

# 多金属氧酸盐光催化降解水中有机污染物

朱秀华 朱 敏 王 炜

(大连铁道学院环境科学与工程系 大连 116028)

**摘 要** 介绍了多酸的一般性质, 对多金属氧酸盐在均相和多相水环境中光催化降解有机污染物的催化性能和机理进行了综述。重点介绍了多金属氧酸盐及固载多金属氧酸盐对水中有机氯化物、农药及染料的光催化性能, 并与  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  的光催化活性和机理进行了比较。

**关键词** 多酸(盐) 光催化 水环境 有机污染物

## Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants in Water by Polyoxometalates

Zhu Xiuhua, Zhu Min, Wang Wei

(Department of Environmental Science and Engineering, Dalian Railway Institute, Dalian 116028)

**Abstract** The basic characters of polyacid and research progress on photocatalytic degradation of organic pollutants in water with polyoxometalates were reviewed. Particularly, the photocatalytic degradation mechanism of aqueous chlorinated organic compounds, pesticides and dyes with polyoxometalates and supported polyoxometalates were introduced. The photocatalytic performance and photocatalytic mechanism of polyoxometalates were compared with those by  $\text{TiO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

**Key words** Polyoxometalates, Photocatalysis, Water environment, Organic pollutants

目前, 利用光化学法对污染的空气和水进行环境修复和治理的基础及应用研究十分活跃。以  $\text{TiO}_2$  为光催化剂破坏有机污染物, 国内外学者都进行了广泛系统的研究<sup>[1,2]</sup>。 $\text{TiO}_2$  光催化降解有机污染物的最终产物可能是  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  和相关的各种无机离子, 如  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$  等。然而, 在某些情况下, 由于形成了稳定的中间产物,  $\text{TiO}_2$  就不能将有机物彻底矿化, 并且由于  $\text{TiO}_2$  的光催化效率较低, 人们开始寻找其它与  $\text{TiO}_2$  具有不同催化机理的光催化材料。近年来, 具有与  $\text{TiO}_2$  相似功能的分子材料引起了人们的极大兴趣, 多酸(盐)即是最有希望的催化剂和光催化剂<sup>[3~6]</sup>。

多酸催化剂(POM)泛指多酸及其多金属氧酸盐, 包括同多酸(盐)和杂多酸(盐)。它既具有酸性又具有氧化还原性, 该催化剂活性高, 选择性好, 反应条件温和, 无毒, 不腐蚀设备, 是一类多功能催化材料。在有机合成、药物制备及离子交换等方面显示出优良性能。自 20 世纪 70 年代日本在丙烯水合生产上用杂多酸催化剂成功地实现了工业化以来, 杂多酸作为有机合成和石油化工中的催化剂已经倍受人们的关注, 有关杂多酸(盐)的合成、结构和性能的研究已见诸多篇综述<sup>[3~6,29,30]</sup>。然而, 采用 POM 光催化降解水中有机污染物的研究在国际上正处于方兴未艾的初期<sup>[7~28]</sup>, 本文将对 POM 的一般性质、光催化降解水中有机污染物的机理和研究现状作一

朱秀华 女, 38 岁, 博士, 教授, 从事光化学和化学计量学工作。Email: dlzhuxiuhua@sina.com

2003-04-01 收稿, 2003-07-05 修回

介绍, 并对其应用和发展方向作一展望。

## 1 多酸的基本概念

多酸化学至今已有 100 多年的历史, 是无机化学中的一个重要研究领域。由同种含氧酸根离子缩合形成的叫同多阴离子(如  $\text{MoO}_4^{2-} \rightarrow \text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ ), 其酸叫同多酸; 由不同种类的含氧酸根离子缩合形成的叫杂多阴离子(如  $\text{WO}_4^{2-} + \text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ ), 其酸叫杂多酸。同多酸和杂多酸共同构成多酸化学的两大部分。本文所指多酸催化剂泛指多酸及其盐(多金属氧酸盐)。

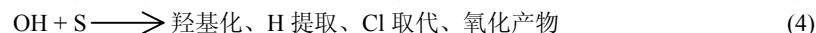
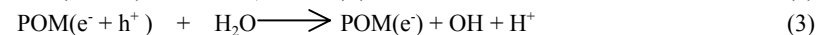
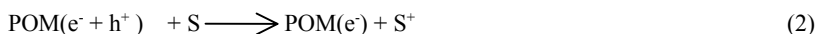
杂多酸盐是一类由杂原子(如 P、Si、Fe 等)和多原子(如 Mo、W、V 等)按一定空间结构通过氧原子配位桥联组成的类多氧簇金属配合物, 其中杂多阴离子称为杂多酸的一级结构。一般将杂多酸根据其一级结构分为五类: Keggin 型(如  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ )、Dawson 型(如  $\text{K}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ )、Anderson 型(如  $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$ )、Wagh 型(如  $(\text{NH}_4)_6[\text{MnMo}_9\text{O}_{32}]$ )、Silverton 型(如  $[\text{CeMo}_{12}\text{O}_{12}]^{8-}$ )。

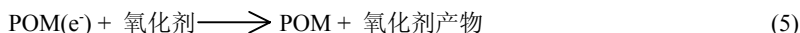
在杂多酸的五种结构中, Keggin 型结构最稳定, 催化研究和应用也最广泛, 现在用作催化剂的主要是 12-钼(或钨)磷(或硅)酸及其盐。杂多酸催化剂在固态时, 由多个杂多阴离子、平衡离子(氢离子, 金属离子)和结晶水(或有机分子)构成三维结构, 称为杂多酸晶体二级结构。

杂多酸及其衍生物的二级结构具有独特的性质, 即某些极性分子如醇和胺在室温下可以自由地进入或脱出 POM 的体相, 使其具有类似液相的反应特点, 称为“假液相行为”。同时它还具有结构确定的优点, 既有配合物和金属氧化物的结构特征, 又有酸性和氧化还原性能; 既可以作为均相或多相催化剂, 又可作为能同时传递质子和电子的双功能催化剂。研究表明, POM 的假液相特征、酸性、氧化还原性、次级结构等可通过改变阴离子组成或不同的平衡离子(除  $\text{H}^+$  以外的阳离子), 在很宽的范围内调变<sup>[3-6]</sup>, 因此, POM 具有广泛的催化应用可能性。

## 2 POM 光催化降解水中有机氯化物和农药

Papaconstantinou 等<sup>[7-13]</sup>最早将 POM 用于光催化降解水中有机污染物研究, 他们分别以  $\text{K}_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$ 、 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 、 $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ 、 $\text{K}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ 、 $\text{K}_6[\text{H}_2\text{OMn}^{\text{II}}\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]$ 、 $\text{K}_6[\text{H}_2\text{OCu}^{\text{II}}\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]$  为光催化剂研究了它们对各种氯代酚、氯乙酸、对甲苯酚、1,1,2-三氯乙烷及农药莠去津的光催化性及降解机理。结果表明, 在 POM 存在下上述有机物(除莠去津外)最终均能完全矿化成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。他们还分别以 POM、 $\text{TiO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  为光催化剂降解同一有机物<sup>[7,8,13]</sup>, 经检测主要中间产物均相同, 因此, 他们认为 POM 对水中有机物的光催化降解机理与  $\text{TiO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  类似。在 POM 的结构内, 存在一个能带结构, 即最高占有分子轨道到最低空分子轨道的跃迁带(HOMO-LUMO), 或者说氧到金属的电子跃迁带( $\text{O} \rightarrow \text{MCT}$ ), 此带类似于半导体结构里能带和导带之间的禁带。当以能量等于或大于此禁带宽度(带隙能)的光照射 POM 时, 最高占有轨道中的电子被激发, 越过此带进入空轨道, 在 LUMO 上产生带负电的高活性电子( $\text{e}^-$ ), 在 HOMO 上留下带正电荷的空穴( $\text{h}^+$ ), 形成电子-空穴对, 并在电场的作用下分离并迁移到粒子表面, 产生具有强氧化性的 OH 自由基, 无论是在有氧还是无氧环境主要均为 OH 自由基进攻氧化作用, 反应机理如下:





S 代表有机物, 式(5)中的氧化剂一般为  $\text{O}_2$ 。

Papaconstantinou 等<sup>[8]</sup>研究了上述 POM 与  $\text{TiO}_2$  对四种不同种类的有机物在不同时间内光催化产生  $\text{CO}_2$  的量(见表 1)。从表 1 可见, 某些 POM 对有机物的光催化降解性能至少与  $\text{TiO}_2$  一样有效。

表 1 催化剂存在下四种有机物光解产生  $\text{CO}_2$  相对于总底质碳的百分含量

Tab.1 Percent of  $\text{CO}_2$  produced relative to total substrate carbon by photolysis of four organic compounds in presence of catalysts

催化剂	$\text{CO}_2$ 相对于底质的(mol)%			
	4-硝基酚(180min)	2,4-二甲基酚(120min)	乙酸(90min)	1,1,2-三氯乙烷(150min)
$\text{K}_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{\text{a}}$	81.0	50.2	78.1	70.6
$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{\text{b}}$	75.6	62.0	73.1	70.0
$\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{\text{c}}$	32.3	13.2	28.9	59.6
$\text{K}_6[\text{H}_2\text{OCu}^{\text{II}}\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{\text{d}}$	16.2	1.3	4.0	4.0
$\text{K}_6[\text{H}_2\text{OMn}^{\text{II}}\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{\text{d}}$	5.7	1.1	4.5	2.9
$\text{TiO}_2^{\text{d}}$	89.0	58.6	62.6	55.1

底质浓度  $2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ , 催化剂浓度  $7 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ , <sup>a</sup>pH=2.5, <sup>b</sup>pH=1, <sup>c</sup>pH=3, <sup>d</sup>pH=5.7, (对乙酸 <sup>c,d</sup>pH=3), 滤去  $< 320 \text{ nm}$  光,  $T=20^\circ\text{C}$

Einaga 等<sup>[14,15]</sup>以磷钨酸( $\text{PW}_{12}^{3-}$ )为光催化剂对水中的 4-氯酚(4-CP)光催化降解研究表明,  $\text{PW}_{12}^{3-}$  与 4-CP 首先形成配合物, 而后  $\text{PW}_{12}^{3-}$  发生单电子还原同时氧化 4-CP, 反应机理如下:



他们检测出反应溶液在  $340 \text{ nm} < \lambda < 650 \text{ nm}$  处有新的吸收带生成, 并且当水中存在  $\text{PW}_{12}^{3-}$  时 4-CP 的溶解度增加。新生成的吸收带强度与反应速度线性相关, 取决于 4-CP 和乙腈的浓度。在无氧的环境下, 4-CP 的耗量与初始步骤中  $\text{PW}_{12}^{4-}$  的生成量近似相等, 从而证明了其所提出机理的正确性, 而不是 Papaconstantinou 等所提出的 OH 自由基进攻氧化机理。

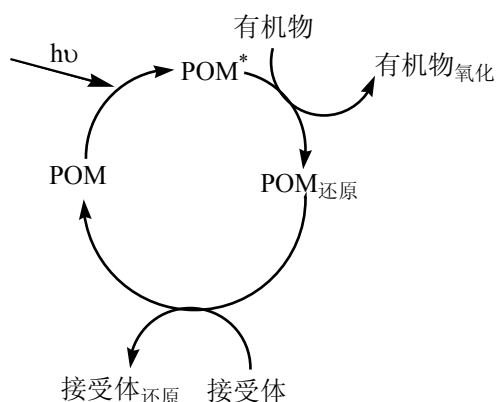


图 1 在电子受体和供体存在下 POM 的光催化循环

Fig.1 Photocatalytic cycle of POM in the presence of an electron acceptor and electron donor

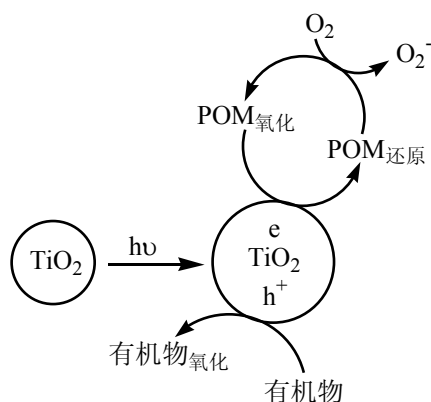


图 2 以 POM 为中介的从  $\text{TiO}_2$  导带向  $\text{O}_2$  分子的电子转移  
Fig.2 POM-mediated electron transfer from conduction band of  $\text{TiO}_2$  to the molecular oxygen

Ruya 等<sup>[16]</sup>以  $\text{H}_2\text{NaPW}_{12}\text{O}_{40}$ 、 $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$  和  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  为催化剂, 以 1,2-二氯苯(DCB)为模型物研究了上述 POM 对 DCB 的光催化降解性。为了确证反应中是否有 OH 自由基产生, 在反应溶液中加入 OH 自由基捕获剂 Br<sup>-</sup>、2-丙醇、乙酮和乙酮-d<sub>6</sub>。实验中, 为了排除 POM 再氧化作用对光解反应速率的影响, 始终保持  $[\text{POM}]/[\text{DCB}] \geq 40$ 。理论上, 这些捕获剂与 OH 自由基的反应对反应速度的影响大小应为  $\text{Br}^- > 2\text{-丙醇} > \text{乙酮} > \text{乙酮-d}_6$ , 但在 POM 存在下却发生了如下变化:  $2\text{-丙醇} > \text{Br}^- > \text{乙酮} \sim \text{乙酮-d}_6$ 。这一结果可以从 DCB 直接经电荷转移被 POM 氧化的机理加以解释(见图 1), 而 OH 自由基进攻机理不能解释此现象, 由此表明以 POM 为光催化剂比其它依赖于 OH 自由基光催化氧化有机物系统具有显著的选择性优点。

Ruya 等<sup>[17]</sup>还研究了  $\text{TiO}_2\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 、 $\text{TiO}_2\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$  和  $\text{TiO}_2\text{-W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$  体系对 DCB 的光催化降解性能。当无光催化剂或仅有 POM 存在时 DCB 不发生降解, 但在  $\text{TiO}_2$  悬浮液中增加 POM 则能显著加速 DCB 的氧化降解速度, 他们认为 POM 起到了转移  $\text{TiO}_2$  导带上的电子作用, 光催化氧化机理见图 2。

Texier 等<sup>[20]</sup>分别以  $\text{Na}_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$  和  $\text{TiO}_2$  为催化剂研究了其对氯酚、农药的光催化降解性能。实验表明, 对 POM 体系, 无论是纯农药溶液还是添加配方的农药溶液(加表面活性剂), 催化结果相差无几; 而对  $\text{TiO}_2$  体系, 添加配方的农药溶液的催化降解效果远比纯农药溶液的效果差。并且对于添加配方的农药溶液, POM 与  $\text{TiO}_2$  催化效果相当, 甚至超过  $\text{TiO}_2$  的催化效率。经纳秒闪光光解的实验研究表明, POM 光催化有机物降解的初级光解过程与  $\text{TiO}_2$  不同,  $\text{TiO}_2$  催化主要是产生 OH 自由基氧化机理, 因 OH 自由基无选择性, 因此有机物的降解和矿化相继发生, 而 POM 对有机物的催化降解机理是电荷转移或 H 原子提取作用, 光解反应中间体的降解性低于母体化合物。他们通过向以 POM 为光催化剂的反应溶液中逐渐加入浓酚或氯酚溶液, 没有发现 Einaga 等<sup>[14,15]</sup>观察到的现象, 溶液的紫外-可见吸收光谱既没有吸收带漂移也没有新带产生, 因此也排除了有机物与 POM 首先生成配合物的可能性。他们认为  $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$  受光照射后形成激发态的  $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-*}$ , 该激发态寿命很短( $<30\text{ps}$ ), 弛豫产生二级激发态物种 X, X 与有机物在纳秒时间内发生电子转移或 H 原子提取, 反应途径见图 3。

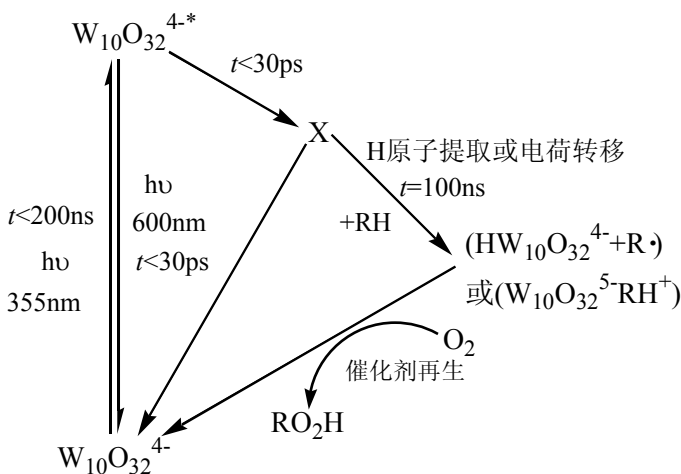


图 3  $\text{Na}_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$  光催化机理

Fig.3 Proposed mechanism for the photocatalysis by  $\text{Na}_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$

RH 代表有机农药

Friesen 等<sup>[18,19]</sup>以不溶于水的杂多酸盐  $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  为光催化剂,研究了它对 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)和莠去津的光催化降解性能,并与  $\text{TiO}_2$  光催化剂进行了比较。当分别以  $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  和  $\text{TiO}_2$  为催化剂时,莠去津光解的初级主要产物都相同,但中间产物氰尿酸当  $\text{TiO}_2$  存在时不再降解;而以  $\text{N}_2$  饱和溶液且  $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  存在下,它可进一步氧化,反应溶液中有杂多蓝  $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$  生成。因此, Friesen 等认为  $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  对上述有机物的光催化降解不仅仅是 OH 自由基的氧化作用。他们还发现在 NMP 溶液中悬浮的  $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  白色胶体上形成了略呈亮绿的颜色,这表明 NMP 与不溶的  $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  胶体表面相互作用,与有机物和溶解的 POM 形成配合物相似<sup>[14,15]</sup>,所形成预吸附物在  $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  氧化 NMP 中可能起着重要作用。从而表明  $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  对有机物的光催化降解可能同时存在 OH 自由基进攻氧化作用<sup>[7~13]</sup>和 POM 的直接氧化作用<sup>[14,15]</sup>。对于  $\text{TiO}_2$  光催化氧化 NMP 的相对量子产率( $0.5\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\text{TiO}_2$ , pH 3, 254nm,  $7\times 10^{-6}\text{ein}\cdot\text{s}^{-1}$ )从  $<0.01$ (10ppm NMP)增加到近于 0.03(60~100ppm NMP);而  $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  在同样的条件下,其表观量子产率在 10~1000ppm NMP 浓度范围几乎不变(0.005~0.009)。

### 3 POM 对染料溶液的光催化脱色降解性能

目前,全世界使用的染料品种达数万种,染料产品的光学和微生物稳定性不断增强,世界每年生产出约 70 万吨染料,其中 10%~15%随排水流失进入环境。这类废水成分复杂,色度深,毒性强,BOD/COD 值较小,可生化性差,水量大,随着染料与印染工业的发展,其生产废水已成为当前最主要的水体污染源之一,一直是工业废水处理的难点。

笔者<sup>[21,22]</sup>以  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  和  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$  为光催化剂,研究了其对甲基橙、酸性大红、墨水蓝和甲基红溶液的催化脱色降解性能。结果表明,  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  的光催化性能优于  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ ,以阳光为光源优于单一的紫外光(253.7nm)光源,并且反应溶液的初始 pH 及催化剂投加量对染料溶液的脱色降解均有显著影响。自然光且  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  存在下 10mg/L 的甲基橙、酸性大红和甲基红溶液光解 3h,脱色率均高于 90%。

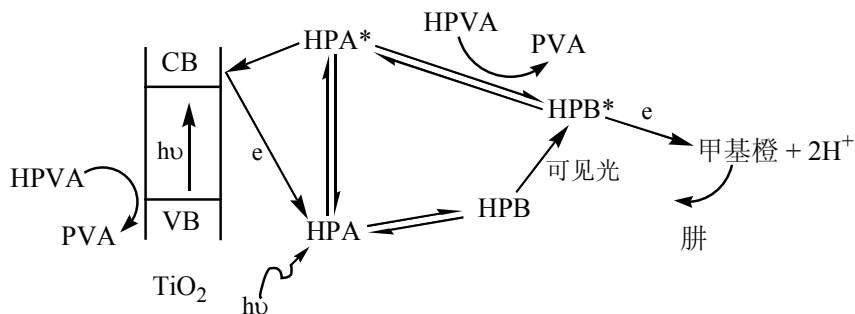


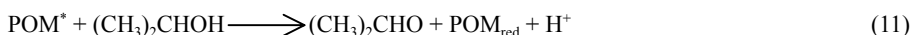
图 4 PVA (0.1%) 电子供体存在下 HPA/ $\text{TiO}_2$  界面光诱导电荷转移

Fig.4 Photoinduced electron transfer at the heterojunction of HPA/ $\text{TiO}_2$  colloids in the presence of 0.1% PVA as an electron donor

Yoon 等<sup>[23]</sup>研究了  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (HPA)和  $\text{TiO}_2$  同时存在下,含 0.1%聚乙烯醇(PVA)的甲基橙溶液的光催化降解性能。吸附于  $\text{TiO}_2$  粒子表面上的 HPA 光诱导还原程度依赖于 HPA 与  $\text{TiO}_2$  浓度比、辐射光波长和辐射强度。HPA/ $\text{TiO}_2$  系统光催化降解甲基橙效率高于单一的  $\text{TiO}_2$  系统,可见-紫外光系统优于单一紫外光系统。研究表明 HPA 受光照射生成激发态  $\text{HPA}^*$ ,  $\text{HPA}^*$  从 PVA 上摘取 H 原子通过单电子转移生成杂多蓝(HPB),HPA 的光还原性因结合  $\text{TiO}_2$  使得电荷从  $\text{TiO}_2$

导带直接向其吸附的 HPA 界面上转移而增强,生成的 HPB 吸收可见光形成激发态的 HPB\*,HPB\*也协同催化还原甲基橙。光还原降解机理见图 4 所示。

Alaton 等<sup>[24]</sup>以  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (POM)为光催化剂光解含 10%醇的酸性橙 7(AO7)溶液,研究表明 AO7 的降解速度依赖于溶液中所存在醇的类型、氧气的有无。在脱氧的氮气环境 AO7 脱色率比氧气环境快,因为在电子供体醇存在下,AO7 的脱色是  $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{5-}$ 光还原作用,氧气与 AO7 竞争  $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{5-}$ 。电子供体异丙醇存在下 POM 光催化还原 AO7 脱色降解机理如下:



有  $\text{O}_2$  存在下,反应(13)将与(12)形成竞争:



式(13)、(14)所生成的自由基通过多自由基/电荷转移过程与 POM 一样能进一步氧化染料中间体。

虽然对 POM 的光催化与光敏化性研究不如  $\text{TiO}_2$  深入,但以 POM 为光催化剂降解有色污染物废水甚至可用自然光(太阳光)为光源,这必将引起人们的选择兴趣。

#### 4 固载 POM 对水中有机污染物的光催化降解性能

杂多酸由于其独特的酸性和氧化还原性以及准液相行为,因而在许多类型反应中表现出优异的催化性<sup>[3-6]</sup>。但由于其表面积小( $1\sim 10\text{m}^2/\text{g}$ )和在多介质中易溶等缺陷,人们对杂多酸固载化及其应用的研究日益增多<sup>[29,30]</sup>。杂多酸固载化后,能在液相氧化和酸催化反应中从反应介质中很方便地分离出来并可重复利用,使均相反应多相化,简化生产工艺流程,有利于环保。当然固载后杂多酸的结构、酸性和氧化-还原性都将受到载体材料性质的影响。

Guo 等<sup>[25,27]</sup>通过溶胶-凝胶技术将  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 、 $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$  和  $\text{Na}_4\text{W}_{12}\text{O}_{40}$  固载在  $\text{SiO}_2$  上,得到不溶于水、可迅速分离、具有高比表面(上述 POM 固载后 BET 表面积分别为  $350.5$ 、 $541.7$ 、 $616.9\text{ m}^2/\text{g}$ )且微孔径均一的多孔材料(POM/ $\text{SiO}_2$ )。固载后 POM 的光催化活性得到了较大提高,以上述固载化 POM/ $\text{SiO}_2$  为催化剂光催化降解水中痕量的六氯环己烷(HCH)、五氯硝基苯(PCNB)和羟基丁二酸(MA),在近紫外光辐照下,它们均能完全降解并矿化成  $\text{CO}_2$ 、 $\text{HCl}$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。POM/ $\text{SiO}_2$  可重复利用  $5\sim 8$  次而光催化活性不变。POM/ $\text{SiO}_2$  光催化降解 HCH 和 PCNB 是  $\text{OH}^{\cdot}$  自由基进攻氧化机理,而降解 MA 则既有  $\text{OH}^{\cdot}$  进攻氧化也有激发态  $[\text{POM}/\text{SiO}_2]^*$  直接氧化作用。

Guo 等<sup>[26]</sup>首先合成前驱体  $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{TA} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}_3\text{Cr}(\text{OH})_8\text{DS} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  或  $\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,然后再和过氧多钨酸根进行离子交换反应制得固体水滑石型双层氢氧化物柱撑过氧多钨酸盐(POM-LDH)。已制备的嵌于两层之间的过氧多钨酸根离子有:仲钨酸盐  $[\text{A}[\text{W}_7\text{O}_{24}]^{6-}]$ ;单取代 Keggin 结构的杂多阴离子,如  $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})]^{6-}$ 、 $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})]^{6-}$ 、及缺位的 Keggin 结构的阴离子  $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ ;单取代 Dawson 结构的杂多阴离子  $[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})]^{8-}$ 和 Preyssler 结构的  $[\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]^{14-}$ 离子。所合成的 POM-LDH 的 BET 表面积为  $43.5\sim 98.1\text{m}^2/\text{g}$ ,平均粒子大小为  $20\sim 150\text{nm}$ ,以上述 POM-LDH 作为催化剂光催化降解水中痕量的六氯环己烷(HCH),光解反应在嵌入层空间进行,为  $\text{OH}^{\cdot}$  自由基进攻氧化机理,光

解 4h, HCH 转化率为 30%~80%。固载 POM-LDH 重复使用 3 次基本无流失现象, 仍保留 POM 结构和光催化性。

最近, Guo 等<sup>[28]</sup>又制得了缺位 Keggin 结构 POM 和硅胶的复合膜,  $[X^{n+}W_{11}O_{39}]^{(12-n)-}/SiO_2$  ( $X=Si, Ge, P$ ) (简称为  $XW_{11}/SiO_2$ ), 膜表面非常均匀, 膜厚 250~350nm, 成膜后 POM 的 Keggin 结构不变, 并且由于是化学键合成膜, 因此使用中无流失现象,  $XW_{11}/SiO_2$  复合膜比粉末状的光催化材料易于后处理。将  $XW_{11}/SiO_2$  膜悬挂于反应溶液中可将水中痕量蚁酸光催化降解为  $CO_2$  和  $H_2O$ , 光催化机理与 Einaga 等<sup>[14,15]</sup>提出的直接氧化机理相似。

## 5 结束语

以 POM 为光催化剂降解水中有机污染物, 国内外学者研究表明均遵循 Langmuir-Hinshelwood 一级动力学规律<sup>[7-20,23-28]</sup>, 而光催化机理目前还没有统一的认识, 主要有四种说法: (1)与  $TiO_2$  光催化机理类似, 为 OH 自由基进攻氧化光解作用; (2)POM 受光照射后, 发生电荷转移或 H 提取, 直接光催化氧化作用; (3)OH 自由基氧化和 POM 直接光催化氧化的协同作用; (4)当有醇类有机物存在时, POM 光还原催化降解作用。

POM 属于纳米级材料, 光活性高, 化学性质稳定, 即有氧化还原催化性又有酸催化性, 反应条件温和, 不腐蚀设备, 以自然光为光源其光催化性能优于紫外光, 并且 POM 固载后可实现均相反应多相化, 有利于催化剂的重复使用和与体相分离, 在光催化法治理有机废水和光解水制取氢能中有着广泛的应用前景和环保意义。

## 参考文献

- [1] Y Katsunori, I Masamichi. Catal. Surv. Jpn., 2000, 4(1): 83~90.
- [2] 黄琮, 王良焱, 朱春媚等. 化学通报, 2001, 64(7): c01056.
- [3] M T Pope, A Muller. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1991, 30: 34~48.
- [4] 王恩波, 许林. 多酸化学导论. 北京: 化学工业出版社, 1998.
- [5] 许林, 胡长文, 王恩波. 石油化工, 1997, 26(9): 632~638.
- [6] 毛萱, 殷元骥. 分子催化, 2000, 14(6): 483~489.
- [7] A Mylonas, E Papaconstantinou. J. Mol. Catal., 1994, 92: 261~267.
- [8] A Mylonas, A Hiskia, E Papaconstantinou. J. Mol. Catal. A: Chem., 1996, 114: 191~200.
- [9] A Mylonas, E Papaconstantinou. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 1996, 94: 77~82.
- [10] E Androulaki, A Hiskia, D Dimotikali et al. Environ. Sci. Technol., 2000, 34: 2024~2028.
- [11] A Hiskia, M Ecker, A Troupis et al. Environ. Sci. Technol., 2001, 35: 2358~2364.
- [12] A Hiskia, A Mylonas, E Papaconstantinou. Chem. Soc. Rev., 2001, 30: 62~69.
- [13] S Antonaraki, E Androulaki, D Dimotikali et al. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 2002, 148: 191~197.
- [14] H Einaga, M Misono. Bull. Chem. Soc. Jpn., 1996, 69: 3435~3441.
- [15] H Einaga, M Misono. Bull. Chem. Soc. Jpn., 1997, 70: 1551~1557.
- [16] R R Ozer, J L Ferry. J. Phys. Chem. B, 2000, 104: 9444~9448.
- [17] R R Ozer, J L Ferry. Environ. Sci. Technol., 2001, 35: 3242~3246.
- [18] D A Friesen, J V Headley, C H Langford. Environ. Sci. Technol., 1999, 33: 3193~3198.
- [19] D A Friesen, L Morello, J V Headley et al. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 2000, 133: 213~220.
- [20] I Texier, C Giannotti, S Malato et al. Catal. Today, 1999, 54: 297~307.
- [21] 朱秀华, 李海成, 王炜. 大连铁道学院学报, 2001, 22(1): 101~104.
- [22] 朱秀华, 王炜, 李海成. 上海环境科学, 2001, 20(9): 444~445, 450.
- [23] M Yoon, J A Chang, Y Kim et al. J. Phys. Chem. B, 2001, 105: 2539~2545.
- [24] I A Alaton, J L Ferry. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 2002, 152: 175~181.
- [25] Y Guo, Y Wang, C Hu et al. Chem. Matter., 2000, 12: 3501~3508.
- [26] Y Guo, D Li, C Hu et al. International J. of Inorganic Materials, 2001, 3: 347~355.

- [27] Y Guo, C Hu, S Jiang et al. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, 36: 9~17.
- [28] D Li, Y Guo, C Hu et al. *Applied Catalysis A: General*, 2002, 235: 11~20.
- [29] 温朗友, 闵恩泽. *石油化工*, 2000, 29(1): 49~55.
- [30] 吴 越, 叶兴凯, 扬向光 等. *分子催化*, 1996, 10(4): 299~319.