



引用格式:史崇瑛,崔超杰,李会林,等.光敏性 $H_2[Ag_2(W_{10}O_{32})(BPY)_4]$ 复合材料的制备及其光催化氧化环己烷性能的研究[J].轻工学报,2020,35(1):47-54.

中图分类号:O641.4 文献标识码:A

DOI:10.12187/2020.01.006

文章编号:2096-1553(2020)01-0047-08

光敏性 $H_2[Ag_2(W_{10}O_{32})(BPY)_4]$ 复合材料的制备及其光催化氧化环己烷性能研究

Study on the preparation of photosensitive $H_2[Ag_2(W_{10}O_{32})(BPY)_4]$ composite and its photocatalytic oxidation of cyclohexane

史崇瑛,崔超杰,李会林,聂周缓,郑凯君

SHI Dongying, CUI Chaojie, LI Huilin, NIE Zhouhuan, ZHENG Kaijun

郑州轻工业大学 材料与化学工程学院,河南 郑州 450001

School of Materials and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China

关键词:

十聚钨酸盐;金属-有机框架;光催化性能;环己烷

Key words:

decatungstate; metal-organic framework; photocatalytic performance; cyclohexane

摘要:以 $[(n-C_4H_9)_4N]_4[W_{10}O_{32}]$, $AgNO_3$ 和 4,4'-联吡啶(BPY)为原料,通过水热法合成首例光敏性 $H_2[Ag_2(W_{10}O_{32})(BPY)_4]$ 复合材料(命名为 AgW-BPY),并对其结构、光学性质及非均相光催化氧化环己烷的性能进行了研究.结果表明:光敏性 $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ 多酸阴离子与 MOF 框架之间的共价键作用,使 $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ 多酸阴离子不易从 MOF 框架中溶脱,实现了 $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ 多酸阴离子的非均相固载;AgW-BPY 的禁带宽度值为 2.30 eV,具有作为光催化剂的潜能;在室温可见光照射下,AgW-BPY 对分子氧氧化环己烷生成环己酮和环己醇具有良好的光催化活性,转化效率为 76.1%,经 3 次循环实验后,转化率仍为 74.5%.

收稿日期:2019-04-30

基金项目:国家自然科学基金项目(21701147);郑州轻工业大学博士启动基金项目(2016BSJJ026)

作者简介:史崇瑛(1986—),女,河南省禹州市人,郑州轻工业大学讲师,博士,主要研究方向为多酸@MOFs 复合材料的构筑及其光催化性能.

Abstract: Using $[(n-C_4H_9)_4N]_4[W_{10}O_{32}]$, $AgNO_3$ and 4,4'-bipyridine (BPY) as raw materials, the first photosensitive $H_2[Ag_2(W_{10}O_{32})(BPY)_4]$ material was synthesized by hydrothermal method (named AgW-BPY), and its structure, optical properties and performance of heterogeneous photocatalytic oxidation of cyclohexane were studied. The results showed that the covalent bond between the photosensitivity $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ polyacid anion and the MOF framework made $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ polyacid anion difficult to dissolve from the MOF framework, and the heterogeneous immobilization of anions $W_{10}O_{32}^{4-}$ polyacid was successfully realized; AgW-BPY had a band gap value of 2.30 eV, which had the potential as a photocatalyst; under visible light irradiation at room temperature, AgW-BPY had good photocatalytic activity for molecular oxygen oxidize cyclohexane to cyclohexanone and cyclohexan, the conversion efficiency was 76.1%, and the conversion rate was still 74.5% after 3 cycles of experiments.

0 引言

作为一种稳定、廉价和高效的光催化剂,多金属氧酸盐(简称“多酸”,缩写为 POMs)用于催化氧化有机反应是该研究领域的热门课题^[1-2]. 在温和的光照条件下,以 O_2 作为氧源, POMs 光催化氧化有机反应即可发生,这为“可持续化学”开启了新的氧化路线^[3-4]. 在种类繁多的 POMs 中,十聚钨酸盐是一种性能优良的光敏性多酸,可以光催化活化各类有机分子(如烷烃、烯烃、胺、醇、醛、酮、醚等)的 C—H 键,进而制得一系列有机化合物^[5]. 近几年,研究者逐渐开始尝试将十聚钨酸盐固载在非均相载体(如 SiO_2 , TiO_2 , 离子交换树脂或聚合物膜等),以制得高效可循环的光催化系统^[6-7]. 然而,这些光催化系统通常存在分散不均匀、结构不明确、活性位点易中毒、担载量低、多酸容易从载体上流失等缺点^[8]. 因此,寻找合适的担载剂以克服上述缺点,是十聚钨酸盐多相光催化领域的重要挑战之一.

金属-有机框架(MOFs)是一类新型的多孔晶态材料,不仅具有结构多样性、可设计性、可剪裁性和较大的比表面积,而且形状和尺寸可调,可用于封装其他客体分子以构筑稳定的多功能材料^[9-10]. 目前,已有许多种类的多酸(如 Keggin 型、Dawson 型和 Lindqvist 型)成功地被引入到 MOFs 中,所得材料结构新颖、性能

优良. 2015 年, D. Y. Shi 等^[11]首次以 Keggin 型多酸 $[SiW_{11}RuO_{39}(H_2O)]^{5-}$, Cu^{2+} 离子和 4,4'-联吡啶为原料合成了一例 $[SiW_{11}RuO_{39}(H_2O)]^{5-}/MOF$ 复合材料 CR-BPY1, 该复合材料对 N-苯基-四氢异喹啉与硝基甲烷的碳-碳偶联反应具有高达 90% 的转化效率^[11]. 2019 年, D. Y. Shi 等^[12]合成了首例双功能性 Keggin 和 Lindqvist 混合型 Cu_{24} 簇多酸/MOF 复合材料 ZZULI-1, 该复合材料能够实现水的高效光催化分解, 包括既产氢又产氧的两个半反应(最优的产氢效率为 $6614 \mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$, 最优的产氧效率为 $172 \mu mol \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$). 与其他 POMs 相比, 十聚钨酸盐对温度和酸度更加敏感, 在反应过程中容易发生结构转变, 转化成为 Keggin 型的多酸^[13], 故十聚钨酸盐/MOFs 材料的制备是合成化学中颇具挑战性的问题之一.

环己酮作为重要的工业溶剂和化工原料, 被广泛应用于橡胶、涂料、医药、农药、油漆等行业. 因此, 将环己烷氧化成环己酮和环己醇的反应引起了许多研究者的关注^[14-15]. 在工业生产过程中, 由于分子氧的三重态性质阻碍了其单线态有机化合物的结合, 大多数利用分子氧氧化法制备环己酮和环己醇的反应条件都比较苛刻^[16]. 为了解决上述问题和光功能性十聚钨酸盐固载困难的问题, 本文拟以 $[(n-C_4H_9)_4N]_4[W_{10}O_{32}]$, $AgNO_3$ 和 4,4'-联吡啶(BPY)为原料, 采用水热合成方法制备一

例光敏性 $H_2[Ag_2(W_{10}O_{32})(BPY)_4]$ 材料,并对其结构、光学性质和非均相光催化氧化环己烷的性能进行研究,以期考察制备十聚钨酸盐/MOFs 的可行性并实现其分子氧氧化环己烷生成环己酮和环己醇良好的光催化活性。

1 材料与方法

1.1 主要试剂与仪器

主要试剂: $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, 4,4'-联吡啶,国药集团化学试剂有限公司产;四丁基溴化铵, $AgNO_3$, 百灵威科技有限公司产;无水 CH_3CH_2OH , 无水 CH_3OCH_3 , CH_3CN , HCl , 天津市科密欧化学试剂有限公司产;环己烷,北京伊诺凯科技有限公司产;高纯 O_2 , 河南源正科技发展有限公司产。以上试剂均为分析纯。

主要仪器:XTS20 型光学显微镜,北京泰克仪器有限公司产;Smart APEX CCD 型单晶 X-射线衍射仪,德国 Bruker 公司产;D/Max 2400 型粉末 X-射线衍射仪,日本 Rigaku 公司产;Vario EL III 型 EDS 元素分析仪(EA),德国 Elementar 公司产;Nex ION 300D 型电感耦合等离子体质谱仪(ICP),美国 PerkinElmer 公司产;NEXUS EURO 型红外光谱仪,美国 Thermo Nicolet 公司产;U-4100 型紫外/可见/近红外光谱仪,日本日立公司产;7890A-5975C 型气相色谱-质谱联用仪(GC-MS),美国 Agilent 公司产。

1.2 样品的制备

$[(n-C_4H_9)_4N]_4[W_{10}O_{32}]$ 的制备^[17]:将 16.0 g $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ 溶于 100 mL 沸水中制得澄清溶液 A;剧烈搅拌下,将 33.5 mL 沸腾的 HCl 溶液($3 \text{ mol} \cdot L^{-1}$)逐滴加入到溶液 A 中,在滴加 HCl 的瞬间会产生白色沉淀,伴随着剧烈搅拌白色沉淀立即消失,继续煮沸 1~2 min 得到黄色透明热溶液;将 6.4 g 四丁基溴化铵溶于 10 mL 热水中,将所得热溶液缓慢加入到

上述黄色透明热溶液中,产生白色或浅黄色沉淀;用布氏漏斗趁热抽滤,得白色或浅黄色固体,再依次用 3 份 40 mL 的沸水、2 份 60 mL 的乙醇和 2 份 100 mL 的乙醚淋洗滤饼,收集沉淀,置于空气中干燥,即得约 15 g 的 $[(n-C_4H_9)_4N]_4[W_{10}O_{32}]$ 样品。

$H_2[Ag_2(W_{10}O_{32})(BPY)_4]$ 的制备:将 20.0 mg $[(n-C_4H_9)_4N]_4[W_{10}O_{32}]$ (0.006 mmol), 15.0 mg $AgNO_3$ (0.088 mmol), 10.0 mg 4,4'-联吡啶(0.064 mmol), 3.0 mL 蒸馏水和 1.0 mL 乙腈组成的混合溶液置于 25 mL 反应釜中,室温下搅拌 12 h,然后用 $1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 的 HCl 调节混合溶液的 pH 值至 3.1;将上述混合液置于 120 °C 烘箱中,反应 3 d 后,冷却至室温,得到浅黄色块状晶体;再将上述晶体经水洗、室温干燥,得化合物 $H_2[Ag_2(W_{10}O_{32})(BPY)_4]$ 样品(命名为 AgW-BPY),产率约为 43%。

1.3 测试方法

1.3.1 样品晶体结构的测定 选取单晶化合物 AgW-BPY,利用单晶 X-射线衍射仪对其晶体结构进行测定,采用经过石墨单色的 $Mo K\alpha$ 射线($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)为衍射源,利用 SMART 和 SAINT 程序收集衍射数据。采用直接法解出所有非氢原子的坐标,再用全矩阵最小二乘法精修所得非氢原子坐标,并对所有非氢原子进行各向异性修正,强度数据均需进行 L_p 因子校正和经验吸收校正。桥连配体上的氢原子通过理论加氢的方式确定。所有计算均使用 SHELXTL-97 程序包完成^[18]。

1.3.2 样品的光催化性能测试 1) 第 1 次光催化实验:将一定量的 AgW-BPY (2 μmol)、环己烷(200 μmol)和无水 CH_3CN (1.5 mL)置于 10 mL 的 Pyrex 反应瓶中(反应方程式见图 1)。在常温常压 O_2 氛围条件下,以 500 W 氙灯作为光源,将反应瓶置于距离光源 10 cm 处,磁力搅拌反应 12 h,并利用循环水系统降低反应体系

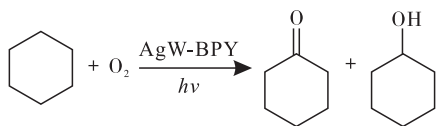


图1 光催化实验反应方程式

Fig. 1 Reaction equation of photocatalytic experiment

的热量. 反应结束后, 将反应液进行离心分离后, 在 GC-MS 仪上分析液态有机相, 并计算产率.

2) 循环光催化实验: 用 1.5 mL 的无水 CH_3CN 清洗第 1 次光催化实验离心分离出的固相 AgW-BPY, 再次进行上述光催化反应, 第 2 次的光催化转化率也经 GC-MS 仪进行分析与计算. 第 3 次循环实验步骤同上.

3) 对照实验: 对照实验操作与第 1 次光催化实验操作步骤基本类似, 只需去除其中一个反应条件(如不加催化剂 AgW-BPY, 不通 O_2 或者不光照).

1.3.3 其他测试方法 利用红外光谱仪对样品的结构进行分析: KBr 压片, 测试范围 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$.

利用 X-射线衍射仪对样品的物相进行分析: Cu 靶, 2θ 为 $5^\circ \sim 50^\circ$.

通过普通光学显微镜对样品的晶体形貌进行观察: 变倍比 1 : 6.5, 放大倍数 7 ~ 45.

采用 EDS 方法对样品进行元素分析: 标准偏差 $\leq 0.1\%$ 绝对误差.

使用 GC-MS 仪测定样品的组成: DB-1701 石英毛细管柱 ($60 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$), 载气为高纯氮, 进样量 $1 \mu\text{L}$, 电离方式为电子轰击 (IE).

采用紫外/可见/近红外光谱仪测试样品的漫反射光谱: 以 BaSO_4 为标准参比, 测试范围 $190 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$.

2 结果与讨论

2.1 样品结构表征

图 2 为化合物 AgW-BPY 的晶体形貌图. 从

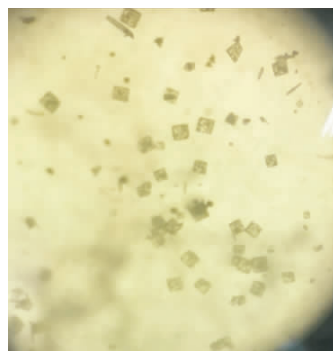


图2 化合物 AgW-BPY 的晶体形貌图

Fig. 2 Photograph of the crystalline sample for AgW-BPY

图 2 可以看出, AgW-BPY 为浅黄色透明块状晶体, EA 和 ICP 分析结果如下: $\text{C}_{40} \text{H}_{34} \text{N}_8 \text{O}_{32} \text{Ag}_2 \text{W}_{10}$, 其理论值 (%) 为 C 15.05, H 1.07, N 3.51, Ag 6.76, W 57.58; 实验值 (%) 为 C 15.12, H 1.10, N 3.43, Ag 6.81, W 57.49.

由化合物 AgW-BPY 的单晶结构分析结果 (CCDC 号 1912107) 可知, 化合物 AgW-BPY 属于正交晶系、Pbca 空间群. 图 3 为化合物 AgW-BPY 的 3D 结构图. 由图 3 可以看出, 化合物 AgW-BPY 的分子结构单元 (图 3a)) 包含 2 个 BPY 配体、1 个 Ag (I) 阳离子和 1/2 个 $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$ 多酸阴离子. 在该分子结构单元中, Ag(I) 阳离子采取四配位四面体的几何构型, 其中 3 个 N 原子来自 3 个 BPY 配体, 1 个 O 原子来自 $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$ 多酸阴离子 (图 3b)). 这些 Ag(I) 阳离子、BPY 配体和 $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$ 多酸阴离子通过配位共价键连接形成二维框架结构 (图 3c) 和图 3d)), 二维框架结构再通过互相穿插, 最终形成含有十聚钨酸盐的三维 MOF 材料 (图 3e). 值得注意的是, 该 AgW-BPY 是首例将光敏性 $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$ 多酸阴离子通过配位共价键与 MOF 框架结合的化合物, $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$ 多酸阴离子与 MOF 框架之间的共价键作用, 使得 $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$ 多酸阴离子不易从 MOF 框架中溶脱, 成功实现了 $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$ 多酸阴离子的非均

相固载.

图4为AgW-BPY样品的XRD图.将图4与EA和ICP测试结果相结合,可进一步证实化合物AgW-BPY纯相的形成.

图5为化合物AgW-BPY和 $[(n-C_4H_9)_4N]_4[W_{10}O_{32}]$ 的IR图.由图5可以看出,化合物AgW-

BPY分别在 965 cm^{-1} , 899 cm^{-1} 和 795 cm^{-1} 处出现了 $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ 多酸阴离子的3个特征振动吸收带,它们分别归属于 $\nu(W-O_t)$, $\nu(W-O_b)$ 和 $\nu(W-O_c)$ 键的伸缩振动^[19], 3000 cm^{-1} 附近的吸收带归属为不饱和 $\nu(C-H)$ 的伸缩振动^[20],而 $\delta(C-H)$ 的弯曲振动吸收带则出现在

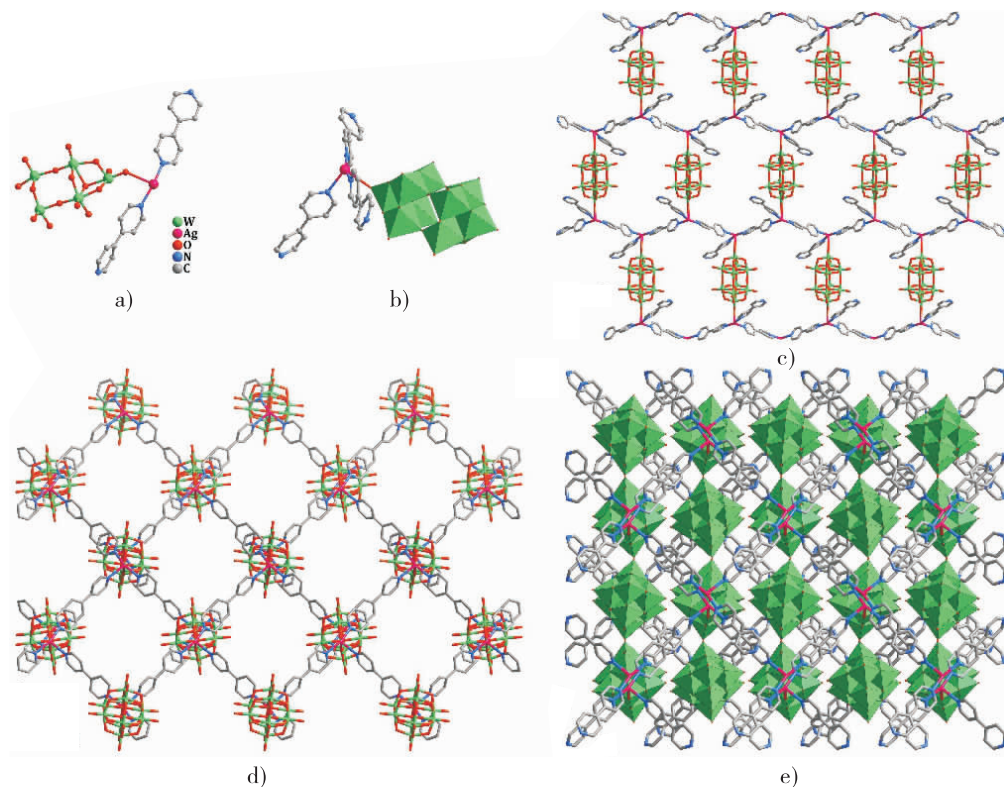


图3 化合物AgW-BPY的3D结构图

Fig. 3 The 3D framework structure of AgW-BPY

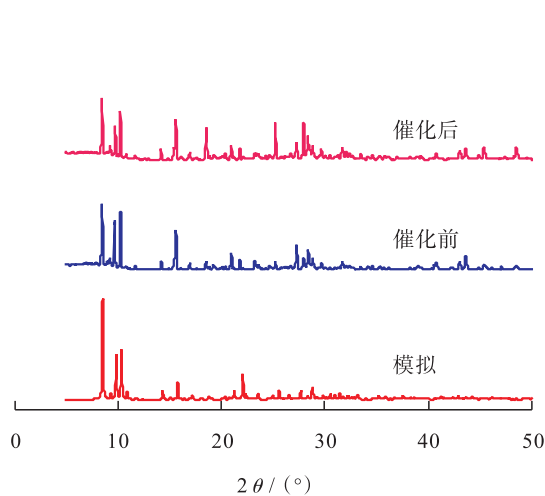


图4 AgW-BPY样品的XRD图

Fig. 4 The XRD pattern of AgW-BPY

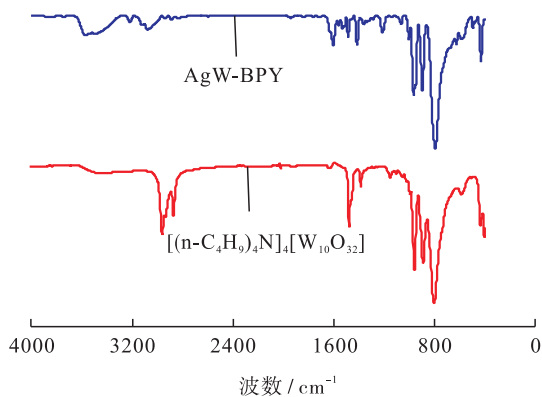


图5 化合物AgW-BPY和 $[(n-C_4H_9)_4N]_4[W_{10}O_{32}]$ 的IR图

Fig. 5 IR spectra of AgW-BPY and $[(n-C_4H_9)_4N]_4[W_{10}O_{32}]$

1660 ~ 1170 cm^{-1} 处,与化合物 AgW-BPY 的晶体结构分析结果一致。

2.2 样品光学性质分析

图 6 为化合物 AgW-BPY, $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4$ $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$ 和 BPY 配体的紫外-可见漫反射光谱图。由图 6 可以看出,与多酸原料 $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4$ $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$ 对比,化合物 AgW-BPY 在 400 nm 附近出现强烈的吸收带,且部分红移到可见光区,该吸收带对应于化合物 AgW-BPY 中的 $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$ 多酸阴离子中 $\text{O} \rightarrow \text{W}$ 的电荷转移跃迁。此外,化合物 AgW-BPY 在 500 nm 附近的吸收带对应于 BPY 配体上 $\text{N} \rightarrow \text{Cu}$ 的电荷转移跃迁^[21]。为了获得化合物 AgW-BPY 的禁带宽度,通过 Kubelka-Munk 方程 $[F = (1 - R)^2 / 2R]$ 将测试所得透射比 (R) 进行转化,然后用 F 对能量作图,并对所得曲线线性部分作一条切线,切线与横坐标轴相交点的数值即为禁带宽度,如图 7 所示。由图 7 可以看出,化合物 AgW-BPY 的禁带宽度值为 2.30 eV,接近半导体的带隙范围。从禁带宽度数值可以初步判断该化合物在近紫外-可见光区(该区域与太阳光的发射光谱部分重叠)对光有较好的响应,这为开展以太阳光为光源、AgW-BPY 参与的光催化反应提供了可能性^[22]。

2.3 样品的光催化性能分析

化合物 AgW-BPY 光催化氧化环己烷的循环实验和对照实验结果见表 1。由表 1 可知,将反应体系置于无光处或者在该体系中不加光催化剂 AgW-BPY 或 O_2 时,反应不会发生。这说明光源、 O_2 和光催化剂 AgW-BPY 对环己烷的氧化反应都是必需条件。特别地,固体 AgW-BPY 容易从反应体系中过滤出来,并被用于多次循环催化氧化反应,经 3 次循环实验后,光催化氧化环己烷的转化率基本保持不变(从第 1 次实验的 76.1% 变至第 3 次的 74.5%),且 AgW-BPY 的 X-射线衍射峰与催化反应之前的 X-射线衍射峰和基于单晶测试的理论模拟值基本吻合

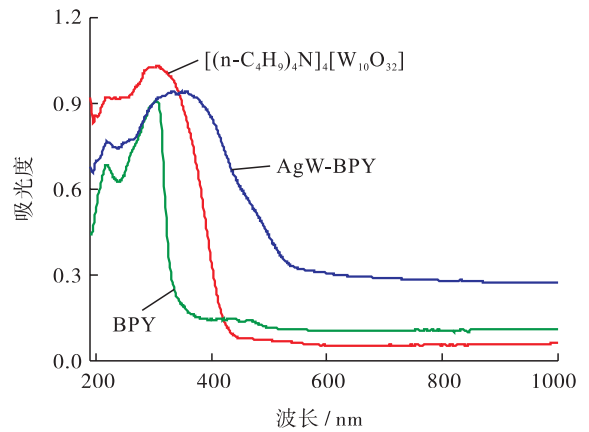


图 6 化合物 AgW-BPY, $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4$ $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$ 和 BPY 的紫外-可见漫反射光谱图

Fig. 6 UV-Vis diffuse reflectance spectra of AgW-BPY, $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4$ $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$ and BPY

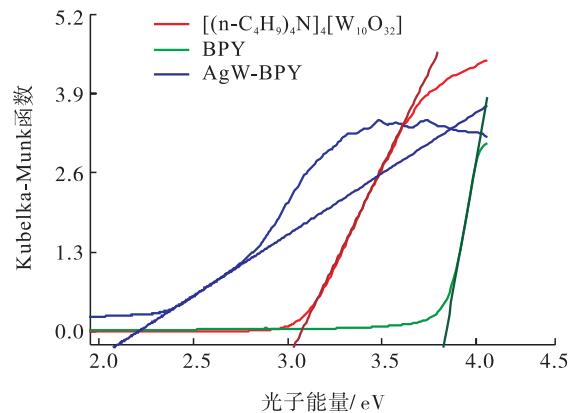


图 7 化合物 AgW-BPY, $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4$ $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$ 和 BPY 的禁带宽度图

Fig. 7 Band gap width chart of AgW-BPY, $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4$ $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$ and BPY

表 1 化合物 AgW-BPY 光催化氧化环己烷的循环实验和对照实验结果

Table 1 Cycle experiments and control experiments results of photocatalytic oxidation of cyclohexane by compound AgW-BPY

实验	催化剂和反应条件	转化率 / %	n (环己酮) : n (环己醇)
循环实验	AgW-BPY (第 1 次)	76.1	1.04
	AgW-BPY (第 2 次)	75.3	1.06
	AgW-BPY (第 3 次)	74.5	1.07
对照实验	无 AgW-BPY	无产物	无产物
	无 O_2	无产物	无产物
	无光照	无产物	无产物

(见图4). 这说明,经3次循环催化之后,化合物 AgW-BPY 的框架结构基本保持不变. 因此,化合物 AgW-BPY 可以作为一种性能优良的多相光催化剂. 此外,化合物 AgW-BPY 的多相催化效率能够与多酸原料 $[(n-C_4H_9)_4N]_4[W_{10}O_{32}]$ 相媲美^[23]; 循环实验结果也证明,本文提出的光敏性 $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ 多酸阴离子的 MOFs 固载方法优于以往其他固载剂对 $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ 多酸阴离子的多相固载方法^[24].

3 结论

本文通过水热法合成了首例光敏性 $H_2[Ag_2(W_{10}O_{32})(BPY)_4]$ 复合材料(命名为 AgW-BPY),研究了其结构、光学性质及非均相光催化氧化环己烷的性能,结果表明:1)将光敏性 $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ 多酸阴离子与 MOF 中的金属阳离子通过强配位共价键结合在一起,是一种固载十聚钨酸盐的新思路,这不仅能够防止 $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ 多酸阴离子的溶脱,还可以保持 $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ /MOF 复合材料的结构稳定性;2) AgW-BPY 的禁带宽度值为 2.30 eV,该化合物具有作为光催化剂的潜能;3)在室温可见光照射下,AgW-BPY 对分子氧氧化环己烷生成环己酮和环己醇具有良好的光催化活性,转化效率为 76.1%,经3次循环实验后,转化率仍达 74.5%. 从经济适用性角度考虑,该成果大大降低了催化剂的合成成本,光催化体系 AgW-BPY 在未来高效地催化分子氧氧化有机物方面具有广阔的工业化应用前景.

参考文献:

[1] RAVELLI D, DONDI D, FAGNONI M, et al. Photocatalysis: A multi-faceted concept for green chemistry[J]. Chem Soc Rev, 2009, 38(7): 1999.

[2] OKADA M, FUKUYAMA T, YAMADA K, et al.

Sunlight photocatalyzed regioselective β -alkylation and acylation of cyclopentanones[J]. Chem Sci, 2014, 5(7): 2893.

- [3] MOLINARI A, BRATOVICIC A, MAGNACCA G, et al. Matrix effects on the photocatalytic oxidation of alcohols by $[n-Bu_4N]_4W_{10}O_{32}$ incorporated into sol-gel silica[J]. Dalton Trans, 2010, 39(33): 7826.
- [4] MOLINARI A, MALDOTTI A, BRATOVICIC A, et al. Photocatalytic properties of sodium decatungstate supported on sol-gel silica in the oxidation of glycerol[J]. Catalysis Today, 2013, 206: 46.
- [5] TANIELIAN C. Decatungstate photocatalysis[J]. Coordination Chemistry Reviews, 1998, 178/180: 1165.
- [6] BIGI F, CORRADINI A, QUARANTELLI C, et al. Silica-bound decatungstates as heterogeneous catalysts for H_2O_2 activation in selective sulfide oxidation[J]. Journal of Catalysis, 2007, 250(2): 222.
- [7] MALDOTTI A, MOLINARI A, BIGI F. Selective photooxidation of diols with silica bound $W_{10}O_{32}^{4-}$ [J]. Journal of Catalysis, 2008, 253(2): 312.
- [8] SUN C Y, LIU S X, LIANG D D, et al. Highly stable crystalline catalysts based on a microporous metal-organic framework and polyoxometalates[J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(5): 1883.
- [9] LIU J W, CHEN L F, CUI H, et al. Applications of metal-organic frameworks in heterogeneous supramolecular catalysis[J]. Chemical Society Reviews, 2014, 43(16): 6011.
- [10] CHEN C X, WEI Z W, JIANG J J, et al. Dynamic spacer installation for multirole metal-organic frameworks: A new direction toward multifunctional MOFs achieving ultrahigh methane storage

- working capacity [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(17): 6034.
- [11] SHI D Y, HE C, QI B, et al. Merging of the photocatalysis and copper catalysis in metal-organic frameworks for oxidative C—C bond formation [J]. *Chem Sci*, 2015, 6(2): 1035.
- [12] SHI D Y, ZHENG R, LIU, C S, et al. Dual-functionalized mixed Keggin- and Lindqvist-type Cu_{24} -based POM@MOF for visible-light-driven H_2 and O_2 evolution [J]. *Inorg Chem*, 2019, 58(11): 7229.
- [13] SHI D Y, HE C, SUN W L, et al. A photosensitizing decatungstate-based MOF as heterogeneous photocatalyst for the selective C—H alkylation of aliphatic nitriles [J]. *Chem Commun*, 2016, 52(25): 4714.
- [14] MOLINARI A, AMADELLI R, CARASSITI V, et al. Photocatalyzed oxidation of cyclohexene and cyclooctene with $(\text{n-Bu}_4\text{N})_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$ and $(\text{n-Bu}_4\text{N})_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}/\text{Fe}^{\text{III}}$ [meso-tetrakis(2,6-dichlorophenyl)porphyrin] in homogeneous and heterogeneous systems [J]. *Eur J Inorg Chem*, 2000, 2000(1): 91.
- [15] TZIRAKIS M, LYKAKIS I, ORFANOPOULOS M. Decatungstate as an efficient photocatalyst in organic chemistry [J]. *Chem Soc Rev*, 2009, 38(9): 2609.
- [16] WU W F, FU Z H, TANG S B, et al. $(\text{n-Bu}_4\text{N})_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$ -catalyzed selective oxygenation of cyclohexane by molecular oxygen under visible light irradiation [J]. *Appl Catal B Environ*, 2015, 164: 113.
- [17] FOURNIER M, KLEMPERER W, SILAVWE N. *Inorganic syntheses* [M]. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1990.
- [18] SHELDRICK G M. SHELX-97, program for crystal structure solution [D]. Göttingen: University of Göttingen, 1997.
- [19] SHI D Y, ZHAO J W, CHEN L J, et al. Four types of 1D or 2D organic-inorganic hybrids assembled by arsenotungstates and $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{Ln}^{\text{III/IV}}$ heterometals [J]. *CrystEngComm*, 2012, 14(9): 3108.
- [20] ZHAO J W, SHI D Y, CHEN L J, et al. Two 1-D multi-nickel substituted arsenotungstate aggregates [J]. *CrystEngComm*, 2011, 13(10): 3462.
- [21] SHI D Y, ZHENG R, SUN M J, et al. Semiconductive copper(I)-organic frameworks for efficient light-driven hydrogen generation without additional photosensitizers and cocatalysts [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56(46): 14637.
- [22] SHI D Y, ZENG L, MING Z, et al. A breathing MOF: Direct crystallographic observation of the site-selective $\text{C}(\text{sp}^3)\text{—H}$ functionalization [J]. *RSC Adv*, 2016, 6(57): 51936.
- [23] RAVELLI D, PROTTI S, FAGNONI M. Decatungstate anion for photocatalyzed “window ledge” reactions [J]. *Acc Chem Res*, 2016, 49(10): 2232.
- [24] MALDOTTI A, MOLINARI A, VARANI G, et al. Immobilization of $(\text{n-Bu}_4\text{N})_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$ on mesoporous MCM-41 and amorphous silicas for photocatalytic oxidation of cycloalkanes with molecular oxygen [J]. *J Catal*, 2002, 209(1): 210.