典型介孔硅基固体酸催化剂的新进展

安赛¹, 祁波¹, 郭伊苻^{2*}, 宋宇飞^{1,3*}

1. 北京化工大学, 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029;

2. 东北师范大学环境学院, 长春 130117;

3. 北京化工大学国际软物质研究中心, 北京 100029

* 联系人, E-mail: guoyih@nenu.edu.cn; songyf@mail.buct.edu.cn

2018-08-15 收稿, 2018-09-13 修回, 2018-09-17 接受, 2018-11-13 网络版发表

国家重点研发计划(2017YFB0307303)、国家重点基础研究发展计划(2014CB932104)、国家自然科学基金(U1707603, 21625101, 21521005, U1507102)、北京市自然科学基金(2182047)、中央高校基金(ZY1709)和中国博士后科学基金(2018M631313)资助

摘要 无机酸在化学化工领域有着广泛应用, 由此带来的诸多环保与安全问题已经引发了国内外科学和产业界的高度重视, 创制高效固体酸催化剂替代无机酸成为当前研究的重点和热点. 与其他固体酸催化剂相比, 硅材料耐酸性强、具有良好的孔隙率, 其组成、物理化学性质及形貌等均可调控, 被认为是一类理想的固体酸载体. 将活性组分负载至硅材料载体上, 创制高效硅基固体酸催化剂, 一方面, 通过调控硅材料载体形貌结构, 促进活性组分的分散, 提升传质效果; 另一方面, 硅基固体酸催化剂环境友好, 符合绿色化学发展的要求, 且催化剂经多次循环利用活性无明显降低, 具有重要的应用价值. 本文概述了近年来通过形貌控制制备介孔硅基固体酸催化剂及其在催化领域应用的新进展, 为创制新型固体酸催化剂提供了新的思路.

关键词 固体酸催化剂, 硅材料, 生物质转化

众所周知, 许多重要的高附加值化学品的生产过程都是在无机酸催化作用下进行的. 无机酸的广泛应用一方面导致大量废酸液需要处理、设备腐蚀、催化剂循环使用难等诸多问题, 另一方面也潜移默化的影响着人类健康及生存环境. 因此, 发展固体酸催化剂替代无机酸成为当前研究的重点和热点. 在此背景下, 以沸石、金属氧化物及离子交换树脂等作为载体的固体酸催化剂得到了深入研究^[1-3]. 然而, 这些固体酸催化剂大多存在孔隙率低、形貌结构不理想、热稳定性差等缺点. 理想的固体酸催化剂应该具有适宜的Brønsted和Lewis酸性、优异的孔隙率性质、良好的稳定性、可控的形貌结构且符合绿色化学发展需求等. 其中, 催化剂的形貌结构是影响其性能的重要因素之一. 这是因为适宜的形貌结构可以缩短反

应过程中反应物或产物的传质距离, 从而促进其扩散与传输, 增加活性位点与反应物的接触机会, 进而获得更高的催化活性. 将活性组分负载在合适的载体是实现以上过程的重要策略之一^[4-7]. 在众多载体中, 硅材料被视作理想的载体而引起广泛关注, 因其具有大的比表面积、可控的孔径和孔体积、多样化的组成、物理化学性质及形貌等. 其中, 介孔硅基材料的孔径尺寸相比于微孔硅材料(如ZSM-5, H-beta等)更大, 其可应用于底物或产物分子体积较大的反应, 并有效促进催化过程的传质^[8]. 而且, 较大的介孔可有效减少生成的焦炭物质在孔内的沉积, 从而避免孔堵塞^[9]. 研究者相继对其进行功能化, 发展了多种多样的介孔硅基固体酸催化剂, 在多类催化过程中表现出优异的性能^[10-13]. 本文总结了近年形貌控制

引用格式: 安赛, 祁波, 郭伊苻, 等. 典型介孔硅基固体酸催化剂的新进展. 科学通报, 2018, 63: 3546-3554

An S, Qi B, Guo Y H, et al. Latest progress on the typical mesoporous Si-based solid acid catalysts (in Chinese). Chin Sci Bull, 2018, 63: 3546-3554, doi: 10.1360/N972018-00840

制备介孔硅基固体酸催化剂及其在催化领域的新进展,为进一步开发和研究新型固体酸催化剂提供重要参考。

1 无机硅材料的形貌控制制备及其应用

1.1 基于MCM-41的催化剂及其应用

早在20世纪90年代初,美国Mobil公司^[14,15]首次利用烷基季铵盐阳离子表面活性剂作为模板剂,成功合成了M41S系列(MCM-41, MCM-48, MCM-50)有序介孔硅材料。相比于无定型硅材料,该材料具有六方有序排列的孔道、孔径均一(2~5 nm)、孔体积和比表面积大(约1000 m² g⁻¹)。通过合理控制合成条件,可以实现孔径尺寸的调控。进一步地, Huang课题组^[16]在超声波照射条件下将Al引入MCM-41,合成了一系列具有不同Si/Al比的Al-MCM-41催化剂。研究指出超声波照射可促进Al-MCM-41的Brönsted酸位点的形成,其数量与无超声波照射合成的催化剂相比是其8倍之多。随着Brönsted酸位点密度的增加,Al-MCM-41在环己酮肟的贝克曼重排反应中的催化性能得到显著提升。在考察反应温度对催化性能的影响时发现在393 K反应7 h后,环己酮肟的转化率最高可达94.9%,己内酰胺的产率可达59.8%,这是因为相对较低的温度可以有效抑制环己酮副反应的发生。同时,该工作利用固体核磁表征手段结合探针分子重点对该催化剂的酸性质进行了充分的表征,进一步说明催化剂的酸性质在反应过程中具有至关重要

的作用。

1.2 基于SBA-15的催化剂及其应用

随着研究的不断深入, Zhao课题组^[12,17,18]采用结构导向的共缩合方法成功制备出具有较大孔径的SBA系列材料。该材料具有二维(2D)*p6mm*的孔道、均一的孔径分布、可调变的孔径及壁厚等特点,从而在催化、分离、生物及纳米材料等领域具有广泛的应用。近来, Yang课题组^[19]通过将5,10,15,20-四(4-吡啶)卟啉锌(Zn-TPy)、SBA-15和3-(甲氧基硅烷)丙基溴在有机溶剂(如甲苯、四氢呋喃(THF)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)或*N*-甲基吡咯烷酮(NMP))中回流,成功将卟啉锌配合物固载于介孔SBA-15。研究表明,在DMF中获得的催化剂具有高的Zn含量和均匀分散的活性位点。该催化剂具有Lewis酸性位点,可在无助催化剂的体系中高效催化CO₂与环氧化合物的环加成反应,TOF高达1686 h⁻¹。这是因为催化剂中Zn-TPy与Br⁻的紧密作用有效提高了其在催化过程中的协同作用。

SBA-15作为一类典型的介孔硅材料,研究者通常对其进行有机功能化、杂原子取代或将多种活性组分负载。其介孔孔道在催化过程中可视为纳米反应器,由此带来的择形选择性可有效提高产物的选择性。Guan课题组^[20]采用沉淀法、超声辅助的浸渍法等方式结合调控制备体系pH等手段合成了一系列具有不同Al/Si比的负载型Co基Al-SBA-15催化剂(图1),采用多种表征手段对其形貌、物理性质、结构和酸性性质等进行了探究。在费托合成反应中,其有序的介孔

图1 (网络版彩色)Co/Al-SBA-15 催化剂的制备及其催化合成航空燃料示意图^[20]

Figure 1 (Color online) Illustration of the preparation of Co/Al-SBA-15 and the synthesis of aviation fuel^[20]

结构有效抑制了长链烃类化合物的形成,并且,Al-SBA-15载体的酸性对其活性及选择性均具有一定的影响.该催化剂利用SBA-15的择形选择性在航空燃料的制备过程中表现出了较高的C₈~C₁₈产物选择性(52.4%)和更高的异构烷烃比例(20.2%).

1.3 基于SBA-16的催化剂及其应用

相比于上述两类有序介孔材料,SBA-16为三维(3D)立方 $Im3m$ 介孔结构,具有多方向的3D孔结构、大的孔径(5~15 nm)^[21]、较好的热稳定性及经济的合成过程等特点. Chaudhuri等人^[22]采用F127导向的一步原位法成功将磺酸基团结合至SBA-16,其具有11~17 nm的有序孔、较高的酸量以及良好的热稳定性.研究指出,该催化剂对染料具有良好的吸附性能,对碱性品红的吸附量为365.46 mg g⁻¹,对罗丹明6G的吸附量为217.87 mg g⁻¹.同时,在贝克曼重排反应和酯化反应中表现出优异的催化活性和较高的选择性(图2).而且,该催化剂可经过简单的酸处理实现再生以保持其吸附和催化的循环使用性能.该工作充分利用了SBA-16优异的物理化学性质,同时研究了其吸附和催化性能,拓展了固体酸催化剂的应用,为介孔硅材料的双功能甚至多功能提供了重要信息.固体酸催化剂的酸性质及其对性能的影响一直是该领域的研究重点及热点. Gonzalez-Arellano课

题组^[23]在SBA-16的基础上引入Zr元素,获得Si/Zr比例分别为25, 50及100的Zr-SBA-16,其具有不同的Brønsted和Lewis酸性.分别选取甘油与乙酰丙酸的酯化反应和甘油与甲醛的缩醛反应考察催化剂的性能,结果表明,Zr-SBA-16(100)(Si/Zr=100)催化剂具有最高的缩醛活性,而Zr-SBA-16(50)(Si/Zr=50)则具有优异的催化稳定性.

上述材料均在保持无机硅材料形貌结构的基础上,引入活性组分,所得到的功能化无机硅材料展现出优异的催化性能.上述研究工作进一步证明无机硅材料的形貌、结构、组成及物理化学性质等调控在温和的条件下即可实现,该制备方法为杂化材料的制备奠定了良好的基础.

2 有机硅材料的形貌控制制备及其应用

催化剂的性能受多重因素的影响,其组成、结构、物理化学性质等均对催化性能具有一定的影响.因此,介孔硅基材料的功能化对介孔硅基固体酸催化剂的发展具有重要意义.采用在介孔硅孔壁或孔表面掺入杂原子或在其表面进行有机官能团修饰的方法可以实现介孔硅材料的功能化^[24,25].经多种有机官能团修饰的介孔硅在催化、选择性吸附和分离等多个领域均展现了潜在的应用价值.这一发现激发了研究者对于合成具有特定结构新型介孔硅材料的

图2 (网络版彩色)磺酸功能化SBA-16的制备及其在催化和吸附中的应用示意图^[22]

Figure 2 (Color online) Illustration of the preparation of sulfonic acid functionalized SBA-16 and its application in catalysis and adsorption^[22]

深入探索. 介孔硅材料表面修饰有机官能团主要有两种方法: 后合成嫁接法和共缩合法. 前者是通过烷基化反应实现有机官能团的修饰; 而后者则是有机硅烷的前驱体在结构导向剂的作用下直接进行共缩合反应. 两种方法均可以获得基于介孔硅的功能化杂化材料^[26].

1999年, Ozin课题组^[27,28]以桥联硅烷($(R'O)_3Si-R-Si(OR')_3$ (图3)作为硅源前驱体, 以表面活性剂形成的超分子结构为模板, 采用溶胶-凝胶方法, 通过分子间作用力自组装合成了有序介孔有机硅材料(periodic mesoporous organosilicas, PMO), 开拓了合成功能化介孔硅材料的新路径. 在此基础上, 大量功能化有机硅杂化材料被合成报道. 至今, 简单的有机片段(如亚甲基、乙烯基、亚乙烯基和亚苯基等)和相对复杂的功能组分(手性基团、离子液体、四硫化物、巯基和金属配合物等)均已被成功引入至骨架结构中, 在催化、传感、色谱分析、金属吸附和生物制药等领域显示了广阔的应用潜力^[26,29~31]. 以下将对功能化有机硅杂化材料在生物质转化中的应用进行简要介绍.

2.1 酯化反应

在生物质转化过程所涉及的众多反应中, 多伴随着水分子的生成, 酯化是极具代表性的一类反应, 多是在无机酸的作用下实现高效转化. 介孔硅材料的表面较亲水, 不利于水分子与催化剂的分离. 因此, 调控介孔硅材料的表面疏水性对其在生物质转化过程中的应用具有重要意义. Guo课题组^[32~34]以P123为模板, 1,4-双(三乙氧基)苯基硅烷($(CH_3CH_2O)_3Si-C_6H_4-Si(OCH_2CH_3)_3$)为硅源前驱体, 引入Keggin型杂多酸($H_3PW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$)及过渡金属氧化物(ZrO_2 和 Nb_2O_5), 采用溶胶-凝胶共缩合方法并辅以水热技

术, 成功制备了高度有序介孔结构杂化催化剂 $PW_{12}/Nb_2O_5-Si(Ph)Si$ (图4)和 $PW_{12}/ZrO_2-Si(Ph)Si$. 研究指出, 调控桥联有机硅烷和金属氧化物前驱体(五氯化铌或正丁基氧锆)的水解/缩合速率和亲疏水性是获得2D六方 $p6mm$ 介孔结构的 $PW_{12}/Nb_2O_5-Si(Ph)Si$ 和 $PW_{12}/ZrO_2-Si(Ph)Si$ 关键所在. 在乙酰丙酸与甲醇的酯化反应中, 该材料展现出相比于同组分3D交联介孔结构杂化催化剂更高的催化性能. 这是因为前者的高度有序的介孔结构能够有效地减小反应物和产物与活性位点间的传质阻力, 同时增加反应物与活性位点的接触机会. 而且, 桥联有机硅烷的引入赋予材料表面疏水性, 使得酯化过程生成的水分子更易于与催化剂表面分离, 从而确保了反应的进行. 该工作利用有机硅烷构筑较疏水的骨架, 改善了介孔硅材料的表面疏水性, 并初步探索了结构有序度及表面性质对催化性能的影响, 为有机-无机杂化材料的制备提供了新方法.

随着生物柴油工业化, 大量副产物甘油产出过盛, 通过酯化作用将甘油转化为高附加值化学品是甘油资源有效利用的一条重要途径. 在酯化反应过程中, 产物水在一定程度上抑制反应的进行. 而且, 生成的部分甘油酯可发生水解反应, 进而导致甘油酯产率的降低. 调节固体酸催化剂的表面亲疏水性是避免此情况的重要策略之一. Guo课题组^[35]采用多种桥联硅烷($(R'O)_3Si-R-Si(OR')_3$)作为硅源前驱体, 引入不同桥联烷基片段, 实现对磺酸功能化有机硅中空纳米球 $Si(R)Si-ArSO_3H$ ($R=Ph-Ph$, Ph 或 Et)的亲疏水性质调控, 并探究其在甘油与月桂酸酯化反应中的性能(图5). 结果表明, 催化剂的活性顺序与其表面疏水性一致. 在 $140^\circ C$ 反应60 min后, $Si(Ph-Ph)Si-ArSO_3H$ 具有最高活性, 可获得21.2% 1-月桂酸甘油单酯、35.4% 2-月桂酸甘油单酯和43.4%月桂酸甘油二酯. 该催化剂的疏水表面更易于吸附疏水的月桂酸分子, 而水分子不易吸附在其表面, 从而表现出更高的月桂酸甘油酯的产率. 由于桥联硅烷的烷基片段的刚性不同, 其对介孔硅材料的形貌具有一定的影响. 该工作在保持中空球结构的基础上探究了烷基片段对催化剂表面疏水性质的影响, 建立了催化剂的组成、结构、性质与性能间的科学关联.

2.2 酯交换反应

化石燃料储量的急剧减少、大量温室气体的释放

图3 (网络版彩色)合成有序介孔有机硅材料的经典桥联硅烷

Figure 3 (Color online) Typical bis-silylated organosilanes for preparation of Periodic Mesoporous Organosilicas

图4 (网络版彩色)高度有序介孔结构 $\text{PW}_{12}/\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Si(Ph)Si}$ 杂化催化剂的结构示意图

Figure 4 (Color online) Illustration of $\text{PW}_{12}/\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Si(Ph)Si}$ hybrid catalysts with highly ordered mesoporous structure

图5 (网络版彩色) $\text{Si(R)Si-ArSO}_3\text{H}$ 催化甘油与月桂酸酯化反应的示意图

Figure 5 (Color online) Illustration of $\text{Si(R)Si-ArSO}_3\text{H}$ -catalyzed esterification of glycerol with lauric acid

以及由此所带来的气候变化等问题无疑加速了人们对可持续替代能源的寻求。国际能源署研究发现,生物柴油是众多可再生能源(包括太阳能、风能、潮汐能以及由生物质和废弃物转化的能量等)中最具潜力的一类。生物柴油由 $\text{C}_{12}\text{-C}_{22}$ 的脂肪酸单酯(FAMEs)组成,是一类可持续、无硫、可生物降解及无毒的燃料替代品,可通过酸或碱催化剂催化三酸甘油酯(TGs)的酯交换反应而获得。文冠果是一类富油脂类生物,压榨其而得的油为非食用植物油,利用该油发展生物柴油对我国具有重要的战略意义。Guo课题组^[36]选取文冠果油与甲醇的酯交换反应,系统考察所制备的有机磺酸功能化烷基桥联有机硅纳米管($\text{Si(Ph/Et)-Ar/Pr-SO}_3\text{H NTs}$)的催化性能。研究表明,该反应的主要产物为棕榈酸甲酯(MP)、硬脂酸甲酯(MS)、油酸甲酯(MO)和亚油酸甲酯(ML)。在温和的反应条件下,其产率分别高达75.1%, 81.5%, 79.9%和73.2%,明显优于商用催化剂Amberlysts-15。该工作针对传统磺酸功能化介孔硅材料的传质问题采用了形貌控制制备策略。所制备的催化剂具有一维纳米管结

构,其中空的管状结构提高了活性位点的可接近性。同时,选用的2-(4-氯磺酰苯基)乙基三甲氧基硅(CSPTMS)前驱体可将磺酸基团直接引入至催化剂的硅碳骨架,为该催化剂的活性及稳定性提供了保证。

2.3 醇解反应

乙酰丙酸酯是极为重要的高附加值化学品之一,可作为溶剂和增塑剂应用于食品加工行业。同时,因其低毒、高润滑力和闪点稳定等特点也可用作燃料添加剂等。乙酰丙酸酯可通过糠醇与相应的醇发生醇解反应获得。前期研究工作表明,材料的形貌结构对其催化性能具有一定的影响,而基于有机硅的杂化材料可以具有多种形貌结构如三维交联、三维立方或二维六方介孔结构、纳米管、纳米球及核壳结构等。为了深刻认识不同形貌结构与催化性能的科学关联,Guo课题组^[37,38]以同一种表面活性剂(P123)为模板,成功制备了具有一维纳米管($\text{Si(Et)Si-PrSO}_3\text{H-NT}$),二维六方介孔结构($\text{Si(Et)Si-PrSO}_3\text{H-2D}_{\text{hex}}$)和三维中空纳米球结构($\text{Si(Et)Si-PrSO}_3\text{H-HNS}$)的磺酸功能化

有机硅杂化催化剂. 不同形貌结构的杂化材料其孔隙率有差异. 其中, 具有中空纳米球结构的材料展现了更大的孔径和孔体积, 从而增加杂化催化剂中活性位点的数量并使其分散均匀.

该工作同时选取乙酰丙酸酯化和糠醇醇解合成乙酰丙酸酯为反应模型, 探讨了催化材料的形貌结构对其催化性能的影响(图6). 结果表明, 在两个目标反应中, 催化剂的形貌结构对乙酰丙酸酯的产率均具有一定的影响, 且中空纳米球结构的催化剂表现出更高的催化活性. 这是因为内部富集-SO₃H的中空纳米球可作为纳米反应器, 催化剂很薄的壳层有助于活性位点与底物的接触, 促进扩散与传质. 此外, 由于活性组分与有机硅载体间通过化学作用联接, 该催化剂在两个目标反应中均具有优异的循环使用性能, 证明了其在环境友好型生物质转化过程中具有潜在的应用价值. 该工作在催化剂组成相同的基础上, 系统地比较了二维六方有序、管状和中空球状介孔硅材料的合成方法、性质及性能的差异, 对今后形貌控制制备介孔硅基材料具有重要的参考价值.

2.4 水解反应

近年来, 由于环境污染及温室气体释放过量等问题, 人们致力于通过生物质转化途径获得高附加值的化学品等. 乙酰丙酸(levulinic acid, LA)是极其重要的生物质衍生平台分子之一, 可通过多种化学反应生成有机化学品、燃料添加剂和液体燃料等. 然

图6 (网络版彩色)不同形貌结构的Si(Et)Si-PrSO₃H催化合成乙酰丙酸酯的示意图

Figure 6 (Color online) Illustration of Si(Et)Si-PrSO₃H with different morphology synthesize levulinic esters

而, 以糠醇(furfuryl alcohol, FAL)为底物合成LA通常伴随着许多副产物的生成, 导致LA的产率较低. Guo课题组^[39]在前期工作基础上, 进一步对中空纳米球的壳层厚度进行调控(图7). 研究发现, 壳层厚度与结构导向剂(P123和F127)密切相关. 在初始制备体系中, P123的引入可使中空纳米球的壳层厚度急剧缩小, 而F127可使其变厚. 在糠醇水解合成乙酰丙酸的反应中, 选取丙酮作为溶剂有效抑制了聚合物的形成, 避免了活性基团被聚合物包裹, 同时, P123 ArSO₃H-Et-HNS催化剂的最薄壳层具有良好的渗透性, 从而促进了传质及扩散, 进而表现出优异的催化活性. 该工作进一步证明了介孔硅基材料的形貌结构对底物和产物分子的传质和扩散过程以及活性位点的可接近性具有重要影响, 从而造成其催化性能的差异.

3 结果与展望

介孔硅基材料是一类理想的载体, 具有大的比表面积、可控的孔径和孔体积、多样化的组成、物理化学性质及形貌等特质. 在生物质转化过程中, 具有较大体积的反应物和产物分子存在着严重的传质受限、活性位点可接近性差等影响催化活性的问题. 构筑具有特定形貌结构的介孔硅基固体酸催化剂是解决上述问题的有效策略之一. 采用表面活性剂导向的溶胶-凝胶共缩合法是形貌控制制备介孔硅基固体酸催化剂的一种重要方法, 既简单又便捷, 可通过调节合成条件实现形貌结构的调控. 另外, 传统硅基材料在应用过程中存在着碳物种在其表面沉积及活性组分易流失的问题, 制备具有较大孔径尺寸的介孔

图7 (网络版彩色)不同壳层厚度的ArSO₃H-Et-HNS催化剂催化糠醇水解合成乙酰丙酸的示意图

Figure 7 (Color online) Illustration of ArSO₃H-Et-HNS with controllable thickness catalyzed hydrolysis of furfuryl alcohol to synthesize levulinic acid

硅基固体酸催化剂则可有效避免孔阻塞现象的发生。同时,介孔硅基载体与活性组分之间通过共价键结合,避免活性组分的脱落,提高催化剂的稳定性,有助于催化剂的循环使用。

在后续研究工作中,我们将进一步探究有机硅的形貌结构衍变历程以及介孔硅基载体和活性组分

之间的界面作用,尤其是活性组分在微观结构中的优先结合位置、分布特点等;在控制形貌结构的基础上,提高介孔硅基材料的热稳定性,探索其在气相催化领域的应用;充分利用介孔硅基材料的组成、结构、物理化学性质的优异性,探索其在更广阔的催化领域甚至其他领域的功能应用。

参考文献

- 1 Su F, Guo Y H. Advancements in solid acid catalysts for biodiesel production. *Green Chem*, 2014, 16: 2934–2957
- 2 Dusselier M, Davis M E. Small-pore zeolites: Synthesis and catalysis. *Chem Rev*, 2018, 118: 5265–5329
- 3 Abdullah S H Y S, Hanapi N H M, Azid A, et al. A review of biomass-derived heterogeneous catalyst for a sustainable biodiesel production. *Renew Sustain Energy Rev*, 2017, 70: 1040–1051
- 4 Liu H, Chen J Z, Chen L M, et al. Carbon nanotube-based solid sulfonic acids as catalysts for production of fatty acid methyl ester via transesterification and esterification. *ACS Sustain Chem Eng*, 2016, 4: 3140–3150
- 5 Zhao Z W, Feng D D, Xie G X, et al. Functionalized hollow double-shelled polymeric nano-bowls as effective heterogeneous organocatalysts for enhanced catalytic activity in asymmetric Michael addition. *J Catal*, 2018, 359: 36–45
- 6 Zhu W, Chen Z, Pan Y, et al. Functionalization of hollow nanomaterials for catalytic applications: Nanoreactor construction. *Adv Mater*, 2018, 30: 1800426
- 7 Wang G H, Chen K, Engelhardt J, et al. Scalable one-pot synthesis of yolk-shell carbon nanospheres with yolk-supported Pd nanoparticles for size-selective catalysis. *Chem Mater*, 2018, 30: 2483–2487
- 8 Liang J, Liang Z B, Zou R Q, et al. Heterogeneous catalysis in zeolites, mesoporous silica, and metal-organic frameworks. *Adv Mater*, 2017, 29: 1701139
- 9 García-Sancho C, Cecilia J A, Mérida-Robles J M, et al. Effect of the treatment with H₃PO₄ on the catalytic activity of Nb₂O₅ supported on Zr-doped mesoporous silica catalyst. Case study: Glycerol dehydration. *Appl Catal B Environ*, 2018, 221: 158–168
- 10 Slagter C E P, Jongh P E, Jong K P. Impact of heterogeneities in silica-supported copper catalysts on their stability for methanol synthesis. *J Catal*, 2018, 365: 1–9
- 11 Schmidt-Winkel P, Lukens Jr W W, Zhao D Y, et al. Mesocellular siliceous foams with uniformly sized cells and windows. *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 254–255
- 12 Zhao D Y, Feng J L, Huo Q S, et al. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 Å pores. *Science*, 1998, 279: 548–552
- 13 Hagemans F, Vlug W, Raffaelli C, et al. Sculpting silica colloids by etching particles with nonuniform compositions. *Chem Mater*, 2017, 29: 3304–3313.
- 14 Beck J S, Vartuli J C, Roth W J, et al. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *J Am Chem Soc*, 1992, 114: 10834–10843
- 15 Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, et al. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature*, 1992, 359: 710–712
- 16 Wang Z, Ling H, Shi J, et al. Acidity enhanced AIMCM-41 via ultrasonic irradiation for the Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime to ϵ -caprolactam. *J Catal*, 2018, 358: 71–79
- 17 Zhao D Y, Sun J Y, Li Q Z, et al. Morphological control of highly ordered mesoporous silica SBA-15. *Chem Mater*, 2000, 12: 275–279
- 18 Zhao D Y, Huo Q S, Feng J L, et al. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. *J Am Chem Soc*, 1998, 120: 6024–6036.
- 19 Jayakumar S, Li H, Tao L, et al. Cationic Zn-porphyrin immobilized in mesoporous silicas as bifunctional catalyst for CO₂ cycloaddition reaction under cocatalyst free conditions. *ACS Sust Chem Eng*, 2018, 6: 9237–9245
- 20 Cai Y, Xu X F, Wang H, et al. Bifunctional Co/Al-SBA-15 catalyst with tunable acidity for selective production of aviation fuel. *Ind Eng Chem Res*, 2018, 57: 3844–3854
- 21 Andrade G F, Soares D C F, Sousa E M B, et al. Mesoporous silica SBA-16 nanoparticles: Synthesis, physicochemical characterization, release profile, and *in vitro* cytocompatibility studies. *Micropor Mesopor Mater*, 2013, 168: 102–110
- 22 Chaudhuri H, Dash S, Sarkar A. Single-step room-temperature *in situ* syntheses of sulfonic acid functionalized SBA-16 with ordered

- large pores: Potential applications in dye adsorption and heterogeneous catalysis. *Ind Eng Chem Res*, 2017, 56: 2943–2957
- 23 Gonzalez-Arellano C, Parra-Rodriguez L, Luque R. Mesoporous Zr-SBA-16 catalysts for glycerol valorization processes: Towards bio-renewable formulations. *Catal Sci Technol*, 2014, 4: 2287–2292
 - 24 Ying J Y. Nanostructural tailoring: Opportunities for molecular engineering in catalysis. *AIChE J*, 2000, 46: 1902–1906
 - 25 Melero J A, Grieken R van, Morales G. Advances in the synthesis and catalytic applications of organosulfonic-functionalized mesostructured materials. *Chem Rev*, 2006, 106: 3790–3812
 - 26 Yang Q H, Liu J, Zhang L, et al. Functionalized periodic mesoporous organosilicas for catalysis. *J Mater Chem*, 2009, 19: 1945–1955
 - 27 Yoshina-Ishii C, Asefa T, Coombs N, et al. Periodic mesoporous organosilicas, PMOs: Fusion of organic and inorganic chemistry “inside” the channel walls of hexagonal mesoporous silica. *Chem Commun*, 1999, (24): 2539–2540
 - 28 Asefa T, MacLachlan M J, Coombs N, et al. Periodic mesoporous organosilicas with organic groups inside the channel walls. *Nature*, 1999, 402: 867–871
 - 29 Croissant J G, Cattoën X, Durand J O, et al. Organosilica hybrid nanomaterials with a high organic content: Syntheses and applications of silsesquioxanes. *Nanoscale*, 2016, 8: 19945–19972
 - 30 Jimenez C M, Aggad D, Croissant J G, et al. Porous porphyrin-based organosilica nanoparticles for NIR two-photon photodynamic therapy and gene delivery in zebrafish. *Adv Funct Mater*, 2018, 18: 1800235
 - 31 Park S S, Ha C S. Hollow mesoporous functional hybrid materials: Fascinating platforms for advanced applications. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1703814
 - 32 An S, Song D Y, Sun Y N, et al. Design of highly ordered mesoporous Nb₂O₅-based hybrid catalysts bifunctionalized by the Keggin-type heteropoly acid and phenyl-bridged organosilica moieties for the synthesis of methyl levulinate. *Micropor Mesopor Mater*, 2016, 226: 396–405
 - 33 Su F, Ma L, Song D Y, et al. Design of a highly ordered mesoporous H₃PW₁₂O₄₀/ZrO₂-Si(Ph)Si hybrid catalyst for methyl levulinate synthesis. *Green Chem*, 2013, 15: 885–890
 - 34 Su F, Wu Q Y, Song D Y, et al. Pore morphology-controlled preparation of ZrO₂-based hybrid catalysts functionalized by both organosilica moieties and Keggin-type heteropoly acid for the synthesis of levulinate esters. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 13209–13221
 - 35 An S, Sun Y N, Song D Y, et al. Arenesulfonic acid-functionalized alkyl-bridged organosilica hollow nanospheres for selective esterification of glycerol with lauric acid to glycerol mono- and dilaurate. *J Catal*, 2016, 342: 40–54
 - 36 Zhang X H, Su F, Song D Y, et al. Preparation of efficient and recoverable organosulfonic acidfunctionalized alkyl-bridged organosilica nanotubes for esterificationand transesterification. *Appl Catal B Environ*, 2015, 163: 50–62
 - 37 An S, Song D Y, Lu B, et al. Morphology tailoring of sulfonic acid functionalized organosilica nanohybrids for the synthesis of biomass-derived alkyl levulinates. *Chem Eur J*, 2015, 21: 10786–10798
 - 38 Lu B, An S, Song D Y, et al. Design of organosulfonic acid functionalized organosilica hollow nanospheres for efficient conversion of furfural alcohol to ethyl levulinate. *Green Chem*, 2015, 17: 1767–1778
 - 39 An S, Song D Y, Sun Y N, et al. Conversion of furfuryl alcohol to levulinic acid in aqueous solution catalyzed by shell thickness-controlled arenesulfonic acid-functionalized ethyl-bridged organosilica hollow nanospheres. *ACS Sust Chem Eng*, 2018, 6: 3113–3123

Summary for “典型介孔硅基固体酸催化剂的新进展”

Latest progress on the typical mesoporous Si-based solid acid catalysts

Sai An¹, Bo Qi¹, Yihang Guo^{2*} & Yufei Song^{1,3*}¹ State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;² School of Environment, NorthEast Normal University, Changchun 130117, China;³ Beijing Advanced Innovation Centre for Soft Material Science and Engineering, Beijing 100029, China

* Corresponding authors, E-mail: guoyh@nenu.edu.cn; songyf@mail.buct.edu.cn

Serious environment and safety issues by the wide application of inorganic mineral acids have attracted worldwide attention from fundamental science and application point of view. Under such circumstances, the development of the solid acid catalysts is a very hot topic currently. The ideal solid acid catalysts possess appropriate Brønsted and Lewis acidic nature, good porosity, high stability and unique morphology. Among them, the morphological nanostructure of catalysts is one of the important factors that can have a profound influence on their catalytic performance. Compared with a number of other supports of the solid acid catalysts, the silica-based materials are considered as promising candidates because of their diverse composition, physicochemical property and morphology as well as excellent porosity property. Among them, mesoporous silica-based materials possess larger pore compared with the microporous silica materials (e.g., ZSM-5, H-beta, etc.). They enable to catalyze reactions efficiently involving bulky substrates and/or products, and facilitate mass transfer. Meanwhile, the larger pore favors the dispersion of the active sites and hinders the accumulation of coke on the surface to avoid pore blocking. As a result, one of the important strategies to prepare novel solid acid catalysts is to immobilize the active sites on mesoporous silica materials. The as-prepared mesoporous silica-based solid acid catalysts have shown great potential for application in the field of environment, energy and industrial catalysis. In this paper, the latest progress on the morphology-controlled preparation of mesoporous silica-based materials and their applications in catalysis are summarized.

In the case of the silica-based materials, it can be dated back to the early 1990s, and Mobil Company synthesized various M41S materials firstly (MCM-41, MCM-48 and MCM-50) by using the alkyl quaternary ammonium salt cationic surfactant as the template agent. Compared with the amorphous silica materials, M41S possess ordered mesoporous structure, uniform pore size (2–5 nm), large pore volume and BET surface area (1000 m² g⁻¹). Subsequently, various SBA materials (such as SBA-15 and SBA-16) with large pore size were prepared successfully. It has attracted wide attention to functionalize the silica materials by incorporating the active sites and maintaining the morphological structure.

With the development of silica-based materials, periodic mesoporous organosilicas (PMO) were synthesized by surfactant-directed sol-gel method, which opened a new pathway to prepare functional mesoporous silica materials. Up to now, a number of functionalized organosilica materials have been reported and exhibited great potential in the fields of catalysis, sensing, chromatography analysis, metal adsorption and bio-pharmacy etc. Herein, the mesoporous silica-based solid acid catalysts by the morphology-controlled preparation of functionalized organosilicas showed highly ordered, tubular or hollow spherical nanostructure by P123-directed sol-gel co-condensation. The as-prepared mesoporous silica-based solid acid catalysts possessed hydrophobic surface, excellent porosity property and strong Brønsted acidic nature. Moreover, the catalysts with well-defined morphology exhibited high catalytic performance for synthesis of the biomass-derived platform molecules or high value-added chemicals. Owing to the accelerated diffusion, transmission and improved accessibility of substrates to active sites, the mesoporous silica-based solid acid catalysts with hollow nanosphere morphology showed the highest activity compared with the tubular or ordered analogues. On the other hand, the covalent bond between active sites and silica framework can avoid the leaching issue of the solid acid catalysts. In addition, the hydrophobic character of alkyl-containing organosilica can reduce acid sites deactivation associated with adsorption of polar byproducts, which can improve the stability of as-prepared catalysts. To summarize, this review aims to provide important reference value for development of novel solid acid catalysts.

solid acid catalyst, silica materials, biomass conversion

doi: 10.1360/N972018-00840