

# 多孔材料的研究及其环保应用

陈奕池

(江苏省海州高级中学, 江苏 连云港 222000)

**摘要** 多孔材料, 由于其比表面积大、高孔隙率、孔径可调节等特点成为新兴的研究热点, 在吸附、物质分离、存储、催化等方面具有广泛的应用。多孔材料从组成成分分类, 主要有金属有机框架材料(MOFs)、共价有机框架材料(COFs)、纳米碳材料、二氧化硅等。本文介绍了不同多孔材料的结构单元组成及其特点, 同时综述了多孔材料在吸声降噪、催化剂载体、气体分离与处理、水处理和捕获等环境保护的应用, 并对其应用现状和未来发展进行了总结与展望。

**关键词** 多孔材料 沸石分子筛 金属有机框架材料 共价有机框架材料

**中图分类号**: TQ21; X7

**文献标识码**: A

**文章编号**: 1007-0745(2022)02-0004-04

多孔材料是一类具有开放通道和均一孔径的天然或人工合成的化合物, 它的性质特点是超高的比表面积、高孔隙率、可调节的孔径和大小, 并且在它们的中孔道和孔壁上也表现出纳米尺度效应。这些特性在吸附、物质分离、存储、催化等应用方面非常有优势。原则上, 高的比表面积能为吸附、分离、催化、储能等与表面或界面有关的过程提供大量的反应位点或作用位点; 大孔隙体积担载客体分子也具有优势。均匀且可调的孔通道便于原子、离子和大分子通过材料本体的运输, 从而大大增加了活性位点数量, 同时克服了微孔材料所遇到的尺寸限制<sup>[1]</sup>。此外, 均匀多孔的空隙中存在着令人着迷的纳米尺寸效应, 这在催化和存储方面具有很大的优势。

随着社会经济的快速发展, 各种各样的环境问题日益凸现, 被污染的大气、土壤、水等直接或间接地影响着人类健康, 环境污染成为制约可持续发展的主要因素之一。多孔材料作为新兴的优良吸附剂、催化剂, 被科学家们广泛的应用于环境保护领域, 并且取得非常有前景的成果。

本文中主要介绍了不同组成成分的多孔材料, 金属有机框架材料(MOFs)、共价有机框架材料(COFs)和纳米碳材料、二氧化硅等结构单元的特点, 同时综述了多孔材料在吸声降噪、催化剂载体、气体分离与处理、水处理和捕获等环境保护的应用, 并对其应用现状进行讨论和分析。

## 1 多孔材料的分类

国际纯粹和应用化学协会(IUPAC)按照多孔材料的孔径大小分类, 将其分为: 孔径小于2nm的微孔材

料; 孔径在2nm到50nm之间的介孔材料; 孔径大于50nm的大孔材料。按照多孔材料的组成成分分类, 可以将其分为沸石分子筛(Zeolites)、金属有机框架材料(MOFs)、共价有机框架材料(COFs)和纳米碳材料、二氧化硅等其他多孔材料。下面将对不同组分组成的多孔材料进行详细的介绍。

### 1.1 沸石分子筛

沸石分子筛材料, 英文名称是Zeolites, 是一类最早发现的天然的/人工合成的硅铝酸盐多孔骨架材料。它具有开放的通道和孔洞结构, 骨架单元是硅(Si)和铝(Al)及氧原子(O)通过配位作用构成的硅氧四面体(SiO<sub>4</sub>)或者铝氧四面体(AlO<sub>4</sub>)。由于硅氧四面体或者铝氧四面体是带负电的, 为了维持分子筛的电中性, 因此在硅氧四面体(SiO<sub>4</sub>)或者铝氧四面体(AlO<sub>4</sub>)的附近会存在着中和负电的碱金属或者碱土金属, 一般是Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>等。沸石分子筛的分子结构通式是[M<sup>I</sup>, M<sup>II</sup>]<sub>n</sub>O[(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>x</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>y</sub>]<sub>n</sub>(H<sub>2</sub>O), 其中, M<sup>I</sup>, M<sup>II</sup>代表一价和二价金属离子。根据硅铝酸根SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的比值不同, 沸石分子筛被分为A型、X型、Y型和ZSM-15等。沸石分子筛中的阳离子是可以进行离子交换的<sup>[2]</sup>, 经过阳离子交换后, 分子筛的催化和吸附性能都会发生变化。与硅、铝具有类似性质的其它元素, 例如铍(Be)、磷(P)等也可以部分或者全部取代骨架中的铝或者硅元素, 形成杂原子沸石分子筛, 进一步影响分子筛的孔径和催化性能。沸石分子筛的孔径范围是小于1纳米至几十纳米。分子筛的规则孔道, 极高的内比表面积和良好的热稳定性, 被广泛的应用于工业生产中, 例如石油催化裂解。为了扩宽分子筛在高新技术领域

和生物领域的应用,功能化、大孔径和多维孔道结构的分子筛合成为了新兴的研究热点。

### 1.2 金属有机框架材料

金属有机框架材料,英文名称是 Metal organic Frameworks,简称 MOFs,是一类新型的有机-无机杂化的多孔材料。它是由有机的配体和无机的金属离子或者金属团簇通过配位作用组装形成的具有周期性结构的配位化合物。其中,有机的配体被定义为连接体(linkers),含有两个或者两个以上的配位点,例如羧基(COOH)和吡啶氮(N)等。金属离子或者金属簇作为配位中心,被称为结点(Nodes)。配体的可设计性和金属离子/金属簇的多元性,给 MOFs 材料带来新颖的拓扑结构和丰富的功能性。MOFs 材料的孔径取决于组装单体的大小。通常情况下,MOFs 的孔径是分子内的孔隙,孔径小于 2nm,也就是属于广义上的微孔材料。微孔的 MOFs 材料,在气体吸附和分离、催化和传感等领域广泛的应用,但由于孔径大小的限制,MOFs 材料在大分子化合物中较少利用。科学工作者们<sup>[3]</sup>提出了以聚苯乙烯小球(PS)的三维结构为模板的合成策略,利用甲醇-氨水的双溶剂,通过“硬模板剂的制备-在大孔内填充 MOFs 前驱体-MOFs 的可控晶化-去除模板剂”的制备路线,研制出世界第一个有序大/微孔 MOFs 单晶材料。该研究成果使得多孔材料的应用成功延伸到有序大孔单晶领域。

### 1.3 共价有机框架材料

共价有机框架材料,英文名称是 Covalent organic frameworks,简称 COFs,是由碳(C)、氢(H)、氧(O)、氮(N)、硼(B)、硅(Si)等轻元素组成的纯有机的多孔材料。它是由刚性的结构单元通过反应基团之间的可逆共价键形成的多孔晶态有机聚合物。按照合成反应的类型分类,COFs 材料大致可以分为四种<sup>[4]</sup>。第一种是以硼氧键(B-O)连接的含硼类的 COFs 材料,其主要反应基团是硼酸根(-B(OH)<sub>2</sub>),反应使硼酸根脱水聚合形成硼-氧六元环结构;硼酸根和酚羟基形成硼酸酯;硼酸根与硅烷醇反应形成硼硅酸盐等。第二种是以亚胺键(-C=N-)通过席夫碱反应连接的 COFs 材料,反应使醛基(-CHO)和氨基(-NH<sub>2</sub>)脱水形成亚胺键,醛基和酰肼脱水形成脒,酰肼和酸酐反应形成脒。第三种是含三嗪环结构的 COFs 材料,反应是腈基自聚形成三嗪环状结构。最后是酰胺键、碳碳单键、碳碳双键连接的 COFs 材料。由于亚胺键稳定性比较好且合成方法简单,含亚胺键的 COFs 材料被科学家们广泛研究。结构单元的多样性、可设计性和功能性官能团的引入,使得 COFs 材料具有一维、二维和

三维的空间结构,可调节的孔径大小及丰富的功能性,例如孔径的疏水性、酸碱性等。目前,科学家们仍然在致力于制备高质量的 COFs 材料,例如高的热稳定性、高度周期性结构和稳定骨架的功能性材料。

### 1.4 其他多孔材料

除了沸石分子筛、金属有机框架材料和共价有机框架材料,纳米碳材料和介孔二氧化硅(SiO<sub>2</sub>)也是较为典型和常见的多孔材料。纳米碳材料是指分散相尺度至少有一维小于 100 纳米的碳材料,包括碳纳米管、富勒烯、石墨烯和碳纤维材料等碳元素的同素异形体。纳米碳材料的孔径可以大到几十纳米。由于碳元素的杂化方式,使得纳米碳材料具有优异的力学、电学和传热性能,应用较为广泛。

二氧化硅(SiO<sub>2</sub>)是以硅氧四面体为结构单元形成的立体网状结构,其中硅位于四面体的中心与四个氧原子相连,氧位于四面体的顶点与两个硅原子相连,因此,其组成了 SiO<sub>2</sub>。利用模板法合成的二氧化硅的孔径大小可以是小于 1 纳米到几十纳米。二氧化硅的表面含有大量的羟基(-OH),表面能较高、容易团聚,因此二氧化硅表面修饰是非常关键的。科学工作者们通常利用物理修饰和化学修饰的方法来对其进行改性。物理修饰的方法就是利用吸附对表面改性,而化学修饰的方法是通过共价键相连的方法将官能团修饰到介孔二氧化硅表面,实现其功能化。

## 2 多孔材料在环境保护中的应用

随着社会的发展,能源短缺和环境问题成为了人类的健康、社会经济发展和生态平衡面临的巨大挑战。改善人类居住环境刻不容缓,环境保护成为了社会和科学发展的重要方向之一。多孔材料由于其高的比表面积、较小的密度、丰富的骨架和孔道结构、易于修饰和较好的热稳定性等优点,被广泛的应用于吸声降噪、催化、气体分离与吸附、水处理等领域,为环境治理提供了一个新的方向。

### 2.1 吸声降噪材料

多孔材料的开放通道和规则孔径,使其具有通气性。噪声在空气中的传播是满足惠更斯原理的,此原理是指声源的振动会引起波动,介质中质点间的相互作用会引起波动的传播。连续介质里,任意一点的振动都会直接导致邻近的质点振动。当声波在多孔材料里传播时,声波的衰减原因有以下两种机理。首先,因为声波产生的振动导致材料中小孔或间隙中的空气运动,和孔壁发生摩擦作用,摩擦和粘滞力的作用,让一部分的声能转化为热能,从而带来声波衰减,反

射声的减弱实现吸声的目的；其次，材料中孔隙里的空气和孔壁之间的热交换导致热损失，也使得声能衰减。此外，高频的声波也可以让孔隙里空气质点的振动速度加快，从而空气与孔壁之间的热交换也加快。这就使多孔材料具有良好的高频吸声性能，被广泛应用于环境降噪<sup>[5]</sup>。

## 2.2 催化剂载体

在有机合成和物质转化的过程中，催化剂是必不可少的。多孔材料的优异性能，可以作为纳米反应器和催化剂载体，在异相催化领域大放异彩。沸石分子筛是最早用于催化领域的多孔材料，其在炼油与石化工业中起到了非常关键的作用，例如石油催化裂化和加氢裂化等<sup>[6]</sup>。多孔材料的催化性能主要表现在两个方面<sup>[7]</sup>。一是具有催化活性的中心位点，例如分子筛中的质子酸和阳离子与负电荷之间的电场，COFs材料中的酸性磺酸根(-SO<sub>3</sub>H)和碱性氨基(-NH<sub>2</sub>)位点、手性中心等，MOFs材料中具有配位作用的金属离子或者金属簇的活性位点，介孔二氧化硅表面功能化基团等等。二是孔道的尺寸效应。具有规则孔道和均一孔径的多孔材料是非常好的择形催化剂。择形催化是指催化反应的选择性取决于分子的大小与孔径大小的匹配性，包括反应物择形和产物择形。多孔材料的催化性能在环境治理方面也发挥着作用，例如汽车尾气的清洁处理、有机污染物硝基苯酚和对氯苯酚的催化降解等。

## 2.3 气体分离与处理

多孔材料的规则孔径和孔道表面的可修饰性，使其广泛的应用于气体分离和处理。首先，多孔材料可以吸附和存储清洁能源气体，例如氢气(H<sub>2</sub>)、甲烷(CH<sub>4</sub>)等。其次，多孔材料可以用来处理环境中的有害气体，例如硫化氢、温室气体二氧化碳、氨气和氮氧化物等<sup>[8]</sup>。

多孔材料对于氢气和甲烷的吸附作用主要是物理吸附，所以其比表面积越大越有利于气体的吸附。

研究发现，对于多孔材料进行修饰与氢气、甲烷相互作用的位点会提高其吸附能力。卤素基团对甲烷分子亲和力强，因此，卤素基团修饰的多孔材料，表现了突出的吸附效果。对于硫化氢、二氧化碳和氨气等气体，可利用多孔材料的酸碱性和配位活性点实现吸附作用，达到净化空气的目的。氨基修饰的COFs材料和分子筛，可以用来吸附硫化氢和二氧化碳；COFs材料的硼(B)是路易斯酸，可以和氨气相互作用，实现氨气的吸附；二氧化碳可以和MOFs材料的金属配位活性位点配位，实现对二氧化碳的处理。氮氧化物和汽车尾气处理，主要是利用多孔材料的催化剂载体

性质减少气体污染，从而改善大气环境。

## 2.4 水处理与捕集

多孔材料在水处理与捕集中的应用已有相关的综述报道。目前，多孔材料主要是作为吸附剂去除无机或者有机污染物达到净化水的目的；其次是作为催化剂或者催化剂载体催化水中污染物的降解；也有文章报道，多孔材料可以用于水分子的捕获，实现水资源的循环利用。多孔材料的催化性能已经在前文中介绍过，因此，下面主要介绍多孔材料的吸附作用在水处理与捕集中的应用<sup>[9]</sup>。

多孔材料可以对不同极性、不同的结构和不同体积的物质具有择形吸附和选择性分离的效果，是非常理想的吸附材料。通常情况下，根据吸附目标的性质，会对多孔材料进行有针对性的官能团修饰，实现化学吸附的目的。多孔材料对水中重金属离子的吸附作用机理是重金属离子与材料表面的官能团发生配位作用，形成稳定的配位化合物，实现净化水的目的。多孔材料表面的官能团有氨基(-NH<sub>2</sub>)、巯基(-SH)、氯基(-Cl)和羧基(-COOH)等，可去除的重金属离子有汞(Hg)、铅(Pb)、锌(Zn)、铜(Cu)等。此外，实现选择性的吸附也是对多孔材料的要求。同样，对于水中的酸根离子，例如磷酸根(PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>)，用含有配位活性的MOFs材料来处理，可以达到净化的目的。负载氧化铈的沸石分子筛，利用铈(Ce)对氟离子(F<sup>-</sup>)的亲合作用，实现了对氟离子的选择性吸附。多孔材料作为吸附剂还可以去除水中的有机污染物。水中的有机污染物基本是非离子疏水性的，因此用于有机污染物处理的，大部分是疏水性的多孔材料，而对于一些阴离子型的有机染料，则通过多孔材料与染料之间的静电作用来实现吸附和去除的目的。

多孔材料还可以用于水的捕获与收集。Yaghi和Wang等<sup>[10]</sup>设计合成了一种新型的金属有机框架材料MOF-801([Zr6O4(OH)4(fumarate)6])可和冷凝器组成集水系统。在太阳能的辅助下，此系统白天收集空气中的水分。晚上，水蒸气吸附在MOF层上，白天在阳光照射下MOF温度升高，而下方的冷凝器与室温相同，因此结合在MOF中的水蒸气逐渐凝结，形成液态水。MOF-801在温度区间为25℃~65℃的条件下，0.6kPa蒸气压下收集至少0.25L水。

## 3 总结与展望

多孔材料以其独特的孔结构和功能性引起了广大科研工作者的关注，成为材料领域新兴的研究热点。目前

(下转第16页)

雷器瓷套的表面泄漏电流显巨增大,而且使避雷器内部阀片电位分布造成变化,造成芯体电流显巨提升。在严重情况下芯体电流会上升1倍左右,瓷套表面的电流会成几十倍上升。

4. 相间干扰。三相避雷器是一字排列的,在做避雷器带电检测时,因为相与相之间的干扰影响,A相和C相的电流相位都会往B相的方向偏移,偏移的角度约为 $2^{\circ}$ ~ $4^{\circ}$ 左右,将造成A相的阻性电流上升,而C相会变小甚至为负。但相间干扰是固定的,只要对历史数据进行纵向比较,就能较好地反映金属氧化物避雷器的运行情况。

5. 电网谐波。电网中的电压谐波,能在避雷器内制造谐波电流,可能造成不能精准测试避雷器自身的谐波电流<sup>[4]</sup>。

同时选取的不同参考电压方法及测试点电磁场等都会对测试结果有影响,所以只有在外部环境适宜且方法相同的情况下对避雷器进行带电测试,才能达到更好的效果。

### 3.3 加强培训及管理

每年定期开展带电检测工作培训,提高班组人员带电检测工作技术水平,增强其发现问题的能力。

管理人员加强对带电检测工作的管理,在检测工作结束后组织对检测数据的检查、分析和判断,及时安排对异常问题的处置和汇报,发挥带电检测应有的作用。

## 4 结语

避雷器在变电站电气设备运行中起着很大的保护作用,每年在雷雨严重的季节到来之前,对其进行测试是保证电气设备正常运行的必要前提工作。而避雷器带电测试可以对设备在运行状态下进行阻性泄漏电流测量,以便及早发现它内部绝缘的阀片老化、受潮情况等危急缺陷,及时将它的故障扼杀在萌芽时期,为系统的安全稳定运行夯实基础。

## 参考文献:

- [1] 雷红才,漆铭均. 避雷器及开关类设备 [M]. 北京: 中国电力出版社, 2016.
- [2] 付彦冰. 带电检测及诊断技术在高压电气设备中的应用及研究 [D]. 东南大学, 2017.
- [3] 同 [2].
- [4] 国家电网公司. 国家电网公司变电检测通用管理规定 (第16分册) 泄漏电流检测细则 [S]. 2016.

(上接第6页)

多孔材料研究主要集中在沸石分子筛、金属有机框架材料、共价有机框架材料和二氧化硅等多功能材料的构筑。此外,本文主要介绍了多孔材料在吸声降噪、催化剂载体、气体分离与处理、水处理和捕获等环境保护中的应用,并取得了较为优异的研究结果。其中,天然沸石分子筛廉价易得,被广泛的用于石油工业中。对于其他种类的多孔材料,其构筑单元需要特殊设计,昂贵且不容易获得,并且功能化的多孔材料制备复杂,无法实现量产,这极大地限制了多孔材料的应用。因此,多孔材料的制备与合成工艺将会是发展的重点,廉价、迅速、低毒的合成方法降低了生产成本,是多孔材料工业应用的必经之路。随着科学工作者的不懈努力和研究的深入,多孔材料在环境保护中会发挥更大的作用。

## 参考文献:

- [1] Wei Li, Jun Liu and Dongyuan Zhao, Mesoporous materials for energy conversion and storage devices [J]. Nature Reviews. 4, June 2016, Volume 1.

- [2] 周仁. 分子筛合成与应用研究 [D]. 焦作大学毕业论文, 2016.
- [3] Kui Shen, Lei Zhang, Xiaodong Chen, etc. Ordered macro-microporous metal-organic framework single crystals [J]. Science, 2018(359): 206-210.
- [4] 孙淑敏, 王培远, 吴琼. 共价有机骨架材料应用研究进展 [J]. 轻工学报, 2016, 31(03): 21-32.
- [5] 齐共金, 杨盛良, 赵恂. 泡沫吸声材料的研究进展 [J]. 材料开发与应用, 2002(05): 40-44.
- [6] 田红丽, 刘荣杰. 沸石分子筛催化剂及应用 [J]. 广东化工, 2013, 40(17): 100-101.
- [7] 任浩, 朱广山. 有机多孔材料: 合成策略与性质研究 [J]. 化学学报, 2015(73): 587-599.
- [8] 王婷, 薛瑞. 共价有机骨架材料的发展与应用: 气体存储、催化与化学传感 [J]. 化学进展, 2018, 30(06): 753-764.
- [9] 魏金杰, 隋铭皓, 盛力. 介孔材料在水处理中的应用 [J]. 四川环境, 2012, 31(05): 110-114.
- [10] Kim, H.; Yang, S.; Rao, S. R.; Narayanan, S.; Kapustin, E. A.; Furukawa, H.; Umans, A. S.; Yaghi, O. M.; Wang, E. N., Water harvesting from air with metal-organic frameworks powered by natural sunlight [J]. Science, 2017.