$ and Photocatalytic degradation of simulated dye wastewater

YU Yue¹ ZHU Xiuhua^{1**} WANG Wei¹ WANG Pengyuan² SHENG Feng¹ ZHANG Rong³

(1. School of Environmental and Chemical Engineering, Dalian Jiaotong University, Dalian, 116028, China;
2. College of Chemistry, Jilin University, Changchun, 130012, China;
3. State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian, 116012, China)

Abstract: A new polyoxometallate photocatalyst was synthesized by hydrothermal coprecipitation in this paper. It was characterized by SEM, SEM-EDS, XPS, XRD, TG-DSC, UV-Vis, FTIR, and ICP. The results indicated that the synthesized compound exhibited a Keggin structure and non-crystalline. The molecular formula of the compound is $K_7BiW_{11}O_{39}Sn \cdot 11H_2O$ ($BiW_{11}Sn$). Acid red 299 (AR299) was selected as the target degradation pollutant. The photocatalytic activities of $BiW_{11}Sn$ were evaluated by its photocatalytic degradation of AR299 with natural sunlight irradiation in aqueous

2015 年 11 月 22 日收稿 (Received: November 22, 2015).

* 辽宁省高等学校优秀人才支持计划项目 (LR2013019), 辽宁省高等学校环境科学与技术重点实验室基金 (LS2010031), 大连理工大学精细化工国家重点实验室开放课题基金 (KF0707) 资助。

Supported by the Liaoning Province University Outstanding Scientific and Technological Personnel Support Plan (LR2013019), the Key Laboratory of Environmental Science and Technology, Education Department of Liaoning Province (LS2010031), the State Key Laboratory of Fine Chemical, Dalian University of Technology (KF0707).

** 通讯联系人, Tel: 0411-84109335, E-mail: zhuxiuhua1@hotmail.com

Corresponding author, Tel: 0411-84109335, E-mail: zhuxiuhua1@hotmail.com

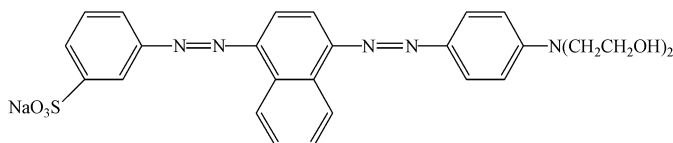
solution. Results indicated that $BiW_{11}Sn$ effectively and photocatalytically decolorized AR299. The photocatalytic degradation of AR299 was influenced by the dosage of the catalyst, the photolysis time, the initial pH and the initial concentration of AR299. AR299 solution (20 mL, $4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, initial pH 5.4) with $BiW_{11}Sn$ ($0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) was irradiated for 3 h under sunlight, and the decoloration rate was 93.1%. $BiW_{11}Sn$ -mediated photocatalytic degradation of AR299 was a pseudo-first-order reaction and modeled by Langmuir-Hinshelwood-type kinetics. Superoxide anion radical ($\cdot O_2^-$) was the important active species in the photocatalytic reaction.

Keywords: photocatalysis, polyoxometallate, degradation, dye waste water.

近年来,污染事件频发,水污染严重影响到某些地区居民的正常生活.染料废水色度大,结构及组成复杂,对人体和生物具有“三致毒性”,采用通常的生化法难以处理,光催化氧化技术作为一种高级氧化技术,为降解染料等有毒难降解有机物提供了一个可供选择的新方法^[1-5].有研究表明,铋系半导体材料能够在可见光辐照下对有机污染物催化降解,是新型光催化材料研究的热点之一,常见的铋系半导体材料有氧化铋、钨酸铋、钛酸铋、钒酸铋、钼酸铋、磷酸铋等^[4-10],虽然铋系半导体材料的光催化性能高于一般的光催化材料,但存在煅烧温度高、制备方法繁杂、再生困难、光量子效率低等问题,极大地限制了其应用和发展^[10].

多金属氧酸盐(POMs)结构的可控性使其设计出理想的光催化材料成为可能,且其制备条件简单、材料易得、反应条件温和,POMs作为光催化剂,一般只能被紫外光激发^[11-15],而太阳辐照到地面的光谱中紫外光 < 5%,因此,研制能被可见光激发的新型光催化剂成为广大科学工作者的研究热点.笔者课题组首次制备了具有可见光响应的POMs催化剂, $K_6ZrW_{11}O_{39}Sn \cdot 12H_2O$ ^[1],及 $K_6TiW_{11}O_{39}Sn \cdot 7H_2O$ ^[16],并将其用于光催化单偶氮染料,双偶氮染料及三芳基甲烷染料水溶液脱色降解均取得了较好的效果;邓玲娟等^[2]合成了Sn^{II}取代的钨磷($K_5PW_{11}O_{39}Sn$)、钨硅($K_6SiW_{11}O_{39}Sn$)杂多化合物^[2],所制备的Sn^{II}取代的钨硅POMs即使在室内自然光下对甲基橙和亚甲基蓝的光降解也呈现出很高的催化活性,反应7 h,降解率可达90%以上.

偶氮类染料占有有机染料的80%,生色基团以重氮键(—N=N—)为中心,由于成本低、溶解度大和稳定性高等原因,在纺织工业应用广泛.酸性红299(AR299)属于水溶性阴离子偶氮类染料/染料,酸性染料可用于尼龙、毛织品、丝绸染色及丙烯酸树脂改良^[17],AR299分子式为 $C_{26}H_{24}N_5O_5SNa$,结构式为:



考虑到铋系半导体材料和POMs的各自优势^[1-2,4-16,18-23],本文将Bi元素作为POM的中心杂原子,合成了具有Keggin结构的新型POM, $K_7BiW_{11}O_{39}Sn \cdot 11H_2O$ ($BiW_{11}Sn$).研究了新型多金属氧酸盐 $BiW_{11}Sn$ 在自然阳光辐照下光催化AR299的降解活性,讨论了影响AR299光催化脱色降解的因素及 $BiW_{11}Sn$ 催化机理等.

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 试剂与仪器

AR299由大连理工大学精细化工国家重点实验室提供.所有试剂均为分析纯.所用仪器:Optima 2000DV型电感耦合等离子体发射光谱仪(美国Perkin-Elmer公司);JSM-6700F型扫描电子显微镜(日本电子公司);D/MAX1550型X射线衍射仪(日本理学公司);ESCALAB250型光电子能谱仪(美国热电公司);JEM 2100F型能谱仪(日本电子JEOL公司);IRPrestige-21型傅里叶变换红外光谱仪(日本岛津公司);722N型可见分光光度计(上海精密科技仪器有限公司);UV-2102 PCS型紫外可见分光光度计(尤尼柯上海仪器有限公司);DF-101型集热式恒温加热磁力搅拌器(巩义市予华仪器有限责任公司);PHS-3C型数显酸度计(杭州雷磁分析仪器厂).

1.2 BiW₁₁Sn 的制备与表征

将 100 mL, 0.55 mol·L⁻¹ 的钨酸钠水溶液, 以冰乙酸调节其 pH 值为 6.5—7.0, 磁力搅拌下逐滴加入 11 mL, 0.45 mol·L⁻¹ 氯化铋水溶液, 80 °C 下回流搅拌 1 h, 溶液逐渐变为淡黄色; 在氮气保护条件下, 迅速加入 20 mL, 0.25 mol·L⁻¹ 硫酸亚锡水溶液 (以乙酸钠调节其 pH 值为 4.5—5.5), 将此混合溶液升温至 95 °C, 搅拌回流 80 min 后加入 67 mmol 固体 KCl, 继续反应 10 min, 停止加热及进气; 将溶液趁热过滤除去不溶物, 滤液收集于洁净烧杯中, 冷却至室温后置于冰箱中 (5 °C) 保存 24 h; 将此溶液抽滤得到固体, 以去离子水重结晶该固体 2 次, 置于真空干燥箱中 (105 °C) 干燥 4 h, 最终得到 BiW₁₁Sn 淡黄绿色粉末。

通过 SEM、XPS、XRD、TG-DSC、SEM-EDS、UV-vis、FTIR 及 ICP 等手段对所制备的 BiW₁₁Sn 进行了表征, 确定了其分子结构与组成。

1.3 BiW₁₁Sn 的光催化活性

通过研究 BiW₁₁Sn 在阳光下对偶氮类染料 AR299 的脱色降解率来考察其光催化活性。

以紫外-可见分光光度计对 AR299 水溶液进行全波段扫描 (200—800 nm), AR299 在可见光区的最大吸收波长为 522 nm。当 AR299 浓度为 0—20 mg·L⁻¹ 范围, 其浓度 (C) 与其吸光度 (A) 具有较好的线性相关性 ($R^2 = 0.9985$), 在上述浓度范围内, AR299 溶液的吸光度与其浓度呈正比, 因此, 可据 AR299 溶液光解前后吸光度变化反映其浓度改变。AR299 溶液的脱色降解率 (DC) 可用下式计算:

$$DC = [(A_0 - A_t) / A_0] \times 100\% \quad (1)$$

其中, A_0 为光解前试样的吸光度; A_t 为光解时间 t 时刻试样的吸光度。

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 BiW₁₁Sn 表征

图 1 为 BiW₁₁Sn 放大 5000 与 15000 倍的 SEM 图。从图 1 可见, BiW₁₁Sn 为片状结构, 比较松散, 少有团聚现象。

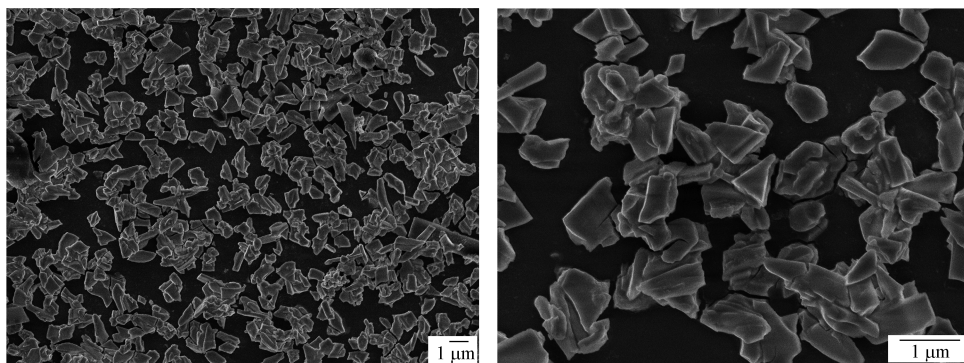


图 1 BiW₁₁Sn 的扫描电镜图

Fig.1 SEM images of BiW₁₁Sn

图 2 为 BiW₁₁Sn 的 FTIR 谱图。从图 2 可见, 在 500—1000 cm⁻¹ 间, BiW₁₁Sn 具有 Keggin 结构 POMs 的 4 个特征骨架振动峰^[11], 分别对应 $\nu_{as}(\text{Bi}-\text{O}_a, 642 \text{ cm}^{-1})$, $\nu_{as}(\text{W}-\text{O}_c-\text{W}, 735 \text{ cm}^{-1}, 789 \text{ cm}^{-1})$, $\nu_{as}(\text{W}-\text{O}_b-\text{W}, 864 \text{ cm}^{-1})$, $\nu_{as}(\text{W}-\text{O}_d, 945 \text{ cm}^{-1})$, 表明其为 Keggin 型的 POMs。由于 Sn²⁺ 半径 (0.112 nm) 较 W⁶⁺ 的半径 (0.074 nm) 大, 因此不能完全嵌入阴离子空穴, 而是冠于空穴上面成键, 缺陷导致 BiO₄ 四面体、WO₆ 八面体对称性下降, 缺陷离子是以四齿配体的形式与 Sn²⁺ 结合的, 因此中心四面体仍然是不对称的, 致使 W—O_c—W 劈裂成两个峰 (735 cm⁻¹, 789 cm⁻¹)^[2]。

图 3 为所合成的 BiW₁₁Sn 水溶液 (0.05 g·L⁻¹) 的紫外-可见吸收光谱图。由图 3 可见, BiW₁₁Sn 在 255 nm 处有一吸收峰, 对应 O_{b,c}→W 的 pπ→dπ 荷移跃迁, 这与现有技术中对 Keggin 型结构 POMs 的特征吸收带一般出现在 250—270 nm 附近的描述相一致^[11], 进一步证明所制备的 BiW₁₁Sn 为具有 Keggin 结构的

POMs. 与 BiW_{11} 相比, Sn^{2+} 离子引入后 $BiW_{11}Sn$ 的 $O_{b,c} \rightarrow W$ 谱带发生了红移, 表明阴离子负电荷密度有所下降, 说明 Sn^{2+} 掺杂进了杂多阴离子骨架^[2]. $BiW_{11}Sn$ 对可见光吸收性增强, 而 BiW_{11} 仅对紫外光有吸收.

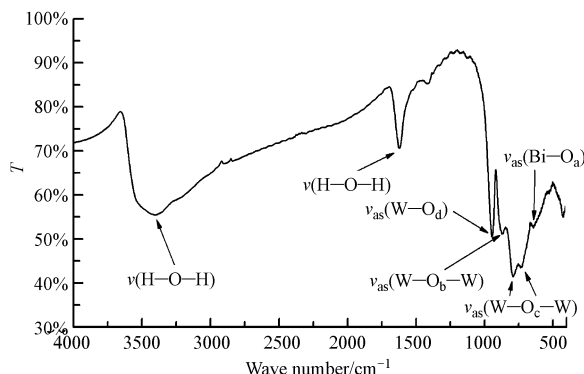


图 2 $BiW_{11}Sn$ 的傅里叶变换红外光谱图

Fig.2 The FTIR spectrum of $BiW_{11}Sn$

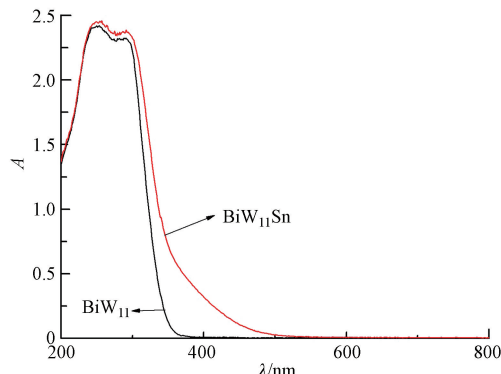


图 3 $BiW_{11}Sn$ 的紫外-可见吸收光谱图

Fig.3 The UV-Vis absorption spectra of $BiW_{11}Sn$

图 4 为 $BiW_{11}Sn$ 的 SEM 和 EDS 谱图. 从其 EDS 谱图 4 (b) 可见, 所制备的 $BiW_{11}Sn$ 含 Bi、W、Sn、K、O 元素及微量的 Na 元素(可能为去离子水中残留的杂质).

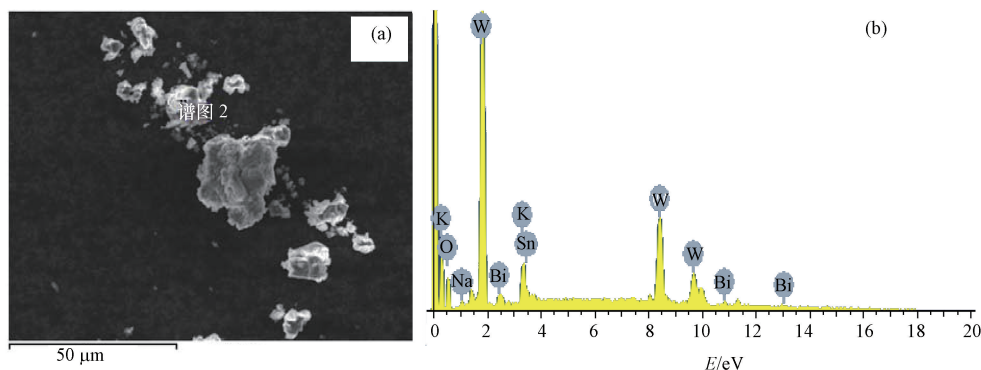


图 4 $BiW_{11}Sn$ 的 SEM(a) 和 EDS(b) 谱图

Fig.4 SEM (a) and EDS (b) images of $BiW_{11}Sn$

图 5 是 $BiW_{11}Sn$ 的 XPS 谱图, 结合能区间是 0—1200 eV, 对元素的特征峰进行分析, 结果表明样品中含 Bi、W、Sn、K、O 元素. 将图中谱峰位置与标准结合能谱表进行对照比较, 可以分析各元素价态, 图 5(b) 是 Bi4f 谱图剖面, 该区域有 $Bi4f^{5/2}$ 、 $Bi4f^{7/2}$ 两个旋转轨道, 峰位分别位于 164.8、159.45, 来源于 Bi^{3+} , Bi^{3+} 离子具 $5d^{10}6s^26p^0$ 的电子构型, $Bi6s$ 轨道与 $O2p$ 轨道相互作用导致较小的带隙和较分散的价带, 从而形成较轻的空穴有效质量, 有利于光生空穴的迁移; 图 5(c) 中, $Sn3d^{3/2}$ 、 $Sn3d^{5/2}$ 分别位于 495.05、486.5, 来源于 Sn^{2+} , Sn^{2+} 有一对孤对电子, 电负性较小, Sn^{2+} 取代后, $Sn-O-W$ 桥中 O 的负电荷密度较大, 有利于 $O \rightarrow W$ 的荷移跃迁, 即较低能量就能激发电子跃迁, 产生光生载流子^[2]; 图 5(d) 中, $W4f^{5/2}$ 、 $W4f^{7/2}$ 的峰位分别位于 37.6、35.45, 来源于 W^{6+} ; 图 5(e) 中, $K2p^{1/2}$ 、 $K2p^{3/2}$ 分别位于 295.7、293.0, 来源于 K^+ ; 图 5(f) 中, $O1s$ 位于 530.4, 来源于 O^{2-} .

对所制备的 $BiW_{11}Sn$ 样品经 ICP 分析表明, 其中 K、Bi、W、Sn 各含量摩尔比约为 7:1:11:1.

图 6 为 $BiW_{11}Sn$ 的 TG-DSC 分析曲线. TG 曲线表明样品从室温开始失重, 脱水, 在 50—392 °C 失重速度较快, 总失重率为 5.55%, 表明所制备的化合物含 11 个结晶水. 在 DSC 曲线上 87 °C 处有一吸热峰, 此温度点结晶水脱除速率最大, 在 DSC 曲线上 416 °C 处有一个放热峰, 标志着化合物已分解; 在 DSC 曲线上 867 °C 处有一个吸热的晶型转化峰, 表明在加热过程中化合物由无定型结构转化为晶体氧化物, 被彻底分解破坏. TG-DSC 曲线表明当温度低于 416 °C 时, 所制备的 $BiW_{11}Sn$ 在热力学上是稳定的.

通过以上分析可知, 本研究所制备的 $BiW_{11}Sn$ 为 1:11 系列, 具有 Keggin 结构的 POMs, 分子式为

$K_7BiW_{11}O_{39}Sn \cdot 11H_2O$, 提纯后所得粉末为淡黄绿色固体, 肉眼观察所制备的 $BiW_{11}Sn$ 无特殊的晶体形貌, 其 XRD 分析(图 7) 没有晶体的特征峰, 呈馒头峰, 表明其为非晶体化合物。

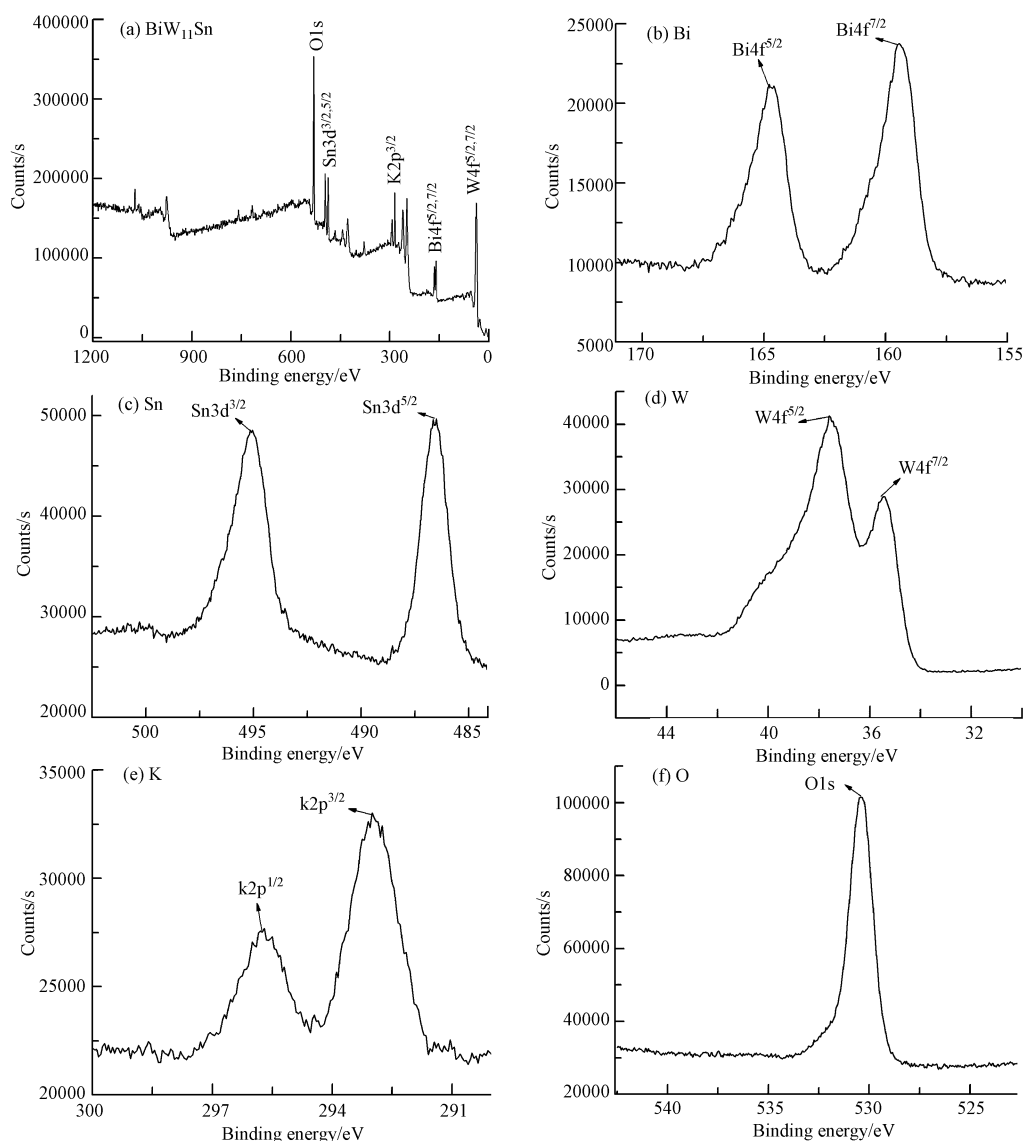


图 5 $BiW_{11}Sn$ 的 XPS 谱。(a) 为 $BiW_{11}Sn$ 全谱图, (b) 为 Bi 元素谱图, (c) 为 Sn 元素谱图, (d) 为 W 元素谱图, (e) 为 K 元素谱图, (f) 为 O 元素谱图

Fig.5 XPS images of $BiW_{11}Sn$. (a) the total spectrum of $BiW_{11}Sn$, (b) the spectrum of element Bi, (c) the spectrum of element Sn, (d) the spectrum of element W, (e) the spectrum of element K, (f) the spectrum of element O

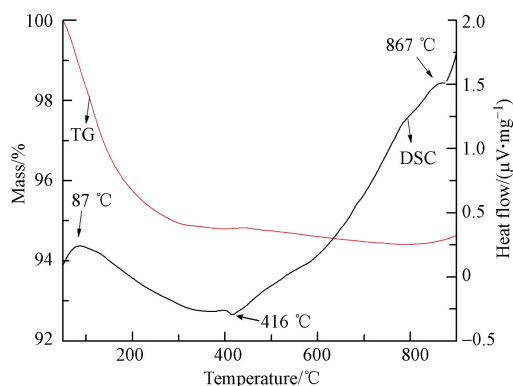


图 6 $BiW_{11}Sn$ 的 TG-DSC 曲线

Fig.6 TG-DSC curves of $BiW_{11}Sn$

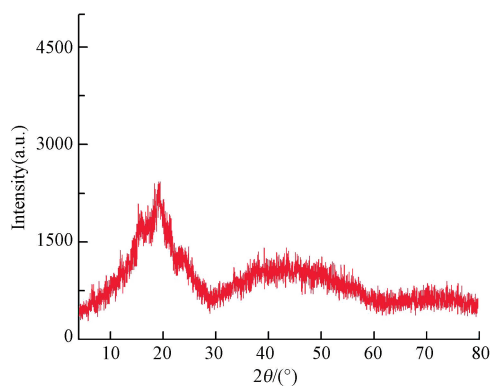


图 7 $BiW_{11}Sn$ 的 X 射线衍射图

Fig.7 X-ray diffraction pattern of $BiW_{11}Sn$

2.2 BiW_{11}Sn 对 AR299 光催化脱色降解活性

为了验证 BiW_{11}Sn 光催化 AR299 脱色降解性能,分别进行了光对照、暗对照及光催化实验。

(1)光催化实验为 20 mL, $4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 AR299 水溶液(溶液中催化剂 BiW_{11}Sn 浓度为 $0.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$),日光下辐照 3 h, AR299 溶液脱色率为 93.1%。(2)光对照实验为与(1)同样体积与浓度的 AR299 水溶液中不加催化剂,阳光下辐照 3 h, AR299 溶液的脱色降解率为 0; (3)暗对照实验为与(1)同样体积与浓度的 AR299 水溶液及催化剂投加量,避光 3 h, AR299 溶液的脱色降解率为 0。由此可见,无催化剂或光照时, AR299 溶液性质较稳定,不会发生脱色降解。

图 8 为 AR299 水溶液光解前后紫外-可见光谱图。由图 8 可见,光解后 AR299 在可见光区的吸收峰明显降低,表明大部分染料分子的生色基团的共轭键已被破坏。

2.3 影响 BiW_{11}Sn 光催化降解 AR299 效果的因素

2.3.1 光解时间对 AR299 脱色率的影响

图 9 为光解时间对 BiW_{11}Sn 光催化 AR299 溶液脱色降解的影响。由图 9 可见,光解初始 0—3 h, AR299 脱色率变化较大,光照 3 h,其脱色率达到 84%,而后的 2 h 光解,其脱色率仅增加 6%。这是因为,随着反应的进行,有大量的中间产物生成,其与 AR299 竞争利用溶液中的活性物种,致使 AR299 脱色率增加速度下降,考虑到时间成本,以下实验光解时间选为 3 h。

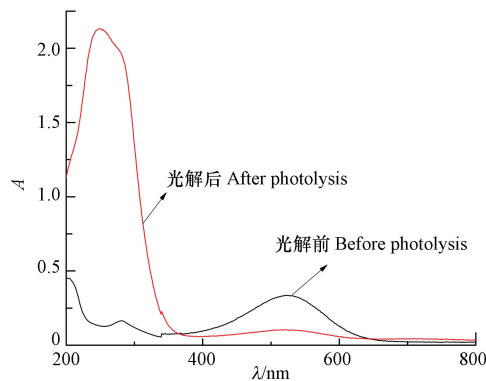


图 8 酸性红 299 光解前后紫外-可见吸收光谱图
Fig.8 The UV-Vis absorption spectra of aqueous AR299 solution before and after photolysis

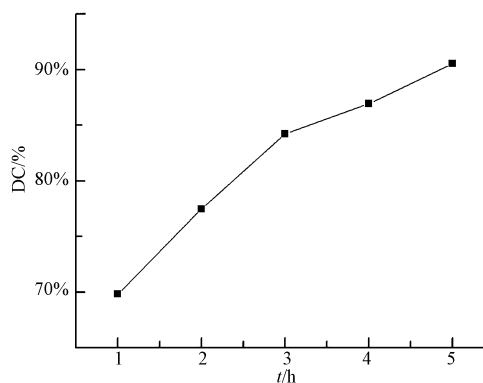


图 9 光解时间对酸性红 299 溶液脱色率的影响
Fig.9 Effect of photocatalytic time on the decoloration rate of AR299 solution

2.3.2 催化剂投加量对其光催化 AR299 降解效果的影响

图 10 为催化剂 BiW_{11}Sn 投加量对 AR299 光催化降解效果的影响。由图 10 可见,当 BiW_{11}Sn 浓度从 $0.125\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $0.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, AR299 脱色率随 BiW_{11}Sn 投加量增加而迅速增大,催化剂浓度为 $0.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, AR299 的脱色率已经达到 92% 以上,表明溶液中大部分 AR299 的偶氮键已被破坏,继续增加催化剂投加量, AR299 脱色率变化不明显。这可能因为随着催化剂浓度增大,反应体系中的活性物种会随之增加,但当催化剂浓度过大时,虽然在光照下可能产生更多的活性基团,但这些活性基团可能会相互碰撞回到基态而失活,从而失去催化降解作用。因此,合理选择催化剂的投加量十分必要,盲目增加催化剂的量会造成资源浪费。在保证染料具有足够的降解率的同时,综合经济因素,以下研究选择催化剂的最佳浓度为 $0.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2.3.3 AR299 初始浓度对 BiW_{11}Sn 光催化 AR299 降解效果的影响

AR299 溶液初始浓度对其脱色降解影响见图 11。由图 11 可见,随着 AR299 初始浓度的增加,其降解率不断下降,这可能有两个方面的原因,一方面是因为染料的浓度增大,需要被降解的有机物总量增大,但催化剂的总量是一定的,产生活性物种的总量也是一定的,与催化剂能发生的有效反应是一定的,所以其降解率下降;另一个原因是,随着染料浓度的增大,溶液的色度增大,光的透过率降低,烧杯中心的溶液接触光不够,催化剂不能完全被激发,生成活性物种的量减少导致其降解率下降。但染料浓度若过小,其光解后,吸光度变化区间有限,测定结果准确度易受外界影响,综合考虑,以下研究选取 AR299 实验浓度为 $4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

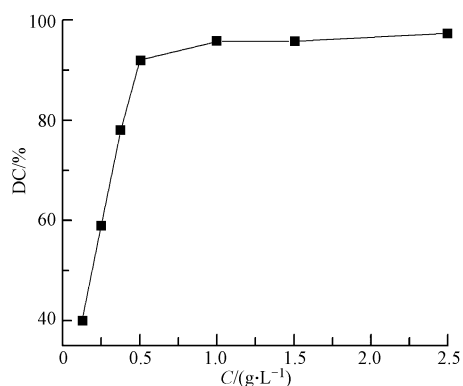


图 10 催化剂投加量对酸性红 299 溶液脱色率的影响

Fig.10 Effect of catalyst concentration on the decoloration rate of AR299 solution

Experimental condition: 4 mg·L⁻¹ AR299 solution 20 mL, initial pH 5.4, with sunlight irradiation (average intensity, 75.7 klux) 3 h

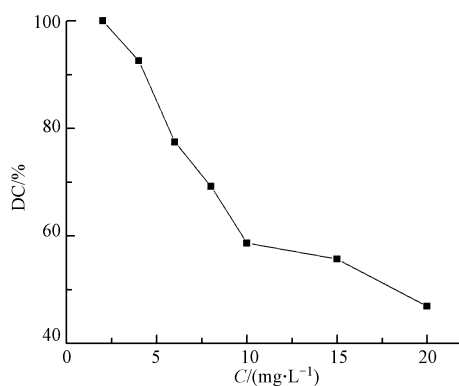


图 11 酸性红 299 初始浓度对其脱色率的影响

Fig.11 Effect of AR299 initial concentration on its decoloration rate

Experimental condition: 20 mL AR299 solution, initial pH 5.4, catalyst in solution 0.5 g·L⁻¹, with sunlight irradiation (average intensity, 75.7 klux) 3 h

2.3.4 AR299 溶液初始 pH 值对其脱色率影响

当 AR299 初始 pH 值在 5.0—10.0 间变化时,其 UV-Vis 谱图未发生明显改变(图 12),表明其结构未因溶液初始 pH 值变化而改变. AR299 初始 pH 值对其脱色降解影响如图 13 所示.由图 13 可知,随着 AR299 初始 pH 值增大,其溶液的脱色降解率下降.溶液初始 pH 值对染料降解效果的影响原因比较复杂,通常,1:11 Keggin 系列 POMs 只能在弱酸性的条件(pH 5—6)下存在,在强酸性或者碱性条件下,其结构会发生改变^[11],从而会影响其催化活性. AR299 水溶液在未调节溶液 pH 时,其 pH = 5.4,其脱色率可达到 93%以上,为简化实验操作,节省成本,本研究 AR299 溶液不调节其初始 pH 值,以其水溶液直接进行相关研究.

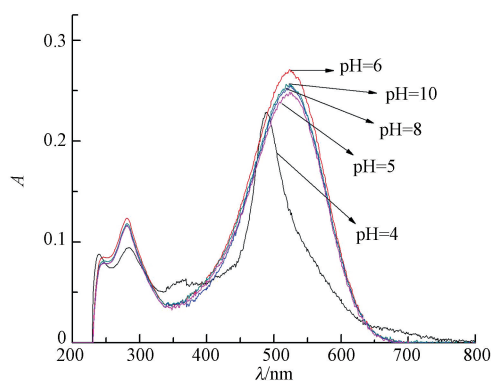


图 12 不同初始 pH 值酸性红 299 水溶液的紫外-可见吸收光谱

Fig.12 The UV-vis absorption spectra of the aqueous AR299 solutions with different initial pH values

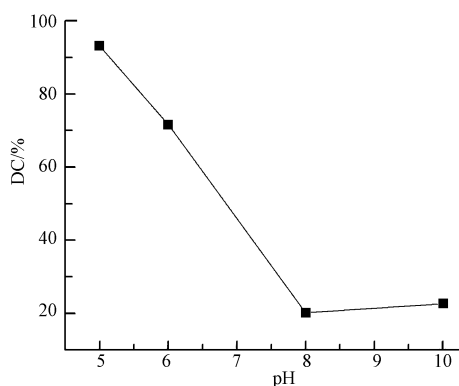


图 13 酸性红 299 溶液初始 pH 值对其脱色率的影响

Fig.13 Effect of the initial pH value of AR299 on its decoloration rate

2.4 BiW₁₁Sn 光催化 AR 299 脱色降解反应动力学

Ozer 等^[23]研究报道,对于均相 POM 光催化体系,光催化氧化反应遵循 Langmuir-Hinshelwood (L-H) 动力学方程:

$$r = -\frac{dC_t}{dt} = \frac{kKC_T}{1+KC_t} \quad (2)$$

式中, r 为光催化反应速率($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$), C_t 为 t 时刻反应物的浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), C_0 为反应物的初始浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), K 为 L-H 表观吸附平衡常数($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$), k 为反应速率常数($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$).

当 $KC_0 \ll 1$ 时,表现为一级反应,可将式(2)简为如下:

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = kKt = K't \quad (3)$$

式中, K' (h^{-1}) 为表观一级反应速率常数.

对初始浓度为 $4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 初始 $\text{pH}=5.4$ 的 AR299 水溶液(溶液中 BiW_{11}Sn 浓度为 $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) 阳光下(平均光强, 68.2 klux) 光解 5 h, 每隔 1 h 取样、分析, 进行其光催化降解动力学研究, 以其 $\ln(C_0/C_t)$ 对光解时间, t 作图, 结果表明, $\ln(C_0/C_t)$ 与 t 呈较好的线性相关性, 反应动力学方程为, $\ln(C_0/C_t) = 0.2865t + 0.9264$, $R^2 = 0.9934$, 表观反应速度常数 $K' = 0.2865 \text{ h}^{-1}$, 光解半衰期 $t_{1/2} = 2.42 \text{ h}$. 上述研究结果表明, 阳光下, BiW_{11}Sn 均相光催化 AR299 脱色降解反应遵循 L-H 准一级动力学方程.

2.5 BiW_{11}Sn 对 AR299 光催化降解机理

本文以对苯醌($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$) 作为 $\cdot\text{O}_2^-$ 清除剂^[24], 溴化钾(KBr) 作为 $\cdot\text{OH}$ 自由基清除剂^[13,23]、碘化钾(KI) 为空穴清除剂^[13], 研究加入不同浓度上述活性物种清除剂对 AR299 脱色率的影响. 由图 14 可见, KBr 与 KI 的加入对 AR299 脱色率的影响不明显, 而随着对苯醌浓度的增大, AR299 脱色率迅速下降, 由此推测 $\cdot\text{O}_2^-$ 为该光催化反应中的主要活性物种.

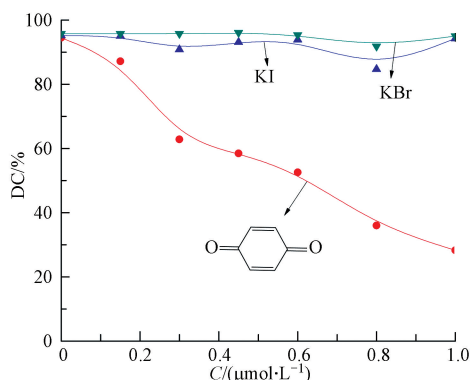
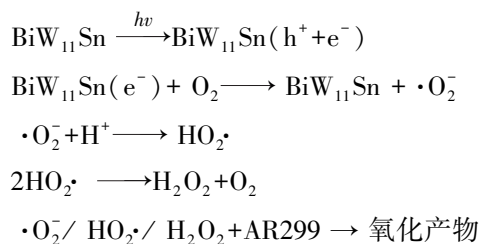


图 14 氧化活性物种清除剂对 AR299 脱色率的影响

Fig.14 Effect of the ROS scavenger on the decoloration rate of AR299

Experimental condition: $4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ AR299 solution 20 mL, catalyst in solution $1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, with sunlight irradiation (average intensity, 89.1 klux) 3 h

BiW_{11}Sn 光催化 AR299 脱色降解机理可能为^[1,24-25]:



3 结论 (Conclusion)

(1) 所合成的 BiW_{11}Sn 为具有 Keggin 结构 1:11 型的多金属氧酸盐.

(2) BiW_{11}Sn 能够被自然日光激发产生活性物种, 光催化 AR299 降解脱色. 对于初始 pH 值为 5.4, 20 mL, $4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 AR299 水溶液(溶液中催化剂 BiW_{11}Sn 浓度为 $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), 日光下辐照 3 h, 其脱色率为 93.1%.

(3) 光解时间、催化剂投加量、AR299 初始浓度及其初始 pH 值均对 BiW_{11}Sn 光催化 AR299 降解效果有影响.

(4) 自然日光辐照, BiW_{11}Sn 光催化 $4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 AR299 水溶液脱色降解反应符合 Langmuir-

Hinshelwood 准一级动力学方程. $\cdot\text{O}_2^-$ 是 BiW_{11}Sn 光催化降解 AR299 的重要活性物种.

参考文献 (References)

- [1] SHENG F, ZHU X H, WANG W, et al. Synthesis of novel polyoxometalate $\text{K}_6\text{ZrW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ and photocatalytic degradation aqueous azo dye solutions with solar irradiation[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2014, 393: 232-239.
- [2] 邓玲娟, 杨春. Sn^{II} 取代的 Keggin 型多金属酸盐的合成及光催化性能[J]. *应用化学*, 2007, 24(2): 139-143
DENG L J, YANG C. Synthesis of Sn^{II} -substituted Keggin-type polyoxometalates and their photocatalytic performance[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2007, 24(2): 139-143 (in Chinese).
- [3] GARCIA J C, SIMIONATO J I, DA SILVA A E C, et al. Solar photocatalytic degradation of real textile effluents by associated titanium dioxide and hydrogen peroxide[J]. *Solar Energy*, 2009, 83(3): 316-322.
- [4] ZHANG C, ZHU Y. Synthesis of square Bi_2WO_6 nanoplates as high-activity visible-light-driven photocatalysts[J]. *Chemistry of Materials*, 2005, 17(13): 3537-3545.
- [5] PAN C, ZHU Y. New type of BiPO_4 oxy-acid salt photocatalyst with high photocatalytic activity on degradation of dye[J]. *Environmental Science and Technology*, 2010, 44(14): 5570-5574.
- [6] KUDO A, OMORI K, KATO H. A novel aqueous process for preparation of crystal form-controlled and highly crystalline BiVO_4 powder from layered vanadates at room temperature and its photocatalytic and photophysical properties[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1999, 121(49): 11459-11467.
- [7] YAO W F, WANG H, XU X H, et al. Photocatalytic property of bismuth titanate $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2004, 259(1): 29-33.
- [8] HUANG H, CHEN G, ZHANG Y. Two Bi-based phosphate photocatalysts: Crystal structure, optical property and photocatalytic activity[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2014, 44: 46-49.
- [9] 熊世威, 方艳芬, 李新玉, 等. BiPO_4 纳米棒制备及光催化降解罗丹明 B[J]. *环境化学*, 2013, 32(10): 1856-1862.
XIONG S W, FANG Y F, LI X Y, et al. Synthesis of BiPO_4 and its photocatalytic degradation rhodamine B toxic organic pollutants[J]. *Environmental Chemistry*, 2013, 32(10): 1856-1862 (in Chinese).
- [10] 蔡伟民, 龙明策. 环境光催化材料与光催化净化技术[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2011.
CAI W M, LONG Y M. Environmental photocatalytic material and photocatalytic purification technology[M]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press, 2011 (in Chinese).
- [11] 王恩波, 胡长文, 许林. 多酸化学导论[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998.
Wang E B, HU C W, XU L. Introduction of Polyoxometalates Chemistry[M]. Beijing: Chemical Industrial Press, 1998 (in Chinese).
- [12] 朱秀华, 朱敏, 王炜, 等. 无机离子对磷酸光催化活性艳橙脱色降解的影响[J]. *环境化学*, 2010, 29(1): 82-84.
ZHU X H, ZHU M, WANG W, et al. The effect of inorganic ions on photolysis of reactive bright orange solution[J]. *Environmental Chemistry*, 2010, 29(1): 82-84 (in Chinese).
- [13] KORMALI P, TROUPIS A, TRIANTIS T, et al. Photocatalysis by polyoxometalate and TiO_2 : A comparative study[J]. *Catalysis Today*, 2007, 124(3-4): 149-155.
- [14] TROUPIS A, TRIANTIS T M, GKIKI E. Photocatalytic reductive-oxidative degradation of Acid Orange 7 by polyoxometalate[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 86: 98-107.
- [15] HU M, XU Y. Photocatalytic degradation of textile dye X3B by heteropolyoxometalate acids[J]. *Chemosphere*, 2004, 54(3): 431-434.
- [16] 朱秀华, 王炜, 史福有, 等. 一种 Keggin 型多金属酸盐化合物, 其制备方法及应用[P]. 中国: ZL 201210236865.9, 2014.
ZHU X H, WANG W, SHI F Y, et al. The preparation method and application of a Keggin type polyoxometalate [P]. China: ZL 201210236865.9, 2014 (in Chinese).
- [17] GHAEDI M, ANDIKAIEY Z, DANESHFAR A, et al. Removal of Acid Red 299 dye on gold nanoparticles loaded on activated carbon: Kinetic and thermodynamic investigation of the removal process[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2014, 52(28-30): 5494-5503.
- [18] XU Z H, WANG X L, LI Y G, et al. A novel bismuth ion-bridged chainlike assembly from paradodecatungstate $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$ anions: $(\text{NH}_4)_7[\text{Bi}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42})_2\cdot 20\text{H}_2\text{O}]$ [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2007, 10(3): 276-278.
- [19] Palermo V, Sathicq A G, Vázquez P G, et al. Doped Keggin heteropolyacids as catalysts in sulfide oxidation[J]. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2011, 104(1): 181-195.
- [20] 崔克宇. 多钨酸盐和稀土、碱土金属的配位组装、多维结构和性质研究[D]. 长春: 东北师范大学博士学位论文, 2013.
CUI K Y. Coordination assembly multidimensional structures and properties of lanthanide, alkaline-earth containing tungstobismuthate coordination compounds[D]. Chang Chun: Northeast Normal University, 2013 (in Chinese).
- [21] 王永净, 张汉辉, 黄长沧, 等. 两种含铋的杂多化合物的光谱研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2006, 26(2): 287-290.
WANG Y J, ZHANG H H, HUANG C C, et al. Spectral study of two Bi(III) contained heteropolymate compounds[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2006, 26(2): 287-290 (in Chinese).
- [22] 孙春艳. 过渡金属多钨酸盐的合成、结构及性质研究[D]. 长春: 东北师范大学硕士学位论文, 2006.
SUN C Y. Synthesis, structures and properties of some new polyoxotungstates containing transition metal[D]. Chang Chun: Northeast Normal University, 2013 (in Chinese).
- [23] OZER R R, FERRY J L. Kinetic probes of the mechanism of polyoxometalate-mediated photocatalytic oxidation of chlorinated organics[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2000, 104(40): 9444-9448.
- [24] JI H H, CHANG F, HU X F, et al. Photocatalytic degradation of 2,4,6-trichlorophenol over $\text{g-C}_3\text{N}_4$ under visible light irradiation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 218: 183-190.
- [25] DOORSLAER X V, HEYNDERICKX P M, DEMEESTERE K, et al. TiO_2 mediated heterogeneous photocatalytic degradation of moxifloxacin: Operational variables and scavenger study[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 111-112: 150-156.