

# 纳米有序介孔材料及其组装与主—客体效应研究

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

全国第三届纳米材料和技术应用会议

2003.9.10-12

南京

## 详细摘要

真正意义上的纳米科技研究始于上世纪八十年代，但近几年来，在各发达国家形成一股热潮，美国联邦政府对此的科研投入每年即达 5-7 亿美元，欧盟和日本也相当于此数。我国各方面所表示的热情非常高，但投入远少于发达国家，而且急需规范化、理性化。

纳米科技指在纳米尺度(1~100nm)上研究物质的特性和其相互作用，发展相应多学科交叉的科学和技术。1993 年，C<sub>60</sub> 的发现者，诺贝尔奖获得者 Rohrer 指出，纳米科技虽然正处在基础研究阶段，但他确信纳米科技具有早年微米科技所具有的希望和重要性。正像微米科技所起的作用一样，那些最早学好、使用好纳米科技的国家，将在下轮发展中，得到最大益处。

许多人相信纳米科技与信息技术、生物技术将是二十一世纪三大支柱技术，引导下一场工业革命。同时纳米技术也将为信息技术、生物技术的发展提供基础。纳米技术将有效地节约资源和能源，减轻对生态环境的威力，十分有利于实现我们早已确定的可持续发展的目标。纳米科技将持续一个相当长的发展过程，对社会、经济、国防产生日益巨大的影响，直至产生具有决定意义的影响。到那时候，我们当可认为纳米科技时代确实地到来。当然，这也并不是认为在这个比较长的发展过程，纳米科技一直是实验室里面的事，实际上开发应用也必然会相应地开展，相互定义，企业界的参与也自然是必不可少的，并是极为重要的一环。

纳米科技可以分为纳米材料、纳米电子学、纳米生物学、纳米医学、纳米检测与表征等若干类最基本的内容，显示它们丰富的层次与学科交叉特征。纳米材料是纳米科技的主要基础，本报告将讨论其中的一个重要分支—纳米介孔材料及其组装与主—客体效应。

### 1、介孔材料及其组装与主—客体效应简介

介孔材料是一大类具有有序阵列孔道结构、结构与孔径可调(2~50nm)的材料。硅基介孔材料于 10 年前被 Mobil 公司研究者们首次合成。它的出现弥补了微孔沸石分子筛孔径较小(一般<1nm)，而不能对大分子物质实现操作的不足，从而展示了在化工、石化、生物医药合成、药物靶向缓释等领域极为广阔的发展与应用前景。此外，利用这类材料的有序纳米孔道作为“微反应器”，在其中组装具有纳米尺度、均匀的“客体”材料，通过与介孔主体的相互作用而产生的主—客体效应，呈现了许多奇特的物理、化学性质，进一步拓宽了它们的应用领域。本研究小组近几年来在介孔材料研究的许多分支获得了有价值的研究成果。

### 2、有序介孔氧化硅材料

利用不同表面活性剂为模板剂或结构导向剂，合成出不同二维六方结构及三

立方结构的 MS41 型的介孔材料, 其比表面积大于  $1000\text{m}^2/\text{g}$ , 甚至达到  $1600\text{m}^2/\text{g}$ , 孔径可调, 热稳定性高于  $900^\circ\text{C}$ 。利用嵌段双亲共聚物为模板剂, 合成出六方结构的 SBA 型介孔材料, 其比表面积大于  $750\text{m}^2/\text{g}$ , 热稳定性更好。通过改变模板剂及制备条件, 可以制备出不同结构及不同孔径尺寸的介孔材料, 在催化/分离及其他功能领域开拓它们的应用。同时, 我们已有条件进入公斤级的中试工作。

### 3、硅基介孔材料的稳定性研究

硅基介孔材料的热稳性比较高, 已如前述。但它们的水热稳性一般较差, 介孔的墙体与规则孔结构容易被破坏, 这对它们的使用带来困难。我们对这一方面进行了研究, 得到了有效的结果。首先对六方硅基介孔材料进行适当的无机盐处理, 它们的热稳定性特别是水热稳定性得到明显提高, 经  $100^\circ\text{C}$  水热处理 2-3 天, 有序介孔特征仍然保持。[L.Z. Wang et al., Chem. Mater. 11, 3015(1999); J. Yu et al., Micro. & Meso. Mater. 46, 153 (2001)]

我们又进一步在立方相硅基介孔材料的墙体中引入微孔结构单元, 又进一步提高了它们的水热稳定性, 经 100%水蒸气处理 60h 和水热处理 5 天后, 孔结构仍保持高度有序。特别有兴趣的是我们采用一种简单方法, 制备出具有高水热稳定性的立方相中空球, 孔尺寸 150-200nm, 壳层尺寸约 200-250nm。由于在壳层内含有三维互通孔道, 大分子可以自由进出, 很有希望在药物控制释放及水热条件下大分子催化等方面得到应用。[Y.S. Li, Nano Lett., 3, 609 (2003)]。

### 4、硅基介孔材料中自组装及其主—客体效应

我们首先对硅基介孔材料表面用硅烷偶剂修饰, 然后在孔道中吸附  $\text{Zn}^{2+}$  或  $\text{Cd}^{2+}$  离子, 再经氧化或硫化处理, 形成 II-IV 族 ZnO、ZnS 或 CdS 均匀纳米尺寸团簇。由于主—客体效应, 自组装半导体团簇显现强烈的光致发光效应。[W.H. Zhang et al., Chem. Mater. 13, 648 (2001)]。

我们又以介孔 SBA-15 为对象, 巧妙地对孔道内表面及外表面分别进行修饰。外表面的 Si-OH 首先形成 Si-CH<sub>3</sub> 基团使之纯化, 再使内表面形成 Si-H 键。然后经  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  处理使之被 Si-H 原位还原形成 Pt 团簇或纳米线, 应可在催化领域开发应用。[L.X. Zhang, et al., Adv. Mater. 14, 1510 (2002)]。

### 5、介孔薄膜

将介孔材料做成薄膜是很大的一个进步, 这将大大有利于它们在催化、吸附和分离过程中的应用, 也有利于在功能领域中的应用。我们发现使用了一种蒸发诱导自组装法(EISA), 成功地实现了介孔氧化硅薄膜的制备。我们又进一步采用  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  模板置换方法, 使  $\text{TiO}_2$  进入到孔道中, 达~10mol%。大家知道钛硅粉的出现, 在催化界产生很大影响。可以预期  $\text{TiO}_2$ /介孔  $\text{SiO}_2$  材料必将显现更强烈的催化功能[Z.L. Hua et al., J. Non-Cryst. Solids, 292, 177 (2001); Z.L. Hua et al., Adv. Mater. 14, 830, (2002)]。

### 6、有序介孔氧化锆及其复合材料

过渡金属氧化物在工业催化方面占有重要的地位。特别是氧化锆, 由于同时具有酸性与碱性表面活性中心以及良好的离子交换性能, 可望成为一类理想的多功能催化剂及催化剂载体, 而受到广泛的关注。铈锆粉的出现又在催化领域引起震动, 如果能将氧化锆、氧化铈/氧化锆、氧化钛/氧化锆等制备成介孔材料, 由于具有大得多的比表面积, 必将含有多得多的活性中心, 从而对各类催化反应——氧化催化、酸催化、羟基化反应等——必将显示出更为有效的作用。

我们采用适当的水热合成工艺, 经过一定浓度的磷酸后处理, 合成出有序度

高 / 很好的热稳定性、比表面积大(>350m<sup>2</sup>/g)的氧化锆介孔材料。研究发现这类介孔氧化锆显示特殊的荧光发射现象, 出现紫光和兰光双发光带, 对这一现象作了相应的解释[H.R. Chen et al., Appl. Phys. Lett., 81, 2761 (2002)], 将进一步探索它们的应用前景。

当采用锆源和钛源一起进行介孔材料合成, 在 20mol%之内, 氧化钛可全部进入氧化锆墙体, 形成 Ti/ZrO<sub>2</sub> 介孔材料。然而在将 CeO<sub>2</sub> 引入介孔 ZrO<sub>2</sub> 时, 采用后移植或后处理方法, 只有约 5wt%Ce 进入氧化锆墙体, 但已可显著提高它的氧化 / 还原活性, 大大高于铈锆粉材料。如果在 Ce/ZrO<sub>2</sub> 孔材料表面负载 Pt, 它的活性更高, 使三效催化反应在约 180°C 时即可进行, 低于担 Pt/Ce ZrO<sub>2</sub> 粉催化剂至少 200°C, 这将非常有利于汽车尾气处理, 特别是在汽车刚发动、气温还不高时, 即可有效地发挥这类介孔复合材料催化活性的优势。[H.R. Chen et al., Chem. Mater., 13, 1039 (2001); H.R. Chen et al., Adv. Mater., 15, 1078 (2003)]。

#### 7、硫醚功能化的介孔重金属离子吸附剂

利用 TEOS(Tetraethoxy Silane)和 BTESPTS[(1,4)-bis(triethoxysilyl) propane tetrasulfide]与三嵌段共聚物 EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub> 作为模板剂, 用共沉淀法制备了硫醚功能化的介孔复合材料, 其六方有序孔道结构在 BTESPTS 掺杂量达 15mol%时, 仍得到很好保持。

对样品 IR 图谱分析, 显示 S-S 振动吸收峰的存在, 证明硫醚功能团已被成功地引入到介孔材料的骨架中。含重金属离子的液相吸附实验表明, 该类材料对 Hg<sup>2+</sup>表现出很高的选择性, Hg<sup>2+</sup>的饱和吸附量相当高, 是传统聚硫醚树脂的 10 倍以上。这类材料的合成成本低, 吸附能力强, 足够好的稳定性, 对环境友好, 是一种很有应用前景的重金属离子吸附剂材料。[L.X. Zhang et al., Chem. Comm., 210(2003)]。

#### 8、应用与展望

介孔复合材料作为一类新型、高效多相催化剂, 将会首先走向实用化。将进一步探索它们在汽车尾气三效催化净化处理, 以及它们在石化工业中的大分子催化裂解、加氢裂解、烷基化反应、烯烃及醇的选择性氧化催化等方面的应用, 并有选择地进行开发。

介孔复合薄膜材料在催化及光、电、磁等领域将展现更广阔的应用前景。

纳米科技、特别是纳米材料是一个重要的科学领域, 应坚持不懈、抓住重点地进行研究, 不能急功近利, 更不应有意炒作, 树立良好的形象与信誉。同时要随时注意研究成果的开发应用, 企业界的参与至关重要。我们相信在不远的将来, 纳米科技、纳米材料对人的生活、健康、社会、经济方方面面的进步与发展将日益产生着决定性的影响。

#### 9、致谢

感谢我的合作者和学生们这几年来在这一新的纳米材料领域所作出的贡献。

感谢科技部, 国家自然科学基金委, 中国科学院, 上海纳米研究开发中心, 以及博士基金等对我们的支持。