

中孔分子筛研究进展

陈逢喜 黄茜丹 李全芝*

(复旦大学化学系,上海 200433. *联系人)

摘要 综述了中孔分子筛在合成和应用等方面的最新研究进展. 归纳了不同中孔分子筛合成体系,比较各自的优缺点,指出不同体系中存在的共同点是有机相和无机相之间存在界面组装作用力. 根据界面作用力的不同类型将合成路线总体分成三类,并指出对同一类型的界面作用力,调变其相对大小也可发展成不同的合成路线. 总结中孔分子筛在骨架结构、组成、形貌及孔径大小等方面的研究成果,归纳了中孔分子筛的不同改性处理方法,并讨论了中孔材料在不同领域的应用情况. 最后指出中孔分子筛在发展过程中存在的一些问题及其今后的发展趋势.

关键词 中孔分子筛 合成 应用 表面活性剂 模板剂

中孔分子筛指以表面活性剂为模板剂,利用溶胶-凝胶(sol-gel)、乳化(emulsion)或微乳(microemulsion)等化学过程,通过有机物和无机物之间的界面作用组装生成的一类孔径在1.3~30 nm之间、孔分布窄且具有规则孔道结构的无机多孔材料. 它的出现以1992年Mobil公司的研究人员首次使用烷基季铵盐型阳离子表面活性剂为模板剂成功地合成出M41S型中孔分子筛为标志^[1,2],现已成为材料研究的热门课题之一. 文献中对中孔分子筛早期的一些进展(主要是对常见的MCM-41型中孔分子筛的合成、机理、表征及应用等不同侧重点)进行过评述^[3~7]. 中孔分子筛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,其主要特征为:(1)具有规则的孔道结构;(2)孔径分布窄,且在1.3~30 nm之间可以调节;(3)经过优化合成条件或后处理,可具有很好的热稳定性和一定的水热稳定性;(4)颗粒具有规则外形,且可在微米尺度内保持高度的孔道有序性. 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1 000 m²/g;比孔容约1 mL/g. 由于这类中孔材料大大超出了常规分子筛(孔径<1.5 nm)的孔径范围且稳定性好,因此它的研究对催化作用、膜分离技术以及分子工程等方面均有显著意义. 总结近年来中孔分子筛的研究工作,可归纳如下:

- (1) 强化了碱性条件下中孔分子筛的形成机理;
- (2) 开发了新的合成体系和合成路线;
- (3) 中孔材料的骨架结构和元素组成多样化,特别是非硅铝骨架组成中孔材料的出现;
- (4) 成功地合成了具有不同形态的中孔材料;
- (5) 应用开发在不同领域得到展开.

1 中孔分子筛的合成过程和形成机理

目前合成中孔分子筛主要采用水热合成法. 室温合成^[8,9]、微波合成^[10]、湿胶焙烧法^[11]、相转变法^[12,13]及在非水体系中^[14,15]合成也有少量报道. 水热合成的一般过程为:(1)生成比较柔顺(flexible)、松散的表面活性剂和无机物种的复合产物;(2)水热处理提高无机物种的缩聚程度,提高复合产物结构的稳定性;(3)焙烧或溶剂抽提除掉复合产物中的表面活性剂后得

到类似液晶结构的无机多孔骨架,即中孔分子筛.在其合成过程中涉及到众多的物理化学过程,如从表面活性剂的角度涉及到胶束、液晶、乳状液、微乳或囊泡等不同相态的形成过程;从无机物种来考虑将涉及到溶胶-凝胶过程、配位化学、无机物种的不同化学状态的热力学分布和无机物种的缩聚动力学等;而界面组装过程则涉及到两相在界面的组装作用力(如静电作用、氢键或 van der Waals 力、配位键等),且最终的两相组装结构将是热力学和几何因素两者均有利的结果.上述各因素彼此关联,使得合成过程中的每一个步骤都可能对产物的结构和性能产生影响,如起始凝胶中表面活性剂和 Silica 之间的摩尔比^[16],水热反应过程中的参量(如碱度^[17]、温度^[18,19]、离子强度^[20]和时间^[21]等),模板剂的不同除去方式(如焙烧或溶剂抽提)^[22],选用不同的铝源^[23]等,从而使中孔分子筛的合成规律复杂,增加了对其合成机理研究的难度.不同研究人员往往针对各自特定的反应体系,运用¹⁴N(或²H, ²⁸Si, ²⁷Al 等) MAS NMR, EPR, (in-situ) XRD, TEM, SEM, TG/DTA, 偏振光显微镜, FTIR, N₂ 吸附-脱附等温线等表征手段,研究了其合成机理并提出各自不同的看法,比较有代表性的两种观点如图 1 所示^[24].

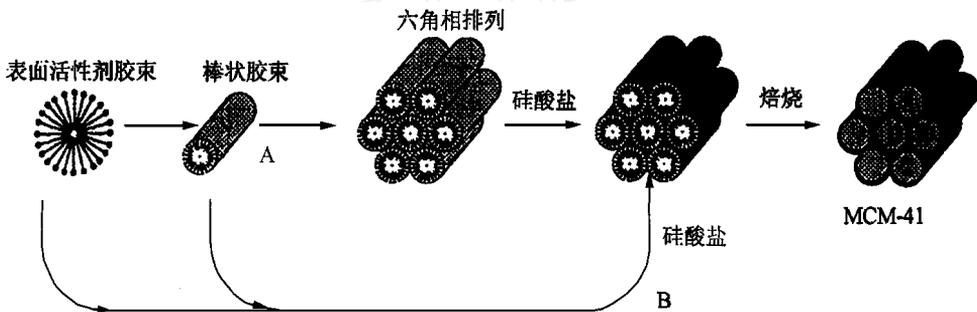


图 1 MCM-41 的两种形成机理

A——液晶模板机理, B——协同作用机理

第一种观点为液晶模板机理(liquid-crystal templating mechanism 或 liquid-crystal phase initiated, 简记为 LCT),如图 1 中 A 所示^[1,2,24~26]. LCT 机理基于合成产物和表面活性剂溶致液晶相之间具有相似的空间对称性而提出,主要认为中孔分子筛的合成以表面活性剂的不同溶致液晶相为模板.这种观点简单直观而且可直接借用液晶化学中的某些概念来解释合成过程中的很多试验现象(如可解释反应温度、表面活性剂浓度等对产物结构的相转变规律^[27],可利用表面活性剂胶束的有效堆积参数与不同溶致液晶相结构之间的关系(如表 1)来指导如何利用不同结构的表面活性剂或加入助剂来设计合成不同结构的中孔分子筛^[28,29]等).因此,在 M41S 型中孔分子筛的发展初期被广泛接受.但是随着对中孔分子筛研究的深入, LCT 机理面临了难以克服的两个问题.第一是 Monnier 等人^[21]在 1993 年发现在硅酸盐不发生缩聚(pH = 12~14, 质量分数为 0.5%~5%)和 CTAB-Water 体系中只有胶团存在(如 CTAB 的质量分数为 5%)时,将两者混合并经过水热反应后可以生成 M41S 型中孔分子筛.第二是 Huo 等人^[28]在 1995 年用 Gemini(C_{18-18m})型的双价阳离子型表面活性剂合成出了含有笼结构的三维六角相产物 SBA-2,其空间群为 D_{6h}⁴-P6/mmc,这种对称结构在表面活性剂溶致液晶的相结构中迄今尚未见报道.由此引出了关于中孔分子筛合成机理的第二种观点,即协同作用机理(cooperative formation mechanism 或 silicate anion initiated, 简记为 CFM),如图 1 中 B 所示^[21,30]. CFM 机理认为

形成表面活性剂中间相 (mesophase) 是胶束和无机物种相互作用的结果. 这种相互作用表现为胶束加速无机物种的缩聚过程和无机物种的缩聚反应对胶束形成类液晶相结构有序体的促进作用. 胶束加速无机物种的缩聚过程主要由于两相界面之间的相互作用 (如静电吸引力、氢键作用或配位键等) 导致无机物种在界面的浓缩而产生. CFM 机理有助于解释中孔分子筛合成中的诸多实验现象, 如合成不同于液晶结构的新相产物^[28]、低表面活性剂浓度下 (如质量分数为 5%) 的合成^[31, 32]以及合成过程中的相转变现象^[21, 27]等.

表 1 不同 g 值下胶束聚集体的几何形状^{a)}

g	0 ~ 1/3	1/3 ~ 1/2	1/2 ~ 2/3	1	> 1
几何形状	立方相 (Pm3n)	六角相 (P6m)	立方相 ($\bar{1}a3d$)	层状相	反胶团

a) g 表示表面活性剂的有效堆积参数, $g = V/a_0l$, 其中 V 为 HC 链及链间助溶剂所占的总体积, a_0 为胶团表面极性头所占的有效面积, l 为 HC 链有效链长

可以从热力学和动力学的角度来进一步认识中孔分子筛的形成过程, 理解这两种机理存在的区别. 首先从热力学的观点出发, 在合成中孔分子筛的体系中, 最终产物的结构从理论上讲应使体系的 Gibbs 自由能降至最低^[21]. 以典型的 Surfactant-Silicate-Water 三元合成体系为例, 在一定组成、温度 T 和自身压力 P 下, 体系的总 Gibbs 自由焓为界面面积 A 的函数, 即:

$$G = G(A). \quad (1)$$

求导可得组装后的复合产物应具有界面面积 (或界面形状) A_0 :

$$(\partial G / \partial A)_{A=A_0} = 0. \quad (2)$$

而体系的总 Gibbs 自由焓可以表示为

$$G = G_{\text{intra}}(A) + G_{\text{wall}}(A, P) + G_{\text{solute}}(P) + G_{\text{inter}}(A, P), \quad (3)$$

其中 $G_{\text{intra}}(A)$ 表示形成胶团的吉氏函数; $G_{\text{wall}}(A, P)$ 表示形成孔壁的吉氏函数; $G_{\text{solute}}(P)$ 表示溶剂相吉氏函数; $G_{\text{inter}}(A, P)$ 表示胶团之间的吉氏函数; A 表示界面面积; P 表示孔壁内的物种类型及浓度. 分析 (3) 式中右边各吉氏函数的物理意义有利于理解中孔分子筛合成过程中各变量的影响规律及相转变的原因. 在 (3) 式中, $G_{\text{intra}}(A)$ 的大小表明了胶团形成的难易程度; $G_{\text{wall}}(A, P)$ 表明了无机离子吸附于界面并发生缩聚反应的难易程度; $G_{\text{solute}}(P)$ 为分散介质的化学位, 其物理意义在于可借此确定孔壁中各物种的化学势; $G_{\text{inter}}(A, P)$ 表明了胶团之间相互作用的大小, 其值影响孔壁厚度及结构转变. 改变合成过程中的任一变量将影响上述 4 项吉氏函数的相对大小, 从而改变各吉氏函数对体系相结构及相转变贡献的大小, 因此在不同合成条件下影响产物相结构和相转变的主要因素不同, 其合成路线和机理也将有所差异. 如体系 G 值降低主要由于 $G_{\text{intra}}(A)$ 而引起, 则可认为反应按 LCT 机理进行; 如果体系 G 值降低主要由于 $G_{\text{inter}}(A, P)$ 所引起, 则须考虑无机物种对产物相结构和相转变的影响, 此时可认为反应按协同作用机理 (CFM) 进行; 如果需考虑体系中无机骨架的组成和厚度及合成产物的热稳定性, 则应从 $G_{\text{wall}}(A, P)$ 值出发进行分析和考虑.

从动力学的角度来看, 这两种机理也有实质区别^[33]. 分别以 OO 表示表面活性剂的碳氢链之间的相互作用, 以 OI 表示表面活性剂的极性头与无机物种之间的相互作用, 以 II 表示无机物种之间的相互作用. 比较界面上及其两侧体相中各物种相互作用的相对大小也有助于判断合成反应进行的方向, 预测反应产物的结构及理解表面活性剂/无机物种复合材料形成的机

理等. 下面分几种情况进行讨论.

(1) 当 $OO > OI, II$ 时, 有机相(如表面活性剂的不同相态)在复合材料的组装过程中结构稳定, 无机物种通过界面作用力富聚其上并逐渐缩聚形成表面活性剂/无机物的复合材料, 产物结构可以认为是有机相的复制. LCT 机理即相当于这一个动力学过程.

(2) 当 $OI > OO$ 时, 引入无机物种将破坏原有的有机相结构, 组装表面活性剂/无机物种复合材料的过程受两相界面作用力和表面活性剂堆积的空间因素等参量的影响. 具体有如下 3 种情况:

(a) 当 $OO > II$ 时, 此时先形成有机物/无机物复合物的小单元体(如硅致胶束), 然后通过无机物种在界面上的缩聚反应键联这些小单元并形成具有规则结构的复合材料, 此即协同作用机理.

(b) 当 $II > OO$ 时, 此时控制反应温度、缩短反应时间等, 使无机物种的缩聚反应处于动力学不利的状态下进行以减小无机物种对产物结构的影响, 使 OI 界面作用控制整个合成过程中的相转变, 产物中的有机物依靠 van der Waals 力结合后被包藏在产物的笼或孔道结构中, 此时即为微孔分子筛的合成.

(c) $OI > OO, II$, 此时可生成单层有机物和无机离子交替排列的层状膜结构.

文献中也提到层状折叠机理^[3,34,35]和以表面活性剂的囊泡相^[36,37]、微乳相^[38]、 L_3 相^[39]、乳状液^[40,41]等为模板的组装过程. 总之, 中孔材料的形成主要是以不同表面活性剂相为模板的界面组装过程, 该过程受无机物种的缩聚动力学过程和不同缩聚单元的热力学分布以及有机相的堆积几何因素等的影响, 产物所具有的最终结构(或界面形状)使该合成条件下体系的 Gibbs 自由能减小(即朝着热力学有利的方向进行).

2 中孔分子筛的合成体系和合成路线

采用新的合成体系和合成路线有利于合成具有新型结构、组成和性能的中孔分子筛. 典型的中孔分子筛的合成体系由表面活性剂有机相、无机物种和溶剂相所组成. 选择无机物种的主要理论依据是 sol-gel 化学, 即原料的水解和缩聚速度适当, 且经过水热过程等处理后可以提高其缩聚程度. 根据目的中孔材料的骨架元素组成, 无机物种可以是直接加入的无机盐, 也可以是水解后可以产生无机低聚体的有机金属氧化物, 如 $Si(OEt)_4$, $Al(i-OPr)_3$, $Ti(OBu)_4$ 或 $Nb(OEt)_5$ 等.

通常中孔分子筛合成体系中的溶剂相为水, 但非水体系中的合成在最新的文献中也有报道, 如 1998 年 Yang 等人^[14]发表了以 PEO-PPO-PEO 为模板剂在非水体系中合成金属氧化物(如 TiO_2 , ZrO_2 等)的中孔材料的新方法, 1999 年 MacLachlan 等人^[15]也报道了在非水体系中合成具有中相结构的硫化物(mesostructured metal germanium sulphides)的研究成果. 这方面的工作刚刚起步, 但将成为中孔材料研究的新热点. 根据溶剂相 pH 值的不同, 中孔分子筛的合成可以在酸性介质(如 pH 值 < 2)或碱性介质(如 pH 值 > 10)中进行^[33]. 酸性条件有利于中孔结构单元组装成具有一定形状(如膜或纤维等)的中孔材料, 碱性条件有利于合成高规整度的产物.

根据所用的表面活性剂的差别, 中孔分子筛的合成体系可以分为单一表面活性剂体系和混合体系. 文献中用到各种不同类型的表面活性剂(如表 2 所示), 其中低分子量的长链烷基

表2 几种典型的中孔分子筛合成路线^{a)}

合成路线	S ⁺ I ⁻	S ⁻ I ⁺	S ⁺ X ⁻ I ⁺	S ⁻ M ⁺ I ⁻	S ⁰ I ⁰	S-I
界面作用		静电作用			氢键	配位键
示意图						
举例	M41S, WO ₃ , V ₂ O ₅ (pH < 7)	Fe ₂ O ₃ , PbO, Al ₂ O ₃	SiO ₂ (pH < 2), 磷酸锌, SBA-X	ZnO (pH > 12.5)	MSU, MSU-x	Ti-TMS1, Nb-TMS1

a) S⁺表示阳离子表面活性剂,如长链烷基季铵盐、长链烷基吡啶型或阳离子 Gemini 型等; S⁻表示阴离子表面活性剂,如各种盐型(如羧酸盐、硫酸盐等)和酯盐型(如磷酸酯、硫酸酯等); S⁰表示非离子表面活性剂,如平平加型、OP-n 型、非离子 Gemini 型、长链烷基伯胺和二胺等; X⁻表示 Cl⁻, Br⁻ 等; M⁺表示 Na⁺, H⁺ 等。除上述 3 种低分子量的表面活性剂外,两性表面活性剂(如代号为 CAPB 的表面活性剂)也有报道。常用的高分子量的表面活性剂主要为聚氧乙烯-聚氧丙烯-聚氧乙烯(PEO-PPO-PEO)嵌段共聚物

季铵盐型阳离子表面活性剂(如 C_nH_{2n+1}NMe₃X, n = 10 ~ 22, X = Br⁻, Cl⁻ 或 OH⁻, 简计为 CTA)是最常用的模板剂,而高分子量的表面活性剂(如 PEO-PPO-PEO^[14,42,43], Pf-b-PEO^[44] 或聚氧乙烯-聚苯乙烯^[45]等)、带多功能团的表面活性剂(如 NH₂(CH₂)_nNH₂, n = 10 ~ 22^[36,37], 更一般地, Gemini 型^[28,46]和 PEO-PPO-PEO 型表面活性剂也可以看成是具有两个官能基的模板剂)、粒径分布窄的聚合物胶乳小球^[47]或细菌^[48]等用作模板剂是中孔分子筛合成的新趋势。不同类型的表面活性剂对产物的结构和性能产生重要影响,如使用长链烷基季铵盐型阳离子表面活性剂作模板剂合成出的中孔分子筛结构较单一(如通常仅限于 M41S 型及其类似结构的中孔分子筛),孔径只有 3 ~ 4 nm,孔壁较薄,提高材料的水热稳定性是其应用开发研究的首要问题之一。使用非商品化的 2 价阳离子型 Gemini 表面活性剂(C_{r,s,m})可以调变这种表面活性剂胶束的有效堆积参数,从而实现对不同结构中孔分子筛的合成设计,特别是可以合成出具有新型结构的 SBA-2 (P6₃/mmc) 和实现 MCM-48 的室温合成^[28]。使用非离子型 Gemini 表面活性剂(C_{r,2-0}, n = 10, 12, 14)可以生成囊胞外形的等级结构(MSU-G),产物具有很好的热稳定性(1 000 °C)和水热稳定性(100 °C 至少 150 h)^[46]。使用非离子型表面活性剂(如 C₁₂NH₂^[49]或长链烷基聚氧乙烯^[50])可以得到孔壁厚、粒径小且具有二次堆积孔的中孔材料,但其孔道分布长程有序性差。使用 PEO-PPO-PEO 型高分子量表面活性剂作模板剂不仅可以在酸性条件下生成高规整度的 SBA-15 (P6m),而且产物孔径和壁厚大大增加(可分别达 30 和 6 nm),从而可提高其水热稳定性(100 °C 下至少 24 h)^[42,43]。Tanev 等人^[36,37]使用带多功能团的表面活性剂 NH₂(CH₂)_nNH₂, n = 12 ~ 22 用作模板剂合成出具有不同形貌和多级结构的 SiO₂ 层状中间相(MSU-V),且产物具有很好的热稳定性(800 °C, 4 h)。同样用这种类型的多功能团表面活性剂(n = 7, 8, 10, 12),Sun 等人^[51]成功地合成了微孔大小的过渡金属氧化物分子筛(如 Nb-TMS-6)。

由于单一表面活性剂所表现出的结构导向功能各有优缺点,因此混合体系应用于中孔分

子筛的合成一直得到重视. 混合体系可以直接由两种表面活性剂的混合物组成,如阳离子-阳离子型表面活性剂的混合物(如 CTA 和 Gemini 的混合物^[28],CTA 和长链烷基吡啶型阳离子表面活性剂的混合物^[52]);阳离子-阴离子型表面活性剂的混合物(如 CTA 和烷基羧酸钠盐型阴离子表面活性剂的混合物^[53~55]);阳离子-中性表面活性剂的混合物(如 CTA 和 $C_{12}H_{25}NH_2$ 的混合物^[56]);低分子量和表面功能化的聚合物胶乳的混合物等(如 CTA 和表面通过共价键连接有聚氧乙烯链的聚合物胶乳的混合物^[57]). 混合体系也可以由表面活性剂加助剂所组成,常用的助剂包括极性溶剂(如 CH_3OH , C_2H_5OH , $tert-C_4H_9OH$ 等^[33])和非极性溶剂(如 1,3,5-三甲基苯等^[1,2]).

在不同的合成体系中形成中孔分子筛的一个共同点是表面活性剂极性头和无机物种之间存在界面组装作用力. 改变两相界面作用力的不同类型(如静电引力^[1,2,58,59]、氢键作用^[49,50]或配位键^[51,60~62]等)或调变其相对大小(如调变胶束表面电荷密度可以调变两相静电引力的大小^[53,55];调变反应温度可以调变氢键作用的大小^[42,43]等)可以使合成路线多样化(如表 2 所示),以适应合成不同结构、组成和性质的中孔材料的需要. 如使用 S^+I^- 路线^[1,2]可以合成出孔道结构具有高度长程有序性的中孔产物或高空间对称群(Q^{230})的 MCM-48 (cubic, $Ia\bar{3}d$),但由于两相之间的结合力(静电吸引力)较强,如何除掉两相复合产物中的有机相将是这个合成路线中的一大问题. 使用 S^0I^0 路线^[49,50]减小两相之间的结合力(氢键作用),可以增加产物的壁厚和稳定性,有利于除去模板剂从而有利于合成纯金属氧化物的中孔材料,但产物规整度低,迄今为止尚未有人用这一路线合成出 MCM-48. 而 $S^+s^-I^-$ 路线^[53,55]可以调变阴阳离子表面活性剂混合胶束(S^+s^-)的界面电荷密度和两相之间的相互作用力的大小,为一条改性的电性合成路线,该合成路线结合了上述两条路线各自的优点,既可以增加产物的壁厚和稳定性,有利于除去模板剂从而有利于合成纯金属氧化物的中孔材料^[63],也可以生成高空间对称群(Q^{230})的 MCM-48 (cubic, $Ia\bar{3}d$);使用 $S^+X^-I^+$ (或 $(S^0H^+)X^-I^+$) 路线有利于生成具有不同形态的中孔材料^[42];使用 $S-I$ 路线可以生成纯金属氧化物的中孔材料(如 $Ti-TMS1$, $Nb-TMS1$)^[60~62].

3 中孔材料在结构、组成、形貌和孔径大小方面的多样性

利用上述不同的界面组装作用,使用不同的表面活性剂和无机物种形成特定的合成体系,研究人员根据各自不同的研究目的成功地合成出了不同结构、组成、形貌和孔径大小的中孔分子筛,为促进中孔分子筛在不同领域、不同目的的应用开发奠定了基础. 不同结构的中孔分子筛列于表 3. 在众多结构的中孔分子筛中, MCM-41 和 MCM-48 仍是大量研究者集中研究的主要对象. 六角相(hexagonal)的产物易于制备,大量文献报道了有关它的合成、表征和应用的研究,但其一维的孔道结构不利于物料的传输. 立方相(cubic, $Ia\bar{3}d$)的产物具有 2 条相互交织的三维孔道,因此应有利于物料传输,有关它的研究也正日益增加,但用常规的 CTA 型阳离子表面活性剂作模板剂,其制备需要较苛刻的合成条件. 最近,我们在混合阴阳离子表面活性剂体系中用温和的合成条件(如降低 CTAB/ SiO_2 (摩尔比)到 0.15)成功地合成出了纯硅及含杂原子(如 Al, Ti 等)的 MCM-48,这一合成方法将大大促进 MCM-48 的应用开发^[53~55]. KIT 型^[64]中孔分子筛虽未形成一个研究热点,但作为一类新型的中孔分子筛值得一提,其结构特征为具有均一孔径,孔道排列无序,孔壁组成为无定型,但其一维孔道彼此交叉形成三维的通道可有利于

物质的传输而且产物具有很好的水热稳定性.

表3 不同结构的中孔材料归类^{a)}

孔道结构	合成产物
六角相 (P6 ₃ /mmc)	SBA-7, SBA-2, SBA-12
六角相 (P6m)	MCM-41, SBA-3, SBA-15, TMS-1
IHO ^{a)}	HMS, MSU-X, KIT
立方相 (Ia3d)	MCM-48
立方相 (Pm3n)	SBA-1, SBA-6
立方相 (Pm3m)	SBA-11
立方相 (Im3m)	SBA-16
层状相	SBA-4, MCM-50, MSU-V

a) IHO (imperfect hexagonally ordered) 表示产物的一维孔道排列不规则, 缺乏长程有序性, 但产物具有均一 (半高宽约 0.4 nm) 的孔径 (约 3 nm)

中孔分子筛的骨架元素组成也多样化, 具体表现为: (1) 在硅基中孔分子筛的基础上合成了含 Al^[65~69], Ti^[70~72], Fe^[73,74], V^[72,75], Zr^[76], Mn^[77], B^[67], Sn^[78], Cr^[72,79], Nb^[80], Ca^[67,74,81], Mo^[82] 等骨架元素的杂原子分子筛; (2) 成功地合成了 AlPO-n^[83,84] 或 SAPO^[85] 型中孔分子筛; (3) 金属氧化物中孔材料或中相结构 (mesostructure) 产物的出现, 如中孔 ZrO₂^[14,47,63,86~89], Al₂O₃^[14,47,49,50,90,91], TiO₂^[14,47,92], Nb₂O₅^[14,60,61], Ta₂O₅^[62], V₂O₅^[93], HfO₂^[14,94], Fe₂O₃^[95], SnO₂^[14], 氧化锰^[96] 和 WO₃^[97] 等, 典型的几个金属氧化物中孔材料的比表面积列于表 4, 作为对比, SiO₂ 中孔材料也列于其中^[98]; (4) 纯金属 (如 Pt) 的中孔材料的出现^[99]; (5) 非氧化物骨架组成的中孔材料也有报道, 如 CdS^[100], 硫化锗^[101], Ni/[Ge₄S₁₀]⁴⁻^[15] 等.

表4 几种典型的中孔金属氧化物的比表面积

样品名	近似组成	比表面积	
		m ² g ⁻¹	10 ³ m ² mol ⁻¹
M41S	SiO ₂	1 000	60
MSU-1	AlO _{1.5}	535	27.3
Ti-TMS1	TiO ₂	< 200	< 16
Nb-TMS1	NbO _{2.5}	434	100.8
氧化锆	ZrO ₂	280	34.5
氧化锆 (含少量磷酸根)	ZrO ₂	390	48

碱性体系中的合成产物外形常为粉末状, 不利于实际应用, 因此合成具有规则外形的中孔材料也得到了重视^[102]. 具有一定形状的中孔材料是一个等级结构体, 可看作是中孔结构单元 (纳米尺度) 在微米尺度内的有序组装体. 在酸性体系中, 目前已经成功地合成了许多不同形状的中孔材料, 如膜^[103~107]、纤维^[41,105,108,109]、球形^[41,109~111] 以及具有圆盘形、螺旋形、绳子^[112]、花瓣^[113]、硅藻^[114] 等外形的中孔材料. 尽管在不同形貌的中孔材料的合成方法上有一定进展, 如利用 dip-coating^[103], spin-coating^[104], cast-coating^[105], 脉冲激光沉积 (PLD)^[106] 等方法可以制备孔道取向性高的 MCM-41 薄膜; 利用乳浊液、微乳相或囊泡等可以制备不同形状 (如纤维、球形、网状结构、硅藻外形等) 的中相结构体, 但在形成机理方面的研究还远不能满足指导合成的需要, 有些合成方法重复性差, 合成者的经验因素很重要. 这方面的工作与自然界中不同形状和功能的生命单元体 (如牙齿、贝壳、骨骼等) 的形成过程直接相关, 因此, 无论从实际

应用(如膜的吸附、分离与催化,光导纤维、催化或色谱用载体小球以及新型生物功能材料的开发等)和学术研究(如生物矿化作用、仿生化学)等方面都吸引了众多研究者的关注,也形成了中孔材料研究的另一个热点。

此外,中孔分子筛在孔径方面也得到了很大的拓展。早期报道的 M41S 型中孔分子筛以 CTA 为模板剂,孔径通常在 3~4 nm 之间;Zhao 等人^[42,43]用 PEO-PPO-PEO 为结构导向剂将孔径扩大到 30 nm,同时壁厚也增加到 6 nm;Sun 等人^[51]用烷基二胺作有机相将产物孔径(Nb-TMS-6)减小至微孔范围。由此可见,使用不同类型的表面活性剂作结构导向剂是控制产物孔径的主要因素。此外,中孔分子筛的孔径大小在一定范围内也可以用其他方法进行调变。早期调变中孔分子筛的孔径主要有 3 种方法:(1) 加入非极性的有机助剂(如 TMB)^[1,2];(2) 水热后处理^[29];(3) 孔道内表面修饰(如硅烷化)^[2,115]。前两种方法有利于扩大孔径,第 3 种方法可改变内表面的极性,提高产物的水热稳定性,但孔径减小。最近,Corra 等人^[116]在不加有机添加剂时,直接改变水热合成时的操作参数(如表面活性剂浓度、合成温度和反应时间等)也成功地制备了不同孔径的中孔分子筛。

4 中孔分子筛的应用开发研究

中孔分子筛的优越性在于它具有均一且可调的中孔孔径、稳定的骨架结构、具有一定壁厚且易于掺杂的无定型骨架组成和比表面积大且可修饰的内表面。对它的应用开发研究目前主要以 MCM-41 及其改性产物为主,少量文献报道了 MCM-48 的催化研究^[69,72,74,117]。MCM-41 本身即可用作催化剂、吸附剂或催化剂载体等,特别在重质油加工和大分子参加的有机化学反应中应有广阔的应用前景。但纯硅 MCM-41 离子交换能力小,酸含量及酸强度低,而且不具备催化氧化反应的能力,因此更多的情况是应用改性 MCM-41。MCM-41 主要有 4 种改性方式:

- (1) 在合成中直接引入其他杂原子,特别是 Al, Ti 等(详见第 3 部分);
- (2) 通过离子交换在孔道内表面引入其他金属离子,如 Cu()^[118], B^[119], Ni()^[120]等;
- (3) 在孔道中负载活性组分,如金属氧化物 NiO, MoO₃^[121]等,杂多酸^[122],有机碱^[123],金属(如 Fe^[124], Mn^[69], Cu^[69]等)的络合物,纳米粒子如纳米尺寸的 Fe₂O₃ 粒子^[125]或金属 Pt 团聚体^[126],吸附酶^[127]等;
- (4) 孔道内表面修饰或功能化,如表面硅烷基化改变表面极性^[2,115],引入含硫醇、氨基等官能团的有机化合物^[128~130],表面嫁接金属茂^[131]等。

改性 MCM-41 的催化性能大大提高,根据引入活性位的不同可表现出不同的催化性能,主要为酸/碱催化反应、液相氧化反应等。通过引入 Al, B, Ge, Fe 等低价金属离子或其他改性处理,可以在 MCM-41 表面或孔道中引入一定数量的弱或中强酸位,从而使其具有酸催化反应的能力,特别是 Kloetstra 等人^[132]通过交换 TPA⁺ 后在 MCM-41 的内表面部分晶化形成一层 ZSM-5 的胚胎结构(embryonal ZSM-5 structure),大大提高了其酸性和催化裂解减压渣油(VGO)的能力。与酸催化有关的反应如 Al-MCM-41 可催化长链烷烃的裂解反应制低碳烯烃^[66];载 Pt/MCM-41 可催化柴油中芳香化合物(如萘)的加氢裂解反应,且表现出优越的加氢活性和耐硫能力^[133];类似地,载 NiMo 的 MCM-41 也可以催化 VGO 的温和加氢过程(MHC),且比常规的载 NiMo 的氧化铝和 USY 相比,表现出更高的活性和抗 S, N 能力^[121];H-MCM-41 可催化萘和 1-丙醇的烷基化反应,生成 *i* 位的异丙基(*i*-萘和正丙基(*n*)-萘的混合物(*i/n* = 6.5)^[134];特别是可催化大

分子芳香化合物(如2,4-二叔丁基苯酚)和大分子醇类(如肉桂醇)化合物的 Friedel-Crafts 反应,该反应在水蒸气扩孔后的 HY 上不能发生^[135]. 最近,Climent 等人^[136]报道了用 Al-MCM-41 作催化剂单釜制备 α -戊基肉桂醛的新路线,该法选择性好且总反应速率快. 此外,Al-MCM-41 在烯烃齐聚、芳烃和 α -烯烃的烷基化反应以及大分子芳香化合物(如1,3,5-三叔丁基苯)的脱烷基反应都表现出较好的催化活性^[6].

通过交换 Cs^+ ^[137]或用含胺端基的有机化合物修饰孔道内表面后^[130],均可使 MCM-41 具有碱催化反应的能力. 如表面连接 $-(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ 后的 MCM-41 可催化 Knoevenagel 缩合反应,且反应转化数较同样处理后的二氧化硅载体有显著提高^[130];而通过 Cs^+ 交换后的 MCM-41 在 Michael 加成反应中表现出很强的碱催化活性^[134].

分子骨架或孔壁内表面引入具有氧化还原能力的活性中心(如 Mn, Ti, Mo, Zr 等)可得到相应的氧化还原催化剂. 如用 H_2O_2 或叔丁基过氧化氢(THP)作氧化剂,负载 $[\text{Mn}(\text{bpy})_2]^{2+}$ 的 Al-MCM-41 可催化苯乙烯的液相氧化反应制得环氧化合物、二醇和醛类化合物,其催化活性高于相应的均相催化剂且可以回收利用^[138];而通过离子交换制备含 Mn 的 MCM-41 可进一步提高其催化氧化反应的能力,可催化芪及其衍生物的环氧化反应,生成反式-均二苯代环氧丙烷的最大产率可达 93%,催化剂回收使用活性不变^[139]. 此外,Corma 等人^[70]在 Ti-MCM-41 上考察了 1-己烯的环氧化反应,(以 H_2O_2 为氧化剂),选择性可以高达 90%以上,作为对比,该小组也考察了大分子反应底物(如降冰片烯, norbornene)和大分子氧化剂(如 THP)在不同孔径的含 Ti 催化剂上的氧化反应,发现 Ti-MCM-41 转化率最高(30%),其次为 Ti-Beta(20%),Ti-ZSM-5 没有活性,从而表明 MCM-41 中孔分子筛在有大大分子参加的有机反应中的优越性. 同年, Tanev 等人^[71]也研究了芳香化合物(如苯和 2,6-二叔丁基苯酚)在 Ti-MCM-41 或 Ti-HMS 上的氧化反应,结果同样表明对于有大大分子参加的有机反应, MCM-41 优越于微孔沸石.

中孔分子筛用作催化剂在石油化工和有机化工方面的应用得到了广泛的关注^[4,6],在其他领域的应用也得到了很大的发展,如在环保方面,载 Fe^{3+} ^[140]或 Pt ^[141]交换后的 MCM-41 用作汽车尾气处理,可以选择性催化 NO_x 的还原反应(selective catalytic reduction of NO_x , SCR); MCM-41 的孔道内表面引入含硫端基的有机化合物后可以用作吸附剂,处理废水中的重金属离子(如 Hg, Ag, Cr, Pb, Ba, Zn 等)^[128,129];Al-MCM-41 可以催化塑料(如聚乙烯、聚丙烯)和润滑油废料的降解反应^[142]. 在 Host-Guest 化学方面用作纳米反应器(或 host),合成纳米粒子,如纳米尺寸的 Fe_2O_3 粒子^[125]或金属 Pt 团聚体^[126],也可以用来控制聚合反应的聚合方向和聚合度,制备导电的聚苯胺^[143]或碳线(carbon wire)^[144]. 此外,中孔分子筛还可以做成纤维形用作光导纤维^[108],做成具有一定硬度和粒径的小球用作色谱柱中的载体^[145]等.

5 中孔分子筛研究中存在的主要问题和研究方向

(1) 目前关于中孔分子筛形成机理的研究主要是针对碱性条件下生成六角相或层状相的情况,且在研究过程中尽量减小硅酸根离子缩聚动力学对两相组装过程的影响(如在强碱性和低温条件下进行),因此加强在酸性介质中的形成机理研究(特别是在酸性介质中不同形貌的中孔材料形成机理的研究),加强对其他结构的中孔分子筛(如 MCM-48, SBA-2 等)的形成机理研究,有助于指导不同结构和形貌的中孔材料的定向合成设计.

(2) 进一步提高中孔分子筛热稳定性和水热稳定性,其中包括在中孔分子筛的前驱体(即

有机物/无机物的复合产物)中表面活性剂的脱除和回收问题. 水热稳定性差是早期报道的M41S型中孔分子筛的最大缺陷. 通过水热后处理、提高水热反应介质的离子强度(如加盐等)或调变其pH值、采用新型的结构导向剂(如PEO-PPO-PEO等)均有利于改善纯硅中孔分子筛的水热稳定性. 但对含杂原子的中孔分子筛研究甚少,因此加强研究一定水热处理条件对杂原子中孔分子筛的骨架完整性及对杂原子在骨架中的分布状态的影响,寻找提高杂原子中孔分子筛的水热稳定性的合适方法将促进中孔分子筛向应用方向发展.

(3) 开发新的合成体系和路线,如探索新型结构和性能的表面活性剂(如高分子型的、带多功能团的、混合类型的或各类生物表面活性剂等)作为结构导向剂的可能性;加强在非硅铝无机骨架组成(如金属或金属氧化物、硫化物以及磷铝骨架等)、非水体系和强酸体系等方向的合成研究.

(4) 合成具有不同形貌的中孔材料是合成中的另一个热点. 改变使用表面活性剂的不同液晶相作模板剂的常规合成方法,使用乳状液、微乳相、L₃相、囊泡等其他表面活性剂相或使用具有特殊性质的细菌、纤维、蛋白质等有机生物体作模板,有利于实现有序中孔单元体在微米或更大尺度上的组装.

(5) 当前对中孔分子筛的研究(如合成、表征及应用开发等)主要集中在MCM-41上,对其他结构的中孔分子筛研究甚少;而已有的研究表明,MCM-41的一维孔道不利于物料传输,因此加强对其他结构(如具有三维孔道的MCM-48、含有笼结构的SBA-2等)的研究(如简化合成条件、加强结构及孔分布等方面的表征及应用开发等)也应给予重视. 特别是大量有关MCM-41的合成和应用的研究能否灵活地运用到其他结构的中孔分子筛上有待于考察.

(6) 新功能和新应用的开发研究. 目前中孔分子筛的应用开发以催化方面为主,加强其他方向(如在环保方面,或作为纳米反应器制备具有特殊光、电、磁等性能的新型纳米材料等)的研究有利于进一步开发这种材料的潜力.

致谢 本工作为国家自然科学基金(批准号:29733070)重点资助项目.

参 考 文 献

- 1 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
- 2 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
- 3 Zhao X S, Lu G Q, Millar G J. Advances in mesoporous molecular sieve MCM-41. *Ind Eng Chem Res*, 1996, 35: 2075 ~ 2090
- 4 Sayari A. Catalysis by crystalline mesoporous molecular sieves. *Chem Mater*, 1996, 8: 1840 ~ 1852
- 5 Biz S, Occelli M L. Synthesis and characterization of mesostructured materials. *Catal Rev*, 1998: 329 ~ 407
- 6 张兆荣, 索继栓, 张小明, 等. 介孔硅基分子筛研究新进展. *化学进展*, 1999, 11(1): 12 ~ 20
- 7 王晓钟, 龚涛, 萧壖壮. 新型中孔分子筛合成进展. *化学通报*, 1997, 11: 16 ~ 20
- 8 Edler K J, White J W. Room-temperature formation of molecular sieve MCM-41. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1995: 155 ~ 156
- 9 Chatterjee M, Iwasaki T, Hayashi H, et al. Room-temperature formation of thermally stable aluminum-rich mesoporous MCM-41. *Catal Lett*, 1998, 52: 21 ~ 23
- 10 Wu C-G, Bein T. Microwave synthesis of molecular sieve MCM-41. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1996: 925 ~ 926
- 11 Lin W, Chen J, Sun Y, et al. Bimodal mesopore distribution in a silica prepared by calcining a wet surfactant-containing silicate gel.

- J Chem Soc, Chem Commun, 1995, 2367 ~ 2368
- 12 Fyfe C A, Fu G. Structure organization of silicate polyanions with surfactants: a new approach to the syntheses, structure transformations, and formation mechanisms of mesostructural materials. J Am Chem Soc, 1995, 117: 9709 ~ 9714
 - 13 Gallis K W, Landry C C. Synthesis of MCM-48 by a phase transformation process. Chem Mater, 1997, 9: 2035 ~ 2038
 - 14 Yang P, Zhao D, Margolese D I, et al. Generalized syntheses of large-pore mesoporous metal oxides with semicrystalline frameworks. Nature, 1998, 396: 152 ~ 155
 - 15 MacLachlan M J, Coombs N, Ozin G A. Non-aqueous supramolecular assembly of mesostructured metal germanium sulphides from $(\text{Ge}_4\text{S}_{10})^{4-}$ clusters. Nature, 1999, 397: 681 ~ 684
 - 16 Vartuli J C, Schmitt K D, Kresge C T, et al. Effect of surfactant/silica molar ratios on the formation of mesoporous molecular sieves: inorganic mimicry of surfactant liquid-crystal phases and mechanistic implications. Chem Mater, 1994, 6: 2317 ~ 2326
 - 17 Ryoo R, Kim J M. Structural order in MCM-41 controlled by shifting silicate polymerization equilibrium. J Chem Soc, Chem Commun 1995, 711 ~ 712
 - 18 Chen X, Ding G, Chen H, et al. Effect of synthesis temperature on structural transformations of mesoporous molecular sieves M41S materials-characterization of different structural materials. Chem J of Chinese Univ, 1997, 18(4): 519 ~ 524
 - 19 Chen X, Ding G, Chen H, et al. Effect of crystallization temperature on structural transformations of mesoporous molecular sieves M41S materials. Chem J of Chinese Univ, 1997, 18(2): 186 ~ 189
 - 20 Ryoo R, Jun S. Improvement of hydrothermal stability of MCM-41 using salt effects during the crystallization process. J Phys Chem B, 1997, 101: 317 ~ 320
 - 21 Monnier A, Schüth F, Huo Q, et al. Cooperative formation of inorganic-organic interfaces in the synthesis of silicate mesostructures. Science, 1993, 261: 1299 ~ 1303
 - 22 Schmidt R, Akporiaye D, Stöcker M, et al. Synthesis of Al-containing MCM-41 materials: template interaction and removal. Stud Surf Sci Catal, 1994, 84: 61 ~ 68
 - 23 Reddy K M, Song C. Effect of Al sources on the synthesis and acidic characteristics of mesoporous aluminosilicates of MCM-41 type. Stud Surf Sci Catal, 1998, 117: 291 ~ 299
 - 24 Vartuli J C, Schmitt K D, Kresge C T, et al. Development of a formation mechanism for M41S materials. Stud Surf Sci Catal, 1994, 84: 53 ~ 60
 - 25 Attard G S, Gyde J C, Göltner C G. Liquid-crystalline phases as templates for the synthesis of mesoporous silica. Nature, 1995, 378: 366 ~ 368
 - 26 Vartuli J C, Kresge C T, Leonowicz M E, et al. Synthesis of mesoporous materials: liquid-crystal templating versus intercalation of layered silicates. Chem Mater, 1994, 6: 2070 ~ 2077
 - 27 Chen F X, Yan X, Li Q. Effect of hydrothermal conditions on the synthesis of siliceous MCM-48 in mixed cationic-anionic surfactants systems. Stud Surf Sci Catal, 1998, 117: 273 ~ 280
 - 28 Huo Q, Leon R, Petroff P M, et al. Mesoporous design with gemini surfactants: supercage formation in a three-dimensional hexagonal array. Science, 1995, 268: 1324 ~ 1327
 - 29 Huo Q, Margolese D I, Stucky G D. Surfactant control of phases in the synthesis of mesoporous silica-based materials. Chem Mater, 1996, 8: 1147 ~ 1160
 - 30 Firouzi A, Kumar D, Bull L M, et al. Cooperative organization of inorganic-surfactant and biomimetic assemblies. Science, 1995, 267: 1138 ~ 1143
 - 31 Firouzi A, Atef F, Oertli A G, et al. Alkaline lyotropic silicate-surfactant liquid crystals. J Am Chem Soc, 1997, 119: 3596 ~ 3610
 - 32 Chen X Y, Ding G Z, Chen H Y, et al. Formation at low surfactant concentrations and characterization of mesoporous MCM-41. Science in China, Series B, 1997, 40(3): 278 ~ 285
 - 33 Stucky G D, Huo Q, Firouzi A, et al. Directed synthesis of organic/inorganic composites. Stud Surf Sci Catal, 1996, 105: 3 ~ 28
 - 34 Yanagisawa T, Shimizu T, Kuroda K, et al. The preparation of alkyltrimethylammonium-kanemite complexes and their conversion to microporous materials. Bull Chem Soc Jpn, 1990, 63: 988 ~ 992
 - 35 Steel A, Carr S W, Anderson M W. ^{14}N NMR study of surfactant mesophases in the synthesis of mesoporous silicates. J Chem Soc,

- Chem Commun, 1994: 1571 ~ 1572
- 36 Tanev P T, Pinnavaia T J. Biomimetic templating of porous lamellar silicas by vesicular surfactant assemblies. *Science*, 1996, 271: 1267 ~ 1269
- 37 Tanev P T, Liang Y, Pinnavaia T J. Assembly of mesoporous lamellar silicas with hierarchical particle architectures. *J Am Chem Soc*, 1997, 119: 8616 ~ 8624
- 38 Sims S D, Walsh D, Mann S. Morphosynthesis of macroporous silica frameworks in bicontinuous microemulsions. *Adv Mater*, 1998, 10 (2): 151 ~ 154
- 39 McGrath K M, Dabbs D M, Yao N, et al. Formation of a silicate L₃ phase with continuously adjustable pore sizes. *Science*, 1997, 277: 552 ~ 556
- 40 Imhof A, Pine D J. Ordered macroporous materials by emulsion templating. *Nature*, 1997, 389: 948 ~ 951
- 41 Schacht S, Huo Q, Voigt-Martin I G, et al. Oil-water interface templating of mesoporous macroscale structures. *Science*, 1996, 273: 768 ~ 771
- 42 Zhao D, Huo Q, Feng J, et al. Tri-, tetra-, and octablock copolymer and nonionic surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. *J Am Chem Soc*, 1998, 120: 6024 ~ 6036
- 43 Zhao D, Feng J, Huo Q, et al. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science*, 1998, 279: 548 ~ 552
- 44 Templin M, Franck A, Chesne A D, et al. Organically modified aluminosilicate mesostructures from block copolymer phases. *Science*, 1997, 278: 1795 ~ 1798
- 45 Göltner C G, Henke S, Weissenberger M C, et al. Mesoporous silica from lyotropic liquid crystal polymer templates. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1998, 37 (5): 613 ~ 616
- 46 Kim S S, Zhang W, Pinnavaia T J. Ultrastable mesostructured silica vesicles. *Science*, 1998, 282: 1302 ~ 1305
- 47 Holland B T, Blanford C F, Stein A. Synthesis of macroporous minerals with highly ordered three-dimensional arrays of spheroidal voids. *Science*, 1998, 281: 538 ~ 540
- 48 Davis S A, Burkett S L, Mendelson N H. Bacterial templating of ordered macrostructures in silica and silica-surfactant mesophases. *Nature*, 1997, 385: 420 ~ 423
- 49 Bagshaw S A, Prouzet E, Pinnavaia T J. Templating of mesoporous molecular sieves by nonionic polyethylene oxide surfactants. *Science*, 1995, 269: 1242 ~ 1244
- 50 Tanev P T, Pinnavaia T J. A neutral templating route to mesoporous molecular sieves. *Science*, 1995, 267: 865 ~ 867
- 51 Sun T, Ying J Y. Synthesis of microporous transition metal oxide molecular sieves with bifunctional templating molecules. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1998, 37 (5): 664 ~ 667
- 52 Khushalani D, Kuperman A, Coombs N, et al. Mixed surfactant assemblies in the synthesis of mesoporous silicas. *Chem Mater*, 1996, 8: 2188 ~ 2193
- 53 Chen F X, Huang L, Li Q. Synthesis of MCM-48 using mixed cationic-anionic surfactants as templates. *Chem Mater*, 1997, 9 (12): 2685 ~ 2686
- 54 Chen F X, Song F, Li Q. Mixed cationic-anionic templating route to Al-MCM-48. *Microporous and Mesoporous Mater*, 1999, 29: 305
- 55 陈逢喜, 陈海鹰, 颜学武, 等. 混合阴阳离子表面活性剂为模板剂合成 MCM-48 型中孔分子筛. 中国专利, CN1188689A (1998)
- 56 Yan X, Chen H, Li Q. A mixed neutral-cationic surfactant templating pathway to cubic mesoporous molecular sieves. *Acta Chimica Sinica*, 1998, 56: 1214 ~ 1217
- 57 Antonietti M, Berton B, Göltner C, et al. Synthesis of mesoporous silica with large pores and bimodal pore size distribution by templating of polymer lattices. *Adv Mater*, 1998, 10 (2): 154 ~ 159
- 58 Huo Q, Margolese D I, Ciesla U, et al. Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials. *Nature*, 1994, 368: 317 ~ 321
- 59 Huo Q, Margolese D I, Ciesla U, et al. Organization of organic molecules with inorganic molecular species into nanocomposite biphasic arrays. *Chem Mater*, 1994, 6: 1176 ~ 1191

- 60 Antonelli D M, Nakahira A, Ying J Y. Ligand-assisted liquid crystal templating in mesoporous niobium oxide molecular sieves. *Inorg Chem*, 1996, 35: 3126 ~ 3136
- 61 Antonelli D M, Ying J Y. Synthesis of a stable hexagonally packed mesoporous niobium oxide molecular sieve through a novel ligand-assisted templating mechanism. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1996, 35 (4): 426 ~ 430
- 62 Antonelli D M, Ying J Y. Synthesis and characterization of hexagonally packed mesoporous tantalum oxide molecular sieves. *Chem Mater*, 1996, 8: 874 ~ 881
- 63 Valange S, Guth J-L, Gabelica Z. Synthesis strategies leading to pure alumina mesophases in aqueous solution. *Stud Surf Sci Catal*, 1998, 117: 517 ~ 518
- 64 Ryoo R, Kim J M, Ko C H, et al. Disordered molecular sieve with branched mesoporous channel network. *J Phys Chem*, 1996, 100: 17718 ~ 17721
- 65 Corma A, Fornó V, Navarro M T, et al. Acidity and stability of MCM-41 crystalline aluminosilicates. *J Catal*, 1994, 148: 569 ~ 574
- 66 Chen X Y, Huang L M, Ding G Z, et al. Characterization and catalytic performance of mesoporous molecular sieves Al-MCM-41 materials. *Catal Lett*, 1997, 44: 123 ~ 128
- 67 Tuel A, Contier S. Synthesis and characterization of trivalent metal containing mesoporous silicas obtained by a neutral templating route. *Chem Mater*, 1996, 8: 114 ~ 122
- 68 Romero A A, Alba M D, Klirowski J. Aluminosilicate mesoporous molecular sieve MCM-48. *J Phys Chem B*, 1998, 102: 123 ~ 128
- 69 Eswaramorthy M N, Rao C N R. High catalytic efficiency of transition metal complexes encapsulated in a cubic mesoporous phase. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1998, 615 ~ 616
- 70 Corma A, Navarro M T, Pariente J P. Synthesis of an ultralarge pore titanium silicate isomorphous to MCM-41 and its application as a catalyst for selective oxidation of hydrocarbons. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1994, 147 ~ 148
- 71 Tanev P T, Chibwe M, Pinnavaia T J. Titanium-containing mesoporous molecular sieves for catalytic oxidation of aromatic compounds. *Nature*, 1994, 368: 321 ~ 323
- 72 Zhang W-Z, Pinnavaia T J. Transition metal substituted derivatives of cubic MCM-48 mesoporous molecular sieves. *Catal Lett*, 1996, 38: 261 ~ 265
- 73 Yuan Z Y, Liu S Q, Chen T H, et al. Synthesis of iron-containing MCM-41. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1995, 973 ~ 974
- 74 Kosslick H, Lischke G, Landmesser H, et al. Acidity and catalytic behavior of substituted MCM-48. *J Catal*, 1998, 176: 102 ~ 114
- 75 Reddy K M, Moudrakovski I, Sayari A. Synthesis of mesoporous vanadium silicate molecular sieves. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1994, 1059 ~ 1060
- 76 Tuel A, Contier S, Teissier R. Zirconium containing mesoporous silicas: new catalysts for oxidation reactions in the liquid phase. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1996, 651 ~ 652
- 77 Zhao D, Goldfarb D. Synthesis of mesoporous manganosilicates Mn-MCM-41, Mn-MCM-48 and Mn-MCM-48L at low surfactant/Si ratio. *Stud Surf Sci Catal*, 1995, 97: 181 ~ 188
- 78 Das T K, Chaudhari K, Chandwadkar A J, et al. Synthesis and catalytic properties of mesoporous tin silicate molecular sieves. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1995, 2495 ~ 2496
- 79 Ulagappan N, Rao C N R. Synthesis and characterization of the mesoporous chromium silicates, Cr-MCM-41. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1996, 1047 ~ 1048
- 80 Ziolek M, Nowak I. Synthesis and characterization of niobium-containing MCM-41. *Zeolites*, 1997, 18: 356 ~ 360
- 81 Takeguchi T, Kim J-B, Kang M, et al. Synthesis and characterization of alkali-free, Ge-substituted MCM-41 and its performance for n-hexane conversion. *J Catal*, 1998, 175: 1 ~ 6
- 82 Rana R K, Viswanathan B. Mo incorporation in MCM-41 type zeolite. *Catal Lett*, 1998, 52: 25 ~ 29
- 83 Zhao D, Luan Z, Kevan L. Synthesis of thermally stable mesoporous hexagonal aluminophosphate molecular sieves. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1997, 1009 ~ 1010
- 84 Holland B T, Isbester P K, Blanford C F, et al. Synthesis of ordered aluminophosphate and galloaluminophosphate mesoporous materials with anion-exchange properties utilizing polyoxometalate cluster/surfactant salts as precursors. *J Am Chem Soc*, 1997, 119: 6796 ~ 6803

- 85 Chakraborty B, Pulikottil A C, Das S, et al. Synthesis and characterization of mesoporous SAPO. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1997, 911 ~ 912
- 86 Huang Y, Sachtler W M H. Preparation of mesostructured lamellar zirconia. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1997, 1181 ~ 1182
- 87 Knowles J A, Hudson M J. Preparation and characterisation of mesoporous, high surface area zirconium () oxides. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1995, 2083 ~ 2084
- 88 Ciesla U, Schacht S, Stucky G D, et al. Formation of a porous zirconium oxo phosphate with a high surface area by a surfactant-assisted synthesis. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1996, 35(5) : 541 ~ 543
- 89 Reddy J S, Sayari A. Nanoporous zirconium oxide prepared using the supramolecular templating approach. *Catal Lett*, 1996, 38 : 219 ~ 223
- 90 Bagshaw S A, Pinnavaia T J. Mesoporous alumina molecular sieves. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1996, 35(10) : 1102 ~ 1105
- 91 Vaudry F, Khodabandeh S, Davis M E. Synthesis of pure alumina mesoporous materials. *Chem Mater*, 1996, 8 : 1451 ~ 1464
- 92 Antonelli D M, Ying J Y. Synthesis of hexagonally packed mesoporous TiO₂ by a modified sol-gel method. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1995, 34(18) : 2014 ~ 2017
- 93 Luca V, MacLachlan D J, Hook J M, et al. Synthesis and characterization of mesostructured vanadium oxide. *Chem Mater*, 1995, 7 : 2220 ~ 2223
- 94 Liu P, Liu J, Sayari A. Preparation of porous hafnium oxide in the presence of a cationic surfactant. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1997, 577 ~ 578
- 95 Tolbert H, Siegel P, Stucky C D, et al. Control of inorganic layer thickness in self-assembled iron oxide/ surfactant composites. *J Am Chem Soc*, 1997, 119(37) : 8652 ~ 8661
- 96 Shen Y F, Zenger R P, DeGuzman R N, et al. Manganese oxide octahedral molecular sieves: preparation, characterization and applications. *Science*, 1993, 260 : 511 ~ 515
- 97 Ciesla U, Demuth D, Leon R, et al. Surfactant controlled preparation of mesostructured transition-metal oxide compounds. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1994, 1387 ~ 1388
- 98 Behrens P. Voids in variable chemical surroundings: mesoporous metal oxides. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1996, 35(5) : 515 ~ 518
- 99 Attard G S, Bartlett P N, Coleman N R B, et al. Mesoporous platinum films from lyotropic liquid crystalline phases. *Science*, 1997, 278 : 838 ~ 840
- 100 Braun P V, Osenar P, Stupp S I. Semiconducting superlattices templated by molecular assemblies. *Nature*, 1996, 380 : 325 ~ 328
- 101 Fröba M, Oberender N. First synthesis of mesostructured thiogermanates. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1997, 1729 ~ 1730
- 102 Zhao D, Yang P, Huo Q, et al. Topological construction of mesoporous materials. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 1998, 3 : 111 ~ 121
- 103 Sellinger A, Weiss P M, Nguyen A, et al. Continuous self-assembly of organic-inorganic nanocomposite coatings that mimic nacre. *Nature*, 1998, 394 : 256 ~ 260
- 104 Ogawa M. Formation of novel oriented transparent films of layered silica-surfactant nanocomposites. *J Am Chem Soc*, 1994, 116 : 7941 ~ 7942
- 105 Ryo R, Ko C H, Cho S J, et al. Optically transparent, single-crystal-like oriented mesoporous silica films and plates. *J Phys Chem B*, 1997, 101 : 10610 ~ 10613
- 106 Gmür Kinsel M E, Balkus K J Jr. Mesoporous molecular sieve thin films. *Stud Surf Sci Catal*, 1998, 117 : 111 ~ 118
- 107 Yang H, Coombs N, Sokolov I, et al. Free-standing and oriented mesoporous silica films grown at the air-water interface. *Nature*, 1996, 381 : 589 ~ 592
- 108 Huo Q, Zhao D, Feng J, et al. Room temperature growth of mesoporous silica fibers: a new high-surface-area optical waveguide. *Adv Mater*, 1997, 9(12) : 974 ~ 978
- 109 Bruinsma P J, Kim A Y, Liu J, et al. Mesoporous silica synthesized by solvent evaporation: spun fibers and spray-dried hollow spheres. *Chem Mater*, 1997, 9 : 2507 ~ 2512
- 110 Huo Q, Feng J, Schüth F, et al. Preparation of hard mesoporous silica spheres. *Chem Mater*, 1997, 9 : 14 ~ 17
- 111 Grün M, Lauer I, Unger K K. The synthesis of micrometer- and submicrometer-size spheres of ordered mesoporous oxide MCM-41.

- Adv Mater, 1997, 9(3): 254 ~ 257
- 112 Yang H, Coombs N, Ozin G A. Morphogenesis of shapes and surface patterns in mesoporous silica. Nature, 1997, 386: 692 ~ 695
- 113 Liu P, Moudrakovski I L, Liu J, et al. Mesoporous vanadium oxide containing dodecylamine. Chem Mater, 1997, 9: 2513 ~ 2520
- 114 Oliver S, Kuperman A, Coombs N, et al. Lamellar aluminophosphates with surface patterns that mimic diatom and radiolarian microstructures. Nature, 1995, 378: 47 ~ 50
- 115 Zhao X S, Lu G Q. Modification of MCM-41 by surface silylation with trimethylchlorosilane and adsorption study. J Phys Chem B, 1998, 102: 1556 ~ 1561
- 116 Corma A, Kan Q, Navarro M T, et al. Synthesis of MCM-41 with different pore diameters without addition of auxiliary organics. Chem Mater, 1997, 9: 2123 ~ 2126
- 117 Walker J V, Mørey M, Carlsson H, et al. Peroxidative halogenation catalyzed by transition-metal-ion grafted mesoporous silicate materials. J Am Chem Soc, 1997, 119: 6921 ~ 6922
- 118 Pöpl A, Hartmann M, Kevan L. Electron spin resonance and electron spin echo modulation studies of Cu(II) ion coordination and adsorbate interaction in ion-exchanged Al-MCM-41 mesoporous materials. J Phys Chem, 1995, 99: 17251 ~ 17258
- 119 Sayari A, Moudrakovski I, Danumah C, et al. Synthesis and nuclear magnetic resonance study of boron-modified MCM-41 mesoporous materials. J Phys Chem, 1995, 99: 16373 ~ 16379
- 120 Hartmann M, Pöpl A, Kevan L. Formation and stability of Ni(II) ions in MCM-41 mesoporous molecular sieves. J Phys Chem, 1995, 99: 17493 ~ 17496
- 121 Corma A, Martínez A, Martínez-Soria V, et al. Hydrocracking of vacuum gasoil on the novel mesoporous MCM-41 aluminosilicate catalyst. J Catal, 1995, 153: 25 ~ 31
- 122 Kozhevnikov I V, Sinnema A, Jansen R J J, et al. New acid catalyst comprising heteropoly acid on a mesoporous molecular sieve MCM-41. Catal Lett, 1995, 30: 241 ~ 252
- 123 Sutra P, Brunel D. Preparation of MCM-41 type silica-bound manganese(II) Schiff-base complexes. J Chem Soc, Chem Commun, 1996, 2485 ~ 2486
- 124 O'Brien S, Tudor J, Barlow S, et al. Modification of MCM-41 via ring opening of a strained [1] ferrocenophane. J Chem Soc, Chem Commun, 1997: 641 ~ 642
- 125 Abe T, Tachibana Y, Uematsu T, et al. Preparation and characterization of Fe₂O₃ nanoparticles in mesoporous silicate. J Chem Soc, Chem Commun, 1995, 1617 ~ 1618
- 126 Ryo R, Ko C H, Kim J M, et al. Preparation of nanosize Pt clusters using ion exchange of Pt(NH₃)₄²⁺ inside mesoporous channel of MCM-41. Catal Lett, 1996, 37: 29 ~ 33
- 127 Gmør Kinsel M E, Jimenez V L, Washmon L, et al. Mesoporous molecular sieve immobilized enzymes. Stud Surf Sci Catal, 1998, 117: 373 ~ 380
- 128 Mercier L, Pinnavaia T J. Access in mesoporous materials: advantages of a uniform pore structure in the design of a heavy metal ion adsorbent for environmental remediation. Adv Mater, 1997, 9(6): 500 ~ 503
- 129 Feng X, Fryxell G E, Wang L-Q, et al. Functionalized monolayers on ordered mesoporous supports. Science, 1997, 276: 923 ~ 926
- 130 Macquarrie D J, Jackson D B. Aminopropylated MCMs as base catalysts: a comparison with aminopropylated silica. J Chem Soc, Chem Commun, 1997, 1781 ~ 1782
- 131 Maschmeyer T, Rey F, Sankar G, et al. Heterogeneous catalysts obtained by grafting metallocene complexes onto mesoporous silica. Nature, 1995, 378: 159 ~ 162
- 132 Kloetstra K R, Bekkum H V, Jansen J C. Mesoporous material containing framework tectosilicate by pore-wall recrystallization. J Chem Soc, Chem Commun, 1997, 2281 ~ 2282
- 133 Corma A, Martínez A, Martínez-Soria V. Hydrogenation of aromatics in diesel fuels on Pt/MCM-41 catalysts. J Catal, 1997, 169: 480 ~ 489
- 134 Chakraborty B, Pulikottil A C, Viswanathan B. Alkylation of naphthalene with alcohols over mesoporous MCM-41. Catal Lett, 1996, 39: 63 ~ 65
- 135 Armengol E, Cano M L, Corma A, et al. Mesoporous aluminosilicate MCM-41 as a convenient acid catalyst for Friedel-Crafts alkylation.

- tion of a bulky aromatic compound with cinnanyl alcohol. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1995, 519 ~ 520
- 136 Climent MJ, Corma A, Guil-López R, et al. Use of mesoporous MCM-41 aluminosilicates as catalysts in the preparation of fine chemicals, a new route for the preparation of Jasminaldehyde with high selectivity. *J Catal*, 1998, 175: 70 ~ 79
- 137 Kloetstra KR, Bekkum HV. Base and acid catalysis by the alkali-containing MCM-41 mesoporous molecular sieve. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1995, 1005 ~ 1006
- 138 Kim S-S, Zhang W-Z, Pinnavaia TJ. Catalytic oxidation of styrene by manganese () bipyridine complex cations immobilized in mesoporous Al-MCM-41. *Catal Lett*, 1997, 43: 149 ~ 154
- 139 Yonemitsu M, Tanaka Y, Iwamoto M. Metal ion-implanted MCM-41 2. Catalytic epoxidation of stilbene and its derivatives with tert-butyl hydroperoxide on Mn-MCM-41. *J Catal*, 1998, 178: 207 ~ 213
- 140 Yang R T, Pinnavaia TJ, Li W, et al. Fe³⁺ exchanged mesoporous Al-HMS and Al-MCM-41 molecular sieves for selective catalytic reduction of NO with NH₃. *J Catal*, 1997, 172: 488 ~ 493
- 141 Long R, Yang R T. Pt/MCM-41 catalyst for selective catalytic reduction of nitric oxide with hydrocarbons in the presence of excess oxygen. *Catal Lett*, 1998, 52: 91 ~ 96
- 142 Serrano D P, Aguado J, Sotelo J L, et al. Catalytic properties of MCM-41 for the feedstock recycling of plastic and lubricating oil wastes. *Stud Surf Sci Catal*, 1998, 117: 437 ~ 444
- 143 Wu C-G, Bein T. Conducting polyaniline filaments in a mesoporous channel host. *Science*, 1994, 264: 1757 ~ 1759
- 144 Wu C-G, Bein T. Conducting carbon wires in ordered, nanometer-sized channels. *Science*, 1994, 266: 1013 ~ 1015
- 145 Raimondo M, Perez G, Sinibaldi M, et al. Mesoporous M41S materials in capillary gas chromatography. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1997, 1343 ~ 1344

(1999-04-05 收稿, 1999-06-21 收修改稿)

细胞凋亡

——当前生命科学研究的热点课题

蒋争凡 翟中和

(北京大学生命科学院, 北京 100871)

摘要 细胞凋亡是当前生命科学研究中最热门的领域之一, 近几年的研究获得了许多重大突破. 对凋亡中的热点问题, 包括细胞接受胞内外信号的刺激启动凋亡、胞内凋亡特异性蛋白酶 caspases 的活化、caspases 对细胞结构的降解、线粒体及 Bcl-2 蛋白家族对凋亡的调控等方面的许多令人瞩目的进展做了介绍. 此外, 还专门介绍了非细胞体系对细胞凋亡研究的重要贡献及植物细胞凋亡的研究进展.

关键词 细胞凋亡 信号转导 caspase 线粒体 非细胞体系 植物细胞

细胞凋亡 (apoptosis) 与细胞编程性死亡 (programmed cell death) 本是略有差异的概念, 现在已习惯为同义名词. 它是一种高度有序的细胞死亡, 在这个过程中细胞将自己分割成由膜包被的小体而自杀.

细胞凋亡在多细胞动物的发育、形态建成与维持中扮演至关重要的角色, 与细胞增殖、分化和衰老起着互补与平衡的作用. 几乎所有的哺乳动物细胞都存在凋亡的一整套因子并可被多种胞内外信号所激活. 在一般的生物发育中, 细胞凋亡的意义不仅在于形态建成, 也有利于