

有序介孔材料的合成及应用

杨晓红¹ 吉海峰¹ 李 程² 李建武² 瞿雄伟^{1*}

(1.河北工业大学高分子科学与工程研究所,天津 300130;

2.三友(天津)高分子技术有限公司,天津 300211)

摘 要 自从 1992 年 Mobil 公司的研究人员选用烷基季铵盐阳离子表面活性剂作为模板剂,首次合成了介孔氧化硅分子筛 M41S 系列以来,中孔 SiO₂ 纳米粒子(MSNs)始终吸引研究人员,因为介孔材料具有大比表面积、高孔道规整度和孔径分布范围集中等优点,而且具有优良的结构可设计性。结合国内外研究成果,主要介绍了介孔 SiO₂ 材料的不同合成方法,如溶胶-凝胶法、微波辅助技术、化学蚀刻技术和模板法等,并简单介绍了其应用,对其未来的发展前景进行了展望。

关键词 介孔材料,合成,软模板法,微波辅助,吸附

Synthesis and application of mesoporous ordered material

Yang Xiaohong¹ Ji Haifeng¹ Li Cheng² Li Jianwu² Qu Xiongwei¹

(1.Institute of Polymer Science and Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130;

2.Sanyou Tianjin Polymer Technology Co., Ltd., Tianjin 300211)

Abstract Since 1992, when the researchers from Mobil Company chose alkyl quaternary ammonium salt cationic surfactant as template agent, and synthesized mesoporous silica molecular sieve M41S series for the first time, the mesoporous silica nanoparticles (MSNs) had been attracted their attention. As the mesoporous materials contained the advantages of large specific surface areas, high channel regular degrees and concentrated pore radius distributions, the researchers concentrated on the novel structure design. Based on the research results at domestic and abroad, the different synthesis methods of mesoporous silica materials, such as sol gel method, microwave assisted technology, the chemical etching technology and template method, etc. were reviewed. Finally, its application and prospects for the future development were prospected.

Key words mesoporous material, synthesis, soft template method, microwave assisting, adsorption

国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)将介孔材料精确定义为孔径在 2~50nm 之间的多孔材料^[1]。因为它们具有化学稳定性和热稳定性,并具有可控的形态和孔隙率。很多学者采用多种模板剂制备了一系列具有不同骨架组成、多种有序孔道结构和可调孔径尺寸的介孔材料^[2]。有序介孔材料具有比表面积大(>1000m²)、均匀的纳米级孔径(2~50nm)和多种孔隙结构(如六方,立方,虫孔等)^[3-4]等特点,使它们在催化^[5]、吸附^[6]、分离^[7]、聚合反应应用纳米反应器^[8]以及医疗用途^[9](药物控制释放)领域被广泛应用。

1 介孔材料的分类及其主要特征

介孔材料的中间结构可以有序或无序^[10]。介孔材料可以分为两类:硅基介孔材料和非硅质介孔材料。硅基介孔材料被称为中孔硅酸盐,并且可以进一步分为两类,一类是纯硅酸盐,而另一类是改性硅酸盐。非硅质介孔材料包括过渡金属氧化物(如氧化锆、TiO₂、氧化锡、氧化锰、氧化铈、氧化钼等)和非金属氧化物(如磷酸盐、硫酸盐和介孔碳)。常用的介孔材料是 SiO₂、氧化铝和具有较小介孔的过渡金属氧化物。介孔硅酸盐包括 Mobil 公司研究人

基金项目:天津市科技计划项目(17YFCZZ00280)

作者简介:杨晓红(1994-),女,硕士研究生,主要研究方向为复合材料制备及其性能。

联系人:瞿雄伟,教授,从事功能高分子材料制备及复合材料研究。

员开发的系列分子筛(MCM)族(如 MCM-41、MCM-48 和 MCM-50),其结构见图 1^[11];以及加州大学 Stucky 等^[12]研制的系列介孔分子筛(SBA)族(例如 SBA-1、SBA-2、SBA-6、SBA-8、SBA-11、SBA-12、SBA-15 和 SBA-16),以及 KIT-5 和 KIT-6。需要指出的是, SiO_2 骨架不是结晶的,而是无定形的,它是在结构内呈规则排列的中孔。与大多数硅酸盐一样,MCM 根据孔隙的顺序分类:分别为 MCM-41 六方相、MCM-48 立方相和 MCM-50 中等层状相。

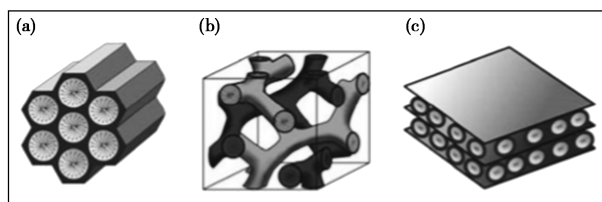


图1 MCM-41(a)、MCM-48(b)和 MCM-50(c)的形态图

介孔材料的一些重要特征如:(1)具有长程有序的多孔结构;(2)孔径分布通常很窄,通过改变合成混合物或表面活性剂的组成可使孔径从 2nm 变化到 30nm;(3)具有很大的比表面积,使它们能够用于吸附过程;(4)通过使用不同的表面活性剂,可以获得不同结构的材料,如棒状、片状和 3D 结构;(5)改性后可获得高的热稳定性和水热稳定性。

2 介孔材料的制备方法

介孔材料可以通过不同的技术来合成,例如:溶胶-凝胶法、模板辅助技术、微波辅助技术和化学蚀刻技术。

2.1 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是一种湿法化学技术,广泛应用于材料科学和陶瓷工程领域^[13]。此过程也称化学溶液沉积方法。在溶胶-凝胶法中,先制备用于无机网络生长的胶体悬浮液(即称为溶胶),然后再进行溶胶的胶凝过程,以形成连续液相(即凝胶)的网络。用于合成这些胶体的前驱体通常由被各种反应性配体包围的金属或类金属元素组成。在溶胶-凝胶法中涉及的反应主要是基于金属醇盐缩合后的水解、醇解或配合,其中相应的氧化物和具有不同化学计量的混合氧化物^[14]也可通过溶胶-凝胶法制备介孔材料,可以使用不同的模板作为结构导向剂,如离子表面活性剂、三嵌段共聚物和有机小分子^[13],其中以表面活性剂为模板是制备纳米介孔材料最为常用的方法。

2.2 模板辅助技术

模板辅助技术是合成有序介孔材料更为简易的技术^[15]。在这种技术中,模板用于合成介孔材料。它可以分为两类,一类是硬模板法,另一类是软模板法。由于使用结构导向剂更容易通过接枝官能团来控制孔径和表面积,所以,模板法比其他方法更受欢迎。

2.2.1 硬模板法

硬模板法适应面广,主要步骤是将所需要材料的前驱物分子浇筑到预先合成好的具有介观结构的固体模板孔道中,再原位聚合转化形成目标产物,最后通过焙烧或者刻蚀法除去模板剂,就可以得到具有所需结构的介孔材料^[16]。此方法的优点是主客体之间的相互作用力没有限制,但是合成步骤繁琐去除模板困难,还可能会造成环境污染(HF 逸出),不适合大批量制备。

2.2.2 软模板法

软模板法是合成有序介孔材料使用最广泛的方法。它利用柔性的表面活性剂分子、高分子嵌段共聚物或分子聚集体等为模板剂,与目标产物的骨架前驱物分子之间有较强界面相互作用(氢键、静电力、范德华力等),协同组装形成有机-无机或有机-有机复合的介观有序稳定结构,最后将模板剂通过焙烧或者萃取等方式除去,就能够得到孔道排列高度有序的介孔材料^[17]。这种方法省时省力,可以通过调整软模板剂的种类、合成条件以及加入添加剂、去除模板的方式等方法来精确控制所合成的有序介孔结构的孔径尺寸、比表面积等。

尽管软模板法取得了巨大的成功,但其不足以制备许多非硅质介孔结构材料,这是因为非硅质前体更容易水解,缺乏缩合、氧化还原反应,连接性弱,且伴随着表面活性剂或相变伴随着结构完整性的热破坏,使得构建有序介孔结构和去除模板更加困难。

2.3 微波辅助技术

在 1992 年发现的微波水热法用于快速合成大量陶瓷氧化物、羟基化多孔材料和金属粉末。制造分子筛的微波辅助合成是该研究领域的新技术^[18]。与常规方法相比,使用该方法制备几种类型的沸石(沸石 A、Y、MCM-41 等)具有许多优点,如快速加热至结晶温度,通过快速溶解沉淀凝胶实现快速超饱和,与传统的高压釜加热相比,缩短了结晶时间。

微波辅助技术也被用于合成介孔材料。据报道,采用三嵌段共聚物 F127($\text{EO}_{106}\text{PO}_{70}\text{EO}_{106}$, 平均相对分子质量 $M_{av} = 12600$)为模板剂, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot$

$9\text{H}_2\text{O}$ 为硅源,在酸性条件下,采用微波辅助技术合成了 SBA-16 介孔材料,使用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)作为模板,通过微波加热可以获得 MCM-41 介孔材料,并发现通过微波加热可以在很短的时间内合成高度有序的介孔材料^[19]。微波可以提供高的局部加热,有时是合成介孔材料以及其他材料的最佳方式。微波技术可以使介孔 SiO_2 材料快速合成,但有时由于快速加热,孔结构可能减少。

2.4 化学刻蚀技术

通过使用化学刻蚀技术,可合成具有可控孔径的、高度分散的中空介孔 SiO_2 ,在中空材料的传统软/硬模板方法中,需要制造均匀的软/硬模板,并且其表面功能化是通过沉积非均质外壳和软模板法来完成的,用于除去内核的煅烧过程强弱取决于组成变化^[20]。但在化学蚀刻技术中,采用均匀的模板化路线,即“基于结构差异的选择性蚀刻”来制造多孔结构并产生独特的核/壳结构。当使用合适的蚀刻剂时,在内部发生选择性蚀刻,而外壳大部分保持完好。通过使用适当的蚀刻剂,可以很好地控制 SiO_2 外壳的粗糙度,并产生具有可控外壳厚度的可调整的、均匀尺寸的颗粒。但是在化学蚀刻技术中,需要选择性蚀刻剂来形成中空结构,有时蚀刻剂会干扰孔结构的形成。

3 介孔材料的吸附应用

介孔材料的有序孔道结构和超大的比表面积,在物质传递和能量运输中具有优势,并且材料表面有很多的官能团,十分有利于表面修饰,使介孔材料可以广泛地应用于催化、吸附分离和药物缓释等领域。笔者以其吸附性为例简要介绍介孔材料的应用。

有序介孔 SiO_2 由于其卓越的表面性能,研究者将其应用于水处理。这些性能包括高比表面积、大孔径、化学品惰性和丰富的表面官能团,可针对特定污染物的选择性优异,热稳定性好,制造成本低。目前,研究热点集中在利用改性介孔材料的吸附特性治理环境污染。迄今为止,将介孔材料与官能团接枝是获得先进吸附剂的基本策略。如表面用氨进行改性获得对 CO_2 的吸附能力^[21],接枝偕胺肟基团吸附重金属铬^[22]等。

通过共缩合或后合成接枝,使用从有机、无机到生物分子范围内的各种分子,可以合成具有单官能或多官能化的设计者硅酸盐。通过已经附着的有机部分,将过渡金属官能团包含在硅酸盐表面上,增加

其吸附性。其他活性官能团与已经官能化的 SiO_2 材料的偶联是一种新兴的趋势,被证明可以成功提高吸附效率。

最近,已经合成了用聚丙烯腈纤维增强的 SiO_2 气凝胶^[23],用于从水油混合物中吸附柴油。该吸附剂表现出高孔隙率和表面积、低密度和三维网状结构,对油具有优异的吸附容量(9.56g/g)。有趣的是,Shi 等^[23]发现该吸附剂可以重复使用达 100 次而不会降低性能。考虑到非常高的吸附容量以及其简单和经济的制备方法,设计这种类型的吸附剂极大地吸引了人们的关注。

但一些共同的缺点仍然存在。移植后随着孔隙率的明显减少和官能团的不均匀分布,导致容量损失并可能阻塞中孔。共缩合产生具有均匀分布的官能团的杂化材料,但其中一部分可能无法进入。因此,未来的发展可能会强调密度更高且功能完全可接近的官能团,孔隙率更低,从而促进分子扩散、吸附动力学的研究。

4 前景与展望

经过 20 多年的研究与发展,介孔材料的合成方法、制备机理以及孔性质的调控等方面已日趋成熟,已有报道介绍了具有各种骨架组成、孔道结构以及功能的介孔材料。其发展方向也逐渐转向介孔材料的实际应用,并取得了骄人的成绩。未来在更多科研工作者的努力下,开发一种新的合成方法,扩大其性能和应用,将会有更多新的发现。

参考文献

- [1] Shi Y, Wan Y, Zhao D. Ordered mesoporous non-oxide materials[J]. Chemical Society Reviews, 2011, 40(7): 3854-3878.
- [2] 徐德兰, 武翠翠, 宋宏斌, 等. 介孔材料孔径调节的最新研究进展[J]. 化工新型材料, 2012, 40(8): 138-140.
- [3] Jiao J, Sun X, Pinnavaia T J. Reinforcement of a bubbly epoxy polymer by mesostructured silica and organosilica with wormhole framework structures [J]. Advanced Functional Materials, 2008, 18(7): 1067-1074.
- [4] Salimian S, Zadhoush A, Mohammadi A. A review on new mesostructured composite materials: part I. synthesis of polymer-mesoporous silica nanocomposite [J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2018, 37(7): 441-459.
- [5] 郑修成, 李宁, 陈耀, 等. 磺化 MCM-41 介孔固体酸的合成、表征及其催化乙酰丙酸乙酯化性能[J]. 信阳师范学院学报(自然科学版), 2018, 31(1): 73-77.
- [6] García-Martínez J C, Uribe H A G, González-Brambila M M, et al. Selective adsorption of nitrogen compounds using silica-

- based mesoporous materials as a pretreatment for deep hydrodesulfurization[J]. *Catalysis Today*, 2018, 305: 40-48.
- [7] Kim H J, Yang H C, Chung D Y, et al. Functionalized mesoporous silica membranes for CO₂ separation applications[J]. *Journal of Chemistry*, 2015, 2015: 202867(1-9).
- [8] Wu L, Jiao Z, Wu M, et al. Formation of mesoporous silica nanoparticles with tunable pore structure as promising nanoreactor and drug delivery vehicle[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(16): 13303-13311.
- [9] Bollu V S, Barui A K, Mondal S K, et al. Curcumin-loaded silica-based mesoporous materials: synthesis, characterization and cytotoxic properties against cancer cells[J]. *Materials Science & Engineering C*, 2016, 63(1): 393-410.
- [10] Li T, Shu Z, Zhou J, et al. Template-free synthesis of kaolin-based mesoporous silica with improved specific surface area by a novel approach[J]. *Applied Clay Science*, 2015, 107(1): 182-187.
- [11] Gibson L T. Mesosilica materials and organic pollutant adsorption: part B removal from aqueous solution[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(15): 5173-5182.
- [12] Kishor R, Ghoshal A K. APTES grafted ordered mesoporous silica KIT-6 for CO₂ adsorption[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 262(1): 882-890.
- [13] Bürglová K, Hlaváč J, Bartlett J R. Synthesis of sol-gel silica particles in reverse micelles with mixed-solvent polar cores: tailoring nanoreactor structure and properties[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2015, 17(7): 1-17.
- [14] Qi K, Chen X, Liu Y, et al. Facile preparation of anatase/SiO₂ spherical nanocomposites and their application in self-cleaning textiles[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2007, 17(33): 3504-3508.
- [15] Li W, Zhao D. An overview of the synthesis of ordered mesoporous materials[J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(10): 943-946.
- [16] Li Y, Shi J. Hollow-structured mesoporous materials: chemical synthesis, functionalization and applications[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(20): 3176-3205.
- [17] Kumar S, Malik M M, Purohit R. Synthesis methods of mesoporous silica materials[J]. *Materials Today-Proceedings*, 2017, 4(2): 350-357.
- [18] Valkama S, Ruotsalainen T, Kosonen H, et al. Amphiphiles coordinated to block copolymers as a template for mesoporous materials[J]. *Macromolecules*, 2016, 36(11): 3986-3991.
- [19] Rosu C, Gorman A J, Cueto R, et al. Sculpting the internal architecture of fluorescent silica particles via a template-free approach[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, 467(1): 321.
- [20] 王鼎. 以丝素蛋白为模板的中空介孔二氧化硅纳米材料的制备及表征[D]. 太原: 太原理工大学, 2017.
- [21] 刘丁丁, 易红宏, 唐晓龙, 等. 分离 CO₂/CH₄ 的吸附剂研究现状[J]. *现代化工*, 2015, 35(5): 38-42.
- [22] Egodawatte S, Datt A, Burns E A, et al. Chemical insight into the adsorption of chromium(Ⅲ) on iron oxide/mesoporous silica nanocomposites[J]. *Langmuir*, 2015, 31(27): 7553-7562.
- [23] Shi M, Tang C, Yang X, et al. Superhydrophobic silica aerogels reinforced with polyacrylonitrile fibers for adsorbing oil from water and oil mixtures[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(7): 4039-4045.

收稿日期: 2018-10-09

修稿日期: 2018-12-06

(上接第17页)

- [14] Danlée Y, Bailly C, Huynen I. Thin and flexible multilayer polymer composite structures for effective control of microwave electromagnetic absorption[J]. *Composites Science & Technology*, 2014, 100(21): 182-188.
- [15] Li N, Hu C, Cao M. Enhanced microwave absorbing performance of CoNi alloy nanoparticles anchored on a spherical carbon monolith[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15(20): 7685-7689.
- [16] Lee C C, Chen D H. Ag nanoshell-induced dual-frequency electromagnetic wave absorption of Ni nanoparticles[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90(19): 193102-193103.
- [17] 陶振声, 范学伟, 王倩, 等. 铁氧体吸波材料的性能与应用[J]. *磁性材料及器件*, 2007, 38(5): 57-60.
- [18] 林培豪, 潘顺康, 王磊, 等. 磁场热处理对磁性吸波材料微波吸收特性的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2012, 22(4): 1113-1118.
- [19] Zang Y, Xia S, Li L, et al. Microwave absorption enhancement of rectangular activated carbon fibers screen composites[J]. *Composites Part B Engineering*, 2015, 77: 371-378.
- [20] Qiu J, Wu X Y, Qiu T. High electromagnetic wave absorbing performance of activated hollow carbon fibers decorated with CNTs and Ni nanoparticles[J]. *Ceramics International*, 2016, 42(4): 5278-5285.
- [21] 杨康. 活性炭纤维/玻璃钢复合结构吸波材料的制备及性能[D]. 天津: 天津大学, 2007.
- [22] 邹田春. 活性炭纤维(毡)/环氧树脂吸波复合材料的设计与吸波性能的研究[D]. 天津: 天津大学, 2007.
- [23] 邹田春, 赵乃勤, 师春生, 等. 制备工艺对活性炭纤维微观结构和吸波性能的影响[J]. *材料导报*, 2010, 24(4): 86-89.
- [24] 姚斌, 马葳葳, 夏少旭, 等. 钩针工艺之于活性炭纤维/环氧树脂电路屏吸波复合材料的设计[J]. *复合材料学报*, 2017, 34(1): 47-52.
- [25] 夏少旭, 李利伟, 史燕妮, 等. 活性炭纤维结构对电路屏复合材料吸波性能影响研究[J]. *功能材料*, 2015, 46(24): 24053-24056.

收稿日期: 2017-09-07

修稿日期: 2018-11-22