

SnWO₄ 可见光催化降解甲基橙研究

王春根 陈建林* 安凤霞 张丽 王峰 朱征

(南京大学环境学院, 污染控制与资源化国家重点实验室, 南京, 210046)

摘要 采用溶剂热法合成了可见光催化剂 SnWO₄, 以甲基橙溶液为目标污染物, 研究了催化剂的用量、溶液的初始浓度、盐效应等因素对光催化降解效果的影响. 结果表明, 甲基橙溶液初始浓度为 20 mg·L⁻¹、催化剂的最佳投加量为 1.5 g·L⁻¹, SnWO₄ 的催化活性最好, 光照反应 90 min 对目标污染物的去除率可达 99.37%; 溶液中 Na₂SO₄ 浓度的增加对降解有抑制作用; 催化剂重复使用后催化效果有所下降, 但仍然可以保持在初始值的 85% 左右.

关键词 SnWO₄, 可见光, 溶剂热合成, 甲基橙.

我国是染料生产大国, 染料生产过程中会产生大量高盐度、高色度、高 COD_{Cr} 废水, 其含有染料、中间体、副产物和无机盐等, 为典型难生物降解废水^[1-2].

光催化技术具有反应条件温和、能耗低、操作简便、能矿化绝大多数有机物、可减少二次污染及可以用太阳光作为反应光源等突出优点, 在难降解有机物、水体微污染等处理中具有其它传统水处理工艺所无法比拟的优势, 是一种极具发展前途的水处理技术, 光催化技术及光催化材料的研究成为目前最为活跃的研究方向之一^[3-5].

钨酸盐具有很好的光学性能以及电子复合中心少的特点^[6]. 光化学研究表明, 在 400 nm 以上的可见光辐照下, 该类催化剂^[7-9] 对有机污染物具有很高的催化降解活性. 钨酸亚锡是一种潜在的光催化剂, 具有可见光催化活性^[10], 拥有较大的发展空间.

本文以溶剂热法合成 SnWO₄, 在可见光下降解甲基橙溶液废水, 研究催化剂的加入量、溶液的初始浓度、盐效应等因素对光催化降解效果的影响, 以证明溶剂热合成的催化剂 SnWO₄ 具有良好的光催化活性, 旨在为光催化技术的推广应用研究一种新型的可见光催化剂, 同时也为难降解染料废水的处理提供实验依据.

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

试剂: 氯化亚锡、钨酸钠、乙酸钠、乙二醇、去离子水、乙醇、甲基橙.

仪器: 自制光反应器, 容积为 500 mL 的烧杯状容器(玻璃材质, 带夹层, 可通冷却水); 725N 型紫外/可见分光光度计; X'TRA 型旋转阳极 X 射线衍射仪(瑞士 ARL 公司); JEM-2000CX 透射扫描电镜(日本 JEOL 公司); UV-2401PC 紫外-可见漫反射仪(SHIMADZU 公司); Micrometrics ASAP2020 比表面测定仪.

光源: 采用的光源为日光色镓灯, 功率为 400 W, 主波长 560 nm.

1.2 催化剂的制备

按物质量的理论比例 1:1, 分别称取一定量的 SnCl₂·2H₂O 和 Na₂WO₄·2H₂O 固体, 溶于去离子水中, 再加入适量的无水乙酸钠和乙二醇, 磁力搅拌 30 min, 将前驱物移入反应罐中, 置入不锈钢反应釜, 密封后放入烘箱于不同温度反应不同时间. 反应后冷却到室温, 得到黄色沉淀. 将沉淀过滤后放入烘箱中 75 °C 恒温干燥 4 h, 研细得到催化剂.

2010 年 11 月 17 日收稿.

* 通讯联系人, E-mail: jl5chen@nju.edu.cn

1.3 溶液降解实验

在自制的夹套式光催化反应器(图 1)中加入一定体积、一定浓度的甲基橙溶液和一定量的催化剂(180 ℃条件下溶剂热合成 8 h),通冷却水,光源和液面的垂直距离约为15 cm. 每隔一定时间取 10 mL 样品,用滤膜过滤除去里面悬浮的催化剂颗粒,以 UV-Vis 分光光度计于 462 nm 处测定样品的吸光度值. 根据浓度(*C*)-吸光度(*A*)曲线确定样品浓度,以公式 $\eta = C_i/C_0$ 计算溶液中染料 的 剩 余 比 例, 以 $\eta = (C_0 - C_i)/C_0$ 计算染料去除率. *C_i*、*C₀*分别为反应时间为*t* 时及初始染料浓度(mg·L⁻¹).

2 结果与讨论

2.1 催化剂的筛选

以溶剂热法在不同条件下合成了 SnWO₄固体催化剂,以甲基橙为处理对象,研究了不同温度、不同合成时间条件下合成的催化剂的催化活性,结果表明,180 ℃溶剂热反应 8 h 合成的催化剂的活性最好. 图 2 为 SEM 照片,从图 2 可以看到,SnWO₄催化剂颗粒呈圆形或椭圆形,分散比较均匀. 经计算,SnWO₄催化剂的颗粒尺寸为 100—200 nm.

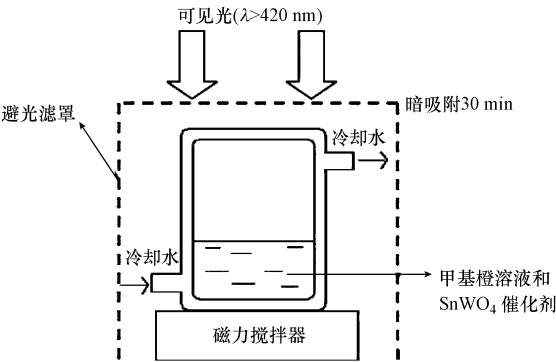


图 1 光催化装置示意图

Fig.1 Diagram of photocatalytic reaction equipment

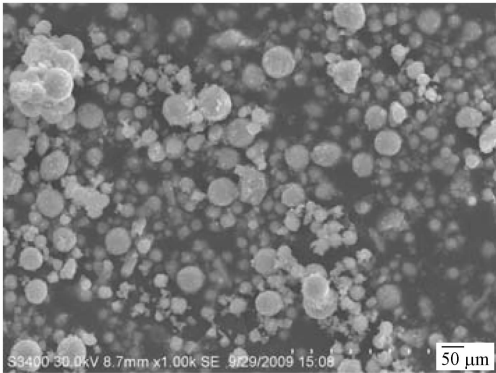


图 2 SnWO₄催化剂 SEM 照片

Fig.2 SEM image of SnWO₄

2.2 催化剂投加量的影响

取溶液的初始浓度为 20 mg·L⁻¹,光反应 90 min,催化剂的投加量对甲基橙溶液的去除效果如图 3 所示,溶液的去除率随着催化剂投加量的增加而增加,在催化剂投加量大于 1.5 g·L⁻¹后,去除率上升趋势. 这可能是由于屏蔽效应,即在到达最佳的投加量之后,催化剂的增加会阻碍光在水体中的照射,影响透射、阻挡光线的传播,造成光线入射不深及大量光散射,使催化剂对光的吸收利用率不高,反而使光降解作用减弱,在光催化剂 Bi₂Ti₂O₇^[11]和 Bi₁₂TiO₂₀^[12]的研究中发现了同样的现象.

不同催化剂投加量下,甲基橙在暗吸附和光催化阶段去除比重不同,如图 4 所示,当催化剂投加量增加时,暗吸附所占的脱色比重在上升,但在投加量达到 1.5 g·L⁻¹后,随着投加量的增加,甲基橙去除率开始下降,这说明了催化剂的投加量对暗吸附及光催化均有较大的影响. 因此,催化剂的最佳投加量为 1.5 g·L⁻¹.

2.3 溶液初始浓度的影响

取 SnWO₄催化剂的加入量为 1.5 g·L⁻¹,光反应 90 min,改变甲基橙溶液的初始浓度,甲基橙的去除曲线如图 5 所示. 可以看出,溶液初始浓度为 20 mg·L⁻¹,催化剂投加量为 1.5 g·L⁻¹时,光催化 90 min 后甲基橙去除率可达到 99.37%.

2.4 盐效应

取溶液的初始浓度为 20 mg·L⁻¹,催化剂的加入量为 1.5 g·L⁻¹,向甲基橙溶液中加入 Na₂SO₄固体,使其浓度为 25 mmol·L⁻¹和 50 mmol·L⁻¹,光反应 90 min,加入的盐对甲基橙溶液光催化降解的影响如图 6 所示. 由图 6 可以看出,Na₂SO₄的加入对光催化的抑制作用比较明显,且随着盐浓度的增加抑制程

度增大. 加入 $25\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{SO}_4$ 和 $50\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{SO}_4$ 甲基橙染料去除率由 99.37% 分别降低到 30.93% 和 29.9% .

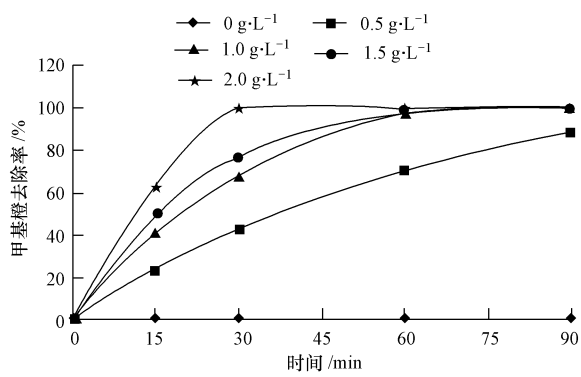


图 3 催化剂投加量对甲基橙去除率的影响
Fig. 3 Effect of catalyst dosage on Methyl Orange removal rate

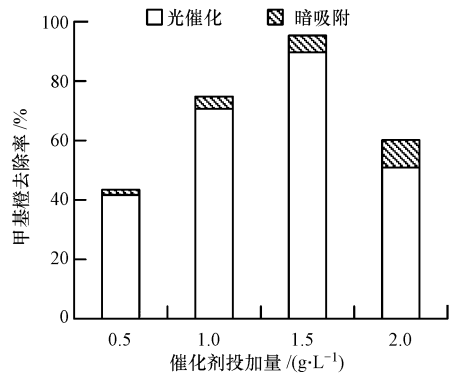


图 4 不同催化剂投加量下暗吸附和光催化对甲基橙的去除比重
Fig. 4 The proportion of removal rate of Methyl Orange induced by different dosages under dark absorption and photodegradation

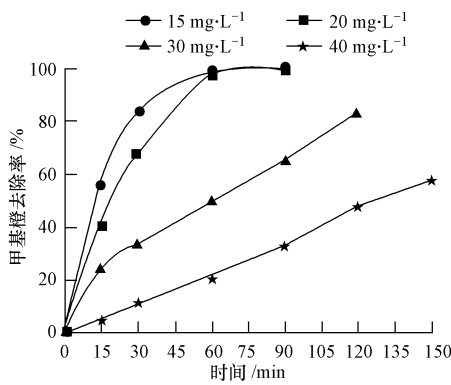


图 5 不同初始浓度下甲基橙的去除曲线
Fig. 5 Removal rate of Methyl Orange of different initial concentrations

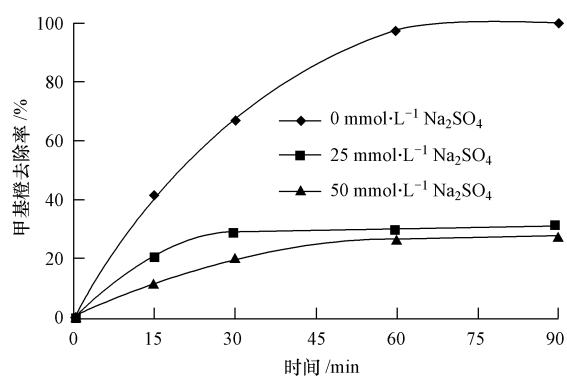


图 6 加入盐对光催化降解甲基橙的影响
Fig. 6 Effect of salt on Methyl Orange removal rate

2.5 催化剂对溶液的暗吸附

取溶液的初始浓度为 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 催化剂的加入量为 $1.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 将反应器置于暗箱中避光反应 90 min , 同时进行光催化对比实验, 结果见图 7. 结果表明, 在暗吸附实验中染料颜色并未完全褪去, 暗吸附 90 min 后, 甲基橙溶液的去除率仅为 3.75% , 催化剂对甲基橙的吸附作用较弱. 而光催化能较为迅速地使染料脱色, 在经过 90 min 光照后, 去除率达到 99.37% , 这也证明了光照在染料溶液脱色过程中确实发挥了作用.

2.6 催化剂的重复使用

在一次光催化实验后, 通过微孔滤膜过滤回收溶液中的催化剂, 回收后直接晾干做下一次光催化实验. 实验条件为: 溶液浓度 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、催化剂加入量 $1.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、光照时间为 90 min . 甲基橙溶液的去除率见图 8. 5 次重复实验后溶液的去除率为 85.73% , 分析催化效果下降的原因可能是由于反复使用的过程中催化剂表面吸附过多的染料, 从而降低了催化剂吸收光子的有效面积, 也可能是由于每次回收催化剂时部分小颗粒流失, 从而导致平均粒度增大, 进而降低了吸附性能.

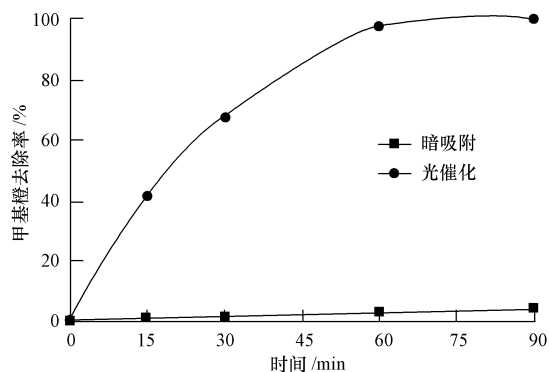


图7 暗吸附和光催化条件下 SnWO₄ 对甲基橙的去除效果对比

Fig.7 Comparison of Methyl Orange removal on SnWO₄ under the dark and light irradiation

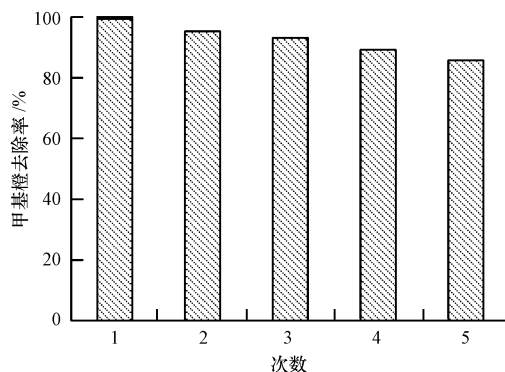


图8 催化剂的重复使用对 甲基橙去除率的影响

Fig.8 Effect of catalyst recycling on Methyl Orange removal rate

3 结论

以溶剂热法合成了可见光催化剂 SnWO₄,对甲基橙有较好的脱色效果,甲基橙溶液初始浓度为 20 mg·L⁻¹、催化剂的最佳投加量为 1.5 g·L⁻¹,光照反应 90 min,甲基橙的去除率可达 99.37%;在实验浓度 15—40 mg·L⁻¹ 的范围内,催化剂投加量为 1.5 g·L⁻¹,去除率随着甲基橙溶液初始浓度的上升而呈下降趋势;甲基橙溶液中加入少量 Na₂SO₄ 盐之后,催化效率得到一定的抑制,且抑制程度随着盐度的增加而增大;催化剂对甲基橙溶液的吸附作用较弱;催化剂经过 5 次重复性实验后,催化效果仍然可以保持在初始值的 85% 左右。

参 考 文 献

- [1] 胥维昌. 染料行业废水处理现状和展望[J]. 染料工业, 2002, 39 (6): 35-39
- [2] 陈婵维, 付忠田, 于洪蕾, 等. 染料废水处理技术进展[J]. 环境保护与循环经济, 2010, 4: 37-40
- [3] Herrmann J M, Duchamp C, Karkmaz M, et al. Environmental green chemistry as defined by photocatalysis [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 146 (3): 624-626
- [4] Alfano O M, Bahnemann D, Cassano A E, et al. Photocatalysis in water environments using artificial and solar light [J]. Catalysis Today, 2000, 58 (2/3): 199-230
- [5] Jean Marie, Herrmann. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants[J]. Catalysis Today, 1999, 53 (1): 115-129
- [6] 王晓燕, 冀志江, 王静, 等. 光催化新技术及研究进展[J]. 材料导报, 2008, 22: 40-44
- [7] 姚三丽, 陈建林, 王仪春, 等. 水热合成纳米 Bi₂WO₆ 粉末及其可见光催化活性 [J]. 中国环境科学, 2008, 28 (3): 242-245
- [8] Zhou Y X, Yao H B, Zhang Qiao, et al. Hierarchical FeWO₄ microcrystals: solvothermal synthesis and their photocatalytic and magnetic properties [J]. Inorganic Chemistry, 2009, 48: 1082-1090
- [9] Fu H B, Zhang L W, Yao W Q, et al. Photocatalytic properties of nanosized Bi₂WO₆ catalysts synthesized via a hydrothermal process [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2006, 66 (1/2): 100-110
- [10] Cho In Sun, Kwak Chae Hyun, Kim Dong Wook, et al. Photoelectrochemical and photocatalytic properties of novel SnWO₄ oxide semiconductors with narrow band gaps [J]. J Phys Chem C, 2009, 113: 10647-10653
- [11] Yao W F, Wang H, Xu X H, et al. Photocatalytic property of bismuth titanate Bi₂Ti₂O₇ [J]. Applied Catalysis A: General, 2004, 259 (1): 29-33
- [12] Yao W F, Wang H, Xu X H, et al. Photocatalytic property of bismuth titanate Bi₁₂TiO₂₀ crystals [J]. Applied Catalysis A: General, 2003, 243 (1): 185-190

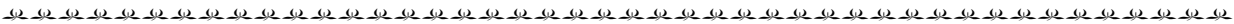
PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF METHYL ORANGE
BY SnWO₄ UNDER VISIBLE LIGHT

WANG Chungen CHEN Jianlin AN Fengxia ZHANG Li WANG Feng ZHU Zheng
(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing, 210046, China)

ABSTRACT

Visible-light-photocatalyst SnWO₄ was synthesized by a solvothermal process, and the influence of catalyst dosage, Methyl Orange concentration and salt concentration on the photodegradation of Methyl Orange was investigated. The optimum efficiency for Methyl Orange photodegradation was found to be 99.37% upon photolysis for 90 min at a catalyst dosage of 1.5 g·L⁻¹. In addition, increased salt concentration led to inhibition of Methyl Orange photodegradation. The activity of the recycled photocatalyst remained at about 85% of its initial activity.

Keywords: SnWO₄, visible light, hydrothermal, Methyl Orange.



安捷伦推出新型微阵列扫描仪,更高的灵敏度、简化的工作流程

2011 年 8 月 15 日,安捷伦科技公司推出 SureScan 微阵列扫描仪,作为安捷伦微阵列扫描仪技术创新的最新成果,是实现以基因表达和比较基因组杂交(CGH)/细胞遗传学研究应用为代表的安捷伦微阵列完整解决方案的核心硬件。

这一新型 SureScan 系统拥有更高的灵敏度、更宽的动态范围和更高的分辨率,可以为研究者提供可靠的微阵列分析结果。此外,SureScan 微阵列扫描仪的生产工艺通过了 ISO 13485 质量体系认证,实现了安捷伦对严格质量标准的一贯承诺。

该 SureScan 系统提供简化的工作流程,允许研究者在仪器运行时不断地加载新的微阵列芯片。由于系统具有随机扫描功能,可以在运行期间随时变更扫描序列的顺序。原始图片数据可以自动载入安捷伦 Feature Extraction 数据提取软件,无需手动数据转移。

安捷伦 SureScan 微阵列扫描仪紧凑的设计(长 26 英寸,宽 17 英寸,高 16.5 英寸)节省了台面空间。系统还配备了最新设计的芯片盖板和内置的臭氧屏蔽系统,从而在最大程度上减少了染料信号的衰减,保护珍贵样品。

动态自动对焦系统和极低的检测限(低至 0.01 荧光团/平方微米)确保得到极其灵敏的检测结果,使用户能够从样品中同时获得高质量的高信号值以及低信号值的数据。

本刊讯