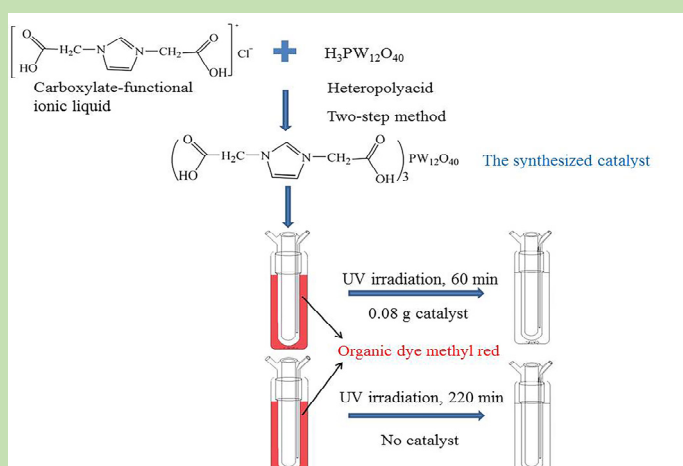


Synthesis and photocatalytic degradation performance of 1,3-bis(carboxymethyl)-imidazolium phosphotungstate in treatment of methyl red

Yunzhu LIU, Xiaofang FU, Lihua GAO, Liancai LEI, Yibo WANG*

School of Science, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China

Abstract: As the increase of environmental pollution and awareness of environmental protection, green chemistry is one of important direction of modern science. In recent years, heteropolyacids have been used as an efficient photocatalyst for the removal of organic pollutants. Ionic liquids have been applied in organic synthesis, electrochemistry, separation purification, and materials science because of their unique physical and chemical properties. The polyoxometalate-based ionic liquid hybrid material is a novel green catalyst containing the typical Keggin structure of heteropolyacids and ionic liquid cations,



which possesses good water resistance, acidity, and is potential for efficient reaction from separation properties. Based on a model compound, organic dye methyl red (MR), the photocatalytic ability of the solid phase catalyst 1,3-bis(carboxymethyl)-imidazolium phosphotungstate was studied under UV light irradiation. The prepared catalyst was characterized by elemental analysis and IR spectra. The effects of irradiation time of UV light and amount of the catalyst to the degradation efficiency were investigated. The results showed that the synthesis photocatalyst retains both the Keggin structure of phosphotungstic anion and the structure of imidazolium cation. MR can undergo direct photolysis and the time required for complete photolysis was 220 min in the absence of the catalyst. When the amount of the catalyst was 0.02~0.10 g, the degradation efficiency of MR increased significantly with the increasing of the catalyst amount. The total degradation time of MR was 60 min when 0.08 g catalyst was added under UV light irradiation, and its degradation efficiency can reach three times as much as when no catalyst was added. The synthesized solid phase catalyst exhibited higher catalytic activity and good water resistance in the photolysis reactions. In addition, the catalyst was very stable and easily separated from the reaction system for recycling. It overcame the defects of traditional acid catalysts, which provided a promising new idea for high atom economy and green route of photocatalytic reactions.

Key words: ionic liquid; phosphotungstic acid; photocatalysis; methyl red; degradation

收稿: 2018-06-01, 修回: 2018-08-27, 网络发表: 2018-10-23, Received: 2018-06-01, Revised: 2018-08-27, Published online: 2018-10-23

基金项目: 国家自然科学基金青年基金资助项目(编号: 21106001); 国家自然科学基金资助项目(编号: 21371018)

作者简介: 刘云竹(1996-), 女, 山东省青岛市人, 硕士研究生, 物理化学专业, E-mail: liuyz_1218@163.com; 王轶博, 通讯联系人, E-mail: wangyb@th.btbu.edu.cn.

引用格式: 刘云竹, 符晓芳, 高丽华, 等. 1,3-二乙酸咪唑磷酸盐的制备及其对甲基红的光催化降解性能. 过程工程学报, 2018, 18(增刊 1): 146-152.
Liu Y Z, Fu X F, Gao L H, et al. Synthesis and photocatalytic degradation performance of 1,3-bis(carboxymethyl)-imidazolium phosphotungstate in treatment of methyl red (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2018, 18(S1): 146-152, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.20180195.

1,3-二乙酸咪唑磷钨酸盐的制备及其对甲基红的光催化降解性能

刘云竹, 符晓芳, 高丽华, 雷连彩, 王轶博*

北京工商大学理学院, 北京 100048

摘 要: 采用元素分析和红外光谱对所制磷钨酸 1,3-二乙酸咪唑盐催化剂进行表征, 考察了光照时间、催化剂用量对光催化降解有机染料甲基红效率的影响. 结果表明, 无光催化剂时甲基红可直接光解, 完全光解所需时间为 220 min; 催化剂用量为 0.02~0.10 g 时, 对甲基红光降解效率随催化剂用量增加显著提高; 加入 0.08 g 催化剂后, 紫外光照射 60 min 可使甲基红溶液降解完全, 降解效率为未加入催化剂时的 3 倍.

关键词: 离子液体; 磷钨酸; 光催化; 甲基红; 降解

中图分类号: O621.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2018)S1-0146-07

1 前言

染料废水组成复杂、颜色深、有机物种类多且浓度高、难降解、毒性大, 给废水处理造成极大的困扰, 目前染料废水的处理常用离子交换、絮凝沉淀、渗析、电解法等, 但会对设备造成腐蚀, 甚至会产生有毒副产物^[1]. 随光化学研究的快速发展及染料本身的光敏性, 利用光催化法进行染料废水处理的研究日益受到关注^[2]. 光催化法是在光的作用下, 利用催化剂产生的强氧化性自由基将有机污染物分解成无机小分子的降解方法, 对难降解的有机污染物有良好的降解性^[3], 使用范围较广.

光催化过程中常用的杂多酸催化剂是一类由中心原子和配位原子通过氧桥联配位组成的有一定空间结构的含氧多酸金属配合物^[4]. 这类催化剂兼具酸碱性和氧化还原性, 同时有高稳定性、强修饰性、低腐蚀性、可重复性好和环境友好等优点, 成为光催化的重要催化剂之一^[5-7]. Keggin-磷钨酸相较其它杂多酸, 体现出更优异的热稳定性和催化活性, 被认为是理想的光催化剂^[8].

多金属氧酸盐基金属-有机化合物(PMOFs)是一类新型的离子液体-杂多酸盐, 由离子液体有机阳离子和 Keggin 型磷钨杂多酸阴离子组成, 兼具离子液体的优点和磷钨酸的催化活性^[9]. 近几年大量酸性离子液体^[10,11]作为反应介质或催化剂用于有机物的降解, 产生了较好的催化效果. 咪唑类酸性离子液体因其易制备和稳定性高被广泛研究应用. 大量功能化的咪唑酸离子液体被合成并成功应用^[12], 如氯化 1,3-二乙酸咪唑离子液体. 本工作利用咪唑羧酸离子液体和杂多酸阴离子的催化作用合成了一种新型 PMOFs 催化剂-1,3-二乙酸咪唑-12-磷钨酸盐作为光催化剂, 研究了其对染料废水中甲基红的光降解作用.

2 实验

2.1 材料与试剂

氯代乙酸甲酯(北京 J&K scientific 有限公司), N-三甲基硅烷基咪唑(上海 Adamas Reagent 有限公司), 磷钨酸(Keggin 型, $H_3PW_{12}O_{40}$)和甲苯(国药集团化学试剂有限公司), 丙酮和甲基红(北京化工厂).

2.2 实验装置与分析仪器

光催化降解实验装置见图 1. XPA-1 光化学反应仪(南京胥江机电厂), 300 W 高压汞灯为光源.

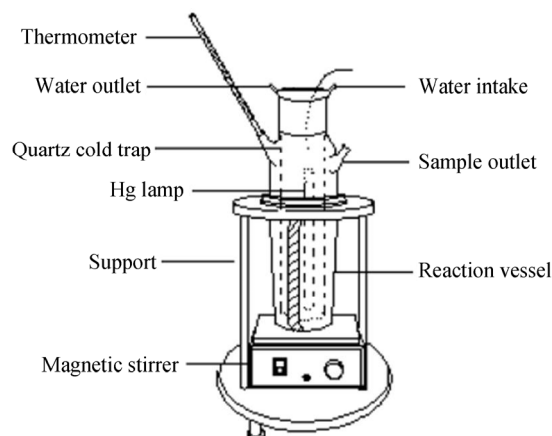


图 1 光化学反应装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of photochemical reactor

Nicolet Avatra 370 型傅立叶红外光谱仪(FT-IR, 美国 Nicolet 公司), KBr 压片. EL 元素分析仪(德国 Elementar Vario 公司), RE-56AA 型旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂), Agilent Cary 60 紫外-可见分光光度计(安捷伦科技中国有限公司).

2.3 实验方法

2.3.1 实验原理

通过酯类水解法合成羧酸功能化咪唑离子液体. 由 N-烷基咪唑和卤代羧酸酯通过季铵化反应得到羧酸咪唑酯类, 再用卤代酸进行酯水解得到羧酸功能化咪唑离子液体^[13].

磷酸盐催化降解有机污染物的机理目前尚无定论. 一般认为在光照作用下, 磷酸盐吸收光产生自由基, 进而与有机污染物发生一系列自由基反应, 将有机物分子逐步氧化降解成 CO_2 和 H_2O 等小分子或 NO_3^- 等离子^[14]. 用多金属氧酸盐基金属-有机化合物光催化降解染料污染物主要是破坏有机物的致色基团(如联苯胺系、偶氮系等), 分解为无毒害的小分子物质^[15].

2.3.2 1,3-二乙酸咪唑磷钨酸盐的合成

1,3-二乙酸咪唑磷钨酸盐的合成路线如图 2 所示.

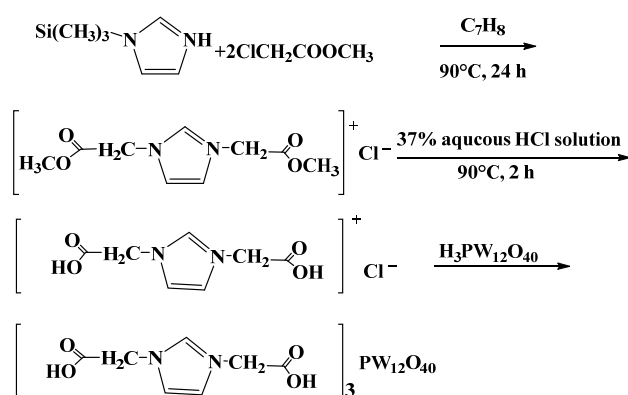


图 2 1,3-二乙酸咪唑磷钨酸盐的合成路线

Fig.2 Synthetic route of 1,3-bis(carboxymethyl)-imidazolium phosphotungstate

称取 4.88 g (0.045 mol) 氯乙酸甲酯于 100 mL 烧瓶中, 加入 10 mL 甲苯, 室温下搅拌均匀后, 迅速滴加 3.0 g (0.021 mol) N-三甲基硅烷基咪唑, 90 °C 水浴回流 24 h. 室温下静置分层后, 倒出上层清液, 下层浅黄色粘稠液体用甲苯洗涤 3 次除去未反应的原料, 得到产物 1; 将 3.5 mL 37% 浓盐酸稀释至 25 mL, 加入产物 1 中搅拌均匀, 90 °C 下回流 2 h, 静置冷却, 将下层水液旋蒸得到浅黄色固体, 用丙酮洗涤后得到白色固体产物 2; 将 22 g 99.9% 磷酸盐溶解制成 10 mL 水溶液, 加入 2 倍当量的产物 2, 90 °C 加热回流 2 h, 用去离子水洗涤除去吸附在离子液体表面的磷酸盐, 用布氏漏斗抽滤得到 1,3-二乙酸咪唑磷钨酸盐.

2.3.3 光催化反应

取 12 mL 甲基红标准溶液 (0.5 mol/L) 于 25 mL 容量瓶中, 加水定容. 移取 200 mL 甲基红溶液至反应器中, 依次加入 0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08 和 0.10 g 1,3-二乙酸咪唑磷钨酸盐, 置于 XPA-1 光化学反应仪内, 并用 300

W 紫外光照射, 每隔一段时间取 5 mL 样液, 于 10 mL 玻璃比色管中进行紫外-可见光谱分析.

2.3.4 数据处理

用甲基红溶液的脱色率 $\eta(\%)$ 评价 1,3-二乙酸咪唑磷钨酸盐杂多酸催化剂的活性, 计算式如下:

$$\eta = (1 - A_t/A_0) \times 100\%,$$

其中, A_0 和 A_t 分别为 0 时刻和 t 时刻甲基红溶液在 523 nm 处的吸光度^[14].

3 结果与讨论

3.1 1,3-二乙酸咪唑磷钨酸盐的表征

3.1.1 元素分析

制备的 1,3-二乙酸咪唑磷钨酸盐催化剂为白色粉末状固体, 分子式为 $(\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_2)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, 元素分析结果含 C 7.32%, N 2.41% 和 H 0.97%; 理论值为 C 7.34%, N 2.45%, H 0.79%.

3.1.2 IR 分析

图 3 为合成的 1,3-二乙酸咪唑磷钨酸盐的红外光谱. 由图可知, 1,3-二乙酸咪唑磷钨酸盐在 1080, 978, 896 和 774 cm^{-1} 处有 4 个明显的吸收峰, 属于 Keggin 型磷钨酸的特征峰; 3148 和 3120 cm^{-1} 处分别为咪唑环上 N-H 和 C-H 的伸缩振动峰, 1411 和 1170 cm^{-1} 处为咪唑环 C=N 键的骨架振动峰, 表明该催化剂含咪唑环; 在 3300~2500 cm^{-1} 处有宽而散的吸收峰, 1733 cm^{-1} 处有一个吸收峰, 表明化合物中含 -COOH. 由此可见, 该催化剂既保留了磷钨酸的结构, 同时又具有咪唑阳离子的结构^[11].

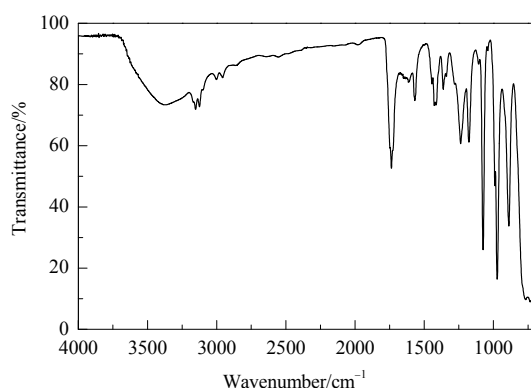


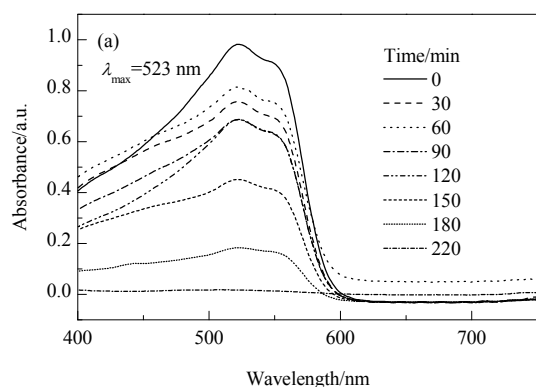
图 3 1,3-二乙酸咪唑磷钨酸盐的红外光谱

Fig.3 IR spectrum of 1,3-bis(carboxymethyl)-imidazolium phosphotungstate

3.2 1,3-二乙酸咪唑-磷钨酸盐对甲基红的光催化降解

图 4(a) 为甲基红水溶液经 300 W 高压汞灯照射一定时间后的紫外-可见光谱. 由图可知, 甲基红溶液在 523

nm 处有最大吸收, 随照射时间增加, 吸光度逐渐降低, 照射 220 min 时甲基红溶液完全光解. 通过降解曲线[图 4(b)]可发现, 仅有紫外光照射而不加催化剂条件下, 甲基红溶液自身光解效率较慢, 光照时间 60 min 时降解率仅为 17%, 光照时间 150 min 后, 仅有 54% 的甲基红被降解, 完全光解需要 220 min.



加入 0.02 g 催化剂后甲基红的紫外-可见光谱如图 5(a)所示, 甲基红溶液的吸光度随照射时间增加而逐渐降低. 对比图 4(b)与图 5(b)可知, 加入少量催化剂使甲基红的降解率略有提高, 光照 60 min 时降解率提高至 22%, 完全降解所需时间为 180 min, 比不加催化剂时减少了 40 min.

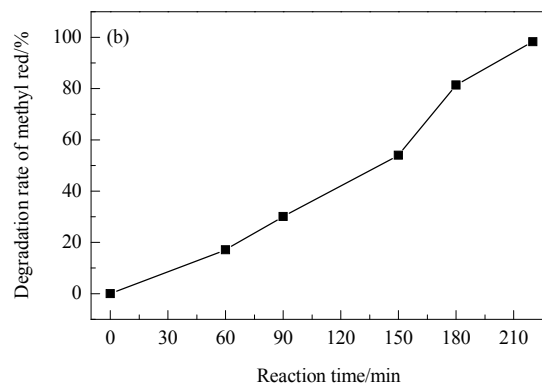


图 4 不加催化剂时甲基红溶液的紫外-可见光谱和降解曲线

Fig.4 UV-Vis spectra and degradation curve of methyl red solution without the catalyst

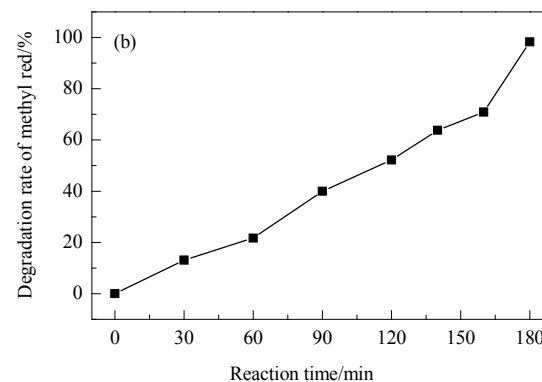
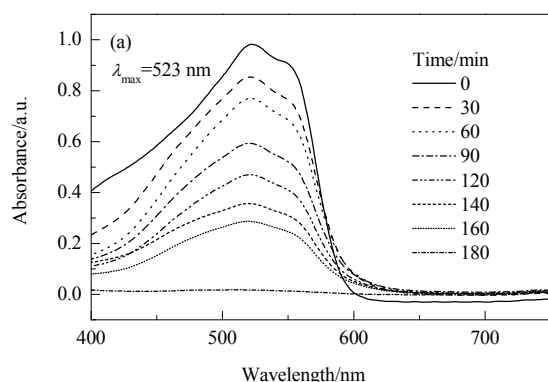


图 5 加入 0.02 g 催化剂后甲基红降解的紫外-可见光谱和降解曲线

Fig.5 UV-Vis spectra and degradation curve of methyl red solution with addition of 0.02 g catalyst

催化剂用量 0.04 g 时甲基红的紫外-可见光谱[图 6(a)]表明, 甲基红溶液吸光度随照射时间增加而逐渐减小, 完全降解所需时间为 90 min. 随反应时间增加, 降解率几乎线性增长[图 6(b)]. 与不加催化剂及催化剂用量 0.02 g 时相比, 降解率进一步提高. 甲基红溶液降解 52% 所需时间从加入 0.02 g 催化剂时的 120 min 缩短至 50 min, 完全光解用时比不加催化剂时减少了 130 min, 比加入 0.02 g 催化剂时减少了 90 min.

催化剂加入量 0.06 g 时甲基红溶液的紫外-可见光谱如图 7(a)所示. 甲基红溶液的吸光度随照射时间增加发生明显变化. 甲基红溶液完全降解所需时间为 90

min, 与加入 0.04 g 催化剂时相同. 对比图 6(b)和图 7(b)可看出, 虽然降解所需总时间一致, 但增加用量时催化效率提高. 加入 0.04 g 催化剂的甲基红溶液 70 min 后的降解率为 75%, 催化剂用量增加 0.02 g, 70 min 后甲基红溶液的降解率从 75%提高至 94%.

加入 0.08 g 催化剂后甲基红的紫外-可见光谱如图 8(a)所示. 甲基红溶液吸光度随照射时间增加而显著降低, 完全降解所需时间为 60 min. 由图 8(b)可知, 光照 30 min 时, 降解率可达 82%, 相同降解时间下, 加入 0.06 g 催化剂的降解率仅为 35%, 降解率提高近 50%, 完全光解所需时间比不加催化剂时减少 160 min.

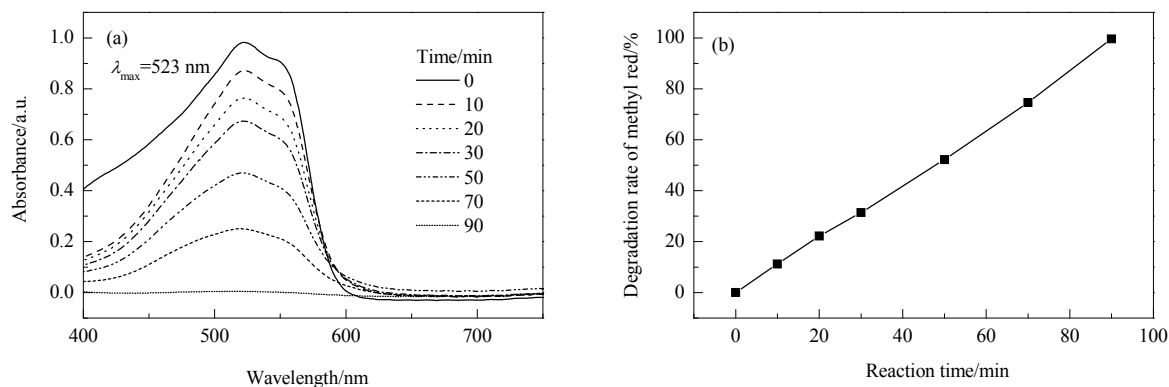


图 6 加入 0.04 g 催化剂后甲基红降解的紫外-可见光谱和降解曲线

Fig.6 UV-Vis spectra and degradation curve of methyl red solution with addition of 0.04 g catalyst

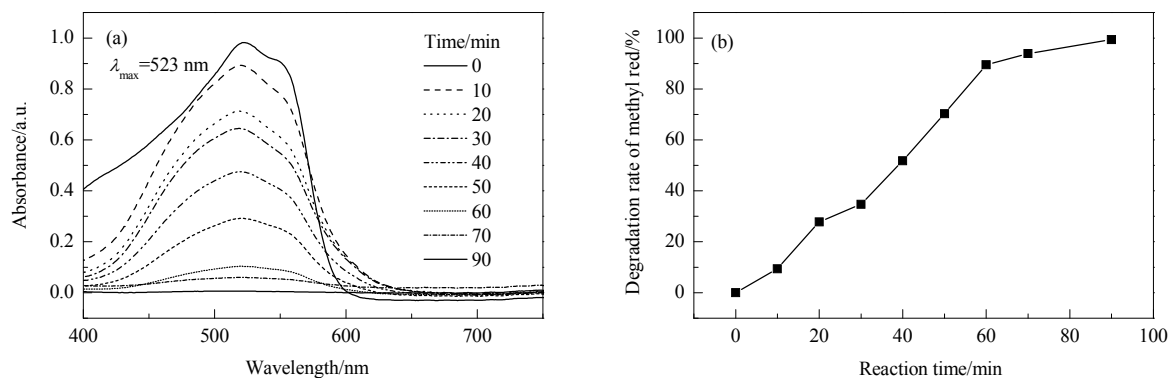


图 7 加入 0.06 g 催化剂后甲基红降解的紫外-可见光谱和降解曲线

Fig.7 UV-Vis spectra and degradation curve of methyl red solution with addition of 0.06 g catalyst

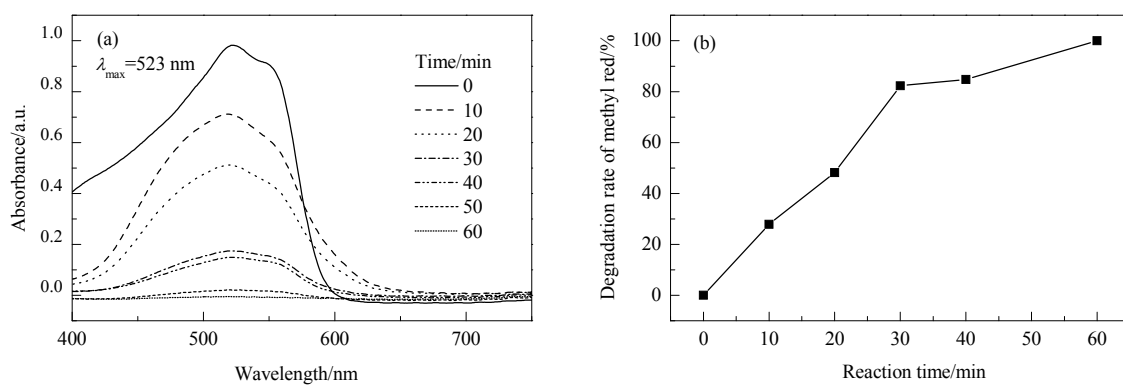


图 8 加入 0.08 g 催化剂后甲基红降解的紫外-可见光谱和降解曲线

Fig.8 UV-Vis spectra and degradation curve of methyl red solution with addition of 0.08 g catalyst

催化剂用量 0.10 g 时甲基红的紫外-可见光谱如图 9(a)所示. 甲基红溶液吸光度随照射时间增加而降低, 完全降解所需时间为 60 min, 与加入 0.08 g 催化剂时相同. 光照时间为 30 min 时的降解率为 70%[图 9(b)], 光催化降解性能比加入 0.08 g 催化剂时无显著提高, 催化剂最佳用量为 0.08 g.

甲基红溶液完全降解所需时间与催化剂用量的关系如图 10 所示. 由图可知, 甲基红溶液完全降解所需时间随催化剂用量增加逐渐降低, 不加催化剂时的完全光解时间为 220 min, 加入 0.02 g 催化剂时为 180 min, 加入 0.04 g 催化剂时缩短至 90 min, 加入 0.08 g 和 0.10 g 催化剂时仅为 60 min.

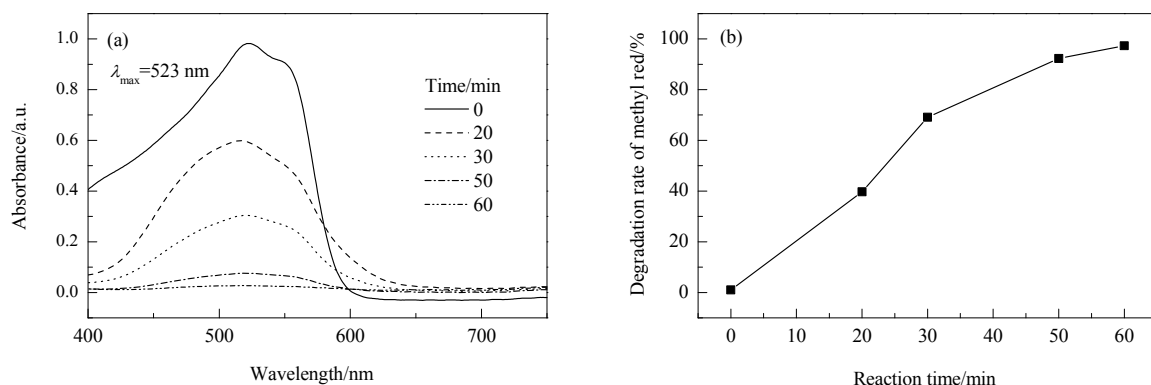


图9 加入 0.10 g 催化剂后甲基红降解的紫外-可见光谱和降解曲线
Fig.9 UV-Vis spectra and degradation curve of methyl red solution with addition of 0.10 g catalyst

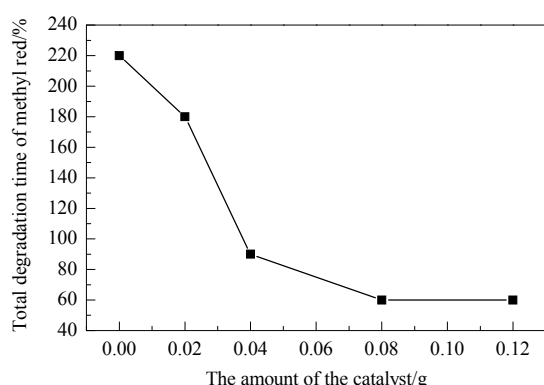


图10 甲基红溶液完全降解所需时间与催化剂用量的关系
Fig.10 Total degradation time of methyl red under UV light irradiation corresponding to the amount of the catalyst

4 结论

采用两步法合成了酸性离子液体氯代 1,3-二乙酸咪唑离子液体, 与磷钨酸反应合成了 1,3-二乙酸咪唑磷钨酸盐催化剂, 对其进行了元素分析和红外光谱表征, 考察了其染料甲基红的光催化降解性能, 得到如下结论:

(1) 在不加催化剂时, 甲基红可直接光解, 完全光解所需时间为 220 min, 光解时间长, 速度慢. 加入 0.02~0.10 g 催化剂, 随催化剂用量增加, 光催化降解率逐渐提高, 且甲基红溶液的光催化降解率与紫外照射时间在一定范围内呈线性关系.

(2) 催化剂用量超过 0.08 g 时, 光照 30 min 甲基红溶液的降解率达 70% 以上. 光照 60 min 时, 甲基红溶液的降解率可达 98% 以上. 催化剂用量控制在 0.10 g 以下即可满足对甲基红染料废水的高脱色率要求.

参考文献

[1] 王伟平, 张义军, 杨水金. 杂多酸光催化降解染料废水的研究进展 [J]. 化工文摘, 2009, (4): 52-55.

Wang W P, Zhang Y J, Yang S J. Progresses on the study of photodegradation of dye wastewaters by heteropoly acid [J]. China Chemicals, 2009, (4): 52-55.

[2] 罗洁, 陈建山. TiO_2 光催化氧化降解印染废水的研究 [J]. 工业催化, 2004, 12(6): 36-38.

Luo J, Chen J S. Photocatalytic oxidative degradation of dye printing waste water catalyzed by titania [J]. Industrial Catalysis, 2004, 12(6): 36-38.

[3] 廖玉超, 蔡铁军. 杂多酸化合物光催化剂研究新进展 [J]. 湘潭师范学院学报(自然科学版), 2006, (2): 73-77.

Liao Y C, Cai T J. New progress on the study of photocatalysts of heteropoly acid compounds [J]. Journal of Xiangtan Normal University (Natural Science Edition), 2006, (2): 73-77.

[4] 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: 171.

Wang E B, Hu C W, Xu L. Introduction to polyacid chemistry [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1998: 171.

[5] Heydari A, Shiroodi R K, Hamadi H, et al. N-Tert-butoxycarbonylation of amines using $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ as an efficient heterogeneous and recyclable catalyst [J]. Tetrahedron Letters, 2007, 48(33): 5865-5868.

[6] Chakrabarty M, Mukherji A, Mukherjee R, et al. A keggins heteropoly acid as an efficient catalyst for an expeditious, one-pot synthesis of 1-methyl-2-(hetero) arylbenzimidazoles [J]. Tetrahedron Letters, 2007, 48(30): 5239-5242.

[7] Hiskia A, Mylonas A, Papaconstantinou E. Comparison of the photoredox properties of polyoxometallates and semiconducting particles [J]. Chemical Society Reviews, 2001, 30(1): 62-69.

[8] 邓佩佩, 郑占伟, 蔡喜田, 等. 磷钨酸光催化降解有机污染物的研究现状 [J]. 河北化工, 2012, 35(2): 53-55.

Deng P P, Zheng Z W, Cai X T, et al. Research status on photocatalytic degradation by phosphotungstic acid for organic pollutants [J]. Hebei Chemical Engineering and Industry, 2012, 35(2): 53-55.

[9] 宁建梅, 彭坤, 杨丽霞, 等. 杂多酸型离子液体的合成及在清洁氧化中的应用 [J]. 石油化工高等学校学报, 2015, 28(6): 14-19.

Ning J M, Peng K, Yang L X, et al. Synthesis of heteropolyacid ionic liquids and their application in clean oxidation [J]. Journal of Petrochemical Universities, 2015, 28(6): 14-19.

[10] Liu Y Y, Xiao W W, Xia S Q, et al. SO_3H -functionalized acidic ionic

- liquids as catalysts for the hydrolysis of cellulose [J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 92: 218–222.
- [11] 王一涛. 功能化杂多酸型离子液体的合成、表征及催化性能研究 [D]. 开封: 河南大学, 2015: 22.
- Wang Y T. Study on synthesis characterization and catalytic properties and functionalized heteropoly anion-based ionic liquids [D]. Kaifeng: Henan University, 2015: 22.
- [12] 付霓虹, 袁玉国, 王景芸, 等. 酸性离子液体催化降解纤维素的研究 [J]. 应用化工, 2016, 45(5): 908–911.
- Fu N H, Yuan Y G, Wang J Y, et al. Cellulose degradation catalyzed by acid ionic liquids [J]. Applied Chemical Industry, 2016, 45(5): 908–911.
- [13] Fei Z F, Zhao D B, Tilmann J G, et al. Brønsted acidic ionic liquids and their zwitterions: synthesis, characterization and pK_a determination [J]. Chemistry A European Journal, 2004, 10: 4886–4893.
- [14] 王轶博, 侯跃, 高丽华, 等. 磷钼钒杂多酸的合成及其对染料废水的光催化降解性能 [J]. 过程工程学报, 2015, 15(4): 703–707.
- Wang Y B, Hou Y, Gao L H, et al. Synthesis and photocatalytic degradation performance of molybdovanadophosphoric heteropoly acid in treatment of dye wastewater [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2015, 15(4): 703–707.
- [15] 甘雨, 刘霞. 杂多酸光催化降解有机污染物研究进展 [J]. 科技导报, 2009, 27(9): 92–96.
- Gan Y, Liu X. Research progress on photocatalytic degradation of organic pollutants by heteropoly catalysts [J]. Science and Technology Review, 2009, 27(9): 92–96.