

Sn^{IV}取代的Keggin型多金属氧酸盐的合成及光催化性能

邓玲娟 杨 春*

(南京师范大学化学与环境科学学院 南京 210097)

摘 要 合成了Sn^{IV}取代的Keggin型钨磷、钨硅多金属氧酸盐,用IR、电子光谱、³¹P NMR测试技术对样品进行了表征,表征结果显示,合成化合物为纯的Sn^{IV}取代多金属氧酸盐,无Sn^{IV}取代物存在,其中Sn²⁺未进入空穴八面体的中心,其阴离子的对称性介于相应的饱和与缺位结构之间。继而研究了此类化合物对于几种水溶性染料的光催化降解性能。结果表明,所制备的Sn^{IV}取代的钨硅多金属氧酸盐具有高的光催化活性,活性高于一般常用的PW₁₂、SiW₁₂化合物。特别是Sn^{IV}取代的钨硅多金属氧酸盐,即使在室内自然日光下对甲基橙和亚甲基蓝的光降解也呈现出很高的催化活性,反应7 h,降解率可达90%以上。对光催化机理的研究表明,Sn^{IV}取代的钨磷、钨硅多金属氧酸盐发生O→W电荷跃迁所需的能量较小,因此低能量的光照就可激发其HOMO能级上的电子,引发光催化反应,大大提高了光能利用率。

关键词 多金属氧酸盐, Keggin结构, Sn^{IV}取代, 光催化性能, 染料降解

中图分类号: O643.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2007)02-0139-05

20世纪70年代以来,多金属氧酸盐作为催化剂,在石油化工和精细化学品合成领域越来越受到人们的重视^[1,2]。在各种结构的多金属氧酸盐中,Keggin型多金属氧酸盐的研究和应用最为普遍,可以作为氧化-还原型、酸型或双功能催化剂、光催化剂应用于许多催化反应中^[3-5]。一般的多金属氧酸盐为宽禁带材料,需要近紫外光活化才能引发其电子跃迁,这对利用只有2%~3%紫外光含量的太阳光极为不利,影响了多金属氧酸盐光催化技术的实际应用。因此,有效利用太阳能,在温和的实验条件下实现污染物的光催化转化,是未来新型环保用光催化剂的发展趋势。有机染料是一种较难降解的工业废水污染物。目前,多金属氧酸盐光催化降解有机染料的研究不少^[6-8],然而以Sn^{IV}取代的多金属氧酸盐为光催化剂降解有机染料的研究尚未见报道。我们发现这种多金属氧酸盐不仅有很高的紫外光光催化活性,而且在自然日光下,也能有效催化某些染料的降解。本文首先对Sn^{IV}取代的Keggin型钨磷、钨硅多金属氧酸盐进行了合成、表征,并对其降解有机染料模拟废水的光催化性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Nexus670型FTIR光谱仪(美国Nicolet),KBr压片,扫描范围为4 000~400 cm⁻¹。Lambda17型UV-Vis吸收光谱仪(美国Perkin-Elmer);AVANCE 400型核磁共振仪(德国Bruker公司),85% H₃PO₄作参比,D₂O作溶剂;U-3400型紫外可见近红外分光光度计(日本日立公司)。H₃PW₁₂O₄₀·nH₂O(PW₁₂)、H₄SiW₁₂O₄₀·nH₂O(SiW₁₂)、Na₂WO₄·2H₂O、Na₂SiO₃·9H₂O、SnSO₄、水溶性有机染料甲基橙(MO)、亚甲基蓝(MB)、酸性品红(AF)、茜素红(AS)和达旦黄(TY)及其它所用试剂、溶剂均为分析纯。

1.2 Sn^{IV}取代的Keggin型钨磷、钨硅多金属氧酸盐的合成

K₇PW₁₁O₃₉参照文献[9]方法由H₃PW₁₂O₄₀·nH₂O降解制得,K₈SiW₁₁O₃₉参照文献[10]方法由Na₂WO₄·2H₂O和Na₂SiO₃·9H₂O直接合成制备。记为XW₁₁(X为P、Si;下同)。

称取0.5 g(2.25 mmol)SnSO₄置于圆底烧瓶,加入2.5 mL HAc和5 mL H₂O,不断搅拌使其溶解。将溶液加热至70~80℃,再用KAc将溶液的pH值调至4,加入50 mL pH=4的HAc/KAc缓冲溶液和

2006-03-08收稿,2006-06-16修回

国家自然科学基金(20473037),江苏省教育厅自然科学基金(04KJB150069),国家人事部留学人员科技活动基金(2005103SB9BH51)资助项目

通讯联系人:杨春,女,研究员;E-mail:yangchun@njnu.edu.cn;研究方向:催化化学

5 g(1.5 mmol)PW₁₁,在 N₂ 气保护下于 90 ℃ 反应 1.5 h。过滤除掉少许不溶物,向滤液中加入 150 mL 甲醇,析出黄色固体,滤得此固体并用水重结晶 1 次,得 K₃PW₁₁O₃₉Sn^{II}(PW₁₁Sn^{II})1.69 g。

同法合成 K₆SiW₁₁O₃₉Sn^{II}(SiW₁₁Sn^{II}),得黄色产物 1.82 g。

为了比较光催化性能,本文合成了 Sn^{IV} 取代化合物 K₅SiW₁₁O₃₉Sn^{IV}OH(SiW₁₁Sn^{IV})。它由 SiW₁₁Sn^{II} 经溴水氧化制得。

1.3 光催化性能测试

光催化反应直接在比色皿中进行,以 18 W 的紫外灯(辐射波长以 254 nm 为主)为光源,比色皿与灯管间的距离约为 1 cm。在不同染料的溶液中,加入一定量的多金属氧酸盐催化剂,搅溶。除 H₃PW₁₂ 和 H₄SiW₁₂ 以外,其它催化剂样品的反应在 pH=4.0 的 HAc/KAc 缓冲溶液中进行(因缺位和含 Sn 化合物在 pH=4 的缓冲溶液中稳定)。间隔一定反应时间用 UV-Vis 谱测定染料最大吸收峰的吸光度值。光降解效果以脱色率 D(%)表示:

$$D = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\%$$

式中,A 为染料溶液最大吸收峰的吸光度;A₀为染料溶液最大吸收峰的初始(光照前)吸光度。

日光下的光催化反应与此类似,将染料溶液和催化剂置于比色皿中,放置于室内静置反应,间隔一定时间测染料的吸光度值。

2 结果与讨论

2.1 Sn^{II} 取代钨磷、钨硅多金属氧酸盐的合成、表征

取代型多金属氧酸盐的合成一般从缺位型化合物开始。本文先制得缺位阴离子 PW₁₁ 和 SiW₁₁,再分别与 Sn²⁺ 盐反应,生成相应的 Sn^{II} 取代化合物。由于 Sn^{II} 易氧化为 Sn^{IV},故反应在 N₂ 气保护下进行。

表 1 给出了 Sn^{II} 取代化合物以及相应的饱和、缺位化合物的 IR、UV(2.5 × 10⁻⁶ mol/L 溶液)和 ³¹P NMR 谱数据。所有化合物的 IR 谱在 1 100 ~ 500 cm⁻¹ 区都显示 Keggin 结构的特征峰,然而与 XW₁₂ 相比,XW₁₁ 的多个谱带发生分裂(分裂为 2 个峰),Si—O_a、W=O_d 带向低波数方向位移,这是由于结构缺陷导致 XO₄ 四面体、WO₆ 八面体的对称性下降引起的。当缺位结构中引入 Sn^{II} 后,W—O—W 带的分裂有所缓解,但 Si—O_a、W=O_d 带并未明显高移(见表 1),尤其是 P 系样品中 P—O_a 带仍然明显分裂,且裂距更大,表明 XO₄ 四面体仍然不对称,即 Sn^{II} 引入后,整个阴离子仍有明显的缺位结构特征。这是由于 Sn²⁺ 的半径(0.112 nm)比 W⁶⁺ 的半径(0.074 nm)大,Sn²⁺ 并未真正进入到阴离子空穴中的缘故。可以认为缺位离子是以四齿配体的形式与 Sn^{II} 结合的,因此中心四面体仍然是不对称的。这一点不同于 Sn^{IV} 取代的 Keggin 阴离子^[11,12]。由于 Sn⁴⁺ 的半径与 W⁶⁺ 相似,能够填充到缺位离子的空穴中心,使其恢复较完整的饱和结构。

表 1 样品的表征数据
Table 1 Characterization of the samples

Sample	IR,σ/cm ⁻¹					UV,λ/ nm		³¹ P NMR,δ
	ν _{as} (P—O _a)	ν _{as} (Si—O _a)	ν _{as} (W—O _d)	ν _{as} (W—O _b —W)	ν _{as} (W—O _c —W)	O _d →W	O _{b,c} →W	
PW ₁₂	1 080		982	893	793	194	250	-14.23
PW ₁₁	1 086,1 043		951	902,858	805,731	194	248	-9.84
PW ₁₁ Sn ^{II}	1 107,1 050		957	875	811	195	252	-11.93
SiW ₁₂		925	981	886	785	192	262	
SiW ₁₁		893	961	-	796,742	193	247	
SiW ₁₁ Sn ^{II}		889	950	-	805	195	257	

表 1 中还可看到,P、Si 这 2 个系列化合物的电子光谱均在 195 和 255 nm 左右有吸收谱带,这是 Keggin 结构的特征。分别归属于 O_d→W 和 O_{b,c}→W 的 pπ→dπ 荷移跃迁。当饱和结构变为缺位结构后,由于体系负电荷密度增加,O_{b,c}→W 谱带发生蓝移。Sn^{II} 引入后,O_{b,c}→W 谱带又发生红移,表明阴离

子的负电荷密度有所下降,同时也证明 Sn^{II} 掺入到了杂多阴离子的骨架中。

在 PW₁₁Sn^{II} 的 ³¹P NMR 谱中只观察到 1 条谱线,表明合成的 Sn^{II} 取代化合物的纯度较高,没有 Sn^{IV} 氧化产物生成(如有 Sn^{IV} 产物同时生成,则应有 2 条谱线)。从 PW₁₂ 到 PW₁₁,化学位移向低场移动,是由于结构缺位造成阴离子负电荷密度增加的缘故^[13]。Sn^{II} 引入后,化学位移又向高场方向移动,介于饱和、缺位结构之间,表明阴离子负电荷密度有所降低(因 Sn²⁺ 进入到阴离子骨架中)。另外,在 PW₁₁Sn^{II} 谱图中,未发现 P—O—Sn 耦合谱线,再次证明 Sn²⁺ 没有进入缺位结构的空穴中心,未与 O_a 原子键合。

2.2 Sn^{II} 取代多金属氧酸盐的光催化性能

2.2.1 紫外光为光源的光催化性能 图 1 是不同多金属氧酸盐催化剂催化甲基橙光降解的活性。XW₁₁ 和 SiW₁₁Sn^{IV} 几乎没有降解活性,而 XW₁₁Sn^{II} 显示出很高的活性,特别是 SiW₁₁Sn^{II},当催化剂用量为 1 g/L,甲基橙溶液的初始质量浓度为 20 mg/L 时,光照 55 min 后,溶液的脱色率可达 91%。不加任何催化剂,在同样条件下,55 min 时的脱色率只有 3.67%。有趣的是,虽然 PW₁₂ 的活性比 SiW₁₂ 高许多,但 Sn^{II} 取代后,Si 系化合物的活性却比 P 系高。

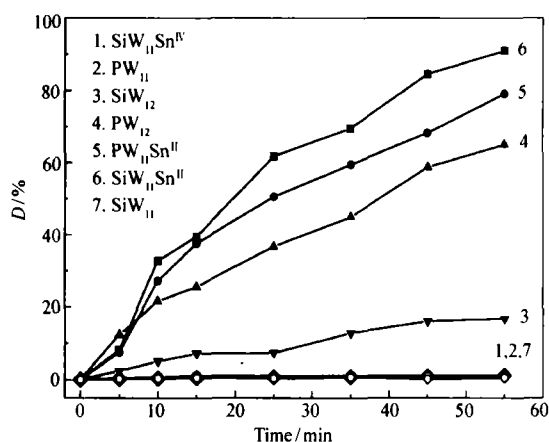


图 1 不同多金属氧酸盐降解甲基橙的光催化活性

Fig. 1 Photocatalytic activities of different polyoxometalates for the degradation of MO
c(MO) = 20 mg/L, Dosage of catalyst: 1 g/L;
Power of light: 18 W

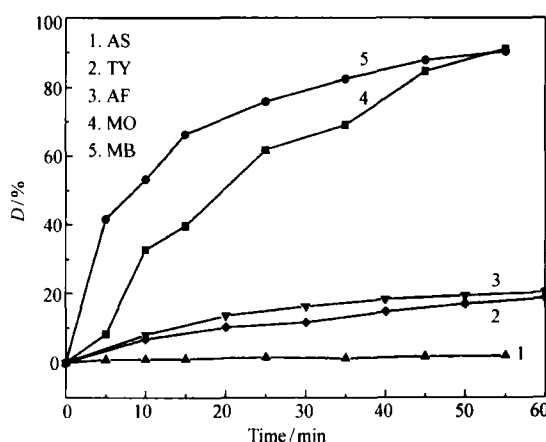


图 2 SiW₁₁Sn^{II} 对不同染料的光催化活性

Fig. 2 Photocatalytic activities of SiW₁₁Sn^{II} for the degradation of different dyes
c(dye) = 20 mg/L, Dosage of catalyst: 1 g/L;
Power of light: 18 W

继而本文考察了活性最高的 SiW₁₁Sn^{II} 对不同染料的降解活性,结果示于图 2。图中可见,除甲基橙外,SiW₁₁Sn^{II} 对亚甲基蓝的催化活性甚至更高,但一定时间后二者活性渐渐接近。SiW₁₁Sn^{II} 对酸性品红和达旦黄也显示出一定的催化活性。

本文还以 SiW₁₁Sn^{II} 为催化剂,考察了反应条件的影响。结果表明,催化剂用量、染料溶液浓度和光照强度对反应活性有明显影响。随催化剂用量增加,反应活性增大,表明反应活性与催化活性位的浓度成正比;然而对甲基橙来说,当催化剂质量浓度增加至 1.0 g/L 以上,活性增幅不大。即,对质量浓度为 20 mg/L 的甲基橙溶液,1.0 g/L 的催化剂已近饱和;染料溶液浓度对活性的影响却相反:浓度越低,染料溶液脱色越快。对甲基橙来说,当其溶液浓度低至 10 mg/L 时,45 min 即可降解完全;光照强度(光源功率)的影响也十分明显,强度越大,反应速度越快。用 500 W 高压汞灯,只需光照 5 min,甲基橙的降解率就可达 94.4%;而若没有光照(黑暗避光处反应),反应 55 min 时,甲基橙的降解率仅为 6.73%。

2.2.2 自然日光(散射光)为光源的光催化性能 XW₁₁Sn^{II} 不仅在紫外光下有很高的催化活性,而且即使在室内自然光(散射光)下对甲基橙降解也有很好的催化作用。图 3 显示了几种在紫外光下有催化活性的多金属氧酸盐在自然日光下的反应情况。可见,在此条件下 XW₁₂ 几乎没有什么活性,但 XW₁₁Sn^{II},尤其是 SiW₁₁Sn^{II} 的催化活性很高,反应 7 h,降解率可达 93.2%。除甲基橙外,SiW₁₁Sn^{II} 对亚甲基蓝也有很高的光降解活性,且初始降解速度甚至更快(图 4),反应 2 h,降解率就达 71.3%;然而反应一定时间后,降解率与甲基橙接近,这与紫外光下的结果一致。

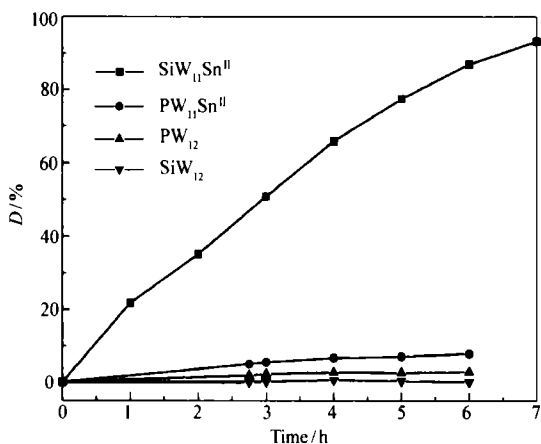


图 3 不同多金属氧酸盐降解甲基橙的光催化活性(自然日光下)

Fig. 3 Photocatalytic activities of different polyoxometalates for degradation of MO under the sunlight
c(MO) = 20 mg/L, Dosage of catalyst: 1 g/L

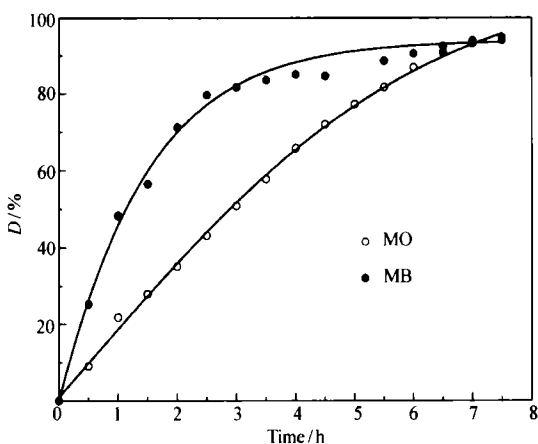


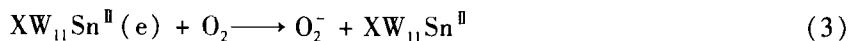
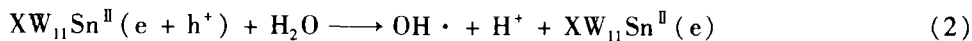
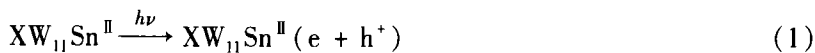
图 4 SiW₁₁Si^{II} 对不同染料的光催化活性(自然日光下)

Fig. 4 Photocatalytic activities of SiW₁₁Si^{II} for degradation of different dyes under the sunlight
Dosage of catalyst: 1 g/L, c(dye) = 20 mg/L

2.2.3 关于 Sn^{II} 取代多金属氧酸盐光催化机理的讨论 (SiW₁₁Sn^{IV}) 几乎无光催化活性(见图 1), 因此 Sn^{II} 取代样品的高活性应与它们的近似缺位结构以及 Sn 的内层电子结构无关。与半导体氧化物相似, 多金属氧酸盐分子中也含有 d⁰ 电子构型的过渡金属离子(如 W⁶⁺) 和氧负离子。光辐射将导致 W—O—W 桥上氧的 2p 电子向过渡金属 W 的 5d 空轨道跃迁, 即 O→W 荷移跃迁。按照分子轨道理论, 这种多金属氧酸盐分子的光吸收乃是其分子中的电子由最高占据轨道(HOMO) 向最低未占轨道(LUMO) 的迁移过程, 这类似于半导体氧化物中价带→导带的电子跃迁^[14]。在 Sn^{II} 取代的样品中, Sn²⁺ 有一对孤对电子, 且 Sn²⁺ 的电负性较小, 可预计 Sn^{II} 取代后, Sn—O—W 桥中 O 上的负电荷密度更大, 更有利于 O→W 的荷移跃迁, 即荷移所需的能量更小。为证实这一点, 本文测试了几种多金属氧酸盐的 UV-Vis/DRS 谱(图 5)。可见, 所有样品中 XW₁₁Sn^{II} 的吸收峰最宽, 吸收边已延伸到可见区。几种多金属氧酸盐中, 吸收边的红移程度依下列顺序增大: XW₁₁ < XW₁₁Sn^{IV} < XW₁₂ < XW₁₁Sn^{II}, 结果与它们的光催化活性顺序一致。由吸收边计算得到 HOMO-LUMO 间的“禁带”宽度示于表 2。表中可见, 这些化合物中 XW₁₁ 荷移所需能量最大, Sn^{II} 取代样品荷移所需能量最小, 较低能量光照就可激发 HOMO 能级上的电子, 产生光生电子和空穴, 进而与 H₂O 和溶解在水中的 O₂ 作用, 引发光催化反应。

因此, XW₁₁Sn^{II} 比其它多金属氧酸盐的光催化活性高, 甚至用可见光就可引发反应, 提高了光能利用率。

鉴此, 在 XW₁₁Sn^{II} 存在下的光催化反应中, 活性物种的产生可用下列反应式表示:



考虑到缺位化合物(XW₁₁) 和 Sn^{IV} 取代的样品

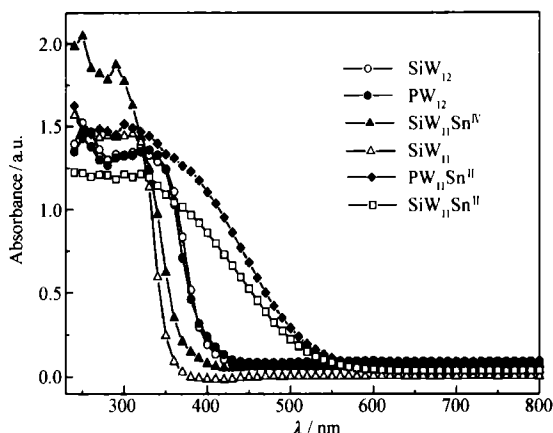


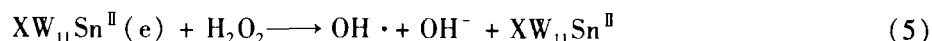
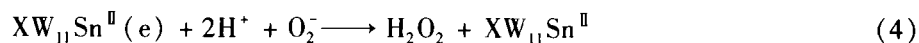
图 5 几种多金属氧酸盐的 UV-Vis/DRS 谱

Fig. 5 UV-Vis /DRS spectra of several polyoxometalates

表 2 多金属氧酸盐的“禁带”宽度 (ΔD)

Table 2 The band gap of the polyoxometalates (ΔD)

Polyoxometalate	ΔD/eV	Polyoxometalate	ΔD/eV
SiW ₁₁	3.51	PW ₁₂	3.08
SiW ₁₁ Sn ^{IV}	3.33	PW ₁₁ Sn ^{II}	2.31
SiW ₁₂	3.09	SiW ₁₁ Sn ^{II}	2.29



XW₁₁Sn^{II}受光激发产生的光生载流子 XW₁₁Sn^{II}(e + h⁺) 在反应过程中被氧化、还原为 XW₁₁Sn^{II}, 再生的催化剂用于下一轮降解反应。生成的 O₂⁻、OH· 具有强氧化性, 可将染料分子氧化降解。对 Sn^{II} 取代的多金属氧酸盐, 反应式(1)中的激发光源可以是紫外光, 也可以是可见光; 但对本文所用的其它多金属氧酸盐, 可见光不能引发反应。

参 考 文 献

- 1 Hu C W, Hashimoto M, Okuhara T, Misono M. *J Catal*[J], 1993, **143**:437
- 2 Niu J Y, You X Z, Duan C Y, Fun H K, Zhou Z Y. *Inorg Chem*[J], 1996, **35**:4 211
- 3 Okuhara T, Watanabe H, Nishimura T, Inumaru K, Misono M. *Chem Mater*[J], 2000, **12**:2 230
- 4 Roman F R, Marzia P, Craig L H. *J Am Chem Soc*[J], 1990, **112**:6 585
- 5 Chen C, Lei P, Ji H, Ma W, Zhao J, Hidaka H, Serpone N. *Environ Sci Tech*[J], 2004, **38**:329
- 6 Lei P, Chen C, Yang J, Ma W, Zhao J, Zang L. *Environ Sci Tech*[J], 2005, **39**:8 466
- 7 Jiang C J, Guo Y H, Hu C W, Wang C G, Li D F. *Mater Res Bull*[J], 2004, **39**:251
- 8 Yang Y, Guo Y H, Hu C W, Wang Y H, Wang E B. *Appl Catal A*[J], 2004, **273**(1):201
- 9 ZHOU You-Ya(周友亚), LI Ming-You(李铭岫). *Chinese J Hebei Nor Univ*(河北师范大学学报(自然科学版))[J], 2003, **27**(1):62
- 10 Tézé A, Hervé G. *J Inorg Nucl Chem*[J], 1977, **39**:999
- 11 Chorghade G S, Pope M T. *J Am Chem Soc*[J], 1987, **109**:5 134
- 12 Konth W H. *J Am Chem Soc*[J], 1979, **101**:759
- 13 LI Pei(李培), JIN Song-Lin(金松林), LIU Hui-Zhang(刘惠章), LIN Xin-Rong(林欣荣), XIE Gao-Yang(谢高阳), SHAO Qian-Fen(邵倩芬). *Chinese J Chem*(化学学报)[J], 1998, **56**:1 106
- 14 LI Li(李莉), GUO Yi-Xing(郭伊荇), ZHOU Ping(周萍), YU Xiao-Dan(于小丹), KANG Wan-Li(康万利). *Chinese J Catal*(催化学报)[J], 2005, **3**:209

Synthesis of Sn^{II}-Substituted Keggin-type Polyoxometalates and Their Photocatalytic Performance

DENG Ling-Juan, YANG Chun*

(College of Chemistry and Environment Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097)

Abstract The Sn^{II}-substituted Keggin-type tungstophosphate and tungstosilicate were synthesized. The samples were characterized by means of IR, UV-Vis spectroscopy and ³¹P NMR measurement. It is shown that the synthesized compounds are pure Sn^{II}-substituted polyoxometalates, and no Sn^{IV}-substituted species are included. No Sn²⁺ enters the central position of vacant octahedron in the lacunary structure, thus the symmetry of the polyoxoanion lies between the saturated and the lacunary structures. Furthermore, the photocatalytic activities of these polyoxometalates for the degradation of aqueous dye were also investigated. It is demonstrated that the Sn^{II}-substituted compounds are of high photocatalytic activities, which are higher than those of often employed PW₁₂ and SiW₁₂ compounds. The Sn^{II}-substituted tungstosilicate even showed a high photocatalytic activity for methyl orange and methylene blue under the scattered sunlight. The degradation percentages of these dyes are over 90% after a reaction progress for 7 h. Study on photocatalytic mechanism shows that no high energy for O→W charge transfer is needed for Sn^{II}-substituted polyoxometalates. The radiation of lower energy can excite the electrons at HOMO level and ignite the photocatalytic reaction. Therefore Sn^{II}-substituted polyoxometalates can greatly increase the utilization of light energy.

Keywords polyoxometalate, Keggin structure, Sn^{II}-substitution, photocatalysis, degradation of dye