

文章编号: 1000-5862(2012)02-0185-04

Dawson 结构磷钨酸的电化学及光催化性能研究

翁璐云¹, 柳闽生^{1*}, 曹小华², 钱祝进¹, 朱志杨¹

(1. 南京晓庄学院生物化工与环境工程学院, 江苏 南京 211171; 2. 九江学院化学与环境工程学院, 江西 九江 332005)

摘要: 制备了 Dawson 结构磷钨酸($H_6P_2W_{18}O_{62} \cdot 13H_2O$), 通过 UV-Vis 及电化学方法分别对其结构和电化学性能进行了表征. 以甲基橙溶液(MO)为模拟工业染料废水, 研究 Dawson 结构磷钨酸在紫外光照射下催化剂的光催化性能. 研究表明, 在 pH 值<2 时, 催化剂表现出较强的氧化还原能力; 在优化条件下, 即催化剂用量为 1.5 g/L、甲基橙初始浓度为 10 mg/L、紫外光照时间为 120 min 时, 甲基橙降解率为 93.83%.

关键词: $H_6P_2W_{18}O_{62} \cdot 13H_2O$; 电化学; 甲基橙; 光催化降解

中图分类号: O 614.61; TQ 032.4

文献标志码: A

0 引言

含有甲基橙染料的废水毒性强、排放量大、处理难度高, 其主体为偶氮和醌式结构, 是难以降解的工业废水之一^[1]. 目前, 降解工业废水较常用的催化剂是纳米材料, 典型的有 TiO_2 、 ZnO 等^[2-3]. 杂多化合物(HPC)作为环境友好的新型催化材料, 以其催化活性高、条件温和、选择性好等优点, 而适合用作为酸性、氧化性或双功能催化剂^[4]. 目前以 Keggin 结构杂多酸为催化剂催化降解染料废水的研究国内外已见部分报道^[1,4-7], 但 Dawson 结构杂多酸光催化降解染料废水的研究鲜有报道^[8]. 本文以自制的 Dawson 型磷钨杂多酸为光催化剂, 以甲基橙溶液(MO)模拟工业染料废水, 进行光催化降解试验, 以探讨 Dawson 型磷钨杂多酸的光催化性能.

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

中量磨口仪器(天津天玻仪器厂), WAY-2S 型阿贝折射仪(上海精密科学仪器有限公司物理光学仪器厂), DF-101 型聚热式恒温磁力搅拌器(巩义市裕华仪器有限责任公司), pHs-3C 型酸度计(上海伟业仪器厂), UV-2450 型紫外-可见分光光度计(日本岛

津公司), CHI660C 型电化学工作站(上海辰华仪器公司), 722N 型可见分光光度计(上海精密科学仪器有限公司).

$NaWO_4 \cdot 2H_2O$ 、 H_3PO_4 、HCl、乙醚、 H_2SO_4 、

NaOH、甲基橙等均为分析纯试剂, 水为2次蒸馏水.

1.2 磷钨杂多酸的制备与表征

参照文献[9]合成 $H_6P_2W_{18}O_{62} \cdot 13H_2O$ (简称为 P_2W_{18}).

采用日本岛津公司UV-2450型紫外-可见分光光度计测定磷钨杂多酸催化剂紫外吸收光谱, 以表征合成物的结构类型; 采用上海辰华仪器公司产CHI660C电化学工作站测定磷钨杂多酸催化剂的电化学活性.

1.3 P_2W_{18} 催化剂的光催化降解实验

甲基橙的特征吸收峰波长为 465 nm, 其吸光度与甲基橙标准溶液浓度在 4~16 mg/L 之间呈线性关系, 相关系数为 0.999 5. 取经 P_2W_{18} 光催化降解目标物后的澄清液, 在 465 nm 处测定其吸光度, 以降解前后的甲基橙溶液吸光度值变化来测定 P_2W_{18} 的光催化活性.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 P_2W_{18} 的 UV-Vis 表征 用 UV-2450 型紫外-

收稿日期: 2012-01-05

基金项目: 国家自然科学基金(21161009), 江苏省教育厅大学生实践创新训练计划(苏教高[2011]25号)和南京晓庄学院重点科研课题(2005-NXY56)资助项目.

作者简介: 柳闽生(1956-), 男, 广东连州人, 教授, 主要从事电化学及光电催化材料研究.

可见分光光度计测定了 P_2W_{18} 的紫外光谱性质. 由光谱图(见图 1)可知, 合成产物 P_2W_{18} 在 205 nm 的强吸收峰和 320 nm 的弱吸收肩峰, 正好与 Dawson 结构 HPC 水溶液的紫外光谱在 190~400 nm 之间存在 2 个吸收峰的位置一致, 而 Keggin 结构的 $H_3PW_{12}O_{40}$ 最大吸收峰在 260 nm. 可以证明合成产物为 Dawson 结构杂多酸^[9].

2.1.2 不同浓度 P_2W_{18} 的 UV-Vis 谱图 以蒸馏水为溶剂, 配制不同浓度的 P_2W_{18} 溶液(4、8、16、20、40、80 $\mu\text{g/mL}$), 以蒸馏水为空白, 测定不同浓度 P_2W_{18} 溶液 UV-Vis, 结果见图 1. 在 200 nm 波长处测定 P_2W_{18} 的吸光度(A), 结果表明 P_2W_{18} 的吸光度与其浓度(c)在 4~80 $\mu\text{g/mL}$ 范围内成线性关系(见图 1 内插图), 线性回归方程为 $A=0.035\ 8c+0.108\ 0$ ($\mu\text{g/mL}$), 据此, 可对 P_2W_{18} 进行浓度分析.

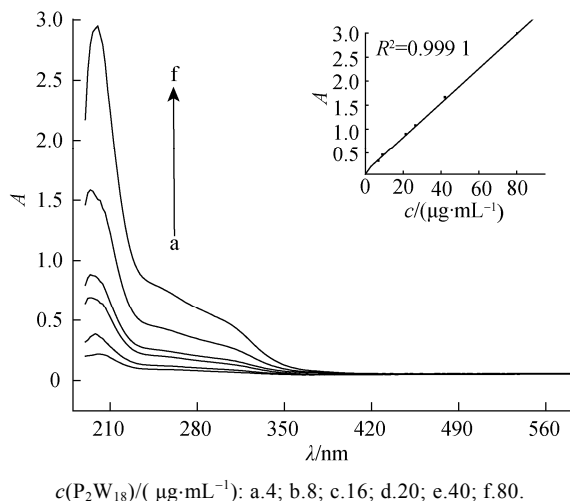


图 1 不同浓度的 P_2W_{18} 紫外光谱图

2.2 磷钨杂多酸的电化学活性测定

2.2.1 pH 值对 P_2W_{18} 电化学活性的影响 准确称取 0.100 0 g P_2W_{18} , 用 0.5 mol/L 硫酸溶液溶解并定容于 50 mL 的容量瓶中, 得到 2 mg/mL 的 P_2W_{18} 溶液. 以玻碳电极为工作电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 铂电极为辅助电极, 用电化学循环伏安法分别对 P_2W_{18} 溶液和 0.5 mol/L 的硫酸溶液进行测定. 同时考察了不同 pH 值条件下对 P_2W_{18} 溶液峰电流的影响, 结果见图 2. 以 H_2SO_4 和 $NaOH$ 调节溶液 pH 值, 实验结果表明: 在 pH 值 < 2 时, 峰电流大, 当底液为 0.5 mol/L 的硫酸时, 峰电流最大, 说明氧化还原过程有质子参加. 从图 2 中可清晰看出具有较规范的氧化还原

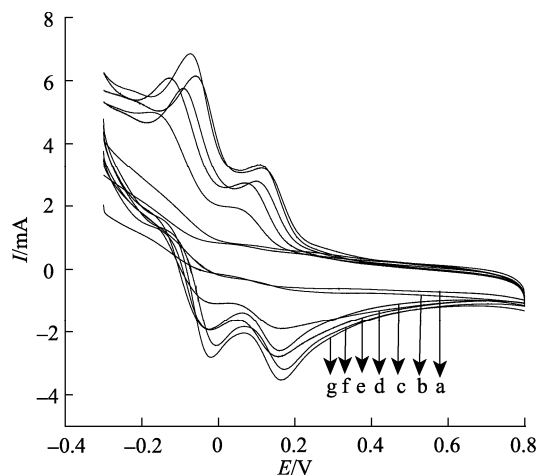


图 2 P_2W_{18} 在不同 pH 值条件下的循环伏安曲线

峰, 说明 P_2W_{18} 氧化还原性能明显, 具有良好的电化活性.

2.2.2 扫描速率对 P_2W_{18} 峰电流的影响 随着扫描速率增加, 峰电流增加, 且峰电流发生正移(见图 3). 由图 3 可知, 当扫描速率在 125~350 mV/s 之间变化时, 峰电流 I_p 与扫描速率呈线性关系: $I_p = -6E - 7v^{1/2} + 2E - 6$ ($R^2=0.996\ 5$), 说明 P_2W_{18} 在电极上的氧化还原过程受吸附控制.

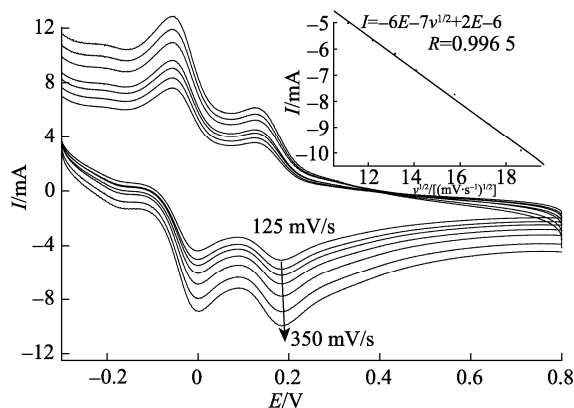


图 3 峰电流 I_p 与扫描速度 v 的关系

2.3 磷钨杂多酸光催化性能研究

2.3.1 P_2W_{18} 浓度对催化降解效率的影响 图 4 是甲基橙初始浓度为 10 mg/L、催化剂浓度改变时甲基橙降解随时间的变化关系. 由图 4 可知, 起初随着催化剂浓度的增加, 催化剂活性组分含量增多, 降解率提高, 当催化剂浓度增加到 1.5 g/L 时, 其降解效果最好. 进一步增加催化剂用量, 由于溶液的透光率

会相应降低, 光散射增强, 反而降低了催化降解率。

2.3.2 pH 值对 P_2W_{18} 催化降解效率的影响 图 5 是甲基橙初始浓度为 10 mg/L、催化剂浓度为 1.5 g/L 时, 在 4 种不同 pH 值条件下的光催化降解情况。由图 5 可知, 溶液的酸碱度对 P_2W_{18} 催化剂的光催化效果有较大的影响, 在 pH 值 < 2 的条件下, 光催化的降解性能可以达到最佳。

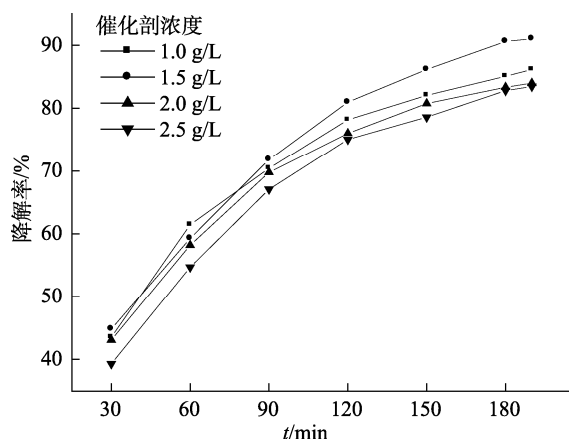


图 4 不同浓度催化剂对甲基橙降解效率的影响

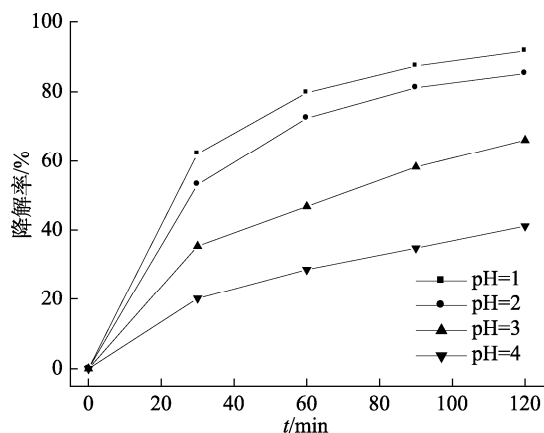
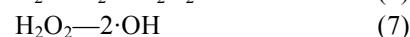
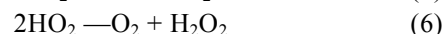
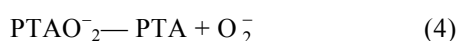
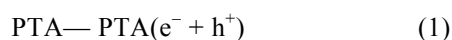


图 5 不同 pH 值对甲基橙降解效率的影响

2.3.3 磷钨杂多酸光催化降解机理的探讨 Dawson 结构磷钨酸在可见光范围内吸收比较少, 主要是因吸收紫外光而发生光催化作用。磷钨酸(PTA)的光催化降解机理^[8]可以近似表示为:



由(1)~(7)式可知, 在有氧存在的条件下, 水溶液中磷钨酸受紫外光照作用, 能产生具有强氧化性的自由基 $\cdot OH$ 和 $HO_2\cdot$, 因此使得磷钨杂多酸具有光催化的活性。

3 结论

(1)制备了 $H_6P_2W_{18}O_{62}\cdot 13H_2O$ 催化剂, 通过UV-Vis 方法确定其结构为Dawson结构型杂多酸。电化学方法测定结果表明, P_2W_{18} 具有很好的电化学活性。

(2) $H_6P_2W_{18}O_{62}\cdot 13H_2O$ 作为光催化剂, 能有效促进甲基橙降解。在紫外光照射下, 当催化剂浓度为 1.5 g/L、甲基橙浓度为 10 mg/L 时, 降解率可达 93.83%, 在环境保护特别是对工业污水处理方面具有一定的应用价值。

4 参考文献

- [1] 颜桂扬, 郑柳萍, 郑思宁, 等. 磷钨酸对甲基橙光催化降解的初步研究 [J]. 广州化学, 2004, 29(2): 14-18.
- [2] 张东翔, 徐航, 韩园园, 等. 复合 TiO_2 光催化氧化含黑索废水的试验研究 [J]. 北京理工大学学报, 2007, 27(3): 266-269.
- [3] 张浩, 张晓洁. 纳米 TiO_2 光催化技术在工业废水处理中的应用 [J]. 环境与健康, 2010, 27(11): 1027-1029.
- [4] Kozhevnikov I V. 精细化学品的合成: 多酸化合物及其催化 [M]. 唐培, 李祥高, 王世荣, 译. 北京: 化学工业出版社, 2005: 159-174.
- [5] 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.
- [6] Einaga H, Misono M. Photocatalysis of $H_3PW_{12}O_{40}$ for 4-chlorophenol decomposition in aqueous media [J]. Bull Chem Soc Jpn, 1996, 69: 3411-3435.
- [7] 王敏, 朱佐毅, 白爱民, 等. 磷钨酸借自然光催化甲基橙溶液降解脱色的研究 [J]. 化学试剂, 2006, 28(9): 515-517.
- [8] 晁俊, 聂涛, 纪明慧, 等. 缺位 Dawson 型 $K_{10}Na_2H_2P_2W_{16}O_{60}$ 光催化降解甲基橙溶液的研究 [J]. 安徽农业科学, 2010, 38(19): 10162-10163.
- [9] 陶春元, 曹小华, 柳润生, 等. Dawson 结构磷钨酸的制备、表征及催化绿色合成乙酸正丁酯工艺研究 [J]. 江西师范大学学报: 自然科学版, 2011, 35(5): 517-521.

The Study on Electrochemical Performance and Photocatalytic Activity of Phosphotungstic Acid with Dawson Structure

WENG Lu-yun¹, LIU Min-sheng^{1*}, CAO Xiao-hua², QIAN Zhu-jin¹, ZHU Zhi-yang¹

(1. College of Bio-Chemical and Environmental Engineering, Xiaozhuang University, Nanjing Jiangsu 211171, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Jiujiang University, Jiujiang Jiangxi 332005, China)

Abstract: Dawson structure phosphotungstic acid was prepared and characted by means of UV-Vis and electrochemical methods. The degradation of methyl orange under the irradiation of ultraviolet light was carried out as a probe reaction to study the photo catalytic ability of the catalyst. The results showed that the catalyst exhibited an excellent oxidation-reduction ability when $\text{pH} < 2$. Under the optimal condition, i.e. catalyst dosage 1.5 g/L, the initial concentration of methyl orange 10 mg/L, illumination time 120 min and $\text{pH} < 2$, the degradation rate of methyl orange was more than 93.83% .

Key words: $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$; electrochemical; methyl orange; photo catalytic degradation

(责任编辑: 刘显亮)

(上接第 179 页)

The Parabolic Type Fuzzy Binomial Tree Model with European Options Pricing

HU Hua, CHEN Qing-feng

(School of Mathematics and Computer Science, Ningxia University, Yinchuan Ningxia 750021, China)

Abstract: The binary tree option pricing model being subordinate to the parabolic type fuzzy variables is studied by credibility theory. The one period binary tree model options value expectations are got. The up factor of the one period binary tree European option pricing model as the triangular fuzzy variable is expanded. And the parabolic type fuzzy numbers can better capture stock price process uncertainty, which makes the model applicable scope wider.

Key words: fuzzy binomial tree mode; parabolic type fuzzy number; European options pricing

(责任编辑: 曾剑锋)