



超临界 CO₂ 在多孔材料合成中的应用

张敏华^{①②}, 董秀芹^{①②}, 姜浩锡^{①②}, 吕惠生^{①②}, 陈毅飞^{①②*}

① 天津大学绿色合成与转化教育部重点实验室, 石油化工技术开发中心, 天津 300072;

② 化学化工协同创新中心, 天津 300072

* 联系人, E-mail: tdchenyifei@126.com

2015-03-30 收稿, 2015-04-10 接受, 2015-05-29 网络版发表

国家自然科学基金(20976120)和天津市自然科学基金(09JCYBJC06200)资助

摘要 超临界流体技术作为一种绿色技术在多孔材料合成领域受到了研究者的广泛关注. 与传统方法相比较, 利用超临界 CO₂ 制备多孔材料的方法具有方法简单、环保、产品性能好等优点, 且 CO₂ 无毒、价廉、原料易得, 具有很好的工业应用前景. 本文概述了近年来超临界 CO₂ 在分子筛、碳纳米管、金属/复合氧化物纳米粒子、金属有机骨架材料、聚合物等多孔材料的合成方面的应用和研究进展.

关键词

超临界 CO₂
多孔材料
分子筛
金属有机骨架
金属/复合氧化物

超临界流体(supercritical fluid, SCF)是物质的温度和压力同时高于其临界值时的流体, 如图1所示. SCF兼具液体和气体的优点, 既有接近液体的密度和溶解能力, 又有接近气体的黏度和扩散性质. 其优异的物理化学特性使得其在萃取分离、化学反应工程、材料科学、环境保护、食品、医药、分析技术、微电

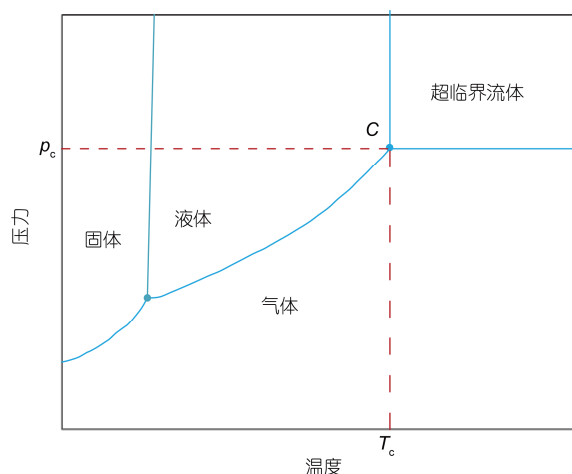


图1 (网络版彩色) 纯物质相图

Figure 1 (Color online) Phase diagram of pure substances

子技术等众多领域显示出良好的应用前景^[1]. 其中, 超临界 CO₂(scCO₂)具有临界条件(CO₂的临界温度 $T_c=304.18$ K, 临界压力 $P_c=7.38$ MPa)温和、性质稳定、安全性好、价格便宜和可回收利用等优点, 是有机溶剂的理想替代品, 为“绿色化学”发展不可或缺的介质, 是目前研究最为广泛的超临界流体. 近年来, 随着超临界流体技术的迅速发展, scCO₂在多孔材料制备方面的应用引起了研究者的关注. 本文将重点介绍scCO₂在分子筛、碳纳米管、金属/复合氧化物纳米粒子、金属有机骨架材料(MOF)和聚合物等多孔材料合成方面研究的最新进展.

1 scCO₂在分子筛合成中的应用

1.1 scCO₂作为溶剂用于分子筛合成和改性

在分子筛的改性中, 溶剂的选择至关重要, 这是由于在溶剂携带反应物进入模板制备介孔材料时, 一般的有机溶剂经常会因为黏度太大而堵塞孔道, 使一些气态物质凝结在孔隙中, 进一步阻碍溶剂的渗透; 而scCO₂具有气体的黏度以及高的质量传递速率, 使得scCO₂在分子筛改性中得到广泛应用.

引用格式: 张敏华, 董秀芹, 姜浩锡, 等. 超临界 CO₂ 在多孔材料合成中的应用. 科学通报, 2015, 60: 2507–2515

Zhang M H, Dong X Q, Jiang H X, et al. Advances of supercritical CO₂ application in porous materials synthesis (in Chinese). Chin Sci Bull, 2015, 60: 2507–2515, doi: 10.1360/N972015-00305

Li等人^[2]以scCO₂作为载体/溶剂,四氢呋喃作为共溶剂,制备了Al-MCM-41. 与传统的浸渍法和直接水热合成法相比,所制得的Al-MCM-41具有更高的水热稳定性和热稳定性. 对不同方法制得的Al-MCM-41在373.15 K下回流处理16 h,比较材料处理前后的Brunauer-Emmett-Teller (BET)比表面积、孔径、孔体积和X射线衍射(XRD)峰的强度,来衡量其水热稳定性. 结果显示,在scCO₂辅助下制得的Al-MCM-41具有最好的水热稳定性,直接水热合成法制得的样品次之,浸渍法制得的样品水热稳定性最差. 比较不同方法制得的样品在高温煅烧前后各项指标的变化,发现在scCO₂辅助下制得的Al-MCM-41具有最好的热稳定性,浸渍法制得的样品次之,直接水热合成法制得的样品热稳定性最差. 此外,他们还发现,scCO₂条件下铝原子能够较好地扩散到孔壁的表面,在不破坏介孔结构的情况下,形成硅铝酸盐层,这对该材料应用到催化领域中具有积极意义.

Sun等人^[3]在scCO₂条件下使用表面凝胶-溶胶修饰SBA-15,在其表面嫁接单层和双层TiO₂,形成TiO₂的金属氧化物薄膜. 覆盖上的TiO₂主要以锐钛矿的形式存在,氮气吸附实验表明,随着覆盖次数的增加,比表面积和孔尺寸减小,最终可得厚度为5 Å的TiO₂薄膜. Feng等人^[4]在scCO₂-乙醇溶液中将Ti掺杂入SBA-15制得了Ti-SBA-15. scCO₂优异的溶解性能可以在不堵塞SBA-15分子筛的孔道情况下,使金属前驱体转移至孔道中生成纳米粒子.

Wang等人^[5]使用含仲丁醇铝的scCO₂对合成的MCM-48分子筛进行后处理,并对样品进行水热稳定性的考察,发现超临界条件下处理过的MCM-48水热稳定性高于未经处理的样品. 水热稳定性的提高主要是由于前驱体Al和scCO₂两者的协同作用,并且Al在后处理中具有重要作用,因为仅用scCO₂处理或者使用Zr和Ti代替Al作前驱体制得的MCM-48的水热稳定性没有明显的提高. 他们认为scCO₂的高渗透能力,使得Al原子进入MCM-48,并形成比Si-O-Si键更稳定的Al-O-Si键,从而提高了MCM-48的水热稳定性.

1.2 scCO₂用作清除剂

合成分子筛时,scCO₂可以用来脱除作为模板剂的表面活性剂. 清除模板剂的传统方法主要是煅烧,

煅烧可能改变或者破坏分子筛原有的孔型和孔径,而使用超临界流体清除模板剂则能避免对分子筛结构的影响.

Huang等人^[6]发现使用掺入甲醇的scCO₂对新合成的多种介孔硅材料进行处理,在1 h内能够移除最高达96%的胺型表面活性剂,而使用液态乙醇只能萃取78%的表面活性剂. 通过XRD和BET分析发现,相比液态乙醇萃取方法或煅烧方法处理的分子筛,使用超临界萃取方法处理的分子筛,其结构保持较好,并且具有更高的水热稳定性和热稳定性.

使用超临界萃取的方法去除模板剂,不仅能够较好保持分子筛的结构,而且具有清除率高的优点. Huang等人^[7]采用超临界流体萃取的方法处理合成后的SBA-1, SBA-3, MCM-41和MCM-48,有机模板剂去除率超过80%. Chatterjee等人^[8]采用掺入甲醇的scCO₂在压力35 MPa,温度333, 353和393 K时进行萃取,结果显示,当Si/Ti为200(摩尔比),温度为353 K时,萃取率达到最高为97.62%.

研究发现,使用scCO₂萃取去除表面活性剂的过程具有可逆性^[9]. 研究者使用掺入甲醇或水的scCO₂作为清除剂,研究了分子筛孔径大小对超临界流体萃取后的模板剂率的影响. 结果表明,孔径较大的介孔材料(MCM-48)的模板剂被脱除后,复原率可高达80%;而孔径较小的微孔材料(MFI和Beta分子筛)的模板剂在脱除后,复原率很低. 进一步研究发现,萃取的压力、温度和萃取剂的流速,对表面活性剂的复原有着重要影响.

1.3 scCO₂辅助高聚物为模板制备分子筛膜

高聚物几乎不溶于scCO₂,而许多小分子物质与scCO₂相容性好,因此,高聚物可以作为模板剂,同时,制备成分子筛膜后,能在不破坏模板的情况下解吸CO₂. Pai等人^[10]以2种高分子材料(共聚物PEO-b-PPO-b-PEO和PE-b-PEO)作为模板,将两类模板先在333.15 K退火,然后在333.15 K和12.3 MPa下,通入含硅酸四乙酯的scCO₂溶液中保持2 h. 最后,在大气环境下673.15 K煅烧6 h以除去模板,可得到中孔的分子筛薄膜.

除了以上几种用途,朱国巍^[11]研究了scCO₂对制备微孔TS-1分子筛的影响. 结果发现,scCO₂压力为15 MPa下制备的TS-1晶化24 h就能达到传统方法晶化72 h的结晶度. 推测这是因为碳酸盐物种在scCO₂

中形成,而 scCO_2 同时具有气液两相的优点,有助于MFI沸石结晶。

2 scCO_2 在碳纳米管(CNTs)合成中的应用

2.1 scCO_2 作为碳源合成CNTs

目前广泛使用的合成CNTs的前驱体是石墨、甲烷、乙炔、乙醇和乙烯等碳氢化合物。相比于这些原料, CO_2 具有价格低和来源广等优点,因此受到研究者的关注。Lou等人^[12]以 CO_2 作为碳源,金属锂作为还原剂合成了CNTs。他们将固态干冰和金属锂加入耐高压的不锈钢釜中,在密闭条件下,迅速升温至823.15 K,在压力为70 MPa下恒温10 h,自然冷却至室温后进行后处理,即可得到CNTs,产率可以达到80%左右。在反应过程中, CO_2 既是反应物,又是反应体系。与 CO_2 气体比较, scCO_2 能够增强 CO_2 在金属锂表面的吸附,从而促进电子传递过程。Lou^[13]提出了“金属纳米液滴”模型,用来解释 scCO_2 条件下,金属锂作为还原剂的CNTs的生成机理。

Vohs等人^[14]首次使用 CCl_4 作为前驱体,在 scCO_2 体系下,合成了多壁碳纳米管(MWCNTs)。 scCO_2 在合成CNTs时主要有3个作用:清洗反应器,除去水和氧气;辅助前驱体 CCl_4 的分解;传输中间产物至金属表面,便于CNTs的成核和生长。

2.2 scCO_2 用于CNTs的改性

Ye等人^[15]首次证实在 scCO_2 条件下,金属纳米粒子能够对CNTs进行均匀修饰。Lin等人^[16]使用 scCO_2 将铂和钨以及两者的双金属合金均匀地涂布在碳纳米管上,得到了具有一定形貌特征的金-铂-钨-碳纳米管复合材料。

Sun等人^[17]研究发现,以金属硝酸盐作为前驱体,在加入共溶剂乙醇的 scCO_2 中,可以制备外表面覆盖有金属氧化物膜(Ce_2O_3 , CeO_2 , Al_2O_3 和/或 La_2O_3)的CNTs。调节前驱体和CNTs的初始质量比,可以调控金属氧化物涂层的厚度。Sun等人^[18]进一步研究了金属氧化物在CNTs表面沉积的机理,认为乙醇起溶解前驱体的作用,而 scCO_2 则辅助协调流体的性质。通过控制反应过程,实现了CNTs孔道内或孔道外 SnO_2 的选择性沉积。通过对比有无 CO_2 的情况下进行的相同沉积过程,证实了 scCO_2 是金属氧化物微粒均匀分布的关键所在。无 CO_2 存在时,只有很少的 SnO_2

沉积在CNTs上,而大量的 SnO_2 则发生了严重的团聚;而 scCO_2 独特的低黏度、低密度和表面张力几乎为零的性质,促使了 SnO_2 在CNTs上的均匀分布。Lock等人^[19]报道了在超临界条件下CNTs表面上聚合物的涂布和孔道内的聚合物填充。Park等人^[20]在 scCO_2 环境下浸渍有机金属化合物到单层碳纳米管-聚合物复合物膜上,合成了分散良好的金属修饰的纳米管-聚合物复合材料。他们发现超临界流体浸渍的过程能够显著提高复合材料的韧性。

2.3 scCO_2 干燥

Seleznnev等人^[21]以丙酮作为共溶剂使用 scCO_2 干燥合成了独立式的半导体纳米管,解决了干燥过程中毛细作用力造成管坍塌的问题。Liu等人^[22]研究了以丙醇作为共溶剂的 scCO_2 干燥CNT发射器的过程。传统的热处理方法不能有效地除掉去离子水清洗后CNT发射器中存在的残余水分,而使其表现出较差的场发射性能;采用含3%~9%(体积比)丙醇的 scCO_2 干燥法,可以有效地去除水分,激活CNT发射器。进一步研究发现,共溶剂丙醇对干燥过程起着极其重要的作用,它能提高水分子在疏水性的 scCO_2 下的溶解度。

2.4 scCO_2 清洗

Wang等人^[23]使用 scCO_2 作为溶剂除去了高压一氧化碳合成工艺制备的单壁碳纳米管(SWCNT)中的金属杂质。具体过程如下:首先,使用大量含有乙二胺四乙酸的电解质预处理SWCNTs;然后,采用原位螯合/超临界二氧化碳萃取去除金属颗粒;最终在不明显破坏纳米管的情况下,铁杂质移除率超过98%。

3 scCO_2 在金属/复合氧化物纳米粒子制备中的应用

纳米粒子是指颗粒尺寸处于1~100 nm的粒子。目前,由于表面效应和小尺寸效应而具有特异性质的纳米粒子,在化工、材料、冶金、电子、日化化妆品和生物医药等领域得到了广泛开发和应用。金属/复合氧化物纳米粒子,具有独特的晶体结构及表面特性,其催化活性和选择性大大高于传统催化剂,是催化研究领域一直寻找的高效催化材料。制备纳米粒子的传统方法主要有喷雾干燥、冷冻真空干燥、超细粉碎、研磨等,但这些方法存在产品溶剂残留

高、粒度分布宽、生产成本低、生产时间长等问题. 超临界流体微粒化技术可以很好地解决这些问题, 且产品易分离, 洁净环保. 目前, 超临界流体微粒化技术已成为制备和控制纳米粒子的一种有效技术^[24], 在金属/复合金属氧化物催化剂制备的工业应用方面表现出巨大的潜力.

教传琦等人^[25]对超临界流体快速膨胀法(RESS)、超临界水热合成法、超临界干燥法、S纳米粒子微乳液法等技术制备金属基纳米微粒做了总结. Zhang等人^[26]利用超临界CO₂/H₂O界面制备出了中空的SiO₂和含钛SiO₂. Reverchon等人^[27]采用超临界抗溶剂法(SAS)制备出了平均直径50 nm的ZnO前驱体粒子, 粒子中存在的内孔使得BET比表面积达到了175 m²/g, 显著提高了煅烧后氧化锌的催化活性.

近年来, 本课题组采用SAS法制备了一系列具有介孔结构的金属氧化物和复合金属氧化物纳米颗粒. 张金彦^[28]采用SAS法制备了平均孔径为6 nm的CeO₂和铈锆复合氧化物前驱体, 发现SAS法制备的纳米铈锆固溶体颗粒具有分散均匀、尺寸小、形状规则、储氧量高、热稳定性好等优点. Jiang等人^[29]在前期工作的基础上优化了制备工艺条件, 使得铈锆氧化物的比表面积、孔体积和储氧量均得到大幅提高. 同时, 研究发现所制备的铈锆氧化物具有中空结构, 作者还探索研究了SAS法制备的中空铈锆氧化物固溶体纳米颗粒形成过程的机理.

本课题组^[30-34]采用CO₂为抗溶剂, 成功制备出了介孔孔径的Ce-Mn中空复合氧化物纳米粒子, 探讨了中空纳米结构的形成机理, 发现前驱体溶液浓度高低可控制中空结构的形成; 且通过调节SAS操作参数可实现粒子的形貌、粒径和比例可控合成; SAS法所制备的中空纳米材料因具有较高的比表面积而具有较好的储放氧性能和低温氧化还原性能, 有望成为良好的低温选择性催化脱硝反应和CO氧化催化剂. Kuang等人^[35]和Huang等人^[36]采用SAS法制备了介孔孔径的三元Cu-Ce-Zr复合氧化物和CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃, 进一步提高了材料的氧化还原性能. 研究表明, Cu的加入使得复合氧化物的储氧量由506 μmol g⁻¹增加到了636.9 μmol g⁻¹, 同时催化剂的还原峰温度由873.15 K左右降低到393.15~513.15 K; 而Al的加入不仅提高了氧化物的储放氧性能, 且提高了其抗烧结性能.

4 scCO₂在MOF材料合成中的应用

MOF是近年来受到广泛关注的多孔材料, 在分离、催化、气体存储等方面均得到广泛研究. 然而, 实验测得的MOF材料表面积小于基于X射线单晶解析结构模拟得到的值, 并且不同研究者所报道的数据也有差别^[37]. 这一现象表明, 传统的溶剂脱除过程会造成孔道坍塌和溶剂滞留. 尤其是材料内部的介孔极易受到材料不完全活化的影响, 在传统真空条件下加热脱除溶剂处理后, 孔坍塌严重甚至介孔完全丧失, 并且利用溶剂置换方法也并不能达到预期效果.

针对上述问题, Hupp课题组^[38]报道了一种利用scCO₂对MOF材料制备过程中残留溶剂进行脱除的方法. MOF材料经过前期溶剂置换后, 在scCO₂条件下处理30 min, 然后慢慢排放CO₂. 结果表明scCO₂处理法不仅可以有效的减少材料孔道坍塌和孔道堵塞, 使比表面积增加, 同时也可以防止材料颗粒聚集. 另外, Hupp课题组^[39]还对MOF材料制备过程中5种残留溶剂的脱除方法进行了系统的比较: 真空热处理法、溶剂置换法、scCO₂处理法、冷冻干燥法和化学处理法. 虽然这5种方法都能有效地提高MOF材料的性能, 但scCO₂活化法制备的MOF材料具有超强表面性质, 且其无毒、造价低、原料易得等特性也使得这种方法有很高的应用价值.

Cao课题组^[40]用微波辅助溶剂热合成法与scCO₂活化法相结合制备了Cu-BTC, 得到的材料有良好的氮气吸附性能. Cu-BTC氢气吸附性能实验发现在温度77 K、压力18 bar(1 bar = 10⁵ Pa)时, 氢气吸附量达到4.49%(质量百分比), 是当下报道中达到这一条件下的最佳吸附量. 微波热溶剂法能够缩短结晶时间而scCO₂活化法则能够得到较好的表面性质, 2种方法相结合提供了一种快速有效的高储氢MOF材料的制备方法. Cao课题组^[41]在Cu-BTC的系统研究基础上, 对ZIF-8与MIL-53进行了scCO₂活化方法的研究. 将处理后的3种材料与利用低沸点溶剂置换法处理的材料进行对比. 通过小角XRD衍射(PXRD)、热重(TG)、FT-IR、N₂吸附等手段对样品进行系统表征, 结果证明, scCO₂方法不仅能够比较彻底的脱除残留溶剂, 更能保证晶体骨架的完整性. scCO₂方法处理过的材料比表面积与孔容都较传统方法制备的材料有很大的提高. 同时他们还证明了MOF材料的稳定性与活

化方法并不相关。

在常规超临界活化方法的基础上, Koh等人^[42]提出了流动的scCO₂活化法. 这一方法是将样品放置于塔内, 使scCO₂流动通过样品. 其优势在于可直接用scCO₂来置换材料中残留的溶剂而不需要乙醇等媒介. Zhao等人^[43]报道了一种用离子液体/超临界二氧化碳/表面活性剂乳化系统制备MOF纳米微球的方法. 该方法有效的将表面活性剂与适合溶剂相结合制备理想MOF材料, 把利于传质的介孔与利于催化、分离的微孔结构在MOF材料中结合了起来. 通过对材料表征结果的讨论, 提出其合成机理为表面活性剂自组装形成圆柱形胶束, 二氧化碳形成胶束内核, 而离子液体与有机分子形成连续相并在胶束上形成孔洞. 这种方法为制备高性能MOF材料提供了一种新的选择.

最近, Lopez-Periago等人^[44]在不利用任何添加剂和共溶剂的情况下仅使用scCO₂为溶剂制备了一维含铜MOF材料. 实验证明, 利用超临界法合成MOF材料关键在于反应物是否溶于scCO₂中, 该研究的反应物均溶于scCO₂, 使得MOF的产率接近100%. scCO₂中一维MOF材料的成功制备为更为复杂的MOF材料的合成提供了有力的依据.

近年来, MOF材料作为载体负载纳米金属粒子用于催化反应也是研究热点之一. 传统的制备方法是采用化学气相沉淀法和浸渍法将金属前驱体置入MOF的孔道内, 经还原得到金属负载的MOF材料(M@MOF)催化剂. 然而受到成本以及产品质量等条件的制约, 新型制备方法亟待研究. 前面已介绍了利用超临界流体技术制备碳纳米管负载的纳米金属催化材料的研究. 研究者也发现利用超临界二氧化碳-甲醇溶剂法可成功制备钌负载的MOF材料^[45]. 这种Ru@MOF材料对环己烯与苯的加氢反应有较好的催化性能. 该方法制备过程简单, 且产品易从scCO₂分离, 为金属负载MOF材料的制备提供了一种新的方法. Wu等人^[46]对由该方法制备的Ru@Zr-MOF作了更系统的研究, 将Ru固定在含Zr的MOF材料上, 并对催化剂进行了系统的评价表征. 与传统浸渍方法相比, 利用scCO₂制备的催化剂表面金属颗粒尺寸小、分布均匀, 且在苯及其同系物加氢反应中催化剂活性更高. Belyaeva等人^[47]首次采用scCO₂法制备了Pd@MOF-5催化剂. 结果表明采用scCO₂法合成的催化剂, 金属离子多固定在MOF材料的孔道中, 有效

避免副反应的发生, 从而提高了催化剂的选择性. 综上所述, 利用scCO₂的诸多特性合成MOF及M@MOF催化材料已被证明拥有诸多优点, 亟待广大研究者进一步探索.

5 scCO₂在聚合物合成中的应用

scCO₂作为一种绿色环保溶剂, 因其所具有的廉价无毒、环境友好等特点, 成为含孔道聚合物材料制备过程的理想物理发泡剂. 微孔泡沫材料是利用高惰性气体为发泡剂, 获得泡孔尺寸在10 μm以下、泡孔密度在10⁹ cells/cm³以上、具有闭孔结构的聚合物材料. 利用scCO₂制备微孔泡沫最早在1981年由Martini^[48]提出. Cooper等人^[49]实现了在scCO₂中合成交联聚合物小球, 与其他传统方法相比, scCO₂法得到了直径小于0.5 μm的颗粒且收率达到95%以上. 然而, 这一方法制备微孔聚合物的过程中, 卸载压力时反应体系温度仍处于聚合物玻璃化温度以上, 产生不利于材料形成的表面张力, 故具有很大的局限性, 如孔道结构为微米孔且分布不均匀等. 龚剑亮和李磊^[50]在此方法的基础上开发了制备聚合物纳米多孔材料的超临界选择溶胀法, 其原理是将纳米闭孔结构加入聚合物材料中, 利用超临界二氧化碳对含亲CO₂组分嵌段聚合物的选择溶胀性, 对原合成方法进行优化. 另外, 该方法能够获得非平衡态下的多种聚合物纳米结构, 拓展了超临界流体在材料制备中的应用. 新型方法的不断涌现, 证明了scCO₂制备方法对于孔道聚合物而言是一种理想、可调节、且值得广泛研究的绿色制备方法.

除了利用scCO₂作为发泡剂生产微孔材料外, 可将scCO₂作为聚合物非溶剂, 通过诱导聚合物溶液发生相分离而制膜. 这一方法在2001年由Kho等人^[51]提出. 诱导相分离制膜法可以对形成多孔膜起到干燥作用, 同时避免后期干燥过程产生的结构坍塌问题. 另外, 通过改变CO₂的温度和压力可实现对制膜过程的可控调节.

另外, 采用scCO₂可实现多孔材料表面积、孔隙率、孔径的可控合成. Rouholamin等人^[52]系统研究了聚乳酸微孔材料的合成条件对材料形貌特征的影响. 结果表明, 升高压力使得成核密度增加, 所得材料孔尺寸小; 而延长CO₂卸压时间和饱和时间、升高温度均会使孔尺寸变大孔壁变薄. 2015年, 牛首飞和杨文玲^[53]对可降解聚乳酸多孔载体制备方法进行了研究,

通过单因素实验以及正交实验得到聚乳酸多孔载体最优SAS法生产工艺条件. 得到材料孔分布均匀, 具有良好通透性的聚乳酸多孔载体.

另外, 基于二氧化碳在较温和条件下的相多变化^[54](即临界条件较温和), 在合成聚合物多孔材料时, scCO_2 可以同时充当分散相、转化媒介和聚合点^[55]. 这对于减少工艺成本和环保等方面都有很强的实际意义.

6 结论与展望

超临界 CO_2 稳定、无毒、环保, CO_2 来源广泛, 其作为一种绿色溶剂已经在分子筛、碳纳米管、金属氧化物和复合金属氧化物、MOF及聚合物等多孔材料的合成方面展现出巨大的优势. 然而, 当前超临界 CO_2 辅助合成多孔材料的技术多处于实验室研究阶段, 理论研究较少, 高通量合成多孔材料的方法有待于进一步开发. 以超临界 CO_2 为介质的多孔材料合成

技术涉及到高压技术, 需要较大的固定投资, 同时, 合成过程中压力转换时需要较大的能量消耗, 因而其操作费用较高, 这些因素限制了其在多孔材料合成领域中更广泛的应用. 目前如何将其工业化, 还需要进一步的探索和研究.

超临界流体由于其特殊的理化性质、稳定、无污染等特点, 极大地迎合了现代化工工艺所追求的安全、环保等理念, 在现代化学化工以及相关领域中表现出了极好的应用前景. 尤其针对超临界流体技术应用于材料制备过程, 其良好的性能已受到科学家的广泛关注. 基于超临界流体技术环保、洁净易脱离的特点, 其在食品、医药等方面有极好的应用潜质. 另外, 超临界 CO_2 临界条件温和, 能够很好地满足对于热敏材料以及稳定性较差的材料的制备要求. 随着对于超临界流体技术理论研究的进一步深入, 科学界对于其在材料制备中的应用将有更深刻的理解, 这一技术将会在未来的生产中有更为广泛的应用.

参考文献

- 1 Han B X. Supercritical Fluid Science and Technology (in Chinese). Beijing: China Petrochemical Press Co. Ltd., 2005 [韩布兴. 超临界流体科学与技术. 北京: 中国石化出版社, 2005]
- 2 Li S M, Xu Q, Chen J F, et al. Study and characterization of Al-MCM-41 prepared with the assistance of supercritical CO_2 . *Ind Eng Chem Res*, 2008, 47: 8211–8217
- 3 Sun D, Liu Z, He J, et al. Surface sol-gel modification of mesoporous silica molecular sieve SBA-15 with TiO_2 in supercritical CO_2 . *Micropor Mesopor Mater*, 2005, 80: 165–171
- 4 Feng J, An G M, Chen B H, et al. Post-synthesis of Ti-SBA-15 in supercritical CO_2 -ethanol solution. *Clean-Soil Air Water*, 2009, 37: 527–533
- 5 Wang K, Lin Y, Morris M, et al. Preparation of MCM-48 materials with enhanced hydrothermal stability. *J Mater Chem*, 2006, 16: 4051–4057
- 6 Huang Z, Xu L, Li J H, et al. Organic template removal from hexagonal mesoporous silica by means of methanol-enhanced CO_2 extraction: Effect of temperature, pressure and flow rate. *Sep Purif Technol*, 2011, 77: 112–119
- 7 Huang Z, Huang L, Shen S, et al. High quality mesoporous materials prepared by supercritical fluid extraction: Effect of curing treatment on their structural stability. *Microporous Mesoporous Mater*, 2005, 80: 157–163
- 8 Chatterjee M, Hayashi H, Saito N. Role and effect of supercritical fluid extraction of template on the Ti(IV) active sites of Ti-MCM-41. *Microporous Mesoporous Mater*, 2003, 57: 143–155
- 9 Huang Z, Luan D, Shen S, et al. Supercritical fluid extraction of the organic template from synthesized porous materials: Effect of pore size. *J Supercrit Fluid*, 2005, 35: 40–48
- 10 Pai R A, Humayun R, Schulberg M T, et al. Mesoporous silicates prepared using preorganized templates in supercritical fluids. *Science*, 2004, 303: 507–510
- 11 Zhu G W. Synthesis and properties research of molecular sieves with aid of CO_2 (in Chinese). Doctor Dissertation. Changchun: Jilin University, 2014 [朱国巍. CO_2 辅助合成分子筛及其性质研究. 博士学位论文. 长春: 吉林大学, 2014]
- 12 Lou Z S, Chen Q W, Wang W, et al. Synthesis of carbon nanotubes by reduction of carbon dioxide with metallic lithium. *Carbon*, 2003, 41: 3063–3067

- 13 Lou Z S. Synthesis of carbon nanomaterials by reduction of carbon dioxide (in Chinese). Doctor Dissertation. Hefei: University of Science and Technology of China, 2005 [娄正松. 化学还原二氧化碳合成碳基纳米材料. 博士学位论文. 合肥: 中国科学技术大学, 2005]
- 14 Vohs J K, Brege J J, Raymond J E, et al. Low-temperature growth of carbon nanotubes from the catalytic decomposition of carbon tetrachloride. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 9936–9937
- 15 Ye X, Lin Y, Wang C, et al. Supercritical fluid fabrication of metal nanowires and nanorods templated by multiwalled carbon nanotubes. *Adv Mater*, 2003, 15: 316–319
- 16 Lin Y, Cui X, Yen C, et al. PtRu/carbon nanotube nanocomposite synthesized in supercritical fluid: A novel electrocatalyst for direct methanol fuel cells. *Langmuir*, 2005, 21: 11474–11479
- 17 Sun Z Y, Zhang X R, Han B X, et al. Coating carbon nanotubes with metal oxides in a supercritical carbon dioxide-ethanol solution. *Carbon*, 2007, 45: 2589–2596
- 18 Sun Z Y, Liu Z, Han B X, et al. Supercritical carbon dioxide-assisted deposition of tin oxide on carbon nanotubes. *Mater Lett*, 2007, 61: 4565–4568
- 19 Lock E H, Merchan-Merchan W, D'Arcy J, et al. Coating of inner and outer carbon nanotube surfaces with polymers in supercritical CO₂. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 13655–13658
- 20 Park C, Kim J W, Sauti G, et al. Metallized nanotube polymer composites via supercritical fluid impregnation. *J Polym Sci Pol Phys*, 2012, 50: 394–402
- 21 Seleznev V, Yamaguchi H, Hirayama Y, et al. Single-turn GaAs/InAs nanotubes fabricated using the supercritical CO₂ drying technique. *Jpn J Appl Phys*, 2003, 42: L791–L794
- 22 Liu P T, Tsai C T, Chang T C, et al. Activation of carbon nanotube emitters by using supercritical carbon dioxide fluids with propyl alcohol. *Electrochem Solid State Lett*, 2006, 9: 124–126
- 23 Wang J S, Wai C M, Shimizu K, et al. Purification of single-walled carbon nanotubes using a supercritical fluid extraction method. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 13007–13012
- 24 Jung J, Perrut M. Particle design using supercritical fluids: Literature and patent survey. *J Supercrit Fluid*, 2001, 20: 179–219
- 25 Jiao C Q, Li H X, Liu B B. Present and prospect of supercritical fluid for preparing metal matrix nanoparticles (in Chinese). *Mater Rev*, 2011, 13: 119–123 [教传琦, 李宏煦, 刘彬彬. 超临界流体制备金属基纳米微粒的现状与展望. 材料导报, 2011, 13: 119–123]
- 26 Zhang C, Zhang J, Zhang X, et al. Preparation of silica and titanium-containing silica hollow spheres at supercritical CO₂/H₂O interface. *J Supercrit Fluid*, 2007, 42: 142–149
- 27 Reverchon E, Della Porta G, Sannino D, et al. Supercritical antisolvent precipitation of nanoparticles of a zinc oxide precursor. *Powder Technol*, 1999, 102: 127–134
- 28 Zhang J Y. SAS preparation and characterization of nano-crystalline Ce-Zr-O catalyst (in Chinese). Master Dissertation. Tianjin: Tianjin University, 2008 [张金彦. 纳米晶铈锆复合氧化物催化剂的SAS法制备与表征. 硕士学位论文. 天津: 天津大学, 2008]
- 29 Jiang H, Huang P, Liu L, et al. Controllable synthesis of Ce_{1-x}Zr_xO₂ hollow nanospheres via supercritical anti-solvent precipitation. *Mater Charact*, 2012, 63: 98–104
- 30 Jiang D, Zhang M, Jiang H. Preparation and formation mechanism of nano-sized MnO_x-CeO₂ hollow spheres via supercritical anti-solvent technique. *Mater Lett*, 2011, 65: 1222–1225
- 31 Jiang D Y, Zhang M H, Li G X, et al. Preparation and evaluation of MnO_x-CeO₂ nanospheres via a green route. *Catal Commun*, 2012, 17: 59–63
- 32 Zhang M, Jiang D, Jiang H. Enhanced oxygen storage capacity of Ce_{0.88}Mn_{0.12}O_y compared to CeO₂: An experimental and theoretical investigation. *Mater Res Bull*, 2012, 47: 4006–4012
- 33 Jiang H X, Zhao J, Jiang D Y, et al. Hollow MnO_x-CeO₂ nanospheres prepared by a green route: A novel low-temperature NH₃-SCR catalyst. *Catal Lett*, 2014, 144: 325–332
- 34 Wang H Q, Jiang H X, Kuang L, et al. Synthesis of highly dispersed MnO_x-CeO₂ nanospheres by surfactant-assisted supercritical anti-solvent (SAS) technique: The important role of the surfactant. *J Supercrit Fluid*, 2014, 92: 84–92
- 35 Kuang L, Huang P, Sun H, et al. Preparation and characteristics of nano-crystalline Cu-Ce-Zr-O composite oxides via a green route: Supercritical anti-solvent process. *J Rare Earth*, 2013, 31: 137–144
- 36 Huang P, Jiang H X, Zhang M H. Structures and oxygen storage capacities of CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃ ternary oxides prepared by a green route: Supercritical anti-solvent precipitation. *J Rare Earth*, 2012, 30: 524–528
- 37 Duren T, Millange F, Ferey G, et al. Calculating geometric surface areas as a characterization tool for metal-organic frameworks. *Phys Chem*, 2007, 111: 15350–15356

- 38 Nelson A P, Farha O K, Mulfort K L, et al. Supercritical processing as a route to high internal surface areas and permanent microporosity in metal-organic framework materials. *J Am Chem Soc*, 2008, 131: 458–460
- 39 Mondloch J E, Karagiari O, Farha O K, et al. Activation of metal-organic framework materials. *CrystEngComm*, 2013, 15: 9258–9264
- 40 Xiang Z H, Cao D P, Shao X H, et al. Facile preparation of high-capacity hydrogen storage metal-organic frameworks: A combination of microwave-assisted solvothermal synthesis and supercritical activation. *Chem Eng Sci*, 2010, 65: 3140–3146
- 41 Hu Z. The synthesis and performance of metal-organic frameworks and CNT@MOF composite (in Chinese). Master Dissertation. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2011 [胡赞. 金属-有机骨架化合物及其碳纳米管杂化材料的合成与性能研究. 硕士学位论文. 北京: 北京化工大学, 2011]
- 42 Koh K, Van Oosterhout J D, Roy S, et al. Exceptional surface area from coordination copolymers derived from two linear linkers of differing lengths. *Chem Sci*, 2012, 3: 2429–2432
- 43 Zhao Y J, Zhang J L, Han B X, et al. Metal-organic framework nanospheres with well-ordered mesopores synthesized in an ionic liquid/CO₂/surfactant system. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 636–639
- 44 Lopez-Periago A, Vallcorba O, Frontera C, et al. Exploring a novel preparation method of 1D metal organic frameworks based on supercritical CO₂. *Dalton Trans*, 2015, 44: 7548–7553
- 45 Zhao Y J, Zhang J L, Song J L, et al. Ru nanoparticles immobilized on metal-organic framework nanorods by supercritical CO₂-methanol solution: Highly efficient catalyst. *Green Chem*, 2011, 13: 2078–2082
- 46 Wu T, Zhang P, Jun M, et al. Catalytic activity of immobilized Ru nanoparticles in a porous metal-organic framework using supercritical fluid. *Chin J Catal*, 2013, 34: 167–175
- 47 Belyaeva E V, Isaeva V I, Said-Galiev E E, et al. New method for catalyst preparation based on metal-organic framework MOF-5 for the partial hydrogenation of phenylacetylene. *Russ Chem Bull*, 2014, 63: 396–403
- 48 Martini J E. The production and analysis of microcellular foam. Master Dissertation. Boston: Massachusetts Institute of Technology, 1981
- 49 Cooper A I, Hems W P, Holmes A B. Synthesis of cross-linked polymer microspheres in supercritical carbon dioxide. *Macromol Rapid Commun*, 1998, 19: 353–357
- 50 Gong J L, Li L. Nanoporous polymer synthesis using supercritical fluid selective swelling method (in Chinese). *Polym Bull*, 2011, 6: 9–14 [龚剑亮, 李磊. 超临界流体选择溶胀法制备聚合物纳米多孔材料. 高分子通报, 2011, 6: 9–14]
- 51 Kho Y W, Kalika D S, Knutson B L. Precipitation of nylon 6 membranes using compressed carbon dioxide. *Polymer*, 2001, 42: 6119–6127
- 52 Rouholamin D, Smith P J, Ghassemieh E. Control of morphological properties of porous biodegradable scaffolds processed by supercritical CO₂ foaming. *J Mater Sci*, 2013, 48: 3254–3263
- 53 Niu S F, Yang W L. Preparation of porous poly(lactic acid) supports by supercritical anti-solvent technology (in Chinese). *Petrochem Technol*, 2015, (1): 116–120 [牛首飞, 杨文玲. 超临界抗溶剂法制备聚乳酸多孔载体. 石油化工, 2015, (1): 116–120]
- 54 Picchioni F. Supercritical carbon dioxide and polymers: An interplay of science and technology. *Polym Int*, 2014, 63: 1394–1399
- 55 Boyere C, Leonard A F, Grignard B, et al. Synthesis of microsphere-loaded porous polymers by combining emulsion and dispersion polymerisations in supercritical carbon dioxide. *Chem Commun*, 2012, 48: 8356–8358

Advances of supercritical CO₂ application in porous materials synthesis

ZHANG MinHua^{1,2}, DONG XiuQin^{1,2} JIANG HaoXi^{1,2}, LÜ HuiSheng^{1,2} & CHEN YiFei^{1,2}

¹ Key Laboratory of Green Chemical Technology of Ministry of Education, Tianjin University R&D Center of Petrochemical Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

² Collaborative Innovation Center of Chemical Science and Engineering, Tianjin 300072, China

Porous materials have attracted more and more attentions for variety of applications, such as gas adsorption and separation, water purification, catalysis, pharmaceutical, solar cells, supercapacitor, and sensors. Current methods for porous materials synthesis mostly use excessive organic solvent which is environmental unfriendly and need further wash or purifications. In contrast to the traditional method, supercritical fluid technology especially supercritical CO₂, as a green process, is an attractive method for the synthesis of porous materials. This is because supercritical CO₂ as a green solvent has many favorable properties, such as low-cost, abundant, non-toxic, non-flammable and easy to get. Furthermore, the fabrication process using supercritical CO₂ is much more convenient as the process pressure and temperature could be easily controlled. In addition, the produced materials have better performance than the ones synthesized by other methods. Therefore, the utilization of supercritical CO₂ is a promising method for porous materials synthesis in the future. In this article, the advances in the synthesis of zeolite, carbon nanotube, metal/composite metal oxide, metal organic frameworks and polymers using supercritical CO₂ method were reviewed. In the synthesis of zeolite, solvent selection is very important. Conventional organic solvents would block the pores because of high viscosity and prevent further diffusion. Supercritical CO₂ has low viscosity and high mass transfer rate and this could facilitate its applications in zeolite synthesis and modification. At the same time, the mild critical conditions and high resolution of supercritical CO₂ make it as a suitable medium as the template and cleaner for zeolite and carbon nanotube preparation. For carbon nanotube fabrication, supercritical CO₂ could also act as carbon source for the reaction. The metal/composite metal oxide prepared by supercritical CO₂ technology has better catalytic performance. In metal-organic frameworks (MOFs) synthesis, traditional vacuum process for desolvation will make the framework collapse. Supercritical CO₂ could remove the solvent in the framework under mild conditions while maintain the structure. As a result, the surface area, gas adsorption capacity, and catalytic performance of MOFs could be increased. Lastly, supercritical CO₂ as foaming agent for polymers synthesis was reviewed.

supercritical CO₂, porous materials, zeolite, metal organic framework, metal/composite metal oxide

doi: 10.1360/N972015-00305