

# 季膦-磷钨酸室温离子液体的合成及光催化降解罗丹明 B

刘玉婷<sup>a,b</sup> 陈彦安<sup>b</sup> 邢彦军<sup>a,b\*</sup>

(<sup>a</sup>教育部生态纺织重点实验室, 东华大学 上海 201620; <sup>b</sup>东华大学化学化工与生物工程学院 上海 201620)

**摘要** 以不同摩尔比的磷钨酸与烷基取代季膦盐为原料合成了一系列磷钨酸类离子液体, 并使用 DSC 和 IR 对系列离子液体进行了表征。结果表明,  $[P(C_{14}H_{29})(C_6H_{13})_3]$ -磷钨酸系列离子液体为室温离子液体, 磷钨酸根保留了 Keggin 结构。进一步研究了在可见光照射下, 以所制备的磷钨酸季膦盐离子液体为催化剂催化降解罗丹明 B 染液。以脱色率和 COD 来表征染料的降解效果, 分别探讨了离子液体中阳离子碳链长度、催化剂用量、光照时间和罗丹明 B 的初始浓度等因素对光降解罗丹明 B 的影响。结果表明, 其中  $[P(C_{14}H_{29})(C_6H_{13})_3]_3\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}$  离子液体的催化效果最好, 在催化剂用量为 0.3 g 时, 3 h 内 50 mL  $8.35 \times 10^{-5}$  mol/L 罗丹明 B 的降解率可达到 95% 以上, 催化剂重复使用 5 次后, 脱色率仍可达到 97% 以上。

**关键词** 室温离子液体, 磷钨酸, 季膦盐, 罗丹明 B, 光催化降解

中图分类号: O643; TQ139.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2014)04-0431-06

DOI: 10.3724/SP.J.1095.2014.30339

纺织印染废水的处理已经成为当今环境保护的重要课题之一<sup>[1-2]</sup>。近年来, 光催化降解染料作为一种绿色、清洁、有效而经济的方法已经引起了广泛的关注, 这种方法主要是通过产生活性物种 ( $O_2^{\cdot-}$ ,  $\cdot OH$  等) 来分解有机化合物。一些金属氧化物或者金属盐<sup>[3-5]</sup> 可作为光反应催化剂产生这些活性物种, 然而, 它们总的催化效率仍然不是很高<sup>[6]</sup>。

杂多酸是一种宽禁带材料, 其 HOMO-LUMO 能级间隔为 3.1 ~ 40.6 eV, 主要通过自氧化和羟基自由基的产生实现对有机物的降解作用<sup>[7]</sup>。由于杂多酸易溶于水、不易回收等缺陷, 因此一般将杂多酸与无机盐反应, 制成不溶于水的杂多酸盐, 作为非均相催化剂用于催化降解废水。李富民等<sup>[8]</sup> 以  $H_3PW_{12}O_{40}$  和碱金属盐反应得到的不溶性杂多酸盐, 在高温下煅烧后降解分散蓝染料。Ngo 等<sup>[9]</sup> 制备了多核含 Ni/Co 杂多酸盐, 并将胶体二氧化钛掺杂到其中, 作为一种高效的多电子光催化剂在可见光下降解酸性染料。Liu 等<sup>[10]</sup> 以离子热法合成了一种新的杂多酸盐  $EMIM_4\text{-SiW}_{12}O_{40}$  ( $EMIM = 1\text{-乙基-3-甲基咪唑}$ ), 并研究了其对罗丹明 B 的光催化降解性能。

作为一种具有广阔应用前景的新兴环保型溶剂及催化剂, 离子液体具有不挥发、对水和空气稳定的性质, 对许多高分子有机材料有良好的溶解性和催化降解性<sup>[11-12]</sup>。针对离子液体在有机染料降解的应用, 已有部分文献报道<sup>[13]</sup>, 多利用离子液体的催化降解性。然而对于离子液体针对有机染料降解的光催化效果的研究并不是很多。本文将季膦盐离子液体与磷钨酸结合, 在合成离子液体的过程中, 引入具有光催化效应的磷钨酸基团, 制备出具有光催化效应的离子液体, 将其应用于有机染料的降解。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

十四烷基三己基溴化膦 ( $\geq 97\%$ , STREM CHEMICALS, 简写为  $[P(C_{14}H_{29})(C_6H_{13})_3]Br$ ), 一辛基三丁基溴化膦 ( $\geq 98\%$ , TCI, 简写为  $[P(C_8H_{17})(C_4H_9)_3]Br$ ), 四丁基溴化膦 ( $\geq 98\%$ , TCI, 简写为  $[P(C_4H_9)_4]Br$ ), 磷钨酸 ( $H_3PW_{12}O_{40}$ , 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司), 罗丹明 B (分析纯, 上海晶纯试剂有限公司)。

2013-07-08 收稿, 2013-08-22 修回, 2013-11-14 接受

中央高校基本科研业务费专项资金 (13D110520, 13D310508)

通讯联系人: 邢彦军, 教授; Tel: 021-67792729; Fax: 021-67792728; E-mail: yjxing@dhu.edu.cn; 研究方向: 绿色化学

红外光谱用 Varian 640 型傅里叶红外光谱仪(美国热电集团, KBr 压片)测定, 熔点采用德国耐驰 DSC 204 F1 型差示扫描量热仪测定, GGZ300 型高压汞灯(上海亚明飞亚照明电器有限公司), 吸光度采用 722N 型可见分光光度计(上海元析仪器有限公司)测定。

## 1.2 季磷-磷钨酸离子液体的合成

参照文献[14]方法, 将季磷盐(10 mL 甲醇溶解)与磷钨酸(10 mL 水溶解), 待二者完全溶解后, 按相应摩尔比(1:1、2:1 和 3:1)将磷钨酸溶液缓慢滴加到季磷盐溶液中, 逐渐生成白色沉淀, 搅拌 2 h, 使沉淀完全。过滤得到沉淀, 分别用甲醇、去离子水洗涤 3 次, 40 °C 干燥 5 h, 进行表征。化合物采用季磷盐 + 磷钨酸根的方式命名, 如使用十四烷基三己基溴化磷( $[P(C_{14}H_{29})(C_6H_{13})_3]Br$ )和磷钨酸( $H_3PW_{12}O_{40}$ )以摩尔比 3:1 制备得到的粒子液体命名为 $[P(C_{14}H_{29})(C_6H_{13})_3]_3-PW_{12}O_{40}$ , 其它离子液体的命名类似。

红外光谱测试: 扫描次数 32 次、分辨率  $2\text{ cm}^{-1}$ 、扫描范围  $4000 \sim 500\text{ cm}^{-1}$ 。熔点测试: 称取样品 10 mg 左右于铝坩埚中, 升温区间  $30 \sim 250\text{ °C}$ , 升温速率为  $10\text{ °C}/\text{min}$ , 以  $N_2$  气保护, 测试其熔点。

## 1.3 光催化降解罗丹明 B (RhB) 性能评价

以移液管准确移取 50 mL 一定浓度的 RhB 溶液于 150 mL 烧杯中, 加入离子液体(作为催化剂), 先将体系置于黑暗灯箱(自制灯箱, 内装有风扇进行散热控温, 温度保持在  $30\text{ °C}$ )中搅拌 30 min, 使达到吸附解平衡, 然后开启灯箱, 在 300 W 高压汞灯(灯管距离液面 20 cm)下照射一定时间, 边光照边搅拌。在光照过程每隔 30 min 取烧杯中 10 mL 上层溶液进行离心, 获取上层清液(此溶液在测完吸光度后仍返回烧杯中)。将此清液放置于 1 cm 标准玻璃比色皿中, 采用可见分光光度计测定吸光度并计算脱色率( $W$ ), 光照 3 h 后取出测定溶液的  $COD^{[15]}$  及光降解率( $W'$ )。

$$W = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中,  $A_0$  为光照前溶液的吸光度,  $A$  为光照一定时间后的吸光度。

$$W' = \frac{COD_0 - COD}{COD_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中,  $COD_0$  为光照前溶液的化学需氧量,  $COD$  为光照一定时间后的化学需氧量。

# 2 结果与讨论

## 2.1 季磷-磷钨酸离子液体的物性及结构表征

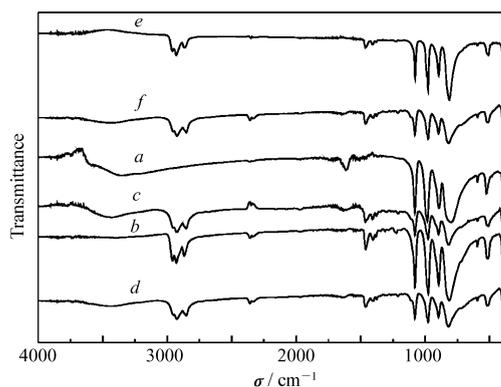
表 1 列出了所合成的季磷-磷钨酸离子液体的物理性状及相应的熔点。由表 1 可以看出, 随着季磷阳离子中碳链的增长, 离子液体的熔点降低。在 3 种全取代离子液体中, 仅 $[P(C_{14}H_{29})(C_6H_{13})_3]$ -磷钨酸系列离子液体为室温离子液体(熔点  $< 100\text{ °C}$ )。这可能是因为随着季磷阳离子中碳链的增长, 季磷阳离子的体积增大, 导致阴阳离子之间的距离增大, 电荷作用减弱, 同时, 季磷阳离子的体积增大, 导致阳离子表面电荷密度减少, 同样也减弱了电荷作用, 这两种原因共同导致离子液体的熔点降低。

表 1 季磷-磷钨酸离子液体的物理性状

Table 1 Physical properties of phosphonium-phosphotungstic ionic liquids

Sample	Appearance	$T_m/\text{°C}$
$[P(C_{14}H_{29})(C_6H_{13})_3]_3-PW_{12}O_{40}$	light yellow powder	69.3
$[P(C_{14}H_{29})(C_6H_{13})_3]_2-HPW_{12}O_{40}$	light yellow powder	72.0
$[P(C_{14}H_{29})(C_6H_{13})_3]-H_2PW_{12}O_{40}$	light yellow powder	72.3
$[P(C_8H_{17})(C_4H_9)_3]_3-PW_{12}O_{40}$	white powder	187.5
$[P(C_4H_9)_4]_3-PW_{12}O_{40}$	white powder	225.4

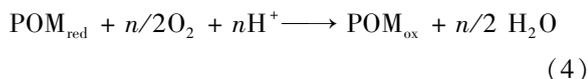
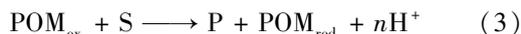
从表 1 还可以看出, 在 $[P(C_{14}H_{29})(C_6H_{13})_3]$ -磷钨酸系列中, 随着离子液体中氢离子的数目增多, 离子液体的熔点增加, 但增加不多。这可能是因为将季磷阳离子替代氢离子后, 虽然阳离子的体积增大, 导致阴阳离子之间的距离增大, 但由于磷钨酸阴离子本身就具有较大的体积, 离子表面电荷分散, 与

图1  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 与季磷盐系列离子液体的IR图谱Fig. 1 IR Spectra of  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  and Phosphonium-polyoxomatalate ionic liquids

a.  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ; b.  $[\text{P}(\text{C}_{14}\text{H}_{29})(\text{C}_6\text{H}_{13})_3]_2\text{-H}_2\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ;  
 c.  $[\text{P}(\text{C}_{14}\text{H}_{29})(\text{C}_6\text{H}_{13})_3]_2\text{-HPW}_{12}\text{O}_{40}$ ; d.  $[\text{P}(\text{C}_{14}\text{H}_{29})(\text{C}_6\text{H}_{13})_3]_3\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}$ ; e.  $[\text{P}(\text{C}_8\text{H}_{17})(\text{C}_4\text{H}_9)_3]_3\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}$ ;  
 f.  $[\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_3\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}$

氢离子之间的电荷作用本身就弱,季磷阳离子替代氢离子后,阴阳离子之间的电荷作用并未过多增加,因此,虽然熔点有所增加,但增加不明显。季磷-磷钨酸离子液体的特征红外吸收峰(见图1)的振动频率:1078  $\text{cm}^{-1}$ 为 $\text{PO}_4$ 四面体中 $\text{P}-\text{O}_a$ 伸缩振动吸收峰,983  $\text{cm}^{-1}$ 为 $\nu(\text{W}=\text{O}_d)$ 振动,890  $\text{cm}^{-1}$ 为 $\nu(\text{W}-\text{O}_b-\text{W})$ 振动,798  $\text{cm}^{-1}$ 为 $\nu(\text{W}-\text{O}_c-\text{W})$ 振动。除了烷基碳链吸收峰之外,所制备的离子液体的特征吸收峰与 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 的特征吸收峰<sup>[16]</sup>基本上相同。

从红外光谱分析,制备得到的季磷-磷钨酸离子液体中 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 的特征吸收峰均未发生改变,保持了磷钨酸 Keggin 结构,因此,其光催化降解机理与磷钨酸催化氧化有机污染物相同,主要由两步氧化还原循环组成<sup>[17]</sup>:



其中S为有机物底物,P为第一步的氧化产物。

## 2.2 不同催化剂对阳离子染料 RhB 光催化降解的影响(光照时间 3 h)

当使用磷钨酸为催化剂时,由于阳离子染料 RhB 与磷钨酸根阴离子能够形成电荷配合物而结合变成紫色,引起严重的光散射,光照利用率不高,因此单纯的磷钨酸几乎没有光催化效果。将季磷盐阳离子取代磷钨酸中的氢离子后,形成新的不溶于水的季磷盐,可以有效的避免 RhB 与磷钨酸根结合。由于季磷盐离子液体中磷钨酸阴离子保持了 Keggin 结构,因此也发挥了磷钨酸优良的光催化效果,见表2。

表2 季磷-磷钨酸离子液体与磷钨酸对 RhB 脱色率和降解率的影响

Table 2 Effect of phosphonium-polyoxomatalate ionic liquids and  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  on decolorization and degradation rate of RhB

Catalyst <sup>a</sup>	Decolorization/%	Degradation rate/%
Blank	27.69	0.00
$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	0.00	- <sup>b</sup>
$[\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_3\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}$	73.24	- <sup>b</sup>
$[\text{P}(\text{C}_8\text{H}_{17})(\text{C}_4\text{H}_9)_3]_3\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}$	81.75	- <sup>b</sup>
$[\text{P}(\text{C}_{14}\text{H}_{29})(\text{C}_6\text{H}_{13})_3]_2\text{-H}_2\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	40.90	32.95
$[\text{P}(\text{C}_{14}\text{H}_{29})(\text{C}_6\text{H}_{13})_3]_2\text{-HPW}_{12}\text{O}_{40}$	55.93	47.19
$[\text{P}(\text{C}_{14}\text{H}_{29})(\text{C}_6\text{H}_{13})_3]_3\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}$	99.29	94.94

a. The dosage of catalyst is 6 g/L; b. close to 0.

以 $[\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_3\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}$ 和 $[\text{P}(\text{C}_8\text{H}_{17})(\text{C}_4\text{H}_9)_3]_3\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}$ 为催化剂降解 RhB 时,由于二者在溶液中形成颗粒悬浮液,严重吸附染料,降低了催化剂的降解效率,光照 3 h 后溶液仍呈现红色,二者脱色效果很差。这可能是由于这 2 种离子液体中季磷阳离子中碳链的长度较短,阳离子体积小,电荷集中,因此容易与染料分子形成电荷络合物,从而造成吸附。而以 $[\text{P}(\text{C}_{14}\text{H}_{29})(\text{C}_6\text{H}_{13})_3]_3\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}$ 为催化剂时,由于阳离子 $[\text{P}(\text{C}_{14}\text{H}_{29})(\text{C}_6\text{H}_{13})_3]^+$ 中碳链较长,阳离子较大导致电荷密度较小,因此几乎不吸附染料而能够充分发挥光催化降解的作用,在光照 3 h 后染料溶液即变成无色。

由表2还可以看出,在 $[\text{P}(\text{C}_{14}\text{H}_{29})(\text{C}_6\text{H}_{13})_3]$ -磷钨酸系列中,随着磷钨酸根氢数目的减少,RhB 溶液的脱色率及降解率上升,光催化效果增强。这是由于季磷盐阳离子主要是通过电荷平衡取代磷钨酸

中的质子氢来形成离子液体,其并不破坏磷钨酸阴离子的结构,因此,与罗丹明 B 和磷钨酸相吸附类似,当体系中还含有质子氢时,罗丹明 B 就会通过与氢离子交换吸附附着并包裹离子液体,造成光能吸收效率地下降,进而造成光催化效率的下降。

综上分析,在后续研究中选择  $[P(C_{14}H_{29})(C_6H_{13})_3]_3-PW_{12}O_{40}$  作为催化剂用于催化 RhB 光降解。

### 2.3 催化剂 $[P(C_{14}H_{29})(C_6H_{13})_3]_3-PW_{12}O_{40}$ 用量对 RhB 光催化效果的影响(光照时间 3 h)

为研究催化剂用量对 RhB 光催化效果的影响,选择了不同用量的  $[P(C_{14}H_{29})(C_6H_{13})_3]_3-PW_{12}O_{40}$  进行光催化,脱色率和降解效率如图 2 所示。由图 2 可知,当催化剂用量由 0.1 g 增加至 0.3 g 时,无论是脱色率,还是 COD 降解率,均有较高的提升,但是当催化剂用量超过 0.3 g 之后,随着催化剂用量的增加,脱色率以及降解率均有一定程度的降低。结果表明,在罗丹明 B 的光催化降解中存在最优催化剂用量。当催化剂用量较低时,光源产生的能量不能完全被利用,光催化降解速率慢;当催化剂用量过多时,过多的催化剂对光散射和反射增强,对光的利用率降低,同时罗丹明 B 染料与离子液体催化剂间的离子缔合作用也增强,影响了光的吸收效率,以致光催化效率下降。

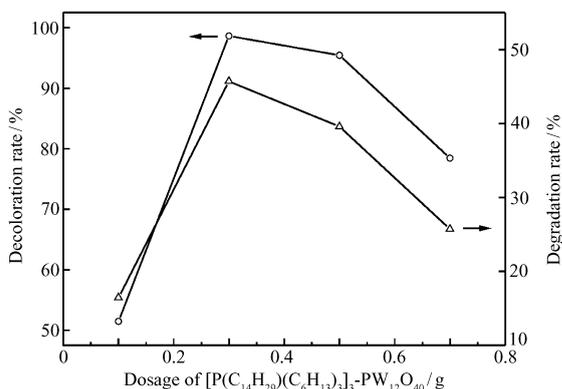


图 2 催化剂  $[P(C_{14}H_{29})(C_6H_{13})_3]_3-PW_{12}O_{40}$  用量对 RhB 脱色率和降解率的影响

Fig. 2 Influence of dosage of  $[P(C_{14}H_{29})(C_6H_{13})_3]_3-PW_{12}O_{40}$  on decolorization and degradation rates of RhB

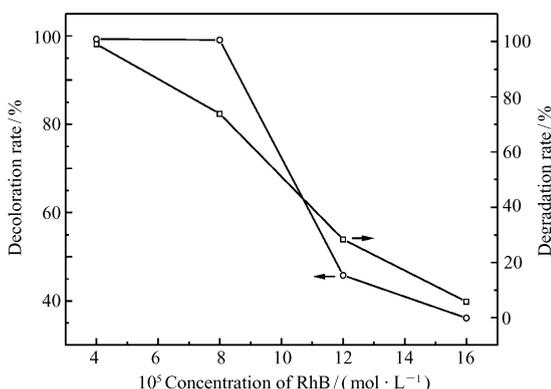


图 3 RhB 初始浓度对脱色率和降解率的影响

Fig. 3 Influence of initial concentration of RhB on decolorization and degradation rates

### 2.4 RhB 溶液初始浓度对光催化效果的影响(光照时间为 3 h)

图 3 为 RhB 溶液的初始浓度对光催化效果的影响。结果表明,在 RhB 溶液初始浓度较低时反应能达到很好的光催化效果,但随着罗丹明 B 溶液浓度的增大,罗丹明 B 溶液的脱色率及降解率随之下降,特别是在降解率方面表现得尤为明显。当 RhB 溶液浓度特别高时,催化剂很难将染料降解为小分子,主要可以归结为两个原因:一是因为当罗丹明 B 浓度较低时,一定量的离子液体催化剂相对充足,在接受光能量激发后产生足够多的激发态  $HPA^*$  (自由基),加速降解有机物;二是因为罗丹明 B 溶液的浓度上升,有机物的含量增大,一定量的催化剂在一定的反应时间内的催化效果有限,致使脱色率和降解率下降,要想达到较好的效果需要适当延长光催化时间或增加催化剂的用量。

### 2.5 光照时间对光催化效果的影响

为了进一步研究光照时间对光催化降解染料的影响(图 4),选取了一个比较合适的 RhB 溶液浓度(催化效果较好,浓度又不是很低):  $8.35 \times 10^{-5}$  mol/L。结果表明,随着光照时间的增加,光催化的效果逐渐增加,但增加的幅度逐步减缓,在 2.5 h 以后趋于平缓,达到光催化效果的最佳值。该现象说明随着光照时间的增加,有机物将会逐步被催化剂降解,在一定的时间后达到平衡。

### 2.6 离子液体催化剂的重复使用率

催化剂的重复使用效果对于催化剂在实际上的应用具有重大意义。为了研究使用  $[P(C_{14}H_{29})(C_6H_{13})_3]_3-PW_{12}O_{40}$  作为催化剂光催化降解罗丹明 B 溶液的可循环性,测定了其重复使用率(图 5)。结果表明,回收重复使用 5 次后,0.3g  $[P(C_{14}H_{29})(C_6H_{13})_3]_3-PW_{12}O_{40}$  作为催化剂对  $8.35 \times 10^{-5}$  mol/L 的罗丹明 B 溶液的光催化脱色率仍能达到 97.81%,说明  $[P(C_{14}H_{29})(C_6H_{13})_3]_3-$

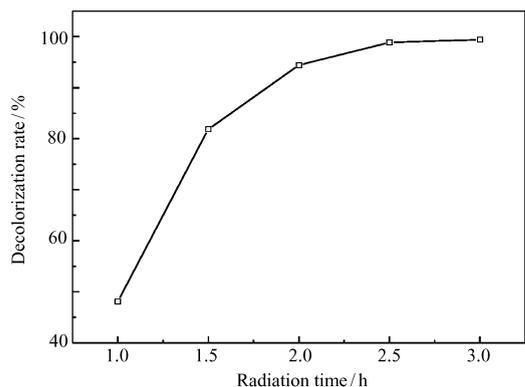


图4 光催化反应时间对脱色率的影响

Fig. 4 Influence of visible light exposure time on decolorization of RhB

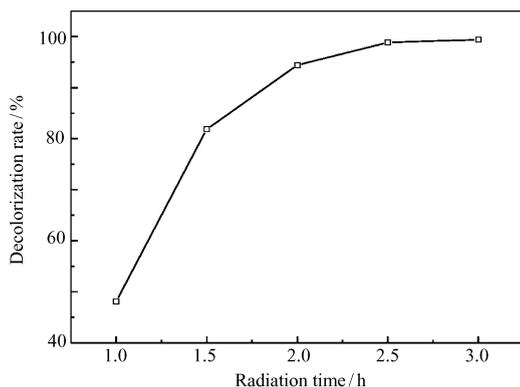
图5 催化剂 $[P(C_{14}H_{29})(C_6H_{13})_3]_3-PW_{12}O_{40}$ 重复使用次数对脱色率的影响

Fig. 5 Influence of cycling times of  $[P(C_{14}H_{29})(C_6H_{13})_3]_3-PW_{12}O_{40}$  on decolorization

$PW_{12}O_{40}$  催化剂具有良好的循环使用性能。

### 3 结 论

季膦盐离子液体与磷钨酸结合制备季膦-磷钨酸类室温离子液体,其中磷钨酸根保持 Keggin 结构。在可见光照射下,0.3 g  $[P(C_{14}H_{29})(C_6H_{13})_3]_3-PW_{12}O_{40}$  在 3 h 内光催化的脱色率平均可以达到 95% 以上,并且降解率能达到 90% 以上,重复使用次数达到 5 次时罗丹明 B 的脱色率仍可达到 97.81%。

### 参 考 文 献

- [1] Easton J R. Part I: the Problem of Colour, the Dye Maker's View[M]//Cooper P. Colour in Dyehouse Effluent. Oxford: Alden Press, 1995: 9-21.
- [2] Reife A, Betowski D, Freeman H S. Dyes and Pigments, Environmental Chemistry[M]//Meyers R A. Environmental Analysis and Remediation. New York: John Wiley & Sons, Inc; 1998: 1442-1465.
- [3] Legrini O, Oliveros E, Braun A M. Photochemical Processes for Water Treatment[J]. *Chem Rev*, 1993, **93**: 671-698.
- [4] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, *et al.* Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis[J]. *Chem Rev*, 1995, **95**: 69-96.
- [5] Maldotti A, Molinari A, Amadelli R. Photocatalysis with Organized Systems for the Oxofunctionalization of Hydrocarbons by  $O_2$ [J]. *Chem Rev*, 2002, **102**: 3811-3836.
- [6] Emeline A V, Zhang X, Jin M, *et al.* Application of a "Black Body" like Reactor: for Measurements of Quantum Yields of Photochemical Reactions in Heterogeneous Systems[J]. *Phys Chem B*, 2006, **110**: 7409-7413.
- [7] Okuhara T, Mizuno N, Misono M. Catalysis by Heteropoly Compounds-Recent Developments[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2001, **222**(1/2): 63-77.
- [8] LI Fumin, CHENG Ruonan, XING Yanjun. Effect of Phosphotungstate on Photocatalytic Degradation of Disperse Blue 130 under Visible Light[J]. *Nanosci Nanotechnol*, 2011, **8**(2): 20-27 (in Chinese).  
李富民,程若男,邢彦军. 可见光下磷钨酸盐光催化降解分散蓝 130 的研究[J]. *纳米科技*, 2011, **8**(2): 20-27.
- [9] Biboum R N, Njiki C P, Zhang G, *et al.* High Nuclearity Ni/Co Polyoxometalates and Colloidal  $TiO_2$  Assemblies as Efficient Multielectron Photocatalysts under Visible or Sunlight Irradiation[J]. *J Mater Chem*, 2011, **21**: 645-650.
- [10] Liu W, Tan H, Chen W, *et al.* Ionothermal Synthesis and Characterization of Two New Heteropolytungstates with 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium Bromide Ionic Liquid as Solvent[J]. *J Coord Chem*, 2010, **63**(11): 1833-1843.
- [11] Xu L, Choi E Y, Kwon Y U. A New 3D Nickel(II) Framework Composed of Large Rings: Ionothermal Synthesis and Crystal Structure[J]. *J Solid State Chem*, 2008, **181**(11): 3185-3188.
- [12] Wasserscheid P, Keim W. Ionic Liquids-New "Solutions" for Transition Metal Catalysis[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2000, **39**(21): 3772-3789.
- [13] Wang H, Yan R, Li Z, *et al.* Fe-containing Magnetic Ionic Liquid as an Effective Catalyst for the Glycolysis of Poly(ethylene terephthalate)[J]. *Catal Commun*, 2010, **11**: 763-767.
- [14] Rickert P G, Antonio M R, Firestone M A, *et al.* Tetraalkylphosphonium Polyoxometalates: Electroactive, Task-specific Ionic Liquids[J]. *Dalton Trans*, 2007: 529-531.

- [15] Kozhevnikov I V. Catalysis by Heteropoly Acids and Multicomponent Polyoxometalates in Liquid-Phase Reactions [J]. *Chem Rev*, 1998, **98**: 171-198.
- [16] Zhang W H, Leng Y, Zhu D R, *et al.* Phosphotungstic Acid Salt of Triphenyl(3-sulfopropyl) phosphonium: An Efficient and Reusable Solid Catalyst for Esterification [J]. *Catal Commun*, 2009, **11**: 151-154.
- [17] Marmagne O, Coste C. Color Removal from Textile Plant Effluents [J]. *Am Dyest Rep*, 1996, **85**(4): 15-21.

## Synthesis of Quaternary Phosphonium-Polyoxometalate Room-temperature Ionic Liquids and Its Photocatalytic Degradation of Rhodamine-B

LIU Yuting<sup>a,b</sup>, CHEN Yanan<sup>b</sup>, XING Yanjun<sup>a,b\*</sup>

(<sup>a</sup>Key Laboratory of Science & Technology of Eco-Textile

(Donghua University), Ministry of Education, Shanghai 201620, China;

<sup>b</sup>College of Chemistry, Chemical Engineering and  
Biotechnology, Donghua University, Shanghai 201620, China)

**Abstract** A series of ionic liquids was synthesized from phosphotungstic acid and alkyl substituted quaternary phosphonium salts with different molar ratios, and characterized by DSC and IR. The results show that  $[P(C_{14}H_{29})(C_6H_{13})_3]$ -phosphotungstic series ionic liquids are liquid at room temperature. The degradation of Rhodamine-B (RhB) dye was successfully achieved by different phosphotungstic quaternary phosphonium ionic liquids under visible light irradiation. The degradation efficiency was characterized by decolorization and chemical oxygen demand (COD) of RhB. The influence of experimental parameters, such as the carbon chain length in the phosphonium ionic liquid, dosage of catalysts, irradiation time and the concentration of RhB solution on photo-catalyzed degradation of RhB were investigated. The results indicate that  $[P(C_{14}H_{29})(C_6H_{13})_3]_3-[PW_{12}O_{40}]$  ionic liquid shows the best photo-catalytic degradation effect under visible light irradiation. The degradation rate can be up to 95% when the catalyst dosage is 0.3 g and the concentration of RhB is  $8.35 \times 10^{-5}$  mol/L (50 mL) in 3 h. The decolorization of  $[P(C_{14}H_{29})(C_6H_{13})_3]_3-PW_{12}O_{40}$  can reach 97% even used for 5 times.

**Keywords** room-temperature ionic liquid, phosphotungstic acid, quaternary phosphonium salts, Rhodamine-B, photocatalytic degradation

Received 2013-07-08; Revised 2013-08-22; Accepted 2013-11-14

Supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities (No. 13D110520, No. 13D310508)

Corresponding author: XING Yanjun, professor; Tel: 021-67792729; Fax: 021-67792728; E-mail: yxing@dhu.edu.cn; Research interests: green chemistry