

过渡金属体系有序介孔材料研究进展

陈 龙 陈 文 马志勇 李 澧

(武汉理工大学材料科学与工程学院, 武汉 430070)

摘要 过渡金属体系有序介孔材料在催化、光、电、磁等领域有着硅基介孔材料无法比拟的优越特性。详细地介绍了过渡金属体系有序介孔材料的合成和机理, 简要地介绍了其应用。

关键词 过渡金属 有序介孔 研究进展

TM2 A

Research Progress in Transition Metal Ordered Mesoporous Materials

CHEN Long CHEN Wen MA Zhiyong LI Li

(Institute of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)

Abstract As compared with silica-based ordered mesoporous materials, transition metal ordered mesoporous materials are more valuable for use in the fields of catalysis, optics, electricity, magnetism and so on. This paper describes in detail the synthesis and mechanism of these materials, and briefly reviews their applications.

Key words transition metal, ordered mesoporous, progress of research

0 引言

无机多孔材料, 因为其具有较大的比表面积和吸附容量而被广泛地应用于催化剂和吸附载体中。按照国际纯粹与应用化学协会(IUPAC)的定义^[1], 多孔材料可分为微孔(microporous)材料、介孔(mesoporous)材料和大孔(macroporous)材料。微孔材料由于其孔径尺寸 $<2\text{nm}$, 限制了其对有机大分子的催化与吸附作用。对于大孔材料, 尽管孔径尺寸大($>50\text{nm}$), 但同时存在着孔道形状不规则、尺寸分布过宽等缺点。而介孔材料与原有的微孔沸石分子筛和大孔材料相比, 不仅孔径适中($2\sim 50\text{nm}$), 具有较大的比表面积和壁厚, 并且具有较高的热稳定性和水热稳定性。

自 1992 年 Kresge^[2]首次在 Nature 杂志上报道了以硅铝酸盐为基的新型有序介孔氧化硅材料 M41S 以来, 由于其孔道均匀、六方有序排列, 孔径在 $2\sim 100\text{nm}$ 范围内规则连续可调, 同时具有良好的比表面积和热稳定性, 因此有序介孔材料一经问世, 即成为跨多学科的研究热点之一, 一直引起国际物理学、化学及材料学等领域学者的高度重视, 并得到迅猛发展。

有序介孔材料按照化学组成分类可以分为硅基体系和非硅基体系。自从以 MCM-41 为代表的硅基有序介孔材料合成以来, 国内外众多科学家都将注意力集中在硅基介孔材料合成方法、新的化学结构、有序分子膜的制备及对硅基有序介孔材料的掺杂改性上^[3~9], 而对于非硅体系的研究则鲜有报道。非硅体系尤其是其中的过渡金属体系一般都存在着可变价态, 从而在光、电、磁、能源等领域具有硅基材料无法比拟的优势, 但同时也正是由于其多变的氧化态及离子间复杂的键合作用, 过渡金属体系有序介孔材料的合成比硅基材料更为复杂、困难。

1 过渡金属体系有序介孔材料合成

1.1 过渡金属体系有序介孔材料合成机理

自从有序介孔材料成功合成以来, 这种分子水平上的无机

—有机离子自组装结合方式一直引起材料科学家的浓厚兴趣。各类有序介孔材料虽然骨架结构彼此不同, 合成条件各异, 但其结构的形成都经历了模板剂胶束作用下的超分子组装过程。过渡金属体系有序介孔材料的合成可以看作是硅系介孔材料合成的延伸, 其合成机理也可看作硅系有序介孔材料合成机理的推广。其中最早提出并被广泛应用的是 Kresge 和 Beck 等^[2,10]提出的液晶模板机理(Liquid Crystal Templating Mechanism), 认为当无机源加入时, 由于静电作用, 无机离子通过两种途径与有机离子结合: 途径一是表面活性剂首先在水中形成棒状胶束和规则排列的“液晶”, 无机离子在先已形成的有序液晶排列的有机表面活性剂胶束表面缩聚形成无机墙; 途径二是无机离子与表面活性剂按照某种自组装反应排列成有序的液晶结构, 同时在溶液中沉淀下来, 最终除去表面活性剂以形成有序介孔结构。但是后来的研究表明由于在介孔材料合成过程中模板剂的浓度一般都大大低于其形成液晶所需的临界胶束最低浓度(CMC₂), 所以通过途径一形成有序介孔结构的可能性甚小; 途径二尽管能够解释有序介孔的形成过程, 但也无法合理地说明表面活性剂/无机源参数比对介孔结构的影响^[11]。

在途径二的基础上, Huo 等^[12]提出了广义液晶模板机理(Generalized Liquid Crystal Templating Mechanism), 并将其推广应用到非硅体系有序介孔材料的合成过程中。该机理指出, 无机源和表面活性剂分子之间依靠协同模板作用形成三维有序液晶排列结构。无机源离子与表面活性剂之间发生相互作用, 在界面区域无机源缩聚, 改变无机层的电荷密度, 使得无机源与有机分子之间的协同匹配控制着表面活性剂的排列方式, 而预先有序的有机表面活性剂胶束的排列不再是必需的。这种协同模板作用包括 4 种类型: 一是靠静电力相互作用的电荷匹配模板; 二是靠共价键相互作用的配位体辅助模板; 三是靠氢键相互作用的中性模板; 四是分子间靠范德瓦耳斯力的相互作用的模板。同时归纳出 7 种不同类型的无机物与表面活性剂基团的相互作用方式, 如表 1 所示。

陈文: 通讯联系人, 教授, 博士生导师

表 1 不同类型无机物与表面活性剂相互作用的方式

Surfac-tant	Inorganic species	Types of inter-action
S ⁺	I ⁻ →S ⁺ I	Electrostatic
S ⁻	I ⁺ →S ⁻ I	Electrostatic
S ⁻	I ⁺ →S ⁻ XI ⁺	Electrostatic
S ⁻	I ⁺ →SM ⁺ I	Electrostatic
S ⁻	I ⁻ →S ⁻ I	Hydrogen bonding
N ⁻	I ⁻ →N ⁻ I	Hydrogen bonding
S	I→SI	Covalent bonding

S⁺—Cationic surfactant; I⁻—Anionic inorganic precursor; S⁻—Anionic inorganic precursor; S⁻—Al-kylamine head group (C_mH_{2m+1}NH₂); I⁻—Neutral inorganic precursor; N⁻—Nonionic surfactant (type of polyeth-ylene oxide); X⁺, M⁺—Transitional ion (such as Cl⁻, Br⁻, Na⁺)

此外,研究结果还表明^[13],介孔相结构与作为模板剂的表面活性分子在胶束中的堆积准数 $g(g=V/a_0l)$, V 为表面活性剂分子体积, a_0 为分子首基在胶束中的有效面积, l 为分子尾部碳链的动力学长度)有着确定的对应关系,即当 $g < 1/3$ 时对应的介孔相结构为 Pm3n 立方结构和 P6₃/mmc 三维六方相;当 $1/3 < g < 1/2$ 时所得介孔相呈六方(P6m)结构;而当 $1/2 < g < 2/3$ 时,所得介孔相结构为立方(Ia3d)结构;当 g 接近 1 时生成层状结构。由于在介孔结构的合成过程中,表面活性剂的性质(形状、电荷和结构)、金属源离子的水解缩合、有机溶剂的添加都将不可避免地不同程度上改变 V 及 a_0 ,从而可能改变合成的介孔相最终结构,因此在介孔结构的合成过程中介孔相的动态转移行为对最终产物的影响不可忽视。由于堆积准数 g 可以较好地描述在特定条件下介孔相的生成,因此在有序介孔材料的合成过程中 g 对工艺条件的控制和工艺参数的选择上起到了一定的指导作用。

1.2 过渡金属体系有序介孔材料合成方法

过渡金属体系有序介孔材料的合成与硅基材料的合成相似,一般都需要无机源、水、表面活性剂、酸或碱等几种物质,通常的合成方法为水热合成法和溶胶-凝胶法(sol-gel)。此外,采用微波加热的方法也制备出了结晶良好的有序介孔材料^[14]。但不管采用何种方法,其目的都是利用有机分子——表面活性剂作为模板剂,与无机源发生界面反应,通过某种协同或自组装方式形成由无机离子聚集体包裹的规则有序的胶束组装体,通过煅烧或萃取的方式除去有机物,保留无机骨架以获得规则有序的介孔材料。所不同的是大多数过渡金属无机源在水中存在着剧烈的水解,形成沉淀使其来不及与有机表面活性剂发生反应,从而阻碍有序介孔结构的形成。因此在水热反应或 sol-gel 过程中自组装的过程控制显得尤为重要。最近文献报道,通过采用蒸发诱导的自组装反应的方法可以合成稳定的有序介孔过渡金属氧化物^[15,16]。所谓的蒸发诱导的自组装反应(EISA)是一种改进的 sol-gel 方法,即用醇等有机溶剂代替水作为反应溶剂,来抑制金属离子的水解和缩聚,同时随着有机溶剂的挥发、表面活性剂浓度的增加,在液晶模板形成的同时,允许无机源在有机胶束周围团聚缩合,从而形成定向良好的有序介孔结构。但是由于无水介质的引入,相应地提高了表面活性剂临界胶束聚集浓度(CMC₂)^[17],也就相应地提高了材料合成时所需的模板剂浓度。

1.3 过渡金属有序介孔材料研究现状

尽管过渡金属体系有序介孔材料在应用上为介孔材料开辟了崭新的领域,但相对于硅基介孔材料的合成,过渡金属离子在

合成中易水解沉淀,合成出的介孔材料比表面积小,介孔结构不完整,热稳定性不高,热处理后介孔结构易于坍塌,而且合成机理有待完善,因此对过渡金属有序介孔材料合成的研究不如硅基材料活跃,并且多集中在 TiO₂、ZrO₂、MnO_x 体系中。

在 Ti、Zr 体系有序介孔材料的合成中,为了解决 Ti、Zr 醇盐在水中剧烈水解的问题,采用有机溶剂来代替水或加入整合剂是行之有效的办法。Yang 等^[12]首次报道了采用无水乙醇作为反应溶剂、PEO 为中性模板剂,在酸性环境下合成了热稳定性高的大孔径 ZrO₂、TiO₂ 等有序介孔金属氧化物和它们的复合氧化物。Antonelli^[18]在合成有序介孔 TiO₂ 过程中加入乙酰丙酮,起到整合剂阻止金属离子水解沉淀的作用。

关于有序介孔 TiO₂、ZrO₂ 的合成,还有 Serre 等^[19]采用钛酸酯、磷酸及氢氟酸为原料水热合成有序介孔 TiO₂;最近 de A A^[15]用钛酸酯、盐酸、乙醇采用蒸发诱导方法自组装反应方法合成稳定的有序介孔 TiO₂;国内戴清等^[20]用钛酸异丙酯为无机源,分别以烷基磷酸酯和长链烷胺为模板,采用萃取模板剂的方法分别合成了稳定的有序介孔 TiO₂;赵军平等^[21]在超临界条件下采用整合剂合成了具有晶型骨架的有序介孔 ZrO₂ 材料等。

有序介孔氧化锰由于其价态的多变性以及其出色的阳离子交换能力、分子吸附性能和优异的电磁性能,成为过渡金属介孔氧化物合成中的热点。锰氧化物介孔材料的合成是通过氧化物 Mn(OH)₂ 和表面活性剂胶束相结合形成有序结构,热处理中氧化 Mn(II)到 Mn(III)和 Mn(IV),使介孔壁具有 MnO₆ 八面体基本构造单元。最近 Tian 等^[22]报道合成了具有半导体性质的六方及立方介孔结构氧化锰材料,具有 Mn₃O₄、Mn₂O₃ 微晶等多价态氧化物组成的半晶态无机骨架,同时具有相对较高的电导率 $8.13 \times 10^{-6} (\text{ohm} \cdot \text{cm})^{-1}$,此外具有较强的 Lewis 酸性中心和较高的热稳定性(1000°C)。Sun 等^[23,24]以 MnSO₄·H₂O、CTAB、NaOH 为原料,在极低的表面活性剂浓度(0.5%)条件下水热法合成了层间距 4nm 的层状结构有序介孔氧化锰材料。本实验室也尝试着采用混和模板剂水热合成的方法,以 CTAB、十六胺为模板剂,MnCl₂·4H₂O 为无机源合成了层状结构氧化锰材料。其 XRD 图谱(见图 1)如下:在 3°、7°、12°左右分别存在 3 个强峰,符合层状结构(001)、(002)、(003)面衍射特征峰,表明了合成产物中层状有序结构的存在。

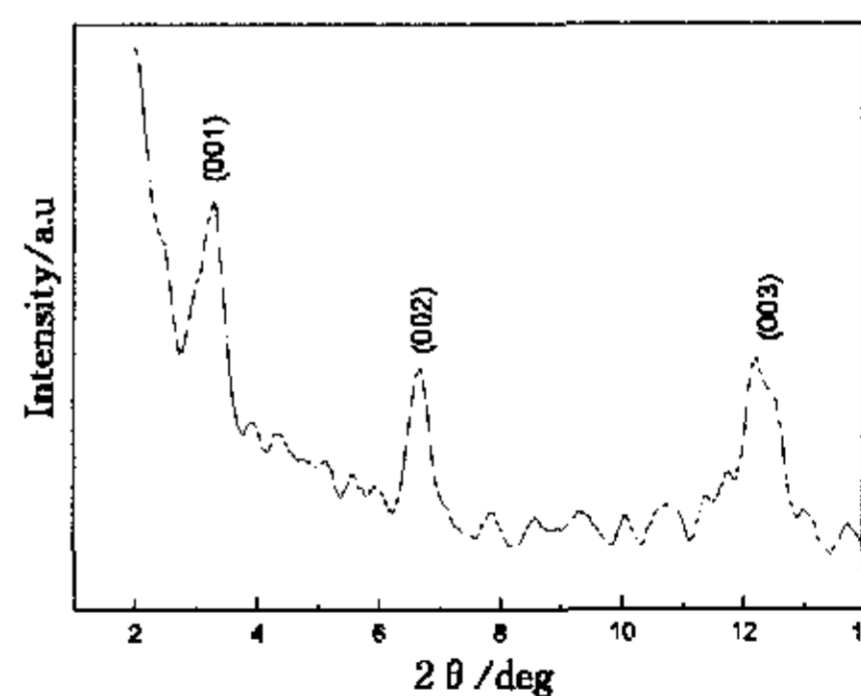


图 1 合成层状结构氧化锰 XRD 图谱

此外,其它体系过渡金属有序介孔材料的合成也有报道。如 Zhao^[25]合成的 ZnO 介孔相,Abe 等^[26]合成的介孔 V₂O₅ 及 Aishui 等^[27]合成的有序介孔 Mn-Al-P-O、V-Al-P-O,及以中性表面活性剂为模板剂合成的有序介孔硫化物 CdS、SnS 等^[28,29]。

2 过渡金属体系有序介孔材料应用

过渡金属原子一般存在着可变的氧化价态,因此过渡金属

体系有序介孔材料具有比硅基材料更为优异的性能,特别是在电化学、电磁、光电、催化、电极材料、信息储存等方面有着诱人的应用前景。此外,过渡金属体系有序介孔材料骨架中具有比硅基介孔材料更多的酸性中心,这可为纳米材料的装载等方面提供更好的物质条件,从而为从微观角度研究纳米材料的小尺寸效应、表面效应及量子效应提供更好的物质基础。

由于TiO₂、ZrO₂在固体催化、光催化、能量转换中的优异表现,TiO₂和ZrO₂一直是理想的催化剂材料和催化载体材料。有序介孔TiO₂、ZrO₂更是表现出优异的催化性能^[30,31],随着高比表面积、高稳定性的有序介孔TiO₂、ZrO₂的合成,其在催化领域的应用前景将更为广阔。

由于Mn、V氧化物价态的多变性、出色的阳离子交换能力,及本身结构相对于LiCoO₂、LiNiO₂的低毒性,加之有序介孔材料的多孔性和高比面积性,使Mn、V有序介孔材料在电化学,尤其在锂离子阳极材料领域有着潜在的应用价值^[32]。同时其在氧化还原反应、分子筛、光致变色材料、微型电磁装置等方面的应用也必将更加引人注目。此外,具有半导体性质的有序介孔硫化物材料也将在荧光、吸收、传感应用上显示出卓越的性能。

3 展望

总之,虽然过渡金属体系有序介孔材料的研究起步较晚,但由于其具有硅铝基介孔材料无法比拟的巨大优势,近年来已取得了迅猛的发展。今后的研究重点应是提高过渡金属体系有序介孔材料的热稳定性和水热稳定性,完善表面活性剂与无机金属源的链合机理,合成更多体系的有序介孔材料和优化材料合成的工艺。此外在有序介孔材料合成的基础性研究上开展并重视其在光催化、化学催化、电子器材、传感、电极等方面的实际应用性研究。

参考文献

- 1 Everett D H. IUPAC manual of symbols and terminology. *J Pure Appl Chem*, 1972, 31: 578
- 2 Kresge L T, Leonomicz M E, Roth W J, et al. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature*, 1992, 359: 710
- 3 Attard G S, Glyde J C, et al. Heterogeneous catalysts obtained by grafting metallocene complexes onto mesoporous silica. *Nature*, 1995, 379: 159
- 4 Huo Q, Margolese D I, Ciesla U, et al. Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite material. *Nature*, 1994, 368: 317
- 5 Lu Y F, Ganguli R, Dreulen C A, et al. Continuous formation of supported cubic and hexagonal mesoporous films by sol-gel dip-coating. *Nature*, 1997, 389: 364
- 6 Otero Arean C, et al. Thermolysis of mixed alumsina route to mesoporous chromia-alumina. *Mater Chem Phys*, 1993, 34: 214
- 7 Tanev P T, et al. Titanium-containing mesoporous molecular sieves for catalytic oxidation of aromatic compounds. *Nature*, 1994, 368: 320
- 8 王连洲, 施剑林, 等. Mn掺杂的介孔氧化锰材料的合成与表征. *硅酸盐学报*, 1999, 27: 89
- 9 Liu X H, Chun C M, Ilhan A A, et al. Synthesis of mesostructured nickel oxide with silica. *Ind Eng Chem Res*, 2000, 39: 684
- 10 Beck J S, Vartuli J C, Roth W J, et al. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal template. *J Am Chem Soc*, 1992, 114: 10834

- 11 Monnier A, Schuth F, Huo Q S, et al. Cooperative formation of inorganic-organic interfaces in the synthesis of silica mesoporous. *Science*, 1993, 261: 1299
- 12 Huo Q S, Margolese D I, Ciesla U, et al. Organization of organic molecules with inorganic molecular species into nanocomposite dirphase array. *Chem Mater*, 1994, 6: 1176
- 13 Huo Q S, Margolese D I, Stucky G D. Surfactant control of phase in the synthesis of mesoporous silica-based materials. *Chem Mater*, 1996, 8: 1147
- 14 许磊, 王公慰, 魏迎旭, 等. MCM-41介孔分子筛合成研究. *催化学报*, 1995, 20: 247
- 15 de A A G J, Louis A, Sanchez C. Synthesis and characterization of mesostructured titania-based materials through evaporation-induced self-assembly. *Chem Mater*, 2002, 14: 750
- 16 Yang P D, Zhao D Y, Margolese D I, et al. Generalized syntheses of large-pore mesoporous metal oxides with semicrystalline frameworks. *Nature*, 1998, 396: 152
- 17 Zanza R. Aqueous surfactant-alcohol systems: a review. *Adv Colloid Interface Sci*, 1995, 57: 1
- 18 Antonelli D M, Ying J Y. Synthesis of hexagonally packed mesoporous TiO₂ by a modified sol-gel method. *J Angew Chem Int Ed Engl*, 1995, 34: 2014
- 19 Serre C, Hervieu M, Mzgnier C, et al. Synthesis and characterization of mesostructured titania fluorophosphates with a semicrystalline inorganic framework. *Chem Mater*, 2002, 14: 180
- 20 戴清, 沈迅伟, 等. 纯二氧化钛介孔分子筛的合成与表征. *无机化学学报*, 1998, 14: 460
- 21 赵军平, 王树国, 等. 超临界条件下合成晶型骨架的介孔氧化锆. *高等学校化学学报*, 2000, 21: 1797
- 22 Tian Z R, Wei T, Wang J Y, et al. Manganese oxides mesoporous structure: Mixed-valent semiconducting catalysts. *Science*, 1997, 276: 926
- 23 Sun X D, Ma C L, Zeng L, et al. Formation of lamellar manganese oxide mesophases under several different synthetic conditions. *Mater Lett*, 2002, 54: 244
- 24 Sun X D, Ma C L, Wang Y D, et al. A facile method to prepare layered manganese oxides with large interplanar spacing. *Mater Res Bull*, 2002, 37: 331
- 25 Zhao D, Goldfarb D. Synthesis of lamellar mesostructures with nonamphiphilic mesogens as template. *Chem Mater*, 1996, 8: 2577
- 26 Abe T, Taguchi A, Lwamoto M. Non-silica-based mesoporous material I: Synthesis of vanadium oxide-based materials. *Chem Mater*, 1995, 7: 1429
- 27 Yu Aishui, Rogar Frech. Novel high rate lithium intercalation cathode materials. *J Electrochem Soc*, 2001, 149: 99
- 28 Sooklal K, Cucallum B S, Angel S M. Photophysical properties of ZnS nanoclusters with spatially localized Mn²⁺. *J Phys Chem*, 1996, 100: 4551
- 29 李彦, 张庆敏, 等. 模板法制备硫化物半导体纳米材料. *无机化学学报*, 2002, 18: 79
- 30 Victor F, Stone J, Davis R J. Synthesis, characterization, and photocatalytic activity of titania and niobia mesoporous molecular sieves. *Chem Mater*, 1998, 10: 1468
- 31 Larsen G, Lotero E, et al. Surfactant-assisted synthesis of mesoporous zirconia with high surface areas. *J Catal*, 1996, 164: 246
- 32 Long J W, Strond R M, Rolison D R. Controlling the pore-silid architecture of mesoporous high surface area manganese oxides with the birnessite structure. *J Non-cryst Solids*, 2001, 285: 288

(责任编辑 张汉民)