

# 无机合成与 制备化学

第二版 下册

Inorganic Synthesis and  
Preparative Chemistry  
(The Second Edition)

徐如人 庞文琴 霍启升 主编



高等教育出版社  
Higher Education Press

# 无机合成与制备化学

第二版

下 册

## Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry

(The Second Edition)

徐如人 庞文琴 霍启升 主编

高等教育出版社

## 内容简介

全书分上、下两册出版,共 24 章。上册以特种条件下无机合成反应为纲展开,论述了在高温、低热、深冷与真空、水热与溶剂热、高压与超高压、光、微波与等离子体等条件下的无机合成与制备化学;介绍了重要性大合成化学已成体系且具特色的六大类化合物:配位化合物、配位聚合物、簇合物、金属有机化合物、非化学计量比化合物与无机聚合物的合成、制备与组装化学。下册选择了七类重要的无机材料:多孔、陶瓷、非晶态、纳米、无机膜、合成晶体与先进功能材料作为代表,讨论了它们的制备与组装化学问题,同时给读者介绍了近期蓬勃兴起的两个前沿领域:仿生合成、设计与定向合成。书中列出了包括近十年新进展的三千余篇参考文献。

本书可作为化学、化工、材料等专业研究生与本科高年级学生的教学用书,也可供广大科研技术人员参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

无机合成与制备化学. 下册 / 徐如人, 庞文琴, 霍启升主编. —2 版. —北京:高等教育出版社, 2009. 2

ISBN 978 - 7 - 04 - 025553 - 9

I. 无… II. ①徐…②庞…③霍… III. ①无机化学 - 合成化学 - 高等学校 - 教材②无机化合物 - 制备 - 高等学校 - 教材 IV. O611.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 213269 号

策划编辑 殷 英      责任编辑 董淑静      封面设计 张 楠      责任绘图 尹文军  
版式设计 范晓红      责任校对 杨雪莲      责任印制 宋克学

出版发行 高等教育出版社  
社 址 北京市西城区德外大街 4 号  
邮政编码 100120  
总 机 010 - 58581000

经 销 蓝色畅想图书发行有限公司  
印 刷 高等教育出版社印刷厂

开 本 787 × 1092 1/16  
印 张 35.5  
字 数 860 000  
彩 插 1

购书热线 010 - 58581118  
免费咨询 800 - 810 - 0598  
网 址 <http://www.hep.edu.cn>  
<http://www.hep.com.cn>  
网上订购 <http://www.landaco.com>  
<http://www.landaco.com.cn>  
畅想教育 <http://www.widedu.com>

版 次 2001 年 6 月第 1 版  
2009 年 2 月第 2 版  
印 次 2009 年 2 月第 1 次印刷  
定 价 56.00 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 25553 - 00



# 无限风光在险峰——长白山天池

## 主 编

**徐如人教授** 无机化学家，1991年当选为中国科学院院士，2003年当选为第三世界科学院 (TWAS) 院士。1952年任教于吉林大学化学系至今，长期从事无机合成化学、分子筛多孔材料化学与分子工程学领域的研究与教学，任 *Journal of Materials Chemistry*, *Microporous and Mesoporous Materials* 等九种国际专业杂志的顾问编委，1998年当选为国际分子筛协会 (IZA) 理事，2007年任第十五届国际分子筛大会主席。

**庞文琴教授** 无机化学家，1952年任教于吉林大学化学系至今。曾任吉林大学无机合成研究室主任、《中国科学院研究生教学丛书》化学学科编委。长期从事无机合成化学、多孔材料化学等领域的研究与教学，获国家自然科学基金二等奖一次、三等奖两次，教育部与吉林省科技进步一等奖三次，发表学术论文三百多篇并编撰多部专著。

**霍启升教授** 1992年获博士学位，师从徐如人院士，1992—1997年在美国加州大学圣巴巴拉校区 (UCSB) 从事博士后研究，其后任职于美国 Sandia 与太平洋西北国家实验室，从事无机材料合成与分子筛领域的研究，是开拓有序介孔材料及相关分支学科的前驱者之一，在 *Nature* 与 *Science* 杂志上发表过数篇经典性的论文，2007年至今任吉林大学无机合成与制备化学国家重点实验室教授。

# 目 录

第 16 章 多孔材料的合成化学	1
第 1 节 多孔材料与它的分类	1
第 2 节 沸石和微孔晶体的结构化学	2
16.2.1 沸石的基本结构单元	4
16.2.2 沸石与分子筛的骨架结构	4
16.2.3 沸石结构类型与孔道尺寸	6
16.2.4 晶体结构的非完美性	7
16.2.5 沸石与分子筛的组成	8
第 3 节 分子筛与 MOF 的合成	9
16.3.1 水热合成	9
16.3.2 典型沸石的合成	10
16.3.3 全硅分子筛与笼合物	11
16.3.4 磷酸铝分子筛	11
16.3.5 分子筛与元素周期表——杂原子取代	11
16.3.6 硫化物分子筛	12
16.3.7 金属有机骨架化合物(MOF)	12
第 4 节 沸石和分子筛的生成机理与基本合成规律	14
16.4.1 生成机理	14
16.4.2 合成添加剂	18
16.4.3 合成规律	21
16.4.4 特殊合成策略与方法	25
第 5 节 有序介孔材料	31
16.5.1 介孔材料	32
16.5.2 生成机理	33
16.5.3 典型结构与材料	40
16.5.4 掺杂及非硅组成的介孔材料	51
16.5.5 合成策略与合成规律	56
16.5.6 介孔材料的形体合成	69
第 6 节 大孔材料	71
16.6.1 模板合成	71
16.6.2 多层次自组装	73
第 7 节 其它非模板方法合成的无机多孔材料	75
16.7.1 多孔氧化铝材料	75
16.7.2 多孔碳材料	75
16.7.3 气凝胶	77
16.7.4 层柱材料	77
第 8 节 应用与展望	78
参考文献	79
第 17 章 插层与主-客体功能材料的组装化学	93
(一) 阴离子插层材料的组装化学	92
第 1 节 前言	92
第 2 节 阴离子插层材料的结构	93
17.2.1 LDHs 的晶体结构	93
17.2.2 金属离子	94
17.2.3 层间离子	101

第 3 节 阴离子插层材料的制备化学 .....	102	第 10 节 多孔主体组装金属配合物 .....	186
17.3.1 LDHs 的常规制备方法 .....	102	17.10.1 金属-吡啶类配合物组装 .....	186
17.3.2 LDHs 化学组成的调控 .....	110	17.10.2 金属-Schiff 碱配合物组装 .....	189
17.3.3 LDHs 介观尺寸的调控 .....	111	17.10.3 卟啉、酞菁类配合物组装 .....	190
17.3.4 LDHs 宏观形貌的调控 .....	119	17.10.4 其它金属配合物组装 .....	192
17.3.5 LDHs 薄膜的制备 .....	121	参考文献 .....	194
17.3.6 小结 .....	128	<b>第 18 章 先进陶瓷材料的制备化学</b> .....	<b>204</b>
第 4 节 阴离子插层材料的组装化学 .....	128	第 1 节 纳米陶瓷 .....	205
17.4.1 插层组装原理 .....	128	18.1.1 超微粉体的合成 .....	206
17.4.2 插层组装方法 .....	130	18.1.2 超微粉体的成型 .....	216
17.4.3 插层组装动力学的研究 .....	136	18.1.3 纳米陶瓷的烧结技术 .....	217
17.4.4 插层组装 LDHs——分子容器与分子反应器 .....	140	第 2 节 复相和多相陶瓷 .....	219
17.4.5 小结 .....	144	18.2.1 粉体表面修饰和改性 .....	220
第 5 节 结语 .....	145	18.2.2 复(多)相陶瓷的成型和烧结 .....	223
参考文献 .....	146	第 3 节 结构功能一体化陶瓷 .....	225
(二) 主-客体功能材料组装 .....	161	18.3.1 CNTs/SiO <sub>2</sub> 复合材料 .....	226
第 6 节 多孔主体中的金属簇 .....	161	18.3.2 YAG(Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> )透明陶瓷 .....	227
17.6.1 金属簇概述 .....	161	参考文献 .....	230
17.6.2 多孔主体中金属簇的制备方法 .....	162	<b>第 19 章 非晶态材料及其制备化学</b> .....	<b>236</b>
17.6.3 碱金属离子簇 .....	163	第 1 节 非晶的结构 .....	236
17.6.4 银金属簇 .....	167	19.1.1 非晶的形态学 .....	237
17.6.5 贵金属簇 .....	168	19.1.2 非晶的长程无序 .....	238
17.6.6 其它金属簇 .....	169	19.1.3 分子动力学计算机模拟 .....	240
17.6.7 金属氧化物或羟氧化物簇 .....	170	19.1.4 非晶合金中的原子扩散 .....	243
第 7 节 多孔主体中的染料 .....	171	第 2 节 非晶合金的形成规律 .....	244
第 8 节 多孔主体中的聚合物及碳物质 .....	175	19.2.1 形成非晶合金的合金化原则 .....	244
17.8.1 多孔主体中的聚合物 .....	175	19.2.2 形成金属玻璃半经验判据 .....	245
17.8.2 利用多孔主体作模板制备多孔碳 .....	176	19.2.3 热力学 T <sub>0</sub> 线判据 .....	249
17.8.3 多孔主体中组装富勒烯 .....	177	19.2.4 高压下非晶合金的形成 .....	251
17.8.4 直孔道分子筛中碳纳米管的生长 .....	177	第 3 节 非晶材料制备技术 .....	253
第 9 节 多孔主体组装半导体纳米粒子 .....	181	19.3.1 熔液急冷法 .....	253
		19.3.2 雾化法 .....	254
		19.3.3 激光熔凝法 .....	255
		19.3.4 乳化液滴法 .....	257

19.3.5	机械法	258	20.3.11	冷冻干燥法	303
19.3.6	固态反应法	259	20.3.12	还原法	304
19.3.7	辐照法	260	20.3.13	$\gamma$ 射线辐照法	304
第4节	非晶合金的应用	262	20.3.14	模板合成法	305
19.4.1	非晶软磁合金	262	20.3.15	金属有机前驱物热分解法	305
19.4.2	非晶催化材料	265	20.3.16	LSS法	307
19.4.3	非晶结构材料	265	第4节	由气体制备纳米粒子	307
19.4.4	非晶耐蚀合金	266	20.4.1	真空蒸发法	308
19.4.5	大块非晶合金	267	20.4.2	等离子体法	308
19.4.6	其它应用	270	20.4.3	化学气相沉积法	308
第5节	块体非晶基复合材料	270	20.4.4	激光气相合成法	310
19.5.1	非晶基复合材料的制备 方法	271	第5节	纳米结构材料的制备	310
19.5.2	Zr基非晶合金复合材料	271	20.5.1	特殊形态的纳米材料合成	311
19.5.3	Mg基非晶合金复合材料	278	20.5.2	纳米粒子的表面修饰	314
19.5.4	Cu基非晶合金复合材料	284	20.5.3	纳米材料的复合	316
参考文献		286	20.5.4	纳米结构材料的组装	318
			参考文献		323
第20章	纳米粒子与材料的制备 化学	290	第21章	无机膜的制备化学	329
第1节	引言	290	第1节	概论	329
第2节	由固态制备纳米粒子	293	21.1.1	无机膜及其发展概况	329
20.2.1	低温粉碎法	293	21.1.2	无机膜的技术应用	330
20.2.2	超声波粉碎法	293	21.1.3	无机膜制备技术	332
20.2.3	机械合金化法(高能球磨法)	293	第2节	多孔陶瓷支撑体膜的 制备	334
20.2.4	爆炸法	294	21.2.1	陶瓷工艺过程用的添加剂	334
20.2.5	固相热分解法	294	21.2.2	挤压成型法	336
20.2.6	室温固相反应法	295	21.2.3	流延法	337
第3节	由溶液制备纳米粒子	295	21.2.4	支撑体膜的其它制作方法	338
20.3.1	沉淀法	295	第3节	悬浮粒子法制备陶瓷微 滤膜	339
20.3.2	络合沉淀法	296	21.3.1	悬浮粒子法技术概述	339
20.3.3	水解法	296	21.3.2	高化学稳定性的 $ZrO_2-Al_2O_3$ 复合膜制备	342
20.3.4	水热法	297	21.3.3	生体兼容的氧化钛陶瓷微滤膜 的制备	343
20.3.5	溶剂热合成法	298	21.3.4	高温热粒子收尘、除尘陶瓷膜 的研制	344
20.3.6	醇盐法	299	第4节	溶胶-凝胶法制备多孔	
20.3.7	溶胶-凝胶法	300			
20.3.8	微乳液法	302			
20.3.9	溶剂蒸发法	303			
20.3.10	喷雾热分解法	303			

陶瓷膜 .....	346	22.3.2 气相生长 .....	390
21.4.1 溶胶-凝胶基本原理 .....	346	22.3.3 溶液生长 .....	396
21.4.2 无机陶瓷膜中孔形成机理 .....	347	22.3.4 助溶剂(高温熔液)生长 .....	399
21.4.3 浸渍提拉法 .....	349	22.3.5 熔体生长 .....	402
21.4.4 湿凝胶膜的干燥与烧结 .....	350	22.3.6 固相生长 .....	408
21.4.5 溶胶-凝胶法制备微孔陶瓷膜例 .....	350	第4节 材料设计和新晶体材料的探索 .....	409
第5节 化学气相沉积技术制备无机膜 .....	353	22.4.1 从试错法到材料设计 .....	409
21.5.1 化学气相沉积法基本原理 .....	353	22.4.2 带隙工程和半导体发光材料的发展 .....	410
21.5.2 CVD过程在无机膜制备中的应用 .....	355	22.4.3 新型激光晶体的探索 .....	413
21.5.3 单一混合源 MOCVD法制备多组分氧化物功能薄膜 .....	357	22.4.4 无机非线性光学晶体的分子工程 .....	419
21.5.4 气溶胶辅助的 CVD技术制备陶瓷膜燃料电池功能膜 .....	359	22.4.5 介电超晶格材料的设计和制备 .....	427
第6节 无机中空纤维膜制备 .....	361	参考文献 .....	430
21.6.1 中空陶瓷分离膜——高分子膜制备技术的成功借鉴 .....	361	第23章 无机合成与制备化学的前沿	
21.6.2 相转化-烧结法制备中空纤维陶瓷膜 .....	363	I. 仿生合成	431
21.6.3 中空纤维陶瓷膜的制备例 .....	364	第1节 引言 .....	431
21.6.4 中空纤维陶瓷膜燃料电池的研制 .....	366	第2节 生物矿物与生物矿化 .....	432
参考文献 .....	367	23.2.1 生物矿物的类型和功能 .....	432
第22章 合成晶体	371	23.2.2 生物矿化的构筑过程 .....	436
第1节 从天然晶体到人工晶体 .....	371	23.2.3 生物矿化的基本原理 .....	436
22.1.1 晶体的应用和人工晶体的发展 .....	371	第3节 有机分子调控无机微纳米晶体的生长与组装 .....	437
22.1.2 人工晶体的分类 .....	373	23.3.1 引言 .....	437
第2节 晶体形成的科学 .....	374	23.3.2 双亲水嵌段共聚物(DHBCs) .....	437
22.2.1 相变过程和结晶的驱动力 .....	374	23.3.3 树枝状高分子 .....	440
22.2.2 成核 .....	377	23.3.4 聚电解质 .....	441
22.2.3 晶体生长的界面过程和表面粗糙度 .....	380	23.3.5 单分子膜 .....	443
22.2.4 晶体生长的输运过程及形态稳定性 .....	385	23.3.6 单分散纳米粒子的自组装 .....	443
第3节 合成晶体的方法和技术 .....	388	第4节 生物模板组装无机材料 .....	446
22.3.1 单晶生长方法分类 .....	388	23.4.1 引言 .....	446
		23.4.2 细菌 .....	446
		23.4.3 蛋壳膜 .....	447
		23.4.4 DNA .....	447
		23.4.5 蛋白质 .....	450
		23.4.6 其它 .....	450



第 5 节 仿生合成无机手性材料 .....	451	第 1 节 前言 .....	482
23.5.1 引言 .....	451	第 2 节 无机微孔晶体材料的结构	
23.5.2 具有手性结构的无机材料 .....	451	设计 .....	483
23.5.3 具有手性形貌的无机材料 .....	452	24.2.1 具有特定孔道结构的设计 .....	483
第 6 节 仿生合成多尺度无机		24.2.2 具有特定结构单元结构的	
材料 .....	456	设计 .....	495
23.6.1 引言 .....	456	24.2.3 具有特定计量比骨架结构的	
23.6.2 仿荷叶超疏水材料 .....	457	设计 .....	499
23.6.3 仿贝壳珍珠层材料 .....	459	第 3 节 多孔晶体材料的定向	
23.6.4 仿壁虎脚材料 .....	460	合成 .....	506
23.6.5 仿蜘蛛丝材料 .....	460	24.3.1 无机微孔晶体材料定向合成	
23.6.6 仿生制备多通道微纳米管 .....	461	的重要途径 .....	506
23.6.7 其它仿生物材料 .....	462	24.3.2 金属-有机骨架化合物的设计	
参考文献 .....	463	合成 .....	536
第 24 章 无机合成与制备化学的前沿		第 4 节 结论 .....	546
II. 设计与定向合成——无机多孔晶体		参考文献 .....	546
材料 .....	482	索引 .....	553

# Contents

## Chapter 16 Synthesis of Inorganic

### Porous Materials 1

16.1	Characterization of porous materials .....	1
16.2	Structures of zeolites and microporous materials .....	2
16.3	Microporous materials and their syntheses .....	9
16.4	Formation mechanism of zeolites and molecular sieves .....	14
16.5	Ordered mesoporous materials .....	31
16.6	Macroporous materials .....	71
16.7	Other porous materials made without templates .....	75
16.8	Applications of porous materials .....	78
	References .....	79

## Chapter 17 Assembly Chemistry of

### Anionic Intercalated Materials and Host-Guest Functional Materials 92

(A) Assembly Chemistry of Anionic Intercalated Materials .....	92	
17.1	Introduction .....	92

17.2	Structure of anionic intercalated materials .....	93
17.3	Preparative chemistry of anionic intercalated materials .....	102
17.4	Assembly chemistry of anionic intercalated materials .....	128
17.5	Conclusion .....	145
	References .....	146
(B) Assembly of Host-Guest Functional Materials .....	161	
17.6	Metal clusters in porous materials .....	161
17.7	Dyes in porous materials .....	171
17.8	Polymers and carbon matters in porous hosts .....	175
17.9	Semiconductor nanoparticles in porous hosts .....	181
17.10	Metal complexes in porous materials .....	186
	References .....	194

## Chapter 18 Chemical Preparation of

### Advanced Ceramic Materials 204

18.1	Nano-ceramics .....	205
------	---------------------	-----

18.2	Ceramic matrix composites (CMC).....	219	ceramic microfiltration membranes .....	339	
18.3	Ceramics: Integration of structures and functions ..	225	21.4	The sol-gel process for preparation of porous ceramic membranes .....	346
	References .....	230	21.5	Preparation of inorganic membranes by chemical vapor deposition technique .....	353
<b>Chapter 19 Amorphous Materials and Their Preparative Chemistry</b>		<b>236</b>	21.6	Preparation of inorganic hollow fiber membranes ..	361
19.1	Amorphous structures .....	236		References .....	367
19.2	Formation criteria of amorphous alloys .....	244	<b>Chapter 22 Synthetic Crystals</b>		<b>371</b>
19.3	Preparation technologies of amorphous materials .....	253	22.1	Development from natural to synthetic crystals .....	371
19.4	Applications of amorphous alloys .....	262	22.2	Science of crystal formation .....	374
19.5	Bulk amorphous matrix composite materials .....	270	22.3	Crystal growth methods and technologies .....	388
	References .....	286	22.4	Materials design and exploration of new crystal materials .....	409
<b>Chapter 20 Synthetic Chemistry of Nanomaterials</b>		<b>290</b>		References .....	430
20.1	Introduction .....	290	<b>Chapter 23 The Frontier of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry</b>		
20.2	Synthesis of nanoparticles from solid state .....	293	<b>( I ) – Biomimetic Synthesis</b>		<b>431</b>
20.3	Synthesis of nanoparticles from solution .....	295	23.1	Introduction .....	431
20.4	Synthesis of nanoparticles from gas .....	307	23.2	Biominerals and biomineralization .....	432
20.5	Preparation of nano-structure materials .....	310	23.3	Growth and assembly of inorganic micro/nano crystals modulated by organic molecules .....	437
	References .....	323	23.4	Bio-template assembled inorganic materials .....	446
<b>Chapter 21 Preparative Chemistry of Inorganic Membranes</b>		<b>329</b>	23.5	Biomimetic synthesis of inorganic chiral	
21.1	Introduction .....	329			
21.2	Preparation of porous ceramic supports .....	334			
21.3	Particle suspension process for preparation of the				

---

materials .....	451	24.2	Structural design of inorganic microporous crystalline materials .....	483
23.6 Biomimetic synthesis of multiscale inorganic materials .....	456	24.3	Rational synthesis of inorganic porous crystalline materials .....	506
References .....	463	24.4	Conclusion .....	546
<b>Chapter 24 Frontier of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry</b>		References .....	546	
<b>( II ) – Designed Synthesis</b>	<b>482</b>			
24.1 Introduction .....	482	<b>Index</b>		<b>553</b>

---

# 第 16 章

## 多孔材料的合成化学

### 第 1 节 多孔材料与它的分类

无机多孔固体材料可以是晶体的或是无定形的,无机多孔材料在近半个世纪以来发展很快,合成与性质的研究不但具有学术价值,涉及许多基础科学问题,而且具有实际应用价值,它们被广泛地应用在吸附剂、非均相催化剂、各类载体、离子交换剂以及能源、环境、生命科学、现代化技术等领域,空旷结构和巨大的表面积(内表面和外表面)增强了它们的催化和吸附等能力。近年来此研究领域在各个方面都有很大的进步,发现了许多以前所没有的新材料和新性质,无机多孔材料种类繁多,从天然沸石到合成沸石,从低硅沸石到高硅沸石,从全硅分子筛到磷酸铝分子筛,从磷酸盐到其它组成(如砷酸盐、锆酸盐、亚磷酸盐、硫酸盐、亚硒酸盐以及金属硫化物等),从 8 元环孔道到超大孔分子筛,从微孔分子筛到介孔材料和大孔材料,从纯无机材料到无机-有机杂化材料和金属有机骨架化合物。

按照国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)的定义,多孔材料可以按它们的孔直径分为三类:小于 2 nm 为微孔(micropore);2~50 nm 为介孔(mesopore);大于 50 nm 为大孔(macropore)。有时也将小于 0.7 nm 的微孔称为超微孔,大于 1  $\mu\text{m}$  的大孔称为宏孔。图 16-1 给出了代表几类典型多孔固体材料的孔径分布比较示意图。而根据结构特征,多孔材料可以分成三类:无定形(如图 16-1 中所示的硅胶和活性炭)、次晶和晶体。最简单的鉴定是应用 X 射线衍射,无定形固体没有衍射峰,而次晶没有衍射峰或只有很少几个宽衍射峰,结晶固体能给出的一套特征的衍射峰。无定形和次晶材料(例如图 16-1 所示的无定形二氧化硅凝胶和氧化铝凝胶)缺少长程有序(可能是局部有序的),孔道不规则,因此孔径大小不是均一的且分布很宽。次晶材料虽含有许多小的有序区域,但孔径分布也较宽。结晶材料(如图 16-1 中所示的钾交换的 A 型沸石、Y 型沸石、微孔磷酸铝分子筛 VPI-5)的孔道是由它们的晶体结构决定的,因此孔径大小均一(分布单一),孔道形状和孔径尺寸能通过选择不同的结构来很好地得到控制。有序孔材料(如图 16-1 中所示的 MCM-41)是由有机-无机物种自组装形成的,其孔道按一定的规则排列,孔径分布很窄。由于有序或晶体多孔材料有许多优势,许多应用领域的多孔无定形材料逐渐被多孔晶体材料所取代,如许多反应的无定

形二氧化硅凝胶催化剂载体已经被微孔材料沸石分子筛所取代。

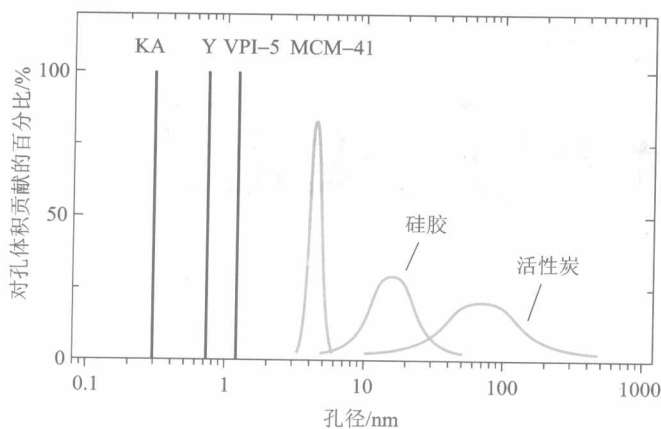


图 16-1 常见多孔固体材料的孔径分布示意图

常见的无定形材料(无序孔结构材料)有硅胶、氧化铝胶、交联黏土、层柱状结构材料、活性炭分子筛等。主要的晶体材料(有序孔结构材料)有沸石、氧化物分子筛、类沸石无机材料、二氧化硅等有序介孔材料、二氧化硅等有序大孔材料,有关的详细知识可以参考有关专著<sup>[1-13]</sup>、综述文章<sup>[14-26]</sup>、专业期刊(主要有 Microporous and Mesoporous Materials,其前身是 Zeolites 和 Microporous Materials)及其它化学和材料科学的期刊与杂志。有关沸石分子筛的基本知识和最新信息可以在国际沸石学会(IZA)网站上获得(<http://www.iza-online.org>)。

常用的无机多孔材料制备方法有:① 沉淀法,固体颗粒从溶液中沉淀出来生成有孔材料;② 水热晶化法,如沸石的制备;③ 热分解方法,通过加热除去可挥发组分生成多孔材料;④ 有选择性的溶解掉部分组分;⑤ 在制造形体(薄膜、片、球块等)过程中生成多孔(二次孔)。

本章将侧重讨论结晶的和有序的多孔材料,主要有微孔材料沸石和分子筛、有序介孔材料及有序大孔材料。考虑到本书的整体方向和范围,本章将不涉及有机高分子聚合物多孔材料和泡沫金属等工程材料。

## 第 2 节 沸石和微孔晶体的结构化学

沸石(zeolite)是最为人知的微孔材料家族。天然沸石早在 1756 年就被发现。沸石的合成历史<sup>[15,27]</sup>可以追溯到 19 世纪中叶,然而,现代沸石合成始于第二次世界大战之后,英国的 Barrer 研究天然沸石矿物的转变,得到新型结构<sup>[28]</sup>。美国的 Milton 开创了使用活性起始原料(新沉淀的硅铝凝胶)的创新性合成,在温和的反应条件下发现了 A 型沸石和 X 型沸石<sup>[29]</sup>。沸石在石油工业催化剂的应用激励和促进着合成方面的研究,新材料的合成、生成机理、结构与性质的研究,以及它们的应用研究一直是崇高而重要的课题。

分子筛(molecular sieve)是以选择性吸附为特征的,1932 年 McBain 提出了分子筛一词是为描述一类具有选择性吸附性质的材料(可以是结晶的也可以是无定形的)。当时,只有

两类分子筛材料是已知的:天然沸石和活性炭。后来,又有多种分子筛材料被发现,包括硅酸盐、磷酸盐、氧化物等。

文献中沸石一词常常被用来描述各种多孔化合物,其实沸石的严格定义应该是一类结晶的硅铝酸盐微孔结晶体,包括天然的和人工合成的。而那些具有类似结构的磷酸盐和纯硅酸盐等应该称为类沸石材料。不论其具有已知的沸石结构,还是新结构(没有硅铝沸石对应物),孔径小于 2 nm 的孔材料可以被称为微孔材料,具有选择性吸附能力的材料才能被称之为分子筛。因为有时界限不是十分清楚,所以过分在意命名与定义是没有实际意义的。

沸石和类沸石分子筛是应用最广泛的催化剂和吸附剂,由于其规则有序的结构,沸石的各种性质在很大程度上是可预测的。沸石具有以下特殊性质:① 骨架组成的可调变性;② 非常高的表面积和吸附容量;③ 吸附性质能被控制,可从亲水性到疏水性;④ 酸性或其它活性中心的强度和浓度能被调整;⑤ 孔道规则且孔径大小正好在多数分子的尺寸(0.5~1.2 nm)范围之内;⑥ 孔腔内可以有较强的电场存在;⑦ 复杂的孔道结构允许沸石和分子筛对产物、反应物或中间物有形状选择性,避免副反应;⑧ 阳离子的可交换性;⑨ 分子筛性质,沸石分离混合物可以基于它们的分子大小、形状、极性、不饱和度等;⑩ 良好的热稳定性和水热稳定性,多数沸石的热稳定性可超过 500 °C;⑪ 较好的化学稳定性,富铝沸石在碱性环境中具有较高的稳定性,而富硅沸石在酸性介质中具有较高的稳定性;⑫ 沸石很容易再生,如加热或减压除去吸附的分子,离子交换除去阳离子。

天然沸石的矿物名称多与发现地和发现者有关,而人工合成的沸石常以发现者的工作单位来命名,如 ZSM 代表 Zeolite Socony Mobil。沸石类化合物包括天然和人工合成的,已超过 600 种,而且还在增加。但是它们并不都是完全不同的,如 ZSM-5 等二十几个材料虽然具有不同的名字,但具有相同的结构,只是在不同的体系或被不同的研究者合成的。被确认的沸石骨架结构类型已有 179 种<sup>[30]</sup>,涵盖大多数已知的天然和合成的沸石与类沸石材料。国际沸石学会(International Zeolite Association, IZA)根据 IUPAC 的命名原则,给每个确定的骨架结构赋予一个代码(由三个英文字母组成),例如,FAU 代表八面沸石, MFI 代表 ZSM-5。相同的结构可以有不同的化学组成,例如, X 型沸石(低硅八面沸石)、Y 型沸石(高硅八面沸石)和 SAPO-37(磷酸硅铝分子筛)具有完全不同的组成,但它们具有相同的 FAU 结构。IUPAC 对沸石的结构与组成的描述也有详细的规定<sup>[30]</sup>,如 X 型沸石可以表示为  $[\text{Na}_{58}] [\text{Al}_{58} \text{Si}_{134} \text{O}_{384}] \text{-FAU}$  或  $\text{Na-}[\text{Al-Si-O}]\text{-FAU}$ 。

在约 60 年的卓有成就的研究之后,沸石分子筛在现代材料科学中占有了一个极其重要的位置。现在主要商业化的沸石有 A 型沸石、 $\beta$  沸石、丝光沸石、X 型和 Y 型沸石、ZSM-5 等。通常合成的沸石分子筛是粉末,可以根据具体工业需要,加入黏合剂和合适的水,混合均匀制成条状或球块。最早的人工合成沸石多为低硅(或富铝)沸石, A 型沸石和 X 型沸石是最典型的代表,它们的生产工艺简单,原料便宜(母液可以继续使用),因此被广泛用于干燥剂和离子交换剂, A 型沸石被广泛用作洗涤剂的添加剂,替代对环境有害的磷酸钠。合成的 A 型沸石是钠型,一价离子占据 8 元环的一部分使得孔径接近 0.4 nm,因此俗称为 4A 分子筛;钾交换的 A 型沸石孔径接近 0.3 nm(钾离子比钠离子大),称为 3A 分子筛;钙交换的 A 型沸石(5A 分子筛)孔径最大,因为二价离子占据 6 元环空出 8 元环主孔道。不同阳离子引起的孔径变化看起来很小,但从分子水平来看是非常重要的。X 型沸石的比表面积

可达  $800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (氮气吸附法测得), 水吸附量高达 30% (质量分数)。

### 16.2.1 沸石的基本结构单元

沸石具有三维空旷骨架结构, 骨架是由硅氧四面体  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  和铝氧四面体  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  通过共用氧原子连接而成, 这些基本结构单元被统称为  $\text{TO}_4$  四面体或 T 原子。所有  $\text{TO}_4$  四面体通过共享氧原子连接成多元环和笼, 被称之为次级结构单元 (SBU), 这些次级结构单元组成沸石的三维骨架结构, 骨架中由环组成的孔道或笼是沸石的最主要结构特征。在骨架中硅氧四面体是中性的, 而铝氧四面体则带有负电荷, 骨架的负电荷由阳离子来平衡。骨架中空部分 (就是分子筛的孔道和笼) 可由阳离子、水或其它客体分子占据, 这些阳离子和客体分子是可以移动的, 阳离子可以被其它阳离子所交换。分子筛骨架的硅原子与铝原子的摩尔比常常被简称为硅铝比  $[n(\text{Si})/n(\text{Al})]$ , 有时也用  $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$  表示。如在 A 型沸石分子筛结构中含有 4 元环和 6 元环 (4 和 6 意思是环中 T 原子的数目),  $n(\text{Si})/n(\text{Al})=1$ , 平衡电荷的  $\text{Na}^+$  位于 A 型沸石的笼中。

在典型的沸石结构中, 每个 T 原子都被四个氧原子所包围, 每个氧原子都与两个 T 原子相连接, 因此这种类型的结构能够用 (4:2) 来表示。然而, 在一些结构中氧原子与一个或三个 T 原子相连接, 或 T 原子连接 5 或 6 个氧原子<sup>[22]</sup>。多数沸石和分子筛子具有 (4:2) 结构, 或省略某些原子后可以描述为 (4:2) 结构, 如在某些磷酸铝 ( $\text{AlPO}_4-21$  等) 结构中, 省略掉五配位铝中来自水或有机客体的氧原子, 则骨架具有 (4:2) 结构。为简单起见, 在描述分子筛骨架的拓扑结构图中经常只描绘出 T 原子 (由一个点或线段的交叉点来表示) 的连接方式, T-T 之间的线段则代表氧原子。

### 16.2.2 沸石与分子筛的骨架结构

沸石和沸石类材料与其它致密硅酸盐结构上的最大差异在于它们的骨架密度较低, 骨架密度是指每立方纳米内含 T 原子的数量, 沸石的最大骨架密度约为 19~21, 多在 12~19, 而致密硅酸盐的最小骨架密度为 20~22。

一个骨架结构能够看成是由一个或多个 SBU 连接而成, 图 16-2 给出了常见的 SBU<sup>[30]</sup>。通过这些 SBU 不同的连接可以产生许多结构类型, 笼可以看成是更大的建筑块, 例如, 从  $\beta$  笼 (方钠石笼) 出发, 可以产生方钠石 (SOD) (一个  $\beta$  笼直接连接到另外一个  $\beta$  笼), A 型沸石 (LTA) (两个  $\beta$  笼通过双 4 元环相连), 八面沸石 (FAU) (两个  $\beta$  笼通过双 6 元环相连) 和六方结构的八面沸石 (EMT) (另一种两个  $\beta$  笼通过双 6 元环的连接方式) (见图 16-3)<sup>[34]</sup>。在 A 型沸石中,  $\beta$  笼围成一个直径为 1.14 nm 的大笼, 其最大窗口只有 8 元环 (约 0.41 nm), 而在八面沸石 (FAU) 中,  $\beta$  笼围成一个直径为 1.18 nm 的大笼 (称为超笼), 其最大窗口为 12 元环 (约 0.74 nm)。高硅沸石结构的显著特征是含有 5 元环, ZSM-5 是典型的代表, 图 16-4 描绘了组成 ZSM-5 结构的基本单元、链、片、三维结构及独特的二维孔道走向。多数骨架结构也可以看成是链的连接, 例如各种 4 元环的链<sup>[31,32]</sup>。

对于典型的沸石结构, T 原子应满足骨架原子与氧原子半径之比为 0.225~0.414 (Pauling 规则), 其电负性允许与氧生成离子-共价键, 氧化态为 +2~+5。尽管骨架结构的类型不同, 但是 T 原子的局部环境是很相似的, 在硅铝沸石中, T-O 之间的距离在 0.158~0.178 nm 范围内, T-O-T 键角为  $130^\circ \sim 180^\circ$ 。因此 T-T 距离接近 0.31 nm。



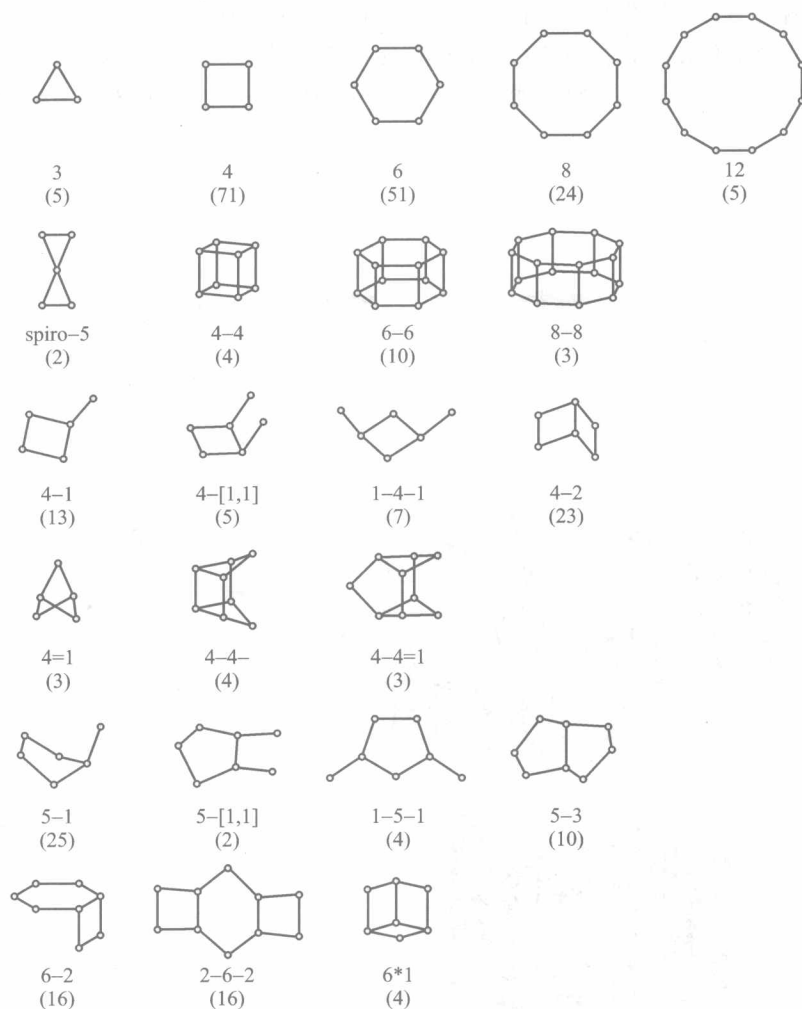


图 16-2 常见的次级结构单元(SBU)及其符号(括号中的数字为发生频率)<sup>[30]</sup>

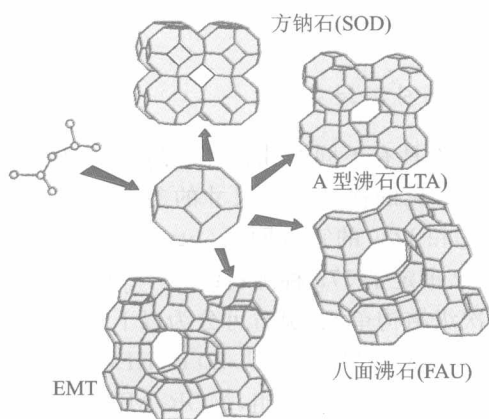


图 16-3 由方钠石笼组成的沸石结构<sup>[34]</sup>