

# 介孔分子筛材料合成及应用研究的现状及进展

祝淑芳<sup>1</sup>,倪文<sup>1</sup>,张铭金<sup>2</sup>,鲁礼林<sup>2</sup>

(1. 北京科技大学 土木与资源环境工程学院,北京 100083;2. 武汉科技大学 化工与资源环境学院,湖北 武汉 430081)

**摘要:**介孔分子筛材料是近年来引起人们广泛关注的一类新型功能材料,由于其具有孔分布有序且孔径均匀等结构优点而在催化、电磁传感器、纳米光学器件和色谱载体等领域中有潜在的应用价值。本文全面综述了介孔材料材质及机理的研究概况,合成方法、模板剂、助剂对于介孔分子筛材料合成的影响,以及介孔材料的应用研究,并就该类材料在合成和应用领域中存在的问题及研究方向做了简要论述。

**关键词:**介孔分子筛,合成方法,机理,助剂,应用,综述

中图分类号:TQ424.25;P579 文献标识码:A 文章编号:1000-6524(2006)04-0327-08

## Recent progress in the preparation and application research of mesoporous molecular sieve materials

ZHU Shu-fang<sup>1</sup>, NI Wen<sup>1</sup>, ZHANG Ming-jin<sup>2</sup> and LU Li-lin<sup>2</sup>

(1. Civil and Environmental Engineering School, University of Science and Technology, Beijing 100083, China; 2. College of Chemical Engineering, Resource and Environment, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

**Abstract:** More and more attention has been paid to the mesoporous molecular sieve materials in recent years. Due to the merits of average pore diameter and ordered pore arrangement, the potential value of these materials in various application fields such as catalysis, electromagnetism sensor, nano optical apparatus and chromatogram carrier is considerable. The development in such aspects as synthesis mechanism, texture and application has been reviewed in this paper, and the effects of the preparation method, templates and assistant reagents on the synthesis are also discussed.

**Key words:** mesoporous molecular sieve materials; preparation method; mechanism; assistant reagent; application; review

18 世纪中叶,人们通过对天然沸石的研究,提出了“分子筛”的概念(Russell *et al.*, 1997)以描述其分子大小的孔道结构及对分子的筛分效应。按照国际纯粹和应用化学联合会(IUPAC)的定义,分子筛材料根据孔径的大小分为 3 类:孔径尺寸小于 2 nm 的为微孔(microporous)分子筛,大于 50nm 的为 大孔(macroporous)分子筛,介于 2~50 nm 的为介孔

(mesoporous)分子筛。微孔分子筛材料已作为工业催化剂广泛使用,但是较小的孔径限制了其对大分子的催化作用。1992 年, Mobil 石油公司的科学家以烷基铵类阳离子表面活性剂作模板剂水热晶化合成了结晶硅酸盐/硅铝酸盐新型有序的介孔分子筛系列材料 M41S(Kresge *et al.*, 1992; Beck *et al.*, 1992),该系列材料包括六方状的 MCM-41、立方状

收稿日期:2005-10-18,修订日期:2005-12-26

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20273082),国家重点基础研究项目(2002CCCD2200)

作者简介:祝淑芳(1976-),女,硕士研究生,主要研究方向为矿物材料学,E-mail:zhushufang819@sina.com.cn;通讯作者:倪文,电话 010-62334308。

的 MCM-48 和层状的 MCM-50 等,其孔道呈规则排列,孔径在 1.5~10 nm 范围内可连续调节,具有巨大的比表面积 ( $>1\ 000\text{cm}^2/\text{g}$ ) 和良好的热及水热稳定性。该材料的出现将沸石微孔规则半径扩展到了介孔区域,使得沸石中难以完成的大分子催化、吸附和分离等过程成为可能,并可以其纳米级孔道作为纳米粒子的“微型反应器”。它因具有催化、分离、光学、电子、磁学、智能材料等方面的特殊性能 (Bleloch *et al.*, 1999; Koh *et al.*, 1999) 而成为国内外化学、材料、物理、生物及信息等众多领域的研究热点。

## 1 介孔分子筛材质研究

介孔分子筛材料在短短十几年内,由开始的硅酸盐、铝硅酸盐等硅基介孔分子筛发展到硅基和非硅基两大类。硅基介孔分子筛材料又可分为纯硅和改性两大类。纯硅介孔分子筛材料包括 MCM、SBA、HMS、MSU 等结构;改性包括金属离子的掺杂(如掺杂 Al、Ti、V、Mn、Fe、B、Cu、Co、Ga、Zn、Cd 等)、有机分子修饰(如三甲氧基氯化硅烷、硫丙基三甲氧基硅烷、磺酸化、乙烯基修饰等)、固载金属氧化物和酸(如固载  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{PdO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、磷钨杂多酸、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  等)、固载金属络合物(如固载全氟酞菁钌、金属卟啉、金属酞菁、联吡啶金属、邻菲咯啉金属等)、固载酶类(如固载青霉素酰化酶、胰蛋白酶等)。非硅基介孔材料包括过渡金属氧化物如介孔氧化锆、氧化钛、氧化锡、氧化锰、氧化铈、氧化钨等和非金属氧化物如磷酸盐、硫酸盐、介孔碳等。

目前已制备的介孔分子筛材料根据其孔形是否有序可分为无序介孔分子筛材料和有序介孔分子筛材料,其中有序介孔分子筛材料的孔型分为定向排列的柱形(通道)孔、三维规则排列的多面孔和平行排列的层状孔(赵丽等 2004)。

## 2 合成机理研究

自介孔分子筛类物质被成功合成制备以来,其合成机理就一直成为人们研究的焦点,目前被广泛认可的机理主要有模板机理和非模板机理两种。

### 2.1 模板机理

以 MCM-41 为代表的介孔氧化硅材料的成功制备,使人们对这种有机与无机离子在分子水平上的自组装结合方式产生了浓厚兴趣,并陆续提出多种

模板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。

#### 2.1.1 液晶模板机理

这是由 MCM-41 材料的发明者首先提出的机理 (Kresge *et al.*, 1992; Beck *et al.*, 1992)。在此模型中,具有双亲基团的表面活性剂,如十六烷基三甲基溴化铵(CTAB),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的“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无机墙,在溶液中发生水解反应时两者同时沉淀下来,产物经水洗、干燥、高温煅烧除去有机模板物质,最后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。在模型中,他们又提出了两种可能的合成途径:① 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,硅源物质进一步填充在胶束周围;② 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。

#### 2.1.2 棒状自组装机理

Chen 等(1993)研究了表面活性剂浓度大于棒状胶束形成的临界浓度时合成 MCM-41 材料的形成过程,在此基础上提出了棒状自组装机理,并对液晶模板机理中的第一种可能途径提出了疑问。该机理认为液晶的形成应起源于硅酸根离子,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成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填充物,除去有机物后即可得到无机介孔结构。

#### 2.1.3 电荷匹配机理

Monnier 等(1993)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,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,但介孔结构仍然可以生成。他们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,当使用带电的表面活性剂时,表面活性剂的配位反离子首先与多电荷的聚硅酸根离子交换。这些多配位的硅酸根离子可以与表面活性剂离子在较低浓度下形成棒状胶团,并按六方堆积的方式排列,形成介孔结构。

另外,他们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。

#### 2.1.4 层状折皱模型

Steel 等(1994)在总结液晶模板机理和电荷匹配机理的基础上,提出了调整后的层状折皱模型。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,这与电荷匹配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,这种情况下形成的硅酸根离子层较厚,不易产生折皱,硅酸根离子仍会保持层状结构夹在六方排列的表面活性剂之间,故最终产物将是层状介孔结构。

#### 2.2 非模板机理

Jimmy 等(2002)不使用模板剂而是通过超声凝聚法(ultrasound-induced agglomeration)快速合成了高光催化活性的介孔  $\text{TiO}_2$ 。首先异丙醇酐在超声下水解生成单分散溶胶颗粒,加入羧酸控制水解速度,然后在高强度超声作用下控制溶胶纳米颗粒的凝聚,形成螺旋状结构、孔径分布较窄的介孔  $\text{TiO}_2$ 。Yu 等(2003)同样不用模板剂而用超声波法合成了双孔介孔  $\text{TiO}_2$  分子筛。

Shoichi 等(2000)用钛醇盐与不同烷基链的羧酸  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}, n=0\sim 20]$  制备了孔径可调的介孔  $\text{TiO}_2$ 。当  $n < 10$  时,孔径和孔隙率随烷基链长度变化很小;当  $n \geq 10$  时,孔径和孔隙率随烷基链长度增大而增大。进一步研究表明,羧酸与钛醇盐在反应中形成的复合物,对于  $n \geq 10$  的羧酸,其与钛醇盐形成的复合物为层状,层间距随羧酸烷基链碳数的增加而增大,孔径也随之增大,煅烧时随着有机物的消失,层状结构坍塌,  $\text{TiO}_2$  颗粒结晶为锐钛矿相聚集并形成孔结构。该方法形成介孔的机理与 MCM-41 不同,羧酸未起到真正的模板剂作用,但层状中间相的形成是控制孔径的重要因素。

### 3 合成方法研究

介孔分子筛材料的合成流程大致如图 1 所示。介孔分子筛材料的合成方法多种多样,归纳起来主

要有如下几种。

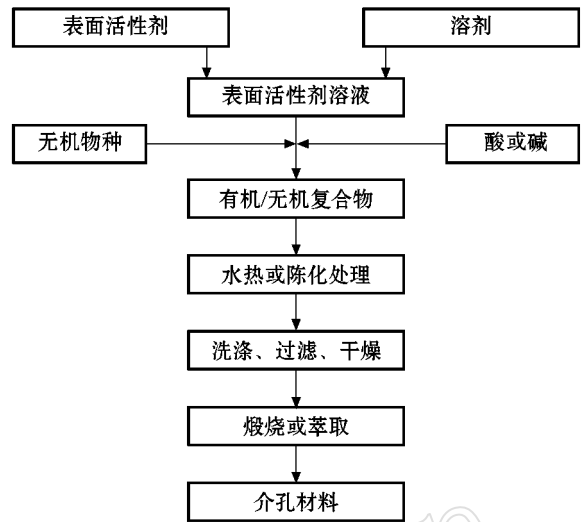


图 1 介孔分子筛材料的合成流程图

Fig. 1 Flow chart of the synthetic process of mesoporous molecular sieve materials

#### 3.1 水热合成法

水热合成法是模拟天然沸石矿物的合成条件来进行的介孔分子筛合成方法,其合成的一般过程是将一定量的表面活性剂、酸或碱加入到水中组成混合溶液,再向其中加入无机源形成水凝胶,然后在高压釜中升高至一定温度,通过自生压力晶化处理,再经过过滤、洗涤、干燥、煅烧或萃取以除去模板剂,最后得到有序的介孔材料。Beck 等(1992)和 Kresge 等(1992)即以水热合成法首次合成了 M41S 介孔分子筛。

#### 3.2 非水体系合成法

由于大部分非硅基无机源在含水介质中水解剧烈,所以它们往往来不及与表面活性剂结合便很快沉淀下来。Yang 等(1998)在合成大孔径介孔金属氧化物  $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  等实验中,首次采用无水乙醇作为反应溶剂,他们认为无水介质中合成是抑制水解和缩聚速度、形成大多数非硅基氧化物介孔相的有效手段。

#### 3.3 微波辐射合成法

许磊等(1999)在晶化阶段用微波辐射合成了 MCM-41,姚云峰等(2001)用全微波辐射法,即晶化和脱模均在微波作用下合成出 MCM-41。微波辐射加热不同于传统的加热方式,它是在电磁场作用下,通过偶极子极化使体系中的极性分子急剧扭转、摩擦产生热量来实现,具有内外加热、升温速度快、高

效节能、环保卫生等优点。利用全微波辐射法合成 MCM-41 介孔分子筛,整个过程用时不到 5 小时。和水热法相比,合成时间大大缩短,同时利用微波技术,高效节能,操作便利,环境污染少。

### 3.4 超声波合成法

Run 等(2004)以正硅酸乙酯(TEOS)为硅源,十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为模板剂,在酸性介质(如 HCl 溶液)中通过超声振荡合成了 MCM-41。超声波的波长远大于分子尺寸,不能对分子直接起作用,只能通过周围环境的物理作用影响分子。超声波可通过液体向四周传播,并在液体介质中产生超声空化现象。在空化泡崩溃的极短时间内,会在其周围极小的空间内产生 1 900~5 200 K 的高温和超过 50 MPa 的高压,瞬时温度产生高达 109 K/s,并伴有强烈的冲击波和瞬时速度高达 400 km/h 的微射流。这些现象可以增加非均相反应的表面积,改善界面间的传质速度,促进新相的形成。超声波合成法已广泛应用于粉体材料的制备。

## 4 多种模板剂的使用

自 Beck 等(1992)和 Kresge 等(1992)以阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)合成 MCM-41 介孔分子筛以来,人们先后用阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂、混合体系表面活性剂、嵌段聚合物等合成了不同类型的介孔分子筛材料,但模板剂类型的选择会影响合成过程控制的难易、介孔分子筛结构的稳定性、孔型及孔径的大小。目前广泛用于合成介孔分子筛的表面活性剂型模板剂主要有以下几种。

### 4.1 阳离子表面活性剂模板剂

阳离子表面活性剂模板剂主要有长链季铵盐(碱)和长链吡啶。Beck 等(1992)和 Kresge 等(1992)以 CTAB 为模板剂合成了 MCM-41、MCM-48 和 MCM-50。Tian 等(1997)等用 CTAB 作模板剂合成了混合价氧化锰介孔材料。张小明等(1998)利用溴代十六烷基吡啶做模板剂,合成了 MCM-48。

采用  $S^+I^-$  路线(阳离子表面活性剂与阴离子反应物前体在静电作用下的超分子组装)可以合成出孔道结构具有长程有序的介孔材料,但结构简单,孔径较小,孔壁较薄,水热稳定性较差。

### 4.2 阴离子表面活性剂模板剂

阴离子表面活性剂做模板剂主要有长链硫酸盐

和长链磷酸盐,多用于金属氧化物介孔分子筛的合成。Holland 等(1997)采用十二烷基磺酸钠(SDS)作模板剂,两步法合成了磷酸铝、磷酸镓铝介孔分子筛。Huang 等(1997)以阴离子表面活性剂作模板剂,合成了介孔氧化钛,但介孔的有序度较差。

对于非硅体系的介孔材料,由于非硅氧化物前驱体易溶于酸性溶液中,并且通常带正电,因此常需要阴离子型表面活性剂。但由于阴离子表面活性剂在高盐浓度下头部集团面积小,大多介孔材料只能形成层状相。

### 4.3 非离子表面活性剂模板剂

非离子型表面活性剂主要有长链伯胺和聚醚。Tanev 等(1995)用长链伯胺作模板剂合成了 HMS 介孔分子筛,合成条件较 MCM-41、MCM-48 温和,且模板剂价格低廉,易回收。Bagshaw 等(1995)采用廉价、无毒且可生物降解的聚氧乙烯(PEO)类非离子表面活性剂  $C_{11-15}H_{23-31}(CH_2CH_2O)_nH$ (简称为 AEO9)为模板剂,在中性介质中合成具有多维立体结构“worm like”的孔道结构 MSU 系列介孔固体。

采用  $S^0I^0$  路线(中性表面活性剂与中性无机离子氢键结合),表面活性剂与无机物种间的作用力(氢键作用)较弱,可以增加产物的壁厚和稳定性,表面活性剂易除去,可得到壁厚、粒径小且具有二次堆积的介孔材料,但产物规整度低,孔道分布长程有序性差。

### 4.4 混合体系表面活性剂模板剂

由于单一表面活性剂所表现出的结构导向作用各有优缺点,因此利用混合体系表面活性剂制备介孔材料也受到了重视。王彤文等(2000)将 CTAB 与直链脂肪胺系列  $C_nNH_2$  作模板剂,改善了 MCM-48 分子筛的合成条件,并可在较宽配料范围合成 MCM-48。卜林涛等(2000)利用 CTAB 与  $C_{16}EO_{18}$ 、 $C_{18}EO_{10}$ 、 $C_{18}EO_{20}$ 、TX-100 等组成的混合表面活性剂作模板剂,合成了孔径较易控制的纯硅分子筛。Karlsson 等(1999)用两种不同链长的表面活性剂己基三甲基溴化铵和十四烷基三甲基溴化铵作为混合模板剂合成了具有微孔和介孔的 bimodal 新型材料,这类材料具备同时分离小分子和大分子的能力。

### 4.5 其他表面活性剂模板剂

Zhao 等(1998)采用亲水性的三嵌段共聚物  $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$  为模板剂,合成了新型有序的六方相介孔分子筛 SBA-15,以  $EO_{106}PO_{70}EO_{106}$  为模板剂合成了三维孔道 SBA-16。它们具有比 M41S 更大的孔

径和更厚孔壁(分别达到 30 nm 和 60 nm),是一种稳定性更好的介孔分子筛材料。Yue 等(2000)也以  $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$  为模板剂,加入稳定剂  $\text{CeCl}_3$ ,在乙醇中水解钛酸乙酯,合成出孔径为 10~15 nm 的有序介孔  $\text{TiO}_2$ ,孔壁为锐钛矿型晶相,热稳定性高。

#### 4.6 非表面活性剂模板剂

Stucky 等(1996)以粒径分布窄的聚合物胶乳小球作为模板剂合成介孔分子筛。Davis 等(1997)报道了用细菌作模板剂合成介孔分子筛。Liu 等(2000)应用非表面活性剂合成路线制备了介孔氧化铝。Pang 等(2001)报道了在羟基羧酸如柠檬酸(CA)、苹果酸(MA)、酒石酸(TA)、乳酸(LA)存在下,经溶胶-凝胶过程制备孔径在 2~6 nm 的介孔氧化硅。孔直径和孔体积随模板剂含量的增加而增大,其比表面积可达  $900 \text{ m}^2/\text{g}$ ,孔容可达  $1.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。

#### 4.7 助模板剂

在介孔分子筛的合成反应中,若加入助模板剂,会对合成的分子筛孔径产生很大的影响。屈玲等(2002)综述了助模板剂(包括极性分子、非极性分子及混合助模板剂)对介孔分子筛孔径大小的影响。韩书华等(2004)在十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)与硝酸形成的胶束体系中,分别加入正戊醇与正辛胺作助模板剂合成出介孔二氧化硅,并分别讨论了两种助模板剂用量对所形成介孔二氧化硅孔径的影响。

## 5 介孔分子筛材料的应用研究

介孔分子筛材料,从首次报道至今,虽只有十年多的时间,但已引起了众多领域科研工作者的广泛关注,在一些领域内的应用研究取得了较大的进展。

### 5.1 金属离子改性及其在催化与吸附方面的应用

微孔的沸石分子筛已广泛应用于催化与吸附领域,但由于其孔径尺寸的限制性,对于一些大分子反应就显得无能为力。而介孔分子筛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。纯硅的介孔分子筛材料,由于骨架网络中缺陷少、催化活性不高,当骨架中引入了其他金属离子后,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,并产生较强的质子酸和路易斯酸性中心;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,达到有选择吸附催化外来物质的目的。

从 1992 年至今,国内外已经报道了众多的经金属离子掺杂改性的介孔分子筛材料,如掺杂 Al、Ti、Zr、V、Cr、Mo、W、Mn、Co、La、B 等。经过改性后的介孔氧化硅材料,因为掺杂离子的不同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,为其在石油催化裂解、烃类聚合、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作用创造了条件(Corma *et al.*, 1994; Kloetstra *et al.*, 1997; Ravikovitch *et al.*, 1997),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等问题,还有待进一步研究。

### 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,则可使间歇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。近几年,已有一些有关介孔薄膜材料的研究报道。Yang 等(1996)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,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。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,随之由于电价核结构配位的影响,介孔硅的生长点按照六方排列的云母轴生长,直至各个生长点之间连接成片,形成连续生长的薄膜。步绍静等(2004)报道了在非水条件下制备有序的锐钛矿  $\text{TiO}_2$  纳米晶介孔薄膜。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。虽然目前这方面研究还是初步的(如对于薄膜孔道结构的定向生长机理还不甚了解),但这种薄膜所具有的其他无机分离膜所无法比拟的优越性,向人们展示了其诱人的应用前景。

### 5.3 纳米材料装载方面的应用

纳米尺寸粒子由于受各种量子效应、表面效应及尺寸效应等作用,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。介孔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为人们研究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的物理、化学特性提供有力的工具。Han 等(2003)用含有铁原子的纳米粒子与三嵌段共聚物高分子自组装制备出了六方的介孔铁硅分子筛催化材料。霍涌前等(2004)在 MCM-41 材料上锚固氨基,然后与过渡金属 Mn、Cu、Co、Fe 的 N,N-双水杨醛缩乙二胺席夫碱配合物进行化学组装。

如果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带蓝移、发光及非线性光学特性,并有可能在诸如光学通讯、信息存储、数据处理等方面发挥重要作用。

#### 5.4 环保方面的应用

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,将其用于吸附及催化有害废弃物,如汽车尾气中的 CO、NO<sub>x</sub> 等,达到环境保护的目的。Feng 等(1997)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汞等。

#### 5.5 功能物质的负载方面的应用

张雪峰等(2001)将磷钨杂多酸(PW)负载于 SBA-15,通过改变 PW 的负载量可调变催化剂的酸性,制得适用于中强酸和弱酸性催化反应的介孔固体酸催化剂。白妮等(2001)将脂溶性金属酞菁衍生物(具有四氮杂卟啉结构)组装入 MCM-41,并研究了其对硫醇氧化催化性能,结果表明,与体相酞菁衍生物相比,组装体具有优良的催化性能。薛屏等(2003)将青霉素酰化酶固定在含铁的 MCM-41 上,固定化酶对青霉素 G 水解反应表现出较强的活性和较好的稳定性。Deere 等(2001)将具有氧化还原作用的蛋白质细胞色素 C 负载于介孔氧化硅,并考察了商品硅与几种不同结构的介孔硅基分子筛对细胞色素 C 的负载效果与负载后的活性。

## 6 结语

近年来,有关介孔分子筛的研究取得了长足的进展,国内外已成功合成了系列硅基介孔分子筛、非硅基体系介孔分子筛,并对介孔分子筛进行了金属、金属氧化物及有机物掺杂的研究。但是,介孔材料

骨架结构稳定性的提高、如何制备孔径大且分布均匀的介孔材料、物质掺杂的分布不均匀和造成的脱溶、介孔材料的回收活化、提高介孔材料的催化效率等都是需要在研究与应用过程中解决的问题。因此,开发新型的模板剂以制备具有新颖结构特点、更大孔径和结构更稳定的介孔分子筛,提出新的合成或负载方法,对现有的介孔材料进行新的有机官能化并将它用于催化反应,制备结构理想、大面积而无缺陷的介孔薄膜,加强介孔材料在纳米方面的应用等都是新的研究课题。随着这方面研究的深入,介孔分子筛材料的应用将具有更广泛的前景。

## Reference

- Bagshaw S A, Prouzet E and Pinnavaia T J. 1995. Templating of mesoporous molecular sieves by nonionic polyethylene oxide surfactants [J]. *Science*, 269: 1242~1244.
- Bai Ni, Zhang Ping, Guo Yanghong, *et al.* 2001. Encapsulation and catalytic activity of lipophilic soluble metallophthalocyanine derivative in MCM-41 [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 22(8): 1275~1278 (in Chinese).
- Beck J S, Vartuui J C, Roth W J, *et al.* 1992. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 114(27): 10834~10843.
- Bleloch A, Steven V, Thomas A W, *et al.* 1999. Modified mesoporous silicate MCM-41 materials: immobilised perruthenate—a new highly active heterogeneous oxidation catalysts for clean organic synthesis using molecular oxygen [J]. *Chemical Communications*, 18: 1907~1908.
- Bu Lintao, Shao Qing and Dai Lerong. 2000. Synthesis of mesoporous silica using mixed cationic-nonionic surfactants as templates [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 21(6): 852~854 (in Chinese).
- Bu Shaojing, Jin Zhengguo, Liu Xiaoxin, *et al.* 2004. Preparation of nanocrystalline titania mesoporous films by template assembled method [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 20(2): 169~174 (in Chinese).
- Chen C Y, Burkeet S L, Li H X, *et al.* 1993. Studies on mesoporous materials II. Synthesis mechanism of MCM-41 [J]. *Microporous Materials*, 2(1): 27~34.
- Corma A, Fomes V, Garcia H, *et al.* 1994. Highly efficient photoinduced electron transfer with 2,4,6-triphenylpyrylium cation incorporated inside extra large pore zeotype MCM-41 [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 116(22): 9767~9768.
- Davis S A, Burkett S L and Mendelson N H. 1997. Bacterial templating of ordered macrostructured in silica and silica-surficant mesophases [J]. *Nature*, 385: 420~423.
- Deere J, Magner E, Wall J G, *et al.* 2001. Adsorption and activity of cytochrome C on mesoporous silicates [J]. *Chemical Communica-*

- tions, 465~466.
- Feng X, Fryxell G E, Wang L Q, *et al.* 1997. Functionalized monolayers on ordered mesoporous supports[J]. *Science*, 276: 923~926.
- Han Shuhua, Hou Wanguo, Xu Jun, *et al.* 2004. Effect of cosurfactants on pore size of mesoporous silica[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 25(3): 509~511 (in Chinese).
- Han Y, Meng X, Guan H, *et al.* 2003. Stable iron-incorporated mesoporous silica materials prepared in strong acidic media[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 57(2): 191~196.
- Holland B T, Isbester P K, Blandford C F, *et al.* 1997. Synthesis of ordered aluminophosphate and galloaluminophosphate mesoporous materials with anion-exchange properties utilizing polyoxometalate cluster/surfactant salts as precursors[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 119(29): 6769~6803.
- Huang Y and Sachtler W M H. 1997. Preparation of mesostructured lamellar zirconia[J]. *Journal of the Chemical Society Chemical Communication*, 1: 181~182.
- Huo Yongqian, Li Jun, Wang Wei, *et al.* 2004. Electron spectra of chemical assembly mesoporous MCM-41 with transition metal complexes[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 24(3): 281~284 (in Chinese).
- Jimmy C Y, Zang L Z and Yu J G. 2002. Rapid synthesis of mesoporous TiO<sub>2</sub> with high photocatalytic activity by ultrasound-induced agglomeration[J]. *New Journal of Chemistry*, 26(4): 416~421.
- Karlsson A, Stocker M and Schmidt R. 1999. Composites of micro- and mesoporous materials: simultaneous syntheses of MFI/MCM-41 like phases by a mixed template approach[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 27(2): 181~192.
- Kloetstra K R, Laren M V and Bekkum H V. 1997. Binary Caesium-Lanthanum oxide supported on MCM-41: a new stable heterogeneous basic catalyst[J]. *Journal of Chemical Science*, 93(6): 1211~1220.
- Koh C A, Montanari T, Westacott R E, *et al.* 1999. Experimental and computer simulation studies of the removal of carbon dioxide from mixture with methane using AlPO<sub>4</sub>-5 and MCM-41[J]. *Langmuir*, 15(18): 6043~6049.
- Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, *et al.* 1992. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism[J]. *Nature*, 359: 710~712.
- Liu X, Wei Y, Jin D L, *et al.* 2000. Synthesis of mesoporous aluminum oxide with aluminum alkoxide and tartaric acid[J]. *Material Letters*, 42(1): 143~149.
- Monnier A, Schuth F, Huo Q, *et al.* 1993. Cooperative formation of inorganic-organic interfaces in the synthesis of silicate mesoporous[J]. *Microporous Materials*, 2(1): 27~34.
- Pang J B, Qiu K Y and Wei Y. 2001. Preparation of mesoporous silica materials with non-surfactant hydroxy-carboxylic acid compounds as templates via sol-gel process[J]. *Journal of Non-crystalline Solids*, 283: 101~108.
- Qu Ling, Tong Daming, Liu Yongmei, *et al.* 2002. Advance in pore size controlling technology of mesoporous molecular sieve[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 21(11): 855~859 (in Chinese).
- Ravikovitch P I, Wei D, Chun W T, *et al.* 1997. Evaluation of pore structured parameters of MCM-41 catalyst supports and catalysts by means of nitrogen and argon adsorption[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 101: 3671~3679.
- Run Mingtao, Wu Sizhu and Wu Gang. 2004. Ultrasonic synthesis of mesoporous molecular sieve[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 74(1): 37~47.
- Russell E M and Weigel S J. 1997. The synthesis of molecular sieves from non-aqueous solvents[J]. *Chemical Society Reviews*, 26: 309~317.
- Shoichi T, Ryoji T, Satoshi S, *et al.* 2000. Structural study of mesoporous titania prepared from titanium alkoxide and carboxylic acid[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 19: 711~715.
- Steel A, Carr S W and Anderson M W. 1994. <sup>14</sup>N NMR study of surfactant mesophases in the synthesis of mesoporous silicates[J]. *Journal of the Chemical Society Chemical Communication*, 1: 571~572.
- Stucky G D, Huo Q, Furuza A, *et al.* 1996. Directed synthesis of organic/inorganic composites[J]. *Studies in Surface and Catalysis*, 105: 3~28.
- Tanev P T, Pinnavaia T J, *et al.* 1995. A neutral templating route to mesoporous molecular sieves[J]. *Science*, 267: 865~867.
- Tian Z R, Wei T, Wang J Y, *et al.* 1997. Manganese oxide mesoporous structures: mixed-valent semiconducting catalysts[J]. *Science*, 276: 927~930.
- Wang Tongwen, Chen Jinglei and Dai Lerong. 2000. Synthesis of cubic mesoporous Titanium containing silica by mixed surfactant templating[J]. *Acta Physico Chimica Sinica*, 10(5): 385~389 (in Chinese).
- Xu Lei, Wang Guowei, Wei Yingxu, *et al.* 1999. Study on synthesis of mesoporous molecular sieve MCM-41 II. Micro wave synthesis method[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 20(3): 251~255 (in Chinese).
- Xue Ping, Lu Guanzhong, Guo Yanglong, *et al.* 2003. Study on immobilization of penicillin acylase on mesoporous Fe-MCM-41 molecular sieve[J]. *Chemistry (Huaxue Tongbao)*, 10: 681~683 (in Chinese).
- Yang H, Kuperman A, Coombs N, *et al.* 1996. Synthesis of oriented films of mesoporous silica on mica[J]. *Nature*, 379: 703~705.
- Yang Peidong, Zhao Dongyuan, Margolese D I, *et al.* 1998. Generalized syntheses of large-pore mesoporous metal oxides with semicrystalline frameworks[J]. *Nature*, 396: 152~155.
- Yao Yunfeng, Zhang Maisheng and Yang Yansheng. 2001. Synthesis of nano-sized MCM-41 mesoporous molecular sieve by microwave radiation method[J]. *Acta Phys. Chim. Sin.*, 17(2): 117~121 (in Chinese).
- Yu Jianguo, Yu Jimmy C, Ho Wingkei, *et al.* 2003. Effects of alcohol content and calcination temperature on the textural properties of bimodally mesoporous titania[J]. *Applied Catalysis A: General*, 255

(2) 309~320.

Yue Y H and Gao Z. 2000. Synthesis of mesoporous TiO<sub>2</sub> with a crystalline framework[J]. Chemical Communications, (18):1 755~1 756.

Zhang Xiaoming, Zhang Zhaorong, Suo Jishuan, *et al.* 1998. Synthesis of Mesoporous Molecular Sieves by a Novel Template[J]. Journal of Molecular Catalysis( China), 12(1) 59~62(in Chinese).

Zhao D Y, Jiang L F, Huo Q S, *et al.* 1998. Triblock copolymer synthesis of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores [J]. Science, 279 548~552.

Zhao Dongyuan, Huo Qisheng, Jiang Feng, *et al.* 1998. Non-ionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures[J]. Journal of the American Chemical Society, 120(24): 6 024~6 036.

Zhang Xuezheng, Yue YingHong and Gao Zi. 2001. Studies on 12-Tungstophosphoric Heteropolyacid Supported SBA-15 Catalysts[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 22(7): 1 169~1 172(in Chinese).

Zhao Li, Yu Jianguo, Zhao Xiujian, *et al.* 2004. Research and development of mesoporous nanostructured materials[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 33(1) 5~10(in Chinese).

## 附中文参考文献

白妮, 张萍, 郭阳红, 等. 2001. 脂溶性金属钛菁衍生物在介孔分

子筛中的封装及其催化性质研究[J]. 高等学校化学学报, 22(8):1 275~1 278.

卜林涛, 邵青, 戴乐蓉. 2000. 阳离子与非离子混合表面活性剂模板合成介孔 SiO<sub>2</sub>[J]. 高等化学学报, 21(6):852~854.

步绍静, 靳正国, 刘晓新, 等. 2004. 纳米 TiO<sub>2</sub> 介孔薄膜的模板组装制备研究[J]. 无机化学学报, 20(2): 169~174.

韩书华, 侯万国, 许军, 等. 2004. 助表面活性剂对介孔二氧化硅孔径的影响[J]. 高等学校化学学报, 25(3):509~511.

霍涌前, 李君, 王伟, 等. 2004. MCM-41 介孔分子筛组装过渡金属配合物的电子光谱[J]. 光谱学与光谱分析, 24(3):281~284.

屈玲, 佟大明, 刘永梅, 等. 2002. 介孔分子筛孔径调变技术[J]. 化工进展, 21(11):855~859.

王彤文, 陈旌蕾, 戴乐蓉. 2000. 混合表面活性剂模板法合成立方相介孔含钛氧化硅[J]. 物理化学学报, 10(5)385~389.

许磊, 王公慰, 魏迎旭, 等. 1999. MCM-41 介孔分子筛合成研究: 微波辐射合成法[J]. 催化学报, 20(3):251~255.

薛屏, 卢冠忠, 郭杨龙, 等. 2003. 青霉素酰化酶在含铁 MCM-41 介孔分子筛上的固定化研究[J]. 化学通报, 10:681~683

姚云峰, 张迈生, 杨燕生. 2001. 纳米介孔分子筛 MCM-41 的微波辐射合成法[J]. 物理化学学报, 17(2):1 117~1 121.

张小明, 张兆荣, 索继栓, 等. 1998. 利用新型模板剂合成中孔分子筛催化剂的研究[J]. 分子催化, 12(1)59~62.

张雪峥, 乐英红, 高滋. 2001. PW/SBA-15 负载型催化剂的性能研究[J]. 高等学校化学学报, 22(7):1 169~1 172.

赵丽, 余家国, 赵修建, 等. 2004. 介孔纳米结构材料的研究与发展[J]. 稀有金属材料与工程, 2004, 33(1)5~10.