

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

氧化钨介孔材料的制备与表征

余勇 刘士军* 李洁 陈启元

(中南大学化学化工院, 长沙 410083)

摘要: 以介孔二氧化硅(KIT-6)为硬模板, 硅钨酸为钨源, 用硬模板法制备 $\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ 复合材料, 再利用 HF 除去二氧化硅, 得到了介孔三氧化钨材料. 用 X 射线衍射(XRD)、能量分散 X 射线(EDX)、高分辨透射电镜(HRTEM)、 N_2 吸附-脱附等表征手段, 对制备复合材料的物料比、煅烧温度以及不同分散剂等条件进行了考察. 结果表明, 硅钨酸与硅介孔的物料比($m(\text{WO}_3)/m(\text{SiO}_2)$)在 3:1 到 4:1 之间, 在 600–750 °C 下煅烧, 能制备结构较好的介孔氧化钨. 乙醇和蒸馏水为分散剂时, 用乙醇为分散剂所得的介孔 WO_3 材料具有更高的比表面积和孔体积.

关键词: 介孔材料; 氧化钨; 二氧化硅; 硬模板法

中图分类号: O643

Preparation and Characterization of Mesoporous Tungsten Oxides

YU Yong LIU Shi-Jun* LI Jie CHEN Qi-Yuan

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, P. R. China)

Abstract: Mesoporous tungsten oxides were prepared by a hard templating method using mesoporous silica dioxide (KIT-6) as the hard template, silicotungstic acid ($\text{H}_4\text{O}_{10}\text{SiW}_{12}\cdot n\text{H}_2\text{O}$) as the source of tungsten and by removing silica dioxide with HF. The mesoporous tungsten oxides were characterized by X-ray diffraction (XRD), energy dispersive X-ray (EDX), high resolution transmission electron microscopy (HRTEM), and nitrogen adsorption-desorption isotherms. The influences of the mixing ratio of the silicotungstic acid and mesoporous silica, the calcination temperature of the mixture, and different dispersants on the preparation of the mesoporous tungsten oxides was investigated. Results showed that mesoporous tungsten oxides could be obtained at calcination temperatures of 600–750 °C and that mixing mass ratios of silicotungstic acid and mesoporous silica ($m(\text{WO}_3)/m(\text{SiO}_2)$) should be 3:1–4:1. Larger surface area and pore volume were obtained for the mesoporous tungsten oxide when using ethanol instead of distilled water as dispersant.

Key Words: Mesoporous material; Tungsten oxide; Silicon dioxide; Hard templating method

1992年Kresge等^[1]首次报道了一种名为 MCM-41 的具有规整孔道结构的二氧化硅介孔材料, 为分子筛材料的研究开拓了一个新的领域. 由于有序介孔材料具有较大的比表面积、均一可调的孔径(2–50 nm)、规则可控的外貌、较高的热稳定性和耐水解性等性能, 使其在分离、吸附、催化、生物材料、信息材

料、碳纳米管制备等领域的应用越来越受到人们的重视^[2–4].

二氧化硅介孔材料的制备及性能已有较多的研究^[5–7], 具有不同结构特征的介孔二氧化硅已很容易制备, 但其性能难以满足不同领域的应用要求, 因此非硅基类介孔材料的研究越来越多. 由于氧化钨

Received: February 26, 2009; Revised: May 14, 2009; Published on Web: July 16, 2009.

*Corresponding author. Email: liushijun@hotmail.com; Tel: +86-731-8877364.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (50434010) and Program for New Century Excellent Talents in Universities of the Ministry of Education of China.

国家自然科学基金重点项目(50434010)及教育部新世纪优秀人才资助计划资助

本身在催化、电致变色、电极材料、储能及微波材料等领域的应用特性,使介孔氧化钨材料有望在这些领域发挥更有效的作用.关于氧化钨介孔材料的制备,国内外已有一些相关报道.其制备方法可分为两类,一类是以长链有机物为模板,六氯化钨为钨源,在乙醇中凝胶化后通过煅烧或者溶剂萃取除去有机模板剂来制备氧化钨介孔材料^[8-14],但高温煅烧时氧化钨介孔极易坍塌,而利用萃取除去有机模板时,需多次萃取且难以除尽,同时氧化钨难以充分结晶,因此这类方法最终难以得到结构较好的氧化钨介孔材料;另一类是硬模板法^[14-17],即用介孔二氧化硅为模板,使氧化钨在其介孔中高温结晶后用HF除去模板,此类方法在除去模板时条件较温和,而且模板除去彻底.采用硬模板法的文献报道中^[14-16],大多以磷钨酸为钨源,从而引进了杂质磷,且重点在于介孔氧化钨的应用性能研究,未探索其制备条件.本文以硅钨酸为钨源,介孔二氧化硅(KIT-6)为模板,用硬模板法制备氧化钨介孔材料并对制备条件进行摸索.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

三嵌段共聚物 $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ (简称 P123, EO 表示氧化乙烯, PO 表示氧化丙烯), Aldrich 公司产品, $M_w=5800$; 正硅酸乙酯(TEOS), 汕头西陇化工厂, 分析纯; 盐酸, 株洲石英化玻有限责任公司, 分析纯; 正丁醇, 河南焦作市化工三厂, 分析纯; 无水乙醇, 天津市大茂化学试剂厂, 分析纯; 硅钨酸 ($\text{H}_4\text{O}_{40}\text{SiW}_{12}\cdot n\text{H}_2\text{O}$), 国药集团化学试剂有限公司, 分析纯; 蒸馏水, 实验室自制.

采用日本 Rigaku 公司 D/max2500 型 18 kW 转

靶 X 射线衍射仪(Cu 靶, K_α 线, 管电压 40 kV, 管电流 200 mA)检测样品晶相结构; 用荷兰 Philips 公司 TecnaiG220ST 型透射电镜观察样品微观结构; 用美国 Micromeritics 公司 Asap2020 型化学吸附分析仪测定样品的比表面积及孔结构参数, 300 °C 预处理, 在 77 K 下进行 N_2 吸附; 用德国 Kruss 公司 FM40 型视频光学接触角测量仪在常温下测量接触角.

1.2 制备过程

介孔二氧化硅(KIT-6)按文献[18]方法制备, 即在 40 °C 下, 将 2.5 g 嵌段共聚物 P123 溶解在 80 mL $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸中, 加入 3.5 mL 正丁醇搅拌 1 h 后加入 4 mL TEOS, 在相同温度下继续搅拌 24 h, 将所得的混合溶液移到聚四氟乙烯为内衬的反应釜中, 在 100 °C 下水热反应 4 d, 冷却后, 经过滤洗涤, 在室温下干燥得到白色粉末, 最后将所得的白色粉末在程序控温炉内以 $1 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率加热到 550 °C, 在 550 °C 下恒温煅烧 4 h 除去有机模板剂.

氧化钨介孔材料的制备: 将 1 g 介孔二氧化硅(KIT-6)在 35 g 分散剂(乙醇或蒸馏水)中进行分散, 加入一定量的 $1 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的硅钨酸溶液, 室温下搅拌 24 h 后, 在 100 °C 下蒸干溶剂, 得到 $\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ 复合材料. 将该复合材料在不同温度(550–950 °C)下煅烧 4 h 得到浅绿色粉末, 再加入到 60 mL $1.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HF 溶液中, 在室温下搅拌 24 h, 除去 SiO_2 , 离心分离产物, 并洗涤干燥, 得到淡黄色粉末产物.

2 结果与讨论

2.1 氧化钨介孔材料的 EDX 及广角 XRD 表征

图 1 是分别以乙醇和蒸馏水为分散剂, 硅钨酸与硅介孔的物料比 $m(\text{WO}_3)/m(\text{SiO}_2)$ 在 3:1, 复合材料

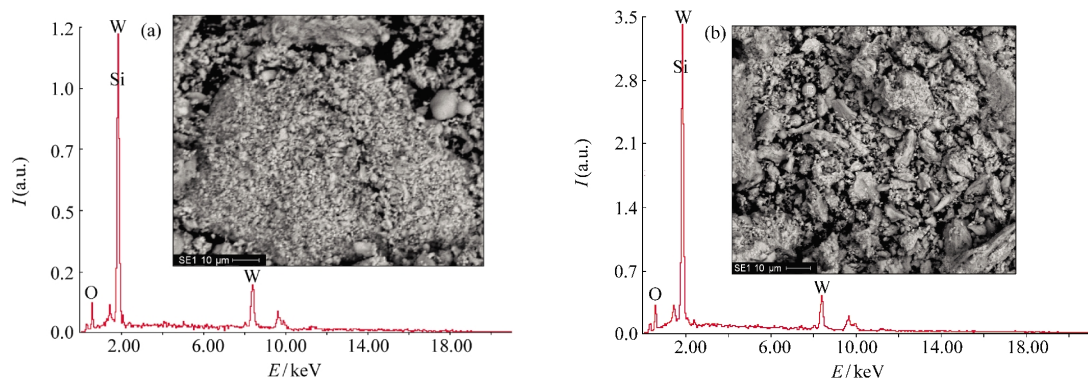


图 1 样品的 SEM 图及其整个区域的表面 EDX 分析图

Fig.1 SEM images of the samples and EDX patterns of all region (in the insert picture)

(a) ethanol as dispersant, (b) distilled water as dispersant; $m(\text{WO}_3)/m(\text{SiO}_2)=3:1$; calcination temperature: 600 °C

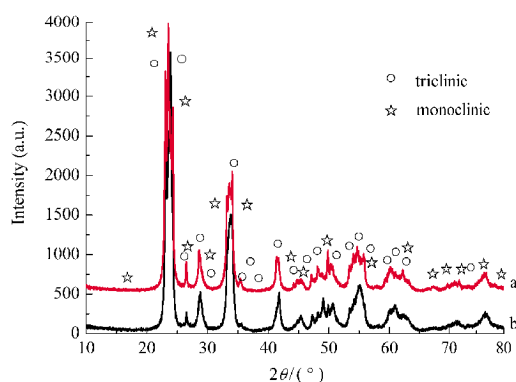


图2 氧化钨介孔材料的广角XRD图

Fig.2 Wide-angle XRD patterns of mesoporous WO_3

a) ethanol as dispersant, b) distilled water as dispersant

在 600 °C 煅烧后制备的氧化钨介孔材料的 SEM 图及所有区域的表面 EDX 分析图. 可以看出在测量区域内含有 W、O 和 Si 元素, 其中 Si 的质量分数分别为 0.91% 和 0.83%, 表明复合材料经 HF 处理后二氧化硅基本除去, 最终产物主要为氧化钨. 图 2 是最终产物的 XRD 广角衍射图, 表明最终产物是单斜晶型与三斜晶型的氧化钨.

2.2 不同煅烧温度对氧化钨介孔结构的影响

复合材料经煅烧, 在氧化硅孔道内的硅钨酸转化为氧化钨, 煅烧温度对氧化钨的结晶和其介孔结构的形成有影响. 本文探索了在 550–950 °C 间, 不同煅烧温度对氧化钨介孔结构的影响. 图 3 是以乙醇为分散剂, 硅钨酸与硅介孔的物料比 $m(\text{WO}_3)/m(\text{SiO}_2)$ 为 3:1, 在不同温度下煅烧后经 HF 处理的氧化钨小角 XRD 图. 从图中可以看出, 当煅烧温度在 550 °C 时, 在小角 XRD 图内基本无衍射峰, 说明结构有序度很差, 同时在 N_2 吸附-脱附表征中比表面

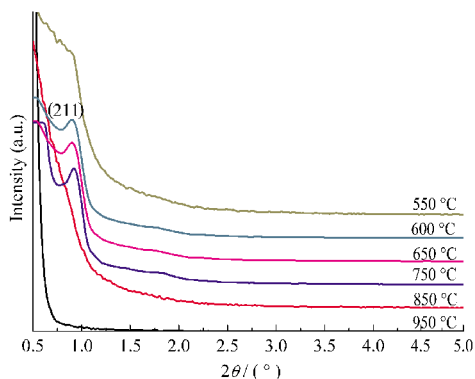
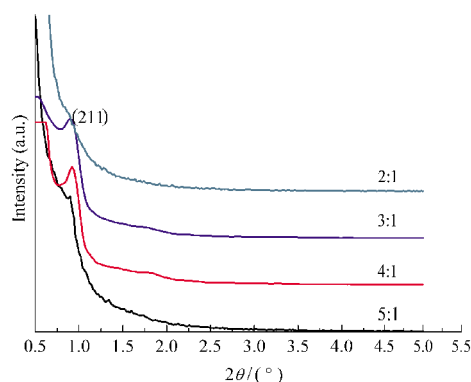


图3 不同煅烧温度的氧化钨小角XRD图

Fig.3 Small-angle XRD patterns of mesoporous WO_3 calcined at different temperatures $m(\text{WO}_3)/m(\text{SiO}_2)=3:1$; ethanol as dispersant图4 不同物料比 $m(\text{WO}_3)/m(\text{SiO}_2)$ 的氧化钨小角XRD图Fig.4 Small-angle XRD patterns of mesoporous WO_3 with different impregnation ratios $m(\text{WO}_3)/m(\text{SiO}_2)$

calcination temperature: 600 °C; treatment with HF; ethanol as dispersant

积为 $42.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 与经 600 °C 煅烧后的比表面积 $68.0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (见表 1) 比较有明显的下降, 当煅烧温度在 600–750 °C 时, 在 $2\theta=1^\circ$ 附近有一个明显的衍射峰(211) (图 3), 说明在煅烧时 SiO_2 硬模板内的氧化钨结晶较好, HF 处理后的氧化钨的介孔结构有序度较好. 但在小角衍射中, 没有观察到(211)峰的二级衍射峰, 说明介孔结构没有很好的长程有序性^[19–21]. 在煅烧温度达到 850 和 950 °C 后, 在小角 XRD 图内也没有衍射峰, 说明结构有序度很差, 有可能温度过高造成部分氧化钨的挥发, 从而影响了其结构有序度.

2.3 不同物料比 $m(\text{WO}_3)/m(\text{SiO}_2)$ 对氧化钨介孔结构的影响

图 4 是以乙醇为分散剂在不同的硅钨酸与硅介孔的物料比时, 600 °C 煅烧和经 HF 处理后得到的氧化钨介孔材料的小角 XRD 图. 可以看出当硅钨酸与硅介孔的物料比 $m(\text{WO}_3)/m(\text{SiO}_2)$ 为 2:1 时, 在小角 XRD 图内衍射峰不明显, 说明结构有序度差, 同时在 N_2 吸附-脱附表征中比表面积为 $40.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 与在 600 °C 煅烧的比表面积 $68.0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (见表 1) 相比有明显的下降. 当物料比为 3:1 和 4:1 时, 在 $2\theta=$

表 1 以乙醇和蒸馏水为分散剂制备氧化钨介孔材料的结构参数

Table 1 Structural parameters of mesoporous WO_3 dissolved in ethanol and distilled water

Dispersant	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	D_s/nm	D_b/nm	D_a/nm
ethanol	68.0	0.15	2.9	11.0	8.7
distilled water	33.5	0.08	2.9	10.8	9.9

D_s : small pore diameter; D_b : big pore diameter; D_a : average pore diameter; calcination temperature: 600 °C

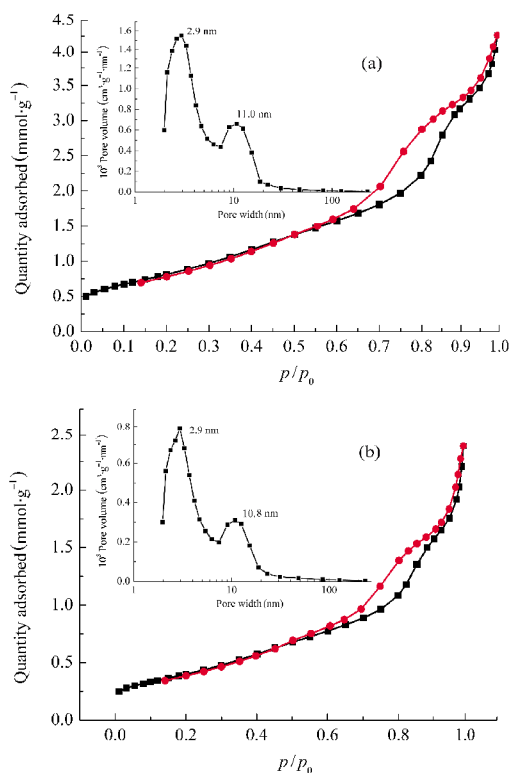


图5 WO_3 介孔材料 N_2 吸附-脱附等温线及孔径分布曲线
Fig.5 N_2 adsorption-desorption isotherms and pore size distribution patterns of mesoporous WO_3
(a) ethanol as dispersant, (b) distilled water as dispersant

1° 附近有一个明显的衍射峰(211), 说明在此质量比范围内能制备结构较好的氧化钨介孔材料. 当硅钨酸与硅介孔的物料比为 5:1 时, 在小角 XRD 图内衍射峰不明显, 说明其结构有序性很差, 可能是由于钨的含量过高, 在氧化硅孔道外结晶.

2.4 不同分散剂对氧化钨介孔结构的影响

图 5 是分别以乙醇和蒸馏水为分散剂, 硅钨酸与硅介孔的物料比在 3:1 时, 经 600°C 煅烧和 HF 处理后的氧化钨 N_2 吸附-脱附等温线图. 在图中可以看到 N_2 吸附-脱附等温线在相对压力(p/p_0)为 0.1–0.2 之间有一个较弱的突越, 在相对压力为 0.6–0.8 左右吸附曲线有一个明显的突越, 且吸附分支和脱附分支之间有明显的滞后环, 这是由 N_2 在孔道中产生的毛细凝聚现象引起的, 这也表明所制备的材料具有介孔孔道. 图 5 的结果还表明所制备的材料具有双孔径的介孔孔道. 形成双孔径的原因可能是由于硅钨酸在填充 SiO_2 孔道时填充不满, 或者是在氧化钨的形成过程中分子间的聚合造成了孔道的部分空缺, 因此在除去 SiO_2 的时候使孔道变大, 而形成双孔径^[22]. 表 1 是以乙醇和蒸馏水为分散剂, 硅钨酸与

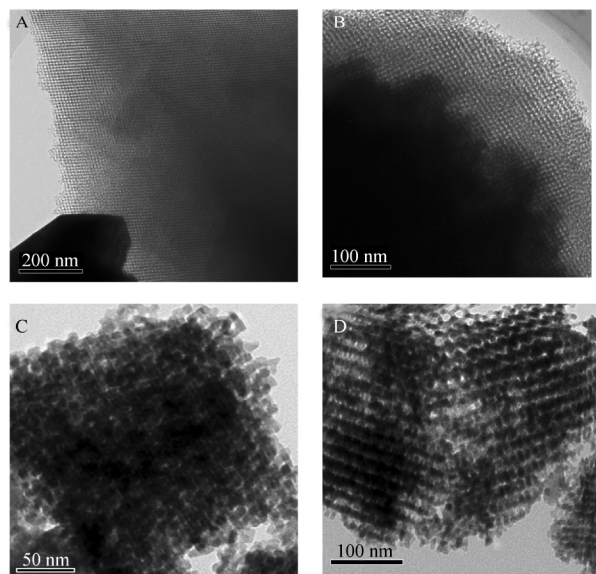


图 6 样品的 HRTEM 图

Fig.6 HRTEM images of samples

(A) mesoporous SiO_2 , (B) mesoporous SiO_2 - WO_3 before treatment with HF (ethanol as dispersant), (C and D) mesoporous WO_3 after treatment with HF, (C) distilled water as dispersant, (D) ethanol as dispersant

硅介孔的物料比为 3:1 时, 在 600°C 煅烧制备氧化钨介孔材料的结构参数, 可以看出以乙醇为分散剂制备的氧化钨介孔材料的比表面积与孔体积都较以蒸馏水为分散剂的高.

经视频光学接触角测量仪测量, 室温下乙醇在介孔二氧化硅表面的接触角为 11° , 水在介孔二氧化硅表面的接触角为 26° , 说明乙醇比蒸馏水对介孔二氧化硅具有更好的润湿特性, 更有利于硅钨酸进入二氧化硅孔道并形成介孔材料.

2.5 各种样品的 HRTEM

图 6A 是 KIT-6 的 HRTEM, 图 6B 是以乙醇为分散剂在 600°C 煅烧的未经 HF 处理的 WO_3 - SiO_2 复合材料 HRTEM 图, 可以看到氧化钨很好地填充在 SiO_2 内, 很好地解释了介孔 WO_3 的复制机理. 图 6C 和图 6D 是经 HF 处理去除 SiO_2 后的介孔氧化钨 HRTEM 图, 在图中看到制备的氧化钨介孔材料复制了二氧化硅介孔结构, 形成了氧化钨介孔结构, 但长程有序性稍差, 与前面氧化钨介孔材料的小角 XRD 结果相吻合.

3 结论

以介孔二氧化硅为硬模板, 与硅钨酸复合, 再经 HF 处理除去二氧化硅, 制备得到了具有较大比表面积和双孔径的介孔氧化钨. 最佳制备条件是: 硅钨

酸与介孔二氧化硅复合的物料比($m(\text{WO}_3)/m(\text{SiO}_2)$)在 3:1 到 4:1 之间,并在 600–750 °C 下煅烧. 当以乙醇为分散剂进行复合时,所得的介孔 WO_3 的比表面积和孔体积都比以蒸馏水为分散剂时大,这主要是由于乙醇比蒸馏水对介孔二氧化硅具有更好的润湿性能.

References

- 1 Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J. *Nature*, **1992**, **359**: 710
- 2 Chen, B. C.; Chao, M. C.; Lin, H. P.; Mou, C. Y. *Microporous Mesoporous Mat.*, **2005**, **81**: 241
- 3 Zhao, W. R.; Gu, J. L.; Zhang, L. X.; Chen, H. R.; Shi, J. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, **127**: 8916
- 4 Che, S.; Liu, Z.; Ohsuna, T.; Sakamoto, K.; Terasaki, O.; Tatsumi, T. *Nature*, **2004**, **429**: 281
- 5 Yang, J. S.; Jung, W. Y.; Lee, G. D.; Park, S. S.; Jeong, E. D.; Kim, H. G.; Hong, S. S. *J. Ind. Eng. Chem.*, **2008**, **14**(6): 779
- 6 Li, H. Y.; Hua, W. M.; He, Q. G.; Guo, J. F.; Le, Y. H. *Chin. J. Inorg. Chem.*, **2007**, **23**(6): 1093 [李惠云, 华伟明, 何其戈, 郭近福, 乐英红. 无机化学学报, **2007**, **23**(6): 1093]
- 7 Jin, Z. W.; Wang, X. D.; Cui, X. G. *J. Chem. Ind. Eng.*, **2006**, **57**(6): 1486 [金政伟, 汪晓东, 崔秀国. 化工学报, **2006**, **57**(6): 1486]
- 8 Jin, R. H.; Xia, X.; Dai, W. L.; Deng, J. F.; Li, H. X. *Catal. Lett.*, **1999**, **62**(2–4): 201
- 9 Dai, W. L.; Chen, H.; Cao, Y.; Li, H. X.; Xie, S. H.; Fan, K. N. *Chem. Commun.*, **2003**: 892
- 10 Chen, H.; Dai, W. L.; Deng, J. F.; Fan, K. N. *Catal. Lett.*, **2002**, **81**(1–2): 131
- 11 Teoh, L. G.; Shieh, J.; Lai, W. H.; Hung, I. M.; Hon, M. H. *J. Alloy. Compd.*, **2005**, **396**: 251
- 12 Lai, W. H.; Tech, L. G.; Su, Y. H.; Shieh, J.; Hon, M. H. *J. Alloy. Compd.*, **2007**, **438**: 247
- 13 Lai, W. H.; Shieh, J.; Tech, L. G.; Hung, I. M.; Liao, C. S.; Hon, M. H. *J. Alloy. Compd.*, **2005**, **396**: 295
- 14 Cui, X. Z.; Zhang, H.; Dong, X. P.; Chen, H. R.; Zhang, L. X.; Guo, L. M.; Shi, J. L. *J. Mater. Chem.*, **2008**, **18**: 3575
- 15 Rossinyol, E.; Arbiol, J.; Peiró, F.; Cornet, A.; Morante, J. R.; Tian, B.; Bo, T.; Zhao, D. *Sens. Actuators B*, **2005**, **109**: 57
- 16 Rossinyol, E.; Prim, A.; Pellicer, E.; Arbiol, J.; Hernández-Ramírez, F.; Peiró, F.; Cornet, A.; Morante, J. R.; Solovyov, L. A.; Tian, B.; Bo, T.; Zhao, D. *Adv. Funct. Mater.*, **2007**, **17**: 1801
- 17 Zhu, K. K.; He, H. Y.; Xie, S. H.; Zhang, X.; Zhou, W. Z.; Jin, S. L.; Yue, B. *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, **377**: 317
- 18 Kleitz, F.; Choi, S. H.; Ryoo, R. *Chem. Commun.*, **2003**: 36
- 19 Ostomel, T. A.; Stucky, G. D. *Chem. Commun.*, **2004**: 1016
- 20 Yun, H. S.; Miyazawa, K.; Zhou, H. S.; Itaru, H.; Makoto, K. *Adv. Mater.*, **2001**, **13**: 1377
- 21 Cabrera, S.; El Haskouri, J.; Beltrán-Porter, A.; Beltrán-Porter, D.; Marcos, M. D.; Amorós, P. *Solid State Sci.*, **2000**, **2**: 513
- 22 Zhou, L.; Li, H. Q.; Yu, C. Z.; Zhou, X. F.; Tang, J. W.; Meng, Y.; Xia, Y. Y.; Zhao, D. Y. *Carbon*, **2006**, **44**: 1601