

大比表面积催化材料制备方法研究进展

亓占丰, 赵心舒, 王 珍, 郭秀丽

(大连大学, 辽宁 大连 116622)

摘要: 通过增加材料表面区域, 可以促进活性组分高度分散, 加速催化剂的电子迁移并改变材料表面酸性位, 极大地提高催化活性。因此, 大比表面积催化材料的制备已经成为研究的热点。尽管诸多研究都已经注意到了材料比表面积变化对于催化性能的重要性, 但是目前的研究系统性仍有不足, 亟待揭示比表面积和催化之间的构效关系, 探明大比表面积材料的结构演化机制和对性能的影响机理, 构筑影响催化活性的关键结构特性, 实现催化材料的可控制备。本综述系统总结了大比表面积催化材料的不同制备方法、物理化学机理、特性分析、制备面临的挑战, 并对未来发展进行了展望。重点阐述了材料的形貌特性、尺度特性和元素特性对大比表面积催化材料制备的影响和限制。

关键词: 大比表面积; 催化材料; 物理机理; 升维

中图分类号: O643.36

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)05-1896-11

近年来对于比表面积的研究主要集中在催化^[1]、储能^[2]、光电^[3]、传感^[4]、吸附与分离^[5]、色谱材料^[6]、水处理材料^[7]和生物医学^[8]等领域。通过获得较大的比表面积材料, 能够增强反应物本身的独特物化性质, 包括磁性^[9]、吸光性^[10]、吸附性^[5]、耐腐蚀性^[11]、抗拉性^[12]、气敏性^[13]、氧化还原性等^[14]。

在催化领域中, 如何制备具有高活性、优良选择性及长寿命的高效催化剂, 一直是人们关注和重视的课题。大量研究显示^[15-17], 影响催化剂的催化性能除了与活性组分负载量、催化剂载体、焙烧温度、焙烧时间有关外, 还与其粒子表面形貌、孔隙度、粒径尺寸及其分布、比表面积等因素密切相关。其中, 由于粒子表面形貌、孔隙度、粒径尺寸及其分布这几种参数都在一定程度上影响比表面积的变化, 因此通常研究者更关注比表面积这一参数。

Zhang^[18]识别和确定了不同性质 CeO₂ 纳米颗粒催化活性的控制因素, 证明了比表面积是影响其催化活性的主要因素, 催化活性随比表面积的增大而增大。Wu Mao 等人^[19]开发了一种具有较高比表面积的自组装成珊瑚状三维多孔 p 掺杂 g-C₃N₄ 管(PCNT), 约为 g-C₃N₄ 的 21 倍, PCNT 的光催化产氢速率分别是 g-C₃N₄ 纳米管和块体 g-C₃N₄ 的 4.7 和 22.4 倍。

尽管诸多研究都已经注意到了材料比表面积变化对于催化性能的重要性, 但是对大比表面积材料影响

催化性能进行系统总结, 并重点阐述大比表面积催化材料的制备方法及其机理的综述尚不多见。本综述系统总结了大比表面积催化材料的不同制备方法、物理化学机理、特性分析、制备面临的挑战, 并对未来发展进行了展望。该综述旨在进一步加强对大比表面积催化材料制备方法的认识, 推进催化材料制备技术在实际中的应用和发展。

1 大比表面积催化材料制备方法

大比表面积催化材料的制备方法在不同学科领域都有很多应用, 可以分为化学法和物理法 2 种制备方法。前者主要包括化学气相法、沉淀法、溶胶凝胶法、水热法以及模板法。后者主要包括物理气相法、物理活化法和机械球磨法。以下分别就各种方法展开讨论。

1.1 化学制备法

1.1.1 化学气相法

化学气相沉积法是以金属蒸气、挥发性金属卤化物或氢化物、有机金属化合物等蒸气为原料, 发生化学反应, 然后经过凝聚得到纳米微粒。

天津大学彭睿^[20]等采用化学气相法合成出混合型、包裹型、同轴型 3 种结构的 CNT-TiO₂ 复合材料, 混合型比表面积达到了 1581 m²/g, 包裹型比表面积为 50.24 m²/g。在可见光下, 测试 6 h 甲基橙溶液的

收稿日期: 2021-07-09

基金项目: 国家自然科学基金(52072055)

作者简介: 亓占丰, 男, 1977 年生, 博士, 讲师, 大连大学机械工程学院, 辽宁 大连 116622, 电话: 0411-87402324, E-mail: qizhanfeng@dlu.edu.cn

降解率超过了 80%。Shen 等^[21]研究了一种新型高效的化学气相法成功用于合成高比体积、高比表面积和高孔隙率碳纳米管结构的方法, 用作催化剂和吸附剂载体。

化学气相法常用来制备碳纳米管, 以及石墨烯薄膜、金属氧化物薄膜。化学气相沉积法放宽了对前驱体的限制, 控制条件参数可以得到不同形貌和粒径大小的纳米微粒, 产率高, 纯度高。产物可以是单晶、多晶, 也可以是非晶, 但是由于合成的粒子粒度大, 想要达到纳米级别较困难, 而且易发生团聚和烧结。化学气相沉积法适合于制备高熔点碳化物、氮化物、氧化物等的纳米微粒。

1.1.2 沉淀法

沉淀法是在某种盐的溶液中加入沉淀剂或者在一定条件下使其发生水解生成氢氧化物、氧化物、难溶盐, 然后蒸发溶剂, 随后除去杂质进而制备纳米粒子的方法。

广西大学龙俊禧^[22]通过低温共沉淀技术合成的多孔 CoFe 层状双金属氢氧化物 (CoFe LDH) 纳米片, 增大了总孔体积和比表面积从而增加了表面活性位点。同时, 促进了 Co 和 Fe 离子间的电荷转移行为, 展现出良好的循环稳定性。Yue 等^[23]采用液相还原法制备了以 CeO₂、Fe₃O₄、Nb₂O₅、La₃O₄ 和 Al₂O₃ 为载体的钴基催化剂, 用于 1,2-丙二醇的胺化反应。由于筛选出的纳米 Co/La₃O₄ 催化剂具有较大的比表面积, 增强了强碱性位点, 并对活性种的钴基催化剂进行高效构建。实验证明在最佳催化条件下对 2-氨基-1-丙醇的转化率为 68%, 选择性为 89%。

沉淀法常用来制备金属氧化物 (ZnO、Al₂O₃) 和各种醇类催化剂。沉淀法在制备粉体的湿化学方法中, 具有工艺简单、成本低廉可重复性好的优点, 容易制备粒度小而且分布均匀的纳米材料。缺点在于所得沉淀物中含量及配比难以精确控制, 无法适应工业化生产。

1.1.3 溶胶-凝胶法

溶胶凝胶法是将酯类化合物或金属醇盐溶于有机溶剂中, 形成均匀的溶液, 然后加入其他组分, 在一定温度下反应形成凝胶, 最后经干燥处理制成产品。

浙江大学张蕾^[24]采用溶胶-凝胶法制备了一系列 Fe³⁺ 掺杂 MgF₂ 催化剂, 发现掺杂可以有效地减小 MgF₂ 晶粒度, 且低浓度范围内随着掺杂量的增加催化剂的比表面积、酸性以及 1,1-二氟乙烷脱 HF 反应的催化活性均呈现增加趋势。Gu 等^[25]人采用溶胶-凝胶法, 成功制备了比表面积高达 206.5 m²/g 的 AlLaZrTiO_x, 在 196 和 200 °C 时, CO 和总烃 (C₃H₆) 的转化率达

到 90%。

溶胶-凝胶法常用来制备 TiO₂、BiTiO₃ 等光催化剂、以及一系列气溶胶催化剂, 制备所得的催化材料比表面积一般高达 200 m²/g 甚至更大。溶胶-凝胶法在形成凝胶时, 一般认为溶胶-凝胶体系中组分的扩散在纳米范围内, 而固相反应时组分扩散是在微米范围内, 因此反应容易进行, 而且仅需要较低的合成温度。但是一方面, 该方法所使用的原料价格比较昂贵, 有些原料为有机物, 对健康有害; 另一方面, 该方法会发生化学反应, 使反应成分变化。

2.1.4 水热法

水热法主要是通过溶解的再结晶机理, 以水为溶剂, 利用高温高压的水溶液使那些在大气条件下不溶或者难溶的物质溶解, 或反应生成该物质的溶解产物, 通过控制高压容器内的溶液温度差使产生对流以形成过饱和状态而析出生长晶体的方法。

应徐超等人^[26]利用水热法合成了比表面积高达 239.2 m²/g 的纳米 TiO₂ 微球, 并探讨了水热时间对纳米微球形成的影响, 实验证明其制备的纳米 TiO₂ 微球能够大幅度提高光催化效率。Zhang^[27]识别和确定了水热法制备过程中影响不同性质的 CeO₂ 纳米颗粒催化活性的控制因素, 证明了比表面积是影响其催化活性的主要因素。催化活性随比表面积的增加而增大。

水热法在合成分子筛、金属氧化物纳米粉体方面有着广泛应用。水热法制备的粒子纯度高、分散性好、晶型好且可控制, 但是对设备要求高, 需要耐高温高压的钢材、耐腐蚀的内衬, 温压控制较为严格, 安全性能差。基于以上缺点的考虑, 近年来溶剂热法是在水热法基础上改进的一种材料制备方法。将一种或几种前驱体溶液放入密闭系统 (如高压反应釜) 中, 在溶剂热条件下, 不同溶剂相互影响, 使得反应能够在较低温度下缓慢发生。由于反应是在密闭系统中反应, 所以不会产生对环境或人体有毒有害的气体, 是一种环境友好型技术。

1.1.5 模板法

模板法是以模板为主题构型去控制、影响和修饰材料的形貌, 控制尺寸进而决定材料性质的一种纳米制备方法。而且在纳米材料表面往往会因模板剂的存在出现一些介孔结构, 这使得材料具有了良好的分散性、规整的结构和高比表面积。文献[28]采用加入各种模板剂的方法制备高比表面积和大孔, 根据模板剂的不同分为离子型模板法 (如羧酸、十二烷基苯磺酸钠和十六烷基三甲基溴化胺) 和非离子型模板法 (如聚氧丙烯和聚苯乙烯)。

广西大学马克伟等人^[29]利用金属有机骨架(MOF)模板法制备了 Co_3O_4 材料,比表面积是水热法比表面积的 4.5 倍($101.7 \text{ m}^2/\text{g}$),且 MOF- Co_3O_4 为多孔大比表面立方体结构,对 RhB 溶液降解率达到 92.91%,催化降解性能优于水热法制备的材料,并可重复利用。Wang 等^[30]以氨脒作为前驱体,以 12 nm SiO_2 纳米球为硬模板,进行反应制备,得到的比表面积为 $190.7 \text{ m}^2/\text{g}$ (增加了 13 倍),孔积为 $0.52 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,平均孔径为 10.9 nm 的 MCN1.0 介孔催化剂,光催化还原的效率是普通块状 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 6.75 倍。

模板法通常用来制备特殊形貌的纳米材料,如纳米线、纳米带、纳米丝、纳米管与片状纳米材料等。虽然利用模板合成能有效地增大比表面积(扩大几倍至几十倍不等)形成较多的氧空位,但是模板剂容易造成污染且成本较高,影响产品纯度,去除模板后对合成的纳米材料和性质将会产生不良的影响。

1.2 物理制备法

1.2.1 物理气相法

物理气相沉积法是利用电弧、高频电场或等离子体等高温热源将原料加热使之气化,然后降温冷却,将蒸气凝聚成纳米微粒。

1984 年 Gleiter^[31]等人首先应用气体蒸发和原位加压的方法成功制备了 Pd、Cu 和 Fe 等纳米晶体,从而发现气相法更具有生命力开展了一系列研究。Pascu Alexandru^[32]利用太阳能进行物理氩气沉积法制备了球型多孔比表面积高达 $50000 \text{ m}^2/\text{g}$ 的纳米碳载钯。

物理气相沉积法适合于制备由液相法和固相法难以直接得到的纳米微粒,但是一般只适合于合成熔点低、成分单一的纳米催化材料。

1.2.2 物理活化法

物理活化法主要分为 2 类。第 1 类是气体活化。气体活化法具有无污染、操作简单等优势,但通过其制得的材料通常孔隙度、比表面积不够大,对其达到的极限温度要求也比较高^[33]。第 2 类是微波活化,即通过微波、超声波、 γ 射线等较新方式进行活性激活。微波活化用于促进反应始于 1986 年 Gedye R 等在微波炉内进行的酯化、水解和氧化反应^[34]。西安科技大学杨双平^[35]对辉钼矿进行微波活化处理,发现微波活化对辉钼矿主要成分 MoS_2 的性能和结构均有一定的影响且能有效地增大辉钼矿的比表面积至 $6099 \text{ m}^2/\text{g}$ 。微波能够加速反应的脱水干燥、中间物的分解和转型,能显著提高活性成分的晶粒细化程度和均匀度,以及活性组分在载体上的均匀分散度进而提高反应活性。相比于传统加热方式,微波的“热点”效应和分子“变极”效应能够使反应体系温度迅速升高,微波加热具有加热速度快、

温度高、几乎没有热耗散等优点,但是微波活化法历史很短,技术不成熟,还需进一步完善。

物理活化法虽然能增加材料的比表面积,但增加的不多,更多是作为大比表面积催化材料制备过程中的辅助技术。比如,Guo^[36]等人将微波活化法和模板法相结合,通过简单调整辐照时间,得到了主轴、凹八面体、固体八面体、蛋黄壳八面体、纳米棒等多种大比表面积多孔 Fe_2O_3 纳米结构。

1.2.3 机械球磨法

1970 年 Benjamin^[37]在研究氧化物弥散强化镍基高温合金时率先提出了机械球磨法,从此机械球磨技术引起了人们的广泛关注。机械球磨法是通过球磨机的转动或振动使研磨球对原料进行强烈的撞击、研磨和搅拌,利用球磨罐、磨球、球磨物料三者之间的机械碰撞与摩擦激发出的高密度能量使粉体发生塑性变形、键合作用以及晶体结构的相变等一系列物化反应,产生新鲜的表面,最终将粉体粉碎成纳米粒子,扩大微粒比表面积,进一步增加材料促进催化的高活性成分表面区域比例,提高催化活性。

新疆大学莫文龙等人^[38]采用行星式球磨机对 $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂进行改性,研究过程中发现粒子尺寸随球磨时间先减小后增大,如图 1 所示。球磨 60 min 催化剂粒子尺寸达到最小,比表面积扩大至实验最佳 $329 \text{ m}^2/\text{g}$,其 CO 转化率 CH_4 选择性和收率均取得最大值,催化剂性能达到最佳。

Guo 等人^[39]利用球磨法成功地合成了 2 种新型活性纳米层状双金属氰化配合物(DMC)催化剂 Zn-Ni DMC 和 Co-Ni DMC。实验得到的 Zn-Ni DMC 和 Co-Ni DMC 均为纳米级,通过提高其表面积提高了催化活性,保证了活性位点对反应物的更好暴露。在 CO_2 和

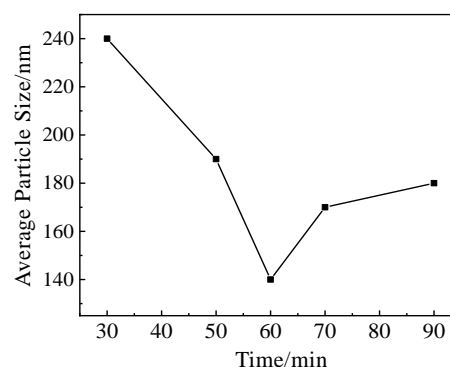


图 1 催化剂颗粒尺寸与球磨时间的关系

Fig.1 Relationship between particle size and milling time for the prepared catalysts^[38]

环氧丙烷与这 2 种催化剂的交替共聚反应均表现出较高的催化活性。Lee 等人^[40]研究了不同时间球磨钙钛矿 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ (BM LSC 1000) 对其结构和电化学特性的影响, 发现随着球磨时间的增加, 颗粒比表面积由原来 $0.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 在 36 h 增加至 $32.38 \text{ m}^2/\text{g}$, 随后颗粒大小和表面积得到了稳定。与非球磨 LSC1000 相比, BM LSC1000 在氧还原和进化反应 (ORR 和 OER) 方面表现出更好的电催化活性, 由原来 LSC1000 催化电池的第 1 次循环容量 2092 mAh/g 显著增加到 2354 、 3256 、 2444 和 2142 mAh/g , 其优异的催化活性是由于球磨所产生的结构变化和晶体缺陷造成的。

目前研究中球磨法能达到 100 nm 左右的尺度, 比表面积一般集中在 $100\sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ 范围。机械球磨法主要用于纳米材料的制备、薄膜涂层材料的制备、复合材料的制备、材料的改性、各类催化剂制备以及设计高性能电池或者电容器的功能材料。近年来, 机械球磨法也被成功地用于制备不同尺寸与形貌的超细颗粒, 如 Bi_2O_3 纳米颗粒^[41]、 Fe_2O_3 纳米棒状结构^[42]和 NC(nanocellulose) 纳米纤维^[43], 其相比于传统方法有着反应温度低、所需设备少、成本低、工艺简单、产量大、结构缺陷较少等优点, 在催化剂制备中有着广泛应用。

考虑到将材料的粒径处理得越小, 则其制备成本越高, 方法越复杂。为此计算比表面积和粒径的比值, 简单比较各种制备方法的难易程度。这一比值表明: 粒径相同时, 比值越大, 则能够得到的比表面积越高, 该制备方法越简单。汇总以上制备方法, 按比值从大到小排列可以得到表 1。

当然, 这一比值没有穷尽所有可能资料, 也没有考虑材料不同和形貌变化, 仅仅在已有资料中按每种制备方法比值最大进行选取, 用以表明各种制备方法的可能变化趋势。表中的前 3 种方法分别是物理气相法、物理活化法和球磨法。

2 大比表面积催化材料制备机理

大比表面积催化材料制备机理的方向, 主要与催化材料的作用机理相关。催化材料的作用机理有 3 个方向。其一是使活性组分高度分散, 抑制活性组分的团聚, 利用金属载体之间的相互作用和协同效应, 加强活性中心的活性强度或暴露更多的活性位点, 改善活性位点被覆盖等问题, 从而更有利于催化反应的发生^[45]。其二是具有多价态元素基催化剂和具有晶格氧空位缺陷的催化剂, 通过改变催化剂的电子迁移, 使其电子更易得失而发生氧化还原反应^[46]。其三是增

表 1 大比表面积催化材料制备方法

Table 1 Preparation method of large specific surface area catalytic material

Preparation method	Specific surface area/ $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	Particle size/nm	Specific surface area/particle size	Reference
Physics gas-phase method	50000	100	500	[32]
Physical activation method	6099	72.4	84.2	[35]
Ball milling	202	5	40.4	[42]
Sol-gel method	251	12	20.9	[24]
Template method	190.7	12	15.9	[30]
Chemical gas-phase method	1581	100	15.8	[20]
Hydrothermal method	176.79	15	11.8	[44]
Coprecipitation method	168	100	1.68	[22]

大对 NH_3 的吸附性可以有效提升催化剂的催化性能。对物质表面酸性位的改善, 能够达到很好的吸氨效果并促进氧化脱氢转活化, 甚至达到简化整体反应路径的效果, 进而有效增强催化剂催化活性^[47]。

但是这 3 种方向, 无论哪一种, 都可以通过增大材料的比表面积来实现。大比表面积材料可以通过负载不同体系的活性组分, 刺激更多的活性位点暴露, 加强活性中心强度, 进而增强活性中心的吸附。大比表面积材料由于孔隙尺寸一般来说相对较大, 电子的迁移速度将随比表面积的提高而提高, 电子迁移被阻滞的概率也相对降低, 能够促进氧化还原反应的发生。大比表面积材料能提供更多的 Lewis 酸性中心和较多酸量, 增强对 NH_3 的吸附能力, 有利于提升催化剂的催化活性。

和制备方法一样, 大比表面积催化材料制备机理可以分为化学机理和物理机理, 以下分别进行讨论分析。

2.1 化学机理

催化剂纳米形貌对于催化效应的影响研究主要集中在贵金属纳米催化剂上, 一方面主要是由于这些贵金属离子具有较高的氧化还原电势, 利用液相法控制温和的化学条件和添加适量的表面活性剂, 即可实现贵金属纳米离子的各向异性生长, 另一方面贵金属纳米粒子制备大多在温度不高的液相反应或者气相反应制备, 得到的催化剂尺寸以及形貌相对稳定。研究表明催化剂形貌的改变可以显著提高催化性能, 常用的形貌主要有纳米粒、纳米片、纳米棒、纳米球、纳米

笼、纳米晶以及构建特殊结构（核壳结构、海岛结构、蛋黄结构）。

Zhang^[48]成功地通过在具有明确晶面的钯（Pd）纳米晶体上沉积铂（Pt）原子层作为共形壳，然后蚀刻钯模板制造了分别由{100}和{111}晶面包围的Pt立方和八面体纳米笼，比表面积很大，分别为46.8和38.2 m²/g，并且进一步验证了氧还原表现出独特的催化活性。Jiang^[49]利用水热法合成了{111}晶面裸露Rh纳米花，其平均厚度约为1.1 nm且具有很大的比表面积（79.3 m²/g），远远大于商用Rh黑（39.5 m²/g）。在苯酚加氢反应中，对比商用Rh黑、Rh纳米薄膜和Rh纳米颗粒的转化率42%、31%和26%，Rh纳米花转化率高达96%，除此研究者发现Rh纳米花在环己烯催化加氢反应中也表现出最高的转化率。

化学制备方法中，水热法、溶胶凝胶法、模板法、沉淀法以及化学气相法均能采用单一的方式或者复合的方式改变催化材料形貌。

2.2 物理机理

在实际应用和商业化进程中，纳米材料的高产制备一直是个难题，困扰着很多科学工作者。大比表面积催化材料制备的化学机理目前发展已经趋于成熟，但是其制备方法成本高昂，而产量低。相反，应用物理机理进行制备的处理成本低廉，工艺简单，工业化可操作性高，发展前景更可观，但是其制备的一般为零维纳米催化剂。

这一制备机理的方法主要是在不生成新分子的情况下，通过碾压、加压、微波电磁等机械手段扩大材料的比表面积，其主要问题在于材料的不定型性易于引起团聚现象出现，造成催化的不稳定和性能下降。现今主要通过活性剂法、静电稳定法、表面修饰连接溶质构成立体空间等方法消除团聚，增强催化剂的稳定性。

而也正是因为团聚现象的不易解决，导致大比表面积催化材料制备的物理机理研究还不够深入。无论是物理气相法、物理活化法，还是机械球磨法，催化材料的各种物理制备方法尽管应用广泛，但仍然缺乏调控纳米材料微观形貌的精确手段，无法使其表面原子进行合理排列和配位，也就注定没有暴露最多的活性表面，从而影响催化剂效率。

可以借鉴的处理方法是将球磨法得到的不稳定零维粉体通过组装法和热蒸发法对粉体结构进行升维处理。例如中南大学陶涛^[50]利用球磨磨出的纳米二氧化锡为原料，通过低温热蒸发得到了产量大且纯的SnO₂一维纳米线。北京理工大学常喻^[51]利用自组装工艺，成功得到了由单组分Au纳米晶和多组分Au@ZnS核

壳异质纳米晶形成的大面积二维准纳米片（QNS）。Chen^[52]采用自组装的方法将易于团聚的纳米片组装成3D相互连接的开放框架，成功制备了具有不同比表面积的三维多孔的g-C₃N₄纳米片，如图2所示。其比块体g-C₃N₄的比表面积提高了13倍，从而将光催化分解水制氢速率提高了11.8倍。

但是这些研究相比化学机理中生成的丰富的特异形貌还远远不足，依然有待进一步发展。

汇总并分析以上机理可以发现，通过形貌设计反作用于催化效果的研究成为当下热点。但是对于不同种类催化的研究仍处于起步阶段，现今多数研究趋向于在得到理想催化效果后，再进行比表面积等一系列表征的观察，并以此来解释机理。比表面积影响催化剂的机理依然没有统一，阐述是支离破碎的，也缺乏比表面积影响某一种类型催化反应各个方面的系统研究，但足以说明比表面积对催化的影响是至关重要的。拓展大比表面积催化材料的基础研究，完善其制备机理具有重大的科研意义。

3 大比表面积催化材料特性分析

尽管研究者更关注比表面积这一参数，但是粒子表面形貌、孔隙度、粒径尺寸及其分布等参数都会在一定程度上影响比表面积的变化。比如不同的形貌维度会产生不同的比表面积，而不同粒径尺寸也会使实验手段的难易程度不同，不同的材料更是会直接影响催化效果。为此，需要分别研究形貌特性、尺度特性和元素特性对大比表面积催化材料制备的影响和限制。

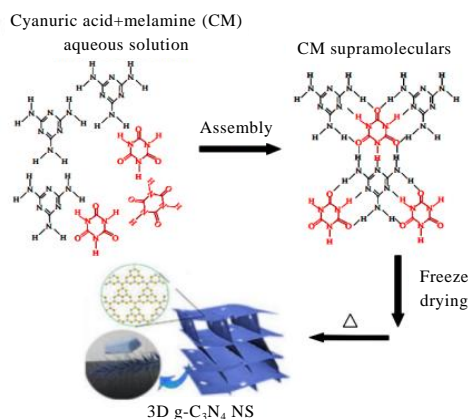


图 2 超分子自底向上自组装合成三维多孔 g-C₃N₄ 纳米片示意图

Fig.2 Schematic illustration of the bottom-up supramolecular self-assembly route for synthesizing 3D g-C₃N₄ NS^[52]

3.1 形貌特性

要增大催化材料的比表面积,通常都是对催化材料的表面形貌进行处理^[53]。从微观看,根据表面形貌的不同,可以将纳米材料分为零维(纳米颗粒,原子团簇)、一维(纳米棒,纳米线,纳米管、纳米带)、二维(超晶格,超薄膜)、三维(由前3种材料作为基本单元组合而成的材料)体系,如图3所示。大量对于催化研究的实验发现一般情况下高维纳米材料的排列更有序,能够最大程度上增大比表面积,且高维纳米材料制备的催化剂性能优于低维纳米粉体催化性能^[54]。

现今催化效果优良且应用最多的形貌是核壳类中空纳米多面体,其内部为中空结构,且表面粗糙且相对疏松比实心多面体具有更大的比表面积,对催化反应更具优势^[59,60]。比如 Ning Fu 等人^[44]采用水热法制备了 $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ 核壳纳米粒子(CSTNs),通过改变 Ti/Si 的比率增大比表面积至 $176.79 \text{ m}^2/\text{g}$,与此同时实验表明 CSTNs 的光催化活性比 TiO_2 表现出更高的光降解效率。

3.2 尺度特性

大量的文献显示,纳米颗粒的大小对催化活性的影响至关重要^[61]。随纳米微粒粒径减小,比表面积增大,表面原子数增多及表面原子配位不饱和性,导致大量的悬键和不饱和键等,这就使得纳米微粒

具有高的表面活性。纳米催化材料的比表面特性比尺度特性(粒度分布)更为重要,虽然纳米粉体的材料比表面积和粒度之间有着密切的关系,颗粒越小比表面积越大,但是颗粒尺寸大小并不能完全代表着催化活性,例如 Choi 等人^[62]发现在表面电荷的影响下,由于较小的纳米颗粒比较大的纳米颗粒具有更强的斥力,硝基苯酚还原反应在实验组最小粒径 4 nm 下的反应活性最低,纳米颗粒的大小与催化活性的关系发生了反转。

由于元素的原子直径一般在 10^{-1} nm 左右,因此当纳米催化材料的粒径小于一个特定值时($1\sim 10 \text{ nm}$),会表现出量子小尺寸效应^[63,64]。通常来说 10 nm 以下纳米材料中开始混杂原子团簇,其本身材料的性质也将慢慢不同于本体,绝大多数原子团簇容易发生重构,造成结构的不确定性。在同一反应中,纳米粒子和原子团簇对于催化反应也会表现出不同的选择性。用金属纳米微粒作催化剂时要求它具有高表面活性的同时还要提高反应选择性。例如 Qi^[65]等制备了一系列不同 Au 颗粒粒径的 Au-Ti 基催化剂。研究发现当 Au 颗粒粒径大于 5 nm 时,丙烯加氢反应生成丙烷占据主导位置;当 Au 颗粒粒径介于在 $2\sim 5 \text{ nm}$ 时,主要发生丙烯选择性环氧化生成环氧丙烷;当 Au 颗粒粒径小于 2 nm 时,产物变为环氧化产物(环氧丙烷和加氢

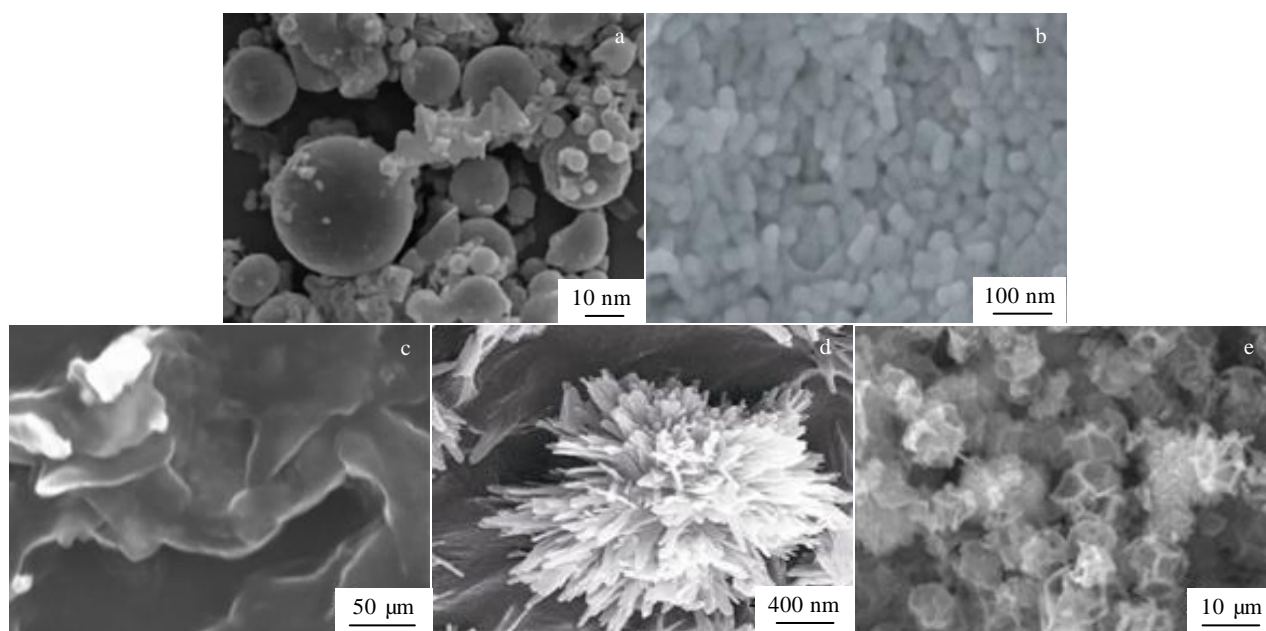


图3 不同种类纳米材料形貌

Fig.3 Morphologies of different kinds of nanomaterials: (a) zero-dimensional fly ash nanoparticles, (b) one-dimensional Au nanorods^[55], (c) Two-dimensional layered MoS_2 nanofilms^[56], (d) three-dimensional flower-like Al_2O_3 nanomaterials^[57], and (e) three-dimensional core-shell hollow nanocages^[58]

制备有多达7种类别进行选择,但实际研究中往往并不局限于单一类别。比如大连大学用电厂燃煤废渣粉煤灰为原料制备催化剂。该催化剂以 SiO_2 和 Al_2O_3 为载体,以 FeO_x 为活性成分,以 TiO_2 为助剂,包含了主族金属、类金属和过渡金属3类元素。再比如北京化工大学用氧化铝工业废渣赤泥为主要原料制备催化剂^[80]。该催化剂以赤泥(Fe_2O_3 和 Al_2O_3 为主)为载体,以Mn为活性成分,以Cs为助剂,则包含了主族金属、过渡金属和碱金属3类元素。这些研究表明,多种元素催化材料的效果明显优于单元素催化材料,是制备的必然选择。另外,从成本和环境考虑,资源化利用固体废弃物也将是催化材料元素选择的未来热门发展方向。

4 大比表面积催化材料制备面临的挑战及发展方向

大比表面积催化材料的制备不但可以提高催化剂的性能,而且可以揭示催化材料的构效关系,并指导催化剂的制备和验证理论猜想,具有重要的理论研究意义和实际应用价值。本综述主要总结了大比表面积催化材料制备的各种方法、物理化学机理,并对大比表面积催化材料的结构特性进行了分析讨论。以下结合大比表面积催化材料的制备和催化剂发展现状,分别对其面临的挑战和发展方向进行探讨和展望。

4.1 面临的挑战

(1) 规模化生产问题

大比表面积催化材料的制备方法中,化学机理能够较精确地控制材料的表面形貌,机理较成熟,但方法复杂、成本较高、产量较低。而物理机理方法简单、成本不高、产量较大,但机理不成熟,无法精确地控制材料的表面形貌。从工业化角度考虑,化学机理重点要突破成本问题,而物理机理重点要突破机理问题。

(2) 研究系统性问题

尽管诸多研究都已经注意到了材料比表面积变化对于催化性能的重要性,但是迄今为止仍没有针对这一机理的系统性研究,更缺乏比表面积和催化之间作用关系的研究。通常的研究是将比表面积作为催化剂制备的先行条件,或者在大量催化剂制备实验中发现比表面积的作用。这些研究分别阐述了不同尺度不同比表面积的多种制备方法,也从不同角度分析了比表面积影响催化性能的机理。但这些制备方法是否有所区别、是否会影响催化性能以及是否有统一的影响机理等等问题,都没有针对性解决,因此拓展大比表面积催化材料的基础研究,亟需解决系统性问题。

4.2 发展方向

(1) 大比表面积催化材料制备技术研究与发展

建立比表面积和催化作用之间的关系,对现代工业设计催化剂有很好的指导意义。通过对大比表面积催化材料形貌特性、尺度特性和元素特性的分析可以看出:高维纳米材料,尤其是核壳类中空纳米多面体,粒径在10 nm左右,元素在碱金属、碱土金属、主族金属、类金属、非金属、卤素和过渡金属7种40个之间选取的多种类大比表面积催化材料将是未来制备的发展方向,而资源化利用固体废弃物将是其中的热门方向。

(2) 大比表面积催化材料结构可控性物理制备

简单比较各种制备方法的难易程度,前3种方法分别是物理气相法、物理活化法和球磨法,都属于物理机理的制备方法。但目前在大比表面积催化材料物理制备方面,主要偏重于应用领域的拓展以及对催化剂构效关系的简单分析,对物理机理的认识还较为模糊。亟待物理和材料领域学者的协力合作,对大比表面积催化材料物理制备过程中的关键活性物种、制备参数等进行诊断,结合对催化剂构效关系的认识,探明大比表面积材料的影响机制,可以调控材料的粒径、形貌、分散性、材料-载体的相互作用、晶化度等,最终实现高性能大比表面积催化材料的可控物理制备。

参考文献 References

- [1] Wang Yanli(王艳丽), Zhang Mingxu(张明旭), Tan Dexin(谭德新). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(4): 837
- [2] Thomas Bony, Geng Shiyu, Sain Mohini *et al.* *Nanomaterials*[J], 2021, 11(3): 653
- [3] Yang Qian(杨倩). *Preparation and Photoelectric Properties of Titanium Matrix Composite Nanomaterials*(钛基复合纳米材料的制备及光电性能研究)[D]. Jinan: Qilu University of Technology, 2020
- [4] Song Xiaoyu, Yi Wencai, Li Junfang *et al.* *Nano Letters*[J], 2021, 21(10): 4410
- [5] Pan Xinying(潘新颖), Nan Hui(南辉), Wei Haomin(韦浩民) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(2): 567
- [6] Wang Zhaodi(王照地), Zhang Lu(张璐), Guo Bingqian(郭丙倩) *et al.* *The Chromatographic*(色谱)[J], 2019, 37(5): 484
- [7] Ping Cheng, Minjun Kim, Hyunsoo Lim *et al.* *Advanced Ustainable Systems*[J], 2020, 4(8): 1

- [8] Andrade Gracielle Ferreira, Lima Gesiane da S, Gastelouis Pedro Lana *et al.* *International Journal of Applied Ceramic Technology*[J], 2020, 17(1): 380
- [9] He Dongpo(何东坡), Shi He(史贺). *Shanxi Architecture*(山西建筑)[J], 2021, 47(11): 9
- [10] Pitrubhakta J R, Kere Tushar A, Shinde Shilpa S *et al.* *Asian Journal of Research in Chemistry*[J], 2021, 13(5): 360
- [11] Dong Hao(董浩), Chi Xuefen(迟学芬), Qu Liangdong(曲良东) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(7): 1669
- [12] Jiang Jizhen(贾继真), Zhang Huirong(张慧荣), Pan Zipeng(潘子鹏) *et al.* *Clean Coal Technology*(洁净煤技术)[J], 2018, 24(3): 57
- [13] Lin Xiaoying, Zhong Qinhua, Zeng Weipeng *et al.* *Nano*[J], 2021, 16(4): 681
- [14] Shasha Li, Liming Shao, Hua Zhang *et al.* *Journal of Hazardous Materials*[J], 2020, 394: 122
- [15] Korus Agnieszka, Ravenni Giulia, Loska Krzysztof *et al.* *Renewable Energy*[J], 2021, 173: 479
- [16] Xia Zhenhao, Tang Xiaoning, Zhang Bin *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2021, 50(5): 1817
- [17] Lim Ziyang, Tu Junling, Xu Yongjun *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2021, 46(11): 7866
- [18] Zhang Baoliang, Yu Huiyan, Wang Jiqi *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2019, 102(4): 2218
- [19] Mao Wu, Jin Zhang, Bei Beihe *et al.* *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2018, 241: 159
- [20] Peng Rui(彭睿). *Synthesis of CNT-TiO₂ Composites by Chemical Vapor Phase Method*(化学气相法合成 CNT-TiO₂ 复合材料) [D]. Tianjin: Tianjin university, 2012
- [21] Shen T C, Zhou Z, Anderson C M *et al.* *Diamond & Related Materials*[J], 2018, 88: 230
- [22] Long Junxi(龙俊禧), Xu Xuetang(许雪棠), Wang Fan(王凡). *Inorganic Salt Industry*(无机盐工业)[J], 2020, 52(12): 98
- [23] Yue Chuanjun, Di Kai, Gu LiPing *et al.* *Molecular Catalysis*[J], 2019, 477: 539
- [24] Zhang Lei(张蕾), Li Yuzhen(李雨臻), Li Lichun(李利春) *et al.* *Journal of Inorganic Chemistry*(无机化学学报)[J], 2021, 37(1): 39
- [25] Gu Yongwan, Pan Zaifu, Zhang Huiying *et al.* *Advanced Composites and Hybrid Materials*[J], 2020, 3(4): 583
- [26] Ying Xuchao(应徐超), Zhao Junwei(赵军伟), Du Jingjing(杜晶晶) *et al.* *New Chemical Materials*(化工新型材料)[J], 2019, 47(12): 117
- [27] Zhang Jingjin, Yang Jingxia, Wang Jinjie *et al.* *Molecular Catalysis*[J], 2017, 443: 131
- [28] Li Yingbo(李英溥), Lu Qian(卢茜), Feng Jinhu(冯金虎) *et al.* *Journal of Qilu University of Technology*(齐鲁工业大学学报)[J], 2020, 34(5): 1
- [29] Ma Kewei(马克伟), Zhu Linna(朱琳娜), Sun Lixia(孙丽霞) *et al.* *Water Treatment Technology*(水处理技术)[J], 2020, 46(9): 58
- [30] Wang Jingjing, Wang Yun, Wang Wei *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2020, 383: 193
- [31] Gleiter H, Marquardt P. *International Journal of Materials Research*[J], 1984, 75(4): 263
- [32] Alexandru Pascu, Elena Manuela Stanciu, Cătălin Croitoru *et al.* *Advances in Materials Science and Engineering*[J], 2018, 2018: 336
- [33] Jia Ziyang(贾子彦), Yuan Daqiang(袁大强). *Macromolecule Bulletin*(高分子通报)[J], 2018(6): 66
- [34] Shao Mingwang, Qing Li, Bo Xie *et al.* *Material Chemistry and Physics*[J], 2003, 78(1): 288
- [35] Yang Shuangping(杨双平), Guo Shuanquan(郭拴全), Wang Lei(王磊) *et al.* *Nonferrous Metal Engineering*(有色金属工程)[J], 2017, 7(2): 41
- [36] Guo Wenxiang, Sun Weiwei, Lv Liping *et al.* *ACS Nano* [J], 2017, 11(4): 4198
- [37] Benjamin J S. *Metallurgical Transactions*[J], 1970, 1(10): 2943
- [38] Mo Wenlong(莫文龙), Xiao Yan(肖艳), Ma Fengyun(马凤云) *et al.* *Molecular catalysis*(分子催化)[J], 2017, 31(4): 356
- [39] Guo Zhifang, Lin Qiang, Zhu Linhua *et al.* *Nanoscience and Nanotechnology Letters*[J], 2014, 6(4): 353
- [40] Lee Jong Ju, Mi Young Oh, Kee Suk Nahm. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2016, 163(2): 44
- [41] Xu Yingzhe, Jiang Tao, Gao Huiyang *et al.* *Powder Technology* [J], 2018, 326(15): 89
- [42] Henry Kahimbi, Jeong Jaemin, Do Hyun Kim *et al.* *Solid State Sciences*[J], 2018, 83: 201
- [43] Ferreira Rafaela R, Souza Alana G, Lucas L *et al.* *Materials Today Communications*[J], 2020, 22: 102
- [44] Ning Fu, Ren Xuechang, Wan Jianxin *et al.* *Journal of Nanomaterials*[J], 2020, 2020: 1
- [45] Gai Hengjun. *Chemical Physics Letters*[J], 2021, 767: 313
- [46] Mei Weidong, Song Hui, Tian Ziyi *et al.* *Materials Research Bulletin*[J], 2019, 119: 110
- [47] Hao Z F, Shen Z R, Li Y *et al.* *Angewandte Chemie*

- International Edition*[J], 2019, 58(19): 6351
- [48] Zhang Lei, Roling Luke T, Wang Xue *et al. Science*[J], 2015, 349(6246): 412
- [49] Jiang Yaqi, Su Jingyun, Yang Yanan *et al. Nano Research*[J], 2016, 9(3): 849
- [50] Tao Tao(陶涛). *The Ball Milling Method is Used to Prepare Nano Functional Materials*(球磨法用于制备纳米功能材料)[D]. Changsha: Central South University, 2011
- [51] Chang Yu, Xu Meng, Huang Liu *et al. Science China Materials*[J], 2020, 63(7): 1265
- [52] Chen Xianjie, Shi Run, Chen Qian *et al. Nano Energy*[J], 2019, 59: 644
- [53] Bai Jinwu, Li Yun, Liu Jiandang *et al. Microporous and Mesoporous Materials*[J], 2017, 240: 91
- [54] Wang Xiaonan(王晓楠). *Preparation and Properties of CeO₂ with Different Morphologies and Au/CeO₂ Nanometer Catalytic Materials*(不同形貌 CeO₂ 及 Au/CeO₂ 纳米催化材料的制备和性能研究)[D]. Dalian: Liaoning Normal University, 2013
- [55] Zhang Ran(张然), Lv Chao(吕超). *Journal of Physics*(物理学报)[J], 2014, 63(1): 178
- [56] Kong Chunxia(孔春霞), Ji Xiaowei(季晓炜), Dai Rui(戴瑞) *et al. Laser Infrared*(激光与红外)[J], 2019, 49(12): 1402
- [57] Li Ronghui(李荣辉), Xia Yizheng(邢义征), Hu Nannan(胡楠楠). *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2019, 34(5): 553
- [58] Zhou Saisai(周赛赛). *Preparation and Electrochemical Properties of Zeolite-like Metal-organic Framework Composites*(基于类沸石金属有机骨架复合材料的制备及其电化学性能的研究)[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2019
- [59] Zhang Xiaochao, Ren Guangmin, Zhang Changming *et al. Catalysis Letters*[J], 2020, 150: 2510
- [60] Wang Haidi(王海迪). *Study on High Efficient and Stable Catalyst for the Condensation of Ethanol to n-Butanol*(乙醇缩合制正丁醇反应高效稳定催化剂的探索研究)[D]. Changchun: Jilin University, 2020
- [61] Wang Jingjing, Lu Jinming, Yang Jianhua *et al. Applied Surface Science*[J], 2013, 283: 794
- [62] Choi S, Jeong Y, Yu J. *RSC Advances*[J], 2016, 6(77): 805
- [63] Ge Zhenduo(耿振铎). *Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductor GaN, SiGe and ZrS₂ Based Low Dimensional Systems*(半导体材料 GaN, SiGe 和 ZrS₂ 基底维体系的电子结构和光学性质研究)[D]. Xinxiang: Henan Normal University, 2017
- [64] Wang Li(王丽), Wang Guangzhen(王广振). *New Chemical Materials*(化工新型材料)[J], 2015, 43(1): 138
- [65] Qi Caixia, Huang Jiahui, Bao Shuangquan *et al. Journal of Catalysis*[J], 2011, 281(1): 12
- [66] Hao Zhifei, Shen Zhurui, Li Yi *et al. Angewandte Chemie*[J], 2019, 131(19): 6351
- [67] Heiko Bauer, Mercedes Alonso, Christian Färber *et al. Nature Catalysis*[J], 2018, 1(1): 40
- [68] Martin J, Knüpfel C, Jonathan Eyselstein. *Angewandte Chemie*[J], 2020, 132(23): 9187
- [69] Liu Lin(刘琳). *Synthesis, Characterization and Properties of Main Group Metal (Lead, Indium) Organic Frameworks*(主族金属(铅、铟)有机骨架材料的合成、表征及性能研究)[D]. Shenyang: Liaoning university, 2016
- [70] Jinbing L I, Li X, Lin W *et al. US Patent*, 9144793[P]. 2015
- [71] Wu Peiwen, Jia Qingdong, He Jing *et al. Journal of Hazardous Materials*[J], 2020, 391: 203
- [72] Zhu Jianan, Wang Wenkang, Zheng Jian *et al. The Journal of Organic Chemistry*[J], 2019, 84(17): 11 032
- [73] Kong X P, Jiang T, Gao J J *et al. Journal of Physical Chemistry Letters*[J], 2021, 12(15): 3740
- [74] Xun C, Xue H, Li Z *et al. The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2008, 112(51): 20 393
- [75] Wei Yuelin, Huang Yunfang, Wu Jihuai *et al. Journal of Hazardous Materials*[J], 2013, 248: 202
- [76] Li Yongjie(李永杰). *Synthesis of Benzoxazines and Tetrahydro Quinoxalines by Transition Metal Catalyzed Hydrogen Borrowing Reaction*(利用过渡金属催化的借氢反应合成苯并恶嗪及四氢喹啉类化合物)[D]. Shenyang: Liaoning university, 2020
- [77] Liu Shibin, Han Bing, Zhang Zhonglin *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2011, 40(8): 1483
- [78] Bai Liqi, Huang Hongwei, Yu Shixin *et al. Journal of Energy Chemistry*[J], 2022, 64: 214
- [79] Jiang Yang, Li Qian, Li Xi *et al. ACS Omega*[J], 2021, 6(14): 9780
- [80] Chen Qianhui(陈千惠). *Preparation and Denitration Performance of Red Mud Based SCR Catalyst*(赤泥基 SCR 催化剂的制备及其脱硝性能研究)[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2017

Research Progress on Preparation of Catalytic Materials with Large Specific Surface Area

Qi Zhanfeng, Zhao Xinshu, Wang Zhen, Guo Xiuli

(Dalian University, Dalian 116622, China)

Abstract: By increasing the surface area of a material, the highly dispersed active components can be promoted, the electron migration of the catalyst can be accelerated, the acid level on the material's surface can be changed, and the catalytic activity can be greatly improved. As a result, the preparation of catalytic materials with large specific surface area has become a research hotspot. Although many studies have emphasized the importance of material surface changes for catalytic performance, there is currently a lack of systematic research that can reveal the structure-activity relationship between specific surface area and catalytic activity. Furthermore, several studies have proven the structure of the large specific surface area material evolution mechanism and the performance impact. The construction of key structural characteristics affects catalytic activity, thus, realizing the controllable preparation of catalytic materials. In this review, the different preparation methods, physicochemical mechanism, characteristic analysis, and preparation challenges of catalytic materials with a large specific surface area were systematically summarized, and future development was prospected. In addition, the influence and limitation of morphology, scale, and elemental characteristics on the preparation of catalytic materials with a large specific surface area were emphasized.

Key words: large specific surface area; catalytic material; physical mechanism; increasing dimension

Corresponding author: Wang Zhen, Ph. D., Professor, School of Mechanical Engineering, Dalian University, Dalian 116622, E-mail: wangzhen@dlu.edu.cn