Chinese Journal of Catalysis

Vol. 31 No. 8

文章编号:0253-9837(2010)08-1031-06

DOI: 10.3724/SP.J.1088.2010.00448

研究论文:1031~1036

碳酸氢钠溶液中微量 Mn²⁺离子催化氧化降解有机污染物

徐爱华¹,邵科杰¹,吴文利¹,范 兢²,崔金久²,尹国川¹

¹华中科技大学化学与化工学院,湖北武汉 430074 ²宁波市环境保护科学研究设计院,浙江宁波 315012

摘要:考察了微量 Mn²⁺离子在 NaHCO₃溶液中催化 H₂O₂氧化降解有机污染物的性能.结果表明, NaHCO₃, MnCl₂和 H₂O₂浓度分 别为 25,0.1 和 100 mmol/L 时,在 25 ℃ 下反应 180 min 后亚甲基蓝可完全脱色,化学耗氧量和总有机碳去除率分别达到 44.0% 和 13.8%.该催化体系对甲基橙、罗丹明 B 以及垃圾渗滤液等都有较好去除效果.紫外-可见光谱分析及反应动力学测试表明, Mn^{IV}=O 是该催化体系主要活性物种.

关键词:碳酸氢钠;过氧化氢;二价锰离子;降解;染料;垃圾渗滤液 中图分类号: O643 文献标识码: A

Oxidative Degradation of Organic Pollutants Catalyzed by Trace Manganese(II) Ion in Sodium Bicarbonate Solution

XU Aihua¹, SHAO Kejie¹, WU Wenli¹, FAN Jing², CUI Jinjiu², YIN Guochuan^{1,*}

¹School of Chemistry and Chemical Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, Hubei, China ²Environment Protection Science Research and Design Institute of Ningbo, Ningbo 315012, Zhejiang, China

Abstract: Catalytic degradation of organic pollutants in a sodium bicarbonate solution with Mn^{2+} ion (0.004–0.1 mmol/L) as the catalyst has been studied using H_2O_2 as the oxidant. Complete decoloration of methylene blue was achieved in 180 min with 44.0% chemical oxidation demand removal at 25 °C at the NaHCO₃, MnCl₂ and H_2O_2 concentrations of 25, 0.1, and 100 mmol/L, respectively. The total organic carbon measurement indicated that 13.8% of the carbon was mineralized. The $Mn^{2+}/HCO_3^- + H_2O_2$ system also showed high ability for oxidative degradation of methyl orange, rhodamine B, and even landfill leachate. The analysis of UV-Vis spectroscopy and reaction kinetics indicated that the Mn^{IV} =O intermediate is the key active species in methylene blue degradation.

Key words: sodium bicarbonate; hydrogen peroxide; manganese(II) ion; degradation; dye; landfill leachate

含生物毒性和难降解的有机废水是主要污染源 之一.催化 H₂O₂氧化降解有机污染物的体系(如 Fenton、类 Fenton、光助 Fenton、电 Fenton等)是 当前氧化处理废水的主要方法,但这些技术还存在 诸多不足:Fenton试剂中的 H₂O₂利用率不高,反应 溶液的有效 pH 值受限等^[1];类 Fenton 中使用的配 合物催化剂易分解,合成成本较高^[2,3];固体催化剂 活性低,活性组分易流失^[3,4].因此,研究开发新型、 环境友好的高效活化 H₂O₂体系具有重要的意义.

碳酸氢盐-H2O2是一种简单的环境友好氧化体

系,其中产生的过一碳酸氢盐(HCO₄⁻)已被证实可 用于芥子气^[5]、二苯硫醚^[5]、N-甲基吗啉^[6]和烯烃^[7] 等有机物的氧化反应中.而以HCO₃⁻活化H₂O₂为 化学发光反应的研究则表明该体系还能产生多种活 性物种,如超氧阴离子自由基和单线态氧等^[8,9].本 课题组也曾发现该体系可有效降解处理亚甲基蓝 (MB)、甲基橙 (MO)和罗丹明B (RhB)等多种染料, 以及氯酚和对硝基酚等^[10],并推测由HCO₄⁻分解而 来的超氧阴离子自由基可能是主要的活性物种.但 该体系存在的缺陷是 NaHCO₃和H₂O₂用量较大,反

收稿日期: 2010-04-28.

联系人: 尹国川. Tel: (027)87543732; E-mail: gyin@mail.hust.edu.cn

基金来源:中国博士后科学基金 (20080440938); 宁波市科研院所专项资金项目(2009A80001).

应速率较慢.因此,本文进一步考察了 Mn²⁺对该体 系处理多种有机污染物的影响,并初步探讨了其反 应机理.

1 实验部分

在 25 ml 一定浓度的废水中加入 52.5 mg 的 NaHCO₃和 0.25 ml 的 MnCl₂溶液 (10 mmol/L),置于 25 °C 水浴中磁力搅拌,再加入 0.25 ml 的 30%H₂O₂, 开始反应计时,并每隔一定时间取样,稀释后用紫 外-可见分光光度计 (Analytik Jena 205)分析,在设 定的波长下测定染料 MB (664 nm), MO (464 nm) 和 RhB (555 nm) 的吸光度.水样的化学耗氧量 (COD) 浓度采用重铬酸钾法测定,总有机碳 (TOC)含量用 multi N/C 3100型总有机碳测定仪分析.染料 MB 降解的中间产物在 Agilent LC/MSD Trap XCT 型电 喷雾离子阱质谱仪上采用正离子模式分析,并配置 Agilent 1100型液相色谱仪.色谱条件为:色谱柱 AichromBond-AQ C-18,检测波长 210 nm,流动相 V(CH₃OH):V(H₂O) = 30:70,流量 1 ml/min,进样量 20 μl.

2 结果与讨论

2.1 Mn²⁺/HCO₃⁻+H₂O₂体系的催化活性

首先考察了 Mn²⁺/HCO₃⁻ + H₂O₂ 体系降解 MB 的活性,结果如图 1 所示.由图可见,随着反应时间的延长, MB 在 664 和 294 nm 处的特征吸收峰强度





Fig. 1. Catalytic activity of the $Mn^{2+}/HCO_3^- + H_2O_2$ system for degradation of MB. Reaction conditions: 25 °C, MB 0.535 mmol/L, Na-HCO₃ 25 mmol/L, H₂O₂ 99.7 mmol/L, MnCl₂ 0.1 mmol/L. MB—methylene blue.

明显下降,表明反应很快发生. MB 在 664 nm 处的 吸光度随着时间的延长呈指数规律下降 (图略),表 明该反应为一级反应. 当 MnCl₂浓度从 0.1 mmol/L 降至 0.04 mmol/L 时,反应速率有所下降,但反应至 7 h 时 MB 仍可降解完全. 空白反应表明,在未加 MnCl₂的溶液中,反应 3 h 未见 MB 发生降解. 这可 能是由于此时生成的 HCO₄ 浓度较低,导致体系中 的超氧阴离子等活性物种的浓度很小.

图 2 为 Mn²⁺/HCO₃⁻ + H₂O₂ 体系催化降解 MO 和 RhB 随时间的变化.由图可知, MO 和 RhB 在对 应波长下的浓度均呈指数下降.464 和 270 nm 分别 对应于 MO 中偶氮键和苯环的特征吸收峰^[11].这两 个峰强度的降低则表明偶氮键和苯环均被破坏,但 后者进行的速度明显更低.



图 2 Mn²⁺/HCO₃⁻ + H₂O₂ 体系催化降解 MO 和 RhB 的活 性

Fig. 2. Catalytic activity of the $Mn^{2+}/HCO_3^- + H_2O_2$ system for degradation of MO and RhB. Reaction conditions: 25 °C, MO 0.61 mmol/L, RhB 0.42 mmol/L, NaHCO₃ 25 mmol/L, H₂O₂ 99.7 mmol/L, MnCl₂ 0.1 mmol/L. MO—methyl orange; RHB—rhodamine B.

垃圾渗滤液是一种成分复杂的高浓度有机废 水,含有多种难降解的有机物、氨氮类物质和重金属 离子. $Mn^{2+}/HCO_3^- + H_2O_2$ 体系也可用于垃圾渗滤 液的处理. 结果表明,在初始 COD 为 600 mg/L, NaHCO₃ 为 25 mmol/L, H_2O_2 为 99.7 mmol/L 和 MnCl₂ 为 0.1 mmol/L 的条件下, 25 °C 下反应 2 h 后 COD 去除率达到 34%

2.2 Mn²⁺/HCO₃⁻ + H₂O₂ 体系降解 MB的中间产物

在 MB 0.535 mmol/L, NaHCO₃ 25 mmol/L, H₂O₂ 99.7 mmol/L, MnCl₂ 0.1 mmol/L 时, 25 °C 下降解 MB 3 h 后, COD 和 TOC 去除率分别达到 44.0% 和 13.8%. 这意味着 MB 可能被氧化为多种中间产物, 并有一部分最终被氧化为 CO₂. 采用液相色谱-质谱 联用技术 (LC-MS) 对 MB 降解中间产物进行分析, 结果如表 1 所列. 可以看出, 所检测到的 5 种产物 均含有苯环, 但在该条件下没有检测到苯环断开后 的产物. 如同 MB 在其它降解体系中发生的反应, 可以推测在 $Mn^{2+}/HCO_3^- + H_2O_2$ 体系中最易发生的 是中间大 π 体系中 S 的氧化, 而两边苯环连接的 N-(CH₃)₂也可被氧化为甲胺基、醛基和硝基. 中间 大π体系被破坏后得到了含单一苯环的化合物.

表 1 液体色谱-质谱联用检测到的 MB 降解产物

Table 1 The major products identified by liquid chromatography-mass spectrometry from MB degradation



Reaction conditions: 25 °C, MB 1.61 mmol/L, NaHCO₃ 0.1 mol/L, H₂O₂ 0.1 mol/L, MnCl₂ 0.2 mmol/L.

2.3 不同缓冲体系下 Mn²⁺的催化活性

大部分活化 H₂O₂ 的催化体系均需在酸性条件 下反应,而在偏碱性条件下反应的报道很少.碳酸 氢盐是自然界中广泛存在的一种盐类,在动植物体 内的浓度可达 25 mmol/L;同时它还是高级氧化技 术中羟基自由基的抑制剂.因此,应尽量避免它存 在于废水的氧化处理中^[12].在 Mn²⁺/HCO₃⁻ + H₂O₂ 体系中,碳酸氢盐却不可或缺.图 3 为不同缓冲溶 液中 Mn²⁺催化降解 MB 的活性.可以看出,当采用 NaOH, Na₂CO₃ 或 K₂HPO₄ 为缓冲液时, MB 浓度变 化很小;而以 25 mmol/L 的 NaHCO₃ 为缓冲液时, 反应 120 min 时 MB 浓度降低至初始值的 14.8%. 这说明在 pH 为 8.2 时,单独的 Mn²⁺并不能活化



Fig. 3. Catalytic activity of Mn^{2+} for MB degradation in different buffer solutions. Reaction conditions: 25 °C, MB 0.535 mmol/L, H₂O₂ 99.7 mmol/L, MnCl₂ 0.1 mmol/L, pH = 8.2–8.7.

H₂O₂产生活性物种; 当存在有 NaHCO₃时,可能是 HCO₃⁻和 H₂O₂反应生成 HCO₄⁻,而后者可以与 Mn²⁺作用生成高价的锰离子 (如 Mn⁴⁺)^[13]. 另外,随 着 NaHCO₃浓度的增加,即使 MnCl₂浓度很低,反应 也可迅速进行. 当 NaHCO₃和 MnCl₂浓度分别为 500和 0.004 mmol/L 时, MB 可在 30 min 内完全脱 色.

2.4 Mn²⁺/HCO₃⁻+H₂O₂体系中间活性物种

为了验证 $Mn^{2+}/HCO_3^- + H_2O_2$ 体系中是否存在 高价态的锰离子,使用 UV-Vis 光谱对含有 MnCl₂, H₂O₂和 NaHCO₃的溶液进行了分析,结果如图 4 所 示. 由图 4(a) 可见, 单独的 MnCl₂, H₂O₂ 或 NaHCO₃ 溶液中均未观察到明显的吸收峰; 当 MnCl₂加入到 NaHCO3 溶液中时,在 280 nm 处出现吸收峰,对应 于 $Mn^{II}(HCO_3^-)_x$ 配合物的形成^[13]. 其配位数 x 取决 于 HCO_3^- 的浓度, 而且只有中性的 $Mn^{II}(HCO_3)_2$ 配 合物才能催化分解 H₂O₂^[13]. Mn²⁺在 NaHCO₃ 溶液 中溶解度很大,即使 NaHCO3 浓度为 0.5 mol/L 时, 放置较长时间也未见到沉淀生成. 当 MnCl₂和 H₂O₂同时加入到 NaHCO₃ 溶液中时,在 400 nm 处 又出现一个更强的吸收峰,可归属于 Mn^{IV}=O 物 种^[13,14]. 用 NaOH 替代 NaHCO₃ 将溶液的 pH 值调 到 8.2 时,在相同条件下并未观察到类似的吸收峰. 这可能是因为 HCO3⁻的存在有助于 Mn^{IV}=O 物种的 生成并使其稳定.

由图 4(b) 可以看出, 当温度较低 (15℃) 时, 随



图 4 Mn²⁺/HCO₃⁻+H₂O₂体系的 UV-Vis 谱

Fig. 4. UV-Vis spectra of $Mn^{2+}/HCO_3^- + H_2O_2$ system at 25 °C (a) and absorbance at 400 nm as a function of time at different temperatures (b). (1) MnCl₂; (2) NaHCO₃; (3) NaHCO₃ + H₂O₂; (4) NaHCO₃ + MnCl₂; (5) NaHCO₃ + H₂O₂ + MnCl₂. Reaction conditions: NaHCO₃ 0.5 mol/L, H₂O₂ 9.97 mmol/L, MnCl₂ 0.2 mmol/L.

着时间的延长,吸光度先增加然后保持不变;当温度升至 25℃时,吸光度先较快上升到最大值,然后缓慢下降;进一步升到 35℃时,吸光度在 5 min 内迅速上升 (最大值达 0.45),然后在 15 min 迅速下降;当继续升高温度时,其最大吸光度反而下降. 这表明 Mn^{IV}=O 物种在低温下比较稳定,但生成速率较慢;升高温度有利于该物种的生成,但稳定性降低,容易转变为絮状沉淀 MnO₂.

有趣的是, 当在不同温度下测定 $Mn^{2+}/HCO_3^- + H_2O_2$ 体系氧化 MB 的反应速率时, 得到了与图 4 中 $Mn^{IV}=O$ 物种吸光度变化一致的结果, 如图 5 所示. 可以看出, 在低温下反应速率较慢, 但反应进行得比较完全; 高温下 MB 的吸光度开始时迅速下降, 随后反应即停止. 由此可见, $Mn^{IV}=O$ 物种很可能是 $Mn^{2+}/HCO_3^- + H_2O_2$ 体系中主要的活性物种. Lane 等^[15]研究了 $Mn^{2+}/HCO_3^- + H_2O_2$ 体系中烯烃环氧化



图 5 不同温度下 Mn²⁺/HCO₃⁻ + H₂O₂体系降解 MB 的活 性

Fig. 5. Catalytic activity of $Mn^{2+}/HCO_3^- + H_2O_2$ for MB degradation at different temperatures. Reaction conditions: MB 0.535mmol/L, NaHCO₃ 25mmol/L, H₂O₂ 99.7mmol/L, MnCl₂ 0.1mmol/L.

反应,结果发现当将 H₂O₂加入到含有底物的 HCO₃⁻⁻和 Mn²⁺溶液中时, Mn^{II}离子浓度下降, Mn^{IV}=O 浓度逐渐升高,在反应结束后体系中检测到的是 Mn^{II}离子, Mn^{IV}=O 又消失.他们认为 Mn^{IV}=O 是活性物种.

为了进一步证明 Mn^{IV}=O 物种是 Mn²⁺/HCO₃⁻+ H₂O₂体系中主要活性物种,本文采用 UV-Vis 光谱 仪测定了不同反应时间对 $Mn^{2+}/HCO_3^- + H_2O_2$ 体系 降解 MB 的影响 (见图 6(a)),并对降解曲线求导数, 得到了 MB 的降解速率随反应时间变化的曲线,结 果示于图 6(b). 可以看出, 在反应开始时, MB 降解 有较明显的诱导期:反应速率达到最大值后, MB 降 解呈一级反应规律下降. 当反应时间延长至2或5 min 时, MB 降解曲线的下降趋势明显加快, 反应速 率达到最大值的时间明显缩短. 当反应时间为 10 min 时, MB 降解曲线的下降趋势比 5 min 时的有所 减缓,而反应速率达到最大值的时间并未进一步缩 短. 这与图 4(b) 中 25 ℃ 下 Mn^{IV}=O 物种生成和转 化规律一致.即在反应开始时 Mn^{IV}=O 浓度很低, 导致 MB 的降解存有较短的诱导期; 当反应时间为 5 min 时, Mn^{IV}=O 浓度也达到最大, 致使 MB 的降 解速率增加; 当反应时间延长至 10 min 时, Mn^{IV}=O 浓度已开始下降, 故 MB 降解速率降低. 可见 MB 的降解与 Mn^{IV}=O 物种浓度直接相关.因此,可以 认为 $Mn^{IV}=O$ 是 $Mn^{2+}/HCO_3^- + H_2O_2$ 体系降解 MB 的主要活性物种.





图 6 $Mn^{2+}/HCO_3^- + H_2O_2$ 体系催化降解 MB 的活性随反应 时间的变化

Fig. 6. Catalytic activity of $Mn^{2+}/HCO_3^- + H_2O_2$ for MB degradation. (a) $A_t/A_0 \sim t$; (b) $-d[MB]/dt \sim t$. Reaction conditions: 25 °C, MB 0.0268 mmol/L, H_2O_2 99.7 mmol/L, NaHCO₃ 25 mmol/L, MnCl₂ 0.04 mmol/L.

2.5 Mn²⁺/HCO₃⁻+H₂O₂体系降解 MB 动力学

基于以上结果,提出了 Mn²⁺/HCO₃⁻+H₂O₂ 体系 催化降解 MB 时活性物种 Mn^{IV}=O 的产生过程:

$$xHCO_{3}^{-} + Mn^{II} \underbrace{\frac{k_{1}}{k_{-1}}}_{K_{-1}} Mn^{II}(HCO_{3}^{-})_{x}$$
(1)
$$Mn^{II}(HCO_{3}^{-})_{x} + H_{2}O_{2} \underbrace{\frac{k_{2}}{k_{-1}}}_{K_{2}}$$

$$Mn^{II}(HCO_{4}^{-})(HCO_{3}^{-})_{x-1} + H_{2}O$$
 (2)

$$Mn^{II}(HCO_{4}^{-})(HCO_{3}^{-})_{x-1} \xrightarrow{k_{3}}$$

$$(\text{HCO}_3)_x \text{Mn}^{\text{IV}} = 0 \qquad (3)$$
$$(\text{HCO}_3)_x \text{Mn}^{\text{IV}} = 0 + \text{Mn}^{\text{II}} \xrightarrow{k_4}$$

$$2Mn^{III}(HCO_3^{-})_{0.5x}$$
 (4)

HCO₃⁻先与 Mn^{II}离子作用生成 Mn^{II}(HCO₃⁻)_x 配 合物; 该配合物进一步与 H₂O₂反应生成 Mn^{II}(HCO₄⁻)(HCO₃⁻)_{x-1}. 这两个反应都能很快达到 平衡. 配合物中 HCO₄⁻的氧转移到 Mn^{II}离子上生成 活性中间体 (HCO₃⁻)_xMn^{IV}=O, 此中间体在 Mn^{II}离子 作用下又可转化为 Mn^Ⅲ 而失活. MB 的降解过程也可以用下式描述:

$$(\text{HCO}_{3})_{x}\text{Mn}^{\text{IV}}=O + \text{MB} \quad \underline{k_{5}}$$

$$Mn^{\text{II}}(\text{HCO}_{3})_{x} + \text{MB}(O) \quad (5)$$

$$(\text{HCO}_{3})_{x} \text{Mn}^{\text{IV}}=O + \text{MB}(O) \quad \underline{k_{6}}$$

$$Mn^{\text{II}}(\text{HCO}_{3})_{x} + \text{Product} \quad (6)$$

其中 MB(O) 代表初级氧化产物, MB(O) 可被 (HCO₃⁻)_xMn^{IV}=O 进一步氧化生成其它产物, 并且假 定 在 反 应 初 期, [MB]₀ = [MB] + [MB(O)], 而 且 (HCO₃⁻)_xMn^{IV}=O 对 MB 或 MB(O) 的催化活性相似, 则 $k_4 \approx k_5$. 假定活性物种 (HCO₃⁻)_xMn^{IV}=O 的浓度衡 定, 可以得到:

 $k_{3}[Mn^{II}(HCO_{4}^{-})(HCO_{3}^{-})_{x-1}] =$ $k_{4}[(HCO_{3}^{-})_{x}Mn^{IV}=O][Mn^{II}] +$ $(k_{5}[MB] + k_{6}[MB(O)])[(HCO_{3}^{-})_{x}Mn^{IV}=O]$ 简化后得到:

 $[(HCO_3^-)_x Mn^{IV}=O] =$ $k_1k_2k_3[HCO_3^-][Mn^{II}][H_2O_2]/(k_1k_2(k_4[Mn^{II}]+k_6[MB]_0))$ 由此可以推导出 MB 降解的动力学方程为:

 $-d[MB]/dt = k_{5}[(HCO_{3}^{-})_{x}Mn^{IV}=O][MB] = k_{1}k_{2}k_{3}k_{5}[HCO_{3}^{-}][Mn^{II}][H_{2}O_{2}][MB]/(k_{-1}k_{-2}(k_{4}[Mn^{II}] + k_{6}[MB]_{0}))$

由此方程可见, MB 的降解遵循准一级反应动力学 过程, 其反应速率常数 k_{obs} 与 HCO₃⁻浓度和 H₂O₂浓 度成正比. 当 Mn²⁺浓度较低时, k_{obs} 与 Mn²⁺浓度近 似为正比关系; 当 Mn²⁺浓度较高时, 其反应速率应 趋于恒定. k_{obs} 的倒数还与 MB 初始浓度成正比.

为了进一步验证该动力学方程,考察了 Mn²⁺/HCO₃⁻ + H₂O₂ 体系中 HCO₃⁻, H₂O₂, MB 及 Mn²⁺等物种浓度对 MB 降解速率的影响,并由一级 指数方程拟合得到反应速率常数 k_{obs},结果示于图 7.可以看出,计算得到的 k_{obs}与各物种浓度的关系 均与动力学模型一致,说明上述机理较为合理.在 模型中没有涉及到是 Mn²⁺/HCO₃⁻对 H₂O₂的歧化分 解.从实验现象来看,当没有底物存在时,可以观察 到在较短时间内有大量气泡冒出;加入 MB 后,可 能由于 MB 降解与 H₂O₂ 歧化分解存在竞争,开始阶 段冒出气体很少,当 MB 完全脱色一段时间后,才看 到大量气泡冒出.从图 7(d)可知,即使加入的 H₂O₂ 浓度很低,只要保持有较高的 NaHCO₃ 浓度, MB 也 可很快完全脱色.



图 7 MB 初始浓度, MnCl₂ 浓度, H₂O₂ 浓度 和 NaHCO₃ 浓度对 Mn²⁺/HCO₃⁻ + H₂O₂ 体系催化降解 MB 反应速率常数的影响 Fig. 7. Effect of initial MB concentration (a), MnCl₂ concentration (b), H₂O₂ concentration (c) and NaHCO₃ concentration on MB degradation rate constant catalyzed by Mn²⁺/HCO₃⁻ + H₂O₂ system. Reaction conditions: 25 °C, (a) NaHCO₃ 25 mmol/L, H₂O₂ 99.7 mmol/L, MnCl₂ 0.1 mmol/L; (b) MB 0.535 mmol/L, NaHCO₃ 25 mmol/L, H₂O₂ 99.7 mmol/L; (c) MB 0.535 mmol/L, NaHCO₃ 25 mmol/L, MnCl₂ 0.1 mmol/L; (d) MB 0.535 mmol/L H₂O₂ 9.97 mmol/L, MnCl₂ 0.1 mmol/L.

3 结论

Mn²⁺/HCO₃⁻是一种有效的活化 H₂O₂ 的体系, 生成的中间活性物种 Mn^{IV}=O 具有较高的催化活性, 在常温常压下对亚甲基蓝、甲基橙和罗丹明 B 等染 料以及垃圾渗滤液都有较好去除效果. HCO₃⁻在该 体系中既有助于 Mn^{IV}=O 物种的生成,又能使其稳 定. 与含复杂配体的配合物催化剂相比,该体系具 有简单、价廉和环境友好等优点. 但是, Mn²⁺/HCO₃⁻ + H₂O₂ 体系仍存在有较高温下不稳定和 H₂O₂ 利用 率低等不足, 有待于进一步研究、解决.

参考文献

- 1 Caudo S, Centi G, Genovese C, Perathoner S. *Top Catal*, 2006, **40**: 207
- 2 Sorokin A, Suzzoni-Dezard S, Poullain D, Noel J P, Meunier B. J Am Chem Soc, 1996, 118: 7410
- 3 Sen Gupta S, Stadler M, Noser C A, Ghosh A, Steinhoff B, Lenoir D, Horwitz C P, Schramm K W, Collins T J.

Science, 2002, 296: 326

- 4 Yuranova T, Enea O, Mielczarski E, Mielczarski J, Albers P, Kiwi J. *Appl Catal B*, 2004, **49**: 39
- 5 Richardson D E, Yao H R, Frank K M, Bennett D A. J Am Chem Soc, 2000, 122: 1729
- 6 Balagam B, Richardson D E. Inorg Chem, 2008, 47: 1173
- 7 Yao H R, David E. Richardson D E. J Am Chem Soc, 2000, 122: 3220
- 8 Liang S X, Zhao L X, Zhang B T, Lin J M. J Phys Chem A, 2008, 112: 618
- 9 Lin J M, Liu M L. Spectro Acta Part A, 2009, 72: 126
- 10 尹国川, 徐爱华, 熊辉 (Yin G Ch, Xu A H, Xiong H). CN 10 061 122, 2009
- 11 Tgsaki T, Wada T, Fujimoto K, Kai S, Ohe K, Oshima T, Baba Y, Kukizaki M. *J Hazard Mater*, 2009, **162**: 1103
- 12 Liao C H, Kang S F, Wu F N. Chemosphere, 2001, 44: 1193
- 13 Ember E, Rothbart S, Puchta R, van Eldik R. New J Chem, 2009, 33: 34
- 14 Ember E, Gazzaz H A, Rothbart S, Puchta R, van Eldik R. Appl Catal B, 2010, 95: 179
- 15 Lane B S, Vogt M, DeRose V J, Burgess K. J Am Chem Soc, 2002, 124: 11946