

酸性红 3B 的杂多酸光催化降解动力学

杨曦^{1, 2}, 余刚¹, 孔令仁², 王连生² (1. 清华大学环境科学与工程系 北京 100084; 2. 南京大学环境学院, 南京 210093)

摘要: 以杂多酸 $P W_{12} O_{40}^{3-}$ 为催化剂, 研究了酸性红 3B 的光催化降解动力学. 光强、催化剂浓度、酸性红 3B 初始浓度对光催化的速率均有正效应. 其中, 光解速率与光强、酸性红 3B 初始浓度成正比; 在催化剂浓度不大(吸光值 < 2) 时, 光解速率与催化剂投加量成正比. 体系中的溶解氧对催化剂起到氧化再生作用; 驱氧条件下, 由于催化剂再生受到抑制, 光解速率减慢. $P W_{12} O_{40}^{3-}$ 光催化降解酸性红 3B 的动力学符合 Langmuir-Hinshelwood 模型, 溶液中催化剂和酸性红 3B 之间存在预络合作用, 达到平衡后发生光氧化. 与 UV/TiO₂ 法相比, UV/ $P W_{12} O_{40}^{3-}$ 法降解有机物的速率更快.

关键词: 光催化; 光解; 杂多酸; 反应动力学; 偶氮染料

中图分类号: X791 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2002)03-04-0040

Kinetic Study on Photodegradation of Acid Red 3B Catalyzed by Heteropoly Acid

Yang Xi^{1, 2}, Yu Gang¹, Kong Lingren², Wang Liansheng² (1. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: The kinetics of degradation of Acid Red 3B photocatalyzed by $P W_{12} O_{40}^{3-}$ was studied in aqueous solution. Light intensity, dissolved oxygen, added amount of the catalyst, and the initial concentration of substrate had positive effects on the photodegradation rate of Acid Red 3B. The results were explained by Langmuir-Hinshelwood model, implying there was precomplexation between catalyst and substrate. Results compared to UV/TiO₂ method indicated that heteropoly acid is an efficient photocatalyst.

Keywords: photocatalysis; photolysis; heteropoly acid; kinetics; azo dye

杂多阴离子是由 2 种以上不同含氧阴离子缩合而成的聚合态阴离子, 含有杂多阴离子的酸及其盐类即为杂多酸(盐)^[1]. 近年来的研究发现, 钼、钨等元素的杂多酸(盐)光照下具有光催化氧化作用. 例如, $P W_{12} O_{40}^{3-}$ (简称为 $P W_{12}^{3-}$) 是钨的一种杂多阴离子, 氧化还原电位为 2.63 V^[2]. 然而, 杂多酸应用于有机物光催化降解方面的研究还很少^[3~6], 国内尚未见相关报道.

本文以 $P W_{12} O_{40}^{3-}$ 为催化剂, 考察了染料化合物酸性红 3B 的光催化降解动力学, 包括染料降解起始浓度、催化剂投加量、光强度、溶解氧等因素对光解速率的影响, 分析了酸性红 3B 与催化剂之间可能的反应机制, 并与 TiO₂ 光催化降解酸性红 3B 进行对比.

1 材料与与方法

1.1 主要试剂

酸性红 3B(市售), 盐酸和 $K_2 HPO_4 \cdot 3 H_2 O$ 为分析纯试剂, $Na_2 WO_4 \cdot 2 H_2 O$ 为化学纯试剂. TiO₂ 粉末由本实验室制备. $P W_{12} O_{40}^{3-}$ 参照文献方法合成^[7].

1.2 光解方法

(1) 酸性红 3B 的直接光解试验 2.28 × 10⁻⁵ mol/L 的酸性红 3B 溶液 (pH ≈ 1) 置于 NDC-3 型光化学反应器(南京大学与南京长宁无线电厂联合研制) 玻璃水套外层的 10 mL 石英试管中, 以 500 W 中压汞灯为光源, 光照一定

基金项目: 国家重点基础研究专项经费资助项目 (G1999045711)

作者简介: 杨曦(1972 ~), 男, 博士, 主要研究方向为有机污染化学和污染生态学.

收稿日期: 2001-07-02; 修订日期: 2001-09-05

时间后取样分析。

(2) 催化剂浓度对酸性红 3B 光解的影响

2.28×10^{-5} mol/L 的酸性红 3B 溶液 ($\text{pH} \approx 1$) 中加入 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 溶液, 催化剂的系列浓度为 6.94×10^{-5} mol/L、 1.39×10^{-4} mol/L、 1.74×10^{-4} mol/L、 2.08×10^{-4} mol/L、 2.78×10^{-4} mol/L、 3.47×10^{-4} mol/L; 用(1)的方法光照。

(3) 酸性红 3B 初始浓度对酸性红 3B 光解的影响

2.28×10^{-5} mol/L、 3.4×10^{-5} mol/L、 4.55×10^{-5} mol/L、 6.83×10^{-5} mol/L 的酸性红 3B 溶液 ($\text{pH} \approx 1$), 在 1.74×10^{-4} mol/L 的 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 存在下光照。

(4) 溶解氧对酸性红 3B 光解的影响

4.55×10^{-5} mol/L 酸性红 3B 和 1.74×10^{-4} mol/L $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 的水溶液 2 份, 其中 1 份光照前通氮气 20 min, 其余光解条件同上。

(5) 光强对酸性红 3B 光解的影响

10^{-5} mol/L 酸性红 3B 和 1.74×10^{-4} mol/L $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 的水溶液, 分别以 300 W 和 500 W 中压汞灯(北京电光源研究所)为光源, 其余光解条件同上。用 ZDZ-1 型自动换档紫外辐射照度仪(上海市嘉宝学联仪表厂, 上海市测试技术研究所)测定光强。

1.3 分析方法

用 UV-2201 紫外可见吸收光谱仪(日本 Shimadzu 公司)和 1 cm 石英比色皿, 在 538 nm 吸收峰处测定酸性红 3B 反应液的光吸收值。

2 结果与讨论

2.1 酸性红 3B 的直接光解

2.28×10^{-5} mol/L 的酸性红 3B 溶液在 500 W 中压汞灯照射下, 浓度 $[\text{Dye}]$ 及其对数值 $\ln[\text{Dye}]$ 与光解时间 t 之间均存在线性关系(图 1), 零级反应速率为 2.5×10^{-9} mol·(L·s) $^{-1}$ 。

2.2 酸性红 3B 光催化降解动力学影响因素

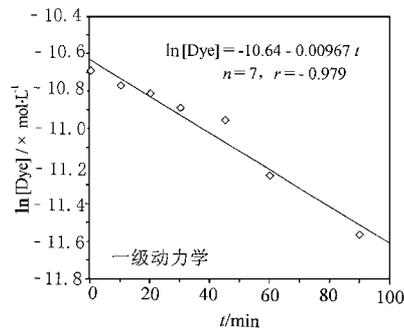
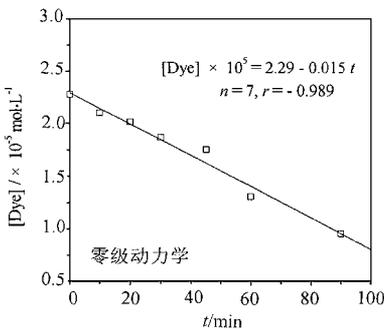


图 1 酸性红 3B 的直接光解

Fig.1 Kinetics of direct photodegradation of Acid Red 3B

2.28×10^{-5} mol/L 的酸性红 3B 在不同催化剂浓度下降解的零级动力学拟合结果见表 1。可看出, 随着催化剂浓度加大, 降解速率近似于线性增加, 当催化剂浓度达到 2.8×10^{-4} mol/L 左右(约 0.8 g/L)后, 降解速率 R 变化很小。

本研究中, 采用玻璃水套滤光 ($\lambda \geq 290$ nm), 石英试管内溶液的平均光程约为 0.8 cm, PW_{12}^{3-} 在 290 nm 处的吸收系数 ($\epsilon \approx 0.7 \times 10^4$ L·(mol·cm) $^{-1}$ [3])。当催化剂浓度为 2.8×10^{-4} mol/L 时, 光吸收值 $A \approx 2.0$, 大约吸收了 99% 的入射光, 因而, 催化剂浓度继续增加, 酸性红 3B 降解速率的增加基本饱和。

固定 PW_{12}^{3-} 浓度为 1.74×10^{-4} mol/L, 酸性红 3B 溶液 ($\text{pH} \approx 1$) 在不同起始浓度 ($2.28 \times 10^{-5} \sim 6.83 \times 10^{-5}$ mol/L) 时的降解可以用零级动力学曲线拟合, 结果见表 2。可以看出, 在本研究采取的浓度范围内, 随着初始浓度加大, 降解速率近似于线性增加。

加入 1.74×10^{-4} mol/L 催化剂的 4.55×10^{-5} mol/L 酸性红 3B 水溶液, 在通氮气和不通气条件下光解半衰期分别为 30.1 min 和 13.9 min。通常, 杂多酸光还原程度与有机底物及其本身接受电子的难易有关, 当体系中有氧存在时, PW_{12}^{3-} 只能接受 1 个电子, 不能再被还原为

PW_{12}^{3-} , 因为 PW_{12}^{4-} 的氧化极快^[3]. Hiskia 等^[8] 曾对 $P_2W_{18}O_{62}^{6-}$ 、 $SiW_{12}O_{40}^{4-}$ 、 $H_2W_{12}O_{40}^{6-}$ 等几种杂多阴离子的光催化氧化有机物进行了研究, 证实了 O_2 在催化剂再生中的作用. 本研究中, 驱氧条件下, 酸性红 3B 的光催化降解速率减慢一半, 可能与催化剂的再生减慢有关.

表 1 酸性红 3B 在不同催化剂浓度下降解的零级动力学拟合结果

Table 1 Zero-order photodegradation kinetics of Acid Red 3B in the presence of PW_{12}^{3-}

催化剂浓度 $\times 10^{-4}$ / $mol \cdot L^{-1}$	$R \times 10^{-8}$ / $mol \cdot (L \cdot s)^{-1}$	n	r
0	0.25	7	0.989
0.69	0.94	6	0.970
1.39	1.16	7	0.911
1.74	1.29	8	0.944
2.08	1.38	7	0.914
2.78	2.03	6	0.939
3.47	2.08	7	0.901

表 2 酸性红 3B 在不同起始浓度时的零级降解动力学回归结果

Table 2 Zero-order photodegradation kinetics of Acid Red 3B at various initial concentrations

$[Dye]_0 \times 10^{-5}$ / $mol \cdot L^{-1}$	$k_0 \times 10^{-8}$ / $mol \cdot (L \cdot s)^{-1}$	n	r
2.28	1.29	7	0.936
3.40	2.06	8	0.913
4.55	2.71	7	0.977
6.83	3.50	8	0.968

分别以 500 W 和 300 W 中压汞灯为光源, $1.74 \times 10^{-4} mol/L$ 催化剂存在下, $4.55 \times 10^{-5} mol/L$ 酸性红 3B 的光解结果见图 2, 紫外照度计在玻璃水套外层分别测得光强为 $336 \mu W/cm^2$ 和 $198 \mu W/cm^2$. 可见, 酸性红 3B 光催化降解速率随光强增大而增大.

2.3 与 TiO_2 光催化比较

TiO_2 光催化与杂多酸光催化有许多类似之处. O-M 电荷转移相当于半导体的导带, 所需激发能相当于半导体的带隙能. 以 500 W 中压汞灯为光源, $7.79 \times 10^{-5} mol/L$ 酸性红 3B 在 $2g/L TiO_2$ 悬浮液中的光降解率与本研究 ($0.5g/L PW_{12}^{3-}$) 的比较如图 3 所示, 可以认为 PW_{12}^{3-} 的光催化氧化效率更高.

2.4 PW_{12}^{3-} 光催化降解酸性红 3B 的历程

根据催化剂浓度和酸性红 3B 初始浓度对光解速率的影响规律, 分析反应动力学规律是

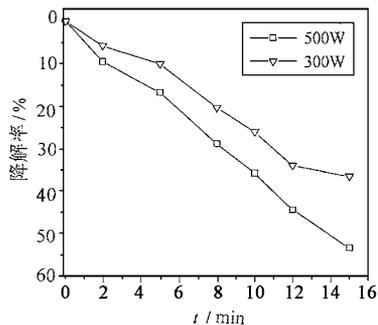


图 2 光强对染料光解率的影响

Fig. 2 Effect of light intensity on the photodegradation rate of Acid Red 3B

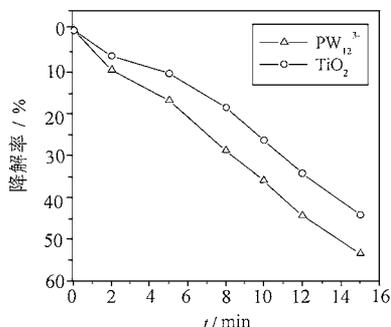
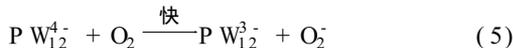
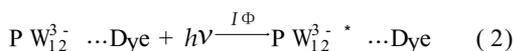
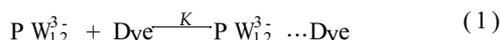


图 3 PW_{12}^{3-} 与 TiO_2 光催化降解染料的比较

Fig. 3 Comparison of photoreaction rates of Acid Red 3B catalyzed by PW_{12}^{3-} and TiO_2

否类似于经典的 Langmuir-Hinshelwood 模型:



式中 \cdots 表示络合态. 采用稳态近似, 可以得到酸性红 3B 的降解速率 R 的表达式:

$$R = k'K[PW_{12}^{3-}]_0[Dye]_0 / (K[Dye]_0 + 1) \quad (6)$$

式中, $k' = I\Phi k_1 / (k_1 + k_{ic})$, I 为入射光强度.

式(6)取倒数可得到 $1/R$ 和 $1/[Dye]_0$ 的线性关系: $1/R = 1/(k'[PW_{12}^{3-}]_0) +$

$$1/(k'K[PW_{12}^{3-}]_0[Dye]_0) \quad (7)$$

根据酸性红 3B 初始浓度对光解速率的实验数据 ($[Cat]_0 = 1.74 \times 10^{-4} mol/L$, 500 W 中压汞灯), 作 $1/R \sim 1/[Dye]_0$ 关系图 (图 4), 得到

截距 $Int = 1.17 \times 10^6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}$, 斜率 $Sl = 1.70 \times 10^3 \text{ s}$. 由式(7)可知, $K = Int/Sl = 6.88 \times 10^2 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}$. 因为 $[PW_{12}^{3-}]_0 = 1.74 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 由 Int 可知 $k' = 4.91 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

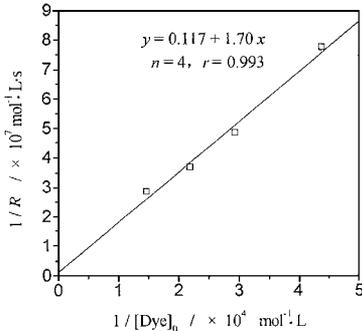


图4 酸性红3B降解速率与初始浓度的倒数关系

Fig. 4 The reciprocal relationship between degradation rate and initial concentration of Acid Red 3B

由式(6)可知酸性红3B降解速率与催化剂浓度之间存在线性关系. 本研究中, 当催化剂浓度小于 $2.8 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ (约 0.8 g/L), 即 PW_{12}^{3-} 吸收光较少时, 随着催化剂浓度增加, 降解速率线性增加. 由实验结果可得 R 随 $[PW_{12}^{3-}]_0$ 增加的斜率为:

$$\begin{aligned} k' K [Dye]_0 / (K [Dye]_0 + 1) \\ = 8.69 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

代入 $k' = 4.91 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $K = 6.88 \times 10^2 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}$, $[Dye]_0 = 2.28 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 可得上式左边等于 $7.59 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, 与 $8.69 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 相差仅 12.7%.

由 500 W 和 300 W 中压汞灯照射下染料的消失速率对光照时间作零级反应动力学拟合可得反应速率 R 分别为 $2.69 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot (\text{L} \cdot \text{s})^{-1}$ 和 $1.59 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot (\text{L} \cdot \text{s})^{-1}$, $R / (K [Dye]_0 + 1) / [Dye]_0$ 值分别为 $6.09 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 和 $3.73 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, 其比值为 1.6. 2 种光照条件的 I 比值为 1.7. 这 2 个比值很接近, 说明实验结果证实酸性红 3B 光解速率与酸性红 3B 光解速率与入射光强度 I 成正比, 与式(6)相符.

综上所述, 催化剂浓度、酸性红 3B 初始浓度和入射光强等因素影响染料光催化降解速率的实验结果与式(6)相符, 即动力学规律与

Langmuir-Hinshelwood 模型相符.

杂多阴离子与有机物之间存在络合作用. Pope 等^[9]采用 $^1\text{H NMR}$ 谱研究了 Keggin 结构的杂多阴离子和三氯乙醛之间的作用. Fox 等^[10]基于 NMR 和荧光寿命测量, 认为 PW_{12}^{3-} 和醇之间存在配合作用.

3 结论

(1) 光强、催化剂浓度、酸性红 3B 初始浓度对光催化的速率均有正效应. 其中, 光解速率与光强、酸性红 3B 初始浓度成正比; 在催化剂浓度不大 ($A < 2$) 时, 光解速率与投加的催化剂浓度成正比.

(2) 体系中的溶解氧对催化剂起到氧化再生作用. 驱氧条件下, 由于催化剂再生受到抑制, 因而光解速率减慢.

(3) $PW_{12}O_{40}^{3-}$ 光催化降解酸性红 3B 的动力学符合 Langmuir-Hinshelwood 模型, 溶液中催化剂和酸性红 3B 之间存在预络合作用, 达到平衡后发生光氧化.

(4) $PW_{12}O_{40}^{3-}$ 是一种氧化能力很强的光催化剂, 与 TiO_2 催化剂相比, 降解酸性红 3B 的速率更快. 从实用角度看, 进一步的研究有必要将杂多酸转化为多相催化剂.

参考文献:

- 1 吴越. 催化化学. 北京: 科学出版社, 1998: 698~699.
- 2 Kalyanasundaram K, Gratzel M. Photosensitization and photocatalysis using inorganic and organometallic compounds. Netherland: Kluwer Academic Publishers, 1993: 307.
- 3 Papaconstantinou E. Photochemistry of polyoxometallates of molybdenum and tungsten and/or vanadium. Chem. Soc. Rev., 1989, 18(1): 1~31.
- 4 Einaga H, Misono M. Photocatalyzed decomposition of 4-chlorophenol by Keggin-type heteropolytungstate. Bull. Chem. Soc., Jpn., 1997, 70(7): 1551~1556.
- 5 Hiskia A, Mylonas A, Tsipi D, Papaconstantinou E. Photocatalytic degradation of lindane in aqueous solution. Pestic. Sci., 1997, 50(2): 171~174.
- 6 Giannotti C, Richter C. Natural sun light photocatalysed oxidation of adamantane and cyclohexane by $W_{10}O_{32}^{4-}$. J. Phys. IV France, 1999, 9(3): 265~270.
- 7 Pope M T, Varga G M Jr. Heteropoly blues. I. Reduction stoichiometries and reduction potentials of some 12-tungstates. Inorg. Chem., 1966, 5(7): 1249~1254.
- 8 Hiskia A, Papaconstantinou E. Photocatalytic oxidation of organic compounds by polyoxometallates of molybdenum and tungsten: catalyst regeneration by dioxygen. Inorg. Chem., 1992, 31(2): 163~167.
- 9 Barcza L, Pope M T. Heteroconjugation of inorganic anions in nonaqueous solvents. III. Complexes of polymolybdates and -tungstates with chloral hydrate. J. Phys. Chem., 1975, 79(1): 92~93.
- 10 Fox M A, Cardona R, Gailard E. Photoactivation of metal oxide surfaces: photocatalyzed oxidation of alcohols by heteropolytungstates. J. Am. Chem. Soc., 1987, 109(21): 6347~6354.