

Keggin 结构纳米硅钨酸铵的室温固相合成与物性*

周立群^{a**}, 柳士忠^a, 余国锋^b, 孙聚堂^c

(a. 湖北大学化学与材料科学学院, 武汉 430062; b. 孝感学院化学系, 孝感 432100;

c. 武汉大学化学与分子科学学院, 武汉 430072)

摘要: 首次以 $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 22\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$ 为原料, 室温固相反应合成出 $(\text{NH}_4)_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ 纳米微粒; 用元素分析、FTIR 确定产物的组成和结构; XRD、TEM 和 BET 对产物的形貌、晶粒尺寸和比表面积进行了表征; TG-DTA 确定了产物的稳定温区. 结果表明, 产物为纳米粒子, 平均粒径为 60 nm, 比表面积为 $108.7 \text{ m}^2/\text{g}$, 在 430°C 以下具有良好的热稳定性. 在固相反应中, 研磨和放热反应热效应能加快反应物扩散速率和生成物成核速率, 使产物粒径减小; 反应物含有结晶水和生成物 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 对形成小粒径的 $(\text{NH}_4)_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ 纳米粒子起关键作用.

关键词: $(\text{NH}_4)_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$; 纳米微粒; 室温固相反应; 性能; 机理

中图分类号: O614.61 文献标识码: A

Synthesis and Properties of the Keggin Structure $(\text{NH}_4)_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ Nanoparticles by Solid State Reaction at Room Temperature*

Zhou Liqun^{a**}, Liu Shizhong^a, Yu Guofeng^b, Sun Jutang^c

(a. Faculty of Chemistry and Material Science, Hubei University, Wuhan 430062;

b. Department of Chemistry, Xiaogan University, Xiaogan 432100;

c. Faculty of Chemistry and Molecular Science, Wuhan University, Wuhan 430072)

Abstract $(\text{NH}_4)_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ nanoparticles were prepared firstly by the solid state reaction of $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 22\text{H}_2\text{O}$ with $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$ at the room temperature. The nanoparticles were characterized by elemental analysis, FT-IR, XRD, TEM, TG-DTA and BET techniques. The experimental result indicates that the nanoparticles were found still to exhibit Keggin structure and had the mean grain size 60 nm and BET specific surface areas $108.7 \text{ m}^2/\text{g}$. The nanometer materials had a higher thermal stability at a temperature below 430°C . The forming mechanism of nanoparticles has also been discussed. In this solid state reaction, grind and reaction thermal energy could accelerate the speed of $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 22\text{H}_2\text{O}$ with $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$ diffusion and its product $(\text{NH}_4)_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ nucleation while decreasing particles size. The water of crystallization of reactants forms easily small water cells in the reaction and restricts $(\text{NH}_4)_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ particle size, and the product $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ crystal play a key role in prohibiting $(\text{NH}_4)_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ crystal growth and forming the small size of nanoparticles.

Key words $(\text{NH}_4)_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, Nanoparticle, Solid state reaction at room temperature, Properties, Mechanism

* Project supported by the Education Office Key Research of Hubei Province (2000Z01009) and the Key Research of Hubei University (A0020). ** Corresponding author. E-mail: zhouliq2003@yahoo.com.cn

1 引言

多酸盐具有丰富的结构类型和独特的性质,在催化、固体化学、生物化学、分离分析等许多领域有广阔的应用前景^[1-4]. 合成这类化合物纳米材料,已经受到众多学者的关注^[5]. 但至今,对这类纳米材料的合成并不多见,反应机理则探讨更少. 在制备纳米材料的许多方法中,低热固相合成法具有不使用溶剂、不污染环境、选择性好、产率高、操作简便等优点,在合成纳米材料中显示出巨大潜力.

Keggin 结构的 $H_4SiW_{12}O_{40}$ 表现出强酸性、强氧化性和“假液相”行为,因而具有高的催化活性和选择性,如在环醚与醋酸的开环反应中, $H_4SiW_{12}O_{40}$ 表现出很高的活性. Siedle 等人将 Rh 的配合物与 $SiW_{12}O_{40}$ 键合,合成出 $[(Ph_3P)_2Rh(CO)_4]SiW_{12}O_{40}$ 催化剂,考察了 1-己烯的氢甲酰化反应^[6]. 但由于 $H_4SiW_{12}O_{40}$ 具有低的比表面积 ($H_4SiW_{12}O_{40} \leq 10 \text{ m}^2/\text{g}$ ^[7]) 而限制了它的催化活性,只有极性分子才能在其表面发生反应. 为了提高 $H_4SiW_{12}O_{40}$ 的催化活性,有效途径之一是转化成盐类,其中铵盐具有粒子小,比表面积和孔径大,酸剪强度高,质子能均匀分布于催化剂表面,有较多的表面酸中心,且不溶于水,是一种理想的固体酸催化材料^[8]. 作为纳米级的 $(NH_4)_4SiW_{12}O_{40}$ 则呈现出更高的催化活性和选择性. 但至今还未见到 $(NH_4)_4SiW_{12}O_{40}$ 纳米粒子的合成. 我们首次以 $H_4SiW_{12}O_{40} \cdot 22H_2O$ 和 $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ 为原料,采用室温固相反应合成出 $(NH_4)_4SiW_{12}O_{40} \cdot 5H_2O$ 纳米粉体,研究了粒子的组成、结构和性能,并对固相化学反应发生的扩散—反应—成核及生长机理作了探讨.

2 实验

2.1 纳米 $(NH_4)_4SiW_{12}O_{40}$ 的合成及分析

取摩尔比 1.5:2 的 $H_4SiW_{12}O_{40} \cdot 22H_2O$ (稍过量) 和 $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ (均为分析纯),置于玛瑙研钵中,混匀后充分研磨,5 min 左右,粉末呈白色粘稠状,研磨 30 min 后干爽,将混合物转移至高速离心试管中,用无水乙醇反复洗涤至无杂质离子,真空干燥数小时,得到白色纳米粉体,产率为 61%. 产物用 ICP-AES 测定 Si 和 W 含量;甲醛法确定 NH_4^+ 含量;TG-DTA 确定结晶水含量,分析测得值(%)为: Si, 1.05; W, 72.97; NH_4^+ , 2.40; H_2O , 2.89. 理论值(%)为: Si, 0.92; W, 72.67; NH_4^+ , 2.37;

H_2O , 2.96. 实测值与理论值相吻合,推断纳米粒子的组成为 $(NH_4)_4SiW_{12}O_{40} \cdot 5H_2O$.

液相法制备常规颗粒 $(NH_4)_4SiW_{12}O_{40}$: 用去离子水分别配制浓度为 0.5 mol/L 的 $H_4SiW_{12}O_{40}$ 溶液和 0.5 mol/L 的 NH_4Cl 溶液,按体积比 1:2 混合,搅拌,立即有白色沉淀,无水乙醇洗涤,真空干燥,得到 $(NH_4)_4SiW_{12}O_{40}$ 常规颗粒.

2.2 测试与表征

FTIR 分析:用 PE 公司 Spectrum One 型傅里叶变换红外光谱仪, KBr 压片.

XRD 分析:用日本理学公司 D/max-3C 型 X 射线衍射仪,测定纳米粒子和常规颗粒的晶体结构及纳米粒子的平均粒径,铜靶 ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$),石墨弯晶单色器,工作电压 40 kV,电流 20 mA,量程为 2.0 K,扫描速度 $2^\circ/\text{min}$.

TEM 形貌分析:采用日本日立公司 H-7000FA 透射电子显微镜,测试粒子的形貌和平均粒径,加速电压为 75 kV,铜网 (0.049 mm).

TG-DTA 分析:用美国 PE 公司 TGA-7 型热分析仪测定, N_2 气氛,升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$. 确定纳米粒子的结晶水含量和热稳定性.

BET 比表面积分析:由美国麦克公司 Gemini 2360 V5.00 型全自动快速比表面分析仪,测试纳米粒子的比表面积,低温 (77 K) N_2 吸附,根据相对压力 (P/P_0) 在 0.1 ~ 0.3 的吸附数据计算比表面积. 测定前,样品在 373 K 时真空处理 3 h.

3 结果与讨论

3.1 纳米粉体的结构、形貌及晶粒尺寸研究

Keggin 结构的 $(NH_4)_4SiW_{12}O_{40} \cdot 5H_2O$ 包含有 $SiW_{12}O_{40}^{3-}$ 杂多阴离子的一级结构和含有 5 个结晶水的二级结构. 中心 SiO_4 四面体被周围 3 个 WO_6 八面体所形成的 W_3O_{13} 三金属簇所包围. 杂多阴离子骨架在 400°C 左右较为稳定,在化学反应中,一级结构一般不易改变,而二级结构稳定性较差,易受外界条件的影响发生变化. 体积较大的抗衡离子 (NH_4^+) 形成的杂多酸盐二级结构相对较为稳定^[9]. 图 1 给出了 $(NH_4)_4SiW_{12}O_{40}$ 纳米粒子的 FTIR 光谱. 图 1 中显示,在指纹区 $700 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ 有 Keggin 结构杂多阴离子四个强的特征吸收峰,分别为: $\nu_{as}(Si-O_a)$: 979.88 cm^{-1} ; $\nu_{as}(W=O_d)$: 925.08 cm^{-1} ; $\nu_{as}(W-O_b-W)$: 877.09 cm^{-1} ;

$\nu_{as}(W-O_c-W)$: 781.20 cm^{-1} . 在 1402.28 cm^{-1} 和 3278.48 cm^{-1} 处有 NH_4^+ 的 N-H 伸缩振动峰. 在 1633.59 和 3435.48 cm^{-1} 处有结晶水分子的 HOH 弯曲振动峰及 O-H 对称和反对称伸缩振动峰. 这表明反应后获得的纳米粒子仍然保留着 Keggin 型杂多阴离子的基本结构, 是铵盐, 并含有结晶水.

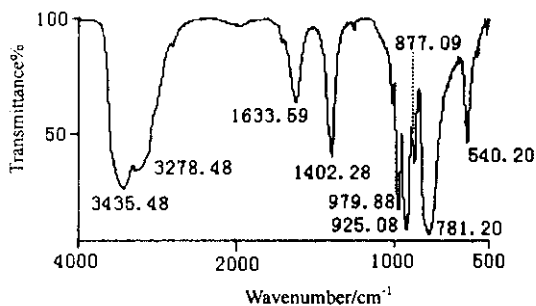


图 1 (NH₄)₄SiW₁₂O₄₀ 纳米粒子的 FT-IR 谱

Fig. 1 FT-IR Spectra of (NH₄)₄SiW₁₂O₄₀ nanoparticles

在室温下, 两固体反应物经过充分研磨后, 不仅使固体颗粒直径减小, 极大地提高了反应物分子间的碰撞机会, 而且也为反应开始进行提供了微量的引发热能. 实验发现, 当 $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ 与 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 研磨 5 min 左右, 混合物立即由粉末状变成白色粘稠物, 同时伴随有较多热量放出, 研磨 30 min 后, 固相物干爽. 根据等温等压下热力学状态方程 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, 由于两个反应物为固相, 生成物为固相和少量液相水, 因此, 该固相反应前后熵改变很小, ΔS 几乎为零, 反应能自发进行的前提条件为 $\Delta G < 0$, 所以, 该反应焓变 $\Delta H < 0$, 是放热反应. 这些热使得反应物分子间扩散和反应, 同时使产物成核, 结晶, 并形成颗粒. 温度越高, 扩散越快, 产物成核越快. 由于晶粒大小是由晶核生成速度与晶核生长速度的相对大小来决定, 在该反应体系中, 混合物一经研磨便立即在室温下发生固相反应, 表明在室温下该反应速度较快, 成核速度远大于核生长速度, 于是能得到晶粒较小的纳米粉体. 图 2 给出了 $(\text{NH}_4)_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ 纳米粉体的 XRD 谱, 与液相反应制得的常规颗粒图谱对照可知, 两者的特征衍射峰位置和晶面间距完全相同, 证明纳米粉体晶体构型与常规颗粒晶体构型一致, 固相化学反应完全. 其中 26.4° 为杂多化合物的特征衍射角; 比较两者半峰宽和衍射强度值, 发现纳米粉体特征衍射峰均有一定程度的宽化, 强度增大. 这种展宽现象是由于晶粒尺寸减小到纳米尺度时, 衍射晶面数目有限的缘

故^[10]. 由德拜-谢乐公式: $D = K\lambda / (\beta \cos\theta)$, 由衍射峰半高宽数据计算纳米粒子平均粒径为 60.6 nm.

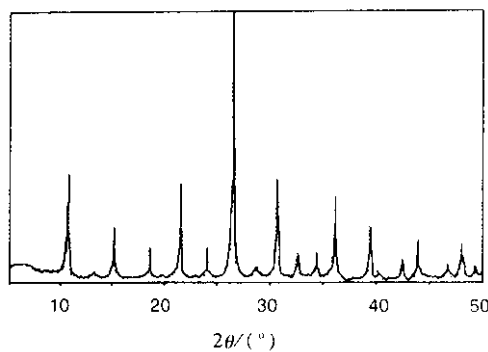


图 2 (NH₄)₄SiW₁₂O₄₀ 纳米粒子的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of (NH₄)₄SiW₁₂O₄₀ nanoparticles

图 3 为 $(\text{NH}_4)_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ 纳米粉体的 TEM 照片, 可以看出所得产物均为球形颗粒, 尺寸较均一, 分散度好, 无团聚现象. 粒径分布在 55 ~ 65 nm, 计算得到平均粒径约为 60 nm, 与 XRD 结果相吻合.

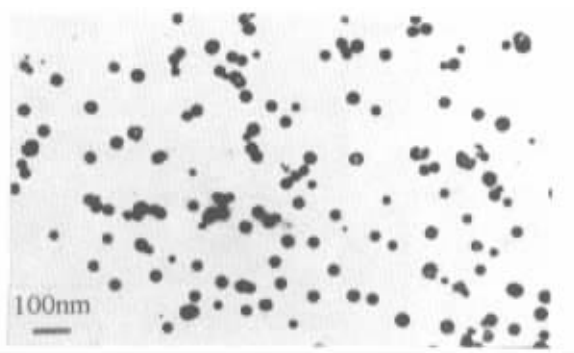


图 3 (NH₄)₄SiW₁₂O₄₀ 纳米粒子的 TEM 照片

Fig. 3 TEM photograph of (NH₄)₄SiW₁₂O₄₀ nanoparticles

3.2 纳米粉体的 TG-DTA 分析

图 4 列出了产物在氮气气氛中的 TG 和 DTA 曲线. 由图可知, 产物的失重曲线大致可分为两个阶段: 在 150℃ 前的失重与表面吸附水分子的脱附有关, 失重为 2.89%, 测得产物含有 5 个水分子; 在 150 ~ 430℃ 为一平稳直线, 几乎无失重现象, 表明产物在此温区很稳定; 430 ~ 550℃ 有一较大的热失重现象, 此时杂多酸盐开始分解.

对应的 DTA 曲线显示: 在 105℃ 处有明显的失去结晶水的吸热峰, 在 150 ~ 430℃ 表现出极弱的放热过程; 而在 530℃ 处, 有一强的放热峰, 表明 $(\text{NH}_4)_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ 已经分解并放出 NH_3 . 反应式如下:

$$(\text{NH}_4)_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \rightarrow \text{SiO}_2 + 12\text{WO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{NH}_3$$

由此证明该纳米粉体有较高的热稳定性.

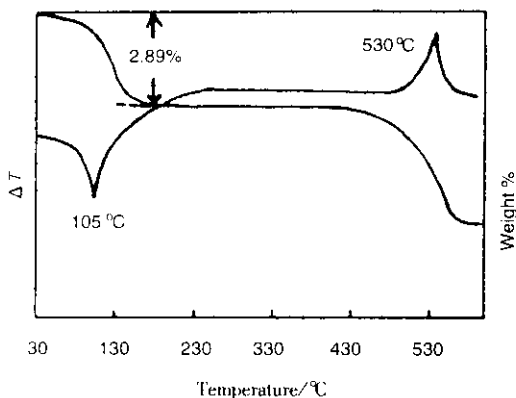


图 4 $(\text{NH}_4)_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ 纳米粒子的 TG-DTA 图

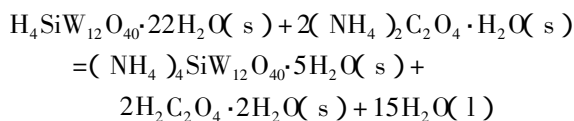
Fig. 4 TG-DTA patterns of $(\text{NH}_4)_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ nanoparticles

3.3 BET 比表面积

纳米微粒具有大的比表面积、高的表面活性以及能提高催化反应的选择性等特点,目前已被众多学者研究并应用于工业生产.本实验对所得产物采用 BET 氮吸附法测得比表面积.测定前先将产物在真空以及 373 K 条件下进行脱气处理 3 h,以清除固体表面上原有的吸附物,用低温(77 K) N_2 吸附,在 P/P_0 为 0.1 ~ 0.3 测得单分子层饱和吸附体积 V_m 为 24.9828 mL/g,根据比表面积计算公式: $S_g = 4.353V_m$,求得纳米粉体的 BET 比面积为 108.7 m^2/g .此结果与常规颗粒多酸盐比表面积 1 ~ 10 m^2/g ^[8]相比,纳米粒子由于粒径小,比表面积比常规颗粒高出 10 倍左右.

3.4 纳米粒子的形成机理

$(\text{NH}_4)_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ 的合成反应历程可表示如下:



固体充分研磨产生的引发热能和反应产生的热效能加快固相反应的顺利进行,且快速反应能获得晶粒较小的纳米粒子.除热能因素之外,该反应中反应物含有结晶水以及生成物 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 对形成小粒径的 $(\text{NH}_4)_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ 起关键作用,因为在含有较多结晶水的 $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ 与 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 反应中,通过研磨和初始反应,便形成了无数微小的水池,反应物在水池中溶解并反应,生成了 $(\text{NH}_4)_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$,由于该产物难溶于水,立即析出晶体,由于受水池的大小限制,使生成物晶粒控制在纳米级.随着反应的进行,水池中生成物

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 逐渐饱和,析出 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体,在 $(\text{NH}_4)_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 纳米粒子表面形成阻隔层,阻止纳米粒子的进一步生长和团聚,其结果使晶体成核速度远大于晶核生长速度,导致产物晶粒很小.可见结晶水和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在 $(\text{NH}_4)_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ 纳米粒子的形成过程中起关键作用.

4 结论

1. 采用室温固相法成功地制备出具有 Keggin 结构的 $(\text{NH}_4)_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ 纳米粉体,晶粒尺寸均匀,平均粒径为 60 nm,比表面积大,热稳定性高,具有催化应用价值.

2. 该反应中,研磨能产生引发热能,使固体物初始反应,放热反应热效应能加快固体反应物扩散速率和产物成核速率,使晶粒尺寸减小,结晶水能形成无数微小的反应水池,限制了产物粒子的晶粒尺寸大小,生成物 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 能阻隔产物粒子的进一步生长和团聚,两者对形成 $(\text{NH}_4)_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ 纳米粒子起关键作用.

参考文献

- [1] Pope M T. Heteropoly and Isopoly oxometalates, New York: Springer-verlag, 1983. 53
- [2] Pope M T, Müller A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1991, **30**: 34
- [3] Toshihiro Yamase. *Chem. Rev.*, 1998, **98**: 307
- [4] Nakamura O, Ogino I, Kadama T. *Solid State Ionics*, 1981, **3**: 347
- [5] Sun Lei (孙磊), Zhou Jingfang (周静芳), Zhang Zhijun (张治军), *et al. Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2002, **15**: 56
- [6] Siedle A R, Markell C G, *et al. Inorg. Chem.*, 1987, **26**: 219
- [7] Yihang Guo, Yuanhong Wang, Changwen Hu, *et al. Chem. Mater.*, 2000, **12**: 3501
- [8] Wen Langyou (温朗友), Min Enze (闵恩泽). *Petrochemicals* (石油化工), 2000, **29**: 49
- [9] Hu Changwen (胡长文), Gao Lijuan (高丽娟), Wang Enbo (王恩波). *Chem. Res. Appl.* (化学研究与应用), 1995, **7**: 341
- [10] Klug H P, Alexander L E. *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*. New York: John Wiley & Sons Press. 1974. Chapter 9