

Keggin 型多酸 $XW_{12}O_{40}^{n-}$ ($X = P^{5+}, Si^{4+}, B^{3+}, Zn^{2+}$) 对甲基橙的光催化降解活性

王 斌^{1,4}, 乌英嘎¹, 刘哲林², 王晓红¹, 安智华^{1,3}, 曾 俊¹, 杨 鹏¹, 刘宗瑞¹
(1. 内蒙古民族大学化学化工学院, 通辽 028043; 2. 长春理工大学化学与环境工程学院, 长春 130022;
3. 纽约大学化学系, 纽约 NY 10003; 4. 内蒙古自治区纳米碳材料重点实验室, 通辽 028000)

摘要 通过常规水溶液合成法制备了一系列含不同中心杂原子的 Keggin 型多金属氧酸盐 $XW_{12}O_{40}^{n-}$ (简称为 XW_{12} , $X = P^{5+}, Si^{4+}, B^{3+}, Zn^{2+}$), 并利用粉末 X 射线衍射 (PXRD)、红外光谱 (FTIR) 和拉曼光谱 (Raman) 对其结构进行表征, 利用紫外-可见光谱 (UV-Vis) 和循环伏安曲线 (CVs) 对其光、电活性进行了研究. 以甲基橙为光催化降解底物, 考察了中心杂原子、催化剂用量、底物分子浓度和体系的 pH 值等对多金属氧酸盐光催化降解甲基橙活性的影响. 结果表明, 含不同中心杂原子的 Keggin 型多金属氧酸盐对甲基橙的光催化降解活性顺序为 $ZnW_{12} > PW_{12} > SiW_{12} > BW_{12}$.

关键词 多金属氧酸盐; 光催化活性; 降解; 有机染料

中图分类号 O644; O611.3 **文献标志码** A

印染工业的发展以及农药、杀虫剂等的大量使用对人类赖以生存的水资源造成了极大的污染, 因此光催化降解或矿化水中有机污染物受到广泛关注^[1,2]. 多金属氧酸盐 (简称多酸) 是由前过渡金属元素 W, Mo, V, Nb, Ta 等的酸式盐脱水缩合而成的金属-氧簇合物, 具有原料来源广泛、组成丰富、结构多样、纳米尺度均一等特点和酸性、光、电、磁、可逆的氧化还原等性质, 在催化、能源、纳米材料和医学等领域有重要的应用价值^[3-5]. 多酸作为一类分子型半导体, 在紫外光照射下能够产生光生电子与空穴, 展现出良好的光催化活性, 目前关于多酸光催化氧化降解水中有机污染物的研究主要集中在多酸光催化活性的提高及催化剂的回收利用等方面^[6].

多酸与其它光活性功能组分纳米复合可以有效地提高多酸的光催化活性. Han 等^[7] 采用浸渍法合成了多酸复合型光催化剂 ZIF-8/ZnO/ $K_6P_2W_{18}O_{62}$, 发现多酸的引入极大地降低了 ZnO 的带隙能, 该催化剂对有机染料表现出良好的吸附和光催化降解活性. Zhang 等^[8] 通过自组装法制备了 CdS QDs/Au NPs@POM 复合纳米光催化剂, 该催化剂能够高效地吸收可见光, 对罗丹明 B 具有良好的光催化降解效果. Khoshnavazi 等^[9] 利用溶胶-凝胶法制备了多酸复合纳米光催化剂 M-TiO₂@ $[WZn_3(ZnW_9O_{34})_2]$ ($M = Y^{3+}, Zr^{4+}, Ce^{3+}$), 发现金属离子的引入有效提高了催化剂的光活性. Cao 等^[10] 利用水热合成法制备了多酸-葫芦脲超分子复合物 $\{[K_2(H_2O)_2-Na_2(H_2O)_2Na_2(H_2O)_6] \cdot (P_2W_{18}O_{62})(Me_{10}Q_5)_2\}$, 发现在可见光照射下该有机/无机杂化材料对甲基橙和罗丹明 B 具有良好的光催化活性. Yang 等^[11] 通过光化学还原技术制备了氧化石墨烯-多酸复合型光催化剂 Graphene/ $K_3PW_{12}O_{40}$, 结果表明, 氧化石墨烯的引入能够有效克服多酸吸附能力弱、光生电子与空穴易复合等缺陷, 有效提高了催化剂对甲基橙的光催化降解效率.

将多酸固载到一定的载体上可以实现多酸催化剂的重复利用. Tao 等^[12] 通过浸渍法将多酸阴离子

收稿日期: 2017-08-31. 网络出版日期: 2018-04-23.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 21401012, 21661026)、内蒙古自治区自然科学基金(批准号: 2015BS0207)和内蒙古自治区纳米碳材料重点实验室开放课题(批准号: MDK2017025)资助.

联系人简介: 刘宗瑞, 男, 教授, 主要从事多酸功能材料研究. E-mail: liuzr716@163.com

王 斌, 男, 博士, 讲师, 主要从事多酸基光电功能材料研究. E-mail: jluwangbin09@163.com

$\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 负载到胺基改性的介孔 MCM-41 和 SBA-15 上, 该负载型多酸催化剂可以回收、重复利用. Li 等^[13] 通过溶胶-凝胶、表面改性等方法制备了具有核壳结构的复合纳米光催化剂 $\text{PW}_{12}/\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$, 由于 Fe_3O_4 的引入, 该催化剂呈现出良好的磁性可回收性能. Wang 等^[14] 利用水热合成法制备了 PMo_{12} , Bis(pyridyl-tetrazole), Ag^+ 杂化配位聚合物 $\text{Ag}\{\text{Ag}_2(4\text{-bptzb})_2(\text{H}_2\text{O})_2[\text{H}_2\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]_2\} \cdot 4\text{-bptzb}$, 该配位聚合物对亚甲基蓝具有良好的光催化活性, 同时该催化剂可以回收、重复利用. Cao 等^[15] 利用静电自组装技术制备了壳聚糖-多酸杂化纳米薄膜 $[\text{GeW}_{10}/\text{TH}]_n$, 该薄膜对甲基橙有良好的光催化降解活性, 在处理水污染过程中具有操作简便、可重复使用等优点.

本文通过常规水溶液法制备了一系列含不同中心杂原子的 Keggin 型多酸 $\text{XW}_{12}\text{O}_{40}^{n-}$ ($\text{X}=\text{P}^{5+}, \text{Si}^{4+}, \text{B}^{3+}, \text{Zn}^{2+}$), 并研究了 Keggin 型多酸阴离子的电荷、中心杂原子等对光催化降解甲基橙活性的影响.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

$\text{H}_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ (PW_{12})、钨酸钠、硅酸钠、硼酸、硝酸锌、硫酸钠、磷酸、硫酸和甲基橙等均为分析纯, 购于国药集团化学试剂有限公司. 二次蒸馏水通过 Millipore Milli-Q 净化水系统获得 (18.2 M Ω).

UV-3600 型紫外-可见-近红外分光光度计 (日本岛津公司); D8FOCUS 型粉末 X 射线衍射仪 (PXRD, 德国 Bruker 公司); inVia 型激光拉曼光谱仪 (英国 Renishaw 公司); Nicolet Nexus470 型傅里叶变换红外光谱仪 (美国 Nicolet 仪器公司); CHI660e 型电化学工作站 (上海辰华仪器有限公司), 采用三电极体系 (以玻碳电极为工作电极, Ag/AgCl 电极为参比电极, 铂丝为对电极).

1.2 $\text{XW}_{12}\text{O}_{40}^{n-}$ 的合成与结构

根据文献 [16 ~ 18] 中的方法合成了 3 种含不同中心杂原子的 Keggin 型杂多钨酸盐 $\text{K}_4[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ (SiW_{12}), $\text{K}_5[\alpha\text{-BW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 11.4\text{H}_2\text{O}$ (BW_{12}) 和 $(\text{NH}_4)_6[\alpha\text{-ZnW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (ZnW_{12}). $\text{XW}_{12}\text{O}_{40}^{n-}$ ($\text{X}=\text{P}^{5+}, \text{Si}^{4+}, \text{B}^{3+}, \text{Zn}^{2+}$) 的球棍结构及多面体结构见图 1, 其中 O_a 为中心氧、 O_d 为端氧、 O_e 为三金属簇内部共用桥氧、 O_b 为不同三金属簇之间共用桥氧.

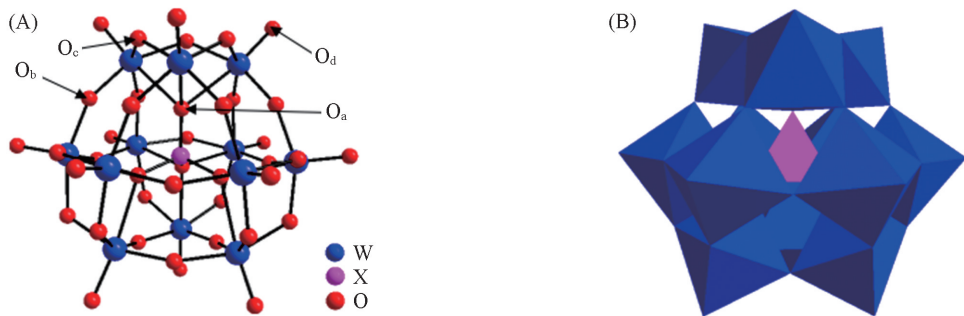


Fig.1 Ball-stick(A) and polyhedral(B) structures of Keggin type heteropolyanions $\text{XW}_{12}\text{O}_{40}^{n-}$ ($\text{X}=\text{P}^{5+}, \text{Si}^{4+}, \text{B}^{3+}, \text{Zn}^{2+}$)

2 结果与讨论

2.1 $\text{XW}_{12}\text{O}_{40}^{n-}$ 的粉末 XRD 表征

图 2 为 Keggin 型多酸 $\text{XW}_{12}\text{O}_{40}^{n-}$ ($\text{X}=\text{P}^{5+}, \text{Si}^{4+}, \text{B}^{3+}, \text{Zn}^{2+}$) 的 XRD 谱图. 4 种多酸 $\text{XW}_{12}\text{O}_{40}^{n-}$ ($\text{X}=\text{P}^{5+}, \text{Si}^{4+}, \text{B}^{3+}, \text{Zn}^{2+}$) 在 $2\theta=3^\circ \sim 80^\circ$ 范围内出现了一系列类似的衍射峰, 表明其结构相同; 通过与模拟 XRD 谱图对比, 衍射峰的位置及数目与文献 [19] 基本一致, 表明已合成了纯的目标化合物.

2.2 $\text{XW}_{12}\text{O}_{40}^{n-}$ 的红外光谱与拉曼光谱表征

4 种 Keggin 型多酸 $\text{XW}_{12}\text{O}_{40}^{n-}$ ($\text{X}=\text{P}^{5+}, \text{Si}^{4+}, \text{B}^{3+}, \text{Zn}^{2+}$) 的红外光谱在 $400 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ 范围内出现了一系列 Keggin 型多酸的特征吸收峰, 分别归属于 $\text{X}-\text{O}_a$, $\text{W}-\text{O}_d$, $\text{W}-\text{O}_e-\text{W}$, $\text{W}-\text{O}_b-\text{W}$ 的对称或

不对称伸缩振动吸收峰^[20,21](表1)。

Table 1 Infrared vibrational peaks of $XW_{12}O_{40}^{n-}$ ($X=P^{5+}, Si^{4+}, B^{3+}, Zn^{2+}$) (cm^{-1})

Compound	ν_{X-O_a}	ν_{W-O_d}	ν_{W-O_c-W}	ν_{W-O_b-W}
PW_{12}	1082	980	889	792
SiW_{12}	1019	979	925, 879	783
BW_{12}	1004	958	911	807
ZnW_{12}	432	935	877, 833	783, 703

4种Keggin型多酸 $XW_{12}O_{40}^{n-}$ ($X=P^{5+}, Si^{4+}, B^{3+}, Zn^{2+}$)的拉曼光谱图(图3)在 $920\sim 1010\text{ cm}^{-1}$ 范围内的吸收峰归属于 $W-O_d$ 的伸缩振动特征吸收,在 $540, 900\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰归属于 $W-O-W$ 的伸缩振动吸收^[22,23]。由图中可以看出,随着 XW_{12} 中心离子电荷数的减小, $W-O_d$ 的伸缩振动吸收峰向低波数方向移动。

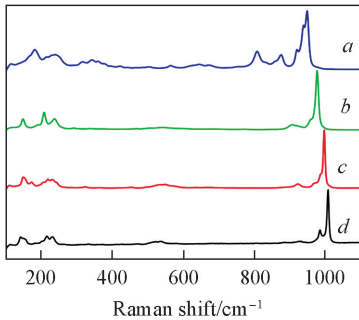


Fig.3 Raman spectra of different Keggin type polyoxometalates

a. ZnW_{12} ; b. BW_{12} ; c. SiW_{12} ; d. PW_{12} .

2.3 $XW_{12}O_{40}^{n-}$ 的紫外-可见光谱

图4为4种Keggin型多酸 $XW_{12}O_{40}^{n-}$ ($X=P^{5+}, Si^{4+}, B^{3+}, Zn^{2+}$)溶液($2.5\text{ }\mu\text{g/mL}$)的紫外-可见吸收光谱。可见, $PW_{12}, SiW_{12}, BW_{12}$ 在 195 和 260 nm 附近出现了2个独立的吸收峰,归属于Keggin型多酸中 $O_d\rightarrow W$ 和 $O_{b,c}\rightarrow W$ 配体(L)到金属(M)的电荷迁移跃迁(LMCT)^[19]。而在 ZnW_{12} 的结构中同时存在 ZnO_4 四面体和 WO_6 八面体,使其兼备 ZnO 和 WO_3 2种半导体的光活性,在紫外区出现1个宽峰。

2.4 $XW_{12}O_{40}^{n-}$ 的电化学活性

通过循环伏安法对含不同中心杂原子的Keggin型多酸的电化学氧化还原活性进行研究。将 100 mg 多酸 $XW_{12}O_{40}^{n-}$ ($X=P^{5+}, Si^{4+}, B^{3+}, Zn^{2+}$)溶于 10 mL $\text{pH}=1$ 的 $0.5\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$ 缓冲溶液中,在扫描速度为 50 mV/s 的条件下测试 XW_{12} 溶液的循环伏安曲线。由图5可见,在 PW_{12}, SiW_{12} 的循环伏安曲线中呈现出3对 W^{6+}/W^{5+} 可逆的氧化还原峰,分别对应于 $1e(I/I')$, $1e(II/II')$, $2e(III/III')$ 可逆的氧化还原过程;随着中心杂原子化合价的降低,多酸阴离子的负电荷数增加,得电子能力或氧化能力降低,氧化还原峰向负电位方向移动^[23]。同时,随着多酸阴离子负电荷数的增加,氧化还原的可逆性降低,这是由于过多的负电荷会使多酸阴离子内部静电排斥增强,导致多酸的结构破坏,氧化

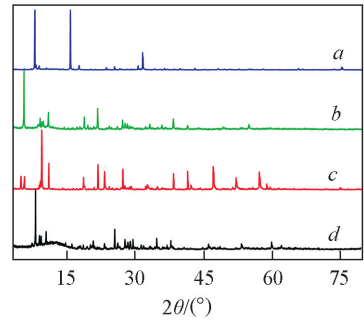


Fig.2 Powder XRD patterns of different Keggin type polyoxometalates

a. ZnW_{12} ; b. BW_{12} ; c. SiW_{12} ; d. PW_{12} .

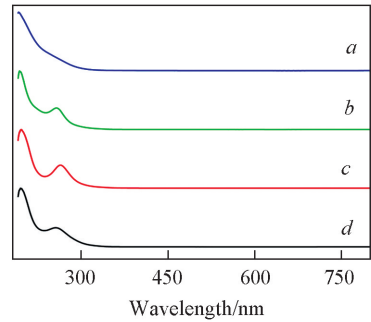


Fig.4 UV-Vis absorption spectra of different Keggin type polyoxometalates

a. ZnW_{12} ; b. BW_{12} ; c. SiW_{12} ; d. PW_{12} .

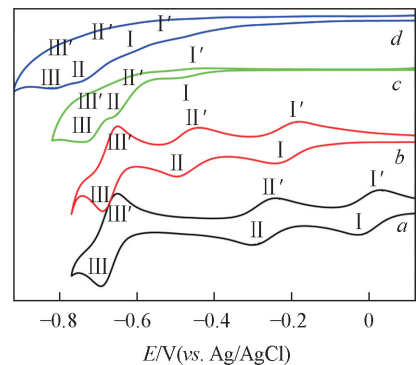


Fig.5 Cyclic voltammetry of Keggin type polyoxometalates

a. PW_{12} ; b. SiW_{12} ; c. BW_{12} ; d. ZnW_{12} .

还原可逆性降低^[24].

2.5 XW₁₂O₄₀ⁿ⁻对甲基橙的光催化降解活性

以甲基橙为目标底物分子、空气中的氧气为氧化剂,考察了含不同中心杂原子的 Keggin 型多酸 XW₁₂O₄₀ⁿ⁻(X=P, Si, B, Zn)的光催化降解活性.将汞灯置于甲基橙和多酸催化剂混合溶液中,每隔 10 min 测定溶液的吸光度(A),计算光催化降解率(η) [$\eta = (1 - A/A_0) \times 100\%$,其中,A为t时刻的吸光度,A₀为初始时刻的吸光度].考察多酸的中心杂原子、催化剂用量、底物分子浓度及体系的 pH 值等对光催化降解甲基橙活性的影响.

2.5.1 中心杂原子对 Keggin 型多酸 XW₁₂O₄₀ⁿ⁻光催化降解 MO 活性的影响 在甲基橙的浓度为 10 mg/L、催化剂用量为 0.10 mg/mL 条件下,对 4 种含不同中心杂原子的 Keggin 型多酸 XW₁₂O₄₀ⁿ⁻(X=P⁵⁺, Si⁴⁺, B³⁺, Zn²⁺)光催化降解甲基橙的活性进行比较.从图 6 可知,随着光照时间的延长,甲基橙的光降解率增大,其中 ZnW₁₂光催化活性最好,这是由于在 ZnW₁₂的结构中同时存在具有 ZnO 和 WO₃ 半导体特性的 ZnO₄四面体和 WO₆八面体,二者的协同作用使其呈现出良好的光催化活性;在 PW₁₂, SiW₁₂, BW₁₂中,随着中心杂原子化合价的降低,多酸得电子能力减弱,对甲基橙的光催化氧化降解能力降低.因此,含不同中心杂原子的 Keggin 型多酸催化剂光催化降解甲基橙的活性顺序为 ZnW₁₂>PW₁₂>SiW₁₂>BW₁₂,在光照 60 min 时 PW₁₂, ZnW₁₂对甲基橙的降解率分别为 98.75%和 99.12%.

以 $\ln(c_t/c_0)$ 对光照时间(t)作图,发现 $\ln(c_t/c_0)$ 与光照时间成正比,表明该 Keggin 型多酸 XW₁₂O₄₀ⁿ⁻(X=P⁵⁺, Si⁴⁺, B³⁺, Zn²⁺)光催化降解甲基橙为一级反应,动力学方程可表示为 $\ln(c_t/c_0) = kt$ (其中,k为反应速率常数;c_t为t时刻甲基橙的浓度;c₀为起始时刻甲基橙的浓度).PW₁₂, SiW₁₂, BW₁₂, ZnW₁₂光催化降解甲基橙动力学方程的线性相关系数分别为 0.9937, 0.9842, 0.9916, 0.9840, 反应速率常数分别为 0.0683, 0.0668, 0.0017, 0.1108 min⁻¹[见图 6(B)].

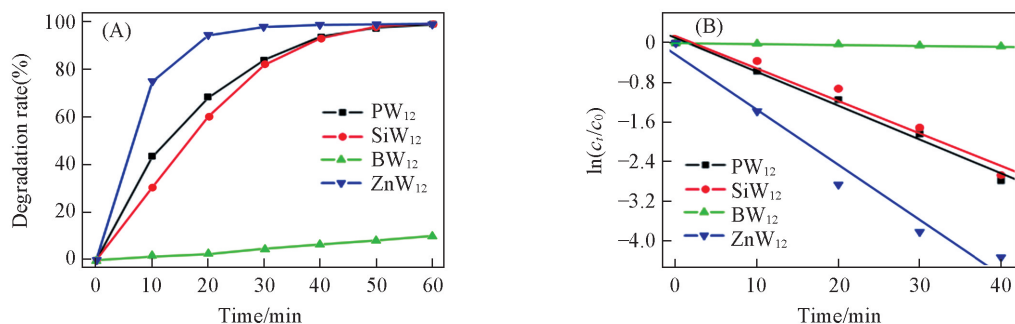


Fig.6 Degradation rate of methyl orange(A) and degradation ratio vs. irradiation time(B) using XW₁₂O₄₀ⁿ⁻(X=Zn²⁺, B³⁺, Si⁴⁺, P⁵⁺) as photocatalysts

2.5.2 催化剂浓度对甲基橙降解率的影响 在催化剂浓度分别 0.025, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20 g/L, 底物分子甲基橙浓度为 10 mg/L 条件下,考察光催化活性最好的多酸催化剂 ZnW₁₂对甲基橙的降解效果.由图 7 可见,随着催化剂浓度的增大,ZnW₁₂对甲基橙的光催化降解率增大,这是由于随着多酸催

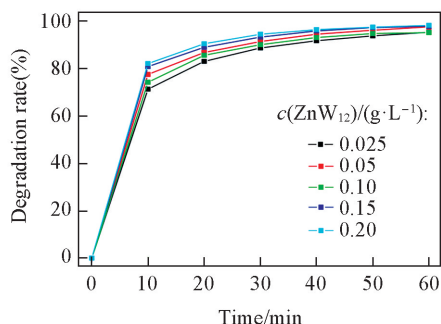


Fig.7 Degradation rate of methyl orange with different ZnW₁₂ catalyst concentrations

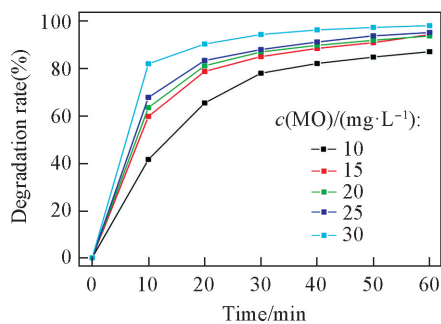


Fig.8 Degradation rate of methyl orange with different concentrations using ZnW₁₂ as photocatalyst

化剂浓度的增加, 催化剂与底物分子碰撞次数增加, 对甲基橙的光催化降解速率加快.

2.5.3 底物分子浓度对降解率的影响 用浓度为 0.20 g/L 的 ZnW_{12} 作为光催化剂, 分别对浓度为 10, 15, 20, 25, 30 mg/L 的甲基橙溶液进行光催化降解. 由图 8 可见, 随着底物分子甲基橙浓度的增加, 甲基橙的光降解率降低. 这是由于随着甲基橙浓度的增加, 其对紫外光的吸收增强, 紫外光的透过率降低, 导致催化剂 ZnW_{12} 不能完全被紫外光激发产生光生电子与空穴.

2.5.4 pH 值对甲基橙降解率的影响 固定多酸催化剂 ZnW_{12} 浓度为 0.20 g/L, 甲基橙浓度为 10 mg/L, 分别在 pH 值为 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 的 0.5 mol/L H_2SO_4/Na_2SO_4 缓冲溶液中考察 ZnW_{12} 光催化降解甲基橙的活性. 由图 9 可见, 随着体系 pH 值的降低, ZnW_{12} 对 MO 的降解率逐渐增大. 这是因为: 随着体系 pH 值的降低, 甲基橙被质子化而带正电荷, 质子化的甲基橙能够有效地吸附在多酸阴离子 $ZnW_{12}O_{40}^{6-}$ 的表面, 增大了底物分子与催化剂的碰撞几率, 有利于甲基橙的电子向催化剂表面转移^[22]; 另外, 多酸得电子被还原伴随着质子化过程, 随着体系 pH 值降低, 多酸更易得电子被还原, 氧化能力增强, 更有利于光催化氧化降解甲基橙^[25].

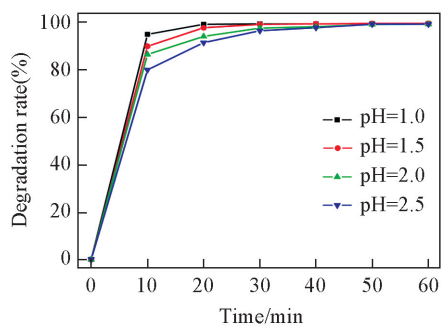


Fig.9 Degradation rate of methyl orange in 0.5 mol/L H_2SO_4/Na_2SO_4 buffer solution with different pH value

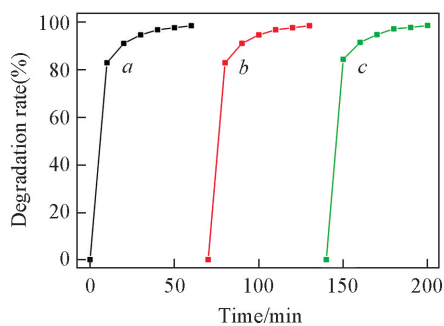


Fig.10 Repeatability of photocatalytic degradation of methyl orange by ZnW_{12}
a. No. 1; b. No. 2; c. No. 3.

2.5.5 ZnW_{12} 光催化降解甲基橙的重现性 在多酸催化剂 ZnW_{12} 浓度为 0.20 g/L、甲基橙浓度为 10 mg/L 的条件下, 对 ZnW_{12} 光催化降解甲基橙进行了 3 次平行实验. 由图 10 可见, 甲基橙溶液 3 次的降解率非常接近, 表明该催化降解实验具有很好的可重复性.

3 结 论

合成了一系列含不同中心杂原子的 Keggin 型多酸 $XW_{12}O_{40}^{n-}$ ($X=Zn^{2+}, B^{3+}, Si^{4+}, P^{5+}$), 通过 PXRD, FTIR, Raman 光谱对其结构进行了表征. UV-Vis 光谱结果表明, 4 种多酸在紫外区均具有良好的光活性; 循环伏安曲线表明随着中心杂原子化合价的升高, XW_{12} 得电子能力增强. 4 种多酸光催化降解甲基橙的动力学实验结果表明, 4 种多酸催化剂光催化降解甲基橙反应符合一级反应动力学方程, 光催化活性顺序为 $ZnW_{12} > PW_{12} > SiW_{12} > BW_{12}$, 光照 1 h 后, ZnW_{12} 对甲基橙的光降解率可达到 99.12%; 且随着催化剂浓度的增大、底物分子浓度的降低及体系 pH 值的降低, ZnW_{12} 对甲基橙的光催化降解率增大; 3 次平行实验结果表明, ZnW_{12} 光催化降解甲基橙具有良好的可重复性.

参 考 文 献

- [1] Petcu A. D., Meghea A., Rogoza E. A., Olteanu N. L., Lazar C. A., Cadar D., Crisciu A. V., Mihaly M., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2017**, 5(6), 5273—5283
- [2] Liu X. X., Luo J., Chen X. Y., Yang Y., Yang S. J., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2017**, 33(2), 268—273
- [3] Wang S. S., Yang G. Y., *Chem. Rev.*, **2015**, 115(11), 4893—4962
- [4] Wang E. B., Li Y. G., Lu Y., Wang X. L., *Generality for Polyoxometalates Chemistry*, Press of Northeast Normal University, Changchun, **2009**, 1—18(王恩波, 李阳光, 鹿颖, 王新龙. 多酸化学概论, 长春: 东北师范大学出版社, **2009**, 1—18)
- [5] Wang B., Wang X. H., Liu Z. R., Duan L. M., Xu L., Bai S. Z., *Chem. J. Chinese Universities*, **2016**, 37(5), 822—825(王斌, 王晓红, 刘宗瑞, 段莉梅, 徐玲, 白锁柱. 高等学校化学学报, **2016**, 37(5), 822—825)

- [6] Sivakumara R., Thomasa J., Yoon M., *J. Photochem. Photobiol. C*, **2012**, 13(4), 277—298
- [7] Hong B., Liu L., Wang S. M., Han Z. B., *J. Cluster Sci.*, **2016**, 27(2), 563—571
- [8] Xing X. L., Liu R. J., Yu X. L., Zhang G. J., Cao H. B., Yao J. N., Ren B. Z., Jiang Z. X., Zhao H., *J. Mater. Chem. A*, **2013**, 1(4), 1488—1494
- [9] Khoshnavazi R., Fereydouni S., Bahrami L., *Water Sci. Technol.*, **2016**, 73(3), 1746—1755
- [10] Lu J., Lin J. X., Zhao X. L., Cao R., *Chem. Commun.*, **2012**, 48(5), 669—671
- [11] Yang H. X., Liu X. Y., Sun S. N., Nie Y., Wu H. P., Yang T. Y., Zheng S. J., Lin S. L., *Mater. Res. Bull.*, **2016**, 78, 112—118
- [12] Tao S. Y., Wang Y. C., Yu Y. X., An Y. L., *J. Environ. Chem. Eng.*, **2013**, 1(4), 719—727
- [13] Zhao L., Chi Y., Yuan Q., Li N., Yan W. F., Li X. T., *J. Colloid Interface Sci.*, **2013**, 390(1), 70—77
- [14] Wang X. L., Li N., Tian A. X., Ying J., Li T. J., Lin X. L., Luan J., Yang Y., *Inorg. Chem.*, **2014**, 53(14), 7118—7129
- [15] Gao S. Y., Pan D. M., Cao R., *J. Colloid Interface Sci.*, **2011**, 358(2), 593—597
- [16] Téazéa A., Hervéa G., Finke R. G., Lyon D. K., *Inorg. Synth.*, **2007**, 27, 85—96
- [17] Deltcheff R. C., Fournier M., Franck R., Thouvenot R., *Inorg. Chem.*, **1983**, 22(2), 207—216
- [18] Brown D. H., Mair J. A., *J. Chem. Soc.*, **1958**, 2595—2597
- [19] Chen W. L., Wang E. B., *Polyoxometalate Chemistry*, Science Press, Beijing, **2013**, 45—140(陈维林, 王恩波. 多酸化学, 北京: 科学出版社, **2013**, 45—140)
- [20] Zhao W. F., Zou C., Shi L. X., Yu J. C., Qian G. D., Wu C. D., *Dalton Trans.*, **2012**, 41(33), 10091—10096
- [21] Li L., Sha J. Q., Zong X. M., Liu C. J., Zhang Q. N., Wang D. W., Yang X. N., Wang Y., *J. Mol. Struct.*, **2014**, 1064(1), 94—99
- [22] Newman A. D., Lee A. F., Wilson K., Young N. A., *Catal. Lett.*, **2005**, 102(1/2), 45—50
- [23] Choi J. H., Kang T. H., Song J. H., Bang Y. J., Song I. K., *Catal. Commun.*, **2014**, 43(2), 155—158
- [24] Pope M. T., Papaconstantinou E., *Inorg. Chem.*, **1967**, 6(6), 1147—1152
- [25] Keita B., Lu Y. W., Nadjo L., Contant R., *Electrochem. Commun.*, **2000**, 2(10), 720—726

Photocatalytic Activity of Keggin Type Polyoxometalates $XW_{12}O_{40}^{n-}$ ($X = P^{5+}, Si^{4+}, B^{3+}, Zn^{2+}$) Toward Degradation of Methyl Orange[†]

WANG Bin^{1,4*}, WU Yingga¹, LIU Zhelin², WANG Xiaohong¹, AN Zhihua^{1,3},
ZENG Jun¹, YANG Peng¹, LIU Zongrui^{1*}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University for the Nationalities, Tongliao 028043, China;

2. School of Chemistry & Environment Engineering, Changchun University of Science and Technology,
Changchun 130022, China;

3. Department of Chemistry, New York University, New York NY 10003, USA;

4. Inner Mongolia Key Lab of Carbon Nanomaterials, Tongliao 028000, China)

Abstract A series of Keggin type polyoxometalates with different central heteroatoms was prepared by the conventional aqueous synthesis method and characterized by powder X-Ray diffraction(PXRD), infrared spectroscopy(FTIR) and Raman spectroscopy(Raman). The optical and electrical activities of the polyoxometalates were studied by UV-Vis spectroscopy and cyclic voltammetry(CV). The influence of central heteroatoms, catalyst dosage, substrate concentration and pH values on photocatalytic activity of the polyoxometalates toward methyl orange were investigated. The photodegradation activity of different Keggin type polyoxometalates toward methyl orange is in the order of $ZnW_{12} > PW_{12} > SiW_{12} > BW_{12}$.

Keywords Polyoxometalate; Photocatalytic activity; Degradation; Organic dye

(Ed.: S, Z, M)

[†] Supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos.21401012, 21661026), the Natural Science Foundation of Inner Mongolia Autonomous Region, China(No.2015BS0207) and the Open Project of the Inner Mongolia Key Lab of Carbon Nanomaterials, China (No.MDK2017025).