

有序介孔金属氧化物研究进展

Development of Ordered-mesoporous Metal Oxides

郭建维¹, 黄阳海¹, 刘 州², 邓志城¹, 余 林¹

(1 广东工业大学 化工系, 广州 510006;

2 华南理工大学 材料科学与工程学院, 广州 510640)

GUO Jian-wei¹, HUANG Yang-hai¹,

LIU Sa², DENG Zhicheng¹, YU Lin¹

(1 Department of Chemical Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2 College of Material Science & Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

摘要: 本文介绍了有序介孔金属氧化物的三种合成途径: 电荷密度匹配途径、中性模板途径和配合物辅助模板途径, 然后对 Al, Zr, Ti, Mn, Nb 等典型介孔金属氧化物的合成现状、合成机理及其应用研究情况进行了总结归纳和评述。在此基础上指明了未来这一领域的发展方向。

关键词: 有序介孔材料; 金属氧化物; 模板剂

中图分类号: TM 285 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2007)09-0074-07

Abstract: This paper mainly deals with three synthesis pathways of ordered-mesoporous metal oxides, including the charge density matching approach, neutral template approach and ligand-assisted template approach. Then the synthesis mechanism, researching status of some ordered-mesoporous metal oxides, such as ordered-mesoporous Al, Zr, Ti, Mn, Nb metal oxides *etc.*, and their applications are reviewed as well. Finally, the developing direction of ordered-mesoporous metal oxides in the future is pointed out.

Key words: ordered-mesoporous material; metal oxide; template

有序介孔材料是近 10 年来迅速兴起的一类新型无机功能材料, 其孔容存贮高、表面凝缩特性优良, 在择形分离、高效特性催化、传感及光、电、磁等领域具有重要的应用前景^[1, 2]。有序介孔材料特有的组成与结构, 高比表面积、较窄的孔径分布, 日益受到人们的关注^[3-5]。介孔材料一般划分为硅基和非硅介孔材料两大类, 后者主要包括过渡金属氧化物、磷酸盐和硫化物等。在非硅介孔材料中, 有序介孔金属氧化物是目前最受关注的一大类新型介孔材料, 由于它们一般存在着可变价态, 有可能为介孔材料开辟新的应用领域, 展示硅基介孔材料所不能及的应用前景^[6]。

1 有序介孔金属氧化物合成途径

1.1 电荷密度匹配途径(The charge density matching approach)

1994 年, Stucky 等人^[7]首次将表面活性剂模板法应用到非硅介孔金属氧化物的合成中。阴、阳离子表

面活性剂都被用于水溶性无机物种溶液中, 结果发现: 要形成有机-无机中间相, 必须具备 3 个条件: (1) 无机母体应该具有形成聚阴离子或聚阳离子、并与表面活性剂之间产生多齿键合的能力。(2) 聚阴离子或聚阳离子应该能够凝聚成刚性墙。(3) 表面活性剂与无机物种之间的电荷密度必须匹配以控制特殊相的生成。

有序介孔金属氧化物的形成取决于表面活性剂电荷与无机物种离子电荷的本质。在合成有序介孔金属氧化物过程中, 根据静电作用原理, 表面活性剂-无机物种两相排列有 4 种可能的结合方式: $S^+ X^- I^+$, $S^+ I^-$, SI^- , $SM^+ I^-$ (S 表示表面活性剂; X 表示 Cl, Br 等; I 表示无机物种; M 表示 Na, H 等), 采用不同离子型表面活性剂或不同的表面活性剂/金属源配比, 可分别得到六方、立方、层状等不同结构的有序介孔金属氧化物。不管是哪一种介孔结构的金属氧化物, 其原粉在煅烧后均会发生不同程度的结构崩溃, 表明介孔金属氧化物的热稳定性普遍低于硅基介孔材料。因此, 合成热稳定性高的介孔金属氧化物是今后这一领域将

面临的一个主要课题。

1.2 配合物辅助模板途径(Ligand-assisted templating approach, LAT)

合成有序介孔金属氧化物的关键步骤是溶液中表面活性剂与无机物种(过渡金属化合物)之间的相互作用。对于电荷密度匹配途径,这种相互作用是表面活性剂与无机物种之间的静电作用,即二者之间直接形成或通过反离子介质形成离子键。与电荷密度匹配途径不同,另一种途径是非电荷性有机表面活性剂与无机物种之间(即有机-无机物种间)的共价键作用,即所谓的配合物辅助模板途径。LAT途径的关键步骤在于确保过渡金属与表面活性剂分子中某原子之间形成共价键,为此,首先要使过渡金属物种与表面活性剂在有机溶剂中(无水状态)相互作用以形成共价键和配合物,然后再使得到的配合物进行水解、缩聚反应,最终形成热稳定的有序介孔结构。由于过渡金属与表面活性剂之间存在着共价键作用,一般不能采用简单的有机溶剂(如乙醇)萃取法脱除原粉中的表面活性剂。

1.3 中性模板途径

采用非离子表面活性剂(如长链伯胺、聚氧乙烯醚等)作为模板剂合成介孔材料时,合成反应中,非离子型模板剂与无机物种(过渡金属源)之间的氢键作用往往成为织构过程的主要推动力。由于氢键作用力较弱,因而通过中性模板途径合成的介孔金属氧化物一般只具有短程有序结构。这种方法具有可在室温下合

成、模板剂可用有机溶剂萃取法加以回收并循环使用、可避免高温焙烧引起的结构坍塌和模板剂分解所导致的环境污染等显著优势。合成的关键技术在于控制过渡金属源与非离子模板剂之间的水解、缩聚速度,使其必须要相适应。

2 典型的有序介孔金属氧化物

2.1 介孔氧化铝

氧化铝是石油、化工等行业广泛应用的一种催化材料。传统的微孔氧化铝催化剂在实际应用过程中存在因结焦而导致孔道堵塞,进而失活的缺点。因而,合成孔径较大的介孔氧化铝对于减少催化剂表面结焦、孔道堵塞,延长催化剂寿命具有重要意义。1995年, Bagshaw 等^[8]人采用电中性聚氧乙烯醚类非离子表面活性剂作为模板剂, 烷氧基铝为铝源,首次合成了具有蠕虫状织孔结构、比表面积达 $500\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的介孔氧化铝分子筛。此后相继出现了采用不同模板剂合成介孔氧化铝的研究报道^[9-11]。若混合凝胶 pH 值呈酸性或中性,一般可在室温条件下合成,若凝胶 pH 为碱性,则需要采用水热晶化法合成。采用不同模板剂,所合成分子筛的比表面积、平均孔径有很大差异(表 1)。根据所用模板剂带电性质的不同,介孔氧化铝分子筛合成方法有以下 3 种:(1)中性模板法;(2)阴离子模板法;(3)阳离子模板法。

表 1 不同模板剂合成介孔氧化铝分子筛的平均孔径和比表面积

Table 1 Surface area and average pore size of mesoporous alumina with different surfactants

Template	Surfactant formula	Pore size (Barrett-Joyner-Halender method) / nm	Surface area/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Reference
Tergitol 15-S-9	$\text{C}_{11-15}[\text{PEO}]_9$	3.3	490	[8]
Tergitol 15-S-12	$\text{C}_{11-15}[\text{PEO}]_{12}$	3.5	425	[8]
Triton X-114	$\text{C}_8\text{Ph}[\text{PEO}]_8$	3.6	445	[8]
Pluronic 64L	$[\text{PEO}]_{13}[\text{PPO}]_{30}[\text{PEO}]_{13}$	2.4	430	[8]
Pluronic 123P	$[\text{PEO}]_{20}[\text{PPO}]_{60}[\text{PEO}]_{20}$	10.3	487	[11]
Caproic acid	C_5COOH	2.1	530	[10]
Lauric acid	C_{11}COOH	1.9	710	[12]
Stearic acid	C_{17}COOH	2.1	700	[10]
CTMABr	$\text{C}_{16}\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Br}$	10	407	[13]
CTMAB+ palmitic acid	$\text{C}_{16}\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Br} + \text{C}_{15}\text{COOH}$	2.7	810	[12]

“中性模板法”合成介孔氧化铝分子筛比“阴离子模板法”有一定的优势,因为在合成凝胶中,铝源(烷氧基铝)和中性模板剂的水解速度易于控制,且模板剂的脱除比阴离子模板剂容易得多,一般在较低温度下通过焙烧就可以除去,甚至可以采用溶剂洗涤法回收模

板剂。而使用阴离子模板剂制备的介孔氧化铝分子筛原粉中,含硫基团和分子筛骨架间有很强的静电作用,往往在除去模板剂的过程中使分子筛介孔结构遭到破坏。而以阳离子表面活性剂为主的混合模板法是最有希望合成具有高比表面积和长程有序结构介孔氧化铝

分子筛的方法。但这种方法最大问题是在高温焙烧脱除模板剂过程中,季铵盐阳离子表面活性剂分解出的大量有害气体(如 NO₂, HBr 等),对环境有一定污染。除了模板剂种类、凝胶 pH 值、模板剂的脱除方法、反应介质和洗涤方式之外,铝源、各组分加料顺序和方式、反应时间、温度等因素也对介孔氧化铝分子筛的孔结构和比表面积有不同程度的影响,而搅拌方式的影响则不显著。

介孔氧化铝分子筛原粉中有时会出现分别对应于 100, 110, 200, 210 晶面的长程有序峰^[12],但在焙烧后 110, 200, 210 晶面衍射峰往往消失, XRD 谱图中只出现对应于 100 晶面的衍射峰,表明所合成样品属于短程有序介孔分子筛。低温氮等温吸附线在相对压力 P/P_0 为 0.2~0.6 之间的陡升是介孔材料的典型特征^[14],对应于介孔分子筛的孔径范围(3~8nm)。 P/P_0 大于 0.6 以后出现的平台表示合成的分子筛样品中基本没有出现大孔。介孔氧化铝分子筛焙烧后有序度下降,其热稳定性不如全硅或硅铝介孔分子筛,少量稀土金属掺杂在介孔氧化铝分子筛骨架,可促使其亚稳态向稳态结构转变,并在一定程度上防止分子筛的烧结和结构崩溃,这是迄今报道的能提高介孔氧化铝分子筛热稳定性的唯一有效方法。

2.2 介孔氧化锆

硫酸化氧化锆(Sulfated Zirconia, SZ)是迄今发现最强的固体超强酸($H_0 < -16$),在加氢裂化、加氢异构化诸多领域具有潜在应用价值。一般制备的 SZ

仅具有 70~120m²/g 的比表面积,其催化效率不高。因此,通过表面活性剂模板途径合成介孔 ZrO₂,进而制备具有高比表面积的介孔分子筛型固体超强酸 SZ 引起催化工作者的极大兴趣^[15, 16]。

J S Reddy 等^[17]利用 Zr(SO₄)₂ 作为锆源,长链季铵盐表面活性剂作为模板剂,按“S⁺ X⁻ I⁺”静电作用机理合成了六方或层状介孔氧化锆。表面活性剂无机物种间的相互作用通过硫酸根离子来调节。ZrO₂/表面活性剂、表面活性剂/水、表面活性剂的本质、晶化温度、晶化时间等是影响介孔 ZrO₂ 合成的主要因素。不论采用高温煅烧法,还是溶剂萃取法除去模板剂,均会导致不同程度的结构崩溃,但对于六方介孔 ZrO₂ 原粉经过 KH₂PO₄ 处理后,然后再经 623K 煅烧后,仍然保持了稳定的六方介孔结构和较大比表面积(500m²/g)。

Knowles^[19]等在碱性介质(pH=11.4~11.7)中合成了高比表面介孔 ZrO₂,得到的介孔 ZrO₂ 原粉的面间距 d 与表面活性剂碳氢链长度无关,而煅烧后的样品其面间距 d 与表面活性剂碳氢链长度之间近似线性关系(表 2)。由此提出了一个脚手架机理(Scaffolding mechanism,见图 1):阳离子表面活性剂首先与氢氧化锆凝胶中的质子进行离子交换,控制干燥和脚手架温度浓缩无机物种结构,固定在无机物内的表面活性剂降低了水的表面张力,通过煅烧除去表面活性剂后,得到的介孔金属氧化物的平均孔径大小与表面活性剂链长有对应关系。

表 2 1-萘酚和 4-叔丁基苯乙烯的烷基化^[18]
Table 2 Alkylation of 1-naphthol with 4-tert-butylstyrene^[18]

Catalyst	1-Naphthol	4-tert-Butyl styrene	p-Alkylated product	o-Alkylated product
None	34.0	61.2	0	0
SZ*	31.7	57.1	7.4	0
MSZ**	19.3	44.1	15.1	10.1

Reaction conditions: 0.15mol 1-Naphthol, 0.3mol 4-tert-Butyl styrene, $t=6h$, $T=120\sim130^{\circ}C$

* Standard sulfated zirconia
** Mesoporous sulfated zirconia

2.3 介孔二氧化钛

介孔二氧化钛是一种无毒无害半导体,在紫外可见波长的光线照射下,能产生光生空穴和光生电子,在光催化、光降解及环境保护等方面具有广泛用途。介孔二氧化钛具有比表面大、光催化活性强、催化载容量高的特点,尤其是在室内空气净化、废水处理、汽车尾气处理等领域的应用前景被广泛看好。尽管其原粉具有长程有序特征,但经焙烧后仅有对应于其 110 晶面衍射的主特征峰比较明显,说明焙烧过程对其结构有

序度有影响。

采用不同表面活性剂制备的介孔 TiO₂ 样品在孔结构、比表面积等方面表现出不同结构特征。以三元共聚物为模板时孔径较大;硬脂酸为模板时比表面积、孔容量低,孔结构长程无序;而一元胺为模板时其比表面积超过 1200m²/g,表现出较好的介孔特性。模板剂碳链的长短会引起介孔 TiO₂ 材料的孔径分布的变化。煅烧温度升高,有利于光致电子由锐钛矿相向金红石相转变,锐钛矿相中电子、空穴的结合速率降低,光催

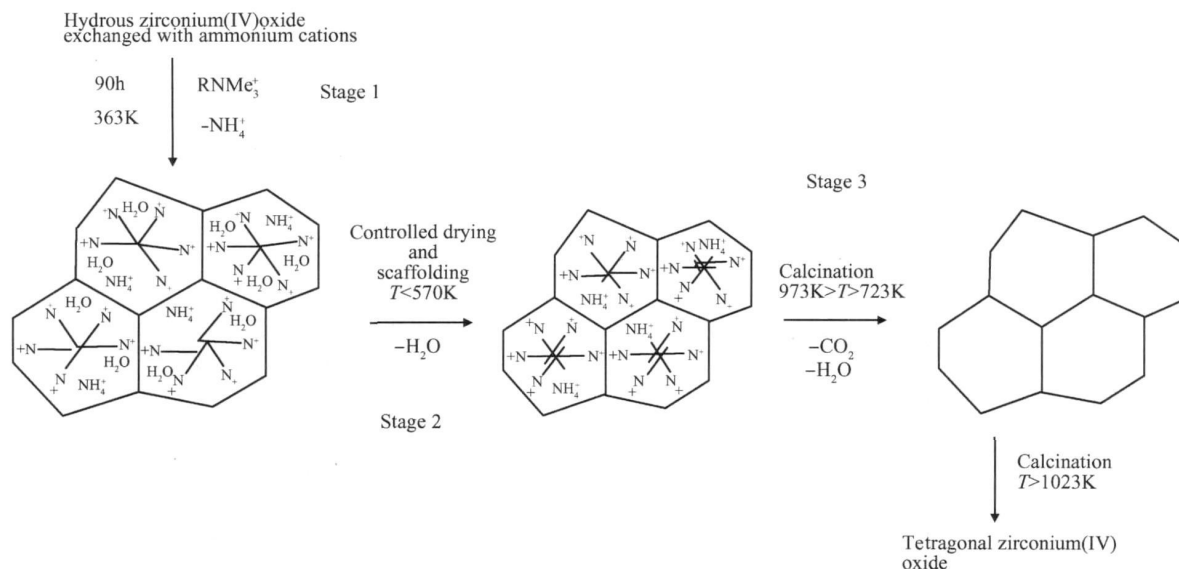


图1 长链烷基三甲基铵- ZrO_2 混合体系的手脚手架机理示意图^[17]

Fig. 1 Schematic diagram of the scaffolding mechanism in long-chain alkyltrimethylammonium incorporated ZrO_2 ^[17]

化活性增大, 700℃达最高。至900℃时, 仅为金红石相的介孔 TiO_2 薄膜, 已无光催化活性。采用三乙醇胺为模板剂^[20], 通过水热晶化法合成了一种晶型、孔径可控, 粒径为20nm的介孔二氧化钛分子筛, 这种纳米介孔二氧化钛分子筛对甲醛具有较高的光催化降解性能。介孔 TiO_2 的应用研究主要集中在光活性催化方面, 此外, 介孔 TiO_2 材料在传感、光学元器件方面的应用研究也有较多的报道^[21, 22], 其中以半导体气体传感方面的研究居多。颗粒粒径的减小可有效提高气体的传感性能。介孔 TiO_2 粉末颗粒制得的浸膜类传感器, 其 H_2 、 CO 传感性能已远比市售 TiO_2 基传感器优越, 且掺摩尔分数0.5% Nb_2O_5 后其性能更好。

2.4 介孔氧化锰

Suib^[23]等人分别合成了六方和立方结构的介孔氧化锰, 采用TEM和电子衍射图等表征了其介孔结构。这种介孔氧化锰具有混合价态和半导体性质, 合成过程中形成的 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 与溶液中的阳离子表面活性剂模板剂CTABr(十六烷基三甲基溴化铵)之间通过静电作用形成介孔氧化锰前驱体, 再经温和条件下干燥、823K煅烧后得到介孔氧化锰, 这种介孔氧化锰骨架墙厚度达1.7nm, 因而具有极高的热稳定性, 其耐热性能远高于八面体微孔氧化锰分子筛。煅烧后六方介孔氧化锰样品的平均氧化数为3.55, Mn^{2+} , Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 的比例为1:21.7:30.2, 电导率为 $2.28 \times 10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, 而平均氧化数相近(3.5)的微孔混合价氧化锰分子筛的电导率为 $2 \times 10^{-7} (\Omega \cdot$

$\text{cm})^{-1}$, 表明这种特殊的介孔结构是影响电导率的主要因素。利用六方介孔氧化锰为催化剂, 工业级双氧水对为氧化剂, 可以实现环己烷、正己烷等烃类化合物的部分氧化。

2.5 介孔氧化铌

介孔氧化铌(Nb_2O_5)是采用典型的LAT途径合成的。该法是通过浓缩有机金属前驱体($\text{Nb}(\text{OEt})_5$), 使其中的铌通过Nb—N共价键化学连接到长链伯胺类表面活性剂分子上。图2为合成介孔氧化铌的可能途径, 长链伯胺与 $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ 间的最初反应是在无水状态下进行的, 以确保Nb和表面活性剂之间优先形成共价键, 避免无机物种的凝聚。将得到的配合物再与水反应, 即可得到热稳定的六方相介孔氧化铌。LAT途径能否成功主要取决于有机金属化合物结构中—OEt基团的选择性水解, 其次是Nb物种的凝聚, 而形成的Nb—N共价键必须很强, 不易水解。

Ying^[25]的研究表明: 采用伯胺类、磷酸酯类等碱性强或接触性好的表面活性剂作为模板剂易于得到结构规整的六方介孔氧化铌。改变表面活性剂/金属比, 可分别得到二维、三维六方相、立方相和层状介孔结构。在酸的存在下, 采用乙醇为溶剂萃取回收表面活性剂, 即可得到介孔金属氧化物。以月桂胺表面活性剂为模板剂, 合成了比表面积为 $423 \text{m}^2/\text{g}$ 、平均孔径为2.7nm的介孔氧化铌。表面活性剂链长对合成的介孔金属氧化物结构有显著影响。在一定范围内增加表面活性剂链长, 会导致层状和立方相生成, 使面间距、

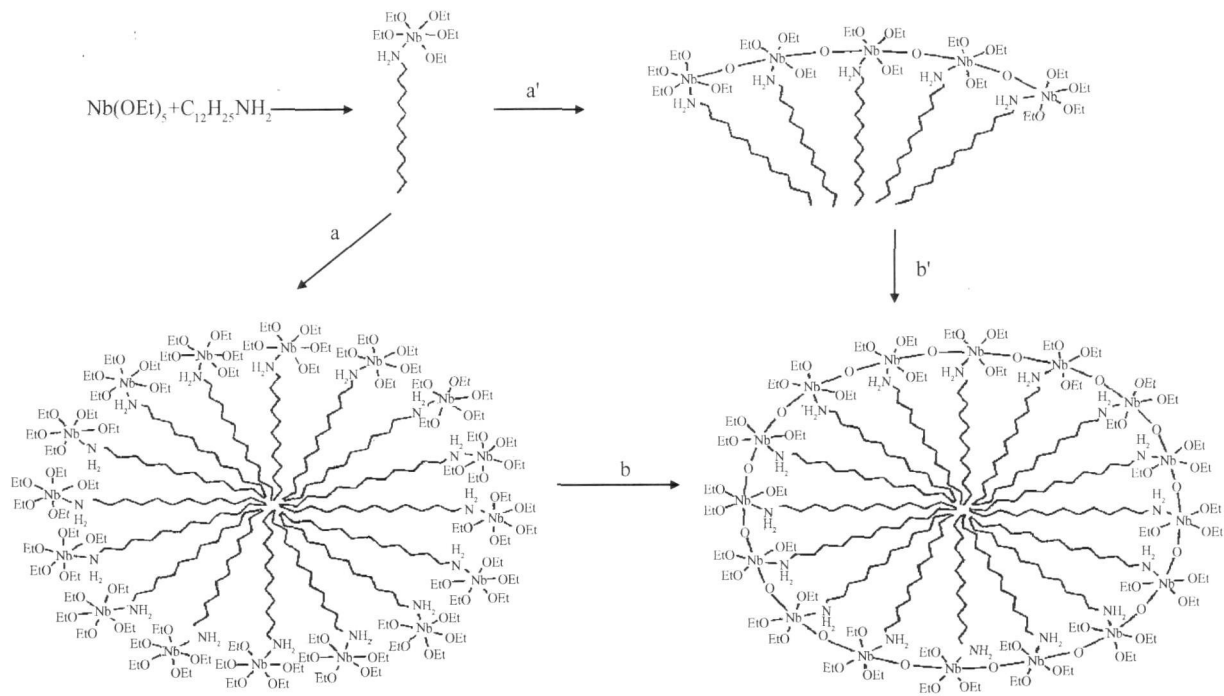


图 2 配合物辅助模板机理合成介孔氧化铌的可能途径^[24]

Fig 2 Schematic representation of possible pathways for the synthesis of mesostructured niobium oxide under a ligand-assisted templating mechanism^[24]

晶胞参数、平均孔径、墙厚等结构参数增大(表 3),这与全硅及骨架含过渡金属杂原子的硅基介孔分子筛类似。

表 3 表面活性剂链长对介孔氧化铌孔径及结构参数的影响^[25]

Table 3 Variation of pore size of Nb-TMS with chain length of surfactant^[25]

Surfactant chain length	$d(100) / \text{nm}$	Unit cell / nm	Pore size / nm	Wall thickness / nm
12	2.8	3.23	2.2	1.04
14	3.3	3.82	2.7	1.11
16	3.6	4.17	2.9	1.27
18	4.0	4.60	3.3	1.30
18+ 2TMB	4.5	5.18	3.9	1.28

2.6 介孔 V, W, Ni, Sn, Mg, Zn, Ta 等其他过渡金属氧化物

近几年,随着合成技术的不断创新, V_2O_5 ^[26], ZnO ^[27], WO_3 ^[28], MgO ^[29], NiO ^[30], SnO ^[31], Ta_2O_5 等介孔结构的金属氧化物不断有报道,如表 4 所示。此类介孔材料一般是以表面活性剂为模板剂,利用溶胶-凝胶、乳化或微乳等化学过程,通过有机物和无机物之间的界面作用组装生成无机介孔氧化物。其主要特征如下:①具有规则的孔道结构;②孔径分布窄,孔径大小可以调节;③经过优化合成条件或后处理,可具有一定的热稳定性和水热稳定性;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。 SnO_2 的介孔结构一般在 427℃ 已完全坍塌,其稳定性可通过模板剂+六甲基二硅氮烷(HMDS)二步法^[32]和磷酸前合成处理法^[33]来提高。介孔 Ta_2O_5 因其在可见光下可分解水而受到重视,掺杂 Cu, Ni 后其水的光催化分解的性能有所提高^[34]。溶胶-凝胶法和射频溅射法^[35]是目前合成介孔 WO_3 的主要方法,该法成本低、操作简单、易于控制薄膜组成和微观结构,可能实现工业化生产。制备有序介孔 ZnO 的关键是在沉淀时能否形成均一的 ZnO 溶胶,用共聚物溶胶作模板剂可合成出各种孔尺寸和孔径分布的介孔 ZnO ^[36]。

表 4 介孔过渡金属氧化物的合成^[37]

Table 4 The synthesis of mesoporous transition metal oxide^[37]

Name	Inorganic precursor	Surfactant	Mesophase	Synthesis route
WO ₃	(NH ₄) ₆ H ₂ W ₁₂ O ₄₀	(C _m TMA)Br	Lamellar hexagonal	S ⁺ F ⁻
Sb ₂ O ₃	K[Sb(OH) ₆]	(C _m TMA)Br	Lamellar hexagonal	S ⁺ F ⁻
FeO	FeCl ₂ · 4H ₂ O	C ₁₆ H ₃₃ OSO ₃ H	Lamellar	S ⁻ F ⁺
PbO	Pb(NO ₃) ₂	C ₁₆ H ₃₃ OSO ₃ H	Lamellar hexagonal	S ⁻ F ⁺
MgO	Mg(NO ₃) ₂	C ₁₂ H ₂₅ OPO ₃ H ₂	Lamellar	S ⁻ F ⁺
CoO	Co(NO ₃) ₂	C ₁₂ H ₂₅ OPO ₃ H ₂	Lamellar	S ⁻ F ⁺
V ₂ O ₅	CTAV	(C _m TMA)Cl	Hexagonal	S ⁺ F ⁻
Ta ₂ O ₅	Ta(OEt) ₅	C ₁₈ H ₃₉ N	Hexagonal	S ^o F ^o
ZnO	Zn(CH ₃ COO) ₂ · 2H ₂ O	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ NH ₂	Lamellar	S ⁻ F ⁺
NiO	NiCl ₂ · 6H ₂ O	C ₁₂ H ₂₅ OSO ₃ Na	Lamellar	S ⁻ F ⁺

3 结束语

(1) 有序介孔金属氧化物是目前最受关注的一大类非硅介孔材料, 这类新型材料作为催化剂或催化剂载体在石油化工、精细化工、制药等工业领域具有普遍看好的应用前景。

(2) 尽管已成功合成出 Nb, Al, Zr, Ti, Ta, W, Pb, Sn, V, Ni 等有序介孔金属氧化物, 但由于其热稳定性较差、煅烧过程中易导致孔结构坍塌, 因而其比表面积、孔容相对小于硅基介孔材料, 如何提高其结构稳定性和热稳定性是这一领域面临的关键技术问题。

(3) LAT 途径能制备出质量最佳的介孔金属氧化物, 但因其共价键作用仅限于金属-氮(Me-N) 体系而不能被广泛应用, 可考虑将 Me-N 体系延伸到 Me-O 和 Me-S 等体系。

(4) 利用过渡金属的可变价态和介孔材料孔结构可调的特征, 加快介孔金属氧化物在工业催化等领域的应用研究也是这一领域的未来发展方向。

参考文献

[1] NAWAL K M, MASAHIR F, YUKO T. Photocontrolled reversible release of guest molecules from coumarin-modified mesoporous silica[J]. Nature, 2003, 421: 350– 353.

[2] SANG H J, SEONG J C, ILWHAN O, et al. Ordered nanoporous arrays of carbon supporting high dispersions of platinum nanoparticles[J]. Nature, 2001, 412: 169– 173.

[3] YANG P D, ZHAO D Y, DAVID I M, et al. Generalized syntheses of large-pore mesoporous metal oxides with semicrystalline frameworks[J]. Nature, 1998, 396: 152– 155.

[4] LEI J H, ZHAO J, CHEN Y X, et al. Different synthesis methods for ordered mesoporous silicas and their characteristics comparison [J]. J Wuhan Univ Tech (Mater Sci Ed), 2003, 18(3): 1– 4.

[5] FERDI S. Non-siliceous mesostructured and mesoporous materials[J]. Chem Mater, 2001, 13(10): 3184– 3795.

[6] SUIB S J. Zeolitic and layered materials[J]. Chem Rev, 1993, 93: 803– 826.

[7] HUO Q S, MARGOLESE D I, CIESLA U, et al. Generalized synthesis of periodic surfactant inorganic composite materials[J]. Nature, 1994, 368: 317– 321.

[8] BAGSHAW S A, PINNAVAIA T J. Mesoporous alumina molecular sieves[J]. Angew Chem Int Ed Engl, 1996, 35(10): 1102– 1105.

[9] ISABEL D, VERNICA G P, CARLOS M A, et al. Transmission electron microscopy combined with stochastic reconstruction methods for structural characterization of porous alumina synthesized via non-ionic surfactant-templating route[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2004, 68: 11– 19.

[10] VAUDRY F, KHODABANDEH S, DAVIS M E. Synthesis of pure alumina mesoporous materials[J]. Chem Mater, 1996, 8(7): 1451– 1464.

[11] ZHANG W Z. Rare earth stabilization of mesoporous alumina molecular sieves assembled through and NI path way[J]. Chem Commun, 1998, 11: 1185– 1188.

[12] VALANGE S, GUTH J L, KOLENDA F, et al. Synthesis strategies leading to surfactant-assisted aluminas with controlled mesoporosity in aqueous media [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2000, 35– 36: 597– 607.

[13] ZHANG X, ZHANG F, CHAN K Y. The synthesis of large mesopores alumina by microemulsion templating, their characterization and properties as catalyst support [J]. Materials Letters, 2004, 58: 2872– 2877.

[14] JARONIEC M, KRU M, OLIVIER J P. Standard nitrogen adsorption data for characterization of nanoporous silicas langmuir [J]. 1999, 15(16): 5410– 5413.

[15] SIGNORETTO M, BRED A, SOMMA F, et al. Mesoporous sulphated zirconia by liquid-crystal templating method [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2006, 91: 23– 32.

[16] LI F X, WANG J H, CHENG W P, et al. Synthesis and characterization of mesoporous zirconia molecular sieve source [J]. Shiyou Huagong/ Petrochemical Technology, 2005, 34(12): 1129 – 1133.

[17] REDDY J S, SAYARI A. Nanoporous zirconium oxide prepared

- using the supramolecular templating approach [J]. Catal Lett, 1996, 38: 219– 223.
- [18] HUANG Y Y, MCCARTHY T J, SACHTLER W M H. Preparation and catalytic testing of mesoporous sulfated zirconium dioxide with partially tetragonal wall structure [J]. Appl Catal, 1996, 148: 135– 154.
- [19] KNOWLES J A, HUSDON M J. Preparation and characterisation of mesoporous, high surface area zirconium (IV) oxides [J]. J Chem Soc Chem Commun, 1995, (20): 2083– 2084.
- [20] 马重芳, 孙继红, 王锋, 等. 二氧化钛介孔分子筛的制备方法 [P]. 中国专利: CN1686821 A, 2005-05-23.
- [21] OHKUBO T, MIYAWAKI J, KANEKO K, et al. Adsorption properties of templated mesoporous carbon (CMK-1) for nitrogen and supercritical methane experiment and GCMC simulation [J]. J Phys Chem B, 2002, 106(25): 6523– 6528.
- [22] DEVI G S, TAKEO H, UCHIDA H, et al. Synthesis of mesoporous TiO₂-based powders and their gas-sensing properties [J]. Sens Actuators B, 2002, 87(1): 122– 129.
- [23] LUO J, SUIB S L. Formation and transformation of mesoporous and layered manganese oxides in the presence of long-chain ammonium hydroxides [J]. Chem Commun, 1997, (11): 1031– 1032.
- [24] ANTONELLI D M, YING J Y. Synthesis of a stable hexagonally packed mesoporous niobium oxide molecular sieve through a novel ligand-assisted templating mechanism [J]. Angew Chem Int Ed Engl, 1996, 35: 426– 430.
- [25] ANTONELLI D M, NAKAHIRA A, YING J Y. Ligand-assisted liquid crystal templating in mesoporous niobium oxide molecular sieves [J]. Inorganic Chemistry, 1996, 35: 3126– 3136.
- [26] LIU P, LEE S H, EDWIN C TRACY N, et al. Electrochromic and chemo-chromic performance of mesoporous thin film vanadium oxide [J]. Solid State Ionics, 2003, 165: 223– 228.
- [27] NING G H, ZHAO X P, LI J, et al. Hugely enhanced electroluminescence from mesoporous ZnO particles [J]. Optical Materials, 2006, 28: 385– 390.
- [28] YUE B, TANG H L, KONG Z P, et al. Preparation and characterization of three-dimensional mesoporous crystals of tungsten oxide [J]. Chemical Physics Letters, 2005, 407: 83– 86.
- [29] ZHAO D, GOLDFARB D. Synthesis of lamellar mesostructures with nonamphiphilic mesogens as templates [J]. Chem Mater, 1996, 8: 2571– 2578.
- [30] WEI X, LI F, YAN Z F, et al. Synthesis and electrochemical properties of mesoporous nickel oxide [J]. Power Sources, 2004, 134: 324– 330.
- [31] JIE Z, BEE Y T, JAN M. Synthesis of mesoporous tin oxide on neutral surfactant templates [J]. Materials Letters, 2006, 60: 1003– 1010.
- [32] WU N L, TUNG C Y. Evolution in microstructural properties of cetyltrimethylammonium bromide-templated mesoporous tin oxide upon thermal crystallization [J]. J Am Ceram Soc, 2004, 87: 1741– 1746.
- [33] HYODO T, NISHIDA N, SHIMIZU Y, et al. Preparation and gas-sensing properties of thermally stable mesoporous SnO₂ [J]. Sens Actuators, 2002, 83B: 209– 215.
- [34] YOSHIKO T, JUNKO N K, LU D L, et al. Synthesis and application for overall water splitting of transition metal-mixed mesoporous Ta oxide [J]. Solid State Ionics, 2002, 151 (1– 4): 305– 311.
- [35] HUANG C C, TANG J T. Optical properties of tungsten and titanium oxide thin films prepared by plasma sputter deposition [J]. Solar Energy Materials & Solar Cell, 2004, 83: 15– 28.
- [36] JINTING J, KENICHI K, MASATAKA T. Preparation of nanoporous ZnO using copolymer gel template [J]. Materials Chemistry and Physics, 2003, 81: 93– 98.
- [37] YING J Y, MEHNERT C P. Synthesis and applications of supramolecular templated mesoporous materials [J]. Angew Chem Int Ed Engl, 1999, 38: 56– 77.

基金项目: 广东省基金团队项目 (4205301); 广州市科技计划项目 (2007Z3-D0051); 广东省科技计划项目 (2005B10301008)

收稿日期: 2006-12-04; 修订日期: 2007-04-30

作者简介: 郭建维 (1968–), 男, 教授, 博士, 博士生导师, 从事专业: 多相催化, 精细石油化工, 联系地址: 广州市大学城广东工业大学化工系 (510006)。

(上接第 73 页)

- [28] WEILER J P, WOOD J T, KLASSEN R J, et al. Relationship between internal porosity and fracture strength of die-cast magnesium AM60 alloy [J]. Materials Science and Engineering, 2005, A 395: 315– 322.
- [29] KANAHASHI H, MUKAI T, YAMADA Y, et al. Experimental study for the improvement of crashworthiness in AZ91 magnesium foam controlling its micro-structure [J]. Materials Science and Engineering, 2001, A 308: 283– 287.
- [30] 于彦东, 张凯峰, 曾小勤, 等. 细晶粒镁合金单向拉伸过程中空洞行为的数值模拟 [A]. 第九届全国塑性工程学术年会论文摘要集 [C]. 太原: 全国塑性工程学会, 2005. 74– 77.
- [31] 张凯峰, 尹德良, 王国峰, 等. 热轧 AZ31 镁合金超塑性变形中的微观组织演变及断裂行为 [J]. 航空材料学报, 2005, 25(1): 5– 10.
- [32] 宋美娟, 王智祥, 汪凌云, 等. AZ31B 镁合金板材超塑性变形与断裂机理研究 [J]. 轻合金加工技术, 2005, 33(8): 40– 43.

收稿日期: 2006-08-25; 修订日期: 2007-03-10

作者简介: 宁俊生 (1957–), 男, 副教授, 主要从事金属物理和穿破甲机理及数值分析方面的研究, 联系地址: 山东省烟台市烟台大学光电信息科学技术学院 (264005)。