Keggin 型铬取代杂多阴离子/阴离子交换树脂的可见光催化性能

李梦婷 刘海城 曾 星 徐孝南 邹晓梅 华英杰* 王崇太*
(海南师范大学化学与化工学院 海口 571158)

摘 要 将 Keggin 型铬取代磷钨杂多阴离子 $PW_{11}O_{39}Cr(Ⅲ)(H_2O)^{4-}$($PW_{11}Cr$)负载于弱碱性阴离子交换树脂 D301R 表面,制备了固体光催化剂 $PW_{11}Cr$/D301R,并以模型污染物罗丹明 B(RhB)的降解为探针评估了该催化剂的可见光催化活性,讨论了光催化反应机理,同时考察了催化剂剂量、溶液 pH 值和溶液中常见离子对 RhB 可见光催化降解反应的影响以及催化剂的稳定性。实验结果表明,当 $PW_{11}Cr$/D301R 的剂量为 100 mg 时,10 μmol/L RhB 水溶液暴露在 200 W 金卤灯下进行照射,RhB 完全降解所需的时间仅为 30 min,比 $PW_{11}Cr$ 均相体系缩短了 3 倍;反应 180 min 总有机碳(TOC)去除率约为 84%。催化剂剂量、溶液 pH 值和溶液中存在的 Cl^-、SO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 对 RhB 光催化降解反应的速率均有一定影响。催化剂循环实验显示经循环使用 7 次后催化剂的活性几乎没有损失。

关键词 铬取代杂多阴离子,可见光催化剂,罗丹明 B 降解,总有机碳,D301R 树脂
中图分类号:O643.3 文献标识码:A 文章编号:1000-0518(2014)08-0965-06
DOI:10.3724/SP.J.1095.2014.30533

近年来,为高效利用太阳光能,寻求高活性的光催化剂一直是人们的研究兴趣[1-7]。除 TiO_2、α-Fe_2O_3、SnO_2 和 CdS 等半导体光催化剂外,Keggin 型杂多化合物因具有类似半导体的带隙结构和独特的几何及电子结构而备受关注[2,8-13],特别是 Keggin 型过渡金属取代的杂多化合物,虽然在化学组成(结构)上引进了过渡金属离子,但其 Keggin 型几何结构并未改变,仍保持离域的电子结构,并在母体的最高占有轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)能级之间增加了取代过渡金属离子的 *d* 轨道,使电子的激发跃迁既可发生在 HOMO 和 LUMO 之间(紫外光激发),也可发生在 HOMO 和 *d* 轨道之间(可见光激发),尤其是通过改变取代的过渡金属离子可以调节 HOMO 和 *d* 轨道的能级隙宽,从而吸收不同波长的可见光,因此,Keggin 型过渡金属取代的杂多化合物是一类具有紫外光和可见光双重激发性能的光催化剂[14-17]。我们前期的工作表明,Keggin 型铬取代杂多阴离子 $PW_{11}O_{39}Cr(Ⅲ)(H_2O)^{4-}$($PW_{11}Cr$)的均相体系具有较高的可见光催化活性,对 RhB 的可见光催化降解效果显著[18],为了克服均相体系催化剂分离困难的缺陷,本文拟用 D301R 阴离子交换树脂作为吸附剂,通过离子交换作用制备 $PW_{11}Cr$/D301R 固体光催化剂,并以 RhB 的可见光降解作为探针评估其光催化活性,同时考察催化剂用量、溶液 pH 值和溶液中常见阴离子对 RhB 可见光催化降解速率的影响,从而为 $PW_{11}Cr$/D301R 的实际应用奠定实验基础。

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);硝酸铬、丙酮、硫酸氢钠和罗丹明 B(广州化学试剂厂),以上试剂均为分析纯。Keggin 型铬取代杂多酸盐 $Na_4PW_{11}O_{39}Cr(Ⅲ)(H_2O)$ 和 $PW_{11}Cr$/D301R按参考文献[19-20]方法合成制备和表征。XPA 系列光化学反应器(南京胥江机电厂);Unican UV-500 型紫外可见光谱仪;总有机碳(TOC)测量在 TOC-V_{CPH}型 TOC 分析仪(日本岛津)上完成。

2013-10-28 收稿,2014-01-09 修回,2014-03-11 接受
国家自然科学基金资助项目(21161007);海南省国际科技合作项目(2012-GH004,KJHZ2014-08);海南省重点科技计划项目(ZDXM20130088,ZDXM2014099);国家大学生创新项目(201211658041)
通讯联系人:华英杰,教授; Tel:0898-32888491; E-mail:wct581@sina.com; 研究方向:无机功能材料及光电催化性能
共同通讯联系人:王崇太,教授; Tel:0898-32888491; E-mail:wct581@sina.com; 研究方向:光电催化材料

1.2 实验方法

光化学反应器主要由两部分组成:内层部分是一个带有夹层的石英玻璃管(内径约 3 cm,外径约 4 cm,长约 36 cm),内置 200 W 金卤灯(λ >420 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 的玻璃管(内径约 6 cm,容积 1000 mL),反应液(250 mL)装在外层玻璃管中。光催化降解实验进行前,体系先在暗处放置 2 h 达到吸附-脱附平衡。在反应期间,每隔一定时间间隔取样 2 mL,稀释后用紫外可见光谱进行 RhB 的浓度分析。除非指明,实验温度为室温,实验用水为二次蒸馏水。不同 pH 值的溶液用稀 NaOH 溶液和 0.1 mol/L $NaHSO_4$溶液在酸度计上进行调节。

2 结果与讨论

2.1 $PW_{11}Cr$/D301R 对 RhB 可见光降解的催化作用

图 1 为不同条件下 RhB 降解的 c/c_0-t 曲线。从图 1 可见,RhB 水溶液暴露在金卤灯下照射120 min,其浓度基本没有变化(曲线 a)。在同样条件下加入 D301R 树脂,RhB 浓度也未发生明显变化(曲线 b),但如果加入的是 $PW_{11}Cr$/D301R,则 RhB 浓度迅速下降(曲线 d),仅需 30 min,RhB 相对浓度(c/c_0)就衰减至零,达到完全降解。作为对比,在没有光照的情况下(将溶液置于暗处),即使溶液中存在 $PW_{11}Cr$/D301R,并且放置 120 min,RhB 浓度也基本不变(曲线 c),显然,$PW_{11}Cr$/D301R 对 RhB 的可见光降解产生了光催化作用,即 $PW_{11}Cr$/D301R 吸收了可见光的能量并转化为导致 RhB 降解的化学力,从而加速了 RhB 的降解。图 2 为 D301R、$PW_{11}Cr$ 和 $PW_{11}Cr$/D301R 的可见光吸收光谱。从图 2 可见,$PW_{11}Cr$/D301R在 400 ~570 nm 及 570 ~800 nm 分别有一个吸收带,基本保持了 $PW_{11}Cr$ 的可见光吸收性质。

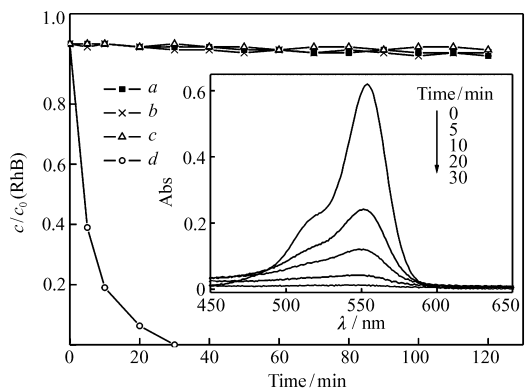


图 1 不同条件下 RhB 降解的 c/c_0-t 曲线

Fig. 1 c/c_0-t curves of RhB degradation

a. RhB, irradiation; b. RhB + D301R, irradiation; c. RhB + $PW_{11}Cr$/D301R, dark; d. RhB + $PW_{11}Cr$/D301R, irradiation (and inset). [RhB] = 10 μmol/L; D301R dosage = 100 mg; $PW_{11}Cr$/D301R dosage = 100 mg; 200 W metal halide lamp

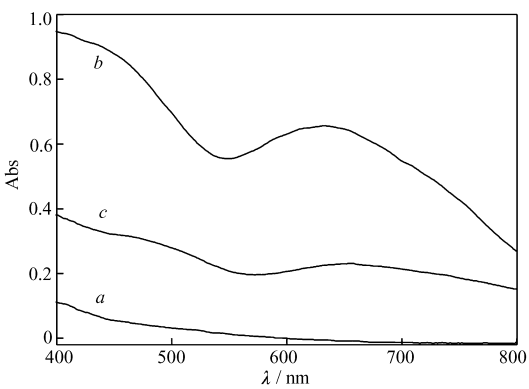


图 2 催化剂的可见光吸收光谱

Fig. 2 The visible absorption spectra of photocatalysts

a. D301R; b. $PW_{11}Cr$; c. $PW_{11}Cr$/D301R

值得注意的是,与均相中的 $PW_{11}Cr$ 相比 $PW_{11}Cr$/D301R 的光催化活性更高,因为在其它相同条件下前者使 RhB 完全降解需要 120 min[18],是 $PW_{11}Cr$/D301R 的 4 倍,这种现象与通常的情况有些相悖。一般情况下,均相体系过渡到异相体系时催化效果均会有所下降,但在此我们认为,$PW_{11}Cr$ 负载到 D301R 表面后与 RhB 的相互作用(络合和静电作用)减弱[18],有利于提高它的光催化活性;同时,D301R 树脂表面的吸附力对溶液中的 RhB 染料分子具有浓缩和富集作用,有利于提高反应的速率,因此,$PW_{11}Cr$/D301R 具有更高的光催化活性。

为了考察 $PW_{11}Cr$/D301R 对 RhB 的矿化能力,测定了 RhB 降解过程溶液总有机碳含量(TOC)随时间的变化,结果如图 3 所示。随着降解反应的进行,反应液的 TOC 值逐渐衰减,反应 3 h 后,TOC 的降低值约为 84%,表明 RhB 的光催化降解过程除了开环降解为小分子外也是一个逐步矿化的过程[10-11],且与均相的 $PW_{11}Cr$ 相比[18],$PW_{11}Cr$/D301R 的矿化能力更强。

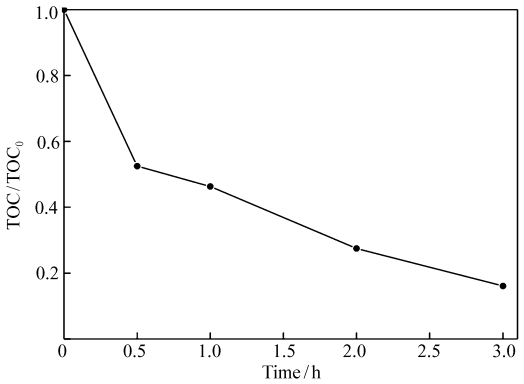


图 3　RhB 降解过程 TOC 的变化

Fig. 3　Changes in solution TOC during RhB degradation

[RhB] = 10 μmol/L, $PW_{11}Cr$/D301R dosage = 100 mg, 200 W metal halide lamp

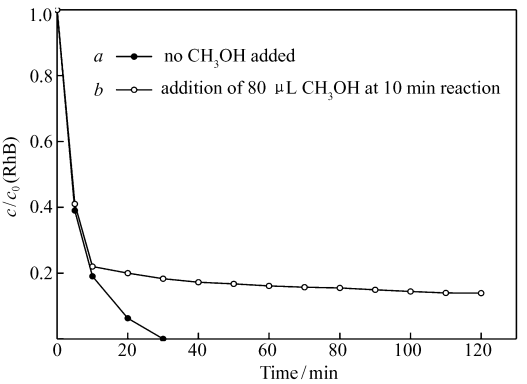


图 4　羟基自由基淬灭剂对 RhB 降解的影响

Fig. 4　Effect of a hydroxyl radical scavenger on RhB degradation

a. RhB + $PW_{11}Cr$/D301R, irradiation; *b*. 80 μL methanol was added to the reaction system at the reaction time of 10 min. [RhB] = 10 μmol/L, $PW_{11}Cr$/D301R dosage = 100 mg, 200 W metal halide lamp

在先前的报道中[18],我们认为,导致 RhB 降解的原因是 $PW_{11}Cr$ 吸收光能后将光能转化为羟基自由基 HO·形式的化学能,HO·很活泼,具有很强的氧化能力,足以摧毁各种有机污染物。$PW_{11}Cr$ 负载到 D301R 树脂表面后依然遵循类似的光催化反应机理,其中 HO·的存在是一个关键证据,为此,进行了 HO·淬灭实验,结果如图 4 所示。当 $PW_{11}Cr$/D301R 光催化降解 RhB 的反应进行至 10 min 时向反应体系中加入 80 μL 甲醇,RhB 的降解速率迅速下降甚至终止,表明体系中 $PW_{11}Cr$/D301R 光催化产生的 HO·被甲醇淬灭,从而间接证明了 HO·的存在。

2.2　$PW_{11}Cr$/D301R 剂量的影响

图 5 显示了催化剂剂量对 RhB 光催化降解速率的影响。从图 5 可以看出,RhB 光催化降解的速率随着催化剂剂量的增加而增大,当催化剂剂量达到 100 mg 时,降解速率达到最大,然后随着催化剂剂量的进一步增加而略有下降,因此,在本实验条件下催化剂的最佳剂量为 100 mg。

催化剂最佳剂量的存在表明反应体系中至少有两个相反的作用因素。一方面增加催化剂的剂量意味着增加反应的位点,显然有利于反应速率的提高;但另一方面也提高了 HO·的淬灭速率(反应 1)[18],因此二者有一个最佳的平衡点。

$$PW_{11}Cr(Ⅱ)(H_2O)^*/D301R + HO\cdot \longrightarrow PW_{11}Cr(Ⅲ)(H_2O)/D301R + HO^- \quad (1)$$

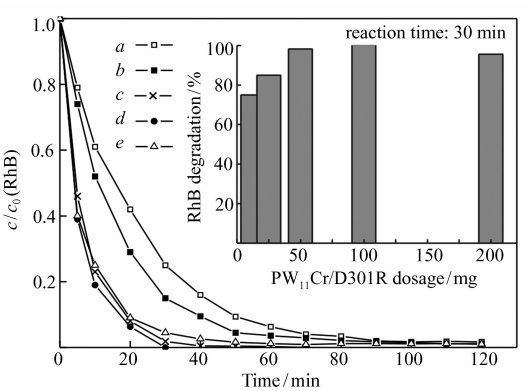


图 5　$PW_{11}Cr$/D301R 剂量对 RhB 光催化降解速率的影响

Fig. 5　Influence of the $PW_{11}Cr$/D301R dosage on the photocatalytic degradation rate of RhB

a. 12.5; *b*. 25.0; *c*. 50.0; *d*. 100.0; *e*. 200.0 mg. [RhB] = 10 μmol/L, 200 W metal halide lamp

2.3　溶液 pH 值的影响

图 6 为 RhB 光催化降解的速率随溶液 pH 值的变化。从图 6 可以看到,RhB 光催化降解的速率或降解率随着溶液 pH 值的增大而略有下降。这是因为光激发产生 $PW_{11}Cr(Ⅱ)(H_2O)^*/D301R$ 后,溶液 pH 值的增大,即 H^+ 浓度减少不利于下列产生 HO·的反应:

$$PW_{11}Cr(Ⅱ)(H_2O)^*/D301R + O_2 + H^+ \longrightarrow PW_{11}Cr(Ⅲ)(H_2O)/D301R + HOO\cdot \quad (2)$$

$$PW_{11}Cr(Ⅱ)(H_2O)^*/D301R + HOO\cdot + H^+ \longrightarrow PW_{11}Cr(Ⅲ)(H_2O)/D301R + H_2O_2 \quad (3)$$

$$PW_{11}Cr(Ⅱ)(H_2O)^*/D301R + H_2O_2 + H^+ \longrightarrow PW_{11}Cr(Ⅲ)(H_2O)/D301R + HO\cdot + H_2O \quad (4)$$

因此导致 RhB 光催化降解的速率降低。

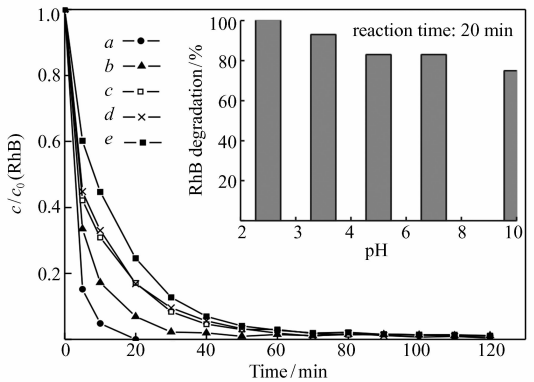


图 6 溶液 pH 值对 RhB 光催化降解速率的影响

Fig. 6 Influence of the solution pH on the photocatalytic degradation rate of RhB

a. 2.5; *b*. 3.5; *c*. 4.5; *d*. 5.5; *e*. 7.0

[RhB] = 10 μmol/L, PW_{11} Cr/D301R dosage = 100 mg, 200 W metal halide lamp

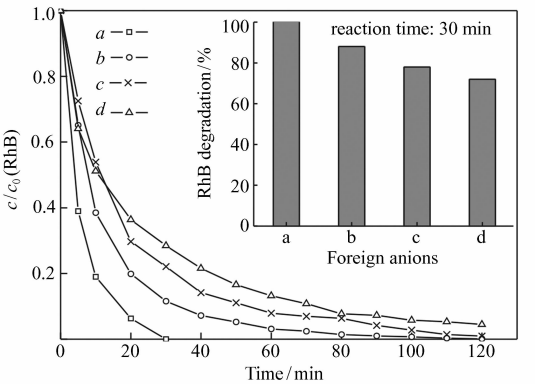


图 7 溶液中外来阴离子对 RhB 光催化降解速率的影响

Fig. 7 Effects of the foreign anions on the photocatalytic degradation of RhB in the solution

a. blank; *b*. 0.1 mol/L Cl^-; *c*. 0.1 mol/L SO_4^{2-}; *d*. 0.1 mol/L PO_4^{3-}

[RhB] = 10 μmol/L, PW_{11} Cr/D301R dosage = 100 mg, 200 W metal halide lamp

2.4 溶液中常见阴离子的影响

实际的污水中常含有不同的阴离子,因此分别考察了几种常见阴离子如 Cl^-、SO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 对 RhB 光催化降解速率的影响,结果如图 7 所示。显然,溶液中存在的 Cl^-、SO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 均不同程度地降低了 RhB 光催化降解的速率或降解率,且影响程度 $PO_4^{3-} > SO_4^{2-} > Cl^-$。这种对 RhB 光催化降解的抑制作用,可能是由于这些阴离子在催化剂表面的竞争吸附和对羟基自由基的淬灭作用所导致的结果,因为 D301R 是弱碱性阴离子交换树脂,对溶液中存在的阴离子均有不同程度的吸附,因此削弱了对 RhB 的富集作用,从而导致 RhB 光催化降解速率的下降。此外,当溶液中存在 PO_4^{3-} 时,RhB 光催化降解过程的可见光谱与 SO_4^{2-} 或 Cl^- 存在时的明显不同,其 554 nm 处的特征吸收峰发生了明显的蓝移(见图 8),表明 RhB 结构发生了简单变化,在共轭发色团开环时 RhB 同时也发生脱乙基化反应,因此出现了特征吸收峰蓝移的现象[8,10]。

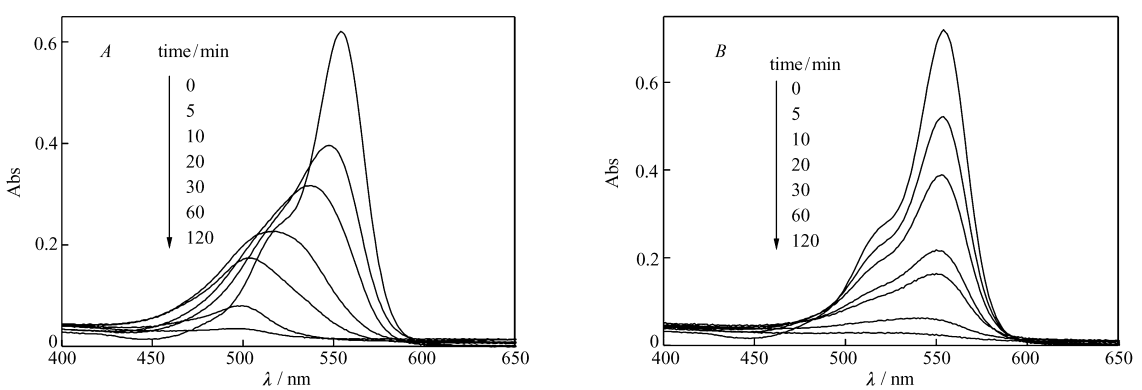


图 8 PO_4^{3-} (*A*) 和 SO_4^{2-} (*B*) 存在下 RhB 光催化降解过程的可见吸收光谱

Fig. 8 The visible absorption spectra of RhB during degradation in the presence of PO_4^{3-} (*A*) and SO_4^{2-} (*B*)

[PO_4^{2-}] = 0.1 mol/L; [SO_4^{2-}] = 0.1 mol/L; [RhB] = 10 μmol/L; PW_{11} Cr/D301R dosage = 100 mg; 200 W metal halide lamp

2.5 催化剂的稳定性

为了考察 PW_{11} Cr/D301R 的稳定性,进行了催化剂的重复使用实验,结果如图 9 所示。由图 9 可见,经过 7 次循环,PW_{11} Cr/D301R 对 RhB 光催化降解的活性几乎没有变化,表明 PW_{11} Cr/D301R 的光催化性能十分稳定。

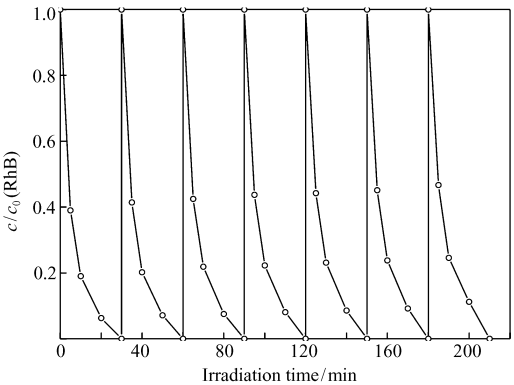


图 9　$PW_{11}Cr$/D301R 循环光催化降解 RhB

Fig. 9　$PW_{11}Cr$/D301R cycle in repetitive degradation of RhB

[RhB] = 10 μmol/L; $PW_{11}Cr$/D301R dosage = 100 mg; 200 W metal halide lamp

3　结　论

通过吸附作用将 Keggin 型铬取代杂多阴离子 $PW_{11}Cr$ 负载于 D301R 表面制备的固体光催化剂 $PW_{11}Cr$/D301R,能在较宽的 pH 值范围内快速实现对有机污染物 RhB 的可见光催化降解和矿化,同时可以避免均相体系催化剂分离困难的问题,有可能在利用太阳光能高效低耗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] Kamat P V. TiO_2 Nanostructures: Recent Physical Chemistry Advances[J]. *J Phys Chem C*, 2012, **116**(22): 11849-11851.

[2] Chambers R C, Hill C L. Comparative Study of Polyoxometalates and Semiconductor Metal Oxides as Catalysts. Photochemical Oxidative Degradation of Thioethers[J]. *Inorg Chem*, 1991, **30**(13): 2776-2781.

[3] 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**(37): 10024-10032.

[4] Sahoo P P, Sumithra S, Madras G, *et al*. Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Properties of $ZrMo_2O_8$[J]. *J Phys Chem C*, 2009, **113**(24): 10661-10666.

[5] Li W J, Li D Z, Chen Z X, *et al*. High-efficient Degradation of Dyes by $Zn_xCd_{1-x}S$ Solid Solutions under Visible Light Irradiation[J]. *J Phys Chem C*, 2008, **112**(38): 14943-14947.

[6] Xia S J, Liu F X, Ni Z M, *et al*. Layered Double Hydroxides as Efficient Photocatalysts for Visible-light Degradation of Rhodamine B[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2013, **405**: 195-200.

[7] Li H Q, Hong W S, Cui Y M, *et al*. High Photocatalytic Activity of C-$ZnSn(OH)_6$ Catalysts Prepared by Hydrothermal Method[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2013, **378**: 164-173.

[8] Lei P X, Cheng C C, Yang J, *et al*. Degradation of Dye Pollutants by Immobilized Polyoxometalate with H_2O_2 under Visible-Light Irradiation[J]. *Environ Sci Technol*, 2005, **39**(21): 8466-8474.

[9] Hiskia A, Mylonas A, Papaconstantinou E. Comparison of the Photoredox Properties of Polyoxometallates and Semiconducting Particles[J]. *Chem Soc Rev*, 2001, **30**: 62 69.

[10] Chen C C, Zhao W, Lei P X, *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**(8): 1956-1965.

[11] Chen C C, Lei P X, Ji H W, *et al*. Photocatalysis by Titanium Dioxide and Polyoxometalate/TiO_2 Cocatalysts: Intermediates and Mechanistic Study[J]. *Environ Sci Technol*, 2004, **38**(1): 329-337.

[12] Guo Y H, Wang Y H, Hu C W, *et al*. Microporous Polyoxometalates POM/SiO_2: Synthesis and Photcatalytic Degradation of Aqueous Organocholorine Pesticides[J]. *Chem Mater*, 2000, **12**(11): 3501-3508.

[13] Kim S, Park H, Choi W. Comparative Study of Homogeneous and Heterogeneous Photocatalytic Redox Reactions: $PW_{12}O_{40}^{3-}$ *vs* TiO_2[J]. *J Phys Chem B*, 2004, **108**(20): 6402-6411.

[14] WANG Chongtai, SUN Zhenfan, HUA Yingjie, *et al*. Photocatalytic Degradation of Nitrobenzene with Keggin-type Fe(Ⅲ)-Substituted Heteropolyanion $PW_{11}O_{39}Fe(Ⅲ)(H_2O)^{4-}$[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 $PW_{11}O_{39}Fe(Ⅲ)(H_2O)^{4-}$ 光催化降解硝基苯[J]. 化学学报, 2010, **68**(11): 1037-1042.

[15] Hua Y J, Wang C T, Liu J Y, *et al*. Visible Photocatalytic Degradation of Rhodamine B Using Fe(Ⅲ)-Substituted Phosphotungstic Heteropolyanion[J]. *J Mol Catal A*:*Chem*,2012,**365**:8-14.

[16] HUA Yingjie, WANG Chongtai, SUN Zhenfan, *et al*. Photocatalytic Degradation of Aniline by a Novel Photo-Fenton-Like System Consisting of $PW_{11}O_{39}Fe(Ⅲ)(H_2O)^{4-}/H_2O_2$[J]. *Chinese J Appl Chem*,2012,**29**(1):63-68(in Chinese).
华英杰,王崇太,孙振范,等. 新颖的 $PW_{11}O_{39}Fe(Ⅲ)(H_2O)^{4-}/H_2O_2$类光-芬顿体系光催化降解苯胺[J]. 应用化学,2012,**29**(1):63-68.

[17] WU Chunyan, LIU Xilong, SHEN Guoying, *et al*. Visible Photocatalytic Degradation of Rhodamine B Using Copper-Substituted Tungstophosphate Heteropolyanion[J]. *Chinese J Appl Chem*,2012,**29**(9):1030-1035(in Chinese).
吴春燕,刘希龙,沈国英,等. Keggin 型铜取代磷钨杂多阴离子可见光催化降解罗丹明 B[J]. 应用化学,2012,**29**(9):1030-1035.

[18] WANG Chongtai, HUA Yingjie, LIU Xilong, *et al*. Visible Photocatalytic Degradation of Rhodamine B Using Keggin-Type Cr(Ⅲ)-Substituted Heteropolyanion $PW_{11}O_{39}Cr(Ⅲ)(H_2O)^{4-}$[J]. *Acta Chim Sin*,2012,**70**(4):399-404(in Chinese).
王崇太,华英杰,刘希龙,等. 铬取代杂多阴离子 $PW_{11}O_{39}Cr(Ⅲ)(H_2O)^{4-}$可见光催化降解罗丹明 B[J]. 化学学报,2012,**70**(4):399-404.

[19] HUA Yingjie, SHU Huoming, HUA Shuyan, *et al*. Adsorption Properties of Keggin-Type Cr(Ⅲ) Substituted Heteropolytungstates on the D301R Resin[J]. *Acta Sci Nat Univ Sunyatseni*,2010,**49**(1):67-71(in Chinese).
华英杰,舒火明,华淑艳,等. Keggin 型铬取代磷钨杂多阴离子在 D301R 树脂上的吸附性质[J]. 中山大学学报,2010,**49**(1):67-71.

[20] HUA Yingjie, WANG Chongtai, YANG Xue, *et al*. Adsorption Properties of Keggin-type Fe(Ⅲ)-Substituted Heteropolyanion by D301R Resin[J]. *Acta Chim Sin*,2009,**67**(5):355-360(in Chinese).
华英杰,王崇太,杨雪,等. D301R 树脂对 Keggin 型铁取代杂多阴离子的吸附性能研究[J]. 化学学报,2009,**67**(5):355-360.

Visible Light Catalysis of Keggin-type Cr-Substituted Heteropolyanion/Anion Exchange Resin

LI Mengting, LIU Haicheng, ZENG Xing, XU Xiaonan, ZOU Xiaomei, HUA Yingjie*, WANG Chongtai*
(*School of Chemistry and Chemical Engineering*, *Hainan Normal University*, *Haikou* 571158, *China*)

Abstract A solid photocatalyst of Keggin-type Cr(Ⅲ) substituted heteropolytungstates immobilized on the surface of alkalescent anionic exchange resin D301R ($PW_{11}Cr$/D301R) was prepared. Its visible light photocatalytic activity was assessed through the degradation of a model pollutant rhodamine B (RhB). The photocatalysis mechanism was discussed and influences of the $PW_{11}Cr$/D301R dosage, the solution pH and the common anions existing in solution on the photocatalytic degradation rate of RhB were also examined. The time required to achieve a complete degradation of RhB is only 30 min in the presence of 100 mg $PW_{11}Cr$/D301R when a solution containing 10 μmol/L RhB is exposed to irradiation of the 200 W metal halide lamp. This process is three times faster than that in the $PW_{11}Cr$ homogeneous system. Approximate 84% of the total organic carbon(TOC) removal is reached at 180 min. The $PW_{11}Cr$/D301R dosage, the solution pH, and existing anion such as Cl^-, SO_4^{2-} or PO_4^{3-} all have an obvious influence on the photocatalytic degradation rate of RhB. There is no obvious lost of photocatalytic activity of $PW_{11}Cr$/D301R after seven repetitive uses.

Keywords Cr(Ⅲ)-substituted heteropolyanion, visible photocatalyst, rhodamine B degradation, total organic carbon, D301R resin

Reveived 2013-10-28; Revised 2014-01-09; Accepted 2014-03-11

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No. 21161007), the Key Science and Technology International Co-operation Foundation of Hainan Province, China(No. 2012-GH004, No. KJHZ2014 - 08), the Key Science and Technology Project of Hainan Province (No. ZDXM20130088, No. ZDXM2014099), the Innovative Programs for National College Students, China(No. 201211658041)

Corresponding author: HUA Yingjie, professor; Tel: 0898-32888491; E-mail: 521000hua282@sina.com; Research interests: inorganic functional materials and photoelectric catalytic properties

Co-corresponding author: WANG Chongtai, professor; Tel: 0898-32888491; E-mail: wct581@sina.com; Research interests: photoelectric catalytic materials