

Keggin型磷钨杂多酸功能化离子盐在模拟太阳光辐照下光催化降解DNT废水

马宇谦, 武文杰

西南科技大学国防科技学院, 四川 绵阳

收稿日期: 2022年7月10日; 录用日期: 2022年8月8日; 发布日期: 2022年8月15日

摘要

通过离子液体与Keggin型磷钨杂多酸($H_3PW_{12}O_{40}$)离子交换形成非水溶性有机阳离子盐, 实现Keggin型磷钨杂多酸离子的固定化, 探究其光催化降解2,4-二硝基甲苯(DNT)废水的性能。以N-甲基咪唑为起始原料, 经过二步合成1-甲基-3-乙酸甲酯基咪唑磷钨酸盐(MEImPWO)和1-甲基-3-烯丙基咪唑磷钨酸盐(MAImPWO), 利用红外光谱仪和扫描电镜对其结构和形貌进行表征; 考察了不同光照时间、催化剂用量、 H_2O_2 用量条件下, 所合成离子盐在氙灯光源辐照下光催化降解DNT的性能。结果表明: 所合成两种离子盐具有Keggin型磷钨杂多酸特征结构和咪唑结构; MEImPWO呈纳米棒状堆积, MAImPWO呈微米片状和纳米类球状颗粒堆积; 两种盐都显示出具有在 H_2O_2 参与下、自然PH值条件下光催化降解DNT的良好性能。所得最佳的光催化条件和结果为: DNT水溶液(100 mg/L) 50 mL, MEImPWO 0.10 g + H_2O_2 0.48 g/L, 光照1 h, DNT降解54%, 光照4 h可使DNT完全降解; MAImPWO 0.10 g + H_2O_2 0.60 g/L, 光照1 h, DNT降解62%, 光照3 h可使DNT完全降解。两种催化剂在最佳条件下重复使用5次后, 其光催化活性基本保持不变。

关键词

光催化, 降解, 2,4-二硝基甲苯, Keggin型磷钨杂多酸功能化离子盐, N-甲基咪唑, 模拟太阳光

Photocatalytic Degradation of DNT Wastewater by Keggin-Type Phosphor-Tungsten Heteropolyacid Functionalized Ionic Salts under Simulated Sunlight

Yuqian Ma, Wenjie Wu

Abstract

Non-water-soluble organic cationic salt of Keggin-type phosphorus tungsten polyacid was formed through the ion exchange reaction with an ionic liquid to realize the immobilization of Keggin-type phosphorus tungsten polyacid ion, and the photocatalytic performance of the ionic salts as obtained on the degradation of 2,4-dinitro toluene(DNT) wastewater was explored. With N-methylimidazole as the starting material, 1-methyl-3-methyl acetate-imidazole phosphotungstate (MEImpWO) and 1-methyl-3-allyl-imidazole phosphotungstate (MAImpWO) were synthesized through two steps respectively. Their structure and morphology were characterized by infrared spectrometer and SEM; and their performance on the photocatalytic degradation of DNT under xenon lamp light irradiation was investigated under the conditions of different light time, catalyst amount and H₂O₂ amount. The results show that the two synthesized salts have Keggin characteristic structure and imidazole structure; the morphology of MEImpWO is nanorod accumulation, and MAImpWO is micron sheet and nano spherical particles accumulation; both salts show good performance on the photocatalytic degradation of DNT with the participation of H₂O₂ and natural PH. The better photocatalytic conditions and results are: for MEImpWO, with the amount of catalyst 0.10 g, H₂O₂ 0.48 g/L, light irradiation 1 h, the rate of DNT degradation was 54%, and DNT was completely converted within 4 h; for MAImpWO, with the amount of catalyst 0.10 g, hydrogen peroxide 0.60 g/L, there was 62% of total DNT degraded after 1 h light irradiation, and DNT was completely degraded within 3 h. The photocatalytic activity of the catalysts was basically kept unchanged after 5 cycles under the same conditions.

Keywords

Photocatalysis, Degradation, 2,4-Dinitro Toluene, Keggin-Type Phosphor-Tungsten Heteropolyacid Functionalized Ionic Salts, N-Methylimidazole, Simulated Sunlight

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

硝基芳烃是一类重要的化工中间体和含能化合物, 其在医药、染料、炸药、塑料等工业领域中用量很大, 但其也是一类对人体和自然环境有很大威胁的有机污染物[1] [2]。2,4-DNT 作为其中的一种代表性硝基芳烃化合物, 具有很强的生物毒性和高的化学稳定性, 在实际生产、储存、运输和使用过程中不可避免会出现泄露等现象, 常在土壤或地下水中被检测到, 对许多地区生态环境造成严重破坏, 因此, 在工业废水排放前必须将其消除。对硝基芳烃的降解进行研究以消除和预防其对水资源和土壤造成的环境污染, 并探寻更为经济高效的处理方法, 对生态环境的可持续发展具有重要意义[3] [4] [5]。

光催化法是最具有前途的去除有机污染物的高级氧化法之一, 具有绿色无消耗、反应温和、高效、强氧化性、无二次污染等优点, 其基本原理是在太阳光辐照纳米光催化剂时, 光催化剂利用太阳光中能量大于其禁带的光能量, 产生电子跃迁, 在催化剂的表面形成电子/空穴对, 进而产生具有强氧化能力的羟基自由基, 氧化有机废水从而降解成对自然无害的物质。多酸化合物, 也称多金属氧酸盐(POMS), 由 Mo、W、

Nb 等前过渡金属通过氧连接而形成的无机金属-氧簇合物。Keggin 结构多酸化合物主要通式为 $[XM_{12}O_{40}]^n$ ，其结构示意图见图 1。其中磷钨酸($H_3PW_{12}O_{40}$, PTA)由于其氧化性高、无污染、结构稳定、酸性较高、再生性能好、易于修饰、腐蚀性小等优点，引起了光催化剂研究者的关注。据报道[6]，磷钨酸水溶液以及磷钨酸盐对于催化 H_2O_2 产生羟基自由基具有很好的效果，尤其是 Keggin 型结构的杂多酸在双氧水分解中表现出很高的催化活性，这有利于提高光催化降解效率。PTA 由于具有水溶性，单独使用时难以回收，这影响它的循环使用，因此常需要与其它光催化材料进行复合杂化或负载进行改性。Mahmoud Taghavi 等[7]合成了由 TiO_2 和 ZnO 纳米颗粒负载的磷钨酸纳米催化剂，在过氧化氢存在下，两种纳米光催化剂光催化降解水溶液中苯胺的效率均在 70% 以上，并且降解苯胺时，羟基自由基和空穴是最具氧化性的物质。Wenli Zhu [8]通过绿色声化学工艺成功合成了球形 ZnS/PTA 复合材料，研究其在模拟太阳光下光催化活性，结果表明 ZnS/PTA 复合材料对罗丹明 B 染料的光降解率高于纯硫化锌。A.A Bryzhin 等[9]制备了以二氧化硅和 $\gamma-Al_2O_3$ 为支撑材料的、基于 $H_3PMo_{12}O_{40}$ 或 $H_3PW_{12}O_{40}$ 提供质子的 Brnsted 酸性离子液体的多酸组合催化剂，该催化剂中杂多阴离子在噻吩、硫代苯甲醚和二苯并噻吩转化和柴油燃料氧化脱硫中表现出高效的催化活性，并且具有多次循环使用稳定性。总之，工业水污染光催化修复技术因其吹捧的绿色方法而受到高度关注。在这方面，Keggin 型 POMS 作为绿色固体酸在光催化反应中具有良好的性能，如具有独特的光诱导电荷转移特性、较强的光氧化-光还原能力、较高的化学稳定性和热稳定性等[10]。

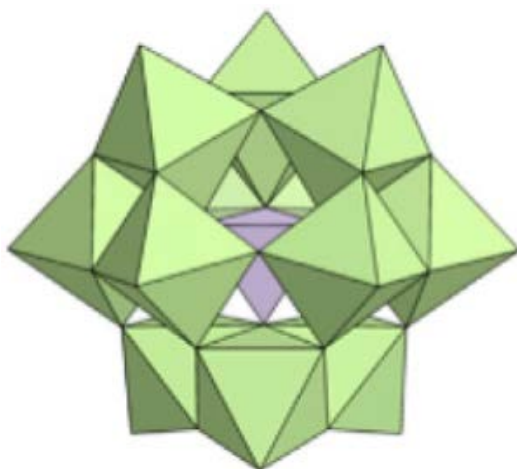


Figure 1. Structure of Keggin anion $[XM_{12}O_{40}]^n$ [10]

图 1. Keggin 型阴离子 $[XM_{12}O_{40}]^n$ 的结构[10]

本文通过离子液体与 Keggin 型磷钨杂多酸($H_3PW_{12}O_{40}$)离子交换形成非水溶性有机阳离子盐，实现 Keggin 型磷钨杂多酸离子的固定化，探究其光催化降解 2,4-二硝基甲苯(DNT)废水的性能。以 N-甲基咪唑为起始原料，经过二步合成 1-甲基-3-乙酸甲酯基咪唑磷钨酸盐(MEImPWO)和 1-甲基-3-烯丙基咪唑磷钨酸盐(MAImPWO)，利用红外光谱仪和扫描电镜对其结构和形貌进行表征；考察了催化剂用量、 H_2O_2 用量、不同光照时间条件下，所合成 Keggin 型磷钨杂多酸离子盐在氙灯光源(模拟太阳光)辐照下光催化降解 DNT 的性能。

2. 实验部分

2.1. 试剂与仪器

N-甲基咪唑(99%)、溴丙烯、氯乙酸甲酯、Keggin 型磷钨酸，分析纯，阿拉丁试剂；过氧化氢(30%)，分析纯，成都科隆化学试剂有限公司。

Tensor27 型傅立叶变换红外光谱仪，德国布鲁克光学仪器公司；ULTRA 55 型场发射扫描电子显微

镜(FESEM), 德国蔡司仪器公司; PLS-SXE300 型模拟日光氙灯光源, 北京泊菲莱科技有限公司; 日本岛津 UV-3700 型固体紫外-可见分光光度计。

2.2. 催化剂的合成与表征

2.2.1. 1-甲基-3-乙酸甲酯基咪唑磷钨酸盐(MEImPWO)

取 1 mL (0.012 mol) 氯乙酸甲酯于 100 mL 单口烧瓶中, 迅速滴加 0.8 mL (0.01 mol) N-甲基咪唑, 室温下搅拌反应 15 h。静置分层后, 分离出上层清液, 用乙酸乙酯洗涤 3 次下层白色固体, 洗涤过滤未反应的原料, 置于真空干燥箱中干燥 18 h, 得到白色固体产物(1-甲基-3-乙酸甲酯咪唑氯盐), 称量计算产率约为 90%。将经过真空干燥箱干燥的 1.68 g 1-甲基-3-乙酸甲酯咪唑氯盐加入 100 mL 烧瓶中, 用 15 mL 离子水溶解 8.64 g 99.9% 磷钨酸, 用滴液漏斗缓慢滴加, 室温下搅拌反应 16 h 后得到白色固体。用布氏漏斗抽滤, 同时用蒸馏水洗涤除去吸附在离子盐表面的盐酸, 重复 3~5 次直至滤饼为中性, 得到 1-甲基-3-乙酸甲酯基咪唑磷钨酸盐(MEImPWO)。产率约 90%。MEImPWO 的合成过程如图 2 所示。

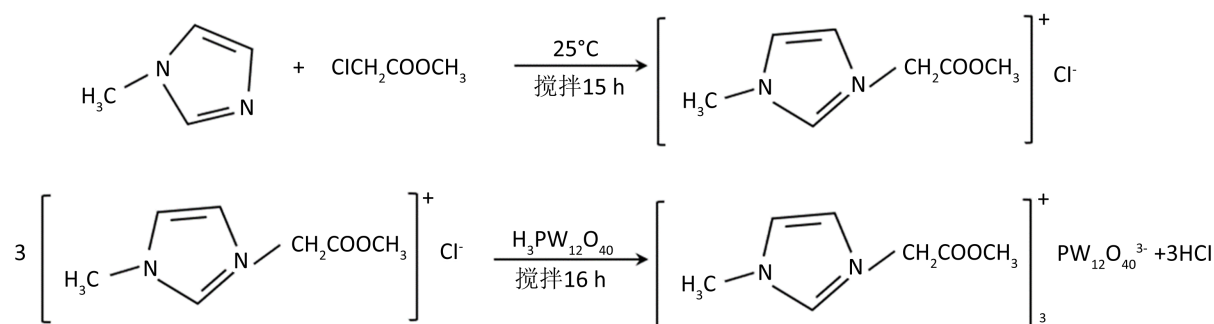


Figure 2. Synthesis of 1-methyl-3-methyl acetate imidazole phosphotungstic salt (MEImPWO)

图 2. 1-甲基-3-乙酸甲酯基咪唑磷钨酸盐(MEImPWO)的合成

2.2.2. 1-甲基-3-烯丙基咪唑磷钨酸盐(MAImPWO)

取 1.3 mL (0.015 mol) 溴丙烯于 100 mL 单口烧瓶中, 在冰水浴条件下缓慢滴加 0.8 mL (0.01 mol) N-甲基咪唑, 搅拌反应 15 h 得到浅黄色粘稠液体产物。用旋蒸仪除去反应体系中多余的溴丙烯, 置于真空干燥箱干燥 48 h 以上, 得到 1.86 g 浅黄色粘稠液体 1-甲基-3-烯丙基咪唑溴盐, 产率约为 90%。将干燥好的 1.86 g 1-甲基-3-烯丙基咪唑溴盐加入 100 mL 烧瓶中, 用 15 mL 离子水溶解 8.64 g 99.9% 磷钨酸, 用滴液漏斗缓慢滴加, 室温下搅拌反应 16 h 得到白色固体。用布氏漏斗抽滤, 同时用去离子水洗涤除去吸附在离子盐表面的溴化氢, 重复 3~5 次直至滤饼为中性, 得到 1-甲基-3-烯丙基咪唑磷钨酸盐。产率约 90%。MAImPWO 的合成过程如图 3 所示。

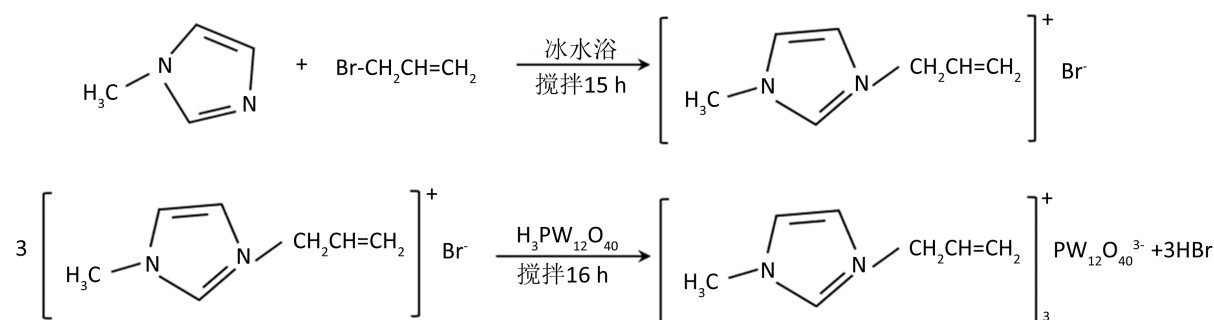


Figure 3. Synthesis of 1-methyl-3-allyl-imidazolium phosphotungstic salt

图 3. 1-甲基-3-烯丙基咪唑磷钨酸盐的合成

2.2.3. 催化剂的表征

使用德国布鲁克 Tensor27 型傅立叶变换红外光谱仪进行红外光谱分析获得所制备催化剂材料的官能团信息,以光谱纯 KBr 为背景材料,压片法,经红外光($400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$)扫描获得红外光谱图,分辨率 4 cm^{-1} 。使用德国蔡司 ULTRA 55 型场发射扫描电子显微镜(FESEM)对所得产物形貌进行表征,高分辨率图像在 5.00 KV 操作下获得。

2.3. 光催化降解 DNT 废水

首先用去离子水配制 100 mg/L DNT 水溶液。取一 50 mL 烧杯,加入一定量的催化剂和 50 mL DNT 水溶液,于自然光中磁力搅拌 30 分钟,以使光照射之前体系中 DNT 与催化剂进行适度吸附-解吸(所谓“暗反应”)。30 分钟后,对混合物进行第一次取样,具体操作为用带微滤膜头的 5 mL 针筒吸取 1 mL 上清液,用去离子水稀释至 5 mL ,待测。将 PLS-SXE300/UV300 氙灯光源工作电流设定为 15 A 。光照前将 50 mL 烧杯放入光催化降解反应器中,用盖子密封。调整光反应器位置,使光路对准烧杯,同时测量烧杯中液面和光源之间的距离为约 10 cm 。调整完毕后接通光反应器的循环冷凝水,以保持温度在 40°C 左右。打开光源,进行光催化降解 DNT 的反应。以 10 分钟为间隔,每 10 分钟按前述操作取样一次,用去离子水稀释至 5 mL ,待测。

使用 UV-1800 型岛津紫外分光光度计测量 DNT 在 252 nm 处的吸光度。评估光催化剂的降解效率可将其转化为测量当前体系下 DNT 的浓度与初始 DNT 溶液浓度的百分比来实现。即通过 A_t/A_0 计算当前 DNT 的浓度百分比,其中 A_t 是特定时间的 DNT 的吸光度, A_0 表示初始浓度为 100 mg/L 的 DNT 的吸光度。测量不同时间节点的吸光度 A_t ,用 A_t/A_0 作为纵坐标,时间为横坐标,绘制降解效率曲线,以探究光催化剂的光催化效能。

采用相同的方法研究了所制备的两种催化剂的用量、氧化剂 H_2O_2 的用量及光照时间等主要因素对光催化降解 DNT 效率的影响,并考察了催化剂重复使用效果。

3. 结果与讨论

3.1. 催化剂的表征

3.1.1. FTIR

图 4 为两种催化剂(a) MEImpWO 和(b) MAImpWO 的红外光谱图。

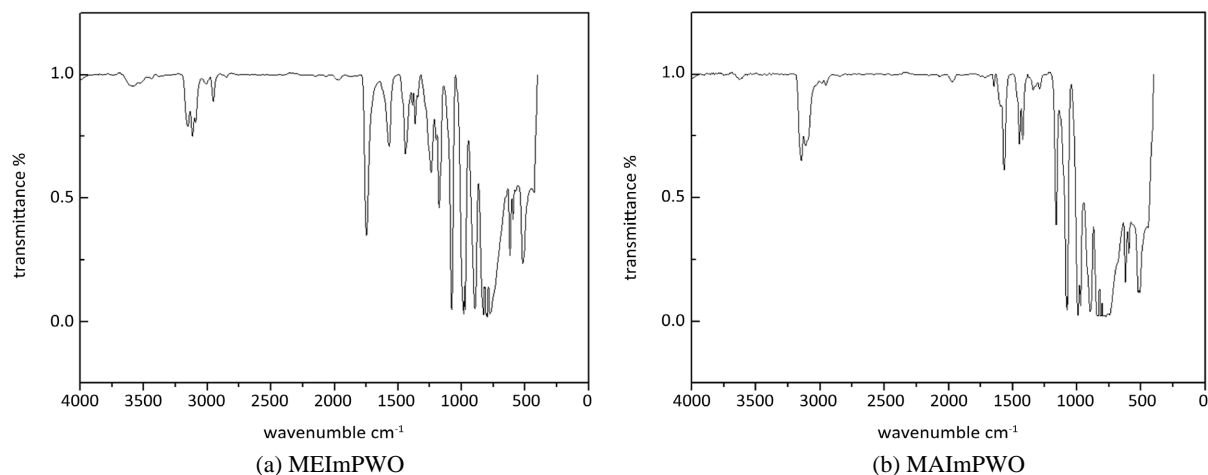


Figure 4. Infrared spectra of the catalysts (a) MEImpWO and (b) MAImpWO

图 4. 催化剂(a) MEImpWO 和(b) MAImpWO 的红外光谱

图 4(a)和 4(b)中, 1078 cm^{-1} 特征吸收峰属于 P-O 的伸缩振动, 978 cm^{-1} 处属于 W=O 特征吸收峰, 897 cm^{-1} 和 799 cm^{-1} 属于 W-O-W 特征吸收峰, 这四个峰均属于 Keggin 型磷钨酸特征峰[9]。 3155 cm^{-1} 和 3117 cm^{-1} 处的吸收峰为咪唑环上的 C-H 和 N-H 伸缩振动的特征峰; 1422 cm^{-1} 和 1162 cm^{-1} 处的吸收峰对应咪唑环上 C=N 键骨架振动峰。图 4(a)中, 在 1749 cm^{-1} 处有一个强吸收峰, 对应酯基团中 C=O 的伸缩振动; 1365 cm^{-1} 附近的吸收峰为 C-O 的伸缩振动。图 4(b)中, 在 1567 cm^{-1} 处的吸收峰为 C=C 的伸缩振动峰。可知, 该两种离子盐具有 Keggin 型磷钨酸的结构, 具有各自对应阳离子的结构。

3.1.2. FESEM

图 5 为 1-甲基-3-乙酸甲酯基咪唑磷钨酸盐(MEImPWO)和 1-甲基-3-烯丙基咪唑磷钨酸盐(MAImPWO) 的 SEM 图。

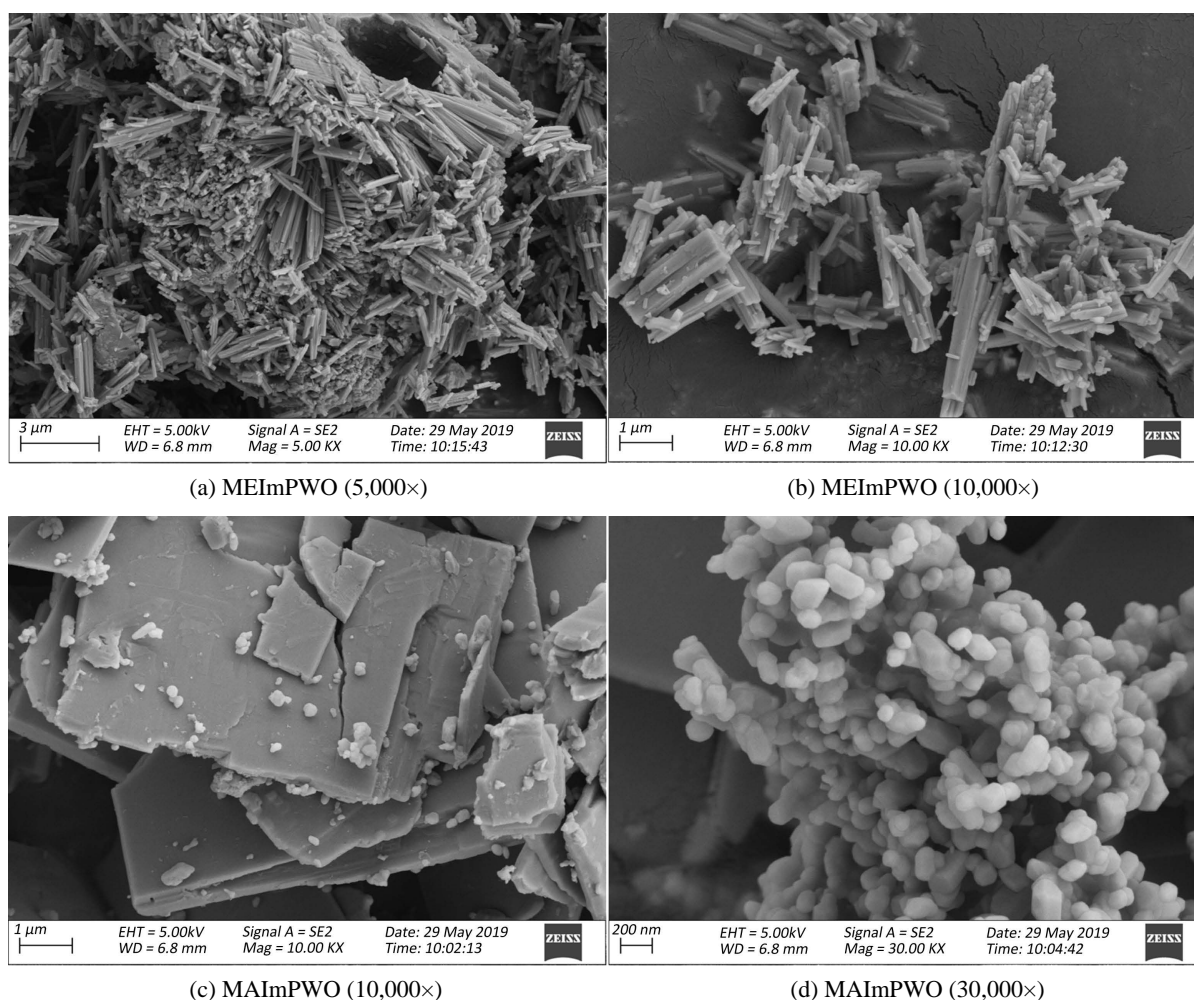


Figure 5. SEM images of the photo-catalysts: MEImPWO, (a) and (b); MAImPWO, (c) and (d)

图 5. 光催化剂的 SEM 图: (a)、(b), MEImPWO; (c)、(d), MAImPWO

图 5(a)和 5(b)中, 1-甲基-3-乙酸甲酯基咪唑磷钨酸盐(MEImPWO)呈纳米棒聚集态, 样貌较杂乱, 纳米棒长小于 $2\text{ }\mu\text{m}$, 棒的表面附着有少量纳米颗粒。图 5(c)和 5(d)中, 1-甲基-3-烯丙基咪唑磷钨酸盐(MAImPWO)呈薄片状结构, 和直径小于 200 nm 的类球形颗粒堆积。二者形貌有明显的区别。纳米颗粒的高表面活性及磷钨杂多酸盐的富电子特性使得两种盐晶体纳米颗粒易聚集。

3.2. Keggin 型杂多酸功能化离子盐光催化降解 DNT

3.2.1. 催化剂用量对模拟太阳光光催化降解 DNT 的影响

考察了 MEImPWO 和 MAImPWO 在不同催化剂用量(0.00~0.14 g)条件下对光催化降解 DNT 的影响, 结果如图 6 所示。

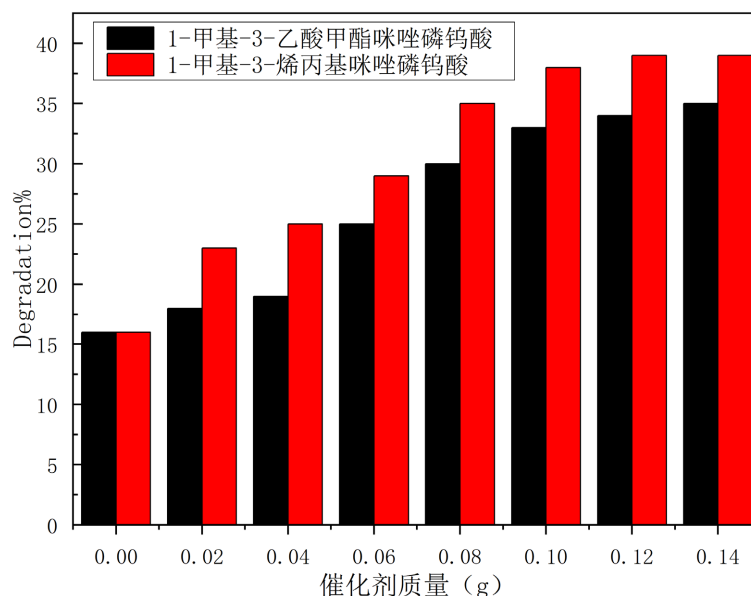


Figure 6. Effect of the amount of catalyst on photocatalytic degradation of DNT under simulated sunlight

图 6. 不同催化剂用量对模拟太阳光下光催化降解 DNT 的影响

由图 6 可知, 在无催化剂、仅氙灯光源辐照条件下 DNT 水溶液自身降解效率较慢, 光照 60 min 时降解率仅为 16%, 随着催化剂用量的增加, DNT 的降解率逐渐增加, 当催化剂加入量大于 0.10 g 后, DNT 降解率增加变缓慢。加入 0.10 g 1-甲基-3-乙酸甲酯咪唑磷钨酸盐后光照 1 h DNT 降解率达到 37%, 是无催化剂时光照 1 h 降解效果的 2.3 倍; 1-甲基-3-烯丙基咪唑磷钨酸盐加入量为 0.10 g 时光照 1 h 降解率达到 38%, 与前者光催化效果接近。因此选择催化剂用量为 0.10 g 为最佳用量。

3.2.2. H₂O₂ 用量对 MEImPWO 光催化降解 DNT 的影响

首先考察了一定量 H₂O₂ 与催化剂在光照条件下对 DNT 光催化降解的协同作用。如图 7 所示, 为催化剂 MEImPWO 的用量对含有 0.12 g/L H₂O₂ 的体系在模拟太阳光下光催化降解 DNT 的影响。由图 7 可知, 当无催化剂而仅有 0.12 g/L H₂O₂ 存在下, DNT 水溶液光降解效率较慢, 光照时间 60 min 时 DNT 降解率仅为 18%。加入催化剂后光催化降解 DNT 的效果明显增加。随着催化剂用量增加, 在相同光照时间内, DNT 的降解率增加, 当催化剂用量为 0.10 g 时, 光照 60 min, DNT 降解了 42%, 比只含有 0.12 g/L H₂O₂ 的体系的 DNT 降解率增加了 24%, 说明催化剂与 H₂O₂ 在光催化降解 DNT 的过程中具有良好的协同作用。同时还可看出, 当催化剂用量超过 0.10 g 时, 继续增加催化剂用量, 光催化降解 DNT 水溶液效果增加不明显, 说明在一定体系中, 二者具有最佳的协同用量。

以 MEImPWO 用量为 0.10 g/(50 mL DNT 溶液), 考察不同 H₂O₂ 用量对模拟太阳光下光催化降解 DNT 的影响, 结果如图 8 所示。由图 8 可看出, 随着 H₂O₂ 用量的增加, 光催化降解 DNT 效果显著增加。当体系中 H₂O₂ 含量从 0.12 g/L 增加到 0.48 g/L 时, DNT 的降解率增加显著, 在 H₂O₂ 含量 0.48 g/L 时可达 54%。当 H₂O₂ 含量超过 0.48 g/L 时, 光催化降解 DNT 效率增加缓慢, 因此选择 0.10 g MEImPWO + 0.48

g/L H_2O_2 的体系作为较好的用量。

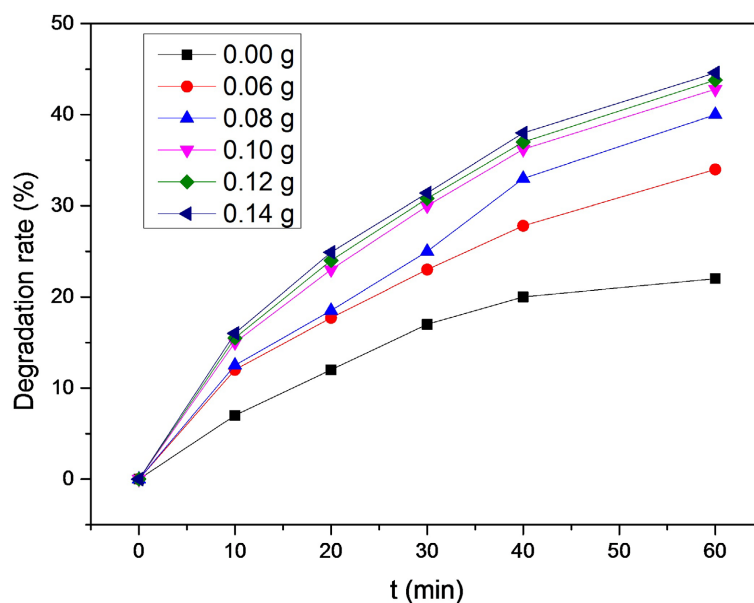


Figure 7. Effect of the amount of catalyst MEImpWO combined 0.12 g/L H_2O_2 on the photocatalytic degradation of DNT in aqueous solution under simulated sunlight

图 7. 催化剂 MEImpWO 的用量对含有 0.12 g/L H_2O_2 的体系在模拟太阳光下光催化降解 DNT 的影响

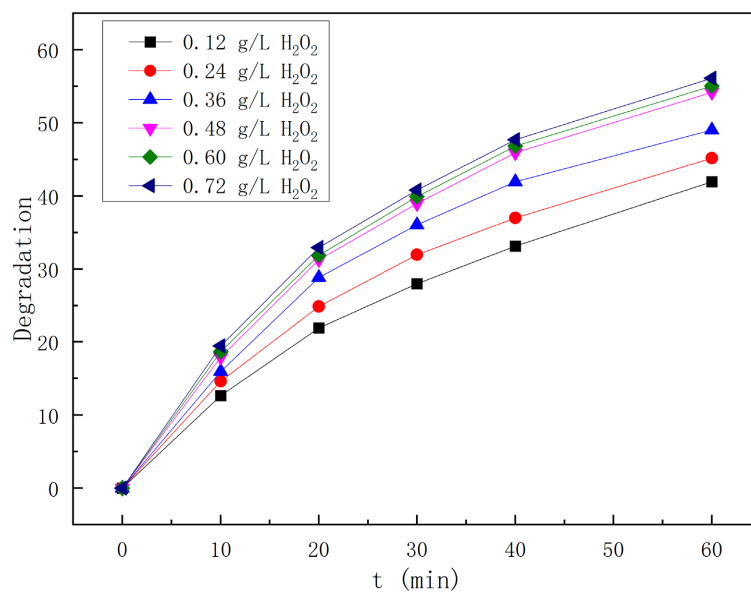


Figure 8. Effect of H_2O_2 dosage on photocatalytic degradation of DNT by MEImpWO under simulated sunlight

图 8. H_2O_2 用量对模拟太阳光下 MEImpWO 光催化降解 DNT 的影响

随着光催化反应体系中 H_2O_2 含量增加, 体系中产生的 $\cdot\text{OH}$ 可能未完全用于降解 DNT 而与体系中其他物质(例如 H_2O_2)结合被消耗了。一方面, H_2O_2 在光照条件下能够与催化剂表面电子反应产生 $\cdot\text{OH}$ 从而减少电子空穴的复合, 使 $\cdot\text{OH}$ 与 DNT 发生反应, 促进光催化降解的进行。另一方面, 当 H_2O_2 含量过高

时, 会与 $\cdot\text{OH}$ 发生式(1)的反应, 使得 H_2O_2 发生无效分解, 对光催化降解无贡献。因此当体系中 H_2O_2 含量达到一定值后继续增加其浓度并不会进一步提高DNT的光催化降解效果。



3.2.3. H_2O_2 用量对MAImpWO光催化降解DNT的影响

以MAImpWO用量为 $0.10\text{ g}/(50\text{ mL DNT 溶液})$, 考察不同 H_2O_2 用量对模拟太阳光下光催化降解DNT的影响。结果如图9所示。

由图9可知, 随着 H_2O_2 用量的增加, 光催化降解DNT的效果也在增加, $0.10\text{ g MAImpWO} + 0.12\text{ g/L}$ 双氧水的体系光催化 60 min 降解 45% , $0.10\text{ g MAImpWO} + 0.84\text{ g/L H}_2\text{O}_2$ 的体系光催化 60 min 降解 63% , DNT降解率增加了 18% 。当 H_2O_2 用量增加到 0.60 g/L 时, 光催化 60 min , DNT降解 62% , 再增加双氧水用量, 降解效果几乎不改变。因此, $0.10\text{ g MAImpWO} + 0.60\text{ g/L H}_2\text{O}_2$ 是最好的反应用量。

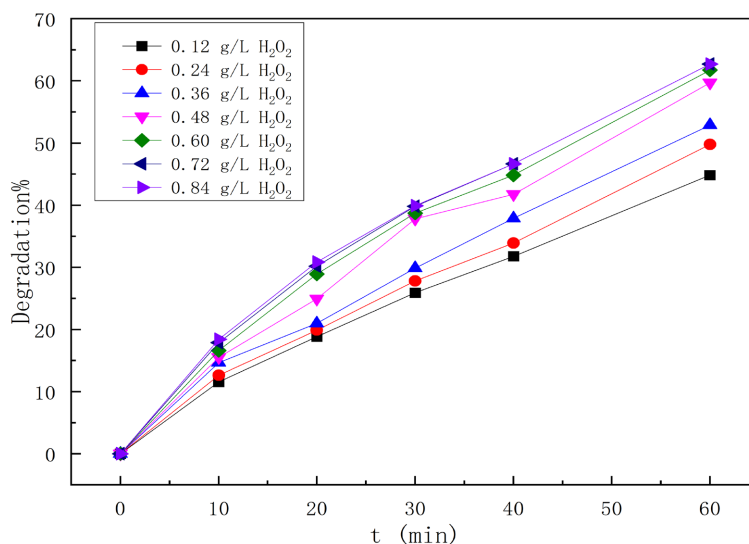


Figure 9. Effect of H_2O_2 dosage on photocatalytic degradation of DNT by MAImpWO under simulated sunlight

图9. H_2O_2 用量对模拟太阳光下MAImpWO光催化降解DNT的影响

3.2.4. 光照时间对MEImpWO和MAImpWO光催化降解DNT的影响

以上述3.2.2和3.2.3中两种催化剂光催化效率最好的反应体系进行模拟太阳光辐照下光催化降解DNT废水, 考察光照时间对光催化降解DNT效率的影响, 结果如图10所示。从图10可看出, 光催化降解速率与时间不呈直线关系, 在开始光辐照的1 h内降解速率最快, DNT降解率可达 $50\% \sim 60\%$; 随着光照时间的增加, 光催化降解效率逐渐变缓。 $0.10\text{ g MEImpWO} + 0.48\text{ g/L H}_2\text{O}_2$ 在氙灯光照下光催化 4 h , 能基本上完全降解DNT; $0.10\text{ g MAImpWO} + 0.60\text{ g/L H}_2\text{O}_2$ 光催化 3 h 能基本上完全降解DNT。表明, 随着DNT浓度的减小和 H_2O_2 的消耗, 体系的光催化效率变低; 当DNT溶液初始浓度一定, 氙灯光源强度一定, 进一步优化催化剂用量与 H_2O_2 的用量, 使二者达到最佳协同效应, 将可能进一步提高光催化降解DNT体系的效率。

3.3. 催化剂重复使用

3.3.1. 催化剂MEImpWO和MAImpWO重复使用对模拟太阳光光催化降解DNT的影响

以上述3.2.2和3.2.3中两种催化剂光催化效率最好的反应体系进行模拟太阳光辐照下光催化降解

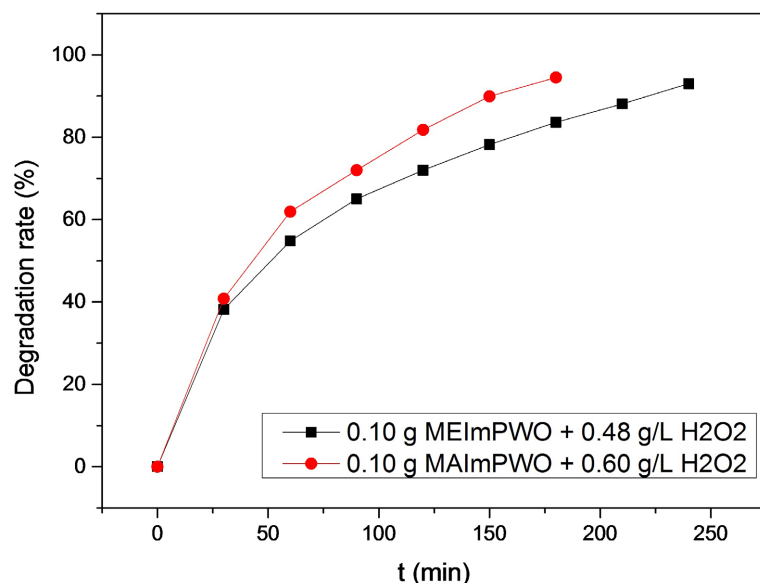


Figure 10. Effect of irradiation time on photocatalytic degradation of DNT by MEImPWO and MAImPWO under simulated sunlight

图 10. 光照时间对模拟太阳光下 MEImPWO 和 MAImPWO 光催化降解 DNT 的影响

DNT 废水, 光催化 1 h, 重复 6 次。

如图 11(a)和 11(b)所示, MEImPWO 和 MAImPWO 两种催化剂在 6 次重复使用过程中表现出良好稳定的催化活性。催化剂 MEImPWO 初次使用时, 光催化 1 h, DNT 降解 54%, 第 6 次使用时 DNT 降解 47%, DNT 降解率减少了 7%; MAImPWO 初次使用时, DNT 降解 62%, 第 6 次使用时, DNT 降解 54%, 降解率减少了 8%, 催化活性略有下降。说明 MEImPWO 和 MAImPWO 两种光催化剂具有良好的可重复使用活性, 可重复使用 5 次。

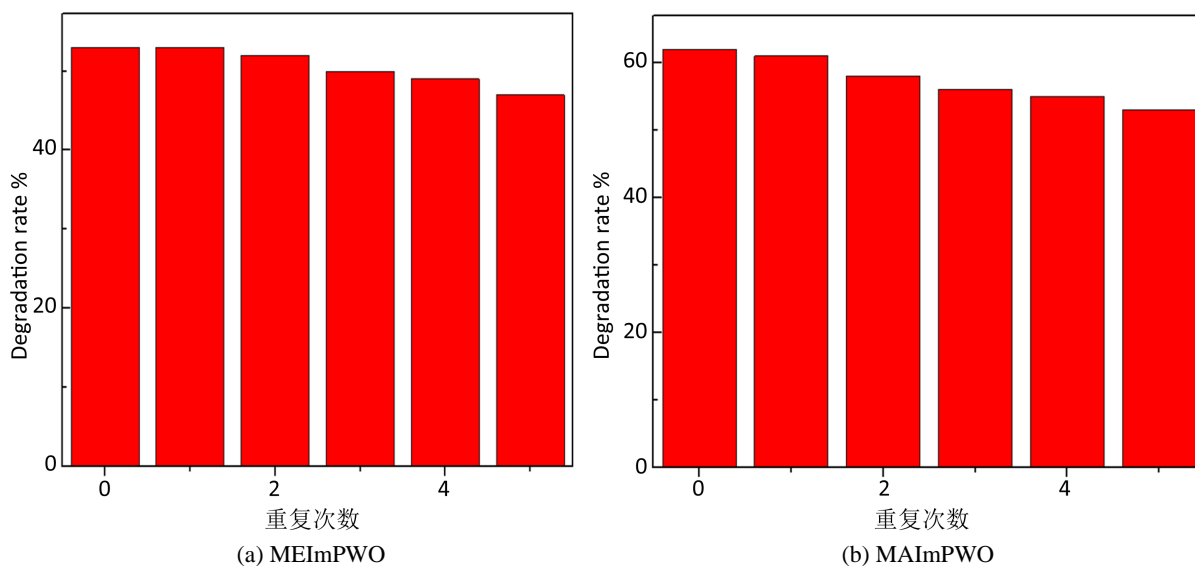


Figure 11. Effect of reusing of the catalyst (a) MEImPWO and (b) MAImPWO on the photocatalytic degradation of DNT under simulated sunlight

图 11. 催化剂 MEImPWO 和 MAImPWO 重复使用对模拟太阳光光催化降解 DNT 的影响

3.3.2. 催化剂 MEImPWO 和 MAImPWO 重复使用前后的红外光谱

如图 12 所示, 对使用前和使用五次后的催化剂的红外光谱进行对比, 未发现明显变化, 表明催化剂在光催化反应过程中结构稳定。

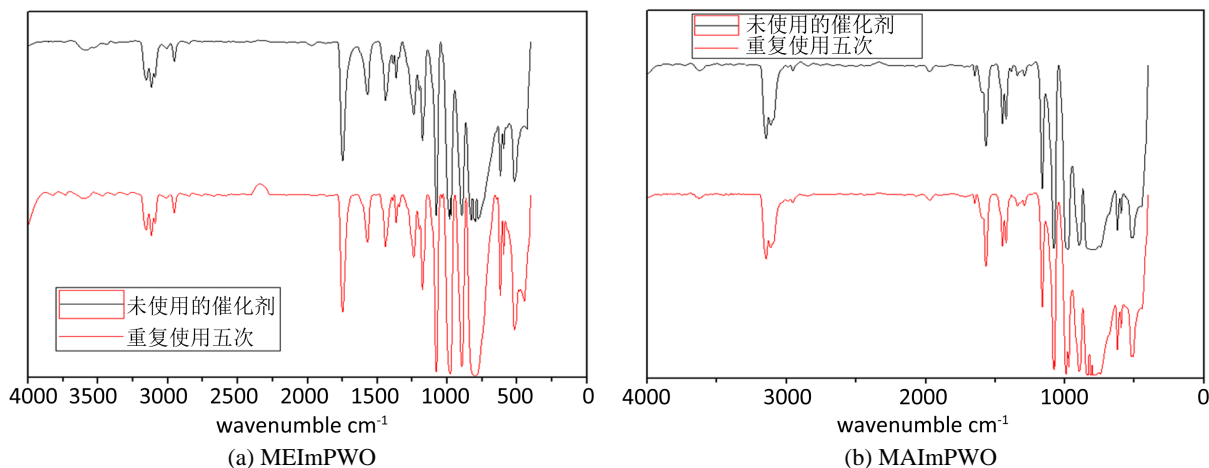


Figure 12. Infrared spectra of the photo-catalysts (a) MEImPWO and (b) MAImPWO before and after 5 cycles
图 12. 光催化剂(a) MEImPWO 和(b) MAImPWO 重复使用 5 次前后的红外光谱图

4. 结论

以甲基咪唑为起始原料, 经过二步合成 1-甲基-3-乙酸甲酯基咪唑磷钨酸盐(MEImPWO)和 1-甲基-3-烯丙基咪唑磷钨酸盐(MAImPWO), 利用红外光谱仪和扫描电镜对其结构和形貌进行表征; 考察了不同光照时间、催化剂用量、 H_2O_2 用量条件下, 所合成离子盐在氙灯光源辐照下光催化降解 DNT 的效果。结果表明: 所合成两种离子盐不溶于水, 具有 Keggin 型磷钨杂多酸特征结构和咪唑结构; MEImPWO 呈纳米棒状堆积, MAImPWO 呈微米片状和纳米类球状颗粒堆积; 两种盐都显示出具有在 H_2O_2 参与下、自然 PH 值条件下光催化降解 DNT 的良好性能。所得最佳的光催化条件和结果为: DNT 水溶液(100 mg/L) 50 mL, 0.10 g MEImPWO + 0.48 g/L H_2O_2 , 光照 1 h, DNT 降解率 54%, 4 h 内 DNT 完全降解; 0.10 g MAImPWO + 0.60 g/L H_2O_2 , 光照 1 h, DNT 降解 62%, 3 h 内 DNT 完全降解。两种催化剂在最佳条件下可重复使用 5 次。

致 谢

特别感谢本文完成过程中齐秀芳老师的指导、支持和刘永学长前期的工作。

参考文献

- [1] 宋易南, 侯德义, 赵勇胜, 等. 京津冀化工场地地下水污染修复治理对策研究[J]. 环境科学研究, 2020, 33(6): 1345-1356.
- [2] O'Connor, D., Hou, D.Y., Ok, Y.S., *et al.* (2018) Sustainable *in Situ* Remediation of Recalcitrant Organic Pollutants in Groundwater with Controlled Release Materials: A Review. *Journal of Controlled Release*, **283**, 200-213. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2018.06.007>
- [3] Bilal, M., Bagheri, A.R., Bhatt, P., *et al.* (2021) Environmental Occurrence, Toxicity Concerns, and Remediation of Recalcitrant Nitroaromatic Compounds. *Journal of Environmental Management*, **291**, Article ID: 112685. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112685>
- [4] 朱颖一, 王城晨, 王明新, 等. 硫化纳米铁反应带修复硝基苯污染地下水[J]. 中国环境科学, 2020, 40(2): 670-680.

- [5] 夏甫, 杨昱, 万朔阳, 等. 预处理方式对氧化-还原联合技术修复硝基苯污染地下水的影晌[J]. 环境科学研究, 2020, 33(9): 2001-2010.
- [6] Huang, Q.Z., Wang, S.M., Huang, J.F., *et al.* (2007) Study on the Heterogeneous Degradation of Chitosan with Hydrogen Peroxide under the Catalysis of Phosphotungstic Acid. *Carbohydrate Polymers*, **68**, 761-765. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.08.015>
- [7] Taghavi, M., Ehrampoush, M.H., Ghaneian, M.T., *et al.* (2018) Application of a Keggin-Type Heteropoly Acid on Supporting Nanoparticles in Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants in Aqueous Solutions. *Journal of Cleaner Production*, **197**, 1447-1453. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.280>
- [8] Zhu, W.L. (2021) Phosphotungstic Acid Passivated Enhanced Photocatalytic Performance of ZnS Nanoparticles under Solar Light. *Solid State Sciences*, **118**, Article ID: 106406. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2020.106406>
- [9] Bryzhina, A.A., Gantmanb, M.G., Buryak, A.K., *et al.* (2019) Brønsted Acidic SILP-Based Catalysts with H₃PMo₁₂O₄₀ or H₃PW₁₂O₄₀ in the Oxidative Desulfurization of Fuels. *Applied Catalysis B: Environmental*, **257**, Article ID: 117938. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.117938>
- [10] Lai, S.Y., Ng, K.H., Cheng, C.K., *et al.* (2021) Photocatalytic Remediation of Organic Waste over Keggin-Based Polyoxometalate Materials: A Review. *Chemosphere*, **263**, Article ID: 128244. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128244>