

纳米科学与技术



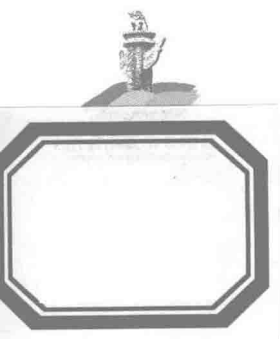
纳米孔材料化学

合成与制备(I)

于吉红 闫文付 主编



科学出版社



纳米科学与技术

纳米孔材料化学：合成与制备(I)

于吉红 闫文付 主编

科学出版社
北 京

内 容 简 介

“纳米孔材料化学”汇集了国内科技工作者在纳米孔材料科学领域所取得的优秀研究成果。本册介绍了无机微孔和介孔材料以及多孔有机材料的合成与制备,包括分子筛微孔晶体、含骨架氮/碳杂原子分子筛、有序介孔碳、手性介孔材料、非氧化硅介孔材料、大孔径有序介孔材料以及多孔有机材料。

本书可供高等院校以及科研院所相关专业的研究生和教师参考,也可供化工、生物医药、环境、材料与其他高新技术领域从事开发应用研究及在厂矿企业工作的科技工作者、工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

纳米孔材料化学:合成与制备(I)/于吉红,闫文付主编. —北京:科学出版社,2013.3

(纳米科学与技术/白春礼主编)

ISBN 978-7-03-036863-8

I. 纳… II. ①于…②闫… III. 纳米材料-应用化学-研究 IV. TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 040024 号

责任编辑:张淑晓 霍志国 / 责任校对:李 影

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:陈 敬

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销



2013 年 3 月第 一 版 开本:B5 (720×1000)

2013 年 3 月第一次印刷 印张:18 3/4 插页:1

字数:373 000

定价:86.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《纳米科学与技术》丛书编委会

顾 问 韩启德 师昌绪 严东生 张存浩

主 编 白春礼

常务副主编 侯建国

副主编 朱道本 解思深 范守善 林 鹏

编 委 (按姓氏汉语拼音排序)

陈小明 封松林 傅小锋 顾 宁 汲培文 李述汤

李亚栋 梁 伟 梁文平 刘 明 卢秉恒 强伯勤

任咏华 万立骏 王 琛 王中林 薛其坤 薛增泉

姚建年 张先恩 张幼怡 赵宇亮 郑厚植 郑兰荪

周兆英 朱 星

《纳米科学与技术》丛书序

在新兴前沿领域的快速发展过程中,及时整理、归纳、出版前沿科学的系统性专著,一直是发达国家在国家层面上推动科学与技术发展的重要手段,是一个国家保持科学技术的领先权和引领作用的重要策略之一。

科学技术的发展和应用,离不开知识的传播:我们从事科学研究,得到了“数据”(论文),这只是“信息”。将相关的大量信息进行整理、分析,使之形成体系并付诸实践,才变成“知识”。信息和知识如果不能交流,就没有用处,所以需要“传播”(出版),这样才能被更多的人“应用”,被更有效地应用,被更准确地应用,知识才能产生更大的社会效益,国家才能在越来越高的水平上发展。所以,数据→信息→知识→传播→应用→效益→发展,这是科学技术推动社会发展的基本流程。其中,知识的传播,无疑具有桥梁的作用。

整个 20 世纪,我国在及时地编辑、归纳、出版各个领域的科学技术前沿的系列专著方面,已经大大地落后于科技发达国家,其中的原因有许多,我认为更主要的是缘于科学文化的习惯不同:中国科学家不习惯去花时间整理和梳理自己所从事的研究领域的知识,将其变成具有系统性的知识结构。所以,很多学科领域的第一本原创性“教科书”,大都来自欧美国家。当然,真正优秀的著作不仅需要花费时间和精力,更重要的是要有自己的学术思想以及对这个学科领域充分把握和高度概括的学术能力。

纳米科技已经成为 21 世纪前沿科学技术的代表领域之一,其对经济和社会发展所产生的潜在影响,已经成为全球关注的焦点。国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)会刊在 2006 年 12 月评论:“现在的发达国家如果不发展纳米科技,今后必将沦为第三世界发展中国家。”因此,世界各国,尤其是科技强国,都将发展纳米科技作为国家战略。

兴起于 20 世纪后期的纳米科技,给我国提供了与科技发达国家同步发展的良好机遇。目前,各国政府都在加大力度出版纳米科技领域的教材、专著以及科普读物。在我国,纳米科技领域尚没有一套能够系统、科学地展现纳米科学技术各个方面前沿进展的系统性专著。因此,国家纳米科学中心与科学出版社共同发起并组织出版《纳米科学与技术》,力求体现本领域出版读物的科学性、准确性和系统性,全面科学地阐述纳米科学技术前沿、基础和应用。本套丛书的出版以高质量、科学性、准确性、系统性、实用性为目标,将涵盖纳米科学技术的所有领域,全面介绍国内外纳米科学技术发展的前沿知识;并长期组织专家撰写、编辑出版下去,为我国

纳米科技各个相关基础学科和技术领域的科技工作者和研究生、本科生等,提供一套重要的参考资料。

这是我们努力实践“科学发展观”思想的一次创新,也是一件利国利民、对国家科学技术发展具有重要意义的大事。感谢科学出版社给我们提供的这个平台,这不仅有助于我国在科研一线工作的高水平科学家逐渐增强归纳、整理和传播知识的主动性(这也是科学研究回馈和服务社会的重要内涵之一),而且有助于培养我国各个领域的人士对前沿科学技术发展的敏感性和兴趣爱好,从而为提高全民科学素养作出贡献。

我谨代表《纳米科学与技术》编委会,感谢为此付出辛勤劳动的作者、编委会委员和出版社的同仁们。

同时希望您,尊贵的读者,如获此书,开卷有益!



中国科学院院长

国家纳米科技指导协调委员会首席科学家

2011年3月于北京

前 言

以分子筛为代表的纳米孔材料具有大的比表面积、规整的孔道结构以及可调控的活性中心和功能基元,作为催化、吸附分离以及离子交换材料在石油化工、精细化工和日用化工等领域有极其重要的应用。按照国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)的分类,孔径在 2 nm 以下的称为微孔(micropore),孔径为 2~50 nm 的称为介孔(mesopore),而孔径在 50 nm 以上的则称为大孔(macropore)。传统的纳米孔材料主要是指硅铝酸盐沸石分子筛。自 1940 年人类首次合成人工沸石以来,经过七十余年的研究与开发,纳米孔材料的范围得到了极大的扩展,骨架元素涵盖了元素周期表中的绝大多数元素,骨架组成从纯无机成分,即传统的分子筛和无机介孔材料,扩展至无机-有机杂化成分,如配位聚合物、金属-有机框架化合物以及由纯有机成分组成的共价骨架化合物。这些纳米孔材料展现出一系列优异的性能,在能源、环境、生命、材料等领域显示出广阔的应用前景。

近年来,国内科技工作者围绕纳米孔材料开展了大量卓有成效的研究。为了集中展现这些突出的研究成果,促进国内纳米孔材料研究领域的学科交叉,《纳米科学与技术》丛书编委会与国家自然科学基金委员会化学科学部特委托我们主编了“纳米孔材料化学”系列图书。同以往出版的有关纳米孔材料的专著相比,本系列书力图涵盖纳米孔材料领域的各个方面。

“纳米孔材料化学”包括 4 个分册:(1)合成与制备(I);(2)合成与制备(II);(3)NMR 表征、理论模拟及吸附分离;(4)催化及功能化。每一分册的不同章节分别由国内该领域的著名专家撰写。

《纳米孔材料化学:合成与制备(I)》分册包括 7 章,涉及分子筛微孔晶体、含骨架氮/碳杂原子分子筛、有序介孔碳、手性介孔材料、非氧化硅介孔材料、大孔径有序介孔材料以及多孔有机材料的合成与制备,主要由吉林大学于吉红教授、南开大学关乃佳教授、复旦大学赵东元院士、上海交通大学车顺爱教授、上海师范大学万颖教授、复旦大学邓勇辉教授、兰州大学王为教授和华中科技大学谭必恩教授等撰写。

《纳米孔材料化学:合成与制备(II)》分册包括 10 章,涵盖无机-有机杂化纳米孔材料的合成与制备以及纳米孔材料的特殊聚集态的制备,涉及多孔配位聚合物晶体工程、发光金属-有机框架材料、氧合簇单元构建的多孔晶体化合物、多级孔沸石分子筛材料、多级孔材料的制备、特殊形貌的分子筛材料、分子筛膜、特殊形貌的介孔材料、金属-有机框架化合物膜以及纳米孔聚合物膜等,主要由中山大学陈小

明院士、浙江大学钱国栋教授、中国科学院福建物质结构研究所杨国昱研究员、浙江大学肖丰收教授、武汉理工大学苏宝连教授、复旦大学唐颐教授、中国科学院大连化学物理研究所杨维慎研究员、华东理工大学卢冠忠教授、吉林大学朱广山教授和浙江大学徐志康教授等撰写。

《纳米孔材料化学：NMR 表征、理论模拟及吸附分离》分册包括 7 章，涉及纳米孔材料结构与性能的固体核磁共振(NMR)研究、分子筛的理论计算和分子模拟、介孔材料的理论模拟以及金属-有机框架材料中气体吸附与分离的分子模拟、微孔分子筛材料的吸附与分离、介孔材料的吸附与分离以及金属-有机框架化合物的吸附与分离等内容，主要由中国科学院武汉物理与数学研究所邓风研究员、中国科学院山西煤炭化学研究所王建国研究员、中国石油大学(北京)陈玉教授、上海交通大学孙淮教授、辽宁石油化工大学宋丽娟教授、南京大学朱建华教授和中国科学院福建物质结构研究所曹荣研究员等撰写。

《纳米孔材料化学：催化及功能化》分册包括 11 章，涵盖了纳米孔材料的催化及功能化两大部分。催化部分包括 5 章，涉及分子筛催化的重要工业应用进展及 DMTO 技术、杂原子分子筛与环境友好选择氧化催化、孔材料的多级复合及催化、介孔材料的催化以及金属-有机框架化合物非均相催化等内容，主要由中国科学院大连化学物理研究所刘中民研究员、华东师范大学吴鹏教授、中国石油化工集团公司谢在库研究员、中国科学院上海高等研究院孙予罕研究员和浙江大学吴传德教授等撰写。功能化部分包括 6 章，涵盖无机-有机杂化纳米孔材料的功能化组装、光物理性质及应用、介孔材料表面性质的设计与控制、纳米孔主客体材料、仿生智能纳米通道、介孔二氧化硅纳米材料的生物学应用与生物学效应以及生物基纳米孔材料等内容，主要由同济大学闫冰教授、中国科学院化学研究所杨振忠研究员、上海交通大学陈接胜教授、中国科学院化学研究所江雷院士、中国科学院上海硅酸盐研究所施剑林研究员和吉林大学徐雁教授等撰写。

本系列书涉及的内容比较广泛，相关章节内容有一定交叉，难免有部分重复之处。另外，一些内容已经有综述和专著专门论述，本书并未涉及。尽管本书试图涵盖纳米孔材料研究领域的各个方面，但由于编者水平及认知有限，难免有疏漏之处，请广大读者见谅，并提出宝贵意见。

感谢科学出版社同志细致、认真的工作，感谢国家出版基金的资助。

于吉红

吉林大学无机合成与制备化学国家重点实验室

2012 年 9 月于长春

目 录

《纳米科学与技术》丛书序

前言

第 1 章 分子筛微孔晶体	1
1.1 引言	1
1.2 水热及溶剂热合成	2
1.2.1 硅酸盐分子筛微孔晶体化合物	3
1.2.2 锗酸盐分子筛微孔晶体化合物	5
1.2.3 磷酸盐分子筛微孔晶体化合物	9
1.2.4 亚磷酸盐微孔晶体化合物	14
1.3 离子热合成	17
1.3.1 分子筛微孔晶体化合物	17
1.3.2 其他开放骨架微孔晶体化合物	20
1.4 组合合成	22
1.5 绿色合成	26
1.5.1 无模板合成	27
1.5.2 母液合成	28
1.5.3 无溶剂合成	29
1.6 计算机辅助设计与合成	29
1.6.1 计算机辅助结构设计	30
1.6.2 计算机辅助定向合成	32
1.7 结论与展望	37
参考文献	37
第 2 章 含骨架氮/碳杂原子分子筛	43
2.1 引言	43
2.2 微孔含氮分子筛	43
2.2.1 合成	44
2.2.2 结构表征	44
2.2.3 表面性质	52
2.2.4 催化性能	55
2.2.5 氮取代机理	56

2.3 微孔含碳分子筛	57
2.3.1 合成	58
2.3.2 结构与性质	59
2.4 介孔含氮分子筛	63
2.4.1 合成	63
2.4.2 结构与性质	63
2.4.3 应用	69
2.4.4 氮取代机理	71
参考文献	72
第3章 有序介孔碳	76
3.1 嵌段共聚物与碳源前驱物之间的匹配性	76
3.2 介孔碳材料的形貌控制	83
3.3 杂化介孔碳(基)材料	85
3.4 介孔碳材料的大规模生产	88
3.4.1 纳米浇注法	88
3.4.2 表面活性剂自组装法	89
参考文献	92
第4章 手性介孔材料	94
4.1 引言	94
4.2 螺旋结构介孔材料概述	96
4.3 手性介孔材料的合成	101
4.3.1 手性介孔材料的合成及其机理	103
4.3.2 手性介孔材料的功能化	117
4.3.3 生物分子矿化合成手性介孔材料	119
4.4 手性介孔材料的介观结构和形貌	126
4.5 手性介孔材料中的多级螺旋结构	135
4.6 手性介孔材料中的分子印迹和超分子印迹	137
4.7 手性介孔材料的光学活性诱导性能	139
4.8 结论与展望	143
参考文献	144
第5章 非氧化硅介孔材料	147
5.1 引言	147
5.2 介孔金属氧化物和含氧酸盐	147
5.2.1 表面活性剂自组装路线	147
5.2.2 纳米浇注路线	151

5.3 介孔金属	156
5.3.1 真液晶模板机理	156
5.3.2 纳米浇注法	156
5.4 介孔硅基高温陶瓷	158
5.4.1 纳米浇注法	159
5.4.2 基于嵌段共聚物自组装的直接合成法	162
5.5 介孔非金属氮化物	163
5.5.1 介孔 BN 和 BCN 材料	163
5.5.2 介孔氮化碳材料	164
5.6 介孔金属硫化物	165
5.6.1 真液晶模板	166
5.6.2 纳米浇注路线	167
5.7 介孔金属氮化物	169
5.8 介孔金属碳化物	171
5.9 介孔金属氟化物	172
5.10 结论与展望	172
参考文献	174
第 6 章 大孔径有序介孔材料	177
6.1 引言	177
6.2 新型两亲性嵌段共聚物模板剂的特点及其设计合成方法	179
6.3 大孔径介孔二氧化硅材料的合成	181
6.3.1 合成方法	181
6.3.2 介孔孔径的调节	184
6.3.3 可调的介观结构	185
6.3.4 具有双孔结构的有序介孔二氧化硅材料	187
6.4 大孔径介孔金属氧化物	188
6.4.1 介孔二氧化钛(TiO_2)	188
6.4.2 介孔氧化铝(Al_2O_3)	191
6.4.3 介孔二氧化铈(CeO_2)及二氧化锆(ZrO_2)	192
6.4.4 介孔氧化铌(Nb_2O_5)、五氧化二钽(Ta_2O_5)等	193
6.4.5 介孔二氧化锡(SnO_2)	194
6.4.6 介孔氧化铁(Fe_2O_3)	194
6.4.7 介孔氧化钨(WO_3)和氧化钼(MoO_3)	195
6.4.8 其他介孔金属氧化物(IrO_2 、 RuO_2 、 HfO_2)	195
6.5 大孔径介孔碳	195

6.6 大孔径介孔金属	198
6.7 大孔径介孔材料的应用	199
缩写	200
参考文献	201
第7章 多孔有机材料	207
7.1 多孔有机材料简介	207
7.1.1 多孔有机材料的发展历程	207
7.1.2 多孔有机材料的设计合成	208
7.1.3 多孔有机材料的表征	208
7.1.4 多孔有机材料的应用	213
7.2 多孔有机材料的分类	213
7.2.1 超交联聚合物(HCPs)	213
7.2.2 自具微孔聚合物(PIMs)	218
7.2.3 共轭微孔有机聚合物(CMPs)及其类似物	226
7.2.4 共价有机框架(COFs)材料	239
7.2.5 其他多孔有机材料	247
7.3 多孔有机材料的应用	251
7.3.1 气体吸附	251
7.3.2 多相催化	260
7.3.3 有机光电	273
7.3.4 其他应用	275
7.4 结论与展望	278
缩写	279
参考文献	281

彩图

第 1 章 分子筛微孔晶体

1.1 引言

分子筛的严格定义是指由 TO_4 ($\text{T}=\text{Si}, \text{Al}, \text{P}$ 等)四面体为基本结构基元,通过桥氧共顶点连接构成的一类具有规则纳米孔道或笼结构的无机微孔晶体材料,其孔径一般小于 2nm ^[1]。这类材料作为重要的催化材料、吸附分离材料和离子交换材料在石油化工、精细化工以及日用化工领域有极其广泛的应用^[2,3]。以硅铝酸盐为代表的沸石是人们最早发现和进行人工合成的分子筛材料,自 1948 年首次人工合成沸石以来^[4],硅铝酸盐沸石经历了低硅沸石—高硅沸石—全硅沸石的发展。1982 年, Wilson 和 Flanigen 等开发出一类全新的分子筛——磷酸铝分子筛 AlPO_4-n (n 为编号)^[5],是分子筛合成领域的一个重要进展。磷酸铝分子筛骨架中的 Al 和 P 原子可以被其他原子取代,形成杂原子磷酸铝分子筛,它们是一类重要的固体单点催化材料^[6-8]。目前,元素周期表中已有 20 余种元素可以进入磷酸铝分子筛骨架,形成 48 种具有独立拓扑结构的杂原子磷酸铝沸石分子筛^[8]。20 世纪 90 年代,含锗分子筛的合成引起了人们的广泛关注^[9,10]。1998 年, Yaghi 小组报道了第一个纯锗酸盐分子筛 ASV^[11],同年,三种新颖的锗镓(铝)分子筛 BSV^[12]、SBN^[13]和 BOF^[14]被合成出来。最具代表性的工作是西班牙 Corma 研究小组合成的 ITQ- n 系列新型(硅)锗酸盐分子筛,如 ITQ-44 (IRR)^[15]、ITQ-13 (ITH)^[16]、ITQ-37 (-ITV)^[17]、ITQ-22 (IWW)^[18],以及最近他们与吉林大学合作开发的第一例具有微孔-介孔多级结构的硅锗酸盐分子筛 ITQ-43^[19]等。

经过半个多世纪的发展,除传统分子筛材料以外,人们又相继开发出磷酸盐、砷酸盐、锗酸盐、亚磷酸盐、硫酸盐、亚硒酸盐以及金属硫化物等具有开放骨架结构的无机微孔晶体材料^[2,3]。与传统的硅铝酸盐分子筛仅含有四面体结构单元不同,这些开放骨架无机微孔晶体材料的结构由含有端基的 TO_4 四面体或 TO_n ($n=3, 4, 5, 6, \dots$)多面体构成,这类材料具有丰富的骨架组成和多样的拓扑结构以及独特的物理和化学性质。这些化合物的发现,极大地丰富了分子筛多孔材料的结构化学,也为新型分子筛微孔晶体材料的开发奠定了基础。

分子筛微孔晶体材料的特殊性能与其孔道结构(如孔径、形状、维数、走向)以及孔道表面的性质等密切相关。近年来,随着分子筛微孔晶体材料应用领域的不断拓宽,以及石油化工和精细化工等领域需求的不断提高,合成具有特定孔道结构

的新型微孔晶体材料已成为分子筛领域的重要研究内容之一。但由于分子筛微孔晶体材料的合成化学极其复杂,其晶化机制目前还没有明确的认识,实现其定向设计合成仍具有极大的挑战^[20-22]。因此,开发新的合成路线是设计合成新型分子筛微孔晶体材料最直接和最有效的途径。微孔分子筛材料传统的合成方法是在水热和溶剂热体系中,利用碱金属或有机胺(铵)为结构导向剂而合成。近十年来随着合成化学的快速发展,一些新的合成途径,如离子热合成、绿色合成、高通量组合合成、计算机辅助合成等相继被开发出来。利用这些合成途径,大量具有新型结构和新颖组成的分子筛微孔晶体材料不断被合成出来。据国际分子筛协会(IZA)结构委员会统计^[23],2001年发现和合成的分子筛骨架结构类型有133种,到2006年增加到167种,目前已上升至204种。

我国较早地开展了分子筛无机微孔晶体材料的合成,自1959年开始开展了A型分子筛、X型分子筛、Y型分子筛和丝光沸石等的合成研究^[2]。20世纪90年代后开发出系列磷酸铝分子筛微孔晶体化合物,包括具有最大微孔结构的磷酸铝JDF-20(20元环,14.5Å×6.2Å)和第一个具有Brønsted酸中心的AlPO-CJB1等^[24],以及其他金属磷酸盐和锆酸盐分子筛微孔晶体化合物。本章主要对2000年以来我国科研人员在分子筛微孔晶体材料合成与制备方面的进展进行综述,从不同的合成路线和途径,如水热及溶剂热合成、离子热合成、绿色合成、高通量组合合成、计算机辅助合成等方面进行介绍。

1.2 水热及溶剂热合成

水热及溶剂热合成是无机合成化学的一个重要分支,是指在一定温度(100~1000℃)和压强(1~100MPa)条件下利用溶剂中的物质化学反应所进行的合成。合成反应一般在特定类型的密闭容器或高压釜中进行,反应处于亚临界和超临界条件。利用水热和溶剂热技术合成沸石分子筛和其他开放骨架无机微孔晶体材料已有60余年的发展历史^[25]。20世纪40年代,以Barrer为首的化学家通过模拟天然沸石的生成,在水热条件下合成出首批低硅铝比的沸石分子筛,开创了沸石分子筛微孔材料水热合成的先河^[4]。80年代初,Bibby等率先利用乙二醇为溶剂成功合成方钠石^[26]。80年代中期,徐如人等开始系统地研究利用各种醇和胺代替水为溶剂合成沸石,以及微孔磷酸铝与微孔磷酸镓分子筛,发展了微孔化合物的溶剂热合成路线^[27]。水热与溶剂热合成反应是分子筛开放骨架无机微孔晶体合成化学的基础与核心。

在水热与溶剂热体系中,分子筛微孔晶体材料的合成机理非常复杂,影响产物生成的因素众多,如起始原料组成、晶化温度、晶化时间、压力、溶剂类型、结构导向剂、pH等。其中,结构导向剂(包括金属阳离子、有机物、氟离子和金属配合物等)

对无机微孔晶体的生成起着极其重要的作用。近年来,国内的科研工作者利用水热与溶剂热合成途径,合成出众多的新型分子筛以及开放骨架无机微孔晶体材料。在本节中,我们主要按照骨架的组成进行分类介绍。

1.2.1 硅酸盐分子筛微孔晶体化合物

硅酸盐分子筛大多是在水热体系中利用碱金属阳离子或有机季铵盐阳离子为结构导向剂(或称模板剂)合成的。这类分子筛通常有高的热稳定性,因而具有重要的实际应用价值。采用新的有机胺结构导向剂和开发新的合成路线是制备新型硅酸盐分子筛材料的最有效途径。近年来,国际上近40余种具有独立拓扑结构的硅酸盐分子筛被合成出来,其中包括一些具有超大孔道(孔道大于12元环)和多维交叉孔道的新型硅酸盐分子筛。一些特殊的结构导向剂,如刚性结构的金刚烷胺、螺旋烷胺、季磷盐等被用来合成这些新型分子筛。例如,Davis等利用五甲基二茂钴有机碱作结构导向剂合成出第一个具有14元环孔道的硅铝分子筛UTD-1(DON)^[28];Zones等利用*N*(16)-甲基鹰爪豆碱合成了另一个14元环超大孔高硅分子筛CIT-5(CFI)^[29];Corma等利用4-环己基-1,1-二甲基哌嗪作为结构导向剂合成了同时具有中孔(10元环)和小孔(8元环)混合孔道的硅酸盐分子筛ITQ-32(IHW)^[30]。这些新型结构分子筛的合成大多归功于特殊结构有机结构导向剂的作用。通过设计和筛选具有适当大小和空间结构的有机结构导向剂,可以合成出新型特殊孔道结构的分子筛。在SSZ-74(-SVR)^[31]、IM-5(IMF)^[32]和TNU-9(TUN)^[33]三个高硅分子筛的合成中,有机结构导向剂的结构调控作用尤为突出。这三个化合物的合成条件非常相似,合成中采用的有机结构导向剂的结构也相近,唯一不同的是两个*N*-甲基吡咯烷间的亚甲基链的长度不同(图1-1)。SSZ-74具有多维交叉10元环孔道体系,其合成采用的结构导向剂是1,6-双(*N*-甲基吡咯烷)己烷,而TNU-9和IM-5合成采用的有机结构导向剂是其丁烷和戊烷的类似物。TNU-9具有三维10元环孔道,与ZSM-5的孔道体系相似,但其催化性能与ZSM-5截然不同。IM-5具有二维10元环孔道及其独特的催化性质。

在采用新型有机结构导向剂的同时,人们也试图将元素周期表中的其他不同价态和不同配位态的元素引入到硅酸盐的合成体系中,寻求新颖的骨架组成,并改变骨架的物理和化学性质,生成一些新型硅酸盐分

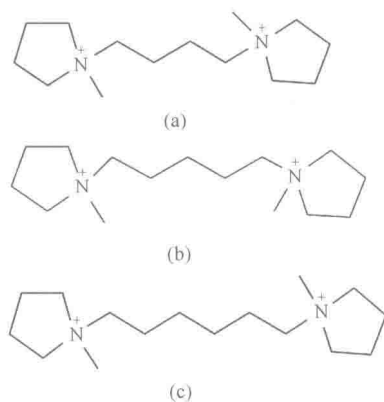


图1-1 合成高硅分子筛
(a) TNU-9;(b) IM-5和(c)SSZ-74的
有机结构导向剂

子筛。研究比较广泛的是一些含 Be、B、Ga 和 Ge 的硅酸盐分子筛。如近年来合成的铍硅酸盐分子筛 OSB-1(OSO)^[34] 和 OSB-2(OBW)^[34], 硼硅酸盐分子筛 SSZ-53(SFH)^[35]、SSZ-59(SFN)^[35]、SSZ-60(SSY)^[36] 和 SSZ-65(SSF)^[37], 镓硅酸盐分子筛 ECR-34(ETR)^[38] 和 TNU-7(EON)^[39] 等。这是因为 Be 的化学性质与 Al 很接近, 而 B、Ga 与 Al 是同一主族的元素, Ge 与 Si 是同一主族元素, 而且它们都比较容易形成 MO_4 四面体构型, 进而可以生成分子筛结构。

除了传统的硅酸盐水热合成方法外, Ikeda 等利用层状硅酸盐脱水缩合的方法合成了具有 8 元环孔道的硅酸盐分子筛 CDS-1(CDO)^[40], 为硅酸盐分子筛的合成开拓了新的途径。这些热稳定性良好的新型硅酸盐分子筛的合成不仅是分子筛合成化学上的一个突破, 而且在催化、吸附和分离等领域具有十分重要的应用价值。

最近, 一些非传统硅酸盐分子筛微孔晶体化合物, 如稀土硅酸盐等也被合成出来, 这类化合物的无机骨架是由 SiO_4 四面体和 LnO_n 多面体构成。稀土硅酸盐具有高的热稳定性、均匀的孔道、可调控的发光性质以及良好的离子电导性能, 是一类重要的功能材料。国际上, Rocha 小组报道了一些稀土硅酸盐分子筛微孔晶体^[41-43]。国内, 于吉红研究小组利用中温或高温水热合成技术合成出系列具有新颖拓扑结构的稀土硅酸盐微孔晶体化合物^[44-48]。例如, 稀土硅酸盐 TbSiO-CJ1 ($\text{Na}_3\text{TbSi}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 是在中温水热条件下, 以无定形二氧化硅、 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 NaOH 和 H_2O 为反应原料, 在凝胶物质的量组成为 $4.23 \text{ Na}_2\text{O} : 1.0 \text{ SiO}_2 : 0.06 \text{ Tb}_2\text{O}_3 : 58 \text{ H}_2\text{O}$ 的混合体系中 230°C 晶化 6 天得到的^[44]。它是首例具有 9 元环孔道的微孔稀土硅酸盐化合物, 孔道的孔径为 $3.0\text{\AA} \times 7.1\text{\AA}$ 。图 1-2(a) 给出了 TbSiO-CJ1 在 $[100]$ 方向的骨架结构。值得注意的是, TbSiO-CJ1

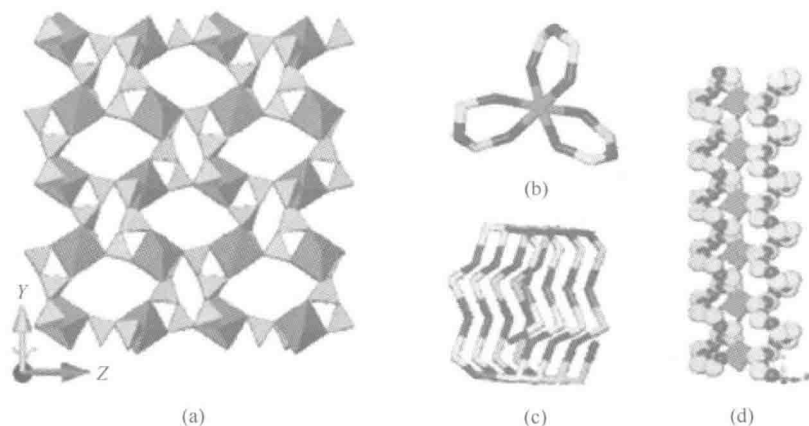


图 1-2 (a) TbSiO-CJ1 沿 $[100]$ 方向的三维骨架结构; (b) 螺旋桨构型的手性结构单元 $[\text{TbSi}_6\text{O}_9]$; (c) 沿 $[100]$ 方向 2_1 螺旋轴无限延伸的左手螺旋链; (d) 相邻的螺旋链通过 TbO_6 连接构成 TbSiO-CJ1 三维骨架^[44]

结构含有独特的类似 Λ -Co(en) $_3^{3+}$ 螺旋桨构型的手性结构单元[TbSi $_6$ O $_9$][图 1-2(b)]。SiO $_4$ 四面体相互连接构成沿[100]方向 2_1 螺旋轴无限延伸的左手螺旋链[图 1-2(c)],相邻的螺旋单链通过 TbO $_6$ 八面体相互连接成三维骨架结构[图 1-2(d)]。

CeSiO-CJ11A(Na $_8$ CeSi $_6$ O $_{18}$)是利用中温水热方法合成的第一例含有 Ce $^{4+}$ 的稀土环硅酸盐化合物^[47]。它是以 NaOH、去离子水、正硅酸乙酯和 Ce(NO $_3$) $_3$ 水溶液为反应原料,在凝胶物质的量组成为 133.6 Na $_2$ O : 106.3 SiO $_2$: 1.0 CeO $_2$: 2000 H $_2$ O 的混合体系中 230℃ 晶化 7 天合成的。CeSiO-CJ11A 的三维骨架是由 CeO $_6$ 八面体和 SiO $_4$ 四面体相互连接形成,它在[101]方向具有 6 元环[图 1-3(a)]。该化合物的结构可以看作是由具有 6 元环的[Si $_6$ O $_{18}$] $^{12-}$ 环硅酸盐阴离子和 CeO $_6$ 八面体相互连接构筑形成,Na $^+$ 位于空位中平衡骨架电荷。此外,如果在合成中掺入钛酸四丁酯,可以得到铈钛共掺的稀土硅酸盐 CeTiSiO-CJ11B (Na $_8$ Ce $_{0.73}$ Ti $_{0.27}$ Si $_6$ O $_{18}$),该化合物与 CeSiO-CJ11A 具有相同的拓扑结构。表面光电压和瞬态光电压研究表明,CeTiSiO-CJ11B 是 n 型半导体,并且展示了缓慢的光生电荷的复合过程[图 1-3(b)]。

1.2.2 锆酸盐分子筛微孔晶体化合物

近年来,锆酸盐分子筛微孔晶体化合物的合成蓬勃发展,锆酸盐已逐渐发展成为分子筛微孔晶体材料的一个重要族系。这主要是因为元素周期表中,Ge 原子与 Si 原子位于同一主族和相邻周期,因此 Ge 与 Si 有一定的性质相似性。Ge 不仅可以作为 Si 的替代元素,合成与传统硅酸盐相同的拓扑结构,如 FAU、CAN、LTA、MFI、AST、DFT 等,而且与 Si 相比,Ge 具有较柔性的键长(约 1.76Å)和键角(约 130°),易形成小环结构基元(如三元环、双三元环、双四元环等)从而导向低骨架密度、新型分子筛拓扑结构的生成,如 Corma 研究小组合成的 ITQ- n 系列(硅)锆酸盐分子筛^[49]。同时,Ge 原子还具有与 Si 原子不同的性质。Ge 原子除了 GeO $_4$ 四面体的配位方式以外,还可以形成 GeO $_5$ 三角双锥/四方锥和 GeO $_6$ 八面体等多种配位方式,并且这些多面体可以通过不同的方式相互连接,形成团簇,如 Ge $_5$ X $_{18}$ (Ge $_5$ 簇)、Ge $_7$ X $_{19}$ (Ge $_7$ 簇)、Ge $_8$ X $_{20}$ (Ge $_8$ 簇)、Ge $_9$ X $_{26-m}$ (Ge $_9$ 簇)和 Ge $_{10}$ X $_{28-m}$ (Ge $_{10}$ 簇)(X=O、OH、F; $m=0,1$)等^[50]。这些团簇通过共享氧原子进一步相互连接形成丰富多样的锆酸盐骨架结构。基于“尺度化学(scale chemistry)”的概念^[51],以大的锆簇为构筑基元,一些具有新颖结构的大孔和超大孔的锆酸盐开放骨架化合物被合成出来,如 Yaghi 研究小组报道的 ASU-12(16 元环)^[52]和 ASU-16(24 元环)^[53]以及邹晓冬小组合成的具有 30 元环孔道的 SU-M 及其手性衍生物 SU-MB^[54]等。在国内,一些研究小组也较早地开展了锆酸盐分子筛微孔材料的合成研究^[55-66]。这里主要介绍两例新型锆酸盐分子筛和几例大孔、超大孔锆酸