

介孔氧化硅材料的研究进展*

王连洲 施剑林 禹 剑 严东生

(中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室 上海 200050)

摘 要

介孔氧化硅材料自1992年首次合成以来,已经成为众多研究领域的一个研究热点.本文综述了介孔氧化硅的合成及分类、合成机理、影响孔径尺寸的因素及研究应用进展状况.介孔氧化硅材料可能在催化及纳米材料等领域具有广泛的应用前景.

关键词 介孔氧化硅; 合成; 催化; 纳米材料

分类号 TM 235

1 引言

无机多孔材料,因为具有较大的比表面积和吸附容量,而被广泛应用于催化剂和吸附载体中.按照孔径大小,多孔材料可分为:微孔(Microporous)、介孔(Mesoporous)和大孔(Macroporous)材料.无机微孔材料孔径一般 $<2\text{nm}$,包括硅钙石、活性碳、泡沸石等,其中最典型的代表是人工合成的沸石分子筛.它是一类以Si、Al等为基的结晶硅铝酸盐,具有规则的孔道结构,但迄今为止,合成沸石分子筛的孔径尺寸均 $<1.5\text{nm}$,这限制了其对有机大分子的催化与吸附作用.大孔材料孔径一般 $>50\text{nm}$,包括多孔陶瓷、水泥、气凝胶等,其特点是孔径尺寸大,但分布范围宽.介于二者之间的称为介孔(中孔)材料,其孔径在 $2\sim 50\text{nm}$ 范围,如一些气凝胶、微晶玻璃等,它们具有比微孔材料大得多的孔径,但这类材料同样存在孔道形状不规则、尺寸分布范围广等缺点.

1992年, Kresge, *et al.* 首次在Nature杂志上报道了一类以硅铝酸盐为基的新颖的介孔氧化硅材料M41S^[1,2],其中以命名为MCM-41的材料最引人注目.其特点是孔道大小均匀、六方有序排列、孔径在 $1.5\sim 10\text{nm}$ 范围可以连续调节,具有高的比表面积和较好的热稳定及水热稳定性,从而将分子筛的规则孔径从微孔范围拓展到介孔领域.这对于在沸石分子筛中难以完成的大分子催化、吸附与分离等过程,无疑展示了广阔的应用前景.同时,由于介孔氧化硅材料所具有的规则可调节的纳米级孔道结构,可以作为纳米粒子的“微型反应器”,从而为人们从微观角度研究纳米材料的小尺寸效应、表面效应及量子效应等奇特性能提供了重要的物质基础.近几年来,介孔氧化硅材料的研究已成为国际上众多领域的一个研究热点.

* 1998-03-25 收到初稿, 1998-05-12 收到修改稿

2 介孔氧化硅材料的合成过程及分类

介孔氧化硅材料的合成需要表面活性剂、水、硅源、酸或碱等几种物质,如进行掺杂或装载等,则还需要其它物质源。其合成的一般过程为:首先将表面活性剂、酸或碱加入到水中组成混合溶液,然后向其中加入硅源或其它物质源,反应所得产物经水热处理或室温陈化后,进行洗涤、过滤等处理,最后经煅烧或化学处理除去有机物,得到介孔材料。

材料合成过程虽基本一致,但因为各种因素,如表面活性剂、硅源、反应物浓度、反应 pH 值、反应时间及温度等的不同,可合成不同的介孔材料。介孔材料按其结构不同可分为六种。其中合成中较常见的有^[1~4]:六方相(Hexagonal)的 MCM-41,其空间群为 P6m;立方相(Cubic)的 MCM-48,空间群为 Ia3d;层状(Lamellar)不稳定的 MCM-50。另外还有六方相的 SBA-1^[3,4],空间群为 Pm3n;三维六方结构的 SBA-2^[5],空间群为 P63/mmc;无序排列的六方结构的 MSU-n^[6],空间群为 P6m。

材料合成过程中,表面活性剂的选用是一个关键因素,这是因为表面活性剂在合成过程中扮演模板剂(Template)的作用。不同的表面活性剂具有不同的结构和荷电性质,随浓度不同,在水溶液中会形成不同的存在形态。按亲水基的带电性质分,可分为带正电、负电和中性的表面活性剂。亲水基带正电的有长链季胺碱或盐,如 $C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3Br$ 即 C_nTMABr ^[1,4];带负电的如长链硫酸盐 $C_nH_{2n+1}OSO_3Na$,长链磷酸盐 $C_nH_{2n+1}OPO_3H_2$ 等^[4];不带电的如伯胺 $C_nH_{2n+1}NH_2$ 等^[7]。选用不同的表面活性剂,可以有不同的合成途径。概括起来,可以分为六种合成介孔氧化硅材料的方法:

(1) $S^+ + I^-$ 型^[3]:在碱性条件下,使用阳离子表面活性剂离子时,带负电的无机硅酸根离子可以直接和表面活性剂结合,形成 S^+I^- 形式的介孔中间相,经过 $S^+ + I^-$ 途径合成的 MCM-41 介孔氧化硅材料^[8],其 HREM 照片及其选区电子衍射仪花样如图 1(a),由图可以看到规则排列的介孔孔道结构。

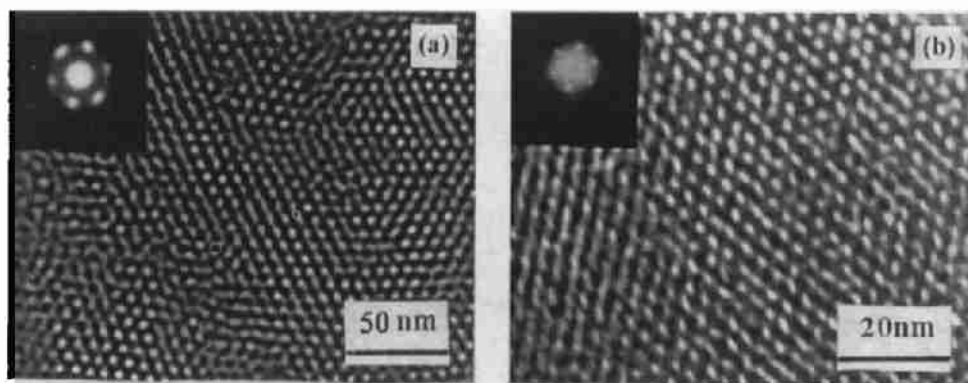


图 1 介孔氧化硅材料的 HREM 照片及其选区电子衍射花样

Fig. 1 High-resolution transmission electron micrographs and selected area electron diffraction patterns of mesoporous silica materials

(a) Basic medium; (b) Strong acidic medium

(2) $S^+ + X^- + I^+$ 型^[3]:在强酸性条件下,无机硅酸根离子可能携带正电,并通过中

间过渡离子如 Cl^- 、 Br^- 等与亲水基头部带正电的表面活性剂结合为介孔中间相，如在高浓度 HCl 存在时， $\text{C}_{16}\text{TMABr}$ 和硅酸根离子通过 Cl^- 为中间离子结合为 MCM-41 材料，其 HREM 照片如图 1(b)^[8]。

(3) $S^- + I^+$ 型^[3]：阴离子表面活性剂 S^- 通过静电作用，可以和带正电的无机离子 I^+ 结合，其形式如使用 $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{SO}_3\text{H}$ 为表面活性剂合成 Pb 和 Fe 为基的介孔材料。

(4) $S^- + M^+ + I^-$ 型^[3]：在强碱性条件下，带负电的表面活性剂离子可以通过金属阳离子 Na^+ 、 K^+ 等做为中间过渡离子，与带负电的无机离子结合，如用负离子 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}^- M^+$ ($M^+ = \text{Na}^+/\text{K}^+$) 在碱性条件下与 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 结合为层状的介孔材料。

(5) $S^0 + I^0$ 型^[7]：利用中性表面活性剂 S^0 通过氢键与中性无机离子 I^0 结合，可以得到 $S^0 I^0$ 型的介孔氧化硅材料，并且比 (1) 和 (2) 途径所得材料更具稳定性。如使用中性伯胺十二烷基胺等为表面活性剂，与正硅酸乙酯 TEOS 合成的 HMS 介孔材料。

(6) $S - I$ 型^[9]：由表面活性剂 S 和无机离子 I 还可以通过共价键直接结合得 $S - I$ 型介孔材料。

3 介孔氧化硅材料的合成机理

自从以 MCM-41 为代表的介孔氧化硅材料首次报道以来，人们对这种有机与无机离子在分子水平的自组装结合方式产生了浓厚兴趣，并已提出了一些合成机理来解释这种规则排布的介孔结构的形成过程。其中，较有代表性的有以下几种。

3.1 液晶模板机理 (Liquid Crystal Templating Mechanism)

这是由 MCM-41 材料的发明者首先提出的机理^[1,2]。在此模型中，他们认为具有双亲基

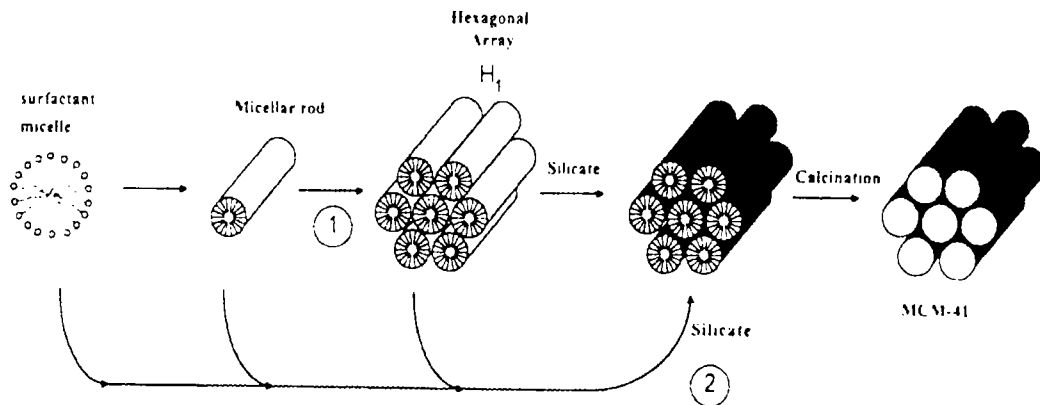


图 2 液晶模板机理模型示意图

Fig. 2 Schematic of liquid-crystal templating (LCT) mechanism

Path 1 is liquid crystal initiated and 2 is silicate anion initiated

团的表面活性剂，如 C_nTMABr 在水中达到一定浓度时可形成棒状胶束，并规则排列形成所谓“液晶”结构，其憎水基向里，带电的亲水基头部伸向水中。当硅源物质加入时，通

过静电作用, 硅酸根离子可以和表面活性剂离子结合, 并附着在有机表面活性剂胶束的表面, 形成在有机圆柱体表面的无机墙, 两者在溶液中同时沉淀下来, 产物经水洗、干燥、煅烧, 除去有机物质, 只留下骨架状规则排列的硅酸盐网络, 从而形成介孔 MCM-41 材料, 其合成过程的示意图如图 2 所示. 在模型中, 他们又提出了两种可能的合成途径: 一是六方有序排列的表面活性剂液晶结构在硅源物质添加之前首先形成, 硅源物质进一步添充在胶束周围, 如图中 (1) 途径所示; 二是由于硅源物质的加入导致了棒状胶束的形成, 并经过自组装进行六方排列, 然后与硅源物质结合, 如图中 (2) 途径所示.

3.2 棒状自组装模型 (Silicate Rod Assembling Model)

Chen et al. 研究了表面活性剂浓度大于棒状胶束形成的临界浓度时所合成的 MCM-41 材料^[10], 并对液晶模板机理中的第一种可能途径提出了疑问, 认为液晶的形成应起源于硅酸根离子. 模型假定自由随机排列的棒状胶团首先形成, 并与硅酸根离子结合而附着 2~3 层硅酸根离子, 这些棒状胶团接着通过自组装结合成为长程有序的六方排列结构. 表面活性剂表面的硅酸根离子随时间的延长和温度的升高继续缩聚重组, 形成表面活性剂棒状胶团之间的无机网络添充物. 除去有机物后得到无机介孔结构.

3.3 电荷匹配机理 (Cooperative Charge Density Matching Mechanism)

Monnier, et al. 在液晶模板模型基础上, 又提出了一种更详细的合成介孔材料模型^[11], 即有机-无机离子在界面处的电荷匹配模型. 在模型中, 虽然表面活性剂的使用量小于棒状胶束, 即液晶形成的临界胶束浓度, 但介孔结构仍然可以生成. 作者认为这是因为在介孔材料合成过程中, 离子之间的静电作用力占据主导作用. 当带电的表面活性剂使用时, 表面活性剂的配位反离子首先与多电荷的聚硅酸根离子进行离子交换. 这些多配位的硅酸根离子可以与几个表面活性剂离子键合, 并屏蔽掉表面活性剂亲水头基之间的静电斥力, 从而促使表面活性剂棒状胶团在较低浓度下的形成, 并按六方堆积的方式排列, 形成介孔结构. 另外, 作者还提出了通过离子间静电作用由层状介孔中间相向六方结构转变的模型.

3.4 层状折皱模型 (Purkering Layered Model)

由层状物质合成具有介孔结构的材料在 1990 年就有报道^[12]. Yanagisawa et al. 用一种命名为 Kanemite 的层状硅酸盐和长链季胺盐通过层状折皱作用合成了三维介孔材料, 命名为 FSM-16, 但当时并没有引起人们的关注. Steel et al. 在总结 3.1 和 3.3 机理的基础上, 提出了调整后的层状折皱模型^[13]: 当硅源物质加入反应溶液中时, 它可以溶解在表面活性剂胶束周围的多水区, 并促进其作六方结构排列. 当硅酸根离子与表面活性剂的比例较低时, 硅酸根离子首先排布成层状夹在表面活性剂六方相之间, 接着层状的硅酸根离子开始发生折皱, 直至逐渐将六方相包裹在其中, 形成有机-无机复合的六方介孔结构. 这与 3.3 机理中层状向六方结构的转化过程类似. 而当反应溶液中硅酸根离子与表面活性剂的比例较高时, 这种状态下硅酸根离子层较厚, 不易产生折皱, 硅酸根离子仍会保持六方排列的表面活性剂之间的层状结构, 故最终产物将是层状介孔结构.

由以上几种机理的解释可以看出, 由于模型建立的前提不同 (如表面活性剂浓度不同), 故解释合成机理时各有侧重点, 但有一点是共同的: 即都是基于有机-无机离子之间通过水中静电作用而完成自组装过程的原理. Fyfe et al. 在研究多聚硅酸根离子 $\text{Si}_8\text{O}_{20}^{8-}$ 与 CTMABr 的结构组装过程中, 发现可以发生层状过渡相 (L_0) → 立方相 (V_I) → 层状相 (L_1) → 六方相 (H_1) 的转变^[14], 并认为无论棒状自组装机理, 还是层状折皱转变过程, 在材料合成过程中都有可能存在, 但每一个又无法充分解释各个相之间的转变过程. 因此, 以上几

种机理需要相互补充, 来解释不同实验现象. 另外, 这些机理也不适应于解释使用中性和表面活性剂合成介孔材料的情况 [7].

有关介孔结构形成的本质, 目前还存在不少争议. 随着合成方法的改变及新型介孔结构的出现, 有关合成详细机理的探讨还将进一步深入.

4 影响介孔氧化硅材料孔径大小的因素

介孔氧化硅材料合成过程中的一个关键参数是其孔径大小及尺寸分布. 孔径的控制及影响因素一般包括以下一些方面:

4.1 表面活性剂碳链长度

孔径大小的粗略控制可通过调节表面活性剂的碳链长度来达到 [1,2]. 因为表面活性剂碳链越长, 形成棒状胶束时, 其直径越大. 例如, 对于 C_n TMABr 系列, 每增加一个碳原子, 合成的介孔材料的孔径尺寸增加 2.25Å 左右 [15], 可以形成介孔相的最短碳链长为 8, 其孔径大约为 15Å. 当碳链大于 13 后, 由于表面活性剂在水中的可溶性下降, 且价格升高, 故较少应用于介孔材料的制备, 这也限制了此方法对孔径的拓展.

4.2 添加辅助有机物

通过添加一些憎水的有机物, 可使之进入表面活性剂胶束的憎水基团内部, 并使胶束的直径因其添充而变大, 达到增加介孔材料尺寸的目的 [2,4]. 这类有机物包括饱和链烷烃、芳香烃、醇类等. 例如, 随 1,3,5-三甲苯加入量的增加, 介孔材料的尺寸近似线性的增加. 然而, 由于辅助有机物在胶束中的溶解程度不可能达到完全均一, 所以合成材料的孔径分布会出现分散, 造成材料中不规则孔的出现.

4.3 表面活性剂及共溶剂种类

前已叙及, 表面活性剂不同, 合成过程的作用机理及合成介孔硅材料的性能有差异. 如使用中性表面活性剂时, 由于不存在强的静电作用, 只通过氢键的键合作用有助于形成比使用带电表面活性剂时长程有序度高和壁厚的介孔材料. 另外, 共溶剂如各种醇类、醚、乙二醇、羧酸、酰胺、酮类等的添加对硅基介孔材料的结构和尺寸也有影响, 这是因为共溶剂可改变表面活性剂胶团的聚集数和组合方式 [16].

4.4 合成过程的影响

它包括反应时间、温度、溶液的组成及 pH 值、表面活性剂的萃取条件及煅烧条件等过程. Huo *et al.* 研究了 pH 值对介孔材料孔径的影响, 认为酸性条件比碱性条件合成的 MCM-41 材料介孔尺寸要大一些 [3], 我们则得到了与之相反的结果, 如图 3、4 所示三种条件下所制备材料的 XRD 图谱及由 N_2 吸附曲线计算的孔径分布均有所差别, 并对此做了解释 [8]; Corma, *et al.* 研究发现, 在不添加有机辅助表面活性剂的情况下, 只改变反应组成和控制晶化过程, 也可以增大介孔材料的孔径 [17]; Tanev *et al.* 则采用 S^0I^0 途径合成介孔中间相, 用乙醇可萃取掉近 100% 的有机物, 而不引起介孔尺寸的减小 [7]. 另外, 介孔氧化硅材料的煅烧, 一般采用慢速升温制度以利于在低温下充分去除有机物. Chen *et al.* 发现经 540°C/10h 煅烧后, 介孔材料的晶胞参数 a_0 最大可减小 25% [18].

4.5 结构重建过程的影响

Khushalani *et al.* 的研究结果表明 [19], 在碱性溶液中, 反应产物在升高温度进行分段热处理时, 可导致介孔材料在壁厚和稳定性不变的前提下, 其孔径增大 (从 30Å 到 70Å). 我

们在研究中发现, 水热碱性条件比室温碱性条件下合成的介孔氧化硅材料具有更大的孔径尺寸和更小的孔径分布范围, 这可能有温度升高导致碳链伸展膨胀引起胶束尺寸增大的原因^[8].

以上简单介绍了影响介孔氧化硅材料结构与尺寸的主要因素. 其中, 有些引起改变的原因, 如变化表面活性剂碳链长度、添加辅助有机物等导致的孔径变化, 可以有令人信服的解释. 而有些影响因素, 如溶液组成的改变、温度变化导致的结构重建等, 因为可能涉及合成机理的变化, 还需要深入研究.

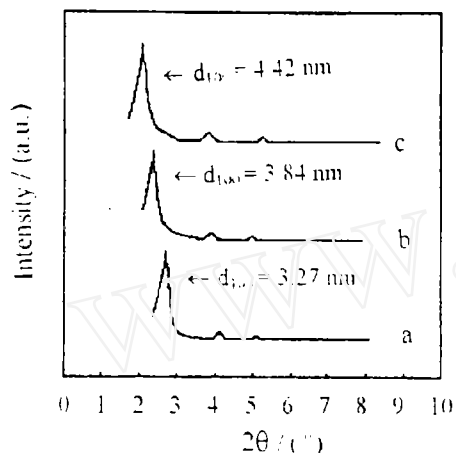


图 3 不同条件制备的介孔 MCM-41 材料的 XRD 图谱

Fig. 3 X-ray powder diffraction patterns of calcined MCM-41 materials obtained under different conditions

a: Acidic condition, room temperature(R.T.); b: Basic condition, R.T.; c: Basic condition, hydrothermal synthesis

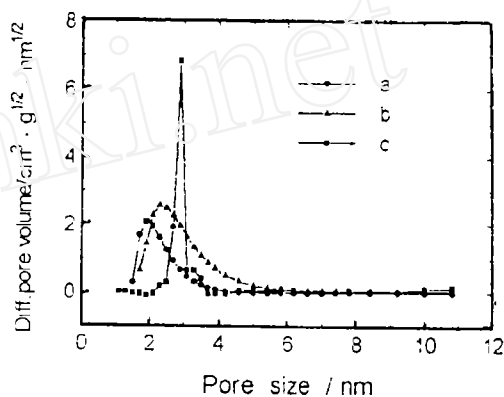


图 4 不同条件制备的介孔 MCM-41 材料的孔径分布图

Fig. 4 Pore size distributions of MCM-41 materials obtained on the basis of nitrogen adsorption data

a: Acidic condition, R.T.; b: Basic condition, R.T.; c: Basic condition, hydrothermal synthesis

5 介孔氧化硅材料的研究与应用进展

介孔氧化硅材料, 从首次报道至今, 虽只有短短几年时间, 但已引起了众多领域的科研工作者的广泛关注, 并在一些领域内取得了较大的进展. 除了以上介绍的有关介孔氧化硅材料的合成方法及合成机理方面的研究进展外, 目前的研究工作还包括以下几个领域.

5.1 金属离子改性及在催化与吸附方面的研究

微孔的沸石分子筛用于催化与吸附领域已众所周知, 但由于其孔径尺寸的局限性, 对于一些大分子反应, 就显得无能为力. 而介孔氧化硅材料所具有的规则大孔道, 为某些较大烃类分子进行烷基化、异构化等催化反应提供了理想场所. 纯硅的介孔 MCM-41 材料, 由于骨架网络中缺陷少, 催化活性不高. 当骨架中引入了其它金属离子后, 骨架中的电子受阳离子作用而接近金属离子, 从而使骨架中羟基活化, 并产生较强的 Bronsted 酸性中心或 Lewis 酸性中心; 同时, 骨架中金属掺杂离子与硅的比例可以调节, 骨架阳离子之间具

有可交换性, 从而可以人为控制介孔材料中酸性中心的多少及酸碱性能强弱, 达到有选择的吸附催化外来物质.

从 1992 年至今, 人们已报道了众多的经金属离子掺杂改性的 MCM-41 材料, 如掺 Al^[1,2,19~24]、B^[25,26]、Ti^[6,7,27~29]、Co^[30]、V^[31~34]、Fe^[35,36]、Ga^[37]、La^[38]、Mn^[39,40] 等. 经过改性后的介孔氧化硅材料, 因为掺杂离子的不同, 可以具有不同的结构与反应活性, 并用于不同的催化过程, 如酸性、碱性或氧化还原催化等. 多种金属离子掺杂介孔硅材料的合成与应用研究, 为其在石油氢化裂解、烯类聚合、有机化合物合成等一系列酸性及氧化还原催化反应中发挥其作用创造了条件^[41~43], 但金属离子掺杂改性后带来的结构不稳定性及作为催化剂使用时的再生性等问题, 还有待于进一步研究.

5.2 介孔薄膜材料的研究

以 MCM-41 为代表的介孔氧化硅材料, 虽然在催化与吸附方面具有重要的应用前景, 但由于材料是粉末颗粒状的, 吸附分离和催化过程需要间歇进行, 因此限制了其催化、分离的使用范围和效率. 如将介孔材料做成连续膜状结构, 则可使间隙进行的吸附分离过程连续化, 简化操作过程并扩大应用范围. 近两年, 已有一些有关介孔薄膜材料的研究报道.

1996 年, Yang *et al* 报道了一种可以在云母支撑体上生长的定向排列介孔氧化硅薄膜材料^[44]. 其合成过程与酸性合成介孔 MCM-41 的方式基本一致, 只是在水热反应时, 加入了新鲜的云母片作为生长点. 他们提出的解释模型认为在开始成核阶段, 表面活性剂胶束晶核首先在云母片上附着, 这是因为新裂解云母的 Si-Al 六环位暴露在其表面, 可以提供其在云母上 SiO₄ 的附着点. 随之, 由于电价和结构配位的影响, 介孔硅的生长点按照六方排列的云母的轴向生长, 直至各个生长点之间连接成片, 形成了连续生长的薄膜. 不久他们又制备出不需要支撑体而直接在水-空气界面上生长的定向介孔硅材料, 并提出了在水-气界面生长的机理模型^[45]. 随后又有在石墨表面合成了介孔薄膜的报道^[46]. 以上这几种途径制备的薄膜介孔材料, 虽然具有稳定性和一定强度, 但薄膜中介孔孔道的排布是与界面平行的, 这对于反应过程中, 物质进入和输出孔道是非常困难的, 因此具有较大的局限性.

Abe, *et al* 报道了一种孔道排布与界面垂直的新型薄膜材料^[47]. 这种薄膜材料采用新型的双头基季胺为表面活性剂, 可以在水-气或云母-水界面上合成, 其定向的 *c* 轴与膜生长的界面垂直. 然而, 薄膜材料的孔道结构垂直于界面生长的机理, 作者未能做出合理解释. 最近又有一些薄膜材料的研究报道^[48,49]. 近年来, 薄膜材料的研究已成为材料科学领域的一个研究热点. 介孔薄膜材料能于介孔材料出现后迅速得以合成, 的确令人鼓舞. 虽然这些研究成果都是初步的 (如对于薄膜孔道结构的定向生长机理等还不甚了解), 但这种薄膜所具有的、其它无机分离膜无法比拟的优越性, 无疑为我们展示了诱人的应用前景.

5.3 纳米材料装载方面的研究应用

随着近年纳米材料科学的兴起, 人们对超微粒子的奇特性能产生了浓厚的兴趣. 纳米尺寸粒子由于受各种量子效应、表面效应、及小尺寸效应等的作用, 常常显示出许多不同于块体材料的新颖物理和化学性能, 如光、电、热、敏感等特性. 但如何控制具有巨大表面能的颗粒尺寸大小, 并使之均匀分布, 仍是该领域的一大难题. 介孔氧化硅材料所特有的、在纳米范围内规则排列、且可调节的孔道结构, 无疑为人们对超微粒子的研究提供了良好的物质条件. 通过离子交换或注入的方式, 有可能在介孔孔道内装载, 并形成均匀、稳定且尺寸可调的离子、原子或分子团簇, 从而为在微观角度研究低维材料 (如量子点、量子线、超晶格等) 的物理、化学特性提供有力工具.

例如, Wu, *et al.* 将 aniline 通过气相渗透到 MCM-41 材料的孔道中, 然后再与 peroxydisulfate 反应, 形成纳米孔道中的 polyaniline 导电丝^[50]. 随后, 他们又在 MCM-41 孔道中成功装载了规则排列的碳丝^[51]. 这类装载有电子传输丝或分子导线的介孔材料, 有望为下一代微电子、光电器件的研究与开发奠定基础, 并对 21 世纪的信息高科技领域产生深远影响.

另外, 如果我们借助介孔孔道作为微小反应容器, 进行一些半导体, 如 CdS、GaAs 等团簇的装载或合成反应, 则可能使材料具有光谱吸收边蓝移、发光及非线性光学等特性, 并有可能在诸如光学通讯、信息储存、数据处理等方面发挥重要作用. 可以预测, 做为低维材料反应载体的介孔材料的研究进展, 将直接关系到纳米材料科学的发展, 并对社会进步产生影响.

5.4 环保方面的应用研究

随着人类文明的发展, 人们已经认识到保护生态环境的重要性和迫切性, 并开始注重开发绿色催化工艺. 借助分子筛材料的高吸附和催化性能, 可以用于吸附及催化有害废气, 诸如汽车尾气中的 CO、NO_x 等, 达到环境保护的目的. 例如 Beck, *et al.* 利用 MCM-41 分子筛担载的 V₂O₅-TiO₂ 催化剂, 可以有选择地吸附催化 NO、NH₃、O₂ 混合气体中的 NO 有害气体^[52]. Feng, *et al.* 合成了包含有机官能团分子的介孔氧化硅材料, 可用来吸附并清除对环境污染严重的重金属 Hg 等^[53]. 随着研究与开发的深入, 介孔材料在今后的环境保护工程与实现可持续发展的过程中, 将发挥越来越大的作用.

5.5 非硅体系介孔材料的研究

非硅体系介孔材料的合成, 可以认为是金属离子掺杂改性介孔硅材料的延伸, 其合成机理与硅基介孔材料基本类似. Huo, *et al.* 利用带电表面活性剂合成了稳定性较差的各种金属离子, 如 Zn、Pb、Mg、Fe、Co、Ni 等的氧化物介孔材料^[4]. 随后, 又有许多其它非硅系统介孔材料的研究报道, 如 Al^[54]、V^[15,55]、Ta^[56]、Ti^[57]、Zr^[58~60] 等. 但这些介孔材料由于组成骨架网络的无机盐离子均为无定形相, 故都不同程度地存在材料稳定性差的问题. 最近, Tian, *et al.* 报道了一种具有晶态结构的介孔锰的氧化物 (MOMS), 具有优越的热稳定性 (1000°C), 并具有一定的催化与电学特性^[61]. 非硅体系介孔材料的合成, 改善和弥补了介孔氧化硅材料某些性能的不足, 并有可能具备新的物理、化学特性, 这为具有新颖性能介孔材料的开发奠定了物质基础.

6 结语

借助有机表面活性剂作为几何构型模板剂, 通过有机-无机离子之间的静电作用, 在分子水平上进行自组装, 并形成规则排列的有机-无机复合结构, 是实现材料进行设计及裁剪过程中的一个重要环节. 几年来的研究表明, 人们在这一领域的研究已取得了一定进展, 合成了以 MCM-41 为代表的一系列介孔氧化硅材料, 并将这一合成新思路拓展到众多非硅体系. 当然, 材料设计与剪裁的成功与否, 很大程度上取决于人们对材料合成机理的认识深度. 迄今为止, 有关介孔材料的详细合成机理的解释还有一些缺陷, 如使用极低浓度表面活性剂时的合成机理, 对不同结构类型的介孔材料之间相互转化的解释等; 另外, 介孔材料骨架结构的晶化及稳定性的提高, 金属离子掺杂改性造成的脱溶等, 都是需要在研究与应用过程中解决的问题.

介孔氧化硅材料的合成, 可以使人们通过对介孔的合理结构与尺寸设计, 为更好地在深层次上研究纳米基复合材料、半导体团簇的奇异物理化学性能创造条件. 已有的研究结果也向人们展示了这一领域所潜在的应用前景. 但们应该注意到, 介孔材料在纳米方面的应用研究还处于起步阶段, 例如, 在实际操作过程中, 如何改进装载方式, 提高纳米离子在介孔孔道中的添充程度; 反应副产物的有效排除等问题, 均说明只有经过更深入细致的研究工作, 才可能达到开发实用的目的.

参 考 文 献

- 1 Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, *et al.* *Nature*, 1992, **359**: 710-712
- 2 Beck J S, Vartuli J C, Roth W J, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**: 10834-10843
- 3 Huo Q, Margolese D I, Clesla U, *et al.* *Nature*, 1994, **368**: 317-321
- 4 Huo Q, Margolese D I, Clesla U, *et al.* *Chem. Mater.*, 1994, **6**: 1176-1191
- 5 Huo Q, Leon R, Petroff P M, *et al.* *Science*, 1995, **268**: 1324-1327
- 6 Bagshaw S A, Pouzet E, Pinnavaia, T J, *Science*, 1995, **269**: 1242-1244
- 7 Tanev P T, Pinnavaia T J. *Science*, 1995, **267**: 865-867
- 8 Wang L Z, Yu J, Shi J L, Yan D S. *J. Mater. Sci. Lett.*, revised.
- 9 Behrens P. *Angew. Chem., Int. Ed. engl.* 1996, **35 (5)**: 515-518
- 10 Chen C Y, Burkeet S L, Li H X, *et al.* *Micropor. Mater.* 1993, **2**: 27-34
- 11 Monnier A, Schuth F, Huo Q, *et al.* *Science*, 1993, **261**: 1299-1303
- 12 Yanagisawa T, Shimozu T, Kuroda K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1990, **63**: 988
- 13 Steel A, Carr S W, Anderson M W. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1994. 1571-1572
- 14 Fyfe C A, Fu G. *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**: 9709-9714
- 15 Luca V, Maclachlan D J, Hook J M, *et al.* *Chem. Mater.* 1995, **7**: 2220-2223
- 16 Raman N K, Anderson M T, Brinker C J. *Chem. Mater.*, 1996, **8**: 1682-1701
- 17 Corma A, Kan O, Navarro M T, *et al.* *Chem. Mater.*, 1997, **9**: 2123-2126
- 18 Chen C Y, Li H X, Davis M E. *Micropor. Mater.* 1993, **2**: 17-26
- 19 Kushalami K, Kuperman A, Ozin G A, *et al.* *Adv. Mater.*, 1995, **7**: 842-846
- 20 Corma A, Fornes V, Navarro M T, *et al.* *J. Catal.* 1994, **148**: 569-574
- 21 Coustel M, Renzo F, Fajula F. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1994. 967-968
- 22 Luan Z, Cheng C F, Zhou W, Klinowski J. *J. Phys. Chem.* 1995, **99**: 1018-1024
- 23 Schmidt R, Akporiaye D, Stocker M, *et al.* *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1994. 1493-1494
- 24 Luan Z H, Cheng C F, He H Y, *et al.* *J. Phys. Chem.* 1995, **99**: 10590-10593
- 25 Sayari A, Danumah C, Muodrakovski I L. *Chem. Mater.* 1995, **7**: 813-815
- 26 Sayari A, Muodrakovski I L, Danumah C, *et al.* *J. Phys. Chem.* 1995, **99**: 16373-16379
- 27 Corma A, Navarro M T, Perez-Pariente J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1994. 147-148
- 28 Alba M D, Luan Z H, Klinowski J. *J. Phys. Chem.* 1996, **100**: 2178-2182
- 29 王连洲, 施剑林, 禹剑, 严东生 (WANG Lian-Zhou *et al.*), *无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials)*, 1998, **14 (1)**:
- 30 Diaz J F, Balkus K J, Bedioui F, *et al.* *Chem. Mater.* 1997, **9**: 61-67
- 31 Reddy K M, Moudrakovski I L, Sayari A. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1994. 1059-1060
- 32 Chenite A, Le P Y, Sayari A. *Chem. Mater.* 1995, **7**: 1015-1019
- 33 Reddy J S, Sayari A. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1995. 2231-2233

- 34 Morey M, Davidson A, Eckert H, *et al.* *Chem. Mater.* 1996, **8**: 486-492
- 35 Yuan Z Y, Liu S Q, Chen T H, *et al.* *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1995. 973-974
- 36 Echchahed B, Moen A, Nicholson D, *et al.* *Chem. Mater.* 1997, **9**: 1716-1719
- 37 Cheng C F, He H, Klinowski J, *et al.* *J. Phys. Chem.* 1996, **100**: 390-396
- 38 何农跃, 鲍书林, 须沁华. 科学通报, 1997, **2**: 66-168
- 39 Zhao D Y, Goldfarb D. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1995. 875-876
- 40 王连洲, 禹剑, 施剑林, 严东生. 硅酸盐学报, 修改中.
- 41 Corma A, Fornes V, Garcta H, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* 1994, **116**: 9767-9768
- 42 Kloetstra K R, Laren M V, Bekkum H V. *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.* 1997, **93 (6)**: 1211-1220
- 43 Ravikovitch P I, Wei D, Chun W T, *et al.* *J. Phys. Chem.* 1997, **101**: 3671-3679
- 44 Yang H, Kuperman A, Coombs N, *et al.* *Nature*, 1996, **379**: 703-705
- 45 Yang H, Coombs N, Sokolov I, *et al.* *Nature*, 1996, **381**: 589-592
- 46 Yang H, Coombs N, Sokolov I, *et al.* *J. Mater. Chem.* 1997, **7 (7)**: 1285-1290
- 47 Tolbert S H, Schaffer T E, Feng J L, *et al.* *Chem. Mater.* 1997, **9**: 1962-1967
- 48 Lu Y F, Gangull R, Drewien C A, *et al.* *Nature*, 1997, **389**: 364-368
- 49 Yang H, Coombs N, Dai O, *et al.* *J. Mater. Chem.* 1997, **7 (9)**: 1755-1761
- 50 Wu C G, Bein T. *Science*, 1994, **264**: 1757-1758
- 51 Wu C G, Bein T. *Science*, 1994, **266**: 1013-1015
- 52 Beck J S, Socha R S, Shihaabi D S, *et al.* *U. S. Patent.* 5, 143, 707, 1993
- 53 Feng X, Fryxell G E, Wang L Q, *et al.* *Science.*, 1997, **276**: 923-926
- 54 Vaudry F, Khodabandeh S, Davis M E. *Chem. Mater.* 1996, **8**: 1451-1464
- 55 Abe T, Taguchi A, Iwamoto M. *Chem. Mater.* 1995, **7**: 1429-1430
- 56 Antonelli D M, Ying J Y. *Chem. Mater.* 1996, **8**: 874-881
- 57 Putnam R L, Nakagawa N, McGrath K M, *et al.* *Chem. Mater.* 1997, **9**: 2690-2693
- 58 Larsen G, Lotero E, Nability M, *et al.* *J. Catalysis.* 1996, **164**: 246-248
- 59 Kim A, Brinsma P, Chen Y, *et al.* *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1997. 167-168
- 60 Pacheco G, Zhao E, Garcia A, *et al.* *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1997. 491-492
- 61 Tian Z R, Tong W, Wang J Y, *et al.* *Science*, 1997. 276, 926-930

Recent Progress of Mesoporous Silica Materials

WANG Lian-Zhou SHI Jian-Lin YU Jian YAN Dong-Sheng

(State Key Lab of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences Shanghai 200050 China)

Abstract

Since the synthesis of novel mesoporous silica materials in 1992, the materials have become a great demand in many research fields. The authors reviewed the synthesis of mesoporous silica materials and their classification, their formation mechanism, as well as the aspects of controlling porosity and recent progresses of their applications. The mesoporous silica materials may be found great utility in catalysis and nano-technology etc.

Key words mesoporous silica, synthesis, catalysis, nano-technology