

• 研究通讯 •

可见光照射下 $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ /Resin 光催化剂活化 H_2O_2 降解染料的研究

雷鹏翔 陈春城 马万红 赵进才*

(中国科学院化学研究所光化学实验室 北京 100080)

摘要 将杂多酸($\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$)负载到阴离子交换树脂上, 得到 $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ /Resin (SWR) 固相光催化剂, 在可见光的照射下, 可以有效地活化 H_2O_2 降解染料. 以罗丹明 B (Rhodamine B, RhB) 为模型化合物, 研究了不同条件下 RhB 的降解动力学, 以及降解过程中其 UV-vis 光谱及体系的总有机碳(Total Organic Carbon, TOC)变化情况, 结果表明 RhB 的共轭芳环结构被破坏, 矿化率为 24.2%. 其它染料如孔雀绿(Malachite Green, MG)和吖啶橙(Acridine Orange, AO)等也可以被降解和矿化. 催化剂的循环实验表明 SWR 固相光催化剂易于分离, 并且具有良好的稳定性, 可以重复利用.

关键词 杂多酸; 树脂; 光催化剂; 降解; 总有机碳; 矿化

Degradation of Dyes by Photocatalyst $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ /Resin with H_2O_2 under Visible Light Irradiation

LEI, Peng-Xiang CHEN, Chun-Cheng MA, Wan-Hong ZHAO, Jin-Cai*

(Key Laboratory of Photochemistry, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract A heterogeneous polyoxometalate photocatalyst, $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ /Resin (SWR), was obtained by loading $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ on an anionic exchange resin and used to activate H_2O_2 for the efficient degradation of dyes under visible light irradiation. Rhodamine B (RhB) was employed as a model compound for the kinetic study in the photoreaction. The variations of the UV-vis spectra of RhB and the total organic carbon changes of the system indicated that the aromatic structure of RhB dye was decomposed, with a mineralization content of 24.2%. Similarly, dyes such as malachite green and acridine orange could also be degraded and mineralized. The recycle experiment suggested the excellent stability and reusability of the heterogeneous SWR photocatalyst.

Keywords polyoxometalate; resin; photocatalyst; degradation; total organic carbon; mineralization

染料是一类难以降解的有机污染物, 是我国主要的环境污染源之一. 近年来, 杂多酸由于其特殊的氧化还原及光化学性质, 在环境光化学领域引起了广泛的关注. 在紫外光的作用下, 杂多酸表现出类似半导体光催化剂的特性, 可以活化分子氧催化降解氯酚、氯代苯和阿特拉金等有毒有机污染物^[1-3]. 为了将杂多酸的光催化反应范围拓展到可见光区, 我们^[4,5]最近报道了在可见光照射下, 一种杂多酸($\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$)在均相水溶液中, 活化分子氧, 光催化氧化染料罗丹明 B (Rhodamine B,

RhB)的反应. 结果发现, 该反应可以导致 RhB 共轭芳环上的脱乙基反应, 但不能破坏其芳环结构, 也不能使之发生矿化. 本文将 $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ 负载到阴离子交换树脂上, 制备一种固相光催化剂 $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ /Resin (SWR), 以 RhB 为模型化合物, 研究在可见光照射下, 这种催化剂活化 H_2O_2 降解染料污染物的性质. 与 $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ 均相体系中活化分子氧的反应不同, 这种负载型杂多酸催化剂不仅可以破坏 RhB 染料的共轭芳环结构, 使 RhB 发生矿化, 还克服了均相体系中杂多酸难以回收的缺点, 使催化剂

* E-mail: jczhao@iccas.ac.cn; Fax: 86-10-82616495.

Received March 8, 2005; revised April 13, 2005; accepted May 24, 2005.

973 计划(No. 2003CB415006)和国家自然科学基金(Nos. 50221001, 50436040 and 20407016)资助项目.

可以重复利用.

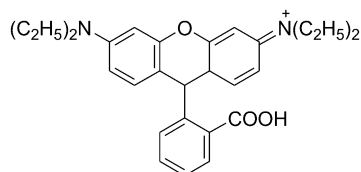
1 实验

1.1 催化剂的制备

将 D201 型(南开大学化工厂)阴离子交换树脂依次用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 和 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液浸泡 3 h 后, 用去离子水洗至中性, 真空干燥, 然后磨碎过筛(400 目), 沉降法除去细末. 取 100 mg 处理过的树脂, 加入 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ 溶液 55 mL, 磁力搅拌 10 h, 让杂多酸与树脂上的功能基团充分作用, 然后离心分离出固体颗粒, 水洗, 真空干燥, 即得到 $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}/\text{Resin}$ (SWR) 催化剂. 饱和负载量为每克树脂 $5.1 \times 10^{-4} \text{ mol SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$.

1.2 染料的降解实验过程

在 Pyrex 玻璃容器中, 加入 50 mL 反应液, 其中 RhB (分子结构见下), MG 或 AO 的浓度为 $2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, H_2O_2 浓度为 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 用 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HClO_4 溶液调至 $\text{pH}=2.50$, 再加入 3 mg 负载型光催化剂 SWR, 避光磁力搅拌 30 min, 使染料与催化剂达到吸附平衡, 然后在持续搅拌下, 用 450 nm 以上的可见光照射. 溶液中的 RhB, MG 或 AO 的浓度用 UV-vis 分光光度计(Perkin Elmer, Lambda bio 20)检测, H_2O_2 浓度的检测采用文献[6]的方法. 在降解过程中, 体系中总有机碳(Total Organic Carbon, TOC)的变化用 Tekmar Dohrmann 的 Apollo 9000 分析仪检测. 光催化剂的循环实验是在染料完全降解后, 将催化剂离心分离, 充分水洗, 真空干燥, 然后在与上一次实验相同条件下重新用来进行染料的降解.



2 结果与讨论

2.1 染料的可见光降解

以 RhB 为模型化合物, 研究了可见光下 SWR 活化 H_2O_2 降解染料污染物的特性. 图 1 给出了在不同条件下 RhB 的降解动力学数据. 从曲线 b 可以看出, 在空白树脂与 H_2O_2 体系中, 可见光照射下, RhB 的浓度几乎没有发生变化, 表明空白树脂不能活化 H_2O_2 使 RhB 发生降解. 在 SWR 与 H_2O_2 体系中, 暗反应时(曲线 a), RhB 也几乎不发生降解; 而在可见光照射下(曲线 d), RhB 被迅

速降解. 在没有 H_2O_2 存在时(曲线 c), 可见光照射下, SWR 也可以缓慢地活化水中溶解的 O_2 与 RhB 反应, 与我们^[4,5]最近报道的 $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ 在均相水溶液中可见光照射下活化 O_2 降解 RhB 的反应基本相同, 由于只能导致芳环上逐步脱乙基的反应, 而共轭的芳环结构仍然保持完整, 反应溶液的最大吸收峰位置从 553 nm 蓝移至 498 nm, 即使延长光照时间也不能使生成的脱乙基产物进一步分解. 图 1 中的插图记录了在曲线 d 的反应条件下, RhB 溶液的 UV-vis 光谱变化情况. 从插图中可以看出, 随着反应的进行, RhB 的吸光度值迅速减小, 其特征吸收峰(553 nm)发生轻微的蓝移. 这一现象表明, 在 SWR 和 H_2O_2 的异相光催化体系中, 降解反应使 RhB 分子中的共轭芳环结构受到破坏(见下面的 TOC 数据), 同时伴随有轻微的芳环上脱乙基的过程.

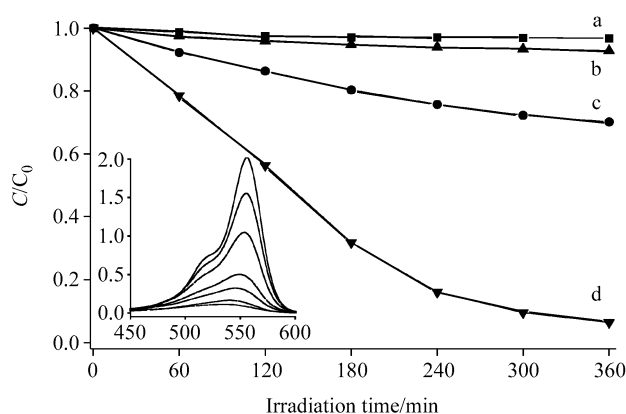


图 1 RhB 在不同体系中的降解动力学

(a) SWR, H_2O_2 , 暗反应; (b) D201 树脂, H_2O_2 , 可见光; (c) SWR, O_2 , 可见光; (d) SWR, H_2O_2 , 可见光. 插图: c 体系中 RhB 的 UV-vis 光谱变化

Figure 1 Degradation kinetics of RhB in various systems

(a) SWR, H_2O_2 , in the dark; (b) D201 resin, H_2O_2 , visible light; (c) SWR, O_2 , visible light; (d) SWR, H_2O_2 , visible light. Inset: UV-vis spectra variations of RhB in system c.

在 SWR 和 H_2O_2 的异相体系中, 在可见光的照射下, 其它染料如 MG 和 AO 也可以被有效地降解, 其动力学数据未在图 1 中给出. 在这个反应体系中, 我们检测了 H_2O_2 的利用情况. 在可见光照射下, 没有染料(RhB, MG 或 AO)存在时, 只有少量的 H_2O_2 与 SWR 发生作用, 其浓度稍有降低, 然后保持不变; 加入染料后, H_2O_2 的浓度随着反应的进行不断降低; 在染料完全降解后, H_2O_2 浓度又保持恒定. 这一现象说明 H_2O_2 的消耗与染料的降解具有同步性, 与传统的 Fenton 体系相比^[7], SWR 催化剂显示了很高的 H_2O_2 利用效率.

2.2 降解过程中染料的 TOC 变化

在降解反应中, 体系的 TOC 变化是反映有机反应物是否发生矿化及矿化程度的重要指标. 图 2 给出了 RhB 在光催化降解反应过程中的 TOC 变化情况. 从图 2

中可以看出, RhB 溶液的 TOC 值随着反应的进行逐渐降低. 在反应的初始阶段, TOC 降低的趋势最快; 随着反应的进行, 体系中 RhB 的浓度变小, TOC 的变化也趋于平缓; 在光照 360 min 以后, RhB 的矿化率达到 24.2%. 我们^[5]最近报道了在 $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ 和 O_2 的均相体系中, 由于只发生了脱乙基的反应, RhB 的 TOC 值只有轻微的变化(<6.3%); 而在 SWR 和 H_2O_2 的异相体系中, RhB 发生了矿化. 在 MG 与 AO 的降解过程中, TOC 的变化也出现了类似的趋势, 矿化率分别达到 30.5% 和 27.3%. 与染料在 TiO_2 或 $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ 均相体系中可见光活化 O_2 光催化降解的机理相类似^[5], 本体系的反应也涉及到由染料分子吸收可见光, 然后与 SWR 及 H_2O_2 作用的复杂的反应机理. 在光催化反应过程中, 染料降解产物的结构和分布, 以及详细的反应机理都需要进一步的研究.

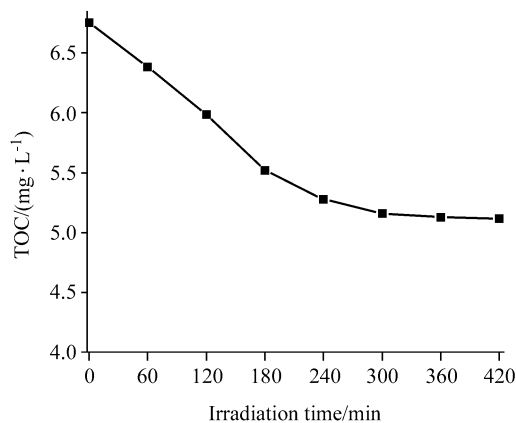


图2 RhB 降解过程中的 TOC 变化

Figure 2 TOC changes of RhB in degradation

2.3 催化剂的循环利用

由于杂多酸极易溶于水, 在均相体系中难以回收利用, 人们尝试将杂多酸负载到固体材料的表面^[8,9], 或用尺寸较大的阳离子^[10]与杂多酸作用, 合成固相光催化剂, 使杂多酸可以回收利用. 为了检测 SWR 固相光催化剂的稳定性, 我们做了 RhB 降解过程中催化剂的循环实验. 如图 3 所示, 在 7 次循环试验中, RhB 的降解速率没有明显的变化, 表明 SWR 催化剂在循环使用过程中,

催化活性几乎没有降低, 具有良好的稳定性, 并且易于分离, 可以重复利用.

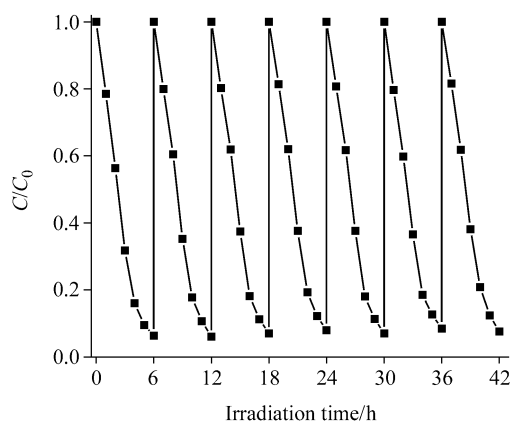


图3 RhB 光降解过程中催化剂的循环利用

Figure 3 Recycle of catalyst in photodegradation of RhB

References

- Androulaki, E.; Hiskia, A.; Dimotikali, D.; Minero, C.; Calza, P.; Pelizzetti, E.; Papaconstantinou, E. *Environ. Sci. Technol.* **2000**, *34*, 2024.
- Ozer, R. R.; Ferry, J. L. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 4336.
- Hiskia, A.; Ecke, M.; Troupis, A.; Kokorakis, A.; Hennig, H.; Papaconstantinou, E. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, 2358.
- Chen, C.-C.; Li, J.-Y.; Zhao, W.; Zhao, J.-C.; Wan, L.-J.; Xu, Y.-M. *Sci. Chin., Ser. B* **2003**, *46*, 576.
- Chen, C.-C.; Zhao, W.; Lei, P.-X.; Zhao, J.-C.; Serpone, N. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1956.
- Bader, H.; Sturzenegger, V.; Hoigne, J. *Water Res.* **1988**, *22*, 1109.
- Chen, F.; Ma, W.-H.; He, J.-J.; Zhao, J.-C. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 9485.
- Izumi, Y.; Urabe, K. *Chem. Lett.* **1981**, 663.
- Yue, B.; Zhou, Y.; Xu, J.-Y.; Wu, Z.-Z.; Zhang, X.; Zou, Y.-F.; Jin, S.-L. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 1325.
- Vasylyev, M. V.; Neumann, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 884.

(A0503087 ZHAO, C. H.; FAN, Y. Y.)