

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

PW₁₁/SBA-15 介孔杂化材料的直接合成与表征

王金娥 杨春*

(南京师范大学化学与环境科学学院, 江苏省生物功能材料重点实验室, 南京 210097)

摘要: 采用三嵌段共聚物 EO₂₀PO₇₀EO₂₀ (P123)为模板剂, 正硅酸乙酯(TEOS)和缺位 Keggin 型多金属氧酸盐 Na₇PW₁₁O₃₉ (PW₁₁)为无机前驱体, 由共缩合法一步合成了 PW₁₁/SBA-15 介孔杂化材料. 通过红外(IR)光谱、紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis/DRS)、X 射线衍射(XRD)、低温 N₂ 吸附、透射电子显微镜(TEM)等手段对杂化材料和合成过程进行了表征. 结果表明: 杂化材料中不仅多金属氧酸盐的 Keggin 单元保留完整, 且共价键联于介孔孔道内部, 而且样品基本具有规整有序的六方介孔结构. TEOS 预水解时间的长短对有序结构的构筑有明显影响, 随预水解时间延长, 样品的介观有序性增加. 这是因为多金属氧酸盐对模板剂 P123 有盐析作用, 其作用大小与多金属氧酸盐前驱物的溶解度有关.

关键词: 介孔分子筛; 多金属氧酸盐; 杂化材料; Na₇PW₁₁O₃₉; SBA-15

中图分类号: O643; O611.4; O613.7

Direct Syntheses and Characterizations of PW₁₁/SBA-15 Mesoporous Hybrid Materials

WANG Jin-E YANG Chun*

(Jiangsu Key Laboratory of Biofunctional Materials, College of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, P. R. China)

Abstract: The hybrid mesoporous materials, PW₁₁/SBA-15, were synthesized using tetraethoxysilane (TEOS) and lacunary polyoxometalate Na₇PW₁₁O₃₉ (PW₁₁) by a co-condensation approach in the presence of triblock copolymer EO₂₀PO₇₀EO₂₀ (P123) as a template. The resultant materials were characterized by infrared (IR) spectroscopy, UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis/DRS), powder X-ray diffraction (XRD), N₂ adsorption-desorption, and transmission electron microscopy (TEM). Results show that the Keggin units are retained perfectly and grafted onto the pore walls of the mesoporous silica by covalent linkage, and an ordered hexagonal packing of channels with homogeneous pore diameters is obtained in the materials. The prehydrolysis time of TEOS influences the construction of the ordered mesostructure significantly. The long-range ordered mesophase increases as the prehydrolysis time increases because of the salt-out effect of PW₁₁, which is associated with solubility of the polyoxometalate precursors.

Key Words: Mesoporous molecular sieve; Polyoxometalate; Hybrid materials; Na₇PW₁₁O₃₉; SBA-15

由于具有纳米尺寸的规整孔道结构、高的比表面积和热稳定性, 介孔分子筛材料在吸附、催化和纳米材料的组装、制备方面有广泛应用. 利用介孔材料的宽敞孔道空间, 通过表面功能化的方法将一些体积较大的功能分子和基因修饰、组装到孔道内部, 制

备性能优良的吸附剂、催化剂和其它功能材料已成为近十年来该领域的研究热点^[1-9]. 多金属氧酸盐(POM)是一类功能优异的无机簇状配合物, 在催化、医药、光、电、磁以及燃料电池等领域都有应用. 自介孔分子筛问世以来, 人们便开始探索将 POM 与具有有

Received: September 4, 2009; Revised: October 26, 2009; Published on Web: December 22, 2009.

*Corresponding author. Email: yangchun@njnu.edu.cn; Tel: +86-25-83598280.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (20473037).

国家自然科学基金(20473037)资助项目

序孔结构的载体材料相结合,以获得表面积大、稳定性高、并兼具 POM 功能的新型功能材料.物理吸附于介孔载体上的负载型 POM 催化剂已有大量研究^[7-11],其明显的缺点在于 POM 不能牢固地固定在载体上,容易被极性溶剂浸取而溶脱流失.因此,近年来人们开始探索用化学方法将其固定在载体表面^[12-17].

我们根据介孔分子筛表面功能化的基本原理和途径,提出了将 POM 共价键联于介孔载体表面的新思路,并采用共缩合法和二次嫁接法分别成功合成了 $\text{SiW}_{11}/\text{SBA-15}$ 和 $\text{PW}_{11}/\text{SBA-15}$ 介孔杂化材料^[18-20].但对二次嫁接得到的 $\text{PW}_{11}/\text{SBA-15}$,在键联负载量较高的情况下,POM 在孔内分布不均,孔道出现了部分堵塞的现象^[20].用共缩合法直接合成的 $\text{SiW}_{11}/\text{SBA-15}$ 则不存在这样的问题.因此本文采用与 $\text{SiW}_{11}/\text{SBA-15}$ 合成相似的方法,以 Keggin 型一缺位钨磷酸盐 PW_{11} 和正硅酸乙酯 (TEOS) 为无机前驱体,三嵌段共聚物 $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ (P123) 为结构导向剂,合成了具有六方结构的 $\text{PW}_{11}/\text{SBA-15}$ 介孔分子筛杂化材料,并与 $\text{SiW}_{11}/\text{SBA-15}$ 的合成进行了比较和讨论.

1 实验

1.1 样品制备

$\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ (PW_{11}) 的合成根据文献^[21-22]进行. $(\text{Bu}_4\text{N})_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}[\text{O}(\text{SiOH})_2]((\text{Bu}_4\text{N})_3\text{PW}_{11}\text{Si}_2)$ 的合成根据文献^[23]进行.其中,有机硅烷用 TEOS 代替.具体步骤和产物表征见文献^[20].

纯硅介孔分子筛 SBA-15 的合成根据文献^[24-25]进行.介孔杂化材料 $\text{PW}_{11}/\text{SBA-15}$ 的合成与此相似,具体步骤如下:将 1 g 三嵌段共聚物 P123 (Aldrich, $M_w=5800$) 溶解于 30 mL $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸中,升温至 40°C .在此温度下滴加 2.03 g (9.75 mmol) TEOS,并使其预水解一定时间.然后加入 7.5 mL PW_{11} 水溶液 (0.71 g (0.25 mmol) PW_{11} 溶于 7.5 mL 水).体系中各物质的摩尔比为 $n(\text{TEOS}):n(\text{PW}_{11}):n(\text{HCl}):n(\text{H}_2\text{O})=0.00975:0.00025:0.06:1.96$.继续搅拌晶化 24 h,再于 80°C 恒温箱中静置老化 24 h.样品冷至室温后过滤,充分水洗,空气中晾干.所有介孔样品均采用抽提法脱除模板剂 P123,即以乙醇为溶剂,用 Soxhlet 抽提器抽提样品 72 h.

除特别说明外,上述合成中所用试剂均为国产市售分析纯试剂,使用时未进行进一步处理.实验用

水为实验室用蒸馏水,元素分析 (ICP-AES) 用水为 $18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 超纯水.

1.2 样品表征

IR 光谱测量用 Bruker Tensor-27 型 (德国 Bruker 公司) FT-IR 光谱仪进行,样品与 KBr 混合压片,扫描范围为 $4000-400 \text{ cm}^{-1}$,仪器分辨率 4 cm^{-1} . UV-Vis/DRS (紫外-可见漫反射光谱) 测定采用 Varian Cary 5000 型 (美国 Varian 公司) 紫外-可见-近红外分光光度计进行,扫描范围为 $200-800 \text{ nm}$,固体 BaSO_4 作参比.小角 XRD 分析在 ARL X'TRA 型 (瑞士 ARL 公司) X 射线衍射仪上进行, $\text{Cu K}\alpha$ 射线,石墨单色器,管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描范围 2θ 为 $0.5^\circ-6^\circ$. N_2 吸附-脱附数据在 Micromeritics ASAP 2020 M 型 (美国 Micromeritics 公司) 吸附仪上获得,样品 120°C 预脱气 6 h.由 BET 法计算样品的比表面积;由 BJH 模型根据吸附等温线计算孔径分布.孔容为 $p/p_0=0.98$ 时的单点总孔容. TEM 影像在 JEOL JEM-2100 型 (日本 JEOL 公司) 透射电子显微镜上测得,加速电压 200 kV.电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-AES) 在 Leeman Lab Prodigy 型 (美国 Leeman Lab 公司) 电感耦合等离子体原子发射光谱仪上测得.

2 结果与讨论

用共缩合法合成共价键联的 POM/SBA-15 杂化材料的基本思路是:采用具有缺位 Keggin 结构的 XW_{11} ($\text{X}=\text{Si}, \text{P}$) 作为 POM 前驱物,由于该结构中缺位处的表面氧原子具有很高的亲核性,能与硅酸酯中具有亲电性的 Si 原子反应,导致两个 Si 原子插入空位形成 $\text{Si}-\text{O}-\text{W}$ 键,并使结构趋于饱和.这样,当 XW_{11} 引入以 TEOS 为硅源进行的 SBA-15 的合成体系中时,TEOS 不仅可自身缩合形成介孔氧化硅,而且可以同时与 XW_{11} 反应,将其以共价键联于介孔孔道内部.这一思路我们已通过 $\text{SiW}_{11}/\text{SBA-15}$ 杂化材料的合成得以实现^[18-19], PW_{11} 与 TEOS 间的反应也已被证实 (我们用 PW_{11} 与 TEOS 反应合成了具有饱和结构的 $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}[\text{O}(\text{SiOH})_2]^{3-}$,即 $\text{PW}_{11}\text{Si}_2^{3-}$ ^[20]).因此通过这一途径合成 $\text{PW}_{11}/\text{SBA-15}$ 杂化材料是完全有可能的.另外,在 $\text{SiW}_{11}/\text{SBA-15}$ 的合成中我们发现,POM 前驱物加入之前,须给 TEOS 自身的水解缩合以及孔壁构筑留有足够的时间 (即预水解时间),否则,POM 的盐析作用会导致模板剂 P123 析出,扰乱有序结构的组装和构造,导致合成失败.因

此,在本文中我们将同样关注预水解时间对 PW₁₁/SBA-15 产物结构的影响。

图 1 示出了几个样品的 IR 谱图.与纯 SBA-15 (图 1a)相比,杂化样品 PW₁₁/SBA-15 的 IR 谱(图 1b)中除 SBA-15 本身的特征带外,在 874 cm⁻¹ 处多出了一个吸收带,约 800 cm⁻¹ 处的吸收带也移动至 825 cm⁻¹ 处.与 (Bu₄N)₃PW₁₁Si₂ 的 IR 谱(图 1d)对比可知,它们是 PW₁₁Si₂³⁻ 结构中的 W—O—W 伸缩振动带,而 PW₁₁Si₂³⁻ 结构中的其它谱带则被 SBA-15 自身的 Si—O—Si 不对称伸缩带(1080 cm⁻¹)和 O—Si—O 不对称伸缩带(约 960 cm⁻¹)掩盖.图 1b 与图 1a 的差谱(图 1c)则更清楚地显示出杂化材料中存在的 PW₁₁Si₂³⁻ 结构,969、874、825、770、520 cm⁻¹ 处的几个主要特征带都清楚地表现出来,说明在杂化样品中,不仅多金属酸盐的 Keggin 结构得以保留,而且 PW₁₁ 已与 TEOS 发生了反应, Si 原子插入 PW₁₁ 的空位,形成了类似于 PW₁₁O₃₀[O(SiO—)]₂³⁻ 的结构.这样,多金属酸盐便以共价键键联于纯硅 SBA-15 的孔壁上了.元素分析表明,杂化样品中 POM 的含量(以 PW₁₁O₃₀ 计)约为 25.8%。

图 2 为样品的 UV-Vis/DRS 谱.由图可见,纯 SBA-15(图 2a)在紫外区无吸收峰;(Bu₄N)₃PW₁₁Si₂(图 2b)在 260–290 nm 处有一宽的吸收峰;而杂化样品 PW₁₁/SBA-15(图 2c)的谱图与 (Bu₄N)₃PW₁₁Si₂ 的谱图相似,在约 265 nm 处有一强而锐的吸收峰,再一次表明在杂化材料的合成过程中, Keggin 单元进入了 SiO₂ 骨架,且 Si 原子嵌插进入了 PW₁₁ 的空位,形成了近饱和的 Keggin 结构.杂化样品的吸收峰更窄,可能是其中多金属酸盐分散度更高的缘故。

为了更好地了解样品合成过程中多金属酸盐

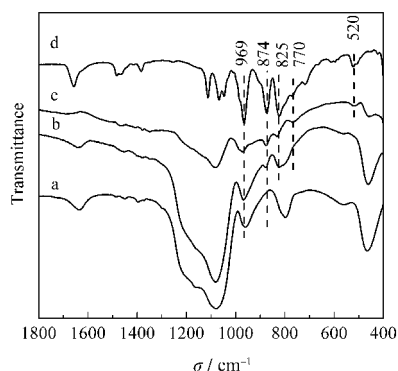


图 1 样品的 IR 谱

Fig.1 IR spectra of samples

(a) SBA-15, (b) PW₁₁/SBA-15 (prehydrolysis time=2 h),
(c) subtracting (a) from (b), (d) (Bu₄N)₃PW₁₁Si₂

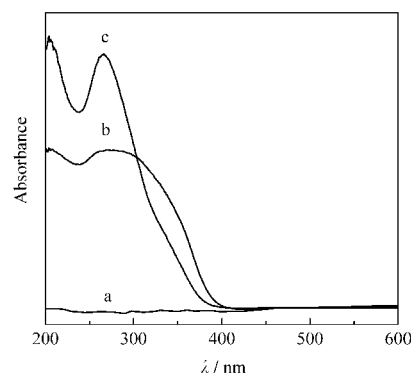


图 2 样品的 UV-Vis/DRS 谱

Fig.2 UV-Vis/DRS spectra of samples

(a) SBA-15, (b) (Bu₄N)₃PW₁₁Si₂, (c) PW₁₁/SBA-15
(prehydrolysis time=2 h)

各物种的变化情况,我们在 PW₁₁/SBA-15 样品的合成过程中,对各个步骤的固体产物进行了取样分析,图 3 为其 IR 谱.由图 3c 可见, PW₁₁ 一旦加入反应体系,一部分立即与 TEOS 作用形成了 PW₁₁Si₂³⁻ 物种(约 874 cm⁻¹),另一部分则很快转变成了饱和结构的 PW₁₂(显示 PW₁₂ 的 896 cm⁻¹ 特征带),这些物种粘附、包夹在经预水解形成的 SiO₂ 中,并被过滤收集得到;对此 SiO₂ 固体进行水洗(图 3d), PW₁₁Si₂³⁻ 物种和 PW₁₂ 的特征带均消失不见,表明此时生成的 PW₁₁Si₂³⁻ 物种并没有与 SiO₂ 发生键联,与 PW₁₂ 一样均可水洗除去.40 °C 晶化后样品的 IR 谱(图 3e)与图 3c 非常相似,但样品被充分水洗后, PW₁₁Si₂³⁻ 物种并未完全消失,有相当量的此物种被保留下来(图 3f),

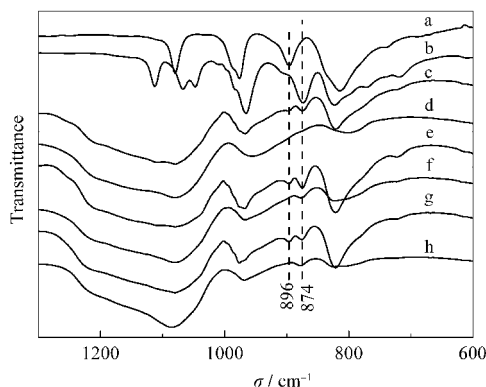


图 3 PW₁₁/SBA-15 (预水解 2 h) 样品合成过程中各步骤所取固体产物的 IR 谱

Fig.3 IR spectra of solid products taken from each step in synthesis of PW₁₁/SBA-15 with prehydrolysis time of 2 h

(a) (Bu₄N)₃PW₁₂, (b) (Bu₄N)₃PW₁₁Si₂, (c) solid taken after adding PW₁₁,
(d) washing (c) with water, (e) solid taken after crystallization at 40 °C,
(f) washing (e) with water, (g) solid taken after aging at 80 °C,
(h) washing (g) with water

表明它们已通过表面的 SiOH 与 SiO₂ 发生了键联. 80 °C 老化后(图 3g), PW₁₁Si₂²⁻物种减少(与图 3e 相比), 表明一些游离态的 PW₁₁Si₂²⁻物种已在高温下水解, 而键联的 PW₁₁Si₂²⁻物种在水洗后仍然保留在样品中(图 3h). 以上各步水洗后消失的物种也在相应的水洗液中被检测到.

由此, 我们可将样品的合成过程(见图 4)描述如下: 首先, 在预水解阶段, TEOS 水解后形成的低聚态 SiO₂ 物种围绕 P123 胶束组装、聚合, 构筑有机-无机聚集体(第 I 步). PW₁₁ 加入后, 一部分立即与游离态的 TEOS 作用形成 PW₁₁Si₂²⁻物种(第 II 步), 另一部分则在酸性介质中转化为 PW₁₂(第 III 步). 在接下来的 40 °C 晶化过程中, 部分 PW₁₁Si₂²⁻物种通过其表面的 SiOH 与 SiO₂ 表面的 SiOH 缩合, 键联到有机-无机聚集体的骨架中, 该聚集体在 80 °C 的老化过程中进一步缩合、组装, 形成高度有序的介孔结构(第 IV 步). 在高温老化过程中, 一些 PW₁₁Si₂²⁻物种(主要是溶液中的游离物种)发生水解成为 PW₁₁, 并最终转化为 PW₁₂(第 V 步). 所有未键联的游离的 POM 物种均可在水洗或乙醇抽提过程中被除去.

这一反应过程与 SiW₁₁/SBA-15 的合成^[10]相似, 但是与 SiW₁₁/SBA-15 体系相比, 在 PW₁₁/SBA-15 的合成过程中, 加入的 PW₁₁ 更易转化为 PW₁₂, 即使在用量不大、温度不高的情况下也会转化(如图 3(c, e)

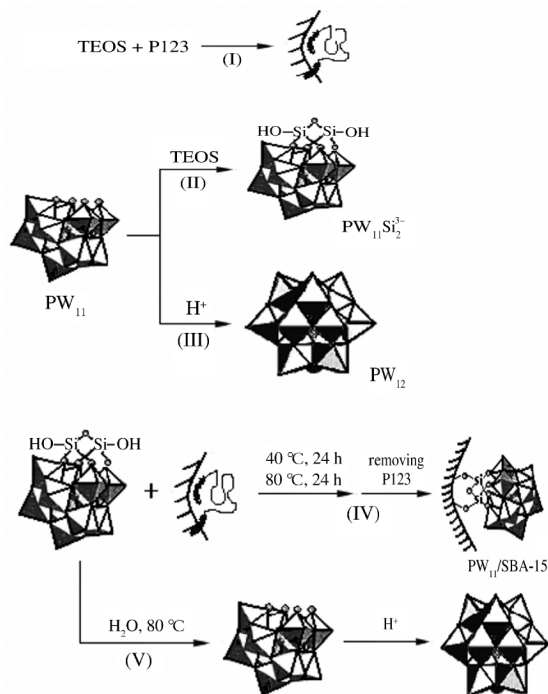


图 4 PW₁₁/SBA-15 的合成过程

Fig.4 Synthesis of PW₁₁/SBA-15

所示). 而对 SiW₁₁ 来说, 在相似的条件(比如相同的 XW₁₁ 用量、40 °C 的晶化过程中), 体系中难以检测到 SiW₁₂ 的生成. 这可能是由于本文合成中所用的 PW₁₁ 是钠盐, 在水中的溶解度很大, 并且是配成水溶液后再加入到合成体系中的, 所以体系中 PW₁₁ 的浓度较大, 相当量的 PW₁₁ 来不及与 TEOS 反应, 就在酸的作用下转化为 PW₁₂ 了. 而 SiW₁₁/SBA-15 合成中所用的 SiW₁₁ 是钾盐, 在水中的溶解度较小, 溶解较慢, 且是以固体的形式直接加入到反应体系中的, 这样体系中 SiW₁₁ 的浓度较小. 逐渐溶解的 SiW₁₁ 分子优先与 TEOS 反应, 转化为 SiW₁₂ 的量较少. 另外, 也正是由于体系中 PW₁₁ 的浓度较高, 因而对表面活性剂 P123 的盐析作用较大. 我们发现在 PW₁₁/SBA-15 材料的合成中有更多的粘稠的 P123 析出, 使得样品的洗涤更加困难.

杂化材料的介孔结构可用小角 XRD、TEM 以及 N₂ 吸附进行表征. 样品的小角 XRD 谱示于图 5. 尽管合成时所用预水解时间的不同对样品中 POM 的键联负载量没有明显影响, 但对杂化材料的介孔结构却影响很大. 由图 5 可见, 当预水解时间为 0、0.5 h 时, 没有衍射峰出现(图 5 的 a、b 谱), 即在此条件下合成的样品为无定形物, 没有有序结构. 当预水解时间 ≥ 1 h 时, 才有介孔结构形成(图 5 的 c-e 谱), 且在 0.5°-5° 范围内, 呈现(100)、(110)、(200)三个晶面的衍射峰, 表明杂化样品不仅具有 SBA-15 的六方对称的孔阵列, 而且孔阵的长程有序性也比较好. 并且随预水解时间的延长, 各衍射峰的强度逐渐增加. 这些结果都表明足够的预水解时间是形成介孔结构所必须的, 也表明预水解时间越长, 越有利于有序结构的构造和形成. 我们注意到这一点与 SiW₁₁/

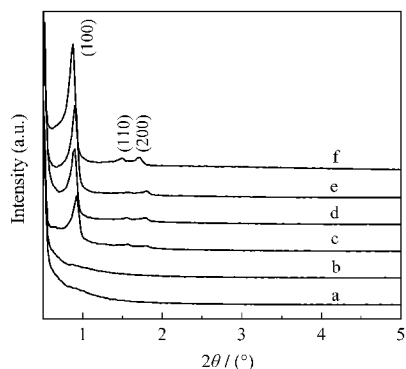


图 5 样品的 XRD 谱

Fig.5 XRD patterns of samples

hybrid samples with prehydrolysis time (h): (a) 0, (b) 0.5, (c) 1, (d) 2, and (e) 8; (f) pure SBA-15

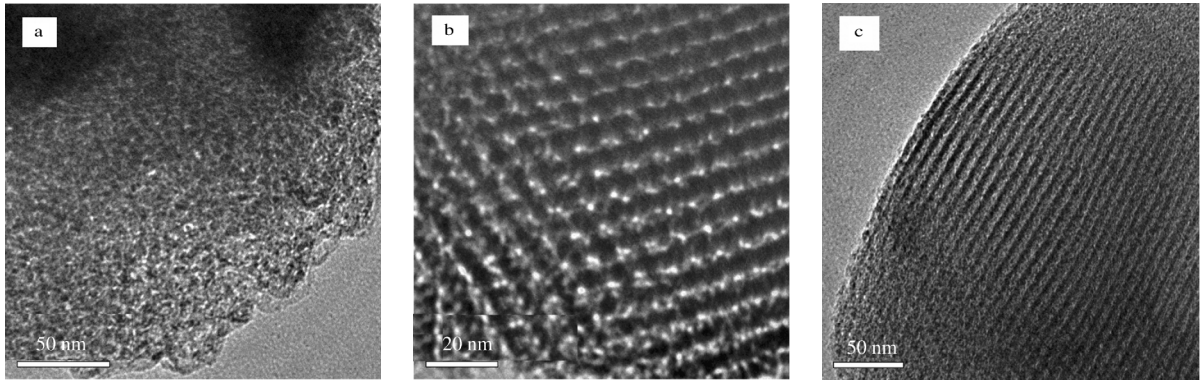


图 6 杂化样品的 TEM 图像

Fig.6 TEM images of hybrid samples

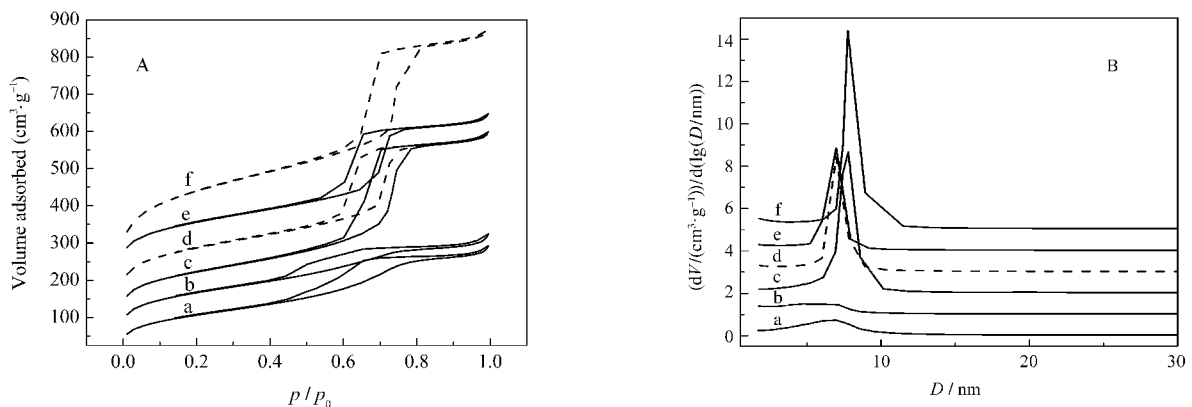
(a) sample with prehydrolysis time of 0 h; (b, c) sample with prehydrolysis time of 2 h

SBA-15 的合成略有不同,在后者的情况下,尽管合成中 TEOS 也需要预水解,但在一定的预水解时间后, XRD 峰强随预水解时间的改变变化不大,即在足够的预水解时间后,介孔结构的构造与预水解时间的长短几乎没有关系.造成这一差别的原因可能是在 PW₁₁/SBA-15 体系中, PW₁₁ 的盐析作用更大,对表面活性剂胶束的组装影响更大,所以介孔结构的构造和形成对预水解时间更敏感的缘故.

杂化样品的 TEM 图像示于图 6.由图可见,预水解时间为 0 h 的样品没有有序结构(图 6a),而预水解时间为 2 h 的样品则呈现六方有序的孔阵结构(图 6b),孔道条纹也清晰有序(图 6c),证实了 XRD 的结果.

样品的 N₂ 吸附-脱附等温线和孔径分布图示于图 7,孔结构参数则列于表 1.可见,预水解时间为 0、0.5 h 的样品在介孔区没有明显的孔分布(图 7B

的 a、b 曲线),其吸附等温线在 p/p_0 为 0.65–0.75 区间也没有陡峭的毛细凝聚台阶(图 7A 的 a、b 曲线),表面积、孔容较小(表 1),再一次表明这些样品结构无序,基本没有介孔.而预水解时间 ≥ 1 h 的杂化样品,其 N₂ 吸附-脱附行为与纯 SBA-15 相似,具有典型的 IV 型吸附等温线和 H1 型滞后环(图 7A 的 c–e 曲线),即在中等比压区出现陡峭的毛细凝聚台阶,滞后环的吸、脱附支平行,环形状狭窄,这是中孔材料和孔径均一的圆柱型孔道的特征.孔径分布图(图 7B 的 c–e 曲线)也显示样品有大量介孔,孔径规整均一,这是共缩合法优于二次嫁接法^[20]的地方.在二次嫁接法中, POM 的引入与介孔结构的构筑不是同时进行,当在已构造完成的介孔孔道中引入较多的 POM 时,孔道会出现部分堵塞和 POM 分布不均的现象^[20].从表 1 所显示的孔结构参数则可看出,随预水解时间延长,样品的孔径、孔容减小,

图 7 样品的 N₂ 吸附-脱附等温线(A)和孔径分布(B)Fig.7 N₂ adsorption-desorption isotherms (A) and pore size distribution (B) of samples

hybrid samples with prehydrolysis time (h): (a) 0, (b) 0.5, (c) 1, (d) 2, (e) 8; (f) pure SBA-15; (b), (c), (d), (e), and (f) in Fig.7A were shifted up by 25, 75, 125, 205, and 200 cm³·g⁻¹, respectively; (b), (c), (d), (e), and (f) in Fig.7B were shifted up by 1, 2, 3, 4, and 5 units, respectively.

表 1 样品的结构参数

Table 1 Structure parameters of samples

Sample	Pre-hydrolysis time (h)	$d_{(100)}/\text{nm}$	D_x/nm	l/nm	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_t/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
SBA-15	–	10.04	7.8	3.79	871	1.02
PW ₁₁ /SBA-15	0	–	–	–	391	0.44
PW ₁₁ /SBA-15	0.5	–	–	–	510	0.44
PW ₁₁ /SBA-15	1	9.60	7.8	3.29	531	0.79
PW ₁₁ /SBA-15	2	9.82	7.0	4.34	586	0.71
PW ₁₁ /SBA-15	8	9.82	7.0	4.34	549	0.66

$d_{(100)}$ is (100) spacing; D_x is mesopore diameter defined as a maximum on the pore size distribution which was determined by BJH method from the adsorption branch of isotherm; l is wall thickness, $l=a_0-D_x$,

$$a_0=2d_{(100)}/\sqrt{3}; V_t \text{ is single point total pore volume.}$$

壁厚增加, 与 SiW₁₁/SBA-15 的情况相似. 这可能是随预水解时间的延长, 介孔孔道的构筑趋于完善, 更多的 POM 键联、分布在介孔孔道中, 而不在孔壁内部的缘故^[9]. 另外, 与纯 SBA-15 相比, 杂化样品的表面积、孔容均明显下降, 这主要是由于高分子量的 POM 的引入导致样品比重增加的缘故, 当然也不排除部分有序孔阵的损失所引起的孔参数的下降.

3 结论

(1) 采用共缩合法, 在介孔分子筛 SBA-15 的合成过程中引入一缺位钨磷酸盐 PW₁₁, 可以合成得到 PW₁₁ 共价键联的介孔杂化材料 PW₁₁/SBA-15. 其中, 不仅多金属氧酸盐的 Keggin 结构得以保留, 并趋于饱和, 而且样品仍基本具有六方对称的孔阵列和尺寸均匀的介孔孔道.

(2) TEOS 的预水解时间影响着杂化材料的结构. 由于盐析作用, 在合成体系中 PW₁₁ 的过早加入会干扰模板胶束的组装, 进而干扰介孔结构的形成. 因此充分的预水解时间是必需的, 且随预水解时间的延长, 样品的介观有序性增加.

(3) PW₁₁/SBA-15 的合成机理与 SiW₁₁/SBA-15 相似, 但由于 PW₁₁ 前驱物的水溶性更大, 在体系中的浓度更高, 因此合成过程中的转化略有不同, 主要是较多的 PW₁₁ 转化为 PW₁₂, 且 PW₁₁ 对模板剂的盐析作用更大, 导致更多的 P123 析出, 不仅导致样品洗涤困难, 而且若要得到有序度高的样品, 需要更长的预水解时间.

References

- Vinu, A.; Zakir, K.; Ariga, K. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2005**, **5**: 347
- Margolese, D.; Melero, J. A.; Christiansen, S. C.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *Chem. Mater.*, **2000**, **12**: 2448
- Corriu, R. J. P.; Mehdi, A.; Rey , C.; Thieuleux, C. *Chem. Mater.*, **2004**, **16**: 159
- Corriu, R. J. P.; Datas, L.; Guari, Y.; Mehdi, A.; Rey , C.; Thieuleux, C. *Chem. Commun.*, **2001**: 763
- Macquarrie, D. J.; Jackson, D. B.; Tailland, S.; Utting, K. A. *J. Mater. Chem.*, **2001**, **11**: 1843
- Melero, J. A.; Stucky, G. D.; van Grieken, R.; Morales, G. *J. Mater. Chem.*, **2002**, **12**: 1664
- Brunel, D.; Blanc, A. C.; Galarneau, A.; Fajula, F. *Catal. Today*, **2002**, **73**: 139
- Kim, W. G.; Kim, M. W.; Kim, J. H.; Seo, G. *Microporous Mesoporous Mat.*, **2003**, **57**: 113
- Verhoef, M. J.; Kooyman, P. J.; Peters, J. A.; van Bekkum, H. *Microporous Mesoporous Mat.*, **1999**, **27**: 365
- Nowińska, K.; F rmaniak, R.; Kaleta, W.; Waclaw, A. *Appl. Catal. A-Gen.*, **2003**, **256**: 115
- Okuhara, T.; Mizuno, N.; Misono, M. *Appl. Catal. A-Gen.*, **2001**, **222**: 63
- Kaleta, W.; Nowińska, K. *Chem. Commun.*, **2001**: 535
- Johnson, B. J. S.; Stein, A. *Inorg. Chem.*, **2001**, **40**: 801
- Schrodin, R. C.; Blanford, C. F.; Melde, B. J.; Johnson, B. J. S.; Stein, A. *Chem. Mater.*, **2001**, **13**: 1074
- Guo, Y.; Yang, Y.; Hu, C.; Guo, C.; Wang, E.; Zou, Y.; Feng, S. *J. Mater. Chem.*, **2002**, **12**: 3046
- Chen, L.; Zhu, K.; Bi, L. H.; Suchopar, A.; Reicke, M.; Mathys, G.; Jaensch, H.; Kortz, U.; Richards, R. M. *Inorg. Chem.*, **2007**, **46**: 8457
- Liu, P.; Wang, H.; Feng, Z.; Ying, P.; Li, C. *J. Catal.*, **2008**, **256**: 345
- Zhang, R.; Yang, C. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2007**, **7**(3): 1072
- Zhang, R.; Yang, C. *J. Mater. Chem.*, **2008**, **18**: 2691
- Wang, J. E.; Yang, C. *Acta Chim. Sin.*, **2009**, **67**(4): 271 [王金娥, 杨春. 化学学报, **2009**, **67**(4): 271]
- Kim, G. S.; Hagen, K. S.; Hill, C. L. *Inorg. Chem.*, **1992**, **31**: 5316
- Brevard, C.; Schimpf, R.; Tourne, G.; Tourne, C. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, **105**: 7059
- Agustin, D.; Dallery, J.; Coelho, C.; Proust, A.; Thouvenot, R. *J. Organomet. Chem.*, **2007**, **692**: 746
- Zhao, D. Y.; Feng, J. L.; Huo, Q. S.; Melosh, N.; Fredrickson, G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *Science*, **1998**, **279**: 548
- Zhao, D. Y.; Huo, Q. S.; Feng, J. L.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, **120**: 6024