

PW₁₁O₃₉Co(II)(H₂O)⁵⁻的均相及异相体系可见光催化性能研究

华英杰 徐孝南 邹晓梅 韩雷云 吴 萌 王崇太*

(海南师范大学化学与化工学院,海口 571158)

摘要:以模型污染物罗丹明 B(RhB)的光降解为探针,评估了 Keggin 型钴取代杂多阴离子 PW₁₁O₃₉Co(II)(H₂O)⁵⁻(PW₁₁Co)及其异相体系 PW₁₁Co/D301R 的可见光催化活性,提出了光催化反应的机理,同时考察了催化剂用量、溶液酸度以及溶液中 PW₁₁Co 和 RhB 的相互作用对 RhB 可见光催化降解速率的影响。实验结果表明,PW₁₁Co 均相体系及其异相体系 PW₁₁Co/D301R 对 RhB 的可见光降解均有较高的光催化活性,但 PW₁₁Co/D301R 的光催化活性更高。导致 RhB 降解的主要是羟基自由基。与 PW₁₁Co 均相体系相比,在 PW₁₁Co/D301R 异相体系中由于 PW₁₁Co 与 RhB 的配位作用大为减弱,同时 D301R 对 RhB 具有富集作用,因而大大提高了 RhB 的光催化降解速率。

关键词: Keggin 型钴取代杂多阴离子;可见光催化剂;罗丹明 B 降解;D301R 阴离子交换树脂

中图分类号:O643.3

文献标识码:A

文章编号:1001-4861(2014)08-1895-09

DOI:10.11862/CJIC.2014.250

A Study on the Visible Photocatalytic Property of PW₁₁O₃₉Co(II)(H₂O)⁵⁻ in Homogeneous and Heterogeneous Systems

HUA Ying-Jie XU Xiao-Nan ZOU Xiao-Mei HAN Lei-Yun WU Meng WANG Chong-Tai*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hainan Normal University, Haikou 571158, China)

Abstract: The visible photocatalytic activity of the Keggin-type cobalt-substituted heteropolyanion PW₁₁O₃₉Co(II)(H₂O)⁵⁻(PW₁₁Co) and its heterogeneous system PW₁₁Co/D301R was evaluated through the photodegradation of the dye pollutant rhodamine B (RhB) as a probe. A photocatalysis mechanism was suggested and the influences of the catalyst amount, the solution acidity as well as the interaction between PW₁₁Co and RhB were also examined. The experimental results showed that both of the homogeneous system PW₁₁Co and the heterogeneous system PW₁₁Co/D301R have a high photocatalytic activity for the visible photodegradation of RhB, but the photocatalytic activity of PW₁₁Co/D301R is higher than that of PW₁₁Co, for example, with other identical conditions it took 90 min for a complete degradation of RhB with a concentration of 10 μmmol·L⁻¹ for the former, but 50 min for the latter. The mineralization percentage of RhB at 120 min during degradation is 34% for the former, but 48% for the latter. The hydroxyl radicals are considered to be responsible for the RhB degradation. Compared to the homogeneous system, the photocatalytic degradation rate of RhB is obviously enhanced in the heterogeneous system due to the weakened complexation of PW₁₁Co with RhB and the enrichment of D301R towards RhB.

Key words: Keggin-type Cobalt-substituted heteropolyanion; visible photocatalyst; rhodamine B degradation;

D301R anionic exchange resin

收稿日期:2014-01-16。收修改稿日期:2014-03-25。

国家自然科学基金(No.21161007)、海南省国际科技合作项目(No.2012-GH004;KJHZ2014-08)、海南省应用技术研究与开发专项(No.ZDXM20130088;ZDXM2014099)和海南省大学生创新训练项目(No.2013116580)资助项目。

*通讯联系人。E-mail:wct581@sina.com

0 引言

染料、纺织、造纸、塑料、化妆品、食品、印刷和医药等许多工业的生产过程产生大量含染料有色废水,据估计,因这些工业废水的排放造成流失到环境中的染料约占全球染料总产量的1%~20%,并造成严重的环境污染^[1]。在染料污染物中,含氮染料降解困难、毒性大、容易诱发病变和致癌,严重威胁着生态环境和人类健康^[2]。因此,发展低成本和高效的水处理技术以去除水体中这类污染物成为水污染控制领域迫切需要解决的问题。在各种水处理技术中,光催化氧化法因潜在着利用太阳能、成本低等优势是最具发展和应用前景的高级氧化技术^[3]。

光催化水处理技术的关键是光催化剂。近年来,杂多酸(盐)光催化降解有机污染物的研究备受关注,例如用 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ 、 $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{5-}$ 、 $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{7-}$ 和 $\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$ 作为光催化剂光催化降解有机物的研究已见报道^[4-11]。但这些光催化剂在可见光区没有吸收,因此,它们的光催化活性主要在紫外光区,而在可见光下的光催化活性需要依靠降解染料的光敏化作用,通常降解效率低,反应时间长,要使有机污染物完全降解还需加入 H_2O_2 等。例如赵进才等^[10]研究了在 500 W 可见光照射下, $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ 均相体系在酸性溶液中对罗丹明 B(RhB)的可见光催化降解作用,结果表明, RhB 只是发生侧链的去乙基化作用,其共轭发色环并没有开环降解。将 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 负载于 D201R 树脂制成异相体系,在外加 H_2O_2 和可见光照射下降解 RhB, RhB 完全降解需要 240 min,降解的速率比较慢^[11]。

在前期研究中,我们发现 Keggin 型过渡金属取代的杂多阴离子如 $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Cr}(\text{III})(\text{H}_2\text{O})^{4-}$ (PW_{11}Cr)、 $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Cu}(\text{II})(\text{H}_2\text{O})^{5-}$ (PW_{11}Cu)、 $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{III})(\text{H}_2\text{O})^{4-}$ (PW_{11}Fe) 等与上述杂多酸(盐)不同,它们不仅在紫外光区有光催化活性^[12-13],而且由于过渡金属的引入使它们在可见光区也有显著的光催化活性,可以迅速降解有机染料^[14-17],同时不需要外加其他的氧化剂如 H_2O_2 等,特别是通过改变取代的过渡金属离子可以调节催化剂的可见光吸收波长,例如当取代的过渡金属离子为 $\text{Co}(\text{II})$ 、 $\text{Cr}(\text{III})$ 、 $\text{Cu}(\text{II})$ 和 $\text{Fe}(\text{III})$ 时,催化剂分别呈不同的颜色如 PW_{11}Co 呈紫红色, PW_{11}Cr 呈绿色, PW_{11}Cu 呈蓝色, PW_{11}Fe 呈黄色。此外,弱碱性阴离子交换树脂 D301R 对 PW_{11}Fe 、

PW_{11}Cr 等弱酸离子具有很好的吸附作用,不仅吸附快,而且吸附后不易脱附,十分稳定^[18-19]。因此,为了系统地研究 Keggin 型过渡金属取代杂多阴离子的可见光催化性能,本文以 RhB 为模型污染物, PW_{11}Co 及其异相体系 $\text{PW}_{11}\text{Co}/\text{D301R}$ 为可见光催化剂,比较研究 PW_{11}Co 和 $\text{PW}_{11}\text{Co}/\text{D301R}$ 的可见光催化活性,为 Keggin 型过渡金属取代杂多阴离子作为可见光催化剂的应用提供系统的实验基础。

1 实验部分

1.1 试剂

钨酸钠(北京化工厂),磷酸氢二钠(天津市化学试剂一厂),硝酸钴、丙酮、硫酸氢钠和罗丹明 B(广州化学试剂厂),混合磷酸盐($\text{pH}=6.86$)购自上海雷磁创益仪器仪表有限公司,以上试剂均为分析纯。D301R 弱碱性阴离子交换树脂购自天津南开大学,使用前用二次蒸馏水洗净,并于 373 K 下干燥 24 h。Keggin 型钴取代杂多酸盐 $\text{Na}_5\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{II})$ 按参考文献^[19]的方法合成,并经红外光谱、紫外光谱和循环伏安表征。负载型催化剂 $\text{PW}_{11}\text{Co}/\text{D301R}$ 按下列步骤制备:将 1 g D301R 树脂放入 500 mL 0.35 mmol·L⁻¹ $\text{Na}_5\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{II})(\text{H}_2\text{O})$ 溶液中进行磁搅拌吸附 24 h,过滤并用无离子水反复洗涤,在 100 °C 下烘干并按照参考文献^[20-21]进行表征。催化剂的负载量通过测定溶液吸光度的变化进行计算,为 0.41 g·g⁻¹。

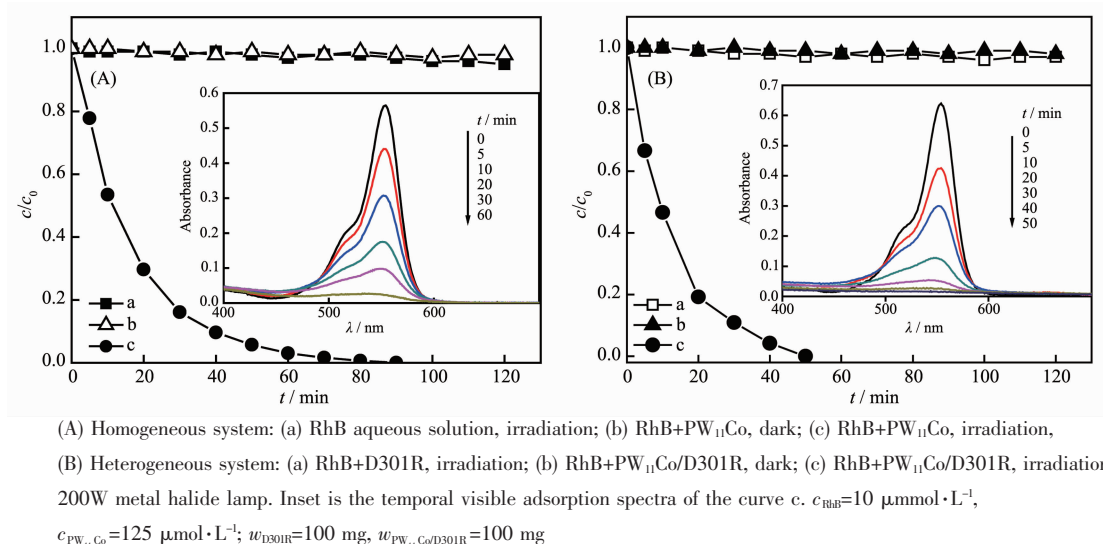
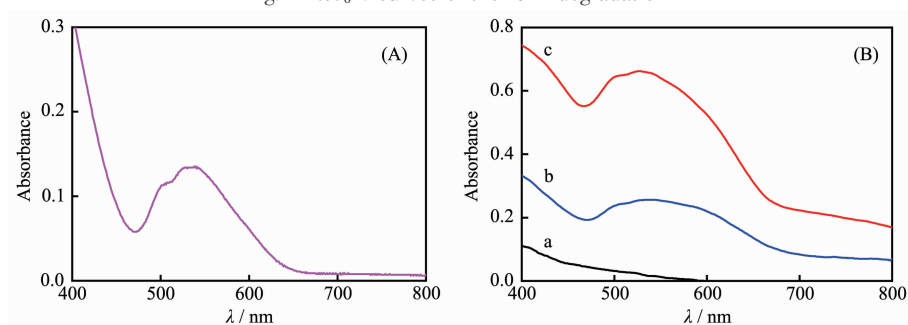
1.2 实验仪器与方法

RhB 的光催化降解实验在光化学反应仪(XPA 系列,南京胥江机电厂)中进行,反应光源为金卤灯($\lambda > 420$ nm)并用滤光片滤除紫外光。RhB 的浓度用紫外-可见分光光度计(TU-1901)进行分析。总有机碳(TOC)测量在 TOC 分析仪($\text{TOC-V}_{\text{CPH}}$, SHIMADZU)上完成。异相光催化降解实验前,体系在暗处磁搅拌 30 min 以达到吸附-脱附平衡。荧光光谱测定在岛津荧光光谱仪(RF-5301PC,日本)上进行(激发波长 352 nm,发射波长 579 nm)。上述实验除非指明,实验温度为室温,实验用水为无离子水。不同 pH 值的溶液用稀 NaOH 溶液和 0.1 mol·L⁻¹ NaHSO₄ 溶液在酸度计上进行调节。

2 结果和讨论

2.1 PW_{11}Co 和 $\text{PW}_{11}\text{Co}/\text{D301R}$ 对 RhB 可见光降解的光催化作用

图 1A 显示了 PW_{11}Co 均相体系在不同反应条

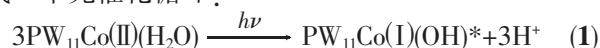
图 1 RhB 降解的 $c/c_0 \sim t$ 曲线Fig.1 $c/c_0 \sim t$ curves of the RhB degradation图 2 (A) PW_{11}Co 水溶液的可见吸收光谱; (B) 固体可见漫反射吸收光谱Fig.2 (A) Visible spectrum of the PW_{11}Co aqueous solution; (B) Visible diffuse reflection spectra of (a) D301R; (b) $\text{PW}_{11}\text{Co/D301R}$; (c) PW_{11}Co

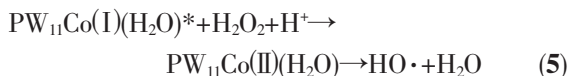
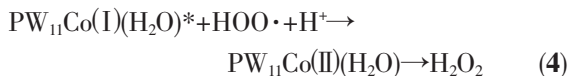
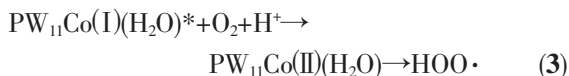
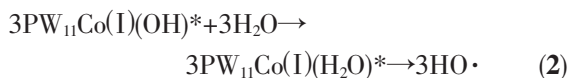
件下 RhB 降解的动力学曲线。由图可见, RhB 水溶液在可见光下照射 120 min, RhB 的浓度几乎没有变化(曲线 a), 表明 RhB 对可见光具有耐受性。然而, 当 RhB 溶液中加入 PW_{11}Co 后, 在可见光照射下 RhB 的浓度迅速下降(曲线 c), 至 90 min 时 RhB 的相对浓度 c/c_0 为零, 表明 RhB 的降解率达到了 100%。同样的溶液若没有光照, 即使在暗处放置 120 min 也观察不到 RhB 的浓度发生变化(曲线 b)。显然, PW_{11}Co 在可见光下对 RhB 的光降解产生了明显的催化作用。

将 PW_{11}Co 通过离子交换作用吸附到阴离子交换树脂 D301R 表面制成的异相体系 $\text{PW}_{11}\text{Co/D301R}$, 其在相同条件下对 RhB 的可见光催化降解情况如图 1B 所示。为了说明 $\text{PW}_{11}\text{Co/D301R}$ 的光催化作用同样进行了 D301R+RhB+光照 (曲线 a) 和 $\text{PW}_{11}\text{Co/D301R+RhB+暗处}$ (曲线 b) 的对比实验。结果表明, $\text{PW}_{11}\text{Co/D301R}$ 的光催化活性更高, 仅 50

min, RhB 的降解率即达到了 100%(曲线 c)。

为了更好地理解 PW_{11}Co 的光催化过程, 我们分别测定了 PW_{11}Co 和 $\text{PW}_{11}\text{Co/D301R}$ 的可见吸收光谱, 结果表明, PW_{11}Co 在可见光范围内有 2 个较强的吸收带, 中心位于 400 和 534 nm 处(图 2A)。负载于 D301R 树脂后, 这 2 个吸收带仍然保持 (图 2B)。根据 PW_{11}Co 的可见吸收光谱, 我们认为 PW_{11}Co 的可见光催化作用归因于其最高占有分子轨道 $\text{HOMO}(\text{O}_d)$ (主要由端氧 $(\text{O}_d)_p$ 轨道贡献) 上的电子受光子激发跃迁至 $d_{\text{Co(II)}}$ 轨道, 即发生 $\text{O}_d \rightarrow \text{Co}$ 荷移跃迁, 使配位在 Co(II) 活性中心的水分子 H_2O 被氧化, 产生羟基自由基 $\text{HO}\cdot$, 同时 Co(II) 中心被还原为 Co(I) 。还原态的 Co(I) 十分不稳定, 迅速将电子传递给溶液中溶解的分子氧 (O_2) , 使 O_2 还原为 $\text{HOO}\cdot$ 和 H_2O_2 乃至 $\text{HO}\cdot$, Co(I) 则被氧化恢复为 Co(II) , 从而构成一个光催化循环:





净反应为



反应(6)揭示了 PW_{11}Co 光催化作用的本质,表明只要有 PW_{11}Co 存在和可见光照射,水和氧就会源源不断地转化为羟基自由基 $\text{HO}\cdot$,从而导致有机物分解^[14-16]。 $\text{Co}(\text{II})$ 活性中心在催化过程中起到了光电子受体和中转电子的“门户”作用^[20-22],这种作用即使 PW_{11}Co 被负载到 D301R 树脂后仍然保留。

羟基自由基淬灭实验表明,无论是 PW_{11}Co 均相体系还是 $\text{PW}_{11}\text{Co}/\text{D301R}$ 异相体系,当体系中加入羟基自由基淬灭剂甲醇后,RhB 的光催化降解速率迅速降低(图 3),间接证明了羟基自由基的存在。测定光催化降解 120 min 后 RhB 溶液的总有机碳(TOC)含量,结果显示,均相和异相体系 TOC 的去除率分别为 34%和 48%,再一次间接证明了羟基自由基的存在,因为只有羟基自由基的强氧化性才能导致 RhB 的开环降解和矿化。这也间接验证了上述光催化反应机理。显然,与 Keggin 型杂多阴离子母体 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}(\text{PW}_{12})$ 及其 $\text{PW}_{12}/\text{D201R}$ 的敏化机理不同^[10-11], PW_{11}Co 和 $\text{PW}_{11}\text{Co}/\text{D301R}$ 的可见光催化反应经历的是非敏化机理,直接受可见光激发产生光电

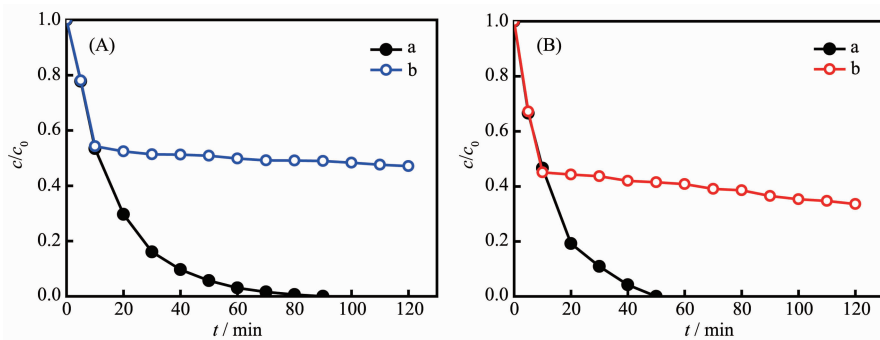
子转移的是 PW_{11}Co ,而非染料 RhB。

2.2 催化剂用量对 RhB 可见光催化降解速率的影响

催化剂 PW_{11}Co 的浓度对 RhB 可见光降解速率的影响从图 4A 中可以清楚地看到。当 PW_{11}Co 的初始浓度从 $31 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加至 $125 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,RhB 的光降解速率迅速增加,但在 $125 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 之后,随着 PW_{11}Co 浓度的增加,RhB 的光降解速率反而下降,表明 PW_{11}Co 的浓度有一个最佳值。为了解释这种现象,我们测定了一系列 PW_{11}Co 浓度下 RhB 水溶液的可见吸收光谱,结果如图 4B 所示。

由图可见,随着 PW_{11}Co 浓度的增加,RhB 的最大可见吸收峰(554 nm)逐渐下降;当 PW_{11}Co 的浓度增加到 $125 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,RhB 的可见吸收峰发生了明显红移(由 554 nm 红移至 565 nm),且最大吸收峰值显著降低,表明 RhB 与催化剂 PW_{11}Co 之间发生了某种相互作用。Magueres^[23]和 Zhang^[24]等曾报道,多金属氧酸盐与取代的氨基化合物或芳香胺类化合物通过氮原子的配位作用可生成新颖的配合物。因此,我们认为 PW_{11}Co 离子中与 $\text{Co}(\text{II})$ 配位的活性 H_2O 分子因配位能力较弱而易被 RhB 分子中的 $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 基取代,形成 $\text{PW}_{11}\text{Co}-\text{RhB}$ 混杂配合物,从而导致 RhB 的可见吸收峰红移。显然,按照上述光催化反应机理, $\text{PW}_{11}\text{Co}-\text{RhB}$ 的形成使 PW_{11}Co 的光催化活性位置被 RhB 分子占据,活性降低甚至失去活性,这就是 PW_{11}Co 的浓度过大反而导致 RhB 降解速率降低的原因。

为了进一步考察 PW_{11}Co 与 RhB 相互作用的情况,我们测定了不同 PW_{11}Co 浓度下 RhB 的荧光光



(A) Homogeneous system: (a) RhB+ PW_{11}Co ; (b) 100 μL methanol was added to the reaction system (a) at the time of 10 min.
(B) Heterogeneous system: (a) RhB+ $\text{PW}_{11}\text{Co}/\text{D301R}$; (b) 100 μL methanol was added to the reaction system (a) at the time of 10 min. $c_{\text{RhB}}=10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_{\text{PW}_{11}\text{Co}}=125 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $w_{\text{PW}_{11}\text{Co}/\text{D301R}}=100 \text{ mg}$, 200 W metal halide lamp

图 3 羟基自由基淬灭剂甲醇对 RhB 光催化降解速率的影响

Fig.3 Effect of the hydroxyl radical scavenger methanol on the RhB photocatalytic degradation rate

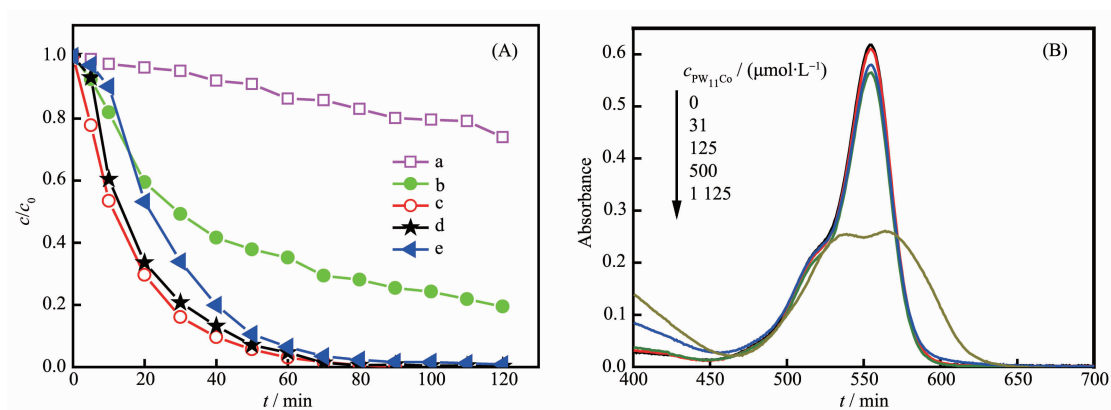


图 4 (A) 均相体系 PW_{11}Co 浓度对 RhB 光催化降解速率的影响: (a) 31 (b) 62 (c) 125 (d) 500 (e) 1 125 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_{\text{RhB}}=10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 200 W 金卤灯; (B) 不同 PW_{11}Co 浓度下 $10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ RhB 水溶液的可见吸收光谱

Fig.4 (A) Influence of the concentration of PW_{11}Co on the photocatalytic degradation rate of RhB in homogeneous system: (a) 31 (b) 62 (c) 125 (d) 500 (e) 1 125 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_{\text{RhB}}=10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 200 W metal halide lamp; (B) Visible absorption spectra of the $10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ RhB aqueous solution at different concentrations of PW_{11}Co

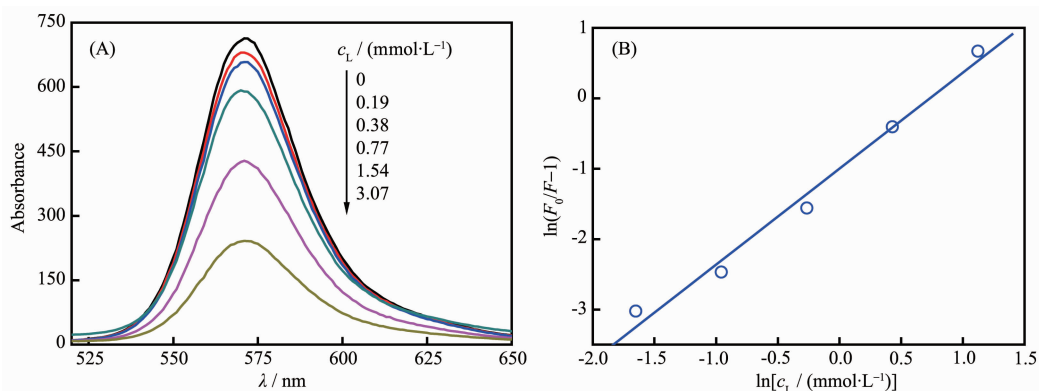


图 5 (A) 不同 PW_{11}Co 浓度下 RhB 水溶液的荧光光谱变化, $c_{\text{RhB}}=10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; (B) $\ln(F_0/F-1)$ 与 $\ln c_L$ 相互关系

Fig.5 (A) Changes of fluorescence intensity with PW_{11}Co concentration; (B) Relationship of $\ln(F_0/F-1)$ with $\ln c_L$

谱变化,结果如图 5A 所示。从图中可以看到,随着 PW_{11}Co 浓度的增加,RhB 的荧光吸收峰强度逐渐降低,表明 PW_{11}Co 对 RhB 具有荧光淬灭作用。根据反应式(7)及公式(8)^[25]:

$$A+nL=AL_n \quad (7)$$

$$\ln(F_0/F-1)=\ln K+n\ln c_L \quad (8)$$

F_0 表示没有 $\text{PW}_{11}\text{Co(L)}$ 存在时 RhB(A)溶液的荧光强度, F 为加入不同浓度的 PW_{11}Co 后,溶液的荧光强度, c_L 为 PW_{11}Co 的浓度, n 为结合比, K 为结合常数。以 $\ln(F_0/F-1)$ 对 $\ln c_L$ 作图(图 5B),由直线的斜率可得 $n=1.4$,表明 RhB 和 PW_{11}Co 之间形成了 2:3 型的结合物,其结合常数为 $3.68 \times 10^2 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

对于 $\text{PW}_{11}\text{Co/D301R}$ 异相体系,RhB 降解的速率也随着催化剂剂量的增加而增大,但当催化剂的剂量达到 100 mg 时,RhB 降解的速率达到最大值(图 6A),这个趋势与均相体系类似,不同的是达到

最大值后催化剂剂量的进一步增加,RhB 降解的速率几乎不发生明显变化。这是因为对于异相体系,反应速率与催化剂的表面积密切相关,表面积越大反应速率就越快,而表面积随催化剂剂量的增加而增大,因此,我们观察到了 RhB 降解的速率随 $\text{PW}_{11}\text{Co/D301R}$ 剂量的增加而增大。但在 RhB 浓度一定的情况下, $\text{PW}_{11}\text{Co/D301R}$ 的剂量增加到一定程度后反应达到极限,这时再增加催化剂的剂量也不会引起 RhB 降解速率的明显改变。另一方面, PW_{11}Co 负载到 D301R 表面后, PW_{11}Co 主要以弱碱的形式 $\text{PW}_{11}\text{CoOH}^-$ 与 D301R 的 $^+\text{HNR}_3$ 基发生弱酸弱碱相互作用,导致 PW_{11}Co 与 RhB 侧链 $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 基的配位作用减弱,有利于 PW_{11}Co 中 Co(II) 活性中心发挥光催化作用,同时,为了降低表面能,D301R 对 RhB 染料分子具有富集作用,也有利于 RhB 降解速率的提高,因此,由 $\text{PW}_{11}\text{Co/D301R}$ 构成的异相

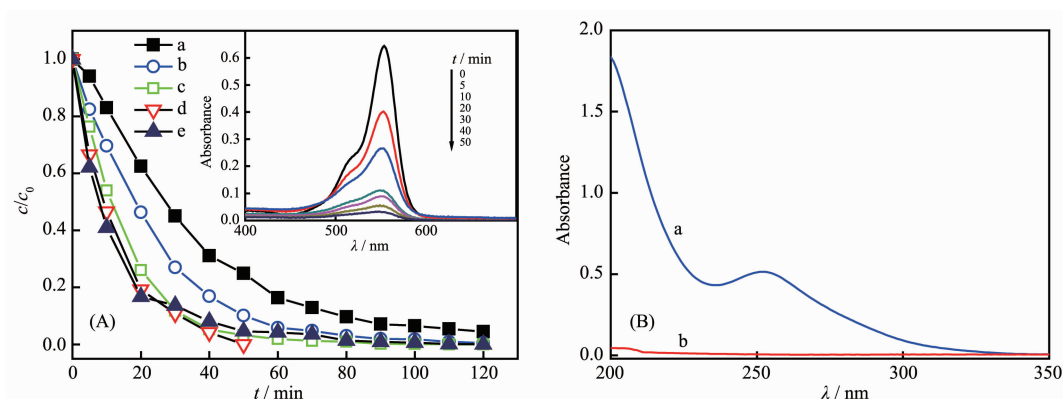


图 6 (A) 催化剂 $\text{PW}_{11}\text{Co}/\text{D301R}$ 剂量对 RhB 光催化降解速率的影响: (a) 12.5 (b) 25.0 (c) 50.0 (d) 100.0 (e) 200.0 mg, $c_{\text{RhB}}=10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 200 W 金卤灯, 插图是曲线 e 的可见吸收光谱; (B) 紫外光谱: (a) $0.02 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ PW_{11}Co 溶液; (b) $\text{PW}_{11}\text{Co}/\text{D301R}$ 在水中浸泡 5 天后的溶液

Fig.6 (A) Effect of the $\text{PW}_{11}\text{Co}/\text{D301R}$ dosage on the RhB photocatalytic degradation rate: (a) 12.5 (b) 25.0 (c) 50.0 (d) 100.0 (e) 200.0 mg, $c_{\text{RhB}}=10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 200 W metal halide lamp, inset is the temporal visible adsorption spectra of curve e; (B) UV spectra: (a) $0.02 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ PW_{11}Co aqueous solution; (b) residual aqueous solution after $\text{PW}_{11}\text{Co}/\text{D301R}$ was soaked in water for 5 days

体系对 RhB 光降解的光催化活性明显高于 PW_{11}Co 均相体系。

D301R 树脂对 PW_{11}Co 的吸附十分稳定, 将 $\text{PW}_{11}\text{Co}/\text{D301R}$ 在水中搅拌浸泡 5 天, 分离后用紫外光谱检测剩余液中 PW_{11}Co 的含量, 几乎观察不到 PW_{11}Co 的特征吸收峰(图 6B), 表明 PW_{11}Co 并没有从 D301R 树脂上脱附进入水中。

2.3 溶液 pH 值对 RhB 可见光降解速率的影响

催化剂 PW_{11}Co 在水溶液中存在着下列平衡^[26]:



显然, 改变溶液的 pH 值将改变 $\text{Co}(\text{II})$ 活性中心的配体形式, 从而影响 PW_{11}Co 的光催化活性及 RhB 的光催化降解速率。例如, 对于 PW_{11}Co 均相体

系, 当溶液的 pH 值从 2.5 增大至 3.5 时, RhB 的降解百分率从 63% 增加至 99%; 而在 $\text{pH}>3.5$ 之后, 溶液 pH 值的增加对 RhB 的光催化降解速率影响甚小(见图 7A)。为了进一步了解溶液 pH 值的影响, 我们比较了 $\text{pH}=2.5$ 和 $\text{pH}=7.0$ 时 RhB 光催化降解过程溶液可见吸收光谱的变化(图 7B 和图 7C), 结果发现, 在 $\text{pH}=2.5$ 和 $\text{pH}=7.0$ 的情况下, 相同浓度的初始溶液 ($10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ RhB 和 $125 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ PW_{11}Co), 其吸光度值有明显差异, 前者为 0.26, 后者为 0.66, 且最大特征吸收峰的位置也明显不同, 前者位于 576 nm, 后者位于 554 nm 处。这种现象意味着在 PW_{11}Co 的存在下, 增大溶液的酸度可能导致 PW_{11}Co 与 RhB 的相互作用加强, 改变一系列溶液

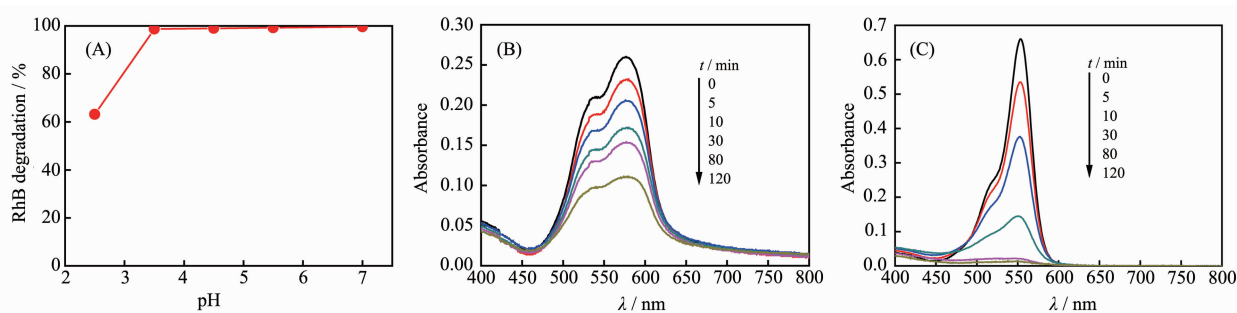


图 7 (A) PW_{11}Co 均相体系中溶液 pH 值对 RhB 光催化降解速率的影响, $c_{\text{RhB}}=10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_{\text{PW}_{11}\text{Co}}=125 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 200 W 金卤灯, $t=120 \text{ min}$; (B),(C): pH 值分别为 2.5 和 7.0 时 RhB 降解过程的可见吸收光谱随反应时间的变化

Fig.7 Influence of the solution pH values on the RhB photocatalytic degradation rate in PW_{11}Co homogeneous system, $c_{\text{RhB}}=10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_{\text{PW}_{11}\text{Co}}=125 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 200 W metal halide lamp; $t=120 \text{ min}$ (A); Changes of the visible absorption spectra of RhB during degradation with reaction time at $\text{pH}=2.5$ (B) and 7.0 (C)

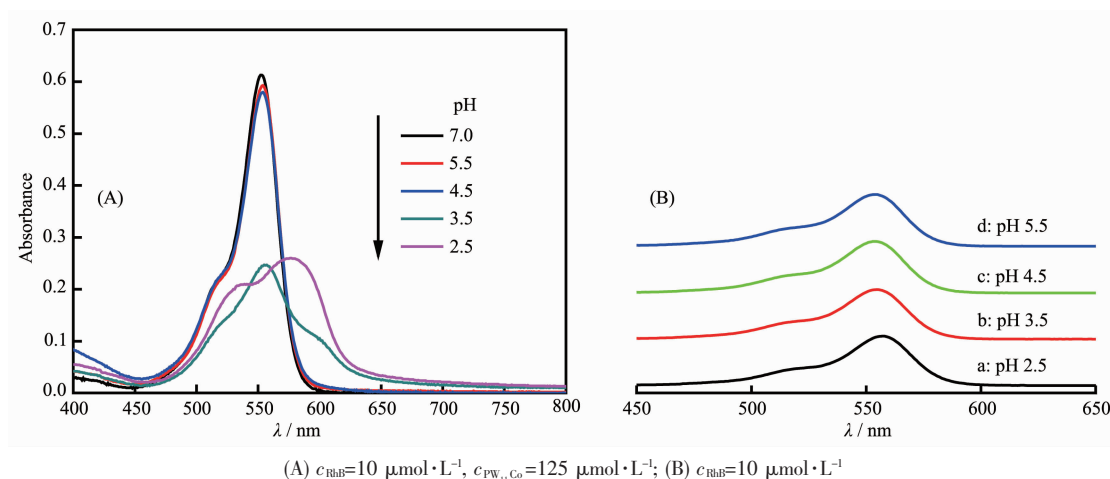


图 8 不同 pH 值时 RhB 溶液的可见吸收光谱

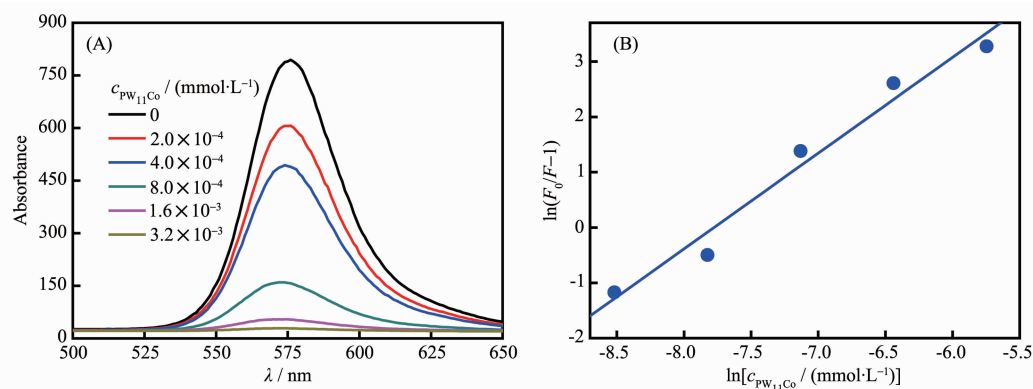
Fig.8 Visible absorption spectra of the RhB solution at different pH values

pH 值的空白对比试验证实了上述推测(见图 8A 和 B)。

从图 8A 中可以看到,在 PW_{11}Co 的存在下,随着溶液 pH 值的减小,RhB 溶液的最大特征吸收峰逐渐降低。当 $\text{pH}<3.5$ 时,最大特征吸收峰的降低更加显著,且吸收峰的位置明显红移,从 $\text{pH}=7.0$ 时的 554 nm 移至 $\text{pH}=2.5$ 时 576 nm,红移了 22 nm,与增加 PW_{11}Co 浓度的情形类似(见图 4B)。而当 RhB 溶液没有 PW_{11}Co 时,pH 值的改变对 RhB 溶液的可见吸收光谱几乎没有影响(图 8B),因此,我们认为在催化剂 PW_{11}Co 存在的条件下,溶液 pH 值对 RhB 光催化降解速率的影响是通过影响 PW_{11}Co 与 RhB 之间的相互作用方式而产生的。在溶液 pH 值比较小的情况下,上述平衡(9)向左移动, $\text{Co}(\text{II})$ 活性中心第六配位位置占据的是 H_2O 分子,由于 H_2O 的配位

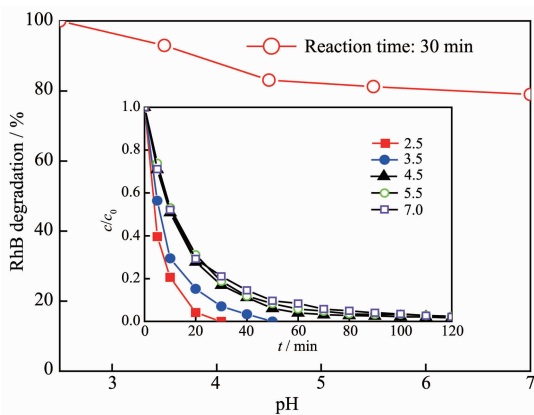
能力较弱,容易被 RhB 分子中的 $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 基取代,形成 $\text{PW}_{11}\text{Co-RhB}$ 混杂配合物,导致 RhB 的最大可见吸收峰强度降低和红移。而在溶液 pH 值比较大的情况下,平衡向右移动, $\text{Co}(\text{II})$ 活性中心第六配位位置占据的是 OH^- ,其配位能力比较强,不易被 $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 基取代, PW_{11}Co 与 RhB 之间只是发生静电相互作用,对 RhB 的可见吸收光谱影响不大。

根据上述分析,在溶液 pH 值比较小的情况下, PW_{11}Co 和 RhB 之间易形成配合物,因此,RhB 的荧光发射光谱一定对 PW_{11}Co 的存在十分敏感,实验证实了这一点。图 9 是 $\text{pH}=2.5$ 时 RhB 溶液的荧光发射光谱随 PW_{11}Co 浓度的变化情况,从图 9A 中可以看到,少量的 PW_{11}Co 就能对 RhB 的荧光产生明显的淬灭作用,表明 PW_{11}Co 和 RhB 之间确实形成了无机-有机混杂配合物,因为 RhB 的光激发电子

(A) Changes of the fluorescence spectra of RhB with PW_{11}Co concentration, $c_{\text{RhB}}=10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}=2.5$;(B) Relationship of $\ln(F_0/F-1)$ with $\ln c_{\text{PW}_{11}\text{Co}}$ 图 9 PW_{11}Co 对 RhB 的荧光淬灭效应Fig.9 Quenching effect of PW_{11}Co on the fluorescence of RhB

能量并没有以荧光的形式释放出来,而是转移给了 PW_{11}Co 。以 $\ln(F_0/F-1)$ 对 $\ln c_{\text{PW}_{11}\text{Co}}$ 作图(图 9B),由直线的斜率可得 $n \approx 2$,表明在 $\text{pH}=2.5$ 时 PW_{11}Co 和 RhB 之间形成了 2:1 型的结合物。由直线的截距估算其结合常数为 $7.05 \times 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$,远远大于其在水溶液($\text{pH}=7.0$)中的结合常数 $3.68 \times 10^2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$,因此,对于 PW_{11}Co 均相体系, $\text{pH}>3.5$ 时有利于提高 PW_{11}Co 的光催化活性和 RhB 的光催化降解速率。

对于 $\text{PW}_{11}\text{Co}/\text{D301R}$ 异相体系,随着溶液 pH 值的增大,RhB 光催化降解的速率逐渐下降,在 $\text{pH}=2.5$ 至 $\text{pH}=4.5$ 范围下降的幅度比较明显,在 $\text{pH}>4.5$ 至 $\text{pH}=7.0$ 的范围下降的幅度变缓(图 10),变化的趋势与 PW_{11}Co 均相体系恰好相反。出现这种现象的原因是 PW_{11}Co 负载到 D301R 树脂以后溶液 pH 值的改变只是影响 PW_{11}Co 与 RhB 的静电相互作用,而导致催化活性降低的配位作用可以忽略,在这种情况下,溶液 pH 值的减小(酸性增大)有利于催化步骤(3)~(5)速率的提高,因此,在 $\text{PW}_{11}\text{Co}/\text{D301R}$ 异相体系中 RhB 光催化降解的效果在酸性溶液中比较好。



$c_{\text{RhB}}=10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 100 mg $\text{PW}_{11}\text{Co}/\text{D301R}$, 200 W metal halide lamp. Inset is the kinetic curves of the RhB photocatalytic degradation at different pH values

图 10 $\text{PW}_{11}\text{Co}/\text{D301R}$ 异相体系中溶液 pH 值对 RhB 光催化降解速率的影响

Fig.10 Influence of the solution pH values on the RhB photocatalytic degradation rate in $\text{PW}_{11}\text{Co}/\text{D301R}$ heterogeneous system

3 结 论

PW_{11}Co 均相体系和 $\text{PW}_{11}\text{Co}/\text{D301R}$ 异相体系对 RhB 的可见光降解具有明显的光催化活性,但与 PW_{11}Co 相比, $\text{PW}_{11}\text{Co}/\text{D301R}$ 的光催化活性更高,从

溶液中分离更方便,因此有可能在利用太阳光能高效去除水体生物难降解有机污染物方面获得应用。

参考文献:

- [1] Han F, Kambala V S R, Srinivasan M, et al. *Appl. Catal., A*, **2009**,**359**:25-40
- [2] Sun J H, Qiao L P, Sun S P, et al. *Hazard. Mater.*, **2008**, **155**:312-319
- [3] Chong M N, Jin B, Chow C W K, et al. *Water Res.*, **2010**,**44**: 2997-3027
- [4] Hiskia A, Ecke M, Troupis A, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2001**,**35**(11):2358-2364
- [5] Ozer R R, Ferry J L. *J. Phys. Chem. B*, **2002**,**106**(16):4336-4342
- [6] Yu Y, Guo Y H, Hu C W, et al. *Appl. Catal., A*, **2004**,**273** (2):201-210
- [7] Troupis A, Triantis T M, Gkika E, A. et al. *Appl. Catal., B*, **2009**,**86**(2):98-107
- [8] Ozer R R, Ferry J L. *Environ. Sci. Technol.*, **2001**,**35** (15): 3242-3246
- [9] Ozer R R, Ferry J L. *J. Phys. Chem. B*, **2000**,**104**(40):9444-9448
- [10] Chen C C, Zhao W, Lei P, et al. *Chem. Eur. J.*, **2004**,**10**: 1956-1965
- [11] Lei P X, Chen C C, Yang J, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2005**,**39**(21):8466-8474
- [12] WANG Chong-Tai(王崇太), SUN Zhen-Fan(孙振范), HUA Ying-Jie(华英杰), et al. *Acta Chim. Sin.*(化学学报), **2010**, **68**(11):1037-1042
- [13] HUA Ying-Jie(华英杰), WANG Chong-Tai(王崇太), SUN Zhen-Fan(孙振范), et al. *Chinese J. Appl. Chem.*(应用化学), **2012**,**29**(1):63-68
- [14] WANG Chong-Tai(王崇太), HUA Ying-Jie(华英杰), LIU Xi-Long(刘希龙), et al. *Acta Chim. Sin.*(化学学报), **2012**, **70**(4):399-404
- [15] WU Chun-Yan(吴春燕), LIU Xi-Long(刘希龙), SHEN Guo-Ying(沈国英), et al. *Chinese J. Appl. Chem.*(应用化学), **2012**,**29**(9):1030-1035
- [16] Hua Y J, Wang C T, Liu J. Y, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2012**,**365**:8-14
- [17] Zonnevijlle F, Tourné C M, Tourné G F. *Inorg. Chem.*, **1982**,**21**(7):2751-2757
- [18] HUA Ying-Jie(华英杰), WANG Chong-Tai(王崇太), YANG Xue(杨雪), et al. *Acta Chim. Sin.*(化学学报), **2009**,**67**(5): 355-360
- [19] HUA Ying-Jie(华英杰), SHU Huo-Ming(舒火明), HUA Shu-Yan(华淑艳), et al. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis*

- Sunyatseni*(中山大学学报:自然科学版), **2010**,**49**(1):67-71
- [20]Toth J E, Anson F C. *J. Electroanal. Chem.*, **1988**,**256**(2): 361-370
- [21]Toth J E, Anson F C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**,**111**(7):2444-2451
- [22]Wang C T, Hua Y J, Tong Y X. *Electrochim. Acta*, **2010**,**55**(22):6755-6760
- [23]Magueres P L, Hubig S M, Lindeman S V, Vet al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**,**122**(41):10073-10082
- [24]Zhang X M, Shan B Z, Bai Z P, et al. *Chem. Mater.*, **1997**,**9**(12):2687-2689
- [25]ZHANG Rong-Li(张荣丽), ZHU Jun-Jie(朱俊杰), ZHAO Guang-Chao(赵广超). *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), **1998**,**19**(9):1363-1368
- [26]Rong C Y, Pope M T, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**,**114**:2932-2938