

不同方法制备的磷钨杂多酸功能化 3DOM-SiO₂ 材料性能研究

尹 强 廖菊芳 李玉光*

(中山大学化学与化学工程学院, 广州 510275)

摘要: 磷钨杂多酸功能化的 3DOM-SiO₂ 材料以直接浸渍和溶胶凝胶-胶晶模板法制备, 后一方法的模板去除分别采用了溶剂萃取和高温煅烧工艺。通过 SEM、TEM、BET、EDXS 测试, 考察了大孔材料的孔结构特征及孔壁组成, 所制备大孔材料均显示了良好的三维规整性, 尤其是煅烧样品, 它不但孔结构优异, 且孔壁粒子堆积致密、比表面积较大, 强度较高。XRD、FTIR 表征显示以溶胶凝胶法制备的样品中, 杂多酸与载体间存在的化学作用, 导致杂多酸特征峰发生一定的位移, 但仍保持杂多酸 Keggin 结构。吡啶吸附表明所得样品均存在 B 酸中心, 并以苯和十二烯的烷基化催化反应表征了所得样品的催化活性及再使用性, 结果显示所有样品均具有良好的催化活性, 按单位杂多酸计算, 浸渍样品催化活性最高, 但杂多酸易脱落, 再使用性差; 煅烧样品具有最佳的催化活性和再使用性。

关键词: H₃PW₁₂O₄₀; 3DOM 材料; 聚苯乙烯胶晶模板; 烷基苯

中图分类号: O643 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2007)07-1194-07

Properties of Three-Dimensional Ordered Macroporous Heteropolyacid H₃PW₁₂O₄₀ Functionalized Materials Prepared by Different Methods

YIN Qiang LIAO Ju-Fang LI Yu-Guang*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275)

Abstract: Heteropolyacid H₃PW₁₂O₄₀ functionalized three-dimensional ordered macroporous (3DOM) materials were prepared by direct impregnation, templating via *in-situ* sol-gel transformation, followed by extraction and calcination to remove the templates. The nature of the functionalized materials has been characterized by SEM, TEM, BET, EDXS, XRD, FTIR and pyridine adsorption. The results showed that the macroporous materials were arrayed highly periodically, especially for the calcinated sample which shows excellent regulation with compact walls and relatively larger surface area. Heteropolyacids in the samples remained primary Keggin structure, but the characteristic vibrations were affected by chemical interaction between H₃PW₁₂O₄₀ and the support for the extracted and calcinated samples. Brönst acid could be found in all the samples, and they demonstrated fine catalytic activity for the alkylation of benzene and 1-dodecene. The impregnated sample showing a weak reuse as heteropolyacids could be easily lost from the support, while the calcinated sample showed the best catalytic activity and would be a benign catalyst for recycle.

Key words: H₃PW₁₂O₄₀; 3DOM material; polystyrene colloid crystal; alkylbenzene

三维有序大孔 (3DOM) 材料自 1997 年 Vevel 等^[1]采用胶晶模板法成功地制备后, 在物理学界、化

学界等引起广泛关注。这种高度有序的空间点阵结构材料是一类优化的光子晶体, 而它的均匀有序的

收稿日期: 2007-03-26。收修改稿日期: 2007-05-31。

广东省科技厅十五重点专项资助项目(No.A3010302)。

*通讯联系人。E-mail: ceslyg@mail.sysu.edu.cn

第一作者: 尹 强, 男, 28 岁, 博士研究生; 研究方向: 新型催化材料的制备及应用。

孔道系统结合孔壁组分可调控性,有可能成为新型催化剂、吸附剂、色谱材料和微生物载体,因此在光学、信息产业、催化分离、乃至生物传感器等领域潜在广泛应用前景。与传统晶体结构的分子筛相比,3DOM 材料不仅孔径大,反应物传递阻力小,而且它的孔壁组分易于优化组合,也易于通过嫁接或共聚,嵌入功能基团,改善孔内物理化学环境,赋予它独特的催化分离功能,可构建出新型高效的催化剂^[1-3]。3DOM 材料的杂多酸负载化是构建新型高效催化剂的重要课题之一。杂多酸是过渡金属最高价态的氧化物分子簇,具有强酸性、强氧化性,作为催化剂已经在精细化工过程取得良好应用,其负载化可高分散在载体上,不仅使活性中心得到更有效利用,更重要的是使这种优良催化剂能回收和重复使用^[4]。目前,杂多酸在 3DOM 材料负载化研究仅有 Stein 等^[5,6]和王恩波等^[7,8]报道几篇文章,他们采用胶晶模板法,结合溶剂萃取除去模板制备出 3DOM SiO₂-SiW₁₀O₃₆(K₅[CoPW₁₁])、[Xⁿ⁺W₁₁O₃₉]⁽¹²⁻ⁿ⁾⁻(X:P, Si, Ge and B)等材料,在一些催化反应中显示良好的催化特性。

众所周知,催化剂的结构、性能与制备方法、处理条件密切相关。3DOM 材料杂多酸功能化可以采用浸渍法和溶胶凝胶法。前者是将制备好的 3DOM 材料浸渍于杂多酸水或醇溶液一定时间,干燥后制得。溶胶凝胶法则是前驱物溶胶在胶晶模板中原位转化,然后经溶剂萃取或加热分解除去模板,再在一定温度下干燥、煅烧而成。本研究采用上面所述方法制备 3DOM PW₁₂-SiO₂ 材料,目的在于考察不同方法所制备的材料的结构形态、物理化学特征和催化活性,为 3DOM 材料的杂多酸功能化研究和应用开发提供基础。

1 实验部分

1.1 3DOM PW₁₂-SiO₂ 材料的制备

直径 500 nm 左右的聚苯乙烯(PS)微球是采用微乳法合成,三维规则排列的 PS 胶晶用自然沉降组装^[9]。

浸渍法:3DOM SiO₂ 如文献^[9]制备好后,取 0.001 mol H₃PW₁₂O₄₀·nH₂O(PW₁₂)溶于 10 mL 无水乙醇,加入 1.0 g 3DOM SiO₂ 载体后,在室温下搅拌 24 h,使杂多酸浸入载体中,然后于 120 °C 经一昼夜烘干后备用。

溶胶凝胶法:取 0.001 mol H₃PW₁₂O₄₀·nH₂O(PW₁₂)

溶于 7.2 mL 无水乙醇,在剧烈搅拌下滴加 4 mol·L⁻¹ 的 HNO₃ 溶液,调节 pH 值约为 4.0,然后加入无水乙醇和 TEOS(0.02 mol)的混合溶液,调节 pH 值至 2.0 左右,在适当加热搅拌下水解 1 h,得到透明的前驱物溶胶。在抽滤下将溶胶滴加到 PS 胶晶上,使其充分渗透进胶晶的间隙内,继而在 60~70 °C 下干燥 1~2 h,重复数次,得干燥样品。然后分别采用溶剂萃取法和高温煅烧法去除模板。溶剂萃取是以甲苯为溶剂,将样品置于索氏抽提器抽提 5 d,使 PS 模板溶解于溶剂中,蒸去溶剂,于 150 °C 经一昼夜烘干后得到产物。高温煅烧是将样品置于管式炉内,在空气气氛下缓慢升温,使 PS 模板逐步分解,至 410 °C 焙烧 6 h 完全除去模板,得 3DOM PW₁₂-SiO₂ 固体。

1.2 PW₁₂-SiO₂ 功能材料表征

样品的孔结构特征用日本电子 JSM-6330F 型场发射扫描电子显微镜和 JEM-2010HR 型透射电子显微镜表征。PW₁₂ 的 Keggin 结构特征用日本 RIGAKU 公司 D/max 2200 vpc 型 X-射线衍射仪和德国 Bruker 公司 EQUINOX 55 型傅里叶变换红外光谱仪测定,XRD 测定条件是以 Cu Kα 为辐射源(λ=0.154 18 nm),管电压 40 kV,管电流 30 mA。BET 比表面积采用美国麦克公司微孔分析仪 ASAP 2010 测定。吡啶吸附测定是在上述红外光谱仪进行。

1.3 催化性能测试及重复使用性能

1-十二烯和苯的烷基化反应是在装有冷凝装置的 50 mL 圆底烧瓶中进行。典型催化反应条件为:苯、烯体积比 10,催化剂用量为 0.1 g,反应温度 90 °C,反应时间 2 h。产物用天美 7890 II 型气相色谱仪分析,色谱柱为 VB-5 毛细管色谱柱,检测器为 FID,载气为高纯 N₂,流速为 1.5 mL·min⁻¹,进样口温度为 260 °C,检测器温度为 260 °C,柱温起始温度为 90 °C,采用程序升温方法以 10 °C·min⁻¹ 升温速率升至 240 °C 保持 10 min。

催化剂再使用性能考察是在反应结束后,滤出催化剂,并以苯溶液洗涤数次,干燥后再投入使用。

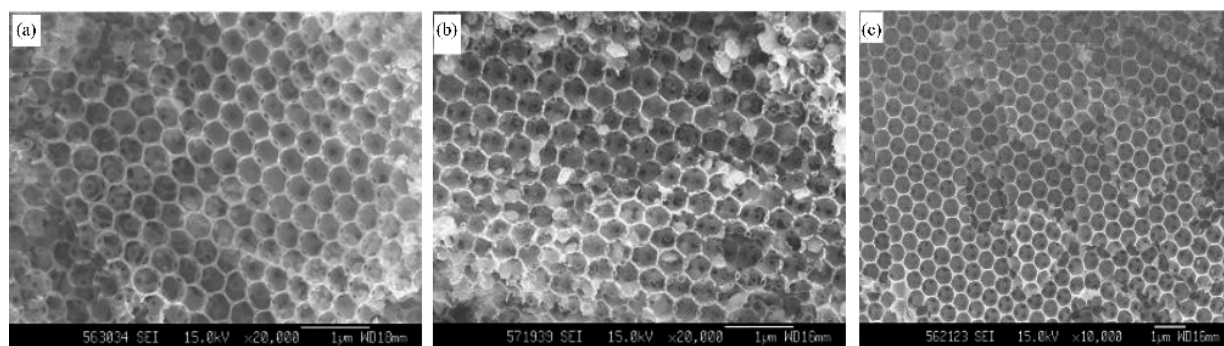
2 结果与讨论

2.1 三维大孔材料孔结构特征

图 1 是以不同制备方法得到 PW₁₂-SiO₂ 样品的 SEM 照片。从图可见,样品中球形大孔三维有序规

整排列,平均孔径在 350 nm 左右,大孔中有清晰可辨的小孔窗,它们是大孔互相连接的通道,直径在 70~110 nm 间,这种结构反映了模板中微球的密堆积排列方式^[9]。但是不同方法制备的样品,孔结构形态有所不同。直接浸渍样品(图 1a)和煅烧样品(图 1c),三维规整性较好,孔壁厚度也较厚(孔壁厚度在 40~60 nm 间),大孔孔结构缺陷少。而萃取样品(图 1b)的孔结构不规整性较显著,孔壁厚度在 30~50 nm 间,相对较薄。TEM 可以提供更清楚的观察,图 2 是煅烧样品和萃取样品的 TEM 照片,可以看到,煅烧样品圆形孔结构轮廓清晰,排列十分规整,孔壁粒子小而均匀(看图 2a 中插入小图),致密性较高。而萃取样品(图 2b)孔结构缺陷较多,孔壁粒子较

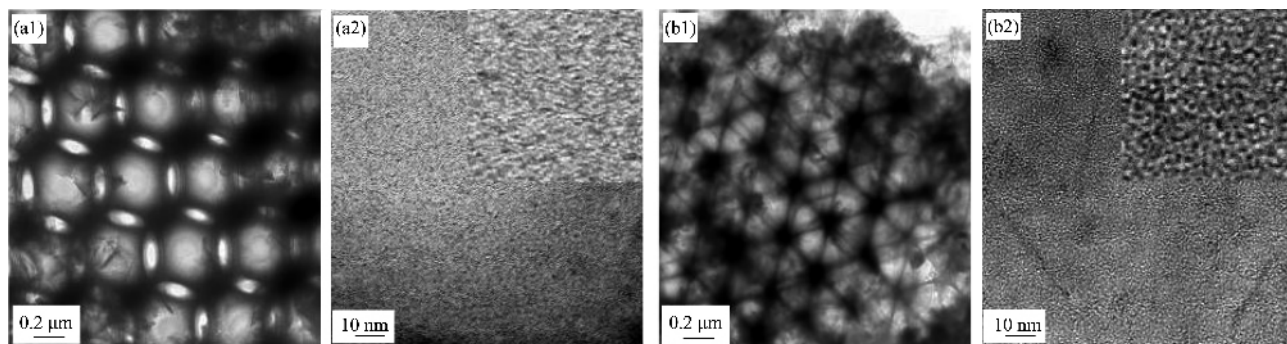
大且结构松散。这种差别表明煅烧对样品产生了显著影响。根据溶胶-凝胶转变过程,由前驱物溶胶水解、缩聚得凝胶,继而在低温下干燥得到的是低密度、低孔隙率的 xerogels。我们曾用 TG-FTIR 方法对萃取样品进行考察(图谱未示出),发现在 150 °C 至 400 °C 区间有大量水和 CO₂ 析出,失重率超过 10%,表明只在 150 °C 干燥的样品含有相当量的有机碎片、羟基等,有理由认为,正是这些残余物导致萃取样品孔壁结构较松散。而经 410 °C 煅烧的样品,基质充分脱水、脱羟基和缩聚,凝胶完全转化为 Si-O-Si 网络结构,而且脱水脱羟过程的毛细作用力使粒子充分靠近,致密性得到提高,从而保持完整大孔规则结构。



(a) impregnated sample, (b) extracted sample, (c) calcinated sample

图 1 3DOM PW₁₂-SiO₂ 材料的 SEM 电镜照片

Fig.1 SEM micrographs of PW₁₂-SiO₂ materials



(a1) ordered porous structure of calcinated sample (direction of {110}), (a2) high magnification of the wall of calcinated sample, (b1) ordered porous structure of extracted sample (direction of {111}), (b2) high magnification on the wall of extracted sample

图 2 3DOM PW₁₂-SiO₂ 材料的 TEM 电镜照片

Fig.2 TEM micrographs of PW₁₂-SiO₂ materials

样品 BET 比表面积测定结果是与 TEM 观察是一致的。萃取样品的比表面积为 59 m²·g⁻¹,孔壁的孔径在 0.7~1.1 nm 范围,煅烧样品的比表面积是 102 m²·g⁻¹,比前者几乎大一倍,孔壁的孔径在 0.5~0.9 nm 范围,也比前者小,可见样品在 410 °C 焙烧发生致密化过程,孔壁粒子颗粒变小,孔隙率

提高。

萃取样品和煅烧样品的组成由 EDXS 测定,结果列于表 1,它们的杂多酸对载体 SiO₂ 的物质的量的比与前驱物溶液的基本一致,杂多酸负载量为 71wt%。浸渍样品的杂多酸负载量由重量法测定为 40wt%。

表 1 3DOM PW₁₂-SiO₂ 催化剂的 EDXS 测定结果Table 1 EDXS results of 3DOM PW₁₂-SiO₂ catalysts

Element sample	Si / wt%	P / wt%	W / wt%	O / wt%
Fresh extracted PW ₁₂ -SiO ₂	14.93	0.83	52.26	31.77
Fresh calcinated PW ₁₂ -SiO ₂	14.53	0.83	52.66	31.73
Used calcinated PW ₁₂ -SiO ₂	12.77	0.58	49.14	37.51

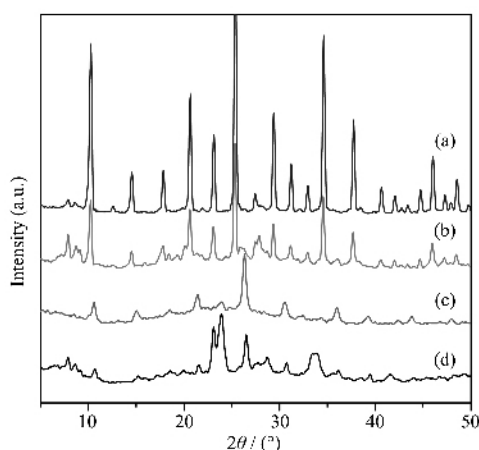
2.2 XRD 测定

样品的 XRD 图如图 3 所示,可以看出,这些样品的 XRD 图差别较显著。其中浸渍样品的峰形与纯 PW₁₂ 杂多酸的峰形基本一致,这是合理的,在有机溶剂浸渍的条件下,杂多酸是不完全解离,杂多酸负载量较高时(超过 20wt%),杂多酸以微晶形态和载体 SiO₂ 终端的羟基相互作用而附着在载体表面,这种作用较弱,对杂多酸结构特征没有产生显著影响^[10]。而由溶胶-凝胶方法制备的样品则不同,萃取样品的与纯 PW₁₂ 衍射图相比有较大位移,如在 $2\theta=26.5^\circ$ 处的 PW₁₂ 特征峰出现明显的高位位移;煅烧样品除了在 $2\theta=26.5^\circ$ 处高位位移的强特征峰外,并在 $2\theta=23.1^\circ$ 、 23.8° 、 28.7° 、 33.5° 、 33.9° 和 41.5° 出现新衍射峰,这些峰与 PW₁₂O_{38.5} 的特征峰(PDF 41-0369)非常匹配。这些结果表明,经由溶胶-凝胶过程制备的样品,其中的 PW₁₂ 和 SiO₂ 有显著相互作用,而经煅烧所制的样品部分 PW₁₂ 脱去了结构水(1.5H₂O)。这是可以理解的,溶胶-凝胶转化过程中,TEOS 在酸性条件下水解成硅醇基,并质子化成为杂多阴离子的反荷离子,因而与之络合生成 $(\equiv\text{Si}-\text{OH}_2^+)(\text{H}_2\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^-)$,这种化学作用可能会引起杂多酸 PW₁₂ 的 Keggin 结构产生一定程度形变^[10-12],

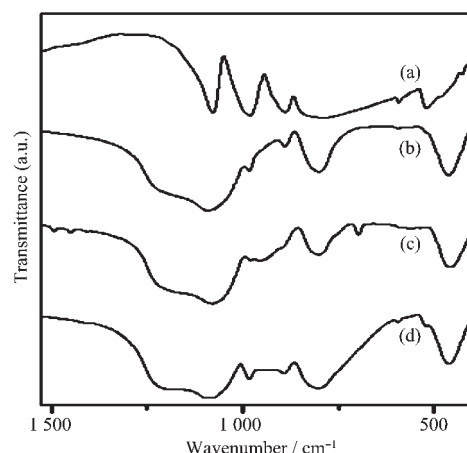
因此 XRD 观察到 PW₁₂ 的强特征峰显著位移,如同 Pizzio 等^[13]、Okuhara 等^[14]观察所表明的,反荷离子的作用导致杂多酸的衍射峰向高角度偏移。至于经 410 °C 煅烧的样品,充分脱羟、脱水,以至部分杂多酸 H₃PW₁₂O₄₀ 结构单元转变成 PW₁₂O_{38.5},但 PW₁₂O_{38.5} 依然具有 Keggin 型杂多酸的一级结构^[12]。Pizzio 等^[13]对 H₃PW₁₂O₄₀ 在 250~480 °C 焙烧观察到类似的结果,他们认为杂多酸的结构没有受到很大破坏。

2.3 红外光谱测定

图 4 是 3DOM PW₁₂-SiO₂ 材料的 FTIR 图谱。图中显示,所制备的 3DOM PW₁₂-SiO₂ 样品均具有 Keggin 型杂多酸 PW₁₂ 的典型吸收峰^[12],即分别在 1 080 cm⁻¹(P-O_a)、982 cm⁻¹(W=O_d)、891 cm⁻¹(W-O_b-W) 和 798 cm⁻¹(W-O_c-W) 均出现特征振动吸收。但对照纯 PW₁₂ 的红外谱图(图 4a),不同程度的差别明显存在。所有 3DOM PW₁₂-SiO₂ 材料中,P-O_a 和 W-O_c-W 两特征峰的强度均比纯 PW₁₂ 更强更宽,这是因为载体的 Si-O-Si 在 1 100 cm⁻¹ 和 810 cm⁻¹ 处有强振动峰,它们分别与杂多酸的 P-O_a 及 W-O_c-W 发生叠加所致^[11]。浸渍样品的 W=O_d 和 W-O_b-W 的特征峰与纯杂多酸相比偏移很小,这也表明杂多酸和载体相互作用较弱,对这些特征振动影响较小。溶胶凝



(a) pure PW₁₂, (b) impregnated sample,
(c) extracted sample, (d) calcinated sample

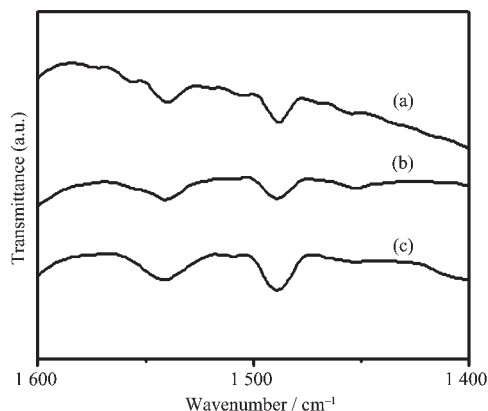
图 3 3DOM PW₁₂-SiO₂ 材料的 XRD 图Fig.3 XRD patterns of PW₁₂-SiO₂ with various methods

(a) pure PW₁₂, (b) impregnated sample,
(c) extracted sample, (d) calcinated sample

图 4 3DOM PW₁₂-SiO₂ 材料的 FTIR 谱图Fig.4 FTIR spectra of PW₁₂-SiO₂ by various methods

胶法所制的样品,其 $W=O_d$ 和 $W-O_b-W$ 的特征峰与纯杂多酸相比有较大的蓝移现象,显示了杂多酸 PW_{12} 与载体间较强的相互作用,对特征振动影响较大^[7,15]。而萃取样品中 $W=O_d$ 特征峰在 958 cm^{-1} 处有一分裂峰,这可能是未完全水解的 TEOS 中的硅醇基所致^[16], 690 cm^{-1} 处的峰为溶剂甲苯的 δ_{CH} 振动峰,表明样品中有残余有机物。

吡啶吸附的红外光谱测定常用来表征样品的表面酸性质,图 5 是这些样品的测定结果。从图可看到,在 $1400\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 范围内存在 2 个吡啶吸附形成的 C-C 弯曲振动峰,其中 1489 cm^{-1} 附近的最强峰为吡啶吸附在 B 酸位及 L 酸位共同形成的振动峰, 1541 cm^{-1} 为吡啶吸附在 B 酸位形成吡啶离子所特有的吸收振动^[17]。比较这些图谱可观察到,萃取样品与浸渍样品似乎有相近的 B 酸量,由于浸渍样品杂多酸负载量是 40wt%,而萃取样品杂多酸含量是 71wt%,表明样品中可发生作用的 B 酸量和杂多酸负载量是不一致的,原因可能是萃取样品残余有机物,导致部分杂多酸被污染或被包裹其中,此外,萃取样品比表面积较低,样品中的杂多酸分散度较低也可能是原因之一。煅烧样品显示了最高的 B 酸含量,尽管它和萃取样品具有相同的杂多酸负载量,而且其中部分还失去结构水成为 $PW_{12}O_{38.5}$,它们之间最显著的差别是比表面不同,煅烧样品的比表面比萃取样品的高一倍,可能就是因为煅烧样品有较高比表面,杂多酸分散度高,因而吡啶吸附最多。



(a) impregnated sample, (b) extracted sample, (c) calcinated sample

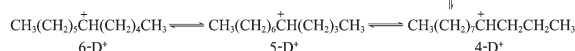
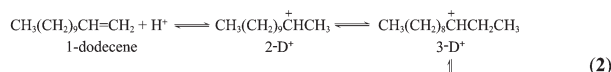
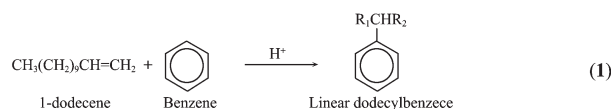
图 5 3DOM $PW_{12}-SiO_2$ 材料的吡啶吸附 FTIR 谱图

Fig.5 FTIR pyridine adsorption spectra of $PW_{12}-SiO_2$

2.4 催化剂活性及其再使用

1-十二烯与苯的烷基化反应如式 1 所示,单烷

基苯是主要的产物,由于烯烃双键向碳链中间迅速移动的异构化反应,可以生成从 2-十二烯烃到 6-十二烯烃的 5 种十二烯烃异构体(见式 2),按正碳离子机制,靠近烯烃碳链中心的正碳离子较稳定,因此,苯烷基化反应结果常常生成含有 5 种的烷基苯异构体,但是 2-十二烷基苯是最理想的产物,因为它的乳化性、生物可降解性能最好。



使用所制备的 3DOM $PW_{12}-SiO_2$ 材料作为催化剂,对长链烯烃(1-十二烯)与苯烷基化催化反应结果如表 2 所示。从表中可见,3DOM SiO_2 完全没有催化活性,纯 PW_{12} 的催化活性相当低,烯烃转化率只有 17.6%,这应归因于杂多酸本身的比表面积小(通常是 $5\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$),可接近的活性中心比例低。负载化的 3DOM $PW_{12}-SiO_2$ 样品均表现出了良好的催化活性,表明杂多酸负载后高分散在载体上,大大地提高了它的催化性能。但 3 种样品的催化活性也有不同程度差别。煅烧样品的催化活性最高,1-十二烯的转化率接近 100%,2 位产物的选择性达到 40%左右。而萃取样品的烯烃转化率(60%)远远低于煅烧样品,这一方面可归因于它的比表面积比较低,同时样品中残存的有机物质,可能使催化剂受到一定程度污染。浸渍样品的活性居中,烯烃转化率为 70%,2 位产物的选择性稍高,这可能是由于浸渍样品的杂多酸负载量较低的原因,但以样品所含 PW_{12} 计算,浸渍样品的单位杂多酸的催化活性最高,这是因为浸渍样品中杂多酸完整地保持了结构,而以溶胶-凝胶法制备的样品,杂多酸与 SiO_2 发生较强的作用^[18,19]。这些样品的催化活性与酸性测定结果基本一致。

催化剂的再使用性能是负载化的重要目的,实验结果也列于表 2 中。可以看到,这些样品回收再使用性能差别很大。浸渍样品第 2 次使用没有显示催化活性,萃取样品再使用的催化活性也很低,但煅烧样品则保持了较高的活性,催化剂使用 5 次,烯烃转化率仍达 72%。正如前面 XRD、FTIR 结果所表明,浸渍样品中杂多酸与载体间的作用较弱,在

表 2 3DOM PW₁₂-SiO₂ 的催化性能及再使用性Table 2 Catalysis for the alkylation of benzene and 1-dodecene and reuse studies on 3DOM PW₁₂-SiO₂ catalysts

Catalyst	Number of use	Conversion of dodecene / % [*]	Conversion of dodecene / (% / 10 ⁻² mmol PW ₁₂)	Product distribution / %			
				2-P	3-P	4-P	5,6-P
3DOM SiO ₂	1	0	0	—	—	—	—
Pure PW ₁₂	1	17.6	5.0	79.5	18.9	1.6	—
Impregnated PW ₁₂ -SiO ₂	1	70.2	50.1	48.8	21.6	10.3	19.3
	2	0	0	—	—	—	—
Extracted PW ₁₂ -SiO ₂	1	60.0	25.0	47.0	22.7	11.0	19.3
	2	26.3	11.0	82.8	16.6	0.6	—
Calcinated PW ₁₂ -SiO ₂	1	97.0	39.4	42.0	22.2	12.8	23.0
	2	91.2	37.1	43.1	22.5	12.6	21.7
	3	85.0	34.6	43.5	22.5	12.7	21.9
	4	75.9	30.9	46.1	21.9	12.0	20.0
	5	72.5	29.5	45.5	22.7	12.0	19.8

* Reaction temperature=90 °C, reaction time=2 h, benzene/1-dodecene = 10 mL·mL⁻¹, catalyst weight=0.1 g.

催化反应过程中杂多酸易从载体上脱落,回收样品缺乏活性中心而不再显示活性。而溶胶凝胶法制备的样品,杂多酸与载体之间的相互作用力较强,杂多酸不易脱落,因而催化剂活性保持较好,尤其是煅烧样品,这也可以从反应一次后回收的催化剂的 XRD 测定结果(图 6)可以得到证实,从图可见,浸渍样品中没有杂多酸的特征峰,仅呈现无定型 SiO₂ 馒头峰;煅烧样品的峰形与反应前基本一致,EDXS 结果(已列于表 1)提供了进一步证据,反应 5 次回收的样品中杂多酸负载量与反应前没有有明显变化,而且各次反应后的反应液经 ICP 检测,其中 W 的含量在 0~2.0×10⁻⁶ g·mL⁻¹ 之间,相对于反应体系中催化剂 W 的含量(5.4×10⁻³ g·mL⁻¹)而言,几乎没有 PW₁₂ 从催化剂中脱落。使用 1 次后萃取样品的

XRD 特征峰强度比新鲜样品的有所减弱,但这种样品机械强度低,反应后破损严重,回收时有较大损失,这可能是导致其催化活性下降的主要原因。

3 结 论

从以上结果看,以直接浸渍法制备的杂多酸功能化 3DOM-SiO₂ 材料虽然能保持杂多酸结构完整性,催化活性很高,但杂多酸与载体之间以较弱的相互作用,在催化反应过程中,杂多酸容易从载体表面脱落,再使用性差。而以溶胶凝胶法制备的杂多酸功能化 3DOM-SiO₂ 材料,杂多酸与载体之间是以较强的化学键相互作用,杂多酸结构发生一定形变,特别是煅烧样品,高温煅烧导致部分杂多酸脱离结构水转变为 PW₁₂O_{38.5},但仍保持 Keggin 杂多酸的一级结构。催化反应结果显示,煅烧样品的催化活性高且再使用性好,表明以溶胶凝胶法结合高温煅烧去除模板得到的杂多酸功能化 3DOM 材料催化剂具有更好的应用前景。

参考文献:

- [1] Velev O D, Jede T A, Lenhoff A M, et al. *Nature*, **1997**,**389**: 447~448
- [2] Holland B T, Blanford C F, Do T, et al. *Chem. Mater.*, **1999**, **11**:795~805
- [3] Yan H, Blanford C F, Holland B T, et al. *Chem. Mater.*, **2000**, **12**(4):1134~1141
- [4] Kozhevnikov I V. *Chem. Rev.*, **1998**,**98**:171~198
- [5] Schroden R C, Blanford C F, Melde B J, et al. *Chem. Mater.*, **2001**,**13**:1074~1081

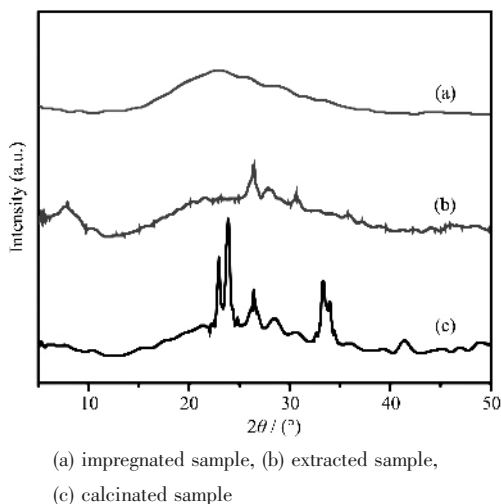


图 6 回收催化剂的 XRD 图

Fig.6 XRD patterns of the reused catalysts

- [6] Johnson B J S, Stein A. *Inorg. Chem.*, **2001**,**40**:801~808
- [7] Guo Y H, Yang Y, Hu C W, et al. *J. Mater. Chem.*, **2002**,**12**:3046~3052
- [8] Yang Y, Guo Y H, Hu C W, et al. *J. Mater. Chem.*, **2003**,**13**:1686~1694
- [9] SHEN Yong(沈 勇), WU Quan-Zhou(邬泉周), LI Yu-Guang(李玉光). *Cuihua Xuebao(Chin. J. Catal.)*, **2002**,**23**(2):179~181
- [10] Kozhevnikov I V, Kloetstra K R, Sinnema A, et al. *J. Mol. Catal. A*, **1996**,**114**:287~298
- [11] Mastikhin V M, Kulikov S M, Nosov A V, et al. *J. Mol. Catal.*, **1990**,**60**:65~71
- [12] WANG En-Bo(王恩波), HU Chang-Wen(胡长文), XU Lin(许 林). *Introduction of Polyacids Chemistry*(多酸化学导论). Beijing: Chemistry Industrial Press, **1998**.
- [13] Pizzio L R, Blanco M N. *Appl. Catal. A*, **2003**,**255**:265~277
- [14] Yoshimune M, Yoshinaga Y, Okuhara T. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2002**,**51**:165~174
- [15] Guo Y H, Wang Y, Hu C W, et al. *Chem. Mater.*, **2000**,**12**:3501~3508
- [16] Yadav G D, Nair J J. *Chem. Commun.*, **1998**,**21**:2369~2370
- [17] Nowinska K, Formaniak R, Kaleta W, et al. *Appl. Catal. A*, **2003**,**256**:115~123
- [18] WU Yue(吴 越), YE Xing-Kai(叶兴凯), YANG Xiang-Guang(杨向光), et al. *Fenzi Cuihua(J. Mol. Catal.)*, **1996**,**10**(4):299~319
- [19] Trolliet C, Coudurier G, Védérine J C. *Top. Catal.*, **2001**,**15**:73~81