



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102186772 B

(45) 授权公告日 2015. 07. 22

(21) 申请号 200980142127. 4

(22) 申请日 2009. 09. 11

(30) 优先权数据

12/209, 790 2008. 09. 12 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 04. 20

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2009/056659 2009. 09. 11

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/030878 EN 2010. 03. 18

(73) 专利权人 纳尔科公司

地址 美国伊利诺伊州

(72) 发明人 布赖恩·T. 霍兰 萨斯查·韦尔兹

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 刘蕾 沙捷

(51) Int. Cl.

C01B 33/00(2006. 01)

C01B 33/12(2006. 01)

(56) 对比文件

US 6680013 B1, 2004. 01. 20,

US 6680013 B1, 2004. 01. 20,

CN 1128731 A, 1996. 08. 14,

CN 1241952 A, 2000. 01. 19,

US 2001/0034375 A1, 2001. 10. 25,

审查员 王甜甜

权利要求书2页 说明书9页 附图5页

(54) 发明名称

具有可调的多孔性和表面形态的硅质材料及其合成方法

(57) 摘要

本发明公开并要求保护具有多个多孔分枝的非球形硅质颗粒。所述多孔分枝为随机取向的, 并且为长条形的、环状的和/或聚集的。在该颗粒合成过程中引入的添加剂改变了孔体积和形态。孔体积的可调性包括在约2到约50, 000的范围内的内径。合成所述颗粒包括在持续或间断搅拌下在反应容器中将硅酸水溶液和酸性尾料溶液以形成混合物。任选地, 所述搅拌可以变速进行。以受控速率向混合物中加入添加剂, 其中所述添加剂为所述混合物施加从低pH到高pH的pH变化以诱导硅质颗粒的沉淀。任选地, 可向所述颗粒中引入金属掺杂剂, 以及/或者可对位于孔外部的外表面和/或位于孔内部的内表面的至少一部分进行改性。

1. 一种合成颗粒的方法,所述方法包括:

(a) 在持续或间断搅拌下,在反应容器中将硅酸水溶液与酸性尾料溶液混合以形成混合物,所述搅拌任选地为变速的,其中所述混合物具有通常低于二氧化硅的零电点的初始 pH;

(b) 以受控速率向所述混合物中加入添加剂,其中所述添加剂为所述混合物施加了从低 pH 到高 pH 的受限的 pH 变化以诱导硅质颗粒的沉淀;

(c) 任选地向所述混合物中引入包含金属盐的溶液,和

(d) 任选地对位于孔外部的外表面的至少一部分和 / 或位于孔内部的内表面的至少一部分进行改性,

从而产生一种非球形硅质颗粒,所述颗粒包括:

多个分枝,每一分枝为随机取向的,并且为长条形的、环状的和 / 或聚集的;

位于每一分枝内的多个孔,其中所述孔中的一部分是互连的;

通过在所述颗粒合成过程中引入的添加剂进行控制的可调的孔体积;以及

2Å 到 50,000Å 的孔内径,

所述颗粒还包括该颗粒的非凝胶沉淀,

其中,沉淀颗粒的生长通过选择通常低于二氧化硅的零电点的初始 pH 并以受控速率引入添加剂来调整。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中每一分枝具有 3nm 到 120nm 的外径。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其中基于氮气的物理吸附,所述可调的孔体积的可调范围为 0.10 立方厘米 / 克到 2.5 立方厘米 / 克。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述添加剂选自无机碱、有机碱、氟化物离子源、表面活性剂及其组合。

5. 根据权利要求 1 所述的方法,其中位于所述孔外部的外表面的至少一部分是经过改性的,并且 / 或者位于所述孔内部的内表面的至少一部分是经过改性的。

6. 根据权利要求 1 所述的方法,包括使用选自下组的技术以受控速率引入所述添加剂:以恒定不变的速率添加;逐滴添加;逐步提高 / 降低添加速率;以等变率的方式提高 / 降低添加速率。

7. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述包含金属盐的溶液中的金属选自:过渡金属;重金属;贵金属;稀土金属;及其组合。

8. 根据权利要求 1 所述的方法,包括将 0.5wt% 到 13wt% 的硅酸钠溶液与离子交换树脂接触以制备硅酸水溶液。

9. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述添加剂选自:有机酸、无机酸、氟化物离子源及其组合。

10. 根据权利要求 1 所述的方法,包括施加从 0 ~ 1.5 的初始 pH 值到 6 ~ 11 的升高 pH 值的 pH 值变化。

11. 根据权利要求 1 所述的方法,包括在 pH 升高到高于理想 pH 时向所述反应容器中引入酸溶液。

12. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述反应容器包括温度控制装置。

13. 根据权利要求 1 所述的方法, 包括在室温到 300℃ 的温度干燥所述颗粒, 并且 / 或者在 300℃ 到 1, 200℃ 的温度煅烧所述颗粒。

具有可调的多孔性和表面形态的硅质材料及其合成方法

技术领域

[0001] 本发明通常涉及具有高度可调的孔径的硅质材料以及该材料的合成方法。更具体地,本发明涉及具有高度可调的孔径、孔体积和表面积的硅质材料。

背景技术

[0002] 设计和构造 (patterning) 具有多孔和复杂的形状的无机材料是工程材料科学的重要课题。已经报导了多种“形态控制合成 (morpho-synthesis)”及模板化无机材料合成的途径。这些途径的不同基本原理包括,例如,嵌段共聚物中间相、胶体阵列、细菌性超结构 (bacterial superstructure)、通过反向胶束复制、双连续的微乳剂、水包油型液滴和乳剂泡沫。

[0003] CT.Kresge 等在“Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid Crystal Template Mechanism,” Nature 359 :710(1992) 中公开了高度有序的、表面活性剂模板化的多孔二氧化硅结构 (如 MCM-41),其由六方紧密堆积的柱状通道簇构成。D. Zhao 等在“Triblock Copolymer Synthesis of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores,” Science 279 :548(1998) 中公开了具有可调孔径和“较厚”孔壁类似结构 (如 SBA-15)。这些材料均基于正硅酸四乙酯 (“TEOS”)。

[0004] 已知孔的定向结构能会使催化剂应用具有更高的选择性,从而提高其效力,特别是在水 / 蒸汽和高温催化剂应用中。然而,这类严苛的条件可能会使过薄的二氧化硅孔壁瓦解,降低孔的组织性并减小孔体积,而催化剂活性也随之降低。迄今,MCM-41 和 SBA-15 型及类似材料尚未广泛用作工业催化剂或催化剂载体材料。

[0005] 因此,对具有可调孔结构的坚固硅质材料的需求日趋增长。这类材料用作催化剂和催化剂载体材料、重金属修复材料、抗菌材料、吸着剂、颜料和高温空气污染控制应用是特别有益的。

发明内容

[0006] 因此,本发明提供了一种构造具有可调孔径、孔体积和表面积的多孔硅质材料的新颖的、通用的和经济的途径。在意识到对具有高孔体积和刚性孔结构的可调多孔催化剂载体材料的需求之后,产生了合成这类多孔且“坚固”的二氧化硅结构的动机。本发明材料的可调孔隙率的性质在孔直径、孔体积和表面积范围方面为先前未有的硅基质提供了一种灵活的解决方案。可调性是通过在颗粒成形期间采用诸多添加剂和工艺参数的变化以影响孔形成而实现的。

[0007] 一方面,本发明包括具有多个随机取向分枝 (branches) 的非球形硅质颗粒。所述分枝是长条形的、环状和 / 或聚集的 (aggregated)。每一分枝包括多个孔和孔类型,其中通过在颗粒合成期间引入的添加剂使得所述孔具有可调的孔体积。在不同的实施方式中,所述孔具有约 2 Å 到约 50,000 Å 的内径。

[0008] 另一方面,本发明包括一种合成所公开的非球形硅质颗粒的方法。所述方法包括

在反应容器中将硅酸水溶液与酸性尾料 (heel) 溶液混合。这类混合在具有任意可调速率的持续或断续搅拌的条件下进行。为通过从较低 pH 值到较高 pH 值的 pH 变化来引发硅质颗粒的沉淀,以受控速率引入添加剂。任选地,可向所述混合物中引入一种或多种包含金属盐的溶液来形成金属掺杂的颗粒。此外,可任选地对内体 (inner body) 的至少一部分、位于孔外部的外表面和 / 或位于孔内部的内表面的至少一部分进行改性。

[0009] 本发明的一个优点是提供了一种具有可调孔尺寸和体积的坚固硅质颗粒及生产这类颗粒的方法。

[0010] 本发明的另一优点是提供了一种用于工业催化剂载体应用的新型硅质颗粒。

[0011] 本发明的又一优点是提供了一种用于诸如重金属污染废水的分离技术应用的新型硅质材料。

[0012] 本发明的又一优点是提供了一种具有可调的易于用各种基团官能化的表面区域的新型硅质材料。

[0013] 参考以下具体说明、附图和实施例可显而易见地得出本文所述的优点和其它优点。

附图说明

[0014] 图 1 显示了本发明的“蜂窝状 (worm-like)”硅质材料的高分辨率 STEM 图像,揭示了具有凹面、裂缝和互联孔 (箭头) 的材料典型的分枝二氧化硅形态。

[0015] 图 2 显示了煅烧对本发明的多孔、模板化硅质材料的氮气吸附的作用。

[0016] 图 3 是显示煅烧对模板化二氧化硅 (templated silica) 的孔体积的作用的图像。

[0017] 图 4 是显示原位模板析取对模板化二氧化硅的孔体积的作用的示意图。

[0018] 图 5 显示了由氮气吸附确认的本发明硅质材料的孔隙率在微孔隙率、中等孔隙率和大孔隙率范围内的可调性。

[0019] 图 6 显示了在各种孔隙率范围内可能的双模 (bi-modal) 孔结构的实例。

[0020] 图 7 显示了突出纳米金属簇的 Z- 对照图像和相关强度图谱。

[0021] 图 8 是显示在各种 pH 条件下铝掺杂二氧化硅的孔隙率变化的图像。

[0022] 图 9 是显示硅烷化学物质对蜂窝状硅质材料进行表面改性的实例的 STEM 图像和示意图。

[0023] 图 10 是显示设计用于合成本发明的蜂窝状硅质材料的反应容器的示意图。

具体实施方式

[0024] 在开发本发明时,始终致力于合成具有不同于离散的球形二氧化硅颗粒的形态的多孔硅质颗粒。与通过球体的干燥和重排获得多孔性的球形胶体二氧化硅颗粒相比,通过受控的 pH 变化来沉淀硅酸的方法在本发明的“蜂窝状”硅质颗粒中引入了多孔性。通过选择通常低于二氧化硅的零电点 (“PZC”) 的初始 pH 并引入添加剂 (如离子或有机模板) 来调整沉淀颗粒的生长,所述表面积、形态和孔隙率变为可调的。在合成过程中加入到酸溶胶中的一些添加剂通常在极低的 pH 水平时有效,例如 0 ~ 5,其中聚合反应的催化速率与添加剂的浓度、添加速率等成正比。掺杂金属如铝 (以及,例如,程度更低的铁) 倾向于抵消一些添加剂的作用并阻滞该 pH 范围内的聚合,这是因添加剂与掺杂金属形成复合物而引

起的。

[0025] 在一个实施方式中,本发明包括“未掺杂的”蜂窝状或细长的硅质材料。如图 1 所示,所述材料通常具有外径为约 3nm 到约 120nm 的多个分枝。在某些条件下,分枝可具有更小的外径范围,例如约 20nm 到约 70nm。

[0026] 分枝通常不沿特定的方向生长,并且可形成更细长的颗粒或者可卷曲为环形结构。聚集体如各项同性的聚集体也是可能的,且其可归因于小的二氧化硅颗粒优先附着到大块的末端,因为该处的排斥能障最低。不局限于具体的理论,一种理论是与各边(sides)相比,定向带电的颗粒对颗粒添加显示出更低电势屏障(参见 I. L. Thomas 和 K. H. McCorkle, "Theory of Oriented Flocculation," J. Colloid Interface Sci., 36:110 to 118, 1971)。在某些实施方式中,具有各种形状的凹面和裂缝(有时数目众多)覆盖在分枝的表面,从而增加了总表面积。可选择地,孔可为不连通的或连通的。虽然,所述反应可在任意适合温度进行,但优选于室温进行。由于反应通常为放热的,因此反应容器内的温度可通过例如使冷却水在夹壁反应器内循环流通来控制,以将反应器保持在所需的温度。

[0027] 在一实施方式中,在本发明硅质材料的合成过程中引入添加剂来产生多孔性、产生某种结构、作为模板或模板化试剂、或者作为结构导向剂。干燥和煅烧对于涉及孔性质的最终颗粒形态也有重要的影响。这类添加剂通常为无机碱类、有机碱类、有机酸类、氟化物离子源、表面活性剂及其组合。例如,在图 2 的图像中证实了羧酸在蜂窝状二氧化硅中的模板效应。样品(如实施例 5 中所述)采用包含在二氧化硅基质中的柠檬酸-氨复合物来合成。于 150°C 干燥的样品显示出中等的表面积和孔体积,表明模板(template)仍然存在孔内。于 600°C 煅烧两小时后,二氧化硅材料不含模板。煅烧材料的表面积显著提高,同时孔体积翻倍且孔直径小幅下降。

[0028] 图 3 显示了样品(如实施例 5 中所述)的 Barret-Joyner-Hallenda (BJH) 吸附图样。将两种待查材料的孔直径作为氮气吸附参数的函数进行作图。有趣地是,两种材料的尖峰基本重合。可看出图 3 中的孔隙率曲线非常精确地重合且干燥样品包含大量的多孔性,表明多孔性可能是由柠檬酸铵复合物在干燥和煅烧之前在低 pH 条件下分解形成的。但是,也可能有其它情形,这一过程的一种可能的情形如图 4 中示意图所示。二氧化硅沿着柠檬酸铵晶体冷凝从而包被该模板。由于 pH 条件仍非常低,在合成期间柠檬酸铵复合物可能被部分地原位萃取(即在酸性条件下形成多孔性后可能留下孔隙空间)。

[0029] 可使用各种模板来调整本发明的蜂窝状硅质材料的合成,以在孔直径和孔体积方面调整孔隙率,两者直接影响到表面积。通常,未改性的沉淀二氧化硅表现出约 100nm 到约 200nm 的孔尺寸。蜂窝状二氧化硅的部分开发集中在孔直径、孔体积和表面积的调节。吸附性质随着孔尺寸而改变,因而孔隙率可划分为例如亚微-、微-、中等-和大孔隙率。关于孔隙率的这些术语通常可根据直径做如下定义:亚微孔为低于 1 Å;微孔为至多约 20 Å;中等孔为约 20 Å 到约 500 Å;且大孔为大于约 500 Å。

[0030] 如图 5 中示例性显示的,孔隙率的范围跨越了很大的孔直径范围。细线表示柠檬酸铵模板化样品,而反应条件维持在酸性较低端。所得的孔隙率为高体积微孔隙率,额外的孔隙率在中多孔范围。粗线代表的样品遵循类似的合成设置,但是所加的柠檬酸铵量大 6 倍,并且使孔隙率范围迁移到高孔体积中多孔材料。在点线所示的样品中获得了最大的孔

体积（实施例 4 中说明的合成），其不包含柠檬酸铵；作为替代，它包含改变硅酸的缩聚和凝胶化过程的离子。如图 5 中所示，孔隙率范围变为中多孔上限 / 大多孔下限的范围，且伴随着孔体积的增加。

[0031] 在可选的实施方式中，所述材料的多功能性还可延伸到形成双模多孔二氧化硅。图 6 显示了具有不同孔隙率数值的三种这类样品。虚线表示的样品（实施例 6 中论述的合成）是在非常低 pH 使用柠檬酸铵模板合成的。该材料显示为微 - 和中孔隙率。实线所示样品的反应条件在 pH 范围方面进行调整，反应在低 pH 下启动并在 pH 6 和更高 pH 下强制凝胶化。对于点线所示的样品（在实施例 2 中论述的合成），在初始 pH 1 时开始添加柠檬酸铵，其最终 pH 为 pH 11。

[0032] 通过添加用作模板或添加剂的各种羧酸和有机材料，可在孔隙率范围方面获得更大的灵活性。这些添加剂提供了形成所需尺寸和 / 或结构的孔洞的方式。离子添加的变化改变了涉及发生的凝胶化量和形成的孔隙率的反应条件。代表性的添加剂包括氟离子源，例如 NaF、LiF、KF 等等；有机氟离子源，例如氟乙烯和氟化乙烯聚合物；有机碱类包括有机酸类如柠檬酸、草酸、琥珀酸、酒石酸、乙酸等等；有机酸类与有机碱类的组合；聚合物类如聚乙二醇；表面活性剂类等及其组合。

[0033] 在另一实施方式中，本发明的硅质材料包括金属掺杂的二氧化硅颗粒。代表性的掺杂剂包括包含金属盐的溶液，所述金属盐包括钡、银、铂、镍、铈、钴、铜、铁、钼、铬、钒、钛、锡、锌和铝的盐类；其它适合的溶液等等；及其组合。用各种金属源掺杂所述二氧化硅源改变了反应条件和动力学 / 热力学。因此，也可改变孔隙率，从而提供用于调谐孔隙率性质的替代机制。在下文中，论述了掺杂有诸如铝、钡、钛和锌及其组合的金属的蜂窝状二氧化硅的条件和性质。应当理解，可能用于掺杂的金属类型非常广泛，代表性的例子有过渡金属、重金属、贵金属、稀土金属及其组合。

[0034] 在本发明的开发过程中发现了多种掺杂蜂窝状二氧化硅的方式。向比重为至多约 1.044g/ml 的冷却的硅酸中加入金属盐，将 pH 值保持在处于或低于约 pH 3.5。通常，这类硅酸的比重为约 1.03 到约 1.05g/ml，或者更宽泛地为约 0.8 到约 1.31g/ml。进行 STEM 和 EDS 试验来验证掺杂金属在二氧化硅基质中的分布。在正确的反应设置下，可在二氧化硅基质中获得诸如铝的金属的均匀分布。相反，诸如钡、锌等等的金属不均匀地结合到基质中。所述催化剂的不均匀性通常是由于在表面和二氧化硅基质内部形成了簇。在所述金属纳米簇中通常不包含第二和第三种金属。所述簇的尺寸范围可为 nm 以下（亚纳米）到约 50nm，较小的簇是更需要的。

[0035] 金属通常以金属盐的形式添加，并且通过初始的润湿或其它适合的浸渍技术而滞留在二氧化硅基质中。通过用氢气或其它还原剂还原，所述金属离子变为金属本身。例如，氯铂酸包含 Pt^{2+} 氧化态的铂。暴露于还原剂将所述铂离子还原为 Pt^{3+} 态。

[0036] 在金属掺杂和进一步的加工和应用中可能出现的问题是金属的迁移以及随后的结块。在许多催化应用中，金属簇应当尽可能小以使金属的表面积最大。如采用 STEM 观察到的，金属簇通常为小于 1nm 到约 10nm。设计一种工作良好的掺杂硅质材料催化剂通常必须在将催化金属强力地固定到载体材料上以防止小簇的表面迁移（以及结块），以及同时金属作为催化目标反应的活性位点的可利用性之间找到理想的关系。

[0037] 例如，在本发明的开发中，使用 STEM 对钡掺杂的硅酸铝催化剂进行了原位表面迁

移研究。所述 Pd- 簇显示为表面上的高反差斑点,且平均尺寸为约 2nm 到约 3nm。观察到在试验条件下所述 Pd- 簇在 Al_2O_3 - SiO_2 表面上变为可移动的。发生表面迁移,并且在电子束辐射后,簇结块形成更大的 Pd 簇,从而降低了表面积。此外,在催化剂簇与载体材料之间的弱结合可能导致所述金属催化剂的剥离。因而,可预期催化剂活性的降低。因此,应当通过金属掺杂剂与改性二氧化硅基质之间的有益的组合,可能通过均匀的金属掺杂,来构建金属簇与载体材料之间的理想的结合平衡。

[0038] 在实施方式中,将钯纳米簇固定到二氧化硅基载体上是通过以下方式来实现的:在溶胶凝胶合成后,用钯盐的溶液对二氧化碳-二氧化硅复合材料进行掺杂。观察到二氧化钛在二氧化硅基质中的均匀分布,并检测到钯的纳米簇。两种金属的分布均位于孔结构的内部和/或外部。

[0039] 通过 EDS 元素映射 (elemental mapping),在二氧化钛-二氧化硅材料表面以及多孔二氧化钛-二氧化硅基质内找到了这类“钯岛”。通常,簇的尺寸通常在约 2nm 到约 20nm 变化。Si、O 和 Ti 的元素映射相重叠并且像相同的颗粒形状,表明二氧化钛在二氧化硅基质中的均匀分布。钯纳米簇的存在已通过图 7 中所示的 STEM 成像和计算强度谱线所证实。强度谱线与 Z- 对照图像直接相关。当在图像中看到 A 和 D 点的钯纳米簇时,B 和 C 点的簇位于材料表面下方的下部基质中,并且在图像中为不可见的。应当理解,虽然在本实施方式中论述的是钯,但是任何本文所述的金属及其组合都是适合的。

[0040] 在可选的实施方式中,不同催化剂市场的需求可以通过铝掺杂的硅质催化剂来满足,以产生酸性多孔催化剂。优选地,金属必须以原子尺度嵌入到二氧化硅网络中,以充当良好的酸催化剂,提供理想的酸性水平和所需的活性位点数目。因此,在蜂窝状二氧化硅合成过程中模板与金属/金属氧化物/硅酸盐之间的相互作用模式是非常重要的。

[0041] 根据另一实施方式,蜂窝状二氧化硅的铝掺杂是在未使用羧酸基模板的条件下在较低 pH 下实现的。如图 9 中所示,孔隙率随着合成参数(即反应的 pH)变化。在本实施方式中研究的样本是根据实施例 8- Al_2O_3 - SiO_2 合成的。在某些条件下,观察到在更低的 pH 条件下通常获得更高的孔体积。观察到该材料的孔隙率介于约 30 Å 到约 200 Å,峰值集中在约 50 ± 10 Å。

[0042] 在某些条件下,在蜂窝状二氧化硅的合成之前,用一种或多种诸如铝、锌和钯的金属对硅酸进行掺杂会改变动力学/热力学和缩合条件,通常导致孔隙率的降低。应当指出,添加钛是一个例外。如果在较低 pH 下向硅酸中添加钛,例如硫酸钛,那么二氧化钛盐本身会在碱性 pH 下沉淀,产生额外的孔隙率。在一实施方式中,可通过向硅酸中添加硝酸锌来将锌掺杂到基质中。锌可固定化到蜂窝状二氧化硅的表面而不会降低催化剂的活性,并产生经济的、可回收的催化剂或抗菌材料。

[0043] 在另一实施方式中,可对本发明硅质材料的表面进行改性。代表性的表面改性剂包括硅烷、硅烷醇、金属有机化合物、金属、金属氧化物、聚合物、荧光基团等及其组合。从废水中去除重金属是这类表面改性蜂窝状硅质材料的潜在应用。例如,通过硅烷醇改性在蜂窝状二氧化硅表面上放置硫醇基团,所述硅烷醇是在蜂窝状二氧化硅反应完成之后加入到所述反应中的。所检测的废水在 pH 3 时包含 130mg/升 Cu 和 140mg/升 Mn。对图 10 所示的样品测试铜去除,并发现去除了所述体系中约 75% 的铜。

[0044] 在一实施方式中,对在硅酸制备步骤期间用 EDTA 改性的二氧化硅进行测试,并显

示去除了约 98% 的铜。就材料的孔隙率而言,使用例如硅烷醇基团进行表面改性使样品的孔体积和表面积降低了约 50%。图 13 显示了多孔二氧化硅颗粒的 STEM 图像和用于改变所述蜂窝状二氧化硅的表面性质的硅烷化学试剂的例子。

[0045] 此外,在优选的实施方式中,本发明的硅质材料可以在不适用表面活性剂作为添加剂的条件下合成。在某些情况下,在这类材料合成中使用表面活性剂可能在经济上是合理的。例如,如果表面活性剂可以被毫不费力地从孔洞中去除,进而被回收并再用于后续的合成。

[0046] 参照以下实施例可以更好地理解前述内容,所述实施例仅用于说明目的,并且不意于限制本发明的范围。

[0047] 通用的合成、制备和分析

[0048] Brunauer、Emmett 和 Teller (BET) 样品制备包括在最高约 300℃ 下脱气约 1 ~ 4 小时(最高约 24 小时)。这种脱气(和干燥)可在大约室温到约 300℃ 的温度进行。氮气物理吸附检测使用 Auto sorb-1C Instrument (Quantachrome Instruments in Boynton Beach, FL) 进行。以下实施例的数据包括多点 BET 表面积、孔体积和 BJH 吸附孔尺寸分布。

[0049] 对煅烧样品进行分析电子显微镜(AEM)表征。煅烧通常在约 300℃ 到约 1,200℃ 进行一段约 2 小时的时间。所选的样品使用多孔碳膜涂覆的 Cu TEM 格栅制备。将少量的煅烧粉末分散到去离子水或异丙醇中,并在超声浴中处理以提高样品分散度。将一滴或两滴所述样品滴到所述 TEM 格栅上,随后在 60℃ 干燥。

[0050] 使用具有 Schottky FEG- 源的 EOL 2010F FasTEM STEM/TEM 来获取 TEM 图像。显微镜在 200kV 下运行。

[0051] 在 STEM 模式,所述显微镜能够借助 15pA 的电流产生 0.13nm 的探针尺寸,使得能放大超过 10,000,000 倍。所述显微镜装配有标准超高分辨率物镜极片、JEOL 环形暗视野检测器,支柱 Gatan 成像滤镜(GIF)和具有包括漂移校正的轻元素检测器的 Noran Vista EDX 系统。显微镜中的透镜条件限定为探针尺寸 0.2nm,会聚角为 13mrad,且收集角为 52mrad。使用这些设置,40pA 时的探针电流足以获得统计学显著的信息,所得 Z- 对照图像为松散的(incoherent),并且使得能够获得所述结构的直接图像。

[0052] 应用 STEM-XEDS 来获得所述材料的元素映射以评估组成。使用这种技术的分辨率限制为约 1nm。通过对样品探查统计学显著的次数并应用能谱窗方法来获得元素映射。由于当对少量元素(如几个原子%)进行元素映射时,检出限可能受到影响可能受到影响,因此要仔细选择设定。STEM-XEDS 映射的质量可通过试验后的图像加工来调整。已经以熟练的方式进行了色饱和调节、对照电平区分(contrast level separation)和高通滤波,以提高图像质量和外观。

[0053] 实施例 1

[0054] 通过经由 3wt% 到 6.5wt% 的冷冻硅酸钠溶液的阳离子交换制备羧酸来合成蜂窝状的多孔硅质材料。所述阳离子交换步骤可通过任何将硅酸暴露于或接触离子交换树脂的方式来进行,例如在容器中混合或者通过柱。用去离子水将 1130ml 硅酸钠溶液稀释到 2,600ml。稀释的硅酸钠溶液在柱内以 1 : 2 的树脂 : 溶液比,用酸形式的 Dowex Monosphere® 650-H 树脂(购自 Midland, MI, 的 Dow Chemical Co.) 脱离子。柱内的树脂首先用去离子水冲洗,随后将稀释的硅酸钠溶液通过所述柱。当流出物达到 pH

3.5 时（预示着存在硅酸溶胶），收集流出物。所得硅酸溶胶的比重通常为 1.0384g/ml 到 1.0457g/ml，取决于去离子水对硅酸盐的比例。如果所述溶胶掺杂有金属源如铝，它以氢氯酸铝的形式加入。如果二氧化钛是所述溶胶中所需的掺杂剂，则向所述溶胶中添加 15wt% 的 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 溶液。

[0055] 反应设置如图 11 所示。所示实验室反应器包括 5 升的夹壁三颈圆底烧瓶。为从烧瓶壁中去除任何残余物或杂质，将反应器浸没在 0.5N 的苛性钠中，并用去离子水漂洗至中性。所述烧瓶用标准、未校准的缓和 (lightening) 混合器搅拌。热电偶从颈中穿过，而一个相对的颈容纳加料软管。在 300rpm 搅拌下向烧瓶中加入去离子水与 HCl 的溶液，已将 pH 保持在低于 2。将之前制备的掺杂 / 未掺杂溶胶加入到所述烧瓶中。此时可添加结构调整剂。

[0056] 为诱导二氧化硅沉淀，以各种进料速率添加掺杂或未掺杂的氨溶液给所述二氧化硅尾料施加了受限的 pH 变化。氨的掺杂还可包括羟基 - 羧酸。由于在所述烧瓶中发生的反应是放热的，因此使用在所述烧瓶的夹壁内流通的自来水对烧瓶进行冷却，以将反应温度保持在室温。在所述氨溶液的添加过程中，pH 值可升至高于 pH 4，并且如果需要可向反应中引入 HCl 来降低 pH 值。通过使用蠕动泵自贮存器以预定的速率添加例如氯钡酸钠与去离子水的混合物来进行后续的金属掺杂。在某些反应中，pH 值逐渐变化至更高的 pH 值，最高至最终 pH 10.5。为获得最终产物，将样品在 65°C 到 150°C 的温度干燥过夜，随后在 500°C 到 600°C 煅烧 2 小时。

[0057] 以下实施例描述了合成的“蜂窝状”硅质材料的选择，包括使用各种氟化物离子和有机酸对二氧化硅基质进行改性。此外，这些实施例描述了经由初始的润湿将金属氧化物掺杂到二氧化硅基质中，以及对金属氧化物掺杂的二氧化硅进行金属掺杂。

[0058] 实施例 2

[0059] 通过将冷冻硅酸钠的约 6.5wt% 的溶液进行阳离子交换来制备硅酸，所述硅酸钠溶液通过将 600ml 硅酸钠溶液用去离子水稀释到 4 升得到。稀释的硅酸钠溶液在柱内以 1 : 2 的树脂 : 溶液比，用酸形式的 Dowex Monosphere® 650-H 树脂（购自 Midland, MI 的 Dow Chemical Co.）来脱离子。柱内的树脂首先用去离子水冲洗，随后将稀释的硅酸钠溶液通过所述柱。当流出物变为酸性时，表明存在硅酸，立即收集流出物。

[0060] 室温下向反应烧瓶中加入 6ml 去离子水，并且向尾料中加入 2ml 的 HCl。此外，尾料中填充 18.8g 的酸溶胶（比重 : 1.0443）并以 300rpm 持续搅拌。制备氨溶液，包括具有 0.54g 溶解柠檬酸单水合物的 36g28% 的 NH_4OH 溶液。为诱导二氧化硅沉淀，以 0.12ml/min 的进料速率向尾料中添加所述氨溶液。搅拌速率提高到 800rpm 以打破不希望的凝胶。回流下将最终样品保持 2 小时，pH 为 11.5。物理吸附数据显示出 $186\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积、 $1.65\text{cc}/\text{g}$ 的孔体积和 353.8Å 的孔直径。

[0061] 实施例 3

[0062] 室温下向反应烧瓶中加入 6ml 去离子水，并且向尾料中加入 2ml 的 HCl。此外，尾料中填充 18.8g 的酸溶胶（比重 : 1.0455）并加入 0.01mol 的 NaF。尾料以 300rpm 持续搅拌。制备氨溶液，包括 9g 28% 的 NH_4OH 溶液和 0.1g 的溶解柠檬酸单水合物。为了诱导二氧化硅沉淀，以 13.8ml/2hrs 的进料速率向尾料中添加所述氨溶液。最终的样品为 pH5 的凝胶。物理吸附数据显示出 $128.8\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积、 $1.73\text{cc}/\text{g}$ 的孔体积和 536.3Å 的孔直径。

[0063] 实施例 4

[0064] 室温下向包含 6ml 去离子水的反应烧瓶中加入 2ml HCl。向尾料中填充 18.8g 的酸溶胶（比重：1.0426）并加入 0.01mol 的 NaF。尾料以 500rpm 持续搅拌。制备氨溶液，包括 9g 28% 的 NH_4OH 溶液。为诱导二氧化硅沉淀，以 13.8ml/2hrs 的进料速率向尾料中添加所述氨溶液。最终的样品为 pH 5 的凝胶。物理吸附数据显示出 $119.5\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积、 $1.1\text{ml}/\text{g}$ 的孔体积和 $368.4\text{\AA}$ 的孔直径。

[0065] 实施例 5

[0066] 室温下向包含 666.6ml 去离子水的反应烧瓶中加入 222.2ml HCl。向尾料中填充 2,000g 的酸溶胶（比重：1.0457）并以 450rpm 持续搅拌。制备氨溶液，包括 295.6g 28% 的 NH_4OH 溶液和 4.4g 的柠檬酸单水合物。为诱导二氧化硅沉淀，以不同进料速率向尾料中添加所述氨溶液，其中以 240ml/hr 添加 240ml，以 960ml/hr 添加 60ml。在反应期间监测 pH 值，并在达到 pH 7 后用 100ml HCl 将 pH 调回到 pH 1。最终样品的 pH 为 1。最终产物在 150°C 烘箱干燥 3.5 小时（“干燥”曲线见图 2），随后进行研磨并将粉末在 600°C 煅烧 2 小时（“煅烧”曲线见图 2）。物理吸附数据显示出 $344.2\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积、 $1.24\text{ml}/\text{g}$ 的孔体积和 $143.5\text{\AA}$ 的孔直径。

[0067] 实施例 6

[0068] 室温下向包含 333.3ml 去离子水的反应烧瓶中加入 111ml HCl，并向尾料中填充 1,000g 的酸溶胶（比重：1.0392）。尾料以 230rpm 持续搅拌。制备氨溶液，包括 147.8g 28% 的 NH_4OH 溶液和 2.2g 的柠檬酸单水合物。为诱导二氧化硅沉淀，以不同进料速率向尾料中添加所述氨溶液，其中以 120ml/hr 添加 120ml，以 960ml/hr 添加 30ml。在反应期间监测 pH 值，并在加入了 3/4 的氨溶液后，用 25ml HCl 从 pH 2 调回到 pH 1。最终样品的 pH 为 1。在该反应期间凝胶化降低。产物在 150°C 烘箱干燥 2 小时，随后进行研磨并将粉末在 600°C 煅烧 2 小时。物理吸附数据显示出 $636.8\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积、 $0.643\text{ml}/\text{g}$ 的孔体积和 $40.39\text{\AA}$ 的孔直径。

[0069] 实施例 7

[0070] 室温下向包含 333.3ml 去离子水的反应烧瓶中加入 111ml HCl，并向尾料中填充 1,000g 的酸溶胶（比重：1.0396）。尾料以 330rpm 持续搅拌。制备氨溶液，其具有 147.8g 28% 的 NH_4OH 溶液和 6.6g 的柠檬酸单水合物。为了诱导二氧化硅沉淀，以 200ml/hr 的速率向尾料中添加所述氨溶液。在反应期间监测 pH 值，并在加入了 3/4 的氨溶液后，用 25ml HCl 从 pH 2 调回到 pH 1。最终样品的 pH 为 1。在该反应期间凝胶化降低。最终产物在 150°C 烘箱干燥 2 小时，随后进行研磨并将粉末在 600°C 煅烧 2 小时。物理吸附数据显示出 $307.1\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积、 $0.977\text{ml}/\text{g}$ 的孔体积和 $127.3\text{\AA}$ 的孔直径。

[0071] 实施例 8

[0072] 室温下向包含 333.3ml 去离子水的反应烧瓶中加入 111.1ml H_2SO_4 。将 117.92g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶解在 117.9ml 去离子水中，并加入到 1,000g 酸溶胶（比重：1.0263）中，随后将其填充到所述尾料中。尾料以 230rpm 持续搅拌。制备氨溶液，其包括 150g 28% 的 NH_4OH 溶液和 8.8g 的柠檬酸单水合物。为诱导二氧化硅沉淀，以 120ml/hr 的速率向尾料中添加所述氨溶液。在该反应期间观察到凝胶化降低。产物在 150°C 烘箱干燥 2 小时，随后进行研磨并将粉末在 600°C 煅烧 2 小时。物理吸附数据显示出 $476.4\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积、 $0.546\text{ml}/\text{g}$ 的

孔体积和 45.86 Å 的孔直径。

[0073] 实施例 9

[0074] 室温下向包含 763.25ml 去离子水的反应烧瓶中加入 253g HCl。将 7.51g $\text{Al}_2(\text{OH})\text{Cl}_5$ 溶解在具有 210.75g 酸溶胶（比重：1.0384g/ml）的 70ml 去离子水中。将该溶液加入到 2,300g 酸溶胶（比重：1.0384g/ml）中，并填充到所述尾料中。尾料以 450rpm 持续搅拌。制备氨溶液，其包括 710g 28% 的 NH_4OH 溶液和 43.5g 的柠檬酸单水合物。为诱导二氧化硅沉淀，以 320ml/hr 的速率向尾料中添加所述氨溶液。在该反应期间观察到凝胶化增强，通过将搅拌提升到 700rpm 将其打断。在 150℃ 烘箱干燥 3 小时，随后进行研磨并将粉末在 600℃ 煅烧 2 小时得到产物。物理吸附数据显示出 286.1m²/g 的表面积、0.952ml/g 的孔体积和 133.1 Å 的孔直径。

[0075] 实施例 10

[0076] 向包含 333.3ml 去离子水的反应烧瓶中加入 131.3g HCl。将溶解在 17ml 去离子水中的 0.7g KF 加入到 1,000g 酸溶胶（比重：1.0384g/ml）中，并填充到所述尾料中。尾料以 450rpm 持续搅拌。制备氨溶液，其包括 210.6g 28% 的 NH_4OH 溶液和 13.2g 的 DL-酒石酸。为了诱导二氧化硅沉淀，以 320ml/hr 的速率向尾料中添加所述氨溶液。最终产物为最终 pH 10 的低粘度凝胶，通过在 150℃ 烘箱干燥 3 小时，随后进行研磨并将粉末在 600℃ 煅烧 2 小时得到。物理吸附数据显示出 181.5m²/g 的表面积、1.58cc/g 的孔体积和 348.6 Å 的孔直径。

[0077] 实施例 11

[0078] 向包含 1,000ml 去离子水的反应烧瓶中加入 393.9g HCl。将溶解在 30ml 去离子水中的 2.1g KF 加入到 3,000g 酸溶胶（比重：1.0414）中。通过向所述酸溶胶中加入 5wt% $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ （基于二氧化硅）、2.9g HCl 和 23.4ml 去离子水来进行 TiO_2 掺杂。将该溶液加入到所述尾料中，并以 450rpm 持续搅拌 10min。制备氨溶液，其包括 221.2g 28% 的 NH_4OH 溶液和 26.4g 的 DL-酒石酸。为了诱导二氧化硅沉淀，以 320ml/hr 的速率向尾料中添加所述氨溶液。反应以 315rpm 持续搅拌。通过在回流 30min 后以 160ml/hr 的进料速率向沉淀的凝胶中加入 Pd- 溶液（0.78g Na_2PdCl_4 稀释在 100ml DI 中），来用 Pd- 溶液对所述产物进行掺杂。反应在 400rpm 持续搅拌 2 小时，且 pH 为 1。通过在 150℃ 烘箱干燥 3 小时，随后进行研磨并将粉末在 600℃ 煅烧 2 小时得到最终产物。物理吸附数据显示出 587.5m²/g 的表面积、0.56ml/g 的孔体积和 38.07 Å 的孔直径。

[0079] 应理解，对本文记载的现有优选实施方式的各种改变和变更对本领域技术人员而言是显而易见的。这类改变和变更可以在不偏离本发明精髓和范围，并且不削弱其预期优点的条件下作出。因此，所附权利要求意图覆盖这些改变和变更。

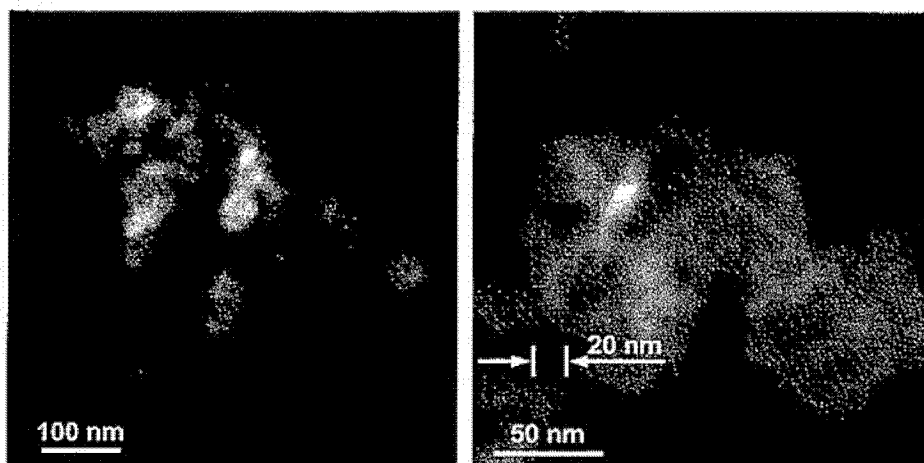


图 1

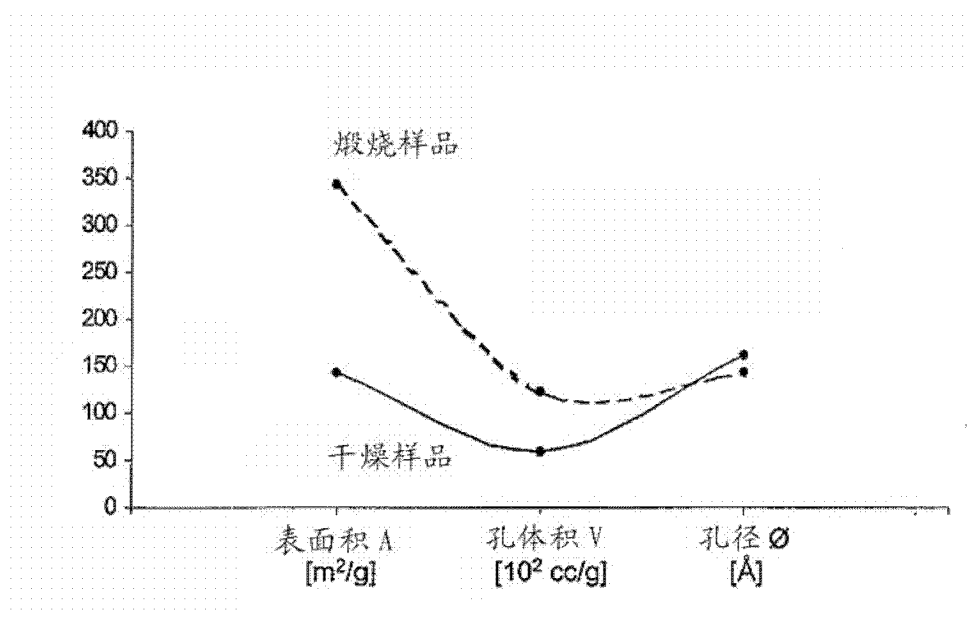


图 2

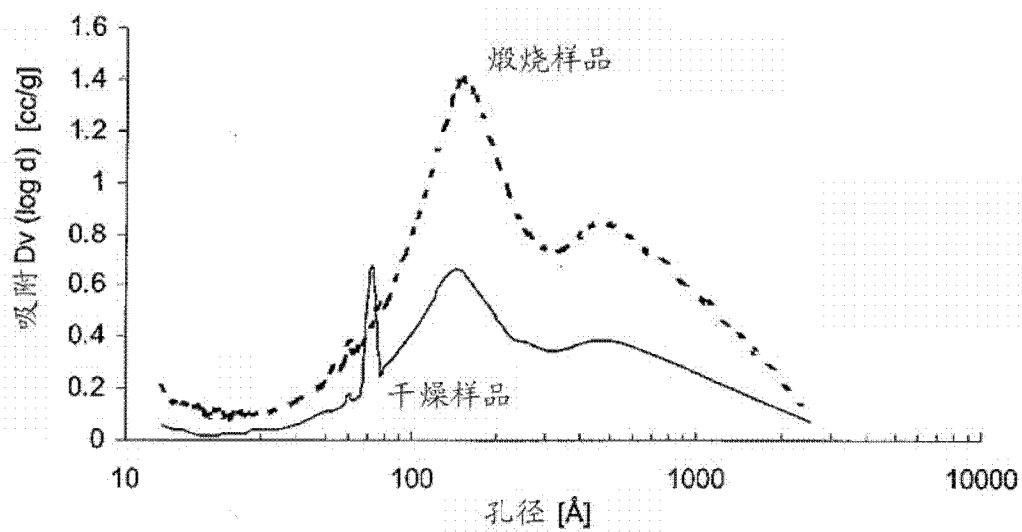


图 3

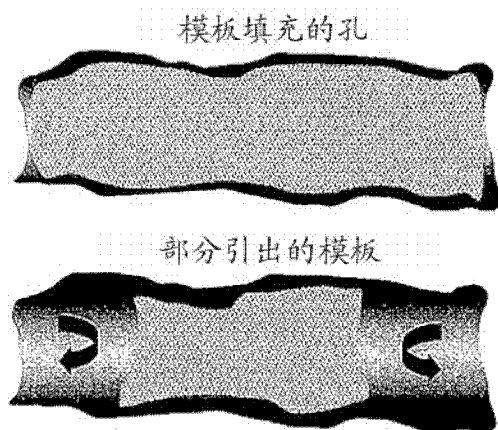


图 4

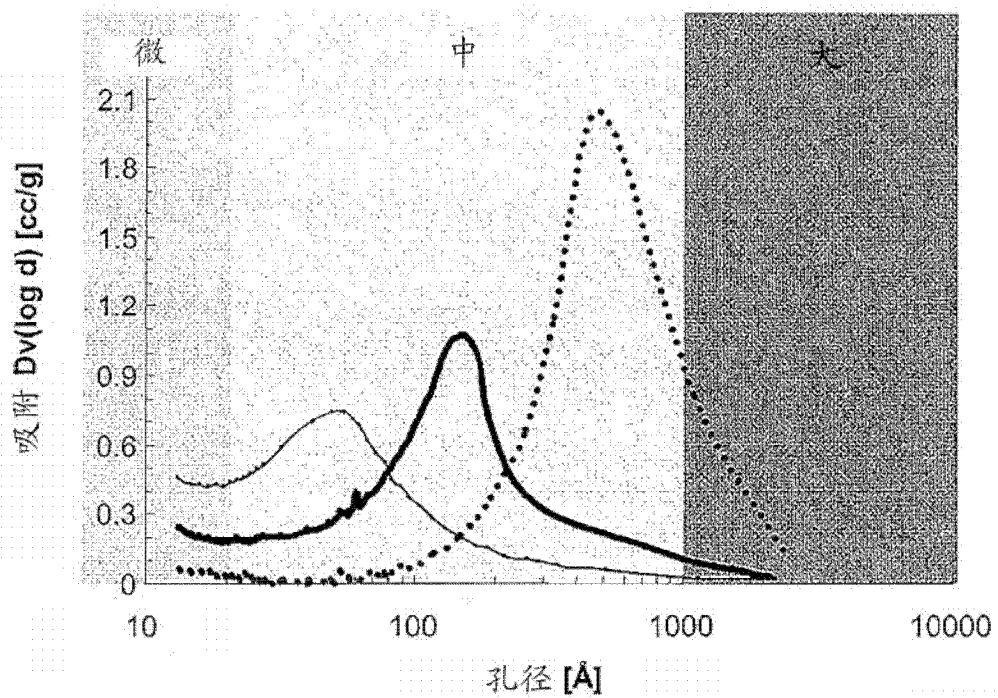


图 5

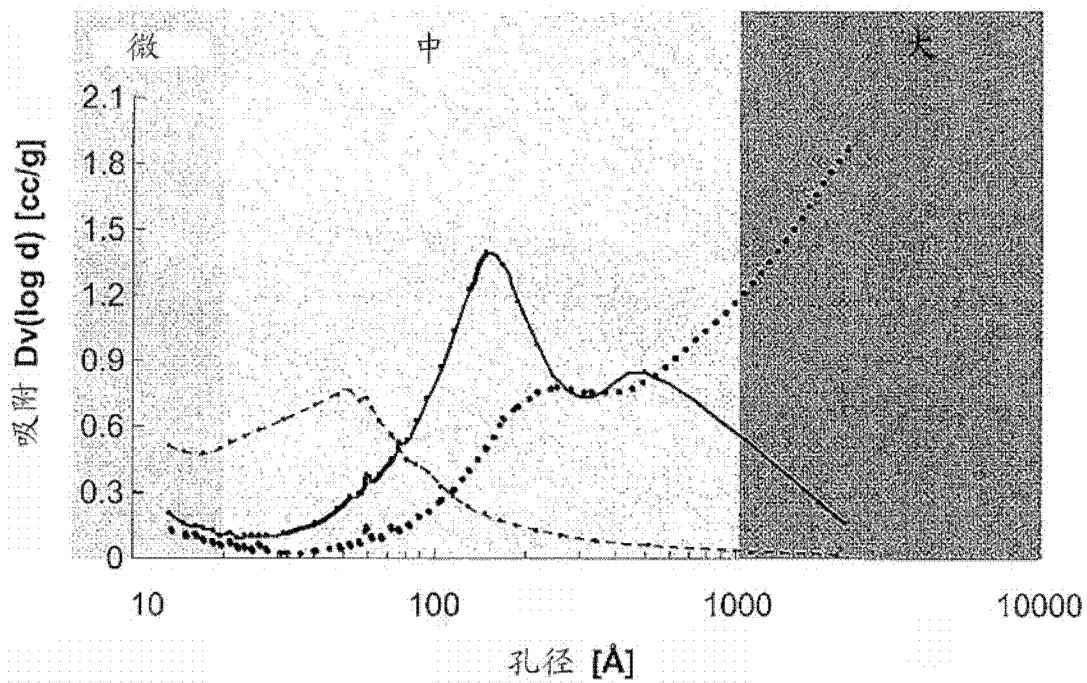


图 6

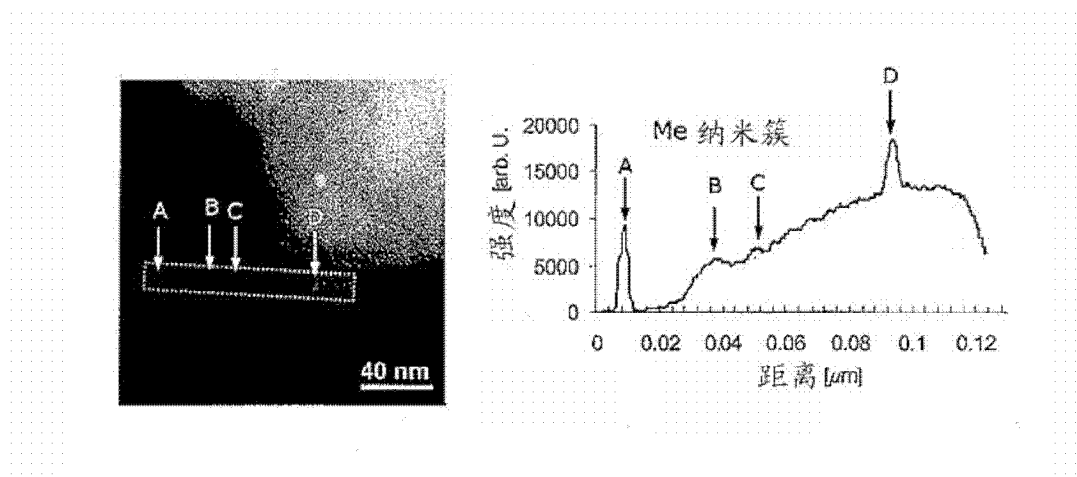


图 7

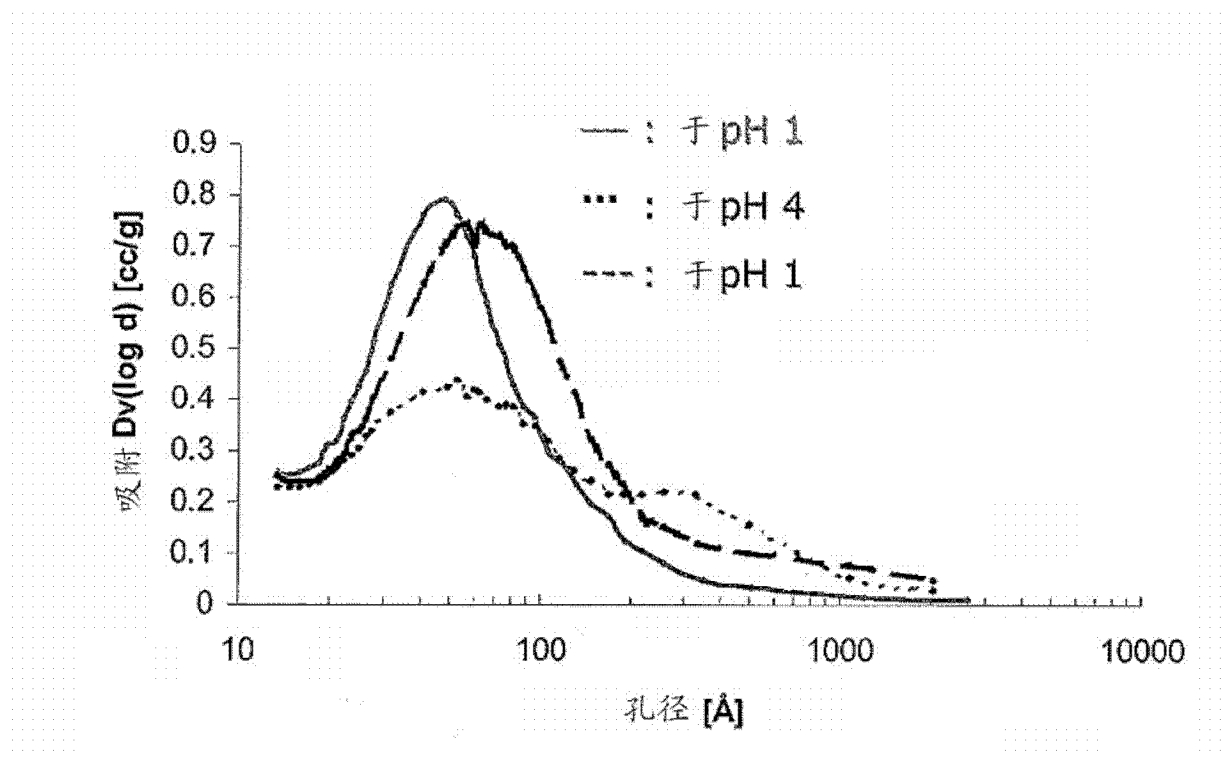


图 8

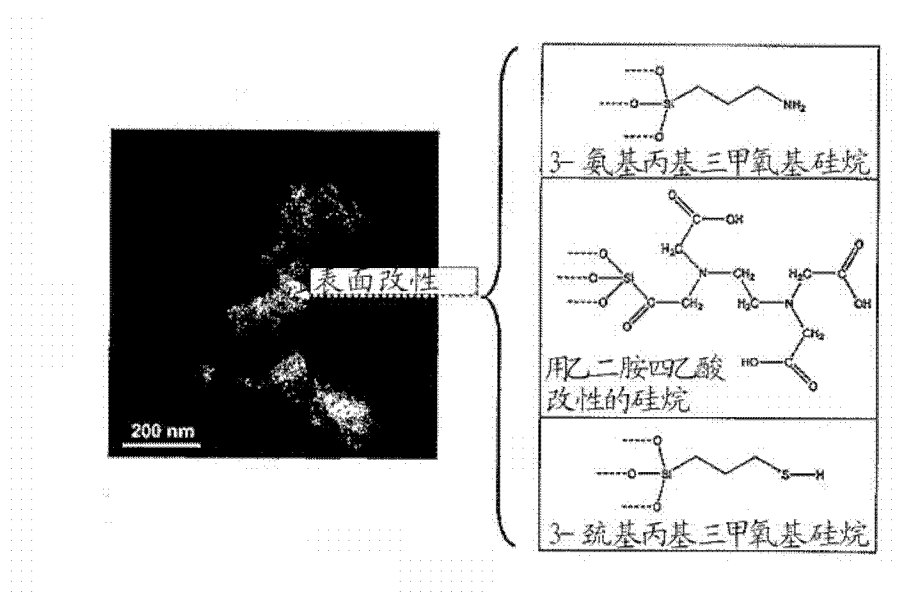


图 9

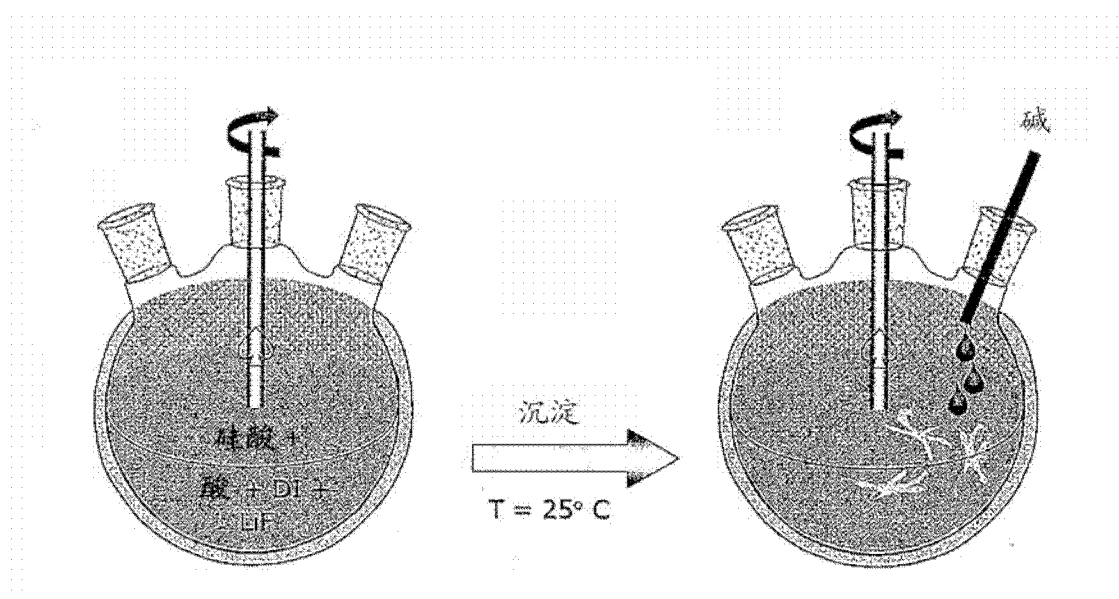


图 10