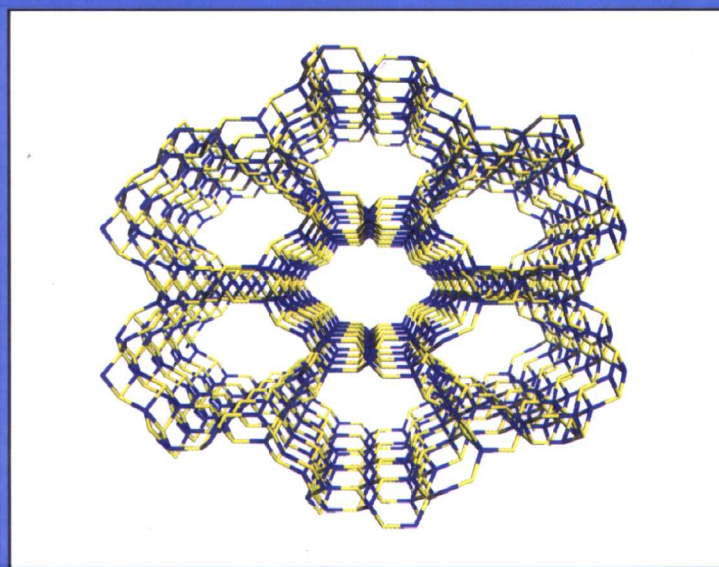


21世纪科学版化学专著系列

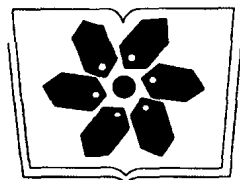
# 分子筛与多孔材料化学

徐如人 庞文琴 等著

GH



科学出版社



中国科学院科学出版基金资助出版

21 世纪科学版化学专著系列

# 分子筛与多孔材料化学

徐如人 庞文琴  
于吉红 霍启升 陈接胜 著

科学出版社

北京

## 内 容 简 介

本书是作者根据其几十年来从事分子筛与多孔材料化学研究的成果积累并结合国内外有关文献撰写的一部学术专著。书中以分子筛与多孔材料的合成化学与结构化学为主线,以作者的科研成果积累及他们建立的合成反应数据库和结构数据库为基础,全面、系统地介绍了分子筛和多孔材料合成的规律和设计原理、表征方法,以及研究前沿和发展方向。书中还注重介绍了我国学者在该领域的研究与应用的成果。

本书可供石油加工、石油化工与煤化工、精细化工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,也可供高等院校相关专业研究生和教师参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

分子筛与多孔材料化学/徐如人,庞文琴等著. —北京:科学出版社,2004  
(21世纪科学版化学专著系列)

ISBN 7-03-012757-9

I. 分… II. ①徐… ②庞… III. ①分子筛 ②多孔性材料-应用化学  
IV. ①TB75 ②TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 004027 号

责任编辑:杨向萍 杨 震/责任校对:钟 洋

责任印制:钱玉芬/封面设计:王 浩

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>

新蕾印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2004年3月第一版 开本: B5(720×1000)

2004年3月第一次印刷 印张: 47 1/2

印数: 1—2 500 字数: 935 000

定价: 98.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈新欣〉)

# 序

自 20 世纪 50 年代 A 型和 X 型分子筛开始工业生产和应用以来,分子筛合成化学和工业应用研究始终受到学术界和产业界的高度重视. 50 年来,在新结构、新性能分子筛和多孔材料的合成和应用方面分别取得了一系列重大的突破. 迄今,科学工作者在实验室已合成出 145 种具有独特结构的分子筛,其中某些结构的分子筛经过杂原子的同晶取代又成为新的多孔化合物. 从这些前驱体出发又开发出一系列具有工业应用价值的新材料作为新型催化剂、吸附剂取代传统的无定型多孔材料,从而推动了石油工业、化学工业的发展. 以石油工业为例,20 世纪 60 年代开发的稀土-Y 分子筛催化剂开始用于重油催化裂化制汽油,此后基于分子筛催化剂高活性高选择性的特征而设计的提升管反应工艺很快取代了传统的以无定形硅酸铝为催化剂的 IV 型催化裂化,使汽油收率提高 20%. 催化裂化是从石油生产汽油的主要技术,这项技术的大幅度提高极大地改善了人类对能源的利用效率. 此外,分子筛的择型分离功能还可轻易地从石油中分离出长链正构烷烃,生产易于生物降解的洗涤剂原料,从而改善人类的生活环境. 由于分子筛在工业上所起的作用显著,产业部门对新品种的追求迫切,需求促进了科学研究对创新的追求. 40 年来,分子筛及规整结构的多孔材料的创新层出不穷,并分别在化学工业、环保产业、高新技术等领域中得到应用. 规整多孔材料的合成化学也成为无机合成的一大热门.

我国于 20 世纪 60 年代初期开始分子筛的研究,当时中国科学院大连化学物理研究所有一个小组从事合成和生产 A 型分子筛的研究. 主要用于制取吸附剂、脱水脱氧等材料. 随着国外分子筛催化剂的应用成功,许多大学、研究所及石油研究院都成立了分子筛研究小组,研究工作蓬勃开展,在多孔材料的合成和表征,新型分子筛的合成和开发,合成化学的基础研究等方面涌现出一批具有国际影响的成果和论文. 2001 年在法国举行的第 13 届国际分子筛会议(IZC)上,我国代表争取到第 15

届 IZC 在中国举行的举办权. 这意味着我国在此领域的学术地位得到国际同行的认同.

在众多从事分子筛和多孔材料合成化学的研究集体中, 吉林大学“无机合成与制备化学国家重点实验室”无疑是其中的佼佼者. 在徐如人教授的率领下, 该实验室在多孔材料的结构分析、合成化学及分子筛在催化、光电功能材料的应用方面取得了优异的成绩, 培养出一批优秀的青年骨干. 在多年的积累下, 实验室建成了强大的数据库, 装备了先进的仪器. 这些都为新型多孔材料的设计研制和撰写论文、专著等创造了条件. 在此基础上徐如人、庞文琴教授和几位优秀青年教授一起, 费尽心血在总结 20 年工作的积累基础上, 参考国内外文献完成这部专著. 该书的前半部全面地介绍了分子筛和多孔材料的结构化学、结构分析表征、合成化学等有关基础理论和方法等方面的发展过程和基本原理. 适合目前从事分子筛应用研究的科研人员 and 工程师以及研究生学习. 在后半部, 作者总结了无机微孔晶体材料的分子设计和定向合成、介孔材料的合成和表征、多孔主客体先进材料等. 这些内容正是目前分子筛和多孔材料研究的前沿, 也是“无机合成与制备化学国家重点实验室”长期从事的研究领域. 作者通过自身的经验和体会为正从事有关方面研究的科研人员指出方向, 提供方法并引用了时至 2003 年发表的最新参考文献. 在我国科学研究正从过去以仿制、跟踪为主走向自主创新的过程中, 该书的出版将会有助于推进无机合成化学与材料创新的步伐.

中国科学院院士

林励吾

中国科学院大连化学物理研究所

2004 年 1 月 11 日

# 前 言

1987年我们曾写过《沸石分子筛的结构与合成》一书,至今已经16年了.在这16年中不仅以具有微孔结构(microporous structure,孔径 $<2\text{nm}$ )为特征的分子筛,如沸石(zeolite)和磷酸铝分子筛等类型得到扩充与发展,而且在结构类型与特征及骨架组分元素多元化的基础上,大量新型分子筛与微孔化合物得到开拓.至2003年,具有独特骨架结构的分子筛已达145种,而微孔骨架组成元素已超过30种.1992年,Mobil公司的科学家们报道了以有序介孔结构(ordered mesoporous structure,孔径 $2\sim 50\text{nm}$ )为特征的介孔材料M41S系列,引起了人们的广泛重视.这一发现对于分子筛与多孔材料领域来说是一个具有里程碑性质的进展.1998年Wijnhoven J与Vos W L报道了大孔 $\text{TiO}_2$ 的合成,近年来 $\text{SiO}_2$ , $\text{TiO}_2$ , $\text{ZrO}_2$ 等几种大孔材料(macroporous materials,孔径 $50\sim 2000\text{nm}$ )又陆续被报道.另一个近期兴起且值得人们关注的研究领域是配位聚合物与无机-有机杂化多孔材料(metal-organic frameworks).这类简称为MOFs多孔物质的出现,不仅将传统多孔材料的组成由纯无机物拓宽至MOFs型,且在其结构与性能特征上显示出本身的独特性,为多孔材料的多元化又增添了新的内容.由于微孔分子筛的不断发展,介孔材料以及近期大孔材料与MOFs的出现,使原来就非常丰富且复杂的分子筛化学问题,进一步得到补充与发展,从而形成了多孔材料化学这一新的学科领域.其次,由于这十多年来相关科学的理论、研究方法与技术的长足进步,以及分子筛与多孔材料的应用由吸附分离、催化与离子交换等传统领域向高新技术先进材料领域的拓展,使人们对分子筛与多孔材料化学中的诸多规律与现象有了进一步的认识,特别对结构-功能-合成的关系规律上有了更进一步的系统与深入的研究.本书就是在这种背景下开始酝酿、讨论,并形成纲目后撰写的,且冠以新名《分子筛与多孔材料化学》.

本书共分10章,整个内容以分子筛与多孔材料的合成化学与结构化学为核心来展开.在合成化学方面,本书安排了5章(第四、五、六、七与第九章),其中第四章介绍以微孔硅铝酸盐(沸石)与磷酸铝分子筛为代表的主要类型微孔化合物的合成及合成化学中的基本规律、基础理论以及合成策略、途径和技术.我们将该章作为微孔化合物合成化学的上篇.

十多年来,具有特种结构,如超大微孔、二维或三维交叉孔道、手性孔道以及大量笼腔结构等;特种类型,如  $M(III)X(V)O_4$  型、氧化物型、硫化物型、硼铝酸盐型等,以及特殊聚集形态的微孔分子筛诸如超微粒、纳米态、完整晶体与单晶、特种形貌的晶体、纤维、微球与膜(包括 coating, film, membrane)等的大量出现,以及它们在合成上独特的规律与在新应用领域上日益增加的作用与重要性,促使我们在本书中专辟一章(第五章)来讨论具有特殊结构、类型与特殊聚集形态微孔化合物的合成化学问题.并将该章作为微孔化合物合成化学的下篇.

从目前情况来看,大量分子筛与多孔材料的合成主要是通过水热(hydrothermal process)或溶剂热(solvothetmal process)晶化途径,因而阐述与讨论晶化过程以及其中的化学问题,使读者加深认识与理解微孔化合物的生成、成孔规律与晶化理论,并以此指导开拓新的合成路线、方法与技术都是很有利的.故在本书中,设第六章(微孔化合物的晶化),并以较大的篇幅来介绍晶化中的四个主要化学问题,其中包括诸如硅、铝、磷等主要原料在晶化前液相中的聚合状态及其相互间的聚合反应规律;成核前期的液相与胶相结构;微孔化合物的晶化机理以及成核与晶化中的模板效应或结构导向作用;晶化动力学与晶体生长规律等等.虽然从某些角度来说,由于上述这些过程的复杂性,以及研究方法与技术尚满足不了对上述科学问题的认识,因而对晶化过程中的部分规律与现象目前尚无确切的定论,或认识得不够完整,或存在着争议,然而我们还是如实介绍给读者,让从事分子筛和微孔化合物研究或开发工作的同行们能更多地注意晶化中诸多化学问题的复杂性与可研究性.分子筛的制备、二次合成(secondary synthesis)、修饰与改性问题不同于微孔化合物于水热(溶剂热)合成条件下的晶化问题,它是根据功能与性质的要求将微孔晶化产物进行再加工,有其独特的途径与规律,因而专辟一章(第七章)进行介绍.关于介孔材料,无论从结构特点,合成化学规律等方面来看,均不完全相同于微孔分子筛,然而从多孔材料角度来看又存在着不少共同的规律与特征,是一个新的且极其丰富的研究领域,并在新的应用领域上愈来愈显示出重要的地位与广阔的前景,故辟第九章专题介绍.作为本书第二个主要内容的结构化学,除了专设第二章比较系统地介绍目前一些主要类型的分子筛结构及其结构化学规律以外,还另设第三章,以用较大的篇幅来向读者介绍目前国际上常用的一些关于结构分析与性能表征的近代研究方法,其中主要有 X 射线单晶测定与多晶衍射法、固体 NMR 法、高分辨电镜(HREM)、电子衍射法、各种近代的光学与光谱、波谱与能谱技术和计算机分子模拟技术以及众多性能表征方法,并附有相当数量的结构数据与文献供读者参

考.分子筛的种类日益繁多,而结构又相当复杂,加之分子筛的生成对合成条件异常敏感,甚至所用原料的存在状态,如同为硅源的水玻璃、硅溶胶、硅凝胶等,由于结构的差异即使在相同的水热晶化条件下都将对合成结果有明显的影响,因此要想比较深入地研究此类问题,就必须搞清这些物种的结构与晶化过程中很多中间状态的结构,以及进一步研究对晶化与其产物结构的影响.这个问题,目前甚至在国际上也由于缺乏有效的研究手段而处于一个探索的阶段.正是基于此因,我们想多向读者介绍一些有关结构的近代研究方法及相关文献,以供读者应用时参考.

本书除了系统深入地介绍上述主要内容外,还另辟两章(第八章与第十章)来介绍分子筛与多孔材料化学领域的两个前沿问题,它们代表着本领域中两个重要的发展方向.第八章的内容是结合我们多年来在以微孔分子筛晶体为对象系统研究分子工程学所获得的一些基本规律与实验成果,并在此基础上结合国际上目前的研究成果与发展前沿来介绍微孔分子筛的分子设计与定向合成,这是目前国际上微孔分子筛与分子工程学研究的一个重要前沿方向,也是固体化学家、材料化学家与合成化学家孜孜以求,迫切盼望得到解决的一个重要科学问题.微孔分子筛由于其结构的规整性与人们对其结构规律与特点以及合成化学规律的认识比较系统与深入,因此是目前国际上分子工程研究的一个重要对象,基于上述原因,我们尝试性地将这一重要的发展前沿问题,作为本书的一章(第八章)介绍给读者.第十章介绍的多孔主客体先进材料是近10年来在分子筛与多孔材料领域的另一个发展前沿,并且是多孔材料进入高新技术领域的另一个具有远大前景的基础科学问题.分子筛与多孔材料化学,由于其内涵的基础科学问题与广阔的应用前景,随着研究水平的提高愈来愈吸引着广大读者的兴趣,并且由于涉及到多个研究领域的交叉,使它已从传统的化学问题发展成为新的交叉学科与研究领域.

这本书可以说是吉林大学无机合成与制备化学国家重点实验室的有关同仁们共同努力的结晶.20余年研究工作的积累,对本领域的基本科学问题与发展前沿、方向的理解,是撰写本书的基础,同时,我们认为在这本专著中应十分注意反映有关领域的国际研究前沿与发展方向,介绍国际上新的研究成果与引用最近的国际文献与资料,目的是希望读者能了解新的研究动态与学术水平.另一方面,我们十分重视我国科学家与研究工作者在分子筛与多孔材料领域取得的研究与应用成果,并尽量在本书中得到反映.在上述思想的指导下,我和庞文琴教授在征求有关同仁意见的基础上确立了本书撰写的方针与思路且拟定了这本专著的撰写提纲,有关章节由庞文琴教授(第七章)、于吉红教授(第二、八章)、陈接胜教授(第十章)



与我本人(第一、四、五、六章)分别撰写.介孔材料及其合成最早的开拓研究工作者之一、旅美学者霍启升博士为本书精心撰写了第九章(介孔材料)与第三章.还值得提出的是,我们邀请了复旦大学高滋教授为本书撰写了“沸石分子筛的孔道与表面修饰”一节,为本书的出版作出了贡献.在整个撰写与成稿过程中,我们不断得到有关专家与本室同仁们的帮助与讨论.本室李乙博士研究生为本书的出版做了大量整理和编辑工作,徐妮工程师在文字加工方面做了许多工作,在此我们一并向上述有关同仁们致以衷心的感谢.本书的出版还得到了林励吾院士和何鸣元院士的热情支持和帮助;林励吾院士还欣然为本书作序,特此对他们致以诚挚的谢意。

由于本书所涉及的领域较广,其内容又关联到不少复杂的科学问题,加之学识水平与能力有限,必然会存在一些不当与错误之处,恳切希望广大读者批评与指正.

徐如人

吉林大学无机合成与制备化学国家重点实验室

2003年9月于长春

# 目 录

|   |    |
|---|----|
| <b>第一章 绪论</b> .....                         | 1  |
| <b>第一节 多孔物质的演变与发展</b> .....                 | 2  |
| 1.1.1 从天然沸石到人工合成沸石 .....                    | 2  |
| 1.1.2 从低硅沸石到高硅沸石 .....                      | 5  |
| 1.1.3 从沸石分子筛到磷酸铝分子筛与微孔磷酸盐 .....             | 6  |
| 1.1.4 从十二元环微孔到超大微孔 .....                    | 8  |
| 1.1.5 从超大微孔到介孔 .....                        | 9  |
| 1.1.6 大孔材料正在起步 .....                        | 10 |
| 1.1.7 从无机多孔骨架到金属有机多孔骨架 .....                | 11 |
| <b>第二节 主要应用领域与发展前景</b> .....                | 13 |
| 1.2.1 微孔分子筛的传统应用领域与发展前景 .....               | 15 |
| 1.2.2 在高新技术先进材料应用领域的发展前景 .....              | 16 |
| 1.2.3 介孔材料的主要应用领域与发展前景 .....                | 18 |
| <b>第三节 分子筛与多孔材料化学的发展</b> .....              | 20 |
| 1.3.1 从造孔合成化学向多孔材料的分子工程学的发展 .....           | 21 |
| 1.3.2 多孔催化研究领域的发展 .....                     | 22 |
| <b>第四节 分子筛与多孔材料化学有关的专著,国际会议论文集和期刊</b> ..... | 23 |
| 1.4.1 国际上的重要专著 .....                        | 23 |
| 1.4.2 我国专著 .....                            | 24 |
| 1.4.3 手册类图表集 .....                          | 24 |
| 1.4.4 国际沸石分子筛会议论文集 .....                    | 25 |
| 1.4.5 重要分支国际学术会议论文集 .....                   | 26 |
| 1.4.6 重要的综述性文献 .....                        | 29 |
| 1.4.7 主要的国际性期刊 .....                        | 30 |
| <b>参考文献</b> .....                           | 30 |
| <b>第二章 微孔化合物的结构化学</b> .....                 | 34 |
| <b>第一节 引言</b> .....                         | 34 |
| <b>第二节 分子筛的结构单元</b> .....                   | 39 |
| 2.2.1 初级结构单元 .....                          | 39 |

|       |                          |     |
|-------|--------------------------|-----|
| 2.2.2 | 次级结构单元                   | 39  |
| 2.2.3 | 特征的笼形结构单元                | 42  |
| 2.2.4 | 特征的链和层状结构单元              | 46  |
| 2.2.5 | 周期性结构单元                  | 48  |
| 第三节   | 分子筛的组成                   | 53  |
| 2.3.1 | 骨架的组成                    | 53  |
| 2.3.2 | 阳离子在结构中的分布与位置            | 55  |
| 2.3.3 | 有机胺物种                    | 58  |
| 第四节   | 分子筛的骨架结构                 | 59  |
| 2.4.1 | 环构形与配位序                  | 59  |
| 2.4.2 | 分子筛孔口环数与孔道维数             | 61  |
| 2.4.3 | 骨架密度                     | 67  |
| 2.4.4 | 分子筛的结构                   | 68  |
| 第五节   | 类分子筛空旷骨架无机微孔化合物的结构       | 85  |
| 2.5.1 | Al/P 比小于 1 的阴离子空旷骨架结构磷酸铝 | 85  |
| 2.5.2 | 超大孔空旷骨架结构磷酸镓             | 98  |
| 2.5.3 | 超大孔与手性空旷骨架结构磷酸铟          | 101 |
| 2.5.4 | 超大孔与手性空旷骨架结构磷酸铋          | 103 |
| 2.5.5 | 超大孔空旷骨架结构磷酸铁和磷酸镍         | 105 |
| 2.5.6 | 超大孔与手性空旷骨架结构磷酸钒          | 106 |
| 2.5.7 | 超大孔与手性空旷骨架结构氧化锆          | 108 |
| 2.5.8 | 超大孔空旷骨架结构硫化铟             | 110 |
| 第六节   | 结束语                      | 112 |
|       | 参考文献                     | 113 |
| 第三章   | 多孔材料的结构分析与性质表征           | 126 |
| 第一节   | 引言                       | 126 |
| 3.1.1 | 分析手段                     | 127 |
| 3.1.2 | 多孔材料性质表征的特点              | 128 |
| 3.1.3 | 多孔材料常见的性质表征要求和可行的分析方法    | 128 |
| 第二节   | X 射线粉末衍射及其他衍射方法          | 130 |
| 3.2.1 | Bragg 方程                 | 131 |
| 3.2.2 | 仪器设备与样品的准备               | 133 |
| 3.2.3 | 数据收集与相指认                 | 136 |
| 3.2.4 | 用粉末衍射确定晶体结构及其应用          | 137 |
| 3.2.5 | 单晶 X 射线衍射                | 143 |

|       |                         |     |
|-------|-------------------------|-----|
| 3.2.6 | 电子衍射                    | 144 |
| 3.2.7 | 中子衍射                    | 144 |
| 第三节   | 吸附分析                    | 145 |
| 3.3.1 | 吸附平衡等温线                 | 145 |
| 3.3.2 | 测量吸附平衡等温线的主要实验方法        | 148 |
| 3.3.3 | 孔径尺寸                    | 149 |
| 3.3.4 | 孔体积(孔容)                 | 150 |
| 3.3.5 | BET 表面积                 | 151 |
| 3.3.6 | $t$ -曲线方法               | 152 |
| 3.3.7 | $\alpha_s$ -曲线方法        | 152 |
| 3.3.8 | 吸附分析在多孔材料表征和鉴定中的应用      | 153 |
| 3.3.9 | 小结                      | 155 |
| 第四节   | 电子显微技术                  | 155 |
| 3.4.1 | 光学显微镜与电子显微镜             | 156 |
| 3.4.2 | 扫描电镜                    | 157 |
| 3.4.3 | 样品的处理                   | 158 |
| 3.4.4 | 扫描电镜在沸石研究中的应用           | 159 |
| 3.4.5 | 透射电镜                    | 160 |
| 3.4.6 | 透射电子显微镜在微孔和介孔材料结构分析中的应用 | 161 |
| 3.4.7 | 电子显微技术的其他手段             | 162 |
| 第五节   | 核磁共振                    | 164 |
| 3.5.1 | NMR 简介                  | 164 |
| 3.5.2 | 骨架 NMR                  | 167 |
| 3.5.3 | 非骨架原子 NMR               | 170 |
| 第六节   | 红外光谱                    | 171 |
| 3.6.1 | 骨架振动                    | 171 |
| 3.6.2 | 硅铝比以及杂原子取代              | 173 |
| 3.6.3 | 表面羟基以及酸性质               | 173 |
| 3.6.4 | 阳离子振动                   | 174 |
| 3.6.5 | 应用小结                    | 175 |
| 第七节   | 化学组成及宏观性质分析             | 175 |
| 3.7.1 | 金属的测定                   | 175 |
| 3.7.2 | 催化反应                    | 177 |
| 3.7.3 | 离子交换能力                  | 177 |
| 3.7.4 | 穆斯堡尔谱                   | 178 |

|   |     |
|---|-----|
| 第八节 热分析                                   | 178 |
| 3.8.1 热分析技术的方法分类                          | 179 |
| 3.8.2 吸附水和有机模板剂确定                         | 179 |
| 3.8.3 稳定性研究                               | 180 |
| 3.8.4 室温(及高于室温)吸附量测定                      | 180 |
| 3.8.5 氨脱附法测量酸性                            | 180 |
| 第九节 计算机分子模拟技术                             | 180 |
| 3.9.1 结构研究                                | 181 |
| 3.9.2 结构与性能的关系                            | 184 |
| 3.9.3 指导合成:新型分子筛的设计                       | 186 |
| 第十节 几个综合应用各种分析手段的例子                       | 186 |
| 3.10.1 新结构测定:SSZ-58 结构分析                  | 186 |
| 3.10.2 纳米尺寸的 Y 型沸石的合成与表征                  | 187 |
| 3.10.3 晶化机理和骨架取代:SAPO-34 晶化过程和 Si 取代机理的研究 | 188 |
| 3.10.4 分子筛孔道内客体物种的鉴定:微孔磷酸硅铝孔道内生成一价锌       | 189 |
| 3.10.5 常用的现代分析技术在沸石和分子筛分析中的应用             | 189 |
| 参考文献                                      | 191 |
| <b>第四章 微孔化合物的合成化学(上)——基本规律与合成路线</b>       | 198 |
| <b>第一节 水(溶剂)热合成基础</b>                     | 198 |
| 4.1.1 水(溶剂)热合成反应的特点                       | 198 |
| 4.1.2 水(溶剂)热反应的基本类型                       | 199 |
| 4.1.3 反应介质的性质                             | 201 |
| 4.1.4 水(溶剂)热合成技术                          | 205 |
| 4.1.5 水(溶剂)热路线在微孔晶体合成与多孔材料制备中的应用概况        | 206 |
| <b>第二节 微孔化合物的合成路线与基本合成规律</b>              | 206 |
| 4.2.1 沸石的水热合成路线                           | 207 |
| 4.2.2 磷酸铝的溶剂热合成路线                         | 225 |
| 4.2.3 微波辐射下的分子筛晶化合成                       | 234 |
| 4.2.4 氟离子存在下的水热合成路线                       | 237 |
| 4.2.5 一些特殊合成路线                            | 240 |
| 4.2.6 组合合成方法与技术微孔化合物合成中的应用                | 242 |
| <b>第三节 若干重要分子筛的合成实例</b>                   | 245 |
| 4.3.1 Linde-A 型分子筛                        | 245 |
| 4.3.2 八面沸石型分子筛                            | 246 |
| 4.3.3 丝光沸石型分子筛                            | 249 |

|  |     |
|--|-----|
| 4.3.4 ZSM-5 型分子筛 .....                             | 250 |
| 4.3.5 $\beta$ 型分子筛 .....                           | 251 |
| 4.3.6 L 型沸石 .....                                  | 253 |
| 4.3.7 $\text{AlPO}_4$ -5 型分子筛 .....                | 254 |
| 4.3.8 $\text{AlPO}_4$ -11 型分子筛 .....               | 255 |
| 4.3.9 SAPO-31 型分子筛 .....                           | 255 |
| 4.3.10 SAPO-34 型分子筛 .....                          | 257 |
| 4.3.11 TS-1 型分子筛 .....                             | 258 |
| 参考文献 .....   | 259 |
| <b>第五章 微孔化合物的合成化学(下)——特殊类型、结构与聚集形态微孔化合物</b> .....  | 265 |
| <b>第一节 特殊类型与结构微孔化合物的合成化学</b> .....                 | 265 |
| 5.1.1 $\text{M(III)X(V)}\text{O}_4$ 型微孔化合物家族 ..... | 265 |
| 5.1.2 微孔过渡金属磷酸盐 .....                              | 268 |
| 5.1.3 微孔硼铝体系 .....                                 | 272 |
| 5.1.4 含硫、氯、氮微孔骨架化合物 .....                          | 275 |
| 5.1.5 超大微孔化合物 .....                                | 276 |
| 5.1.6 具有交叉(或内联接)孔道结构的类沸石分子筛 .....                  | 283 |
| 5.1.7 层柱型微孔材料 .....                                | 286 |
| 5.1.8 微孔手性催化材料 .....                               | 288 |
| <b>第二节 特殊聚集形态微孔化合物的合成化学</b> .....                  | 295 |
| 5.2.1 单晶与完美晶体 .....                                | 295 |
| 5.2.2 纳米晶与超细微粒 .....                               | 305 |
| 5.2.3 分子筛膜的制备 .....                                | 310 |
| 5.2.4 外模板作用下具有特定聚集形态微孔材料的合成 .....                  | 314 |
| 参考文献 .....   | 318 |
| <b>第六章 微孔化合物的晶化</b> .....                          | 324 |
| <b>第一节 沸石晶化的起始物料</b> .....                         | 324 |
| 6.1.1 常用硅源的结构与制法 .....                             | 324 |
| 6.1.2 常用铝源酸盐的状态与结构 .....                           | 354 |
| <b>第二节 沸石的生成过程与晶化机理</b> .....                      | 356 |
| 6.2.1 固相转变机理 .....                                 | 357 |
| 6.2.2 液相转变机理 .....                                 | 359 |
| 6.2.3 生成过程的液相机理中的几个重要问题 .....                      | 364 |
| 6.2.4 双相转变机理 .....                                 | 379 |

|            |                                 |            |
|------------|---------------------------------|------------|
| 第三节        | 微孔化合物晶化的结构导向与模板作用·····          | 381        |
| 6.3.1      | 客体分子(离子)在造孔合成中的作用·····          | 381        |
| 6.3.2      | 分子模拟研究主-客体间相互作用·····            | 397        |
| 6.3.3      | 结论与展望·····                      | 399        |
| 第四节        | 沸石的晶化动力学·····                   | 400        |
| 参考文献       | ·····                           | 409        |
| <b>第七章</b> | <b>分子筛的制备、二次合成与修饰改性</b> ·····   | <b>416</b> |
| 第一节        | 分子筛的制备——微孔化合物的脱模·····           | 416        |
| 7.1.1      | 高温灼烧法·····                      | 416        |
| 7.1.2      | 化学反应法·····                      | 417        |
| 7.1.3      | 溶剂萃取法·····                      | 419        |
| 第二节        | 二次合成的概述·····                    | 420        |
| 第三节        | 沸石分子筛的阳离子交换改性·····              | 421        |
| 7.3.1      | 沸石分子筛阳离子交换的一些基本规律·····          | 421        |
| 7.3.2      | LTA型沸石的离子交换改性·····              | 427        |
| 7.3.3      | FAU型分子筛的离子交换改性·····             | 432        |
| 第四节        | 沸石分子筛的脱铝改性·····                 | 436        |
| 7.4.1      | 沸石分子筛的脱铝路线与方法·····              | 437        |
| 7.4.2      | 高温水热下的脱铝与超稳化·····               | 437        |
| 7.4.3      | 沸石分子筛的化学法脱铝补硅·····              | 442        |
| 第五节        | 分子筛骨架的杂原子同晶置换·····              | 450        |
| 7.5.1      | 分子筛的镓化——液固相同晶置换法·····           | 451        |
| 7.5.2      | 含钛分子筛的二次合成——气固相同晶置换法·····       | 454        |
| 7.5.3      | 杂原子分子筛的高温水蒸气“脱杂”·····           | 455        |
| 第六节        | 沸石分子筛的孔道和表面修饰·····              | 456        |
| 7.6.1      | 阳离子交换法·····                     | 457        |
| 7.6.2      | 孔道修饰法·····                      | 458        |
| 7.6.3      | 外表面修饰法·····                     | 460        |
| 参考文献       | ·····                           | 466        |
| <b>第八章</b> | <b>无机微孔晶体材料的分子设计与定向合成</b> ····· | <b>470</b> |
| 第一节        | 引言·····                         | 470        |
| 第二节        | 无机微孔晶体的结构设计方法·····              | 471        |
| 8.2.1      | 模拟退火原子组装分子筛骨架的设计方法·····         | 471        |
| 8.2.2      | 以2D网层组装3D骨架结构的设计方法·····         | 473        |
| 8.2.3      | 次级结构单元组装分子筛骨架的设计方法·····         | 479        |

|  |     |
|--|-----|
| 8.2.4 限定禁区原子组装分子筛骨架的设计方法 .....   | 483 |
| 8.2.5 具有 $\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}^{3-}$ 计量比的 2D(3,4)-网层结构的设计方法 .....  | 494 |
| 第三节 无机微孔晶体材料的定向合成 .....  | 496 |
| 8.3.1 数据挖掘指导下的定向合成路线 .....   | 496 |
| 8.3.2 模板作用指导下的定向合成路线 .....   | 500 |
| 8.3.3 基块构筑法的定向合成途径 .....   | 518 |
| 第四节 展望 .....   | 520 |
| 参考文献 .....   | 521 |
| 第九章 介孔材料——合成、结构及性能表征 .....   | 528 |
| 第一节 引言 .....   | 529 |
| 9.1.1 孔材料 .....  | 529 |
| 9.1.2 介孔材料与有序介孔材料 .....  | 530 |
| 9.1.3 有序介孔材料的合成背景 .....  | 534 |
| 第二节 有序介孔材料的合成特征与生成机理 .....   | 540 |
| 9.2.1 介孔材料合成的基本特征 .....  | 540 |
| 9.2.2 六方结构介孔材料的发现:历史与经验 .....  | 541 |
| 9.2.3 介观结构组装体系:有机和无机之间的相互作用方式 .....  | 543 |
| 9.2.4 介观结构的生成机理:液晶模板机理和协同作用机理 .....  | 547 |
| 9.2.5 表面活性剂的有效堆积参数 $g$ .....   | 555 |
| 9.2.6 介观结构组装的物理化学过程 .....  | 557 |
| 第三节 介孔氧化硅与硅酸盐:结构与材料的合成 .....   | 560 |
| 9.3.1 介孔氧化硅材料、结构特点及表征手段 .....  | 560 |
| 9.3.2 二维六方结构:MCM-41, SBA-15 和 SBA-3 .....  | 566 |
| 9.3.3 立方孔道结构:MCM-48, FDU-5 与一、三维交叉孔道结构 .....   | 572 |
| 9.3.4 来自自然界的启示——从蜂巢和泡沫到笼形结构的介孔材料 .....   | 577 |
| 9.3.5 三维六方-立方共生结构:SBA-2, SBA-12 和 FDU-1 .....  | 581 |
| 9.3.6 立方结构( $\text{Pm}\bar{3}\text{n}$ ):SBA-1 和 SBA-6 .....   | 585 |
| 9.3.7 立方结构( $\text{Im}\bar{3}\text{m}$ ):SBA-16 .....  | 588 |
| 9.3.8 其他立方结构:FDU-12( $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ), SBA-11( $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ )和 FDU-2( $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ ) ..... | 590 |
| 9.3.9 六方结构 MCM-41 的变体:SBA-8 和 KSW-2 .....  | 592 |
| 9.3.10 其他结构:KIT, MSU 及其他 .....   | 595 |
| 9.3.11 相变及其控制 .....  | 596 |
| 第四节 合成策略 .....   | 597 |
| 9.4.1 合成方法 .....   | 597 |
| 9.4.2 表面活性剂:种类、结构与产物的关系和表面活性剂的脱除 .....   | 598 |



|            |                                |            |
|------------|--------------------------------|------------|
| 9.4.3      | 非表面活性剂作为模板剂                    | 602        |
| 9.4.4      | 介孔孔径的大小与孔径调节方法                 | 602        |
| 9.4.5      | 氧化硅基介孔材料的稳定化                   | 604        |
| 9.4.6      | 合成后处理                          | 606        |
| 9.4.7      | 酸碱对路线的自我调节合成                   | 608        |
| 9.4.8      | 沸石纳米粒子的组装                      | 608        |
| 9.4.9      | 合成规律与合成影响因素                    | 612        |
| 9.4.10     | 化学修饰与改性处理方法                    | 615        |
| <b>第五节</b> | <b>介孔材料组成的扩展</b>               | <b>619</b> |
| 9.5.1      | 金属元素掺杂的二氧化硅介孔材料                | 621        |
| 9.5.2      | 有机-无机杂化材料                      | 624        |
| 9.5.3      | 金属氧化物                          | 627        |
| 9.5.4      | 介孔磷酸盐                          | 629        |
| 9.5.5      | 半导体材料                          | 630        |
| 9.5.6      | 介孔碳                            | 630        |
| 9.5.7      | 金属                             | 633        |
| <b>第六节</b> | <b>介孔材料的形体控制、大孔材料及多级有序结构材料</b> | <b>633</b> |
| 9.6.1      | 介孔材料的“单晶”                      | 634        |
| 9.6.2      | 介孔材料的微观形貌                      | 635        |
| 9.6.3      | 宏观形体的控制                        | 636        |
| 9.6.4      | 大孔材料                           | 639        |
| 9.6.5      | 大孔材料的模板合成                      | 640        |
| 9.6.6      | 多级有序介孔或大孔复合材料                  | 645        |
| <b>第七节</b> | <b>应用与研究进展</b>                 | <b>649</b> |
| 9.7.1      | 在化工领域的应用                       | 649        |
| 9.7.2      | 在生物和医药领域的应用                    | 652        |
| 9.7.3      | 在环境保护领域的应用                     | 653        |
| 9.7.4      | 在功能材料领域的应用                     | 655        |
| 9.7.5      | 近年来新进展                         | 656        |
| 9.7.6      | 介孔材料研究面临的问题                    | 657        |
| 9.7.7      | 结语                             | 658        |
|            | 参考文献                           | 658        |
| <b>第十章</b> | <b>多孔主客体先进材料</b>               | <b>685</b> |
| <b>第一节</b> | <b>分子筛中的金属簇</b>                | <b>685</b> |
| 10.1.1     | 金属簇定义                          | 685        |