

多孔磷酸盐的研究进展*

吴宗斌¹ 田 鹏^{2**} 刘中民² 毛宗强¹

(1. 清华大学核能与新能源技术研究院 北京 100084;

2. 中国科学院大连化学物理研究所 天然气化工与应用催化研究室 大连 116023)

摘 要 多孔磷酸盐是一类新型的多孔材料,同时也是一个新兴的研究领域。有机磷配体的多样性和可衍生性赋予这类材料许多独特的性能,因而使其备受关注。本文综述了多孔磷酸盐的合成方法和孔道特征,分析了该领域存在的问题和发展方向。

关键词 多孔磷酸盐 合成方法 孔道特征 管状形貌

中图分类号: O641.4; O751; O76 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-281X(2006)09-1092-09

Progress in Porous Phosphonates

Wu Zongbin¹ Tian Peng^{2**} Liu Zhongmin² Mao Zongqiang¹

(1. Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

2. Natural Gas Utilization & Applied Catalysis Laboratory, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

Abstract Porous phosphonates are novel porous materials, which have drawn much attention in recent years. The derivable and variety of organophosphorus ligands endow the materials many special properties. The synthetic methods and their characters have been discussed. Precipitation method, melt method, hydrothermal method, solvothermal method, and template-assisted method have been developed for synthesizing porous phosphonates. Following the principles of coordinate chemistry, these methods give many opportunities for synthesizing a desired structure. Besides the well-known pillared-layered structures and zeolite-type structures, novel tubular morphologies with layered frameworks have been reported recently in some diphosphonates. The tubular morphologies open a new strategy for obtaining porous phosphonates. Up to now, great efforts have been devoted to the porous phosphonates, however, only a few of these compounds are really porous. The removal of the template often leads to the collapse of the structures, which hinders the materials for going further. More works and new ideas should be applied to suppress their drawbacks. Some proposals concerning the key points for porous phosphonates have been presented in the article.

Key words porous phosphonates; synthetic methods; porous character; tubular morphology

1 引言

有机/无机杂化多孔材料是当今的一个研究热点。这类材料在催化、分离、吸附、主客体化学和功能材料等方面有很大的潜在应用价值,因而备受关注^[1-5]。

目前,有许多种类不同且性能各异的有机/无机杂化多孔材料被制备出来。以有机硅烷偶联剂、烷基膦酸、烷基羧酸和烷基膦/羧酸为代表的有机配体被广泛应用于制备有机/无机杂化多孔材料。通过适当的合成条件,上述配体与金属离子反应,形成有机/无机杂化骨架。其中,当以有机硅烷偶联剂为原

收稿: 2005 年 10 月, 收修改稿: 2005 年 12 月

* 中国科学院知识创新工程项目资助(DICP K2000B3)

** 通讯联系人 e-mail: tianpeng@dicp.ac.cn

料时,组分间是通过—R—Si—O—Si—R—的形式连接到一起的。

在上述4种配体中,有机磷酸为配体的研究报道最多。这主要是因为P—C键具有很好的热稳定性和化学稳定性,而且容易制备。同时,有机磷酸配体可以通过端基位和/或侧基位的氧(图1)与金属离子反应,形成多种不同的配位模式,这也为探索合成新型结构提供了可能性。下面着重介绍近年来在该领域取得的进展和研究成果。

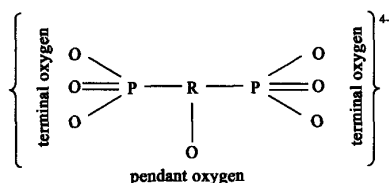


图1 有机磷配体中的活性氧原子位

Fig.1 Active oxygen sites in organophosphonate anions (R, organic group)

2 多孔磷酸盐的合成方法

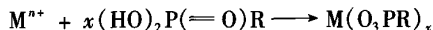
有机/无机杂化多孔材料主要通过两大类方法合成:第一类方法是将有机基团引入到无机多孔材料的内表面,这属于合成后修饰的方法^[6-9];第二类方法是利用含有有机基团的原料直接合成有机/无机杂化骨架^[10-15]。相比较而言,第一类方法简单、易行而且可以方便地从大量的无机多孔材料库中选择合适的多孔材料进行修饰处理。但是,这种方法很难确保有机基团全部均匀地分布在多孔材料的内表面,而不散落在外表面和孔口;同时也难以控制有机基团在表面上的空间构型,所以得到的材料结构规整性较差。因而,近年来,第二种方法受到极大的关注。基于配位化学和晶体学的知识,这种方法提供了有目的地设计合成具有高规整度和特定性能的有机/无机杂化多孔材料的可能性。利用这种方法可以制得组分分布均匀、结构高度规整有序的一维、二维或三维多孔材料。

多孔磷酸盐主要采用第二种方法合成。根据合成条件的不同,可细分为常压沉淀法、熔融法、水热合成法、溶剂热合成法和模板辅助合成法。

2.1 常压沉淀法

这种制备方法是在常压下直接将反应物料混合后生成沉淀得到产品^[16-19]。首先生成非晶态的沉淀,为提高产物结构的有序性,需要长时间加热进行

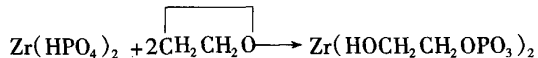
回流反应(有时加入氟化氢作矿化剂,以促进有序结构的形成)。经过这样处理后,就会得到半晶态或晶态的层柱状结构的产品。其反应过程如下所示:



这类反应在空气下进行,不需要特别的保护措施,实施起来很容易。Dines 和 Clearfield 两个小组在这方面做了大量的工作,合成了许多具有不同结构的层柱状磷酸盐,并用X射线粉末模拟的方法推测了部分化合物的结构^[16-18]。

为了降低合成成本, Villemin 小组^[20]采用二烷氧基磷酸酯取代磷酸作为原料,在强酸性的水溶液中与氧氯化锆反应。二烷氧基磷酸酯发生水解反应,原位生成的磷酸和Zr⁴⁺反应,制得磷酸锆。

Yamanaka^[21]报道了一种用环氧乙烷处理合成好的磷酸锆,向其中引入有机基团的方法。将γ-ZrP浸入到环氧乙烷的水溶液中会发生结构转变。与γ-ZrP相比,产物的层板间距变大,红外光谱中有P—O—C键的吸收峰,因此推测有如下反应发生:



常压沉淀法所得产品的结晶度较低,样品的结构很难确定。为了解决这个问题,研究了矿化剂对产品结构的影响,已观察到在合成体系中加入氟化氢有利于提高产品的结晶度并窄化产品颗粒度的分布范围。

2.2 熔融法

1999年, Hix 等^[22]在不使用任何溶剂的条件下,将LiAl₂(OH)₆Cl·H₂O与甲基磷酸研磨混合均匀后封入玻璃管中,升温至383K将甲基磷酸熔融,保持反应5天,合成出Al(HO₃PCH₃)(O₃PCH₃)·H₂O。在这种化合物中Al:P=1:2,通过单晶结构解析确知该化合物为一种新型的层状化合物,沿[010]方向有两种椭圆形孔道。这种方法目前还仅限于甲基磷酸这种配体,有关的研究报道较少。

2.3 水热合成法和溶剂热合成法

前述的常压沉淀法的合成过程虽然简单,但不能制得合适的大单晶用于结构解析。为了解决这个问题,同时也为了探索合成新结构的多孔磷酸盐,水热和溶剂热合成技术逐渐受到关注。因为这两种合成技术的制备过程和反应原理类似,所以合并在一起进行论述。这两种合成技术的一般实验步骤是将预先混合好的物料加入高压合成釜中,密封后在一定温度和自生压力下反应一定时间,即可得到产物^[23-35]。几种典型的具有类分子筛孔道的多孔磷

酸盐都是采用这种方法合成的,如 $\beta\text{-Cu}^{\text{II}}(\text{O}_3\text{PCH}_3)_2$ 、 $\beta\text{-Al}_2(\text{O}_3\text{PCH}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (简称 AlMepO- β)、 $\alpha\text{-Al}_2(\text{O}_3\text{PCH}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (简称 AlMepO- α , $n = 0\text{--}1.5$)、 $\text{Co}_2(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{PO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{UO}_2(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_5)_2 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_2(\text{CD}_3\text{PO}_3)_3$ 、 $\text{Sn}_2(\text{O}_3\text{P}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{PO}_3)_2$ 和 $\text{Na}_2\text{Cu}_{15}(\text{hedp})_6(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})$ (hedp = 1-羟基乙叉-1,1-二膦酸配体) 等。

Meadar 等^[26,27,32] 成功地利用水热和溶剂热合成技术制得了 AlMepO- α 和 AlMepO- β 这两种热稳定性很好的多孔甲基膦酸铝晶体,系统地研究了添加剂和操作条件对产品晶相和形貌的影响。以苯甲酸、正十二酸、1,6-己二酸、正丁醇和二氧六环作添加剂可合成出纯相的 AlMepO- β 。以二氧六环作为添加剂并在 493K 进行反应,合成了尺寸较大的 AlMepO- β 单晶用于结构测定。如果在合成体系中,加入碱性化合物,如各种季胺碱和氨水,则主产物为 AlMepO- ζ 。AlMepO- α 的合成需采用静态法,即先将干物料置于釜底,再将水慢慢滴加进去,尽量不扰动釜底的固体。晶化前的老化过程对产品的晶相有很大的影响。在室温下经静态老化 24h 至 48h 后,得到的主产物为 AlMepO- α ;而未经老化的合成物料经水热反应后得到的产物为 AlMepO- β 。另外,采用有机溶剂来代替水进行溶剂热合成反应,也可以生成 AlMepO- α 。他们还观察到 AlMepO- β 经高温水蒸汽处理会转变成 AlMepO- α 。这种相变反应为制备 AlMepO- α 提供了一个新的思路。

Hix 等^[31] 巧妙地利用有机膦酸酯在水热条件下,经原位水解可以制得有机膦酸的特点,直接以有机膦酸酯为原料,合成出一系列微孔膦酸盐 $\text{M}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{OH})_2$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Co}, \text{Cu}$ 和 Mn)。这极大地简化了合成步骤,是很有意义的一种合成方法。

2.4 模板辅助合成法

为能合成出具有骨架结构的 1-羟基乙叉-1,1-二膦酸盐晶体,郑丽敏小组^[35-40] 采用水热合成技术,并将合成分子筛时所采用的模板辅助合成的方法引入到这个领域中来。但是,研究结果表明,到目前为止利用这种方法所得到的晶体以一维单链状和双链状结构为主。一般规律是,短链有机胺(如乙二胺)有利于形成单链状结构,而长链有机胺(如 $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_m\text{NH}_2$, $m = 4, 5, 6$)有利于形成双链状结构。

我们首次利用模板辅助合成法,以甲基膦酸二丁酯为模板剂,制备了 4 种新型的甲基膦酸盐多孔材料,发现后处理的方式对产品的结构具有很大的

影响。如用低压热处理的方法,将得到的是一种非晶态的多孔甲基膦酸铝;如采用水热处理的方法,则可以制得 AlMepO- β ^[41-43]。如采用低压热处理的方法从前驱体中清除模板剂,在得到多孔甲基膦酸盐的同时回收了模板剂。回收的模板剂可以重复利用,因此,这种制备方法具有原子经济反应的特点。

3 多孔膦酸盐的孔道特点

从化学组成上看,膦酸盐主要由金属离子和有机配体两部分构成,可表示为 $\text{M}(\text{O}_3\text{PRPO}_3)_x$ 或 $\text{M}(\text{O}_3\text{PR})_x$ (M 代表金属离子, R 代表有机基团)。选择不同的金属离子和有机膦配体,可以得到很多种不同结构的膦酸盐;加之金属离子价态和配体配位状态的变化,则所得产物的种类会更多。虽然膦酸盐的化学组成和晶体结构种类繁多,但多孔膦酸盐却仅有两种典型的孔道结构:一是层柱状的多孔膦酸盐;二是具有类分子筛型孔道结构多孔膦酸盐。

3.1 层柱状多孔膦酸盐

图 2 是利用单一的有机膦酸或有机膦酸/无机膦酸的混合物为原料制备的具有层柱状结构的多孔膦酸盐的结构示意图。

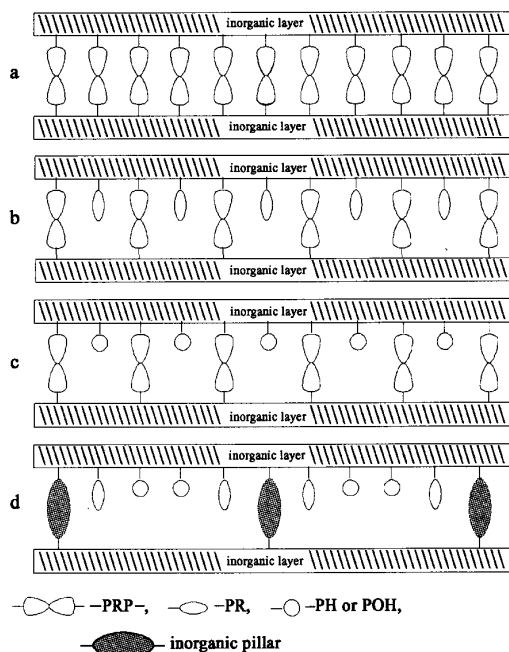


图 2 层柱状多孔膦酸盐的结构示意图^[44-46]

Fig. 2 Illustrations of the pillared porous metal-phosphonates^[44-46]

图 2 (a) 为仅用单一的有机双膦酸作配体时所形成的层柱状结构。研究表明,此时会因为有机单

元的距离太近,使其无法显示多孔的特征。如果利用有机双膦酸和短链有机膦酸(磷酸或亚磷酸)的混合配体和金属离子反应,制得的产物将呈现图 2(b, c)所示的结构。这时,产品的比表面积和孔径取决于有机膦酸“柱子”的分布状态和分布密度^[44, 45]。复旦大学高滋教授领导的研究小组^[46]成功地制备了一种以氧化锆为“柱子”的磷酸/苯基膦酸锆杂化多孔材料,其结构如图 2(d)所示。该化合物的比表面积为 153—158 m²/g,孔直径为 2nm 且分布较窄。由于表面带有酸性的官能团,所以在异丙醇脱水的反应中表现出良好的催化活性。

Clearfield 小组^[47]在 Zr(O₃PPhPO₃)(Ph 代表苯基)这样一个不含微孔的化合物中测得很大的比表面积(316m²/g),但研究表明该化合物的颗粒度很大,不足以导致如此大的比表面积。为解释这个现象,他们做了一系列的实验。在两组对照实验中,发现加入氟化氢的体系可以获得结晶度很好的样品,粉末 X 射线衍射谱图显示出两个主要的衍射峰,一个在 13.8Å,另一个在 6.9Å。后者(6.9Å)与有机配体的链长(7.05Å)非常接近。由 α-ZrP 推测出无机层板的厚度为 6.3Å。这样,一个重复结构单元(无机层板 + 有机配体)间的距离为 13.35Å(7.05 + 6.3 = 13.35),与测定值(13.8Å)也很接近。同时,实验所用的溶剂对样品的结构也有很大影响,在苯和二甲基亚砷中制得的样品比表面积较大,且观察到微孔存在。所有这些结构参数无法由简单的层柱模型解释。为此, Clearfield 等^[47]提出了一个新的模型,对前述的层柱模型加以拓展(图 3)。该模型认为样品的孔来源于大小不一的层柱单元随机堆叠导致的。

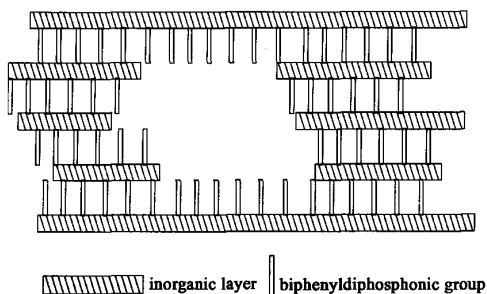


图 3 对苯基二膦酸锆的孔结构概念模型^[47]

Fig.3 Conceptual model of pore formation in zirconium biphenyldiphosphonate^[47]

3.2 具有类分子筛型孔道的多孔磷酸盐

具有此类结构的化合物数目比较少,是当前的

研究热点。结晶型的主要有 β-Cu^{II}(O₃PCH₃)、AlMepO-β、AlMepO-α、Co₂(O₃PCH₂PO₃)·H₂O、UO₂(O₃PC₆H₅)·0.7H₂O、Al₂(CD₃PO₃)₃、Sn₂(O₃P(OH)(CH₃)PO₃)和 Na₂Cu₁₅(hedp)₆(OH)₂(H₂O)(hedp = 1-羟基乙叉-1,1-二膦酸配体)等^[22—27, 31, 34]。

在前 4 种化合物中,有机基团伸向孔道,形成疏水性有机层。如 AlMepO-α 和 AlMepO-β 的一维孔道平行于[001],氧化物骨架构成了十八元环孔道,孔道内径约为 7Å。甲基以共价键和磷原子相连,分布在孔壁的内侧。UO₂(O₃PC₆H₅)·0.7H₂O 中的有机基团分布在孔壁的外侧,形成亲水性孔道。

相比较而言, AlMepO-α 比 AlMepO-β 吸附能力大,因此具有更大的使用价值,但是直接制备高纯的 AlMepO-α 较难。Meada 等^[27]观察到 AlMepO-β 经高温水蒸汽处理会转变成 AlMepO-α。对于结构的转变机制,目前尚无定论。Morris^[48]和 Wimperis^[49]两个研究小组对这个现象进行研究后,提出了各自的结构转变机理。Morris 利用晶格能证明每单胞的 AlMepO-α 比 AlMepO-β 稳定 12.6 kJ·mol⁻¹。同时因为这两种晶体的拓扑结构极为相似,通过 Al—O—P 键的水解断裂和重构就可以完成两种晶格间的转变。Wimperis 则以²⁷Al 的多量子魔角旋转核磁共振谱为主要研究手段,提出 AlMepO-β 是通过形成新晶核的方式,经由一个未知中间体转变成 AlMepO-α 的。

我们小组合成的多孔甲基膦酸盐为非晶态结构,但是氮气吸附-脱附表征证实它们的孔径分布很集中。其中, AMPF 呈现三维大孔和小孔共存的结构^[41],且具有很好的热稳定性。

1-羟基乙叉-1,1-二膦酸(H₄hedp)中有 7 个活泼的氧原子(6 个端基氧,1 个侧基氧)(图 4)。随金属离子和反应条件的不同, H₄hedp 会脱除部分或全部质子形成带负电荷的配体(hedp),以螯合或桥联的形式与金属离子相联。

在已报道的 60 多种 1-羟基乙叉-1,1-二膦酸盐

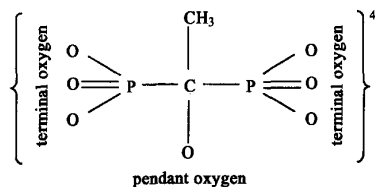


图 4 1-羟基乙叉-1,1-二膦酸中的活性氧原子位

Fig.4 Active oxygen sites in 1-hydroxyethylidenediphosphonic acid

晶体中,仅有两种呈现出孔道结构,它们就是前面提到的 $\text{Sn}_2(\text{O}_3\text{P}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{PO}_3)$ 和 $\text{Na}_2\text{Cu}_{15}(\text{hedp})_6(\text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$, 其结构呈三维开放骨架结构^[34, 35]。

在 $\text{Na}_2\text{Cu}_{15}(\text{hedp})_6(\text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$ 中, hedp 作为多齿桥联配体用其 4 个端基氧与铜离子相联。在该晶体中,沿 [001] 方向有两个交替排列的层, $[\text{Cu}(1)_3\text{O}(8)]\text{O}_3$ (层 A) 和 $\{\text{Cu}(2)\text{O}_4\text{Na}(1)\}$ (层 B)。层间为 hedp 的有机单元和 $\{\text{Cu}(3)\text{O}_2\}$ 单元。层 A 和层 B 交替排列,形成沿 [001] 方向的孔道,水分子分布在孔道中。

在 $\text{Sn}_2(\text{O}_3\text{P}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{PO}_3)$ 中,有两个基本的结构单元,它们是 $\{\text{SnO}_3\}$ 和 $\{\text{O}_3\text{PC}\}$, 这两个结构单元的交替连接分别在 [100] 和 [001] 两个方向形成孔道结构。

郑丽敏小组合成出几种带有第二种有机配体的 1-羟基乙叉-1,1-二膦酸盐晶体^[50, 51], 通过第二种配体的桥联作用将 1-羟基乙叉-1,1-二膦酸铜结构单元联接成含有环状骨架的二维层状晶体结构。XPS 研究表明, $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}(\text{hedpH}_2)_2(4,4'\text{-bpy})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中同时存在 +1 和 +2 价的铜离子,这在有机膦酸铜中是比较少见的。另外,该晶体中的 Cu^+ 呈现少有的平面三角形配位构型,而且 hedp 两端的端基氧的键合状态不同,一端联有一个 Cu^{2+} , 另一端则与 Cu^+ 和 Cu^{2+} 相连,形成两个不对称的膦氧官能团,因此该化合物中存在一个手性的碳原子(亚甲基位的碳)。

4 具有管状形貌的膦酸盐

前面论述的多孔膦酸盐材料的孔道是由组成样品的原子相互连接形成的层柱状或闭合环状结构形成的。下面介绍的是具有管状闭合形貌的材料,它为合成具有较大孔道直径的多孔材料提供了一种新思路。值得注意的一点是,已报道的管状材料多在纳米级和微米级的范围内,其比表面积与实心材料的比表面积相差不是很大。但由于管状材料也具有内/外表面和特定的孔道空间,因此也呈现出很多独特的物理/化学性质^[52, 53]。具有这种形貌的材料可以在以下 4 个方面发挥作用:(1)在孔道表面组装客体分子,通过空间限域作用实现常规条件下无法实现的功能;(2)改变反应过程的传质和传热,调控反应的动力学过程;(3)作为合成新型材料的模板或作为结构单元直接用于合成新材料;(4)大部分管状材料表现出手性的特征,因此有希望在制药和生命科

学领域发挥作用。这里对管状形貌的材料进行介绍,随后讨论我们小组首次合成的两种具有管状形貌的 1-羟基乙叉-1,1-二膦酸盐晶体。

管状形貌在生物体内是比较常见的,如骨骼、血管和气管等。人工合成的有机管状材料也有很多报道^[54, 55]。但在纯无机材料和有机/无机杂化材料中,管状材料则较少(这里不包括通过机械加工方式得到的管状材料)。1950 年, Bates 等^[56]首次用扫描电镜研究了天然的纳米管状温石棉,并提出在这种层状的晶体中晶体层板间的位错是导致管状形貌出现的主要原因。此后,该领域就一直被纳米管状碳材料所垄断^[57-64]。研究的目标主要集中在碳纳米管的合成、生长机理、性能和应用探索。近几年来,管状材料的化学组成才日趋多样化。如硫化物纳米管和微米管^[65-70]、氯化镍纳米管^[71]、氯氧化物纳米管^[72]、III-V 族二元纳米管^[73-76]、金属氧化物纳米管^[77-80]、金属纳米管^[81, 82]、 $\text{B}_x\text{C}_y\text{N}_z$ 纳米管^[83]、MCM-41 纳米管^[84]、硼铝酸盐纳米管^[85] 和硼酸纳米/微米管^[86]。

目前,无机管状材料的形貌主要有圆柱形、六棱柱形、竹节形和方形 4 种(图 5)。前两种形状为主体,后两种形状报道较少。

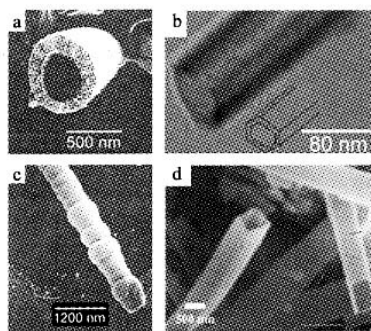


图 5 无机管状材料的形貌:(a) 圆柱形 CuS 的 SEM 图像^[87];(b) 六棱柱形氮化铝的 TEM 图像^[88];(c) 竹节形 CuS 的 SEM 图像^[87];(d) 方形二氧化硅 TEM 图像^[89]

Fig. 5 Morphologies of inorganic materials: (a) SEM image of CuS with cylindrical morphology^[87]; (b) TEM image of AlN with pseudo-hexagonal morphology^[88]; (c) SEM image of CuS with bamboo-like morphology^[87]; (d) SEM images of silica with rectangular morphologies^[89]

我们以 1-羟基乙叉-1,1-二膦酸(H_4hedp)为配体,采用水热晶化法首次合成了六棱柱形管状 1-羟基乙叉-1,1-二膦酸铝(铬)钠晶体(图 6)^[90, 91]。观察到反应时间和原料对晶体形貌和结构有很大的影

响。该系列晶体具有相似的结构,都呈现平行于[110]面的层状结构。在[110]平面内含有六边形骨架结构,相连三个六边形的联接处含有 1 个由 Al-O 八面体与 $\{P(CO)_3\}$ 准四面体通过氧桥联成的“三叶草”型手性结构单元。处于六边形同一条边的两个“三叶草”型手性结构单元由 $-Na-O-Na-$ 离子链连接起来。含铝的晶体的晶胞参数数值按照下面的顺序递减 $DLES-Als > DLES-Alts > DLES-Alt > DLES-Alp$,说明实心形貌的晶体比管状和平板状的晶体晶胞小。

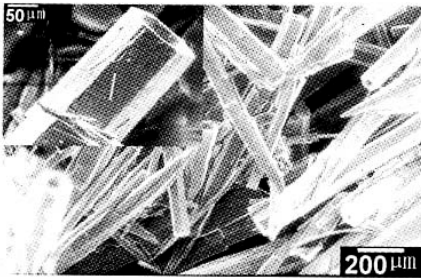


图 6 1-羟基乙叉-1,1-二磷酸铬铝钠晶体 (DLES-CrAl) 的 SEM 图像^[90,91]

Fig.6 SEM image of DLES-CrAl^[90,91]

对管状材料的研究,目前仅限于合成探索阶段。拓展其组成,探索合成条件对产物形貌的影响以及研究组成-结构-形貌-性能之间的关系是当前的主要工作。对其生长机理的研究还只是从表观实验现象进行推测,各种机理是由研究者依据其研究体系提出来的,因此缺乏普遍的指导意义。即使是对碳纳米管和硫属化合物纳米/微米管这样拥有较长的研究历史和较多个例的体系,尚无统一的生长机理。对此,有待于进一步研究论证。

下面列举一些曾被报道的机理,以供参考。这些机理包括:热传输机理^[65, 72]、气-液-固或液-固生长机理^[81]、液晶相变导致形貌转变机理^[84]、层状化合物的层板卷曲机理^[92, 93]、底端或顶端生长机理^[94, 95]等。在这些机理中比较被认可的是层状化合物的层板卷曲机理。因为层板卷曲的驱动力不同,这个机理又可进一步细分为层间位错引发层板卷曲机理和自由能驱动层板卷曲机理。

图 7 是自由能驱动层板卷曲机理的示意图。在适当反应条件下,具有层状结构晶体的结构单元首先连接成小晶面(图 7(a)),这些小晶面通过层间的弱键作用(如氢键或范德华力等)结合成两层或多层的大结构单元(图 7(b))。这时,如果这些大的结构

单元继续外延生长,就会形成平板状的晶体;如果它们按一定的角度结合,使周边的悬键饱和,从而降低体系的自由能,就会形成具有非圆柱型管状形貌的晶体。在这种机理中,如果预先形成的单层小晶面仅是外延单层生长,并发生卷曲,就可能形成圆柱形的晶体。

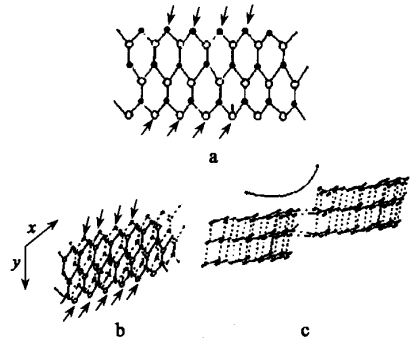


图 7 自由能驱动层板卷曲机理的示意图^[92]

Fig.7 The schematic illustration of the formation of tubular morphologies prompted by free energy^[92]

图 8 是层间位错引发形成晶面层板弯曲机理的示意图。这种机理认为在某些层状晶体的层板间存在位错,因而相邻两晶体层面的晶格参数会略有差别,这样层板间会产生应力。此时,如果层板发生弯曲,就会降低层间的应力。为此,就会自发地形成管状的晶体。

对于六棱柱形管状 1-羟基乙叉-1,1-二磷酸铝(铬)钠晶体的形成机理还有待于进一步研究。由于

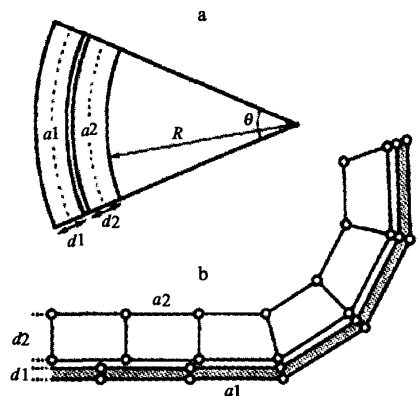


图 8 层间位错引发形成晶面层板弯曲机理的示意图^[93]

Fig.8 The schematic illustration of the formation of tubular morphologies by curling the misfit-containing layers (R , equilibrium radius of curvature; $d1$ and $d2$, lamellar thicknesses; $a1$ and $a2$, superlattice parameters)^[93]

观察到片状的 DLES-Alp 晶体,这与郑秀文等^[92]在制备管状 Sb_2E_3 ($E = S, Se$) 时观察到的实验现象非常接近;加之, DLES-Alt 呈层状晶体结构,因此他们提出的层状化合物的层板卷曲机理可能也适用于 DLES-Alt。

5 几个值得关注的问题

5.1 孔道“可见不可得”

目前所报道的多孔磷酸盐晶体中,仅有 AlMepO- α 、AlMepO- β 和我们合成的多孔甲基磷酸盐的理化性质研究较为透彻,并利用氮气物理吸附的方法明确测定了它们的比表面积和孔分布,而其它的材料还多限于从晶体结构上论证了孔道结构的存在。这种现象在其它体系的有机/无机杂化多孔材料中也存在,即许多材料的孔道“可见不可得”。这主要是由两种因素导致的:一是有机/无机杂化骨架的热稳定性不好,很难在保持孔道结构不变的情况下除掉结构中包含的客体分子;二是有机配体和金属离子络合时,易形成互穿网络,从而堵塞了孔道。

对于某些功能材料,如单分子磁体,不必考虑孔道的可利用性;但是对于以获得空旷孔道为主要目的的材料,如吸附剂和载体等,上述问题是制约其发展和应用的主要问题,也必将是当前和今后的研究热点。

5.2 亟待发展新的合成方法

众所周知,以有机胺和有机胺盐为主体的模板剂,在合成无机多孔材料的领域中起到重要的作用^[13]。通过使用不同结构的模板剂,调节模板剂的浓度及合成条件,可以制备出具有不同结构的原粉。然后,采用高温焙烧、微波辅助消化法、紫外光辅助降解法、溶剂萃取法或超临界萃取法等除掉模板剂,就可得到具有不同结构和性能的无机多孔材料^[96-98]。如果能将模板辅助合成法引入有机/无机杂化多孔材料的合成这个领域,利用模板剂的空间占位和结构导向作用,那么将有利于制备出新型的材料。但是目前这种方法在合成有机/无机杂化多孔材料的领域却应用不多,其主要原因在于很难在保证不破坏杂化骨架的前提下,除掉原粉中的模板剂得到可供利用的多孔杂化材料。虽然有人利用萃取法来去除模板剂,但是这种方法需要消耗大量的有机溶剂,对环境造成污染而且模板剂的脱除效率较低。因此,为能有效地利用模板辅助合成法制备有机/无机杂化多孔材料,必须寻找适合的模板剂和有效的脱除模板剂的方法。

另外,通过设计和使用新的配体来制备多孔有机/无机杂化多孔材料已成为一种新的方法,并提出了一些新的概念,如“二级结构单元的利用”^[99]、“大环效应”^[100]和“插层反应”^[101]等;利用多齿配体形成新结构和提高晶体结构稳定性的工作也有很多的报道^[101]。对此应充分学习和借鉴。

5.3 关注新形貌的多孔材料

目前,多孔材料的研制重点是追求具有多孔骨架结构的材料,而对于形貌上具有多孔特征的材料研究尚少。本文提到的管状材料是一个很值得注意的研究方向。这类材料如能研制成功,为制备多孔无机/有机杂化材料提供了新思路,而且可以由此制备形貌和生长取向可控、规则排列的多孔材料。

对比各种管状材料,可以发现尽管各种管状晶体的化学组成、尺寸和生长机理不同,但有一点是相似的,那就是所有这些晶体的结构都表现为层状结构,而且层间一般通过氢键链接到一起。Patzke 等^[53]通过对比各种管状晶体的结构后,得出的结论是:原则上所有的层状晶体在适当的合成条件下都可以形成管状形貌。目前报道的大多数磷酸盐晶体呈层状结构,这提供了一个很好的发展基础。我们认为应积极开展以下的工作:(1)系统探索合成条件对产品结构和形貌的影响,并考察管状材料的生长机理;(2)寻找适当的偶联剂连接晶体的层板,以提高产品结构的稳定性;(3)研究结构-形貌-性能之间的关系。

除上述 3 点外,其它需做深入研究的问题还有:(1)提高材料的稳定性。这包括材料的热稳定性、化学稳定性和杂化骨架结构的稳定性。要求所制得的材料在使用条件下杂化骨架不被破坏且孔道结构保持一定程度的刚性。(2)材料的功能化和实用化。通过合理的设计,发挥配体和金属离子之间的协同作用以制备具有复合功能的多孔材料。(3)应探索利用廉价的原料替代高纯配体来制备目标产物,以便为其实用化打下基础。

6 结束语

有机/无机杂化多孔材料是一个新兴的研究热点,它需要多学科的知识背景,颇具挑战性。该领域的研究现在还处于起步阶段,工作重点集中在个别材料的制备和性能的初步考察,亟待对组成-结构-形貌-性能之间的关系进行系统的研究,并发展适合的制备方法。希望更多不同学科的研究人员加入进来,使其获得更好的发展。

参 考 文 献

- [1] Wight A P, Davis M E. *Chem. Rev.*, 2002, 102: 3589—3614
- [2] Jones C W. *Science*, 2003, 300(5618): 439—440
- [3] Moulton B, Zaworotko M J. *Curr. Opin. Solid State Mat. Sci.*, 2002, 6: 117—123
- [4] Maeda K. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2004, 73: 47—55
- [5] 曹登科 (Cao D K), 王颖 (Wang Y), 郑丽敏 (Zheng L M). *无机化学学报 (Chin. J. Inorg. Chem.)*, 2003, 12: 1273—1279
- [6] Burch R, Curise N, Gleeson D, et al. *Chem. Commun.*, 1996, 951—952
- [7] Inagaki S, Guan S, Fukushima Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121: 9611—9614
- [8] Asefa T, MacLachlan M J, Coombs N, et al. *Nature*, 1999, 402: 867—871
- [9] Zhao X S, Lu G Q. *J. Phys. Chem. B*, 1998, 102: 1556—1561
- [10] O'keeffe M, Eddaoudi M, Li H L, et al. *J. Solid State Chem.*, 2000, 152: 3—20
- [11] Ferey G. *J. Solid State Chem.*, 2000, 152: 37—48
- [12] Giuliano G, Werner O, Claudio B, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2005, 2027—2031
- [13] Cundy C S, Cox P A. *Chem. Rev.*, 2003, 103: 663—701
- [14] Nguyen C V, Carter K R, Hawker C J, et al. *Chem. Mater.*, 1999, 11: 3080—3085
- [15] Hedrick J L, Magbitang T, Connor E F, et al. *Chem. Eur. J.*, 2002, 8: 3308—3319
- [16] Clearfield A, Smith G D. *Inorg. Chem.*, 1969, 8: 431—436
- [17] Dines M B, Digiacomo P M. *Inorg. Chem.*, 1981, 20: 92—97
- [18] Dines M B, Griffith P C. *Inorg. Chem.*, 1983, 22: 567—569
- [19] Rosenthal G L, Caruso J. *J. Solid State Chem.*, 1993, 107: 497—502
- [20] Jaffres P A, Caigaert V, Villemin D. *Chem. Commun.*, 1999, 1997—1998
- [21] Yamanaka S. *Inorg. Chem.*, 1976, 15: 2811—2817
- [22] Hix G B, Carter V J, Wragg D S, et al. *J. Mater. Chem.*, 1999, 9: 179—185
- [23] Lohse D L, Seroy S C. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1997, 36: 1619—1621
- [24] Burkholder E, Golub V O, O'Connor C J, et al. *Inorg. Chim. Acta*, 2002, 340: 127—132
- [25] Danis J A, Runde W H, Scott B, et al. *Chem. Commun.*, 2001, 2378—2379
- [26] Maeda K, Akimoto J, Kiyozumi Y, et al. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1995, 34: 1199—1201
- [27] Maeda K, Kiyozumi Y, Mizukami F. *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101: 4402—4412
- [28] Carter V J, Kujanpaa J P, Riddell F G, et al. *Chem. Phys. Lett.*, 1999, 313: 505—513
- [29] Harvey H G, Teat S J, Attfield M P. *J. Mater. Chem.*, 2000, 10: 2632—2633
- [30] Maeda K, Akimoto J, Kiyozumi Y, et al. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1997, 105: 197—204
- [31] Hix G B, Turner A, Kariuki B M, et al. *J. Mater. Chem.*, 2002, 12: 3220—3227
- [32] Maeda K, Kiozumi Y, Mizukami F. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1994, 33: 2335—2337
- [33] Maeda K, Kiozumi Y, Mizukami F. EP 0 671 403A1, 2000
- [34] Zapf P J, Rose D J, Haushalter R C, et al. *J. Solid State Chem.*, 1996, 125: 182—185
- [35] Zheng L M, Duan C Y, Ye X R, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1998, 905—908
- [36] Zheng L M, Sang H H, Lin C H, et al. *Inorg. Chem.*, 1999, 38: 4618—4619
- [37] Zheng L M, Song H H, Duan C Y, et al. *Inorg. Chem.*, 1999, 38: 5061—5066
- [38] Song H H, Zheng L M, Lin C H, et al. *Chem. Mater.*, 1999, 11: 2382—2388
- [39] Song H H, Zheng L M, Wang Z M, et al. *Inorg. Chem.*, 2001, 40: 5024—5029
- [40] 宋会花 (Song H H), 郑丽敏 (Zheng L M), 朱广山 (Zhu G S) 等. *无机化学学报 (Chin. Inorg. Chem.)*, 2002, 1: 67—71
- [41] Wu Z B, Liu Z M, Tian P, et al. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2003 (62): 61—71
- [42] Wu Z B, Liu Z M, Tian P, et al. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2005 (81): 175—183
- [43] Wu Z B, Liu Z M, Tian P, et al. *J. Porous. Mat.*, 2006, 13: 73—80
- [44] Dines M B, Cooke R E, Griffith P C, et al. *Inorg. Chem.*, 1983, 22: 1003—1004
- [45] Alberti G, Costantino U, Marmottini F, et al. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1993, 32: 1357—1359
- [46] Xiao J B, Xu J S, Wu Y M, et al. *Appl. Catal. A*, 1999, 181: 313—322
- [47] Clearfield G. *Prog. Inorg. Chem.*, 1998, 47: 371—510
- [48] Carter V J, Wright P A, Gale J D, et al. *J. Mater. Chem.*, 1997, 7: 2287—2292
- [49] Brown S P, Ashbrook S E, Wimperis S. *J. Phys. Chem. B*, 1999, 103: 812—817
- [50] Zheng L M, Yin P, Xin X Q. *Inorg. Chem.*, 2002, 41: 4084—4086
- [51] Yin P, Zheng L M, Gao S, et al. *Chem. Commun.*, 2001, 2346—2347
- [52] Hartgerink J D, Clark T D, Ghadiri M R. *Chem. Eur. J.*, 1998, 4: 1367—1372
- [53] Patzke G R, Krumeich F, Nesper R. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, 41: 2446—2461
- [54] Li G, Fudickar W, Skupin M, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, 41: 1828—1852
- [55] Bong D T, Clark T D, Granja J R, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, 40: 988—1011
- [56] Bates T F, Sand L B, Mink J F. *Science*, 1950, 111: 512—513
- [57] Hirsch A. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, 41: 1853—1859

- [58] Star A, Steuerma D W, Heath J R, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, 41: 2508—2512
- [59] Thess A, Lee R, Nikolaev P, et al. *Science*, 1996, 273: 483—487
- [60] Charlier J C, Vita A D, Blase B, et al. *Science*, 1997, 275: 646—650
- [61] 刘小畅 (Liu X C), 丛洪涛 (Cong H T), 成会明 (Cheng H M). 新型碳材料 (*New Carbon Mater.*), 2000, 15: 1—4
- [62] Iijima S. *Nature*, 1991, 354: 56—58
- [63] Ajayan P M, Stephan O, Redlich P, et al. *Nature*, 1995, 375: 564—567
- [64] Ebbesen T W. *Acc. Chem. Res.*, 1998, 31: 558—566
- [65] Hu J Q, Deng B, Lu Q Y, et al. *Chem. Commun.*, 2000, 715—716
- [66] Remskar M, Mrzel A, Skraba Z, et al. *Science*, 2001, 292: 479—481
- [67] Gomez-Herrero A, Landa-Canovas A R, Hansen S, et al. *Micron*, 2000, 31: 587—595
- [68] Rothschild A, Sloan J, Tenne R. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122: 5169—5179
- [69] Chen J, Tan Z L, Li S L, et al. *Adv. Mater.*, 2003, 15: 1379—1382
- [70] Wang X D, Gao P X, Li J, et al. *Adv. Mater.*, 2002, 14: 1732—1735
- [71] Hacothen V, Grunbaum E, Tenne R, et al. *Nature*, 1998, 395: 336—337
- [72] Shen R F, Wang F Y, Xiong Z X, et al. *Acta Phys. Chem. Sin.*, 2001, 17: 824—827
- [73] Tang C C, Bando Y S, Liu Z W, et al. *Chem. Phys. Lett.*, 2003, 376: 676—682
- [74] Chopra N G, Luyken R J, Cherrey K, et al. *Science*, 1995, 269: 866—867
- [75] Goldberger J, He R R, Zhang Y F, et al. *Nature*, 2003, 422: 599—602
- [76] Lee S M, Lee Y H, Hwang Y G, et al. *J. Korean Phys. Soc.*, 1999, 34: s253—s257
- [77] Li Y B, Bando Y, Goldberg D. *Adv. Mater.*, 2003, 15: 1294—1296
- [78] Spahr M E, Bitterli P S, Nesper R, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 1999, 146: 2780—2783
- [79] Kasuga T, Hiramatsu M, Hoson A, et al. *Langmuir*, 1998, 14: 3160—3163
- [80] Vayssieres L, Keis K, Hagfeldt A, et al. *Chem. Mater.*, 2001, 13: 4395—4398
- [81] Lauterbach R, Schnick W. *J. Mater. Sci.*, 2000, 35: 3793—3797
- [82] Purdy A P, Case S, George C. *Crystal Growth & Design*, 2003, 3: 121—124
- [83] Suenaga K, Colliex C, Demoncey N, et al. *Science*, 1997, 278: 653—655
- [84] Lin H P, Mou C Y. *Science*, 1996, 276: 765—768
- [85] Ma R Z, Bando Y, Sato T, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124: 10668—10669
- [86] Li R, Ruoff R S, Chang P H. *Chem. Mater.*, 2003, 15: 3276—3285
- [87] Wang C R, Tang K B, Yang Q, et al. *Chem. Commun.*, 2003, 652: 652—653
- [88] Wu Q, Hu Z, Wang X Z, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125: 10176—10177
- [89] Minsuk K, Kwonnam S, Jaeyun K, et al. *Chem. Commun.*, 2003, 652—653
- [90] Wu Z B, Liu Z M, Tian P, et al. *Cryst. Res. Technol.*, 2006, 41: 1049—1054
- [91] Wu Z B, Liu Zh M, Tian P, et al. *J. Cryst. Growth*, 2004 (264): 400—408
- [92] Zheng X W, Xie Y, Zhu L Y, et al. *Inorg. Chem.*, 2002, 41: 455—461
- [93] Gomez-Herrero A, Landa-Canovas A R, Hansen S, et al. *Micron*, 2000, 31: 587—595
- [94] Kong J, Soh H T, Cassell A M, et al. *Nature*, 1998, 395: 878—881
- [95] Amelinckx S, Zhang X B, Bernaerts D, et al. *Science*, 1994, 265: 635—639
- [96] Tian B Z, Liu X Y, Yu C Z, et al. *Chem. Commun.*, 2002, 1186—1187
- [97] Kawi S, Lai M W. *Chem. Commun.*, 1998, 1407—1408
- [98] Matthew T J K, Renaud D, Philip L L. *Chem. Commun.*, 1998, 2203—2204
- [99] Chen B L, Eddaoudi M, Hyde S T, et al. *Science*, 2001, 291: 1021—1023
- [100] Mohamedally K, Claude E, Yoshimi O, et al. *Inorg. Chem.*, 2005, 44: 217—224
- [101] Ying S M, Mao J G. *J. Mol. Struct.*, 2005, 748: 63—70