

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2020072804

吴佳伦, 吴道新, 彭伟, 等. 杂多酸型光催化剂降解有机废水的研究进展[J]. 环境化学, 2021, 40(12): 3955-3966.

WU Jialun, WU Daoxin, PENG Wei, et al. Research progresses on degradation of organic wastewater by polyoxometalate-based photocatalysts[J]. Environmental Chemistry, 2021, 40 (12): 3955-3966.

杂多酸型光催化剂降解有机废水的研究进展*

吴佳伦 吴道新 彭伟 籍瑜 童海霞**

(长沙理工大学化学与食品工程学院, 长沙, 410114)

摘要 杂多酸(多金属氧酸盐, POM)是一种环境友好的固体酸,是一种包含有过渡金属(第V或第VI副族)含氧阴离子的多原子阴离子,这些含氧阴离子通过共有的氧原子连接在一起.它除了具有其他光催化剂的无毒、无二次污染、方便快捷高效等优点外,还具有高富氧表面的特性,且由于其结构中存在大量的金属中心而能表现出快速可逆和多电子氧化还原转变,其禁带宽度较窄,且光谱响应范围较宽,有着优异的光催化降解性能,已经在光催化降解含有机污染物废水中得到了广泛的应用.本文对杂多酸光催化剂的种类、杂多酸的改性方法以及杂多酸及其复合物在降解有机污染物中的应用进行了综述,指出了目前杂多酸光催化降解技术存在的突出问题及相应的解决方案,并对其未来的发展方向进行了展望.

关键词 光催化, 废水, 降解, 催化剂, 环境, 杂多酸.

Research progresses on degradation of organic wastewater by polyoxometalate-based photocatalysts

WU Jialun WU Daoxin PENG Wei JI Yu TONG Haixia**

(School of Chemistry and Food Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha, 410114, China)

Abstract Polyoxometalates (POM), eco-friendly solid acids, are polyatomic anions containing transition metal (group V or group VI) oxyanions linked together through shared oxygen atoms. Except for having advantages of other types of photocatalysts such as non-toxicity, free of secondary pollution, convenient and highly efficient, polyoxometalate (POM) also has such advantages as high oxygen-enriching surface and strong redox ability. In addition, it has narrow energy gap and wide light response range, leading to excellent photocatalytic degradation performance, so it obtains wide applications in degradation of organic pollutants. In this paper, types and modification methods of POM as well as their applications in degradation of organic pollutants were reviewed, and the outstanding problems existing in present photocatalysis degradation technologies by POM and corresponding solutions were raised. In addition, the development trends of POM photocatalysts were prospected.

Keywords Photocatalysis, wastewater, degradation, catalyst, environment, polyoxometalate.

随着工业技术的发展,难以生化降解的有机污染物普遍存在于越来越多的工业废水中,且这类废

2020年7月28日收稿(Received: July 28, 2020).

* 长沙市科技局科研项目(kq1706062)资助.

Supported by Scientific Research Project of Changsha Science and Technology Bureau (kq1706062).

** 通讯联系人 Corresponding author, E-mail: tonghaixia@126.com

水中含有的有机污染物容易诱发人类产生致癌、致畸、致突变等不利影响,原有常规的物理、化学和生物处理方法效率低,且容易导致二次污染或污染物转移,难以使处理后的废水达到相关法律法规的要求,所以开发新型、高效的废水处理技术已成为环境领域的一个研究热点^[1-2].而光催化降解可很好地克服上述处理方法的缺点,是一种新型、有效的有机废水处理技术.光催化降解技术具有众多优点,如污染物的降解较彻底、消除二次污染、反应速度快、降解能力强、节能高效、成本低廉、符合环保要求,同时能够在温和条件下进行操作,引起了研究人员的广泛兴趣^[3-4],已成为近年来处理难降解有机污染物的研究热点,在不同领域有机废水的处理中得到了广泛的应用.其中,光催化剂在降解过程中起核心作用,其催化性能的好坏直接影响到降解处理的效果.目前常用的光催化剂包括 TiO₂、半导体氧化物、杂多酸(多金属氧酸盐, POM)、CdS、石墨相氮化碳(g-C₃N₄)和近年兴起的 MOF 材料等,但各种光催化剂的光响应程度、制备工艺、光稳定性、经济成本等优缺点各不相同.其中 POM 除了具有其他光催化剂的无二次污染、方便快捷高效等优点外,还具有高富氧表面、强氧化还原能力等一系列优良特性,已经得到了广泛的应用^[5-8].但目前鲜见有关 POM 光催化效果的综述,为了更好地促进含难降解污染物有机废水的处理,非常有必要对高效的 POM 光催化剂的性能及应用特点进行综述.

本文对杂多酸光催化剂的种类、杂多酸的改性方法以及杂多酸及其复合物在降解有机污染物中的应用进行了综述,指出了目前杂多酸光催化剂及光催化降解技术存在的突出问题及相应的解决方案,并对其未来的发展方向及应用前景进行了展望.

1 杂多酸光催化剂简介 (The introduction of polyoxometalates photocatalyst)

杂多酸(POM)是一种环境友好的固体酸,是一种包含有过渡金属含氧阴离子的多原子阴离子,这些含氧阴离子通过共享的氧原子连接在一起.其中的金属原子通常是第 V 或第 VI 副族的过渡元素,这些元素处于其高氧化态(如图 1 所示).钼(Mo)、钒(V)、钽(Ta)、铌(Nb)和钨(W)等过渡金属的电子分布是 d⁰ 或 d¹,使得 POM 可以包围 1 个或多个磷或硅等杂原子.例如,磷酸根阴离子([PW₁₂O₄₀]³⁻)由 12 个包围一个中心磷酸盐基团的八面体钨多氧阴离子的框架所组成.

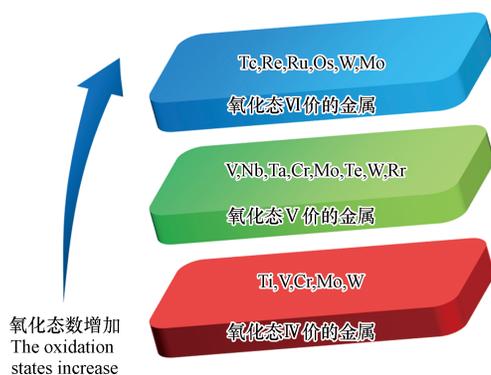


图 1 POM 中杂原子的氧化态

Fig.1 Oxidation states of heteroatoms in POMs

POM 型光催化剂不仅集传统光催化剂的优点于一身,还具有可以溶解极性分子、易调谐的电子性质、高富氧表面、强氧化能力等优良特性,其所特有的金属含氧簇结构使得其具有类似半导体的特性.另外, POM 对大多数有机染料如亚甲基蓝、甲基橙、刚果红等都具有明显的物理吸附作用,可通过光催化降解和吸附的双重作用起到更好去除有机污染物的作用,从而使得其已经在有机污染物的光催化降解中被广泛用作光催化剂.

2 杂多酸光催化剂的分类 (Classification of polyoxometalates photocatalysts)

POM 主要可以分为两类,分别为同多阴离子杂多酸和杂多阴离子杂多酸^[9].同多阴离子的结构通式为 $[M_mO_n]^{p-}$,由 d⁰ 族金属阳离子和含氧阴离子或副族金属和氧所构成.通过在酸性溶液中发生聚合,副族金属与氧的配位数可以在 4—6 之间改变,并具有较高的正电荷.杂多阴离子由杂原子以及 d⁰ 族金属阳离子和含氧阴离子构成,其结构通式为 $[X_xM_mO_n]^{q-}$,M 是金属阳离子, X 可以为 Si(V)、

P(IV)、B(III)等. 杂多阴离子是通过将溶液酸化使 MO_x ($x=4-7$) 聚集在杂多原子周围而构成的. 在这种情况下, 具有不同配位数的各种元素可以参与反应, 从而形成不同的杂多酸. PO_4^{3-} 、 SiO_4^{4-} 以及 AsO_4^{3-} 在 Keggin 型和 Wells-Dawson 型结构杂多酸中配位数为 4(四面体); $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$ 和 TeO_6^{6-} 在 Anderson-Evans 型杂多酸结构中配位数为 6(八面体); $[(\text{UO}_2)_2\text{Mo}_2\text{O}_{10}]^{8-}$ 的配位数为 12(Silverton 型杂多酸). 同多阴离子杂多酸仅仅由金属和氧原子所构成, 根据杂原子的类型可以将其分为不同的类别. 钼酸盐、钨酸盐、钒酸盐、铌酸盐和钽酸盐是其中最为重要的类型.

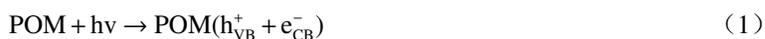
根据杂原子的类型可以将杂多阴离子杂多酸分为两类, 中心杂原子杂多酸和皮层杂原子杂多酸. 中心杂原子杂多酸的结构中需要有一个杂原子来完成和维持其簇结构, 该类杂多酸中的杂原子在不破坏其结构的情况下无法发生移动. 皮层杂原子杂多酸具有一个次级杂原子, 失去该杂原子并不会影响其结构和稳定性.

由于杂多酸光催化剂的特殊结构, 使得其吸收峰位于紫外区, 其尾部谱带可延伸到 350—400 nm, 且通过改变杂多酸的组成可有效调节其光谱性质, 克服二氧化钛带隙较宽、光谱响应范围较窄、吸收波长主要集中在紫外光区的特点.

3 杂多酸型光催化剂的改性及其在降解有机污染物中的应用 (Modification of polyoxometalates photocatalyst and its application in degradation of organic pollutants)

杂多酸型光催化剂应用于均相光催化降解有机污染物. 在降解过程中起着关键作用的是光子激发 POM 与水反应产生的 $\cdot\text{OH}$ 自由基. POM 的光催化降解能力已经在各种不同的有机污染物的降解中得到了证明, 这些有机污染物包括染料、苯酚、氯苯酚、氯乙酸以及农药等. 结果表明这些有机分子完全降解为二氧化碳、水以及相应的无机阴离子, 通过简单的一锅法工艺可以从废水中去除这些有机污染物^[10].

在杂多酸(POM)的经典结构中, Keggin 型杂多酸在光催化降解有机废水中应用最为广泛. 尽管经典的杂多酸具有良好的光催化性能, 但是其比表面积较小、热稳定性较差, 同时大部分杂多酸为水溶性物质, 容易导致产生二次污染以及废水难以进行进一步处理等不足. 为了克服经典杂多酸的缺点, 因此制备含 Keggin 骨架结构的杂多酸盐, 这些杂多酸盐既能保持杂多酸优良的催化性能, 又不溶于水, 且能循环利用, 易于固液分离, 是有机废水降解处理的环保型产品. 目前被广泛接受的杂多酸光催化机理为: POM 中的基态电子在紫外光的照射下获得能量发生 $\text{O} \rightarrow \text{M}$ (氧桥跃迁至金属) 金属配位体的跃迁^[11], 随后形成空穴中心和电子捕获中心, 类似于半导体的光生电子和光生空穴 (e^- 和 h^+) 的分离; 而后通过与吸收的氧气发生“自旋捕获反应”产生活性 $\cdot\text{OH}$ 自由基, 最终有机物分子被 $\cdot\text{OH}$ 氧化和分解^[12]. 提出的染料多相光催化降解机理可以表述如下:





尽管杂多酸具有很多优点,但是其在水中的高溶解性限制了其应用领域的进一步拓展^[13],因此有必要开发高效、易回收、可重复使用的非均相 POM 光催化剂.为了实现该目的,研究者们开展了各种不同的工作.例如,将 POM 固定在蒙脱土、活性炭、功能化聚合物、树脂及氧化物上.也有研究者通过将它们嵌入到聚合物以及层状双氢氧化物等 LbL 化合物上对其进行固化^[14]. POM 作为光催化剂的另一个明显缺点是在可见光下无催化活性,这是由于其最高占据分子轨道(HOMO)与最低占据分子轨道(LUMO)之间的禁带宽度较高(对于PW₁₂O₄₀³⁻为 3.34 eV)所导致,因此它们只能在紫外光照射下才能作为光催化剂^[15].而紫外光在整个太阳光中只占到 4%,从而导致 POM 在真实世界中的应用严重受限.表 1 汇总了常见 POM 的禁带宽度,价导带,以及它们的吸收边界.

表 1 常见 POM 的禁带宽度、价导带、吸收边界(V vs.NHE, pH=7)

Table 1 Forbidden band width, valence band, and absorption boundary of common POM (V vs.NHE, pH=7)

常见POM Common POM	禁带宽度 Band gap	价带/eV Valence band/eV	导带/eV Conduction band	溶液吸收边界/nm Solution absorption boundary
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	3.344	3.31	-0.034	372
H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	2.65	2.21	-0.44	468
H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	3.00	2.63	-0.37	430
H ₅ BW ₁₂ O ₄₀	3.46			359
H ₆ CoW ₁₂ O ₄₀	3.34			372
H ₃ AsMo ₁₂ O ₄₀	2.9			428
H ₃ PMo ₉ W ₃ O ₄₀	2.73			454
H ₃ PMo ₆ W ₆ O ₄₀	2.93			425
H ₃ PMo ₃ W ₉ O ₄₀	3.02			411
H ₃ PMo ₁ W ₁₁ O ₄₀	3.1			400
H ₄ PW ₁₁ V ₁ O ₄₀	2.56			485
H ₅ PW ₁₀ V ₂ O ₄₀	2.37			524
H ₆ PW ₉ V ₃ O ₄₀	2.32			534
H ₄ PMo ₁₁ V ₁ O ₄₀	2.36			526
H ₅ PMo ₁₀ V ₂ O ₄₀	2.33			532
H ₆ PMo ₉ V ₃ O ₄₀	2.31			536

为了解决此问题,研究者合成了一系列基于 POM 的复合物,并将其用于各种有机污染物的降解处理.根据目前的研究结果,为了克服传统杂多酸的以上缺点,对杂多酸的改性方法主要包括取代型杂多酸、改变反荷离子型杂多酸、有机-无机改性法、杂多酸负载法.其中将负载法与前几种改性方法结合是目前应用最为普遍的方法.

3.1 取代型杂多酸及其在降解有机污染物中的应用

以常见的 Keggin 型 12-磷钨酸(H₃PW₁₂O₄₀)为例,可先合成缺位磷钨酸(P-W-O),再将多种过渡金属(Mo、V 等)插入到空位中而形成过渡金属取代型磷钨酸,从而增强其氧化还原能力,提高热稳定性并扩大应用范围^[16].Hori 等^[17]的研究表明,使用 H₄SiW₁₂O₄₀ 作为光催化剂可以实现氢氟酸等生物积聚性表面活性剂的分解.在没有 H₄SiW₁₂O₄₀ 存在时,在紫外-可见光的照射下(> 290 nm)该污染物并不会分解,但是当同时存在 H₄SiW₁₂O₄₀ 和紫外-可见光照射时,该污染物可有效分解为氟离子和二氧化碳.该过程的反应机理可以通过以下过程来解释:激活后的催化剂将氢离子从氢氟酸的 ω-H 原子脱除,并产生全氟羧酸.

在纸浆漂白中,POM 及其复合物可以通过除去发色团使纸浆显得更亮,并脱除其中的木质素.如

果未对纸浆漂白废水进行处理, 发色团以及残留的木质素会产生氯化芳烃和二噁英化合物, 这些化合物会对人类健康和环境产生严重威胁. 近年来, 在造纸行业中, 已经使用杂多酸盐和氧气来漂白纸浆. 根据 Qian 等^[18] 的研究结果, $H_3PMoV_2O_{40}$ 是一种适合于降解发色团和残留木质素的合适光催化剂.

Hu 等^[19] 对几种 Keggin 型结构杂多酸作为光催化剂在降解有机污染物方面(条件: 在 pH=10 的水中用紫外光进行照射)的有效性进行了研究, 这些杂多酸包括 $H_3PW_{12}O_{40}$ 、 $H_4SiW_{12}O_{40}$ 、 $H_4GeW_{12}O_{40}$ 、 $H_3PMo_{12}O_{40}$. 这几种杂多酸光催化的相对活性顺序为 $H_3PW_{12}O_{40} > H_4SiW_{12}O_{40} > H_4GeW_{12}O_{40} > H_3PMo_{12}O_{40}$. 污染物的去除效率取决于溶液的 pH 值、光照强度以及催化剂的用量, 但是与废水中溶解氧的浓度没有明显关联. 机理研究表明羟基自由基参与了降解过程. Ji 等^[20] 制备了一系列磷钨钒杂多酸盐(MPWV)光催化剂, 并研究了它们在降解含酚废水中的性能. 结果发现, 使用 $2 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $Fe_5(PW_{10}V_2O_{40})_3$ 和 $4 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的双氧水作为光催化剂, 在 10 W 的汞灯照射下, 60 min 内可使含 $50 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 苯酚的溶液中苯酚的降解率达到 96% 以上, 光催化剂效果优异. 并且发现光催化降解的效果顺序为 $FePWV > AlPWV > CuPWV > HPWV$. 表明该类光催化剂在含酚废水的降解处理中具有非常广阔的应用前景.

取代改性虽然可降低杂多酸光降解成本且改善水溶性问题, 但光催化降解效率也会随之降低. 同时, 废水中染料浓度过高时也会阻碍催化剂的光吸收, 从而降低催化剂的效率, 因此, 未来主要应关注如何提高催化剂的适用性和应用范围.

3.2 改变反荷离子型杂多酸及其在降解有机污染物中的应用

利用一价阳离子如 K^+ 、 Cs^+ 、 NH_4^+ 等与 POM 形成不溶性盐是一类克服 POM 溶解性缺陷的经典方法, 通过改变反荷离子, POM 除了具有更大的比表面积外, 还可提供更多的酸性位点. Chen 等^[21] 以磷钨酸和钾离子为原料制备了微孔固体 $K_3PW_{12}O_{40}$. 以该材料为光催化剂, 在可见光照射($\lambda > 420 \text{nm}$)及过氧化氢存在下, 对罗丹明 B 等一系列染料污染物进行了有效降解. 通过扫描电镜、BET 比表面积、红外光谱和 X 射线衍射等手段对光催化剂进行了表征. 该光催化剂具有较大的比表面积, 在沉淀和煅烧过程中磷钨酸根的 Keggin 型结构完整. 研究了降解动力学、TOC 变化、降解产物、活性氧的 ESR 检测以及自由基清除剂的作用, 阐明了降解过程和反应途径. 染料可以很容易地漂白和矿化(RHB 的 TOC 去除率约为 40%), 除 CO_2 外, RHB 的主要降解产物是小分子有机酸. 它们在染料降解过程中从催化剂表面释放到本体溶液中, 避免了中间体对光催化剂的毒害. 在染料降解过程中检测到活性氧的生成, 如 $O_2^{\cdot-}/HO_2^{\cdot}$ 和 $\cdot OH$, 它们是染料降解的主要原因. $K_3PW_{12}O_{40}$ 催化剂非常稳定, 很容易从反应系统中分离出来, 以便重复使用. Ghalebi 等^[22] 采用固相法制备得到磷钼酸铯($Cs_3PMo_{12}O_{40}$), 将其作为光催化剂降解碱性红 46(BR46)染料. 磷钼酸铯是一种具有 Keggin 型结构的材料, $Cs_3PMo_{12}O_{40}$ 比最初的 Keggin 型杂多酸 $H_3PMo_{12}O_{40}$ 具有更高的比表面积且禁带宽度更窄, 通过紫外可见漫反射光谱确定其禁带宽度为 2.35 eV. 在模拟太阳光(氙灯)照射下, $Cs_3PMo_{12}O_{40}$ 纳米簇对碱性红 46 染料显示出了很高的光催化降解活性. 研究表明, 光催化产生的羟基自由基以及电子-空穴对是导致 BR46 降解的主要原因. 双氧水的存在显著提高了磷钼酸铯的光催化能力. 同时, 磷钼酸铯催化剂非常稳定, 且很容易从反应体系中分离以便重复利用. Yue 等^[23] 采用浸渍法制备了一种新型 $(NH_4)_3PW_{11}O_{39}Sn/TiO_2$ 复合光催化剂, 采用 XRD、SEM、XPS 以及 DRS 对所制备的催化剂进行了表征, 并将其用于酸性红 3R(AR3R)染料的降解. 结果表明, $(NH_4)_3PW_{11}O_{39}Sn/TiO_2$ 具有很好的可见光响应能力, 在可见光照射下, 30 min 后可使 AR3R 达到 100% 降解. 清除实验结果表明, 空穴和 $\cdot OH$ 在光催化过程中起着至关重要的作用, 而 $\cdot O_2$ 起的作用非常小. Wang 等^[24] 采用简单的溶解沉淀法制备了一种新型可见光活性复合材料 $Cs_3PMo_{12}O_{40}/Bi_2O_3$ ($CsPMo/Bi_2O_3$). 用 XRD、XPS、FT-IR、SEM、UV-Vis-DRS、 N_2 吸附-解吸等温线和电化学分析对样品进行了表征. 结果表明, Bi_2O_3 已被痕量 CsPMo 成功修饰. 加入 $H_3PMo_{12}O_{40}$ (HPMo) 后, Bi_2O_3 表面可得到粗糙化. 同时, Cs_2CO_3 的存在可以中和 HPMo 的质子, 在 Bi_2O_3 上形成 CsPMo 沉淀. 与单独的 Bi_2O_3 和 CsPMo 相比, 二元复合材料在电荷产生和分离方面表现出许多有益的特性, 如 p-n 异质结的形成、带隙的减小、光电流响应的增强以及电荷转移电阻的大幅度降低. 通过在可见光下降解苯酚来评价样品的光催化活性. 苯酚降解的拟一级速率常数分别是 Bi_2O_3 和 CsPMo 的 2.7 倍和 14.8 倍. 采用最佳配比的 $CsPMo/Bi_2O_3$ 复合物(2.5%wt CsPMo)可显著提高光催化性能. 参与降解过程

的主要活性物质的活性依次为超氧自由基(O_2^-)>羟基自由基($\cdot OH$)>空穴(h^+), 可见光下 CsPMo/Bi₂O₃ 复合材料电荷分离机理如图 2 所示. 此外, CsPMo/Bi₂O₃ 复合物在循环实验中也表现出良好的稳定性. 对于反荷离子改性杂多酸, 今后的研究应重点应关注价廉、性能出色的反荷离子, 包括 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 NH_4^+ 等.

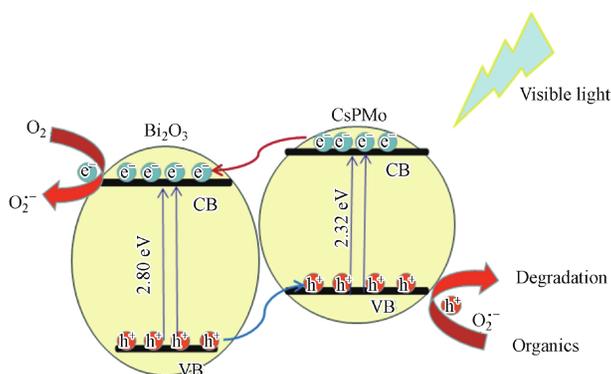


图 2 可见光下 CsPMo/Bi₂O₃ 复合材料电荷分离的机理^[24]

Fig.2 Proposed mechanism for charge separation in CsPMo/Bi₂O₃ composite under visible light irradiation^[24]

3.3 有机-无机改性法改性杂多酸及其在降解有机污染物中的应用

基于杂多酸所制备的有机-无机杂化材料可兼具无机组分的高稳定性和有机组分的高柔性优点. 目前杂化法的常见方式有(1)构建有机聚合物材料载体^[25], 利用聚合物的高耐腐蚀性、高功能性等优点配合 POM 来实现选择催化, 但有机聚合物的成本高且性价比较低; (2)构建金属有机骨架材料 (MOFs)^[25], POM 可以作为无机结点与有机骨架通过共价键的方式组合, 这比单纯的负载法具有更高稳定性, 可显著改善 POM 催化剂脱出的问题.

Liu 等^[26-27] 采用简单的一锅溶剂热法合成了以多金属氧酸盐($H_6P_2W_{18}O_{62}$)为基础的金属有机骨架 ($Cu_3(BTC)_2$, $BTC=1,3,5$ -苯三甲酸)复合材料, 并将其作为吸附剂从水溶液中去除了亚甲基蓝 (MB). 采用傅立叶变换红外光谱 (FTIR)、X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM)、热重分析 (TG) 和 N_2 吸附等温线对复合材料的化学结构、形貌和热稳定性进行了表征. 复合材料 $H_6P_2W_{18}O_{62}@Cu_3(BTC)_2$ 的去除率高于纯 $Cu_3(BTC)_2$, 特别是在较高的初始浓度下, 表明改性 $H_6P_2W_{18}O_{62}$ 可以改善多孔 $Cu_3(BTC)_2$ 的吸附性能. 同时, 系统研究了 MB 在复合材料上吸附的初始浓度、接触时间、初始溶液 pH 值和温度等因素对吸附的影响. 实验等温线数据与 Freundlich 模型吻合较好, MB 在 $H_6P_2W_{18}O_{62}@Cu_3(BTC)_2$ 上的吸附过程由伪二级动力学模型控制. 热力学参数表明吸附是自发的放热过程. 这些结果表明, 设计金属有机骨架复合材料是实现金属有机骨架极端应用的一种非常有前途的策略. Liu 等^[28] 首先用一种新型的链接剂 TTPB-4 与 CdI_2 的自组装行为构建了金属有机框架化合物, 再以 Keggin 型杂多酸 $H_3PMo_{12}O_{40}$ (POM) 为模板, 通过水热法制备了基于 POM 的金属有机框架材料 $[Cd(TTPB-4)(DMF)_3]_4[PMo_{12}O_{40}]_2[HPMo_{12}O_{40}] \cdot 6DMF \cdot 4H_2O$ (POM-MOF), 采用 IR、XRD、TGA、UV-Vis 以及荧光光谱对所制备的光催化剂进行了表征, 研究了所制备催化剂对结晶紫、碱性红 2 等染料的光催化降解性能. 结果表明, 所制备的 POM-MOF 具有很强的化学稳定性, 可以耐受 pH 值为 2-10 的溶液. 同时, 在各种不同 pH 值的溶液中, 与纯的杂多酸相比, POM-MOF 对结晶紫、碱性红 2 具有更高的光催化降解活性, 并具有更好的循环利用性.

随着杂多酸与 MOF 复合材料的研究深入, 出现了各种智能、柔性结构的骨架材料, 拓宽了 POM 的催化应用范围. 但该方法目前存在成本高、选择性低等缺点, 这是今后在此类材料开发过程中亟需解决的问题. 今后有机-无机改性杂多酸可能主要将会围绕低成本、高环保、高适用性和高选择性等方向进行改进.

3.4 负载法改性杂多酸及其在降解有机污染物中的应用

杂多酸型光催化剂催化能力降低的主要原因是活性成分的浸出, 另外由于催化反应在活性位点上的传质阻力限制和扩散限制也凸显出 POM 易溶于极性溶剂的缺点. 为克服此类缺陷, 将 POM 负载在

不同载体上可改善其溶解性并增大其比表面积. 高比表面积不仅有利于催化剂与染料的接触, 而且可以增加催化剂表面的酸性位点, 从而提高催化效率. 目前负载 POM 的载体主要二氧化钛、磁性材料、硅酸盐、分子筛、氧化铋(铋酸盐)等.

目前有关杂多酸负载在二氧化钛上的研究相对最多也较为成熟. 在该复合体系中, 由于杂多阴离子的还原电位高于二氧化钛, 因此当激发电子由二氧化钛的导带发生跃迁时, 复合体系会释放出更多电负性的杂多阴离子, 从而具有更强的光催化性能^[29]. Xu 等^[30] 采用溶胶-凝胶水热法合成了 Keggin 型 POM/金属银/二氧化钛 ($H_3PW_{12}O_{40}/Ag-TiO_2$). 该催化剂在紫外光和可见光下都具有光催化活性. 二氧化钛光催化活性的提高依赖于其尺寸减小以及 Keggin 型簇和金属银在复合物基体中的良好分散. 在使用该催化剂时, 可以在氙灯照射下 ($320\text{ nm} < \lambda < 680\text{ nm}$) 从废水中去除磺胺甲噁唑(新诺明, SMZ) 等药物污染物. 不少研究结果证明, $H_3PW_{12}O_{40}$ 与 TiO_2 结合在一起可以增强二氧化钛的光催化效果, 因为两者之间具有协同作用以及 Keggin 型簇强大的电子接受能力, 导致电子从 Keggin 型簇向反应介质中存在的氧原子转移^[31], 复合物的光催化机理过程如图 3 所示. 在 120 分钟的可见光照射后, 使用 Ag/TiO_2 以及 $H_3PW_{12}O_{40}/Ag-TiO_2$ 作为光催化剂分别使 SMZ ($40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 的降解率达到 35.7% 和 51.3%. $H_3PW_{12}O_{40}/Ag-TiO_2$ 的光催化降解效率较高可能有以下原因. 第一, 与不含金属银的 $H_3PW_{12}O_{40}/TiO_2$ 的光催化体系相比, 使用 $H_3PW_{12}O_{40}/Ag-TiO_2$ 可以产生更多的 h_{VB}^+ 和 e_{CB}^- 参与到光催化反应中. 第二, 由于 POM 和金属银强大的电子接受能力, 延迟了 h_{VB}^+ 和 e_{CB}^- 的重新结合, 从而增强了 $H_3PW_{12}O_{40}/Ag-TiO_2$ 的量子效率. 反应介质的起始酸度、SMZ 的初始浓度及光催化剂的用量都对污染物的去除效率有影响. 该光催化剂在重复使用几次后光催化活性并没有明显的降低.

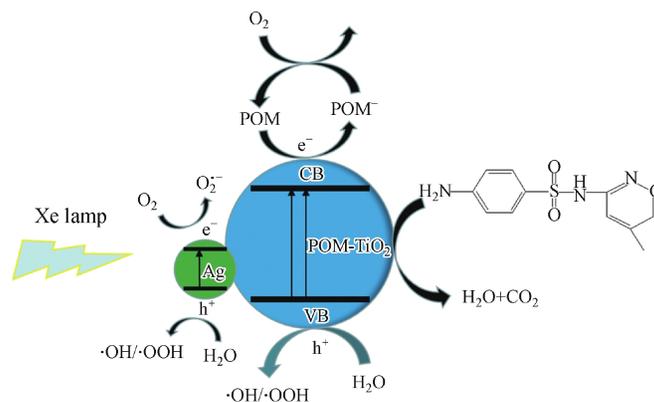


图 3 $H_3PW_{12}O_{40}/Ag-TiO_2$ 材料 Xe 灯照射下的 SMZ 降解过程

Fig.3 SMZ degradation process over the Xe lamp irradiation of the $H_3PW_{12}O_{40}/Ag-TiO_2$ material

Wang 等^[32] 采用溶胶-凝胶法和浸渍法将磷钨酸(HPW)负载在钇掺杂的二氧化钛中制备了复合光催化剂 ($HPW-Y-TiO_2$), 并研究了其在紫外光 ($\lambda \geq 365\text{ nm}$) 照射下的光催化特性. 结果表明, 当使用 $HPW-Y-TiO_2$ 作为光催化剂降解废水中的甲基橙时, 废水中存在的 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 NO_3^- 等无机阴离子对降解效率有不利影响. 而添加双氧水和乙醇可以明显提高甲基橙的降解效率. Yang 等^[33] 首先将溶胶-凝胶技术与程序化相结合, 设计并在较低温度 (200°C) 下制备了均匀分散的聚氧化钨酸盐 ($H_3PW_{12}O_{40}$) 纳米颗粒, 并与纳米多孔锐钛矿型 TiO_2 晶体颗粒相结合得到了 $H_3PW_{12}O_{40}/TiO_2$. 采用紫外漫反射光谱、XRD、 ^{31}P MAS NMR、TEM 和氮气吸附等方法对所得材料进行了表征. 这种新型光催化剂能在可见光催化下通过改变它们的化学结构来降解水中 10 种有机染料. 采用电喷雾质谱 (ES-MS) 和离子色谱 (IC) 对降解的中间产物和最终产物进行了检测. 结果表明, 所制备的材料在可见光照射下具有很高的光催化降解染料的活性, 同时在反应结束后分离出可循环使用的催化剂, 催化剂循环使用 3 次后获得了几乎相同的染料转化率, 这表明可见光照射下复合材料的光催化活性非常稳定. Rafiee 等^[34] 采用溶胶-凝胶水热法制备了 $[(C_4H_9)_4N]_5PW_{11}CoO_{39}(CoW)@TiO_2$ 复合光催化剂, 并研究了其对甲基橙 (MO) 的光催化降解效果. 结果表明, CoW 负载量为 10%wt 的复合光催化剂具有最好的光催化降解效果. 当初始染料浓度为 $1.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、CoW 的负载量为 10%wt、溶液初始 pH 值为 5、催化剂浓

度为 $3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, MO 的降解率可达到 98.058%。同时, 该复合光催化剂具有很好的循环利用效果, 循环使用 4 次以上后光催化活性基本没有降低。Shi 等^[35] 制备了一种银纳米颗粒负载的杂多酸盐-二氧化钛复合光催化剂 ($\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}(\text{PMo}_{12})/\text{TiO}_2/\text{Ag}$), 光催化降解实验表明, 在可见光照射下 ($\lambda > 420 \text{ nm}$), $\text{PMo}_{12}/\text{TiO}_2/\text{Ag}$ 对甲基橙 (MO) 有高效的光催化降解效果, 且活性的持续能力强。在所研究的银纳米颗粒负载量范围内, 当银的负载量为 5.41%wt 时所制备的复合光催化剂光催化活性最高, 在 120 min 内可使 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度的甲基橙完全降解。光催化机理表明, 银和 PMo_{12} 都可以在可见光照射下激发, 从而可以显著改善所制备复合光催化剂的可见光吸收能力。此外, POM 的引入不仅可以改善二氧化钛的光吸收能力和氧化还原能力, 还可以提高复合光催化剂的光化学稳定性, 因为 POM 的带隙相对较窄以及多氧阴离子的可逆氧化还原电位较低。

但二氧化钛的光响应范围和杂多酸 (POM) 一样集中在紫外区, 使得其应用范围偏窄, 因此研究者尝试将 POM 与硅酸盐、分子筛、铋系半导体材料、石墨烯、磁性材料等其他载体复合, 以拓宽光催化剂的光响应范围, 拓展其应用领域。一些硅酸盐的 Lewis 酸和 POM 的 Bronsted 酸的协同作用强化降解活性是硅酸盐类负载法改性杂多酸的特有优势。Yahya 等^[36] 在温和条件下成功制备了介孔二氧化硅气溶胶/杂多酸盐 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 复合光催化剂, 采用 FTIR、TGA、XRD、UV-Vis、AAS、BET、SEM 以及 EDX 等方法对所制备的催化剂进行表征, 在紫外光照射下使用罗丹明 B 和亚甲基蓝作为模型染料研究了其光催化降解性能。结果表明, 所制备的复合光催化剂对罗丹明 B 和亚甲基蓝都具有很好的光催化降解效果。在紫外光照射下, 120 min 内亚甲基蓝和罗丹明 B 的降解率达到 81%—98% 和 55%—90%。采用 UV-Vis 方法对降解过程中形成的中间产物进行跟踪, 结果表明, 光催化降解过程可以在 5 min 的短时间内完成。

分子筛具有比表面积大和孔道结构均匀等特点, 将 POMs 负载于分子筛上可使其能带间隙变窄, 光响应范围向可见光方向拓展, 从而可以有效提高其催化效果。Dubey 等^[37] 将过渡金属 TiO_2 和杂多酸 (HPA) 掺入沸石结构中制备了新型光催化材料, 并用 XRD、紫外-可见漫反射光谱分析法和元素分析对其进行了表征。在 1:40 乙醇-水混合溶剂存在的情况下, 研究了该材料在可见光下对甲基橙的光还原降解的催化活性, 与 $\text{Zeo-Y}/\text{TiO}_2/\text{HPA}$ 相比, $\text{Zeo-Y}/\text{TiO}_2/\text{Co}^{2+}/\text{HPA}$ 对甲基橙的光催化活性高达 $4.11 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 说明过渡金属离子的作用。过渡金属离子和 HPA 的共同作用可以改善可见光催化性能, 而这些组分和分子筛骨架也可能有助于延迟电荷复合。

近年来研究发现, 氧化石墨烯 (GO) 的带隙可以通过表面上碳的 sp^3 杂化而增加^[38], 从而使氧化石墨烯成为富空穴、多电负性的氧原子半导体, 通过在石墨烯主体中引入客体, 可以建立稳定、高效的光生电荷体系以进一步强化光催化性能^[39], 于是研究者们陆续开始将氧化石墨烯用于光催化剂制备。Fakhri 等^[40] 以乙二醇为交联剂制备了一系列基于杂多酸的功能化氧化石墨烯复合物 $\text{H}_3\text{PMo}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}@\text{乙二醇功能化氧化石墨烯}$ ($\text{Mo}_2\text{W}_{10}@\text{EDMG}$) 和 $\text{H}_3\text{PMo}_4\text{W}_8\text{O}_{40}@\text{乙二醇功能化氧化石墨烯}$ ($\text{Mo}_4\text{W}_8@\text{EDMG}$), 采用 XRD、TEM 和 FT-IR 对其进行了表征, 在可见光照射下采用亚甲基蓝作为模型染料研究了这两种复合光催化剂的光催化降解性能。结果表明, 所制备的光催化剂具有优异的光催化降解性能, 20% $\text{Mo}_4\text{W}_8@\text{EDMG}$ 可在 50 min 内使亚甲基蓝 100% 降解。机理研究表明, 胺功能化可以产生交联的多孔网络和带正电性的季氮原子以负载 POM 阴离子客体, 包覆的杂多酸可以优化体系的电子传输。同时, POM 客体的存在可以增强光生电子状态的稳定性, 此外, 杂多酸可作为电子接受体以吸收从功能化氧化石墨烯产生的光生电子。但该方法最主要的问题在于氧化石墨烯的生产成本过高, 不利于工业化大规模应用, 这是在后续研究中亟需解决的问题。

氧化锆 (ZrO_2) 是一种 n-型半导体材料, 具有较高的力学强度、热稳定性和氧化还原能力^[41]。即使在光照下氧化锆也非常稳定, 因此用氧化锆作为载体可以克服二氧化钛在还原氛围或负压下易被还原的缺点, 氧化锆可以通过相对较强的化学键固定 POM 阴离子, 这些相互作用可以避免 POM 在液相反应中的浸出, 并保持主要的 POM 结构。Sampurnam 等^[42] 采用浸渍法制备了不同比例的 Keggin 型杂多酸 12-磷钨酸 (PTA) 负载的 ZrO_2 复合光催化剂, 采用 XRD、XPS 表征了所制备光催化剂的相结构、化学组成以及元素钨和锆的氧化态, 并采用 FT-IR、拉曼光谱以及紫外可见漫反射 (DRS-UV-Vis) 表征了其中存在的功能基团及光吸收性质。研究了该光催化剂在紫外光照射下对亚甲基蓝 (MB)、甲基橙

(MO)、罗丹明 B(Rh-B)、结晶紫(CV)、溴甲酚绿(BCG)染料、4-硝基苯酚以及 2,4-二氯苯氧基乙酸等不同有机污染物的光催化降解效果. 结果表明, 为了在给定的时间内实现有效降解, 每种染料所需的复合比不一样. 对于 MB, 当 PTA 与 ZrO_2 的复合比为 3 : 1 时所制备的光催化剂显示出了最大光催化剂活性; 对于 RhB、MO、CV 以及 BCG 染料, 当 PTA 与 ZrO_2 的复合比为 1 : 3 时所制备的光催化剂显示出了最大光催化剂活性; 当 PTA 与 ZrO_2 的复合比为 3 : 1 时所制备的光催化剂也可以有效降解 4-硝基苯酚以及 2,4-二氯苯氧基乙酸等其他有机污染物.

由于 POM 的光响应范围较窄, 有研究者采用在可见光下有相应的铋系半导体材料来负载 POM, 从而可以拓宽 POM 的光响应范围, 而且 POM 的引入可以克服铋系半导体材料电子-空穴重新结合速率较快的缺陷, 因此可显著提高复合光催化剂的催化效果^[43]. Liu 等^[44]以 Keggin 型杂多酸盐 $H_3PW_{12}O_{40}$ (PW_{12})为底物, 采用一种有效方法制备了一种新型的 PW_{12}/Bi_2WO_6 复合光催化剂, 采用 IR、XRD、SEM 及光电化学测量等手段对所制备的光催化剂进行了表征, 使用可见光催化降解罗丹明 B(RhB)的模型反应对 PW_{12}/Bi_2WO_6 的光催化活性进行了评价. 在可见光照射下, 与单独的 Bi_2WO_6 相比, PW_{12}/Bi_2WO_6 可显著提高 RhB 的光催化降解效果. PW_{12}/Bi_2WO_6 可使 RhB 在 4 h 内降解率达到 99% 以上, 几乎是单独 Bi_2WO_6 的 2 倍. 机理研究表明(图 4), PW_{12} 的引入增加了 Bi_2WO_6 内的电荷分离效率, 并限制了快速的电子-空穴重新结合, 从而可以有效增强 Bi_2WO_6 的光催化活性.

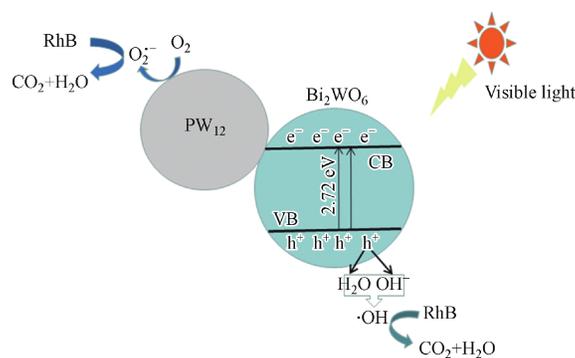


图 4 PW_{12}/Bi_2WO_6 复合光催化剂上电子-空穴对分离示意图及光催化反应机理^[44]

Fig.4 Schematic diagram of electron-hole pair separation and the possible photocatalytic reaction mechanism over the PW_{12}/Bi_2WO_6 composite photocatalyst.

为了促进 POM 的分离和增强其重复使用性, 许多研究者将均相 POM 负载在各种不同载体上. 载体包括二氧化钛和各种聚合物, 这些复合物可以通过机械方法进行回收. 尽管机械分离的方法十分有用, 但在许多情况下十分费时. 为了克服此缺点, 采用 Fe_3O_4 和 $NiFe_2O_4$ 等磁性材料作为载体是一个不错的选择^[45]. 基于磁性 POM 的复合光催化剂的设计和合成引起了研究者的广泛关注. Shi 等^[46]通过一层银将磷钨酸阴离子($PW_{12}O_{40}^{3-}$)接枝到 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒上制备了一种包含磁性光催化剂的 POM, 银层被当作中间键将 POM 阴离子连接到磁性颗粒上. 通过降解罗丹明 B 研究了该复合光催化剂的光催化降解性能. 结果表明, 与纯二氧化钛以及纯 POM 相比, 该复合光催化剂具有更高的降解效率. 由于复合结构中存在磁性颗粒, 使用外部磁场就可以很容易将光催化剂进行回收, 从而简化了纳米复合光催化剂的分离和回收, 提高了其可重复使用性. 所制备的光催化剂具有良好的光催化活性和一定的磁性, 为有机污染物的降解提供了一种合理的方法, 使得催化剂具有良好的可重复利用性. Mahmoodi 等^[47]首先合成钴酸铁(CF)纳米颗粒, 利用(3-氨基丙基)三甲氧基硅烷对所制备的钴酸铁进行改性. 然后将 Keggin 型杂多酸 $H_3PW_{12}O_{40}$ 固定在改性钴酸铁纳米颗粒(MCF)上, 制备了一种新型磁性杂多酸盐复合光催化剂(IPMCF). 采用 FTIR、SEM、AFM 以及 XRD 对所制备的 IPMCF 进行了表征, 并采用酸性橙 95、酸性红 18 以及直接红 81 作为模型染料研究了 IPMCF 的光催化性能, 考察了催化剂用量、染料浓度以及溶液中存在的盐对染料降解效果的影响. 结果表明, 所制备的催化剂 IPMCF 对上述染料具有很好的光催化降解效果, 染料降解率随催化剂用量的增加而上升. 同时, 机理研究表明溶液的脱色过程符合零级动力学模型. Zhan 等^[48]将杂多酸盐 $[Cu(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)]H_2[Cu(C_6H_6N_2O)_2(P_2Mo_5O_{23})] \cdot 4H_2O$

(POM)包覆在核壳结构的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ 纳米颗粒上制备了三元纳米复合光催化剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}/\text{POM}$, 采用 HR-TEM、XRD、UV-Vis 对所制备的光催化剂进行了结构表征, 使用亚甲基蓝(MB)作为模型染料研究了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}/\text{POM}$ 的光催化降解性能. 在室温和可见光照射下, 通过吸附和光催化降解, 可以快速去除 MB, 去除率达到了 98.7%. 即使将所制备的光催化剂经过磁分离后重复使用 6 次, 仍然可以使 MB 的去除率达到 97.5%, 表明所制备的纳米复合光催化剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}/\text{POM}$ 具有很好的重复使用性和较高的稳定性, 很有希望在将来的废水处理中用作功能材料.

表 2 列出了部分杂多酸及其复合物在光催化降解有机污染物中的应用实例.

表 2 杂多酸及其复合物在光催化过程中的应用

Table 2 Application of POMs and their composites in photocatalytic processes.

有机污染物 (Organic pollutants)	杂多酸或杂多酸复合物 (POM or POM composites)	参考文献 (References)
包括氢氟酸在内的生物积聚性污染物	$\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	[17]
发色团(在纸浆漂白中)	$\text{H}_5\text{PMoV}_2\text{O}_{40}$	[18]
纺织品染料X3B	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_4\text{GeW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	[19]
苯酚	磷钨钒杂多酸盐(MPVV)	[20]
罗丹明B	$\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	[21]
碱性红46	磷钼酸铯($\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$)	[22]
酸性红3R(AR3R)	$(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}/\text{TiO}_2$	[23]
亚甲基蓝(MB)	$\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}@/\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$	[26-27]
结晶紫、碱性红2	$[\text{Cd}(\text{TPB}-4)(\text{DMF})_3]_4[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]_2[\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{DMF} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	[28]
磺胺甲噁唑(新诺明, SMZ)	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{Ag}-\text{TiO}_2$	[30]
甲基橙	磷钨酸/钇掺杂 TiO_2 (HPW- γ - TiO_2)	[32]
各种有机染料	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$	[33]
甲基橙(MO)	$[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_5\text{PW}_{11}\text{CoO}_{39}(\text{CoW})@/\text{TiO}_2$	[34]
甲基橙(MO)	$\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}(\text{PMo}_{12})/\text{TiO}_2/\text{Ag}$	[35]
罗丹明B, 亚甲基蓝	介孔 SiO_2 气溶胶/ $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	[36]
甲基橙	Zeo-Y/ $\text{TiO}_2/\text{Co}^{2+}/\text{HPA}$	[37]
亚甲基蓝	$\text{H}_3\text{PMo}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}@$ 乙二胺功能化氧化石墨烯($\text{Mo}_2\text{W}_{10}@/\text{EDMG}$)和 $\text{H}_3\text{PMo}_4\text{W}_8\text{O}_{40}@$ 乙二胺功能化氧化石墨烯($\text{Mo}_4\text{W}_8@/\text{EDMG}$)	[40]
亚甲基蓝(MB)、甲基橙(MO)、罗丹明B(Rh-B)、结晶紫(CV)、溴甲酚绿(BCG)染料、4-硝基苯酚以及2,4-二氯苯氧基乙醇	磷钨酸(PTA)负载的 ZrO_2	[41]
罗丹明B(RhB)	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}(\text{PW}_{12})/\text{Bi}_2\text{WO}_6$	[44]
罗丹明B	$\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}/\text{Fe}_3\text{O}_4$	[46]
酸性橙95、酸性红18、直接红81等有机染料	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/(3\text{-氨基丙基})\text{三甲氧基硅烷改性钴酸铁}$	[47]
亚甲基蓝(MB)	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}/[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	[48]

4 结论与展望 (Conclusion and prospects)

光催化降解技术可将废水中的有机污染物完全转化为二氧化碳和水等无机物, 具有较好的工业化发展前景, 在降解含有机污染物废水中得到了广泛应用. 其中, 光催化剂的性能对光催化降解效果具有至关重要的作用. 杂多酸(POM)是一种在含有机污染物废水降解处理中应用非常广泛的光催化剂. 近年来, 不论是作为催化剂主体或催化助剂, POM 在光催化降解二噁英、2,4-二氯苯酚等难降解有机污染物中均表现出广阔的应用前景. 但是, 目前关于杂多酸光催化剂的研究多以几种特定的阴/阳离子染料作为催化模型, 还很少有关于光催化降解选择性、POM 主体催化机理等方面的研究. 同时, 杂多酸光催化剂还面临一系列问题, 如转换效率低、对可见光利用较少、单独催化降解所需的反应时间较长

等,且杂多酸的负载化研究中催化效果较好的半导体类载体成本较高,催化剂制备过程中影响催化剂效率的因素很多,不利于实际应用,实现工业化应用可能还需进行深入研究.因此,今后的主要研究方向主要可以包括以下几个方面:(1)提高杂多酸光催化剂的可见光催化效率;(2)减少光生电子-空穴对的复合;(3)开发杂多酸盐的选择性光催化降解染料或者其他污染物;(4)围绕对 POM 进一步改性、探究适宜配比等方面以提高杂多酸光催化剂的应用范围;(5)从实际使用角度考虑,寻找价廉且性能优良的载体,通过简便易行的方法制备高效的负载型杂多酸光催化剂.另外,从环境保护的角度来看,有机废水处理杂多酸光催化剂的回收再生和重复利用是后期研究需要重点考虑的问题.随着研究的持续进行,杂多酸光催化剂必将在含有难降解污染物的有机废水的处理中展现出良好的工业应用前景.

参考文献 (References)

- [1] ABAZARI R, MAHJOUR A R, SHARIATI J, et al. Photocatalytic wastewater purification under visible light irradiation using bismuth molybdate hollow microspheres with high surface area [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 221: 582-586.
- [2] 张治宏, 薛峰. 十一镍钴钼杂多酸盐的合成、表征及超声强化降解染料废水 [J]. *环境化学*, 2012, 31(5): 677-681.
ZHANG Z H, XUE F. Synthesis, characterization of 11-NiZrMo heteropoly salt and its ultrasonic degradation of dyeing wastewater [J]. *Environmental Chemistry*, 2012, 31(5): 677-681 (in Chinese).
- [3] DAI W, JIANG L, WANG J, et al. Efficient and stable photocatalytic degradation of tetracycline wastewater by 3D Polyaniline/Perylene diimide organic heterojunction under visible light irradiation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 397: 125476.
- [4] WANG W, NIU Q, ZENG G, et al. 1D porous tubular g-C₃N₄ capture black phosphorus quantum dots as 1D/0D metal-free photocatalysts for oxytetracycline hydrochloride degradation and hexavalent chromium reduction [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 273: 119051.
- [5] 王敏, 朱左毅, 白爱民, 等. 磷酸钨借自然光催化甲基橙溶液降解脱色的研究 [J]. *化学试剂*, 2006, 28(9): 515-517.
WANG M, ZHU Z Y, BAI A M, et al. Photocatalytic degradation of the methyl orange solution with phosphotungstic acid under irradiated by sun [J]. *Chemical Reagents*, 2006, 28(9): 515-517 (in Chinese).
- [6] LEI P, CHEN C, YANG J, et al. Degradation of dye pollutants by immobilized polyoxometalate with H₂O₂ under visible-light irradiation [J]. *Environmental science & technology*, 2005, 39(21): 8466-8474.
- [7] TANG Q, AN X, LAN H, et al. Polyoxometalates/TiO₂ photocatalysts with engineered facets for enhanced degradation of bisphenol A through persulfate activation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 268: 118394.
- [8] HE R, XUE K, WANG J, et al. Nitrogen-deficient g-C₃N_x/POMs porous nanosheets with P-N heterojunctions capable of the efficient photocatalytic degradation of ciprofloxacin [J]. *Chemosphere*, 2020, 259: 127465.
- [9] LONG D L, BURKHOLDER E, CRONIN L. Polyoxometalate clusters, nanostructures and materials: from self assembly to designer materials and devices [J]. *Chemical Society Reviews*, 2007, 36(1): 105-121.
- [10] PAVITHRA K G, JAİKUMAR V. Removal of colorants from wastewater: A review on sources and treatment strategies [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019, 75: 1-19.
- [11] RAUF M A, BUKALLAH S B, HAMADI A, et al. The effect of operational parameters on the photoinduced decoloration of dyes using a hybrid catalyst V₂O₅/TiO₂ [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2007, 129(1/3): 167-172.
- [12] MAHMOODI N M, ARAMI M, LIMAEE N Y, et al. Kinetics of heterogeneous photocatalytic degradation of reactive dyes in an immobilized TiO₂ photocatalytic reactor [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 295(1): 159-164.
- [13] HAMADI H, KOOTI M, AFSHARI M, et al. Magnetic nanoparticle supported polyoxometalate: An efficient and reusable catalyst for solvent-free synthesis of α -aminophosphonates [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2013, 373: 25-29.
- [14] STAMATE A E, PAVEL O D, ZAVOIANU R, et al. Highlights on the Catalytic Properties of Polyoxometalate-Intercalated Layered Double Hydroxides: A Review [J]. *Catalysts*, 2020, 10(1): 57.
- [15] LI H, GAO S, CAO M, et al. Self-assembly of polyoxometalate-thionine multilayer films on magnetic microspheres as photocatalyst for methyl orange degradation under visible light irradiation [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 394: 434-440.
- [16] PATEL A, NARKHEDE N, SINGH S, et al. Keggin-type lacunary and transition metal substituted polyoxometalates as heterogeneous catalysts: A recent progress [J]. *Catalysis Reviews*, 2016, 58(3): 337-370.
- [17] HORI H, YAMAMOTO A, KOIKE K, et al. Photocatalytic decomposition of a perfluoroether carboxylic acid by tungstic heteropolyacids in water [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 82(1/2): 58-66.
- [18] QIAN J, WANG K, JIN Y, et al. Polyoxometalate@ magnetic graphene as versatile immobilization matrix of Ru (bpy)³⁺ for sensitive magneto-controlled electrochemiluminescence sensor and its application in biosensing [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2014, 57: 149-156.
- [19] HU M, XU Y. Photocatalytic degradation of textile dye X3B by heteropolyoxometalate acids [J]. *Chemosphere*, 2004, 54(3): 431-434.
- [20] JI D, XUE R, ZHOU M, et al. Preparation and photocatalytic performance of tungstovanadophosphoric heteropoly acid salts [J]. *RSC Advances*, 2019, 9(32): 18320-18325.
- [21] CHEN C, WANG Q, LEI P, et al. Photodegradation of dye pollutants catalyzed by porous K₃PW₁₂O₄₀ under visible irradiation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(12): 3965-3970.

- [22] GHALEBI H R, ABER S, KARIMI A. Keggin type of cesium phosphomolybdate synthesized via solid-state reaction as an efficient catalyst for the photodegradation of a dye pollutant in aqueous phase [J]. *Journal of Molecular Catalysis A:Chemical*, 2016, 415: 96-103.
- [23] YUE L, ZHANG Y, SUN W, et al. Synthesis of a novel $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}/\text{TiO}_2$ heterostructure for efficient photocatalytic degradation and removal of water pollutants [J]. *Materials Letters*, 2019, 237: 137-140.
- [24] WANG Q, LIU E, ZHANG C, et al. Synthesis of $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ composite with highly enhanced photocatalytic activity under visible-light irradiation [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 516: 304-311.
- [25] OVEISI M, ASLI M A, MAHMOODI N M. Carbon nanotube based metal-organic framework nanocomposites: Synthesis and their photocatalytic activity for decolorization of colored wastewater [J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2019, 487: 169-176.
- [26] LIU X, LUO J, ZHU Y, et al. Removal of methylene blue from aqueous solutions by an adsorbent based on metal-organic framework and polyoxometalate [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 648: 986-993.
- [27] LIU X, GONG W, LUO J, et al. Selective adsorption of cationic dyes from aqueous solution by polyoxometalate-based metal-organic framework composite [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 362: 517-524.
- [28] LIU M, YANG X F, ZHU H B, et al. A robust polyoxometalate-templated four-fold interpenetrating metal-organic framework showing efficient organic dye photodegradation in various pH aqueous solutions [J]. *Dalton Transactions*, 2018, 47(15): 5245-5251.
- [29] PARK H, CHOI W. Photoelectrochemical investigation on electron transfer mediating behaviors of polyoxometalate in UV-illuminated suspensions of TiO_2 and Pt/TiO_2 [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107(16): 3885-3890.
- [30] XU L, WANG G, MA F, et al. Photocatalytic degradation of an aqueous sulfamethoxazole over the metallic silver and Keggin unit codoped titania nanocomposites [J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(18): 7039-7046.
- [31] JIN H, WU Q, PANG W. Photocatalytic degradation of textile dye X-3B using polyoxometalate- TiO_2 hybrid materials [J]. *Journal of hazardous materials*, 2007, 141(1): 123-127.
- [32] WANG Y J, LU K C, FENG C G. Photocatalytic degradation of methyl orange by polyoxometalates supported on yttrium-doped TiO_2 [J]. *Journal of Rare Earths*, 2011, 29(9): 866-871.
- [33] YANG Y, WU Q, GUO Y, et al. Efficient degradation of dye pollutants on nanoporous polyoxotungstate-anatase composite under visible-light irradiation [J]. *Journal of Molecular Catalysis A:Chemical*, 2005, 225(2): 203-212.
- [34] RAFIEE E, PAMI N, ZINATIZADEH A A, et al. A new polyoxometalate- TiO_2 nanocomposite for efficient visible photodegradation of dye from wastewater, liquorice and yeast extract: Photoelectrochemical, electrochemical, and physical investigations [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry*, 2020, 386: 112145.
- [35] SHI H, YU Y, ZHANG Y, et al. Polyoxometalate/ TiO_2 /Ag composite nanofibers with enhanced photocatalytic performance under visible light [J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2018, 221: 280-289.
- [36] YAHYA F, EL-RASSY H, YOUNES G, et al. Synthesis and characterisation of mesoporous hybrid silica-polyoxometalate aerogels for photocatalytic degradation of rhodamine B and methylene blue [J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2019, 99(14): 1375-1396.
- [37] DUBEY N, RAYALU S S, LABHSETWAR N K, et al. Photocatalytic properties of zeolite-based materials for the photoreduction of methyl orange [J]. *Applied Catalysis A:General*, 2006, 303(2): 152-157.
- [38] NARDECCHIA S, CARRIAZO D, FERRER M L, et al. Three dimensional macroporous architectures and aerogels built of carbon nanotubes and/or graphene: synthesis and applications [J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(2): 794-830.
- [39] YEH T F, SYU J M, CHENG C, et al. Graphite oxide as a photocatalyst for hydrogen production from water [J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 20(14): 2255-2262.
- [40] FAKHRI H, MAHJOUR A R, AGHAYAN H. Effective removal of methylene blue and cerium by a novel pair set of heteropoly acids based functionalized graphene oxide: Adsorption and photocatalytic study [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2017, 120: 303-315.
- [41] KOLVARI E, KOUKABI N, HOSSEINI M M, et al. Nano-ZrO₂ sulfuric acid: a heterogeneous solid acid nano catalyst for Biginelli reaction under solvent free conditions [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(9): 7419-7425.
- [42] SAMPURNAM S, MUTHAMIZH S, DHANASEKARAN T, et al. Synthesis and characterization of Keggin-type polyoxometalate/zirconia nanocomposites —Comparison of its photocatalytic activity towards various organic pollutants [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry*, 2019, 370: 26-40.
- [43] CHEN P, CHEN L, ZENG Y, et al. Three-dimension hierarchical heterostructure of CdWO_4 microrods decorated with Bi_2WO_6 nanoplates for high-selectivity photocatalytic benzene hydroxylation to phenol [J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2018, 234: 311-317.
- [44] LIU G, ZHANG Y, XU L, et al. A $\text{PW}_{12}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ composite photocatalyst for enhanced visible light photocatalytic degradation of organic dye pollutants [J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43(8): 3469-3475.
- [45] KIM S, PARK H, CHOI W. Comparative study of homogeneous and heterogeneous photocatalytic redox reactions: $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ vs TiO_2 [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(20): 6402-6411.
- [46] SHI Y L, QIU W, ZHENG Y. Synthesis and characterization of a POM-based nanocomposite as a novel magnetic photocatalyst [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2006, 67(11): 2409-2418.
- [47] MAHMOODI N M, REZVANI M A, OVEISI M, et al. Immobilized polyoxometalate onto the modified magnetic nanoparticle as a photocatalyst for dye degradation [J]. *Materials Research Bulletin*, 2016, 84: 422-428.
- [48] ZHAN S, LI C, TIAN H, et al. Synthesis, Characterization and dye removal behavior of core-shell-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}/\text{polyoxometalates}$ ternary nanocomposites [J]. *Nanomaterials*, 2019, 9(9): 1255.