

# $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}/\text{TiO}_2$ 复合材料 光催化降解染料废水的研究

岳琳<sup>1</sup>, 张迎<sup>2</sup>, 蒋永丰<sup>2</sup>, 孙文会<sup>1</sup>, 李再兴<sup>1\*</sup>, 廉静<sup>1</sup>, 罗晓<sup>1</sup>

(1. 河北科技大学环境科学与工程学院, 河北省污染防治生物技术实验室, 河北石家庄 050018;

2. 河北科技大学建筑工程学院, 河北石家庄 050018)

**摘要:**利用生物模板法制备  $\text{TiO}_2$ , 将  $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}$  负载于  $\text{TiO}_2$  上, 制备具有多孔结构的  $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}/\text{TiO}_2$  复合材料。采用 XRD、DRS、SEM、TEM 和 XPS 等手段表征了  $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}/\text{TiO}_2$  的微观形貌和结构。采用 Tauc Plot 法计算  $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}/\text{TiO}_2$  的禁带宽度为 2.45 eV, 吸收波长达到 506 nm。通过可见光催化性能实验考察了  $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}$  和  $\text{TiO}_2$  的质量添加比对比 AR3R 降解效果的影响。结果表明, 当  $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}$  和  $\text{TiO}_2$  的质量比为 1:1 时对 AR3R 的降解效果较好, 可见光下反应 30 min, 降解率可达 100% 左右。自由基捕获实验结果表明, 降解过程中  $\text{h}^+$  和  $\cdot\text{OH}$  起主要的氧化作用,  $\cdot\text{O}_2^-$  起辅助作用。

**关键词:**多金属酸盐; 二氧化钛; 光催化; 染料废水

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)03-0152-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.03.033

## Study on application of $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}/\text{TiO}_2$ composites in photocatalytic degradation of dye-containing wastewater

YUE Lin<sup>1</sup>, ZHANG Ying<sup>2</sup>, JIANG Yong-feng<sup>2</sup>, SUN Wen-hui<sup>1</sup>, LI Zai-xing<sup>1\*</sup>, LIAN Jing<sup>1</sup>, LUO Xiao<sup>1</sup>

(1. Pollution Prevention Biotechnology Laboratory of Hebei Province, School of Environmental Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China;

2. School of Civil Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China)

**Abstract:**  $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}$  is loaded on  $\text{TiO}_2$  that is prepared through bio-template method, and the product  $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}/\text{TiO}_2$  composite with porous structure is obtained. The microstructure and morphology of the composite are characterized by XRD, DRS, SEM, TEM and XPS. Calculated by means of Tauc Plot method, the energy gap and absorption wavelength of  $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}/\text{TiO}_2$  are 2.45 eV and 506 nm, respectively. The effects of the dosage ratio of  $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}/\text{TiO}_2$ , initial pH and the solution concentration on the photocatalytic degradation of AR3R are investigated by the visible light photocatalytic performance experiments. The results show that the degradation efficiency of AR3R reaches the best over the composite that the mass ratio of  $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}$  and  $\text{TiO}_2$  is 1:1. The degradation rate of AR3R can reach around 100% after reacting for 30 min under visible light. It is demonstrated by free radical capture experiments that  $\text{h}^+$  and  $\cdot\text{OH}$  are the key active radicals while  $\cdot\text{O}_2^-$  plays a supplementary role during the photocatalytic degradation process.

**Key words:** polyoxometalates;  $\text{TiO}_2$ ; photocatalysis; dye-containing wastewater

随着印染工业的发展,染料废水的排放量显著增加,其中含有的大部分有机物质是“三致”(致癌、致畸和致突变)物质,对环境危害很大,成为全球环境污染的主要来源之一<sup>[1]</sup>。染料废水常用的处理方法有生物处理法、化学处理法、电化学絮凝法、膜过滤和物理吸附法<sup>[2]</sup>。化学法是目前处理染料废水较为成熟的方法,主要是利用氧化剂来氧化染料分子,使其发色基团的不饱和键断开,从而使显色基团失效<sup>[3]</sup>。

光催化氧化技术作为化学法中一种环境友好型的新技术,由于其处理效果稳定、操作简单、成本低廉、不易造成二次污染等优点而受到国内外学者的广泛关注<sup>[4]</sup>。 $\text{TiO}_2$  是目前研究最广泛的光催化剂材料,具有制造简单、成本低、无毒、高稳定性和良好的光反应性等特点<sup>[5]</sup>。由于  $\text{TiO}_2$  带隙宽度较大,在用纯  $\text{TiO}_2$  作光催化剂时仅在紫外光的照射下具有较好的响应。并且  $\text{TiO}_2$  光电子( $\text{e}^-$ )和空穴( $\text{h}^+$ )会快速的重组,缩短了  $\text{e}^-$  和  $\text{h}^+$  的作用时间,从而对光

收稿日期:2019-05-13;修回日期:2020-01-15

基金项目:天津市水质科学与技术重点实验室开放研究基金资助项目(TJKLAST-ZD-2016-02);河北省重点研发计划自筹项目(17273612)

作者简介:岳琳(1980-),女,博士,副教授,主要从事水污染控制工程方向的研究, yuelintj@126.com;李再兴(1972-),男,博士,教授,研究方向为水处理,通讯联系人, li\_zaixing@163.com。

催化效率造成了极大的影响,这在一定程度上阻碍了其在废水处理中的实际应用<sup>[6]</sup>。多金属氧酸盐(POMs)是一类基于最高氧化态V、Mo和W离子的金属-氧簇化合物,具有一定的尺寸、形状及许多特性,使其在催化、生物学、磁学、光学和医学中的应用受到广泛的关注<sup>[7]</sup>。POMs具有与半导体 $\text{TiO}_2$ 相似的性质,能够抑制 $\text{TiO}_2$ 中 $e^- - h^+$ 的复合<sup>[8]</sup>。但是POMs具有分离回收和重复使用困难,对反应体系pH要求较高、量子效率偏低等不足之处限制了其在实际中的应用。

笔者通过超声浸渍法将制备的一种新型的多金属氧酸盐 $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}$ 负载于用生物模板法制备的 $\text{TiO}_2$ 上,制备出了一种新型的具有较高光催化活性的多孔结构的 $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}/\text{TiO}_2$ 复合材料。与传统的电沉积相比具有操作简单、能耗较低的优点。同时利用XRD、DRS、SEM、TEM和XPS等手段表征了 $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}/\text{TiO}_2$ 的微观形貌和结构。以酸性大红3R(AR3R)为目标污染物,系统研究了 $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}/\text{TiO}_2$ 复合材料的光催化特性及影响因素。

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂及仪器

催化剂制备过程中所用的试剂主要包括:磷钨酸铵 $[(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ ,山东西亚化学工业有限公司生产;氯化亚锡 $(\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ ,天津市申泰化学试剂有限公司生产;钛酸丁酯 $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4]$ ,天津市永大化学试剂有限公司生产;酵母浸粉,北京奥博星生物技术有限公司生产;氢氟酸(HF),天津市大茂化学试剂厂生产;试验用水均为去离子水。

利用101-OAB型X射线衍射仪(XRD,日本东京司乐仪器有限公司生产,Cu靶 $K_\alpha$ 射线, $\lambda = 1.54184 \text{ nm}$ , $V = 60 \text{ kV}$ , $I = 300 \text{ mA}$ , $2\theta = 0.5 \sim 100^\circ$ )测试催化剂的晶型及组成;利用S4800扫描电子显微镜(SEM,日本东京司乐仪器有限公司生产)和JEM-2100透射电子显微镜(TEM,日本东京司乐仪器有限公司生产)测试其微观结构;利用紫外-可见漫反射仪(DRS, EVOLUTION 2200, 200~800 nm)分析其吸收波长以及禁带宽度;通过X-射线光电子能谱(XPS, Thermo Fisher ESCALAB 250Xi)分析其元素组成。

### 1.2 $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}/\text{TiO}_2$ 复合材料的制备与表征

$(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}$ 的制备:将一定质量比的

$(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 和 $\text{SnCl}_2$ 分别溶于20 mL的去离子水中超声溶解,将 $\text{SnCl}_2$ 溶液与 $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶液混合,超声20 min。调节混合液pH,60℃下水浴加热3.0 h。将加热后的溶液进行抽滤,40℃下烘干,得到的淡绿色粉末即为 $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}$ 。

$(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}/\text{TiO}_2$ 的制备: $\text{TiO}_2$ 的制备采用生物模板法<sup>[9]</sup>,将一定质量比的 $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}$ 和 $\text{TiO}_2$ 分别加入20 mL的去离子水中超声使其形成悬浊液。将 $\text{TiO}_2$ 悬浊液倒入 $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}$ 悬浊液中,混合超声30 min。调节悬浊液的pH,60℃下水浴加热3.0 h。最后将加热后的混合液进行抽滤,40℃下烘干,研磨即可得到粉末状的 $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}/\text{TiO}_2$ 复合材料。

### 1.3 $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}/\text{TiO}_2$ 复合材料的光催化活性

通过研究 $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}/\text{TiO}_2$ 在可见光下对模拟AR3R染料废水的降解效果考察其光催化活性。

光催化反应在光化学反应器(GEL-LAB500)中进行,光源为氙灯,外加紫外滤光片,波长输出范围400~780 nm。将一定量 $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}/\text{TiO}_2$ 复合材料分散于一定质量浓度的AR3R废水中,避光搅拌一定时间,使催化剂在反应体系中达到吸附-脱附平衡,备用。取30 mL该质量浓度的AR3R废水于石英玻璃管中,将吸附饱和后的 $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}/\text{TiO}_2$ 复合材料分散于上述溶液中进行光催化实验。光反应过程中,每隔一定时间取样,样品用0.45  $\mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤,过滤后的溶液用紫外/可见分光光度计在507 nm下测定AR3R的吸光度,反应前后吸光度的变化反应其浓度改变,用以表征催化剂的活性。AR3R的去除率的计算式为:

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

式中: $D$ 为AR3R的去除率; $A_0$ 为AR3R的初始吸光度; $A_t$ 为AR3R在 $t$ 时刻的吸光度。

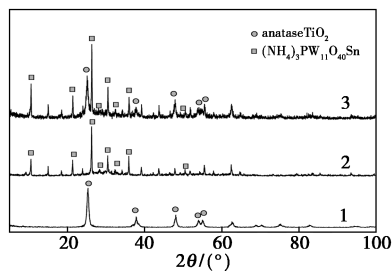
## 2 结果与讨论

### 2.1 复合材料的表征

#### 2.1.1 XRD 分析

制备的催化剂的XRD谱图如图1所示。由图1中谱线1可以看出,以酵母菌为生物模板所制备的 $\text{TiO}_2$ 在25.3、37.8、48.0、53.9°处出现锐钛矿的特征峰,未出现金红石和板钛矿相的峰,说明通过煅烧去除模板的过程中并未改变 $\text{TiO}_2$ 的晶型<sup>[10]</sup>。根据Scherrer公式计算 $\text{TiO}_2$ 的颗粒直径为19.3 nm。

由图 1 中谱线 2 可以看出,在 10.7、21.5、26.4、26.5、30.6、33.57、36.0° 和 51.37° 出现的是  $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}$  的特征峰。 $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}$  的合成过程中没有破坏 Keggin 结构,金属锡以  $\text{Sn}^{4+}$  的形式取代  $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  上的  $\text{W}^{6+}$  形成  $\text{Sn}-\text{O}^{[11]}$ 。由图 1 谱线 3 中可以看出,仍然出现了  $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}$  和  $\text{TiO}_2$  的特征峰,表明  $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}$  有效负载于  $\text{TiO}_2$  结构上。

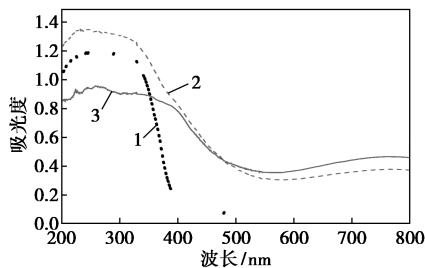


1— $\text{TiO}_2$ ; 2— $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}$ ; 3— $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}/\text{TiO}_2$

图 1 催化剂的 XRD 图谱

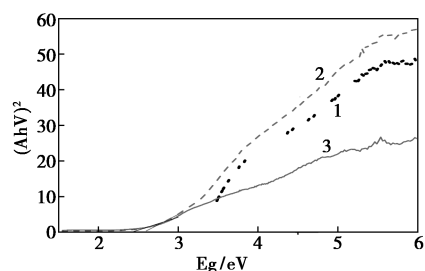
### 2.1.2 UV-Vis DRS 分析

$\text{TiO}_2$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}$  与  $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}/\text{TiO}_2$  的 UV-Vis DRS 图谱以及禁带宽度分析图分别如图 2 和图 3 所示。从图 2 中可以看出,与  $\text{TiO}_2$  和  $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}$  相比,  $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}/\text{TiO}_2$  复合材料的吸收带逐渐向可见光方向红移,一定程度上拓宽了催化剂的光响应范围。通过 Tauc Plot 法计算催化剂的禁带宽度。从图 3 中可以看出,  $\text{TiO}_2$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}/\text{TiO}_2$  的禁带宽度分别为 3.2、2.55 eV 和 2.45 eV,吸收波长分别为 387、486 nm 和 506 nm。实验结果表明,  $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}/\text{TiO}_2$  的吸收波范围比  $\text{TiO}_2$  和  $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}$  的吸收波范围大,有效光的吸收利用率也增加。这是因为,一方面制备的  $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}$  具有半导体特性,对可见光有较好的响应,纯  $\text{TiO}_2$  的光吸收主要来自电荷从  $\text{O} 2p$  轨道到  $\text{Ti}3d$  轨道的跃迁,  $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}$  和  $\text{TiO}_2$  两晶粒发生相互作用,在  $\text{Ti}3d$  和  $\text{W}5d$  轨道之间形



1— $\text{TiO}_2$ ; 2— $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}$ ; 3— $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}/\text{TiO}_2$

图 2 催化剂的 UV-Vis DRS 图



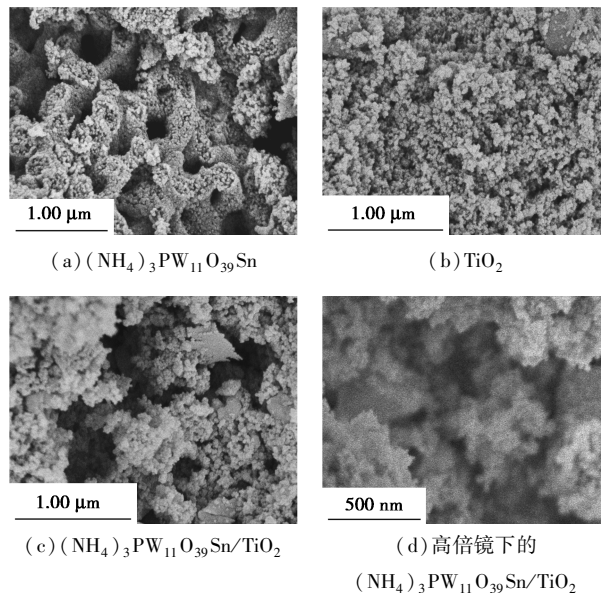
1— $\text{TiO}_2$ ; 2— $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}$ ; 3— $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}/\text{TiO}_2$

图 3 催化剂的禁带宽度分析图

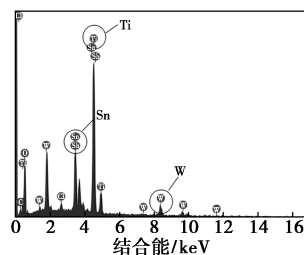
成新的杂化轨道,该轨道能级低于  $\text{Ti}3d$  的轨道能级,减小了离子激发所需的能量;另一方面,  $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}$  的掺杂使晶格发生畸变,产生了无序性,进而使得  $\text{TiO}_2$  导带和价带之间出现微带,形成了掺杂能级,从而使局部带隙能变小<sup>[5]</sup>。因此,使得  $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}/\text{TiO}_2$  在可见光下具有较好的光响应。

### 2.1.3 SEM 分析

为了进一步观察和分析催化剂的微观形貌,对所制备的样品进行 SEM 分析,结果如图 4 所示。由图 4(a)可以看出,  $\text{TiO}_2$  表面存在 3.0~4.0  $\mu\text{m}$  的大



(a)  $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}$  (b)  $\text{TiO}_2$   
(c)  $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}/\text{TiO}_2$  (d) 高倍镜下的  $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}/\text{TiO}_2$



(e)  $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}/\text{TiO}_2$  元素分析

图 4 催化剂的 SEM 和 EDX 谱图

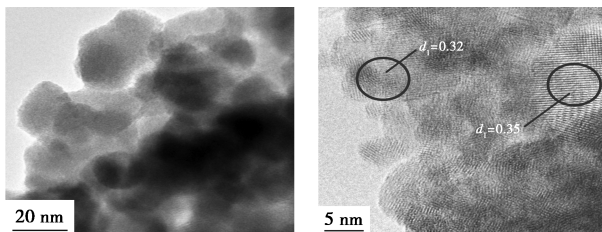
孔,壁厚1.0~1.5  $\mu\text{m}$ 。由图4(b)可以看出,颗粒分布均匀,且颗粒为纳米级。由图4(c)可以看出,大孔依然存在,孔径为3.0~4.0  $\mu\text{m}$ ,壁厚为2.0~3.0  $\mu\text{m}$ 。与  $\text{TiO}_2$  相比壁厚增加,这是由于  $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}$  嵌入  $\text{TiO}_2$  的多孔结构中,导致壁厚增加。由图4(d)中可以看出,  $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}$  不仅仅是嵌入  $\text{TiO}_2$  的表面,还嵌入了  $\text{TiO}_2$  的孔内结构中,表明  $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}$  和  $\text{TiO}_2$  结合的较好。由图4(e)可以看出,在图谱上同时出现 Ti、O、W、Sn 等元素。由  $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}/\text{TiO}_2$  面扫描的图谱可得 O、P、Ti、Sn 和 W 在  $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}/\text{TiO}_2$  上的分布情况。各元素所占原子百分比如表1所示。由表1中可以看出,Sn 与 W 的原子百分比接近 1:11,这与化学式结构一致。进一步证明了  $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}$  成功负载于与  $\text{TiO}_2$  上。

表1  $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}/\text{TiO}_2$  原子百分比分布表

元素	O	C	Cl	Ti	Sn	Sb	W
原子百分比/%	69.41	3.75	0.54	12.15	1.03	1.79	11.33

#### 2.1.4 TEM 分析

$(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}/\text{TiO}_2$  的微观结构及组成的 TEM 分析结果如图5所示。由图5(a)可以看出,  $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}/\text{TiO}_2$  颗粒分布较均匀,颗粒尺寸在 20 nm 左右。由图5(b)可以看出,在  $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}/\text{TiO}_2$  中,有晶格尺寸为 0.32 nm 和 0.35 nm 的晶体,分对应  $\text{SnO}_2$  与  $\text{TiO}_2$  的晶格尺寸。说明锡离子以  $\text{Sn}^{4+}$  形式与氧原子结合。而在  $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}/\text{TiO}_2$  的制备过程中没有破坏  $\text{TiO}_2$  的晶格结构。



(a) 低倍率

(b) 高倍率

$(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}/\text{TiO}_2$

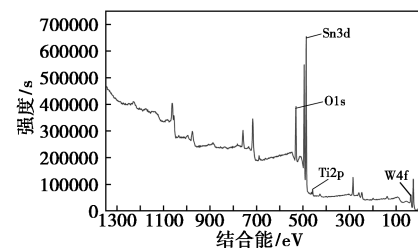
$(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}/\text{TiO}_2$

图5  $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}/\text{TiO}_2$  复合材料 TEM 谱图

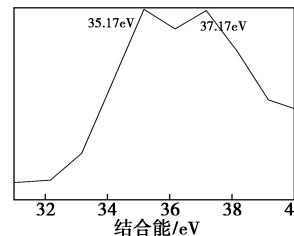
#### 2.1.5 X-射线能谱分析

$(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}/\text{TiO}_2$  复合物的 XPS 谱图如图6所示。由图6(a)可以看出,结合能区间是 0~1350 eV,能谱上出现了 W 4f、Sn 3d、O 1s、Ti 2p 的特征峰,表明样品中含 W、Sn、O、Ti 元素。将图中谱

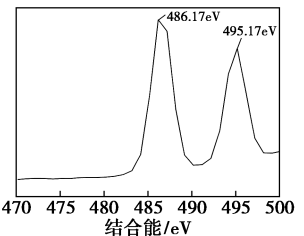
峰位置与标准结合能谱表进行对照,分析各元素价态。由图6(b)中可以看出,在 35.17 eV 和 37.17 eV 处出现 W4f 的特征峰,分别对应  $\text{W}4f_{7/2}$  和  $\text{W}4f_{5/2}$  的特征峰,来源于  $\text{W}^{6+}$ 。由图6(c)中可以看出,Sn3d 的 XPS 峰中出现 2 个结合能峰值,487.17 eV 和 495.17 eV 分别对应于  $\text{Sn}^{4+}3d_{5/2}$  和  $\text{Sn}^{4+}3d_{3/2}$  键, $\text{Sn}^{4+}$  取代后,Sn—O—W 桥中 O 的负电荷密度较大,有利于  $\text{O} \rightarrow \text{W}$  的荷移跃迁,既较低能量就能激发电子跃迁,产生光生载流子。由图6(d)可以看出,在 530.17 eV 处出现特征峰,来源于  $\text{O}^{2-}$ 。由图6(e)中可以看出,Ti2p 谱上显示 2 个结合能峰值 458.17 eV 和 464.17 eV,分别对应于  $\text{Ti}^{4+}2p_{3/2}$  和  $\text{Ti}^{4+}2p_{1/2}$ ,2 个峰间隔 6.0 eV,比纯  $\text{TiO}_2$  的 5.92 eV 高 0.08 eV,说明多金属氧酸盐进入  $\text{TiO}_2$  晶格后,引起 Ti 原子化学环境的改变。在体系中钛离子以  $\text{Ti}^{4+}$  的形式与氧原子结合形成 Ti—O。



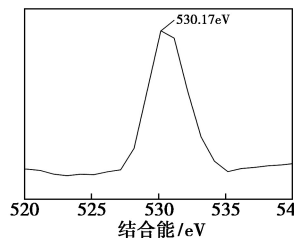
(a) 总谱图



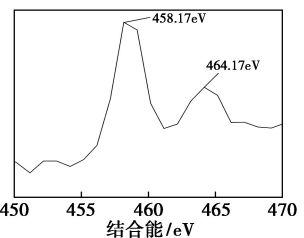
(b) W 4f 的谱图



(c) Sn 3d 的谱图



(d) O 1s 的谱图



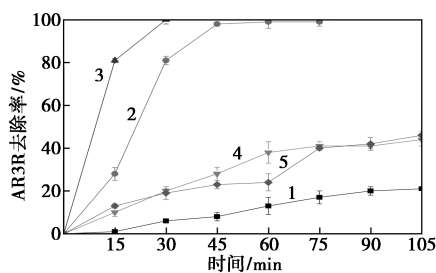
(e) Ti 2p 谱图

图6  $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}/\text{TiO}_2$  复合物 XPS 谱图

#### 2.2 $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}$ 和 $\text{TiO}_2$ 的质量比的影响

不同  $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}$  与  $\text{TiO}_2$  的质量比对  $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}/\text{TiO}_2$  在可见光下光催化降解 AR3R 的影响如图7所示。从图7中可以看出,在  $\text{TiO}_2$  中掺杂  $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}$  后,催化剂的光催化

活性增高。这是由于  $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$  从氧化态向还原态转化过程中可以为  $\text{TiO}_2$  提供电子捕获位点,抑制  $e^- - h^+$  的结合,有利于催化剂表面活性组分的生成。当  $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}$  与  $\text{TiO}_2$  质量比为 1:1 时,  $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}/\text{TiO}_2$  复合光催化剂对 AR3R 有最佳的去除效果,光反应 30 min 去除率达到 100%。但当  $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}$  质量比较高时,  $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}/\text{TiO}_2$  复合光催化剂的光催化活性下降。这是由于  $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}$  在  $\text{TiO}_2$  表面的负载达到饱和点后,继续加入  $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}$  不仅会堵塞  $\text{TiO}_2$  本身的孔道,降低染料分子与催化剂的接触面积和光的吸收利用率,而且过量的电子捕获位点会降低  $\text{TiO}_2$  有效电子数量,从而降低催化剂的光催化活性<sup>[12]</sup>。

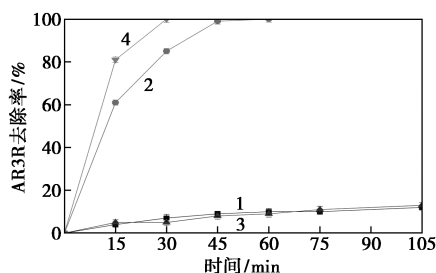


1— $\text{TiO}_2$ ; 2— $m[(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}] : m(\text{TiO}_2) = 2 : 1$ ;  
3— $m[(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}] : m(\text{TiO}_2) = 1 : 1$ ;  
4— $m[(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}] : m(\text{TiO}_2) = 1 : 2$ ;  
5— $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}$

图 7 催化组分质量添加比对光催化效果的影响

### 2.3 捕获剂实验和光催化机理分析

为确定  $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}/\text{TiO}_2$  光催化降解 AR3R 过程中的主要活性基团,在光催化实验中向溶液中分别添加了 0.1 mol/L 碘化钾、0.1 mol/L 异丁酯和 0.5 mL/L 异丙醇,分别作为  $h^+$  捕获剂(AO)、 $\cdot\text{O}_2^-$  捕获剂(TBA)和  $\cdot\text{OH}$  捕获剂(BQ);同时以未添加捕获剂作空白对照组,不同捕获剂对 AR3R 降解效果的影响如图 8 所示。由图 8 中可以



1—AO; 2—BQ; 3—TBA; 4—未加捕获剂

图 8 不同捕获剂对 AR3R 降解效果的影响

看出,未添加任何捕获剂时,AR3R 的去除效果最好,可见光反应 30 min,降解效果达到 100%;当添加碘化钾、异丁酯和异丙醇后,AR3R 降解受到了不同程度的抑制,30 min 降解率分别为 6.8%、85.3% 和 5.3%。结果表明,  $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}/\text{TiO}_2$  可见光催化降解 AR3R 的过程中  $h^+$  和  $\cdot\text{OH}$  是起主要作用的活性自由基,而  $\cdot\text{O}_2^-$  只起辅助作用。

基于捕获剂实验可以得到  $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}/\text{TiO}_2$  光催化剂的光催化降解机理,结果如图 9 所示。在可见光照射下,一方面光诱导电子从  $\text{TiO}_2$  的导带(CB)转移到  $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}$  的导带(CB),其中电子和  $\text{O}_2$  结合生成  $\cdot\text{O}_2^-$ ;另一方面  $h^+$  从  $\text{TiO}_2$  的价带(VB)转移到更高的  $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}$  的导带(CB), $h^+$  与吸附的羟基或表面吸附  $\text{H}_2\text{O}$  分子反应形成  $\cdot\text{OH}$ 。此外  $h^+$  自身具有氧化性,可以将有机物氧化<sup>[13]</sup>。因此,形成的活性物质  $\cdot\text{OH}$ 、 $h^+$  和  $\cdot\text{O}_2^-$  可以有效地将 AR3R 降解为中间体或最终产物。

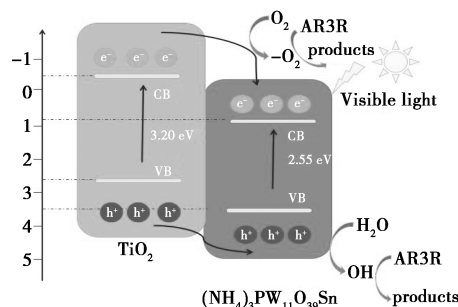


图 9  $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}/\text{TiO}_2$  光催化降解机理

### 3 结论

利用生物模板法制备了  $\text{TiO}_2$ ,将  $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}$  负载于  $\text{TiO}_2$  上,制备出具有多孔结构的  $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}/\text{TiO}_2$  复合材料。制备的  $\text{TiO}_2$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}$  和  $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}/\text{TiO}_2$  的禁带宽度分别为 3.2、2.55 eV 和 2.45 eV,吸收波长分别为 387、486 nm 和 506 nm。当  $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}$  和  $\text{TiO}_2$  的质量比为 1:1,  $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}/\text{TiO}_2$  投加量为 3.0 g/L 时具有最佳的降解效果。 $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}/\text{TiO}_2$  光催化降解 AR3R 过程中  $h^+$  和  $\cdot\text{OH}$  起主要的氧化作用,  $\cdot\text{O}_2^-$  起辅助作用。

### 参考文献

[1] Rott U, Minke R. Overview of wastewater treatment and recycling in the textile processing industry [J]. Water Science & Technology, 1999, 40(1): 137-144.

(下转第 161 页)

所示。

表2 200 min内水合物平均生成速率及储气百分比

实验条件	平均生成速率/ (mmol·min <sup>-1</sup> )		200 min 储气量 占比/%	
	THF	TBAB	THF	TBAB
2.0 MPa, 279.15 K	0.197	0.153	86.14	94.20
2.0 MPa, 282.15 K	0.143	0.025	76.20	46.75
1.8 MPa, 279.15 K	0.173	0.136	77.17	87.95
1.8 MPa, 282.15 K	0.043	0.012	53.25	44.37

由表2可知,2.0 MPa、279.15 K时,THF实验组平均反应速率最高,且在200 min左右即可达到最大储气量的86.14%,为所有水合物合成实验组中的最优方案。

### 3 结论

(1)介观尺度下,实验过程温度变化很小,只有略微上升;管线中压力在水合反应初期快速下降,随后趋于平缓;温度越低、压力越高,压力下降幅度越大;THF体系的压力下降幅度均大于TBAB体系。

(2)介观尺度能够有效地提高水合物储气量,最终储气量大小随初始压力的增大而增大,随初始温度的增大而降低,相同温度、压力下,THF体系储气量均多于TBAB体系;实验中水合物储气量最多达到45.826 mmol。

(3)介观尺度下,甲烷水合物合成速率得到显著提高;相同温度、压力下,THF对水合物成速率的

促进效果优于TBAB;最优实验组的压力为2.0 MPa、279.15 K、THF组。

### 参考文献

- [1] 宋海斌,江为为,张文生,等.天然气水合物的海洋地球物理研究进展[J].地球物理学进展,2002,17(2):224-229.
- [2] 孙志高,石磊,樊栓狮,等.气体水合物相平衡测定方法研究[J].石油与天然气化工,2001,(4):164-166,157.
- [3] 林微,陈光进.气体水合物分解动力学研究现状[J].过程工程学报,2004,4(1):69-74.
- [4] 李长俊,杨宇.天然气水合物形成条件预测及防止技术[J].管道技术与设备,2002,(1):8-10.
- [5] Yang M J, Liu W G, Song Y C, *et al.* Effects of additive mixture (THF/SDS) on the thermodynamic and kinetic properties of CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> hydrate in porous media[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(13): 4911-4918.
- [6] 吴强,张保勇.THF-SDS对矿井瓦斯水合分离影响研究[J].中国矿业大学学报,2010,39(4):484-489.
- [7] Sun Q, Guo X Q, Liu A X, *et al.* Experimental study on the separation of CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub> via hydrate formation in TBAB solution[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 50(4): 177-181.
- [8] 曾大龙,王传磊,唐建峰,等.水合物法气体分离添加剂研究进展[J].油气储运,2013,32(2):115-120.
- [9] Gholipour Zanjani N, Zarringhalam Moghaddam A, Nazari K, *et al.* Increasing the storage capacity and selectivity in the formation of natural gas hydrates using porous media[J]. Chemical Engineering & Technology, 2012, 35(11): 1973-1980.
- [10] Zhong D L, Sun D J, Lu Y Y, *et al.* Adsorption-hydrate hybrid process for methane separation from a CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> gas mixture using pulverized coal particles[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(40): 15738-15746.
- [11] Veluswamy H P, Prasad P S R, Linga P. Mechanism of methane hydrate formation in the presence of hollow silica[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2016, 33(7): 2050-2062. ■
- [12] Sun Zhixia, Zhao Mingliang, Li Fengyan, *et al.* Nanocomposite film of TiO<sub>2</sub> nanotube and polyoxometalate towards photocatalytic degradation of nitrobenzene[J]. Materials Research Bulletin, 2014, 60: 524-529.
- [13] 孙文会,岳琳,段二红,等.酵母菌生物模板法制备TiO<sub>2</sub>[J].实验技术与管理,2017,34(3):68-72.
- [14] 王婷,严孝清,赵士舜,等.三维有序介孔/大孔TiO<sub>2</sub>微球的制备、表征及光催化性能[J].分子催化,2014,28(4):359-366.
- [15] Ji Y, Shen L, Wang A, *et al.* Electrocatalytic performance of carbon supported Pd catalyst modified with Keggin type of Sn-substituted polyoxometalate for formic acid oxidation[J]. Journal of Power Sources, 2014, 260: 82-88.
- [16] Mahmoodi N M, Rezvani M A, Oveisi M, *et al.* Immobilized polyoxometalate onto the modified magnetic nanoparticle as a photocatalyst for dye degradation[J]. Materials Research Bulletin, 2016, 84: 422-428.
- [17] Wang Q, Liu E, Zhang C, *et al.* Synthesis of Cs<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite with highly enhanced photocatalytic activity under visible-light irradiation[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2018, 516(15): 304-311. ■

(上接第156页)

- [2] Jung K W, Choi B H, Dao C M, *et al.* Aluminum carboxylate-based metal organic frameworks for effective adsorption of anionic azo dyes from aqueous media[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2018, 59: 149-159.
- [3] 陈文华,李刚,许方程,等.染料废水污染现状及处理方法研究进展[J].浙江农业科学,2014,1(2):1-5.
- [4] Ying X, Mo Y, Jing T, *et al.* The synergistic effect of graphitic N and pyrrolic N for the enhanced photocatalytic performance of nitrogen-doped graphene/TiO<sub>2</sub> nanocomposites[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2016, 181: 810-817.
- [5] 尚海茹,冯长根,孙良,等.复合催化剂H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/TiO<sub>2</sub>的制备及其光催化降解TNT研究[J].安全与环境学报,2016,16(4):288-292.
- [6] Huo Y, Chen X, Zhang J, *et al.* Ordered macroporous Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> film coated on a rotating disk with enhanced photocatalytic activity under visible irradiation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 148-149: 550-556.
- [7] Pope M T, Miller A. Polyoxometalate chemistry: An old field with new dimensions in several disciplines[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2010, 30(1): 34-48.