

Keggin 结构的 $\text{SiW}_{12}\text{SiO}_2$ 3DOM 材料的制备^{*}

尹 强, 邬泉周, 廖菊芳, 李玉光
(中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘 要: 以微乳法合成聚苯乙烯乳液, 离心法组装成规则排列的聚苯乙烯胶晶模板, 按摩尔比为 $\text{SiW}_{12}\text{:TEOS:EiOH:H}_2\text{O}=1\text{:}30\text{:}266\text{:}800$ 的比例配成前驱物溶胶, 填充到模板剂的微球间隙中, 制成了前驱物样品。然后在一定的升温速率和温度下焙烧除去 PS 模板, 得到白色的 $\text{SiW}_{12}\text{SiO}_2$ 固体。通过 IR、XRD 等测试方法表明, 所得到的样品是具有 keggin 结构的 SiW_{12} 杂多酸, SEM 下观察到样品具有规则排列的三维大孔结构。

关键词: 3DOM Keggin 结构; 杂多酸; 聚苯乙烯胶晶

中图分类号: O643 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2004) 06-0178-03

Keggin 结构的杂多酸由于其结构的惟一性和电子的独特性, 具有强酸性、强氧化性和高光化学活性, 在催化、分离、吸附等领域的应用很广。而杂多酸的固载化将有利于催化剂的重复使用, 且能大大降低对设备的腐蚀性和能源消耗, 是绿色化学化工过程的发展方向之一。将杂多酸固载于三维有序大孔材料 (3DOM) 上, 不仅使材料具备杂多酸的特性, 而且还具备 3DOM 材料的大孔径, 孔径分布窄, 孔道排列整齐有序等特点, 有可能在催化、分离、吸附应用中产生独特的形状选择特性, 成为高效的新型催化分离材料。

本文以 Keggin 结构的 SiW_{12} 杂多酸与 TEOS 配成前驱物, 采用制备金属氧化物 3DOM 材料的方法, 成功地制备了 Keggin 结构的 $\text{SiW}_{12}\text{SiO}_2$ 3DOM 材料。此方法操作简单易行。

1 实验部分

1.1 Keggin 杂多酸 SiW_{12} 和聚苯乙烯胶晶的合成
 SiW_{12} 的合成采用酸化法按文献[1]合成, 合成的样品由 IR 表征其 Keggin 结构, 与文献[1]结果基本一致。聚苯乙烯微球采用微乳法参考文献[2]合成, 制备的聚苯乙烯微球母液在转速为 900~1 000 r/min 下离心 12~24 h, 离心后去掉上层清液即可得胶晶, 在室温下干燥待用。

1.2 $\text{SiW}_{12}\text{SiO}_2$ 3DOM 材料的制备及表征 首先, 取 SiW_{12} 0.001 mol 在室温下溶于 12 mL 去离子水, 在剧烈搅拌下滴加 4 mol/L 的 HNO_3 溶液, 调节 pH ≥ 4.0 , 然后在剧烈搅拌下加入 EtOH 和 TEOS 的混合溶液, 调节 pH 值至 2.0 左右。在加热搅拌下水

解 1 h, 得到透明的前驱物溶胶^[3]。其中的物质的摩尔比为: $\text{SiW}_{12}\text{:TEOS:EiOH:H}_2\text{O}=1\text{:}30\text{:}266\text{:}800$ 。

在抽滤下将上述溶胶滴加到聚苯乙烯胶晶上, 使其充分渗透进微球的间隙内, 然后在 60~70 °C 下干燥 1~2 h, 重复数次, 得干燥样品。将所得样品置于管式炉内焙烧, 整个过程空气流速控制在 1 L/min, 最后得白色的 $\text{SiW}_{12}\text{SiO}_2$ 固体。

孔结构形态用 SEM 表征, 杂多酸 SiW_{12} 的 Keggin 结构采用 IR 和 XRD 测定。

2 结果与讨论

2.1 杂多酸 SiW_{12} 的热稳定性 制备的杂多酸 SiW_{12} 的热稳定性是我们用焙烧法制备 $\text{SiW}_{12}\text{SiO}_2$ 3DOM 材料的关键所在。图 1 是 SiW_{12} 的 DTG 曲线图谱, 可以看出, 在 300 °C 以前的几个失重峰是样品中的水分以及 SiW_{12} 中的结晶水的脱除, 300~550 °C 样品失重很少, 非常稳定, 说明在这段温度间样品的热稳定性很好, 杂多酸的 Keggin 结构应该没有破坏 (参看后面的 IR 图谱)。

DTG 结果表明, 在 450 °C 用焙烧法去除 PS 模板, 制备 $\text{SiW}_{12}\text{SiO}_2$ 3DOM 材料是可行的。

2.2 三维规则排列大孔 $\text{SiW}_{12}\text{SiO}_2$ 及其 Keggin 结构的表征 由于聚苯乙烯是憎水性物质, 选择合适的溶剂, 对形成大孔结构是非常重要的。本工作使用乙醇做溶剂, 以便前驱物溶胶能较好地渗透入聚苯乙烯微球间隙中。图 2 是所得到的大孔 $\text{SiW}_{12}\text{SiO}_2$ SEM 图像。从图可见, 其孔结构规则排列, 孔的大小约为 200 nm, 孔壁厚度约 70~80 nm, 形成了三

* 收稿日期: 2004-04-23

基金项目: 广东省科技厅“十五”重点专项资助项目 (A3010302)

作者简介: 尹强 (1979 年生), 男, 硕士研究生; 通讯联系人: 李玉光, 博士生导师; E-mail: ceslyg@zsu.edu.cn

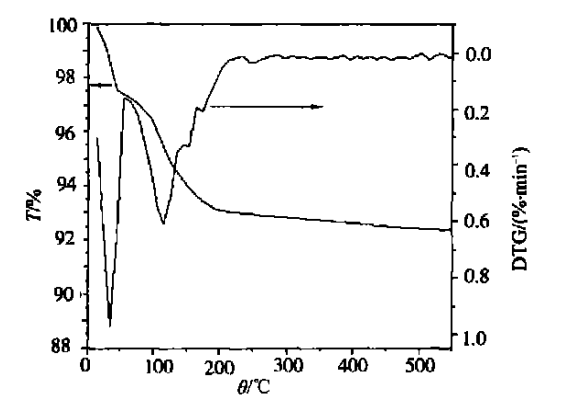


图 1 SiW_{12} 的 DTG 曲线图
Fig 1 DTG curves of SiW_{12}

维规则排列蜂窝状的结构。此外，在焙烧的过程中升温速率对形成这种材料也非常关键。如果升温速率太快，聚苯乙烯模板氧化分解太快，生成的大量气体会破坏 3 D 结构。本工作经实验表明，最佳处理条件是，以 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温到 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，恒温 2 h 后再以 $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温到 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，恒温焙烧 6 h，可达到较好的 3D 结构。

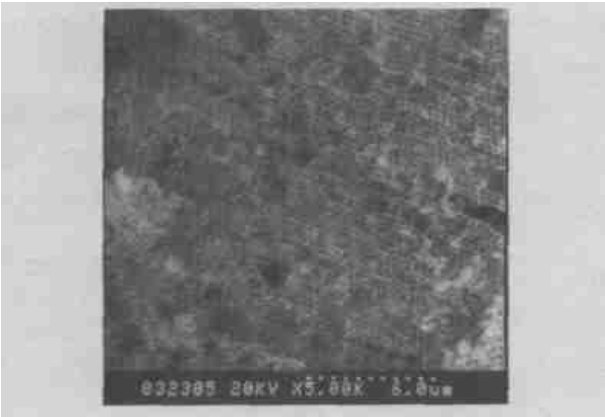


图 2 $\text{SiW}_{12}/\text{SiO}_2$ 3DOM 的 SEM 图
Fig 2 SEM image of $\text{SiW}_{12}/\text{SiO}_2$ 3DOM

为了表征这种材料中的杂多酸 SiW_{12} 的 Keggin 结构，采用了 FT-IR，XRD 等表征手段。图 3，4 分别是杂多酸 SiW_{12} 和 $\text{SiW}_{12}/\text{SiO}_2$ 的 IR，XRD 图。从 IR 图中可以看到，杂多酸 SiW_{12} 和 $\text{SiW}_{12}/\text{SiO}_2$ 3DOM，在 $700\sim 1\text{ }100\text{ cm}^{-1}$ 均具有 Keggin 结构的 4 个特征峰，在 $980, 925, 800\text{ cm}^{-1}$ 处的振动峰，均与 Keggin 结构的 SiW_{12} 中的 $\text{W}=\text{O}_{\text{ter}}$ 、 $\text{Si}-\text{O}_a$ 、 $\text{W}-\text{O}-\text{W}$ 的特征峰保持一致^[4]。但是， $\text{SiW}_{12}/\text{SiO}_2$ 3DOM 在 $1\text{ }080\text{ cm}^{-1}$ 处的振动峰发生偏离，原因是 SiO_2 骨架的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 振动峰 ($1\text{ }100\text{ cm}^{-1}$ 处) 与 SiW_{12} 的 SiO_4 四面体 $\text{Si}-\text{O}$ 振动峰 ($1\text{ }020\text{ cm}^{-1}$ 处) 重叠所致。

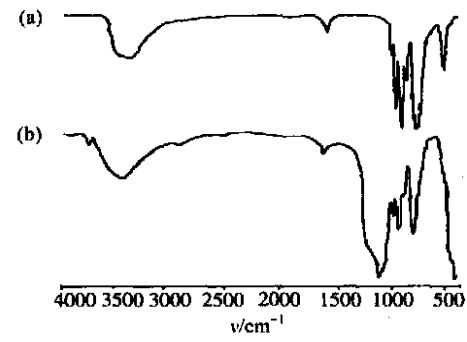


图 3 SiW_{12} (a) 和 $\text{SiW}_{12}/\text{SiO}_2$ (b) 的 IR 图
Fig 3 IR spectra of SiW_{12} (a) and $\text{SiW}_{12}/\text{SiO}_2$ (b)

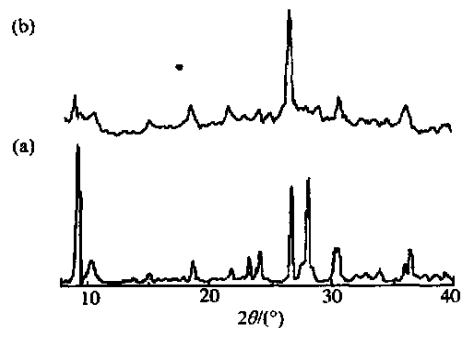


图 4 SiW_{12} (a) 和 $\text{SiW}_{12}/\text{SiO}_2$ (b) 的 XRD 图
Fig 4 XRD spectra of SiW_{12} (a) and $\text{SiW}_{12}/\text{SiO}_2$ (b)

此外，由杂多酸 SiW_{12} 和 $\text{SiW}_{12}/\text{SiO}_2$ 的 XRD 图谱可以看出，二者的变化较大，这是因为用 X-射线粉末衍射方法来表征杂多酸时，衍射图谱表征的是杂多酸的二级结构或三级结构，其反荷离子及结晶水数目不同，其衍射峰也将不同^[5]。由于通过 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 焙烧后， $\text{SiW}_{12}/\text{SiO}_2$ 3DOM 中的 SiW_{12} 去除了结晶水及反荷离子，从而使衍射峰与杂多酸 SiW_{12} 变化较大，但是从图中，仍然可以看到二者 Keggin 一级结构的几个特征衍射峰非常相近，说明 $\text{SiW}_{12}/\text{SiO}_2$ 3DOM 仍然保持了杂多酸的 Keggin 结构。

结果表明，最后得到的三维大孔 $\text{SiW}_{12}/\text{SiO}_2$ ，其孔壁是由具有 Keggin 结构的 SiW_{12} 和 SiO_2 (无定型态) 两者的混合物组成。

3 小 结

本研究以杂多酸 SiW_{12} 和 TEOS 为原料，采用溶胶-凝胶法在原位水解、焙烧，成功制备了 $\text{SiW}_{12}/\text{SiO}_2$ 。SEM 观察表明，所得样品的大孔呈良好的三维规则排列，孔尺寸为 200 nm ，孔壁厚度约 $70\sim 80\text{ nm}$ 。IR 和 XRD 测定表明，孔壁具有杂多酸 Keggin 结构特征。可以预料，此法可以扩展到其他杂多酸三维规则大孔材料的制备。

参考文献:

[1] ANDRÉ TÉZÉ et GILBERT HERVÉ. Fomation et isomerisation des undeca et dodeca tungstosilicates et germanates isomeres[J] . J Inorg Nucl Chem, 1977, 39: 999—1002.

[2] HOLLAND B T, BLANFORD C F, DO T, et al. Syntesis of highly ordered, three dimensional, macroporous structures of amorphous or crystalline inorganic oxides, phosphates, and hybrid composites[J] . Chem Mater, 1999, 11: 795—805.

[3] GUO Y H, YANG Y, HU C G, et al. Preparation, characterization and photochemical properties of ordered macroporous hybrid silica materials based on monvacant Keggin-type polyoxometalates[J] . J Mater Chem, 2002, 12: 3046—3052.

[4] ROCCHICCIOLINI D C, THOUVENOT R, FRANCK R. Vibrational investigations of polyoxometalates 2. evidence of anion-anion interaction in molybdenum (VI) and tungsten (VI) compounds related to the Keggin structure[J] . Inorg Chem, 1983, 22: 207—216.

[5] 王恩波, 胡长文, 许林. 多酸化学导论[M] . 北京: 化学工业出版社, 1998.

Synthesis of Highly Ordered, Three Dimensional Macroporous Structure of Keggin Type $\text{SiW}_{12}/\text{SiO}_2$

YIN Qiang, WU Qian zhou, LIAO Ju fang, LI Yu guang

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Non crosslinked, monodisperse polystyrene spheres were synthesized using an emulsifier free emulsion polymerization technique. Ordered colloidal PS crystal was prepared by centrifugal effect. Three dimensional macroporous material of Keggin type $\text{SiW}_{12}/\text{SiO}_2$ was obtained by filling a precursor solution compounded of Keggin type polyoxometalates (POMs) $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, tetraethoxysilane (TEOS), ethanol and water in molar ratio of $\text{SiW}_{12}:\text{TEOS}:\text{EtOH}:\text{H}_2\text{O}=1:30:266:800$, into the interstices of the speres of the PS crystal, and subsequent calcination under a slow heating rate and suitable temperature. SEM images demonstrate that the obtained product is a highly ordere, three dimensional and macroporous structure. Infrared spectra and X ray diffraction determination shows that the porous walls compose of SiW_{12} with the Keggin structure and non crystal SiO_2 .

Key words: 3DOM; Keggin structure; polyoxometalates; PS crystal