

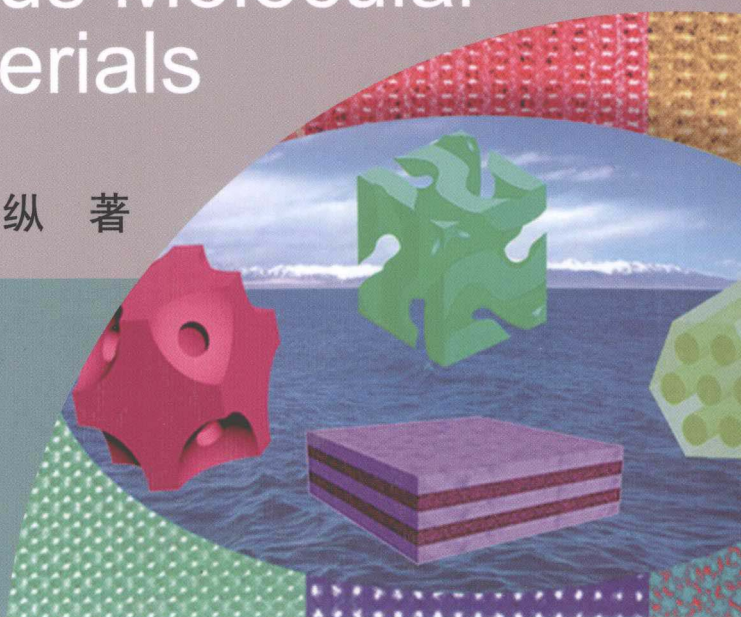


国家科学技术学术著作出版基金资助出版

有序介孔分子筛材料

Ordered Mesoporous Molecular Sieve Materials

赵东元 万颖 周午纵 著



有序介孔分子筛材料

Ordered
Mesoporous Molecular
Sieve Materials

赵东元 万颖 周午纵 著

YOUXU JIEKONG FENZISHAI CAILIAO



高等教育出版社·北京
HIGHER EDUCATION PRESS BEIJING

图书在版编目(CIP)数据

有序介孔分子筛材料 / 赵东元, 万颖, 周午纵著. —
北京: 高等教育出版社, 2013.1
(纳米科学与技术著作系列)
ISBN 978-7-04-036543-6

I. ①有… II. ①赵… ②万… ③周… III. ①纳米材料—研究 IV. ①TB383

中国版本图书馆CIP数据核字(2012)第301711号

策划编辑	刘剑波	责任编辑	刘剑波	封面设计	于涛	版式设计	余杨
插图绘制	尹莉	责任校对	窦丽娜	责任印制	韩刚		

出版发行	高等教育出版社	咨询电话	400-810-0598
社址	北京市西城区德外大街4号	网址	http://www.hep.edu.cn
邮政编码	100120		http://www.hep.com.cn
印刷	涿州市星河印刷有限公司	网上订购	http://www.landaco.com
开本	787mm×1092mm 1/16		http://www.landaco.com.cn
印张	32	版次	2013年1月第1版
字数	570千字	印次	2013年1月第1次印刷
购书热线	010-58581118	定价	88.00元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题, 请到所购图书销售部门联系调换

版权所有 侵权必究

物料号 36543-00

前 言

20 世纪 90 年代初期兴起的新型纳米结构材料——有序介孔分子筛材料正迅速发展为跨学科的研究热点。有序介孔分子筛的出现不仅带来了一类具有大且均匀的孔径(2~50 nm)、高有序度的纳米孔道、大比表面积和液晶模板结构的新材料,而且提出了设计周期排列的有机/无机复合体纳米阵列的概念。经过 20 年的发展,相关理论、研究方法与技术得到了长足的进步,新型介孔分子筛材料不断涌现,其研究和应用由原来的催化、吸附分离等传统领域,向生物、光电、传感器等高新技术领域拓展,使人们对介孔分子筛合成化学中的诸多现象与规律有了进一步的认识,特别是对结构-功能-合成的关系规律上有了更加系统与深入的研究。本书就是在这种背景下开始撰写的,历时 5 年而成。

全书共分 11 章。第 1 章为绪论,重点介绍介孔分子筛材料的发展历史。第 2 章和第 3 章从有序介孔分子筛材料的特点出发,总结了合成路线和控制合成中的要素,如表面活性剂的选择、水热方法、EISA 路线、调控介观结构和调节孔径等,以及相应形成机理,如表面活性剂自组装和硬模板纳米浇铸等。如能充分理解和掌握这些要素和机理,研究者,即使是初学者,也很容易制得高质量的介孔材料。第 4 章介绍了介孔分子筛结构表征和鉴定上应用最多的几种实验技术。第 5 章至第 7 章集中介绍了介孔氧化硅分子筛的结构、合成、功能化和形貌控制。这主要是因为有序介孔氧化硅分子筛的研究是最广泛、最全面的。通过这些介绍,研究者可以清晰地理解有序介孔氧化硅分子筛的研究历程以及进展。第 8 章介绍了金属氧化物、碳、聚合物、金属、碳化物、硫化物等多种组成的非氧化硅介孔分子筛;第 9 章介绍了有机组元掺杂的功能化介孔氧化硅分子筛。这些组成各异的材料必定会在光、电、磁、有机合成等领域发挥巨大的作用。第 10 章涉及介孔分子筛初步的应用领域。可以看出,需要有更多的研究人员加入进来,不断拓展其领域。最后,第 11 章介绍了介孔分子筛材料的最新进展,并对其发展进行了展望。

从有序介孔分子筛材料的出现到今天有 20 年的发展历史,有必要对其进行全面的回顾。本书的目的就在于对这一领域的研究做一个全面的概览,并进行力所能及的归纳和总结。本书由复旦大学赵东元教授、上海师范大学万

颖教授和英国圣安德罗斯大学周午纵教授共同撰写而成,总结了有序介孔分子筛材料诸多研究成果。在总体思想上紧随当前研究前沿,力求反映最新研究动态;在组织编排上注重全面,力求基础,重点突出;在具体写作上,有著者实际研究和应用的方法和数据,力求真实有效。同时,我们十分重视介孔分子筛材料的基础知识的介绍,以便适用于刚刚涉猎本领域研究的初学者和研究生,希望他们阅读本书之后,能理解介孔分子筛中的化学原理,掌握其合成技巧,获得高质量的介孔分子筛材料,继而开展进一步的深入研究和应用。在上述思想的指导下,赵东元和他的学生撰写了第2章、第3章和第7章,万颖撰写了第8章、第9章和第11章,周午纵撰写了第1章和第4章。第5章、第6章和第10章则由三位著者共同撰写。在整个撰写与成稿过程中,我们不断得到有关专家以及著者课题组研究生和同仁的帮助。施益峰教授(杭州师范大学,第10章)、郝娜博士(第9章)、张任远博士(第6章)参与了部分章节的起草。博士研究生冯丹、方寅、杨建平、吕盈盈、李伟等参与了部分章节的起草工作。高文君博士研究生、李静博士为本书的出版做了大量的整理和编辑工作。在此我们一并向上述有关同仁致以衷心的感谢。同时我们感谢高等教育出版社张小萍、李冰祥和刘剑波编辑的鼓励和支持,是他们的建议、促进和帮助,才使本书得以问世。

总之,这本著作是著者心血的凝结,希望它能给有志于材料化学基础科学,特别是从事介孔材料研究的工作者以有益的帮助和启示;也希望给从事化学、化工、物理、材料等专业学习和工作并对介孔材料有兴趣的大学生、研究生、教师和研究人員提供一部好的参考书。由于本书所涉及的领域较广,其内容又关联到不少复杂的科学问题,加之著者学识水平与能力有限,必然会存在一些不当与错误之处,恳切希望广大读者批评与指正。

著者于上海

2012. 12

致谢:

本书全体著者感谢在撰稿中得到国家自然科学基金委员会等项目的资助。

作者简介

赵东元, 1963 年出生于辽宁省沈阳市。现为复旦大学化学系教授, 博士生导师, 先进材料实验室主任。2007 年当选为中国科学院院士, 2010 年当选为第三世界科学院院士。主要从事介孔材料合成等方向的研究工作。在国际重要刊物上发表 SCI 论文近 500 篇, 论文被引用超过 3 万次。获中国发明专利 39 项。曾多次获得国内外奖项, 如国家自然科学基金二等奖、中国青年科技奖、杜邦奖、何梁何利科学进步奖、第三世界科学院 TWAS 奖、国际介观结构材料协会 IMMA 成就奖等。

万颖, 女, 1975 年出生于山西省。现为上海师范大学化学系教授。1992 年考入华东理工大学化学系学习, 2002 年获得工学博士学位。2005 年 9 月至 2007 年 6 月在复旦大学进行博士后研究。她主要围绕杂化介孔材料的组装及其在绿色化学及污染治理过程中的催化应用开展基础科学研究。近年发表 SCI 论文 60 余篇, 论文被引用 2 000 余次。出版专著 1 部, 参与撰写 3 部专著。2010 年获得上海市优秀学科带头人和中国化学会青年化学奖。

周午纵, 1956 年出生于浙江省杭州市。现任英国圣安德罗斯大学化学学院教授, 并主持电子显微镜实验室。1982 年毕业于复旦大学化学系, 1988 年获英国剑桥大学博士学位。至今发表学术论文 280 余篇。他近期的主要研究兴趣是非传统晶体生长现象和固态材料的微结构分析。曾受聘为中国科学院物理研究所客座教授、浙江大学理学院客座教授、复旦大学高级访问学者、国家自然科学基金委员会海外评审专家、中国科学院海外评审专家。

目 录

第 1 章 绪论	(1)
参考文献	(5)
第 2 章 介孔分子筛的合成技术	(7)
2.1 合成方法概述	(8)
2.2 水热合成	(14)
2.2.1 表面活性剂	(15)
2.2.2 无机原料	(21)
2.2.3 合成温度	(21)
2.2.4 合成介质	(23)
2.2.5 水热处理	(24)
2.2.6 生成速率	(26)
2.2.7 分离和干燥	(26)
2.3 模板剂的脱除	(27)
2.3.1 焙烧法	(27)
2.3.2 萃取法	(28)
2.3.3 超临界流体萃取法	(29)
2.3.4 微波辐照法	(30)
2.3.5 紫外线辐射法	(31)
2.3.6 微波消解法	(31)
2.3.7 高氯酸铵氧化法	(32)
2.4 碱性合成	(33)
2.5 酸性合成	(34)
2.6 非水合成技术	(37)
2.7 合成后处理技术简介	(40)
2.7.1 水热处理	(40)
2.7.2 二次合成	(41)
2.7.3 重结晶	(41)

4.2.2	选区电子衍射	(141)
4.2.3	扫描电子显微镜	(141)
4.2.4	能量分散 X 射线谱	(145)
4.2.5	扫描透射电子显微镜	(146)
4.3	固体核磁共振	(147)
4.4	物理吸附	(149)
4.4.1	基本原理	(149)
4.4.2	孔径的计算	(152)
4.4.3	空穴形孔道和窗口的计算	(156)
4.4.4	微孔与介孔的检测	(158)
4.4.5	其他探针	(159)
	参考文献	(159)
第 5 章	介孔氧化硅分子筛的基本类型	(163)
5.1	二维结构相	(164)
5.1.1	MCM-41	(165)
5.1.2	SBA-15	(171)
5.1.3	其他二维相	(175)
5.2	三维六方相	(180)
5.2.1	SBA-2	(180)
5.2.2	SBA-12	(185)
5.2.3	IBN-9	(186)
5.3	立方相	(190)
5.3.1	MCM-48、FDU-5 和 KIT-6	(190)
5.3.2	SBA-1 和 SBA-6	(198)
5.3.3	SBA-16	(201)
5.3.4	FDU-1	(204)
5.3.5	FDU-2	(205)
5.3.6	FDU-12 和 KIT-5	(206)
5.3.7	SBA-11	(212)
5.3.8	AMS-8 和 AMS-10	(213)
5.4	无序相	(218)
5.4.1	HMS 和 MSU	(219)
5.4.2	KIT-1	(221)

5.4.3 TUD-1	(222)
参考文献	(223)
第6章 介孔氧化硅分子筛的掺杂	(229)
6.1 铝的掺杂	(230)
6.2 硼的掺杂	(234)
6.3 镓和铟的掺杂	(236)
6.4 锗和锡的掺杂	(238)
6.5 过渡金属的掺杂	(239)
6.5.1 钛和锆的掺杂	(239)
6.5.2 钒和铌的掺杂	(242)
6.5.3 铬和钼的掺杂	(243)
6.5.4 锰的掺杂	(244)
6.5.5 铁和钨的掺杂	(244)
6.5.6 钴的掺杂	(246)
6.5.7 铜和锌的掺杂	(247)
6.5.8 混合金属的掺杂	(248)
参考文献	(249)
第7章 介孔氧化硅分子筛的形貌控制	(255)
7.1 形貌控制方法和技术	(256)
7.2 纤维、棒状	(257)
7.3 薄膜	(268)
7.4 单片	(274)
7.5 球	(279)
7.6 单晶	(282)
7.7 磁性介孔材料的合成	(285)
7.7.1 溶胶-凝胶法	(286)
7.7.2 后灌注法	(295)
7.7.3 纳米浇铸法	(298)
参考文献	(300)
第8章 非氧化硅介孔分子筛	(309)
8.1 介孔碳	(310)

8.1.1	纳米浇铸法	(310)
8.1.2	表面活性剂自组装法	(316)
8.2	介孔聚合物	(327)
8.2.1	纳米浇铸法	(327)
8.2.2	直接合成法	(332)
8.2.3	表面活性剂自组装法	(335)
8.3	介孔非硅氧化物	(335)
8.3.1	表面活性剂自组装法	(335)
8.3.2	纳米浇铸法	(337)
8.4	介孔金属	(339)
8.4.1	真液晶模板机理	(339)
8.4.2	纳米浇铸法	(341)
8.5	介孔金属硫族化合物	(344)
8.5.1	Cd、Zn、In、Cu 硫族化合物	(345)
8.5.2	Sn、Ge、Sb、Mo、W 硫族化合物	(348)
8.6	有序介孔非氧化硅陶瓷材料	(350)
8.6.1	介孔 SiC 材料	(350)
8.6.2	介孔氮化硅和氮氧化物材料	(355)
8.6.3	介孔 SiOC 材料	(358)
8.6.4	介孔 SiCN 和 SiBCN 材料	(360)
8.6.5	介孔 BN、B ₄ C 和 BCN 材料	(365)
8.6.6	介孔氮化碳材料	(367)
8.6.7	介孔氮化磷材料	(370)
8.7	介孔金属氮化物、金属氟化物和金属碳化物	(370)
8.7.1	介孔金属氮化物	(370)
8.7.2	介孔金属氟化物	(373)
8.7.3	介孔金属碳化物	(374)
	参考文献	(375)
第9章	有机基团功能化的介孔氧化硅分子筛	(397)
9.1	合成途径	(398)
9.1.1	嫁接法(两步法)	(399)
9.1.2	共缩合法	(402)
9.1.3	孔壁和有机功能基团的相互作用	(404)

9.2 “组合合成”	(413)
9.3 可接近的活性位及其应用	(418)
9.3.1 空间效应	(418)
9.3.2 有机功能基团的反应能力	(420)
9.3.3 吸附性质	(423)
9.4 结论	(426)
参考文献	(426)
第 10 章 介孔分子筛的应用	(433)
10.1 在催化剂和催化剂载体领域的应用	(434)
10.1.1 负载原子级高分散的杂原子或氧化物种	(435)
10.1.2 负载高度分散的金属、金属化合物纳米粒子	(441)
10.1.3 负载分子催化剂	(442)
10.1.4 以非氧化硅介孔材料为载体	(445)
10.2 在生物和分离吸附领域的应用	(447)
10.2.1 生物领域	(447)
10.2.2 分离吸附领域	(454)
10.3 在光电领域的应用	(455)
10.4 在电化学领域的应用	(459)
10.4.1 双电层电容器	(460)
10.4.2 赝电容电容器	(464)
10.4.3 锂离子电池	(466)
10.4.4 锂-硫电池	(469)
10.4.5 燃料电池	(471)
参考文献	(473)
第 11 章 展望	(483)
专业名词缩写对照表	(489)
索引	(495)

绪论

第 1 章

材料科学是21世纪科技热点之一,在发达国家以及包括中国在内的主要发展中国家制定国策时的权重日益增加。因为新材料的开发不仅可以极大地推动工业、农业、医学、环境科学、航天航空业和信息科学等的发展,而且甚至可能对这些领域产生革命性的演变,给人类生活带来巨大变化。同时,人们十分关注的重要领域如能源、环境、人类健康等的发展都依赖材料科学的发展。当前的材料科学与以冶金为主的传统材料科学不同,成了一个典型的多学科交叉领域,例如开发高温超导体、新型催化剂、纳米材料等都依赖许多不同学科的科学家的合作。

以多孔氧化硅为代表的多孔分子筛材料是一个庞大的无机材料家族。它们具有空旷结构和巨大的表面积(包括内表面和外表面),是一类优秀的吸附分离剂、催化剂、载体、离子交换剂和微反应器,已经被广泛用于石油化工、空气分离等领域。按照国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)的命名规则,多孔材料可按孔径大小分为3类:孔径小于2 nm的称为微孔(micropore);孔径在2~50 nm之间的被定义为介孔(mesopore);而孔径大于50 nm的就是大孔(macropore)。由于纳米是一个1~100 nm的尺度概念,所以上述3种材料都可以被认为是纳米孔材料(nanoporous materials),它们在大分子转化、分离、高新技术产业如微电子、微反应器中具有更重要的应用价值。

传统微孔分子筛具有筛子状中空的孔结构和巨大的表面积(包括内表面和外表面),是一类优异的吸附分离剂、催化剂载体、离子交换剂和微反应器。许多微孔分子筛如沸石(zeolite)等已经被广泛用于化工、石油化工、气相分离等领域。这类材料中绝大多数具有完美的晶体结构,即每一个原子在晶胞中都有确定的位置。如图1.1(a)所示,微孔A型沸石具有立方晶胞,晶胞参数是11.9 nm,属 $Fm\bar{3}m$ 空间群。24个硅原子和铝原子占据(24k)晶格位置(原子坐标:0.370,0.183,0);48个氧原子分别占据(24m)位置(0.110,0.110,0.345)、(12h)位置(0,0.220,0.5)以及(12i)位置(0.289,0.289,0)^[1]。分子筛材料结构中存在的均匀孔道,作为催化剂具有很好的空间选择性。但是,沸石分子筛的孔径通常小于1 nm,不适用于包含大分子的化学反应。因此,研制和开发介孔分子筛是无机材料学领域一个重要的分支。而且,纳米尺度的介孔孔道本身可以作为合成其他纳米材料的模板,应用前景十分可观。

很多年以前人们就已经发现,沸石分子筛在脱铝的过程中能够产生一些介孔,但这种介孔是无序的,而且孔径大小和数量与脱铝条件有关,很难控制。某些层状材料如天然黏土和磷酸盐材料,它们的层能够用较大的无机物种(称做柱子,如聚合阳离子或硅酯)撑开,产生一些介孔,被称做柱撑黏土(pillared clay)或层柱分子筛(pillared molecular sieve)。可柱撑的黏土包括蛭

石、蒙脱石等,典型的磷酸盐是磷酸锆。这种柱撑黏土在 20 世纪 80 年代被认为是最有希望用于重油裂化的催化剂,但后来人们发现,其表面酸性较弱,并易积炭失活,水热稳定性不够,很难用于条件苛刻的石油催化裂化反应。尽管黏土和磷酸盐是晶体,但是柱子一般是无定形的,并且排列不是非常有规则。因此,生成的介孔的尺寸仍然不均一,而且孔的排列也无序。尽管通过严格控制溶胶-凝胶的制备条件,可以制备出孔径分布比较窄的硅铝凝胶作为柱撑材料,但是没有办法改变孔道排列的无序性。

孔道排列有序的介孔分子筛成为一个热门研究领域是从 1992 年美国美孚石油公司(Mobil,以下简称美孚公司)的科学家报道的 M41S 系列介孔氧化硅材料开始的^[2,3]。他们用长链阳离子表面活性剂作为结构导向剂,合成了有序介孔氧化硅(铝)分子筛材料。其实该方法在 20 年以前就已经有人应用了。法国人早在 20 世纪 70 年代初的专利中,就采用长链阳离子表面活性剂调节氧化硅凝胶的比表面积和孔径。按照他们报道的配方合成出的氧化硅凝胶就是现在人们熟知的二维六方相介孔氧化硅分子筛 MCM-41,如图 1.1(b)所示。但由于当时缺少 X 射线衍射和电镜的表征数据,未能引起人们的足够重视。日本科学家在 1990 年之前也已开始了介孔材料的合成。他们在用阳离子表面活性剂柱撑一种叫 Kanemite 的层状黏土时发现,在碱度(NaOH 浓度)较高时,Kanemite 结构被破坏,生成了一种新结构的有序介孔材料,也就是后来被叫做 FSM-16 的介孔氧化硅。由于他们得到的材料是混相,并且没有给出电镜表征数据和深入理解其形成机制,也没有引入“介孔”的概念,所以也未能引起人们的广泛关注。美孚公司的研究不仅发现了多种孔道有序排列的介孔分子筛,而且给出了详细的合成方法以及提出所谓的“液晶模板”合成机理。一个新的无机合成化学研究领域从此开始兴起。

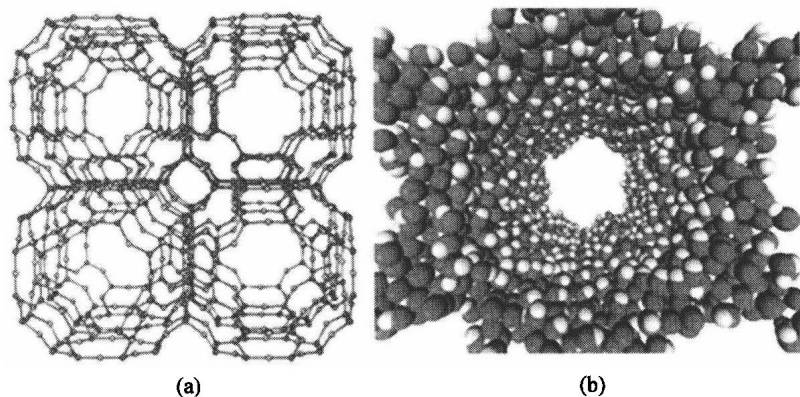


图 1.1 微孔 A 型沸石(a)和介孔 MCM-41(b)结构的比较

20 年来,无论是合成新的介孔分子筛,研究它们的形成机理,还是材料的应用性研究,都有飞速的发展^[4]。如果我们在目前公认最大的科技论文检索系统(SCI)中键入“介孔”的英文单词(mesoporous),就可看到自 1992 年以来全世界科学家在该领域发表论文的大概情况,如图 1.2 所示。论文数的逐年增加表明这个领域方兴未艾的发展趋势。2001 年 7 月在法国 Montpellier 举行的第 13 届国际沸石会议的主题是“21 世纪黎明时的沸石和介孔材料”。介孔分子筛从此被该国际会议正式接受为沸石类材料的一个重要分支。

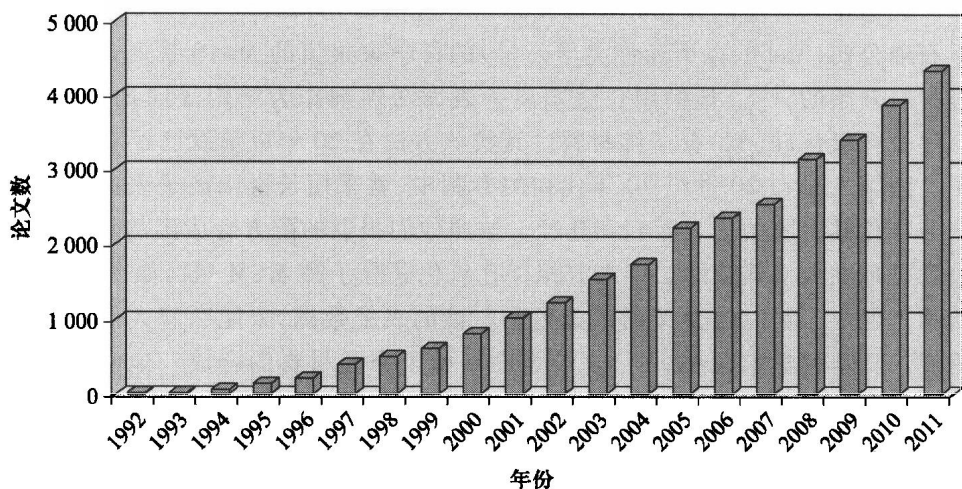


图 1.2 根据 SCI 数据统计获得的自 1992 年以来世界上在介孔分子筛领域发表论文的进展情况

至今,数十种介孔分子筛材料已经被陆续合成出来。它们大多数具有有序的孔道排列。自美孚公司的最早系列 M41S 以后,最引人注目的介孔新材料来自美国加州大学圣芭芭拉分校(Santa Barbara)Stucky 教授领导的研究小组,他们发展的新型介孔材料也因此被命名为 SBA 系列。此外,各国科学家,包括日本、韩国、中国、加拿大、英国、法国等,都在合成新型介孔分子筛方面做出了卓越的贡献。其中值得一提的是,韩国科学家 Ryoo 课题组发展出 KIT 系列新型介孔分子筛材料;中国赵东元教授领导的复旦大学研究组后来发展出了以 FDU 命名的系列新型介孔分子筛材料,进一步拓展了介孔材料的种类和结构。

尽管制备晶态骨架一直是人们不懈努力的目标之一,但是目前已知的氧化硅介孔分子筛骨架几乎都是非晶态的,这有可能限制其在石油化工、光电器件等领域的应用。所以就结构而言,相对于原子晶体,介孔分子筛材料多数还是“无定形”材料。人们通常说的有序介孔分子筛仅是指孔道的有序,其结构

相应地是指孔道的空间结构。人们沿用“晶体”、“空间群”等概念来描述介孔分子筛的结构,也仅指孔道的空间排列而不涉及传统意义上的晶体结构,是出于没有更恰当的词汇的无奈。另一方面,最近的研究表明一些介孔分子筛的骨架中具有精细结构,比如微孔的分布、纳米级的有序畴界,以及改变骨架成分来增加骨架有序化的可能性等。这些更深层次的结构问题正逐渐吸引科学家的注意力。

应该说,在对介孔分子筛研究 20 年以后做一个回顾是很有必要的。本书的目的在于对这一领域的研究做一个全面的介绍,并进行力所能及的归纳和总结。希望给在化学、化工、物理、材料等专业学习和工作,并对介孔材料有兴趣的大学生、研究生、教师和研究人員提供一部好的参考书。

参考文献

- [1] Reed T B, Breck D W. *J. Am. Chem. Soc.* 78, 5972 (1956).
- [2] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, Vartulli J C, Beck J S. *Nature* 359, 710 (1992).
- [3] Beck J S, Vartulli J C, Roth W J, Leonowicz M E, Kresge C T, Schmitt K D, Chu C T W, Olson D H, Sheppard E W, McCullen S B, Higgins J B, Schlenker J L. *J. Am. Chem. Soc.* 114, 10834 (1992).
- [4] Ying J Y, Mehnert C P, Wong M S. *Angew. Chem. Int. Ed.* 38, 56 (1999).

