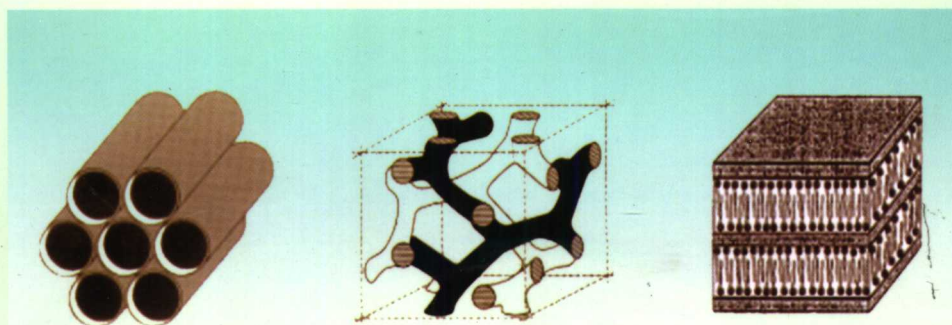




JIEKONG CAILIAO YU YINLIZI JIAOHUANJI

介孔材料与阴离子交换剂

■ 许宪祝 著



东北林业大学出版社

介孔材料与阴离子交换剂

许宪祝 著

东北林业大学出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

介孔材料与阴离子交换剂/许宪祝著. —哈尔滨: 东北林业大学出版社,
2005.3

ISBN 7-81076-745-3

I. 介… II. 许… III. 合成材料-阴离子-离子交换-分子筛
IV. O658.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 066477 号

责任编辑: 张红梅

封面设计: 彭 宇



NEFUP

介孔材料与阴离子交换剂

Jiekong Cailiao Yu Yinlizi Jiaohuanji

许宪祝 著

东北林业大学出版社出版发行

(哈尔滨市和兴路 26 号)

东北林业大学印刷厂印装

开本 960 × 787 1/16 印张 14.25 字数 255 千字

2005 年 3 月第 1 版 2005 年 3 月第 1 次印刷

印数 1—1 000 册

ISBN 7-81076-745-3

TQ·7 定价: 25.00 元

内 容 提 要

本书致力于介绍介孔材料的合成、机理、结构、性质、应用及发展趋势,尤其是对具有阴离子交换能力的金属联桥无机有机杂化介观材料(MBH)的合成、表征、阴离子交换性能和系列材料的开发及改进做了深入的研究。另外还对尿素均匀沉淀法合成水滑石及有机阴离子柱撑水滑石的直接合成做了一些探索。

第一章介绍了各种介孔分子筛的形成机理、合成路线、空间结构、化学组成、性质、应用及发展趋势。在第二章中,对金属联桥无机有机杂化介观材料 MBH 进行了详细的研究,发现此材料具有非凡的阴离子交换能力,并随离子交换而发生无定形、层状和类六方相之间的可逆相转变,使大的、小的阴离子都可以容易地进行交换,这是第一例具有很高的阴离子交换能力($3.9 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)的硅基无机-有机杂化介观材料。在第三章中,用带有螯合作用的有机配体的硅氧烷取代单齿配体的硅氧烷,成功地合成了改进的金属阳离子联桥的无机有机杂化介观材料 MBH-S。MBH-S 显示出更有序的六方介孔结构,并且有更高的阴离子交换能力($5.4 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$),MBH-S 的水热稳定性相比 MBH 得到了很大的提高,并且在保持阴离子交换能力的稳定性方面也要优于 MBH,还发现 MBH-S 和有很强的荧光效应的阴离子 $\text{Al}(\text{SQ})_3$ 组装成有很强荧光的复合发光固体材料 MBH-S- $\text{Al}(\text{SQ})_3$ 。在第四章中,在不用模板剂情况下,成功地合成了具有阴离子交换功能和层状结构的无机有机杂化材料 MBH-Mi。MBH-Mi 具有与 MBH 一样的骨架结构和组成,其交换能力与 MBH 相当,并且也会随离子交换发生可逆的相转变。MBH-Mi、MBH-S 和 MBH 这一系列金属阳离子联桥无机有机杂化材料为阴离子交换剂、催化剂及催化剂载体等提供了更广阔的选择。在第五章中,研究了尿素均匀沉淀法合成水滑石及避免原料中阴离子干扰的方法,得到了以前尿素均匀沉淀法没有得到的 CoAl 水滑石,用尿素均匀沉淀法直接合成了有机阴离子柱撑水滑石,改变了以往需要各种交换方法才能得到有机阴离子柱撑水滑石的状况。

目 录

1 介孔材料	(1)
1.1 引 言	(2)
1.2 有序介孔材料的合成特征与生成机理	(14)
1.3 介孔氧化硅与硅酸盐——结构与材料的合成	(37)
1.4 合成策略	(78)
1.5 介孔材料组成的扩展	(101)
1.6 介孔材料的形体控制、大孔材料及多级有序结构材料	(117)
1.7 应用与研究进展	(134)
参考文献	(144)
2 金属联桥无机有机杂化介观材料 (MBH)	(183)
2.1 引 言	(183)
2.2 MBH 的制备、表征与性质研究	(184)
2.3 小结和展望	(191)
参考文献	(192)
3 改进的 MBH (MBH - S)	(194)
3.1 引 言	(194)
3.2 MBH - S 的合成、表征及性质研究	(195)
3.3 小结和展望	(202)
参考文献	(202)
4 微孔 MBH (MBH - Mi)	(205)
4.1 引 言	(205)
4.2 MBH - Mi 的合成、表征及性质研究	(205)
4.3 小结与展望	(209)
参考文献	(210)

5 尿素均匀沉淀法合成的水滑石	(211)
5.1 引 言	(211)
5.2 尿素均匀沉淀法合成水滑石及其表征	(212)
5.3 小结及展望	(219)
参考文献	(220)

1 介孔材料

结晶的介孔材料（或有序的介孔材料）是与无序（无定形）介孔材料不同的新材料，是以美国前 Mobil 公司所合成的 M41S 系列材料（MCM-41、MCM-48 等）为代表的新一代介孔和大孔材料。从原子水平看，这些介孔和大孔材料是无序的、无定形的，但是它们的孔道是有序排列的，并且孔径大小分布很窄，是长程有序，是高层次上的有序，因此它们也具有一般晶体的某些特征，它们的结构信息能够由衍射方法及其他结构分析手段得到。

尽管研究有序介孔材料的历史只有十几年，但由于它们的独特结构与性质吸引了许多来自不同研究领域的科学家们，不懈的努力已经取得了丰硕的成果。多孔材料合成和结构的多样性和复杂性以及应用的广泛性给开展此项研究的科学工作者留下巨大的拓展空间，愿本章能给有志于介孔材料的研究者以启迪，促进此项科学研究的发展。本章将总结介孔材料在合成、结构、生成机理、组成、形貌及孔径大小控制等方面的研究成果，归纳介孔材料的不同改性处理方法，并讨论介孔材料在不同领域的应用情况。最后简要指出介孔分子筛在发展过程中存在的一些问题及其最新进展情况。为了便于讨论，表 1-1 列出了本章常用到的化合物和试剂的名称缩写（根据多数文献的惯用缩写名称）。

表 1-1 常见试剂及其缩写

名 称	缩 写	名 称	缩写
长链烷基三甲基铵	C_n TMA	正硅酸丙酯	TPOS
十六烷基三甲基铵	CTA, C_{16} TMA	正硅酸丁酯	TBOS
十六烷基三甲基溴化铵	CTAB, C_{16} TMABr	OCH_2CH_2	EO
十六烷基三甲基氯化铵	CTAC, C_{16} TMACl	$OCH_2CH_2CH_2$	PO
双子表面活性剂 $C_nH_{2n+1}N(CH_3)_2(CH_2)_sN(CH_3)_2C_nH_{2n+1}$	C_{n-s-n}	$EO_{20}PO_{70}EO_{20}$	P123
二价表面活性剂 $C_nH_{2n+1}N(CH_3)_2(CH_2)_sN(CH_3)_3$	C_{n-s-1}	$EO_{26}PO_{39}EO_{26}$	P85

续表 1-1

名 称	缩 写	名 称	缩写
长链烷基三乙基铵	C_n TEA	$EO_{17}PO_{39}EO_{17}$	P103
非离子表面活性剂 $C_nH_{2n+1}N(OCH_2CH_2)_mOH$	C_nEO_x	$EO_{132}PO_{30}EO_{132}$	P108
正硅酸乙酯	TEOS	$EO_{106}PO_{70}EO_{106}$	F127
正硅酸甲酯	TMOS	1,3,5-三甲苯	TMB

如欲对多孔材料有更深入细致的了解,请阅读有关参考文献。本章参考文献部分除与本章内容有关的参考文献之外,还集中列出了一些最为流行的、具有较大影响的、极有参考价值的研究论文^[1-105](按 ISI 被引用总次数排列,截至 2003 年 7 月,均超过百次)、综述文章^[106-151](按 ISI 被引用总次数排列,截至 2003 年 7 月)和新近(2002~2003 年)发表的综述文章^[152-177]。注意:笔者认为被引用次数并非是衡量论文好坏的惟一标准,并且此排列不具有权威性,也不能保证涵盖所有,况且许多中文期刊不在 ISI 统计范围内。只是因为有关介孔材料的文章、研究论文、专利等文献太多(很快就要突破万篇),许多读者不知道从何处开始读起,希望这些按顺序排列参考文献能节省读者时间,按其所需,尽快掌握有关介孔的知识,发现有用的参考文献。

1.1 引 言

1.1.1 孔材料

按照国际纯粹和应用化学联合会(IUPAC)的定义,可以按多孔材料(porous material)的孔径分为三类:小于 2 nm 为微孔(micropore);2~50 nm 为介孔(mesopore),介孔的意思是介于微孔和大孔之间;大于 50 nm 为大孔(macropore)。有时也将小于 0.7 nm 的微孔称为超微孔,大于 1 μm 的大孔称为宏孔。这里给出的分类是基于孔直径,或更随意一点地称为孔宽。其中介孔固体属于纳米材料领域的范畴。实际上我们将来讨论的介孔材料并非完全落在上面所定义的范围内,因为通过改变合成条件或经过修饰,材料的孔径很可能略小于 2 nm,但材料的物理及化学性质、制备方法、合成策略、生成机理等都没有发生变化,因此,尽管多数情况下本章所讨论的介孔都在定义范围内,偶尔出现的略小的孔(1.5~2 nm)也被称为介孔,而没有加以特

别的区分。在讨论介孔与大孔材料时也有类似的情况。

在许多中文文献中,介孔也被称之为中孔,原则上它们没有太大差别。本章使用“介孔”,主要原因是在描述沸石及其他微孔分子筛时,常常将微孔分成三个等级:小孔、中孔和大孔,例如 ZSM-5 分子筛常被归类为中孔分子筛。因此,中孔一词可能会在某种程度上混淆或造成误解。另外,英文中 intermediate pore (中间孔) 和 transitional pore (过渡孔) 已不再继续使用。

根据材料的结构特征,多孔材料可以分成三类:无定形、次晶和晶体。最简单的鉴定是应用衍射方法,尤其是 X 射线衍射,无定形固体没有衍射峰,而次晶没有衍射峰或只有很少几个宽衍射峰,结晶固体能给出套特征的衍射峰。无定形和次晶材料在工业上已经被使用多年,例如无定形氧化硅凝胶和氧化铝凝胶,它们缺少长程有序(可能是局部有序的),孔道不规则,因此孔径大小不是均一的且分布很宽。次晶材料虽含有许多小的有序区域,但孔径分布也较宽。结晶材料的孔道是由它们的晶体结构决定的,因此孔径大小均一且分布很窄,孔道形状和孔径尺寸能通过选择不同的结构来很好地得到控制。由于晶体多孔材料有许多优势,许多应用领域的多孔无定形材料逐渐被多孔晶体材料所取代,如许多反应的无定形氧化硅凝胶催化剂载体已经被微孔材料沸石分子筛所取代。

由于多孔材料具有空旷的结构和巨大的表面积(内表面和外表面),因而被广泛应用于催化剂和吸附载体中。典型的微孔材料是具有晶态网络状结构的固体材料,沸石是最常见的微孔材料之一。沸石具有许多优点,在吸附、分离和催化领域乃至环境保护和生物技术、光电功能材料等相关方面具有重要的作用。沸石及微孔分子筛都有较规则的孔道。然而,不管沸石及有关的分子筛具有怎样的结构和组成,它们的孔道尺寸都小于 1.3 nm,这一点限制了它们只能用于那些涉及小分子的应用,故而并不适合于对有机大分子或生物大分子的催化与吸附作用。在过去的 20 年期间,多孔材料的一个重要的研究方向就是努力合成具有较大孔道尺寸的分子筛。

无定形(无序)介孔材料,如普通的 SiO_2 气凝胶、微晶玻璃等,它们的孔径范围较大,但却存在着孔道形状不规则、孔径尺寸分布范围大等缺点。陶瓷、水泥等常见的大孔材料同样存在着以上缺点。

有序介孔和大孔材料是材料家族中的新成员,指在三维上高度有序的系列材料——成千上万(甚至上千万)个孔径均一的孔排列有序,可为无机材料或有机高分子材料。无机固体介孔和大孔材料可以是有序的或是无序的,它们被广泛地应用在吸附剂、非均相催化剂、各类载体和离子交换剂等领域。

鉴于本书的内容和性质,本章将只讨论有序介孔和大孔无机固体或无机-已经杂化材料。

1.1.2 介孔材料与有序介孔材料

早期合成多孔 SiO_2 的方法,如气溶胶法、气凝胶法等都无一例外地存在着制备过程难以控制的缺点,因而无法获得孔道形状规整、孔径分布均匀的有序的多孔 SiO_2 材料。沸石在脱铝过程或其他处理过程中能够产生一些介孔,但其孔径大小和数量很难控制。某些黏土和层状磷酸盐的层能够用较大的无机物种(聚合阳离子或硅酯等)撑开,生成介孔材料,尽管黏土和磷酸盐的层(或板)是结晶的,但是柱子不是非常有规则排列的,因此生成的介孔的尺寸不是均一的,有序程度较低。通过严格控制制备条件,某些具有介孔的氧化硅凝聚或硅铝氧化物凝胶的孔分布可以比较窄,但是这些介孔还是基本上无序的。

自从 1992 年, Mobil 的科学家们(Kresge 等人)^[1,2]首次运用纳米结构自组装技术制备出具有均匀孔道、孔径可调的介孔 SiO_2 (MCM-41 等)以来,介孔材料存在的这些缺点正逐步被克服。现今,采用多种纳米结构自组装技术合成结构便于剪裁的多孔 SiO_2 材料的方法已经成为当今国际上的一个研究热点。

有序介孔材料已经成为最常见的介孔材料。它们是以表面活性剂形成的超分子结构为模板,利用溶胶-凝胶工艺,通过有机物和无机物之间的界面定向导引作用组装成一类孔径为 1.5~30 nm、孔径分布窄且有规则孔道结构的无机多孔材料^[148]。介孔材料的发现,不仅将分子筛由微孔范围扩展至介孔范围,且在微孔材料(沸石)与大孔材料(如无定形硅铝氧化物凝胶、活性炭)之间架起了一座桥梁。图 1-1 给出了 MCM-41 的孔径分布与典型的多孔材料的比较。

有序的介孔材料的合成早在 1970 年就开始了^[178],日本的科学家们在 1990 年也已经开始了它的合成工作^[16],只是 1992 年 Mobil 的 MCM-41 等介孔材料的报道才引起人们的广泛注意,并被认为是有序介孔材料合成的真正开始。他们使用表面活性剂作为模板剂,合成了 M41S 系列介孔材料, M41S 系列介孔材料包括 MCM-41(六方相)、MCM-48(立方相)和 MCM-50 层状结构。图 1-2 为它们的结构简图。

Mobil 的科学家们突破传统的微孔沸石分子筛合成过程中单个溶剂化的分子或离子起模板作用的原理,利用一个有序组织的阳离子型季铵盐表面活性剂作模板成功地合成了具有大的比表面积、孔道规则排列并可调节的有序

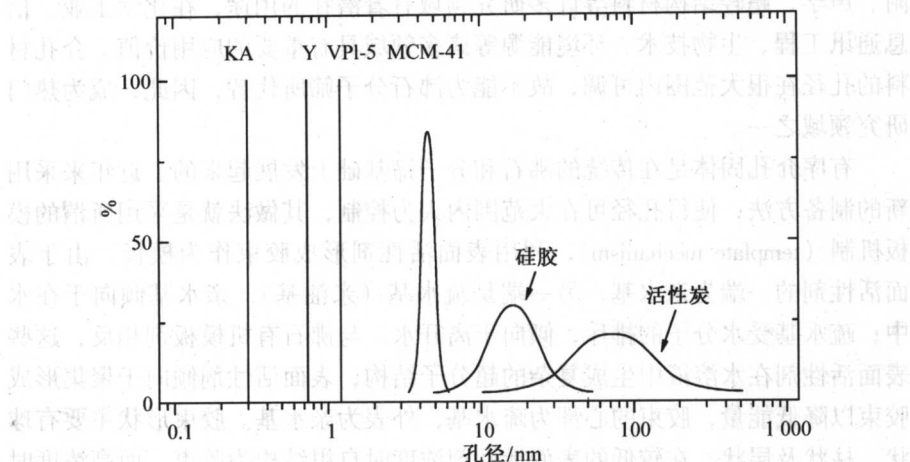


图 1-1 常见多孔材料的孔分布比较

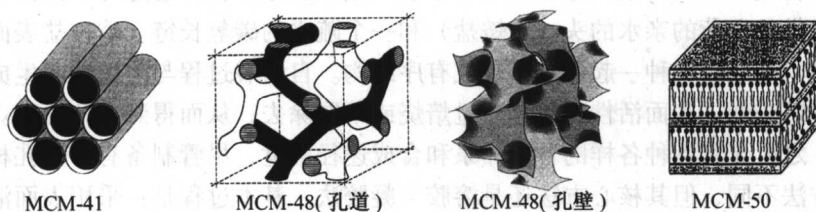


图 1-2 M41S 系列介孔材料结构简图

介孔材料系列 M41S (孔径为 1.6 ~ 10 nm), 被人们称为分子筛发展史上的一个里程碑^[179]。这个成功可以和 Mobil 在 1970 年的另一伟大成果 ZSM-5 合成相提并论。这两个例子都是通过控制孔道尺寸和形状来得到有分子筛性质的多孔材料。沸石的微孔将反应物的尺寸大小限制在 12 nm 以下, 各种孔道修饰改性等工作也受到孔径尺寸的限制而无法实现。孔径大小为 15 ~ 300 nm 的介孔材料为这些努力提供了新的机会, 使处理大分子或基团和进行生物有机化学模拟等成为可能。介孔材料的合成成功并不只是得到这些大孔分子筛, 这一突破性的发展使得人们早就有的理想能得以实现, 并激发出新的发明不论是理论研究还是实际应用, 都具有重大意义, 因此引起了科学家们的广泛兴趣, 从而掀起了介孔分子筛的研究热潮。

同时这些有序介孔材料也正是许多研究和应用领域所需要的, 是当前具有广泛应用前景的一类新材料, 在分离提纯、生物材料、化学合成及转化的催化剂、半导体、光学器件、计算机、传感器件、药物递送、气体和液体吸

附、声学、超轻结构材料等许多研究领域有着潜在的用途,在化学工业、信息通讯工程、生物技术、环境能源等诸多领域具有重要的应用价值。介孔材料的孔径在很大范围内可调,故不能为沸石分子筛所代替,因此,成为热门研究领域之一。

有序介孔固体是在传统的沸石和分子筛基础上发展起来的。近年来采用新的制备方法,使得孔径可在大范围内人为控制,其做法就是采用所谓的模板机制(template mechanism),利用表面活性剂形成胶束作为模板。由于表面活性剂的一端为亲水基,另一端是疏水基(亲油基),亲水基倾向于在水中;疏水基受水分子的排斥,倾向于离开水。与沸石有机模板剂相反,这些表面活性剂在水溶液中生成复杂的超分子结构,表面活性剂倾向于聚集形成胶束以降低能量,胶束的心部为疏水基,外表为亲水基。胶束形状主要有球状、柱状及层状。在较低的表面活性剂浓度时自组结构为胶束,而高浓度时形成溶致液晶。

合成 M41S 系列介孔材料所使用的表面活性剂是带正电荷的季铵盐,有一个带正电荷的亲水的头(季铵盐)和一个疏水的碳氢长链。季铵盐表面活性剂与硅酸盐物种一起可自组装成有序结构。自组装过程与溶致液晶生成过程非常相似。表面活性剂可以通过焙烧或萃取除去,从而得到介孔材料。

之后又有各种各样的合成体系和合成途径问世,尽管制备有序介孔材料的方法不同,但其核心方法还是溶胶-凝胶法。基本过程是:采用表面活性剂为模板剂,以其形成的超分子结构为模板,通过溶胶-凝胶过程,在无机物与有机物之间的界面引导作用下,自组装成孔径在 2~50 nm、孔径分布窄且孔道结构规则有序的介孔材料。

自从 MCM-41 (MCM 为 Mobil 公司所合成的孔材料的系列名称,代表 Mobil composite of matter) 问世之后,这一个领域已经吸引如此众多的科学家和研究集体,在最初 10 年多的时间里,各类研究论文、专利、知识介绍、新闻等已近万篇,介孔材料及有关的介观结构的研究已经发展成一个独立的领域。在 M41S 系列从碱性条件下用长链烷基三甲基季铵盐表面活性剂作为超分子模板剂的合成基础上,合成出了一些特殊结构和优异性能的介孔分子筛品种,拓展了模板剂概念,改进了合成工艺。目前,具有周期性孔道的介孔材料可以从不同的条件下合成,合成介质从强酸性到高碱性的非常宽的 pH 值范围,合成温度从低于室温到 150℃ 左右,表面活性剂可以是阳离子、阴离子、中性、多电荷、多烷基链,也可以是那些易得的高分子聚合物。很多的新结构和具有新组成的材料被发现,研究较多的氧化硅基材料包括 FSM-16 (FSM 代表 folded sheets mesoporous material)、SBA-1 (SBA 代表

university of california, santa barbara) 和 SBA - 6 ($\text{Pm}\bar{3}\text{n}$)、SBA - 2 和 SBA - 12 ($\text{P6}_3/\text{mmc}$)、SBA - 11 ($\text{Pm}\bar{3}\text{m}$)、SBA - 16 ($\text{Im}\bar{3}\text{m}$)、SBA - 8 ($\text{c}2\text{mm}$) 和低有序的 HMS (HMS 代表 hexagonal mesoporous silica)、MSU - n (MSU 代表 michigan state university material)、KIT - 1 (KIT 代表 korea advanced institute of science and technology) 等。另外还有许多具有不同结构、组成和来自不同合成体系与合成方法的介孔材料。除此之外,一些控制材料中的介孔或大孔孔径尺寸的方法也被发现,材料的孔径从纳米到微米级可调。

有序介孔材料的结构和性能介于无定形无机多孔材料(如无定形硅铝酸盐)和具有晶体结构的无机多孔材料(如沸石分子筛)之间,以常见的 MCM - 41 为例,其主要结构参数为:孔径约 3.5 nm;晶格参数约 4.5 nm;壁厚约 1 nm;比表面积约 $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$;孔体积(比孔容)约 $1 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 。由于这类介孔材料大大超出了常规微孔分子筛(孔径 $< 1.5 \text{ nm}$)的孔径范围且稳定性好,因此介孔材料的研究和开发对理论研究和实际生产应用均有显著意义。

介孔材料的诱人之处在于它具有一些其他多孔材料所不具备的优异性质:

- (1) 具有高度有序的孔道结构,基于微观尺度上的高度孔道有序性;
- (2) 孔径呈单一分布,且孔径尺寸可以在很宽的范围内调控 ($1.3 \sim 30 \text{ nm}$);
- (3) 可以具有不同的结构、孔壁(骨架)组成和性质,介孔可以具有不同形状;
- (4) 经过优化合成条件或后处理,可具有很好的热稳定性和水热稳定性;
- (5) 无机组分的多样性;
- (6) 高比表面,高孔隙率;
- (7) 颗粒可能具有规则外形,也可以具有不同形体外貌(微米级),并且可控制;
- (8) 在微结构上,介孔材料的孔壁为无定形,这与微孔分子筛的有序骨架结构有很大差别,但是这并不意味着孔壁一定不存在微孔;
- (9) 广泛的应用前景,如大分子催化、生物过程、选择吸附、功能材料等。

有序介孔材料能够达到很大的比表面和孔体积,这是介孔材料的一大优势。无定形孔壁有它的劣势(低的水热稳定性和低的酸强度等,但现在已经有多种改善方法),同时也有它特殊的优势,对结构(孔径,孔的联通、窗

口等)的限制较小,容易对材料的结构进行微调。此外,它对“骨架”(孔壁)原子的限制比沸石小得多,容易掺杂、修饰及扩展到其他化学组成。在合成介孔材料时,人们有意无意地重复着沸石和微孔分子筛合成的历史,从硅酸盐和硅铝酸盐开始,然后是掺杂,再后是氧化物和磷酸盐及其他。值得一提的是介孔材料被推广到那些沸石结构都很难或还没有达到的组成和材料——某些金属氧化物甚至纯金属。从材料科学的角度来看,具有周期性结构的介孔材料按它们的组成和结构可以被划分成以下五类:

- (1) 具有不同孔道网络结构、孔尺寸以及孔体积的介孔氧化硅材料;
- (2) 表面改性的介孔氧化硅材料;
- (3) 无机墙中含有有机成分的介孔氧化硅杂化材料;
- (4) 孔壁中含有其他金属(杂原子)的介孔氧化硅材料;
- (5) 非硅基无机介孔材料。

有序介孔材料的迅速发展和不断改进已为它的应用提供了广阔的天地。有关介孔分子筛的合成方法、优异性能及在催化工业中的广泛应用,在参考文献中已有详尽论述,请参见本章参考文献所列的综述文章。

本章的后续部分将详细地介绍介孔材料的合成、结构、组成、性质及应用。

1.1.3 有序介孔材料的合成背景

以 MCM-41 为代表的有序介孔材料的出现并受到各方面的高度重视,并非偶然,是与近年来材料科学和合成化学的发展分不开的,在展开详细讨论之前,简要地介绍一下有关的背景材料。

1.1.3.1 纳米材料与纳米科技

纳米材料与纳米技术是近些年来受到若干方面科学家重视的新领域^[180,181,182]。因为人们已经初步观察到一些纳米材料在光、电、磁、热、力等方面的新现象、新性能。在纳米的这种介观尺度存在诸多新现象和特殊的性能,为原始创新提供极大的机遇,也引起许多科学家们的探知欲望。

纳米材料是纳米科技的主要基础。它和纳米电子学、纳米生物学、纳米检测与表征等组成纳米科技的最基本内容,显示出丰富的层次与学科交叉特征。就纳米材料而言,它包括纳米颗粒、纳米线及纳米管、纳米薄膜和纳米块材和纳米孔材料。纳米材料由于其尺度和结构的特殊性产生许多独特性能,如巨大的表面、界面、小尺寸效应、量子尺寸效应以及特殊、高效的光学、电学、磁学、热学、催化、分离等性能。

纳米材料科学是一门新兴的并正在迅速发展的材料科学。由于纳米材料

体系具有许多独特的性质,应用前景广阔,而且涉及原子物理、凝聚态物理、胶体化学、配位化学、化学反应动力学和表面、界面科学等多种学科,在实际应用和理论研究上都具有极大的价值,因此成为近些年来材料科学领域研究的热点之一,被誉为“21 世纪最有前途的材料”。

至于纳米技术,范围就更宽了。纳米科技是指在纳米尺度(1 100 nm)上研究物质的特性和相互作用、发展相应的多学科交叉的科学和技术。纳米科技与信息技术、生物技术将是 21 世纪的三个支柱技术,引导下一场产业革命。纳米科技将极大地节约资源和能源,减轻对生态环境的压力,十分有利于实现可持续发展的目标。纳米科技也有利于传统产业的升级换代,促使它们焕发新的青春。因此,纳米科技将持续得到发展,对社会、经济、日常生活、国防等各方面产生日益巨大的影响。

纳米结构组装体系已成为当前纳米材料研究前沿的主导方向。介孔固体和介观结构复合材料都属于纳米材料研究的内容。纳米孔材料作为纳米材料的一员,有着独特的地位,整个纳米科技的发展会推动和促进介孔材料的发展。怎样控制这些均一大小的介孔的结构和排列规则已经是新兴的纳米科技中所需要掌握的技术之一。

1.1.3.2 固体无机化合物制备的新进展

固体无机化学是跨越无机化学、固体物理、材料科学等学科的交叉领域,是当前无机化学学科十分活跃的新兴分支学科。近些年来,该领域不断发现具有特异性能及新结构的化合物,一次又一次地震撼了整个国际学术界。

固体无机化合物材料的传统制备方法大多是利用高温固相反应,这些反应难以控制、能耗大、成本高。为此,发展出了其他各种合成方法,如前体法、置换法、共沉淀法、水热法、微波法、气相输运法、软化学法等。其中,近年来提出的软化学合成方法最为突出,它力求在中低温或溶液中使起始反应物在分子态尺寸上均匀混合,进行可控的一步步反应,经过生成前驱或中间体,最后生成具有指定组成、结构和形貌的材料。通过利用软化学与主客体模板化学、超分子化学相结合的技术,正在成为组装与剪裁、实现分子手术的主要手段。

1.1.3.3 软化学

软化学(soft chemistry)是指基于从分子或胶体先驱物出发在较低的温度和压力下制备材料的化学过程。温和的溶胶-凝胶过程提供了最容易进行动力学控制的反应体系,轻微的实验参数变化(如 pH 值、浓度、温度、溶剂的性质等)能导致实质上的改变而产生的超分子的聚合体,因此可以制备

具有各种不同形态、结构和性质的无机或无机-有机杂化的固体材料。然而,产生的结构以及它们的有序程度和特性依赖于它们的有机和无机的组成及这些成分之间的相互作用和关系。无机介孔材料的制备可被认为是应用软化学进行纳米结构材料设计合成的最佳实例。

1.1.3.4 超分子

超分子是两个分子或多个分子通过非共价键的分子间作用力结合起来的物质微粒或聚集体^[183]。超分子化学则可定义为由多个分子通过分子间较弱的非共价键相互作用而形成的有组织的超分子的化学^[184,185]。一般可以分为两类:一类是由少数受体和授体组分通过分子间缔合和分子识别原理组建成的寡分子;另一类指数目不定的大量组分自发缔合产生某个特定的物相而形成的多分子实体,这里特定的物相包括诸如薄膜、层结构、膜结构、囊泡、胶束、液晶相、固态结构等相,它们或多或少具有确定的微观组织和取决于其组成成分的本性的宏观性质。

超分子体系有着独特的界面性质。超分子生物功能化界面结构的构建在未来的表面科学里将变得非常重要。重要的研究方向之一是利用可控的化学、形貌及微机械性质构建生物功能化界面结构模型,实现生物材料和生物传感器表面的高级制备。在上述研究领域中,极为重要的组成部分是理解、控制和优化发生在固体材料表面和生物功能化界面的分子相互作用。

1.1.3.5 超分子自组装

自组装是一种普遍存在的自然现象,许多生物大分子如 DNA、RNA、病毒分子和金属酶等都是通过自组装过程,形成高度组织化、信息化和功能化的复杂结构。然而生物大分子自组装只是通过较弱相互作用将原子、分子重新排列组合。生物分子间严密的分子识别功能使其成为非常有发展前途的组装模板,而且用生物分子模板有可能实现不同纳米团簇间的组装。在传统的共价键合成方法之外提供了一条新的途径,自组装的深入研究正带动着化学、物理学和材料学新的发展。

超分子自组装就是通过分子间的一系列构象转变(通过生成化学键的合成不能完成的),而最终达到有序材料的设计^[186,187]。超分子有序自组装主要利用分子间的相互作用(氢键、亲水-疏水相互作用、静电作用及凡德华力等)为主驱动力,在适当外场引导下,分子或微区自发构筑成具有不同长度范围的特殊有序结构和形状的集合体。一般指同种或异种分子间的长程组织,它的结构比较稳定,并能提供特殊的结构和功能,并具有可逆的性质。这种可逆性经常由于协同效应及热力学转变而加强,但经常因为分子识别导向的合成(自合成)及交联而丧失,成为自发的而且不可逆的组装。超分子

自组装体系, 可以将分子的流动性和有序性结合起来, 并在宏观水平上表现出良好的组织能力和功能。自组装机理与分子所处的物理化学环境直接相关。各种物理化学因素的协调与竞争是达到有序自组装的关键, 因为相互作用的连接点之间的微小自由能的变化都会导致各种结构状态的出现。因此, 自组装的研究能揭示许多制约和控制分子形态、有序组合的物理化学因素, 尤其是科学前沿领域超分子自组装的研究所发现的新现象及由此形成的新理论和自组装控制技术能够为高级材料结构、功能和合成的研究提供许多启示和信息。

1.1.3.6 纳米结构自组装技术

纳米自组装技术^[188]是指通过比共价键弱且方向性较小的键或作用力, 如离子键、氢键及凡德华力的协同作用, 自发地将分子组装成具有一定结构的、稳定的、非共价键结合的纳米级聚集体。自组装过程的完成一般需要以下三个步骤: 首先, 通过有序的共价键合成具有确定结构的中间体; 然后通过氢键、凡德华力和其他非共价键之间的相互作用形成大的、稳定的聚集体; 最后, 以一个或多个分子聚集体或聚合物为结构单元, 重复组织排列制得所需的纳米结构。

目前纳米团簇超分子化学组装方法可分为两类: 一类是利用胶体的自组装特性使团簇组装成胶态晶体, 得到二维或三维的纳米团簇超晶格; 另一类是利用纳米团簇与组装模板之间的分子识别来完成纳米团簇的组装。

众所周知, 胶体具有自组装的特性, 而纳米团簇又很容易在溶剂中分散形成胶体溶液, 因此, 只要具备合适的条件, 就可以将纳米团簇组装起来形成有规则的排布。如果将纳米团簇“溶解”于适当的有机溶剂中形成胶体溶液, 就可进一步组装得到纳米团簇的超晶格。这一自组装过程所需要的条件是: ①硬球排斥; ②统一的粒径; ③粒子间的凡德华力; ④体系逐渐地趋向于稳定。其中条件①和③是纳米团簇胶体溶液体系本身固有的性质, 条件②主要通过纳米团簇制备条件的控制和适当分离方法的应用来实现, 因此实际上组装过程中的可操作因素主要是胶体溶液体系稳定性的控制。影响体系稳定性的重要因素包括粒径、团簇包敷分子的性质、溶剂的种类和纳米团簇的“浓度”等。因为在组装过程中分子识别作用较弱, 所以这类组装过程都较难控制, 对组装条件的要求非常严格。但用胶体溶液的方法可以组装得到三维超晶格, 这是其他方法很难做到的。

利用模板法组装纳米颗粒时, 由于选定的组装模板与纳米颗粒之间的识别作用, 而使得模板对组装过程具有指导作用, 组装过程更完善。所选用的模板可以是固态高分子膜模板、单分子膜模板、简单有机分子模板、生物分