

非硅基介孔材料的合成和研究进展

张海玲, 宋慧宇, 廖世军

(华南理工大学化学化工学院, 广东 广州 510641)

摘要: 主要介绍了介孔碳、介孔金属氧化物、介孔金属等几种主要类型的非氧化硅基介孔材料的合成及研究进展, 包括合成方法、材料表征以及这些材料的应用等, 同时指出这类材料的研究热点和发展趋势。

关键词: 介孔碳; 介孔金属氧化物; 介孔金属; 模板

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)12-0031-04

Synthesis and study of non silica mesoporous materials

ZHANG Hai-ling, SONG Hui-yu, LIAO Shi-jun

(School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

Abstract: In this paper, the synthesis and investigation of several types of non silica mesoporous materials, including mesoporous carbon, mesoporous metal oxides, and mesoporous metals, are introduced, their characterization and application are also reviewed. Furthermore, the research hotspots and development trends for these materials are suggested.

Key words: mesoporous carbon; mesoporous metal oxides; mesoporous metals; templates

自 1992 年成功合成 MCM-41 型介孔材料以来, 介孔材料的合成与应用的研究取得了极大进展。从材料原子组成角度看, 大部分研究都集中在硅酸盐体系, 相比而言, 对于非硅体系材料的研究要少许多。随着硅基介孔材料的发展越来越完善, 人们开始更多地关注非硅介孔材料的发展。非硅介孔材料比表面积大, 孔体积大, 结构稳定, 而且在应用方面还有很多硅基介孔材料达不到的效果, 所以近几年非硅介孔材料得到了很好发展。从合成角度来看, 由于非硅材料不同的化学性质, 也必然要求研究人员开发出各种相应的合成方法, 有关非硅体系介孔材料合成的研究更为广泛、更为发散。本文主要从合成和应用方面综述了近几年非硅介孔材料研究方面取得的进展, 主要是碳、金属氧化物和金属这几种非硅介孔材料, 不包括磷酸盐、氮化物和硫化物。

1 介孔碳

介孔碳是一种非常重要的非硅介孔材料, 它的用途非常广泛, 由于它具有稳定性好、比表面积大和结构孔径可调等优点, 常被用于催化领域, 用作吸附剂和催化剂载体。

1.1 合成

介孔碳的合成总体可分为两大类: 硬模板合成

和软模板合成。硬模板合成主要是用介孔硅作为模板, 这类方法经过了下面发展过程。最早用介孔硅作模板合成介孔碳的是韩国的 Ryoo 等^[1], 他们在 1999 年用 MCM-48 为模板, 在 1 073 ~ 1 373 °C 的酸性条件下合成介孔碳, 然后用 NaOH 的醇溶液除去硅, 合成的介孔碳被命名为 CMK-1, 在用介孔硅为模板合成介孔碳的过程中, 硅的去除是非常关键的, 它对介孔碳的结构有很大影响。2000 年, Jun 等^[2]用 SBA-15 为模板合成 CMK-3 是介孔碳发展过程的一个突破, 2003 年他们^[3]又用 Al-SBA-15 为模板合成 CMK-5 更是促进了以 SBA-15 为模板合成介孔碳的研究。通过对合成条件的控制, 人们又成功合成了 CMK-2、SNU-2 等一系列不同结构的介孔碳材料, 随着技术的不断完善, 人们又开始尝试使用其他介孔硅为模板合成介孔碳, 如 KIT-6、FDU-5 等。经过几年的发展, 硬模板合成出的介孔碳结构已经达到了很高水平。Vinu 等^[4]以 KIT-6 为模板、苯胺为碳源合成了 N-MCK-6, 通过检测可知该介孔碳是 3D 立方结构。高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 表征结果表明, 该介孔碳有高度有序的线形孔道, 孔径尺寸均一; X 射线光电子能谱 (XPS) 表征结果表明, 该介孔碳有石墨型碳原子, 而且与 N 原子以亚胺键和胺键的形式存在。Lei 等^[5]以 SBA-15 为模板, 以

收稿日期: 2009-08-24

作者简介: 张海玲 (1985-), 女, 硕士生; 廖世军 (1958-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为催化化学、燃料电池、电化学、精细化工; 宋慧宇 (1976-), 女, 博士, 副研究员, 研究方向为酯类催化剂及合成、TiO₂ 光催化剂、配合物荧光, 通讯联系人, 020-87113586, hysong@scut.edu.cn。

苯胺为碳源合成了含氮的介孔碳,通过对合成温度(600~950℃)的控制,合成的介孔碳表面积从 988 m²/g 增大到 1 166 m²/g,孔径从 2.7 nm 增大到 3.2 nm,从而可知温度越高 N/C 比例越小,进而可以通过温度的控制得到不同负载量和分散度的金属负载介孔碳。孙永安等^[6]用 MTS-9 为模板、蔗糖为碳源,在 TS-1 导向剂的作用下合成介孔碳 C-MTS-9,得到的介孔碳比表面积是 1 880 m²/g,孔径大约是 5 nm,而且孔分布均一,有很好的电化学性质。Yeletsky 等^[7]用稻米壳作硅源和碳源合成介孔碳,得到的介孔碳比表面积可达 1 676 m²/g,孔体积 1.54 mL/g,所用的原料价格便宜,而且可以解决燃烧稻米壳引起的环境问题。

软模板合成有序介孔碳只有几年的发展时间,但是发展非常迅速,而且用软模板法不用去除硅,这是一个很大的进步。最早用的软模板是一些简单的阳离子表面活性剂,这是受 MCM-41 合成的影响,但是人们很快发现用这些表面活性剂合成介孔碳稳定性非常差,结构很容易坍塌。经过不断尝试,现在用接枝共聚物表面活性剂作模板可以合成结构比较稳定的介孔碳,因此现在大部分的软模板合成都是用接枝共聚物作模板。在软模板合成中可以有很多方法,比较常见的是自组装法、溶胶-凝胶法、共沉淀法等。Lu 等^[8]以 F127 为模板、resorinol 和甲醛为碳源,以自组装的方法合成介孔碳,研究了温度、氨基酸用量和表面活性剂用量对比表面积和孔径的影响。在这个合成方法中不同以往的是使用了氨基酸作为催化剂,在酸性条件下合成,其优点是实验中沒有金属离子和其他杂质离子,只有碳和氢 2 种元素,保证了碳的纯度,这对其应用是很有利的。Wang 等^[9]报道了合成 Ni-OMC 的简单方法:用 F127 为模板、甲醛作为碳源,先在盐酸的醇溶液中生成 RF-F127 凝胶,然后把凝胶与 Ni(NO₃)₂·6H₂O 混合,在 400℃ 碳化,再在 850℃ 下煅烧就可得到含镍介孔碳。该方法的主要优点是省去很多繁杂的步骤,操作简单,条件好控制。Wan 等^[10]采用直接有机自组装法合成 F-FDU-15,他们以 F127 作为结构导向剂,以甲醛、苯酚和氟代苯酚作为碳源,氟代苯酚主要是作为氟源,通过对原料比例的控制,使比表面积在 693~998 m²/g 间变化,孔径范围 3.0~4.4 nm,孔体积范围 0.43~0.70 cm³/g,而且通过红外表征可知其有 C—F 共价键存在;此外,还检测了产物的电导率,发现 F-FDU-15 电导率比 FDU-15 大,因此可用于电催化反应中。

1.2 介孔碳的改性和应用

介孔碳的应用非常广泛,比较常见的是作为催化剂、催化剂载体和吸附分离剂。介孔碳的比表面积大,有多孔结构,可以吸附维生素、血清蛋白等大分子物质,常用于吸附分离。Xu 等^[11]在合成介孔碳过程中加入氧化镁,来控制孔体积的大小,得到的产物对维生素 B₁₂ 和牛血清蛋白有强的吸附能力。氧化镁加入量越多,最后除去氧化镁后的孔体积越大,对大分子的吸附率越高。用作催化剂也是介孔碳的一个重要应用,通过对介孔碳的改性,可增加其催化选择性。Wang 等^[12]通过对介孔碳表面酸化,使介孔碳表面附着—SO₃H 基团,即 CMK-5-SO₃H,使它不但有很强的酸性,而且没有腐蚀性,被用于氧化苯酚反应中,选择性达到 84% 左右,CMK-5-SO₃H 用作催化剂可减少对环境的污染。介孔碳表面负载金属离子,是介孔碳应用的一大热门。介孔碳的碳表面有惰性,不容易负载金属,现比较常用的方法是在合成介孔碳的过程中使用含有 N、S、F 等离子体的碳源,从而使电负性原子附着在介孔表面,这有利于金属离子的负载和分散。如 Lei 等^[5]用 SBA-15 为模板、苯胺为碳源合成含氮介孔碳,并在表面负载 Pt。研究表明,N/C 比越大,Pt 负载量越大,而且分散度越高。当然也可以通过直接模板法负载金属离子,如 Zhu 等^[13]用直接模板法,以 KIT-6 为模板、糠基醇为碳源、Fe(acac)₃ 为铁源、Pt(acac)₂ 为 Pt 源合成负载 FePt 的介孔碳:先把模板和碳源混合,再把 FePt 源分几次加入混合液中,700℃ 下碳化,再用 2 mol/L 的氢氧化钠去除硅即得产物,该材料对苯酚有很强的吸附能力,吸附量可达 139 mg/g,可用于吸附分离。介孔碳在电化学方面的应用是目前研究的热点,如 Qi 等^[14]在介孔碳表面加入 PTH,这大大增加了它的电导率,可用于生物传感器,增加了传感器的再生性和稳定性。

曹洁明等^[15]在多元金属体系中加入四氢呋喃(THF),低温还原 PtRu,制备高分散、高合金的 PtRu 固溶体,并将其负载在 CMK-3 上。通过表征表明,金属粒径均一性好,对甲醇有很好的催化氧化性能,而且抗 CO 中毒能力强,可用作直接甲醇燃料电池的电极材料。

2 介孔氧化物

介孔金属氧化物在化学催化以及电磁领域等方面较硅酸盐材料更有优势。早在介孔材料研究初期,已经有人合成 Sb₂O₃、WO₂、Fe₂O₃、Al₂O₃、ZnO 等,

但是由于没有去除表面活性剂,所以不能被认为是介孔材料。真正的介孔金属氧化物是在1995年Ying等用溶胶-凝胶法合成了稳定的 TiO_2 介孔材料,之后关于介孔金属氧化物的报道开始不断。目前合成介孔金属氧化物的主要方法有均相沉淀法、溶胶-凝胶法、水热法、溶剂蒸发诱导自组装法、硬模板法等,其中水热法是应用最广泛的一种方法。如Zawadzki^[16]以醋酸钨为原料,用微波辅助的水热法分别在220℃和290℃下合成纤维状和棒状的纳米 Nd_2O_3 晶体。表征结果表明比表面积分别是 $130\text{ m}^2/\text{g}$ 和 $90\text{ m}^2/\text{g}$,此方法的优点是可以通过对反应条件的控制,得到不同形貌的介孔材料。硬模板合成主要是先合成介孔 SiO_2 ,再以此为模板合成介孔氧化物,甚至可以合成介孔 SiO_2 后再以此为模板合成介孔碳,然后再用介孔碳为模板合成介孔金属氧化物。如Jan等^[17]在酸性条件下合成SBA-15,再以SBA-15为模板合成CMK-3,焙烧除去碳后得到 CeO_2 ,表征显示比表面积为 $140\text{ m}^2/\text{g}$ 。

介孔氧化物的发展比较晚,但是发展很迅速,已经有了很丰硕的成果。随着技术的发展,合成方法更多样化,且越来越多的技术被用于介孔氧化物的合成,如微波技术、电磁波技术等。Guo等^[18]使用无模板的超声波技术,在超声波功率100 W、70℃、常压下,以工业用Ti粉、氢氧化钠、硝酸为原料合成介孔 TiO_2 纳米棒,比表面为 $91.4\text{ m}^2/\text{g}$,孔体积为 $0.55\text{ cm}^3/\text{g}$ 。通过电催化氧化性能测试,它的催化性能是一般 TiO_2 的2.8倍,这种方法制备介孔 TiO_2 的优点主要是:在制备过程中不用有机溶剂,不污染环境,在常压、低温下进行,成本较低。目前在合成介孔金属氧化物方面,主要的研究方向就是寻找廉价低毒的模板剂,提高产物的稳定性、比表面积和孔体积。目前关于介孔氧化物应用的文章鲜有报道,但是随着研究的不断深入,相信在不久的将来介孔金属氧化物应该会发挥它独特的优势。

3 介孔金属

合成介孔金属的方法大致有2种:液晶模板法和硬模板法。早期人们主要是用化学还原、化学沉积等方法合成有介孔形态的金属粉末和薄膜,随着研究的深入,现在已经合成出的介孔金属很多,有Co、Pd、Ni、Te等单金属介孔材料,还有Pt-Pd、Ni-Co、Pt-Ru等金属合金。如Wang等^[19]以 AgNO_3 、ODA为原料,使用水热合成法合成了Ag纳米颗粒,再以Ag纳米颗粒、SDS作为原料合成介孔Ag。表

征结果显示,Ag纳米颗粒粒径4.7 nm,以六方形式堆积,然后通过表面活性剂的自组装技术合成三维超晶格结构,在这个实验中合成纳米颗粒的方法比较简单经济,溶剂ODA可以重复利用,而且可批量生产。Tong等^[20]合成了介孔结构的Co-B合金,他们以室温的离子液体 $[\text{C}_2\text{OHmim}]^+\text{BF}_4^-$ 为模板,加入草酸钴,在298 K下混匀后,加入硼氢化钾的氢氧化钠溶液,冰浴搅拌到没有气泡为止,得到的黑色沉淀先后用水和乙醇洗3遍,然后转到乙腈溶液中,再在333 K下逆流16 h,就得到产物。对产物进行电化学测试得知,该产物的介孔结构很稳定,可作为可循环碱性电池的阳极。Yusuke等^[21]以化学还原法合成了Pt-Ni合金,他们用表面活性剂 C_{16}EO_8 、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 NiCl_2 混合液在80℃与室温交替下搅拌,到形成溶致液晶,SBH用作还原剂加入到液晶中,得到沉淀,清洗并在70℃下干燥,可得Pt-Ni合金介孔材料,XPS表征显示Ni是以零价存在的。Yusuke等^[22]合成了有介孔形态的Pt纳米颗粒和Pt棒,他们以 C_{16}EO_8 、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和乙醇形成0.5 mm的薄膜,用气相沉积法,即与DMAB一起放入密封容器,于25℃、常压下放置16 h,直到薄膜由橘红色变成黑色,用乙醇和去离子水清洗,得到介孔Pt颗粒;而把薄膜溶液放入PAAM中,再与DMAB一起,可得到介孔Pt棒,表征显示产物结构是2D六方形。该方法还可用来合成其他介孔金属和合金。介孔金属的合成现在还不是很成熟,目前研究的主要方向就是去除模板、保持结构的稳定性。

4 结语与展望

从非硅介孔材料的合成历史来看,早期的合成方法大都是仿照硅基介孔材料的合成方法,硬模板合成应该是它的一个转折。现在越来越多的合成方法被报道,有的方法已经比较成熟,现在关于介孔材料的一大热点就是应用问题。从性能上来说,非硅介孔材料比硅基介孔材料的应用更为广泛,但是非硅介孔材料的合成方法也更复杂多样,所以保持材料的稳定性也是现在对研究工作者们的一个挑战。目前,对于非硅介孔材料的合成来说,应该更倾向于合成稳定且有应用前景的产品。今后将有更多关于非硅介孔材料的合成方法和应用的文章报道。

参考文献

- [1] Ryoo R, Joo S H, Jun S. Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template-mediated structural transformation[J]. J Phys Chem

- B, 1999, 103: 7743 - 7746.
- [2] Jun S, Joo S H, Ryoo R, *et al.* Synthesis of new, nanoporous carbon with hexagonally ordered mesostructure [J]. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 10712 - 10713.
- [3] Kruk M, Jaroniec M, Kim T W, *et al.* Synthesis and characterization of hexagonally ordered carbon nanopipes [J]. *Chem Mater*, 2003, 15: 2815 - 2823.
- [4] Vinu A, Anandan S, Anand C, *et al.* Fabrication of partially graphitic three-dimensional nitrogen-doped mesoporous carbon using polyaniline nanocomposite through nanotemplating method [J]. *Micro Meso Mater*, 2008, 109: 398 - 404.
- [5] Lei Z, *et al.* Highly dispersed platinum supported on nitrogen-containing ordered mesoporous carbon for methanol electrochemical oxidation [J]. *Micro Meso Mater*, 2009, 119: 30 - 38.
- [6] 孙永安, 贾美林. 一种新型介孔碳材料的合成与表征 [J]. *吉林大学学报*, 2008, 46(6): 1197 - 1201.
- [7] Yeletsky P M, Yakovlev V A. Synthesis of mesoporous carbons by leaching out natural silica templates of rice husk [J]. *Micr Meso Mater*, 2009, 121: 34 - 40.
- [8] Lu A H, Spliethoff B, Schuth F. Aqueous synthesis of ordered mesoporous carbon via self-assembly catalyzed by amino acid [J]. *Chem Mater*, 2008, 20: 5314 - 5319.
- [9] Wang X Q, Dai S. A simple method to ordered mesoporous carbons containing nickel nanoparticles [J]. *Adsorption*, 2009, 15: 138 - 144.
- [10] Wan Y, Qian X F, Zhao D Y. Direct triblock-copolymer-templating synthesis of highly ordered fluorinated mesoporous carbon [J]. *Chem Mater*, 2008, 20: 1012 - 1018.
- [11] Xu D P, Yoon S H, Mochida I. Synthesis of mesoporous carbon and its adsorption property to biomolecules [J]. *Micr Meso Mater*, 2008, 115: 461 - 468.
- [12] Wang X Q, Liu R. Sulfonated ordered mesoporous carbon as a stable and highly active protonic acid catalyst [J]. *Chem Mater*, 2007, 19: 2395 - 2397.
- [13] Zhu Y F, Emanuel K, Stefan K. Nanocasting route to ordered mesoporous carbon with FePt nanoparticles and its phenol adsorption property [J]. *J Phys Chem*, 2009, 113: 5998 - 6002.
- [14] Qi B, Peng X J, Fang J, *et al.* Ordered mesoporous carbon functionalized with polythionine for electrocatalytic application [J]. *Electroanalysis*, 2009, 21(7): 875 - 880.
- [15] 曹洁明, 吴伟, 陈煜, 等. 新型阳极材料 Pt-Ru/CMK-3 的制备与性能研究 [J]. *化学学报*, 2007, 65(12): 1117 - 1122.
- [16] Zawadzki M. Microwave-assisted synthesis and characterization of ultra-fine neodymium oxide particles [J]. *J Alloys Comp*, 2008, 451: 297 - 300.
- [17] Jan R, Hanno S, Tanya T. Mesoporous CeO₂: Synthesis by nanocasting, characterisation and catalytic properties [J]. *Micro Mesopo Mater*, 2007, 101: 335 - 341.
- [18] Guo S, Wu Z B, Wang H Q, *et al.* Synthesis of mesoporous TiO₂ nanorods via a mild template-free sonochemical route and their photocatalytic performances [J]. *Catal Commun*, 2009, 10: 1766 - 1770.
- [19] Wang D S, Xie T, Peng Q, *et al.* Ag, Ag₂S, and Ag₂Se nanocrystals: Synthesis, assembly, and construction of mesoporous structures [J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 4016 - 4021.
- [20] Tong D G, Chu W, Zeng X L, *et al.* Synthesis of mesoporous Co-B alloy in room temperature ionic liquids and its electrochemical properties [J]. *Mater Lett*, 2009, 63: 1555 - 1557.
- [21] Yusuke Y, Sivakumar S N. Synthesis and characterization of mesoporous Pt-Ni (HI-Pt/Ni) alloy particles prepared from lyotropic liquid crystalline media [J]. *J Mater Chem*, 2006, 16: 2229 - 2234.
- [22] Yusuke Y, Azusa T, Masaki K. Vapor infiltration of a reducing agent for facile synthesis of mesoporous Pt and Pt-based alloys and its application for the preparation of mesoporous Pt microrods in anodic porous membranes [J]. *Chem Mater*, 2008, 20: 1004 - 1011. ■

空气产品公司在中国新建特种胺工厂

空气化工产品公司 (Air Products, 简称空气产品公司) 日前宣布在江苏省南京市成立的新特种胺工厂正式开业, 以进一步增强现有本地服务能力, 支持飞速发展的聚氨酯添加剂和环氧树脂市场。

特种胺工厂坐落于南京化学工业园区, 是具有多元化、多用途特性的现代化工厂, 主要生产空气产品公司功能材料业务的胺类化学产品。在南京化学工业园区内, 空气产品公司已经建成并运营着 2 个大型的空气分离装置以及一个管道系统, 服务惠生 (南京) 化工有限公司及其他客户。

空气产品公司董事会主席、总裁兼首席执行官 John E. McClade 在开业庆典上表示: “中国是全球, 也是空气产品公司业务高速增长的市场。中国经济的增长以及国内如建筑、涂料和汽车生产等行业的发展, 使中国成为空气产品公司重点关注的战略要地, 以期促进公司新业务的开发和进一步的发展。能将新的工厂建在世界级的南京化学工业园区, 并参与到江苏省的发展建设当中, 我们感到非常自豪。新特种胺工厂是空气产品公司在中国的又一项战略投资,

可为客户提供符合全球标准的各类功能材料及相关技术, 提供更好的服务; 还使得本地客户能够持续增长, 为其所在行业的发展提供更大的支持”。

新特种胺工厂极大地强化了空气产品公司功能材料业务在中国以及整个亚洲的供应链能力。为更好地服务中国和亚洲市场的客户, 空气产品公司已在功能材料业务方面成功进行了诸多战略部署, 包括建于上海张江高科技园区的技术中心, 位于常州的三乙二胺生产工厂, 分布在常州、上海、广州和南京的仓库, 以及一支强大的本地团队。

新工厂还增强了空气产品公司为本地市场提供不同配方产品的能力, 以满足本地市场的特定需求。工厂目前将专注于生产空气产品公司的环氧树脂添加剂及聚氨酯添加剂系列产品, 包括 Polycat[®] 和 Dabco[®] 系列胺催化剂, 以及 Ancamine[®]、Ancamide[®] 和 Sunmide[®] 系列环氧树脂固化剂, 这些产品可广泛应用于涂料、墨水、黏合剂、建筑、电器以及汽车等不同行业领域。(常东升)