

SiW₁₁ / 介孔 TiO₂ 杂化材料的制备与表征

刘红霞

(盐城工学院 化学与生物工程学院, 江苏 盐城 224051)

摘要:将缺位 Keggin 结构多金属氧酸盐 SiW₁₁ 共价键联于介孔二氧化钛分子筛表面上, 制备了 SiW₁₁ / 介孔 TiO₂ 杂化材料。用红外、低温 N₂ 吸附、TEM 等对样品进行了表征。结果表明, 键联于介孔 TiO₂ 表面的多金属氧酸盐 SiW₁₁ 保留完整的 Keggin 结构。较介孔二氧化钛相比, 杂化样品的比表面积和孔容均有所减少。

关键词:多金属氧酸盐; Keggin 结构; 介孔 TiO₂; 化学固定

中图分类号: O611 **文献标识码:** A **文章编号:** 1671-5322(2008)04-0061-03

锐钛矿结构的二氧化钛和多金属氧酸盐是光催化领域中广泛使用的两种绿色光催化剂, 两者具有相似的电子属性^[1-3], 均为宽禁带材料, 在近紫外光的辐射下均表现出较强的光催化活性。然而, 这两种光催化材料都存在不完善的地方, 如多金属氧酸盐极易溶于极性溶剂中, 给催化剂的分离回收带来了困难。另外, 多金属氧酸盐的比表面积很低, 严重地限制了其催化活性的提高。而纳米 TiO₂ 光催化剂在反应过程中与反应溶液呈乳状分散, 催化剂流失较严重。因此, 制备出负载型 TiO₂ 或多金属氧酸盐将有利于实际应用。常规方法负载得到的样品中, 多金属氧酸盐与载体之间缺乏较强的相互作用, 不易固定, 在使用过程中易脱落流失。将多金属氧酸盐通过共价键键联在 TiO₂ 载体上, 不仅可以解决多金属氧酸盐牢固固载的问题, 而且可以将两种光催化剂复合起来, 得到有较高实用价值复合型光催化剂。本文将缺位的多金属氧酸盐 SiW₁₁ 通过共价键键联到介孔 TiO₂ 分子筛的表面, 实现了多金属氧酸盐在高表面积的 TiO₂ 载体上的化学固定。

1 实验

1.1 试剂与仪器

Na₂WO₄ · 2H₂O、Na₂SiO₃ · 9H₂O、四甲基氯化铵 Me₄NCl、嵌段共聚物聚乙醚-聚丙醚-聚乙

醚(EO₂₀PO₇₀EO₂₀, P123)、无水乙醇、盐酸等均为分析纯; 四氯化钛, 化学纯; 钛酸异丙酯, 工业品。

氮气吸附-脱附实验采用美国 Micromeritics ASAP 2020 型吸附-脱附仪, 红外(IR)光谱测量用 Nexus670 型 FTIR 光谱仪(美国 Nicolet)进行, 以 KBr 压片, 扫描范围为 4 000-400 cm⁻¹。仪器分辨率为 4 cm⁻¹。TEM 是在 JEOL JEM-2100 型高分辨透射电子显微镜进行, 加速电压为 200 kV。

1.2 样品的合成

1.2.1 K₈SiW₁₁O₃₉ · 12H₂O (SiW₁₁) 的合成:

参照文献[4]由 Na₂WO₄ · 2H₂O、Na₂SiO₃ · 9H₂O 直接合成。

1.2.2 Ti(IV)取代的钨磷酸盐的合成:

按文献[5]方法进行, 具体步骤为: 由 1.60 g (0.5 mmol) SiW₁₁ 溶解在 50 mL 蒸馏水中, 在搅拌下逐滴加入 0.21 g (0.75 mmol) Ti(OPrⁱ)₄。当乳状液分散后再加 1.0 mol/L HCl 调溶液的酸度至 pH = 2, 然后搅拌 20 h。离心, 取清液, 加 0.55 g (5 mmol) Me₄NCl, 形成白色铵盐沉淀, 过滤, 沉淀用蒸馏水、无水乙醇洗数次, 空气中晾干, 所得产物记为 SiW₁₁Ti。

1.2.3 介孔 TiO₂ 合成:

按文献[6]方法进行, 具体步骤为: 将 1 g 模板剂 P123 溶于 20 g 乙醇中, 然后分别加入 0.35 mL TiCl₄ 和 2.0 mL Ti(OPrⁱ)₄, 搅拌 2 h, 将溶液转

收稿日期: 2008-07-21

作者简介: 刘红霞(1982-), 女, 江苏盐城市人, 助教, 硕士, 主要研究方向为多金属氧酸盐及介孔 TiO₂ 催化剂的制备及应用。

万方数据

入培养皿中,在烘箱中 40 ℃ 进行溶剂挥发、老化至形成干燥的浅黄色软膜(4 d),再 130 ℃ 老化 10 h,得到褐色颗粒,再将颗粒于乙醇回流 48 h 脱除模板剂。

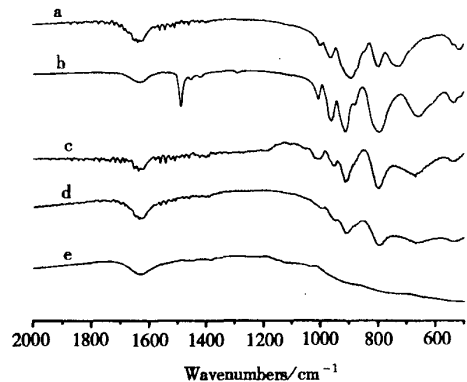
1.2.4 SiW₁₁/TiO₂ 介孔杂化材料的制备:

取上述褐色颗粒(脱膜前的介孔 TiO₂)1.6 g 与等质量的 SiW₁₁于锥形瓶中,向其中加入 50 mL 水,用 1.0 mol/L HCl 调溶液的酸度至 pH = 2,室温下搅拌 20 h,得到奶状液,离心、过滤、洗涤、晾干后得黄色粉末,再将粉末于乙醇中回流 48 h 脱除模板剂得到杂化样品 SiW₁₁/TiO₂。

2 结果与讨论

一缺位的 SiW₁₁与钛酸酯反应生成钛取代的多金属氧酸盐 SiW₁₁Ti 已见报道^[5],该反应的实质是钛酸酯在酸性条件下水解生成 Ti(OH)₄,进而 Ti-OH 插入到多金属氧酸盐的缺位。介孔 TiO₂ 是溶胶-凝胶法合成得到的,该反应过程中 TiCl₄ 水解产生大量的 HCl,体系的酸性较强,130℃ 老化后得到褐色颗粒物表面具有丰富的 Ti-OH,易于和缺位的 SiW₁₁反应。因此在介孔 TiO₂ 脱膜前,与缺位的 SiW₁₁按照 SiW₁₁Ti 的合成步骤反应,得到了介孔杂化材料。

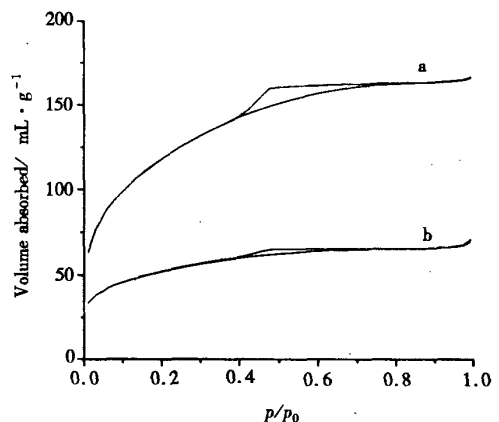
IR 谱是表征多金属氧酸盐结构的有力手段,Keggin 结构的多金属氧酸盐在 1 200 ~ 400 cm⁻¹ 区有其特征的 IR 谱带。图 1 示出了几个样品的 IR 谱图。图 1a、1b 分别示出了 SiW₁₁、SiW₁₁Ti 的红外图谱。对于 SiW₁₁而言,由于结构缺陷,阴离子对称性下降,导致 W-O_c-W(790 cm⁻¹处)不对称伸缩带均发生分裂(见图 1a)。Ti 引入后 790 cm⁻¹附近的 W-O_c-W 带不再分裂,890 cm⁻¹附近的 Si-O_a带向高波数位移,并变窄(见图 1b)。这些说明 Ti 物种成功地插入了缺位化合物的空位并与原空位的吻合程度较好,恢复了饱和 Keggin 结构。SiW₁₁/TiO₂ 和介孔 TiO₂ 的 IR 谱示于图 1d、1e。两者比较可知,杂化样品在 1 200 ~ 400 cm⁻¹ 区显示明显的 Keggin 结构的特征带,说明多金属氧酸盐进入了杂化样品。图 1d 与图 1e 的差谱(图 1c)则可以更清楚地看到杂化样品中的多金属氧酸盐的特征。从图 1c 可以看出杂化样品中的 Keggin 单元不是 SiW₁₁,而是具有与 SiW₁₁Ti 相似的 IR。



(a) SiW₁₁; (b) SiW₁₁Ti; (c) subtraction spectrum of (d) and (e); (d) SiW₁₁/TiO₂; (e) mesoporous TiO₂

图 1 样品的 FT-IR 谱

Fig. 1 FT-IR spectra of the samples



(a) mesoporous TiO₂; (b) SiW₁₁/TiO₂

图 2 样品的 N₂ 吸附-脱附等温线

Fig. 2 N₂ adsorption-desorption isotherm plots for the samples

介孔 TiO₂ 和杂化样品的 N₂ 吸附-脱附等温线示于图 2。可见,样品具有 IUPAC 定义的 IV 型吸附曲线,在相对压力 P/P_0 为 0.45 ~ 0.75 之间出现毛细管凝聚现象,等温线发生突跃,表明样品具有介孔结构^[7]。与纯介孔 TiO₂ 相比,杂化样品的吸附量、表面积和孔容(见表 1)均变小,这应该

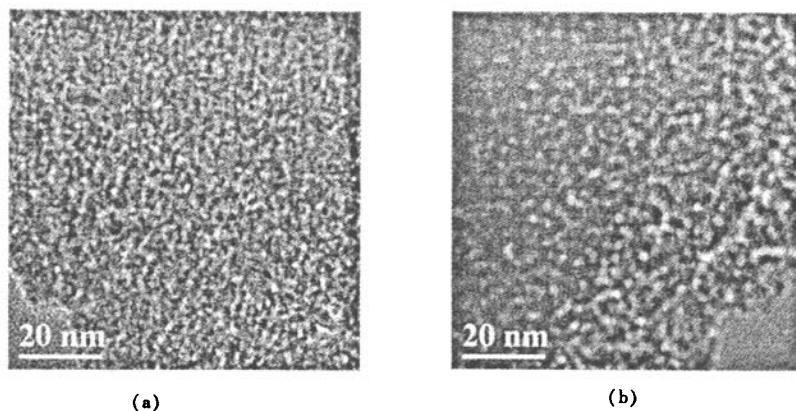
表 1 样品的孔结构数据

Table 1 Pore structure data of samples

样品	$S_{\text{BET}}/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_t/\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
介孔 TiO ₂	429	0.28
SiW ₁₁ /TiO ₂	186	0.12

是SiW₁₁引入后样品比重发生变化导致的结果。介孔TiO₂和杂化样品的TEM影像示于图3,可

见,样品具有蠕虫状孔,介孔材料中引入SiW₁₁后,孔的形貌没有发生变化。



(a) mesoporous TiO₂; (b) SiW₁₁/TiO₂

图3 样品的TEM影像

Fig. 3 TEM images of the samples

3 结论

成功地将缺位Keggin结构多金属氧酸盐SiW₁₁共价键联于介孔二氧化钛分子筛的表面,制

备得到了SiW₁₁/介孔TiO₂分子筛杂化材料,键联于表面的多金属氧酸盐保留完整的Keggin结构,较纯介孔TiO₂相比,杂化样品的比表面积和孔容均有所减少。

参考文献:

- [1] Yamase T, Takabayashi N, Kaji M, Solution Photochemistry of Tetrakis(tetrabutylammonium) decatungstate (VI) and catalytic hydrogen evolution from alcohols[J]. J Chem Soc Dalton Trans, 1984:793-799.
- [2] Hill C L, Bouchard D A. Catalytic photochemical dehydrogenation of organic substrates by polyoxometalates[J]. J Am Chem Soc, 1985, 107:5148-5157.
- [3] Okuhara T, Nishimura T, Misono M. Novel microporous solid "superacids" C₅₄H₃-x, PW 12O₄₀ (2 ≤ x ≤ 3), 11th International Congress on Catalysis-40th Anniversary[J]. Studies in Surface and Catalysis, 1996, 101:581-588.
- [4] Tézé A, Hervé C. Formation et isomérisation des undeca et dodeca tungstosilicates et germanates isomères[J]. J Inorg Nucl Chem, 1997, 39 (14):999-1002.
- [5] 刘红霞, 杨春. TiIV取代的Keggin型多金属氧酸盐的合成及其在水溶液中的行为[J]. 南京师大学报:自然科学版, 2007, 30(2):63-68.
- [6] Tian B Z, Yang H F, Liu X Y, et al. Fast preparation of highly ordered nonsiliceous mesoporous materials via mixed inorganic precursors[J]. ChemCommun, 2002, 17:1824.
- [7] Feng P Y, Bu X H, Pine D J. Control of pore sizes in mesoporous silica templated by liquid crystals in block copolymer-cosurfactant-water systems[J]. Langmuir, 2000, 16(12):5304-5310.

(下转第76页)

生疼痛,轻则钝痛、胀痛,重者阵发性绞痛。其疼痛部位多在脐周及上腹部。发生这类腹痛时可在腹部热敷,以缓解痉挛。预防这类腹痛的方法主要是运动前别吃得过饱,也别吃易产气的食物(如豆类、薯类及冷饮)。

(2)对仅仅在运动时加快速度后才出现腹疼的运动员,首先要加强全面的身体素质的训练和专项运动的技术、战术训练。

(3)遵守训练原则,包括运动量的增加要循

序渐进,激烈运动前既不要吃得过饱,不能在饿肚子的情况下参加比赛和训练,比赛前要做好充分的准备活动。

(4)训练和比赛时要调整好动作与呼吸的节奏,当训练或比赛时动作与呼吸节奏配合不好时,很容易发生运动性腹疼。运动中出现腹疼后,可适当减慢速度,调整呼吸与动作的节奏,必要是可以适当用手按压腹部,若无法坚持则应停止运动。

参考文献:

- [1] Brouns F. Abdominal complaints and gastro - intestinal function during long - lasting exercise[J]. Int J Sports Med, 1987 (8):175 - 177.
- [2] 浦钧宗. 运动性胃肠道症候群[J]. 中国运动医学杂志, 1989, 8(3):186 - 189.
- [3] 浦钧宗. 运动性疾病[M]. 北京:人民体育出版社, 1992.

Mechanism of Stomachache Caused by Exercise and Its Diagnosis and Prevention

LI Ya-bei

(PE Department of Huaihai Institute of Technology, Jiangsu Lianyungang 222005, China)

Abstract: By means of questionnaire and net survey, the paper has analysed the usual causes and mechanism of the incidence of stomachache caused by exercise, its position, and the symptoms and characteristics of heart and liver enlargement. The pathological diagnosis and identification of the ache has also been analysed. Furthermore, the methods of prevention and treatment have been advanced in the paper.

Keywords: stomachache caused by exercise; pathology; diagnosis; prevention

(责任编辑:沈建新;校对:范大和)

(上接第 63 页)

Preparation and Characterization of Hybrid Tungstosilicate - Mesoporous Titanium Dioxide

LIU Hong-xia

(College of Chemistry and Biology Engineering, Yancheng Institute of Technology, Jiangsu Yancheng 224051, China)

Abstract: The hybrid tungstosilicate - mesoporous titanium dioxide was synthesized by combination monovacant Keggin - type SiW_{11} on the surface of mesoporous TiO_2 . The as - obtained $\text{SiW}_{11}/\text{TiO}_2$ composites were characterized by FT - IR, TEM and N_2 adsorption - desorption. The results indicate that the combined SiW_{11} possesses the integrated Keggin structure. Compared with the original substances, the surface area and pore volume of the hybrid samples were reduced.

Keywords: polyoxometalate; Keggin anion; mesoporous titanium dioxide; chemical fixation

(责任编辑:范大和;校对:张英健)