



无机离子对分子筛与介孔二氧化硅合成调控的研究进展

孙畅^{1*}, 杨莹², 王秀丽^{1*}, 闫文付^{3*}

1. 渤海大学化学学院, 锦州 121013

2. 渤海大学材料与环境工程学院, 锦州 121013

3. 无机合成与制备化学国家重点实验室, 吉林大学化学学院, 长春 130012

*通讯作者, E-mail: 15754330995@163.com; wangxiuli@bhu.edu.cn; yanw@jlu.edu.cn

收稿日期: 2025-12-22; 接受日期: 2026-01-19; 网络版发表日期: 2026-01-27

国家自然科学基金青年基金(编号: 22301019)、辽宁省自然科学基金计划项目(编号: 2023-BS-191)和渤海大学校内博士启动项目(编号: 0522bs017)资助

摘要 分子筛与介孔二氧化硅作为多孔材料的两大核心类别, 凭借其独特的孔道结构和表面性质, 在催化、吸附与分离等领域应用广泛. 为实现材料性能的精准设计, 对其结构与组成进行调控至关重要. 在合成体系中引入无机离子(阳离子和阴离子), 可以实现对产物形貌、组成、物相选择性的精准调控. 本文系统阐述了无机离子在二者合成中的影响与作用机理, 并对该领域的未来发展方向进行了展望.

关键词 分子筛, 介孔二氧化硅, 无机离子, 组成与结构调控

1 引言

多孔材料因具有高比表面积、规则的孔道结构和可调的组成而被广泛应用于催化、吸附、分离及能源存储与转换等领域^[1-4]. 其中, 分子筛^[5-11]和介孔二氧化硅^[12-15]是两种最具代表性的多孔材料. 在分子筛和介孔二氧化硅的合成中, 如何实现对材料结构、组成及性能的精准调控至关重要. 无机离子被证实是一种有效的调控手段, 可用于调变分子筛的结晶路径^[16,17]与介孔二氧化硅的组装过程^[18,19], 并深刻影响其最终产物的物理化学性质.

无机阳离子^[20-31]通常可作为分子筛的无机结构导向剂, 因此受到研究者的广泛关注. 大量研究表明,

无机阳离子可以调控分子筛的成核与生长, 甚至导向特定结构的生成. 在分子筛的合成中, Na^+ 可诱导固相转化, 促进特征结构单元的预组装; K^+ 则倾向于通过液相传输机制加速结晶; 更大半径的 Cs^+ 能通过“预成核团簇”直接导向特定笼状结构生成^[16,17,32]; 混合阳离子则可通过分工与协同作用, 实现对产物尺寸、形貌、硅铝比及晶相纯度的多维调控, 为无有机模板剂合成高性能分子筛提供更多可能^[21,33]. 目前, 阳离子单独对介孔二氧化硅的研究鲜有报道, 因此本文主要阐述了阳离子对分子筛的影响.

与阳离子不同, 无机阴离子对分子筛^[34-44]和介孔二氧化硅^[45,46]均具有重要影响.

阴离子通过调控低聚物物种稳定性、影响界面能

引用格式: Sun C, Yang Y, Wang X, Yan W. Research progress on the regulation of zeolite and mesoporous silica synthesis by inorganic ions. *Sci Sin Chim*, 2026, 56: 355-370, doi: 10.1360/SSC-2025-0307

垒等方式, 深刻影响着分子筛的晶化动力学、骨架组成及最终相选择性^[35,47,48]。而在介孔二氧化硅的合成中, 阴离子的类型不仅可以决定其结构^[49,50], 一些特定的阴离子还能显著提升材料的水热稳定性^[51,52]。这些影响的本质在于, 阴离子通过吸附在模板剂的不同位置, 精确调控其有效堆积参数, 从而改变胶束曲率, 最终实现介孔结构的定向构筑^[50]。

系统阐明无机离子的调控作用, 对绿色合成导向与工业应用具有重要意义。在绿色合成方面, 利用无机离子(特别是混合阳离子或特定阴离子)替代或减少有机模板剂的使用, 不仅可以降低成本, 还能减少有机废物的排放, 为分子筛与介孔材料的可持续制备开辟新路径。在工业催化方面, 通过无机离子实现对材料孔道结构、酸性位点、骨架组成及稳定性的精准调控, 可直接优化其在催化、吸附、分离等过程中的性能与寿命。

本文综述了无机阳离子和阴离子在分子筛与介孔二氧化硅合成中的调控作用。阐述了: 阳离子如何作为无机结构导向剂, 调控分子筛的成核与生长、组成与形貌; 阴离子对分子筛的晶化动力学、相选择性, 对介孔二氧化硅相行为和稳定性的影响及作用机制, 并对该领域未来的挑战与发展方向进行展望。

2 阳离子对分子筛的影响

阳离子在分子筛合成过程中起着关键作用^[53~56], 它们不仅能发挥结构导向功能, 还可通过调控成核与生长过程, 实现对产物形貌和元素组成的精准调控。

2.1 阳离子在分子筛合成中的多重角色: 成核促进、生长调控与结构导向

2014年, Liu等^[17]的研究揭示了碱金属阳离子对具有MFI型拓扑结构的ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil-5, 美孚石油公司开发的第5号分子筛)分子筛成核、生长机制及结构导向作用的影响。研究表明, Na^+ 与 K^+ 虽均能显著加速ZSM-5的结晶, 但二者主导的结晶机理截然不同。在含 Na^+ 的体系中, 凝胶在极短时间内发生“骤然”结晶, 遵循固相水凝胶转化机理。红外光谱结果表明, 其固相在结晶早期即存在对应于五元环结构的硅铝酸盐特征峰, 这证实了 Na^+ 在成核阶段发挥了关键的结构导向作用, 优先诱导了MFI特征结构单元

的生成。相比之下, 在含 K^+ 的体系中, ZSM-5的结晶过程相对缓慢, 其固相在初期未检测到五元环特征吸收峰, 表明其遵循液相转化机理。这说明 K^+ 主要通过促进硅铝酸盐在液相中的溶解和物种传输来推动结晶, 而非直接导向特定结构单元。

2019年, Wang等^[16]的研究表明, 即使在相同有机模板剂存在的条件下, 不同的无机阳离子(Na^+ 与 K^+)也能主导ZSM-57分子筛遵循完全不同的生长机制。在 Na^+ 介质中, 晶化过程主要遵循非经典生长机制, 表现为无定形硅铝酸盐纳米颗粒直接聚集到晶体表面; 而在 K^+ 介质中, 生长过程则以经典机制为主, 依赖于硅物种在晶体表面的逐层添加(图1)。

2021年, Deng等^[57]报道了一种无需有机结构导向剂、氟化物及晶种的绿色合成方法, 成功制备了低硅铝比的CHA (菱沸石)。该工作系统揭示了 K^+ 在诱导CHA拓扑结构形成中发挥了关键的结构导向作用, 但其浓度需要精确调控, 因为高浓度的 K^+ 会诱导竞争性晶相(如MER)的生成。

除了最常见的 Na^+ 和 K^+ , 研究人员也研究了离子半径更大的 Cs^+ 对分子筛晶化的影响。

2023年, Yamada等^[32]研究了 Cs^+ 在RHO分子筛合成中的作用。研究发现了 Cs^+ 通过预组装类晶体结构单元驱动结晶成核的机制。 Cs^+ 在RHO分子筛中占据双八元环中心, 诱导期即形成类双八元环配位环境, 其动态配位键演化直接触发长程有序结晶; 而在ANA (方沸石)中, Cs^+ 的高配位数则加速致密结构组装。

上述研究主要揭示了单一碱金属阳离子的独立作用机制。然而, 在实际的合成中, 混合阳离子的协同使用更具潜力。

2021年, Ghosjavand等^[21]研究了无有机模板剂体系中, 混合碱金属阳离子如何通过精密的分工与协同效应, 成为调控纳米CHA分子筛成核与生长的关键。研究表明, Na^+ 主要负责稳定胶体悬浮液并预组装无定形颗粒, 为后续结晶提供基础; K^+ 则特异性引导双六元环及八元环等CHA特征次级结构单元的形成, 起到核心的结构导向作用; 而 Cs^+ 通过占据八元环窗口, 有效促进了骨架的长程有序化。这种协同作用与老化时间密切相关, 充分老化(17天)后, K^+/Cs^+ 能快速主导结构单元组装, 使结晶诱导期显著缩短, 结晶速率提升2倍以上。

2023年, Debost等^[58]系统研究了在无有机模板剂

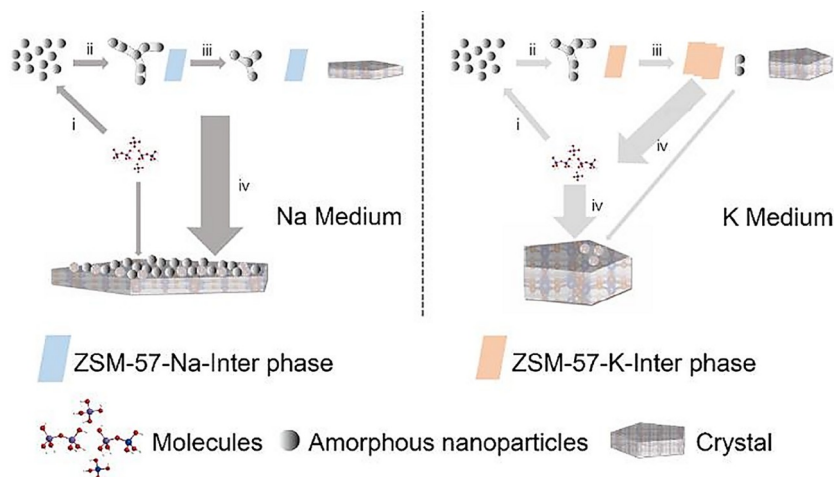


图 1 (网络版彩图) ZSM-57分子筛的两种不同结晶路径: 非经典路径(Na介质)与经典路径(K介质)^[16]

Figure 1 (Color online) Two different crystallization pathways of ZSM-57 zeolite: nonclassical (Na medium) and classical (K medium) [16].

条件下, 混合碱金属阳离子(Na^+ 、 K^+ 、 Cs^+)在纳米CHA分子筛成核、生长与结构定向中的协同作用. 该研究阐明了明确的作用机制: Na^+ 通过电荷平衡与静电作用稳定胶体悬浮液并主导预组装, 其浓度直接影响成核速率, 低浓度将导致结晶延迟; K^+ 则驱动结构单元的定向组装, 其含量增加可有效促进双六元环及八元环等CHA特征次级结构单元的形成, 并抑制FAU(八面沸石)等杂相; 而 Cs^+ 通过占据CHA笼的八元环窗口, 促进长程有序结晶并缩短结晶时间; 此外, 阳离子配比与老化时间共同决定了体系的相选择性, 有效避免了ANA、BPH等竞争性杂相的生成, 确保了CHA拓扑结构的高纯度.

Na^+ 的固相导向、 K^+ 的液相传输与 Cs^+ 的预组装, 这些离子作用机制的差异, 可追溯至一个更为本质的因素——阳离子的水合作用.

Asselman等^[59]发现, 较大阳离子(如 Cs^+)倾向于占据与骨架氧高度配位的位置, 而较小阳离子(如 Na^+)则更依赖水合配位(图2). 研究结合热力学分析指出, 分子筛的稳定性不仅由其晶体能量决定, 还与合成环境中的自由能(如水合能和阳离子配位效应)密切相关.

Mallette等^[33]报道了一种无机结构导向剂高效合成CHA分子筛的新方法. 传统无有机结构导向剂的CHA合成依赖 K^+ 且耗时较长, 而该研究通过组合不同无机阳离子(如 Na^+/Li^+ 、 K^+/Li^+ 等), 显著缩短了结晶时间并降低了合成温度, 实现了无 K^+ 、无晶种、无有机

模板的CHA合成. 实验表明, 少量 Li^+ 作为次要阳离子可加速CHA成核并抑制杂相生成, 其作用机制与阳离子的水合半径相关: 水合壳较大的阳离子(如 Li^+)通过调节硅铝酸盐寡聚体的稳定性及骨架电荷平衡, 优化了结晶路径. 此外, 不同阳离子组合可调控CHA的结晶动力学、晶粒尺寸及缺陷密度, 扩展了CHA合成的设计空间.

金属阳离子对分子筛影响的研究并不局限于碱金属离子(Na^+ 、 K^+ 、 Cs^+), 也包括其他金属离子^[60-62].

Liang等^[63]研究发现, 在稀碱介质中, Ba^{2+} 可以作为一种高效的无机结构导向剂, 特异性诱导交沸石的生成, 而 Na^+/K^+ 则主导钙十字沸石的生成. 该过程对 Ba^{2+} 浓度极为敏感, 需精确控制在 $\text{BaO}/\text{Na}_2\text{O} = 0.05\sim 0.09$ 的范围内, 超出此范围将导致杂相或无定形

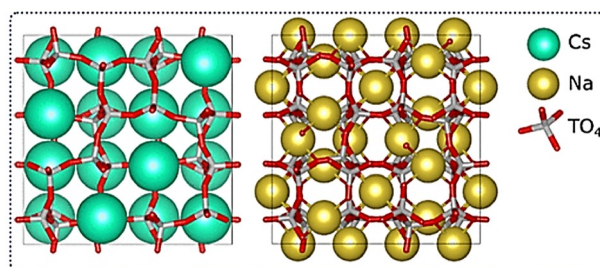


图 2 (网络版彩图)左侧为Cs-ANA结构, 右侧为Na-ANA结构(未显示水合水分子). Cs和Na在骨架中占据不同的位点^[59]

Figure 2 (Color online) Structure of Cs-ANA (left) and Na-ANA (right) (hydration water not shown). Cs and Na occupy distinct sites in the framework [59].

产物, 凸显了阳离子在相选择性中的决定性作用. 更重要的是, Ba^{2+} 能显著降低体系的成核能垒, 从而使结晶速率提升5倍.

2023年, Mallette等^[64]探讨了不同金属元素对分子筛结晶动力学的影响, 发现 Ca^{2+} 能显著促进GIS (水钙沸石) 的结晶, 而 Sn^{4+} 和 Li^+ 通过抑制分子筛成核或通过形成副产物减少钙的有效浓度, 延缓分子筛形成.

研究不只局限于单一及混合金属阳离子的作用, 同时也包括有机模板与无机阳离子的协同使用及与多种无机阳离子的精密组合.

1995年, Chatelain等^[65]以含 Cs^+ 的硅铝酸盐凝胶为起始原料, 以18-冠醚-6为有机模板剂, 制备了高硅铝型分子筛. 2010年, Wang等^[66]将胆碱和 Sr^{2+} 、 Li^+ 结合, 成功制备了UZM-22分子筛. Bae等^[67]在 Na^+ 和 Rb^+ 存在的条件下, 以胆碱为原料合成EU-12分子筛.

研究人员发现RHO家族的第三代ECR-18 (PAU) 和第四代ZSM-25 (MWF) 必须由包含两种碱金属阳离子 Na^+ 和 K^+ 以及四乙基铵离子(tetraethylammonium, TEA^+)的硅铝凝胶才能合成出来, 因此推测同时使用无机结构导向剂和有机结构导向剂对于诱导更高代的RHO家族成员是必不可少的^[68,69] (图3). 而GIS和PHI型分子筛自然类似物均含有大量的碱土金属阳离子(如 Ca^{2+} 和 Ba^{2+})^[70]. 基于这些观察, 研究人员向含有 Na^+ 和 TEA^+ 的ZSM-25合成凝胶中添加了一些 Ca^{2+} 或

Sr^{2+} 或者两者都添加来促进嵌入笼的形成^[69,71], 他们成功合成了RHO家族中4个骨架结构更为复杂的成员, 即PST-20 (RHO-G5)、PST-25 (RHO-G6)、PST-26 (RHO-G7)和PST-28 (RHO-G8). 合成凝胶中碱土金属离子的存在对于导向分子筛合成至关重要, 如PST-20凝胶中的 Sr^{2+} 离子主要位于合成的分子筛的t-oto、t-gsm和t-phi笼的八元环内. 第二种无机阳离子促进了几种特殊的结构单元的形成, 从而增加了分子筛整体的结构复杂性.

2018年, Lee等^[72]以 $\text{Me}_2\text{-DABCO}$ (N,N' -二甲基-1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷, N,N' -dimethyl-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane)为有机模板剂, 并向合成体系中加入 Na^+ 和 K^+ , 成功合成了RHO家族的第二代——PST-29. 研究发现, 合成体系中的 Na^+/K^+ 比例是控制PST-29晶化的关键因素, 而使用 $\text{Me}_2\text{-DABCO}$ 和两种碱金属阳离子(Na^+ 和 K^+)中的任何一种都不能得到这一产物.

2021年, Lee等^[73]通过多种无机阳离子($\text{Na}^+\text{-Cs}^+$ 、 $\text{K}^+\text{-Cs}^+$ 、 $\text{Li}^+\text{-Rb}^+$), 与 TEA^+ 协同作用, 定向合成了RHO、KFI和OFF (毛沸石)型分子筛(图4). 2023年, Ahn等^[74]以 N -甲基托品胺为有机结构导向剂, 与 Na^+ 和/或 K^+ 共同导向合成了Si/Al比高达4.4的ECR-18.

表1总结了以上文献报道的不同阳离子在分子筛

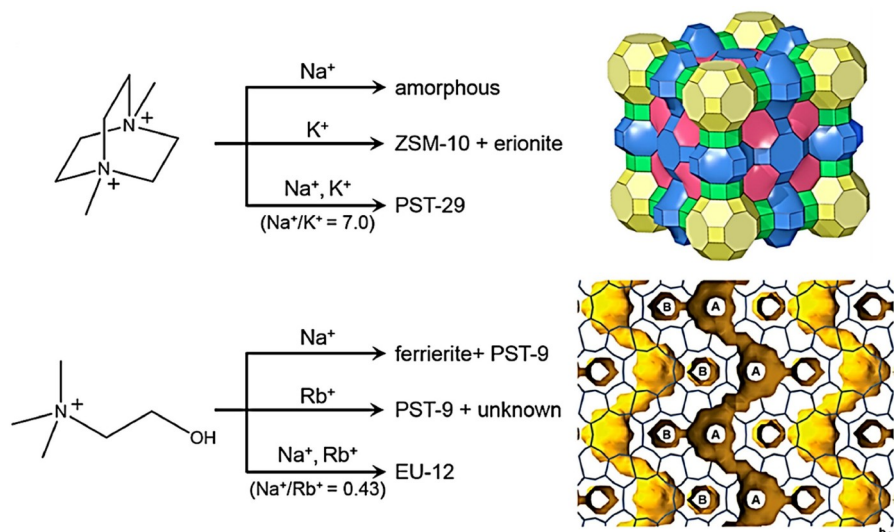


图3 (网络版彩图)不同的有机模板剂与阳离子的组合导向合成不同拓扑结构的分子筛^[68]

Figure 3 (Color online) The combination of different organic templating agents and cations directs the synthesis of zeolites with distinct topological structures [68].

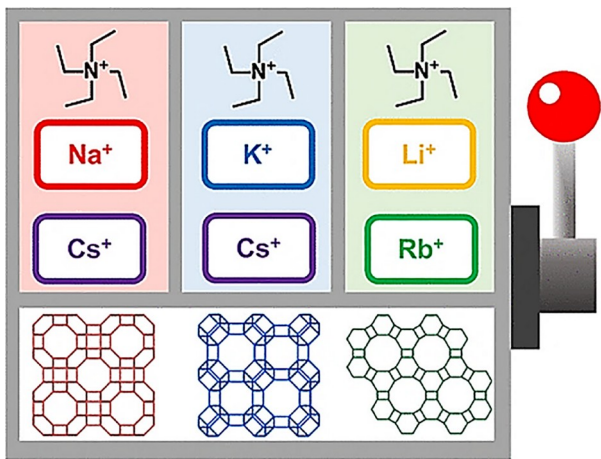


图 4 (网络版彩图)无机阳离子(Na^+ - Cs^+ 、 K^+ - Cs^+ 、 Li^+ - Rb^+)与 TEA^+ 协同作用定向合成RHO、KFI和OFF型分子筛^[73]
Figure 4 (Color online) The synergistic combination of inorganic cations (Na^+ - Cs^+ , K^+ - Cs^+ , Li^+ - Rb^+) and TEA^+ directs the formation of RHO-, KFI-, and OFF-type zeolites [73].

的合成中起到的作用及机理.

2.2 阳离子对分子筛产物特性的调控: 组成与形貌的影响

阳离子类型在主导分子筛结晶路径的同时, 也决定了分子筛的最终形貌.

在ZSM-5的合成中, Na^+ 导向的固相转化机理易导致由小晶体聚集而成的聚集体生成, 而 K^+ 导向的液相机理则会导致截然不同的晶体形貌^[17]. Wang等^[16]对ZSM-57的研究表明, Na^+ 导向的非经典生长路径形成了短扩散路径的五角形纳米板, 而 K^+ 导向的经典生长路径则生成了五角形纳米棱柱.

阳离子类型也可以调控分子筛的晶体尺寸.

Itani等^[75]研究了 K^+ 对L型分子筛晶体尺寸的影响, 发现 K^+ 浓度会影响扩散速率从而影响反应动力学. 在

表 1 阳离子对分子筛晶化的影响机理

Table 1 Mechanism of cation influence on zeolite crystallization

阳离子	分子筛合成体系	离子对分子筛晶化影响机理	参考文献
Na^+	ZSM-5	促进固相水凝胶转化机理, 优先诱导MFI特征结构单元生成	[17]
Na^+	ZSM-57	主导非经典生长机制, 表现为无定形硅铝酸盐纳米颗粒直接聚集到晶体表面	[16]
K^+	ZSM-5	促进液相转化机理, 主要通过促进硅铝酸盐在液相中的溶解和物种传输	[17]
K^+	ZSM-57	主导经典生长机制, 依赖于硅物种在晶体表面的逐层添加	[16]
K^+	CHA	关键结构导向作用, 诱导CHA拓扑结构形成, 浓度需精确调控以避免竞争性晶相	[57]
Cs^+	RHO	通过预组装类晶体结构单元驱动结晶成核, 占据双八元环中心, 触发长程有序结晶	[32]
Cs^+	ANA	高配位数加速致密结构组装	[32]
Na^+ 、 K^+ 、 Cs^+	CHA	协同作用: Na^+ 稳定胶体悬浮液并预组装无定形颗粒; K^+ 引导CHA特征次级结构单元形成; Cs^+ 促进骨架长程有序化	[21]
Na^+ 、 K^+ 、 Cs^+	CHA	协同作用: Na^+ 稳定悬浮液并影响成核速率; K^+ 驱动结构单元定向组装并抑制杂相; Cs^+ 促进长程有序结晶并缩短时间	[58]
Na^+ 、 Cs^+	ANA	较大阳离子(Cs^+)倾向于与骨架氧高度配位, 较小阳离子(Na^+)更依赖水合配位	[59]
Li^+ (与 Na^+ 或 K^+ 组合)	CHA	水合壳较大的 Li^+ 通过调节硅铝酸盐寡聚体的稳定性及骨架电荷平衡, 优化了结晶路径, 加速了CHA成核并抑制杂相. 不同阳离子组合可调控CHA的结晶动力学	[33]
Ba^{2+}	PHI	特异性诱导交沸石生成, 显著降低成核能垒, 提升结晶速率	[63]
Ca^{2+} 、 Sn^{4+} 、 Li^+	GIS	Ca^{2+} 显著促进GIS型分子筛的结晶, Sn^{4+} 和 Li^+ 抑制分子筛成核或通过形成副产物减少钙的有效浓度, 延缓分子筛形成	[64]
Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 中的一种或多种离子与有机模板剂协同	MAPO-CJ62、UZM-22、EU-12、ECR-18、ZSM-25、PST-20、PST-29、RHO、KFI、OFF、EDR-18	无机阳离子与有机模板协同导向合成特定拓扑结构	[65–74]

具有较高水含量和高 K^+/Al 比的体系中, 成核是快速且普遍的, 而在具有较低水含量和低 K^+/Al 比的体系中成核是缓慢的. 动力学上的这些差异导致两种截然不同的晶体尺寸分布模式, 前者可生成大量的小纳米晶体.

Li等^[20]通过向合成体系中引入 K^+ , 成功制备了尺寸均一的超小($< 30\text{ nm}$) L型分子筛(图5). 研究表明, K^+ 在前驱体中的高度分散, 避免了典型蠕虫状颗粒的形成, 展示了阳离子空间分布对晶体尺寸与均一性的精准调控能力. 类似地, 使用 Ba^{2+} 作为无机结构导向剂可合成超小纳米晶菱沸石, 其粒径仅为常规 Na^+ 、 K^+ 合成体系中得到产物的1/40, 极大地细化了晶粒^[63]. 在纳米CHA的合成中, 混合阳离子(Na^+ 、 K^+ 、 Cs^+)与老化过程协同, 精准控制了晶体尺寸与结构. 充分老化后, K^+/Cs^+ 驱动前驱体结晶为约60 nm的单晶, 而老化不充分时则生成约600 nm的多晶聚集体, 实现了从多晶到单晶、从微米到纳米的精确控制^[21].

此外, 阳离子通过影响液相中的物种平衡与热力学稳定性, 还能调控分子筛骨架的硅铝比.

在ZSM-5的合成中, K^+ 因提高了硅铝酸盐在液相中的溶解度, 促进了更多铝物种进入晶格, 导致固相 Si/Al 始终低于起始凝胶; 而 Na^+ 体系则因固相转化机理, 其固相 Si/Al 与凝胶相近^[17]. Aiello等^[76]在以氟化物为矿化剂的ZSM-5合成中, 研究了 NH_4^+ 、 Na^+ 、 K^+ 和

Cs^+ 阳离子的作用. 结果表明, 在将铝掺入分子筛骨架方面, 含 K^+ 体系最为有效, 而含 NH_4^+ 体系效果最差.

3 阴离子对分子筛及介孔二氧化硅的影响

上述内容系统阐述了阳离子在分子筛合成中的关键作用, 揭示了其作为无机结构导向剂的核心功能. 与阳离子类似, 阴离子在分子筛与介孔二氧化硅的合成中, 同样扮演着重要角色. 阴离子不仅可通过改变溶液化学环境、调控模板剂行为来影响成核与生长动力学, 更能直接参与界面过程, 对产物的晶相选择性、微观形貌、骨架组成及介孔结构产生决定性作用. 以下内容将分别阐述阴离子在分子筛与介孔二氧化硅合成中的具体影响及其机理.

3.1 阴离子对分子筛的影响

在向分子筛的合成体系中引入阳离子的同时, 常常也会引入阴离子, 而阴离子对分子筛的晶化速率、相选择性及形貌和组成也有重要影响.

3.1.1 阴离子对分子筛晶化速率的影响

1996年, Kumar等^[34]发现向NU-1、ZSM-5、ZSM-48、Beta等分子筛的合成体系中加入少量含氧阴离子可显著提高分子筛晶化速率(图6). 不同含氧阴离子加速效果不同, 加速能力大小符合如下顺序: $ClO_4^- > PO_4^{3-} > AsO_4^{3-}$. 并且阴离子浓度越高, 加速效果越明显. 液体硅核磁谱图结果表明, Q^4 物种($Si(OSi)_4$)主导了硅酸盐的聚合与晶化过程. PO_4^{3-} 的作用在于促进了这些关键 Q^4 物种的生成并加速了其缩合. 此外, 研究发现阴离子中心的电荷/半径比(Z/r)是另一关键参数. Z/r 比值越大, 对应促进剂阴离子中心的阳离子极化能力越强, 加速晶化效果也越显著.

随后, Ahedi等^[47]系统研究了 ClO_4^- 、 PO_4^{3-} 和 SO_4^{2-} 对FER (镁碱沸石)晶化动力学及物化性质的影响. 研究表明, 阴离子的加入可显著加速FER分子筛的晶化过程, 加速效果符合如下顺序: $ClO_4^- > PO_4^{3-} > SO_4^{2-}$. 研究结果表明, 在水热合成过程中, ClO_4^- 、 PO_4^{3-} 和 SO_4^{2-} 等含氧阴离子可以大幅降低表观活化能, 提高产物的成核速率和晶化速率. 同时, 加速了凝胶相中 Q^4 硅物种的极化与缩合, 从而显著加快了FER的生长速率.

2007年, Katsuki等^[77]系统研究了不同水溶性钙

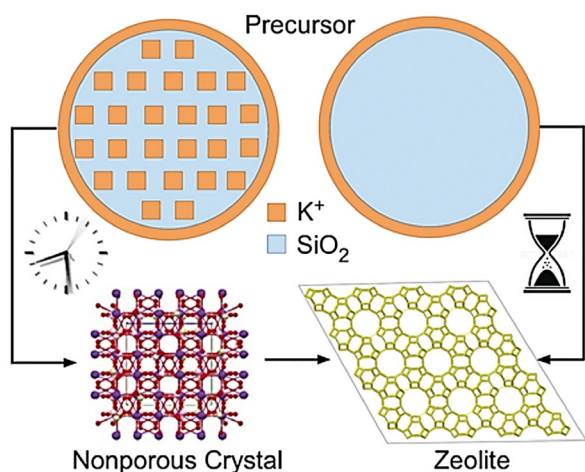


图5 (网络版彩图)利用富含高度分散钾离子的硅酸盐短时间内制备纳米L分子筛^[20]

Figure 5 (Color online) Nanosized zeolite L crystals were rapidly prepared from silicates comprised of highly interdispersed potassium ions [20].

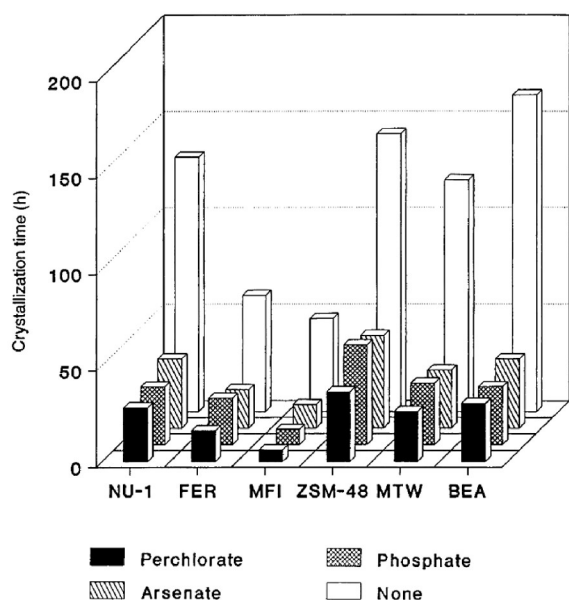


图 6 多种分子筛在使用与不使用促进剂时的晶化时间^[34]

Figure 6 Crystallization time of various zeolites with and without promoters ^[34].

盐(CaCl_2 、 CaI_2 、 $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 及 $\text{Ca}(\text{EtCOO})_2$)中的阴离子对Na-Ca体系分子筛晶化的影响. 发现了 I^- 对分子筛结晶过程存在显著抑制作用, 尤其在高硅铝比($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 4.0$)的条件下, 其阻碍晶化的作用更为强烈, 这导致结晶速率显著降低.

2009年, Fan等^[48]向TS-1分子筛(拓扑结构为MFI的钛硅分子筛)的合成体系中加入一系列的铵盐(NH_4F 、 NH_4Cl 、 NH_4Br 、 NH_4I 、 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 、 NH_4NO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$), 发现除 NH_4F 外, 其他铵盐(尤其是 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$)可显著降低结晶速率. 这可能是由于盐加入后显著降低了合成凝胶的pH, 延长了诱导期, 延缓了成核与晶体生长.

2021年, Sun等^[35]以silicalite-1 (拓扑结构为MFI的纯硅分子筛)为研究对象, 向其合成体系中分别加入 Na_2SO_4 、 NaF 、 NaCl 、 NaBr 、 NaI 和 NaSCN , 系统地研究了这几种阴离子对silicalite-1晶化的影响及其作用机理. 研究发现, 钠盐能加快silicalite-1的晶化, 且加速效果符合Hofmeister离子序列: $\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{NaF} > \text{NaCl} > \text{NaBr} > \text{NaI} > \text{NaSCN}$. 机制上, 通过液体氢核磁与分子动力学模拟揭示: (1) 阴离子空间分布差异——高电荷密度的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{F}^-$ 位于模板剂四丙基铵离子(tetrapro-

pylammonium, TPA^+)的 γ -H附近(SO_4^{2-} 比 F^- 离N更远), 而低电荷密度的 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 和 SCN^- 位于 α -H附近(SCN^- 离N最近, 然后依次是 I^- 、 Br^- 、 Cl^-); (2) 水合层调控效应—— SO_4^{2-} 和 F^- 通过强静电作用激活 TPA^+ 周围水合层, 破坏氢键网络, 加速水分子释放, 而 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 和 SCN^- 则稳定水合层, 抑制水分子的释放; (3) 碰撞理论关联——激活的水合层增大 TPA^+ 与硅酸盐有效碰撞概率, 从而加速成核, 进而调控了silicalite-1的晶化速率(图7).

2022年, Wang等^[78]将卤化钠(NaF 、 NaCl 、 NaBr)加入到ZSM-12分子筛的合成体系中, 发现卤化钠加速了ZSM-12分子筛的晶化, 加速效果依次为 $\text{NaF} > \text{NaCl} > \text{NaBr}$. 研究表明, ZSM-12分子筛晶化的加速源于 Na^+ 和卤素阴离子的共同作用. Na^+ 诱导初始溶胶的胶体颗粒凝结并避免凝胶的形成, 从而改善传质. 卤素阴离子促进了 TEA^+ 与固相的结合. 最终从含有卤化钠的合成体系中得到了具有丰富介孔的ZSM-12分子筛.

3.1.2 阴离子对分子筛相选择性的影响

2007年, Katsuki等^[77]研究了不同阴离子对Na-Ca体系分子筛骨架类型及结晶度的影响, 发现了阴离子在特定 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 及反应时间下, 对分子筛的相选择性具有主导作用: 以 CaCl_2 或 CaI_2 为钙源时, 生成FAU型、GIS型分子筛及羟基方钠石; 而使用 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 时,

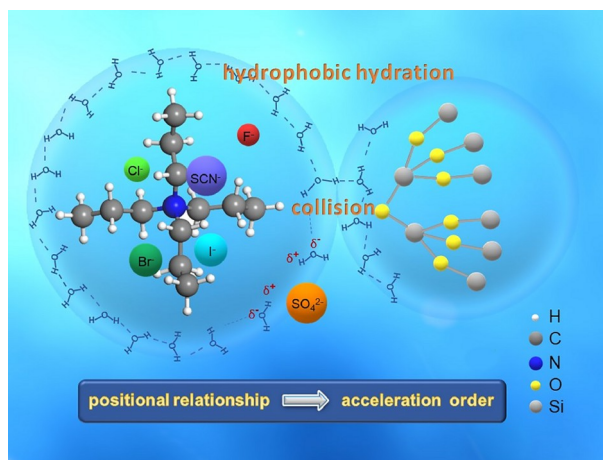


图 7 (网络版彩图)阴离子与 TPA^+ 的空间位置关系对silicalite-1晶化速率影响的机理^[35]

Figure 7 (Color online) Mechanism of anion- TPA^+ spatial interaction on silicalite-1 crystallization rate ^[35].

则主要生成羟基钙霞石, 这表明阴离子类型是决定分子筛晶相的关键因素。

2008年, Toktarev等^[36]系统研究了四乙基卤化铵(TEAX)中阴离子对Beta分子筛形成的相选择性的影响。研究发现, 阴离子促进Beta分子筛生成的能力呈现显著差异, 排序为 F^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 $(CH_2COO)_2^{2-}$ > $HCOO^-$ > $(COO)_2^{2-}$ 、 CH_3COO^- >> Cl^- 、 NO_3^- >> Br^- >> I^- >> ClO_4^- 。其中, F^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 $(CH_2COO)_2^{2-}$ 、 $HCOO^-$ 、 $(COO)_2^{2-}$ 和 CH_3COO^- 对Beta分子筛的生成有明显的促进作用, 可在宽化学组成范围内实现高结晶度Beta分子筛的合成。 Cl^- 和 NO_3^- 对Beta分子筛晶化的影响相对较小, 会延长Beta分子筛的结晶时间, 还可能导致杂相生成。而 Br^- 、 I^- 、 ClO_4^- 则会阻碍Beta分子筛结晶, 导致无定形相或杂相(如石英、丝光沸石)的生成。

2013年, Zhan等^[79]通过向LTA (A型沸石)合成体系中引入微量电解质, 系统研究了 Cl^- 、 F^- 对晶相选择性的调控机制。研究发现微量盐的加入会影响分子筛的生成, 其浓度低至摩尔分数 1.5×10^{-5} 仍有明显效果。盐的阳离子和阴离子表现出协同或拮抗作用。其中, Cl^- 催化双四元环向双六元环的转化, 加速FAU前驱体组装, 从而促进FAU的形成。低浓度的 F^- 促进FAU成核, 有利于FAU的形成, 而高浓度的 F^- 稳定LTA骨架, 抑制FAU的形成。

3.1.3 阴离子对分子筛形貌及组成的影响

1997年, Ahedi等^[47]在研究 ClO_4^- 、 PO_4^{3-} 和 SO_4^{2-} 对FER分子筛晶化影响时, 还发现不同阴离子对分子筛的形貌也有影响。扫描电子显微镜(scanning electron microscopy, SEM)图像显示 ClO_4^- 促进片状聚集体的形成, PO_4^{3-} 促进生成规则形貌的晶体, SO_4^{2-} 则促进生成形貌不规则的多晶。

2009年, Fan等^[48]发现铵盐(NH_4F 、 NH_4Cl 、 NH_4Br 、 NH_4I 、 CH_3COONH_4 、 NH_4NO_3 、 $(NH_4)_2CO_3$ 、 $(NH_4)_2SO_4$ 和 $(NH_4)_3PO_4$)的加入会导致TS-1晶体尺寸增大, 形貌也发生显著变化。无铵盐时, TS-1晶体尺寸< 200 nm; 加入 NH_4F 、 NH_4Cl 、 NH_4NO_3 等, 晶体尺寸增至约500 nm; 加入 $(NH_4)_2SO_4$ 或 $(NH_4)_3PO_4$ 后, 形成独特的“棺材状”晶体, 尺寸可达微米级。

阴离子除了可以调变分子筛的形貌, 还可以调变分子筛的组成。

2008年, Tatsumi等^[80]研究发现, 向TS-1分子筛的合成体系中引入 $(NH_4)_2CO_3$ 可显著提升其骨架中的钛含量(Si/Ti低至34), 且无骨架外Ti物种形成。借助红外光谱(infrared spectroscopy, IR)、紫外-可见光谱(ultra-violet-visible spectroscopy, UV-vis)和硅-29魔角旋转核磁共振谱(silicon-29 magic angle spinning nuclear magnetic resonance, ^{29}Si MAS NMR)等表征手段, 系统研究了在 $(NH_4)_2CO_3$ 存在的条件下, TS-1的晶化机理。结果表明 $(NH_4)_2CO_3$ 通过降低体系pH延缓晶化速率, 使Ti进入骨架的速率与成核/晶体生长过程相匹配, 从而改变晶化路径。随后Fan等^[48]研究了 NH_4F 、 NH_4Cl 、 NH_4Br 、 NH_4I 、 CH_3COONH_4 、 NH_4NO_3 、 $(NH_4)_2CO_3$ 、 $(NH_4)_2SO_4$ 和 $(NH_4)_3PO_4$ 对TS-1的影响, 发现这些铵盐均有利于Ti进入TS-1骨架, 提高骨架Ti含量。效果顺序大致为: F^- > Cl^- > Br^- > I^- , 与其极性和矿化能力一致。此外, 他们发现铵盐种类还会影响Ti物种状态, 加入 $(NH_4)_2SO_4$ 或 $(NH_4)_3PO_4$ 的合成体系得到的样品中, 存在较多四配位与六配位混合的钛物种, 部分难以通过酸洗完全去除。其他铵盐(如卤化物、硝酸盐、醋酸盐)合成的样品中, Ti主要以四配位形式存在, 有利于催化活性。

2022年, Sun等^[81]研究发现, 在MOR (丝光沸石)合成体系中引入NaI可显著提升产物硅铝比, 且提升幅度与添加量呈现非线性关系: 当 n ($n = NaI/Al_2O_3$) < 4.8时, 硅铝比随NaI用量增加而递增; 当 $n > 4.8$ 时, 硅铝比增幅反而递减。为解析其机理, 研究人员以NaCl作为对照组: 相同 Na^+ 浓度下, NaI使硅铝比提升0.87, 而NaCl仅提升0.25, 表明 I^- 是提升MOR分子筛硅铝比的关键物种, 而非 Na^+ 。进一步将NaI引入NaY (钠Y型分子筛)与ZSM-5分子筛体系, 发现NaY和ZSM-5的硅铝比也得到提升, 证实 I^- 对分子筛硅铝比的提升作用具有普适性。密度泛函理论计算揭示, I^- 通过降低Si-O-Si键形成的自由能垒, 实现高硅铝比分子筛的定向合成。

表2总结了以上文献报道的不同阴离子在分子筛的合成中起到的作用及机理。

3.2 阴离子对介孔二氧化硅的影响

在介孔二氧化硅的合成中, 反应介质中的阴离子扮演着远超简单电解质或pH调节剂的复杂角色^[82]。大量研究表明, 阴离子的种类、浓度与电荷分布能够多

表 2 阴离子对分子筛晶化的影响机理

Table 2 Mechanism of anion influence on zeolite crystallization

阴离子	分子筛合成体系	离子对分子筛晶化影响机理	参考文献
ClO_4^- 、 PO_4^{3-} 、 AsO_4^{3-}	NU-1、ZSM-5、ZSM-48、Beta	显著提高分子筛晶化速率, 加速顺序为: $\text{ClO}_4^- > \text{PO}_4^{3-} > \text{AsO}_4^{3-}$. PO_4^{3-} 促进 Q^4 物种的生成并加速了其缩合. 阴离子中心的电荷/半径比越大, 对应促进剂阴离子中心的阳离子极化能力越强, 加速晶化效果也越显著	[34]
ClO_4^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-}	FER	显著加速分子筛的晶化过程, 加速顺序为: $\text{ClO}_4^- > \text{PO}_4^{3-} > \text{SO}_4^{2-}$. ClO_4^- 、 PO_4^{3-} 和 SO_4^{2-} 可大幅降低表观活化能, 同时加速了凝胶相中 Q^4 硅物种的极化与缩合, 从而提高产物的成核速率和晶化速率. 对分子筛的形貌也有影响, ClO_4^- 促进片状聚集体的形成, PO_4^{3-} 促进规则形貌晶体的生成, SO_4^{2-} 则促进形貌不规则多晶的生成	[47]
Cl^- 、 I^- 、 HCOO^- 、 CH_3COO^- 、 EtCOO^-	Na-Ca体系分子筛	I^- 对分子筛结晶过程存在显著抑制作用, 在 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 4.0$ 的条件下, 导致结晶速率显著降低. 以 CaCl_2 或 CaI_2 为钙源时, 生成FAU型、GIS型分子筛及羟基方钠石; 而使用 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 时, 则主要生成羟基钙霞石	[77]
F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 CH_3COO^- 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-}	TS-1	不同铵盐均能提高TS-1分子筛的骨架钛含量, 效果顺序为: $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$; 同时, 它们会降低合成凝胶pH值, 延缓结晶. 在钛物种方面, 卤化物、硝酸盐和醋酸盐有利于形成催化活性高的四配位钛, 而硫酸盐和磷酸盐则导致四配位与六配位钛混合存在. 此外, 铵盐还显著改变晶体形貌: 无铵盐时晶体尺寸小于200 nm; 加入 NH_4F 、 NH_4Cl 、 NH_4NO_3 等后尺寸增至约500 nm; 加入 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 或 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 则形成独特的微米级“棺材状”晶体	[48]
SO_4^{2-} 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SCN^-	silicalite-1	不同钠盐均能加快silicalite-1的晶化, 且加速效果符合Hofmeister离子序列: $\text{SO}_4^{2-} > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^- > \text{SCN}^-$. 高电荷的 SO_4^{2-} 和 F^- 位于 TPA^+ 的 γ -H附近, 其强静电作用能激活 TPA^+ 周围的水合层, 破坏氢键网络并促进水分子释放; 而低电荷的 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 及 SCN^- 则位于 α -H附近(与氮原子距离依次增加), 它们会稳定水合层, 抑制水分子释放. 这种对水合层“激活”或“稳定”的作用, 直接影响了 TPA^+ 与硅酸盐物种的有效碰撞概率, 从而加速或延缓成核, 最终影响silicalite-1的晶化速率	[35]
F^- 、 Cl^- 、 Br^-	ZSM-12	卤化钠加速了ZSM-12分子筛的晶化, 加速效果依次为 $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^-$. Na^+ 诱导初始溶胶的胶体颗粒凝结并避免凝胶的形成, 从而改善传质. 卤化物阴离子促进了 TEA^+ 与固相的结合	[78]
F^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 $(\text{CH}_3\text{COO})_2^{2-}$ 、 HCOO^- 、 $(\text{COO})_2^{2-}$ 、 CH_3COO^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO_4^-	Beta	F^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 $(\text{CH}_3\text{COO})_2^{2-}$ 、 HCOO^- 、 $(\text{COO})_2^{2-}$ 、 CH_3COO^- 能有效促进其结晶, 可在宽组成范围内获得高结晶度产物; Cl^- 和 NO_3^- 会延长结晶时间并可能引入杂相; Br^- 、 I^- 、 ClO_4^- 则会抑制结晶, 导致无定形产物或石英、丝光沸石等杂相生成	[36]
F^- 、 Cl^-	LTA	Cl^- 催化双四元环向双六元环的转化, 加速FAU前驱体组装, 从而促进FAU的形成. 低浓度的 F^- 促进FAU成核, 有利于FAU的形成, 而高浓度的 F^- 稳定LTA骨架, 抑制FAU的形成	[79]
I^-	MOR	I^- 通过降低Si-O-Si键形成的自由能垒, 显著提升产物硅铝比	[81]

维度地影响介孔二氧化硅的形成过程及最终结构、性能. 这些影响主要体现在影响其相行为、辅助构建新型介孔二氧化硅以及强化其稳定性等方面.

3.2.1 阴离子对介孔二氧化硅相行为的影响

Tang等^[18]以嵌段共聚物为介孔模板剂合成介孔材料时发现调控合成体系酸度与阴离子种类可导致产物从由六方 $p6mm$ 相向立方双连续 $1a3d$ 相转变. 他们发

现阴离子对嵌段共聚物导向合成介孔材料的相行为的影响遵循以下顺序: SO_4^{2-} (HSO_4^-) $>$ $\text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$. 这可能是由于, 在强酸性条件下, 非离子型嵌段共聚物模板的亲水部分会部分质子化, 使其具有一定的电荷. 阴离子与质子化的亲水部分相互作用, 影响其亲水性, 进而影响介孔材料的相变行为. 阴离子的水合半径越小, 与亲水部分结合越紧密, 使其亲水性降低, 更容易形成 $1a3d$ 相.

此外, 研究人员也探究了阴离子在以阳离子表面活性剂为介孔模板剂的体系中对介孔二氧化硅相行为的影响。

2001年, Echchahed等^[83]以十六烷基三甲基铵(cetyltrimethylammonium, CTMA⁺)作为表面活性剂, 通过调节合成酸的种类或盐浓度, 研究了阴离子(Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻)对介孔二氧化硅相变的调控作用。实验结果表明, 离子种类、浓度及电荷分布显著影响层状、立方和六方相的形成。这些离子通过影响无机-有机物种界面内的电荷分布调控界面曲率, 从而影响相变。此外, Na⁺的解聚作用有利于形成硅羟基, 而阴离子的亲脂性则不利于硅羟基的形成, 这会影响孔道有序性的质量和二氧化硅的稳定性。

2002年, Tatsumi等^[84]发现, 以十六烷基三乙基溴化铵(cetyltriethylammonium bromide, CTEABr)为介孔模板剂, 通过调控酸的种类, 可分别得到三维六方P6₃/mmc相、立方Pm3n相、二维六方p6mm相和立方Ia3d相。研究发现, 酸对应的阴离子导致表面活性剂堆积参数 g 值按SO₄²⁻ < Cl⁻ < Br⁻ < NO₃⁻的顺序递增, 这一顺序进而引起介孔结构形成过程的差异。阴离子对介孔结构形成的影响, 不仅在于其与表面活性剂胶束头部基团的吸附强度, 还在于其对二氧化硅缩合速率的影响, 从而影响表面活性剂与二氧化硅之间的电荷密度匹配。介孔相转变遵循“从高 g 值向低 g 值”演化的规律。

2005年, Che等^[19]系统探究了酸性条件下以阳离子表面活性剂CTEABr为介孔模板剂合成介孔二氧化硅的机理, 发现阴离子种类对介孔结构具有决定性影响, 且该影响符合Hofmeister离子序列(SO₄²⁻ > Cl⁻ > Br⁻ > NO₃⁻)。研究人员通过调节酸的种类(如H₂SO₄、HCl、HBr、HNO₃等)调节介质中的阴离子, 从而精准控制产物从三维六方P6₃/mmc相、立方Pm3n相、二维六方p6mm相到立方Ia3d相的转变。其根本机制在于阴离子通过改变表面活性剂堆积参数 g 值调控界面曲率(图8)。($g = V/a_0l$, V 表示表面活性剂分子的疏水链体积与有机助剂分子体积之和, a_0 表示胶束表面的有效头基面积, l 表示表面活性剂疏水尾部的动力学长度)。阴离子水合半径减小会增强其在表面活性剂头基的吸附, 降低 a_0 , 从而提高 g 值, 导致介孔结构从高曲率相(如Pm3n)向低曲率相(如Ia3d)演变。

2009年, Liu等^[49]通过阴离子交换技术系统探究了

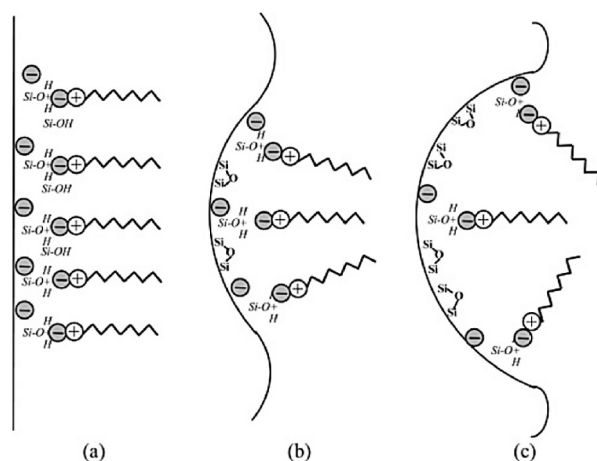


图8 相变过程中二氧化硅-表面活性剂界面电荷密度变化导致的曲率变化示意图^[19]。(a) 较低曲率的六方结构; (b) 六方与立方结构之间的中间态; (c) 较高曲率的立方结构

Figure 8 Schematic presentation of the curvature changes according to the charge density that occurs in the silica-surfactant interface during the phase transformation [19]. (a) Lower curvature hexagonal structure; (b) intermediate state between hexagonal and cubic structures; (c) higher curvature cubic structure.

介孔二氧化硅的相变机制, 发现界面阴离子交换可诱导介孔结构从高曲率相向低曲率相转变(图9)。他们采用原位小角X射线散射(small-angle X-ray scattering, SAXS)技术观测到CTEA⁺模板合成的介孔二氧化硅在接触不同钠盐溶液时发生动态相变: H₂SO₄体系中三维六方相P6₃/mmc在NaCl溶液中转变为立方Pm3n相, 而在NaSCN溶液中则先转变为二维六方相p6mm中间态, 再转变为立方Ia3d相; 相变规律严格遵循Hofmeister序列(HSO₄⁻ < H₂PO₄⁻ ~ Cl⁻ < Br⁻ ~ NO₃⁻ < SCN⁻), 其中强水合阴离子(如HSO₄⁻)倾向于维持高曲率结构, 而弱水合阴离子(如SCN⁻)则通过紧密吸附于表面活性剂头基, 降低静电斥力, 使 g 值增大, 从而驱动形成低曲率介孔相(如立方Ia3d)。此外, 他们还拓展了Hofmeister离子序列范围: 通过卤代乙酸盐阴离子交换实验(如NaCF₃COO)发现其相变能力顺序为CBr₃COO⁻ < HSO₄⁻ < CH₃COO⁻ < Cl⁻ < NO₃⁻ < CCl₃COO⁻ ~ CF₃COO⁻ ~ SCN⁻, 揭示了阴离子的水合尺寸(而非净电荷)决定了与CTEA⁺的结合强度。荧光寿命实验证实CF₃COO⁻水合半径最小, 与头基结合最紧密, 使吡啶荧光猝灭率达42%~46%, 同时形貌从球形转变为陀螺状。

2022年, Sun等^[50]以阳离子表面活性剂CTEABr为介孔模板剂, 重新探讨了阴离子(SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_3^-)在合成介孔二氧化硅中的作用. 他们以 H_2SO_4 、 HCl 、 HBr 和 HNO_3 为酸性介质, 分别合成了三维六方相 $P6_3/mmc$ 、立方相 $Pm\bar{3}n$ 和二维六方相 $p6mm$ 介孔材料. 实验表明, 阴离子类型主导介孔二氧化硅的相演变, 其通过调控表面活性剂堆积参数 g 实现相转变. 他们通过 ^1H NMR确定了阴离子在阳离子表面活性剂 CTEA^+ 附近的空分布, 发现这种空间分布遵循Hofmeister序列($\text{SO}_4^{2-} < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{NO}_3^-$). 其中, SO_4^{2-} 因强水合作用仅吸附于 CTEA^+ 亲水头基附近, 而 Cl^- 、 Br^- 及 NO_3^- 可穿透头基进入疏水链区域, 渗透深度依次为 $\text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ (图10). 阴离子渗透导致疏水链体积增大, 进而降低 g 值; 其中 NO_3^- 对疏水链体积的增幅最大, 故其 g 值最小.

3.2.2 阴离子辅助合成新型介孔二氧化硅

2002年, Yu等^[85]使用非离子嵌段共聚物作为模板,

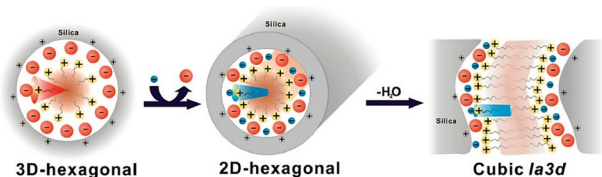


图9 (网络版彩图)在 H_2SO_4 中沉淀并经 NaSCN 离子交换的二氧化硅的介孔相变示意图^[49]

Figure 9 (Color online) Schematic representation of the mesophase transformation of silica precipitated in H_2SO_4 then ion-exchanged with NaSCN [49].

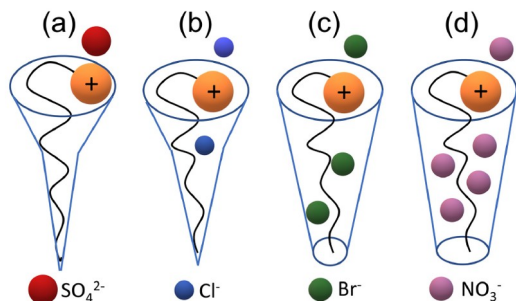


图10 (网络版彩图)阴离子与 CTEA^+ 的空间位置关系示意图^[50]. (a) SO_4^{2-} ; (b) Cl^- ; (c) Br^- ; (d) NO_3^- .

Figure 10 (Color online) Schematic diagram of the spatial relationship between anions and CTEA^+ [50]. (a) SO_4^{2-} ; (b) Cl^- ; (c) Br^- ; (d) NO_3^- .

无机盐作为添加剂, 在酸性条件下成功合成出具有大孔径(7.4 nm)的立方介孔二氧化硅单晶. 传统的介孔单晶(如MCM-48、SBA-1)均使用离子型表面活性剂合成, 其与无机物种间的库仑力较强. 使用非离子嵌段共聚物(如F127、F108)作为模板时, 其与硅酸盐物种间的氢键作用较弱, 难以合成出介孔单晶. 当在酸性反应体系中引入高电荷无机盐 K_2SO_4 后, SO_4^{2-} 增强了硅酸盐物种与共聚物亲水端之间的相互作用, 弥补了氢键作用的不足, 从而促进了长程有序单晶结构的形成.

2003年, Flodström等^[86]以三嵌段共聚物P123或P103为介孔模板剂, 在 NaI 的辅助下, 成功制备了一种具有立方 $Ia\bar{3}d$ 对称性的新型介孔二氧化硅结构. 研究表明, 添加 NaI 可诱导 $Ia\bar{3}d$ 立方相的形成, 而无 NaI 时, 相同条件下生成层状囊泡与六方相混合物. 这是由于 NaI 中的 I^- 吸附在聚合物单分子层上, 导致胶束曲率被精确调节至介于层状相(低曲率)和六方相(高曲率)之间, 从而成功实现了具有立方 $Ia\bar{3}d$ 对称性的新型介孔二氧化硅的合成.

2009年, Zhong等^[52]利用无机盐(NaCl 、 NaNO_3 、 Na_2SO_4)在弱酸性条件下, 辅助合成了具有介孔-大孔多级结构的二氧化硅材料. 在弱酸(乙酸)环境中, 由于硅物种与表面活性剂P123的相互作用较弱, 通常难以形成有序的介孔结构. 添加无机盐可以显著促进有序二维六方 $P6mm$ 介孔结构的形成. 不同无机盐促进有序化的能力遵循 $\text{NaCl} > \text{NaNO}_3 > \text{Na}_2\text{SO}_4$ 的顺序. 无机盐(如 NaCl 、 NaNO_3 、 Na_2SO_4)在合成过程中起到了“双重作用”. 其中, Na^+ 会与表面活性剂P123的聚氧乙烯链发生配位作用, 形成一个带正电的复合物. 该复合物通过库仑力, 有效吸引在酸性条件下带负电的水解硅物种(如硅酸根离子). 这种增强的静电吸引力极大地促进了硅物种在表面活性剂胶束周围的有序组装. 而阴离子能够显著加速硅源的水解和缩合反应速率. 不同的阴离子因其离子半径和电荷密度的不同, 影响程度也不同. 其中, Cl^- 能极大地增强硅物种与模板剂头基之间的相互作用, 所以其促进有序化的效果优于 NaNO_3 和 Na_2SO_4 .

3.2.3 阴离子对介孔二氧化硅稳定性的影响

1997年, Ryoo等^[51]在介孔分子筛MCM-41的水热合成过程中添加 NaCl 、 KCl 、 CH_3COONa 和 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Na}_4\text{O}_8$,

显著提升了MCM-41的水热稳定性, 所得样品经沸水处理12 h后, 结构仍保持完好. 这可能是由于加入的盐电离出的离子会削弱或屏蔽带正电的表面活性剂和带负电的硅酸盐物种之间的静电相互作用, 硅酸盐物种不再被表面活性剂“紧紧束缚”, 它们之间可以更自由地相互靠近并发生缩合反应, 形成更多的Si-O-Si键, 同时减少不稳定的末端Si-OH基团, 最终形成了一个更完整、更聚合、缺陷更少的硅氧骨架, 从而大大增强了其在热水中的抗水解能力. 此外, 他们推测, 盐的加入可能会改变反应体系中水的局部结构(如氢键网络), 从而影响表面活性剂-硅酸盐聚集体的微观环境, 进而导致硅酸盐和表面活性剂组装成一个热力学上更稳定的局部构型.

2002年, Lin等^[87]系统地研究了MCM-41介孔分子筛在后合成水热处理过程中的物理化学原理, 特别是盐效应对孔径和孔壁的影响, 从而实现对MCM-41孔结构和稳定性的精准控制. 研究发现, 在中性水溶液中进行水热处理时, 加入盐可以精确地控制MCM-41的孔径和壁厚, 这种作用强烈依赖于阴离子的类型及浓度, 并遵循Hofmeister离子序列: $\text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} \sim \text{F}^-$. 其中, NO_3^- 对孔径收缩和壁厚增加的效果最明显, 而 F^- 的效果最弱. 这可能是由于阴离子会与硅酸盐骨架竞争结合阳离子表面活性剂. 根据Hofmeister离子序列, 结合能力强的阴离子(如 NO_3^-)能更有效地将表面活性剂分子从MCM-41的孔道内“拉”到溶液中, 导致孔道内的表面活性剂减少, 孔径收缩, 同时释放出的硅酸盐物种重新聚合, 使得孔壁增厚.

4 总结与展望

一系列的研究表明, 无机离子在分子筛和介孔二氧化硅的合成体系中不只起到电荷平衡的作用, 还对成核、生长、结构导向乃至最终性能具有极大的影响.

阳离子在分子筛合成领域的核心作用已得到充分揭示. 从单一阳离子到混合阳离子体系, 其作用机理从传统的电荷平衡角色, 深化为具有特定功能的“无机结构导向剂”. Na^+ 、 K^+ 、 Cs^+ 等碱金属阳离子因其迥异的水合能、离子半径与配位偏好, 可分别主导固相转化、液相传输及预组装成核等截然不同的结晶路径, 从而精准调控分子筛的晶体形貌、尺寸、硅铝比及拓

扑结构. 特别是混合阳离子策略的成功应用, 展现了不同阳离子在稳定前驱体、导向特征结构单元、促进长程有序化等方面的精密分工与协同效应, 为实现无有机模板剂分子筛的绿色、高效合成提供了强大工具. 进一步地, Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 等碱土金属阳离子以及“有机模板剂-无机阳离子”的协同组合, 更是成功引导了一系列复杂嵌入式骨架(如RHO家族)的定向合成, 极大地拓展了分子筛的结构多样性.

与此同时, 阴离子对分子筛和介孔二氧化硅的影响同样不可忽视. 对于分子筛合成体系, 含氧阴离子和卤素离子等可显著影响分子筛的晶化速率、元素组成(硅铝比及钛硅比等)、相选择性及形貌. 其作用机制涉及调控关键硅酸盐低聚物物种的稳定性、改变界面反应能垒以及影响模板剂与无机物种间的相互作用, 为分子筛的“精准合成”提供了另一维度的调控手段. 在介孔二氧化硅材料领域, 阴离子的调控作用主要体现在对介孔相行为、宏观形貌及材料稳定性的精细控制上. 研究证实, 阴离子种类是决定介孔结构(如二维六方 $P6mm$ 、立方 $Ia3d$ 、 $Pm3n$ 等)的关键因素. 其本质是阴离子通过吸附在表面活性剂不同位置, 调控其有效堆积参数, 进而改变胶束曲率, 最终实现对不同介孔结构的导向合成. 此外, 阴离子的添加能显著增强材料的水热稳定性, 其机理在于阴离子屏蔽效应促进了硅氧骨架的充分缩合. 从早期的实验现象总结到近期利用先进的表征技术(如原位SAXS、液态NMR)与理论模拟, 研究已在分子尺度上揭示了阴离子在界面处的空间分布与动态行为.

尽管该领域已取得长足进展, 但面向未来, 仍有若干挑战亟待解决.

(1) 阳离子在介孔二氧化硅合成中的作用机制探究. 针对阳离子在介孔二氧化硅合成中的单独作用, 目前系统性研究仍相对匮乏. 这一方面可能是由于介孔二氧化硅的合成多依赖于表面活性剂胶束模板, 其组装过程受阴离子、pH等因素的影响更为显著; 另一方面, 阳离子在该体系中的角色往往被简化为静电平衡或矿化促进剂, 其可能存在的其他功能尚未被充分发掘. 实际上, 阳离子通过水合作用、离子配对、界面电荷调制等途径, 亦可能影响胶束曲率、硅物种缩合动力学乃至最终介孔结构的对称性. 未来研究可关注阳离子(特别是多价态或具有特定配位能力的金属

离子)在非离子型或阳离子型介孔模板剂合成介孔二氧化硅体系中的独特作用,探索其是否能够像在分子筛合成中一样,实现介孔结构、窗口尺寸、壁厚乃至宏观形貌的精细调控,从而进一步丰富介孔材料的合成化学工具箱。

(2) 复杂体系与极端条件下的研究. 当前研究多集中于相对简单的模型体系. 在实际工业应用中, 合成体系更为复杂(如多组分、极端pH、高温高压), 离子在这些复杂环境下的行为及其与杂质、缺陷等的相互作用, 是需要深入探索的领域. 同时, 探索离子在绿色、低碳合成路径(如低能耗、无有机模板、低废水排放)中的独特价值, 具有重要的现实意义。

(3) 调控机制的原子/分子尺度解析与预测. 当前对离子作用机理的理解, 尤其在动态、非平衡的结晶过程中, 仍主要通过结果来推测原因. 未来研究需沿两个相辅相成的方向深化: 一方面, 需大力发展并融合原位、实时的先进表征技术(如高时空分辨率的原位SAXS、液态NMR、X射线吸收谱等), 直接捕捉离子在成核前驱体、生长界面处的真实配位环境与动态演化过程, 为机理研究提供坚实的实验证据; 另一方

面, 应强化理论计算与人工智能的驱动作用, 运用分子动力学模拟和第一性原理计算, 可在原子尺度揭示离子与模板剂、无机物种相互作用的能量学和动力学本质, 阐明实验观察背后的物理化学原理; 更进一步, 结合高通量计算与实验数据库的机器学习方法, 有望实现离子种类、配比及合成条件的智能筛选与逆向设计, 从而加速从“经验试错”到“机理透明、预测精准”的范式转变。

(4) 面向高端应用的性能精准定制. 最终目标是将离子调控作为一种强大的“合成工具箱”, 服务于材料的特定应用. 例如, 通过阳离子精确调控分子筛的酸性 with 孔口尺寸, 以优化其催化择形性; 通过阴离子制备多级孔道, 极大改善传质效率; 通过离子组合设计具有特定光学、电磁性能的介孔材料, 为能源、环境、信息等领域提供新一代高性能材料。

总之, 离子调控是一门融合了溶液化学、胶体化学、结晶学与材料物理化学的深奥科学. 对其不断深入的理解与创新性应用, 必将持续推动多孔材料合成化学的发展, 并最终实现从“经验探索”到“理性设计”的范式转变。

参考文献

- 1 Kitagawa S. *Acc Chem Res*, 2017, 50: 514–516
- 2 Farber EM, Seraphim NM, Tamakuwala K, Stein A, Rücker M, Eisenberg D. *Science*, 2025, 390: eadn9391
- 3 Yu S, Chen LH, He MY, Su BL. *Natl Sci Rev*, 2025, 12: nwaf258
- 4 He Y, Li R, Tong H, Wang W, Zhang J, Li J, Zhao D, Lan K. *Chem Soc Rev*, 2025, 54: 6927–6972
- 5 Dusselier M, Davis ME. *Chem Rev*, 2018, 118: 5265–5329
- 6 Li Y, Yu J. *Chem Rev*, 2014, 114: 7268–7316
- 7 Sun Q, Wang N, Xu Q, Yu J. *Adv Mater*, 2020, 32: 2001818
- 8 Zhang Q, Gao S, Yu J. *Chem Rev*, 2023, 123: 6039–6106
- 9 Gao S, Wang B, Chen F, He G, Zhang T, Li L, Li J, Zhou Y, Feng B, Mei D, Yu J. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202319996
- 10 Han J, Li D, Yu J. *Chem Soc Rev*, 2025, 54: 7933–7965
- 11 Mallette AJ, Seo S, Rimer JD. *Nat Synth*, 2022, 1: 521–534
- 12 Gao M, Zeng J, Liang K, Zhao D, Kong B. *Adv Funct Mater*, 2020, 30: 2070057
- 13 Gao M, Zeng J, Liang K, Zhao D, Kong B. *Adv Funct Mater*, 2020, 30: 1906950
- 14 Wang J, Liu Y, Cai Q, Dong A, Yang D, Zhao D. *Adv Mater*, 2022, 34: 2107957
- 15 Manzano M, Vallet-egi M. *Adv Mater*, 2025, doi: 10.1002/adma.202512433
- 16 Wang L, Yan N, Liu X, Zhao X, Shen M, Liu L, Tian P, Guo P, Liu Z. *Chem Eur J*, 2019, 25: 1029–1036
- 17 Liu C, Gu W, Kong D, Guo H. *Microporous Mesoporous Mater*, 2014, 183: 30–36
- 18 Tang J, Yu C, Zhou X, Yan X, Zhao D. *Chem Commun*, 2004, 19: 2240–2241
- 19 Che S, Li H, Lim S, Sakamoto Y, Terasaki O, Tatsumi T. *Chem Mater*, 2005, 17: 4103–4113
- 20 Li R, Linares N, Sutjianto JG, Chawla A, Garcia-artinez J, Rimer JD. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 11283–11288

- 21 Ghojavand S, Clatworthy EB, Vicente A, Dib E, Ruaux V, Debost M, El Fallah J, Mintova S. *J Colloid Interface Sci*, 2021, 604: 350–357
- 22 Iwama M, Suzuki Y, Plévert J, Itabashi K, Ogura M, Okubo T. *Cryst Growth Des*, 2010, 10: 3471–3479
- 23 Liang Y, Jacobson AJ, Rimer JD. *ACS Mater Lett*, 2021, 3: 187–192
- 24 Robijns S, Devos J, Donckels T, de Oliveira-Silva R, De Witte N, Sakellariou D, Van Assche TRC, Dusselier M. *Cryst Growth Des*, 2023, 23: 289–299
- 25 Oleksiak MD, Rimer JD. *Rev Chem Eng*, 2014, 30: 1–49
- 26 Van Tendeloo L, Gobechiya E, Breynaert E, Martens JA, Kirschhock CEA. *Chem Commun*, 2013, 49: 11737–11739
- 27 Van Tendeloo L, Wangermez W, Vandekerckhove A, Willhammar T, Bals S, Maes A, Martens JA, Kirschhock CEA, Breynaert E. *Chem Mater*, 2017, 29: 629–638
- 28 Tosheva L, Garbev K, Miller GJ, Mihailova B. *Cryst Growth Des*, 2023, 23: 3834–3844
- 29 Ahn SH, Hong SB. *Chem Mater*, 2020, 32: 9740–9746
- 30 Zhang L, Liu S, Xie S, Xu L. *Microporous Mesoporous Mater*, 2012, 147: 117–126
- 31 Asselman K, Kirschhock C, Breynaert E. *Acc Chem Res*, 2023, 56: 2391–2402
- 32 Yamada H, Horikawa H, Anand C, Ohara K, Ina T, Machida A, Tominaka S, Okubo T, Liu Z, Iyoki K, Wakihara T. *J Phys Chem Lett*, 2023, 14: 3574–3580
- 33 Mallette AJ, Espindola G, Varghese N, Rimer JD. *Chem Sci*, 2024, 15: 573–583
- 34 Kumar R, Bhaumik A, Ahedi RK, Ganapathy S. *Nature*, 1996, 381: 298–300
- 35 Sun C, Liu Z, Wang S, Pang H, Bai R, Wang Q, Chen W, Zheng A, Yan W, Yu J. *CCS Chem*, 2021, 3: 189–198
- 36 Toktarev AV, Echevskii GV. *Stud Surf Sci Catal*, 2008, 174: 167–172
- 37 Kang NY, Song BS, Lee CW, Choi WC, Yoon KB, Park YK. *Microporous Mesoporous Mater*, 2009, 118: 361–372
- 38 Yuan EH, Han R, Deng JY, Zhou W, Zhou A. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2024, 16: 29521–29546
- 39 Wang S, Vaughan J, Xia F, Etschmann B, Brugger J, Brand H, Peng H. *Cryst Growth Des*, 2023, 23: 3660–3670
- 40 Naranov ER, Sadovnikov AA, Vatsouro IM, Maximov AL. *Inorg Chem Front*, 2020, 7: 1400–1410
- 41 Darinchuluun T, Peng H, Vaughan J, Vogrin J. *Miner Eng*, 2025, 228: 109343
- 42 Bhadra BN, Seo PW, Jun JW, Jeong JH, Kim TW, Kim CU, Jhung SH. *Microporous Mesoporous Mater*, 2016, 235: 135–142
- 43 Bosnar S, Antonić-Jelić T, Bronić J, Krznarić I, Subotić B. *J Cryst Growth*, 2004, 267: 270–282
- 44 Siliveri S, Pinnepalli SSK, Joshi D, Chirra S, Goskula S, Gujjula SR, Oyler NA, Narayanan V. *ACS Omega*, 2021, 6: 5661–5669
- 45 Laha SC, Kumar R. *Microporous Mesoporous Mater*, 2002, 53: 163–177
- 46 Lin HP, Kao CP, Mou CY, Liu SB. *J Phys Chem B*, 2000, 104: 7885–7894
- 47 Ahedi RK, Kotasthane AN. *J Porous Mater*, 1997, 4: 171–179
- 48 Fan W, Fan B, Shen X, Li J, Wu P, Kubota Y, Tatsumi T. *Microporous Mesoporous Mater*, 2009, 122: 301–308
- 49 Liu MC, Sheu HS, Cheng S. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 3998–4005
- 50 Sun C, Wang S, Han L, Wang C, Guan B, Yan W. *Microporous Mesoporous Mater*, 2022, 346: 112309
- 51 Ryoo R, Jun S. *J Phys Chem B*, 1997, 101: 317–320
- 52 Zhong H, Liu J, Wang P, Yang J, Yang Q. *Microporous Mesoporous Mater*, 2009, 123: 63–70
- 53 Chawla A, Mallette AJ, Jain R, Le N, Robles Hernández FC, Rimer JD. *Microporous Mesoporous Mater*, 2022, 341: 112026
- 54 Bonetto L, Pierella LB, Saux C. *Bull Mater Sci*, 2020, 43: 288
- 55 Wang R, Yue Q, Ghajavand S, Clatworthy EB, Piva DH, Desmurs M, Ruaux V, Mintova S. *Microporous Mesoporous Mater*, 2025, 398: 113795
- 56 Gong X, Gao Y, Guo Y, Cao H, Liu J, Han L, Zhu K. *Chem Eur J*, 2025, 31: e202500969
- 57 Deng X, Zhou P, Yan X, Xiong R, Kou H, Luo W. *Microporous Mesoporous Mater*, 2021, 310: 110618
- 58 Debost M, Clatworthy EB, Grand J, Barrier N, Nesterenko N, Gilson JP, Boullay P, Mintova S. *Microporous Mesoporous Mater*, 2023, 358: 112337
- 59 Asselman K, Vandenabeele D, Pellens N, Doppelhammer N, Kirschhock CEA, Breynaert E. *Chem Mater*, 2022, 34: 11081–11092
- 60 Mallette AJ, Hong S, Freeman EE, Saslow SA, Mergelsberg S, Motkuri RK, Neeway JJ, Mpourmpakis G, Rimer JD. *JACS Au*, 2022, 2: 2295–2306
- 61 Guo D, Shen B, Qi G, Zhao L, Xu J, Deng F, Qin Y, Guo Q, Ren S, Gao X, Qin S, Wang B, Zhao H, Liu H, Pang X. *Chem Commun*, 2014, 50:

2660–2663

- 62 Yang X, Chen X, Lv B, Su Y, Zhou L. *Mater Chem Phys*, 2022, 286: 126235
- 63 Liang Y, Jacobson AJ, Rimer JD. *Microporous Mesoporous Mater*, 2023, 353: 112511
- 64 Mallette AJ, Reiser JT, Mpourmpakis G, Motkuri RK, Neeway JJ, Rimer JD. *npj Mater Degrad*, 2023, 7: 4
- 65 Chatelain T, Patarin J, Fousson E, Soulard M, Guth JL, Schulz P. *Microporous Mater*, 1995, 4: 231–238
- 66 Wang G, Marler B, Gies H, Fyfe CA, Sidhu P, Yilmaz B, Müller U. *Microporous Mesoporous Mater*, 2010, 132: 43–53
- 67 Bae J, Cho J, Lee JH, Seo SM, Hong SB. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 7369–7373
- 68 Shin J, Jo D, Hong SB. *Acc Chem Res*, 2019, 52: 1419–1427
- 69 Guo P, Shin J, Greenaway AG, Min JG, Su J, Choi HJ, Liu L, Cox PA, Hong SB, Wright PA, Zou X. *Nature*, 2015, 524: 74–78
- 70 Vaughan DEW, Strohmaier KG. *Microporous Mesoporous Mater*, 1999, 28: 233–239
- 71 Shin J, Xu H, Seo S, Guo P, Min JG, Cho J, Wright PA, Zou X, Hong SB. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 4928–4932
- 72 Lee H, Shin J, Choi W, Choi HJ, Yang T, Zou X, Hong SB. *Chem Mater*, 2018, 30: 6619–6623
- 73 Lee H, Shin J, Hong SB. *ACS Mater Lett*, 2021, 3: 308–312
- 74 Ahn SH, Shu D, Hong SB. *Microporous Mesoporous Mater*, 2024, 364: 112875
- 75 Itani L, Bozhilov KN, Clet G, Delmotte L, Valtchev V. *Chem Eur J*, 2011, 17: 2199–2210
- 76 Aiello R, Crea F, Nigro E, Testa F, Mostowicz R, Fonseca A, Nagy JB. *Microporous Mesoporous Mater*, 1999, 28: 241–259
- 77 Katsuki K, Hasegawa M. *J Porous Mater*, 2007, 14: 401–407
- 78 Wang S, Wang C, Liu H, Wang D, Yang L, Wang X, Qu W, Ma H, Tian Z. *Microporous Mesoporous Mater*, 2022, 331: 111652
- 79 Zhan Y, Li X, Zhang Y, Han L, Chen Y. *Ceramics Int*, 2013, 39: 5997–6003
- 80 Fan W, Duan RG, Yokoi T, Wu P, Kubota Y, Tatsumi T. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 10150–10164
- 81 Sun C, Chen W, Wang J, Wang S, Ma Z, Chen M, Zheng A, Yan W, Yu J. *Inorg Chem Front*, 2022, 9: 1293–1299
- 82 Du Y, Lan X, Liu S, Ji Y, Zhang Y, Zhang W, Xiao FS. *Microporous Mesoporous Mater*, 2008, 112: 225–234
- 83 Echchahed B, Morin M, Blais S, Badiei AR, Berhault G, Bonnevot L. *Microporous Mesoporous Mater*, 2001, 44–45: 53–63
- 84 Che S, Lim S, Kaneda M, Yoshitake H, Terasaki O, Tatsumi T. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 13962–13963
- 85 Yu C, Tian B, Fan J, Stucky GD, Zhao D. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 4556–4557
- 86 Flodström K, Alfredsson V, Källrot N. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 4402–4403
- 87 Lin HP, Mou CY. *Microporous Mesoporous Mater*, 2002, 55: 69–80

Research progress on the regulation of zeolite and mesoporous silica synthesis by inorganic ions

Chang Sun^{1*}, Ying Yang², Xiuli Wang^{1*}, Wenfu Yan^{3*}

¹ College of Chemistry, Bohai University, Jinzhou 121013, China

² School of Materials and Environmental Engineering, Bohai University, Jinzhou 121013, China

³ State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry, College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China

*Corresponding authors (email: 15754330995@163.com; wangxiuli@bhu.edu.cn; yanwf@jlu.edu.cn)

Abstract: As two core categories of porous materials, zeolite and mesoporous silica are widely applied in fields such as catalysis, adsorption, and separation due to their unique pore structures and surface properties. It is crucial to regulate their structure and composition to achieve a precise design of material performance. Introducing inorganic ions (including cations and anions) into the synthesis system offers an effective route to tailor product morphology, composition, and phase selectivity. This review systematically elaborates on the roles and mechanisms of inorganic ions in the synthesis of these materials and provides an outlook on future development directions in this field.

Keywords: zeolite, mesoporous silica, inorganic ions, composition and structure regulation

doi: [10.1360/SSC-2025-0307](https://doi.org/10.1360/SSC-2025-0307)