

杂多酸复合催化剂的制备及性能研究

张 琪, 王子文, 李 娜, 王 利*, 林 峰*

大连民族大学, 物理与材料工程学院, 辽宁 大连

Email: liwangye@dlnu.edu.cn, linfeng@dlnu.edu.cn

收稿日期: 2020年10月6日; 录用日期: 2020年10月21日; 发布日期: 2020年10月28日

摘 要

随着世界的发展和进步,我国环境废水的排放已成为环境污染的主要原因之一,威胁着国民生活和安全,亟待开发新型高效的脱除方法和材料。杂多酸(POM)是一种环境友好型催化剂,反应后无污染物,杂多酸光降解催化的效果好,从而普遍地应用于各个科研领域。本文围绕使用共沉淀法合成一种新型杂多酸催化剂 $H_7Co^{III}W_{11}O_{39}Sn^{IV}OH$,与半导体催化剂二氧化钛(P25)的复合,利用罗丹明B溶液和甲基橙溶液作为有色染料,对比加入两种催化剂的量的不同,对杂多酸和P25相互掺杂催化效果进行研究,运用SEM、XRD和IR等表征手段对杂多酸和复合催化剂的外貌、结构、性质等进行表征分析。研究表明当杂多酸和P25掺杂比例为1:1时,光照下降解染料的反应活性最优。

关键词

杂多酸, 催化剂, 降解

Study on the Preparation and Properties of Polyoxometalate Acid Composite Catalysts

Zhen Zhang, Ziwen Wang, Na Li, Li Wang*, Feng Lin*

The Physical and Material Engineering College, Dalian Minzu University, Dalian Liaoning

Email: liwangye@dlnu.edu.cn, linfeng@dlnu.edu.cn

Received: Oct. 6th, 2020; accepted: Oct. 21st, 2020; published: Oct. 28th, 2020

Abstract

With the rapid development of the world, the discharge of environmental wastewater has become one of the main causes of environmental pollution, threatening people's lives and safety. It is ur-

*通讯作者。

gent to develop new and efficient removal methods and materials. Polyoxometalate acid (POM) is an environmentally friendly catalyst with high catalytic activity. A lot of researches show that POM can be widely used in various reactions because of the acidity and catalytic activity. Here, we revolve around the use of co-precipitation to synthesize a new type of heteropoly acid catalyst $H_7Co^{IV}W_{11}O_{39}Sn^{IV}OH$, compounded with the semiconductor catalyst titanium dioxide (P25). Rhodamine B solution and methyl orange solution are used as colored dyes, and the difference in the amount of the two catalysts added is compared to study the catalytic effect of heteropoly acid and P25 inter-doping. Characterization methods such as SEM, XRD and IR were used to characterize and analyze the appearance, structure and properties of heteropolyacids and composite catalysts. It shows that when the heteropoly acid and P25 doping ratio is 1:1, the reaction activity of degrading dyes under light is the best.

Keywords

POM, Catalyst, Degradation

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着时代在发展,世界人口数量增多的同时,资源缺乏和生态污染的问题渐渐浮现出来,清洁资源的开发和利用和生态治理等研究领域获得越来越多学者的关注。在众多的资源开发和生态治理的手段上,许多专家和学者更青睐于具有低成本和可再生等很多优点的太阳能的利用上。太阳能的开发主要是利用太阳能转变体系来实现能源的转变,其主要的转化步骤是太阳光映射在对光敏感的材料上面然后生成电子和空穴对,这些电子和空穴对可以发生氧化反应与还原反应从而导致太阳能转化为化学能[1]。

TiO_2 是目前为止最具有使用价值和被推崇的一种光催化剂,它可以使各种污染物分解。 TiO_2 是一种环境友好型高活性光催化剂,具有无毒、无二次污染等优点[2][3],在有机物污水处理方面有极其重要的应用价值。董振海等人使用纳米 TiO_2 降解含有活性红K-2BP染料的模拟废水。当溶液为弱酸性和碱性时,光催化剂可以将化学需氧量去除70%,反应后废水的生物降解性明显提高[4]。郭佳等用 TiO_2 作为光催化剂降解头孢曲松钠,在紫外光下5小时降解率为93.4%。模拟日照条件下5小时的降解率为73.8%。与传统方法相比对能源的要求显著降低[5]。

在我国,排出的废水中比重较大就是染色废水,一定程度上带来了较为严重的生态污染和环境破坏等问题,同时染色废水中含有大量的化学物质,对广大公民的衣食住行生活质量也有着很大负面影响。然而染色废水的物理成分和化学成分比较复杂,浓度高,有毒,颜色较深,因此染色废水的整治一直是废水整治中的难关。寻找出一种有效并快速解决染料废水处理的技术成为了众多专家和学者们的研究方向。

Damyanova等人使用了比表面积测试法、傅氏转换红外光谱、程序升温脱附法等方法,对载体二氧化碳上的 $H_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ 的物化、催化性质进行了检测,当二氧化钛在523 K下对其进行初步升温实验时, $H_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ 不会被拆分,而作为 $HCOOH$ 脱水生成 C_2H_6O 的酸催化剂具有较高的选择性[6]。Li等通过溶胶-凝胶法合成了 POM/TiO_2 ,使用UV、FTIR、XRD等手段表征说明 POM/TiO_2 能够保持POM的稳定结构,并且 POM/TiO_2 能有效地净化有毒气体(NH_3 、 NO_2) [7]。因此,把杂多酸有效地负载于载体

上, 不仅能很大程度上提高其比表面积, 还能做到重复使用, 为杂多酸催化剂开辟了更加广阔的应用前景[8] [9] [10]。

杂多酸具有很好的光解催化性质, 是拥有高效率的污染物降解催化剂, 它们有光降解催化功能, 又具有酸性物质的特殊性质。杂多酸可以分为 Keggin 结构、Waugh 结构、Dawson 结构、Anderson 结构和 Silverton 五种结构, 其中, Keggin 结构是最普遍存在的。杂多酸具有稳定的分子结构, 无论溶液中的相是否均匀, POM 都可以发生反应。POM 对环境没有污染, 对设备伤害性很小, 是一类很被推崇的绿色催化剂。杂多酸具有很多优点, 因此可以广泛应用于各种化学领域, 如药物化学、表面化学等。

POM 作为没有二次污染的清洁催化剂, 能够有效率地降解多种难分解的污染物。在对环境友好的催化反应中, 所面临的环境大多数是水溶液环境, 而大多数的 POM 都能在水和极性溶剂中溶解, 在反应中很难得到二次使用。根据很多文章显示, 大部分 POM 能够高效地对各种不同的化学污染物氧化分解[11] [12]。但不能溶度的 POM 单位质量物料所具有的总面积比较小(1~10 时/s), 从而干扰了催化剂的使用情况[13], 要使 POM 的单位质量物料所具有的总面积增加和其使用效率减小, 最大程度地发挥其反应活性, 需要选择最合适的载体来固载 POM。

近年来的研究中, 多金属氧酸盐负载 TiO_2 对水中的有机物表现出良好的光降解性能[14] [15], 所以将 TiO_2 用做载体, 负载 POM 是把这两个都对紫外光和可见光敏感的物质相结合, 是值得探索的新的光催化剂体系。

我们将 POM 与 TiO_2 按不同比例混合后, 对其进行结构和光谱表征, 并通过对有机染料的降解实验效果, 得到 POM 与 TiO_2 最好比例的性能以及最优的催化效果。

2. 实验

2.1. 试剂与仪器

2.1.1. 试剂

$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (分析纯), $\text{Co}(\text{AC})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (分析纯), $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (分析纯), 罗丹明 B 溶液(RhB) (分析纯), 甲基橙溶液(MO)(分析纯), P25 催化剂, 浓盐酸, 冰醋酸, 去离子水。

2.1.2. 仪器

磁力搅拌器: RCT basic, 电子天平: BS 323S, pH 试纸(广泛和精细), 循环冷凝水箱, 电热恒温鼓风干燥箱, 离心机(型号 H1850, 厂家长沙湘仪离心机仪器有限公司), 氙灯(CERAMAX LX-300), 滤光片($\times 420$), X 射线衍射仪, 扫描电子显微镜, 紫外可见吸收光谱仪, 红外光谱仪, 普通玻璃仪器等。

2.2. 实验过程

2.2.1. 制备杂多酸催化剂

(1) 配制 4 mol/L 的 HCl 溶液: 量取 8.0625 ml 浓盐酸和 33.875 mL 水, 酸入水中稀释, 此步骤在通风橱中操作完成。完成后放置在通风橱中备用。

(2) 配制 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶液: 称量质量 9.1 g $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 粉末, 倒入装有 50 mL 去离子水的烧杯中, 搅拌至固体完全溶解(大约需要 20 min.)。

(3) 调节 pH 值: 将醋酸滴入正在搅拌的钨酸钠溶液中, 直至溶液的 pH 值为 6 时停止滴加。

(4) 将(3)中得到的溶液倒入三口烧瓶在油浴锅中, 插入球形冷凝管并固定, 接入循环冷凝水(上进下出), 边加热边搅拌, 设定温度从 80°C 逐步增加至 120°C , 直至溶液沸腾。

(5) 称量 0.6 g $\text{Co}(\text{AC})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 固体溶解到 10 mL 去离子水中, 搅拌至固体完全溶解。称量 1.8 g

$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 固体溶解到 2.5 mL 的去离子水中, 搅拌至固体完全溶解。然后将两种溶液分别加入到沸腾的(4)中的三口烧瓶内, 与溶液混合(如图 1(a)所示)。

(6) 溶液正在沸腾时, 用步骤(1)中配好的 4 mol/L HCl 溶液调节混合溶液的 pH 值, 当溶液的 pH 等于 2 时, 停止滴加 HCl 溶液, 插入塞子, 保持烧瓶 80°C 加热 3 个小时。

(7) 3 个小时后, 关闭循环冷凝水, 关闭油浴加热, 取出三口烧瓶, 将溶液等量倒入 2 个离心管中放进离心机对称位置, 转速 4000 rpm, 时间 15 min., 对样品溶液进行离心后获得样品沉淀物。移去上清液, 洗涤沉淀再离心, 重复三次后, 将离心管中最后的沉淀放入烘干机中烘干 24 小时, 得到杂多酸样品(POM), 样品烘干后研磨至粉末状后储存(图 1(b))。

(8) 得到的 POM 粉末与 TiO_2 粉末放入研钵中研磨 30 min, 使之相互充分混合掺杂。

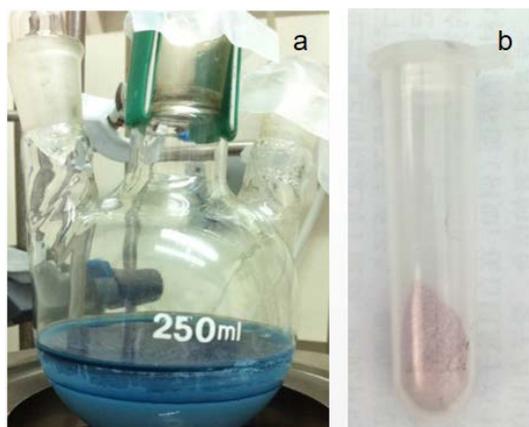


Figure 1. Experimentally prepared (a) Polyoxometalate acid mixed solution; (b) and Polyoxometalate acid powder

图 1. 实验制备(a)杂多酸混合溶液(b)和杂多酸粉末

2.2.2. 罗丹明溶液(RhB)和甲基橙溶液(MO)的配制

配制浓度为 5 pbm 的罗丹明 B 溶液: 称取 0.001 g 罗丹明 B 固体, 放入 200 mL 去离子水中, 搅拌至固体完全溶解。根据同样方法配制 5 pbm 的甲基橙溶液。实验所用到的有色溶液均来自此 RhB 和 MO 储备液。

2.2.3. 罗丹明溶液(RhB)和甲基橙溶液(MO)的降解实验

采用氙灯作为光源, 以质量浓度为 5 ppm、体积为 10 mL 的 RhB 溶液或 MO 溶液为目标降解物, 取 10 mg POM 置于装有有色溶液的石英管中, 开启光源, 在磁力搅拌器作用下对目标催化剂进行光催化反应, 每隔 1 小时取样 1 mL, 滴入小样品管内, 每组取样三次。按此方法共做 20 组实验, 具体实验条件参考表 1。

Table 1. Specific conditions of degradation experiment

表 1. 降解实验具体条件

| 有色染料(10 mL) | 杂多酸(mg) | P25 (mg) | 滤光片截止波长 | 取样时间间隔 |
|-------------|---------|----------|---------|---------|
| RhB | 10 | 0 | 无 | 1 h |
| RhB | 5 | 5 | 无 | 5 min. |
| RhB | 0 | 10 | 无 | 10 min. |

Continued

| | | | | |
|-----|-----|-----|---------|---------|
| RhB | 2.5 | 7.5 | 无 | 5 min. |
| RhB | 7.5 | 2.5 | 无 | 5 min. |
| MO | 10 | 0 | 无 | 1 h |
| MO | 5 | 5 | 无 | 5 min. |
| MO | 0 | 10 | 无 | 10 min. |
| MO | 2.5 | 7.5 | 无 | 5 min. |
| MO | 7.5 | 2.5 | 无 | 5 min. |
| RhB | 10 | 0 | ≥420 nm | 1 h |
| RhB | 5 | 5 | ≥420 nm | 45 min. |
| RhB | 0 | 10 | ≥420 nm | 45 min. |
| RhB | 2.5 | 7.5 | ≥420 nm | 1 h |
| RhB | 7.5 | 2.5 | ≥420 nm | 45 min. |
| MO | 10 | 0 | ≥420 nm | 1 h |
| MO | 5 | 5 | ≥420 nm | 45 min. |
| MO | 0 | 10 | ≥420 nm | 1 h |
| MO | 2.5 | 7.5 | ≥420 nm | 1 h |
| MO | 7.5 | 2.5 | ≥420 nm | 1 h |

光源: 300W 氙灯(CERAMAX LX-300)。

2.3. 催化剂的表征手段

通过配备有 Quanta 200FEG 扫描电子显微镜的 S5500 高分辨率扫描电子显微镜(型号 S-4800 型, 厂家 HITACHI 日立公司)检查形态和粒度, 加速电压为 0.5~30 kV。

实验所用 X 射线衍射仪(XRD)型号和厂家是 XRD-6000 日本岛津公司, 对样品进行 X 射线照射, 并分析其衍射图谱。相关参数设置为: Cu-K α 靶, 操作电压为 40 kV, 操作电流为 200 mA, 扫描速率为 5°/min, 扫描步长为 0.02°, 扫描范围为 8~80°。

催化剂的官能团可以使用傅里叶变换红外光谱仪(型号 iS10, 厂家 ThermoFisher)进行测定, 通过光谱中的为植物吸收峰的位置、形状和强度, 可以确定该未知物分子中包含的基团, 进而确定分子组成和结构。

实验利用紫外-可见吸收分光光度计(型号 Lambda 750 UV/Vis/NIR, 厂家 PerkinElmer, 美国)上记录紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS), 以分析催化剂样品的可见光吸收情况。

染料罗丹明 B 和甲基橙的光催化降解反应在 Pyrex 玻璃容器反应池中进行。将光催化剂(1 g·L⁻¹)分散在含有给定量污染物(C₀ = 5 ppm)的水溶液中。将悬浮液在黑暗中搅拌 30 分钟, 以在用 300 W 氙灯照射之前在染料和光催化剂之间建立吸附/解吸平衡。通过冷却水流将反应溶液的温度保持在 11 ± 2°C。用紫外-可见光谱仪通过比色法监测 RhB 和 MO 的浓度。RhB 和 MO 的 λ_{\max} 分别为 553 nm 和 467 nm。降解后和降解前的 UV-Vis DRS 显示出对应于染料的吸光度降低, 并且在光催化降解后溶液变为无色。

3. 结果与讨论

3.1. 材料的形貌和物相分析

用扫描电子显微镜对杂多酸和复合催化剂的表面形貌进行观察, 可以看到 POM 呈无定型状态, 每个

固体小颗粒大约 5 nm (如图 2(a), 图 2(b)所示)。当 POM 与 TiO_2 复合后, TiO_2 的粒径为几十到几百纳米, 而 POM 纳米粒子则均匀分散包裹在 TiO_2 块体的表面。

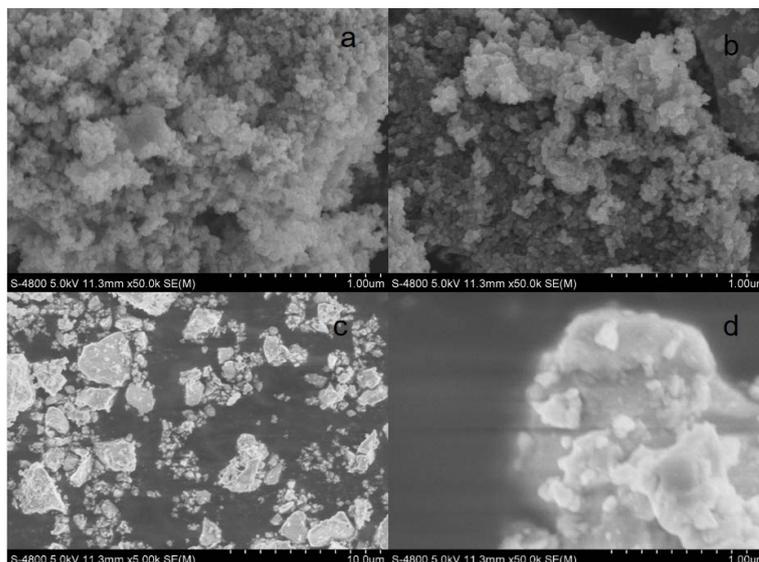


Figure 2. SEM images of POM and PT, (a) and (b) are POM images, (c) and (d) are PT images

图 2. POM 和 PT 的 SEM 图像, (a), (b)为 POM 图像, (c), (d)为 PT 图像

图 3 是 POM 和 PT 的 X 射线晶体衍射图谱, 以及 PDF#21-1272- TiO_2 标准卡片。POM 的 XRD 图谱表明 POM 具有非晶结构, 其 XRD 图案没有出现尖锐的衍射峰。对于复合催化剂 PT, 其衍射图谱与 TiO_2 的 PDF#21-1272- TiO_2 标准卡片基本符合, 说明 PT 复合催化剂很好的保留了 TiO_2 的晶体结构。在催化剂制备的过程中, POM 的无定形结构不影响 TiO_2 的典型晶体结构。

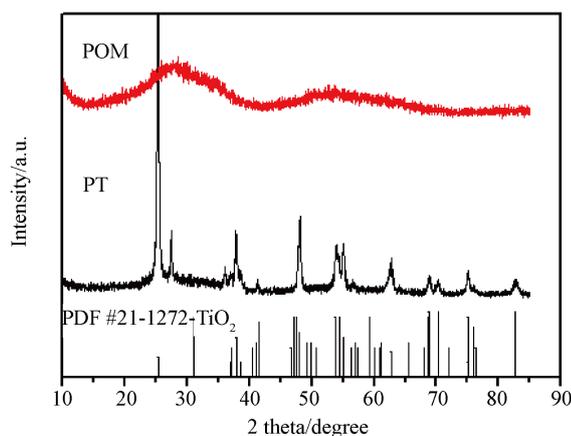


Figure 3. XRD spectra of POM and PT

图 3. POM 与 PT 的 XRD 光谱

3.2. 材料的光谱分析

具有 Keggin 结构的新颖多金属氧酸的 FT-IR 光谱(图 4)显示了多金属氧酸盐的指纹($1200\sim 400\text{ cm}^{-1}$)存在四个特征峰, $\nu_{\text{as}}(\text{WeO}_d)$, $\nu_{\text{as}}(\text{WeObeW})$, $\nu_{\text{as}}(\text{WeOceW})$ 和 $\delta(\text{CoeOa})$ 。943, 873 和 760 cm^{-1} 的三

个波段可分别为 W=Od, W-Ob-W 和 W-Oc-W 的反对称和伸展振动[16] [17] [18]。442 cm^{-1} 的波段来自 O-CO-O 的弯曲振动[19] [20]。这些红外结果表明, 新的多金属氧酸盐具有 Keggin 结构。通过 ICP 测量分析新的多金属氧酸盐的组成。结果表明, 金属元素 Co, W, Sn 的实际质量分数分别为 1.21%, 64.06% 和 3.97%, 接近理论值: 1.89%, 64.96% 和 3.82%。因此, 相应的化学式为 $\text{H}_7\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{11}\text{O}_{39}\text{Sn}^{\text{IV}}\text{OH}$ 。

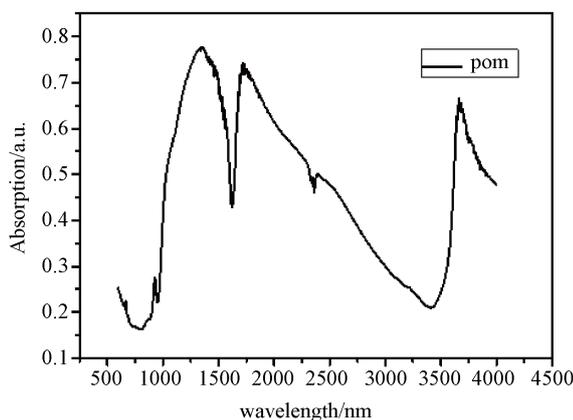


Figure 4. Infrared spectrum of POM

图 4. POM 的红外光谱

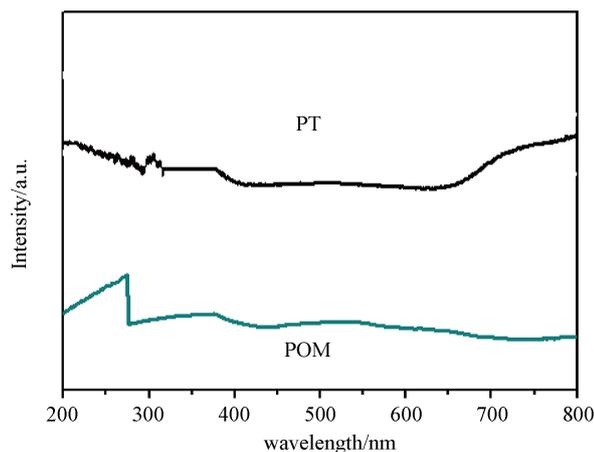


Figure 5. UV-Vis absorption spectra of POM and PT

图 5. POM 和 PT 的紫外可见吸收光谱

由图 5 中 POM 和 PT 的紫外 - 可见吸收光谱可知, 这两种材料在紫外光区有较强的吸收, 并且在波长 500 nm~550 nm 的范围有一个小的吸收峰, 主要源于 POM 的吸收。可见 POM 和 PT 复合催化剂在紫外光区和可见光区都有一定的吸收, 可以用光源对催化剂进行激发, 为光催化降解有机污染物反提供了可能性。

3.3. 材料的光催化性能研究

POM 和 P25 复合催化剂在紫外光和可见光下催化降解罗丹明 B 溶液和甲基橙溶液的实验进行了系统的验证与讨论。根据实验结果, 如图 6 所示, 对于加入催化剂的比例不同, 催化活性的变化也不同, 在氙灯照射并且未加滤光片的情况下, 当复合催化剂中 POM 和 P25 复合比例为 1:1 时染料颜色变化明显, 因此可得此种情况催化效果最好。

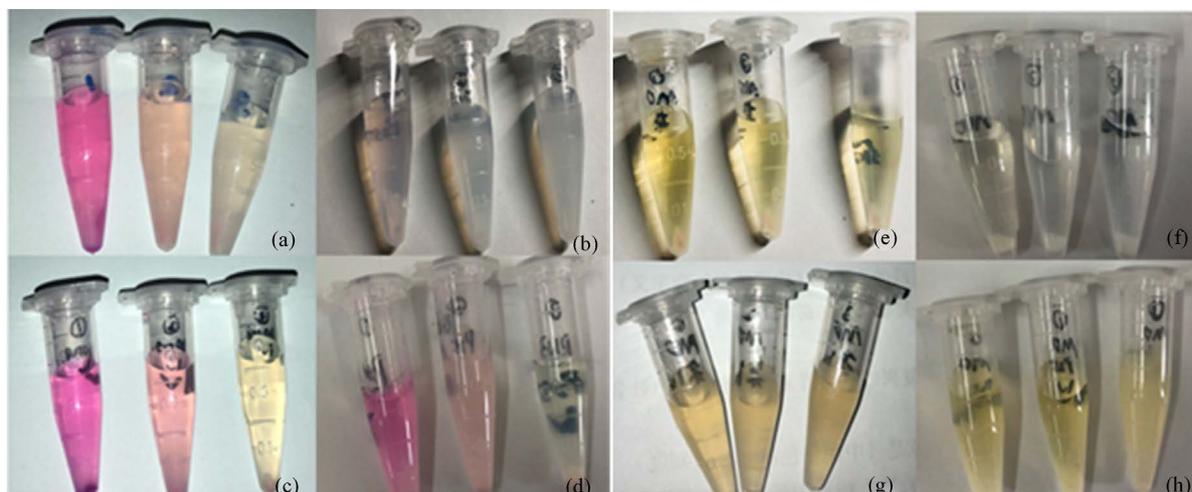


Figure 6. The degradation effect of RhB and MO under different catalysts (partial) (the order is the amount of POM and P25 added, the sampling time interval, the lighting conditions (a): 10 mg, 0 mg, 1 h, ultraviolet light; (b): 5 mg, 5 mg, 5 min, ultraviolet light; (c): 0 mg, 10 mg, 1 h, visible light; (d): 0 mg, 10 mg, 10 min, ultraviolet light; (e): 10 mg, 0 mg, 1 h, ultraviolet light; (f): 0 mg, 10 mg, 10 min, ultraviolet light; (g): 10 mg, 0 mg, 1 h, visible light; (h): 0 mg, 10 mg, 1 h, visible light)
图 6. RhB 和 MO 在不同催化剂下的降解效果图(部分) (各顺序依次为加入 POM 和 P25 的量, 取样的时间间隔, 灯光照射条件(a): 10 mg, 0 mg, 1 h, 紫外光; (b): 5 mg, 5 mg, 5 min, 紫外光; (c): 0 mg, 10 mg, 1 h, 可见光; (d): 0 mg, 10 mg, 10 min, 紫外光; (e): 10 mg, 0 mg, 1 h, 紫外光; (f): 0 mg, 10 mg, 10 min, 紫外光; (g): 10 mg, 0 mg, 1 h, 可见光; (h): 0 mg, 10 mg, 1 h, 可见光)

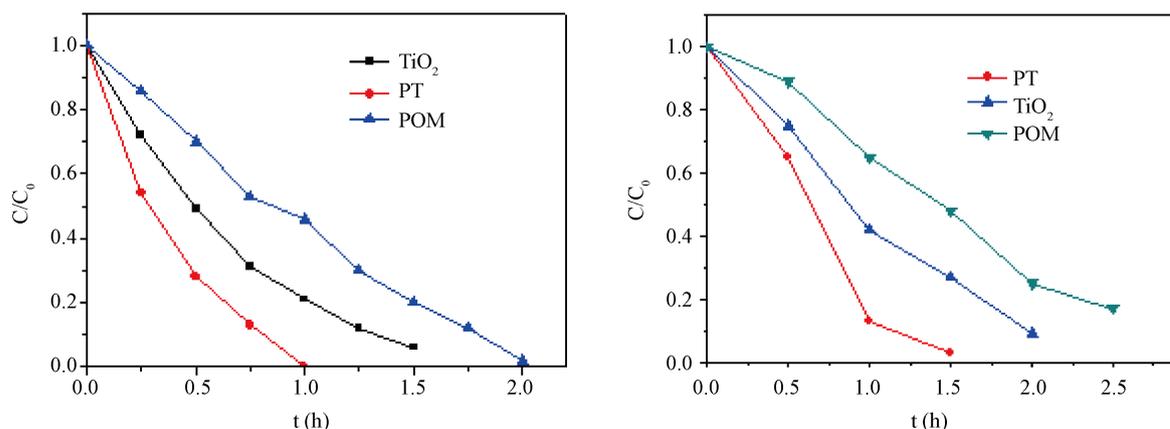


Figure 7. POM, TiO₂ and PT degradation rate of RhB (the left picture shows the xenon lamp without filter, the right picture shows visible light)
图 7. POM, TiO₂ 和 PT 对 RhB 的降解速率(左图为氙灯未加滤光片, 右图可见光)

我们选取最优比例的复合催化剂对染料进行降解并对比(如图 7 所示)。在氙灯照射下, 单独的 TiO₂ 作为催化剂时, RhB 溶液完全降解需要 1.5 h, 单独 POM 作为催化剂时, 完全降解需要 2.0 h, 而复合催化剂只需要 1 h 即可完成反应。在可见光照射下, 单独的 TiO₂ 作为催化剂时, RhB 溶液完全降解需要 2.0 h, 单独 POM 作为催化剂时, 完全降解需要 2.5 h, 而复合催化剂只需要 1.5 h 即可完成反应。虽然总体反应时间, 可见光照射下明显比全光谱下所需时间延长, 但是仍然有一定的活性, 这与催化剂在可见光区的吸收相对应。从活性上来讲, 复合催化剂 PT 的活性明显优于单独的 TiO₂ 或者 POM。

4. 总结

本文围绕制备新型杂多酸 POM 与 TiO₂ 的复合催化剂, 用 SEM、XRD、IR 等仪器对 POM 及复合催

化剂的外观、结构、性质等进行表征,并考察其在氙灯照射及可见光照射下降解有机染料罗丹明 B 和甲基橙的催化反应性能。实验结果表明在 POM 与 TiO₂ 掺杂比例为 1:1 时催化活性最优。同时复合催化剂的活性明显优于单独 POM 或单独 TiO₂ 催化剂。本文将 POM 与一种半导体催化剂 TiO₂ 进行复合的过程,对于 POM 和其他半导体催化剂(如 NiO, Fe₂O₃ 等)的性质、结构及催化活性等也值得拓展探索研究。

基金项目

感谢辽宁省教育厅科学研究经费项目(NO. LJYT201913),大连市青年科技之星支持计划(No. 2017RQ016)的资助。

参考文献

- [1] Gust, D., Moore, T.A. and Moore, A.L. (2009) Solar Fuels via Artificial Photosynthesis. *Accounts of Chemical Research*, **42**, 1890-1898. <https://doi.org/10.1021/ar900209b>
- [2] 张剑琦, 李莉, 柳迪, 等. 3DOM TiO₂-ZrO₂ 复合材料制备与多模式光催化降解有机污染物[J]. 分子催化, 2015, 29(4): 348-358.
- [3] 马桑桑, 俞戈凤, 张雨婷, 苏琦, 李雷. 由铁铁矿制备磁性 Fe₃O₄/TiO₂ 复合物及其在光催化降解有机污染物中的应用[J]. 物理化学进展, 2017, 6(1): 9-16.
- [4] 董振海, 胥维昌. 纳米 TiO₂ 光催化降解含活性红 K-2BP 染料废水技术研究[J]. 染料与染色, 2006, 43(4): 48-51.
- [5] 郭佳, 张渊明, 杨骏, 等. 光催化氧化降解制药废水中头孢曲松钠的研究[J]. 生态科学, 2008, 27(6): 446-451.
- [6] Damyanova, S., Aacubeirom, L. and Fierro, J.L. (1999) Acidredox Properties of Titania-Supported 12-Molybdophosphates for Methanol Oxidation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **142**, Article ID: 852100. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(98\)00279-9](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(98)00279-9)
- [7] Li, D.F., Gu, C.Z., Guo, G.X., et al. (2004) The Effects of Ambient Gases on the Surface Resistance of Polyoxometalate/TiO₂ Film. *Chemical Physics Letters*, **385**, 55-59. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2003.12.043>
- [8] 朱秀华, 王炜, 李海成. 磷钨酸光催化降解染料废水研究[J]. 上海环境科学, 2001, 20(9): 444-450.
- [9] 杨宇. 多金属氧酸盐-二氧化钛杂化孔材料的制备、表征与光催化性能研究[D]: [博士学位论文]. 长春: 东北师范大学, 2005.
- [10] 兰文兰, 李洁, 陈启元. 硅钨酸/TiO₂ 复合光催化材料光解水催化性能研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2009(3): 35-41.
- [11] Guo, Y., Wang, Y., Hu, C., et al. (2000) Microporous Polyoxometalates POM/SiO₂: Synthesis and Photocatalytic Degradation of Aqueous Organochlorine Pesticides. *Chemistry of Materials*, **12**, 3501-3508. <https://doi.org/10.1021/cm000074+>
- [12] Bert, J.S. and Johnson, A. (2001) Surface Modification of Mesoporous, Macroporous and Amorphous Silica with Catalytically Active Polyoxometalate Clusters. *Inorganic Chemistry*, **40**, 801-808. <https://doi.org/10.1021/ic991440y>
- [13] Mizuno, N. and Misono, M. (1998) Heterogeneous Catalysis. *Chemical Reviews*, **98**, 199-217. <https://doi.org/10.1021/cr960401q>
- [14] Li, K.X., Guo, Y.N., Ma, F.Y., et al. (2010) Design of Ordered Mesoporous H3PW12O40-Titania Materials and Their Photocatalytic Activity to Dye Methyl Orange Degradation. *Catalysis Communications*, **11**, 839-843. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2010.03.004>
- [15] Lu, N., Zhao, Y.H., Liu, H.B., et al. (2012) Design of Polyoxometalate-Titania Composite Film (H₃PW₁₂O₄₀/TiO₂) for the Degradation of an Aqueous Dye Rhodamine B under the Simulated Sunlight Irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, **199-200**, 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.08.070>
- [16] Song, J., Luo, Z., Zhu, H., Huang, Z., Lian, T., et al. (2010) Synthesis, Structure, and Characterization of Two Polyoxometalate-Photosensitizer Hybrid Materials. *Inorganica Chimica Acta*, **363**, 4381-4386. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2010.07.022>
- [17] Niu, J.-Y., Wang, Z.-L. and Wang, J.-P. (2004) Hydrothermal Synthesis and Structure Characterization of a Keggin Tungstocobaltate [Co(2,2'-bipy)₃]₂H₂[CoW₁₂O₄₀]·9.5H₂O. *Polyhedron*, **23**, 773-777. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2003.11.050>
- [18] Wang, Y., Zou, B., Xiao, L.-N., et al. (2011) Two New Hybrid Compounds Assembled from Keggin-Type Polyoxometalates and Transition Metal Coordination Complexes. *Journal of Solid State Chemistry*, **184**, 557-562.

<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.01.009>

- [19] Nomiya, K., Murasaki, H. and Miwa, M. (1986) Catalysis by Heteropolyacids—VIII. Immobilization of Keggin-Type Heteropolyacids on Poly(4-vinylpyridine). *Polyhedron*, **5**, 1031-1033. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(00\)80148-5](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)80148-5)
- [20] Ji, Y., Shen, L.P., Wang, A.X., *et al.* (2014) Electrocatalytic Performance of Carbon Supported Pd Catalyst Modified with Keggin Type of Sn-Substituted Polyoxometalate for Formic acid Oxidization. *Journal of Power Sources*, **260**, 82-88. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.03.024>