

文章编号: 1006-9941(2012)03-0364-07

## 有序多孔材料在含能材料研究中的应用

杨荣极<sup>1,2</sup>, 蔡华强<sup>1</sup>, 黄辉<sup>1</sup>, 聂福德<sup>1</sup>, 官德斌<sup>1</sup>

(1. 中国物理工程研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900; 2. 西南科技大学, 四川 绵阳 621010)

**摘要:** 有序多孔材料具有高比表面积、孔道形貌排列多样化以及孔径尺寸均匀可调等特点, 在众多领域有着广泛的应用前景。综述了目前有序多孔材料应用于含能材料的主要研究进展。涉及到的多孔材料包括单晶硅、氧化硅、氧化铝、碳、聚合物和金属有机骨架材料(MOFs)等。研究内容包括含能材料的制备、复合、吸附、分离、检测和传感器等。最后展望了多孔材料和含能材料相结合的发展趋势。

**关键词:** 物理化学; 有序多孔材料; 含能材料; 应用; 综述; 进展

**中图分类号:** TJ55; TB383; O64

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.03.022

### 1 引言

多孔材料由于具有特殊的周期性结构、高比表面积、高吸附性、可组装性、高孔隙率等特性, 已经在催化、生物、电化学、气体吸附、色谱分离、传感器等领域显示了广泛的应用前景<sup>[1]</sup>。根据孔径大小可以将多孔材料分为微孔材料( $<2\text{ nm}$ )、介孔材料( $2\sim 50\text{ nm}$ )、大孔材料( $>50\text{ nm}$ )。它们的共同特征是具有规则而均匀的孔道结构, 其中包括孔道与窗口的尺寸和形状; 孔道的维数、孔道的走向、孔壁的组成与性质。

含能材料, 主要包括炸药、推进剂和烟火剂等, 是一种在民用、军事和航天等领域得到大规模应用的多功能材料<sup>[2]</sup>。随着纳米技术的发展, 许多新概念被引入到含能材料中, 对其研究工作产生了深远影响<sup>[3]</sup>。以多孔材料为例, 由于纳米孔道结构影响许多物理化学过程, 如传质、传热、导电等, 它们与含能材料的结合有可能为其研究注入新的活力, 因此引起了业内研究者较为广泛的关注, 近来相关报道也逐渐增多。本文在对若干重要多孔材料进行简要介绍的基础上, 综述了近十年来其应用于含能材料的研究状况, 重点讨论孔结构的特殊功能; 另外还简要介绍了含能材料在多孔材料中的应用。

### 2 多孔材料用于含能材料研究

人们很早就注意到孔结构对含能材料的影响并将其用于生产实际, 如采用多级孔无序结构的活性炭作为吸附剂<sup>[4]</sup>, 来处理含有 2,4,6-三硝基甲苯(TNT)、黑索今(RDX)、奥克托今(HMX)、高氯酸铵(AP)等高能密度材料的废水或废气, 但研究内容局限于无序多孔材料。直到 20 世纪 90 年代后, 大量的新型有序多孔材料不断出现, 才引发了人们更多的思考, 希望能将它们应用到含能材料研究中, 或者获得新型材料, 或者提高现有材料的性能或者开发出新的功能, 目前, 研究已经取得初步进展。下面主要依据多孔材料的孔径大小和元素组成, 分别进行介绍。

#### 2.1 微孔分子筛

在多孔材料中, 微孔分子筛的历史最为悠久<sup>[1]</sup>。它们不仅具有较高的比表面积, 还具有孔径大小均匀的大量微孔结构。近半个世纪以来, 它们作为主要的催化材料、吸附分离材料与离子交换材料在石油化工、精细化工及日用化工中起着越来越重要的作用。2006 年, Majano<sup>[5-6]</sup>等选择具有直孔道( $0.53\text{ nm}\times 0.56\text{ nm}$ )和 Z 型孔道( $0.51\text{ nm}\times 0.55\text{ nm}$ )的纯硅 MFI 型分子筛 Silicalite-1 为主体材料(图 1), 用来吸附高能量密度化合物 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7)。通过粉末 X 射线衍射、拉曼、红外、固体核磁等表征方法, 证明 FOX-7 被吸附到分子筛结构中。DSC 测试表明, 与体相材料相比(放热峰  $225\text{ }^{\circ}\text{C}$  和  $275\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), 孔道中纳米尺寸 FOX-7 的热稳定性增强(放热峰  $264\text{ }^{\circ}\text{C}$  和  $377\text{ }^{\circ}\text{C}$ )。

收稿日期: 2011-07-15; 修回日期: 2011-10-26

基金项目: 国家自然科学基金资助(11172275)

作者简介: 杨荣极(1986-), 男, 硕士研究生, 从事含能材料的吸附研究。

通讯联系人: 黄辉(1961-), 男, 研究员, 博士, 从事含能材料及精密装药技术研究。e-mail: hhlcm2010@hotmail.com

他们认为 FOX-7 能被吸附的原因是它与 Silicalite-1 存在氢键相互作用,有助于提高它在孔道中的稳定性。我们推测另一个原因可能也很重要:制备 Silicalite-1 的模板剂是有机胺 TPAOH(印迹分子),焙烧后 TPAOH 除去而留下与 Silicalite-1 的作用点,它们对同是有机胺的 FOX-7 分子可能有较好的识别功能。

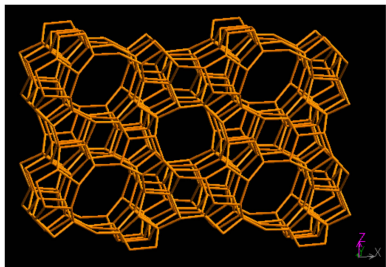


图 1 MFI 结构分子筛的示意图<sup>[1]</sup>

Fig.1 The pore structure of a pure silica MFI-type zeolite

挂式四氢双环戊二烯(exo-THDCPD)比目前航空燃料的密度和燃烧热均高出 10% 以上,是新型高速飞行器的理想推进剂。它由双环戊二烯加氢生成桥式产物 endo-THDCPD、然后经异构化反应得到。Xing<sup>[7]</sup>等研究了 endo-THDCPD 的异构化反应,他们采用 H 型 Y 分子筛(孔径 0.74 nm)取代易水解的 AlCl<sub>3</sub> 催化剂,发现分子筛的酸强度为中等时有利于反应的进行,而 F 元素的加入对此有很大帮助,可使 exo-THDCPD 产率和选择性分别达到 92.58% 和 96.47%,与 AlCl<sub>3</sub> 的催化性能相当,完全可以进行替代。2008 年, Fu<sup>[8]</sup>等研究了另一常用固体推进剂 AP 的分解反应,发现氧化锰八面体分子筛(OMS)有较好的催化性能,其中 OMS-2(孔径 0.46 nm)的性能最好,作者认为要归功于它的比表面积较高和具有混合价态的 Mn<sup>3+</sup> 和 Mn<sup>4+</sup>。

## 2.2 介孔分子筛

与微孔分子筛相比,介孔分子筛拥有更大的孔径,更薄且易于进行表面修饰的孔壁,特别是在大分子催化和分离领域有潜在的应用价值<sup>[1]</sup>,成为目前多孔材料研究的热点之一。介孔分子筛用于含能材料研究,涉及的几乎都是二维六方(P6mm)结构材料(图 2),如 MCM-41<sup>[9]</sup>、SBA-15<sup>[10]</sup>、PMOs(介孔有机硅)<sup>[11]</sup>等,内容主要包括催化、炸药检测、废液处理等。

### 2.2.1 催化剂载体

Tope<sup>[12]</sup>等将微生物细胞节杆菌负载在 MCM-41 上,能将 TNT 降解为 4-氨基二硝基苯、2-氨基二硝基苯和 2,4-二氨基硝基苯。该催化体系能处理 60 ~

400 mg · L<sup>-1</sup> 的 TNT 溶液,可循环使用 20 ~ 23 次并能再生利用,因此有较好的工业应用前景。Fu<sup>[13]</sup>等将 CuO 纳米颗粒高度分散在 SBA-15 载体上制成负载催化剂,当在 AP 体系中添加质量为 1% 的催化剂时,燃速可增加 9.5%,压强指数可降低 17.3%。

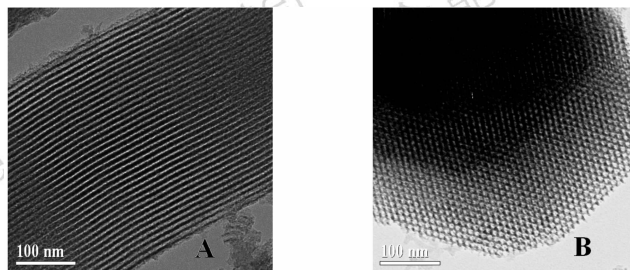


图 2 SBA-15 的 TEM 照片: [110] 面(A) 和 [001] 面(B)<sup>[5]</sup>

Fig.2 TEM images of SBA-15 viewed from the [110] (A) to [001] (B) directions

### 2.2.2 炸药检测

为了实现对微痕量炸药的准确、快速检测,人们不断将新材料和新技术应用到各种检测设备中。2006 年, Zhang<sup>[14]</sup>等报道, MCM-41 修饰电极可用于检测超痕量的 TNT 等硝基化合物,检测限达 10<sup>-9</sup> mol · L<sup>-1</sup>,且伏安响应速度较快,在 14 s 内就能完成检测。电化学检测的灵敏度与电极表面积密切相关, MCM-41 不仅对 TNT 有较强的吸附作用,而且其修饰电极的比表面积较大,作为对比,采用直径约 50 nm 的球形氧化硅颗粒修饰玻璃碳电极,其灵敏度明显比 MCM-41 电极低很多。

Tao<sup>[15]</sup>等采用溶剂挥发诱导自组装(EISA)的方法制备出吡啶掺杂的三种氧化硅薄膜,分别是二维六方结构(a)、双连续的蠕虫结构(b)和无定形(c)三种。当置于 TNT 蒸汽中 10 s 后,由于不同孔道结构的运输效果不同,这些薄膜对 TNT 的荧光猝灭灵敏度显示出较大差异,其中 b 具有三维立方孔道结构,效果最好(猝灭率 27%); a 是一维孔道结构,效果次之(猝灭率 20%); c 为紧密交联的无定形结构,效果最差(猝灭率 3%)。经过氮气吹扫或者用甲苯洗涤,这些硅膜还可以重复使用。

PMOs 是通过在合成过程中加入有机硅前驱体,将有机组分直接引入到骨架中来制备的。与先合成氧化硅,再通过嫁接等方式负载不同,它的有机组分不仅在孔道表面,而是分布在整个骨架中。美国海军实验室(NRL)的科学家们对 PMOs 吸附检测 TNT 等炸药进行了系统研究<sup>[16-18]</sup>,发现它们的性能优于纯硅 MCM-41;采用 TNT 等作为模板分子制备的 PMOs 性

能优于乙基等基团桥联的 PMOs。由于 PMOs 孔道中含有大量有机位点, 对有机物有更强的预富集能力; 而经分子印迹的 PMOs 对目标分子的识别能力明显强于非印迹的 PMOs。

介孔碳是一类新型非硅介孔材料, 与氧化物材料在很多方面具有互补性。基本的制备方法有两种: 一种是采用 SBA-15 等硬模板来制备, 除去模板得到反相材料(如 CMK-n 系列)<sup>[19]</sup>; 一种是采用软模板一步直接合成, 除去模板得到正相材料(如 FDU-n 系列中的介孔碳材料)<sup>[20]</sup>。最近, Zang<sup>[21]</sup> 等选用反相介孔碳(孔径 3.5 nm)分布在玻璃碳电极上制成电化学传感器, 对 TNT 的检测限为  $0.2 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 灵敏度达到  $62.7 (\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}) / (\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$ , 高于其它文献的报道值。可能的原因是介孔碳不仅比表面积高 ( $745 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), 而且具有较强的电子传输能力。

### 2.2.3 主客体复合材料

SBA-15 具有孔隙率高、机械性能好、易于进行表面修饰等特征, 是一个理想的主体骨架材料。我们课题组最近采用 EISA 的方法将六硝基六氮杂异伍兹烷 (CL-20)、3,4-二硝基咪唑基氧化咪唑 (DNITF)、TNT、苦味酸等高能化合物填充到 SBA-15 骨架中, 制备出一系列主客体复合含能材料<sup>[22]</sup>。该策略的优点是客体分子选择范围广, 主客体配比连续可调, 最大填充量的质量分数可达 70% 左右; 复合材料的热性能有显著改善, 有望应用于微型功能器件研究(图 3)。

### 2.2.4 其它研究

由于介孔材料对许多含能化合物具有较强的吸附能力, 同样可以象微孔分子筛、活性炭等孔材料一样用

来处理含有材料废液<sup>[23-24]</sup>, 这里不再赘述。

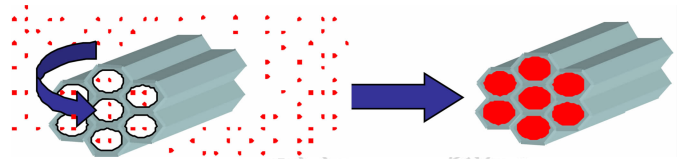


图 3 制备含能复合材料 CL-20/SBA-15 的示意图<sup>[22]</sup>

Fig. 3 Self-assembly of CL-20 to form CL-20/SBA-15 nanocomposites

## 2.3 大孔材料

与微孔和介孔材料相比, 有关大孔材料的研究工作明显要少很多, 主要是由于孔径增大之后, 其有序性难以很好保持或保持的范围不够大、难以合成较大的块状材料、材料缺陷较大等, 这些不足限制了此类材料的应用范围。多孔阳极氧化铝 (AAO) 是一种典型的大孔材料, 它具有高密度、高长径比的有序六方孔道<sup>[25]</sup>(图 4), 广泛用作大孔模板, 可以通过它制备各种纳米尺寸的功能器件。Chang<sup>[26]</sup> 等将金纳米棒和纳米颗粒混合物负载在 AAO (孔径 250 nm) 孔道中(图 5), 获得了一种新的表面增强拉曼散射传感器 (SERS), 可以实现无标记 (label-free) 检测过氧化物炸药六甲基三过氧化二胺 (HMTD), 检测限低于  $2 \times 10^{-6} \text{ mg}$ , 比以往报道的数值低 3 个数量级<sup>[27]</sup>。圆型的纳米级直孔道提供了炸药分子输运、富集、俘获、分解的绝佳场所; 孔壁上多种外形尺寸的金纳米棒和颗粒聚集形成“热”间隙, 产生极大的电磁场, 使 SERS 效应显著增强, 这些因素导致对目标分子的检测限极低。该策略还可用于检测分子水平的 TNT 和 2,4-二硝基苯 (DNT) 炸药。

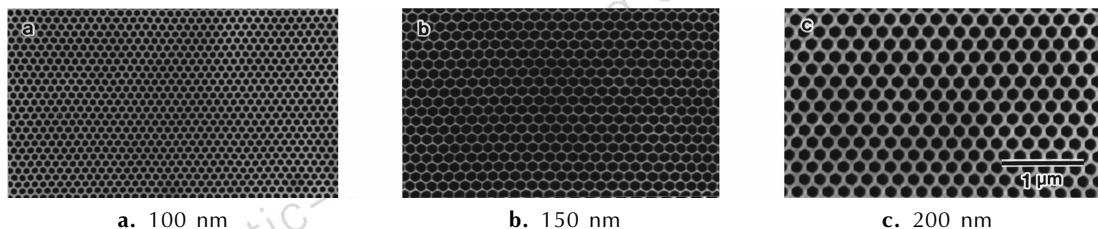


图 4 不同孔径 AAO 的 SEM 照片: 100 nm (a)、150 nm (b) 和 200 nm (c)<sup>[25]</sup>

Fig. 4 SEM micrographs of cell configuration in barrier layer with different intervals of 100 nm (a), 150 nm (b), and 200 nm (c)

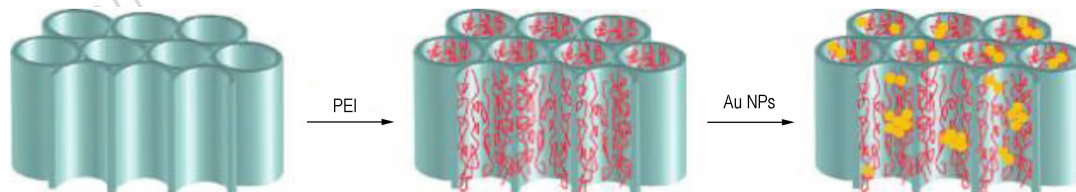


图 5 SERS 的制备示意图: 先在孔表面修饰氨基基团, 然后将金纳米棒和颗粒分散在孔道中<sup>[26]</sup>

Fig. 5 Fabrication procedures for 3D nanoporous membranes decorated with aggregated gold nanoparticle clusters



## 2.4 金属有机骨架材料(MOFs)

金属有机骨架配合物(MOFs)是一类新型多孔材料,它们是过渡金属离子或金属簇与有机配体组装而成的配位聚合物<sup>[28]</sup>。不同结构的MOFs往往具有特定尺寸和形状的空腔。近年来,MOFs的设计、合成、结构及性能研究十分活跃。

2,3-二硝基-2,3-二甲基丁烷(DMNB)是商用炸药中的标签剂(加入极少量,以利于安检设备检出)。Lan<sup>[29]</sup>等合成了强荧光MOFs材料 $[\text{Zn}_2(\text{bpdc})_2(\text{bpee})]$ (图6),它是第一个能检测痕量炸药蒸汽的微孔MOFs晶体,对DMNB( $2.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ )和DNT( $0.18 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ )的荧光猝灭率分别达到84%和85%,用时只需短短10 s,是以往文献中没有报道过的<sup>[30-31]</sup>,特别是对DNT蒸汽的检测灵敏度较高,与目前性能最好的共轭聚合物薄膜相当。另外,将猝灭过的荧光MOFs材料在 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 加热1 min左右就可再生,实现重复利用。 $[\text{Zn}_2(\text{bpdc})_2(\text{bpee})]$ 拥有发达的3D微孔结构,孔壁上存在大量分子尺寸的空穴,它们对DMNB等客体分子有较好的孔道限制效应,增强了主客体相互作用,从而获得了极高的灵敏度和荧光猝灭响应。

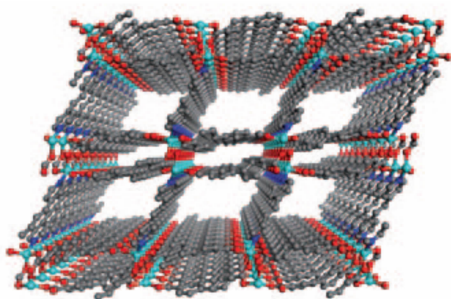


图6  $[\text{Zn}_2(\text{bpdc})_2(\text{bpee})]$ 沿b轴的3D结构透视图(除去模板剂DMF后)<sup>[29]</sup>

其中, bpdc = 4,4'-联苯二羧酸; bpee = 1,2-双吡啶基乙烯

Fig. 6 Perspective view of 3D structure of  $[\text{Zn}_2(\text{bpdc})_2(\text{bpee})]$ , showing the channels along the b axis (DMF molecules are removed for clarity)

bpdc = 4,4'-biphenyldicarboxylate; bpee = 1,2-bipyridylethene

## 2.5 多孔聚合物

有序多孔聚合物(PP)是另一大类新型非硅多孔材料,由于在生物及生命科学等领域具有特别广阔的应用前景,逐渐成为多孔材料研究的新热点<sup>[32]</sup>。制备方法主要包括刻蚀法和模板法等,而模板法又可分为硬模板法和软模板法两种。硬模板法是以有序的多孔材料作为模板,根据模板孔径的不同,分别可以得到微孔、介

孔、大孔甚至更大尺寸的PP;软模板法是采用软模板与聚合物前驱体物种在溶液体系中一步合成PP。

Xie<sup>[33]</sup>等采用AAO膜(孔径约70 nm)作为模板,先在孔表面用氨基乙基修饰,然后加入一定量的TNT在表面进行自组装,接着加入另一部分TNT,与聚合物单体丙烯酸胺和二甲基丙烯酸乙二醇酯、引发剂偶氮二异丁腈(AIBN)等组成前驱体混合物,发生逐步聚合反应,最后除去AAO模板和TNT,根据单体浓度的不同,可以分别得到PP纳米线或纳米管阵列(图7)。由于制备过程中TNT作为印迹分子在PP留下了高密度规则排列的活性位点,使得这些阵列具有较好的TNT识别功能,吸附量是普通刻蚀颗粒的2.5~3倍,吸附速率提高4倍(纳米线)或6倍(纳米管),表明PP具有作为传感器识别组分检测炸药的巨大潜力。纳米管的分子识别能力强于纳米线可能是由于后者只在外表面有活性位点,而前者在管的内外表面都存在活性位点。

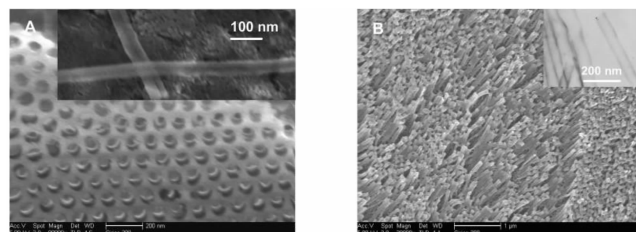


图7 在AAO孔道中生长的多孔聚合物(A)和脱除模板后的纳米管阵列(B)<sup>[33]</sup>

Fig. 7 Top-view SEM images of the polymer nanotubes embedded inside alumina membrane pores (A) and the high-density array of nanotubes (B)

## 2.6 多孔单晶硅

在前面提到的所有涉及多孔材料和含能材料的研究中,多孔材料都以惰性成份出现,它们在实验和使用过程中骨架组成和结构基本不发生变化。多孔单晶硅则不同,它是通过与客体材料发生化学反应来释放能量,因此是一类新型含能材料。在氢氟酸电解液中利用电化学方法可以刻蚀出纳米孔、微米孔甚至毫米孔结构的多孔单晶硅(PS)阵列<sup>[34-35]</sup>(图8)。虽然PS的研究历史超过半个世纪,但是在含能材料领域引起关注却是从1992年偶然发现的爆炸性开始<sup>[36]</sup>。由于PS表面积巨大,它与填充氧化剂反应可以在瞬间释放出巨大能量。与传统的CHON含能材料相比,无论储能方式还是释能方式,这种PS/氧化剂主客体复合材料都具有全新的概念。

刻蚀技术、氧化剂和填充技术都对复合材料的性

能有重要影响。现在 PS 的制备工艺已经十分成熟, 可以方便获得高质量的产品, Kolasinski<sup>[35]</sup> 等在 2005 年就已经对此进行了综述; 客体氧化剂是当前 PS 研究的热点, 最初采用的氧化剂是硝酸<sup>[36]</sup> 和液氧<sup>[37]</sup>; 后来报道的有硝酸盐等, 实现了 PS 复合材料的室温合成<sup>[38]</sup>; 近来报道的氧化剂几乎全部集中在高氯酸钠 (SP) 上<sup>[39-45]</sup>, 研究内容包括 SP/PS 复合材料的制备、性能、器件化及释能机制等。

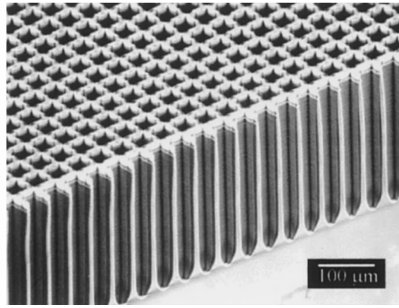


图 8 具有代表性的高质量 PS 的 SEM 图<sup>[34]</sup>

Fig. 8 SEM view of macroporous PS formed from a sample

Clément<sup>[39]</sup> 等发现, 与其它固体氧化剂相比, 高氯酸盐/PS 的性能最好, 考虑到工业应用对于材料质量长期稳定性的要求, 在有防水包装材料的情况下, SP 是最稳定有效的氧化剂, 它不像大多数高氯酸盐那样容易潮解, 而且晶体内含有一分子结晶水, 结晶水的存在有利于增强 SP 在纳米孔道中的稳定性; 在没有防水包装材料的情况下, 硫磺是最稳定有效且不易潮解的氧化剂。

在 Clément 工作的基础上, Plessis<sup>[40-41]</sup> 等继续研究了 SP/PS 的结构和性能之间的关系, 通过重量法、比表面积和孔隙率测量, 建立了 PS 孔道和晶体尺寸模型, 来系统地考察 SP/PS 结构对其性能的影响。实验发现, 只需极少量 SP (低于 300 μg), 就能实现高效的纳米级爆炸反应 (nano-explosions); 当 PS 的孔径尺寸在 3~4 nm 之间时, 爆炸性能最强; 当采用铝薄膜熔丝时, 100 μs 内就可引发反应。

美国陆军实验室 (ARL) 和科罗拉多大学等科研机构合作<sup>[42-45]</sup>, 制备出了高性能一体化 SP/PS 微器件; 当选用孔径 2.4~2.5 nm、比表面积 840 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> 和孔隙率 65%~67% 的 PS 骨架材料时, SP/PS 的平均燃速可达 3050 m·s<sup>-1</sup>, 超过了已经报道的纳米铝热剂的最高燃速 (约 2500 m·s<sup>-1</sup>); 他们还探讨了 SP/PS 的爆炸机制, 发现反应温度低于 SP 结晶水的脱水温度且有 O 和 OH 自由基生成。他们对自由基的出现进行了理论推导, 并用

其解释 SP/PS 的高爆炸性能和低温反应特征。

### 3 含能材料用于多孔材料研究

上文主要综述了多孔材料应用于含能材料研究的相关工作, 那么反过来, 含能材料是否也可以应用于多孔材料研究呢? 目前很难找到这方面的报道。我们课题组曾经对此进行了探索<sup>[46]</sup>, 利用高氯酸铵的强氧化性以及分解产物是 O<sub>2</sub>、Cl<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 等小分子产物的特点, 可以在低温下 (<100 °C) 快速氧化脱除多孔材料的模板剂, 得到开放孔道的孔材料。该方法特别适用用来脱除 PMOs 的模板剂, 在 80 °C 左右处理后, 模板剂基本脱除干净, 材料结构没有发生明显收缩, 骨架中的有机组分保持稳定。当用来处理介孔氧化硅模板剂时, 在 100 °C 左右, 数小时就可以彻底脱除聚醚模板剂, 骨架结构基本不收缩, 孔道表面的大量硅羟基得以保存。

### 4 结论

有序多孔材料是一个崭新的材料体系, 继续拓展和深化其与含能材料的学科交叉对于推动它们在该领域的实际应用具有重要意义。虽然总的来说多孔结构概念用于含能材料的研究尚不够深入, 但现有成果已经展示了其广泛的前景, 引起了包括美国军方在内的众多科研机构的关注。目前, 关联多孔材料和含能材料的研究工作大多来自国外学者, 内容主要集中在利用多孔材料比表面积大、吸附能力强和易于进行表面修饰等特点, 来对含能材料进行检测。另外, 还出现了许多新的方向, 如多孔单晶硅阵列复合材料, 它集有序结构和高爆炸性能于一身, 是一种新概念含能材料, 有望应用于微型功能器件研究中。

笔者认为, 为了加快推进该领域的研究, 迫切需要回答多孔结构与含能材料的相互作用规律这一基本的科学问题, 具体包括以下几部分内容: 纳米孔道中含能材料的晶型稳定性规律; 纳米孔道中含能材料的热分解规律; 多孔材料及结构对含能材料感度的影响规律; 多孔材料负载催化剂体系对含能材料的多相催化合成机理; 多孔材料对不同种类和结构含能材料的吸附规律; 集多孔材料和含能材料于一身的特种材料 (有序多孔含能材料阵列) 的设计、合成和稳定性规律。相信随着相关工作的不断进行, 人们对这些规律的认识会逐渐深入, 多孔材料必将在含能材料中发挥日益重要的作用。

## 参考文献:

- [1] 徐如人, 庞文琴, 于吉红, 等. 分子筛和多孔材料化学[M]. 北京: 科学出版社, 2004.
- [2] 王泽山. 含能材料概论[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2006.
- [3] Rossi C, Zhang K, Estève D, et al. Nanoenergetic materials for MEMS: A review[J]. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 2007, 16: 919–931.
- [4] Yin C Y, Aroua M K, Daud W M, et al. Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions[J]. *Separation and Purification Technology*, 2007, 52: 403–415.
- [5] Majano G, Mintova S, Bein T, et al. High-density energetic material hosted in pure silica MFI-type zeolite nanocrystals[J]. *Advanced Materials*, 2006, 18: 2440–2443.
- [6] Majano G, Mintova S, Bein T, et al. Confined detection of high-energy-density materials[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111: 6694–6699.
- [7] Xing E, Zhang X, Wang L, et al. Greener synthesis route for jet propellant-10: The utilization of zeolites to replace  $\text{AlCl}_3$ [J]. *Green Chemistry*, 2007, 9: 589–593.
- [8] Fu T, Liu F, Liu L, et al. Catalytic thermal decomposition of ammonium perchlorate using manganese oxide octahedral molecular sieve (OMS)[J]. *Catalysis Communications*, 2008, 10: 108–112.
- [9] Beck J S, Vartuli J C, Roth W J, et al. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1992, 114: 10834–10843.
- [10] 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]. *Journal of the American Chemical Society*, 1998, 120: 6024–6036.
- [11] Hatton B, Landskron K, Whitnall W, et al. Past, present, and future of periodic mesoporous organosilicas—the PMOs[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2005, 38: 305–312.
- [12] Tope A M, Srinivas N, Kulkarni S J, et al. Mesoporous molecular sieve (MCM-41) as support material for microbial cell immobilization and transformation of 2, 4, 6-trinitrotoluene (TNT): A novel system for whole cell immobilization[J]. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 2001, 16: 17–26.
- [13] Fu T, Chen W, Gu Z, et al. Preparation of CuO modified SBA-15 and applications as catalyst in AP/HTPB solid state propellants[J]. *Combustion Science and Technology*, 2009, 181: 892–901.
- [14] Zhang H X, Cao A M, Hu J S, et al. Electrochemical sensor for detecting ultratrace nitroaromatic compounds using mesoporous  $\text{SiO}_2$ -modified electrode[J]. *Analytical Chemistry*, 2006, 78: 1967–1971.
- [15] Tao S, Li G. Porphyrin-doped mesoporous silica films for rapid TNT detection[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2007, 285: 721–728.
- [16] Johnson-White B, Zeinali M, Shaffer K M, et al. Detection of organics using porphyrin embedded nanoporous organosilicas[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2007, 22: 1154–1162.
- [17] Trammell S A, Zeinali M, Melde B J, et al. Nanoporous organosilicas as preconcentration materials for the electrochemical detection of trinitrotoluene[J]. *Analytical Chemistry*, 2008, 80: 4627–4633.
- [18] Borghard W G, Calabro D C, DiSanzo F P, et al. Characterization and testing of periodic mesoporous organosilicas as potential selective benzene adsorbents[J]. *Langmuir*, 2009, 25: 12661–12669.
- [19] Lee J S, Joo S H, Ryoo R. Synthesis of mesoporous silicas of controlled pore wall thickness and their replication to ordered nanoporous carbons with various pore diameters[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124: 1156–1157.
- [20] Meng Y, Gu D, Zhang F Q, et al. Ordered mesoporous polymers and homologous carbon frameworks: Amphiphilic surfactant templating and direct transformation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, 44: 7053–7059.
- [21] Zang J, Guo C, Hu F, et al. Electrochemical detection of ultratrace nitroaromatic explosives using ordered mesoporous carbon[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2011, 683: 187–191.
- [22] Cai H, Yang R, Yang G, et al. Host-guest energetic nanocomposites based on self-assembly of multi-nitro organic molecules in nanochannels of mesoporous materials[J]. *Nanotechnology*, 2011, 22: 305602.
- [23] Kim T H, Jang M, Park J K. Bifunctionalized mesoporous molecular sieve for perchlorate removal[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, 108: 22–28.
- [24] Komarneni S, Kim J Y, Parette R, et al. As-synthesized MCM-41 silica: new adsorbent for perchlorate[J]. *Journal of Porous Materials*, 2010, 17: 651–656.
- [25] Masuda H, Yamada H, Satoh M, et al. Highly ordered nanochannel-array architecture in anodic alumina[J]. *Applied physics letters*, 1997, 71: 2770–2772.
- [26] Chang S, Ko H, Singamaneni S, et al. Nanoporous membranes with mixed nanoclusters for Raman-based label-free monitoring of peroxide compounds[J]. *Analytical Chemistry*, 2009, 81: 5740–5748.
- [27] Cotte-Rodriguez I, Chen H, Cooks R G. Rapid trace detection of triacetone triperoxide (TATP) by complexation reactions during desorption electrospray ionization[J]. *Chemical Communications*, 2006, 9: 953–955.
- [28] Férey G. Hybrid porous solids: Past, present, future[J]. *Chemical Society Reviews*, 2008, 37: 191–214.
- [29] Lan A, Li K, Wu H, et al. A luminescent microporous metal-organic framework for the fast and reversible detection of high explosives[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, 48: 2334–2338.
- [30] Tao S Y, Li G T, Zhu H S. Metalloporphyrins as sensing elements for the rapid detection of trace TNT vapor[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2006, 16: 4521–4528.
- [31] Thomas III S W, Joly G D, Swager T M. Chemical sensors based on amplifying fluorescent conjugated polymers[J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107: 1339–1386.
- [32] Vázquez M, Paull B. Review on recent and advanced applications of monoliths and related porous polymer gels in micro-fluidic devices[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2010, 668: 100–113.
- [33] Xie C, Zhang Z, Wang D, et al. Surface molecular self-assembly strategy for TNT imprinting of polymer nanowire/nanotube arrays[J]. *Analytical Chemistry*, 2006, 78: 8339–8346.
- [34] Kleimann P, Linnros J, Petersson S. Formation of wide and deep pores in silicon by electrochemical etching[J]. *Materials Science and Engineering B*, 2000, 69: 29–33.
- [35] Kolasinski K W. Silicon nanostructures from electroless electro-

- chemical etching[J]. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2005, 9: 73–83.
- [36] McCord P, Yau S L, Bard A J. Chemiluminescence of anodized and etched silicon: evidence for a luminescent siloxene-like layer on porous silicon[J]. *Science*, 1992, 257: 68–69.
- [37] Kovalev D, Timoshenko V Y, Künzner N, et al. Strong explosive interaction of hydrogenated porous silicon with oxygen at cryogenic temperatures [J]. *Physical Review Letters*, 2001, 87: 068301-1–068301-4.
- [38] Mikulec F V, Kirtland J D, Sailor M J. Explosive nanocrystalline porous silicon and its use in atomic emission spectroscopy [J]. *Advanced Materials*, 2002, 14: 38–41.
- [39] Clément D, Diener J, Gross E, et al. Highly explosive nanosilicon-based composite materials [J]. *Physica Status Solidi*, 2005 (a) 202: 1357–1364.
- [40] Plessis M du. Properties of porous silicon nano-explosive devices [J]. *Sensors and Actuators A*, 2007, 135: 666–674.
- [41] Plessis M du. Nanoporous silicon explosive devices [J]. *Materials Science and Engineering B*, 2008, 147: 226–229.
- [42] Churaman W, Currano L, Singh A K, et al. Understanding the high energetic behavior of nano-energetic porous silicon [J]. *Chemical Physics Letters*, 2008, 464: 198–201.
- [43] Currano L J, Churaman W A. Energetic nanoporous silicon devices [J]. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 2009, 18: 799–807.
- [44] Becker C R, Currano L J, Churaman W A, et al. Thermal analysis of the exothermic reaction between galvanic porous silicon and sodium perchlorate [J]. *Applied Materials & Interfaces*, 2010, 2: 2998–3003.
- [45] Becker C R, Apperson S, Morris C J, et al. Galvanic porous silicon composites for high-velocity nanoenergetics [J]. *Nano Letters*, 2011, 11: 803–807.
- [46] Cai H, Zhao D. A mild method to remove organic templates in periodic mesoporous organosilicas by the oxidation of perchlorates [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009, 118: 513–517.

## Applications of Ordered Nanoporous Materials in Energetic Materials

YANG Rong-ji<sup>1,2</sup>, CAI Hua-qiang<sup>1</sup>, HUANG Hui<sup>1</sup>, NIE Fu-de<sup>1</sup>, GUAN De-bin<sup>1</sup>

(1. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 6219000, China; 2. Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

**Abstract:** Ordered nanoporous materials possess unique properties, such as high surface area, uniform and tunable pore size, and abundant morphologies and have attracted a lot of interests since the first discover of microporous molecular sieves and become a special field. This paper provides a comprehensive review of current research activities in ordered nanoporous materials, including silicon, silica, alumina, carbon, polymer and metal organic frameworks (MOFs), for their applications to energetic materials in catalysis, sorption, separation, detection, chemical sensor, nanocomposition, and so on. Finally, the prospects for future investigations are proposed.

**Key words:** physical chemistry; ordered nanoporous materials; energetic materials; application; review; development

**CLC number:** TJ55; TB383; O64

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.03.022