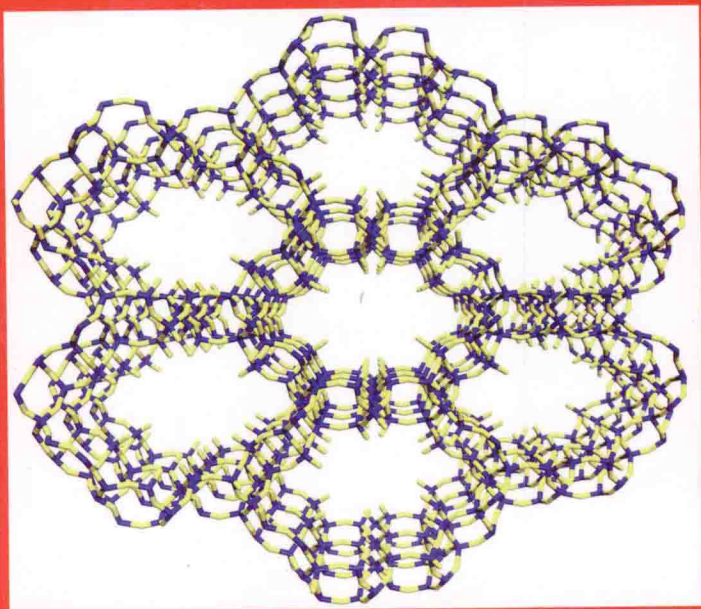


分子筛与多孔材料化学

(第二版)

徐如人 庞文琴 霍启升 等 著



 科学出版社



徐如人 无机化学家, 1991年当选为中国科学院院士, 2003年当选为发展中国家科学院 (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, 曾任或(和) 在任 *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 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两次、三等奖两次, 教育部与吉林省科技进步奖一等奖三次, 发表学术论文三百多篇并编撰多部专著。



霍启升 1992年获博士学位, 1992~1997年在美国加州大学圣巴巴拉分校 (UCSB) 从事博士后研究, 其后任职于美国 Sandia 国家实验室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论文, 研究工作已被引用 2 万余次。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。

www.sciencep.com

ISBN 978-7-03-041836-4



9 787030 418364 >

分子筛与多孔材料化学

(第二版)

徐如人 庞文琴 霍启升 等 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书是在第一版的基础上,保持以分子筛与多孔材料的合成化学与结构化学为主线,兼顾基础与发展前沿并重的体系,总结本领域十年(2004~2013)来的进步与发展,在大幅更新与删改原有章节内容的基础上,再新增加“等级孔材料”与“金属有机与有机骨架多孔材料”两章。整体反映本领域的最新进展,新增十年(2004~2013)来的参考文献近千篇。

本书有助于化学、化工、石油与煤加工科学以及其他相关材料科技领域从事产、学、研工作的科技工作者与工程技术人员以及广大高校师生对本领域科学与应用上的新发展、研究前沿与重要方向有一个更为全面与系统的了解。

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, 霍启升等著. —2 版. —北京: 科学出版社, 2014

ISBN 978-7-03-041836-4

I. ①分… II. ①徐… ②庞… ③霍… III. ①分子筛-研究②多孔性材料-应用化学-研究 IV. ①TQ424.25②TB39

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 207895 号

责任编辑: 杨 震 周巧龙 / 责任校对: 张凤琴 刘亚琦

责任印制: 钱玉芬 / 封面设计: 铭轩堂

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

*

2004 年 3 月第 一 版 开本: 720×1000 1/16

2015 年 1 月第 二 版 印张: 46 3/4

2015 年 1 月第二次印刷 字数: 950 000

定价: 198.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

作者名单

徐如人 庞文琴 霍启升

于吉红 陈接胜 苏宝连

裘式纶 闫文付

第二版前言

自 2004 年本书的第一版出版以来,到目前已有十年了。在这十年中分子筛与多孔材料化学无论从研究对象、领域中的科学问题以及应用范畴都有了很大的进步与发展。以微孔分子筛为例,十年来新型骨架结构的类型从 2003 年的 145 种到 2014 年的 218 种,新增加了近 73 种。而微孔与介孔化合物则无论从组成、结构与类型来讲,都有了新的发展与开拓。至于十年前还刚处于发展阶段的金属有机骨架(MOFs)孔道与共价有机骨架(COFs)孔道材料以及多(等)级孔道材料的研究则更是得到了长足的进步,目前已成为现代多孔材料研究中的热点领域,且在很多方面表现出诱人的应用前景。十年来,在多孔材料学科与研究领域急剧发展的同时,我国在国际上的学术活动与地位,也得到了大幅度的提升,最具代表性的是 2007 年在北京召开了来自 56 个国家的 1000 多位科学工作者参加的第十五届国际沸石分子筛大会(15th IZC)与 2006 年在上海召开了第五届国际介观结构材料会议(IMMS2006),同时由中国科学家编著的 *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials* (R. R. Xu, W. Q. Pang, J. H. Yu, Q. S. Huo, J. S. Chen, Wiley, 2007), *From Zeolites to Porous MOF Materials* (R. R. Xu, Z. Gao, J. S. Chen, W. F. Yan, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol 170A and 170B, Elsevier, 2007) 与 *Ordered Mesoporous Materials* (D. Y. Zhao, Y. Win, Z. Zhou, Wiley-VCH, 2010) 又相继由国际著名出版机构出版。这些重要的学术活动,全面推动了中国的分子筛与多孔材料研究进一步融入国际多孔材料化学领域,加强了学者间的国际交流,发展并扩大了学术队伍,提高了我国产、学、研界的同行们对分子筛与多孔材料化学领域的研究前沿、科学生长点、重要研究方向与领域的认识与重视。面对这种情势,我与庞文琴教授、霍启升教授在与有关同仁们研讨的基础上,经过一年左右的酝酿,且在科学出版社杨震分社长等有关领导的支持下,决定撰写本书的第二版。

第二版修订撰写的主要思想是在保留原有以合成与结构为主线,兼顾基础与发展前沿并重的体系,大幅更新、补充与删改原有章节内容的基础上新增加“等级孔材料”(第 10 章)与“金属有机与有机骨架多孔材料”(第 11 章)两章,并分别邀请比利时皇家科学院院士、武汉理工大学苏宝连教授及其研究组(阳晓宇、陈丽华、金俊、胡洁、孙明慧、卢毅、王立)和吉林大学裘式伦教授及其研究组(贲腾、薛铭)来承担这两章的撰写。其他章节仍分别由原来的撰写人进行增删与修改:第 1、3、4 章(徐如人教授),第 2、7 章(于吉红教授),第 5 章(闫文付、徐如人教授),第 6 章(庞

文琴教授),第8章(霍启升教授),第9章(陈接胜教授),最终由我与庞文琴教授在霍启升与闫文付教授的协助下完成本书第二版的整个统稿与定稿工作。第二版的修订与撰写工作得以在较短的时间内顺利完成,作为主编,我们特别感谢参与本书第二版工作的所有作者,是在他们的努力下,总结本领域十年来的进步与发展,推陈出新(单新增十年来的参考文献就多达近千篇),经精雕细刻完成的。我们感谢美国特拉华大学(University of Delaware)的严玉山教授,他对“分子筛膜”一节的精心改写为第二版增色。我们还要再次感谢我室的徐妮工程师。还值得提出的是,出版社的周巧龙高级编辑与我室的闫文付教授以严谨的科学态度,精益求精,为本书出版前的最后定稿作出了贡献。我们是十分感谢他们的。

最后,我们衷心希望第二版的问世,能有助于广大读者对本领域十年来的新发展、研究前沿与重要方向有一个更全面、更系统的了解,从而有益于推动我国分子筛与多孔材料产、学、研界的同仁们工作上的进步与取得更大成绩。

近十年来,本领域有很大的发展,由于作者水平及其他多方面的局限,本书难免会存在遗漏和不妥之处,热情地希望广大读者批评与指正。



吉林大学无机合成与制备化学国家重点实验室

2014年9月

第一版前言

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,且在结构类型与特征以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,J. Wijnhoven与W. L. Vos报道了大孔 TiO_2 的合成,近年来 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 等大孔材料(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金属有机骨架(metal-organic frameworks, MOFs)多孔材料。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。本书就是我们在这种背景下开始酝酿、讨论,并形成纲目而撰写的,且冠以新名为《分子筛与多孔材料化学》。

本书共分十章,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,本书安排了五章(第4、5、6、7与9章),其中第4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与合成化学中的基本规律、基础理论与合成策略、途径与技术。我们将该章作为微孔化合物合成化学的上篇。

十多年来,具有特种结构的分子筛,如超大微孔分子筛、二维或三维交叉孔道分子筛、手性孔道以及大量笼腔结构分子筛等,特种类型分子筛,如 M(III)X(V)

O4 型、氧化物型、硫化物型、硼铝酸盐型分子筛等,以及分子筛的特殊聚集形态,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 5 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(solvothermal 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 6 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。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 7 章)进行介绍。关于介孔材料,无论从结构特点,还是从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越来越显示出重要的地位与广阔的前景,故辟第 9 章专题介绍。作为本书第二个主要内容的结构化学,在本书中除了专设第 2 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 3 章,并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、高分辨透射电子显微镜(HRTEM)、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,并附录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,加之合成条件对分子筛生成异常敏感,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,就必须搞清楚这

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的文献,以供读者应用时参考。

本书除了系统深入地介绍上列主要内容外,还另辟两章(第8章与第10章)来介绍分子筛与多孔材料化学领域的两个前沿问题,它代表着本领域中两个重要的发展方向。第8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、日夜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和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,基于上述这个原因,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8章)介绍给读者。第10章多孔主客体先进材料是近十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越来越吸引着广大读者的兴趣,并且由于涉及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。

本书的出版可以说是吉林大学无机合成与制备化学国家重点实验室有关同仁们共同努力的结晶。二十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,以此作为撰写的基础,同时,我们认为在本书中应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,使其尽可能在本书中能得到反映。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本书的撰写提纲,有关章节由庞文琴教授(第7章)、于吉红教授(第2章与第8章)、陈接胜教授(第10章)与我本人(第1、4~6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第9章“介孔材料”与第3章。还值得提出的是,我们邀请复旦大学高滋教授为本书撰写“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。在整个撰写过程与成稿中,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作了大量整理和编辑工作,徐妮工程师在文字加工方面作了许多工作,在此我们一并向

上述有关同仁们致以衷心的感谢。由于本书所涉及的方面较广,涉及的内容又关联到不少复杂的科学问题,限于学识水平与能力,必然会存在一些不当与疏漏之处,恳切地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

第二版前言

第一版前言

第 1 章 绪论	1
1.1 多孔物质的演变与发展	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	7
1.1.4 从 12 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 从无机多孔骨架到多孔金属有机骨架	10
1.1.7 多孔有机材料的兴起	11
1.2 主要应用领域与发展前景	12
1.2.1 微孔分子筛的应用领域与发展前景	13
1.2.2 介孔材料的主要应用领域与发展前景	14
1.2.3 多(等)级孔材料的兴起与其发展前景	15
1.2.4 多孔金属有机骨架材料的特点与主要应用领域	16
1.3 分子筛与多孔材料化学的发展	17
1.3.1 从造孔合成化学向多孔材料的分子工程学的发展	17
1.3.2 多孔催化研究领域的发展	19
1.4 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	20
1.4.1 国际上的重要专著(2000~2013 年)	20
1.4.2 我国专著	21
1.4.3 手册类图表集	21
1.4.4 国际沸石分子筛会议(IZC)论文集	22
1.4.5 主要的国际性期刊	24
参考文献	24
第 2 章 分子筛微孔晶体的结构化学	26
2.1 引言	26

2.2	分子筛多孔晶体的结构构筑	35
2.2.1	基本结构单元	35
2.2.2	骨架拓扑结构	43
2.2.3	分子筛结构的基本解析方法	47
2.3	分子筛结构的组成	49
2.3.1	骨架的组成	49
2.3.2	阳离子在结构中的分布与位置	52
2.3.3	结构导向剂的种类	55
2.4	典型的分子筛结构	57
2.4.1	经典分子筛结构	58
2.4.2	新型分子筛结构	68
2.4.3	共生(无序)结构分子筛	77
2.5	类分子筛无机开放骨架化合物的结构	85
2.5.1	超大孔与手性开放骨架磷酸盐化合物	85
2.5.2	超大孔与手性开放骨架亚磷酸盐化合物	95
2.5.3	超大孔与手性开放骨架锆酸盐化合物	99
2.6	结束语	103
	参考文献	104
第3章	微孔化合物的合成化学(上篇)——基本规律与合成路线	111
3.1	水(溶剂)热合成基础	111
3.1.1	水(溶剂)热合成反应的特点	111
3.1.2	反应介质的性质	113
3.1.3	水(溶剂)热合成技术	115
3.1.4	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	116
3.2	微孔化合物的合成路线与基本合成规律	116
3.2.1	沸石的水热合成路线	117
3.2.2	磷酸铝的溶剂热合成路线	132
3.2.3	微孔化合物的离子热合成路线	141
3.2.4	微波辐射下的分子筛晶化合成	144
3.2.5	氟离子存在下的水热合成路线	147
3.2.6	二维层状的增维合成	150
3.2.7	沸石合成的绿色路线	153
3.2.8	一些特殊合成路线	154
3.2.9	组合合成方法与技术 在微孔化合物合成中的应用	156

3.3 若干重要分子筛的合成实例	158
3.3.1 Linde-A(LTA)型分子筛	158
3.3.2 八面沸石(FAU)型分子筛	159
3.3.3 丝光沸石(MOR)型分子筛	162
3.3.4 ZSM-5 型分子筛	163
3.3.5 β 型分子筛	164
3.3.6 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 分子筛	165
3.3.7 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 分子筛	166
3.3.8 SAPO-31 型分子筛	167
3.3.9 SAPO-34 型分子筛	168
3.3.10 TS-1 型分子筛	169
参考文献	170
第4章 微孔化合物的合成化学(下篇)——特殊类型、结构与聚集形态微孔化合物	176
4.1 特殊类型与结构微孔化合物的合成化学	176
4.1.1 微孔过渡金属磷酸盐	176
4.1.2 锗硅(铝、镓)酸盐分子筛与微孔化合物	179
4.1.3 含氮/碳原子微孔骨架分子筛	183
4.1.4 超大微孔化合物	186
4.1.5 具有交叉或内联结孔道结构的类沸石分子筛	190
4.1.6 层柱型微孔材料	194
4.1.7 微孔手性催化材料	196
4.1.8 微孔共生复合结构	202
4.2 特殊聚集形态微孔化合物的合成化学	205
4.2.1 单晶与完美晶体	205
4.2.2 纳米晶与超细微粒	213
4.2.3 分子筛膜的制备	217
4.2.4 外模板作用下具有特定聚集形态微孔材料的合成	224
参考文献	225
第5章 微孔化合物的晶化	232
5.1 沸石晶化原料的结构与制备	232
5.1.1 常用硅源	232
5.1.2 常用铝源	243
5.2 沸石的晶化过程	244

5.2.1	液相机理	245
5.2.2	液相晶化过程中两个重要阶段的认识	249
5.2.3	固相机理	252
5.3	微孔骨架结构晶化中的模板作用	254
5.3.1	模板剂(结构导向剂)的种类	256
5.3.2	模板(结构导向)效应的分类	261
5.4	微孔晶体成核与晶体生长	276
5.4.1	经典成核理论	276
5.4.2	无机微孔晶体晶化过程中的成核	279
5.4.3	晶体生长	283
5.4.4	理论计算与模拟	288
5.4.5	微孔化合物生成机理研究新进展	288
5.4.6	晶化过程及反应机理研究中的关键科学问题——结构导向与组装晶化	298
5.5	微孔化合物晶化机理研究中的表征技术	299
5.5.1	非原位表征	299
5.5.2	原位表征	308
5.6	结论与展望	319
	参考文献	319
第6章	分子筛的制备、修饰与改性	326
6.1	分子筛的制备——微孔化合物的脱模	326
6.1.1	高温灼烧法	326
6.1.2	化学反应法	327
6.1.3	溶剂萃取法	329
6.2	“二次合成”的概述	331
6.3	沸石分子筛的阳离子交换改性	332
6.3.1	沸石分子筛阳离子交换的一些基本规律	332
6.3.2	LTA型沸石的离子交换改性	336
6.3.3	FAU型分子筛的离子交换改性	341
6.3.4	高温固相离子交换反应	344
6.4	沸石分子筛的脱铝改性	345
6.4.1	沸石分子筛的脱铝路线与方法	346
6.4.2	高温水热下的脱铝与超稳化	346
6.4.3	沸石分子筛的化学法脱铝补硅	351

6.4.4	沸石分子筛的脱硼补硅表面疏水化	358
6.5	分子筛骨架的杂原子同晶置换	359
6.5.1	分子筛的镓化——液-固相同晶置换法	360
6.5.2	含钛分子筛的二次合成——气-固相同晶置换法	362
6.5.3	分子筛的氮化	365
6.5.4	杂原子分子筛的高温水蒸气“脱杂”	365
6.6	沸石分子筛的孔道和表面修饰	366
6.6.1	阳离子交换法	367
6.6.2	孔道修饰法	367
6.6.3	外表面修饰法	370
	参考文献	377
第7章	无机微孔晶体材料的结构设计与定向合成	380
7.1	引言	380
7.2	无机微孔晶体结构设计的理论方法	380
7.2.1	模拟退火原子组合法	381
7.2.2	以二维网层组装三维骨架结构	384
7.2.3	以次级结构单元组装分子筛骨架(AASBU)	390
7.2.4	限定禁区原子组装分子筛骨架	395
7.2.5	基于遗传算法预测分子筛骨架	403
7.2.6	基于密度图产生分子筛骨架	404
7.2.7	判断分子筛结构合理性的规则	407
7.3	无机微孔晶体材料定向合成的方法与途径	411
7.3.1	基于模板作用的定向合成路线	412
7.3.2	基于杂原子取代作用的定向合成路线	424
7.3.3	基于拓扑学转化的定向合成路线	434
7.4	展望	438
	参考文献	439
第8章	介孔材料:合成、结构及性能表征	445
8.1	引言	445
8.1.1	孔材料	445
8.1.2	介孔材料与有序介孔材料	446
8.1.3	有序介孔材料的合成背景	449
8.2	有序介孔材料的合成特征与生成机理	452
8.2.1	介孔材料合成的基本特征	452

8.2.2	六方结构介孔材料的发现:历史与经验	453
8.2.3	介观结构组装体系:有机和无机之间的相互作用方式	455
8.2.4	介观结构的生成机理:液晶模板机理和协同作用机理	458
8.2.5	表面活性剂的有效堆积参数 g	464
8.2.6	介观结构组装的物理化学过程	466
8.3	介孔氧化硅与硅酸盐:结构与材料的合成	468
8.3.1	介孔氧化硅材料的合成与结构特点及表征手段	468
8.3.2	M41S 系列介孔材料:MCM-41 和 MCM-48	472
8.3.3	酸性体系中介孔二氧化硅的合成	476
8.3.4	具有笼形结构的介孔材料	478
8.3.5	六方结构 MCM-41 的变体:SBA-8 和 KSW-2	485
8.3.6	两亲嵌段共聚物作为模板剂的合成	486
8.3.7	阴离子表面活性剂作为模板剂的合成	490
8.3.8	模板剂的扩展:新介观结构的合成	494
8.3.9	通过电子晶体学方法进行结构分析	496
8.4	介孔有机氧化硅材料	499
8.4.1	后嫁接与直接合成	500
8.4.2	有机氧化硅介孔材料的特殊性质	502
8.4.3	手性介孔材料	507
8.5	硬模板合成技术,非氧化硅介孔材料和有序介孔碳材料	511
8.5.1	有序介孔碳材料	511
8.5.2	非氧化硅介孔材料	514
8.5.3	硬模板合成技术的广泛应用	515
8.6	合成策略与合成规律	516
8.6.1	合成方法与体系	516
8.6.2	介孔孔径的大小与孔径调节方法	517
8.6.3	氧化硅基介孔材料的稳定化	518
8.6.4	合成后水热处理	518
8.6.5	沸石纳米粒子的组装	520
8.6.6	酸碱对路线的自我调节合成	521
8.6.7	相变及其控制	522
8.6.8	脱除表面活性剂	523
8.6.9	介孔的控制修饰制备微孔-介孔材料	524
8.6.10	主要合成影响因素	525