

Yiyanghuatan Diwen Cuihua Yanghua Yong

Yanghuatongji Nami Cuihua Cailiao

一氧化碳低温催化氧化用 氧化铜基纳米催化材料

曹建亮 ○ 著

中国矿业大学出版社

(51404097)

河南省高校科技创新人才支持计划项目(17HASTIT029)

河南省高等学校青年骨干教师支持计划项目(2016GGJS-040)

河南理工大学杰出青年科学基金项目(J2016-2,J2017-3)

一氧化碳低温催化氧化用 氧化铜基纳米催化材料

曹建亮 著



中国矿业大学出版社

内 容 提 要

本书主要介绍了纳米催化材料研究进展、介孔 $\text{CuO}/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 催化剂、介孔 $\text{CuO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合催化剂、多孔氧化铁纳米棒负载氧化铜催化剂、多级孔二氧化钛和凹凸棒石黏土负载氧化铜纳米催化剂的制备、表征和催化性能方面的研究工作。

全书力求做到方法具体、内容新颖充实、分析深入,适宜于作为化学、化工、材料科学与工程等相关学科研究的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

一氧化碳低温催化氧化用氧化铜基纳米催化材料/

曹建亮著. —徐州:中国矿业大学出版社, 2017. 8

ISBN 978 - 7 - 5646 - 3648 - 7

I. ①—… II. ①曹… III. ①氧化铜—光催化—纳米材料 IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第185700号

- 书 名 一氧化碳低温催化氧化用氧化铜基纳米催化材料
著 者 曹建亮
责任编辑 王美柱
出版发行 中国矿业大学出版社有限责任公司
(江苏省徐州市解放南路 邮编 221008)
营销热线 (0516)83885307 83884995
出版服务 (0516)83885767 83884920
网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com
印 刷 江苏淮阴新华印刷厂
开 本 787×960 1/16 印张 9.25 字数 203 千字
版次印次 2017年8月第1版 2017年8月第1次印刷
定 价 35.00元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

前 言

作为一种主要的大气污染物,由许多工业过程、交通运输和家庭生活所产生的 CO 气体的存在对人类的身体健康和生活环境造成了极大的危害。因此,CO 的脱除就显得尤为重要,其中催化氧化脱除是最为有效的方法。近年来,对价格低廉、原料易得的铜系列催化剂的研究得到广泛的关注。众所周知,材料的物理和化学性能不仅和其化学组成相关,还和其多孔性和形貌结构有着至关重要的联系。因此,设计制备特定孔结构和特定形貌的材料成为众多科研工作者研究的热点。

到目前为止,以金属氧化物为载体负载 CuO 制备负载型催化剂的研究已经开展得非常广泛。在催化领域,由于多孔金属氧化物具有高比表面积、均匀的孔径分布等优势,其能促进活性组分金属颗粒在其表面的高分散和稳定化并最终促进催化剂性能的提高;因此,近年来其作为催化剂和催化剂载体的研究吸引了人们的普遍关注。然而,以多孔金属氧化物为载体负载 CuO 催化剂并应用到催化 CO 低温氧化中的研究却鲜有报道。因此,开发出具有高比表面积和多孔结构的氧化铜基金属氧化物催化剂仍是一个很具挑战性但有着重要研究价值的工作。本书选取过渡金属铜氧化物基负载型和复合型多孔纳米催化剂为研究对象,对催化剂的制备过程、组分之间的协同作用、催化剂 CO 低温氧化活性及活性机理等进行了系统研究,旨在开发出一个全新的催化剂体系。

本书是以笔者近几年在该领域的研究成果为基础而撰写的,主要介绍了纳米催化材料研究进展、介孔 $\text{CuO}/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 催化剂、介孔 $\text{CuO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合催化剂、多孔氧化铁纳米棒负载氧化铜催化剂、多级孔二氧化钛和凹凸棒石黏土负载氧化铜纳米催化剂的制备、表征和催化性能方面的研究工作。全书力求做到方法具体、内容新颖充实、分

析深入、适宜于作为化学、化工、材料科学与工程等相关学科研究的参考书。

本书的出版得到了国家自然科学基金项目(51404097)、河南省高校科技创新人才支持计划项目(17HASTIT029)、河南省高等学校青年骨干教师支持计划项目(2016GGJS-040)和河南理工大学杰出青年科学基金项目(J2016-2,J2017-3)的资助,在此一并表示感谢!

由于纳米功能材料研究工作的快速发展变化,加之笔者水平所限,谬误和疏漏之处在所难免,敬请专家读者批评指正。

著 者

2017年5月于河南理工大学

目 录

第 1 章 文献综述	1
1.1 多孔纳米材料的研究现状	2
1.2 CO 低温氧化催化剂研究进展	11
1.3 本书研究内容	24
参考文献	25
第 2 章 实验方法	39
2.1 实验原料	39
2.2 主要实验及分析仪器	40
2.3 催化剂理化性质表征	41
2.4 催化剂催化 CO 低温氧化性能评价	45
第 3 章 介孔 CuO/Ce _x Zr _{1-x} O ₂ 的制备、表征和催化性能研究	47
3.1 一步法制备介孔 CuO/Ce _{0.8} Zr _{0.2} O ₂ 催化剂的研究	48
3.2 负载型 CuO/Ce _{0.8} Zr _{0.2} O ₂ 和 CuO/Ce _x Zr _{1-x} O ₂ 催化剂的研究	59
3.3 本章小结	70
参考文献	71
第 4 章 CuO-Fe ₂ O ₃ 的制备、表征和催化性能研究	76
4.1 介孔 CuO-Fe ₂ O ₃ 复合氧化物催化剂的制备	77
4.2 介孔 CuO-Fe ₂ O ₃ 复合氧化物催化剂的表征	77
4.3 催化剂的催化性能研究	85
4.4 介孔 CuO-Fe ₂ O ₃ 催化剂催化 CO 氧化动力学研究	87
4.5 本章小结	88
参考文献	89
第 5 章 多孔氧化铁纳米棒负载氧化铜催化剂的研究	92
5.1 负载型 CuO/Fe ₂ O ₃ 催化剂的制备	93

5.2	α -Fe ₂ O ₃ 纳米棒及其负载 CuO 催化剂的表征	93
5.3	催化一氧化碳低温氧化性能	100
5.4	负载型 CuO/Fe ₂ O ₃ 催化剂 CO 氧化活性机理研究	103
5.5	本章小结	107
	参考文献	107
第 6 章	多级孔二氧化钛负载氧化铜纳米催化剂的制备、表征和催化性能研究	111
6.1	大孔—介孔多级孔二氧化钛负载氧化铜纳米催化剂的制备	112
6.2	大孔—介孔多级孔二氧化钛负载氧化铜纳米催化剂的表征	113
6.3	催化性能研究	120
6.4	CO 氧化活性机理研究	123
6.5	本章小结	126
	参考文献	127
第 7 章	凹凸棒石黏土负载氧化铜纳米催化剂的制备、表征和催化性能研究	129
7.1	凹凸棒石黏土负载氧化铜纳米催化剂的制备	129
7.2	凹凸棒石黏土负载氧化铜纳米催化剂的表征	130
7.3	催化剂的催化性能研究	136
7.4	本章小结	139
	参考文献	140

第1章 文献综述

纳米科学将是一个能对 21 世纪科学和技术的发展起到重要作用的科研领域。具有纳米结构的有机、无机和有机-无机杂化复合材料在纳米技术领域,尤其是在设备的小型化上呈现出极为重要的优势,并为有机、无机和生物学领域提供了一个直接的联系。设计并组装具有多孔结构的有机、无机甚至是生物成分的一类材料成为一个发展具有新颖性能的功能化材料的令人兴奋的方向^[1]。

以纳米颗粒为基础的化学称为“分子以上层次化学”^[2]。它以纳米尺度的结构基元为研究对象。尺寸及形状均一的纳米粒子可以作为结构基元构建新的功能结构,因而被称为“人造原子(artificial atoms)^[2]”。这类人造原子的性质随颗粒组成、尺寸及维度变化而发生变化,使得作为化学研究内容的结构基元的种类大为扩宽。众所周知,随着固体颗粒尺寸的逐渐变小,其性能也相应地发生变化。量变产生质变,当物质的尺度处于纳米数量级时(处于原子簇和宏观物体的交接区域),其物理和化学性质会产生突变,并产生力学、电学、磁学、光学和化学等特性^[2-7]。这主要是因为:一方面尺寸的减小会导致材料周期性边界条件的破坏,使得材料的电子能级和能带结构对尺寸具有依赖性;另一方面由于粒子表面原子比例的增加,导致表面能和活性增大,产生了表面效应、小尺寸效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应,导致纳米材料展现出许多不同于原子、分子,又不同于块体材料的特殊性质。比如金属 Ni 颗粒的磁性随尺寸先变大,再变小,最后失去铁磁性而表现超顺磁特性;Au、Ag 等贵金属颗粒的光吸收谱会随颗粒尺寸、形貌和聚集行为而变化^[4];贵金属 Au 本来没有催化活性,但是当其颗粒尺寸逐渐变小至 5 nm 以下时表现出极高的催化活性^[5]。这些材料的性质发生突变的临界尺寸并不相同,与其本身的物理、化学性质特点、材料种类和使用环境相关,但是总的来说,颗粒的尺寸均在 1~100 nm 范围之内。

与块体材料和一般的纳米材料相比,多孔纳米材料具有高比表面积,高孔隙率,低密度,高的透过性和高吸附性等诸多优点,并因此被广泛应用于催化材料和催化剂载体,有害气体吸附分离,色谱分离材料和环境污染处理等领域。总之,作为一种新型的纳米材料,多孔纳米材料已经成为目前学术界研究的焦点之一。

1.1 多孔纳米材料的研究现状

1.1.1 多孔纳米材料的定义和分类

按照国际纯粹和应用化学联合会(IUPAC)^[8]的定义,多孔材料根据它们孔径的大小可以分为三类:孔径小于 2 nm 的定义为微孔材料(microporous materials);孔径在 2~50 nm 的材料定义为介孔材料(mesoporous materials);孔径大于 50 nm 的材料定义为大孔材料(macroporous materials)。不同孔径多孔纳米材料的示例如图 1-1^[11]所示。多孔纳米材料是人类最先认识的纳米材料之一,大约 250 年前人们就开始使用天然分子筛;1948~1955 年间,Barrer 和 Mil-
ton 首次实现了人工合成分子筛,分子筛很快成为最重要的工业催化剂之一,被

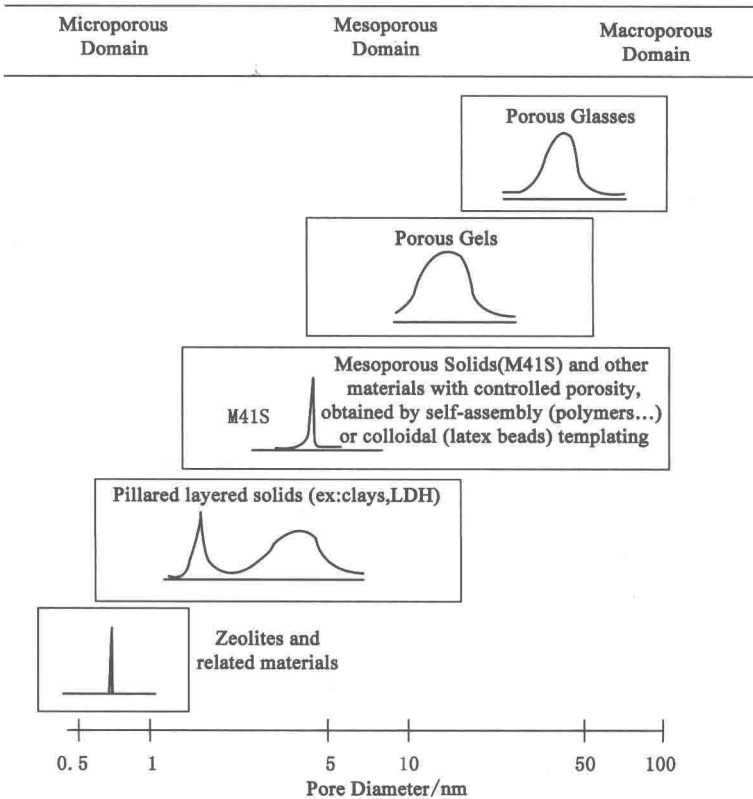


图 1-1^[11] 微孔、介孔和大孔材料示例

广泛应用于化学和石油化工领域;1992年, Mobil 实验室首次人工合成了M41S^[9,10]系列分子筛,克服了微孔分子筛无法催化大分子反应的限制,极大地推动了多孔材料研究的发展。

一般而言,多孔纳米材料的孔体积和材料总体积比在0.2~0.95之间。按照通透性可以将多孔材料分为以下两类:与表面相连通的开放孔(open pores)和独立存在于内部的封闭孔(close pores)。其中,开放孔材料适用于催化、吸附、分离等领域;而封闭孔材料主要应用于绝热和绝音材料。按照孔的形貌可以将多孔材料分为:球形(spherical)、柱形(cylindrical)、狭缝形 slit)多孔材料,进一步组合可以有二维六方形(2D-hexagonal)、三维立方形(3D-cubic)多孔材料等;而且,孔道可以是直的(straight),也可以是扭曲的(twist)。

1.1.2 多孔纳米材料的性质特点和制备方法

1.1.2.1 多孔纳米材料的性质特点^[12]

多孔纳米材料具有高比表面积,渗透性,分子筛分功能和尺寸选择效应等很多独特的性质。并且不同的多孔纳米材料具有不同的孔径分布,不同的孔容,不同的表面性质以及不同的成分,通过纷繁的组合就可以得到很多与众不同的性质。其主要性质特点如下:(1)高吸附量;(2)高选择性;(3)良吸附动力;(4)较好的稳定性和耐用性。

以上性质特点主要是围绕多孔纳米材料作为吸附剂的性质,但实际上也是多孔纳米材料作为别的应用的基础性质。例如:同样的性质描述也适用于催化材料的应用——高比表面积、高选择性、高稳定性等。

1.1.2.2 多孔纳米材料的制备方法

由于多孔纳米材料独特的性质特点及其极大的潜在应用价值,科研工作者尝试采用了很多的制备方法来合成具有一定孔径尺寸和孔形貌的多孔纳米材料,常见的多孔材料制备方法如下:

- (1) 晶体模板法;
- (2) 多相自组装法;
- (3) 介孔二氧化硅自组装法;
- (4) 表面活性剂模板法;
- (5) 微乳模板法;
- (6) 聚合物促进相分离形成的介孔—大孔材料;
- (7) 纳米铸造法;
- (8) 还原法;

- (9) 动力学多组分自组合法;
- (10) 无表面活性剂组合法;
- (11) 嵌段共聚物和离子液体法。

1.1.3 多孔纳米材料的合成及应用

多孔纳米材料一直备受国际物理学、化学与材料学界重视,并迅速发展成为跨学科的研究热点之一,众多科研工作者先后投入到这一领域,并且在化学工业、信息技术、环境保护、能源开发等领域都有重要的应用。其中,具有不同孔径大小的材料又有其自身特定的较为适宜的应用领域。在此,我们就从不同孔径大小的角度分类讨论多孔纳米材料的合成及应用。

1.1.3.1 微孔材料的合成和应用

很多天然的矿物就具有孔结构,但是它们的孔洞、孔笼和孔道常被水和无机离子所占据。在这些矿物中,沸石分子筛是一类最早被发现和研究的硅铝酸盐材料,而沸石分子筛又可以分为天然沸石和人工沸石。传统意义上的沸石分子筛是指以硅氧四面体和铝氧四面体为基本结构单元相互连接构成的一类具有笼形或孔道结构的硅铝酸盐晶体,且其孔径绝大多数在 1 nm 以下。在笼中和孔道中存在着可交换的、平衡骨架负电荷的阳离子和水分子。1982 年, E. M. Flanigen 等人首次合成了 20 余种新型磷酸铝(AlPO_4)分子筛,在这些分子筛骨架结构中首次不出现硅氧四面体,从而打破了沸石分子筛由硅氧四面体与铝氧四面体组成的传统观念。在过去的几十年里,随着不断的深入研究和探索,微孔材料所涵盖的范围也不断得到拓展,沸石类化合物包括天然的和人工合成的已经超过了 600 余种且还在不断增加。总之,人们对微孔材料的研究已经日趋成熟。然而,近些年里仍然有一些令人激动的新发展,下面就对微孔材料的合成和应用做一个简要介绍。

微孔沸石类分子筛的合成多在低于 200 °C 的温度下、碱性条件下完成,其合成多通过水热晶化手段。而对于磷铝系列分子筛,如 SAPO 和 MeAPO 等的合成 pH 值一般在 3 ~ 10 之间, OH^- 和 F^- 等用于分散凝胶中的硅物种并且促进结晶的过程。也有人在研究无水的合成路线,在这样的合成过程中使用有机溶剂如聚乙二醇等^[13,14],甚至不使用溶剂进行合成^[15]。但是,在这样的一个无水合成过程中也会出现痕量的水:首先,有机溶剂中可能含有少量的水;其次,随着反应过程的发生,反应本身可能会产生少量的水^[15]。

关于沸石类分子筛的生长机理的研究受到广泛的关注和研究。这是因为,虽然目前已有大量的沸石被合成出来,但更广泛地开发新型沸石分子筛直至对有特定结构、性能的新型分子筛做到设计合成,必须展开对沸石生成过程与晶化

机理的深入研究。沸石的生成涉及硅酸根的聚合态和结构;硅酸根和铝酸根间的缩聚反应;硅铝酸根的结构;溶胶的形成、结构和转变;凝胶的生成和结构;结构导向与沸石的成核;沸石的晶体生长;介稳相的性质和转变等。包括上述科学问题的沸石晶化机理的研究还处于发展中。目前,对于其生长机理的研究主要有两个观点被提出:一种称之为固相转变过程(solid hydrogel transformation),另一种称之为液相转变过程(solution-mediated transport mechanism)。第一种观点是由 Flanigen 和他的合作者提出的^[16];他们认为晶化过程发生在凝胶结构自组装中,液相溶剂在整个过程中并没起作用。很快这个观点就在实践中被证实是错误的,并被由 Barrer 课题组^[17]提出的第二种观点所取代:假定分子筛晶体的形成发生在溶液中,晶核的形成和生长是由于溶剂中可溶性物种的浓缩导致的,凝胶起到反应物种的储存池的作用。

沸石类微孔材料最常被用作吸附剂(干燥剂)、催化剂和除垢剂,其还被用作传感器元件,并且最近科研工作者尝试使用这些微孔材料为模板制备微孔碳和碳纳米管。

催化方面的应用是沸石类分子筛应用最为广泛的领域之一。首先,其常被用在石油精炼和石油化工中,尤其是应用在 FCC、加氢裂化、C5-C6 石油产品的异构化和脱蜡反应中。其次,其在精细化学品处理中的应用也越来越重要。与非均相催化相比,均相催化在静态的反应器中进行,避免对仪器的损坏和腐蚀显得尤为重要,而以沸石类分子筛为催化剂能部分地解决这个问题。这方面的应用主要有:双键异构化、骨架异构化、脱水、脱氢、卤化、酰基化、选择氧化和选择加氢等^[18,19]。其中最值得注意的是 TS-1 作为苯酚羟基化催化剂的工业发展^[20,21]。沸石类材料在不同领域的应用如图 1-2 所示。

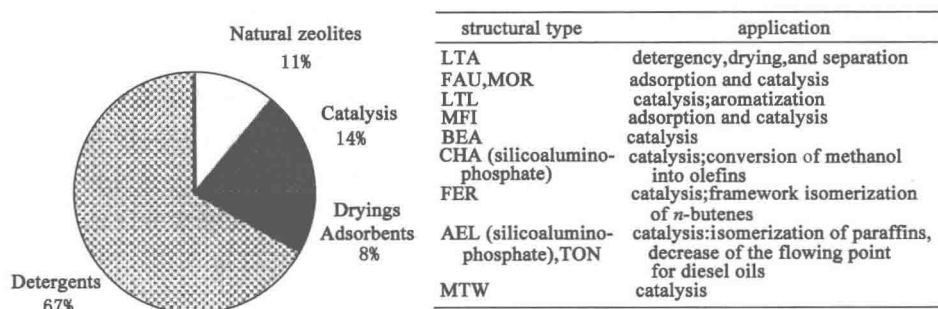


图 1-2^[22,23] 沸石类材料在不同领域的应用

沸石类分子筛在传感器方面应用的研究也是一个重要的应用领域^[24,25],但

是到目前为止并未取得重大的突破。分子选择吸附在沸石类分子筛的孔道系统中是已经形成很多年的概念。很多的表征测试技术也被用来表征吸附分子后的吸附体的物理化学性质的变化。近些年,科研工作者在使用这些具有微孔结构的材料作为模板制备微孔碳和碳纳米管方面取得了较大的进展。Wang 等人^[26]通过在磷铝分子筛 AFI 的孔道中进行丙醇盐的裂解,导致碳物种沉积在孔壁上。通过这种方法制备了孔径为 4.2 Å 的碳纳米管,并且所制备的碳纳米管在 15 K 的低温下表现出超导性能^[27]。

1.1.3.2 介孔材料的合成和应用

虽然许多的研究致力于沸石和相关的晶态分子筛并取得了很多的成果,但是其所具有的微孔将其应用限制在了小分子相关的反应,而由于孔径的限制对多数大分子催化过程无能为力,突破了微孔孔径限制的介孔材料则可以弥补这一缺陷。1992 年 Mobile 公司的科学家们(Kresge 等人)^[9,10]首次运用纳米结构自组装技术制备出具有均匀孔道、孔径可调的介孔 SiO₂ (MCM-41) 材料,它具有规整的六方有序孔道结构和窄的孔径分布,改变合成条件,孔径可在 1.5~10 nm 之间调节,且具有大比表面积(> 700 m²/g)。这一有意义的研究得到了学术界的广泛关注和更进一步的深入研究。该项研究推动了人们在从微孔到可调变和控制的无机、有机和无机有机杂化介孔材料制备的研究,而且还进一步推动了介孔材料在许多领域更为广泛的应用,如:催化、光学、光子学、传感器、吸附-分离剂、声学、电绝缘和超轻建筑材料等。介孔材料的发现,不仅将分子筛由微孔范围扩展至介孔范围,且在微孔材料(沸石)与大孔材料(如无定形硅铝氧化物凝胶、活性炭等)之间架起了一座桥梁。

介孔材料的合成主要是以表面活性剂为模板,包括离子型表面活性剂(季铵盐、磺酸盐等)和中性表面活性剂(长链伯胺分子、聚氧化乙烯表面活性剂、嵌段共聚物等)。对于表面活性剂为模板合成介孔材料的解释,人们提出过很多种机理,其中较具代表性的机理有:Monnier 等^[28]提出的电荷密度匹配机理,Beck^[10]等提出的液晶模板机理,Huo^[29,30]等依据表面活性剂和无机物种间的各种不同相互作用提出的协同作用机理和 Inagaki 等^[31]提出的硅酸盐片折叠机理。虽然在各种机理之间还存在争论并没有统一的定论,但它们都和模板分子的超分子自组装和无机物种与模板剂分子之间的相互作用(包括静电作用^[9,10]、氢键作用^[32,33]等)这两个因素有关。

其中,液晶模板机理和协同作用机理认可度较高。液晶模板机理认为,硅酸根阴离子通过离子交换取代了原来吸附在表面活性剂阳离子上的卤素阴离子(Br⁻或 Cl⁻),与表面活性剂形成离子对,在溶液中形成被硅酸根包裹的胶束。这个硅酸液晶的体系和普通的表面活性剂与水形成的二元体系行为类似,所不

同的是:(1) 形成硅酸液晶相所需要的表面活性剂浓度要低得多;(2) 作为表面活性剂反离子的硅酸根是具有反应活性的。

目前,被科研工作者广泛接受的介孔化合物的形成机制“协同组装机理”认为是无机和有机分子级的物种之间通过协同合作最终形成有序的排列结构^[34]。就合成介孔二氧化硅的体系而言,多聚的硅酸盐阴离子与表面活性剂阳离子发生相互作用,在界面区域的硅酸根聚合以及表面活性剂长链之间的疏水/疏水相互作用使得表面活性剂的长链相互接近,无机物种和有机物种之间的电荷匹配控制着表面活性剂的排列方式,预先有序的表面活性剂的排列不是必需的。反应的进行将改变无机物种层的电荷密度,并导致整个无机和有机组成的固相也随之改变。最终物相由反应进行的程度(无机部分的聚合程度)而定(图1-3)^[30]。该机理所强调的是无机物种和有机物种的协同作用,无机物种和有机物种之间的相互作用、有机物种之间的疏水相互作用以及无机物种之间的缩合

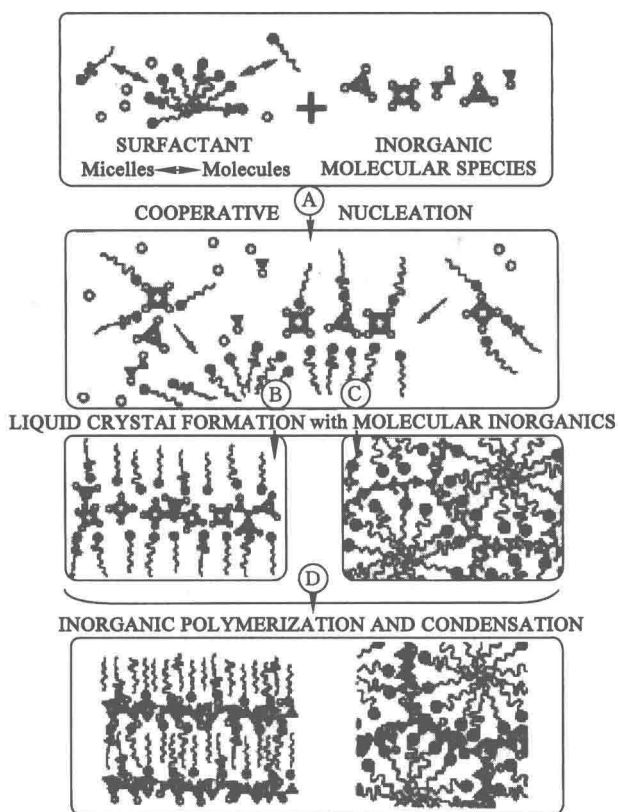


图 1-3 协同作用机理示意图^[30]

作用都会对产物有影响。

Stucky 和 Huo 的“协同组装机理”中无机物种不仅限于硅酸盐,有机物种也不仅限于阳离子表面活性剂。它具有一定的普遍性,能够解释不同合成体系及其实验结果,并且在一定程度上能够指导实验。根据“协同组装机理”,在介孔材料的合成中,有机物种和无机物种之间的相互作用是关键,是整个结构形成过程的主导,寻找到合适的无机/有机组合(存在合适的相互作用)意味着发现新的合成途径。据此,介孔材料的合成可以由介孔硅酸盐扩展到其他类型的介孔化合物,如介孔磷酸盐、介孔金属氧化物等。

1995年, Antonelli 和 Ying 等^[35]首次采用改进的溶胶—凝胶法合成具有六方结构的介孔 TiO_2 。随后,各种金属氧化物、硫化物、氮化物、磷化物等非硅有序介孔材料相继被合成出来。近年来以非表面活性剂为模板合成介孔材料的研究也受到科研工作者的广泛关注。1998年, Wei 等^[36]首次报道了以非表面活性剂有机化合物为模板(或称为成孔剂),制备具有大比表面积和孔体积的中孔材料。该方法在传统的溶胶—凝胶过程中加入有机小分子如葡萄糖等,形成凝胶材料后再用有机小分子模板的良溶剂将其抽提掉而得到中孔材料,可以通过改变有机化合物模板的浓度调节孔径的大小。与采用季铵盐等表面活性剂为模板合成中孔材料的方法相比,该方法具有无毒、简单、条件温和、成本低和模板选择范围宽等优点,现在已经通过此方法成功地合成出 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 以及有机聚合物/无机杂化等中孔材料。Yuan 等^[37]采用大分子和超分子自组装制备出介孔—大孔分级孔结构的金属氧化物和金属磷化物。

近年来,采用硬模板法合成介孔材料的研究也越来越多。2000年, Ryoo 等^[38-41]首次利用 MCM-48 作为模板剂合成介孔碳材料 CMK-1,随后又利用 SBA-15 合成 CMK-2, SBA-15 合成 CMK-3、CMK-5 等有序碳介孔材料。Chen 等^[42,43]采用多孔氧化铝为模板制备出功能化的 Ru 基纳米管和微米级的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 管,并研究了所制备材料的电化学性能。

具有代表性的用来合成“非硅”介孔材料的路线有以下几条:(1) 利用表面活性剂与无机物种的协同自组装作用,这和前面介绍的合成“硅基”介孔材料的路线是类似的。它强调表面活性剂与无机物种之间的化学匹配,即存在合适的相互作用^[44,45]。(2) “真实液晶模板路线(true liquid-crystal templating route)”,它不同于第一条路线的关键在于溶液中表面活性剂的浓度很高,它们确实生成液晶相,然后利用已形成的液晶相做模板来进一步合成介孔材料^[46,47]。(3) 利用有序的介孔二氧化硅做“模具”来“复制”其他类型的介孔材料。其思路是在介孔硅材料的孔道中聚合其他类型的材料,然后用 NaOH 或者

HCl 溶解去掉二氧化硅,得到目标产物^[48,49]。(4) 利用纳米晶体做模板。这种路线得到的不是传统意义上的介孔材料,其孔排列也是无序的,但是孔分布很窄,而孔径也属于介孔范围^[50]。

除了利用表面活性剂在水溶液中的自组装作用以外,还有一些其他的途径来合成介孔材料。比如由一种层状的硅酸钠矿物(kanemite)为原料,通过离子交换把表面活性剂引入层间,在此过程中硅酸盐层发生折叠并围绕表面活性剂缩聚,最后也得到与 MCM-41 结构相似的产物,命名为 FSM-16^[51]。另外, KSW-1^[52]、KSW-2^[53]也是通过类似途径合成的,其中 KSW-2 具有独特的正交排列的一维长方形或菱形孔道。

尽管人们在介孔材料的合成、表征和生长机理等方面做了非常广泛的研究,但人们对于它的应用研究却相对较落后。很多原因阻碍了其实际应用,现有的应用研究也多集中在实验室中而很少有商业化的产品。文献所报道的关于介孔材料的应用主要集中在其作为催化剂和吸附剂上,此外其在电磁学领域的应用前景也得到了重视。研究发现一些介孔过渡金属氧化物具有良好的光电化学行为,为温和利用太阳光能展示了良好的应用前景。Ozin 课题组^[54]对多种原子掺杂介孔氧化铌电磁性能进行了研究,他们最近对介孔 TiO_2 的光电性能以及介孔、大孔 SiO_2 光子晶体的光电性能都进行了系统的研究。Antonelli 课题组^[55,56]对多种元素掺杂的钽氧化物和铌氧化物介孔材料的磁学性能进行了研究,得到了一批具有特殊性质的材料,如超磁性材料和优良的阳极材料。此外, Antonelli 等^[57]还报道将介孔材料 Nb_2O_5 处理后,所得化合物具有奇异的物理性能,而且该化合物可以在室温下打开 N_2 的三键,该报道具有极大的价值。Stein 的课题组^[58]合成的介孔磷酸铝具有较好的阴离子交换功能,交换能力与商品化的阴离子交换树脂相仿,并显示了一定的选择性。

1.1.3.3 大孔及复合孔材料的合成和应用

自然材料复杂的多层次结构一直是材料化学家们努力探索的目标。在大孔材料领域,增大孔径是结构控制目标之一,孔径在光波长范围内(几百纳米)的有序大孔材料会有独特的光学性质和其他性质,有可能作为光子带隙材料在信息产业中发挥重要作用。实际工业应用的催化剂也不能是粉末材料,要求是具有一定尺寸(毫米或次毫米)的颗粒,这些颗粒中的介孔和大孔有助于反应物和产物的扩散,多层次的材料(从微孔到介孔再到大孔)将会有更高的效率。此外,含有大孔的多级结构材料还有很广泛的应用领域(催化作用、光学器件、分离技术、控制传输、吸附和传感器等)。所以,虽然大多数大孔材料已经不在纯粹的 1~100 nm 的纳米多孔材料范围,但是由于其近似于纳米多孔

材料的性质使得我们在此对其进行介绍^[12]。

参考生物界模板合成的方法,科研工作者使用单分散胶体颗粒等超大模板剂,多数情况下采用纳米级铸造合成法,制备了一系列尺寸分布均一有序的大孔材料。

大孔材料的合成最为常用的是以表面活性剂稳定的单分散的聚乙烯球(PS)、聚甲基丙烯酸盐(PMMA)和硅球为模板的方法制备。近年来,以这种方法合成大孔材料在 *Advanced Materials*、*Macromolecular* 和 *Chemistry Materials* 等顶级杂志上有较多的报道。通过该方法可以制备出不同大孔尺寸的高度有序的大孔材料。制备过程主要包括以下三个步骤:(1) 单层分散排列的球体间的孔隙被陶瓷、半导体材料、金属盐等填满;(2) 填充物前驱体浓缩并在球体周围形成固态框架结构;(3) 聚合物 PS 球通过焙烧或溶剂抽提等方法被脱除而最终制得规整的三维大孔结构材料。这种方法常常和溶胶—凝胶、盐溶液、纳米晶体以及其他前驱体相结合制备出具有大孔结构、孔道相互连接的三维有序无机材料^[59]。

Su 等人^[37,60]采用传统的合成介孔材料的表面活性剂在适当的浓度和 pH 值条件下,直接合成孔径均匀的大孔材料,而且在大孔孔壁上还具有分级介孔存在,且介孔孔径分布也很均匀。他们利用该方法开发出一系列产品,就材料而言可以合成单一金属氧化物,例如氧化钛、氧化锆、氧化铝等,也可以合成复合氧化物,例如硅铝等,还可以合成磷酸盐系列;就结构而言,可以合成出大孔—介孔结构,大孔—微孔结构,更为细节的大孔结构还有柱状结构、漏斗状结构等。总之,这种方法具有极其广泛的适用性和新颖性。而且这种方法由于避免了固体模板的使用,在操作上更为简单,从而获得了良好的制备效应。

微乳液通常是由表面活性剂、助表面活性剂(通常为醇类)、油类(通常为碳氢化合物)组成的透明的各向同性的热力学稳定体系。这一非均相体系由于其分散相的尺寸在纳米数量级(一般为球状,直径在 5~50 nm),表现出宏观均匀性。微乳液中,微小的水池为表面活性剂和助表面活性剂所构成的单分子层包围成的微乳颗粒,其大小在几到几十纳米之间,这些微小的水池彼此分离,就是微反应器。它拥有很大的界面,有利于化学反应,并且在纳米结构材料的构建中也得到了广泛的研究。Imhof 等人^[61]即采用乳液为模板,运用溶胶—凝胶法制备了孔径可控的(大于 50 nm)、有序生长的大孔 SiO₂ 材料。他们开发出了油—甲酰胺乳液体系作为模板,这种方法由于避免了乙醇的使用(水、油均可溶于乙醇溶液中,这将破坏乳液体系的稳定)而获得了良好的制备效果。

使用双重模板剂制备介孔—大孔复合材料也是目前的研究热门之一。其中,表面活性剂作为介孔的模板,微小液滴、气泡或微小固体颗粒作为大孔的模