

# 硬模板法合成晶态介孔金属氧化物研究进展

马占华, 薛 沙, 李 军, 张 慧, 孙兰义, 刘雪暖

(中国石油大学化学化工学院, 山东 青岛 266555)

**摘要:**晶态介孔金属氧化物材料因具有窄的孔径分布、大的比表面积、有序的孔道结构以及高度晶化的孔壁而在工业催化、光电等领域有着广泛的应用。在各种制备方法中,硬模板法因制备方法简单、条件温和、产物孔道结晶度高而受到了广泛关注。对硬模板法中介孔硅模板和介孔碳模板进行了介绍;总结了近年来硬模板法合成氧化铬、氧化铁、氧化铈、氧化镁和氧化钴等晶态介孔材料的研究进展;概述了该材料的发展趋势和应用前景。

**关键词:**介孔金属氧化物;晶态;硬模板法

中图分类号:TB383;O614

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2011)08-0018-04

## Progress on synthesis of crystalline mesoporous metal oxides by hard-template method

MA Zhan-hua, XUE Sha, LI Jun, ZHANG Hui, SUN Lan-yi, LIU Xue-nuan

(College of Chemistry and Chemical Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266555, China)

**Abstract:** The crystallized mesoporous metal oxides are widely used in the realm of industrial catalysis and optoelectronics research, for their remarkable characteristics which include narrow pore size distribution, high specific surface area, ordered pore structure and highly crystallized pore walls. Hard-template method has drawn great public attention because of its simple preparation method and mild conditions. In addition, the products prepared by this method have greatly crystallized pore walls. The mesoporous silica templates and mesoporous carbon templates of hard-template method are briefly introduced in this paper. The progress on synthesis of crystalline mesoporous metal oxides including  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{MgO}$ , and  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , is summarized. The development trend and application prospects are put forward as well.

**Key words:** mesoporous metal oxides; crystallization; hard-template method

自从1992年美国Mobil公司首次合成出MCM系列介孔氧化硅以来,科研人员已经合成出数十种不同孔型和孔径的介孔氧化硅。然而,早期介孔材料的合成通常是基于液晶模板理论,多数介孔材料孔壁无定形,热稳定性和机械稳定性不好。相反,具有晶态孔壁结构的介孔金属氧化物则具有好的热和机械稳定性,优异的导电和光学特性,同时具有特殊催化作用的电子轨道和晶格缺陷<sup>[1]</sup>。因此,晶态介孔金属氧化物的合成与应用在近年来引起了国内外众多学者的关注。

## 1 硬模板法

目前,合成晶态介孔金属氧化物的方法主要有软模板法和硬模板法2种。软模板法即是通过无机前驱物与有机模板剂分子自组装形成无机-有机复合介孔结构,然后去除模板剂得到相应的介孔材料。该方法所用的模板剂一般是表面活性剂、两亲高分子或生物大分子。由于软模板法通常所采用的溶胶-凝胶体系在较低温度下合成材料,构成结晶的组分没有足够的热量越过形成晶体所需要的能垒,

因此该方法制备的介孔金属氧化物孔壁无定形,通常采用焙烧来使孔壁晶化。然而,由于软模板法合成时需要非常苛刻的条件,且产物孔壁晶化状况相对较差,在焙烧晶化时孔道结构易坍塌,大大限制了软模板法在制备晶态介孔金属氧化物领域的应用。

硬模板法是指将某种无机金属前驱物引入硬模板孔道中,然后经焙烧在纳米孔道中生成氧化物晶体,去除硬模板后制备出相应的介孔材料,理想情况下所得材料可保持原来模板的孔道形貌。硬模板法最早出现在1996年,韩国科学家为了研究介孔氧化硅的孔道形貌,在孔道中填充铂盐溶液,高温还原后用HF将氧化硅模板溶解得到了介孔铂纳米管<sup>[2]</sup>。相对于软模板法,硬模板法因为方法简单、制备条件温和而迅速发展起来。2003年,Zhu等<sup>[3]</sup>首次应用该方法合成出了非硅基晶态介孔金属氧化物。目前,研究者已经使用硬模板法合成出了几十种晶态介孔金属氧化物。通常,硬模板法制备晶态介孔材料过程中需满足以下几点:①为了得到稳定的复制物,硬模板剂必须具有三维孔道;②将金属先驱物浸渍后,先驱物应很容易转化为氧化物,且孔容收缩量

收稿日期:2011-03-25;修回日期:2011-06-14

基金项目:中国石油科技创新基金(2010D50060505);中央高校基本科研业务费专项资金(10CX04025A)

作者简介:马占华(1980-),女,博士,讲师,主要从事石油与天然气催化转化研究,mzh@upc.edu.cn。

要小;③硬模板剂易去除;④模板剂有可控制的形态和结构;⑤模板剂高度有序且热稳定性好。基于以上要求,硬模板法所用的模板剂一般可分为介孔硅模板和介孔炭模板2大类。

### 1.1 介孔硅模板

综合考虑孔道的大小、形貌以及孔壁热稳定性,常见的介孔硅模板包括MCM-41、SBA-15、KIT-6、FDU-12、SBA-16 5种。MCM-41孔道呈六方有序排列,大小均匀,孔径可在2~10 nm内连续调节,比表面积大;SBA-15由一组六方排列的平行圆柱形孔道组成,孔道之间有一些无序排列的较小的介孔或者微孔相通,孔壁厚度为3~6 nm;KIT-6具有体心立方结构,孔径可以在4~12 nm之间调节;FDU-12和SBA-16由球状孔组成,应用范围较小。其中,SBA-15和KIT-6是较为常用的模板剂。

以介孔硅为模板制备晶态介孔金属氧化物首先是将金属先驱物引入模板剂孔道中,此过程常用的方法有:①表面活化法,即金属先驱物在离子间吸引力作用下进入介孔硅孔道中;②双溶液法,即将金属硝酸盐与溶解在有机溶剂中的介孔硅悬浮液混合,通过长时间搅拌使硝酸盐进入模板剂孔道中;③一步纳米塑性法,该过程是将金属硝酸盐直接加入到介孔硅体系中,在热处理过程中形成金属氧化物;④溶剂挥发法,即用金属硝酸盐的乙醇溶液浸渍模板剂,随着溶剂的挥发硝酸盐逐渐进入到模板剂孔道中;⑤固液法,即将介孔氧化硅和金属硝酸盐固相进行混合,当加热至硝酸盐熔点时,硝酸盐溶解为液态,通过毛细管作用力进入模板剂孔道中,该方法不需要任何溶液,操作简单,但要求先驱物的熔点必须低于其分解温度。

到目前为止,以介孔硅为模板剂合成晶态介孔金属氧化物的文献报道较多,但介孔硅模板也存在一些限制:①某些金属氧化物与硅模板发生反应,导致晶体在模板剂孔道内生长困难,并且破坏了原有模板剂的孔道结构,如MgO;②某些金属氧化物与去除模板剂的HF或NaOH溶液发生反应,致使介孔硅模板不能被移除,如CuO。在以上2种情况下就需要用到另一类模板剂——介孔碳模板。

### 1.2 介孔碳模板

1999年,Ryoo等<sup>[4]</sup>首次以介孔硅为模板制备出了有序的介孔碳材料,其方法是:将蔗糖或糖醇浸渍在MCM-48孔道内,经硫酸、高温碳化后,用NaOH或HF溶液将硅模板去除。之后,研究者采用其他介孔硅模板合成出了不同系列的介孔碳模板。

当以SBA-15为模板、蔗糖为碳源时,所制得的介孔碳为CMK-3,是纳米棒的有序排列结构。在硬模板法中,常用的介孔碳模板为CMK系列,以CMK-3最为常见。

相对于介孔硅模板,介孔碳模板具有自身独特的优点:①模板的去除更容易,通过简单的高温焙烧即可;②在惰性气体氛围中,介孔碳具有更好的稳定性,可以防止化学腐蚀。介孔碳作为新型的非硅基介孔材料,由于具有大的比表面积和孔体积,在催化剂载体、储氢和电极材料等方面得到广泛应用,又由于其打破了介孔硅模板的限制,在介孔材料制备领域也具有着广阔的应用前景。

## 2 晶态介孔金属氧化物

硬模板法制备晶态介孔金属氧化物操作简单,实用性强,制备出的材料结晶度与有序度较高,使得研究者对其进行了大量研究,制备出多种性能良好的晶态介孔金属氧化物,如 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 和MgO等,这些材料在光、电、磁、催化和传感等领域都有着广泛的应用。

### 2.1 氧化铬

氧化铬因具有硬度大、耐火性好以及抗氧化性能好等特点,被广泛应用于耐火、涂层材料和催化剂的制备中。在催化领域,氧化铬常被用作脂肪族羧酸加氢以及低碳烷烃脱氢反应的催化剂。晶态介孔氧化铬与传统氧化铬相比,具有较窄的孔径分布,比表面积大,活性位多,应用更广且催化效率更高。2003年,Zhu等<sup>[3]</sup>首次应用硬模板法合成了晶态介孔氧化铬,以SBA-15为模板剂,用表面活化法引入先驱物 $\text{H}_2\text{CrO}_7$ ,由于金属先驱物的负载量大,介孔氧化铬的粒径较大,内部很好地保持了原来模板剂的形貌;与 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 先驱物相比,由于在 $\text{H}_2\text{CrO}_7$ 中铬的密度较大,负载效果更好。

此后,通过改变模板剂或先驱物的引入方法,各国学者对晶态介孔氧化铬的合成进行了大量研究,以期得到不同孔径、孔容、适用于不同用途的材料。Jiao等<sup>[5]</sup>以SBA-15为模板剂,采用双溶液法制备了晶态介孔氧化铬,孔道排列高度有序,孔径为50 nm。Tian等<sup>[6]</sup>以硝酸铬为先驱物,KIT-6和SBA-15为模板剂,用硝酸铬乙醇溶液浸渍模板,采用溶剂挥发法制备了该材料,其中以SBA-15为模板合成出的材料孔径、孔容、比表面积分别为3.6 nm、 $0.34 \text{ cm}^3/\text{g}$ 和 $64.9 \text{ m}^2/\text{g}$ 。另外,硝酸铬溶解温度为 $60^\circ\text{C}$ ,低于其分解温度 $130^\circ\text{C}$ ,因此固液法也被

用于晶态介孔氧化铬的合成。2009 年, Xia 等<sup>[7]</sup>以 KIT-6 为模板剂, 硝酸铬为铬源, 采用固液法, 加热到 80℃ 使硝酸铬溶解并通过毛细管力进入到模板剂孔道, 80℃ 下保持 4 h 后提高温度使孔道中的硝酸铬分解为氧化铬; 通过改变分解温度可以改变最终材料的结构参数, 当温度为 130℃ 时, 材料的孔径、孔容和比表面积分别为 6.1 nm、0.95 cm<sup>3</sup>/g 和 790 m<sup>2</sup>/g; 另外, 硝酸铬在孔道中的负载量以及加热过程中所引起的孔道收缩也会影响最终产品的各项参数。

## 2.2 氧化铁

在催化领域, 氧化铁是一种十分重要的催化剂, 尤其是在苯酚羟基化、乙酸加氢等反应中。2003 年, Jiao 等<sup>[8]</sup>首次尝试采用硬模板法合成晶态介孔氧化铁, 以 SBA-15 为模板剂, 采用表面活性法, 制备的氧化铁达到了纳米级别, 但材料内部并没有产生三维连接的孔道。随后, Tian 等<sup>[6]</sup>以 SBA-15 为模板剂, 采用溶剂挥发法制备得到孔壁部分晶化的介孔氧化铁, 但仍不能很好地复制模板剂的孔道特征。经过不断的探索, Jiao 等<sup>[9-10]</sup>最终以 KIT-6 为模板剂, 采用溶剂挥发法成功合成出了具有高度晶化孔壁的介孔氧化铁, 孔壁厚度 7 nm 左右, 具有磁长程有序性, 并且纳米尺度的孔壁抑制了  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中 Fe<sup>3+</sup> 的自旋方向随温度变化的 Morin 相变的出现, 这种性质显著区别于无定形孔壁介孔氧化铁、纳米氧化铁颗粒和普通氧化铁; 在此基础上, 将介孔  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在还原气氛中进行加热, 合成出了介孔 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒, 通过进一步氧化处理, 制备出介孔  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米颗粒, 并且保持了原有的孔壁结构, 具有良好的磁性。

晶态介孔氧化铁还可以采用介孔碳为模板剂来制备。单永奎等<sup>[11]</sup>以 CMK-3 和 CMK-8 为模板, 以硝酸铁为先驱物, 通过搅拌浸渍使铁盐溶液进入介孔碳孔道, 经过氢氧化钠处理后在氮气中焙烧, 重复搅拌浸渍过程, 最后在空气中焙烧去除介孔碳模板而得到孔径分布值在 2~20 nm、比表面积超过 190 m<sup>2</sup>/g 的红褐色介孔氧化铁材料, 孔壁晶化, 具有超顺磁性。

## 2.3 氧化铈和氧化镁

氧化铈是甲醇分解反应中常用的催化剂, 与氧化镁一起, 同是氧化反应的重要催化剂, 二者广泛应用于丙烯酸氧化反应、丙烷氧化脱氢制丙烯的反应中。Tian 等<sup>[6]</sup>首先以 SBA-15 为模板, 硝酸铈为先驱物, 采用溶剂蒸发法首次合成了晶态介孔氧化铈。

随后, Shen 等<sup>[12]</sup>同样采用溶剂蒸发法, 以 KIT-6 为模板剂合成该材料, 并且在 CO 氧化生成 CO<sub>2</sub> 反应上进行了性能评价。研究表明, 与传统的氧化铈粉末相比, 晶态介孔氧化铈在较低的温度下就表现出很强的催化活性。另外, 氧化铈熔点是 96℃, 低于其分解温度 200℃。Yue 等<sup>[13]</sup>以硝酸铈为先驱物, KIT-6 为模板, 采用固液法合成出了晶态介孔氧化铈, 孔径大小约为 50 nm。

当采用介孔硅模板制备介孔氧化镁时, 当硝酸镁在孔道内加热分解时, 氧化镁可以与氧化硅发生反应, 从而导致晶体在模板剂孔道内生长困难。Roggenbuck 等<sup>[14]</sup>利用 SBA-15 作为模板剂首先合成介孔碳 CMK-3, 然后以 CMK-3 作为模板剂, 硝酸镁为金属先驱物, 通过浸渍、加热去除模板剂而制备得到具有晶态孔壁的介孔 MgO, 比表面积为 280 m<sup>2</sup>/g, 孔壁厚度为 2.1 nm, 孔容为 0.52 cm<sup>3</sup>/g, 并且发现晶态介孔氧化镁能够很好地复制 SBA-15 的孔道结构及形貌, 具有良好的热稳定性。

## 2.4 氧化钴

氧化钴是一种具有独特的反铁磁性的半导体材料, 广泛应用于电子领域, 如传感器、具有磁性的异质结构。在催化领域, 氧化钴常用于 CO、NO 和 CH<sub>4</sub> 等的氧化反应中。Tian 等<sup>[6]</sup>首次以 SBA-15 作为模板剂、硝酸钴为先驱物, 采用溶剂蒸发法合成了具有晶态孔壁的介孔氧化钴。随后, Ma 等<sup>[15]</sup>以 KIT-6 为模板剂, 硝酸钴为先驱物制备出晶态介孔氧化钴并用于乙烯氧化反应, 与非介孔氧化钴相比该材料可大大提高反应活性并降低了反应温度, 0℃ 时乙烯转化率已达到 30% (非介孔氧化钴 0℃ 时对乙烯没有催化活性)。Deng 等<sup>[16]</sup>以 SBA-16 为模板剂、硝酸钴为先驱物, 以超声波技术为辅助手段采用多次浸渍-过滤-洗涤-焙烧方法合成了孔径、孔容、比表面积分别为 5.1 nm、0.4 cm<sup>3</sup>/g 和 313 m<sup>2</sup>/g 的晶态介孔氧化钴, 用于甲苯催化氧化反应, 低温反应活性好, 如当转化率为 60% 时, 晶态介孔氧化钴在 170℃ 就可以达到, 而非介孔氧化钴需要 270℃。研究者认为比表面积大、反应活性位多是晶态介孔氧化钴活性增大的主要原因。

## 2.5 其他晶态介孔金属氧化物

因硬模板法制备条件温和, 操作简单, 因此广泛应用于合成各种晶态介孔金属氧化物中。除了上述各氧化物外, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NiO 和 MnO<sub>2</sub> 等也被成功制备。

氧化铝在化工领域无论是作为载体还是活性中心, 都有着广泛的应用。Liu 等<sup>[17]</sup>以 CMK-3 和

CMK-8 为模板剂,制备的晶态介孔氧化铝均具有立体孔道,孔径在 3.6~4.8 nm 之间,在 750℃ 下具有很好的稳定性。Wu 等<sup>[18]</sup>也以介孔碳为模板剂、硝酸铝为先驱物,采用溶剂蒸发法合成出晶态介孔  $\gamma$ -氧化铝,孔道分布均匀,比表面积超过 400 m<sup>2</sup>/g,孔容为 1 cm<sup>3</sup>/g,孔径为 6~7 nm。

氧化镍因具有良好的电化学性能而被广泛用于电化学元件中。Tian 等<sup>[6]</sup>以 SBA-15 为模板,硝酸镍为先驱物制备出晶态介孔氧化镍。Wang 等<sup>[19]</sup>则对其电化学性能进行了研究,发现晶态介孔氧化镍电化学容量为 120 F/g,是传统方法(硝酸镍直接分解)制得的氧化镍容量的 4 倍。

二氧化锰既是氧化剂又可作为催化剂。Zhou 等<sup>[20]</sup>以 KIT-6 为模板,硝酸锰为先驱物,采用溶剂蒸发法制备出孔容、比表面积分别为 0.35 cm<sup>3</sup>/g、118 m<sup>2</sup>/g 的晶态介孔氧化锰。Deng 等<sup>[16]</sup>以 SBA-16 为模板剂,硝酸锰为先驱物,以超声波技术为辅助手段合成出孔径、孔容、比表面积分别为 6.4 nm、0.5 cm<sup>3</sup>/g 和 266 m<sup>2</sup>/g 的晶态介孔氧化锰,与传统氧化锰相比,该材料在甲苯氧化反应中的低温活性更好且稳定性更高。采用硬模板法制备的晶态介孔氧化物还包括氧化铜、氧化钨和氧化铈等。

### 3 晶态介孔复合金属氧化物

复合金属氧化物具有氧化物催化剂的复合效果及性能,催化活性和选择性大大高于传统催化剂。传统制备复合金属氧化物的方法有共沉淀法、溶胶-凝胶法和室温/低热固固反应法等,这些方法制备的材料可以达到纳米级别,但是孔道有序性差、孔壁非晶化的特征大大限制了其应用。随着硬模板法的发展,研究者开始对晶态介孔复合金属氧化物的制备及其性能进行了研究。

Djinović 等<sup>[21]</sup>以 KIT-6 为模板剂,硝酸铈和硝酸铜为先驱物合成出氧化铜-氧化铈复合晶态介孔材料,通过改变氧化铜的摩尔含量可以调节材料的孔径、孔容和比表面积等参数,比表面积超过 147 m<sup>2</sup>/g,当该复合氧化物中氧化铜分散度在 28%~40% 之间变化时,相应的氧化铜颗粒大小为 1.3~1.9 nm;当将该材料用于乙醇脱水反应时,能够显著增加反应速率,且催化剂寿命也明显优于非介孔铜-铈氧化物。耿旺昌等<sup>[22]</sup>以 CMK-3 为模板剂,以硝酸镁和硝酸锌为先驱物,经过二次填充制备了介孔镁锌氧复合物,研究表明该材料具有高度有序的介孔结构,结晶孔壁,孔径尺寸为 4.0 nm,比表面积

为 114.5 m<sup>2</sup>/g。

目前报道的应用硬模板法制备晶态介孔复合金属氧化物的案例并不多,但其特殊性能及其广泛的应用,必然会引起更多研究者的兴趣。

### 4 结语

与常规金属氧化物和复合氧化物相比,晶态介孔金属氧化物及其复合氧化物具有较窄的孔径分布、大的比表面积、有序的孔道结构以及晶化的孔壁,使其具有更高的活性、稳定性好以及一些优异的光、电、磁性能,进一步拓宽了这些材料的应用范围,尤其是在新物质合成、催化反应等领域。但是,这些材料的合成历史相对较短,收率往往较低,因此,需要研究者对制备条件和制备机理进行不断地探索,以期寻找到一种低成本且可以大批量合成晶态介孔材料的途径。可以预计,降低模板剂成本、简化和控制合成工艺条件将成为未来一段时期的研究重点。同时,对晶态介孔金属复合氧化物的研究也是一个重要的研究方向。随着制备技术的日益完备,晶态介孔金属氧化物将不再局限于传统的吸附、分离和催化等领域,而将成为一种在光、电、磁、生物工程、医药工程 and 环境保护等领域应用的多功能材料。

### 参考文献

- [1] 杨卫生. 晶态介孔金属氧化物的合成研究进展[J]. 山东化工, 2010, 39(6): 24-29.
- [2] 储升, 刘龙, 王英, 等. 晶态过渡金属氧化物介孔材料的合成进展[J]. 材料导报, 2009, 23(10): 79-83.
- [3] Zhu K, Yue B, Zhou W. Preparation of three-dimensional chromium oxide porous single crystals templated by SBA-15[J]. Chem Commun, 2003, (1): 98-99.
- [4] Ryoo R, Joo SH, Jun S. Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template-mediated structural transformation[J]. J Phys Chem B, 1999, 103(37): 773-774.
- [5] Jiao K, Zhang B, Yue B, et al. Growth of porous single-crystal Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in a 3-D mesopore system[J]. Chem Commun, 2005, 12(45): 5618-5620.
- [6] Tian B Z, Liu X Y, Yang H F, et al. General synthesis of ordered crystallized metal oxide nanoarrays replicated by microwave-digested mesoporous silica[J]. Adv Mater, 2003, 15(16): 1370-1374.
- [7] Xia Y S, Dai H X, Jiang H Y, et al. Mesoporous chromia with ordered three-dimensional structures for the complete oxidation of toluene and ethyl acetate[J]. Environ Sci Technol, 2009, 43(21): 8355-8360.
- [8] Jiao F, Yue B, Zhu K K, et al.  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires. Confined synthesis and catalytic hydroxylation of phenol[J]. Chem Lett, 2003, 32(8): 770-771.

(下转第 23 页)

中试阶段。并在此基础上,进一步研制出了  $1\text{ m}^3$  的三频超声强化溶剂提取产业化装置,目前该装置已在广州王老吉药业股份有限公司进行产业化应用,其提取效果非常显著。此外,本研究团队还利用双频、三频超声提取技术开展了海金沙、葛根、复方丹参、三七等单方或复方中药的工程化研究及中试放大实验<sup>[6-8]</sup>,解决了超声技术推向产业化的关键技术问题,直接形成了产业化的技术成果和产品,并与广州汉方现代中药研究开发有限公司合作完成了“十五”国家科技攻关计划重大项目。

## 1.2 微波辅助提取技术

微波辅助提取技术(microwave-assisted extraction, MAE)是利用微波能提高提取效率的一种新技术。它利用不同组分吸收微波能力的差异,使基体物质的某些区域或提取体系中的某些组分被选择性加热,从而使得被提取物质从基体或体系中分离,进入到介电常数较小、微波吸收能力相对较差的提取剂中,从而达到活性成分的溶出及提高产率的目的。由于微波较强的穿透力,可使反应物内外部同时均匀、快速地加热,可缩短生产时间、降低能耗,同时可提高收率和提取物的纯度<sup>[9]</sup>。黎海彬等<sup>[10]</sup>用微波辅助提取法提取干罗汉果中的罗汉果皂苷,结果显示此法提取率为 70.5%,比常规水提取法高 45%,还缩短了 50% 的时间。目前,微波辅助提取法以其

快速的提取速度和较好的提取物质量成为天然植物活性成分提取的有力工具。但由于微波技术是选择性内加热,另外,要求被处理的物料具有良好的吸水性,或者说待分离的产物所处的位置容易吸水,否则细胞难以吸收足够的微波能将自身击破,产物也就难以迅速释放出来。对于液体提取体系,要求溶剂物质具有极性,非极性溶剂对微波的作用不敏感,鉴于基体物质和提取体系的复杂性,微波提取技术的应用具有一定的局限性,尤其在微波提取的机理和工艺方面还有大量的工作要做。

## 1.3 超临界流体提取技术

超临界流体提取(supercritical fluid extraction, SFE)是一种较新型的提取分离技术,一般采用  $\text{CO}_2$  作为提取剂,20 世纪 80 年代中期,超临界二氧化碳提取技术逐步应用于植物活性成分的提取分离中,是研究和应用较为成功的一项新技术。其原理是利用超临界流体的独特溶解能力和物质在超临界流体中的溶解度对压力、温度的变化非常敏感的特性,通过升温、降压手段(或两者兼用)将超临界流体中所溶解的物质分离出来,达到分离提纯的目的,它兼有精馏和提取 2 种作用。具有活性成分不易失活、产品质量高、提取分离过程同步完成等优点,被认为是目前世界上绿色环保的高新分离技术,特别适合于不稳定天然产物和生理活性物质的分离与精制,

(上接第 21 页)

- [9] Jiao F, Harrison A, Jumas J C, *et al.* Ordered mesoporous  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  with crystalline walls[J]. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(16): 5468 - 5474.
- [10] Jiao F, Jumas J C, Womes M, *et al.* Synthesis of ordered mesoporous  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  with crystalline walls using post-template reduction/oxidation[J]. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(39): 12905 - 12909.
- [11] 单永奎,王海文,孔爱国,等.以介孔碳为硬模板合成介孔氧化铁的方法:中国,200710036698.2[P].2007-08-01.
- [12] Shen W H, Dong X P, Zhu Y F, *et al.* Mesoporous  $\text{CeO}_2$  and CuO-loaded mesoporous  $\text{CeO}_2$ : synthesis, characterization, and CO catalytic oxidation property[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005, 85(1/2): 157 - 162.
- [13] Yue W B, Zhou W Z. Synthesis of porous single crystals of metal oxides via a solid-liquid route[J]. *Chem Mater*, 2007, 19(9): 2359 - 2363.
- [14] Roggenbuck J, Koch G, Tiemann M. Synthesis of mesoporous magnesium oxide by CMK-3 carbon structure replication[J]. *Chem Mater*, 2006, 18(17): 4151 - 4156.
- [15] Ma C Y, Mu Z, Li J J, *et al.* Mesoporous  $\text{Co}_3\text{O}_4$  and Au/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  catalysts for low-temperature oxidation of trace ethylene[J]. *J Am Chem Soc*, 2010, 132(8): 2608 - 2613.
- [16] Deng J G, Zhang L, Dai H X, *et al.* Ultrasound-assisted nanocasting fabrication of ordered mesoporous  $\text{MnO}_2$  and  $\text{Co}_3\text{O}_4$  with high surface areas and polycrystalline walls[J]. *J Phys Chem C*, 2010, 114(6): 2694 - 2700.
- [17] Liu Q, Wang A Q, Xu J M, *et al.* Preparation of ordered mesoporous crystalline alumina replicated by mesoporous carbon[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, 116(1/2/3): 461 - 468.
- [18] Wu Z X, Li Q, Feng D, *et al.* Ordered mesoporous crystalline  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  with variable architecture and porosity from a single hard template[J]. *J Am Chem Soc*, 2010, 132(34): 12042 - 12050.
- [19] Wang Y G, Xia Y Y. Electrochemical capacitance characterization of NiO with ordered mesoporous structure synthesized by template SBA-15[J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 51(16): 3223 - 3227.
- [20] Zhou Q, Li X, Li Y G, *et al.* Synthesis and electrochemical properties of semicrystalline gyroidal mesoporous  $\text{MnO}_2$  [J]. *Chin J Chem*, 2006, 24(7): 835 - 839.
- [21] Djinić P, Batista J, Cehić B, *et al.* Utilization of high specific surface area CuO- $\text{CeO}_2$  catalysts for high temperature processes of hydrogen production; stream re-forming of ethanol and methane dry re-forming[J]. *J Phys Chem A*, 2010, 114(11): 3939 - 3949.
- [22] 耿旺昌,赖小勇,李晓天.具有结晶孔壁介孔镓锌氧复合物[J]. *物理化学学报*, 2010, 26(2): 527 - 530. ■