Keggin 型铜取代磷钨杂多阴离子可见光催化降解罗丹明 B

吴春燕 刘希龙 沈国英 黄文施 茅 丹 华英杰 王崇太*

(海南师范大学化学与化工学院 海口 571158)

摘 要 以 Keggin 型铜取代杂多阴离子 $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Cu}(\text{II})(\text{H}_2\text{O})^{5-}[\text{PW}_{11}\text{Cu}]$ 为可见光催化剂,有机染料罗丹明 B(RhB)为模型污染物,研究了在可见光照射下 PW_{11}Cu 对 RhB 的可见光催化降解作用,提出了 PW_{11}Cu 可见光催化作用的反应机理,同时考察了 RhB 初始浓度、 PW_{11}Cu 初始浓度和溶液 pH 值对 RhB 光催化降解速率的影响。实验结果表明,含有 $15.6 \mu\text{mol/L}$ PW_{11}Cu + $10 \mu\text{mol/L}$ RhB 的水溶液在可见光照射下反应 80 min, RhB 的降解率达 100%,总有机碳去除率约 33%。RhB 的可见光催化降解服从准一级动力学方程,在 RhB 初始浓度为 20、30 和 $40 \mu\text{mol/L}$ 的情况下,其表观一级速率常数分别为 3.1×10^{-2} 、 2.0×10^{-2} 和 $1.5 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 。

关键词 铜取代杂多阴离子,均相可见光催化,罗丹明 B 降解,总有机碳

中图分类号:O643.3

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2012)09-1030-06

DOI:10.3724/SP.J.1095.2012.00480

近年来,光催化降解去除水体生物难降解有机污染物因潜在着太阳光能的利用而备受关注^[1-20]。异相光催化降解有机污染物主要使用半导体光催化剂^[1],其中研究最多的是 TiO_2 ^[2-10],因为 TiO_2 具有价格低廉、化学稳定性高、催化活性好和无毒等优点。但 TiO_2 的禁带宽为 3.2 eV,只能吸收太阳光中占 4% 左右的紫外光,太阳光能的利用率较低^[4-5]。均相光催化研究主要集中在光芬顿体系^[13-14]和以 Keggin 型杂多阴离子 $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ 及 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 为光催化剂的体系^[2,15-18]。这些均相光催化体系仍局限于紫外光。王崇太等^[19]报道的新颖的类光芬顿体系,用 Keggin 型铁取代杂多阴离子 $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{III})(\text{H}_2\text{O})^{4-}$ 为光催化剂降解硝基苯,扩展了传统光芬顿体系处理水的 pH 值范围。最近,Chong 等^[21]对异相光催化体系和均相光催化体系进行了系统综述。

为了能更有效利用太阳光能,本文拟使用在外观上呈蓝色,因而能吸收可见光的 Keggin 型铜取代杂多阴离子 $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Cu}(\text{II})(\text{H}_2\text{O})^{5-}(\text{PW}_{11}\text{Cu})$ 为可见光催化剂,有机染料罗丹明 B(RhB)为模型污染物,研究在可见光照射下 PW_{11}Cu 对 RhB 降解的光催化作用,由此考察和探究 PW_{11}Cu 的可见光催化活性和催化反应机理,为 PW_{11}Cu 在水污染控制领域的应用提供可能性。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

钨酸钠(北京化工厂);磷酸氢二钠(天津市化学试剂一厂);硝酸铜、丙酮、硫酸氢钠和罗丹明 B(广州化学试剂厂);混合磷酸盐(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。Keggin 型铜取代杂多酸盐 $\text{Na}_5\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Cu}(\text{II})(\text{H}_2\text{O})$ 按参考文献^[22]描述的方法合成,并经红外光谱、紫外光谱和循环伏安表征,证明合成的样品为标题化合物(图 1 为其阴离子的结构示意图)。实验中不同 pH 值的溶液用稀 NaHSO_4 和 NaOH 溶液调节。实验用水为二次蒸馏水。

光化学反应器(XPA 系列,南京胥江机电厂)主要由两部分组成:内层部分是一个带有夹层的石英

2011-11-01 收稿,2012-01-20 修回

国家自然科学基金(20963003;21161007)资助项目,海南省重点科技项目(090803),吉林省科技发展计划项目(20090595),海南省教育厅高等学校科研基金项目(HjKj2011-24),海南师范大学开放实验室项目(kfsy11017),国家大学生创新性实验计划(101165811)

通讯联系人:王崇太,教授;Tel:0898-65736636;E-mail:wct581@sina.com;研究方向:光、电催化及其在能源、环境中的应用

图 1 Keggin 型 $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Cu}(\text{II})(\text{H}_2\text{O})^{5-}$ 的结构

Fig. 1 Spatial structure of the Keggin-type $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Cu}(\text{II})(\text{H}_2\text{O})^{5-}$ anion

玻璃管(内径约 3 cm,外径约 4 cm,长约 36 cm),内置 200 W 金卤灯($\lambda > 420 \text{ nm}$)作为光源,约 1 cm 厚的夹层通循环水用作冷却;外层部分是一长约 31 cm 的耐热玻璃管(内径约 6 cm,容积 1 000 mL),反应液装在外层玻璃管中。Unican UV-500 型紫外-可见光谱仪(日本岛津),用于浓度分析。TOC-V_{CPH} 型总有机碳(TOC)分析仪(日本岛津),用于测量溶液的 TOC。

1.2 实验方法

将 250 mL 的反应液装在上述光化学反应器中进行光照反应。反应期间,每隔一定时间间隔取样 2 mL,稀释后用紫外-可见光谱仪进行 RhB 的浓度分析。反应结束(120 min)后,取反应液 10 mL 用于测量 TOC。实验温度为 298 K。除了改变 pH 的实验,其它的 RhB 光降解实验均在中性水溶液中进行。

2 结果与讨论

2.1 PW_{11}Cu 对 RhB 降解的可见光催化作用

图 2 为 RhB 水溶液在不同条件下的降解曲线。由图 2 可见,RhB 水溶液暴露在 200 W 的可见光下照射 120 min, RhB 的浓度几乎不发生变化(曲线 a),但加入 PW_{11}Cu 后,同样光照,RhB 的浓度却迅速下降(曲线 c),光照 80 min, RhB 的降解率即达到 100% (插图是 RhB 溶液的可见吸收光谱随光照时间的变化)。将同样含有 PW_{11}Cu 的 RhB 溶液置于暗处 120 min, RhB 的浓度并没有变化(曲线 b)。因此,上述实验结果表明,在可见光照射下, PW_{11}Cu 对 RhB 的降解产生了光催化作用,且催化效果显著。

为了更好地理解 PW_{11}Cu 可见光催化作用的原理,本文测定了 PW_{11}Cu 水溶液的可见吸收光谱,结果如图 3 所示。在 400 ~ 650 nm 的可见光区, PW_{11}Cu 的光吸收比较弱;而在 $> 650 \text{ nm}$ 的可见光区, PW_{11}Cu 有一个比较强的光吸收带,由 $\text{O} \rightarrow \text{Cu}$ 荷移跃迁所致^[23]。因此, PW_{11}Cu 的可见光催化作用归因于其分子骨架最高占有分子轨道(HOMO)和金属 $\text{Cu}(\text{II})$ 离子 $d_{\text{Cu}(\text{II})}$ 轨道之间的能级间隔。在 PW_{11}Cu 的结构中,主要由端氧(O_d)p 轨道贡献的 HOMO(O_d)与 $d_{\text{Cu}(\text{II})}$ 轨道之间的能级间隔较小,其吸收的是 $> 650 \text{ nm}$ 的可见光。由于与 $\text{Cu}(\text{II})$ 配位的 H_2O 分子处在端氧(O_d)位置,光激发时,光电子从 H_2O 分子(其氧 p 轨道参与 HOMO 成键)转移至 $\text{Cu}(\text{II})$ 的 $d_{\text{Cu}(\text{II})}$ 轨道,即发生 $\text{O}_d \rightarrow \text{Cu}(\text{II})$ 荷移跃迁,

图 2 RhB 在不同条件下降解的 $c/c_0 \sim t$ 曲线

Fig. 2 Curves of $c/c_0 \sim t$ for RhB degradation under different conditions of 10 $\mu\text{mol/L}$ RhB, 200 W metal halide lamp irradiation (a); 10 $\mu\text{mol/L}$ RhB + 15.6 $\mu\text{mol/L}$ PW_{11}Cu , dark (b); 10 $\mu\text{mol/L}$ RhB + 15.6 $\mu\text{mol/L}$ PW_{11}Cu , 200 W metal halide lamp irradiation (and inset) (c) (pH = 7.0)

图3 PW₁₁Cu 的可见吸收光谱
Fig. 3 Visible spectrum of PW₁₁Cu

导致H₂O分子被氧化,释放羟基自由基 HO·,同时 Cu(Ⅱ)被还原为 Cu(Ⅰ)。还原态的 Cu(Ⅰ)十分不稳定,以“外球电子转移”的方式^[2]迅速将电子传递给溶液中溶解的分子氧(O₂),使 O₂连续还原成 HOO·和 H₂O₂乃至 HO·,Cu(Ⅰ)则被氧化恢复为 Cu(Ⅱ),由此构成了一个光催化循环:

该循环的净反应为:

催化过程产生的羟基自由基 HO·具有很强的氧化性^[2],最终导致有机物的氧化分解和矿化。在光照含 PW₁₁Cu 的 RhB 溶液 80 min 后,测定溶液的总有机碳(TOC)含量,结果降低了 33%,表明 RhB 的降解过程伴随着矿化。

2.2 RhB 初始浓度对其可见光催化降解速率的影响

虽然 PW₁₁Cu 对 RhB 的可见光降解显示了较高的催化活性,但为了考察 PW₁₁Cu 对不同浓度 RhB 的光催化降解能力,在保持 PW₁₁Cu 浓度不变的条件下,本文配制了不同初始浓度的 RhB 溶液,然后进行光催化降解反应,结果如图 4 所示。从图 4 可以看出,RhB 的初始浓度越高,其衰减到相同浓度(c/c₀)所需要的时间越长,表明随着 RhB 初始浓度的增加,其降解的表观速率变慢,这与 PW₁₁Fe 紫外光催化降解硝基苯和电催化降解硝基苯及邻苯二甲酸二甲酯的情形类似^[19,24-26]。

取 -ln c/c₀对反应时间 t 作图,得到符合式(7)的直线(见图 4 插图),由直线斜率估算得到的准一级表观速率常数 k_{obs}列于表 1 中。由表 1 可知,k_{obs}与 RhB 的初始浓度成反比(式 8)。

图4 RhB 初始浓度对光催化降解速率的影响
Fig. 4 Influence of initial RhB concentration on the photocatalytic degradation rate

c₀(RhB)/(μmol·L⁻¹) a. 20; b. 30; c. 40. Other reaction conditions:15.6 μmol/L PW₁₁Cu; pH = 7.0; 200 W metal halide lamp(inset is the relationship between -ln c/c₀ and t)

表 1 不同 RhB 初始浓度下 RhB 可见光催化降解的准一级表观速率常数 k_{obs}
Table 1 Observed quasi-first order rate constant k_{obs} of RhB visible photocatalytic degradation at different initial RhB concentration

c ₀ (RhB)/(μmol·L ⁻¹)	20	30	40
k _{obs} /min ⁻¹	3.1×10 ⁻²	2.0×10 ⁻²	1.5×10 ⁻²

$$\ln(c/c_0) = -k_{\text{obs}}t \tag{7}$$

$$k_{\text{obs}} = k/[\text{RhB}]_0 \tag{8}$$

2.3 PW₁₁Cu 浓度对 RhB 可见光催化降解速率的影响

改变催化剂 PW₁₁Cu 的初始浓度,RhB 的降解速率也有所变化。如图 5 所示,随着 PW₁₁Cu 初始浓度的增加,RhB 的可见光催化降解速率也随之增加;当 PW₁₁Cu 的初始浓度为 15.6 μmol/L 时,RhB 的降解速率达到最大,之后随着 PW₁₁Cu 浓度的继续增加,RhB 的降解速率却下降。为了更加直观地理解 PW₁₁Cu 的初始浓度对 RhB 降解速率的影响,将图 5 中的 c/c_0 值转换成 $-\ln c/c_0$,然后对反应时间 t 作图,均得到通过原点的直线(图 6),即符合动力学一级方程,表明催化剂 PW₁₁Cu 的量改变并不能改变反应的动力学行为,但对速率却有影响。将由直线斜率估算得到的表观速率常数 k_{obs} 对 PW₁₁Cu 的初始浓度作图,得到的结果见图 6 中的插图,其清楚地表明 RhB 可见光催化降解的表观速率常数随催化剂浓度变化的情况。显然,催化剂 PW₁₁Cu 的浓度有一个最佳值(15.6 μmol/L),这是因为 PW₁₁Cu 与 RhB 之间存在静电相互作用,PW₁₁Cu 的浓度越大,这种作用就越强,不利于催化循环反应式(1)~(5)的进行。同时 PW₁₁Cu 的浓度增加,其对羟基自由基的淬灭作用也加强^[19,24-26],因此 PW₁₁Cu 的浓度有一个最佳值。

图 6 不同催化剂浓度下 RhB 可见光催化降解的 $-\ln c/c_0 \sim t$ 关系曲线

Fig. 6 Curves of $-\ln c/c_0 \sim t$ for visible photocatalytic degradation of RhB with different initial PW₁₁Cu concentration(inset is the relationship between k_{obs} and PW₁₁Cu concentration)

图 5 PW₁₁Cu 浓度对 RhB 可见光催化降解速率的影响

Fig. 5 Influence of PW₁₁Cu concentration on visible photocatalytic degradation rate of RhB

$c(\text{PW}_{11}\text{Cu})/(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$: a. 0.25; b. 0.98; c. 3.91; d. 15.6; e. 125; f. 1000; g. 2000. Other reaction conditions: 10 μmol/L RhB; pH = 7.0; 200 W metal halide lamp

图 7 溶液 pH 值对 RhB 光催化降解速率的影响

Fig. 7 Influence of pH on the photocatalytic degradation rate of RhB in solution containing 10 μmol/L RhB + 15.6 μmol/L PW₁₁Cu under irradiation of 200 W metal halide lamp

pH: a. 2.5; b. 3.5; c. 5.5; d. 7.0

2.4 溶液 pH 值对 RhB 可见光催化降解速率的影响

催化剂 PW₁₁Cu 在溶液中存在着下列酸碱平衡^[27]:

因此,溶液 pH 值的变化将影响 PW₁₁Cu 的存在形式,进而影响 RhB 的可见光催化降解速率。图 7 为不同 pH 值下 RhB 可见光催化降解的结果。从图 7 可以看出,RhB 的降解速率在 pH = 2.5 时比较慢,但在 pH > 3.5 后,pH 值的增大对 RhB 降解速率的影响不明显。造成这种现象的原因可能有两点:一方面在酸性较强的情况下,从 RhB 的分子结构(Scheme 1)可以看出,其侧链胺基—N(C₂H₅)₂ 的 N 易与质

子结合形成 $[\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]^+$ 阳离子,加强了 RhB 与 PW_{11}Cu 之间的静电相互作用,从而降低 PW_{11}Cu 的光催化活性;另一方面,溶液的酸性降低(pH 值增大),上述酸碱平衡向右移动, PW_{11}Cu 以 $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Cu}(\text{II})(\text{OH})^{6-}$ 的形式存在,更有利于光激发电子的转移,从而提高了 PW_{11}Cu 的光催化活性。

Scheme 1 Molecular structure of Rhodamine B

3 结 论

以 Keggin 型铜取代杂多阴离子 PW_{11}Cu 作为光催化剂构成的可见光催化体系,可以在较宽的 pH 值范围内有效实现有机染料污染物 RhB 的可见光催化降解,因此,有可能在水污染控制领域为高效利用太阳光去除 RhB 提供一条新颖途径。

参 考 文 献

- [1] Mills A, Hunte S L. An Overview of Semiconductor Photocatalysis[J]. *J Photochem Photobiol A*, 1997, **108**:1-35.
- [2] Chen C, Zhao W, Lei P, *et al.* Photosensitized Degradation of Dyes in Polyoxometalate Solutions *versus* TiO_2 Dispersions under Visible-Light Irradiation: Mechanistic Implications[J]. *Chem Eur J*, 2004, **10**:1956-1965.
- [3] Huang H Y, Gu X T, Zhou J H, *et al.* Photocatalytic Degradation of Rhodamine B on TiO_2 Nanoparticles Modified with Porphyrin and Iron-porphyrin[J]. *Catal Commun*, 2009, **11**:58-61.
- [4] Yin M C, Li Z S, Kou J H, *et al.* Mechanism Investigation of Visible Light-Induced Degradation in a Heterogeneous TiO_2 /Eosin Y/Rhodamine B System[J]. *Environ Sci Technol*, 2009, **43**:8361-8366.
- [5] Zhao D, Chen C C, Wang Y F, *et al.* Enhanced Photocatalytic Degradation of Dye Pollutants under Visible Irradiation on $\text{Al}(\text{III})$ -Modified TiO_2 : Structure, Interaction, and Interfacial Electron Transfer[J]. *Environ Sci Technol*, 2008, **42**:308-314.
- [6] Aarthi T, Madras G. Photocatalytic Degradation of Rhodamine Dyes with Nano- TiO_2 [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2007, **46**:7-14.
- [7] Lu S Y, Wu D, Wang Q L, *et al.* Photocatalytic Decomposition on Nano- TiO_2 : Destruction of Chloroaromatic Compounds [J]. *Chemosphere*, 2011, **82**:1215-1224.
- [8] Yu H T, Quan X, Chen S, *et al.* TiO_2 -Carbon Nanotube Heterojunction Arrays with a Controllable Thickness of TiO_2 Layer and Their First Application in Photocatalysis[J]. *J Photochem Photobiol A*, 2008, **200**:301-306.
- [9] Slimen H, Houas A, Nogier J P. Elaboration of Stable Anatase TiO_2 Through Activated Carbon Addition with High Photocatalytic Activity under Visible Light[J]. *J Photochem Photobiol A*, 2011, **221**:13-21.
- [10] Wang F, Zhang K. Reduced Graphene Oxide- TiO_2 Nanocomposite with High Photocatalytic Activity for the Degradation of Rhodamine B[J]. *J Mol Catal A*, 2011, **345**:101-107.
- [11] Yu K, Yang S G, He H, *et al.* Visible Light-Driven Photocatalytic Degradation of Rhodamine B over NaBiO_3 : Pathways and Mechanism[J]. *J Phys Chem A*, 2009, **113**:10024-10032.
- [12] Li W J, Li D Z, Chen Z X, *et al.* High-efficient Degradation of Dyes by $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ Solid Solutions under Visible Light Irradiation[J]. *J Phys Chem C*, 2008, **112**:14943-14947.
- [13] Wu K Q, Xie Y D, Zhao J C, *et al.* Photo-Fenton Degradation of a Dye under Visible Light Irradiation[J]. *J Mol Catal A*, 1999, **144**:77-84.
- [14] Fukushima M, Tatsumi K. Degradation Pathways of Pentachlorophenol by Photo-Fenton Systems in the Presence of Iron (III), Humic Acid, and Hydrogen Peroxide[J]. *Environ Sci Technol*, 2001, **35**:1771-1778.
- [15] Chambers R, Hill C. Comparative Study of Polyoxometalates and Semiconductor Metal Oxides as Catalysts: Photochemical Oxidative Degradation of Thioethers[J]. *Inorg Chem*, 1991, **30**(13):2776-2781.
- [16] Hiskia A, Mylonas A, Papaconstantinou E. The Comparison of the Photoredox Properties of Polyoxometallates and Semiconducting Particles[J]. *Chem Soc Rev*, 2001, **30**:62-69.
- [17] Hiskia A, Ecker M, Troupis A, *et al.* Sonolytic, Photolytic, and Photocatalytic Decomposition of Atrazine in the Presence of Polyoxometalates[J]. *Environ Sci Technol*, 2001, **35**(11):2358-2364.

- [18] Troupis A, Triantis T M, Gkika E, *et al.* Photocatalytic Reductive-Oxidative Degradation of Acid Orange 7 by Polyoxometalates[J]. *Appl Catal B*, 2009, **86**(2):98-107.
- [19] WANG Chongtai, SUN Zhengfan, HUA Yingjie, *et al.* Photocatalytic Degradation of Nitrobenzene with Keggin-type Fe(Ⅲ)-Substituted Heteropolyanion $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{Ⅲ})(\text{H}_2\text{O})^{4-}$ [J]. *Acta Chim Sin*, 2010, **68**(11):1037-1042 (in Chinese).
王崇太, 孙振范, 华英杰, 等. Keggin 型铁取代杂多阴离子 $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{Ⅲ})(\text{H}_2\text{O})^{4-}$ 光催化降解硝基苯[J]. 化学学报, 2010, **68**(11):1037-1042.
- [20] Hu X F, Mohamood T, Ma W H, *et al.* Oxidative Decomposition of Rhodamine B Dye in the Presence of VO_2^+ and/or Pt(Ⅳ) under Visible Light Irradiation; *N*-Deethylation, Chromophore Cleavage, and Mineralization[J]. *J Phys Chem B*, 2006, **110**:26012-26018.
- [21] Chong Meng Nan, Jin Bo, Chow Christopher W K, *et al.* Recent Developments in Photocatalytic Water Treatment Technology: A Review[J]. *Water Res*, 2010, **44**:2997-3027.
- [22] Zonnevijlle F, Tournè C M, Tournè G F. Preparation and Characterization of Iron(Ⅲ)- and Rhodium(Ⅲ)-containing Heteropolytungstates: Identification of Novel oxo-Bridged Iron(Ⅲ) Dimers[J]. *Inorg Chem*, 1982, **21**(7):2751-2757.
- [23] WANG Enbo, HU Changwen, XU Lin. An Introduction to Polyacid Chemistry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1998: 16 (in Chinese).
王恩波, 胡长文, 许林著. 多酸化学导论[M]. 北京: 化工出版社, 1998: 16.
- [24] Wang C T, Hua Y J, Li G R, *et al.* Indirect Cathodic Electrocatalytic Degradation of Dimethylphthalate with $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{Ⅲ})(\text{H}_2\text{O})^{4-}$ and H_2O_2 in Neutral Aqueous Medium[J]. *Electrochim Acta*, 2008, **53**:5100-5105.
- [25] HUA Yingjie, WANG Chongtai, TONG Yexiang, *et al.* Electrocatalytic Degradation of Nitrobenzene with Keggin-type $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{Ⅲ})(\text{H}_2\text{O})^{4-}$ [J]. *Acta Chim Sin*, 2009, **67**(23):2650-2654 (in Chinese).
华英杰, 王崇太, 童叶翔, 等. Keggin 型杂多阴离子 $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{Ⅲ})(\text{H}_2\text{O})^{4-}$ 电催化降解硝基苯[J]. 化学学报, 2009, **67**(23):2650-2654.
- [26] Wang C T, Hua Y J, Tong Y X, *et al.* A Novel Electro-Fenton-Like System Using $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{Ⅲ})(\text{H}_2\text{O})^{4-}$ as an Electrocatalyst for Wastewater Treatment[J]. *Electrochim Acta*, 2010, **55**(22):6755-6760.
- [27] Rong C Y, Pope M T. Lacunary Polyoxometalate Anions are Π -Acceptor Ligands. Characterization of Some Tungstosilicate (Ⅱ, Ⅲ, Ⅳ, V) Heteropolyanions and Their Atom-transfer Reactivity[J]. *J Am Chem Soc*, 1992, **114**:2932-2938.

Visible Photocatalytic Degradation of Rhodamine B Using Copper-Substituted Tungstophosphate Heteropolyanion

WU Chunyan, LIU Xilong, SHEN Guoying, HUANG Wenshi, MAO Dan, HUA Yingjie, WANG Chongtai*
(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hainan Normal University, Haikou 571158, China)

Abstract Using Keggin-type copper-substituted heteropolyanion $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Cu}(\text{Ⅱ})(\text{H}_2\text{O})^{5-}$ (PW_{11}Cu) as a visible photocatalyst, and organic dye Rhodamine B (RhB) as a model pollutant, this work reports a study on the visible photocatalysis of PW_{11}Cu towards RhB degradation in aqueous solution under visible light irradiation. A visible photocatalysis mechanism is proposed. At the same time, influences of the initial RhB concentration, the initial PW_{11}Cu concentration and the solution pH on the degradation rate of RhB are also examined. Experimental results show that 100% of RhB degradation is reached at 80 min under visible light irradiation of a solution containing 15.6 $\mu\text{mol/L}$ PW_{11}Cu and 10 $\mu\text{mol/L}$ RhB, and a total organic carbon removal is about 33%. The visible photocatalytic degradation of RhB follows the quasi-first order kinetic regime and the observed rate constant is estimated to be 3.1×10^{-2} , 2.0×10^{-2} and $1.5 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ corresponding to the initial RhB concentration of 20, 30 and 40 $\mu\text{mol/L}$, respectively.

Keywords copper-substituted heteropolyanion, homogeneous photocatalysis, degradation of Rhodamine B, total organic carbon