



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113617355 B

(45) 授权公告日 2022. 11. 15

(21) 申请号 202110870359.4

C07C 45/29 (2006.01)

(22) 申请日 2021.07.30

C07C 47/232 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

审查员 侯淼

申请公布号 CN 113617355 A

(43) 申请公布日 2021.11.09

(73) 专利权人 复旦大学

地址 200433 上海市杨浦区邯郸路220号

(72) 发明人 李伟 张威 朱科润 赵东元

(74) 专利代理机构 上海科盛知识产权代理有限公司 31225

专利代理师 刘燕武

(51) Int. Cl.

B01J 23/745 (2006.01)

B01J 23/44 (2006.01)

B01J 35/10 (2006.01)

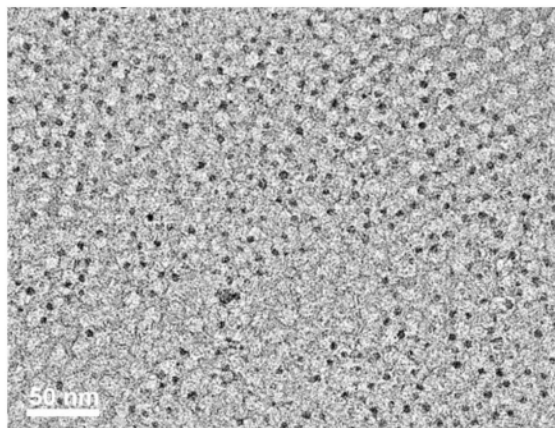
权利要求书1页 说明书6页 附图5页

(54) 发明名称

一种镶嵌纳米颗粒的功能介孔材料及其原位嵌入组装方法和应用

(57) 摘要

本发明涉及一种镶嵌纳米颗粒的功能介孔材料及其原位嵌入组装方法和应用,首先将表面活性剂、纳米颗粒和可溶性树脂溶解在有机溶剂中;随着溶剂的挥发,可溶性树脂分别与纳米颗粒和表面活性剂之间发生配位和氢键相互作用并驱动组装,形成有序介观结构;然后在较低温度下,树脂前驱体进一步聚合交联,稳固介观结构;最后在惰性气氛下高温碳化、除去表面活性剂,形成介观骨架。本发明制得的功能介孔材料应用于肉桂醇催化氧化可表现出优异的性能,且提供的方法简便、易重复、普适性强,所得材料在催化领域具有广泛的应用前景。



1. 一种镶嵌纳米颗粒的功能介孔材料的应用,其特征在於,该功能介孔材料用于肉桂醇氧化中;

该功能介孔材料采用原位嵌入组装方法制备得到,具体包括以下步骤:

(1) 取表面活性剂溶于有机溶剂中,得到澄清透明溶液;

(2) 往步骤(1)的澄清透明溶液中加入纳米颗粒与可溶性树脂,挥发溶剂,低温固化,然后在惰性气氛下高温焙烧,即得到目标产物;

所述可溶性树脂为酚醛树脂;

所述纳米颗粒的成分为钯、铂钯合金、钯铜合金中的一种或几种。

2. 根据权利要求1所述的一种镶嵌纳米颗粒的功能介孔材料的应用,其特征在於,步骤(1)中,表面活性剂在有机溶剂中的浓度为4~50wt%。

3. 根据权利要求1所述的一种镶嵌纳米颗粒的功能介孔材料的应用,其特征在於,所述的表面活性剂为阴离子型表面活性剂、阳离子型表面活性剂或非离子型表面活性剂中的一种或几种。

4. 根据权利要求3所述的一种镶嵌纳米颗粒的功能介孔材料的应用,其特征在於,所述的阴离子型表面活性剂为谷氨酸系阴离子表面活性剂、丙氨酸系阴离子表面活性剂、甘氨酸系阴离子表面活性剂、羧酸类阴离子表面活性剂中的一种或几种;

所述的阳离子型表面活性剂为烷基季铵盐表面活性剂、双子座表面活性剂、流星锤表面活性剂、三头阳离子表面活性剂中的一种或几种;

所述的非离子型表面活性剂为聚环氧乙烷-聚环氧丙烷、聚环氧乙烷-聚环氧丁烷、聚环氧乙烷-聚苯乙烯或聚环氧乙烷-聚甲基丙烯酸甲酯二嵌段共聚物、聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷三嵌段共聚物、聚环氧丙烷-聚环氧乙烷-聚环氧丙烷三嵌段共聚物中的一种或几种。

5. 根据权利要求1所述的一种镶嵌纳米颗粒的功能介孔材料的应用,其特征在於,所述的有机溶剂为甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、苯、甲苯、乙醚、四氢呋喃、氯仿或二氯甲烷中的一种或几种。

6. 根据权利要求1所述的一种镶嵌纳米颗粒的功能介孔材料的应用,其特征在於,可溶性树脂与表面活性剂的质量比为0.5~10:1;

纳米颗粒与可溶性树脂的质量比为0.001~0.5:1。

7. 根据权利要求1所述的一种镶嵌纳米颗粒的功能介孔材料的应用,其特征在於,低温固化的温度为40~180℃,时间为12~120h;

焙烧温度为400~1000℃,时间为2~24h。

8. 根据权利要求1所述的一种镶嵌纳米颗粒的功能介孔材料的应用,其特征在於,该功能介孔材料的比表面积为200-1500 m<sup>2</sup>/g,孔径为2-50 nm;

该功能介孔材料的介观结构为二维六方、三维立方、面心立方或体心立方中的一种或几种;

该功能介孔材料的成分为碳、二氧化硅、二氧化钛、三氧化二铝、二氧化锆、五氧化二铌、三氧化钨、碳与二氧化硅复合、碳与二氧化钛复合、碳与三氧化二铝复合、碳与二氧化锆复合、碳与五氧化二铌复合或碳与三氧化钨复合中的一种或几种。

## 一种镶嵌纳米颗粒的功能介孔材料及其原位嵌入组装方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于材料制备技术领域,涉及一种一种镶嵌纳米颗粒的功能介孔材料及其原位嵌入组装方法和应用。

### 背景技术

[0002] 介孔材料具有高的比表面积、丰富的组成和可调的介观结构及形貌,被广泛的用于能源存储和催化等领域。尤其是在催化领域,介孔材料是理想的催化载体,被广泛的用于不同的催化反应。在反应过程中,多孔结构可以增强反应过程中物质的传输。此外,纳米孔的限域作用可以增加反应物与活性位点的接触,提高活性位点的可及性和利用效率,实现催化性能的最大化。为了充分发挥介孔材料作为催化载体的优势,科研工作者发展了一系列的方法将活性位点(一般是纳米颗粒)引入到介孔骨架中。

[0003] 浸渍法是最常采用的方法。但此方法制备的功能介孔材料中纳米颗粒尺寸不均匀且团聚严重,导致活性的损失。更严重的是,在催化过程中,团聚的纳米颗粒会从介孔骨架上脱落,导致孔道的堵塞,造成稳定性较差。另一种常用的将纳米颗粒引入到介孔骨架的方法是三元共组装法,此方法制备的功能介孔材料中纳米颗粒被包裹在骨架中,催化过程中不会团聚和脱落,保证了催化的稳定性。但在三元共组装过程中,组装和纳米颗粒的成核是同时发生的,造成纳米颗粒的性质(如尺寸、成分和形状等)很难控制,最终导致后续难以建立有效的构效关系。

[0004] 因此,到目前为止,可控地将具有精确性质的纳米颗粒引入介孔骨架仍然是一个挑战。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的就是为了一种镶嵌纳米颗粒的功能介孔材料及其原位嵌入组装方法和应用。

[0006] 本发明的目的可以通过以下技术方案来实现:

[0007] 本发明的技术方案之一提供了一种镶嵌纳米颗粒的功能介孔材料的原位嵌入组装方法。本发明中,首先将表面活性剂、纳米颗粒和可溶性树脂溶解在有机溶剂中;随着溶剂的挥发,可溶性树脂分别与纳米颗粒和表面活性剂之间发生配位和氢键相互作用并驱动组装,形成有序介观结构;然后在较低温度下,树脂前驱体进一步聚合交联,稳固介观结构;最后在惰性气氛下高温碳化、除去表面活性剂,形成介观骨架。

[0008] 具体的,本发明的原位嵌入组装方法包括以下步骤,可参见图1所示:

[0009] (1) 取表面活性剂溶于有机溶剂中,得到澄清透明溶液;

[0010] (2) 往步骤(1)的澄清透明溶液中加入纳米颗粒与可溶性树脂,挥发溶剂,低温固化,然后在惰性气氛下高温焙烧,即得到目标产物。

[0011] 进一步的,步骤(1)中,表面活性剂在有机溶剂中的浓度为4~50wt%,优选为10~

20wt%。

[0012] 进一步的,本发明中所用表面活性剂为结构导向剂,所述的表面活性剂可以为阴离子型表面活性剂、阳离子型表面活性剂或非离子型表面活性剂中的一种或几种。

[0013] 更进一步的,所述的阴离子型表面活性剂为谷氨酸系阴离子表面活性剂、丙氨酸系阴离子表面活性剂、甘氨酸系阴离子表面活性剂、羧酸类阴离子表面活性剂中的一种或几种。更进一步的,所述的阳离子型表面活性剂为烷基季铵盐表面活性剂、双子座表面活性剂、流星锤表面活性剂、三头阳离子表面活性剂中的一种或几种。

[0014] 更进一步的,所述的非离子型表面活性剂为聚环氧乙烷-聚环氧丙烷、聚环氧乙烷-聚环氧丁烷、聚环氧乙烷-聚苯乙烯或聚环氧乙烷-聚甲基丙烯酸甲酯二嵌段共聚物、聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷三嵌段共聚物、聚环氧丙烷-聚环氧乙烷-聚环氧丙烷三嵌段共聚物中的一种或几种。优选为聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷。

[0015] 进一步的,所述的有机溶剂为甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、苯、甲苯、乙醚、四氢呋喃、氯仿或二氯甲烷中的一种或几种。优选为四氢呋喃。

[0016] 进一步的,所述纳米颗粒的成分可以为金属氧化物、金属、合金、金属碳化物、金属氮化物、金属磷化物、金属硒化物、金属碲化物或金属硫化物,具体可以为四氧化三铁、三氧化二铁、四氧化三钴、氧化钴、氧化镍、氧化铈、铁、钴、镍、铜、金、银、铂、钯、铂钴合金、铂镍合金、铂钯合金、钯铜合金、磷化铁、磷化镍、磷化钴、氧化铜、氧化钛、氮化钛、碳化钛、氮化铁、碳化钼、磷化钼、硫化铁、硫化银、氧化锰、氧化锌、硫化铅、硫化镍、硫化钴、硫化镉、硒化镉、碲化镉、硫化锌、硫化铟、钪或铈中的一种或几种。优选的,纳米颗粒的尺寸为0.1-50nm,形状可以是球形、立方体、八面体或三角锥。

[0017] 进一步的,所述可溶性树脂为酚醛树脂、脲醛树脂、聚酰亚胺、聚吡咯、聚苯胺、聚丙烯腈、聚乙烯基吡啶、聚苯乙烯、聚酰胺树脂、聚酯树脂或环氧树脂中的一种或几种,优选为酚醛树脂。更具体的,可溶性树脂的重均分子量可以为200~20000。

[0018] 可溶性树脂既是碳源,也是连接表面活性剂和纳米颗粒桥梁;可以与表面活性剂和纳米颗粒分别发生氢键和配位相互作用。

[0019] 进一步的,可溶性树脂与表面活性剂的质量比为0.5~10:1,优选为1-2:1。

[0020] 进一步的,纳米颗粒与可溶性树脂的质量比为0.001~0.5:1。

[0021] 进一步的,固化可以使可溶性树脂进一步固化交联,低温固化的温度为40~180℃,优选为100℃,时间为12~120h,优选为24h。

[0022] 进一步的,焙烧温度为400~1000℃,优选为500℃,时间为2~24h,优选为4h;高温焙烧可以使树脂转化为碳,并除去表面活性剂形成介孔。

[0023] 本发明的技术方案之二提供了一种镶嵌纳米颗粒的功能介孔材料,其采用如上任一所述的原位嵌入组装方法制备得到,该功能介孔材料的比表面积为200-1500m<sup>2</sup>/g,孔径为2-50nm;该功能介孔材料的介观结构为二维六方、三维立方、面心立方或体心立方中的一种或几种;该功能介孔材料的成分为碳、二氧化硅、二氧化钛、三氧化二铝、二氧化锆、五氧化二铌、三氧化钨、碳与二氧化硅复合、碳与二氧化钛复合、碳与三氧化二铝复合、碳与二氧化锆复合、碳与五氧化二铌复合或碳与三氧化钨复合中的一种或几种。同时,功能介孔材料中纳米颗粒尺寸为0.1-50nm,含量为0-50wt%。

[0024] 本发明的技术方案之三提供了一种镶嵌纳米颗粒的功能介孔材料的应用,该功能

介孔材料用于肉桂醇氧化中。具体的,本发明制备的镶嵌钯纳米颗粒的功能介孔碳材料在用于催化肉桂醇氧化时显示,3h内肉桂醇的转化率可达到98%,对肉桂醛的选择性可达到99%。

[0025] 与现有技术相比,本发明具有以下优点:

[0026] 1) 将纳米颗粒的形成与介孔材料的组装过程分离,将性质精确可控的纳米颗粒引入介孔骨架;

[0027] 2) 本发明提供的功能介孔材料具有高的比表面积、大的孔径,可以提高催化反应过程中物质的传输速率;

[0028] 3) 本发明提供的功能化介孔材料中纳米颗粒高度分散,可及性强,活性位点利用效率高。

### 附图说明

[0029] 图1为本发明提供的原位嵌入组装方法的流程图;

[0030] 图2为本发明实施例1提供的镶嵌四氧化三铁纳米颗粒的功能化介孔碳材料的透射电镜图;

[0031] 图3为本发明实施例1提供的镶嵌四氧化三铁纳米颗粒的功能化介孔碳材料的小角X射线散射图;

[0032] 图4为本发明实施例1提供的镶嵌四氧化三铁纳米颗粒的功能化介孔碳材料的氮气吸脱附图;

[0033] 图5为本发明实施例1提供的镶嵌四氧化三铁纳米颗粒的功能化介孔碳材料的孔径分布图;

[0034] 图6为本发明实施例2提供的镶嵌高浓度四氧化三铁纳米颗粒的功能化介孔碳材料的透射电镜图;

[0035] 图7为本发明实施例3提供的镶嵌钯纳米颗粒的功能化介孔碳材料的透射电镜图;

[0036] 图8为本发明实施例3提供的镶嵌钯纳米颗粒的功能化介孔碳材料用于催化肉桂醇氧化的性能图;

[0037] 图9为本发明对比例1提供的样品的透射电镜图;

[0038] 图10为本发明对比例2提供的样品的透射电镜图。

### 具体实施方式

[0039] 下面结合附图和具体实施例对本发明进行详细说明。本实施例以本发明技术方案为前提进行实施,给出了详细的实施方式和具体的操作过程,但本发明的保护范围不限于下述的实施例。

[0040] 以下各实施例中,酚醛树脂和四氧化三铁纳米颗粒均为实验室自制,具体制备方法参考文献Meng.Y.et al.,*Angew.Chem.Int.Ed.*,2005,44,7053和Kim.B.H.et al.,*J.Am.Chem.Soc.*,2011,133,12624。

[0041] 其余如无特别说明的原料或处理技术,则表明其均为本领域的常规市售原料或常规处理技术。

[0042] 实施例1

[0043] 将0.10g F127(表面活性剂)加入到5.0mL的四氢呋喃中,在室温下搅拌30min后得到澄清透明溶液。然后向上述透明溶液中加入0.50g酚醛树脂和3.0mg尺寸约为4.5nm的四氧化三铁纳米颗粒,继续搅拌30min。之后将混合溶液转移到玻璃培养皿中(20x20cm<sup>2</sup>,每个培养皿中加入约1.5mL溶液),在室温下挥发8h使四氢呋喃挥干,然后放入普通烘箱内继续在100℃固化24h。将所得薄膜从培养皿上刮下,然后放置在管式炉中在氮气的保护下500℃碳化4h,得到镶嵌四氧化三铁纳米颗粒的功能化介孔碳材料。

[0044] 请参见图1,本实施例中以表面活性剂普朗尼克F127(EO<sub>106</sub>-PO<sub>70</sub>-EO<sub>106</sub>)作为模板剂,酚醛树脂和四氧化三铁纳米颗粒作为前驱体,混合均匀后干燥,使溶剂挥发,再高温脱离模板剂,得到镶嵌四氧化三铁纳米颗粒的功能化介孔碳材料。

[0045] 图2是实施例1得到的镶嵌四氧化三铁纳米颗粒的功能化介孔碳材料的透射电镜图,显示材料具有均一介观孔道、纳米颗粒均匀的镶嵌在碳骨架上,纳米颗粒尺寸均一,平均粒径约为~3nm。

[0046] 图3是实施例1得到的镶嵌四氧化三铁纳米颗粒的功能化介孔碳材料的小角X射线衍射图。显示3个衍射峰,分别对应三维立方介观结构的(110),(200)和(211)衍射峰。

[0047] 图4是实施例1得到的镶嵌四氧化三铁纳米颗粒的功能化介孔碳材料的氮气吸附等温线。吸附曲线是IV曲线,典型的介孔材料吸附等温线。在相对压力0.5-0.8处明显的吸附对应介孔。材料的比表面积为653m<sup>2</sup>/g

[0048] 图5是实施例1得到的镶嵌四氧化三铁纳米颗粒的功能化介孔碳材料的孔径分布曲线。曲线显示材料具有均一孔径,尺寸约8.6nm。

[0049] 实施例2

[0050] 将0.10g F127加入到5.0mL的四氢呋喃中,在室温下搅拌30min后得到澄清透明溶液。然后向上述透明溶液中加入0.50g酚醛树脂和10mg尺寸约为4.5nm的四氧化三铁纳米颗粒,继续搅拌30min。之后将混合溶液转移到玻璃培养皿中(20x20cm<sup>2</sup>,每个培养皿中加入约1.5mL溶液),在室温下挥发8h使四氢呋喃挥干,然后放入普通烘箱内继续在100℃固化24h。将所得薄膜从培养皿上刮下,然后放置在管式炉中在氮气的保护下500℃碳化4h,得到镶嵌高浓度四氧化三铁纳米颗粒的功能化介孔碳材料。

[0051] 图6是实施例2得到的镶嵌四氧化三铁纳米颗粒的功能化介孔碳材料的透射电镜图,显示大量的纳米颗粒紧密的镶嵌在碳骨架上,纳米颗粒具有均一的尺寸,平均粒径约为~3nm。且大量纳米颗粒的嵌入并没有破坏有序结构。

[0052] 实施例3

[0053] 将0.10g F127加入到5.0mL的四氢呋喃中,在室温下搅拌30min后得到澄清透明溶液。然后向上述透明溶液中加入0.50g酚醛树脂和2.0mg尺寸约为3.0nm的钡纳米颗粒,继续搅拌30min。之后将混合溶液转移到玻璃培养皿中(20x20cm<sup>2</sup>,每个培养皿中加入约1.5mL溶液),在室温下挥发8h使四氢呋喃挥干,然后放入普通烘箱内继续在100℃固化24h。将所得薄膜从培养皿上刮下,然后放置在管式炉中在氮气的保护下500℃碳化4h,得到镶嵌钡纳米颗粒的功能化介孔碳材料。

[0054] 图7是实施例3得到的镶嵌钡纳米颗粒的功能化介孔碳材料的透射电镜图。图片显示钡纳米颗粒均匀的镶嵌在介孔碳骨架上,分散性良好,尺寸均一。

[0055] 图8是实施例3得到的镶嵌钡纳米颗粒的功能化介孔碳材料催化肉桂醇氧化的性

能图。如图所示,在4个小时内,肉桂醇的转化率接近100%。

[0056] 对比例1:

[0057] 与实施例1相比,绝大部分都相同,除了本对比例中,省去了表面活性剂的引入。

[0058] 图9是实施例1得到样品的透射电镜图。图片显示纳米颗粒均匀的分散无孔的碳基质上。表明在没有表面活性剂的引入就不能形成介孔。

[0059] 对比例2:

[0060] 与实施例1相比,绝大部分都相同,除了将酚醛树脂替换为等摩尔比的环氧树脂。

[0061] 图10是实施例2得到样品的透射电镜图。图片显示纳米颗粒不能镶嵌在介孔骨架上,而是趋向自组装,得到的产品具有明显的分相现象。表明在没有酚醛树脂就不能将纳米颗粒引入到介孔骨架上。

[0062] 实施例4:

[0063] 与实施例1相比,绝大部分都相同,除了本实施例中调整了有机溶剂四氢呋喃的添加量,使得表面活性剂在有机溶剂中的浓度为4wt%。

[0064] 实施例5:

[0065] 与实施例1相比,绝大部分都相同,除了本实施例中调整了有机溶剂四氢呋喃的添加量,使得表面活性剂在有机溶剂中的浓度为50wt%。

[0066] 实施例6:

[0067] 与实施例1相比,绝大部分都相同,除了本实施例中调整了有机溶剂四氢呋喃的添加量,使得表面活性剂在有机溶剂中的浓度为10wt%。

[0068] 实施例7:

[0069] 与实施例1相比,绝大部分都相同,除了本实施例中调整了有机溶剂四氢呋喃的添加量,使得表面活性剂在有机溶剂中的浓度为20wt%。

[0070] 实施例8:

[0071] 与实施例1相比,绝大部分都相同,除了本实施例中调整了有机溶剂四氢呋喃的添加量,使得表面活性剂在有机溶剂中的浓度为15wt%。

[0072] 实施例9:

[0073] 与实施例1相比,绝大部分都相同,除了本实施例中调整了可溶性树脂的添加量,使得可溶性树脂(酚醛树脂)与表面活性剂的质量比为0.5:1;纳米颗粒与可溶性树脂的质量比为0.01:1。

[0074] 实施例10:

[0075] 与实施例1相比,绝大部分都相同,除了本实施例中调整了可溶性树脂的添加量,使得可溶性树脂(酚醛树脂)与表面活性剂的质量比为10:1;纳米颗粒与可溶性树脂的质量比为0.5:1。

[0076] 实施例11:

[0077] 与实施例1相比,绝大部分都相同,除了本实施例中:低温固化的温度为40℃,时间为120h;焙烧温度为1000℃,时间为2h。

[0078] 实施例12:

[0079] 与实施例1相比,绝大部分都相同,除了本实施例中:低温固化的温度为180℃,时间为12h;焙烧温度为400℃,时间为24h。

[0080] 以上各实施例中,所用四氧化三铁纳米颗粒也可以根据实际需要替换为等质量的其他成分的纳米颗粒,如三氧化二铁、四氧化三钴、氧化钴、氧化镍、氧化铈、铁、钴、镍、铜、金、银、铂、钯、铂钴合金、铂镍合金、铂钯合金、钯铜合金、磷化铁、磷化镍、磷化钴、氧化铜、氧化钛、氮化钛、碳化钛、氮化铁、碳化钼、磷化钼、硫化铁、硫化银、氧化锰、氧化锌、硫化铅、硫化镍、硫化钴、硫化镉、硒化镉、碲化镉、硫化锌、硫化铟、钪或铈的纳米颗粒。

[0081] 同时,有机溶剂也可以根据需要替换为甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、苯、甲苯、乙醚、氯仿或二氯甲烷等。

[0082] 上述的对实施例的描述是为便于该技术领域的普通技术人员能理解和使用发明。熟悉本领域技术的人员显然可以容易地对这些实施例做出各种修改,并把在此说明的一般原理应用到其他实施例中而不必经过创造性的劳动。因此,本发明不限于上述实施例,本领域技术人员根据本发明的揭示,不脱离本发明范畴所做出的改进和修改都应该在本发明的保护范围之内。



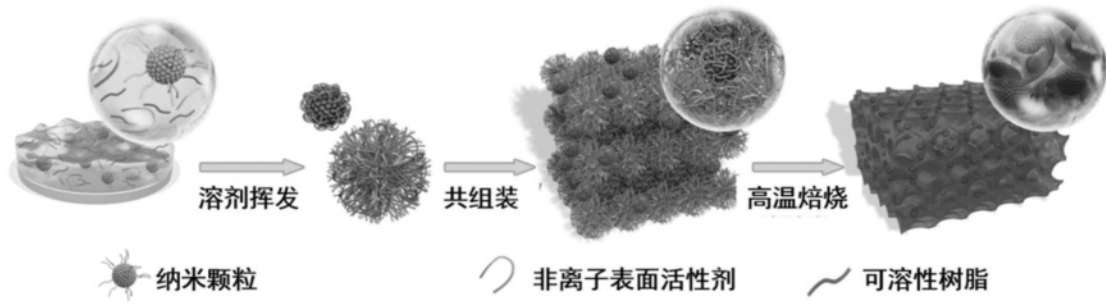


图1

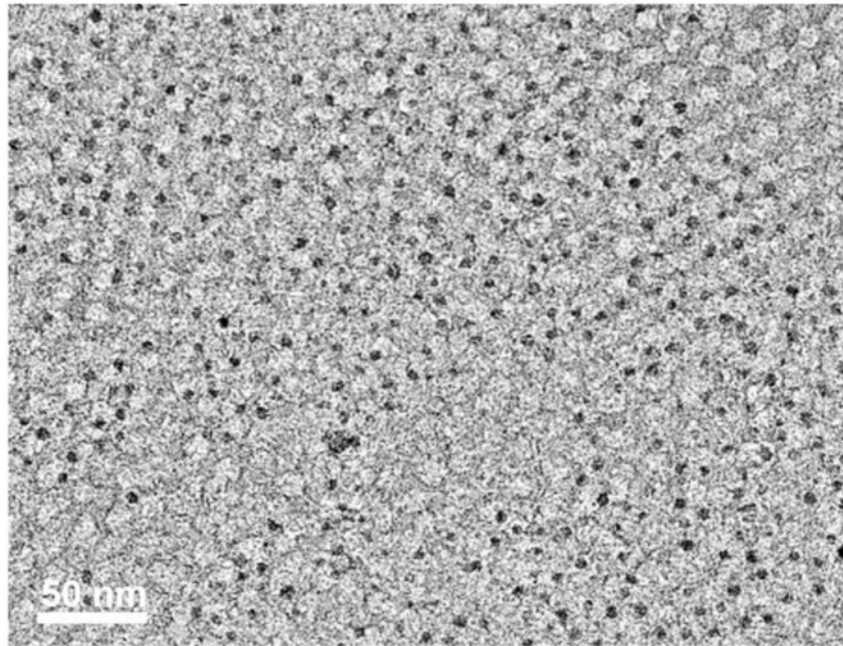


图2

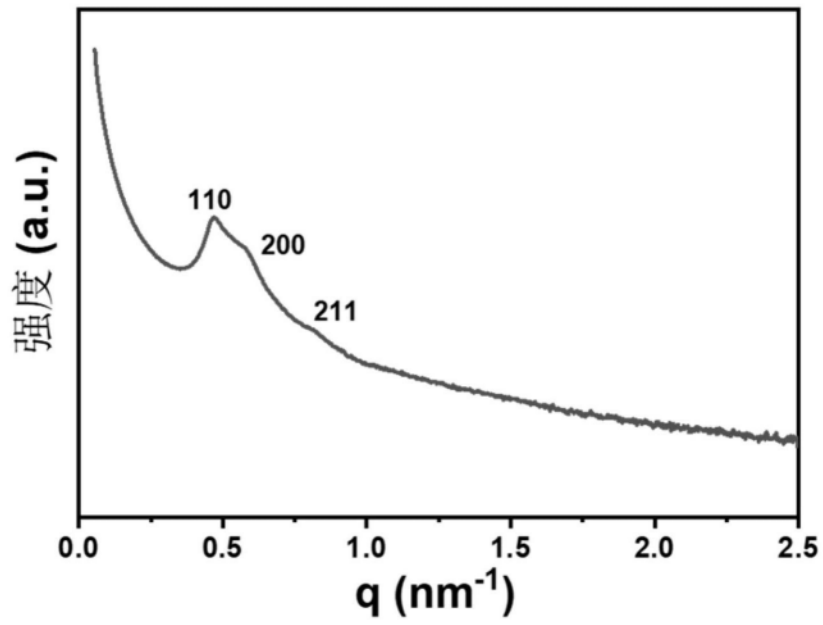


图3

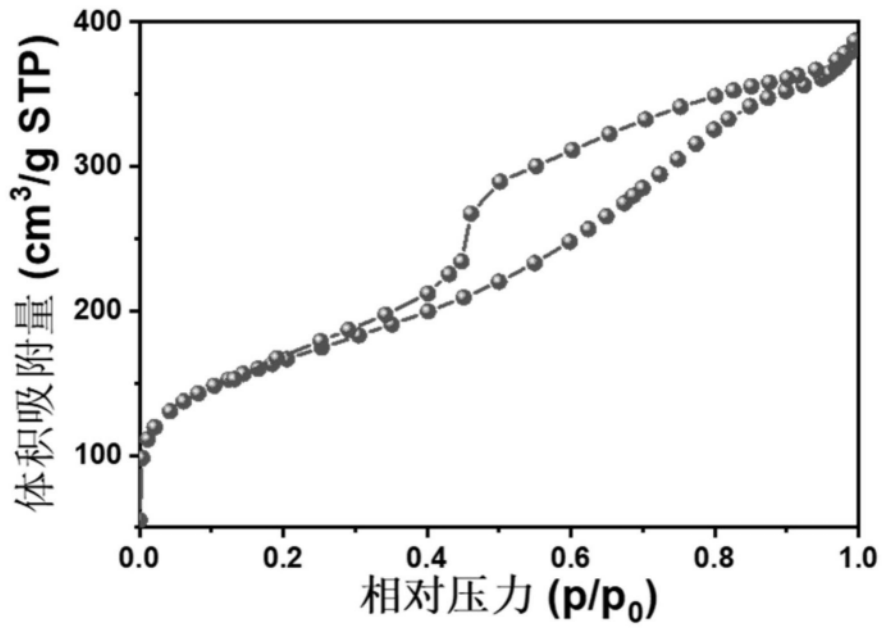


图4

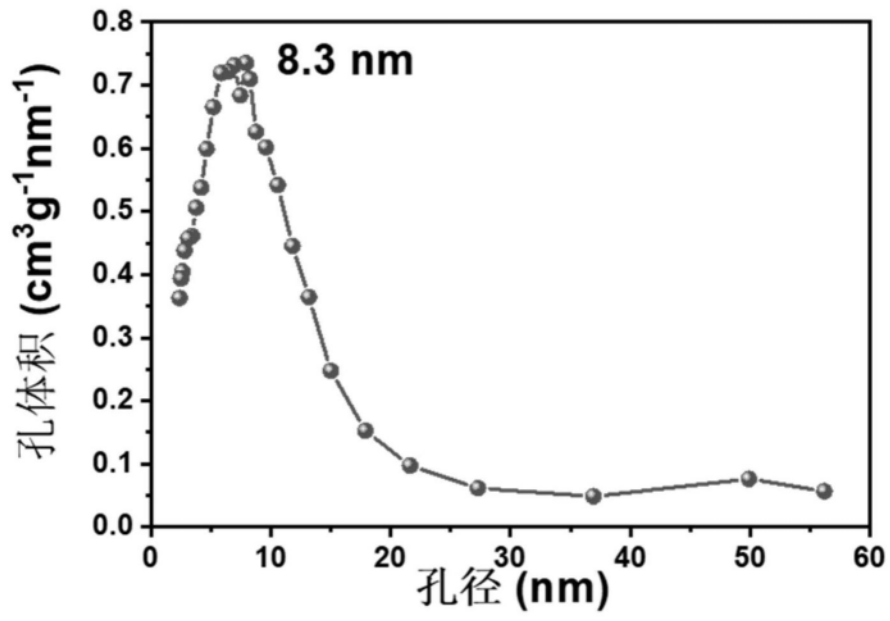


图5

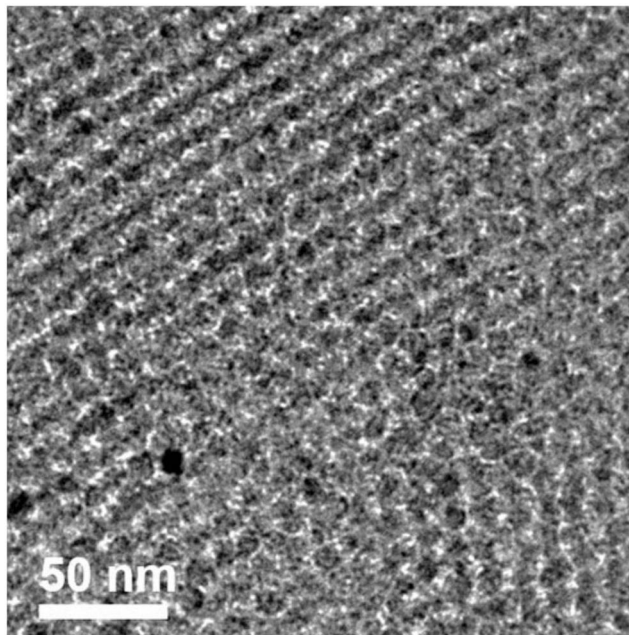


图6

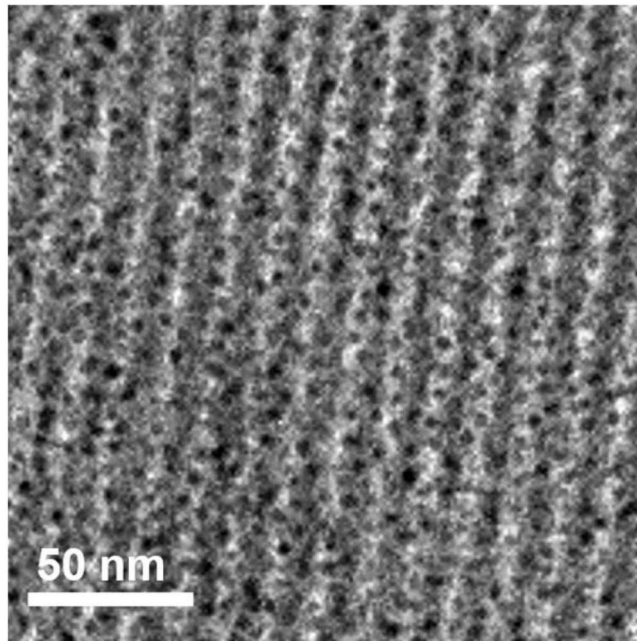


图7

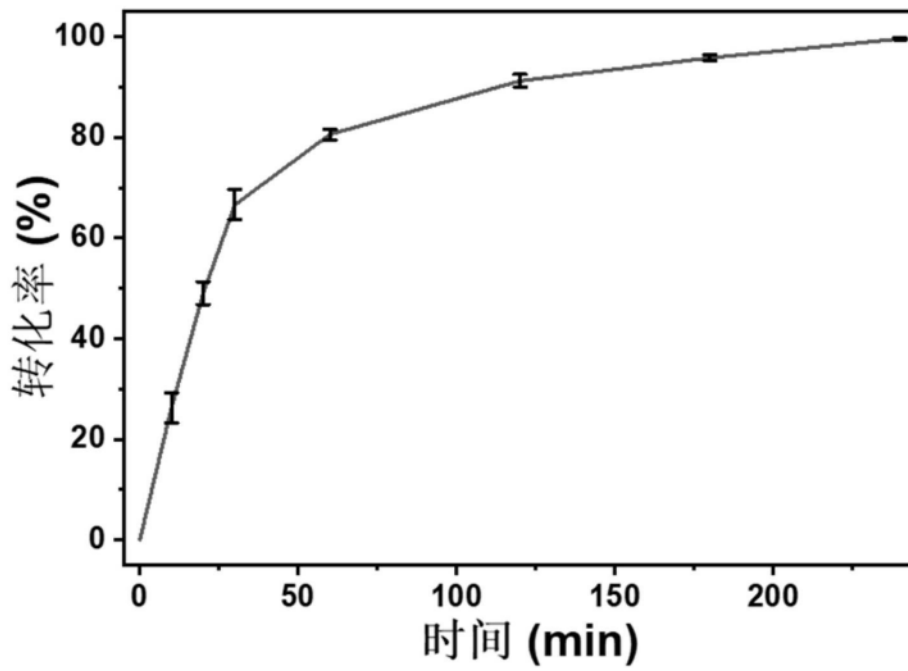


图8

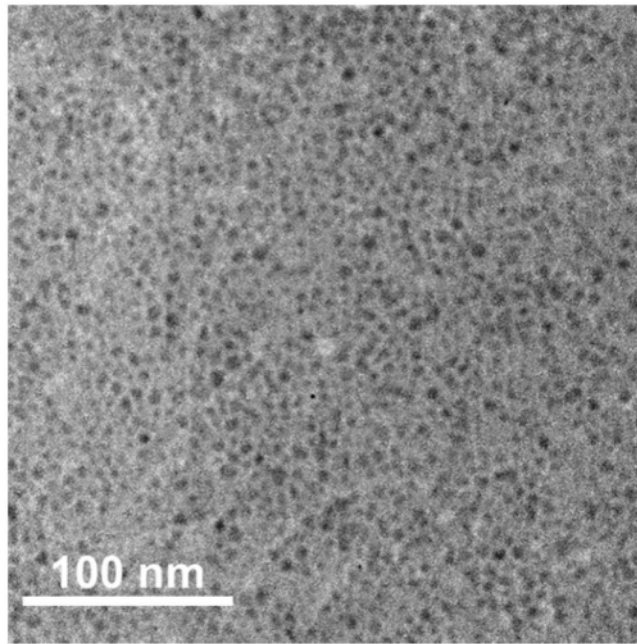


图9

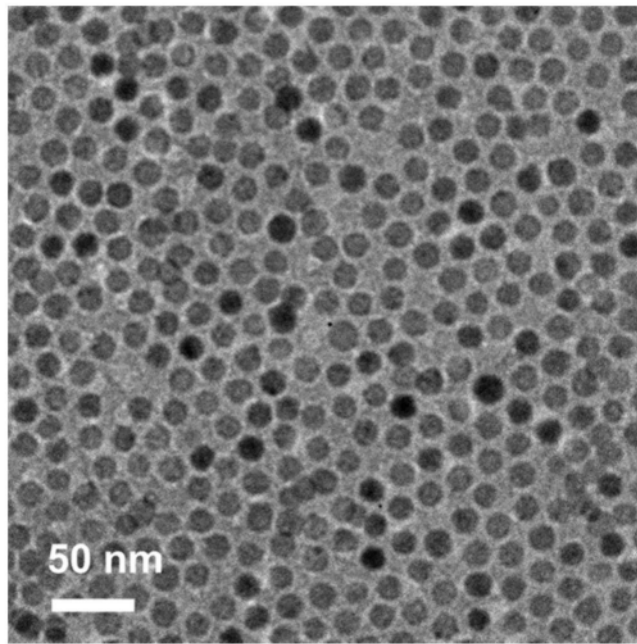


图10