

非硅基介孔材料和介孔复合体的合成与特性

刘克松 张密林 王 江

付宏刚*

(哈尔滨工程大学化工学院 哈尔滨)

(黑龙江大学化学化工与材料学院 哈尔滨 150080)

摘 要 有关硅基有序介孔材料的合成、应用以及综述报道已见诸于国内外论文。尽管非硅基介孔材料及其介孔复合体材料在光、电、磁、催化、传感器等许多领域具有优异的性能和潜在的应用前景,但是关于这方面的介绍却相对较少。综述了非硅基介孔固体和介孔复合体的基本概念、制备方法、性能以及应用,指出了现阶段研究中存在的问题,并对这一多学科交叉领域的研究现状进行了评述,展望了其发展方向和应用前景,提出了今后需要重视的研究方向。

关键词 介孔固体 介孔复合体 二氧化钛薄膜 液晶模板机理

中图分类号: O611.6; TM285

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2006)01-0001-06

孔径在 2 ~ 50 nm 范围内的多孔材料称为介孔材料,孔径大于 50 nm 的称为大孔材料,小于 2 nm 的称为微孔材料^[1]。按化学组成分类,介孔材料一般可分为硅基和非硅基两大类,硅基介孔材料主要包括硅酸盐和硅铝酸盐,非硅基介孔材料则主要包括过渡金属氧化物(TMOs)、磷酸盐和硫化物等。1992 年美国 Mobil 公司的研究人员利用表面活性剂作为模板首次合成出了周期有序的 MCM-41 硅基介孔材料,从而为介孔材料的制备拉开了序幕。由于具有大比表面积、均一孔分布的介孔材料在光、电、磁等领域有着重要的应用前景,从而成为国内外研究的热点。近年来关于硅基介孔材料的合成、应用已有较多报道^[3],关于非硅基介孔材料尤其是 TMOs 介孔材料,由于其制备较硅基介孔材料困难因而报道相对较少。但是由于非硅基介孔材料在催化、光催化、光学、分离等领域有着硅基介孔材料所不能及的应用前景,有望为介孔材料开辟新的更广阔的应用领域,从而成为近年来研究的热点之一。所谓的介孔复合体是指采用物理或化学的方法将纳米尺度的金属或非金属(如有机高分子、贵金属及其氧化物等)颗粒置入介孔固体的孔道中复合而成的材料。这种新型材料由于孔-颗粒界面处的相互作用,从而具有纳米颗粒、介孔固体所不具备的,更是对应的体相材料所不具备的一系列特殊性能,极大地拓展了纳米材料在光、电、磁等领域的应用^[4]。本文就近年来非硅基介孔固体及介孔复合体的新进展进行了评述。

1 非硅基介孔材料

1.1 合成机理

最早提出并在后来普遍适用于硅基介孔材料合成机制的是 Mobil 公司的研究者提出的液晶模板(liquid crystal templating, LCT)机理^[2]。他们的根据是 MCM-41 的高分辨电子显微像和 X 射线衍射结果与表面活性剂在水中生成的溶致液晶相非常相似。该机理认为是表面活性剂生成的液晶作为 MCM-41 结构的模板剂,有序介孔材料的结构取决于表面活性剂疏水链的长度以及表面活性剂浓度。表面活性剂的液晶相是在加入无机反应物之前(图 1 路线 A),或是在加入无机反应物之后形成的(图 1 路线 B)。液晶模板机理也适用于非硅基介孔材料的合成。目前,被普遍接受的介孔化合物的形成机制是由 Stucky 和 Huo 提出的“协同组装机理”^[5,6]。该机理认为无机前驱体与表面活性剂分子之间靠协同模板

作用形成液晶相,有机-无机杂化介相的浓缩最终导致了有序介孔相结构的形成。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,并归纳出 7 种不同类型的无机物与表面活性剂基团相互作用方式,从而将液晶模板机理推广到非硅基介孔材料的合成中。

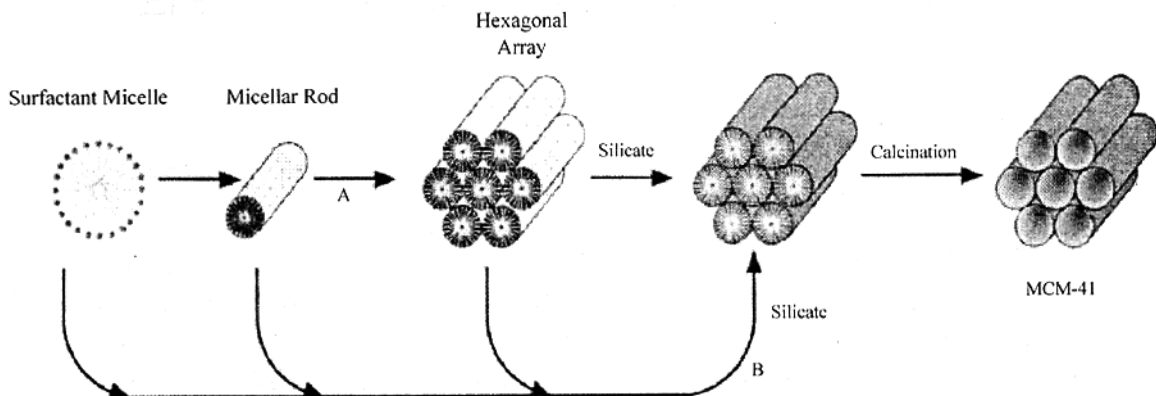


图 1 液晶模板机理示意图

Fig. 1 Schematic representation of LCT(liquid crystal templating) mechanism

除了上述机理以外,关于 TMOs 介孔材料的合成机理还有配体协助模板机理(ligand assisted templating)、脚手架机理(ion exchange followed by scaffolding)以及杂化界面调制机理(modulation of the hybrid interface)等^[7]。赵东元等^[8]针对介孔材料合成领域中非硅基介孔材料稳定性差、难合成等问题,首次提出了以合适的酸-碱反应配对为无机前驱物,在非水体系中通过“自我调节”来合成介孔材料的“酸碱对”理论。该理论考虑了有机物-无机物之间的相互作用,开拓了新的溶胶-凝胶化学反应,对于合成稳定的非硅基介孔材料(尤其是磷酸盐和金属氧化物)具有很普遍的指导意义。

1.2 非硅基有序介孔材料的合成

1.2.1 TiO_2 有序介孔材料的合成

利用含磷酸根基团的阴离子表面活性剂作为模板,在 pH 为 4~6 的溶胶-凝胶体系中,Ying 等^[9]首次成功地合成出了结构类似于 MCM-41 的六方结构介孔 TiO_2 。Ying 等也制备出了热稳定性较好的含硫酸根的 TiO_2 介孔材料。由于磷酸根或硫酸根往往牢固地键合于分子筛骨架中,使该法所得介孔结构实际上为磷酸氧钛或硫酸氧钛介孔结构,这类杂原子的存在改变了纯 TiO_2 介孔材料的表面结构,在很大程度上影响了 TiO_2 介孔材料的氧化还原、热稳定性以及晶相转变。近年来,利用钛的醇盐或氯化物为无机前驱体已经成功制备出了不含杂原子的纯 TiO_2 介孔材料。Yang 等^[10]在非水体系中利用无水乙醇作为反应溶剂成功合成出了纯的 TiO_2 粉末材料,他们认为在非水体系中合成是抑制水解和缩聚速度,形成非硅基氧化物介孔相的有效手段。在众多非硅基介孔材料的合成方法中蒸发诱导自组装(evaporation-induced self-assembly, EISA)^[11]被认为是最有前途的一种。所谓的蒸发诱导自组装是指在表面活性剂、溶剂和无机前驱物刚开始混合的溶液中,表面活性剂的浓度(c_0)远远小于其临界胶束浓度(cmc)。随着溶剂的蒸发,表面活性剂浓度 c_0 的逐渐增大驱使无机组分与表面活性剂胶束之间进行自组装,最后形成液晶介相(liquid crystalline mesophase, LCM)。无机组分的浓缩最终导致了坚固的无机骨架结构的形成。利用该方法可以制备具有介孔结构的粉体、凝胶以及薄膜等材料。

以嵌段聚合物 $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_n(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}$, $\text{EO}_m\text{PO}_n\text{EO}_m$ 为模板剂合成非硅基介孔材料多见报道。通过中性模板途径,目前,已经合成出具有不同介孔结构的 TiO_2 材料,如图 2 所示^[12]。近年来合成大孔径的介孔 TiO_2 已成为研究的热点,因为具有大孔径的介孔材料将在分离、光电转换等领域有着重要的应用前景。最近我们课题组以钛酸四丁酯($\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$, TBT)为无机前驱体,嵌段聚合物 P123($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$)为结构导向剂,成功制备出了孔径在 14 nm 的锐钛矿型介孔 TiO_2 薄膜。

材料(如图 3 所示)^[13,14]这是目前在介孔 TiO₂ 领域合成出的最大孔径的介孔 TiO₂。我们认为 TBT 的使用是得到大孔径介孔 TiO₂ 的关键所在,这是因为反应中 TBT 的水解导致丁醇原位生成。众所周知,在嵌段聚合物-水的体系中丁醇起到溶胀剂(swelling agent)或辅助表面活性剂(cosurfactant)的作用^[13,14],丁醇的—OH 被认为定位在嵌段聚合物的亲水-疏水界面(PEO-PPO)并影响它们的界面曲率(interfacial curvatures)。由于介孔的孔径在很大程度上取决于疏水核的体积,丁醇的原位生成溶胀了 PPO-PEO 界面,而且疏水性 PPO 的溶胀程度明显大于亲水性的 PEO,同时丁醇的存在导致 PEO 的水合作用降低。因此,溶胀剂丁醇的存在导致了大孔径介孔 TiO₂ 薄膜材料的形成。通过在孔道中复合贵金属、聚合物、功能染料或其它物质可以极大地拓展介孔 TiO₂ 的应用领域,这种新颖的大孔径介孔材料将在太阳能电池、电极材料等领域有着巨大的应用价值。

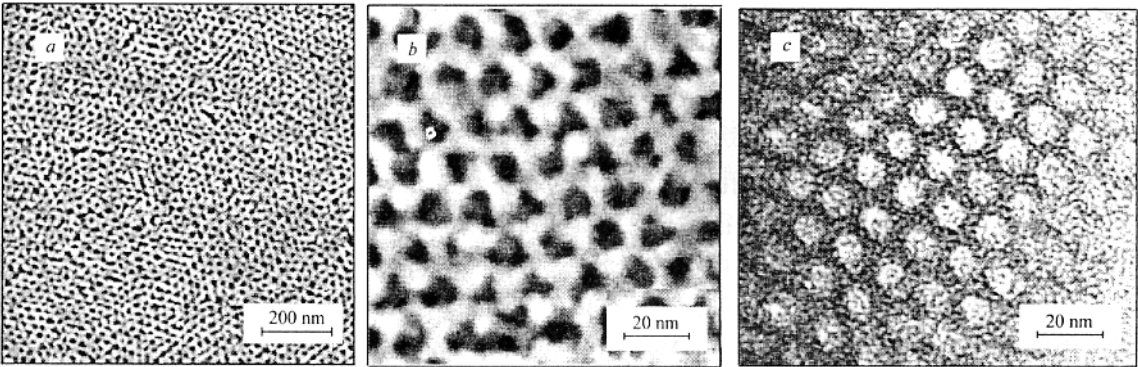


图 2 TiO₂ 介孔膜的高倍扫描电镜(HR SEM)和透射电镜(TEM)照片

Fig. 2 HR SEM(*a b*) and TEM images(*c*) of mesoporous TiO₂

1.2.2 ZrO₂ 有序介孔材料的合成 ZrO₂ 不仅具有典型过渡金属氧化物的共性,而且是唯一同时具有表面酸性位和碱性位的过渡金属氧化物,并且具有良好的离子交换性能,因而在催化领域倍受关注。它既可以单独作为催化剂使用,也可以以载体和助剂的角色出现,被认为是最具潜力的催化剂及催化载体材料。

Ciesla 等^[15]利用硫酸盐、磷酸盐为无机前驱物制备出了有序的介孔 ZrO₂ 材料,硫酸根和磷酸根的存在增强了氧化锆固有的酸性,使所得样品成为很好的固体酸催化剂,同时,表面硫酸根和磷酸根的存在也改善了介孔氧化锆的有序性。以 ZrOCl₂ 为锆源、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为表面活性剂 Philippe 等^[16]制备出了高比表面积的纯的介孔 ZrO₂,而且研究发现通过改变有机/无机组分之间的平衡时间可以有效地控制介孔 ZrO₂ 材料的比表面积。反应时间在 12 h 左右时可以得到高比表面积、大孔容的介孔氧化锆-表面活性剂材料,而且反应时间对焙烧后样品的比表面积也有所影响。Larsen 等^[17]以十二烷基硫酸钠为表面活性剂,经 575 °C 煅烧后合成出四方相的有序介孔 ZrO₂,并在低温下进行 *n*-丁烷的异构化及裂解催化研究,表明 ZrO₂ 具有良好的催化活性。纯的 ZrO₂ 具有弱的酸催化能力,为了能进行强酸催化,需要进行阴离子或金属离子的掺杂。磷酸基团的引入可以增强 ZrO₂ 骨架的酸性中心强度同时也提高了 ZrO₂ 介孔材料的热稳定性。在介孔结构的形成过程中,水的控制对形成具有高

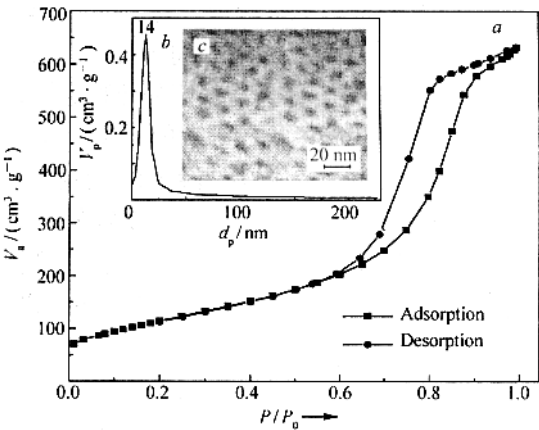


图 3 大孔径介孔 TiO₂ 薄膜的 N₂ 吸附-脱附曲线(*a*)、孔径分布曲线(*b*)以及原子力(AFM)照片

Fig. 3 (*a*) N₂ adsorption-desorption isotherms, (*b*) the corresponding Barrett-Joyner-Halenda(BJH) pore size distribution plot, and (*c*) an AFM image of large-pore mesoporous titania film obtained in author's Lab

比表面积的有序介孔氧化锆是非常重要的。这是由于 Zr-O-Zr 骨架结构中的水的表面张力趋向于破坏 ZrO_2 的孔道结构,因此控制干燥过程,减小水的表面张力抑制介孔结构的深度缩合,可以得到有序 ZrO_2 介孔材料。

迄今为止,对于 ZrO_2 的制备方法大多采用溶胶-凝胶法或沉淀法。试验证明采用固相化学反应法也可以合成出十分有序的 ZrO_2 介孔材料。由于固相化学反应法操作简便、工艺流程简单、产品结构易于控制、合成成本低,因而固相反应法有良好的应用前景。

1.2.3 其它非硅基有序介孔材料的合成 有序介孔氧化锰是近年来研究的热点。由于它出色的阳离子交换能力、分子吸附性能以及在电化学、磁性能方面的优异特性,使它在氧化-还原催化、分子筛、锂电池阳极材料及磁性材料等方面的应用十分引人注目。由于氧化铝、氧化镍、氧化锌等其他非硅基材料的合成在文献 [7, 18] 中有详细论述,本文在此将不作介绍。

2 有序介孔复合体

2.1 纳米颗粒/介孔 SiO_2 固体组装体系

蔡伟平等^[19]报道了纳米 Ag 与介孔 SiO_2 复合体的制备。采用比重法、 N_2 气吸附 BET 法、X 射线衍射仪和 TEM 分析技术对样品进行了表征。发现了一系列的光学新现象,如这种材料具有直接带隙半导体的光学特性,并且其吸收边的位置可由银的复合量在近紫外至整个可见光的范围内控制。吸收边位置随银复合量的增加而产生红移,这与孔内银颗粒间的偶极子相互作用有关。随着复合量的增大,孔内颗粒间的偶极子相互作用加剧,导致红移。Mo 等^[20]首先利用溶胶-凝胶和超临界干燥法得到了孔径为 2~30 nm 的介孔 SiO_2 固体,然后与 ZnSO_4 水溶液混合,加热获得了纳米 ZnO /介孔 SiO_2 的复合体。孔道内 ZnO 的粒径可以通过焙烧温度来控制,而且复合体的荧光增强效应可以通过改变 ZnSO_4 的浓度来控制。

2.2 纳米颗粒/介孔 TiO_2 固体组装体系

Peng 等^[21]首先以三嵌段聚合物 Pluronic P103 为模板剂制备出了高表面积、孔径在 6.9 nm 左右的介孔 TiO_2 ,然后利用溶胶-凝胶法将 Sn 的氧化物复合到介孔 TiO_2 孔道中,利用 H_2 还原得到纳米 Sn/ TiO_2 介孔复合体。所得复合体具有很好的热稳定性,同时他们将所制备的复合体制成锂电池电极,用粉末微电极进行了表征,得到了比较满意的结果。近来文献报道了采用一步溶胶-凝胶法将钨复合到三维有序锐钛矿 TiO_2 介孔薄膜中^[22],所得到的复合材料具有光致发光效应,而且锐钛矿薄膜复合大量的钨后仍能保持三维有序结构,这预示着这类新颖的介孔复合材料在光、电、磁等领域将有着重要的应用价值。实验证明复合 Ag 后得到的介孔 TiO_2 复合体薄膜的粗糙度明显高于未复合 Ag 的,粗糙度的增大将极大地提高对染料或其它物质的吸附率,从而可以有效地提高 TiO_2 的光电和催化性能。文献 [23] 详细综述了介孔复合体在太阳能电池方面的应用。

2.3 纳米颗粒/介孔 ZrO_2 固体组装体系

最近杨秀健等^[24]将水热合成法得到的有序多孔 ZrO_2 与 Gd^{3+} 、 Eu^{3+} 离子复合得到了 ZrO_2 的复合材料,并研究了复合材料的光学性能。研究表明将稀土离子 Gd^{3+} 、 Eu^{3+} 复合到介孔 ZrO_2 后,介孔 ZrO_2 的“墙体”已与稀土离子发生作用,由于光谱能级匹配使得基质 ZrO_2 能有效地将能量传递给稀土离子,增强稀土离子的光发射。在 ZrO_2 :Gd-Eu 体系中 Gd^{3+} 在基质 ZrO_2 和 Eu^{3+} 间起到了桥梁作用,使基质 $\text{ZrO}_2 \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ 的能量传递更为有效。向介孔 ZrO_2 中引入离子半径比锆离子大,但价态比锆低的阳离子可以有效地改善其热稳定性,例如,在制备介孔 ZrO_2 过程中引入 Y、Ce、Mg 等离子,即使将样品焙烧至 500 °C 以上,仍可以得到高比表面的介孔 ZrO_2 。

2.4 其它介孔复合固体的组装体系

文献 [25, 26] 详细综述了有机-无机介孔复合体材料的制备、合成机理以及应用。另外,介孔复合体的一个重要特征是可以控制热处理温度以及孔道中所含异质纳米颗粒的量来实现对光吸收带位置

的调制,这是一般常规复合材料所不具备的。将纳米 Cr_2O_3 颗粒组装到介孔 Al_2O_3 孔洞中,可以通过热处理来调制光吸收带的位置,同时可以按照人的意志实现光吸收带的蓝移或红移。在有序介孔固体内组装 CdSe 纳米晶体,可得到三维半导体量子点超晶格结构,这类复合材料可用来构筑新的分子器件,从而有望在量子电子学、高密度可擦除光学数据存储、化学选择性传感器等方面获得应用。

非硅基介孔材料及介孔复合体材料是近几年来兴起的一个前沿学科,已成为当今科学研究的热点并取得了长足的进展,大量关于非硅基介孔材料及其复合体材料方面的工作见诸于具有较高影响力的期刊。非硅基介孔固体及介孔复合体材料已经为人们展示了其发展的巨大潜力,以及在光、电、磁、传感器等方面独特的应用前景。

尽管如此,由于这个新兴领域的开发与研究时间还不是很长,许多问题还需要深入研究和讨论,如制备工艺尚待进一步拓展,对介孔材料的物理表征和介孔复合体的结构评估,对合成机理的认识以及如何除去表面活性剂而不引起孔结构的塌陷等问题的研究。更重要的是,还需要重视对孔结构排列整齐、稳定性好的非硅基介孔材料以及有序介孔复合体材料的应用性研究,例如在光电转换、光催化、电子器件、传感器等方面的实际应用。对此进行研究,可望从分子水平设计新型的功能材料以取得广阔的应用前景。随着研究工作的进一步深入,非硅基介孔固体以及介孔复合体的基础理论研究以及应用推广研究将在 21 世纪材料科学领域引起更广泛的注意。

参 考 文 献

- 1 Sing K S W, Everett D H, Siemieniewska T, et al. *Pure Appl Chem* [J], 1985 **57** 603
- 2 Kresge C T, Leonowicz M E, Beck J S, et al. *Nature* [J], 1992 **359** 710
- 3 Corma A. *Chem Rev* [J], 1997 **97** 2 373
- 4 CAI Wei-Ping(蔡伟平), ZHANG Li-De(张立德). *Physics*(物理) [J], 1997 **26**(4) 213
- 5 Huo Q H, Margolese D I, Ciesla U, et al. *Chem Mater* [J], 1994 **6** 1 176
- 6 Huo Q, Margolese D I, Stucky G D, et al. *Nature* [J], 1994 **368** 317
- 7 Soler-Illia G J de A A, Sanchez C, Lebeau B, et al. *Chem Rev* [J], 2002 **102** 4 093
- 8 Tian B, Liu X, Zhao D, et al. *Nature Mater* [J], 2003 **2** 159
- 9 Antonelli D M, Ying J Y. *Angew Chem Int Ed Eng* [J], 1995 **34** 2014
- 10 Yang P D, Zhao D Y, Stucky G D, et al. *Nature* [J], 1998 **396** 152
- 11 Brinker C J, Lu Y, Fan H, et al. *Adv Mater* [J], 1999 **11** 579
- 12 Coakley K M, Liu Y X, Stucky G D, et al. *Adv Funct Mater* [J], 2003 **13** 301
- 13 Liu K S, Zhang M L, Fu H G, et al. *Mater Lett* [J], 2005 **59** 3 308
- 14 Liu K S, Fu H G, Shi K Y, et al. *J Phys Chem B* [J], 2005 Accepted
- 15 Ciesla U, Fröba M, Stucky G, et al. *Chem Mater* [J], 1999 **11** 227
- 16 Philippe T, Michael J H, Renaud D. *J Mater Chem* [J], 1998 **8** 2 147
- 17 Larsen G, Lotero E, Nabity M, et al. *J Catal* [J], 1996 **164** 246
- 18 Corma A, Garcia H. *Chem Rev* [J], 2003 **103** 4 307
- 19 CAI Wei-Ping(蔡伟平), TAN Ming(谭铭), WANG Guo-Zhong(汪国忠), et al. *Chin Sci Bull*(科学通报) [J], 1999, **42** 150
- 20 Mo C M, Li Y H, Liu Y S, et al. *J Appl Phys* [J], 1998 **83** 4 389
- 21 Peng Z Y, Shi Z, Liu M L. *Chem Commun* [J], 2000 2 125
- 22 Frindell K L, Bartl M H, Stucky G D, et al. *Angew Chem Int Ed* [J], 2002 **41** 959
- 23 Michael Grätzel. *Current Opinion Colloid Interf Sci* [J], 1999 **4** 314
- 24 YANG Xiu-Jian(杨秀健), CHEN Yong-Hu(陈永虎), SHI Chao-Shu(施朝淑), et al. *J Chin Rare Earth Soc*(中国稀土学报) [J], 2002 **20** 531
- 25 Langley P J, Hulliger J. *Chem Soc Rev* [J], 1999 **28** 279
- 26 Lara A E, Andrew D H. *Chem Mater* [J], 2001 **13** 3 227

Synthesis and Properties of Non-Siliceous Mesoporous Materials and Mesoporous Composites

LIU Ke-Song , ZHANG Mi-Lin , WANG Jiang

(*"School of Chemical Engineering Harbin Engineering University Harbin*)

FU Hong-Gang^{*}

(*School of Chemistry and Materials Science Heilongjiang University Harbin 150080*)

Abstract Since the discovery of silicate and aluminosilicate ordered materials in the early 1900s , they display a periodic array of mesopores of tailored and narrowly distributed size , have attracted the attention of many research groups due to their special properties. Much work has been devoted to the studies of the synthesis , application of such materials and siliceous ordered mesoporous materials , they have been well-investigated and covered by several excellent reviews. However , less work has been done for non-siliceous mesoporous materials and mesoporous composites , although they could have more interesting properties and wide range applications in the areas such as optics , electricity , magnetism , catalysis and sensors. The latest progress in the study of non-siliceous mesoporous materials , mesoporous composites is reviewed and the basic concepts , mechanisms , properties and applications are introduced. Based on the existing problems in this field , the development trend , application and research directions are discussed.

Keywords mesoporous solid , mesoporous composite , TiO_2 thin film , liquid crystal templating mechanism