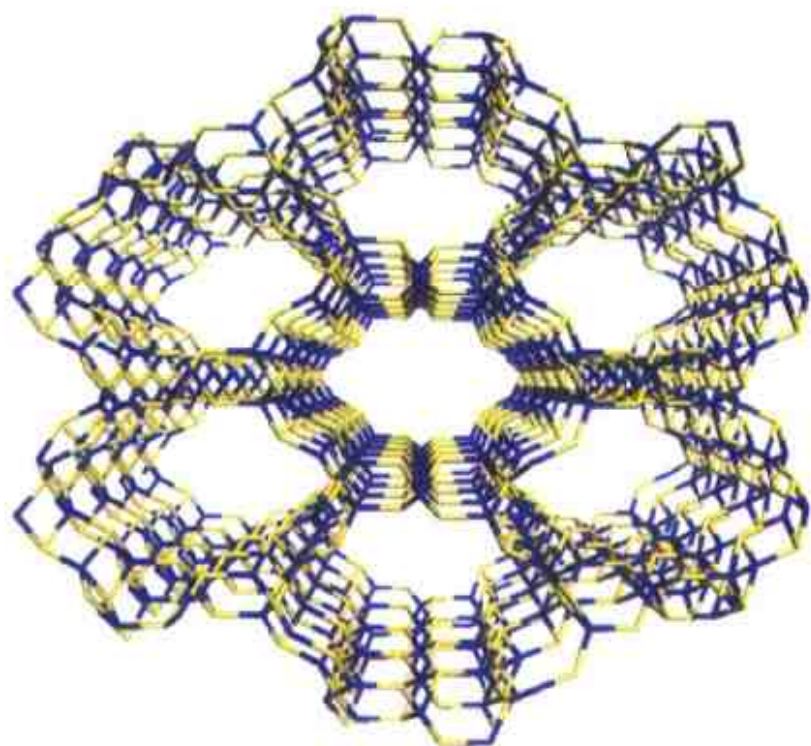


21世纪科学版化学专著系列

分子筛与多孔材料化学

徐如人 庞文琴 等 著

GH



科学出版社

21st Century SP's Series in Chemistry

(O-1903.0101)

Chemistry-Zeolites and Porous Materials

by Xu Ruren Pang Wenqin *et al.*



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院士。1932年2月生于浙江省上虞县。1952年毕业于上海交通大学，任教于吉林大学化学系，历任教授、化学系主任、合成与催化研究所所长。长期从事无机合成化学、分子筛化学与分子工程学领域的研究与教学。现任《高等学校化学学报（中英文版）》、《无机化学学报》、《应用化学》副主编以及第三届国家自然科学基金委员会委员。《*J. Materials Chem.*》、《*Microporous Materials*》、《*Catalysis Letters*》、《*Topics in Catalysis*》、《*Inorg. Chem. Commun.*》、《*Microporous and Mesoporous Materials*》等国际性专业杂志的顾问编委。1998年当选为国际分子筛协会（IZA）执行理事。

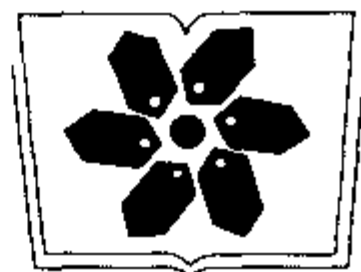
ISBN 7-03-012757-9



9 787030 127570 >

ISBN 7-03-012757-9

定 价：98.00 元



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. 从这些先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面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 V 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和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 TiO_2 的合成,近年来 SiO_2 , TiO_2 , 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(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的文献,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

第一章 绪论	1
第一节 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	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
第二节 主要应用领域与发展前景	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
第三节 分子筛与多孔材料化学的发展	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
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	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
参考文献	30
第二章 微孔化合物的结构化学	34
第一节 引言	34
第二节 分子筛的结构单元	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	α_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
第四章	微孔化合物的合成化学(上)——基本规律与合成路线	198
第一节	水(溶剂)热合成基础	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
第二节	微孔化合物的合成路线与基本合成规律	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在微孔化合物合成中的应用	242
第三节	若干重要分子筛的合成实例	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	β 型分子筛	251
4.3.6	L 型沸石	253
4.3.7	AlPO ₄ -5 型分子筛	254
4.3.8	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
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		
	第一节 特殊类型与结构微孔化合物的合成化学	265
5.1.1	M(Ⅲ)X(V)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
	第二节 特殊聚集形态微孔化合物的合成化学	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
第六章 微孔化合物的晶化		
	第一节 沸石晶化的起始物料	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
	第二节 沸石的生成过程与晶化机理	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
第七章	分子筛的制备、二次合成与修饰改性 ·····	416
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
第八章	无机微孔晶体材料的分子设计与定向合成 ·····	470
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
第五节	介孔材料组成的扩展	619
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
第六节	介孔材料的形体控制、大孔材料及多级有序结构材料	633
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
第七节	应用与研究进展	649
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
第十章	多孔主客体先进材料	685
第一节	分子筛中的金属簇	685
10.1.1	金属簇定义	685

10.1.2 金属簇的制备方法	686
10.1.3 碱金属离子簇	688
10.1.4 银金属簇	693
10.1.5 贵金属(铂、钯、铑、钌、铱、钇)簇	694
10.1.6 其他金属簇	695
10.1.7 金属氧化物或羟氧化物簇	696
第二节 分子筛中的染料	696
第三节 分子筛中的聚合物及碳物质	701
10.3.1 分子筛中的聚合物	701
10.3.2 利用分子筛制备多孔碳	703
10.3.3 分子筛组装富勒烯	703
10.3.4 分子筛中碳纳米管的生长	704
第四节 分子筛组装半导体纳米粒子	709
第五节 分子筛组装金属配合物	714
10.5.1 金属-吡啶类配合物组装	714
10.5.2 金属-Schiff 碱配合物组装	718
10.5.3 卟啉、酞菁类配合物组装	719
10.5.4 其他金属配合物组装	721
第六节 金属-有机多孔配位聚合物	724
10.6.1 多羧酸-过渡金属配位聚合物	724
10.6.2 含 N 多齿芳环类配体配位聚合物	725
10.6.3 含 N 和 O 多齿配体配位聚合物	726
10.6.4 含锌多孔配位聚合物	727
参考文献	728
索引	739

第一章 绪 论

人们最早发现天然沸石(natural zeolites)是在 1756 年. 19 世纪中, 人们对天然沸石的微孔性质及其在吸附、离子交换等方面的性能有了进一步的认识. 然而直到 20 世纪 40 年代, 以 Barrer R M 为首的沸石化学家, 才成功地模仿天然沸石的生成环境, 在水热条件下合成出首批低硅铝比的沸石分子筛, 为 20 世纪直至 21 世纪分子筛工业与科学的大踏步发展奠定了科学的基础. 多孔化合物与以多孔化合物为主体的多孔材料, 它们的共同特征是具有规则而均匀的孔道结构, 其中包括孔道与窗口的大小尺寸和形状; 孔道的维数、孔道的走向、孔壁的组成与性质. 孔道的大小尺寸是多孔结构中最重要特征, 人们^[1]把孔道的尺寸范围在 2nm 以下的物质称为微孔(micropore), 具有规则的微孔孔道结构的物质称为微孔化合物(microporous compounds)或分子筛(molecule sieves), 孔道尺寸范围在 2~50nm 间的物质称介孔(mesopore), 具有有序介孔孔道结构的物质称为介孔材料(mesoporous materials), 孔道的尺寸大于 50nm 的就属于大孔(macropore)范围了. 下面先以微孔化合物为例, 粗略地介绍一下微孔化合物的发展简况: 据国际分子筛学会(IZA)几个委员会的统计^[2]: 1970 年微孔化合物的结构类型共有 27 种, 1978 年上升为 38 种, 1988 年上升至 64 种, 1996 年又上升到 98 种, 至 2001 年已达 133 种, 据 2003 年的报道, 分子筛的结构总数已达 145 种. 事实上在近半个世纪来, 由于微孔化合物合成化学与合成技术的进步, 大量具有不同组成元素与基本结构单元的微孔化合物被合成与开发出来. 只是由于结构测定方法与技术的相对滞后, 使不少新相的结构至今还无法测得, 延误了新型微孔结构的产生. 即使如此, 按 2003 年 IZA 的统计, 145 种微孔结构类型的分子筛, 由于骨架组成元素的大量扩展(从沸石的组成元素 Si 与 Al 扩展到包括大量过渡元素在内的几十种元素可作为微孔骨架的组成元素); 骨架的调变与二次合成方法的进步, 使具有上述一百多种微孔骨架结构类型的各类微孔化合物不计其数. 至于以此为为主体的各类微孔材料的发展则更是日新月异. 自 1992 年 Mobil 公司的科学家们成功地合成了 M41S 系列介孔材料后, 十多年来, 介孔材料及其相关的科学得到了飞速发展, 至今方兴未艾. 有序大孔材料的研究与开发也已经起步并且已在一些方面上显示其结构与性能的特殊性. 从微孔到介孔一直到大孔, 所有的分子筛与多孔材料, 其规整孔道骨架的组成全是纯无机化合物, 近年来以配位聚合物, 无机有机杂化物质为主体的有序多孔骨架(porous metal-organic frameworks, MOFs)的大量兴起, 以及它们在结构与功能上显示出

MOFs 的特色,又为多孔材料的多样化与组成的复杂性增添了新的领域,且为多孔材料的进一步发展拓宽了视野.

第一节 多孔物质的演变与发展

1.1.1 从天然沸石到人工合成沸石^[3,4]

人们最早发现天然微孔的硅铝酸盐(natural aluminosilicate)即天然沸石(zeo-lite)是在 1756 年.人们在长期的实践活动中对天然沸石的一些性质有了一定的认识,其中包括沸石矿物具有可逆的脱水作用,即沸石脱水后又能重新吸附水.19 世纪末,人们在研究某些土壤的离子交换性质时,发现天然沸石也具有同样的作用,其中的阳离子可以被其他金属阳离子取代.同时发现天然菱沸石能迅速地吸附水、甲醇、乙醇和甲酸蒸气,然而几乎不吸附丙酮、乙醚和苯.不久以后,人们认识到这些结果的重要性,开始把它们当作吸附剂与干燥剂使用,并利用它们来分离某些不同的气体分子,后来在空气的分离与提纯过程中,使用天然沸石也获得了良好的结果.

从地质学上讲,天然沸石最早被发现存在于玄武岩的孔洞中.到 19 世纪末,发现在沉积岩中也存在沸石.根据 Munsen R A 与 Sheppard R A 等在研究沸石成因的过程中指出,玄武岩熔岩流和含有多种成分的地下热水或温泉的作用下可生成沸石(陆成沉积物);含有火山玻璃质的沉积物与富钠的海水反应,也可以生成沸石(海成沉积物).还有是由于火山沉积物与碱性湖水的作用而生成沸石(碱性盐湖沉积物),这种成因的沸石,储量比较大,分布也比较广.

根据上述沸石矿床的地质生成情况,可以推断,有火山岩和盐湖分布的地区,可能会有沸石矿床的蕴藏.

随着地质勘探工作和矿物研究工作的逐步展开,人们发现的天然沸石的品种越来越多,到目前为止,天然沸石已发现有 40 余种,然而经结构测定的还不及 30 种.表 1.1 列出了若干主要的天然沸石品种及其孔结构与化学组成.

近年来,世界各地又发现了大量的天然沸石资源,因此,天然沸石的利用问题已引起人们的广泛重视,进行了相当多的研究,并且有了较大的进展.到目前为止,天然沸石已用于一些气体和液体的干燥及分离、硬水的软化、污水的处理以及土壤的改良等方面,工业上也已有用精选过的或者经过某种处理的天然沸石作为催化剂和催化剂载体.

新中国成立以来,人们对沸石资源进行了一系列的勘探工作,据不完全统计,我国已发现有大量的丝光沸石和斜发沸石矿床,另外还有方沸石、片沸石、钠沸石、杆沸石、辉沸石以及浊沸石等许多品种.随着我国地质勘探工作的进一步开展,今后必将会有更多的发现.随着人们对天然沸石的认识不断深入,其应用范围越来越

表 1.1 主要的天然沸石及其化学组成、孔结构与同晶结构的人工合成的沸石

沸石晶体	化学组成	孔道结构	同构的人工合成沸石例
方沸石(analcime, ANA)	$ \text{Na}_{16}^+(\text{H}_2\text{O}) [\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}]$	由扭曲的 8MR ($4.2 \times 1.6\text{\AA}$)组成孔道	AlPO_4 -24, Ca-D 型, Na-B 型
粒硅铝锂石(bikitaite, BIK)	$ \text{Li}_2^+(\text{H}_2\text{O})_2 [\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}]$	[010] 8 $2.8 \times 3.7\text{\AA}$	Cs-[Al-Si-O]-BIK
锶沸石(brewsterite, BRE)	$ (\text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+})_2(\text{H}_2\text{O})_{10} [\text{Al}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{32}]$	[100] 8 $2.3 \times 4.5\text{\AA} \leftrightarrow$ [001] 8 $2.8 \times 4.1\text{\AA}$	CIT-4
钙霞石(cancrinite, CAN)	$ \text{Na}_6^+\text{Ca}^{2+}\text{CO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_2 [\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]$	[001] 12 $5.9 \times 5.9\text{\AA}$	合成钙霞石, ECR-5
菱沸石(chabazite, CHA)	$ \text{Ca}_6^{2+}(\text{H}_2\text{O})_{40} [\text{Al}_{12}\text{Si}_{24}\text{O}_{72}]$	\perp [001] 8 $3.8 \times 3.8\text{\AA}$	合成菱沸石, AlPO_4 -34, SAPO_4 -47
环晶石(dachiardite, DAC)	$ \text{Ca}_{6.5}^{2+}\text{K}^+\text{Na}^+ _5(\text{H}_2\text{O})_{12} [\text{Al}_5\text{Si}_{19}\text{O}_{48}]$	[001] 10 $3.4 \times 5.4\text{\AA} \leftrightarrow$ [001] 8 $3.7 \times 4.8\text{\AA}$	合成环晶石
钡沸石(edingtonite, EDI)	$ \text{Ba}_2^{2+}(\text{H}_2\text{O})_8 [\text{Al}_4\text{Si}_6\text{O}_{20}]$	[110] 8 $2.8 \times 3.8\text{\AA}$ [001] 8 $2.0 \times 3.1\text{\AA}$	CoGaPO_4 -EDI, K-F 型
柱沸石(epistilbite, EPI)	$ \text{Ca}_3^{2+}(\text{H}_2\text{O})_{16} [\text{Al}_6\text{Si}_{18}\text{O}_{48}]$	[100] 10 $3.4 \times 5.6\text{\AA} \leftrightarrow$ [001] 8 $3.7 \times 4.5\text{\AA}$	合成柱沸石
毛沸石(erionite, ER1)	$ (\text{Ca}^{2+}\text{Na}^+)_{3.5}\text{K}_2^+(\text{H}_2\text{O})_{27} $ $[\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}]$	\perp [001] 8 $3.6 \times 5.1\text{\AA}$	合成毛沸石, AlPO_4 -17
八面沸石(faujasite, FAU)	$ (\text{Ca}^{2+}\text{Mg}^{2+}\text{Na}^+)_{29}(\text{H}_2\text{O})_{240} $ $[\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384}]$	$\langle 111 \rangle$ 12 $7.4 \times 7.4\text{\AA}$	X-, Y-型沸石, SAPO_4 -37
镁碱沸石(ferrierite, FER)	$ \text{Mg}_2^{2+}\text{Na}_2^+(\text{H}_2\text{O})_{18} [\text{Al}_9\text{Si}_{30}\text{O}_{72}]$	[001] 10 $4.2 \times 5.4\text{\AA} \leftrightarrow$ [010] 8 $3.5 \times 4.8\text{\AA}$	合成镁碱沸石, FU-9, ZSM-35
十字沸石(garronite) 水钙沸石(gismondine, GIS)	$ \text{Ca}_4^{2+}(\text{H}_2\text{O})_{16} [\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32}]$	[100] 8 $3.1 \times 4.5\text{\AA} \leftrightarrow$ [010] 8 $2.8 \times 4.8\text{\AA}$	合成水钙沸石, 合 成十字沸石, Na-P 型, SAPO_4 -34
钠菱沸石(gmelinite, GME)	$ (\text{Ca}^{2+}\text{Na}^+)_4(\text{H}_2\text{O})_{24} [\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}]$	[001] 12 $7.0 \times 7.0\text{\AA} \leftrightarrow$ \perp [001] 8 $3.6 \times 3.9\text{\AA}$	合成钠菱沸石
片沸石(heulandite, HEU) 斜发沸石(clinoptilolite, HEU)	$ \text{Ca}_4^{2+}(\text{H}_2\text{O})_{24} [\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}]$	[001] 10 $3.1 \times 7.5\text{\AA} + 8$ $3.6 \times 4.6\text{\AA} \leftrightarrow$ [100] 8 $2.8 \times 4.7\text{\AA}$	合成片沸石, 合 成斜发沸石
浊沸石(laumontite, LAU)	$ \text{Ca}_0^{2+}(\text{H}_2\text{O})_{16} [\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}]$	[001] 10 $4.5 \times 5.3\text{\AA}$	合成浊沸石
插晶菱沸石(levyne, LEV)	$ \text{Ca}_0^{2+}(\text{H}_2\text{O})_{50} [\text{Al}_{18}\text{Si}_{36}\text{O}_{108}]$	\perp [001] 8 $3.6 \times 4.8\text{\AA}$	AlPO_4 -35, NU-3

续表

沸石晶体	化学组成	孔道结构	同构的人工合成沸石例
丝光沸石(mordenite, MOR)	$ \text{Na}_8^+ (\text{H}_2\text{O})_{24} [\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}]$	$[001] 12.6.5 \times 7.0 \text{Å} \leftrightarrow$ $[\text{010}] 8.3.4 \times 4.8 \text{Å} \leftrightarrow$ $[001] 8.2.6 \times 5.7 \text{Å}$	合成丝光沸石, Na-D型
钠沸石(natrolite, NAT)	$ \text{Na}_{16}^+ (\text{H}_2\text{O})_{16} [\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}]$	$\langle 100 \rangle 8.2.6 \times 3.9 \text{Å} \leftrightarrow$ $[001] 9.2.5 \times 4.1 \text{Å}$	合成钠沸石, 合成中沸石
菱钾沸石(offretite, OFF)	$[(\text{Ca}^{2+} \text{Mg}^{2+})_{1.5} \text{K}^+ (\text{H}_2\text{O})_{14}]$ $[\text{Al}_4\text{Si}_{14}\text{O}_{36}]$	$[001] 12.6.7 \times 6.8 \text{Å} \leftrightarrow$ $\perp [001] 8.3.6 \times 4.9 \text{Å}$	合成菱钾沸石, Linde T, LZ-217
方碱沸石(paulingite, PAU)	$[(\text{Ca}^{2+} \text{K}^+ \text{Na}_2^+)_{76} (\text{H}_2\text{O})_{700}]$ $[\text{Al}_{152}\text{Si}_{520}\text{O}_{1344}]$	$\langle 100 \rangle 8.3.6 \times 3.6 \text{Å}$ $\langle 100 \rangle 8.3.6 \times 3.6 \text{Å}$	ECR-18
钙十字沸石(phillipsite, PHI)	$ \text{K}_2^+ (\text{Ca}^{2+}, \text{Na}_2^+)_{2} (\text{H}_2\text{O})_{12} $ $[\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{36}]$	$[100] 8.3.8 \times 3.8 \text{Å} \leftrightarrow$ $[010] 8.3.0 \times 4.3 \text{Å} \leftrightarrow$ $[001] 8.3.2 \times 3.3 \text{Å}$	Co AlPO ₄ -PHI, ZK-19
方钠石(sodalite, SOD)	$ \text{Na}_8^+ \text{Cl}_2^- [\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]$	6MR	SOD, AlPO ₄ -20
辉沸石(stilbite, STI)	$ \text{Na}_4^+ \text{Ca}_8^+ (\text{H}_2\text{O})_{56} [\text{Al}_{20}\text{Si}_{52}\text{O}_{144}]$	$[100] 10.4.7 \times 5.0 \text{Å} \leftrightarrow$ $[001] 8.2.7 \times 5.6 \text{Å}$	合成辉沸石
杆沸石(thomsonite, THO)	$ \text{Na}_4^+ \text{Ca}_8^+ (\text{H}_2\text{O})_{24} [\text{Al}_{20}\text{Si}_{20}\text{O}_{80}]$	$[100] 8.2.3 \times 3.9 \text{Å} \leftrightarrow$ $[010] 8.2.2 \times 4.0 \text{Å} \leftrightarrow$ $[001] 8.2.2 \times 3.0 \text{Å}$	合成杆沸石, Na-V
汤河原沸石(yugawaralite, YUG)	$ \text{Ca}_2^+ (\text{H}_2\text{O})_8 [\text{Al}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{32}]$	$[100] 8.2.8 \times 3.6 \text{Å} \leftrightarrow$ $[001] 8.3.1 \times 5.0 \text{Å}$	Sr-Q型

广,使用天然沸石也取得良好的结果.由于天然沸石不能满足工业上的大规模需要,因此,用合成的沸石代替天然沸石已成为生产实践中的迫切要求,到20世纪40年代末,以Barrer R M为首的一大批科学家即开始了大规模的沸石的合成研究.其实沸石的合成工作,最早在19世纪末就有人进行过.由于最初发现天然沸石存在于地下深部的火山岩孔洞中,从而推断沸石是在高温高压条件下形成的.因此,初期的合成沸石工作都是模拟地质上生成沸石的环境下进行的,即采取的是高温水热合成技术.

后来,在沉积岩中又发现有大量的天然沸石存在,由于这些沸石矿床多是处于地表附近,所以又推断它们可以在不太高的温度和压力下生成.特别是在研究三叠纪地层中沸石的成岩作用时,发现沸石在生成时呈现有某种程度的化学平衡状态,因此可以把它们看作是一种矿物的相,叫做沸石相.这种沸石相是一种介稳态.沸石相的平衡过程非常近似于低温水热合成过程.因此,人们就进行了大胆的试探,采用低温水热合成技术(反应温度为25~150℃,通常为100℃)进行沸石的合成研

究.从20世纪的40年代前后开始,几年中就合成出首批低硅沸石.低温水热合成技术的应用,为大规模的工业生产提供了有利的条件.到1954年末,A型分子筛和X型分子筛开始工业化生产.接着美国的多家公司,如Linde公司、U. C. C.公司、Mobil公司与Exxon公司等模拟天然沸石的类型与生成条件,连续研究与开发出一系列的低硅铝比与中硅铝比($\text{Si}/\text{Al}=2.5$)的人工合成沸石分子筛(如NaY型沸石、大孔丝光沸石、L型沸石、毛沸石、菱沸石、斜发沸石等),并将它们应用于气体的吸附分离与净化,石油炼制与石油化工中众多的催化过程以及在离子交换等领域.

我国于1959年成功地合成出A型分子筛和X型分子筛.随后又合成出Y型分子筛和丝光沸石,并迅速投入工业生产.随着生产的不断发展,沸石分子筛的应用范围越来越广.在20世纪50年代,沸石分子筛主要是用于各种气体的干燥、分离及纯制,从60年代开始,又作为石油加工的催化剂和催化剂的载体,获得日益广泛的应用.目前沸石分子筛已成为石油炼制和石油化学工业中最重要的吸附与催化材料.

虽然合成沸石比天然沸石有许多优点(例如纯度高、孔径的均一性、离子交换性能等都较好),应用范围很广,但是由于不少天然沸石的矿床处于地表附近,容易开采,经过粉碎筛选等简单的工序后即可使用,其价格远比合成沸石低.因而,在需求量大、质量要求不高的情况下,天然沸石最为适用,特别是在农业、轻工业、环境保护等方面,天然沸石的应用还有很大的发展前途.

1.1.2 从低硅沸石到高硅沸石^[5]

20世纪50年代中期至80年代初期,可以说是沸石分子筛发展的全盛时期,特点是低硅与中等硅铝比以至高硅与全硅沸石的全面开发,且大大地推动了分子筛的应用与产业的发展.从模仿天然沸石的生成条件首批低硅沸石分子筛($\text{Si}/\text{Al}=1\sim 1.5$)的成功合成开始,由于实践需要的推动,围绕沸石分子筛的稳定性(热稳定性和对酸的稳定性)与酸性的提高,1964年Breck成功地合成与开发出Y型分子筛($\text{Si}/\text{Al}=1.5\sim 3.0$),且在烷烃的催化转化(裂解、加氢裂解与异构化)中发挥出了极为重要的作用,从而推动了中等硅铝比分子筛的发展,随之而来的是,科学家们又开发出了一大批 $\text{Si}/\text{Al}=2\sim 5$ 间的分子筛,其中主要的如大孔丝光沸石(Norton公司以Zeolon命名)、L型沸石、毛沸石、菱沸石、斜发沸石、 Ω 型沸石等等.里程碑性质的发展是从20世纪60年代初起,美国Mobil公司的科学家们开始将有机胺及季胺盐作为模板剂引入沸石分子筛的水热合成体系,合成出了一批富硅分子筛.最重要的一个进步是1972年,Argauer与Landelt用四丙胺(Pr_4NCl 或 Pr_4NOH)做模板剂在 $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:24.2\text{SiO}_2:14.4\text{Pr}_4\text{NOH}:410\text{H}_2\text{O}$ 体系 120°C 下晶化得到“Pentasil”家族的第一个重要成员ZSM-5.1973年Chu P用 Bu_4N^+ 做模

板剂成功地合成了 ZSM-11, 1974 年 Rosinski E J 与 Rubin M K 用 Et_4N^+ 等做模板剂成功合成了 ZSM-12, 1977 ~ 1978 年又成功合成了 ZSM-21 与 ZSM-34. Wadlinger R L 与 Kerr G T 成功合成出高硅 BEA. “Pentasil” 家族富硅沸石具有亲油憎水的表面与二维交叉十元环孔道, 从其一出现直至目前一直在择形催化材料领域占有重要地位. 在此基础上, 1978 年 U. C. C. 公司的 Flanigen E M 等又成功合成出“Pentasil” 家族的最后的一个成员全硅 ZSM-5—Silicalite-I 与全硅 ZSM-11—Silicalite-II. 由于富硅沸石合成领域的快速发展, 同时也推动了沸石分子筛二次合成富硅化的研究, 某些中等硅铝比的沸石通过水蒸气超稳化, 脱铝补硅等二次合成途径制备出一些无法直接合成得到的富硅沸石, 如使超稳 Y 型沸石、富硅丝光沸石、毛沸石、BEA、斜发沸石的制备获得成功. 分子筛领域涌现了一批高硅与全硅的沸石. 在这 25 年中, 由于沸石领域中从低硅 ($\text{Si}/\text{Al} = 1.0 \sim 1.5$), 中等硅铝比 ($\text{Si}/\text{Al} = 2.0 \sim 5.0$) 直至富硅 ($\text{Si}/\text{Al} = 10 \sim 100$) 与全硅等一大批沸石分子筛的出现, 促进了分子筛及微孔化合物结构与性质的研究, 且大大地推动了应用方面的全面进步.

由于类型的增多, 结构 (SBU 与孔道结构) 的多样化以及对分子筛结构与重要性能如热稳定性 ($< 700 \sim 1300^\circ\text{C}$), 酸性 (强度与浓度), 表面的亲水与亲油性, 离子交换性能等影响规律认识的提高, 促使一批分子筛进入工业应用领域, 其中重要的人工合成分子筛有: A 型 (Na, Ca, K 型), X 型 (Na, K, Ba 型), Y 型 (Na, Ca, NH_4 型), L 型 (K, NH_4 型), Ω 型 (Na, H 型), “Zeolon” 大孔丝光沸石 (H, Na 型), ZSM-5 型, F 型 (K 型) 与 W 型 (K 型) 等与天然沸石, 如丝光沸石、菱沸石、毛沸石与斜发沸石等. 这些分子筛已广泛应用于下列三个领域: (1) 吸附与分离, 诸如气体的干燥、净化以及众多分离过程如正异构烷烃、二甲苯异构体、空气中 O_2 , N_2 与惰性气体的分离等等; (2) 催化, 主要应用于石油炼制与石油化工等领域; (3) 离子交换, 主要应用于洗涤剂工业中作为主要助剂以及用于放射性废料的处理与贮藏及厂矿废液的处理.

1.1.3 从沸石分子筛到磷酸铝分子筛与微孔磷酸盐

1982 年 U. C. C. 公司的科学家 Wilson S T 与 Flanigen E M^[6] 等地成功地合成与开发出一个全新的分子筛家族——磷酸铝分子筛 AlPO_4-n (n 为编号), 这在多孔物质的发展史上是一个重要的里程碑. 当时在这个全新的微孔化合物或分子筛家族中不仅包括具有大孔、中孔与小孔的 AlPO_4-n 分子筛, 而且可以将 13 种元素 Li, Be, B, Mg, Si, Ga, Ge, As, Ti, Mn, Fe, Co, Zn, 包括主族金属与过渡金属以及非金属元素, 引入微孔骨架, 生成具有 24 种开放骨架结构类型的六大类微孔化合物: AlPO_4-n , $\text{SAPO}-n$, $\text{MeAPO}-n$ ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Co}$ 等), $\text{MeASO}-n$ ($\text{S} = \text{Si}$), $\text{ElAPO}-n$ ($\text{El} = \text{Ba}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{Li}, \text{As}$ 等) 与 $\text{ElAPSO}-n$. 在后四类中尚可生成多个元素的衍生物. 因此这个大家族的微孔化合物成员总数已达 200 种以上. 其合成途径是

藉水热或溶剂热条件下将铝源、磷源与杂原子原料共同水热晶化. 与硅铝沸石分子筛不同的是, 在所有合成体系中必须有模板剂或结构导向剂的参与. 现将其主要类型的结构与组成特点列于表 1.2^[7].

表 1.2 某些代表性的磷铝分子筛成员及其衍生物的存在情况

结构类型	AlPO ₄ -n	SAPO-n	MeAPO-n	MeAPSO-n	ElAPO-n	ElAPSO-n
大孔型(0.7~0.8nm)						
-5, 新结构型	√	√	√	√	√	√(Be, Ga, Ti)
-36, 新结构型	—	—	√	√	√(Be, Ga)	—
-37, FAU 同晶结构	—	√	—	—	—	—
-40, 新结构型	—	√	—	—	—	—
-46, 新结构型	—	—	—	√	—	—
中孔型(0.6~0.65nm)						
-11, 新结构型	√	√	√	√	√(As, Be, Ti)	√(As, Ge, Ti)
-31, 新结构型	√	√	—	√	—	—
-41, 新结构型	—	√	—	—	—	√(B)
小孔型(0.4~0.43nm)						
-14, 新结构型	√	—	√(Mg, Zn)	—	—	—
-17, 毛沸石同晶结构	√	√	√(Co, Fe, Mg)	√(Co)	√(Ga, Ge)	—
-34, 菱沸石同晶结构	—	√	√	√	√(Be, Li)	√
-44, 类菱沸石的同晶结构	—	√	√	√	—	—
-47, 类菱沸石的同晶结构	—	—	√	√	—	—
六元环孔(0.3nm)						
-20, 方钠石同晶结构	√	√	√(Mg)	√	√	√(Be, Ga)

注: Me 为 Co, Fe, Mg, Mn, Zn; El 为 Be, Ga, Ge, Li, Ti(除上述括号中的注明外);

“√”代表存在这种结构类型的衍生物; “—”代表尚未发现这种结构类型的衍生物.

从整个磷酸铝分子筛及其衍生物的结构与组成特点上来看, 除去少量具有与沸石同晶结构外其他都是新型的开放骨架结构. 至于其骨架元素的组成, 显然大有异于仅由硅铝两种元素组成的沸石骨架. 至 1986 年已证实由 16 种元素可以作为构成这类磷铝型分子筛家族的骨架组成元素. 这对于推进微孔化合物及分子筛材料的组成与结构的多元化发展起了重要的作用.

自 1982 年起至今, 20 余年来在磷酸铝分子筛家族开发的基础上又有两大进展: (1) 发展了众多 $Al/P < 1$ 的具有阴离子骨架的磷酸铝的微孔化合物^[8], 如目前国际上具有最大孔道结构(二十元环, $14.5\text{Å} \times 6.2\text{Å}$)的磷酸铝 JDF-20 $(Et_3NH)_2 [Al_5P_6O_{24}H] \cdot 2H_2O$; 第一个具有 B-酸中心的 AlPO-CJB1 $[(CH_2)_6N_4H_3]$

$[Al_{12}P_{13}O_{52}]$ 等等. 上述具有阴离子骨架结构的三维微孔磷酸铝, 其结构不同于完全由 $[AlO_4]$ 与 $[PO_4]$ 严格交替相连而成的三维中性骨架 $AlPO_4-n$. 前者之所以形成阴离子微孔骨架且有很丰富的结构化学, 其主要原因是由于铝氧多面体与磷氧多面体基本结构单元的多样化, 在阴离子骨架磷酸铝中可以分别由 AlO_4 , AlO_5 , AlO_6 多面体与 $P(O_b)_n(O_t)_{4-n}$ 四面体 (b = 桥联、 t = 端氧、 $n = 1, 2, 3, 4$) 严格交替相连而形成三维微孔骨架, 这类微孔化合物由于骨架中 $P-OH$ 或 $P=O$ 上 O_t 的存在, 易与模板剂形成氢键, 因而不易脱去模板剂分子(“脱模”)而形成分子筛. (2) 发展了大量具有微孔结构的过渡元素与主族元素的磷酸盐, 其中重要的如微孔磷酸锌家族、磷酸镓家族、硫酸钛家族、磷酸铁、磷酸钴与镍、磷酸钒与钼等系列都具有非常丰富与复杂的结构化学^[9], 由于磷酸铝及其衍生物分子筛和微孔金属磷酸盐具有骨架元素种类与孔道结构的多样化使其在吸附分离、催化与先进材料等多方面得到应用且在氧化还原催化, 手性催化与大分子催化反应等方面显示出重要的应用前景.

1.1.4 从十二元环微孔到超大微孔

1988年 Davis M E 等^[10]成功地合成出第一个具有十八元环圆形孔口 ($12.7\text{\AA} \times 12.7\text{\AA}$) 的磷酸铝 $(H_2O)_{42}[Al_{18}P_{18}O_{72}]$ ——VPI-5. 之前近半个世纪, 经过多少分子筛化学家的努力始终无法合成出一个超越十二元环孔道结构的分子筛. 十二元环孔道好似是一条红线, 无法超越. VPI-5 的出现在多孔物质的发展过程中又是一个里程碑, 且从此出现了超大微孔 (extra-large-micropore) 的名称, 一般以超过十二元环孔道结构的称之. 自 1988 年至今又陆续成功地合成了如表 1.3 所示的具有超大微孔结构的微孔晶体.

表 1.3 具有大于十二元环孔道结构的微孔化合物

微孔化合物	报道年份	骨架组成	孔道环数	孔径/ \AA
VPI-5	1988	Al-P-O	18	12.7
$AlPO_4-8$	1990	Al-P-O	14	7.9×8.7
Cloverite	1991	Ga-P-O	20	13.2×4.0
JDF-20	1992	Al-P-O	20	14.5×6.2
ULM-5	1994	Ga-P-O	16	12.2×8.3
UTD-1	1996	Si-O	14	7.5×10.0
ULM-16	1996	Ga-P-O	16	10.5×11
CIT-5	1997	Si-O	14	9.2×7.5
ND-1	1999	Zn-P-O	24	8.6
FDU-4	2001	Ge-O	24	12.65
NTHU-1	2001	Ga-P-O	24	~11

从表 1.3 中所列具有超大微孔结构的化合物来看,除 CIT-5 与 UTD-1 属全硅沸石型外,其余均为微孔金属磷酸盐且大多为一维孔道结构.从其结构来看,具有下列特点:

(1) 骨架结构由不同的配位态的金属,如 $[AlO_4]$, $[AlO_6]$, $[GaO_4]$, $[GaO_4(OH)_2]$ 等基本结构单元组成.

(2) 骨架中具有未饱和交联的 $P=O$, $P-OH$, $Al-OH$ 等端基结构,这样的结果,必然使骨架结构的稳定性低于(4.2)联结的沸石、磷酸铝分子筛,且易于生成像 Cloverite 和 JDF-20 那样的阻断结构.

(3) 由于这类结构易于在多胺基、长链和较大分子的结构导向剂存在下生成,有时还需在 F^- 离子体系中生成,因而,在开放骨架结构内往往存在 F^- (其形式如二金属原子间的桥联 F , D4R 笼中的 F 等).其次,结构中的非骨架氧(或 OH)原子借非键合作用往往与结构导向剂分子相连接.

从上述结构特点来看,就不难理解为什么以硅、铝为组成元素的沸石分子筛不易生成超大微孔骨架结构的问题了.然而奇怪的是,具十四元环的 CIT-5 与 UTD-1 全硅沸石分子筛又在近期被合成出来了.根据我们最近的研究,对理想超大微孔骨架模型的模拟设计与理论计算,也给从事具有超大微孔结构的沸石分子筛材料研究与开发的人们以前景与希望.因而今后如何能在微孔化合物晶化机理与大量合成规律细致研究的基础上再根据理论的指导,设计合成与开发包括具有超大微孔结构硅铝分子筛在内的各类具有特殊孔道结构(诸如多维大孔交叉、手性孔道等)的微孔化合物是本领域研究工作的科学问题之一.

超大微孔结构的出现,使分子筛结构中大分子催化的研究领域得到了快速的发展,也使以具有超大微孔结构化合物为主体的主-客体化学及相应先进材料的研究与开发得到了重要的发展.

1.1.5 从超大微孔到介孔

介孔材料的出现,在分子筛与多孔物质的发展史上又是一次飞跃,介孔材料一般指具有孔径大小在 2~50nm 范围内有序孔道结构的材料.

事实上有序介孔材料合成早在 1971 年就已开始,日本科学家 Yanagisawa T 与 Kuroda K 等在 1990 年之前也已开始介孔材料的合成.只是 1992 年 Mobil 公司的 Kresge C T 的报道^[11,12]才引起人们的注意,并被认为是介孔材料合成的真正开始. Mobil 公司的科学家们使用表面活性剂作为模板剂合成了 M41S 系列介孔材料包括 MCM-41(六方相)、MCM-48(立方相)和 MCM-50(层状结构).这个成功可以和 Mobil 的科学家们在 20 世纪 70 年代的另一伟大成果, ZSM-5 的成功合成相提并论.这两个例子都是通过控制孔道尺寸和形状来得到有特殊分子筛性质的多孔材料,沸石的微孔将反应物的尺寸限制在约 10\AA 以下,即使通过孔道修饰与改性

也受到原来孔径尺寸的限制而难以改变. 孔径大小在 2~50nm 范围内的介孔材料的出现为这些努力提供了新的机会.

介孔材料具有规则的介孔(2~50nm)孔道, 很大的比表面积和孔道体积. 这是介孔材料的特点与结构优势. 另一方面介孔孔道由无定型孔壁构筑而成, 因此, 与微孔分子筛相比, 介孔材料具有较低的热稳定性与水热稳定性, 近年来 SBA-15, MAS-7 与 MAS-9 的出现在一定程度上改善了这方面的弱点. 然而有序介孔材料有其特殊的优点, 这就是它骨架原子的限制比沸石小得多, 从理论上讲, 任何氧化物或氧化物的复合物, 无机化合物, 甚至金属都可以生成介孔材料化合物. 事实上已经有许多氧化物, 如 TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , Ga_2O_3 , MnO_2 等以及其他多种非硅介孔材料被合成出来. 近年来, 发现的具有高度有序程度结构的材料有: MCM-41(二维六方 $p6m$), MCM-48(立方 $Ia3d$), MCM-50(层状结构), FSM-16, SBA-1 和 SBA-6(立方 $Pm3n$), SBA-2 及 SBA-12($P6_3/mmc$), SBA-11(立方 $Pm3m$) 与 SBA-16(立方 $Im3m$) 等, 以及低有序度的 HMS, MSU-n, KIT-1 等等.

具有周期性结构的介孔材料按它们的组成和结构目前已被划分成以下六类:

- (1) 具有不同孔道网络结构, 孔尺寸以及孔体积的介孔氧化硅材料;
- (2) 表面改性的介孔氧化硅材料;
- (3) 含有有机成分的介孔氧化硅杂化材料;
- (4) 孔壁中含有其他金属(杂原子)的介孔氧化硅材料;
- (5) 非硅基无机介孔材料^[13];
- (6) 非氧化物骨架介孔材料.

至于具有特殊形体的介孔材料更是种类繁多, 介孔材料的迅速发展和不断改进已为它的应用提供了广阔的天地, 而相关领域的研究也还正在不断的深入与扩展.

1.1.6 大孔材料正在起步

孔径在光波长范围内的有序大孔材料, 有独特的光学性质和其他性质. 现在合成有序大孔材料刚刚开始, 还没有一般的合成方法. 这里介绍几个合成大孔材料的例子.

使用经修饰的胶体粒子作为模板剂合成氧化硅大孔材料^[14], 生成的材料具有大小均一的孔, 孔尺寸在次微米级范围. 修饰的聚苯乙烯乳液微球(大小在 200~1000nm 范围内)带有负电荷(硫酸盐)或带有正电荷(脒). 这些微球有序紧密堆积之后, 与表面活性剂和氧化硅作用能生成大孔材料固体, 高温焙烧除去模板剂可得到大孔材料, 孔径尺寸可以控制在 150~1000nm. 利用这一方法也能成功地合成大孔 TiO_2 材料.

在细菌丝上矿化生成定向的大孔^[15], 将这个方法用于介孔材料的合成体系,

得到的结果是介孔和大孔的复合材料,材料的大孔为平行长通道,孔尺寸为微米级,孔壁厚度 50~200nm.

用乳浊液作为模板剂^[16],利用溶胶中凝胶过程在乳浊液滴外表面沉积无机氧化物,可以得到孔径尺寸从 50nm 到几个微米的大孔材料.油在甲酰胺中形成的乳浊液液滴大小相同,适于做模板剂,高分子化合物(聚乙二醇和聚丙二醇的三段共聚物 triblockcopolymer)能够稳定这种乳浊液,使用这个方法已经成功地得到了氧化钛,氧化硅、氧化锆大孔材料,材料的孔呈微球形(大笼).

1.1.7 从无机多孔骨架到金属有机多孔骨架

从天然沸石开始直至近 10 年兴起的介孔与大孔材料,其有序的多孔骨架的组成全是无机化合物.直至近 10 年来,以配位聚合物、金属有机化合物与杂化材料为主体的多孔骨架才大量兴起.其主要原因是在一定程度上克服了 MOFs(porous metal-organic frameworks)多孔骨架热稳定性与化学稳定性较差的弱点,且出现了一些前者不及的优点.2001 年,Chen B 与 Yaghi O M^[17]等报道,微孔骨架配位聚合物 $\text{Cu}_3(\text{BTB})_2(\text{H}_2\text{O}) \cdot (\text{DMF})_9(\text{H}_2\text{O})_2$ (MOF-14),在惰性气体下加热至 250℃ 可脱去溶剂 DMF,成微孔骨架 MOF-14.它对 N_2 与 Ar 的吸附等温线(图 1.1)呈 I 型,属典型的微孔结构. MOF-5 对 N_2 和 Ar 的吸附等温线也是 I 型(图 1.2).其他诸如对 CO , CH_4 , CH_2Cl_2 , CCl_4 , C_6H_6 , C_6H_{12} 与间二甲苯的吸附性能均与沸石相似,也呈可逆性等微孔特征.孔容约为 $0.53\text{cm}^3/\text{g}$,比表面积为 $1502\text{cm}^2/\text{g}$,还优于无机骨架的微孔化合物.2002 年 Yaghi O M 等^[18]又报道了以 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 与 1,4-二羧基苯(BDC)在 DEF 溶剂中,85~105℃ 下晶化生成具有微孔结构的 $\text{Zn}_4\text{O}(\text{R}_1\text{-BDC})_3$ ($\text{R}_1 = \text{H}$),其微孔骨架以八面体的 $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{CO}_2)_6]$ 团簇为基本结构单元藉 R 相联.作者系统地应用了不同的 BDC 衍生物以及类似结构的 2,6-NDC, TPDC 等(见图 1.3),结果又得到一系列具有不同的微孔孔径(3.8~28.8Å),而且发现其孔径大小是随着 R 变化而变化.其自由孔容百分比从 R_5BDC 到 TPDC 明显增大,由 55.8%~91.1%,大大地超过八面沸石的自由孔容百分比.其吸附性能类似于沸石的微孔吸附特征,特别有意义的是其中的 MOF-6,对 CH_4 具有很高的吸附容量: $240\text{cm}^3/\text{g}$ (36atm¹⁾,298K)(图 1.4),很有希望用来作为 CH_4

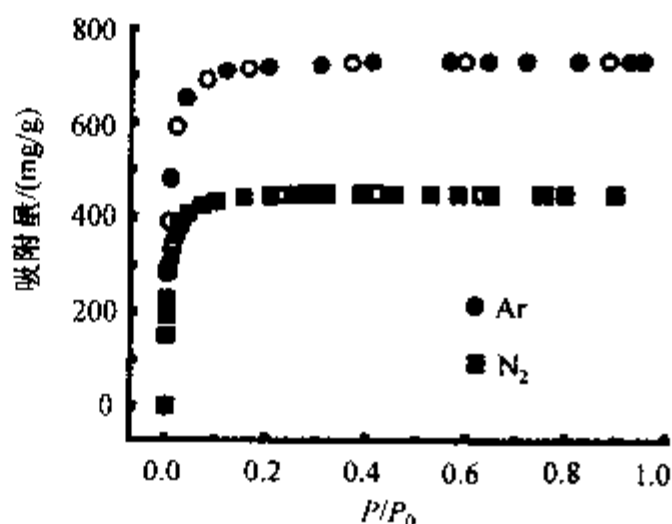


图 1.1 MOF-14 的 N_2 与 Ar 的吸附等温线(78K)

1) 1atm = $1.01325 \times 10^5 \text{Pa}$,下同.

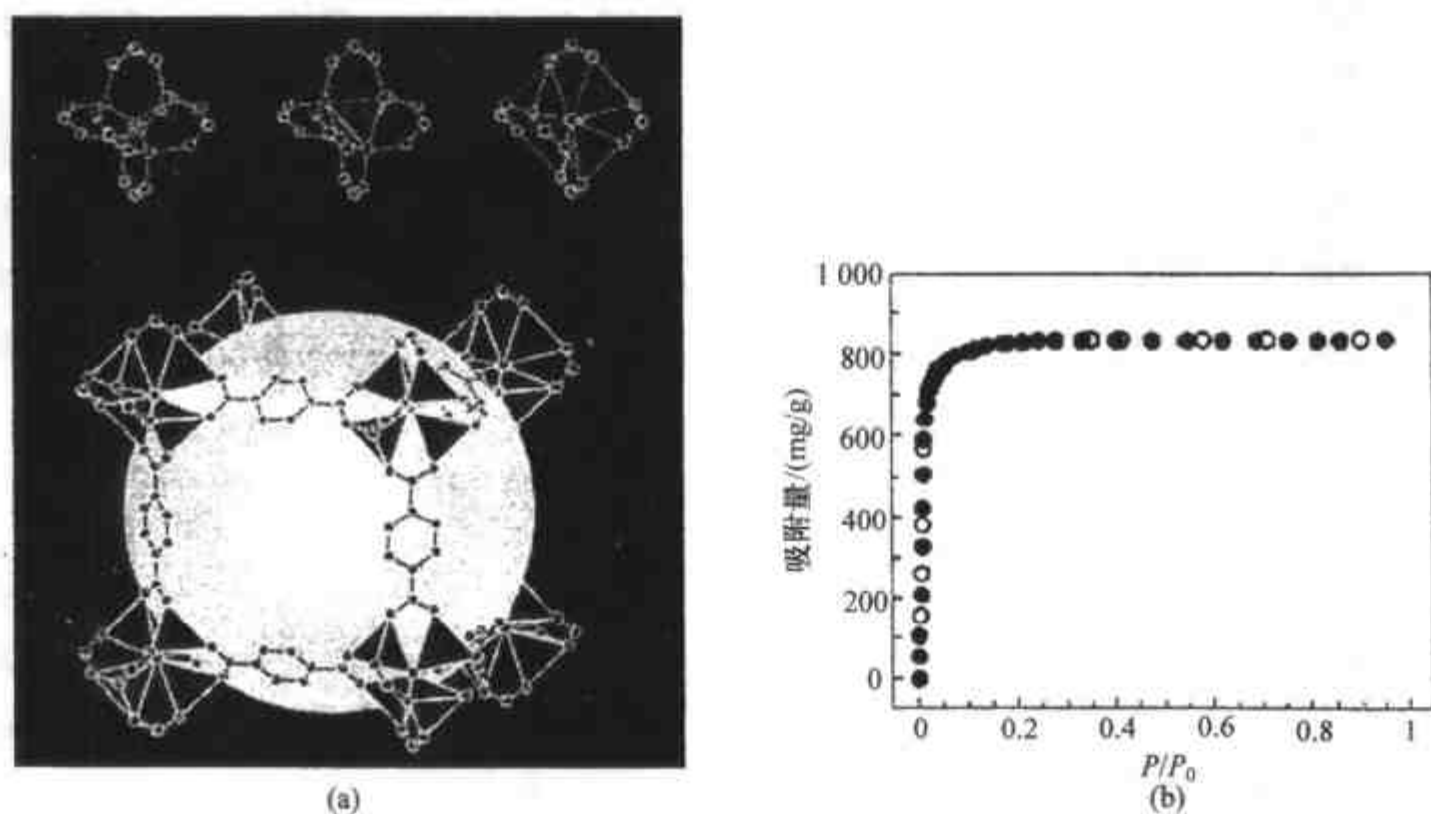


图 1.2

(a) $Zn_4(O)(R_1-BDC)_3$ (MOF-5) 结构; (b) MOF-5 78K 下 N_2 吸附/脱附曲线(I 型)

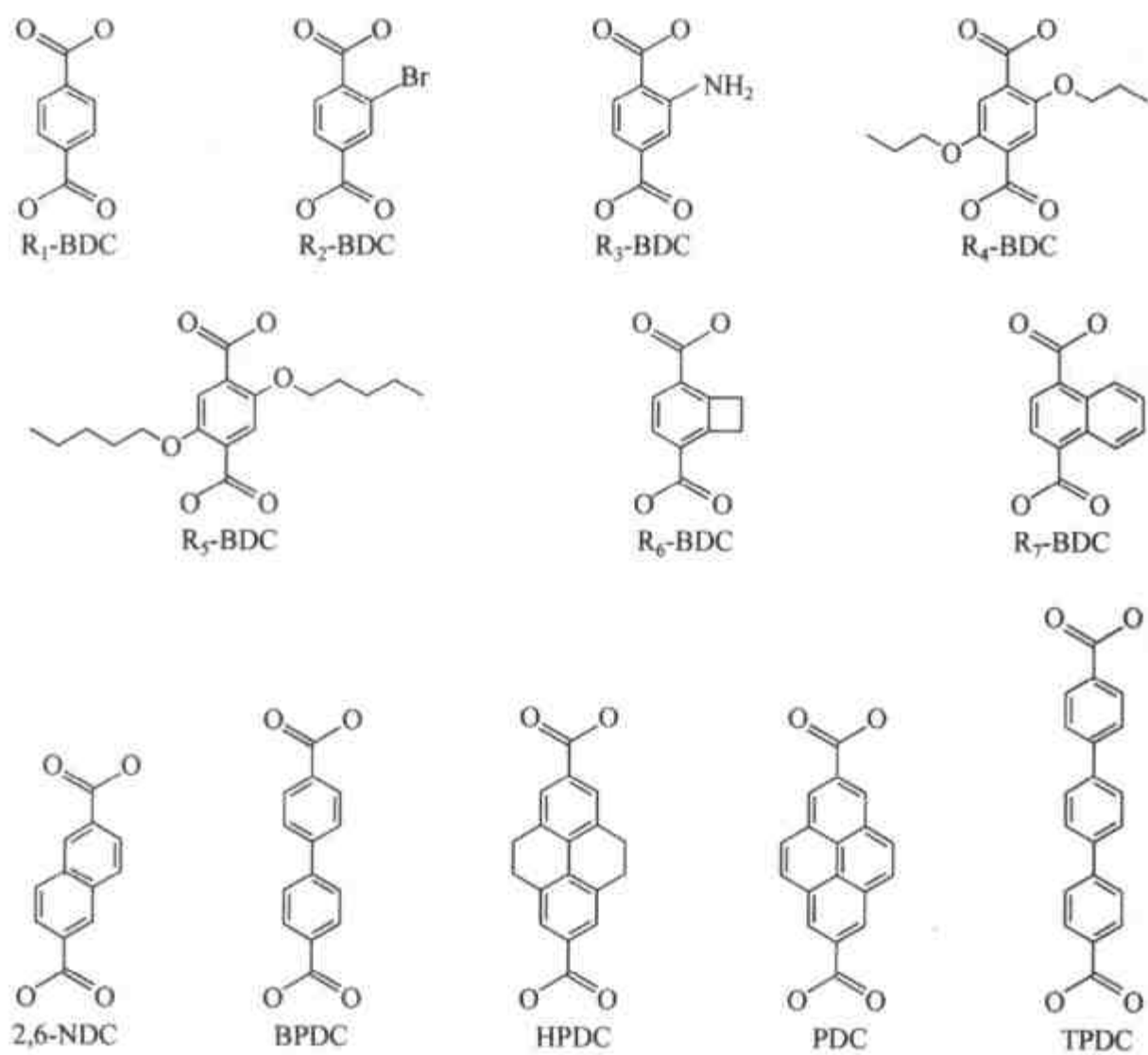


图 1.3 具有不同 R 的 BDC 的衍生物和类似结构的桥联化合物

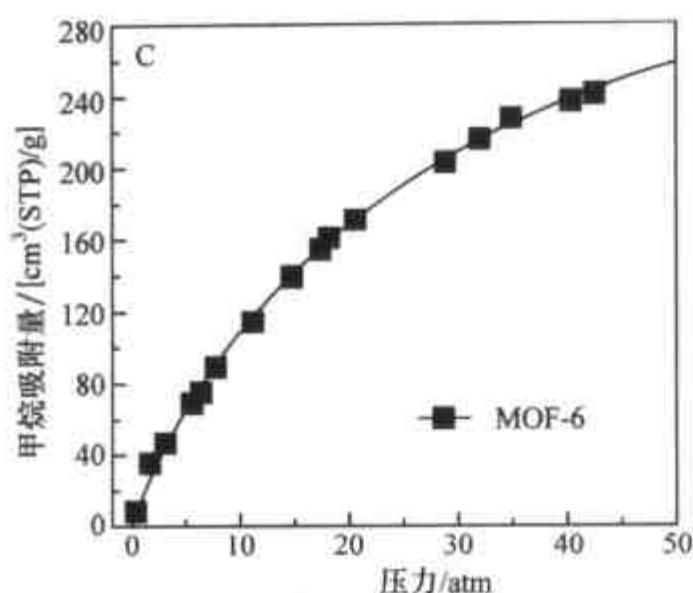


图 1.4 MOF-6 不同压力下 CH_4 吸附曲线(298K)

的存贮与运输的材料. 再其次由于 R 上可以修饰而带上下列基团: $-\text{Br}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OC}_3\text{H}_7$, $-\text{OC}_5\text{H}_{11}$, $-\text{C}_2\text{H}_4$, $-\text{C}_4\text{H}_4$ 等, 因此使这种 MOFs 微孔化合物可以根据催化反应或吸附等性能的要求而功能化. 这些优点都是传统无机多孔骨架化合物不易具有的, 因而这些 MOFs 型微孔化合物的兴起, 为多孔材料的进一步发展又拓宽了视野.

第二节 主要应用领域与发展前景

正如在多孔物质与材料的演变历史和发展过程中所介绍的那样, 是人类实践活动的需要, 是应用领域的发展, 不断地推动了多孔物质与其相关材料的进步. 从天然沸石到人工合成沸石; 从低硅沸石到高硅沸石; 从硅铝分子筛到磷铝分子筛; 从超大微孔到介孔材料的出现; 从无机多孔骨架发展到 MOFs, 以及近期正在兴起的大孔材料等等, 所有多孔物质的共同特征都是具有有序(ordered)而均匀(uni-form)的孔道结构, 其中包括孔道的大小、形状、维数, 走向与孔壁的组成与性质. 在这里先以孔径大小与一般分子尺寸相近似的微孔物质或以微孔物质为主体的微孔催化材料来进行说明. 一个好的例子就是 ZSM-5 型分子筛的结构及其性能与应用. 具有二维十元环孔道结构 $\{[100]10\ 5.1 \times 5.5^* \leftrightarrow [010]10\ 5.3 \times 5.6^*\}$ 的 ZSM-5, 其二维孔道结构示意图如图 1.5 所示.

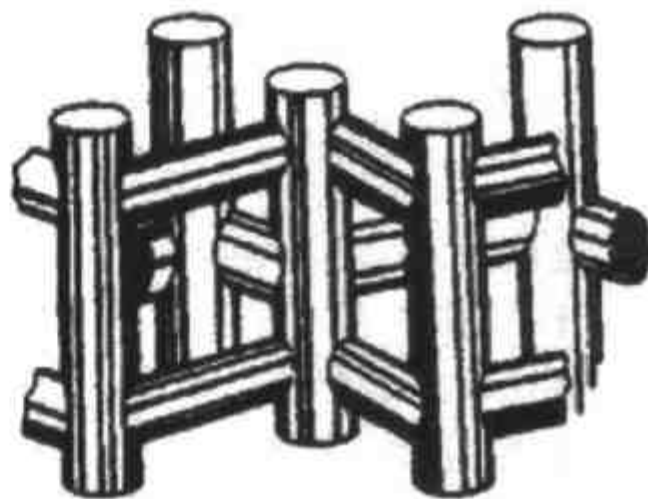


图 1.5 ZSM-5 二维孔道结构

ZSM-5 由于组成 Si/Al 比可由 10 直至全硅 silicalite-I, 因而其固态酸的类型、强度与分布可调控. 其次, ZSM-5 型分子筛由于孔道结构的特点, 使分子在其孔道中的扩散、吸附与解吸、反应、中间体与产物的生成, 以及产物的扩散逸出等等的性能上必然会产生差异. 下面以 C₆ 及 C₇ 烷烃分子在其孔道中的裂解反应速率(图 1.6), 以及在 HZSM-5 孔道中甲苯歧化与甲醇烷基化反应的反应物与生成物二甲苯的扩散为例(图 1.7)加以说明.

己烷					
<chem>CCCCCC</chem>	<chem>CCC(C)CC</chem>	<chem>CC(C)CC(C)C</chem>	<chem>CC(C)C(C)C</chem>	<chem>CC(C)(C)C</chem>	<chem>CC(C)C(C)C</chem>
0.71	0.38	0.22	0.09	0.09	0.09
庚烷					
<chem>CCCCCCC</chem>	<chem>CCC(C)CCC</chem>	<chem>CC(C)CC(C)CC</chem>	<chem>CC(C)C(C)CC</chem>	<chem>CC(C)C(C)C(C)C</chem>	<chem>CC(C)(C)C(C)C</chem>
1.0	0.52	0.38	0.09	0.05	0.17

图 1.6 HZSM-5 340°C 下己烷与庚烷的相对裂解速率常数

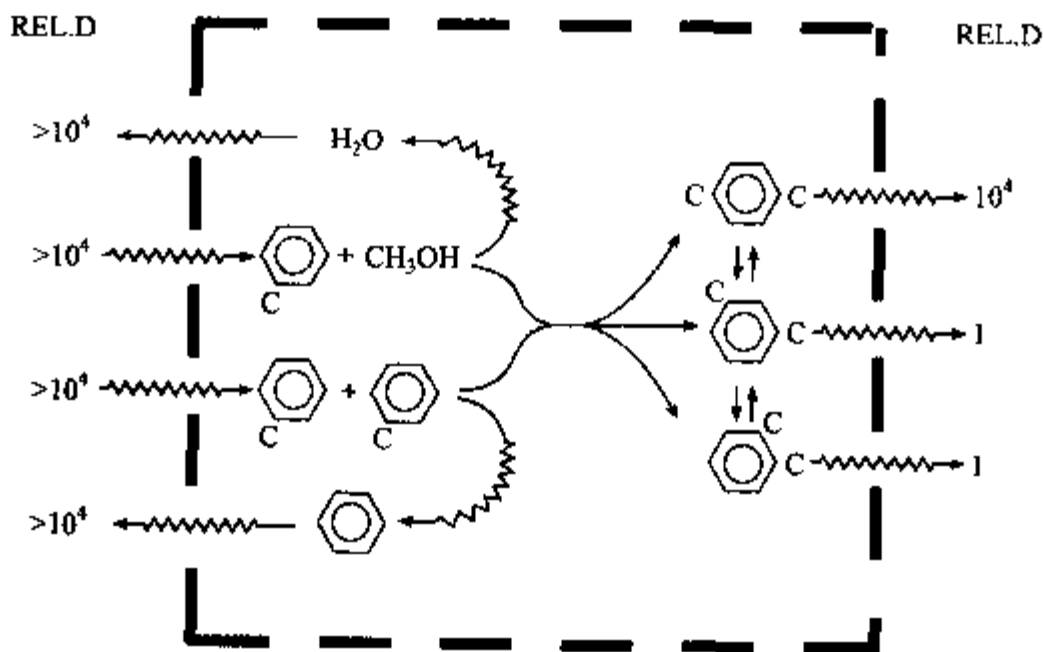


图 1.7 在 HZSM-5 孔道中甲苯歧化与甲醇烷基化反应反应物与生成物二甲苯的扩散 (REL. D 为相对扩散系数)

这就是 ZSM-5 型分子筛能作为一种良好的择形(shape selectivity)催化剂大量应用于石油炼制与石油化学工业中的主要原因. 分子筛与多孔材料半个世纪以来一直围绕着多孔物质的三大传统应用领域的需要: (1) 吸附材料, 用于工业与环境上的分离与净化、干燥领域; (2) 催化材料, 用于石油加工、石油化工、煤化工与精细化工等领域中大量的工业催化过程的需要; (3) 离子交换材料, 大量应用于洗涤剂工业, 矿厂与放射性废料及废液的处理等等. 这些是分子筛与多孔物质久用不衰

且至今尚在继续发展的原因. 随着材料与科学领域上的交叉与渗透的日益广泛与深入, 多孔物质在高新技术先进材料领域上的应用(诸如微电子学、分子器件等等)与发展也正蓄势以待, 前景无限. 下面将分别作简单的介绍.

1.2.1 微孔分子筛的传统应用领域与发展前景

自 20 世纪 50 年代以来, Linde 公司首次利用 NaA 型沸石分离正、异构烷烃, 60 年代初首次应用 X-与 Y-型沸石作为裂解催化剂的主要成分, 从而改变了石油炼制的面貌, 使 NaA, NaX 与 NaY 型沸石开始大量应用于石油炼制与加工中的催化过程, 诸如应用于碳氢化合物的裂解、烷基化、加氢裂解、异构化, 它们的加氢与脱氢、加氢烷基化、甲烷化、择形重整、脱水、MTG, 以及某些有机催化反应与无机催化反应中. 其次它们被大量应用于吸附分离过程, 如天然气、裂解气等的干燥、脱 CO₂、脱硫等净化领域与正异构烷烃的分离、二甲苯异构体分离、烯烃分离、O₂-N₂ 分离等分离领域以及作为主要成分应用于洗涤剂工业^[5]. 近半个世纪以来, 分子筛作为主要的催化材料、吸附分离材料与离子交换材料三大主要应用领域继续在石油加工、石油化工与精细化工及日用化工中起着愈来愈重要的作用. 据 Marcilly^[19]在 2001 年的统计, 由于上述三大领域的需要, 目前人工合成分子筛全世界的年产量已超过 160 余万吨, 而天然沸石的年产量由于离子交换与吸附材料的需要, 年产量也已升至 30 万吨以上(约为总量的 18%). 合成分子筛的年产总值据统计已超过 20 亿美元(2.0 G\$). 而与分子筛有关的催化与吸附等材料其年产总值则早已大大超过分子筛本身的价值. 与 60 年代相比有了很大的增长^[5]. 虽然如此, 分子筛在上述三大传统领域中的作用尚有很大的发展前景, 至今已知结构的分子筛已达 145 种, 且从组分元素与骨架结构的多样性来看, 尚有很大的发展空间. 然而至今为止真正已用于工业规模的仅 LTA 型、FAU 型、MOR 型、LTL 型、MFI 型、BEA 型、MTW 型、CHA 型、FER 型、AEL 和 TON 型(如 SAPO-11 与 ZSM-22)等十余种; 其次, 近半个世纪来分子筛主要应用于石油炼制与石油化工以及 70 年代后期发展起来的某些精细化工与中间体化工(intermediacy chemistry process). 据推测, 在未来的 20 年中, 由于精细化工与中间体化工的大量发展的需要以及石油加工与石油化工传统应用领域的更新与发展, 将进一步推动分子筛在催化与吸附分离应用领域的大踏步发展.

据 Marcilly^[19]在 2001 年提出的看法, 单就未来 20 年石油加工与石油化工发展的某些方向中分子筛的新机会就有:

- FCC: 开发类似于 ZSM-5 型且具有高择形生产轻烯烃(C₃⁻ - C₅⁻)的新分子筛品种.
- HDC(加氢裂解): 开发多产中间馏分(middle distillates)的分子筛催化剂新品种.

• 脂肪烃烷基化(aliphatic alkylation):开发具有比 BEA 型沸石更空旷三维骨架与活性更好的分子筛催化剂新品种.

• 烷烃的异构化:汽油馏分中 $C_7 \sim C_9$ 烷烃高选择性异构化(二个或更多支链的烷烃)分子筛催化剂新品种.

除上列所提出的外,再如脱蜡(瓦斯油、HDC 残留物、润滑油),中间馏分中(LCO 等)多芳烃的加氢解环,芳烃的转变,氢化加工等分子筛催化剂新品种的开发以及分子筛吸附与分离材料的进一步优化和新品种的开发(针对以往晶体缺陷的存在, Si/Al 比,阳离子类型与在晶体中的位置,外表面性质与颗粒的尺寸与分布等的改进与优化方面均大有发展空间).上述发展前景主要还是建立在如何提高与改进微孔分子筛的择形与酸催化性能的基础上.近 20 年来由于新分子筛组成、类型与结构(SBU 与孔结构)特征的不断f展,推动了分子筛新催化领域的开拓,诸如分子筛的碱催化、超大微孔分子筛催化(extra-large-pore molecular sieve catalysis)、氧化-还原催化与分子筛的手性催化(asymmetric catalysis with zeolite)等,以及双功能以至多功能分子筛催化剂的进步^[20].这将为分子筛在催化与吸附分离领域的进一步发展提供了强有力的基础.

1.2.2 在高新技术先进材料应用领域的发展前景

在分子筛或微孔化合物的结构中存在十二,十四,十六,十八,二十与二十四元环的大孔道与超大微孔以及由二维或三维大孔道交叉形成的笼或穴(cavity),如常见的 FAU 型沸石中由 $\langle 111 \rangle$ $12\ 7.4 \times 7.4^{***}$ 孔道交叉组成的八面沸石笼(内径 $\sim 11.8\text{\AA}$)[图 1.8(a)], LTA 型沸石中的由 $\langle 100 \rangle$ $8\ 4.1 \times 4.1^{***}$ 孔道交叉组成的 α 笼(内径 $\sim 11.4\text{\AA}$), EMC-2 型沸石中由 $[001]\ 12\ 7.3 \times 7.3^* \leftrightarrow \perp [001]\ 12\ 6.5 \times 7.5^{**}$ 孔道交叉组成的 EMT 笼(内径 $\sim 13.5\text{\AA}$)[图 1.8(b)], MAPSO-46 型分子筛中由 $[001]\ 12\ 7.0 \times 7.0^* \leftrightarrow \perp [001]\ 8\ 4.0 \times 4.0^{**}$ 孔道交叉组成的 AFS 笼(内径 $\sim 14.0\text{\AA}$)[图 1.8(c)], DAF-1 型分子筛中由十二,八,十元环孔道交叉组成的 DFO 笼(内径 $\sim 15.5\text{\AA}$)[图 1.8(d)], 以及 CLO 型分子筛中由 $\langle 100 \rangle$ $20\ 4.0 \times 13.2^{***} \mid \langle 100 \rangle$ $8\ 3.8 \times 3.8^{***}$ 孔道交叉组成的具有最大内径(30\AA)的 CLO 笼[图 1.8(e)]. 在这类具有较大体积的穴或笼内可以作为优良的主体(具有一定的大小尺寸及特殊的形状与组分),通过瓶中造船路线(ship in the bottle synthesis strategies)^[21],如在 FAU 或 APO₄-5 笼或孔道中制备染料复合体为进一步研究染料微激光提供基础^[22,23];通过纳米化学反应路线技术(nano chemistry synthesis techniques),在 FAU 的八面沸石笼中制备 Cd₄S₄ 半导体纳米团簇^[24](见图 1.9, 图 1.10),反应分两步进行:

第一步: $H_{44}Na_{11}Y + 44 (CH_3)_2M \rightarrow (CH_3M)_{44}Na_{11}Y + 44CH_4 \uparrow$ ($M = Zn, Cd$).

第二步: $(CH_3M)_{44}Na_{11}Y + 29.84H_2X \rightarrow (M_{5.5}X_{3.73})H_{15.64}Na_{11}Y + 44CH_4$ (X

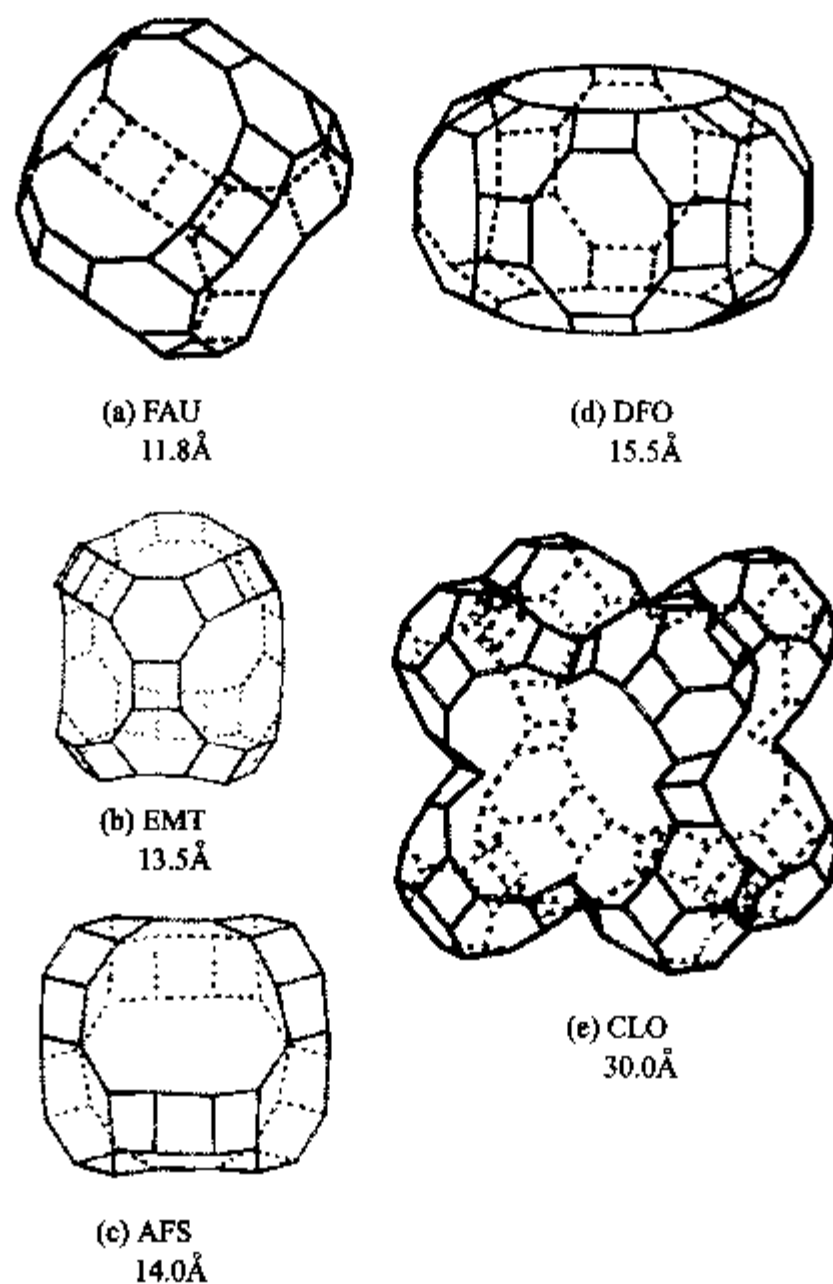


图 1.8 分子筛结构中五种重要的晶穴(cavity)

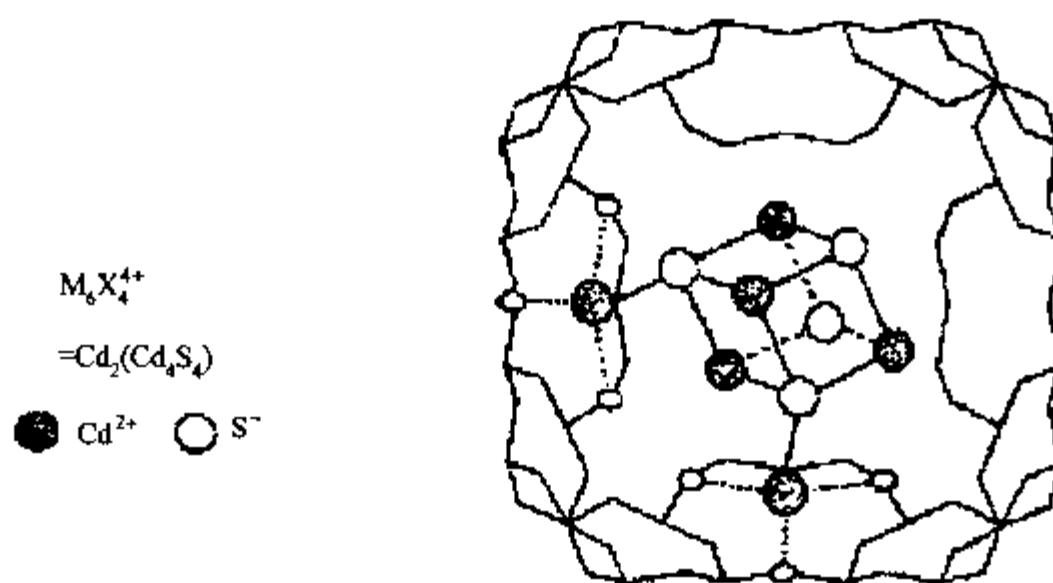


图 1.9 八面沸石笼中半导体纳米团簇(Cd_4S_4)结构

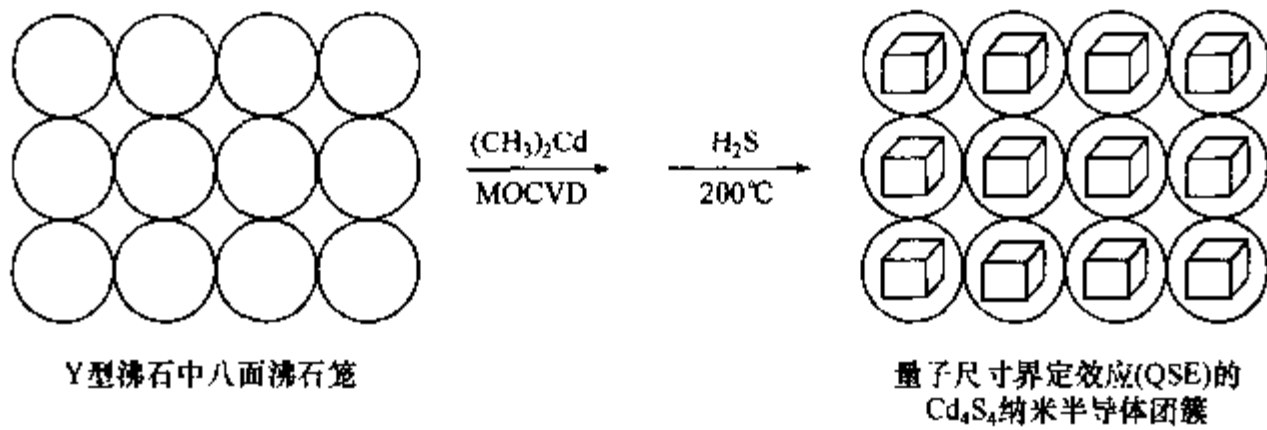


图 1.10 Y-型沸石八面沸石笼中 QSE-Cd₄S₄ 团簇的量子点排列(quantum dot array)

=S, Se)或通过“嫁接”(graft)或“锚装”(anchor)等方法组装上具有特定功能与性质的复杂分子、配合物、簇合物、金属有机化合物、超分子、各类团簇、纳米态、齐聚体与高聚体等,在纳米级尺寸的笼(晶穴)以及孔道的限制空间内组装具有形形色色特殊功能的化学个体.这正如 Pool R(Science, 1994, March 25)所说的那样:“zeolites——可以起对化学反应进行精细控制的作用和制造尺寸最小的器件.”20世纪90年代初中期,以多伦多大学的 Ozin G A, 杜邦公司的 Herron N, 普渡大学的 Bein T^[25]等科学家为主要代表的一些研究组对多孔物质内制备量子点阵(quantum dot array)、量子线、分子导线、电子传输链、磁子以及具有特定性质的化学个体进行了大量研究,且为微电子学中的微型器件、分子线路、光晶体管分子开关、传感器与光存储器等的开拓进行了大量的基础研究.近10年来,随着有序介孔与大孔材料的兴起与发展,随着分子筛晶体膜以及毫米甚至厘米级大单晶合成途径的成功开拓,使以多孔材料为外模板基质的高新先进材料的应用开拓有了进一步的发展.近年来在下列一些方面有了很好的进展,诸如有些有望用于大集成电路中具有低介电常数 k 值的多孔材料(k 值可达 1.45~2.1 间大大低于 SiO₂). Fan H 等^[26]在合成时借助于聚丙二醇,以增加孔隙,结果得到 $k = 1.3$ 的 k 值很低的多孔材料.目前低 k 值多孔材料已接近进入商品市场^[1].其次如含钆沸石作为 MRI 的造影剂已于最近进入市场^[1],以染料-沸石材料复合体作为微型激光(zeolite-dye micro-laser)^[23,1]是近期兴起的另一应用领域.微孔材料在高新技术应用领域中的前景虽然非常广阔与诱人,然而要实现这些理想尚有相当长的路要走.

1.2.3 介孔材料的主要应用领域与发展前景

自从1992年 Mobil 公司的科学家合成出 MCM-41 有序介孔材料以来^[1~3],人们对它们的潜在应用进行了大量研究.在这些研究中,人们主要集中于它们在催化、吸附和制备新的高新技术先进功能材料等方面,其中尤以催化材料的应用更为人们所注意.

有序介孔材料的物化性能独特^[27~29],表现在其表面非常大,一般大于

1000m²/g;介孔孔径非常均匀,其孔径变化在2~50nm之间.

十几年来,介孔材料在催化领域已有广泛的应用,如已在石油加工过程、精细化学品的转化、特别是有大分子参加的催化反应中显示出特别优异的催化性能.

在石油加工过程中,传统催化材料一般为微孔沸石,如Y型、ZSM-5型分子筛.但是,随着石油资源在世界范围的日益衰枯和原油中重油成分的逐渐加大,传统的微孔分子筛催化材料由于孔径较小,重油分子不能进入孔道,从而限制了催化反应的进行.有序介孔材料则提供了介孔的孔道结构,这对于重油分子的催化转化提供了一个很好的机遇,目前世界上有相当部分科学家在致力于这一方面的研究^[29].例如,利用Al-MCM-41作为加氢裂化或加氢脱硫和脱氮催化材料,且显示出比传统微孔晶体更优异的催化性能^[30].

在精细化工过程中,例如绿色催化氧化反应中,传统的催化剂为TS-1分子筛,但是由于其孔道在5~6Å之间,仅可以对苯和苯酚等进行催化氧化,而对于大多数大分子的催化氧化反应却无能为力,有序的介孔钛硅材料则提供了一个很好的机会进行大分子的催化氧化,这对于精细化学品的生产,特别是某些制药工业中中间体的生产十分重要.例如,在松油醇的催化氧化中,Ti-MCM-41显示出比钛硅微孔分子筛晶体更优异的催化性能^[29].

然而,另一方面,有序介孔材料的水热稳定性和催化活性与常规的微孔分子筛晶体相比,仍然较低.为了解决这些问题,近年来,世界各国科学家都大量致力于此工作.例如,为了提高介孔材料的水热稳定性,人们采用在合成MCM-41的过程中加入无机盐^[31]和加强后处理方法^[32,33]、使用三嵌段共聚高分子模板剂来合成厚壁介孔分子筛^[28]、使用中性表面活性剂来合成介孔分子筛材料^[34]、混合模板剂^[35~37]和高温合成等方法^[38].这些方法尽管提高了水热稳定性,但是它们的催化活性中心与微孔分子筛相比仍然存在着很大差别.最近,人们通过具有微孔晶体初级和次级基本单元的纳米粒子与表面活性剂胶束自组装制备出新型有序介孔材料,一方面提高了水热稳定性,另一方面也提高了催化反应中心的催化活性^[39~41].例如在三甲基苯酚催化氧化生成三甲基苯二酚(制备维生素E的中间体)的反应中,新型介孔钛硅材料(MTS-9)显示出比Ti-MCM-41和TS-1更优异的催化性能^[41].

介孔材料在高新技术领域的潜在应用较广.如在生物和医药领域中应用于酶、蛋白质的固定和分离,细胞/DNA的分离以用于构建微芯片,用于控释药物;如在环境治理和保护领域中用于降解有机废料,用于水质净化和汽车尾气的转化处理等.在高新技术先进功能材料领域用于储能材料,用于具有功能的化学个体在介孔材料中的组装,诸如在介孔材料中组装上可以发射激光的某些组分,以制备激光材料^[42,43];组装光学活性物种,充分利用介孔材料的大表面积的优点,制备出比常规光学材料更优异的新型介孔结构的光学材料;介孔材料的光学应用,2000年

Stucky G D 等已专文作过综述^[44]. 在均匀的介孔孔道中进行高分子聚合, 在通过化学方法除掉无机介孔孔壁后, 可形成具有规则介孔孔道结构的导电高分子材料^[45]. 利用有序介孔材料作为模板, 在经过与糖类化合物充分混合后, 进行碳化和一系列处理, 在溶解掉无机介孔孔壁后可制备出新型的有序介孔碳材料^[46], 利用介孔碳材料作为燃料电池的电极, 显示出比常规燃料电池更优异的性能^[47]. 利用纳米介孔材料规整的孔道作为“微反应器”和它的载体功能, 合成出异质纳米微粒或量子线复合组装体系具有特别的优势. 由于孔道尺寸的限制与规整作用而产生的小尺寸效应及量子效应, 已观测到这类复合材料体系可显示出特殊的光学特性与电、磁性能, 例如经过改性的介孔氧化锆材料显示出特殊的室温光致发光现象. 这些都可为介孔及其复合材料在光学微器件、微传感器等领域开展应用研究探索, 进行相应的开发.

对比碳纳米管, 氧化硅及非硅体系的介孔材料具有丰富的表面化学活性, 利用介孔的有序孔道作为“微反应器”, 在其中组装纳米尺度、均匀的“客体”材料, 通过与介孔主体的相互作用面产生的主-客体效应, 拓宽它们的应用领域. 选用具有良好稳定性的介孔分子筛为主体材料, 在其孔道中制备 Si, BN, SiC, AgI, AlN 等无机光电纳米材料以及 Ni, Cu, Co 等过渡金属巨磁阻材料, 以及将宽禁带的 ZnO, ZnS, CdS 等半导体团簇组装于介孔结构中, 由于强烈的主-客体效应和量子尺寸效应, 大幅度地增强了荧光发射强度, 在发光和光电子领域会有好的应用前景.

由于介孔材料在分离提纯、生物材料、化学工业、催化、信息通讯、环境、能源、新型组装材料(或作为纳米反应器制备具有特殊光、电、磁等性能的新型纳米材料等)等领域具有种种潜在的用途, 尤其是介孔和大孔分子筛在生物科学如蛋白质的固定和分离、生物芯片、生物传感器、药物的包埋和控释等方面具有广阔的应用前景, 可望得到更多更优异的实用品种, 以满足更高更广泛的需要. 完全有理由相信, 随着研究工作的进一步深入, 根据实验需要人们将能设计并合成出更多性能优异的介孔材料. 介孔材料将在 20 世纪材料科学的发展中发挥更重要的作用.

第三节 分子筛与多孔材料化学的发展

半个世纪以来, 随着多孔物质类型与品种的不断扩充与发展, 应用领域的拓宽与需求的增加, 研究领域和学科间交叉与渗透的日益加强及深化, 研究方法与现代实验技术的进步和精化, 大大推动了分子筛与多孔材料化学内涵的深入与学科而的拓宽. 下面以分子筛与多孔材料化学中的两个重要分支领域为例来看其科学问题的发展.

1.3.1 从造孔合成化学向多孔材料的分子工程学的发展

1968年在伦敦举行的第一次国际沸石分子筛会议(International Zeolite Conference, IZC)是国际上首次以沸石-微孔硅铝酸盐为对象的关于多孔物质的大型学术会议,系统地讨论了沸石的科学问题.由于当时仅发现了一批天然沸石与合成成功20余种人工沸石,因而有关沸石合成的科学问题主要集中在以硅、铝为组成元素的微孔物质的生成规律上,主要是合成条件对合成反应与合成产物生成的影响规律(如晶化区域相图、晶化动力学曲线等).30多年来,由于微孔物质类型,组成与结构的大幅增长诸如成孔的组成元素已由Si, Al两个增加到超过30余个,分子筛的结构类型已达145种(2003年),而形形色色的微孔化合物的结构就不计其数了.就是在这种背景下,总结造孔合成化学规律,深入研究与探索相关的科学问题,诸如反应物中间态与产物的结构;反应物间的聚合反应,溶胶与凝胶结构和其间的相变;成核与晶化;模板效应与结构导向理论,介稳态与转晶,晶体生长与聚集形态等等.在无机合成与制备化学,水热与溶剂热化学,溶胶-凝胶化学,晶化理论和晶体生长科学与技术,主-客体化学与最近发展起来的组合化学等相关学科支撑的基础上逐步形成多孔物质的合成化学或我们称之为“造孔合成化学”这一新兴的学科与研究领域.

另一方面,化学最重要的任务是创造新物质.合成与制备化学是化学学科的核心,它总是处于发展的前沿.在变革分子的过程中,化学形成了“合成—结构—性能”的研究模式,随着科学技术不断增长的需求,探索减少筛选新物质盲目性的途径,发展定向的、高效的、环境友好和原子经济的合成方法已成为21世纪化学发展的关键问题之一.随着化学与相邻学科对分子的掌握日益得心应手,分子设计和分子工程应运而生.近年来,国内外在化学、材料科学和生命科学中都已越来越重视分子设计和分子工程,并已不乏成功事例,标志着化学正步入人们向往已久的分子工程学阶段.

分子工程学有别于传统化学的特点之一是“逆向而行”,即以功能为导向,进行结构的设计,重视基本结构单元和构件的形成及组装规律,借助计算机模拟技术,逐步实现对特定功能与结构的化合物及材料进行定向合成.某种意义上说,分子工程学就是定向设计合成与组装的化学.科学的逆向问题往往是从新的视角和思路提出新的科学问题.分子工程学对化学最有益的冲击在于开阔了它对性能、结构和合成三方面的视野.化学会更多注意“功能—结构—合成”的关系,它会更好地认识到分子结构以外的结构类型与层次,它也不会把制备工作过多地局限在单个化合物的合成上.

以微孔化合物为代表的多孔物质由于孔道结构极其规整,且已在大量结构分析的基础上对其骨架结构特征,构筑骨架的次级结构单元(SBU),SBU间的联结

与其中结构导向剂的存在及键合等等的规律有相当深入的认识. 其次, 在半个多世纪实践经验的基础上对造孔合成规律与晶化理论等认识也已比较系统. 再加上在广泛应用研究的基础上, 人们对相关应用的功能规律以及分子在不同结构特点的孔道内的运动与进行催化反应的规律认识也已有相当的深度. 因此与其他任何类型的材料相比较, 以分子筛材料为代表的多孔物质, 人们对其“功能—结构—合成”关系的认识是比较系统与深入的. 因此在计算机的辅助下, 根据特定的功能要求出发, 进行理想孔道结构模型的设计, 然后再借助结构数据库的帮助在计算机辅助下来选择基本结构单元(或基块)与构筑理想模型, 研究其稳定存在的条件, 最后再借助合成反应数据库或其他理论规律的指导, 选择合成方案和合成条件, 借助组合合成方法进行定向合成. 目前国际上已有一些研究集体(包括作者实验室)在进行这方面的研究, 且在某些环节上已获得不少可喜的成果. 当然这方面还有相当长的路要走. 然而从科学发展的角度来看, 已将造孔合成化学的发展方向与研究内容推向到又一个高度, 且会在这一新兴的研究领域涌现出更多有挑战性的科学方向与科学问题.

1.3.2 多孔催化研究领域的发展

首次在工业上将分子筛应用于催化领域是 1959 年美国联合碳化物公司将 Y 型沸石基催化剂应用于异构化反应, 接着 1962 年美国 Mobil 公司将 X 型沸石应用于催化裂化, 1969 年, Grace 公司开发出了超稳 Y 型沸石(USY)催化剂. 当时分子筛催化除去主要应用于裂解与加氢裂解以外, 已在正烷烃的异构化、C₈ 芳烃的低温异构化、甲苯的歧化等方面实现了工业化^[48]. 分子筛催化工业的进步, 促进了沸石分子筛固体酸催化理论(acid-catalysis by zeolite) B-酸与 L-酸活性中心的观念^[49]以及碳鎓离子反应机理(carbonium ion reaction mechanism)在分子筛催化领域中的系统建立. 分子筛催化的另一个特征, 即关于分子筛的择形催化(shape-selective catalysis)的研究, 几乎在同一时期开展. 这方面的研究始于 Weisz P B 与 Friette V J(J. Phy. Chem. 1960, 64:380), 至 20 世纪 80 年代初, 经小孔与中孔沸石, 诸如毛沸石^[50]、ZSM-5、小孔丝光沸石与 CaA 型沸石等众多择形催化反应的研究^[51]. Naccache C 等总结了在沸石催化反应的不同过程中的形状选择问题, 如反应物的扩散与吸附; 活性中间态的生成; 反应与最终产物的脱附与扩散, 认为分子筛的形选原理(shape-selectivity principle)主要决定于: 分子筛的“筛”(sieving)效应; 产物分子尺寸选择性(reverse molecular size selectivity); 与中间态尺寸选择性. 择形催化是分子筛催化的主要特征, 自 80 年代初以来, 由于众多择形催化反应的工业化与大量理论研究结果使其形成比较系统的择形催化反应理论. 几十年来又随着: (1) 工业实践活动的需要, 诸如从石油加工中碳氢化合物转化的多样化到精细化工与制药工业中间体催化合成^[52,53]以至环境污染中的分子筛催化治理^[54,55]

(如脱 NO_x 、脱有机硫、CO 转化等)等等;(2) 沸石分子筛二次合成与修饰改性技术的不断进步,诸如分子筛的离子交换、骨架脱铝、同晶置换、分子筛孔隙中组装技术的发展等;(3) 分子筛与多孔物质新物种的出现,诸如超大微孔分子筛与介孔材料等大量问世的不断推动下,使分子筛与多孔催化材料的催化领域不断得到开拓,在固体酸与择形催化理论的基础上又发展了金属-分子筛双功能催化^[51,56],杂原子分子筛的氧化-还原催化^[55],分子筛的碱催化^[57]超大微孔与介孔材料孔隙中的催化反应^[57],分子筛的手性催化^[57]与众多均相催化的分子筛复相化等新的分子筛与多孔物质的催化领域,且提出了一批新的科学问题并总结出了若干新的科学规律.其次关于分子筛催化科学研究的另一个特点是由于大量经验的积累与理论的深入使人们对分子筛的催化性能与结构关系认识愈来愈深化,这在整个复相催化领域来讲,也是相当突出的.这对分子筛的催化“功能—结构—合成”关系规律的认识与掌握,且为将分子筛与多孔催化材料领先进入分子工程的研究领域提供了有力的基础.上述种种使分子筛与多孔催化研究在整个催化科学领域的发展中占有突出地位.据最近国际上从事催化研究与开发领域的一些权威专家指出:“The Grand Challenge for Catalysis Science in the 21st Century is to Understand How to Design Catalyst Structure to Control Catalytic Activity and Selectivity.”这对分子筛与多孔催化科学与材料的发展来讲预示着一个更光辉的前景.

几十年来与多孔物质的合成与催化领域一样,其他重要分支,诸如分子筛与多孔物质的结构化学,吸附与扩散,表征科学与技术,多孔复合材料化学等,无论从学科内容的深度与学科面的拓宽等方面均有长足的进步.特别是由于与其他邻近学科,诸如物理、数学、计算机科学、材料科学与生命学科等的相互渗透和交叉更促进了分子筛与多孔材料化学向纵深的方向发展与开拓.

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

1.4.1 国际上的重要专著

1. Breck D W. Zeolite Molecular Sieves, Structure, Chemistry and Use. New York, London, Sydney, Toronto: John Wiley and Sons, 1974
2. Barrer R M. Hydrothermal Chemistry of Zeolites. London, New York: Academic Press, 1982
3. Jacobs P A, Martens J A. Synthesis of High-Silica Aluminosilicate Zeolites. Stud. Surf. Sci. Catal. 33, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo: Elsevier, 1987
4. Dyer A. An Introduction to Zeolite Molecular Sieves. Chichester: John Wiley

- and Sons, 1988
5. Szostak R. Handbook of Molecular Sieves. Van Nostrand Reinhold, New York, 1992
 6. Beyer H K, Karge H G, Kirics I, Nagy J B (Eds). Catalysis by Microporous Materials Stud. Surf. Sci. Catal. 94, Amsterdam: Elsevier, 1994
 7. Chon H Woo S I & Park S E. Recent Advance and New Horizons in Zeolite Science And Technology. Amsterdam: Elsevier, 1996
 8. Szostak R. Molecular Sieves, Principles of Synthesis and Identification. London: Blackie Academic & Professional. 1998
 9. Molecular Sieves, Vol. I, Synthesis, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1998, Weitkamp J and Karge H G (Eds)
 10. Molecular Sieves. Vol. II, Structures and Structure Determination. Berlin, Heidelberg: Springer, 1999, karge H G and Weitkarp J (Eds)
 11. Catalysis and Zeolites, Fundamentals and Applications. Berlin: Springer, 1999, Weitkamp J and Puppe L (Eds.)
 12. Bekkum H Van, Flanigen E M, Jacobs P A, Jansen J C (Eds.). Introduction to Zeolite Science and Techology. Elsevier, 2001

1.4.2 我国专著

1. 中国科学院大连化物所分子筛组. 沸石分子筛. 北京: 科学出版社, 1978
2. 徐如人, 庞文琴, 屠昆岗. 沸石分子筛的结构与合成. 长春: 吉林大学出版社, 1987
3. Xu R R, Gao Z, Xu Y. Progress in Zeolite Science-A china perspective. Singapore, New Jersey, London. Hong Kong: World Scientific, 1995

1.4.3 手册类图表集

1. Verified Synthesis of Zeolitic Materials. Synthesis Commission of the International Zeolite Association, (2nd Ed). Elsevier, Robson H (Ed.). 2001
2. Atlas of Zeolite Framework types. Structure Commission of the International Zeolite Association, (5th Ed), Elsevier, Baerlocher Ch, Meier W M, Olson D H (Eds). 2001
3. Collection of simulated XRD Powder Patterns for Zeolites. Structure Commission of the International Zeolite Association, (4th Ed), Elsevier, Treacy M M J, Higgins J B(Eds). 2001

1.4.4 国际沸石分子筛会议(IZC)论文集

1. Molecular Sieves. Soc. Chem. Ind. London, 1968, Proceedings of the 1st IZC, London, U.K. 1967
2. Molecular Sieves I and II. Adv. Chem. Ser. 101 and 102, ACS, Washington, D. C. 1971; Proceedings of the 2nd IZC, Worcester, Mass. U. S. A. 1970
3. Molecular Sieves. Adv. Chem. Ser. 121, ACS, Washington, D. C. 1973; Meier W M and Uytterhoeven J B (Eds). Proceedings of the 3rd IZC, Zürich, Switzerland, 1973
4. Molecular Sieves-II. ACS Symp. Ser. 40, ACS, Washington, D. C. 1977; Katzer JR (Ed). Proceedings of the 4th IZC, Chicago, IL. U. S. A. 1977
5. Proceedings of the 5th International Conference on Zeolites. Heyden, London, Philadelphia, Rheine, 1980; Rees L V C (Ed). Proceedings of the 5th IZC, Naples, Italy, 1980
6. Proceedings of the 6th International Conference on Zeolites. Butterworths, Guildford, 1984; Olson D and Bisio A (Eds). Proceedings of the 6th IZC, Reno, Nev., U. S. A. 1983
7. New Developments in Zeolites Science and Technology. Stud. Surf. Sci. Catal. 28; Murakami Y, Iijima A and Ward J W (Eds). Kodansha, Tokyo, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, 1986, Proceedings of the 7th IZC, Tokyo, Japan, 1986
8. Zeolites: Facts, Figures, Future. Stud. Surf. Sci. Catal. 49; Jacobs P A and Van Santen R A (Eds). Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, 1989, Proceedings of the 8th IZC, Amsterdam, Netherlands, 1989
9. Proceedings from the 9th IZC, Butterworth-Heinemann, Boston, London, 1992, Ballmoos R von, Higgins J B and Treacy M M J (Eds). Montreal, Canada, 1992
10. Zeolites and Related Microporous Materials. State of the Art 1994, Stud. Surf. Sci. Catal. 84; Weitkamp J, Karge HG, Pfeifer Hand Holderich W (Eds). Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, 1994, Proceedings of the 10th IZC, Garmisch-Partenkirchen, Germany, 1994.
11. Progress in Zeolite and Microporous Materials. Stud. Surf. Sci. Catal. 105, Chon. Hakze, Ihm Son-ki and Uh Young Sun, (Eds). Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, 1996, Proceedings of the 11th IZC,

Seoul, Korea, 1996

12. Proceedings of the 12th IZC. MRS, Treacy M M J, Marcus B K, Bisher M E and Higgins J B (Eds). Baltimore, Maryland, U. S. A. 1998
13. Zeolite and Mesoporous Materials of the dawn of the 21st Century. Stud. Surf. Sci. Catal. 135, Galarneau A, Di Renzo F, Fajula F, Verdrine J (Eds). Elsevier, Amsterdam, London. New York, Oxford, Paris. Shannon, Tokyo, 2001, Proc. Of the 13th IZC, Montpellier, France, 2001

1.4.5 重要分支国际学术会议论文集

1.4.5.1 合成

1. Zeolites, Synthesis, Structure, Technology and Application. Stud. Surf. Sci. Catal. 24; B. edited by Hocevar D S and Pejovnik S. Elsevier, 1985
2. Synthesis of High-silica Aluminosilicate Zeolites. Stud. Surf. Sci. Catal. 33, edited by Jacobs P A and Martens J A, Elsevier, 1986
3. Innovation in Zeolite Materials Science. Stud. Surf. Sci. Catal. 37, edited by Grobet P J, Mortier W J, Vansant E F and Schulz-Ekloff G, Elsevier, A, 1988
4. Zeolite Synthesis. ACS Symp. Ser. 398, ACS, Washington D. C. 1989, edited by Ocelli M L and Robson H E
5. Impact of Zeolites and Other Porous Materials on the New Technologies at the Beginning of the New Millennium. Stud. Surf. Sci. Catal. 142, Elsevier, 2002, Proceedings of the 2nd International FEZA (Federation of the European Zeolite Associations) Conference, Taormina, Italy, September 1 - 5, 2002

1.4.5.2 表征

1. Characterization of Porous Solids. Proceedings of the IUPAC Symposium (COPS I), 1987, Stud. Surf. Sci. Catal. 39, Elsevier, 1987, edited by Unger K K, Rouquerol J, Sing K S W and Kral H
2. Characterization of Porous Solids II. Proceedings of the IUPAC Symposium (COPS II), 1990, Stud. Surf. Sci. Catal. 62, Elsevier, 1990, edited by Rodríguez-Reinoso F, Rouquerol J, Sing K. S W and Unger K K
3. Characterization of Porous Solids III. Proceedings of the IUPAC Symposium (COPS III), 1993, Stud. Surf. Sci. Catal. 87, Elsevier, 1993, edited by Rouquerol J, Rodríguez-Reinoso F, Sing K. S W and Unger K K

4. Characterisation of Porous Solids V. Proceedings of the 5th International Symposium on the Characterisation of Porous Solids (COPS-V), Heidelberg, Germany, 1999, Stud. Surf. Sci. Catal. 128, Elsevier, 1999, edited by Unger K K, Kreysa G and Baselt J P
5. Characterization of Porous Solids VI Proceedings of the 6th International Symposium on the Characterization of Porous Solids (COPS-VI), 2002, Stud. Surf. Sci. Catal. 144, Elsevier, 2002, edited by Rodriguez-Reinoso F, McEnaney B, Rouquerol J and Unger K K

1.4.5.3 结构

Structure and Reactivity of Modified Zeolites. Proceedings of an International Conference, Prague, 1984, Stud. Surf. Sci. Catal. 18, Elsevier, 1984, edited by Jacobs P A, Jaeger N I, Jirů P, Kazansky V B and Schulz-Ekloff G

1.4.5.4 催化与吸附

1. Catalysis by Zeolites. Proceedings of an International Symposium, 1980, Stud. Surf. Sci. Catal. 5, Elsevier, 1980, edited by Imelik B, Naccache C, BenTaarit Y, Viedrine J C, Coudurier G and Praliaud H
2. Zeolites as Catalysts, Sorbents and Detergent Builders. Applications and Innovations. Proceedings of an International Symposium, Würzburg, 1988, Stud. Surf. Sci. Catal. 46, Elsevier, 1988, edited by Karge H G and Weitkamp J
3. Catalysis and Adsorption by Zeolites. Proceedings of ZEOCAT 90, Leipzig, 1990, Stud. Surf. Sci. Catal. 65, Elsevier, 1990, edited by Öhlmann G, Pfeifer H and Fricke R
4. Zeolite Chemistry and Catalysis. Proceedings of an International Symposium, Czechoslovakia, 1991, Stud. Surf. Sci. Catal. 69, Elsevier, edited by Jacobs P A, Jaeger N I, Kubelková L and Wichterlová B
5. Catalysis by Microporous Materials. Proceedings of ZEOCAT'95, Hungary, 1995, Stud. Surf. Sci. Catal. 94, Elsevier, 1995, edited by Beyer H K, Karge H G, Kiricsi I and Nagy J B
6. Zeolites: A Refined Tool for Designing Catalytic Sites. Proceedings of the International Symposium, Canada, 1995, Stud. Surf. Sci. Catal. , 97, Elsevier, edited by Bonneviot L and Kaliaguine S

1.4.5.5 介孔材料

1. Mesoporous Molecular Sieves 1998. Proceedings of the 1st International Symposium, U. S. A. 1998, Stud. Surf. Sci. Catal. 117, Elsevier, edited by Bonneviot L, Béland F, Danumah C, Giasson S and Kaliaguine S
2. Nanoporous Materials II. Proceedings of the 2nd Conference on Access in Nanoporous Materials, Canada, 2000, Stud. Surf. Sci. Catal. 129, Elsevier, edited by Sayari A, Jaroniec M and Pinnavaia T J
3. Proceedings of the 2nd International Symposium on Mesoporous Molecular Sieves (ISMMS), Microporous and Mesoporous Materials, 44 ~ 45, Elsevier, 2001, edited by Bonneviot L, Giasson S, Kaliaguine S, Stöcker M
4. Nanoporous Materials III. Proceedings of the 3rd International Symposium on Nanoporous Materials, Canada, 2002, Stud. Surf. Sci. Catal. 141, Elsevier, edited by Sayari A and Jaroniec M
5. Nanotechnology in Mesostructured Materials. Proceedings of the 3rd International Mesostructured Materials Symposium, Korea, 2002, Stud. Surf. Sci. Catal. 146, Elsevier, edited by Sang-Eon Park, Ryong Ryoo, Wha-Seung Ahn, Chul Wee Lee and Jing-San Chung

1.4.5.6 先进材料

1. Innovation in Zeolite Materials Science. Proceedings of an International Symposium, Nieuwpoort, 1987, Stud. Surf. Sci. Catal. 37, Elsevier, edited by Grobet P J, Mortier W J, Vansant E F and Schulz-Ekloff G
2. Advanced Zeolite Science and Applications. 1993, Stud. Surf. Sci. Catal. 85, Elsevier, edited by Jansen J C, Stöcker M, Karge H G and Weitkamp J
3. Porous Materials in Environmentally Friendly Processes. Proceedings of the 1st International FEZA Conference, Hungary, 1999, Stud. Surf. Sci. Catal. 125, Elsevier, edited by Kiricsi I, Pál-Borbély G, Nagy J B and Karge H G

1.4.5.7 ZMPC (日本)

1. Chemistry of Microporous Crystals. Proceedings of the International Symposium on Chemistry of Microporous Crystals, Tokyo, 1990, Stud. Surf. Sci. Catal. 60, Elsevier, edited by Inui T, Namba S and Tatsumi T
2. Zeolites and Microporous Crystals. Proceedings of the International Sympo-

sium on Zeolites and Microporous Crystals, Japan, 1993, Stud. Surf. Sci. Catal. 83, Elsevier, edited by Hattori T. and Yashima T

3. Zeolite and Microporous Crystals. Proceedings of the International Symposium on ZMPC, 1997, Microporous and Mesoporous Materials, 21/4~6, 1998
4. Zeolite and Microporous Crystals. Proceedings of the International Symposium on ZMPC, 2001, Microporous and Mesoporous Materials, 48, 2001

1.4.6 重要的综述性文献

1. Davis M E, Lobo R F. Zeolite and Molecular Sieve Synthesis. Chem. Mater. 1992, 4:756~768
2. Helmkamp M M, Davis M E. Synthesis of Porous Silicates. Ann. Rev. Mater. Sci. 25, 995, 161~192
3. Smith J V. Topochemistry of Zeolites and Related Materials .1. Topology and Geometry. Chem. Rev. 1988, 88:149~182
4. Suib S L. Zeolitic and Layered Materials. Chem. Rev. 93, 1993, pp.803~826
5. Davis M E. New vistas in Zeolite and Molecular Sieve Catalyses. Acc. chem. Res. 1993,26:111~115
6. Venuto P B. Organic Catalysis over Zeolites: a perspective on reaction paths within microporous. Microporous Materials. 1994, 2:297~411
7. Corma A. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. Chem. Rev. 1997, 97:2373~2419
8. Ying J Y, Mehnert C P, Wong M S. Synthesis and Applications of Supramolecular-Templated Mesoporous Materials. Angew. Chem. Int. Ed. 1998, 38:56~77
9. Ghobankan H, Schäf O, Guth U. Zeolites-from kitchen to Space. progress in Solid State Chemistry. 1999, 27:29~73
10. Schüth Fordi, Schmidt W. Adv. Materials Progress Report on Microporous and Mesoporous Material. Adv. Materials. 2002, 14(a):629~638
11. Davis M E. Ordered Porous Materials for Emerging Applications. Nature. 2002, 417:813~821
12. Cheetham A K, Férey G, Loiseau T. Open-Framework Inorganic Materials. Angew. Chem. Int. Ed. 1999, 38:3268~3292
13. Ränger J, Ruthven D M. Diffusion in Zeolites and Other Microporous

Solids. New York: John-Wiley, 1992

1.4.7 主要的国际性期刊

1. Zeolites, Rees L V C and von Ballmoos R (Eds.). Publishers, Butterworth, Heinemann, Stoneham, MA, U. S. A. 1981~1993
2. Microporous Materials, Weitkamp J (Ed). Amsterdam-London-New York-Tokyo: Elsevier, 1993~1997
3. Microporous and Mesoporous Materials, Weitkamp J (Ed.), Suib S. L. Thompson R W, and Kuroda K. Regional (Eds.), Amsterdam-London-New York-Tokyo: Elsevier, as from 1998~

上述三种国际期刊是由 International Zeolite Association 主办的 Official Journal, 除此外分子筛与多孔材料的文章还经常刊出于无机化学 (Inorg. Chem., J. Chem. Soc., Dalton Trans., Inorg. Chem. Communication 等), 物理化学 (J. Phy. Chem., Langmuir 等), 材料化学 (Chem. Mater., J. Mater. Chem. 等), 固体化学 (J. Solid. State Chem., Solid. State. Science 等), 催化化学 (J. Catalysis, Applied Catalysis A: General 等) 以及 Chem. Commun., Angew. Chem. 等著名通讯类杂志中. 特殊创新性通讯与综述性文章也刊出于 Nature 与 Science, 以及 Chem. Rev. 与 Acc. Chem. Res. 中.

参 考 文 献

- [1] Davis M E. Ordered porous Materials for emerging applications, Nature. 2002, 417:813~821
- [2] Baerlocher Ch, Meier W M, Olson D H. Atlas of Zeolite frameworks Type, Elsevier (5th Ed), 2001
- [3] Barrer R M. Hydrothermal Chemistry of Zeolites, Academic Press, 1982
- [4] 中国科学院大连化学物理研究所分子筛组. 沸石分子筛. 北京: 科学出版社, 1978
- [5] Flanigen E M. Molecular Sieve Zeolite Technology-The First twenty-five years. Proc. of the fifth Intl. Conf. on Zeolites, Heyden, Rees L. V. C. (Ed.). 1980; 760~780
- [6] Wilson S T, Lok B M, Flanigen EM. U.S. 1982, patent 4:310,440
- [7] Flanigen E M, Lok B M, Patton R L, et al. Aluminophosphate Molecular Sieves and the periodic Table. Proc. Of the 7th Intl. Zeolite Conf. Kodansha-Elsevier, Murakami Y, Lijima A, Ward J W (Eds). 1986: 103~112
- [8] Yu J H, Xu R R. Rich structure chemistry in the Aluminophosphate Family, Acc. Chem. Res. 2003, 36: 481~490
- [9] Cheetham A K, Férey G., Loiseau T. Open-Framework Inorganic Materials, Angew. Chem. Intl. Ed. 1999, 38: 3268~3292
- [10] Davis ME, Saldarriaga C, Montes C et al. Nature. 1988, 331: 698--699
- [11] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J et al. Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid-crystal Template Mechanism, Nature. 1992, 359: 710~712
- [12] Beck J S, Kresge C T, et al. A New family of Mesoporous Molecular sieves prepared with Liquid Crystal

- Templates, *J. Amer. Chem. Soc.* 1992, 114:10834~10843
- [13] Maschmeyer T. Derivatized Mesoporous Solids, *Current opinion in solid state & Materials science.* 1998, 3: 71~78
- [14] Velez O D, Jede T A, Lobo R F et al. Microstructured Porous Silica Obtained Via Colloidal Crystal Template *Chem. Mater.* 1998, 10:3597~3602
- [15] Davis S A, Burkett S L, Mendelson N H et al. Bacterial templating of ordered Macrostructures in Silica and Silica-Surfactant Mesophases, *Nature.* 1997, 385:420~423
- [16] Imhof A, Pine D J. Ordered Macroporous Materials by emulsion templating, *Nature.* 1997, 389:948~951
- [17] Chen B, Eddaoudi M, Hyde S T, Yaghi O M et al. Interwoven Metal-organic Framework on a Periodic Minimal Surface with Extra-large Pores, *Science* 2001, 291:1021~1023
- [18] Eddaoudi M, Kin J, Rosi N et al. Systematic Design of pore size and functionality in isorecticular MOFs and their application in Methane Storage, *Science.* 2002, 295:469~472
- [19] Marcilly C. Evolution of Refining and Petrochemicals, What in the place of Zeolites, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 135, Galarneau A, Di Renzo F, Fajula F, Vedin J (Eds) Elsevier. 2001:37~60
- [20] Davis M E. New Vistas in Zeolite and Molecular Sieve Catalysis, *Acc. Chem. Res.* 1993, 26:111~115
- [21] Weitkamp J. Host/Guest Chemistry and Catalysis in Zeolites. Proc. from the 9th Intl. Zeolite Conf. part I. 1992:13~46, Elsevier Ballmoos R Von, Higgins J B, Treacy M M J (Eds)
- [22] Wark M, Ganschon M, Rohlfing Y et al. Methods of Synthesis for the encapsulation of Dye molecules in Molecular Sieves, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2001, 135: 180(21-0-02)
- [23] Weiss Ö, Schuth F, Benmohammadi L et al. Potential Microlasers Based on APO4-5/DCM Composites, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2001, 135:161 (21-0-04)
- [24] Steele M R, Holms A I, Ozin G A. Stepwise synthesis of II-IV nanoclusters inside Zeolite Y Supercages using MOCVD type Precursors, Proc. from the 9th IZC Part II. 1992:185~192. Butterworth-Heinemann, Ballmoos R Von, Higgins J B, Treacy M M J (Eds)
- [25] Wu C G, Bein T. Conducting polyaniline filaments in a Mesoporous channel Host, *Science.* 1994, 264:17
- [26] Fan H, Beutley H R, Kathan K R et al. *J. Non-Cryst. Solids*, 2001, 285:79
- [27] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, et al. Ordered mesoporous molecular-sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism, *Nature.* 1992, 352: 710
- [28] Zhao D, Feng J, Huo Q et al. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores, *Science.* 1998, 279:548
- [29] Corma A. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis, *Chem. Rev.* 1997, 97:2373
- [30] Nat P J, Wogt E T C. WO 94/26847, 1994
- [31] Ryoo R, Kim J M, Shin C H. Disordered molecular sieve with branched mesoporous channel network, *J. Phys. Chem.* 1996, 100:17718
- [32] Mokaya R. Ultrastable mesoporous aluminosilicates by grafting routes, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999, 38: 2930
- [33] Ryoo R, Jun S, Kim J M et al. Generalised route to the preparation of mesoporous metallosilicates via post-synthetic metal implantation, *Chem. Commun.* 1997:2225
- [34] Kim S S, Zhang W, Pinnavaia T J. Ultrastable mesostructured silica vesicles, *Science*, 1998, 282:1032
- [35] Karlsson A, Stocker M, Schmidt R. Composites of micro-and mesoporous materials: simultaneous syntheses

- of MFI/MCM-41 like phases by a mixed template approach, *Microporous Mesoporous Mater.* 1999, 27: 181
- [36] Huang L, Guo W, Deng P, Xue Z, Li Q. Investigation of synthesizing MCM-41/ZSM-5 composites, *J. Phys. Chem. B.* 2000, 104:2817
- [37] Kloetstra K R, Van Bekkum H, Jansen R J. Mesoporous material containing framework tectosilicate by pore-wall recrystallization, *Chem. Commun.* 1999:2281
- [38] Han Y, Li D, Zhao L, et al. High-temperature generalized synthesis of stable ordered mesoporous silica-based materials using fluoro-carbon-hydrocarbon mixtures. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003, 42:3633
- [39] Liu Y, Zhang W, Pinnavaia T J. Steam-stable aluminosilicate mesostructures assembled from zeolite type Y seeds, *J Am Chem Soc.* 2000, 122: 8791
Steam-stable MSU-S aluminosilicate mesostructures assembled from zeolite ZSM-5 and zeolite Beta seeds, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, 40:1256
- [40] Zhang Z, Han Y, Zhu L et al. Strongly acidic and high-temperature hydrothermally stable mesoporous aluminosilicates with ordered hexagonal structure, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, 40:1258
Mesoporous aluminosilicates with ordered hexagonal structure, strong acidity, And extraordinary hydrothermal stability at high temperatures, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123: 5014
- [41] Xiao F-S, Han Y, Yu Y et al. Hydrothermally stable ordered mesoporous titanosilicates with highly active catalytic sites *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124:888
- [42] Marlow F, McGehee M D, Zhao D Y et al. Doped mesoporous silica fibers: A new laser material, *Adv. Mater.* 1999, 11(8):632
- [43] Scott B J, Wirnsberger G, McGehee M D et al. Dye-doped mesostructured silica as a distributed feedback laser fabricated by soft lithography. *Adv. Mater.* 2001, 13(16): 1231~1234
- [44] Scott B J, Wirnsberger G, Stucky G D. Mesoporous and mesostructured materials for optical applications, *Chem. Mater.* 2001, 13(10):3140~3150
- [45] Jang J, Oh J H, Stucky G D. Fabrication of ultrafine conducting polymer and graphite nanoparticles, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002, 41(21):4016~4019
- [46] Ryoo R, Joo S H, Jun S. Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template-mediated structural transformation, *J. Phys. Chem. B.* 1999, 103(37): 7743~7746
- [47] Joo S H, Choi S J, Oh I et al. Ordered nanoporous arrays of carbon supporting high dispersions of platinum nanoparticles, *Nature.* 2001, 414:470~470
- [48] Minachev Kh M, Isakov Ya I. Catalytic properties of Zeolites-A General in Review, *Molecular Sieves-ACS 121.* Meier W. M. and Uytterhoeven J. B. (Eds). 1973:451~460
- [49] Haag W O. Catalysis by Zeolites-Science and Technology, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1994, 84B:1375~1394; Elsevier, Weitkamp J. Karge H.G. Pfeifer H. Holderich W (Eds)
- [50] Chen N Y, Garwood W E. Molecular Shape-Selective Hydrocarbon Conversion Over Erionite. In "Molecular Sieves"—ACS 121, Meier W. M. Uytterhoeven J. B. (Eds.). 1973:575~582
- [51] Naccache C, Tarrit Y B. Recent developments in Catalysis by Zeolites. *Proc. of the 5th International Conference on Zeolites*, Heyden, L. V. C. Rees (Ed). 1980:592~606
- [52] Holderich W F. Zeolites; Catalysts for the Synthesis of organic Compounds, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1988, 49A:69~94(Elsevier)
- [53] Venuto P B. Organic Catalysis over Zeolites; A perspective on reaction paths within Micropore, *Microp.*

- Mater. 1994, 2:297~411
- [54] Iwamoto M. Zeolites in Environmental Catalysis, Stud. Surf. Sci. Catal. 1994, 84B:1395~1410, (Elsevier)
- [55] Inui T. High Potential of Novel Zeolitic materials as Catalysts for Solving energy and environmental Problems, Stud. Surf. Sci. Catal. 1997, 105B:1441~1468(Elsevier)
- [56] Wichterlová B, Dědeček J, Sobalik Z. Redox Catalysis over Molecular Sieves. Structure and Function active Site. Proc. of the 12th IZC international Zeolite Conference II. 1998: 941~973
MRS, Treacy M M J, Marcus B K, Bisher M E. Higgins J. B. (Eds)
- [57] Davis M E. New Vistas in Zeolite and Molecular Sieve Catalysis, Acc. Chem. Res. 1993, 26:111~115

第二章 微孔化合物的结构化学

第一节 引言

微孔化合物的结构化学是分子筛与多孔晶体材料科学中的一个根本的问题^[1~4].微孔晶体材料极其诱人的性能,诸如离子交换性、扩散与吸附性、形选性与催化活性以及它们在主客体组装化学中所发挥的作用都取决于它们独特的微孔结构特征.例如,离子交换性取决于阳离子的数目、位置及其可通行性;吸附性能取决于孔口的大小和孔的体积;催化剂的形状选择性能与孔口的尺寸、孔道的走向和维数、阳离子的位置以及反应中间物的可容纳空间关系密切,而催化活性中心及吸附位置则与孔壁的组成有关;客体化学个体在多孔材料中的主客体组装则取决于孔道或笼的大小与空间,且与孔壁组成有关.

分子筛是无机微孔晶体材料中最重要的家族.在2001年国际分子筛协会(IZA)结构委员会出版的第五版“Atlas of Zeolite Framework Types”^[5](分子筛骨架类型图集)中,收集的分子筛的骨架结构类型共有133种.截止到2003年8月,分子筛的骨架结构类型一共有145种^[6].表2.1中详细地总结了所有分子筛的结构类型,它们主要包括硅(锗)酸盐(S),磷(砷)酸盐(P)以及两者同构(S/P)的骨架类型.每一种骨架类型以3个大写字母并按字母排列顺序而成的编码来表示.编码通常是根据材料类型的名字衍生而来,它们只是描述和定义共享顶点的四面体原子所形成的骨架,骨架的类型不取决于组成、T-原子的分布(T为Si, Al, P, Ga, Ge, Be等),晶胞尺寸或对称性.表中还列举了与典型材料同构的一些材料.

无机微孔化合物中还包括类分子筛空旷骨架材料^[7],例如主族金属磷(砷)酸盐、过渡金属磷酸盐,以及金属氧化物、金属硫化物等微孔晶体化合物.不同于分子筛型的骨架结构,它们的骨架中含有 TO_n 多面体基本结构单元($n=3,4,5,6$).这些类分子筛空旷骨架微孔晶体表现出十分丰富的结构多样性,如超大孔和螺旋孔道等结构特征.

目前,微孔化合物的组成已涉及元素周期表中较多的元素,包括主族元素和过渡金属元素.各类新型结构的不断涌现,为微孔材料提供了更广泛的应用开发前景.

本章将主要介绍分子筛和一些类分子筛微孔骨架化合物的结构化学规律与特点

表 2.1 分子筛的结构类型

结构类型代码	典型材料	选择的同构体	S/P ¹⁾
ABW	Li-A(BW)	BePO-ABW, ZnASO-ABW	S/P
ACO	ACP-1		P
AEI	AlPO-18		P
AEL	AlPO-11	MnAPO-11	P
AEN	AlPO-EN3	AlPO-53, CFSAPO-1A, JDF-2, MSC-1	P
AET	AlPO-8	MCM-37	P
AFG	Afghanite		S
AFI	AlPO-5	SSZ-24, CoAPO-5, SAPO-5	S/P
AFN	AlPO-14	GaPO-14	P
AFO	AlPO-41		P
AFR	SAPO-40	CoAPSO-40, ZnAPSO-40	P
AFS	MAPSO-46		P
AFT	AlPO-52		P
AFX	SAPO-56	SSZ-16	S/P
AFY	CoAPO-50	MgAPO-50	P
AHT	AlPO-H2		P
ANA	方沸石	白榴石, 斜钙沸石, AlPO-24, GaGeO-ANA	S/P
APC	AlPO-C	AlPO-H3	P
APD	AlPO-D		P
AST	AlPO-16	Octadecasil	S/P
ASV	ASU-7		S
ATN	MAPO-39		P
ATO	AlPO-31	SAPO-31	P
ATS	MAPO-36		P
ATT	AlPO-12-TAMU	AlPO-33	P
ATV	AlPO-25	GaPO-ATV	P
AWO	AlPO-21	GaPO-AWO	P
AWW	AlPO-22		P
BCT	Mg-BCTT		S
BEA ²⁾	β	BSiO-BEA, GaSiO-BEA, CIT-6	S
BEC	FOS-5	ITQ-17, ITQ-14 共生	S
BIK	粒硅铝锂石	CsAlSiO-BIK	S
BOG	Boggsite		S
BPH	磷酸铍-H	Q, STA-5	S/P
BRE	德沸石	CIT-4	S
CAN	钙霞石	ECR-5, AlGeO-CAN, GaSiO-CAN, ZnPO-CAN	S
CAS	Cs 硅铝酸盐		S
CFI			

续表

结构类型代码	典型材料	选择的同构体	S/P ¹⁾
CGF	Co-Ga 磷酸盐		P
CGS	Co-Ga-磷酸盐-6	ZnGaPO-CGS, TNU-1, GaSiO-CSG, TsG-1	S/P
CFI	CIT-5		S
CHA	菱沸石	AlPO-34, GaPO-34 MeAPO-47, CoAPO-44, CoAPO-47	S/P
-CHI	Chiavennite		S
-CLO	Cloverite		P
CON	CIT-1	SSZ-26/SSZ-33	S
CZP	手性磷酸锌		P
DAC	环晶石	Svetlozarite	S
DDR	Decadodecasil-3R	σ , ZSM-58	S
DFO	DAF-1		P
DFT	DAF-2	ACP-3, UCSB-3GaGe, UCSB-3ZnAs, UiO-20	S/P
DOH	Dodecasil-1H		S
DON	UTD-1	UTD-1F	S
EAB	TMA-E(AB)	Bellbergite	S
EDI	钡沸石	K-F, CoAPO-EDI, CoGaPO-EDI	S/P
EMT	EMC-2	CSZ-1, ECR-30, ZSM-20	S
EPI	柱沸石		S
ERI	毛沸石	AlPO-17, LZ220	S/P
ESV	ERS-7		S
EUO	EU-1	TPZ-3, ZSM-50	S
FAU	八面沸石	X, Y, SAPO-37, ZnPO-X, AlGeO-FAU, CoAlPO-FAU, GaBeO-FAU	S/P
FER	镁碱沸石	Sr-D, FU-9, NU-23, ZSM-35	S
FRA	Franzinite		S
GIS	水钙沸石	Na-P, MAPO-43, ZnGaPO-GIS (NH ₄) ₄ [Zn ₄ B ₄ P ₈ O ₃₂]-GIS	S/P
GME	钠菱沸石		S
GON	GUS-1		S
GOO	Goosecreekite		S
HEU	片沸石	斜发沸石, LZ219	S
IFR	ITQ-4	SSZ-42, MCM-58	S
ISV	ITQ-7		S
ITE	ITQ-3		S
ITH	ITQ-13		S
ITW	ITQ-12		S

续表

结构类型代码	典型材料	选择的同构体	S/P ¹⁾
IWW	ITQ-22		S
JBW	Na-J(BW)		S
KFI	ZK-5	P, Q	S
LAU	浊沸石	黄浊沸石, CoGaPO-LAU	S/P
LEV	插晶菱沸石	LZ-132, NU-3, SAPO-35, CoDAF-4	S/P
LIO	Lioctite		S
LOS	Losod	LiBePO-LOS, AlGeO-LOS	S/P
LOV	Lovdarite		S
LTA	A	SAPO-42, ZK-4, GaPO-LTA	S/P
LTL	L	(K, Ba)-G, L, 硅镓酸盐 L	S
LTN	N	NaZ-21	S
MAZ	Mazzite	Ω , ZSM-4	S
MEI	ZSM-18		S
MEL	ZSM-11	Silicalite-2, SSZ-46, TS-2	S
MEP	硫方英石		S
MER	Merlinoite	K-M, W, AlCoPO-MER	S/P
MFI	ZSM-5	Silicalite- I, TS-1	S
MFS	ZSM-57		S
MON	Montesommaite		S
MOR	丝光沸石	丝光沸石, [Ga-Si-O]-MOR, Ca-Q LZ-211, Na-D	
M50	MCM-61		S
MTF	MCM-35	UTM-1	S
MTN	ZSM-39	Dodecasil 3C, CF-4	S
MTT	ZSM-23	EU-13, KZ-1	S
MTW	ZSM-12	CZH-5, VS-12	S
MWW	MCM-22	ERB-1, ITQ-1, PSH-3, SSZ-25	S
NAB	Nabesite		S
NAT	钠沸石	钙沸石, AlGeO-NAT, GaSiO-NAT	S
NES	NU-87	Gottardiite	S
NON	Nonasil	ZSM-51, 硼硅酸盐 NON	S
OFF	菱钾沸石	TMA-O, LZ-217	S
OSI	UiO-6		S
OSO	OSB-1		S
-PAR	Partheite		S
PAU	Paulingite	ECR-18	S
PHI	钙十字沸石	重十字沸石, ZK-19, AlCoPO-PHI	S/P
RHO	ρ	LZ-214, CoAlPO-RHO, BeAsO-RHO	S/P

续表

结构类型代码	典型材料	选择的同构体	S/P ¹⁾
-RON	Roggianite		S
RSN	RUB-17		S
RTE	RUB-3		S
RTH	RUB-13		S
RUT	RUB-10	NU-1, TMA-硅酸盐-RUT	S
RWY	UCR-20		S
SAO	STA-1		P
SAS	STA-6		P
SAT	STA-2		P
SAV	MgSTA-7	CoSTA-7, ZnSTA-7	P
SBE	UCSB-8Co	UCSB-8Mg, UCSB-8Mn, UCSB-8Zn	P
SBS	UCSB-6GaCo	UCSB-6Co, UCSB-6GaMg, UCSB-6Mn	P
SBT	UCSB-10GaZn	UCSB-10Co, UCSB-10Mg, UCSB-10Zn	P
SFE	SSZ-48		S
SFF	SSZ-44		S
SFG	SSZ-58		S
SFH	SSZ-53		S
SFN	SSZ-59		S
SGT	σ		S
SOD	方钠石	AlPO-20, AlCoPO-SOD, AlGeO-SOD GaCoPO-SOD, ZnPO-SOD	S/P
STF	SSZ-35	ITQ-9	S
STI	辉沸石	淡红沸石	S
STT	SSZ-23		S
TER	Terranovaite		S
THO	杆沸石	AlCoPO-THO, GaCoPO-THO	S/P
TON	θ -1	ISI-1, KZ-2, NU-10, ZSM-22	S
TSC	Tschörtnerite		S
UEI	Mu-18		P
UFI	UZM-5		S
VET	VPI-8		S
VFI	VPI-5	AlPO-54, MCM-9, H1	P
VNI	VPI-9		S
VSV	VPI-7	Gaultite	S
WEI	针磷钷钨矿		S
-WEN	Wenkite		S
YUG	汤河原沸石	Sr-Q	S
ZON	ZAPO-M1	GaPO-DAB, UiO-7	P

1) S为硅(锆)酸盐;P为磷(砷)酸盐;

2) BEA表示 β 分子筛的一个理想结构模型(手性多形体A)的骨架类型。

第二节 分子筛的结构单元

2.2.1 初级结构单元

分子筛是由 TO_4 四面体之间通过共享顶点面形成的三维四连接骨架. 骨架 T 原子通常是指 Si, Al 或 P 原子, 在少数情况下是指其他原子, 如 B, Ga, Be 等, 这些 $[\text{SiO}_4]$, $[\text{AlO}_4]$ 或 $[\text{PO}_4]$ 等四面体是构成分子筛骨架的最基本结构单元, 即初级结构单元. 在这些四面体中, 硅、铝和磷等都以高价氧化态的形式出现, 采取 sp^3 杂化轨道与氧原子成键, Si—O 平均键长为 1.61\AA , Al—O 平均键长为 1.75\AA , P—O 平均键长为 1.54\AA .

在分子筛中, 每个 T 原子都与四个氧原子配位 [图 2.1(a)], 每个氧原子桥联两个 T 原子 [图 2.1(b)], 因此, 分子筛的结构类型能够用 (4;2)-连接来表示. 但在某些分子筛结构中, 如在 $\text{AlPO}_4\text{-21}^{[8,9]}$ 和 $\text{VPI-5}^{[10\sim12]}$ 中, 存在着五配位或六配位的 Al 原子, 它们除了与四个桥氧配位外, 还与额外物种 OH^- 或 H_2O 配位. 忽略这些额外物种, 这些分子筛的骨架具有理想的 (4;2)-连接结构.

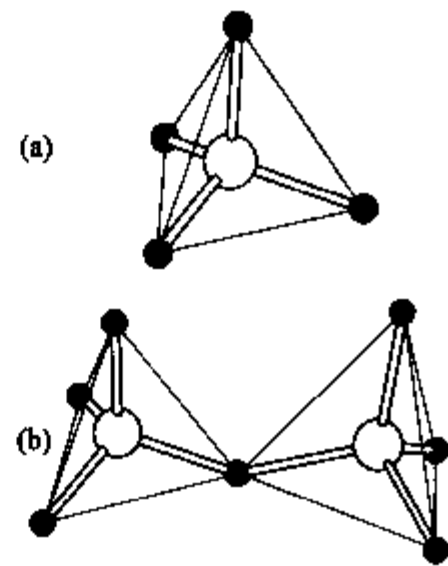


图 2.1

(a) TO_4 四面体; (b) TO_4 四面体间共用一个氧顶点.

因此, 由 $[\text{SiO}_4]$ 和 $[\text{AlO}_4]$ 四面体构成的硅铝酸盐分子筛具有阴离子骨架结构, 骨架负电荷由额外的阳离子平衡. 硅铝酸盐分子筛的化学通式为: $\text{A}_{x/n}(\text{SiO}_2)_x(\text{AlO}_2)_y \cdot m\text{H}_2\text{O}^{[1]}$ (A 为阳离子, 价态为 n), 阳离子和吸附水位于孔道中. 由 $[\text{AlO}_4]$ 和 $[\text{PO}_4]$ 四面体严格交替构成的磷酸铝分子筛 $\text{AlPO}_4\text{-}n^{[13]}$ 骨架具有电中性, 不需要额外的阳离子来平衡骨架电荷, 只有吸附水或模板剂分子存在于孔道之中.

在通常情况下, 分子筛的结构遵循 Lowenstein^[14] 规则, 即四面体位置上的两个 Al 原子不能相邻. 与此类似的是, 在磷酸盐及取代的磷酸盐 (4;2)-连接的骨架结构中, 铝不能与二价或三价金属原子相邻, 磷不能与硅或磷原子相邻.

2.2.2 次级结构单元

分子筛的骨架可以被看作是由有限的成分单元或无限的成分单元 (如链或层) 构成. 有限的结构单元, 如次级结构单元 (SBU) 是由 Meier^[15,16] 和 Smith^[17] 引入. 图 2.2 中给出了四面体骨架中所发现的 18 种有限的结构单元^[5], 即次级结构单元 (SBU), 这些 SBU 是由初级结构单元 TO_4 四面体通过共享氧原子按不同的连接方式组成的多元环. 每个顶点代表一个 T 原子, 两个 T 原子中间的氧原子被省略. 每

种 SBU 下的符号代表该 SBU 的类型. 例如, 3 代表由三个 T 原子组成的三元环; 4-4 代表两个四元环, 即双四元环; 5-1 代表一个五元环和一个 T 原子.

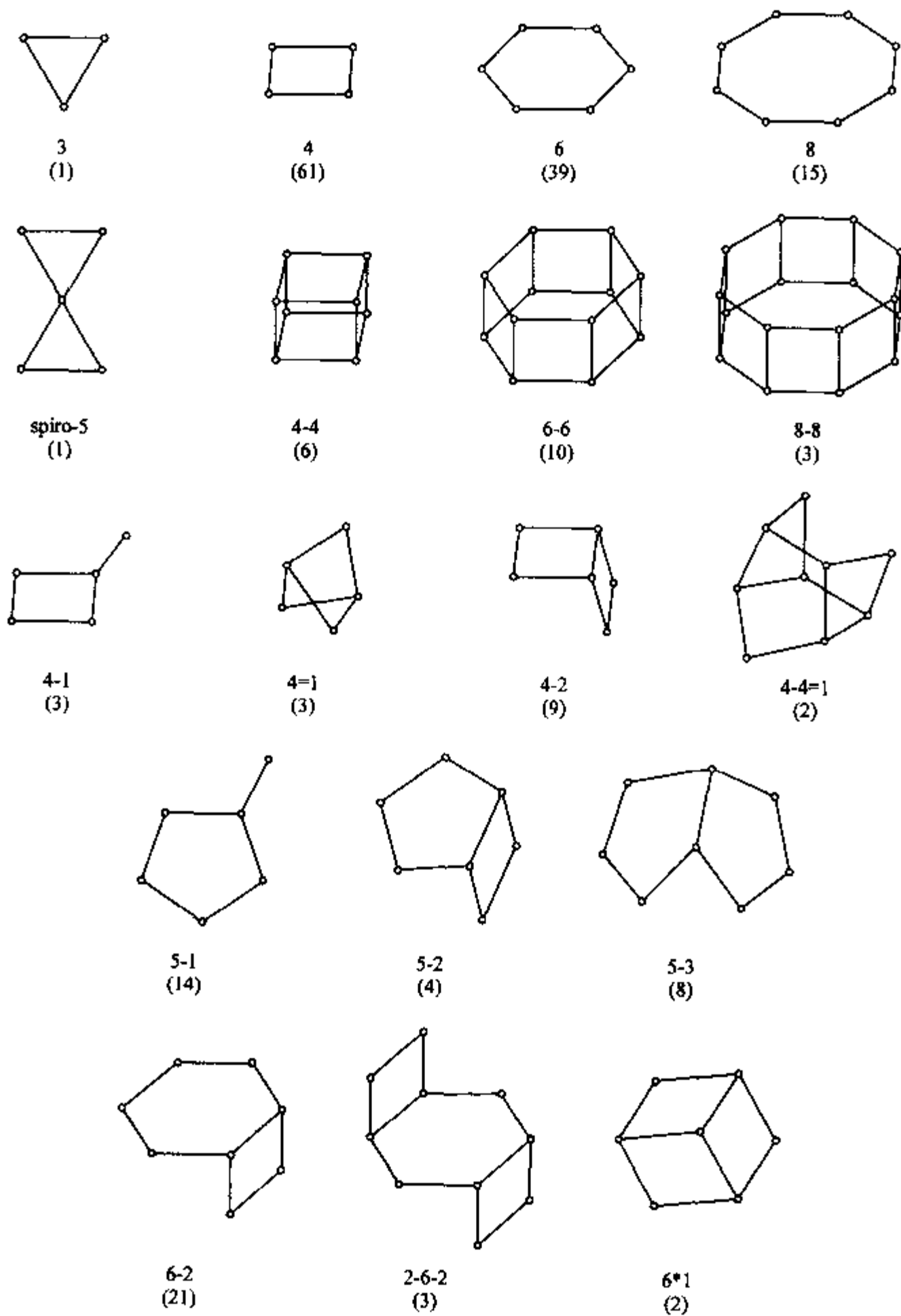


图 2.2 分子筛中常见的次级结构单元(SBU)及其符号
(括号中的数字是 SBU 在已知结构中出现的次数).

SBU 的衍生是假定整个骨架由一种类型的 SBU 单元构成^[18]. SBU 中的 T 原子最多可达 16 个. 应该注意的是, SBU 总是非手性的, 也就是说被分离出的具有最高对称性的 SBU 既不是左手性的, 也不是右手性的. 一个晶胞内总是含有整数个 SBU.

表 2.2 中列出了各种分子筛骨架中的 SBU. 一种骨架可能含有多种 SBU, 例如在 LTA 中, 它含有 4, 8, 4-2, 4-4 和 6-2 5 种 SBU, 用其中任何一种 SBU, 都可以描述 LTA 的骨架结构. 在少数情况下, 一种骨架可能是由几种不同的 SBU 组合而成. 例如, 在 LOV, MEP 和其他包合物类型骨架中就存在着几种 SBU 的组合.

表 2.2 Atals 中 133 种分子筛中的次级结构单元(SBU)^[5]

结构类型代码	SBU	结构类型代码	SBU	结构类型代码	SBU
ABW	4, 6, 8	*BEA	组合	FAU	4, 6, 6-2, 6-6
ACO	4, 4-4	BIK	5-1	FER	5-1
AEI	4, 6, 4-2, 6-6	BOG	4, 6	FRA	6
AEL	6-2	BPH	6*1	GIS	4, 8
AEN	4, 8	BRE	4	GME	4, 6, 8, 4-2, 6-6
AET	6-2	CAN	4, 6, 4-2	GON	5-3
AFG	4, 6	CAS	5-1	GOO	6-2
AFI	4, 6	CFI	5-3	HEU	4-4=1
AFN	4	CGF	4	IFR	6-2
AFO	4-1, 2-6-2	CGS	4	ISV	6-2
AFR	4, 6-2	CHA	4, 6, 6-6	ITE	4
AFS	6*1	-CHI	5-2	JBW	6
AFT	4, 6, 6-6	-CLO	4, 4-4	KFI	4, 6, 8, 6-6, 6-2
AFX	4, 6, 6-6	CON	5-2	LAU	6, 6-2
AFY	4, 4-4	CZP	4	LEV	6
AHT	4-2	DAC	5-1	LIO	6
ANA	4, 6, 6-2	DDR	5-1	LOS	6, 6-2
APC	4, 8	DFO	4	LOV	组合
APD	4, 8, 6-2	DFT	4	LTA	4, 8, 4-2, 4-4, 6-2
AST	4-1	DOH	组合	LTL	6, 8
ASV	4-1	DON	5-3	LTN	4, 6, 6-2
ATN	4, 8	EAB	4, 6	MAZ	4, 4-2, 5-1
ATO	4, 6	EDI	4=1	MEI	组合
ATS	4, 6, 4-2, 6-2	EMT	4, 6, 6-6	MEL	5-1
ATT	4, 4-2, 6-2	EPI	5-1	MEP	组合
ATV	4	ERI	4, 6	MER	4, 8, 8-8
AWO	6	ESV	6-2	MFI	5-1
AWW	4, 6	EUO	组合	MFS	5-1

续表

结构类型代码	SBU	结构类型代码	SBU	结构类型代码	SBU
MON	4	RHO	4,6,8,6-2,8-8	STF	5-3
MOR	5-1	-RON	组合	STI	4-4=1
MSO	2-6-2	RSN	组合	STT	5-1
MTF	5-5=1	RTE	4,5-3	TER	2-6-2
MTN	组合	RTH	4	THO	4=1
MTT	5-1	RUT	组合	TON	6,5-1
MTW	5-2	SAO	4	TSC	4,6,6-6
MWW	组合	SAS	4	VET	组合
NAT	4=1	SAT	6	VFI	6
NES	5-3	SAV	4,6,6-6	VNI	组合
NON	组合	SBE	4,8,8-8	VSV	组合
OFF	6	SBS	4	WEI	spiro-5
OSI	6-2	SBT	6,4-2	-WEN	组合
OSO	3	SFE	5-2	YUG	4,8
-PAR	4	SFF	5-3	ZON	4,6-2
PAU	4	SGT	5-3		
PHI	4,8	SOD	4,6,6-2		

值得注意的是, SBU 只是理论意义上的拓扑构筑单元, 用它们可以很好地描述骨架的结构, 但不能认为它们就是或等同于分子筛晶化过程中在溶液或凝胶中真实存在的物种。

2.2.3 特征的笼形结构单元

分子筛骨架中存在着一些特征的笼形结构单元. 笼形结构单元是根据确定它们多面体面的 n 元环来描述的. 例如, 一个截角八面体的方钠石(SOD)笼, 它的表面是由 6 个四元环和 8 个六元环围成, 因此被定义为 $[4^6 6^8]$ 笼. Smith 曾定义了部分笼的名称^[17]. 需要说明的是, 最近 IUPAC 委员会建议, 若多面体中含有至少一面允许客体分子穿入的较大的环, 则应将其称为穴(cavity)^[19]. 本书是按照传统的方法命名多面体结构单元的. 例如, 分子筛 LTA 中的 $[4^{12} 6^8 8^6]$ 多面体(传统的名称为 α 笼)确切地来说就是一个穴。

图 2.3 给出了分子筛骨架结构中所发现的笼形结构单元. 表 2.3 总结了分子筛中存在的笼形结构单元。

不同的分子筛骨架会含有相同的笼形结构单元, 也就是说, 同一笼形结构单元通过不同的连接方式会形成不同的骨架结构类型. 例如, 从 SOD 笼出发, SOD 笼间通过共面连接, 会形成 SOD 结构; SOD 笼间通过双四元环连接, 会形成 LTA 结构; SOD 笼间通过双六元环连接, 会形成 FAU 和 EMT 结构(图 2.4)^[20].

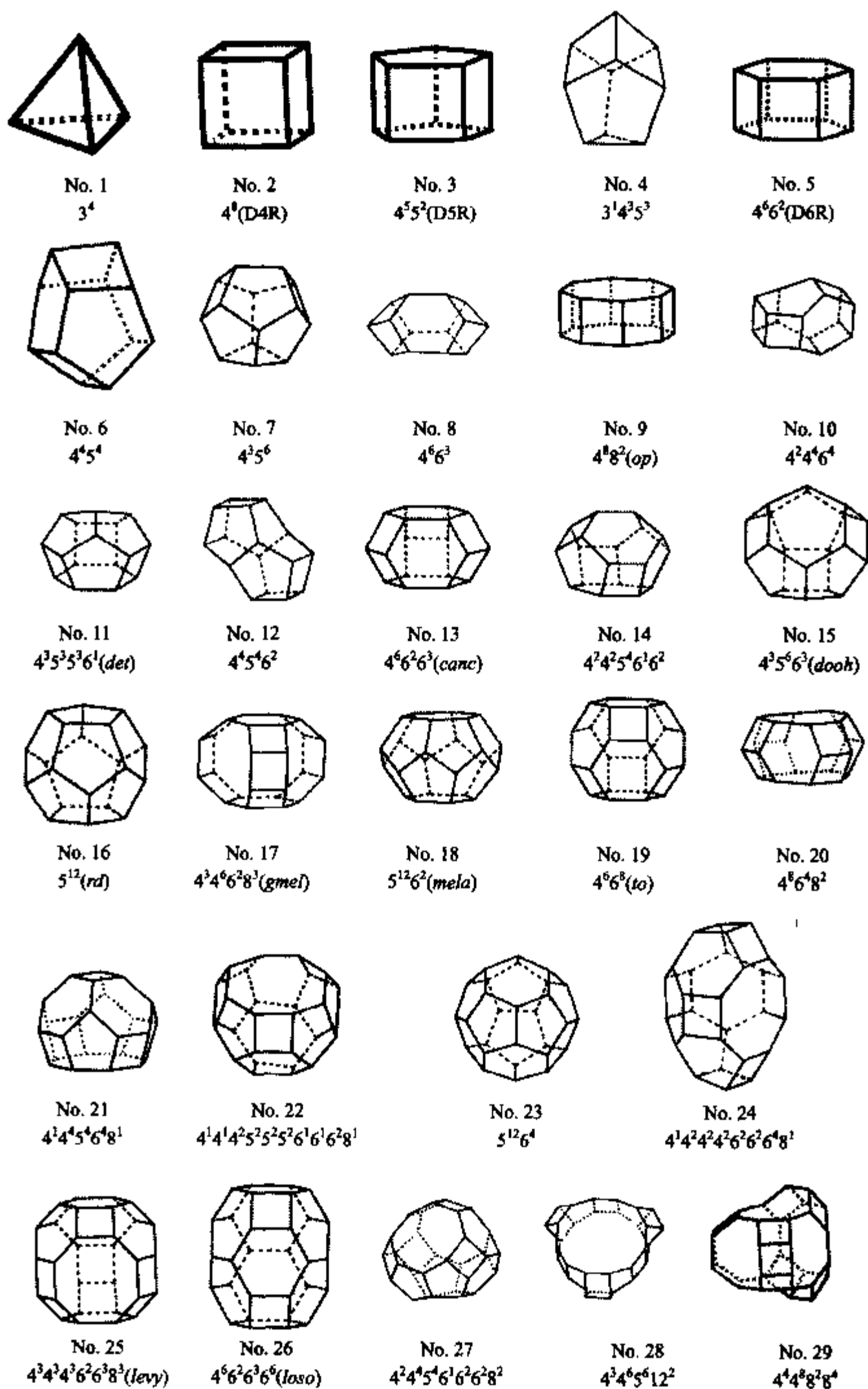


图 2.3 分子筛骨架中存在的笼形结构单元
(括号中的符号为部分笼的名称)

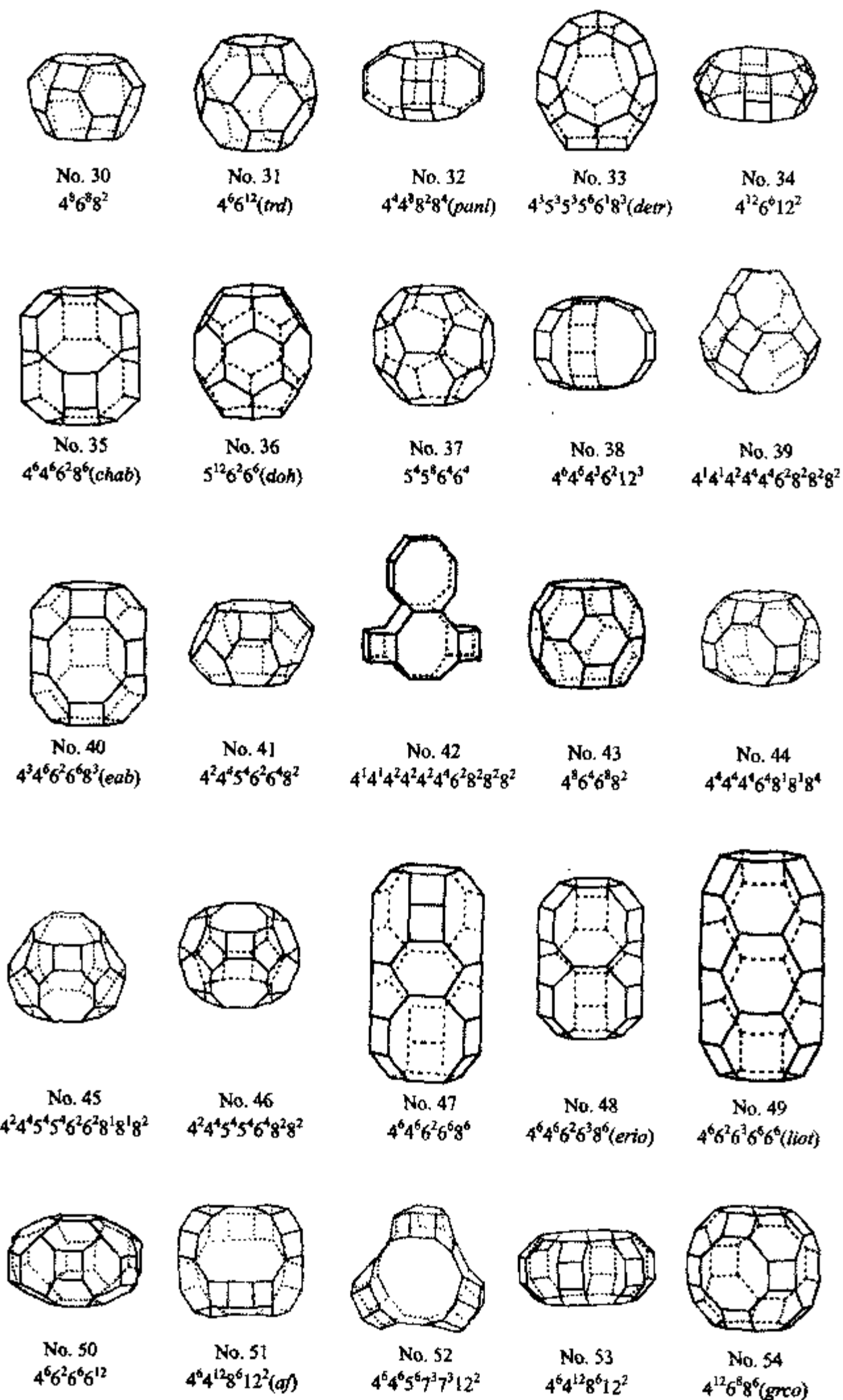


图 2.3(续)

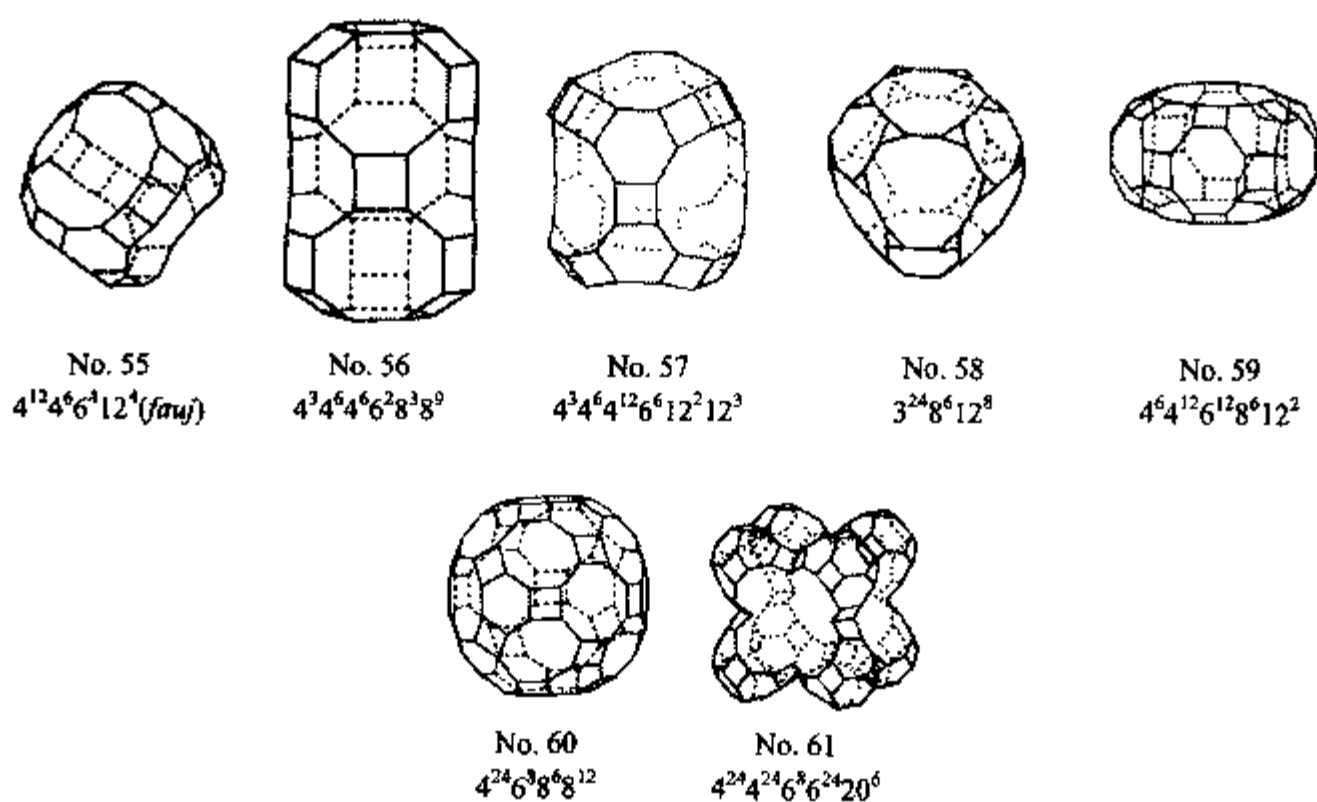


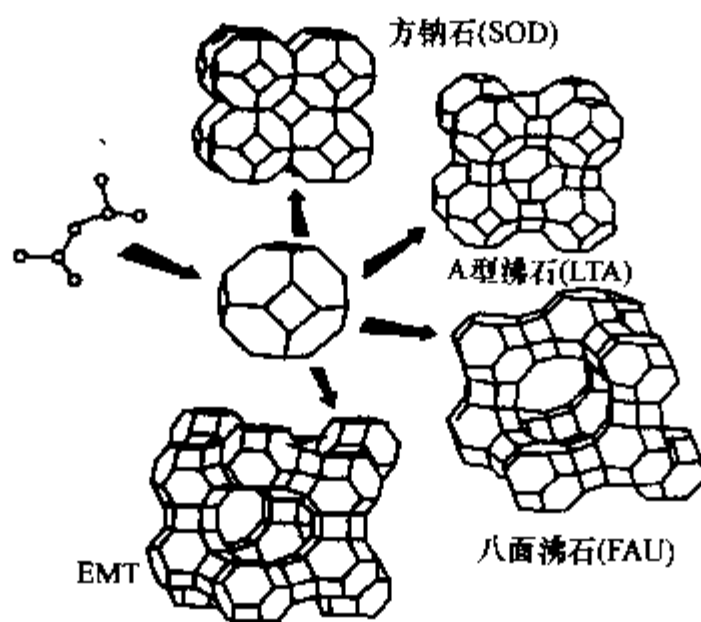
图 2.3(续)

表 2.3 分子筛中存在的笼形结构单元

分子筛	笼	分子筛	笼
ACO	2	ERI	5,13,48
AEI	5,39	ESV	14,27
AFG	13,49	FAU	5,19,55
AFS	51	FRA	13,19,26
AFT	5,17,35,56	GME	5,17
AFX	5,17,56	HEU	2
AFY	2	ISV	2
AST	2,31	ITE	6,45
ASV	2	ITH	2
ATN	20	ITW	2
AWW	10,30	IWW	2
BEC	2	KFI	5,32,54
BPH	8	LEV	5,25
CAN	13	LIO	13,26,49
CHA	5,35	LOS	13,26
-CLO	2,30,54,61	LTA	2,19,54
DDR	11,16,33	LTL	5,13,53
DFO	2,34,59	LTN	13,19,24,54
DOH	15,16,36	MAZ	17,28
EAB	5,17,40	MEI	4,7,52
EMT	5,19,38,57	MEP	16,18

续表

分子筛	笼	分子筛	笼
MER	9,32	SAV	5,29,44
MSO	5,50	SBE	9,20
MTN	16,23	SBS	5,13
MWW	5	SBT	5,13
OFF	5,13,17	SFG	3
PAU	9,32,54	SGT	7,37
RHO	9,54	SOD	19
RTE	12,41	STO	1
RTH	6,46	SUZ-4	5
RUT	12,22	TSC	5,9,19,60
RWY	58	UEI	42
SAO	10	UFI	2,6,21,54
SAS	5,43	-WEN	5,13
SAT	5,13,47		

图 2.4 由方钠石笼构成的分子筛结构^[20]

2.2.4 特征的链和层状结构单元

在分子筛骨架结构中,常会发现一些特征的链状结构单元.图 2.5 给出了 5 种链结构,它们分别是双之字形链,双锯齿形链,双机轴链,短柱石链和 Pentasil 链^[21].三条双链都是由边共享的四元环组成,它们的不同之处在于四面体上第四个连接点的上(U)和下(D)的取向不同.短柱石链通常存在于磷酸铝 $AlPO_4-n$ 结构中,而不存在于硅酸盐结构.由边共享的 $[5^8]$ 单元所组成的 Pentasil 链是高硅分子筛家族的一个特征链.MFI^[5]的骨架结构就是由 Pentasil 链构成.

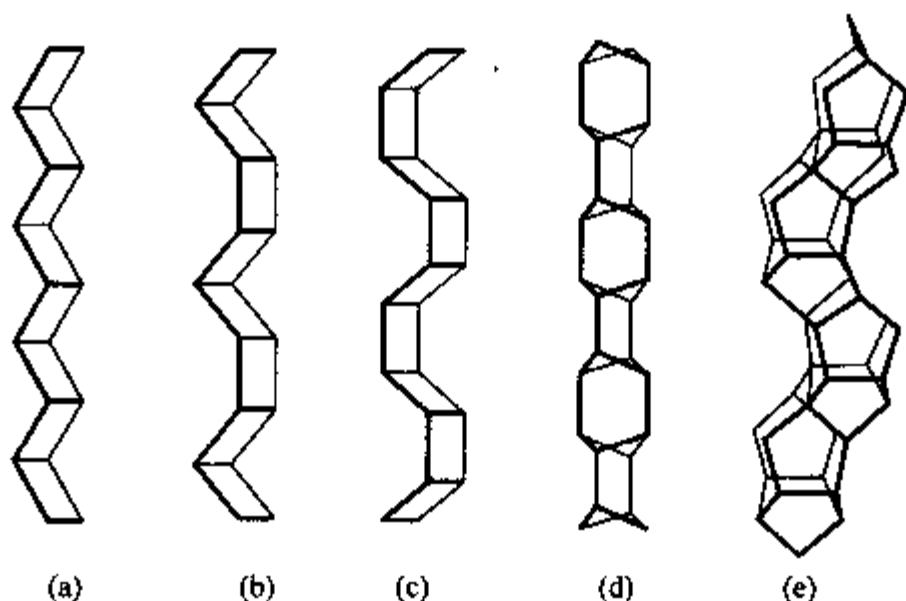


图 2.5 分子筛中常见的几种链的结构

(a) 双之字链; (b) 双锯齿链; (c) 双机轴链; (d) 短柱石链; (e) Pentasil 链.

分子筛的结构也可以用一些二维三连接的网层来描述^[17]. 三维四连接的骨架结构可以看作是由平行堆积的二维三连接网层通过上下取向的三连接顶点间相互连接而形成. 图 2.6 中给出了 GIS^[5] 类型骨架结构中存在的 4.8^2 二维网层. 八元环中的一半顶点指向层上(U), 另一半指向层下(D).

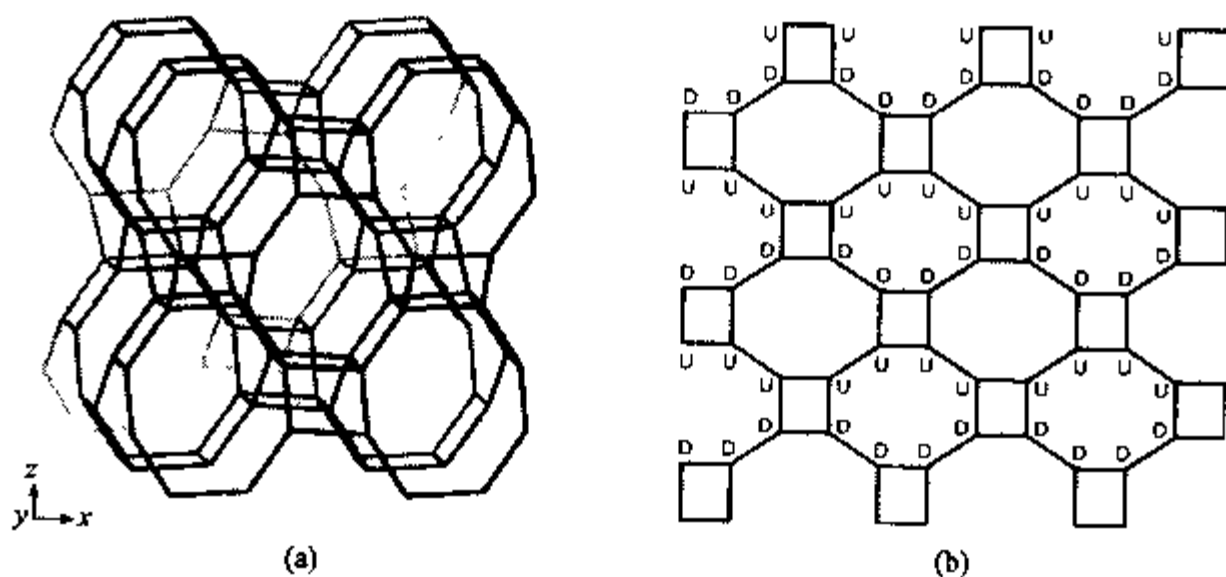


图 2.6

(a) GIS 骨架结构; (b) 4.8^2 网层.

图 2.7 中给出了分子筛骨架中几种常见的二维三连接层. 每一种层用与一个顶点相关的三个 n 元环来描述.

许多三维骨架结构都可以用同一种二维三连接网层来描述. 如 4.8^2 网层除了存在于 GIS 结构中外, 还存在于 ABW, BRE, MER, PHI, ATT 和 APC 等结构中^[5]. 在每一种骨架结构中, 围绕 4.8^2 层中八元环的四面体的取向是不同的. 如在 ABW 型结构中, 围绕八元环中四面体的取向为 UUDUDDUD.

4.6.12 网层是二维三连接层中最常见之一, 它存在于 AFG, CAN, CHA, ERI,

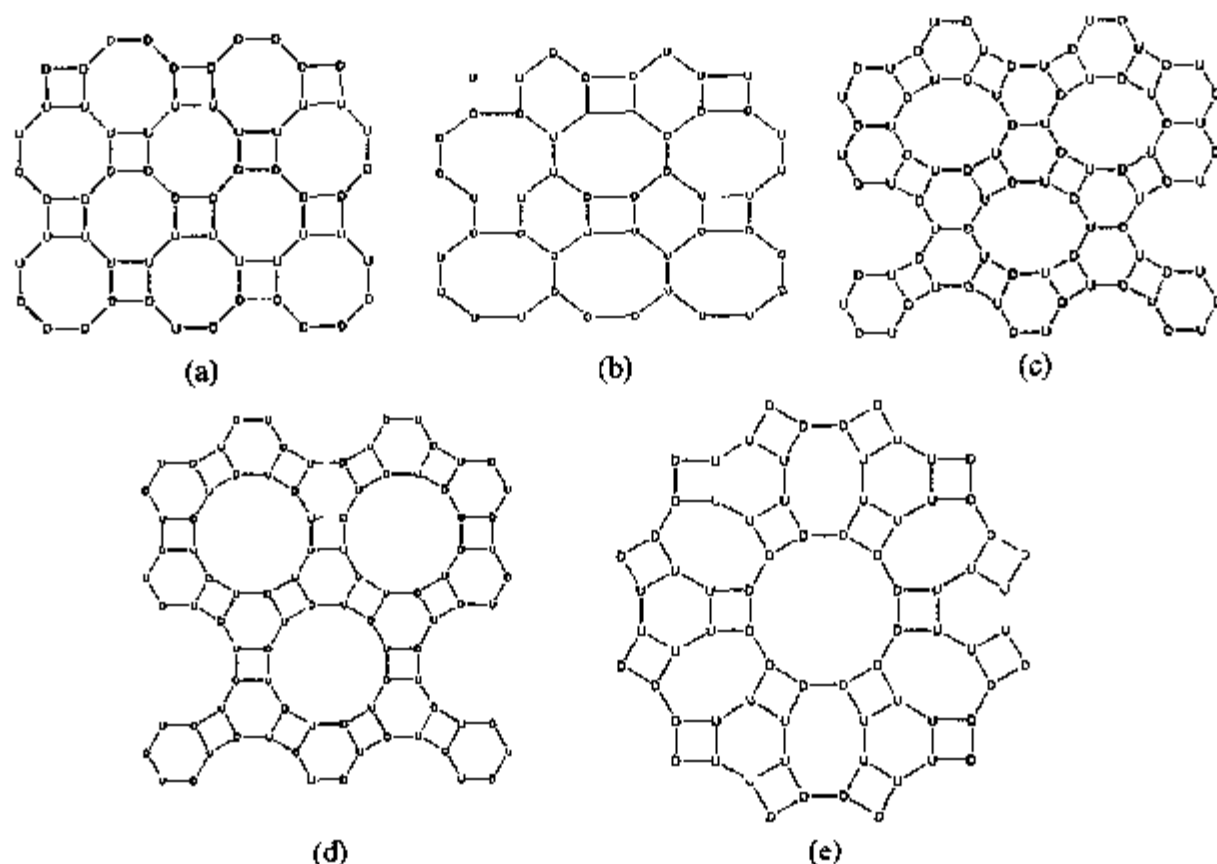


图 2.7 分子筛骨架中常见的几种二维三连接网层

(a) 4.8^2 ; (b) $(4.6.8)_1(6.8.8)_1$; (c) $4.6.10$; (d) $4.6.12$; (e) $(4.6.8)_1(4.8.12)_1$.

GME, LEV, LIO, OFF, EAB, LOS, AFI, AFS 和 AFY 等多种分子筛骨架结构中^[5].

2.2.5 周期性结构单元

PBU 是周期性结构单元, 由 PBU 通过简单的操作, 如平移和旋转, 可以很容易地构筑分子筛的骨架^[6]. 不同于前面描述的 SBU, PBU 的重复单元, 通常是多种 SBU 的聚结. PBU 的选择是相当任意的, 通常可以选择不同的 PBU 来构筑同一骨架, 而不同的骨架又可以由同一 PBU 构筑.

下面例举如何由 PBU 构筑分子筛的骨架.

2.2.5.1 AFI 的构筑^[6]

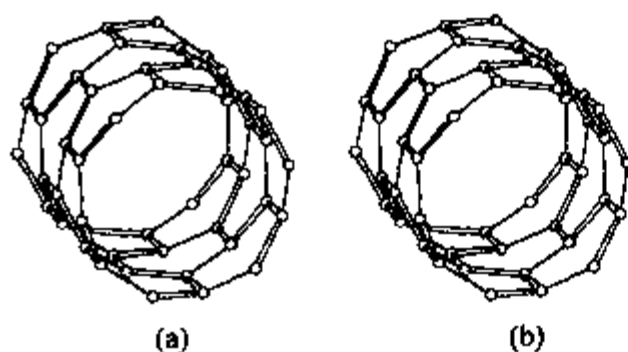


图 2.8

(a) 由 6 个机轴链构筑的 PBU;
(b) 由 24 个 T 原子构筑的 PBU.

AFI 结构可以使用沿 c 轴的机轴链构筑, 如图 2.8(a) 所示. 链的重复单元含有 4 个 T 原子. 围绕着六重轴, 6 个这样的链连接形成周期性结构单元(PBU). 如图 2.8(b) 所示, PBU 是一个 12 个 T 原子围成的圆柱, 圆柱壁完全由六元环组成. PBU 的重复单元为一个由六元环组成的带子, 它含有 24 个 T 原子. 相邻的 PBU 围绕着三重轴通过四元环相互连接(图 2.9).

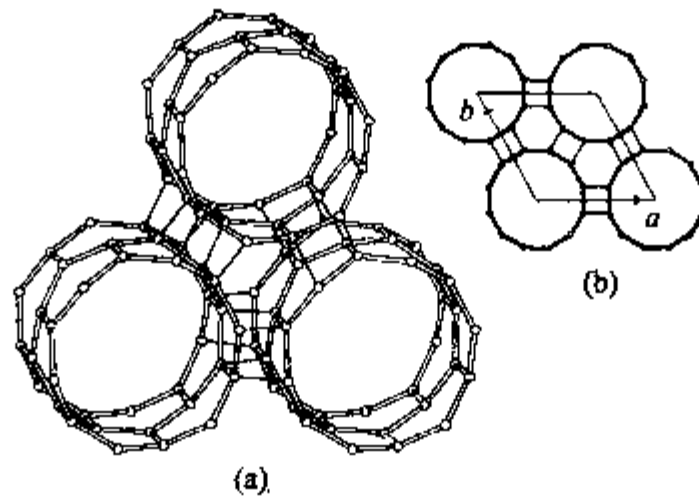


图 2.9 AFI 沿 c 方向的连接模式及晶胞内容
(a) 透视图; (b) 投影图.

2.2.5.2 ABC-6 家族的构筑^[6]

对于 ABC-6 家族, PBU 相当于由非连接的六元环按六方排列组成的层[图 2.10(a)]. 它们之间以沿 a 方向和 b 方向的纯平移操作相关联. 六元环的中心位于 ab 层的 $(0,0)$ 位置, 记为 A 位置[图 2.10(b)]. 相邻的 PBU 可以按 3 种不同的方式沿 $+ [001]$ 方式连接:

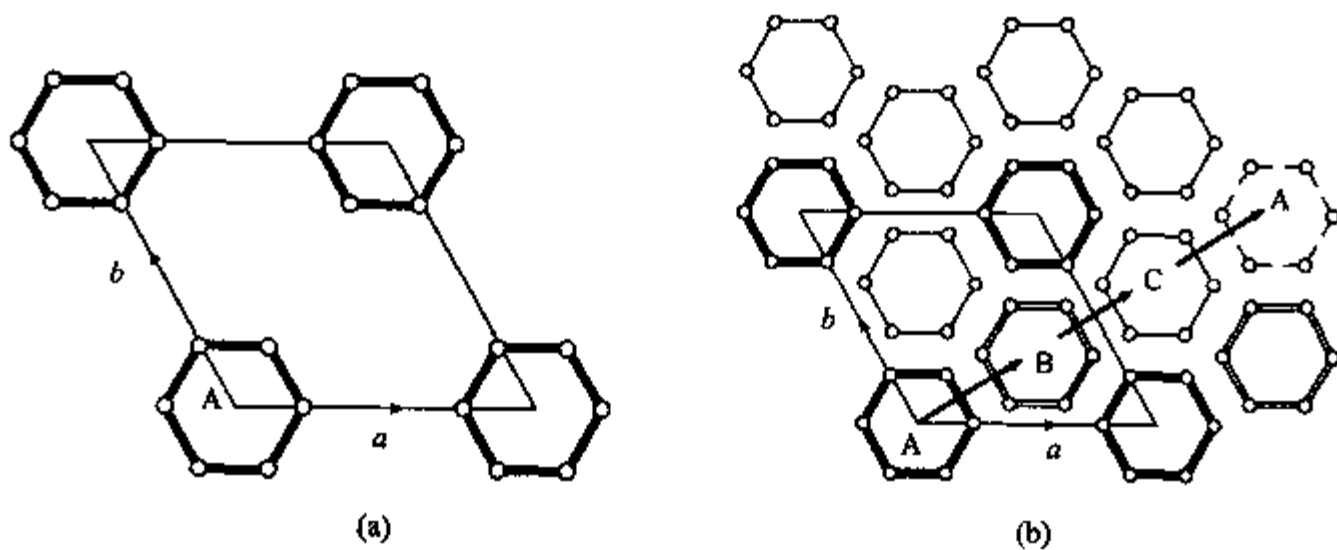


图 2.10

(a) ABC-6 家族的 PBU; (b) 六元环的位置.

(1) 下一层与上一层相连前位移 $+(2/3a + 1/3b)$. 如图 2.10(b) 所示, 第二层六元环的中心位于 $(2/3, 1/3)$, 记为 B 位置; 第三层六元环中心的位置位于 $(1/3, 2/3)$, 记为 C 位置; 第四层与第一层重复. 这样的连接方式导致 AB, BC, CA 的层堆积方式. [图 2.11(a)] 显示了沿 $[001]$ (左), 接近 $[010]$ (右上) 和 $[010]$ (右下) 方向的连接方式.

(2) 下一层沿 $+ [001]$ 方向连接上一层前位移 $-(2/3a + 1/3b)$, 从而产生了 AC, CB, BA 的层堆积顺序[图 2.11(b)].

(3) 下一层沿 a 和 b 方向的横向位移为 0. 这样的连接方式导致了 AA, BB 或 CC 的堆积顺序[图 2.11(c)].

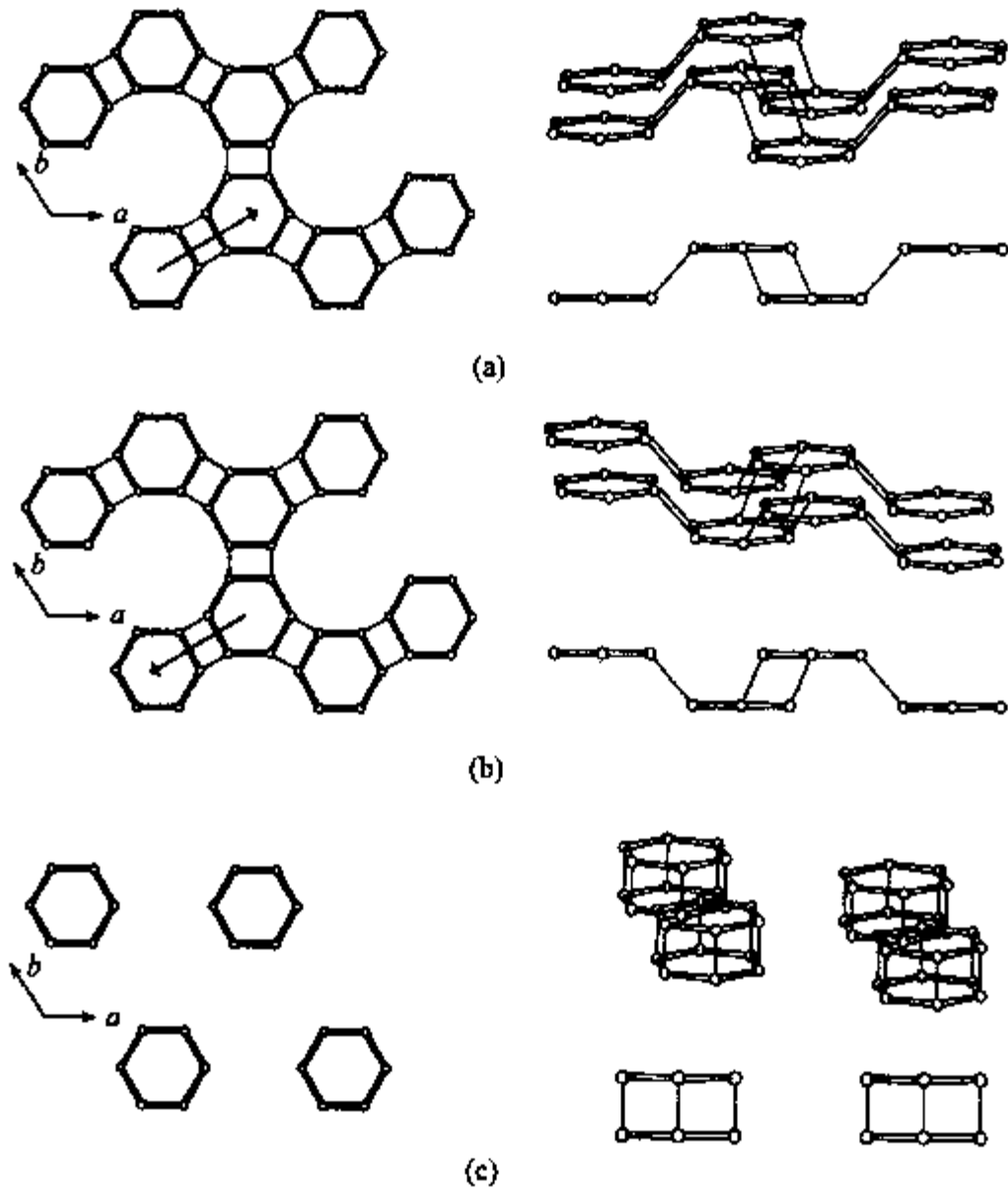


图 2.11 ABC-6 家族结构的连接方式

图 2.12 给出了 ABC-6 家族中部分分子筛的连接顺序.

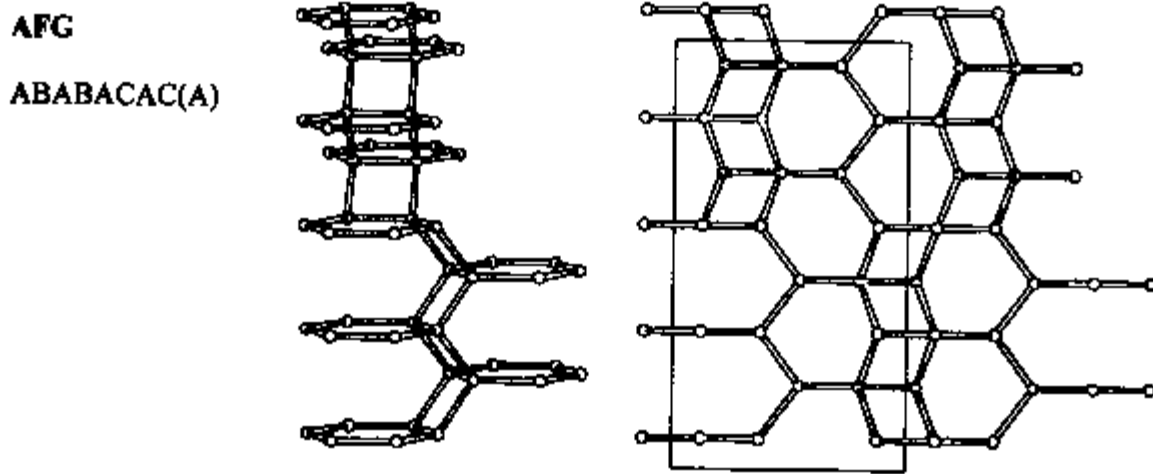


图 2.12 沿[010]方向晶胞的透视图(左)和平面投影图(右)
(c 轴沿纸面向上)

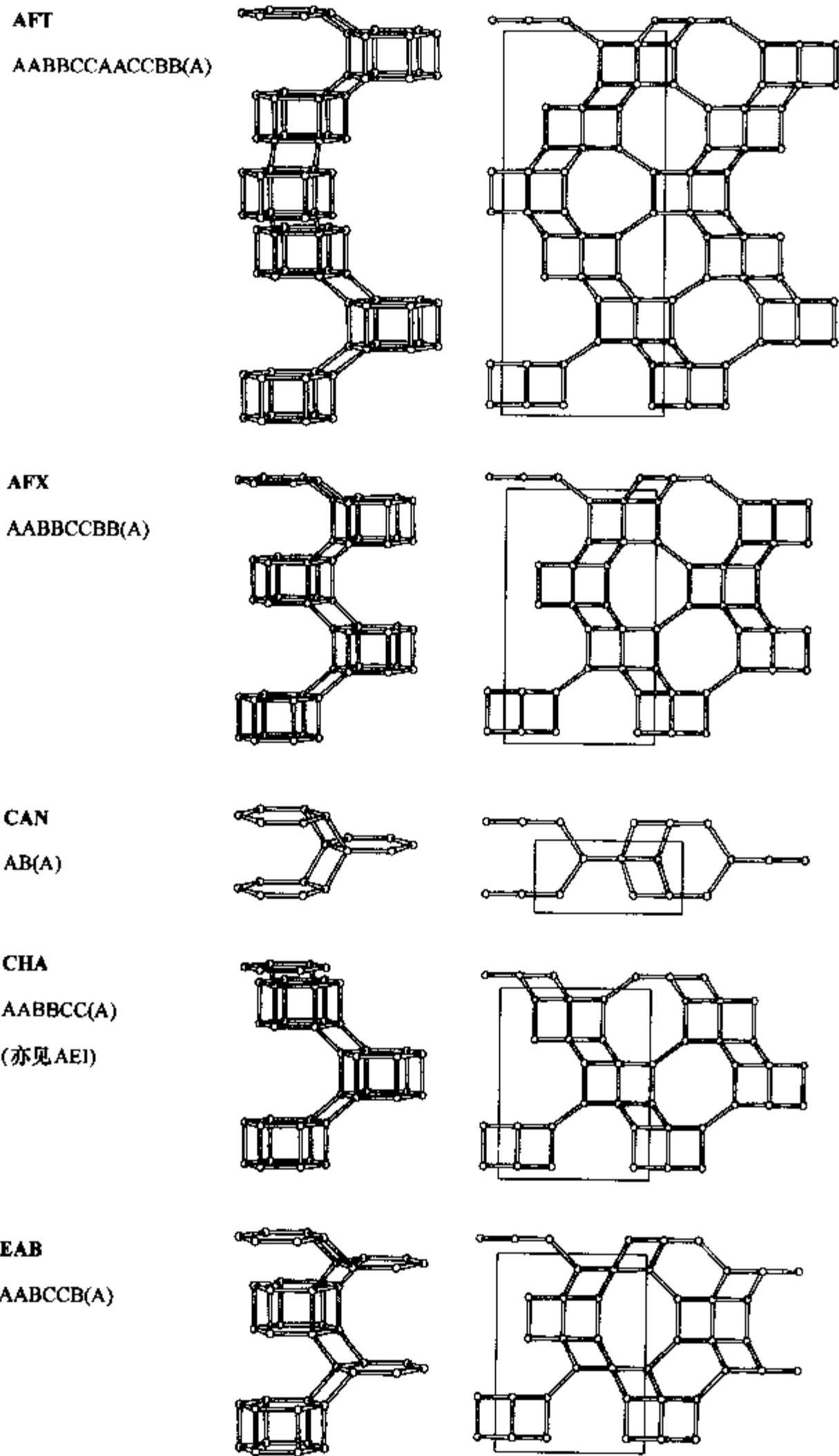
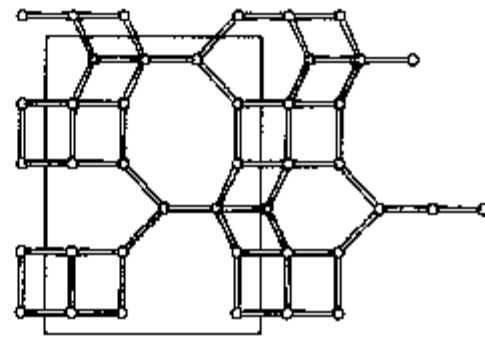
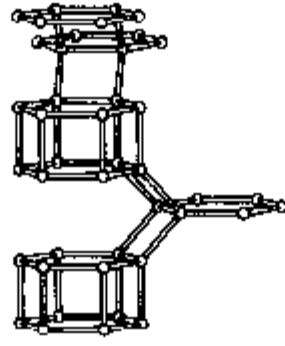
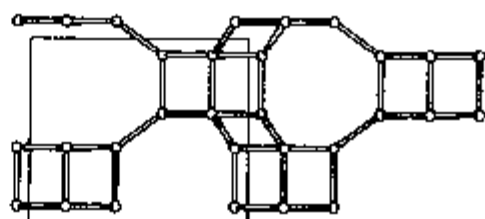
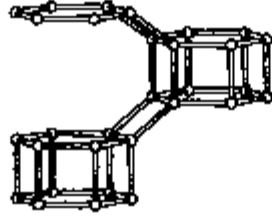


图 2.12(续)

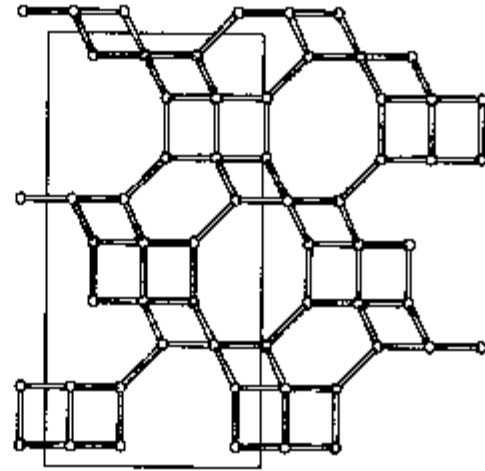
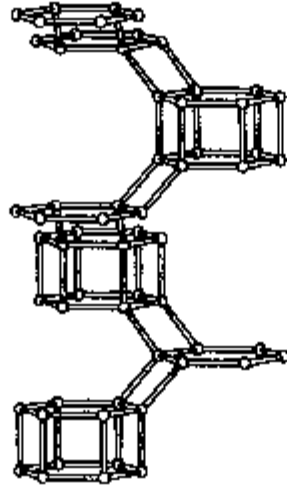
ERI
AABAAC(A)



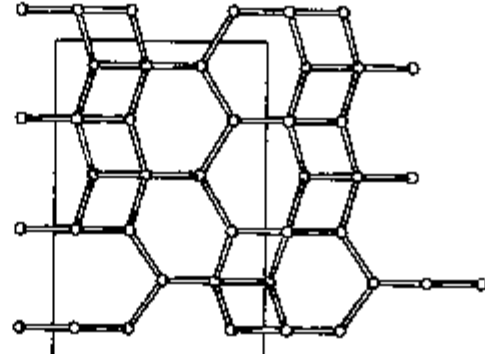
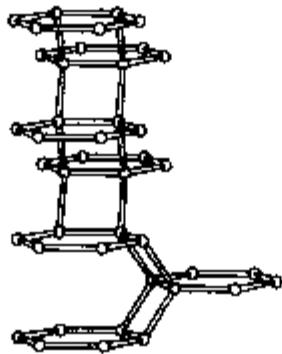
GME
AABB(A)



LEV
AABCCABBC(A)



LIO
ABACAC(A)



FRA
ABCABACABC(A)

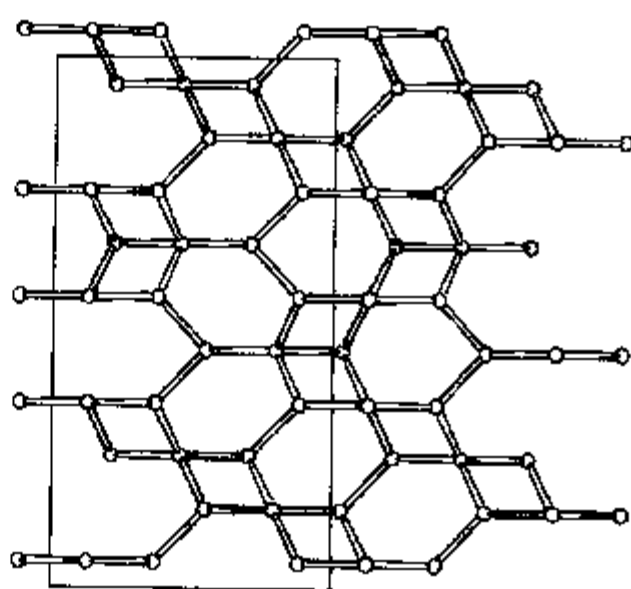
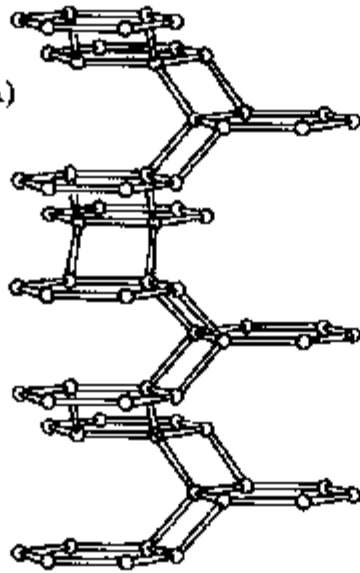


图 2.12(续)

第三节 分子筛的组成

2.3.1 骨架的组成

硅铝酸盐分子筛的骨架由 SiO_4 四面体和 AlO_4 四面体组成. 由于硅原子和铝原子半径相近, 离子的电子层结构相同, 四面体骨架中 Si, Al 的排列或分布很难由常规的结构测定方法加以确定. 但规则之一是四面体位置上的两个 Al 原子不能相邻 (Lowenstein 规则^[14]), 也就是说, Al—O—Al 连接是禁止的. 由于 Lowenstein 规则的限制, 分子筛骨架结构中, 一个 Al 原子只能与 4 个 Si 原子相邻, 即 Al(4Si), Si 原子可以与 Al 原子或 Si 原子相邻. Si 的配位状态可以是 Si(0Al3Si), Si(1Al2Si), Si(2Al1Si), Si(3Al0Si) 和 Si(4Al0Si). 因此, 分子筛骨架的 Si/Al 比可以在 $1 \sim \infty$ 之间变化. 在 LTA 骨架结构中, SiO_4 和 AlO_4 的排列是有序的, 且严格交替, Si/Al = 1; 全硅分子筛骨架完全由 SiO_4 构成. 然而对于多数分子筛骨架结构, Si 原子和 Al 原子的排布是无序的, 即 Si 原子和 Al 原子任意地分布在 T 原子位置上. 在分子筛

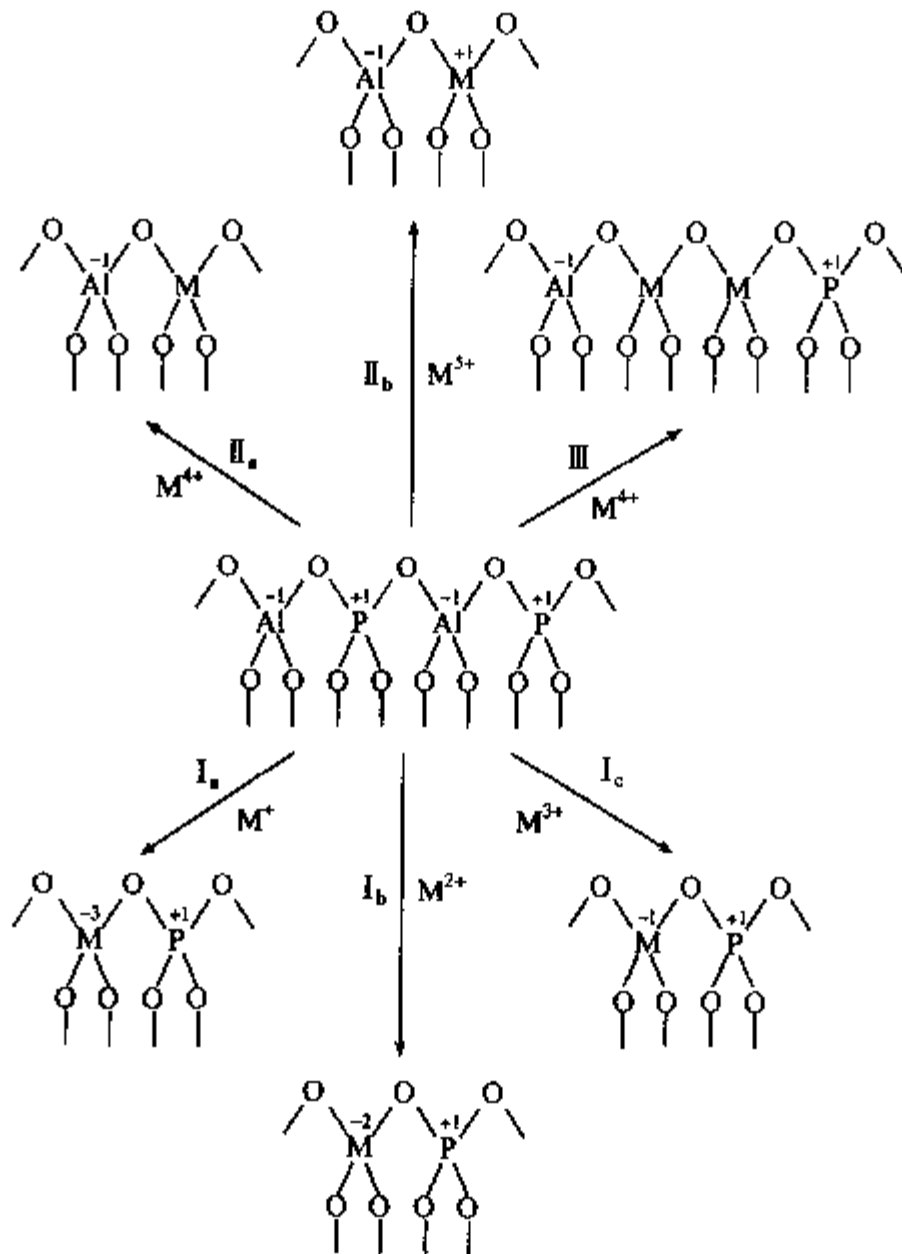


图 2.13 AlPO_4 中的同晶取代机制^[22]

的骨架结构中,通常只给出 T 原子的位置(T = Al 或 Si).

在磷酸铝分子筛中, AlO_4 四面体和 PO_4 四面体严格交替. 骨架上的 Al 原子和 P 原子可以被其他主族和过渡金属元素,如 Li, B, Si, Mg, Cr, Mn, Fe, Co 等所取代,即同晶取代^[22~24]. 同晶取代的机制分为三种:取代 Al(SM I 机制);取代 P(SM II 机制);取代 Al+P(SM III 机制). 取代机制的类型取决于元素的价态,而不是其离子半径. 单价元素遵循 SM I a 取代,二价元素 SM I b 取代,三价元素 SM I c 取代,四价元素 SM II a 取代,五价元素 SM II b 取代. 对于 SM III 类型的取代,只发现于 Si 元素. 图 2.13 总结了上述的各种取代类型. 图中没有显示的其他类型的取代是不可能发生的,它们将导致骨架正电荷或太高的负电荷密度.

如前所述, Si 是惟一体现 SM III 取代机制的元素. 图 2.14 中总结了含硅磷酸

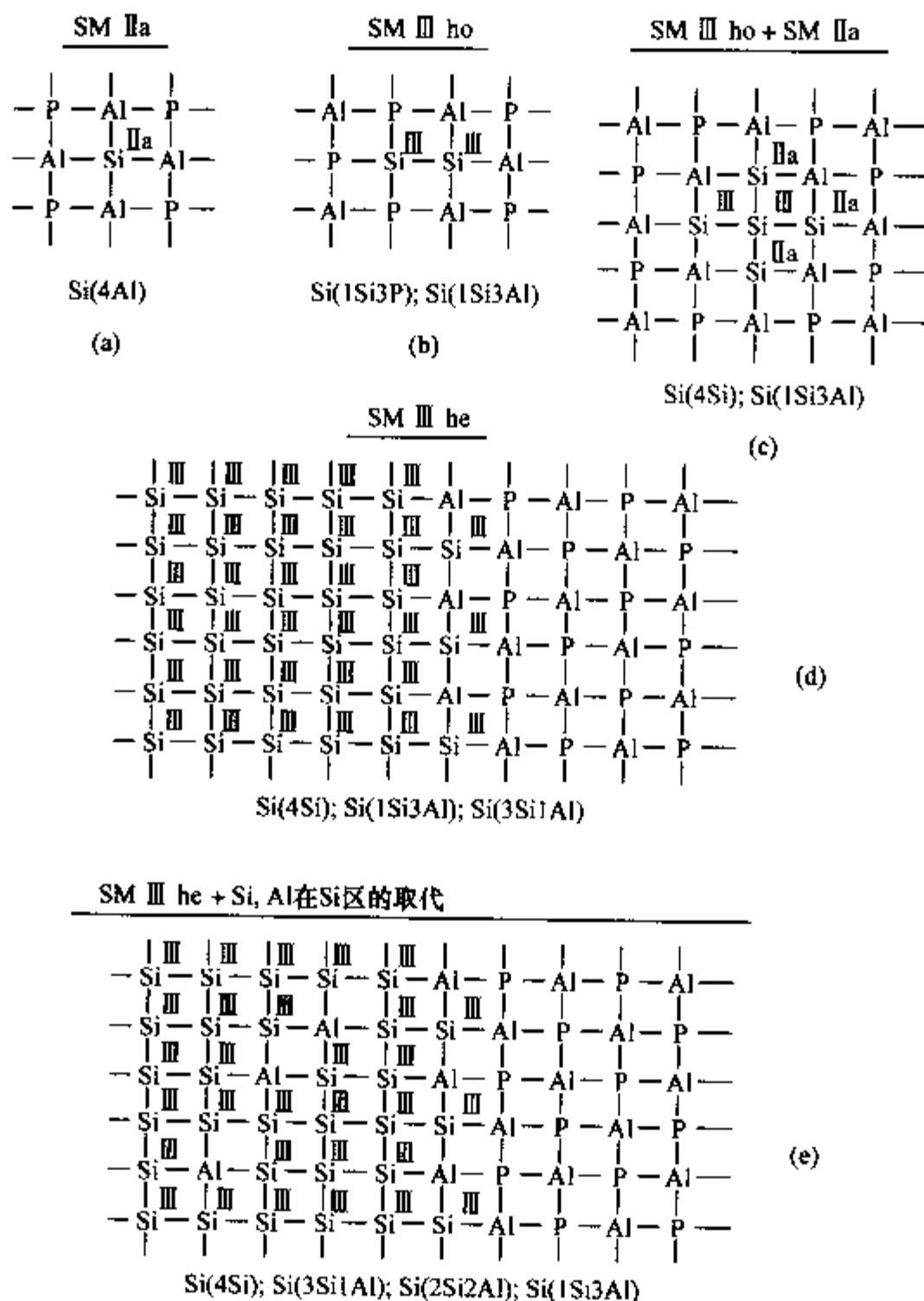


图 2.14 Si 取代 $AlPO_4$ 骨架 T 原子后的各种可能构型. 指数项代表 Si 原子的取代机制^[25]

铝(SAPO)中 Si 取代 P 原子和 Al 原子的各种可能性^[25]. 这些取代可以用体现 T 原子构型的二维格子来解释.

在 SAPO 中, 形成 Si—O—P 键是不可能的. 像图中 SMⅢ ho 取代所示, 当用两个 Si 原子取代孤立的一对 P 原子和 Al 原子时, Si—O—P 连接将会产生, 而这种连接方式是不可能存在的. 为了避免这种连接, 一种方式是运用杂相 SMⅢ 取代方式(SMⅢ be)来代替均相 SMⅢ 取代方式(SMⅢ ho). 如图 2.14(d)所示, 这种取代将产生电中性的骨架结构, 它由 AlPO_4 层和 SiO_2 层组成, 在二相区域的边界, 存在 $\text{Si}(3\text{Si}, 1\text{Al})$ 和 $\text{Si}(1\text{Si}, 3\text{Al})$ 配位环境.

对于多数报道的 SAPO 材料, Si 的嵌入是按照一种 SMⅡ a 和 SMⅢ 联合取代机制. 它们对许多合成参数都很敏感, 如反应混合物中 Si 的含量、模板剂的性质、胺/ Al_2O_3 比, $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比, pH 值以及晶化时间和晶化温度等. 一般来说, 第一个 Si 原子的嵌入是按照 SMⅡ a 机制, 当 Si 超过一定浓度后, SMⅡ a 和 SMⅢ 取代同时出现, 单个晶体的一部分区域变得富积硅. 有时还会发生这种情况, 硅区中一些 Si 原子被 Al 原子取代, 从而产生出负的骨架电荷[图 2.14(e)].

文献中已有很多关于 SAPO-5, SAPO-11, SAPO-31, SAPO-34 和 SAPO-37 等材料中硅取代机制的报道^[26~30].

2.3.2 阳离子在结构中的分布与位置

平衡硅铝酸盐分子筛骨架负电荷的阳离子位于分子筛的孔道和笼之中. 阳离子的数目以及位置是人们关注的问题, 因为它们直接影响到分子筛的各种性能, 如离子交换性和催化性能等. 通过衍射数据根据现代结晶学技术可以获得有关阳离子位置的信息. 但目前仍存在一些限制, 主要问题在于额外骨架物种的对称性通常不满足骨架的高对称性, 因此它们通常被认为是“无序”的. 例如, LTA 八元环内的 Na^+ 偏离中心, 它可以与 3 个骨架氧原子接近(图 2.15)^[21]. 但由于通过八元环的中心存在一个 4 重轴, Na^+ 离子实际上有 4 个等效位置. 然而, 每个八元环内只有一个 Na^+ , 因此, Na^+ 可能在 4 个等价位置上跳跃(动态无序), 或静止, 但占据不同八元环中的不同位置(静态无序). 传统的 X 射线衍射分析不能区别这两种情况, 分析结果将给出每个等价位置上有 $1/4$ 个 Na^+ 离子, 即每个位置上 Na^+ 离子的占有率为 $1/4$.

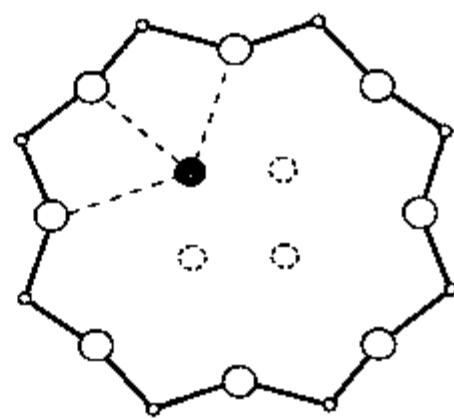


图 2.15 LTA 分子筛中 Na^+ 离子在八元环中的位置(实心球) 3 个空心球表示它的对称性等价位置^[21].

关于 FAU 类型分子筛中阳离子位置的研究有很多^[31~38]. FAU 中的阳离子位置一般都处于立方晶胞的对角线上, 用 I, I', II, II', II'', III, III', U 等符号表

示^[38]. 如图 2.16 所示, I 位于六方柱笼中心; I' 位于(SOD 笼)中, 距六方柱笼的六元环中心约 1Å; II 和 II'' 位于八面沸石笼中; II' 位于 β 笼内, 距八面沸石的六元环中心约 1Å; III 和 III' 位于八面沸石笼壁附近的位置. III 位于 β 笼上的四元环上, 经过一个非常小的非对称扰动, III 上的阳离子很容易移到 III' 上; U 位于 β 笼中心.

Olson 用单晶 X 射线衍射方法测定了脱水 NaX 的晶体结构 [NaX: Na₈₈Al₈₈Si₁₀₄O₃₈₄, Fd3, a₀ = 25.099(5) Å]^[37]. 结构中所有 Na⁺ 的位置都可以被确定. 表 2.4 中总结了 Na⁺ 的分布, 在每个晶胞中, 位置 I 上有 2.9 个 Na⁺; 位置 I': 21.1; 位置 II: 31.0; 位置 III: 29.8; Na⁺ 在 I' 上劈裂为 2 个紧密相关的位置, 在 III' 上劈裂为 3 个紧密相关的位置.

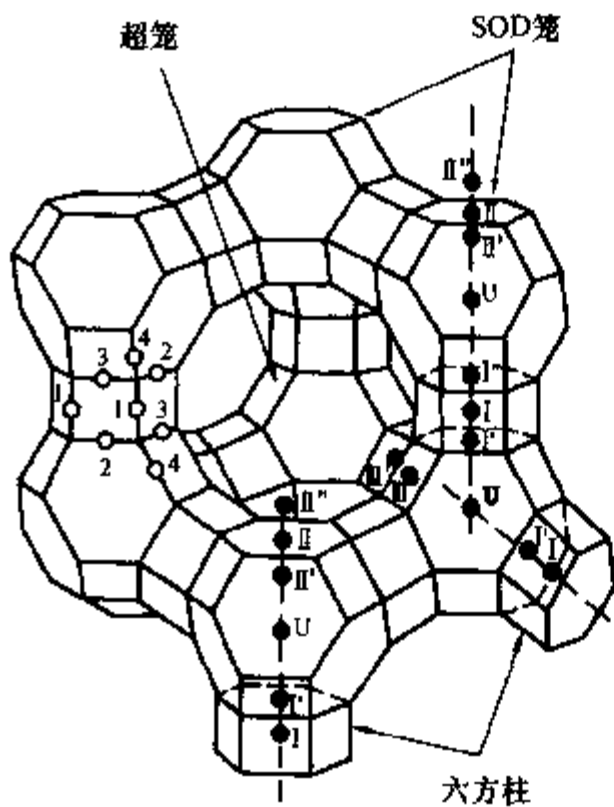


图 2.16 FAU 中阳离子的位置^[38]

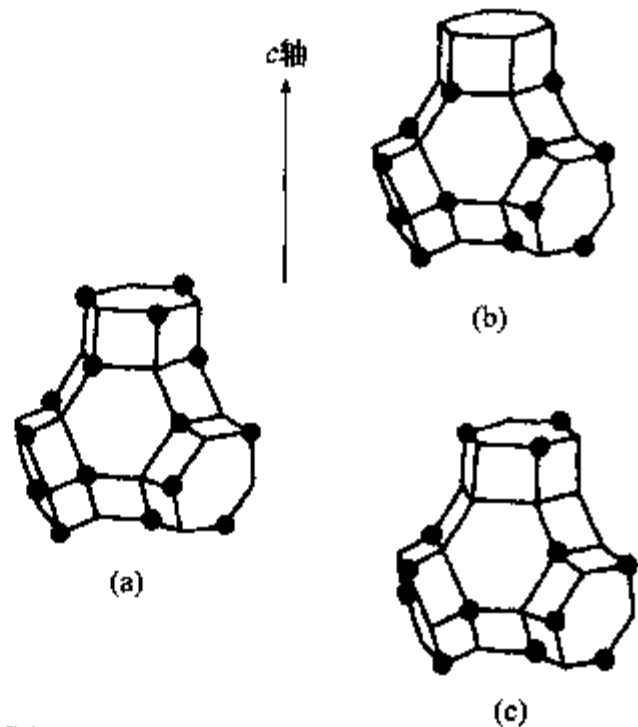


图 2.17 含有 24 个或 21 个 Al 原子的 TBU 和处于中心的含有 24 个 T 原子的 SOD 笼

● 为 Al; (a) TBU(24Al); (b) TBU(21Al);
(c) TBU(21Al)^[38].

Takaishi 根据所建立的有序的 Si—Al 分布模型解释了上述结构中阳离子的分布^[38]. 理论计算的位置与实验结构是完全吻合的. 在 Takaishi 模型中, 双六元环 (D6R) 含有 6 个或 3 个 Al 原子, 简称为 D6R-6 和 D6R-3, 它们都具有三重轴对称性. 4 个 D6R 组成一个三级结构单元 TBU. 一个 FAU 晶胞含有 4 个 TBU, 即 16 个 D6R, 192(16×12) 个 T 原子位置. 图 2.17 中给出了 TBU 中含有 24 个 Al 原子和 21 个 Al 原子的结构示意图. 当 4 个 TBU 连接起来时, 一个含有 24 个 T 原子的新 β 笼就会形成(图 2.18 中虚线表示), 这就意味着一个晶胞可以由 8 个 β 笼组成 (192 = 8×24). 在 X₈₈ 分子筛中, 存在笼 1、笼 2 和笼 3 三种类型的笼, 它含有 2.6(1.3

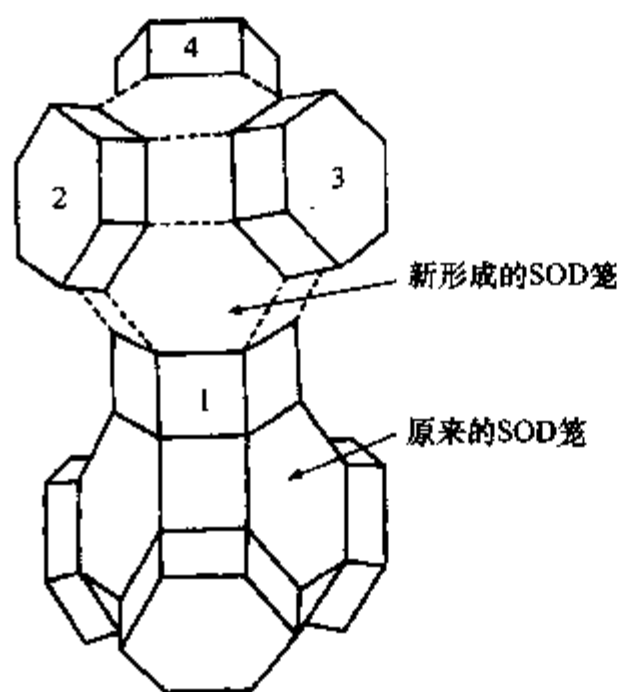


图 2.18 4 个 TBU 的连接与一个新形成的 SOD 笼(虚线表示)^[38]

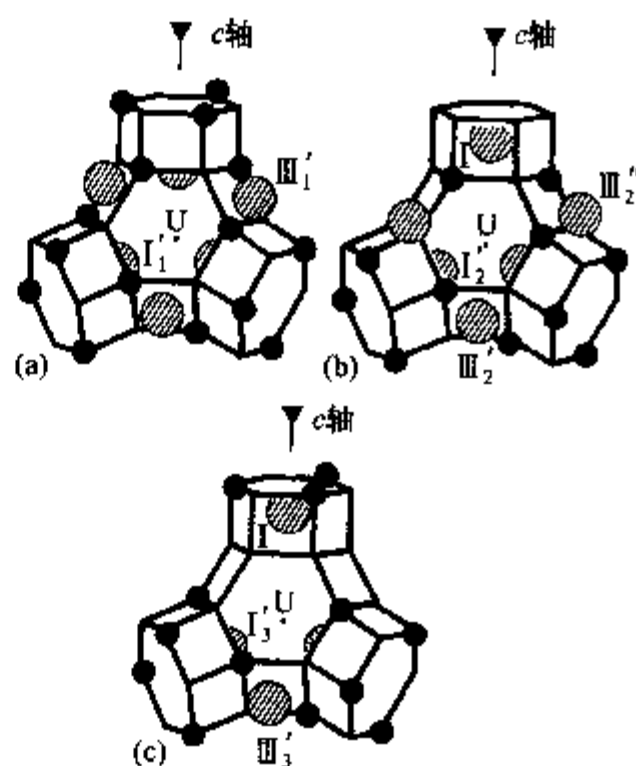


图 2.19 SOD 笼中阳离子位置上的 Na^+ 离子构型
为避免复杂性,位置 II 没有显示。
(a) 笼 1; (b) 笼 2; (c) 笼 3^[38]。

×2)个笼 1, 2.7 个笼 2 和 2.7 个笼 3. 图 2.19 中给出了 SOD 笼中 Na^+ 离子的构型。

每个笼 1 中含有 12 个 Al 原子和 12 个 Na^+ . 例如, $4\text{Na}/\text{I}'$, $4\text{Na}/\text{II}$, $4\text{Na}/\text{III}'$. 6 个 III' 位置被 Na^+ 离子随机占有, 占有率为 $4/6$. 每个笼 2 中含有 12 个 Al 原子和 12 个 Na 离子, 分布为 Na/I , $3\text{Na}/\text{I}'_2$, $4\text{Na}/\text{II}_2$, $3\text{Na}/\text{III}'_2$, Na/III''_2 (占有率为 $1/3$). 由于 D6R-3 中 $\text{Al}_3\text{-Na}/\text{I}$ 的偶极作用, Na/I'_2 被吸引到笼的中心 (U 位置). 因此, I'_2 接近位置 U 而不是通常的 I' 位置, III'_2 置于一个强的非对称环境中, 很大强度地从位置 III 上转移到 III'_2 上的 Na^+ 经历了由 Na/III''_2 引起的一个弱的非对称电场, 从而产生了从 III 到 III'_2 的中等强度的转移. 每个笼 3 中含有 9 个 Al 原子, $3\text{Na}/\text{I}'_3$, $3\text{Na}/\text{II}$, $3\text{Na}/\text{III}'_3$, 4 个 II 位置只含 3 个 Na^+ 离子. 在笼底部的 II 位置是空位, 从而满足对称性的要求. 位置 III'_3 有二个邻近的位置 II, 其中之一是底部的空位. 这个非对称场产生了一个从 III'_3 到 III 中等强度的转移.

从表 2.4 中可以看出, 理论模型与实验结果是一致的.

表 2.4 Na_{68}X 中各种位置上 Na^+ 离子的分布^[38]

	实 验		理 论		位置说明
	位置	No. /u. c. ¹⁾	位置	No. /u. c.	
Na1	I	2.9(0.5)	I	2.7	
Na2	I'	21.1(1.9)	I' ₁	10.4	正常位置
			I' ₃	8.1	正常位置
Na3	I''	8.0(1.9)	I' ₂	8.1	接近 U

续表

Na ⁺	实 验		理 论		位置说明
	位置	No. /u. c.	位置	No. /u. c.	
Na4	II	31.0(0.3)	II	29.3	从位置III的转移 小 中 中 大
Na5	III'	10.6(1.0)	III' ₁	10.4	
Na6	III'	10.6(1.0)	III' ₃	8.1	
Na6'	III'	8.6(1.0)	III' ₂	2.7	
Na6'	III'	8.6(1.0)	III' ₂	8.1	大
总和		92.9(3.9)		87.9	

1) No. /u. c. 为每个单元内的个数.

从结构化学角度来看,金属离子的排列还受许多条件的限制,如孔穴的大小、静电场的分布、阳离子的半径大小、分子筛的水合与脱水状态等.

2.3.3 有机胺物种

在高硅分子筛和磷酸盐分子筛的合成中,通常要引入有机胺作为结构导向剂或模板剂,它们位于分子筛的孔道或笼中,对特定孔道或笼结构的生成起着:(1)空间填充作用;(2)结构导向作用;(3)模板作用^[39].

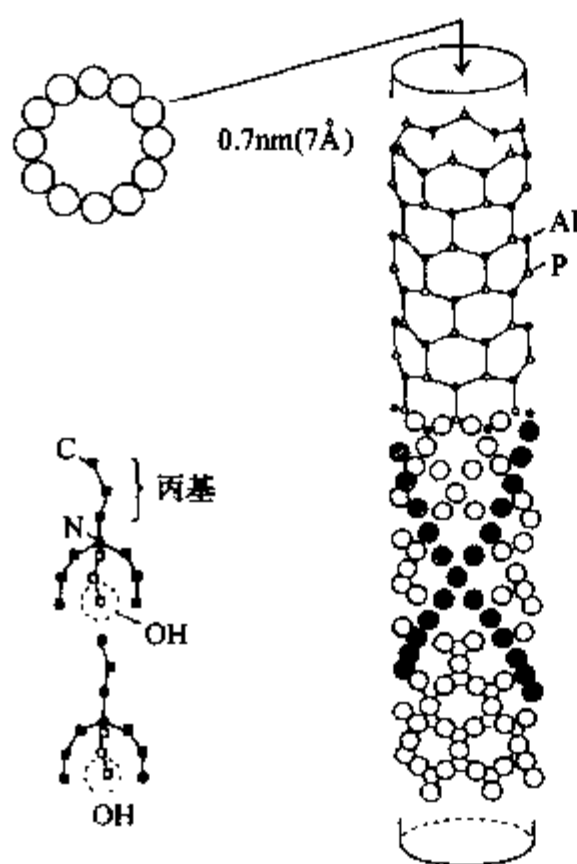


图 2.20 AlPO₄-5 的圆柱形孔道以及孔道内的 TPAOH 物种 Al 原子和 P 原子位于一个圆柱形的 6.6.6 层, O 原子位于 6.3.6.3 层^[40].

在 AlPO₄-5 的合成中,至少有 85 种有机胺可以作为模板剂,其中大部分有机胺对 AlPO₄-5 结构的生成主要起空间填充作用.图 2.20 显示了四丙基氢氧化铵 TPAOH 在 AlPO₄-5 的 12 元孔道内的堆积情况^[40]. TPAOH 以三角架的形式堆积在孔道内,它的一头悬挂于邻近 TPAOH 的三个角之间.虽然 TPAOH 与圆柱形孔壁间有着很好的几何匹配关系,但 TPAOH 并不是真正意义上的模板剂.原因之一是 TPAOH 的三重轴对称性与孔道的六重轴对称性不匹配.因此,TPAOH 与 AlPO₄-5 骨架间将存在着不完全的结构控制.

有机胺的结构导向作用意味着一种特定的结构是由单一的有机物种导向.18-冠醚-6 在 EMT(六方 FAU)的生成中起结构导向作用.图 2.21 给出了 18-冠醚-6 在 EMT 超笼中的一个假想模型.在 EMT 的晶化过程中,[(冠醚, Na)⁺, OH⁻]被结合到孔道中^[41].

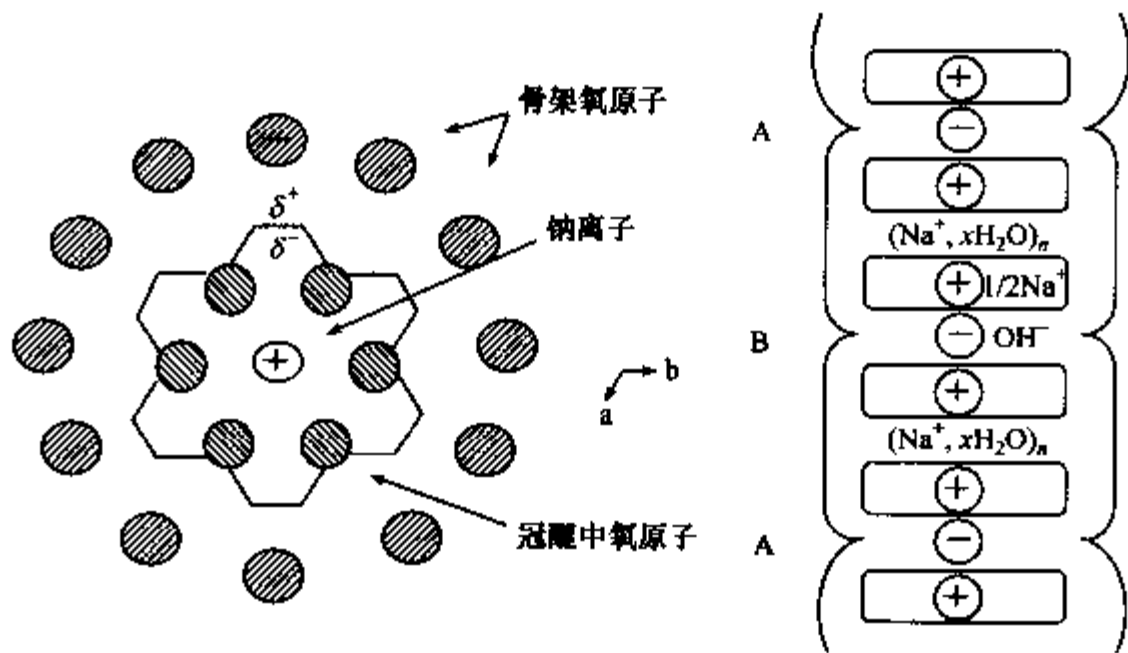
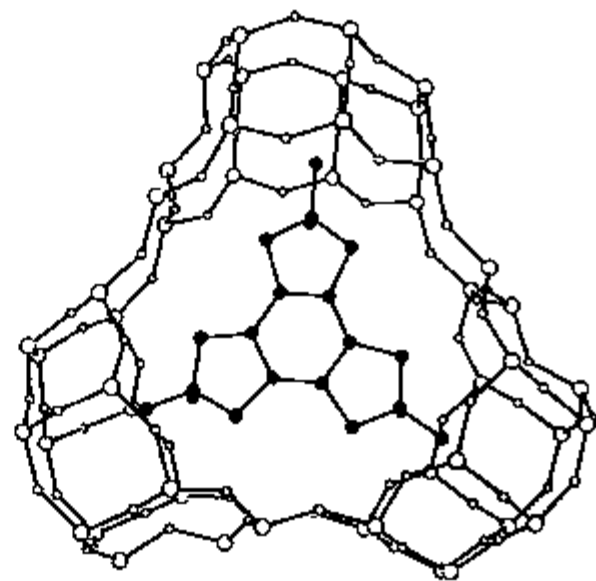


图 2.21 18-冠醚-6 在 EMT 超笼中的假想模型

在 ZSM-18 (MEI)^[42] 中, 三季铵阳离子 $C_{18}H_{36}N_3^+$ 对其生成起着模板作用. 有机胺的几何特征与分子筛的笼结构完全匹配. 图 2.22 是模板剂在 MEI 笼中的示意图^[43]. MEI 的笼具有 C_{3h} 对称性, 笼和模板剂分子都具有三重旋转轴对称性, 刚性模板剂分子的尺寸与笼的尺寸相匹配, 在笼内不能自由旋转. 因此, $C_{18}H_{36}N_3^+$ 是真正意义上的模板剂.

关于有机胺物种的模板或结构导向作用, 将在第六章做更详细的介绍.

图 2.22 $C_{18}H_{36}N_3^+$ 在 ZSM-18 (MEI) 笼中的示意图^[43]

第四节 分子筛的骨架结构

2.4.1 环构形与配位序

环构形是一个简单的二维图形, 它显示出一个给定的 T 原子涉及到多少个三元环或四元环^[5]. Sato 称之为“第二配位网络”^[44]. 图 2.23 中给出了已知分子筛结构中所观察到的各种环构形以及它们所出现的频率^[5]. 实线代表 T—O—T 连接, 虚线表示间断骨架结构中非连接的 T—O 键.

环构形可以表征分子筛骨架中紧靠 T 原子的环境, 尤其是对于复杂结构可以提供直观有用的信息. 当然, 它还可以提供结构中存在的最小的环数. 环构形可能是光谱学家极为感兴趣的. 这些数据可以用于分类, 还可以推断与结构相关的规则, 从而起到进一步预测理论骨架结构的作用. 从图 2.23 中可以看出, 一些环构形

是十分常见的,而另一些则很少见.在一定程度上,环构形与组成体系的类型相关.表 2.5 中列出了高硅沸石、高铝沸石和磷酸铝分子筛中常见的环构形.

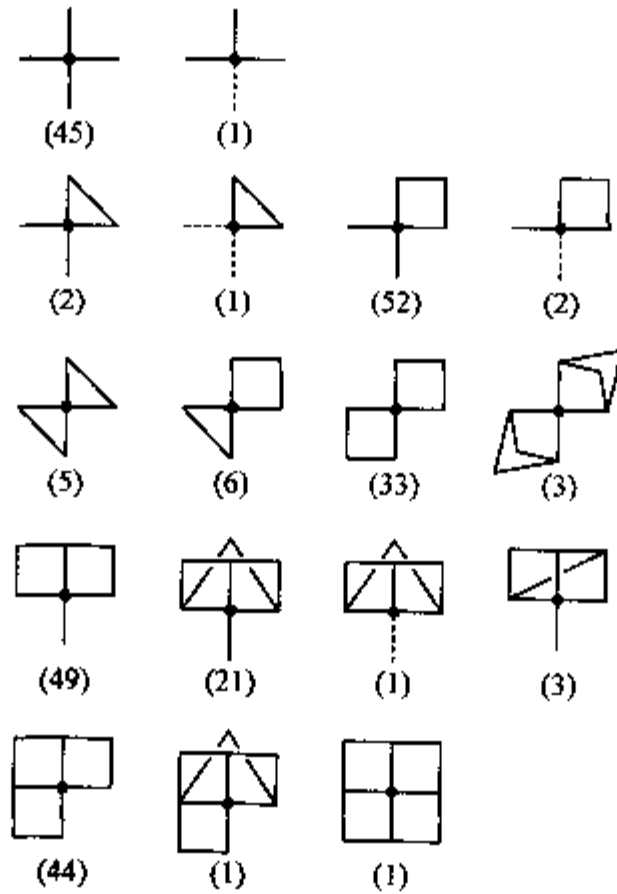


图 2.23 分子筛中的环构形^[5]
括号中的数据 = 出现的频率.

表 2.5 不同分子筛类型骨架的拓扑特征^[18]

骨架组成	主要的环构形
高硅分子筛	
高铝分子筛	
磷酸铝	

配位序(CSQ)的概念最初是由 Brunner 和 Laves^[45]引入的,Meier 和 Moeck^[46]首次将其引入到分子筛骨架中.在一个典型的分子筛骨架中,每个 T 原子与 $N_1 = 4$ 个邻近的 T 原子通过氧桥连接.这些邻近的 T 原子又以同样的方式连接到下一壳层的 N_2 个 T 原子,后者又连接到下一个壳层的 N_3 个 T 原子,以此类推,每个 T 原子的配位序可以被确定下来.它遵循:

$$N_0 = 1, N_1 \leq 4, N_2 \leq 12, N_3 \leq 36, \dots, N_k \leq 4 \cdot 3^{k-1}$$

分子筛骨架图集^[5]中列举了每个骨架类型中拓扑学独立的 T 原子从 N_1 到 N_{10} 的配位序.如 FAU 中,配位序为

T1 (192, *l*) 4 9 16 25 37 53 73 96 120 145

括号内给出 T 原子的等效原子数目及位置对称性。

O'Keeffe M 和 Hyde S T^[47] 首次在分子筛骨架中运用了顶点符号。顶点符号表示与一个 TO₄ 四面体的 6 个夹角中每一对相对角相关的最小环数。例如, 在 FAU 中, 顶点符号是 4·4·4·6·6·12, 它表明第一对相对角含有两个四元环, 第二对含有一个四元环和一个六元环, 最后一对含有一个六元环和一个十二元环。顶点符号对于测定骨架中最小的环非常有用。有时, 一个顶点上存在不止一种同样大小的环, 这种情况下用下角标标记, 如 6₂ 或 8₂。

对于一个特定的骨架拓扑结构, 配位序和顶点符号是唯一确定的。也就是说, 它们可以被用来明确地区分不同的骨架类型。用这种方法, 同构的骨架类型可以很容易被识别。目前, 根据结晶学数据, 用计算机程序可以很容易计算出原子的配位序和顶点符号。

2.4.2 分子筛孔口环数与孔道维数

分子筛的孔道由 n 个 T 原子所围成的环, 即窗口所限定。除六元环等小的孔道体系外, 分子筛孔道的环包括八元环到九, 十, 十二, 十四, 十八和二十元环。图 2.24 中总结了各种分子筛类型中最大孔道的环数。每种环数下给出了一个代表性的骨架结构。

通常, 根据孔道环数的大小, 可以将分子筛描述为小孔、中孔或大孔分子筛。小孔分子筛, 如 LTA, SOD 和 GIS 类型分子筛, 它们的孔道窗口由 8 个 TO₄ 四面体围成, 直径大约为 4Å; 中孔分子筛, 如 MFI, 其孔道窗口由 10 个 TO₄ 四面体围成, 孔径大约为 5.5Å; 大孔分子筛, 如 FAU, MOR 和 *BEA, 它们的孔道由 12 个 TO₄ 四面体围成, 孔道直径大约为 7.5Å; 围成孔道窗口的 T 原子数超过 12 的分子筛, 则被称为超大孔分子筛。分子筛中孔道的环数以八元环, 十元环和十二元环的为最多。目前, 关于超大孔分子筛的报道还较少, 分子筛的孔道的最大环数还局限于二十元环。

孔道的体系可以是一维、二维或三维的, 即孔道向一维、二维或三维方向延伸。表 2.6 按照结构中的最大环数从大到小的顺序, 总结了典型分子筛骨架结构中的孔道体系^[5]。相互连接的孔道用双箭头↔分开。|线表示孔道间没有直接连接。⊥表示垂直某一结晶学方向。星号* 的个数表示孔道体系的维数, 如一维、二维或三维。下面从表中选择几个例子来说明这些符号的具体含义。

例	CAN	[001]	12	5.9×5.9*	
	OFF	[001]	12	6.7×6.8* ↔ ⊥ [001]	8 3.6×4.9**
	RHO	⟨100⟩	8	3.6×3.6***	⟨100⟩ 8 3.6×3.6***
	GIS	{[100]	8	3.1×4.5 ↔ [010]	8 2.8×4.8}***

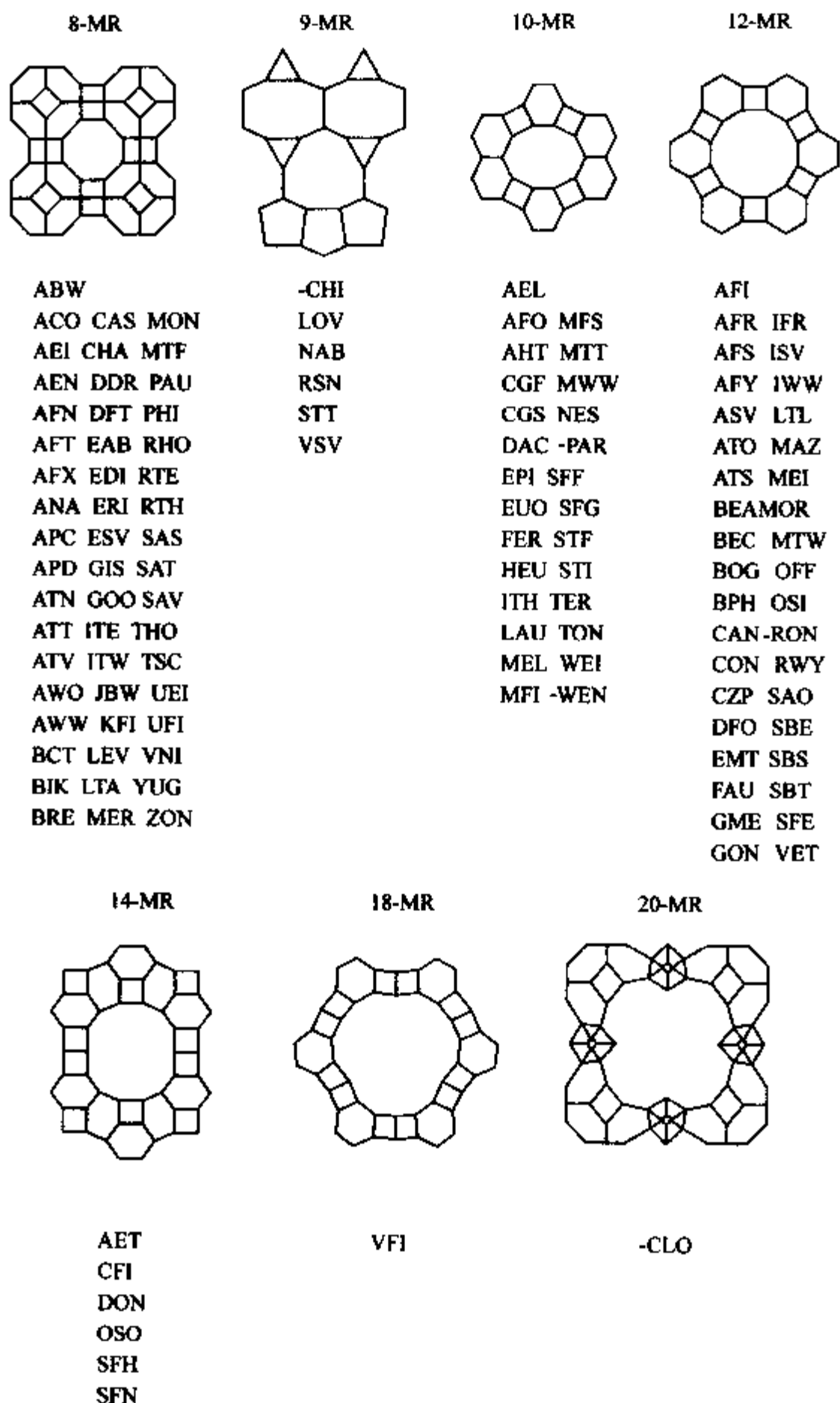


图 2.24 各种分子筛结构类型中的最大孔道环数
 每种环数下给出一个典型分子筛结构的简单投影图。
 (基于文献[18]增补了新的骨架类型)

CAN 具有平行于[001]方向的一维十二元环孔道体系. 在 OFF 中, 平行于[001]方向有一维十二元环主孔道, 它们与垂直于[001]方向的二维八元环孔道相

交叉,从而形成三维孔道体系. RHO 含有两种非交叉的三维八元环孔道体系, $\langle 100 \rangle$ 表示孔道平行于立方结构中的所有结晶学等价轴,即沿着 x, y 和 z 方向. 在 GIS 中,平行于 $[100]$ 和 $[010]$ 方向相互交叉的八元环孔道产生出一个三维的孔道体系,它可以看作是部分重叠孔道的一个排列.

表 2.6 中还给出了孔道的自由直径(有效孔宽度). 它是指孔道中氧原子与氧原子间的最长和最短距离(氧原子半径为 1.35\AA). 值得注意的是,孔道的直径与孔腔的直径会有所不同. 如在具有三维孔道体系的 LTA 骨架中,孔口由八元环围成,直径为 4.1\AA ,而 α 笼腔的最大直径为 11.40\AA (图 2.25). 需要指出的是,结晶学上的自由直径取决于分子筛的水合状态,尤其是对于较柔性的骨架. 另外,有效自由直径还会受到非骨架阳离子的影响,也可能取决于温度.

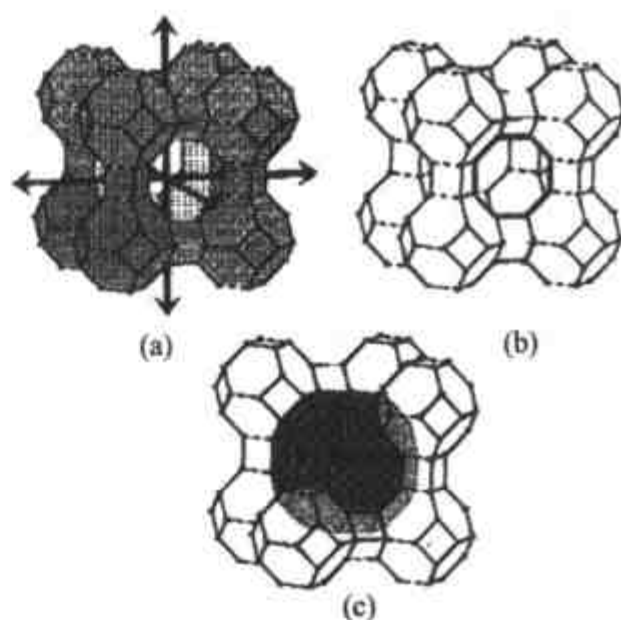


图 2.25 LTA 的孔道结构特征
(a) 三维孔道体系; (b) 八元环窗口;
(c) $[4^{12}6^8 8^6]$ - α 笼^[19].

表 2.6 分子筛的孔道维数^[5]

		二十,十八和十四元环结构
-CLO	Cloverite	$\langle 100 \rangle$ 20 $4.0 \times 13.2^* * * \langle 100 \rangle$ 8 $3.8 \times 3.8^* * *$
VFI	VPI-5	$[001]$ 18 $12.7 \times 12.7^*$
AET	AIPO-8	$[001]$ 14 $7.9 \times 8.7^*$
CFI	CIT-5	$[010]$ 14 $7.2 \times 7.5^*$
DON	UTD-1F	$[010]$ 14 $8.1 \times 8.2^*$
OSO	OSB-1	$[001]$ 14 $5.4 \times 7.3^* \leftrightarrow \perp [001]$ 8 $2.8 \times 3.3^* *$
		十二元环结构
AFI	AIPO-5	$[001]$ 12 $7.3 \times 7.3^*$
AFR	SAPO-40	$[001]$ 12 $6.7 \times 6.9^* \leftrightarrow [010]$ 8 $3.7 \times 3.7^*$
AFS	MAPSO-46	$[001]$ 12 $7.0 \times 7.0^* \leftrightarrow \perp [001]$ 8 $4.0 \times 4.0^* *$
AFY	CoAPO-50	$[001]$ 12 $6.1 \times 6.1^* \leftrightarrow \perp [001]$ 8 $4.0 \times 4.3^* *$
ASV	ASU-7	$[001]$ 12 $4.1 \times 4.1^*$
ATO	AIPO-31	$[001]$ 12 $5.4 \times 5.4^*$
ATS	MAPO-36	$[001]$ 12 $6.5 \times 7.5^*$
BEA	Beta	$\langle 100 \rangle$ 12 $6.6 \times 6.7^ * \leftrightarrow [001]$ 12 $5.6 \times 5.6^*$
BOG	Boggsite	$[100]$ 12 $7.0 \times 7.0^* \leftrightarrow [010]$ 10 $5.5 \times 5.8^*$

续表

		十二元环结构
BPH	Beryllphosphate-H	[001] 12 6.3×6.3* ↔ ⊥ [001] 8 2.7×3.5**
CAN	Cancrinite	[001] 12 5.9×5.9*
CON	CIT-1	[001] 12 6.4×7.0* ↔ [100] 12 7.0×5.9* ↔ [010] 10 5.1×4.5*
CZP	Chiral Zincophosphate	[001] 12 3.8×7.2*
DFO	DAF-1	{[001] 12 7.3×7.3 ↔ ⊥ [001] 8 3.4×5.6}*** ↔ {[001] 12 6.2×6.2 ↔ ⊥ [001] 10 5.4×6.4}***
EMT	EMC-2	[001] 12 7.3×7.3* ↔ ⊥ [001] 12 6.5×7.5**
FAU	Faujasite	⟨111⟩ 12 7.4×7.4***
GME	Gmelinite	[001] 12 7.0×7.0* ↔ ⊥ [001] 8 3.6×3.9**
GON	GUS-1	[001] 12 5.4×6.8*
IFR	ITQ-4	[001] 12 6.2×7.2*
ISV	ITQ-7	⟨100⟩ 12 6.1×6.5** ↔ [001] 12 5.9×6.6*
LTL	Linde Type L	[001] 12 7.1×7.1*
MAZ	Mazzite	[001] 12 7.4×7.4* [001] 8 3.1×3.1***
MEI	ZSM-18	[001] 12 6.9×6.9* ↔ ⊥ [001] 7 3.2×3.5**
MOR	Mordenite	[001] 12 6.5×7.0* ↔ [010] 8 3.4×4.8 ↔ [001] 8 2.6×5.7 *
MTW	ZSM-12	[010] 12 5.6×6.0*
OFF	Offretite	[001] 12 6.7×6.8* ↔ ⊥ [001] 8 3.6×4.9**
OSI	UiO-6	[001] 12 5.2×6.0*
-RON	Roggianite	[001] 12 4.3×4.3*
SAO	STA-1	⟨100⟩ 12 6.5×7.2** ↔ [001] 12 7.0×7.0*
SBE	UCSB-8Co	⟨100⟩ 12 7.2×7.4** ↔ [001] 8 4.0×4.0*
SBS	UCSB-6GaCo	[001] 12 6.8×6.8* ↔ ⊥ [001] 12 6.9×7.0**
SBT	UCSB-10GaZn	[001] 12 6.4×7.4* ↔ ⊥ [001] 12 7.3×7.8**
SFE	SSZ-48	[010] 12 5.4×7.6*
VET	VPI-8	[001] 12 5.9×5.9*
		十元环结构
AEL	AlPO-11	[001] 10 4.0×6.5*
AFO	AlPO-41	[001] 10 4.3×7.0*
AHT	AlPO-H2	[001] 10 3.3×6.8*

续表

		十元环结构
CGF	Co-Ga-Phosphate-5	{[100] 10 2.5×9.2* + 8 2.1×6.7*} ↔ [001] 8 2.4×4.8*
CGS	Co-Ga-Phosphate-6	{[001] 10 3.5×8.1 ↔ [100] 8 2.5×4.6} ***
DAC	Dachiardite	[010] 10 3.4×5.3* ↔ [001] 8 3.7×4.8*
EPI	Epistilbite	[100] 10 3.4×5.6* ↔ [001] 8 3.7×4.5*
EUO	EU-1	[100] 10 4.1×5.4*
FER	Ferrierite	[001] 10 4.2×5.4* ↔ [010] 8 3.5×4.8*
HEU	Heulandite	{[001] 10 3.1×7.5* + 8 3.6×4.6*} ↔ [100] 8 2.8×4.7*
LAU	Laumontite	[100] 10 4.0×5.3*
MEL	ZSM-11	⟨100⟩ 10 5.3×5.4***
MFI	ZSM-5	{[100] 10 5.1×5.5 ↔ [010] 10 5.3×5.6} ***
MFS	ZSM-57	[100] 10 5.1×5.4* ↔ [010] 8 3.3×4.8*
MTT	ZSM-23	[001] 10 4.5×5.2*
MWW	MCM-22	⊥ [001] 10 4.0×5.5*** ⊥ [001] 10 4.1×5.1***
NES	NU-87	[100] 10 4.8×5.7**
-PAR	Partheite	[001] 10 3.5×6.9*
SFF	SSZ-44	[001] 10 5.4×5.7*
STF	SSZ-35	[001] 10 5.4×5.7*
STI	Stilbite	[100] 10 4.7×5.0* ↔ [001] 8 2.7×5.6*
TER	Terranovaite	[100] 10 5.0×5.0* ↔ [001] 10 4.1×7.0*
TON	Theta-1	[001] 10 4.6×5.7*
WEI	Weinebeneite	[001] 10 3.1×5.4* ↔ [100] 8 3.3×5.0*
-WEN	Wenkite	⟨100⟩ 10 2.5×4.8*** ↔ [001] 8 2.3×2.7*
		九元环结构
-CHI	Chiavennite	[001] 9 3.9×4.3*
LOV	Lovdarite	[010] 9 3.2×4.5* ↔ [001] 9 3.0×4.2* ↔ [100] 8 3.6×3.7*
NAT	Natrolite	⟨100⟩ 8 2.6×3.9*** ↔ [001] 9 2.5×4.1*
RSN	RUB-17	[100] 9 3.3×4.4* ↔ [001] 9 3.1×4.3* ↔ [010] 8 3.4×4.1*
STI	SSZ-23	[101] 9 3.7×5.3* ↔ [001] 7 2.4×3.5*
VSV	VPI-7	[01-1] 9 3.3×4.3* ↔ [011] 9 2.9×4.2* ↔ [011] 8 2.1×2.7*
		八元环结构
ABW	Li-A	[001] 8 3.4×3.8*
ACO	ACP-1	⟨100⟩ 8 2.8×3.5*** ↔ [001] 8 3.5×3.5*

续表

		八元环结构
AEI	AIPO-18	{[100] 8 3.8×3.8 ↔ [110] 8 3.8×3.8 ↔ [001] 8 3.8×3.8} ***
AEN	AIPO-EN3	[100] 8 3.1×4.3* ↔ [010] 8 2.7×5.0*
AFN	AIPO-14	[100] 8 1.9×4.6* ↔ [010] 8 2.1×4.9* ↔ [001] 8 3.3×4.0*
AFT	AIPO-52	⊥ [001] 8 3.2×3.8***
AFX	SAPO-56	⊥ [001] 8 3.4×3.6***
ANA	Analcime	irregular distorted 8-rings
APC	AIPO-C	[001] 8 3.4×3.7* ↔ [100] 8 2.0×4.7*
APD	AIPO-D	[010] 8 2.3×6.0* ↔ [201] 8 1.3×5.8*
ATN	MAPO-39	[001] 8 4.0×4.0*
ATT	AIPO-12-TAMU	[100] 8 4.2×4.6* ↔ [010] 8 3.8×3.8*
ATV	AIPO-25	[001] 8 3.0×4.9*
AWO	AIPO-21	[100] 8 2.7×5.5*
AWW	AIPO-22	[001] 8 3.9×3.9*
BIK	Bikitaite	[010] 8 2.8×3.7*
BRE	Brewsterite	[100] 8 2.3×5.0* ↔ [001] 8 2.8×4.1*
CAS	Cesium Aluminosilicate	[001] 8 2.4×4.7*
CHA	Chabazite	⊥ [001] 8 3.8×3.8***
DOR	Deca-dodecasil 3R	⊥ [001] 8 3.6×4.4**
DFY	DAF-2	[001] 8 4.1×4.1* ↔ [100] 8 1.8×4.7* ↔ [010] 8 1.8×4.7*
LAB	TMA-E	⊥ [001] 8 3.7×5.1**
EDI	Edingtonite	⟨110⟩ 8 2.8×3.8** ↔ [001] 8 2.0×3.1*
ERI	Erionite	⊥ [001] 8 3.6×5.1***
ESV	ERS-7	[010] 8 3.5×4.7*
GIS	Gismondine	{[100] 8 3.1×4.5 ↔ [010] 8 2.8×4.8} ***
GOO	Goosecreekite	[100] 8 2.8×4.0* ↔ [010] 8 2.7×4.1* ↔ [001] 8 2.9×4.7*
ITE	ITQ-3	[010] 8 3.8×4.3* ↔ [001] 8 2.7×5.8*
JBW	NaJ	[001] 8 3.7×4.8*
KFI	ZK-5	⟨100⟩ 8 3.9×3.9*** ⟨100⟩ 8 3.9×3.9***
LEV	Levyne	⊥ [001] 8 3.6×4.8**
LTA	Linde Type A	⟨100⟩ 8 4.1×4.1***

续表

		八元环结构
MER	Merlinoite	[100] 8 3.1×3.5* ↔ [010] 8 2.7×3.6* ↔ [001] 8 3.4×5.1* + 8 3.3×3.3* }
MON	Montesommaite	[100] 8 3.2×4.4* ↔ [001] 8 3.6×3.6*
MTF	MCM-35	[001] 8 3.6×3.9*
PAU	Paulingite	⟨100⟩ 8 3.6×3.6*** ⟨100⟩ 8 3.6×3.6***
PHI	Phillipsite	[100] 8 3.8×3.8* ↔ [010] 8 3.0×4.3* ↔ [001] 8 3.2×3.3*
RHO	Rho	⟨100⟩ 8 3.6×3.6*** ⟨100⟩ 8 3.6×3.6***
RTE	RUB-3	[001] 8 3.7×4.4*
RTH	RUB-13	[100] 8 3.8×4.1* ↔ [001] 8 2.5×5.6*
SAS	STA-6	[001] 8 4.2×4.2*
SAT	STA-2	⊥ [001] 3.0×5.5***
SAV	Mg-STA-7	⟨100⟩ 8 3.8×3.8*** ↔ [001] 8 3.9×3.9*
THO	Thomsonite	[100] 8 2.3×3.9* ↔ [010] 8 2.2×4.0* ↔ [001] 8 2.2×3.0*
TSC	Tschörtnerite	⟨100⟩ 8 4.2×4.2*** ↔ ⟨110⟩ 8 3.1×5.6***
VNI	VPI-9	⟨110⟩ 8 3.1×4.0 ↔ [001] 8 3.5×3.6 } ***
YUG	Yugawaralite	[100] 8 2.8×3.6* ↔ [001] 8 3.1×5.0*
ZON	ZAPO-M1	[100] 8 2.5×5.1* ↔ [010] 8 3.7×4.4*

2.4.3 骨架密度

区别分子筛以及类分子筛微孔材料同网硅酸盐致密材料的一个简单标准是基于骨架密度(FD),即每 1000\AA^3 体积内四面体配位的 T 原子的数目.显然,FD 值与孔体积相关,但它并不能反映出孔口的尺寸.图 2.26 显示了微孔和致密的骨架结构中的 FD 值对应于环构形中的最小环数的关系^[5].对于分子筛型和致密型四面体骨架结构,FD 值存在一个明显的界线(图中由阴影线表示).对于非分子筛骨架结构,FD 值至少是 $20\sim 21\text{T}/1000\text{\AA}^3$;而对于完全连接的分子筛骨架,FD 值从具有最大孔体积结构的 $12.1\sim 20.6\text{T}/1000\text{\AA}^3$ 左右变化.目前,FD 值小于 12 的仅存在于间断骨架结构 Cloverite^[48]和一些理论分子筛结构中^[49].通常情况下,FD 值指的是典型材料,在一定程度上取决于化学组成.

从图 2.26 中还可以看出,大多数结构类型集中于最小环数为四元环的范围.“+”表示有些 T 位置只与较大的环相关.从图中可以衍生出一个重要的推论,即低密度骨架可能含有三元环.这一假想在 FD 值低于 10 的理论结构和三元环结构中已经得到了验证.

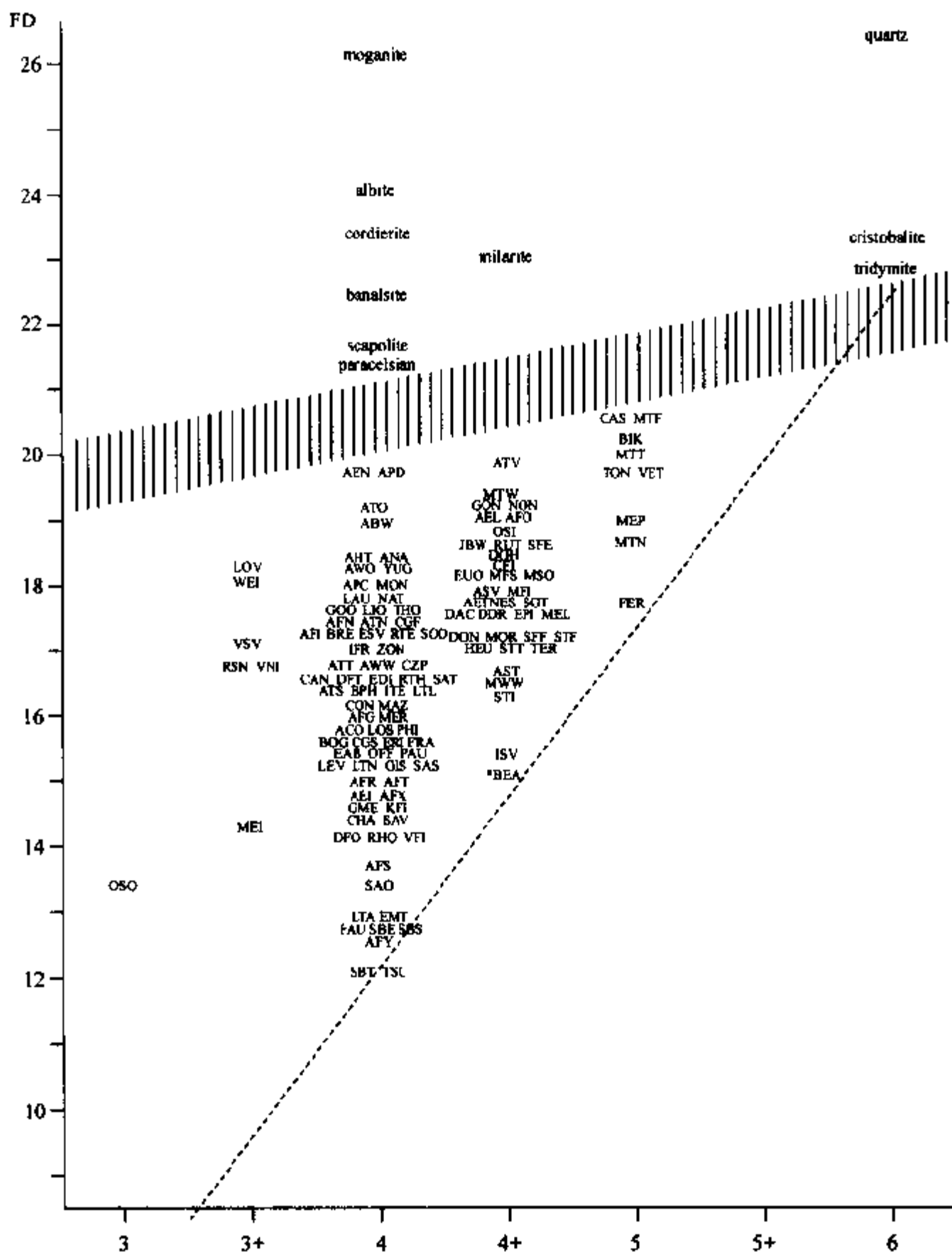


图 2.26 骨架密度(FD 值)对环构形中的最小环数的关系^[5]

“+”表示有些 T 位置只与较大的环相关。

2.4.4 分子筛的结构

目前,至少有 145 种分子筛骨架结构已被确定.这一节将主要介绍一些典型分子筛的结构特点,包括硅铝沸石(SOD, LTA, FAU, EMT, LTL, CAN, CHA, MOR),高硅沸石(MFI, MEL, BEA, CFI, STT, DON),磷酸铝分子筛(AFI, VFI,

AET), 磷酸镓(-CLO), 手性磷酸锌(CZP)和磷酸镓钴 SBS.

2.4.4.1 方钠石(SOD)^[49-62]

方钠石($|Na_8^+ Cl_2^-| [Al_6Si_6O_{24}]$ -SOD) 属于立方晶系, 空间群 P-43n, 晶胞参数 $a = 8.870 \text{ \AA}^{[49]}$, 其中 Na^+ , Cl^- 都可以被置换. 人工合成的方钠石晶体的组成为 $Na_6[Al_6Si_6O_{24}]$. 方钠石的结构可以描述为体心立方排列的方钠石笼(SOD 或 β 笼) 通过单四和单六元环连接而成(图 2.27). 方钠石的结构也可以看作是将 8 个 β 笼置于立方体的顶点位置上, 相互间共用四元环而连接起来, 这样在 8 个 β 笼之间又形成一个 β 笼. 方钠石的孔道窗口仅为六元环, 骨架密度为 $17.2T/1000 \text{ \AA}^3$. 严格来讲, 方钠石不属于分子筛, 它只具有有限的吸附能力.

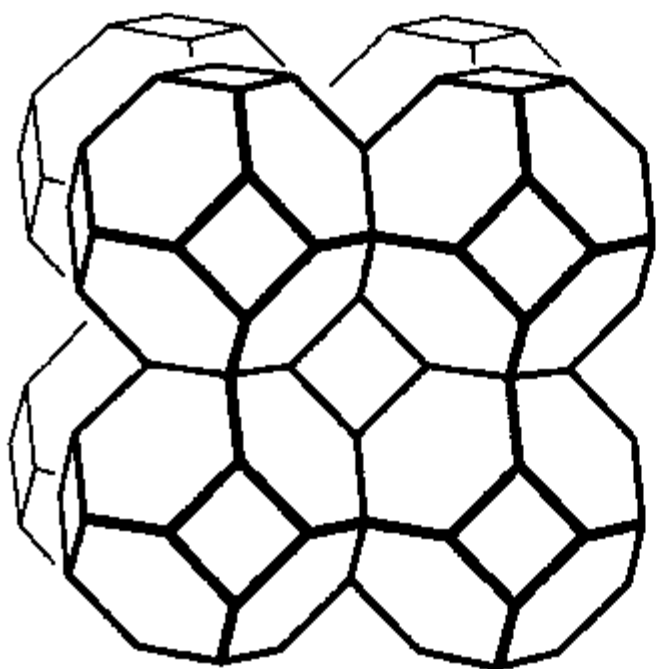


图 2.27 SOD 的骨架结构

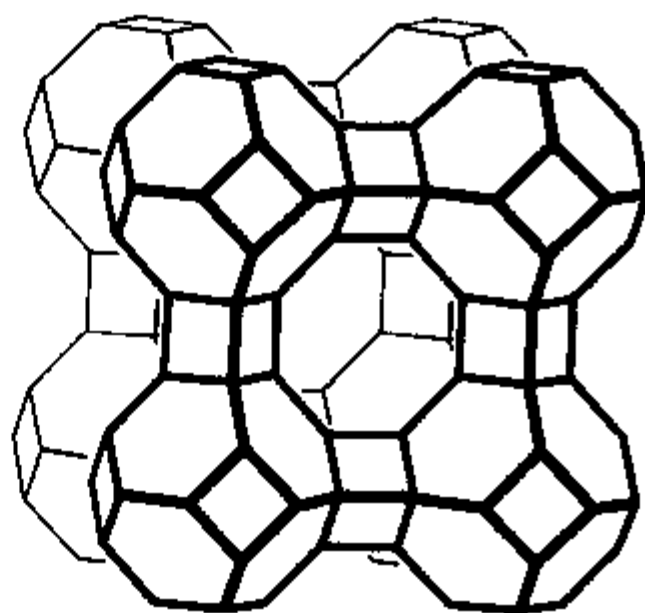


图 2.28 LTA 的骨架结构

2.4.4.2 LTA^[63-68]

LTA 分子筛($|Na_{12}^+ (H_2O)_{27}|_8 [Al_{12}Si_{12}O_{48}]_8$ -LTA) 属于立方晶系, 空间群为 Fm-3c, 晶胞参数 $a = 24.61 \text{ \AA}^{[63]}$, 骨架密度为 $12.9T/1000 \text{ \AA}^3$.

LTA 的骨架结构与 SOD 结构相关. 在 SOD 结构中, 方钠石笼(β 笼) 以体心立方形式排列, 相互之间由单四和单六元环连接. 而在 LTA 结构中, SOD 笼以简单立方形式排列, 彼此间由双四元环(D4R)连接, 在晶胞的中心产生出一个 α 笼以及一个三维骨架结构(图 2.28). 从另一角度来看, LTA 的骨架结构也可以看作是 α 笼的简单立方排列, α 笼之间通过单八元环连接, 在中心产生出一个 β 笼.

LTA 具有沿 $[100]$, $[010]$ 和 $[001]$ 方向的三维八元环孔道体系. 孔道自由直径为 $4.1 \text{ \AA} \times 4.1 \text{ \AA}$. LTA 常被用于干燥剂以及洗涤剂中的离子交换剂.

2.4.4.3 八面沸石(FAU)^[37,69~72]

X型和Y型分子筛都具有天然矿物八面沸石的骨架结构. 习惯上把 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 2.2~3.0 的叫作 X 型分子筛; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比大于 3.0 的叫作 Y 型分子筛. NaX (13X) 型分子筛典型的晶胞组成为



X型和Y型分子筛的骨架结构都属于六方晶系, 空间群为 $\text{Fd-}3\text{m}$. NaX 的晶胞参数 $a = 24.86 \sim 25.02 \text{ \AA}$. Y 型分子筛的晶胞参数 $a = 24.6 \sim 24.85 \text{ \AA}$.

八面沸石的结构单元与 LTA 分子筛一样, 均是 β 笼. β 笼像金刚石中的碳原子一样排列, 相邻的 β 笼之间通过六方柱(D6R)连接, 从而形成一个超笼结构和三维孔道体系. 如图 2.29 所示, 超笼中含有 4 个按四面体取向的十二元环孔口, 其直径为 $7.4 \text{ \AA} \times 7.4 \text{ \AA}$. 八面沸石的骨架密度为 $12.7 \text{ T}/1000 \text{ \AA}^3$. 在八面沸石中, 每个 D6R 由于有对称中心, 所以扭曲的 SOD 笼层(图中阴影所示)彼此间以对称中心相关. FAU 的骨架类型可以描述为 SOD 层的 ABCABC 堆积. 由于八面沸石具有较大的空体积(约占 50%)和三维十二元环孔道体系, 因此它在催化方面有着极其重要的应用.

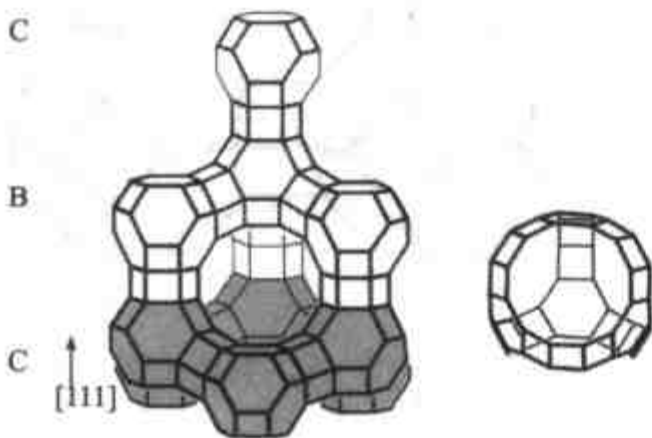


图 2.29 FAU 的骨架结构
右侧为 FAU 中的大笼;
由 SOD 笼组成的不同层用 A, B 和 C 表示.

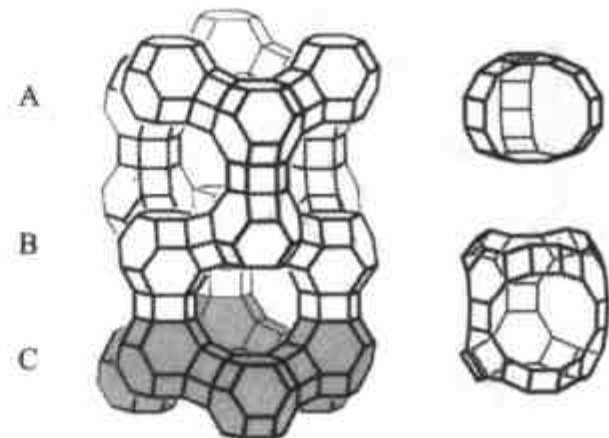


图 2.30 EMT 的骨架结构
右侧为 EMT 中的中笼和大笼; 由 SOD 笼组成的不同层用 A 和 B 表示.

2.4.4.4 EMC2 (EMT)^[73,74]

EMC-2($|\text{Na}_{21}^+(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)_4|[\text{Al}_{21}\text{Si}_{75}\text{O}_{192}]$ -EMT) 属于六方晶系, 空间群为 $\text{P}6_3/\text{mmc}$, 晶胞参数 $a = 17.374 \text{ \AA}$, $c = 28.365 \text{ \AA}$ ^[73], 骨架密度为 $12.9 \text{ T}/1000 \text{ \AA}^3$.

EMT 的骨架类型是八面沸石 FAU 的一个最简单的六方类似物. 如图 2.30 所示, 在 EMT 中, 扭曲的 SOD 笼层按 ABAB 顺序堆积. 层层之间是镜像的关系. SOD 笼的此种排列产生出一个具有 3 个十二元环开口中等尺寸的笼和一个具有 5 个十二元环开口的大笼. 同 FAU 一样, EMT 具有三维十二元环孔道体系.

由于 EMT 和 FAU 都是由同一 SOD 笼层构成,因此它们很容易出现混晶^[75,76].

2.4.4.5 LTL^[75-80]

LTL 分子筛($|K_6^+ Na_3^+ (H_2O)_{21}| [Al_9Si_{27}O_{72}]$ -LTL)属于六方晶系,空间群为 $P6/mmm$,晶胞参数 $a = 18.40\text{\AA}$, $c = 7.52\text{\AA}$ ^[75],骨架密度为 $16.3T/1000\text{\AA}^3$.

LTL 的骨架由钙霞石笼(CAN 笼)和双六元环(D6R)组成. CAN 笼和 D6R 沿 $[001]$ 方向交替连接,形成-CAN-D6R-CAN-笼柱. 围绕着沿 c 轴方向的六重轴,6个这样的笼柱互相连接,形成具有一维十二元环孔道体系的 LTL 三维骨架结构(图 2.31),孔道直径为 $7.1\text{\AA} \times 7.1\text{\AA}$.

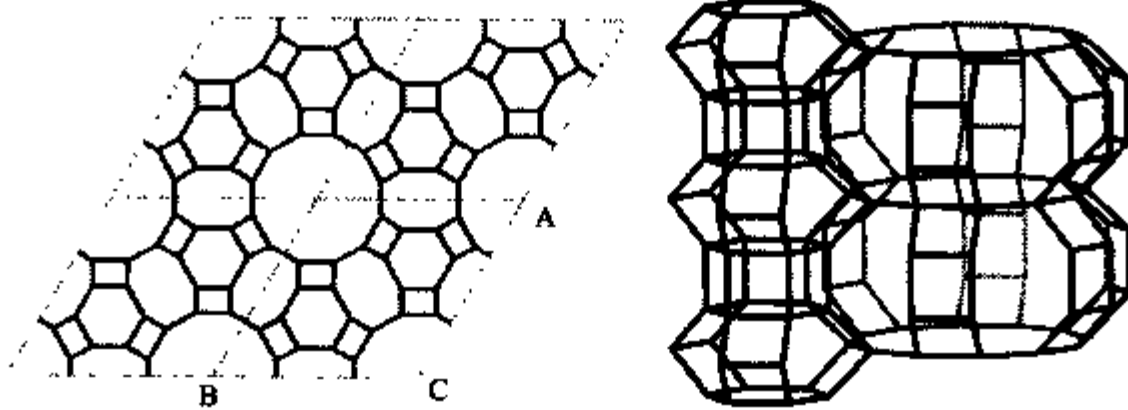


图 2.31 LTL 沿 $[001]$ 方向的投影图及其骨架结构

2.4.4.6 钙霞石(CAN)^[81-87]

钙霞石($|Na_6^+ Ca^{2+} CO_3^{2-} (H_2O)_2| [Al_6Si_6O_{24}]$ -CAN)属于六方晶系,空间群 $P6_3$,晶胞参数 $a = 12.75\text{\AA}$, $c = 5.14\text{\AA}$ ^[81],骨架密度为 $16.6T/1000\text{\AA}^3$.

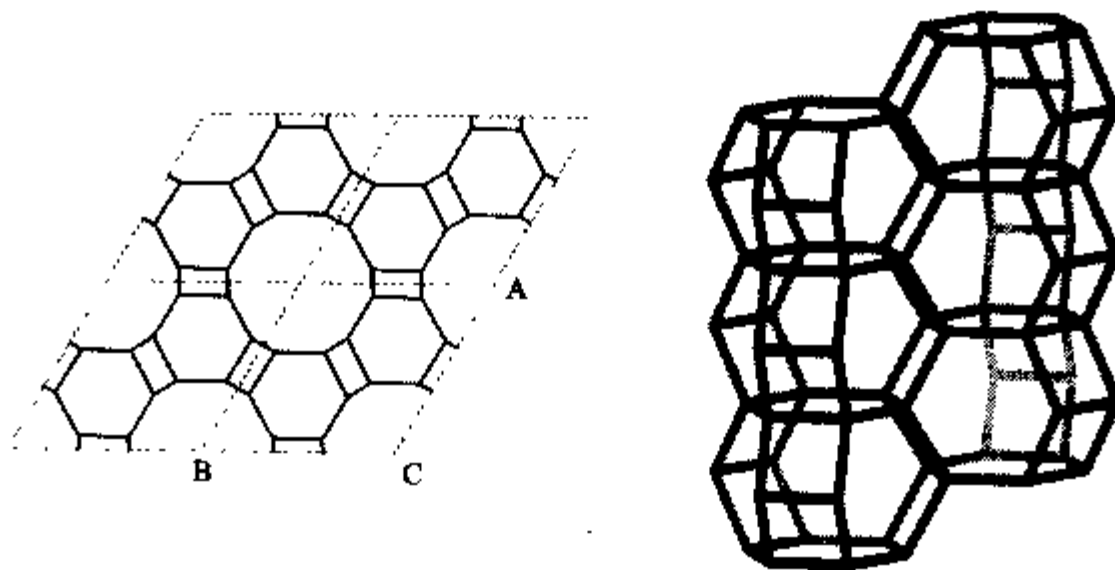


图 2.32 CAN 笼沿 $[001]$ 方向的投影图及其骨架结构

钙霞石的结构可以看作是由 CAN 笼按 c 轴方向叠加而成(图 2.32). CAN 笼之间共用六元环面,沿 c 方向形成 CAN 笼柱. 围绕着沿 c 轴方向的六重轴,6 个 CAN 笼柱之间通过共用四元环而围成十二元环孔道,孔道的直径为 $5.9\text{\AA} \times 5.9\text{\AA}$.

2.4.4.7 菱沸石(CHA)^[88~100]

菱沸石($|\text{Ca}_6^{2+}(\text{H}_2\text{O})_{40}|[\text{Al}_{12}\text{Si}_{24}\text{O}_{72}]\text{-CHA}$)属于菱方晶系,空间群 $R\bar{3}m$, $a = 9.42\text{\AA}$, $\alpha = 94.47^\circ$ ^[88],骨架密度为 $14.5\text{T}/1000\text{\AA}^3$.

菱沸石骨架具有沿结晶学 a 轴、 b 轴和 c 轴的三维八元环孔道体系. 八元环孔口的直径为 $3.8\text{\AA} \times 3.8\text{\AA}$. 其结构中含有由 D6R 和 CHA 笼交替组成的笼柱(平行于 c 方向).

如图 2.33 所示,菱沸石中的 D6R 具有 ABC 堆积方式. 若只考虑单六元环 S6R,则具有 AABBC 堆积顺序. 这种堆积产生出一个具有八元环孔口的 $[4^{12}6^28^6]\text{-CHA}$ 笼.

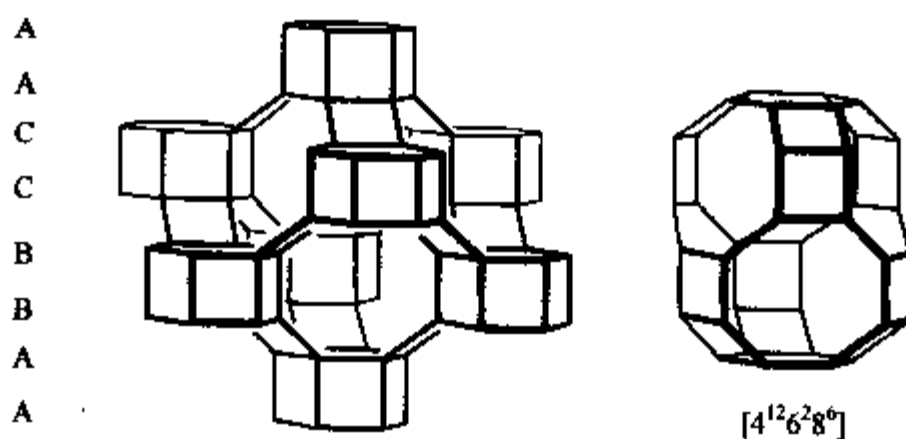


图 2.33 CHA 的骨架结构及其 $4^{12}6^28^6$ 笼

2.4.4.8 丝光沸石(MOR)^[101~103]

丝光沸石($|\text{Na}_8^+(\text{H}_2\text{O})_{24}|[\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}]\text{-MOR}$)属于正交晶系,空间群为 $Cmcm$, 晶胞参数 $a = 18.1\text{\AA}$, $b = 20.5\text{\AA}$, $c = 7.5\text{\AA}$ ^[101],骨架密度为 $17.2\text{T}/1000\text{\AA}^3$.

图 2.34 中给出了丝光沸石的骨架结构图. 沿 $[001]$ 方向存在着十二元环和八元环直孔道. 八元环孔道位于十二元环孔道之间. 沿 $[010]$ 方向,也存在着八元环直孔道. 十二元环窗口呈椭圆形,直径为 $6.5\text{\AA} \times 7.0\text{\AA}$. 八元环窗口的直径为 $2.6\text{\AA} \times 5.7\text{\AA}$.

丝光沸石中含有由 12 个 T 原子构成的 T12 单元,如图 2.34 所示, T12 单元沿 c 方向构筑成无限的链.

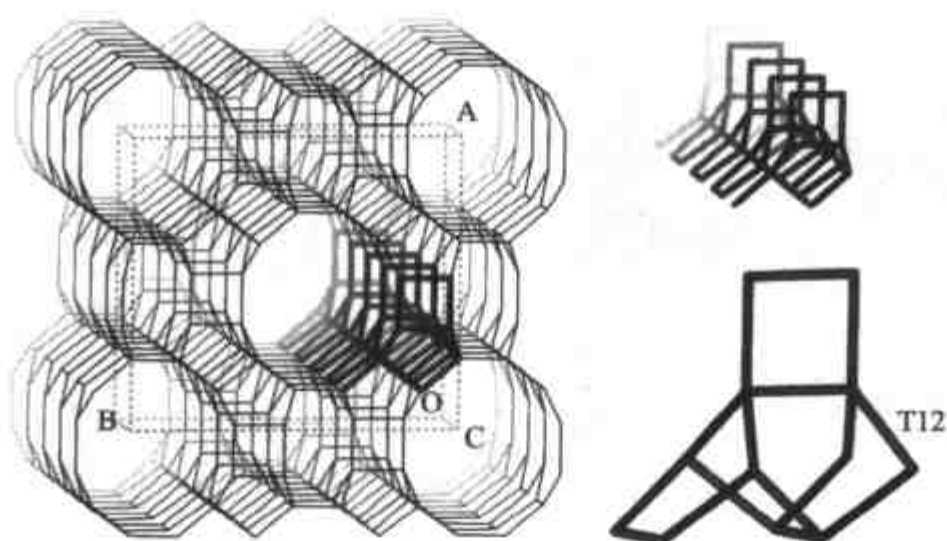
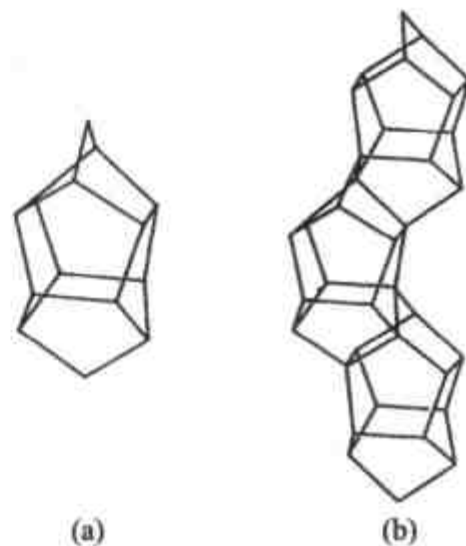


图 2.34 MOR 的骨架结构及其由 T12 单元构成的链

2.4.4.9 ZSM-5(MFI)^[104~111]

ZSM-5($|\text{Na}_n^+(\text{H}_2\text{O})_{16}|[\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192}]$ -MFI)属于正交晶系,空间群 $Pnma$, 晶胞参数 $a = 20.07\text{\AA}$, $b = 19.92\text{\AA}$, $c = 13.42\text{\AA}$ ^[104], 骨架密度为 $17.9\text{T}/1000\text{\AA}^3$. 晶胞中 Al 原子数可以从 0~27 变化,硅铝比可以在较大范围内改变.

ZSM-5 中的特征结构单元是由 8 个五元环组成的单元,称为 $[5^8]$ 单元,具有 D_{2d} 对称性. 这些 $[5^8]$ 单元通过边共享形成平行于 c 轴的五硅链 (Pentasil 链, 图 2.35), 具有镜像关系的五硅链连接在一起形成带有十元环孔呈波状的网层. 网层之间又进一步连接形成三维骨架结构,相邻的网层以对称中心相关. 图 2.36(a) 中给出了平行于 (100) 面的网层.

图 2.35 ZSM-5 中的特征单元
(a) $[5^8]$ 单元; (b) 五硅链.

ZSM-5 骨架中含有两种相互交叉的孔道体系. 如图 2.36(b) 所示, 平行于 a 轴方向的十元环孔道呈 S 型弯曲, 其拐角为 150° 左右, 孔径为 $5.5\text{\AA} \times 5.1\text{\AA}$, 平行于 b 轴方向的十元环孔道呈直线型, 椭圆形孔道的孔径为 $5.3\text{\AA} \times 5.6\text{\AA}$.

2.4.4.10 ZSM-11(MEL)^[112~115]

ZSM-11($|\text{Na}_n^+(\text{H}_2\text{O})_{16}|[\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192}]$ -MEL, $n < 16$)属于四方晶系,空间群 I_{4m2} , 晶胞参数 $a = 20.12\text{\AA}$, $c = 13.44\text{\AA}$ ^[112], 骨架密度为 $17.67\text{T}/1000\text{\AA}^3$. 在 ZSM-11 中, 也存在像 MFI 中由五硅链构成的平行于 ac 面呈波状的网层[图 2.37(a)]. 与 MFI 不同的是, 相邻的层之间不是以对称中心相关, 而是以镜面相关, 由此而产

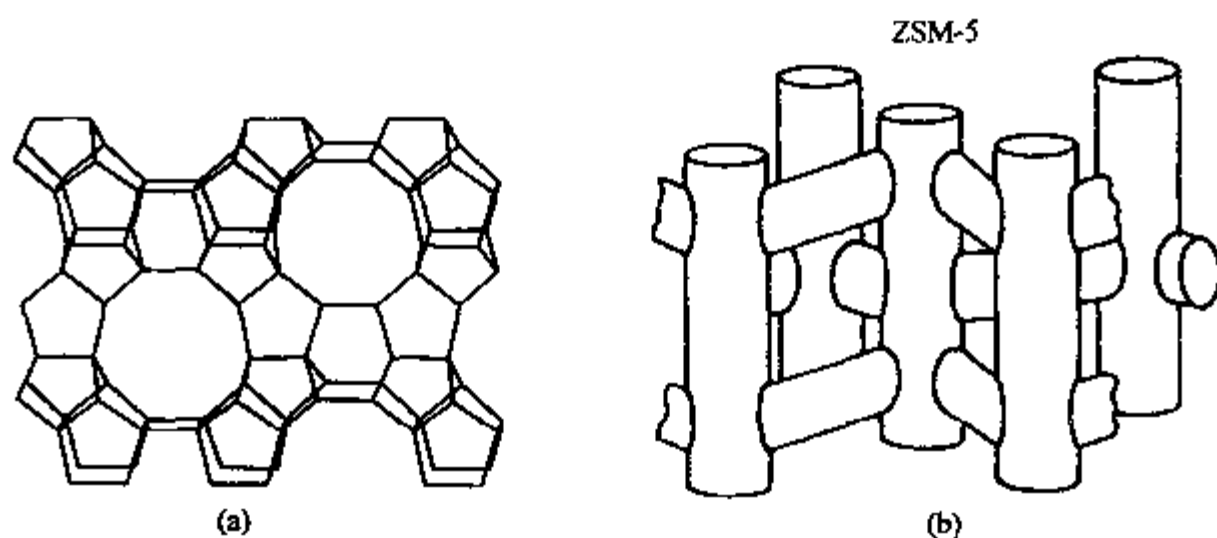


图 2.36

(a) ZSM-5 中平行于(100)面的网层; (b) ZSM-5 的孔道结构.

生出平行于 a 方向和 b 方向的十元环直孔道, 孔道尺寸为 $5.4\text{\AA} \times 5.3\text{\AA}$ [图 2.37 (b)].

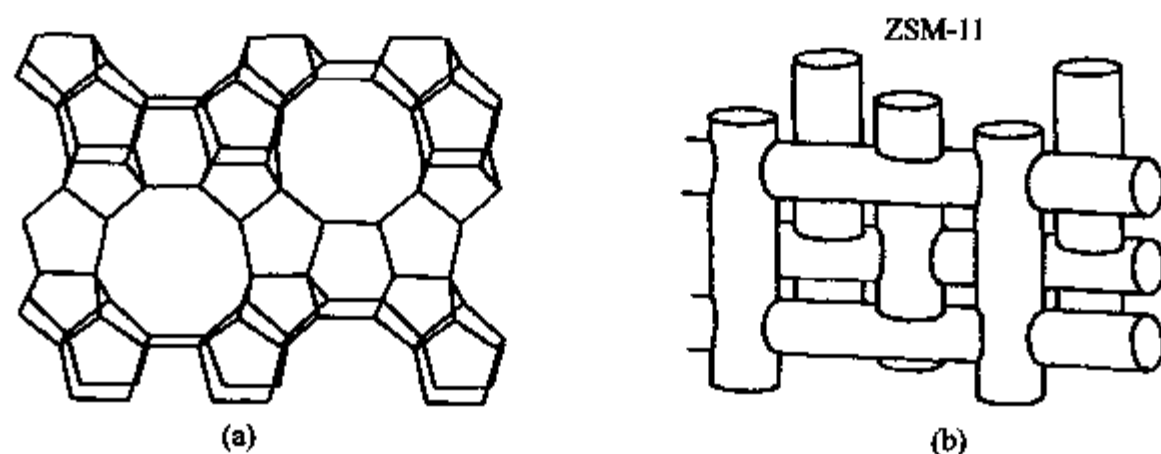


图 2.37

(a) ZSM-11 中由五硅链构成的网层; (b) ZSM-11 的孔道结构.

由于 ZSM-5 和 ZSM-11 具有同一形式的网层结构, 因此它们很容易产生混晶现象.

2.4.4.11 β 分子筛 (BEA)^[116~119]

β 分子筛 ($\text{Na}_n[\text{Al}_n\text{Si}_{64-n}\text{O}_{128}]$, $n < 7$) 具有高度缺陷, 它是两个结构不同但却紧密相关的多形体 A 和 B 的混晶^[116]. 两者都具有十二元环三维孔道体系. 多形体 A 形成一对对映体, 空间群为 $P4_122$ 和 $P4_322$, 晶胞参数 $a = 12.5\text{\AA}$, $b = 26.6\text{\AA}$. 多形体 B 属于非手性空间群为 $C2/c$, 晶胞参数 $a = 17.6\text{\AA}$, $b = 17.8\text{\AA}$, $c = 14.4\text{\AA}$, $\beta = 114.5^\circ$. 两种结构都是由同一中心对称的三级结构单元组成 (TBU). 这些 TBU 排列成层状, 然后以左手或右手的形式相互连接. 多形体 A 具有非间断的 RRRR 或 LLLL 堆积顺序, 多形体 B 具有一个交替的 RLRL... 堆积顺序. 对于哪一种连接模

式, TBU 没有内在的优先取向, 两种形式几乎以相同的概率在 β 分子筛中出现, 从而产生了一个近乎任意程度的平面间堆积缺陷, 在较小程度上, 产生由—OH 基团封端的平面内缺陷. 缺陷并不显著地影响可通的孔体积, 但影响到沿 c 方向孔道连接性的扭转. 较高的堆积缺陷密度导致了反常的 X 射线粉末衍射图谱, 它同时含有尖峰和宽峰特征.

图 2.38 和图 2.39 中分别给出了多形体 A 和 B 的骨架结构. 它们都具有三维孔道体系, 沿 a 方向和 b 方向具有十二元环直孔道, 沿着 c 方向具有稍扭曲的十二元环孔道. 在多形体 A 中, 十二元环孔道的尺寸为 $7.3\text{\AA} \times 6.0\text{\AA}$ (a 和 b 方向) 和 $5.6\text{\AA} \times 5.6\text{\AA}$ (c 方向). 直孔道间十二元环的交插部分满足沿 c 方向的四重螺旋轴操作, 由此限定了一个螺旋线(右手 $P4_122$, 左手 $P4_322$). 如图 2.40 所示, 该螺旋线由双六元环单元组成, 每个双六元环由 2 个四元环和 4 个五元环连接面成. 多形体 A 的手性特征表明这种结构的纯手性材料将在于性催化和分离方面具有极为重要的应用.

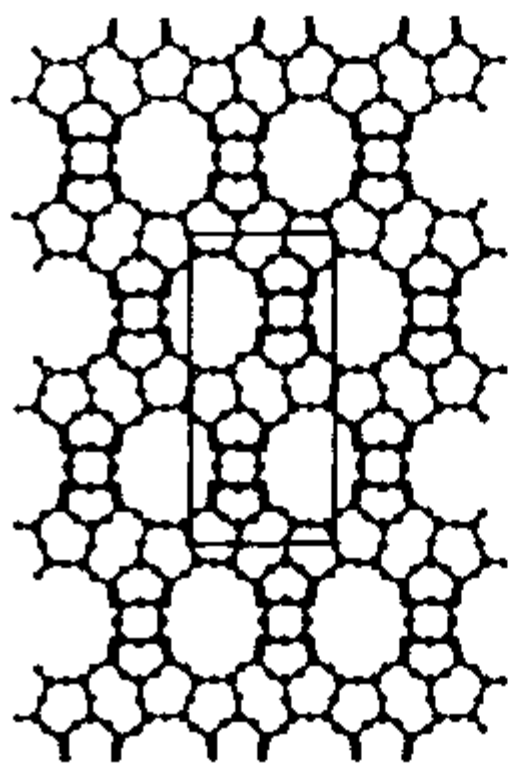


图 2.38 BEA 中多形体 A 的骨架结构
(沿 $[0 \bar{1} 0]$ 方向)^[116]

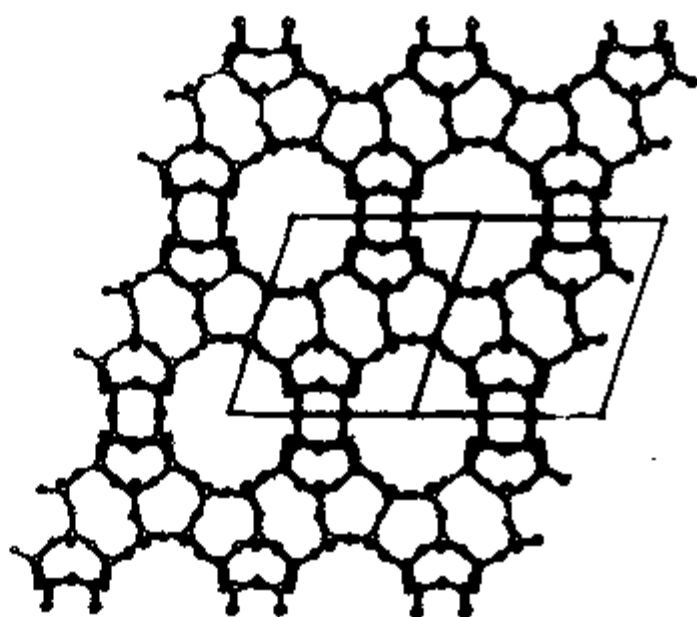


图 2.39 BEA 中多形体 B 的结构
(沿 $[110]$ 方向)^[116]

由于目前尚没有一个有序的材料被合成出来, 分子骨架图集^[5]中给出的是 β 分子筛的一个理想结构模型(手性多形体 A), 骨架类型用 *BEA 表示. 其晶体化学数据为: $|\text{Na}_7^+|[\text{Al}_7\text{Si}_{57}\text{O}_{128}] - * \text{BEA}$, 四方晶系 $P4_122$, $a = 12.661\text{\AA}$, $c = 26.406\text{\AA}$ ^[116], 骨架密度为 $15.1\text{T}/1000\text{\AA}^3$.

Newsam 等提出了 β 分子筛多形体 C 的结构^[116](图 2.41). 这一结构与多形体 A 和 B 密切相关. 它具有 $P4_2/mmc$ 空间群, 含有三维孔道体系, 所有的十二元环孔道都是线形的, 而在 A 和 B 中一部分孔道是呈正弦曲线形. 此外, C 与同形体

A 和 B 的一个重要差别在于 C 中含有次级结构单元双四元环(D4R)^[120], 而 A 和 B 却不存在此结构单元. 在 C 中 D4R 会具有很高的张力. Corma 等基于用 Ge 同晶取代 Si 以稳定 D4R 这一想法, 成功地制备出具有纯多形体 C 的 β 分子筛结构(代码: BEC)^[121]. 它与 Newsan 等设计的理论结构完全一致.

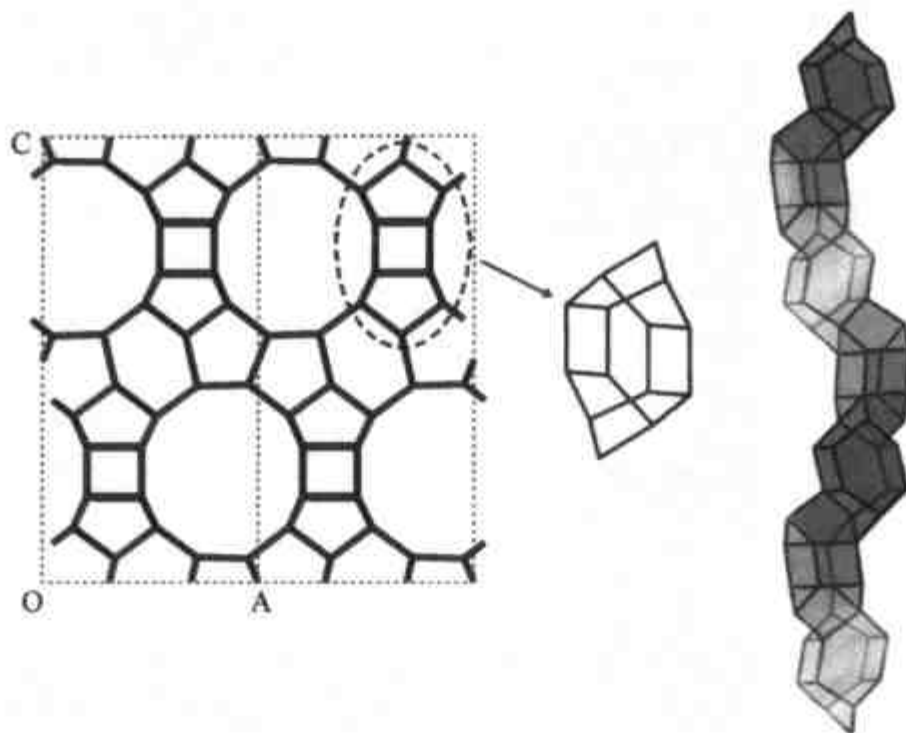


图 2.40 多形体 A 中的双六元环及由双六元环构成的螺旋链

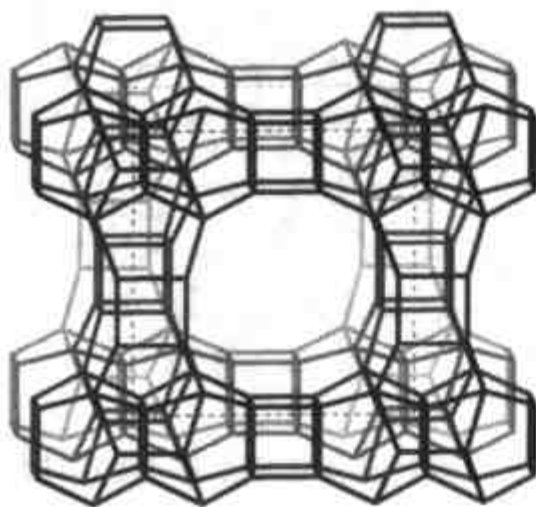


图 2.41 BEA 中多形体 C 的结构.

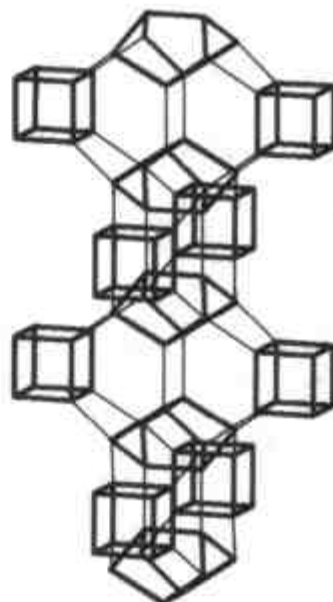


图 2.42 多形体 C 中沿 4_2 螺旋轴的两
种结构单元的排列
一种结构单元为由 4 个五元环组成的 $[5^4]$ 单元,
一种为由双四元环组成的 D4R.

图 2.42 中给出了同形体 C 中沿 4_2 螺旋轴的两结构单元的排列情况. 这两结构单元为 D4R 和多形体 A 和 B 中都存在的 $[5^4]$ 单元. 镜像关系的 $[5^4]$ 单元相连形成四元环, 它们通过 D4R 连接到邻近晶胞的 $[5^4]$ 单元(结构分析表明, Ge 原子

优先占据 D4R).

2.4.4.12 CIT-5(CFI)^[122,123]

CIT-5($|\text{Si}_{32}\text{O}_{64}|$ -CFI) 是近年报道的一种新型超大孔高硅分子筛. 它属于正交晶系, 空间群为 $\text{Pmn}2_1$, $a = 13.674\text{\AA}$, $b = 5.022\text{\AA}$, $c = 25.488\text{\AA}$ ^[122], 骨架密度 $18.3\text{T}/1000\text{\AA}^3$. 图 2.43(a) 显示了 CIT-5 沿 b 轴方向观看的结构图. 它含有一维十四元环超大孔道, 孔道的自由尺寸为 $7.2\text{\AA} \times 7.5\text{\AA}$.

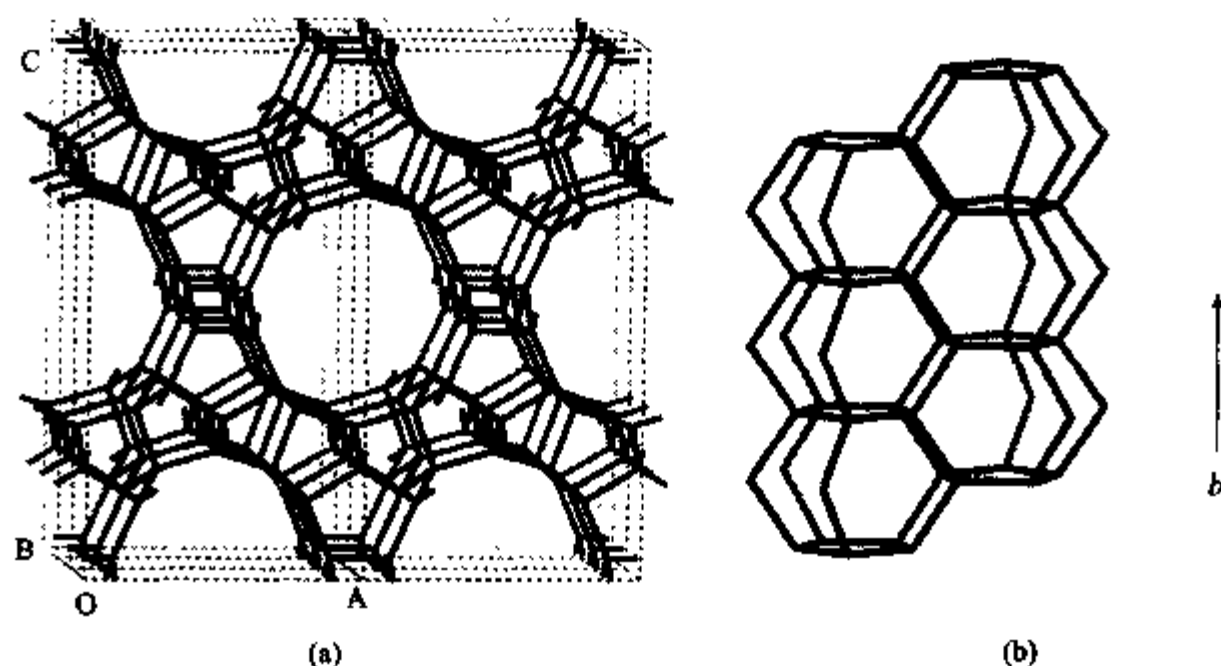


图 2.43

(a) CIT-5 沿 b 轴方向的骨架结构; (b) CIT-5 中沿 b 方向的笼柱状结构单元.

图 2.43(b) 显示了 CIT-5 中沿 b 轴方向的笼柱单元. 每个笼由 2 个四元环、2 个五元环和 4 个六元环组成, 三维骨架结构由这些笼柱状结构单元间通过五元环和六元环连接而成. CIT-5 的基本结构单元也可以看作是边共享的四元环构成的之字形梯状链, 链上悬挂五元环单元. 这些结构单元通过单之字形链连接形成三维骨架结构.

2.4.4.13 SSZ-23(STT)^[124]

SSZ-23($|(\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{N}^+)_{4.1}\text{F}_{3.3}(\text{OH})_{0.8}|[\text{Si}_{64}\text{O}_{128}]$ -STT) 属于单斜晶系, 空间群为 $\text{P}2_1/\text{n}$, 晶胞参数 $a = 12.959\text{\AA}$, $b = 21.792\text{\AA}$, $c = 13.598\text{\AA}$, $\beta = 101.85^\circ$, 骨架密度为 $17.0\text{T}/1000\text{\AA}^3$. SSZ-23 是一个非常奇特的分子筛, 它含有七元环和九元环孔道, 是第一个报道的含九元环孔道的硅铝酸盐分子筛.

SSZ-23 骨架结构中的最小特征单元是由 3 个四元环和 4 个五元环组成的小笼. 图 2.44 中显示了 2 个特征结构单元. 从图中可以看到, 每个小笼内有 3 个 F^- 离子, 一些 Si 原子除了与氧原子配位外, 还与 F^- 离子配位, 从而具有五配位状态.

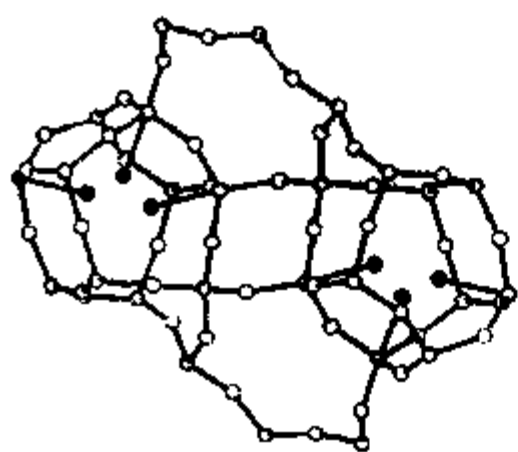


图 2.44 SSZ-23 中两个特征的结构单元
小笼里的原子为 F^[124].

笼与笼之间通过四元环和六元环连接起来,从而形成一个平行于(010)面略微扭曲的网层.这些网层通过四元环进一步连接起来,形成三维骨架结构.层间的“交联”产生出平行于[001]方向的七元环孔道[图 2.45(a)],孔道直径为 $2.4\text{\AA} \times 3.5\text{\AA}$.平行于[101]方向具有九元环孔道[图 2.45(b)],孔道直径为 $3.7\text{\AA} \times 5.3\text{\AA}$.在七元环和九元环孔道交界处产生出笼状结构.有机胺模板剂 TMA⁺ 阳离子位于这些笼中间.

在已知的硅铝酸盐分子筛结构中,偶数元环,如四元环、六元环、十元环、十二元环是普遍存在的,而除了常见的五元环外,奇数元环则较少见.在

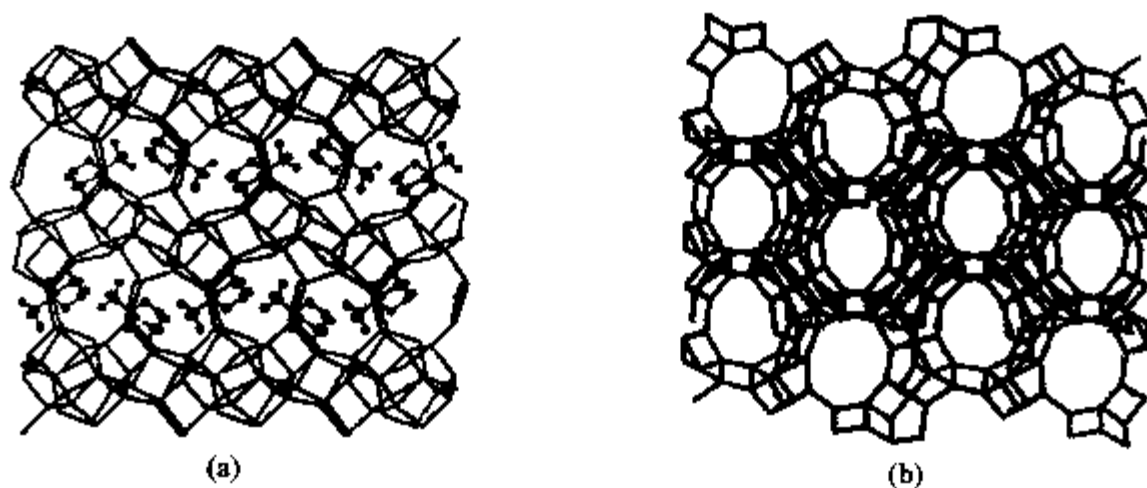


图 2.45

(a) SSZ-23 沿[001]方向观看的结构,它显示了七元环窗口及 TMA⁺ 阳离子的位置;(b) 沿[101]方向观看的结构,它显示了九元环窗口^[124].

少数情况下,存在三元环、七元环或九元环,它们的存在与四面体结构单元上 Zn^{2+} 或 Be^{2+} 原子相关. LOV, VSV, RSN^[5] 结构类型是含三元环和九元环的分子筛,结构中都有四面体 Zn^{2+} 或 Be^{2+} 原子. ZSM-18 是含七元环的分子筛,SSZ-23 是第一个含九元环和七元环的分子筛.

2.4.4.14 UTD-1F(DON)^[125,126]

UTD-1F($[(\text{Cp}^+)_2\text{Co}]^+ \text{F}_{1.5}(\text{OH})_{0.5} | [\text{Si}_{64}\text{O}_{128}]$)-DON)属于单斜晶系,空间群为 Pc,晶胞参数 $a = 14.970\text{\AA}$, $b = 8.476\text{\AA}$, $c = 30.028\text{\AA}$, $\beta = 102.65^\circ$ ^[125],骨架密度为 $17.2\text{T}/1000\text{\AA}^3$. UTD-1F 是第一个硅酸盐超大孔分子筛,它具有平行于[010]方向的一维十四元环孔道(图 2.46),孔道尺寸为 $8.1\text{\AA} \times 8.2\text{\AA}$.

UTD-1F 的结构中含有一种“蝴蝶状”的结构单元,它以一个六元环为中心,两

边各有 2 个五元环翅膀. 这些“蝴蝶状”单元上的五元环之间通过氧桥连接形成含有四元环和椭圆形的十四元环的网层. 相邻的层具有镜像关系. 十四元环 SiO_4 四面体的严格上下(UD)交替产生出只含有六元环的孔壁. 四元环上的 SiO_4 四面体具有 UDD 排列, 在平行的十四元环孔道间形成一个双机轴链.

$[(\text{Cp}^*)_2\text{Co}]^+$ 离子位于十四元环孔道中, 它的 5 重轴平行于孔道方向. Co 原子位于十四元环的平面内, 两个 Cp^* 环位于平面的上下, 即两个十四元环之间. $[(\text{Cp}^*)_2\text{Co}]^+$ 离子在孔道的有序排列, 使得理想的正交骨架变成单斜骨架, 如图 2.46 所示 (正交晶胞: $a = 18.736\text{\AA}$, $b = 8.470\text{\AA}$, $c = 23.414\text{\AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90.2^\circ$, $\gamma = 90^\circ$).

Lobo 等报道了灼烧形式的 UTD-1 的结构^[126]. 结构分析表明, 沿着一维十四元环孔道方向的结构是无序的, 但它并不影响孔的尺寸, 只是影响孔壁的拓扑结构.

2.4.4.15 $\text{AlPO}_4\text{-5}(\text{AFI})$ ^[127-133]

$\text{AlPO}_4\text{-5}(|\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}^+)(\text{OH}^-)(\text{H}_2\text{O})_x|[\text{Al}_{12}\text{P}_{12}\text{O}_{48}]\text{-AFI}$ 属于六方晶系, 空间群为 P6cc , 晶胞参数 $a = 13.726\text{\AA}$, $c = 8.484\text{\AA}$, 骨架密度为 $17.3 \text{ T}/1000\text{\AA}^3$.

$\text{AlPO}_4\text{-5}$ 是磷酸铝分子筛家族中最著名的一员. 在 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 中, 磷氧四面体 PO_4 和铝氧四面体 AlO_4 在骨架上严格交替. $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 的骨架结构是基于图 2.47

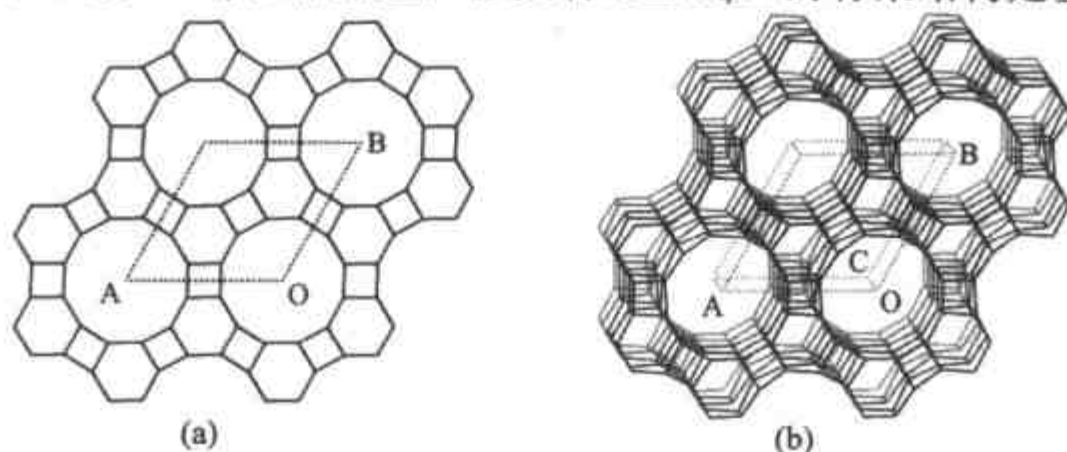


图 2.47

(a) $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 的 4.6.12 网层; (b) $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 沿 $[00\bar{1}]$ 方向的骨架结构.

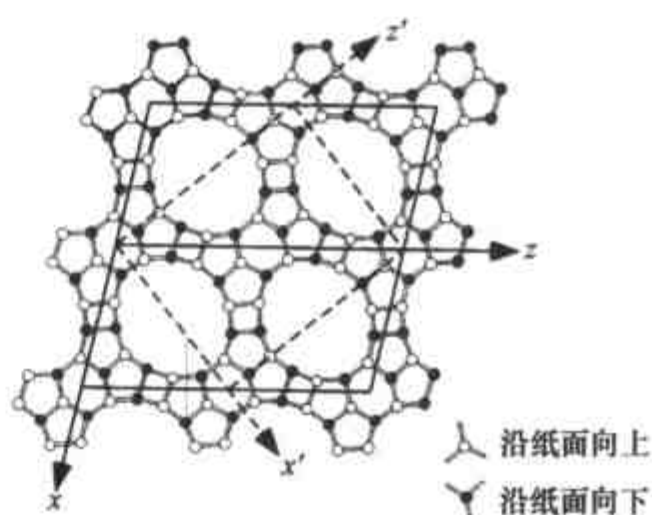


图 2.46

UTD-1F 沿 $[010]$ 方向的骨架结构. 它显示了拓扑上的正交晶胞(虚线)同实际观察到的单斜晶胞(实线)的关系. 空圈和实圈分别代表 Si 原子指向纸面上和纸面下. 图中右下角标记了“蝴蝶”状的结构单元^[125].

(a)所示的 4.6.12 二维三连接网层. 层上 TO_4 四面体的第 4 个氧原子交替地指向层上和层下. 这些层在 c 方向的堆积形成了 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 的三维骨架结构. 它具有平行于 $[001]$ 方向的一维十二元环孔道[图 2.47(b)], 孔道尺寸为 $7.3\text{\AA} \times 7.3\text{\AA}$, 孔道壁完全由六元环组成.

2.4.4.16 VPI-5(VFI)^[134~139]

VPI-5($[(\text{H}_2\text{O})_{42}][\text{Al}_{18}\text{P}_{18}\text{O}_{72}]\text{-VFI}$), 属于六方晶系, 空间群为 $P6_3$, 晶胞参数 $a = 18.975\text{\AA}$, $c = 8.104\text{\AA}$ ^[134], 骨架密度 $14.2 \text{ T}/1000\text{\AA}^3$. VPI-5 是第一个孔径大于十二元环的超大孔分子筛. 它具有十八元环孔道, 自由孔径为 $12.7\text{\AA} \times 12.7\text{\AA}$.

VPI-5 的拓扑结构与 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 相关(图 2.48). $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 的十二元环由 6 个四元环和 6 个六元环围成. 如果在 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 结构中每个四元环附近插入一个四元环, 使六元环间有一对四元环, 这样就产生了具有十八元环孔径的 VPI-5 结构.

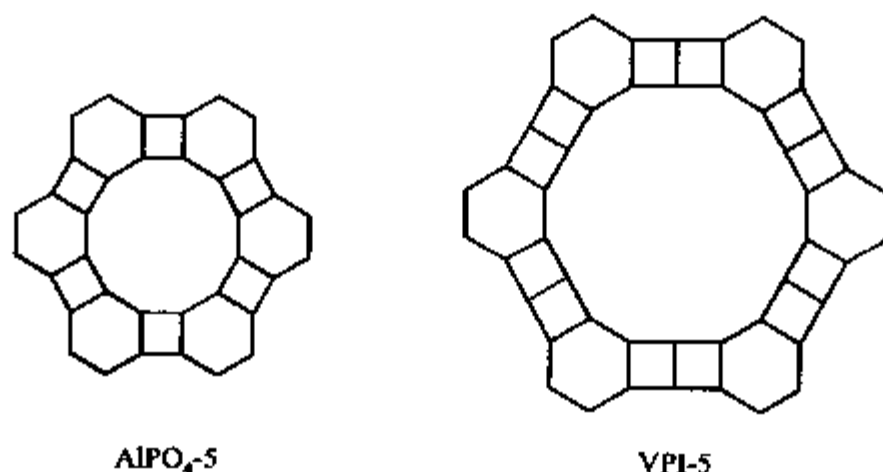


图 2.48 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 与 VPI-5 的拓扑结构

图 2.49 显示了 VPI-5 的三维骨架结构图. 其骨架是由交替的 AlO 多面体 [AlO_4 和 $\text{AlO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$] 和 PO_4 四面体组成, $\text{AlO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ 八面体位于合并的双四元环中间. 合并的双四元环具有反式构象. 正是由于这些 Al 原子采取八面体几何构形而不是采取四面体几何构形, 它们才能更好地适应这种不同寻常的反式合并的双四元环构象.

如图 2.50 所示, VPI-5 的十八元环孔道内存在着沿 6_3 螺旋轴以氢键键合的水分子链, 它们将六配位 Al 连接起来, 形成了一个水分子的三重螺旋链^[134]. 同大多数水合分子筛结构不同, 在 VPI-5 中, 水分子的对称性同骨架对称性相同.

VPI-5 脱水后仍能保持其结构. 在脱水后的 VPI-5 中, 所有的 Al 原子都是四配位. 为了适应合并四元环中 Al 位置上的四面体角, 一部分 P—O—Al 被迫采取极小的角, 即 $\text{P—O—Al} < 130^\circ$. 所有这些具有张力的连接都位于十八元环内, 并与合并的四元环相关. 这一扭曲引起结构的对称性从水合的 $P6_3$ 降低至脱水的 Cm ^[139].

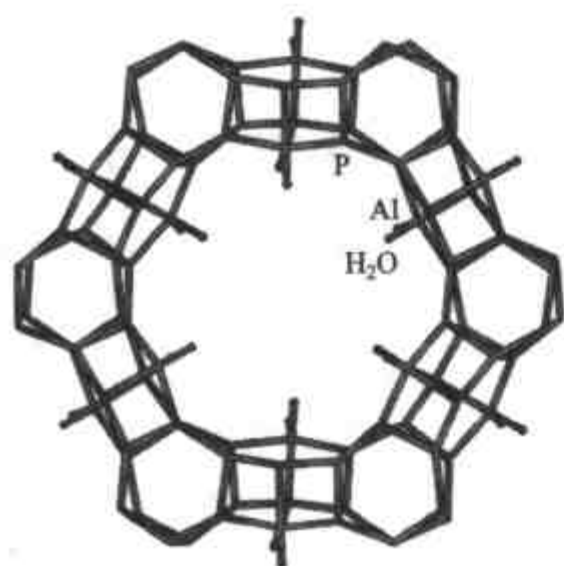


图 2.49 VPI-5 的骨架结构
(桥氧原子被省略)

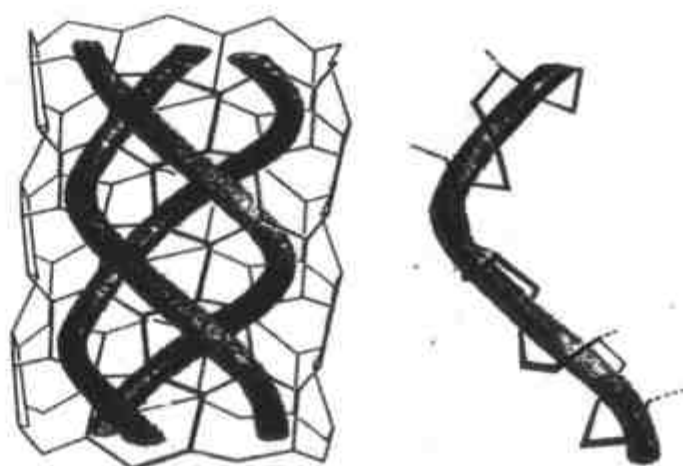


图 2.50 VPI-5 十八元环孔道中水分子的三重螺旋线
图中的虚线表示与骨架 Al 原子相连键^[134].

VPI-5 经灼烧后可以转化为具有十四元环孔道 $\text{AlPO}_4\text{-8}$ 的结构^[140-142].

2.4.4.17 $\text{AlPO}_4\text{-8(AET)}$ ^[143,144]

$\text{AlPO}_4\text{-8}([\text{Al}_{36}\text{P}_{36}\text{O}_{144}]\text{-AET})$ 是第一个含十四元环的分子筛,它属于正交晶系,空间群为 $\text{Cmc}2_1$,晶胞参数 $a = 33.29\text{\AA}$, $b = 14.76\text{\AA}$, $c = 8.257\text{\AA}$ ^[143],骨架密度为 $17.7\text{T}/1000\text{\AA}^3$.

图 2.51 中给出了 AET 的骨架结构. AlO_4 四面体和 PO_4 四面体在骨架上严格交替.沿 $[001]$ 方向存在一维十四元环孔道,孔道的直径为 $7.9\text{\AA} \times 8.7\text{\AA}$.

AET 的骨架结构基于二维网层 $(4.6.14)_2(4.4.14)_1(4.6.14)_2(4.6.6)_2(6.6.14)_2$. 层上的四面体顶点交替地指向层上和层下. 这些二维层在 $[001]$ 方向的堆积形成了 AET 的三维骨架结构.

在适宜的实验条件下,具有十八元环的 VPI-5 可以转化为 $\text{AlPO}_4\text{-8}$. 如图 2.52 所示, VPI-5 的层基于 $(4.4.18)_1(4.6.18)_2$ 二维层. 围绕着十八元环,有 6 对邻接的四元环. 在 VPI-5 到 $\text{AlPO}_4\text{-8}$ 的转化过程中,这样邻接的四元环中的 $2/3$ 通过断裂 P-O-Al

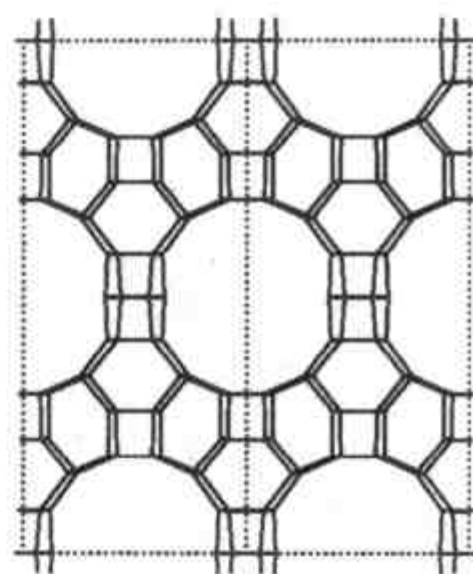


图 2.51 $\text{AlPO}_4\text{-8}$ 沿 $[001]$ 方向的投影图

键转化为六元环.“悬挂”的 Al 原子和 P 原子重新连接形成新的四元环. 于是,孔道的最大开口由十八元环转化为十四元环. 需要说明的是,图中只是显示了 VPI-5 和 $\text{AlPO}_4\text{-8}$ 的 $(4;2)$ -连接拓扑结构. 实际上,在相转变过程中, $\text{AlO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ 配位状态始终被保持.

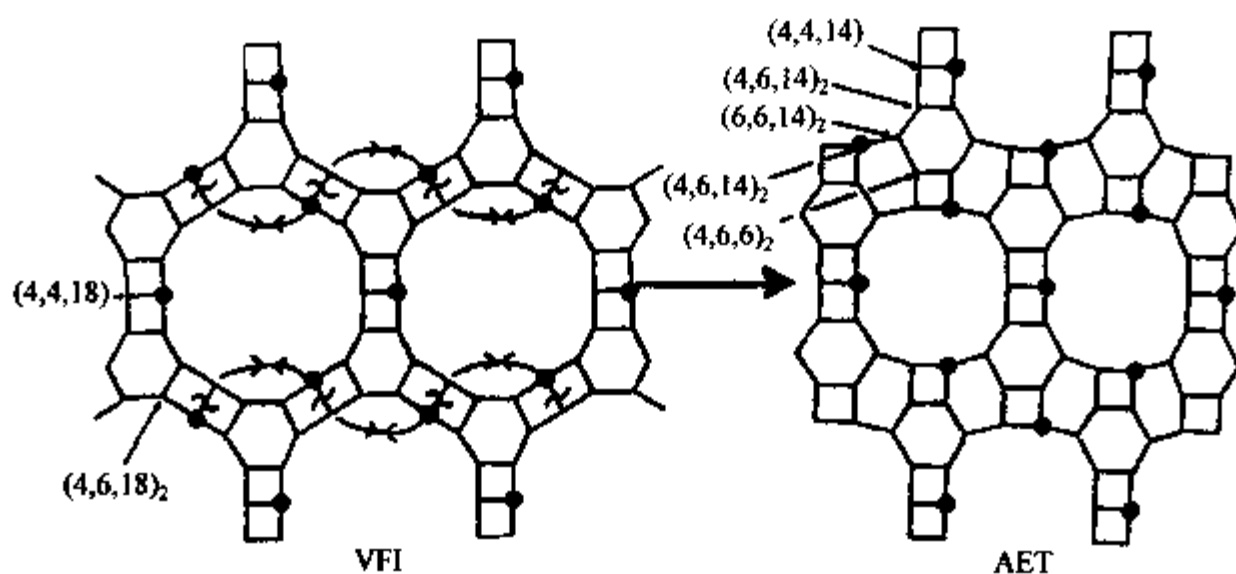


图 2.52 VFI-5 与 $\text{AlPO}_4\text{-8}$ 的相转变示意图^[22]

2.4.4.18 Cloverite(-CLO)^[145,146]

Cloverite($[(\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}^+)_{24}]_8[\text{F}_{24}\text{Ga}_{96}\text{P}_{96}\text{O}_{372}(\text{OH})_{24}]_8\text{-CLO}$) 属于立方晶系, 空间群为 Fm-3c , 晶胞参数 $a = 52.712\text{\AA}$ ^[145], 骨架密度为 $11.1\text{T}/1000\text{\AA}^3$.

Cloverite 是一个具有二十元环孔道结构的磷酸镓分子筛. 带有端—OH 基团的 GaO_4 四面体和 PO_4 四面体严格交替, 从而构成了一个三维间断式骨架结构. 图 2.53 是 Cloverite 沿 $[100]$ 方向的投影图. 它显示出四叶苜蓿形的二十元环窗口, 伸向孔口的为端—OH 基, 孔口的自由尺寸为 $6.0\text{\AA} \times 13.2\text{\AA}$.

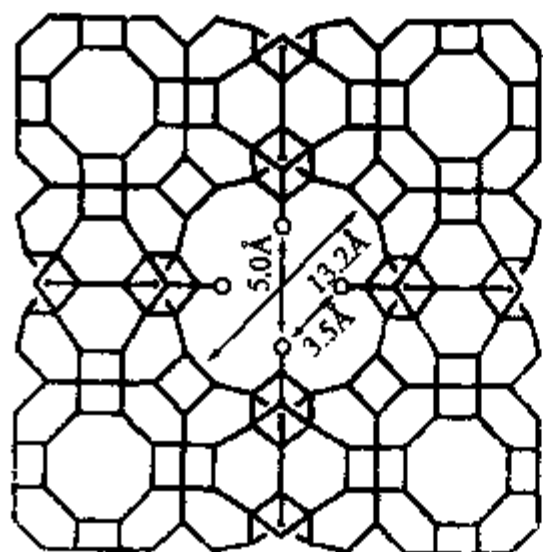


图 2.53 Cloverite 沿 $[100]$ 方向的投影图
它显示了四叶苜蓿形的二十元环窗口. 每一结点代表 Ga 或 P 原子, 圆圈代表端羟基^[145].

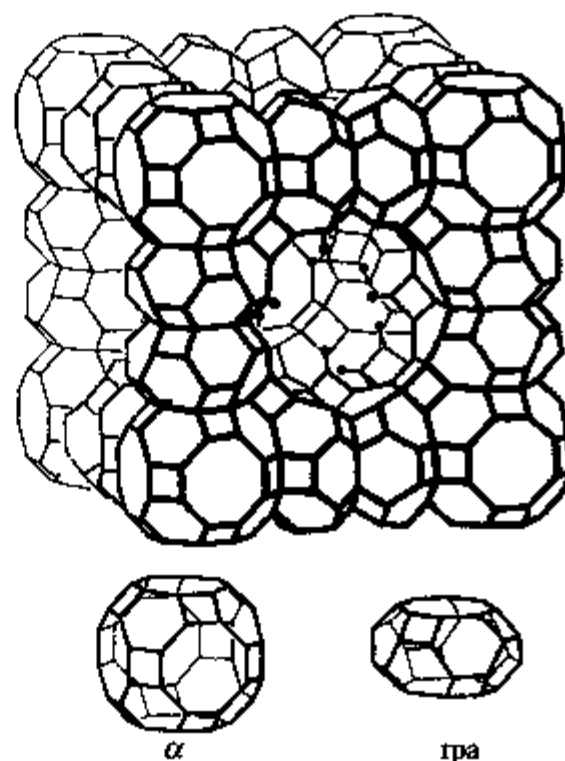


图 2.54 Cloverite 的骨架拓扑结构
它显示了 α 和 rpa 笼的立方排列^[145].

图 2.54 是 Cloverite 的骨架拓扑结构. 其骨架结构可以被描述为将 8 个 α 笼置于立方体的顶点, 沿着立方体的边, α 笼之间通过 2 个 rpa 笼连接起来. 值得注意的是, 这些笼中的所有四元环都涉及到双四元环(D 4R). 事实上, 整个结构可以由 D 4R 构筑. 这些 D 4R 中的一半是不完全连接的, 一个 Ga 原子和一个邻近的 P 原子的配位层由端基氧原子来完成. 因此, Cloverite 具有间断骨架结构.

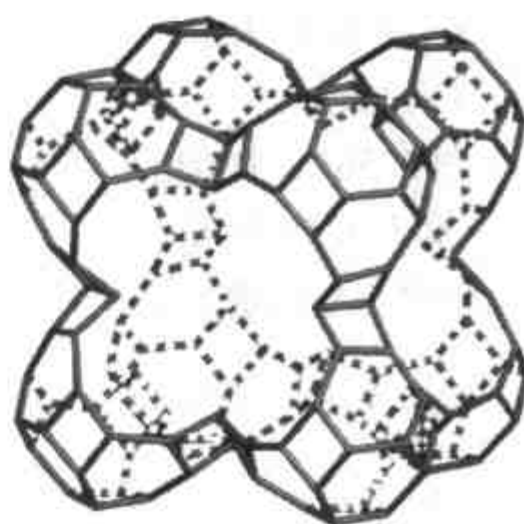


图 2.55 Cloverite 骨架结构的超笼
它显示了四叶苜蓿形的窗口以及
位于笼顶角上的口袋.

Cloverite 的骨架具有两个非交叉的三维孔道体系. 一个体系经由 α 笼和 rpa 笼, 具有八元环孔口, 而另一个经由立方体的面, 具有由 20 个 T 原子(Ga 和 P)和 24 个氧原子围成的四叶苜蓿形的

孔口. 这些孔道的交叉部分是一个大的带有口袋的立方超笼. 如图 2.55 所示, 口袋位于立方顶角上, 从口袋到口袋的体对角线的尺寸为 $29\text{\AA} \sim 30\text{\AA}$. Cloverite 具有非常空旷的骨架结构, 其骨架密度是已知分子筛结构中骨架密度最低的一个.

结构中所有 D 4R 的中心都座落着一个 F^- 离子. 这些 D 4R 是扭曲的, 中心的 F^- 离子可以接近所有 4 个 Ga 原子(Ga-F 距离为 $2.30\text{\AA} \sim 2.66\text{\AA}$), 从而使 Ga 原子变成五配位, 具有扭曲的三角双锥构型. P-F 距离大于 2.78\AA , P 原子仍保持其四配位.

2.4.4.19 CZP^[147~150]

CZP($|\text{Na}_{12}^+(\text{H}_2\text{O})_{12}|\text{[Zn}_{12}\text{P}_{12}\text{O}_{48}]\text{-CZP}$)是一个手性磷酸锌分子筛. 它属于六

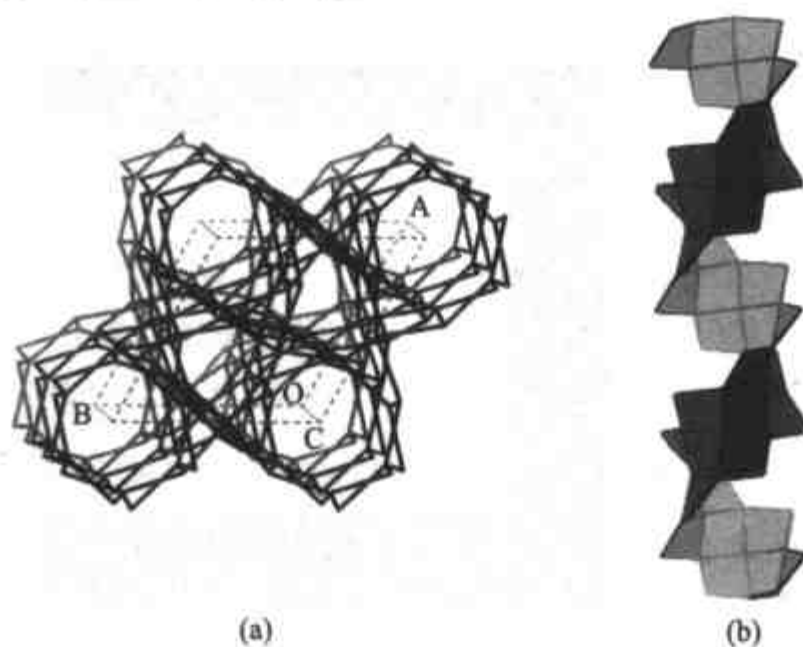


图 2.56

(a) CZP 沿 $[001]$ 方向的骨架结构; (b) 由正方形“四元环”所组成的螺旋链.

方晶系,空间群为 $P6_122$,晶胞参数 $a = 10.480\text{\AA}$, $c = 15.089\text{\AA}$ ^[147],骨架密度为 $16.7\text{T}/1000\text{\AA}^3$.

图 2.56(a)中给出了 CZP 沿[001]方向的骨架结构图.三维骨架是由交替的 ZnO_4 和 PO_4 构成.沿[001]方向具有高度扭曲的一维十二元环孔道体系,孔径为 $3.8\text{\AA} \times 7.2\text{\AA}$.孔道由正方形“四元环”所组成的螺旋链围成[图 2.56(b)].

2.4.4.20 UCSB-6GaCo(SBS)^[151]

UCSB-6GaCo($[(\text{C}_9\text{H}_{24}\text{N}_2)_{12}^{2+}]$ $[\text{Ga}_{24}\text{Co}_{24}\text{P}_{48}\text{O}_{192}]$ -SBS)是一具有多方向十二元环孔道体系的磷酸镓钴分子筛.它属于三方空间群 $P-31c$,晶胞参数 $a = 17.836\text{\AA}$, $c = 27.182\text{\AA}$.

UCSB-6 的基本结构单元为钙霞石(CAN)笼.两个 CAN 笼通过双六元环 D6R 连接起来,形成一个 CAN-D6R-CAN 单元.每个单元的两端有 6 个额外的 T 原子,形成帽状的结构单元[图 2.57(a)].UCSB-6 的结构就是由这些帽状的结构单元通过桥氧连接而构成的.图 2.57(b)给出了 UCSB-6 的骨架结构图.它具有沿 c 方向的十二元环孔道体系以及垂直于 c 方向的十二元环孔道体系.UCSB-6 的结构也看作是这些结构单元沿六方 c 轴的六方密堆积.

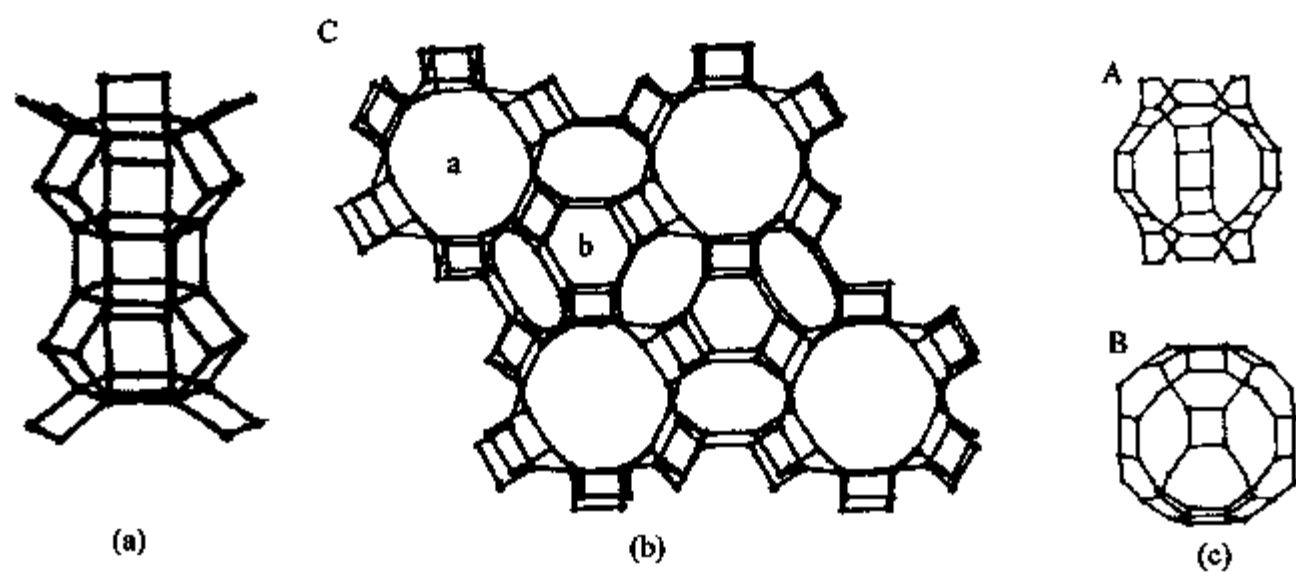


图 2.57 (a) UCSB-6 中带帽的 CAN-D6R-CAN 结构单元;(b) UCSB-6 沿 [001]方向的骨架结构;(c) UCSB-6 中的大笼

a. 笼中含有 5 个十二元环窗口;b. 笼中含有 3 个十二元环窗口^[151].

图 2.57(c)给出了 UCSB-6 中存在的两种含十二元环的大笼,它们在图中的位置以 a 和 b 标记.a 笼含有 5 个十二元环,b 笼含有 3 个十二元环.UCSB-6 的结构与 EMT 结构相关,它可以看作是将 EMT^[73]中的 SOD 笼以一边带帽的 CAN 笼取代.值得注意的是,SOD 笼和一边带帽的 CAN 笼都具有 24 个 T 原子.因此,UCSB-6 和 EMT 的骨架密度相近, $FD_{\text{UCSB-6}} = 12.8\text{T}/1000\text{\AA}^3$, $FD_{\text{EMT}} = 12.9\text{T}/1000\text{\AA}^3$.

第五节 类分子筛空旷骨架无机微孔化合物的结构

前面几节主要讨论了四面体连接的分子筛骨架结构. 继 1982 年磷酸铝分子筛的发现之后, 类分子筛无机空旷骨架化合物的出现, 极大地丰富了微孔晶体材料的组成化学和结构化学. 目前空旷骨架微孔化合物的结构类型急剧增长, 其骨架元素的种类已涉及到元素周期表中大部分主族元素和过渡金属元素. 不同于硅铝酸盐沸石和磷酸铝分子筛, 它们的骨架由 TO_n 多面体构成 ($n = 3, 4, 5, 6$). 孔道或笼中通常存在着模板剂或水分子等其他客体物种. 同分子筛相比, 多数类空旷骨架结构微孔化合物的热稳定性较低. 在这一节中, 我们将重点讨论一些结构上比较有特点的一类分子筛无机空旷骨架微孔化合物.

2.5.1 Al/P 比小于 1 的阴离子空旷骨架结构磷酸铝

继中性骨架结构 $AlPO_4-n$ 的发现之后, 大量的阴离子空旷骨架结构磷酸铝被报道出来. 吉林大学徐如人、于吉红等在该方面做了系统的研究^[152~154]. 不同于 Al/P 比等于 1 的 $AlPO_4-n$ ^[40], 这类阴离子骨架结构磷酸铝的 Al/P 比小于 1 (少数情况下等于 1), 其结构由铝氧多面体 (AlO_4, AlO_5 或 AlO_6) 和磷氧四面体严格交替而构成. PO_4 四面体与周围的铝原子可以共享 4 个、3 个、2 个或 1 个氧原子. 这类阴离子骨架磷酸铝展现出十分丰富的组成计量比和结构的多样性. 骨架的计量比为 $AlPO_4(OH)^-$ ^[155~158], $AlP_4O_{16}^{9-}$ ^[159], $AlP_2O_8^{3-}$ ^[160~171], $Al_2P_3O_{12}^{3-}$ ^[172~177], $Al_3P_4O_{16}^{9-}$ ^[178~192], $Al_3P_5O_{20}^{6-}$ ^[193,194], $Al_4P_5O_{20}^{6-}$ ^[195,196], $Al_5P_6O_{24}^{3-}$ ^[197,198], $Al_{11}P_{12}O_{48}^{3-}$ ^[199,200], $Al_{12}P_{13}O_{52}^{3-}$ ^[201] 和 $Al_{13}P_{18}O_{72}^{15-}$ ^[202] 等. 表 2.7 中总结了这些阴离子骨架结构微孔磷酸铝的结构特点. 它们具有新颖的 3D 骨架结构, 2D 层状结构, 1D 链状结构和 0D 团簇结构. 其中, JDF-20^[197,198] 具有磷酸铝中最大的二十元环孔道, $AlPO-CJB1$ ^[201] 是第一个具有 Brønsted 酸中心的磷酸铝分子筛, 尤其是丰富的低维骨架结构特征为人们理解微孔晶体材料的生成机制提供了大量的信息. 本节将按照 3D 骨架到低维骨架的顺序讨论阴离子骨架磷酸铝的结构化学特点.

表 2.7 具有不同维数、不同计量比的阴离子骨架结构微孔磷酸铝的结构特点 ($Al/P \leq 1$)^[152]

维数	计量比	Al 和 P 的配位态
3D	$Al_{12}P_{13}O_{57}^{3-}$	$AlO_{4b}, AlO_{5b}, PO_{4b}$
	$Al_{11}P_{12}O_{48}^{3-}$	$AlO_{4b}, AlO_{6b}, PO_{4b}$
	$Al_5P_6O_{24}^{3-}$	$AlO_{4b}, PO_{4b}, PO_{3b}O_t$
	$Al_4P_5O_{20}^{6-}$	$AlO_{4b}, AlO_{5b}, PO_{4b}, PO_{2b}O_{2t}$
	$Al_3P_4O_{16}^{9-}$	$AlO_{4b}, PO_{3b}O_t$

续表

维数	计量比	Al 和 P 的配位态
2D	$Al_2P_3O_{12}^{3-}$	$AlO_{4b}, PO_{3b}O_t, PO_{2b}O_{2t}$
	$AlP_2O_8^{3-}$	$AlO_{6b}, PO_{3b}O_t$
	$Al_{13}P_{18}O_{72}^{15-}$	$AlO_{6b}, AlO_{4b}, PO_{3b}O_t$
	$Al_4P_5O_{20}^{3-}$	$AlO_{4b}, AlO_{5b}, PO_{4b}, PO_{3b}O_t, PO_{3b}O_{2t}$
	$Al_3P_4O_{16}^{3-}$	$AlO_{4b}, AlO_{5b}, PO_{4b}, PO_{3b}O_t, PO_{2b}O_{2t}$
	$Al_3P_4O_{16}^{3-}$	$AlO_{4b}, PO_{3b}O_t$
	$Al_2P_3O_{12}^{3-}$	$AlO_{4b}, AlO_{5b}, PO_{4b}, PO_{3b}O_t, PO_{2b}O_{2t}$
	$Al_2P_3O_{12}^{3-}$	$AlO_{4b}, PO_{3b}O_t, PO_{2b}O_{2t}$
	$AlP_2O_8^{3-}$	$AlO_{4b}(H_2O)_2, PO_{2b}O_{2t}$
	$AlP_2O_8^{3-}$	$AlO_{6b}, PO_{2b}O_{2t}$
1D	$AlPO_4(OH)^-$	$AlO_{3b}(OH), PO_{3b}O_t$
	$Al_3P_5O_{20}^{6-}$	$AlO_{4b}, PO_{3b}O_t, PO_{2b}O_{2t}, PO_bO_{3t}$
	$AlP_2O_8^{3-}$	$AlO_{4b}, PO_{3b}O_{2t}$
0D	$AlP_2O_8^{3-}$	$AlO_{4b}, PO_{3b}O_t, PO_bO_{3t}$
	$AlP_4O_{16}^{6-}$	AlO_{4b}, PO_bO_{3t}

注: b 为桥氧; t 为端氧.

2.5.1.1 3D 阴离子骨架磷酸铝

目前, 3D 阴离子骨架磷酸铝非 1 的 Al/P 比主要有 1/2, 2/3, 3/4, 4/5, 5/6, 11/12 和 12/13.

$AlPO-CJ4([H_3O][AlP_2O_6(OH)_2])^{[160]}$ 是第一个报道的 Al/P 为 1/2 的 3D 骨架磷酸铝. 它属于三斜空间群 P-1, 晶胞参数

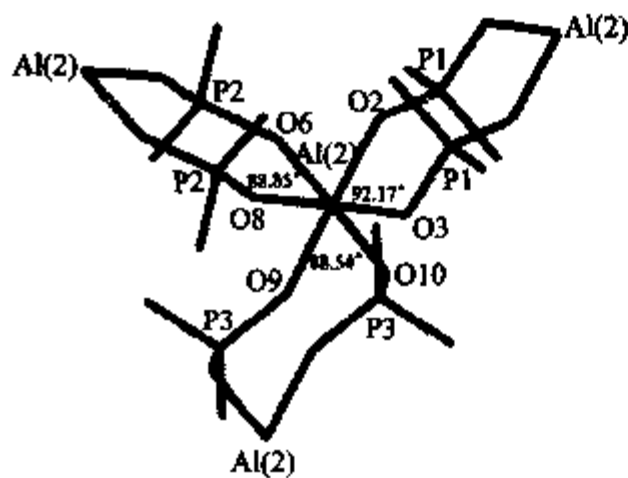


图 2.58 由 3 个四元环组成的螺旋桨状手性结构单元

$a = 7.1177(2) \text{ \AA}$, $b = 8.6729(2) \text{ \AA}$, $c = 9.2200(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 65.108(2)^\circ$, $\beta = 70.521(1)^\circ$, $\gamma = 68.504(2)^\circ$. $AlPO-CJ4$ 的三维骨架由交替的 AlO_{6b} 八面体和 $PO_{3b}(OH)$ 四面体通过共用氧顶点而构成 (b 为桥连). 其结构中的 Al 单元全部为 AlO_{6b} 八面体, 它与邻近的 P 原子共享 6 个氧原子. 每个不对称结构单元中有 17 个非氢骨架原子, 包括 2 个结晶学独立的 Al 原子, 3 个独立的 P 原子和 10 个独立的桥氧原子. 非常有趣的是, 该

结构中存在着一个像 $\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$ 离子一样的螺旋桨状手性结构单元. 如图 2.58 所示, 该手性结构单元是以 $\text{Al}(2)$ 为中心带有 3 个四元环的八面体. 这些结构单元彼此相互连接形成了平行于 ab 面扭曲的层(图 2.59), 层中含有十二元环. 每个十二元环由 6 个手性结构单元围成, 其中 3 个具有 Δ 构象, 3 个具有 Λ 构象. 2D 层进一步通过位于对称中心上的 $\text{Al}(1)$ 原子连接形成 3D 骨架结构, 它具有沿 $[100]$, $[010]$ 和 $[001]$ 三个方向的八元环孔道. 图 2.60 给出了 AlPO-CJ4 沿 $[100]$ 方向的骨架结构. 质子化的 H_2O 分子处于孔道内, 并与骨架上 $\text{P}-\text{OH}$ 基团形成氢键($\text{O}\cdots\text{O}$ 距离为 $2.853\text{\AA}\sim 3.086\text{\AA}$).

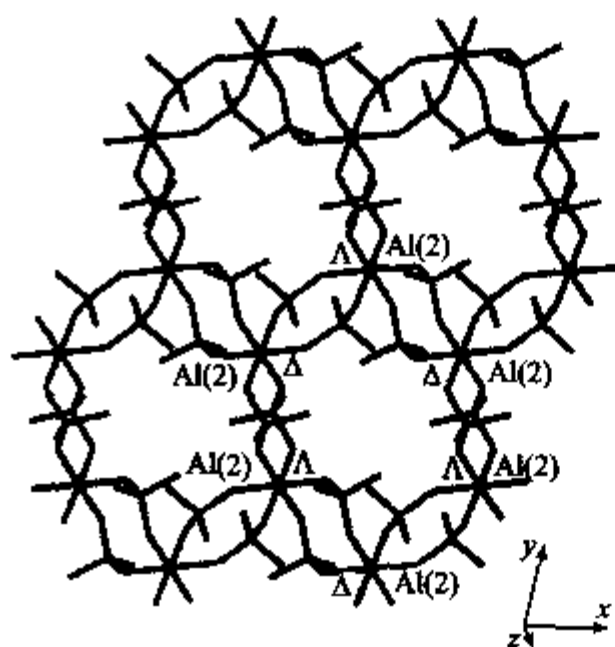


图 2.59 由手性结构单元相互连接构成的 2D 网层

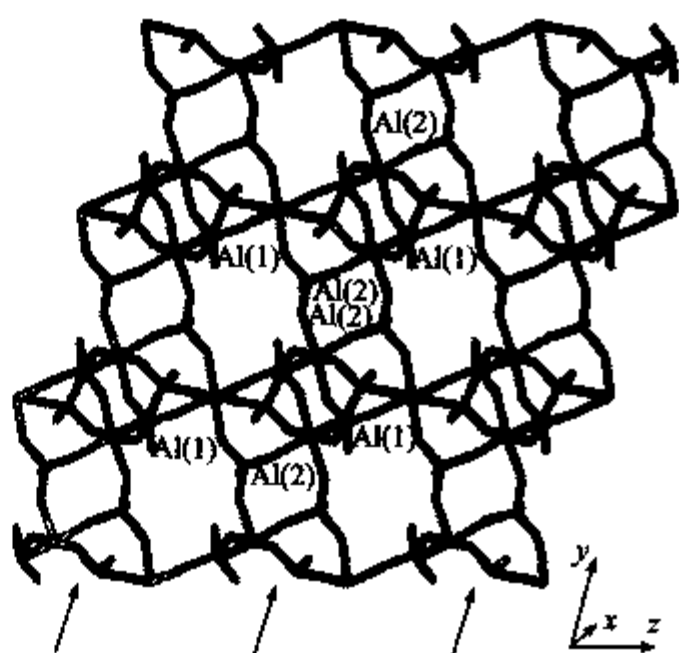


图 2.60 2D 网层通过 $\text{Al}(1)$ 连接而构成的三维骨架结构($[100]$ 方向)

$\text{AlPO-DETA}([\text{C}_4\text{N}_3\text{H}_{16}][\text{Al}_2\text{P}_3\text{O}_{12}])^{[172]}$ 的 Al/P 比为 $2/3$. 它属于单斜空间群 $C2/c$, 晶胞参数 $a = 17.669(4)\text{\AA}$, $b = 8.537(2)\text{\AA}$, $c = 10.252(3)\text{\AA}$, $\beta = 103.42(3)^\circ$. 其骨架由 AlO_4 四面体和 PO_4 四面体 [$\text{PO}_{3b}(\text{=O})$ 和 $\text{PO}_{2b}(\text{=O})_2$] 通过共用氧顶点而构成. 图 2.61 中给出了 AlPO-DETA 在 $[001]$ 方向的骨架结构图. 沿此方向, 它含有平行的十二元环孔道和八元环孔道, 三质子化的 DETA 分子 $^+\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2^+(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3^+$ 位于十二元环主孔道内, 与伸向孔道的 $\text{P}=\text{O}$ 基团形成 H 键. 沿 $[010]$ 方向, 它含有八元环孔道. AlPO-DETA 的三维骨架结构也可看作是平行于 bc 面的 4.8 网层通过 $\text{PO}_2(\text{=O})_2$ 四面体连接而成. 图 2.61(b) 中显示了构成 AlPO-DETA 骨架结构的 SBU 以及沿 a 方向由 SBU 构成的链.

$[\text{C}_{24}\text{H}_{91}\text{N}_{16}][\text{Al}_9(\text{PO}_4)_{12}] \cdot 17\text{H}_2\text{O}^{[178]}$ 的 Al/P 比为 $3/4$. 它属于立方空间群 $I-43m$, 晶胞参数 $a = 16.7963(13)\text{\AA}$. 交替的 AlO_4 四面体和 $\text{PO}_{3b}(\text{=O})$ 四面体通过共用氧顶点面形成含有十二元环孔道体系的三维骨架结构. 图 2.62(a) 给出了其骨架结构图. 结构中含有 4 个四元环组成的正方形结构单元[图 2.62(b)] 以及

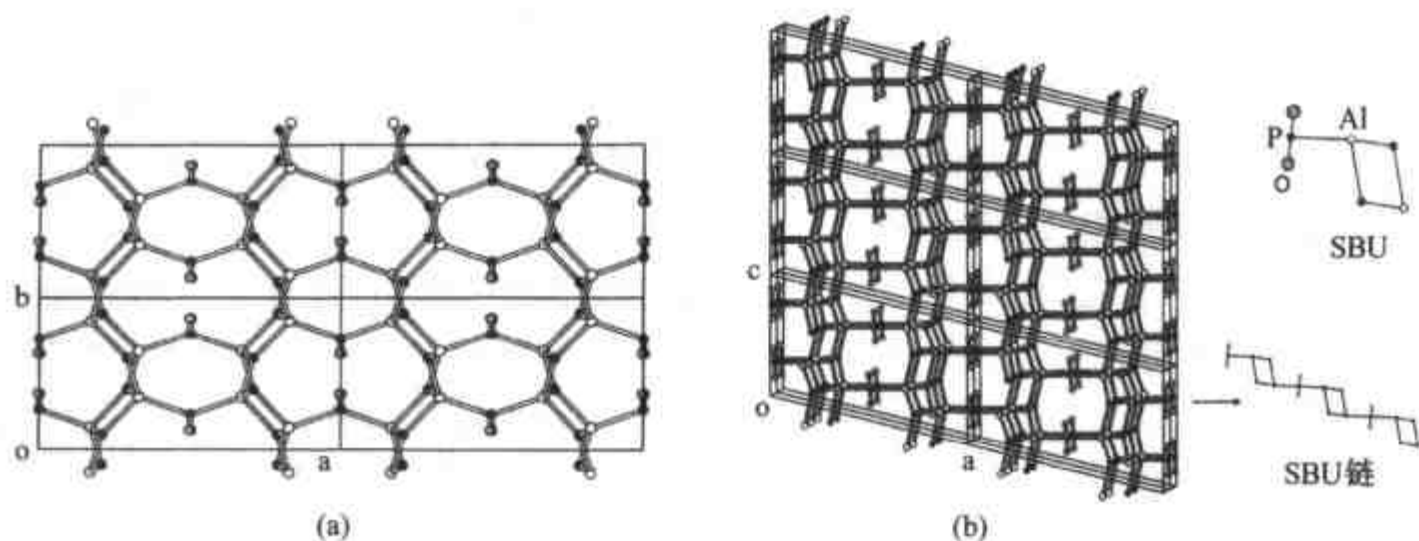


图 2.61 AlPO-DETA 沿[001](a)和[010]方向(b)的骨架结构
图(b)中显示了其 SBU 及由 SBU 构成的链^[152].

带有十二元环窗口的超笼[图 2.62(c)]. 质子化的 TREN 模板剂分子位于十二元环窗口内, 并与伸向孔道的 P=O 基团形成 H 键.

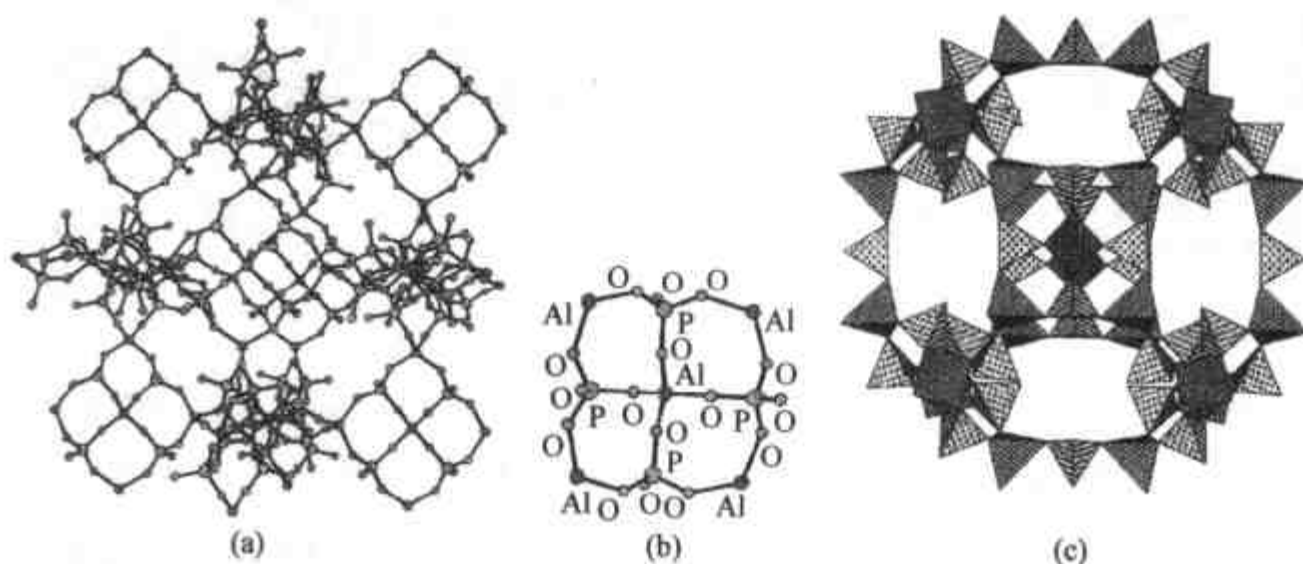


图 2.62
(a) $[C_{24}H_{91}N_{16}][Al_9(PO_4)_{12}] \cdot 17H_2O$ 的骨架结构; (b) 由 4 个四元环组成的正方形结构单元; (c) 带有十二元环窗口的超笼^[178].

AlPO-HDA($[(C_6H_{18}N_2)_4][Al_{16}P_{20}O_{80}H_4]$)^[195]的 Al/P 比为 4/5. 它属于单斜空间群 Cc , 晶胞参数 $a = 17.682(1)\text{\AA}$, $b = 5.108(1)\text{\AA}$, $c = 25.488(1)\text{\AA}$, $\beta = 103.07(1)^\circ$. 其骨架由交替的铝氧多面体(AlO_{4b} 与 AlO_{5b})和磷氧四面体 $[PO_{4b}, PO_{2b}(=O)(OH)]$ 通过共用氧顶点而构成. 图 2.63 给出了 AlPO-HDA 沿[010]方向的骨架结构图. 沿此方向它含有十二元环孔道, 该十二元环孔道与平行于[100]方向的八元环孔道相交叉, 双质子化的 1,6-己二胺分子位于十二元环孔道内. AlPO-HDA 的结构中含有一系列沿[010]方向堆积的双六元环(D 6R)柱. D 6R 柱间通过单四元环连接形成板层结构, 这些板层进一步通过 $P O_{2b}(OH)(=O)$ 四面体连接, 形成三维骨架结构.

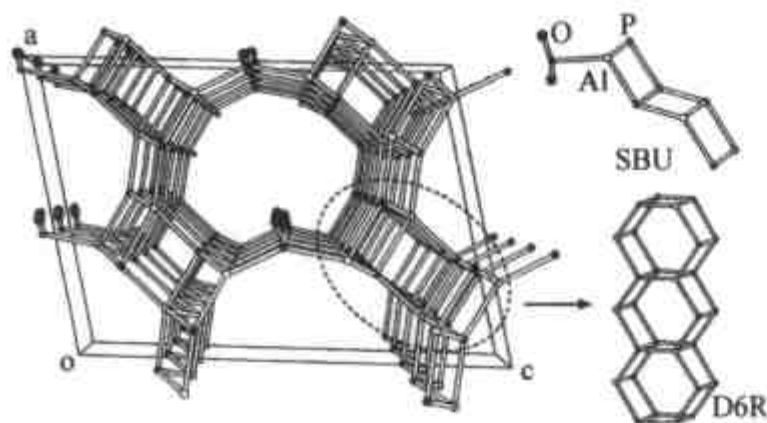


图 2.63 AlPO-HDA 沿 b 轴
方向观看的骨架结构

图中显示了 SBU 及由 D6R 构成的笼柱^[152].

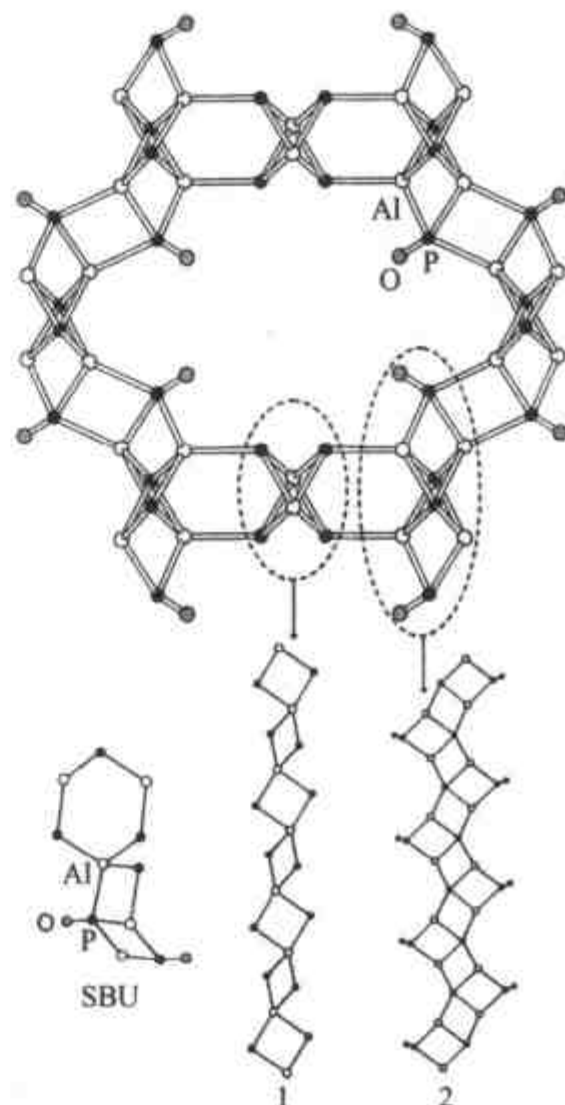


图 2.64 JDF-20 的骨架结构

图中显示了其 SBU 及骨架中存在的两条特征 1D 链. 链 1 为四元环共顶点组成的链; 链 2 为四元环共边构成的之字形链^[152].

JDF-20($[(\text{Et}_3\text{NH})_2][\text{Al}_5\text{P}_6\text{O}_{24}\text{H}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)^[197,198] 的 Al/P 为 5/6, 它是目前磷酸铝中具有最大孔径的微孔化合物. 它属于单斜空间群 $C2/c$, 晶胞参数 $a = 32.035\text{\AA}$, $b = 14.308\text{\AA}$, $c = 8.852\text{\AA}$, $\beta = 104.65^\circ$. 其骨架结构由交替的 AlO_4 四面体和 PO_4 四面体构成. 所有的 Al 原子与邻近的 P 原子共享其氧顶点, 1/3 的 P 原子共享其 4 个氧顶点与 Al 原子, 而 2/3 的 P 原子带有端基 P—O 基团. 如图 2.64 所示, JDF-20 含有椭圆形二十元环超大孔道 (自由直径 $6.2\text{\AA} \times 7.9\text{\AA}$). 二十元环孔道与较小的十元环孔道和八元环孔道相交叉. 每个二十元环窗口内含有 4 个质子化的三乙胺分子, 它们与伸向孔道的 P—O 端基形成 H 键. JDF-20 中含有一系列共顶点四元环链和共边四元环链状结构单元. 这种一维四元环共顶点链被认为是构造系列复杂磷酸铝结构的一种母链.

AlPO-CJ11 ($[\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2][\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}_2][\text{Al}_{11}\text{P}_{12}\text{O}_{48}]$)^[199] 具有 11/12 的 Al/P 比, 它属于三方空间群 $R-3c$, 晶胞参数 $a = 14.045(2)\text{\AA}$, $c = 42.091(6)\text{\AA}$. 不同于多数含有 P—O 端基的阴离子骨架磷酸铝, 其骨架是由交替的铝氧多面体 (AlO_4),

AlO_{6b})和磷氧四面体(PO_{4b})构成,其中所有的氧顶点均被相邻的 Al 原子和 P 原子共享. AlPO-CJ11 的骨架中含有两种新型笼形结构单元,如图 2.65 所示,笼 1 由 3 个四元环、6 个六元环和 6 个八元环组成,记为 4³6⁶8⁶ 笼;笼 2 由 12 个六元环组成,记为 6¹² 笼. 交替的笼 1 和笼 2 通过共用一个雪花片状的结构单元沿 c 方向形成笼柱(图 2.66). 这些笼柱相互连接,从而构成 AlPO-CJ11 的三维骨架结构(图 2.67).

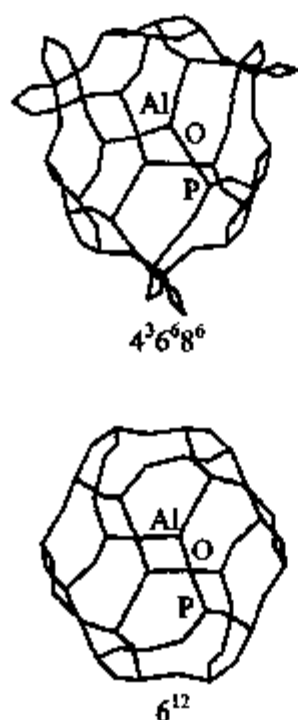


图 2.65 AlPO-CJ11 中的 4³6⁶8⁶ 笼和 6¹² 笼^[199]

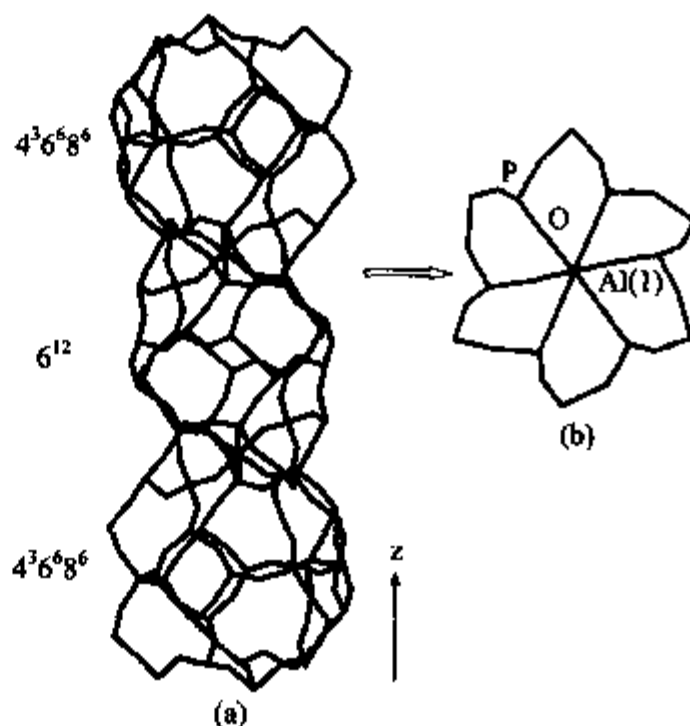


图 2.66 (a) 沿 c 方向由交替的笼 1 和笼 2 构成的笼柱;(b) 笼 1 和笼 2 间共享一个以 Al(1) 为中心带有 6 个四元环的雪花片状的结构单元.

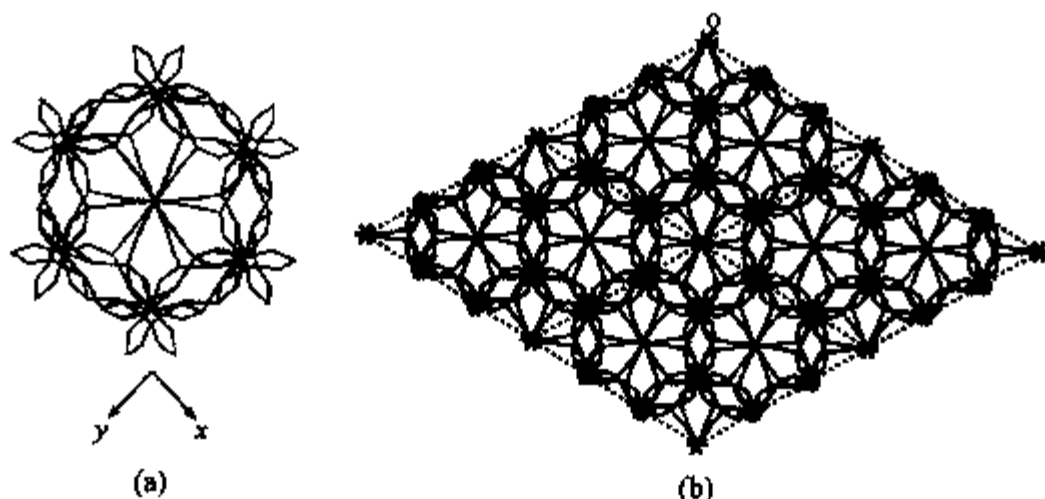


图 2.67 (a) 沿 c 方向观看的笼柱;(b) 由笼柱间相互连接构成的骨架结构.

AlPO-CJB1([(CH₂)₆N₄H₃]³⁺ [Al₁₂P₁₃O₅₂]³⁻)^[201] 的 Al/P 比为 12/13,它是第

一个具有 Brønsted 酸中心的阴离子骨架结构磷酸铝分子筛. AIPO-CJB1 属于四方空间群 $P-42_1c$, 晶胞参数 $a = 13.610(1)\text{\AA}$, $c = 15.547(2)\text{\AA}$. 其骨架由交替的铝氧多面体 (AlO_4 和 AlO_5) 和磷氧四面体 PO_4 构成, 其中所有的氧顶点均被相邻的 Al 原子和 P 原子共享. AIPO-CJB1 的骨架结构与磷酸铝分子筛 $\text{AlPO}_4-22(\text{AWW})$ ^[5] 密切相关. 图 2.68 中给出了 AIPO-CJB1 沿 $[001]$ 方向的骨架结构图. 结构中含有三种类型的笼, 即 aww 笼, 嵌入 P 原子的 aww 笼和 rpa 笼. aww 笼和嵌入 P 原子的 aww 笼沿着 $[001]$ 方向交替连接并形成笼柱, 4 个这样的笼柱通过四元环和六元环围成了沿 $[001]$ 方向的 rpa 笼柱, 从而使 AIPO-CJB1 具有沿 $[001]$ 方向的八元环孔道, 孔道的自由直径为 $3.9\text{\AA} \times 3.9\text{\AA}$, rpa 笼的最大直径约为 10.7\AA (O...O 距离). 不同于 AlPO_4-22 , aww 中的 P 原子与 4 个邻近的 Al 原子形成了共价键, 从而使得这些 Al 原子变为五配位. AlO_5 单元的存在使得 AIPO-CJB1 骨架带有负电荷. 不同于其他具有间断结构的阴离子骨架磷酸铝, 处于 AIPO-CJB1 rpa 笼中质子化的模板剂分子经 550°C 灼烧后可以完全被脱除, 而 AIPO-CJB1 仍保持其完整骨架结构. 灼烧后, 骨架负电荷由质子来平衡, 这些质子成为 Brønsted (B) 酸中心. IR 和 NH_3 -TPD 实验验证了 AIPO-CJB1 中 B 酸中心的存在.

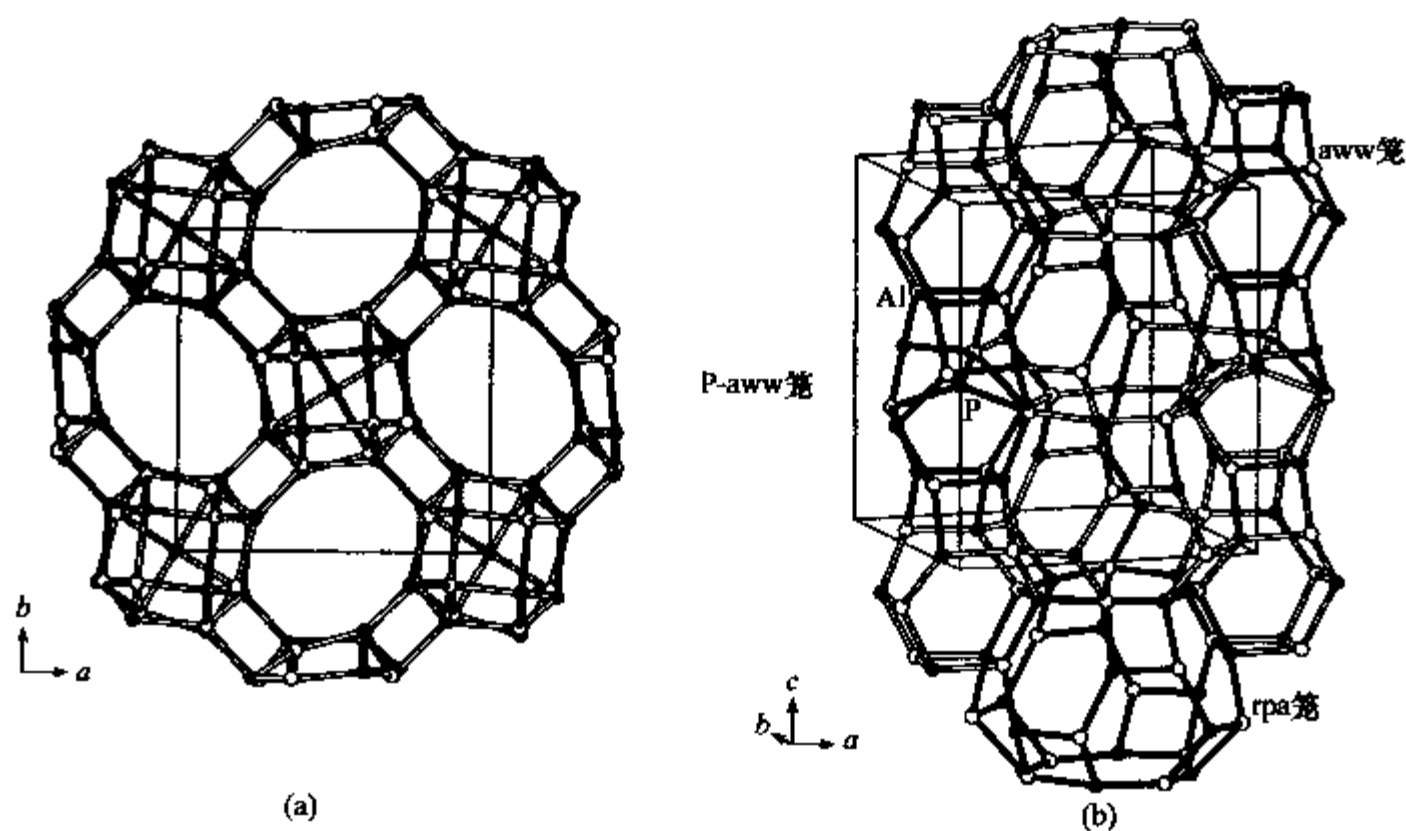


图 2.68

(a) AIPO-CJB1 沿 c 方向的骨架结构; (b) 骨架中三种笼的连接^[152].

2.5.1.2 二维层孔结构

1. $\text{AlP}_2\text{O}_8^{3-}$ 计量比层 ($\text{Al}/\text{P} = 1/2$)

具有 $\text{AlP}_2\text{O}_8^{3-}$ 计量比的层状结构有三种, 其中之一 $[\text{NH}_4]_3[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_3$

$[\text{Al}_2(\text{PO}_4)_4]_2^{[163]}$ 属于正交空间群 $\text{Aba}2$, $a = 9.502(2) \text{ \AA}$, $b = 29.699 \text{ \AA}$, $c = 17.210 \text{ \AA}$. 交替的 AlO_4 四面体和 $\text{PO}_2(\text{=O})_2$ 四面体构成了具有 $\text{AlP}_2\text{O}_8^{3-}$ 计量比的阴离子无机层. 图 2.69(a) 显示了无机层的结构, 层上含有四元环和二十元环, 从而形成一个 4.20 网层结构. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 离子位于二十元环窗口内. 图 2.69(b) 显示了无机层沿 c 轴方向的堆积. NH_4^+ 离子和 H_2O 分子位于无机层之间. P=O 端基、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 、 NH_4^+ 和 H_2O 分子之间存在着大量的 H 键.

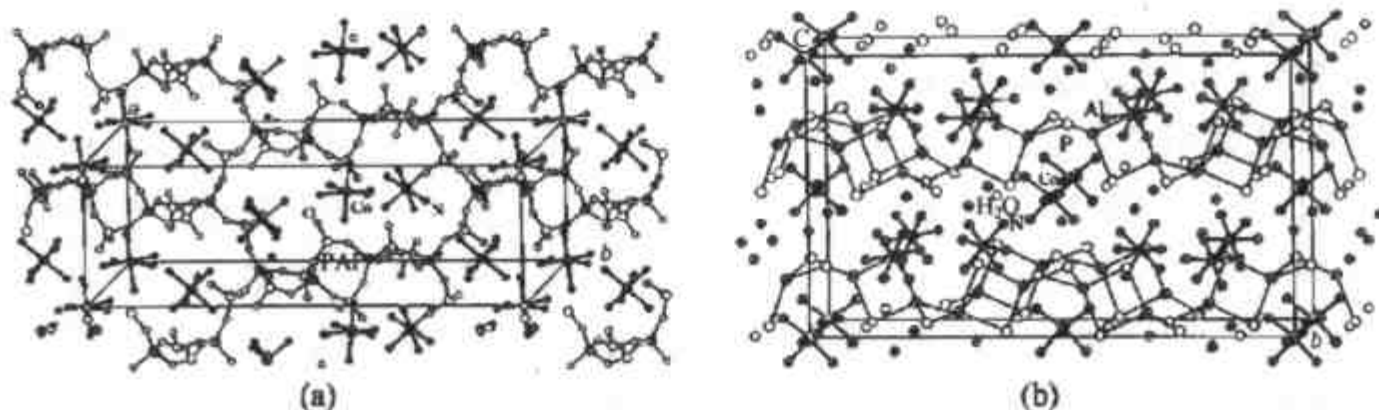


图 2.69 $[\text{NH}_4]_3[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Al}_2(\text{PO}_4)_4]_2$

(a) 无机层结构; (b) 无机层的堆积^[163].

$[\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2][\text{AlP}_2\text{O}_8\text{H}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{[161]}$ 属于单斜晶系, 空间群为 $\text{C}2/c$, 晶胞参数

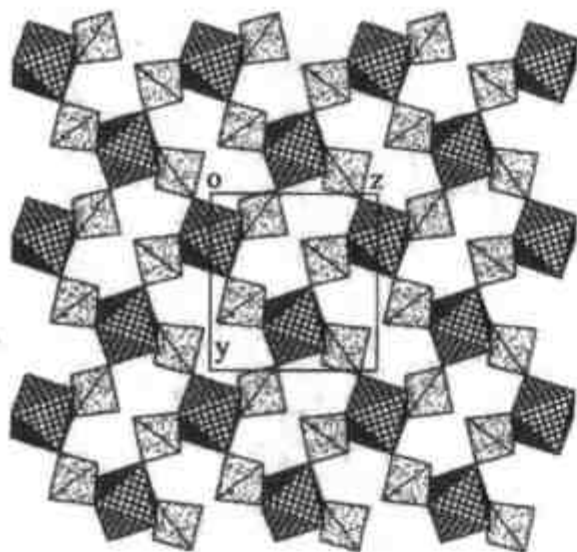


图 2.70 $[\text{AlP}_2\text{O}_8\text{H}_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_5]$ 的无机层结构^[161]

$a = 21.854(4) \text{ \AA}$, $b = 7.188(2) \text{ \AA}$, $c = 6.990(2) \text{ \AA}$, $\beta = 103.77(2)^\circ$. 无机层由交替的 $\text{AlO}_4(\text{OH}_2)_2$ 八面体和 $\text{PO}_2(\text{OH})(\text{=O})$ 四面体构成, AlO_6 八面体的两个水分子处于反式位置. 如图 2.70 所示, 层结构完全由 Al_4P_4 八元环构成, 并且高度扭曲. 有机胺模板剂咪唑位于无机层之间, 并与无机层上的氧原子形成大量的 H 键.

$[\text{C}_6\text{H}_{22}\text{N}_4][\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2][\text{Al}_2\text{P}_4\text{O}_{16}]^{[169]}$ 属于单斜晶系, 空间群为 $\text{P}2_1/n$, 晶胞参数 $a = 10.826(1) \text{ \AA}$, $b = 8.143(8) \text{ \AA}$, $c = 13.770(1) \text{ \AA}$, $\beta = 95.104(2)^\circ$. 无机层由交替的

AlO_4 四面体和 PO_4 四面体构成, 其中所有的 Al 原子与邻近的 P 原子共享 4 个氧原子, 而每个 P 原子与邻近的 Al 原子共享 2 个氧原子, 剩下的 2 个氧原子以端基 P=O 形式存在.

如图 2.71 所示, 该无机层具有新颖的 4.12 网层结构, 即无机层由四元环和十二元环组成. 该化合物具有 $[\text{Al}_2\text{P}_4\text{O}_{16}]^{6-}$ 阴离子网层, 骨架负电荷由四质子化的三

乙烯四胺(TETA)与双质子化的乙二胺分子平衡.乙二胺分子是由起始加入的三乙烯四胺模板剂分子在水热条件下降解形成.双质子化的乙二胺分子位于十二元环窗口内,与P=O基团形成H键.图2.72显示了沿 $[\bar{1}01]$ 方向以AAAA方式堆积的无机层结构.TETAH₂⁺离子位于层之间,每个TETAH₂⁺离子与端基P=O基团形成10个H键,两端的一NH₃⁺基团各提供3个H键,中间的两个一NH₂⁺基团各提供2个H键.可以看出,有机胺模板剂与无机骨架间的H键对于无机层起着重要的结构稳定作用.

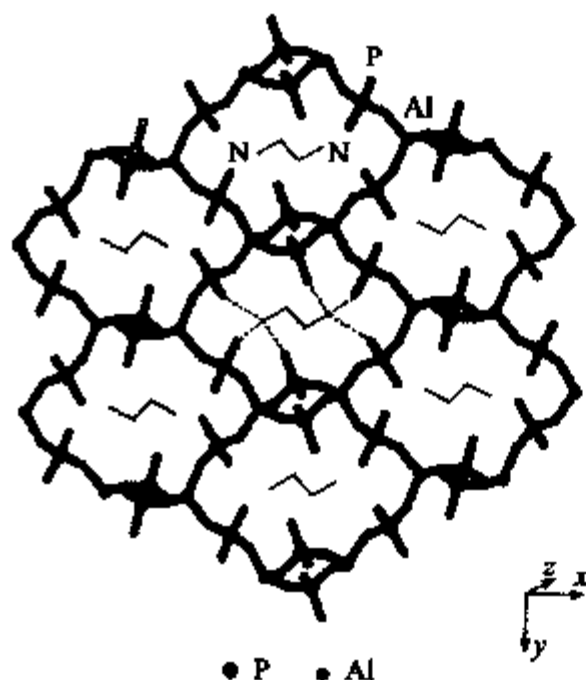


图 2.71 平行于 $(\bar{1}01)$ 面的 4.12 网层
enH₂⁺ 离子位于十二元环窗口中(乙二胺同
P=O端基间的H键用虚线表示^[169]).

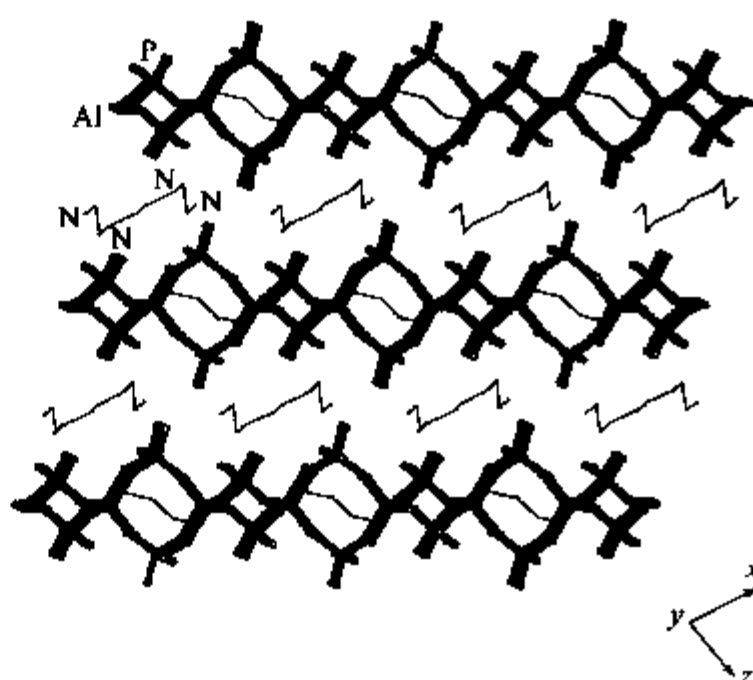


图 2.72 沿 $[\bar{1}01]$ 方向以AAAA
方式堆积的无机层
TETAH₂⁺ 离子位于无机层间^[169].

该无机层的结构与由 Al₂P₂ 四元环共顶点构成的 1D AlP₂O₈³⁻ 链的结构密切相关.前面提到过,该无机链被认为是构造复杂磷酸铝结构的母链.如图 2.73 所示,通过断裂 1D 链上的 P—O…Al 键,并重新连接 Al—O 与邻近链上悬挂着的 P

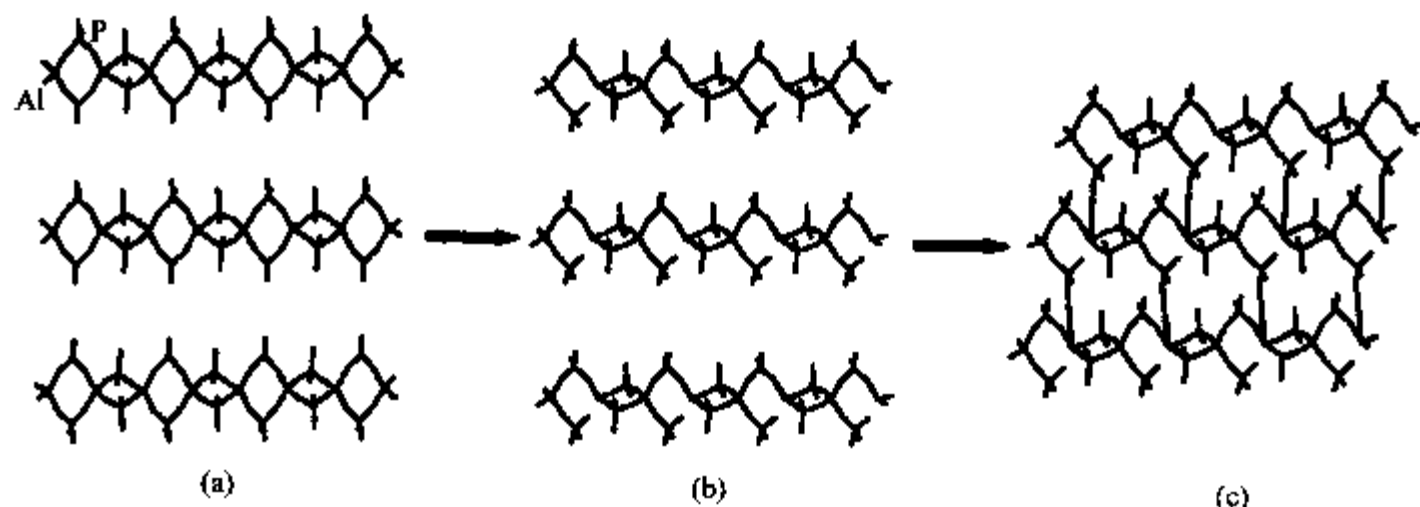


图 2.73 1D AlP₂O₈³⁻ 链同 2D AlP₂O₈³⁻ 层的结构关系

- (a) 由四元环共顶点组成的 1D AlP₂O₈³⁻ 链;(b) 断开 1D 链中的 P—O…Al 键;
(c) 与邻层重新连接 P—O…Al 键产生出的 AlP₂O₈³⁻ 计量比的 4.12 网层^[169].

原子,由 1D $AlP_2O_8^{3-}$ 链即可转变为 4.12 网层结构.

2. $Al_2P_3O_{12}^{3-}$ 计量比层($Al/P=2/3$)

层状化合物 $[(BuNH_3)_2][Al_2(HPO_4)(PO_4)_2]^{[174]}$ (1); UT-4: $[(C_6H_{14}N)_2][Al_2(HPO_4)(PO_4)_2]^{[176]}$ (2); UT-5: $[(C_6H_{14}N)_2][Al_2(HPO_4)(PO_4)_2]^{[176]}$ (3); $[(pyH)][Al_2(HPO_4)_2(PO_4)]^{[174]}$ (4); $[(C_6H_8N)][Al_2(HPO_4)_2(PO_4)]^{[173]}$ (5) 和 $[(C_6H_{20}N)][Al_2(HPO_4)_2(PO_4)]^{[177]}$ (6) 均具有 $2/3$ 的 Al/P 比, 它们的化学通式可以表达为: $[(TH)_{3-x}][Al_2(HPO_4)_x(PO_4)_{3-x}] (x=1\sim 2)^{[177]}$. 化合物 (1), (2), (3), (6) 的无机层由交替的 $AlO_4(AlO_{4b})$ 四面体和 $PO_4(PO_{3b}O_t, PO_{2b}O_{2t})$ 四面体组成, 其中 AlO_4 四面体与周围的 P 原子共享 4 个氧顶点, PO_4 四面体与周围的 Al 原子共享 3 个或 2 个氧顶点. 化合物 (4) 和 (5) 的阴离子层由交替的 AlO 多面体 (AlO_{4b}, AlO_{5b}) 和 PO_4 四面体 ($PO_{4b}, PO_{3b}O_t, PO_{2b}O_{2t}$) 构成. 图 2.74 中给出了 6 种具有 $Al_2P_3O_{12}^{3-}$ 计量比的无机层的拓扑结构. 仔细观察这些结构可以发现, (4) 的结构与 (6) 密切相关, (5) 的无机层结构与 (3) 密切相关. 当断裂 (4) 和 (5) 中 AlO_{5b} 与 PO_{4b} 间的连接时, (4) 的结构变成 (6), (5) 的结构变成 (3). 如果不考虑 AlO_{5b} 与

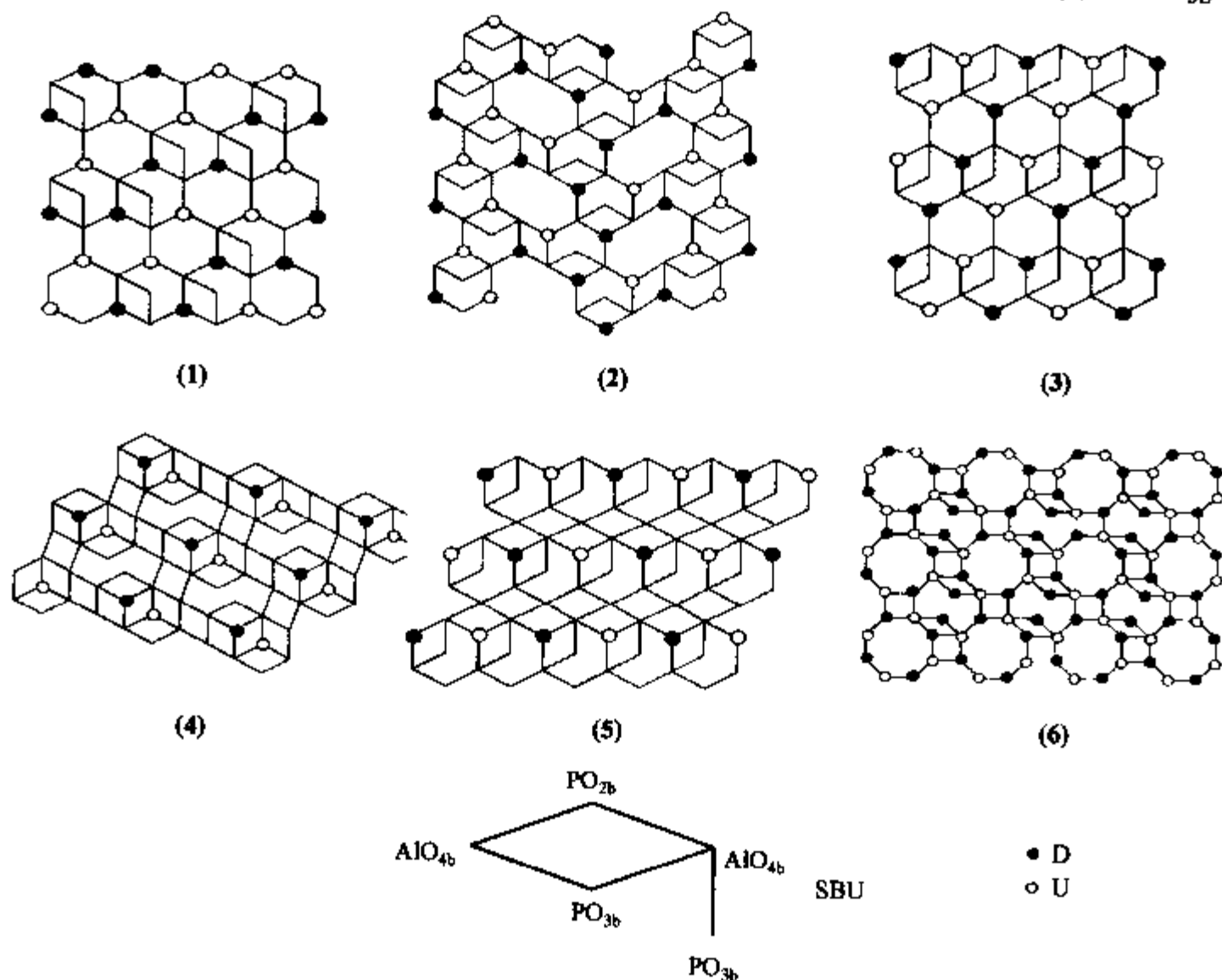


图 2.74 具有 $Al_2P_3O_{12}^{3-}$ 计量比的 6 种无机层的结构及其 SBU

PO_4 的配位情况, 这些具有 $\text{Al}_2\text{P}_3\text{O}_{12}^{3-}$ 计量比的无机层具有如图 2.74 所示的次级结构单元(SBU). 该 SBU 可以看作是由两个 AlO_4 四面体和两个三桥连的 PO_4 四面体和一个二桥连的 PO_4 四面体组成. 根据这一 SBU, 可以设计出许多 $\text{Al}_2\text{P}_3\text{O}_{12}^{3-}$ 计量比的无机层结构.

3. $\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}^{3-}$ 计量比层($\text{Al}/\text{P} = 3/4$)

大量的磷酸铝层状化合物具有 $\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}^{3-}$ 计量比. 除 $[(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5)_2][\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}\text{H}]^{[161]}$ 外, 具有 $\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}^{3-}$ 计量比的阴离子层均是由 AlO_4 四面体和 $\text{PO}_3(=\text{O})$ 四面体构成. AlO_4 和 $\text{PO}_3(=\text{O})$ 四面体间的不同连接方式产生出各种不同的网孔结构. 图 2.75 中给出了 8 种二维网孔结构, 包括 4.6.12, 4.6.8(I), 4.6.8(II), 4.6(I), 4.6(II), 4.6(III), 4.6(IV) 和 4.8 网层结构(四、六、八、十二指环数). 图中也给出了构筑这些网层的 5 种次级结构单元(SBU). 非常有趣的是, 这些无机层可以按不同的方式堆积, 包括 AAAA, ABAB, ABCABC, ABCDEF 等方式堆积(如图 2.76 所示). 有机胺模板剂位于无机层间, 并与无机层形成 H 键.

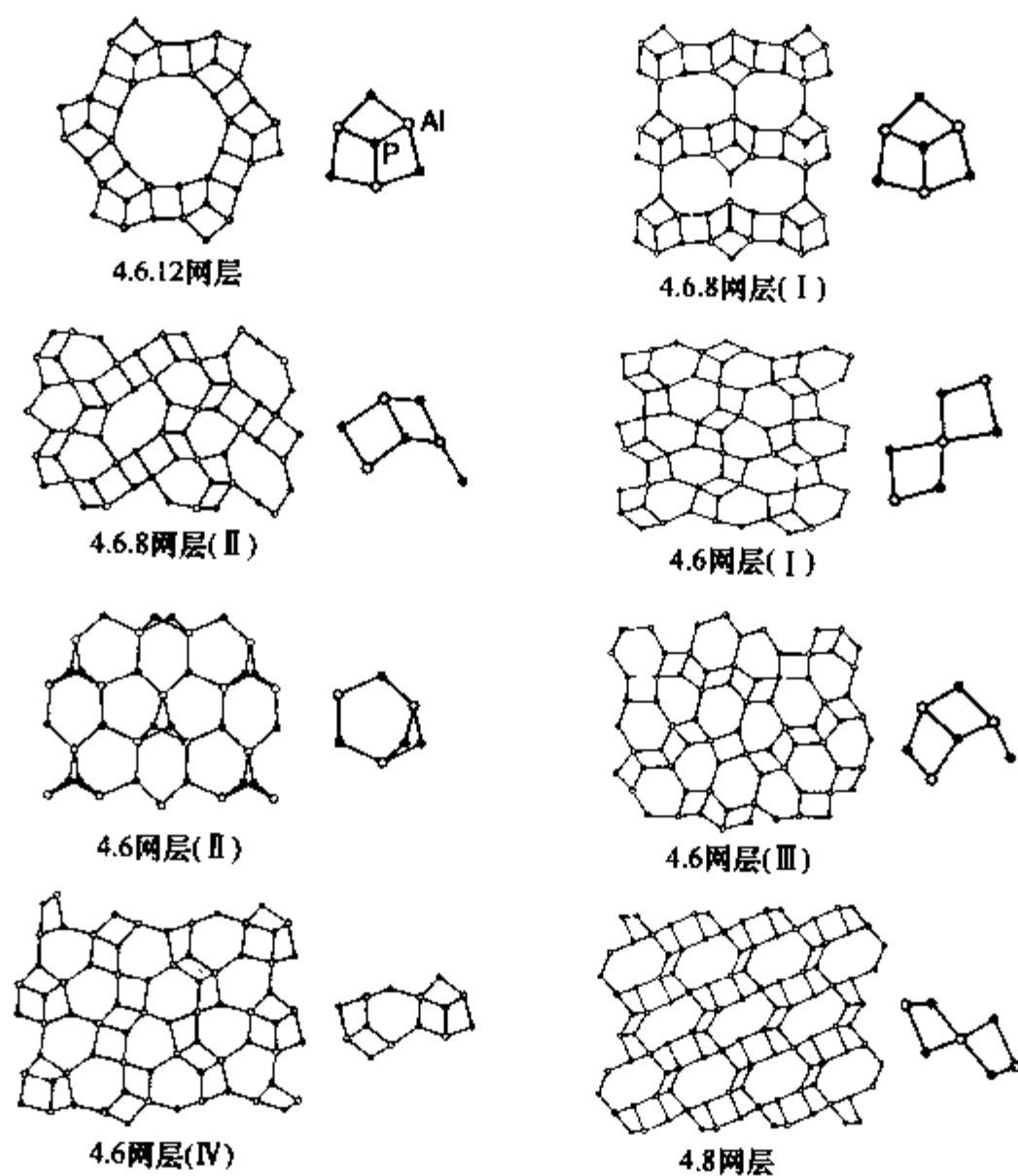


图 2.75 具有 $\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}^{3-}$ 计量比的 8 种无机层的结构及其 SBUs^[152]

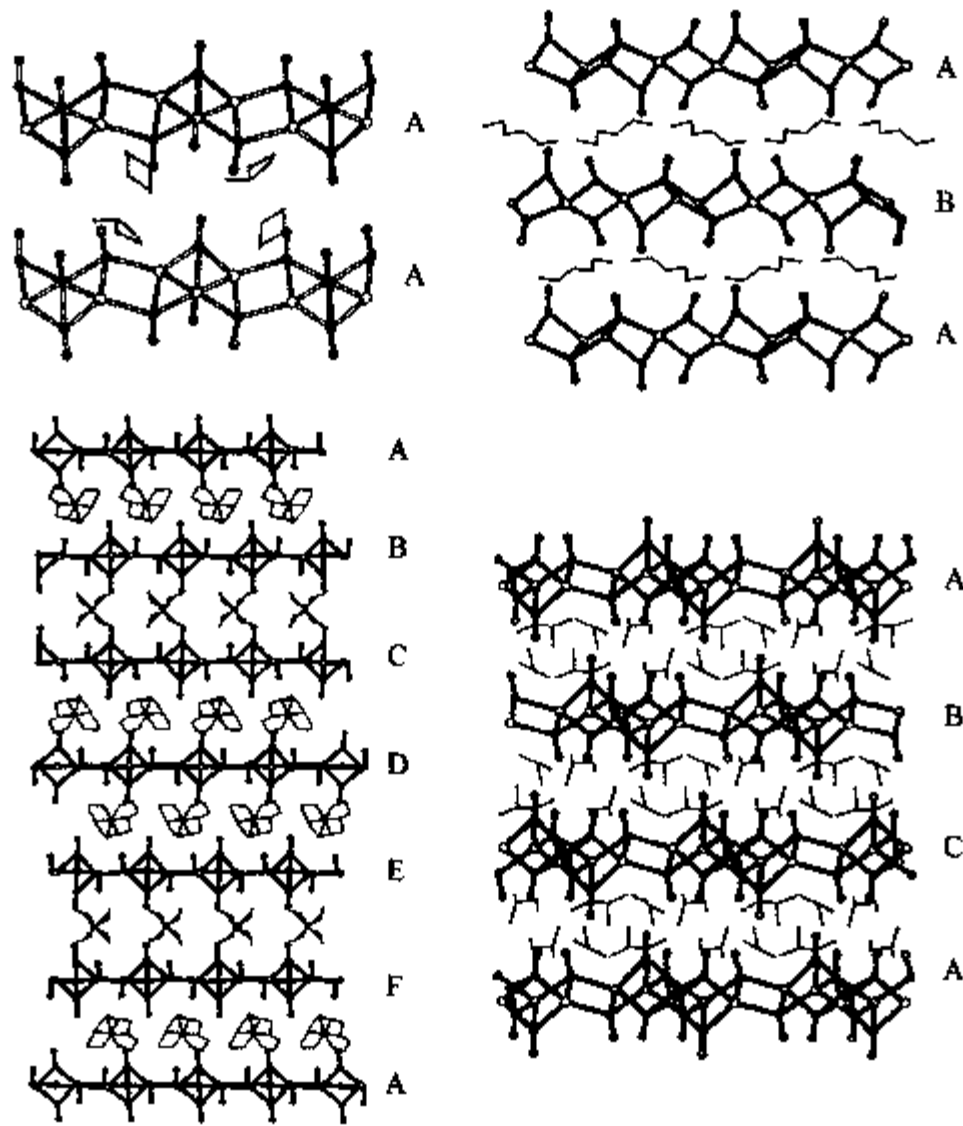


图 2.76 具有 $\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}^{3-}$ 计量比的无机层的不同堆积方式^[152]

不同于前面几种 $\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}^{3-}$ 层状结构, $[(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5)_2][\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}\text{H}]$ ^[161] 的基本结

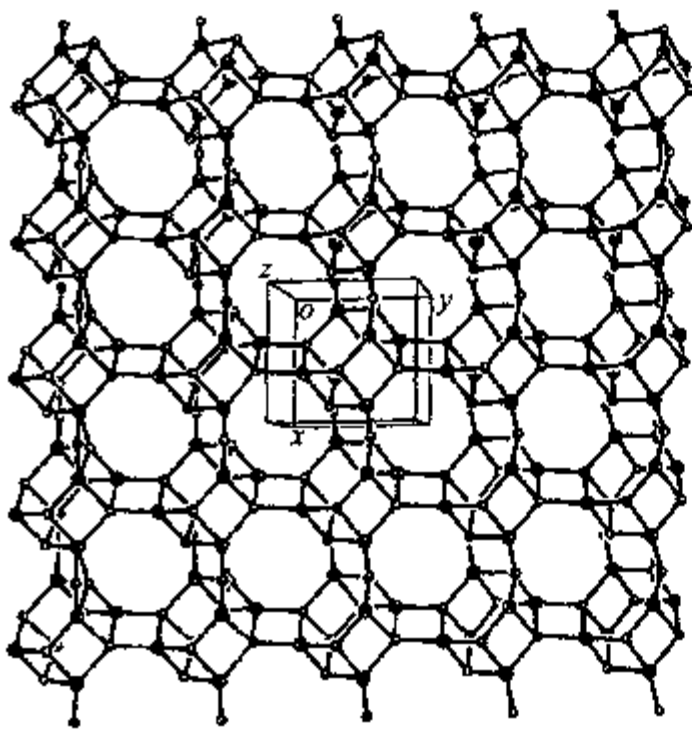


图 2.77 $[(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5)_2][\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}\text{H}]$ 的无机层结构^[161]

构单元中含有 AlO_5 单元. 它属于三斜晶系, 空间群为 P-1, 晶胞参数 $a = 8.940(2) \text{ \AA}$, $b = 9.360(2) \text{ \AA}$, $c = 11.721(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 97.10(2)^\circ$, $\beta = 95.10(2)^\circ$, $\gamma = 91.91(2)^\circ$. 无机层由交替的 AlO 多面体 (AlO_{4b} , AlO_{5b}) 和 PO_4 四面体 (PO_{4b} , PO_{3b} , O_t , PO_{2b} , O_{2t}) 构成. 图 2.77 中给出了它的二维层状结构. 不同于前面具有单层结构的 2D 磷酸铝化合物, 该化合物的无机层具有双层结构, 结构中含有三维微孔骨架结构中常见的双六元环 (D6R). 4 个 D6R 间通过四元环连接起来, 形成带有八元环孔口的双层结构. 一部分咪唑分子位于层上的八元环孔口内, 经过 250°C 灼烧后可

以完全被脱去,而骨架仍保持完整结构.另一部分咪唑位于无机层之间,与无机层上的端氧原子形成 H 键,对无机层的结构起着稳定作用.该结构可看作是 2D 网层结构到 3D 骨架结构的过渡.

4. $\text{Al}_4\text{P}_5\text{O}_{20}^{3-}$ 计量比层 ($\text{Al}/\text{P} = 4/5$)

$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]_4[\text{Al}_8\text{P}_{10}\text{O}_{40}\text{H}_2][\text{H}_2\text{O}]_{2.5}^{[196]}$ 属于三斜晶系,空间群为 P-1,晶胞参数 $a = 8.632(4)\text{\AA}$, $b = 9.267(7)\text{\AA}$, $c = 17.461(10)\text{\AA}$, $\alpha = 86.66(5)^\circ$, $\beta = 82.20(4)^\circ$, $\gamma = 89.28(5)^\circ$. 其无机层结构由交替的 AlO 多面体 (AlO_{4b} 和 AlO_{5b}) 和 PO_4 四面体 [PO_{4b} 和 $\text{PO}_2(\text{OH})(=\text{O})$] 构成. 同前面的 $[(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5)_2][\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}\text{H}]$ 相类似,该层状化合物也具有双层结构,层上含有三维微孔骨架结构中常见的双四元环(D 4R). 双四元环间沿 c 方向通过四元环连接,沿 b 方向通过六元环和八元环连接,从而形成平行于(001)面的二维网层结构(图 2.78). 一部分乙二胺分子位于层上八元环的孔口中,起着孔口填充作用(与无机层无 H 键);另一部分位于无机层之间,对无机层起着支撑和稳定作用(与无机层成 H 键).

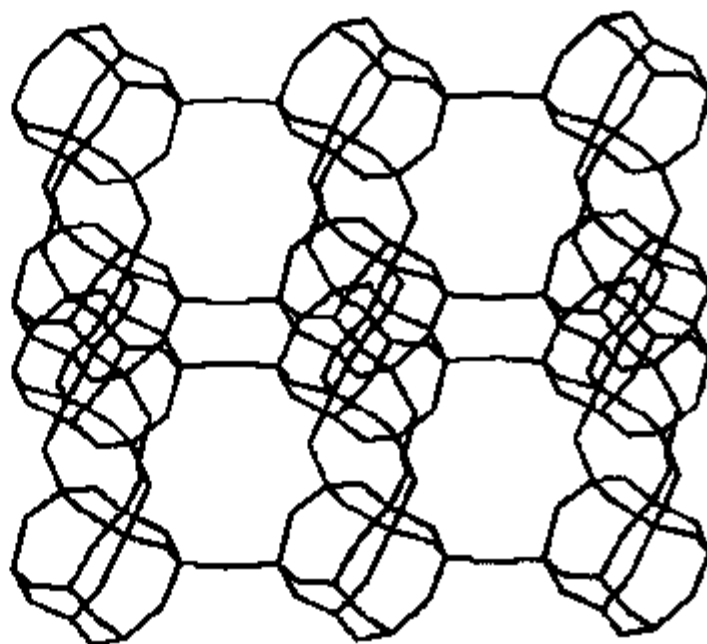


图 2.78 $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]_4[\text{Al}_8\text{P}_{10}\text{O}_{40}\text{H}_2][\text{H}_2\text{O}]_{2.5}$ 的无机层结构.

2.5.1.3 一维链状结构

一维链状磷酸铝的计量比有 $\text{AlP}_2\text{O}_8^{3-}$ ^[165~167] 和 $\text{Al}_3\text{P}_5\text{O}_{20}^{6-}$ ^[193,194]. 其中四元环共顶点链(AIPO-CSC)和四元环共边链(AIPO-ESC) ^[203] 被认为是两种最基本的链,在许多二维网状结构和三维微孔骨架结构中都存在这两种链结构.

$[\text{Et}_3\text{NH}][\text{AlP}_2\text{O}_8\text{H}_2]$ 属于单斜空间群 $P2_1/n$, $a = 12.073\text{\AA}$, $b = 13.201\text{\AA}$, $c = 8.522\text{\AA}$, $\beta = 97.2^\circ$ ^[165]. 它具有如图 2.79(a)所示的 AIPO-CSC 链. 链上所有的 Al 原子与周围的 P 原子共享 4 个氧原子,所有的 P 原子与周围的 Al 原子共享 2 个氧原子,剩下的是端氧. 交替的 AlO_4 四面体和 PO_4 四面体构成了四元环共顶点的 1D 链. 沿着 a 方向链与链间靠 H 键结合,并形成平行于 ab 面的层;沿 $[001]$ 方向,层与层间靠 Et_3NH^+ 离子支撑.

$[\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3][\text{AlP}_2\text{O}_8\text{H}]$ ^[167] 属于三斜空间群 P-1,晶胞参数 $a = 4.901$

(1)Å, $b = 9.032(1)$ Å, $c = 11.691(1)$ Å, $\alpha = 81.38(1)^\circ$, $\beta = 82.27(1)^\circ$, $\gamma = 75.83(1)^\circ$. 它具有图 2.79(b) 所示的 AIPO-ESC 链. 该链由交替的 AlO_4 四面体和 PO_4 四面体(PO_3bO_1 和 PO_6O_3)形成四元环共边的梯状链, 每个 Al 原子上连接一个悬挂着的 PO_4H 边基.

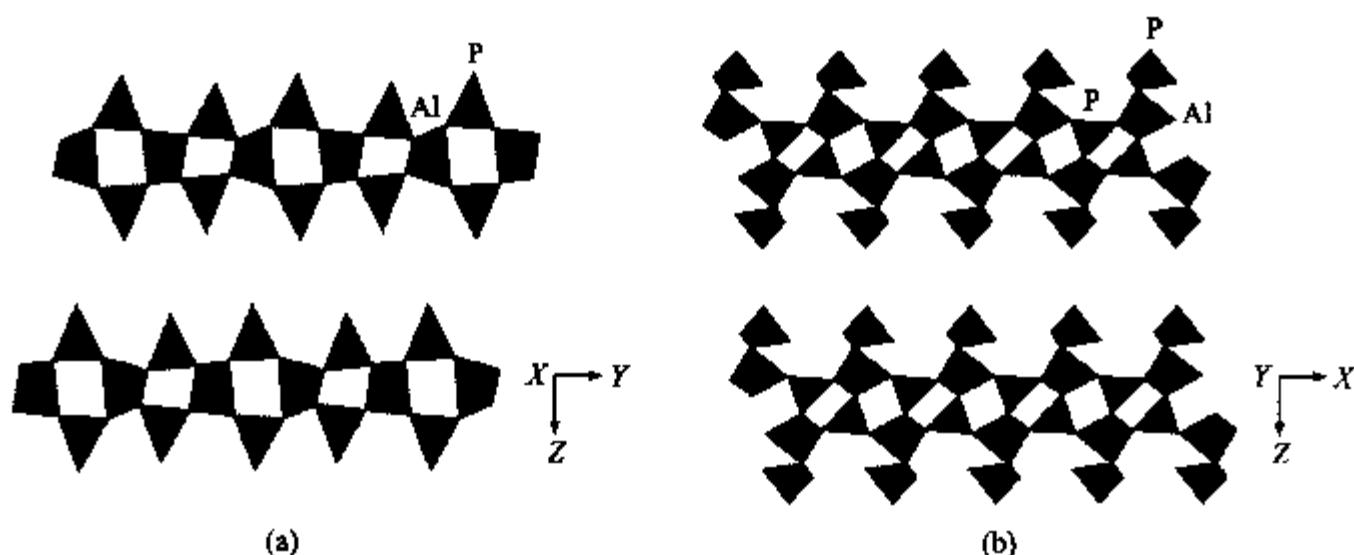


图 2.79 具有 $\text{AlP}_2\text{O}_8^{3-}$ 计量比的两种无机链的结构
(a) AIPO-CSC; (b) AIPO-ESC.

AIPO-CSC 和 AIPO-ESC 链上端基 P—O 基团的存在意味着 1D 链有进一步缩聚为 2D 或 3D 骨架的潜力. 在实验上, 从这两种一维链出发, 通过过渡金属离子配位端基氧原子, 成功地构筑了三维骨架结构^[204,205].

前面介绍了几种 Al/P 比小于 1 的阴离子骨架结构微孔磷酸铝化合物. 可以看出, 有两种情况可以导致 Al/P 小于 1 的阴离子骨架结构: 一是端基 P—O 的存在; 二是 AlO_5 和 AlO_6 的存在. 通过总结发现, Al/P 比与特定的 Al 和 P 的配位状态相关, 它们满足下面的方程^[152]:

$$\sum_i m_{\text{AlO}_i\text{b}} X_i_{\text{AlO}_i\text{b}} = \sum_j n_{\text{PO}_j\text{b}} X_j_{\text{PO}_j\text{b}} \quad (2.1)$$

其中, $i(j)$ 是与 Al(P) 相连的桥氧原子的数目; $m(n)$ 是具有 $i(j)$ 个桥氧原子的 Al(P) 原子的数目; $\sum m_{\text{AlO}_i\text{b}} / \sum n_{\text{PO}_j\text{b}} = \text{Al/P}$, $i = 3, 4, 5, 6$ 分别对应于 AlO_5 , AlO_4 , AlO_3 和 AlO_6 , $j = 1, 2, 3, 4$ 分别对应于带有 1 个, 2 个, 3 个和 4 个桥氧原子的 PO_4 四面体. 根据这一方程, 可以枚举出各种计量比中 Al 原子和 P 原子的配位状态.

2.5.2 超大孔空旷骨架结构磷酸镓

继具有二十元环孔径的磷酸镓 Cloverite 发现后, 目前, 一系列超大孔空旷骨架结构磷酸镓化合物相继被合成出来. 例如, ULM-5^[206] 和 ULM-16^[207] 具有十六元环孔道, MIL-31^[208], MIL-46^[209] 和 MIL-50^[210] 具有十八元环孔道, ICL-1^[211] 和

$[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3][\text{Ga}_4(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_3] \cdot 5.4\text{H}_2\text{O}$ ^[212]具有 20 元环孔道, NTHU-1^[213]具有二十四元环孔道。

ULM-5($[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_3]_4[\text{Ga}_{16}(\text{PO}_4)_{14}(\text{HPO}_4)_2(\text{OH})_2\text{F}_7] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)^[206]具有十六元环孔道. 它属于正交晶系, 空间群为 $P22_12_1$, 晶胞参数 $a = 10.252(2)\text{\AA}$, $b = 18.409(4)\text{\AA}$, $c = 24.639\text{\AA}$. 它的三维骨架结构由三种基本结构单元构成, 如图 2.80(a)所示, I 是由 2 个 PO_4 四面体, 1 个 HPO_4 四面体, 2 个 GaO_4F 三角双锥和 1 个 GaO_4F_2 八面体组成的六合体单元, F 原子被 2 个 Ga 原子共享; II 与 I 很相似, 只是 I 中的一个三角双锥被 1 个 $\text{GaO}_3(\text{OH})$ 四面体取代; III 是一个八合体 $\text{Ga}_4(\text{PO}_4)_4$, 它可以近似地被看作是由 GaO_4 和 PO_4 四面体共顶点连接构成的立方体, F 与立方体中 4 个 Ga 原子中的 2 个成键. 这些结构单元通过桥氧的连接构成了 ULM-5 的三维骨架结构. ULM-5 的骨架结构中含有沿 $[100]$ 方向的十六元环和六元环孔道[图 2.80(b)], 以及沿 $[010]$ 方向的八元环孔道. 双质子化的 1,6-己二胺模板剂分子位于十六元环孔道中(自由直径 $12.20\text{\AA} \times 8.34\text{\AA}$), 水分子处于六元环孔道之中。

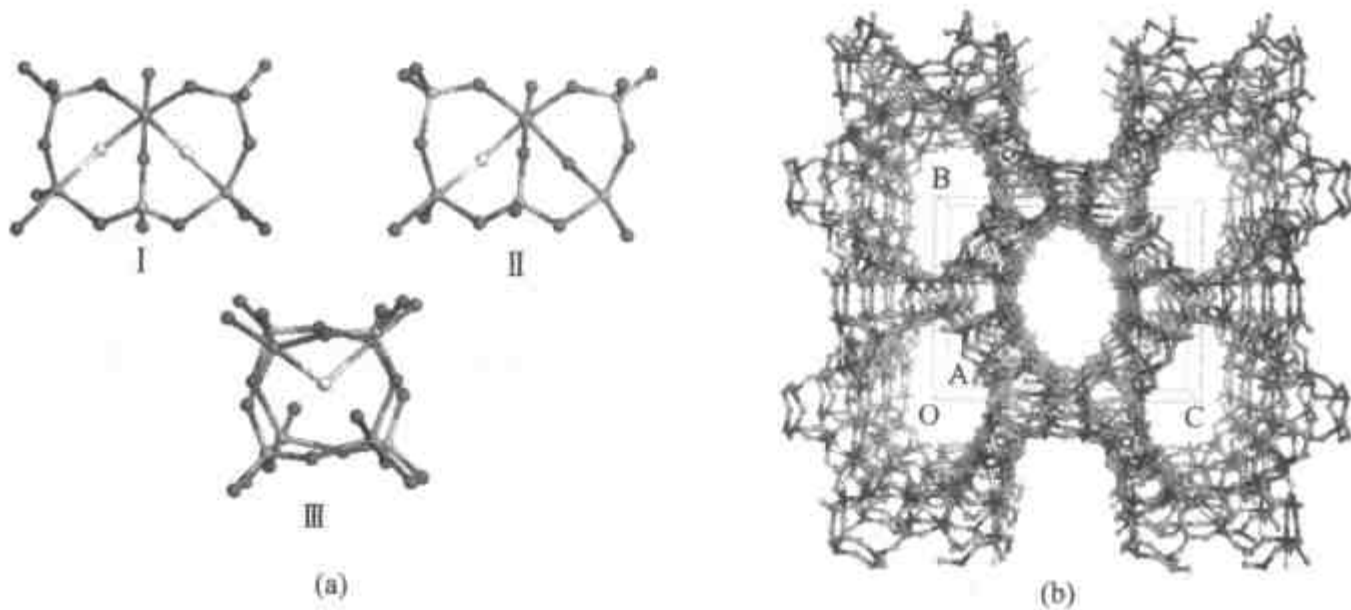


图 2.80

(a) ULM-5 骨架中的三种结构单元; (b) ULM-5 沿 $[100]$ 方向的骨架结构。

MIL-31($[\text{C}_{20}\text{H}_{52}\text{N}_4][\text{Ga}_9(\text{PO}_4)_9\text{F}_3(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)^[208]具有十八元环孔道. 它属于正交晶系, 空间群为 $Pca2_1$, 晶胞参数 $a = 17.4941(1)\text{\AA}$, $b = 32.3930(4)\text{\AA}$, $c = 10.0749(2)\text{\AA}$. 如图 2.81(a)所示, MIL-31 结构中含有两种类型的六合体结构单元(BU), 它们都是由 3 个磷酸根基团和 3 个 GaO 多面体组成. I 型 BU 中, 3 个 PO_4 四面体与一个 $\text{GaO}_4(\text{OH}, \text{F})_2$ 八面体和 2 个 $\text{GaO}_4(\text{OH}, \text{F})$ 三角双锥共顶点. $\text{GaO}_4(\text{OH}, \text{F})_2$ 八面体处于中心位置上, 通过 F 或 OH 基团连接到 2 个 $\text{GaO}_4(\text{OH}, \text{F})$ 三角双锥. II 型 BU 中 3 个 PO_4 四面体和 3 个 GaO 多面体共顶点, 3 个 GaO 多面体为 GaO_4 四面体, $\text{GaO}_4(\text{OH})$ 三角双锥和 $\text{GaO}_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$ 八面体。

$\text{GaO}_4(\text{OH})$ 三角双锥位于中心,与 $\text{GaO}_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$ 八面体共享1个—OH基团.这些不同结构单元的连接构成 MIL-31 的三维骨架结构.图 2.81(b)中给出了 MIL-31 在 $[001]$ 方向的骨架结构图.沿着 c 方向存在一维十八元环孔道,双质子化的模板剂分子 1,10-癸二胺嵌在十八元环主孔道内.水分子处于六元环孔道中.

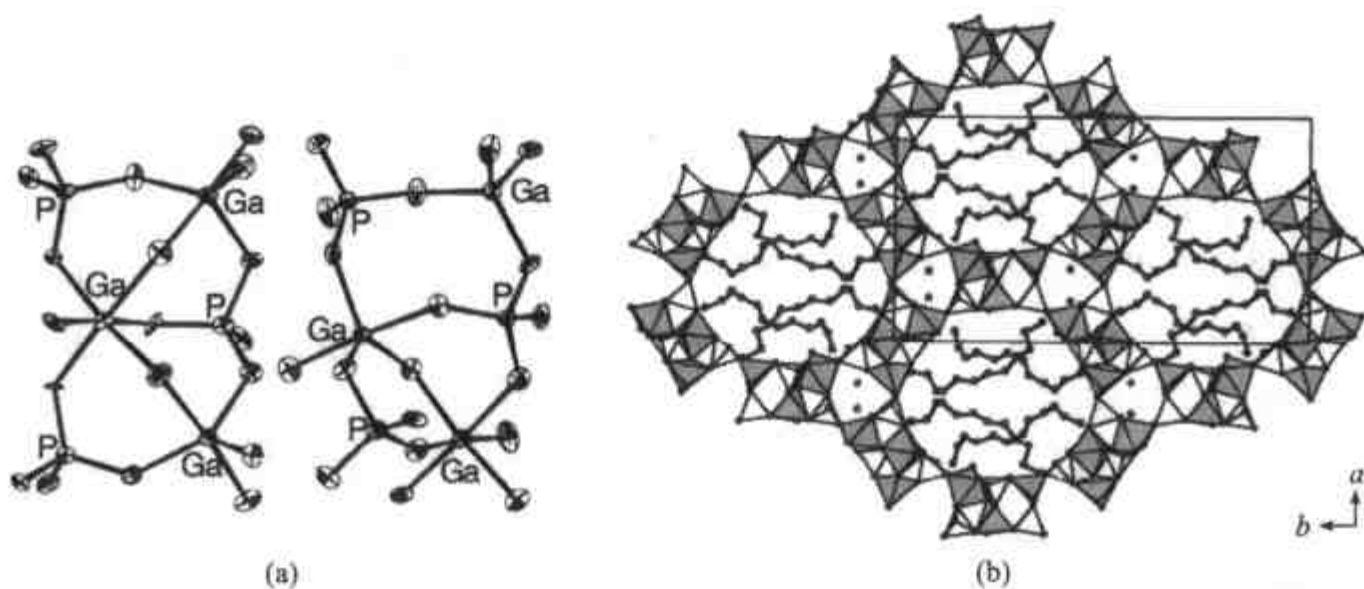


图 2.81

(a) MIL-31 的结构单元; (b) MIL-31 沿 $[001]$ 方向的骨架结构.

$[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3]_2[\text{Ga}_4(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_3] \cdot 5.4\text{H}_2\text{O}^{[212]}$ 具有二十元环孔道.它属于四方空间群 $I4_1/a$, $a = 15.261(1)\text{\AA}$, $c = 28.898(2)\text{\AA}$.其骨架由 GaO_6 八面体和 PO_4 四面体构成,结构中的一个基本结构单元是 Ga_4O_{20} 四聚物.如图 2.82 (a)所示,中心的一对 GaO_6 八面体共边连接,其他多面体间共顶点连接.沿 a 轴和

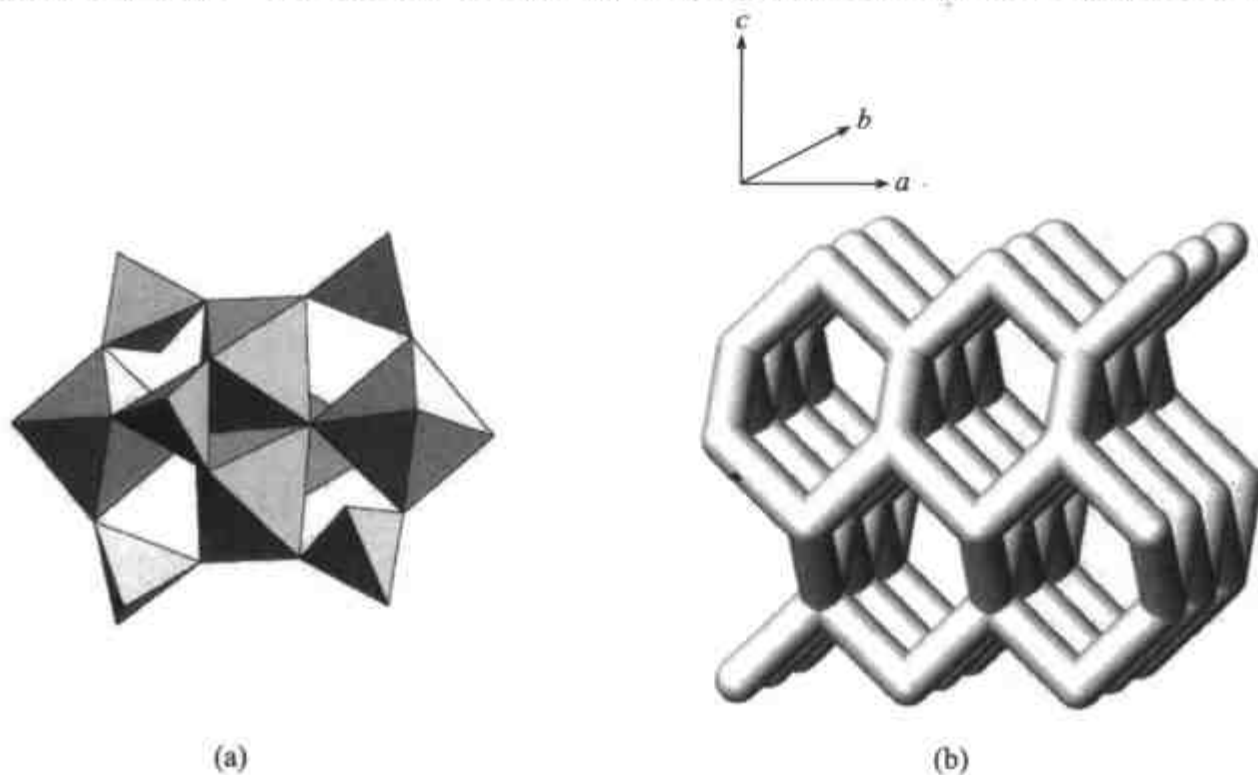


图 2.82 $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3]_2[\text{Ga}_4(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_3] \cdot 5.4\text{H}_2\text{O}$

(a) Ga_4O_{20} 结构单元; (b) 孔道体系示意图,平行于 a 轴和 b 轴的之字形孔道相互交叉形成三维孔道体系.

b 轴, 结构中存在着之字孔道, 如图 2.82(b) 所示, 之字形孔道相互交叉形成三维孔道体系. 图 2.83 给出了沿 a 方向的骨架结构. 沿此方向含有二十元环孔道, 双质子化的 1,4-丁二胺离子位于孔道中. 该化合物的骨架密度为 $10.7\text{M}/1000\text{\AA}^3$ ($M = \text{Ga}, \text{P}$), 它与 Cloverite 的骨架密度 ($11.1\text{T}/1000\text{\AA}^3$) 接近.

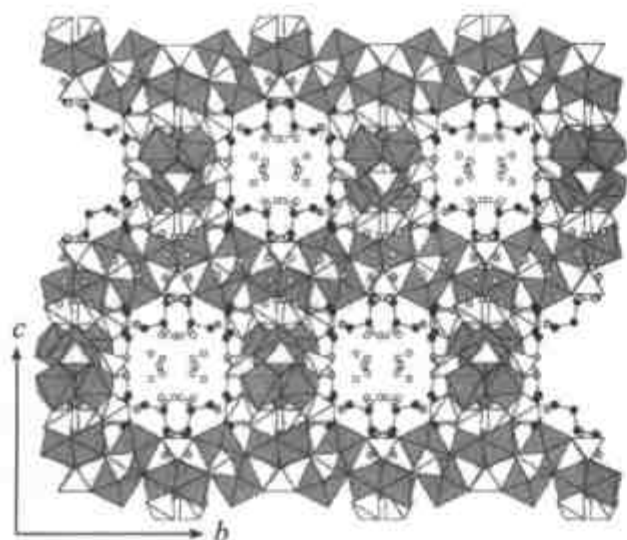


图 2.83 $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3]_2$
 $[\text{Ga}_4(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_3] \cdot 5.4\text{H}_2\text{O}$
 沿 a 方向的骨架结构
 1,4-丁二胺二阳离子和水分子位于孔道中.

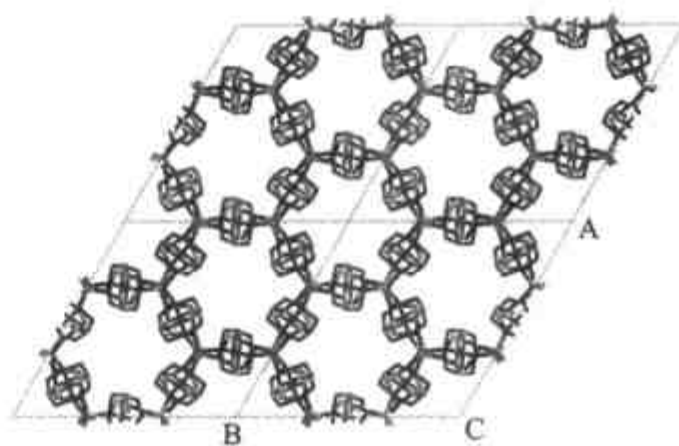


图 2.84 NTHU-1 沿 c 方向的骨架结构

NTHU-1 $[\text{Ga}_2(\text{DETA})(\text{PO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[213], DETA = 二乙烯三胺 | 具有二十四元环超大孔道, 在磷酸镓家族中具有最大孔径. NTHU-1 属于三方空间群 $R\bar{3}$, 晶胞参数 $a = 23.781(1)\text{\AA}$, $c = 13.466(1)\text{\AA}$. NTHU-1 的三维骨架结构中含有蜂窝状排列的六方密堆积孔道, 孔道方向平行于 c 轴 (图 2.84). 这些孔道的孔壁是由共顶点的 GaO_4 四面体, GaO_3N_3 八面体和 PO_4 四面体组成. 模板剂二乙烯三胺 (DETA) 分子以三齿配体的形式与 Ga 原子配位. 一维孔道内的二十四元环窗口有些扭曲, 它由 12 个 GaO_4 四面体和 12 个 PO_4 四面体以 Ga-P 交替的方式围成 (最短 $\text{O} \cdots \text{O}$ 距离为 10.4\AA). 每个二十四元环孔道中含有 6 个侧面的十二元环窗口 (2 个 GaO_3N_3 八面体, 4 个 GaO_4 和 6 个 PO_4), 它们与邻近的孔道相通. 一些 $\text{P}=\text{O}$ 端基指向孔道. NTHU-1 的骨架密度为 $10.9\text{M}/1000\text{\AA}^3$ ($M = \text{Ga}, \text{P}$), 它属于低骨架密度的空旷骨架化合物结构类型.

2.5.3 超大孔与手性空旷骨架结构磷酸铟

在具有空旷骨架结构的磷酸铝和磷酸镓微孔化合物中, Al 和 Ga 可以采取 4, 5 或 6 配位, 而同族元素中较大的 In 原子在磷酸铟空旷骨架结构中的配位数全部是 6. Dhingra 和 Haushalter 报道了第一个以有机胺为模板剂的磷酸铟空旷骨架化合物 $[\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3][\text{In}_2(\text{HPO}_4)_4]$ ^[214]. 此后, 一系列具有新颖骨架结构的磷酸铟

微孔化合物被相继合成出来,其中包括十四元环超大孔磷酸铟 $4[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3] \cdot 3[\text{H}_3\text{O}] \cdot [\text{In}_9(\text{PO}_4)_6(\text{HPO}_4)_2\text{F}_{16}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}^{[215]}$, 十六元环磷酸铟^[216]和具有螺旋孔道的磷酸铟 $[\text{In}(\text{OH})\text{PO}_4][\text{H}_3\text{O}]^{[217]}$.

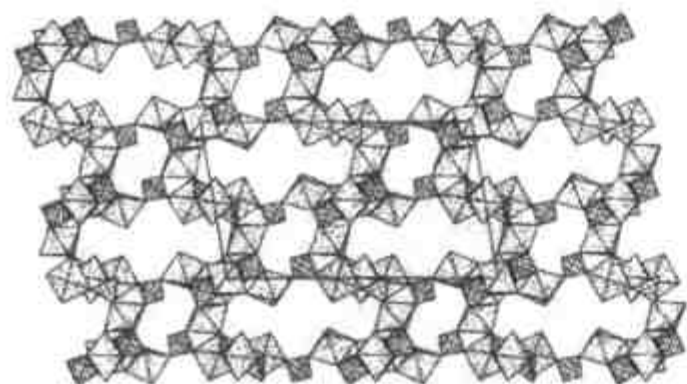


图 2.85

$4[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3] \cdot 3[\text{H}_3\text{O}] \cdot [\text{In}_9(\text{PO}_4)_6(\text{HPO}_4)_2\text{F}_{16}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 沿 $[010]$ 方向的骨架结构^[215].

$4[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3] \cdot 3[\text{H}_3\text{O}] \cdot [\text{In}_9(\text{PO}_4)_6(\text{HPO}_4)_2\text{F}_{16}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}^{[215]}$ 具有十四元环孔道,它属于单斜空间群 $P2_1/n$, 晶胞参数 $a = 13.616(2)\text{Å}$, $b = 9.372(2)\text{Å}$, $c = 23.293(4)\text{Å}$, $\beta = 99.44(2)^\circ$. 骨架结构由 $\text{In}(\text{O},\text{F})_6$ 八面体和 PO_4 四面体构成, F 处于端基或桥联两个 In 原子的位置上. 图 2.85 中给出了其骨架结构. 沿着 $[010]$ 方向,它具有交叉的十四元环和八元环孔道. 十四元环孔道呈椭圆形,孔径

为 $6.5\text{Å} \times 14\text{Å}$. 沿着 $[110]$ 和 $[\bar{1}\bar{1}0]$ 方向有其他的八元环孔道与这些孔道相交叉.

$[\text{H}_3\text{O}][\text{In}(\text{OH})\text{PO}_4]^{[217]}$ 属于手性空间群 $P4_12_12$, 因而其晶胞成分也是手性的. 晶胞参数 $a = 9.412(3)\text{Å}$, $c = 11.156(4)\text{Å}$. 该结构中含有由 InO_6 八面体以顺式共

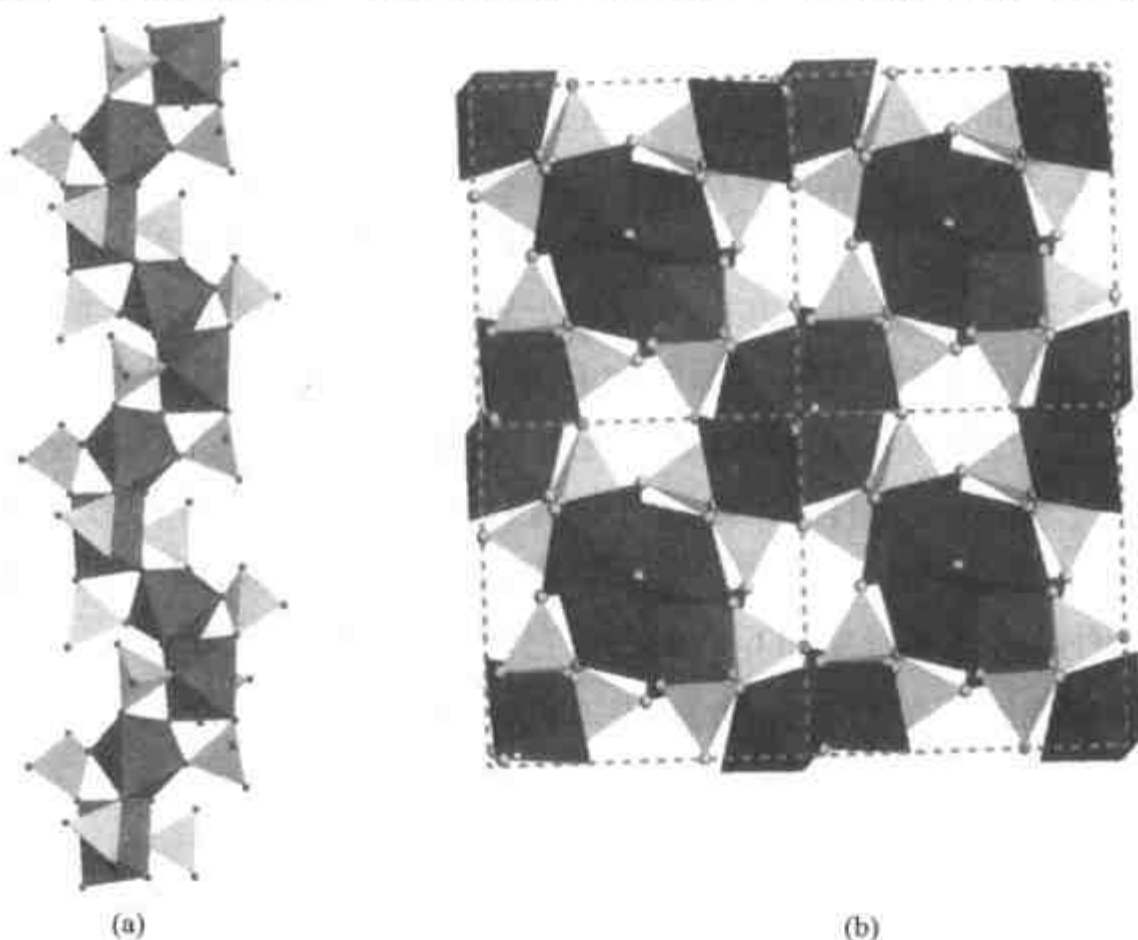


图 2.86

(a) $[\text{H}_3\text{O}][\text{In}(\text{OH})\text{PO}_4]$ 中骨架结构由 InO_6 八面体以顺式共顶点连接而形成的螺旋链; (b) 沿 c 方向的骨架结构.

顶点连接而形成的螺旋链,相邻的 InO_6 八面体通过 OH 基桥连.如图 2.86(a)所示,螺旋链的中心轴为沿结晶学 c 轴的二重螺旋轴.这些螺旋链间通过 PO_4 四面体连接成三维骨架结构.每个 PO_4 四面体与同一螺旋链上邻近的两个 InO_6 八面体共用两个氧顶点,剩下的两个顶点与邻近的螺旋链中两个相邻的 InO_6 八面体共享.4 个以 4_1 轴相关的螺旋链围成一个呈四方形窗口的孔道[图 2.86(b)].

2.5.4 超大孔与手性空旷骨架结构磷酸锌

在空旷骨架金属磷酸盐微孔化合物中,磷酸锌展示了丰富的组成化学和结构的多样性^[218].一系列含二十四元环,二十元环和十六元环孔道的超大孔以及含螺旋孔道结构的磷酸锌微孔化合物引起了人们的关注.

ND-1^[219] [$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2(\text{PO}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{DACH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, DACH: 1,2-环己二胺]具有二十四元环孔道.它属于菱方晶系,空间群为 $R\bar{3}$,晶胞参数 $a = 33.401(7)\text{\AA}$, $c = 9.241(4)\text{\AA}$.其骨架是由 ZnO_4 和 PO_4 四面体通过共用氧顶点构成,结构中存在三桥氧原子,它键连 2 个 Zn 原子和 1 个 P 原子.图 2.87 给出了 ND-1 沿 c 轴方向观看的结构图,二十四元环孔道以蜂窝状六方密堆积形式排列,P—OH 基团指向孔道. *trans*-1,2-DACH 分子和 H_2O 分子位于孔墙附近.尽管在合成中使用的是 *cis*-和 *trans*-1,2-DACH 的混合物,在 ND-1 中只有 *trans*-1,2-DACH 存在于结构中.由于结构具有对称中心,因此孔道中存在着 *trans*-1,2-DACH 的 (1*S*, 2*S*) 和 (1*R*, 2*R*) 一对对映体.在沿 c 轴的二十四元环孔道内,以三角形排列并处于同一 z 坐标平面内的三个有机胺分子具有同一手性,它们与邻近一层交错排列的三角形位置上的三个有机胺分子具有相反的手性. ND-1 孔道中模板剂之间的空间是空穴,空穴的尺寸为 8.6\AA . ND-1 具有较低的骨架密度, $\text{FD} = 12.1\text{M}/1000\text{\AA}^3$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{P}$).

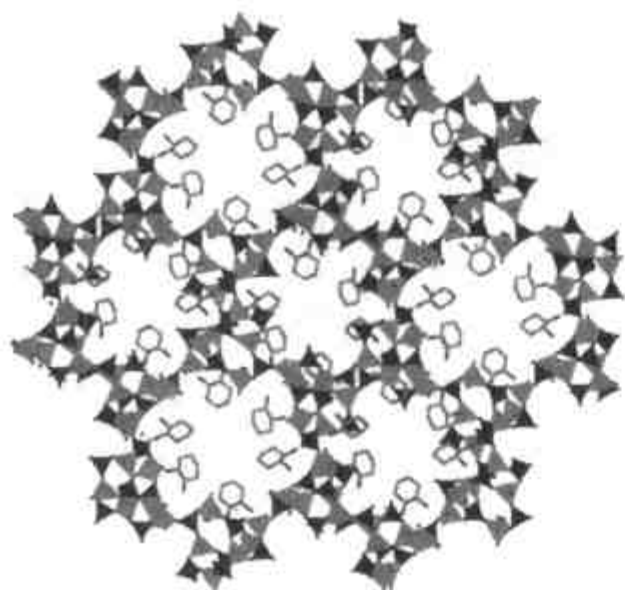


图 2.87 ND-1 沿 c 方向的骨架结构^[219]

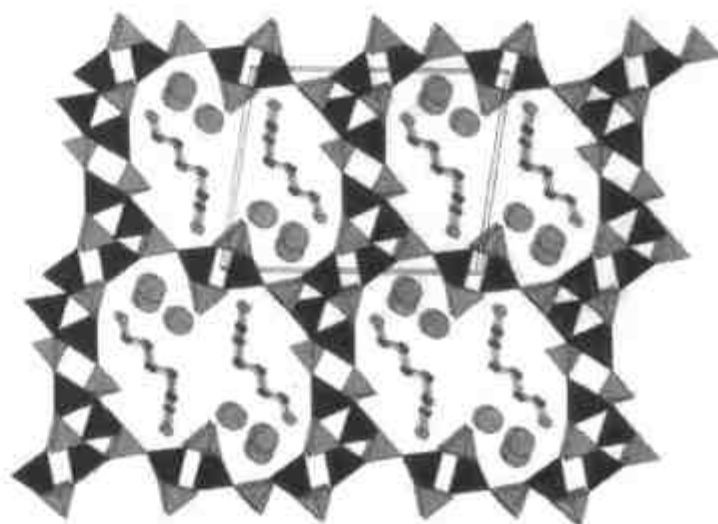


图 2.88
 $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_3]$
 $[\text{Zn}_4(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
 沿 $[100]$ 方向的骨架结构^[220].

$[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_3][\text{Zn}_4(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}^{[220]}$ 具有二十元环孔道. 它属于三斜空间群 $P-1$, 晶胞参数 $a = 5.2016(4)\text{Å}$, $b = 13.6024(11)\text{Å}$, $c = 17.2394(13)\text{Å}$, $\alpha = 97.869(2)^\circ$, $\beta = 93.302(2)^\circ$, $\gamma = 91.828(2)^\circ$. 其骨架由 ZnO_4 , PO_4 和 HPO_4 四面体构成. 结构中除了 $\text{Zn}-\text{O}-\text{P}$ 键外, 还存在由三桥氧连接的 $\text{Zn}-\text{O}-\text{Zn}$ 键. 其骨架中含有三、四、五和二十元环. 图 2.88 给出了它沿 $[100]$ 方向的骨架结构图. 沿此方向含有二十元环孔道, 其直径为 $8.0\text{Å} \times 16.0\text{Å}$, 质子化的有机胺分子和 H_2O 分子位于孔道中.

$[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3][\text{Zn}_4(\text{PO}_4)_3(\text{HPO}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}^{[221]}$ 具有螺旋孔道. 它属于手性空间群 $P2_1$, 晶胞参数 $a = 10.021(4)\text{Å}$, $b = 8.286(3)\text{Å}$, $c = 11.856(7)\text{Å}$, $\beta = 103.13(1)^\circ$. 其骨架是由 ZnO_4 和 PO_4 四面体共顶点连接构成, 结构中存在 $\text{Zn}-\text{O}-\text{P}$ 键和 $\text{Zn}-\text{O}-\text{Zn}$ 键. 整个骨架结构可看作是由三、四、六和八元环构成. 三元环和四元环通过共边连接形成沿 b 方向的 1D 螺旋柱. 图 2.89(a) 显示了这些螺旋柱如何通过 HPO_4 基团连接形成沿 a 轴的八元环孔道. 沿 a 方向的八元环孔道与沿 b 方向的八元环孔道相互连接, 从而形成了交叉的螺旋孔道体系. 图 2.89(b) 中给出了该化合物沿 b 轴方向的骨架结构图.

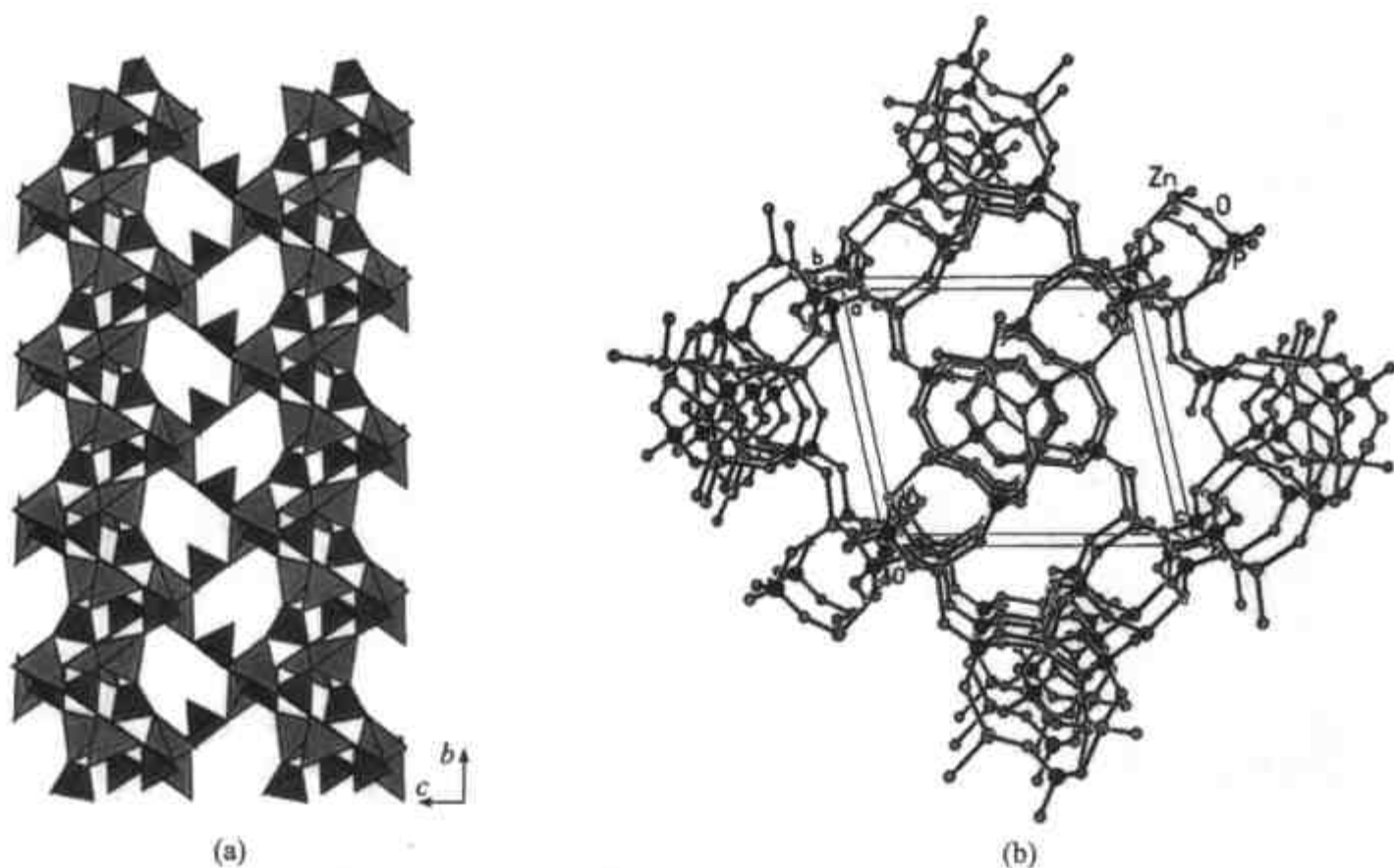


图 2.89 $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3][\text{Zn}_4(\text{PO}_4)_3(\text{HPO}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$

(a) 螺旋柱通过 HPO_4 基团连接形成沿 a 轴的八元环孔道及螺旋孔道;

(b) 沿 $[010]$ 方向的八元环孔道^[221].

2.5.5 超大孔空旷骨架结构磷酸铁和磷酸镍

1983年,超大孔类分子筛矿物黄磷铁矿^[222]结构的报道激发了人们对超大孔分子筛的追求.黄磷铁矿,即磷酸铁 $[\text{AlFe}_{24}(\text{OH})_{12}(\text{PO}_4)_{17}(\text{H}_2\text{O})_{24}] \cdot 51\text{H}_2\text{O}$ 属于六方晶系,空间群为 $P6_3/m$,晶胞参数 $a = 27.559\text{\AA}$, $c = 10.550\text{\AA}$.其骨架结构是由 FeO_6 , AlO_5 , AlO_6 多面体和 PO_4 四面体构成.该结构中最显著的特征是平行于 c 轴的孔道具有极大的自由孔径(14.2\AA).图2.90中给出了其骨架结构图.目前,人工合成的黄磷铁矿还未见报道,但人工合成的类分子筛微孔晶体化合物的孔道尺寸已超过了黄磷铁矿.

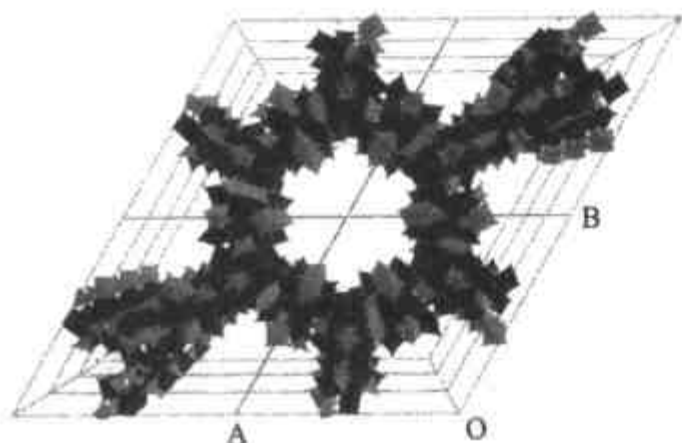


图 2.90 黄磷铁矿的骨架结构

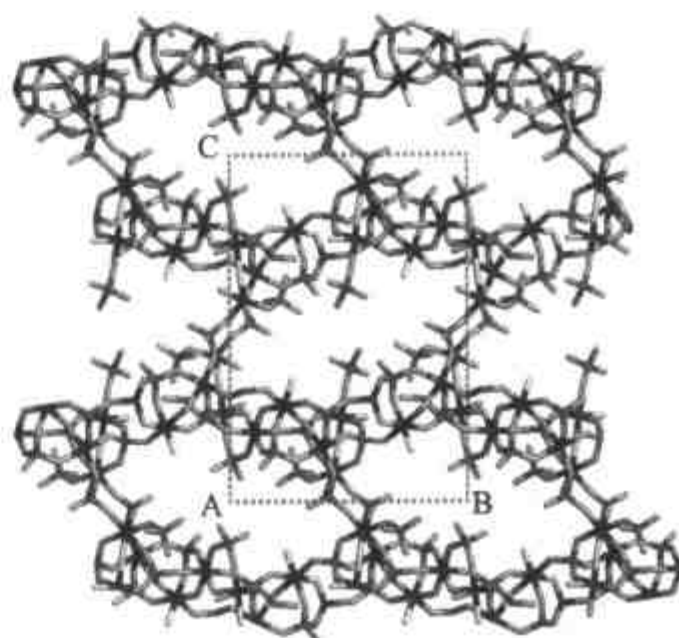
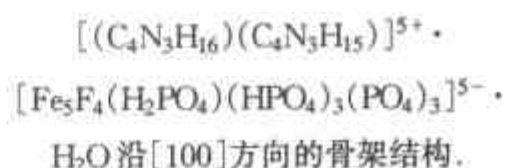


图 2.91



磷酸铁中另一超大孔道空旷骨架化合物是 $[(\text{C}_4\text{N}_3\text{H}_{16})(\text{C}_4\text{N}_3\text{H}_{15})]^{5+} \cdot [\text{Fe}_5\text{F}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_3(\text{PO}_4)_3]^{5-} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[223].它属于单斜空间群 $P2_1/n$,晶胞参数 $a = 9.670(1)\text{\AA}$, $b = 15.618(1)\text{\AA}$, $c = 22.563(1)\text{\AA}$, $\beta = 90.82(1)^\circ$.其骨架是由 FeO_6 , FeO_5F , FeO_6F_2 八面体和 PO_4 四面体构成.如图2.91所示,沿 $[100]$ 方向它具有由16个M原子围成的椭圆形一维孔道($M = \text{Fe}, \text{P}$),孔道的宽度为 $15.3\text{\AA} \times 4.5\text{\AA}$.沿着 $[010]$ 方向,具有由10个M原子围成的孔道.由于有 H_2PO_4 和 HPO_4 基团占据孔道,这些孔道比较狭窄.模板剂DETA和 H_2O 分子位于十六元环孔环道中.

VSB-5^[224] $(\text{Ni}_{20}[(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_6][(\text{HPO}_4)_8(\text{PO}_4)_4] \cdot 12\text{H}_2\text{O})$ 是一个含二十四元环超大孔的磷酸镍空旷骨架结构化合物.不同于其他超大孔空旷骨架微孔化合物,VSB-5具有良好的热稳定性以及磁性和催化性能等.VSB-5属六方空间群

$P6_3/m$, 晶胞参数 $a = 18.209(1)\text{\AA}$, $c = 6.3898(7)\text{\AA}$. 图 2.92 为 VSB-5 的骨架结构图. 沿着 $[001]$ 方向, 它具有一维的二十四元环孔道体系. 这些孔道是由 24 个 NiO_6 通过共面、共边和共顶点围成, 孔径为 10.2\AA .

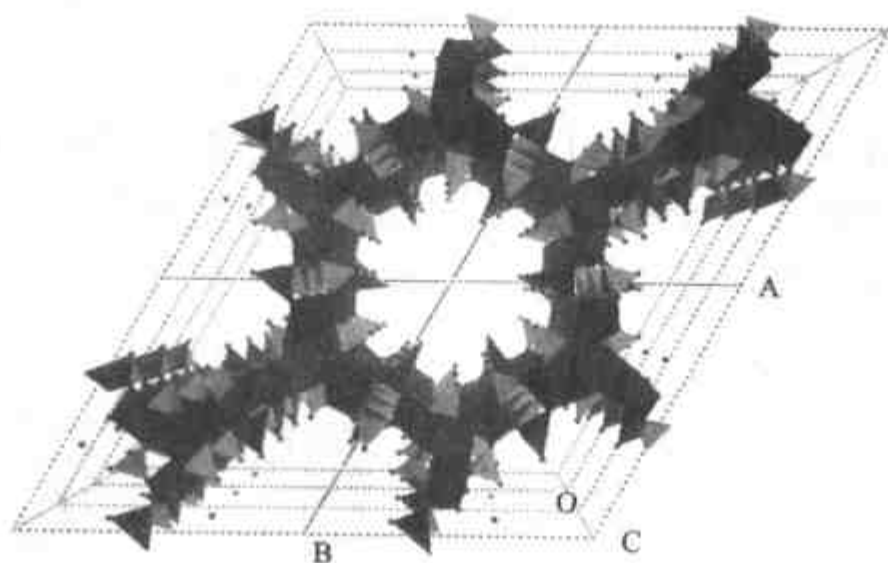


图 2.92 VSB-5 沿 c 方向的骨架结构

2.5.6 超大孔与手性空旷骨架结构磷酸钒

由于钒具有多种的价态(V, IV, III)和多样的配位状态(四面体、四方锥、扭曲和规则的八面体), 磷酸钒展示出丰富的结构化学. 磷酸钒空旷骨架结构微孔化合物中最惹人瞩目的两个例子是含有无机双螺旋链的 $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{K}_4[\text{V}_{10}\text{O}_{10}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4(\text{PO}_4)_7] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ^[225] 和含有巨大孔穴的 $[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{NH}]\text{K}_{1.35}[\text{V}_5\text{O}_9(\text{PO}_4)_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ^[226].

$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{K}_4[\text{V}_{10}\text{O}_{10}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4(\text{PO}_4)_7] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ^[225] 是一个含无机双螺旋链的手性磷酸钒化合物. 它属于手性空间群 $P4_3$, 晶胞参数 $a = 12.130\text{\AA}$, $c = 30.555\text{\AA}$. 其骨架结构由 VO_6 八面体、 VO_5 四方锥和 PO_4 四面体构成. 其基本结构单元为 VO 五聚物. 如图 2.93 所示, 它含有 4 个 V—O—V 键和 2 个 V—OH—V 键. 沿着 V—O 主干, 长的 V—O 键($\sim 2.4\text{\AA}$)和短的 V=O 键($\sim 1.7\text{\AA}$)相互交替. 五聚物沿 $[001]$ 方向按螺旋方式排列. 螺旋线相互缠绕在一起, 产生出一个双螺旋线, 如图 2.94 所示, 一部分 P 原子连接五聚合体, 一部分连接双螺旋线内的股, 而一部分则将双螺旋线间连接起来. 这些螺旋线的股以及双螺旋线间以极其复杂的形式通过共价键连接相互交织在一起, 构成了一个三维空旷骨架结构(图 2.95, 图 2.96). K^+ 和质子化的二甲胺分子位于孔洞之中.

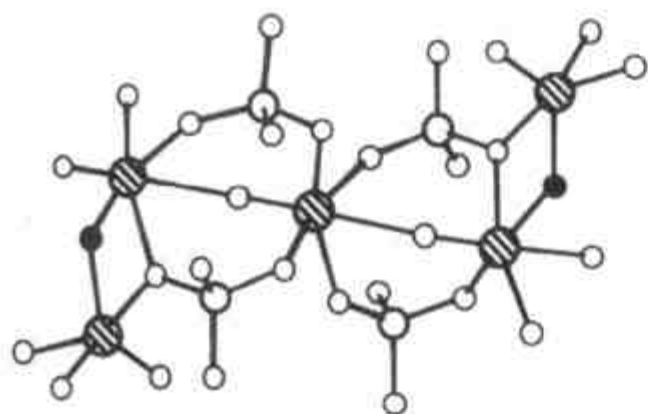


图 2.93 VO 五聚合体结构单元
五聚合体由 4 个 V—O—V 键, 2 个 V—OH—V 键以及磷酸根桥构成。由于沿着骨干存在着交替的 V—O 长键和 V—O 短键, 五聚合体不具有对称性。这些五聚合体通过额外的 P^{5+} 中心键连成三维骨架结构^[225]。

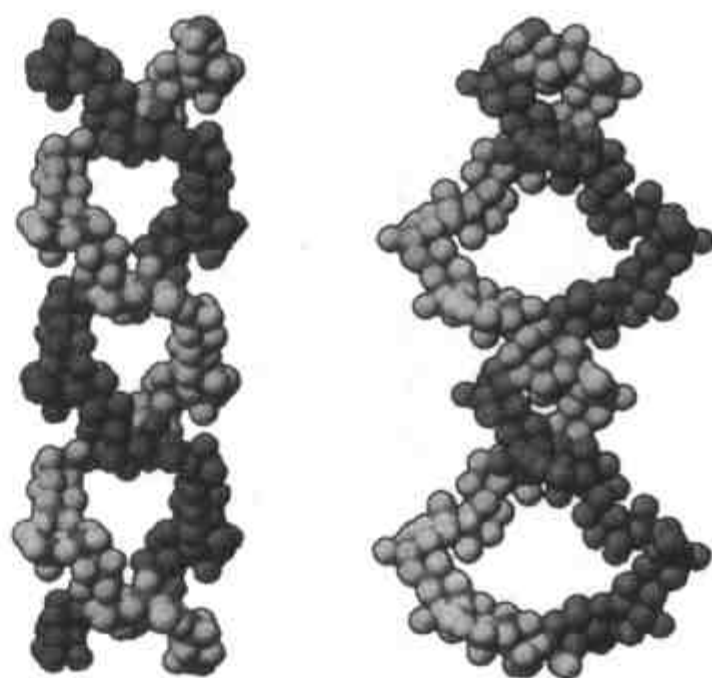


图 2.94 两个结晶学独立的 VO 螺旋链相互穿插在一起形成双螺旋链
不同颜色的螺旋链通过 P^{5+} 离子连接起来。(a) 沿 $[1\bar{1}0]$ 方向观看;(b) 沿 $[100]$ 方向观看。相互缠绕的螺旋线与另外的螺旋线形成了三维骨架结构^[225]。

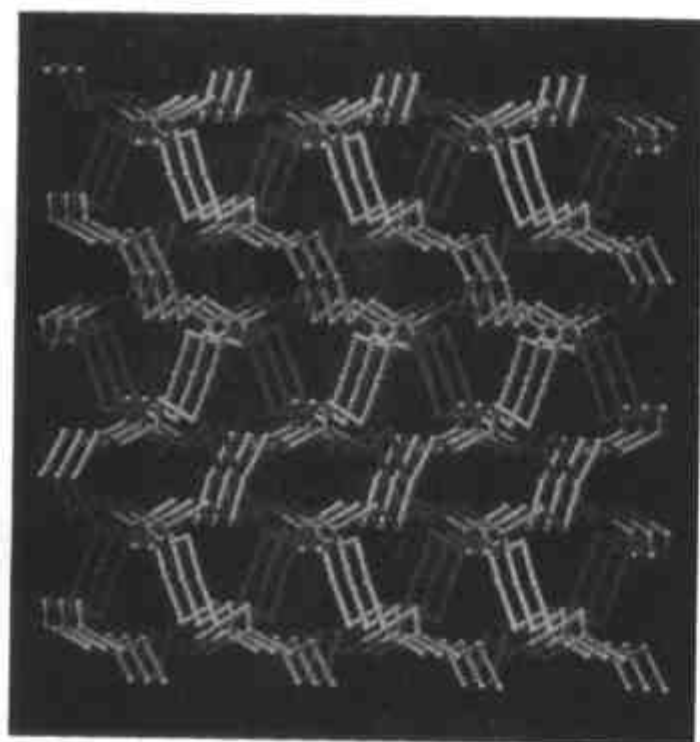


图 2.95 螺旋链相互缠绕的简单示意图^[225]

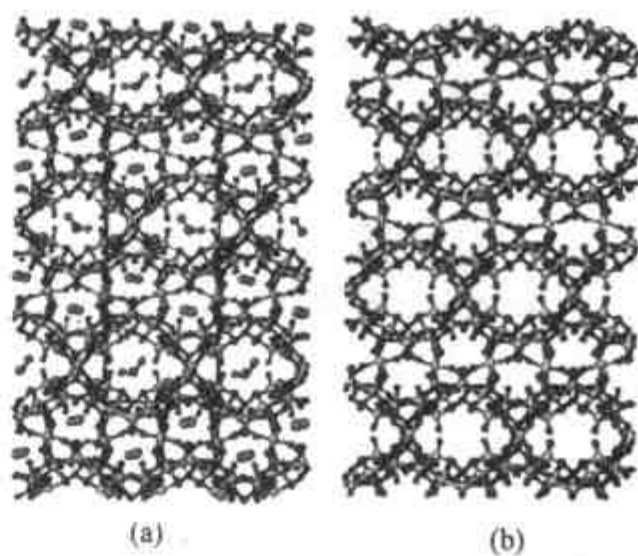


图 2.96 晶胞内容的投影图
(a) 沿 $[100]$ 方向观看, 孔道中填有 $(CH_3)_2NH_2^+$ 离子;(b) 沿 $[010]$ 方向观看, 孔道中所有的阳离子被忽略^[225]。

$[HN(CH_2CH_2)_3NH]K_{1.35}[V_5O_9(PO_4)_2] \cdot xH_2O$ ^[226] 属于立方空间群 $I-43m$,

晶胞参数 $a = 26.247 \text{ \AA}$, 骨架密度为 $9.3 \text{ M}/1000 \text{ \AA}^3$ ($M = \text{V}, \text{P}$). 它是一个含巨大孔穴的空旷骨架结构磷酸钒化合物, 孔穴的最大孔径为三十二元环. 其骨架结构是由 VO_5 四方锥和 PO_4 四面体构成, 所有 V 原子都有 $\text{V}=\text{O}$ 基团, 以十字形的 V_5 五聚合体形式存在.

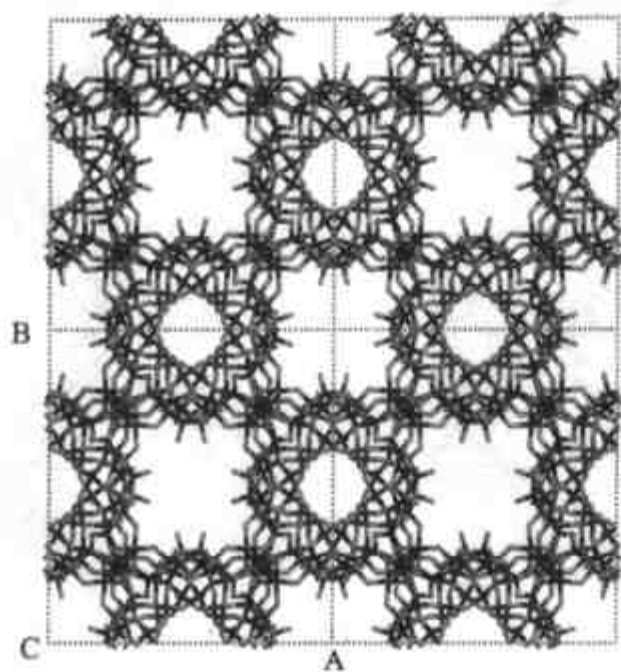


图 2.97 $[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{NH}]\text{K}_{1.35}[\text{V}_5\text{O}_9(\text{PO}_4)_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的骨架结构^[226]

该结构最显著的特征是存在巨大的孔穴, 其中心位于 $(0, 0, 0)$ 和 $(1/2, 1/2, 1/2)$ 位置. 其对称性为 $-43m$. 图 2.97 给出了该化合物沿 $[100]$ 方向的骨架结构图. 每个孔穴中含有 12 个双质子化的 DABCO 阳离子 $[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3]\text{NH}_2^+$ 和 32 个 K^+ 离子. 位于 $(0, 0, 0)$ 的大孔穴有 6 个十六元环的窗口, 通过这些窗口与其他孔穴连接. 如图 2.98 所示, 含有 $(0, 0, 0)$ 中心孔穴的通道与含 $(1/2, 1/2, 1/2)$ 中心的通道相互穿插, 但相互独立, 并不交叉.

中心孔穴的通道与含 $(1/2, 1/2, 1/2)$ 中心的通道相互穿插, 但相互独立, 并不交叉.

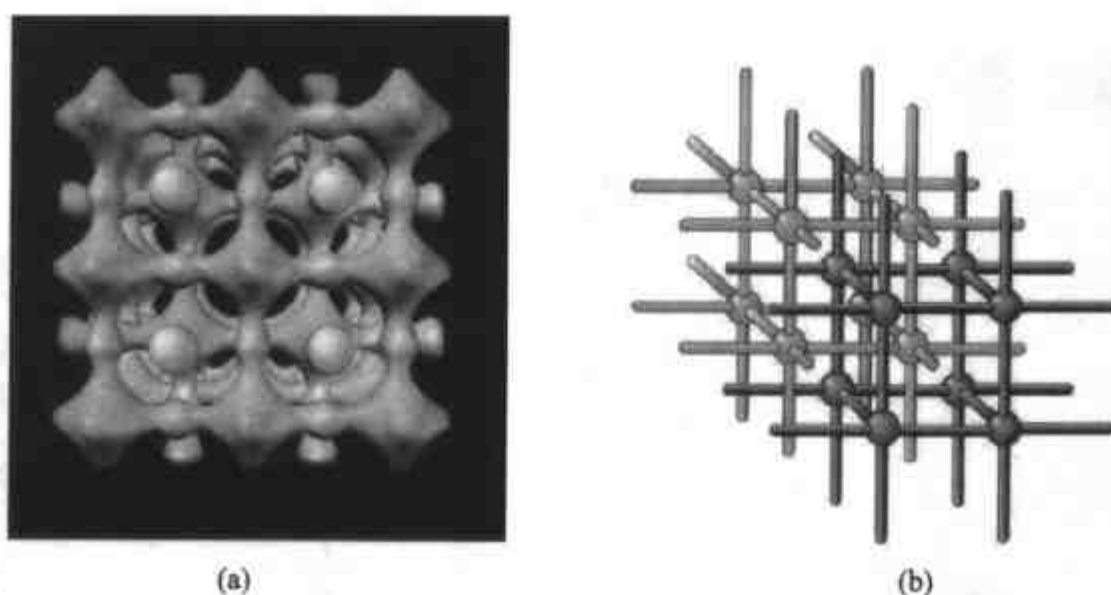
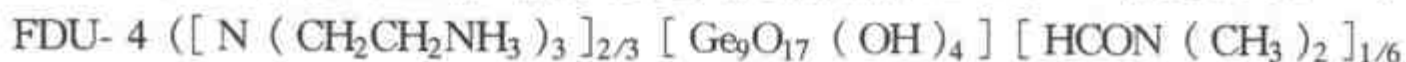


图 2.98 (a) 沿着 $[100]$ 方向观看孔道的等值面和 (b) 孔道的示意图^[226].

2.5.7 超大孔与手性空旷骨架结构氧化锆

前面描述的主要是一些金属磷酸盐空旷骨架化合物, 它们的结构中含有四配位、五配位或六配位的金属原子以及四配位的 P 原子. 具有四面体骨架结构的氧化锆分子筛类化合物比较少, 但含有 4, 5 和 (或) 6 配位 Ge 原子的空旷骨架化合物却占一定比例^[227], 其中最显著的例子是超大孔氧化锆 FDU-4^[228] 和 ASU-16^[229].



$(\text{H}_2\text{O})_{11/3}$ ^[228]是一个具有二十四元环超大孔道的氧化锗类分子筛空骨架结构化合物.它属于六方空间群 $P6_3cm$,晶胞参数 $a = 23.941(3)\text{\AA}$, $c = 9.798(2)\text{\AA}$. FDU-4 的次级单元(SBU)为由 9 个 Ge 原子组成的团簇:1 个 Ge 原子采取扭曲的四方锥几何配位,4 个 Ge 原子采取三角双锥几何配位,4 个 Ge 原子采取扭曲的四面体几何配位[图 2.99(a)].相邻的 SBU 之间通过桥氧连接产生出一个交叉的三维孔道体系.如图 2.99(b)所示,沿着结晶学 c 轴有十二元环和二十四元环孔道,它们都以蜂窝状六方密堆积形式排列.每个二十四元环孔道周围有 6 个十二元环孔道,二十四元环孔道的直径为 $12.65\text{\AA} \times 9.52\text{\AA}$.二十四元环孔道的孔壁含有十二元环窗口,从而导致 FDU-4 具有交叉的孔道体系. FDU-4 具有较低的骨架密度, $FD = 11.1\text{Ge}/1000\text{\AA}^3$.有机胺分子位于十二元环孔道内,一些溶剂分子,如 DMF 和 H_2O 分子位于二十四元环孔道,并呈无序状态.

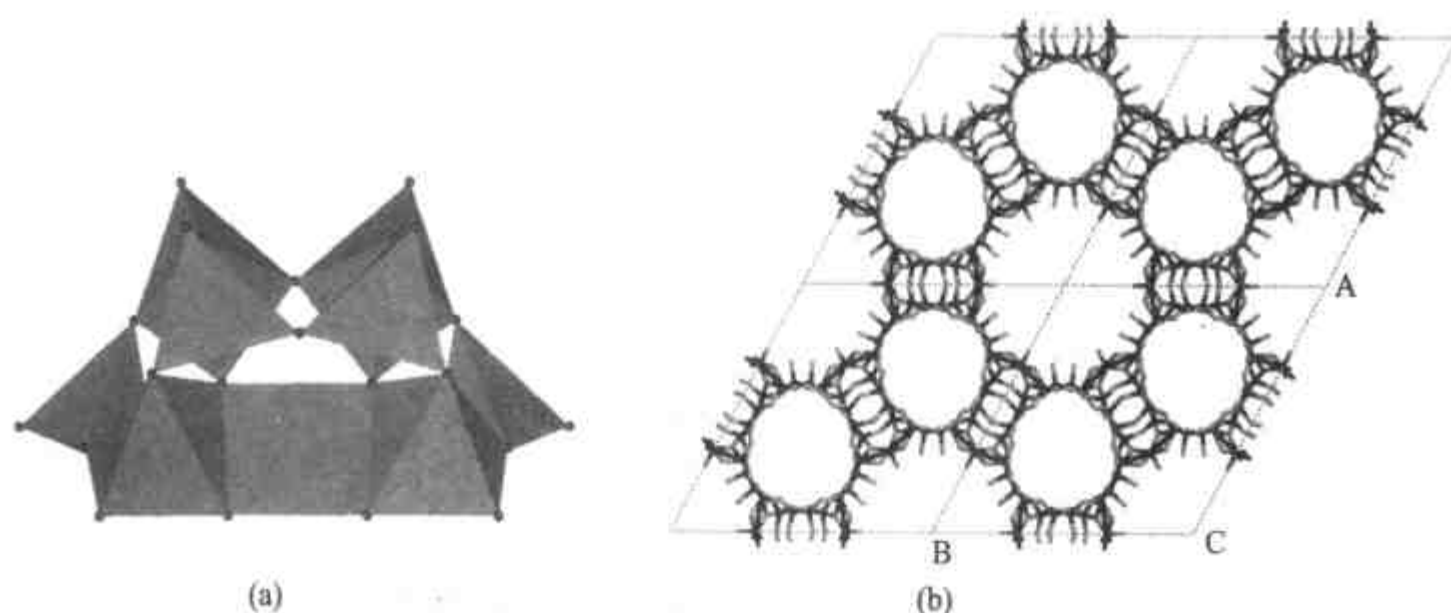


图 2.99 FDU-4

(a) SBU; (b) 沿 c 轴方向观看的骨架结构.

ASU-16^[229] ($[\text{H}_2\text{DAB}]_3[\text{Ge}_{14}\text{O}_{29}\text{F}_4][\text{DAB}]_{0.5} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, DAB:1,4-丁二胺),具有二十四元环孔道,它属于正交空间群 $I222$,晶胞参数 $a = 16.9109(8)\text{\AA}$, $b = 24.267(2)\text{\AA}$, $c = 30.210(3)\text{\AA}$,其结构是由两个组成相同,结晶学上独立的团簇构成.如图 2.100(a)所示,每个团簇包括 7 个 GeO 多面体:4 个 GeO_4 四面体,2 个 GeO_4F 三角双锥和一个 GeO_5F 八面体.这些团簇通过共享 4 个四面体和 1 个 GeO_4 单元的氧顶点由 5 个键相互连接起来,从而 ASU-16 在 a 轴方向存在一维二十四元环孔道,如图 2.100(b)所示,孔道呈椭圆形,自由直径为 $8.5\text{\AA} \times 15\text{\AA}$. ASU-16 具有非常低的骨架密度, $FD = 8.6\text{Ge}/1000\text{\AA}^3$.在垂直于二十四元环孔道方向有八、十和十二元环窗口,2 个有机胺分子位于十元环和十二元环窗口内,其余的位于二十四元环孔道内.在 ASU-16 中,团簇内 Ge—O—Ge 的键角处于很窄的范围,约为 119.2° ,而连接团簇间的 5 个 Ge—O—Ge 键角在 $133.5 \sim 146.5^\circ$ 范围内,因而

ASU-16 的骨架结构可被描述为刚性的团簇通过柔性的 Ge—O—Ge 连接起来的一个组装体。

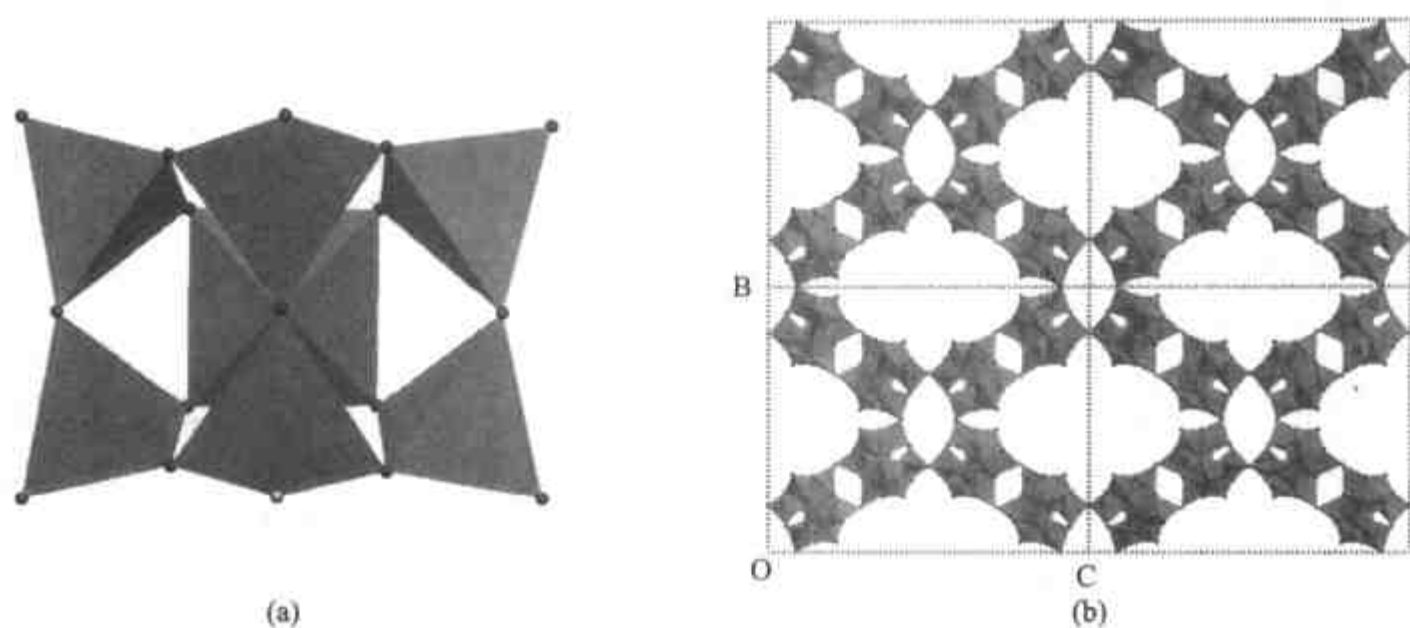


图 2.100 ASU-16
(a) 结构单元; (b) 沿 a 轴观看的骨架结构。

2.5.8 超大孔空旷骨架结构硫化铟

尽管硅铝酸盐和金属磷酸盐等可以形成分子筛微孔结构,但硫化物的类似物通常是高致密相结构,主要原因在于同分子筛骨架中的 T—O—T 键角相比较, T—S—T 具有相对较小的键角.为了形成高度空旷的骨架结构,O'Keeffe 和 Yaghi

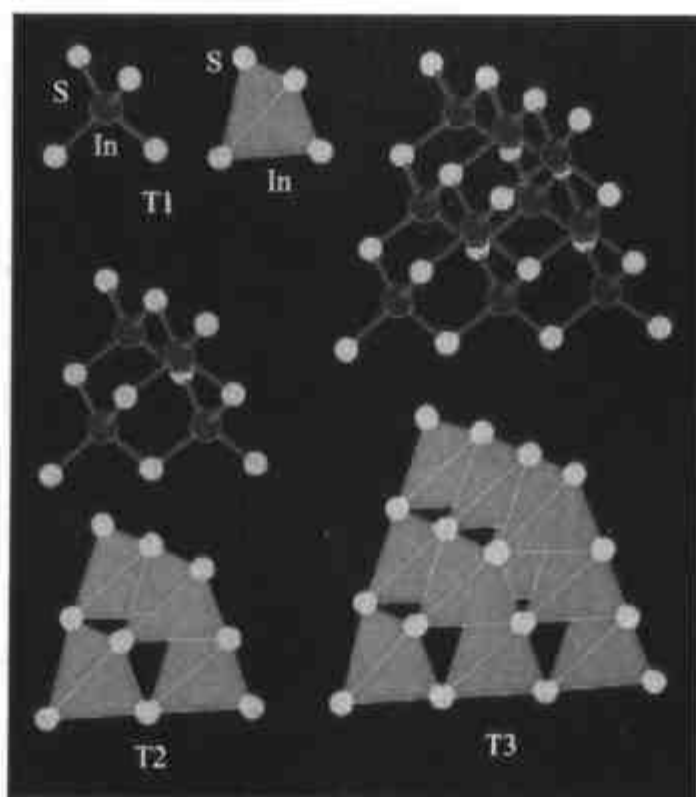


图 2.101 超四面体家族 T_n 中的头三个单元^[230]

等提出了用超四面体代替简单的 TX_4 四面体的合成途径,并成功地合成出具有超大孔洞和孔道的硫化铟 ASU-31 和 ASU-32^[230].图 2.101 中给出了超四面体家族 T_n 中的头三个单元.

ASU-31 [$In_{10}S_{18}(HPP)_6(H_2O)_{15}$, HPP = hexahydro-2H-pyrimido[1,2- α]pyrimidine] 属于立方空间群 I-43m, $a = 34.080\ 2(7)\text{\AA}$. 其骨架基于 SOD 笼(图 2.102 左上角). 在 SOD 结构中,它具有规则的 TX_4 四面体, T—X—T 最大键角为 161° (图 2.102, 上中). 但通过协同地旋转四面体,这个值会减小(图 2.102, 右上). ASU-31 由 T_3 超四面体构筑,它具有非常空旷的大孔洞,这些孔洞位于体心立方晶胞的顶角和中心位置. 孔洞的固定直径(固定在孔洞中球的直径)为 25.6\AA .

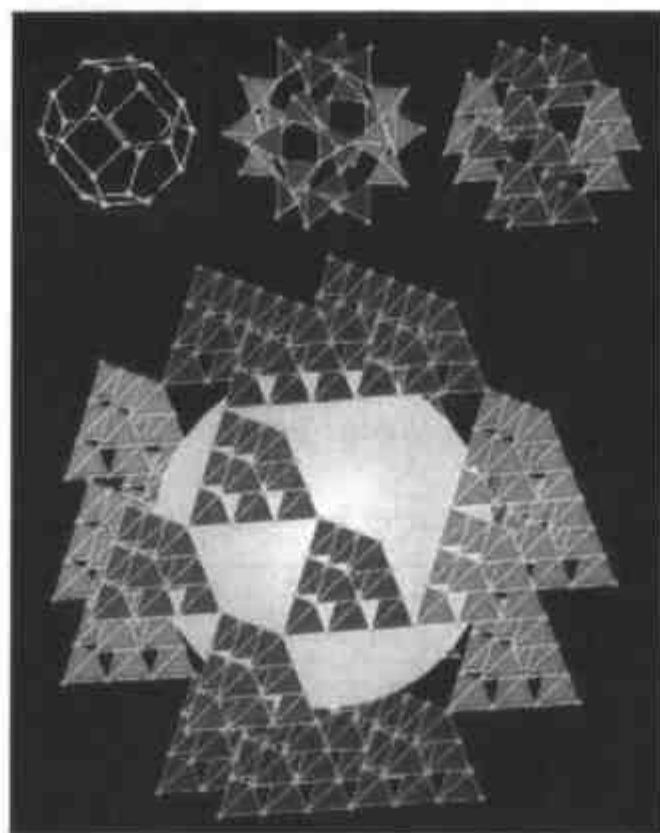


图 2.102

(左上)立方方钠石 TX_2 骨架的晶胞,显示了 T 原子的位置。(上中)具有最大 T—X—T 键角的方钠石骨架中的 TX_4 四面体。(右上)收缩的方钠石骨架, T—X—T 键角为 109° 。(底)由收缩的 T_3 超四面体构筑的 ASU-31 的骨架. 大球固定在晶胞的体心位置上.

ASU-32 属于四方空间群 I-4m2, $a = 35.452(7)\text{\AA}$, $c = 17.330\ 4(1)\text{\AA}$. ASU-32 的结构基于 CrB_4 的四方网络^[231]. 图 2.103 给出了它的骨架结构,它具有沿 c 轴方向的一维孔道. ASU-32 中的四面体单元为 T_3 超四面体.

值得指出的是, ASU-31 和 ASU-32 中的阳离子可以被 Na^+ 交换. O'Keeffe 和 Yaghi 等比较了 ASU-31 和 ASU-32 同其他超大孔分子筛类材料的孔道大小. 从表 2.8 中可以看出, ASU-31 和 ASU-32 具有最大的孔径.

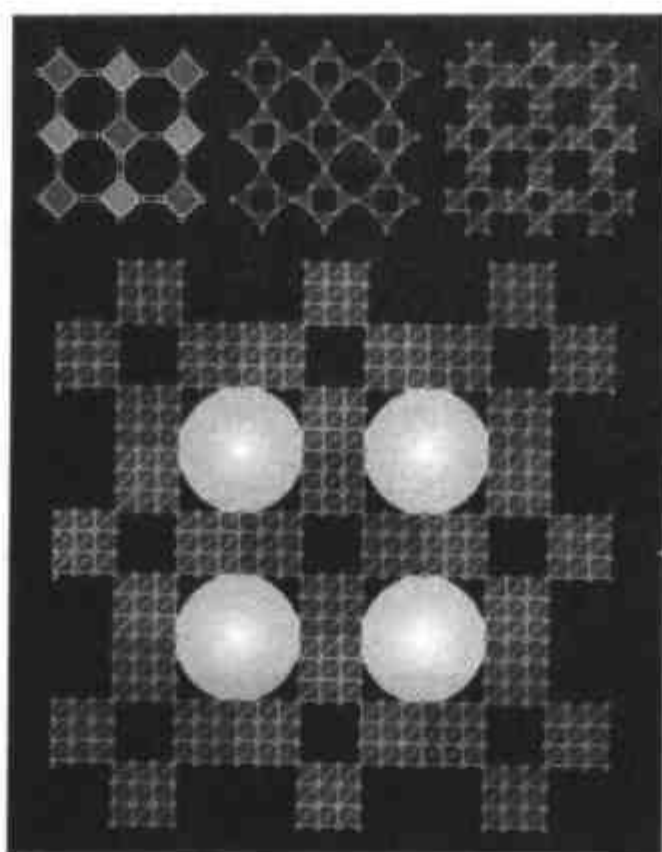


图 2.103

(左上) CrB_4 在(001)面投影的四方四连接的 B 网络, 双线代表指向纸面上和下的键。(上中)具有最大 T—X—T 键角的同一四面体骨架。(右上) T—X—T 键角收缩为 109° 的同一四面体骨架。(底)由收缩的 T_3 超四面体构筑的 ASU-32 的骨架, 大球固定在平行于 c 轴的孔道中。

表 2.8 一些结构中自由球和固定球的尺寸

结构名称	骨架类型	孔道的维数	自由直径/ \AA	自由体积/ \AA^3	固定直径/ \AA	固定体积/ \AA^3
ASU-31	SOD	3	11.2	736	25.6	8785
八面沸石	FAU	3	7.1	187	11.1	720
Cloverite	CLO	3	6.0	113	15.5	1950
ASU-32	CrB_4	1	14.4	1563	17.2	2664
VPI-5	VFI	1	11.7	839	12.2	951

注: 自由直径为沿着孔道能自由移动的球的最大直径; 固定直径为在最大孔洞中球(固定球)的最大直径。

第六节 结 束 语

本章介绍了分子筛以及类分子筛空旷骨架结构无机微孔化合物的结构特点。分子筛的骨架结构是指由四面体骨架原子构成的刚性的孔道结构, 它们具有重要的实际应用价值, 尤其是大孔分子筛、手性孔道结构分子筛和大孔与小孔交叉孔道分子筛是人们极其渴求的。目前, 各类空旷骨架结构化合物的出现, 极大地丰富了无机微孔化合物的结构化学。然而, 严格地讲, 多数类分子筛空旷骨架化合物并不

属于微孔化合物,因为它们的孔道通常被模板剂分子所占据,模板剂的除去会导致骨架结构受破坏,从而这类化合物不具有允许其他客体分子出入的自由孔道.最近,许多科学家正致力于开发脱除模板剂稳定骨架的新方法.

尽管已知的骨架结构类型是有限的,然而理论上的假想结构是无限的.随着合成化学的发展,尤其是水热组合合成化学技术的出现,大量具有新颖骨架结构的假想结构化合物将被合成.

参 考 文 献

- [1] Breck D W. Zeolite molecular sieves, structure, chemistry, and use. London: Wiley and Sons, 1974
- [2] Smith J V. Structural and Geometrical Crystallography. New York: Wiley, 1982
- [3] Mertens M, Martens J A, Grobet P J, Jacobs P A. Guidelines for mastering the properties of molecular sieves-relationship between the physicochemical properties of zeolite systems and their low dimensionality(Barthomeuf Eds D, Derouane EG and Höldrich W.). NATO ASI, Ser, B, Vol. 221. Plenum Press, New York, London, 1990
- [4] Bekkum van H, Flanigen E M, Jacobs P A, Jansen J C (Editors). Introduction to zeolite science and practice, studies in surface and catalysis", Elsevier. 2001
- [5] Baerlocher Ch, Meier W M, Olson D H. Atlas of zeolite framework types, Elsevier. 2001
- [6] <http://www.iza-structure.org/databases>
- [7] Cheetham A K, Férey G, Loiseau T. Open-framework inorganic materials, Angew. Chem. Int. Ed. 1999, 38:3268~3292
- [8] Bennett J M, Cohen J M, Artioli G, Pluth J J, Smith J V. Crystal structure of $\text{AlPO}_4\text{-21}$, a framework aluminophosphate containing tetrahedral phosphorus and both tetrahedral and trigonal-bipyramidal aluminum in 3-, 4-, 5-, and 8-rings, Inorg. Chem. 1985, 24:188~193
- [9] Parise J B, Day C S. The structure of trialuminium tris(orthophosphate) hydrate, $\text{AlPO}_4\text{-21}$, with clathrated ethylenediamine, $\text{Al}_3(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, and pyrrolidine, $\text{Al}_3(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_9\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$, Acta Crystallogr. 1985, c41:515~520.
- [10] Davis M E, Saldarriaga C, Montes C, Garces J, Crowder C. A molecular sieve with eighteen-membered rings, Nature. 1988, 331:698~699
- [11] Davis M E, Saldarriaga C, Montes C, Garces J, Crowder C. VPI-5: The first molecular sieve with pores larger than 10 angstroms, Zeolites. 1988, 8: 362~439
- [12] McCusker L B, Baerlocher Ch, Jahn E and Bülow M. The triple helix inside the large-pore aluminophosphate molecular sieve VPI-5, Zeolites. 1991, 11:308~313
- [13] Wilson S T, M Lok B, Messian C A, Cannan T R, Flanigen E M. Aluminophosphate molecular sieves- a new class of microporous crystalline inorganic solids, J. Am. Chem. Soc. 1982, 104:1146~1147
- [14] Lowenstein W Am. Mineral. 1954, 39:92
- [15] Meier W M. Molecular Sieves, Soc. Of Chem. And Ind. London, 1968. 10~27
- [16] Meier W M, Olson D H. Atlas of zeolite structure types. 2 nd rev. ed. Butterworths, London, 1987. 5
- [17] Smith J V. Topochemistry of zeolites and related materials. I. Topology and geometry, Chem. Rev. 1988, 88:149~182
- [18] Meier W M, Baerlocher C. Zeolite type frameworks: connectivities, configurations and conformations,

- Molecular Sieves, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1999, 2: 141 ~ 161
- [19] McCusker L B, Liebau F, Engelhardt G. Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts (IUPAC Recommendations 2001), *Microporous and mesoporous materials*. 2003, 58: 3~13
- [20] Newsam J M. The zeolite cage structure, *Science*. 1989, 231: 1093~1099
- [21] McCusker L B, Baerlocher C. Zeolite structures. 37~56, in *Introduction to Zeolite Science and Practice*, Studies in Surface and Catalysis. 2001, 137. Bekkum H van, Flanigen E M, Jacobs P A, Jansen (Editors) J C, Elsevier, 2001
- [22] Martens J A, Jacobs P A. Crystalline microporous phosphates: a family of versatile catalysts and adsorbents, *Elsevier Science B*. 1994, 85: 653~685
- [23] Flanigen E M, Lok B M, Patton R L, Wilson S T. New developments zeolite science and technology. *Proceed. 7th Int. Zeolite Conf.* Eds. Murakami, Lijima A. and Ward J W. Kodansha, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, 1986. 103
- [24] Flanigen E M, Patton R L, Wilson S T. Innovation in zeolite material science. Eds. Grobet P J, Mortier W J, Vansant E F, Schulz-Ekloff G, *Stud. Surf. Sci. Catal. No. 37*. Elsevier, Amsterdam, 1988. 13
- [25] Mertens M, Martens J A, Grobet P J, Jacobs P A. Guidelines for mastering the properties of molecular sieves—relationship between the physicochemical properties of zeolite systems and their low dimensionality. Barthomeuf D, Derouane E G and Höldrich W. NATO ASI, Ser. B, Vol. 221. Plenum Press, New York, London, 1990. 1
- [26] Martens J A, Mertens M, Grobet P J, Jacobs P A. Innovation in zeolite materials science. Grobet P J, Mortier W J, Vansant E F, Schulz-Ekloff G. *Stud. Surf. Sci. Catal. No. 37*. Amsterdam: Elsevier, 1988. 97
- [27] Yang L, Aizhen Y, Qinhu X. Acidity, diffusion and catalytic properties of the silicoaluminophosphate SAPO-11, *Appl. Catal.* 1991, 67: 169~177
- [28] Zubowa H-L, Alsdorf E, Fricke R, Neissendorfer F, Richter-Mendau J, Schreier, Zeigan D, Zibrowius B. Synthesis and properties of the silicoaluminophosphate molecular sieve SAPO-31, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1990, 86(12): 2307~2312
- [29] Xu Y, Maddox P, Couves J W. The synthesis of SAPO-34 and CoSAPO-34 from a triethylamine-hydrofluoric acid-water system, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1990, 86(2): 425~429
- [30] Maistriau L, Dumont N, Nagy J B, Gabelica Z, Derouane E G. Single and two-liquid-phase synthetic routes to SAPO-37, *Zeolites*. 1990, 10(4): 243~250
- [31] Feuerstein M, Lobo R F. Characterization of Li cations in zeolite LiX by solid-state NMR spectroscopy and neutron diffraction, *Chem. Mater.* 1998, 10(8): 2197~2204
- [32] Costenoble M L, Mortier W J, Uytterhoeven J B. Location of cations in synthetic zeolites X and Y. Part 4. exchange limiting factors for Ca^{2+} in zeolite Y, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*. 1976, 72: 1877~1883
- [33] Vitale G, Mellot C F, Bull L M, Cheetham A K. Neutron diffraction and Computational study of zeolite NaX: influence of Si^{IV} cations on its complex with benzene, *J. Phys. Chem. B*. 1997, 101: 4559
- [34] Kim Y, Han Y W, Seff K. Crystal structure of fully dehydrated fully Ti^{IV} -exchanged zeolite X, *Zeolites*. 1997, 18: 325~333
- [35] Shibata W, Seff K. Terahertz laser vibration-rotation-tunneling spectroscopy of the water tetramer, *J. Phys. Chem. B*. 1997, 101: 9022
- [36] Porcher F, Souhassou M, Dusaucoy Y, Lecomte. The crystal structure of a low silica dehydrated NaX zeo-

- lite, *Eur. J. Mineral.* 1999, 11: 333~343
- [37] Olson D H. The crystal structure of dehydrated NaX, *Zeolites*. 1995, 15: 439~443
- [38] Takaishi T. Ordered distribution of Na ions in dehydrated NaX zeolite, *Zeolites*. 1996, 17: 389~392
- [39] Davis M E, Lobo R F. Zeolite and molecular sieve synthesis, *Chem. Mater.* 1992, 4: 756~768
- [40] Bennett J M, Dytrych W J, Pluth J J, Richardson J W, Jr, Smith J V. Structural features of Aluminophosphate materials with Al/P=1, *Zeolites*. 1986, 6: 349~361
- [41] Delprato F, Delmotte L, Guth J L, Huve L. Synthesis of new silica-rich cubic and hexagonal faujasites using crown-ether-based supramolecules as templates, *Zeolites*. 1990, 10: 546~552
- [42] Lawton S L, Rohrbaugh W J. The framework topology of ZSM-18, a novel zeolite containing rings of three (Si, Al)-O species, *Science*. 1990, 247: 1319
- [43] Lobo R F, Zones S I, Davis M E. Structure-direction in zeolite synthesis, *J. Inclusion Phenomena and Recognition in Chemistry*. 1995, 21: 47~78
- [44] Sato M. Proc. 6th IZC, Reno (Butterworth), 1984: 851
- [45] Brunner G O, Laves F, *Wiss. Z. Techn. Univers. Dresden* 20, 387, 1971, H. 2
- [46] Meier W M, Moeck H J. The Topology of three-dimensional 4-connected nets: classification of zeolite framework types using coordination sequences, *J. Solid State Chem.* 1979, 27: 349~355
- [47] O'Keeffe M, Hyde S T. Vertex Symbols for Zeolite Nets, *Zeolites*. 1997, 19: 370~374
- [48] Estermann M, McCusker L B, Baerlocher C, Merrouche A, Kessler H. A synthetic gallophosphate molecular sieve with a 20-tetrahedral-atom pore opening, *Nature*. 1991, 352: 320~332
- [49] Meier W M. Proc. 7th IZC, Tokyo Kodanshan-Elsevier, 1996. 13. Glass J J, Jahns R H and Stevens R E Helvite and danalite from new mexico and the helvite group, *Am. Mineral.* 1944, 29: 163~191
- [50] Pauling L. The structure of sodalite and helvite, *Z. Kristallogr.* 1930, 74: 213~225
- [51] Hassan I, Grundy H D. Structure of basic sodalite, $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *Acta Crystallogr.* 1983, C39: 3~5
- [52] Felsche J, Luger S, Baerlocher Ch. Crystal structures of the hydro-sodalite $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ and of the anhydrous sodalite $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6$, *Zeolites*. 1986, 6: 367~372
- [53] McCusker L B, Meier W M, Suzuki K, Shin S. The crystal structure of a sodium gallosilicate sodalite, *Zeolites*. 1986, 6: 388~391
- [54] Nenoff T M, Harrison W T A, Gier T E, Stucky G D. Room-temperature synthesis and characterization of new ZnPO and ZnAsO sodalite open frameworks, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113: 378~379
- [55] Gier T E, Harrison W T A, Stucky G D. The synthesis and structure of some new sodalites: the lithium haloberyllophosphates and-arsenates, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1991, 30: 1169~1171
- [56] Wiebcke M, Sieger P, Felsche J, Engelhardt G, Behrens P, Schefer J. Sodium aluminogermanat hydroxosodalite hydrate $\text{Na}_x^+[\text{Al}_6\text{Ge}_3\text{O}_{24}](\text{OH})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (X-Approximate-to-1.6, n-Approximate-to-3.0)-synthesis, phase transitions and dynamical disorder of the hydrogen dihydroxide anion, H_3O_2^- , in the Cubic High-Temperature Form[1], *Z. Anorg. Allg. Chemie.* 1993, 619: 1321~1329
- [57] Cambor M A, Lobo R F, Koeller H, Davis M E. Synthesis and characterization of zincosilicates with the SOD topology, *Chem. Mater.* 1994, 6: 2193~2199
- [58] Dann S E, Weller M T. Synthesis and structure of cadmium chalcogenide beryllsilicate sodalites, *Inorg. Chem.* 1996, 35: 555~558
- [59] Feng P Y, Bu X H, Stucky G D. Hydrothermal syntheses and structural characterization of zeolite analogue

- compounds based on cobalt phosphate, *Nature*. 1997, 388: 735~741
- [60] Dann S E, Weller M T, Rainford B D, Adroja D T. Synthesis, structure, optical properties, and magnetism of the manganese chalcogenide beryllsilicate and beryllgermanate sodalites, *Inorg. Chem.* 1997, 36: 5278~5283
- [61] Bu X, Feng P, Gier T E, Zhao D, Stucky G D. Hydrothermal synthesis and structural characterization of zeolite-like structures based on gallium and aluminum germinates, *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120: 13389~13397
- [62] Bu X, Gier T E, Feng P, Stucky G D. Template control of framework topology and charge in new phosphate and arsenate-based sodalite analogs, *Microporous Mesoporous Mater.* 1998, 20: 371~379
- [63] Gramlich V, Meier W M. The crystal structure of hydrated NaA: a detailed refinement of a pseudosymmetric zeolite structure, *Z. Kristallogr.* 1971, 133: 134~149
- [64] Reed T B, Breck D W. Crystalline zeolites. II. crystal structures of synthetic zeolite, type A. *J. Am. Chem. Soc.* 1956, 78: 5972~5977
- [65] Kerr G T. Chemistry of crystalline aluminosilicates. II. The synthesis and properties of zeolite ZK-4, *Inorg. Chem.* 1966, 5: 1537~1539
- [66] Kuehl G H. High-silica analogs of zeolite A containing intercalated phosphate, *Inorg. Chem.* 1971, 10: 2488~2495
- [67] Lok B M, Messina C A, Patton R L, Gajek R T, Cannan T R, Flanigen E M. Silicoaluminophosphate molecular sieves: another new class of microporous crystalline inorganic solids, *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106: 6092~6093
- [68] Simmen A, Patarin J, Baerlocher Ch. Rietveld refinement of F-containing GaPO₄-LTA. *Proc. 9th Int. Zeolite Conf.* 1993. 433~440
- [69] Baur W H. On the cation and water positions in faujasite, *Am. Mineral* 1964, 49: 697~704
- [70] Lok B M, Messina C A, Patton R L, Gajek R T, Cannan T R, Flanigen E M. Silicoaluminophosphate molecular sieves: another new class of microporous crystalline inorganic solids, *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106: 6092~6093
- [71] Harrison W T A, Gier T E, Moran K L, Nicol J M, Eckert H, Stucky G D. Structures and properties of new zeolite X-type zincophosphate and beryllphosphate molecular sieves, *Chem. Mater.* 1991, 3: 27~29
- [72] Feng P Y, Bu X H, Stucky G D. Hydrothermal syntheses and structural characterization of zeolite analogue compounds based on cobalt phosphate, *Nature*. 1997, 388: 735~741
- [73] Baerlocher Ch, McCusker L B, Chiappetta R. Location of the 18-crown-6 template in EMC-2 (EMT). Rietveld refinement of the calcined and as-synthesized forms, *Microporous Materials*. 1994, 2: 269~280
- [74] Delprato F, Delmotte L, Guth J L and Huve L. Synthesis of new silica-rich cubic and hexagonal faujasites using crown-ether-based supramolecules as templates, *Zeolites*. 1990, 10: 546~552
- [75] Kokotailo G T, Ciric J. Synthesis and structural features of zeolite ZSM-3, *Adv. Chem. Ser.* 1971, 101: 109~121
- [76] Newsam J M, Treacy M M J, Vaughan D E W, Strohmaier K G, Mortier W J. The structure of zeolite ZSM-20: mixed cubic and hexagonal stackings of faujasite sheets, *Chem. Commun.* 1989: 493~495
- [77] Barrer R M, Villiger H. The crystal structure of the synthetic zeolite L, *Z. Kristallogr.* 1969, 128: 352~370
- [78] Baerlocher Ch, Barrer R M. The structure of the synthetic zeolite (K,Ba)-G,L, *Z. Kristallogr.* 1972, 136:

- 245~254
- [79] Newsam J M. Structural characterization of dehydrated gallium zeolite L, *Mater. Res. Bull.* 1986, 21: 661~672
- [80] Venkatathri N. Synthesis and characterization of AlPO_4 molecular sieves from hexamethyleneimine template, *Indian J Chem Sect A*. 2002, 41: 2223~2230
- [81] Jarchow O. Atomordnung und strukturverfeinerung von cancrinit, *Z. Kristallogr.* 1965, 122: 407~422
- [82] Bresciana Pahor N, Calligaris M, Nardin G, Randaccio L. Structure of a basic cancrinite, *Acta Crystallogr.* 1982, B38: 893~895
- [83] Belokoneva E L, Uvarova T G, Dem'yanets L N. Crystal structure of synthetic Ge-cancrinite $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Ge}_6\text{O}_{24}]\text{Ge}(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *Sov. Phys. Crystallogr.* 1986, 31: 516~519
- [84] Newsam J M, Jorgensen J D. Gallosilicate sodalite-further syntheses and structural details, *Zeolites*. 1987, 7: 569~573
- [85] Peacor D R, Rouse R C, Ahn J H. Crystal structure of tiptopite, a framework beryllophosphate isotypic with basic cancrinite, *Am. Mineral.* 1987, 72: 816~820
- [86] Yakubovich O V, Karimova O V, Mel'nikov O K. A new representative of the cancrinite family $(\text{Cs}, \text{K})_{0.33}[\text{Na}_{0.18}\text{Fe}_{0.16}(\text{H}_2\text{O})_{1.05}]\{\text{ZnPO}_4\}$: preparation and crystal structure, *Crystallogr. Reports*. 1994, 39: 564~568
- [87] Lee Y, Parise J B, Tripathi A, Kim S J, Vogt T. Synthesis and crystal structures of gallium and germanium variants of cancrinite, *Microporous Mesoporous Mater.* 2000, 39: 445~455
- [88] Smith J V, Rinaldi R, Dent Glasser L S. Crystal structures with a chabazite framework. II. Hydrated Ca-chabazite at room temperature, *Acta Crystallogr.* 1963, 16: 45~53
- [89] Dent L S, Smith J V. Crystal structure of chabazite, a molecular sieve, *Nature*. 1958, 181: 1794~1796
- [90] Lok B M, Messina C A, Patton R L, Gajek R T, Cannan T R, Flanigen E M. Silicoaluminophosphate molecular sieves: another new class of microporous crystalline inorganic solids, *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106: 6092~6093
- [91] Ito M, Shimoyama Y, Saito Y, Tsurita Y, Otake M. Structure of an aluminosilicophosphate, *Acta Crystallogr.* 1985, C41: 1698~1700
- [92] Bennett J M, Marcus B K. The crystal structures of several metal aluminophosphate molecular sieves, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1988, 37: 269~279
- [93] Pluth J J, Smith J V. Silicoaluminophosphate with encapsulated methylbutylamine species: chabazite structure, charge coupling between framework and inferred ammonium species, and severe molecular disorder, *J. Phys. Chem.* 1989, 93: 6516~6520
- [94] Harding M M, Kariuki B M. Microcrystal structure determination of AlPO_4 -CHA using synchrotron radiation, *Acta Crystallogr.* 1994, C50: 852~854
- [95] Schott-Daric C, Kessler H, Soulard M, Gramlich V, Benazzi E. Diversity of the system Ge_2O_3 - P_2O_5 - H_2O -HF in the presence of organic species, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1994, 84: 101~108
- [96] Feng P Y, Bu X H, Stucky G D. Hydrothermal syntheses and structural characterization of zeolite analogue compounds based on cobalt phosphate, *Nature*. 1997, 388: 735~741
- [97] Feng P, Bu X, Gier T E and Stucky G D. Amine-directed syntheses and crystal structures of phosphate-based zeolite analogs, *Microporous Mesoporous Mater.* 1998, 23: 221~229
- [98] Diaz-Cabanias M-J, Barrett P A, Cambor M A. Synthesis and structure of pure SiO_2 chabazite: the SiO_2 poly-

- morph with the lowest framework density, *Chem. Commun.* 1998, 17: 1881 ~ 1882
- [99] Koneshaug K O, Fjellvag H, Lillerud K F. The synthesis and crystal structure of two novel 3D open-framework zinc phosphates UiO-21 and UiO-22, *Microporous Mesoporous Mat.* 2000, 39: 341 ~ 350
- [100] Zhang H Y, Weng L H, Zhou Y M, Chen Z X, Sun J Y, Zhao D Y. $[C_6N_4H_{24}] CoBe_6P_6O_{24}$ center dot $3H_2O$: a novel 3-dimensional beryllophosphate zeolite-like structure encapsulating Co-II ions, *J. Mater. Chem.* 2002, 12: 658 ~ 662
- [101] Meier W M. The crystal structure of mordenite (ptilolite), *Z. Kristallogr.* 1961, 115: 439 ~ 450
- [102] Sand L B. Synthesis of large-pore and small-pore mordenites, *Molecular Sieves.* 1968: 71 ~ 77
- [103] Eapen M J, Reddy K S N, Joshi P N, Shiralkar V P. Synthesis of a gallosilicate analogue of high silica, large pore mordenite, *J. Incl. Phenom.* 1992, 14: 119 ~ 129
- [104] Olson D H, Kokotailo G T, Lawton S L, Meier W M. Crystal structure and structure-related properties of ZSM-5, *J. Phys. Chem.* 1981, 85: 2238 ~ 2243
- [105] Flanigen E M, Bennett J M, Grose R W, Cohen J P, Patton R L, Kirchner R M, Smith J V. Silicalite, a new hydrophobic crystalline silica molecular sieve, *Nature.* 1978, 271: 512 ~ 516
- [106] Kokotailo G T, Lawton S L, Olson D H, Meier W M. Structure of synthetic zeolite ZSM-5, *Nature.* 1978, 272: 437 ~ 438
- [107] Taramasso M, Perego G, Notari B. Molecular sieve borosilicates, *Proc. 5th Int. Zeolite Conf.* 1980. 40 ~ 48
- [108] Van Koningsveld H, Van B H, Jansen J C. On the location and disorder of the tetrapropylammonium (TPA) ion in zeolite ZSM-5 with improved framework accuracy, *Acta Crystallogr.* 1987, B43: 127 ~ 132
- [109] Patarin J, Kessler H, Guth J L. Iron distribution in iron MFI-type zeolite samples synthesized in fluoride medium-influence of the synthesis procedure, *Zeolites.* 1990, 10: 674 ~ 679
- [110] Van K H, Jansen J C, Van B H. The monoclinic framework structure of zeolite H-ZSM-5. Comparison with the orthorhombic framework of as-synthesized ZSM-5, *Zeolites.* 1990, 10: 235 ~ 242
- [111] Awate S V, Joshi P N, Shiralkar V P, Kotasthane A N. Synthesis and characterization of gallosilicate pentasil (MFI) framework zeolites, *J. Incl. Phenom.* 1992, 13: 207 ~ 218
- [112] Kokotailo G T, Chu P, Lawton S L, Meier W M. Synthesis and structure of synthetic zeolite ZSM-11, *Nature.* 1978, 275: 119 ~ 120
- [113] Bibby D M, Milestone N B, Aldridge L P. Silicalite-2, a silica analogue of the aluminosilicate zeolite ZSM-11, *Nature.* 1979, 280: 664 ~ 665
- [114] Fyfe C A, Gies H, Kokotailo G T, Pasztor C, Strobl H, Cox D E. Detailed investigation of the lattice structure of zeolite ZSM-11 by a combination of solid-state NMR and synchrotron X-ray diffraction techniques, *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111: 2470 ~ 2474
- [115] Van Koningsveld H, den Exter M J, Koegler J H, Laman C D, Njo S L, Graafsma H. Single crystal structure analysis of a microcrystal of ZSM-11 using synchrotron X-ray data, *Proc. 12th Int. Zeolite Conf.* 1999, IV: 2419 ~ 2424
- [116] Newsam J M, Treacy M M J, Koetsier W T, Gruyter C B. Structural characterization of zeolite beta, *Proc. R. Soc. Lond. A.* 1988, 420: 375 ~ 405
- [117] Higgins J B, LaPierre R B, Schlenker J L, Rohrman A C, Wood J D, Kerr G T, Rohrbaugh W J. The framework topology of zeolite beta, *Zeolites.* 1988, 8: 446 ~ 452
- [118] Marler B, Böhme R, Gies H. Single crystal structure analysis of zeolite beta: the superposition structure, *Proc. 9th Int. Zeolite Conf.* 1993. 425 ~ 432

- [119] Takewaki T, Beck L W, Davis M E. Synthesis of CIT-6, a zincosilicate with the *BEA topology, *Topics in Catalysis*. 1999, 9: 35~42
- [120] Liu Z, Ohsuna T, Terasaki O, Cambor M A, Diaz-Cabanas M J, Hiraga K. The first Zeolite with three-dimensional intersecting straight-cannel system of 12-membered rings, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123: 5370~5371
- [121] Corma A, Navarro M T, Rey F, Rius J, Valencia S. Pure Polymorph C of Zeolite Beta Synthesized by Using Framework Isomorphous Substitution as a Structure-Directing Mechanism, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, 40: 2277~2280
- [122] Yoshikawa M, Wagner P, Lovallo M, Tsuji K, Takewaki T, Chen C Y, Beck L W, Jones C, Tsapatsis M, Zones S I, Davis M E. Synthesis, characterization, and structure solution of CIT-5, a new, high-silica, extra-large-pore molecular sieve, *J. Phys. Chem. B*. 1998, 102: 7139~7147
- [123] Wagner P, Yoshikawa M, Lovallo M, Tsuji K, Tsapatsis M, Davis M E. CIT-5: a high-silica zeolite with 14-ring pores, *Chem. Commun.* 1997, 22: 2179~2180
- [124] Cambor M A, Diaz-Cabanas M J, Perez-Pariente J, Teat S J, Clegg W, Shannon I J, Lightfoot P, Wright P A, Morris R E. SSZ-23: an odd zeolite with pore openings of seven and nine tetrahedral atoms, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998, 37: 2122~2126
- [125] Wessels T, Baerlocher C, McCusker L B, Creighton E J. An ordered form of the extra-large-pore zeolite UTD-1: synthesis and structure analysis from powder diffraction data, *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121: 6242~6247
- [126] Lobo R F, Tsapatsis M, Freyhardt C C, Khodabandeh S, Wagner P, Chen C Y, Balkus K J, Zones S I, Davis M E. Characterization of the extra-large-pore zeolite UTD-1, *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119: 8474~8484
- [127] Bennett J M, Cohen J P, Flanigen E M, Pluth J J, Smith J V. Crystal structure of tetrapropylammonium hydroxide-aluminum phosphate number 5, *ACS Sym. Ser.* 1983, 218: 109~118
- [128] Flanigen E M, Lok B M, Patton R L, Wilson S T. Aluminophosphate molecular sieves and the periodic table, *Pure Appl. Chem.* 1986, 58: 1351~1358
- [129] Flanigen E M, Lok B M, Patton R L, Wilson S T. Aluminophosphate molecular sieves and the periodic table, *Proc. 7th Int. Zeolite Conf.* 1986. 103~112
- [130] Qiu S, Pang W, Kessler H, Guth J L. Synthesis and structure of the $[\text{AlPO}_4]_{12} \cdot \text{Pr}_4\text{NF}$ molecular sieve with AFI structure, *Zeolites*. 1989, 9: 440~444
- [131] Bialek R, Meier W M, Davis M, Annen M J. The synthesis and structure of SSZ-24, the silica analog of AlPO_4-5 , *Zeolites*. 1991, 11: 438~442
- [132] Chao K J, Sheu S P, Sheu H S. Structure and chemistry of cobalt in CoAPO-5 molecular sieve, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1992, 88: 2949~2954
- [133] Adaev S, Joswig W, Baur W H. Synthesis and precise characterization of large single crystals of as-synthesized CrAPO-5, $\text{H}_2 \uparrow [\text{Cr}_{0.08}\text{Al}_{11.62}\text{P}_{12}\text{O}_{48}]\text{F}_{1.2}(1.6)\text{TEA}$, *J. Mater. Chem.* 1996, 6: 1413~1418
- [134] McCusker L B, Baerlocher Ch, Jahn E, Bülow M. The triple helix inside the large-pore aluminophosphate molecular sieve VPI-5, *Zeolites*. 1991, 11: 308~313
- [135] d'Yvoire F. Etude des phosphates d'aluminium et de fer trivalent. I. L'orthophosphate neutre d'aluminium, *Bull. Soc. Chim. France*. 1961: 1762~1776
- [136] Davis M E, Saldarriaga C, Montes C, Garces J, Crowder C. A molecular sieve with eighteen-membered rings, *Nature*. 1988, 331: 698~699

- [137] Derouane E G, Maistreiau L, Gabelica Z, Tuel A, Nagy J B, von Ballmoos R. Synthesis and characterization of the very large pore molecular sieve MCM-9, *Appl. Catal.* 1989, 51: 13~20
- [138] Singh P S, Shaikh R A, Bandyopadhyay R, Rao B S. Synthesis of CoVPI-5 with bifunctional catalytic activity, *Chem. Commun.* 1995, 22: 2255~2256
- [139] Martinez J de O, McCusker L B, Baerlocher C. Characterization and structural analysis of differently prepared samples of dehydrated VPI-5, *Microporous Mesoporous Mater.* 2000, 34: 99~113
- [140] Vogt E T C, Richardson Jr J W. The reversible transition of the molecular sieve VPI-5 into $\text{AlPO}_4\text{-8}$ and the structure of $\text{AlPO}_4\text{-8}$, *J. Solid State Chem.* 1990, 87: 469~471
- [141] Martens J A, Geerts H, Grobet P J, Jacobs P A. in *Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure and Reactivity*, Derouane Eds E G, Lemos F, Naccache C, F R. Ribeiro, NATO ASI Ser. C, Vol. 352. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London, 1992. 477
- [142] Akporiaye D E, Stöcker M. in *Proceed. 9th International Zeolite Conference Vol. I*. Eds R von Ballmoos, Higgins J B, Treacy M M J. Butterworth-Heinemann, Soneham, 1993. 563
- [143] Dessau R M, Schlenker J L, Higgins J B. Framework topology of $\text{AlPO}_4\text{-8}$: the first 14-ring molecular sieve, *Zeolites.* 1990, 10: 522~524
- [144] Richardson Jr J W, Vogt E T C. Structure determination and rietveld refinement of aluminophosphate molecular sieve $\text{AlPO}_4\text{-8}$, *Zeolites.* 1992, 12: 13~19
- [145] Estermann M, McCusker L B, Baerlocher Ch, Mernouche A, Kessler H. A synthetic gallophosphate molecular sieve with a 20-tetrahedral-atom pore opening, *Nature.* 1991, 352: 320~323
- [146] Yoshino M, Matsuda M, Miyake M. Effect of transition metal doping on crystallization of cloverite, *Solid State Ionics.* 2002, 151: 269~274
- [147] Harrison W T A, Gier T E, Stucky G D, Broach R W, Bedard R A. $\text{NaZnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, an open-framework sodium zincophosphate with a new chiral tetrahedral framework topology, *Chem. Mater.* 1996, 8: 145~151
- [148] Rajic N, Logar N Z, Kaucic V. A novel open framework zincophosphate: synthesis and characterization, *Zeolites.* 1995, 15: 672~678
- [149] Helliwell M, Helliwell J R, Kaucic V, Logar N Z, Barba L, Busetto E, Lausi A. Determination of the site of incorporation of cobalt in CoZnPO-CZP by multiple-wavelength anomalous-dispersion crystallography, *Acta Crystallogr.* 1999, B55: 327~332
- [150] Lin C H, Wang S L. Chiral metal gallophosphates templated by achiral triamine: Syntheses and characterizations of $\text{A}[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ga}(\text{PO}_4)(2)](3)$ and $\text{A}[\text{Zn}_3\text{Ga}(\text{PO}_4)_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{A} = \text{H}_3\text{DETA}$), *Chem. Mater.* 2002, 14: 96~102
- [151] Bu X H, Feng P Y, Stucky G D. Large-cage zeolite structures with multidimensional 12-ring channels, *Science.* 1997, 278: 2080~2085
- [152] Yu J, Xu R. Rich structure chemistry in the aluminophosphate family, *Acc. Chem. Res.* 2003, 36: 481~490
- [153] Yu J, Li J, Xu R. Structural diversity of a family of aluminophosphates with Al/P ratio of non-unity, *Solid State Sci.* 2000, 2: 181~192
- [154] Chen J, Pang W, Xu R. Mixed-bonded open-framework aluminophosphates and related layered materials, *Topics in Catalysis.* 1999, 9: 93~103
- [155] Wang K, Yu J, Miao P, Song Y, Li J, Shi Z, Xu R. A new layered aluminophosphate $[\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2][\text{Al}_2\text{P}_2\text{O}_8]$

- (OH)₂] templated by piperazine, *J. Chem. Mater.* 2001, 11: 1898~1902
- [156] Kongshaug K O, Fjellvag H, Lillerud K P. Layered aluminophosphates I. crystal structure of two novel layered aluminophosphates solved ab initio from powder diffraction data, *Microporous. Mesoporous. Mater.* 1999, 32: 17~28
- [157] Kongshaug K O, Fjellvag H, Lillerud K P. Layered aluminophosphates II. crystal structure and thermal behaviour of the layered aluminophosphate UiO-15 and its high temperature variants, *J. Mater. Chem.* 1999, 9: 1591~1598
- [158] Maeda K, Tuel A, Baerlocher Ch. Synthesis and characterization of a new layered aluminophosphate templated with 1,3-diaminopropane: $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]_0.5[\text{AlPO}_4(\text{OH})(\text{OH}_2)]\text{H}_2\text{O}$, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2000, 14: 2457~2462
- [159] Riou D, Loiseau Th, Férey G. Structure determination of $(\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_{10})_4(\text{NH}_4)\text{AlP}_4\text{O}_{16}$: A new aluminophosphate templated by ethylenediamine, *J. Solid State Chem.* 1992, 99: 414~418
- [160] Yan W, Yu J, Shi Z, Xu R. A novel open-framework aluminophosphate $[\text{AlP}_2\text{O}_6(\text{OH})_2][\text{H}_3\text{O}]$ containing propeller-like chiral motifs, *Chem. Commun.* 2000, 15: 1431~1432
- [161] Yu J, Williams I D. Two unusual layer aluminophosphates templated by imidazolium ions: $[\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_5][\text{AlP}_2\text{O}_8\text{H}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ and $2[\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_5][\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}\text{H}]$, *J. Solid State Chem.* 1998, 136: 141~144
- [162] Yu J, Terasaki O, Williams I D, Qiu S, Xu R. Solvothermal synthesis and characterization of new aluminophosphate layers templated by imidazolium ions, *Supramol. Science.* 1998, 5: 297~302
- [163] Morgan K R, Gainsford G J, Milestone N B. A new type of layered aluminium phosphate $[\text{NH}_4]_3[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Al}_2(\text{PO}_4)_4]_2$ assembled about a cobalt(III) hexamine complex, *Chem. Commun.* 1997, 1: 61~62
- [164] Leech M A, Cowley A R, Prout K, Chippindale A M. Ambient-temperature synthesis of new layered AlPOs and GaPOs in silica gels, *Chem. Mater.* 1998, 10: 451~456
- [165] Jones R H, Thomas J M, Xu R, Huo Q, Xu Y, Cheetham A K, Bieber D J. Synthesis and structure of a one-dimensionally extended aluminum phosphate $\text{Et}_3\text{NH}^+(\text{H}_2\text{AlP}_2\text{O}_6)^-$, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 17: 1170~1172
- [166] Williams I D, Yu J, Gao Q, Chen J, Xu R. New chain architecture for a one-dimensional aluminophosphate, $[\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3][\text{AlP}_2\text{O}_8\text{H}]$, *Chem. Commun.* 1997, 14: 1273~1274
- [167] Gao Q, Chen J, Li S, Xu R. Synthesis and structure of a chain aluminophosphate filled with $[\text{NH}_4]^+$ and $[\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3]^{2+}$ cations, *J. Solid State Chem.* 1996, 127: 145~150
- [168] Ayi A A, Choudhury A and Natarajan S. Linear-chain AlPOs obtained by the reaction of amine phosphates with Al^{3+} ions, *J. Solid State Chem.* 2001, 156: 185~193
- [169] Wei B, Yu J, Shi Z, Qiu S, Li J. A new layered aluminophosphate $[\text{Al}_2\text{P}_4\text{O}_{16}][\text{C}_6\text{H}_{22}\text{N}_4][\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2]$ with 4.12-net porous sheets, *J. Chem. Soc. Dalton Transactions.* 2000, 15: 1979~1980
- [170] Bircsak Z, Harrison W T A. Template cooperation effect leading to the new layered aluminophosphate $\text{CN}_3\text{H}_6 \cdot \text{Al}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *Chem. Mater.* 1998, 10: 3016~3019
- [171] Sugiyama K, Hiraga K, Yu J, Zheng S, Qiu S, Xu R, Terasaki O A. One-dimensionally extended chain aluminophosphate, *Acta Cryst.* 1999, 55C: 1615~1617
- [172] Wei B, Zhu G, Yu J, Qiu S, Xiao F, Terasaki O. Solvothermal synthesis and characterization of a new 3-D open-framework aluminophosphate $[\text{Al}_2\text{P}_3\text{O}_{12}][\text{C}_4\text{N}_3\text{H}_{16}]$, *Chem. Mater.* 1999, 11: 3417~3419
- [173] Yu J, Sugiyama K, Togashi N, Hiraga K, Terasaki O, Qiu S, Xu R. Synthesis and characterization of a new

- 2-D aluminophosphate layer $[\text{Al}_2\text{P}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2][\text{C}_6\text{NH}_8]$ and structural diversity in anionic aluminophosphates with $\text{Al}_2\text{P}_3\text{O}_{12}^{3-}$ stoichiometry, *Chem. Mater.* 1998, 10: 3636~3642
- [174] Chippindale A M, Powell A V, Bull L M, Jones R H, Cheetham A K, Thomas J M, Xu R. Synthesis and characterization of 2 layered aluminophosphates, $(\text{T})_2\text{HAl}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ ($\text{T} = 2\text{-BuNH}_3^+$) and $(\text{T})\text{H}_2\text{Al}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ ($\text{T} = \text{PyH}^+$), *J. Solid State Chem.* 1992, 96: 199~210
- [175] Oliver S, Kuperman A, Lough A, Ozin G A. Aluminophosphate chain-to-layer transformation, *Chem. Mater.* 1996, 8: 2391~2398
- [176] Oliver S, Kuperman A, Lough A, Ozin G A. The synthesis and structure of two novel layered aluminophosphates containing interlamellar cyclohexylammonium, *Chem. Commun.* 1996, 15: 1761~1762
- [177] Chippindale A M, Walton R I. $[\text{C}_6\text{H}_{20}\text{N}][\text{Al}_2(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)]$: An aluminium phosphate with a new layer topology, *J. Solid State Chem.* 1999, 145: 731~738
- [178] Xu Y, Zhang B, Chen X, Liu S, Duan C, You X. An open framework aluminophosphate with unique 12-membered ring channels: $\text{Al}_9(\text{PO}_4)_{12}(\text{C}_{24}\text{H}_{91}\text{N}_{16}) \cdot 17\text{H}_2\text{O}$, *J. Solid State Chem.* 1999, 145: 220~226
- [179] Jones R H, Thomas J M, Xu R, Huo Q, Cheetham A K, Powell A V J. Synthesis and structure of a novel aluminium phosphate anion - $(\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16})^{3-}$, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1991, 18: 1266~1268
- [180] Gao Q, Li B, Chen J, Li S, Xu R, Williams I D, Zheng J, Barber D. Nonaqueous synthesis and characterization of a new 2-dimensional layered aluminophosphate $[\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}] \cdot 3[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3]$, *J. Solid State Chem.* 1997, 129: 37~44
- [181] Thomas J M, Jones R H, Xu R, Chen J, Chippindale A M, Natarajan S, Cheetham A K. A novel porous sheet aluminophosphate $\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}^{3-} 1.5[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3]^{2+}$, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1992, 13: 929~931
- [182] Chippindale A M, Cowley A R, Huo Q, Jones R H, Law A D. Synthesis and structure of a new layered aluminium phosphate: $[\text{BuNH}_3]_3[\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}]$, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* 1997, 15: 2639~2643
- [183] Williams I D, Gao Q, Chen J, Nagi L, Lin Z, Xu R. Organic-template control of inorganic structure: a low-symmetry two-dimensional sheet aluminophosphate $3[\text{NH}_3\text{CHMeCH}_2\text{NH}_3][\text{Al}_6\text{P}_8\text{O}_{32}] \cdot \text{H}_2\text{O}$, *Chem. Commun.* 1996, 15: 1781~1782
- [184] Yu J, Li J, Sugiyama K, Togashi N, Terasaki O, Hiraga K, Zhou B, Qiu S, Xu R. Formation of a new layered aluminophosphate $[\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}][\text{C}_5\text{N}_2\text{H}_9]_2[\text{NH}_4]$, *Chem. Mater.* 1999, 11: 1727~1732
- [185] Jones R H, Chippindale A M, Natarajan S, Thomas J M. A reactive template in the synthesis of a novel layered aluminium phosphate $(\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16})^{3-} [\text{NH}_3(\text{CH}_2)_5\text{NH}_3]^{2+} (\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}_2)^+$, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1994, 5: 565~566
- [186] Morgan K, Gainsford G, Millestone N J. A novel layered aluminium phosphate $[\text{Co}(\text{en})_3\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16} \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ assembled about a chiral metal-complex. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1995, 4: 425~426
- [187] Barrett P A, Jones R H. The pore-size modification of a layered aluminophosphate $[\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}\text{C}_9\text{H}_{24}\text{N}_3]$ by rational selection of the intercalated template cation. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1995, 19: 1979~1980
- [188] Oliver S, Kuperman A, Lough A, Ozin G A. Synthesis and crystal structures of two novel anionic aluminophosphates: a one-dimensional chain, UT-7 ($[\text{Al}_3\text{P}_5\text{O}_{20}\text{H}]^{5-} [\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NH}_3^+]_5$), and a layer containing two cycli amines, UT-8 ($[\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}]^{3-} [\text{C}_4\text{H}_7\text{NH}_3^+]_2 [\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}_2^+]$), *Inorg. Chem.* 1996, 35: 6373~6380
- [189] Togashi N, Yu J, Zheng S, Sugiyama K, Hiraga K, Terasaki O, Yan W, Qiu S, Xu R. Synthesis and struc-

- ture of a 2-D layer $\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}\cdot 3\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3$, *J. Mater. Chem.* 1998, 8: 2827~2831
- [190] Yao Y, Natarajan S, Chen J, Pang W. Synthesis and structural characterization of a new layered aluminophosphate intercalated with triply-protonated triethylenetetramine $[\text{C}_6\text{H}_{21}\text{N}_4][\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}]$, *J. Solid State Chem.* 1999, 146: 458~463
- [191] Vidal L, Gramlich V, Patarin J, Gabelica Z. Synthesis, characterization and structure of Mu-7, a new layered aluminophosphate with a 4×8 network, *Chem. Lett.* 1999, 3: 201~202
- [192] Yu J, Williams I D. Two unusual layer aluminophosphates templated by imidazolium ions: $[\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_5][\text{AlP}_2\text{O}_8\text{H}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ and $2[\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_5][\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}\text{H}]$, *J. Solid State Chem.* 1998, 136: 141~144
- [193] Oliver S, Kuperman A, Lough A, Ozin G A. Aluminophosphate chain-to-layer transformation, *Chem. Mater.* 1996, 7: 2391~2398
- [194] Oliver S, Kuperman A, Lough A, Ozin G A. Synthesis and crystal structures of two novel anionic aluminophosphates: a one-dimensional chain, UT-7 ($[\text{Al}_3\text{P}_5\text{O}_{20}\text{H}]^{5-}[\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NH}_3^+]_5$), and a layer containing two cyclic amines, UT-8 ($[\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}]^{3-}[(\text{C}_4\text{H}_7\text{NH}_3^+)_2(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}_2^+)]$), *Inorg. Chem.* 1996, 35: 6373~6380
- [195] Yu J, Sugiyama K, Zheng S, Qiu S, Chen J, Xu R, Sakamoto Y, Terasaki O, Hiraga K, Light M, Hursthouse M B, Thomas J M. $\text{Al}_{16}\text{P}_{20}\text{O}_{80}\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2$: A new microporous aluminophosphate containing intersecting 12- and 8-membered ring channels, *Chem. Mater.* 1998, 10: 1208~1211
- [196] Vidal L, Gramlich V, Patarin J, Gabelica Z. Synthesis and structure of Mu-4, the new layered aluminophosphate $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]_4[\text{Al}_8\text{P}_{10}\text{O}_{40}\text{H}_2][\text{H}_2\text{O}]_{2.5}$, *Eur. J. Solid. State Chem.* 1998, 35: 545~563
- [197] Huo Q, Xu R, Li S, Ma Z, Thomas J M, Jones R H, Chippindale A M. Synthesis and characterization of a novel extra large ring of aluminophosphate JDF-20, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1992, 12: 875~876
- [198] Jones R H, Thomas J M, Chen J, Xu R, Huo Q, Li S, Ma Z. Structure of an unusual aluminium phosphate $([\text{Al}_5\text{P}_6\text{O}_{24}\text{H}]^2- 2[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}]^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ JDF-20 with large elliptical apertures, *J. Solid State Chem.* 1993, 102: 204~208
- [199] Wang K, Yu J, Shi Z, Miao P, Yan W, Xu R. Synthesis and characterization of a new three-dimensional aluminophosphate $[\text{Al}_{11}\text{P}_{12}\text{O}_{48}][\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2][\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}_2]$ with an Al/P ratio of 11/12, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2001, 12: 1809~1812
- [200] Yan W, Yu J, Shi Z, Miao P, Wang K, Wang Y, Xu R. An anionic framework aluminophosphate $\{(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{H}_3\cdot \text{H}_2\text{O}\}[\text{Al}_{11}\text{P}_{12}\text{O}_{48}]$ and computer simulation of the template positions, *Microporous and Mesoporous Mater.* 2001, 50: 151~158
- [201] Yan W, Yu J, Xu R, Zhu G, Xiao F, Han Y, Sugiyama K, Terasaki O. An anionic aluminophosphate molecular sieve with brönsted acidity, *Chem. Mater.* 2000, 12: 2517~2519
- [202] Feng P, Bu X, Stucky G D. Communications - control of structural ordering in crystalline lamellar aluminophosphates with periodicity from 51 to 62Å, *Inorg. Chem.* 2000, 39: 2~3
- [203] Wang K, Yu J, Xu R. Investigation on the chain-to-chain and chain-to-open-framework transformations of two one-dimensional aluminophosphate chains, *Inorg. Chem.* 2003, 42: 4597~4602
- [204] Wei B, Yu J, Shi Z, Qiu S, Yan W, Terasaki O. A 3-D open-framework nickel aluminophosphate $[\text{NiAlP}_2\text{O}_8][\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_9]$: Assembly of 1-D $\text{AlP}_2\text{O}_8^{3-}$ chains through $[\text{NiO}_5\text{N}]$ octahedra, *Chem. Mater.* 2000, 12: 2065~2067
- [205] Wang K, Yu J, Song Y, Xu R. Assembly of one-dimensional $\text{AlP}_2\text{O}_8^{3-}$ chains to three-dimensional framework $\text{MAlP}_2\text{O}_8\cdot \text{C}_2\text{N}_2\text{H}_9$ through transition metal cations ($\text{M}=\text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}$ and Fe^{2+}), *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2003, 1: 99~103

- [206] Loiseau T, Férey G. Oxyfluorinated microporous compounds, **VII**. synthesis and crystal structure of ULM-5, a new fluorinated gallophosphate $\text{Ga}_{16}(\text{PO}_4)_{14}(\text{HPO}_4)_2(\text{OH})_2\text{F}_7$, $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_3]_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ with 16-membered rings and both bonding and encapsulated F^- , *J. Solid State Chem.* 1994, 111: 403~415
- [207] Loiseau T, Férey G. Synthesis and crystal structure of ULM-16, a new open-framework fluorinated gallium phosphate with 16-ring channels: $\text{Ga}_4(\text{PO}_4)_4\text{F}_2 \cdot 1.5\text{NC}_5\text{H}_{14} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{H}_3\text{O}$, *J. Mater. Chem.* 1996, 6: 1073~1074
- [208] Sassoey C, Loiseau T, Taulelle F, Férey G. A new open-framework fluorinated gallium phosphate with large 18-ring channels (MIL-31), *Chem. Commun.* 2000, 11: 943~944
- [209] Sassoey C, Marrot J, Loiseau T, Férey G. Utilization of cyclopentylamine as structure-directing agent for the formation of fluorinated gallium phosphates exhibiting extra-large-pore open frameworks with 16-ring (ULM-16) and 18-ring channels (MIL-46), *Chem. Mater.* 2002, 14: 1340~1347
- [210] Lionel Beitone, Jérôme Marrot, Thierry Loiseau, Gérard Férey, Marc Henry, Clarisse Huguenard, Axel Gansmuller, and Francis Taulelle. MIL-50, an open-framework GaPO with a periodic pattern of small water ponds and dry rubidium atoms: a combined XRD, NMR, and computational study, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125: 1912~1922
- [211] Walton R I, Millange F, Loiseau T, O'Hare D, Férey G. Crystallization of a large-pore three-dimensional gallium fluorophosphate under mild conditions, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000, 39: 4552~4555
- [212] Chippindale A M, Peacock K J, Cowley A R. Synthesis and characterization of a large-pore, open-framework gallium phosphate, $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3]_2[\text{Ga}_4(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_3] \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($y \sim 5.4$), and its vanadium-gallium phosphate analogue, $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3]_2[\text{Ga}_{4-x}\text{V}_x(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_3] \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($x \sim 0.4$, $y \sim 0.6$), *J. Solid State Chem.* 1999, 145: 379~386
- [213] Lin C-H, Wang S-N, Liu K-H, $[\text{Ga}_2(\text{DETA})(\text{PO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (DETA = diethylenetriamine): A novel porous gallium phosphate containing 24-ring channels, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123: 4649~4650
- [214] Dhingra S S, Haushalter R C. Hydrothermal Synthesis and Crystal Structure of $\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3[\text{In}_2(\text{HPO}_4)_4]$. A Novel Octahedral-Tetrahedral Framework Indium Phosphate with Occluded Organic Cations, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1993: 1665~1667
- [215] Williams I D, Yu J, Du H, Chen J, Pang W. A metal-rich fluorinated indium phosphate, $4[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3] \cdot 3[\text{H}_3\text{O}][\text{In}_9(\text{PO}_4)_6(\text{HPO}_4)_2\text{F}_{16}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ with 14-membered ring cavities, *Chem. Mater.* 1998, 10: 773
- [216] Thirumurugan A, Natarajan S. Synthesis and structure of a new three-dimensional indium phosphate with 16-membered one-dimensional channels. *Dalton Trans.* 2003, 17: 3387~3391
- [217] 杜红宾. 新型无机微孔晶体的合成与表征, 吉林大学博士论文. 1997
- [218] Rao C N R, Natarajan S., Choudhury A, Neeraj S, Ayi A A. Aufbau principle of complex open-framework structures of metal phosphates with different dimensionalities, *Acc. Chem. Res.* 2001, 34: 80~87
- [219] Yang G-Y, Sevov S C. Zinc phosphate with gigantic pores of 24 tetrahedra, *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121: 8389~8390
- [220] Rodgers J A, Harrison W T A. $\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_3 \cdot \text{Zn}_4(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: A novel three-dimensional zinc phosphate framework containing 5- and 20-rings, *J. Mater. Chem.* 2000, 10: 2853~2856
- [221] Neeraj S, Natarajan S, Rao C N R. A novel open-framework zinc phosphate with intersecting helical channels, *Chem. Commun.* 1999, 2: 165~166
- [222] Moore P B, Shen J. An X-ray structural study of cacoxenite, a mineral phosphate, *Nature.* 1983, 306: 356~358

- [223] Choudhury A, Natarajan S, Rao C N R. An open-framework iron phosphate with large voids, exhibiting spin-crossover, *Chem. Commun.* 1999, 14: 1305 ~ 1306
- [224] Guillou N, Gao Q, Forster P M, Chang J-S, Noguès M, Park S-E, Férey G, Cheetham A K. Nickel (II) phosphate VSB-5; a magnetic nanoporous hydrogenation catalyst with 24-ring tunnels, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, 40: 2831 ~ 2834
- [225] Soghomonian V, Chen Q, Haushalter R C, Zubieta J, O'Connor C J. An inorganic double helix: hydrothermal synthesis, structure, and magnetism of chiral $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{K}_4[\text{V}_{10}\text{O}_{10}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4(\text{PO}_4)_7] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, *Science*. 1993, 259: 1596 ~ 1599
- [226] Khan M I, Meyer L M, Haushalter R C, Schweitzer A L, Zubieta J, Dye J L. Giant voids in the hydrothermally synthesized microporous square pyramidal-tetrahedral framework vanadium phosphates $[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{NH}]\text{K}_{1.35}[\text{V}_5\text{O}_9(\text{PO}_4)_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Cs}_3[\text{V}_5\text{O}_9(\text{PO}_4)_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, *Chem. Mater.* 1996, 8: 43 ~ 53
- [227] O'Keeffe M, Yaghi O M. Germanate zeolites: contrasting the behavior of germanate and silicate structures built from cubic T_8O_{20} units (T = Ge or Si), *J. Chem. Eur. J.* 1999, 5(10): 2796 ~ 2801
- [228] Zhou Y, Zhu H, Chen Z, Chen M, Xu Y, Zhang H, Zhao D. A large 24-membered-ring germanate zeolite-type open-framework structure with three-dimensional intersecting channels, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, 40: 2166 ~ 2168
- [229] Plévert J, Gentz T M, Laine A, Li H, Young V G, Yaghi O M, O'Keeffe M. A flexible germanate structure containing 24-ring channels and with very low framework density, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123: 12706 ~ 12707
- [230] Li H, Laine A, O'Keeffe M, Yaghi O M. Supertetrahedral sulfide crystals with giant cavities and channels, *Science*. 1999, 283: 1145 ~ 1147
- [231] O'Keeffe M. *Crystal structures I: patterns and symmetry*. Mineralogical Society of America, Washington DC, 1996

第三章 多孔材料的结构分析与性质表征

多孔材料(包括沸石和分子筛)的化学和物理性质是与材料的结构紧密相关的,多孔材料合成、修饰改性、应用领域的科学家们需要详细的结构和性能的知识去达到他们的目的.因此在沸石和分子筛的研究中,对结构的分析和性能表征显得十分重要.许多技术手段可被用于测定材料的结构性质.材料的表征技术可分为两个方面:结构表征和性能表征.古老的直接表观观察(用眼睛看、用口尝)方法早已经不再适用,许多现代化的检测方法可以用来鉴定和表征沸石以及其他多孔材料.然而,所得到的结构信息都受到特殊探针与材料之间的相互作用的限制.研究者需要了解和懂得常见仪器方法的基本原理和主要应用范围,从而积极主动地利用这些现代仪器方法,为自己的研究工作服务.

第一节 引言

本章所介绍的分析方法不但适于固体产物和材料的鉴定,也适于反应过程的跟踪分析、机理研究以及产品质量控制等应用.为方便读者,在本章开始给出表3.1,以介绍多孔材料常见的结构分析需要和性质表征要求以及对应的分析方法.希望读者能更好地选择分析方法去解决具体问题.在正文部分只对典型的常用分析方法和所用仪器进行介绍,并在本章结尾处给出另外一个表(表3.9),概括和总结常见分析方法在沸石和分子筛研究中的具体应用,希望读者能够有效地使用现有的和方便的仪器.

由于考虑到篇幅的限制和撰写本书的目的,本章侧重于论述与沸石和分子筛结构分析、性质表征、性能鉴定有关的部分,将不太多涉及分析方法手段的具体原理和详细的仪器使用,感兴趣的读者若要深入了解有关理论以及仪器性能等,请阅读有关的参考文献和生成厂家的仪器说明书.这里介绍部分有关分析方法的专著和论文:(1)沸石和分子筛结构研究^[17]; (2)现代分析技术^[8~12]; (3)衍射技术^[13~17]; (4)核磁共振^[18~24]; (5)电子显微技术^[25~32]; (6)吸附技术^[33~41]; (7)红外光谱^[42~49]; (8)原子光谱学及有关技术^[50~54]; (9)计算机分子模拟^[55~64],供读者参考.

采用任何一种方法得到的信息都是有限的,因此常常需要使用多种方法.例如常规的化学分析是非常重要的.在计算机辅助下进行性质模拟有助于得到理论上

的支持,对多种方法分析的结果作出科学分析,才能得到正确的结论.

3.1.1 分析手段

沸石、分子筛以及介孔材料的性质表征或结构测定是研究工作首要的一步.只有在得知了你制备出了什么物质以及有哪些物理性质,才能够进一步对这一材料的开发应用提出初步判断.近 50 年来材料分析表征技术有了飞速发展,尤其是近二三十年来这些分析仪器都配备了高性能计算机,使分析测量工作的质量和速度得到了极大的提高.这些分析表征手段可分为下面三大类:(1)衍射;(2)光谱;(3)显微技术.随着分析理论和计算机技术的发展,很多分析方法都可以用计算机进行模拟.

3.1.1.1 衍射

衍射是电磁辐射波动性的一种表现,当辐射经过一边缘或通过一小孔时会发生干涉现象.当电磁辐射经过一有序排列的化合物时产生的干涉波包含了材料的结构信息.衍射方法是研究晶体材料的长程周期性结构的最有效方法.常用于结构研究的辐射源的种类有电子衍射、中子衍射、X 射线衍射和同步辐射源等.X 射线衍射是实验室最重要、最方便、最实用的晶体结构分析手段,电子衍射、中子衍射和同步辐射衍射常常在一些特殊目的和场合下使用.

由于合成的结晶多孔材料多为粉末微晶,使用 X 射线粉末衍射晶体结构分析有着很重要的作用.

3.1.1.2 光谱

光谱技术是根据原子或分子(或者原子和分子的离子)对电磁波的吸收、发射或散射来研究原子、分子的物理过程.光谱技术则对晶体的和无定形材料中原子的局部环境更为敏感. IR,拉曼光谱属于振动光谱,它可用于分析材料中极性键的振动状态获得分子结构信息.可见、紫外光谱属于电子光谱,用于表征材料的电子价态.还有一些技术,例如电子能量损失谱(EELS),非弹性电子隧道谱(IETS),非弹性中子散射谱(INSS)等技术在分子筛研究中也有应用.

3.1.1.3 显微技术

显微技术是利用光学装置来得到某一物体的放大图像.电子显微学分析手段有扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)和扫描隧道电镜(STM)等.

3.1.1.4 吸附,脱附,热分析等技术

使用探针分子的吸附和扩散实验、程序脱附,热分析、催化反应测试等能够间接地得到一些表面结构信息,尤其是孔的表面结构信息.

3.1.2 多孔材料性质表征的特点

对于多孔材料,性质表征包括两方面:骨架(或固体壁)部分和孔穴部分。

骨架部分包括:(1)结构,揭示样品的结晶性、晶系、空间群、晶胞、晶胞中的原子坐标、成键和超结构;(2)化学组成及组成的均匀性;(3)对性质有影响的“杂质”;(4)对性质有影响的结构不完整性(缺陷等)。

孔穴部分包括孔径、孔体积、比表面、孔尺寸分布、孔穴形状等等。

随着仪器技术的改进,多数仪器和设备都有较高的自动化程度,实验操作日益简化,对于一般的应用,不要求操作者必须具备专门的高深的理论知识和经过特殊的训练。数据处理也都由计算机完成。尽管如此,整个结构分析过程(完全解决结构问题)还是非常复杂的,要求研究者在测试之前,要对分析方法和仪器设置有一定程度的了解,生产厂家的缺省设置(包括数据搜集所需的仪器参数、数据处理程序所需的理论模型、计算参数)不一定是最好的,并有时可能是完全不合适的。研究者在测试时要保证没有人为的错误或是过失误差。

结构表征和性质研究对于新材料尤为重要,例如在 MCM-41 问世之前 20 年,就已经有人在类似地合成体系中合成出几乎同样的材料,但因为并没有进行足够的表征,对其结构也没有足够的认识,错过了一个重大发现的机会。只是到了 Mobil 公司的科学家们对 MCM-41 介孔结构进行了准确的描述后,才引起世人的注意,并开拓出一系列介孔材料(详见第九章介孔材料)。

3.1.3 多孔材料常见的性质表征要求和可行的分析方法

为方便读者查找,现将常见的分析方法按应用目的和所能达到的目标列于表 3.1。

表 3.1 多孔材料常见的性质表征要求和分析方法

性质范围	目标(问题)	方法(特点、局限性、实例)
骨架原子 (结晶学 与化学组 成)	晶体结构(原子坐标)	(1)单晶 XRD(首选方法,需要大晶体);(2)同步辐射 XRD(粉末法解结构, X 射线强度是一般 X 射线管 $K\alpha$ 的 10 倍);(3)中子衍射(定位轻原子、H 等);(4)粉末 XRD(方便,但数据质量较差);(5)固体 NMR(^{29}Si , ^{27}Al 等,协助其他方法、测量 Si-O-Si 键角);(6)高分辨电子显微镜 HREM(包括电子衍射、局部细节);(7)计算化学(计算机模拟、协助其他方法)
	骨架原子分布(如沸石中的 Al)	中子衍射、固体 NMR(^{29}Si , ^{27}Al 等)、 ^{27}Al NMR(区分骨架铝和非骨架铝)
	杂原子取代	粉末 XRD(晶胞参数变化、单位晶胞体积变化、衍射峰强度变化,如当每个晶胞内多于一个 Ti 原子时, Silicalite-I 从单斜晶系变为正交晶系), IR (960cm^{-1} 谱带或肩峰表明 Ti 进入骨架 ^[65,66]), 拉曼光谱, NMR (^{29}Si 化学位移变化, ^{27}Al , ^{31}P , ^{11}B , ^{17}O), 原位 XANES、EXAFS、EPR ^[67] , 催化反应(活性和选择性变化), 化学分析, 酸性(TPD 等等), TGA(二价杂原子加入 AlPO_5 骨架, 电荷发生变化, 会使原来中性的模板剂 Et_3N 带正电荷成为 Et_3NH^+ , Et_3NH^+ 的失重温度高于 Et_3N)
	Si/Al	固体 NMR(^{29}Si), IR, XRD, 化学分析

续表

性质范围	目标(问题)	方法(特点、局限性、实例)
骨架结构特征	相指认	粉末 XRD(衍射峰位置)
	晶胞尺寸	粉末 XRD(衍射峰位置、指标化、结构精修)
	晶体对称性(晶系、空间群)	粉末 XRD(指标化、系统消光条件)
	不完美性(堆垛层错、共生、超结构)	高分辨电子显微镜 HREM(局部细节、缺陷等,如 ZSM-5/ZSM-11 共生、FAU/EMT 共生),粉末 XRD(衍射峰位置、形状及强度变化,如 FAU/EMT 共生)
	五元环	IR
孔结构	孔径分布	低温吸附法
	比表面	BET 低温吸附法、电子显微镜法、气相色谱法
	孔体积	气体吸附测量(N ₂ , Ar, O ₂ 等,分析吸附等温线)、密度法
	孔径	气体吸附测量(探针分子、分析吸附等温线)
	微孔	气体等温吸附法
	介孔	气体等温吸附法,电子显微镜法(直接观察介孔)、小角 X 射线散射法
	大孔	压汞法(根据压入多孔材料中汞的量与所施加的压力之间的函数关系计算孔分布,适于大孔),扫描电子显微镜(直接观察大孔),小角 X 射线散射法
	孔道堵塞	吸附测量(吸附量、吸附和脱附速度)
	孔结构(综合、几何学)	气体吸附测量(N ₂ , Ar, O ₂ 等,吸附等温线分析)、小角 X 射线和中子散射、NMR 和 Xe NMR、量热法、理论(计算)化学(计算机模拟)
客体物种	客体物种的位置	中子衍射、计算化学(计算机模拟)、热分析、IR、NMR (¹²⁹ Xe, ³¹ P, ¹³ C, ¹⁵ N 等)
	模板剂及有机客体	NMR(¹³ C, ¹⁵ N)、化学组成分析、热分析
	阳离子分布及交换	理论(计算)化学(计算机模拟)、NMR(²³ Na, ¹³³ Cs)、紫外-可见光谱(碘作为探针分子测量表面沸石超笼中位于 Site III 的阳离子尺寸和数量 ^[68])
	吸附物种的结构	NMR、计算化学(计算机模拟)、热分析
催化性质与表面性质	(吸附,催化)活性中心	中子衍射、IR
	酸性(酸位置,酸强度)	IR、吸附测量、 ¹ H NMR、 ²⁷ Al NMR、中子衍射、EPR、XPS、热分析(细节请参阅综述文章 ^[69])
	亲水性/疏水性	气体吸附测量(探针分子)
	元素局部环境	EXAFS(相邻原子的种类和数量、原子间距离、结构扭曲 ^[70])
	骨架铝变化	固体 NMR(²⁹ Si, ²⁷ Al, 沸石脱铝和铝化)
	过渡金属(氧化态,局部环境)核的化学环境	IR、ESR、穆斯堡尔谱、氧化还原滴定、X 射线吸收光谱(EXAFS 和 XANES)、光电子能谱(XPS)、俄歇电子能谱(AES)、电子能量损失谱(EELS)(电子能谱只能测量表面<2.5nm)、紫外-可见光谱(特殊原子或离子的电子跃迁、提供氧化态、局部对称性及缺陷中心的信息)
	催化机理	NMR, IR, 热分析
表面结构	XPS, SEM, TEM, STM, AFM(不需要真空系统、沸石外表面的孔结构,沸石在酸或碱介质中的溶解过程,沸石的晶体生长)	

续表

性质范围	目标(问题)	方法(特点、局限性、实例)
宏观性质	晶体(粉末)形貌	扫描电子显微镜、光学显微镜、透射电子显微镜
	晶体(粉末颗粒)尺寸及其分布	扫描电子显微镜、X射线粉末衍射(峰宽化)、透射电子显微镜、BET比表面(计算粒径)
	晶体纯度(结晶度,杂质含量)	粉末XRD(相指认、定量分析)、吸附测量(孔体积、孔径)
	化学组成	等离子体光谱(适于多数金属,包括Si、Al等元素),原子吸收或发射光谱(金属元素的极微量到半微量分析),电子探针(EPMA,固体微区分析,多元测定,可测原子序数大于5的元素),X光光电子能谱(ESCA或XPS,测原子序数大于5的元素),俄歇能谱(AES,测原子序数大于等于3的元素样品表面1~2nm),扫描电镜,以及其他原子光谱和分子光谱
	光学性能	紫外分光光度计
磁性质	磁化率、穆斯堡尔谱、中子衍射、电子自旋共振光谱(顺磁离子或顺磁缺陷上未成对电子)	

第二节 X射线粉末衍射及其他衍射方法

X射线是一种具有波动和粒子二重性的物质.当它入射到一个物体后,一部分被原子吸收,产生光电效应;一部分将能量传递给原子,成为热振动能量;另一部分被原子散射.X射线的散射分相干散射和不相干散射.当X射线入射到一个晶体时,晶体中原子的电子和原子核在周期变化的电磁场中受迫振动,原子核的振动因其质量很大而忽略不计,振动着的电子成为次生X射线的波源,其波长、周期与入射光相同.各个电子的散射波可相互叠加,称之为相干散射.假设原子的尺寸可以忽略,原子中各电子发出的相干散射是由原子中心发出的.由于晶体中的原子是周期性的有序排列,因此晶体中各原子产生的这些相干散射波相互叠加的结果,产生了晶体的X射线衍射现象,它可以被胶片或仪器检测到.晶体的X射线衍射图谱是对晶体微观结构一种形象变换,可以采用傅里叶变换的数学方法互相演算.这是采用衍射法进行晶体微观结构测定的数学基础.另外,物质的每种晶体结构都有自己独特的X射线衍射图(即为“指纹”特征),而且不会因为与其他物质混合在一起而发生变化,这就是X射线衍射法进行物相分析的依据.采用X射线衍射方法进行晶体结构测定可分为单晶法和多晶法两种方法(多晶法通常又称为粉末X射线衍射分析法)^[16,71-73].单晶法由于在测定晶体的三维空间的衍射强度,结构分析的结果可靠性强.多晶法是将晶体的三维空间的衍射压缩到一维空间,其结构解析较单晶法困难,但很多晶体结构都是采用多晶法X射线衍射结构分析得到的.例如,在分子筛领域中,A型沸石和VPI-5分子筛的晶体结构都是采用多晶法得到的,不过在这些结构测定前都做了大量的性能表征研究,特别是孔道结构研究对

晶体结构解析起了很大帮助. 无论是采用单晶法或多晶法进行结构测定, 或是进行物相分析, 对于晶体对 X 射线衍射的基本原理都应该有一定的基础知识.

3.2.1 Bragg 方程

晶体中的周期性有序排列的原子可以被抽象成空间点阵, 它可以被划分成若干个平面点阵族. 平面点阵族是一组相互平行、间距相等的平面, 以晶面指标 $h^*k^*l^*$ 表示, $h^*k^*l^*$ 是有理指数定律决定的三个互质的整数. 晶面间距以 $d_{h^*k^*l^*}$ 表示.

当波长为 λ 的 X 射线入射到任一点阵平面上, 在这一点阵面上各个点阵点的散射波入射角与反射角相等, 入射线、反射线和晶面法线在同一平面上, 参见图 3.1. X 射线的入射线与点阵平面的交角为 θ 角, 当满足:

$$2d_{h^*k^*l^*} \sin\theta_{hkl} = n\lambda \quad (3.1)$$

的关系时, 由于各个点阵平面的散射波的光程差为波长的整数倍, 它们的位相角都相同, 散射波经叠加后相互加强, 从而产生衍射. 上式称为 Bragg 方程. 式中, $h = nh^*$; $k = nk^*$; $l = nl^*$; h, k, l 称为衍射指标; 与 hkl 相对应的衍射角为 θ_{hkl} ; 在同一组点阵平面上可以产生 n 级衍射, n 称为衍射级数, 它是有限的正整数, 其数值应使 $n \leq 2d_{h^*k^*l^*} / \lambda$.

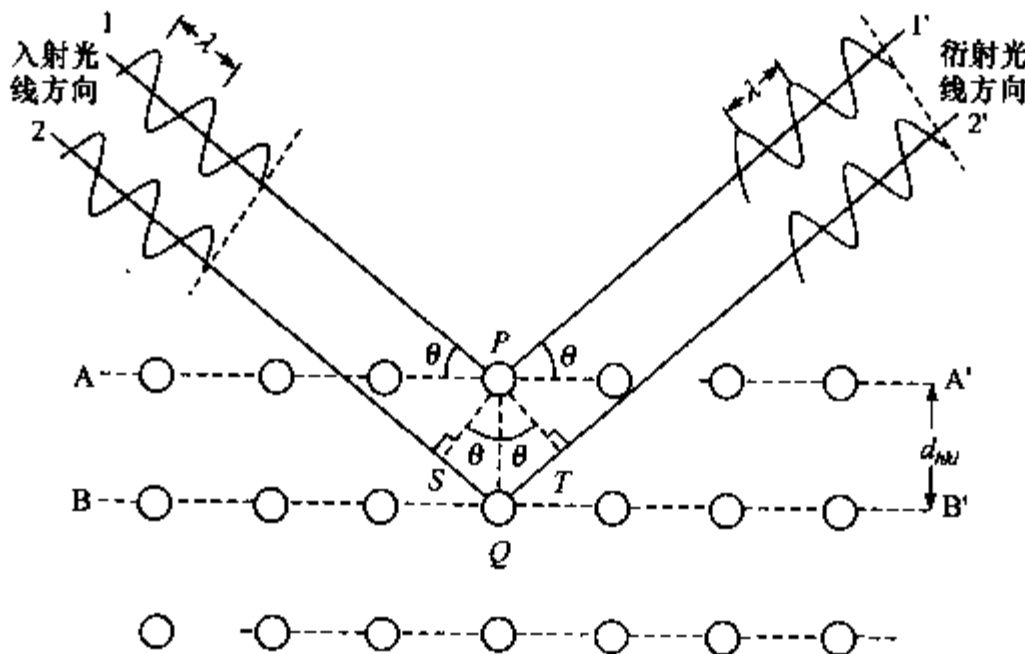


图 3.1 平面点阵的衍射方向

由 Bragg 方程知道, 晶体的每一衍射都必然和一组间距为 d 的晶面组相联系:

$$d = n\lambda / \sin\theta \quad (3.2)$$

每种晶体结构中可能出现的 d 值是由晶胞参数 $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ 所决定的. 表

3.2 分别列出了 7 个晶系的名称及 d 值与晶面指数 hkl 的关系。

表 3.2 晶面间距(d 值)与晶面指数 hkl 的关系

晶系(英文名称)	点阵参数	d 值公式
立方(等轴) (cubic)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$
正方(四方、四角) (tetragonal)	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
正交(斜方) (orthogonal) (orthorhombic, rhombic)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$
六方(六角) (hexagonal)	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
三角(菱方、菱形) (trigonal) (rhombohedral)	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)\sin^2\alpha + 2(hk + kl + hl)(\cos^2\alpha - \cos\alpha)}{a^2(1 - 3\cos^2\alpha + 2\cos^3\alpha)}$
单斜(monoclinic)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2\sin^2\beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2\sin^2\beta} - \frac{2h\cos\beta}{ac\sin^2\beta}$
三斜(triclinic)	$a \neq b \neq c,$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	见式 3.3

三斜晶系的晶面间距(d 值)与晶面指数 hkl 的关系为

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2b^2c^2\sin^2\alpha + k^2a^2c^2\sin^2\beta + l^2a^2b^2\sin^2\gamma + 2hkabc^2(\cos\alpha\cos\beta - \cos\gamma)}{a^2b^2c^2(1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma)} + \frac{2kla^2bc(\cos\beta\cos\gamma - \cos\alpha) + 2lhab^2c(\cos\alpha\cos\gamma - \cos\beta)}{a^2b^2c^2(1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma)} \quad (3.3)$$

Bragg 方程只确定了衍射方向, 每条谱线的衍射强度可表示为

$$I_{(hkl)} = \frac{I_0}{8\pi R^2} \frac{e^4}{m^2 c^4} \frac{\lambda^3 A_0}{\mu} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \frac{1}{2\sin^2\theta \cos\theta} DJ_{(hkl)} |F_{(hkl)}|^2 \quad (3.4)$$

式中: I_0 为入射 X 射线强度; A_0 为入射 X 射线的截面积; μ 为样品线性吸收系数; $F_{(hkl)}$ 称为结构因子, 它取决于原子的种类和它们在晶胞中的空间位置; D 为原子的热振动产生强度变化的纠正因子, 称为振动因子; $J_{(hkl)}$ 为三维空间的衍射压缩到一维空间后衍射谱线的重复数目, 称为重复因子; r 为衍射仪半径. 式(3.4)可简化为

$$I_{(hkl)} = K \cdot LP \cdot D \cdot J_{(hkl)} \cdot |F_{(hkl)}|^2 \quad (3.5)$$

K 是与样品和实验条件有关的常数; P 称为极化因子或偏振因子; L 称洛伦兹因子, 合在一起称为 LP 因子, 或称为角度因子, 它取决于衍射角的大小.

对于一个已知结构的物质可以将 h, k, l 从 0 分别递增(通常到 10)组合后计算得到所有角度内的 X 射线衍射谱线, 从而绘制出该物质的理论 X 射线衍射谱图.

由于在许多情况下用常规的单晶 X 射线晶体学的方法不可行(主要原因是样品的尺寸太小), 因此由粉末衍射图确定晶体结构或得到一些结构信息显得很重要. 表 3.3 列出了从 X 射线粉末衍射谱图能得到的不同的材料的特征.

表 3.3 从 X 射线粉末衍射谱图能得到的材料的特征

测 量	材料的性质和信息
峰位置(2θ 角度值)	晶胞尺寸
多余的峰	杂质(或指标化错误)
系统消光	对称性
背底	是否有无定形存在
峰宽	晶体(域)尺寸、应力/张力、堆垛层错
峰强度	晶体结构

3.2.2 仪器设备与样品的准备

X 射线衍射仪的形式多种多样, 用途各异, 但其基本构成很相似, 图 3.2 为 X 射线衍射仪的基本构造原理图^[74], 主要部件包括:

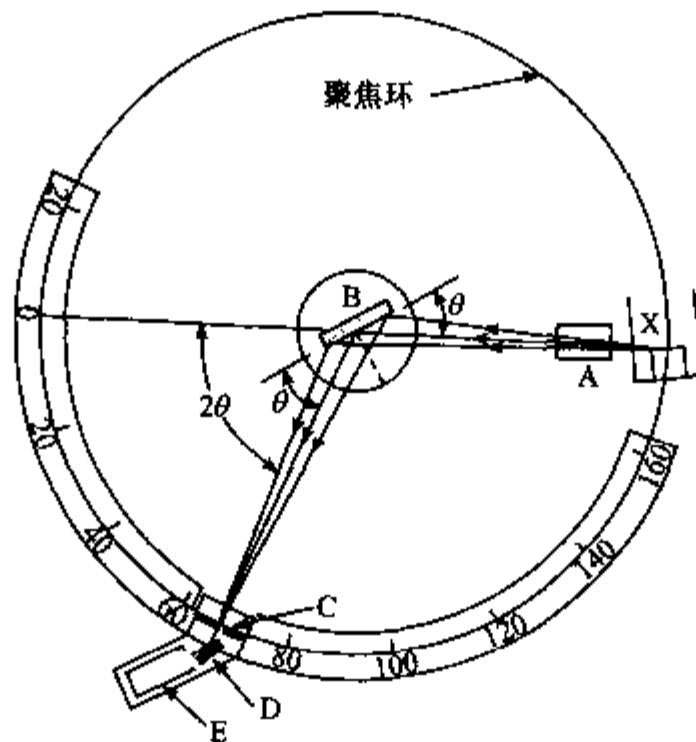


图 3.2 X 射线衍射仪基本构造图

- A. 瞄准装置; B. 样品; C. 狭缝;
- D. 单色器; E. 检测器; X. X 射线源^[74].

(1) 高稳定度 X 射线源提供测量所需的 X 射线. 改变 X 射线管的阳极靶的材质可以改变 X 射线的波长. X 射线源的强度可通过调节阳极电压加以控制.

(2) 样品及样品位置取向的调整机构系统. 样品须是单晶、粉末、多晶或微晶的固体块.

(3) 射线检测器. 检测衍射强度或同时检测衍射方向. 通过仪器测量记录系统或计算机处理系统可以得到多晶衍射图谱数据.

(4) 衍射图的处理分析系统. 现代的 X 射线衍射仪器一般都安装有专用衍射图处理分析软件的计算机系统. 它们的特点是自动化和智能化.

X 射线衍射仪可以通过增加一些特殊的部件或附件来增强、增加或扩展其功能, 构成高配置的高档 X 射线衍射仪. 高级的 X 射线光学部件有: 石墨单色器、获得平行的单色 X 射线束的各种多层膜镜、全反射镜、平行光路附件等. 各式各样的衍射仪附件有: 样品旋转台、自动换样台、纤维样品台、极图附件、多功能多自由度样品台、各种能够实现特殊物理化学条件下进行衍射测量的附件(如应力附件、高温附件、低温附件、环境气氛附件等等). 例如, 吉林大学徐如人教授的研究小组已经将配有计算机控制的 XYZ 样品台的自动微区 XRD 分析用于组合化学合成法合成分子筛的大批量样品的分析中^[75].

自动粉末 X 射线衍射仪是计算机技术和衍射仪技术相结合形成的一种现代先进的自动化和智能化仪器, 适用于各种普通的或高精度的 X 射线多晶衍射测定工作. 它还配有多种实用程序, 能自动控制衍射仪的操作, 实时完成多晶衍射原始数据的采集、处理, 以直接可用的实验报告格式输出数据分析的结果. 随着仪器技术的改进, 自动化程度的提高, 实验操作日益简化, 多晶 X 射线衍射分析法更容易掌握. 对于一般的应用, 不要求操作者必须具备专门而高深的理论知识.

对于样品的准备工作, 必须给予足够的重视. 常常由于急于看到衍射图, 或舍不得花必要的功夫去准备样品, 这样常会给实验数据带人显著的误差, 有时甚至无法解释, 造成混乱. 准备衍射仪用的样品试片一般包括两个步骤: 首先, 需把样品研磨成适合衍射实验用的粉末; 然后, 把样品粉末制成有一个十分平整的平面试片. 整个过程以及之后安装试片、记录衍射谱图的过程, 都不允许样品的组成及其物理化学性质有所变化. 只有确保采样的代表性和样品成分的可靠性, 衍射数据才有意义. 对于制样来说没有通用的方法, 通常需依据实际情况有针对性地进行选择.

3.2.2.1 晶粒大小

任何一种粉末衍射技术都要求样品是十分细小的粉末颗粒, 使试样在受射线照射的体积中有足够数目的晶粒. 因为只有这样, 才能满足获得正确的粉末衍射图谱数据的条件: 即试样受射线照射体积中晶粒的取向是完全随机的, 这样才能保证获得的衍射强度值有很好的重现性. 虽然很多固体样品本身已处于微晶状态, 但通

常却是较粗糙的粉末颗粒或是较大的集结块,大多数的固体样品具有或大或小晶粒的结晶结构或者是可以辨认出外形的粗晶粒,因此实验时一般需加工成适用的细粉末.通常可用玛瑙研钵研成细粉末,试样能全部通过 325 目筛更好.如试样少可以不过筛,研细到试样黏玛瑙研钵时为止.晶粒亦不宜研磨过细,当晶粒尺寸小于 100nm 时,衍射仪就可察觉衍射线的宽化.所以,要测量到良好的衍射线,对于一般的粉末衍射仪,适宜的晶粒大小应在 $0.1 \sim 10\mu\text{m}$ 的范围内,多数合成得到的沸石和分子筛都在此范围内.

3.2.2.2 样品试片的平面

粉末衍射仪要求样品试片具有一个十分平整的平面,而且对平面中的晶粒的取向常常要求是完全无序的,不存在择优取向.试片装上样品台后其平面必须能与衍射仪轴重合,与聚焦圆相切.试片表面与真正平面的偏离(表面形状不规则、不平整、凸出或凹下、很毛糙等等)会引起衍射线的宽化、位移以及使强度产生复杂的变化,对光学厚度小的(即吸收大的)样品其影响将更为严重.但是,制取平整表面的过程常常容易引起择优取向,而择优取向的存在会严重地影响衍射线强度的正确测量.实际实验中,当要求准确测量强度时,一般首先考虑如何避免择优取向的产生而不是追求平整度.

通常采用的制作衍射仪试片的方法都很难避免在试片平面中导致表层晶粒有某种程度的择优取向.多数晶体是各向异性的,把它们粉末压入样品框窗孔中很容易引起择优取向,尤其对那些容易变成棒状、鳞片状小晶粒的样品,采用普通的压入法制作试片,衍射强度测量的重现性很差,甚至会得到相对强度大小及次序颠倒的衍射图谱.克服择优取向没有通用的方法,根据实际情况可以采用以下几种:使样品粉末尽可能的细,装样时用筛子筛入,先用小抹刀刀口刹实并尽可能轻压等等;把样品粉末筛落在倾斜放置的黏有胶的平面上通常也能减少择优取向,但是得到的样品表面较粗糙;或者通过加入各向同性物质(如 MgO , CaF_2 等)与样品混合均匀,混入物还能起到内标的作用.但是,对于一些具有明显各向异性的晶体样品,采用上述方法仍不可避免一定程度的择优取向.

3.2.2.3 样品试片的厚度

样品对 X 射线透明度的影响,与样品表面对衍射仪轴的偏离所产生的影响类似,会引起衍射峰的位移和不对称的宽化,这种误差使衍射峰位移向较低的角度,特别是对线吸收系数小的样品,在低角度区域引起的位移 $\Delta(2\theta)$ 会很显著.通常仪器所附制作样品的样品框的厚度($1.5 \sim 2 \text{ mm}$)对于所有样品的要求均已足够了.

3.2.2.4 制作粉末衍射仪试片的技巧

通常很细的样品粉末,如无显著的各向异性,则可以用“压片法”来制作试片。尽管不同厂家的仪器所附带的样品框不尽相同,但都可以采用相同的样品准备方法。先把衍射仪所附的制样框用胶纸固定在平滑的玻璃片上(如镜面玻璃、显微镜载玻片等),然后把样品粉末尽可能均匀地撒入制样框的窗口中,再用小抹刀的刀口轻轻刹紧,使粉末在窗孔内摊匀堆好,然后用小抹刀把粉末轻轻压紧,最后用保险刀片(或载玻片的断口)把多余凸出的粉末削去,然后,小心地把制样框从玻璃平面上拿起,便能得到一个很平的样品粉末的平面。此法所需样品粉末量较多,约需 0.4cm^3 。

若粉末试样的量很少,则可先在试样槽内垫上玻璃片或按一定方向切下的单晶硅片(若有必要,可以加一些凡士林在单晶硅片表面),然后把粉末洒在单晶片面上,摊成一个小平面,也可以自制样品载片(如用玻璃片或单晶硅片)。

“涂片法”所需的样品量最少。把粉末撒在玻璃载片上,然后加上足够量的丙酮或酒精(一般沸石和分子筛样品在其中是稳定的),使粉末成为薄层浆液状,均匀地涂布开来,粉末的量只需能够形成一个单颗粒层的厚度就可以,待丙酮蒸发后,粉末黏附在玻璃片上,可供衍射仪使用。

上述方法很简便,最常用,但仍很难避免在样品平面中晶粒会有某种程度的择优取向。

制备几乎无择优取向样品试片的专门方法如下:

(1) 喷雾法。把粉末筛到一只玻璃烧杯里,待杯底盖满一薄层粉末后,把塑料胶喷成雾珠落在粉末上,这样,塑料雾珠便会把粉末颗粒敛集成微细的团粒,待干燥后,把这些细团粒自烧杯扫出,分离出细于115目的团粒用于制作试片,试片的制作类似上述的涂片法,把制得的细团粒撒在一张涂有胶黏剂的载片上,待胶干后,倾去多余的颗粒。用喷雾法制得的粉末细团粒也可以用常规的压片法制成试片,或者直接把样品粉末喷落在倾斜放置的涂了胶黏剂的载片上,得到的试片也能大大地克服择优取向,粉末取向的无序度要比常规的涂片法好得多。

(2) 塑合法。把样品粉末和可溶性硬塑料混合,用适当的溶剂溶解后,使其干固,然后再磨碎成粉。所得粉末可按常规的压片法或涂片法制成试片。

3.2.3 数据收集与相指认

现在有许多可以作为“标准”的物质(如Si, NaCl等),其晶胞参数都已经被十分精确地测量过。因此我们可以将标准物质掺入被测样品中制成试片作为内标物,应用其已知的精确衍射角数据和测量得到的实验数据进行校正,便可求得扫描范围内不同衍射角区域中的 2θ 校正值。这种方法简便易行,通用性强,但其缺点是

不能获得比标准物质更准确的数据。

对于沸石材料,如果测量目的是为了定性相分析(相指认,是否有杂晶等),扫描范围 $4\sim 40^\circ$ 即可(Cu靶),但若为定量或半定量分析(晶胞参数等), 2θ 扫描范围要广些,应将高角度的重要衍射峰测量到。对于介孔材料,衍射峰集中在低角度,扫描应从 1.5° ,甚至小于 1° 开始。而扫描速度则要视谱图质量而定(通常为 $0.5\sim 4^\circ/\text{min}$),慢扫描可以降低背底噪声,提高信噪比。

在X射线物相分析中将衍射线的 2θ 角按Bragg方程转换成 d 值。强度进行归一化后,与已知结构物相的粉末衍射卡片对照,找到与衍射谱图相匹配的相应物相。由JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standards)编纂的《粉末衍射卡片集》(PDF)卡片是现在内容最丰富、规模最庞大的多晶衍射数据库。卡片的查找可以通过一些卡片检索手册提供的方法进行。现代出品的X射线衍射仪大都配备有高性能的计算机,可以订购到PDF卡片。这样可以采用计算机快速检索到相匹配的物相。还可以将常用的物质衍射数据做成卡片,装备到计算机中。在沸石和分子筛研究中应用沸石结构的模拟谱图可在国际沸石协会结构分会的网站^[76]上查到,值得注意的是有些模拟的谱图是基于纯硅骨架或特殊骨架组成的材料,并且可能不包括模板剂和吸附的水,因此峰强度和位置可能与真实的谱图有差别。部分沸石和分子筛材料的实验谱图也可在国际沸石协会成分分会的网站^[77]上查到。

X射线衍射方法不仅能进行物相组成的定性鉴定,还可以通过准确测定混合物中各相的衍射强度,从而求出多相物质中各相含量。X射线定量相分析的理论基础是物质参与衍射的体积或质量与其所产生的衍射强度成正比。因而,可通过衍射强度的大小求出混合物中某相参与衍射的体积分数或质量分数。

3.2.4 用粉末衍射确定晶体结构及其应用

3.2.4.1 用粉末衍射确定晶体结构

在许多情况下用常规的单晶X射线学的方法不可行,因此由粉末衍射图确定晶体结构很重要。随着计算机的硬件和多晶衍射软件的飞速发展,仪器性能的提高,利用多晶衍射数据进行复杂晶体的结构分析成为可能。

(1) 重叠峰的分离

利用单晶体结构分析方法测定晶体结构,独立的强衍射峰的数目需为不对称晶胞内原子数目的 $10\sim 15$ 倍或待测参数的 $3\sim 5$ 倍,由于粉末衍射图衍射线的重叠,往往达不到这一要求。重叠峰的分离是粉末法测定晶体结构的关键问题。

所幸的是,当前X射线粉末衍射技术已有了飞速发展,直接法用于粉晶试样的结构分析,已经取得初步成功。运用粉末图全谱拟合(如Rietveld法等)或从头计算技术,可以分析数以万计的可能的晶体结构,是一种快速、高效的方法,可以对所有可能的空间群进行搜索。Rietveld方法是采用峰形分函数和结构参数来逼近粉

末衍射图的整个图形,进行全图拟合.如果谱图质量高,根据粉末衍射数据得到一套完整的 X 射线晶体学数据是完全可能的.一些已经商业化的软件提供了完整的模拟工具,包括粉末衍射模拟和精修工具,可以把实验衍射数据和模拟的晶体结构图相比较,然后精修这些模型,直到它们与得到实验数据的结构相匹配.

(2) 晶体结构精化(晶体结构修正、结构精修)

Rietveld 方法可以通过粉末衍射除测定骨架原子坐标参数外,还常用于获得非骨架原子的结构信息:阳离子、水、模板剂、吸附的分子等非骨架物种的位置和数量.

采用 Rietveld 方法进行结构精化时对粉末 XRD 数据要求较高:

① 为精确测量衍射峰位置,测角仪需要很好校对,仪器要调整到峰两边对称、样品面调整到测角仪中心等,采用阶梯扫描,扫描步宽 0.02 或 0.01,每步 8~10s 或更长. 2θ 测量到 100° 或更高,测得的谱图的峰位应采用内标法校正.

② 尽最大努力消除晶体取向作用对峰强度的影响.

③ 起始结构模型与真实晶体结构应相差不大.

④ 样品中应不含杂晶或杂晶为已知相.

(3) 未知相分析

许多探索性合成的目的是为了合成新相.如果得到的样品可能是新相,首先需要通过大量的合成实验观察样品中杂相峰的变化情况,再对样品作扫描电镜进行形貌观察,确保样品为纯相.参照上述方法得到高质量的谱图,测得精确的衍射衍射位,对照所有 PDF 卡片后确认确没有与其对应相后,才能作为新相进行研究.

在得不到合格单晶的情况下,首先需要对粉末衍射谱图进行指标化.指标化的目的是得到基本的晶体参数和晶系.

粉末衍射谱图进行指标化是项困难的工作,它的正确与否直接影响到下一步结构解析的成败.常常因为杂晶相的存在而不能得到正确结果.如果峰位足够精确,可以采用 TREOR, DICVOL 等程序计算.计算前还需提供一些必要的参数,如最大晶胞体积,最大晶胞边长,试验晶系范围,计算偏差范围等参数.如果结果不理想,可以剔除 $K\alpha_2$ 的衍射峰值,特别是高角度的 $K\alpha_2$ 的衍射峰值,剔除一些被怀疑为杂晶的弱峰,再进行指标化计算.指标化的结果提供一套晶胞参数:被指标化谱峰的 h, k, l 指标值,被指标化谱峰的峰位的 d 和 2θ 的计算值和观察值及其偏差.未被指标化谱峰峰位的 d 值和 2θ 值.程序还给出几个判断其可信度的数据,以帮助判断结果的好坏.如结果理想,查找 h, k, l 指标中缺少谱峰的消光规律来判断可能的一个或几个空间群.有了晶胞参数和可能的空间群,可以采用计算机辅助设计方法设计出晶体结构的初始模型.计算出理论结构的 X 射线衍射谱图.再用 Rietveld 方法修整模型,得到全部晶体结构参数.

(4) 晶胞参数测量

精确的晶胞参数数据能够反映一种物质的不同样品间在结构上的细微差异,或者一种晶体的结构在外界物理化学因素作用下产生的微小变化.晶胞参数需由已知指标的晶面间距来计算,晶面间距 d 的测定准确度取决于衍射角的测定准确度.晶面间距可以采用多条谱线进行最小二乘法计算,也可以采用 Rietveld 法全图拟合计算得到.

为了精确测定晶胞参数,原则上都应该尽可能使用高角度衍射线的数据.仪器的系统误差必须进行校正.有时可能需要改变 X 射线波长,使得样品能在所选区域内有强度较高的线条可供测量.随着实验技术的发展,现在测定晶胞参数能够达到很高的准确度和精密度,测量的相对误差达到 1/50 000 或者 1/100 000,有的甚至可以达到 1/200 000.

3.2.4.2 杂原子进入骨架

当引入其他元素进入沸石或分子筛骨架时,晶胞体积会发生变化.当杂原子的量不是很多时,键角变化极小,与全硅分子筛相比,引入较大的杂原子会使晶胞膨胀,而引入较小的杂原子则会使晶胞收缩.例如,对于 ZSM-5,铝、钛、镓和铁进入骨架会增大晶胞体积,而硼会缩小晶胞体积.可以用近似公式来估计杂原子的量:

$$V_x = V_S [1 - (d_T/D_S)^3] x \quad (3.6)$$

其中, V_x 为含杂原子的晶胞体积; x 为单位晶胞内的杂原子 T 的摩尔分数; V_S 为全硅分子筛的晶胞体积; d_T 为 T—O 键长; D_S 为 Si—O 键长.

3.2.4.3 骨架硅铝比

沸石骨架中的三价铝离子的尺寸比四价硅离子的尺寸大,样品中铝含量越高,晶胞体积越大.因此可以用晶胞体积或晶胞参数来确定沸石骨架的硅铝比(根据它们之间关系的经验公式),较成功的例子有 ZSM-5 和八面沸石(X 和 Y 以及超稳 Y 沸石).测量氢型 ZSM-5(H-ZSM-5)中铝含量的简单方法^[78]是测量位于 45.0~45.5°(2 θ Cu 靶)两个衍射峰的差值(δ , 角度值),然后由经验公式求出: Al_2O_3 含量/% = 16.5~30.8 δ .

3.2.4.4 纯度分析

合成沸石的最常见杂质就是无定形物质(多来自未晶化的凝胶),表现在谱图上就是背底基线不平,有较宽的“包”;另一常见的杂质是致密相(如方石英).有时也会出现其他晶相,需要仔细分辨和分析,尤其是杂晶含量较少时,非常慢的扫描速度会有帮助.如果其中有的相是已知的,则可以根据文献数据和计算机模拟数据相比较进行分析;如果难以进行相指认,可以稍微改变合成组成成分或合成条件,然后再比较产物谱图的差别,通常混合物的成分会有变化(有的相会增多,有的相

会减少),因此 XRD 谱峰的相对强度会有变化.

3.2.4.5 结晶度

对于常见的已工业化沸石有标准样和标准的测定方法可遵循.在石油化工领域中,Y型分子筛的结晶度和晶胞参数是裂化催化剂重要的质量指标.美国率先建立了应用 XRD 测 Y 型分子筛含量和晶胞参数标准方法 ASTM D3906-91 和 ASTM D3942-91.中国石油化工总公司也建立了行业标准 SH/T 0340-92 和 SH/T 0339-92,测定 NaY 分子筛结晶度标样 NaY 分子筛(GS BG 75004-1988).此标准要求分子筛含量误差不大于 4%,晶胞参数误差不大于 0.02Å.从国内在标准的制定和实际使用情况看,实现上述精度要求并不是一件很容易的事.

通常选择那些对吸水-脱水过程不太敏感以及被其他因素影响不大的几个衍射峰来测量沸石材料的结晶度.例如,用 Cu 靶测定,对于 ZSM-5,位于 22.5--24° 的 4 个衍射峰,而对于八面沸石材料,选择以下衍射峰:331,333,440,533,624,660,555,664.简单的计算方法是求出样品峰高之和与标准样品(100%结晶度)相应的峰高之比.当晶体尺寸小于 0.3μm 时,八面沸石衍射峰明显宽化,峰高不准确,使用 26.6° 的峰面积测量结晶度,效果也可以.

3.2.4.6 根据晶体取向来测量膜的质量

沸石分子筛膜具有重要的应用意义,有时需要在平整的基体的表面生长连续的沸石膜,并且根据应用的要求,晶体应该按特殊的取向(孔道走向)排列.在这种情况下,XRD 很容易被用来鉴定分子筛膜的质量并且确定晶体的排列取向.例如,图 3.3 给出的是在不锈钢表面生长的 Silicalite-I 分子筛薄膜的 XRD 谱图^[79].b 取向是指晶体的 b 轴垂直于基体表面,对于 b 取向的样品只能观察到(0k0)衍射峰.与此类似,b 和 a 取向的样品只给出(0k0)和(h00)衍射峰,从右边放大的局部谱图中可以看出,b 取向的样品为单峰,a 和 b 取向的样品为双峰.对于 a,b 和 c 取向的样品给出(0k0),(h00),(h0l)和(00l)衍射峰,不同于无序排列的薄膜样品.

3.2.4.7 堆垛层错(晶体内部部分无序)共生

实际晶体不具有非常完美的点阵结构,而往往具有各式各样的缺陷.晶体的缺陷对于固体催化剂的性能及催化能力也有很大影响.堆垛层错是指晶体内部部分无序,在沸石结构中经常发生.共生,也被称之为交互生长,是两种或多种不同类型结构通过孪晶交互生长,也是沸石生长中一种常发生的现象.

当结构中的原子呈某种无序排列时,这类原子中的电子在 X 射线的作用下虽然也能产生与人射光波长一致的散射光,但不遵从 Bragg 方程,于是将出现弥散散射,称之为非 Bragg 散射.如具有层状结构的沸石分子筛,它是层内具有严

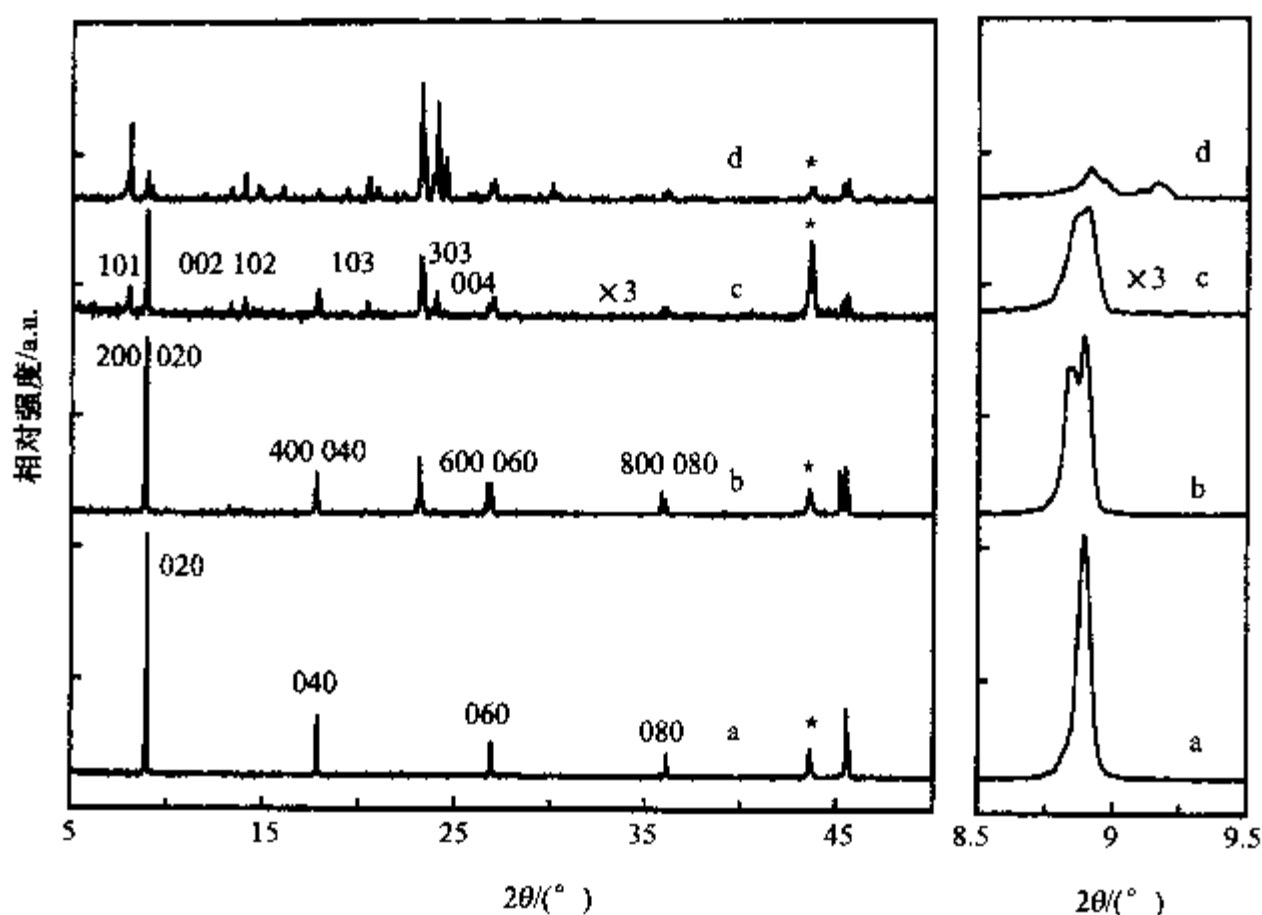


图 3.3 Silicalite-I 薄膜 XRD 谱图^[79]

(a)b 取向;(b)a 和 b 取向;(c)a, b 和 c 取向;(d)无取向. 标有(*)的峰来自不锈钢基体.

格周期、层间存在着堆垛层错的部分层无序结构,因而在沸石分子筛的衍射图谱上既有 Bragg 散射相关的尖锐的衍射峰,也有非周期性造成的非 Bragg 散射相关的弥散散射.(图 3.4,β 沸石的 XRD 谱图).视具体情况(共生的区域大小等)而定,有时难以用 XRD 测量.图 3.5 为不同比例 FAU-EMT 共生结构的模拟 XRD 谱图^[80].

3.2.4.8 测量晶体粒度

X 射线衍射宽化法测量的是为同一点阵所贯穿的小单晶的大小,它是一种与晶粒度含义最贴切的测试方法,也是统计性最好的方法.用半高宽化法(HFMW),根据 Scherrer 公式计算平均粒径,其 Scherrer 方程为

$$B(2\theta) = \frac{0.94\lambda}{(L\cos\theta)} \quad (3.7)$$

式中, $B(2\theta)$ 为主峰半峰宽所对应的弧度值; $\lambda = 0.165\ 784\ \text{nm}$ (使用镍靶); L 为粒径.由于只有晶体大到一定尺寸(至少需要 6~8 个晶胞)才能观测到衍射峰,因此,衍射方法测量晶粒尺寸有一定的限制.例如,对于八面沸石,其晶胞约为 2.45nm,测量的极限尺寸为 15~20nm.

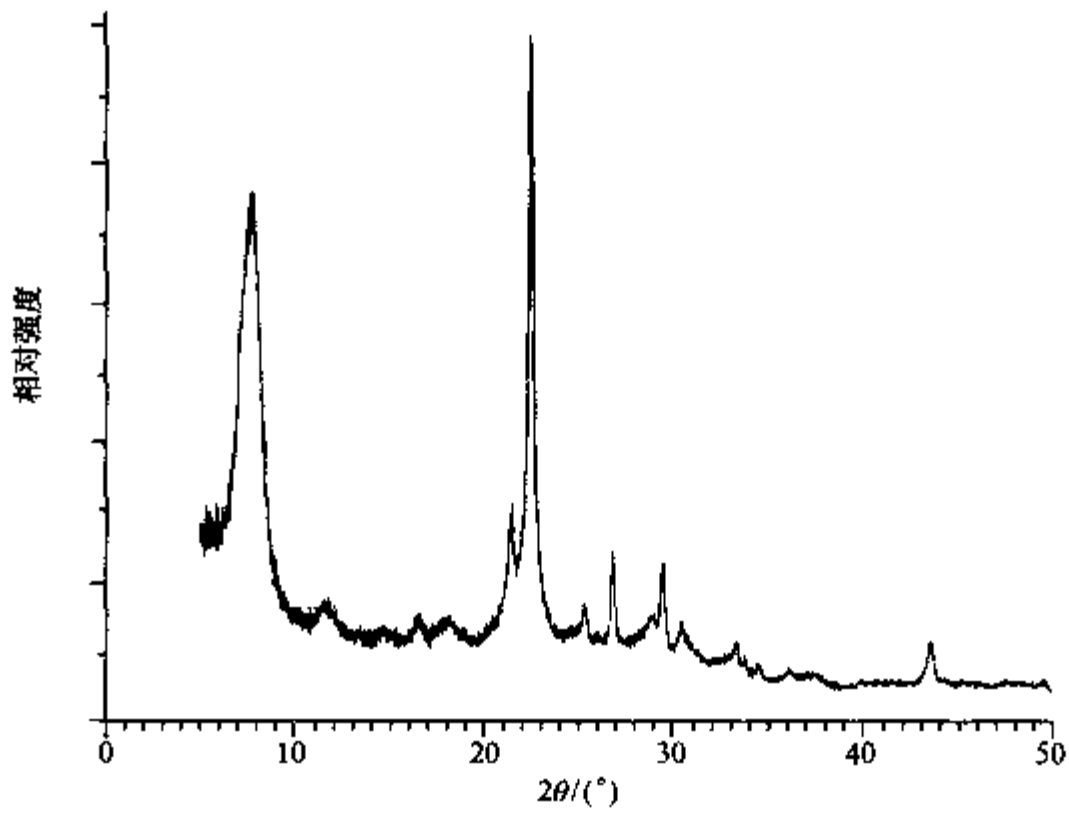


图 3.4 β沸石分子筛的 XRD 谱图

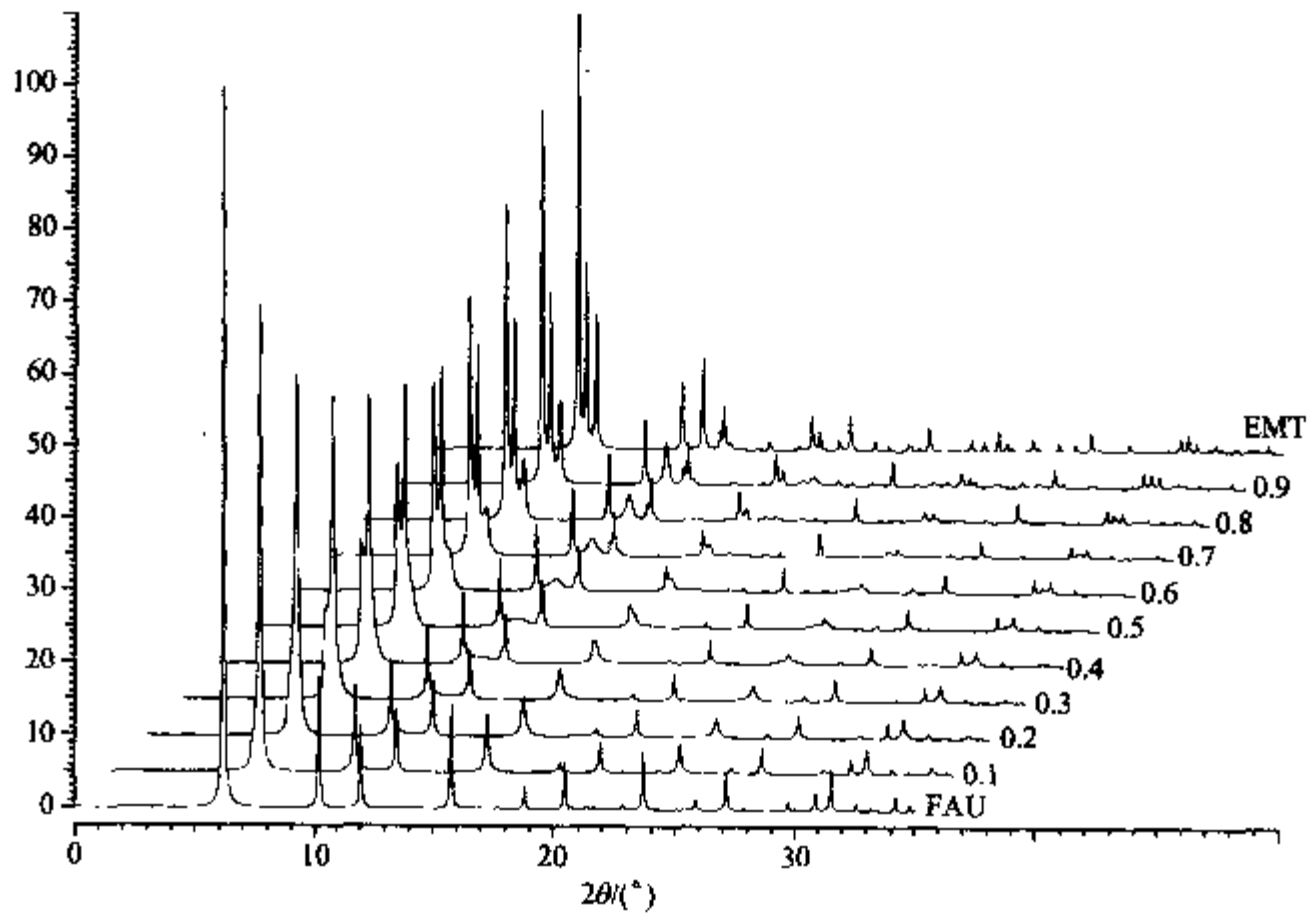


图 3.5 FAU/EMT 共生结构的 XRD 模拟谱图

3.2.4.9 应该注意的问题

除了晶体取向对衍射峰强度有影响以外,低角度衍射峰强度更容易受到非骨

架物种(例如阳离子、模板剂、水等)的影响.衍射峰强度也会受到骨架杂原子的影响,不同的阳离子在相同骨架结构材料或不同的有机模板剂可能对低角度衍射峰强度有相当强烈的影响.不同的合成条件或不同的合成后处理也能引起沸石骨架结构微妙的扭曲,尽管基本的拓扑结构保持不变,但晶体结构的对称性可能会降低,因此出现更多的衍射峰.有时这种影响很强烈使它们的谱图在表观上完全不一样,被误认为不同的骨架结构.例如,具有CHA结构的沸石和分子筛的谱图差别很大(见图3.6),合成的(室温下干燥,未经过任何处理)AlPO-34(对氧氮杂己环吗啉作为模板剂, HF合成体系)、SAPO-34(对氧氮杂己环作为模板剂)和硅铝酸盐菱沸石(氢型Y沸石, HY, 在KOH介质中转化而成),在除去模板剂或水后,它们的谱图又会有变化(见图3.7).

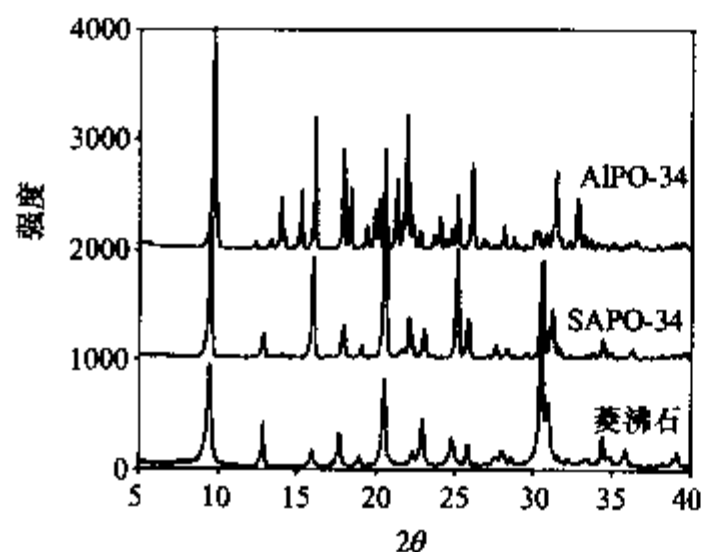


图3.6 几种具有相同骨架拓扑结构的分子筛的粉末XRD谱图
合成的(室温下干燥,未经过任何处理)AlPO-34、SAPO-34和硅铝酸盐菱沸石.

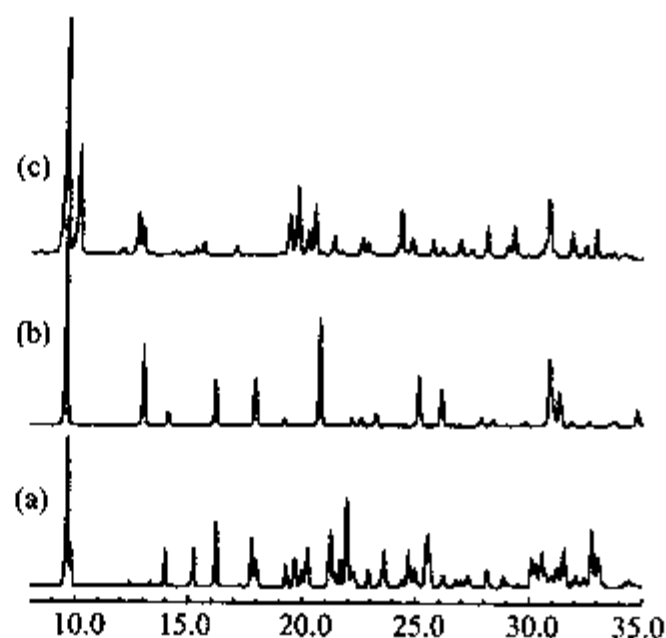


图3.7 AlPO-34的粉末XRD谱图
(a)合成的(室温下干燥,未经过任何处理);
(b)焙烧过的(除去模板剂);(c)重新水合后.

X射线衍射物相定量方法能对样品中各组成物相进行直接测定,适用范围很广;但其缺点是由于衍射强度一般较弱,所以样品中的少量物相不易检出,即方法的灵敏度不高,对吸收系数大的样品则更不灵敏,在目前普通衍射用的X射线发生器的功率条件下,一般说来最低检出限不会优于1%.

3.2.5 单晶X射线衍射

单晶体和多晶体都可使X射线产生衍射,分别形成单晶衍射法和多晶衍射法,只是衍射图样不同.单晶衍射法的优势在于它是得到一个三维的谱图且没有不同衍射峰之间的重叠;而多晶衍射法是将三维的谱图压缩成一维谱图,造成了许多衍射峰的重叠,难于分离,这是多晶衍射法面临的最大问题.原则上讲,从单晶衍射法分析可以得到所有结构信息,此法是测量晶体沸石及分子筛结构的最准确、最可

靠的方法. 四圆衍射仪通过使用单色 X 射线衍射仪器, 并且旋转单晶和检测器(相机)来得到更多的衍射谱线. 利用计算机控制搜集数据和处理数据, 通过它能够详细了解原子在晶体三维空间的坐标, 由此获得立体结构、键长、键角等结构信息. 但是, 多数沸石和分子筛的晶体尺寸太小, 不适于单晶分析.

当前由于 X 射线衍射领域中电荷耦合探测器(CCD)的应用, 微区 X 射线晶体结构分析已经获得了重大突破. 传统的 X 射线衍射仪器, 单晶衍射仪及粉晶衍射仪功能单一, 如四圆单晶衍射仪, 如果所挑选的晶体颗粒不是严格的单晶体, 则无法进行后继研究. 传统的 X 射线单晶或粉末衍射仪需要样品尺寸至少在 $100\mu\text{m}$ 以上, 目前具有很高的灵敏度 CCD 技术已突破了 this 限制, 并降低了大约一个数量级(到 $10\mu\text{m}$ 左右).

对于能够获得单晶颗粒的样品来说, CCD 技术与传统的四圆单晶衍射仪的区别在于收集衍射数据的速度及精确度. 四圆单晶衍射仪是逐点收集的, 一个样品的收集数据时间大约是 3~4d; 而 CCD 是用面探测器收集的, 收集数据的时间仅为 6~8h. 对于数据精度来说, CCD 收集的数据解析后得到的偏离因子一般可达到 0.05 以下.

必须注意的是, 即使选取小于 $20\mu\text{m}$ 的晶体, 自然界及人工合成物中仍有大部分沸石晶体不是单晶颗粒(尺寸大到足以用来测定晶体结构).

3.2.6 电子衍射

电子衍射很容易通过电镜得到, 用电子衍射能方便地研究缺陷、超结构、微细颗粒的样品. 电子束在两方而不同于 X 射线: (1) 电子束的波长短; (2) 电子带电荷. 这使得电子衍射有着独特的优点. 电子与原子的相互作用比 X 射线同原子的相互作用强约 1000~10 000 倍(或更高), 这使得电子衍射特别适用于微晶、表面和薄膜晶体的研究, 电子显微镜在放大几百万倍的情况下, 可将微晶挑出来, 并且几乎能够同时记录整个电子衍射图. 然而, 强相互作用对样品厚度的要求很严格. 电子衍射没有像差效应, 因此其分辨率比电子显微像(TEM 像)要高, 并且不需要高的电子束强度. 电子衍射方法更适于微孔和介孔材料, 但经常用于验证已知结构或理论结构, 而对未知结构的分析是非常困难的.

3.2.7 中子衍射

中子衍射是使用热中子(速度约为 4000m/s , 波长约 1.0\AA), 与 X 射线主要是被原子的核外电子散射有所不同, 中子主要是被原子核所散射, 所以中子衍射对测定中轻原子(包括氢原子)的位置特别有用. 由于中子束在强度上比 X 射线弱得多, 所以中子衍射需要特大单晶, 实际上研究沸石和分子筛时, 都是测量粉末样品. 应用得当, 可以得到与单晶 X 射线衍射法同样准确度的精确结构数据.

第三节 吸附分析^[81]

多孔材料的最大特点在于它具有“孔”，“分子筛”一词应该来源于此(不在于骨架结构，而在于骨架所围成的孔穴)，因此，“孔”分析(沸石的吸附能力测量)提供了最简单并且最直接的表征方法。通常使用宏观参数来描述多孔固体，如固体材料的表面积、外表面积、微孔孔容(孔体积)、微孔分布、介孔孔容、介孔分布、吸附脱附等温线(形状)、吸附特性、孔几何学以及孔道的连通性。但现有的理论与模型还不足以准确地解释实验数据，多数模型和公式都只适于一定的范围(孔径、形状等)和一定的条件(吸附质、温度和压力等)。因此，处理数据时要特别仔细，应用合适的模型和计算公式，不要过分解释数据或得出错误的结论。

传统的理论模型和计算公式都是用不规则孔的材料的测试结果来验证和修正，由于材料的不均匀性和结构描述的不准确性，很难推动理论的进步。孔穴具有规则形状和大小的有序孔材料提供了一个机会来验证理论和改进模型，本章所讨论的介孔材料就是很好的候选，由于它们理想的孔结构，可以用于现有吸附理论的检验和模型的发展。

许多有关孔的性质都是通过物理吸附来测定的。吸附是物质在两相界面上浓集的现象。吸附剂(adsorbent)是具有吸附能力的固体物质(如分子筛)，吸附质(adsorbate)是被吸附剂所吸附的物质(如氮气)。通常采用氮气、氩气或氧气为吸附质进行多孔物的比表面、孔体积、孔径的大小和分布的测定，也可通过完整的吸附脱附曲线计算出介孔部分和微孔部分的体积和表面积等。

3.3.1 吸附平衡等温线

吸附平衡等温线就是以压力为横坐标，恒温条件下吸附质在吸附剂上的吸附量为纵坐标的曲线。通常用比压(相对压力) p/p_0 表示压力； p 为气体的真实压力； p_0 为气体在测量温度下的饱和蒸气压。吸附平衡等温线可分为吸附和脱附两部分。吸附平衡等温线的形状与材料的孔组织结构有关。根据 IUPAC 的分类，有 6 种不同的类型，但是只有其中 4 种类型(I, II, IV, VI)适于多孔材料(国际纯粹化学与应用化学联合会)(见图 3.8)。

(1) 微孔材料(包括多数沸石和类沸石分子筛)的吸附平衡等温线为 I 型，由于吸附质与孔壁之间的强相互作用，吸附开始在很低的相对压力下。但由于吸附的分子之间的相互作用，完全填满孔穴则需稍高一点的相对压力。在较低的相对压力下(<0.3 ，氮气吸附)微孔填充不会观察到毛细管凝聚现象，很难与单分子层吸附过程区分开来。一旦微孔填满后，外表面继续吸附，在高比压区的吸附行为与介孔和大孔固体相同。

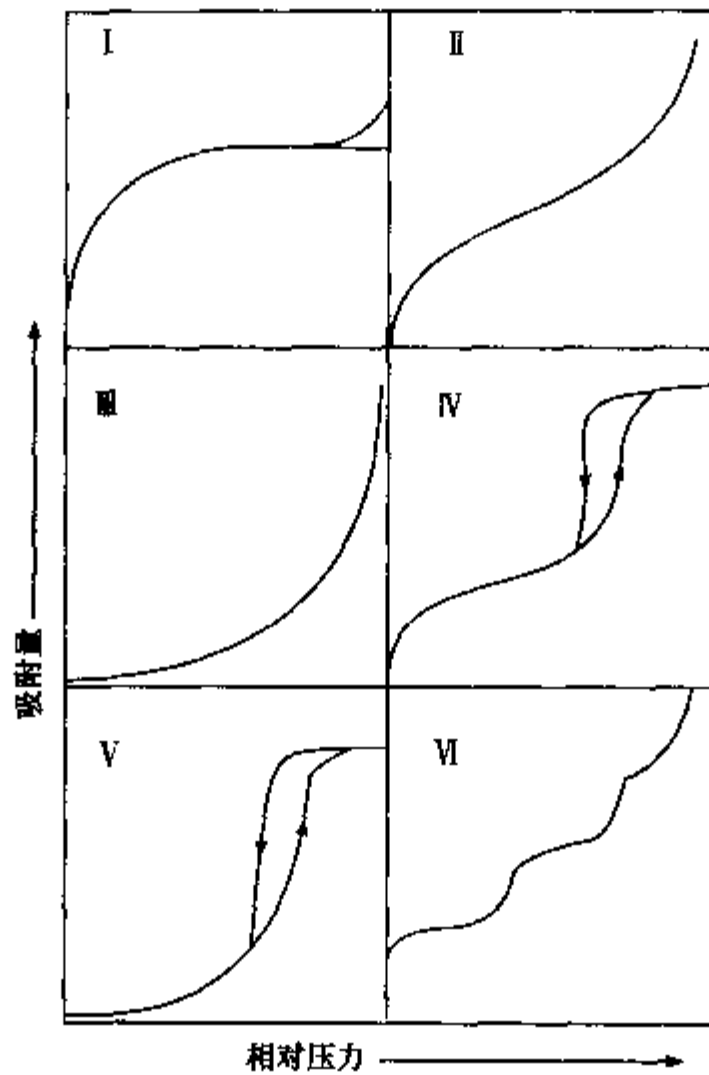


图 3.8 IUPAC(国际纯粹化学与应用化学联合会)
吸附等温线的分类

(2) 一定条件下,超微孔固体(包括沸石和类沸石分子筛)的吸附平衡等温线为VI型,如果孔在能量上是均一的,那么吸附应该发生在很窄的一段压力范围内.如果孔表面具有几组能量不等的吸附活性点,吸附过程将是分步的,吸附等温线呈现台阶,每一台阶代表一组能量相同的吸附点.此类等温线只有在那些结构和组成十分严格的晶体上对某些吸附质在一定条件下的吸附才会出现.例如, C_2HCl_3 , C_2Cl_4 和 C_6D_6 在 Silicalite-I 吸附,分别表现出 0, 1 和 2 个台阶^[82], C_2HCl_3 吸附像一般的吸附一样,在孔穴内没有选择性地吸附; C_2Cl_4 吸附分两步,首先吸附在孔道的交叉处,然后是孔道的其他部分; C_6D_6 吸附分三步,首先是孔道交叉处,然后是孔道的其他部分生成双聚体,最后是单分子链连在一起.

(3) 介孔材料(包括 MCM-41, MCM-48 和 SBA 系列介孔材料)多呈现IV型吸附平衡等温线.在较低的相对压力下发生的吸附主要是单分子层吸附,然后是多层吸附,至压力足以发生毛细管凝聚时,吸附等温线上表现为一个突跃,介孔的孔径越大,毛细管凝聚发生的压力越高.之后则是外表面吸附.

(4) 大孔材料的吸附平衡等温线为II型.低比压区的吸附与介孔材料相同,单层吸附与多层吸附之间没有明显的界限.与IV型吸附平衡等温线的最大差别是没

有毛细管凝聚现象发生,在中等压力(比压)下没有明显的突跃。

迟滞现象(hysteresis):若吸附-脱附不完全可逆,则吸附-脱附等温线是不重合的,这一现象称为迟滞效应,即结果与过程有关,多发生在IV型吸附平衡等温线.低比压区与单层吸附有关,单分子层吸附是可逆的,正由于这个原因,不存在迟滞现象.在许多测得的介孔材料吸附等温线中出现迟滞现象,但并不是所有IV型吸附平衡等温线都含有迟滞环(或称为迂回滞线).在初步的孔几何学分析的基础上提出了一些吸附-脱附作用的机理,迟滞环的形状本身被简单地解释成孔穴的几何效应. IUPAC按形状将迟滞环可分为四类(H1, H2, H3和H4)(见图3.9).

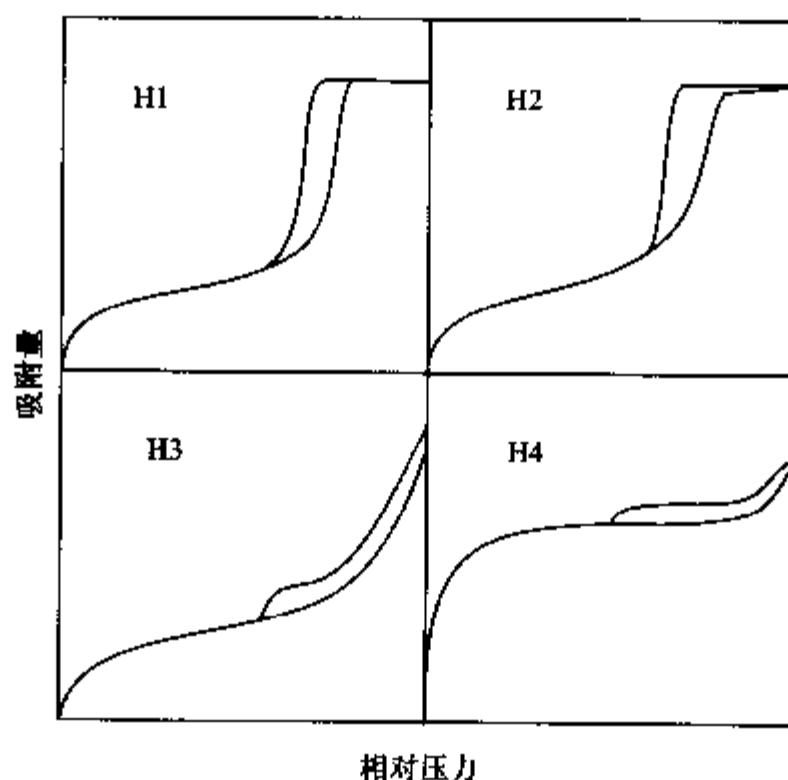


图 3.9 迟滞环分类

H1: 迟滞环很陡(几乎直立)并且(直立部分)几乎平行.多由均匀大小且形状规则的孔造成.常见的孔结构有:独立的圆筒形细长孔道且孔径大小均一分布较窄;大小均一的球形粒子堆积而成的孔穴.对于圆筒形细长孔道,吸附时吸附质一层一层地吸附在孔的表面(孔径变小),而脱附时为弯月面,如图3.10所示.因此,吸附和脱附过程是不一样的.毛细凝聚和脱附可以发生在不同的压力下,出现迟滞现象.

H2: 吸附等温线的吸附分支由于发生毛细凝聚现象而逐渐上升,而脱附分支在较低的相对压力下突然下降,几乎直立,吸附质突然脱附,从而空出孔穴,传统地归因于瓶状孔(口小腔大)(根据 Kelvin 定律,小孔中的气体在较低的压力下发生凝聚,而大孔需要较高的压力),吸附时凝聚在孔口的液体为孔体的吸附和凝聚提供蒸气,而脱附时,孔口的液体挡住孔体蒸发出的气体,必须等到压力小到一定程度,孔口的液体蒸发气化开始脱附,“门”被打开,孔体内的气体“夺门而出”。

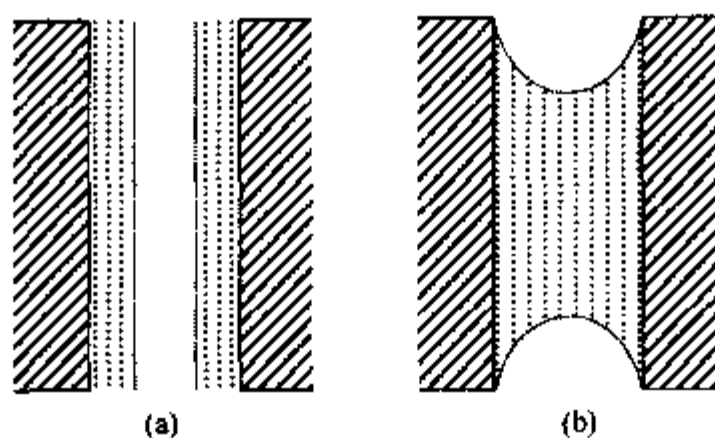


图 3.10 圆筒状孔道毛细凝聚
(a)吸附与(b)脱附示意图.

H3 和 H4: 多归因于狭缝状孔道,形状和尺寸均匀的孔呈现 H4 迟滞环,而非均匀的孔呈现 H3 迟滞环.

以上的几何解释有时可能过于简单化,因为孔道的网络作用有时会产生同样的结果^[83].

在较低相对压力下发生的迟滞现象的迟滞环底部(吸附-脱附曲线相交处)的位置与吸附剂及其孔分布无关,而与吸附质的性质有关.对于氮气,在 77K,约为比压的(相对压力)0.42.对于 Ar,在 87K 和 77K,分别为 0.34 和 0.26.

3.3.2 测量吸附平衡等温线的主要实验方法

3.3.2.1 重量法

试验样品被放到微量天秤上,首先样品需要通过真空或高温处理,进行脱气(空气、水等),然后将样品暴露在吸附质的气氛中,在恒定的温度下改变吸附质的压力(从小到大,然后再从大变到小.或是根据需要按一定程序变化),并跟踪样品的重量变化,从而得到吸附-脱附平衡等温线.

3.3.2.2 量压法

试验样品被放在一个已知体积的封闭的恒温的系统中,根据压力的变化来推算吸附量.一般从真空开始,升压到一个大气压,然后降低压力到较低的压力(并不是起始压力,主要是因为难于脱附最后的部分).每次通过定量地加入或抽出吸附质气体,当达到吸附-脱附平衡之后记录样品在此平衡压力下的吸附量,从而得到吸附和脱附过程的平衡等温线.实际上,量压法只有在低温(多为液氮温度)下才能得到比较精确的结果.

自动化的 BET 系统: 这样的系统(如 omnisorb 系统)也可以用来测量材料的吸附能力.方法是利用惰性的载气(如氮气)带人一定浓度的吸附质通过吸附剂,测

量透过曲线,从而得到吸附量。

不论哪种方法,只有严格地控制实验条件(温度、浓度、气体纯度等等),仔细操作(样品的制备处理,仪器经过校正并稳定运行等等),才能得到可靠的数据。

3.3.2.3 样品准备

测量之前,完全除去样品中的可挥发物质(有机模板剂、水、空气等)。如通过加热除去模板剂,要有足够的空气(或氧气)在足够高的温度下并保证足够长的加热时间,此过程通常在高温炉中完成。

3.3.2.4 吸附质和温度的选择

虽然在原则上几乎任何普通的小分子都可作为探针吸附质,但在实践中(尤其是使用商品化的仪器)重量法和量压法通常只选择那些易于操作的气体:Ar, O₂ 或 N₂。其他气体只用于研究吸附剂的特殊性质或满足应用需要。与氮气相比,低蒸汽压的 Kr(2.5 torr¹⁾,液氮温度)和 Ar(195 torr,液氮温度)更适于测量低比表面的材料。常用的气体(例如 Ar, O₂ 和 N₂)不能进入六元环,因此这些吸附质不能用于测量超微孔材料(如方钠石、方沸石)。

尽管 N₂ 是 BET 表面积测量的最常用的探针分子,但它不是测量沸石孔体积的最好选择,原因是由于氮气为双原子分子,具有扁长的形状和较强的四极矩,导致等温线经常显示出复杂的变化。因此,惰性的球形 Ar 较为理想,并且 Ar 分子的大小与氮气很相似。例如,NaY 沸石和 ZSM-5 的氮气吸附等温线(77K)发生突跃(相对压力约为 3×10^{-3})的比压几乎相同,而 Ar 吸附等温线(87.5K)则有明显的差别(Na-ZSM-5: 相对压力 2×10^{-4} ; Na-Y: 相对压力 1×10^{-3})。

当使用沸点较高的吸附质时,要注意在测量过程中不能在样品表面或外部发生凝聚现象。

水是一个很小的分子,由于它的强偶极矩,能非常强烈地吸附在富铝沸石上。用水测得的孔体积常常高于使用 Ar, O₂ 和 N₂ 测得的值,比较这个差别,会得到额外的结构信息。

3.3.3 孔径尺寸

测量沸石等微孔材料孔径尺寸的有效方法是使用动力学直径大小不同的气体或易挥发的液体作为探针分子,根据低温时沸石只能吸附那些小子孔穴开口(窗口)的分子,温度高时由于气体分子伸缩范围较大,有可能部分进入较小开口,这样可以测出孔径介于两个分子直径之间的尺寸。例如 silicalite 孔径介于邻

1) 1torr = $1.333\ 22 \times 10^2$ Pa, 下同。

乙基甲苯和对乙基甲苯之间. 此法也常常被用于测量沸石材料是否含有六、八、十或十二元环. 当比较碳氢化合物吸附时要特别仔细, 首先要确保吸附质的纯度, 例如, 1,3,5-三甲苯中常含有 1,2,4-三甲苯, 后者比前者短 0.1nm 可以被 ZSM-5 所吸附.

探针分子吸附也被应用于测量材料的结晶层错, 尤其是 X 射线衍射法不能给出明确结果的时候. 如钠菱沸石(GME)具有十二元环, 而 CHA 只有八元环, 它们都含有双六元环, 天然和合成的钠菱沸石中常发生双六元环层的错位现象(含有 chabazite 层), 错位少时很难用 X 射线衍射法检出, 但一个晶体中(具有几百层或更多)只要有一层错位, 十二元主孔道则被堵塞. 因此, 常用环己烷的吸附量表征缺陷程度.

3.3.4 孔体积(孔容)

微孔材料的孔体积很容易从饱和吸附量推算出来(因为吸附质在测量温度下的比重都是已知的). 常用于孔体积测量的分子有: Ar、O₂、N₂、水、正丁烷、正己烷、环己烷. 几种具有代表性的沸石的孔体积列于表 3.4.

当比较沸石材料的孔体积(孔隙度)时要注意阳离子的影响, 它们占据很大一部分空间, 特别是低硅沸石分子筛有大量的阳离子.

表 3.4 室温下不同孔径沸石对常用探针分子的吸附量(重量%)(静态吸附法)^[84]

沸石结晶学孔径/nm		探针分子尺寸/nm			
		正己烷 0.39×0.43 ×0.91	苯 0.34×0.62 ×0.69	环己烷 0.47×0.62 ×0.69	1,3,5-三甲苯 0.37×0.78 ×0.85
小孔	5A 分子筛 (0.41)	14.9	0.3	0.8	0.4
中孔	ZSM-23 (0.45×0.56)	8.4	4.4	4.3	1.0
	ZSM-11 (0.51×0.55)	12.4	8.4	8.4	1.2
	ZSM-5 (0.51×0.55 和 0.54×0.56)	13.1	8.4	7.4	1.4
	ZSM-48 (0.53×0.56)	5.8	8.3	3.2	<0.1
大孔	ZSM-12 (0.57×0.61)	8.3	9.2	10.3	2.6
	丝光沸石 (0.67×0.70)	11.4	9.2	11.7	7.2
	Y 型沸石 (0.74)	20.9	24.0	21.8	24.0

由于比表面积对于沸石及微孔分子筛没有太大的物理意义和实际意义, 因此, 孔体积是衡量微孔材料的一个最重要的指标. 比较经典的测量孔体积的方法是使

用氧气为吸附质和 McBain-Bakr 装置,样品原位真空下脱水或脱气(沸石材料一般需要在 350℃ 加热 2h),然后测量干燥样品的重量(通过石英弹簧秤),冷却样品至 -196℃,引入氧气(75 torr),2h 后再测重,所增加的重量则为吸附氧气的量. McBain-Bakr 装置也可以使用其他气体,如正己烷,70 torr(相当于比压 0.5) 25℃ 下 2h.

3.3.5 BET 表面积

朗缪尔(Langmuir)吸附等温式的基本假设:(1)固体表面是均匀的;(2)被吸附分子间没有相互作用;(3)吸附是单分子层吸附;(4)在一定条件下吸附和脱附之间可以建立动态平衡.Langmuir 的假设更适于化学吸附,因为化学吸附为吸附质与吸附剂表面的化学作用,为单分子层吸附.BET 公式——多分子层吸附等温式认为朗缪尔的假设(1)、(2)是成立的,但是第一层吸附分子还可以靠范德华再吸附第二层、第三层分子,形成多分子吸附层.在各层之间存在着吸附和脱附的动态平衡.在定温下,测定不同相对压力时的气体在固体表面的吸附量后,基于凯尔文的毛细管凝理论及其公式,原则上便可以计算出固体精确的比表面积;基于布朗诺尔-埃米特-泰勒(BET)的多层吸附理论及其公式可计算出固体的比表面积.BET 方法计算表面积 A_s 的公式为:

$$A_s = (V_m/22\,414)N_A\sigma \quad (3.8)$$

式中: V_m 为单分子层体积(根据测得的吸附体积,相对压力等计算得出);22 414 为气体的摩尔体积; N_A 为阿伏加德罗常量; σ 为每个吸附质分子所覆盖的面积,氮气分子一般取为 0.162 nm².

通常 BET 方法适于相对压力的范围为 0.05~0.35,因此若只需要表面积结果,则只需要在此区域内测量几个(3~8 个足够)数据点.

许多实际吸附过程(如在微孔材料上的吸附)并不满足 BET 的基本假设,因此,BET 方法并非永远准确.与介孔和大孔材料一样,通常采用 N₂ 测量沸石的 BET 表面积,因此,沸石的 BET 表面积是吸附质分子排列为单分子层所覆盖的面积,它不包括所有的骨架内表面.而且要特别注意,由于沸石内部的超微孔存在,孔壁与吸附质之间的作用十分强烈,并且孔径与吸附质分子尺寸的比例太小,氮气分子尺寸约为 0.354nm,许多沸石的孔道容纳不下两个分子,很难达到单分子层吸附,因此与 BET 的基本假设相距太远,故得出的 BET 表面积结果并非可靠.

BET 计算公式中的参数 c 代表吸附质之间及与吸附剂表面的相互作用(一些仪器所带的数据处理程序输出的结果中包括 c 值).液氮温度下测量 c 值一般应该在 50~300.当 c 小于 5 时,说明气体-气体之间的亲和力较大,与气体-吸附剂表面的作用竞争.当 $c > 300$ 且表面积大于 500m²/g 时,得到的数据值得怀疑.如果 c 值很高或是负值,说明 BET 模型不够合适,需要修正公式或模型,或者可以尝试使

用 Langmuir 模型。

沸石的比表面积通常在 $500 \sim 800 \text{ m}^2/\text{g}$, 绝大部分来自内部孔洞, 一般尺寸的沸石和分子筛的外表面积对整个表面积(内表面和外表面之和)的贡献很小, 多为 1% 以下和远远小于 1%。但纳米级的沸石或分子筛颗粒的外表面积明显增大, 不可以被忽略。

3.3.6 t -曲线方法

t -曲线就是以吸附层的统计厚度(t)为横坐标, 吸附量为纵坐标表示的吸附曲线(见图 3.11)。吸附厚度 t 与比压的关系由具有相似组成或性质的致密材料(作为参比)测得或通过经验公式算出。对于大孔或无孔材料, t -曲线为一通过坐标原点的直线; 如有微孔存在, 则为先陡后缓的折线, 较缓部分外推到 $t=0$, 其截矩为填充微孔的吸附体积; 如有介孔存在, 则对应于毛细管凝聚, t -曲线平缓后转向上升。对于所有材料, t -曲线的最后部分(t 较大)均为外表面吸附。因此, t -曲线方法可用来计算表面积, 微孔和介孔体积。 t -曲线方法可谓最好的计算微孔体积的方法。

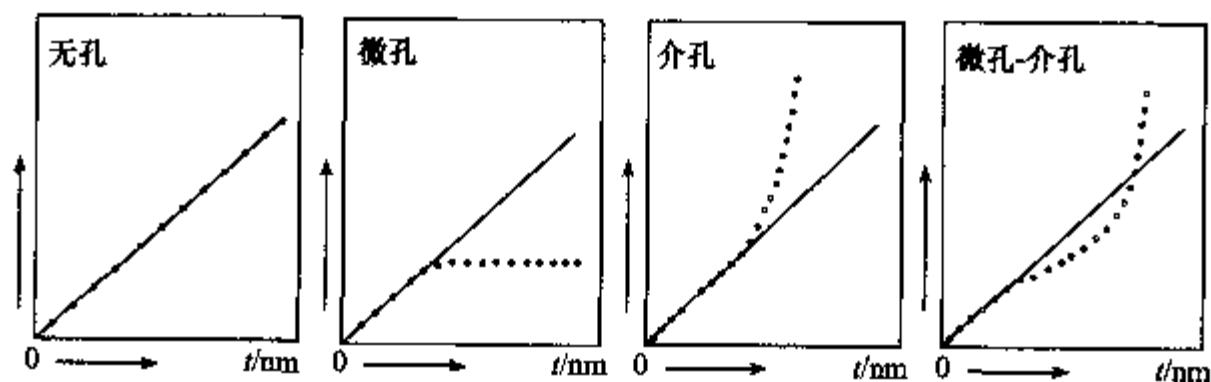


图 3.11 典型多孔固体的 t -曲线类型^[34]

3.3.7 α_s -曲线方法

此法是从 t -曲线方法衍生而来, 将归一化的低温(液氮温度)氮气吸附实验数据与参比曲线相比较。首先测量在参比样(对照样)的吸附等温线, 然后计算出 α_s : 吸附量与比压等于 0.4 时的吸附量之比, 并得出 α_s 与比压之间的对应关系, 最后将真正的样品数据的比压换成 α_s 并以 α_s 为横坐标画出曲线(α_s -曲线)。图 3.12 为典型的微孔(乙醇洗过的 MCM-41, C_{12}TMA 为模板剂)、介孔(ODMS 修饰过的 MCM-41)和大孔材料(ODMS 修饰过的硅胶)的 α_s -曲线(根据文献^[85]修改)以及从 α_s -曲线或 t -曲线确定微孔或介孔的方法示意图。

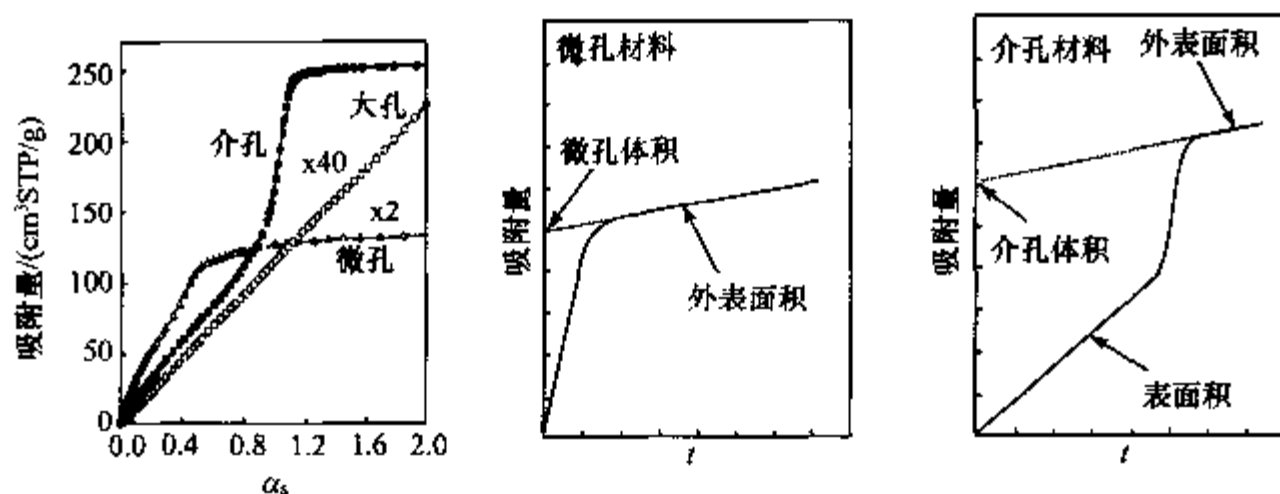


图 3.12 典型的微孔、介孔和大孔材料的 α_s -曲线以及利用 α_s -曲线或 t -曲线求孔体积示意图 (左图引自文献[85]).

3.3.8 吸附分析在多孔材料表征和鉴定中的应用

3.3.8.1 结晶度测量

比较孔体积,比表面积等参数可用来衡量分子筛材料的结晶度.此法与 X 射线衍射法相互补充和验证.

3.3.8.2 表面性质(亲水性和疏水性)

不同硅铝比的沸石表面的性质有很大的差别,表面经过修饰的材料又和所用的功能团有关.它们的差异体现在吸附作用上,尤其是对水的吸附.例如,丝光沸石和 ZSM-5 对水的吸附量随骨架硅铝比升高而降低.

3.3.8.3 微孔分析

微孔测量和分析比较复杂,如需要孔分布结果,必须测量超低压(高真空)区域的吸附,操作麻烦(易漏气等等困难)且费时,有一简化的方法是使用二氧化碳作为吸附质,不需要高真空操作.如果只需要总微孔体积结果,则不需要高真空区域的测量.

3.3.8.4 介孔分析

介孔的特点就是在低于饱和蒸气压出现毛细凝聚. Kelvin 公式是较为经典的描述介孔孔径与比压关系的计算模型,分析介孔的许多计算方法都基于 Kelvin 公式. Kelvin 公式:

$$r(p/p_0) = 2\sigma V_L / (RT \ln(p_0/p) + t(p/p_0)) \quad (3.9)$$

式中: σ 和 V_L 分别为吸附质的表面张力和分子体积; t 为吸附层的统计厚度; r 为

发生毛细凝聚时的孔半径; p/p_0 为发生毛细凝聚时的比压. 它的局限性是不适应微孔分析, 即使介孔也需要大于 4nm. 但经过修正和改进的模型的适用范围可以扩展到较小的介孔甚至较大的微孔.

有几种从 Kelvin 公式衍生出来的计算介孔分布的方法, 其中 BJH 最为常用. 进行计算时可以采用吸附分支的数据, 也可以采用脱附分支的数据. 选择比压 0.05~1.0(饱和蒸气压)进行 BJH 分析, BJH 不适于微孔分析, 因此低压下的测量是不必须的. DFT 也不失为一个较好的分析方法, 在近年的文献中报道了许多研究结果.

3.3.8.5 大孔材料分析

最常用的大孔分析方法是压汞法(汞吸附法), 汞不会浸润被它压入的大多数材料(汞和固体之间的润湿角大于 90°), 因此, 只有在外力作用下, 汞才能压入多孔材料的孔穴中, 通常, 外界所施加的压力与孔中汞的表面张力相等, 孔半径与外压有以下关系:

$$r = -2\sigma \cos\theta / p \quad (3.10)$$

式中: r 为孔半径; p 为外压; σ 为汞的表面张力; θ 为汞对固体的润湿角, 一般 $2\sigma \cos\theta$ 近似取值为 $-750(\text{MPa}\cdot\text{nm})$.

3.3.8.6 几种与吸附剂无关的吸附现象

吸附-脱附是一个非常复杂的过程, 有些现象与被分析的吸附剂(或孔径分布)无关, 会让缺乏经验的研究者得到错误的结论, 因此要格外小心, 必要时需要寻求其他分析方法帮助或证实. 下面讨论使用低温(液氮温度)氮气吸附发生的几种现象, 其他气体的吸附也可能发生类似的现象.

TSE 现象(tensile streng effect, TSE)^[86]; 对于有序性较差的介孔材料, 在由毛细凝聚现象引起的突跃在吸附分支表现得不清楚(比较缓慢), 而脱附分支确在相对压力 4.0 左右呈现出非常明显的突跃, 也就是有接近 H2 型迟滞环. 因而, 当计算孔径分布时, 使用吸附分支数据会给出一个很宽的峰, 而使用脱附分支则会得出孔径(在 3.6~4.4nm 范围内)分布很窄(有一尖峰)的结论. 实际上, 脱附的“突跃”与吸附剂无关, 而与吸附质(这里为氮气)有关. 因此, 在此情况下, 由吸附分支得到的数据更接近真实. 当然, 如果吸附分支在此范围内也有同样的突跃, 则孔径分布的结果是真实的.

流体-晶体相变^[86]: Ar 在 ZSM-5 上吸附时, 在相对压力 0.001 有一个突跃, 而 N_2 与此对应的突跃在相对压力 0.1~0.2 范围内. 这一现象被解释为吸附质在微孔中发生了流体-晶体相变(密度有变化), 而不是由材料的微孔引起的.

在微孔-介孔共存材料中单分子层的形成^[86]: 高介孔孔隙率导致高介孔表面积

对吸附等温线的低压部分(微孔范围)有明显的影响,不适当的分析会得到材料具有较宽分布微孔的不真实结论(HK 和 SF 计算结果),这时,应该参照 t -曲线等结果.

3.3.9 小结

总而言之,吸附-脱附等温线的测定需要十分认真,分析结果也要非常仔细,避免得出不真实的结论.表 3.5 列出常用的吸附方法和技术,操作者自己要根据文献和经验决定使用何种方法和参数.

表 3.5 常见的测量孔的技术方法与应用范围

实验技术	计算方法	测量目的,得到信息的方法和局限性	应用范围		
			微孔	介孔	大孔
氮气吸附 (77K)	BET			表面积	表面积
	t -曲线, α_s -曲线		孔体积	表面积,孔 体积	表面积,孔 体积
	BJH	根据孔径计算表面积, Kelvin 公式在介孔领域的应用, ASTM 标准方法		表面积,孔 体积,孔分 布	
	密度泛函理论 DFT	没有孔径限制,不够成熟,但发展较快	表面积,孔体积,孔分布		
	Horvath-Kava- zoe	适于 < 1.5nm 的孔,谨慎使用(根据实际情况:气体,温度,吸附剂种类等调节参数)(其原始理论模型只适于活性炭,不适于沸石的超微孔. Saito-Foley, Cheng-Yang 等修正后的模型适于沸石和分子筛)	孔体积,孔 分布		
	DR	老方法,有时不十分准确	孔体积		
	MP	不适于超微孔	孔分布,孔 体积		
	Gurvitsch	孔体积	孔体积	孔体积	
Kr, Ar, He 低温吸附	BET			表面积	表面积
	各种方法		孔体积		
汞吸附法	Washburn	ASTM 标准方法,根据孔径计算孔体积,适于范围:7.5nm~15 μ m		孔体积 孔分布	孔体积 孔分布
初始湿润法		尤其适于高孔隙度的氧化硅	孔体积	孔体积	
Permeametry			是	是	是

第四节 电子显微技术

沸石骨架结构分析的方法主要有两大类.这就是以 X 射线衍射为代表的衍射

分析方法和以电子显微术为代表的显微成像方法. 电子显微成像也可以认为是电子衍射过程. X射线、中子衍射和许多光谱、波谱技术所提供的结构信息都是平均结果, 因此对于测定局部原子的排列情况就比较困难了. 而高分辨电子显微镜技术对局部原子排列情况却能提供重要信息. 高分辨电子显微镜连同电子衍射、光学(激光)衍射一起分析能够识别晶体的局部结构.

3.4.1 光学显微镜与电子显微镜

合成产物是否是晶体? 晶化反应是否结束? 是否有杂晶存在? 最简单的方法是取一点点样品放到载片上, 使用光学显微镜观察, 此法简单快速, 如晶化反应没有完全, 可将反应釜(器)放回, 继续晶化, 如果发现情况不对, 可以及早停止晶化反应, 节约时间. 一般说来, 200~400倍的一般显微镜就足够了, 经过仔细调整的显微镜很容易观察到晶体, 从同一反应器得到的同一种晶相的晶体生长较好的应该具有相同的外形. 因此, 如果有多种外形的晶体存在, 产物很可能含有多种晶相. 较大的晶体可以看到形貌的细节, 并估计晶体尺寸大小, 较小的晶体则只能观察晶体的大小是否均一, 是否有无定形存在(无定形在显微镜下大小不一, 边缘不整, 对于传统的沸石合成, 未晶化的凝胶多为浅黄色, 而晶体是无色透明的). 然后, 再用X射线衍射方法验证和进一步鉴定.

光学显微镜的放大率不过几千倍, 其分辨率在理论上不能小于 $0.2\mu\text{m}$, 这是因为受光波波长的局限, 即可见光的波长不能小于 4000\AA . 从性能方面看, 光学显微镜的景深也很短. 为此, 它促使人们去寻找更短波长的照明物质.

从成像原理看, 普通的光学显微镜和电子显微镜的成像过程是两个相继发生的衍射过程. 当光或电子束打到被观察到的物体上时, 首先产生一幅衍射图. 它相当于对物体作一个傅里叶变换. 然后光或电子束继续作用子那幅衍射图并产生出一幅“衍射图”的衍射图, 即对物体的傅里叶图变换再作一次傅里叶变换, 回复到原来的物体的像, 但图形得到了放大.

利用电子束对样品放大成像的电子显微镜, 简称电镜. 电镜的放大倍率可达百万, 可分辨样品的最小细节为几埃(\AA). 根据波动学说, 运动着的电子可以看作是一种电子波. 电子运动的速度越高, 电子波的波长越短. 例如受 200kV 高压加速的电子, 其波长仅为 0.025\AA . 这表明电子是一种理想的新光源. 此外, 20世纪20~30年代, 证实了轴对称分布的电磁场具有能使电子束偏转、聚焦的作用, 从而找到了相当于光学显微镜中的透镜-电子透镜. 这就是具有高分辨率的电子显微镜产生的基础.

电子显微镜分为透射电镜和扫描电镜两大类. 透射电镜具有极高的分辨率, 但由于必须采用超薄样品[(如厚度为几百甚至几十埃(\AA))], 所以景深的问题不突出. 扫描电镜则在这个意义上填补了两者的空隙, 即既有高分辨率, 又有大景深.

目前能实现原子分辨的仪器有三种,分别是高分辨透射电子显微镜、场离子显微镜和扫描隧道显微镜及其相关显微术,如原子力显微镜等.场离子显微镜由于对样品的严格限制,应用的领域非常有限.高分辨透射电子显微镜是目前最常用的结构分析手段之一.由于高效率的小束斑场发射电子源、能量分析系统等方面技术的进步,除了空间上的原子分辨,在电镜中还可以同时实现电子能量损失谱、X射线能谱和Z衬度显微等测量技术,它们能同时对样品的电子结构、声子结构以及化学组分等进行纳米尺度上的多功能在线测量.扫描隧道显微镜及其相关显微技术是相对新的研究手段,它们不但具有实空间的原子分辨,同时还可利用扫描隧道显微谱和非弹性电子隧道谱实现对样品的局域表面电子态、分子振动性质以及化学状态的同时测量.低温扫描隧道显微镜的实现开创了极端条件下在更深的层次上研究和全面了解材料的物理和化学性质新的维度途径,而双探针扫描隧道显微镜则提供了在纳米尺度上测量纳米结构电荷输运等性质最精确的手段.扫描隧道显微镜的另一个杰出用途是能利用它对原子分子进行操纵,可以在原子分子尺度上有控制地“设计和制造”人工器件结构.

透射电镜和扫描电镜都可以用于研究多孔材料结构.为了解内部细微形态结构、晶格、网格,分辨率要求高时原则上采用透射电镜,其分辨率可达到 2\AA 的高水平.如想了解表面形貌的细微结构,尺寸较大,分辨率要求低,可用扫描电镜,它有很大景深,在放大倍数为1万倍时,有 $1\mu\text{m}$ 景深,有很强的立体感,不仅能观察物质表面局部区域细微结构情况,还能在仪器轴向较大尺寸范围内观察各局部区域间的相互几何关系.

一张电子显微像所反映的是被观察物体沿电子入射方向的投影.如果能够从有限的若干个投影重构出物体立体图像,使电子显微镜的视野从二维空间扩展到三维空间.

3.4.2 扫描电镜^[87]

3.4.2.1 扫描电镜的工作原理

扫描电子显微镜工作原理与电视机的扫描方式相似.把电子线照射于试样,利用从块状样品表面收集到的信号电子成像,相当于一种“反射式”显微镜.SEM利用二次电子信号.图像被称为二次电子图像.准确地反映着试样表面的形态(凹凸).其图像是具有立体感的图像.

从电子枪阴极发出的电子束,受到阴阳极之间加速电压的作用,射向镜筒,经过聚光镜及物镜的会聚作用,缩小成直径约几毫微米的电子探针.在物镜上部扫描线圈的作用下,电子探针在样品表面作光栅状扫描并且激发出多种电子信号.这些电子信号被相应的检测器检测,经过放大、转换、变成电压信号,最后被送到显像管的栅极上并且调制显像管的亮度.显像管中的电子束在荧光屏

上也作光栅状扫描,而且这种扫描运动与样品表面的电子束的扫描运动严格同步,这样即获得衬度与所接收信号强度相对应的扫描电子像,这种图像反映了样品表面的形貌特征.

3.4.2.2 扫描电镜的特点

SEM的特点是大型固体试样表面结构成为有深的聚焦深度图像.观察倍率从极低倍率(5倍)到高倍数(~ 30 万倍)的广泛的控制范围.在 $20\text{nm}\sim 20\mu\text{m}$ 大小的沸石适于一般的SEM研究.和光学显微镜相比,扫描电子显微镜(SEM)可以看到更多的细节.晶体形貌、大小、均一程度、纯度等等这些细节是不能用光学显微镜观察到的.有时合成条件和反应物的变化会影响晶体形貌和大小,这些变化是不能通过X射线衍射方法测得的,而这些信息可能帮助控制产物质量,也有助于理解反应机理等.和光学显微镜及透射电镜相比,扫描电镜具有以下特点:

(1) 能够直接观察样品表面的结构,样品的尺寸可大至 $120\text{mm}\times 80\text{mm}\times 50\text{mm}$.

(2) 样品制备过程简单,不用切成薄片.

(3) 样品可以在样品室中作三度空间的平移和旋转,因此,可以从各种角度对样品进行观察.

(4) 景深大、图像富有立体感.扫描电镜的景深较光学显微镜大几百倍,比透射电镜大几十倍.

(5) 图像的放大范围广,分辨率也比较高.可放大十几倍到几十万倍,它基本上包括了从放大镜、光学显微镜直到透射电镜的放大范围.分辨率介于光学显微镜与透射电镜之间,可达 3nm .

(6) 电子束对样品的损伤与污染程度较小.

(7) 在观察形貌的同时,还可利用从样品发出的其他信号作微区成分分析.

3.4.3 样品的处理

在进行扫描电镜观察前,要对样品作相应的处理.扫描电镜样品制备的主要要求是:尽可能使样品的表面结构保存好,没有变形和污染,样品干燥并且有良好导电性能.

3.4.3.1 取材

取材的基本要求和透射电镜样品制备相同.但是,对扫描电镜来说,样品可以稍大些,面积可达 $8\text{mm}\times 8\text{mm}$,厚度可达 5mm .

3.4.3.2 样品的导电处理

沸石和多数分子筛晶体表面不带电,导电性能也差.用扫描电镜观察时,当入射电子束打到样品上,会在样品表面产生电荷的积累,形成充电和放电效应,影响对图像的观察和拍照记录.因此在观察之前要对样品进行导电处理,使样品表面导电.常用的导电方法有金属镀膜法,该法是采用特殊装置将电阻率小的金属,如金、铂、钨等蒸发后覆盖在样品表面的方法.样品镀以金属膜后,不仅可以防止充电、放电效应,还可以减少电子束对样品的损伤作用,增加二次电子的产生率,获得良好的图像.

1. 真空镀膜法

真空镀膜法是利用真空镀膜仪进行的.其原理是在高真空状态下把所要喷镀的金属加热,当加热到熔点以上时,会蒸发成极细小的颗粒喷射到样品上,在样品表面形成一层金属膜,使样品导电.喷镀用的金属材料应选择熔点低、化学性能稳定、在高温下和钨不起作用,二次电子产生率高、膜本身没有结构.现在一般选用金或碳.为了获得细的颗粒,还可用铂或金-钨、铂-钨合金.金属膜的厚度一般为10~20nm.但真空镀膜法所形成的膜,金属颗粒较粗,膜不够均匀,操作较复杂、费时.

2. 离子溅射镀膜法

在低真空(0.1~0.01torr)状态下,在阳极与阴极两个电极之间加上几百至上千伏的直流电压时,电极之间会产生辉光放电.在放电过程中,气体分子被电离成带正电的阳离子和带负电的电子,在电场的作用下,阳离子被加速跑向阴极,而电子被加速跑向阳极.如果阴极用金属作为靶电极,那么在阳离子冲击其表面时,就会将其表面的金属粒子打出,这种现象称为溅射.此时被溅射的金属粒子是中性,即不受电场的作用,而靠重力作用下落.如果将样品置于下面,被溅射的金属粒子就会落到样品表面,形成一层金属膜,用这种方法给样品表面镀膜,称为离子溅射镀膜法,和真空镀膜法相比,离子溅射镀膜法具有以下优点:(1)由于从阴极上飞溅出来的金属粒子的方向是不一致的,因而金属粒子能够进入到样品表面的缝隙和凹陷处,使样品表面均匀地镀上一层金属膜,对于表面凹凸不平的样品,也能形成很好的金属膜,且颗粒较细.(2)受辐射热影响较小,对样品的损伤小.(3)消耗金属少.(4)所需真空度低,节省时间.

3.4.4 扫描电镜在沸石研究中的应用

扫描电镜在沸石研究中的应用列于表3.6中.

表 3.6 SEM 的在沸石研究中的应用

观察项目	细 节
结晶形貌	沸石的类型 晶体生长习性(合成影响因素) 晶体尺寸及分布(是否均一) 确认单晶
外表面	粗糙程度 是否有二次成核
相的纯度	杂晶 无定形

3.4.5 透射电镜

透射电镜(transmission electronic microscopy, TEM)的工作原理和普通光学显微镜非常相似,包括照明系统、成像系统和观察、照相室等.透射电子显微镜是通过材料内部对电子的散射和干涉作用成像,一般给出薄片样品所有深度同时聚焦的投影像. TEM 能够相当清晰地显示晶体的局部结构,也可直接观察沸石的孔洞结构.

高分辨透射电子显微镜 HRTEM 的分辨率可达到 1\AA 以下,可以在原子尺度直观地观察材料的微缺陷和结构.例如,通过 HRTEM 直接观察位错的核心部分,确定位错的类型.高分辨透射电子显微镜通常可以同时进行电子衍射分析. TEM 测试技术的缺点是试样制备比较困难(样品厚度小于 50nm)且是破坏性的.尽管多数 $200\sim 300\text{kV}$ 的电子显微镜可达到的分辨率为 $1.8\sim 2.5\text{\AA}$,但是沸石等材料对电子束太敏感,因此不能使用太强的电子束去得到高分辨的像,达不到仪器所能达到的分辨率.

透射电子显微镜(TEM),可用于观测粉末的形态、尺寸、粒径大小、粒径分布范围、分布状况等,并用统计平均方法计算粒径.高分辨率透射电镜(HRTEM)是研究局部和缺陷结构的一种有力的分析工具.但因多重散射和干涉的影响使得它们在由原子结构决定的同时高度依赖于显微镜工作状态,HRTEM 图的解释需要一定的经验和技巧.由于高分辨电镜成像过程的复杂性,高分辨像必须通过与模拟计算像的对比才能给予正确解释.对于表面研究尤其如此,因为我们对表面结构的高分辨像了解得还很少,只有将模拟像与实验像细致匹配才能让人信服.用透射电镜研究表面有两种方法:即平面与侧面成像,其中侧面成像实验与模拟研究均较多.侧面成像的模拟从实质上讲与一般的高分辨像模拟是一致的.而平面成像的模拟有自己的特点,在与表面垂直的方向上存在断键,在计算中如何考虑这些断键是一个技巧,如果片层之间原子种类及原子排列不同,那么在电子束入射方向上像光

栅函数就不是连续的. 这些特点要求我们将在传统的多层法像模拟中得到的经验用于表面平面的像计算时需要十分小心.

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

透射电子显微镜在微孔和介孔材料结构分析中有以下应用:

- (1) 电子衍射分析: 测定晶胞参数、晶体取向关系; 测定位错的柏格斯矢量等.
- (2) 会聚束电子衍射分析: 测定晶体点群及空间群、研究晶体缺陷.
- (3) 透射电子图像分析: 研究包体、出溶相、晶体缺陷(杂质、位错、层错)及晶界等.
- (4) 高分辨图像分析: 利用晶格条纹像研究混层、超结构、位错等, 根据图像边缘地区的分析, 可能观察到晶体生长的单元, 为分析晶体生成过程提供信息.
- (5) 扫描及能谱分析系统: 除具有扫描电镜的所有功能外(如元素的线分布、面分布及单晶化学成分的能谱定量、半定量分析), 还具有透射扫描明暗场像功能, 可用于界面成分分析、元素赋存状态分析及各种形貌、粒度、空隙度分析.
- (6) 微衍射及微衍射分析: 可进行小至 50nm 的微细物相结构分析, 测定晶胞参数.

近年来, HRTEM 技术显示出它的优势. 有些新型沸石的结构只能综合使用 HRTEM 和 XRD 技术来解决, 因为这些沸石晶体尺寸只有几个微米, 并且含有大量的缺陷. HRTEM 技术(包括电子衍射 ED 的协助)尤其适于那些低骨架密度的沸石. 其中一个著名的例子就是微孔硅钛酸盐 ETS-10 结构的确定^[88], ETS-10 含有各类缺陷, 从 TEM 成像中可以清楚地看到(见图 3.13), 采用 XRD 方法很难确定其结构, 从 TEM 和电子衍射可以确定 ETS-10 沿着 z 轴具有 4 重轴对称性. TEM 像给出了非常重要的孔道排列和骨架的连接情况, 有助于建立整个骨架结构模型, 但整个分析过程需要分析者具有良好的晶体结构的知识基础和电子显微镜

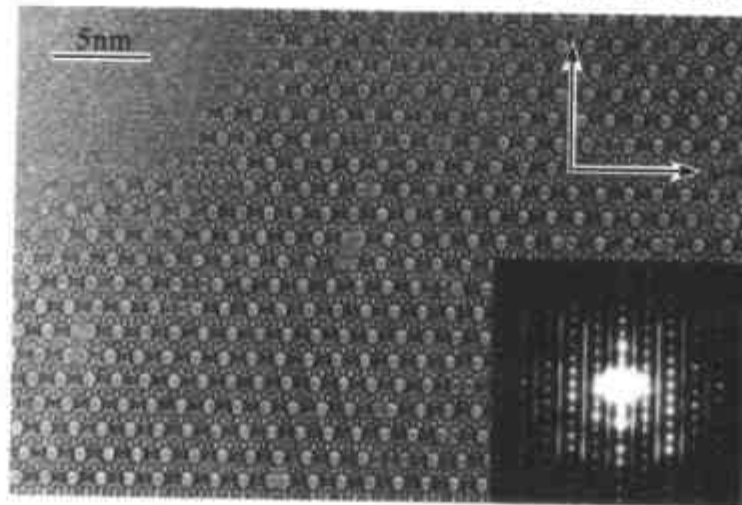


图 3.13 微孔材料 ETS-10 的 TEM 成像与电子衍射图^[88]

分析的经验。

在介孔材料结构的分析中,由于介孔材料的有序性低及缺陷多的特点,TEM有着其他分析方法不可替代的重要位置,TEM和电子衍射能够在极小的区域内得到观察结构,配合XRD确定晶系和对称性.从TEM像中可以确定介孔的孔径和晶胞大小,可对XRD和吸附结果相互验证.TEM还可以确定是否含有其他晶相,是否有两相共生的现象.图3.14为介孔材料SBA-6的TEM成像^[89].对于这种复杂的结构,TEM成像是复杂而有规律孔结构的投影图案,不能像MCM-41结构分析那样直接得到孔道结构的信息,而需要多个晶体方向的成像的投影图,并根据其他结构分析结果来确定材料的介孔结构.对于高质量的材料可以采用高分辨TEM分析方法得到纳米级别的介孔结构信息,包括孔的尺寸和形状,孔或笼的排列与连接方式,以及孔口大小.

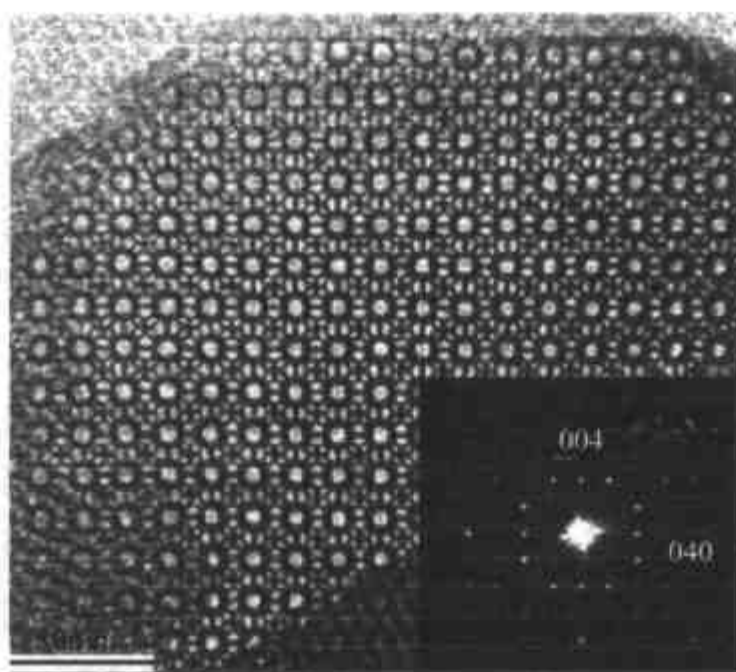


图 3.14 介孔材料 SBA-6 的^[100]面 TEM 成像与电子衍射图^[89]

3.4.7 电子显微技术的其他手段

几十年来,有许多用于表面结构分析的现代仪器先后问世.除了常见的透射电子显微镜(TEM)和扫描电子显微镜(SEM)外,还有许多类似的实验技术,如场电子显微镜(FEM)、场离子显微镜(FIM)、低能电子衍射(LEED)、俄歇谱仪(AES)、光电子能谱(ESCA)、电子探针等.这些技术在表面科学各领域的研究中起着重要的作用.但任何一种技术在应用中都会存在这样或那样的局限性,例如,LEED及X射线衍射等衍射方法要求样品具备周期性结构,光学显微镜和SEM的分辨率不足以分辨出表面原子,高分辨TEM主要用于薄层样品的体相和界面研究,FEM和FIM只能探测在半径小于100nm的针尖上的原子结构和二维几何性质,且制

样技术复杂,可用来作为样品研究的十分有限;还有一些表面分析技术,如 X 射线光电子能谱(ELS)等只能提供空间平均的电子结构信息;有的技术只能获得间接结果,还需要用试差模型来拟合.此外,上述一些分析技术对测量环境也有特殊要求,例如真空条件等.

基于探针对被测样品进行扫描成像的显微镜统称为扫描探针显微镜(scanning probe microscope,简称 SPM).与其他表面分析技术相比,SPM 所具有的独特优点可归纳为以下五条:

(1) 原子级高分辨率.在平行和垂直于样品表面方向的分辨率分别可达 0.1nm 和 0.01nm,即可以分辨出单个原子,具有原子级的分辨率.

(2) 可实时地得到实空间中表面的三维图像,可用于具有周期性或不具备周期性的表面结构研究.这种可实时观测的性能可用于表面扩散等动态过程的研究.

(3) 可以观察单个原子层的局部表面结构,而不是体相或整个表面的平均性质.因而可直接观察到表面缺陷、表面重构、表面吸附体的形态和位置,以及由吸附体引起的表面重构等.

(4) 可在真空、大气、常温等不同环境下工作,甚至可将样品浸在水和其他溶液中,不需要特别的制样技术,且探测过程对样品无损伤.这些特点适用于研究生物样品和在不同试验条件下对样品表面的评价,例如对于多相催化机理、超导机制、电化学反应过程中电极表面变化的监测等.

(5) 配合扫描隧道谱(scanning tunneling spectroscopy, STS)可以得到有关表面结构的信息,例如表面不同层次的态密度、表面电子阱、电荷密度波、表面势垒的变化和能隙结构等.

除上述的电子显微技术外,扫描隧道显微技术(STM)和原子力显微镜(AFM)也是非常重要的表征方法.

3.4.7.1 扫描隧道显微技术(STM)

扫描隧道显微镜的基本原理是利用量子力学中的隧道效应,将原子线度的极细探针和被研究物质的表面作为两个电极,当样品与针尖的距离非常接近时(通常小于 1nm),在外加电场的作用下,电子会穿过两个电极之间的势垒流向另一电极,这种现象就是隧道效应.被观测样品应具有一定导电性才可以产生隧道电流.隧道电流强度对针尖与样品表面距离非常敏感.因此,利用电子反馈线路控制隧道电流恒定,并用压电陶瓷材料控制针尖在样品表面扫描,则探针在垂直于样品方向上高低变化就反映出了样品表面的起伏.将针尖在样品表面扫描时运动的轨迹直接在荧光屏或记录纸上显示出来,就得到了样品表面态密度的分布或原子排列的图像.STM 能够在较高分辨水平上观察样品的实三维表面结构.STM 具有原子级高分辨率,在平行和垂直于样品表面方向的分辨率分别可达 0.1nm 和 0.01nm,即可分

辨出单个原子。

3.4.7.2 原子力显微镜(AFM)

原子力显微镜是通过测量针尖与样品表面之间的力来获得样品表面形貌的。将一个对微弱敏感的悬臂一端固定,另一端有一微小针尖,针尖与表面轻轻接触。通过针尖在样品表面的扫描获得体系表面微观形貌及近原子级分辨率水平上的微细结构信息,而且利用 AFM 测量中对力的极端敏感性,它还可以测量体系纳米级力学性质。由于针尖尖端原子与样品表面原子间存在极微弱的排斥力 $10^{-8} \sim 10^{-6}$ N,通过在扫描时控制这种力的恒定,使带有针尖的微悬臂在垂直于样品的表面方向起伏运动。利用光学检测法或隧道电流检测法可测得微悬臂对应于扫描各点的位置变化从而可以获得样品表面形貌的信息。

AFM 是当今最好的观测技术之一,能用来准确地观察晶体的表面台阶结果,根据在不同晶面的台阶的高度来判断哪一些结构基本单元为真正的晶体生长单元^[90]。例如,在某些条件下,silicalite 的生长是通过一个层生长机理^[91],每一层的高度为 pentasil 链的高度。

第五节 核磁共振

在强磁场中,原子核发生能级分裂,当吸收外来电磁辐射时,将产生核能级的跃迁。核磁共振(NMR)是研究原子核对射频辐射(radio-frequency radiation)的吸收,产生所谓 NMR 现象。与紫外-可见和红外光谱法类似,NMR 也属于吸收光谱,只是研究的对象是处于强磁场中的原子核对射频辐射的吸收。它是对各种有机和无机物的组成、结构进行定性分析的最强有力的工具之一,有时亦可进行定量分析。

3.5.1 NMR 简介

3.5.1.1 NMR 基本原理

原子核都是由中子和质子组成的,具有一定的质量(A),带有一定的正电荷(也就是质子数,原子序数, Z)。原子核除了有质量和正电荷之外,还自身进行旋转,所以具有一定的自旋角动量。自旋量子数 I 不为零的原子核原则上都可以成为核磁共振法的研究对象。根据量子力学理论,磁性核在外加磁场(B_0)中的自旋取向不是任意的,而是量子化的,共有 $(2I + 1)$ 种取向。各自旋状态之间可以进行跃迁,由量子力学的选律可知,只有磁量子数相差 1 的跃迁才是合法跃迁。当电磁波的能量($h\nu$)等于样品分子某种能级差 ΔE 时,分子可以吸收能量,由低能态跃迁到高能态;同样,高能态的粒子可以通过自发辐射放出能量,回到低能态。不同的核

辐射能存在差别. 这样可以鉴别出原子核.

磁矩 μ 的大小与磁场方向的角动量 P 有关: $\mu = \gamma P$, 其中 γ 为磁旋比, 每种核有其固定值. 而且, $P = m \frac{h}{2\pi}$, 其中 h 为 Planck 常量 ($6.62410^{-27} \text{erg}^1 \cdot \text{s}$); m 为磁量子数, 其大小由自旋量子数 I 决定, m 共有 $2I + 1$ 个取值 ($m = I, I - 1, \dots, -I$), 或者说, 角动量 P 有 $2I + 1$ 个状态, 或者说有 $2I + 1$ 个核磁矩.

必须注意: 在无外加磁场时, 核能级是简并的, 各状态的能量相同. 对氢核来说, $I = 1/2$, 其 m 值只能有 $2 \times \frac{1}{2} + 1 = 2$ 个取向: $+\frac{1}{2}$ 和 $-\frac{1}{2}$. 也即表示 H 核在磁场中, 自旋轴只有两种取向: (1) 与外加磁场方向相同, $m = +\frac{1}{2}$, 磁能级较低; (2) 与外加磁场方向相反, $m = -\frac{1}{2}$, 磁能级较高.

自旋量子数 (I) 不为零的原子核, 自旋且带有电荷, 因此产生磁矩. 在外加磁场中, 将会相对于磁场取向, 同时发生能级分裂. 各能级之间有能量差, 低能态的核可以吸收能量而跃迁至高能态, 这就是核磁共振.

有不同的理论模型来描述原子核, 无论从何种模型看, 核在磁场中都将发生分裂, 可以吸收一定频率的辐射而发生能级跃迁. 原子核分为三种类型: 核自旋 $I = 0, \frac{1}{2}$, 或 $> \frac{1}{2}$. 它们有如下的特点:

(1) 并非所有的核都有自旋, 或者说, 并非所有的核会在外加磁场中发生能级分裂!

(2) 当核的质子数 Z 和中子数 N 均为偶数时, $I = 0$, 该原子核的行为类似于一种非自旋的球体, 没有磁矩, 电四极矩也为零. 在磁场中不会产生核磁共振现象. 如 ^{12}C , ^{16}O , ^{32}S 等.

(3) 当 Z 和 N 均为奇数时, $I = \text{整数}$, 该类核有自旋, 但 NMR 复杂, 通常不用于 NMR 分析. 如 ^2H , ^{14}N 等.

(4) 当 Z 和 N 互为奇偶时, $I = \text{半整数}$, 可以用于 NMR 分析, 如 ^1H , ^{13}C .

(5) 核自旋 $I = \frac{1}{2}$ 的核可以当作一种电荷均匀分布的自旋球体, 具有磁矩, 在磁场中会产生核磁共振现象, 但它的电四极矩也为零. 此种原子核会给出最好的 NMR 结果.

(6) 核自旋 $I > \frac{1}{2}$ 的核类似于非球体电荷分布的自旋体, 具有磁矩, 在磁场中会产生核磁共振现象, 同时它也具有电四极矩, 也会产生四极共振现象.

1) $1 \text{erg} = 10^{-7} \text{J}$, 下同.

3.5.1.2 化学位移

以氢为例,大多数有机物都含有氢原子(^1H 核),在一定的磁场 B_0 中,共振频率:

$$\nu_0 = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 \quad (3.11)$$

从式中可以看出,若分子中的所有 ^1H 都是一样的环境,则 γ_{H} 都相等,其共振频率 ν_0 都一致,这时只出现一个吸收峰.事实上,质子在化合物中所处的化学环境有不同, γ_{H} 也有差别,其 ν_0 也发生变化.在一定的辐射频率下,处于不同化学环境的有机化合物中的质子,产生核磁共振的磁场强度或共振吸收频率不同的现象,称为化学位移.换句话说,处于不同化合物中的质子或同一化合物中不同位置的质子,其共振吸收频率会稍有不同,或者说产生了化学位移,通过测量或比较原子的化学位移,了解原子周围的化学环境来分析分子结构.

原子核外围的电子云在外加磁场(H_0)中,产生感生磁场,致使原子核实际感受的磁场(H)变小,为使该核发生共振,必须适当增加 H_0 ,以抵消电子云的屏蔽作用.这样磁场强度的移动表示出它们的化学位移,根据化学位移可以考查原子核所处的化学环境,从而对化合物进行结构分析.

分子中的原子核处在核外电子氛围中,电子在外加磁场的的作用下产生次级磁场,该原子核受到了屏蔽:

$$B = B_0 - \sigma B_0 = (1 - \sigma) B_0 \quad (3.12)$$

式中: B 为核实际受到的磁场; σ 由电子云密度决定的屏蔽常数,与化学结构密切相关.

由于不同核化学位移相差不大,有时会发生共振吸收频率漂移,因此,在实际工作中,化学位移相差很小,一般以相对值表示.将待测物中加一标准物质,如四甲基硅 TMS,分别测定待测物和标准物的吸收频率 ν_r 和 ν_s ,并以下式来表示其化学位移:

$$\delta = \frac{\nu_r - \nu_s}{\nu_s} \times 10^6 \text{ppm}^{1)} \quad (3.13)$$

式中, δ 无量纲的参数,对于给定的共振峰,其值与射频辐射无关.四甲基硅的屏蔽效应很高,吸收峰的位置在右边,由于是以 TMS 的 δ 值作为零点,所以其他 H 核的 δ 值都为负值.

化学位移与仪器产生的(磁场强度)频率成正比,因此磁场强度越高,化学位移也就分开得越大,仪器灵敏度也就越高.如果在 60MHz 的仪器上两个不同的质子的信号相距 100Hz,那么在 500MHz 的仪器上信号相距则为 300Hz.

1) ppm 为百万分之一,属无量纲值,一般写为 10^{-6} ,也可根据具体情况确定其单位,如 $\mu\text{g/g}$, ..., 下同.

核磁共振是研究物质结构的强有力的工具,也是微孔和介孔材料分析鉴定的最有效的方法.其对物质的化学组成分析具有半定量之功能,尤其是近几年来,随着实验技术的不断改进,如交叉极化(cross polarization)、魔角旋转(magic angle spinning)、旋转边带全抑制(total sideband suppression)、偶极相移(dipolar dephasing)等技术的应用,效果更为显著,实现了定量之功能.磁共振技术对于物质结构的精细分析就是“磁共振技术从原子水平上获取了分子的结构信息”.

提高场强可以提高核磁共振的灵敏度,但场强的提高是有一定限制的,再者,高场强的谱仪比较昂贵.所以,科学家想方设法来提高核磁共振的相对灵敏度,目前的主要方法有超低温探头、魔角旋转或采用微量样品管.超低温探头的方法就是用低温的氦气来冷却探头和前放,使探头和前放处于 5K 超导,由于探头和前放处于超导状态,这时所得到的核磁共振信号不再带有温度噪声,从而相对地提高了核磁共振的灵敏度(约 4 倍).

固体核磁共振的测量不受样品状态的限制,灵敏度较高,常规测试简便、快速,可以获得沸石及分子筛的结构、化学组成、催化行为等多方面的信息.固体核磁共振是 XRD 的一个重要补充,由于它适用于晶体也适于无定形结构的物质.XRD 提供关于长程的有序和周期性信息,而 NMR 研究材料的短程(局部环境)结构.

3.5.1.3 在沸石和分子筛研究中的应用

固体核磁共振所测试的样品为固体,由于在固体中存在着各种各向异性的相互作用,因此固体核磁共振谱线往往很宽,但在技术上采取某些措施可以使谱线变窄,从而达到提高分辨率的目的.固体高分辨魔角旋转核磁共振(MAS NMR)是使样品在与外磁场方向成 $54^{\circ}44'$ 的轴上作快速旋转,当旋转速度满足一定条件时(3kHz 左右),观察到的 NMR 谱线明显变窄.利用魔角旋转,再结合核磁共振中的其他技术,如交叉极化和大功率质子去偶等,就可以消除自旋核之间的直接偶极相互作用、四极相互作用及化学位移各向异性的影响,从而大大提高固体核磁共振谱的分辨率.

3.5.2 骨架 NMR

沸石和 AlPO_4 分子筛骨架中 NMR 可检测的核有(括号内的数字为天然丰度): ^{29}Si (4.7%), ^{27}Al (96%), ^{31}P (100%) 和 ^{17}O (0.037%). ^{27}Al 和 ^{31}P 谱能很快测得,然而, ^{27}Al 的四极矩使得谱峰变宽.因为 ^{17}O 的天然丰度相当低,用于 NMR 研究的材料要用富 ^{17}O 原料合成或处理. ^{31}P 和 ^{29}Si 谱峰通常很窄,已经被广泛地用在微孔和介孔分子筛的 NMR 研究.

其他的核也被用来研究非骨架离子或骨架杂原子分子筛,如 ^7Li , ^{23}Na , ^{39}K , ^{133}Cs , ^{195}Pt , ^{11}B , ^{73}Ge 和 $^{69,71}\text{Ga}$. 以及研究有机模板剂: $^{13}\text{C}^{[92]}$, ^{15}N .

3.5.2.1 骨架硅铝比

虽然用一般的 X 射线衍射方法能够测定沸石的结构,但是由于沸石骨架中的 Si 和 Al 原子对 X 射线的散射能力很接近,再加上很难得到高质量的沸石大单晶,所以很难确定沸石骨架中的 Si 和 Al 原子的准确排列情况,而固体核磁共振技术可以利用粉末(多晶)样品得到有关骨架中 Si 和 Al 原子排列(环境)的信息,以及沸石结构中具有结晶学上非等价硅的位置.图 3.15 为 NaX 沸石的²⁹Si 固体核磁共振的谱图.

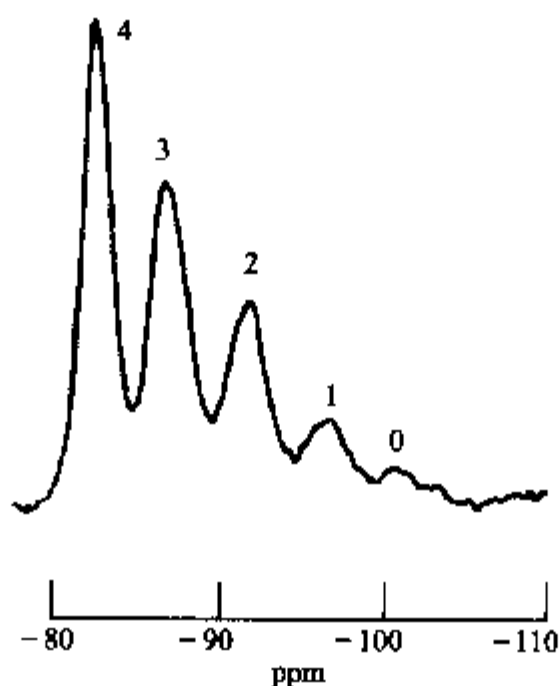


图 3.15 NaX 沸石(Si/Al=1.35)的高分辨²⁹Si MAS NMR 谱图
化学位移相对于 TMS,图中的数字为 Si(*n*Al)中的 *n*.

沸石中的硅都属于与四个硅氧或铝氧四面体相连表记为 Qⁿ,沸石分析中²⁹Si-NMR 的最重要应用就是基于²⁹Si 化学位移对其化学环境敏感性,也就是硅氧四面体与几个铝氧四面体直接相连, Si(*n* Al)(*n* 为 Al 的数目)的化学位移范围列于表 3.7.

表 3.7 沸石中²⁹Si-NMR 的化学位移

Si(<i>n</i> Al)	化学位移(ppm) 相对于 TMS
Si(0 Al)	-103 至 -114
Si(1 Al)	-97 至 -107
Si(2 Al)	-93 至 -99
Si(3 Al)	-88 至 -94
Si(4 Al)	-83 至 -87

由此,通过测量 $^{29}\text{Si-NMR}$ 的几个峰的面积,可以计算骨架硅铝比,此法的优点是不受非骨架铝的影响.计算公式如下:

$$\frac{n_{\text{Si}}}{n_{\text{Al}}} = \frac{\sum_{n=0}^4 I_{\text{Si}(n\text{Al})}}{\sum_{n=0}^4 \frac{n}{4} I_{\text{Si}(n\text{Al})}} \quad (3.14)$$

利用 $^{29}\text{Si-NMR}$ 谱峰的相对强度也可以验证具有不同的硅铝分布结构模型,将实验数据与根据模型模拟的谱图相比较,找出最接近的模型,例如,鉴定硅铝比为1的A型沸石的骨架结构为严格的硅铝原子交替排列.

在取代的磷酸铝分子筛中有类似的线性关系,可以用来计算骨架杂原子的量以及骨架组成,如 MgAPO-20 , ^{31}P 化学位移与Mg有关, $\text{P}(1\text{Al},3\text{Mg}) - 14.0 \text{ ppm}$, $\text{P}(2\text{Al},2\text{Mg}) - 21.1 \text{ ppm}$, $\text{P}(3\text{Al},1\text{Mg}) - 28.0 \text{ ppm}$, $\text{P}(4\text{Al},0\text{Mg}) - 34.9 \text{ ppm}$.某些非硅铝酸盐分子筛(如 $\text{SAPO-}n$)中的 $^{29}\text{Si-NMR}$ 化学位移可能会有微小的变化(超出表中所列数值的范围)^[93].

在菱钾沸石、毛沸石、丝光沸石等沸石结构中,都存在着结晶学上非等价骨架原子位置,其中菱钾沸石和毛沸石结构中含有两种非等价位置,而丝光沸石结构中含有四种非等价位置.所以在这些沸石中可以产生多个 $^{29}\text{Si-NMR}$ 共振峰,而且这些峰还可能互相重叠,因此在解释这些沸石的 $^{29}\text{Si-NMR}$ 谱图时要小心.

随着硅铝比的升高, $^{29}\text{Si-NMR}$ 的谱峰变窄.对于全硅沸石并非呈现一个尖峰,而是多重峰,相对于不同的结晶学不等价位置.例如,单斜的高硅ZSM-5(具有24个结晶学不等价位置)在化学位移 -110 至 -117 ppm 之间有近20个峰.

3.5.2.2 $^{27}\text{Al-NMR}$ 区分骨架铝和非骨架铝

$^{27}\text{Al-NMR}$ 的重要应用是根据与氧的配位情况来区分沸石的骨架铝(四配位,化学位移 $40 \sim 65 \text{ ppm}$)和非骨架铝(六配位, 0 ppm 附近),特殊的磷酸铝中也有五配位铝(化学位移介于前二者之间).极特殊情况下,铝原子可能是“看不见的”(不能用NMR检测),需要借助于DAS和DOR技术.随着增加磁场强度,会提高分辨率.

固体 $^{27}\text{Al-NMR}$ 也被用于跟踪沸石的骨架结构变化. ^{27}Al 多量子核磁共振方法(MQMAS NMR)研究了SAPO-37分子筛的铝状态^[94];在脱水状态下,B酸中心的铝信号可被观测到;在 900°C 下焙烧时,骨架中的硅原子开始离开晶格位并形成致密相氧化硅,同时 ^{27}Al 多量子谱中分辨出的新信号对应磷铝致密相的形成.高温焙烧中SAPO-37的硅原子的移动是骨架破坏的开始.

液相 $^{27}\text{Al-NMR}$ 是研究液相铝酸盐和硅铝酸盐的有力手段.由于测得结果决定于被测铝酸根是否或以什么方式与其他基团连接,所以可提供有关液相中铝酸

根离子的结构状态. 碱性铝酸盐溶液的 ^{27}Al NMR 谱图只有一个峰(80 ppm), 当硅酸盐加入时, 这个峰减小甚至完全消失, 并且有一组峰在 50~80ppm 处出现, 这些峰的出现说明有硅铝酸盐配合物的存在, 用 Q^n 表示这些基团, n 为 Al 原子所连接的硅酸根的数目, 一般情况下, 化学位移 Q^0 80ppm; Q^1 70~73ppm; Q^2 65~66ppm; Q^3 60~61ppm; Q^4 58ppm. 但有时这些化学位移位置也稍有变化, 与溶液的组成和条件有关.

3.5.3 非骨架原子 NMR

3.5.3.1 ^{23}Na -NMR

用 X 射线衍射方法还不能确定某些易移动, 非定域的阳离子位置, 而固体 NMR 方法却能较好地确定它们的位置. 例如, 固体 ^{23}Na -NMR 可用来确定 Na^+ 的位置, ^{23}Na 核自旋 $I=3/2$, 因此具有电四极矩, 它在不均匀的电场中由于电四极矩与电场梯度相互作用产生能级分裂, 因而产生 ^{23}Na 的四核磁共振. 首先把 Na^+ 当作一个点电荷, 然后计算每个可能的阳离子位置的电场梯度, 进而求出四极偶合常数和不对称参数, 并且模拟出 NMR 谱图, 然后与实验谱图相比较对照, 找出最可能的.

3.5.3.2 ^1H -NMR

固体 ^1H NMR 被用于研究微孔和介孔材料的表面羟基和酸性^[93], 也用于水、有机物及含氢探针分子的吸附作用和过程等等. 基于化学位移的不同可区分和定量分析四种不同的质子: (1) 非酸性的端基硅羟基 SiOH (1.5~2 ppm); (2) 非骨架铝上的羟基 AlOH (2.6~3.6 ppm); (3) 酸性的桥羟基 $\text{SiO}(\text{H})\text{Al}$ (3.6~5.6 ppm) 和(4) 铵离子(6.5~7.6 ppm). 交叉极化可加强信号强度.

固体 ^1H -NMR 也被用于跟踪沸石的骨架结构变化. HZSM-5 分子筛焙烧后吸附水作用的 ^1H -MAS-NMR 研究^[95]表明, 高温焙烧并未直接导致 HZSM-5 分子筛的脱铝, 而只是导致 B 酸位的 $\text{Al}-\text{O}$ 键不完全断裂; 当焙烧后的样品吸附水时, 会导致这些不完全断裂键的完全断裂而发生脱铝. 同时, 分辨出了一种位于 2.7ppm 的分子筛吸附水信号, 应与出现在同样位置的非骨架铝羟基区分.

介孔材料中的液态水在温度降低到一定程度时会结冰, 冰点与材料的孔径有关, 因此, ^1H -NMR 强度的跟踪观察可以测得介孔材料的孔径大小, 结果与氮吸附-脱附等温线的数值相符.

3.5.3.3 ^{13}C -NMR

利用固体 ^{13}C -NMR 可以研究沸石中吸附质流动与传递机理、吸附与催化等问题, 并可以与红外光谱结果相比较, 互相验证和补充.

固体高分辨 ^{13}C -MAS-NMR 具有化学位移区域大、谱线较窄、容易解析等优点,非常适合于研究沸石的客体分子的状态.例如,当模板剂 TPA 离子开始与沸石晶格的不同环境很强烈地相互作用时,产生了线宽和化学位移的变化,因此可以用来研究 ZSM-5 的生长机理,以及模板剂在沸石的位置和排列状态.

3.5.3.4 ^{129}Xe -NMR

^{129}Xe (天然丰度高达 26.4%)非常适于研究沸石和分子筛的孔道结构.庞大的 Xe 电子云容易与沸石和骨架作用而变形,结果造成 Xe 的共振有很大的变化,因此,Xe 是一个很好的研究沸石和分子筛孔穴结构(包括阳离子位置)探针分子^[96,97].例如,MCM-22 具有两套不直接相通的孔道,由十元环构成的二维正弦曲线状孔道和另一套与十二元环超笼连通的十元环孔道,吸附分子能否进入正弦孔道?哪一套孔道是优先吸附位? ^{129}Xe -NMR 研究可以回答这些问题^[98],变温 ^{129}Xe -NMR 结果表明在较低吸附压力时,Xe 优先吸附在该分子筛的超笼里,随着吸附压力的增加,Xe 也可以进入到二维正弦孔道里.

第六节 红外光谱

红外光谱(IR)可以表征化学键进而表征分子结构. IR 光谱可以用来识别化合物和结构中的官能团.红外光谱方法具有样品用量少、样品处理简单、测量手段快、操作方便等优点.在沸石和分子筛的结构研究中,红外光谱也是一种不可缺少的重要工具.在沸石和分子筛研究中的应用主要有:分子筛骨架构型的判别、骨架元素的组成分析、阳离子分布情况、表面羟基结构、表面酸性、催化性能以及分子筛的客体的结构等方面.

研究沸石骨架振动多采用溴化钾压片法(或简单地与溴化钾粉末混合)或矿物油涂膜法制备样品^[99~101],有时则需要纯沸石样品^[102,103]进行脱水、酸性或催化反应等的原位表征.测定区域一般为 $200\sim 4000\text{cm}^{-1}$,晶格水及羟基谱带分布在 3700cm^{-1} 及 1600cm^{-1} 附近, $200\sim 1300\text{cm}^{-1}$ 区域的谱峰主要是分子筛骨架振动谱带.

3.6.1 骨架振动

沸石骨架振动引起的谱带多在中远红外区.内部振动的谱带位置对骨架结构变化不敏感,而外部连接振动的谱带对骨架结构比较敏感.图 3.16 为具有代表性的 Y 型沸石的红外谱图.硅铝沸石和磷酸铝分子筛骨架振动谱带具有这样一些特点:(1)在 1000cm^{-1} 附近有很强的吸收;(2)在 450cm^{-1} 有较强的吸收;(3)在 $450\sim 1000\text{cm}^{-1}$ 与 $200\sim 400\text{cm}^{-1}$ 区间,各种骨架构型的沸石或分子筛的红外吸收谱带

变化十分复杂；(4)相同构型的沸石或分子筛，其组成上的差别也会引起谱峰的变化，但谱带形状基本相同，与标准谱图相对照，可以初步鉴别样品的骨架构型。对于沸石骨架红外谱带的经典归属如下：

(1) 内部四面体振动：不对称伸缩振动(n_{asym}) $1250\sim 920\text{cm}^{-1}$ ；对称伸缩振动(n_{sym}) $720\sim 650\text{cm}^{-1}$ ；T—O 弯曲振动 $500\sim 420\text{cm}^{-1}$ ；

(2) 外部连接振动：双环振动 $650\sim 500\text{cm}^{-1}$ ；不对称伸缩振动 $1150\sim 1050\text{cm}^{-1}$ ；对称伸缩振动 $820\sim 750\text{cm}^{-1}$ ；孔口(窗口)振动 $420\sim 300\text{cm}^{-1}$ ，一般说来，环越大，其振动频率越低，如 A 型沸石中的八元环的特征吸收频率在 378cm^{-1} ，而 X 型沸石的十二元环孔口的特征吸收频率在 365cm^{-1} 左右，硅铝比较高的 Y 型沸石的吸收频率移到 $370\sim 380\text{cm}^{-1}$ 附近。图 3.16 为典型的沸石红外谱图(Y 型沸石的骨架振动^[99])，其中实线部分表示内部四面体振动，虚线部分表示外部连接振动。

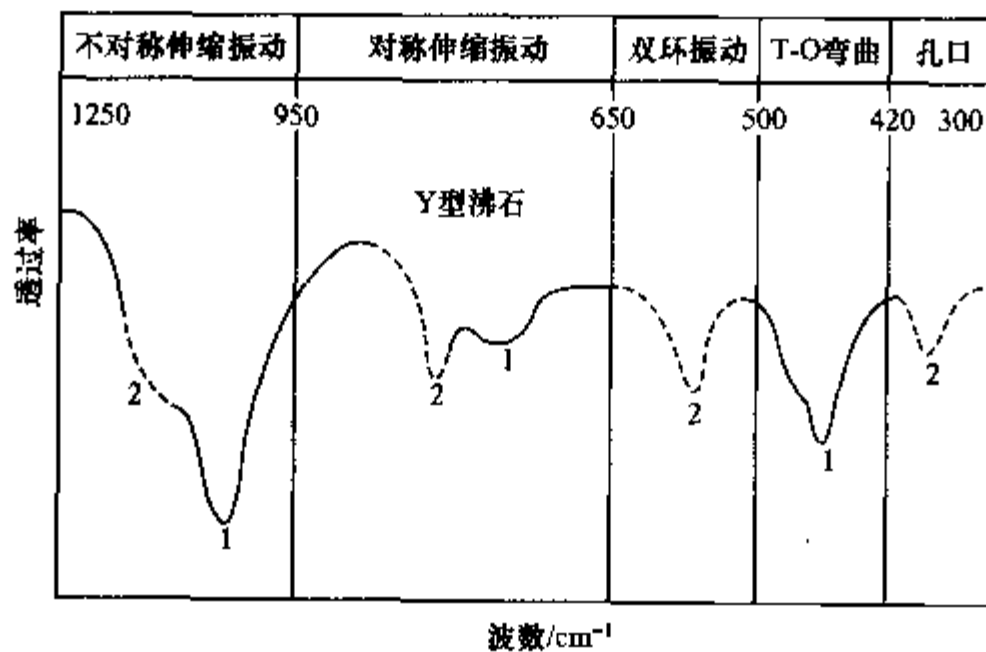


图 3.16 Y 型沸石的骨架振动^[99]

最近的更详细分析结果表明以上归属需要修改。内部和外部的区分不应该那么严格，同样窗口振动涉及环(四元环，六元环)的复杂运动。实际分子筛骨架中各部位的硅或铝氧四面体并非都采用一种模式，它们的键长和键角均会受到骨架构型的影响而发生变化，因而内部振动也会生长随之变化。

550cm^{-1} 附近出现的谱带可以归属于结构中含有五元环。如，ZSM-5 (550cm^{-1})，ZSM-11 (550cm^{-1})，丝光沸石 (560cm^{-1})。

在 $500\sim 650\text{cm}^{-1}$ 区间出现的谱峰被归属为双环结构单元的振动。这一区间的谱峰比较复杂。A 型沸石在 550cm^{-1} 处有较强的吸收，被归属为双四元环的特征振动；X 型沸石和 Y 型沸石中 $550\sim 580\text{cm}^{-1}$ 为双六元环的特征。

3.6.2 硅铝比以及杂原子取代

尽管不能区分硅氧和铝氧振动,但不对称伸缩振动和对称伸缩振动的谱带位置与沸石骨架的硅铝比有关(并不适于所有金属取代的分子筛).其原因可以从硅氧键和铝氧键的键长不同予以解释:硅和铝的质量相差不大,而 Si—O 键长为 1.61Å, Al—O 键长为 1.75Å. 又因为铝的电负性较小,因此, Al—O 键的结合力较 Si—O 键弱,其价键力常数亦必然较小,尽管多原子分子的振动光谱远非如此简单,但可以推断键长增大或电负性降低,引起键的力常数减小,从而使振动频率降低.这就是说, Al—O 键的振动频率比 Si—O 键的振动频率低.因此,随着骨架中铝的摩尔分数的增加,这些骨架振动的红外谱带均向低波数方向位移.

对于八面沸石, 1000cm^{-1} 附近的不对称伸缩振动的位置(ν_{as})随铝含量增高而降低.线性公式为: $\text{Al}/(\text{Al} + \text{Si}) = (4.454 \sim 4.099) \times (10 \sim 3) \nu_{\text{as}}$. 在工业生产中,红外光谱可用来快速测定产物的硅铝比.在科学研究中,红外光谱可以很好地跟踪脱铝和铝化过程及其他处理过程所引起的沸石骨架硅铝比的变化.

950cm^{-1} 附近的谱带表明骨架 Si 被其他元素同晶取代,最明显的例子是 Ti 改性的分子筛,如 Ti-ZSM-5, Ti-Beta 等,均出现 960cm^{-1} 谱带.但对于 Ti-MCM-41, 960cm^{-1} 谱带的出现并不能作为 Ti 进入 MCM-41 骨架的有力证据,因为在无钛 MCM-41 的红外谱图上亦出现该谱带,不过, 960cm^{-1} 谱带强度相对于 SiO₄四面体对称伸缩振动谱带 800cm^{-1} 强度的增加,也许可以作为 Ti 物种进入 MCM-41 骨架的证据.

3.6.3 表面羟基以及酸性质

在沸石表面化学研究中,红外光谱主要用于以下研究:(1)沸石的羟基结构与性质;(2)沸石表面酸及其性质;(3)沸石催化反应机理及动力学.

表面羟基是产生分子筛表面酸性的重要来源,它们的位置与数量及其环境等和催化剂的活性有密切关系.与分子筛酸性有关的羟基在 3600cm^{-1} 附近有特征谱带,但是过量的水会掩盖此特征,因此只有非常干燥的样品才适于作此测试.例如,(1)对于部分脱氨后的 HY 分子筛,其羟基的伸缩振动在 $3643 \sim 3650\text{cm}^{-1}$, $3530 \sim 3540\text{cm}^{-1}$ 与 3745cm^{-1} 等处都出现吸收峰,其中 3650cm^{-1} 附近的吸收峰是由在超笼中 S_{II}位置的羟基引起的,它的强度随 HY 分子筛吸附其他分子而发生变化,表明这些羟基处于吸附分子自由出入的位置上, 3530cm^{-1} 左右的羟基吸收峰不易被吸附分子所改变,它是在双六元环中的 S_I位置上,或者在方钠石笼内, 3745cm^{-1} 吸收峰与无定形氧化硅的表面羟基有关.(2)高温漫反射红外光谱法研究结果表明 3612cm^{-1} 和 3597cm^{-1} 吸收峰表征的羟基位于 SAPO-34 分子筛的晶格中,归属于两种桥联羟基(SiOHAl),两种羟基均具有酸

性,在 823K 时仍然稳定。(3)脱水的 H-SAPO-37 的桥羟基(位于超笼和方钠石笼内)的红外吸收谱带为 3640cm^{-1} 和 3575cm^{-1} 。

IR 可以检测某些非骨架物种,最著名的例子就是利用碱性探针分子(如吡啶、氨、三甲胺)测量酸性,不同类型酸中心在吸附前后谱峰有所不同,因此可以从表征酸的类型这一原理出发,用 B 酸或 L 酸的特征谱峰面积的大小,定量地求出这些酸中心的多少,通过不同温度的脱附,从这些特征谱峰的变化可以测定这些酸的强度分布。在较低温度下被脱附的酸中心属于强度较弱的,而强度较大的酸中心只能在较高温度下才能脱附。

当吡啶与酸性的表面羟基作用时生成吡啶离子,而非酸性的表面羟基作用只生成氢键,因此很容易通过红外方法分析沸石和分子筛的表面酸性。常见的有关吡啶(py)的几个吸收谱带归属如下(参见图 3.17):(1) 1540cm^{-1} 为吡啶离子(pyH^+)谱峰,也就是 B 酸;(2) 1490cm^{-1} 为非特殊吸附的吡啶谱峰;(3) 1450cm^{-1} 为真正 L 酸位吸附的吡啶产生的谱峰;(4) 1440cm^{-1} 为附着在阳离子的吡啶谱峰。吡啶的吸收谱带较强且较尖,因此可以用来定量分析。与吡啶相反,氨的吸收谱带较宽,但对应于 NH_4^+ 的 1445cm^{-1} 谱带可以用来进行定量分析。氨的优点是比吡啶分子小,可以进到吡啶所不能加入的超微孔部分,而特大尺寸的碱分子(如 2,6-二特丁基吡啶)用来选择性地测量外表面的酸。

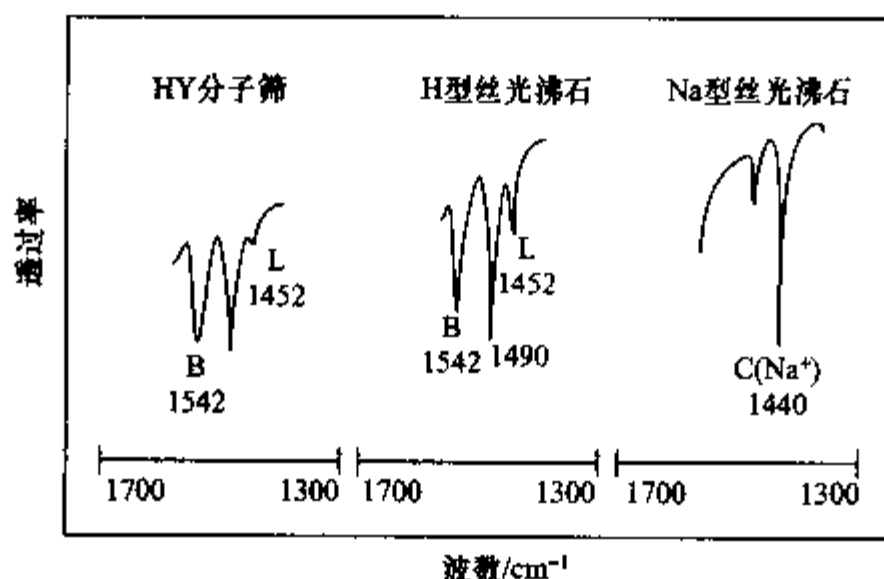


图 3.17 几种沸石吸附吡啶后的红外光谱图

3.6.4 阳离子振动

金属阳离子对沸石分子筛红外光谱的影响表现为金属离子本身振动谱带和金属离子对沸石骨架振动带来的影响。一般金属离子质量较大,阳离子本身振动出现远红外区($50\sim 200\text{cm}^{-1}$)。所对应的 IR 谱带位置与阳离子的性质和它们所在的位置有关。碱金属交换的 X, Y 和 ZSM-5 沸石的 IR 谱带随阳离子的质量增加

(Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+) 而向低频方向移动(红移). 而金属与骨架氧形成的金属氧键与它们的金属氧化物相比, 由于它们的化学环境相差较大, 因而其吸收峰位置变化较大, 若谱峰强度不大时, 很可能被隐没在分子筛的骨架振动谱带之中.

3.6.5 应用小结

红外光谱在沸石和其他分子筛的结构表征和性质研究中应用较广, 包括以上已经讨论过的, 主要有以下几方面:

- (1) 沸石分子筛骨架类型的判别: 主要是通过标准谱图相比较;
- (2) 判断分子筛晶化的过程: 观察特殊骨架振动的特征吸收峰的出现或无定形原料(或中间物)吸收峰的消失;
- (3) 晶化机理的研究: 跟踪整个晶化过程的红外吸收峰变化;
- (4) 沸石分子筛的结晶度(半定量)估计: 选择较强的吸收峰, 计算它们面积, 估计含量;
- (5) 表面羟基与表面酸性的测定: 直接测量或使用探针分子;
- (6) 分子筛催化反应及其机理研究: 考察活性中心与反应物及生成物之间的相互作用;
- (7) 金属阳离子的行为: 采用远红外光谱直接测量与金属阳离子有关的振动谱带.

第七节 化学组成及宏观性质分析^[104]

在许多情况下, 沸石组成分析是非常必要的, 有助于合成、鉴定和应用. 需要测定的元素可分为两类: 金属和非金属, 非金属一般包括硫、氯、碳和氮. 可挥发部分(loss on ignition, LOI)可通过加热至高温并保温一定时间来测定.

3.7.1 金属的测定

最常用的分析技术包括电感耦合等离子发射光谱(ICP)、原子吸收光谱(AAS)和 X 射线荧光光谱(XRF). 近年来, 传统的化学分析(容量法、重量法、滴定法、分光光度法等)很少被使用, 但有时它们也是很有用的.

3.7.1.1 电感耦合等离子发射光谱

电感耦合等离子发射光谱(inductively coupled plasma emission spectroscopy, ICP)的应用最为广泛, 具有精密度好, 基体干扰少, 校正曲线线性范围宽的特点. 广泛应用于无机元素的定性、定量分析. 对沸石分析中常见的元素(例如硅、铝、磷、钛及许多其他元素)具有较高的灵敏度和精度. 相对标准偏差小于 1%. 总的来说,

对于重金属和磷, ICP 的灵敏度高于普通的原子吸收光谱, 而对于 IA 族元素(包括钠和钾)则不如 AAS. 注意, 一般的 ICP 不能用来测量铯.

3.7.1.2 原子吸收光谱(AAS)

众所周知, 一个原子核可以具有多种能级状态. 正常情况下, 原子处于基态, 核外电子在各自能量最低的轨道上运动. 如果将一定外界能量, 如光能提供给该基态原子, 当外界光能量 E 恰好等于该基态原子中基态和某一较高能级之间的能级差时, 该原子将吸收这一特征波长的光, 外层电子由基态跃迁到相应的激发态, 而产生原子吸收光谱. 核外电子从基态跃迁至第一激发态所吸收的谱线称为共振吸收线, 简称共振线. 电子从第一激发态返回基态时所发射的谱线称为第一共振发射线. 由于基态与第一激发态之间的能级差最小, 电子跃迁概率最大, 故共振吸收线最易产生. 对多数元素来讲, 它是所有吸收线中最灵敏的, 在原子吸收光谱分析中通常以共振线为吸收线.

原子吸收光谱分析的特点如下:

(1) 灵敏度高: 采用火焰原子化方式, 大多元素的灵敏度可达 ppm 级, 少数元素可达 ppb¹⁾ 级, 若用高温石墨炉原子化, 其绝对灵敏度可达 $10^{-10} \sim 10^{-14}$ g, 因此, 原子吸收光谱法极适用于痕量金属分析.

(2) 选择性好: 由于原子吸收线比原子发射线少得多, 因此, 本法的光谱干扰少.

(3) 测定元素多: 原则上说, 原子吸收可直接测定自然界中存在的所有金属元素.

当然, 原子吸收光谱分析也存在一些不足之处, 原子吸收光谱法的光源是单元素空芯阴极灯, 测定一种元素就必须选用该元素的空芯阴极灯, 这一原因造成本法不适用于物质组成的定性分析, 对于难熔元素的测定不能令人满意. 另外原子吸收不能对共振线处于真空紫外区的元素进行直接测定.

3.7.1.3 样品的溶解

常规的 ICP 和 AAS 要求液体样品, 因此沸石或分子筛样品需要溶解.

沸石样品能被四硼酸锂所溶解, 白金坩埚是最好的溶解容器, 四硼酸锂对样品的比率为 15:1. 熔化物被冷却到室温后, 溶解到 (5% ~ 10%) 盐酸中制成溶液.

酸溶法比较简单且易操作, 但很难完全溶解工业使用的沸石颗粒中黏结剂(黏土)部分, 提高温度会有助于溶解, 高温溶解需要带聚四氟乙烯衬里的反应釜. 有时

1) ppb 为十亿分之一, 属无量纲值, 一般写为 10^{-9} , 也可根据具体情况确定其单位, 如 ng/g, ..., 下同.

需要添加氢氟酸溶解氧化硅,由于氟化硅的易挥发性,因此必须小心操作避免硅的损失.一个更严重的问题是氟化物能腐蚀一般的 ICP 样品传输系统中石英和玻璃部件.如果只想测定非硅元素,则不需要用氢氟酸溶解样品.

3.7.1.4 X 荧光(XRF)

原子受高能辐射激发,其内层电子能级跃迁,即发射出特征 X 射线,称为 X 射线荧光.用 X 射线管发生的一次 X 射线来激发 X 射线荧光是最常用的方法.

与 ICP 和 AAS 相比,XRF 的好处包括能够测量一些非金属和制样简单.缺点是对轻元素不够灵敏.不适于测量原子序数 11(Na)以下的元素和有机物.X 荧光分析技术作为常量和痕量元素分析技术已有多年历史,并且由于其具有相当高的分析灵敏度,可多元素同时分析.早期的 X 荧光分析技术,主要用光子和电子作为激发源发出 X 射线再用晶体或正比计数管和闪烁计数器探测 X 射线.随着技术的进步,逐渐形成以对 X 射线光谱分析的波长色散 X 荧光分析技术和对 X 射线能谱分析的能量色散 X 荧光分析技术.前者有较好的能量色散 X 荧光分析技术,有较好的元素分辨特性,后者随着 20 世纪 70 年代后高分辨的 Si(Li)探测器的出现以及带电粒子束作为激发源,使其元素分辨本领和探测灵敏度都有较大的提高.

全反射 X 荧光分析技术(TRXF)^[105]是一种在 X 荧光分析技术基础上发展起来的全新技术,是一种新的高灵敏度元素分析技术,其主要特征是通过反射技术去掉在通常 X 荧光分析中高能散射本底的影响,提高了分析灵敏度.分析样品用量少(微克量级),且设备简单.

3.7.2 催化反应

有一些模型反应可供鉴定沸石的酸性和孔性质(孔径环数等):(1)Mobil 限制指标(比较正己烷和 3-甲基戊烷裂化的相对速度常数);(2)二甲苯异构化;(3)乙苯的歧化;(4)己烷裂化;(5)环烷烃转化;(6)正癸烷转化.

3.7.3 离子交换能力^[106]

传统的硅铝沸石的离子交换能力来自四面体的骨架的硅被铝所同晶取代.从元素的组成可以推算出理论交换能力.当沸石对某些离子有很高的选择性时,离子交换达到平衡: $AZ + B_{aq} = BZ + A_{aq}$,合成沸石相 Z 中的阳离子 A 完全被水溶液相中的阳离子 B 所取代.

通常测量天然沸石的阳离子交换能力的方法是沸石在室温下于 1mol/L 铵盐溶液达到平衡.常用测量方法(阳离子 B 为铵离子):将一定量的沸石在室温下与一定体积的已知浓度的硝酸铵溶液,固体/溶液体积比至少应该是 1/20.过一段

时间后,测定溶液中被交换出来的阳离子(A)的浓度.

几点注意事项:

(1) 如果没有达到理论交换能力,提高温度会有助于交换,通常 60~70℃ 较合适.

(2) 作为一个经验,阳离子(B)的量为理论交换量的 5 倍.达到平衡的时间主要取决于沸石的构架从大约 1 小时到 1 星期.

(3) 如果合成中使用了有机模板剂,焙烧除去模板剂将得到氢型沸石或分子筛,有时可以使用 pH 滴定法测量交换程度.

(4) 有时会大于理论交换量(尤其是过渡金属离子),原因是发生了离子交换以外的反应(沉淀、氧化还原反应等).因此,如果只是为了测量离子交换能力,选择铵离子或碱金属离子较好.

(5) 某些高硅沸石由于骨架羟基的存在,会有一定的与阴离子交换的能力,此能力将依赖于 pH 值,通常对阳离子交换能力的影响较小.

3.7.4 穆斯堡尔谱

研究分子筛某些性质时,如铁原子在分子筛中的状态,穆斯堡尔谱以及其他分析技术是非常有效的.穆斯堡尔效应指 γ 射线被固体中的原子核发射或共振吸收,且没有因核反冲而引起能量损失或展宽.现在,它已发展为一门独立学科,成为化学、磁学、生物学、矿物学、冶金学等学科中的一种重要手段.

对于测量化学效应和固态效应,穆斯堡尔谱对微量原子的高灵敏度不高,也不具核磁共振、电子顺磁共振的高精度.它主要用于给出特种局部信息,与其他波谱测定法结合起来,提供结构的信息,与核磁共振、电子顺磁共振等磁共振技术紧密相关.

穆斯堡尔效应与核磁共振同属核共振现象,两者密切相关.因此可将核磁共振中的化学位移以类似方法用于穆斯堡尔谱中的化学位移.

对于顺磁离子,观察其穆斯堡尔效应能给出较多信息.穆斯堡尔效应的应用与电子顺磁共振测量紧密相关,两者结合可研究顺磁离子的化学状态和结合类型,并获得关于离子附近局部结构和对称性信息,它们都可以测量在电子自旋和核自旋之间的磁超精细相互作用,且相互补充:穆斯堡尔谱测到的是电子在核处形成的有效磁场,电子自旋共振观察到的是核在电子处形成的有效磁场.

第八节 热 分 析

热分析技术是研究物质在加热或冷却过程中产生某些物理变化和化学变化的技术.因其具有方法灵敏、快速、准确等优点,该技术及其分析仪器也得到快速发

展.热分析技术在沸石和分子筛分析领域也被广泛应用.

应用最多的是将 TGA 与 DTA 联合使用.热分析技术在沸石和分子筛鉴定分析中的应用包括确定沸石和分子筛的含水量、有机模板剂含量、热稳定性、脱附机理等,也可用于吸附分析.

3.8.1 热分析技术的方法分类

3.8.1.1 热重分析(thermogravimetry, TG 或 TGA)

TGA 是一种通过测量被分析样品在加热过程中重量变化而达到分析目的的方法.即将样品置于具有一定加热程序的称量体系中,测定记录样品随温度变化而发生的重量变化.以被分析物重量(%)为纵坐标,温度为横坐标的所得的曲线即 TGA 曲线.灵敏度可达 10^{-8} g.

3.8.1.2 差热分析(differential thermal analysis, DTA)

DTA 是最先发展起来的热分析技术.当给予被测物和参比物同等热量时,因二者热性质不同,其升温情况必然不同,通过测定二者的温度差达到分析目的.以参比物与样品间温度差为纵坐标,以温度为横坐标所得的曲线,称为 DTA 曲线.灵敏度可达 10^{-4} J.

3.8.1.3 差示扫描量热法(differential scanning calorimetry, DSC)

DSC 是在 DTA 基础上发展起来的一种热分析方法.当被测物吸收或放出热量时,为使样品参比物的温度一致,减少或增加给样品的热量,记录样品得到的热量变化得到 DSC 曲线.DSC 曲线与 DTA 曲线形状相似,但热效应的变化量的测定比 DTA 更准确.

3.8.2 吸附水和有机模板剂确定

采用 DTA 或 DSC 可以确定结构中水和有机模板剂的量,表面吸附水(湿存水)在较低温度(约 100°C 以下)失去,孔穴内部的水视结构和阳离子的不同而不同,大孔沸石中的水在较低温度下失去,而小孔沸石需要较高的温度.实际应用中,通常为了完全除去孔穴中的水,尤其是小笼(如方钠石笼)中的水,一般至少要加热到 350°C ,即使大孔沸石(如 NaX)也需要 300°C 以上才能除去孔穴的水.除去骨架上羟基(如羟基方钠石中的羟基),需要更高的温度($700\sim 800^{\circ}\text{C}$).

有机模板剂在高温下会分解,因此 TGA 分析可以测得分解温度(一般为 $300\sim 600^{\circ}\text{C}$)和失重的量,模板剂的分解温度与模板剂分子的位置,是否存在离子对,以及是否带有电荷有关,总之,与骨架的相互作用有关.例如,在 Y 型沸石中的模板剂 TMA 分两步分解(失重): $200\sim 400^{\circ}\text{C}$ (超笼中的 TMA)和 $400\sim 700^{\circ}\text{C}$ (方

钠石笼中的 TMA)。当含有两种模板剂时,可根据不同温度区域的失重量来分别计算出它们的含量,例如,分子筛 SAPO-37 含有 TPA 和 TMA 两种模板剂,超笼中的 TPA 分解温度较低,而方钠石笼中的 TMA 分解温度则较高^[107]。

3.8.3 稳定性研究

利用 DTA 技术研究沸石的稳定性,在高温下,沸石会转晶成致密相或无定形相,此过程会放热,因此测得骨架转晶或塌陷温度(热稳定性)。

DTA 在低温区的放热或吸热峰与热重的失重阶梯有对应关系。它通常是由于脱水,脱有机模板剂,有机模板剂分解氧化等引起的多数沸石或分子筛在极高温区(600~1200℃)有两个放热峰:第一个峰对应于骨架塌陷,而第二个峰对应于重结晶生成新的致密相。沸石和分子筛的热分析行为与阳离子关系很大,但不同的阳离子的相同组成和结构的沸石具有不同的热稳定性。

3.8.4 室温(及高于室温)吸附量测定

TGA 分析仪的灵敏度足以测量一些气体及易挥发的液体在沸石上的吸附。首先将沸石样品放在 TGA 分析仪上,在惰性气体气氛下原位脱水,然后冷却到吸附测量所需要的温度,稳定后,将气氛切换到吸附质(可以是纯气体、也可为稀释的气体、或是载气通过吸附质),吸附平衡后记录数值。气氛可以反复切换。此法简单易行,在极短的时间内得到结果,尤其适于多次重复性实验(测定样品的使用寿命等)。缺点是不能在真空下进行,压力不能调节,并且由于仪器的密封性较差,有时会受到水蒸气的干扰(可以将仪器置于干燥箱内来克服这一缺点)。

3.8.5 氨脱附法测量酸性

氨的程序升温脱附(TPD)是最常用的测量酸浓度和酸强度的方法,用于 TPD 分析的样品可以是直接吸附氨气也可以是铵离子交换。使用重量法或容量法可以半定量地测量酸浓度,而定量分析需要质谱、滴定、或红外光谱连续跟踪测量。

第九节 计算机分子模拟技术

计算机分子模拟技术^[108]自 20 世纪 90 年代初以来发展迅速,在多孔材料的性能表征和结构分析中已成为一种十分重要的方法和工具。它不仅能提供定性的描述,而且能模拟出分子体系的一些结构与性能的定量结果。计算机模拟可以直接在计算机屏幕上模拟逼真的分子运动图像。分子力场、模拟分子体系算法及计算机软硬件的发展为分子模拟方法的发展奠定了坚实的基础。现在,商业化的计算机软件为构造、编辑、显示、分析三维结构模型提供了全面的模拟环境。

分子模拟技术采用现代计算化学(computational chemistry),包括量子力学法、巨正则系综(Monte Carlo)法、分子力学法、分子动态法等.量子力学计算方法包括传统的从头算方法、半经验分子轨道计算和密度泛函理论等等.

分子模拟法是用计算机以原子水平的分子模型来模拟分子的结构与行为,进而模拟分子体系的各种物理化学性质.分子模拟不仅可以模拟分子的静态结构,也可以模拟分子的动态行为(如氢键的缔合与解缔、吸附、扩散等).分子模拟法可以模拟现代物理实验方法还无法考察的物理现象与物理过程,从而发展新的理论.

分子模拟法不但可以模拟分子体系中的物理和化学过程,也可以模拟分子体系的各种光谱(如晶体及非晶体的 X 射线衍射图,低能电子衍射谱等等).它能帮助研究者用先进算法预测结构、模拟由分析仪器得到的数据.光谱的模拟可以使我们能够更合理地解释实验结果,进行材料的结构解析.

分子模拟技术在分子筛催化剂、固体化学、无机材料研究开发领域的应用已非常广泛,许多大公司和研究集体积极应用分子模拟技术来推动分子筛催化剂的研究开发工作.表 3.8 列出了主要分子模拟技术的模型及其应用范围.在这里,我们不可能对分子模拟的具体模型和算法进行详细的讨论,只是给出简要的概述.欲要对此领域有更深入的了解,请参考有关参考文献^[55-64].

表 3.8 分子模拟方法与沸石研究的应用范围

应 用	模型、方法							
	QM	CM	QM/CM	分子簇	周期性	EM	MD	MC
结构/动力学	✓	✓		✓	✓	✓	✓	
同晶取代	✓	✓		✓	✓	✓	✓	✓
酸性	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
模板剂		✓			✓	✓		
吸附		✓			✓			✓
扩散		✓			✓		✓	
反应性	✓		✓	✓	✓	✓		

注:QM 为量子力学;CM 为经典模型;EM 为能量最低;MD 为分子力学;MC 为 Monte Carlo;✓代表可以用此种模拟方法研究该性质.

3.9.1 结构研究

分子模拟方法可以将建模技术和分析实验方法紧密地结合起来,衍射数据、组成及几何特征数据、孔的坐标及体积数据、EXAFS 和固体 NMR 数据可以从原子水平的模型直接模拟出来.上述模型的变化对模拟谱图的影响可由结构和分析

数据之间的动态联系直接控制。扫描电子显微镜、电子衍射和高分辨率晶像测定的晶粒形态学性质也可以用原子水平的模型直接模拟。

利用分子模拟技术可以进行分子筛光谱波谱的模拟及其结构的表征与解析。可以在计算机屏幕上建立分子结构的模型和用高质量的 3D 图形显示这些模型。观察晶体结构的不断变化、模拟的衍射曲线和实验曲线的不断拟合,可以观察到当改变原子或晶体单胞尺寸时模拟粉末图的改变。交互式的模拟和显示可以深入了解分子结构。

3.9.1.1 谱图模拟

通过对比实验数据,可帮助确定结构及取向等。由晶体结构模型模拟其粉末或单晶衍射图样,其辐射源可以是 X 射线、电子或中子。它能在精修结构的同时模拟其衍射图,为实验数据的解析提供了工具,也可由粉末衍射数据确定晶体结构和模拟及显示最终结果。

(1) 衍射模拟:模拟数据可以与由衍射仪直接输入的实验数据进行比较,然后调整模型,同时监控由此引起的衍射图的变化,努力使模拟图与实验图相匹配,从而确定晶体结构。

(2) 结构精修:手动调整只有在尝试结构与实际结构非常近似,或者需要研究晶体中缺陷和取代的影响时才有实用性。

(3) 模拟实际样品:模拟非晶结构的衍射图样,包括小角散射等。甚至可以模拟缺陷或层状结构的粉末衍射图,帮助表征分子筛的结构。

进行粉末衍射或 HRTEM 预测、分子性能模拟或一系列力学性能和热性能的研究。

HRTEM 图难于解释,因多重散射和干涉的影响使得他们在由原子结构决定的同时高度依赖于显微镜的工作状态。模拟方法在设置实验和解释实验结果方面都非常有价值。由晶体界面及缺陷的结构,模拟高分辨率透射电镜图,可帮助设置电镜实验参数并解析实验数据。

红外光谱和拉曼光谱等晶体振动光谱的模拟,可以表征晶体的构象及原子间相互作用的特征。采用二阶导数力场方法(second derivative forcefield-based approach)计算 IR 或 Raman 光谱的简正振动方式。模拟红外谱图并与实验图比较对验证模型或合成产物非常有用。IR 谱模拟还可以用于验证计算方法,因为它可以指出这些方法是否正确地模拟了分子振动。

此外,分子模拟技术还可以模拟其他光谱和波谱(如紫外/可见光谱、NMR 谱),同上述方法一样帮助研究者分析合成产物的结构和性质。

3.9.1.2 结构解析

计算技术不仅可以预测一种模拟结构的特征衍射图等,还可以从衍射图外推回来预测实验结构.由于大部分新合成的沸石为粉状,其结构的解析用传统的单晶 X 射线技术难以实现,需要由粉末 X 射线衍射或粉末中子衍射技术来进行结构解析.在由粉末衍射数据确定晶体结构过程中,计算机模拟起着非常关键的作用,可以用来对从 X 射线衍射数据得到的沸石结构模型^[109]进行精修以产生精确的模型或解出新结构.

(1) 对粉末衍射图进行自动指标化的工具.由粉末衍射图可获得晶胞参数及对称性信息,并用于 Rietveld 结构精修及晶体结构确定.

(2) 结构精修:利用分子模拟技术可以从多个方面确定分子筛的框架结构并对其进行精修(可以利用模拟退火算法进行结构精修),可以得到晶胞参数,原子位置,原子占有率,温度因子等性质,如利用与已发表的结构或模拟实验数据进行结构精修;利用 Rietveld 方法,通过对比实验 X 射线衍射数据进行结构精修;利用距离优化法(DLS)进行结构精修.

(3) 客体分子的位置以及与骨架之间的作用.

(4) 采用分子力学确定阳离子的位置和占有率^[110],使用基于格子的算法确定无机物框架结构的势能极小值并确定在此极小值下,骨架外阳离子所处位置(如确定分子筛骨架结构中 Ca 离子的位置).

(5) 利用粉末衍射数据及 Rietveld 方法,进行晶体结构精修及定量相分析(quantitative phase analysis),确定多相混合物中每一相的比例.

3.9.1.3 结构预测

利用分子模拟技术在计算机屏幕上进行新型分子筛的设计,对所建造的分子筛结构进行各种性质模拟,预测其稳定性及其他相应的参数.

用分子动力学可以对分子体系进行快速近似的能量计算,快速得到最低能量结构.结合 Rietveld 结构精修方法确定晶体结构.使用快速的 Monte Carlo 模拟方法,在合理的空间群范围内生成分子的可能堆积方式,并最终找到能量最低的晶体构型.可采用力场数据库中的标准力场或自定义力场参数.也可采用文献中的力场参数来解决自己的问题,并发展和验证已有的力场参数.使用模拟退火方法,结合已知的晶体学和化学组成的信息,可以对分子筛的结构进行预测.预测的结构可以通过与实验数据的比较得到验证,这些实验数据通常是从分析仪器中输出的.

3.9.2 结构与性能的关系

分析仪器和分子模拟的结合对了解结构和性能是有力的帮助. 对分析技术的计算机模拟可以在计算机上得到分析结果, 帮助解释实验数据. 还可以用实验结果来验证模拟的结构模型, 在许多情况下, 甚至可以根据实验数据精修结构. 这种实际和虚拟实验室之间的纽带大大促进了分子和材料的结构确定和表征, 并且提高了模拟的效率.

通过把强大的分子模拟技术(包括分子力学和量子力学)与结构判定和建模工具结合, 可以帮助我们对沸石的性质进行深入的理解和研究.

利用分子模拟技术可以很直观很方便地“观察”到分子筛的吸附现象以及温度等因素对吸附的影响, 可以考察分子筛催化剂的催化机理, 有目标地设计新型高效的分子筛催化剂.

利用分子模拟软件中的分子筛数据库中提供的已知的分子筛结构及其有关参数考察现有分子筛是否符合所要解决的具体问题的要求, 使搜索可能的分子筛结构的速度大大提高, 而费用大大减少.

3.9.2.1 主体-客体关系

分析有机小分子与沸石骨架相互作用, 可确定吸附点. 采用分子图形法可以很快地在计算机屏幕上显示出各种反应物或产品的分子与候选的沸石孔的形状及尺径的匹配程度^[111], 用量子力学或分子动力学^[112]研究沸石内的分子扩散可以提供所显示的分子运动图形.

3.9.2.2 吸附

吸附是研究沸石结构的一种工具, 而沸石的扩散性质对确定沸石催化剂能达到的优异选择性是十分重要的, 在以前由于缺乏进行预测的理论根据, 每一个有研究价值的体系的扩散系数必须通过实验测定^[113].

沸石的三维网状结构为气体的分离提供了一个理想的场所, 对于某一具体的分离过程应该可以从大量的已经很成熟的可能结构的沸石中找到一种满足分离效率的要求, 这种搜索的传统方法的实验工作量是很大的.

用分子动力学模拟来分析骨架动力学的影响, 对影响扩散和吸附的有关因素的详细了解, 预测吸附位点和分子结合能. 使用 grand canonical Monte Carlo (GCMC) 预测分子在微孔固体(如分子筛)中的吸附性质, 可计算吸附等温线、结合位、吸附热^[114]、扩散途径及分子选择性等. 具体应用的实例是预测氧气和氮气及氮氧混合气体在沸石中的吸附等温线, 为搜索可能的沸石结构提供了一种快捷、耗资少的方法. 该研究证实了 Li-X 是一种理想的氮气优选吸附剂, 可用于生产纯净

的氧气。

3.9.2.3 催化

化学反应主要由分子和电子的结构与性质所决定,通过模拟研究反应需要化学家对物理相互作用建立模型并使之可视化,而更重要的是精确计算所研究体系的热力学性质.化学家可以用模拟的方法研究多种类型的反应,其中由外部助剂控制反应进程的催化反应显得尤为重要。

结构性质的关键作用意味着获得对此过程机理的更深入了解,结构模型构造和模拟计算是非常重要的工具.分子模拟技术的发展及应用,为研究沸石催化剂的吸附和扩散性质、温度对扩散系数的影响、选择合适的沸石结构及进行精细调节提供了优良的工具。

非均相催化开始于有机分子在催化剂表面的吸附.在吸附过程中,催化剂和有机分子的形态(shape)会因为吸附剂与吸附质之间的非键合相互作用而发生改变,这种改变在产生吸附中心及影响系统的反应动力学中起着至关重要的作用.对寻找可以用于形态选择性反应的可能的催化剂方面的工作来说,一种高效的方法是建立沸石和被吸附分子的计算模型。

研究反应过程中的分子轨道和原子结构,并预测反应动力学和热化学性质.可以假设反应机理,并通过计算能量势垒和反应热验证其可行性.分子模拟可计算反应物及其过渡态与表面的相互作用、提供对反应机理的深入了解,进而设计更有效的催化剂。

用来研究催化过程的两类主要的模拟方法是:分子力学用来确定结合方式和快速估算构象及动力学行为,量子力学用来研究催化反应。

利用分子力学模拟材料表面上的分子结构模型.分子力学方法可用于快速确定构象,估算催化剂、过渡态和反应产物的能量。

分析催化活性需要计算在催化部位控制反应的因子.系统的电子特性是决定性的.量子力学方法可精确预测结构和电子性质,这些因素对反应化学起决定性作用.量子力学工具可以研究反应过程中的分子轨道和原子结构,并预测反应动力学和热化学.可以假设反应机理并通过计算能量势垒和反应热验证其可行性。

线性双烷基萘是一种在生产液晶高分子以及其他特殊高分子材料过程中有重要作用的中间体,2,6-DIPN可通过萘和丙烷在酸性固体催化剂的作用下进行萘的丙基化获得,然而,无定形的酸性固体催化剂生产出等量混合的异构体2,6-和2,7-DIPN,二者的分子平均分布十分相似,要分离它们很困难,费用很高.2,6-和2,7-DIPN在分子形态上的不同足以使它们在某一指定沸石中的扩散速率产生足够大的差异.文献^[115]对可能的沸石进行检索、研究发现,丝光沸石的孔径形态和2,6-异构体的匹配要比与2,7-异构体的匹配好得多,对2,7-异构体存在足够大的势

垒,而 2,6-异构体可以很顺利地通过,还将计算和预测的结果与各种催化剂催化萘异丙基化的反应结果进行了对比,证实了计算结果的可靠性。

3.9.3 指导合成:新型分子筛的设计

分子模拟技术作为工具可以在沸石的模板剂与合成方面对新型分子筛的设计提供有效的支持.通过计算含模板剂的沸石骨架的最低能量构象,研究模板剂分子的取向和可能的堆积方式,模板剂的合理选择依赖于热力学和空间效应的影响,来寻找合适的模板剂,然后通过合成实验进行验证.此设计过程可以避免过于昂贵的、费时的、费力的合成和实验。

例如,庞文琴和李宝宗等^[116]利用分子图形技术研究了用于 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 分子筛合成的 23 种有机分子的形状和尺寸,采用量子化学 PM3 方法研究了这些分子的电子性质,计算它们与 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 分子筛骨架模型簇之间的相互作用能,结果表明量子化学计算数据可以作为寻找合成 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 分子筛新型模板剂时的重要参考依据。

第十节 几个综合应用各种分析手段的例子

3.10.1 新结构测定:SSZ-58 结构分析

Chevron Texaco 公司的科学家们合成了许多具有新结构的分子筛,SSZ-58 就是其中的一个,其结构是利用粉末衍射数据解出来的^[117],已经被认为正确并被国际沸石学会结构分会指定骨架结构代号为 SFG.合成的 SSZ-58 给出独特的 XRD 谱图,与所有的已知晶相相比较,没有发现相同的,因此被初步定为新相。

焙烧除去模板剂后,XRD 谱峰的位置基本上保持不变,强度的变化符合分子筛晶体的一般规律(如低角度衍射峰,尤其是第一个峰,有显著的提高).SEM 照片表明晶体为棒状(长 $2.5\mu\text{m}$,宽 $0.5\mu\text{m}$),因此不可能利用单晶衍射法测定结构。

为了得到高质量的谱图,使用了同步辐射 X 射线源.为了避免可能的错误,使用了几种不同的指标化程序(ITO, TREOR99, DICVOL)对衍射谱图进行指标化,每个程序都得到同样的结果:正交晶系, $a = 2.5112\text{nm}$, $b = 1.2498\text{nm}$, $c = 1.2860\text{nm}$.TEM 和电子衍射支持以上晶系和晶胞参数结果.焙烧前后的谱图给出相似的晶胞尺寸,说明除去模板剂没有引起对称性的变化.从 XRD 谱峰发现系统消光的条件(未发现不符合条件的衍射峰)为 $hk0$, $h = 2n$,这样,可能的空间群只能为: Pmma , $\text{Pm}2_a$,或 $\text{P}2_1\text{ma}$,由于 a 几乎是 b 的两倍,单从 XRD 谱图不能完全确定衍射 $0k0$ (k 为奇数)是否允许,但电子衍射图中可以看到 $0l0$ 衍射,因此衍射 $0k0$ (k 为奇数)是允许的,不能进一步缩小空间群的范围,为方便研究,较高对称性的 $\text{Pm}\text{-ma}$ 被用作以下的研究。

接下来使用 FOCUS 方法解 SSZ-58 的骨架拓扑结构,粉末谱图($5 \sim 60^\circ$, 2θ 角)的峰强度由 GSAS 中的 LeBail 方法算出,结果为每个非对称单元含有 12 个 T 原子和 26 个氧原子,骨架密度为 $18.3 \text{ T 原子}/1000\text{\AA}^3$,密度为 1.83 g/cm^3 .然后使用 Rietveld 方法对得到的结构进行精修,得到最后的原子坐标数据. $R_p = 7.25\%$, $R_{wp} = 8.42\%$.用此结构结果模拟的 XRD 谱图与实验完全相符.

最后的工作就是考察所有的结构细节,尤其是键长和键角,看它们是否合理.仔细观察整个结构,找出关心的分子筛结构特征,并对其进行一般性的描述. SSZ-58 具有二维孔道结构(与 ZSM-22 相似),在交叉处生成大孔穴(十二和十六元环窗口),沿 c 方向的孔道为十元环直通道($0.57 \times 0.52 \text{ nm}$),沿着 a 方向是十元环(椭圆形 $0.48 \times 0.57 \text{ nm}$)的正弦形孔道.此结构的独特之处是含有双五元环(D5R),这是首次在沸石或类沸石结构中发现.

化学分析,热重分析和 $^{13}\text{C-NMR}$ 研究以及结构模拟计算(能量最低)表明模板剂位于孔道交叉处. Ar 吸附结果表明 SSZ-58 的孔体积为 $0.13 \text{ cm}^3/\text{g}$, DFT 模型计算孔径约为 0.52 nm .有机探针分子的吸附结果表明 SSZ-58 的孔径在 2,2-二甲基丁烷和 1,3,5-三异丙苯之间,此结果与十元环孔道的结论相符.

3.10.2 纳米尺寸的 Y 型沸石的合成与表征

纳米沸石晶体是一个很热门的课题,利用多种方法对样品进行表征是必要的,不同分析方法得到的结果相互验证,不至于出现错误.这里描述的工作是由美国加州大学(University of California, Riverside)严玉山教授的研究小组完成的^[118].合成原料为:硅溶胶、异丙醇铝、四甲基氢氧化铵、四甲基溴化铵(TMABr)、水.室温陈化三天,然后 100°C 晶化,采用离心方法与母液分离.由于样品晶体尺寸很小,加入溶剂后生成胶体悬浮物.

XRD 结果表明晶化 42h 后出现晶体, TMABr 的加入对产物的结晶度没有影响,完全(或接近完全)晶化的产物的粉末 XRD 谱图的衍射峰位置与一般的 Y 型沸石完全相符,但谱峰变宽.

测试 TEM 所用样品由乙醇为溶剂的胶体悬浮物制得,TEM 结果表明 Y 型沸石产物为纯相,晶格间距 1.4 nm 与 FAU 结构的(111)面相符合.晶化 75h 之后,粒度为 51 和 32 nm (不同合成配比的样品).

红外光谱出现所有 Y 型沸石的特征峰(460 cm^{-1} :对结构不敏感的四面体弯曲振动; 565 cm^{-1} :双环的外部连接; 685 cm^{-1} :内部四面体对称伸缩振动; 775 cm^{-1} :外部连接对称伸缩振动; 1010 cm^{-1} :内部反对称伸缩振动; 1080 cm^{-1} :外部连接反对称伸缩振动).

光散射(dynamic light scattering, DLS)样品为水的悬浮物,结果表明粒子大小分布很窄,粒度与 TEM 成像结果相符(分别为 56 nm 与 34 nm).

样品中 Si, Al 和 Na 的含量由 ICP OES 测得, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4.75$, ^{29}Si MAS NMR 给出四个峰: -93 , -97.8 , -98.9 和 -102.3 分别归属于 $\text{Si}(3\text{Al})$, $\text{Si}(2\text{Al})$, $\text{Si}(1\text{Al})$ 和 $\text{Si}(0\text{Al})$, 由此计算得出 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4.36$.

热重分析(TG)结果: 200°C 以下的缓慢失重被认为是水的脱附, 在 308°C 的突然失重是因为位于超笼中的 TMA 分解, 460°C 前后的失重为方钠石笼在中的 TMA 分解, 总失重量与计算值相符(因为每个骨架 Al 原子对应一个负电荷, 在这里, 用来平衡骨架负电荷的阳离子只有 Na^+ 和 TMA, 因此, TMA 的量可以由 Al 和 Na 的含量计算出来).

N_2 吸附-脱附等温线为 I 型和 IV 型的混合, 在低比压下充满微孔, 在比压 $0.45 \sim 0.85$ 区间出现迟滞环(接近 H2)说明介孔的存在(BJH 方法计算为 3.9nm), 这些介孔可能是在纳米沸石晶体干燥过程中, 晶体堆积而成(晶体间的空隙).

所有分析结果都表明产物为纳米级 Y 型沸石分子筛.

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

此工作是由中国科学院大连化学物理研究所的科学家们完成的^[119]. 他们应用了几种常见的实验手段(XRD, SEM, XRF, IR 和 NMR)跟踪晶化过程. 首先他们将不同晶化反应时间内得到的固体样品(凝胶或晶体)进行了 XRD 和 SEM 分析, 通过 XRD 测量不同晶化时间样品的相对结晶度, 得到了晶化曲线. 在最初的半小时内, 没有观察到 SAPO-34 的特征峰, 只有无定形相, 晶化 1h 后, 结晶度迅速提高, 2.5h 后结晶度可达 80%, 但是此后的晶化过程比较缓慢. SEM 的结果证实了 XRD 的结论, 随着结晶度增高, 起初无定形相逐渐消失, 而立方形状的 SAPO-34 晶体逐渐变大, 晶化 26h 后得到的晶体外形较规则, 尺寸达到 $3\mu\text{m}$ 左右. 红外光谱随着晶化的进行也呈现出明显的变化, 与 XRD 和 SEM 相对应, SAPO-34 的特征谱带($635, 530, 480, 380\text{cm}^{-1}$)在晶化 1h 后出现并逐渐增高, 另一红外光谱提供的信息是在反应初期 Si-O 谱带(785cm^{-1})的消失和 SiO_4 弯曲谱带(470cm^{-1})的移动, 说明硅直接参与 SAPO-34 的成核. NMR 谱在 SAPO-34 生成前后有非常大的变化: ^{27}Al 在 38ppm(四面体骨架铝)出现新谱峰, 并且原来的 ^{27}Al 谱峰的化学位移从 8ppm(归属为水合氧化铝)变为 12ppm(六配位 Al, 连有 OH 的骨架铝), ^{31}P 化学位移为 -27.4ppm (典型的 SAPO 分子筛), 综合其他结果(XRF 以及液相分析)推测晶化机理可能为凝胶转化机理. 晶化完成后(10h), ^{29}Si -NMR 在早期出现的一个较强的信号之外又出现 4 个较弱的共振信号, 它们的化学位移为 -90.5 , -94.4 , -99.6 , -104.3 , -109.8ppm , 典型的 $\text{Si}(4\text{Al})$, $\text{Si}(3\text{Al})$, $\text{Si}(2\text{Al})$, $\text{Si}(1\text{Al})$ 和 $\text{Si}(0\text{Al})$ 环境, 80% 的 Si 为 $\text{Si}(4\text{Al})$ (也就是取代了 P), 其他为 2Si 取代 Al+P. Si 取代 P 多发生在晶化的早期, 而 2Si 取代 Al+P 多发生在晶化的后期. 不同的取代方式会对分子筛的酸性和催化性质有不同的影响, 因此, 控制合成时间会得到不同

性质的材料。

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

此工作由吉林大学陈接胜教授的研究小组完成^[120]。在一般条件下，一价锌 (Zn^+ ，具有顺磁性) 很难通过化学方法来合成，由于微小的空间内只能接收一个电子，因此，在分子筛 SAPO-CHA 的菱沸石笼内氧化 Zn 可能会生成 Zn^+ 。作为合成主体的磷酸硅铝分子筛 SAPO-CHA 的摩尔组成为 $H_{0.25}(AlP_{0.75}Si_{0.25})O_4$ (ICP 分析结果)，表明平均每个菱沸石笼含有 1.5 个 B 酸，实际上有的笼内有一个酸位，有的有两个酸位。焙烧过的分子筛与金属锌密封在玻璃管中并在 450℃ 加热 40 小时，反应后的样品组成为 $Zn_{0.25}(AlP_{0.75}Si_{0.25})O_4$ ，表明每个 Zn 置换一个质子，而且所有质子都被置换。样品在纯氩气保护下进行了电子自旋共振 (ESR) 光谱的测试，出现很强的 ESR 信号，而分子筛主体本身，纯 Zn 和 $ZnCl_2$ 都没有给出 ESR 信号，Zn 进入骨架也不会给出 ESR 信号，因此只有 Zn^+ 的存在才会给出 ESR 信号。

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

为了更好地使用现有的仪器，并发挥它们的最大应用潜力，现在将各种分析方法和仪器在沸石和分子筛表征中可能的应用列于表 3.9。当然，研究者可以根据自己的实际情况巧妙、合理、综合地使用仪器与设备，以达到研究目的。

表 3.9 常用的现代分析技术在多孔材料分析中的应用

分析方法	仪器和方法(相应的英文名称及缩写)	多孔材料分析的应用
结构 (衍射 方法)	X 射线衍射仪, X 射线衍射方法 [powder X-ray diffraction (pXRD, XRPD)]	物相鉴定, 晶相的指认(通过与已知物相的谱图相比较) 晶体属性, 晶系, 晶胞参数, 空间群 结构精化(已知结构的原子坐标和准确的晶胞参数等) 新结构测定(需要高质量的粉末衍射谱图, 如同步辐射 XRD) 组成分析(同晶取代, 铝含量等)(通过晶胞参数的测量) 结晶度, 纯度(无定形和杂晶相的含量) 研究生长, 转晶和分解机理(通过检测特征谱峰的出现和变化) 晶体尺寸大小(通过峰宽度的测量)
	单晶 X 射线衍射方法, [single-crystal X-ray diffraction (scXRD)]	最有力的晶体结构分析手段: 测定原子空间坐标位置和电子云分布
	同步辐射 X 射线衍射方法 [synchrotron radiation (SR) XRD]	同一般的 X 射线衍射方法, 但数据(谱图)质量较高
	中子衍射(粉末多晶), [neutron diffraction (ND)]	确定轻原子的位置 区分硅和铝原子(X 射线衍射不能够区分它们) 水分子在孔隙中的具体位置 客体分子的分析

续表

分析方法	仪器和方法(相应的英文名称及缩写)	多孔材料分析的应用
结构 (光谱 与共 振方 法)	核磁共振谱仪 [nuclear mag- netic resonance (NMR)]	^{29}Si 确认 Si 的微环境(硅铝状态分析) 区分 Si 的结晶学不等价位置 测定骨架硅铝比,通过计算各种 Si 的峰面积 研究生成机理(通过检测特征谱峰的变化)
		^{27}Al 铝的配位情况(骨架铝与非骨架铝) 生成机理(通过检测特征谱峰的变化)
		$^1\text{H}, ^2\text{H}, ^{13}\text{C}, ^{14}\text{N}, ^{17}\text{O}$ 酸基团及它们与吸附分子之间的作用 客体分子(有机物,水,或气体)在孔隙中的移动机理 有机物客体结构分析
		$^{23}\text{Na}, ^6\text{Li}, ^7\text{Li}, ^{19}\text{F},$ $^{71}\text{Ga}, ^{205}\text{Tl}$ 阳离子在孔隙中的具体位置 晶化机理(通过检测特征谱峰的变化)
		^{129}Xe 孔结构和表面积 表面性质
	傅里叶红外光谱仪[Fourier transform Infrared spectroscopy (FTIR) Raman (RS)]	结构定性分析:中红外区($400\sim 1300\text{cm}^{-1}$)骨架振动 骨架硅铝比(谱带位置与铝含量有关,如反对称伸缩振 动) 研究成核及生长机理(通过检测骨架特征谱带的出现和 变化) 表面酸性质(结构羟基的性质) 利用吸附的有机碱分子来研究酸性 测定取代的杂原子对酸强度(桥羟基谱带位置)的影响 温度,水合,吸附分子等对结构单元和骨架的影响 孔隙中的过渡金属配合物
	紫外-可见光谱[ultraviolet-visible range spectroscopy (UV-VIS)] 顺磁共振[electron spin resonance (ESR)] 穆斯堡尔谱[Mössbauer spectroscopy (MS)] 电子能谱	特定元素的局部环境 骨架或孔隙中的过渡金属的氧化态,结构和微环境 晶体表面(组成与性质) 催化剂表征 电子能谱包括: electron spectroscopy for chemical analysis (ESCA) X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) auger electron spectrometry (AES) energy dispersive spectrometry (EDS) energy dispersive X-ray analysis (EDXA) TEM-based energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) TEM-based electron energy loss spectroscopy (EELS)
吸附方 法(孔 分析)	物理吸附仪(specific surface area mea- surements) 低温小分子吸附(氮,氧等)	孔体积 比表面积 孔径分布 根据吸附等温线形状来判断孔的类型:微孔、介孔、大孔、 柱状孔、狭窄孔、瓶形孔等
	汞吸附	有关孔的信息(主要应用于介孔和大孔)
	探针分子吸附 (水,醇,正己烷,环己烷等)	孔径大小(通过考查对不同大小的分子的吸附量和速度) 确定是否有共生相存在(与已知的材料比较吸附量) 骨架的亲水性与疏水性(考查不同分子的吸附量和速度)

续表

分析方法	仪器和方法(相应的英文名称及缩写)	多孔材料分析的应用
结构 (电子 显微术 及其有 关技 术)	光学显微镜[optical microscopy (OM)] 扫描电子显微镜[scanning electron microscopy (SEM)]	晶体表面形貌 晶粒大小及其分布 晶体纯度 晶系的初步确定 晶体生长过程 可直接观察含水样品和水合物样品
	电子探针分析 [SEM-based EDS, SEM-based electron micro-probe analysis (EMPA, EPMA)]	表面组成分析 微区化学组成分析(不同晶体或一个晶体的不同区域)
	透射电子显微镜[transmission electron microscopy (TEM)]	观察结晶构造和晶粒大小及其分布. 可直接观察含水样品和水合物样品,对催化剂表面形貌和表面组成分析
	电子衍射(粉末多晶或单晶)[TEM-based selected area electron diffraction (SAED)]	微区结构(孔结构)分析,结构的投影像,分辨率可达几个埃(Å),能得到详细的结构信息 超结构和晶体特征(微晶、孪晶、缺陷、共生、断层等)
	原子力显微镜[atomic force microscopy (AFM)]	晶体表面结构(主要精确观察表面的凸凹程度)
	[scanning tunneling microscopy (STM)]	
热分 析,组 成分析	差热 [differential thermal analysis (DTA)] 热重 [thermogravimetric analysis (TGA)] 微分扫描量热 [differential scanning calorimetry (DSC)]	客体(或吸附)分子的量以及它们在骨架或孔隙中的位置 骨架结构的热稳定性(塌陷或转晶) 热分解机理(模板剂,骨架) 相变(相变温度、相变热) 催化和分解反应(反应动力学,中间态研究)
	湿化学分析(wet chemical analysis) 等离子体发射光谱仪[inductively coupled plasma (ICP)] X射线荧光光谱法[X-ray fluorescence spectroscopy (XFS, XRF)]	骨架元素和客体分子的定性和定量分析 组成分析的常用的原子光谱方法包括: 原子发射光谱法(AES) 原子吸收光谱法 atomic absorption spectroscopy(AAS) 原子荧光光谱法(AFS)
色谱、 质谱等 方法	气相色谱[gas phase chromatography (GC)] 质谱[mass spectrometry (MS)]	催化剂活性、选择性、寿命、分析同位素标定化合物等等 用于催化剂分析的方法还有很多,例如高性能液相色谱(HPLC)
计算机 模拟方 法	结构、性质与应用	其他技术手段的必要工具和组成部分,各种光谱的模拟 各种过程的模拟:吸附、扩散、催化 结构分析:已知结构的精细化、预测新结构、客体分子在孔道中的位置和能量 性能预测:结构与性质的关系 沸石和分子筛合成机理的模拟和模板剂的选择

参 考 文 献

- [1] Karge H G, Weitkamp J Molecular Sieves-Science and Technology, Vol 2, Structures and Structure Determination. New York: Springer-Verlag, 1999

- [2] Puppe L, Weitkamp J. *Catalysis and Zeolites: Fundamentals and Applications*. New York: Springer-Verlag, 1999
- [3] Robson H. *Verified Syntheses of Zeolitic Materials (2nd Revised Edition)*, Published on behalf of the the Synthesis Commission of the International Zeolite Association 2001, Elsevier 2001, amsterdam), <http://www.iza-synthesis.org>
- [4] Farneth W E, Gorte R J. Methods for Characterizing Zeolite Acidity. *Chem Rev.* 1995, 95: 615~635
- [5] Vansanten R A, Kramer G J. Reactivity Theory of Zeolitic Bronsted Acidic Sites, *Chem Rev.* 1995, 95: 637~660
- [6] Rabo J A, Gajda G J. Acid Function in Zeolites-Recent Progress, *Catal Rev-Sci Eng.* 1989, 31: 385~430
- [7] Thomas J M. Design, synthesis, and in situ characterization of new solid catalysts, *Angew Chem Int Ed.* 1999, 38: 3589~3628
- [8] Sibiñia J P. *A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis*, 2nd ed. New York: VCH, 1996
- [9] 冯孝庭等. 吸附分离技术. 北京: 化学工业出版社, 2000
- [10] 马礼教 主编. 高等结构分析, 上海: 复旦大学出版社, 2002
- [11] 高滋, 何鸣元, 戴逸云等. 沸石催化与分离技术. 北京: 中国石化出版社, 1999
- [12] 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构应用 (物理学丛书). 科学出版社, 2001
- [13] Jobic H. Neutron scattering methods for the study of zeolites, *Curr Opin Solid State Mat Sci.* 2002, 6: 415~422
- [14] 梁敬魁. 粉末衍射法测定晶体结构(上、下) (应用物理学丛书). 北京: 科学出版社, 2003
- [15] Sankar G, Thomas J M, Catlow C R A. Combining X-ray absorption with X-ray diffraction for the structural elucidation of catalysts, *Top Catal.* 2000, 10: 255~264
- [16] 丘利, 胡玉和. X射线衍射技术及设备. 北京: 冶金工业出版社, 1999
- [17] 王蓉. 电子衍射物理教程. 北京: 冶金工业出版社, 2002
- [18] Haw J F, Nicholas J B, Xu T et al. Physical organic chemistry of solid acids: Lessons from in situ NMR and theoretical chemistry, *Accounts Chem Res.* 1996, 29: 259~267
- [19] Barrie P J, Klinowski J. Xe-129 NMR as a Probe for the Study of Microporous Solids—a Critical-Review, *Prog Nucl Magn Reson Spectrosc.* 1992, 24: 91~108
- [20] Klinowski J. Solid-State NMR-Studies of Molecular-Sieve Catalysts, *Chem Rev.* 1991, 91: 1459~1479
- [21] Karger J, Ruthven D M. On the Comparison between Macroscopic and Nmr Measurements of Intracrystalline Diffusion in Zeolites, *Zeolites.* 1989, 9: 267~281
- [22] Dybowski C, Bansal N, Duncan T M. NMR-Spectroscopy of Xenon in Confined Spaces—Clathrates, Intercalates, and Zeolites, *Annu Rev Phys Chem.* 1991, 42: 433~464
- [23] Fraissard J, Ito T. Xe-129 NMR-Study of Adsorbed Xenon—a New Method for Studying Zeolites and Metal-Zeolites, *Zeolites.* 1988, 8: 350~361
- [24] Karger J, Pfeifer H. NMR Self-Diffusion Studies in Zeolite Science and Technology, *Zeolites.* 1987, 7: 90~107
- [25] Thomas J M, Terasaki O, Gai P L et al. Structural elucidation of microporous and mesoporous catalysts and molecular sieves by high-resolution electron microscopy, *Accounts Chem Res.* 2001, 34: 583~594
- [26] Terasaki O, Ohsuna T, Ohnishi N et al. Zeolites and related materials studied by electron microscopy, *Curr Opin Solid State Mat Sci.* 1997, 2: 94~100
- [27] Terasaki O. Fine-Structures of Zeolites, *J Electron Microsc.* 1994, 43: 337~346

- [28] 白春礼. 扫描隧道显微术及其应用. 上海: 上海科技出版社, 1992
- [29] 朱祖福, 沈锦德, 许志义等. 电子显微镜. 北京: 机械工业出版社, 1984
- [30] Zhang X F, Zhang Z. *Progress in Transmission Electron Microscopy 1 Concepts and Techniques*, Springer Series in Surface Sciences. Vol. 38. New York: Springer Verlag, 2001
- [31] Zhang X F, Zhang Z. *Progress in Transmission Electron Microscopy 1 Applications in Materials Science*, Springer Series in Surface Sciences. Vol. 39. New York: Springer Verlag, 2001
- [32] Anderson M W, Terasaki O, Ohsuna T et al. Structure of the Microporous Titanosilicate ETS-10, *Nature*. 1994, 367: 347~351
- [33] Gregg S J, Sing K S W. *Adsorption, surface Area and Porosity*. New York: Academic Press, 1982
- [34] Lowell S, Shields J E. *Powder Surface Area and Porosity*. New York: Chapman and Hall, 1991
- [35] Storck S, Bretinger H, Maier W F. Characterization of micro- and mesoporous solids by physisorption methods and pore-size analysis, *Appl Catal A Gen*. 1998, 174: 137~146
- [36] Leofanti G, Padovan M, Tozzola G et al. Surface area and pore texture of catalysts, *Catal Today*. 1998, 41: 207~219
- [37] Ruthven D M. *Principles of Adsorption and Adsorption Process*. New York: John Wiley, 1984
- [38] Unger K K. *Characterization of Porous Solids*. Amsterdam: Elsevier, 1988
- [39] Post M F M. *Introduction to Zeolite Science and Practice*. H. van Bekkum, E M. Flanigen, J. C. Amsterdam: Jansen, Elsevier. 1991, Ch. 11
- [40] Gaffney T R, Braymer T A, Ferris T S et al. *Separation Technology*. Vansant UF (ed.). Amsterdam: Elsevier, 1994. 317
- [41] Barthomeuf D. Basic zeolites: Characterization and uses in adsorption and catalysis, *Catal Rev-Sci Eng*. 1996, 38: 521~612
- [42] Karge H G. *Characterization by IR spectroscopy, Verified Syntheses of Zeolitic Materials (2nd Revised Edition)*. Robson H (editor). Amsterdam: Elsevier, 2001, <http://www.iza-synthesis.org>
- [43] Ward J W. *Zeolite chemistry and catalysis*, *Am. Chem. Soc. Mon.* 171, (Rabo, J. A. ed.), Washington, DC, 1976. 118~284
- [44] Foerster H. in *Spectroscopic and computational studies of supramolecular systems* (Davis, J. E. ed.) Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1992. 29~60
- [45] Ferraro J R. *Practical Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. New York: Academic Press, 1990
- [46] Coleman P B. *Practical Sampling Techniques for Infrared Analysis*. Boca Raton: CRC Press, 1993
- [47] Hadjiivanov K I, Vayssilov G N. Characterization of oxide surfaces and zeolites by carbon monoxide as an IR probe molecule. *Advances in Catalysis*, Vol 47, 2002. 307~511
- [48] Esemann H, Forster H, Geidel E et al. Exploring cation siting in zeolite ZSM-5 by infrared spectroscopy, EXAFS and computer simulations, *Microporous Mater*. 1996, 6: 321~329 (and references therein)
- [49] Lavalley J C. Infrared spectrometric studies of the surface basicity of metal oxides and zeolites using adsorbed probe molecules, *Catal Today*. 1996, 27: 377~401
- [50] 孙汉文. 原子光谱学与痕量分析研究. 保定: 河北大学出版社, 2001
- [51] Calzaferri G, Leiggener C, Glaus S et al. The electronic structure of Cu^+ , Ag^+ , and Au^+ zeolites, *Chem Soc Rev*. 2003, 32: 29~37
- [52] Hartmann M, Kevan L. Substitution of transition metal ions into aluminophosphates and silicoaluminophosphates: characterization and relation to catalysis, *Res Chem Intermed*. 2002, 28: 625~695

- [53] Sachtler W M H, Zhang Z C. Zeolite-Supported Transition-Metal Catalysts. *Advances in Catalysis*, Vol 39, 1993, 129~220
- [54] Schoonheydt R A. Transition-Metal Ions in Zeolites-Siting and Energetics of Cu^{2+} , *Catal Rev-Sci Eng.* 1993, 35: 129~168
- [55] Newsam J M, Wimmer E. Modelling and simulation of solids, *Curr Opin Solid State Mat Sci.* 1999, 4: 491~492
- [56] Newsam J M, Freeman C M, Leusen F J J. Crystal structure solution and prediction via global and local optimization, *Curr Opin Solid State Mat Sci.* 1999, 4: 515~528
- [57] Draznieks C M, Newsam J M, Gorman A M et al. De novo prediction of inorganic structures developed through automated assembly of secondary building units (AASBU method), *Angew Chem-Int Edit.* 2000, 39: 2270~2275
- [58] Khosrovani N, Kung P W C, Freeman C M et al. Identification, display, and use of symmetry elements in atomic and electronic structure models, *J Mol Graph.* 1999, 17: 255
- [59] Freeman C M, Fitzgerald G, King-Smith D et al. Molecular simulations in heterogeneous catalysis, *Chemtech.* 1999, 29: 27~33
- [60] Andzelm J W, Alvarado-Swaisgood A E, Axe F U et al. Heterogeneous catalysis: looking forward with molecular simulation, *Catal Today.* 1999, 50: 451~477
- [61] Gorman A M, Freeman C M, Kolmel C M et al. Accelerated approach to non-framework cation placement in crystalline materials, *Faraday Discuss.* 1997: 489~494
- [62] Freeman C M, Lewis D W, Harris T V et al. Simulating the Behavior of Organic-Molecules in Zeolites. *Computer-Aided Molecular Design*, 1995. 326~340
- [63] Catlow C R A, Price G D. Computer Modeling of Solid-State Inorganic Materials, *Nature.* 1990, 347: 243~248
- [64] Catlow CRA, Bell R G, Gale J D. Computer Modeling as a Technique in Materials Chemistry, *J Mater Chem.* 1994, 4: 781~792
- [65] Gao X T, Wachs I E. Titania-silica as catalysts: molecular structural characteristics and physico-chemical properties, *Catal Today.* 1999, 51:233~254
- [66] Weckhuysen B M, Rao R R, Martens J A et al. Transition metal ions in microporous crystalline aluminophosphates: Isomorphous substitution, *Eur J Inorg Chem.* 1999:565~577
- [67] Chao K J, Wei A C, Wu H C et al. Characterization of metal-incorporated molecular sieves, *Catal Today.* 1999, 49:277~284
- [68] Lee E J, Park Y S, Yoon K B. Iodide-to-cation charge-transfer bands as a novel probe for evaluation of actual acceptor strengths of cations in zeolites and cation-dependent pore volume change, *Chem Commun.* 2001: 1882~1883
- [69] Brunner E. Characterization of solid acids by spectroscopy. *Catal Today.* 1997, 38:361~376
- [70] Vlaic G, Andreatta D, Colavita PE. Characterisation of heterogeneous catalysts by EXAFS, *Catal Today.* 1998, 41:261~275
- [71] Bish D L, Post J E (eds.), *Modern Powder Diffraction. Review in Mineralogy* 20, 1989
- [72] Baerlocher C, McCusker L B. *Practical Aspects of Powder Diffraction Data-Analysis. Advanced Zeolite Science and Applications.* 1994. 391~428
- [73] 江超华. X射线粉末衍射实验技术基础. (<http://www.msol.net/ziliao/index.asp>)

- [74] Cullity, B D. Elements of X-ray Diffraction, 2nd Ed. Addison-Wesley, Reading, MA, USA, 1978
- [75] Song Y, Yu J H, Li G H, Xu R R et al. Combinatorial approach for the hydrothermal syntheses of open-framework zinc phosphates, *Chem Commun.* 2002; 1720~1721
- [76] <http://www.iza-structure.org/>
- [77] <http://www.iza-synthesis.org/>
- [78] Bibby D M, Aldridge L P, Milestone N B. Determination of the Aluminium Content of the Zeolite ZSM-5 from Peak Positions in the X-Ray Powder Diffraction Pattern, *J Catal.* 1981, 72: 373
- [79] Wang Z B, Yan Y S. Controlling crystal orientation in zeolite MFI thin films by direct in situ crystallization, *Chem Mat.* 2001, 13: 1101~1107
- [80] Treacy M M J, Higgins J B. Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites, Fourth Revised Edition, 2001 (<http://www.iza-structure.org/>)
- [81] Kruk M, Jaroniec M. Gas adsorption characterization of ordered organic-inorganic nanocomposite materials, *Chem Mat.* 2001, 13: 3169~3183
- [82] Floquet N, Coulomb J P, Weber G et al. Structural signatures of type IV isotherm steps: Sorption of trichloroethene, tetrachloroethene, and benzene in silicalite-I, *J Phys Chem B.* 2003, 107: 685~693
- [83] Rojas F, Kornhauser I, Felipe C et al. Capillary condensation in heterogeneous mesoporous networks consisting of variable connectivity and pore-size correlation, *Phys Chem Chem Phys.* 2002, 4: 2346~2355
- [84] Wu E L, Landolt G R, Chester A W. In *New Developments in Zeolite Science and Technology*, Murkame, Y, Iijima A, Ward J W. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 28, Elsevier, Amsterdam, 1986. 547
- [85] Kruk M, Antochshuk V, Jaroniec M et al. New approach to evaluate pore size distributions and surface areas for hydrophobic mesoporous solids, *J Phys Chem B.* 1999, 103: 10670~10678
- [86] Groen J C, Peffer L A A, Perez-Ramirez J. Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis, *Microporous and Mesoporous Materials.* 2003, 60: 1~17
- [87] Jansen K. Characterization of zeolites by SEM, *Verified Syntheses of Zeolitic Materials (2nd Revised Edition)*, Harry Robson, editor, Elsevier 2001, Amsterdam: <http://www.iza-synthesis.org>
- [88] Anderson M W, Terasaki O, Ohsuna T et al. Structure of the Microporous Titanosilicate ETS-10, *Nature.* 1994, 367: 347~351
- [89] Sakamoto Y H, Kaneda M, Terasaki O et al. Direct imaging of the pores and cages of three-dimensional mesoporous materials, *Nature.* 2000, 408: 449~453
- [90] Anderson M W. Surface microscopy of porous materials, *Curr Opin Solid State Mat Sci.* 2001, 5: 407~415
- [91] Agger J R, Hanif N, Cundy C S et al. Silicalite crystal growth investigated by atomic force microscopy, *J Am Chem Soc.* 2003, 125: 830~839
- [92] Kovalakova M, Wouters B H, Grobet P J. ^{13}C -MAS NMR of organic templates in zeolites, *Microporous Mesoporous Mat.* 1998, 22: 193~201
- [93] Buchholz A, Wang W, Arnold A et al. Successive steps of hydration and dehydration of silicoaluminophosphates H-SAPO-34 and H-SAPO-37 investigated by in situ CP MAS NMR spectroscopy, *Microporous Mesoporous Mat.* 2003, 57: 157~168
- [94] 陈铁红, Wouters B H, Grobet P J. SAPO-37 分子筛高温焙烧下骨架破坏的固体核磁共振研究, *国际网上化学学报.* 2001, 3: 2
- [95] 陈铁红, 孙平川, 孙世伟等. HZSM-5 分子筛焙烧后吸附水作用的 ^1H MAS NMR 研究, *国际网上化学*

- 学报. 2000, 2: 55
- [96] 刘大松, 鲍书林, 须沁华等. ^{129}Xe -NMR 研究 SDY 的二次孔结构, 科学通报. 1995, 40: 1286~1288
- [97] Fraissard J, Ito T: ^{129}Xe -Nmr-Study of Adsorbed Xenon-a New Method for Studying Zeolites and Metal-Zeolites, *Zeolites*. 1988, 8:350~361
- [98] 陈方, 程谟杰, 邓凤等. 科学通报. 2001, 46: 2044~2048
- [99] Flanigen E M, Khatami H, Seymenski HA. in *Adv. Chemistry Series 101*, E. M. Flanigen, L B. Sand (eds.), American Chemical Society. Washington, D. C. 1971. 201~228
- [100] Geidel E, Böhlig H, Peuker Ch et al. *Stud. Surf. Sci. Catalysis 65*, G. Ohlmann, H. Pfeifer, R. Fricke (eds), Elsevier, Amsterdam, 1991. 511~519
- [101] Bauer F, Geidel E, Peuker C et al. Vibrational spectra of O-18-exchanged NaZSM-5 and HZSM-5, *Zeolites*. 1996, 17:278~282
- [102] Karge H G, Niessen W. *Catalysis Today*. 1991, 8:451
- [103] Kazansky VB, Borovkov VY, Karge HG. Diffuse reflectance IR study of molecular hydrogen and deuterium adsorbed at 77 K on NaA zeolite . 1. Fundamentals, combination and vibrational-rotational modes, *J Chem Soc Faraday Trans*. 1997, 93:1843~1848
- [104] Zamechek W. Determination of the elemental compositor of zeolitic materials, *Verified Syntheses of Zeolitic Materials (2nd Revised Edition)*, Harry Robson, editor, Elsevier 2001, Amsterdam, <http://www.iza-synthesis.org>
- [105] 田宇宏, 刘恺, 鄒旭然等. 低含量多元素物质的快速全反射 X 荧光分析, 光谱实验室. 1999, 16: 243
- [106] Dyer A. Ion exchange capacity, *Verified Syntheses of Zeolitic Materials (2nd Revised Edition)*, Harry Robson, editor, Elsevier 2001, Amsterdam, 网址 <http://www.iza-synthesis.org>
- [107] Desalzarriaga L S, Saldarriaga C, Davis ME. Investigations into the Nature of a Silicoaluminophosphate with the Faujasite Structure, *J Am Chem Soc*. 1987, 109: 2686~2691
- [108] 周涵, 景振华, 许明春. TS-1 分子筛与模板剂结构相容性的分子模拟, 石油学报(石油加工). 2000, 4:16
- [109] Falcioni M, Deem M W. A biased Monte Carlo scheme for zeolite structure solution, *Journal of Chemical Physics*. 1999, 110:1754~1766
- [110] Gulians V V, Mullhaupt JT, Newsam JM et al. Predicting locations of non-framework species in zeolite materials, *Catal Today*. 1999, 50:661~668
- [111] Freeman C M, Levine S M, Newsam J M et al. *Modelling of Structure and Reactivity in Zeolite* (C. R. A. Catlow, Ed.), London: Academic Press, 1992. 133
- [112] Demontis P, Suffritti G B. *Modelling of Structure and Reactivity in Zeolites*. (C. R. A. Catlow, Ed.), London: Academic Press, 1992. 79
- [113] Haag WO, Lago R M, Weisz P B. *Farady Disc*. 1982, 72, 317
- [114] 李宝宗, 国永敏, 庞文琴. NaX 型沸石分子筛中吸附质分子结构与吸附热的关系, 高等学校化学学报. 2002, 23:538~540
- [115] Horsley J A, Fellmann J D, Derouane E G et al. Computer-Assisted Screening of Zeolite Catalysts for the Selective Isopropylation of Naphthalene, *J Catal*. 1994, 147:231~240
- [116] 李宝宗, 国永敏, 庞文琴. AlPO_4 -5 分子筛模板剂的量子化学计算, 高等学校化学学报. 2002, 23: 636~639
- [117] Burton A, Elomari S, Medrud R C et al. The synthesis, characterization, and structure solution of SSZ-

- 58: A novel two-dimensional 10-ring pore zeolite with previously unseen double 5-ring subunits, *J Am Chem Soc.* 2003, 125: 1633~1642
- [118] Holmberg B A, Wang H T, Norbeck J M et al. Controlling size and yield of zeolite Y nanocrystals using tetramethylammonium bromide, *Microporous Mesoporous Mat.* 2003, 59: 13~28
- [119] Tan J, Liu Z M, Bao X H et al. Crystallization and Si incorporation mechanisms of SAPO-34, *Microporous Mesoporous Mat.* 2002, 53: 97~108
- [120] Tian Y, Li G D, Chen J S. Chemical formation of mononuclear univalent zinc in a microporous crystalline silicoaluminophosphate, *J Am Chem Soc.* 2003, 125: 6622~6623

第四章 微孔化合物的合成化学(上)

——基本规律与合成路线

分子筛是从具有微孔骨架结构的化合物通过灼烧或化学方法处理、萃取、微波“脱模”等途径,脱去模板剂;或经骨架修饰、离子交换、同晶置换与表面和孔道修饰等二次合成方法获得具有特定孔道结构与性能的物质.微孔化合物的晶化合成是分子筛合成化学的核心.绝大多数微孔化合物,诸如沸石(zeolite)、微孔磷酸铝、微孔金属磷酸盐、微孔氧化物与硫化物型等等,都是经不同条件下的水热合成反应(hydrothermal synthetic reactions)制得的.20世纪80年代初,Bibby D M等率先将水热合成反应应用于乙二醇溶剂中合成方钠石获得成功^[1].20世纪80年代中期,徐如人等开始系统地研究以数十种结构与性能不同的醇类以及胺类代替水为溶剂合成沸石微孔 AlPO_4 与微孔 GaPO_4 ,发展了微孔化合物的溶剂热合成(solvothermal synthesis)路线^[2].因此可以说,水热与溶剂热合成反应是微孔晶体合成化学的基础与核心,且在多孔材料的制备与修饰上得到广泛应用.本章的第一部分将介绍水(溶剂)热化学与相关实验技术的基础.

第一节 水(溶剂)热合成基础

4.1.1 水(溶剂)热合成反应的特点

水热与溶剂热合成是指在一定温度(100~1000℃)和压强(1~100MPa)条件下利用溶剂中的反应物藉特定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下,因而其合成化学具有明显的特点.水(溶剂)热合成化学主要研究水(溶剂)热合成条件下物质的反应性、合成反应的规律以及合成产物的结构与性能.

由于研究体系往往处于非理想、非平衡状态,因此应用非平衡热力学研究合成化学问题^[3]已成为水热与溶剂热合成研究特点之一.在高温高压条件下,水或其他溶剂处于亚临界或超临界状态,反应活性提高.物质在溶剂中的物性和化学反应性能均有很大改变,因此水(溶剂)热化学反应异于常态.一系列中、高温、高压水热反应的开拓及在其基础上开发出来的水热合成,已成为目前包括微孔与多孔物质等多数无机功能材料、特种组成与结构的无机化合物以及特种凝聚态材料,如纳米

态和超微粒、溶胶与凝胶、非晶态、无机膜、单晶等合成的越来越重要的途径。

水热与溶剂热合成研究的另一个特点是由于水热与溶剂热化学的可操作性和可调变性,因此将成为衔接合成化学和合成材料物理性质之间的桥梁。随着水热与溶剂热合成化学研究的深入,开发的水热与溶剂热合成反应已有多种类型。基于这些反应而发展的水热与溶剂热合成方法与技术具有其他合成方法无法替代的特点。应用水热与溶剂热合成方法可以制备大多数技术领域的材料和晶体,而且制备的材料和晶体的物理与化学性质也具有其本身的特异性和优良性,因此已显示出广阔的发展前景。

水热与溶剂热合成与固相合成研究的差别在于“反应性”的不同。这种“反应性”的不同主要反映在反应机理上:固相反应的机理主要以界面扩散为其特点;而水热与溶剂热反应主要以液相中化学个体间的反应为其特点。显然,不同的反应机理首先可能导致不同结构的生成,此外即使生成相同的结构也有可能由于最初生成机理的差异而为合成材料引入不同的形貌与性能,如液相条件中往往能生成完美晶体等。

水热与溶剂热合成化学侧重于水和其他溶剂热条件下特定化合物与材料的制备、合成和组装。重要的是,通过水热与溶剂热合成反应可以制得固相反应无法制得的物相或物种,制得结构更精细,性能更完美的物种或材料,或者使反应在相对温和的溶剂热条件下进行。

水热与溶剂热合成化学有如下特点:

(1) 由于在水热与溶剂热条件下反应物反应性能的改变、活性的提高以及对产物生成的影响,水热与溶剂热合成方法有可能代替固相反应等进行难于在一般合成条件下进行的化学反应,也可能根据反应的特点开拓出一系列新的合成方法。

(2) 由于在水热与溶剂热条件下某些特殊的氧化还原中间态、介稳相以及某些特殊物相易于生成,因此能合成与开发一系列特种价态、特种介稳结构、特种聚集态的新物相与物种。

(3) 能够使低熔点、高蒸气压且不能在熔体中生成的物质,以及高温分解相在水热与溶剂热低温条件下晶化生成。

(4) 水热与溶剂热的低温、等压与液相反应等条件,有利于生长缺陷少、控制取向与完美的晶体,且易于控制产物晶体的粒度与形貌。

(5) 由于易于调节水热与溶剂热条件下的环境气氛与相关物料的氧化-还原电位,因此有利于某些特定低价态、中间价态与特殊价态化合物的生成,并能均匀地进行掺杂。

4.1.2 水(溶剂)热反应的基本类型

水(溶剂)热反应的基本类型如下:

(1) 合成反应. 通过数种组分在水热或溶剂热条件下直接化合或经中间态进行化合反应. 利用此类反应可合成大量多晶或单晶材料.

(2) 晶化反应. 在水热与溶剂热条件下, 使溶胶(sol)、凝胶(gel)等非晶态物质进行晶化反应. 大量沸石与微孔晶体的合成属此类反应.

(3) 水解反应. 在水热与溶剂热条件下, 进行加水分解的反应. 如醇盐水解等.

(4) 水(溶剂)热条件下的单晶培养, 在籽晶存在下完美大单晶, 如水晶(石英)等多种功能人工晶体的大单晶培养.

(5) 热处理反应. 利用水热与溶剂热条件处理一般晶体而得到具有特定性能晶体的反应.

(6) 转晶反应. 利用水热与溶剂热条件下物质热力学和动力学稳定性差异进行的相变反应. 众多介稳态微孔晶体的转晶即属此例.

(7) 离子交换反应. 如沸石在水热高压条件下的阳离子交换改性.

(8) 缩水反应. 在一定温度、一定压力下物质缩水结晶的反应.

(9) 提取反应. 在水热与溶剂热条件下从化合物(或矿物)中提取金属等有价值的物种. 如钾矿石中钾的水热提取, 重灰石中钨的水热提取.

(10) 氧化-还原反应. 在水(溶剂)热条件下藉特定氧化-还原剂的作用生成具有特定价态的新化合物、配合物、金属有机化合物的反应. 超临界下有机物种的全氧化反应.

(11) 沉淀反应. 水热与溶剂热条件下藉特定沉淀反应得到新化合物或物相.

(12) 烧结反应. 在水热与溶剂热条件下同时发生化学反应和实现物相间的烧结. 如多种氧化物复合材料的制备, 与烧结含有 OH^- , F^- , S^{2-} 等挥发性物质的陶瓷材料制备.

(13) 水热热压反应. 在水热热压条件下, 材料的固化与复合材料的生成反应. 如放射性废料处理、特殊材料的固化成型、特种复合材料的制备.

水热与溶剂热反应按反应温度进行分类, 一般可分为亚临界和超临界合成反应. 如多数沸石分子筛晶体的水热合成即为典型的亚临界合成反应, 这类亚临界反应中水温度范围在 $100\sim 240^\circ\text{C}$ 之间, 适于工业或实验室操作. 高温高压水热合成实验温度可高达 1000°C , 压强高达 0.3GPa . 据最新进展报道, 水热反应温度可高达 4000°C , 利用作为反应介质的水在超临界状态下的性质和反应物质在高温高压水热条件下的特殊性能可进行多种各具特色的合成反应. 高温高压水热合成, 从制备简单无机物的单晶开始, 通过多种方法得到了许多复杂无机物的单晶. 值得指出的是, 有的单晶是无法用其他晶体制备方法得到的. 随着研究工作的深入, 水热合成方法也开始用于复杂的无机化合物的合成. 诸如高温高压水热合成和生长的 $\text{NaZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 和 AlPO_4 等晶体都是应用广泛的非线性光学材料; 声光晶体铝酸铍、激光晶体和多功能的 LiNbO_3 和 LiTaO_3 等也都能通过这种方法来制备; 某些具有

特殊功能的氧化物晶体,如 ZnO_2 , ZrO_2 , GeO_2 , CrO_2 要通过高温高压水热方法来合成. 高温高压水热合成方法还适用于制备许多铁电、磁电、光电固体材料,例如 LaFeO_3 , $\text{LiH}_3(\text{SeO}_2)_2$ 和超导薄膜 $\text{BaPb}_{1-x}\text{BiO}_3$ 等. 现代许多人工宝石材料,也都是高温高压水热条件下制备的. 1965 年美国 Linde 公司首次在水热条件下合成出 17g 重的祖母绿宝石 [$\text{BeAl}_2(\text{SiO}_2)_6$]. 此外,在水热条件下生长的彩色水晶也是重要的装饰材料.

4.1.3 反应介质的性质

4.1.3.1 作为反应介质的水的有关性质

1. 高温高压水热体系中水的性质变化

蒸气压	变高,	密度	变低,
表面张力	变低,	黏度	变低,
离子积	变高.		

2. 水热体系中反应的特征

高温加热水热反应具有三个特征:第一是使复杂离子间的反应加速;第二是使水解反应加剧;第三是使物质的氧化-还原电位发生明显变化. 水是离子反应的主要介质. 一般化学反应可区分为离子反应和自由基反应两大类. 从离子型无机化合物的复分解反应那样在常温下能瞬间完成的离子反应,到有机化合物爆炸反应那样的典型的自由基反应为两个极端. 其他任何反应均可具有其间的某一性质. 在有机反应中,正如电子理论说明的那样,具有极性键的有机化合物其反应往往也具有某种程度的离子性. 因此,以水为介质,在密闭加压条件下加热到沸点以上时,离子反应的速度自然会增大,即按 Arrhenius 方程式: $\text{dln}k/\text{d}T = E/RT^2$. 反应速率常数 k 随温度的增加呈指数函数上升. 因此,在加压高温水热反应条件下,即使是在常温下不溶于水的矿物或其他有机物的反应,也能诱发离子反应或促进水解反应加剧,其主要原因是水的电离常数随水热反应温度的上升而增加.

关于其氧化还原电位的变化. Albert R^[4]曾作过总结,读者若有兴趣可参阅该文献.

3. 水的密度和电离

水的 pVT 图在温度高达 1000°C , 压强为 1GPa 的范围内已测得相当准确,其测定误差在 1% 以内. 图 4.1 是水的温度-密度图. 在所研究的范围内,水的离子积随 p 和 T 的增加迅速增大. 例如, 1000°C , 1GPa 条件下 $-\text{lg}k_w = 7.85 \pm 0.3$; 又如在 1000°C , $15 \sim 20\text{GPa}$ 条件下,水的相对密度 $\approx 1.7 \sim 1.9\text{g}/\text{cm}^3$, 如完全解离成 H_3O^+ 和 OH^- , 则此时的 H_2O 几乎类同于熔融盐.

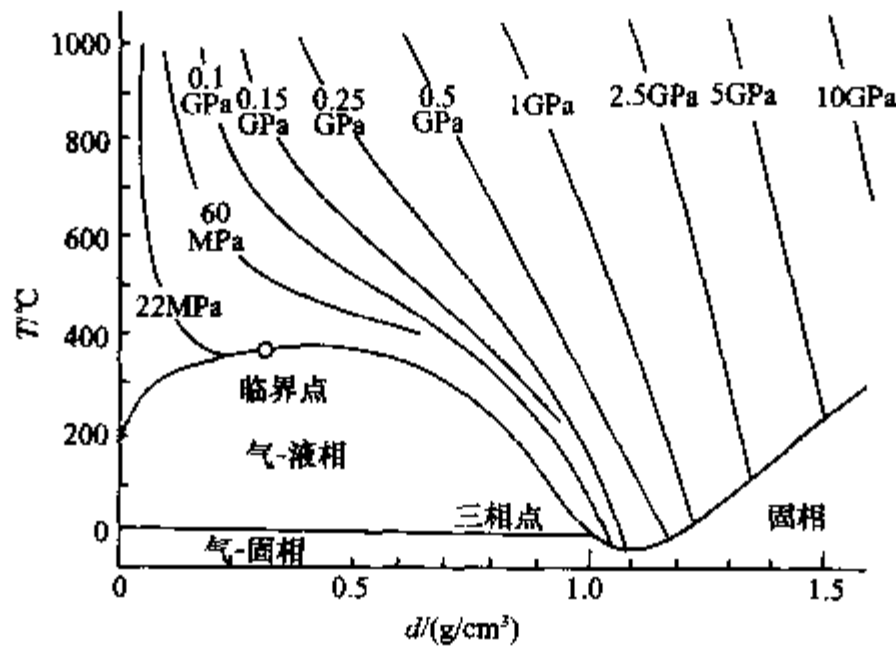


图 4.1 水的温度-密度图(压强作参数)

4. 黏度

水的黏度随温度升高而下降. 当 500°C, 0.1 GPa 时, 水的黏度仅为平常条件下的 10%. 因此, 在超临界区域内分子和离子的活动性大为增加.

5. 介电常数

以水为溶剂时, 介电常数是一个十分重要的性质. 它随温度升高而下降, 随压力增加而升高(图 4.2), 然而前者的影响却是主要的. 根据 Franck 的工作, 在超临界区域内介电常数在 10~30 之间. 通常情况下, 电解质在水溶液中完全离解, 然而随着温度的上升电解质趋向于重新结合. 对于大多数物质, 这种转变常常在 200~500°C 之间发生.

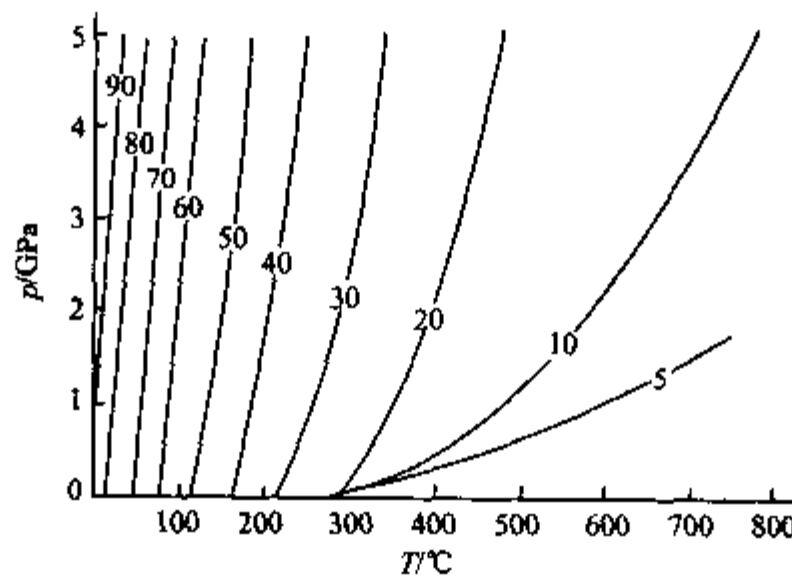


图 4.2 介电常数随温度和压强变化关系图

图 4.3 是 NaBr 的离解常数 K 与温度的关系图(在恒定密度和压强下).

对于水热合成实验, 水的 $p-T$ 关系是很重要的. 在工作条件下, p 还依赖于反

应容器中原存溶剂的填充度(degree of fill),见图4.4.填充度通常以50%~80%为宜,压强在0.02~0.3GPa之间.

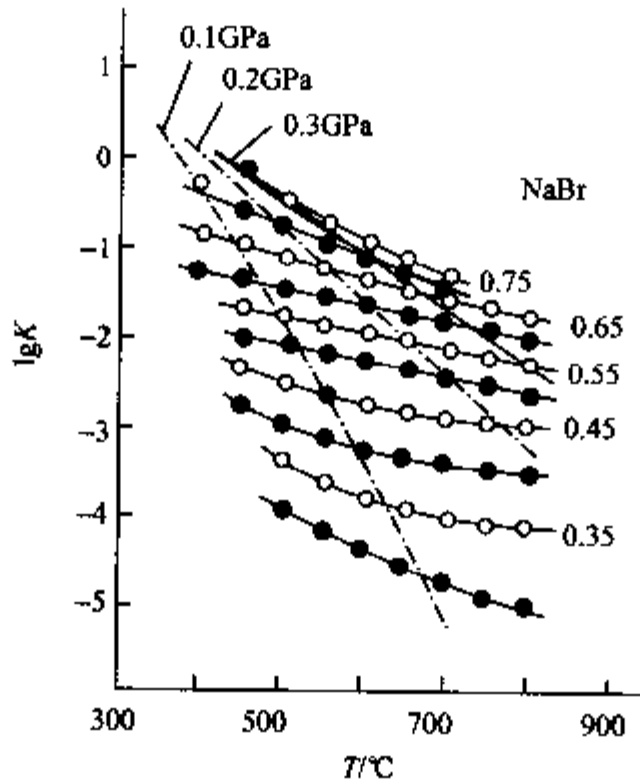


图 4.3 NaBr 的离解常数 K 与温度关系

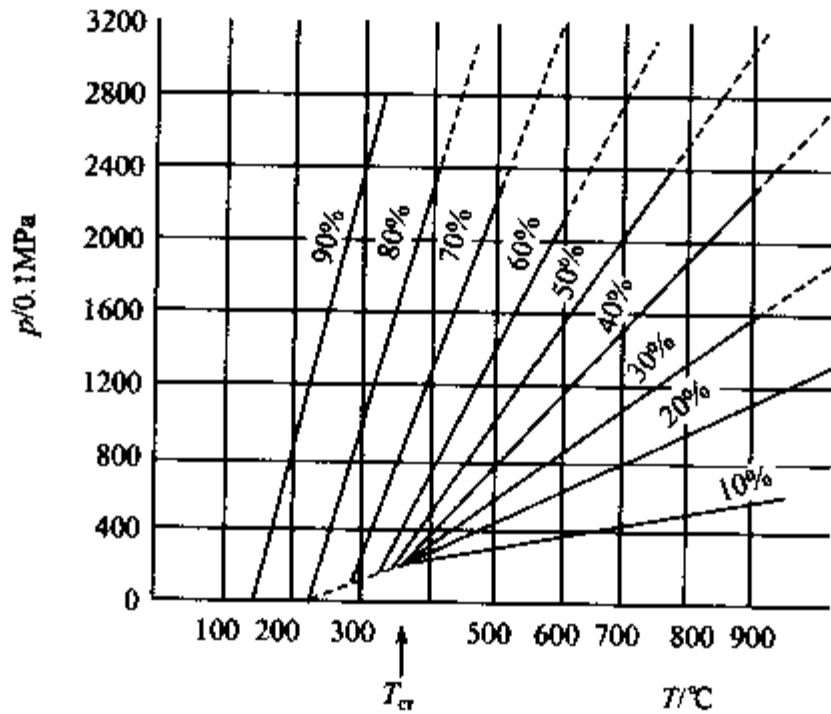


图 4.4 不同填充度下水的压强-温度图

高温高压水热条件下,水的作用可归纳如下:(1)起溶剂作用;(2)改变反应物质与生成物的物理与化学性质;(3)作为反应和重排的促进剂;(4)在某些情况下还可作为化学组分参加化学反应;(5)起压力传递介质的作用等等.

4.1.3.2 有机溶剂的性质标度

在有机溶剂热中进行合成,可选择的溶剂种类繁多,性质差异又很大,为合成提供了更多的选择机会.如与水性质最接近的醇类,作为合成溶剂的也有几十种,可供选择的余地也是很大的.因此,我们首先必须考虑溶剂的作用,然后进行溶剂的选择.溶剂不仅为反应提供一个场所,而且会使反应物溶解或部分溶解,生成溶剂合物,溶剂化过程对化学反应速率有影响.在合成体系中会影响反应物活性物种在液相中的浓度、存在状态以及聚合态分布,更重要的是会影响反应物的反应性与反应规律,影响甚至改变反应过程.根据溶剂性质对溶剂进行分类有许多种方式,主要是根据宏观和微观分子的相关常数以及经验溶剂极性参数,如相对分子质量(M_r),密度(d),冰点(mp),沸点(bp),分子体积,蒸发热,介电常数(ϵ),偶极矩(μ),溶剂极性(E_N^T)等.反映溶剂的溶剂化性质的最主要参数为溶剂极性,其定义为所有与溶剂-溶质相互作用有关的分子性质的总和(如库仑力、诱导力、色散力、氢键和电荷迁移力).表4.1中列出了数据较全的表观经验溶剂极性参数 E_N^T .此外,表4.1还给出了一些溶剂的主要常数.具体的溶剂选择和应用将在以后的节中讨论.

表4.1 溶剂的主要物理常数(单位略)

溶 剂	M_r	d	mp	bp	ϵ	μ	E_N^T
十四醇 (tetradecanol)	214.39	0.823	39	289			
2-甲基-2-己醇 (2-methyl-2-hexanol)	116.20	0.800					
2-甲基-2-丁醇 (2-methyl-2-butanol)	88.15	0.805	-12	102	7.0	1.70	0.321
2-甲基-2-丁醇 (2-methyl-2-butanol)	74.12	0.786	25	83			0.389
2-戊醇 (2-pentanol)	88.15	0.809		120	13.8	1.66	
环己醇 (cyclohexanol)	100.16	0.963	21	160	15.0	1.90	0.500
2-丁醇 (2-butanol)	74.12	0.807	-115	98	15.8		0.506
2-丙醇 (2-propanol)	60.10	0.785	-90	82	18.3	1.66	0.546
1-庚醇 (1-heptanol)	116.20	0.822	-36	176	12.1		0.549
2-甲基-1-丙醇 (2-methyl-1-propanol)	74.12	0.802	-10	108	17.7	1.64	0.552
己醇 (hexyl alcohol)	102.18	0.814	-52	157	13.3		0.559
3-甲基-1-丁醇 (3-methyl-1-butanol)	88.15	0.809	-11	130	14.7	1.82	0.565
戊醇 (pentanol)	88.15	0.811	-78	137	13.9	1.80	0.568
丁醇 (butanol)	74.12	0.810	-90	118	17.1	1.66	0.602
苯甲醇 (benzyl alcohol)	108.14	1.045	-15	205	13.1	1.70	0.608
丙醇 (propanol)	60.10	0.804	-127	97	20.1	1.66	0.602
乙醇 (ethyl alcohol)	46.07	0.785	-130	78	24.3	1.69	0.654
四乙二醇 (tetraethylene glycol)	194.23	1.125	-6	314			0.664

续表

溶 剂	M_r	d	mp	bp	ϵ	μ	E_N^{H}
1,3-丁二醇 (1,3-butanediol)	90.12	1.004	-50	207			0.682
三乙二醇 (triethylene glycol)	150.18	1.123	-7	287	23.7	5.58	0.704
1,4-丁二醇 (1,4-butanediol)	90.12	1.017	16	230	31.1	2.40	0.704
二乙二醇 (diethylene glycol)	106.12	1.118	-10	245			0.713
1,2-丙二醇 (1,2-propanediol)	76.10	1.036	-60	187	32.0	2.25	0.722
1,3-丙二醇 (1,3-propanediol)	76.10	1.053	-27	214	35.0	2.50	0.747
甲醇 (methyl alcohol)	32.04	0.791	-98	65	32.6	1.70	0.762
二甘油 (diglycerol)	166.18	1.300					
乙二醇 (ethylene glycol)	62.07	1.109	-11	199	37.7	2.28	0.790
丙三醇 (glycerol)	92.09	1.261	20	180	42.5		0.812
水 (water)	18.01	1.000	0	100	80.4	1.94	1.000

4.1.4 水(溶剂)热合成技术

水(溶剂)热合成技术包括反应釜等反应容器、反应控制系统、水与溶剂热合成程序以及合成与原位表征技术等等.限于篇幅,在此仅对一些常用反应釜的主要类型做一介绍,其他内容可参阅文献[5].图 4.5 和图 4.6 中列出 4 种类型实验室常用来合成微孔化合物的反应釜:(1)具有 Teflon 衬里的不锈钢反应釜(容积可到 1000mL);(2)25mL 不锈钢高压反应釜;(3)用 C 纤维或玻璃纤维增强 Arlon PEEK 高压反应釜;(4)装有石英衬里的高压反应釜(Teflon 衬里与不锈钢釜以及一种 Parr 公司的微型高压反应釜,见图 4.6).

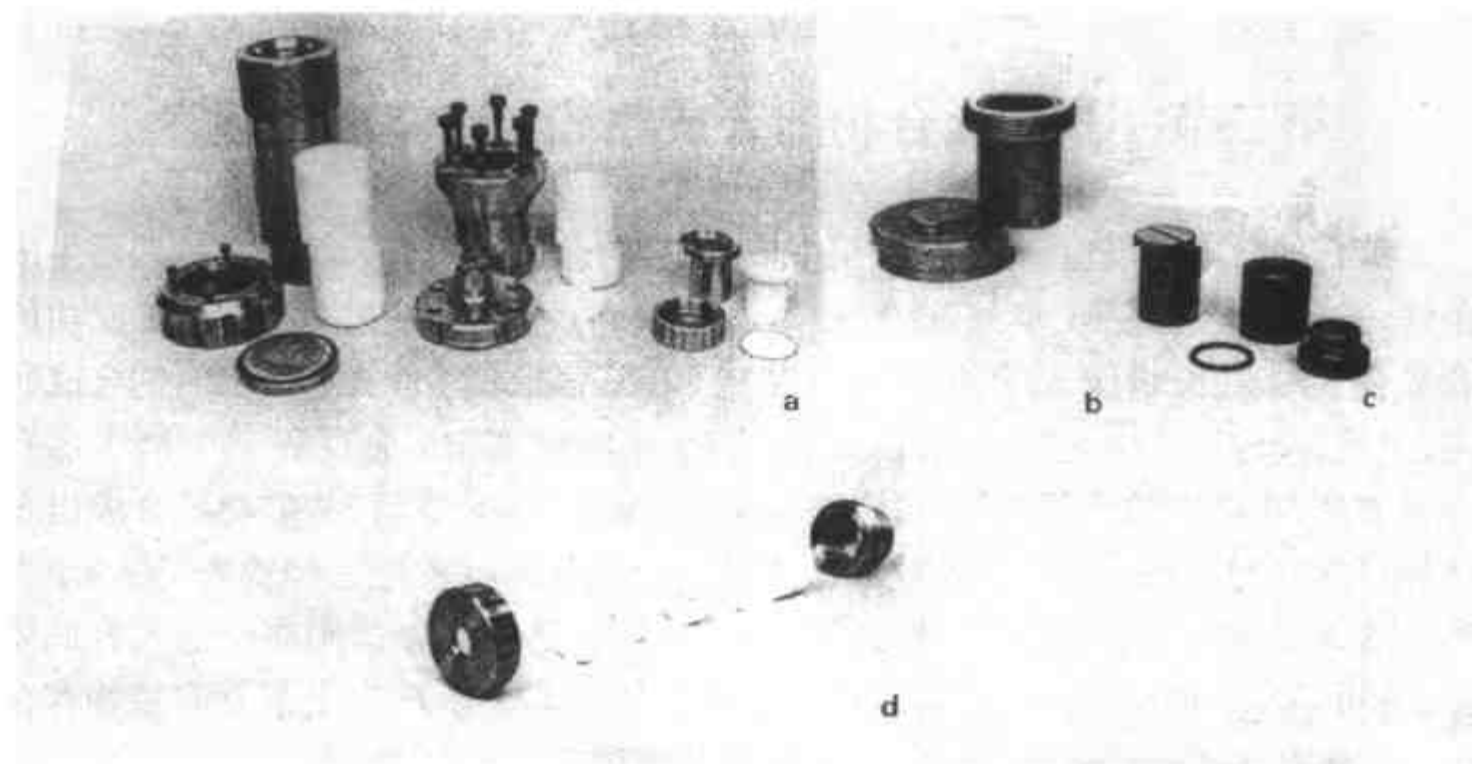
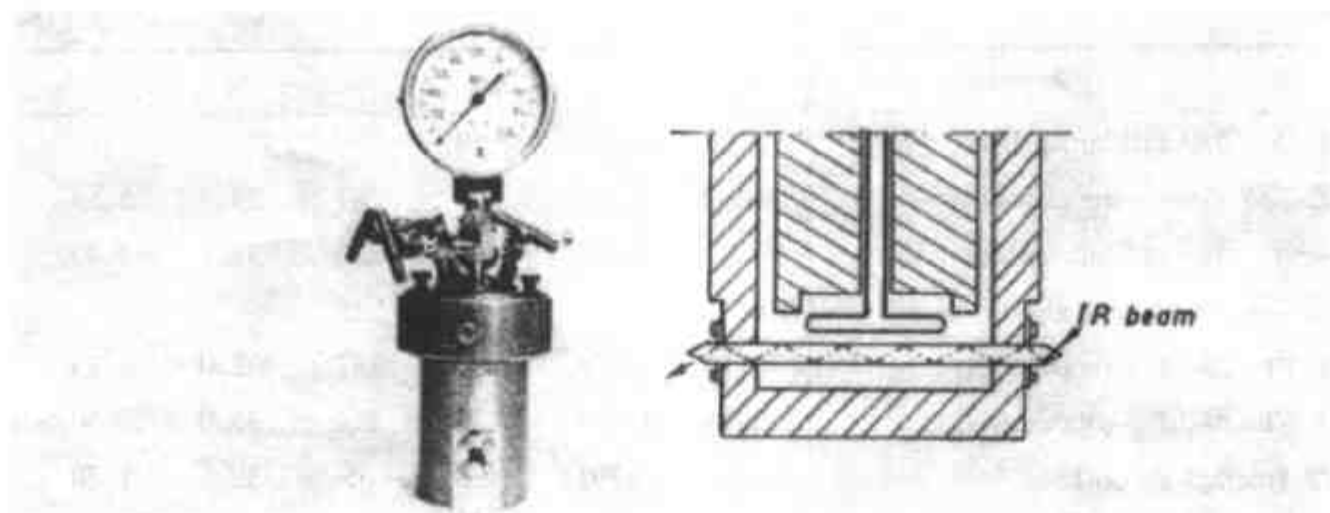


图 4.5 几种常用晶化合成微孔化合物的实验室高压反应釜

图 4.6 Parr 反应釜^[6]

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

它已在下列方面得到广泛应用:

- (1) 微孔、介孔与大孔化合物及材料的水热晶化合成。
- (2) 微孔、介孔与大孔化合物及材料在醇、胺等有机溶剂中的晶化合成。
- (3) 水(溶剂)热条件下微孔与多孔材料的离子交换、骨架修饰与二次合成。
- (4) 水(溶剂)热条件下的主-客体组装及复合多孔材料的制备与修饰。
- (5) 水(溶剂)热条件下特殊聚集态微孔或多孔材料的制备,诸如纳米和超微粒、大单晶和完美晶体,分子筛膜或不同特色晶形与晶貌等材料的制备。
- (6) 水(溶剂)热条件下具有特定缺陷与含杂原子多孔材料的制备。
- (7) 水热热压条件下复合材料的制备与特殊材料的固化成型。

第二节 微孔化合物的合成路线与基本合成规律

沸石的合成可以追溯到 19 世纪中期.最早的合成是模仿天然沸石的地质生成条件,采用高温和高压(大于 200℃ 和高于 10MPa),但结果并不理想.真正成功的合成在大约在 20 世纪 40 年代,Barrer R M 和 Sameshima J 就开始了沸石的合成研究,之后,美国联合碳化物公司(UCC)的 Milton R M 和 Breck D W 等发展了沸石合成方法:在温和的水热条件下(大约 100℃ 和自生压力)进行,并成功地合成出自然界不存在的沸石——A 型沸石与 X 型沸石以及继之而来的 Y 型沸石.另一个大的飞跃是 1961 年 Barrer R M 和 Denny P J 首次将有机季铵盐阳离子引入合成体系,有机阳离子的引入允许合成高硅铝比沸石甚至全硅分子筛,此后在有机物存在的合成体系中得到了许多新沸石和新型微孔晶体。

微孔材料合成的另一重大进展是 Wilson S T 和 Flanigen E M 等^[7]在 1982 年成功地合成了磷酸铝系列分子筛(包括 AlPO_n , SAPO_n , MeAPO_n 和 MeAPSO_n)。

因为磷酸铝骨架可塑性很强,引入各种元素进入磷酸铝结构并不太困难.不同的金属引入骨架将改变磷酸铝的物化和催化剂性质.两个或多个金属同时引入骨架也是可能的.与传统的沸石合成在较强碱性条件不同的是,这些材料是在微酸性或接近中性的条件下合成的.它们也可以作为吸附剂和催化剂材料,典型材料有 AIPO-5(AFI), AIPO-11(AEL), MeAPO-5(AFI) MeAlPO-11(AEL), SAPO-34(CHA), SAPO-37(FAU)等等.

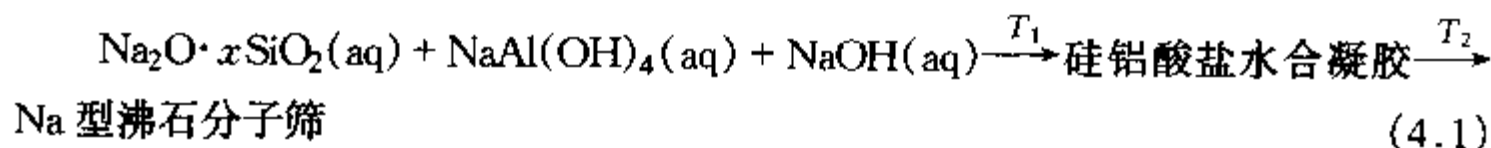
微孔磷酸铝合成的另一特点是在水(溶剂)热合成体系中广泛使用多种结构的有机胺类作为模板剂或结构导向剂.在此基础上进一步开拓了大量新类型与新结构的微孔化合物.

4.2.1 沸石的水热合成路线

水热方法是沸石分子筛与大量微孔化合物的最好的合成途径,水热合成条件提高了水的有效溶剂化能力,提高了反应物的溶解度和反应活性,使最初生成的初级凝胶发生重排和溶解,从而使成核速度和晶化速度提高.以沸石为例,水热合成沸石有两个基本过程:硅铝酸盐水合凝胶的生成和水合凝胶的晶化.晶化是一个很复杂的过程,对这个复杂晶化过程的认识虽然至今尚无非常明确的定论,然而不论是液相和固相转变机理,整个晶化过程一般包括以下4个基本步骤:(1)多硅酸盐与铝酸盐的再聚合;(2)沸石的成核;(3)核的生长;(4)沸石晶体的生长及引起的二次成核.深入理解沸石生成机理和详细过程至今尚存在着很多困难,因为整个晶化涉及到复杂的化学反应与过程,成核和晶体生长又多在非均相体系中进行,且整个过程又随时间而变化.另一个困难是人们对凝胶与溶液结构的认识至今尚缺乏有效的实验检测工具.在第七章将比较详细地讨论晶化机理及其中的化学问题.

下面以钠型沸石在 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 水热体系中的合成为例来比较详细地讨论它们的合成及相关规律.

一般来说,含钠沸石的合成,往往是以硅酸钠($\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{SiO}_2$),铝酸钠 $[\text{NaAl}(\text{OH})_4]$ 为起始原料,在强碱性介质中经混和,搅拌均匀成胶,通过一定条件下的陈化,然后在密闭反应釜中于一定温度下进行晶化,最后生成晶体结构的沸石,再经洗涤、干燥、灼烧成分子筛产品.其主要反应可用下式简单表示:



式中, T_1 为陈化温度; T_2 为晶化温度.

这个看起来似乎很简单的合成反应,实际上是一个很复杂的过程.下面将以钠型沸石的晶化生成为例介绍一些它们的一般合成规律.

深入研究沸石水热合成的主要困难是,直至目前对沸石的生成机理不够清楚.

因而为了控制与调节沸石的合成反应,当前最重要的是研究反应的条件对合成反应的影响,并尽量总结规律以加深对合成反应与化学的认识.虽然沸石水热合成反应影响因素多,对其影响规律也不十分清楚,然而根据多年的实践经验,下列因素在合成反应中占有很重要的地位,其中主要包括:反应物组成、反应物源的类型和性质、陈化条件、晶化温度与时间、pH值、晶化过程中存在的无机或有机阳离子、反应容器等.有时常常是一个因素能影响其他因素,因此单独地研究一个因素对合成的影响通常是很困难的.尽管如此,人们还是从实验中得到了一些合成规律.下面列出的是一些最一般性规律,由于具体情况是很复杂的,因此有时也有例外.

4.2.1.1 反应物料组成与反应物

合成沸石的基本起始物料有:硅源、铝源、金属离子、碱、其他矿化剂和水.有时某些添加剂,诸如有机模板剂和无机盐类对晶化会产生重要的作用,其中最重要的是硅源与铝源.

下面列出经常在沸石合成中用作硅源或铝源的物种:

硅源:

水玻璃: $(\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{SiO}_2)$, x 称为模数;

硅酸钠: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$;

硅胶: Ludox-AS-40 溶胶: SiO_2 40% (质量分数), NH_4^+ (抗衡离子);

Ludox-HS-40 溶胶: SiO_2 40% (质量分数), Na^+ (抗衡离子);

超微 SiO_2 : (Fumed Silica) Aerosil-200, CAB-O-SILM-5;

国产白炭黑: 超细 SiO_2 粉;

正硅酸乙酯 (TEOS): $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$;

正硅酸甲酯 (TMeOS): $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$.

铝源:

铝酸钠: NaAlO_2 ;

薄水铝石 (假勃姆石, pseudo-boehmite): AlOOH , Al_2O_3 70%, H_2O 30%;

三水铝石, Gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$;

三异丙醇铝: $\text{Al}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_3$;

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$;

金属铝.

黏土可以作为硅源与铝源,它们可以被直接使用或经过处理后使用.

原始反应物料组成即所谓“Batch Composition”能影响最终的生成相.图 4.7 为一组典型的晶化区域图^[8],从图 4.7(a), (c), (e) 中可以看出不同的反应物料组成在相同的晶化条件下得到不同的产物.如从图 4.7(a) 中可以看出,在 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系中特定的原始反应物料组成可晶化出 X 型与 Y 型 (FAU), B

型(ANA)与A型沸石.从图4.7(e)中可以看出在 $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ 体系中特定的原始反应物料组成可晶化出完全不同的含钾沸石W型与H型.同时从上述两个体系中又可以看出特定的沸石能够在一定的晶化区域内得到.再如图4.8考察了反应物组成中铝和碱量对晶化产物的影响^[9], SiO_2/Al_2O_3 与 OH^-/SiO_2 比的不同导致ZSM-39、ZSM-5、ZSM-35分子筛的生成.更值得提出的是,反应物料组成中水的含量也会影响该体系中晶相的形成.

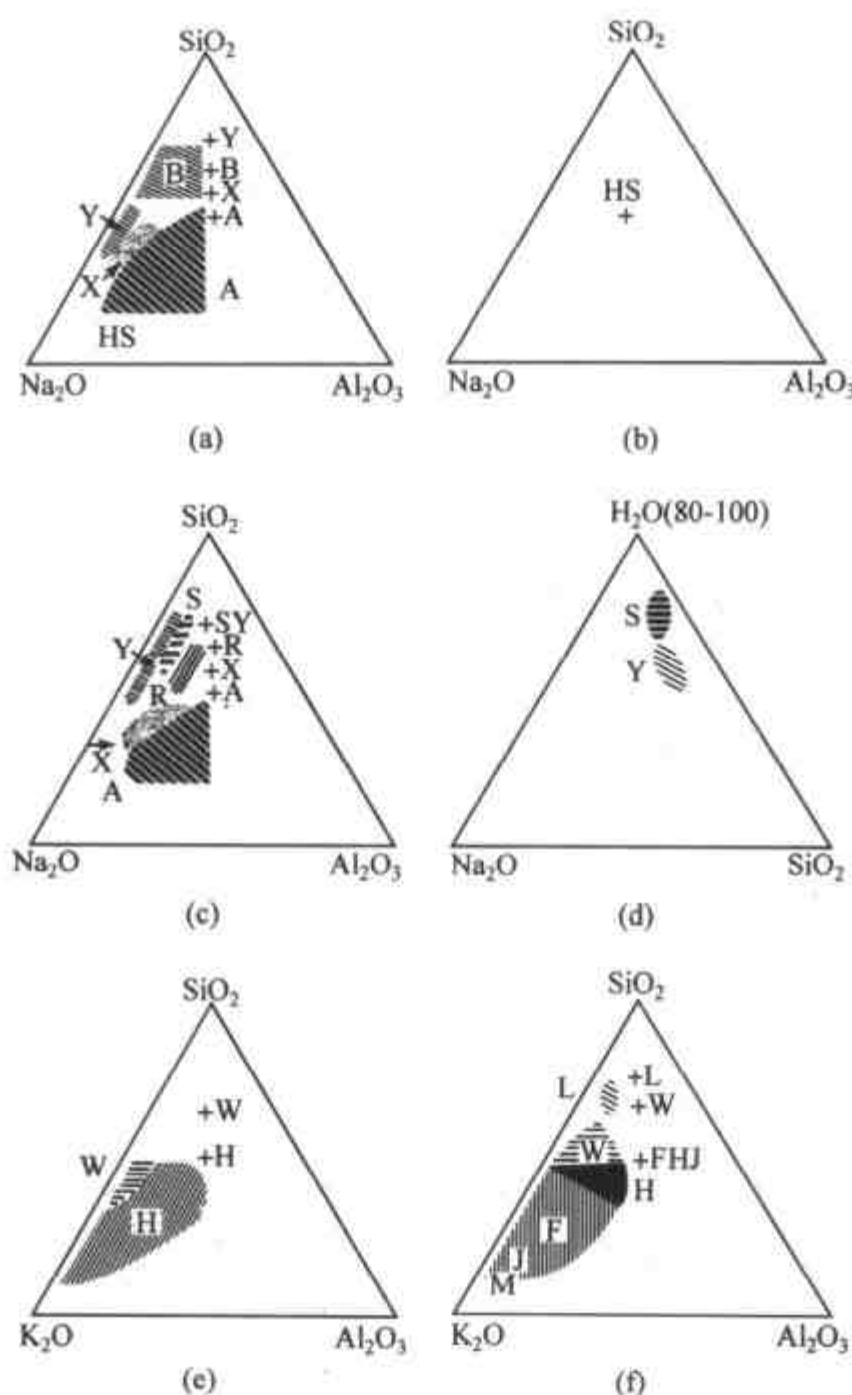


图 4.7

- (a) $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$, $100^\circ C$, H_2O 含量 90% ~ 98% (摩尔百分数); 硅源: 硅酸钠;
 (b) 其他条件均如(a), H_2O 含量 60% ~ 85% (摩尔百分数);
 (c) 其他条件均如(a), 硅源: 硅溶胶;
 (d) 水含量对S型与Y型沸石晶化区域的影响, 硅源与(c)一样同用硅溶胶;
 (e) $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ $100^\circ C$, H_2O 含量 90% ~ 98% (摩尔百分数);
 (f) $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ $100^\circ C$, H_2O 含量 80% ~ 90% (摩尔百分数), 硅源与(e)相同.

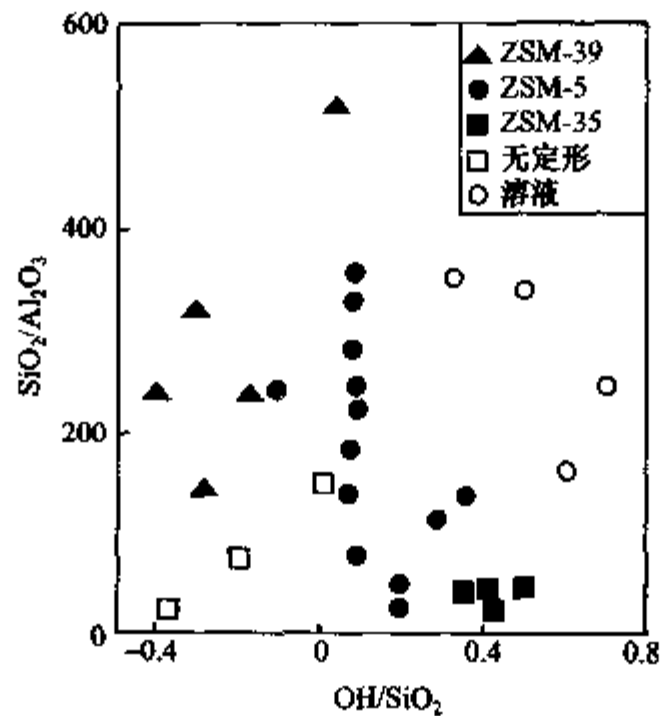


图 4.8 碱量及铝含量对产物的影响
($H_2O/SiO_2 = 40$, 模板剂/ $SiO_2 = 0.68$, $150^\circ C$, $40h$)^[52].

比较图 4.7(a), (b)与(c), (d), 由于在 $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$, $100^\circ C$ 晶化体系中, 原始反应物料组成中水含量的差别导致晶化区域的完全不同。

再看图 4.7(e)与(f)表示 $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ ($100^\circ C$) 晶化体系中仅含水量的差别, 结果导致生成晶相的变化. 当含水量为 95%~98% (摩尔百分数) 时, 该体系中仅生成两种 K 型沸石 (W 与 H 型). 然而当体系反应物料组成中含水量降低为 80%~90% (摩尔百分数) 时, 该体系中又有三种新相 KL 型、F 型与 M 型会晶化生成, 这种特点是其他合成体系中很难遇到的现象. 进一步还会发现另一个很奇怪的特点, 即在沸石合成体系中反应物原料的类型与性质会影响沸石相的生成与其晶化区域, 这是沸石水热合成中另一个明显的特点. 具体见图 4.7.

图 4.7(a), (b), (c), (d) 中标记“+”的点表示沸石 A 型 (LTA), X 型 (低硅 FAU), Y 型 (高硅 FAU), B (方沸石 ANA), HS (SOD) 与 S (GME), R (CHA) 的典型化学组成. 图 4.7(a), (c) 说明不同的硅源 (硅酸钠与硅溶胶) 在其他条件相同的情况下对晶化产物的影响. 当硅源不同时不仅晶化区域 (X, Y, A 型沸石) 有变化, 且晶化产物也不尽相同. 前者有 HS 与 B 相生成, 而后者当硅溶胶作硅源时, 生成 R 与 S 相. 这种现象在众多沸石合成体系中屡见不鲜, 且出现在微孔 $AlPO_4$ 体系中. 其次, 不同的硅源或铝源由于类型与结构的不同往往导致不同的溶解度, 溶解后的聚合状态与分布的差异, 如溶解后的多硅酸根离子状态与分布会由硅源的不同而结果不同, 造成影响成核与晶化反应动力学, 影响产物晶体尺寸大小与分布. 下面以具有不同比表面积的三种 SiO_2 微粉为硅源 (比表面 I > II > III) 晶化 A 型沸石, 结果发现硅源比表面积的大小对 A 型沸石的晶化速率, 晶粒尺寸与分布等均产生较大的影响,

见图 4.9. 由于比表面大的 SiO_2 微粉易溶于碱, 较快发生成核与晶化且导致大的过饱和度有利于生成较小的晶体, 而低溶解度的硅源有利于生成大晶体.

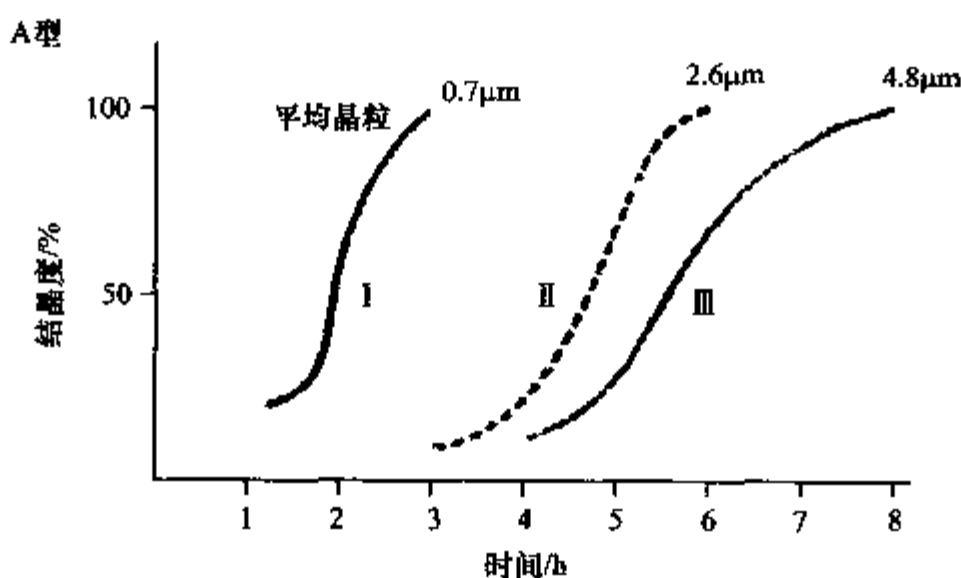


图 4.9 不同比表面 SiO_2 微粉对 A 型沸石的晶化速率与晶化产物平均晶粒尺寸的影响

4.2.1.2 硅铝比

反应物料中的硅铝比对最终产物的结构和组成起着重要作用, 然而产物的硅铝比与反应物的硅铝比又无明确的定量关系. 多数情况下低 Si/Al 比的沸石, 如 A 型(LTA), 羟基方钠石(SOD), KH, KJ 型等是从碱性大、 Si/Al 比低的原始物料体系中晶化得到的. 反之, 高硅沸石, 如丝光沸石(MOR $\text{Si}/\text{Al} = 5 \sim 9$), β 型沸石(BEA, $\text{Si}/\text{Al} > 8$)等都是从碱性低、 Si/Al 比高的原始物料中晶化得到的. 其次, 一般情况下原料中 Si/Al 比总是高于晶化产物组成 Si/Al 比, 多余的硅往往留在溶液中. 沸石组成 Si/Al 比的另一个特点是, 并不是所有结构沸石其低硅和高硅形式都能被合成出来. 一般只能在一个特定的晶化区域与 Si/Al 比范围内能合成出具有较窄 Si/Al 比范围的某种沸石的晶化产物, 诸如低硅 FAU(X 型 $\text{Si}/\text{Al} = 1 \sim 1.5$), 高硅 FAU(Y 型 $\text{Si}/\text{Al} = 1.5 \sim 3$), GME 型($\text{Si}/\text{Al} = 2.3 \sim 2.95$), Pt 型沸石($\text{Si}/\text{Al} = 1.6 \sim 2.65$), ANA 型($\text{Si}/\text{Al} = 1.4 \sim 4.1$), MOR 型($\text{Si}/\text{Al} = 4.5 \sim 9.75$)等等. 超出正常硅铝比范围的沸石比较难于合成, 例如 Si/Al 比大于 3 的 FAU 型沸石, 高铝的 ZSM-5, ZSM-11, BEA 以及其他高硅的众多钠型沸石等. 它们的合成无法以提高原料硅铝比促其生成, 或者只能借特殊条件下特种结构导向剂的作用或者靠二次合成来实现. 为了探讨与说明这一现象的原因, 还是以八面沸石(FAU)的合成与原料 Si/Al 比的关系为例来做一点讨论. X 型属低硅八面沸石, 典型 Si/Al 组成约为 $1 \sim 1.5$; Y 型属高硅八面沸石, 典型 Si/Al 比组成约在 $1.5 \sim 3$ 之间, 奇怪的是如想在 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ 体系中合成 Si/Al 比 > 3 的 Y 型沸石, 几乎没有成功的例子. Lechert H 曾详细地研究过这一问题^[10], 结论是上述高硅 Y 之难于合成是因为此晶化过程由反应动力学控制, 高硅 Y 型沸石生成时相关多硅酸根与铝酸根

缩聚反应由于反应活化能高、缩聚反应速率常数 k' 小,以至难于聚合晶化所致.图 4.10 表示高硅 Y 型沸石 Si/Al 比与其 K' 的关系.原料中 Si/Al 比对晶化产物组成 Si/Al 比的关系是很复杂的,除去上述的动力学因素外,尚有热力学、晶体结构等方面多种因素的影响.

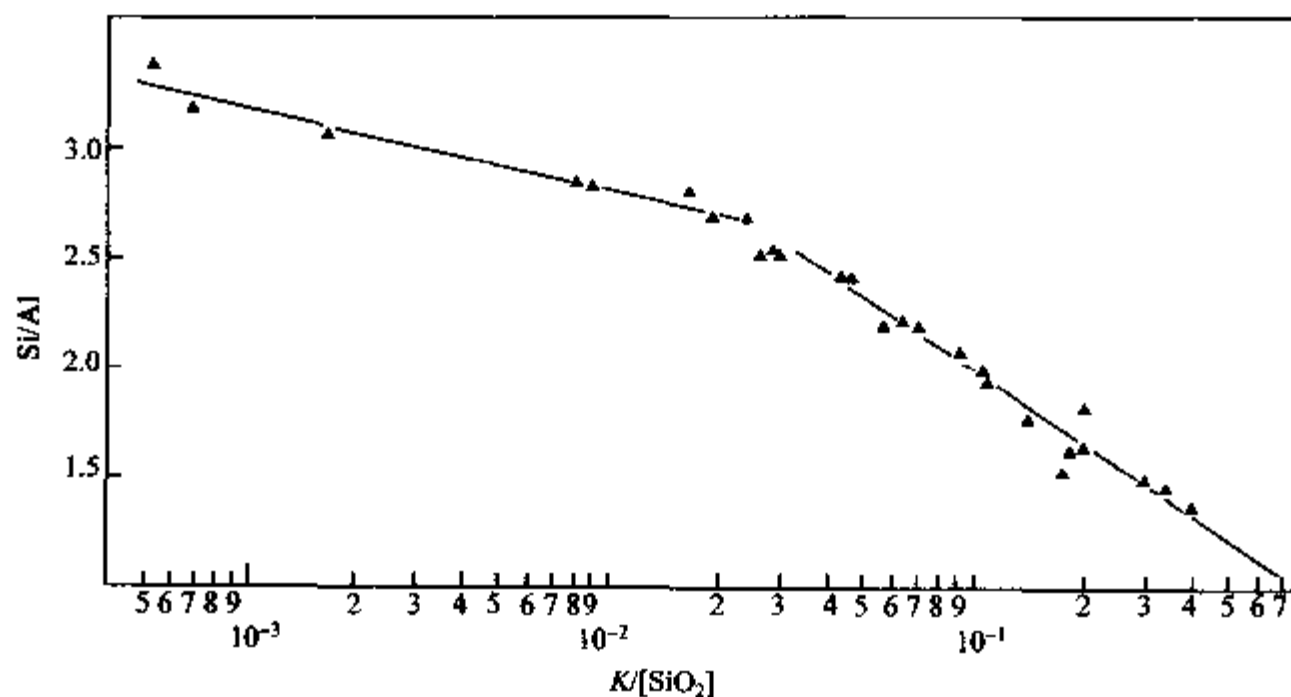


图 4.10 八面沸石 Si/Al 比与缩聚反应速率常数 K' 间的关系^[10]
(晶化温度:88℃)

4.2.1.3 碱度

沸石合成在碱性或强碱性条件下进行,仍以 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系中钠型沸石的合成为例,合成中的碱度问题一般有两种含义:一是指合成体系中的 OH^-/Si 比;二是指体系中的碱浓度 $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$. 一般来讲, OH^-/Si 升高会增加硅与铝原料的溶解度,以及改变原料物种在合成体系中的聚合态及其分布.如多硅酸根在碱度大的体系中,聚合度降低,且能加快溶液中多硅酸根与铝酸根离子间的聚合成胶与胶溶速度,总的结果造成增高碱度,缩短诱导期和成核时间,加快晶化速度.下面以合成体系 pH 值对 MOR 在 300℃ 下的晶化速度的影响为例^[11]加以说明:从图 4.11 中可以看出,随体系 pH 值的增高($\text{pH}=10.2\sim 12.85$),MOR 的晶化速度加快,诱导期缩短.

其次,提高合成体系中的碱度,有利于富铝沸石的生成.一个最典型的例子是高硅八面沸石, Y 型沸石是在低碱度 OH^-/Si 的条件下合成的.典型的合成物料组成为 $8\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 20\text{SiO}_2\cdot 320\text{H}_2\text{O}$, $\text{OH}^-/\text{Si}=0.8$, 其产物 Y 型沸石的组成为 $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot(3.6\sim 6.0)\text{SiO}_2\cdot 9\text{H}_2\text{O}$. 当合成体系碱度提高时,则富铝的 X 型沸石生成.典型的合成物料组成如 $3.6\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2\cdot 144\text{H}_2\text{O}$, $\text{OH}^-/\text{Si}=2.4$, 其产物为富 Al 的 X 型沸石,其组成为 $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot(2\sim 3)\text{SiO}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

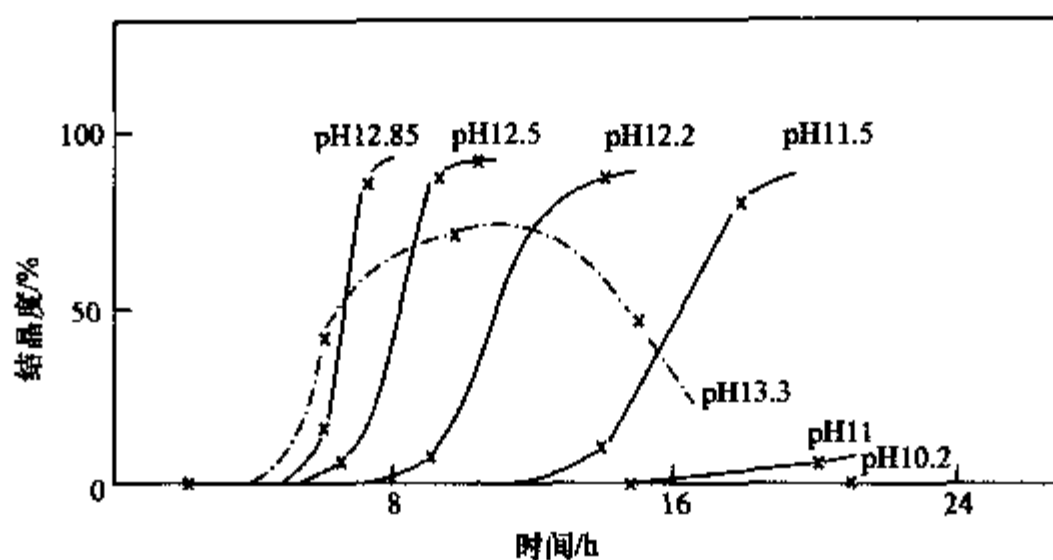


图 4.11 300°C MOR 晶化时,体系 pH 值对晶化速率的影响

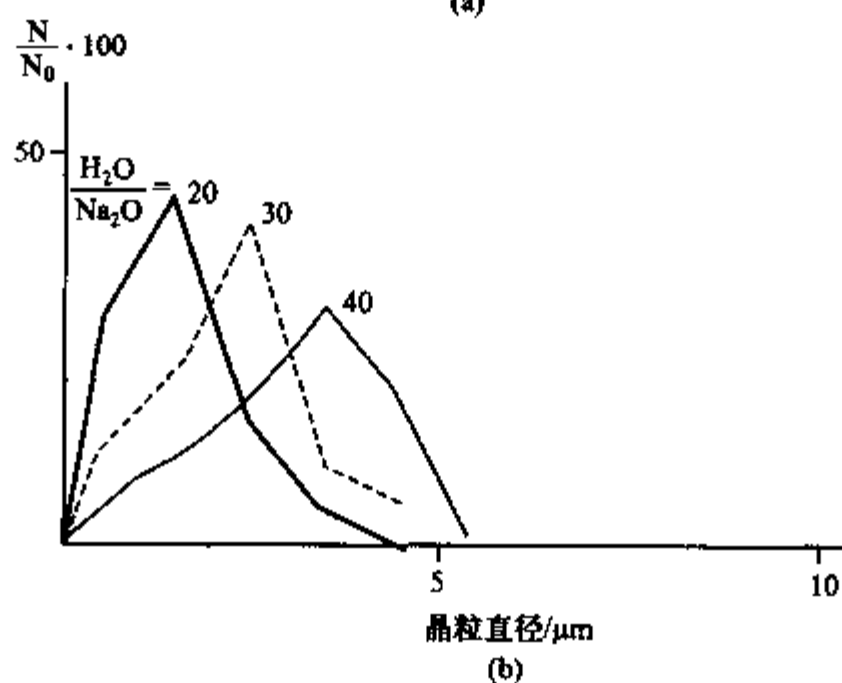
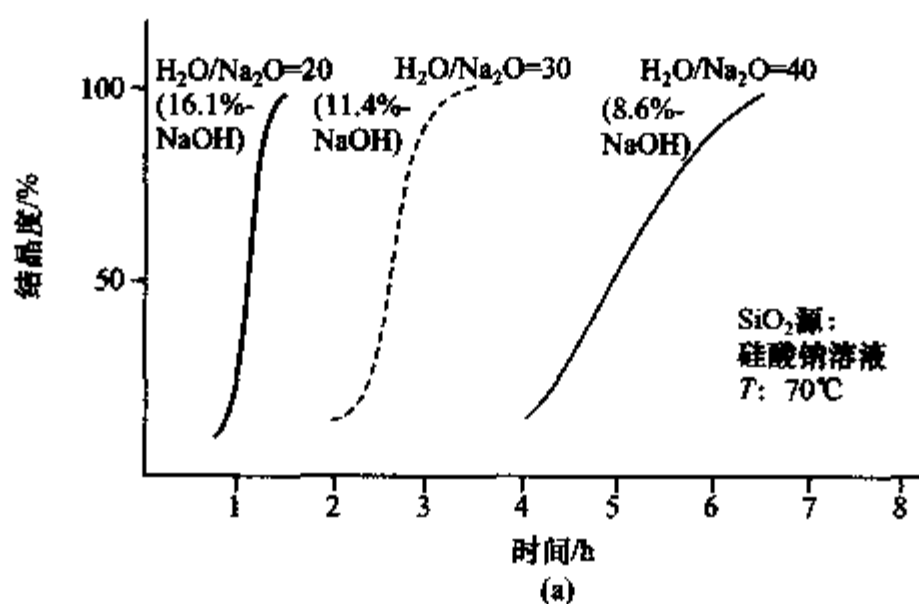


图 4.12

合成体系:(a) $5\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot (100 \sim 200)\text{H}_2\text{O}$, 70°C, 碱浓度对 A 型沸石晶化的影响;
 (b) $5\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot (100 \sim 200)\text{H}_2\text{O}$, 70°C, 碱浓度对 A 型沸石晶化产物粒度分布的影响.

碱性对沸石合成的影响的另一个内容是碱浓度对晶化的影响,下面的例子是很典型的^[12].从原始物料比为 $5\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot (100 \sim 200)\text{H}_2\text{O}$ 的合成体系中晶化 A 型沸石(LTA),碱浓度($\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$)分别为 20, 30, 40 时,研究合成体系碱浓度对晶化速度(包括诱导期与晶化速度)及产物粒度的影响,从图 4.12 中可以看到,当碱浓度增大时晶化加快,而产物粒度变小且粒度分布变窄.这是碱浓度增高造成硅、铝缩聚反应增大,成核速度加大所致.

4.2.1.4 陈化

将原料混合均匀直至开始进行晶化,这一阶段往往称为“陈化(ageing)”阶段.此时沸石合成体系中存在的主要是硅铝凝胶及相应的凝胶间液相.20 世纪 60 年代中期至 70 年代后期有不少沸石科学家比较细致地研究过这一期间硅铝凝胶的组成、结构与性能,发现此阶段的凝胶组成、结构是随陈化时间而有所变化的,是介稳态的,且有初级凝胶与次级凝胶的生成与陈化.凝胶的组成与结构,对于晶核的生成有着重要的影响.调控条件,如温度、时间等以有利于凝胶的转化与成核,是陈化的目的.下面以 1977 年 Angell C L 等^[13]对 A 型(LTA)沸石的晶化前期研究为例加以说明.

1. 初级硅铝酸盐凝胶的生成

合成 A 型沸石的原料组成为 $1.98\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.96\text{SiO}_2 \cdot 33\text{H}_2\text{O}$,当原料混合后立即生成初级凝胶.从图 4.13~图 4.15 化学组成变化以及固相含量的变化来看,在初始的 1h 内,体系组成基本上是稳定的.

2. 次级硅铝酸凝胶的生成

将初级凝胶加热到 96°C 后,从图 4.13、图 4.15 固相和液相化学组成以及图 4.14 固相含量、图 4.16 平均粒度的变化来看,初级凝胶的组成与结构发生了变化.液相中 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 几乎全部与硅酸根离子缩聚面生成了结构比较紧密的次级凝胶.此时固相含量增加,平均粒度变小,而初级凝胶中另一些结构的硅酸根离子进入液相.虽然由于加热使凝胶的组成与结构发生变化,然而并不存在直接由凝胶固相转化成晶态沸石的过程.而液相组成的变化说明从初级凝胶到次级凝胶是通过一个全部或局部的重新溶解-胶凝过程来实现的.

陈化期间凝胶的生成及组成、结构的稳定区, Zhdanov S P^[14]曾对 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系的硅铝凝胶的介稳相图作过细致的研究,同样说明晶化前期凝胶生成与变化的一些规律.这些规律的认识对于进一步了解陈化的作用以及设想调控陈化条件的方向是有利的.在本书第六章第二节“沸石的生成过程与机理”中将对“陈化”问题作更深入的讨论.

Zhdanov S P^[14]还对钠型硅铝酸盐凝胶及其液相组成进行了研究.图 4.17 示出了凝胶生成相区以及液相和硅铝酸盐凝胶固相组成的关系.它是 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-$

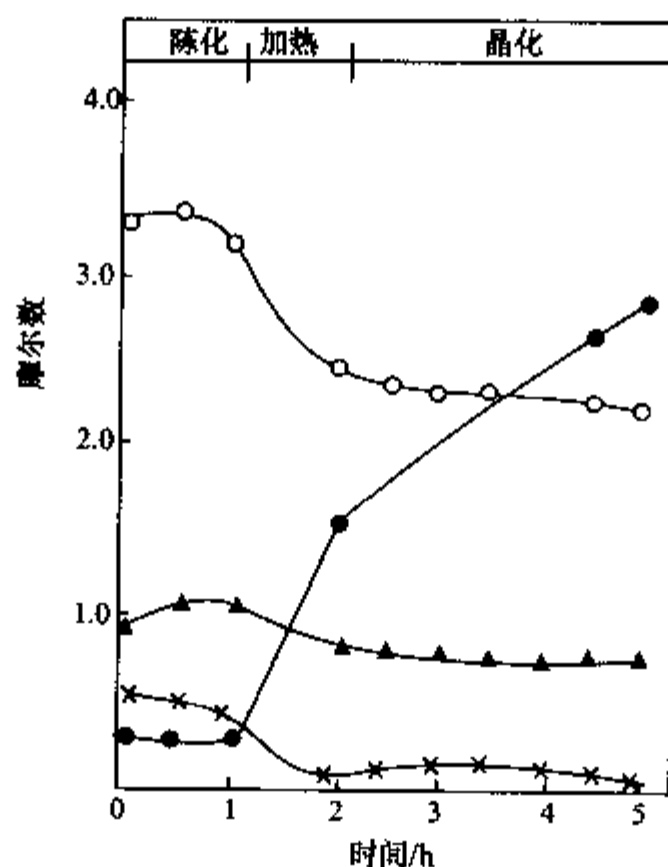


图 4.13 A 型沸石生成过程中固、液相组分变化
 ○为固相中 SiO₂/Al₂O₃; ●为液相中 SiO₂/Al₂O₃; ▲为液相 Na₂O/固相 Na₂O;
 ×为液相 Al₂O₃/固相 Al₂O₃.

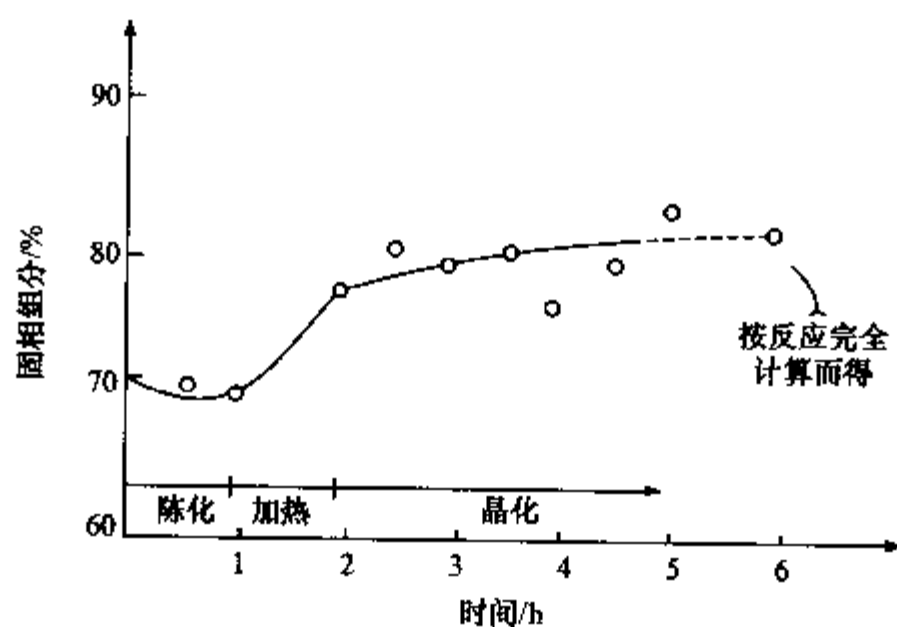


图 4.14 A 型沸石生成过程中固相含量变化

SiO₂-H₂O 四元体系[其中水含量是 85% (摩尔分数)], 在三角形 Na₂O-Al₂O₃-SiO₂ 上的投影图. 图中 Na₂O, SiO₂ 和 Al₂O₃ 含量均以无水凝胶中摩尔百分数表示. 在室温下, 凝胶生成平衡所需时间取决于原始混合物的组成比. 当 Si/Al 比的近于 1 时, 所需时间最少; 当 Si/Al 比增大或减小时, 所需时间都增加. 硅铝凝胶具有典型的胶体结构. 刚析出完全的硅铝凝胶中含有大量过剩的碱, 通过水洗, 大部分可以

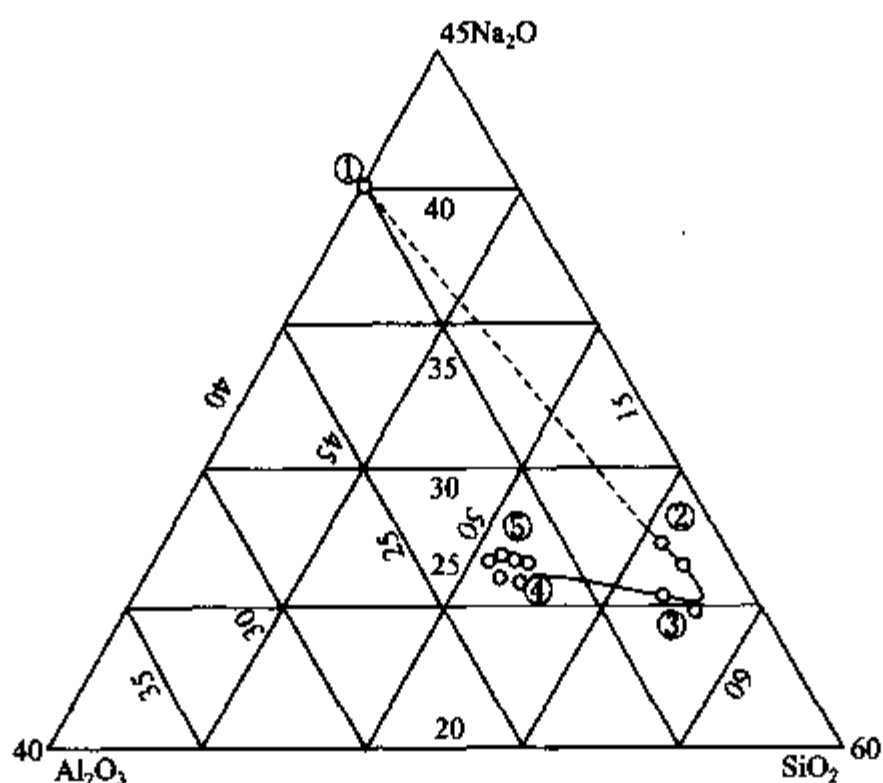


图 4.15 A 型沸石生成过程中固相组分变化

①原始物料;②混合后;③陈化 1h;④晶化开始时;⑤晶化 4h 后.

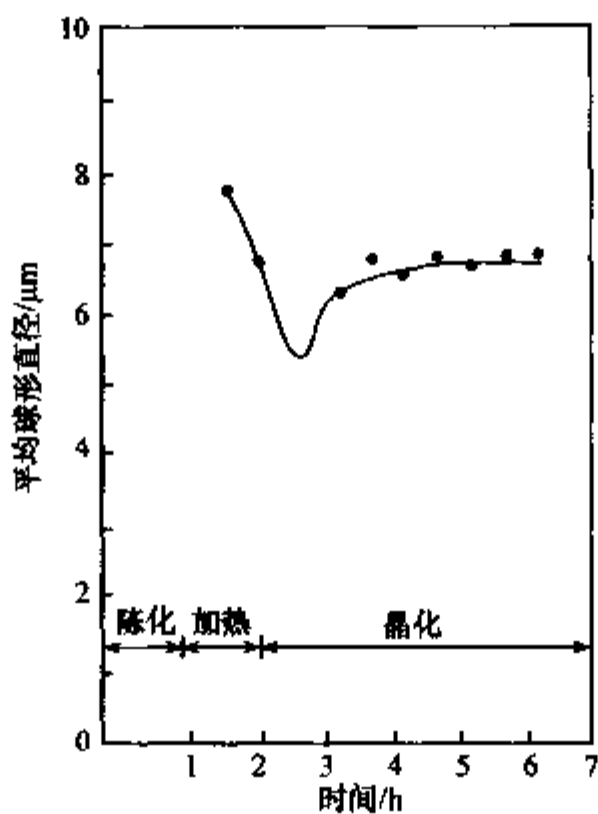


图 4.16 A 型沸石生成过程中固相粒度变化

除去,仅有少量的碱难以除去.可以认为,这少量的 Na^+ 和 OH^- 离子是存在于凝胶骨架端基或表面的.

图 4.17 表明,硅铝凝胶生成仅发生在一个有限的组成区域内(图中用虚线表示).当 Si/Al 比相当小或相当大,以及碱含量比较低的情况下,都不能生成凝胶.

图中5条线意义为:在 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 底线与顶点 Na_2O 的4条连线,分别表示 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比(n)等于 $1/3, 1, 2, 5$. 通过顶点 SiO_2 与 $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ 组成轴上 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比等于1点的连线上的 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比都等于1. 原料组成相区范围较广,而生成的凝胶骨架固相经洗净后的组成范围却很窄,都在 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 等于1的直线上. 只有在 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 等于1的直线上的凝胶骨架相在一定温度下晶化才能形成沸石分子筛.

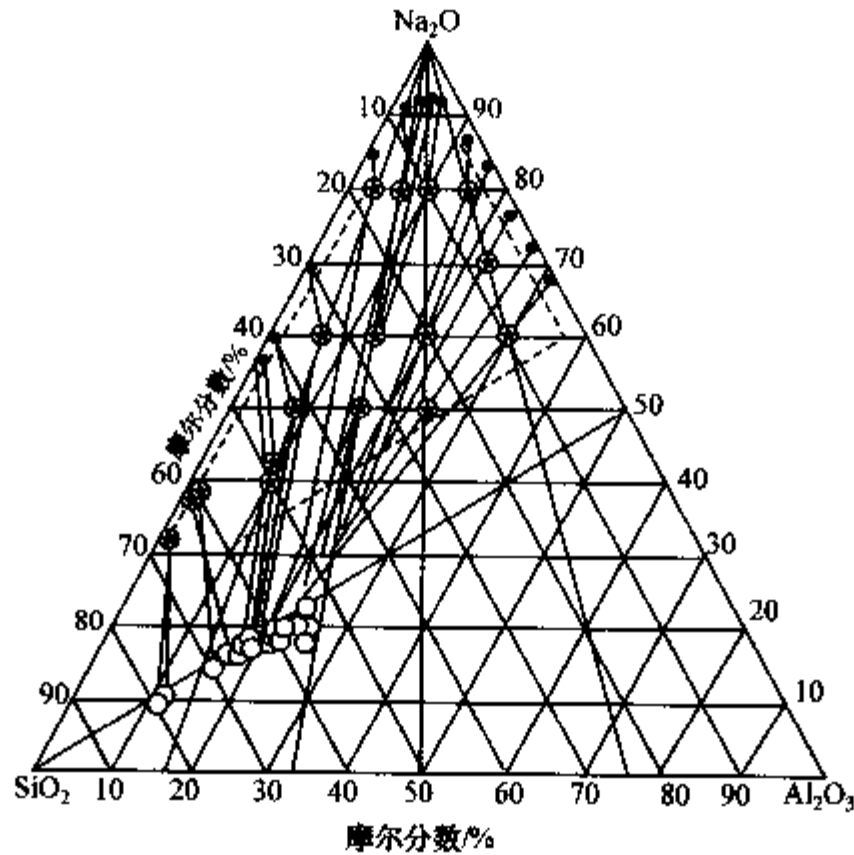


图 4.17 $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系凝胶相图

●为初始硅铝凝胶组成;○为经洗涤干燥的硅铝凝胶骨架组成;●为凝胶间液相组成.

显然,不同的原始组成溶液,其凝胶间液相组分浓度也不相同.表 4.2 列出了原始混合溶液与凝胶液相中组分浓度的变化情况.由图 4.17 和表 4.2 可得到如下规律:

(1) 虽然生成硅铝凝胶的原始物料 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比(n)具有很大差别($36.8 \sim 0.333$),然而凝胶骨架(将凝胶内所含液相除去)的 n 值总是大于 2,在一个狭小的范围内变化($6.6 \sim 2.2$).

(2) 不论原始物料组成如何,所生成的硅铝凝胶骨架 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比值一般等于 1.

(3) 不同组成的凝胶间液相的 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 摩尔比在任何情况下都位于凝胶形成相区之外.

表 4.2 原始混合液与凝胶液相

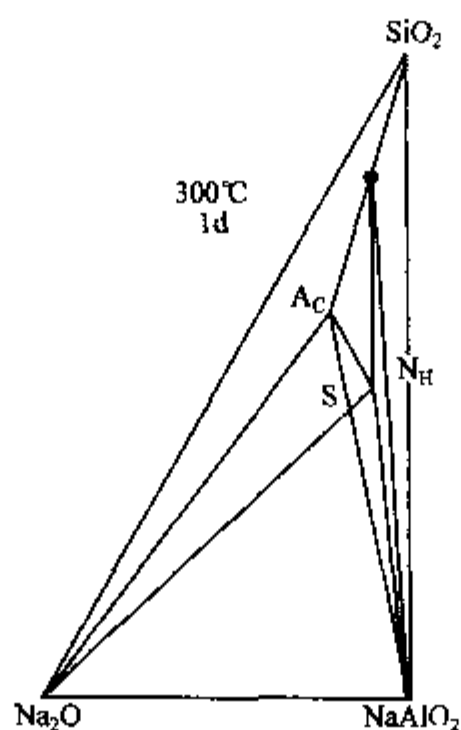
凝胶样品	原始混合物中的浓度/(mol/L)			SiO ₂ /Al ₂ O ₃	凝胶液相中的浓度/(mol/L)			SiO ₂ /Al ₂ O ₃	所制取的沸石
	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂		Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂		
V	2.07	0.390	0.134	0.333	1.72	0.234	0.030	0.127	A
VI	1.74	0.560	0.184	0.333	1.40	0.400	0.027	0.067	A
965	1.44	0.720	0.239	0.333	1.20	0.550	0.027	0.05	A
967	2.15	0.270	0.270	1.00	1.76	0.064	0.061	0.95	A
463	1.50	0.510	0.510	1.00	1.17	0.217	0.018	0.08	A
963	1.23	0.620	0.620	1.00	0.77	0.285	0.010	0.035	A
VII	1.58	0.350	0.700	2.00	1.11	0.033	0.062	1.88	A
467	1.16	0.380	0.760	2.00	0.71	0.032	0.023	0.71	A
III	2.24	0.094	0.470	5.00	1.90	0.026	0.315	12.2	X
966	1.65	0.185	0.925	5.00	1.27	0.017	0.530	31.4	X
IX	1.37	0.228	1.140	5.00	1.03	0.015	0.680	44.4	X
196	1.08	0.278	1.340	5.00	0.72	0.010	0.547	54.7	X
660	0.57	0.033	1.210	36.8	0.49	0.004	1.030	258.9	Y

4.2.1.5 晶化与陈化温度

温度是沸石合成中的重要影响因素.其次,温度的变化会影响水(溶剂)在釜中自生压力的改变,从另一角度影响沸石的晶化与晶化产物的结构.水热晶化反应温度的变化可使凝胶与凝胶间液相中多硅酸根离子与铝酸根离子的聚合状态及聚合反应,凝胶的生成和溶解与转变,成核和晶体生长以及介稳态间的相变发生变化.结果可以在同一体系中得到不同孔结构类型的微孔晶体.下面以不同温度下 Na₂O-SiO₂-Al₂O₃-H₂O 体系中不同孔结构分子筛的生成为例加以说明.

自 20 世纪 50 年代初期,许多沸石化学家研究的结果表明,当温度处于 100~150℃ 之间,在密闭容器中有水的自生水蒸气压强存在的情况下,Na₂O-SiO₂-Al₂O₃-H₂O 体系中主要可生成 A 型, P_C 型, X 型, Y 型, 菱沸石 (CHA) 和钠菱沸石 (GME) 等分子筛型微孔晶体.当晶化温度提高到 200~300℃ 间,主要生成的沸石相为方钠石 (SOD) 和小孔丝光沸石.当晶化温度上升到高于 300℃ 时,主要晶化产物为方沸石 (ANA) (A_C), 钠沸石 (NAT) 等小孔分子筛型微孔晶体以及无孔结构的钠长石 (A_B) 和黝黑石水合物 (N_H). 图 4.18 示出了在 300℃ 下部分晶相存在的情况.

为了进一步研究晶化温度与晶化所得分子筛型晶体与孔结构间的关系,在表 4.3 中列出有关微孔晶体的孔径、孔容、骨架密度及骨架的基本次级结构单元 (SBU).

图 4.18 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ 体系相图中晶化产物区域图

A_C 为 ANA; N_H 为黝黑石水合物; S 为 SOD.

(300°C 晶化时间 1d)

表 4.3 在 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ 体系中于不同晶化温度下所生成的主要沸石分子筛类型, 孔结构性能和次级结构单元(SBU)

$t/^\circ\text{C}$	分子筛类型	孔径/ \AA	孔体积/ $(\text{cm}^3/\text{cm}^3)$	骨架密度/ (g/cm^3)	SBU
25	X 型或 Y 型	8.4	0.48~0.50	1.37	D6R
	A 型	4.1	0.47	1.27	D4R
90~100	A 型	4.1	0.47	1.27	D4R
	Pc 型	4.0	0.41	1.57	S4R
	菱沸石	4.3	0.47	1.45	D6R
	钠菱沸石	4.3	0.44	1.46	D6R
	X 型或 Y 型	8.4	0.48~0.50	1.37	D6R
120~200	Pc 型	4.0	0.41	1.57	S4R
	菱沸石	4.3	0.47	1.45	D6R
	钠菱沸石	4.3	0.47	1.46	D6R
	HS	2.6	0.35	1.72	S6R
	钠长石型	无孔	—	—	—
200~300	方沸石	2.6	0.18	1.85	S4R
	方钠石	2.6	0.35	1.72	S0R
	小孔丝光沸石	4.0	0.28	1.70	5-1
300~460	方沸石	2.6	0.18	1.88	S4R
	钠沸石	2.6	0.23	1.76	4-1
	钠长石	无孔	—	—	—
	黝黑石	无孔	—	—	—

从表 4.3 中数据可以看出,随水热晶化温度和压强的增高,从 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ 体系中晶化产生的分子筛的孔结构有明显变化,即随晶化温度的升高,微孔晶体的孔径尺寸和孔体积明显缩小,晶体的骨架密度相应增大.当温度高于 300°C 时,该体系中晶化产物为钠长石,黝黑石等已变成无孔结构了.另一方面从 SBU 来看也愈趋简单.如再结合其他阳离子的体系来看,当温度 $< 150^\circ\text{C}$ 时,结构往往由 Si 和 Al 组成的四元环或六元环构成,而当温度在 $150\sim 200^\circ\text{C}$ 之间,则结构容易由五元环构成.例如,丝光沸石, ZSM 系列型分子筛等等.由此可以看出,在高温水热条件下,无机物(主要是硅铝酸盐)的造孔规律和晶化温度与水蒸气压之间存在着密切的关系.

低温(如室温)陈化能提高成核速度,这相当于低温反应,而室温下晶体生长速度一般可以被忽略.陈化不但可以应用于低硅沸石(如 A 型与 X 型),也可用于高硅分子筛(如 TS-1 型)的合成上.

通常温度升高引起的晶体生长速度变化要比成核速度的变化大得多.因此高温下易在较短时间内得到大晶体(如 NaX 型, Silicalite-I). 温度不但影响晶体的尺寸也影响晶体的形貌,因为不同的生长面有不同的活化能,温度对其影响不一样.

除了上述这个基本规律之外,研究一特定沸石的合成时,更应重视该沸石在某温度区间范围内温度的变化对诱导期间成核速度与晶体生长速度的影响,即温度对沸石晶化速度的影响.下面两个实例展示了温度的变化对诱导期成核与晶化中晶体生长影响的基本规律.

例 1 $4.12\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-3.5\text{SiO}_2-593\text{H}_2\text{O}$ 体系中不同温度下 NaX 型沸石的晶体生长速率曲线^[16](图 4.19).

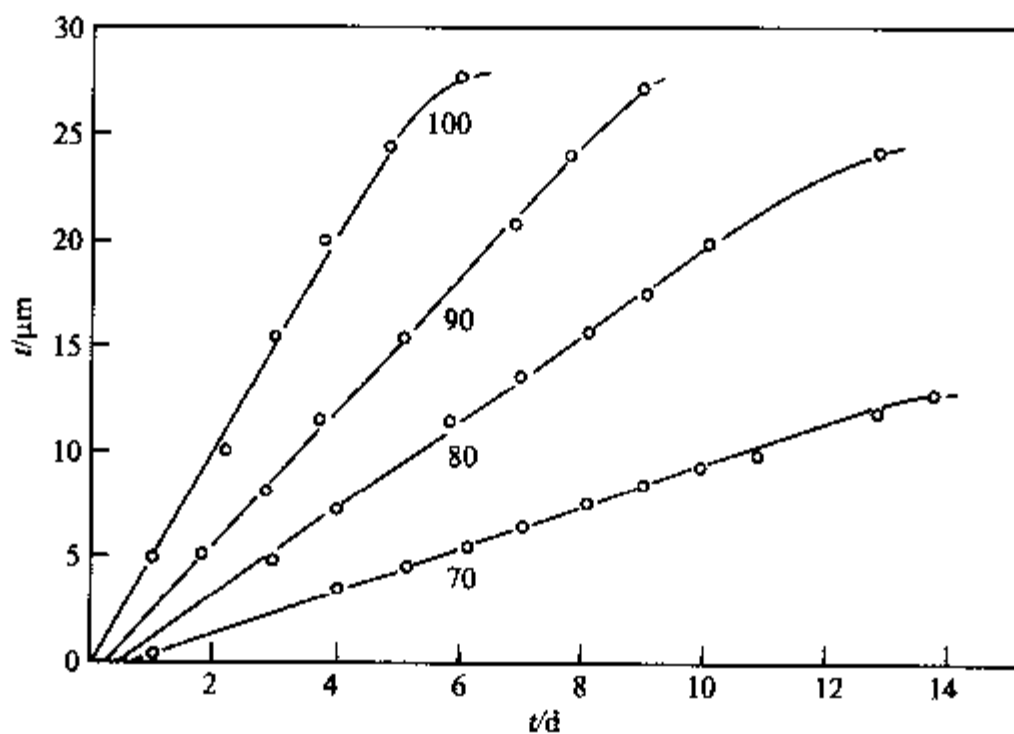


图 4.19 不同晶化温度下 NaX 型沸石晶体生长速率曲线

从上述晶化曲线可测得 NaX 型沸石晶体生长的线性速率为 $0.51/\Delta t$, 强烈地随晶化温度的升高而明显加快. 70°C , 80°C , 90°C , 100°C 时分别为 0.0175 , 0.0375 , 0.0625 与 $0.1071\mu\text{m}/\text{h}$.

例 2 $8.5\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 35\text{SiO}_2\cdot 182\text{H}_2\text{O}$ 体系中温度对丝光沸石(MOR)晶化的影响(图 4.20).

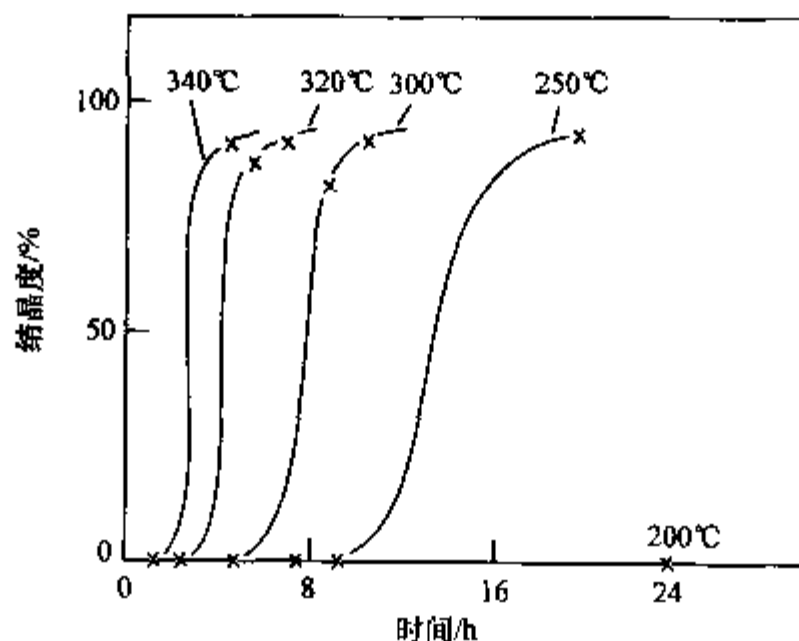


图 4.20 温度对 MOR 晶化的影响

从例 2 的晶化曲线上可清楚地看出, 不仅晶体生长速率均随温度的上升(自 $200^{\circ}\text{C}\rightarrow 250^{\circ}\text{C}\rightarrow 300^{\circ}\text{C}\rightarrow 320^{\circ}\text{C}\rightarrow 350^{\circ}\text{C}$)而明显地加快, 陈化诱导期也随温度的升高而明显缩短. 上述这种规律同时出现在高温 MOR 的晶化^[11]及 A 型沸石(LTA)^[15], 八面沸石(FAU)^{[10],[17]}, 方钠石(SOD), 钙十字沸石(PHI), ZK-5 型(KFI), Ω 型(MAZ), K-F 型(EDI), 镁碱沸石(FER)等类型的沸石晶化中.

4.2.1.6 无机阳离子

人们从大量的沸石合成实验中发现, 阳离子对于沸石的形成有着重要的影响. 例如, 在含钠的硅铝酸盐晶化体系中通常合成的沸石有方沸石(ANA)、钙霞石(CAN)、菱沸石(CHA)、钠菱沸石(GME)、八面沸石(FAU)、A 型沸石(LTA)和 P 型沸石(PHI)等, 在含钾的硅铝酸盐晶化体系中通常合成的沸石有 KE, KF, KZ, KG, KH, KJ, KL, KM, KQ, KW 型等^[8]. 而从含钾钠混合阳离子的硅铝酸盐晶化体系中, 通常合成的沸石有 L 型沸石(LTL)、菱钾沸石(OFF)和毛沸石(ERI)等.

硅铝酸盐沸石分子筛一般在碱性条件下合成. 向反应体系中引入 OH^- 离子的同时必然要引入相应的阳离子. 阳离子在硅铝酸根的缩聚反应中起到重要的作用. 阳离子对硅酸根的聚合态和其分布, 以及硅铝酸盐的胶体化学性质有着重要的影响. 此外, 阳离子对沸石骨架结构的形成也有着十分重要的影响. 从大量实验规律

来看,沸石的次级结构单元笼的生成与阳离子的电荷、尺寸有着一定的关联. Barter R M^[18]当时把此现象称为阳离子的模板作用.

作为含笼结构的沸石的模板作用可用方钠石和 Ω 型沸石来说明. 方钠石结构由 14 面体的方钠石(β)笼组成. 每个方钠石笼通过共用六元环与其他 8 个方钠石笼相连. 方钠石笼可容纳 TMA⁺ 离子, 但是最大窗口为六元环(3.6Å), 不能允许 TMA⁺ 离子(6.9Å)出入. 有人^[18~20]在含 TMA⁺ 体系中合成了方钠石, 并且测定了所合成的方钠石含 TMA⁺ 离子的极限值, 每个方钠石笼含有一个 TMA⁺ 离子. 显然, 这些 TMA⁺ 离子是在沸石形成过程中硅铝酸根围绕 TMA⁺ 离子聚合面将 TMA⁺ 离子包入笼中的. Ω 型沸石也可以在含 TMA⁺ 离子的体系中合成^[21]. Ω 型沸石含有十四面体的钠菱沸石(gmel)笼. 钠菱沸石笼可以容纳 TMA⁺ 离子, 但是也不具有可以使 TMA⁺ 离子通过的窗口. 将在含 TMA⁺ 的体系中合成的 Ω 型沸石经 Na⁺ 或 K⁺ 离子充分交换之后, 结果发现有一部分 TMA⁺ 离子不能被交换. 这些 TMA⁺ 离子存在于钠菱沸石笼中, 也是在合成过程中作为模板剂包入钠菱沸石笼中的.

其他含有笼型结构的沸石模板作用的例子也很多. Flanigen E M^[22]进行过总结, 其结果如表 4.4 和表 4.5 所示.

表 4.4 沸石的合成和阳离子关系

沸石类型	次级结构单元		合成阳离子体系	特征阳离子
	双环	多面体		
LTA	D-4	方钠石笼, α 笼	Na, Na-TMA, Na-K, Na-Li	Na
八面沸石	D-6	方钠石笼	同上	Na
ZK-5	D-6	α 笼	Na-DDO, (Ba 盐)	Na-DDO
ZSM-3	D-6	方钠石笼	Na-Li	Na-Li
钠菱沸石	D-6	钠菱沸石笼	Na, Na-TMA	Na
Ω	—	钠菱沸石笼	Na-Li-TMA, Na-TMA, Na-K-TMA	Na-TMA
菱钾沸石	D-6	钠菱沸石笼	K-TMA	K-TMA
毛沸石 (菱钾沸石)	D-6	钙霞石(can)笼	Na-K-TMA	
		钙霞石笼	Na-K, Ba-TMA,	Na-K
		(钠菱沸石笼)	Na-Rb, Na-TMA,	Na-Rb
			Na-K-TMA	Na-TMA
L 沸石	D-6	钙霞石笼	Na-Li-TMA	Ba-TMA
			Na-K-Ba-TMA	
			K, K-Na, K-DDO	K 或 Ba
菱沸石	D-6	—	K-Na-TMA, Ba, Ba-TMA	
			Na, K, Na-K, Ba-K, Sr, (K-TMA)(K-Na-TMA)	Na, K 或 Sr

表 4.5 沸石中特征阳离子的结构单元

结构单元	自由尺寸/Å	特征阳离子		
		离子	直径/Å	
			无 水	水 合
D-4	2.3	Na	2.0	7.2
α 笼	11.4	Na	2.0	7.2
方钠石笼	6.6	Na, TMA	2.0, 6.9	7.2, 7.3
钠菱沸石笼	6.0×7.4	Na, TMA	2.0, 6.9	7.2, 7.3
钙霞石笼	3.5~5.0	K, Ba, Rb	2.8, 2.7, 3.0	6.6, 8.1, 6.6
D-6	3.6	Na, K, Sr, Ba	2.0~2.8	7.2~8.1

从表 4.4 和表 4.5 可以看到,特征阳离子基本上和骨架次级结构单元尺寸相匹配.在某些情况下是水合阳离子起模板作用.

具有第二阳离子的沸石晶化区域图,如 $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系,应该属于五元水盐体系.为了使用方便,往往将一些组分关系固定,使它简化成三元体系来讨论.经简化后的这类相图形式与具有相同阴离子的三元体系相似.

以 $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系为例,经初步总结,当有第二阳离子存在时沸石相能发生下列三种相转变:

(1) 当 K^+ 离子存在时,钠型沸石发生组成变化或完全相变.在 $\text{K}_2\text{O}/\text{R}_2\text{O}$ ($\text{R} = \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$) 较小时,原钠型沸石相保持不变,而其中的组成,如 Si/Al 比等往往发生一定程度的变化.如原始物料中 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3 \sim 4$, $\text{H}_2\text{O}/\text{R}_2\text{O} = 30 \sim 45$,当 $\text{K}_2\text{O}/\text{R}_2\text{O}$ 比小于 0.15 时,NaX 型沸石组成发生的变化如表 4.6 所示.这可能是由于 K^+ 离子不能进入 β 笼而使骨架电荷改变所造成的.当 $\text{K}_2\text{O}/\text{R}_2\text{O}$ 比大于 0.15 时,NaX 型沸石相变为 NaP 型沸石,如图 4.21 所示.

表 4.6 K-Na 原始凝胶中晶化得到的 NaX 化学组成

$\text{K}_2\text{O}/\text{R}_2\text{O}$ (原料中)	$\text{K}_2\text{O}/\text{R}_2\text{O}$ (沸石中)	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (沸石中)
0.02	0.04	2.65
0.05	0.09	2.58
0.10	0.14	2.44
0.15	0.17	2.39

在制取 Y 型沸石的原始凝胶中存在有 K^+ 离子,即使量很少,NaY 沸石很快相变成 NaP 型沸石和 W 型沸石.利用高岭土或江浮石为原料制备 NaX 或 NaY 型沸石时,往往易生成 NaP 型沸石,这是一个主要原因.

图 4.22 示出了 K^+ 离子对 NaY 型沸石相变的影响.

(2) 在 K^+ 离子存在下,易于生成含有混合阳离子型的新沸石相.如图 4.23 所

示,在 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20 \sim 28$, $\text{H}_2\text{O}/\text{R}_2\text{O} = 25 \sim 40$ 的原始物料中,随着 $\text{Na}_2\text{O}/\text{R}_2\text{O}$ 的降低或 $\text{K}_2\text{O}/\text{R}_2\text{O}$ 的增高,会发生 $\text{NaY} \rightarrow \text{D型} \rightarrow \text{L型}$ 相变. 在 NaY 型和 KL 型沸石之间,能生成 Na, K 混合型的 D 型 ($0.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.5\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4.8\text{SiO}_2 \cdot 6.7\text{H}_2\text{O}$) 与 T 型沸石 ($0.3\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.7\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6.9\text{SiO}_2 \cdot 7.2\text{H}_2\text{O}$). D 型, T 型和 L 型沸石都属于中硅沸石,结构与 NaY 型完全不一样.

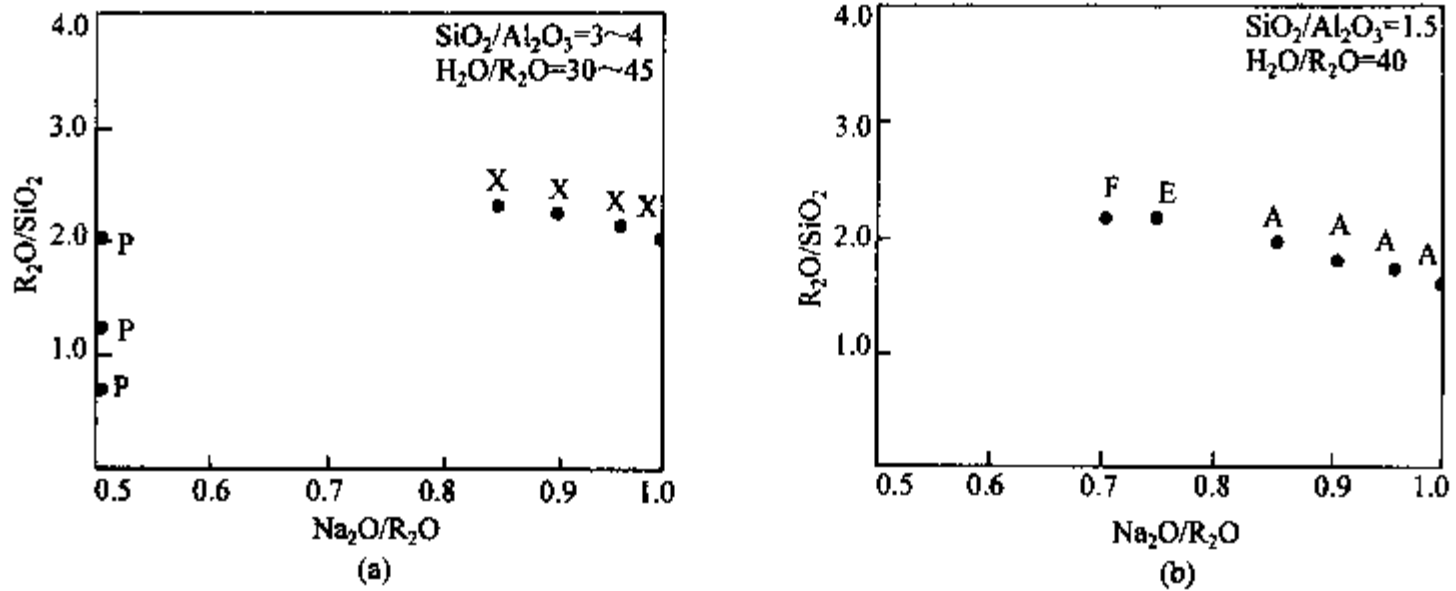


图 4.21 K^+ 离子对 NaX 型沸石相变(a)与 NaA 型沸石相变(b)的影响(100°C)

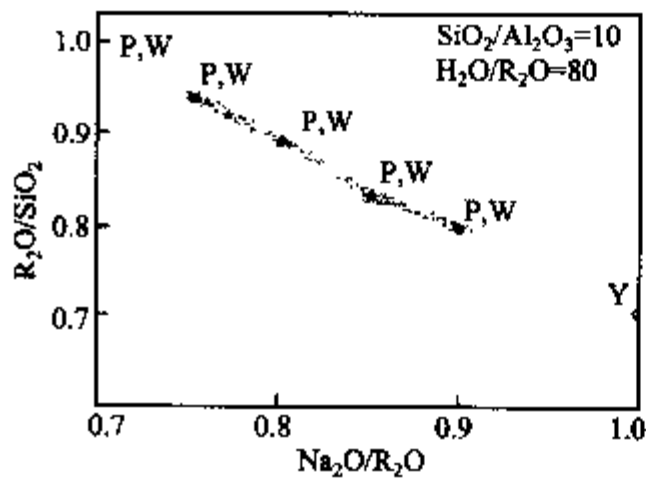


图 4.22 K^+ 对 NaY 型沸石相变的影响

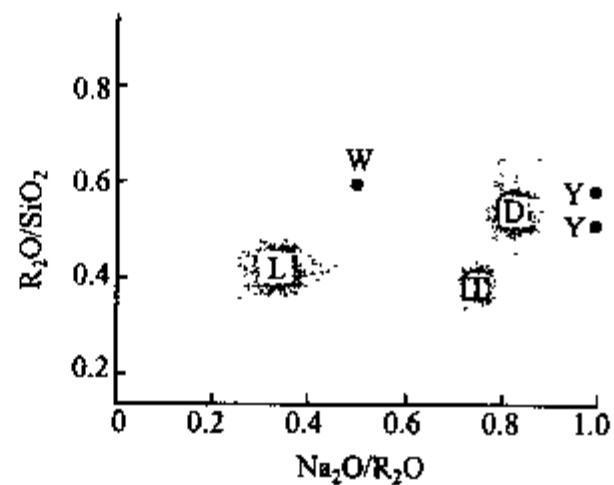


图 4.23 K^+ 离子对 NaY 型沸石相变的影响(100°C)
 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20 \sim 28$; $\text{H}_2\text{O}/\text{R}_2\text{O} = 25 \sim 40$.

在图 4.21(b)中, NaA 型沸石和 E 型沸石 ($0.4\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.5\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.0\text{SiO}_2 \cdot 3.3\text{H}_2\text{O}$) 有相同的 Si/Al 比和结构. 然而当 E 型向 KF 型相变时, Si/Al 比虽保持不变, 但其晶体结构发生了变化. KF 型沸石组成为 $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2.9\text{H}_2\text{O}$, 属四方晶系.

(3) 在 K^+ 离子存在下, 直接生成钾型沸石这类相变发生得较少. 如 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 10$, $\text{H}_2\text{O}/\text{R}_2\text{O} = 80$, $\text{R}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.8 \sim 1.0$ 时, 若其中 $\text{Na}_2\text{O}/\text{R}_2\text{O}$ 比从 1.0 降低到 0.9~0.7, 则 NaY 型沸石可直接变化成 KW 型(其中杂有 NaP 型沸石), 如

图 4.22 所示. 图 4.24 列出了 100°C 下, 总干凝胶中 SiO_2 占 68.72% (摩尔分数); 总物料中 H_2O 为 87~90% (摩尔分数) 时 T 型、D 型、L 型与 P 型沸石的晶化区域.

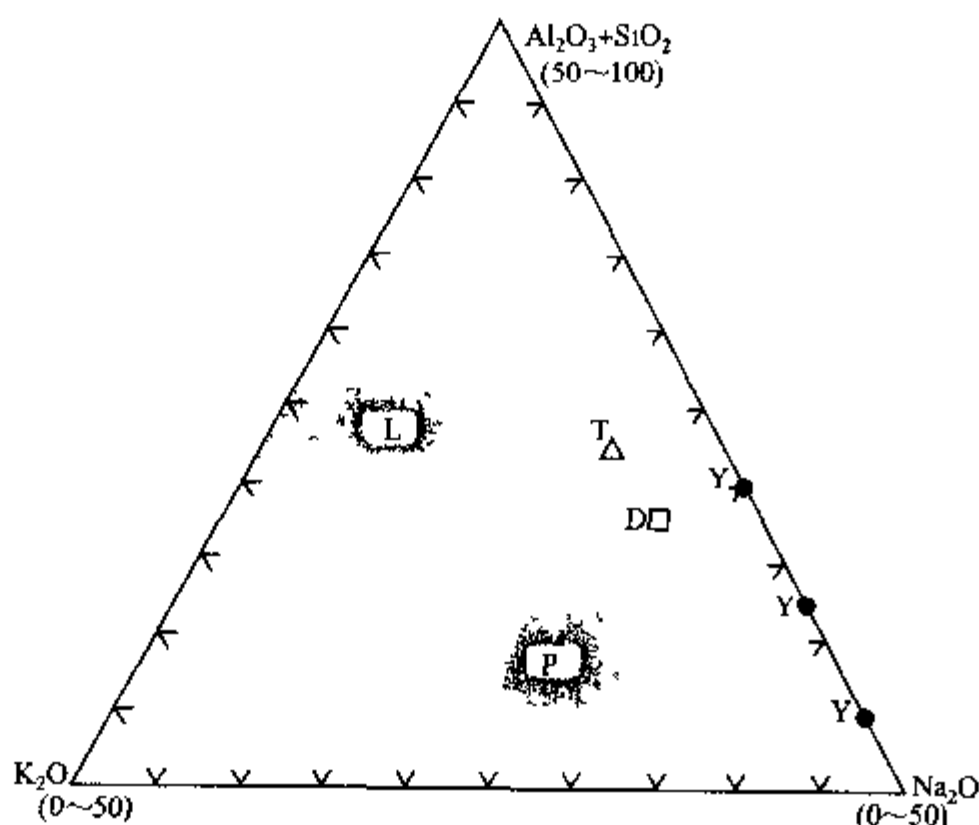


图 4.24 $\text{K}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系中 T 型、D 型、L 型与 P 型沸石的晶化区域
[100°C , SiO_2 68.72% (摩尔分数), H_2O 87%~90% (摩尔分数)]

在 $\text{K}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系中, 由于第二阳离子的存在使体系中的沸石发生类型变化, 可能与不同阳离子对生成沸石及其中的次级结构单元的模板作用有关.

4.2.2 磷酸铝的溶剂热合成路线

微孔材料合成的另一重大进展是 20 世纪 80 年代初期美国联合碳化物公司 (U. C. C) 的 Wilson S T 与 Flanigen E M 等地成功地合成了磷酸铝分子筛及其衍生物系列 (AlPO_4-n , SAPO_4-n 以及 MeAPO_4-n 等)^[23]. 至目前, 经结构测定的 AlPO_4-n 及其衍生物已达 60 余种, 其中大多数都经水热合成得到. 与沸石的水热合成有所不同, 微孔 AlPO_4 的水热合成绝大多数在微酸性或中性溶液中进行. 20 世纪 90 年代初徐如人等首次将有机溶剂热合成方法引入磷酸铝晶化体系, 获得了很大成功. 使用的溶剂主要有二醇和醇类化合物^[24,25], 最初的结果是在上述溶剂中成功地合成了已知结构、不同孔径的磷酸铝分子筛, 如 AlPO_4-5 , AlPO_4-11 和 AlPO_4-21 ; 后来在有机溶剂热体系中得到了一系列新结构, 包括一维链、二维层和三维微孔骨架结构, 并且它们多数都能得到大单晶. 在这些新结构中, JDF-20 是最为引人注目的. JDF-20 是主孔道为二十元环的三维磷酸铝骨架, 是目前国际上已发现的具有最大孔径的微孔磷酸铝晶体, 其 P/Al 为 6:5, 而不是通常的 1:1, 这是

因为骨架中含有 P—OH, JDF-20 骨架为一阻断结构(部分磷连有 OH, 因此只与 3 个铝相连). JDF-20 合成使用了一个很简单的模板剂——三乙胺. 但是 JDF-20 合成需要较小极性的溶剂, 如二甘醇、三甘醇、四甘醇或 1,4-丁二醇. 用高极性的溶剂(如乙二醇或乙醇), 在相同的合成条件下, 使用同样的反应组成得到的却是 $\text{AlPO}_4\text{-5}$. 另一个值得注意的是, JDF-20 在焙烧过程中发生固相转晶也生成 $\text{AlPO}_4\text{-5}$.

在 JDF-20 合成的基础上, 徐如人及其研究集体^[25-27]又在以醇类为主体的有机溶剂热条件下以几十种不同类型的有机胺作为结构导向剂合成出了一大批具有阴离子骨架的三维微孔磷酸铝以及为数众多的二维网状与一维链状磷酸铝. 这些二维网状与一维链状的磷酸铝, 有望通过立柱(pillaring)、配位聚合^[28]等途径, 增维而得到各种新型的三维微孔磷酸盐, 为微孔化合物的合成开拓了一条新的合成路线. 下面以醇热体系为例, 就这条合成路线相关的合成规律做比较详细的讨论.

在醇热体系下合成的磷酸铝除若干种在水热体系中已晶化得到的, 如 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 、 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 、 $\text{AlPO}_4\text{-21}$ 等外, 大量非致密相的磷酸铝通常都具有阴离子骨架, 它们的计量比有 AlPO_4 ^[29-37], AlP_2O_8 ^{3- [38-44]}, $\text{Al}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ ^{3- [45-52]}, $\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}$ ^{3- [39, 52-62]}, $\text{Al}_3\text{P}_5\text{O}_{20}$ ^{6- [48]}, $\text{Al}_4\text{P}_5\text{O}_{20}$ ^{3- [64-65]}, $\text{Al}_5\text{P}_6\text{O}_{24}$ ^{3- [66]}, $\text{Al}_{11}\text{P}_{12}\text{O}_{48}$ ^{3- [67-68]}, $\text{Al}_{12}\text{P}_{13}\text{O}_{52}$ ^{3- [69]} 和 $\text{Al}_{13}\text{P}_{18}\text{O}_{72}$ ^{3- [70]} 等等. 同由铝氧四面体(AlO_4)和磷氧四面体(PO_4)严格交替而构成的中性微孔磷酸铝 $\text{AlPO}_4\text{-}n$ 相比, 这些磷酸铝是包括 AlO_4 , AlO_5 , 和 AlO_6 在内的铝氧中心多面体和包括 PO_4 , $\text{PO}_3(=\text{O})$, $\text{PO}_3(\text{OH})$, $\text{PO}_2(=\text{O})(\text{OH})$, $\text{PO}_2(\text{OH})_2$ 及 $\text{PO}(=\text{O})(\text{OH})_2$ 在内的磷氧多面体严格交替构筑而成, 因此, 它们的骨架通常带有负电荷. 正是由于在结构中出现了 Al 原子的高配位状态和 P 原子与相邻的 Al 原子连接数小于 4 的情况才导致了这些骨架的 Al/P 比小于 1. 下面介绍一些在醇热体系中晶化磷酸铝的主要合成规律.

4.2.2.1 凝胶的组成对磷酸铝结构的影响

与水热合成体系的规律相似. 在醇热体系中, 一个结构通常是在一个特定的凝胶组成范围内生成, 并且还需要合适的温度和反应时间. 把这个合适的晶化范围找出来就绘成了一个晶化区域, 当一个体系可以生成几个不同的结构时, 生成这些结构的凝胶组成在晶化区域图上通常就表现为封闭的区域. 有时这些区域会有部分重叠, 在重叠的区域表示可以生成不止一种产物. 在研究的异丙醇铝-磷酸-六次甲基四胺-乙二醇体系中, 当固定异丙醇铝和乙二醇的摩尔比, 而只是改变磷酸和六次甲基四胺的摩尔比时, 我们在配比为 $\text{Al}(\text{OPr}^i)_3$ (异丙醇铝): $2.4\text{H}_3\text{PO}_4$: $3.0(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$: 30EG 及 $\text{Al}(\text{OPr}^i)_3$: $3.2\text{H}_3\text{PO}_4$: $3.6(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$: 30EG 的凝胶中(反应时间和反应温度均相同)分别得到了两种计量比和结构类型完全不同的阴离子微孔骨架磷酸铝 AlPO-CJB1 及 AlCJB2 . 在我们研究的异丙醇铝-磷酸-2-氨基吡啶-仲

丁醇体系中,我们在配比为 $\text{Al}(\text{OPr}^i)_3:2.4\text{H}_3\text{PO}_4:2.0, 2\text{-氨基吡啶}:20$ 仲丁醇和 $\text{Al}(\text{OPr}^i)_3:2.4\text{H}_3\text{PO}_4:4.0, 2\text{-氨基吡啶}:20$ 仲丁醇的凝胶中(反应温度相同但反应时间不同)分别得到了两种计量比和结构类型完全不同的具有阴离子骨架结构的微孔磷酸铝 AlPO-CJ4 和 AlPO-CJ5 ,再如在 $\text{Al}(\text{OPr}^i)_3\text{H}_3\text{PO}_4\text{-en-EG}$ 体系中,当凝胶组成分别为 $\text{Al}(\text{OPr}^i)_3-1.8\text{H}_3\text{PO}_4-6.0\text{en}-20\text{EG}$, $\text{Al}(\text{OPr}^i)_3-3.0\text{H}_3\text{PO}_4-2.5\text{en}-45\text{EG}$ 和 $\text{Al}(\text{OPr}^i)_3-12.5\text{H}_3\text{PO}_4-5.0\text{en}-80\text{EG}$ 时,产物分别为 $\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{20}\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_{23}^{[54]}$ (一种二维层), $\text{AlP}_2\text{O}_8[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3] \cdot [\text{NH}_4]^{[71]}$ (一种顶点共享的链)和 $\text{AlP}_2\text{O}_8\text{H}[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]^{[42]}$ (一种边共享的链)。

对醇热体系而言,除去上述的凝胶组成之外,醇的类型和性质将影响产物的生成,虽然一般而言影响不是十分明显,且对规律性的认识也还缺乏更深入的理解。然而在某些体系中醇对产物结构与类型的影响还是明显存在的。下面介绍一个在不同醇(ROH)体系中 $5\text{Et}_3\text{N-Al}_2\text{O}_3-1.8\text{P}_2\text{O}_3\text{-XROH}$ 于 180°C 晶化下产物与醇性质的关联。我们研究了 20 余种醇溶剂中产物的生成后,发现如下的规律^[27](表 4.7)。

在讨论凝胶组成对产物结构影响的同时,必须提到在醇热体系中少量水的存在以及水对醇热体系晶化和晶化产物的重要影响。醇热体系中一般铝源通常用薄水铝石(Al 为六配位)和异丙醇铝(Al 配位态为 $\text{AlO}_6:\text{AlO}_4=1:3$),磷源为 85% 的磷酸水溶液,因此在起始凝胶中往往就含有少量从磷酸中引入的水。如果合成体系采用醇热-氟离子体系,则氟源中也能引入少量水。

表 4.7 不同 E_N^T 醇溶剂的晶化产物

醇	E_N^T	晶化产物	醇	E_N^T	晶化产物
水	1.000	$\text{AlPO}_4\text{-5}$	1,4-丁二醇	0.704	JDF-20
丙三醇	0.812	$\text{AlPO}_4\text{-5}$	1,3-丁二醇	0.682	JDF-20
乙二醇	0.790	$\text{AlPO}_4\text{-5}$	四甘醇(tEG)	0.664	JDF-20
甲醇	0.762	$\text{AlPO}_4\text{-5}$	丁醇	0.602	AlPO-CI
1,3-丙二醇	0.747	$\text{AlPO}_4\text{-5}$	s-丁醇	0.506	AlPO-CI
二甘醇(DEG)	0.713	JDF-20	c-己醇	0.500	AlPO-CI
三甘醇(TEG)	0.704	JDF-20	t-戊醇	0.321	无定形

同有机溶剂相比,水的量很少。但是,这些少量水却起到了重要的作用。实验表明^[72],如果没有这些少量水的引入,则合成反应很难发生。体系中少量水起到重要作用的另一个例子就是在异丙醇铝-磷酸-三乙胺-四甘醇-水(额外加入)的合成体系中,其他条件不变,逐渐增加体系中水的量,产物的结构类型随着体系中额外加入水的量不同而变化。产物开始由一种一维磷酸铝链变为一种二维磷酸铝层,然后变为三维开放骨架磷酸铝 JDF-20,最后生成热力学上比较稳定的 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 和方石

英致密相. 这说明在醇热体系中, 水在晶化过程中起到了重要的作用. 由于在起始凝胶中加入的是 Al 原子和 P 原子互不相连的原料, 而产物却是 Al, O, P 等原子相互连接形成的无限骨架网络, 这说明在反应过程中发生了 Al—O—P 键的形成反应. 考虑到在合成过程中有机胺的引入又是十分必要的, 因此, 在晶化过程中将发生下列反应:

(1) 异丙醇铝的水解(提供 Al 源);

(2) 磷酸与异丙醇铝或者水解后的 Al 源的缩聚反应(Al 原子和 P 原子从原料中进入骨架, 形成骨架结构);

(3) 有机胺同磷酸发生的反应(酸碱反应).

在上述这些反应中都需要进行质子的传递, 而质子的传递需要水分子的参与(形成质化的水分子). 在进行合成实验时通常都是将磷酸分散到醇溶剂中, 磷酸中的水分子携带着磷酸上的部分质子也将被分散到醇溶剂中. 在凝胶中, 加入的有机胺作为有机碱将同醇溶剂中分散的质子结合, 并和磷酸中的 P—OH 基团或 P=O 基团发生反应形成 H 键. 而异丙醇铝中的异丙醇基也要得到质子变成异丙醇进入的凝胶中, 在异丙醇离开 Al 原子后就需要一个带负电性的基团去填补它的空位, 失去质子后的磷酸就可能填补异丙醇基离去形成的空位, 形成异丙醇铝的水解产物. 因此, 体系中磷酸量的多少就决定了在体系中最多能存在多少质子, 体系中水的量的多少就决定了有多少水分子能用于携带质子, 而有机胺结合质子的能力以及有机胺的量也将影响溶剂中质子数量的多少, 溶剂中的质子数对于异丙醇铝的水解和与磷酸的缩聚的快慢有着重要的影响, 异丙醇铝的水解和与磷酸的缩聚的快慢将对最后的产物的结构产生重要的影响. 此外, 加入的有机胺还可以同磷酸中的 P—OH 键通过给予 P—OH 质子或接受 P—OH 的质子与之形成强度不同的 H 键, 从而影响磷酸中 P—OH 键进入骨架的状态.

4.2.2.2 温度与时间对磷酸铝结构的影响

与水热体系一样, 一种产物可以从某反应体系在一定温度范围内晶化一定时间后得到. 若是超出了这个特定的时间和温度范围, 则会得到另一种产物(发生了转晶). 在特定的温度范围内, 温度的升高会缩短反应时间. 在某些情况下, 不同的晶化温度会得到不同的晶化产物, 有时甚至在同一温度下随晶化时间不同, 产物结构也不同. 这是因为某些结构生成后, 在晶化条件下并不稳定, 它将向在此条件下热力学稳定相转变. 如我们在合成 AlPO-CJB1 时, 当将温度设定为 180℃ 时, 放置 5d 而未晶化, 当延长反应时间到 8 天时仍然未晶化, 当将温度设定为 195℃ 时, 5d 后得到大单晶, 当将温度设定在 200℃ 时, 4d 后得到大单晶. 另一个例子是 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.8\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4.7\text{Et}_3\text{N} \cdot 18\text{TEG}$ 180℃ 晶化 5d 可得具有二十元环主孔道的 JDF-20, 然而当温度升至 200℃ 晶化时, 则晶化产物为具有十二元环的 AlPO_4 -5 分子筛.

4.2.2.3 结构导向剂的类型对磷酸铝结构的影响

近 20 年来,人们已经使用百余种有机胺作为模板剂(或结构导向剂),合成了几十种磷酸铝分子筛及微孔化合物.为了研究模板剂有机胺对晶化产物结构的影响,我们按照不同的分类标准将这些有机胺分为:单胺,多胺;直链胺,带支链的胺,环胺;芳香胺,脂肪胺;伯胺,仲胺,叔胺,季胺盐等,来研究它们的结构导向作用.由于不同的胺有着不同的质子化能力(碱度,与胺的电子效应和空间效应有关)和不同的与体系中 P—OH 基团成氢键的能力,从而影响原始物料中异丙醇铝的水解速度和水解后与磷酸的缩聚速度,进而影响原料中 Al 原子和 P 原子进入骨架的配位状态,导致不同结构的生成.

根据已经报道的在醇体系下的合成研究以及近期我们的合成研究结果总结了下列一些合成规律:

(1) 提供 H 原子与磷酸成 H 键能力较弱的环状单胺,单仲胺,或单芳香胺容易导致磷酸铝结构中出现端连的 P—OH 键,而提供 H 原子与磷酸成 H 键能力较强的链状伯胺或链状多胺则容易导致磷酸铝结构中出现端连的 P—O 键.表 4.8 和表 4.9 分别给出了在醇热体系下合成的 Al/P 比 2/3 和 3/4 的层状磷酸铝的模板剂.

表 4.8 醇热体系下合成 Al/P 比 2/3 的层状磷酸铝所用的模板剂及溶剂

序号	Al 的配位情况	P 的配位情况	模板剂	溶剂
1	2AlO ₄	2PO ₃ (=O), PO ₂ (=O)(OH)	环戊胺	四甘醇
2	2AlO ₄	2PO ₃ (=O), PO ₃ (=O)(OH)	环己胺	四甘醇
3	2AlO ₄	2PO ₃ (=O), PO ₃ (=O)(OH)	环己胺	四甘醇
4	2AlO ₄	2PO ₃ (=O), PO ₂ (=O)(OH)	仲丁胺	仲丁醇
5	AlO ₄ , AlO ₅	PO ₄ , PO ₃ (OH), PO ₂ (=O)(OH)	吡啶	仲丁醇
6	AlO ₄ , AlO ₅	PO ₄ , PO ₃ (OH), PO ₂ (=O)(OH)	4-甲基吡啶	仲丁醇
7	2AlO ₄	PO ₃ (=O), PO ₃ (OH), PO ₂ (=O)(OH)	2,2,6,6-四甲基哌啶	仲丁醇

注:7 种层状磷酸铝的结构式:1. [Al₂P₃O₁₂H][C₅H₉NH₃]₂; 2. [Al₂P₃O₁₂H][C₆H₁₁NH₃]₂; 3. [Al₂P₃O₁₂H][C₆H₁₁NH₃]₂; 4. [Al₂P₃O₁₂H][2-BuNH₃]₂; 5. [Al₂P₃O₁₂H₂][PyH]; 6. [Al₂P₃O₁₂H₂][C₆NH₈]; 7. [Al₂P₃O₁₂H₂][C₉H₂₀N].

表 4.9 醇热体系下合成 Al/P 比为 3/4 的层状磷酸铝所用的模板剂及溶剂

序号	Al 的配位情况	P 的配位情况	模板剂	溶剂
1	3AlO ₄	4PO ₃ (=O)	乙胺	乙二醇, 仲丁醇
2	3AlO ₄	4PO ₃ (=O)	丙胺	仲丁醇
3	3AlO ₄	4PO ₃ (=O)	丁胺	丁醇

续表

序号	Al 的配位情况	P 的配位情况	模板剂	溶剂
4	3AlO ₄	4PO ₃ (=O)	1,2-丙二胺	乙二醇
5	3AlO ₄	4PO ₃ (=O)	环丁胺, 哌啶	三缩四乙二醇
6	3AlO ₄	4PO ₃ (=O)	三乙胺	聚乙烯醇
7	3AlO ₄	4PO ₃ (=O)	异丙醇胺	异丙醇胺
8	3AlO ₄	4PO ₃ (=O)	1,2-二甲基咪唑	二缩三乙二醇
9	2AlO ₄ , AlO ₅	2PO ₄ , PO ₃ (=O), PO ₂ (=O)(OH)	咪唑	仲丁醇
10	3AlO ₄	4PO ₃ (=O)	乙二胺	乙二醇
11	3AlO ₄	4PO ₃ (=O)	二乙烯三胺	乙二醇
12	3AlO ₄	4PO ₂ (=O)	三乙烯四胺	乙二醇
13	3AlO ₄	4PO ₂ (=O)	1,5-戊二胺	二缩三乙二醇
14	3AlO ₄	4PO ₃ (=O)	2-甲基-1,5-戊二胺	二缩三乙二醇
15	3AlO ₄	4PO ₃ (=O)	1,2-环己二胺	仲丁醇
16	3AlO ₄	4PO ₃ (=O)	四甲基乙二胺	二缩三乙二醇

注: 16 种层状磷酸铝的结构式: 1. [Al₃P₄O₁₆][CH₃CH₂NH₃]₃; 2. [Al₃P₄O₁₆][CH₃NH₃]₂; 3. [Al₂P₃O₁₂H][C₆H₁₁NH₃]₂; 4. [Al₂P₃O₁₂H][2-BuNH₃]₂; 5. [Al₂P₃O₁₂H₂][PyH]; 6. [Al₂P₃O₁₂H₂][C₆NH₈]; 7. [Al₂P₃O₁₂H₂][C₉H₂₀N]; 8. [Al₃P₄O₁₆][C₃H₉N₂][NH₄]; 9. [Al₃P₄O₁₆H][C₃N₂H₅]₂; 10. [Al₃P₄O₂₀][C₆N₂H₂₃]; 11. [Al₃P₄O₁₆][H₃N(CH₂)₂NH₃]_{1.5}; 12. [Al₂P₃O₁₆][C₆N₄H₂₁]; 13. [Al₃P₄O₁₆][NH₃(CH₂)₅NH₃][C₅H₁₀NH₂]; 14. [Al₃P₄O₁₆][H₃NCH₂CH₂CH₂CH₂CH₃NH₃]; 15. [Al₃P₄O₁₆][C₆H₁₆N₂]_{1.5}; 16. [Al₃P₄O₁₆][(CH₃)₂NHCH₂CH₂NH(CH₃)₂][H₃O].

在 Al/P = 2/3 的磷酸铝结构中无一例外地都存在 P—OH 键, 而合成这些磷酸铝所用的模板剂分别为: 环己胺、环戊胺、吡啶、2,2,6,6-四甲基哌啶、2-丁胺、4-甲基吡啶. 在 Al/P = 3/4 的磷酸铝结构中, 除了 [Al₃P₄O₁₆H]2[N₂C₃H₅]₂ 之外, 不仅所有的 P 原子都是 3 桥连 (共享 3 个 O 原子与相邻的 Al 原子), 并且每一个 P 原子的第四个端连键都是 P=O 键. 合成 Al/P = 3/4 的磷酸铝所用的模板剂有: 乙胺、丙胺、丁胺、1,2-丙二胺、环丁胺和哌啶、三乙胺、异丙醇胺、1,2-二甲基咪唑、咪唑、乙二胺、二乙烯三胺、三乙烯四胺、1,5-戊二胺、2-1 甲基-1,5-戊二胺、1,2-环己二胺、四甲基乙二胺等. 上述现象产生的原因可能是, 如果有有机胺提供 H 原子与磷酸成 H 键的能力较弱, 则它们在反应中就可能成为 H 的受体, 与磷酸形成 P—OH…NR 型 H 键, 从而稳定 P—OH 上的 H 原子, 保护该 H 原子不与异丙醇铝发生缩聚反应, 最后使 P—OH 键进入骨架; 而如果有有机胺提供 H 原子与磷酸成 H 键的能力较强, 则它们在反应中就可能成为 H 的给体, 与磷酸形成 P—HO…HNR 型 H 键, 从而使 P—OH 上的 H 原子活化, 使之容易离去. 一个很典型的例子就是 Ozin^[49] 等用环己胺在四甘醇中合成出 Al/P = 2/3 的含有 P—OH 键的层状磷

酸铝,而我们使用仅比环己胺多一个氨基的 1,2-环己二胺在相同的溶剂四甘醇中进行合成时,则得到了 Al/P=3/4 的含有 P=O 键的层状磷酸铝.

(2) 当使用提供 H 原子能力较弱而碱性较强的芳香性, 环形或笼形有机胺作模板剂时, 容易使原料中的 Al 原子以高配位的形式进入骨架. 表 4.10 给出了在醇热体系下已经合成出的结构中含有 5 和/或 6 配位 Al 原子的磷酸铝所使用的模板剂.

表 4.10 溶剂热体系下合成磷酸铝结构中含有 5 和/或 6 配位 Al 所用的模板剂

序号	Al 的配位情况	P 的配位情况	模板剂	溶剂
1	2AlO ₄ , AlO ₅	2PO ₄ , PO ₃ (=O), PO ₂ (=O)(OH)	咪唑	仲丁醇
2	AlO ₄ , AlO ₅	PO ₄ , PO ₃ (OH), PO ₂ (=O)(OH)	吡啶	仲丁醇
3	AlO ₄ , AlO ₅	PO ₄ , PO ₃ (OH), PO ₂ (=O)(OH)	4-甲基吡啶	仲丁醇
4	2AlO ₄ , 2AlO ₅	4PO ₄ , PO ₂ (=O)(OH)	1,6-2 己二胺	乙二醇
5	2AlO ₅	2PO ₄ , PO ₃ (=O)(OH)	2-氨基吡啶	仲丁醇
6	AlO ₆	2PO ₃ (OH)	2-氨基吡啶	仲丁醇
7	9AlO ₄ , 2AlO ₆	12PO ₄	六次甲基四胺	乙二醇
8	8AlO ₄ , 4AlO ₅	13PO ₄	六次甲基四胺	乙二醇

注: 8 种磷酸铝的结构式: 1. [Al₃P₄O₅₆H][C₃N₂H₅]₂; 2. [Al₂P₃O₁₂H₂][PyH]; 3. [Al₂P₃O₁₂H₂][C₆NH₈]; 4. [Al₄P₃O₂₀H][C₆H₁₈N₂]; 5. [Al₂P₃O₁₂H₂][H₃O]; 6. [AlP₂O₆(OH)₂][H₃O]; 7. [(CH₂)₆N₄H₃·H₂O][Al₁₁P₁₂O₄₈]; 8. [Al₁₂P₁₃O₅₂][(CH₂)₆N₄H₃].

在已经报道的由醇体系结晶出的磷酸铝结构中, 合成含有 6 配位 Al 原子使用的模板剂有咪唑, 合成含有 5 配位 Al 原子使用的模板剂有咪唑、吡啶、4-甲基吡啶和 1,6-己二胺. 由此可以看出, 除 1,6-己二胺外, 其他有机胺的碱性都较强 (如吡啶 pK_a=5.25, 4-甲基吡啶 pK_a=6.02, 咪唑 pK_a=6.95). 事实上, 当我们使用碱性较强的 2-氨基吡啶进行溶剂热合成时, 我们合成出了骨架中 Al 原子全是 6 配位的 AlPO-CJ4, 当我们使用碱性较强的六次甲基四胺时, 又分别合成出了含有 5 配位 Al 原子的 AlPO-CJB1 和含有 6 配位 Al 原子的 AlPO-CJB2. 我们最近确定的一个磷酸铝单晶结构具有计量比 [Al₂P₃O₁₂H₂][H₃O] (AlPO-CJ5), 三维骨架结构, 其中所有的 Al 原子均为与氧原子 5 配位, 三个结晶学独立的 P 原子中有两个是 4 连接, 第三个是 2 连接, 合成该结构的有机添加物是 2-氨基吡啶, 而在最终的结构中却没有出现 2-氨基吡啶. AlPO-CJ4 和 AlPO-CJ5 都是在异丙醇铝-磷酸-2-氨基吡啶-仲丁醇体系中合成的.

(3) 体积较大的有机胺适合在强极溶剂中做模板剂, 在弱极性溶剂中得不到包含有机胺的磷酸铝晶体, 只得到无定形或致密相. 如当我们用多乙烯多胺 [H₂N(C₂H₄N)_nH, n≥5] 做模板剂进行合成反应, 当我们使用极性较小的仲丁醇, 或三

缩四乙二醇时,只能得到未晶化的凝胶,而当使用极性较强的乙二醇为溶剂时,可以得到开放骨架磷酸铝晶体粉末,但是,很难得到大单晶。

(4) 链状多胺在乙二醇体系中容易合成出 $Al/P=3/4$ 的层状磷酸铝。如乙二醇、二乙烯三胺和三乙烯四胺在乙二醇中都可以合成出 $Al/P=3/4$ 的层状磷酸铝(见表 4.9),可以预期使用四乙烯五胺在乙二醇中也可合成出 $Al/P=3/4$ 的层状磷酸铝。事实上,我们使用四乙烯五胺在乙二醇中的确成功地合成出了 $Al/P=3/4$ 的层状磷酸铝,并对其进行了单晶结构解析。

(5) 如果使用芳香胺做模板剂,并使用仲丁醇做溶剂,则较容易使原料中的 Al 原子以高配位的形式进入骨架。如在仲丁醇体系中,共使用了 2,2,6,6-四甲基哌啶、三乙胺、丙胺、1,2-环己二胺、仲丁胺、咪唑、4-甲基吡啶、吡啶等 8 种有机胺做模板剂(见表 4.11),结果合成骨架中出现 5 或 6 配位的 Al 原子的有机胺为咪唑、4-甲基吡啶、吡啶等三种芳香胺。而我们使用碱性较强的 2-氨基吡啶做模板剂时,合成出了骨架中 Al 原子全是 6 配位的三维微孔磷酸铝骨架 AlPO-CJ4 和骨架中 Al 原子全是 5 配位的三维微孔磷酸铝骨架 AlPO-CJ5。AlPO-CJ4 是第一个结构中 Al 原子全是 6 配位的三维磷酸铝骨架结构,AlPO-CJ5 是第一个结构中 Al 原子全是 5 配位的三维磷酸铝骨架结构。

表 4.11 仲丁醇体系下磷酸铝的合成

序号	Al 的配位情况	P 的配位情况	模板剂
1	$2AlO_4, AlO_5$	$2PO_4(\equiv O), PO_3(\equiv O), PO_2(\equiv O)(OH)$	咪唑
2	AlO_4, AlO_5	$PO_4, PO_3(OH), PO_3(\equiv O)(OH)$	吡啶
3	AlO_4, AlO_5	$PO_4, PO_3(OH), PO_2(\equiv O)(OH)$	4-甲基吡啶
4	$2AlO_5$	$2PO_4, PO_2(OH)_2$	2-氨基吡啶
5	AlO_6	$2PO_3(OH)$	2-氨基吡啶
6	$2AlO_4$	$2PO_3(\equiv O), PO_3(\equiv O)(OH)$	仲丁胺
7	$2AlO_4$	$PO_3(\equiv O), PO_3(OH), PO_2(\equiv O)(OH)$	2,2,6,6-四甲基哌啶
8	$3AlO_4$	$4PO_3(\equiv O)$	丙胺
9	$2AlO_4, AlO_5$	$2PO_4, PO_3(\equiv O), PO_3(\equiv O)(OH)$	咪唑
10	$3AlO_4$	$4PO_3(\equiv O)$	1,2-环己二胺
11	AlO_4	$2PO_2(\equiv O)(OH)$	三乙胺

注:1. $[Al_3P_4O_{36}][C_2N_3H_5]_2$; 2. $[Al_2P_3O_{32}H_2][PyH]$; 3. $[Al_2P_3O_{12}H_2][C_{60}NH_6]$; 4. $[Al_2P_3O_{12}H_2][H_3O]$; 5. $[AlP_2O_6(OH)_2][H_3O]$; 6. $[Al_2P_3O_{12}H][2-BuNH_3]_2$; 7. $[Al_2P_3O_{12}H_2][C_9H_{20}N]$; 8. $[Al_3P_4O_{16}][CH_3(CH_2)_2NH_3]_{1.5}$; 9. $[Al_3P_4O_{36}H][C_3N_2H_5]_2$; 10. $[Al_3P_4O_{16}][C_6H_{16}N_2]_{1.5}$; 11. $[AlP_2O_6H_3][Et_3NH]$ 。

(6) 在合成具有 Al/P 比为 $3/4$ 的层状磷酸铝时,当使用成 H 键能力较弱的大尺寸叔胺时,通常在最终的结构中都要引入质子化的水分子或者铵离子。这些额外

物种的引入一方面可以增强客体物种同主体无机层的非键相互作用以稳定无机层,另一方面也起到了电荷平衡的作用.如已经报道的使用1,2-二甲基咪唑做模板剂时,在最终的结构中引入了额外的铵离子,当我们使用尺寸较大的四甲基乙二胺时,在我们的最终结构中也出现了质子化的水分子.

根据大量的实验事实,人们认为有机胺阳离子在合成中起着一定的模板作用,这主要是因为许多情况下模板剂分子的大小和形状与生成结构的孔道或笼的大小和形状有一定的关系.例如ZSM-5的合成,模板剂四丙基铵(TPA)被发现位于ZSM-5的两个走向不同孔道的交叉处,四个丙基链伸向四个不同的孔道.许多研究表明这些沸石生成是通过硅、铝酸盐与物种围绕有机阳离子聚合并生成三维结构.然而,事实并不是这样简单,例如,使用其他的有机化合物也可以合成ZSM-5,甚至在纯无机体系中也可以合成ZSM-5.相反,通过改变条件和反应组成,一种有机物能导致几种骨架结构的生成.并且,模板剂的尺寸和形状与孔道或笼的尺寸和形状的关系有时并不密切.例如,可以合成 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ (AFI)的有机胺至少有85种,能合成 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ (AEL)的有机胺超过20余种等等.然而它们的分子大小和形状各有不同.一种有机胺又能生成多种结构,例如,二丙胺(Pr_2NH)可以生成 $\text{AlPO}_4\text{-8}$ (AET), $\text{AlPO}_4\text{-11}$ (AEL), $\text{AlPO}_4\text{-31}$ (ATO), $\text{AlPO}_4\text{-39}$ (ATN), $\text{AlPO}_4\text{-41}$ (AFO), $\text{MgAlPO}_4\text{-46}$ (AFS), $\text{CoAlPO}_4\text{-50}$ (AFY)等结构.而那些大孔磷酸盐结构诸如VPI-5, JDF-20, $\text{AlPO}_4\text{-8}$, Cloverite, ULM-5和ULM-16所含的客体分子都是些小的有机胺或水,并不是用大尺寸模板剂来填充大孔道或笼.在这些情况下,有机胺可能不是起着真正的模板作用,因此它们应该被称为结构导向剂更为合适.

在有的合成实验中,可能是无机和有机分子级的物种之间的协同合作使各自独立的原料物种自组装成一维,二维或三维有序排列结构.而在微孔化合物的合成过程中,各原料物种之间不可避免地要发生相互作用,这些相互作用很复杂,其中包括物种间的H键相互作用,范德华相互作用和库仑相互作用.这三种相互作用的本质是物种间的电磁相互作用.电磁相互作用的强度与物种间的距离和电荷的多少相关.在携带相同电荷量的情况下,物种上的电荷分布就影响着物种间相互作用的强弱.因此,无机物种和作为添加剂加入的有机物种上的电荷分布就对它们之间相互作用的强度有着重要的影响,而有机物种本身的特点(如体积,形状,质子化能力,能够用于质子化的H原子数目等)则决定了这些相互作用(H键相互作用,范德华相互作用和库仑相互作用)中的哪一种相互作用将在最终的结构形成上起到主导作用.事实上,我们发现在有机物种的电荷密度和无机骨架的电荷密度之间存在着某种匹配关系,这种关系的存在可能表明在无机结构形成的初期,有机物种和无机物种之间的协同相互作用在无机物种自组装形成无限结构的过程中起着重要的作用.这种匹配关系也许暗示着某种更加基本的作用在决定着某种特定无机骨架结构的生成.具体实例可见文献[73].关于结构导向剂与模板效应问题将在后

面的章节中作进一步讨论.

4.2.3 微波辐射下的分子筛晶化合成

微波作为一种能源正以非常迅速的步伐进入化学反应,且应用面愈来愈广.微波作用下分子筛的合成与改性是其中重要的一个方面.从原理上讲,微波介电加热效应、微波离子传导损耗及局部过热效应等是加速化学反应的主要因素.微波这种原位(in situ)能量转换加热模式具有许多独特之处,微波与分子的耦合能力依赖于分子的性质,这就有可能控制材料的性质和产生反应的选择性,也就是说一种反应物或达到决定反应速率的过渡态配合物或中间体能有选择地吸收微波能,从而引起大的速率增加.除了加热效应之外,微波可能还使一些分子的空间结构发生变化,使一些化学键断裂或使分子活化,而促进多种类型的化学反应.目前对于微波的非热效应从理论上和实验上解释都还不完善,且有相左的观点,如与耗散结构理论有关的观点就是其中的一个.关于微波促进化学反应以及分子筛晶化等的理论问题,尚有待进一步深入的研究.

微孔化合物的微波辐射晶化法是 20 世纪 70 的年代才发展起来的新的合成路线.此法具有条件温和、能耗低、反应速率快、粒度均一且小的特点.例如 NaA 沸石,在常压微波作用下很短时间,甚至 1min 即可合成出结晶度较高的晶体.因此,这种新的合成路线预计能实现快速、节能和连续生产分子筛的目标.本节主要介绍微波法合成 NaA 型沸石与微孔 APO-5 以及 Ce- β 型沸石的离子交换反应.其他成功的例子,如 FeAPO₄-5, CoAPO-5, CoAPO-44 等杂原子微孔化合物的微波合成, Na-X 与 Na-Y 型沸石, ZSM-5, TS-1, VPI-5 等^[74]微孔化合物的微波法合成,应用于制备分子筛膜^[75],将盐类或氧化物分散到分子筛孔道中去,以及修饰、改性孔道组分与结构^[76]等等也已见报道.

4.2.3.1 NaA 沸石的合成

A 型沸石是目前应用很广泛的分子筛.基于微波辐射晶化法有其独特的优点,在我们的实验室中开展了微波辐射法合成 NaA 沸石的研究,主要结果如下:

如用微波频率为 2 450MHz,100% 的微波功率为 650W,在 10%~50% 微波档下辐射 5~20min.实验表明:(1)在如下原料配比范围:(1.5~5.0)Na₂O:1.0Al₂O₃:(0.5~1.7)SiO₂:(40~120)H₂O 能很好地得到 NaA 型沸石晶体,扫描电镜照片表明样品粒度很小($\sim 0.3\mu\text{m}$).如 H₂O/Al₂O₃ ≥ 150 ,出现无定形;Na₂O/Al₂O₃ ≥ 8.0 则全部生成羟基方钠石, SiO₂/Al₂O₃ = 2.0 时,无 NaA 晶体生成.(2)当微波功率较大时,微波作用时间就短一些,反之亦然.综合地看,20% 微波功率下作用 15~20min 容易控制,能得到较高结晶度的 NaA 沸石.功率较大(如 50%)易在 NaA 中出现羟基方钠石杂晶.(3)陈化和搅拌是合成 NaA 沸石的关键步骤.

关于“陈化”对 NaA 型沸石微波晶化的影响,1997 年 Slangen P M^[78]曾作过专门的讨论,以 $1.5\text{Na}_2\text{O}:1\text{Al}_2\text{O}_3:1\text{SiO}_2:96.5\text{H}_2\text{O}$ 晶化体系为对象,经过不同时间的室温陈化后,在 100°C 下微波辐射晶化 5min. 其结果见表 4.12.

表 4.12 陈化对微波辐射下晶化产物的影响

陈化时间/min	产物
5	100% 无定形相
60	<10% HS + >90% 无定形相
120	<10% HS + >90% 无定形相
180	>80% NaA + <10% HS + <1% 无定形相
240	>90% NaA(0.4-2 μm) + <10% HS
20h	100% NaA 0.1-0.4 μm

从上列结果可明显地看到晶化前的“陈化”对晶化产物的影响.

为了验证陈化期对晶化的作用,作者曾取少量经陈化 20h 的无定形凝胶以 10wt% 的量加入到上述未经陈化的晶化体系中,在 100°C 下经微波晶化 5min, 结果产物全部为 NaA 型沸石. 这说明经 20h 陈化的凝胶中已有适量的晶核存在,短时间的微波辐射大大加速了非自发成核的晶化过程. 这种现象在众多微孔晶体的微波辐射晶化合成过程中时常会发现. 同时也说明微波辐射在沸石内的能量转换,其机制与一般加热不同. Whittington 认为是离子传导,特别是沸石存在的 Na^+ 与水分子的偶极转动导致,他的这种观点还被用来解释下列实验结果^[79]: 将 NaA 型沸石直接加热至 800°C , 经研究 NaA 晶格崩塌成无定形,最后成致密相黝黑石(nepheline). 然而如将 NaA 型沸石在 300W 家用微波(2.45GHz)下辐照若干小时, NaA 型沸却通过内部晶格的重排直接转晶成同样具有六元环与八元环结构的 carnegiete. 这个过程中 Na^+ 起着重要的离子传导作用.

4.2.3.2 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 的微波合成

$\text{AlPO}_4\text{-5}$ 分子筛的合成一般采用水热晶化法,以 H_3PO_4 作磷源,氧化铝作铝源,以氢氧四乙基胺(TEAOH)或三乙胺做模板剂,并以盐酸或氨水调节反应混合物的酸碱度. 将一定计量反应物料搅拌均匀后,装在封闭聚四氟乙烯反应罐中,在 10%~40% 的微波功率下作用 7~25min, 得 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 原粉,其 X 射线粉末衍射图(XRD)与文献完全一致. 电镜照片表明样品粒度很小(50nm~0.3 μm)且均匀,而用传统水热晶化法,粒度常常大于 5 μm . 一般在 10%~40% 微波功率下,微波辐射时间为 7~25min 就能合成出 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 分子筛,而传统方法至少需要 5h. 实验还表明用微波法进行 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 合成,反应混合物配比的范围比传统水热法要拓宽一些,特别是比较昂贵的模板剂用量可较常规水热法少. 近期 Yamanaka. S 还报道了在微波辐射条件下甚至不用模板剂即可合成 $\text{AlPO}_4\text{-H}_1$, -H_2 (AHT) 与 -H_3 (APC) 的有

趣结果^[77].

与上述二例相仿,近 10 年来已用微波辐射法合成出众多不同类型的微孔晶体,并发现这条合成路线具有许多优点,如产物粒度均匀,能较易选择性地控制晶貌,合成的反应混合物配比范围较宽,反应时间很短等.预期这种合成方法能在快速、节能和连续生产微孔化合物方面取得新的结果.

1998 年 Braun I 等^[80]已根据上述合成路线的特点,在微波辐射条件下应用加压管式反应器(图 4.25),在其中进行连续流动的 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 晶化反应:将反应物料 $1.0\text{Al}_2\text{O}_3:1.0\text{P}_2\text{O}_5:1.5\text{Pr}_3\text{N}:150\text{H}_2\text{O}$,充分搅拌混合打浆,用泵从反应器进口打入浆料[管式反应器的最优反应参数为:流速 $900\text{cm}^3/\text{h}$ (居留时间 8min),温度 $180\sim 190^\circ\text{C}$],经连续反应若干循环后,反应凝胶浆料全部晶化,产物尺寸为 $1\sim 10\mu\text{m}$. Park S E^[81]等又报道在管式微波反应装置中连续快速晶化 ZSM-5 与 NaY 型沸石获得很好结果,为大规模工业化生产提供了技术基础.

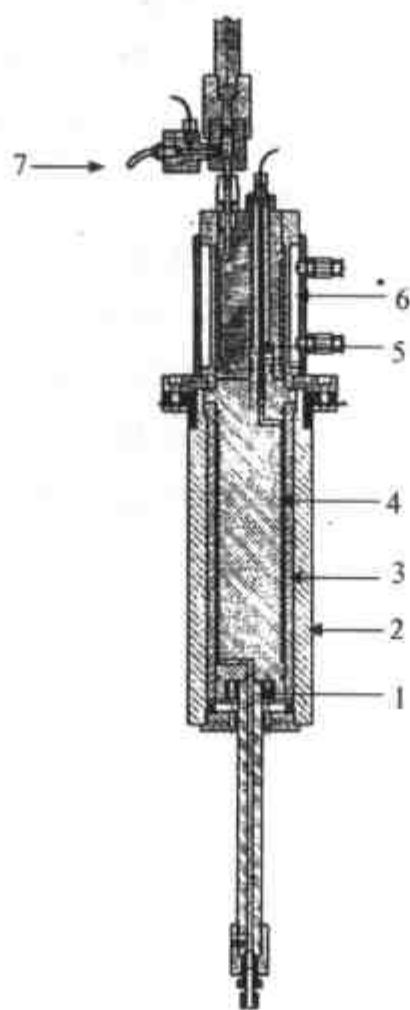


图 4.25 微波辐射连续流动加压晶化反应器
1. 反应物进口;2. 压力护封(pressure Jacket);3. 绝热套(isolation jacket);4. 微波加热腔中的反应管线圈(reactor tube coil in the microwave cavity);5. 热电偶;6. 冷却套;7. 产物出口.

4.2.3.3 沸石分子筛的离子交换

将沸石分子筛与 0.05mol/L 的稀土离子溶液按 $l/s = 25$ 配成浆液,盛于反应容器中,置于微波炉(功率为 650W,微波频率为 2.45GHz)内的旋转托盘上,以微波炉 20% 功率档加热一定时间,产物经洗涤、抽滤、烘干后用于测试。

用微波辐射法进行了 Ce^{3+} , Eu^{3+} , Sm^{3+} 离子与 Beta 沸石(BEA)的离子交换反应,制得了 Ce-Beta, Eu-Beta, Sm-Beta 稀土沸石样品。

微波法制得的 Ce-Beta 沸石的激发和发射光谱与常规法相比, Ce^{3+} 离子的激发光谱变化不大,但发射光谱至少由三个谱带构成,最强峰位于 400nm. 在微波作用下水分子和稀土离子运动速率比一般加热要快得多,动能也大,稀土离子可进入到较难交换的 c 方向孔道中,使发射光谱能量分布发生较大变化,这是微波加热离子交换法的优点之一。

实验考察了微波加热时间和交换液中稀土离子浓度对沸石中稀土离子发光强度的影响,结果表明微波加热法中铈离子浓度大一些,进入的稀土离子量就多些,交换度大些,这是微波法的又一优点。

固定交换液中稀土离子浓度和微波加热功率,不同交换时间对样品发光强度的影响也与常规法不同,达到 Ce^{3+} 发光浓度猝灭的时间,微波法为 8min,而常规法则需 8h,由此可见微波法进行离子交换的速率要快得多,这是第三个优点。

总之,在微波辅助下进行沸石离子交换是可行的. 它具有方便、快速、交换度高,可交换常规方法不易进入位置的离子,尤其适用于实验室制备小批量离子交换型沸石分子筛样品. 仅就目前的结果看,微波法应用在微孔晶体的合成、修饰改性、二次合成、微孔材料,如超微粒、纳米态与膜等的制备等方面均已表现出一定的成功与特点. 目前已引起分子筛化学界的广泛研究兴趣。

4.2.4 氟离子存在下的水热合成路线

所谓氟离子水热合成是指当氟离子存在下硅铝沸石与以 $AlPO_4 \cdot n$ 为主的微孔磷酸盐的水热(或溶剂热)晶化合成. 这条合成路线有本身的特色,且为微孔化合物的水热晶化合成中引入其他络离子或螯合剂创造了一个良好的开端。

4.2.4.1 沸石的合成

最早将 F^- 引入沸石晶化过程的是 Flanigen E M,她首次使用 F^- 代替 OH^- 作为矿化剂,在水热条件下晶化合成沸石分子筛. 其后,法国 Mulhouse 的 Guth J L 与 Kesser H^[82] 在此领域作了大量系统的工作,发展了这一合成路线. 关于在氟离子体系中合成沸石分子筛,其特点是允许合成在近中性或酸性条件下完成. 在氟离子合成体系中已经得到一系列已知结构与某些新型结构的分子筛,特别是那些高硅

或全硅分子筛,例如, MFI, FER, MTT, MIN, GIS, BEA, UTD-1, ITQ-3, ITQ-4 和 TON 等. 氟离子体系也适于合成杂原子(B, Al, Fe, Ga, Ti)取代的高硅沸石. 通常过渡金属元素在高 pH 下不稳定, 易水解生成氢氧化物或氧化物沉淀, 难于生成较高过渡金属元素含量的杂原子沸石. 然而, 在氟离子体系中这些过渡金属元素可以生成氟的配合物有利于进入分子筛骨架.

在氟离子体系可以得到几乎完美或很少缺陷的全硅分子筛, 高质量的晶体有利于结构的研究, 而在常规强碱体系中得到的全硅分子筛往往缺陷较多, 这是因为氟离子可以平衡模板剂的正电荷, 而无氟离子时, 模板剂的正电荷多由骨架缺陷造成的负电荷来平衡.

上述沸石合成体系中氟离子的原料一般常用的是 NH_4F , NH_4HF_2 或者 HF , 有时也可用骨架元素的含氟化合物作为氟源如 $(\text{NH}_4)\text{SiF}_6$, $\text{AlF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NH_4BF_4 等直接合成沸石或杂原子沸石. 下面以 Silicalite-I 晶体与含杂原子 ZSM-5 沸石, 在氟离子体系中的晶化合成作为例来说明.

例 1 Silicalite-I 分子筛

反应物组分比为: $1\text{SiO}_2:0.08\text{TPABr}:0.04\text{NH}_4\text{F}:20\text{H}_2\text{O}$;

晶化温度: 200°C ;

晶化时间: 15d;

氟源: NH_4F ;

产物为: $95\mu\text{m} \times 80\mu\text{m}$ 的完美晶体, 组成比为 $\text{Si}_{96}\text{O}_{192}\text{F}_4(\text{TPA})_4$.

在反应物料中如增加 NH_4F 用量, 如 $\text{NH}_4\text{F}/\text{SiO}_2 = 1$, 则可缩短晶化期为 2d.

例 2 含杂原子 M-ZSM-5 沸石分子筛

吉林大学庞文琴等^[83], 首次在国际上最为系统地研究了在氟离子体系中 M-ZSM-5 的晶化合成问题 [$M = \text{Ti}$ (四价), B, Ga, Fe (三价), Ni, Mn, Co, Zn, Be (二价)]. 合成所用的原料: 硅源为白炭黑 (aerosil), 模板剂用 TPABr, 氟源为 NH_4F , 杂原子原料为 NH_4TiF_6 或 $\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_2$, H_3BO_3 , $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 以及 Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , 与 Be^{2+} 的可溶性盐类, 物料组分比一般为

$$1\text{SiO}_2:(\text{O} \sim \text{X})\text{M}_p\text{O}_q:(0.2 \sim 10)\text{NH}_4\text{F}:(0.1 \sim 0.8)\text{TPABr}:(30 \sim 300)\text{H}_2\text{O}.$$

M_pO_q 为过渡元素氧化物, (M 为四价元素 $X = 2$, 三价元素 $X = 1$, 二价元素 $X = 2$) pH 一般选用 6~6.5. 晶化温度为 $170 \sim 190^\circ\text{C}$. 晶化时间 1~14d.

由于氟离子具有几乎与很多元素能配合形成相应配氟离子的特性, 所以在弱酸性介质中当氟离子存在时, MF_6^{3-} ($M = \text{Fe}, \text{Ga}$), MF_6^{2-} ($M = \text{Ti}, \text{Zr}$) 等可溶性配氟离子可以形成, 在水热过程中, 配氟离子经水解可生成诸如 FeOF_4^{3-} , TiOF_4^{2-} 等可以与 SiOF_4^{2-} 缩合成 M-ZSM-5, 从而克服了一般的在碱性介质中过渡元素杂原子由于水解聚合而成氢氧化物, 导致不易形成杂原子沸石的弊病, 为将较多的杂原

子引入 ZSM-5 骨架提供了条件. 除此之外, 与碱性介质中的合成相比, 在氟离子-弱酸性介质中晶化 M-ZSM-5 还有许多明显的优点: 首先, 得到的 M-ZSM-5 产物, 晶体生长完美, 结晶度高, 晶体尺寸相对较大, 一般为 $10 \sim 80 \mu\text{m}$, 若改变与选择晶化条件可控制合成出 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 范围内的晶体, 以适应不同功能应用的需求. 其次, 由于反应体系中没有 NaOH 等强碱参与, 所以晶化产物为铵型原粉, 经灼烧直接可得氢型沸石. 经进一步摸索条件, 庞文琴、裘式纶等又创造了一条在氟化物体系中合成大单晶的路线. 在大量积累经验的基础上 Guth J L 研究集体与我国的庞文琴研究集体又将氟离子水热合成路线系统推广到微孔 AlPO_4-n 与微孔金属磷酸盐领域.

4.2.4.2 微孔磷酸铝与其他金属磷酸盐的合成

在氟离子存在下微孔 AlPO_4-n 与其他金属磷酸盐的晶化与沸石分子筛的晶化有共同之处, 即 F^- 作为矿化剂与配合剂影响晶化的过程与速度. 徐雁^[84]曾详细研究过 F^- 离子对 CHA 型 SAPO-34 与 CoAPO-34 晶化的影响, 发现当 F^- 存在时, 少量晶核快速形成使诱导期几乎缩短至 $1/3$, 然而晶体生长速度却变慢了, 结果生成了完美的较大单晶. 然而另一方面, F^- 的引入对微孔 AlPO_4-n 及其同晶置换衍生物的晶化, 产生沸石所没有的特点. 即(1)能晶化生成新型结构, 最重要的一个实例是目前具有最大孔径微孔磷酸镓 Cloverite 的合成. Cloverite 为一具有二十元环孔道结构的微孔磷酸镓, 其晶体组成式为: $[\text{Ga}_{96}\text{P}_{96}\text{O}_{372}(\text{OH})_{24}]_8(\text{QF})_{24}(\text{H}_2\text{O})_n$, Q = 奎宁环 $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}$, 孔道结构为 $\langle 100 \rangle 20 \quad 4.0 \times 13.2^* * * \mid \langle 100 \rangle 8 \quad 3.8 \times 3.8^* * *$. 其代表性的合成条件为以磷酸(85%)、硫酸镓、氢氟酸(40%)、奎宁环(Q)为原料, 按摩尔比 $\text{Ga}_2\text{O}_5 : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{HF} : 80\text{H}_2\text{O} : 6\text{Q}$ 在 150°C 晶化 24h 而制得. 与 cloverite 相似, 近年来又有相当数量的具有新型结构微孔磷酸铝与磷酸镓在 F^- 存在的体系中被合成出来. (2) F^- 进入微孔磷酸盐骨架, 即 F^- 在晶化过程中除去矿化剂作用外, 尚能起一定的结构导向以及骨架元素的作用, 如 F^- 进入 D4R 中与在骨架的四元环中代替 O 桥联二个骨架 Al 原子, 下面选择了几个例子列于表 4.13 中.

表 4.13 某些分子筛结构中氟的位置^[85]

IZA 编码	微孔化合物类型	组 成	模板剂(R)	F 的位置
LTA	AlPO		TMAOH, 二乙醇胺	D4R 笼中心
	AlPO	$[\text{AlPO}_4]_{96} \cdot 8\text{RF}_2 \cdot 64\text{H}_2\text{O}$	Kryptofix 222	
	CoAPO		TMAOH, 二乙醇胺	
	SAPO		TMAOH, 二乙醇胺	
	GaPO ₄	$[\text{GaPO}_4] \cdot 3\text{RF}$	$n\text{Pr}_2\text{NH}$	

续表

IZA 编码	微孔化合物类型	组 成	模板剂(R)	F 的位置
	GaPO ₄		K ⁺ , 18-Crown-6	
CLO	GaPO ₄	Ga ₇₆₈ P ₇₆₈ O ₂₉₇₆ (OH) ₂₄ F ₂₄ ·(Q ₂₄)	奎宁环(Q)	D4R 中心
CHA	AlPO	[Al ₆ P ₆ O ₂₄ F][C ₄ H ₁₀ NO]	吗啉	4MR 中桥联
GIS	AlPO	[Al ₂ P ₂ O ₈ F][NHMe ₂]	Me ₂ NH	原子 4MR 中桥联
GIS	GaPO ₄	ULM-16 [Ga ₃₂ (PO ₄) ₃₂ F ₁₆][C ₆ H ₁₄ N] ₁₂	环己胺	原子桥联 2Ga 原子

4.2.5 一些特殊合成路线

4.2.5.1 微孔材料的二次合成

几乎所有的沸石与微孔磷酸盐的合成,对反应物组成和条件都有一定的限制,诸如高硅 Y 型沸石,低硅 ZSM-5 型沸石等都不能直接合成,需要进行二次合成对骨架进行修饰调变,如 Y 型沸石的脱铝补硅与脱钠超稳化,以及某些难于直接合成的硅铝沸石可以先合成硅硼结构,然后用铝置换硼得到硅铝沸石,如 Al-SSZ-24(AFI)和 Al-CIT-1 等,这些方法都属于二次合成的领域.关于二次合成的详细内容将在第七章作专门介绍.

4.2.5.2 转晶

沸石和微孔磷酸铝的转晶是微孔晶体化学中一个比较常见的现象,很多开放微孔结构属介稳态,因而往往可以利用这种特点作为一种特殊的合成方法.一种沸石作为另一种沸石的合成原料,如含硼 β 沸石作为原料合成含硼的 SSZ-24.

Li-Losod(LOS)在 0.1mol/L NaOH 中 353K 转化成 Li-钙霞石(CAN),Na-EAB(EAB)在高温下能转化成方钠石(SOD),而 K 型 EAB 都是稳定的,即使在高温下也不能转化成方钠石(位于八元环的 K 稳定了 EAB 结构).这个转化只是需要 1/12 的 T—O—T 键断开,然后生成新的键,水对这个反应有催化作用.更多的固相转晶在磷酸铝体系中被发现,例如,AlPO-21 转晶成 AlPO-25, VPI-5 转晶成 AlPO-8, JDF-20 转晶成 AlPO-5 等等.

另一种情况是一些非沸石结构在一定的条件下,也可以转晶为沸石结构.下面是一些例子.

(1) kanemite(NaH[Si₂O₅]·3H₂O)是一个层状的水合硅酸钠,其结构中含有船式构型的六元环 Q³ 硅酸盐层,层与层间由共享角和边的八面体[NaO]分开. Kanemite 可以通过固相转化制得 ZSM-5^[86],将 kanemite 预先嵌插四丙基氢氧化铵并干燥,然后与一干燥过的硅酸盐凝胶混合、研细、压成片状(厚度 1.0~1.5mm),然

后在封闭体系中加热(573K)69h,之后敞开体系继续加热 2h 再提高温度到 773K 灼烧除去有机物。(2) 一个含水层状的硅酸盐(层之间是有机模板剂)在 550℃ 能转化成纯硅镁碱沸石(FER),X 射线结构分析表明这个层状相原本已经含有 FER 的二维结构片^[87]。与此类似的有 MCM-22 的合成^[88]。(3) 磷酸铝体系也有类似的例子,如在高温下从二维结构转晶生成三维结构 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ ^[89]。

4.2.5.3 干凝胶合成方法

干凝胶法(dry gel conversion, DGC 法)可用于合成高硅沸石或全硅分子筛。我国徐文暘是此法最早的创始人之一^[90]。DGC 法首先是把氧化硅凝胶(或硅铝凝胶)和结构导向剂很好地混合,混合物含有少量水(足够于活化聚合过程)。或在干凝胶下放置少量水,在特定装置的反应釜中进行反应,温度 150~200℃。这个方法是利用硅羟基的高反应活性(氧化硅凝胶含有大量的硅羟基)。此法可以应用于碱性体系也可应用于酸性氟离子体系。如果使用高浓度的结构导向剂,有时能得到高孔隙度材料(因为含有一些介孔)。干凝胶合成法可以减少结构导向剂(模板剂)的用量,并且便于沸石的直接形体合成,如薄膜、片、管、球等。

下面以 Matsukata M^[91, 92]近年来用 DGC 法成功地晶化合成具有不同 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比(30~730)的 β 型沸石(BEA)为例来进行说明。他认为 DGC 法实际上可以区分为两种类型。其一,如结构导向剂(SDA)为乙二胺等易挥发性物质,则硅铝干凝胶是在水与乙二醇的蒸汽作用下进行晶化,他称之为 vapor-phase transport method;其二,如 SDA 为难挥发性如 TEA,则干凝胶制备时,应同时加入 TEA,其与硅源铝源充分混匀,蒸发,加热至干凝胶,然后在水蒸气作用下晶化,他称之为 steam assisted crystallization (SAC) method。他用这两种方法成功地合成了 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30\sim 730$ 的 BEA,甚至用 SAC 法还合成用一般方法难于合成的高铝 β 型沸石($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 7$)且比较深入地研究了 DGC 法的机理。

4.2.5.4 高温快速晶化合成

这种合成的例子极少,其中之一为将三甘醇溶剂中三乙胺为模板剂的磷酸铝凝胶直接加热到高温(如 600℃,注意安全!),有机物分解掉之后留下的固体产物是 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ ^[93],整个过程只需要几分钟,这种方法直接得到不含模板剂的分子筛,省去了一般合成所需要的焙烧除去有机模板剂的步骤。其晶化过程目前还不够清楚。

4.2.5.5 太空中合成分子筛

为寻找更大更纯净更完美的晶体,人们试验在太空中晶化沸石分子筛^[94]。在微重力条件下最大的差异是:(1) 在太空中因为减小对流而减小传质速率,因此在

太空中沸石晶化很慢,如果时间不够长,产量较低,晶化不完全;(2)在太空中能避免晶体黏结与沉积在反应器底部的现象。

4.2.6 组合合成方法与技术在微孔化合物合成中的应用

组合化学是近年来科学上取得的重要成就之一^[95]。组合合成(combinatorial synthesis)摒弃了传统的合成规则,而代之以用可靠的反应及简便高效的分离方法,在一特定的反应器内使用相同的条件同时制备出多种产物,然后进行高效的检测,筛选物种。

传统合成(conventional Synthesis): $R + S \rightarrow RS$ (一种产物) (4.2)

组合合成(combinatorial Synthesis):

$\{R_i\}_{i=1,n} + \{S_j\}_{j=1,m} \rightarrow \{R_i S_j\}_{i=1,n;j=1,m}$ (共有 $n \times m$ 种产物) (4.3)

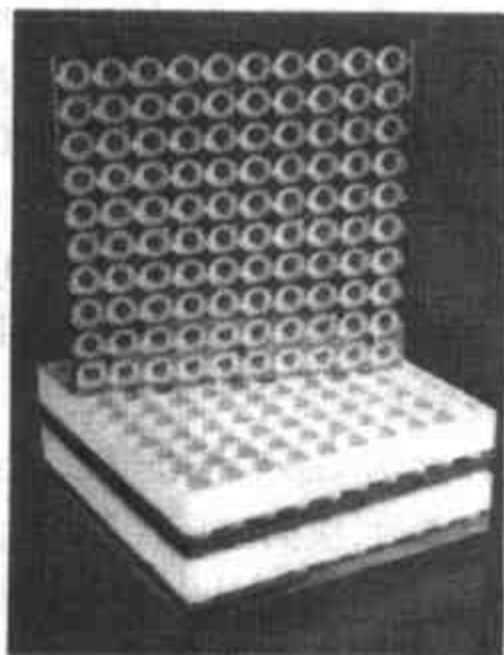


图 4.26 多釜式水热反应器

组合法在沸石与其他微孔化合物的水热合成中的应用是组合化学的又一进展。1998年, Akporiaye 等发明了一种多釜式水热反应器(见图 4.26), 该反应器含有许多可独立进行水热反应的微型反应釜, 釜体积一般在 $0.5\text{mL} \sim 50\mu\text{L}$ 间, 可在 200°C 水热条件下平行合成。吉林大学无机合成与制备化学国家重点实验室又改进了这种装置并按装了机械手, 以自动加料(见图 4.27)。对 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 等体系的研究表明, 组合方法的采用, 使水热合成的效率提高了两个数量级。1998年, Jens Klein 等用自行研制的多釜水热反应器进行组合合成, 并研究了含钛的 Silicalite 型沸石 TS-1 的合成, 且直接在库基片上对产物的晶相进行了鉴定^[96]。

1999年 Thomas Bein 等又用组合法在 $1\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{P}_2\text{O}_5 \cdot x[\text{Co}(\text{Cp})_2]\text{OH} \cdot y\text{Pr}_2\text{NH} \cdot 190\text{H}_2\text{O}$ 体系中研究了相关结构磷酸铝的合成规律, 2002年吉林大学于吉红等也用组合合成法首次研究了 $1.0\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot x\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot y\text{N}, \text{N}'\text{-二甲基哌嗪}-\text{H}_2\text{O}$ 体系, 在 180°C 中的晶化合成, 发现了三种新相, 下面将分别简单地介绍上述几个体系的结果。

例 1 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系的组合合成法研究^[97]

1998年 Akporiaye 首次报道了他们应用组合合成方法在如图 4.26 所示的装置中每釜装样品约为 0.5mL , 在 100°C 下研究了上述体系的晶化相区图 [$90\% \sim 98\%$ (摩尔分数) H_2O], 见图 4.29, 并在相同的晶化条件下与 1974年 Breck D W, Structure, Chemistry and Use of Zeolite Molecular Sieves, Wiley N Y 1974 所发表的结果(见图 4.28)相比较。从这两个晶化区域的晶相分布来看, 可以看出分布稍有不同, 用组合法得到的图中, 发现在富 Na_2O 区出现了方钠石相(sodalite)。

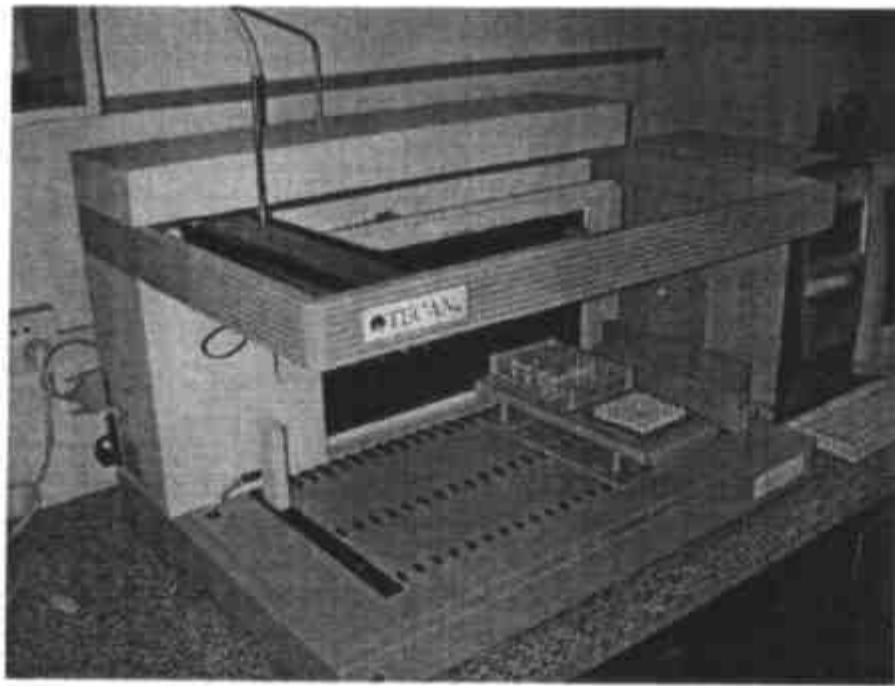


图 4.27 装有自动加料机械手装置的多釜式水热反应器
(吉林大学无机合成与制备化学国家重点实验室)

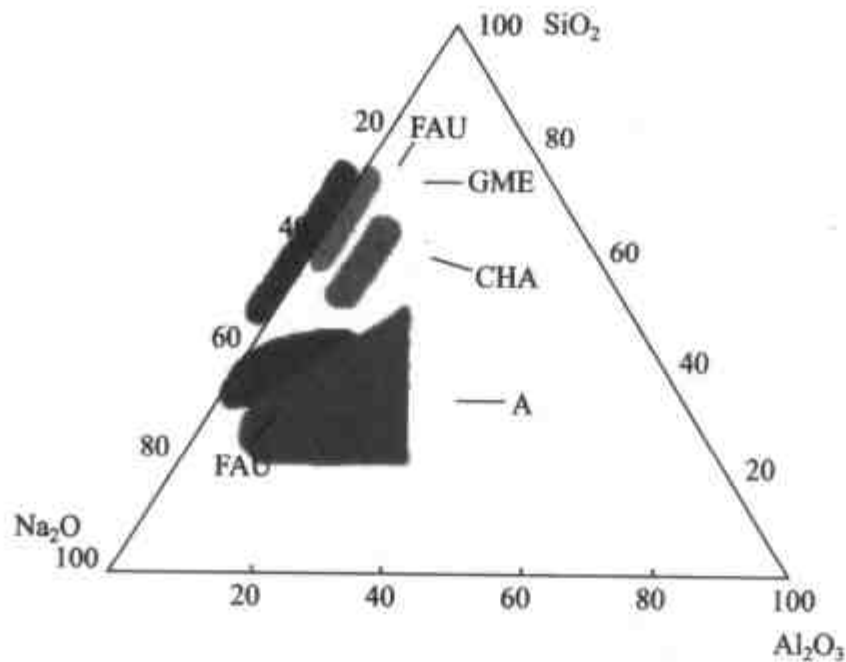


图 4.28 100°C下 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系晶化相区图
[H_2O 含量: 90%~98% (摩尔分数)]

GME: 钠菱沸石; FAU: 八面沸石; A: A 型沸石; CHA: 菱沸石.

由于上述晶相有不少属于介稳相,因而条件稍有不同,出现某些不同的情况是正常的. Akporiaye 等又利用组合合成法效率高,可在短时间内合成出大批结果的特点,扩展研究了 $\text{R}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系, $\text{R} = [\text{TMA}_2\text{O}, \text{CS}_2\text{O}, \text{Li}_2\text{O} = 0.09\% \text{ (摩尔分数)}]$, $\text{Na}_2\text{O} = 0 \sim 1.0\% \text{ (摩尔分数)}$ 得到了一些有趣的新结果.

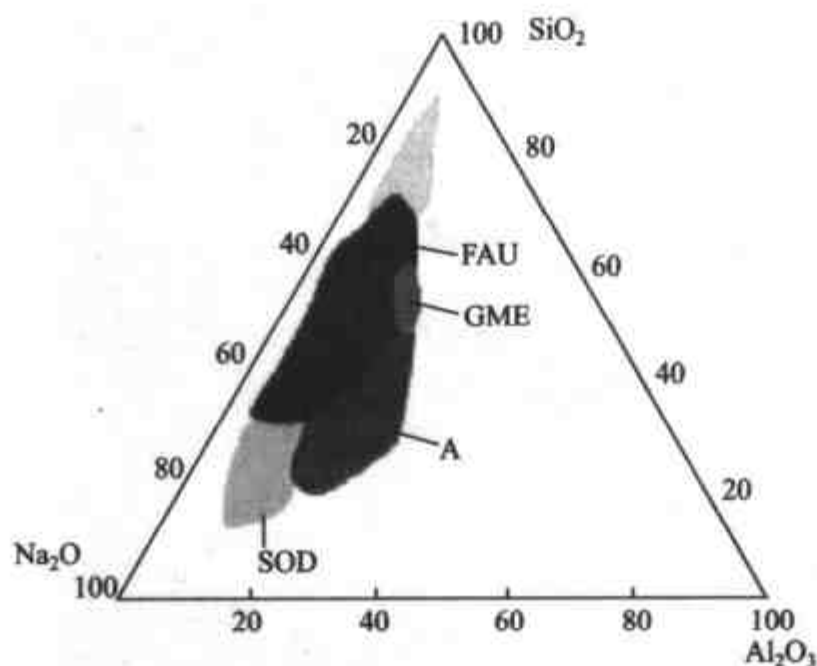


图 4.29 组合法测得的 100℃ Na₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O 体系晶体相区图

[H₂O 含量: 90%~98% (摩尔分数)]

GME 为钠菱沸石; FAU 为八面沸石; A 为 A 型沸石; SOD 为方钠石.

例 2 1Al₂O₃·1P₂O₅·x[Co(Cp)₂]OH·yPr₂NH·190H₂O 体系组合合成法研究^[98]

1999 年 Thomas Bein 应用组合合成技术系统地在 160℃ 下研究了不同量的二种模板剂 [Co(Cp)₂]OH 与 Pr₂NH 对结构导向生成 AlPO₄ 分子筛 (晶化时间: 24h), 结果如图 4.30 所示.

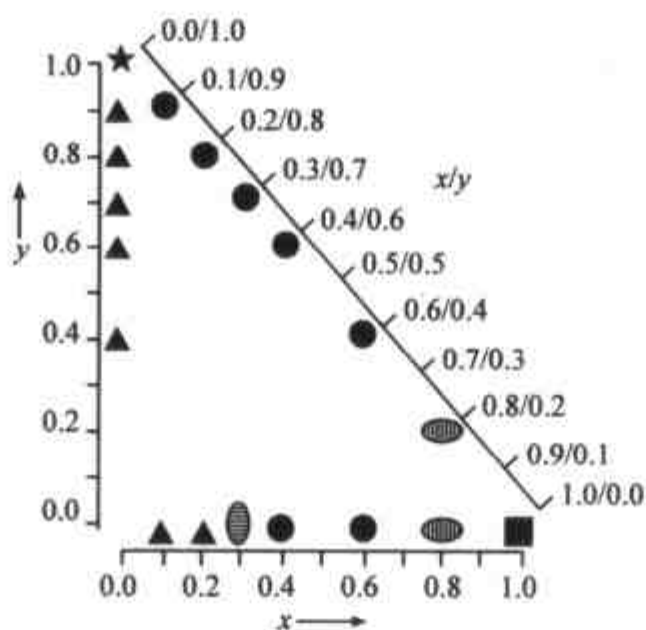


图 4.30 不同量的二种模板剂存在下 160℃ 晶化体系 1Al₂O₃:1P₂O₅:x[Co(Cp)₂]OH:yPr₂NH:190H₂O 的晶化产物分布.

●AFI; ★AEL; ■noncrystalline 非晶态; ○ AFI/AST; ○ AFI/tridymite 磷石英相; ▲tridymite 磷石英相.

例3 ZnO-P₂O₅-N,N'-二甲基派嗪-H₂O体系的组合合成研究^[99]

2002年于吉红等应用组合合成技术在自己设计的64釜(800 μ L)式组合水热反应器中在180 $^{\circ}$ C下晶化60h系统研究了该体系,发现有二种新结构的微孔ZnPO生成.一种为具有十六元环孔道结构的[Zn₆P₅O₂₀(H₂O)]·0.5C₆H₁₆N₂·C₅H₁₄N₂·3H₂O,另一种为具有十元环孔道结构的[Zn₅O₄O₁₆(H₂O)]·C₄H₁₄N₂.组合合成方法为高效系统水热合成研究微孔化合物与分子筛新结构的生成打开了一条具有广阔前景的道路.在上述体系研究中,组合合成产物的系统表征全部由Computer-Controlled xyz stage GADDS microdiffractor来实现.进一步再由其他表征设备来综合鉴定晶相的结构与性质.

第三节 若干重要分子筛的合成实例

由于在分子筛催化与其他高科技领域中的广泛应用,以及从合成化学中更具代表性与特色的角度出发,在本节将比较详细的介绍下列11种分子筛的合成方法.这些方法主要选自由Synthesis Commission of the International Zeolite Association(IZA)主编的Verified Synthesis of Zeolitic Materials(Editor: Robson H. 2nd Ed. 2001).

4.3.1 Linde-A(LTA)型分子筛

Linde-A(LTA)型分子筛|Na₁₂⁺(H₂O)₂₇|·[Al₁₂Si₁₂O₄₈]₈ 三维八元环垂直孔道, <100>₈ 4.1×4.1* * *立方晶系, Pm $\bar{3}$ m, a = 11.9 \AA .

被K⁺与Ca²⁺交换后分别称3A与5A型分子筛.由于其孔道特点与高的交换容量,是应用最为广泛的分子筛之一.主要用于洗涤剂的主要成分,气体的干燥与净化,空气中的氧、氮分离等.LTA能在相当宽的原料组成范围内于60~110 $^{\circ}$ C温度界限中晶化而得到,其合成的原料类型,如硅源与铝源要求不严格,如前者即可用SiO₂超微粉、硅酸钠、Ludox也可用SiO₂凝胶,后者用纯铝粉、铝丝或铝酸钠均可.在此介绍的晶化方法是用Thompson R W与Huber M J[J. Cryst. Gr. 1982, 56: 711]提出的实验室合成方法.他用NaOH,铝酸钠(Na₂O·Al₂O₃·3H₂O)与偏硅酸钠(sodium metasilicate Na₂SiO₃·5H₂O)为原料,按下列摩尔比:3.165Na₂O: Al₂O₃: 1.926SiO₂: 128H₂O,遵循下列步骤进行合成:

(1) 将0.723g NaOH溶于80mL去离子水中,搅拌约10~20min,均混直至全溶,将溶液均分,分别放置于两个聚丙烯瓶中;

(2) 将一瓶中的NaOH溶液加8.258g铝酸钠,搅拌约10~20min,均混,置盖封的瓶中直到澄清;

(3) 将另一瓶中的 NaOH 溶液加 15.48g 偏硅酸钠, 搅拌约 10~20min, 均混, 置盖封的瓶中直到澄清;

(4) 将(3)中的溶液快速倒入(2)中, 直到稠状凝胶生成. 在盖封下用电磁搅拌子搅匀.

将密封于聚丙烯瓶中的硅铝凝胶(100~150mL)置烘箱中, 在 $99 \pm 1^\circ\text{C}$ 下晶化 3~4h 冷却, 过滤时用去离子水洗到 $\text{pH} < 9$, 将产物置于表玻璃上, 放置在 80~110 $^\circ\text{C}$ 烘箱内干燥过夜, 产物约 28.1g(干产物 10.4g).

产物为 2~3 μm 均匀的立方晶粒, 经 XRD 表征最强峰 $d = 4.107, 3.714, 3.293$ 与 2.87\AA . 产物组成分析: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, 其 XRD 谱图见图 4.31.

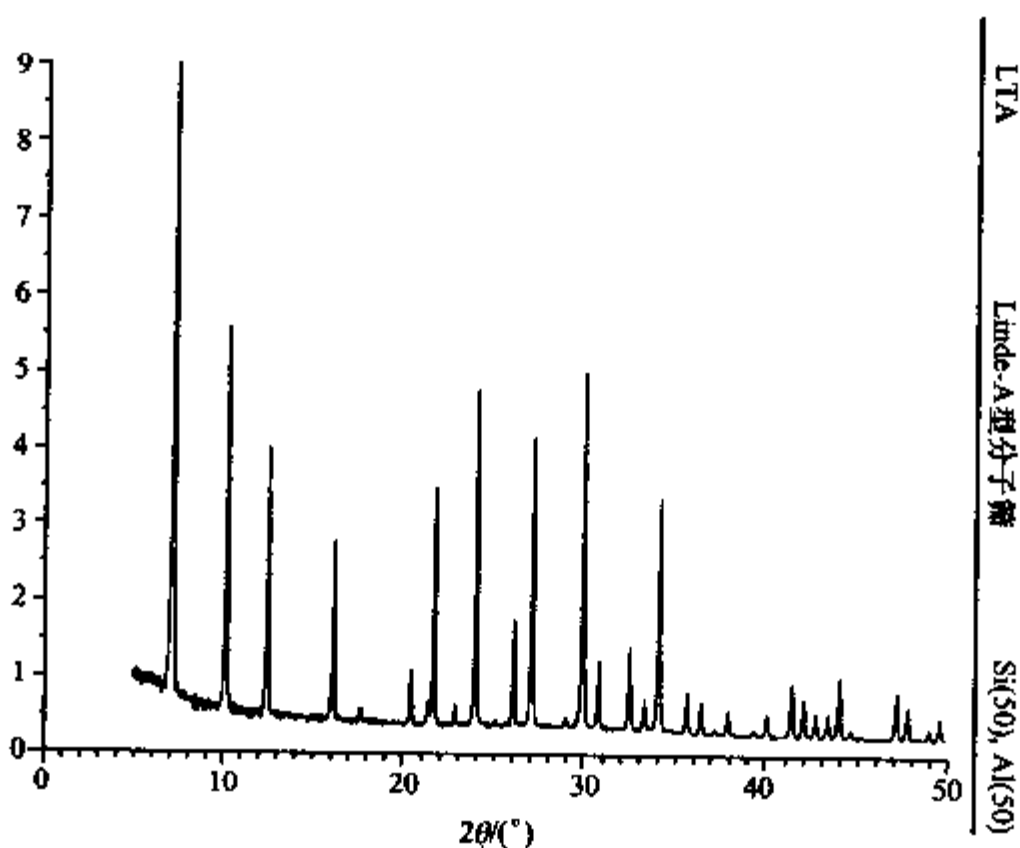


图 4.31 LTA 型分子筛的 XRD 图谱

4.3.2 八面沸石型(FAU)分子筛

八面沸石型(FAU)分子筛, 三维十二元环孔道 $\langle 100 \rangle_{12} 7.4\text{\AA} \times 7.4\text{\AA}^{***}$ 立方晶系, $\text{Fd}3\text{m}, a = 24.3\text{\AA}$.

无论是低硅型的 X 型分子筛或高硅型的 Y 型分子筛都是目前使用最广泛的石油加工催化剂的主要组分. 低硅 X 型分子筛又是重要的吸附剂, 用于气体的吸附分离与净化.

下面分别介绍 X 型与 Y 型分子筛的合成方法.

4.3.2.1 低硅 X 型(LSX)分子筛: $0.77\text{Na}_2\text{O}\cdot 0.23\text{K}_2\text{O}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2.04\text{SiO}_2$

X型分子筛其 Si/Al 比一般在 1~1.5 间. 在此介绍的实验室合成方法是由 Kühl G [Zeolite 1987, 7: 451] 提出的, 他用铝酸钠, KOH, NaOH 与硅酸钠溶液 (Na_2O 8.9%, SiO_2 28.7%) 为原料, 按下列摩尔比 $5.5\text{Na}_2\text{O}: 1.65\text{K}_2\text{O}: \text{Al}_2\text{O}_3: 2.2\text{SiO}_2: 122\text{H}_2\text{O}$ 组成起始物料, 循下列步骤(按干产物 29g 计), 进行合成晶化.

- (1) 溶 22.37g 铝酸钠于 30g 水中搅拌直到全溶;
- (2) 溶 21.53g KOH 与 31.09g NaOH 于 70g 水中搅拌直至全溶;
- (3) 将上述二种溶液混匀;
- (4) 将上述溶液与 71.8g 水和 46.0g 硅酸钠溶液在搅拌下充分混合均匀.

将所制得的物料封置于聚丙烯或 Teflon 瓶中在 70°C 下陈化 3h 后, 于 $93\sim 100^\circ\text{C}$ 间晶化, 一般 2h 即完成. 将最后的体系加水稀释过滤, 并用 0.01mol/L NaOH 洗涤, 产物在室温下放置, 经初步干燥后, 于 $110\sim 125^\circ\text{C}$ 的烘箱中干燥. 产物为 $2\sim 6\mu\text{m}$ 的均匀颗粒, 经 XRD 表征, 并经组成分析为: $0.77\text{Na}_2\text{O}\cdot 0.23\text{K}_2\text{O}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2.04\text{SiO}_2$, 产物 Si/Al=1.02, 其 XRD 图谱见图 4.32. 如欲再降低 LSX 型分

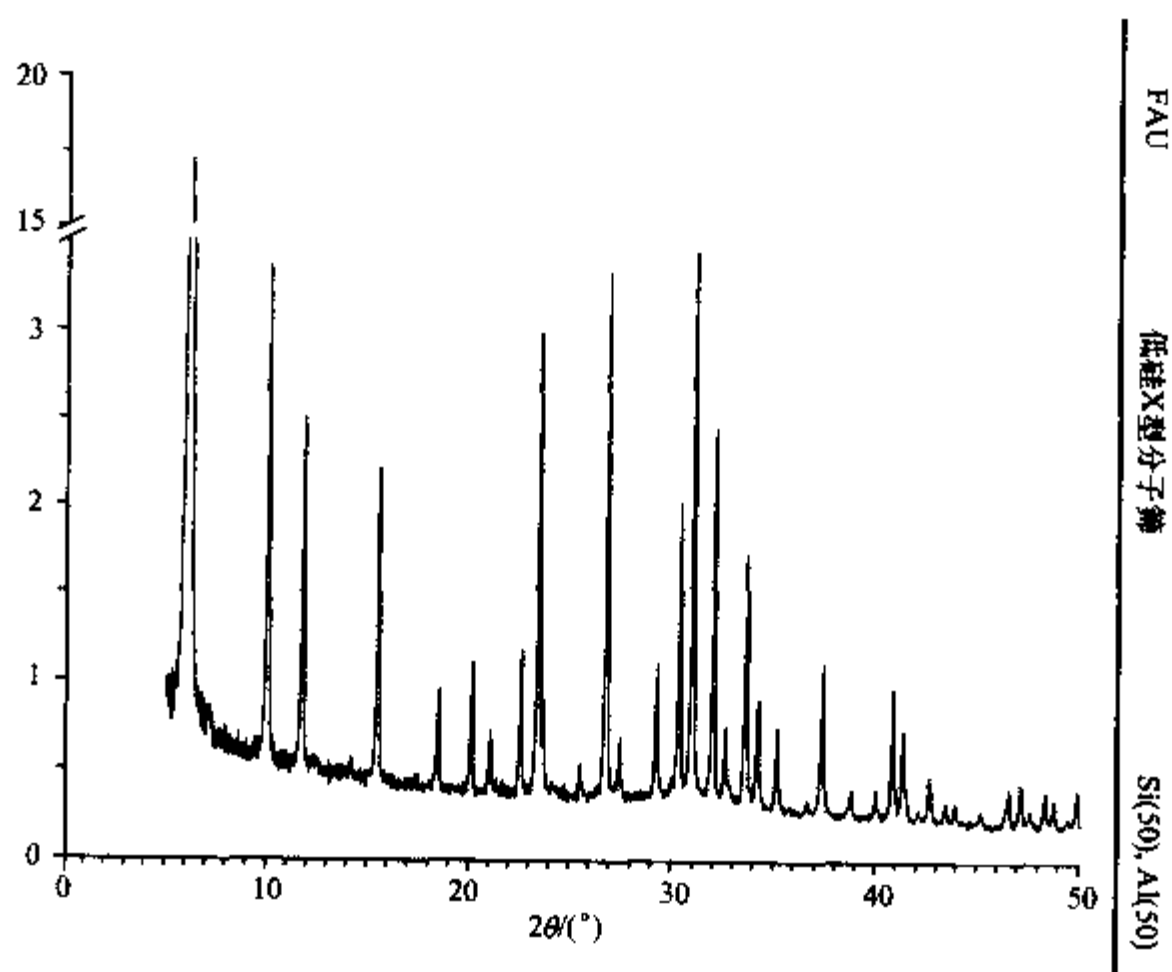


图 4.32 LSX 型分子筛的 XRD 图谱

子筛中的 Si/Al 比, Norby P^[96] 等提出的方法 [Norby N, et al. Acta Chem Scand. 1986, A40:500] 是将 Na-LTA 沸石与 LiCl 溶液共混 (10g Na-LTA 与 10g LiCl 溶于 150mL H₂O 中所成的溶液), 在 200~250℃ 间于 Teflon 衬里的不锈钢反应釜中晶化 72h, 即可得到 Si/Al=1 的纯净低硅 X 型分子筛 $\text{Li}_{1.02}\text{Na}_{0.004}\text{AlSiO}_4 \cdot 1.1\text{H}_2\text{O}$.

4.3.2.2 Linde-Y 型分子筛: $\text{Na}_{56}[\text{Al}_{56}\text{Si}_{136}\text{O}_{384}] \cdot 250\text{H}_2\text{O}$

Y 型分子筛 Si/Al 比一般在 1.5~3 之间. 在此介绍的实验室合成方法是由 Ginter D M, Bell A T 与 Radke C J 等 [In Synthesis of Microporous Materials, Vol I, Molecular Sieves, Occelli M L., Robson H E (eds.). Van Nostrand Reinhold, New York, 1992. 6] 提出的. 以铝酸钠固体 (1.27Na/Al, 6.1% H₂O) 片状 NaOH 与硅酸钠溶液 (28.7 wt% SiO₂, 8.9wt% Na₂O) 为原料按下述摩尔比 4.62Na₂O:Al₂O₃:10SiO₂:180H₂O 循下列步骤进行合成.

• 胶态导向剂的配制: (5% Al):10.67Na₂O:Al₂O₃:10SiO₂:180H₂O

(1) 将 4.07g NaOH, 2.09g 铝酸钠与 19.95g 水相混置于 50mL 的塑料瓶中搅拌直至全溶;

(2) 将上溶液与 22.72g 硅酸钠溶液相混, 搅拌至少 10min, 盖封后在室温下陈化一昼夜;

• 母料液的制备: (95% Al):4.30 Na₂O:Al₂O₃:10SiO₂:180H₂O

(3) 将 0.14g NaOH, 13.09g 铝酸钠与 130.97g 水相混在 500mL 塑料烧杯中搅拌至全溶;

(4) 将上溶液与 142.43g 硅酸钠溶液相混, 强烈搅拌至凝胶均匀生成, 加表皿;

(5) 将(2)所得的导向剂在猛烈搅拌下缓缓加入(4)所得母液中继续猛烈搅拌 20min.

将物料置于 300mL 聚丙烯密盖瓶中在室温下陈化一昼夜, 然后于 100℃ 下晶化直至晶化瓶中的固-液相清晰分开, 表示晶化完成 (晶化时间延长将产生 GIS 等杂晶相). 离心或过滤后用去离子水清洗至 pH<9, 置 110℃ 烘箱中干燥, 产物约 32g, 为均匀、直径少于 1μm 的八面体晶粒, 经 XRD 表征最强峰 $d = 14.28, 8.75, 7.46\text{Å}$, $a_0 = 24.72\text{Å}$, 其 XRD 谱图见图 4.33. 产物组成分析: $\text{NaAlO}_2 \cdot 2.43\text{SiO}_2$, Si/Al 比 >3 的 Y 型沸石很难用一般方法制得, 只能在模板剂 15-Crown-5 存在下由 Chatelain T, Patarin J, Soulard M, Guth J L, Schulz P (Zeolite 1995, 15:90) 提出的方法在 2.1Na₂O:10SiO₂:Al₂O₃:0.5(15-Crown-5):100H₂O 体系中 110℃ 下晶化 8d 制得. 用这种方法制得的 Y 型分子筛 Si/Al 可高达 3.8, 甚至更高一些.

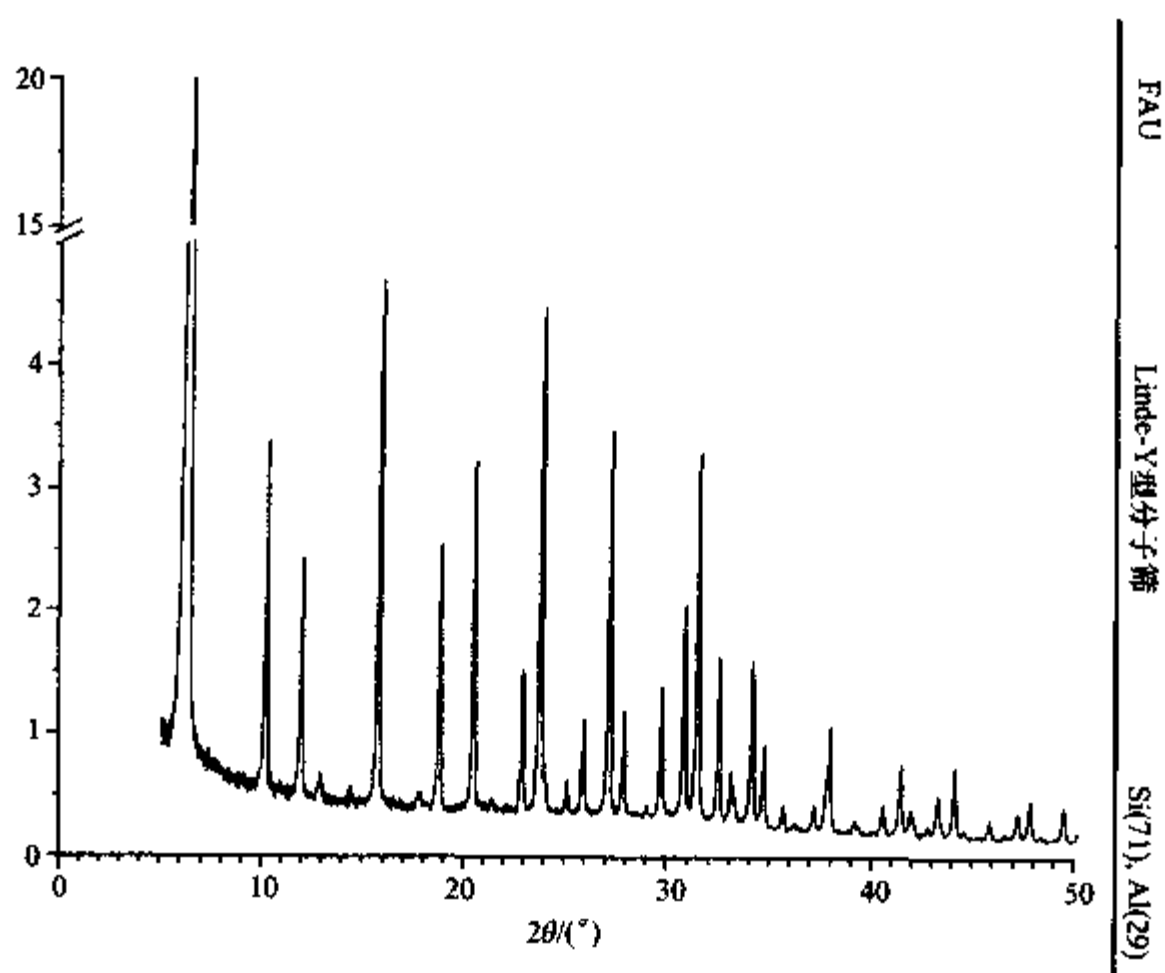


图 4.33 Linde-Y 型分子筛的 XRD 图谱

4.3.3 丝光沸石型(MOR)分子筛

孔道结构为 $[001]12 \quad 6.5 \times 7.0^* \leftrightarrow \{[010]8 \quad 3.4 \times 4.8 \leftrightarrow [001]8 \quad 2.6 \times 5.7\}^*$ 正交晶系, $Cmcm$, $a = 18.3 \text{ \AA}$, $b = 20.5 \text{ \AA}$, $c = 7.5 \text{ \AA}$.

丝光沸石型分子筛 ($|Na_8^+(H_2O)_8|[Al_8Si_{40}O_{96}]$) 是一重要的催化与吸附分离材料, 广泛应用于石油加工与精细化工工业. 在此介绍的实验室合成方法主要根据 Kim G J, Ahn W S (Zeolite 1991, 11: 745) 提出的以 NaOH、铝酸钠 (32.6% Na_2O , 35.7% Al_2O_3)、 SiO_2 粉末 (如果以硅酸钠代替 SiO_2 作为硅源也可以, 只是晶化速度稍慢一些), 与去离子水为原料, 按下述摩尔比 $6Na_2O : Al_2O_3 : 30SiO_2 : 780H_2O$, 循下列步骤进行合成.

- (1) 将 19g NaOH 在搅拌下溶入 40g H_2O 中;
- (2) 将 14.3g 铝酸钠与上述 NaOH 溶液相混搅拌直至全溶;
- (3) 将上述溶液再加 645g H_2O 稀释;
- (4) 将 98.2g 粉末 SiO_2 加入(3)中搅拌 30min.

将上述物料置于 Teflon 衬里的不锈钢反应釜中在 170°C 下晶化 24h, 产物经水洗至 $pH < 10$, 在 100°C 下干燥. 产物粒度为 $5\mu\text{m}$ 的不规则球型或棱柱体, 经 XRD 表征, 主要强峰为 $d = 3.45, 3.97, 9.02, 3.27$ 与 3.21 \AA , 产物组成为 $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 17.2SiO_2$, 其 XRD 图谱见图 4.34.

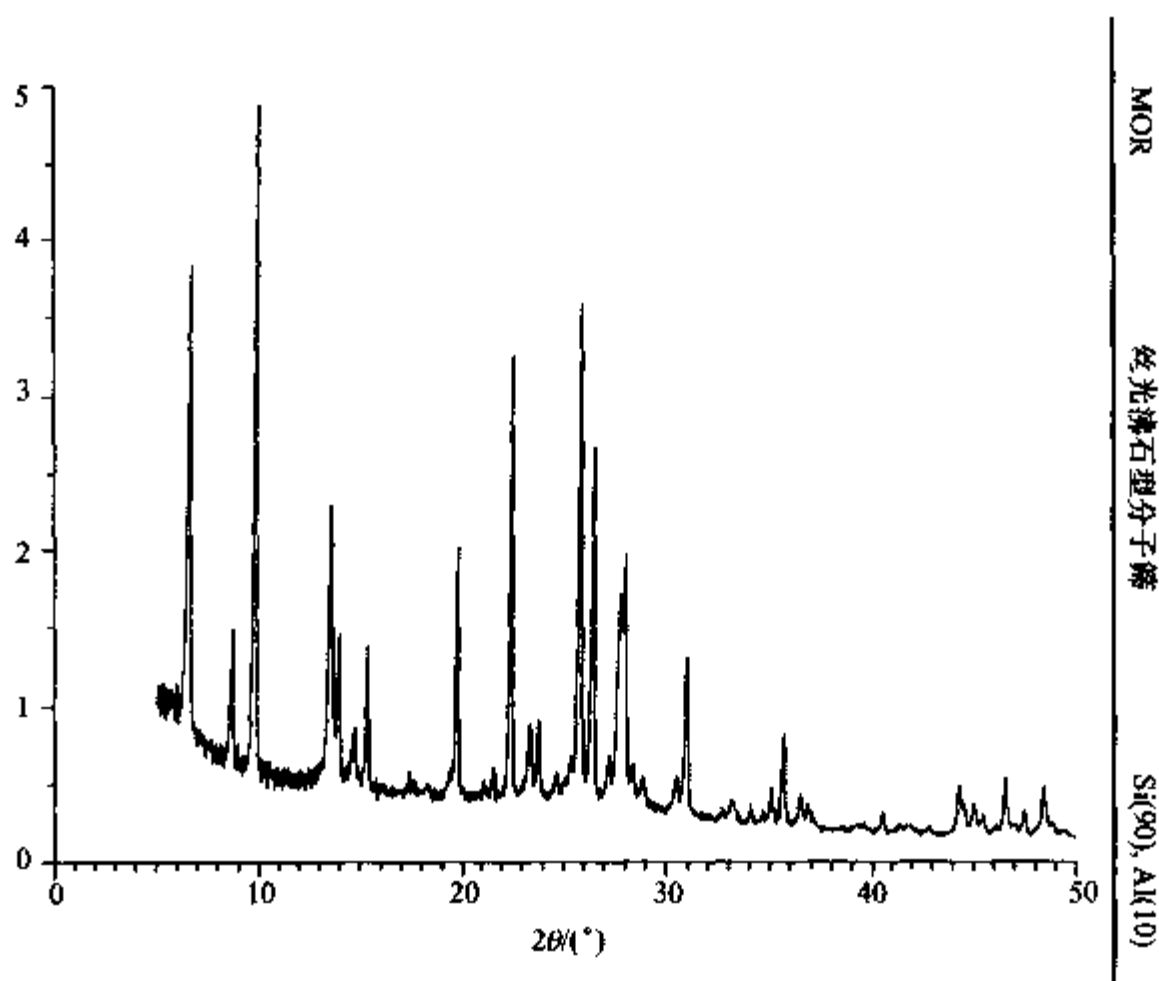


图 4.34 MOR 型分子筛的 XRD 图谱

4.3.4 ZSM-5 型(MFI)分子筛

ZSM-5 具有二维十元环孔道,其一为十元环直孔道,另一为具有 Zigzag 形状的十元环孔道:孔道结构为 $\{[100]10\ 5.1 \times 5.5 \leftrightarrow [[010]10\ 5.3 \times 5.6]\}$, *** 正交晶系, $Pnma$, $a = 20.1\text{\AA}$, $b = 19.7\text{\AA}$, $c = 13.1\text{\AA}$.

具有 MFI 型孔道结构的分子筛 ($[\text{Na}_n^+(\text{H}_2\text{O})_{16}][\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192}]_{n < 27}$) 其 Si/Al 比可自富硅直至全硅型 (Silicalite-I 型), 以 HZSM-5 为例, 其酸催化性能与骨架中 Al 含量关系很大, ZSM-5 型分子筛是目前最重要的分子筛催化材料之一, 广泛应用于石油加工、煤化工与精细化工等催化领域. 与上述的 LTA, FAU, MOR 等重要分子筛一样, 它的生产早就工业化. 据近期统计直至近 10 年来, 每年平均尚有 100 篇以上的合成专利与合成方法有关的论文发表. 在此介绍的是实验室合成方法, 主要根据 Lechert H, Kleinwort R [Verified Synthesis of Zeolitic Materials. 2nd Ed H. Robson (Ed). Elsevier (2001) P. 199] 提出的以 NaOH, TPAOH (20% 溶液), 硅酸 (Merck, $\text{SiO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$), 铝酸钠 ($\text{Al}_2\text{O}_3 : 1.24\text{Na}_2\text{O} : 0.57\text{H}_2\text{O}$) 为原料, 按下列摩尔比 $3.25\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 30\text{SiO}_2 : 958\text{H}_2\text{O}$, 循下列步骤进行合成.

• 胶态晶种的制备

- (1) 将 710.3g H_2O , 13.8g NaOH 与 117.0g TPAOH 溶液充分溶解混合至均匀;
- (2) 在搅拌下将 158.9g 硅酸逐步分批的加入上述溶液中, 在室温下充分振荡

1h后,在 100℃ 下陈化 16h;

• ZSM-5 的合成

(3) 将 867.8g H₂O, 8.8g NaOH 与 10.3g 铝酸钠充分混合相溶;

(4) 将 113.1g 硅酸在充分搅拌下逐步分批的加入溶液(3)中并在室温下猛烈振荡 1h;

(5) 将步骤(2)中制得的胶态晶种 50g 加入(4)中再振荡 1h.

然后将物料置于 50mL 用 PTFE 衬里的不锈钢反应釜中,在 180℃ 下晶化 40h 后过滤,用去离子水充分洗涤,在 105℃ 下干燥 24h,产物为 ~6μm 均匀颗粒.经 XRD 表征,组成分析 Si/Al = 12~13.5,其 XRD 图谱见图 4.35.合成产物中 Si/Al 比可由原料物料比来调控.如合成体系中无 Al,或分别向无 Al 体系中加入 B₂O₃, Fe₂(SO₄)₃, Ti(OC₂H₅)₄ 等等,同时以 TPA⁺ 作模板剂分别在 200℃, 180℃, 175℃ 下晶化数日,可分别合成出高质量的全硅沸石 Silicalite-I, [B]ZSM-5, [Fe]ZSM-5 与 [Ti]ZSM-5 型分子筛.

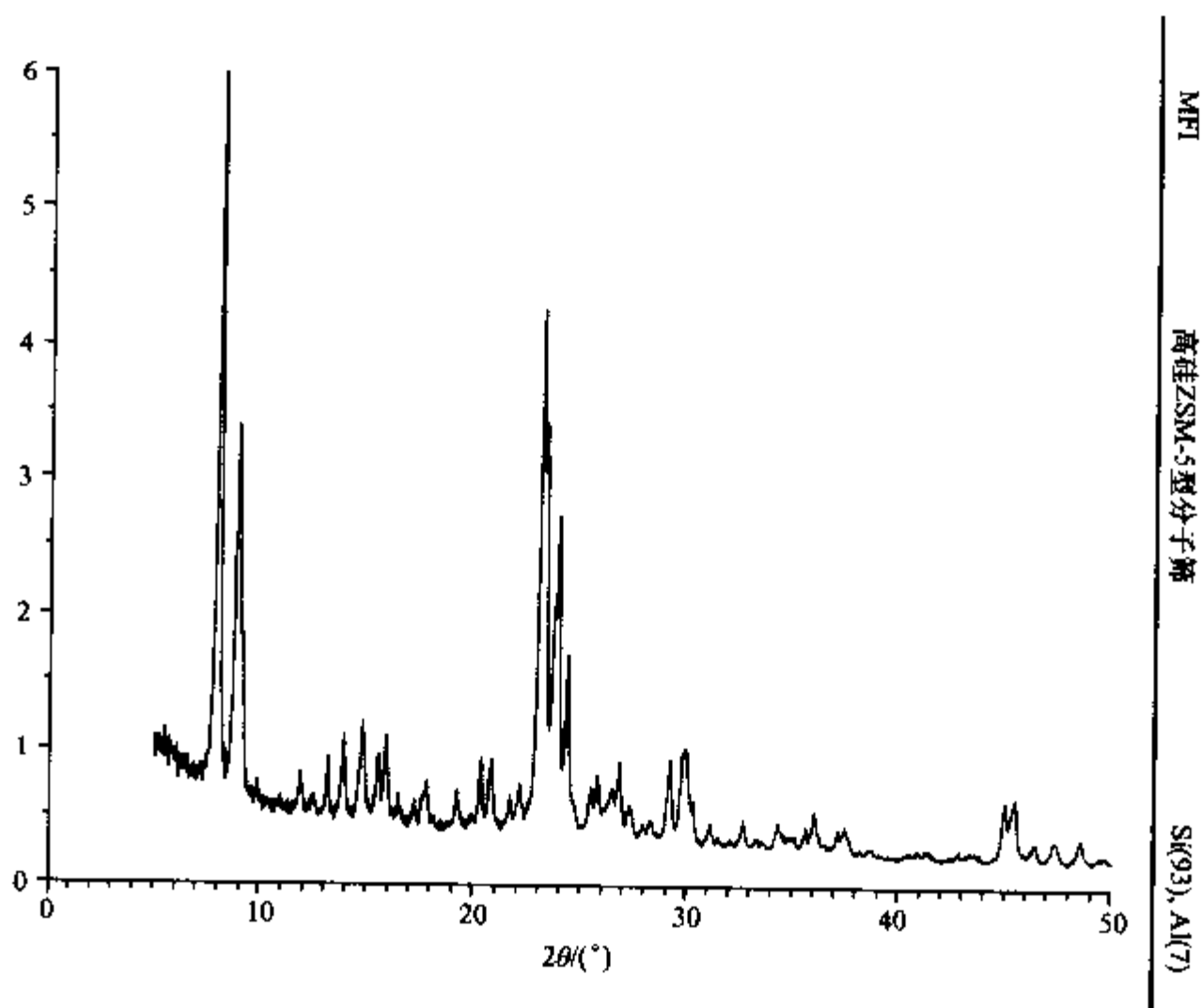


图 4.35 ZSM-5 型分子筛的 XRD 图谱

4.3.5 β 型分子筛

β 型分子筛 ($[\text{Na}_7^+][\text{Al}_7\text{Si}_{57}\text{O}_{128}]$) 孔道结构为 $\langle 100 \rangle 12 \ 6.6 \times 6.7^* \leftrightarrow$

[001]12 $5.6 \times 5.6^*$. 四方晶系, $P4_122$, $a = 12.6 \text{ \AA}$, $c = 26.2 \text{ \AA}$.

β 型分子筛为十二元环孔道,热稳定性高,酸性强的一种重要分子筛已广泛应用于石油加工与化学工业催化领域.它的生产也早已工业化.在此介绍的实验室合成方法是 Camblor M A, Pérez-pariente J (Zeolites. 1991, 11:202) 提出的以 TEAOH(Alfa 40%), NaCl, KCl, SiO_2 , NaOH, 铝酸钠为原料,按下述摩尔比 $1.97\text{Na}_2\text{O}:1.00\text{K}_2\text{O}:12.5\text{TEA}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:50\text{SiO}_2:750\text{H}_2\text{O}:2.9\text{HCl}$,循下列步骤进行合成.

(1) 将 89.6g TEAOH(40%), 0.53g NaCl, 1.44g KCl 加入 59.4g H_2O 中搅拌至全溶;

(2) 在搅拌下将 29.54g SiO_2 逐渐加入溶液(1)中,搅拌均匀;

(3) 将 0.33g NaOH, 1.79g 铝酸钠加入 20g H_2O 中搅拌到全溶;

(4) 将溶液(2)与溶液(3)相混搅拌 10min 到稠状.

将此凝胶置于 60mL 配有 Teflon 衬里的不锈钢釜中并在 $135 \pm 1^\circ\text{C}$ 下晶化 15~20h,将釜置于冷水中退火,将产物在高速离心机(10 000rpm)中离心分离,并用水洗到 $\text{pH} \sim 9$,在 77°C 下干燥过夜.产物粒度均匀,粒径为 $0.10 \sim 0.30 \mu\text{m}$,经 XRD 表征为 BEA 沸石其组成为 $\text{Na}_{0.90}\text{K}_{0.62}(\text{TEA})_{7.6}[\text{Al}_{4.53}\text{Si}_{59.47}\text{O}_{128}]$,其 XRD 图谱见图 4.36.

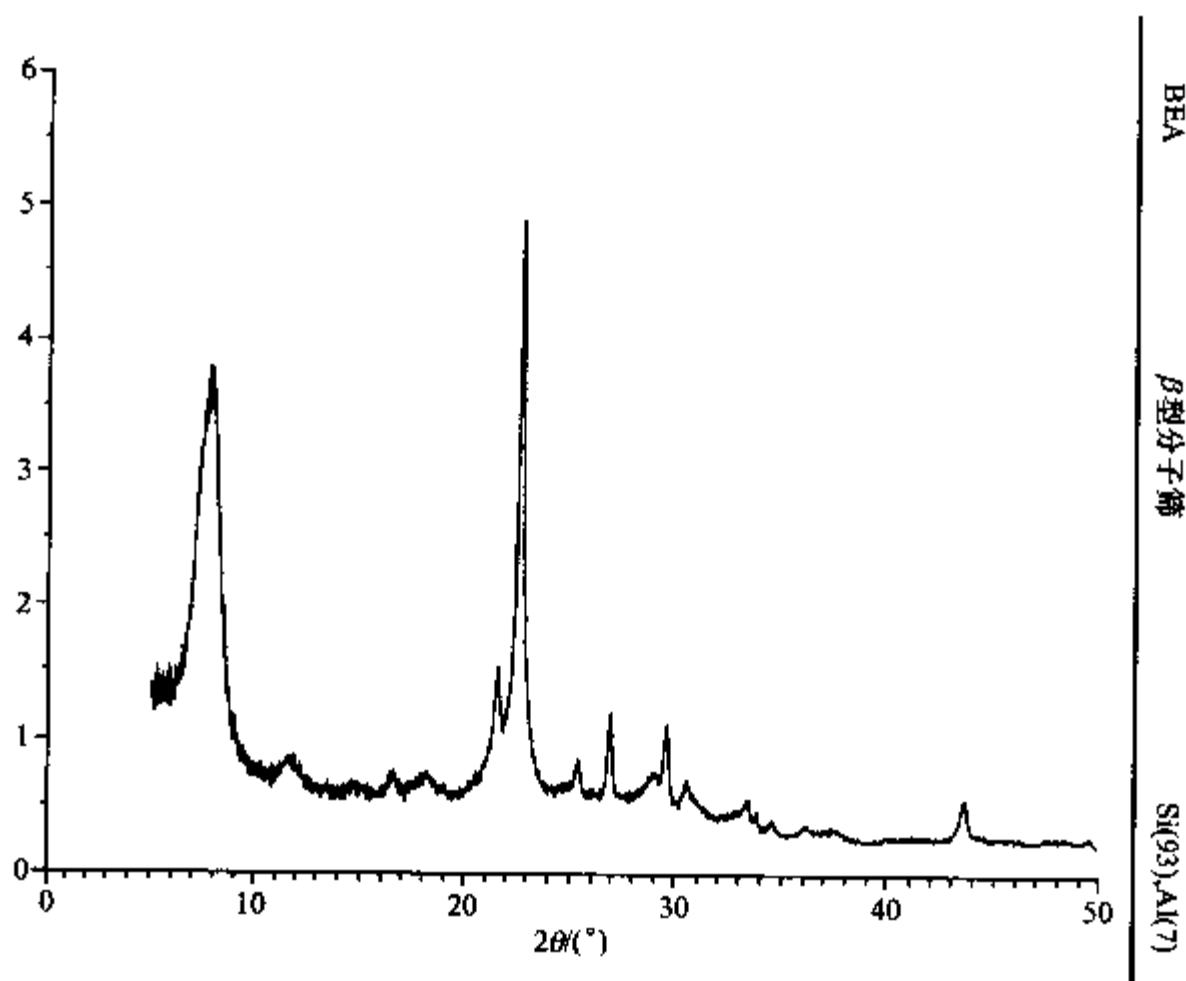


图 4.36 BEA 型分子筛的 XRD 图谱

4.3.6 L型沸石

L型沸石($|K_6^+ Na_3^+ (H_2O)_{21}| [Al_9Si_{27}O_{72}]$)孔道结构[100]12 $7.1 \times 7.1^*$, 六方晶系 $P6/mmm$, $a = 18.1 \text{ \AA}$, $c = 7.6 \text{ \AA}$.

它的实验室合成方法是由 Verduijn J P(US Patent 5 1993,242:675)提出的以 KOH, Al_2O_3 , 硅溶胶(40%)与 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 为原料按下列摩尔比 $2.35K_2O: Al_2O_3:10SiO_2:160H_2O$:痕量 MgO (按干产物约 59g 计), 循下列步骤进行合成.

(1) 将 30.39g KOH 与 15.82g Al_2O_3 加入 50.0g 水中加热至沸腾, 使其全溶, 冷却至室温, 补添由于沸腾而蒸发出去的水分;

(2) 将 150.24g 硅溶胶, 99.0g H_2O 与 14.5g $Mg(NO_3)_2$ 溶液相混并搅匀;

(3) 将上列两种溶液再加 25.0g H_2O 相混直至开始变稠(约 3min 后).

将物料加入一 300mL 的不锈钢釜中在 $175^\circ C$ 晶化 48h, 冷至室温, 用 650mL H_2O 洗涤晶化产物 5 次, 其洗液最后的 $pH \sim 10$, 在 $150^\circ C$ 下干燥 16h, 产物是 $(0.2 \sim 0.4) \times (0.4 \sim 0.7) \mu m$ 尺寸的圆柱体晶粒. 经 XRD 表征, 组成分析 $1.0K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6.2SiO_2$, 其 XRD 谱图见图 4.37.

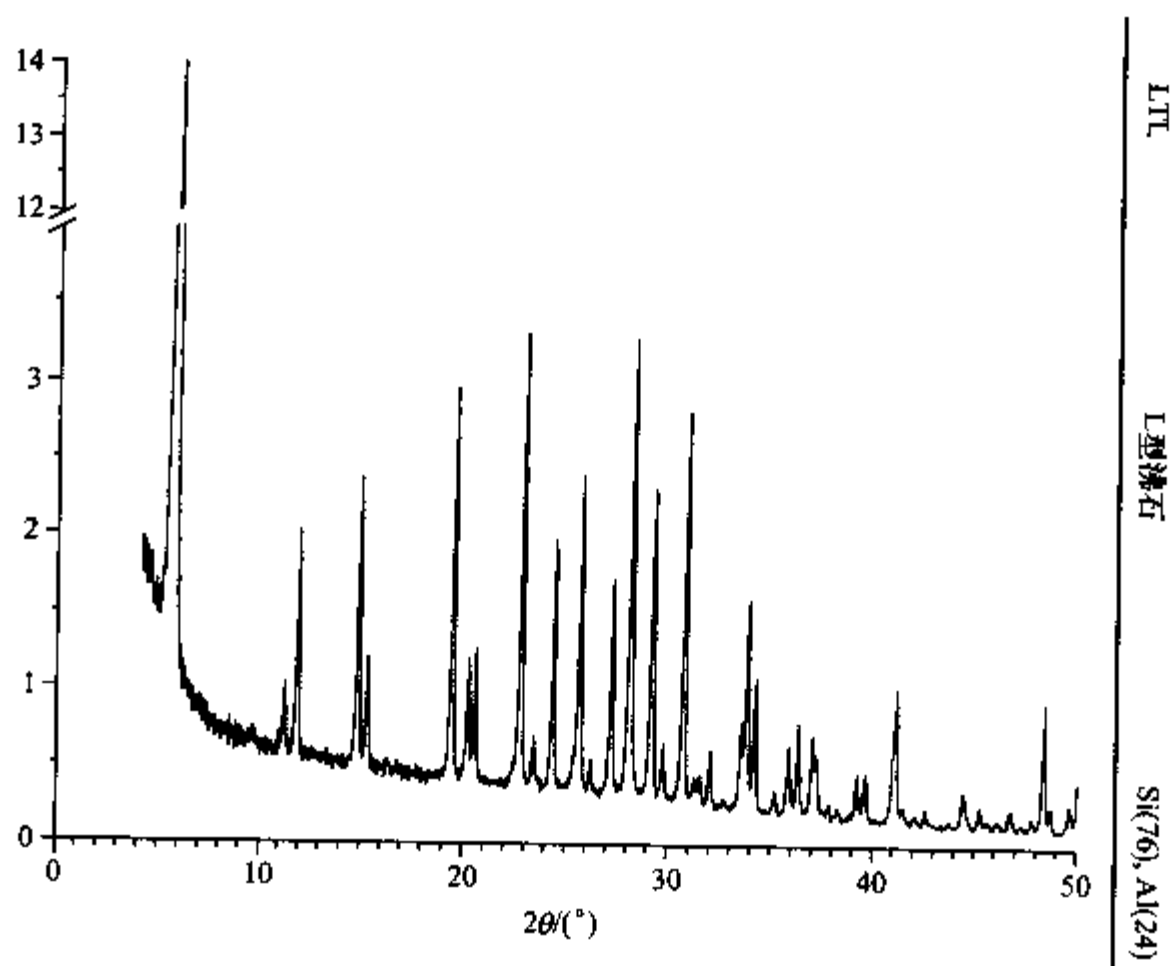


图 4.37 LTL 型分子筛的 XRD 图谱

4.3.7 AlPO₄-5 型分子筛

AlPO₄-5 型分子筛([Al₁₂P₁₂O₄₈])孔道结构[001]12 7.3×7.3*, 六方晶系, P6/mcc, $a = 13.8\text{Å}$, $c = 8.6\text{Å}$.

与上述硅铝沸分子筛不同,微孔磷酸铝或其衍生物的合成一般都在微酸或中性条件下且需要在有机胺或季胺盐的存在下晶化而得,它们在合成中的作用一般大致可分为三种情况:其一是起模板剂作用;其二起结构导向剂(Structure Directing Agent, SDA)作用;其三在孔道中起填充物作用.这三种作用的本质及其相互间的关系问题至今还是分子筛化学界一个尚未很好解决的问题.众多的分子筛化学家们都在认真探讨与追索.在本书的第六章中将比较详细地讨论此问题. AlPO₄-5 合成中有机胺的作用问题,也是尚未有统一看法的问题.因为至今为止它可以在多达 85 种左右不同的有机胺类的作用下合成而得,然而在这些有机胺类彼此之间又尚未认识到有更本质的联系.目前实验室中合成的主要方法之一是由 Girnus I, Jancke K, Vetter R, Richter-Mendau J, Caro J (Zeolites 1995, 15: 33)提出的以 H₃PO₄(85%), 三乙胺, 三异丙醇铝 Al(OⁱC₃H₇)₃, HF(40% 水溶液)与少量 C₃H₇OH 为原料,按下列摩尔比 Al₂O₃:1.3P₂O₅:1.6TriEA:1.3HF:425H₂O:6C₃H₇OH, 循下列步骤进行合成[如用假勃姆石(pseudoboehmite)或 Al(OH)₃ 作铝也可以得到

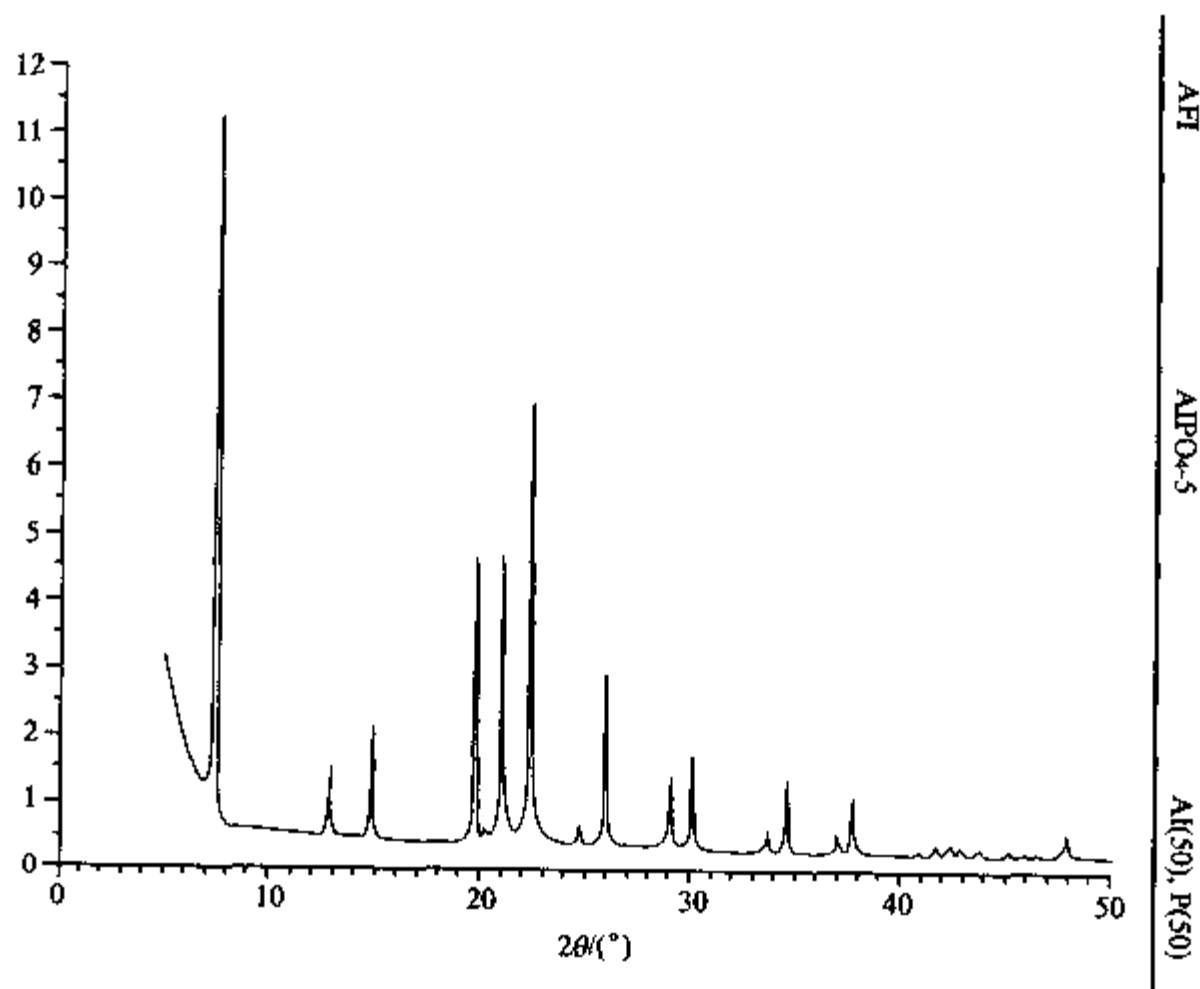


图 4.38 AFI 型分子筛的 XRD 图谱

很好的 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 晶体].

(1) 将 7g H_2O 与 3.84g H_3PO_4 相混;

(2) 将 2.07g 三乙胺逐滴加入上述 H_3PO_4 溶液中;

(3) 在 0°C 下搅拌并将 5.23g 异丙醇铝一点点地加入到上述溶液中,加完后在室温下再搅拌 2h;

(4) 将 0.82g HF 与 89.2g H_2O 相混;

(5) 将(3),(4)中所得的溶液相混并搅拌 2h.

将上述物料加入到一个 150mL Teflon 衬里的不锈钢反应釜中,在 180°C 下晶化 6h 后[如在微波炉中(加热速度 $4^\circ/\text{s}$) 在 180°C 下晶化 15min] 过滤分离且用 100mL 去离子水清洗四次,干燥后在空气中 600°C 灼烧至产物呈无色,产物一般是六方柱形约 $50\mu\text{m}$. 经 XRD 表征,最强的峰为 $d = 11.90, 5.93, 4.48, 4.24, 3.96$ 与 3.42\AA , 组成分析: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, 其 XRD 图谱见图 4.38.

4.3.8 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 型分子筛

$\text{AlPO}_4\text{-11}$ 型分子筛($[\text{Al}_{20}\text{P}_{20}\text{O}_{80}]$) 为十元环孔道结构: $[001]10 \quad 4.0 \times 6.5^*$, 正交晶系, Imma , $a = 8.3\text{\AA}$, $b = 18.7\text{\AA}$, $c = 13.4\text{\AA}$.

在此介绍的实验室合成方法是由 Szostak R, Duncan B, Aiello R, Nastro A, Vinje K, Lillerud K P (in synthesis of Microporous Materials, M. Occelli, H. Robson (eds.) Van Nostrand Reinhold, New York, 1992. 240 ~ 247) 提出的方法以 $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Aldrich 50% ~ 57.5% Al_2O_3), H_3PO_4 (85%), 二丙胺(DPA), HF 为原料按下列摩尔比 $1.0\text{Al}_2\text{O}_3 : 1.25\text{P}_2\text{O}_5 : 2.37\text{DPA} : 1.80\text{HF} : 156\text{H}_2\text{O}$, 循下列实验合成.

(1) 在搅拌下将 7.8g $\text{Al}(\text{OH})_3$ 均匀分散于 20.0g H_2O 中;

(2) 将 14.4g H_3PO_4 在搅拌下逐滴加入到上述溶液中直到泡沫完成;

(3) 在搅拌下向其中加 100g H_2O 稀释后充分搅拌;

(4) 在搅拌下再逐滴加入 12g DPA;

(5) 在搅拌下再加入 10.0g H_2O 与 3.75g HF, 搅拌 2h, 最后 $\text{pH} = 6.0$.

将物料置 Teflon 衬里的不锈钢反应釜中在 145°C 下晶化 18h, 完成后将釜急速冷却, 并立即过滤, 洗涤后, 在室温下干燥过夜, 产率约为 70% (针状晶体产物). 经 XRD 表征, 组成分析为 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.1\text{P}_2\text{O}_5$, 其 XRD 图谱见图 4.39.

4.3.9 SAPO-31 型分子筛

SAPO-31 随合成条件的不同 Si/Al 比可有一定范围的变化, SAPO-31 分子筛在烷基化、胺化(amination)与异构化等催化领域的应用上具有相当的前景. 它的合成一般用 US patent No. 4,1984,440:871 提出的以二丙胺作模板剂的方法. 然而此法所得产物中常伴有 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 与 $\text{AlPO}_4\text{-41}$ 杂晶, 因而在此介绍的是

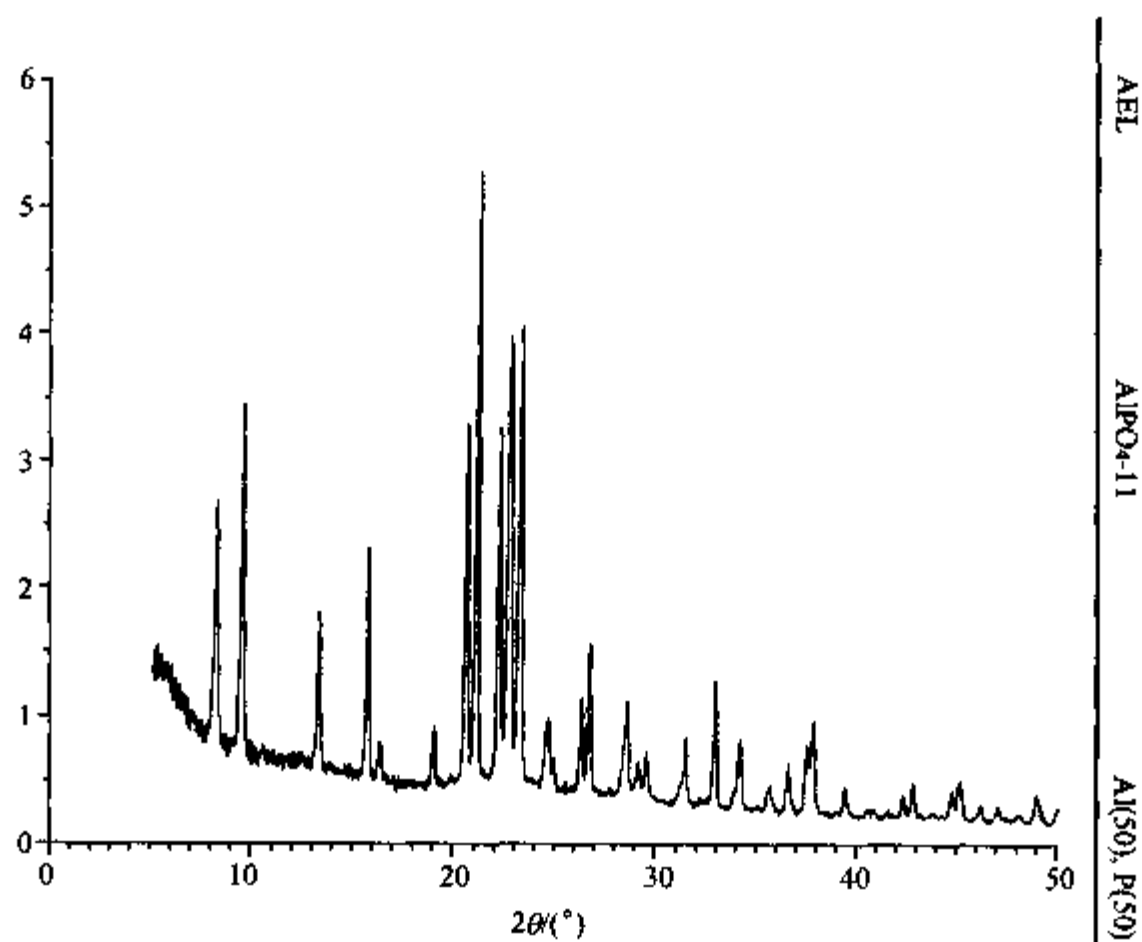


图 4.39 AEL 型分子筛的 XRD 图谱

Kikhtyanin O V, Vogel R F, Kibby C L, Harris T V, Ione K G 与 O'Rear D J (Proceedings of the 12th IZC. M. M. J. Treacy, B. K. Marcus, M. E. Bishor & J. B. Higgings (Eds). MRS. 1998. III 1743) 提出的合成方法, 以 H_3PO_4 (85%), 异丙醇铝 (98%), 无定形 SiO_2 (Cab-O-Sil M-5), 二戊胺 (Di-n-pentylamine) 与 HCl 溶液为原料, 按下列摩尔比 $1.0\text{Al}_2\text{O}_3:1.0\text{P}_2\text{O}_3:(0\sim 1.0)\text{SiO}_2:1.2\text{R}:60\text{H}_2\text{O}$, 循下列实验步骤进行合成.

- (1) 在搅拌下将 H_3PO_4 与 H_2O 相混合;
- (2) 将异丙醇铝加入上述酸溶液中;
- (3) 按要求硅量的 Cab-O-Sil 在搅拌下加入上述溶液;
- (4) 在搅拌下加入二戊胺并继续搅拌 30min;
- (5) 在 5~10min 内将 HCl 溶液在搅拌下逐步加入后再继续搅拌 15~30min.

将上述物料置于 Teflon 衬里的不锈钢反应釜中在 75RPM 搅拌下于 175°C 下晶化 10h, 然后再在 175°C 下静止晶化 4.5d, 冷却, 过滤, 用去离子水洗涤, 经干燥后在充足空气中 600°C 下灼烧 2~5h. 产物经 XRD 表征无杂晶 (其 XRD 谱图见图 4.40), 特别是经吸附实验测定具有很高的微孔体积 ($\mu\text{L}/\text{g}=82$), 大大超过用二丙胺法合成的样品.

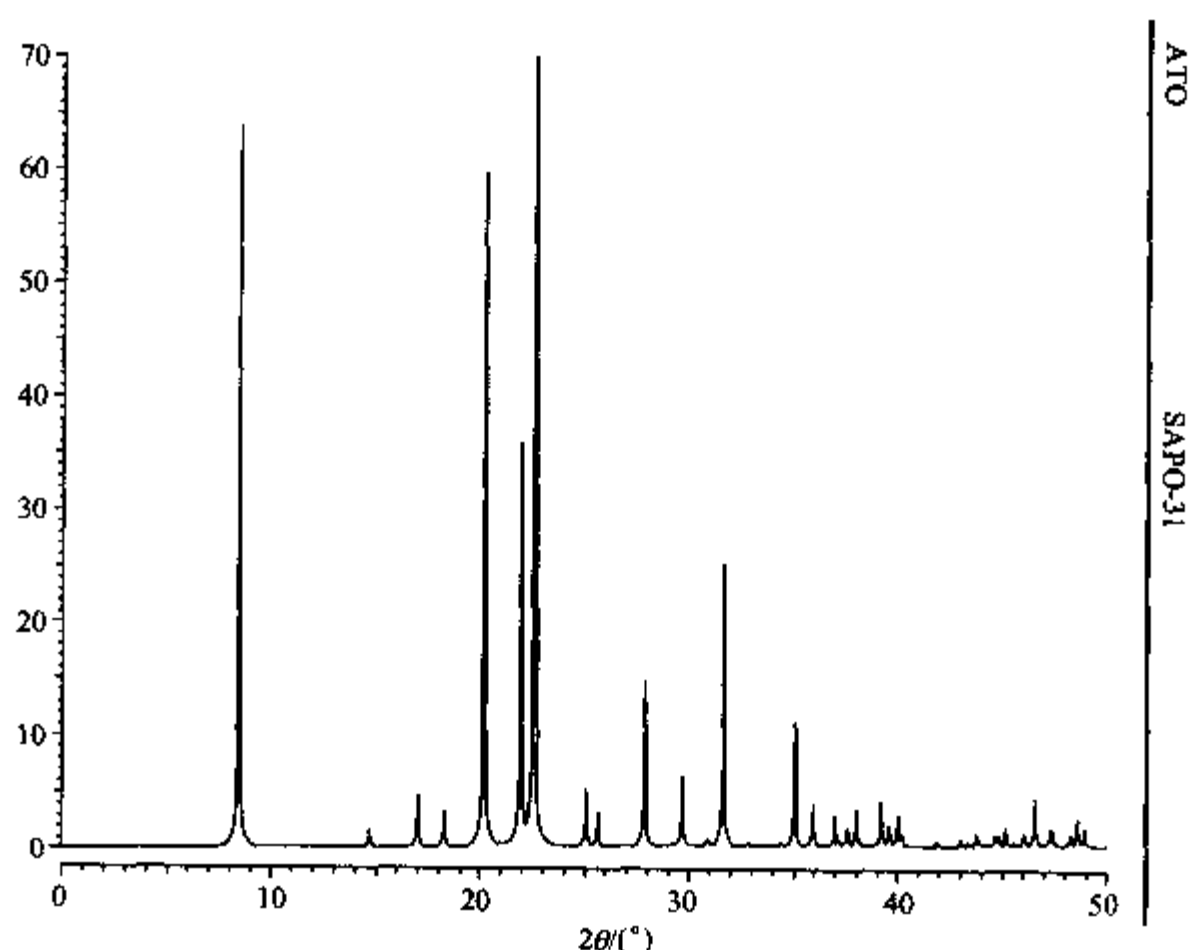


图 4.40 SAPO-31 型分子筛的 XRD 图谱

4.3.10 SAPO-34 型分子筛

SAPO-34 具有菱沸石型(CHA)八元环孔道结构, SAPO-34 $[mR[Al_{17}P_{12}Si_7O_{72}]$ (R = morpholine 玛啉)]具有良好的催化性能,特别应用在 MTO process 中对乙烯、丙烯有很高的选择性,而得到工业上的应用.它在实验室中的合成在此介绍的是由 Prakash A M, Unnikrishnan S(J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1994, 90:2291)提出的合成方法,以 H_3PO_4 (85%), 假勃姆石(70% Al_2O_3), SiO_2 (fumed silica, Degussa Aerosil-200, 99% SiO_2) 与玛啉(Aldrich 99%)为原料,按下列摩尔比: $Al_2O_3 : 1.06P_2O_5 : 1.08SiO_2 : 2.09$ 玛啉 : $66H_2O$, 循下列步骤进行合成.

- (1) 将 18.0g H_2O 与 15.37g H_3PO_4 相混合;
- (2) 在搅拌下将 9.20g 假勃姆石逐量的在 2h 内缓慢加入上述磷酸溶液中;
- (3) 将上述物料与 10g 水相混并充分搅拌 7h;
- (4) 将 4.09g SiO_2 , 11.62g 玛啉与 15g 水充分均匀混合;
- (5) 在搅拌下将液(4)逐滴加入液(3)中;
- (6) 将上述物料加 24g 水充分搅拌 7h, 所生成的凝胶 pH = 6.4 ~ 7.5 间.

将物料置于 150mL Teflon 衬里的不锈钢反应釜中,在 38℃ 下静止陈化 24h, 然后在 200℃ 下晶化 24h. 冷却后用水稀释并过滤分离产物,用去离子水洗 3~4

次,在 100℃ 下干燥 6h,产率为 98%。上述过程中如能将物料在晶化前适时陈化,将提高其结晶度。物料中如 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 0.3$, 或玛琳/ $\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 1.5$, 则易生成致密相 AlPO_4 -白硅石,产物为 5~20 μm 立方菱形晶柱,组成分析为 $1.0\text{Al}_2\text{O}_3 : 0.68\text{P}_2\text{O}_5 : 0.87\text{SiO}_2 : 0.59\text{R} : 1.07\text{H}_2\text{O}$, 其 XRD 谱图见图 4.41。

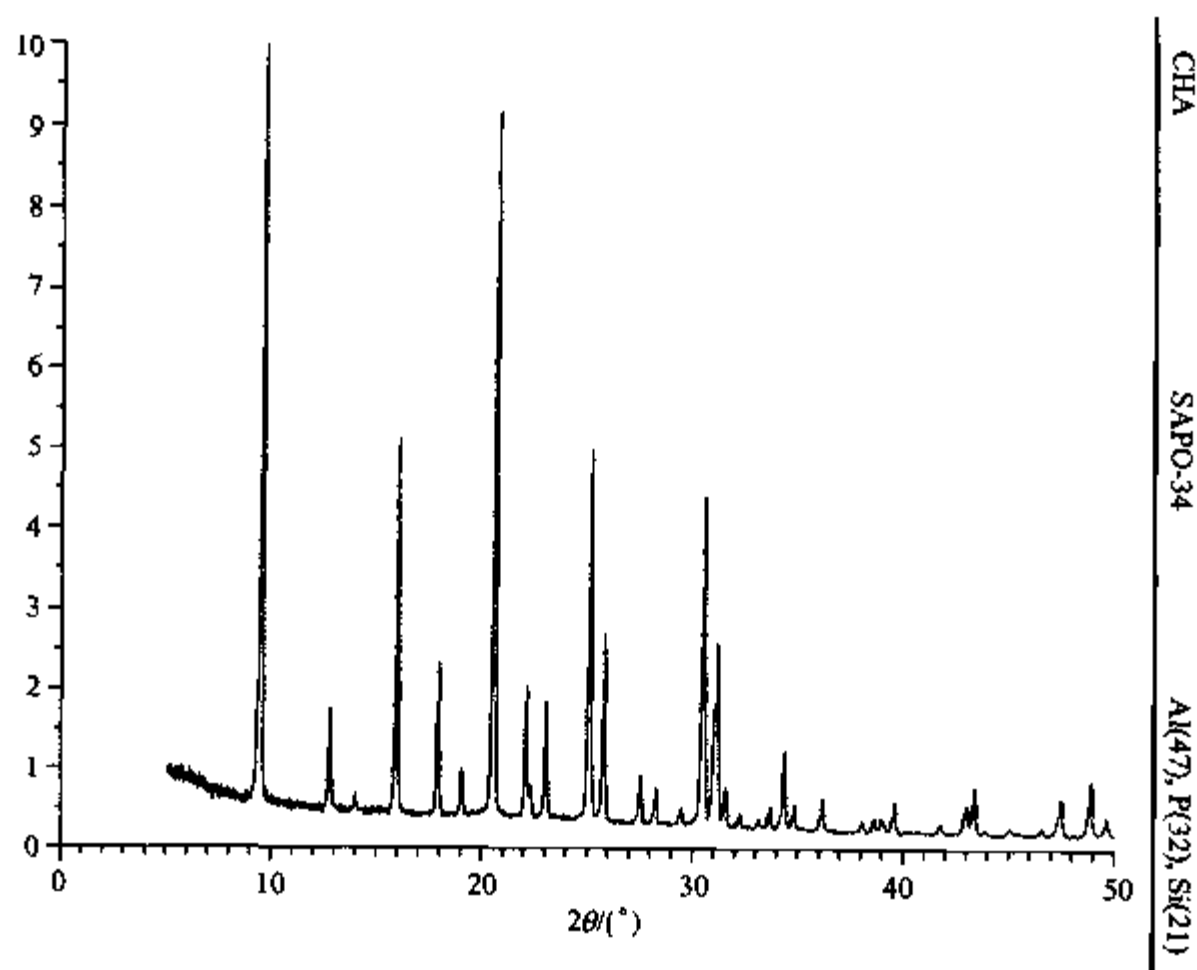


图 4.41 CHA 型分子筛的 XRD 图谱

4.3.11 TS-1 型分子筛

TS-1 型分子筛是一类应用广泛且很重要的氧化催化剂,其生产早已工业化,在此介绍的实验室合成是由 Taramesso M, Perego G, Notari B 早在 1998 年提出的且经多次完善的方法[Verified Synthesis of Zeolitic Materials, Elsevier. (2nd, 2001) H. Robson (Ed.), 207]以 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, TPAOH 为原料,按下列摩尔比: $\text{TiO}_2 : 70\text{SiO}_2 : 1980\text{H}_2\text{O} : 30\text{TPAOH}$, 循下列步骤进行合成。

- (1) 163.3g $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 与 2.56g $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 在 35℃ 下相混;
- (2) 将 170g TPAOH (40% 溶液) 与上述物料在 0℃ 且防水解的条件下缓慢相混;

(3) 将上述物料置 80℃ 下以蒸发乙醇;

(4) 加水稀释使其维持在其未蒸发乙醇前的容积,最终 $\text{pH} = 12.2$ 。

将物料置于 500mL 带搅拌(120rpm)的反应釜中于 175℃ 下晶化 2d,冷却后离

心分离,产物用水洗涤3次后于120℃下干燥,在空气中于550℃下灼烧约3h,产物为约0.3 μm 的立方晶粒.经XRD表征属正交晶系MFI相,组成分析为TS-1中含1.37mol% Ti(72SiO₂/TiO₂ by AAS),其XRD谱图见图4.42.1998年,Ugnina M A, Serrano D P, Song R 与 Castillo T (proceedings of the 12th IZC, M. R. S., 1998, Treacy M M J et al [Eds.], 1917~1924)用类似于Taramasso的原料与配比只是在微波辐射(MLS-1200-MEGA, 2450MHz)条件下晶化20~30min即可获结晶度高且颗粒均匀(0.33~0.42 μm)的TS-1,经多种方法表征不仅TS-1中进入骨架Ti的含量高于常规合成,且所有Ti均处于骨架中TiO₄四配位状态,没有extraframework TiO₂相存在.

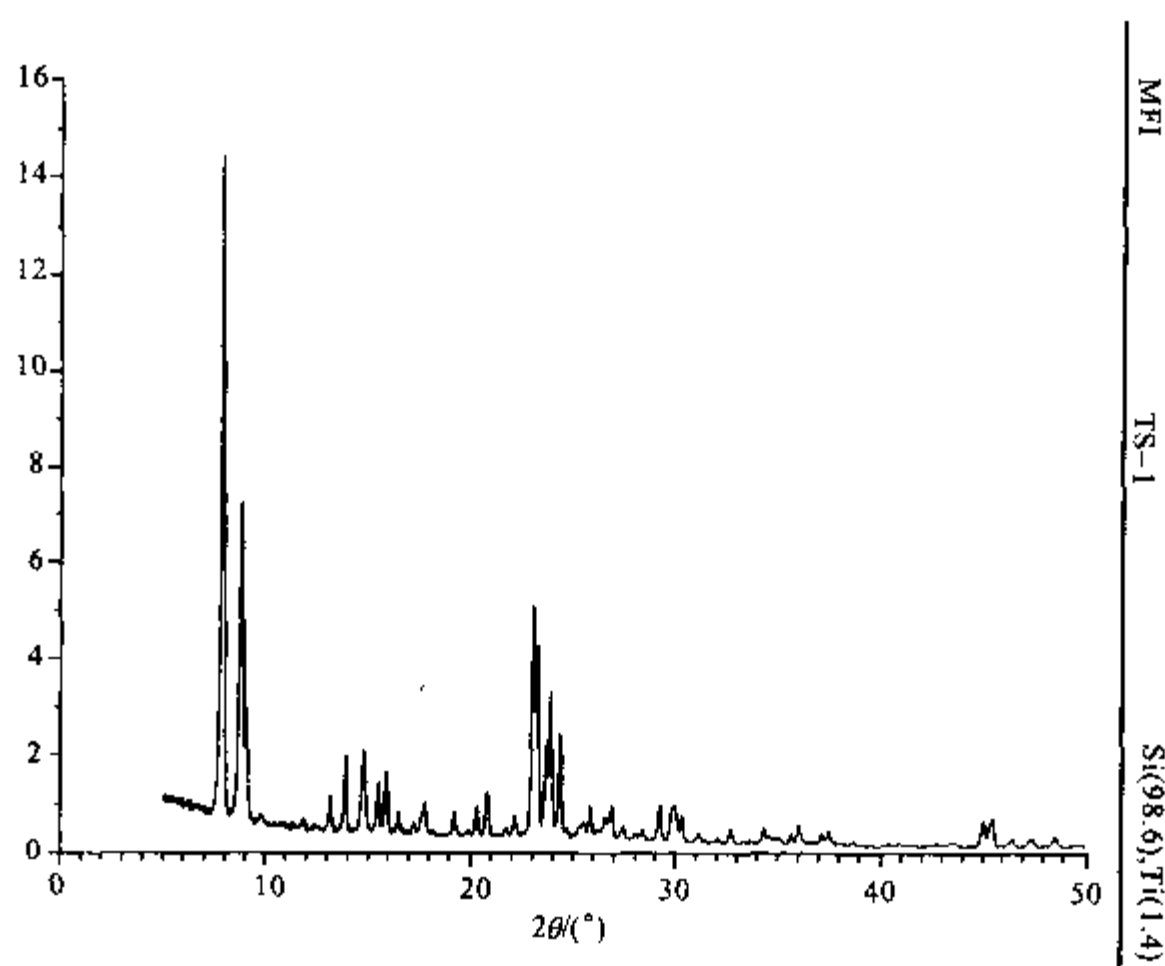


图 4.42 TS-1 型分子筛的 XRD 图谱

参 考 文 献

- [1] Bibby D M, Dale M P. Synthesis of Silica-sodalite from Non-aqueous Systems, *Nature*. 1985, 317:157~158
- [2] Morris R E, Weigel S J. The Synthesis of Molecular Sieves from Non-aqueous solvents, *Chem. Soc. Rev.* 1997, 26:309~317
- [3] Barrer R M. *Hydrothermal Chemistry of Zeolite*. Academic Press, 1982
- [4] Albert R. The Role of Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1985, 24:1026~1040
- [5] 徐如人, 庞文琴主编. *无机合成与制备化学*. 北京: 高等教育出版社, 2001. 159~163

- [6] Jansen J C. Synthesis of Zeolites. in *Stud. Surf. Sci. Catal.* 137
Van Bekkum H, Flanigen E M et al. (Eds). Elsevier, 2001. 187
- [7] Flanigen E M, Lok B M, Patton R L, Wilson S T. Aluminophosphate Molecular Sieves and the periodic Table, *Pure and Applied Chemistry*. 1986, 58:1351~1358
- [8] Breck D W. *Zeolites Molecular Sieves*. Wiley, New York, 1974. 270~271
- [9] Suzuki K et al. Zeolite Synthesis in the System Pyrrolidine- $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, *Zeolites*. 1986, 6:290~298
- [10] Kacirek H, Lechert H. Investigations on the Growth of Zeolites Type NaY, *J. Phy. Chem.* 1975, 79:1589~1593
Kacirek H, Lechert H. Rates of Crystallization and a Model for the Growth of NaY Zeolites, *J. Phy. Chem.* 1976, 80:1291~1296
- [11] Domine D, Quobex J. *Molecular Sieves*. (Soc. of Chemical Industry), 1968. 78
- [12] Meise W, Schwochow F E. Kinetic Studies on the Formation of Zeolite A "Molecular Sieves" (ACS Series 121) Meier W. M. and Uytterhoeven J. B. (Eds). 1973. 169
- [13] Angell C L et al. *ACS Symposium Series*. 1977, 40:194
- [14] Zhdanov S P. *Molecular Sieves*. (Soc. Of Chemical Industry) London, 1968. 70
- [15] Ciric J. Kinetics of Zeolite A Crystallization, *J. Colloid Interface Sci.* 1968, 28: 315~324
- [16] Zhdanov S P, Samuelevich N N. *Proceedings of 5th International Conference on Zeolites*. (Hyden, London), Rees. L. V. C. (Ed). 1980. 75
- [17] Freund E F. Mechanism of the Crystallization of Zeolite X, *J. Crystal Growth*. 1976, 34:11~23
- [18] Barrer R M, Denny P J. *Hydrothermal Chemistry of the Silicates. Part IX. Nitrogenous Aluminosilicates*, *J. Chem. Soc.* 1961:971~982
- [19] Baerlocher Ch, Meier W M. Synthese und Kristallstruktur von Tetramethylammonium-Sodalith, *Helv. Chim. Acta*. 1969, 52:1853~1860
- [20] Baerlocher Ch, Meier W M. Synthese und Kristallstruktur von Tetramethylammonium-Sodalith, *ibid.* 1970, 53:1285~1293
- [21] Rollemann L D, *Inorganic Compounds with Unusual Properties*, *ACS Advances in Chemistry Series*. 1979, 173:387
- [22] Flanigen E M. A Review and New Perspectives in Zeolite Crystallization, *Adv. Chem. Ser.* 1973, 121: 119~139
- [23] Flanigen E M, Lok B M, Patton R L et al. Aluminophosphate Molecular Sieves and the Periodic Table. *New Developments in Zeolite Science and Technology Proceedings of 7th IZC*. (Kodansha. Elsevier) Murakami Y, Iijima A, Ward J. W (Eds.) 1986. 103~112
- [24] Xiao F S, Qiu S L, Pang W Q et al. *New Developments in Microporous Materials*, *Adv. Materials*. 1999, 11:1091~1099
- [25] Chen J S, Pang W Q, Xu R R. Mixed-bonded Open Framework Aluminophosphates and Related Layered Materials, *Topics in Catalysis*. 1999, 9:93~103
- [26] Yu J H, Xu R R, Li J Y. Structural Diversity of a family of Aluminophosphates with Al/P Ratio of Non-unity, *Solid State Sciences*. 2000, 2(2):181~192
- [27] Xu R R, Huo Q S, Pang W Q. The Crystallization of Aluminophosphates Microporous Compounds in Alcoholic System, *Proceedings from the Ninth International Zeolites Conference*, (Butterworth-Heinemann) Ball-

- moos R, Von, Higgins J B, Treacy M M. J (Eds.), 1992, 271~278
- [28] Wang K, Yu J, Song Y et al. Assembly of One-dimensional $\text{AlP}_2\text{O}_8^{3-}$ Chains to Three-dimensional-Frameworks $\text{MAlP}_2\text{O}_8 \cdot \text{C}_2\text{N}_2\text{H}_9$ through Transition Metal Cations ($\text{M} = \text{Ni}^{2+}$, Co^{2+} and Fe^{2+}), *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2003:99~103
- [29] Wilson S T, Lok B M, Messian C A et al. Aluminophosphate Molecular-sieves—A New Class of Microporous Crystalline Inorganic Solids, *J. Am. Chem. Soc.* 1982, 104:1146
- [30] Bennett J M, Dytrych W J, Pluth J J et al. Structural Features of Aluminophosphate Materials with $\text{Al/P} = 1$, *Zeolites*. 1986, 6:349
- [31] Baerlocher Ch, Meier W H, Olson D H. Atlas of Zeolite Framework Types, 5th Ed. Elsevier, 2001
- [32] Yan W, Yu J, Shi Z et al. A New Fluoroaluminophosphate Chain with an Al/P Ratio of Unity, *Inorg. Chem.* 2001, 40:379
- [33] Kongshaug K O, Fjellvag H, Lillerud K P. Layered Aluminophosphates I. Crystal Structure of Two novel layered Aluminophosphates Solved ab initio from Powder Diffraction Data, *Microporous. Mesoporous. Mater.* 1999, 32:17
- [34] Kongshaug K O, Fjellvag H, Lillerud K P. Layered Aluminophosphates II Crystal Structure and Thermal Behaviour of the Layered Aluminophosphate UiO-15 and Its High Temperature Variants, *J. Mater. Chem.* 1999, 9:1591
- [35] Cheng S, Tzeng J N, Hsu B Y. Synthesis and Characterization of a Novel layered Aluminophosphate of kanemite-like Structure, *Chem. Mater.* 1997, 9:1788
- [36] Yuan H, Chen J, Shi Z et al. Synthesis and Structural Characterization of a New layered Aluminophosphate $[\text{C}_3\text{H}_{12}\text{N}_2][\text{Al}_2\text{P}_2\text{O}_8(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, *J. Chem. Soc. Dalton, Trans.* 2000:1981
- [37] Maeda K, Tuel A, Baerlocher Ch. Synthesis and Characterization of a New Layered Aluminophosphate Templated with 1,3-diaminopropane: $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]_{0.5}[\text{AlPO}_4(\text{OH})(\text{OH}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2000:2457
- [38] Yan W, Yu J, Shi Z, Xu R. A Novel Open-framework Aluminophosphate $[\text{AlP}_2\text{O}_6(\text{OH})_2] \cdot [\text{H}_3\text{O}]$ Containing Propeller-like Chiral Motifs, *Chem. Commun.* 2000:1431
- [39] Yu J, Williams I D. Two Unusual Layer Aluminophosphates Templated by Imidazolium Ions: $[\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_5][\text{AlP}_2\text{O}_8\text{H}_2\text{H}_2\text{O}]$ and $2[\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_5][\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}\text{H}]$, *J. Solid State Chem.* 1998, 136:141
- [40] Morgan K R, Gainsford G J, Milestone N B. A New Type of Layered Aluminium Phosphate $[\text{NH}_4]_3[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Al}_2(\text{PO}_4)_4]_2$ Assembled about a Cobalt(III) Hexamine Complex, *Chem. Commun.* 1997: 61
- [41] Leech M A, Cowley A R, Prout K et al. Ambient-temperature Synthesis of new Layered AlPOs and GaPOs in Silica Gels, *Chem. Mater.* 1998, 10:451
- [42] Jones R H, Thomas J M, Xu R et al. Synthesis and Structure of a One-Dimensionally Extended Aluminum Phosphate $\text{Et}_3\text{NH}^+(\text{H}_2\text{AlP}_2\text{O}_8)^-$, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990:1170
- [43] Williams I D, Yu J, Gao Q. New Chain Architecture for a One-dimensional Aluminophosphate, $[\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3][\text{AlP}_2\text{O}_8\text{H}]$, *Chem. Commun.* 1997: 1273
- [44] Ayi A A, Choudhury A, and Natarajan S. Linear-chain AlPOs Obtained by the Reaction of Amine Phosphates with Al^{3+} Ions, *J. Solid State Chem.* 2001, 156:185
- [45] Wei B, Zhu G, Yu J. Solvothermal Synthesis and Characterization of a New 3-D Open Framework Aluminophosphate $[\text{Al}_2\text{P}_3\text{O}_{12}][\text{C}_4\text{N}_3\text{H}_{16}]$, *Chem. Mater.*, 1999, 11:3417

- [46] Yu J, Sugiyama K, Hiraga K et al. Synthesis and Characterization of a New Two-dimensional Aluminophosphate layer and Structural Diversity in Anionic Aluminophosphates with $\text{Al}_2\text{P}_3\text{O}_{12}^{3-}$ Stoichiometry, *Chem. Mater.* 1998, 10:3636
- [47] Chippindale A M, Powell A V, Bull L M et al. Synthesis and Characterization of 2 Layered Aluminophosphates, $(\text{T})2\text{HAl}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{T} = 2\text{-BUNH}_3^+)$ and $(\text{T})\text{H}_2\text{Al}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{T} = \text{PYH}^+)$, *J. Solid State Chem.* 1992, 96:199
- [48] Oliver S, Kuperman A, Lough A et al. Aluminophosphate Chain-to-layer Transformation, *Chem. Mater.* 1996, 8:2391
- [49] Oliver S, Kuperman A, Lough A et al. The Synthesis and Structure of Two Novel Layered Aluminophosphates Containing Interlamellar Cyclohexylammonium, *Chem. Commun.* 1996, 1761
- [50] Lightfoot P, Lethbridge Z A D, Morris R E et al. Synthesis and Structure of an Unusual New Layered Aluminophosphate Containing Oxalate Groups. $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3]_{2.5}[\text{Al}_4\text{H}(\text{HPO}_4)_4(\text{H}_2\text{PO}_4)_4(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4]$, *J. Solid State Chem.* 1999, 143:74
- [51] Chippindale A M, Walton R I. $[\text{C}_9\text{H}_{20}\text{N}][\text{Al}_2(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)]$: An Aluminium Phosphate with a New Layer Topology, *J. Solid State Chem.* 1999, 145:731
- [52] Williams D J, Kruger J S, McLeroy A F et al. "Iridium (III) Amine Complexes as High-stability Structure-directing Agents for the Synthesis of metal Phosphates", *Chem. Mater.* 1999, 11:2241
- [53] Xu Y, Zhang B, Chen X et al. An Open Framework Aluminophosphate with Unique 12-membered Ring Channels: $\text{Al}_9(\text{PO}_4)_{12}(\text{C}_{24}\text{H}_{91}\text{N}_{16})17\text{H}_2\text{O}$, *J. Solid State Chem.* 1999, 145:220
- [54] Jones R H, Thomas J M, Xu R et al. Synthesis and Structure of a Novel Aluminum Phosphate Anion- $(\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16})^{3-}$, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1991:1266
- [55] Gao Q, Li B, Chen J, Li S et al. Nonaqueous Synthesis and Characterization of a new 2-dimensional Layered Aluminophosphate $[\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}]^{3-}3[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3]^+$, *J. Solid State Chem.* 1997, 129:37
- [56] Thomas J M, Jones R H, Xu R, et al. A Novel Porous Sheet Aluminophosphate $\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}^{3-}1.5[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3]^{2+}$, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1992:929
- [57] Chippindale A M, Cowley A R, Huo Q et al. Synthesis and Structure of a New Layered Aluminum Phosphate: $[\text{BuNH}_3]_3[\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}]$, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* 1997:2639
- [58] Williams I D, Gao Q, Chen J et al. Organo-template Control of Inorganic Structures: a Low-Symmetry Two-Dimensional Sheet Aluminophosphate $3[\text{NH}_3\text{CHMeCH}_2\text{NH}_3][\text{Al}_6\text{P}_8\text{O}_{32}]\text{H}_2\text{O}$, *Chem. Commun.* 1996: 1781
- [59] Yu J, Li J, Sugiyama K et al. Formation of a New Layered Aluminophosphate $[\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}][\text{C}_5\text{N}_2\text{H}_9]_2[\text{NH}_4]$, *Chem. Mater.* 1999, 11:1727
- [60] Jones R H, A Chippindale M, Natarajan S et al. A Reactive Template in the Synthesis of a novel Layered Aluminum Phosphate $(\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16})^{3-}[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_5\text{NH}_3]^{2+}[\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}_3]^+$, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1994:565
- [61] Morgan K, Gainsfor G, Millestone N J. A Novel Layered Aluminium Phosphate $[\text{Co}(\text{en})_3\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}3\text{H}_2\text{O}]$ Assembled about a Chiral Metal-complex, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1995: 425
- [62] Barrett P A, Jones R H. The Pore-size Modification of layered Aluminophosphate $[\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}\text{C}_9\text{H}_{24}\text{N}_3]$ by Rational Selection of the Intercalated Template Cation, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1995: 1979
- [63] Oliver S, Kuperman A, Lough A et al. Synthesis and Crystal Structures of Two Novel Anionic Aluminophosphates: A One-dimensional Chem, UT-7 $([\text{Al}_3\text{P}_5\text{O}_{20}\text{H}]^{5-}[\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NH}_3^+]_5)$, and a layer Containing

- Two Cyclic Amines, UT-8 ($[\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}]^{3-}[\text{C}_4\text{H}_7\text{NH}_3^+]_2[\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}_2^+]$), *Inorg. Chem.* 1996, 35:6373
- [64] Yu J, Sugiyama K, Zheng S et al. $\text{Al}_{16}\text{P}_{20}\text{O}_{80}\text{H}_4 \cdot 4\text{C}_4\text{H}_{18}\text{N}_2$: A New Microporous Aluminophosphate Containing Intersecting 12- and 8-membered Ring Channels, *Chem. Mater.* 1998, 10:1208
- [65] Vidal L, Gramlich V, Patarin J et al. Synthesis and Structure of Mu-4, the new Layered Aluminophosphate $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]_4[\text{Al}_8\text{P}_{10}\text{O}_{40}\text{H}_2][\text{H}_2\text{O}]_{2.5}$, *Eur. J. Solid. State Chem.* 1998, 35: 545
- [66] Huo Q, Xu R, Li S et al. Synthesis and Characterization of a Novel Extra Large Ring of Aluminophosphate JDF-20, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1992: 875
- [67] Yan W, Yu J, Shi Z et al. An Anionic Framework Aluminophosphate $[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{H}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}][\text{Al}_{11}\text{P}_{12}\text{O}_{48}]$ and Computer Simulation of the Template Positions, *Microporous Mesoporous Mater.* 2001, 50: 151
- [68] Wang K, Yu J, Shi Zh et al. Synthesis and Characterization of a New Three-dimensional Aluminophosphate $[\text{Al}_{11}\text{P}_{12}\text{O}_{48}][\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2][\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}_2]$ with an Al/P ratio of 11/12, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2001: 1809
- [69] Yan W, Yu J, Xu R et al. $[\text{Al}_{12}\text{P}_{13}\text{O}_{52}]^{3-}[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{H}_3]^{3+}$: An Anionic Aluminophosphate Molecular Sieve With Bronsted Acidity, *Chem. Mater.* 2000, 12: 2517~2519
- [70] Feng P, Bu X, Stucky G D. Communications-Control of Structural Ordering in Crystalline lamellar Aluminophosphates with Periodicity from 51 to 62Å, *Inorg. Chem.* 2000, 39:2~3
- [71] Gao Q, Chen J, Li S et al. Synthesis and Structure of a Chain Aluminophosphate Filled With $[\text{NH}_4^+]$ and $[\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3]^{2+}$ Cations, *J. Solid State Chem.* 1996, 127 (21): 145~150
- [72] Oliver S, Kuperman A, Lough A et al. New Insight to the Mode of Formation of AlPO_4-n Molecular Sieves, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1994, 84:219~225
- [73] 阎文付. 阴离子骨架磷酸铝的合成、结构及结构设计, 吉林大学博士学位论文. 2002: 153~160
- [74] Meng X, Xu W, Tang S et al. Hydrothermal Synthesis of Zeolite NaA by Microwave Radiation, *Chin. Chem. Lett.* 1992, 3:69~70
- [75] Han Y, Ma H, Qiu SL et al. Preparation of Zeolite A Membranes by Microwave Heating, *Microporous Mesoporous Mater.* 1998, 23:321~326
- [76] Xiao F S et al. Dispersion of Inorganic salts into Zeolites and Their Pore Modification, *J. Catal.* 1998, 176: 474~487
- [77] Kunii K, Narahara K, Yamanaka S. Template-free Synthesis of $\text{AlPO}_4\text{-H}_1\text{-H}_2$ and -H_3 by microwave Heating, *Microp. Mesop. Mater.* 2002, 52:159~167
- [78] Slangen P M, Jansen J C, Bekkum H Van. The Effect of Ageing on the Microwave Synthesis of Zeolite NaA, *Microp. Mater.* 1997, 9:259~265
- [79] Piter Z, Szabó S, Haszuos-Nezdei M et al. X-ray Diffraction Study of the Effect of Microwave Treatment of Zeolite Na-A, *Microporous* 2000, 40:257~262
- [80] Braun I, Schulz-Ekloff G, Wöhrle D et al. Synthesis of $\text{AlPO}_4\text{-5}$ in a microwave-heated, Continuous-flow, high pressure tube reactor, *Mesoporous. Mater.* 1998, 23: 79~81
- [81] Kim D S, Kim S M, Chang J S, Park S E. Rapid and Mass Production of Porous Materials Using a Continuous Microwave Equipment, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2001, 135:333
- [82] Kessler H, Patarin J, Schott-Daric C, Guth J L. Synthesis of High-Silica Zeolites and Phosphate-based Materials in the Presence of Fluoride, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1994, 85: 75~113, in Kessler H. "Verified Synthesis of Zeolitic Materials" 2nd ED. 2001: 25~27
- [83] 庞文琴, 裘式轮, 周凤歧. 杂原子分子筛合成研究进展. 吉林大学自然科学学报, 1992年特刊(化学),

78~84

- [84] Xu Y, Maddox P J, Couves J W et al. The Synthesis of SAPO-34 and CoSAPO-34 from a Triethylamine-hydrofluoric Acid-Water system, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1990, 86:425~429
- [85] Bekkum H Van, Flanigen E M Jacobs P A, Jansen J C (Eds.). Introduction to Zeolite Science and Practice, *Stud. Surf. Sci. Catal* 137, (Elsevier) 2001; 247
- [86] Kiricsi I et al. Catalytic Activity of a Zeolite disc Synthesized through Solid State Reactions, *Microp. Mesop. Mater.* 1998, 21:453~459
- [87] Schreyeck L et al. A Layered Microporous Aluminosilicate Precursor of FER-type Zeolite, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1995: 2187~2188
- [88] He Y J, Nivarthi G S et al. Synthesis, Characterization and Catalytic Activity of the pillared Molecular Sieve MCM-36, *Microp. Mesop. Mater.* 1998, 25: 207~224
- [89] Yanagisawa T, Shimizu T, Kuroda K et al. The Preparation of Alkyltrimethylammonium-Kanemite Complexes and Their Conversion to Microporous Materials, *Bull Chem. Soc. Jpn.* 1990, 63: 988~992
- [90] Xu W, Dong J, Li, Wu F, A Novel Method for the Preparation of Zeolites ZSM-5, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990: 755
- [91] Rao P, Prasad R H, Leon Y, Matsukata M. Synthesis of BEA by Dry Gel Conversion and Its Characterization. 1998, 21: 305~313
- [92] Matsukata M, Osaki T, Ogura M et al. Crystallization Behavior of Zeolite Beta during Steam-assisted Crystallization of Dry Gel, *Microporous Mesoporous Mater.* 2002, 56: 1~10
- [93] Huo Q S & Xu R R. A New Route for the Synthesis of Molecular Sieves-Crystallization of $AlPO_4-5$ at High Temp, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1992: 168~169
- [94] Coker E N et al. The Synthesis of Zeolites A Under Micro-gravity Condition: A Review, *Microp. Mesop. Mater.* 1998, 38: 119~136
- [95] Jandeleit B, Schaefer D J Powers T S, Turner H W et al. Combinatorial Materials Science and Catalysis, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999, 38/17: 2495~2532
- [96] Klein J, Lehmann C W, Schmidt H W et al. Combinatorial Material Libraries on the Microgram Scale with an Example of Hydrothermal synthesis, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998, 37: 3369~3372
- [97] Akporiaye Duncan E Dahl Ivar M, Kacilsson Arne, Wendelko Rune et al. Combinatorial Approach to the Hydrothermal synthesis of Zeolites, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998, 37: 609~611
- [98] Choi K, Goudner D, Hilbiant N et al. Combinatorial Methods for the Synthesis of Aluminophosphate, Molecular Sieves, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999, 38: 2891~2894
- [99] Song Y, Yu J H, Li G H et al. Combinatorial Approach for the Hydrothermal Synthesis of Open-Framework Zinc Phosphates, *Chem. Commun.* 2002: 1720~1721

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

在上一章中比较详细地阐述了微孔晶体合成化学中的基本合成路线与方法以及主要的合成规律,并且作为实例比较具体地介绍了若干种重要分子筛与微孔化合物的合成问题,使读者们对分子筛与微孔化合物的合成化学有了一个比较基本的认识,以此作为介绍其合成化学的上篇.作为合成化学的下篇,本章将以具有特殊类型,特殊结构以及特殊聚集形态的微孔化合物为对象,在上篇的基础上更深入与广泛地介绍它们的合成化学问题.所谓特殊类型主要是指异于沸石与磷酸铝型微孔化合物而言,诸如 $M(\text{III})X(\text{V})\text{O}_4$ 型过渡金属元素磷酸盐型、硼铝酸盐型、微孔氧化物型、硫化物型、硒化物以至含卤素化物型等等.所谓具有特殊结构的微孔化合物,主要是指不同于一般(4,2)连接三维开放骨架的分子筛与微孔晶体.在本章中择其重要的介绍具有超大微孔(extra-large-micropore)结构、具有交叉孔道结构、层柱型微孔结构与微孔手性结构等四类微孔化合物与材料的合成化学问题.最后将比较详细地介绍下列几类具有特殊聚集形态的微孔化合物与其相关材料的合成化学问题.其中主要的有微孔化合物的单晶与完美晶体(perfect crystal),纳米晶与超细微粒,分子筛膜以及具有特种晶貌与多级孔道结构的微孔化合物.上述内容的介绍与讨论不仅能使读者更深入广泛地了解微孔化合物的合成化学问题,且能使广大读者跟上本学科的发展前沿,更好地理解多孔物质合成化学的诸多最前沿的研究与发展方向.

第一节 特殊类型与结构微孔化合物的合成化学

5.1.1 $M(\text{III})X(\text{V})\text{O}_4$ 型微孔化合物家族^[1]

除去大量 AlPO_4-n 型微孔化合物外,第 III 与第 V 主族其他元素间,诸如 Al, Ga, In 与 P, As 间也可以通过水热晶化反应生成 $M(\text{III})X(\text{V})\text{O}_4$ 型的微孔化合物.1985 年 Parise 合成了第一个具有微孔结构的开放骨架磷酸镓^[2],1986 年吉林大学徐如人(Xu R R)与冯守华(Feng S H)用水热法与溶剂热法^{[3],[4]}系统合成与开拓了具有开放骨架结构的 12 种磷酸镓 $\text{GaPO}_4\text{-C}_n$ (C 为中国, $n = 1 \sim 12$).其水热合成一般在下列晶化体系: $(0.5 \sim 3)\text{R}:1\text{Ga}_2\text{O}_3(1 \sim 1.5)\text{P}_2\text{O}_5(25 \sim 100)\text{H}_2\text{O}$ 中进行.

据我们提出的方法,一般以 GaOOH , H_3PO_4 为原料与水在 80°C 下均匀相混,然后加入不同的结构导向剂(SDA),见表 5.1,在 $150\sim 190^\circ\text{C}$ 下晶化 $72\sim 144\text{h}$ 而得,合成产物一般均为中性骨架,即 $\text{P}/\text{Ga}=1$,组成实验式为 $\text{XR}\cdot\text{Ga}_2\text{O}_3\cdot 1.0\pm 0.1\text{P}_2\text{O}_5\cdot y\text{H}_2\text{O}$. 具体合成条件见表 5.1 所列.

表 5.1 $(0.5\sim 3)\text{R}:1\text{Ga}_2\text{O}_3:(1\sim 1.5)\text{P}_2\text{O}_5:(25\sim 100)\text{H}_2\text{O}$ (晶化温度: $150\sim 190^\circ\text{C}$)

微孔磷酸镓型号	R(SDA)	X	Y	微孔磷酸镓型号	R(SDA)	X	Y
$\text{GaPO}_4\text{-C1}$	TMAOH	0.32	0	$\text{GaPO}_4\text{-C7}$	PrNH_2	2)	
$\text{GaPO}_4\text{-C2}$	HDA	0.40	0	$\text{GaPO}_4\text{-C8}$	DpA	0.82	0.34
$\text{GaPO}_4\text{-C3}$	Et_3N	0.24	0.30	$\text{GaPO}_4\text{-C9}$	HDA	0.26	0.34
$\text{GaPO}_4\text{-C4}^{1)}$	EAN	0.58	0	$\text{GaPO}_4\text{-C10}$	CHA	0.64	0.66
$\text{GaPO}_4\text{-C5}^{1)}$	PrNH_2	0.36	0.22	$\text{GaPO}_4\text{-C11}$	DMA	0.88	0
$\text{GaPO}_4\text{-C6}$	HDA	0.62	0.36	$\text{GaPO}_4\text{-C12}^{3)}$			

1) $\text{GaPO}_4\text{-C4}$ 与 $\text{GaPO}_4\text{-C5}$ 分别与 $\text{AlPO}_4\text{-21}$, $\text{AlPO}_4\text{-15}$ 同晶;

2) $\text{GaPO}_4\text{-C7}$ 的组成为 $\text{GaPO}_4\cdot 0.5\text{NH}_3\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}\cdot 0.08\text{PrOH}$;

3) $\text{GaPO}_4\text{-C12}$ 是 $\text{GaPO}_4\text{-C4}$ 在 500°C 下灼烧 2h 转晶而得,它与 $\text{AlPO}_4\text{-25}$ 具有同晶结构.

系列 $\text{GaPO}_4\text{-C}_n$ 家族合成的成功为进一步开发与研究微孔磷酸镓提供了基础,近 10 年来,大量新型 GaPO_4 沿用类似的水热或溶剂热合成路线用各种不同类别的 SDA,特别在 F^- 离子存在的合成体系中,大量被合成出来,且得到了大量单晶产物,有利于结构分析,其中诸如 Cloverite, $\text{GaPO}_4\text{-M}_1$, $\text{GaPO}_4\text{-M}_2$, ULM- n , 与 MIL- n 系列等等.微孔 GaPO_4 不同于 $\text{AlPO}_4\text{-}n$,其中的 Ga 更多地与氧或氟,甚至个别情况下的氮等以五配位和六配位结构形式存在于结构中.由于基本结构单元的多元化,导致微孔 GaPO_4 骨架结构更具多样性.1989 年吉林大学徐如人与陈接胜(Chen J S)又开拓了开放骨架砷酸铝 $\text{AlAsO}_4\text{-}n$ 系列($n=1\sim 12$)^[1]与砷酸镓 $\text{GaAsO}_4\text{-}n$ ($n=1\sim 12$)系列^[1],其合成条件与产物组成 $m\text{R}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 1.0\pm 0.1\text{As}_2\text{O}_5\cdot n\text{H}_2\text{O}$ 和 $p\text{R}\cdot\text{Ga}_2\text{O}_3\cdot 1.0\pm 0.1\text{As}_2\text{O}_5\cdot q\text{H}_2\text{O}$ 分别列于 5.2 与表 5.3.

表 5.2 $(0.6\sim 3)\text{R}\cdot 1\text{Al}_2\text{O}_3\cdot (1.0\sim 1.5)\text{As}_2\text{O}_5\cdot (25\sim 100)\text{H}_2\text{O}^{1)}$

(晶化温度 200°C , 晶化时间 $4\sim 10\text{d}$)

$\text{AlAsO}_4\text{-}n$ 型号	R(SDA)	m	n	$\text{AlAsO}_4\text{-}n$ 型号	R(SDA)	m	n
$\text{AlAsO}_4\text{-1}$	EAN	0.98	0	$\text{AlAsO}_4\text{-7}$	2)		
$\text{AlAsO}_4\text{-2}$	TMAOH	0.60	0	$\text{AlAsO}_4\text{-8}$	$\text{Pr}^{\text{I}}\text{NH}_2$	0.50	1.80
$\text{AlAsO}_4\text{-3}$	DAP	0.56	0.54	$\text{AlAsO}_4\text{-9}$	EtNH_2	0.52	1.34
$\text{AlAsO}_4\text{-4}$	DAP	0.48	0.82	$\text{AlAsO}_4\text{-10}^{3)}$	BuNH_2	0.70	1.00
$\text{AlAsO}_4\text{-5}$	EDA	0.80	1.52	$\text{AlAsO}_4\text{-11}^{3)}$	CHA	0.60	1.50
$\text{AlAsO}_4\text{-6}$	EDA	0.80	1.20	$\text{AlAsO}_4\text{-12}^{3)}$	HDA	0.62	2.00

1) 以 $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$, $\text{H}_4\text{As}_2\text{O}_7$ 与上述 SDA 的有机胺为原料;

2) R 为 DMA,其产物组成为 $\text{AlAsO}_4\cdot 0.30\text{NH}_3\cdot 2.0\text{H}_2\text{O}$;

3) $\text{AlAsO}_4\text{-10}$, $\text{AlAsO}_4\text{-11}$, $\text{AlAsO}_4\text{-12}$ 为层状化合物.

表 5.3 $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-As}_2\text{O}_3\text{-R-H}_2\text{O}$ 体系¹⁾(晶化温度 200℃, 5~15d)

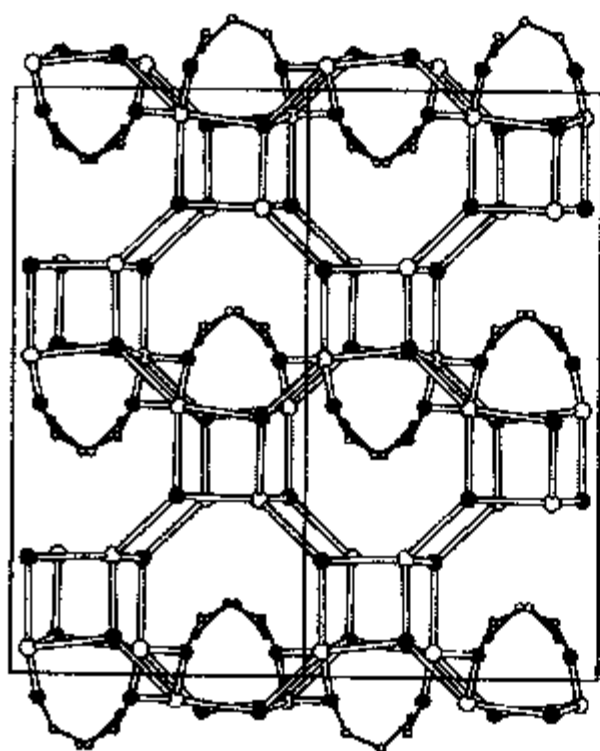
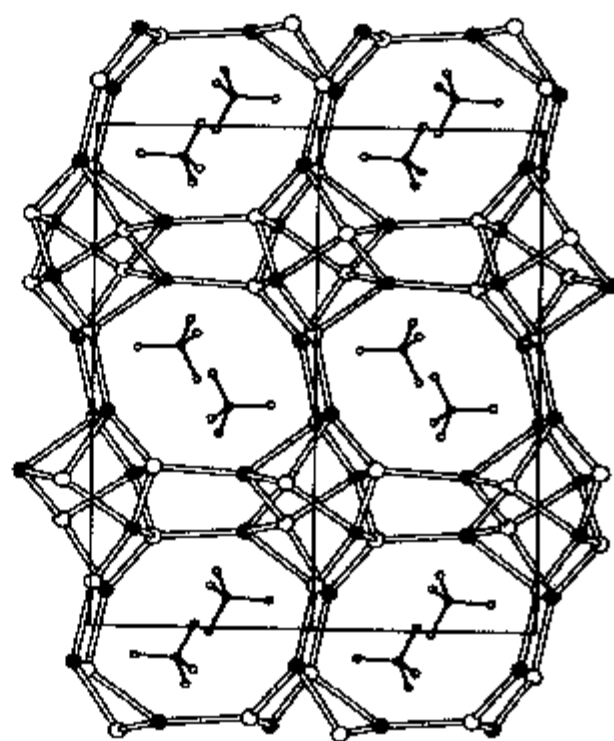
$\text{GaAsO}_4\text{-}n$ 型号	R(SDA)	p	q	$\text{GaAsO}_4\text{-}n$ 型号	R(SDA)	p	q
$\text{GaAsO}_4\text{-}1$	TMAOH	0.38	0	$\text{GaAsO}_4\text{-}7$	EtNH ₂	0.74	1.02
$\text{GaAsO}_4\text{-}2$	DMA	2)		$\text{GaAsO}_4\text{-}8$	PrNH ₂	0.42	2.34
$\text{GaAsO}_4\text{-}3$	DAP	0.58	0.46	$\text{GaAsO}_4\text{-}9^{3)}$	PrNH ₂	1.44	1.98
$\text{GaAsO}_4\text{-}4$	EDA	1.06	1.78	$\text{GaAsO}_4\text{-}10^{3)}$	BuNH ₂	1.82	1.92
$\text{GaAsO}_4\text{-}5$	EAN	1.42	1.64	$\text{GaAsO}_4\text{-}11^{3)}$	CHA	1.46	1.98
$\text{GaAsO}_4\text{-}6$	EAN	0.46	2.46	$\text{GaAsO}_4\text{-}12^{3)}$	HDA	0.94	1.36

1) 以 GaOOH , $\text{H}_4\text{As}_2\text{O}_7$ 与相关有机胺为原料, 上述某些体系中加入 HF;

2) $\text{GaAsO}_4\text{-}2$ 合成时, 加入 HF, 其产物组成为 $\text{GaAsO}_4 \cdot 0.59\text{DMA} \cdot 0.32\text{HF} \cdot 0.30\text{H}_2\text{O}$;

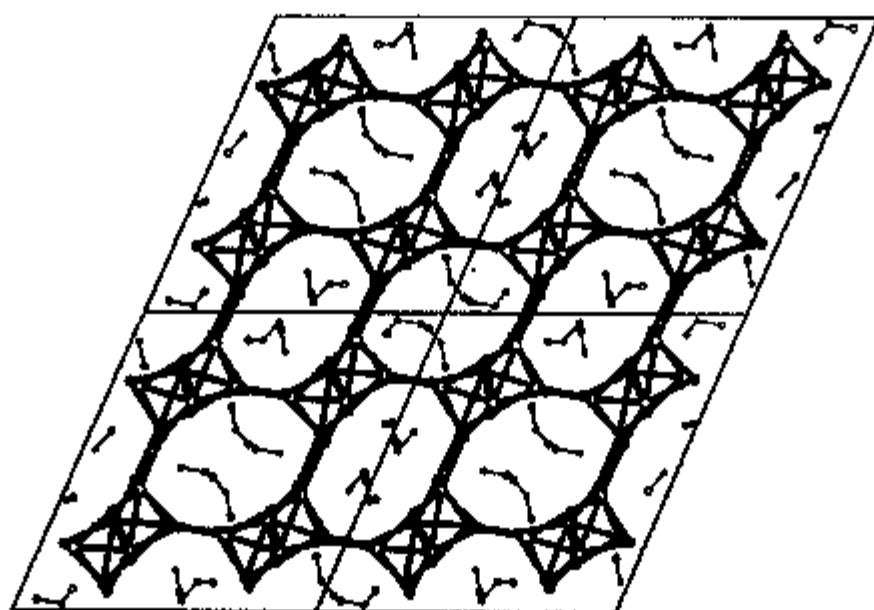
3) $\text{GaAsO}_4\text{-}9$, $\text{GaAsO}_4\text{-}10$, $\text{GaAsO}_4\text{-}11$, $\text{GaAsO}_4\text{-}12$ 为层状结构.

具有代表性的 $\text{AlAsO}_4\text{-}1$ ^[5], $\text{AlAsO}_4\text{-}2$ ^[6] 与 $\text{GaAsO}_4\text{-}2$ ^[7] 的结构列于图 5.1, 图 5.2 与图 5.3.

图 5.1 $\text{AlAsO}_4\text{-}1$ 结构图 5.2 $\text{AlAsO}_4\text{-}2$ 结构

由于 $\text{GaPO}_4\text{-}n$, $\text{AlAsO}_4\text{-}n$, $\text{GaAsO}_4\text{-}n$ 以及后面介绍的 $\text{InPO}_4\text{-}n$ 等系列 M(III)X(V)O_4 型微孔化合物, 在中性和微酸性溶液中生成, 易于得到完美单晶产物, 因此有利于人们对其结构的测定与规律的认识. $\text{AlAsO}_4\text{-}n$, $\text{GaAsO}_4\text{-}n$ 的结构与 $\text{AlPO}_4\text{-}n$ 相比, 具有下列特点^[1]:

(1) 与 $\text{AlPO}_4\text{-}n$ 不同, $\text{AlAsO}_4\text{-}n$ 骨架中六配位 Al 占主导, $\text{GaAsO}_4\text{-}n$ 骨架中六配位 Ga 占主导与氧(少许时与氟)配位, 构成微孔骨架, 且往往与 SDA 藉氢键相联, 造成不易脱 SDA, 且热稳定性低, 难于通过灼烧生成分子筛.

图 5.3 GaAsO₄-2 结构

(2) 与 AlPO₄-*n* 不同,合成 AlAsO₄-*n* 与 GaAsO₄-*n* 时,一般只是在使用小的有机胺类作 SDA 时才能实现,据我们的经验,当作为 SDA 的有机胺具有 4 个 C 以上时就很难合成出 3D 的 AlAsO₄-*n* 与 GaAsO₄-*n*. 当在上述合成体系如用 BuNH₂, CHA, HDA 等较大的胺类作为 SDA 时得到的往往是层状结构.

自 1994 年起,庞文琴^[8]与徐雁^[9,10](Xu Y)等又进一步开发出了具有开放骨架的磷酸铟系列,其结构特点是开放骨架全由 InO₆ 与 PO₄ 组成,SDA 分子与骨架藉配位键或氢键相联,与上述开放骨架化合物相比,其热稳定性显得更差,至今尚未见到通过脱 SDA 而制得 InPO-*n* 分子筛的报道.其合成化学特点,一是相当部分是通过醇热途径合成;二是在 F⁻ 离子存在的合成体系中易于制得,如庞文琴等报道的 InPO₄-C_{*n*} (*n* = 1~12),均是在 R(SDA)-In₂O₃-P₂O₃-HF-醇类体系中合成的^[8].再如具有磷铝石(variscite)型的 InPO-1^[10],具有十元环主孔道的 In₅(PO₄)₄F₃(H₂O)₂·*en*₃^[11],具有十四元环主孔道结构的 [In₉(PO₄)₆(HPO₄)₂F₁₆]^[11] 等等均是在有 F⁻ 离子存在的条件下通过水(醇)热方法合成出来的.

5.1.2 微孔过渡金属磷酸盐

继过渡金属作为杂原子进入沸石或微孔磷酸铝等作为具有重要应用价值的杂原子分子筛后,近 10 年来微孔过渡金属磷酸盐的合成与结构性能研究正蓬勃发展,特别是由于过渡金属具有氧化-还原与配位性能,是一类具有应用前景的催化材料,且有可能在高新技术与生命科学领域得到应用.为此合成与研究以过渡金属元素为骨架组分的多孔材料将具有重要的意义.直至目前,具有微孔骨架结构的过渡元素磷酸盐包括第一长周期中除 Cu 外,几乎所有元素以及部分第二长周期中的过渡元素,如 Mo, Zr 等都已用水热(或醇热)法在多种多样不同有机胺类的存在

下,甚至在无机离子的存在下被合成出来了.本节中将以微孔磷酸锌为代表来进行介绍.自20世纪90年代初 Gier T E 与 Stucky G D 开始,大量具有开放骨架结构的磷酸锌晶体被合成和表征出来,这使得在金属磷酸盐这个大家庭中,除广泛被人们所关注的磷酸铝外,磷酸锌晶体的数量是最多的.在这些磷酸锌晶体中,除极少数晶体具有与已知分子筛相同的拓扑结构外,其余大都具有新的拓扑结构.下面以它为例来讨论过渡金属微孔磷酸盐的合成化学问题.例如不含有机模板剂的开放骨架结构的磷酸锌已合成出其 $Zn/P = 1$ 的,诸如 $MZnPO_4 \cdot H_2O$ ($M = Li, Na, K$) 等,其 $Zn/P = 4/3$ 的,诸如 $M[Zn_4(PO_4)_3] \cdot XH_2O$ ($M = H, Na, Rb$ 等) 等.而含有机胺的开放骨架磷酸锌则更多,除大部分 Zn/P 为 1 外,尚有相当数量非等比的,诸如 $3/4, 2/3$ 等微孔结构磷酸锌已被合成出来.根据结构分析发现, PO_4, HPO_4, H_2PO_4 和 ZnO_4 等四面体是构成磷酸锌晶体中最基本的结构单元.此外, ZnO_6 八面体, ZnO_5 四方锥及 $ZnO_3(H_2O)_2$ 三角双锥作为结构基元也出现在磷酸锌的结构中.最近一些研究报道表明,有机胺上的 N 也可与 Zn 配位形成多种形式的结构基元,如 $ZnO_3N, ZnO_2N_2, ZnO_3N_2$ 等.这些结构单元与 PO_4 四面体相连接形成了有趣的新颖的具有开放骨架结构的磷酸锌微孔化合物.在微孔磷酸锌化合物中还出现了 Zn_2O_2 二聚体, Zn_2O_3 三聚体, OZn_4 四面体簇、 Zn_7O_6 簇等.有趣的是,在一些磷酸锌化合物中部分氧原子是以三桥氧的形式存在的,这导致了三元环的出现和 $Zn-O-Zn$ 键及无限的一 $Zn-O-Zn$ 链的出现,这是微孔磷酸锌结构中的一个特色,而这种结构特色在磷酸铝中没有出现.另外,在磷酸锌结构中有多种环的出现如四、五、六、八、十、十二、十六、十八、二十以及二十四元环,导致了微孔磷酸锌孔道结构的多样性与复杂性.尽管多数微孔磷酸锌为三维结构,但是低维结构的磷酸锌也屡有报道.这些低维结构包括由共角的四元环构成的一维直链化合物,如 $[C_4N_2H_{10}][Zn(HPO_4)_2]$, 由共边的四元环构成的一维梯形化合物,如 $[C_6N_4H_{22}]_{0.5}[Zn(HPO_4)_2]$ 和 $[C_3N_2H_{12}][Zn(HPO_4)_2]$ 及二维层状结构.在二维层状磷酸锌晶体中, Rao C N R 分别报道了具有阶梯孔道皱褶层状化合物和具有一维管状孔道的层状磷酸锌晶体.近年,由四元环组成的零维单聚体 $[C_6N_2H_{18}][Zn(HPO_4)(H_2PO_4)_2]$, $[C_6N_4H_{21}][Zn(HPO_4)_2(H_2PO_4)]$ 也被合成出来.由于三维开放骨架基本结构单元的多样性,以及大量低维磷酸锌结构的存在,使得具有特征孔道结构的开放骨架磷酸锌大量被合成与报道.如 Rao C N R 报道的含有螺旋孔道的手性磷酸锌^[12], Harrison 报道了具有手性四面体结构的孔道结构 $NaZnPO_4 \cdot H_2O$ ^[13], 以及 2003 年于吉红等^[14] 成功地应用手性 $[Co(dien)_2]Cl_3$ 配合物消旋体作结构导向剂合成了具有螺旋孔道结构的 $[Zn_2(HPO_4)_4] \cdot [Co(dien)_2] \cdot H_3O$, 其结构见图 5.4.

Harrison W T A 以 1,6-己二胺为 SDA 合成的具有二十元环孔道的磷酸锌晶体^[15], 杨国昱(Yang G Y)用 1,2-环己二胺合成出具有二十四元环孔道的微孔磷

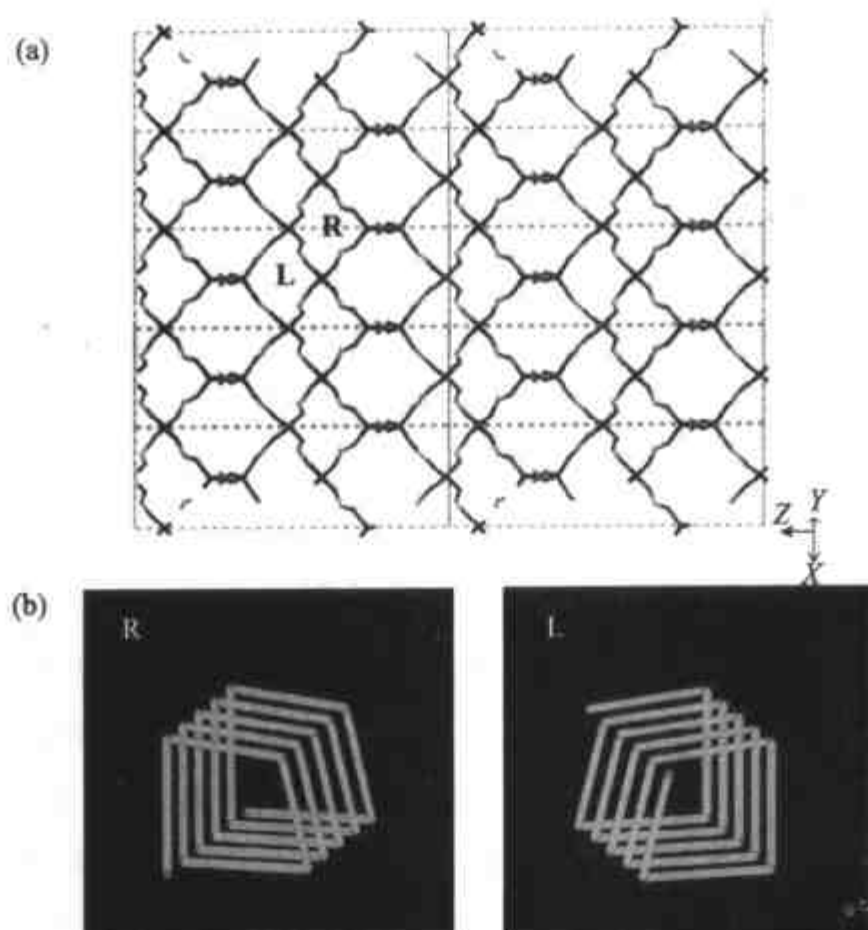


图 5.4

(a) 沿 $[110]$ 方向十二元环孔道与二种螺旋孔道; (b) 右手(R)与左手(L)螺旋环孔道.

酸锌 ND-1, Jin Zhu 利用 1,3,5-间苯三甲酸和乙二胺作为 SDA 合成了另一个具有二十四元环孔道的微孔磷酸锌^[16]. 2002 年吉林大学于吉红等用组合合成技术又开发出了另一个具有十六元环主孔道的微孔磷酸锌.

从大量的实验总结来看,具有开放骨架的磷酸锌其结构的生成强烈地依赖于合成体系中有机胺的类型,磷酸的浓度与配比,也就是说反应体系的 pH 值和有机胺的 pK_a 值是影响生成晶体骨架结构的重要参数,因为质子化的有机胺一般通过氢键作用来稳定骨架结构.各种有机胺,包括单胺、二胺、多胺(二乙烯三胺、三乙烯四胺、四乙烯五胺)都被用来作 SDA 进行磷酸锌的合成,但二胺、三胺比单胺更易产生三维开放骨架结构.尽管如此,我们还是很难控制和总结更详细的合成条件与微孔磷酸锌结构特征间的关系.

与微孔磷酸铝相仿,同一种 SDA 在同一体系中,如果调节其他合成条件,如变化反应物的配比,调变体系的 pH 值等,都可以晶化而生成结构迥异的产物,这一点在磷酸锌的合成中体现得特别明显.如 Choudhury A 利用三乙烯四胺在同一体系中合成了 5 种不同的晶体^[17],包括一维梯形、二维层状与三种三维结构的磷酸锌.当磷酸浓度较高时,晶体结构趋于低维,当有机胺与磷酸配比与浓度相当时,易产生三维空旷骨架结构.当有机胺的配比较大时,该分子会和锌离子产生配位键的作用.

利用不同 SDA 在不同的晶化条件下也可以合成出具有相同骨架结构的磷酸

锌晶体. 如 Kong Shaug 报道的以 1-(2-乙胺)哌嗪为 SDA 合成的层状 $(C_6H_{17}N_3)[Zn_3(HPO_4)(PO_4)]H_2O$ 和李光华报道的以 1,4-二(3-丙胺)哌嗪为 SDA 所合成的层状化合物 $(C_{10}N_4H_{28})[Zn_6(HPO_4)_2(PO_4)_4]2H_2O$ 具有相同的无机层结构.

5.1.2.1 磷酸锌合成方法及新合成路线的开发

一般微孔磷酸锌晶体的合成大多数是将锌源(往往用氯化锌、硝酸锌、氧化锌)溶于水中,然后逐渐滴加磷酸和 SDA,在水热体系下晶化数天,反应温度在室温到 $180^{\circ}C$ 之间,也有少数磷酸锌晶体是在溶剂热条件下合成出来的,如 Harrison 报道的用乙二醇作溶剂合成的含有二十元环的大孔磷酸锌晶体^[15]. 最近 Rao C N R^[18] 提出一种新的合成磷酸盐的方法. 先将磷酸和有机胺反应合成出磷酸铵,然后再用合成出来的磷酸铵与 Zn^{2+} 反应. 这种方法不仅可以得到一些用一般水热晶化方法能够合成出来的磷酸锌(但合成温度低),还可以合成出一些具有新颖结构,以前未被合成出来的磷酸锌晶体. 该方法的最大优点在于大多数反应是在室温下进行的,这就可以避免采用传统的水热方法. 传统的水热反应在密封容器中进行,像一个黑匣子,我们很难从中获取有关反应历程的信息. 利用磷酸铵与金属盐反应这一合成路径,有助于我们了解不同结构的磷酸锌的形成过程.

5.1.2.2 磷酸锌合成及增维机理探讨

最近, Rao 等合成出两个 0-D 的四元环磷酸锌的单聚体 $[C_{10}N_2H_{18}][Zn(HPO_4)(H_2PO_4)_2]$ 和 $[C_6N_4H_{21}][Zn(HPO_4)_2(H_2PO_4)]$, 并成功地将这两种 0-D 单聚体向一维梯形,二维层状和三维空旷骨架结构进行了转化^[19]. 此外,他们还实现了具有一维梯形结构的 $[C_6N_4H_{22}]_{0.5}[Zn(HPO_4)_2]$ 和 $[C_3N_2H_{12}][Zn(HPO_4)_2]$ 向二维、三维结构的转化,以及二维层状向三维结构的转化^[20]. 2001 年, Rao C N R 在“Accounts of Chemical Research”^[21] 上发表了一篇文章,详细讨论了构建具有开放骨架结构的磷酸锌的基本单元以及在适当条件下不同结构的磷酸锌之间的相互转化. 转化反应一般是通过将得到的磷酸锌单聚体或低维的磷酸锌晶体在水热条件下与适当的介质,如水、锌盐、磷酸或其他有机胺反应来实现的. 具体的结构之间的转化见图 5.5.

从图 5.5 可以看出,在一定的条件下,零维的四元环单聚体可以聚合形成具有 1-D, 2-D, 3-D 结构的化合物. 具有一维梯形结构的磷酸锌是最具活性的,在不同的反应条件下由该结构完成了向 2-D, 3-D 结构的转化,且在这些具有 2-D, 3-D 结构的化合物中都有一维梯形的结构特征. 具有一维直链结构的磷酸锌由于不含支出的 PO_4 基团,所以不像一维梯形结构的活性那么强. 有趣的是,大多数的转化都伴随着磷酸基的去质子化和 $-HPO_4$ 单元的失去. 可以说,零维的四元环单聚体和一

维结构的磷酸锌是构建开放骨架结构的基本单元,它们是三维结构的前驱体,通过这些单元的自组装得到了三维结构的磷酸锌.这就不难理解在磷酸锌微孔化合物中具有三维开放骨架结构的占大多数,而具有一维和四元环单聚体结构的却很少能得到.

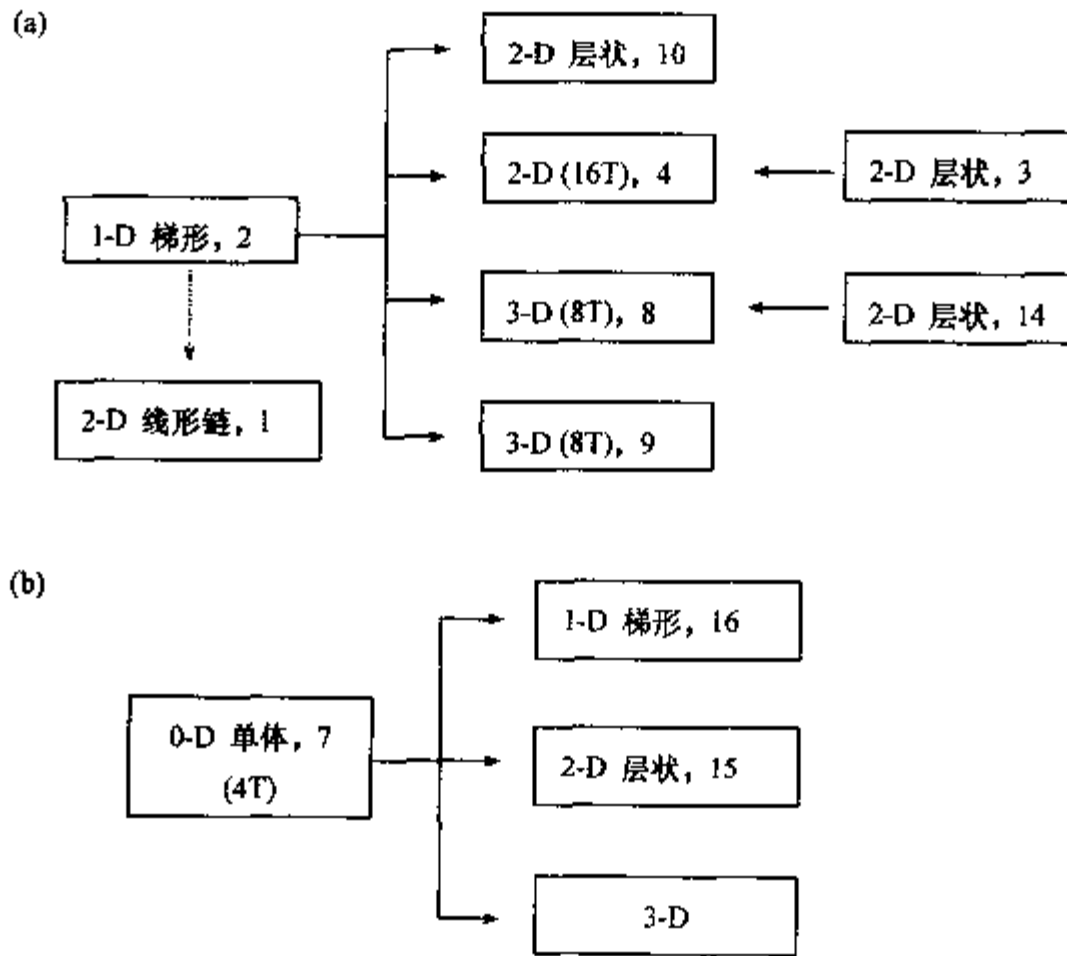


图 5.5 在开放骨架磷酸锌中结构转变的二种类型

(a) 一维梯形与二维层状的变化;(b) 零维单体的转变.

近期以来,含 Ti, Mo, V, Fe, Co 等具有氧化还原性质的开放骨架磷酸盐也连续不断被报道, Cheetham A K 等在 1999 年曾对此作过较详细的总结^[11].

5.1.3 微孔硼铝体系

硼虽属第Ⅲ主族,然而与 Al 等本族其他元素不同,至今还很少见到以硼为主要组分生成磷酸盐、硅酸盐等微孔开放骨架结构的报道.即使在含硼的微孔磷酸铝、硅铝沸石等杂原子骨架结构中,同晶置换含硼量一般也很少见到超过 5%. 吉林大学庞文琴等曾首次合成出 $\text{BaAlPO}_4\text{-5}$, 单晶,然而其中 B 的含量也仅为 1% 左右. 惟一以 B 为骨架组分元素的微孔硼酸盐是 1996 年 Sevov S C 合成成功的 $\text{CoB}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})\cdot\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2$, 骨架结构由 $[\text{BO}_4][\text{PO}_4]$ 与 $[\text{CoO}_6]$ 组成.

令人高兴的是,经过了长时间的探索,吉林大学徐如人、于吉红、冯守华等发现在 B-Al-O 化合物体系中,硼可以 $[\text{BO}_3]$, $[\text{BO}_4]$ 与铝 $[\text{AlO}_6]$ 组成两种类型的微孔骨架结构,一为硼铝酸盐阴离子骨架,天然矿物水铝硼钙石 $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 即属此

类骨架结构的微孔化合物. 1989年冯守华等在 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ 体系中加入 Et_3N , TMAOH , TEAOH 等作 SDA, 在 $150 \sim 200^\circ\text{C}$ 间晶化得到了若干种由 $[\text{BO}_3]$, $[\text{BO}_4]$ 与 $[\text{AlO}_6]$ 组成的微孔 ($3.6 \sim 6\text{\AA}$) 骨架结构硼铝酸盐^[22,23]. 另一类是 1992 年由于吉红等^[24]首次合成成功的具有硼-铝-氧阳离子骨架的微孔化合物, 这与沸石的微孔阴离子骨架和磷酸铝微孔中性骨架不同, 如 BAC-1, 其组成实验式为: $\text{B}_{0.15}\text{Al}_{9.85}\text{O}_9(\text{OH})_{10}\text{Cl}_2$, 是由 $[\text{BO}_4]$ 与 $[\text{AlO}_6]$ 为基本结构单元而组成的骨架, 它是从以 H_3BO_3 , AlCl_3 , CaO 等为原料, 在 $\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{H}_2\text{O}$ 合成体系于 200°C 下晶化而得到的, 其晶化相区如图 5.6 所示. 高纯晶体 BAC-1 的晶化条件为 $0.75\text{B}_2\text{O}_3:3.0\text{Al}_2\text{O}_3:2.5\text{CaO}:200\text{H}_2\text{O}$, H_2O 含量为 95mol , $\text{pH}=3.5$, 在 200°C 下晶化. 进一步研究该合成体系的晶化相区以及温度对晶化产物的影响, 发现了另外两个具有开放骨架结构的氯化硼铝 BAC-8 ($1.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 1.0\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.70\text{HCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 与 BAC-10^[25] ($0.5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 1.0\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.40\text{HCl} \cdot 3.0\text{H}_2\text{O}$) 的生成, 它们都是由 $[\text{BO}_3]$, $[\text{BO}_4]$ 与 $[\text{AlO}_6]$ 为基本结构单元组成的微孔阳离子硼铝骨架. BAC-8 的生成相区见图 5.6.

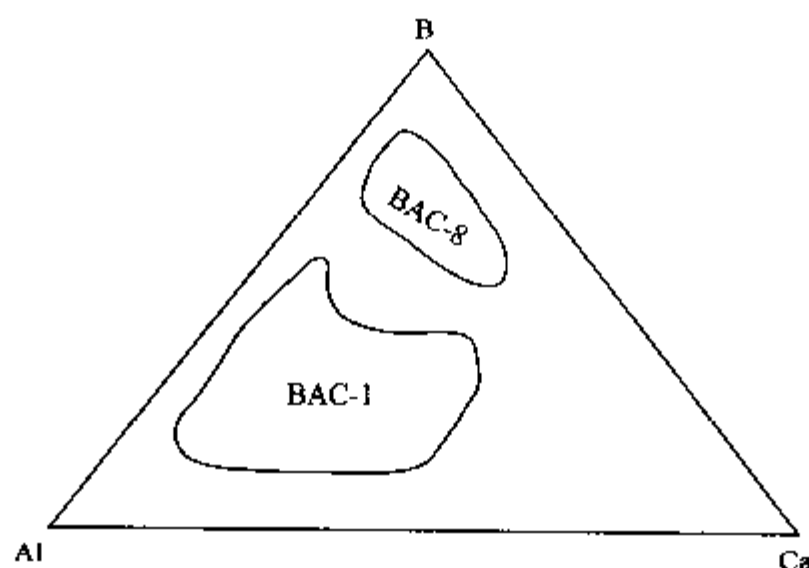


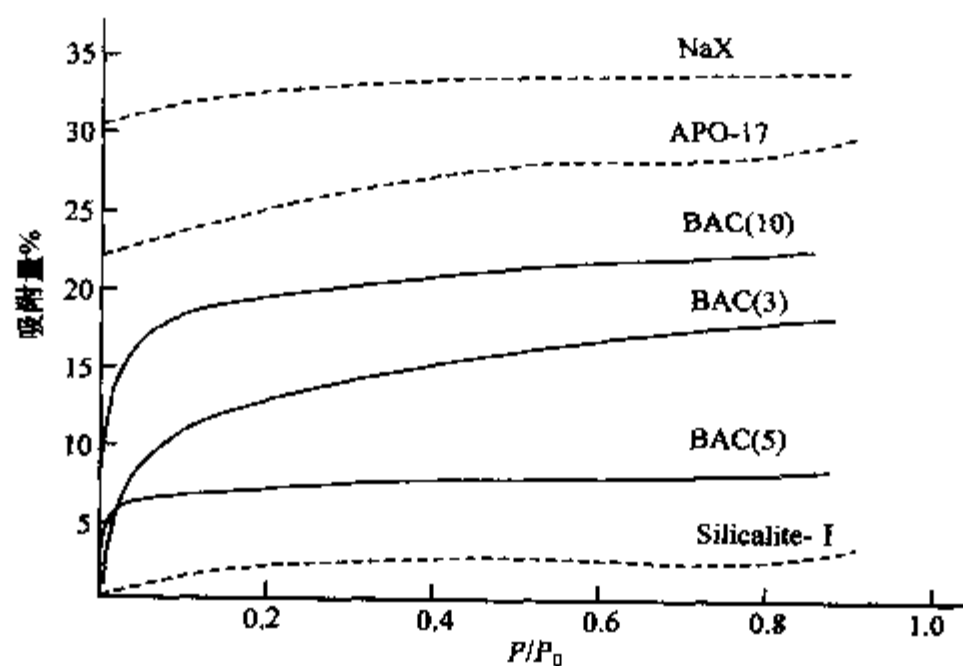
图 5.6 $\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{H}_2\text{O}$ H_2O 含量 95 mol , $\text{pH}=3.5$, 200°C 晶化相区图

微孔 BAC-10 的合成体系类似于 BAC-1, 差别仅在于晶化温度. 选取上述 BAC-1 晶化区域中四个组成点, 将其在 200°C 与 160°C 下分别晶化 72h , 所得晶化产物为 BAC-1 与 BAC-10 (表 5.4). 另一种微孔 BAC-3^[26] ($0.5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 1.0\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.4\text{HCl} \cdot 3.0\text{H}_2\text{O}$) 其合成条件为: $3.25\text{B}_2\text{O}_3:1.0\text{Al}_2\text{O}_3:0.75\text{Na}_2\text{O}:100\text{H}_2\text{O}$, 180°C 下晶化 9d 则可得高纯相, 其生成时的 pH 值也与上述 BAC- n 相似在 $1.8 \sim 3.0$ 间, 合成时也可以用 CaO 甚至用 NH_3 水代替 Na_2O , 因为 BAC-3 产物组成中并不含 Na , Ca 等阳离子, 因而它们的存在可以看作是调节体系的 pH 作用. 于吉红等对 BAC-3 的晶化相区、结构特征以及吸附性能等均作了详细研究. 虽然尚未得到详细的结构分析结果, 然而与上述微孔 BAC- n 相似, 对 H_2O 分子有吸附且具 I 型吸

附等温线. 虽然至今尚未获得可测晶体结构的单晶, 然而于吉红等应用了 H_2O 、正己烷与环己烷等作为“plug gauge”分子吸附研究测得到了 BAC- n 系列的吸附等温线(属 I 型)等微孔性质的有关实验结果, 作为代表性结果, 将 BAC-5, -3 与 -10 的 H_2O 吸附等温线列于图 5.7 中. 为了进行比较, 同时画出了 NaX, $AlPO_4-17$ 与 Silicalite-I 的吸附等温线.

表 5.4 温度对晶化产物的影响

原始反应物组成	pH	晶化时间/h	晶化温/°C	晶化产物
1.5B ₂ O ₃ ·2.25Al ₂ O ₃ ·2.5CaO·200H ₂ O	3.5	72	160	BAC-10
	3.5	72	200	BAC-1
1.0B ₂ O ₃ ·1.5Al ₂ O ₃ ·5.0CaO·200H ₂ O	3.5	72	160	BAC-10
	3.5	72	200	BAC-1
2.5B ₂ O ₃ ·2.0Al ₂ O ₃ ·1.0CaO·200H ₂ O	3.5	72	160	BAC-10
	3.5	72	200	BAC-1
3.0B ₂ O ₃ ·1.5Al ₂ O ₃ ·1.0CaO·200H ₂ O	3.5	72	160	BAC-10
	3.5	72	200	BAC-1

图 5.7 微孔 BAC- n 的 H_2O 吸附等温线

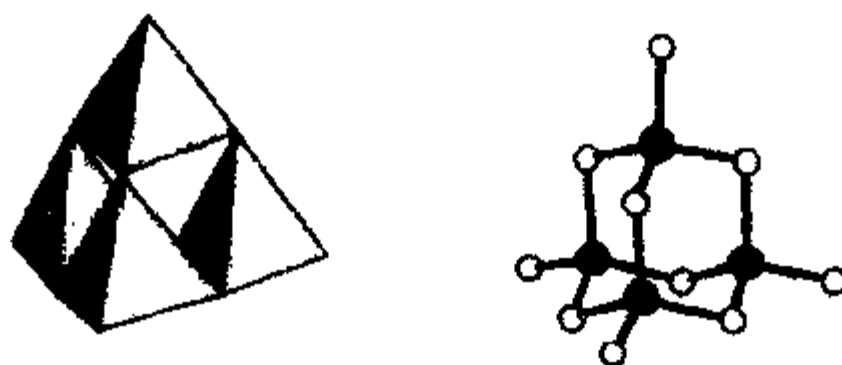
下面将有关 BAC- n 微孔硼铝阳离子骨架结构氯化物的表征结果列出于表 5.5 中. 对于 BAC- n 系列化合物的另一个结构特点, 即其中有可被交换的氯阴离子, 这为 BAC- n 系列化合物的进一步调变改性与应用创造了条件.

表 5.5 BAC-*n* 系列微孔化合物的组成、结构与坍塌温度

BAC (<i>n</i>)	摩尔组成				初级基本结构单元	孔径大小/Å	坍塌温度/°C
	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	HCl	H ₂ O			
BAC (1)	0.015	1.00	0.42	0.80	BO ₄ , AlO ₆	-	450
BAC (8)	1.1	1.00	0.70	5.0	BO ₃ , BO ₄ , AlO ₆	-	450
BAC (3)	0.2	1.00	0.60	5.7	BO ₃ , BO ₄ , AlO ₆	3~3.6	325
BAC (5)	1.4	1.00	0.70	5.0	BO ₃ , BO ₄ , AlO ₆	3~3.6	325
BAC (10)	0.5	1.00	0.40	3.0	BO ₃ , BO ₄ , AlO ₆	3.6~4.3	350

5.1.4 含硫、氯、氮微孔骨架化合物

绝大部分微孔化合物,诸如沸石、磷酸盐、氧化物等等均为含氧基骨架,1989年 Bedard 等^[27] UOP 的科学家们将微孔骨架推广到了金属含硫化物 R-M'MS-*n* (R 为有机 SDA, M' 为第一与第二长周期中的某些过渡金属, M 为 Ge, Sn, Sb 或 In 等),其微孔骨架结构一般由 MS_{*n*} 簇如 [Ge₄S₁₀], [Sn₃S₄] 等(见图 5.8)通过共角或

图 5.8 [Ge₄S₁₀]簇结构

● = Ge; ○ = S.

通过与 M'S_{*m*} 簇(如 [MnS₄]) 桥联而成. 如具有与 ABW 同晶结构的 MnGe₄S₁₀ · C₆H₁₄N₂ · 3H₂O(图 5.9), 它们的一般合成途径是将金属硫化物的混合物与有机胺或季胺盐(一般用 CO₃²⁻ 或 HS⁻ 盐, 以提升其矿化作用) 相混, 然后在 25~180°C 下晶化数天而得, 后来 Yaghi 等^[28] 又提出过将 M' 盐溶液在室温下扩散到 R-Ge₄S₁₀ 溶液中而得到晶体的方法. 非常有趣的是, 1997 年 Martin 与 Greenwood^[29] 用 160°C 下的苯热法合成成功了以 ZnCl₄ 与 CuCl₄ 的四面体结构为基本结构单元共角相联的 CZX-*n* 型微孔氯化物(CZX-1 与方钠石同晶, CZX-2, CZX-3 为新型三维微孔骨架), 使非氧基微孔骨架的开拓又出现了一个新的方向. 至于以 N, P 等为骨架组成元素的微孔化合物, 目前已有一些发现, 诸如 Zn₇[P₁₂N₂₄]Cl₂, Ba₂Nd₇Si₁₁N₂₃

等,但它们都是藉高温固相法合成而得的.

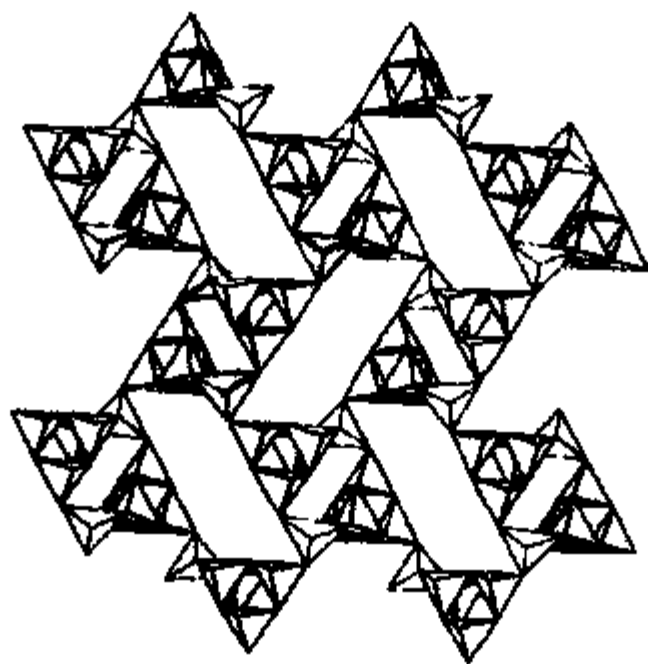


图 5.9 具有与 Li-A(BOW)同晶结构的
 $\text{MnGe}_4\text{S}_{10} \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 开放骨架结构

在简单介绍了上面四类具有特殊类型的微孔化合物后,下面再就具有特定结构与功能的四类微孔化合物的合成化学问题作一比较详细的讨论.

5.1.5 超大微孔化合物

合成超大微孔(大于十二元环孔)沸石分子筛和微孔化合物一直是多孔材料合成领域的一个重要目标与令人感兴趣的科学问题. 经过几十年的努力,直到 1988 年 Davis M E 才成功地合成出了具有十八元环的磷酸铝(VPI-5)才有了突破,其后的 10 多年中,又陆续的合成出一些具有超大(Extra-Large)微孔道的沸石分子筛与微孔磷酸盐,现将有代表性的列于表 5.6 中.

从表 5.6 可以看出,除去具十四元环的 UTD-1(DON)与 CIT-5(CFI)为高硅沸石型外,其他所有 10 种人工合成的与天然黄磷铁矿(cacoxenite)均为磷酸盐基的超大微孔化合物,再加上表 5.6 中未列出的如二十四元环的磷酸镍^[30](VSB-5),具十八元环的氟代磷酸镓^[31](MIL-31)等等,也均属磷酸基型. 沸石型超大孔 UTD-1 及 CIT-5 分子筛与磷酸基超大微孔化合物的结构特点不同,前者保持沸石结构特点,SBU 均为 TO_4 ,而后者均为多配位态 SBU,如 TO_4 , TO_5 , TO_6 混合组成骨架,并且有丰富的端基,诸如 $\text{P}-\text{OH}$, $\text{P}=\text{O}$ 等的存在. 因此所生成的超大微孔化合物中往往含有模板有机分子,而且与骨架间形成较强的非键作用力不易脱去,即难于生成孔道畅通的超大微孔磷酸基分子筛. 下面分别介绍它们的合成途径、方法与相关条件.

表 5.6 典型的超大微孔骨架结构材料

典型材料	TO 环数	发现年代	模板剂和合成体系	无机骨架组成	孔道尺寸
黄磷铁矿 (cacoxenite)		1983	天然矿物	Al, Fe, P	孔直径 14.2Å, 1 维孔道
AlPO ₄ -8 (AET)	14	1982	二正丙胺	Al, P	孔直径 7.9Å×8.7Å, 1 维孔道
VPI-5(VFI)	18	1988	有机胺不是必需的	Al, P	孔直径 12.7Å, 1 维孔道
Cloverite (CLO)	20	1991	环胺, 氟离子合成体系	Ga, P	叶片形窗口最大为 13Å, 笼 最远对角距离 30Å, 3 维孔道
JDF-20	20	1992	三乙胺, 非水溶剂体系	Al, P	椭圆形孔道 14.5Å×6.2Å
ULM-5	16	1994	1,6-己二胺, 氟离子 合成体系	Ga, P	孔径: 12.2Å×8.3Å
UTD-1 (DON)	14	1996	模板剂: [(Cp [*]) ₂ Co]OH	Si, Al	7.5Å×10Å 椭圆形, 1 维孔道
ULM-16	16	1996	环戊胺, 氟离子体系	Ga, P	孔径 10.5Å×11Å, 1 维孔道
CIT-5 (CFI)	14	1997	N-methyl- (-)-sparteinium	Si	孔径 7.2Å×7.5Å, 1 维孔道
ND-1	24	1999	1,2-二胺基环己烷	Zn, P	主孔直径 8.6Å, 1 维孔道
FDU-4	24	2001	N(CH ₂ CH ₂ NH ₂) ₃	Ge, O	主孔直径 12.65Å, 3 维孔道
NTHU-1	24	2001	二乙基三胺 DETA	Ga, P	主孔道 ~11Å

5.1.5.1 UTD-1(DON)的合成^[32, 33]

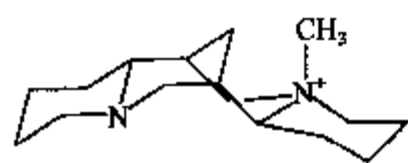
1996 年美国 Balkus Jr 首次成功地合成出具有十四元环的高硅沸石 UTD-1 (DON), 其组成为 $[(Cp_2^*Co)_2(OH)_2] [Si_{64}O_{128}]$, 骨架结构由具有椭圆形十四元环的直孔道组成^[010], 孔直径约为 $7.5 \times 10 \text{Å}$, 这是迄今为止具有最大孔道的沸石型分子筛. 它的合成是用双(五甲基环戊二烯)Co(III) 氢氧化物 $Cp_2^*Co(III)OH$ ^[32] 或者用双(四甲基环戊二烯)Co(III) 氢氧化物 $Cp_2^*Co(III)OH$ 作为模板剂在全硅体系中进行水热晶化而得, 现以后者为例来介绍其具体合成方法^[33].

以四甲基环戊二烯(aldrich)作为配体与 Co(III)络合而成双(四甲基环戊二烯)Co(III)氢氧化物, $Cp_2^*Co(III)OH$ 作模板剂, 按下列摩尔比 $1SiO_2:0.125Cp_2^*CoOH:0.1NaOH:60H_2O$ 在室温下搅拌陈化 1h 后置 Teflon 衬里的不锈钢釜中在 175℃ 下晶化 2d, 生成的黄色晶化产物经去离子水洗净后于 90℃ 下干燥 2h.

得到的 UTD-1 产物中均含模板剂 $Cp_2^*Co^+$, 一般脱模板剂的方法: 在 500℃ 下使 $Cp_2^*Co^+$ 分解而生成氧化钴, 然后用 HCl 处理溶去氧化钴, 经水洗, 干燥后即可得 UTD-1 型分子筛. UTD-1 具有优良的热稳定性, 在 1000℃ 尚可保持晶格的稳定. 含 Al 的高硅型 UTD-1 直接合成很困难, 一般需要经过二次合成.

5.1.5.2 CIT-5(CFI)的合成^[34, 35]

CIT-5 是另一个具有十四元环超大孔道结构的高硅型沸石分子筛,它是 1997 年由美国加州理工学院 Mark E D 等利用有机分子 N(16)-甲基鹰爪豆碱(MeS-



PAOH)作模板剂(结构式见下图),按下述摩尔组成比 $1\text{SiO}_2:0.02\text{Al}_2\text{O}_3:0.1\text{MOH}:0.2\text{MeSPA}:\text{OH}^-:40\text{H}_2\text{O}$,组成起始原料置于带 Teflon 衬里的不锈钢反应釜中,在 175°C

下晶化 12d 得到的,如在不 Al 存在的条件下晶化 5d 即可得到全硅型 CIT-5,模板剂 MeSPA 按专利方法制得^[36].为欲制备含杂原子的 CIT-5 型高硅沸石分子筛,可按下述原料摩尔组成比: $1\text{SiO}_2:0.1\text{MOH}:0.2\text{MeSPA}:\text{OH}^-:x\text{W}:40\text{H}_2\text{O}$ 在 $150\sim 175^\circ\text{C}$ 下晶化而得到.式中 W 表示合成含杂原子 CIT-5 型分子筛的杂原子种类,诸如 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, H_3BO_3 等.一般 $x = 0\sim 0.02$ 间,式中 MOH 表示 LiOH 或 LiOH 与 NaOH(KOH)的混合物.根据他们的实验报道,当合成体系中 Na^+ 或 K^+ 用量很少, $[\text{MOH}]/\text{SiO}_2 < 0.05$ 与 $[\text{OH}^-]/\text{SiO}_2 = 0.3$ 时,即使无 Li^+ 存在也可晶化得到 CIT-5.晶化得到的 CIT-5,经在空气中灼烧可制得具有十四元环 CIT-5 型超大微孔沸石分子筛,CIT-5 型分子筛在 900°C 下尚具有高的热稳定性与水热稳定性.

下面将分别介绍几种具有超大微孔结构的磷酸基微孔化合物的合成.

5.1.5.3 VPI-5(VFI)的合成^[37]

VPI-5 是 1988 年 Davis M E 首次合成成功的第一个具有超大微孔结构的分子筛,它的合成成功为近 10 多年来超大微孔化合物的开拓与发展开启了先河.VPI-5 是一个具有十八元环孔口,孔道结构为 $[001] 18\ 12.7 \times 12.7^*$ 的微孔磷酸铝见图 5.10,其组成为 $[\text{Al}_{18}\text{P}_{18}\text{O}_{72}] \cdot 42\text{H}_2\text{O}$.最常用的两种合成方法是以 DPA(二丙胺)与 TBA(四丁铵氢氧化物)作为结构导向剂而合成成功的.现以 DPA 法为例介绍如下.

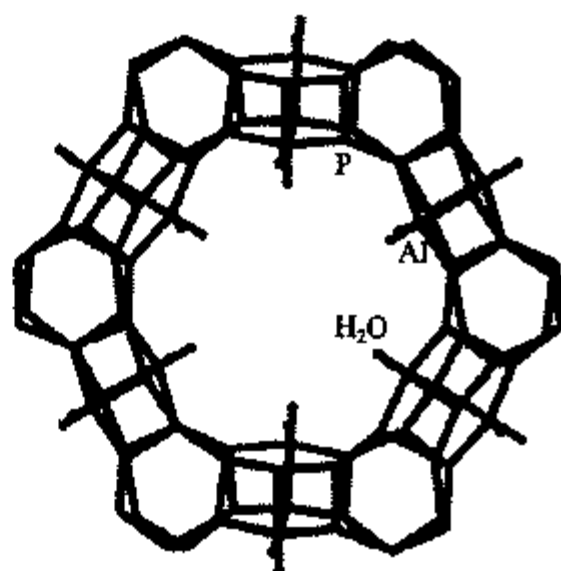


图 5.10 VPI-5 结构

这种方法以假勃姆石、 H_3PO_4 、二丙胺与水为原料,按下述摩尔比 $1.00\text{Al}_2\text{O}_3:1.00\text{P}_2\text{O}_3:1.00\text{DPA}:40\text{H}_2\text{O}$,先将假勃姆石分散于水中,再加入 H_3PO_4 搅拌均匀,静待陈化 2h,最后加入二丙胺再搅拌 2h,将混合原料置于以 Teflon 为衬里的不锈钢反应釜中,在 142°C 下晶化 4h,即完成.用蒸馏水稀释反

应物,同时用倾注法洗涤晶化产物三次,经过滤将产物在 50℃ 下干燥即得 $\sim 100\mu\text{m}$ 左右的球形晶体.

如用 TBAOH 代替 DPA 为结构导向剂,用摩尔比: $1.00\text{Al}_2\text{O}_3 : 1.00\text{P}_2\text{O}_5 : 1.12\text{TBAOH} : 50\text{H}_2\text{O}$ 然后用几乎相同的步骤,反应只是晶化条件稍有不同: 150℃ 下晶化 20h, 产物为 $\sim 10\mu\text{m}$ 的针状晶体. 晶化产物中仅含有极少量的结构导向剂: $\text{Al}_2\text{O}_3 : 0.9\text{P}_2\text{O}_5 : 0.04\text{DPA}$ 与 $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 : 0.006\text{TBA}^+$. 这与所有具有超大微孔结构的磷酸盐与沸石分子筛相比,是绝少见的现象. 然而另一方面 VPI-5 对空气中的湿度很敏感,水合 VPI-5 对热的稳定性不高,在空气中加热时,据 Anderson J R 1990 年(Zeolites 1996, 6: 15~21)报道 $20 \rightarrow 100^\circ\text{C}$ 1h; 100°C 下 1.2h 即有 19% 转晶成 $\text{AlPO}_4\text{-8}$; $20 \rightarrow 130^\circ\text{C}$ 1h, 130°C 下 3h 有 48% 转晶成 $\text{AlPO}_4\text{-8}$ (图 5.11). $\text{AlPO}_4\text{-8}$ 是具有十四元环一维直孔道的分子筛,也属超大微孔分子筛. 然而据研究由 VPI-5 加热转化而成的 $\text{AlPO}_4\text{-8}$ 晶格中,往往存在大量缺陷,造成主孔道孔口的堵塞. 因此提高 VPI-5 的热稳定性与对湿度的敏感性的研究是其合成化学中的一个重要课题.

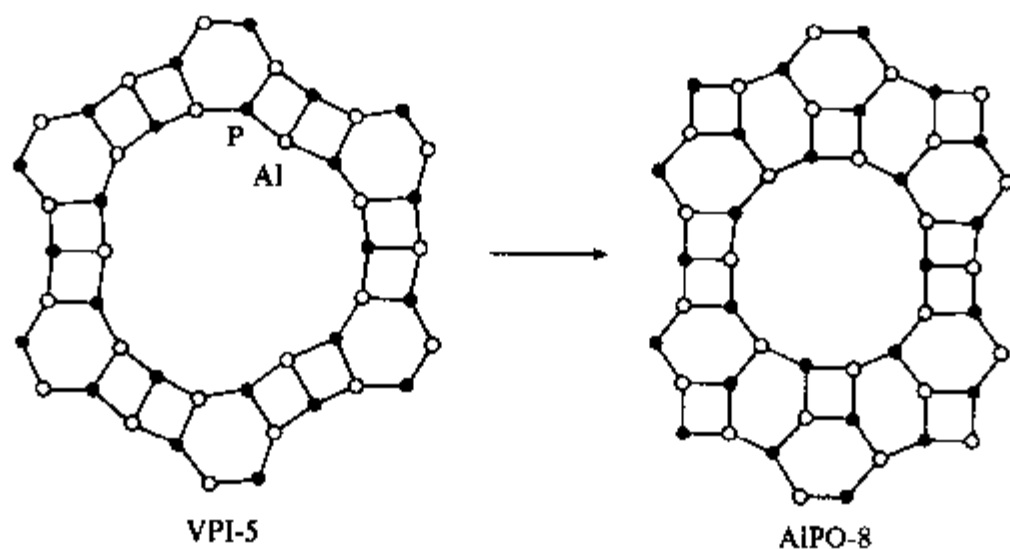


图 5.11 VPI-5 热转变为 $\text{AlPO}_4\text{-8}$

5.1.5.4 Cloverite (GaPO_4) 的合成^[38]

Cloverite 是 Estermann M 等在 1991 年合成成功的,当时是第二个具有超大微孔结构的化合物,其组分为 $[\text{Ga}_{96}\text{P}_{96}\text{O}_{372}(\text{OH})_{24}](\text{QF})_{24}(\text{H}_2\text{O})_n$, Q 为奎宁环, CLO 具有二十元环孔口,孔结构为 $\langle 100 \rangle 20 \ 4.0 \times 13.2^* * * | \langle 100 \rangle 8 \ 3.8 \times 3.8^* * *$ 的微孔磷酸镓. 其合成方法:以 $[\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$, H_3PO_4 , HF 与奎宁环(Q)为原料,按下述摩尔比 $\text{Ga}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{HF} : 80\text{H}_2\text{O} : 6\text{Q}$,先将 H_3PO_4 , 水与硫酸镓相混,搅拌直到全溶,然后与 HF 和奎宁环相混,搅拌直至均匀($\text{pH} = 4 \sim 4.5$),将此反应混合物置于 PTFE 衬里的不锈钢釜中在 150°C 下晶化 24h,产物经水洗后在

60℃下干燥,为~1μm的小立方晶粒,组成为 $Ga_{0.48}P_{0.52}O_2Q_{0.14}F_{0.13}$.与VPI-5相似,它对空气中的湿度也很敏感,特别当温度升高时,空气中的湿气将使其结晶度破坏.为了合成稳定性好的cloverite,徐如人与霍启升^[39]曾试探用乙二醇为溶剂以派啉(piperidine)为结构导向剂,在 $1.0Ga_2O_3:1.8P_2O_5:4.3piperidine:1.7HF:44EG$,140℃或180℃下晶化18d或10d可获得结晶度高的cloverite.经400℃灼烧,结晶度未改变,直至700℃转晶成鳞石英 $GaPO_4$ 相.经400℃灼烧后的cloverite如果暴露于空气中,其中水分亦将使其结晶度破坏.与VPI-5相似,研究提高cloverite的热稳定性与水热稳定性亦将是其合成化学中的重要课题.

5.1.5.5 JDF-20的合成^[40, 41]

继1988年Davis M E与1991年Estermann M等率先成功合成了具有超大微孔结构的磷酸铝VPI-5(十八元环)与磷酸镓cloverite(二十元环)后,吉林大学徐如人与霍启升于1992年又成功地合成出具有二十元环主孔道结构的JDF-20,将超大微孔磷酸铝的研究又推进了一步.

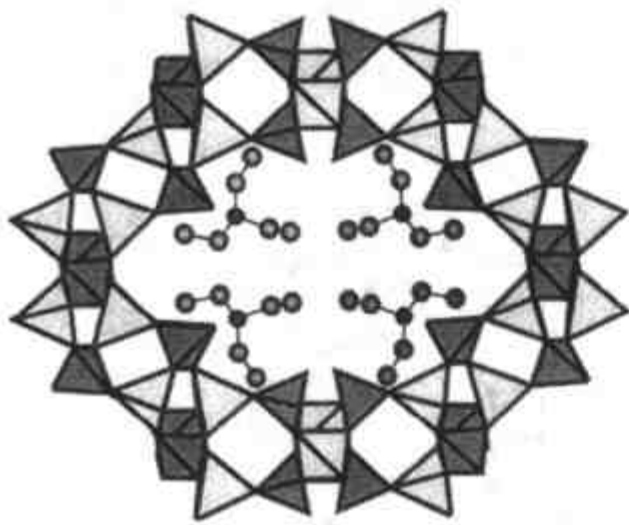


图 5.12 JDF-20 结构

JDF-20 骨架结构由二十元环椭圆形主孔道(14.5Å×6.2Å)与另二个十元环与十元环孔道交叉组成,是迄今为止具有最大环数与最大孔径的微孔磷酸铝,其组成为 $[Al_5P_6O_{24}H]^{2-} \cdot 2[Et_3NH]^+ \cdot 2H_2O$.令人感兴趣的是骨架中 $P/Al=6:5$,

而不是通常的1:1.这是由于骨架中含有P-OH,结果使其具有阻断结构,二十元环主孔道窗口中4个P-OH藉H—键与4个三乙胺相联.结构见图5.12所示.

JDF-20合成使用了一个很简单的模板剂:三乙胺.但是JDF-20合成需要较小极性的溶剂,如二甘醇、三甘醇、四甘醇或1,4-丁二醇,如用高极性的溶剂(如乙二醇或乙醇)在相同的合成条件下,使用同样的反应组成得到的却是 $AlPO_4-5$.

JDF-20常用的合成方法是以三异丙醇铝, H_3PO_4 ,三乙胺与三甘醇(tEG)为原料,按下述摩尔比 $1.0Al_2O_3:1.8P_2O_5:5.9Et_3N:14tEG$ 循下列步骤:先将 $Al(Opr^i)_3$ 与溶剂tEG相混,再将 Et_3N 在搅拌下逐滴加入到上述物料中,然后再继续搅拌10min,再在加入 H_3PO_4 ,搅拌均匀,将物料在室温下陈化2h后,装入Teflon衬里的不锈钢釜中在180℃下晶化10d,产物经水洗后在室温下干燥,晶貌为很规整的薄条状(sheet-like morphology).如以四甘醇,二甘醇或1,4-丁二醇代替三甘醇作为反应溶剂亦可在相仿条件下获得JDF-20晶化产物^[40].JDF-20与上述VPI-5和cloverite一样,对空气中的湿度非常敏感.其次,当灼烧温度超过300℃时JDF-20

在脱去模板剂 Et_3N 的同时转晶成 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ ^[41]。

5.1.5.6 ULM-5 与 ULM-16 二种具有十六元环孔道结构含氟磷酸镓的合成

ULM-5 是 1994 年由 Loiseau T 等在氟离子存在的体系中首次合成成功^[42], 组成为 $\text{Ga}_{16}(\text{PO}_4)_{14}(\text{HPO}_4)_2(\text{OH})_2\text{F}_7 \cdot [\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 结构为 $[100] 16 \ 12.2\text{\AA} \times 8.34\text{\AA} \leftrightarrow [100] 8$, 是一种具有十六元环主孔道结构的磷酸镓, 它是用 Ga_2O_3 , H_3PO_4 , HF 与 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ (DAH) 为原料按下述摩尔比 $1\text{Ga}_2\text{O}_3 : 1\text{P}_2\text{O}_5 : 2\text{HF} : 1\text{DAH} : 80\text{H}_2\text{O}$ 置于 Teflon 衬里的不锈钢釜中在 180°C 下晶化 24h 而得, 孔道中结构导向剂 (SDA) 如图 5.13 所示. 加热至 $\sim 330^\circ\text{C}$ 结构脱 DAH, 并同时发生结构坍塌。

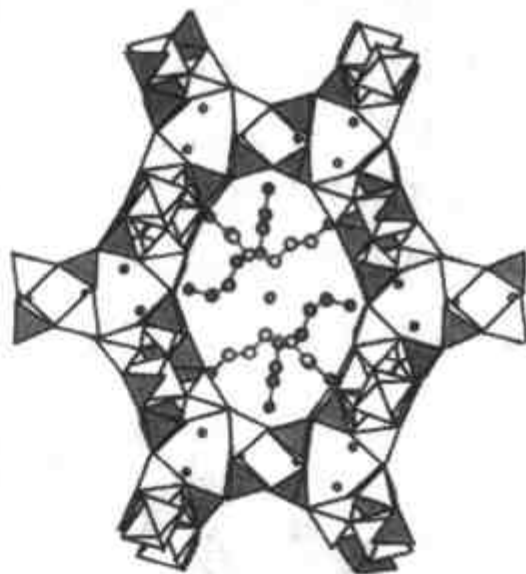


图 5.13 ULM-5 结构

ULM-16 是 2002 年由 Férey G 研究集体再次报道的另一个具有十六元环的磷酸镓 ULM-16^[43]

在氟离子存在的体系中合成成功, 其组成式为 $\text{Ga}_4(\text{PO}_4)_4\text{F}_{1.33}(\text{OH})_{0.67} \cdot 1.5\text{NC}_5\text{H}_{12} \cdot 0.5\text{H}_3\text{O} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, 与 ULM-5 类似, 结构中有 F^- 存在. 它是用环戊胺 (CPA) 作结构导向剂 (SDA), 在与 ULM-5 相仿的体系中按下述原料摩尔比 $1\text{GaOOH} : 1\text{H}_3\text{PO}_4 : 0.5\text{HF} : 0.6\text{CPA} : 40\text{H}_2\text{O}$ 组成起始反应物料, 在 180°C 下晶化 3d 而得. 孔道中结构导向剂环戊胺的结构为图 5.14 所示. 加热至 $250 \sim 400^\circ\text{C}$ 阶段, CPA 与部分 F^- 脱去, 导致结构的坍塌。

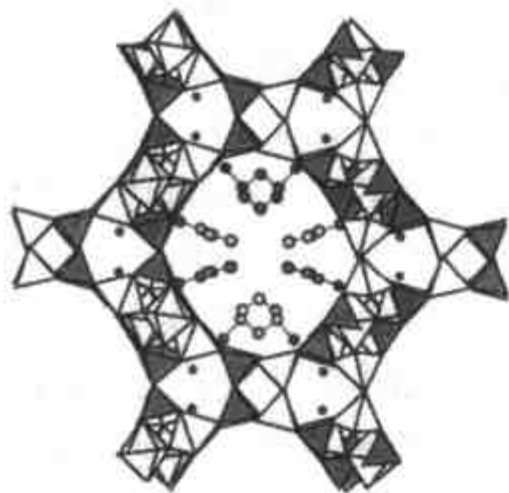


图 5.14 ULM-16 结构

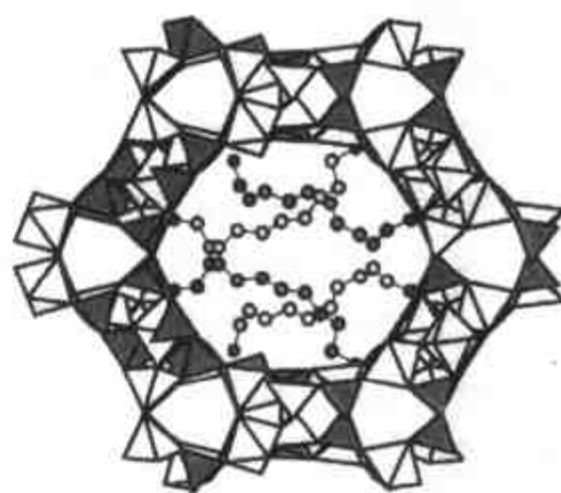


图 5.15 MIL-31 结构

在 ULM-5 与 ULM-16 合成成功的基础上 Férey 与其合作者进一步在类似合成体系中用更大的烷基二胺如壬二胺 (DAN) 与癸二胺 (DAD) 作结构导向剂合成出了具有十八元环孔道结构的 MIL-31^[44]. 结构如图 5.15 所示, 加热至 300°C 以上

MIL-31 脱 DAN 并导致结构坍塌。

5.1.5.7 两种具有二十四元环孔道结构的磷酸盐 NTHU-1 与 ND-1 的合成

NTHU-1 的合成: NTHU-1 是 2001 年由李光华(Lii K W)等^[45]合成成功的具有二十四元环的磷酸镓 $[\text{Ga}_2(\text{DETA})(\text{PO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (DETA: 二乙烯三胺), 这是迄今为止报道的具有最大环数孔道结构($\sim 11\text{\AA}$)的超大微孔磷酸镓, 结构如图 5.16 所示. 它是在 EG(乙二醇)与 H_2O 的混合溶剂中以下列物料摩尔比 $1\text{Ga}_2\text{O}_3:6\text{P}_2\text{O}_5:5.1\text{DETA}:333\text{H}_2\text{O}:110\text{EG}$, 为起始反应物于 180°C 下晶化 3d 而得. 将晶化产物加热至 300°C 以上在脱 DETA 的同时, 晶格开始坍塌, 直至 1150°C 完全转晶成致密 GaPO_4 相.

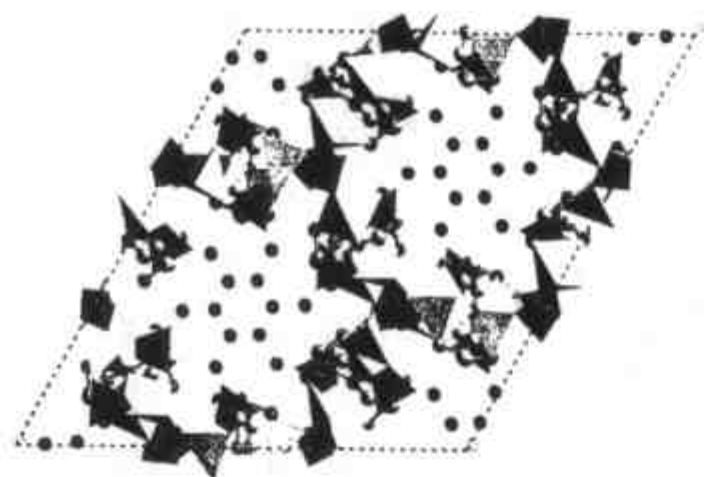


图 5.16 NTHU-1 结构

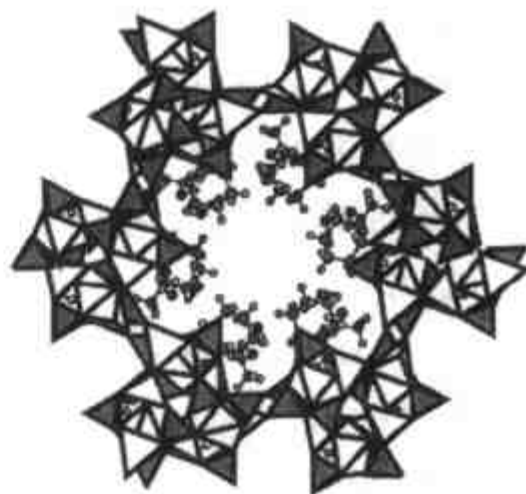


图 5.17 ND-1 结构

ND-1 的合成: ND-1 是 1999 年由杨国昱(Yang G Y)等^[46]合成成功的具有二十四元环的磷酸锌, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2(\text{PO}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{DACH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (DACH 1,2-二胺基环己烷), 是人工合成的第二个具有二十四元环孔道结构的磷酸盐. 它是在 H_3PO_4 , $\text{Zn}(\text{AC})_2$, DACH 与水体系中按下述摩尔比 $1.0\text{P}_2\text{O}_5:1.0\text{ZnO}:2.5\text{DACH}:117\text{H}_2\text{O}$ 作起始原料在 $180\sim 210^\circ\text{C}$ 下晶化 2d 得到的产物. ND-1, 其结构如图 5.17 所示, 与以前所有介绍过的超大微孔磷酸盐相仿, 它的热稳定性不好. ND-1 加热至 350°C 结构在脱模板剂的同时, 晶格逐步坍塌, 直至 700°C 转晶成 $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

通过上述介绍使我们对一些具有超大微孔结构的磷酸盐微孔化合物的合成及其结构特征(图 5.10 至图 5.17), 有了比较具体的了解和某些共性的认识. 例如:

(1) 从上述具有超大微孔结构的磷酸铝与磷酸镓的生成来看, 往往以分子较大, 分子中含胺基较多或碱性较强的有机胺类作为结构导向剂来合成的.

(2) 当上述结构导向剂存在时, 易与初级或次级结构单元中的 P-OH, P=O 上的端基氧或具有较小电负性元素, 如 Ga 与 PO_4 中的桥联氧生成氢链, 或甚至与 Ga 形成配键. 当进一步缩聚时, 易形成大环数的孔道结构.

(3) 然而从另一方面看, 如此生成的超大微孔磷酸盐, 由于结构导向剂(SDA)

分子与骨架结构间存在着较强与较复杂的非键作用,因而欲藉高温灼烧除去 SDA 分子而生成具有规整结构的超大微孔分子筛就是一个相当困难问题. 目前已有不少分子筛研究工作者在试探采用其他途径,在温和条件下脱除 SDA 分子,且保持孔道结构的完整性,这是一个很有兴趣的科学问题,具体内容将在第七章中作进一步介绍.

5.1.6 具有交叉(或内联接)孔道结构的类沸石分子筛

从催化反应的要求来看,具有交叉(intersecting)孔道结构的分子筛特别是具有十(中孔)与十二元环(大孔)交叉(即内联接)孔道(interconnected channel)结构的分子筛,无论从择形催化反应与扩散的角度来讲,其合成与开发都具有重要意义. 具有此类结构的分子筛至今为止主要只有天然沸石 boggsite(BOG),其结构为十与十二元环交叉三维孔道结构;Nu-87 虽具相联的十与十二元环孔道结构,然而只有十元环孔口是向外开放的;再其次 MCM-22 以及与其同类结构的 SSZ-25, ERB-1 与 PSH-3,虽然其结构中具十元环孔道与十二元环孔道,然而彼此间被大腔所隔,分子无法在不同孔道间扩散. 除此以外,SSZ-26,SSZ-33 与 CIT-1($[001]12, 6.4\text{\AA} \times 7.0\text{\AA} \leftrightarrow [010]12, 7.0\text{\AA} \times 5.9\text{\AA}, \leftrightarrow [010]10, 5.1\text{\AA} \times 4.5\text{\AA}$)等为十元环与十二元环孔道交叉,然而遗憾的是它们都是由三种多型体 A, B 与 C 组成的孔道,是具有缺陷的内生长材料(intergrow materials). 近三年来 Corma A^[47] 研究组采用以 1,5-双-(甲基吡咯烷)-戊烷为结构导向剂,且以一部分 Ge 代替 Si 作为原料,首次合成成功了具有八元环-($4.52\text{\AA} \times 3.32\text{\AA}$),十元环-($5.86\text{\AA} \times 4.98\text{\AA}$)与十二元环-($6.66\text{\AA} \times 6.66\text{\AA}$)交叉孔道结构的类沸石型含锗分子筛(ITQ-22),该结构为 $[4^45^86^{12}]$ 笼形基本结构单元[见图 5.18(a)],通过 D4R 笼组成圆柱而构造八,十与十二元环交叉孔道结构[见图 5.18(b)].

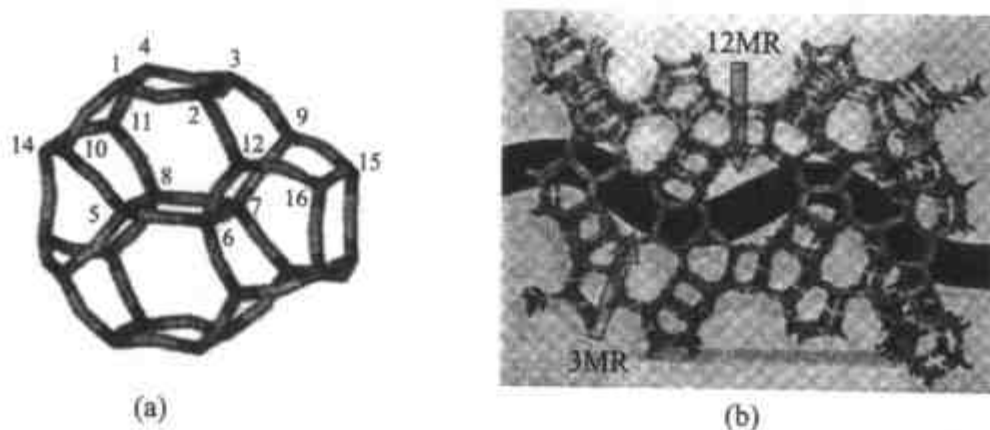


图 5.18 ITQ-22 结构

(a) $[4^45^86^{12}]$ 笼型基本结构单元; (b) 八,十与十二元环交叉孔道结构.

2003 年 Corma 等^[48] 又报道了以六甲双季铵氢氧化物(hexamethonium dihydroxide) $R(OH)_2$ 为结构导向剂,在 $5.0SiO_2 : 1.0GeO_2 : 0.15Al_2O_3 : 1.5R(OH)_2 :$

30H₂O 体系中,于 150℃ 下晶化 15d 获得了具有三维孔道结构(见图 5.19):垂直于 *ab* 面的 12MR 直孔道(7.7×5.6Å),沿 *a* 轴方面的 12MR 正弦曲线孔道(7.7Å×6.2Å)以及与之垂直交叉的十元环孔道(5.7Å×4.8Å)的含锆类沸石-Al-ITQ-24.用同种合成路线也可制得含钛 ITQ-24. 它们的结构特点与 ITQ-22 相似,在 ITQ-24 结构中沿 *ab* 面的十二元环正弦曲线孔道是由 D4R 笼围成的,而这结构正与

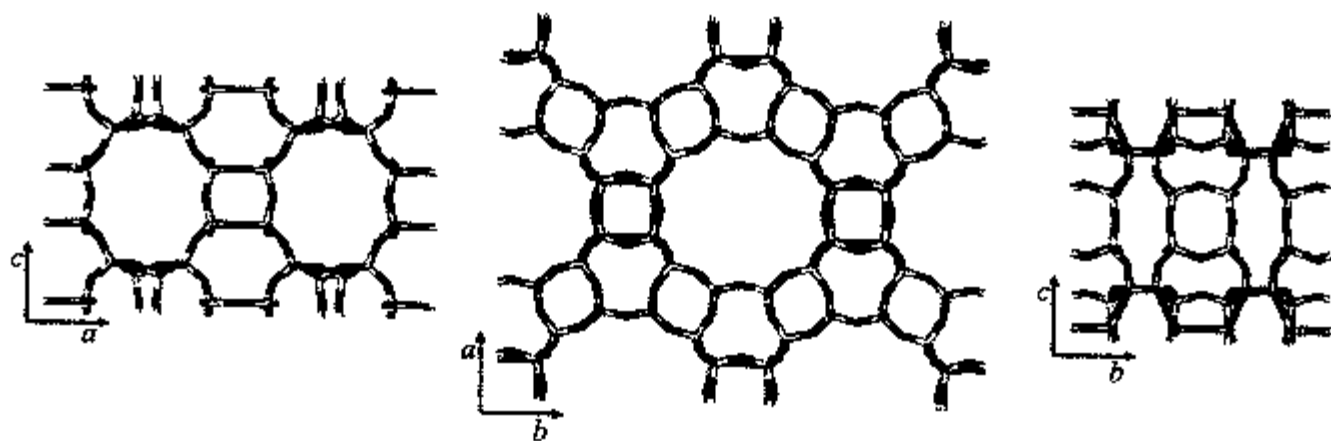


图 5.19 ITQ-24 孔道结构透视图

SSZ-33/SSZ-26/CIT-1 中多型体 C 的结构相似.实际上 Corma 等正是在了解了上述多型体结构特点的基础上,通过利用锆在组成开放孔道结构所具有特点^[48].即与 Si—O 键比较,Ge—O 键较长且易于弯曲成较窄的 T—O—T 键角,而易于生成 D4R 小笼结构^[49],在其他大孔结构导向剂的存在下,以锆与硅同为起始物料与铝

聚合而成即具 12MR 与 10MR 又具 D4R 结构的类沸石材料.

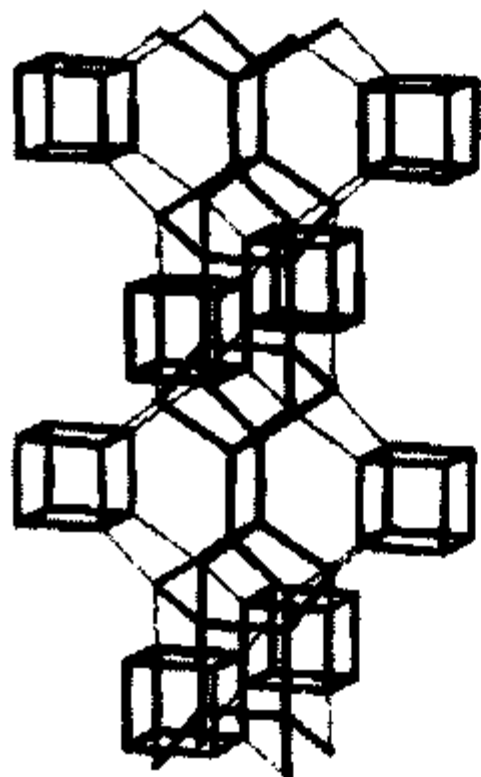


图 5.20 多型体 C 沿 4₂ 螺旋轴两种基本结构单元 5⁴ 笼与 D4R 笼排列组成

利用同样的思路 Corma A 等^[50]曾在 2001 年合成了以含 D4R 笼为基本结构单元的具有三维十二元环交叉孔道结构的含锆 BEA 型沸石的多型体 C.由于纯多型体的合成在微孔物质的合成化学上有一定的意义,且是一个新开展的研究方向.因此在下面作一比较详细的介绍 BEA 型沸石在分子筛上占有相当重要的地位.其原因之一是具三维十二元环交叉孔道,然而由于 BEA 型沸石与上面介绍 SSZ-33/SSZ-26/CIT-1 类似,它也是由多型体 A, B 与 C 内生长而成,结果往往造成缺陷的存在.从理论结构来看, C 型的三维十二元孔道均为直孔道(P4₂/mmc),不同于 A 型(P4₁22)与 B 型,后者的三维十二元环交叉孔道结构中有一维为呈正弦曲线的十二元环孔道.造成这种结果的原因是 C 型结构中具有 D4R 笼基本结构单元(见图 5.20),而 A 型与 B 型中却不合此类 D4R 笼.

Corma A 等利用以往合成具有 D4R 笼结构的经验,在用多种以往合成 BEA 型沸石的结构导向剂(图 5.21)的同时应用锆与硅同为起始物料按下列原始物料摩尔

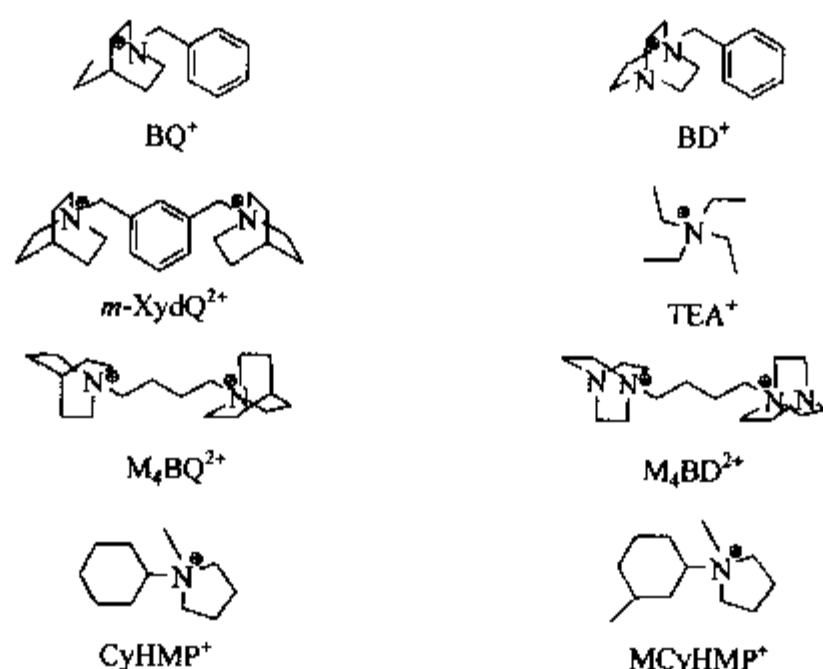


图 5.21 含锆 BEA 型沸石 C 型多型体晶化用的结构导向剂

组成比: $(1-x)\text{SiO}_2 : x\text{GeO}_2 : (0.5 \sim 0.25)\text{SDAOH} : 0.5\text{HF} : \text{W}_2\text{O}$, 在 $135 \sim 175^\circ\text{C}$ 下晶化 $15 \sim 120\text{h}$, 晶化结果如表 5.7 所示.

Corma 采用下列三种晶化体系:

- (1) $0.666\text{SiO}_2 : 0.333\text{GeO}_2 : 0.5\text{BDOH} : 0.5\text{HF} : 8\text{H}_2\text{O}$;
- (2) $0.833\text{SiO}_2 : 0.166\text{GeO}_2 : 0.5\text{BDOH} : 0.5\text{HF} : 8\text{H}_2\text{O}$;
- (3) $0.937\text{SiO}_2 : 0.062\text{GeO}_2 : 0.5\text{BDOH} : 0.5\text{HF} : 8\text{H}_2\text{O}$.

在 150°C 下晶化 15h , 可得 Si/Ge 比分别为 $1.8:1$, $5.0:1$ 与 $11.6:1$ 的具有 BEA 型沸石多型 C 结构的含锆沸石.

如果在合成体系中不加 Ge, 则从表 5.7 所列的产物中可看到即生成的如一般 BEA 型沸石或 ZSM-12 等全硅分子筛了.

表 5.7 DEA 型沸石的合成条件与在不同 SDA 存在时有锆或无锆条件下的晶化产物

SDA	H ₂ O[w]	Si/Ge	T/°C	时间/h	Ge 沸石	SiO ₂ 沸石
BQ ⁺	8	1~10	150	15~120	多型体 C	ITQ-4
BQ ⁺	8~24	0.5~30	135~175	15~120	多型体 C	ITQ-4
m-XydQ ²⁺	8	5	150	16~96	多型体 C	Beta
M ₄ BQ ²⁺	7.5~15	2~10	175	24~96	多型体 C	Beta, ZSM-12
M ₄ BQ ²⁺	15	2~20	175	24~96	多型体 C	ZSM-12
CyHMP ⁺	7.25	5	135~175	15~96	多型体 C	ZSM-12
MCyHMP ⁺	7.25	5	135~175	15~96	多型体 C	Beta
TEA ⁺	7.5	2	140	96	多型体 C	Beta

在上述系列工作的基础如何开拓合成类似孔道结构的硅铝沸石是我们努力争

取的目标。

这对我们进一步研究与开拓超大微孔化合物与分子筛是有一定帮助与指导作用的。

5.1.7 层柱型微孔材料

另一条制备超大微孔或混合孔道结构材料的方法是藉低维化合物的增维成多孔三维骨架：一条好的途径是将具有一定组成与结构的层(或网 sheet)通过特定组成与长短的柱子将其交链(pillaring)成层柱型多孔材料。由于层结构(包括层孔结构)与柱高度与结构的可调变性,因而摸索与控制合成条件可开拓具有新型结构的混合孔道结构材料。一般常用的层源为人工合成或天然矿物的层状硅酸盐,层状硅铝酸盐和其杂原子同晶置换后的层状化合物、层状磷酸铝、层状钛酸盐、锰酸盐、铈酸盐等等,而硅-氧、铝-氧、钛-氧、铬-氧等低聚体以及某些有机化合物或低聚态有机聚合物是常用的立柱材料。下面以层状硅酸盐为例 TEOS 或 $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ 为 pillaring agent, 讨论层柱型材料的合成问题。

台湾大学郑淑芬等^[51]曾以具有不同电荷密度与层厚的四种层状硅酸盐为例,讨论了在其层间硅氧与铝氧的立柱及相关合成问题,因为有一定代表性,因而作为例子的向读者介绍。一般而言,其合成大约可分三步进行。

5.1.7.1 层状硅酸盐的合成

选取了 4 种具有不同层厚度的硅酸盐: $NaHSi_2O_5 \cdot 3H_2O$ (4.5Å), $Na_2Si_8O_{17} \cdot xH_2O$ (6.5Å), $Na_2Si_{14}O_{29} \cdot 11H_2O$ (9.6Å) 与 $K_2Si_{20}O_{41} \cdot 10H_2O$ (15.1Å)。后三种层状化合物均是通过在 NaOH (或 KOH)- SiO_2 - H_2O 体系中 100℃ 水热晶化数天而得。 $NaHSi_2O_5 \cdot 3H_2O$ 藉下法制得:将水玻璃(硅酸钠)注入甲醇溶液中即产生沉淀,过滤后的沉淀经 100℃ 下干燥后,然后在 700℃ 的马弗炉中灼烧 5~6h,经再水合(rehydration)后即获得成品。

5.1.7.2 层状硅酸盐的嵌胀

一般是采用己胺嵌胀法:将上述 4 种层状硅酸盐经酸交换处理后(一般用 1mol/L HNO_3 在 70℃ 搅拌几小时)成 H^+ 型,在空气下干燥后,将其分别分散于过量的己胺液体中并于室温下搅拌约 28d,立即过滤即得己胺嵌胀产物,为了避免己胺蒸发而损失,宜立即进行立柱反应。

5.1.7.3 硅-氧与铝-氧柱硅酸盐的制得

(1) 将上得嵌胀产物与过量 TEOS 在室温下搅拌 1~3d,经过滤,并用乙醇洗涤后,产品于 360℃ 下灼烧 2h 即得主产物。

(2) 将以上所得嵌胀产物在过量 mol/L- $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ 的水溶液进行交换反应,一般在 50℃ 下搅拌约 1d,经过滤、洗涤后于 300℃ 下灼烧即得铝柱产物.

产物经 XRD 表征,测得相关自由层间距列于表 5.8 中.

表 5.8 层柱型硅酸盐的自由层间距/Å

自由层间距	已胺嵌胀产物	硅氧立柱后	铝氧立柱后
灼烧温度/℃		360℃	
$\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	21	15	5.1
$\text{Na}_2\text{Si}_8\text{O}_{17} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	23	10	1.6
$\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	23	10	—
$\text{K}_2\text{Si}_{20}\text{O}_{41} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	26	9	4.4

硅柱与铝柱产物的比表面一般分别在 $300 \sim 550 \text{m}^2/\text{g}$ 与 $180 \sim 280 \text{m}^2$ 间,吸附等温线符合微孔特点,从表中所列数据可以看出,铝柱硅酸盐的自由层间距均小于硅柱,且小于 $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$, (8.4Å),因而可以推想 Al_{13}^{7+} 在嵌插-交换过程中发生降解,硅酸盐层由羟基铝低聚物交链而成层柱化合物.与上述层柱型硅酸盐相似,其他众多层柱微孔材料的合成主要也须注意上例中提到的几个问题:首先是关于层的合成,一般来说人工合成云母蒙脱石(SMM)^[52],皂石(sapornite)^[53]等合成黏土,以及它们的 Fe, Ni, Co, Ga 等杂原子取代物^[53],均是在 300℃ 左右的水热条件下合成制得的,而结构繁多的层状磷酸铝也是在 200℃ 左右的水热或醇热条件下合成的^[54].高纯度层状化合物的合成及结构表征是合成层柱型材料的基础.其次是关于层的溶胀(swelling)剥离或预溶胀(preswelling)问题,这是让“柱子”(指柱体化学个体,如分子、离子、配合物等)进入层间的一个重要步骤,部分层状化合物易于溶胀、剥离,因而往往只需将“柱子”加入层状物的水浆中,然而必须详细研究其加入条件,有利于使其进入层间,且利于立柱的实现.而部分层状化合物如上述的层状硅酸盐,以及为数众多的过渡金属氧化物层诸如钛酸盐、锰酸盐、铌酸盐等层.它们不易溶胀,则需进行“预溶胀”,如先加入长链的胺类嵌入层间,使层间距由于嵌插而撑开,使“柱子”有可能进入.其次由于胺的嵌入,使层间造成“亲有机相”的环境,更促使如 TEOS 等易于进入层间,在此基础上使“柱子”“嵌插定位”或进行“离子交换”进入层间.在“柱子”进入层间后,“立柱”(pillaring)的问题,会复杂一些.以 TEOS 在硅酸盐层中的“立柱”为例,简单的说明其复杂性.这其中包括 TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 的水解如 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{4-n}(\text{OH})_n + n\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 与水解产物 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{4-n}(\text{OH})_n$ 间的缩聚反应,这二个反应随反应条件的不同,使产物硅-氧低聚体的生成与分布不同,进一步随已胺嵌胀硅酸盐层层

间结构与空间的差别,某些硅氧低聚体有选择地进入层空间,与硅酸盐表面基团如 Si—OH,发生定向作用,最后经一定温度下灼烧,层柱间发生成键而交链.无论是“层”与“柱”相关基团间的缩聚,还是键合或 H 键等非键合作用,均与层的结构和柱子的组成与结构密切相关.根据孔道功能的要求以及层、柱结构的特点进行选择与“配对”,从而选择“立柱”条件与“成孔”条件是至关重要的.下面提出几个实例供读者们参考,从中可以看出一些“pillaring”的初步规律:除郑淑芬(Soofin Cheng)^[51]研究的硅酸盐层间是硅与铝柱外,Valverde J L^[55]详细地研究了膨润土、皂土层间以 Ti(OC₂H₅)₄ 为交联剂立钛柱,Alberti G 等^[56]研究了在 α-Zr(HPO₄)₂·H₂O 层间立有机磷柱,郑淑芬等又研究了层状氧化锰^[57]与层状钛酸盐^[58]间以 [Al₁₃B₄(OH)₂₄(H₂O)₁₂]⁷⁺ 为交联剂立铝柱等等.

最近,南京大学侯文华(Hou Wenhua)^[59]等比较全面地总结了层柱(以过渡金属氧化物层为主)材料的合成化学问题,在前人工作的基础上将合成途径分为下面两种模式:

(1) 分步离子交换模式(stepwise ion-exchange process)(图 5.22);

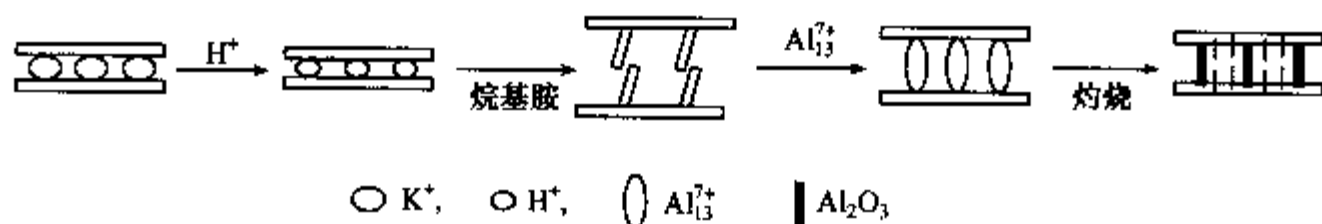


图 5.22 分步离子交换模式

(2) 层离模式(delamination procedure)(图 5.23).

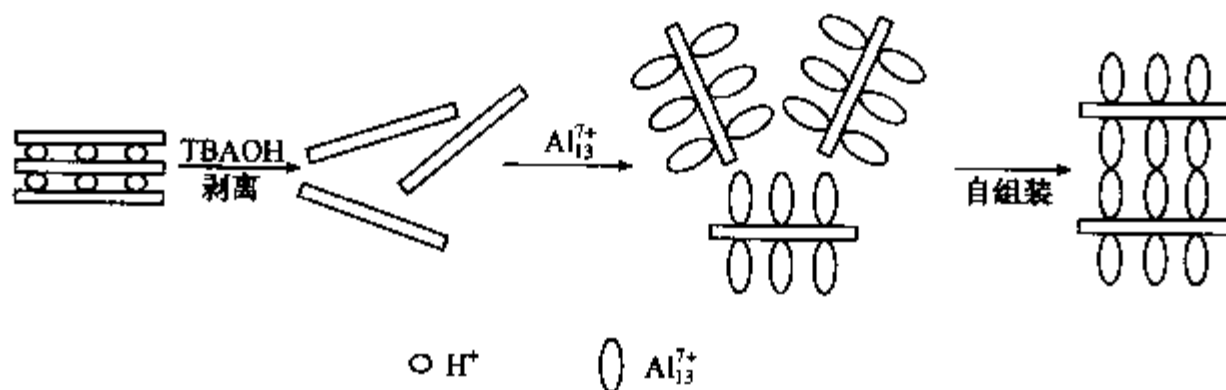


图 5.23 层离模式

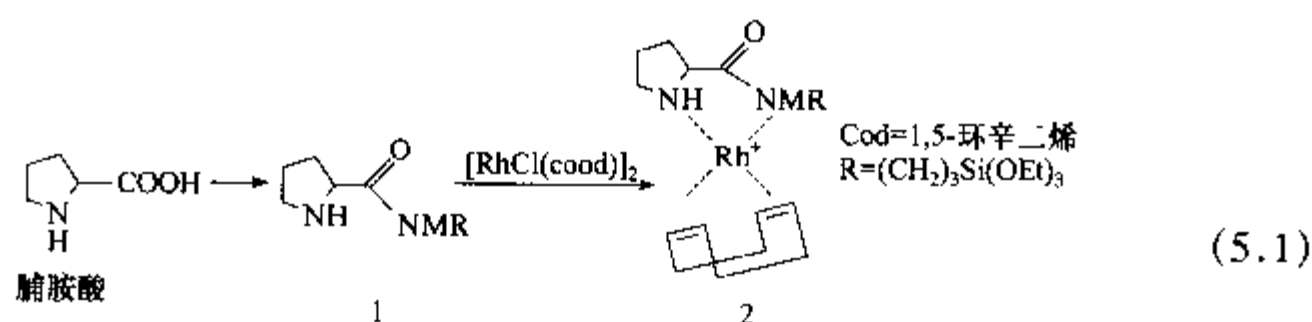
5.1.8 微孔手性催化材料

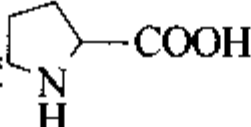
在微孔(或介孔)孔道中锚装(anchored)或嫁接(grafted)具有手性催化性能的化学个体,如配合物、有机金属化合物,配体或有机分子等;具有手性孔道结构或其孔道结构由某些具有手性特征的结构单元(chiral motif)构成的微孔化合物或材

料,均具有微孔手性(不对称)催化与分离材料的开发与应用前景,这对日前的催化领域来讲是很重要的一个前沿方向.因此有关微孔手性化合物与材料的合成和组装问题就显得非常重要,吸引着从事多孔材料的专家们.这是一个正在迅速发展的科学问题,下面将分别作些讨论.

5.1.8.1 分子筛(微孔或介孔)孔隙中手性催化中心的组装

例 1 USY 上手性 Rh^+ 配合物的锚装^[60],其产物对 *N*-酰基苯基苯胺(*N*-acylphenyl-aniline)的不对称加氢催化反应不仅有高的转化率与 *ee* % (>95%),而且有较长的寿命.这种微孔组装 Rh^+ 配合物的催化剂是通过下列步骤来锚装的:

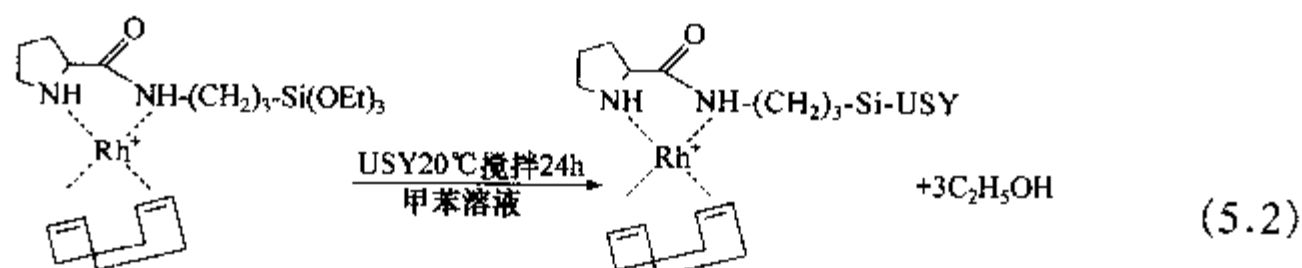


第一步:以 *L*-脯氨酸  为原料,制成 Rh^+ 配合物

第二步:具有表面硅羟基 Si-OH 的超稳 Y 型沸石 USY 的制备

以 NH_4Y 型沸石为起始原料在 1000°C 灼烧 2h 后,于 130°C 下用柠檬酸处理表面脱铝羟化生成具表面硅羟基的 USY(孔径 $>15\text{\AA}$).

第三步: Rh^+ 手性配合物在 USY 表面上锚装.



例 2 介孔分子筛 MCM-41 孔道中 Sharpless 催化剂的嫁接^[61].

由 Sharpless 等创建的由 $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ 与手性二烷基酒石酸[如 *L*-(+)-二乙醇酒石酸]组成的催化剂对于烯丙醇的环氧化是一种高效的催化材料.然而此均相催化体系有一弱点,即需进行产物与催化剂的分离.为解决这个问题,中国科学院大连化学物理研究所李灿等设法将此催化剂嫁接于介孔分子筛 MCM-41 的孔道

中^[61],使此催化体系成为均相复相化,用于烯丙醇的不对称环氧化反应,取得了很好的反应效果.嫁接反应基本上按下列反应进行(图 5.24):

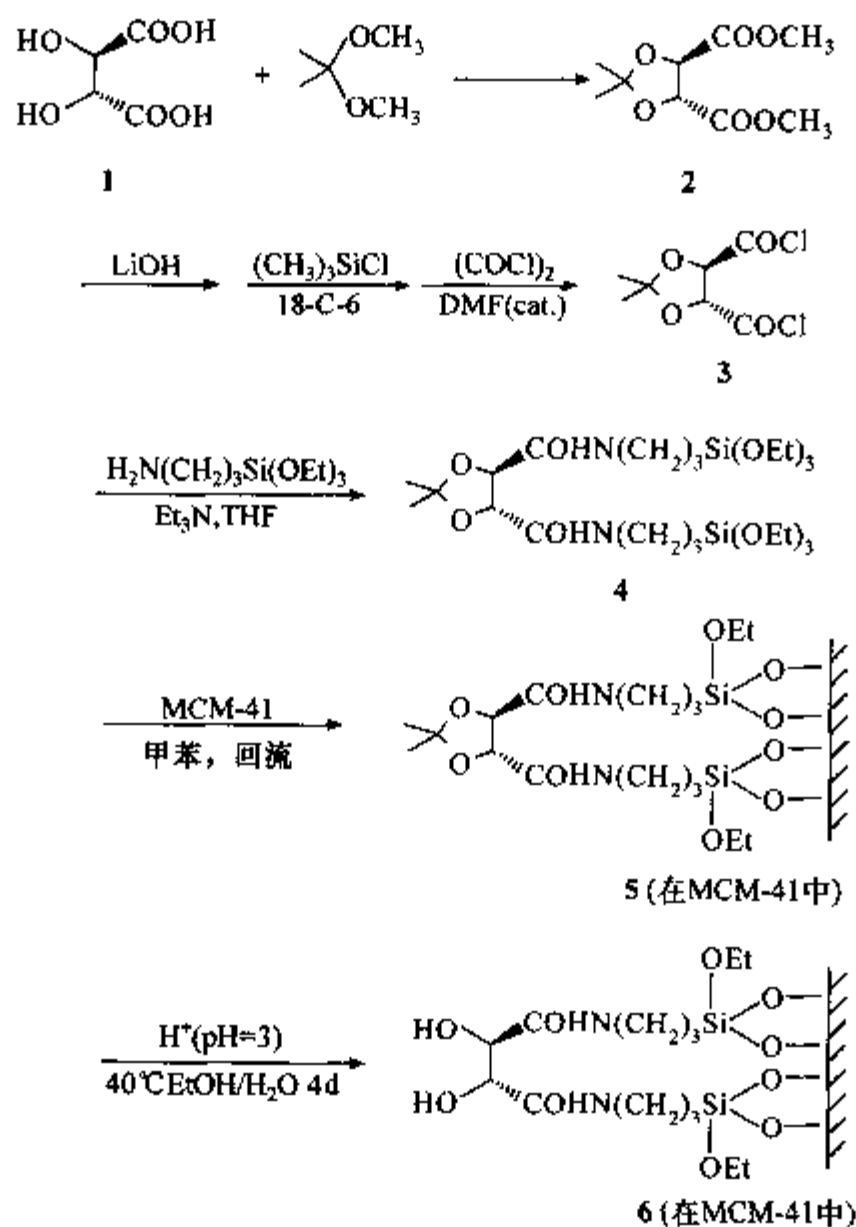


图 5.24 Sharpless 催化体系在 MCM-41 孔道中的嫁接

除上述介绍的微孔手性组装材料之外,具有手性结构特征的分子筛如螺旋孔道结构(图 5.25);其孔道结构是由某些具有手性特征的结构单元构成的材料等,也是人们孜孜以求,希望开拓的微孔手性催化材料.

5.1.8.2 手性孔道与含手性结构特征的微孔金属磷酸盐的合成

从理论上讲,在 230 种空间群中具有 66 种空间群的微孔骨架结构的微孔化合物,由于骨架结构中无任何对称元素,诸如 $P4_1$, $P4_3$, $P6_1$, $P6_2$, $P3_1$, $P3_2$, $P6_5$, $P6_4$ 等等,其孔道一般被视为具有手性结构,然而实际上已合成出来的却为数极少.以沸石为例,除 Newsam J M 等在 1988 年提出 β 沸石(BEA)从结构上讲是由三种不同多型体 A, B 与 C 内生长共生而成,经研究其中“Polymorph A”具有手性孔道结构外^[62],然而至今尚未见有人报道成功合成具有手性孔道结构的沸石.只是 Davis M E 曾报道过他采用具有手性结构的有机模板剂合成出的 BEA 型沸石,其

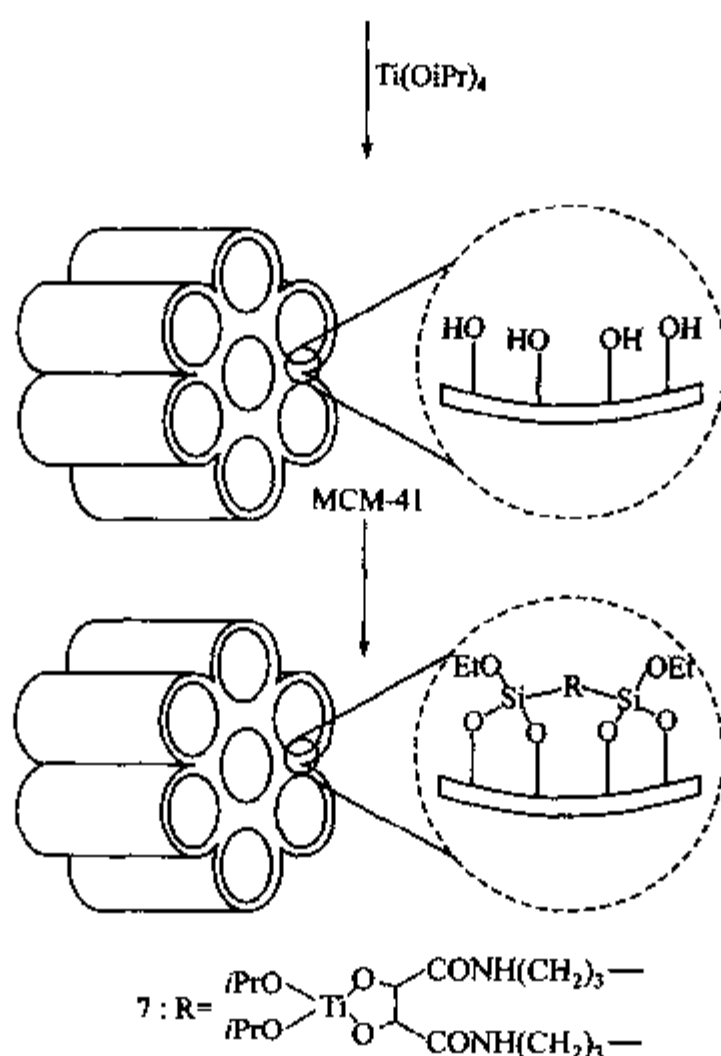


图 5.25 Sharpless 催化体系在 MCM-41 孔道中的嫁接

中 polymorph A 稍多一些(enriched),且在反式-氧化芪的不对称水解开环催化反应的产物 *ee* % 值中有些体现,然而对此结果还缺少有力的证据,且未见有进一步的研究结果报道.

关于微孔磷酸盐,直至目前也只有少数手性微孔磷酸盐化合物被报道,如 $[(\text{CH}_3\text{NH}_2)\text{K}_4[\text{V}_{10}\text{O}_{10}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4(\text{PO}_4)_7]4\text{H}_2\text{O}]^{[63]}$,具有 ABW 和相关骨架结构的磷酸钴^[67], $[\text{CN}_3\text{H}_6][\text{Sn}_4\text{P}_3\text{O}_{12}]^{[64]}$, $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3][(\text{ZnPO}_4)(\text{HPO}_4)]^{[65]}$ 和某些磷酸镓及磷酸铟等,其结构特点是具螺旋孔道.然而可惜的是,除 CZP($[\text{Zn}_{12}\text{P}_{12}\text{O}_{48}] \cdot |\text{Na}_{12}^+(\text{H}_2\text{O})_{12}|$)^[66]与 MCoPO_4 ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4$ 等)外^[67],其他具有螺旋孔道的微孔化合物的热稳定性都差,难于制备成具有手性孔道结构的分子筛.因而从这类结构的微孔磷酸盐的合成化学问题来说,可能主要有二方面:一是探索合成手性孔道结构的微孔磷酸盐,详细地研究合成规律,特别应重视了解结构导向剂对手性孔道形成的关系等;其二,是研究手性孔道分子筛的制备化学.然而直到目前为止,尚无发现有价值的合成规律,所以对此合成领域来讲,目前主要是加强探索,积累研究成果.然而另一方面,近年来某些合成工作者大量试探用手性结构导向剂,结果发现采用手性金属配合物做结构导向剂可成功地合成出

几种层状磷酸铝化合物.令人感兴趣的是,实验结果表明,手性配合物的手性可以传递到无机层结构中.因此,以手性配合物做结构导向剂,提供了定向制备含手性结构特征的无机骨架化合物的一条有效途径.在这里,介绍一个我们实验室近期的研究结果,我们以外消旋的钴胺配合物 $\text{Co(en)}_3\text{Cl}_3$ 为结构导向剂,在水热体系中成功地合成出两种具有新颖骨架结构的磷酸锌化合物^[68],并研究了手性配合物对无机骨架的手性传递.这一工作给出了无机骨架与客体金属配合物间的分子识别是如何导致无机骨架保留客体手性特征的一个非常好的实例.下面将具体讨论这一实例.

在 140°C 的水热条件下,以 $\text{Zn(OAc)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与 H_3PO_4 为主要原料用外消旋的 $\text{Co(en)}_3\text{Cl}_3$ 为结构导向剂,按下列配比 $1.0\text{Zn(OAc)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : 0.67\text{H}_3\text{PO}_4 : 0.5\text{Co(en)}_3\text{Cl}_3 : 244\text{H}_2\text{O}$ 作为起始物进行晶化 26h,得产物 $[\text{Co(en)}_3] \cdot [\text{Zn}_8\text{P}_6\text{O}_{24}\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,其结构经 XRD 单晶分析为一以 Cl 交键的三维骨架.图 5.26 显示了该化合物沿 $[010]$ 方向的三维骨架结构.在此结构中,Zn 为中心的四面体 (ZnO_4 和 ZnO_3Cl) 与 PO_4 四面体通过桥氧原子和桥氯原子严格交替.沿 $[010]$ 和 $[100]$ 方向存在交叉的十二元环孔道.该结构也可以被看成是磷酸锌层(图 5.27)通过 Cl 桥交联而成.从(图 5.28)中可以看出,磷酸锌层以一系列帽状的手性结构基元为特征.帽状结构基元具有 C_3 对称性,它由六个四元环和三个三元环组成,帽的顶端是 Zn_2 原子.值得注意的是,手性钴胺配合物模板剂的对称性属于 D_3 点群,而该帽状结构基元具有 C_3 对称性,它是 D_3 的子群.显然,手性无机结构基元的对称性与手

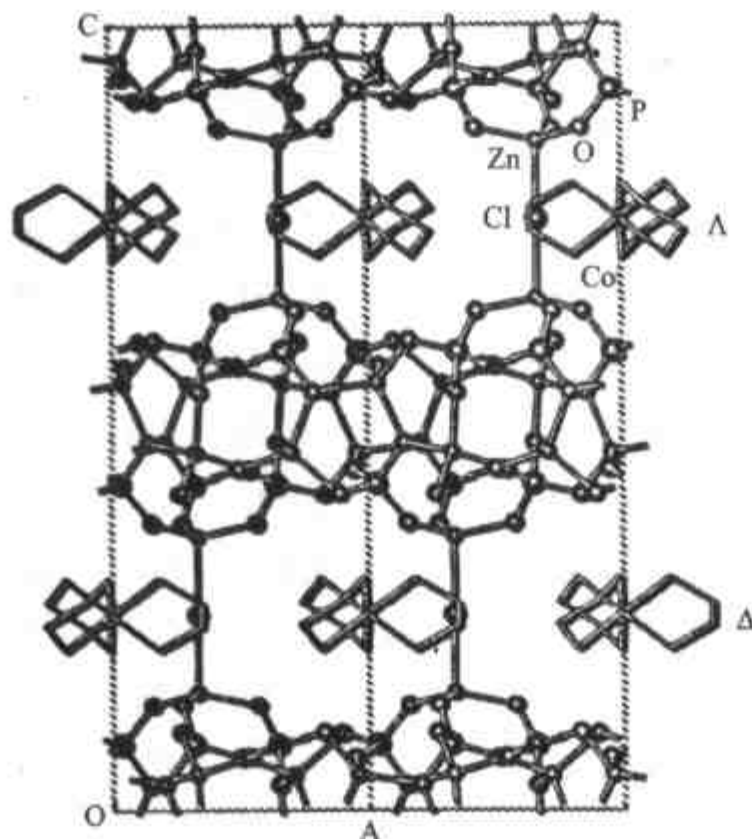


图 5.26 化合物: $[\text{Co(en)}_3][\text{Zn}_8\text{P}_6\text{O}_{24}\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 沿 $[010]$ 方向的骨架结构

性模板剂的对称性相关.有趣的是,与手性配合物的对映体相对映,在化合物中我们也可以发现手性结构基元的对映体(图 5.29).由此可以说明,结构中手性结构基元的手性是由手性配合物模板剂传递的.

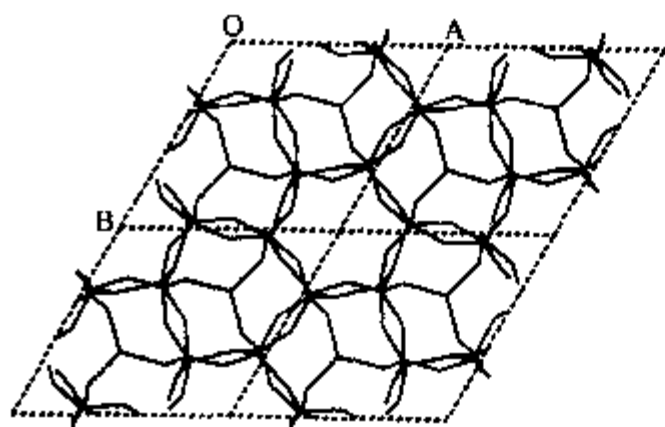


图 5.27 化合物中沿[010]方向观看的磷酸锌层和

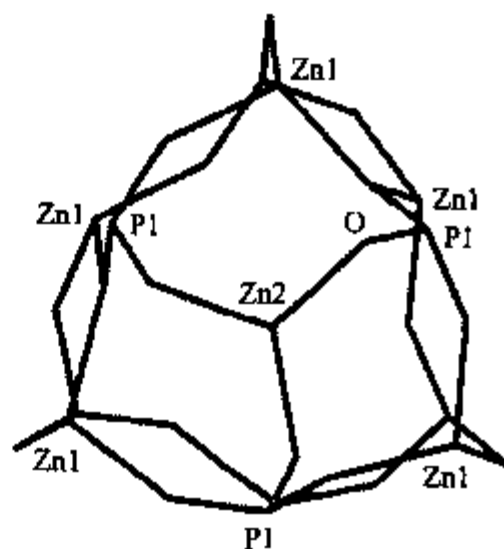
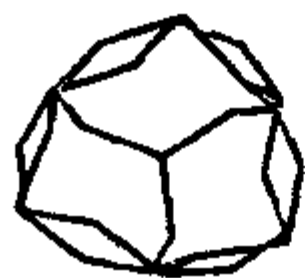
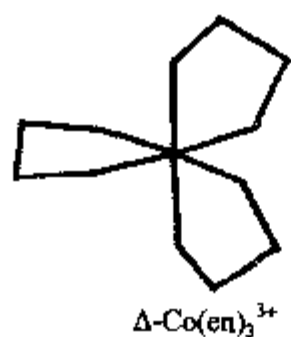
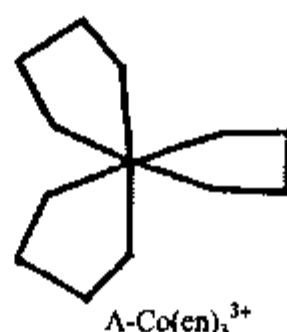


图 5.28 一个帽状手性结构基元



手性结构基元



手性结构基元

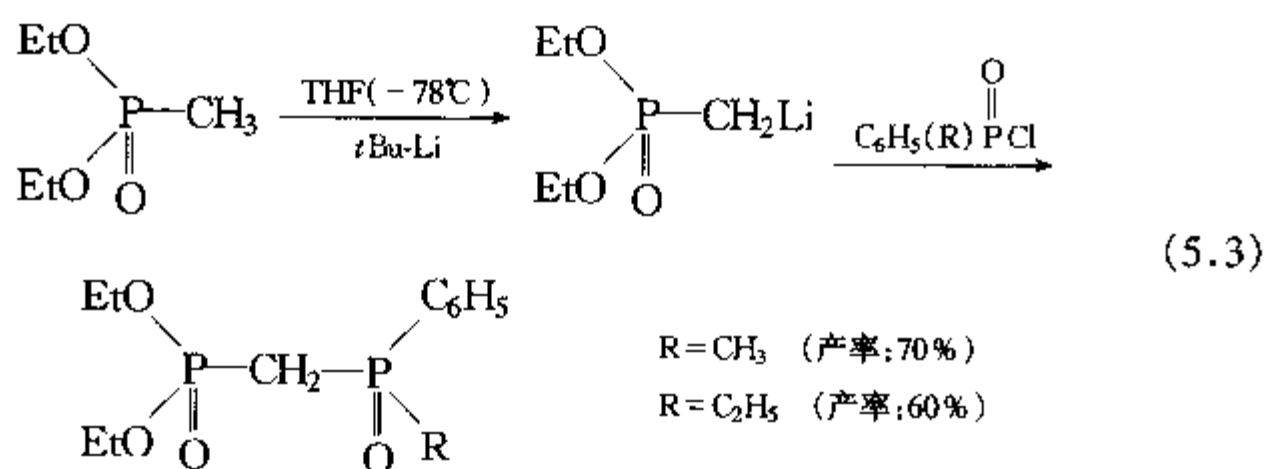
图 5.29 化合物中手性金属配合物离子的对映体与手性无机结构基元的对映体

手性配合物模板剂位于孔道之中.有趣的现象是,手性配合物的对映体在无机主体骨架内被有序地拆分开来. Δ 和 Λ 构象的配合物阳离子在磷酸锌层上和层下交替排列(见图 5.26),这体现出无机主体骨架与客体配合物模板剂之间存在着一定的分子识别.我们认为,正是由于这种分子识别能力,使得无机主体骨架保留了客体分子的手性特征,在第八章中将会对这一问题作进一步的深入讨论.

5.1.8.3 手性结构单元的配位聚合——具光学活性开放骨架的生成

以具有手性结构的化学个体为基本结构单元,通过与金属的配位聚合或其他组装方式生成具有光学活性的三维或二维开放骨架,是开发新型手性开放骨架化合物的途径之一.下面以2001年 Bugoli B^[69]等报道的以磷酸-氧化磷混合手性结构单元(mixed phosphonic acid-phosphine oxide chiral building block)为配位基,在控制合成条件下与 Zn^{2+} 配位聚合成具有光学活性的二维磷酸锌(enantiomerically pure zine phosphonate)为例作简单说明,其主要步骤如下.

1. 手性配体的合成

2. 手性配体的拆分与 Zn^{2+} 的配位聚合

以手性碱奎宁或奎尼定为拆分剂按^[69]步骤进行拆分,藉奎宁折出 2-(R)(产率~84%);藉奎尼定折出 2-(S)(产率:76%),然后在下列条件下进行配位聚合:将 $Zn(\text{AC})_2$ (0.3mmol),经拆分后的 2-R(或 2-S)(0.2mmol)与 1mol/L-NaOH 20mL 混合均匀,置于具有 PTEF 衬里的反应釜中于 110℃ 下晶化三天,产物 $\alpha\text{-Zn-2R}$ 为白色

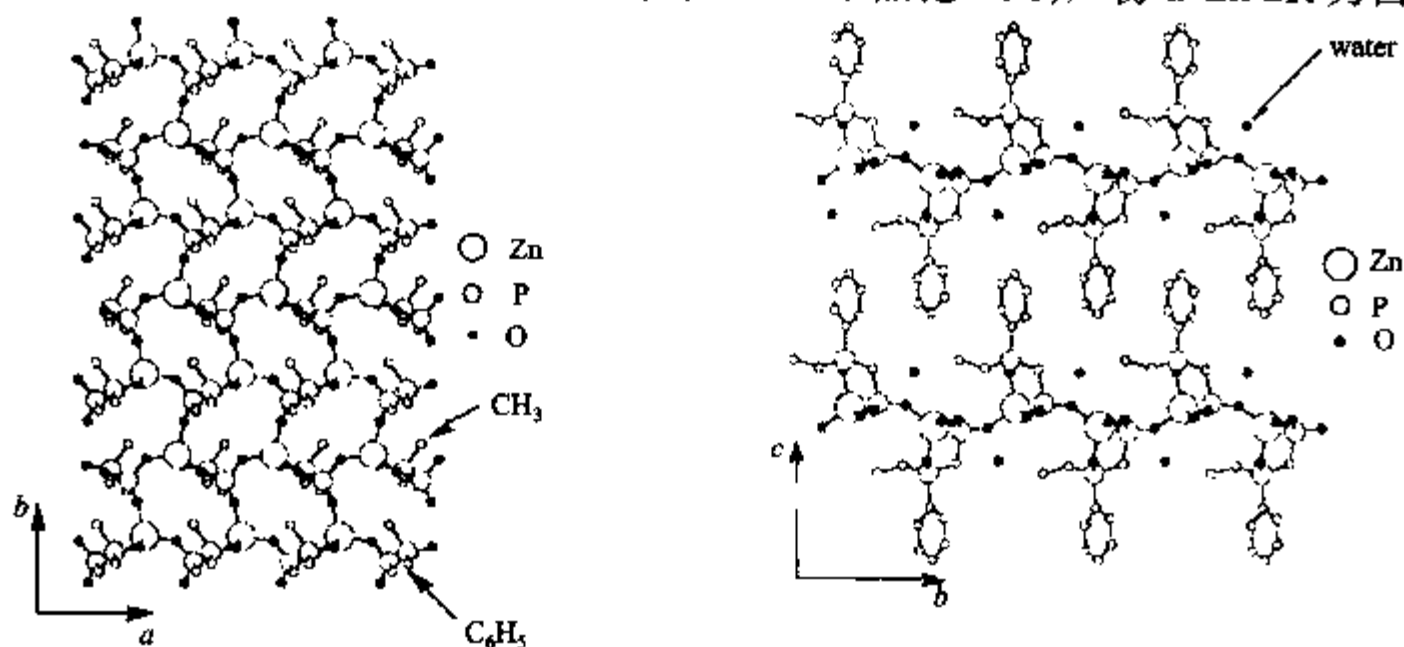


图 5.30 [(R)- $\alpha\text{-Zn}(\text{O}_3\text{PCN}_2\text{P}(\text{O})\text{R}(\text{C}_6\text{H}_5))$]结构 ($\text{R} = \text{CH}_3$ —与 C_2H_5 —)

晶体, (或 α -Zn-2S) 产率为 87% (或 78%)。组成式为: R-与 S- α -Zn[O₃PCH₂P(O)·(C₂H₅)·(C₆H₅)]·H₂O, 均具光学活性, 结构如图 5.30 所示。配位聚合的条件控制十分重要, 如果与 Zn²⁺ 配位在微酸性条件下进行, 则氧磷基团不与 Zn²⁺ 配位而晶化成二维开放骨架结构的 (R)- β -Zn[O₃P-CH₂-P(O)CH₃·(C₆H₅)]·H₂O, 其结构如图 5.31 所示。

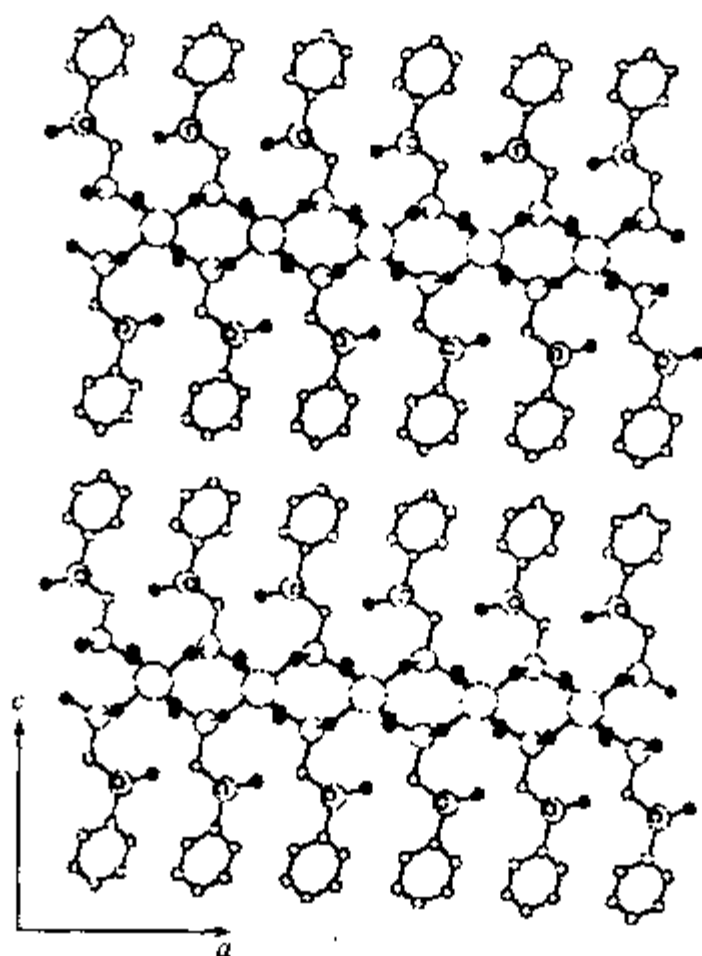


图 5.31 (R)- β -Zn(O₃PCH₂P(O)(CH₃)(C₆H₅))·H₂O

这是首次报道的由手性基元配位聚合成光学活性的二维磷酸锌开放骨架, 且为这一方法的进一步扩展提供了基础。

第二节 特殊聚集形态微孔化合物的合成化学

5.2.1 单晶与完美晶体

结构分析, 研究晶体生长机理, 吸附和扩散的研究, 光电性质的测定以及作为功能材料的应用等都需要大的单晶体。由于微孔晶体往往是介稳相, 在水热体系得到的通常是微细粉末和小晶体的聚集体。由于晶化机理相当复杂, 现在还不是完全清楚, 影响晶化动力学的因素又很多, 所以至今远没有一个万能的合成方法来获得完美晶体或尺寸大的单晶。但是我们已经从实践中学到一些策略来控制合成完美晶体或大单晶的生成。吉林大学的庞文琴、裘式纶等在这方面做了系统的研究, 取得了一些重要成果^[70,71], 下面结合国际上其他学者的研究成果作比较全面的介绍。

大单晶的合成需要严格控制影响晶化过程的各种因素. 一般说来, 水热或溶剂热晶化需经以下过程: (1) 原料混合后, 反应活性物种达到过饱和; (2) 成核; (3) 晶体生长. 为获得大单晶, 注意力应集中在控制晶化过程. 首先, 过饱和度对成核和晶体生长 (包括生长速率和最终晶体大小) 有很大的影响, 但是在多数合成中, 过饱和度不是一个独立变量. 无定形凝胶先驱物的组成与结构, 及其溶解度控制着溶液中特定活性组分的过饱和度, 并且该过饱和度还由其他诸多反应条件决定. 其次, 成核是整个晶化过程的关键, 不论是均相成核还是非均相成核, 少量的成核将使反应体系中有足够的反应活性物种供给晶体生长直到晶体长到最大尺度. 下面比较详细地介绍其主要合成路线.

5.2.1.1 成核抑止剂 (nucleation suppressor) 存在下的合成路线

1993 年 Morris M^[72] 曾报道过当三乙醇胺 (TEA) 等易于与 Al 发生螯合作用的物质存在于 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TEA}-\text{H}_2\text{O}$ 体系中, 晶化 LTA 型与 FAU(X) 型沸石时, 会抑止成核速度使最后的晶化产物晶粒增大而均匀. 裘式纶等也曾详细研究了此体系^[70] 其结果列于表 5.9.

表 5.9 TEA 存在下 LTA 型与 FAU 型沸石完美晶体的生成

实验 序号	原料组成(摩尔配比)					晶化		晶粒大小/ μm
	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	TEA	H_2O	晶化期/d	产物	
1	0.84 ¹⁾	1.0	1.94	10	194	8	LTA	40
2	1.12 ¹⁾	1.0	2.84	3.17	276	6	LTA	50
3	1.12 ¹⁾	1.0	2.5	5.8	276	10	LTA	60
4	1.12 ²⁾	1.0	2.5	5.8	276	10	LTA	80
5	1.12 ²⁾	1.0	2.5	10	276	12	LTA + FAU (X 型)	50 + 50
6	1.87 ¹⁾	1.0	4.17	10	460	21	FAU(X 型)	80
7	1.87 ²⁾	1.0	4.17	10	460	30	FAU(X 型)	150

1) SiO_2 粉;

2) $\text{Si}(\text{OEt})_4$, 晶化温度: 85°C .

从以上结果以及所附 LTA 与 FAU(X 型) 单晶的照片 (图 5.32 与图 5.33) 可以看出, 加入 TEA 后从上述体系中均能晶化得到均匀而完整的单晶, 一般尺寸大于 $50\mu\text{m}$. 这是一般在没有 TEA 存在下, 无法晶化得到的结果. 再进一步仔细摸索合成条件, 如以活性较低的 $\text{Si}(\text{OEt})_4$ 代替无定形 SiO_2 粉末以降低硅-铝间的缩聚反应速度从而进一步降低成核速度等等, 则可得到更大尺寸的 FAU(X 型) 单晶 ($\sim 150\mu\text{m}$).

裘式纶等研究的另一个成核抑止剂存在下的晶化体系, 是当邻苯二酚 (R) 存在下在 $7.0\text{SiO}_2:2.5\text{NaOH}:65\text{EG}:(0.5\sim 3.0)\text{R}$ 体系, 180°C 下晶化 $9\sim 20\text{d}$ ^[73], 和 $\text{SiO}_2:0.2\text{TPABr}:0.5\text{NaOH}:30\text{H}_2\text{O}:(0.2\sim 1.0)\text{R}$ 体系, 180°C 下晶化 7d ^[74], 可分别获得均匀完美与较大尺寸的纯硅方钠石单晶 ($60\sim 70\mu\text{m}$) 和可控制不同粒度的

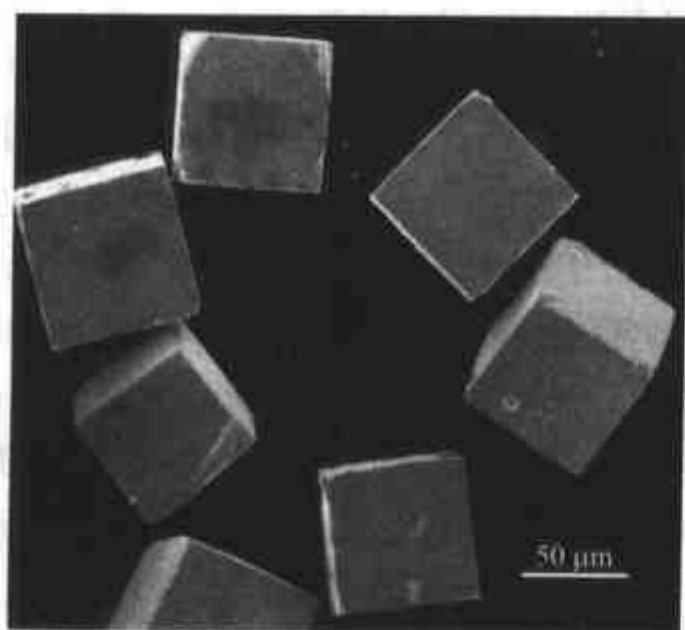


图 5.32 大单晶 LTA

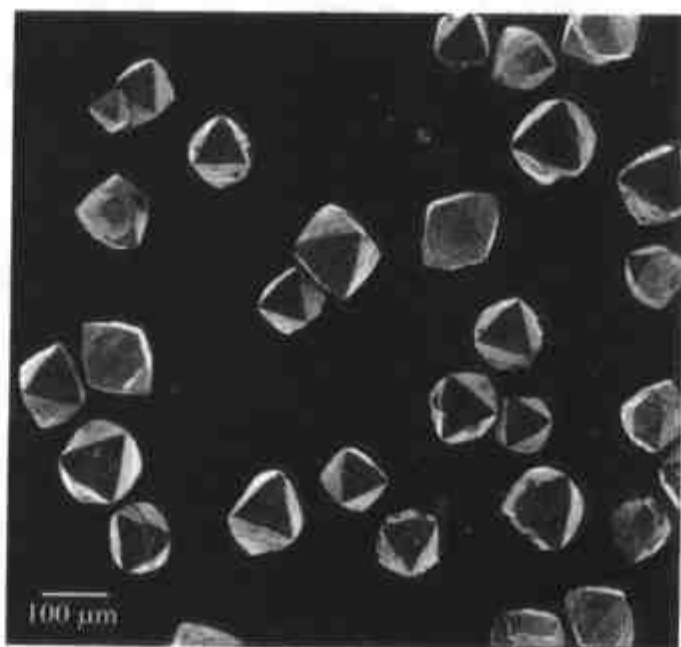


图 5.33 大单晶 FAU(X型)

纯硅 Silicalite-I ($26\mu\text{m} \times 24\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ 到 $165\mu\text{m} \times 30\mu\text{m} \times 30\mu\text{m}$). 究其原因是由于邻苯二酚易与 Si 发生螯合作用, 而减缓了低聚硅酸根离子间的缩聚反应, 从而降低了成核(诱导期)与晶化速度, 起了晶化抑止剂的作用. 这从下图所列晶化曲线(图 5.34)可明显的看到.

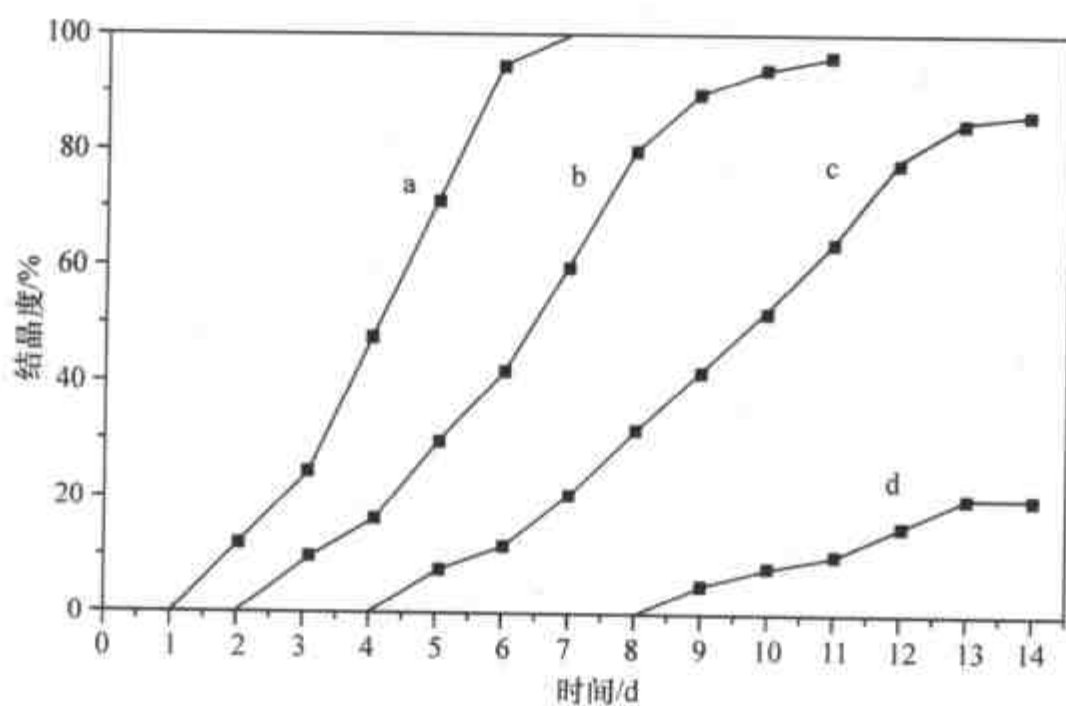


图 5.34 不同量的苯二酚(R)存在下, $7.0\text{SiO}_2:2.5\text{NaOH}:y\text{R}:65\text{EG}180^\circ\text{C}$ 晶化体系的晶化曲线
a. $y=0$; b. $y=1.0$; c. $y=2.0$; d. $y=3.5$.

5.2.1.2 有机溶剂热条件下的合成路线

以方钠石为代表的沸石分子筛在乙二醇中合成成功始于 1985 年 Bibby 和 Dale 的工作. 自 1986 年起吉林大学徐如人等将此合成路线扩展到多种结构的微孔

磷酸铝和过渡金属磷酸盐的合成领域,并发现有机溶剂热合成路线的另一种优势是能在该体系中合成出为数众多的大单晶和完美晶体.以吉林大学研究集体的工作为例,至少已成功合成出上百种三维微孔或二维开放骨架的大单晶,再加上国际上其他学者的工作,使有机溶剂热成为目前最重要的合成大单晶与完美晶体的合成路线之一.其中代表性的成果(包括沸石分子筛)有:醇热条件下方钠石(EG)^[70], Si-ZSM-39, (BuOH)^[75], Si-ZSM-48, Silicalite-I^[76]等单晶的合成,在有机胺热体系下庞文琴与郭阳红合成出了镁碱沸石(FER)单晶,以及1993年Kuperman A等从吡啶和烷基胺体系中晶化得到的特大ZSM-35晶体^[77].还值得提出的是,同年徐如人等又以1,3-丁二醇为溶剂合成出了完美的钙霞石CAN晶体.它与水溶液中晶化出来的CAN不同.从多种吸附分子的吸附性能研究来看,其十二元环主孔道无堵塞、无缺陷^[78],这是由于其晶体的完美.醇热体系中合成微孔磷酸铝的单晶更突出地显示了该合成路线的优势.由于这种优势,近10年来使人们在合成较大尺寸的单晶,进而测定晶体结构的基础上开发出了为数众多的三维微孔与二维层孔骨架的磷酸铝新化合物,诸如第一个具有Brønsted酸中心的磷酸铝分子筛AlPO-CJB1 [Al₁₂P₁₃O₅₂][(CH₂)₆N₄H₃]^[79];第一个具有手性结构单元,Al/P为1/2的三维阴离子骨架磷酸铝AlPO-CJ4 [AlP₂O₆(OH)₂][H₃O]^[80];其结构由AlO₄和AlO₆与PO₄四面体严格交替构成的三维阴离子骨架磷酸铝AlPO-CJB2, [Al₁₁P₁₂O₄₈][(CH₂)₆N₄H₃·H₂O]^[81];具有十二元环与八元环交叉孔道结构的APO-HDA以及其他为数众多的三维阴离子骨架与二维层孔骨架的磷酸铝,其骨架的Al/P比有1/1, 1/2, 2/3, 3/4, 4/5, 5/6以及11/12, 12/13, 13/18等等,造成了磷酸铝家族结构的多样性与极大丰富^[82].近年来又将这条有机溶剂热合成路线推广应用于其他元素,诸如镓、铟等与大量过渡金属元素微孔磷酸盐的单晶合成,且获得了众多研究成果.特别是对新化合物与新相的开拓作出了贡献.

下面列举出几个代表性的例子,诸如吉林大学于吉红等在乙二醇体系中晶化出了~100μm的Co-GaPO₄-LTA^[83],同时在单晶结构分析的基础上,对子GaPO₄-LTA骨架中Co^{II}的同晶置换增加了认识. Chippindale AM等^[84]从丁醇溶剂热体系中晶化出了一个具有十六元环孔道结构的阴离子骨架三维磷酸镓[Me₂NH(CH₂)₂NHMe₂]²⁺[Ga₄P₅O₂₀H]²⁻,其单晶尺寸达0.85mm×0.45mm×0.2mm. 2001年李光华等^[85]又在乙二醇与水的混合溶剂热条件下获得了具有二十四元超大孔的[Ga₂(DETA)(PO₄)₂·2H₂O]的大单晶等. 1997年吉林大学庞文琴、杜红滨等^[86]又曾系统研究过醇热与胺热体系中微孔与二维开放骨架InPO₄-n的合成与单晶生成,其中如InPO₄-C11, -C12[图5.35(c)]. 近年来,关于用此合成路线合成微孔过渡金属元素磷酸盐单晶,更是屡见报道,有代表性的诸如四配位铁中心的[FePO₄][H₃NCH₂CH₂NH₃]_{0.5}(乙二醇体系)^[87];第一个具有沸石结构的CoPO-

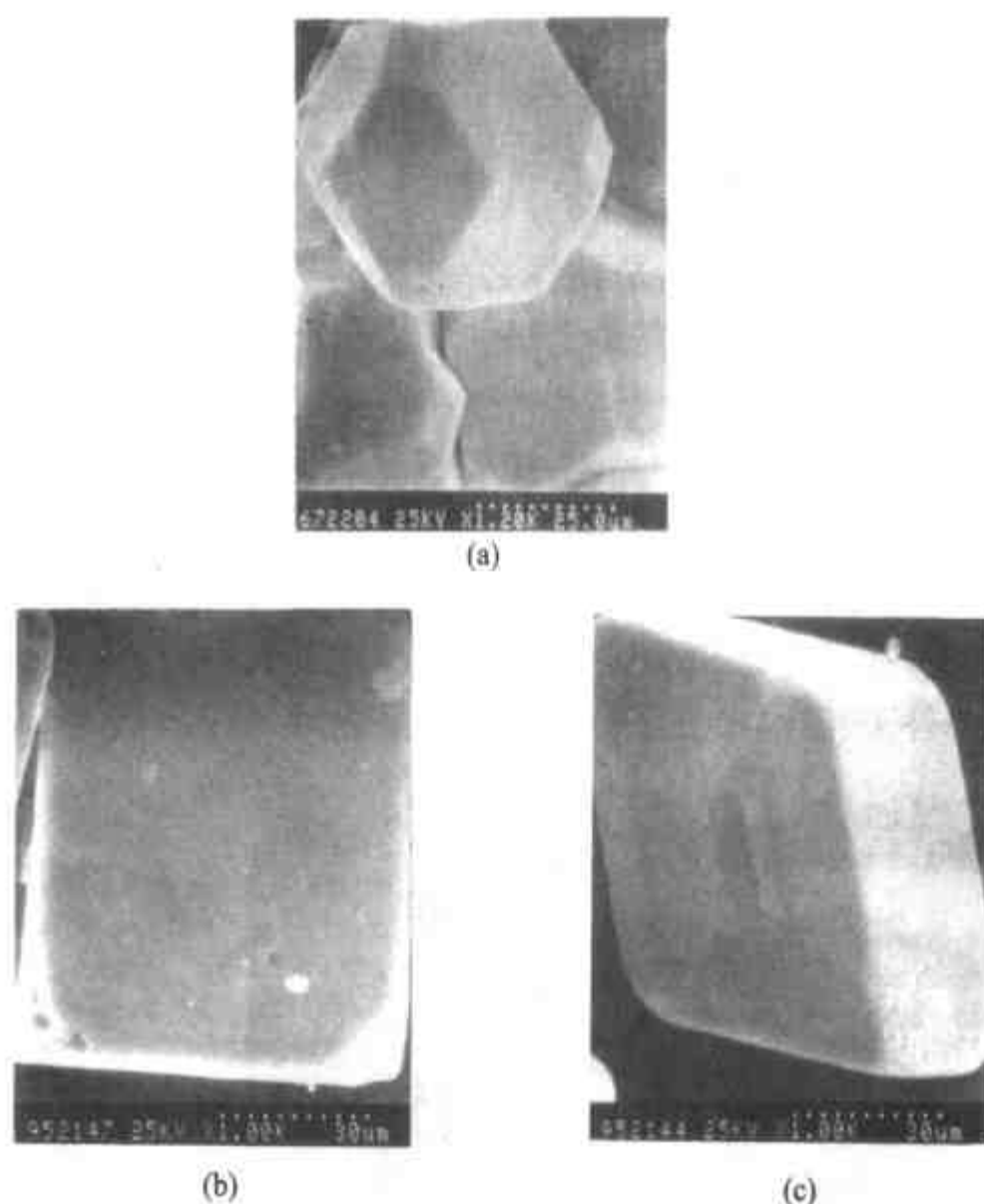


图 5.35 Si-Sodalite, GaPO₄-LTA, InPO₄-C12 单晶形貌扫描电镜

(a) Si-Sodalite; (b) GaPO₄-LTA; (c) InPO₄-C12.

GIS, (H₃NCH₂CH₂NH₃)_{0.5}CoPO₄ (乙二醇体系)^[88], 正丁醇溶剂热条件下一种新型磷酸钛大单晶的合成^[89]; 2000 年 Harrison 等报道的在乙二醇溶剂热体系中晶化而得的具有二十元环超大微孔的磷酸锌 [H₃N(CH₂)₆NH₃]·Zn₄(PO₄)₂(HPO₄)₂^[90] 单晶 (0.5mm×0.05mm×0.05mm) 等等. 在以醇或胺为主的溶剂热路线中易于合成大单晶或完美的晶体, 其主要原因之一是与水作为溶剂相比, 有机溶剂具有较低的极性 (介电常数较小), 较大的黏度. 有机溶剂, 如醇、胺与反应物和有机模板剂之间往往又会产生某些相互作用, 如氢键, 配位作用等, 然而促进 T—O—T 键的离解和重组能力又不及水, 所有上述这些特点均是不利于的反应物的溶解、扩散以及彼此间的聚合而晶化, 总的结果是降低了成核速度, 以及在一定程度上减缓晶体生长速度, 结果是在体系中少量成核且减缓晶化过程, 易造成大单晶与完美晶体的生成. 从上述分析可使读者感到, 与水相比, 上述有机溶剂存在诸多可能影响晶体成核和生长的因素. 同时还应考虑在我们使用的有机溶剂热体系中, 由于溶剂本身, 特别是诸多反应物, 如 H₃PO₄ (85%) 等, 均会带进去不等的少量水, 这些少量水亦

将对晶化产生影响.因而总结有关规律能为我们今后控制合成具有不同晶貌、尺寸与晶粒分布的晶化产物提供有益的方向.

5.2.1.3 氟离子存在下的合成路线

作为分子筛与微孔晶体的合成路线之一,氟离子水热合成路线已在4.2.4节中作过专门介绍,下面我们在此基础上进一步介绍此路线对合成大单晶与完美微孔晶体的优势与特点.当水热合成体系中存在有一定量的氟离子后,它作为矿化剂可以使沸石在接近中性的体系中晶化,从而避免在强碱性体系中晶化所带来的不易生成完美晶体的缺点.一般来讲,沸石在强碱性条件下晶化所得产物往往带有缺陷.造成这种现象的原因之一是模板剂的正电荷往往由骨架缺陷产生的负电荷来平衡.假如换成 F^- 离子体系,则可由 F^- 来平衡模板剂正电荷以减少缺陷的产生.其次与强碱性条件下相比较,在氟离子体系中晶化时,氟离子易与原料中的硅、铝、

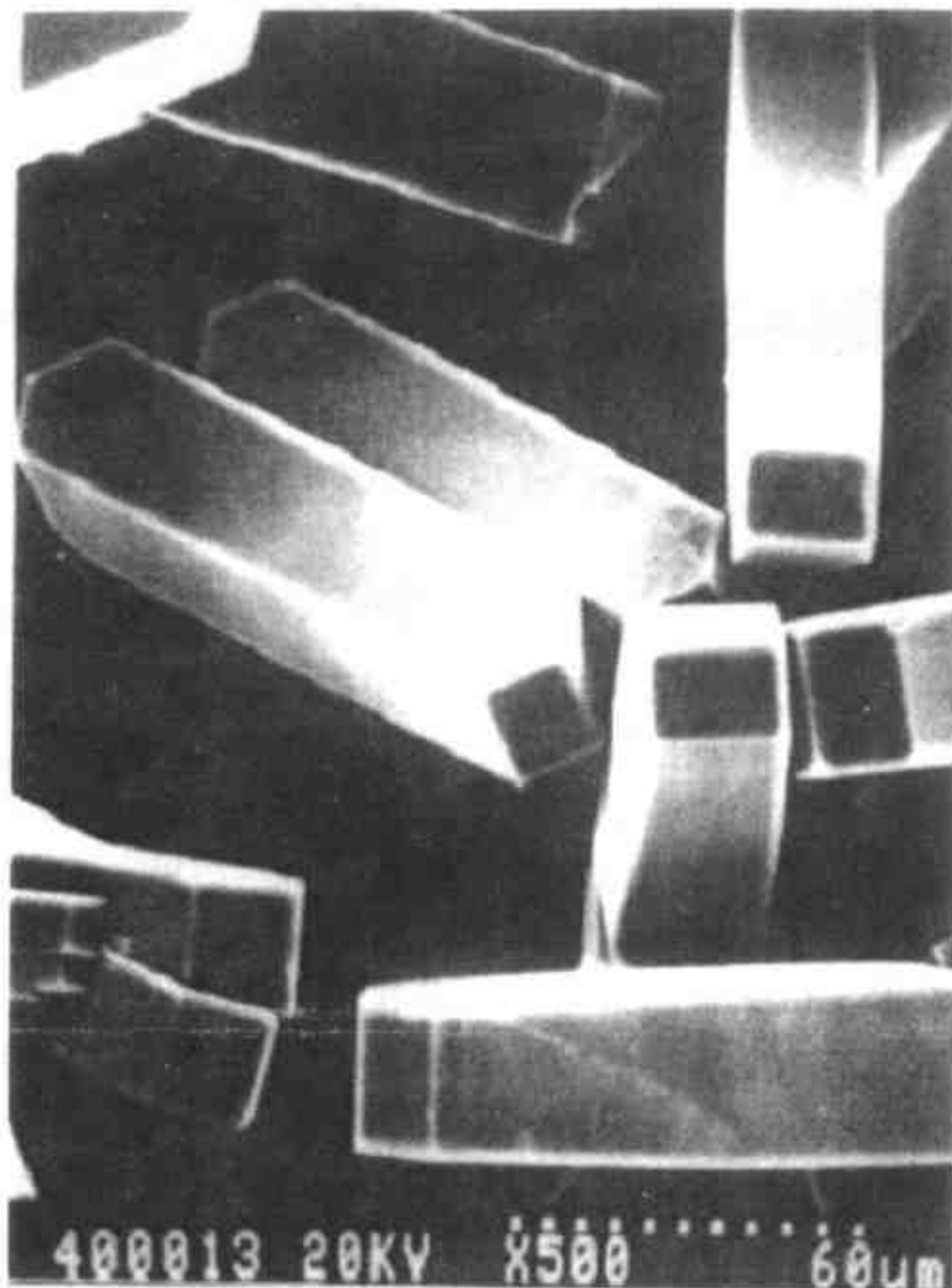


图 5.36 B-ZSM-5 单晶

磷、钛、硼等原子配合. 由于晶化活性物种需由含氟配离子的水解释出, 结果是使得反应活性物种的过饱和度降低, 且由于缓慢释出, 逐步地供应活性物种的“营养”, 使产物易于生长成大而完美的晶体. 由于上述这些特点, 氟离子存在下的晶化体系已成为目前合成大单晶和完美晶体的重要技术路线之一. 这条合成路线是法国 Mulhouse, Univ de Haute Alsace 的 Guth J L 与 Kessler H 教授等最早提出的, 然后吉林大学裘式纶、庞文琴等在大单晶生长方面作了大量工作. 特别在沸石与含杂原子分子筛大单晶的合成上做出了很好的工作. 其代表性的工作是 1989 年首次报道了^[91]从 $1\text{SiO}_2:0.2\text{B}_2\text{O}_3:0.25\text{TPABr}:0.5\text{NH}_4\text{F}:70\text{H}_2\text{O}$ 体系 ($\text{pH}=6.8, T=180^\circ\text{C}$ 晶化 9d) 和 $1\text{SiO}_2:0.2\text{TiO}_2:0.25\text{TPABr}:1\text{NH}_4\text{F}:70\text{H}_2\text{O}$ 体系 ($\text{pH}=6.5, T=170^\circ\text{C}$, 晶化 10d) 分别晶化出了 B-ZSM-5 单晶 ($120\mu\text{m}\times 30\mu\text{m}\times 30\mu\text{m}$) 见图 5.36 和 Ti-ZSM-5 单晶 ($150\mu\text{m}\times 45\mu\text{m}\times 45\mu\text{m}$), 并且对比研究了强碱与含 F^- 体系的晶化曲线. 其后又从类似体系中分别晶化得到了含 $\text{Ni}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ 与 Ga^{3+} 的 ZSM-5 单晶^[92]. 1992 年庞文琴等又应用此路线以 7 种不同类型的有机胺类作结构导向剂分别获得了完美的 ZSM-5 大单晶^[93] (图 5.37), 又在 $\text{MO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-R-NH}_4\text{F-}$

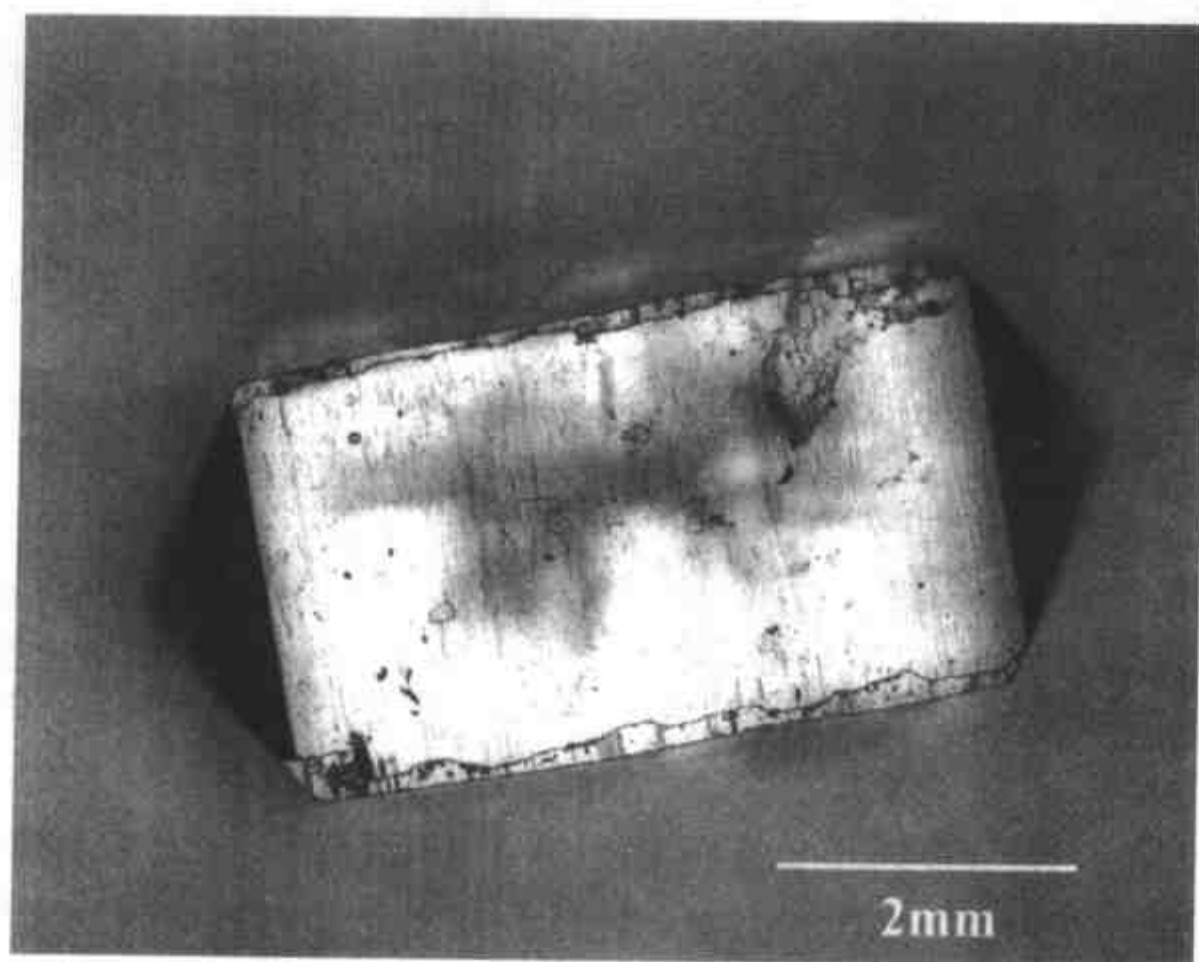


图 5.37 完美的 ZSM-5 大单晶

H_2O 体系中, 用不同的有机胺 (R) 作为晶化结构导向剂分别制得了完美的 $\text{MAIPO}_4\text{-5}$ 大单晶 (表 5.10)^[92] 与 (图 5.38)^[94]. 应用此路线能合成众多杂原子分子筛的大单晶, 主要原因之一, 正如上所述, 是由于众多杂原子易生成配氟离子, 藉

水解而缓慢释放,供应晶化活性“营养”导致完美大单晶的生成,这是其他合成路线不易与其比拟的特点.

表 5.10 TPAOH, Pr₃N, Tropine 与 Et₃N 存在下 MAIPO₄-5 大单晶的生成

MAIPO ₄ -5	结构导向剂	晶粒尺寸/ μm
AlPO ₄ -5	TPAOH	740 × 120
AlPO ₄ -5	Pr ₃ N	310 × 85
SAPO ₄ -5	Tropine	110 × 50
LiAlPO ₄ -5	Tropine	320 × 60
BAIPO ₄ -5	Tropine	260 × 50
ZnAlPO ₄ -5	Et ₃ N	130 × 25
MnAlPO ₄ -5	Et ₃ N	120 × 30
CoAlPO ₄ -5	Pr ₃ N	120 × 30
TiAlPO ₄ -5	Pr ₃ N	350 × 50



图 5.38 SAPO-5(a), BAPO-5(b) 和 LiAPO-5(c) 单晶形貌扫描电镜

近 10 年来, Férey G 研究集体通过氟离子水热路线合成了一系列微孔磷酸镓, 由于此路线易于合成大单晶, 在此基础上他们开拓了若干个颇具结构特色的磷酸镓, 如具有十八元环的 $\text{Rb}_2\text{Ga}_9(\text{PO}_4)_8(\text{HPO}_4)(\text{OH})\text{F}_6 \cdot 2\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_{18} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ^[95], MIL-31, MIL-46, 具十六元环的 ULM-5 与 ULM-16 等^[96].

值得提出的是, 有的科学家将 F⁻ 离子引入有机溶剂热晶化体系, 有时可得到令人惊奇的结果, 1993 年 Kuperman A 等在 Nature^[77] 上报道了在 F⁻ 离子存在下于吡啶与烷基胺体系中得到了厘米级尺寸的 ZSM-35 大单晶.

5.2.1.4 水热晶化中的“双硅源”合成路线

庞文琴等于 1995 年首次报道了在水热合成沸石时, 如混合使用两种硅源, 如水玻璃溶液与 SiO₂ 微粉(如 aerosil) 则晶化时间延长且能得到完美的产物单晶. 第一个成功的例子是庞文琴等^[97] 混合使用两种不同的硅源(水玻璃与 SiO₂ 微粉)作

为原料,在 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-NaCl-H}_2\text{O}$ 体系于 150°C 下晶化 MOR(丝光沸石)得到了如表 5.11 与图 5.39 所列的结果.

表 5.11 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-NaCl-H}_2\text{O}$ 体系的晶体条件与晶化产物 MOR

实验号	原始物料摩尔配比					晶化温度 /℃	晶化时间 /d	反应物 料状态	晶状尺寸 /μm	晶化 产物
	Al_2O_3	SiO_2	Na_2O	M^+	H_2O					
A	1	$60^{1)} + 15^{2)}$	15	4NaCl	550	150	15	清液	185×125	MOR
B	1	$60^{1)} + 15^{2)}$	15	4KCl	550	150	15	清液	85×50	MOR
C	1	$75^{1)} + 0^{2)}$	15	4NaCl	550	150	5	清液	8×3	MOR
D	1	$0^{1)} + 75^{2)}$	15	4NaCl	550	150	5	清液	2×1	MOR
E	1	$60^{1)} + 50^{2)}$	15	4NaCl	550	145	25	凝胶	110×55	MOR

1) SiO_2 微粉; 2) 水玻璃.

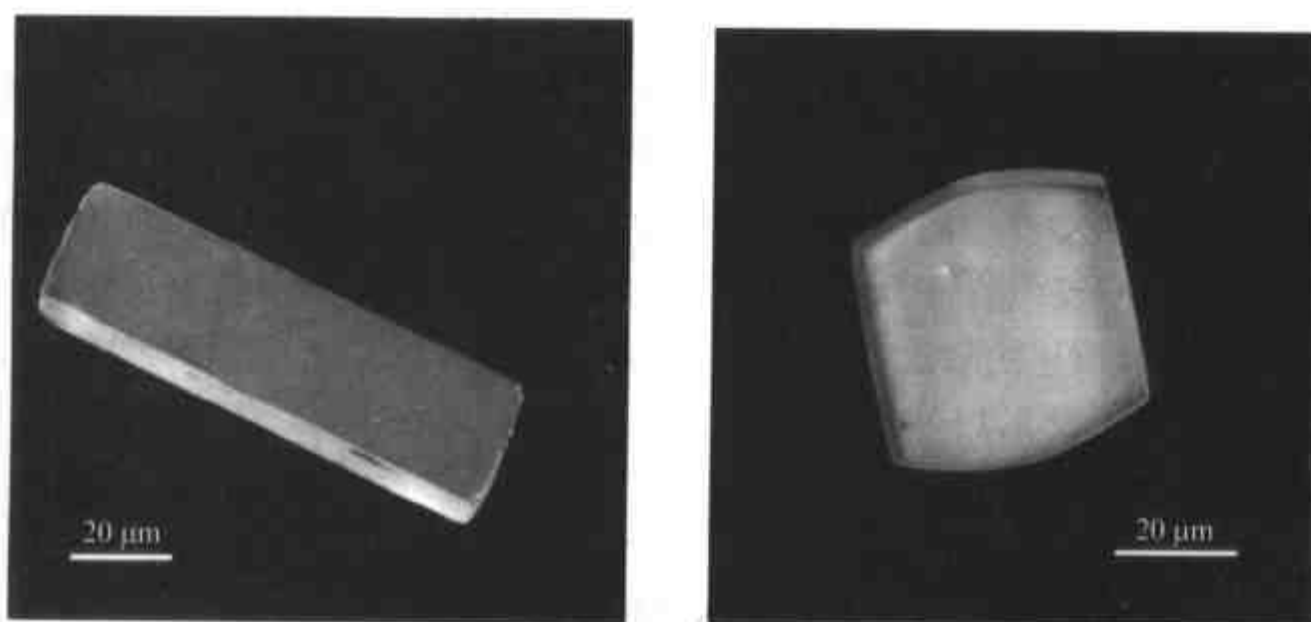


图 5.39 双硅源法合成 MOR 单晶形貌电镜扫描

庞文琴等又应用了双硅源技术路线在分别用 TEA 与正丁胺作结构导向剂晶化 MFI 与 BEA 型沸石时,得到了完美的单晶^[98].这种技术路线之所以产生好的效果,可能与不同硅源造成不同的反应活性,减缓成核与晶化速度有关.

5.2.1.5 清液均相晶化体系水热合成路线

早在 20 世纪 70 年代末与 20 世纪 80 年代初 Ueda S 与 Koigums M 等曾系统地研究了直接从 $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系清液物料相区中晶化 ANA, SOD, B 型沸石, MOR, FAU(Y 型)型沸石的研究. 1986 年庞文琴等又系统研究了 $10\text{Na}_2\text{O}:(0.1 \sim 0.5)\text{Al}_2\text{O}_3:(1.0 \sim 9.0)\text{SiO}_2:(100 \sim 300)\text{H}_2\text{O}$ 清液体系中于室温, $60 \sim 100^\circ\text{C}$ 下晶化 LTA 型沸石的研究^[99],发现从清液体系中晶化出来的产物往往具有

很完美的晶形. 1988年裘式纶^[100]又将清液晶化应用到 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 体系, 以及众多含杂原子的 MAPO-5 体系. 在下列体系中: $1.0\text{P}_2\text{O}_5:0.77\text{Al}_2\text{O}_3:(0.03\sim 0.10)\text{M}_2\text{O}_3(\text{M}'\text{O}):(1.8\sim 2.2)\text{Et}_3\text{N}:(0.1\sim 1.0)\text{HF}:(40\sim 100)\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{B}, \text{Fe}; \text{M}'=\text{Co}, \text{Ni}$) 获得了完美的单晶产物. 清液均相晶化体系的制备, 可以采取不同的方法: 对硅铝沸石是在大过量 NaOH 的条件下, 对 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 及其杂原子 $\text{MAPO}_4\text{-5}$ 则是在稍过量结构导向剂并且加入一定量 HF 条件下形成. 从清液晶化体系中易于合成完美单晶的重要原因之一是由于清液体系黏度较大, 不利于反应物种的扩散与匀相成核. 另一方面, 溶胶的解聚可能难于急速缩聚形成的无定形凝胶, 不利于具有规整结构特征核的生成. 成核难, 晶化速度慢可能是造成易于生成完美单晶的原因.

除上述 5 条技术路线外, 还特别值得提出的是在微酸性溶液中合成 M(III)X(V)O_4 型微孔晶体时往往易于得到完美大单晶产物, 由于在前一节中已作过较详细说明, 在此不再赘述了.

5.2.1.6 应用 BMD(bulk material dissolution)技术合成特大沸石晶体

2001年 Shimizu S 等^[101]在前人工作基础上提出了用“BMD”(块状原料溶解)技术, 以玻璃管、陶瓷管、陶瓷舟等块状材质为 Si 源(或 Si, Al 源), 以套筒形式置于高压反应釜中, 并在其他液相原料, 诸如结构导向剂(SDA), HF 或 NaOH 等存在下进行水热晶化(反应装置为图 5.40 所示). 由于原料缓慢溶解且不断充分供应, 在详细研究物料配比的基础上, 经过长期的晶化(10~45d)后可以得到特大的沸石单晶, 结果列出于表 5.12 中.

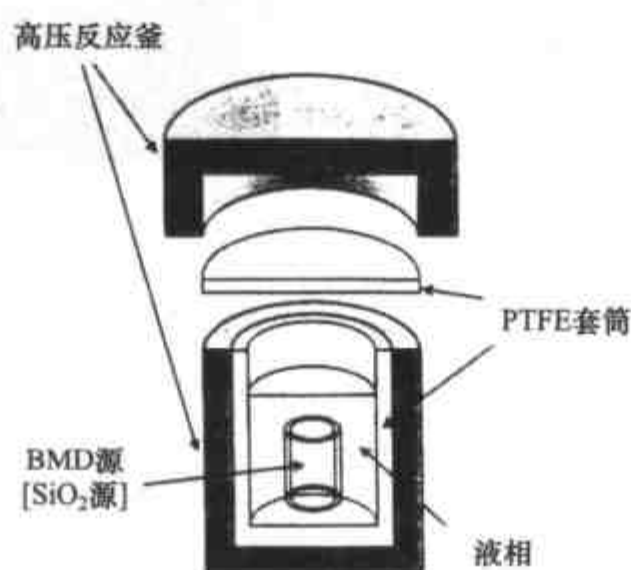


图 5.40 高压反应釜中 BMD 技术合成大单晶的装置图

这是合成沸石大晶体的一种令人很感兴趣的技术, 然而目前尚未解决的一个问题是当灼烧除 SDA 时晶体发生破损. 这对投入应用是必需解决的问题.

表 5.12 应用 BMD 技术合成沸石大单晶

沸石型号	块体材料 /(mmol)	液相组成 /(mmol)	晶化		最大单粒尺寸/ μm
			温度/ $^{\circ}\text{C}$	时间/d	
MFI	石英管 $\text{SiO}_2(25.2)$	TPAOH (8.9) HF (9.7) H_2O (870)	200	25	$2000 \times 1000 \times 1000$
MFI	石英管 $\text{SiO}_2(18.4)$	TPAOH (8.9) HF (14.6) H_2O (885)	200	46	$3200 \times 2800 \times 2600$
MFI	石英管 $\text{SiO}_2(680)$	TPAOH (88.4) HF (137.9) H_2O (3616)	200	34	$3900 \times 2600 \times 2000$
ANA	陶瓷舟 $\text{SiO}_2(12.1)$ $\text{Al}_2\text{O}_3(3.0)$	NaOH (20.3) H_2O (847)	200	31	$3000 \times 2800 \times 2500$
JBW 与 ANA	陶瓷舟 $\text{SiO}_2(12.6)$ $\text{Al}_2\text{O}_3(9.6)$	NaOH (51.2) H_2O (683)	200	7	JBW $640 \times 320 \times 1000$ CAN $300 \times 5 \times 5$
CAN	陶瓷舟 $\text{SiO}_2(11.4)$ $\text{Al}_2\text{O}_3(2.8)$	NaOH (99.0) H_2O (832)	200	13	$100 \times 20 \times 20$
SOD	陶瓷舟 $\text{SiO}_2(11.0)$ $\text{Al}_2\text{O}_3(2.7)$	NaOH (51.0) H_2O (833)	100	19	$60 \times 60 \times 60$
SOD	陶瓷舟 $\text{SiO}_2(21.7)$ $\text{Al}_2\text{O}_3(11.7)$	NaOH (98.7) H_2O (697)	200	12	$120 \times 120 \times 120$

5.2.2 纳米晶与超细微粒

一般用于催化与吸附材料的分子筛,尺寸约在 $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ 间,更大一些的晶体,由于孔道的完整性与内表面大,有利于分子筛的择形.而超微粉甚至纳米尺寸级的分子筛晶体,如应用于催化材料有利于传质与传热,且由于外表面增大使活性中心得到暴露,提高了催化剂效率.另一方面由于更多孔口暴露于外,不易被沉积物堵塞使失活(deactivation)现象可能会减缓些.此外,纳米晶分子筛已在沸石传感材料膜,超低 k 值材料的发展及新一代电子材料方面,显示出一定的应用开发前景.另外根据 Camblor M A^[102]等的研究,随着晶粒的减小,特别是纳米化后其物化性质与结构,随之而变化.因而在讨论具有特种聚集型态的分子筛和微孔材料的合成化学时,分子筛纳米晶与超细微粒的合成应该是一个重要的方面.

合成纳米尺寸的分子筛与其超细粉末($>200\text{nm}$);目前一般采用下列几种途径合成:

- (1) 溶胶的控制晶化;
- (2) 控制条件下的水热晶化;
- (3) 微反应器(诸如炭黑介孔空间,微乳等)模板内的控制晶化.

5.2.2.1 溶胶的控制晶化

在特定条件下分子筛原始物料相混后,可生成纳米级颗粒均匀分散的溶胶状态.沸石分子筛和部分微孔 AlPO_4 的纳米晶粒(其尺寸一般在 50~100nm 间)易于通过溶胶清液合成体系在较低温度下控制晶化制得,如龙英才等^[103]将 0.35TBAOH:1.0TEOS:12H₂O 相混后形成匀相溶胶,将其在 114℃ 下晶化 7d 后可得粒度在 60~90nm 的 TBA-Silicalite- II 型纳米沸石,再如 Van Grieken R^[104]等详细研究了以 1Al₂O₃:60SiO₂:21.4TPAOH:650H₂O 过饱和匀相溶胶体系为起点,在 170℃ 下晶化,可得到粒度在 10~100nm 间的 ZSM-5 型纳米晶,并且研究了纳米晶化的过程.他们根据多种实验表征结果认为,纳米晶化过程分下列三个阶段进行:第一阶段,由反应物相混,在 18h 内逐渐生成尺寸为 8~10nm 的无定形胶粒;第二阶段,胶粒聚集生成次级粒子;且逐渐有序化而出现晶核;第三阶段,次级粒子全部有序化而转化成纳米 ZSM-5 晶粒.应用以清亮均匀的溶胶物料体系出发,在控制晶化条件下进行分子筛纳米晶的合成,已见报道的有 TPA-Silicalite- I^[105], TBA-Silicalite- II^[103], ZSM-5^[104], ZSM-12, SOD, LTA, FAU, BEA, LTL, TS-1, AlPO₄-5^[103]等多种纳米分子筛的合成成功.

从溶胶态的原始混合物料出发进行晶化而成分子筛的纳米晶,只有在严格控制晶化条件下才能实现.众多晶化条件,诸如原始物料中的 SiO₂/Al₂O₃ 比,OH⁻/SiO₂ 比与 H₂O/SiO₂ 比以及原始物料的类型与晶化温度等均影响产物纳米晶粒的尺寸与分布.因而进一步研究众多晶化因素对粒度的影响,不仅有利于控制合成分子筛的纳米晶且为合成具有较大尺寸的超微粒分子筛,提供了指导方向.下面仍以 ZSM-5 为例^[99]再结合一些分子筛的合成来作简单讨论.下列因素对 ZSM-5 型沸石,从纳米到超细粉末(几十至几百纳米范围内)的颗粒尺寸与产率都有一定的影响.以 1Al₂O₃:60SiO₂:21.4TPAOH:650H₂O 为起始物料配比,80℃ 下进行晶化,晶化前的陈化时间(从 16→66h)与铝源的类型(Al₂(SO₄)₃·18H₂O, Al(NO₃)₃·9H₂O, Al(iPrO)₃)都会产生影响.陈化时间短,且应用无机铝盐作物源时,晶化颗粒稍大(增大 20% 左右).体系的碱度对平均粒度的影响就较大了,如将 TPAOH mmol 数由 21.4 增大到 41.5 时,产物平均粒度(D_c)就由 70nm 增大到 170nm.然而在有的体系中,诸如 FAU 与 TPA-Silicalite- I 纳米晶的合成时碱度对晶粒的影响就显现不同的规律了.还值得提出的是,原始物料中水的含量对晶化产物的影响.当上述晶化体系中水量的增大由 650→1300→3000mmol,同时用其他碱调控 pH 保持在 14 时,发现晶化产物 ZSM-5 的平均粒度由 70nm 增大到 300nm 直至 1000nm,同时

晶化产率由 75.1% 降低至 65.6% 直至 22.8%, 这种现象同样出现在 (Na, TPA)-ZSM-5 的晶化体系中^[106]. 关于晶化时间对晶化产物的影响, Persson A E 等在上述同篇文章中以 $x\text{TPABr}:y\text{TPAOH}:0.1\text{Na}_2\text{O}:25\text{SiO}_2:480\text{H}_2\text{O}:100\text{EtOH}$ 晶化体系为对象对 ZSM-5 的晶化作过详细研究, 发现在晶化前期纳米晶颗粒几乎随晶化时间的增加而成线性增大, 至一定时间后粒度尺寸几乎恒定了. 下面所列为具体的实例数据(表 5.13)与相关的平均粒度与晶化时间的关系图(图 5.41).

表 5.13 $x\text{-TPABr}:y\text{TPAOH}:0.1\text{Na}_2\text{O}:25\text{SiO}_2:480\text{H}_2\text{O}:100\text{EtOH}$
体系中纳米 ZSM-5 的生成

实验号次	x	y	平均粒度/nm	转化率/%
S1	0.0	9.0	95	64
S2	3.0	6.0	110	81
S3	0.0	5.0	155	82
S4	4.5	4.5	188	86
S5	0.0	3.0	307	88

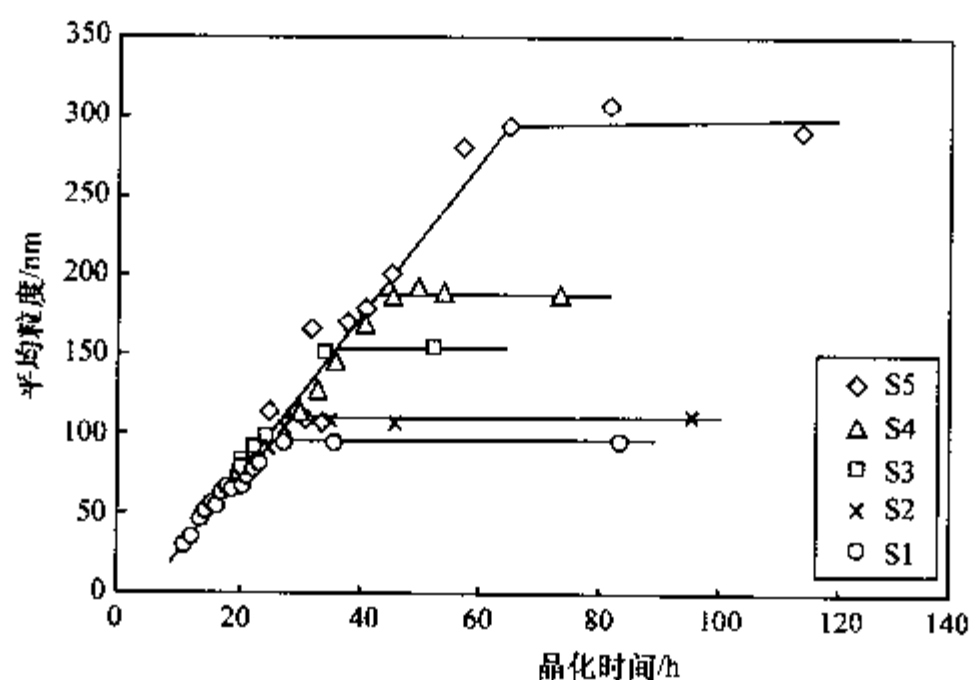


图 5.41 平均粒度与晶化时间的关系图

上述这些规律与 Grieken 等提出的纳米晶化过程的设想是基本相符的且对于以后合成纳米态分子筛或它的超细微粒, 调控条件时有一定的参考指导意义.

5.2.2.2 控制合成条件下的水热晶化

从某些原始物料为凝胶体系的控制水热晶化也可合成高质量的分子筛纳米晶, 关键是严格控制合成条件. 2003 年严玉山等在详细研究^[107] $[\text{TMA}^+]$ 与阴离子 $[\text{Br}^-]$, $[\text{OH}^-]$ 浓度对 $1.00\text{Al}_2\text{O}_3:4.35\text{SiO}_2:2.4(\text{TMA})_2\text{O}(2\text{OH}^-):(1\sim 1.2)$

(TMA)₂O(2Br⁻):0.048Na₂O:249.0H₂O 体系中 Y 型纳米晶在 100℃ 下生成与产率影响规律的基础上发现当 TMABr 作为第二导向剂加入到上述晶化体系中后, 由于成核速率加大导致 Y 型沸石纳米晶尺寸的减少(一般稳定保持在 40nm 以下), 同时使纳米 Y 型沸石的产率提高. 在此基础上他们详细地研究了该晶化体系中 TMABr/TMAOH 比对晶化生成的纳米 Y 型沸石产物的纳米尺寸与产率的影响规律, 并以此指导控制合成尺寸在 32~120nm 间纳米态的 Y 型沸石.

某些原始物料凝胶体系的水热晶化也可得到一定粒度的分子筛超细微粒(0.2~0.5μm) 关键同样是很好的研究晶化过程与控制晶化条件. 一般而言, 产物晶粒的大小与分布决定于成核速度与晶体生长速度, 而此二者均与反应活性物料在晶化过程中的过饱和度紧密相关. 提高活性反应物料过饱和度, 以加速成核速度也是合成超细微粒分子筛的重要方向. 循上述路线合成分子筛纳米晶和超细微粒的另一个重要问题是, 如何从晶化母液中将产物分离出来, 目前一般是采取高速离心(>20000rpm) 将纳米晶从母液中分离出来, 然后将其分散于水中用超声波等方法将沾附的母液洗去, 再次离心分离, 最后进行干燥. 干燥的途径有低温干燥、冷冻干燥与超临界或亚临界条件下干燥, 以避免沾结, 保持纳米分子筛颗粒的完整性. 然而总的来讲, 循这条路线合成分子筛纳米晶或超细粉末, 由于步骤较多, 一般产率较低.

5.2.2.3 微反应器模板内的控制晶化

其实质是将纳米态分子筛的合成在限制空间的模板内进行. 如果这空间大小尺寸与均匀性好, 且易于在其中晶化并易将产物从模板中分离出来, 则是一条比较理想的纳米晶合成路线. 目前已应用作为模板基体的有均匀介孔结构的介孔分子筛, 如 MCM-41 等. 2000 年 Schmidt 等^[108] 提出的将纳米晶化溶液置于炭黑介孔基体中, 经水蒸气在 150℃ 处理晶化后将炭黑基体烧去而得分子筛纳米晶的方法等. 这类方法优点是与上列方法比较易于分离回收纳米产物且产率较高. 然而也有其本身弱点, 首先作为模板基体的炭黑对其制备要求很高, 即要求在炭黑基体中介孔大小尺寸应是均匀的, 其次要求纳米晶化溶液必须只在介孔中, 而避免在炭黑基体外表面上晶化, 再其次按 Schmidt 等的研究结果, 认为作为晶化基体的炭黑耗量大(约为纳米晶分子筛产物量的 4 倍). 上述种种原因在相当程度上影响了这条路线的进一步发展. 在这些工作的基础上, 2002 年 Chiang Anthony S T 等^[109] 提出了一种在限制空间内晶化制备 TPA-Silicalite 纳米晶的新模式: 将表面活性剂 CTAMe-Br(乙醇溶液) 加入 TPA-Silicalite 的溶胶前驱体(SHPS) 与(DHPS) 中且在一定 pH 下使它们絮凝以充分收集前驱体中的纳米胶粒, 再经充分干燥后, 将它们压成小丸置于特制的反应釜中, 在 110~150℃ 下蒸气处理 7~36h, 最后经热处理以除去表面活性剂与 TPA. 用此方法制得的纳米 Silicalite-I 粒度一般在 30nm 左右. 经作者

们详细研究,认为用表面活性剂富集到的纳米胶粒已显示 MFI 结构特征,经 110~150℃ 下水蒸气处理絮凝物内胶粒全部晶化成纳米晶 Silicalite-I,这种新的纳米晶化模式在纳米晶的分离与回收,以及避免特种介孔型基体制备技术要求高与耗损方面显然优于以前的方法.2003 年严玉山^[110]等又非常成功地开发出了一条在一种可溶性热聚合物(methyl-cellulose, MC)存在下,从 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{MC}$ 体系中制备纳米态 NaA 型与 NaX 型沸石的路线,且显示出下列优点:首先水溶性的 MC 在 50℃ 下,即能胶凝而生成三维结构的水合凝胶;凝胶骨架间液相可以作为微反应器,均匀的晶化纳米态沸石的生成,在 80℃ 下晶化得到 NaA(结晶度 95%,平均粒度 98nm),NaX(90%,70nm).由于 MC 为水溶性,因而将产物洗涤时即可将 MC 全部分离.这是此合成路线的重要优点,即可避免为去除外模板式微反应器,如炭黑、介孔材料与表面活性剂等必须高温处理而使纳米晶聚结,其次这条路线可在不用模板剂的条件下得 NaA 与 NaX 纳米晶,使产物省去高温“脱模”过程,同时避免了模板剂的耗损与成本.由于上述优点使人们已开始注意这条路线的发展.总之,在限止空间内晶化纳米粒子方面,这一合成路线尚有很大发展空间,还有很多值得改进与创新的地方.

5.2.2.4 纳米分子筛催化材料的制备

作为催化材料应用时,纯纳米分子筛易聚结,热、水热稳定性差,再生较困难以及过滤和回收都是难题.因此,如何利用纳米分子筛,使之成为有工业应用价值的新催化材料是我们非常关心的问题.下面以 β 型(BEA)纳米分子筛催化材料为例来进行一些介绍.

目前主要采取两种方法解决以上问题:

(1) 原位晶化法:用水热晶化法使纳米分子筛直接生长于载体孔道和外表面.但此法中的分子筛于载体外表面易于生成大晶粒,破坏了载体的连续性,阻碍了反应物分子与活性中心的接触;

(2) 浆液涂层法:将分子筛与载体浆液机械混合,使分子筛分散于载体浆液中,焙烧.但此法部分载体阻塞了分子筛孔口,使催化剂效率下降.

Sol-gel 法是通过低温化学手段在相当小的尺寸范围内控制材料的显微结构,使均匀性达到亚微米、纳米级甚至分子级水平的技术.采用 Sol-gel 途径制备的催化剂具有纯度高、均一性好、可控孔径等优点,并可在低温生成具有大表面积的物质.王永睿等^[111]采用两步溶胶-凝胶法制备了 $\beta-\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合物.首先在酸性条件下制备 Al_2O_3 胶溶,然后加入分子筛浆液,使载体溶胶迅速形成凝胶,从而将分子筛组装到载体的网络孔道中.结果得到高度均匀分散的 $\beta-\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合纳米催化材料,且有较高的稳定性.

关于其中的孔结构,溶胶-凝胶复合物的微孔结构可通过改变溶胶的 pH 值控

制.随着 pH 值增大,复合物的孔容越小.这是由于高碱度溶胶导致分子筛聚结造成的.

从这个实例的效果来看,两步溶胶-凝胶法具有以下特点:(1) 在载体凝胶形成前加入分子筛碱液,使高度分散的分子筛纳米粒组装到载体网络骨架中,从而抑制了纳米分子筛的聚结;(2) 溶胶-凝胶复合物容易过滤,在洗涤、干燥时均不易将分子筛冲洗掉;(3) 改变分子筛浆液的组装量,可制得分子筛含量不同的系列复合物催化剂,分子筛上限量为 84%;(4) 溶胶-凝胶复合物中载体的孔道像一个小反应器,降低了外界气液相反应物分子与分子筛活性中心接触的扩散阻力,提高了催化剂效率.因此,两步溶胶-凝胶法进一步推进了纳米分子筛在工业上的应用.

5.2.3 分子筛膜的制备^[112]

由于分子筛在催化、吸附与分离以及近期兴起的光电、传感等高新技术材料方面的应用,其地位越来越重要.近 10 余年来分子筛膜及其复合材料的合成与制备研究越来越得到人们的关心,且已有相当的进步.分子筛膜一般分为支撑膜(zeolitic film on stable supports)与无支撑膜(zeolitic crystalline membrane-self-supported films)两大类.在本节介绍的主要是前者,因为实际应用中的分子筛膜,通常总是将分子筛生长在载体和基质上.从载体或基质来讲一般又可粗略地分为多孔性载体,诸如多孔 Al_2O_3 、多孔陶瓷、多孔不锈钢等与光滑表面基质及单晶硅片、石英片、特种玻璃、 LiTO_3 单晶片等.直至目前已有 10 多种分子筛用作膜的主体材料,诸如用于气体渗透(gas permeation)的 Silicalite-I, Silicalite-II, ZSM-5, TS-1, LTA, LTL, X 与 Y 型沸石等膜,用于全蒸发(pervaporation)的 ZSM-5, LTA, Silicalite-I 等膜,用于传感材料的 LTA, FAU, Silicalite-I 膜等,用于微量热(Microcalorim)的 Silicalite-I 膜,用于光学材料的 TS-1 膜以及其他 MOR, GME, ZSM-35, $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 等等分子筛膜.从膜的性能要求来说,理想的结构特点是薄(一般 $< 1\mu\text{m}$)、密(无颗粒间孔道),均匀且有序排列,因此合成连续膜,降低膜的厚度,增加膜的有序性与均匀性以及提高膜中晶体的方向性等已成为分子筛膜合成中焦点问题.

总体来讲分子筛支撑膜的制备有下列四个主要环节:(1) 支撑物载体的预处理,从化学角度来说最主要的是表面的化学处理,如表面的硅氧烷化(siloxation)以利于锚接分子筛微晶;(2) 分子筛膜前驱体的合成;(3) 载体表面上的成膜,此二环节是制膜的核心;(4) 膜中少量缺陷的修补,常用的如硅氧烷或其他硅烷化试剂进行硅料的 CVD,以修补缺陷.在本节中将以上述(2)、(3)二个环节为主要核心,结合实际来讨论它们的合成化学问题.为了制备一个亚微米厚、连续、有序且高度晶体取向的分子筛膜,目前比较成熟的步骤为:在经预处理后的载体表面上生长一层纳米尺寸级微晶粒作为分子筛的晶种,接着在一定的晶化条件下在溶液中进行

步使其晶化成连续膜.一般称为二步法,然而无论是前者或后者均应视分子筛膜功能的要求以及该分子筛的晶化特点而采取不同特点的步骤与条件.

例 1 用于气体分离的 LTA 型沸石膜的合成^[113]

2001 年中国科学院大连化学物理研究所林励吾等以一多孔性的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 圆盘(直径:30mm,厚 3mm,孔径与多孔度:0.1~0.3 μm ,50%)作为载体,经表面处理,将其浸渍在均匀分散的 0.5%(质量分数)NaA 微粒晶种的水溶液中 30min,经干燥与微波处理后在表面均匀生成 1 μm 微粒的晶种层后,将其藉固定架直置于一不锈钢水热高压反应釜中加入组成配比为 $5\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:50\text{Na}_2\text{O}:1000\text{H}_2\text{O}$ 的澄清均匀溶胶并在 90 $^\circ\text{C}$ 下晶化二次,每次晶化 2h,即得高质量的 LTA 膜,对 $\text{H}_2/n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 与 O_2/N_2 的选择渗透性分别为 19.1 与 0.96,如晶化时间过长或二次以上晶化则膜变厚,其均匀性与晶体有序排列性反而降低.其成膜过程示意于图 5.42.

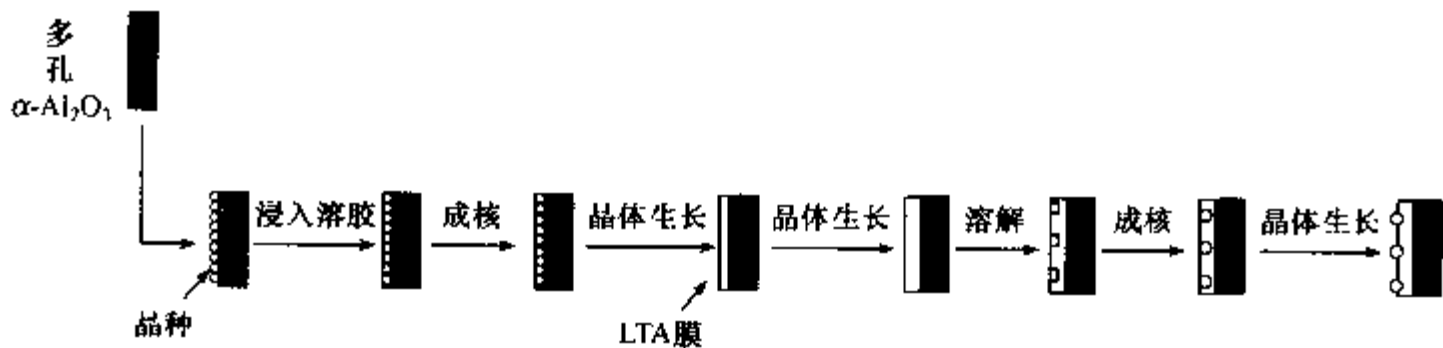


图 5.42 沸石 LTA 的成膜过程

2001 年 Noack M 等在制备^[114]高质量气体分离 MFI 膜时,膜的合成也分两步进行.第一步载体上接种晶种,第二步水热条件下膜的合成.与上例中不同的是,在载体上接种晶种的方法不同于前者,它们也是以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 圆盘为载体经表面净化处理后,再用氯化二乙基二甲基胺盐稀溶液处理使载体表面负正电性,然后将其置于澄清均匀且经净化后的 TPA-Silicalite- II 纳米晶溶液中,并在条件的严格控制下接种带负电性的纳米晶种.由于电性作用被牢固吸着在载体表面成单层分散,经稀 NH_3 水充分洗净后藉支架将载体直立于反应釜中,在 $3\text{TPAOH}:25\text{SiO}_2:1500\text{H}_2\text{O}:100\text{EtOH}$ 溶液中晶化若干小时后,再经 0.1mol/L NH_3 水,与丙酮洗净后在 600 $^\circ\text{C}$ 下灼烧 20min,能制备成高质量的 MFI 膜.

在下一个例子(例 2)中我们将介绍一种不同于上述的制膜方法.这种方法最早由 Iler 于 1979 年提出的,是利用带电纳米粒子(或胶粒)在电性的作用下一层层地均匀铺设成多层膜(multilayer film),所以称为“layer by layer”层积自组装制膜技术路线.

例 2 分子筛膜合成中的层积(layer-by-layer)自组装技术的应用^[115]

在这个实例中是以聚苯乙烯微球(带负电荷的 4~8 μm 的微球)为载体通过层积(layer-by-layer)自组装技术制备 LTA,FAU,BEA 与 MFI 型沸石空心球无支撑

膜,其主要制备过程如下,出于微球上组装分子筛膜的要求,首先应将带负电荷的聚苯乙烯微球,用阳离子高聚物 Redifloc 4150(akzo nobel, sweden)改性,然后将微粒反复在均匀分散的纳米分子筛体系中一层层地自组装成膜,最后在空气中经 550℃ 灼烧,烧去微球成为无支撑空心球.其中关键问题是纳米尺寸分子筛溶胶的合成与在带电微球表面上的吸着自组装,下面作分别加以介绍.

1. 纳米分子筛的合成

在表 5.14 中列出了 LTA,FAU,BEA 与 MFI 型沸石纳米溶胶体系的合成条件.

表 5.14 LTA,FAU,BEA 与 MFI 型沸石纳米溶胶体系的合成条件

分子筛型号	原始物料摩尔配比	晶化温度 /℃	晶化时间 /h	纳米晶粒度 /nm
LTA	0.3Na ₂ O:5SiO ₂ :0.6Al ₂ O ₃ :9TMA ₂ O:400H ₂ O	80℃	4	150
FAU	0.08Na ₂ O:5SiO ₂ :1.15Al ₂ O ₃ :2.7TMA ₂ O:285H ₂ O	100℃	76	50
BEA	0.35Na ₂ O:2.5SiO ₂ :0.5Al ₂ O ₃ :4.5TMA ₂ O:295H ₂ O	100℃	196	40
MFI	4.5TPA ₂ O:2.5SiO ₂ :480Al ₂ O ₃ :100EtOH	60℃	300	50

2. 纳米分子筛颗粒在微球表面的层积自组装

首先用高速离心法将上述 4 种纳米分子筛与母液分离,并按下列步骤调制成纳米分子筛分散液:将分离出来的纳米分子筛重新分散在水溶液中[2%~3%(质量分数)]并用 0.1mol/L NH₃ 水将分散液的 pH 调到 9.5.然后按下图 5.43 所示

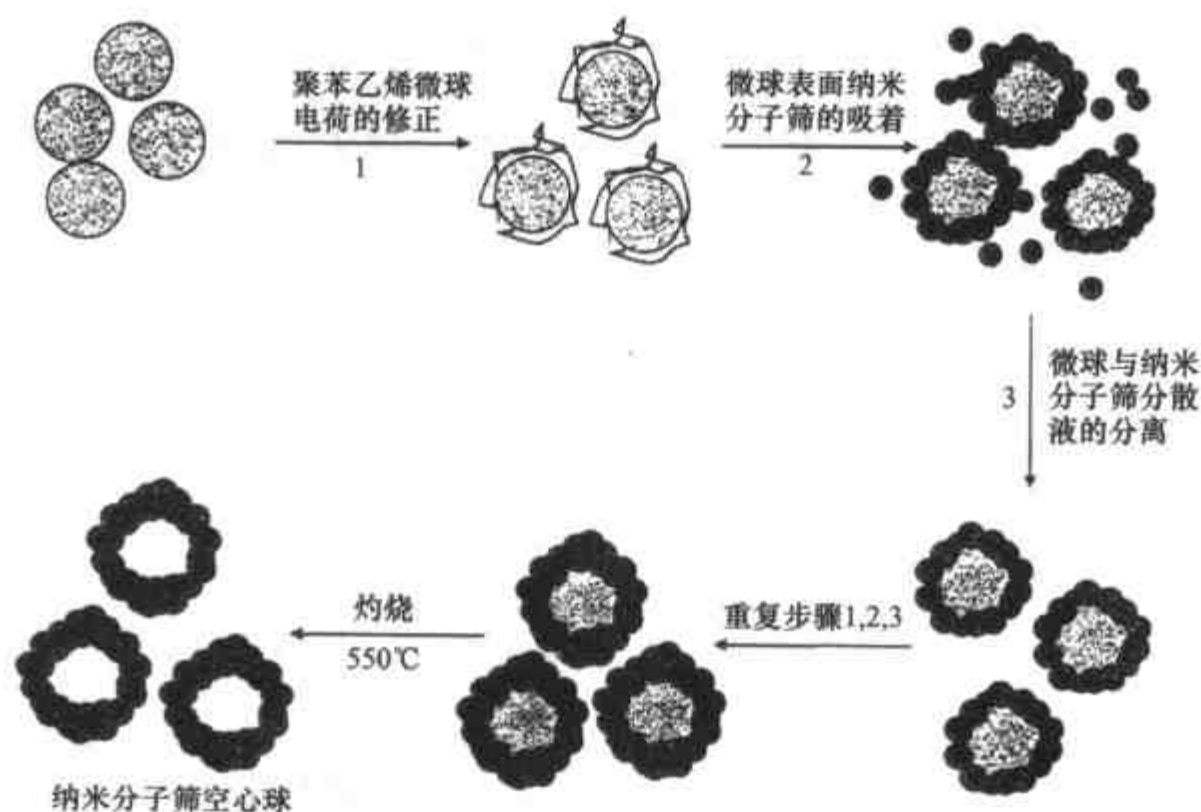


图 5.43 层积法制备纳米分子筛空心球

为用层积技术制成纳米分子筛的空心球。

如用其他惰性基质,如金和碳等代替聚苯乙烯微球,同样也可使用层积自组装方法制成一定性能要求的分子筛膜.这种制膜路线可能具有下列一些特点:首先这种方法开拓了在很温和条件下,以不同形貌、大小与三维表面的物质为载体制备高度均匀的分子筛膜的先例,特别可用来制备无支撑膜.其次由于不同于其他任何在水热条件制备分子筛膜的合成路线,因而对载体和基质的热和化学稳定性,几乎没有特别的要求,最后这种方法为制备不同类型分子筛的混合膜技术提供了基础。

例3 *b*-轴定向 MFI 分子筛单层膜的制备

近年来,在陶瓷载体上运用晶种生长(seeded-growth)方法制备定向连续型 A 型与 MFI 型分子筛膜的研究工作获得很大成功,然而如此制得的定向 MFI 型分子筛膜其方向往往为 *c*-轴定向.因为 MFI 型分子筛直孔道沿 *b*-轴方向,因而如何制备 *b*-轴定向 MFI 膜的研究引人入胜.2001 年严玉山^[116,117]在此领域作出了很好的贡献,他在详细研究 TPAOH-NaOH-TEOS-H₂O-NaCl 体系,165℃ 下各项晶化条件的基础上,找出了晶化组分-晶体定向关系^[118](图 5.44),又在这些规律研究

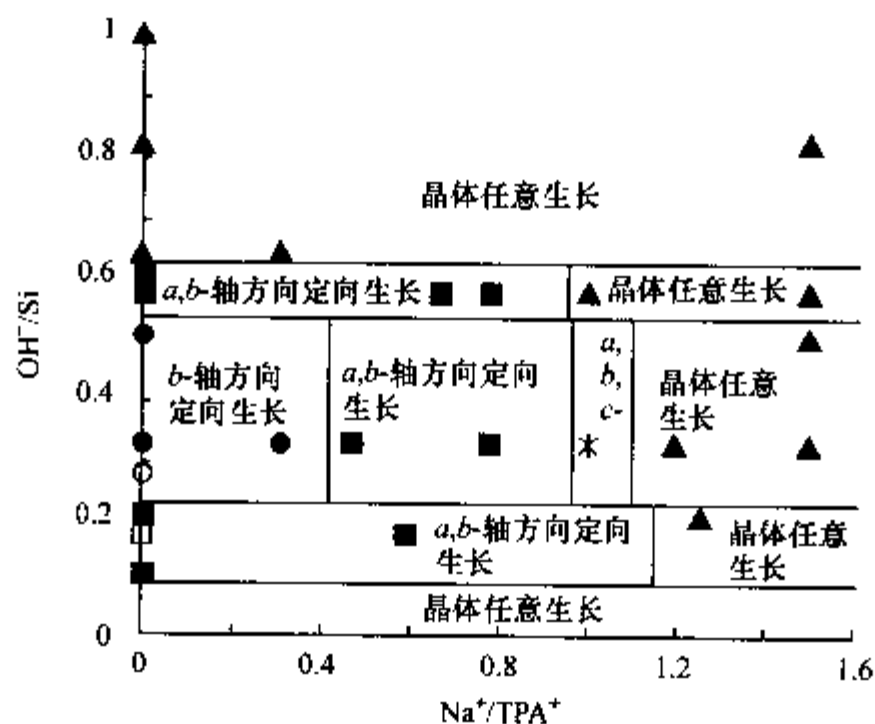


图 5.44 MFI 的晶体定向生长方向与晶化条件^[118]

的基础上,他以精心抛光与净化表面的不锈钢为载体,将其水平置于水热反应釜底,在 0.32TPAOH:TEOS:165H₂O 晶化体系于 140~175℃ 下晶化 1~7h.仔细地研究了晶化温度、时间、载体表面光洁度、其位置与化学性质、陈化时间等条件,摸索出了在 165℃ 下 0.35 μm 圆盘形 MFI 型分子筛晶粒沿 *b*-轴晶体方向紧密沉积于载体表面的有关条件,为 *b*-轴定向 MFI 分子筛膜的制备抓住了最核心的核心技术.在此基础上严玉山制备出了膜厚 < 0.4 μm 的定向连续膜且提出了这类定向膜制备的模型(图 5.45).

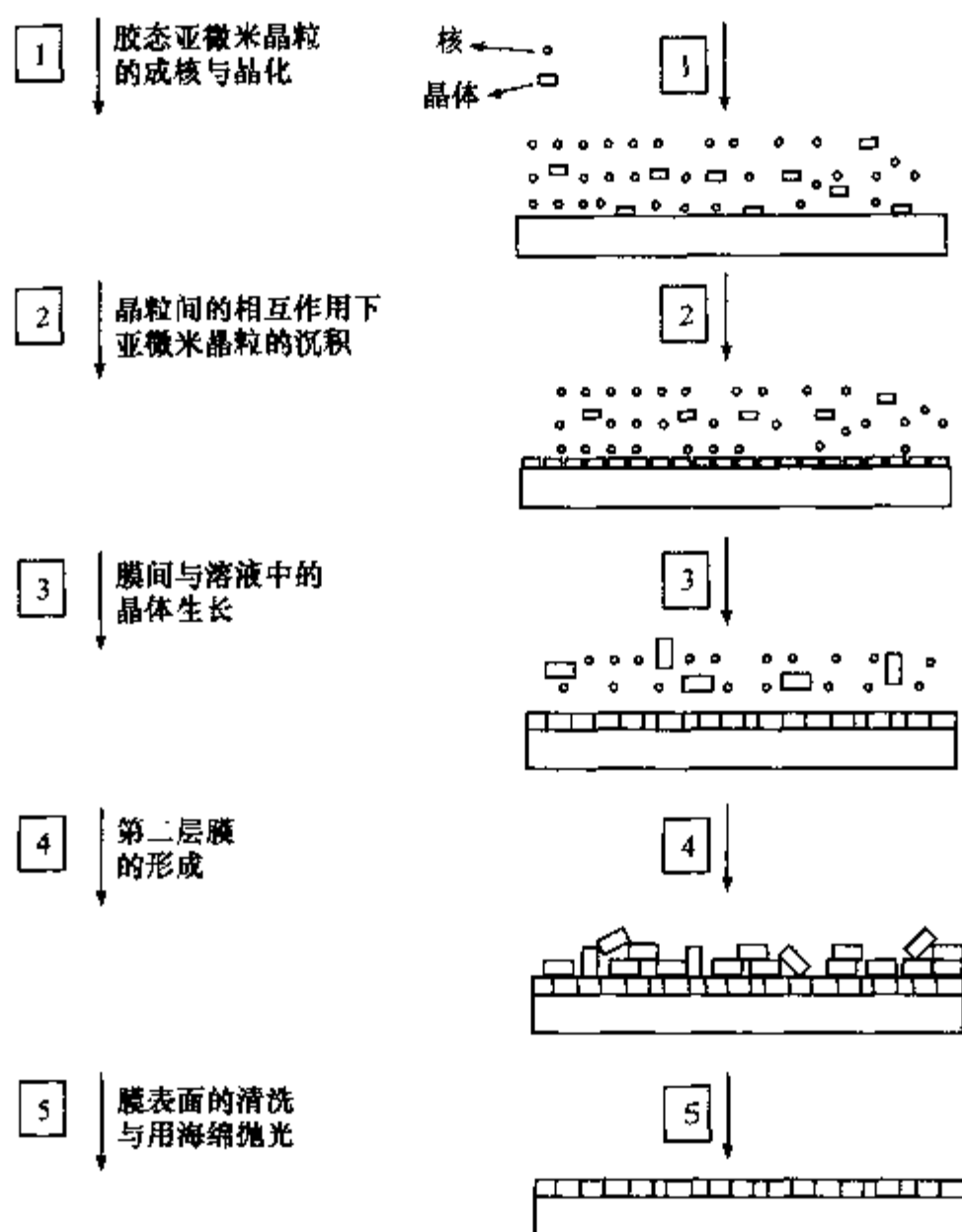


图 5.45 定向 MFI 型分子筛膜的制备模型

5.2.4 外模板作用下具有特定聚集形态微孔材料的合成

如上节所述,可用聚苯乙烯微球作为“模板”用层积自组装技术制备 LTA, FAU, BEA, MFI 等沸石的空心球无支撑多层膜. 近年来,已有一些研究组利用类似思路,即设法在不同构架,性质与结构的外模板表面上通过自组装或原位晶化的途径,使其形成沸石-模板复合物,然后去除外模板以形成与原模板构架相似的沸石材料. 目前已见报道的外模板材料,包括聚合物微球、碳纤维、泡沫塑料、超细菌结构^{[119],[120]},以及最近我国复旦大学唐颐等报道的利用天然木组织为模板合成出具有细胞结构的多级孔道沸石材料^[121],下面以他们的工作为例来介绍这一方法的进展.

他们选用具有均匀细胞大小的雪松和不均匀细胞的竹子两种木组织作为模板. 具体的合成方法如下:首先将切好的竹片(1cm×1cm/2cm×1cm/2cm)在阳离子聚电解质——聚二甲基二烯丙基氯化铵(PDDA, $m w < 200\ 000$)溶液中浸泡两

小时,取出竹片,用蒸馏水洗涤,再在预先制备好的 Silicalite-I 纳米粒子(80nm, 1wt%)的胶体溶液中浸渍 12h. 然后用 $\text{pH}=10$ 的水冲洗掉多余的沸石晶种,再将竹片放入盛有 10mL 反应液(3TPAOH:25SiO₂:1500H₂O:100EtOH)(TPAOH 指三丙基氢氧化铵,正硅酸乙酯作硅源)的反应釜中,在 110℃ 晶化 24h,形成沸石/竹片的复合物,再在 600℃ 空气中焙烧,即得到具有仿生形态的多级孔道沸石材料. 样品经 XRD 鉴定为高纯 MFI 相,无杂晶,去除模板后的沸石材料较好地继承了原木组织的细胞结构,形成了由空心纤维束构成的沸石“组织”,其大孔孔径和形状与原有木组织的细胞十分相似. 在高倍数下,可以清楚地看到纤维内壁交织生长的沸石孪晶形貌. 对材料的形成机制的初步研究表明,由于天然木细胞间通常是由胞间层(middle lamellar)相连接,因而在吸附晶种过程中,晶种主要是通过静电作用力吸附在孔径较大的细胞内壁上,形成连续的晶种层;通过二次生长,该晶种层逐渐增厚成为致密沸石膜,形成沸石复合材料;焙烧去除木组织后,就形成了类木组织结构的多级孔沸石材料. 对该沸石材料氮吸附实验发现,该材料除了沸石的微孔外,其吸附等温线在 $P/P_0=0.35$ 表现为倾斜的吸附曲线,表示该多孔沸石含有相当量的介孔. 这些介孔可能是由于沸石颗粒间的晶间孔造成的. 该材料的总比表面和微孔比表面分别是 $315\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $233\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,与文献报道的纳米沸石数据接近.

以上实验结果表明,以树木为模板并通过二次生长的方法可以合成出多级孔沸石材料. 由于所用的树木是易得的,而合成出的多级孔道沸石材料克服了沸石本身单一微孔对传质带来的限制,从而在吸附、催化等领域有潜在的应用价值. 且为这类材料的进一步开拓提供了先例.

2000 年 John S^[122] 等应用了 Dowex 型阴离子交换树脂(macrorous basic styrene-divinylbenzene)作为形状导向大孔外模板剂(shape-directing macro-template)成功制备了均匀的 Silicalite-I 微球. 具体方法是以尺寸为 0.3~1.2mm 的珠型(bead),交换容量为 1.0meq/mL,其中孔径为 20~100nm 的强碱性阴离子交换树脂(MSA-1)作为外模板,将其浸入 9TPAOH:25SiO₂:480H₂O:100EtOH 晶化体系于 100℃ 下,在 MSA-1 型珠型交换树脂的大孔内晶化成 Silicalite-I. 经分离、洗涤、干燥后将交换树脂在 600℃ 下灼烧 5h 以除去外模板即可得到非常均匀的 Silicalite-I 型分子筛微球(图 5.46).

其制备过程如图 5.47 所示.

2003 年 Yates M Z 等^[123] 又开辟了一条制备微孔磷酸铝(AlPO₄-5)纤维的方法,其制备方法的思路是在特定的晶化条件下以微乳液滴为外模板剂制备具有纤维晶貌的 AlPO₄-5. 作者选择了十六烷基氯化吡啶+丁醇(2:1)体系为表面活性剂,在以甲苯为溶剂的 AlPO₄-5 晶化体系[H₂O:Al(OPrⁱ)₃:H₃PO₄:(C₂H₅)₃N:HF=50:0.8:1.0:0.6:0.5]中充分搅拌成微乳体系,并作出了它们在室温下相

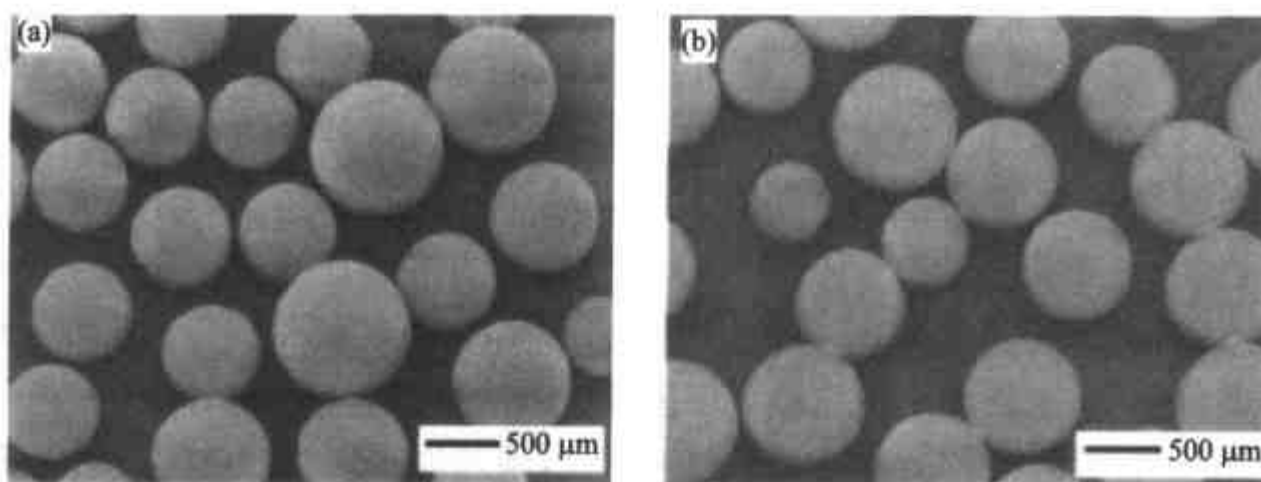


图 5.46 用 MSA-1 阴离子交换树脂制备的
(a) Silicalite-I 微球与(b) 灼烧后产品。



图 5.47 用阴离子交换树脂做外模板剂制备微球 Silicalite-I 过程

图(图 5.48),作为合成的指导.选择微乳区域中的某些组分点进行 180℃ 下的晶

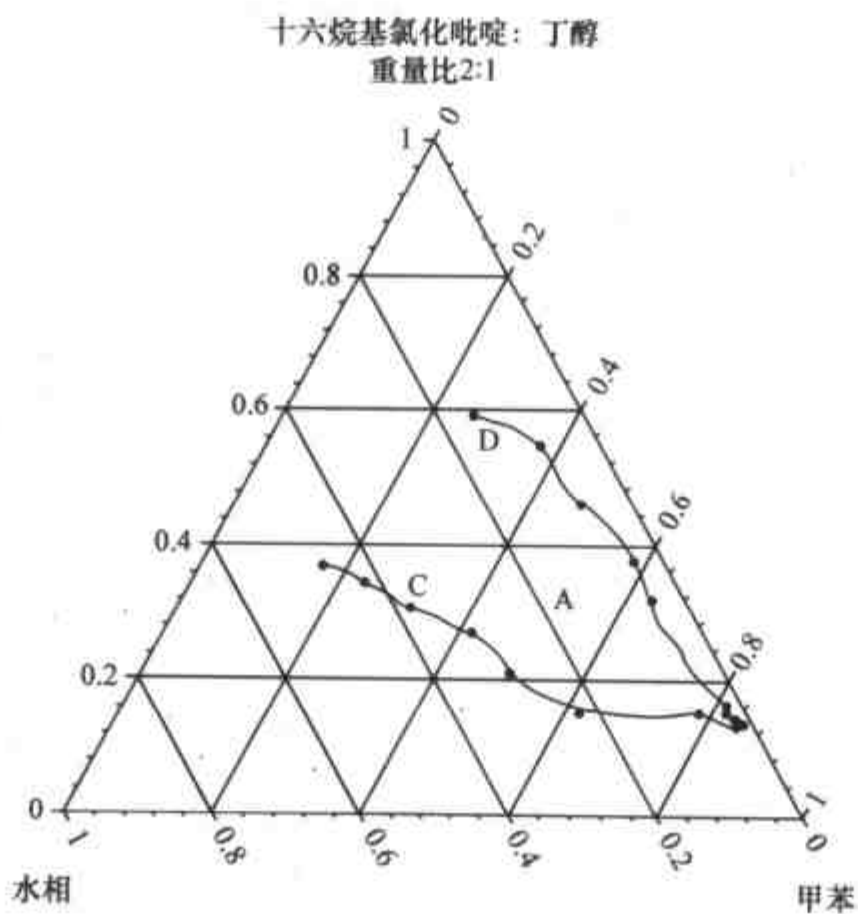
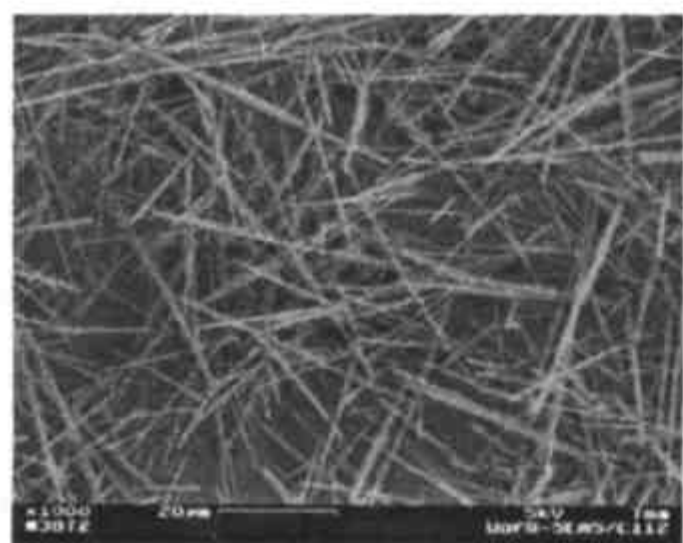


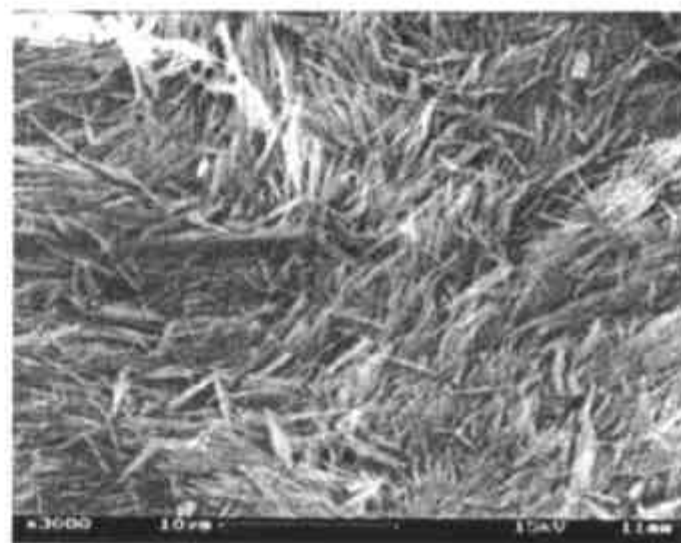
图 5.48 十六烷基氯化吡啶-丁醇-甲苯- H_2O 体系中的微乳相区

化(6h),其中 A,D,C 晶化占(图 5.49)晶化产物均为纤维晶貌的 AlPO_4-5 . 作为对比,E 为控制非微乳晶化条件下的晶化产物. 应用相同的晶化区域点,作者用微波加热在 180°C 下晶化 17min 得到类似的形貌(图 5.50).

从上述结果可以看出,以微乳液为模板易生成晶貌为纤维状的 AlPO_4-5 . 再结



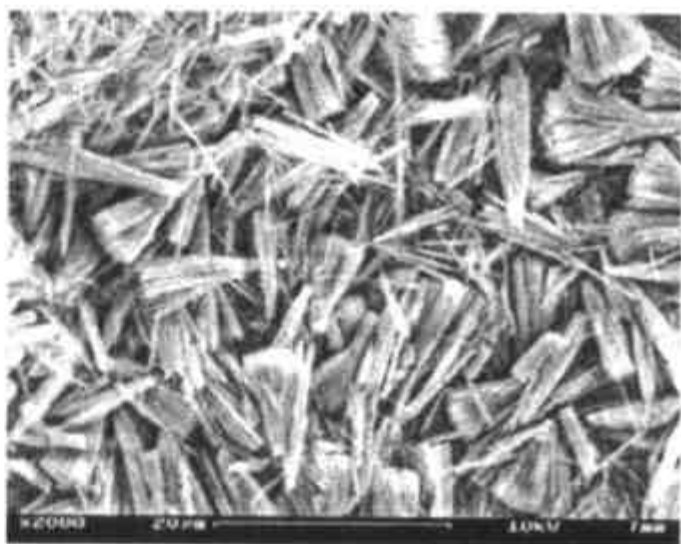
A



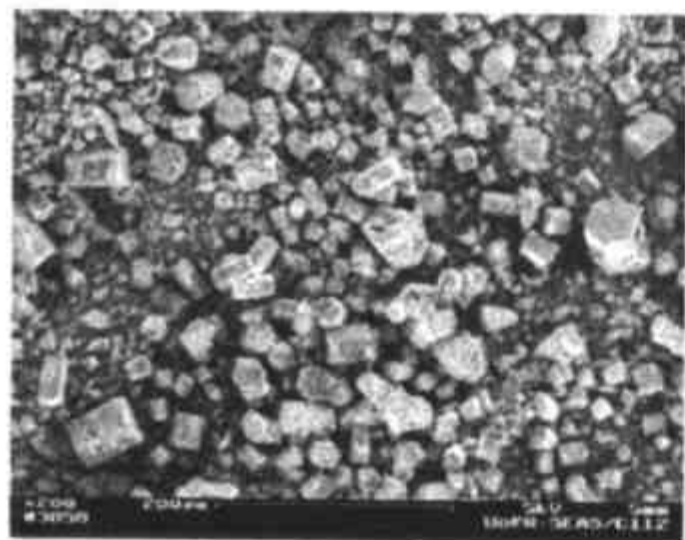
A'



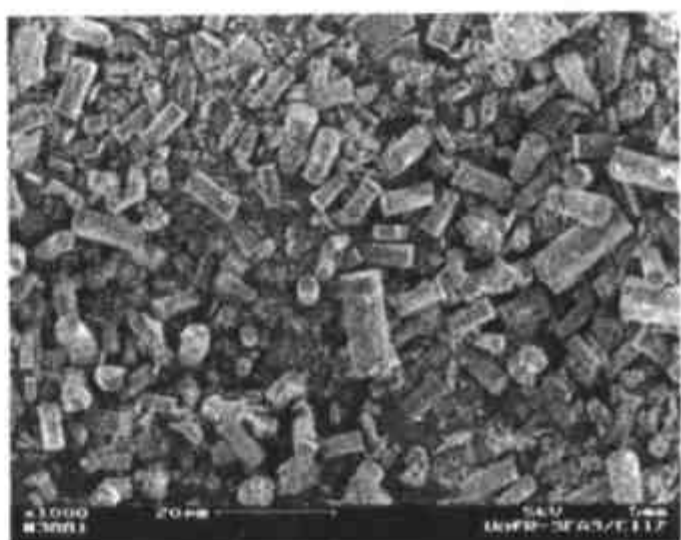
C



C'



E



E'

图 5.49 180°C 下晶化 6h 微乳区内 AlPO_4-5 (A,C)与非微乳条件下 AlPO_4-5 (E)晶化产物晶貌

图 5.50 微波条件下(180°C)17min, 微乳区内 AlPO_4-5 (A'与 C')与非微乳条件下 AlPO_4-5 (E')晶化产物晶貌

合本节中的其他例子,可见在外模板的存在下制备具有特定晶貌的微孔化合物是一条已有一定成功基础的路子.然而如何进一步认识其机制,尚有很多工作需要去做.

参 考 文 献

- [1] Xu R R, Chen J S, Feng S H. New Families of $M(III)X(V)O_4$ -type Microporous Crystals and Inclusion Compounds, *Chem. Of Microporous Crystals*, Kodansha, Inui T, Namba S, Tatsumi T, (Eds). 1991, 63~72
- [2] Parise J B. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 606; *Inorg. Chem.* 1985(24):4312
- [3] Feng S H. Doctoral Thesis (Jilin University, China). 1986
- [4] Feng S H, Xu R R. Studies on the Syntheses and Structure of a Novel Family of Microporous Gallophosphates, *Chem. J. Chinese Univ.* 1987, 8(10):867
- [5] Yang G D, Li L, Chen J S et al. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 810
- [6] *Acta Crystallogra.* 1991, C(47):247
- [7] Li L, Yang G D, Chen J et al. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, (12):17
- [8] Du H B, Chen J S, Pang W Q. Synthesis of Various Indium Phosphates in the Presence of Aminetemplates. *Progress in Zeolite and microporous Materials, Stud. Surf. Sci. Catal.* 1997, (105):397~404
- [9] Koh L L, Xu Y, Du H B, Pang W Q. New Insight into the Study of Indiumphosphate Molecular Sieves, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1997, (105):373~380
- [10] Xu Y, Koh LL, An L H et al. Synthesis and Characterization of a Novel Microporous Indiumphosphate, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1994, 84C:2253~2260
- [11] Cheetham A K, Férey Gérard, Loiseau T. Open-Framework Inorganic Materials, *Angew. Chem. Intl. Ed.* 1999, (38):3268~3292
- [12] Neeraj S, Srinivasan Natarajan, Rao C N R. *Chem. Commun.* 1999, 165~166
- [13] William T A Harrison. *Chem. Mater.* 1996, (8):145~151
- [14] Wany Y, Yu J H, Guo M et al. $[Zn_2(HPO_4)_4\{Co(dien)_2\}] \cdot H_2O$ A Zinc Phosphate with Multidirectional Intersecting Helical Channels, *Angew. Chem. Intl. Ed.* 2003, 2319~2327
- [15] Jennifer A. Rodgers, William T. A. Harrison. *J. Mater. Chem.* 2000, 10:2853~2856
- [16] Jin Zhu, Xianhui Bu, Pingyun Feng et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122:11563~11564
- [17] Anitava Ch, Srinivasan N, Rao C N R, *Inorg. Chem.* 2000, 39:4295~4304
- [18] Rao C N R, Srinivasan N, Neeraj S, *J. Solid State Chem.* 2000, 152:302~321
- [19] Ayi A. Amitava Choudhury, Srinivasan Natarajan, Rao C N R, *J. Mater. Chem.* 2001, 11:1181~1191
- [20] Amitava Ch, Srinivasan N, Neeraj S, Rao C N R. *J. Mater. Chem.* 2001, 11:1537~1546
- [21] Rao C N R, Srinivasan N, Amitava Ch et al. *Accounts of Chemical Research.* 2001, 34(1):80~87
- [22] Wang J H, Feng S H, Xu R R. Synthesis and Characterization of Zeolitic Microporous Alumino-Borates, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1989, 49A:143~150
- [23] Wang J H, Fang S H, Xu R R. Synthesis and Characterization of a Novel Microporous Alumino-Borate, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, (5):265~266
- [24] Yu J H, Xu R R, Kan Q B, et al. Synthesis and Characterization of a Novel Boron-Containing Aluminum Basic Chloride, *J. Materials Chemistry.* 1993, 3(1):77~82
- [25] Yu J H, Xu R R, Chen J S et al. On the Crystallization and nature of the Microporous Boron-Aluminum OxO-Chloride BAC(10), *J. Materials Chemistry.* 1996, 6 (3): 465~468

- [26] Yu J H, Xu R R, Xu Y H et al. Synthesis and Characterization of a Boron-Aluminum OxO-Chloride, *J. Solid State Chemistry*. 1996, 122: 200~205
- [27] Bedard R L, Wilson S T et al. The next Generation: Synthesis, Characterization and Structure of Metal Sulfide-Based Microporous Solids, *Studies Surf. Sci. Catal.* 1989, 49A: 375~387
- [28] Yaghi O M, Sun Z, Richardson D A et al. *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116: 807
- [29] Martin J D, Greenwood K B, *Angew. Chem. Intl. Ed.* 1997, 36: 2072
- [30] Guillou N, Gao Q M, Forster P M et al. Nickel (II) Phosphate VSB-5: A Magnetic Nanoporous Hydrogenation Catalyst With 24-Ring Tunnels, *Angew. Chem. Intl. Ed.* 2001, 40(15): 2831~2834
- [31] Sassoey C, Loiseau T, Taulelle F et al. A New Open-framework Fluorinated Gallium Phosphate with Large 18-Ring Channels (MIL-31), *Chem. Commun.* 2000, 943~944
- [32] Balkus K J Jr, Gabrielov A G, Zones S I et al. In *Synthesis of Porous Materials*, Ocelli M and Kessler H, (Eds), Marcel Dekker, NY. 1996, 77
- [33] Balkus K J, Jr. * Biscotto M, Gabrielov A G. The Synthesis and Characterization of UTD-1: The First Large Pore Zeolite Based on a 14 Membered Rings System, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1997, 105A: 415~421, Chon H, Ihm Sk Uh Ys. (Eds). Elsevier
- [34] Wagner P, Yoshikawa M, Lovallo M et al. CIT-5: a High-Silica Zeolite with 14-rings Pores, *Chem. Commun.* 1997, 2179~2180
- [35] Yoshikawa M, Wagher P et al. Synthesis, Characterization and Structure Solution of CIT-5, a New High-Silica Extra-large-Pore Molecular Sieve, *J. Phy. Chem. B.* 1998, 7139~7147
- [36] Nakagawa Y, Zones S. US Patent, 1993, 5271 922
- [37] *Verified Synthesis of Zeolitic Materials*. H. Robson (Ed.). Elsevier 2nd Ed, 2001. 261~264
- [38] Estermann M, Mc Cusker L B, Baerlocher Ch. Merrrouche A et al. *Nature*. 1991, 352: 320
- [39] Huo Q S, Xu R R. Synthesis of the Gallophosphate Molecular Sieve Cloverite with 20-ring Channel from an Alcoholic System, *J. Chem. Soc, Chem. Commun.* 1992, 1391~1392
- [40] Huo Q S, Xu R R, Li SG et al. Chippindale AM. Synthesis and Characterization of a Novel Extra Large Ring of Aluminophosphate JDF-20, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1992, 12: 875~876
- [41] Huo Q S, Xu R R, Li SG, et al. Synthesis Characterization and Phase Transition of the 20-Membered Ring $AlPO_4$: JDF-20. Proc. from the Ninth Intl. Zeolite Conference, R. Von Ballmoos, J. B. Higgins, M. M. J. Treacy (Eds.) Butterworth-Heinemann, 1992. 279~286
- [42] Loiseau T, Férey G. Oxyfluorinated Microporous Compounds VI, *J. Solid State Chem.* 1994, 111: 403~415
- [43] Sassoey C, Marrat J, Loiseau T et al. Utilization of Cyclopentylamine as Structure-Directing Agent for the Formation of Fluorinated Gallium Phosphates Exhibiting Extra-large-pore Open Frameworks with 16-ring (ULM-16) and 18-ring Channels (MIL-46), *Chem. Mater.* 2002, 14: 1340~1347
- [44] Sassoey C, Loiseau T, Tauelle F, Férey G. A New Open-framework Fluorinated Gallium Phosphate with Large 18-ring Channels (MIL-31)
- [45] Lin C H, Wang S L, Lü K W. $Ga_2[(DETA)(PO_4)_4] \cdot 2H_2O$: A Novel Porous Gallium Phosphates Cataining 24-Ring Channel, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, (123): 4649~4650
- [46] Yang G Y, Serov S C. Zinc Phosphate with Gigantic Pores of 24 Tetrahedra, *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121: 8389~8390
- [47] Corma A, Rey F, Valencia s et al. A Zeolite with Interconnected 8-, 10- and 12-ring Pore and its Unique Catalytic Selectivity, *Nature Materials* V2. July 2003

- [48] Castaneda R, Corma A, Fornés V et al. Synthesis of a New Zeolite Structure ITQ-24 with Intersecting 10- and 12-Membered Ring Pores, *J. Amer. Chem. Soc.* 2003, 125:7820~7821
- [49] Burton Allen. Zeolite: Porous Architectures, *Nature Materials* V2. July 2003
- [50] Corma A, Navarro M T, Rey F et al. Pure Polymorph C of Zeolite Beta Synthesized by Using Framework Isomorphons Substitution as a Structure-Directing Mechanism. *Angew. Chem. Int. Ed.* V40 N12, 2001. 2277~2280
- [51] Wong S T, Wong S H, Lau J B, Cheng S F. Molecular Sieves Frame Pillaring of Layered Silicates, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1994, 84A:45~52
- [52] Granquist W T. US Patent, 1996, 3 252 757
- [53] Liu Z Y, Jiang D Z et al. The Hydroisomerization Nature of Ni-Substituted mica Montmorillonite and its Silica Oligomers Pillared Clay in Hexane reaction, *Chem. J. Chinese Univ.* 1991, (12):397
- [54] Yu J H, Xu R R, Li J Y. Structural Diversity of a Family of Aluminophosphates with Al/P Ratio of Non-unity, *Solid State Sciences.* 2000, 2:181~192
- [55] Valverde J L, Sánchez P, Dorado F, Molina C B et al. Influence of the Synthesis Conditions on the Preparation of Titanium-pillared Clays Using Hydrolyzed Titanium Ethoxide as the Pillared Agent, *Microporous Mesoporous Mater.* 2002, 54:155~165
- [56] Alberti G, Costantino U, Marmottoni F et al. Preparation of a Covalently Pillared α -zirconium Phosphite-diphosphonate with a High Degree of Interlayer Porosity, *Microporous Mesoporous Mater.* 1998, 21:297~304
- [57] Wong S T, Cheng S F. Synthesis and Characterization of Pillared Buserite, *Inorg Chem.* 1992, 31:1165~1172
- [58] Cheng S F, Wang T C. Pillaring of Layered Titanates by Polyoxo Cations of Aluminum, *Inorg Chem.* 1989, (28):1283~1289
- [59] Guo X J, Hou W H, Yan Q J, Chen Y. Pillared Layered Transition Metals Oxides, *Chinese Science Bulletin.* 2003, 48(2):101~110
- [60] Corma A, Iglesias M, Pino Del et al. New Rhodium Complexes Anchored on Modified USY Zeolites. A Remarkable Effect of the Support on the Enantioselectivity of Catalytic Hydrogenation of Prochiral Alkenes, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1991, 1253
- [61] Xiang S, Zhang Y L, Xin Q, Li C. Asymmetric Epoxidation of Allyl Alcohol on Organic-Inorganic Hybrid Chiral Catalysts Grafted onto surface of Silica and on the Mesopores of MCM-41, *Angew. Chem. Intl. Ed.* 2002, 41(5):821~824
- [62] Newsam J M, Treacy M M J et al. *Proc. Royal. Soc. London A.* 1988. 375~405
In Mark E Davis, Lobo R F. Zeolite and Molecular Sieve Synthesis, *Chem. Mater.* 1992, 4:756~768
- [63] Sghomorian V, Chen Q, Haushalter R C et al. An Inorganic Double Helix: Hydrothermal Synthesis, Structure and Magnetism of Chiral $[(CH_3)_2NH_2]K_4[V_{10}O_{10}(H_2O)_2(OH)_4(PO_4)_7] \cdot 4H_2O$, *Science.* 1993, 259:1596
- [64] Ayyappan S, Bu X, Cheetham A K et al. *Chem. Mater.* 1998, 10:3308
- [65] Neeraj S, Natarajan S, Rao C N R. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1999, 165
- [66] Rajic N, Logar. N Z, Kancic V. *Zeolites.* 1995, 15:672~678
- [67] Feng P, Bu X, Tolbert S H et al. Synthesis and Characterization of Chiral Tetrahedral Cobalt Phosphates with ABW and Related Frameworks, *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119:2479

- [68] Yu J H, Wang Y, Shi Z et al. Hydrothermal Synthesis and Characterization of Two New Zinc Phosphates Assembled about a Chiral metal Complex: $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{en})_3][\text{Zn}_8\text{P}_6\text{O}_{24}\text{Cl}]2\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{en})_3]_2[\text{Zn}_6\text{P}_8\text{O}_{22}\text{H}_6]$, *Chem. Mater.* 2001, 13(9):2972~2987
- [69] Fredoueil F, Evain M, Massiot D et al. Enantiomerically Pure Zinc Phosphonates Based on Mixed Phosphonic Acid-Phosphine Oxide Chiral Building Block, *J. Materials Chemistry.* 2001, 11:1106~1110
- [70] Qiu S L, Yu J H, Zhu G S et al. Strategies for the Synthesis of Large Zeolite Single Crystals, *Microporous Mesoporous Materials.* 1998, 21: 245~451
- [71] Qiu S L, Pang W Q, Xu R R. Synthesis of Large Crystals of Molecular Siever-A Review. *Studies in Surface Sci. and Catalysis.* 1997, Vol 105:301~308
- [72] Morris M, Dixon A G, Sacco A et al. *Zeolites.* 1993, 13:113
- [73] Shao C G, Li X T, Qiu S L et al. The Role of Pyrocatechol as a Complex Agent for Silicon in the Synthesis of Large Single Crystals of Silica-Sodalite Zeolite, *Microporous Mesoporous Mater* 1999, 33:215~222
- [74] Shao C G, Li X T, Qiu S L et al. Size-controlled Synthesis of Silicalite-1 Single Crystals in the Presence of Benzene-1, 2-diol, *Microporous Mesoporous Mater.* 2000, 39:117~123
- [75] Huo Q S, Feng S H, Xu R R. Synthesis of Pentasil Silica-Zeolites from Non-aqueous Systems, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1989, 49A:291~298
- [76] Huo Q S, Xu R R, Feng S H. 1st Synthesis of Pentasil-Type Silica Zeolites from Non-aqueous Systems, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 1486~1487
- [77] Kuperman A et al. Non-aqueous Synthesis of Giant Crystal of Zeolites and Molecular Sieves, *Nature.* 1993, (365):239~242
- [78] Liu C H, Li S G, Tu K G et al. Synthesis of Cancrinite in a Butane-1, 3-diol Systems, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1993, 1645~1646
- [79] Yan W F, Yu J H, Xu R R et al. $[\text{Al}_{12}\text{P}_{13}\text{O}_{52}]^{3-} [(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{H}_3]^{3+}$: an Anionic Aluminophosphate Molecular Sieve with Brønsted of Acidity, *Mater. Chem.* 2000, 12:2517~2519
- [80] Yan W F, Yu J H, Shi Z et al. A Novel Open-Framework Aluminophosphate $[\text{AlP}_2\text{O}_6(\text{OH})_2][\text{H}_3\text{O}]$ Containing Propeller-like Chiral Motifs, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 2000, 1431~1432
- [81] Yan W F, Yu J H et al. An Anionic Framework Aluminophosphate $[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{H}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}][\text{Al}_{11}\text{P}_{12}\text{O}_{48}]$ and Computer Simulation of the Templates Positions, *Microporous and Mesoporous Materials.* 2001, 50:151~158
- [82] Yu J H, Xu R R, Li J Y. Structural Diversity of a Family of Aluminophosphates with Al/P Ratio of Non-unity, *Solid State Sciences.* 2000, 181~192
- [83] Yu J H, Chen J S, Xu R R. Formation of Single-Crystal Cobalt-Substituted Gallophosphate LTA from an Alcoholic System, *Microporous Materials.* 1996, 5:333~336
- [84] Chippindale A M, Walton R I, Turner C. Synthesis and Structure of a Novel Open-Framework Gallium Phosphates $[\text{Me}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NHMe}_2]^{2+} [\text{Ga}_4\text{P}_5\text{O}_{20}\text{H}]^{2-} \cdot \text{H}_2\text{O}$, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1995, 1261
- [85] Lin C H, Wang S L, Lü K H. $[\text{Ga}_2(\text{DETA})(\text{PO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (DETA= Diethylenetriamine): A Novel Porous Gallium Phosphate Containing 24-Ring Channels, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123:4649~4650
- [86] 杜红滨. 吉林大学博士论文. 1997
- [87] 那立艳, 刘云凌, 庞文琴等. 具有四配位铁中心的微孔磷酸铁晶体的溶剂热合成, *无机化学学报.* 2000, 16(2):287~292
- [88] Yuan H M, Chen J S et al. The First Organo-Templated Cobalt Phosphate with a Zeolite Topology, *Inorg.*

- Chem. 2000, 39:1476~1479
- [89] 郭阳红, 施展, 庞文琴. 一种新型磷酸钛大单晶的溶剂热法合成与结构研究, 高等学校化学学报. 2000, 21 (7):1010~1012
- [90] Rodgers J A, Harrison W T A. $H_3N(CH_2)_6NH_3 \cdot Zn_4(PO_4)_2(HPO_4)_2 \cdot 3H_2O$: a Novel Three Dimensional Zinc Phosphate Framework Containing 5- and 20-ring, J. Materials Chemistry. 2000, 10:2853~2856
- [91] Qiu S L, Pang W Q, Yao S Q. Growth of Single Crystals of Borozoelite and Titanozoelite, Stud. Surf. Sci. Catal. 1989, 49A:133~142
- [92] Xu R R, Gao Z, Xu Y, Pang W Q. Progress in Zeolite Science- A China Perspective (World Scientific). 1995
- [93] Zhao D Q, Qiu S L, Pang W Q. Proceeding of the 9th Intl. Zeolite Conf. (Montreal, Canada), Butterworth-Heinemann. 1992, 337
- [94] Qiu S L, Tian W T, Pang W Q et al. Synthesis and Characterization of Single Crystals of SAPO-5, HAPO-5 and LiAPO₅ Molecular Sieves, Zeolite. 1991, 11:371~375
- [95] Beitone L, Marrot J, Loiseau T, Férey G et al. MIL-50, an Open-Framework GaPO with a Period Pattern of Small Water Ponds and Dry Rubidium Atoms: A Combined XRD, NMR and Computational Study, J. Amer. Chem. Soc. 2003, 125:1912~1922
- [96] Sassoie C, Marrot J, Loiseau T et al. Utilization of Cyclopentylamine as a Structure-Directing Agent for the Formation of Fluorinated Gallium Phosphates Exhibiting Extra-large Pore Open Framework with 16-Ring (ULM-16) and 18-Ring Channels (MIL-46), Chem. Mater. 2002, 14:1340~1347
- [97] Sun Y, Song T Y, Qiu S L, Pang W Q. Synthesis of Mordenite Single Crystal, Using Two Silica Sources, Zeolites. 1995, 15:745~753
- [98] Sun Y, Song T Y, Qiu S L et al. Synthesis of Single Crystal of Zeolite Beta Using Two Silica Sources, Chem. Res. Chin. Univ. 1994, 10:141
- [99] Pang W Q, Ueda S, Koizumi M. The Synthesis of Zeolite NaA from Homogeneous Solutions and Studies of Its Properties, Proc. 7th Intl. Zeolite Conf. Kodansha-Elsevier. 1986. 177~184
- [100] Pang W Q, Qiu S L, Kan Q B et al. Synthesis and Characterization of FAPO-5 Crystallized from Clear Homogeneous Solutions, Stud. Surf. Sci. Catal. 1989, 49A:281~289
- [101] Shimizu S, Hamada H. Synthesis of Giant Zeolite Crystals by a Bulk Material Dissolution Technique, Microp. Mesop. Mater. 2001, 48:39~46
- [102] Cambor M A, Corma A, Valencia S. Characterization of Nanocrystalline Zeolite Beta, Microp. Mesop. Mater. 1998, 25:59~74
- [103] Dong T P, Zou J, Long Y C. Synthesis and Characterization of Colloidal TBA-Silicalite-2, Microp. Mesop. Mater. 2003, 57:9~19
- [104] Grieken R Van, Sotels J L, Menéndez J U et al. Anomalous Crystallization Mechanism in the Synthesis of Nanocrystalline ZSM-5, Microp. Mesop. Mater. 2000, 39:135~147
- [105] Naik S P, Chen J C, Chiang A S T. Synthesis of Silicalite Nanocrystals Via the Steaming of Surfactant Protected precursors, Microp. Mesop. Mater. 2002, 54:293~303
- [106] Persson A E, Schoeman B J, Sterte J et al. Synthesis of Stable Suspensions of Discrete Colloidal Zeolite (Na, TpA) ZSM-5, Crystals, Zeolites. 1994, 14:110
- [107] Halmberg B A, Wang Huanting, Norbeck J M, Yan Y S. Controlling Size and Yield of Zeolite Y Nanocrystals Using Tetramethylammonium Bromide, Microp. Mesop. Mater. 2003, 59:13~28
- [108] Schmidt I, Madsen C, Jacobsen C J H, Inorg. Chem. 2000, 39:2279

- [109] Naik S P, Chen J C, Chiang S T An. Synthesis of Silicalite Nanocrystals Via Steaming of Surfactant Protected Precursors, *Microp. Mesop. Mater.* 2002, 54:293~303
- [110] Wang H T, Halmberg B A, Yan Y S. Synthesis of Template-Free Zeolite Nanocrystals by Using in Situ Thermoreversible Polymer Hydrogels, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125:9928~9929
- [111] 王永睿. 纳米 β 分子筛催化材料的制备, 第十一届全国催化学术会议论文集. 2002. 979
- [112] Tavolaro A, Drioli E. Zeolite Membranes. *Adv. Mater.* 1999, 11(2):975~996
- [113] Xu X C, Yang W S, Liu J et al. Synthesis of NaA Zeolite Membranes from Clear Solution, *Microp. Mesop. Mater.* 2001, 43:299~311
- [114] Noack M, Kölsch P, Schäfer R et al. Preparation of MFI Membranes of Enlarged Area with Leigh Reproducibility, *Microp. Mesop. Mater.* 2001, 49:25~37
- [115] Valtchev V, Mintor S. Layer-by-Layer preparation of Zeolite Coatings of Nanosized Crystals, *Microp. Mesop. Mater.* 2001, 43:41~49
- [116] Wang Z B, Yan Y S. Controlling Crystal Orientation in Zeolite MFI Thin Films by Direct In Situ Crystallization, *Chem. Mater.* 2001, 13:1101~1107
- [117] Wang Z B, Yan Y S. Oriented Zeolite MFI Monolayer Films on Metal Substrates by in Situ Crystallization, *Microp. Mesop. Mater.* 2001, 48:229~238
- [118] Lai S U, Louisa T Y A, Yeung K L. Influence of the Synthesis Conditions and Growth Environment on MFI Zeolite Film Orientation, *Microp. Mesop. Mater.* 2002, 54:63~77
- [119] Davis S A, Breulmann M, Rhodes K H et al. *Chem. Mater.* 2001, 13:3218
- [120] Wang X D, Yang W L, Tang Y et al. *Chem. Commun.* 2001, 2161
- [121] 董安钢, 王亚军, 唐颐等. 仿生合成多级孔道沸石材料, 第十一届全国催化学术会议论文集. 杭州: 浙江大学出版社, 2002. 991
- [122] Tosheva L, Valtchev V, Sterte J. Silicalite-I Containing Microspheres Prepared Using Shape-Directing Macro-Templates, *Microp. Mesop. Mater.* 2000, 35~36:621~629
- [123] Lin J C, Dipre J T, Yates M Z. Microemulsion-Directed Synthesis of Molecular Sieve Fibers, *Chem. Mater.* 2003, 15:2764~2773

第六章 微孔化合物的晶化

在前面的两章中主要讨论了微孔化合物的合成化学,其中第四章以两大类型的微孔化合物,即沸石与微孔磷酸铝为主,介绍它们的合成与合成化学中的基本规律、合成途径与方法,作为微孔晶体合成化学的上篇.近10多年来具有特种类型、特种结构与特定聚集态的微孔化合物,诸如单晶与完美晶体、超微粒与纳米晶、分子筛膜、特定晶貌与形体的微孔晶体等的大量出现,且在合成化学上有其本身独特的规律,以及它们在实际领域的作用与重要性又日益增加,促使我们在本书中专辟第五章来讨论具有特殊类型、结构与特定聚集态的微孔化合物的合成化学问题,作为微孔化合物合成化学的下篇.从目前情况来看,大量微孔化合物的合成主要是通过水热(hydrothermal process)或溶剂热(solvothermal process)晶化途径,因而比较深入地讨论它们的晶化机理以及其中复杂的化学问题,使读者加深对微孔化合物分子筛的合成及成孔规律与晶化理论的认识,从而为进一步开拓新的合成途径与技术都是很有利的.其中主要包括,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,成核前期的液相与凝胶相结构,成核与晶化中的模板效应或结构导向作用,晶体生长规律,介稳相间的转变等等.虽然从某些角度上讲,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,因而对晶化机理中的部分规律与现象尚无确切的定论或认识得不够完整、不够深入或存在着争议,然而我们还是如实介绍给读者,让从事微孔化合物和分子筛材料研究工作的同行们,更多地注意晶化中诸多化学问题的复杂性与可研究性.由于微孔硅铝酸盐即沸石的合成与晶化机理问题,一方面由于本身的复杂性与典型性,另一方面又由于人们对其研究与认识得比较深入,因而在下面展开讨论微孔化合物晶化机理中的主要化学问题时,我们会更多地以它为主进行介绍.

第一节 沸石晶化的起始物料

6.1.1 常用硅源的结构与制法

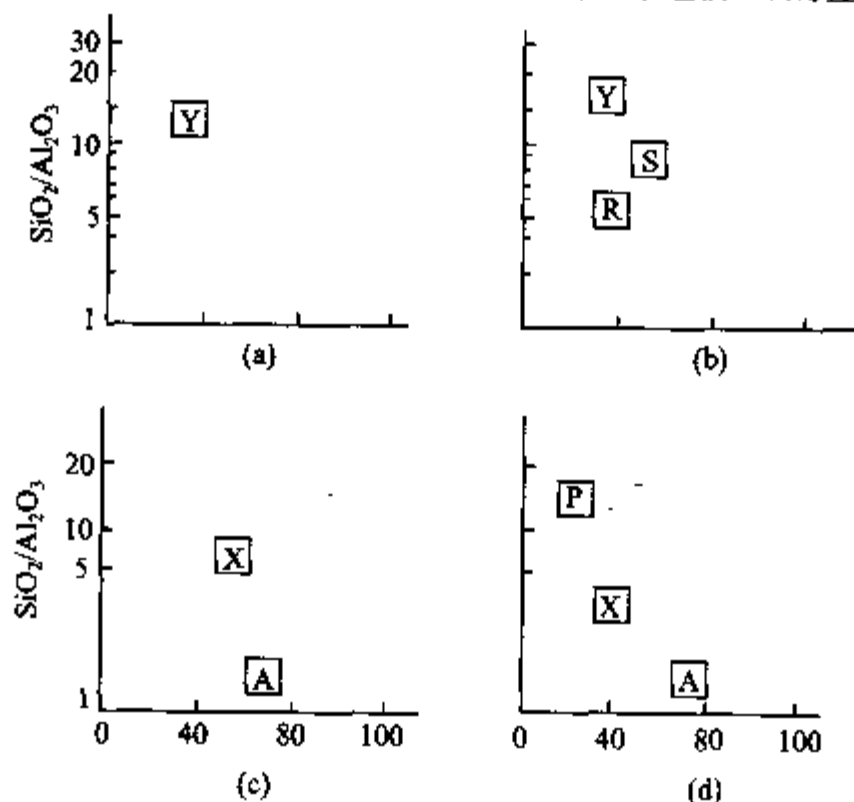
众多沸石都是由多硅酸盐与铝酸根盐在强碱性溶液中反应晶化生成.作为生成沸石的主要起始物料,在强碱性溶液中,它们一般以诸多形式的多硅酸根存在.即在不同的条件下存在不同聚集态与分布的多硅酸根离子.形形色色的微孔硅铝酸盐就是由这些多硅酸根离子与铝酸根离子在强碱性溶液中,且在一定的晶化条

件下缩聚而生成的。

微孔硅铝酸盐是沸石的结构主体,所以硅酸根离子的存在状态与反应特性是沸石合成化学中的关键问题之一。

研究沸石生成过程中溶液里硅酸根离子的聚合态是个既重要又很复杂的课题。溶液中存在的硅酸根离子的聚合态与所生成沸石产物的种类关系密切,而硅酸根离子的聚合态及其分布又受多种因素的影响,如碱度、阳离子种类与有机客体的存在以及温度、压力等。这些因素在一定程度上也就决定了硅酸根离子同铝酸根离子聚合的速度且影响形成不同的微孔硅铝酸盐,即沸石分子筛的骨架结构的生成。

合成沸石的主要硅源有硅溶胶、硅凝胶、无定形 SiO_2 粉末及碱金属(钠、钾等)、与有机胺的可溶性硅酸盐溶液以及 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 等。沸石生成的另一个特点,即易生成介稳状态,不同类型介稳态沸石的生成又与硅源的类型及其结构都有相当大的关系,这种关系从某些沸石生成的介稳晶化相图中可以看到(图 6.1)。图 6.1 说明,如用不同硅源,而其他晶化条件相同,有时可以生成不同结构的沸石,如比较图 6.1 中的(a)与(c),晶化温度同为 25°C ,差别仅为硅源,前者用硅溶胶,而后者用水硅源,结果在相同的晶化条件下前者的产物为 Y 型沸石而后者却晶化生成 X 型与 A 型沸石。同样的情况也发生在 100°C 晶化下的(b)与(d)中。这种结果是由于不同硅源的结构特点所造成的,因而在讨论沸石的生成之前,有必要先



$\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 四元体系晶化区域相图

图 6.1 沸石晶化区域与不同硅源的关系

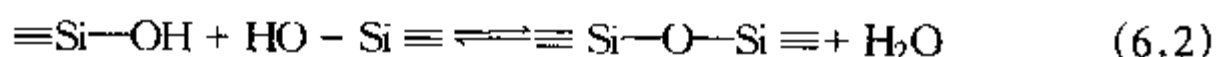
(a)和(b)硅源为硅溶胶:(a)晶化温度 25°C , Y 型沸石(FAU);(b)晶化温度 100°C , Y 型沸石(FAU)、S 型沸石(SOD)、R 型沸石(CHA);(c)和(d)硅源为水玻璃:(c)晶化温度 25°C , X(FAU)和 A(LTA)型沸石;(d)晶化温度 100°C , P 型(GIS)、X 型(FAU)和 A(LTA)型沸石。

在本节中对生成沸石的硅源——硅溶胶、硅凝胶、无定形 SiO_2 粉末和可溶性碱性溶液中硅酸根离子的结构与制法进行讨论。

6.1.1.1 碱性介质中可溶性硅酸盐的液相结构

沸石的合成大多数是在强碱性介质中进行的,所以碱金属,如 Na^+ , K^+ 的强碱性硅酸盐溶液是合成沸石的主要硅源之一。

沸石合成的介质碱性浓度一般为 $0.5 \sim 5.5 \text{ mol/L}$ 范围. 在此范围内,体系巾存在着各种不同的硅酸根离子及硅铝酸根离子. 而这些离子的存在与分布受多种因素的影响,当温度及 SiO_2 浓度一定时,溶液中酸碱平衡及缩聚-解聚的平衡可表示为



这种缩聚-解聚反应说明,溶液中硅酸根离子的存在状态及结构主要是由酸碱度及 SiO_2 浓度决定的. 此外,还与阳离子种类有关,下而将分别加以讨论。

1. 钠盐溶液中硅酸根离子聚合态及其结构

硅酸钠溶液是合成沸石分子筛最常用的一种试剂. 水玻璃是其中重要的一种,它不仅提供了合成沸石分子筛的硅源,而且也提供了 Na^+ 和 OH^- , 所以了解硅酸钠溶液在沸石合成条件下硅酸根离子的聚合状态及分布是很有意义的。

硅酸钠溶液的研究早在 20 世纪 50 年代就已经开始了. 但那时受研究手段的限制,仅能得到不同模数,不同 SiO_2 浓度的重均和数均相对分子质量的结果. 近年来,由于方法的改进,使得人们可以用 TMS-GLC, TMS-GPC 以及 ^{29}Si -NMR 等方法对其进行研究. 如 1977 年 Dent Glasser L S 等^[1]用 TMS-GL 方法研究了不同模数,不同浓度的硅酸钠溶液,得到不同聚合态的硅酸根离子的定量结果,如表 6.1 中所示. 受气相色谱仪器条件的限制,高聚态硅酸根离子不能用 GC 进行测试。

表 6.1 硅酸钠溶液中低聚态硅酸根离子分布¹⁾

$\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ /mol	$[\text{SiO}_2]$ /(mol/L)	SiO_4^{4-}	$\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$	$\text{Si}_3\text{O}_{10}^{8-}$	$\text{Si}_4\text{O}_{13}^{10-}$	$\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$	$\text{Si}_8\text{O}_{21}^{12-}$
1:1	0.1	56.5	15.0	3.4	3.0	1.5	微量
	0.2	29.5	13.2	8.2	7.4	12.6	4.1
	0.5	15.1	11.7	9.0	8.4	15.6	5.5
	0.9	11.0	10.5	10.8	10.3	16.5	4.0
1:3.41	0.1	21.8	6.2	3.8	2.5	6.0	4.3
	0.5	7.8	2.8	2.1	2.0	4.1	2.2
	1.0	3.2	1.3	1.1	1.1	3.4	3.6
	1.5	2.8	0.7	0.8	0.5	1.6	1.4
	2.0	1.6	0.5	0.5	0.4	1.2	1.3

1) 结果为 SiO_2 的重量百分比。

1997年 Dent Glasser L S 曾采用 TMS-GPC 技术研究了可以检测出硅酸钠溶液中高聚态硅酸根离子(即大相对分子质量)的存在与分布,其结果如图 6.2 所示.

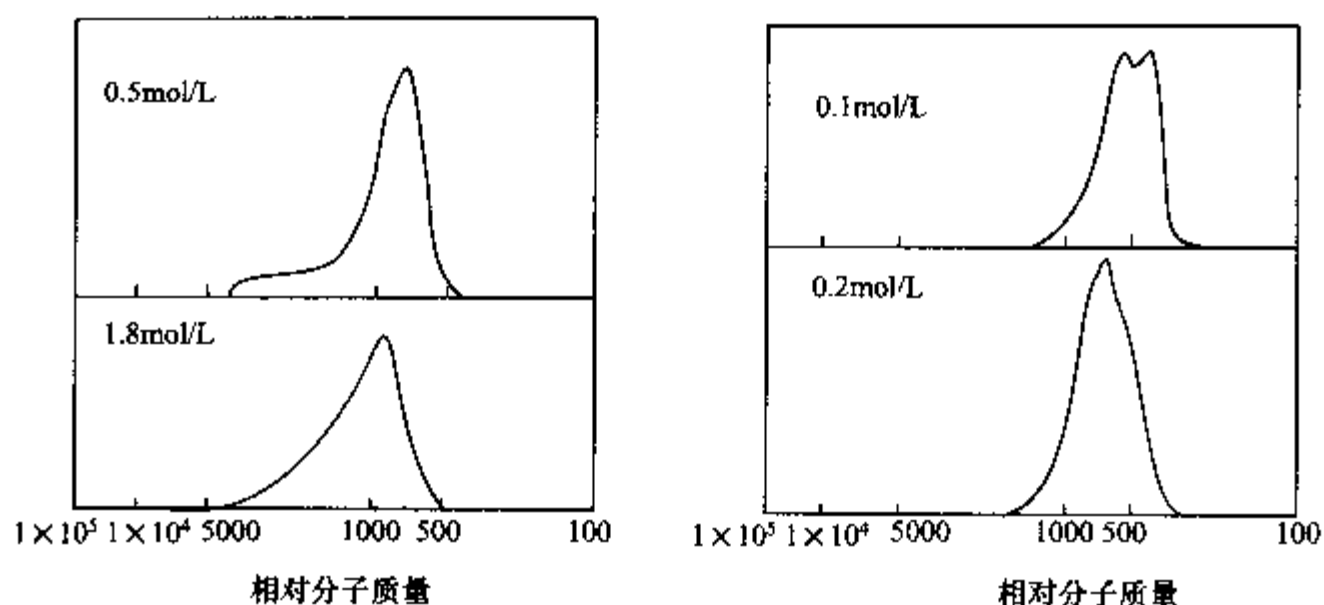


图 6.2 TMS-GPC 方法对不同模数硅酸钠($\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}=1:1$)溶液中相对分子质量分布的测定

20 世纪 80 年代初人们开始采用 ^{29}Si -NMR 测定硅酸钠溶液中硅酸根离子的聚合态分布,得到了一系列结果.1986 年 McCormick A V 等^[2]详细地研究了 $[\text{SiO}_2]=1\sim 3\%$ (摩尔分数), $R = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}} = 1\sim 3$ 的硅酸钠溶液中不同聚合态多硅酸根离子存在的状态与其分布,其典型的 ^{29}Si -NMR 图谱如图 6.3 所示.

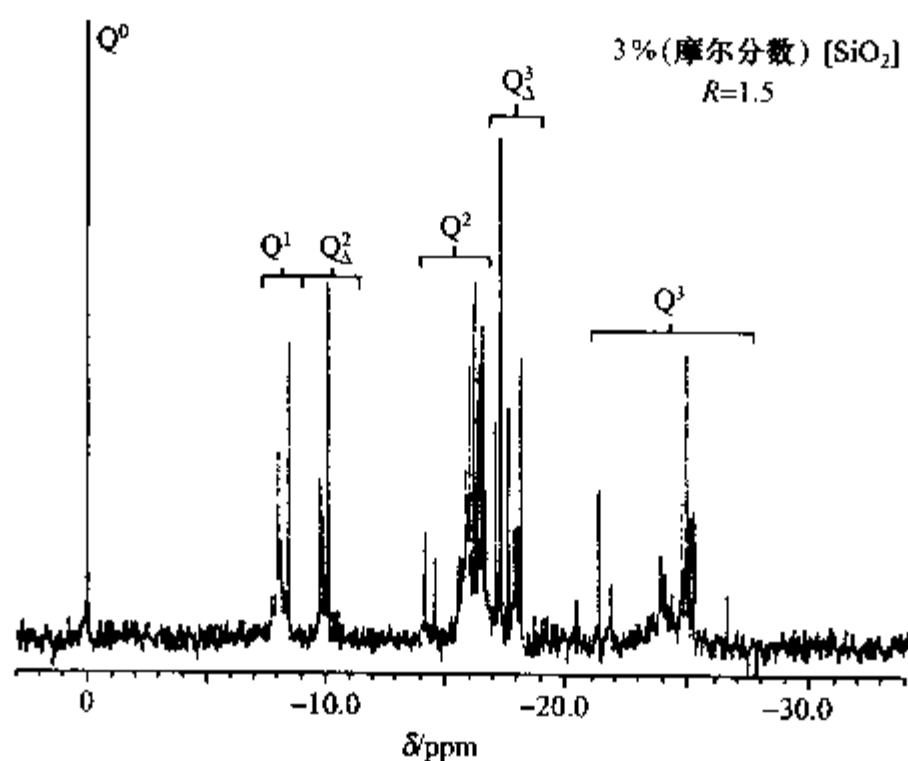


图 6.3 3% (摩尔分数) $[\text{SiO}_2]$, $R=1.5$ 时硅酸钠溶液中的 ^{29}Si -NMR 图谱

注:ppm 为百万分之一,无量纲值,一般写作 10^{-6} ,下同.

根据不同的 $[\text{SiO}_2]$ 浓度与模数 $R = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}}$ 条件下, $^{29}\text{Si-NMR}$ 图谱的分析, 表征出在下列条件下多硅酸根离子存在的状态与分布的某些变化的规律.

表 6.2 具有不同模数(R)硅酸钠溶液中多硅酸根离子的存在状态与分布

序号	多硅酸根结构	$R=1.0$	1.5	2.0	2.5	3.0
1		18.0	6.0	-5.0	6.0	5.0
2		5.2	1.5	1.2	0.9	1.1
3		2.4	1.0	1.2	0.7	0.7
4		2.8	1.6	0.6	0.3	~0
5		1.0	1.1	0.5	0	0
6		0	0.3	1.2	0.6	n.o.
7		2.0	1.0	0.9	0.2	~0
8		2.0	2.1	3.3	1.8	1.7
9		0.5	0.5	0.5	~0	~0
10		1.0	1.7	~0	~0	~0
11		~0	0.8	1.8	0.8	0.6
12		~0	0.4	0.3	~0	~0
13		~0	0.4	0.3	~0	~0
14		0.3	0.5	0.7	~0	~0
15		0.4	0.6	1.4	0.3	0.3
16		0.4	~0	~0	~0	~0
17		0	0	0.1	n.o.	n.o.
18		0.2	0.3	0.2	n.o.	n.o.
19		0	0.1	0.2	0.2	0.3

注: n. o. 表示无法观测(not observable).

从上述结果可以看出,硅酸钠溶液中存在着低聚态的硅酸根离子,其可能的结构如表 6.2 所示.除了这些不同聚合态的低聚硅酸根离子外,还存在着更复杂的相对分子质量大的高聚态硅酸根离子,可以用 TMS-GPC 方法测定这些高聚态硅酸根离子,其最大相对分子质量可以达到 10 000~50 000 左右.由于 GPC 方法应用于硅酸根的分选在技术上尚有不少困难,因而很难确定高聚态硅酸根的分布情况.

2. 硅酸钾溶液中硅酸根离子的存在状态

1981 年 Harris R K 等^[3]也根据²⁹Si-NMR 图谱分析对硅酸钾溶液中多硅酸根离子的存在状态与其分布丰度也进行过系统研究,且发现了一些类似于硅酸钠溶液中多硅酸根离子存在的规律.图 6.4 中列出的一个例子是根据²⁹Si-NMR 图谱分析得到的 0.63mol/L, K:S=1.5:1.0 硅酸钾溶液中 18 种多硅酸根离子的结构状态与其分布丰度(括号中的数据是相对于单聚体为 100 时的相对丰度).

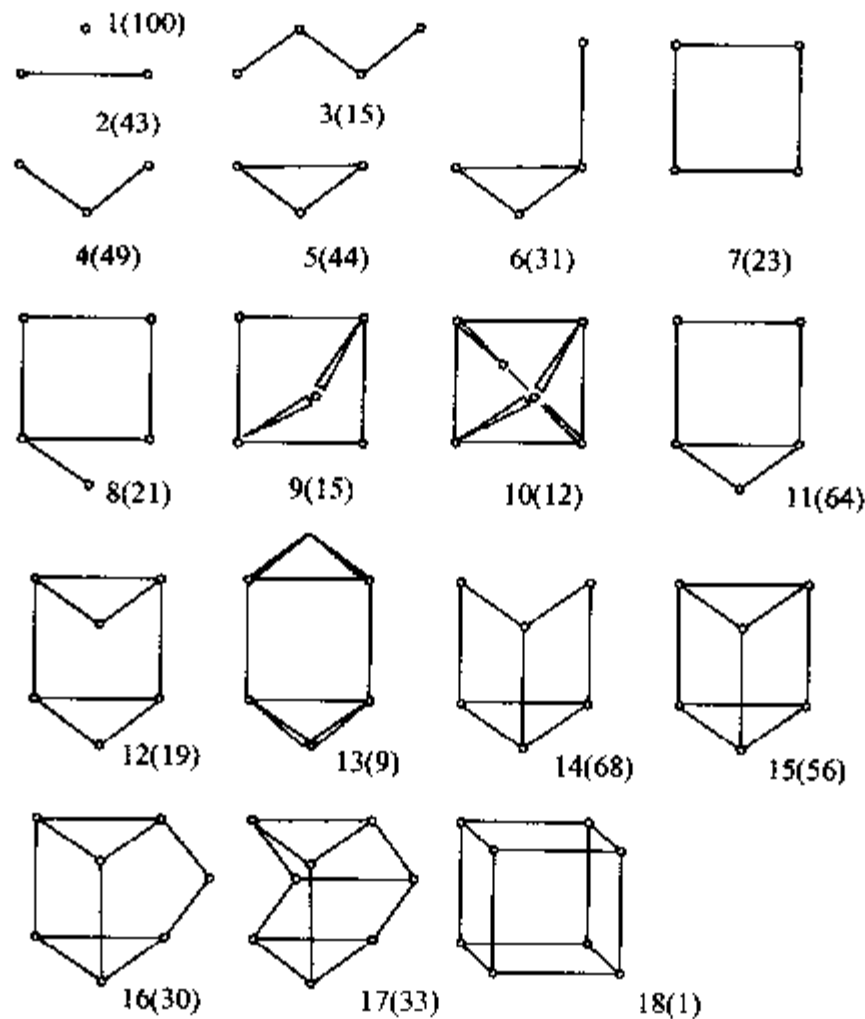


图 6.4

根据²⁹Si-NMR 图谱分析得到的硅酸钾溶液(0.63mol/L, K:Si=1.5:1.0)中多硅酸根离子存在状态及其分布丰度.

另外,也有一部分高聚态的硅酸根离子存在.无论是 Na⁺或 K⁺碱性体系中,虽有复杂的多硅酸根离子存在且分布随碱度与硅浓度而变,但一般来讲, pH 愈高或[SiO₂]浓度低时,愈趋向以单硅酸根离子状态存在.

其次,上述结果说明,硅酸钾溶液中的硅酸根离子的存在状态与同浓度的硅酸

钠溶液中的硅酸根离子的存在状态相差不大,只是在量方面有些差别.

3. 有机碱硅酸盐的液相结构

在沸石合成过程中,当有机碱存在时便可以得到多种高硅沸石.这些沸石随着硅铝比的增大而显示出不同的性能.为什么在有机胺的存在下就能合成出高硅铝比的沸石?有机胺对该体系中硅酸根离子的存在状态又有什么影响?这些问题激起人们的广泛兴趣.近年来,许多化学工作者对四烷基铵硅酸盐[四甲基铵硅酸盐(TMAS)、四乙基铵硅酸盐(TEAS)、四丙基铵硅酸盐(TPAS)、四丁基铵硅酸盐(TBAS)]的水溶液进行了研究,并从中发现了一些规律性的结果.

(1) 四甲基铵硅酸盐(TMAS)水溶液的研究

Hoebbel Von D 等^[4,5]用²⁹Si-NMR 方法和 TMS-GC 方法对 TMAS 水溶液中硅酸根离子的聚合态进行了研究,发现这种体系中 $\frac{TMA}{SiO_2} = 0.6 \sim 20$ 的浓溶液中有大量双四环状的八聚硅酸根离子 $[Si_8O_{20}]^{8-}$ 存在.当 $\frac{TMA}{SiO_2} = 1 \sim 3$ 时, $[Si_8O_{20}]^{8-}$ 含量甚至可达 60%~80% (见图 6.5 与表 6.3),这与 Na^+ , K^+ 体系的情况是大不相同的.当该体系中的 SiO_2 浓度减小时,单硅酸根离子的量逐渐增多,而双四环的八聚硅酸根离子浓度也逐渐减小.其结果如表 6.3 与图 6.5 所示.

表 6.3 TMAS 溶液硅酸根离子的聚合状态(TMS 与 NMR 两种方法的比较)

TMAS 溶液/(mol/L)		SiO_4^{4-}		$Si_8O_{20}^{8-}$	
		NMR	TMS	NMR	TMS
0.1	$TMA_{20}Si$	50	51	45	41
0.34	TMA_4Si	27	29	66	53
0.75	TMA_1Si	7	10	19	19
1.0	TMA_1Si	5	9	42	36
1.25	TMA_1Si	2	5	50	48
2.47	$TMA_{0.8}Si$	<1	1	18	26

注:结果均以 SiO_2 重量百分比表示.

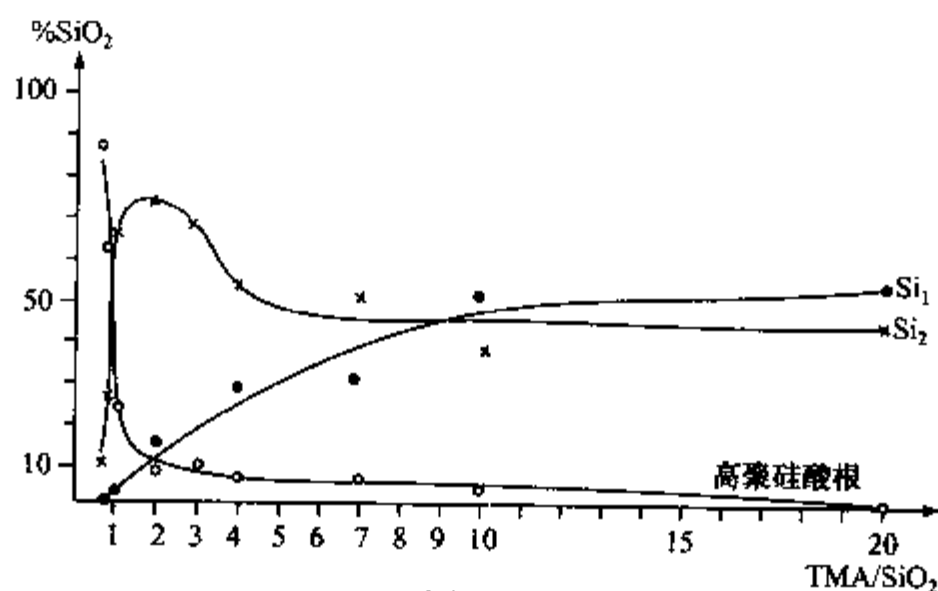


图 6.5

饱和的 TMA_x 溶液 ($x=0.6 \sim 20$) 中的硅酸根离子聚合态的分布.

同时他们也证明了当体系中的 TMA^+ 浓度一定时, 溶液中硅酸根离子的聚合状态与 SiO_2 浓度有关, 如图 6.6 所示. 在 TMA₃Si 体系中, 当 $\text{TMA}^+:\text{Si}$ 的比值不同时, 水溶液中硅酸根离子的存在状态也有所不同. 一般 $\text{TMA}:\text{Si}$ 为 1~3 时, 体系中的主要存在形式为双四环的八聚硅酸根离子, 而当 $\text{TMA}:\text{Si} \approx 0.6$ 时, 体系中的双四环的八聚物便明显地减少, 而高聚合态的硅酸根离子, 则大幅度地增加, 如图 6.6 所示.

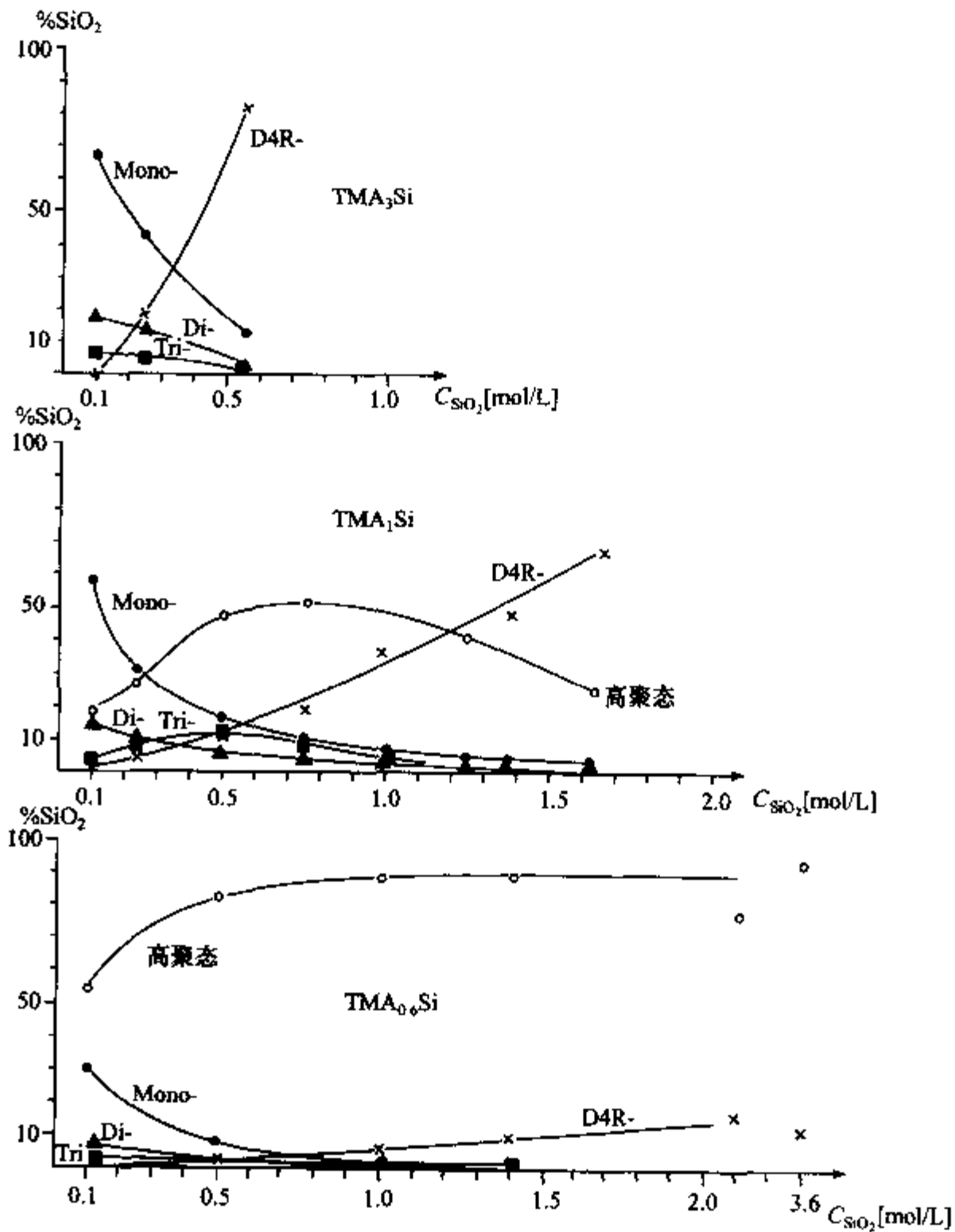


图 6.6 TMA₃Si 溶液中, 当改变 TMA/SiO₂ 时硅酸根离子聚合态的分布

注: Mono 为硅酸根单聚体; Di 为硅酸根二聚体; Tri 为硅酸根三聚体; D4R 为双四元环.

(2) 四乙基铵硅酸盐 (TEAS) 水溶液的研究

Hoebbel Von D等^[6]对四乙基铵硅酸盐水溶液进行了研究.在 TEAS 溶液中当 TEA/SiO₂ 为 2.8~1 时,除有少量的 Si₁, Si₂, Si₃, Si₄, Si₈ 及一些其他的多聚态硅酸根离子存在外,主要存在着大量的双三环的六聚硅酸根离子 [Si₆O₁₅]⁶⁻.当 TEA/SiO₂ 比为 0.6~0.8 的浓溶液中含有相当量的双三环、双四环及双五环的硅酸根离子.这方面的工作已经用 TMS 方法的实验结果得到证明,结果如表 6.4 所示.

表 6.4 不同的 TEAS 溶液中硅酸根离子的分布

TEAS 溶液	双三环	双四环	双五环	双六环	其他
1.37 TEA _{2.8} S	77	5	—	—	18
1.68 TEA _{1.98} S	76	5	—	—	19
1.98 TEA _{1.55} S	84	3	—	—	13
2.45 TEA ₁ S	67	8	5	—	20
3.07 TEA _{0.81} S	44	20	11	6	19
3.95 TEA _{0.62} S	20	26	20	19	15

另外, Harris R K 等^[7]用 ²⁹Si-NMR 测试了四乙基铵硅酸盐水溶液中硅酸根离子的聚合态,发现在稀溶液中信号不灵敏,只有在浓溶液中才能得到 NMR 图谱与 SiO₂ 浓度的关系.他们还总结出 TEAS 溶液中 ²⁹Si-NMR 的化学位移,分别如图 6.7 所示.

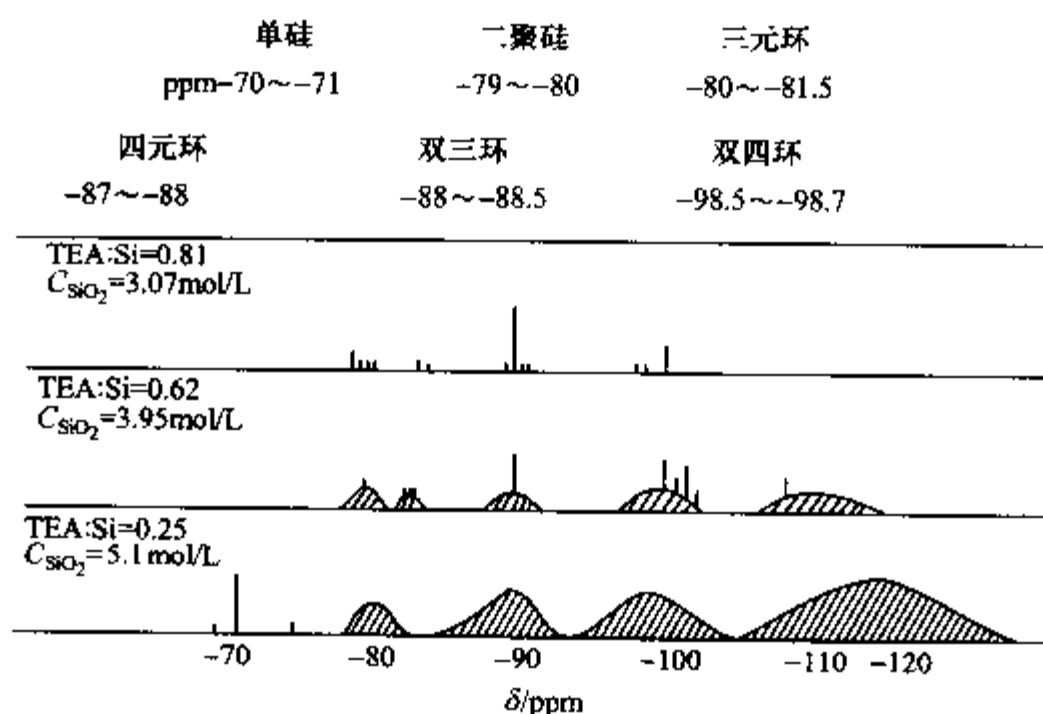


图 6.7 具有不同 TEA/Si 的 TEAS 溶液的 ²⁹Si-NMR 谱

(3) 四丁基铵硅酸盐(TBAS)溶液的研究

Hoebble Von D 等^[8]对 TBAS 溶液中硅酸根离子的存在状态也曾做过详细研究,结果如图 6.8 所示. 由图 6.8 可见, TBAS 溶液中主要存在着单硅、二聚、三聚、四聚、五聚、七聚以及双三环、双四环和双五环等硅酸根离子. 与 TMAS, TEAS 溶剂中多硅酸根离子存在不同的是,在 TBAS 溶剂中分布比较平均,没有像前二者

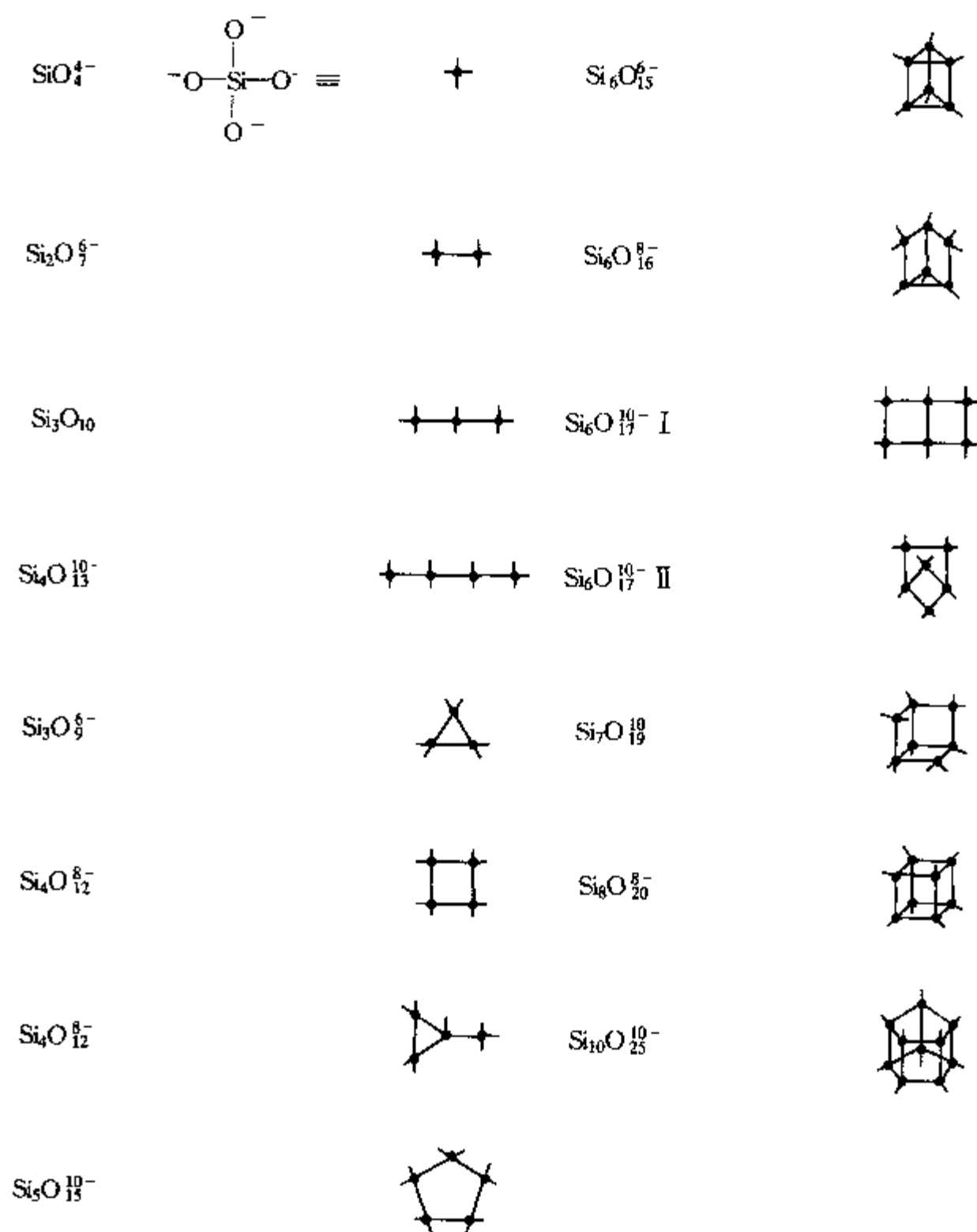


图 6.8 TBAS 溶液中硅酸根离子存在状态

溶液中那样在某种条件下存在大量双三环与双四环硅酸根离子的现象. 虽然溶液中如此,然而令人惊奇的是在其相应的固相晶体结构中,却存在大量双五环硅酸根

离子单元(图 6.9). TPAS 与 TBAS 有共同点,然而也有其本身特色,限于篇幅在此不再进一步介绍了.

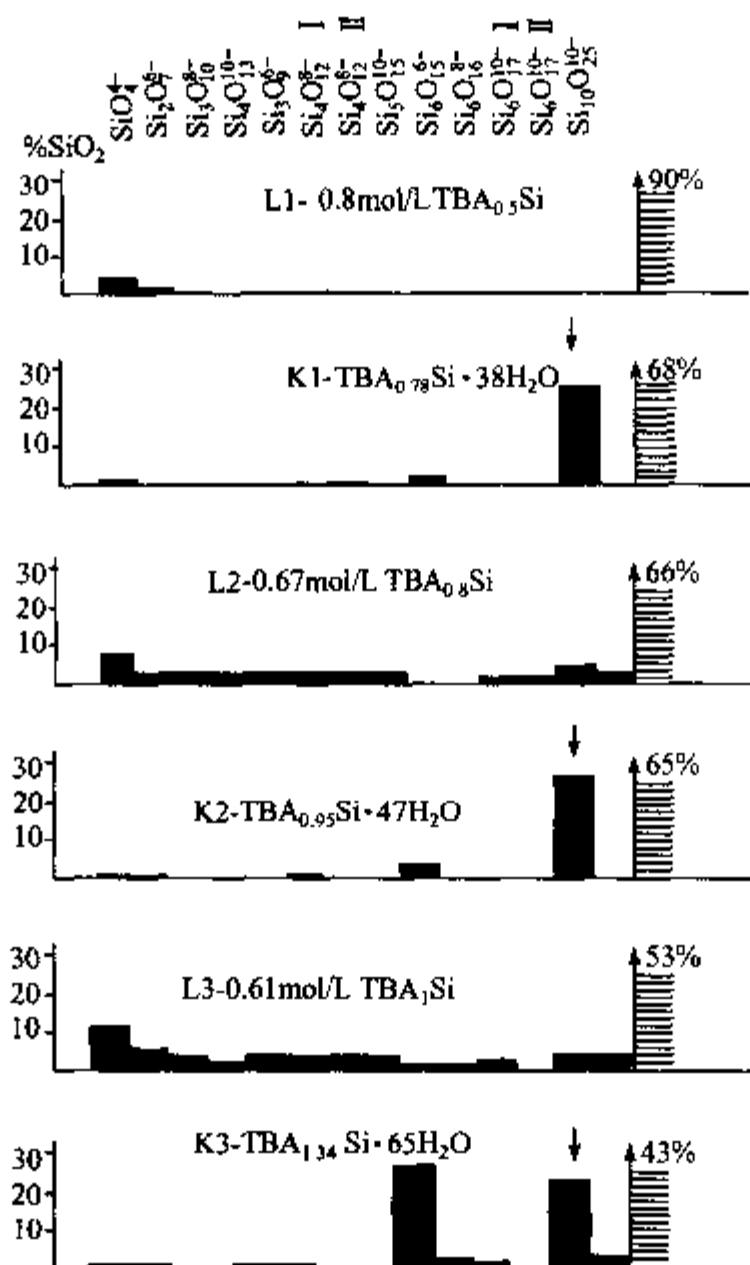
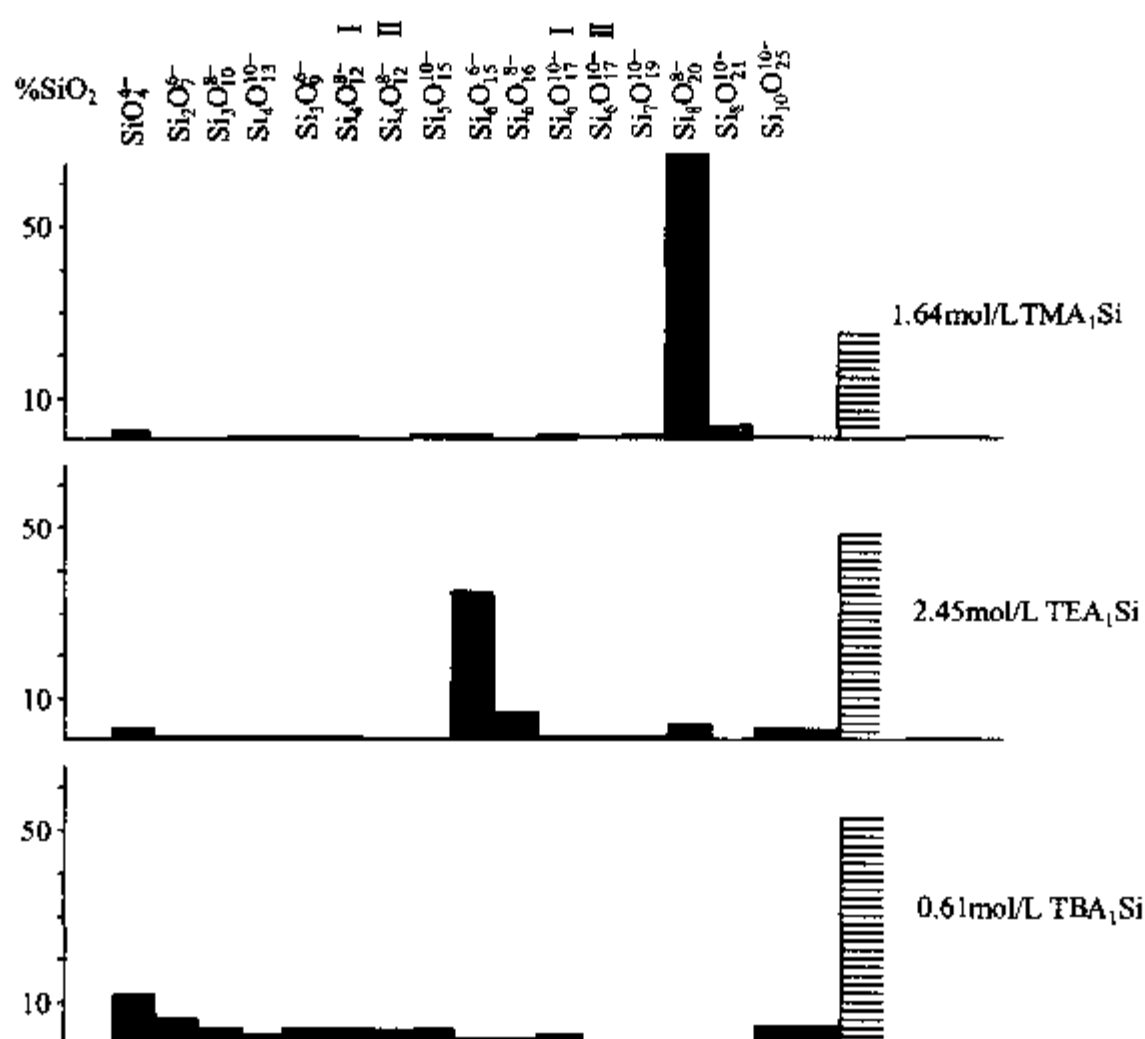


图 6.9 TBAS 溶液与相应晶相中硅酸根存在状态
L 为液相;K 为晶相中.

从上面对 TMAS, TEAS, TBAS 的讨论结果可以看出,四烷基铵硅酸盐 (TAAS)的浓溶液和稀溶液中存在的硅酸根离子的聚合状态有很大的差别.一般来说,浓溶液有利于双环笼状的硅酸根离子的形成且多具特色(图 6.10),而在稀溶液中则有利于较低聚合态的非笼状的硅酸根离子形成且分布相似(表 6.5).季铵阳离子的硅酸盐溶液中,特别是在浓溶液中存在着特征的双环硅酸根离子.比如饱和的 TMAS 溶液中,有利于生成双四环(Si₈O₂₀⁸⁻)硅酸根离子;饱和的 TEAS 溶液中,主要存在着双三环(Si₆O₁₆³⁻),双四环和双五环的硅酸根离子;对 TBAS 讲,则往往只在某些晶体结构中存在双五环的硅酸根离子.

图 6.10 TMA₁Si, TEA₁Si, TBA₁Si 与 Na₁Si 浓溶液中多硅酸根离子存在状态与分布表 6.5 TMA₁Si, TEA₁Si, TBA₁Si 与 Na₁Si 稀溶剂(0.1mol/L)中硅酸根离子的存在状态与分布

硅酸根离子	0.1mol/L TMA ₁ Si	0.1mol/L TEA ₁ Si	0.1mol/L TBA ₁ Si	0.1mol/L Na ₁ Si
SiO ₄ ⁴⁻	58	56	59	18
Si ₂ O ₇ ⁶⁻	14	14	16	14
Si ₃ O ₁₀ ⁸⁻	4	7	6	7
Si ₄ O ₁₃ ¹⁰⁻	1	3	1	2
Si ₃ O ₉ ⁶⁻	3	3	4	3
Si ₄ O ₁₂ ⁸⁻ I	2	4	2	3
环状离子	2	2	2	6
多聚离子	16	11	10	17

关于 TAA⁺ 存在下多硅酸根离子在水溶剂中的存在与分布情况的研究,几十年来一直在进行着,且不断地得到一些新结果和新观念.如 1998 年, Kinrade Stephen D 等^[9] 又用 ²⁹Si-NMR 技术系统研究了一些问题,且发现在 TMA⁺ 存在下多硅酸根存在状态与存在条件(平衡态与非平衡态)有紧密关系,且与前人的研究结果不尽相同,如当 [OH⁻]:[Si] ≥ 1:1 时,溶液中 TMA⁺ 与 Si₈O₂₀⁸⁻ 平衡态往往保

持 8:1 关系,且证明 TMA^+ 与 $\text{Si}_8\text{O}_{20}^{8-}$ 直接相联.像在具 D4R 结构的 $\text{Si}_8\text{O}_{20}^{8-}$ 外形成了一个憎水合层(hydrophobic hydration),减缓了该多硅酸根的进一步水解. Kinrade Stephen D 等^[10]进一步又研究了 $\text{Si}_8\text{O}_{20}^{8-}$ 在一定条件下的生成动力学关系与相关的 K_f ,更加明确的证实, TMA^+ 对笼型多硅酸根离子如 $\text{Si}_8\text{O}_{20}^{8-}$ 等的形成与稳定化作用.这种认识使我们对 TAA^+ 在沸石分子筛生成中以往仅起“模板”作用的观念是一个“否定”与“补充”.其次 TAA^+ 体系中多硅酸根离子的聚合状态还会随温度而变.图 6.11 列出了三甲基硅烷化硅酸盐体系中某些硅酸根离子随温度升温而降解的情况.其他不少实验结果也都证实了当温度上升后多硅酸根的聚合态下降直至以大量单硅酸根离子存在于溶液中.

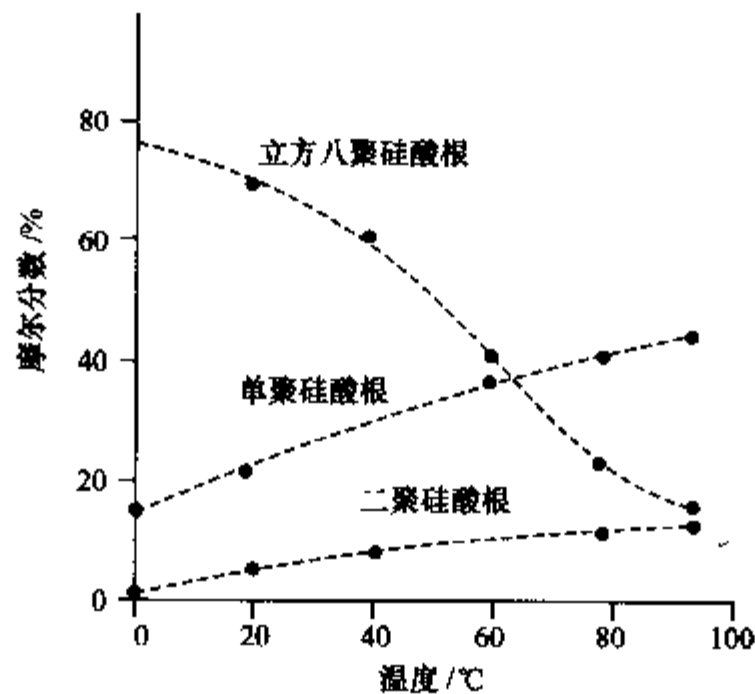


图 6.11 三甲基硅烷化多硅酸根随温度变化组成的变化

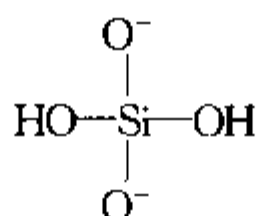
6.1.1.2 硅溶胶的结构与制备方法

1. 硅酸的聚合机理及 pH 的影响

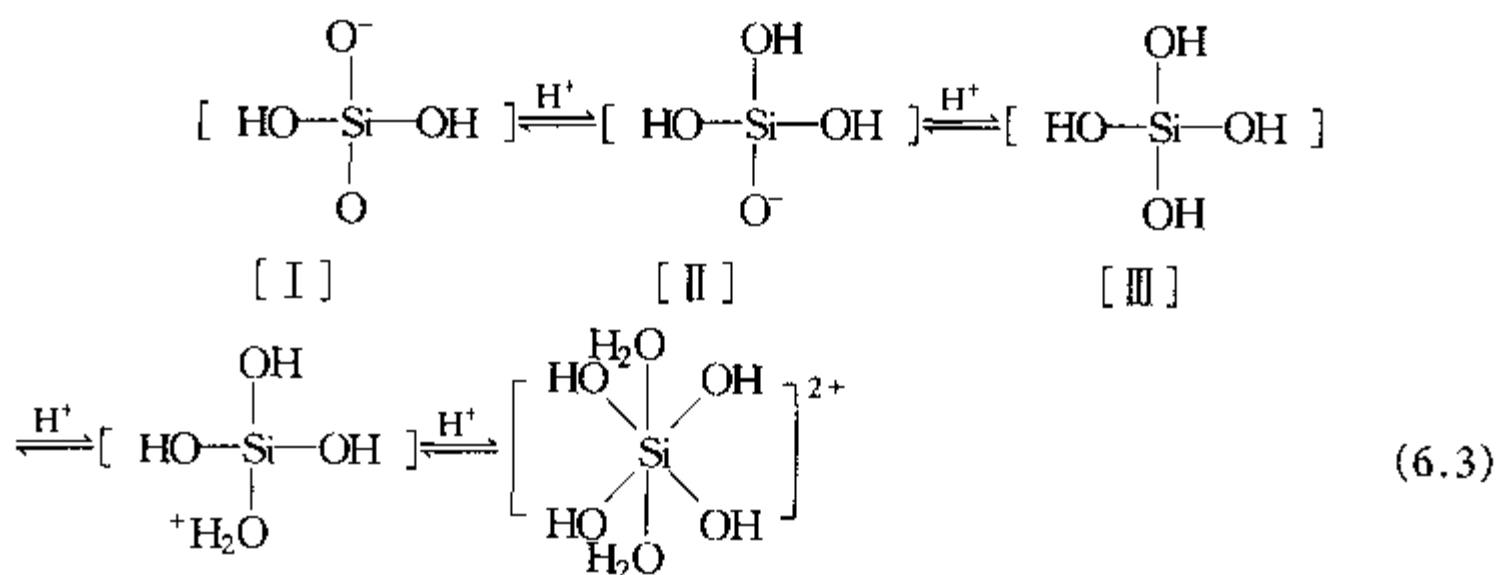
硅酸最重要的性质是聚合作用.在硅酸的水溶液中,当 SiO_2 浓度较低时形成硅溶胶;在 SiO_2 浓度高到一定程度时,可形成硅凝胶.硅酸由分子态生成溶胶,最后形成凝胶的过程便是硅酸的聚合过程.

影响硅酸聚合作用的因素很多,其中最重要的是溶液的酸度.即溶液中的硅酸根离子在不同的 pH 时,具有不同的存在形式,并发生不同的聚合过程.在酸性、中性或微碱性溶液中,硅酸根离子聚合情况 Iler R K^[11]曾作过详尽的研究且已有比较完善的结论,对于强碱性溶液中硅酸根离子的聚合及其存在状态也有了较深入的研究,而且对硅酸的聚合机理也有了一定程度的结论.关于这方面的工作,我国南京大学戴安邦[戴安邦.硅酸聚合作用的一个理论,南京大学学报(化学版).

1963,第1期:1~8]的研究结果认为硅酸在酸性、中性及微碱性溶液中,存在着两种不同的聚合机理.这主要是由于硅酸根离子在不同的 pH 范围内以不同的状态存在.而这些不同状态的硅酸根离子间的聚合反应类型也不相同.他们认为,在微碱性溶液中单硅根离子的存在形式为



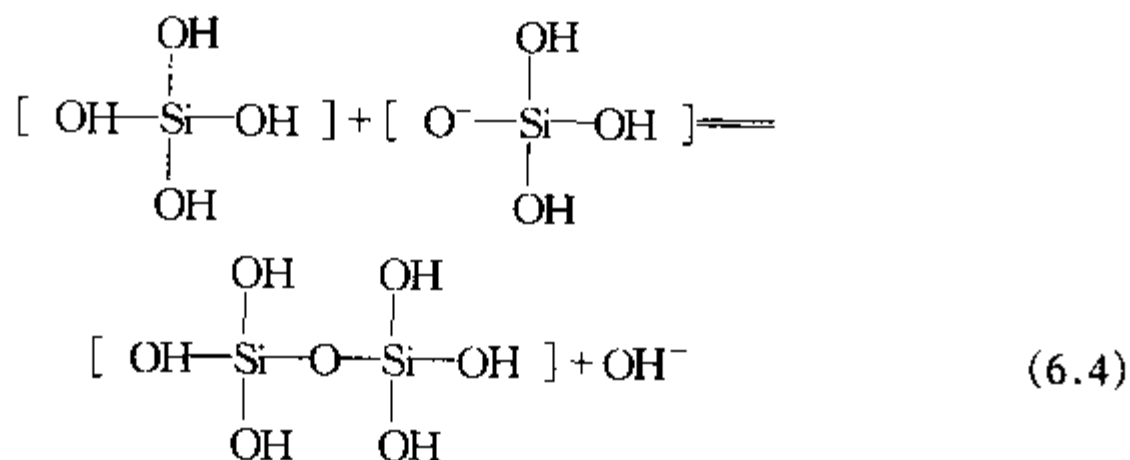
当对这种溶液进行酸化时, $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ 的质子化反应随 pH 值的下降逐步进行:



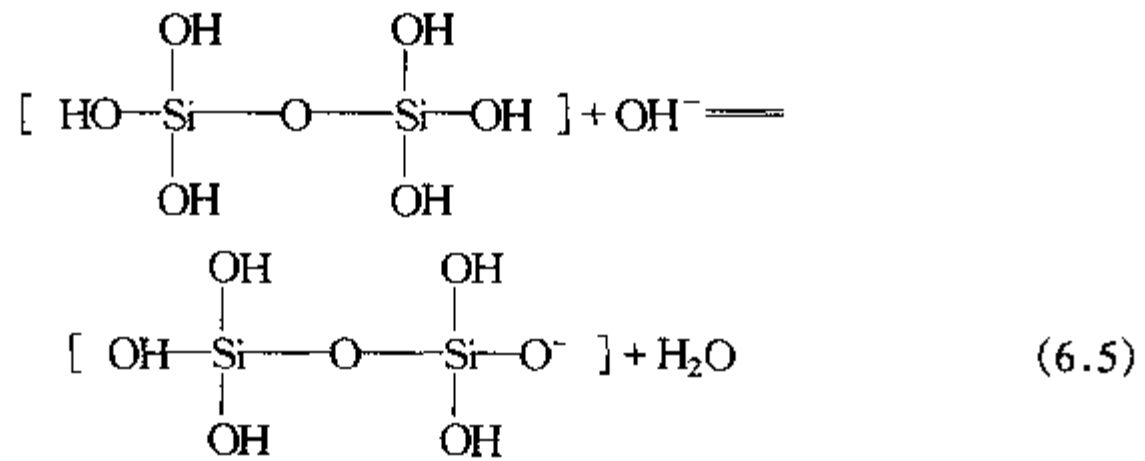
反应中随着配位数的增加, Si—O 键长也在增加,最后配位数增加到 6. 在微碱性溶液中,硅酸的存在形式为 [I] 和 [II], 这两者都带负电荷. [II] 和 [III] 主要存在于微碱性、中性和微酸性溶液中; [IV] 和 [V] 存在于酸性的溶液中. 所以它们在不同的介质中硅酸的存在状态不尽相同导致聚合情况的不同.

(1) 在微碱性、中性及微酸性溶液中的聚合

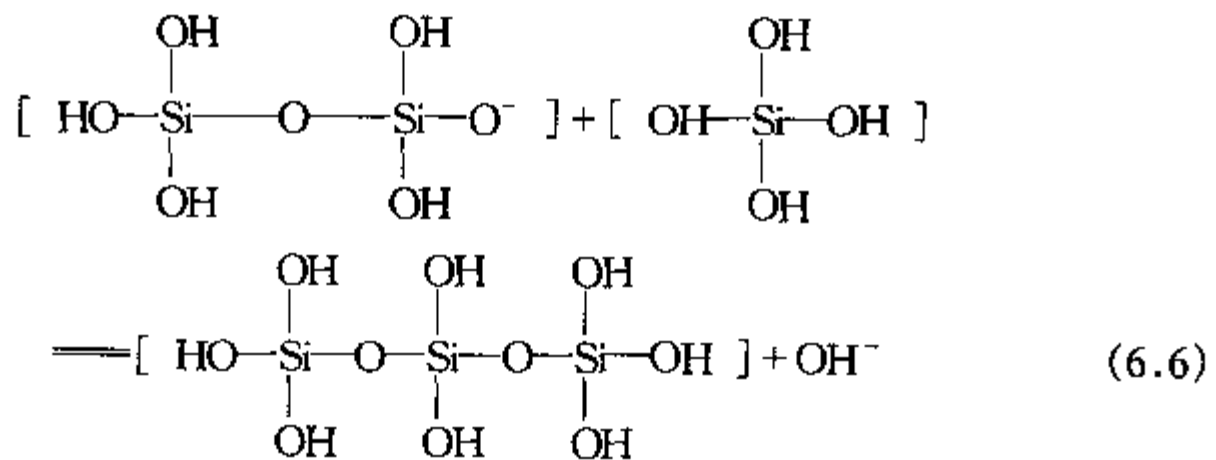
在微碱性、中性以及微酸性溶液中,硅酸的主要存在形式为 [II] 和 [III], 两者相遇很快发生聚合作用. 这主要是硅酸的中性分子 [III] 和一价负离子 (II) 间的“氧键合”作用:



生成的二聚硅酸,其中一部分进一步与释放出来的 OH⁻ 离子反应:

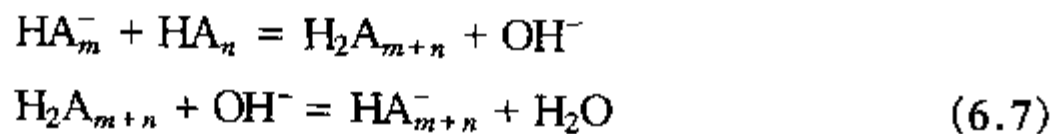


生成的二聚硅酸根负离子,可能与中性的硅酸分子进一步氧键合聚合:

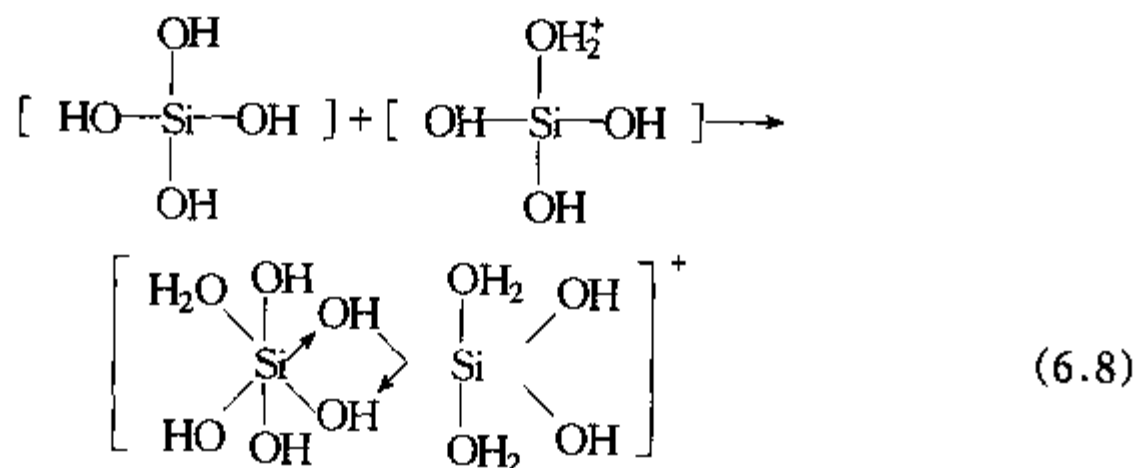


而生成的 OH⁻ 又会继续促进聚合,使其聚合度越来越大,同时在另两个方向发生氧键合分子向三维方向增大,直到发生胶凝作用为止.

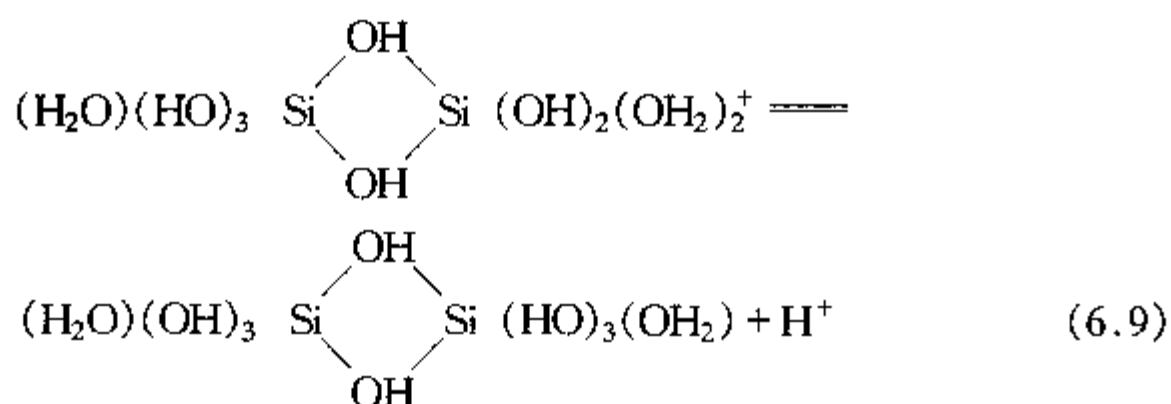
溶液中存在着不同聚合态的硅酸分子和硅酸负离子的反应按同样机理进行,其通式为



(2) 在酸性溶液中,聚合反应主要是通过硅酸的中性分子和一价正离子间“羟键合作用”进行的:

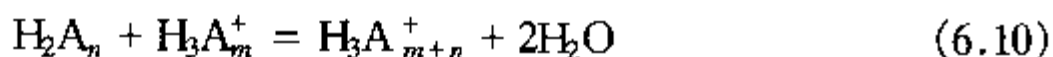


生成的二聚体正离子的一部分可能发生电离(7),这类中性的二聚体硅酸分子又可进一步与正离子发生羟键合作用:



式(6.8), (6.9)反复向三维方向进行,使硅酸的聚合度越来越大,直到发生胶凝作用为止.

该溶液中存在的不同聚合态的硅酸中性分子或其正离子会按同样机理进行反应:



上述讨论说明,硅酸有两种类型的聚合机理.在酸性溶液中,硅酸的聚合按式(6.10)进行,反应结果使溶液的 pH 略有降低.而在微碱性或中性的硅酸溶液中,硅酸的聚合按式(6.7)进行,结果有少量的 OH^- 释放出来,使体系的 pH 略有增高.这两个不同条件下的聚合机理戴安邦等已给予很好的证明,比较完整地说明了胶凝速度与 pH 关系的“N”形曲线(如图 6.12 所示).

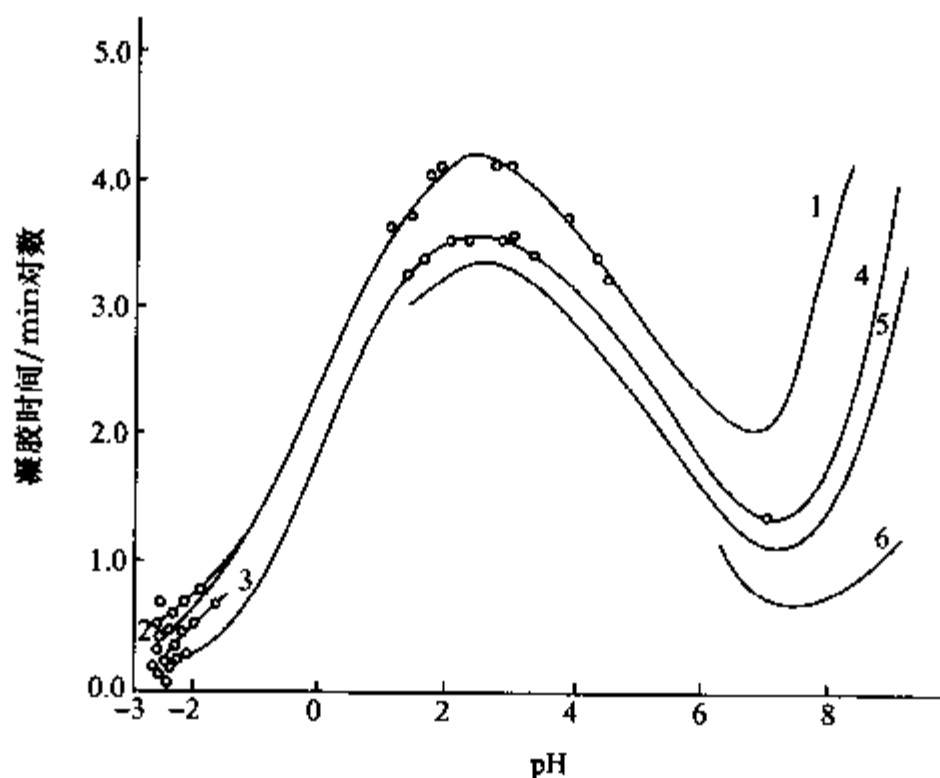
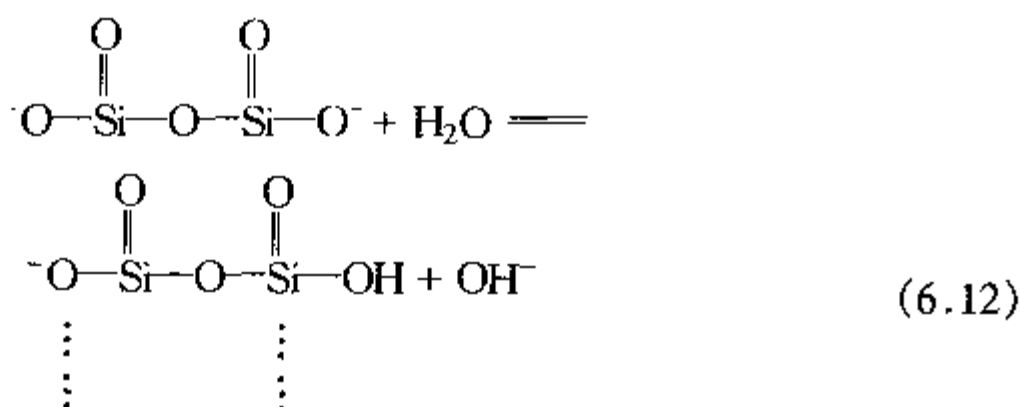
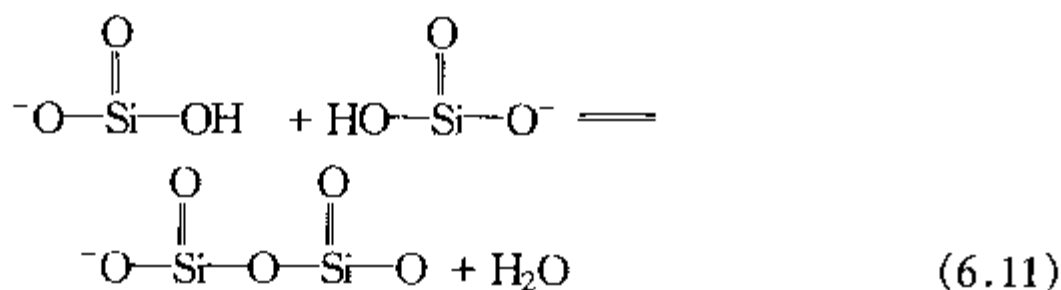


图 6.12 不同浓度硅酸的胶凝时间与 pH 的关系

硅酸浓度(SiO_2): 1.0 为 0.582 mol/L; 2.0 为 0.713 mol/L; 3.0 为 0.855 mol/L;
4.0 为 1.13 mol/L; 5.0 为 1.29 mol/L; 6.0 为 1.94 mol/L.

(3) 强碱性溶液中硅酸根离子的聚合

Иванов Н К 等^[12]认为,在强碱性硅酸溶液中,原始的单硅状态为 $(\text{O}=\text{Si}(\text{O})_2^-)$ 及 $(\text{O}=\text{Si}(\text{OH})\text{O}^-)$. 因而他们认为会发生式(6.11), (6.12) 的缩聚反应.



由于不断地发生缩聚-水解-缩聚反应,溶液中存在着多种硅酸根离子.但是由于体系中 OH^- 离子的抑制,使式(6.12)不易进行.因而使溶液中的缩聚反应往往只能停留在一定的阶段.所以,在不同 pH 的硅酸溶液中存在着不同聚合度的线性聚合物.这种机理只能对体系中不同聚合态的线性多硅酸根离子的存在进行解释,然而实际上在强碱性溶液中不仅存在线性多硅酸根而且还存在大量各式的环状和笼形的多硅酸根,因而他们提出的机理只能停留在一个局限性很大的阶段上.我们知道,在碱性较强的硅酸盐溶液中,硅酸根离子的聚合状态对沸石的生成及其晶化动力学问题是密切相关的.这就要求从事沸石分子筛工作的化学工作者能在总结实验规律的基础上,用高分子缩聚反应的统计理论或其他理论方法来探索强碱体系中硅酸根离子间以及硅酸根与铝酸根离子间的缩聚反应的规律以及与其外界条件之间的关系.这将对研究各类沸石分子筛的生成机理与晶化规律的认识起很重要的作用.

2. 硅溶胶的结构^[11]

硅酸在水溶液中最重要的是自聚合作用,即单硅酸 \rightarrow 低聚硅酸 \rightarrow 高聚硅酸.在 pH 7~10,且无盐存在时,它可以聚合成硅溶胶;在 pH 7~10 并有盐存在时,它可以胶凝为硅凝胶(如图 6.13 所示).

硅溶胶是含有大量的水化 SiO_2 粒子的分散体系.其最大特征是具有巨大的表面自由能,这是由于分散介质间有极大的界面的缘故.所以,硅溶胶是一个热力学不稳定体系,胶粒会自动聚结为大颗粒.

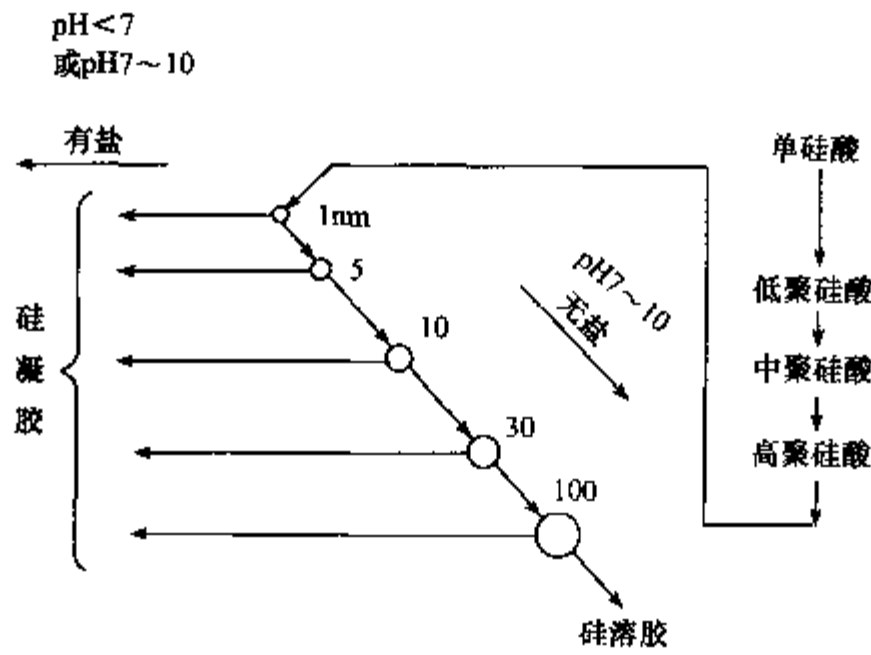


图 6.13 硅酸的聚合过程示意图

图 6.14 为碱性硅溶胶的胶团结构及双电层示意图. 硅溶胶胶团中心是胶核, 它是由成千上万个 SiO_2 分子组成的紧密聚合体. 胶核不溶于水(有时也可能吸附

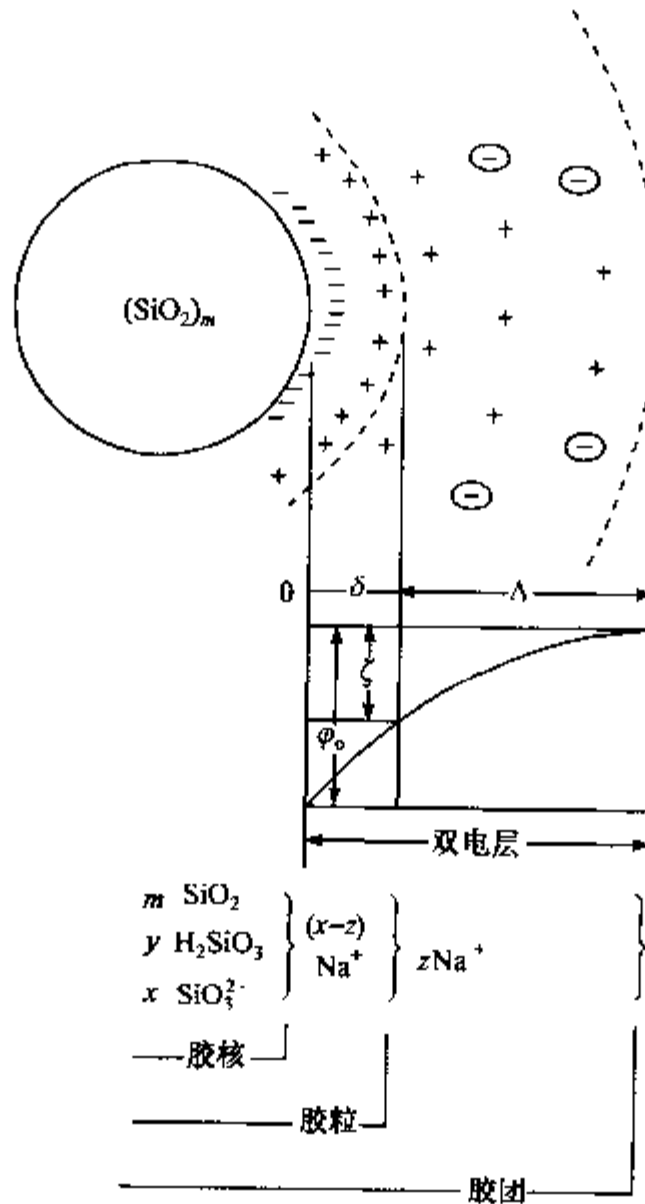


图 6.14 碱性硅溶胶的胶团结构及双电层示意图
 δ 为紧密层; Δ 为扩散层; φ_0 为总电位; ζ 为电动电位; - - - 为表面 $\text{Si}-\text{O}$;
 + 为 Na^+ 等阳离子; \ominus 为 OH^- 等阴离子; m, x, y, z 皆为某个整数.

一些水),它可以从周围水溶液中有选择性地吸附某种离子,而反向离子则以扩散层形式分布在扩散层内.紧密层的反向离子由于受到胶核的静电吸引,当胶核运动时,它连同紧密层内的水分子一起移动.胶核和紧密层所组成的粒子称为胶粒,是带电荷的.胶粒和它周围的扩散层所组成的整体为胶团,是电中性的.胶粒和溶液间的电位差即为硅溶胶的电动电位(ζ).硅溶胶有碱性和酸性两类,碱性硅溶胶的 ζ 电位是负的,酸性硅溶胶的 ζ 电位是正的.由于同类硅溶胶胶粒表面具有电性相同的电位,所以彼此间因静电斥力而有排斥作用,使之具有一定的稳定性. ζ 电位越高,硅溶胶的稳定性越好.酸性硅溶胶的稳定性比碱性的强.

3. 硅溶胶的制备及提纯方法

早在1915年,Schiwerin B等就已用电渗析方法制成了商业硅溶胶.在近30年中,硅溶胶的生产已有长足的进步,已能制得系列硅溶胶产品,据报道, SiO_2 最高浓度已达60%.如用于沸石合成中的Ludox-AS-40,-HS-40其中 $[\text{SiO}_2]$ 浓度约为40%.

硅溶胶的制备方法很多,但可以归纳为两大类:一类是可溶性的硅酸经过聚合,聚集成大的胶粒,称为聚合法;另一类是将大颗粒的 SiO_2 分散为胶粒,称为解聚法.现将所用方法简介如下.

(a) 酸化法

用少量的酸与可溶性的硅酸钠混合,控制溶液的pH在8~9, Na^+ 离子浓度 $< 0.3\text{mol/L}$,便会很快地得到硅溶胶.工业上常用此法来制取 SiO_2 浓度为30%的硅溶胶.

Alexander G B等首先用这种酸化方法制备了 SiO_2 溶胶.他们使用离子交换树脂除去硅酸钠溶液中大量 Na^+ ,结果得到了 $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}=85$ 的稀溶液,然后把这种溶液在 100°C 下保持10min.他们认为,在这种情况下可以满足硅溶胶的成核条件.随后,将该溶液在 95°C 下与稀硫酸混合,始终保持pH为9左右,并强烈搅拌8h,这样,由于酸的加入,即可使硅酸聚合沉淀在硅溶胶的胶核表面上,促使溶胶微粒继续生长,最后得到胶粒为37nm左右的 SiO_2 溶胶.

上述硅酸钠稀溶液与酸中和制取硅溶胶的过程,必须注意的是:酸与硅酸盐混合必须迅速,且强烈搅拌一段时间以防止局部凝聚;加酸后的硅酸盐一般保持溶液的pH为8~9左右,硅酸钠溶液中的 Na^+ 离子浓度必须足够小才能保证溶胶不凝聚,并且增大溶胶的稳定性.

另外,人们还用硅酸钠溶液与酸的反应制取酸性的 SiO_2 溶胶.就是用酸中和含有乙醇等有机物的硅酸钠溶液而制得了一种酸性硅溶胶.后来发现,这些有机物可以是乙醇、乙二醇、乙二酸、乙二醛、丙酮、……。溶液中的 Na^+ 离子可以用有机溶液中析出钠盐沉淀的办法除去,也可以用生成草酸氢钠沉淀的形式除去,当然也可以用离子交换的办法除去.

(b) 电解-电渗析法

制备硅溶胶的方法,除采用酸化方法外,还可以用电解-电渗析方法. Iler R K^[12]等电解碱金属硅酸盐溶液,获取了高浓度的硅溶胶.他们用 0.025mol/L 硅酸钠稀溶液为电解液,反应温度保持在 60~90℃ 之间,溶液的 pH 为 9.5 以下,由于阴极不断放出 H₂,阳极不断放出 O₂,而使电解液的 pH 缓慢地增加,这有利于 SiO₂ 溶胶胶核的生成.核生成后, SiO₂ 便不断地沉积在核的表面上,使溶胶颗粒逐渐长大,用这种方法可以得到颗粒为 15nm 左右的硅溶胶.生成的硅溶胶再用离子交换方法除去钠离子.在交换过程中应严格控制 pH 值,以保证硅溶胶的稳定,最后经过浓缩可以得到 SiO₂ 浓度为 30%~50% 的高浓度硅溶胶.

Boari C 等研究了制取硅溶胶的电渗析方法的离子交换薄膜.他们认为,要在薄膜上不析出 SiO₂ 沉淀,必须保持体系的 pH<5 才能做到 Na⁺ 离子的充分交换,并保持 SiO₂ 的正常输送.

电解-电渗析方法是制备 SiO₂ 溶胶的一种较好的方法.尤其适合于工业生产.本方法中的副产品,如 NaOH, O₂, H₂ 都可以被利用;而含盐的水溶液也可以经过再处理重新使用.

(c) 离子交换法

Bird P G 等最早使用离子交换法制取硅溶胶.该方法能把硅酸钠溶液中的钠离子很好地除去,交换后的溶液在常压下经过蒸发浓缩便可以得到理想的硅溶胶.这种方法制取的硅溶胶, SiO₂ 的浓度可达 20% 左右,并且很稳定.多年来,人们一直采用这种方法制备硅溶胶还在于它能控制溶胶颗粒的大小尺寸及溶胶中 SiO₂ 的浓度,能顺利地得到较理想的产品.

1953 年, Wolte F J 等提出了一种新方法,即把氢型离子交换树脂和硅酸钠一起加入到具有微碱性的水溶液中,保持体系于 pH 为 9 的前提下缓慢地升高温度.在这种条件下,可不断地生成 SiO₂ 微粒,并使它稳定而不胶凝,最后经过浓缩可以得到 10%~15% SiO₂ 的溶胶.

另外,还有人利用离子交换膜代替离子交换树脂来清除硅酸钠溶液中的 Na⁺.他们认为,这样做可以增大硅溶胶的颗粒尺寸.上面的叙述说明离子交换法是制备硅溶胶的一种较好的方法.用该方法可以制得高浓度、颗粒大小不同的各种硅溶胶.

(d) 凝胶的胶溶法

该方法称为“胶状物的稀释”.1995 年 Legal C C 等在高压釜中用微量碱把硅凝胶胶溶转变成含 30% SiO₂ 且很稳定的氨型溶胶.用这种方法所得的硅溶胶颗粒一般为 15~45nm 左右.这种方法不能制取特种溶胶.

(e) 含硅化合物的水解法

用四氯化硅的水解制备很纯的硅溶胶方法.把产物中的酸除去,便可以得到

pH 为 6.8 左右,直径为 200nm 大小的球形微粒.

1968 年 Stöber W 等用低碱度的硅酸乙酯水解,制取了粒度为 $1\mu\text{m}$ 的球形硅溶胶.

不难看出,用含硅化合物的水解法所制得的硅溶胶是高纯度的,也是高浓度的,但成本较高,所以该方法只适合于实验室使用.

用上述制备硅溶胶的方法所得到的稀溶胶必须经过净化、浓缩等处理过程后,才能得到理想的硅溶胶.

(a) 硅溶胶的提纯方法

在制备硅溶胶的过程中,原料里含有的盐或其他杂质仍然保留在生成的稀溶胶中,而这些杂质很容易导致硅溶胶的胶凝.所以,必须减少或除去这些杂质,才能得到较稳定、较纯净的硅溶胶.但是,在溶胶颗粒形成之后再除去这些杂质是不容易的,这就要求实验工作者掌握适当的措施来提纯、净化硅溶胶.

离子交换法是排除稀溶胶中可溶性盐的最经常使用的一种方法.为了在交换过程中使硅溶胶不胶凝,经常加入少量的碱(如氨)对溶胶起着稳定剂的作用,以便达到提纯的目的.

渗析法是一种从溶胶中除去可溶性杂质的最古老的提纯方法.同时它也是分离硅溶胶稀溶液中电解质的快而有效的方法.因此,该方法在实际工作中不但分离快速、投资少,而且效果好.

(b) 硅溶胶的浓缩

在制备硅溶胶的过程中,必须通过浓缩的方法才能得到适当浓度的硅溶胶.工业上浓缩硅溶胶的方法是蒸发浓缩.这种方法适用于稳定性较强的硅溶胶,且需通过调节蒸发水分的速度来控制生成溶胶颗粒的大小.

另外一种方法是超滤法.该方法比较有效,它不仅能除去溶胶中的水分,而且还能除去少量的离子或易溶物.但决不允许在过滤膜上有滤饼或沉淀物出现(如图 6.15 所示).图 6.15(a) 中所示过滤器,可以通过溶胶颗粒及可溶性盐,只挡住了组

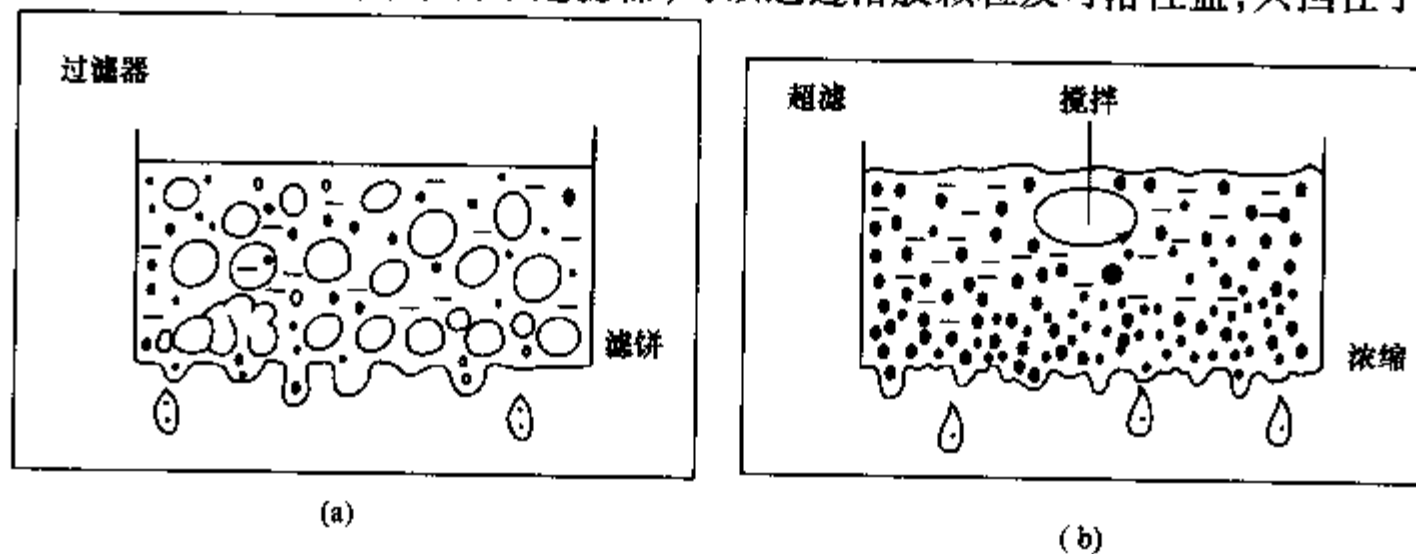


图 6.15 超滤器示意图

成滤饼的大颗粒通过,而图 6.15(b)中所示的超滤器只允许水及可溶性的盐通过,不允许溶胶颗粒通过.由此可见,超滤器与过滤器是不同的,也说明超滤这种技术是浓缩和提纯溶胶的一种方法.为了更好地利用这种方法,人们正在不断的改进超滤膜.

第三种浓缩硅溶胶的方法是电泳法(如图 6.16 所示).当电流通过含有少量盐的稀溶胶时,便产生了电泳现象.带有负电荷的溶胶粒子向阳极移动,于是大量的溶胶颗粒便集中在薄膜附近.这些被浓缩了的溶胶不断下沉,并顺着底部的管道陆续流出.所以,电泳法也是浓缩溶胶的一种好方法.

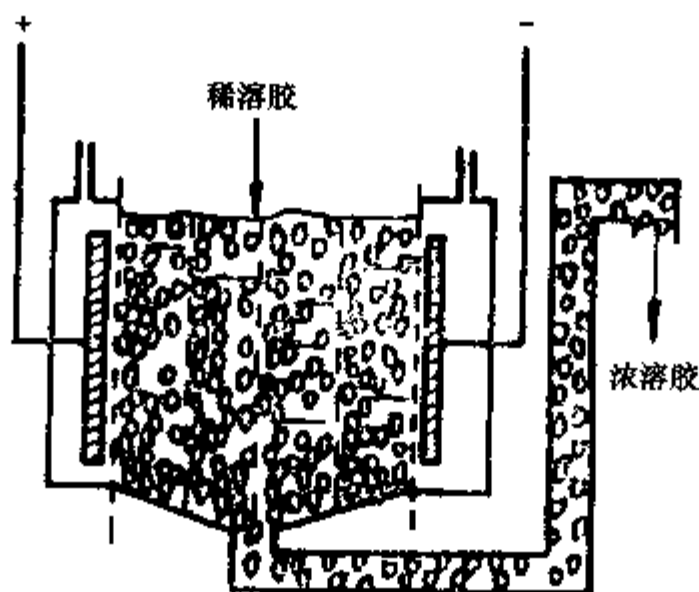


图 6.16 电泳法浓缩硅溶胶示意图

6.1.1.3 硅凝胶及无定形 SiO_2 的结构与制备

1. 硅凝胶

硅溶胶、硅凝胶和无定形 SiO_2 的基本粒子都是球形的 SiO_2 胶粒,但各自聚集的方式不同.硅溶胶呈分散态,硅凝胶是一种紧密结合成三度空间网状的连续体.无定性 SiO_2 是一种基本结构不变的硅凝胶的碎片,如图 6.17 所示.

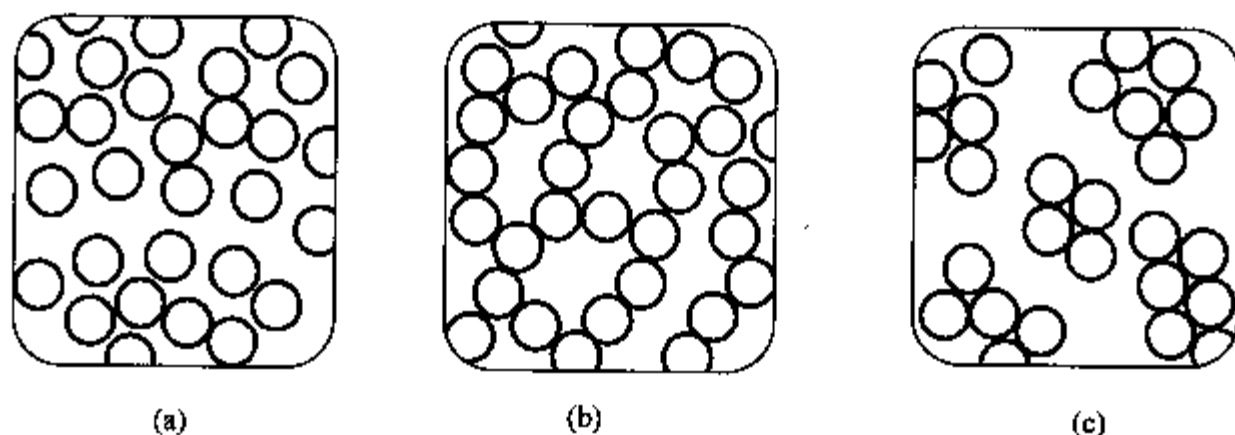


图 6.17 几种 SiO_2 基本胶粒结合方式示意图

(a) 硅溶胶;(b) 硅凝胶;(c) 无定形 SiO_2 .

硅凝胶是硅酸溶液在一定条件下所形成的一种介于固态及液态间的冻状物。它由于 SiO_2 胶粒聚合和聚集成的三度空间网状结构, 网络了全部或部分介质。如果是水凝胶, 它的孔径中则充满了水或稀溶液。

2. 硅溶胶的胶凝

人们经常用硅溶胶的胶凝来制备硅凝胶。溶胶的球形胶粒转变成含有溶液的均匀凝胶过程是迅速的。在溶胶中的球形胶粒的表面存在着附着力, 这种力能使胶粒聚合成胶团, 其转变过程如下所述。

首先在硅溶胶胶粒间有键生成。硅溶胶中球形粒子的表面存在着 =Si-OH 基团。当这些胶粒互相碰撞时, 尤其在 OH^- 的催化下, 这些胶粒便克服了邻近胶粒的排斥力。这样, 胶粒表面上的一 OH 基团便与邻近胶粒表面的 =Si-OH 基团发生缩聚反应, 在界面间生成了 =Si-O-Si= 键, 把溶胶的胶粒连成胶团。这些相互碰

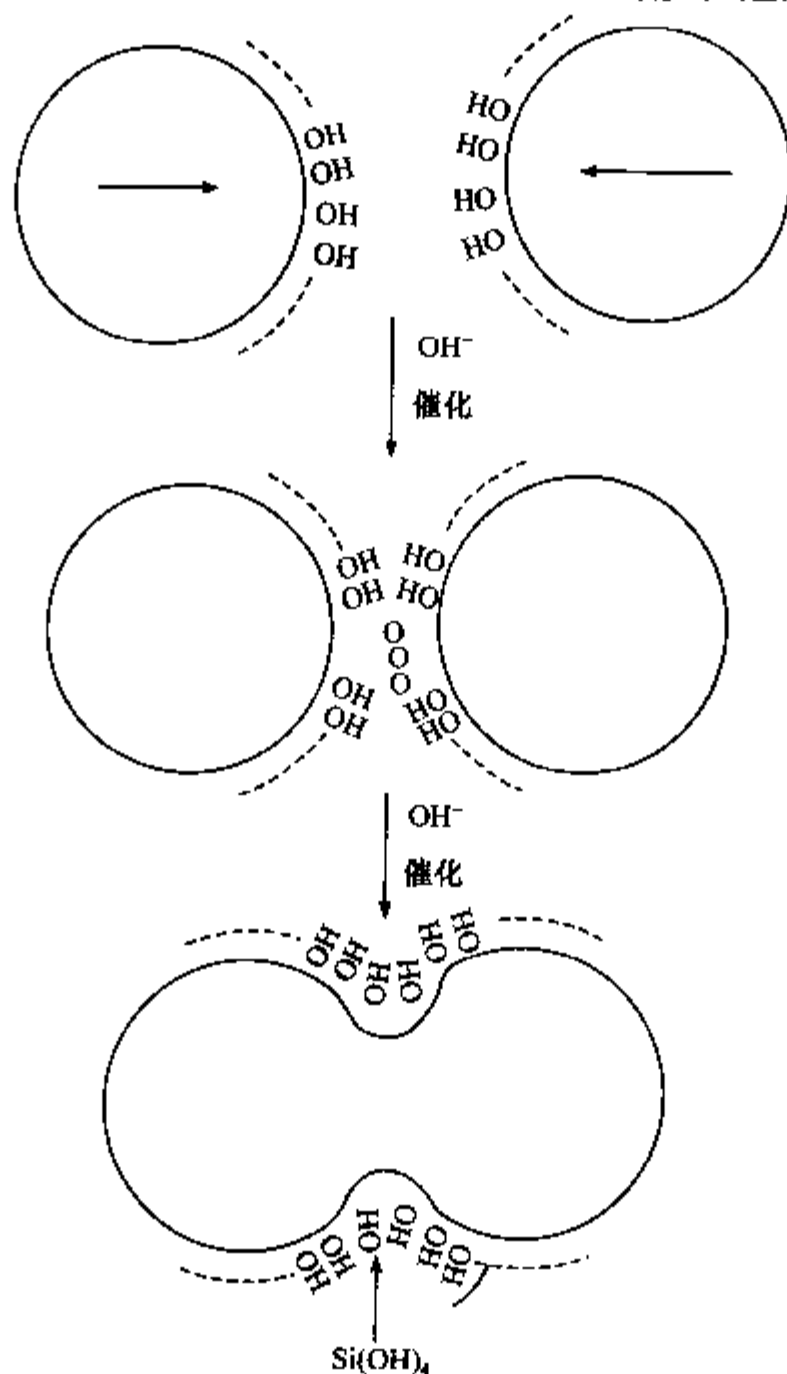


图 6.18 硅溶胶胶凝成凝胶过程中的胶粒间键的形成

撞的球形胶粒相接处有着无限小的负曲率半径,使该处的溶解度变得很小,几乎为零.于是一些单体便围绕着这些接触处而沉淀下来,使溶胶颗粒不断长大,直到该处的溶解度优势基本消失为止,如图 6.18 所示.

上述的溶胶胶粒表面经过缩聚而成 Si-O-Si 键,把胶粒连接在一起并不断长大,由于连接方式不同,可以构成链状,也可以进一步发展成为棒状或纤维状的结构,如图 6.19 所示.这样溶胶的胶粒经过聚合,进一步交链便成网状及三维结构,成为含有大量溶液的 SiO_2 凝胶.



图 6.19 无规则的溶胶胶粒聚集成链状结构的投影图

通常的观点认为, SiO_2 凝胶胶团是由一定大小的初级 SiO_2 的胶粒聚集而成,面这种聚合体具有三度空间结构.有人曾用 X 射线小角散射法研究过刚生成的 SiO_2 凝胶,发现它是由 3~6nm 的 SiO_2 球形初级胶粒构成的聚集体.由于初级胶粒的大小不一,且组成又不相同,因而凝胶的结构具有一定的复杂性.研究硅凝胶的结构,主要是了解组成 SiO_2 凝胶胶团的大小与形状.而胶团的大小与形状又取决于胶粒的配位数及胶粒的排列规律性,所以,一般是以 SiO_2 凝胶胶团中胶粒间排列的堆积密度或配位数为依据,用凝胶胶团间的孔隙度、孔体积、孔直径等来描述硅凝胶胶团的排列结构.

凝胶胶团中胶粒的堆积密度(S)是用一定量的 SiO_2 凝胶的总体积中所含有的 SiO_2 胶粒占有的体积分数来表示.正常球形粒子的堆积密度(S)与堆积配位数(C, N)之间的关系,如表 6.6 所示.因此,对一定量的 SiO_2 凝胶中胶团间孔体积的测定,可计算出其堆积密度或堆积配位数.

表 6.6 硅凝胶胶粒堆积的配位数与密度的关系

堆积配位数(C. N.)	堆积密度(S)
12	0.7405
6	0.5236
4	0.123~0.338
3	0.056~0.185

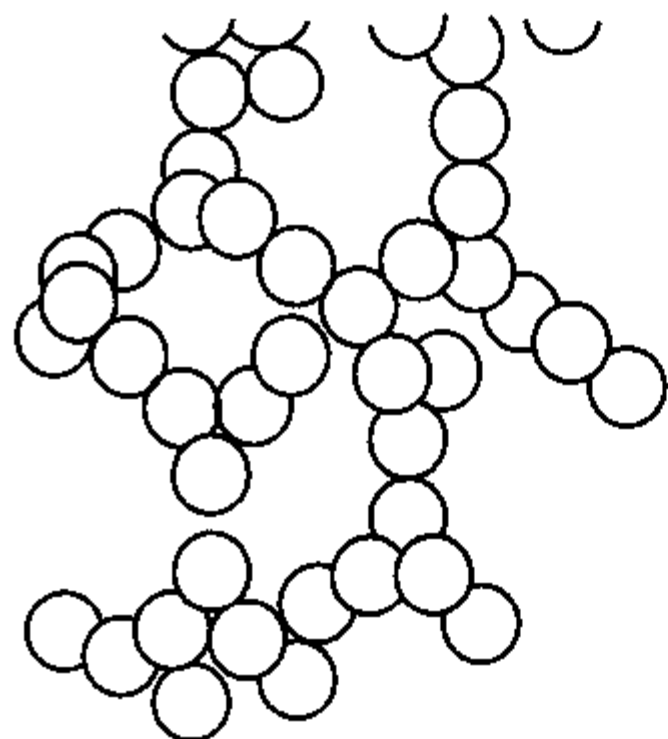
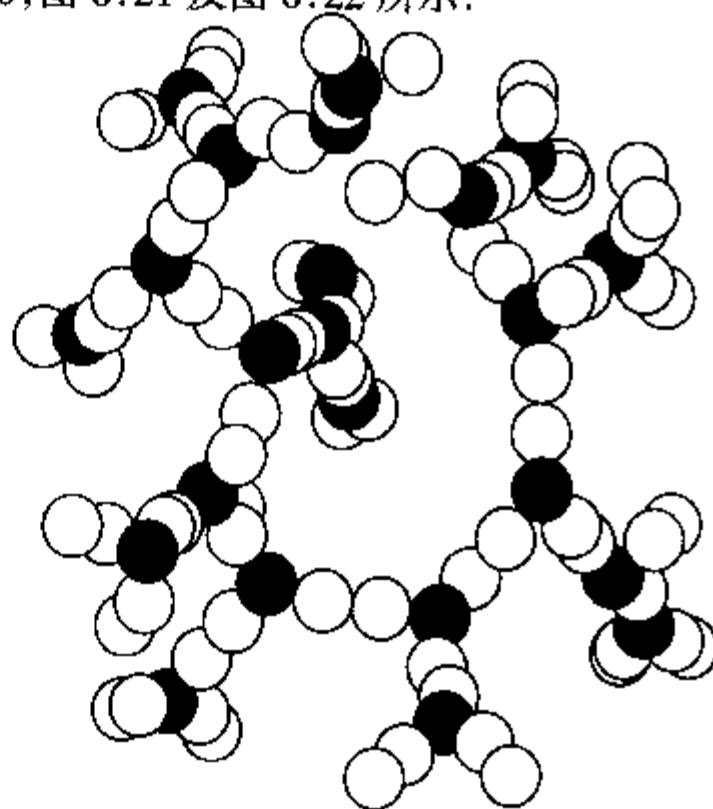
根据气体吸附法及吸附等温线可测得 SiO_2 凝胶的结构性能,如表 6.7 所示.

表 6.7 硅凝胶孔体积与堆积密度的关系

SiO_2 凝胶样品	比表面 $/(m^2/g)$	孔体积 $/(cm^3/g)$	SiO_2 密度 H_2 置换法	堆积密度 (S)	微孔平均 直径/ \AA	胶粒平均直径 $/\text{\AA}$
1	344	0.870	2.32	0.331	92	75
2	657	0.348	2.35	0.522	21	29
3	248	0.612	2.32	0.414	73	81
4	478	0.575	2.15	0.443	41	48

从表 6.7 中可以看到,这些 SiO_2 凝胶中胶粒的堆积密度在 0.331~0.522 之间,排列最紧密的是 2 号样品的凝胶,它的胶粒堆积配位数大约为 6. 排列最松弛的是 1 号样品,其堆积密度为 0.331,堆积配位数约为 4.

有人研究过堆积更松弛的 SiO_2 凝胶结构,测得其配位数大约为 2~3,这种凝胶具有较大的孔体积和比表面,如图 6.20,图 6.21 及图 6.22 所示.

图 6.20 配位数为 2~3 的 SiO_2 凝胶结构图 6.21 配位数为 3,2,2,3 的 SiO_2 凝胶结构

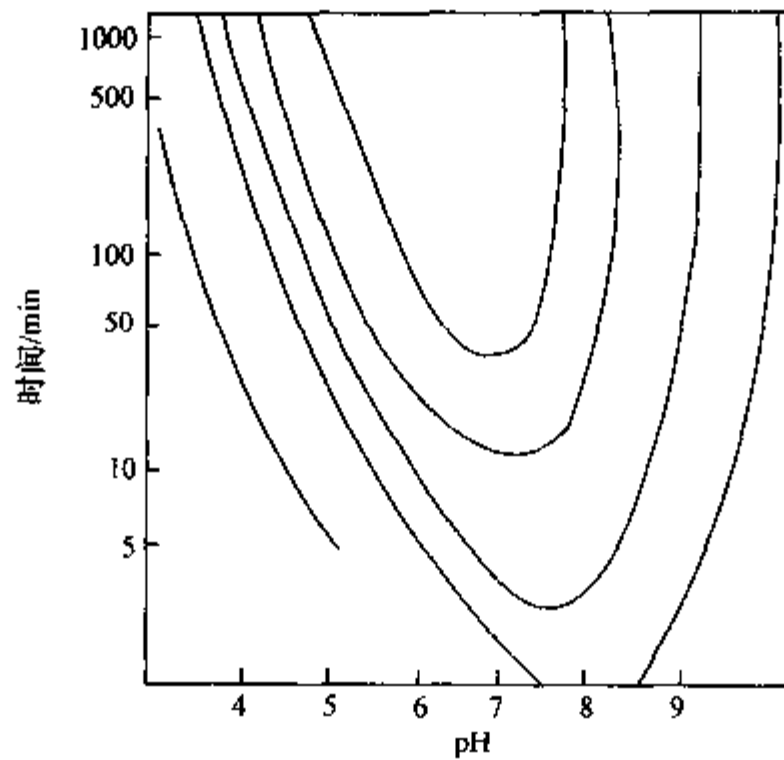


图 6.22 硅酸钠溶液与 H_2SO_4 作用, SiO_2 的胶凝速度与 pH 的关系
(25°C , $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}=3.25$)

3. 硅凝胶的制备方法与性能

(1) SiO_2 凝胶的制备

硅凝胶的制备看来是很容易的, 只要用适量的酸与一定量的硅酸盐, 或在一定条件下使 SiO_2 溶胶胶凝便可以得到. 但要制取不同性能的硅凝胶, 它们的处理方法就大不相同了. 实验表明, 不同胶凝速度可以得到不同大小的颗粒、不同孔隙和不同硬度的凝胶, 而硅凝胶的胶凝速度又与多种因素有着密切的关系.

(a) 胶凝 pH 值对胶凝速度及 SiO_2 凝胶生成的影响

胶凝速度与体系中的 pH 关系很大. 一般 $\text{pH}=2.0$ 时, 胶凝速度最慢; pH 为 $3\sim 5$ 时, 胶凝的速度随着 H^+ 离子浓度的减少而增加; 在 pH 为 $4\sim 9$ 的近乎中性体系中, 胶凝速度最快. 具体的变化关系如图 6.22 所示. 而胶凝的速度与凝胶的结构有关, 如凝胶的颗粒大小、孔径、胶团的紧密度、凝胶的孔体积和表面积等. 当然, 胶凝时的温度、时间、体系中离子浓度、老化温度、干燥时的压力及气体种类等, 也都在某种程度上影响着生成凝胶的各种性能.

(b) 体系中离子浓度的影响

体系中 Na^+ 离子对胶凝速度影响很大. 例如, 在有一定量的 Na^+ 离子存在, 却在 pH 为 $7\sim 8$ 时的胶凝速度最快. 而在没有 Na^+ 离子存在, 却在 pH 为 $5\sim 6$ 时, 胶凝速度最快. 另外, 盐会加快胶凝速度. 如一价阳离子按 Li^+ , Na^+ , K^+ 的顺序加快胶凝速度, 而一价的阴离子则按 NO_3^- , Cl^- , Br^- 和 I^- 的顺序加快胶凝速度.

(c) SiO_2 浓度对胶凝速度的影响

Iler R K 等^[11]研究了硅凝胶的胶凝时间与 SiO_2 浓度的关系. 在一定的 pH 值下, 胶凝时间与 SiO_2 的浓度平方成反比. 结果如表 6.8 所示.

表 6.8 SiO_2 胶凝的时间与 pH 值的关系

SiO_2 (%)	pH	胶凝时间/min
0.5	6.9	260
1.0	7.3	53
1.5	7.7	10.5
2.0	8.05	3.3
3.0	8.35	0.5
4.0	8.70	0.15

另外, 硅凝胶的生成除与胶凝速度有关外, 还与硅的来源有关.

(2) 制备 SiO_2 凝胶的硅源

(a) 可溶性硅酸盐及矿物制备硅凝胶

硅酸钠溶液是制硅凝胶最廉价的硅源, 控制体系的 pH 约等于 7, 就可以制得硅凝胶. 改变制备条件, 可以制得不同性能的凝胶. 但该方法有一定的局限性, 即由于 Na^+ 离子能加快胶凝速度, 所以只能得到小孔和小颗粒的凝胶. 并且在制备过程中水分也进入孔隙, 所以用这种硅源制备大孔、大颗粒的凝胶必须要经过很好的处理才能得到.

(b) SiO_2 溶胶制备凝胶

工业上一般采用 SiO_2 溶胶来制备硅凝胶. 使用这种硅源制凝胶时, 在加热的条件下, 使体系呈弱碱性, 可以制备出大孔和大颗粒的凝胶, 如改变条件也可以得到小孔和小颗粒的凝胶.

(c) 含硅化合物的水解制备硅凝胶

用含有硅的化合物水解也可制备硅凝胶, 这种方法价格昂贵, 但可获得纯度很高的产品.

(3) 各种性能硅凝胶的制备

硅凝胶的制备实际上包括溶液中硅酸的聚合形成初级胶粒, 初级胶粒的胶凝与凝胶的生成, 凝胶的陈化, 凝胶的改性与调变, 凝胶的干燥与热处理等步骤. 因此, 硅凝胶的结构与性能, 与上述各步进行时的物理化学条件有关. 其中包括:

(a) 胶凝时液相中初级胶粒的大小、浓度和胶凝条件. 因为这些条件将决定硅凝胶的原始结构(如胶团大小与形状、胶粒的配位结构与紧密度、凝胶中水含量、比表面、孔径及孔结构等).

(b) 胶凝陈化或含水态再处理调变阶段的条件. 诸如 pH 值、盐浓度、温度与时

间. 因为在此阶段中存在着凝胶的部分胶溶, 再聚合以及重排的过程.

(c) 凝胶干燥阶段的条件, 如孔间液相蒸发时的温度、pH 值、液相盐的含量、液相的表面张力以及干燥时对凝胶滤饼的外加力.

(d) 凝胶结构与性能的改性调变阶段的方式与条件. 实际上, 影响凝胶产品结构与性能最主要的因素是决定凝胶原始结构的反应与条件.

大孔径的硅凝胶的制备. Winyall M E 等^[13]制取了表面积小于 $320\text{m}^2/\text{g}$ 的大孔凝胶, 其孔体积为 $1\text{cm}^3/\text{g}$. 具体方法是将酸和硅酸盐混合, 控制 pH 值为 9.8~10.4, 得到水凝胶. 然后在 pH 为 2~3 时老化 50min, 在 pH=8 时再老化 4h, 最后水洗干燥. 他认为, 在较高的 pH 值下有利于凝胶颗粒的生长和聚集.

有人用热水洗涤凝胶也得到了大孔径和小表面积的硅凝胶. 他们在 pH=7 时陈化凝胶, 或用小表面张力的有机溶液来洗涤凝胶, 以置换出凝胶中的水分, 减小干燥时凝胶的收缩, 而获得大孔的 SiO_2 凝胶.

有人采用把硅酸乙酯溶于乙醇溶剂中, 然后加入适量的水使硅酯水解的方法制备了聚乙基硅氧烷 (PES). 这种凝胶的孔径为 11.6~11.8nm, 孔体积为 $2.0\text{cm}^3/\text{g}$. 若在胶凝之前加入己烷, 则孔径体积还可增加到 $3.0\text{cm}^3/\text{g}$. 另外, 也可以把原始凝胶通过 $\geq 100^\circ\text{C}$ 的水热处理, 来调变凝胶扩孔, 而不使骨架发生倒塌.

小孔大表面积凝胶的制备. 上面提到用适量的酸和硅酸盐作用可以制取小孔凝胶. 但一般采用加热的办法来减小凝胶的孔径, 甚至可以得到无孔的硅玻璃. 例如, 有人在实验中发现, 具有小孔径的硅凝胶经过烧结后, 它们的表面积和孔径都有明显减小, 如表 6.9 所示.

表 6.9 常压下经烧结后硅凝胶表面积变化

温度/ $^\circ\text{C}$	表面积/ (m^2/g)
25	700
800	500
1000	0

有人为了解决硅凝胶在高温时孔径被封闭的问题. 把含有 500ppm Na^+ 的硅凝胶迅速加热到 800~1000 $^\circ\text{C}$ 左右, 硅凝胶的孔隙开始有些闭合, 但后来孔又逐渐扩张起来, 重新获得了较理想的小孔硅凝胶.

高强度、高硬度硅凝胶的制备. 工业上使用 H_2SO_4 , HCl 及 CO_2 在一定 pH 值和低温下制备高硬度 SiO_2 凝胶. 这种凝胶的颗粒小、强度大.

(4) SiO_2 凝胶的性能与生成条件的关系

(a) 在初级凝胶的制作过程中, 若提高体系的 pH 值, 可以得到大颗粒、大孔径的凝胶, 如表 6.10 所示.

表 6.10 初级硅凝胶制备过程中,表面积与 pH 的关系

pH	硅凝胶表面积/(m ² /g)
2.7	566
5.3	413
8.7	404
11.0	354

该表说明,在较小的 pH 值下可以得到较大的凝胶表面.因为在低 pH 时,凝胶的表面被≡Si-OH 基团覆盖,会使表面增加水含量.有人研究了不同 pH 时制得硅凝胶的含水量问题.结果如表 6.11 所示.表中说明,胶粒的含水量与其表面积近似成正比.

表 6.11 初级凝胶胶粒的含水量与 pH 的关系

pH	表面积/(m ² /g)	H ₂ O 含量/%
3.7	592	6.5
4.0	578	5.0
4.63	505	4.2
5.76	335	3.2

(b) SiO₂ 凝胶的粒度与 pH 的关系

一般说来,制备凝胶体系的 pH 应控制在 2~6. pH 值愈小,得到的凝胶颗粒也愈小,如表 6.12 所示.

表 6.12 硅凝胶颗粒大小与 pH 的关系

pH	颗粒直径/nm
3.25	1.0~2.0
3.57	近于两者之间
4.05	4.0~5.0

(c) SiO₂ 凝胶的孔径与 pH 值的关系

有人曾在不同的 pH 值下制取了一系列的硅凝胶.结果表明,pH 在 3~6 体系中,随 pH 值增大,所生成凝胶的平均孔径由 10Å 增加到 70Å.

(d) SiO₂ 凝胶的硬度与 pH 的关系

一般情况下,在低 pH 时生成小颗粒高硬度的凝胶,而在高 pH 值时则生成大颗粒小强度的凝胶.

(e) SiO₂ 凝胶的表面积、孔体积与 pH 的关系

在不同 pH 值下制取的不同大小颗粒的硅凝胶, 经过洗涤、干燥后, 孔体积、表面积与 pH 值之间关系如图 6.23、图 6.24 所示. 其结果表明, pH 由 10 变化到 6 时, 凝胶的孔体积随着颗粒的减少而增大.

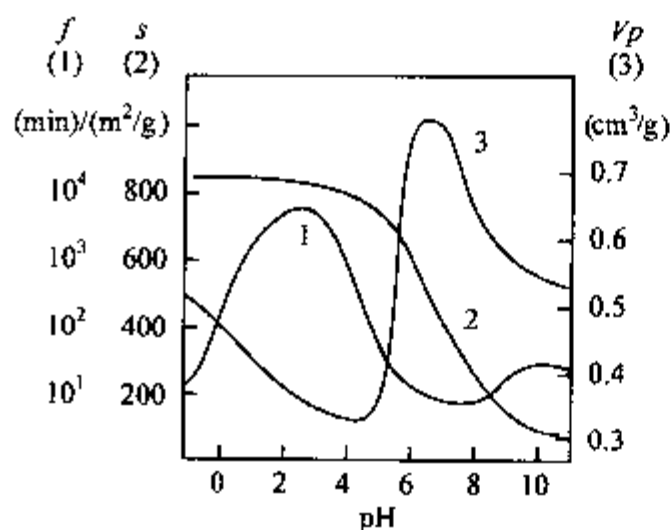


图 6.23 硅酸钠与酸作用生成凝胶时与 pH 值的关系

1. 胶凝时间与 pH 的关系;
2. 表面积/(m^2/g)与 pH 的关系;
3. 孔体积/(cm^3/g)与 pH 的关系.

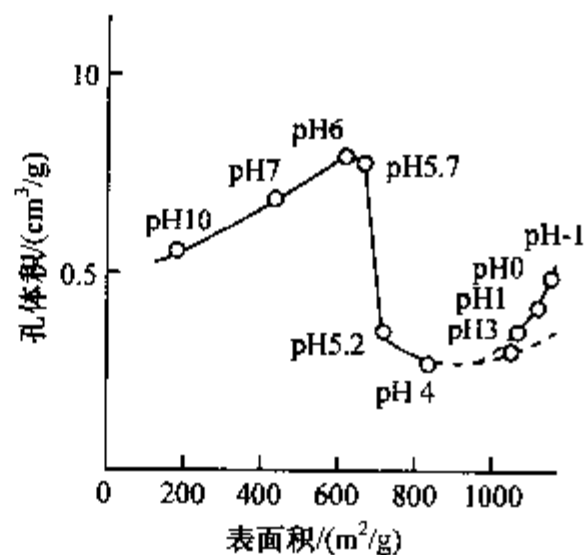


图 6.24 SiO_2 凝胶颗粒的表面积、孔体积与 pH 的关系

4. 无定形 SiO_2 粉末的制备方法

沉淀 SiO_2 是由 SiO_2 胶粒聚集而成的硅凝胶碎片. 它与硅凝胶的差别在于沉淀 SiO_2 的结构中仅包藏了部分介质(水).

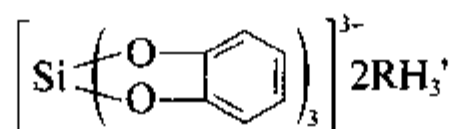
硅酸钠溶液也能制备沉淀无定形 SiO_2 , 不过所用溶液的浓度比硅凝胶低得多. 在硅溶胶中, pH 为 9~10. Na^+ 浓度超过 0.3mol/L 时, 加热此硅溶胶, 便可析出沉淀的无定形 SiO_2 . 除 Na^+ 外, Ca^{2+} 或多价阳离子, NH_4^+ , F^- 等均可作为沉淀 SiO_2 的析出剂. 在硅酸乙酯的乙醇溶液中加入氨水也可制备出沉淀的无定形 SiO_2 . 上述的 SiO_2 沉淀物主要是指从水溶液中析出的产物, 另外无定形 SiO_2 还包括经高温水解反应面生成的 SiO_2 . 此类 SiO_2 密度小、纯度高、很难水化, 有时完全无水, 而且价格较贵, 作为分子筛原料不太合适.

6.1.1.4 硅的有机螯合物

人们对硅的有机螯合物的认识还不充分, 所以这方面的研究工作也不多.

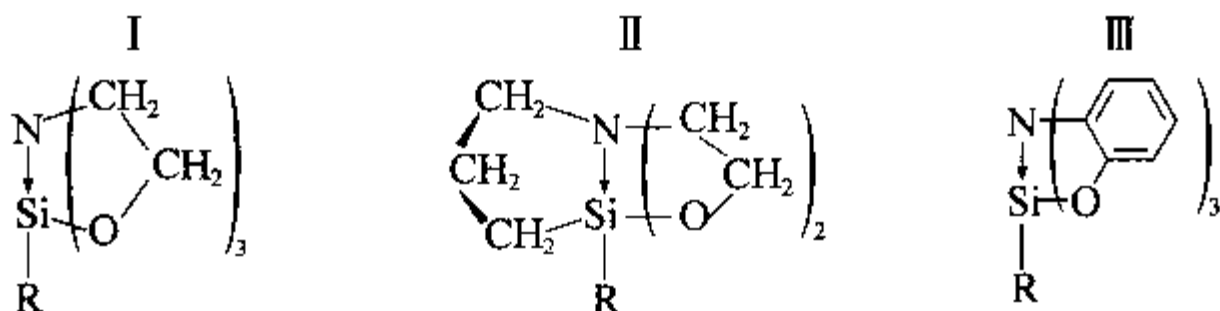
硅可以与有机物生成四配位、五配位及六配位的内轨螯合物. 这些化合物大部分是在中性或弱碱性介质中生成的. 有机硅配离子可以带正电荷, 也可以带负电荷, 这完全取决于有机物的性质. 在隔绝空气及温和的碱性条件下, 氨、吡啶或烷基胺存在下的硅酸盐溶液中, 硅可与 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ 生成六配位的螯合物, 其化

学式为



这种反应的存在,有时会影响沸石的晶化.

硅可以与有机物生成五配位的螯合物:



这些螯合物的结构已被测定. 晶体 I 中的 R 可以是 C_6H_5- 或 $-\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, II 中的 R 可以是 CH_3- , III 中的 R 可以是 C_6H_5- .

与硅的五配位相比,硅的六配位螯合物较多一些,如硅与邻苯二酚,2,3-萘二烯生成对称的八面体六配位螯合物. 这种螯合物的稳定性受溶液中 pH 值的影响很大. Bauman 等曾对硅与邻苯二酚生成的六配位螯合物的稳定性进行了研究,稳定常数为 2.1×10^{-11} (pH=8.25).

6.1.2 常用铝源酸盐的状态与结构

沸石的合成一般在弱碱性介质中由硅酸盐与铝酸盐共聚面形成,所以对重要的铝源与溶液中铝酸根离子存在状态的研究对沸石的合成也是很重要的.

在沸石合成中常用的铝源有偏铝酸钠 (NaAlO_2 , $\text{Na}_2\text{O}:54\%$), 薄水铝石 (pseudo-boehmite), 自制的氢氧化铝以及最常用于微孔磷酸铝合成中的异丙醇铝 $\text{Al}(\text{i-PrO})_3$. 由于铝源的结构也会对微孔晶化产物的生成产生影响,因而将其中两个最重要的铝源的结构分别示于图 6.25 及图 6.26.

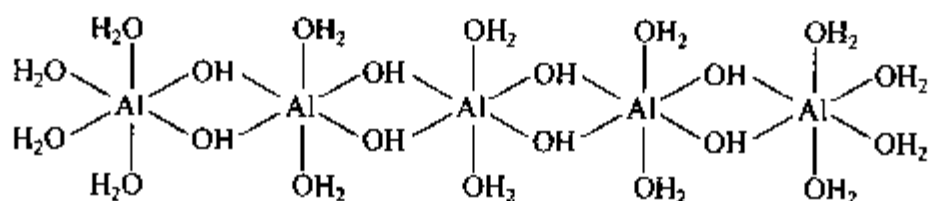


图 6.25 Al 在薄水铝石中的配位状态(Al 为六配位)^[14].

人们很早就开始对溶液中铝酸根离子的存在状态进行了研究,认为溶液的 pH 值直接影响铝酸根离子的存在状态.

在碱性溶液中,铝酸根离子的主要存在形式为 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. 当碱性浓度增加到

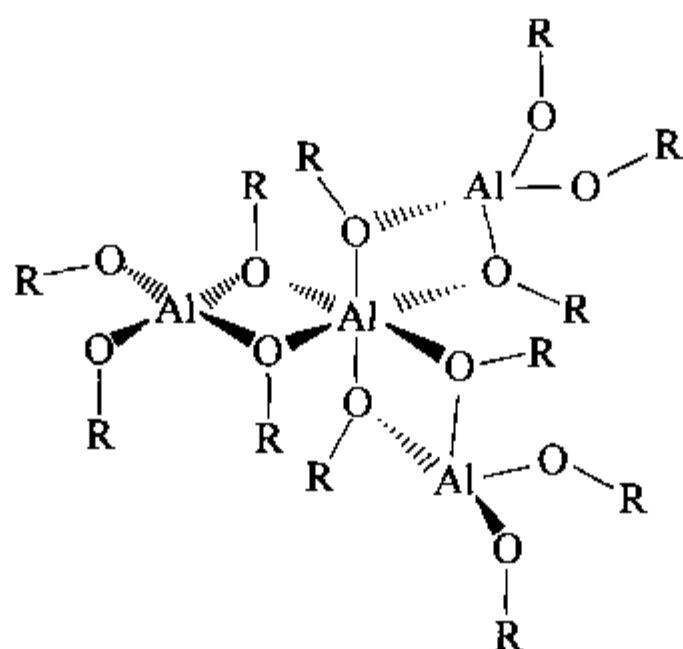
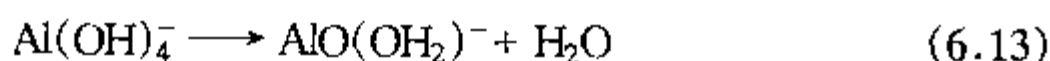


图 6.26 Al 在异丙醇铝石中的配位状态

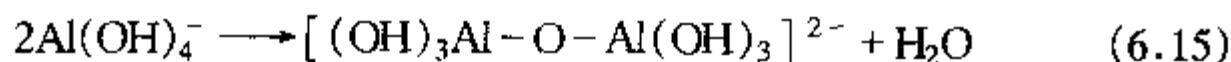
(AlO₆:AlO₄ = 1:3)^[14]

一定程度时(溶液中 Na₂O 的浓度大于 25%), Al(OH)₄⁻ 便脱水而转变成 AlO₂⁻ 阴离子形式. 其脱水过程有两种方式:

第一种



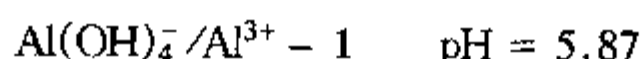
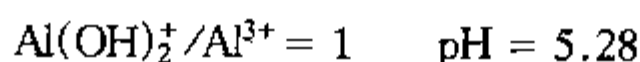
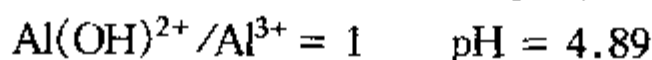
第二种



生成的 AlO₂⁻ 离子的键角为 132°.

在酸性溶液里, 铝以 Al³⁺ 水合离子的形式存在. 酸度越大, 这种水合离子越稳定.

当 pH 值稍增大时, 水合铝离子很容易发生水解、聚合而形成高聚物. 最重要的为 [Al₁₃O₄(OH)_{24-y}·(H₂O)_{12-y}]^{+(7-y)}, 当 pH 值再增大时进一步使上式发生水解, 而 y ≥ 0. 其聚合度依赖于 OH⁻/Al³⁺ 的比值, OH⁻ 离子浓度越大聚合程度越大. 曾有人估计了铝酸盐溶液中各种铝酸根离子与 pH 值的关系:



在酸性溶液中, Al³⁺ 占优势, 而 Al(OH)²⁺, Al(OH)₂⁺, Al(OH)₄⁻ 离子却很少. 当 pH > 6 时, 溶液中 Al³⁺ 含量很少, 而 Al(OH)₄⁻ 或 AlO₂⁻ 离子却占优势. 总的来说, 不同 pH 值的溶液中, 各种铝酸根离子浓度变化如表 6.13 所示.

表 6.13 铝酸盐溶液中,每对离子浓度比值与 pH 的关系

pH	$\text{Al(OH)}_4^- / \text{Al}^{3+}$	$\text{Al(OH)}_2^+ / \text{Al}^{3+}$	$\text{Al(OH)}_2^+ / \text{Al}^{3+}$
1	$10^{-19.5}$	$10^{-3.89}$	$10^{-6.56}$
2	$10^{-15.5}$	$10^{-2.89}$	$10^{-4.56}$
3	$10^{-11.5}$	$10^{-1.89}$	$10^{-2.56}$
4	$10^{-7.5}$	$10^{-0.39}$	$10^{-0.56}$
5	$10^{-3.5}$	$10^{0.11}$	$10^{1.44}$
6	$10^{0.5}$	$10^{1.11}$	$10^{3.44}$
7	$10^{4.5}$	$10^{2.11}$	$10^{5.44}$
8	$10^{8.5}$	$10^{3.11}$	$10^{7.44}$
9	$10^{12.5}$	$10^{4.11}$	$10^{9.44}$
10	$10^{16.5}$	$10^{5.11}$	$10^{11.44}$
11	$10^{20.5}$	$10^{6.11}$	$10^{13.44}$
12	$10^{24.5}$	$10^{7.11}$	$10^{15.44}$
13	$10^{29.5}$	$10^{8.11}$	$10^{17.44}$
14	$10^{32.5}$	$10^{9.11}$	$10^{19.44}$

第二节 沸石的生成过程与晶化机理

沸石生成过程与晶化机理的研究是一个既有理论意义又对实际有指导价值的科学问题,从长远观点来看,尽管目前已有大量的沸石被合成出来,但是要更广泛地开发新型沸石分子筛,直至对有特定结构、性能的新型分子筛能做到设计合成,必须展开对沸石生成过程与晶化机理的深入研究.沸石的生成涉及到硅酸根的聚合态和结构;硅酸根与铝酸根间的缩聚反应;硅铝酸根的结构;溶胶的形成、结构和转变,凝胶的生成和结构;结构导向与沸石的成核,沸石的晶体生长;介稳相的性质和转变等.只有对上述科学问题的深入研究与了解才能从根本上认识沸石的生成过程与机理.

包括上述科学问题的沸石晶化机理的研究还处于发展中,尽管人们尽可能地应用了各种现代化的测试与表征手段,然而至今,对其生成过程的基本理解仍没有得到统一的认识,目前主要有两种观点:一种称之为固相转变过程(solid hydrogel transformation mechanism),另一种称之为液相转变过程(solution-mediated transport mechanism).前者认为硅酸根与铝酸根聚合成硅铝水凝胶后,在晶化条件下,凝胶固相中的硅铝酸根骨架重排晶化成沸石晶体骨架;后者认为在晶化条件下,硅铝水凝胶固相经溶解,溶液中的硅酸根与铝酸根离子重新晶化成沸石晶体.几十年

来,始终存在着固相转变机理和液相转变机理之争论.20世纪80年代之后,有人又提出了双相转变机理,以及不同晶化条件下不同生成机理的观点.

为什么会造成这种局面呢?这是因为沸石的生成是复杂的.沸石的晶化体系是一个复杂的体系,其中有固相和液相,固相又包括无定形凝胶相和沸石晶体相,液相中含有硅酸根(有不同的聚合态),铝酸根和硅铝酸根(有不同的结构和状态).合成沸石的操作手续并不繁琐,但是涉及到的反应机理却很复杂.且合成沸石多数是介稳相,介稳相不稳定,容易相变,这又给沸石生成过程与机理的研究带来很多困难.

其次,由于对沸石晶化机理的研究,在实验方法上还存在着相当困难.例如,液相中硅酸根和铝酸根的结构和状态测定,硅、铝间的缩聚反应,结构导向与沸石晶核的生成,以及凝胶结构的表征与定量研究方法等.这些都有待于取得突破.实验技术与方法上的不够完善有碍于对这种复杂体系晶化机理的深入研究与全面的认识.

6.2.1 固相转变机理

固相转变机理也称为固相机理;液相转变机理也称之为液相机理.两种机理之分歧主要在于液相组分是否参与了沸石的晶化.这两种观点是互相对立的,各有各的实验依据.从目前来看,关于液相机理的实验依据较多,而且较充分.

1968年Breck D W和Flanigen E M首次在对硅铝酸盐晶化实验研究的基础上提出了固相机理.他们发现,沸石晶化过程总是伴随着无定形硅铝凝胶的形成与转化,他们发现生成凝胶的组成往往和最终沸石产物的组成相似.

简单的说,固相机理的观点认为,在晶化过程中既没有凝胶固相的溶解,也没有液相直接参与沸石的成核与晶体生长.只是凝胶固相的本身在水热晶化的条件下产生,硅铝酸盐骨架的结构重排,而导致了沸石的成核和晶体的生长.

固相机理可以粗略地用图6.27表示.当各种原料混合后,硅酸盐与硅铝根聚合生成硅铝酸盐初始凝胶.与此同时,虽然也产生凝胶间液相,然而液相部分并不参与晶化反应.初始凝胶在 OH^- 离子的作用下发生解聚与结构重排,形成某些沸石晶化所需要的初级结构单元.这些初级结构单元围绕水合阳离子重排构成多面体,这些多面体再进一步聚合、连接、形成沸石晶体.

20世纪70年代初,荷兰的McNicol B D^[15]及其合作者应用分子光谱技术跟踪了A型沸石晶化的整个过程,为固相机理提供了许多实验依据.

McNicol根据拉曼光谱与相关磷光的实验结果,提出液相中组成无变化,且没有硅铝酸根离子或次级结构单元的存在,而面相中却随着晶化的进行从凝胶相转变为具有笼形结构的沸石骨架,因此认为A型沸石的晶化是属于固相转变.

20世纪70年代后期,Flanigen曾经提出过一个没有液相的固相直接晶化的例

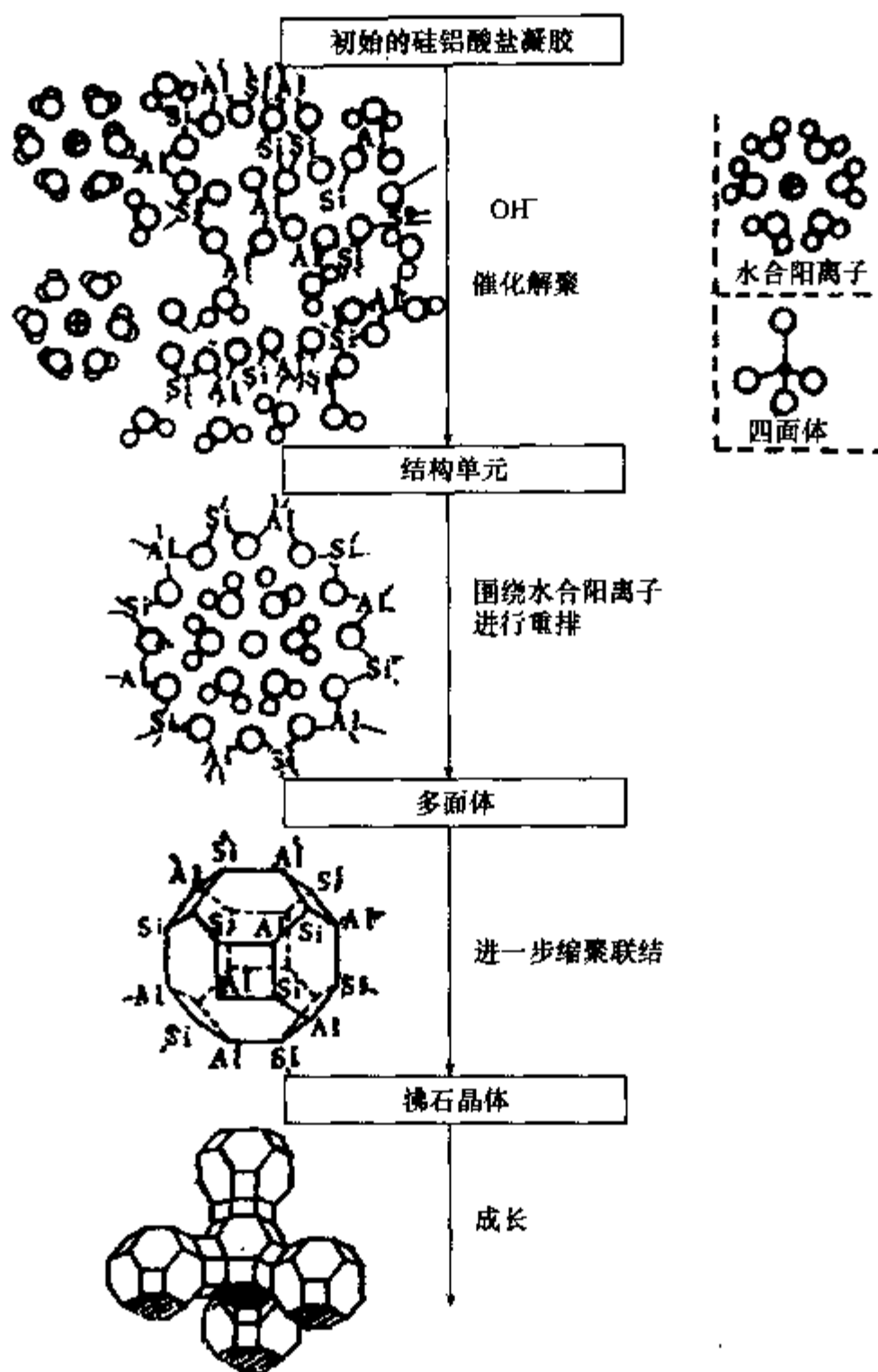
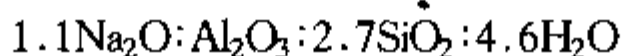


图 6.27 固相转化机理示意图

子,他在合成 X 型沸石的诱导时期结束时,过滤除去液相并且在适当的温度下干燥凝胶固相,此凝胶固相为无定形,其组成为



此无定形凝胶在室温下放置 10d 后,含 2% 的 X 型沸石,47d 后含 20% 的 X 型沸石.

1989 年我国太原理工大学的徐文赐等^[16]提出了一个很有力的实验证明 ZSM-35 与 ZSM-5 可藉下述凝胶固相的直接晶化而得到,他将 ZSM-35 与 ZSM-5 的晶化前水合硅铝凝胶经干燥后于 550℃ 下焙烧,将焙烧后的产物置于三乙胺液相中以乙二胺为模板剂在 N₂ 气氛中,以下述组成比(20~45)EN:(1~8)Na₂O:

(15~50)SiO₂:Al₂O₃:(40~420)Et₃N,在160℃下可分别晶化得到全硅 ZSM-35 与 ZSM-5^[16].令人惊奇的是,经检测在晶化过程固相中的 Si₂O/Al₂O₃ 组成比不发生变化,而在液相中又检测不到硅酸根离子与铝酸根离子的存在,这有力的证明了 ZSM-5 与 ZSM-35 是通过凝胶的固相转变而直接晶化得到的.

10 多年来,陆陆续续地又报道了在一些体系的晶化时按固相较变的实例,其中重要的有:

1996 年 Tsapatsis D P 等用 HRTEM 等方法研究了 L 型沸石的晶化^[17],同年 Serrano D P 等^[18]用多种光谱技术研究了 TS-1 的晶化,1997 年, Uguina M A^[19]等应用多种技术对 TS-2 晶化的研究以及 Serrano D P^[20]等对 F⁻ 体系中全硅 BEA 沸石的晶化.近年来使用较多的干凝胶合成法:DGC 法与 SAC 法(4.2.5.3 节)的合成机理在一定程度上也证实了固相转变机理的合理性.

6.2.2 液相转变机理

论述液相转变机理的文章较多,20 世纪 60 年代中期 Kerr G T 和 Ciric J 等从 A 型沸石的研究中提出了液相机理,认为沸石晶体是从溶液中成核与生长的,初始凝胶至少是部分地溶解到溶液中,形成溶液中活性的硅酸根和铝酸根离子,它们又进一步的发生聚合反应而构成沸石晶体的结构单元,并且逐步形成沸石晶体.

Zhdanov S P 等几乎是最早详细地论述了液相机理,并用实验加以证明^[21].他们认为:沸石晶核是在液相中或在凝胶的界面上形成的;晶核的进一步生长消耗溶液中的硅酸根与铝酸根离子;溶液提供了沸石晶体生长所需要的可溶结构单元;晶化过程中液相组分的消耗导致了凝胶固相的继续溶解.

具体的液相机理可参看图 6.28.原料混合后,首先生成初始的硅铝酸盐凝胶.这种凝胶是高浓度条件下形成的,其形成速度很快,因此无序度很高,但是这种凝胶中可能含有某些简单的初级结构单元,如四元环、六元环等等.这种凝胶和液相建立了溶解平衡.硅铝酸根离子的溶度积依赖于凝胶的结构和温度,当升温晶化时,建立起新的凝胶和溶液的平衡.液相中多硅酸根与铝酸根浓度的增加导致晶核的形成,相继为晶体的生长.成核和晶体生长消耗了液相中的多硅酸根与铝酸根离子,并引起硅铝凝胶的继续溶解.由于沸石晶体的溶解度小于无定形凝胶的溶解度,其结果是凝胶的完全溶解,而产物沸石晶体的完全生长.

Zhdanov S P 的实验表明^[21],沸石晶体生长速度依赖于液相中多硅酸根和铝酸根离子的浓度,晶化过程中液相各组分浓度是变化的,这些实验事实支持了液相机理.

比 Zhdanov S P 稍晚一些,1997 年 Angell C L^[22]等对 A 型沸石的晶化机理进行了详细地探讨,论证了液相机理.他们采用了拉曼光谱,固相和液相化学组成分析,X 射线衍射,粒度测定及吸附性能等多种研究方法,综合研究了 A 型沸石的生

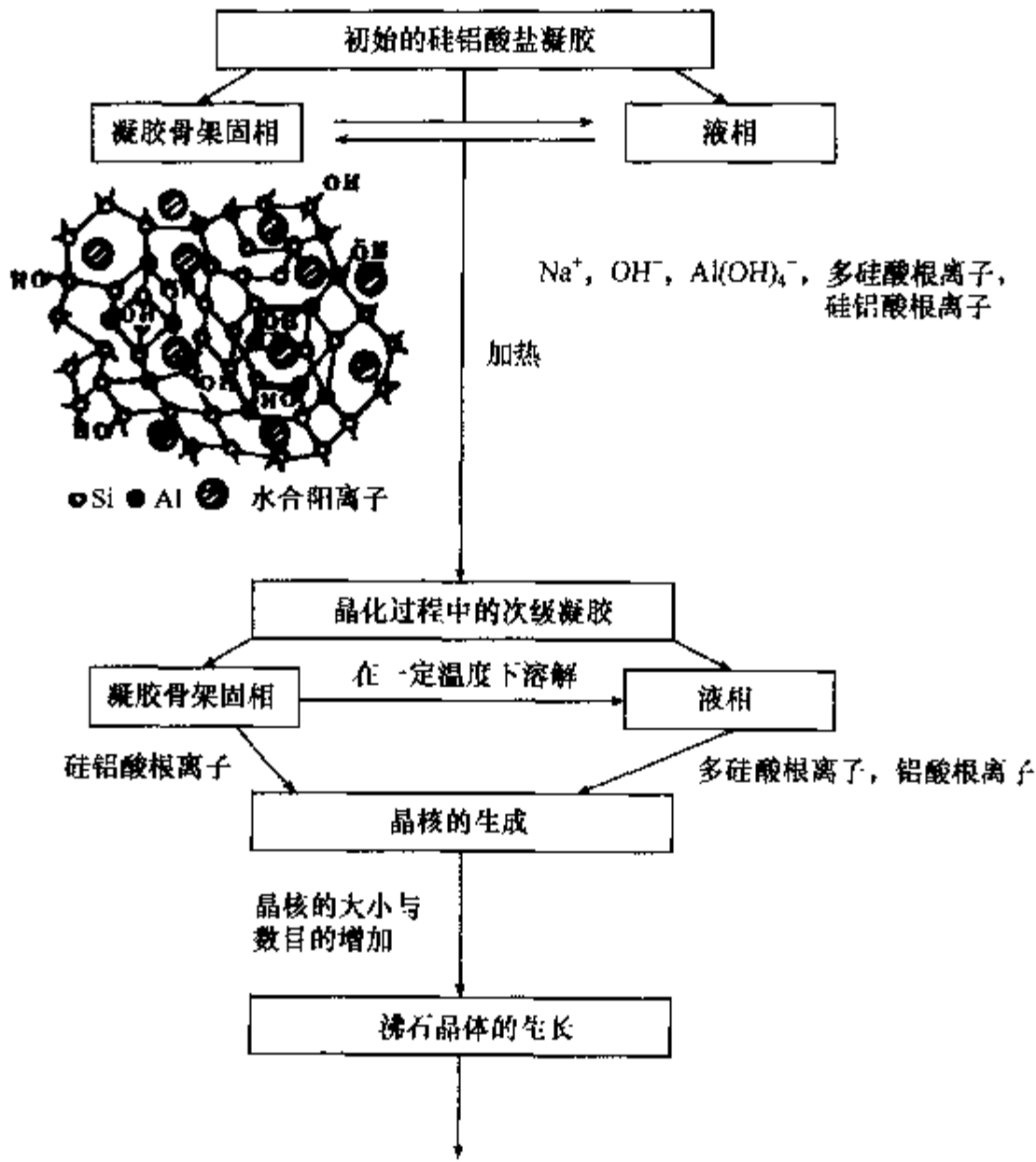


图 6.28 液相转化机理图

成过程,从中得出了 A 型沸石的生成属于液相转化的结论,这种液相转化由三步组成:

6.2.2.1 初级硅铝酸盐凝胶的生成

合成 A 型沸石的原料组成为:

$1.98\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 196\text{Si}_2\text{O} \cdot 33\text{H}_2\text{O}$, 当原料混合后立即生成起始初级凝胶. 从图 4.13、图 4.14 和图 4.15 中所列出的化学组成变化,以及固相含量的变化来看,在初始的 1h 内,体系组成基本是稳定的.

6.2.2.2 次级硅铝酸盐凝胶的生成

将初级凝胶加热到 96°C 后,从图 4.13、图 4.15 中固相和液相化学组成以及图 4.14 固相含量、图 4.16 平均粒度的变化来看,初级凝胶的组成与结构发生了变化. 液相中 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 几乎全部与硅酸根离子进一步缩聚而生成为结构比较紧密

的次级凝胶. 此时固相含量增加, 平均粒度变小. 而初级凝胶中另一些结构的硅酸根离子进入液相. 虽然由于加热使凝胶的组成与结构发生变化, 然而并不存在直接由凝胶固相转化成晶态沸石的现象. 而液相组成的变化说明了从初级凝胶到次级凝胶是通过一个全部或局部的重新溶解-沉淀过程来实现的.

6.2.2.3 次级凝胶的晶化

从图 4.13 可以看到, 晶化过程中固相的 $\text{Si}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比值下降, 液相中 $\text{Si}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比值上升. 这说明晶化过程是通过次级凝胶的溶解来实现晶化的. 图 6.29 表示固相和液相中拉曼光谱的变化, 也是液相转变的有力说明. 更值得注意的是硅酸根离子谱图形状发生了变化. Angell 等认为, 这是由于溶液中硅酸根离子的聚合态和结构发生了变化, 即在晶化过程中不仅液相的组成发生了变化, 而且液相中的硅酸根的状态也有所改变所致. 这些事实说明, 次级凝胶的晶化也是通过溶解-再缩聚的过程. 图 4.16 的粒度变化和图 4.14 固相组分比例的变化都明显地证明, 在 A 型沸石形成的过程中, 有凝胶的溶解和固、液相之间的物质传递过程存在.

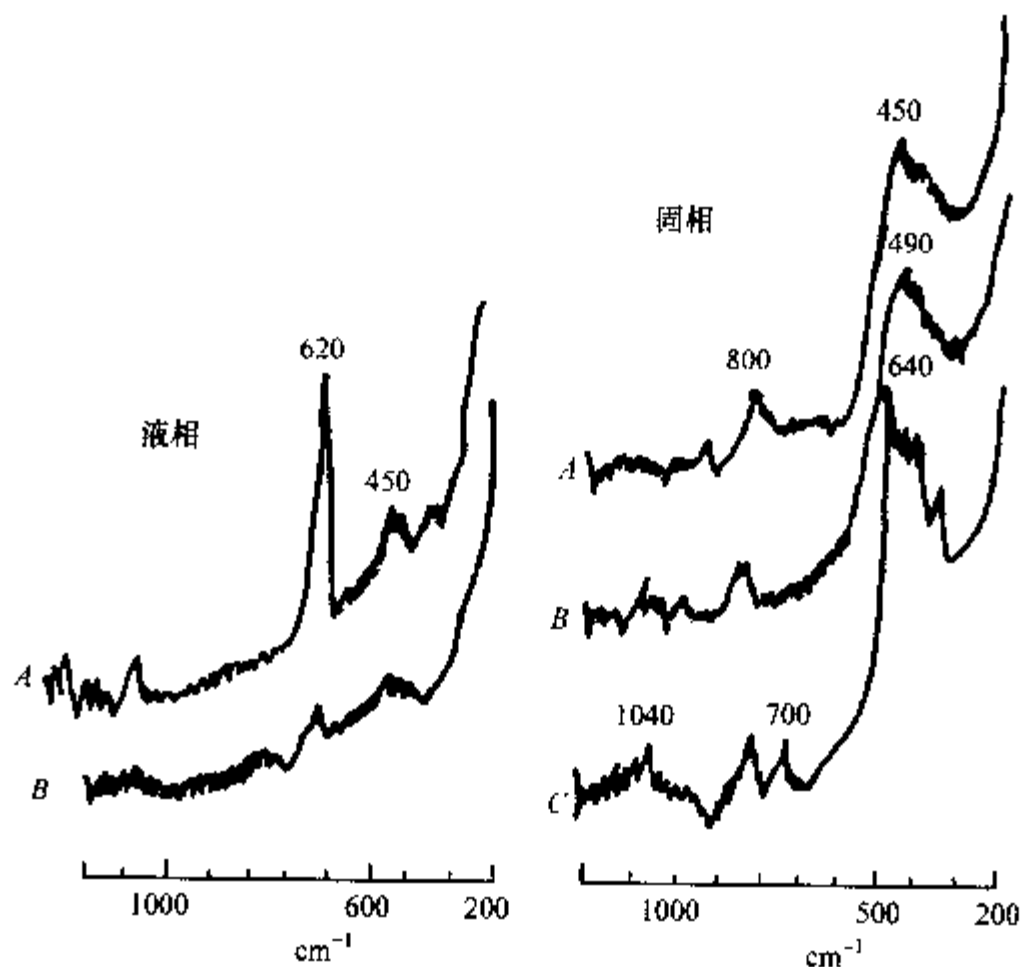


图 6.29 A 型沸石晶化过程中拉曼光谱

20 世纪 80 年代, 徐如人等以 KL 型沸石为对象研究了它的晶化过程, 徐如人等的研究结果^[23]表明, KL 型沸石的生成也遵循液相机理. 徐如人等在研究中设计了 Ga 对 Al 的中途取代实验, 选择了 $7\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{SiO}_2 \cdot 360\text{H}_2\text{O}$ 和 $7\text{K}_2\text{O} \cdot$

$\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{SiO}_2 \cdot 360\text{H}_2\text{O}$ 两种晶化体系,它们在相同的晶化条件下都可以晶化为纯

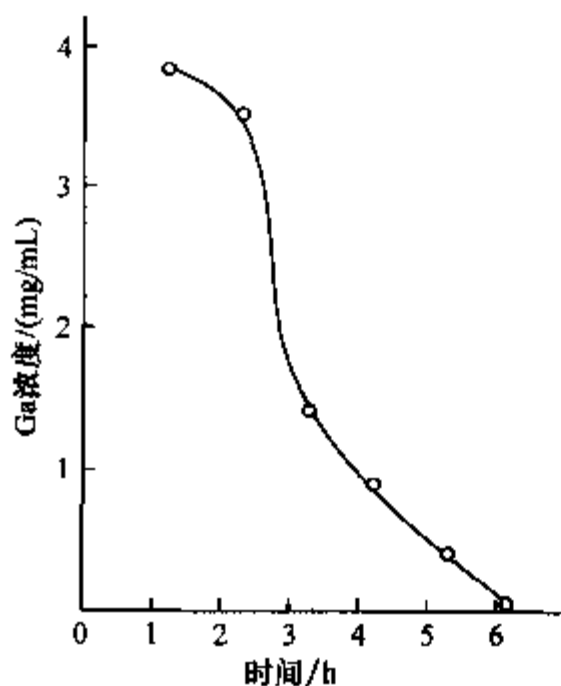


图 6.30 Al(Ga)体系中 Ga 浓度变化

L 型沸石.前者为含 Al 的 L 型沸石,后者为含 Ga 的 L 型沸石,而且晶化曲线类似,在晶化 13h 后(两种体系都处于诱导期阶段),将两体系的固相和液相分离,然后交换两者的液相,结果得到固相含 Al_2O_3 而液相含 Ga_2O_3 的新体系 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Ga}_2\text{O}_3)$ 和固相含 Ga_2O_3 ,而液相含 Al_2O_3 的新体系.两种新体系继续晶化.如果 L 型沸石的形成遵循固相机理,那么交换之后的两种新体系的液相组分不会发生变化.但是事实恰恰相反,它们液相组成发生了变化,如图 6.30 重新晶化 6h 之后,液相含镓、固相含铝体系的液相中镓的含量降低为零.这说明,晶化过程中消耗了液相中的 Ga_2O_3 .在液相含铝、固相含镓的

体系中,随着重新晶化的进行,如图 6.31 液相中出现了 Ga_2O_3 ,液相中 Ga_2O_3 含量开始时上升,然后稳定一阶段之后又下降.

这说明,固相中 Ga_2O_3 开始时溶解速度大于消耗速度,然后达到平衡.后来随着晶化的加速, Ga_2O_3 消耗速度大于其溶解速度.上述实验事实说明,在晶化过程中液相组分参与了沸石的晶化,液相组分的消耗是由固相的溶解来补充的.

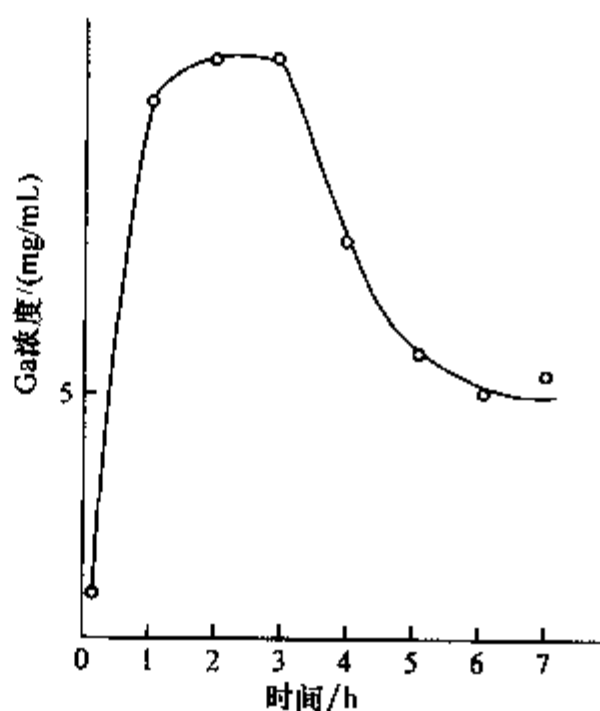


图 6.31 Ga(Al)体系中 Ga 浓度变化

另外,在本项研究中用电子衍射的方法证明了在晶化体系的液相中存在着具有 L 型沸石结构的超微晶体,说明 L 型沸石的成核是在液相中发生的;用三甲基硅烷化的方法对液相中硅酸根的聚合态进行分析,进一步说明 L 型沸石的成核和晶化生长过程中

有选择地需要不同聚合态的硅酸根.例如在成核阶段需要较多的六元环硅酸根离子,而晶体生长阶段需要较多的单态或二聚态的硅酸根离子.另外,采用类似方法对 A 型沸石的晶化机理研究也得到相似的结论^[24].

如果能实现从液相中直接晶化沸石,将是对液相机理的有力证明.20 世纪 80 年代初,Koizumi M 等在这方面做了大量工作,他们先后从液相中直接合成了方沸石、羟基方钠石、B 型沸石、丝光沸石、P 型沸石、八面沸石^[25]、毛沸石、菱钾沸石等,庞文琴等也从液相中直接晶化出 A 型沸石^[26]与 FAPO-5^[28]等.这里主要介绍

从液相中直接合成八面沸石^{[25],[27]}的研究结果。

Koizumi M 在 225 个实验点的基础上,摸索出了从液相晶化 NaY 沸石的相区,如图 6.32 所示,图中斜虚线区表示直接从液相晶化的相区。可以看出,在相当广泛的区域内可直接从液相晶化出 NaY 沸石。这个相区的特点是高碱含量和高硅铝比。作者强调用新制备的硅凝胶,否则实验的重现性不好。当原料混合后,立刻生成凝胶,此凝胶在 100℃ 晶化时,2h 之内又完全溶解,变为清澈的溶液。继续晶化后,生成沸石晶体。上述过程无疑是液相转变机理的有力证明。

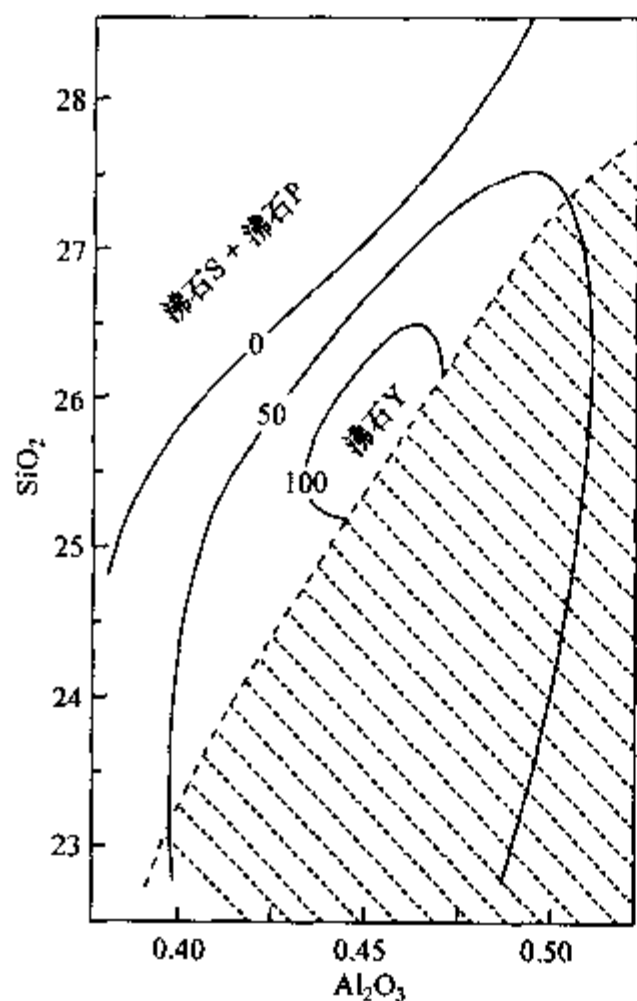


图 6.32 从液相晶化沸石的相区

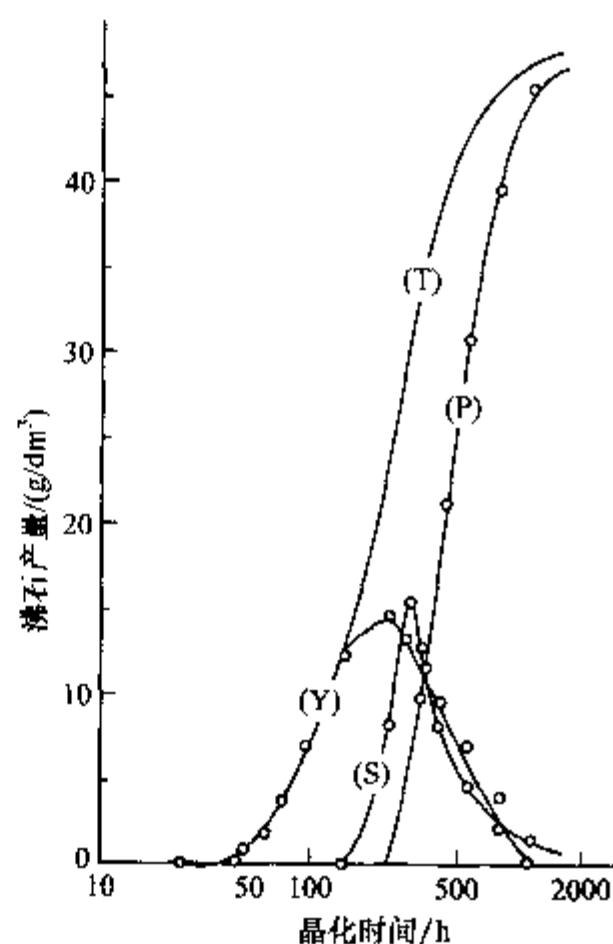


图 6.33 从液相中晶化 Y、S 和 P 型沸石

从原料组成为 $10\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.25\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 25.3\text{SiO}_2 \cdot 270\text{H}_2\text{O}$ 体系的晶化动力学曲线,如图 6.33 所示,可以看出在晶化 12h 后,NaY 沸石开始生成,到 140h 开始出现 S 型沸石混晶,240h 之后又开始出现 P 型沸石混晶。通过沸石产量和沸石组成可推算出液相组成。结构表明,Y 型沸石、S 型和 P 型沸石都和一定的液相组成相对应。

他们又设计了几种实验,证明与形成某种沸石相对应的特殊液相组分具有相对的稳定性。例如,从生成 Y 型沸石的体系晶化反应进行一天、两天、三天、四天时分别取出一部分,并用硅酸钠溶液稀释,使其液相组成变为生成 P 型沸石所对应的组成,然后再继续进行晶化。此时,NaY 沸石并不立即停止生长,而是继续生长一段时间,如图 6.34 所示。

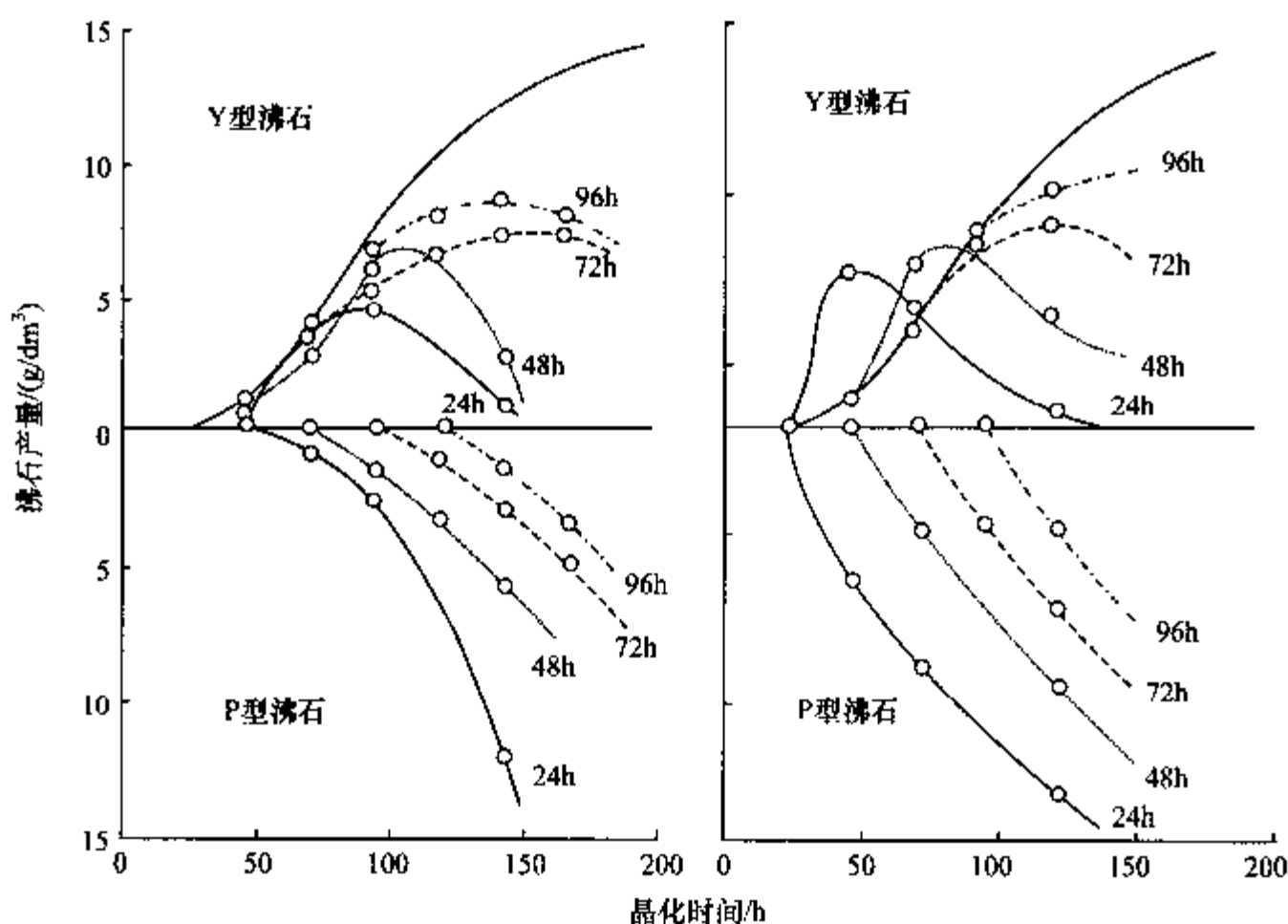


图 6.34 改变液相组成对 Y 型沸石晶化的影响

近 10 年来又有众多科学家运用了多种表征技术来原位 (in situ) 跟踪研究澄清溶液中沸石分子筛的生成机理, 其中近三年来重要的工作, 诸如 Honssian C J Y 等^[29]应用小角 X 射线散射技术对 TPA-Silicalite-I 液相生成机理的研究, Carlsson K A 等^[30]从液相体系中晶化 Silicalite-I 型沸石机理模型的研究, Smaih M 等^[31]应用原位²⁷Al-²⁹Si-, ¹³C-NMR 技术对 A 型沸石生成机理的研究, Bronic J 等^[32]应用 XRD, SEM, LLS 与 NMR 等多种方法对澄清液相中 A 型沸石生成机理的研究, Grizzetti R^[33]等应用原位 XRPD 方法对液相中 LTA 成核与晶体生成动力学研究, 以及吉林大学肖丰收等^[34]应用紫外-拉曼光谱对 X 型沸石液相机理的研究. 在 20 世纪 80 年代 Koizumi M 的工作的基础上^[25], 他们应用不同的现代表征手段, 原位跟踪从实验上以及理论上有力地支持了某些沸石生成的液相转变机理. 下面就生成过程的液相机理中的几个重要问题介绍一些近期的研究成果.

6.2.3 生成过程的液相机理中的几个重要问题

6.2.3.1 液相中硅酸根与铝酸根离子的聚合反应

随着对沸石生成过程机理研究的深入, 人们感到研究液相中硅铝酸根的存在和状态以及硅酸根和铝酸根的缩聚反应是十分必要的. 关于液相中单独的硅酸根和单独的铝酸根的结构状态的研究已经很多, 在 6.1.1 节中已作过比较详细的介

绍. 然而对于液相中与凝胶固相中硅铝酸根的存在状态及其反应的研究还不很多.

下面主要讨论在沸石合成条件下($\text{pH} > 11$)硅铝酸根的结构状态及其生成反应. 此时, Al 主要以 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 形式存在, 而硅酸根则以不同的聚合态形式存在.

20 世纪 80 年代初, 英国阿伯丁大学 Dent Glasser L S 等曾应用 ^{27}Al -和 ^{29}Si -NMR, 光散射, 电导等方法研究了不同阳离子的硅铝酸盐体系^[35]. 为了便于说明问题, 我们首先介绍一下 Glasser 等的研究体系. 图 6.35 是在固定铝浓度的条件下改变碱浓度和硅浓度的硅铝酸盐溶液体系的组成. 图中点为实验点, 数字从 1 到 8 依次代表 Si/Al 之值, 字母表示碱浓度按从 a 到 e 的顺序依次增加.

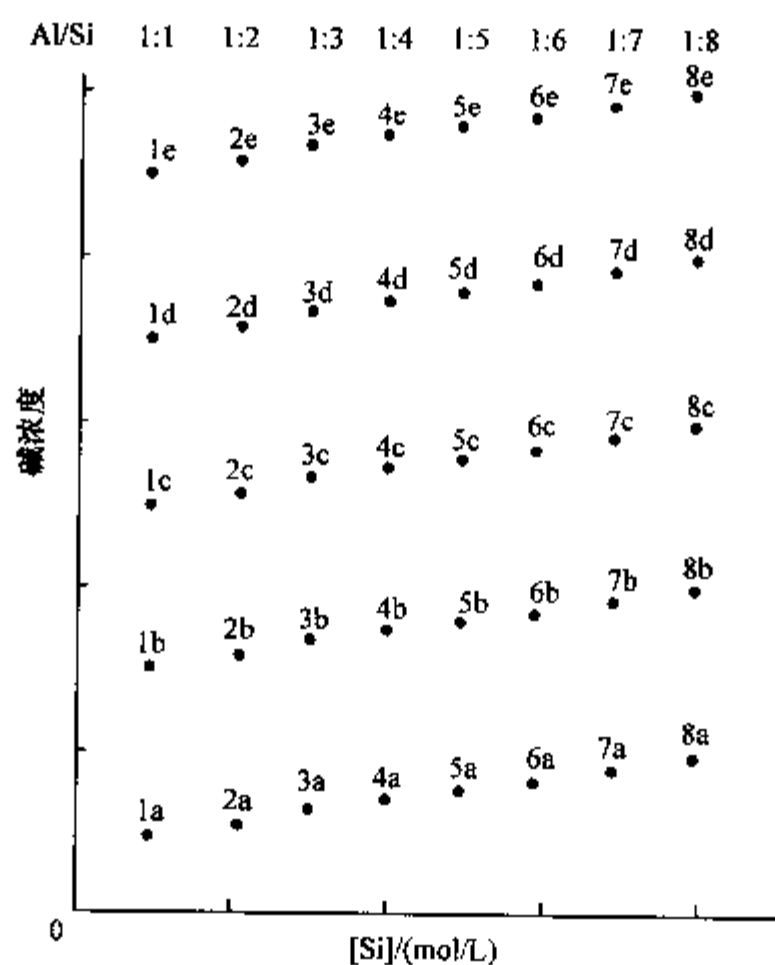


图 6.35 不同阳离子硅铝酸盐溶液体系的组成

含钾的硅铝酸盐体系胶凝速度如图 6.36 所示. 图中数字表示胶凝时间(min). 当原料混合后, 得到均匀的溶液, 此溶液经过若干时间后变为凝胶. 胶凝的标志是以胶体在重力作用下不能流动为特征. 含钾体系的硅铝酸盐的胶凝速度分两种类型: 一种是在 Si/Al 比较低的条件下($\text{Si}/\text{Al} < 6$), 随着碱浓度的增加, 胶凝时间增加; 另一种是在 Si/Al 比较高的条件下, 随着碱浓度的增加胶凝时间减少. Na^+ , K^+ , Cs^+ 阳离子硅铝酸盐体系凝胶形成速度的比较如图 6.37 所示. 由图可见, 在大部分区域内按 Na^+ , K^+ , Cs^+ 的顺序, 胶凝时间增加. 但是在左上角, 也就是在低硅铝比和高碱度的条件下, K^+ 的硅铝酸盐体系胶凝速度反常地快. 后面我们将介绍 Glasser 等用两种胶凝机理解释这些现象的内容.

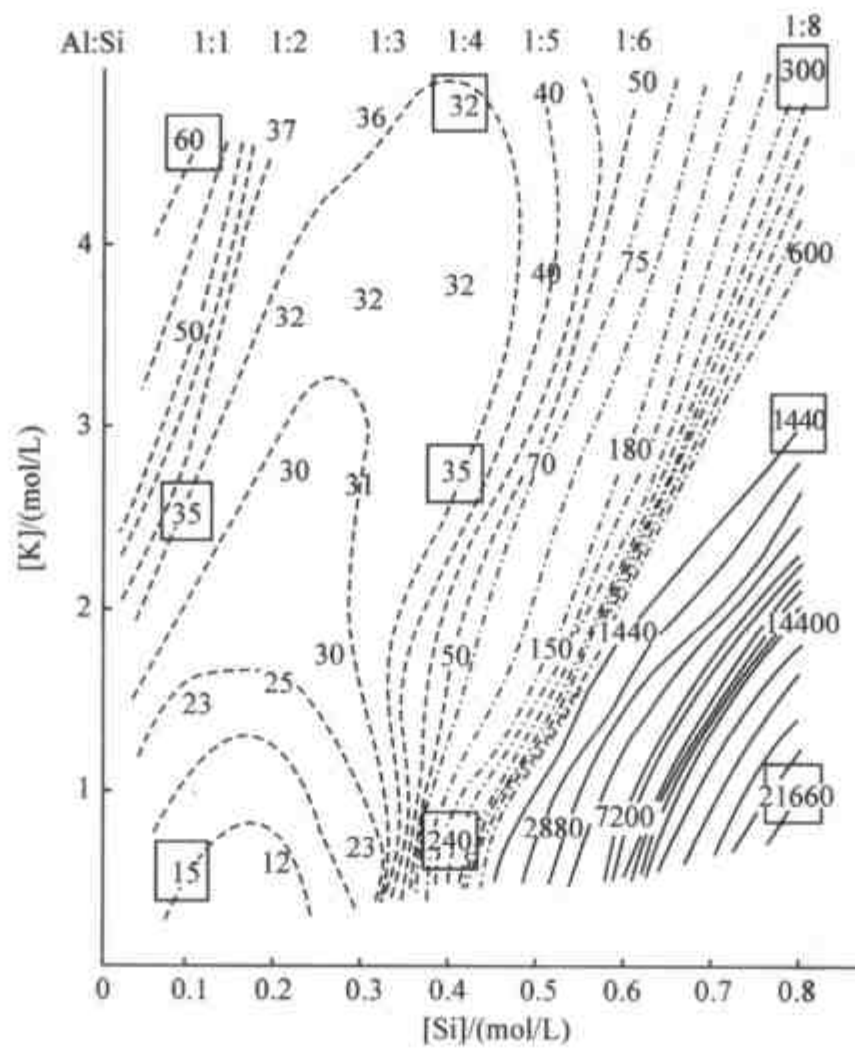


图 6.36 含 K 硅铝酸盐溶液的胶凝时间/min

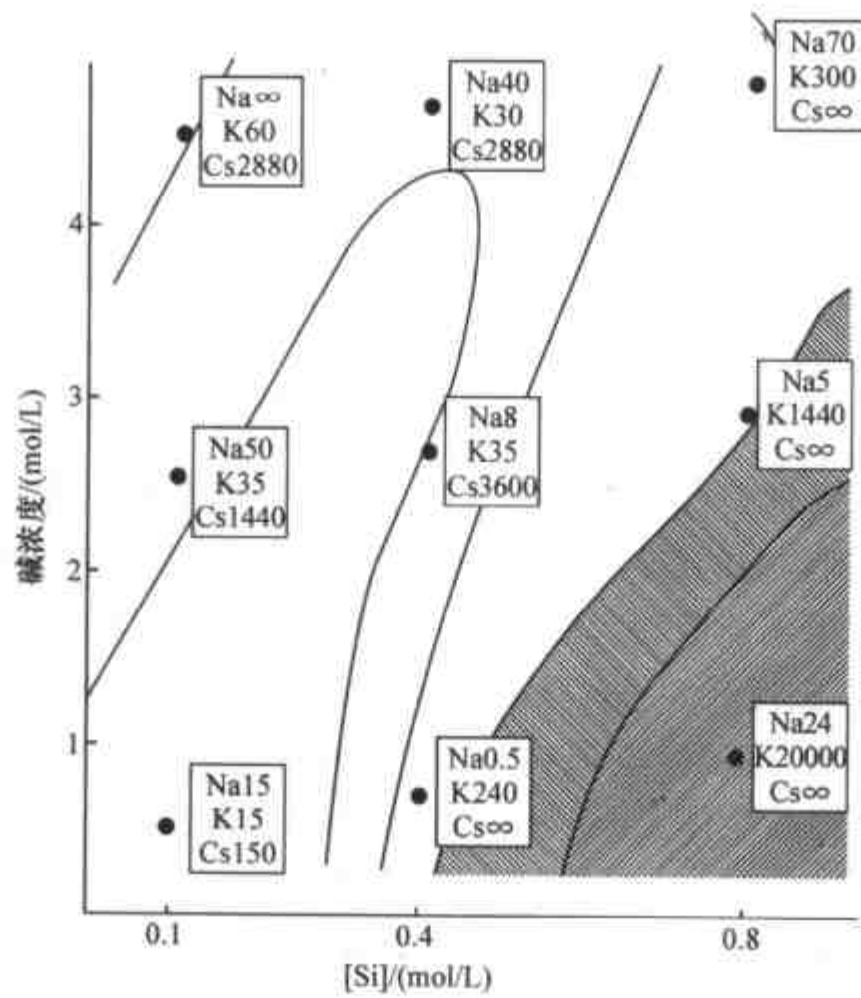


图 6.37 不同阳离子硅铝酸盐溶液的胶凝时间/min

在液相 NMR 研究中,液相中²⁷Al-NMR 呈现了规律性地变化. Al(OH)₄⁻ 离子表现为简单的 NMR 谱,如果以 Al(H₂O)₆³⁺ 为标准,则 Al(OH)₄⁻ 的化学位移为 80ppm.

硅铝酸盐混合溶液中,²⁷Al-NMR 发生化学位移,在 40~80ppm 之间呈现了复杂的图谱,Dent Glasser S P 等将 9 个典型含钾体系实验点的²⁷Al-NMR 谱图总结在图 6.38 中.实验表明液相中存在硅铝酸根复杂离子.有人^[36]已确定了铝氧四面

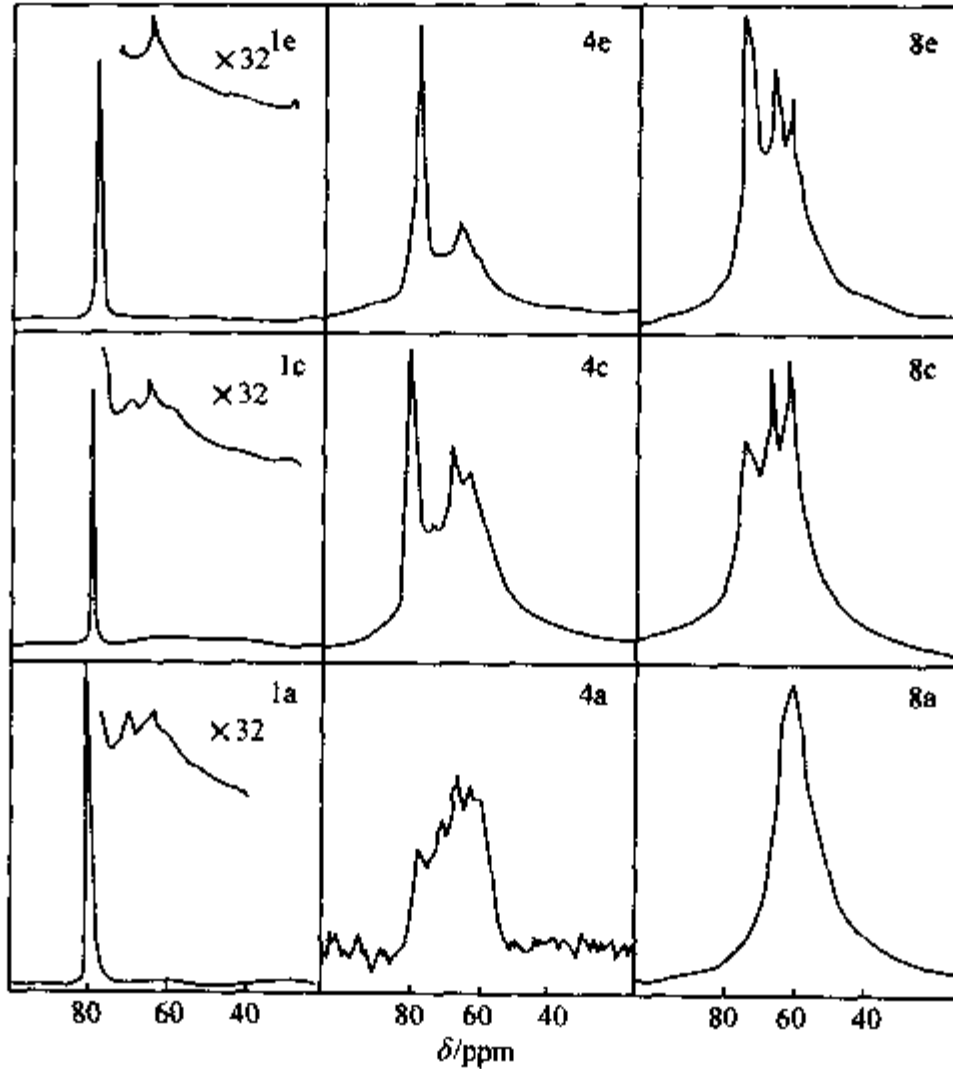
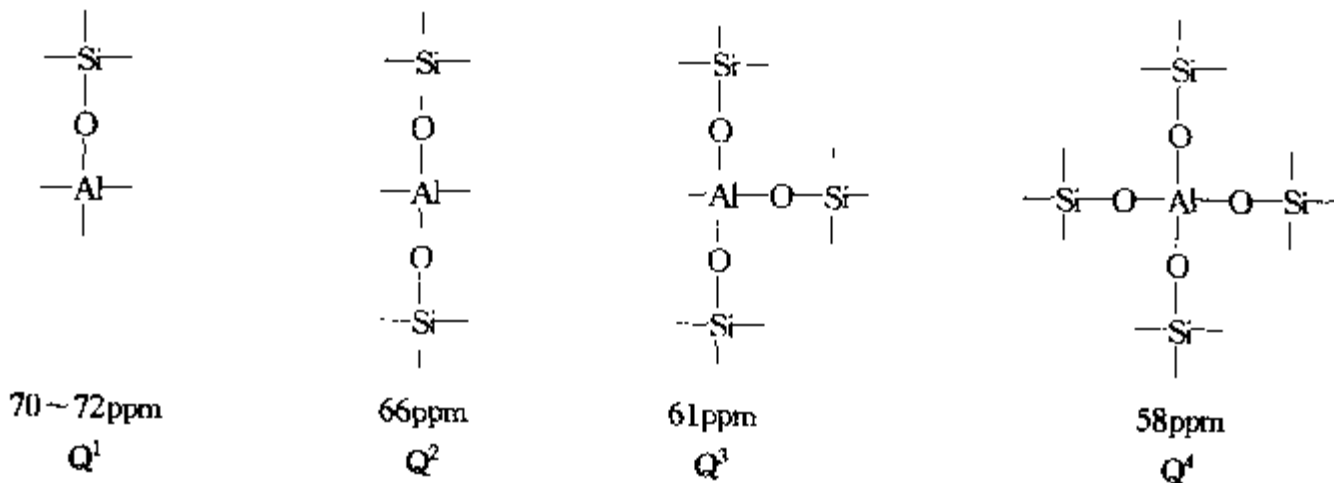


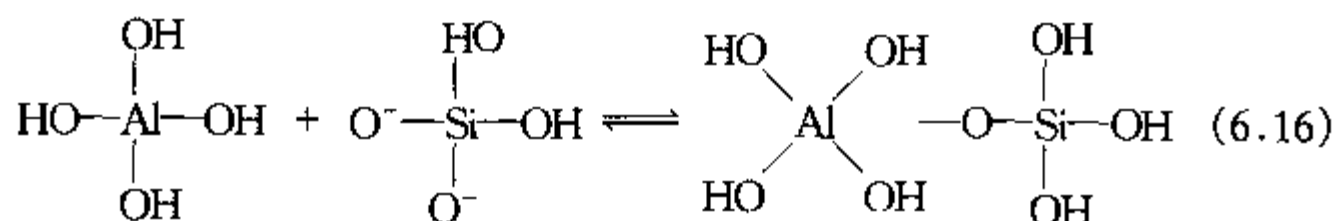
图 6.38 含 K 硅铝酸盐溶液的²⁷Al-NMR 谱图

体与不同数目的硅氧四面体相连,具有不同的化学位移,表征如下:

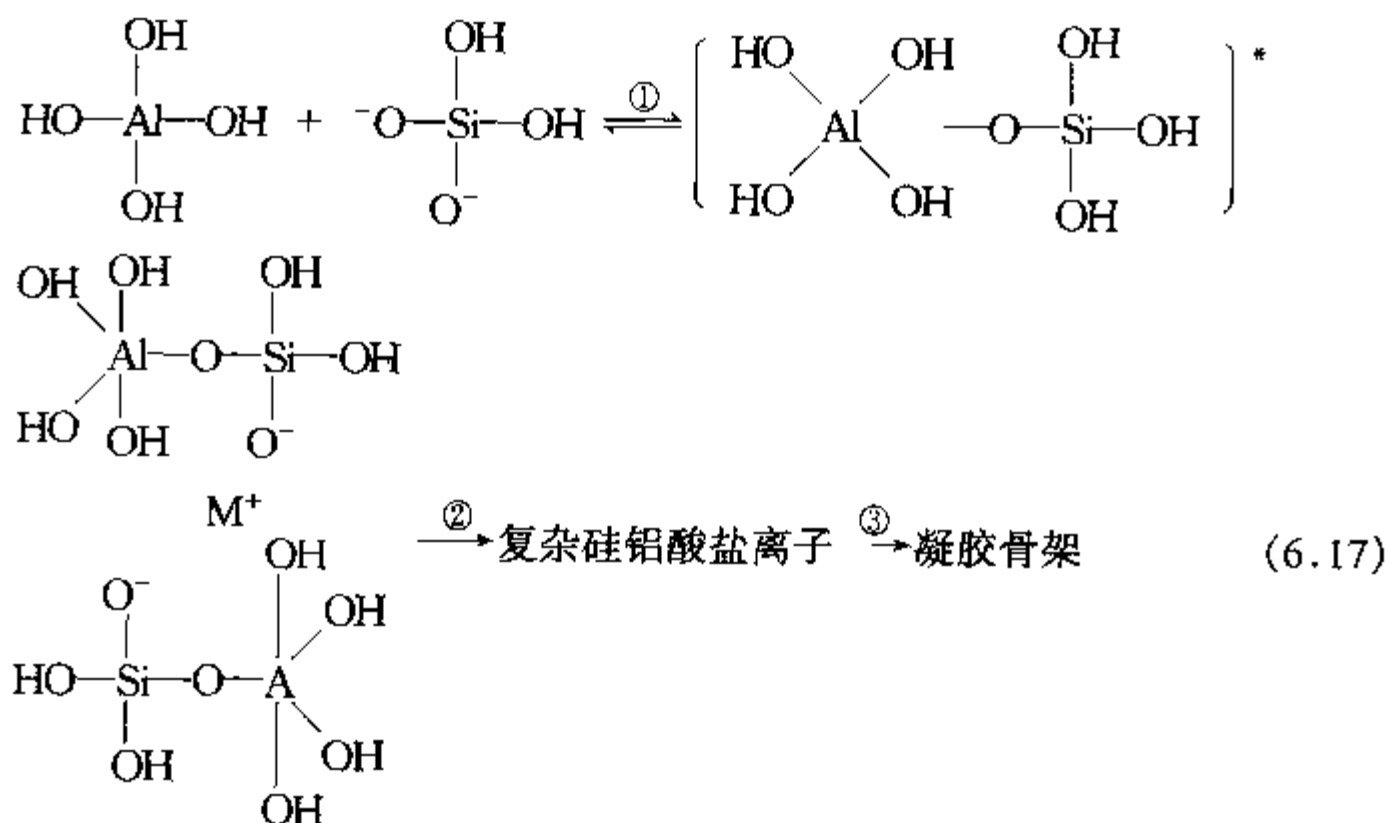


从图 6.38 可以看到,在低 Si/Al 比和高碱度的区域,如点 1e, 1c 等, Al 主要以 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 形式存在. 随着 Si/Al 的增加和碱浓度的降低, 铝氧四面体与硅氧四面体结合的数目增加, 在高 Si/Al 比和低碱浓度的条件下, 主要以 Q^4 的形式存在, 如点 8a.

Dent Glasser S P 等认为, 存在着两种形式的硅氧四面体和铝氧四面体的结合方式, 第一种是共价型的, 如 Q_1, Q_2, Q_3, Q_4 , 它是由 $[\text{Si}(\text{OH})_2\text{O}]^-$ 与 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 经缩聚反应而生成四配位共价键合的硅铝酸盐, 这是常见的硅铝酸盐生成的途径; 第二种是以五配位中间体型为基础的聚合反应, 它是由如下反应形成:



在低 Si/Al 比区内, 除有 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 的强峰外, 在 72~80ppm 之间有宽化的弱峰, 它们是五配位中间体的象征. 五配位中间体结构的不对称性引起了 NMR 谱的变化. 这种结构在液相中是不稳定的, 容易变化的, 但在固相中却可以稳定存在. 在自然界中, 五配位的铝酸盐是存在的, 如红柱石、紫硅铝镁石等. 在解释硅铝酸盐溶液的聚合反应时, 人们假设有五配位硅酸盐的存在. Dent Glasser S P 等在五配位中间体铝的基础上提出了另一种硅铝酸盐聚合反应机理: 五配位中间体机理, 也叫碱延迟机理, 按如下反应进行:



开始, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 和带负电不太高的单态硅氧四面体反应, 生成五配位中间体 $(\text{Al})^*$, 这一步反应速度较慢, 并且反应是可逆的. 然后, 带负电的五配位中间体 $(\text{Al})^*$ 被阳离子吸附并且围绕 M^+ 进行缩聚反应, 生成共价型的复杂硅铝酸盐离

子,后继续反应生成凝胶骨架.上述机理主要发生在低硅铝比的条件下,因为在这种条件下存在这大量的 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (详见图 6.38). $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 只能和负电荷不太高的单态硅氧四面体反应,若碱和其他条件改变,硅氧聚合物的负电荷增加,不利于生成五配位中间体 $(\text{Al})^*$ 的反应进行.因而当碱浓度增加时,凝胶时间变长,这就解释了前面的实验事实.另外,由于五配位中间体 $(\text{Al})^*$ 带负电荷,当 $(\text{Al})^*$ 围绕 M^+ 进行缩聚反应时,要求 M^+ 离子具有合适的体积.在碱金属离子中, K^+ 离子的体积最合适,因而含钾的硅酸盐体系的凝胶最快.

按上述机理反应的体系,主要是含有 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 和单态的硅氧四面体,其相对分子质量较小,随着反应进行生成相当数量的五配位中间体 $(\text{Al})^*$, $(\text{Al})^*$ 之间可以很快反应生成共价型的复杂硅铝酸盐离子,相对分子质量剧增.光散射的实验数据与这种看法相吻合.图 6.39 表示不同液相硅铝比条件与光散射强度的关系.由图 6.39 可见,在低硅铝比的区域内,如 1e,开始时光散射强度较小,到一定时刻后骤增.

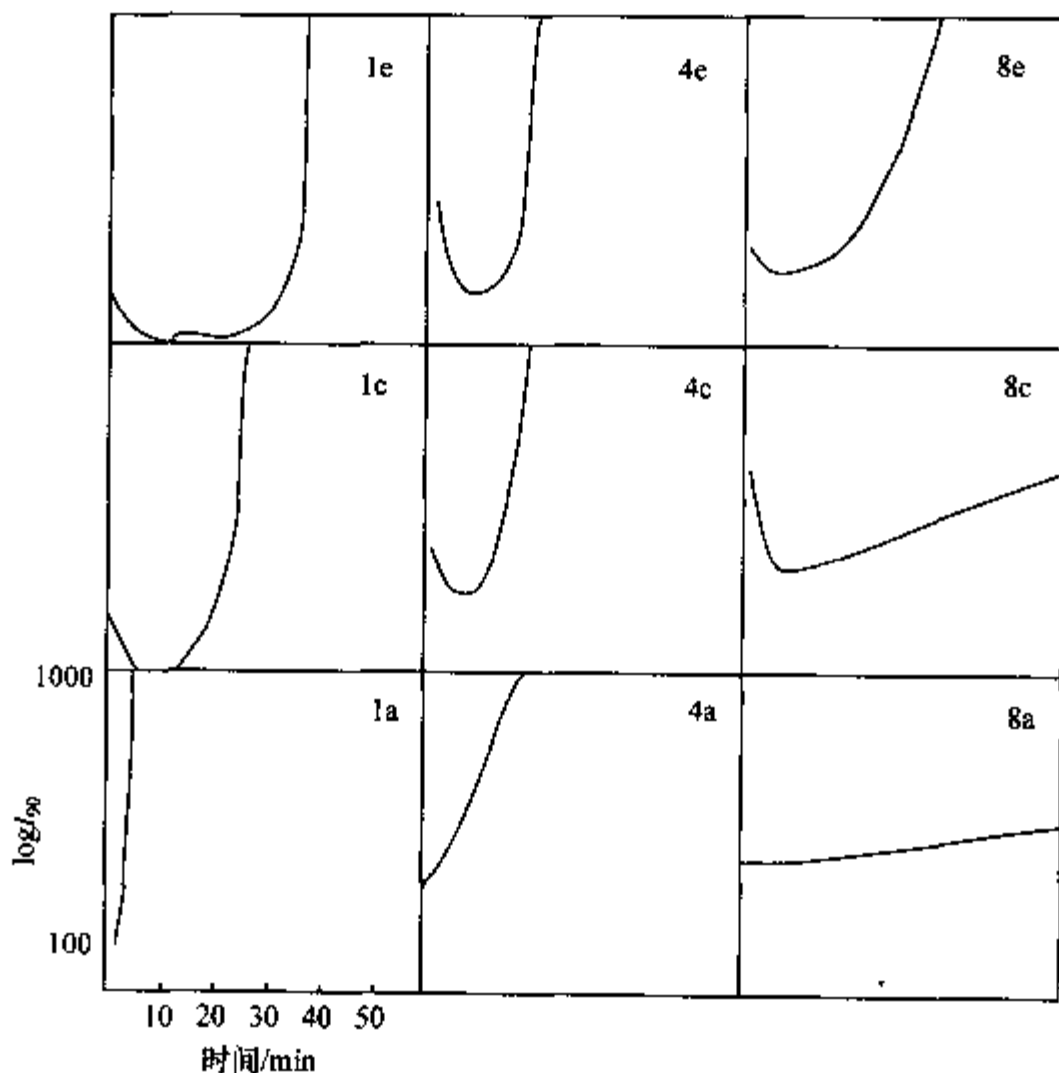


图 6.39 含 K 硅铝酸盐溶液光散射性质

按上述机理进一步可通过某些金属或有机阳离子“桥联”发生凝胶.在水溶液中,碱金属阳离子与水形成水合阳离子.由于这种水合作用不十分强,水分子往往可以被带负电的复杂硅铝酸根离子或硅酸根离子所取代,然后这些硅铝酸根或硅酸根围绕着阳离子进一步缩聚.阳离子起到“桥联”的作用.“桥联”机理主要发生在

6.2.3.2 硅铝凝胶结构与陈化

在 6.2.2 节中, Angell 等介绍过晶化前期由于升温对初级硅铝凝胶组成与结构的影响. 事实上, 一般沸石晶化时, 往往需将硅酸根与铝酸根快速聚合而成的初级水合硅铝凝胶进行室温陈化 (ageing), 陈化的结果是导致晶化期的缩短与晶化产物晶粒与晶貌的变化. 几十年来很多沸石化学家都曾仔细研究过“陈化”问题, 总结了不少规律. 总的看法是陈化导致硅铝凝胶组成与结构的变化, 结果影响了沸石的成核与晶体生长. 2003 年 Okubo T^[37] 等应用²⁹Si-NMR 技术较细致的研究了 50Na₂O : 10Si₂O : 1Al₂O₃ : 400H₂O 体系中 FAU 型沸石在 90℃ 下晶化过程中陈化的作用与影响. Okubo 等发现: 当此体系不经过室温陈化, 由原始物料: 超细 SiO₂ 粉末 (Ludox HS-40), NaAlO₄ 与 NaOH 经猛烈搅拌溶于水, 混合而成的水合凝胶, 直接进行晶化, 则得到的晶化产物为 SOD 型、ANA 型或 CHA 型沸石 (图 6.41).

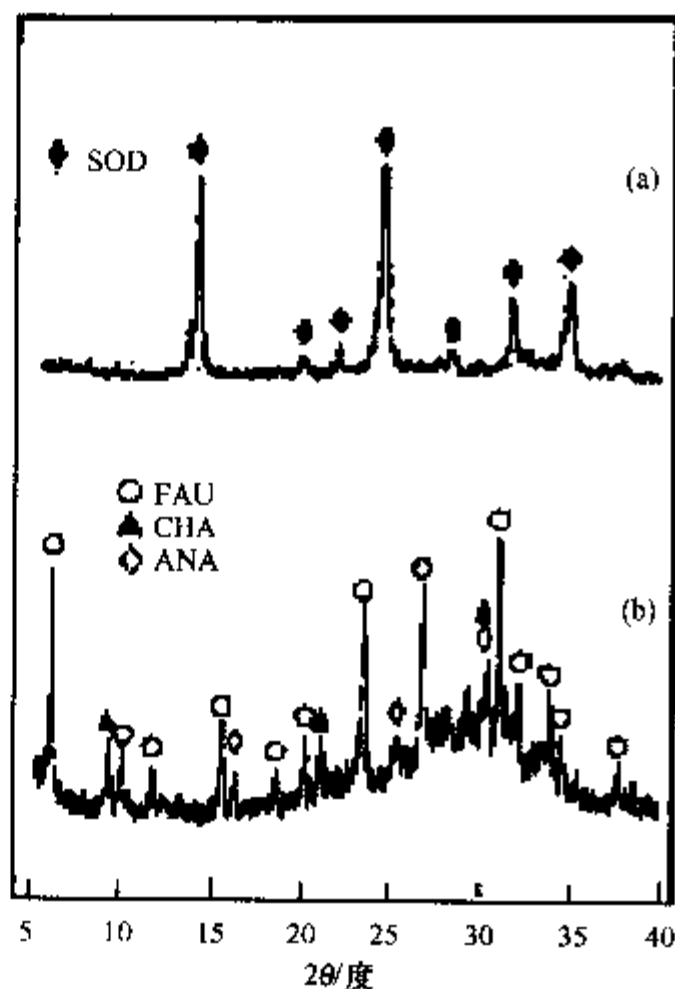


图 6.41 晶化产物 XRD 谱图

- (a) 不经陈化 90℃ 下晶化 24 小时的产物;
(b) 室温陈化 1 小时 90℃ 下晶化 48 小时的产物.

如将此体系在晶化前经室温陈化一天(24h)以上才能获得晶化产物为纯 FAU 型沸石相; 延长室温陈化时间, 将导致诱导期间水合硅铝凝胶量的增大, 其中有利于成核的硅铝酸根离子的出现与增加, 结果导致晶化时间的缩短, 如图 6.42、图 6.43、图 6.44、图 6.45 所示. 与产物晶粒尺寸的减少和分布的变窄 (陈化 7d, 晶粒平均大小为 $\sim 0.6\mu\text{m}$, 陈化 2d 晶粒平均大小为 $\sim 3\mu\text{m}$). 下面将介绍作者用²⁹Si-NMR 技术来进一步研究陈化对水合硅铝凝胶组成与结构的影响规律.

从图 6.42 可以看出, 随着晶化前室温陈化时间的增加, 硅铝凝胶的结构发生了变化. 未经陈化的水凝胶其²⁹Si-NMR 谱图在 $\sim 110\text{ppm}$ 与 $\sim 100\text{ppm}$ 处显示一尖峰与一肩峰. 前者归属为未溶解 SiO₂ 所具有的 Q⁴(OAl), 后者为少量具有侧链的硅铝酸盐所具有的 Q³; 当将原始的凝胶室温陈化 2d 后 $\sim 100\text{ppm}$ 与 $\sim 110\text{ppm}$ 峰衰减而在 $\sim 84\text{ppm}$ 处显示具有 Q⁴(4Al) 结构单元的硅铝酸盐生成, 进一步增加陈化时间至 7d 后, 凝胶固相中生成有利于晶化的硅铝酸根结构单元, 而包裹在其中

的 SiO_2 粉末则逐渐以至全部溶解进入液相, 导致该体系更易进行晶化, 如图 6.44 与图 6.45 所示, 陈化 2d 的硅铝凝胶在 90°C 下, 晶化 6h 可得纯净 FAU 型沸石产

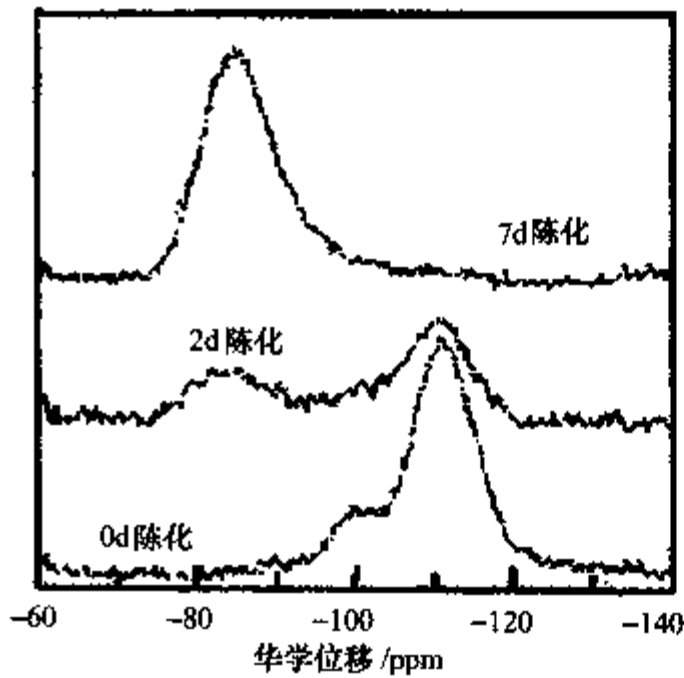


图 6.42 经 0, 2, 7d 室温陈化后凝胶中硅铝酸根的生成与组成(^{29}Si -NMR 图谱)

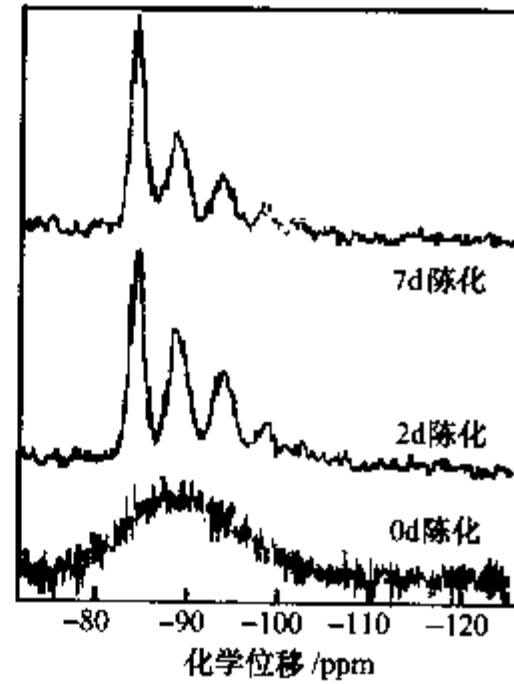


图 6.43 经 0, 2, 7d 室温陈化后晶化产物的 ^{29}Si -NMR 图谱

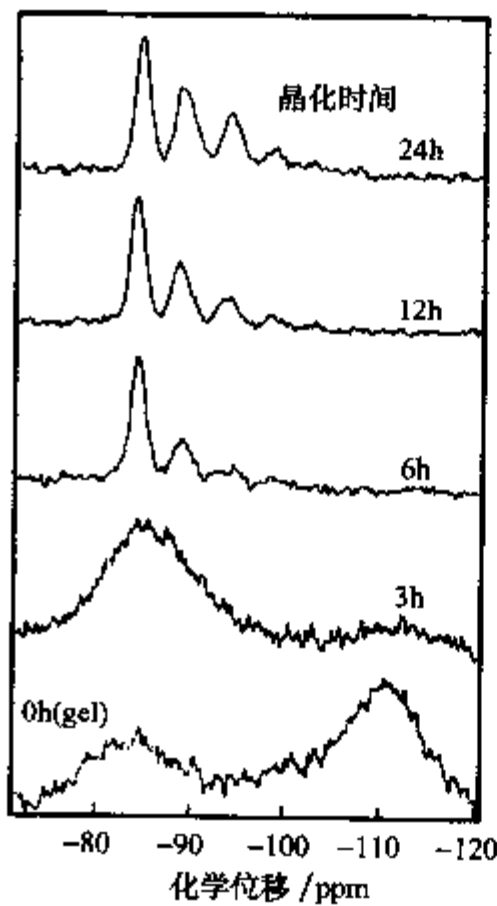


图 6.44 经室温陈化 2d 后不同晶化时间产物的 ^{29}Si -NMR 图谱

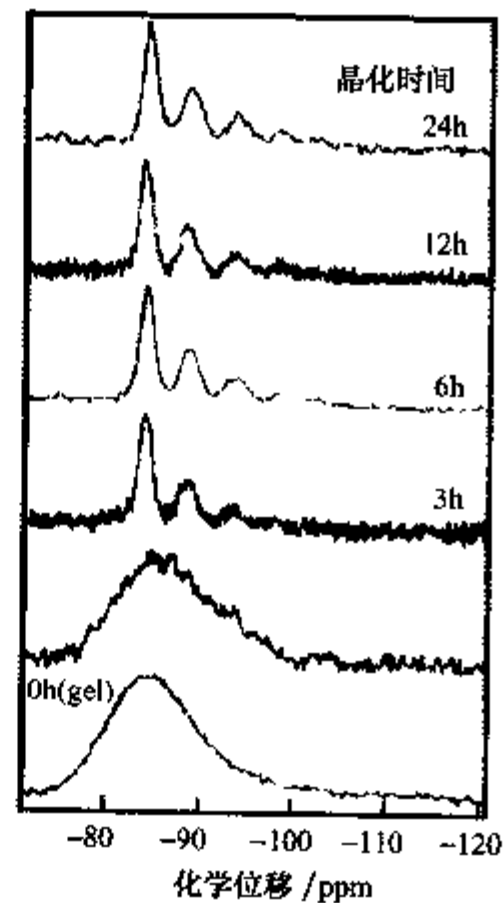


图 6.45 经室温陈化 7d 后不同晶化时间产物的 ^{29}Si -NMR 图谱

物.当陈化时间增加到 7d 后,晶化时间可缩短至 3h.另一方面从图 6.43 可看出,比较陈化时间 2d 与 7d 的晶化产物的 ^{29}Si -NMR 图谱,其峰宽(Width Hz)(见表 6.15)变窄是由于骨架 Si/Al 比降低造成的.

表 6.15 陈化时间为 2d 与 7d 的晶化产物 ^{29}Si -NMR 的峰宽

化学位移 /ppm	峰宽(Hz)					陈化时间 /d	产物 Si/Al	
	$Q^4(n\text{Al})$							
	n	4	3	2	1	0		
		-84	-88	-93	-98	-102		
		峰 宽 (Hz)						
		93.9	145	145	145	174	2	1.46
		88.1	130	120	90.1	106	7	1.25

这也是由于陈化对硅铝凝胶组成与结构的影响造成的.在上述实验结果的基础上,Okubo 等提出了陈化对沸石晶化的促进效应(promotion effect)以及 FAU 型沸石的晶化过程模型(图 6.46).

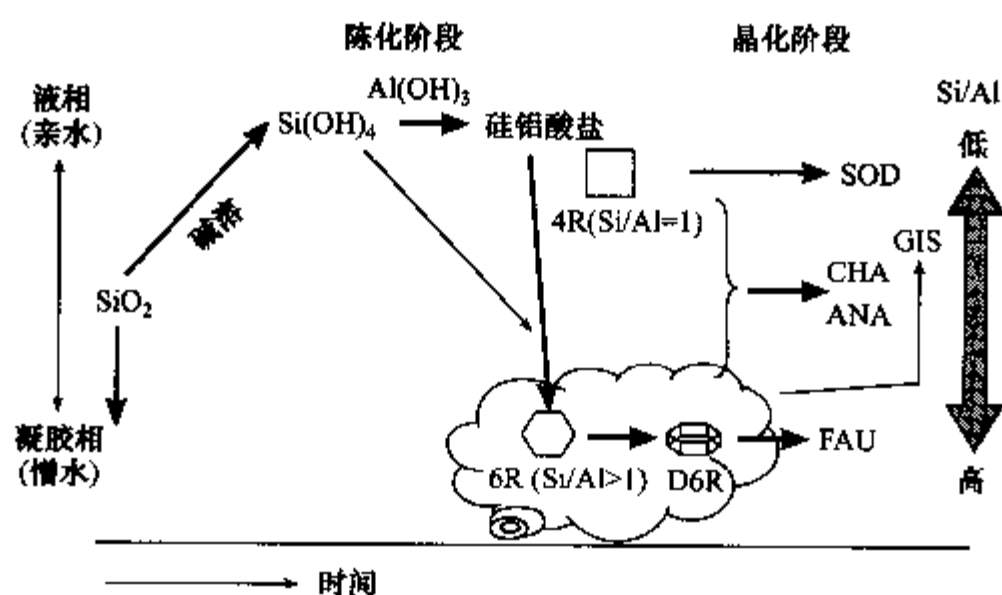


图 6.46 陈化对 FAU 型沸石晶化的影响

6.2.3.3 成核作用

微孔化合物的晶化过程中“成核”是关键步骤.成什么核导致晶化成什么类型的微孔晶体.几十年来人们一直研究微孔晶体的成核过程.其首要的问题是如何来定义“核”.在沸石与微孔化学界,往往把其晶胞视为该沸石的“核”.1998 年 Pope C G 以 A 型与 X 型沸石为例^[31],提出 LTA 与 FAU 型的晶胞可以视为 A 型沸石与 X 型沸石的“核”,以前者[图 6.47(a)]为“核”,通过该晶胞外表面上的 24 个四元环(◆)进一步增长成 LTA 型沸石晶体.而 X 型沸石的晶体则是以图 6.47(b)所列

的“核”通过外表上的六元环()晶化而成。

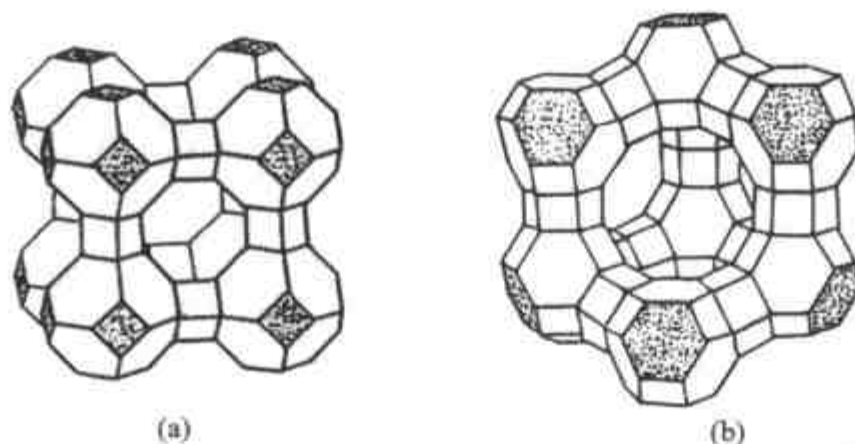


图 6.47 LTA 型与 FAU 型沸石的核

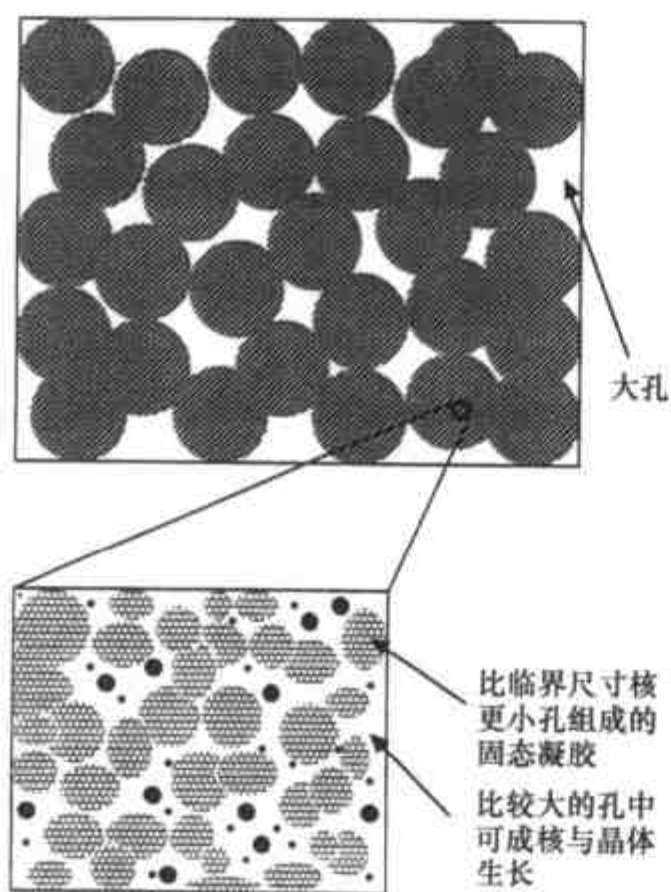


图 6.48 硅铝沸石凝胶微结构中成核与晶体生长模型

●为沸石晶体；•为沸石晶核。

相内选择性的成核,如图 6.48 所示。

下面将讨论“成核”中最重要的一个问题,还是以沸石为例,即如何通过硅、铝等组分在晶化条件下藉结构导向剂作用聚合而成具有特定孔道结构的晶核,这是至今尚未完全解决的一个重要的科学问题,主要原因是原位检测方法与技术尚不能满足要求,不能使人们更好地来认识整个晶化过程(包括:成核、晶体生长以及转

当然也有不同的观点,诸如有人提出以晶体骨架的某些初级的结构单元如环、最基本的笼型结构单元等,来作为沸石和其他微孔晶体的“核”,有人则将核定义为晶化条件下可稳定存在的具有临界尺寸的晶体骨架结构的微粒。不管怎样, Pope C G^[38] 提出与其他无孔晶体在均相体系中成核的经典理论相比较,由于沸石和其他微孔晶体为具有高孔度的核(以 A 型晶核为例在其晶体生长中核的外表面,仅以 24 个 4MR 相接而生长,其外表面仅为总外表面积的 9%),因而其成核自由能势垒将大为降低,这对微孔晶体的生成是至关重要的,且解释了低温陈化在晶化中的重要作用问题。1998 年, Tsapatsis M 等^[39] 很形象地提出一个在硅铝凝胶微孔结构中成核与晶体生长的模型,由于硅铝凝胶是一个具有微孔、介孔与大孔结构的多孔先驱体,微孔晶体只可能在凝胶骨架间液

晶等)中的有关化学个体的化学行为与反应. 因此目前更多的报道是只能从某些特定的体系出发来研究与证明晶化中的成核规律. 下面将以 Davis M E 等^[40]对 TPA^+ 与 HDA 的存在下 Si-ZSM-5 与 Si-ZSM-48 型沸石的成核机制的研究结果作一个介绍. 以使读者加强这方面的认识, 以及对某些一家之见的了解.

1995年 Burkett S L 与 Davis M E^[40]对含硅 ZSM-5 与 ZSM-48 在 TPA^+ · (N-Pr_4^+) 与 HDA ($\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-H}_2\text{N}$) 结构导向下的成核机制提出了比较独到的看法. 首先他们将晶化体系 $0.5\text{TPA}_2\text{O}:10\text{SiO}_2:380\text{H}_2\text{O}$ 在 110°C 下晶化 15d, 制得高纯度 Si-ZSM-5, 将晶化体系 $5\text{HDA}:2\text{SiO}_2:10\text{H}_2\text{O}$ 在 120°C 与 150°C 下分别晶化 40d 与 10d 可以制得高纯度 Si-ZSM-5 与 Si-ZSM-48, 其产物的晶体结构分别进行表述(见图 6.49).

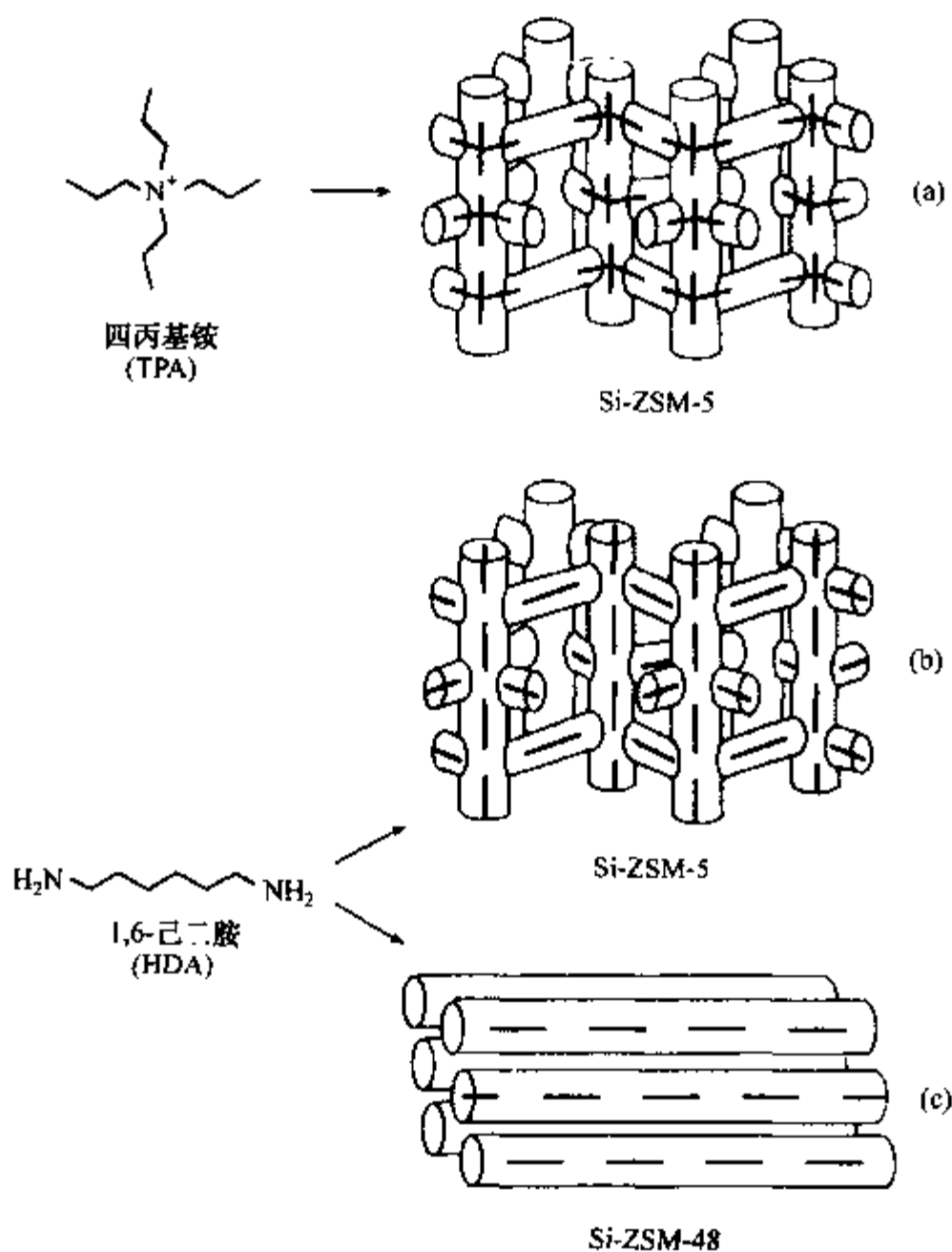


图 6.49 结构导向剂 TPA^+ 与 HDA 在 ZSM-5 与 ZSM-48 孔道中的结构

Si-ZSM-5 和 Si-ZSM-48 孔道中结构导向剂 TPA^+ 及 HDA 分别位于 Si-ZSM-5 的二维孔道交叉处与 Si-ZSM-48 的直孔道中. 根据上述结构特点, Davis 等提出了

它们在结构导向剂作用下的成核机制. 首先 Davis 等用了 XRD, IR, ^{29}Si -NMR, 特别是应用了 ^1H -与 ^{29}Si -Cp-MASMR(交叉极化魔角旋转固体核磁技术)证实了在成核液相中 NPr_4^+ 憎水水合球(hydrophobic hydration sphere)与水合硅酸根离子(hydrophobically hydrated domains of soluble silicate species)的存在,且在凝胶间液相的有限空间中这二类水合化学个体会发出碰撞与水合层的相互重叠(overlap),从生与热焓的角度来看,在水合层重叠后由于 NPr_4^+ 与硅酸根间的氢键与范德华力作用将驱动水层的消去,生成 NPr_4^+ 与硅酸根间的有机-无机非键合化学个体(organic-inorganic composite species)且重组而成核,如图 6.50 所示.

根据类似的实验结果与上述相同的观点, Davis 等又对结构导向剂 HDA 存在

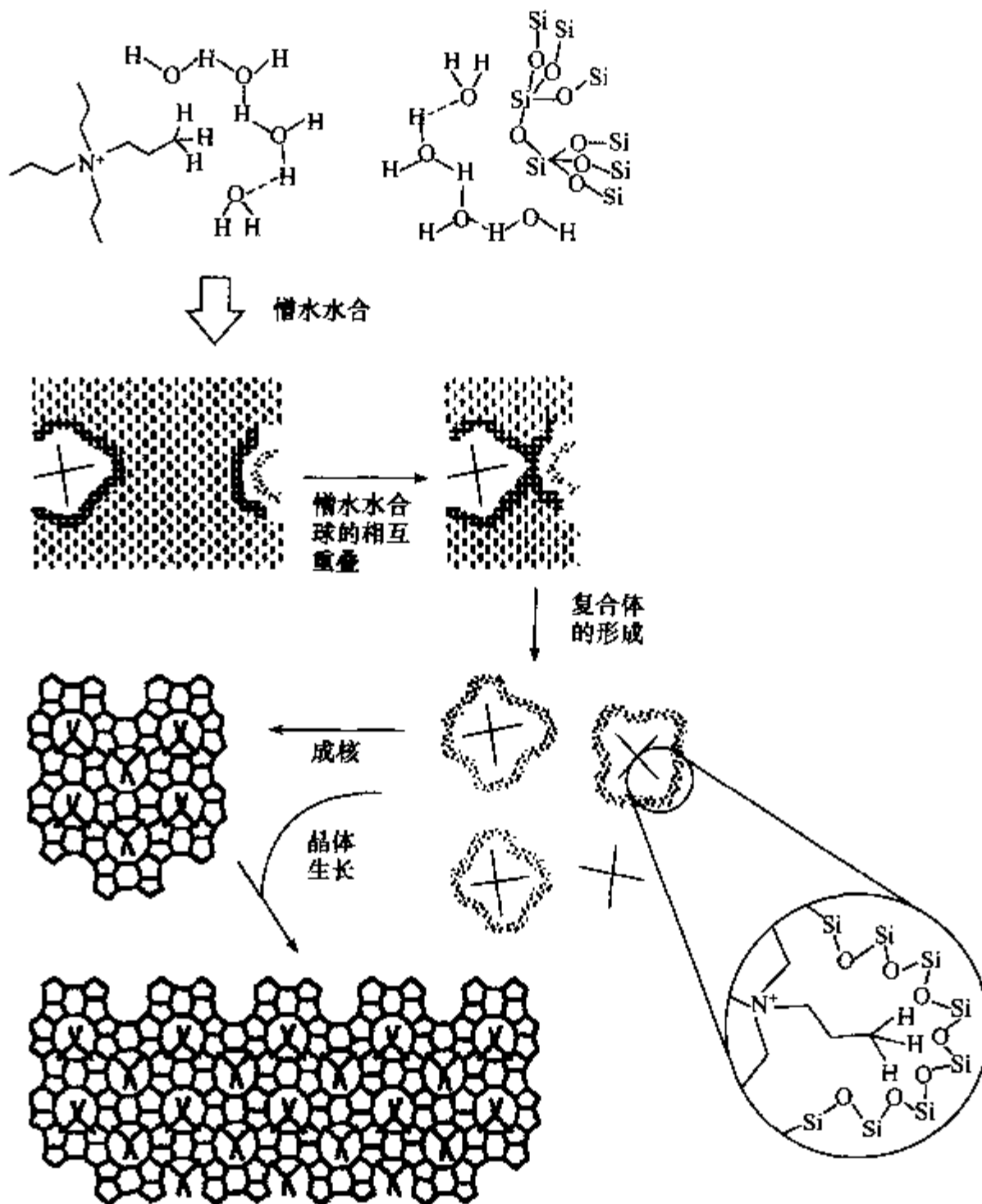


图 6.50 Si-ZSM-5 成核机制

下 Si-ZSM-5 与 Si-ZSM-48 的成核机制提出了类似的想法,如图 6.51 所示。

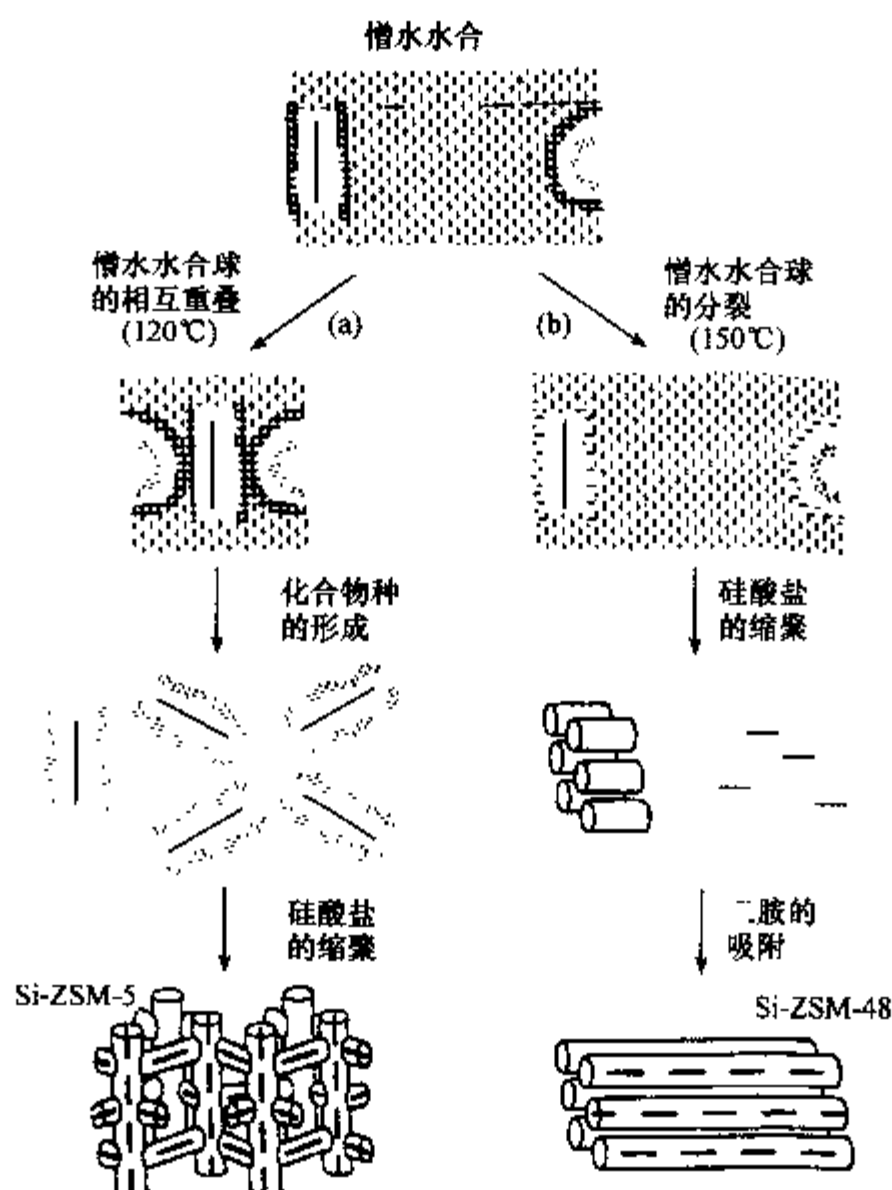


图 6.51 HDA 存在下 Si-ZSM-5 与 Si-ZSM-48 的成核机制

随着微孔磷酸铝与其他微孔磷酸盐的大量出现,在沸石“成核”观念的基础上,又提出了在结构导向剂存在下由晶化前期液相中存在的基本结构单元(SBU)聚合自组装成核的看法,1998年 Ozin G A^[41]等从 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-TEG-Et}_3\text{N}$ 体系的研究出发,认为该体系晶化前期液相中存在由四元环组成的链状结构 $[\text{AlP}_2\text{O}_8\text{H}_2]^-$ 。 $[\text{AlP}_2\text{O}_8\text{H}_2]^-$ 链对体系中存在的水量很敏感,随着水量的增多, $[\text{AlP}_2\text{O}_8\text{H}_2]^-$ 发生水解,生成各种新的结构单元。例如,水不多时,生成一个梯形的链,它与原始的 $[\text{AlP}_2\text{O}_8\text{H}_2]^-$ 链一起生成 JDF-20 结构。水很多时,曲轴状的链状结构是主要的,它是生成 AlPO-5 所需要的前驱物。当适当量水时, $[\text{AlP}_2\text{O}_8\text{H}_2]^-$ 水解成(d)与(e)型链。三维磷酸铝微孔骨架的 JDF-20, $\text{AlPO}_4\text{-C}$, $\text{AlPO}_4\text{-21}$ 与 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 等就是由上述这些 SBU 在结构导向剂存在下晶化成核而生成的(见图 6.52)。

最近 Férey G 等^[42, 43]在 $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-RNH}_2\text{-HF-H}_2\text{O}$ 体系中,在不同类型的结构导向剂 RNH_2 存在下晶化出一系列微孔磷酸镓,从结构分析研究看出全是由一种具有六聚的 SBU 在不同的 RNH_2 存在下自组装构筑而成的,见图 6.53 所示。

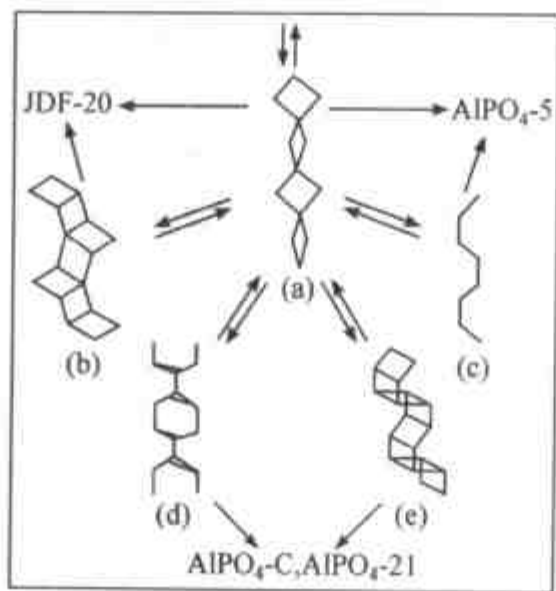


图 6.52 磷酸铝在乙二醇溶液中的主要物种

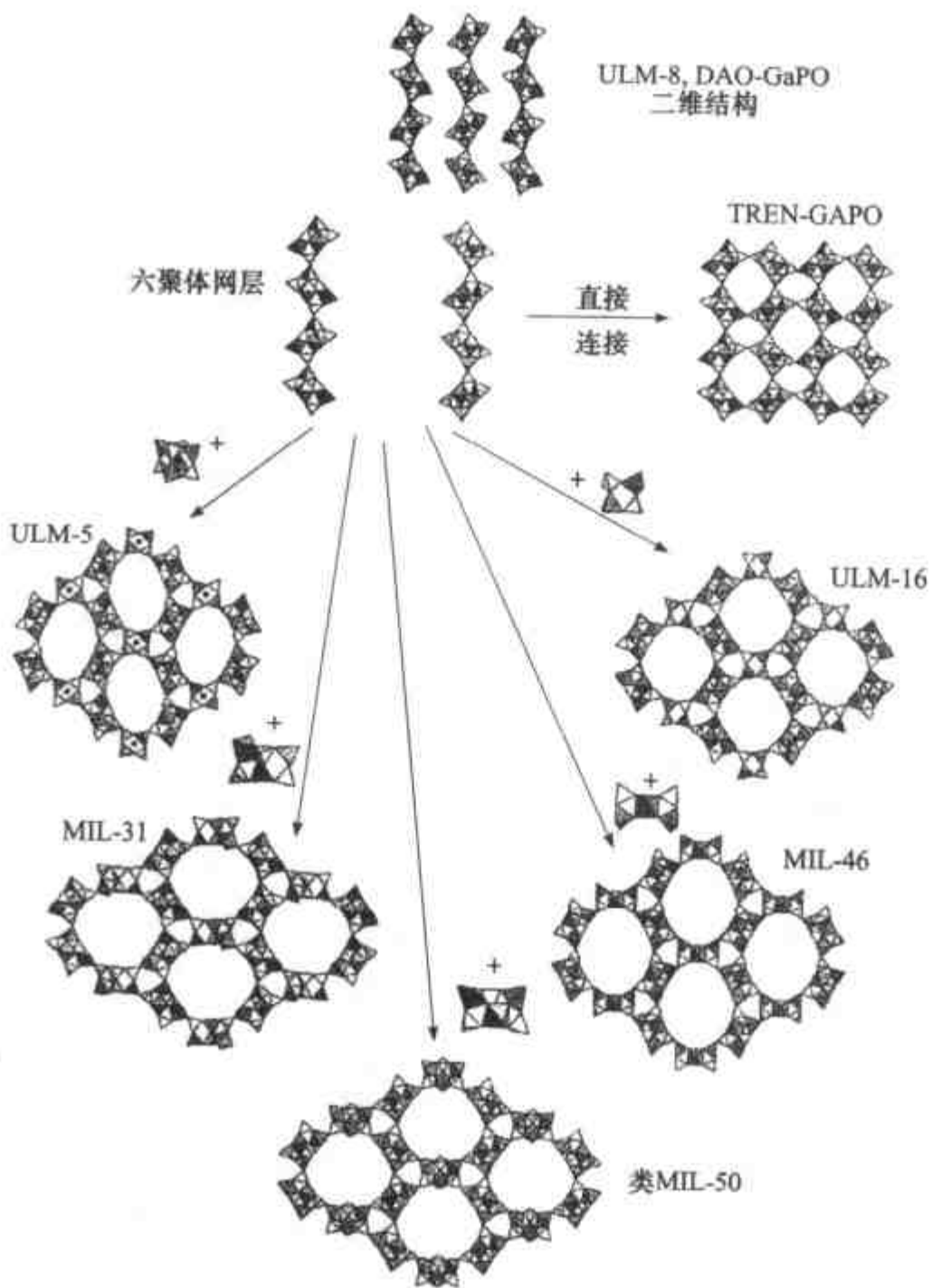



图 6.53 由 SBU  构筑而成的微孔磷酸铝骨架结构

6.2.4 双相转变机理

自 20 世纪 80 年代初期起,国内外对沸石的生成过程机理,存在固相转变与液相转变两种不同观点的同时,有人提出双相转变机理的观点,认为沸石晶化的固相化学转变和液相转变都是存在的.它们可以分别发生在两种晶化反应体系中,也可以同时在一个体系中发生.

Gabelica Z 等^[44]1981 年应用 X 射线衍射、化学分析、差热分析和扫描电镜等多种测试方法,研究了合成 ZSM-5 型沸石的两种体系.他们认为,其中一种体系属于固相转变机理,而另一种体系属于液相转变机理.

这两种体系用 A 和 B 来表示,表 6.16 列出它们的原料来源,反应物配比及反应条件. B 体系晶化速度快,48h 结晶度可达 100%,而 A 体系则需要 320h.于不同时间间隔从两种体系中取样,跟踪研究液相与固相的变化发现,在 A 体系中有固相和液相间质量转变的发生,TPA 是在晶化过程中逐步进入沸石骨架的,A 体系是属于液相转化机理的;与此相反,B 体系属于固相转变机理.

表 6.16 A 和 B 体系反应条件

体 系		A 体系	B 体系
原料	Al 源	金属 Al	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$
	Si 源	活性二氧化硅	水玻璃
	TPA 源	TPAOH	TPABr
反应物比 (mol)	Si/Al	15.6	45.1
	Al/Na	0.482	0.016
	(Si + Al)/TPA	1.78	9.97
	$\text{H}_2\text{O}/(\text{Si} + \text{TPA})$	15.4	25.6
合成条件	温度/°C	120	120
	时间/h	300 ~ 330	45 ~ 50

Gabelica Z 等还研究了其他多种沸石晶化过程,其中对 NaY 沸石晶化的研究表明,液相机理和固相机理同时发生在一个反应体系中.该反应体系的组成为: $20\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 20\text{SiO}_2 \cdot 400\text{H}_2\text{O}$.除了应用一般的方法,如 X 射线衍射,电镜等外,还应用了固相和液相²⁷Al-和²⁹Si-NMR 技术.结果表明,在沸石晶体中 Si 和 Al 的化学环境与原始凝胶中 Si 和 Al 的化学环境相同,证明了固相转变存在的可能性;然而在晶化后期液相²⁷Al-NMR 研究表明,Al 可以从液相转入到固相中,这又

说明了液相转变存在的可能性. Gabolica Z 等认为, 此时两种转变机理可以同时发生在同一体系中. 由于当时对晶化过程中有关变化的检测手段与所得结果尚不能比较确切地证明双相转变机制的存在, 因而这种观点还不被沸石化学界所重视, 直至 20 世纪 90 年代初, 随着研究方法 with 检测手段的进步, 人们对沸石生成机理的认识有了进步. 1992 年, Iton L E^[45] 等首次应用了小角中子散射 (small-angle neutron scattering) 技术研究了不同条件下 ZSM-5 的晶化过程, 发现当晶化时使用的硅源不同, ZSM-5 的晶化会循不同的机理进行. 当用单聚硅酸根或低聚态的硅酸根作为硅源, 成胶后水合凝胶表面活性位将与 TPA⁺ 结合形成晶核, 表面晶核促使凝胶骨架的重排而晶化, 即通过固相转变途径而晶化成 ZSM-5 型沸石. 然而当他们应用 SiO₂-凝胶 (Ludox) 作硅源时, 在 $\geq 12\text{nmSiO}_2$ 胶粒 TPA⁺ 的作用下逐渐溶解且进一步扩散、缩聚成初级凝胶, 然后再溶解缩聚成核, 通过典型的液相转变机理晶化成 ZSM-5 型沸石. Iton 等认为, 即使是同一种沸石, 在不同条件下的晶化有时会遵循不同的途径与机理进行. 2000 年 Grieken R Van 等^[46] 在研究纳米态 ZSM-5 晶化时又提出在此体系的晶化中既存在固相转变又有液相转变机制存在.

综上所述, 关于沸石或其他微孔化合物的晶化机理研究已经取得了相当的进展. 但是目前仍处于发展中, 远没有达到认识清楚以至可以得到结论的程度. 主要的困难与亟待解决的关键问题是: 完善对水热合成条件下晶化过程细微以至定量的检测方法与技术, 特别是对晶化过程中原始物料的液相结构; 反应组分间的聚合反应与聚合产物存在状态与分布; 分子态, 溶胶与凝胶间的相变; 核的生成; 凝胶结构; 结构导向剂在液相与凝胶相中的作用; 介稳相结构与转晶等等原位检测技术的提高与完善. 就目前讲, 原位 (in situ) 检测技术已在下列方面得到了进步. Francis Robin J 与 O' Hare D^[47] 曾对此做过一些较详细的总结, 认为下列原位检测技术已得到了一定程度的发展, 且在研究晶化过程中取得了一定的成果. 它们是:

(1) 原位光谱与光学技术 (in situ spectroscopic and optical techniques): 其中包括原位 NMR: ²⁷Al-, ²⁹Si-, ³¹P-, ¹H-, ¹³C- 与 ¹⁵N-NMR 等; 原位红外与拉曼光谱, 原位光散射, 原位光学显微镜.

(2) 原位衍射与散射技术 (in situ diffraction and scattering studies) 其中包括: 原位 XRD; 原位 EDXRD; 原位中子衍射技术; 原位 X 射线与中子散射; 原位 EX-AFS/XRD 等.

第三节 微孔化合物晶化的结构导向与模板作用

模板剂最早的提出是在 1961 年, Barrer R M 和 Denny P J 将有机季铵碱引入沸石合成体系, 全部或部分地取代无机碱, 合成出系列高硅铝比和全硅沸石分子筛. 在合成中人们发现, 有机碱还改变了体系的凝胶化学, 特别是为沸石结构的生成提供了一定的模板作用, 因此, 当时有机碱被称之为模板剂. 随后, 一些不带电荷的有机分子和无机离子等都被用来作结构导向剂, 并产生了形形色色的新结构^[47]. 在微孔化合物的生成中, 模板剂或称结构导向剂(SDA)的导向作用通常被理解为在凝胶或液相成核过程中, 以结构导向剂分子为核心组织 TO_4 四面体或某些特定基本结构单元, 在其周围形成特定的几何构型, 由此形成某种特定结构^[48,49]. 然而, 无机微孔化合物合成中客体分子的作用非常复杂. 为了表达方便, 人们仍习惯将它们称为模板剂或结构导向剂, 而实际上它们还可能起着其他影响液相结构、促进晶化的作用. 到目前为止, 模板理论还不够完善, 仍有许多实验事实难以解释, 其作用机制人们还不够清楚. 这为以功能为导向的新型无机微孔材料的定向合成带来困难. 在本节中就以往文献中提出的各种模板理论和近几年来关于模板与结构导向作用研究的一些新进展加以总结和分析, 并提出自己对此问题的看法, 希望有利于读者对特定结构无机微孔材料生成时的结构导向作用有更全面与深入的认识.

6.3.1 客体分子(离子)在造孔合成中的作用

无机微孔化合物合成中所使用的模板剂或结构导向剂主要有金属阳离子、以胺类与季铵盐为主的有机物分子、氟离子和金属配合物等, 下面我们分别讨论它们在造孔合成中所起的作用.

6.3.1.1 金属阳离子

硅铝酸盐沸石分子筛一般是在碱性条件下合成, 反应体系中引入 OH^- 离子的同时要引入相应的阳离子. 合成硅铝分子筛常用的阳离子是碱金属离子 Li^+ , Na^+ , K^+ 和碱土金属离子 Ca^{2+} 和 Ba^{2+} 等. 在硅铝酸盐体系, 不同的阳离子导向的产物不同. 如含钠的硅铝酸盐体系易合成 A 型沸石(LTA)、钙霞石(CAN)、方沸石(ANA)、钠菱沸石(GME)、八面沸石(FAU)和 P 型沸石(GIS)等; 含钠钾的混合阳离子体系易生成 L 型沸石(LTL)、菱沸石(CHA)和毛沸石(ERI); 含锂离子的硅铝体系易得到 ABW 结构; 含钾离子体系易得到 ANA, EDI, CHA, LTL 和 BPH 结构的沸石, 却不能得到 FAU 和 LTA 结构. 20 世纪 60 年代初 Roy 和 Barrer 用 Ca^{2+} , Sr^{2+} 和 Ba^{2+} 分别合成了天然产物片沸石(HEU)、汤河原沸石(YUG)和重十字石

(PHI)分子筛的相似物. 1978年 Robson H 指出碱土金属在硅铝分子筛的合成中具有一定的发展前景^[50].

金属阳离子在硅铝分子筛的合成中起重要作用. Dent Glasser L S 等在对沸石分子筛生成机理的研究中发现金属阳离子可以影响反应体系中硅酸根的聚合状态、缩聚速度、缩聚形式及胶体化学性质^[51, 52]. 另外,大量的合成实验证明,一些金属阳离子与最终构成沸石的小笼基本结构单元存在着某种对应关系(见表 6.17),阳离子或水合阳离子的大小与这些小笼的结构单元相匹配.但在不同的反应条件中,一种特征阳离子又常常可以导向多种硅铝分子筛.因此,碱金属或碱土金属阳离子对沸石骨架结构的形成有着十分重要的影响.它主要是通过阳离子的正电性,大小和几何构型来影响沸石结构单元的生成以至影响最终形成的骨架结构,在某些情况下是水合阳离子起结构导向作用.

表 6.17 沸石分子筛中一些特征金属阳离子及其易导向生成的结构单元

阳离子	特征笼结构单元	沸石类型
Na ⁺	α 笼	LTA, KFI
Na ⁺ 或 TMA ⁺	SOD 笼	LTA, FAU
Na ⁺ 或 TMA ⁺	GME 笼	GME, OFF, MAZ
K ⁺ , Ba ²⁺ , Rb ⁺	CAN 笼	FRI, OFF, LTL
Na ⁺	D4R	LTA
Na ⁺ , K ⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺	D6R	FAU, KFI, CHA, GME, ERI/OFF, LTL

Flanigen E M^[53]认为,碱金属离子作为碱源的主要组分在沸石的合成中主要起两个方面的作用:(1)作为碱源,提供 OH⁻ 离子,提高硅源物种的溶剂度(沸石合成中通常用碱金属的氢氧化物).一般情况下,硅源物种在 pH 小于 10 时,很难溶解.(2)结构导向作用.水合碱金属离子的结构导向作用是由于硅氧或铝氧四面体取代在碱金属离子周围有序排列的水分子缩聚而形成小的基本结构单元.最近, Dutta P K 等^[54]认为水合阳离子通过静电和空间作用来稳定小的硅铝酸盐阴离子而形成特有的分子筛结构.总之,碱金属或碱土金属阳离子在硅铝分子筛的合成中主要起结构导向、平衡骨架电荷以及作为碱源起调节 pH 值的作用.

6.3.1.2 有机物

1. 有机物种类及其导向生成的微孔化合物

20 世纪 60 年代初,以胺类为主的有机碱首次被引入沸石合成体系取代无机

碱,给沸石分子筛的合成工作带来了突破性的进展.1961年,Barrer R M 和 Denny P J 报道了用 TMA^+ 合成 A 型沸石^[55].同时,Kerr G 在 Mobil 石油公司也开始在沸石的合成中加入有机季铵阳离子^[56].在合成中,人们发现烷基胺(铵)加入到硅铝凝胶中能提高晶化产物的 Si/Al 比,单纯用有机胺(铵)为导向剂,可以合成高硅或纯硅分子筛,如 ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-34, ZSM-39, ZSM-48 等系列分子筛.有机胺(铵)对产物 Si/Al 比的影响在含方钠石(SOD)笼沸石的合成中非常明显.在 Na^+ 离子存在下合成的方钠石 Si/Al 比为 1,每个 SOD 笼带三个负电荷,由包含在笼中的三个非骨架 Na^+ 离子来平衡电荷.如果用 TMAOH 完全代替 NaOH 离子合成方钠石,结果每个 SOD 笼中只包含一个 TMA^+ 离子,其骨架的 Si/Al 比为 5^[57].

与刚性球形的无机阳离子相比,有机分子或其阳离子的形状和大小有着更多的复杂性、柔韧性和选择性,它为微孔化合物的合成提供更多、更广泛的空间.从文献报道来看,除部分沸石主要用金属阳离子作为结构导向剂来合成外,大多数微孔化合物都是在有机结构导向剂存在下合成(见表 6.18)^[58].除有机胺(铵)外,其他一些有机分子,如高聚物、醇、酮、有机硫化化合物等^[48]也可作结构导向剂,用来合成某些结构的微孔化合物.Jansen J C^[59]将一些典型的有机结构导向剂进行了总结,列入表 6.19.

20 世纪 80 年代初,一系列磷酸铝分子筛 $\text{AlPO}_4 \cdot n$,在有机胺存在的条件下被合成出来^[60].其骨架结构中首次不出现 SiO_4 四面体,而是以 PO_4 四面体和 AlO_4 四面体(少数铝以五配位 AlO_5 和六配位 AlO_6 的形式存在)通过氧桥严格交替排列形成 Al/P 比为 1 的中性骨架.一些磷酸铝微孔化合物与传统的硅铝分子筛是同构的,而其他则呈现出新颖的结构.然而,有机胺(铵)的结构与其导向生成的微孔磷酸铝晶体结构之间并不存在严格的对应关系.也就是说,一种有机物可以作多种磷酸铝分子筛的结构导向剂,而一种磷酸铝分子筛也往往可以用多种有机结构导向剂合成.Lok B M 等^[61]对 $\text{AlPO}_4 \cdot n$ 与合成用有机胺的关系做了总结(见表 6.20).

此后,人们又在非水体系中以有机胺为模板剂合成出一系列铝磷比小于 1 的磷酸铝空旷骨架化合物,包括三维(3-D)间断结构、二维(2-D)层孔和一维(1-D)链状结构等,极大地丰富了磷酸铝家族的结构化学^[18].这类化合物具有阴离子骨架,其骨架负电荷由质子化的有机胺平衡,骨架上通常存在端基氧 $\text{P}=\text{O}$ 或 $\text{P}=\text{OH}$ 基团,它们与有机胺形成氢键,有机胺的脱出会导致骨架的塌陷.此外,以有机胺为结构导向剂,大量微孔金属磷酸盐以及砷酸盐、硼酸盐和钛酸盐等都被合成出来.

表 6.18 常见沸石分子筛的结构和合成所用结构导向剂

结构类型	典型材料	SDA	结构类型	典型材料	SDA
ABW	Li-A(BW)	Li ⁺	EUO	EU-1	Me ₃ N(CH ₂) ₆ NMe ₃
ACO	ACP-1	H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH ₂	FAU	Faujasite	Na ⁺
AEI	AlPO ₄ -18	Et ₄ N ⁺	FAU	SAPO-37	Me ₄ N ⁺ + Pr ₄ N ⁺
AEL	AlPO ₄ -11	Pr ₂ NH, <i>i</i> -Pr ₂ NH, Bu ₂ NH	FER	ZSM-35	H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH ₂ , Pyrrolidine
AFI	AlPO ₄ -5	Et ₄ N ⁺ , Pr ₄ N ⁺ , Pr ₃ N, Et ₃ N, etc.	GME	Gmelinite	DABCO
AET	AlPO ₄ -8	Bu ₄ N ⁺ , Bu ₂ NH, Pr ₂ NH	IFR	ITQ-4	<i>N</i> -benzyl-quinuclidine
AFN	AlPO ₄ -14	<i>t</i> -BuNH ₂ , <i>i</i> -PrNH ₂	KFI	ZK-5	triethylenediamine
AFR	SAPO-40	Pr ₄ N ⁺	LTA	Linde Type A	Na ⁺
AFT	AlPO ₄ -52	Et ₄ N ⁺ + Pr ₃ N	LTA	SAPO-42	Me ₄ N ⁺ + Na ⁺ , Et ₄ N ⁺
APD	AlAsO-1	HOCH ₂ CH ₂ NH ₂	LTL	Linde Type L	K ⁺
AST	AlPO ₄ -16	quinuclidine	MAZ	Ω	Me ₄ N ⁺ + Na ⁺
ATS	MAPO-36	Pr ₃ N, Pr ₄ N ⁺	MEI	ZSM-18	(Me ₃ N ⁺ CH ₂ CH ₂) ₃ CH
ATT	AlPO ₄ -33	Me ₄ N ⁺	MEL	ZSM-11	Bu ₄ N ⁺
AWO	AlPO ₄ -21	Me ₃ N, PrNH ₂	MFI	ZSM-5	Pr ₄ N ⁺ , H ₂ N(CH ₂) ₆ NH ₂ , ect
BEA	β	Et ₄ N ⁺	MTN	ZSM-39	pyrrolidine, piperidine
BPH	BePO-H	Na ⁺ + K ⁺ + Et ₄ N ⁺	MTT	ZSM-23	pyrrolidine
BPH	Linde Q	K ⁺	MTW	ZSM-12	Et ₄ N ⁺
CFI	CIT-5	<i>N</i> -methyl-spartemium	MWW	MCM-22	hexamethylenamine
CHA	SAPO-34	Et ₄ N ⁺ , PrNH ₂	OFF	Offrelite	K ⁺ + Me ₄ N ⁺
-CLO	Cloverite	quinuclidine	RHO	Rho	Na ⁺ + Cs ⁺
DFO	DAF-1	H ₂ N(CH ₂) ₁₀ NH ₂	RUT	RUB-10	Me ₄ N ⁺
DFT	DAF-2	DEA	SBE	UCSB-8Co	H ₂ N(CH ₂) ₉ NH ₂
DOH	Dodecasil-1H	pyrrolidine, MeNH ₂	SBS	UCSB-6GaCo	H ₂ N(CH ₂) ₆ NH ₂
EMT	EMC-2	18-crown-6	VFI	VPI-5	Pr ₂ NH
ERI	erionite	Na ⁺ + K ⁺ + Me ₄ N ⁺	ZON	ZAPO-MI	Me ₄ N ⁺
ERI	AlPO ₄ -17	cyclohexylamine, piperidine			

表 6.19 有机结构导向剂类型及其功能原子或功能团

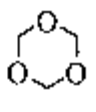
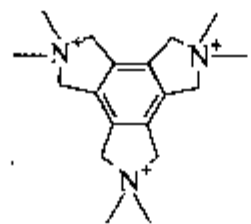
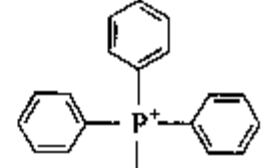
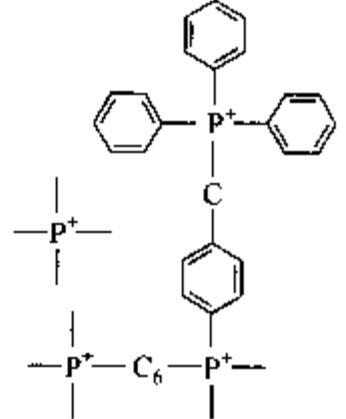
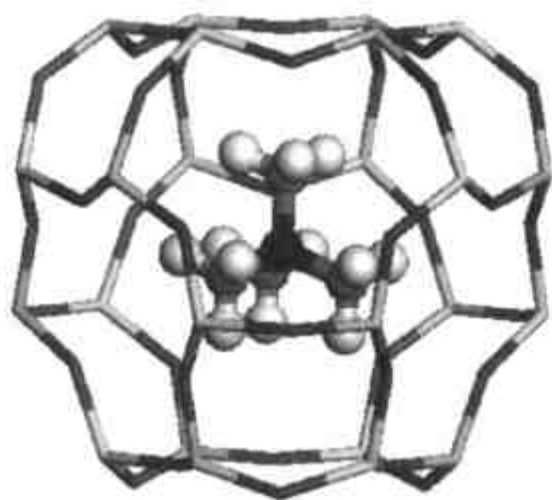
有机结构导向剂	官能团	有机结构导向剂	官能团
胺	$\begin{array}{c} \text{---N} \langle \text{---N} \rangle \text{C}_n \\ \text{N} \langle \text{Z} \rangle \\ n = 4, 5 \end{array}$	三醇	$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \\ \\ \text{OH} \end{array}$
二胺	$\begin{array}{c} \text{>N} \text{---} \text{C}_n \text{---} \text{N} \langle \text{N} \rangle \text{Z} \text{N} \\ 3 \leq n \leq 10 \end{array}$	五赤藻糖醇	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{HO} \text{---} \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{OH} \\ \\ \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{OH} \end{array}$
	$\begin{array}{c} \text{---N}^+ \text{---} \text{>N}^+ \text{C}_n \\ n = 4, 5 \end{array}$	胺+铵	$\begin{array}{c} \text{N} \text{---} (\text{C}_n \text{---} \text{OH})_x \\ n = 2, 3 \quad r = 1 \sim 3 \end{array}$
铵	$\begin{array}{c} \text{---N}^+ \langle \text{Z} \rangle \\ \text{C}_n \text{---} \text{N}^+ \text{C}_n \end{array}$	铵+醇	$\text{---N}^+ \text{---} \text{C}_2 \text{---} \text{OH}$
二铵	$\begin{array}{c} \text{---N}^+ \text{---} \text{C}_n \text{---} \text{N}^+ \text{---} \\ \text{---N}^+ \langle \text{Z} \rangle \text{N}^+ \text{---} \\ 3 \leq n \leq 9 \end{array}$	乙缩醛	
三铵		胺+醚	$\text{---N} \langle \text{O} \rangle$
胺+铵	$\text{---N} \langle \text{Z} \rangle \text{N}$	N-氧+铵	$\text{---O} \text{---} \text{N}^+ \langle \text{Z} \rangle \text{N}^+ \text{---}$
醇	$\text{C}_n \text{---} \text{OH} \quad n = 1 \sim 6$	磷	
二醇	$\begin{array}{c} \text{HO} \text{---} \text{C}_n \text{---} \text{OH} \\ n = 1 \sim 6 \end{array}$	二磷	

表 6.20 有机胺与磷酸铝分子筛结构的对应关系

有机胺	AlPO ₄ -n	有机胺	AlPO ₄ -n
<i>n</i> PrNH ₂	AlPO ₄ -21	<i>i</i> PrNH ₂	AlPO ₄ -14
<i>t</i> BuNH ₂	AlPO ₄ -14	<i>n</i> PrNH ₂	AlPO ₄ -17
环己胺	AlPO ₄ -5,17	DMBA	AlPO ₄ -5
(<i>n</i> Pr) ₂ NH	AlPO ₄ -11,31	(<i>i</i> Pr) ₂ NH	AlPO ₄ -11
(<i>n</i> Bu) ₂ NH	AlPO ₄ -8,11	(<i>n</i> Pe) ₂ NH	AlPO ₄ -8,11
二环己胺	AlPO ₄ -5	<i>n</i> -甲醛环己胺	AlPO ₄ -5
Me ₃ N	AlPO ₄ -21	Et ₃ N	AlPO ₄ -5
(<i>n</i> Pr) ₃ N	AlPO ₄ -5	(HOCH ₂ CH ₂) ₃ N	AlPO ₄ -5
TMEOH	AlPO ₄ -21	TEAOH	AlPO ₄ -5,18
TPAOH	AlPO ₄ -5	TBAOH	AlPO ₄ -8
TPAOH	AlPO ₄ -8	Choline-OH	AlPO ₄ -5,7
DDO	AlPO ₄ -22	二乙醛乙醇胺	AlPO ₄ -5
二乙醛乙醇胺	AlPO ₄ -5	二甲醛乙醇胺	AlPO ₄ -5,21
<i>N</i> -甲醛-二乙醇胺	AlPO ₄ -5,7	甲醛乙醇胺	AlPO ₄ -5,21
吡咯烷	AlPO ₄ -21,23	2-甲基吡啶	AlPO ₄ -5
3-甲基吡啶	AlPO ₄ -5	<i>n</i> -丁基二甲胺	AlPO ₄ -5

2. 有机物在微孔化合物生成中的作用

图 6.54 四甲基胺(TMA⁺)
离子在方钠石笼中

与无机碱一样,有机碱在微孔化合物合成体系中也起平衡电荷和调节 pH 值的作用,但更重要的是为微孔骨架结构的生成提供模板作用或结构导向作用.例如,有人用四甲基铵(TMA⁺)合成方钠石,结果发现方钠石笼中含有 TMA⁺离子.方钠石笼(自由尺寸 6.6Å)与 TMA⁺(6.9Å)的大小很匹配,正好可容纳 TMA⁺离子.但方钠石笼的最大窗口为六元环(3.6Å)不能允许 TMA⁺离子出入.显然,在沸石形成过程中硅酸根与铝酸根围绕 TMA⁺离子聚合形成方钠石笼而将 TMA⁺离子包入笼内(图 6.54).因此,

TMA⁺ 离子被称之为有机模板剂或结构导向剂。

然而,有机结构导向剂,主要为有机胺类和季铵离子,由于种类繁多,结构和大小都具有很大的可变性,在不同的反应条件下,有机客体在微孔化合物的生成中起的作用也不尽相同.我们把有机物与骨架结构的关系主要归纳为以下几个方面:

(1) 模板作用(true-templating effect)

模板作用是指有机物在微孔化合物生成过程中起着真正结构模板作用,导致某种特殊结构的生成.某些微孔化合物目前只发现极为有限的模板剂,甚至只在惟一与之相匹配的模板剂作用下才能成功合成.在这种情况下,有机分子与无机骨架之间通常具有相当紧凑的匹配,并且它们在其孔道或笼中只有一种取向,而不能自由的运动.模板作用只有在骨架结构与有机分子的几何和电子构型完美匹配时才发生,因此这样的例子很少.一个典型的例子是 ZSM-18(MEI)的合成^[63,64].在 ZSM-18(MEI)骨架结构中,有机客体分子和 ZSM-18 主体骨架中的笼在结构上是完全匹配的,

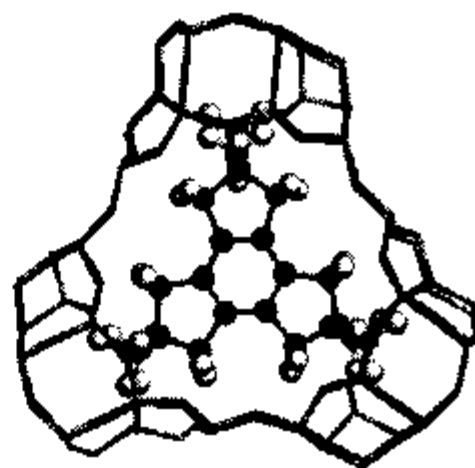


图 6.55 一个 $C_{18}H_{36}N^+$ 阳离子在 MEI 笼中的情况

图 6.55 给出了一个三季铵 $C_{18}H_{36}N^+$ 阳离子在 MEI 笼中的情况.由图 6.55 我们可以看出,有机客体的尺寸与笼的大小正好匹配,并且 $C_{18}H_{36}N^+$ 的三重旋转轴正好适合 ZSM-18 中笼的生成.根据这种模板剂结构导向作用, Schmith K D 和 Kennedy G J^[65] 用与三季铵 $C_{18}H_{36}N^+$ 构象极相似的阳离子 A 和 B 为模板剂(图 6.56)成功地合成出 ZSM-18.

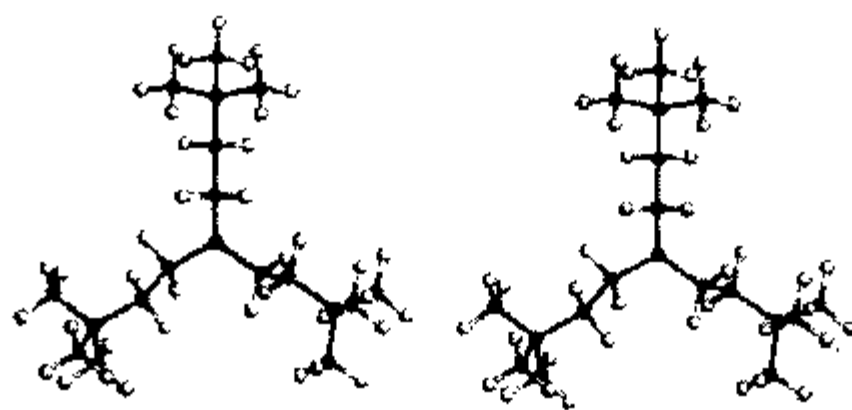


图 6.56 分子 A(左)和 B(右)的结构

(2) 结构导向作用(structure-directing effect)

以有机胺和季铵类为主的有机模板剂在合成中主要起结构导向作用,因此近年来很多报道将模板剂称为结构导向剂(structure directing agent, SDA).与金属阳离子相比,有机物的结构导向作用更强,它能决定最终形成产物的结构.例如,

Zones S I 等^[66,67]报道 *N,N,N*-三甲基金刚烷的引入能使 P 型分子筛转变成 SSZ-13(CHA)高硅分子筛.但在具体的合成中,结构导向剂所起的导向作用还是有区别的,一般往往将其分为严格的结构导向作用和一般的结构导向作用.

严格结构导向作用指一种特殊结构只能用一种有机物导向而合成, Davis Mark E 将这种一对一的作用称之为结构导向作用^[68]. 这样的例子有:由 *N,N,N*-三甲基胺合成的 SSZ-24^[69]; Na^+ 和 18-冠-6 合成的六方八面沸石 EMT^[70]; 鹰爪豆碱 MeSPAOH 合成的 CIT-5^[72,73] 等.

一般结构导向作用是指有机物容易导向一些小的结构单元、笼或孔道的生成,从而影响着整体骨架结构的生成,但它与骨架结构间不存在一一对映的关系. 这种结构导向作用在微孔化合物的合成中是很常见的,这样的例子也很多. 在沸石合成中人们发现 TMA^+ 易导向生成 SOD 笼、四元环和双四元环; TEA^+ 易形成双三元环; TPA^+ 和 TBA^+ 作结构导向剂分别易生成五元环和双五元环等. 有时,有机物与生成骨架的孔道结构具有很好匹配性,可以导向特殊孔道的生成. 以 TPA^+ 为结构导向剂合成 ZSM-5 时^[73], 结果发现 TPA^+ 位于 ZSM-5 的两个走向不同孔道的交叉处,四个丙基链伸向四个不同的孔道,可见客体分子导向了 ZSM-5 交叉孔道的生成.

另外,有机客体可以导向不同笼的生成. 在用 $[(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N})(\text{CH}_2)_n(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N})\text{Br}_2]$ (双奎宁)有机铵为结构导向剂合成 STA-2 时,有机阳离子的大小明显影响生成产物的笼或孔道^[30], 如图 6.57 所示. 有机分子的大小随烷基链的长短而变化,当 $n=3,4,5$ 时,分别合成了三种不同笼形结构化合物 $\text{AlPO}_4\text{-17}(4^{12}6^26^38^6)$, STA-2 ($4^{12}6^26^68^6$) 和 $\text{AlPO}_4\text{-56}(4^{12}4^36^28^68^3)$. 三种笼的形状相似,并都含有 $4^{12}6^28^6$ 单元,它们与有机分子的形状和大小是很匹配的(见图 6.58). 在这里,有机铵是结构导向剂,导向了不同笼的生成. 当有机分子的体积更大, $n \geq 6$ 时,合成了含有十二元环一维直孔道的 $\text{AlPO}_4\text{-5}$.

图 6.57 的结构显示随 n 的增加,结构导向剂分子变长,但其导向生成笼的大小不是逐渐增加的, STA-2 骨架中的笼 ($18.16\text{\AA} \times 9.64\text{\AA}^2$) 稍大于 $\text{AlPO}_4\text{-56}$ 结构中的笼 ($16.16\text{\AA} \times 10.42\text{\AA}^2$). 这可能是由于链状的客体分子具有很大的柔性,在成核过程中,客体与骨架间的相互作用导致客体分子在微孔化合物骨架中可能产生一些形变(与其自由状态相比). 一般来说,有机分子的链越长柔性越大,它可能产生的形变也越大. 因此有机链的长度与生成骨架中的笼或孔道大小不存在严格的对映关系. 这样的例子还有以二铵^[75]或二胺^[76]为结构导向剂合成微孔化合物时,随客体分子长度的变化,合成的产物不同(见表 6.21). 链状的二铵随烷基链长度的增加,先后导向生成了含六元环、十二元环和十元环孔道结构的 ZSM-39、ZSM-12 和 EU-1/ZSM-23. 在长短不同的二胺存在下生成的镁碱沸石、ZSM-5 和 ZSM-12 都是十元环孔道.

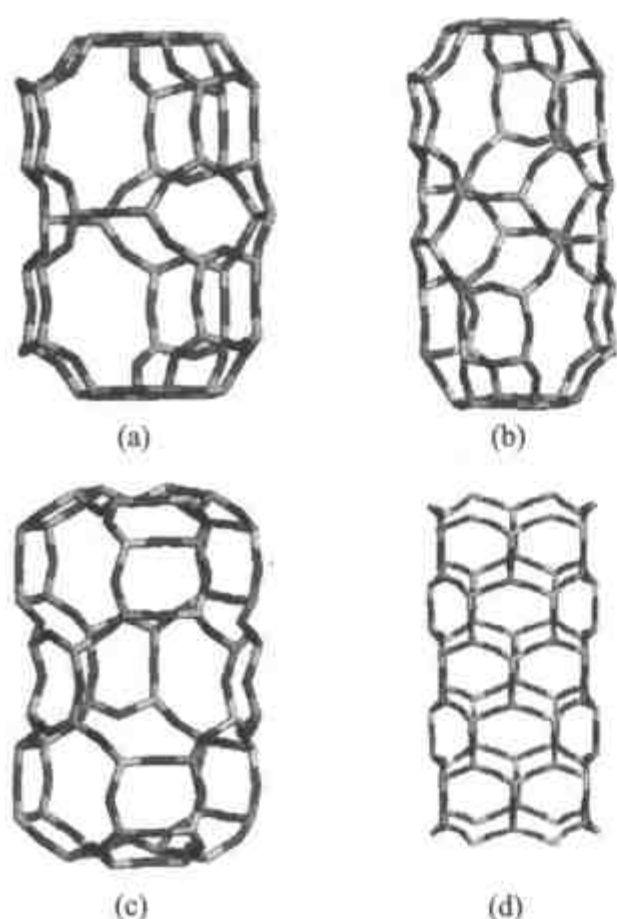


图 6.57 以 $[(C_7H_{13}N)(CH_2)_n(C_7H_{13}N)Br_2]$ 为结构导向剂, 当 $n=3, 4, 5$ 和 6 (或大于 6) 时生成的 (a) $AlPO_4-17$, (b) $STA-2$, (c) $AlPO_4-56$ 的笼和 (d) $AlPO_4-5$ 孔道结构

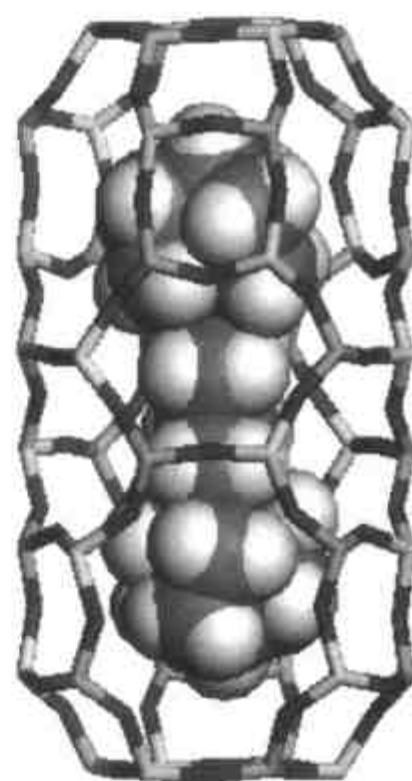


图 6.58 $[(C_7H_{13}N)(CH_2)_4(C_7H_{13}N)]^{2+}$ 结构导向剂在 $STA-2$ 笼中的位置

表 6.21 以二铵或二胺为结构导向剂合成的沸石分子筛结构

二铵 $[(CH_3)_3N(CH_2)_nN(CH_3)_3]^{2+}$			二胺 $[H_2N(CH_2)_nNH_2]$		
n	产物	环或孔道/ \AA^2	n	产物	环或孔道/ \AA^2
3	ZSM-39	6MR	2-5	Ferrierite	10MR(4.2×5.4)
4	ZSM-12	12MR(5.5×5.9)		ZSM-5	10MR(5.3×5.6, 5.1×5.5)
5,6	EU-1	10MR(4.1×5.7)	5-6	ZSM-5	10MR(5.3×5.6, 5.1×5.5)
7,8	ZSM-23	10MR(4.5×5.2)	7-10	ZSM-11	10MR(5.3×5.4)

在一般结构导向作用下, 结构导向剂的存在是特定结构产物生成的必要而不是充分条件, 在不同的凝胶条件下, 同一结构导向剂可导向生成多种产物. 例如 $CoAPO(AFY)$ 和 $SAPO-40(AFR)$ 只能在 nPr_2NH 和 Pr_4NOH 存在下合成, 而 Pr_4NOH 也是合成 $AlPO_4-5$, $MAPO-36$ 和 $ZSM-5$ 的结构导向剂; $AlPO_4-20(SOD)$ 需要的有机胺只有 TMA^+ , 而 TMA^+ 也是合成其他微孔化合物常用的结构导向剂.

不同结构导向剂易生成不同的结构单元、笼或孔道, 几种结构导向剂共同作用的结果可能导致某种新结构的生成^[59]. 混合的 $TPAOH$ 和 $TMAOH$ 可以导向生成

SAPO-37(FAU), NMR 检测结果显示 TMA^+ 和 TPA^+ 分别存在于 SOD 笼和超笼中. 这是两种结构导向剂协同作用的结果: TMA^+ 导向 SOD 笼的生成, 而 TPA^+ 导向了超笼的生成, 两种笼的组合构成了 SAPO-37 的骨架结构. SAPO-LTA 也可在多种结构导向剂存在下合成, TMA^+ 仍在 SOD 笼中, 二乙醇胺占据 α 笼和八元环孔道, 氟离子位于双四元环的中心. 显然, 每种结构导向剂分别导向了不同结构单元或笼的生成. 有时, 某一化合物必须由多种结构导向剂导向合成, 但最终的骨架结构中只有一种客体分子存在, 如 Pr_3N 和 TEAOH 为结构导向剂合成的 AIPO-52 骨架结构中不含 Pr_3N 分子(见表 6.22). 表面上 Pr_3N 未起到结构导向作用, 但它在合成中是必不可少的, 它的作用可能比较复杂, 目前还不是很清楚, 但我们认为它起了辅助结构导向的作用, 也将它称为结构导向剂. 从文献报道来看, 用多种结构导向剂来合成微孔化合物的例子并不多, 这主要是因为合成中各种结构导向剂的用量很难控制, 很多情况下易有杂相生成. 如用 TPAOH 和 TMAOH 为结构导向剂合成 SAPO-37 时, 往往生成 SAPO-5 和 SAPO-20 杂相.

表 6.22 多种结构导向剂的协同导向作用

结构	SDAs	位置	参考文献
SAPO-37	TPAOH	超笼	[77]
	TMAOH	SOD 笼	
AIPO ₄ -52	TEAOH	large 笼	[78]
	Pr_3N	—	
SAPO-LTA	TMAOH	SOD 笼	[79]
	二乙醇胺	超笼	
	F	L4R	
GaPO-TREN	TREN	大孔道	[80]
	嘧啶	小孔道	
	F	—	
SAPO-40	TPAOH	大孔道	[81]
	TMAOH	—	
	碱	—	
UiO-6	TEAOH	大孔道	[82]
	F	—	
	碱	—	

合成无机微孔化合物的凝胶化学是非常复杂的, 一般认为凝胶化学条件包括: 反应体系的 pH 值、反应原料组成和溶解度、凝胶老化时间、晶化温度、晶化时间以及各种原料物种的浓度及聚合状态等将决定晶化前凝胶的组成与结构. 在合成中, 有机客体分子(离子)的结构导向作用受凝胶化学条件影响比较大. 有机胺(铵)只

有在合适的凝胶化学条件下才会起到模板或结构导向作用,反过来它也会影响反应的凝胶组成与结构.一种结构导向剂可以导向生成多种微孔化合物,这种事实突出地显示了合成过程中凝胶化学对有机胺结构导向作用的影响(见表 6.23).凝胶化学对结构导向剂作用的影响可能是由于有些客体分子的柔性较大,在不同的凝胶化学条件下,其结构发生各种变化,导致它的结构导向作用不同.例如,以 TEA^+ 为结构导向剂可以生成 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ (十二元环孔道)、丝光沸石(扭曲的十二元环孔道)和 ZSM-8 (十元环孔道)^[64],在这种情况下,有机客体时紧时松,形状变化较大.

表 6.23 一种结构导向剂与多种产物的对映关系

结构导向剂	产物	维
Me_4N^+	$\text{AlPO}_4\text{-33}$, 毛沸石, SAPO-42, Ω , 硅铝钾沸石, RUB-10, ZAPO-M1	3-D
Et_4N^+	$\text{AlPO}_4\text{-5}$, 18, β , BePO-H, SAPO-34, SAPO-42	3-D
Pr_4N^+	$\text{AlPO}_4\text{-5}$, MAPO-36, ZSM-5	3-D
Pr_2N	$\text{AlPO}_4\text{-8}$, 11, VPI-5	3-D
Pr_3N	$\text{AlPO}_4\text{-5}$, MAPO-36	3-D
$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$	$\text{AlPO}_4\text{-12}$, A, A1, A2, A3, A4	3-D
	$[\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}][\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3][\text{OH}_2(\text{CH}_2)_2\text{OH}]$	2-D
	$[\text{OH}(\text{CH}_2)_2\text{OH}][\text{AlP}_2\text{O}_8\text{H}][\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3]$	1-D
	$[\text{AlP}_2\text{O}_8][\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3]\text{H}_3\text{O}$	1-D
	$[\text{AlP}_2\text{O}_8][\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3]\text{NH}_4$	1-D
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$	$\text{AlPO}_4\text{-5}$, JDF-20	3-D
	$[\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}][(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{NH}]$	2-D
	$[\text{AlP}_2\text{O}_8\text{H}_2][(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{NH}]$	1-D
环己烷	$\text{AlPO}_4\text{-5}$, 17	3-D
	$[\text{Al}_2\text{P}_3\text{O}_{12}\text{H}]2[\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_3]$	2-D
	$[\text{Al}_2\text{P}_3\text{O}_{12}\text{H}]2[\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_3]$	2-D
吡啶烷	$\text{AlPO}_4\text{-21}$, 23	3-D
	$[\text{Al}_2\text{P}_3\text{O}_{12}\text{H}_2][\text{pyH}]$	2-D
	$[\text{AlP}_2\text{O}_{10}]2[\text{pyH}]$	2-D
	$[\text{AlP}_2\text{O}_8\text{H}]2[\text{pyH}]$	1-D
Im	$[\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}\text{H}]2[\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_5]$	2-D
	$[\text{AlP}_2\text{O}_8\text{H}_2(\text{OH}_2)_2][\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_5]$	1-D
$\text{C}_5\text{H}_9\text{NH}_2$	$[\text{Al}_2\text{P}_3\text{O}_{12}\text{H}]2[\text{C}_5\text{H}_9\text{NH}_3]$	2-D
	$[\text{Al}_3\text{P}_5\text{O}_{20}\text{H}]5[\text{C}_5\text{H}_9\text{NH}_3]$	1-D

(3) 空间填充剂(space-filling species)

任何存在于无机骨架中的客体分子或离子都有空间填充作用,能稳定生成物的结构.在高硅分子筛的形成中,骨架的晶体表面是憎水的,反应体系中的有机分子可部分地进入分子筛的孔道或笼中,最大限度地稳定高硅分子筛的疏水内表面,提高有机-无机骨架的热力学稳定性.空间填充作用最典型的例子是含十二元环直孔道(自由直径 7.3\AA) $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 的合成^[59],最新报道显示,它可以在 85 种不同结构、不同形状、不同大小的客体分子存在下合成,其中最小为异丙胺,最大为六丁基-1,6 己二胺.类似的例子还有:至少 49 种结构导向剂可以导向生成 MTW 结构,至少 30 种不同类型客体分子导向生成了 CHA 结构,其中最小为异丙胺(3 个 C),最大是 N,N,N -三甲基-1-金刚烷(13 个 C).用来合成 ZSM-5 和 ZSM-48 的结构导向剂也多于 22 种和 13 种^[83].

在以上几种化合物的合成中,这些有机模板剂起的作用比较弱,因此人们认为它们主要起空间填充作用.但我们可以想象有机物的体积不同,其占据的空间也不同,其空间填充的作用也应不同,而 85 种体积大小不同的客体分子都可以生成 $\text{AlPO}_4\text{-5}$.另一方面,体积过大的有机物并不能进到生成的无机骨架中(例如,30 个 C 的六丁基-1,6 己二胺的体积远远大于 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 的十二元环孔径),仅说其空间填充作用导致骨架的生成很难让人理解.空间填充作用只是人们对数十种结构导向剂合成出同一种微孔化合物的一种解释,实际上应该有其他的作用存在.另外,客体分子在合成中也可能发生结构转变,如异构化,碎化或环化,降解和缩合等,生成其他的有机客体,从而导向某一结构的生成.因此,我们只有在具体了解各种有机物在成核与晶化过程以及它们在骨架结构中的存在情况后,才能较准确地研究它们在合成中的实际作用.

(4) 平衡骨架电荷,影响产物的骨架电荷密度

如前所述,硅铝分子筛、杂原子分子筛和非等比磷酸铝微孔化合物均含有阴离子骨架,需要无机阳离子或有机铵平衡骨架电荷,而无机阴离子骨架与有机阳离子间的电荷匹配也是模板作用的重要组成部分. Stucky G D 等^[84]指出有机物可以调整无机骨架结构来达到电荷平衡,这种调整可以通过以下方法进行:(a) 在无机骨架结构中产生扩展的或中断的笼来改变结构导向剂周围的局部骨架曲率和电荷密度去迎合结构导向剂的需求;(b) TO_4 四面体带有不同的电荷(如 Al^{3+} 和 Co^{2+}),通过选择不同的 TO_4 四面体,调整骨架组成,从而达到与结构导向剂电荷匹配的目的.他们利用第二种方法调整骨架电荷与结构导向剂相匹配,合成了 UCSB- n ($n = 6, 8, 10$) 三个新的十二元环多维孔道结构的金属磷酸盐. Wilson 等也认为有机碱有空间作用及电荷作用^[85].在某些分子筛的合成中,结构导向剂的电荷作用显得更加突出^[86],最好的例子是电荷效应对 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 合成的影响^[87],只有仲胺才能做为 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 的结构导向剂,尺寸大小相似的伯胺不能导向生成 $\text{AlPO}_4\text{-11}$.

(5) 其他作用

除以上所讨论的各种作用外,有机物在合成中还起以下作用:(a)作为抑止剂,阻止特定骨架结构的生成.如加入极少量的六甲基季铵 $[\text{Me}_3\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NMe}_3]$ 到 ZSM-5 的合成体系,生成丝光沸石而不是 ZSM-5. (b)避免引入无机阳离子,很多微孔化合物都可以在只有有机胺(铵)存在下合成. (c)络合作用,增大金属离子的溶解度,使其容易进入骨架.

3. 超大微孔化合物合成中的结构导向作用

超大微孔化合物(extra-large microporous compounds)是指孔环数大于十二元环的化合物,这类化合物的合成一直是材料领域合成的热点.经过人们多年的努力,十几种超大微孔化合物被合成出来(见表 6.24).但一些超大孔的磷酸盐由于低的热稳定性和水热稳定性,使其应用受到限制.近年来,以体积较大、刚性的特殊有机物为结构导向剂,合成超大孔的硅酸盐分子筛的成功引起人们的关注,含十四元环的 UTD-1^[88]和 CIT-5^{[71],[72]}是典型的例子.由此可见,结构导向剂对超大微孔化合物的合成影响很大.

表 6.24 典型的超大微孔化合物合成中所用结构导向剂

典型产物	环	骨架元素	SDA
$\text{AlPO}_4\text{-8(AET)}$	14	Al, P	DPA
VPI-5(VFI)	18	Al, P	DPA, TBAOH
Cloverite(CLO)	20	Ga, P	奎宁或哌啶, F^-
JDF-20	20	Al, P	TrEA
ULM-5	16	Ga, P	1,6-DHA, F^-
UTD-1(DON)	14	Si, Al	$[(\text{Cp}^*)_2\text{Co}]\text{OH}$
ULM-16	16	Ga, P	CPA, F
CIT-5(CFI)	14	Si	N-甲醛-鹰爪豆碱
ND-1	24	Zn, P	DACH
FDU-4	24	Ge, O	$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$
NTHU-1	24	Ga, P	DETA
MIL-31	18	Ga, P	$\text{HN}_2(\text{CH}_2)_9\text{NH}_2, \text{HN}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{NH}_2$

从表 6.24 我们可以看出,超大微孔化合物骨架结构与其合成中所用结构导向剂的关系主要有:(1)超大微孔硅铝化合物合成所用的导向剂结构比较特殊,多为体积较大的刚性有机物,如鹰爪豆碱和 $[(\text{Cp}^*)_2\text{Co}]\text{OH}$. (2)生成超大微孔磷酸盐化合物用的结构导向剂是分子较大且质子化的链状多胺或环形有机胺,这些有机胺易与骨架中的 P—OH 和 P=O 端基形成氢键,从而稳定超大孔骨架的生成,但

有机胺的脱出常常会引起骨架的塌陷。(3) 如果微孔化合物的孔径过大, 客体分子可以多个共存于孔道中, 共同起结构导向作用, 如 JDF-20^[89] 的二十元环孔道中含有四个三乙胺分子(见图 6.59), 然而用体积较大的其他客体分子不能代替三乙胺合成 JDF-20. 类似的例子还有 8 个奎宁环共存于 Cloverite^[90] 的二十元环孔道中, 四个己二胺、六个环戊胺和四个癸二胺分别存在于 ULM-5^[47]、UML-16^[92] 和 MIL-31^[93] 的十六、十六和十八元环孔道中. 但目前, 我们只在超大微孔磷酸盐的结构中观察到这种现象.(4) 氟离子可以协助有机胺起结构导向作用, 特别是超大微孔磷酸镓的合成.

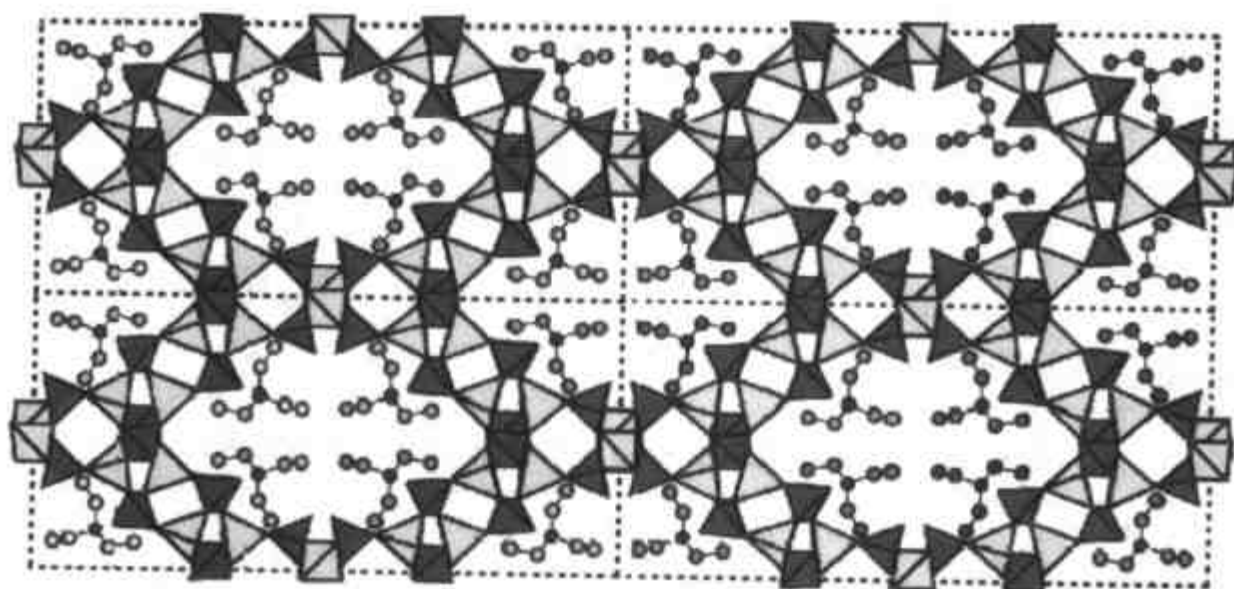


图 6.59 四个 TEA⁺ 阳离子存在于 JDF-20 的二十元环孔道中

6.3.1.3 氟离子

Flanigen E M 等^[94] 首次使用氟离子取代 OH⁻ 作为矿化剂在中性或酸性条件下合成沸石, 之后, Guth J L 和 Kessler H 等^[95] 发展了这一方法. 在氟离子合成体系可以得到许多高硅或全硅分子筛, 如 ZSM-5, ZSM-23, Theta-1, 镁碱沸石, β , MTN, AST, UTD-1, ITQ-3 和 ITQ-4 等, 以及一些杂原子(B, Al, Fe, Ga, Ti)取代的高硅沸石. 另外, 大多数空旷骨架结构的磷酸镓都是用水热方法在氟离子体系中合成的.

氟离子在微孔化合物的合成中主要起以下几种作用:(1) 使合成体系可在具有较低的 pH 值的条件下进行晶化, 一般为 3~10.(2) 通过与过渡金属形成氟的配合物, 易将过渡金属引入微孔化合物骨架, 生成含量较高的杂原子分子筛;(3) 平衡结构导向剂的正电荷, 减少因结构导向剂正电荷过多而造成的骨架缺陷;(4) 改变体系的凝胶化学性质. 如在磷酸铝体系, 以 TMAOH 为结构导向剂生成产物为 AlPO₄-20(SOD), 加入 HF 后产物变为 UiO-7^[96];(5) 结构导向作用, 稳定小的结构单元生成. 在纯硅或高硅分子筛中, F⁻ 离子常位于较小的笼中. 如 F⁻ 离子在

AST^[97], NON^[98], ITQ-4 (IFR)^[99], SSZ-23 (STT)^[100] 和 MFI^[101] 中分别位于 $[4^6]$, $[4^15^46^2]$, $[4^35^26^1]$, $[4^35^4]$ 和 $[4^15^26^2]$ 笼中(图 6.60). 有趣的是, 这 5 种笼中至少都含有一个四元环, 而 F^- 离子都位于靠近四元环的位置. 因此, 有人提出 F^- 离子有利于合成含有小笼的骨架结构或含四元环的高密度骨架^[102]. 另外, 在磷酸镓体系中, 氟离子常位于双四元环中, 稳定双四元环的生成, 如二十元环的 -CLO, 磷酸镓 LTA, MU-1, MU-7, MU-2 和 MU-15 等.

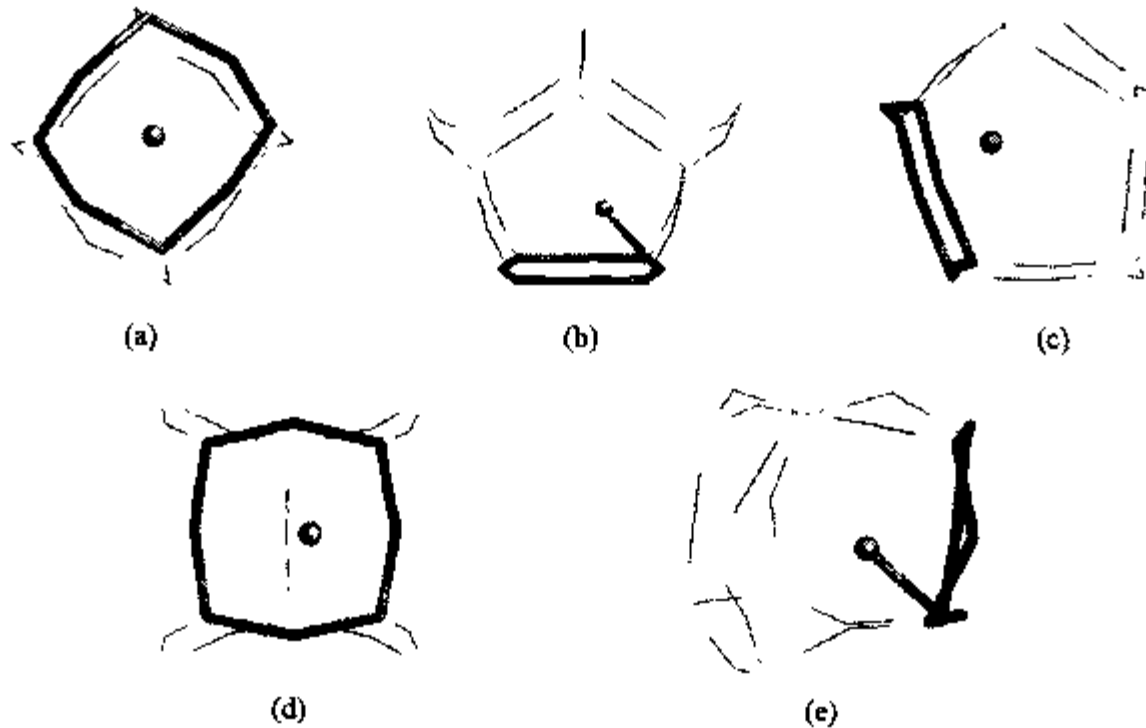


图 6.60 氟离子在(a) AST $[4^6]$; (b) NON $[4^15^46^2]$; (c) IFR $[4^35^26^1]$; (d) STT $[4^35^4]$ 和(e) MFI $[4^15^26^2]$ 笼中的位置

· 6.3.1.4 金属有机配合物

1992年, Jr Balkus K J 等用大环配体的酞菁染料合成了八面沸石结构的分子筛^[103]. 之后, 他们用茂合金属及其衍生物合成了多种分子筛结构^[104, 105], 如以 Cp_2Co^+ 为结构导向剂合成的 AFI 和 AST; $[Co(NMe_3)_2sar]^5+$ 合成的 cloverite 和 UTD-10 等. 其中, 最著名的是以二茂钴为结构导向剂合成的十四元环大孔 UTD-1 的报道^[88]. 另外, 一些稳定的钴胺配合物等也被用作结构导向剂, 合成了一些结构新颖的层孔磷酸盐结构^[106~109]. 金属有机配合物是由金属阳离子和有机配体两部分构成, 因此具有许多独特的性质, 能导致一些特殊骨架结构的生成, 特别是手性磷酸盐的合成^[108, 109]. 然而, 由于稳定性的限制, 目前只有少数几种金属有机配合物, 如 $Cp_2^*Co^+$, Cp_2Co^+ , $Co(en)_3^{3+}$, $Co(NH_3)_6^{3+}$, $Co(tn)_3^{3+}$ 等, 可用作合成微孔化合物的结构导向剂.

金属有机配合物在微孔化合物的合成中主要起以下几种作用: (1) 平衡骨架电荷. 在金属有机配合物存在下生成的微孔化合物多含有阴离子骨架, 需要阳离子平衡骨架电荷. (2) 填充和支撑作用. (3) 结构导向作用. 特殊的手性金属配合物能

导向生成手性磷酸铝层孔结构,如在 $trans\text{-Co}(\text{dien})_2^{3+}$ 和 $d\text{-Co}(\text{en})_3^{3+}$ 存在下分别合成了 $trans\text{-Co}(\text{dien})_2 \cdot \text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ^[108] 和 $d\text{-Co}(\text{en})_3 \cdot \text{Al}_3\text{P}_3\text{O}_{16} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ^[109], 这是结构导向作用的结果. (4) 手性配合物对无机骨架有手性传递的作用^[110]. 以外消旋的钴胺配合物 $\text{Co}(\text{en})_3\text{Cl}_3$ 为结构导向剂合成了两种磷酸锌化合物 $2\text{Co}^{\text{II}}(\text{en})_3 \cdot \text{Zn}_6\text{P}_8\text{O}_{32}\text{H}_8$ (1) 和 $\text{Co}^{\text{III}}(\text{en})_3 \cdot \text{Zn}_8\text{P}_6\text{O}_{24}\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2)^[107]. 结构分析显示,无机骨架可将手性对映体有序拆分,同时手性配合物对无机骨架有手性传递的作用. 化合物(1)的无机层以一系列帽状的手性结构基元为特征. 值得注意的是,手性钴胺配合物的对称性属于 D_3 点群,而构成化合物(1)的帽状结构基元具有 C_3 对称性,它是 D_3 的子群. 另外,与手性配合物的对映体相对映,在化合物(1)中我们也可以发现手性结构基元的对映体(图 6.61). 同样,在化合物(2)中,我们也发现了与外消旋的手性配合物相对映的手性结构基元的对映体(图 6.62).

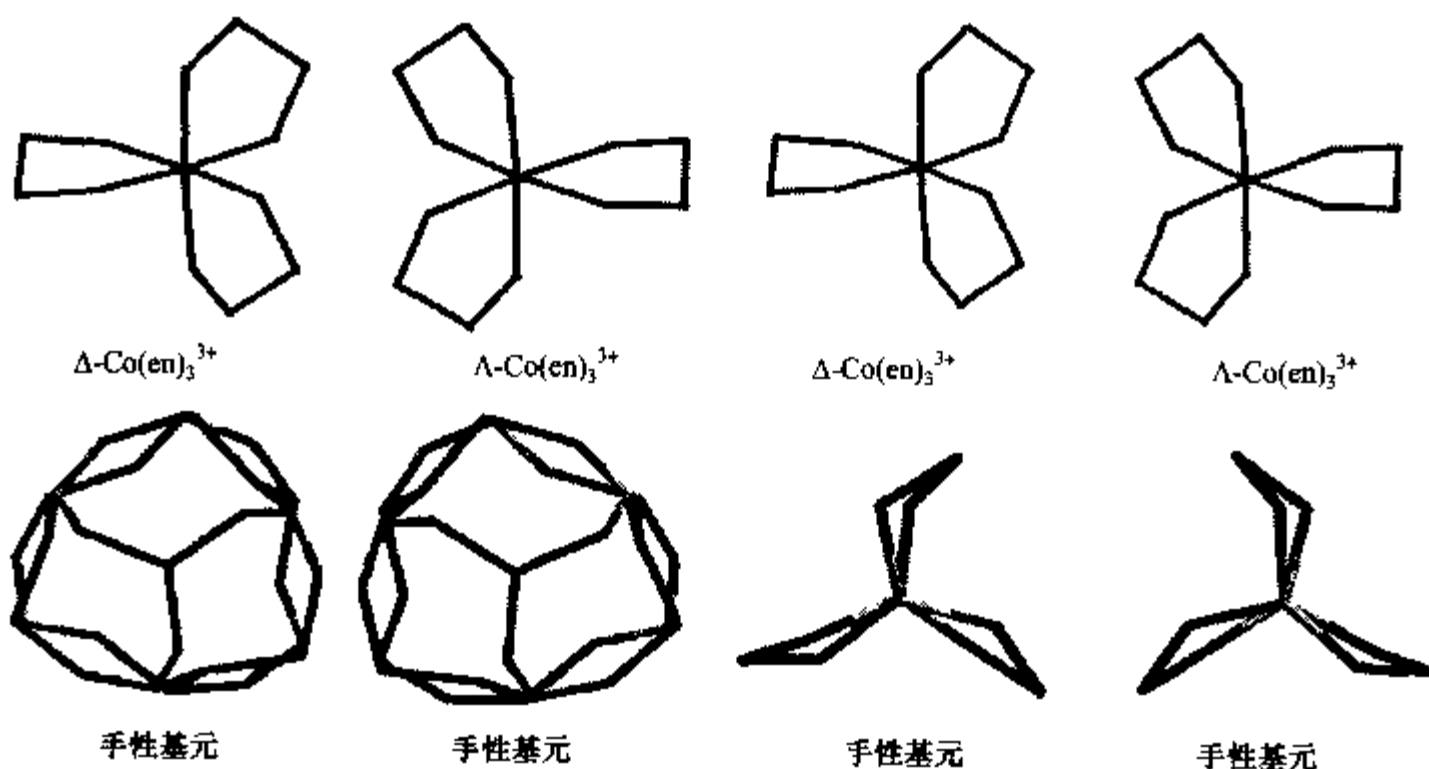


图 6.61 化合物(1)中手性金属配合离子的对映体与手性无机结构基元的对映体

图 6.62 化合物(2)中手性金属配合离子的对映体与手性无机结构基元的对映体

由此可以说明,手性配合物可以将手性传递给无机层结构中的手性结构基元.

6.3.1.5 水、阴离子或盐

水在微孔化合物的合成中有时也起到结构导向作用,但这样的例子很少. Olson D H^[111]指出,水在高铝分子筛(如 A 和 X 沸石)的晶化中起重要作用,瞬时的水团簇可以起模板作用. 最近的实验也证实,在亲水的酸位置周围可以形成水的二聚体和四聚体. 从文献报道来看,水分子导向微孔化合物生成典型的例子是 VPI-5 的合成^[112]. VPI-5 是以二丙胺为结构导向剂合成的,但化学分析显示有机胺在

VPI-5 骨架中含量很少(大约每 2.5 晶胞有一个二丙胺),代替有机胺的是大量的水分子存在于 VPI-5 的孔道中.在 VPI-5 的晶体结构中共含有 7 个水分子,其中 2 个水分子(I,II)与骨架 Al 配位,4 个水分子(III,IV, V, VI)靠分子间氢键在 VPI-5 的十八元环孔道中形成了三条螺旋链将八面体配位的 Al 原子连接起来,另外一个水分子(VII)位于孔道中心,连接三条水链.因此有人提出这些水分子在 VPI-5 的生成中主要起结构导向作用.但值得我们考虑的是,至今未有报道 VPI-5 可以在没有有机胺存在的条件下合成.另外,由于 VPI-5 中有机胺的含量很少,不能准确确定出它们的位置,这为研究 VPI-5 的结构导向作用带来困难,也可能是氢键作用下的有机胺和水分子共同导向 VPI-5 的生成,这还需要进一步的实验证实.此外,在磷酸铝体系,水的加入影响了铝源的溶解度和无机物种的水解,水用量的多少有时可影响产物的形成.使用四乙二醇为溶剂,随着水量的增加,产物依次为:链状磷酸铝 $[\text{AlP}_2\text{O}_8\text{H}_2]^-$ 、JDF-20、片状磷酸铝和 $\text{AlPO}_4\text{-5}$.Ozin G A 认为^[113,114],铝源和磷源在溶液中的主要物种是链状结构的 $[\text{AlP}_2\text{O}_8\text{H}_2]^-$,随着水量的增加, $[\text{AlP}_2\text{O}_8\text{H}_2]^-$ 发生水解,形成新的结构.而水量的多少影响了水解的程度,因此形成了不同的产物.

阴离子对硅铝分子筛的合成影响不大,但有实验发现少量的含氧酸阴离子能促进沸石的成核和晶化,如无机盐对 ZSM-5 和 TS-1 晶化时间的影响^[115].盐有时也可以作为结构导向剂,尤其是方钠石(SOD)和钙霞石(CAN)的生成,阳离子和阴离子同时进入 SOD 和 CAN 笼中.A 型沸石的合成中,来自铝源的过量盐容易导致方钠石的生成.

从以上讨论可以看出,客体分子或离子在不同的合成体系或条件下发挥着不同的作用,有时可能是几种情况协同作用.然而,在大多数情况下,很难真正区分无机(或有机)客体在合成中的作用,仍有许多实验事实不能解释.只有在理解和认识无机微孔化合物形成机制的基础上,才能进一步认识客体分子或离子与无机骨架的关系.

6.3.2 分子模拟研究主-客体间相互作用

近年来,许多人试图用计算机模拟结构导向剂和骨架间的关系,研究有机客体与无机主体的非键相互作用.Stevens A P 等模拟计算的结果显示结构导向剂分子的表面形状和大小在形成产物孔道结构上起重要作用,在许多情况下超过结构导向剂的电荷、变形性和功能性等因素的影响^[116].Zones S I 等^[117]把分子模拟和实验相结合来理解不同大小的有机模板剂在高硅分子筛合成中起的作用,研究结果表明结构导向剂“适合”能量与结晶速率有很好的相关性,有利的主-客体相互作用能稳定成核.另外,他们运用计算机模拟方法设计刚性、块状结构导向剂合成了三个新的微孔化合物:SSZ-35,SSZ-36 和 SSZ-39.

Lewis D W 和 Catlows C R A 等把几种计算机模拟技术结合起来做了一系列关于有机结构导向剂作用的研究工作. 他们将 Monte Carlo 和能量最小化方法相结合计算结构导向剂分子在 ZSM-5, ZSM-11, β , EU-1 和 ZSM-23 骨架中的位置和稳定性^[118]; 用相似的方法, 他们还研究了 Co-AlPO-5 和 Co-AlPO-34 合成中结构导向剂对骨架中 Co^{2+} 浓度的影响^[119]; 建立了微孔和介孔材料结构与合成的计算机模型^[120] 及水热合成中成核、生长和模板作用的计算机模型^[121]. 另外, 在此基础上, 他们又进行了结构导向剂的从头设计, 并编写出相应的程序 ZEBEDDE (Zeolite By Evolutionary De Novo Design)^[122]. 在特定的孔道内, 从最初级的分子片断开始, 随机的键合上 C 或 N 原子取代 H 原子, 然后调整构象, 进行构型优化, 利用设计的结构导向剂分子进行特定孔道微孔化合物的合成获得了成功^[123].

Cox P A 等利用 CVFF 力场和 Biosym Discover 程序对微孔化合物合成中所用结构导向剂的作用也进行了研究. 主要研究了分子筛结构和有机分子的关系, 揭示了有机分子形状对产物的孔道构型有很大影响^[124]; 利用 Monte Carlo 和模拟退火 (MC-SA) 方法预测结构导向剂在产物骨架内和生长面上的位置和结构^[125]; 利用 TsarQSAR (Quantitative Structure-Activity Relationship) 软件对合成 27 种分子筛骨架类型所用的 160 种已知结构导向剂进行了结构分析, 得出了结构导向剂的形状与沸石产物之间具有清晰的相关性^[126].

Davis M E 等^[127]设计合成了一系列有机阳离子用于合成高硅分子筛. 他们认为结构导向剂的憎水性和几何构型与它们生成高硅分子筛的能力有关. 当 SDA 为碘盐时, 其憎水性可以用从水到氯仿的相转变衡量. 结构导向剂的几何构型可用它们三元和四元的连接性评估. 当结构导向剂是极端憎水时, 分子筛的晶化很困难. 向憎水性的 SDA 中引入额外电荷能提高其结构导向作用. 刚性, 块状, 较短的 (最长轴 $< 10\text{\AA}$), 中等憎水的结构导向剂有利于合成新的高硅分子筛.

利用分子动力学、分子力学和 Monte Carlo 方法相接合, 我们系统研究了非等比磷酸铝的主-客体相互作用^[128]. 非等比磷酸铝骨架结构存在大量端 $\text{P}=\text{O}$ 基团, 这种特殊性使得主-客体间的氢键作用远强于范德华力, 是稳定骨架结构的主要因素, 并决定最终骨架的生成. 受氢键作用的影响, 结构导向剂分子常常发生形变 (与自由状态相比), 以便更好地与骨架上的端基氧形成氢键, 造成主-客体间的范德华力很高. 依据计算的主-客体间的相互作用, 我们可以合理地预测出合成某一给定骨架结构的理论结构导向剂, 来指导定向合成.

最近, Sastre G 等^[129]结合计算机和实验研究了结构导向剂 (cyclohexyl alkyl pyrrolidinium salts) 在 EU-1, ZSM-11 和 ZSM-12 生成中的作用. 结果显示主-客体 (带电荷) 间的短程作用在成核阶段起重要作用, 微孔化合物的合成主要受这种作用影响. 在以 *N*-甲基-*N*-环己基-吡咯离子为结构导向剂的合成中, 随铝含量的增加生成的产物分别为 ZSM-12, EU-1 和 β 分子筛, 这是无机骨架与 SDA^+ 作用的

结果.

以上研究发现,无机微孔材料中主-客体间的非键相互作用,包括静电作用,范德华力和氢键作用,对最终产物的生成有着极其重要的影响.在不同的合成体系中,主-客体间的作用不同,对产物的影响也不同.在硅铝体系中,主-客体间主要是静电作用和范德华力,其中静电作用占主导地位;高硅或全硅分子筛由于骨架接近电中性,主-客体间的相互作用中主要是范德华作用.磷酸铝体系中,等比磷酸铝骨架是中性的,因此主体骨架与有机客体的范德华作用是决定生成骨架的主要因素;而非等比磷酸铝含有阴离子骨架,主-客体间的氢键作用比范德华力更强,常常决定着骨架的生成.

6.3.3 结论与展望

微孔化合物生成中模板或结构导向作用的研究一直非常受到人们的关注,合理地选择适合的结构导向剂是合成具有新颖骨架结构微孔化合物的关键问题.本节概括总结了金属阳离子、有机物、氟离子、金属有机配合物、水、阴离子和盐等客体分子(或离子)在微孔化合物生成中的作用.在不同的合成体系中,客体与无机骨架的作用方式不同,静电作用、范德华力和氢键作用相互结合,影响着最终生成产物的骨架结构.近年来,在分子模拟辅助下的主-客体相互作用研究以及在此基础上的结构导向剂的设计与筛选已成为人们研究的热点,并取得了很多成果,为微孔化合物结构导向作用研究和指导定向合成开拓了一条崭新的道路.

然而到目前为止,由于人们对客体分子或离子在微孔化合物生成中的作用及作用机理的认识还不够十分清楚,很多认识还只停留在最终产物结构和结构导向剂结构关系的讨论上,对于客体分子(离子)在凝胶、成核和晶化过程中所起作用的研究还很少,因此对一些实验现象还不能用已知的模板或结构导向作用来解释,这需要我们z从其他多种角度更加全面地来研究和总结.

结合当今各种先进的实验分析和检测技术,如液相/固相 NMR, XRD, 电子衍射等,特别是采用多种原位(in situ)技术来研究结构导向剂在晶化过程中的作用非常必要,它有助于我们更清楚地了解结构导向剂在造孔合成反应中的作用与机理,从本质上揭示客体分子或离子与生成骨架的关系.

从上面的讨论我们可以看出,反应条件对客体分子的作用影响很大,结构导向剂只有在适合的凝胶条件下才起到其结构导向作用.因此,利用一些先进的计算机技术(如数据挖掘,统计分析和神经网络等),在完善的微孔化合物合成数据库指导下的结构导向作用的总结,必须综合考虑结构导向剂和反应中其他因素(反应温度、时间、凝胶组成、pH 值等)的关系,以及它们的协同作用对生成骨架结构的影响.

另外,不同合成体系中结构导向剂与骨架的作用是有区别的.与等比磷酸铝和

全硅微孔化合物不同,硅铝分子筛的骨架带部分电荷,客体与主体间的电荷匹配作用明显影响生成骨架的结构.另外,硅铝分子筛骨架的憎水性对结构导向剂的作用也有影响.一些磷酸盐骨架多带磷氧端基 P—OH 或 P—O 基团,它与质子化的有机胺间存在非常强的氢键作用.因此,进一步分体系考察客体与骨架的关系能使我们对结构导向剂的作用有更清晰的认识.

第四节 沸石的晶化动力学

一般条件下沸石的晶化具有多晶生长的特点.从宏观统计规律角度探讨沸石的晶化具有一定的理论意义和实际意义.关于沸石晶化动力学的研究几乎都是以描绘晶化曲线为基础的.

自发成核体系晶化曲线呈 S 型:在晶化初期相当长的一段时间内,用 X 射线衍射方法检测不出晶体的存在,称之为诱导期;晶化开始后晶化速度逐渐加快,称之为自催化过程;晶化后期晶化速度逐渐减慢,晶化曲线呈现平缓.

早期建立的一些动力学方程多数是以初等函数的形式来描述,晶化动力学方程形式多样.这类方程的特点是不建立理论模型,直接寻找描述晶化曲线的数学方程,其数学表达式多数为初等函数的形式,理论曲线与实验点仅是部分吻合.对于这些方程我们不作详细讨论.后来,人们从设计理论模型出发建立了一些动力学方程.近年来,人们又用计算机模拟晶化过程.

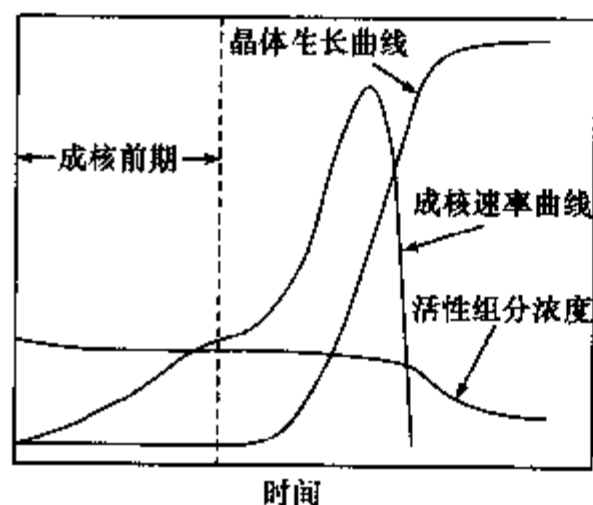


图 6.63 晶化过程中成核、晶体生长与活性组分浓度变化示意曲线

在本节中,描述沸石的晶化主要根据液相转变机理,即在前驱体凝胶生成与逐渐溶解的基础上,在活性组分过饱和溶液的条件下成核,核数目的增长与开始晶化,凝胶继续溶解与成核,晶体生长同时进行.所谓“自发成核晶化过程”就是指上述这个复杂的成核与晶化体系.可用图 6.63 定性地描述整个晶化过程.

在图 6.63 中组分浓度的变化与晶体的生长均可藉实验所得.然而从 20 世纪 80 年代初开始系统研究沸石的晶化以来直到目前,“成核”的问题尚无合适的检测手段来定量地研究,因而对晶体动力学中成核速率的定量研究,最初阶段,如 Zhdanov 等是根据晶体生长的速率与最终产物的粒度分布的实验结果来进行推算.后来进步为通过设计物理模型模拟晶化过程,用计算数学的方法来进行测算,并用实验结果来进行修正.下面分别介绍两个 20 世纪 80 年代初的研究结果:第一个例子是 1980 年 Zhdanov S P^[130]等在 90℃ 下,自晶化体系 $3.72\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{SiO}_2 \cdot 542\text{H}_2\text{O}$ 中晶化 NaX

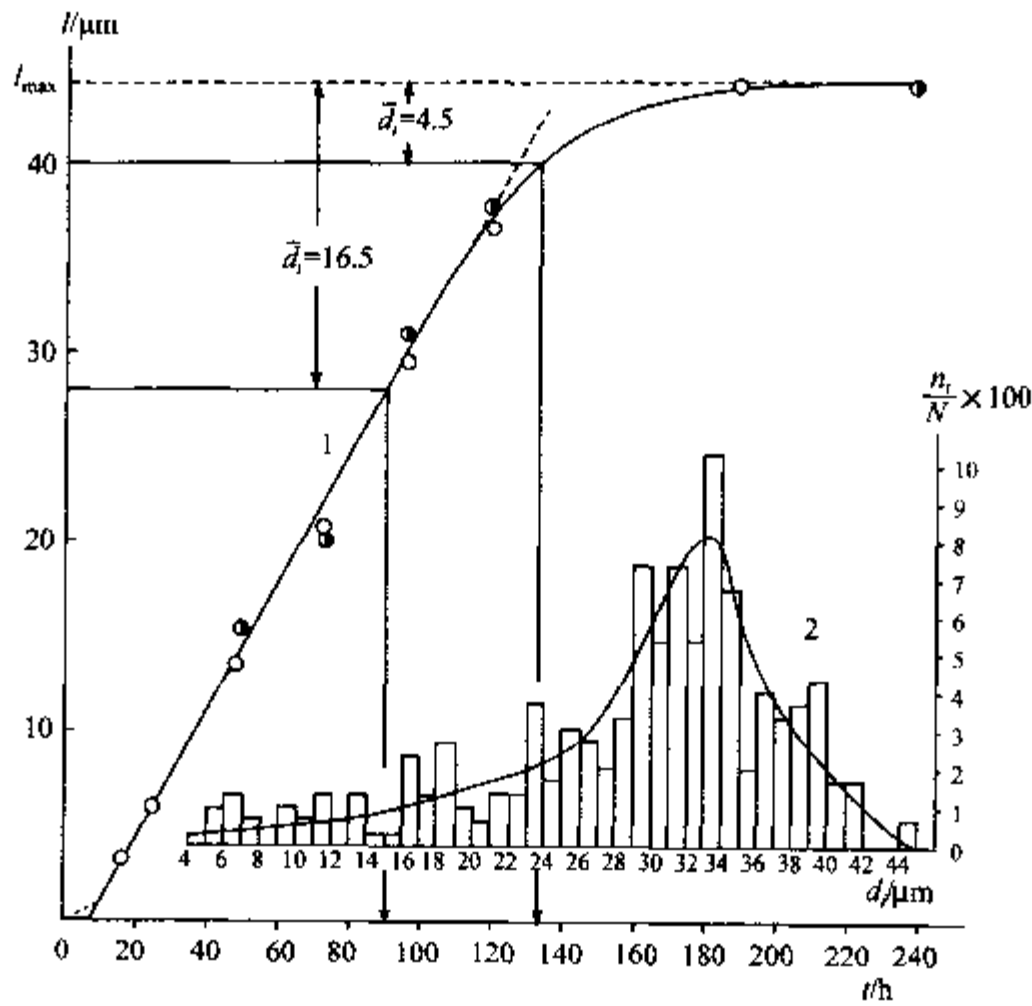


图 6.64 NaX 型沸石的晶化

曲线 1. NaX 型沸石的晶粒的生长曲线; 曲线 2. 最终晶化产物晶粒尺寸分布.

型沸石为例, 以实验测得的晶体生长曲线与最终 NaX 型沸石产物晶粒分布曲线 (图 6.64) 来测定该晶化体系的成核速率曲线 (图 6.65).

第二个例子是 1985 年吉林大学徐如人与冯守华、李守贵^[131]等以含杂原子 M 的 M-Si-ZSM-5 系列沸石晶化实验为对象建立的液相转变晶化机理模型, 用下列计算数学方法定量地表述了该体系的晶化动力学规律. 设体系中单位内沸石晶体, 相应的液相组分和无定形凝胶固相的摩尔分数分别为 g_1, g_2, g_3 , 则 $g_1 + g_2 + g_3 = 1$, 设单位体积内无定形凝胶固相的饱和溶解度为 c_1 , 沸石晶体的饱和溶解度为 c_0 , 则在晶化过程中始终存在着 $c_1 \geq g_2 \geq c_0$, $(c_1 - g_2)$ 为凝胶溶解驱动力之一, 而 $(g_2 - c_0)$ 为晶体成核和晶体生长驱动力之一. 由于在所研究的体系中沸石溶解度 c_0 很小, 与 g_2 相比可以忽略, 因而可以用 g_2 代替 $(g_2 - c_0)$.

设 Z^* 为成核数目, τ 为成核时间, α 和 k_1 为常数, 则成核速率方程为

$$\frac{dZ^*}{d\tau} = k_1 \tau^\alpha g_2 \quad (6.18)$$

为了便于计算, 引入辅助函数 Z ,

令

$$Z = k_1^{-1} Z^* \quad (6.19)$$

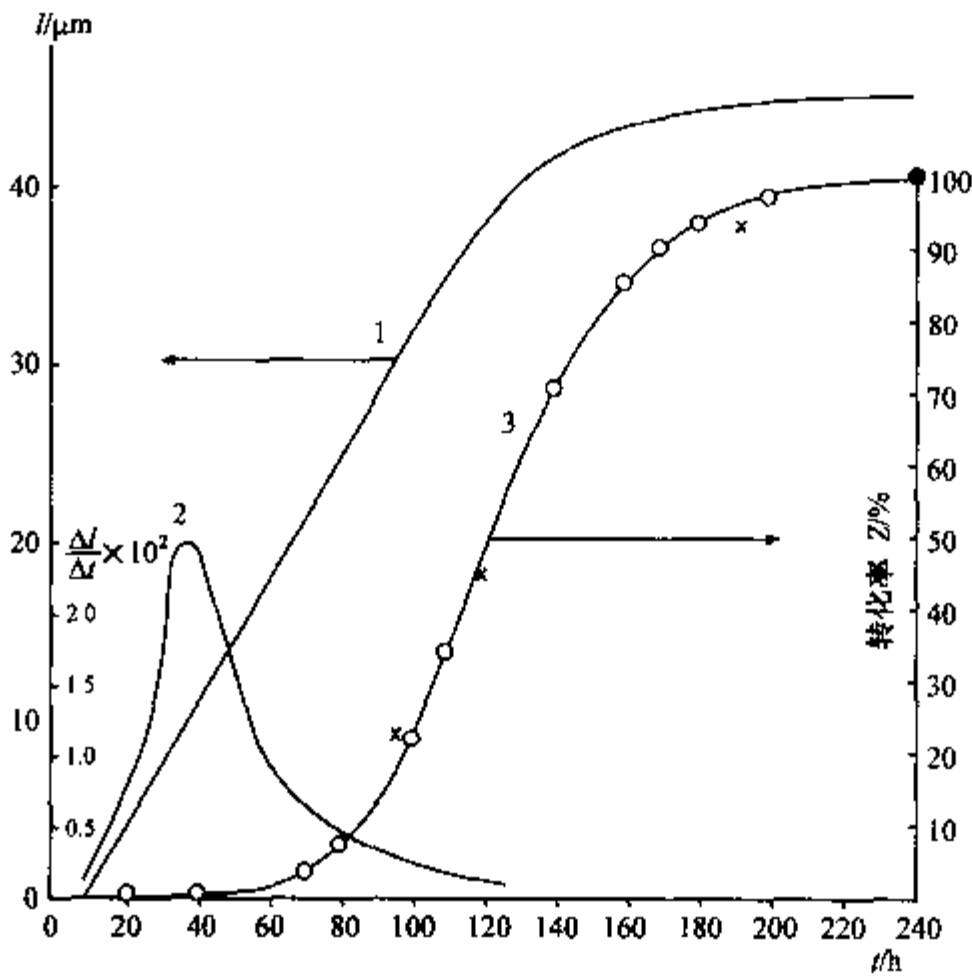


图 6.65 NaX 型沸石的晶化与成核
 曲线 1. NaX 型沸石的晶粒的生长曲线; 曲线 2. 成核曲线;
 曲线 3. NaX 沸石的晶化曲线.

则

$$\frac{dZ}{d\tau} = \tau^a g_2 \tag{6.20}$$

式(6.20)从沸石开始成核时刻 t_0 到 t 时刻积分为

$$Z(t) = \int_{t_0}^t \tau^a g_2 d\tau \tag{6.21}$$

设在 τ 时刻成核的晶体到 t 时刻其半径为 $r(\tau, t)$, 质量为 $q(\tau, t)$, 则

$$\frac{\partial r(\tau, t)}{\partial t} = k_2 g_2 \tag{6.22}$$

式(6.22)积分为

$$r(\tau, t) = k_2 \int_{\tau}^t g_2(s) ds \tag{6.23}$$

设 $q(\tau, t) = k_3 r(\tau, t)^3$, 式中 k_3 是与晶体几何形状和比重有关的常数.

晶体质量增长速率为

$$\frac{\partial q(\tau, t)}{\partial t} = 3k_3 r(\tau, t)^2 \frac{\partial r(\tau, t)}{\partial t} \tag{6.24}$$

从 τ 到 $(\tau + dt)$ 这段时间成核的沸石晶体质量为

$$q(\tau, t) k_1 \tau^a g_2(\tau) d\tau \quad (6.25)$$

晶体生长速率为

$$\frac{dg_1(t)}{dt} = \frac{3}{M \sum n_i} k_1 k_2^3 k_3 \int_{t_0}^t \left(\int_{\tau}^t g_2(s) ds \right)^2 g_2(t) \tau^a g_2(\tau) g_2(\tau) d\tau \quad (6.26)$$

式中: M 为沸石相对分子质量; $\sum n_i$ 为单位体积内沸石晶体、相应的液相组分和无定形凝胶固相的总摩尔数.

令

$$K = \frac{3}{M \sum n_i} k_1 k_2^3 k_3 \quad (6.27)$$

K 为晶体生长速度常数. 引入辅助函数 $y_1(t)$ 和 $y_2(t)$

$$y_1(t) = \int_{t_0}^t \tau^a g_2(\tau) \left(\int_{\tau}^t g_2(s) ds \right)^2 d\tau \quad (6.28)$$

$$y_2(t) = \int_{t_0}^t \tau^a g_2(\tau) \left(\int_{\tau}^t g_2(\tau) ds \right)^2 d\tau \quad (6.29)$$

则

$$\frac{dg_1(t)}{dt} = K g_2(t) y_1(t) \quad (6.30)$$

$$\frac{dy_1(t)}{dt} = 2 g_2(t) y_2(t) \quad (6.31)$$

$$\frac{dy_2(t)}{dt} = g_2(t) Z(t) \quad (6.32)$$

凝胶溶解速率可表示为

$$-\frac{dg_3(t)}{dt} = k_4 (c_1 - g_2) (1 - g_1 - g_3)^{\frac{2}{3}} \quad (6.33)$$

式中, k_4 为凝胶溶解速度常数, 按照 $g_1 + g_2 + g_3 = 1$, 则有

$$\begin{aligned} \frac{dg_2}{dt} &= -\frac{dg_1(t)}{dt} - \frac{dg_3(t)}{dt} \\ &= -K g_2(t) y_1(t) + k_4 (c_1 - g_2) (1 - g_1 - g_2)^{\frac{2}{3}} \end{aligned} \quad (6.34)$$

综上所述, 我们得到下列一组微分方程:

$$\frac{dg_1}{dt} = K g_2 y_1 \quad (6.35)$$

$$\frac{dg_2}{dt} = k_4 (c_1 - g_2) (1 - g_1 - g_2)^{\frac{2}{3}} - K g_2 y_1 \quad (6.36)$$

$$\frac{dz}{dt} = t^a g_2 \quad (6.37)$$

$$\frac{dy_1}{dt} = 2g_2 y_2 \quad (6.38)$$

$$\frac{dy_2}{dt} = g_2 Z \quad (6.39)$$

初始条件:

$$g_1(t_0) = Z(t_0) = y_1(t_0) = y_2(t_0) = 0 \quad (6.40)$$

$$g_2(t_0) = c_1$$

我们应用单纯型梯度算法,在计算机上进行计算,图 6.66 和图 6.67 为 B-,Al-,Ga-Si-ZSM-5 型沸石和 Ti(III),V(III),Cr(III),Fe(III)-Si-ZSM-5 型沸石的晶化动力学曲线.计算结果表明,理论曲线与实验点吻合较好.表 6.25 列出了由计算得到的各种 M-Si-ZSM-5 型沸石的晶化动力学参数及相应沸石的 SiO₂/M₂O 摩尔比.

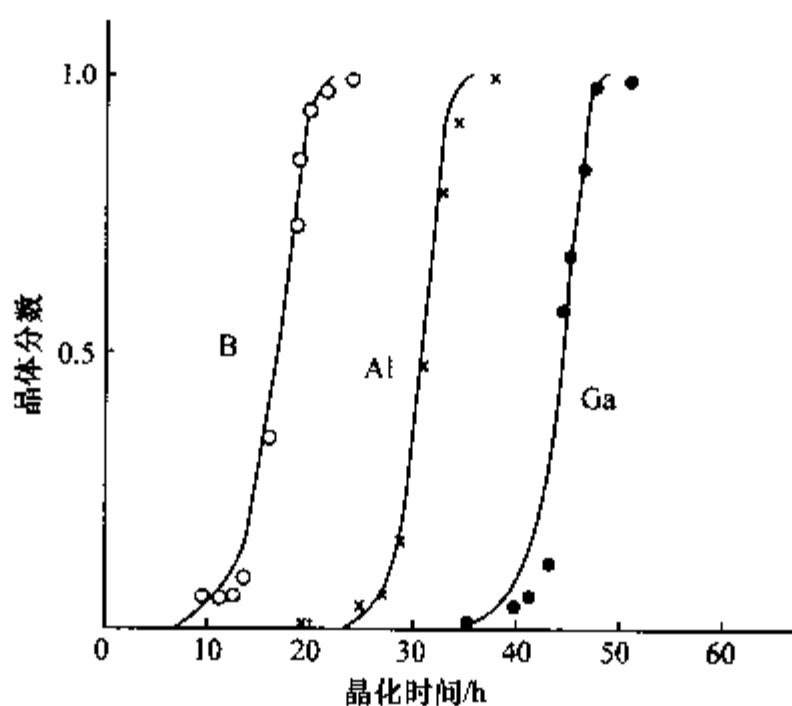
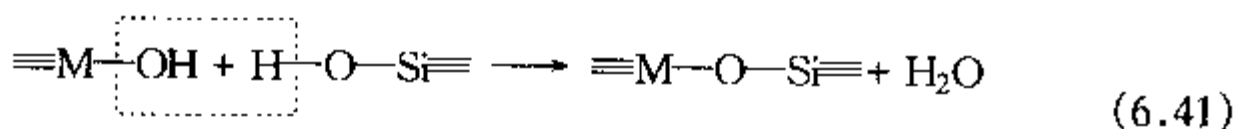


图 6.66 B-,Al-,Ga-Si-ZSM-5 型沸石的晶化动力学曲线

B-Si-ZSM-5 沸石表现了特大的成核速率常数,这与 B 和 Si 在化学上相似性有关.副族元素随着 M(III)离子半径的缩小而成核速率数趋向减小,这可能与下列缩聚反应有关:



主族元素杂原子沸石的晶体生长速率常数远大于副族元素杂原子沸石的晶体生长速率常数,这与无定形凝胶溶解有关.从表 6.25 可知,主族元素杂原子沸石的

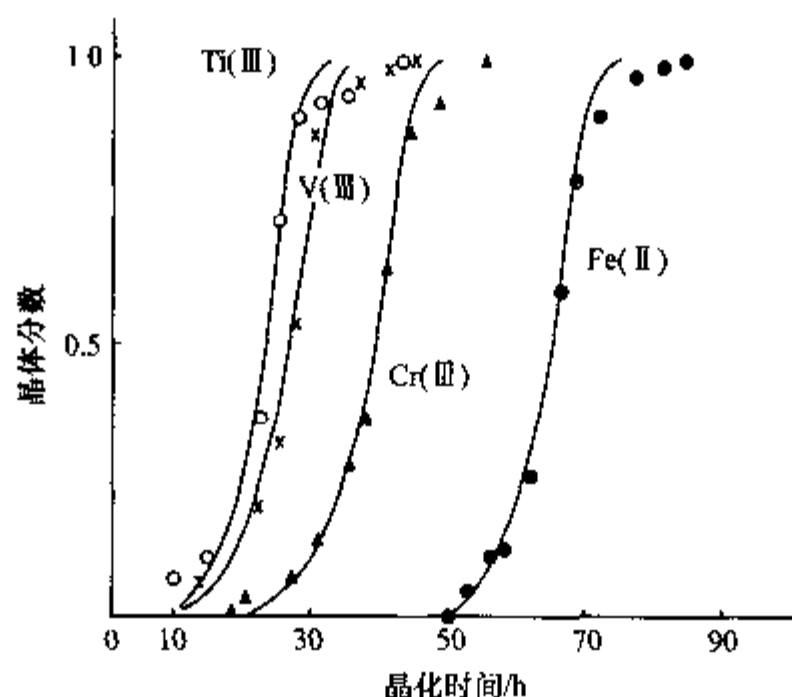


图 6.67 Ti(III)-, V(III)-, Cr(III)-, Fe(II)-Si-ZSM-5 型沸石的晶化动力学曲线

凝胶溶解速率常数远大于副族元素杂原子沸石的凝胶溶解速率常数。

表 6.25 M-Si-ZSM-5 沸石的晶化动力参数

沸石 M (M-Si-ZSM-5)	成核速度常数 K_1^1	晶体生长速度常数 K	凝胶溶解速度常数 K_d	最终产品 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}_3/$ (mol/mol)
B	0.86	102.02	224.56	78 ²⁾
Al	0.32	155.39	263.67	42
Ga	0.19	163.38	218.96	76
Ti(III)	0.32	31.71	37.55	96
V(III)	0.44	18.82	39.63	86
Cr(III)	0.29	18.70	39.08	80
Fe(III)	0.15	28.43	39.27	66

1) K 值由方程式(1)近似计算得到;

2) B_2O_3 含量由化学分析得到。

总之,沸石形成的过程是一个极为复杂的过程,当时人们提出的晶化模型和晶化动力学方程还是不够十分细致.沸石的成核与晶体的生长是沸石形成中的两个主要步骤.对于沸石晶体生长研究当时已比较深入,观点比较一致,结论也比较统一.而关于沸石成核理论的研究当时正在发展前期.近 20 年来随着原位检测方法与技术的发展和对沸石成核与晶体生长复杂体系认识的深化,不少沸石化学家对沸石与其他微孔晶体晶化的定量描述研究得到了进步.其进步体现在两个方面,第一是在对成核与晶化复杂体系认识深化的基础上,对成核与晶化数学模型的建立及算法的逼近与提高上;如早期用 S 型时间函数描述其晶化动力学曲线.1992 年

Subotic B^[132]等用常微分方程组来解释物料平衡方法 (population balance method) 描述的复相-自催化成核机理生成 A 型沸石的研究. 1994 年 Budd P M^[133]等用 $\eta(x) = S[x^m - (x^{m'}/t_n^{m' - m})]$ 来描写 A 型沸石晶化时具有极大值的成核速率规律. 2001 年 Bromice J^[49]等在前人基础上又精化了 population balance method 晶化模型与相关算法. 使定量描述晶化的 modeling 与 simulation 随着算法的进步与软件的大幅提高得到提高.

第二, 随着对成核晶化复杂体系认识的加深, 逐步考虑了该体系的微观结构对宏观动力学规律的影响, 如凝胶中孔结构与组分, 凝胶间液相中的晶化养分 (nutrient) 与过饱和度等概念以及对晶化与成核规律的影响. 1998 年 Tsapatsis M^[39]提出的前驱体凝胶的微观结构 (孔分布) 影响沸石的成核与晶化动力学, 即把沸石的成核与晶化规律更深入地放在特定条件下来描述, 开始将成核、晶化规律与相关的微观结构结合起来考虑, 下面以他们的工作为例, 将其研究思想与结果做一个介绍. Tsapatsis M 等认为在沸石晶化前驱体的水合硅铝凝胶结构中孔的分布是不均匀的, 有微孔、介孔以至大孔的存在, 如图 6.51 所示. 沸石的成核是通过凝胶对液相中有关组分的吸附与重组, 是在凝胶固相与液相的界面上进行的. 因此前驱体凝胶的微观结构, 即其中孔的组成与分布状况必将对成核与晶体生长发生影响. 由于“核”需达到一定的临界尺寸才能存在, 且发生晶体生长, 因此对凝胶中“活性孔”的尺寸 (size of active pore) 就有一定的要求了, 经过 SAXS, TEM, HRTEM 等实验研究结果, 一般来说, 孔径介于 5~10nm 间, 是能在其中发生成核与生长的孔尺寸下限; 反之, 如孔径处于微米级的, 虽然孔中足以容纳核的生成与成长, 然而由于孔大, 孔的比表面积就相对小了. 因而如与介孔结构相比, 它对“成核”也就并不有利了. 一般来说, 具有比临界尺寸核 (~7nm) 稍大而又大得不多的孔, 最有利于成核与晶化. 随着成核与晶化的进行, 凝胶界面发生溶解以补充凝胶液相的活性组分. 这一界面变动的过程也与当时凝胶的结构相关. 在这种物理模型的基础上, Tsapatsis M 结合传统的物料平衡 (population balance equation) 方程, 建立了有关于沸石成核与晶化的数学模型^[39].

(1) 带孔凝胶的消耗速率

$$\frac{dE_g}{dt} = -4\pi E_g B_1 r \left[1 - \frac{B_0}{2\pi B_1^2} \ln \left(\frac{E_g}{E_{g_0}} \right) \right]^{1/2} \quad (6.42)$$

式中: E_{g_0} , E_g 分别为凝胶固相物质原始体积分数与原位体积分数; B_1 , B_0 为描述凝胶孔结构的两个参数.

$$B_0 = \sum \lambda_i \quad (6.43)$$

$$B_1 = \sum \lambda_i R_{i0} \quad (6.44)$$

(2) 沸石晶体的生长速率

正比于活性组分的过饱和度而与晶粒尺寸无关,

$$Q = k_1 \nu \left(\frac{G^*}{E_p} - G_{\text{eq}}^{* \text{zeol}} \right) \quad (6.45)$$

式中:

k_1 为线性晶体生长速率常数; ν 为沸石的摩尔密度.

G^*/E_p 与 $G_{\text{eq}}^{* \text{zeol}}$ 分别为活性组分浓度与沸石的平衡浓度

(3) 成核速率

正比于具有特定孔结构的凝胶比表面与活性组分的过饱和度,

$$B(t) = k_3 \left(\frac{G^*}{E_p} - G_{\text{eq}}^{* \text{zeol}} \right) 4\pi E_g (B_1 + B_0 q) \quad (6.46)$$

式中, k_3 为成核速率常数.

(4) 活性组分的过饱和度变化速率

$$\begin{aligned} \frac{d(G^*/E_p)}{dt} = & -\frac{1}{E_p \nu'} \frac{dE_g}{dt} \left(1 - \frac{G^* \nu}{E_p} \right) \\ & - \frac{n}{E_p} \frac{dm_0}{dt} \left(1 - \frac{G^* \nu}{E_p} \right) - \frac{1}{E_p \nu} \frac{dm_3}{dt} \left(1 - \frac{G^* \nu}{E_p} \right) \end{aligned} \quad (6.47)$$

式中: m_0, m_3 以及 m_1, m_2 , 分别代表沸石颗粒的数目、沸石晶体体积、沸石颗粒的长度与表面积.

上述所有有关方程可用四阶龙格-库达(Runge-Kutta)方法计算求解,且用表 6.26 所列出的参数进行模拟,得出了成核与晶化动力学规律,且可以看出凝胶微孔结构对沸石的成核与晶体的生长等有关方面的影响.

表 6.26 用于模拟图 6.68 的有关参数的数值

$k_1/(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	3.2×10^{-8}
$k_2/(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	1.3×10^{-7}
$k_3/(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	2.7×10^5
凝胶的 G_{eq} 值/ $(\text{mol}\cdot\text{m}^{-3})$	218
沸石的 G_{eq} 值/ $(\text{mol}\cdot\text{m}^{-3})$	185
总孔隙度占 50% 的 > 类孔径的分布	50
微孔孔径的平均尺度/nm	3.28(总孔隙度的 90%)
大孔孔径的平均尺度/nm	36.8(总孔隙度的 10%)
实际计算“活性孔隙度”/%	9
计算 B_0/m^{-2} 值	7.1×10^{13}
计算 B_1/m^{-1} 值	8.0×10^5
核尺寸/nm	7
$\nu/(\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1})$	2.9×10^{-5}
$\nu'/(\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1})$	1.3×10^{-4}

从图 6.68 所列模拟的成核速率与晶化曲线[图 6.68(a)],凝胶消耗曲线与活性组分浓度的过饱和度曲线,以及图 6.68(c)中经过规范化后的成核速率与相应的凝胶界面面积来看,似乎可得出以下结论:在过饱和度基本不变的条件下,在晶化前期(约 30% 凝胶晶化成沸石)成核速率大量增加,可能部分原因是由于伴随着界面面积的增加,导致复相凝胶界面催化成核机理(Heterogeneous Solid-gel Surface-catalyzed Nucleation Mechanism)所引起的.

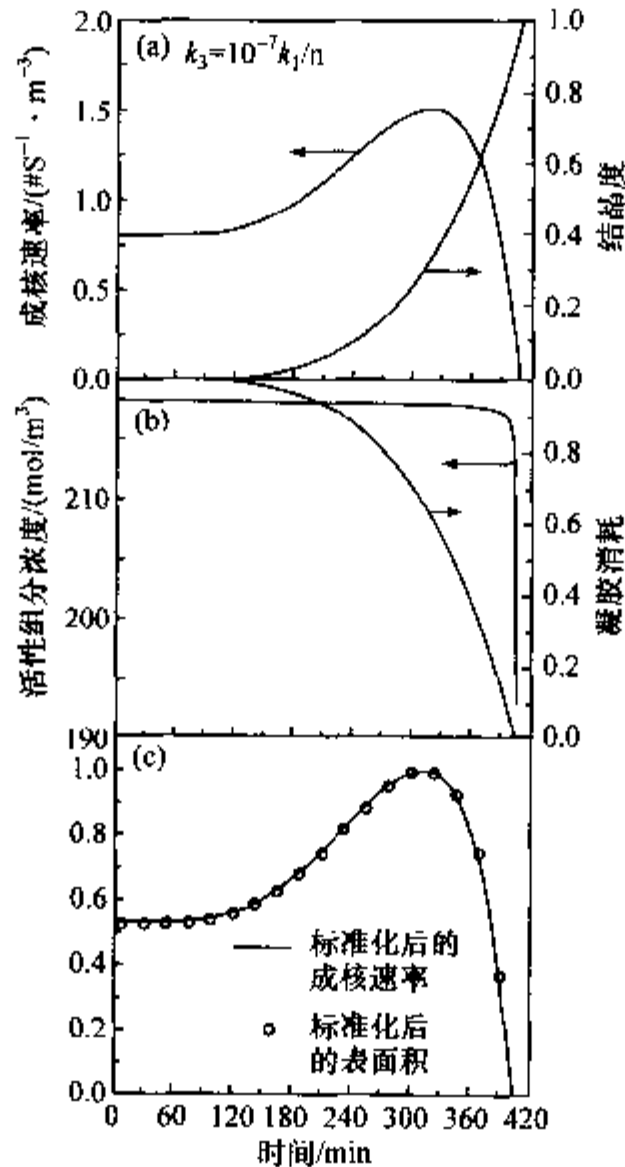


图 6.68 模拟结果

(a) 成核速度与结晶度;(b) 活性组分浓度与凝胶的消耗;(c) 经标准化后的成核速率与表面积.

从图 6.69 中有关曲线可以看出凝胶的活性孔隙度(active porosity)对沸石成核与晶化的影响.活性孔隙度如图 6.69(f)中所示的那样,往往是以比核的临界尺寸($\sim 7\text{nm}$)大的孔来定义的,在此处共列出了三类活性孔隙度分别为 9%, 3% 与 1% 的凝胶,对于这三类凝胶中只计算活性孔所产生的界面的表面积.从上列有关曲线中可以看出,它对稳态的过饱和度影响不大,而成核速率极大值却是随着活性孔隙度及其相应比表面积的小而减小或推迟,同样可以看出晶化时间亦随之而增加.活性孔隙度对于晶化产物晶粒尺寸分布的影响不大,只是由于影响成核速率引起

的.从图 6.69(d)中还可以注意一个现象即随活性孔度的减小,起始成核速率与最大成核速率数值间差别变得更明显,其原因可用无序毛细管模型的表述来解释.较低起始活性孔度比的表面具有十分明显的极大值.总的讲来,从图 6.69 所列曲线可以看出,即使前驱体凝胶的微结构只有少许的变化,都可以导致成核与晶体生长动力学的明显改变;对于成核速率与诱导期的影响几乎与 k_3 (成核速率常数)有相同数量级的影响效果.

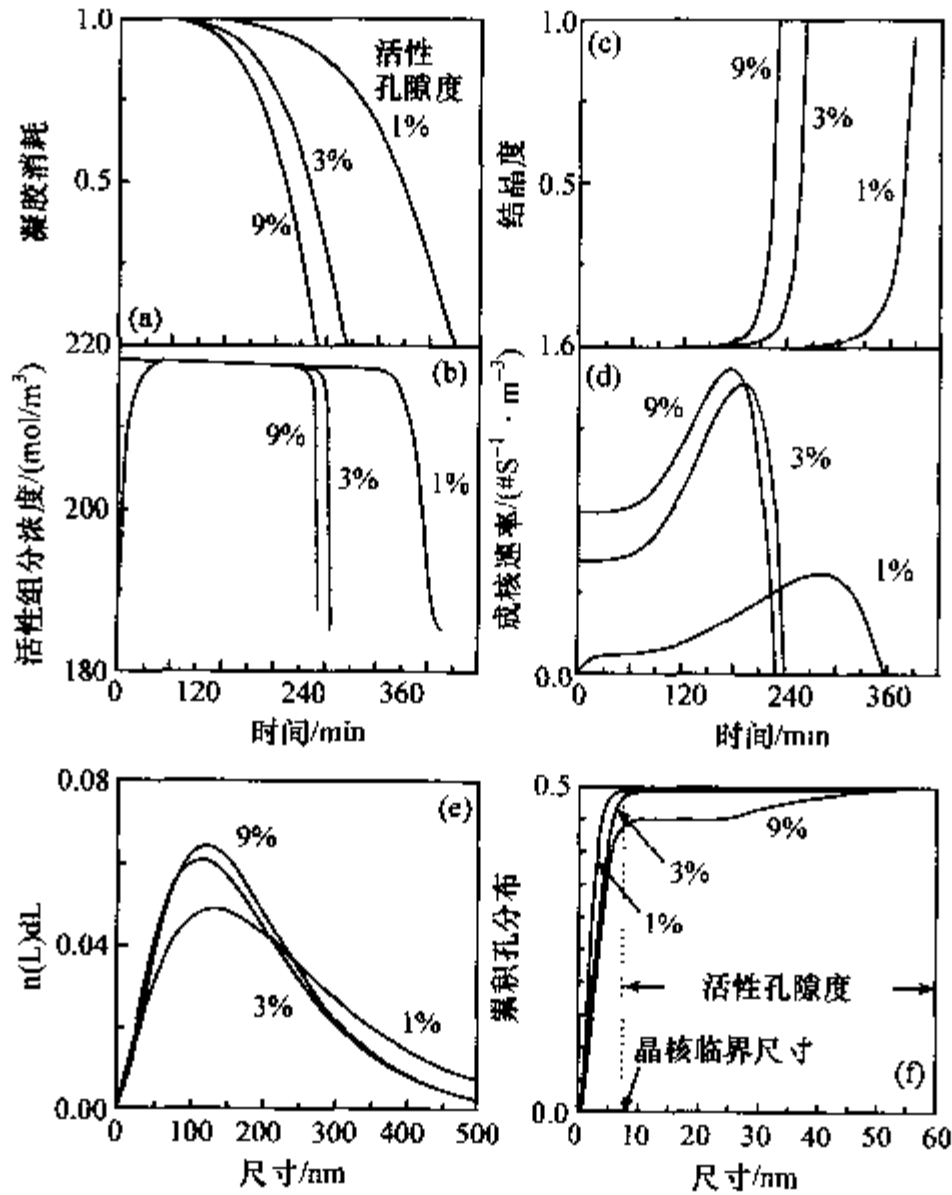


图 6.69

(a) 凝胶消耗对时间的影响;(b) 活性组分浓度对时间的影响;(c) 结晶度对时间的影响;
(d) 成核速度对时间的影响;(e) 最终产物晶粒尺寸分布;(f) 累积孔分布.

参 考 文 献

- [1] Dent Glasser L S, Lachowski E E, Cameron G G. J. Appl. Chem. Biotechnol. 1977, 27: 39~49
- [2] McCormick A V, Bell A T, Radke C J. Application of ²⁹Si- and ²⁷Al-NMR to determine the distribution of Anion in sodium silicate and sodium Aluminosilicate Solutions. Proceeding of the 7th IZC. Murakami Y, Lijima A, Ward J W (Eds), Kodansha-Elsevier, 1986. 247~254
- [3] Harris R K, Knight C T G. Nature of Species Present in an Aqueous Solution of Potassium Silicate, J. Am.

- Chem. Soc. 1981, 103:1577~1578
- [4] Hoebbel Von D, Garzo G, Engelhardt G et al. On the Constitution and Distribution of Silicate Anions in aqueous tetramethylammonium Silicate Solutions *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1982, 494:31~42
- [5] Hoebbel Von D, Garzo G, Ujzszasi K et al. Synthesis and Anion Constitution of Crystalline Tetramethylammonium-Aluminosilicates and-Aluminoisilicate Solutions *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1982, 484:7~21
- [6] Hoebble Von D, Garzo G, Engelhardt G et al. On the Constitution of silicate Anions in Tetraethylammonium Silicates and their Aqueous Solution, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1980, 465:15~33
- [7] Harris R K, Christopher T G knight. Silicon-29 NMR Studies of Aqueous Silicate Solutions, *J. Mol. Structure.* 1982, 78:273~278
- [8] Hoebbel Von D, Vargha A, Engelhardt G et al. On the anion Constitution of Tetrabutylammonium Silicates, and their Aqueous Solutions, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1984, 509:85~94
- [9] Kinrade Stephen D, Knight, C T G, Pole D L et al. Silicon-29 NMR Studies of Tetraalkylammonium Silicate Solution I, Equilibria ^{29}Si -NMR Chemical Shift and Relaxation, *Inorg. Chem.* 1998, 37:4292~4277
- [10] Kinrade Stephen D, Knight, C T G et al. Silicon-29 NMR Studies of Tetraalkylammonium Silicate Solutions Polymerization Kinetics, *Inorg. Chem.* 1998, 37:4278~4283
- [11] Iler R K. *Colloid Chemistry of silica and Silicates*, Cornell University Press, New York, 1955
- [12] Иванов Н К. II. X. 1996, 9:1897
- [13] Winyall M E. US patent 3607777, 1971; Fr. Patent 2011162, 1970
- [14] Cotton F A Ad. *Inor. Chem.* sixth Edition. Academic Press, New York, 1998
- [15] McNicol B D, Pott G T, Loos K R et al. Spectroscopic Studies of Zeolite Synthesis, Evidence for a Solid-state Mechanism. *Adv. Chem. Series 121 "Molecular Series"*, Meier W. N. Uytterhoeven J. B., (Eds.) 1973. 152~161
- [16] Xu W, Li J, Li W et al. Nonaqueous Synthesis of ZSM-35 and ZSM-5, *Zeolites.* 1989, 9:468~473
- [17] Tsapatsis M, Lorallo M, Davis M E. High-resolution Electron microscopy Study on the Growth of Zeolite L Nanoclusters, *Microp. Mesop. Mater.* 1996, 5:381~388
- [18] Serrano D P, Uguina U A, Ovejero G et al. Evidence of Solid-solid Transformations during the TS-1 Crystallization from amorphous Wetness impregnated $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ Xerogels. *Microp, Mesop. Mater.* 1996, 7:309~321
- [19] Uguina M A, Serrano D P, Ovejero G et al. *Zeolites.* 1997, 18:368
- [20] Serrano D P, Van Grieken R Sanchez P, Sanz, R et al. Crystallization Mechanism of all-silica Zeolite beta in Fluoride Medium, *Microporous Mesoporous Mater.* 2001, 46:35~46
- [21] Zhdanov S P. 'Molecular Series I' *Adv. Chem. Series 101* Washington D. C. 1971. 20
- [22] Angell C L. *ACS Symposium Series.* 1977, 40:194
- [23] 徐如人, 刘新生. 沸石分子筛的生成机理与晶体生长(IX)——KL型沸石生成的液相机理, *化学学报.* 1984, 42(3):227~232
- [24] 马淑杰, 刘孔凡, 崔美珍等. A型分子筛的生成机理, *高等学校化学学报.* 1984, 5(2):158~162
- [25] Ueda S, Kageyama N, Koizumi M. Crystallization of Zeolite Y from Solution Phase. *Proc. of the 6th Intl. Zeolite Conf.*, Olson D. Bidio A. (Eds). Butterworths, 1984. 905~913
- [26] Pang W Q, Ueda S, Koizumi M. The Synthesis of Zeolite NaA from Homogeneous Solution, *Proc. of the 7th Intl. Zeolite Conf. -New Developments in Zeolite Science and Technology*; Murakami Y, Lijima A, Ward J W (Eds.) 1986. 177~184

- [27] Kasahara S, Itabashi K, Igawa K. Clear Aqueous Nuclear Solution for Faujasite Synthesis, *Tbid* 1986, 185~192
- [28] Pang W Q, Qiu S L, Kan Q B et al. Synthesis and Characterization of FAPO-5 from Clear Homogeneous Solutions, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 49A, Jacobs P. A., Van Santen R. A. (Eds.) 1989. 281~289
- [29] Honssian C J Y, Mojat b L, Kirschhock C E A et al. Small Angle X-ray Scattering on TPA-Silicalite-1 precursors in Clear Solutions: Influence of Silica Source and Cations, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2001, 135:140 (02-0-01)
- [30] Carlsson K A, Warzywoda J, Sacco Jr A. Modeling of Silicalite Crystallization from Clear Solution, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2001, 135:188 (02-9-16)
- [31] Smaih M, Kallus S, Ramsay J D F. In-Situ NMR Study of Mechanism of Zeolite A Formation, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2001, 135:189(02-9-18)
- [32] Bronic J, Frontera P, Testa F et al. Study of Zeolite A Crystallization from Clear Solution by Hydrothermal Synthesis and Population Balance Simulation, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2001, 135:192(02-P-29)
- [33] Grizzetti R, Artionli G. Kinetics of nucleation and growth of zeolite LTA from clear Solution by in Situ and Situ XRPD, *Microporous Mesoporous Mater.* 2002, 54:105~112
- [34] Yu Y, Xiong G, Li C et al. Characterization of Aluminosilicate Zeolite by UV Raman Spectroscopy, *Microp. Mesop. Mater.* 2001, 46:23~34
- [35] Dent Glasser L S, Harrey G, NMR Studies of Aluminosilicates in Solution. Proceedings of the Sixth International Zeolite conference. Butterworths, Olson D and Bisio A (Eds) 1983. 925~933
- [36] Mueller D, Hoebbel D, Gessner W. *Chem. Phys. Letter.* 1981, 84:25
- [37] Ogura M, Kawazu Y, Takahashi H, Okubo T. Aluminosilicate Species in the Hydrogel Phase Formed during the Ageing Process for the Crystallization of FAU Zeolite, *Chem. Mater.* 2003, 15:2661~1667
- [38] Pope C G. Nucleation and Growth theory in zeolite Synthesis, *Microp. Mesop. Mater.* 1998, 21:333~336
- [39] Nikolakis V, Vlacho D G, Tsapatsis M. Modelling of Zeolite Crystallization: the role of gel microstructures, *Microp. Mesop. Mater.* 1998, 21:337~346
- [40] Burkett S L, Davis Mark E. Mechanism of Structure Direction in the Synthesis of Pure-Silica Zeolites. 2. Hydrophobic Hydration and Structural Specificity, *Chem. Materials.* 1995, 7:1455~1465
- [41] Oliver S, Kuperman A, Ozin G A. A New Model for Aluminophosphate Formation: Transformation of a Linear Chain Aluminophosphate to Chain, Layer and Framework Structure, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998, 37:173~182
- [42] Sassoie C, Marrot J, Férey G. Utilization of Cyclopentylamine as Structure-Directing Opent for the Formation of Fluorinated GaPO's Exhibiting Extra-large-Pore Open Framework with 16-ring (ULM-16) and 18-ring Channels MIL-46, *Chem. Materials.* 2002, 14:1340~1347
- [43] Beitone L, marret J. Loisean T et al. MIL-50, an Open-framework GaPO with a Periodic Pattern of Small Water Ponds and Dry Rb Atoms: a Combined XRD, NMR and Computational Study, *J. Amer. Chem. Soc.* 2003, 15: 1912~1922
- [44] Gabelica Z et al. *Appl. Catal.* 1980, 1:201
- [45] Iton L E, Trouw F, Rum T O et al. Small-Angle Neutron-Scattering Studies of the Template-mediated Crystallization of ZSM-5 type Zeolite, *Langmuir.* 1992, 8:1045~1048
- [46] Grieken R Van, Sotelo J L, Menendez J M et al. Anomalous Crystallization Mechanism in the Synthesis of Nanocrystallize ZSM-5, *Microp. Mesop. Mater.* 2000, 39:135~149

- [47] Francis, Robin J, O'Hare Dermot. The Kinetics and mechanism of crystallization of Microporous Materials, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1998: 3133~3148
- [48] Flanigen E M, Patton R L, Wilson S T. Innovation Zeolite Material Science, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1988, 37:13
- [49] Arharcet J P, Davis M E, Bromice J. *Chem. Mater.* 1991, 3:567
- [50] Robson H. Synthesizing Zeolites. *Chemtech.* 1978, 176
- [51] Dent Glasser L S, Harvey G. *Proc. 6th Int. Conf. Zeolites*, 1983. 925
- [52] Harvey G, Dent Glasser L S. Properties of Aluminosilicate Solution, A thesis of Ph. D. 1984
- [53] Flanigen E M. *Adv. Chem. Ser.* 1973, 121:114
- [54] Dutta P K, Pur M, Shieh D C. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1988, 111:101
- [55] Barrer R M, Denny P J. Hydrothermal Chemistry of the Silicates Part 1X: Nitrogenous Aluminosilicates, *J. Chem. Soc.* 1961, 971~982
- [56] Kerr G T, Kokotailo G. Sodium Zeolite Zk-4, a New Synthetic Crystalline Aluminosilicate, *J. Am. Chem. Soc.* 1961, 83:4675~4678
- [57] Baerlocher Ch, Meier, W. M. *Helv. Chim. Acta.* 1969, 52:1853
- [58] XU Ru-Ren(徐如人), PANG Wen-Qin(庞文琴). *Wuji Hecheng Yu Zhubei Huaxue (无机合成与制备化学)*, Beijing: Higher Education Press, 2001
- [59] Jansen J C, Wilson S T. The preparation of Oxide Molecular Sieve, *Studies in Surface Science and Catalysis.* 2001, 137:175
- [60] Schmido W, Schicht F, Reichent H. VPI-5 and Related Aluminophosphates: Preparation and Thermal Stability, *Zeolite.* 1992, 12:2
- [61] Lok B M, Cannan T R, Messina C A. *Zeolites.* 1983, 3:282
- [62] Yu J, Xu R, Li J. Structural Diversity of a Family of Aluminophosphates with Zeolites Al/P Ratio of Non-unity, *Solid State Sciences.* 2000, 2:181
- [63] Lawton S L, Rohrbaugh W J. The Framework Topology of ZSM-18, a Novel Zeolite Containing Ring of Tree (Si, Al)-O Species, *Science.* 1990, 247:1319~1322
- [64] Ciric, J. U.S. Patent 3950496, 1976
- [65] Schmith K D, Kennedy G J. Synthesis of Crystalline Zeolite ZSM-18, *Zeolites.* 1996, 16:79
- [66] Zones S I, Van Nordstrand R A. Novel Zeolite Transformation: The Template-Mediated Conversion of Cubic P Zeolite to SSZ-13, *Zeolites.* 1988, 8:166~174
- [67] Zones S I, Van Nordstrand R A. *Zeolites.* 1988, 8:498
- [68] Davis M E, Lobo R F. Zeolite and Molecular Sieve Synthesis, *Chem. Mater.* 1992, 4:756~768
- [69] Van Nordstand R A, Santilli D S, Zones S I. *ACS Sym. Ser.* 1988, 268:236
- [70] Deprato F, Delmotte J L, Guth J L et al. Synthesis of New Silica-Rich Cubic and Hexagonal Faujasites Using Crown-Ether-Based Supramolecules as Templates, *Zeolites.* 1990, 10:546
- [71] Wagner P, Yoshikawa M, Lovallo M et al. CIT-5: a High Silica Zeolite with 14-ring Pores, *Chem. Commun.* 1997, 2179
- [72] Yoshikawa M, Wagner P, Lovallo M et al. Synthesis, Characterization, and Structure Solution of CIT-5, a New, High-Silica, Extra-Large-Pore Molecular Sieve, *J. Phys. Chem. B,* 1998, 102:7139
- [73] Rollmann LD, Valyoosik, E M. U.S. Patent 4108881, 1978
- [74] Noble G W, Wright P A et al. The Templated Synthesis and structure Determination by Synchrotron Micro-

- crystal Diffraction of the Novel Small Pore Magnesium Aluminophosphate STA-2, *Chem. Soc., Dalton Trans.* 1997, 4485
- [75] Chen J, Jones R H, Thomas J M et al. A Novel Open-Framework Cobalt Phosphate Containing a Tetrahedrally Coordinated Cobalt(II) Center: $\text{CoPO}_4 \cdot 0.5\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2$, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33(6): 639
- [76] Nenoff T M, Harrison W T A, Gier T E et al. Room-Temperature Synthesis and Characterization of New ZnPO and ZnAsO Sodalite Open Frameworks, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113:378~379
- [77] Briend M, Lamy A, Peltre M J et al. Thermal Stability of Tetrapropylammonium (TPA) and Tetramethylammonium (TMA) Cations Occluded in SAPO-37 Molecular Sieves, *Zeolites*. 1993, 12:201~211
- [78] Wilson S T, King L. EP 293938, 1988
- [79] Sierra L, Patarin J, Deroche C et al. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1994, 84:2237
- [80] Weigel S J, Weston S C, Cheetham A K et al. Cooperative Structure Direction in the Synthesis of Microporous Materials: Preparation and Crystal Structure of TREN-GaPO, *Chem. Mater.* 1997, 9:1293
- [81] Lourenco J P, Ribeiro M F, Ribeiro F R et al. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1994, 84:867
- [82] Akporiaye D E, Fjellvag H, Halvorsen E N et al. UiO-6: a Novel 12-Ring AlPO_4 , Made in an Inorganic-organic Cation System, *Chem. Commun.* 1996, 13:1553
- [83] Franklin K R, Lowe B M. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1988, 49:174
- [84] Bu X, Feng P, Stucky G D. Large-Cage Zeolites Structures with Multidimensional 12-Ring Channels, *Science*. 1997, 278:2080
- [85] Brown I D, Altermat D. Bond-Valence Parameters Obtained From a Systematic Analysis, *Acta Crystallogr.* 1985, B41:244
- [86] Balakrishnan I, Prasad S. Synthesis of AlPO_4 -11 Using Long-Chain Secondary Amines, *Appl. Catal.* 1990, 62:7~11
- [87] Tapp N J, Milestone N B, Bibby D M. Synthesis of AlPO_4 -11, *Zeolites*. 1988, 8:183~188
- [88] Balkus K J, Jr Biscotto M, Gabrielov A G. The Synthesis and Characterization of UTD-1: The First Large Pore Zeolite Based on a 14 Membered Rings System, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1997, 105:415~421
- [89] Huo Q, Xu R, Li S et al. Synthesis Characterization of a Novel Extra Large Ring of Aluminophosphate JDF-20, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1992, 12:875~876
- [90] Estermann M, Mc Cusker L B, Baerlocher C et al. A Synthetic Gallophosphate Molecular Sieve with a 20-Tetrahedra-Atom Pore Opening, *Nature*. 1991, 352:320~323
- [91] Loiseau T, Férey G. Oxyfluorinated Microporous Compounds VII, *J. Solid State Chem.* 1994, 111: 403~415
- [92] Sassoey E, Marrat J, Loiseau T et al. Utilization of Cyclopentylamine as Structure-Directing Agent for the Formation of Fluorinated Gallium Phosphates Exhibiting Extra-Large-Pore Open Frameworks with 16-Ring (ULM-16) and 18-Ring Channels (MIL-46), *Chem. Mater.* 2002, 14:1340~1347
- [93] Sassoey E, Loiseau T, Tauelle F et al. A New Open-Framework Fluorinated Gallium Phosphate with Large 18-Ring Channels (MIL-31), *Chem. Commun.* 2000, 11:943
- [94] Flanigen E M, Patton R L. U.S. Patent 4073864, 1978
- [95] Guth J L, Kessler H, Wey R. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1986, 28:121
- [96] Akporiaye D E et al. UiO-7 a New Aluminophosphate Phase Solved by Simulated Annealing and High-Resolution Powder Diffraction, *J. Phys. Chem.* 1996, 100:16641~16646

- [97] Caullet P, Guth J L, Hazm J et al. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 1991, 28:345
- [98] Van de Goor G, Freyhardt C C, Behrens P Z. *Anorg. Allg. Chem.* 1995, 621:311
- [99] Barrett P A, Cambor M A, Corma A et al. Synthesis and Structure of As-Prepared ITQ-4, A Large Pore Pure Silica Zeolite: The Role and Location of Fluoride Anions and Organic Cations, *J. Phys. Chem. B*, 1998, 102:4147
- [100] Cambor M A, Diaz-Canbañas M J, Perez-Pariente J et al. SSZ-33: An Odd Zeolite with Pore Openings of Seven and Nine Tetrahedral Atoms, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998, 37:2122 ~ 2126
- [101] Price G D, Pluth J J, Smith J V et al. Crystal Structure of Tetrapropylammonium Fluoride Containing precursor to Fluoride Silicalite, *J. Am. Chem. Soc.* 1982, 104:5971 ~ 5977
- [102] Kessler H. *Mater. Res. Soc. Symp. Ser.* 1991, 233:47
- [103] Jr Balkus K J, Hargis C D, Kowalak S. *ACS Symp. Ser.* 1992, 499:347
- [104] Jr Balkus K J, Ramsran A, Szostak R et al. Synthesis and Characterization of Zeolites Prepared using Metallocene Templates. *Proc. 12th Int. Zeolite Conf, Materials Research Society, PA, 1999, 1931*
- [105] Jr Balkus K J, Gabrielov A G, Sandler N. Molecular Sieve Synthesis Using Metallocenes as Structure Directing Agents, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1995, 368:369 ~ 375
- [106] Morgan K, Gainsford G, Milestone N. A Novel Layered Aluminium Phosphate $[Co(en)_3Al_3P_4O_{16} \cdot 3H_2O]$ Assembled about a Chiral Metal Complex, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1995, 425
- [107] Yu J, Wang Y, Shi Z et al. Hydrothermal Synthesis and characterization of Two New Zinc Phosphates Assembled about a Chiral Metal Complex: $[Co^{II}(en)_3]_2[Zn_6O_8O_{32}H_8]$ and $[Co^{III}(en)_3][Zn_8P_6O_{24}Cl] \cdot 2H_2O$, *Chem. Mater.* 2001, 13:2972 ~ 2978
- [108] Bruce D A, Wilkinson A P, White M G et al. The Synthesis and Characterization of an Aluminophosphate with Chiral Layers, $Trans-Co(dien)_2 \cdot Al_3P_4O_{16} \cdot 3H_2O$, *J. Solid State Chem.* 1996, 125:228 ~ 233
- [109] Gray M J, Jasper J D, Wilkinson A P et al. Synthesis and Synchrotron Microcrystal Structure of an Aluminophosphate with Chiral Layers Containing Tris (ethylenediamine)cobalt (III), *Chem. Mater.* 1997, 9:976 ~ 980
- [110] YU Ji-Hong(于吉红), WANG Yu(王宇), SHI Zhan(施展), XU Ru-Ren(徐如人). 手性配合物模板剂对磷酸锌骨架的手性传递, *Wuji Huaxue Xuebao (无机化学学报)*. 2002, 18(1):51 ~ 55
- [111] Olson D H. The Use of Water as a Probe Molecule in The Study of Zeolite, *Fuel Science Seminar.* 1996
- [112] Fois E, Gamba A, Tilocca A. Structure and Dynamics of The Flexible Triple Helix of Water inside VPI-5 Molecular Sieve, *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106 (18):4806 ~ 4812
- [113] Oliver S, Kuperman A, Ozin G A. A New Model for Aluminophosphate Formation: Transformation of a Linear Chain Aluminophosphate to Chain, Layer, and Framework Structures, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998, 37:46 ~ 62
- [114] Oliver S, Kuperman A, Lough A et al. *Stud. Sur. Sci. Catal.* 1994, 84:219
- [115] Kumar R, Mukherjee P, Pandey R et al. Role of Oxyanions as Promoter for Enhancing Nucleation and Crystallization in the Synthesis of MFI-Type Microporous Materials, *Micro. Meso. Mater.* 1998, 22:23
- [116] Stevens A P, Gorman A M, Freeman C M et al. Prediction of Template Location via a Combined Monte Carlo-Simulated Annealing Approach, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1996, 92:2065
- [117] Zones S I, Nakagawa Y, Yuen L T et al. Guest/Host Interactions in High Silica Zeolite Synthesis: $[5.2.1.0^{2.6}]$ Tricyclodecanes as Template Molecule, *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118:7558 ~ 7567
- [118] Lewis D W, Freeman C F, Catlow C R A. Predicting the Templating Ability of Organic Additives for the

- Synthesis of Microporous Materials, *J. Phys. Chem. B*, 1995, 99:11194~11202
- [119] Lewis D W, Catlow C R A, Thomas J M. Influence of Organic Templates on the Structure and on the Concentration of Framework Metal Ions in Microporous Aluminophosphate Catalysts, *Chem. Mater.* 1996, 8: 1112~1118
- [120] Lewis D W, Bell R G, Wright P A et al. Computer Modelling of the Structure and Synthesis of Microporous Materials, *Studies in Surface Science and Catalysis*. 1997, 105:2291~2298
- [121] Catlow C R A, Coombes D S, Lewis D W et al. Computer Modeling of Nucleation, Growth, and Templating in Hydrothermal Synthesis, *Chem. Mater.* 1998, 10:3249~3265
- [122] Lewis D W, Willock D J, Catlow C R A et al. De Novo Design of Structure-Directing Agent for the Synthesis of Microporous Solids, *Nature*. 1996, 382:604~606
- [123] Lewis D W, Sankar G, Wyles J K et al. Synthesis of a Small-Pore microporous Materials Using a Computationally Designed Template, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1997, 36:2675~2677
- [124] Cox P A, Stevens A P, Banting L et al. Molecular Modelling Studies of Zeolite Synthesis, *Studies in Surface Science and Catalysis*. 1994, 84:2115~2122
- [125] Cox P A, Casci J L, Stevens A P. Molecular Modelling of Templated Zeolite Synthesis, *Faraday Discuss.* 1997, 106:473~487
- [126] Boyett R E, Stevens A P, Ford M G et al. A Quantitative Shape Analysis of Organic Templates Employed in Zeolite Synthesis, *Zeolites*. 1996, 17:508~512
- [127] Kubota Y, Helmkamp M M, Zones S I, Davis M E. Properties of Organic Cations That Lead to the Structure-Direction of High-Silica Molecular Sieve, *Micro. Mater.* 1996, 6:213~229
- [128] Li J, Yu J, Yan W et al. Template Effects for the Formation of 2-D Layered Aluminophosphates with $\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}^{3-}$ Stoichiometry, *Chem. Mater.* 1999, 11:2600
- [129] Sastre G, Leiva S, Sabater M J et al. Computational and Experimental Approach to the Role of Structure-Directing Agents in the Synthesis of Zeolite: The Case of Cyclohexyl Alkyl Pyrrolidinium Salts in the Synthesis of β , EU-1, ZSM-11, and ZSM-12 Zeolites, *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107:5432~5440
- [130] Zhdanov S P, Samuelevich N N. Nucleation and Crystal Growth of zeolites in Crystallizing Aluminosilicate Gels. *Proceedings of the fifth International Conference on Zeolites*, Rees L V (Eds.) Heyden and Son Ltd. 1980, L 75~84
- [131] 冯守华, 李守贵, 徐如人等. 沸石分子筛的生成机理与晶体生长(XIII)-M-Si-ZSM-5型沸石自发成核晶化动力学模型, *高等学校化学学报*. 1985, 6(10):855~860
- [132] Subotic B, Bronic J. Modeling and Simulation of Zeolite Crystallization. *Proceedings from the Ninth International Zeolite Conference*. Butterworth-Heinemann (1992). Von Ballmoos R, Higgins J R, Treacy M M J, (Eds.) 1:321~328
- [133] Budd P M, Myatt G J, Price C. A Empirical Model for the Nucleation and Growth of Zeolites, *Zeolites*. 1994, 14:198~202

第七章 分子筛的制备、二次合成与修饰改性

第一节 分子筛的制备——微孔化合物的脱模

如在第四、五章微孔化合物的合成化学(上、下)中所阐述的,可以藉助水热合成与有机溶剂热合成等合成路线,晶化出为数繁多的具有特定骨架,组分元素与孔道结构(孔道的大小与尺寸、孔道的维数、形状与孔道的走向等等)的微孔化合物.其中除去部分硅铝酸盐(沸石型)之外,大部分微孔化合物的骨架结构中往往存在用作结构导向剂或模板剂的有机分子、金属配合物等客体分子.由于这些客体分子与分子筛骨架间往往形成氢键、范德华力以及在某些情况下有配键存在.因而如何将带有客体分子的微孔化合物脱去模板剂(“脱模”),制备成结构稳定,孔道畅通且有特定表面性质的分子筛是扩展分子筛类型及相关催化材料的关键问题.不同的制备路线中都包括着某些特定的科学问题.下面将分别进行讨论并且介绍有关的发展前沿.

7.1.1 高温灼烧法

将客体分子脱出微孔骨架最常用的途径是通过在高温下灼烧(一般在空气中 550°C 下)将有机分子氧化分解脱离骨架.然而,这一过程是一个强放热反应,如果处理不当,高温灼烧往往导致结构的部分破坏.例如, Da Z J^[1]等发现于 550°C 灼烧 BEA 型沸石,脱去模板剂 TEA 的同时,其结晶度将降低 25% ~ 30%. Corma A 等^[2]于 1994 年曾较为系统地研究过含杂原子分子筛的高温灼烧,他们发现在脱模板剂时,往往有杂原子或 Al 脱离骨架,导致表面酸性与相关催化性能的变化与降低等等.因而如何控制与改进灼烧条件,诸如灼烧温度与时间的控制,气氛的选择与流体力学的控制^[3],以及在热分解过程细致研究的基础上,开发新的灼烧途径等等,促使这条最常用的脱模板剂制备分子筛路线得到改进与完善,这是目前本领域的一个研究前沿.以前对于这条路线的改进有诸多方面,例如在氮气氛中,先在低温下脱去吸附水,再升至高温进行灼烧,脱去有机客体分子;再如在空气中缓慢升温($1^{\circ}\text{C}/\text{min}$)至 550°C 程序升温灼烧;如高温富氧灼烧以克服结焦现象等等,已在早期文献中有所报道.下面将举例,对于近期的进展,做些简单介绍.

7.1.1.1 二步灼烧法

2002年段雪^[1]等认为:一般的高温下灼烧往往总是快速升温,这将会导致下列后果:其一是有机客体分子的急速分解,导致晶格内压力骤然上升,致使骨架结构的损坏;其二是导致原骨架电荷平衡的破坏,致使骨架铝或杂原子逸出.为了避免上述问题的发生,他们提出了一种新的二步灼烧路线,操作步骤是,首先在低温 T_c 灼烧,然后再以一定速度升温至高温灼烧短时间.他们以Beta(BEA)型沸石为例,比较了二步法与常用高温灼烧法(550℃空气气氛下灼烧2h)的结果.二步法中 T_c 的确定是根据含TEA的Beta型沸石的热分解过程中200℃与290℃下,孔道中发生TEAOH与TEA⁺的热解离而确定的.即将Beta型沸石第一步在 $T_c = 290^\circ\text{C}$ 下,灼烧2h,然后再以5℃/min的升温速度,程序升温至550℃,且保持20min.用此种二步灼烧法制备的Beta型沸石分子筛,无论从结晶度与表面酸性来看,均优于通常的直接高温灼烧法脱TEA后,所得到的Beta型沸石,而且还发现Beta型沸石的表面酸性与 T_c 保持时间有关.这些基础研究,为二步灼烧法条件的调控提供了根据.

7.1.1.2 微波辐射二步灼烧法

为了尽量降低高温灼烧脱模板剂对于结构损坏的影响,段雪等提出了二步法的微波辐射脱除模板剂,仍旧以Beta型沸石的脱除TEA为例进行阐述.首先将样品在 $T_c = 200^\circ\text{C}$ 下灼烧3h,再于室温下,用微波辐射处理40min,然后将样品以5℃/min程序升温到550℃,并保持20min.藉此灼烧法所得到的Beta型沸石,其结晶度的降低与表面酸性优于常用的高温灼烧脱除TEA后,所得到的Beta型沸石.上述二种经改进的高温灼烧法用于ZSM-5, MCM-41也都获得了较好的效果.

7.1.2 化学反应法

藉助外加化学试剂(液相或气相)与无机微孔晶体孔道及腔中的有机客体模板剂分子,在温和条件下相作用,以制备结构完整且孔道畅通分子筛的“脱模”方法.化学试剂及相关的化学反应选择,一般应考虑到反应条件的温和性,产物尽量少且易于分离.

7.1.2.1 温和条件下臭氧的氧化脱除模板剂(简称氧化脱模)

1998年Keene, Matthew T J^[4]等提出在室温下以O₃(UV灯,6.8W 254与180nm)处理MCM-41样品24h,即可脱去模板表面活性剂CTABr(十六烷基三甲基溴化铵),经研究与空气中550℃下灼烧的MCM-41样品比较,前者具有更大的比表面及更窄一些的孔分布.2001年Mehn D等^[5]又将此方法应用于含杂原子

B-,Co-,CoAl-ZSM-5 与 Ga-MCM-22 微孔化合物孔道中模板剂的脱除,在 O_2/O_3 混合气流下,于 210°C 加热 3h 与经空气中 550°C 灼烧后的样品相比较,前者骨架中杂原子的存在状态基本不变,情况明显优于后者.由于 O_3 氧化能力强,因而应用此法可在温和条件,甚至在室温下,氧化分解有机分子,使结构的损坏明显降低,且具有处理方便,氧化产物一般为 CO_2 与 H_2O 等,对于环境污染不大等优点,是一条有前途的脱除模板分子的技术路线.

7.1.2.2 中温条件下的氨解脱模

季胺盐 TAA^+ 是合成高硅沸石的重要模板剂之一,如以 TMA^+ 为模板剂合成的高硅 A 型(NaTMA-A)与 Y 型沸石(NaTMA-Y), TMA^+ 位于 α 笼,超笼与 β 笼中,由于 TMA^+ 离子大,不易在温和条件下,特别对在 β 笼中的 TMA^+ ,由于 β 笼的 6MR 孔口小,因而更不易破笼而出或降解而脱出.以往的常规法,只能在 $500\sim 550^\circ\text{C}$ 长时间灼烧才能除去,往往导致结构的损坏.2002 年 Kühl G H 等^[6]开发出了一个在中温下,藉分子尺寸小的 NH_3 气与 TMA^+ 的作用,而脱除模板剂的方法,是在 250°C NH_3 气与 TMA^+ 作用生成 $CH_3\cdot NH_2$ 与 $(CH_3)_2\cdot NH$,它们能从超笼中逸出,此方法目前存在的问题是, β 笼中的 TMA^+ 在较高温度下,虽也能氨解,然而尺寸较大的降解产物 $(CH_3)_3\cdot NH$ 难于脱出,这个问题对 Na, TMA-A 型沸石来得更为突出,因为 α 笼的出口也仅为八元环,尺寸较大的分子即使从 α 笼中脱出也不容易,故使脱模板反应难于完全[见图 7.1(b)所示],目前在进一步研究改进.对 Na, TMA-Y 型沸石来说分解产物就较易逸出,如图 7.1(a)所示,在 $250\sim 300^\circ\text{C}$ 下加氨降解,一般在 3~4h 几乎进行完全.

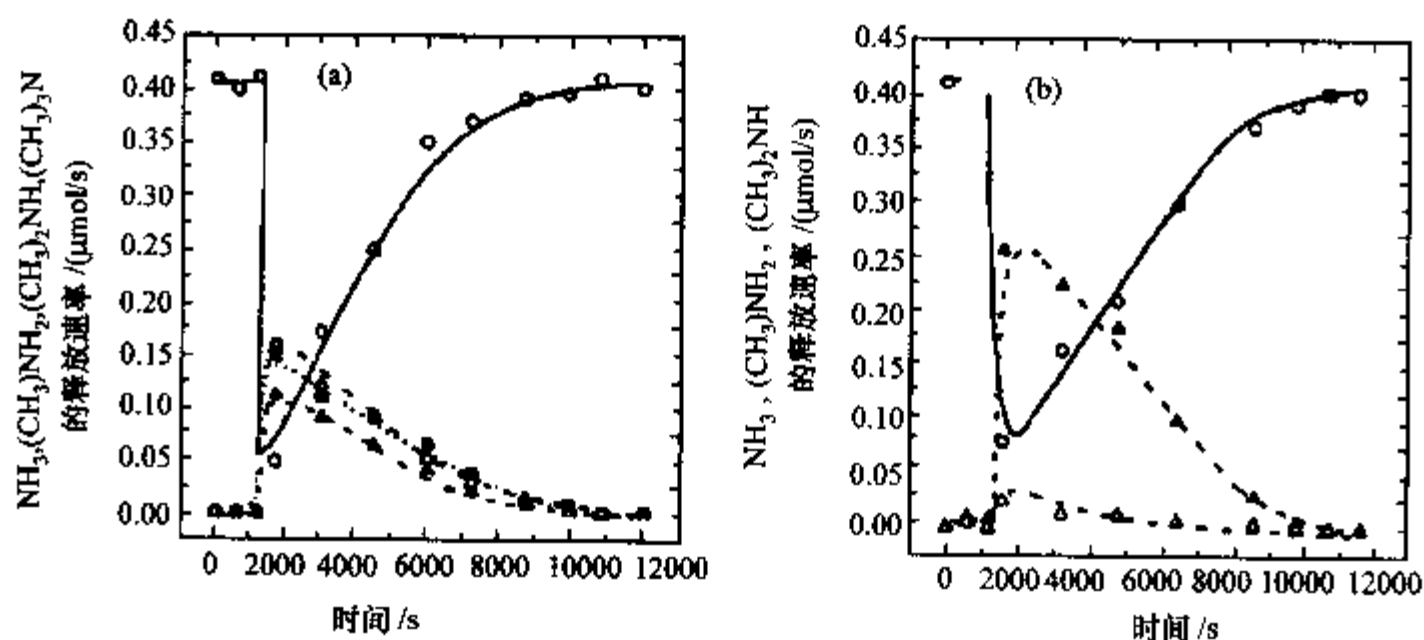


图 7.1 (a),(b)氨解产物的气相色谱图

(○) NH_3 ; (▲) CH_3NH_2 ; (△) $(CH_3)_2NH$; (■) $(CH_3)_3N$.

(a) NaTMA-Y($SiO_2/Al_2O_3 = 5.3$)于 300°C ; (b) NaTMA- α ($SiO_2/Al_2O_3 = 5.8$)于 250°C .

高温灼烧法与化学反应法,这两种从微孔化合物中脱除模板剂的路线,除上述的优缺点之外,还有一个几乎是共同的弱点,即是“脱模”对模板剂的破坏性,如果实验规模较大,而所用的模板剂,又是较为昂贵的,则整个分子筛生产的成本将会是较高的,且会导致环境的污染.因而近期有一些分子筛化学家,开始在进一步研究“脱模”的绿色工艺,即研究“脱模”与模板剂的回收结合起来.下面介绍有关这方面的研究进展.

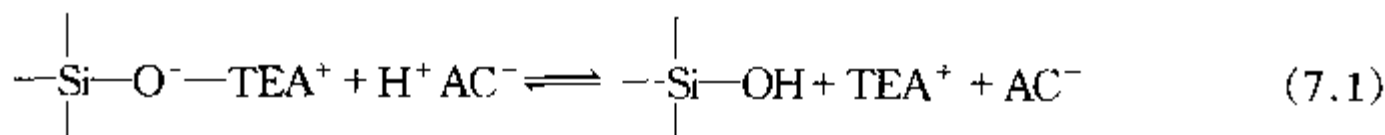
7.1.3 溶剂萃取法

应用溶剂萃取法,将模板剂或结构导向剂(SDA)从分子筛孔道中萃取回收方面的工作,最早是20世纪90年代初期由Whitehurst D D^[7]等应用于介孔材料M41S中,是从萃取回收其中的表面活性剂开始的,直至目前应用萃取法或经过改进的萃取法,已成为从介孔分子筛中回收表面活性剂的重要方法之一.然而如欲将溶剂萃取法用于微孔分子筛孔道中结构导向剂(SDA)的脱除与回收,则就困难多了,原因之一是由于SDA分子的尺寸与孔道相仿,难于在孔道中扩散与从孔口萃出;其二,由于SDA分子与微孔骨架间往往存在较强的相互作用,无法单纯只用溶剂将其萃取出.经改进后的溶剂萃取法,如用其他化学试剂调变萃取液的酸碱性或使其起到协同萃取效应,用以减弱SDA与骨架间的作用,或采取适当的扩孔等等改进后的溶剂萃取法,已经在微孔分子筛的“脱模”中,取得了一定的进展.1998年,Davis M E等^[8]应用溶剂萃取法,从Beta型沸石中脱TEAF获得相当成功,1999年Davis M E^[9]等又用类似的方法从与Beta型沸石具有同晶结构的微孔铝硅酸盐中脱TEAOH获得成功.2001年Davis M E^[10]等又比较细致地研究了具有中孔的MFI骨架结构与大孔Beta型沸石的骨架结构中结构导向剂(SDA)的萃取规律.下面列举二例并作一些简单的介绍,以进一步展示应用溶剂萃取法回收SDA以及该方法的应用前景.

7.1.3.1 Beta型沸石中结构导向剂的萃出

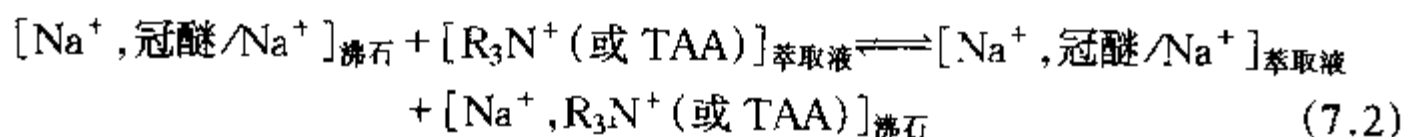
用TEAOH或TEAF作结构导向剂,合成出系列Si-Beta-OH⁻(F⁻),B-Beta-OH(F),Al-Beta-OH(F),在Beta型沸石骨架结构中,TEA⁺一般与SiO₄四面体中的O藉氢键相连.按常规藉助于550℃下高温灼烧氧化分解使TEA⁺脱除.1998年Davis M E等曾提出以乙酸水溶液(50% H₂O)为萃取溶剂藉助于550℃下,高温灼烧氧化分解,使TEA⁺脱除.1998年Davis M E等^[11]曾提出以乙酸水溶液(50% H₂O)为萃取溶剂借助反应协同水溶剂萃取并回收TEA⁺,其萃取一般在80℃下进行12~24h.经分离洗涤后再重复萃取,总萃出率可达90%^[10],其结构中很少出现缺陷.2001年Davis M E等又进一步研究了Si-BEA-OH(F),B-BEA-OH(F)与Al-BEA-OH(F)沸石中TEA的萃出规律,发现不论以TEAOH或TEAF为

SDA 合成全硅 BEA 沸石与含 B, 含 Al 的 BEA 沸石, 其萃出率: Si-BEA-OH(F) (>99%) > B-BEA-OH(F) (75% ~ 85%) > Al-BEA-OH(F) (45% ~ 49%). 作者认为造成含 B, Al 杂原子的 BEA 型沸石中难于将 TEA⁺ 全部萃出, 可能是由于 M-BEA-OH(F) 骨架中, 杂原子 (M = B, Al) 与 TEA⁺ 间的相互作用大于 Si(OSi)₄ 与 TEA⁺ 间的氢键作用, 从而使部分 TEA⁺ 在上述条件下不易从骨架萃出.



7.1.3.2 FAU 与 EMT 型沸石中结构导向剂冠醚的萃出^[12]

高硅 FAU 型 (Si/Al = 3.8) 与 EMT 型 (Si/Al = 3.8) 沸石, 可以用 15-冠醚-5, 与 18-冠醚-6 作为 SDA 合成出来, 其组成式分别为: Na₄₀Al₄₀ · Si₁₃₂O₃₅₄ (15-冠醚-5)₈ · (H₂O)₁₂₀, Na₂₀ · Al₂₀ · Si₇₆ · O₁₉₂ (18-冠醚-6)₄ · (H₂O)₆₀, 其沸石结构中部分 Na⁺ 与 15-冠醚-5 与 18-冠醚-6 结合成配阳离子, 部分 Na⁺ 居 β 笼与 D6R 笼中. 为了用萃取法回收骨架结构中昂贵的冠醚分子, 作者们设想了一个有季胺离子和质子化胺类离子参加的交换-萃取体系, 借助下列交换反应, 协同具有水或极性的萃取液将冠醚萃取回收:



作者试用了 Et₃N, Pr₃N, TMA⁺, Bu₃N, TEA⁺, TPA⁺ 的溶液 (pH ≈ 6) 为萃取体系, 在 190℃ 下萃取 6h, FAU 与 EMT 沸石中的 15-冠醚-5 与 18-冠醚-6 几乎全部被萃入水溶液中, 为 SDA 的循环使用工艺的创建提供了基础.

第二节 二次合成的概述

分子筛的修饰、改性主要依靠分子筛的二次合成 (secondary synthesis methods) 以下列功能与结构的要求为目的, 围绕: (1) 分子筛的酸性; (2) 分子筛的热稳定性与水热稳定性; (3) 分子筛的其他催化性能, 诸如氧化-还原催化性能, 配位催化性能等等; (4) 分子筛的孔道结构; (5) 分子筛的表面修饰与改性, 精细调变微孔骨架与抗衡离子的组成与结构, 选择方法与条件, 进行分子筛的再加工, 即所谓微孔骨架的二次合成, 以达到无法用直接一次合成得到的结果. 下面以八面沸石 (FAU 型) 为主要成分的裂化催化剂的催化性能 (以正己烷的裂解相对活性 K/K Std 来表示) 为例, 从表 7.1 可以看出分子筛的二次合成, 对其催化性能的重要影响.

表 7.1 经二次合成的 FAU 型沸石对正己烷的裂解活性

FAU 型催化材料	二次合成	K/K std
无定型硅铝	——	1
Na-X 型沸石	水热晶化	1.2
(RE,H)Y 型沸石	NaY 型沸石经稀土离子交换与焙烧	460
(RE,H)X 型沸石	NaX 型沸石经稀土离子交换与焙烧	7.800
H-Y 型沸石	Na-Y 型沸石经 NH_4^+ 交换高温焙烧脱氨	30.000
USY	NH_4 -Y 型沸石经高温水蒸气处理超稳化	23.000
USY*	USY 经化学脱铝	870.000

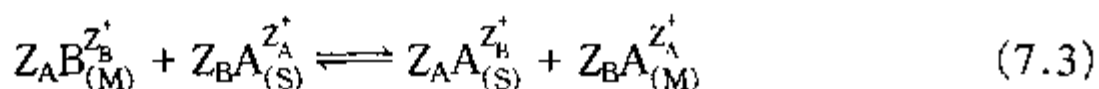
沸石分子筛的修饰与改性,从实质上说来是对于分子筛结构的修饰与进一步加工,即所谓的二次合成.影响分子筛性质与功能的,当然主要决定于沸石分子筛孔道的骨架结构,然而另一方面,在骨架中存在的抗衡阳离子,无论其种类,数量以及它们的离子交换性能,也能在相当程度上影响,甚至于改变与决定该分子筛的性质与功能,诸如分子筛的酸性,分子筛的孔隙度(porosity)与窗口孔径,分子筛的热稳定性与分子筛的诸多催化性能,均与沸石分子筛骨架结构中存在的阳离子紧密相关.例如 20 世纪 70 年代初, Vogt F 等^[14]就曾经说过“Stability of the Zeolite Structure, Both Thermal and Hydrothermal, Could be Achieved Through Ion Exchange With Multivalent Cation.”因此自 20 世纪中叶开始就陆续有不少的沸石化学家从事沸石的阳离子交换研究,对于沸石分子筛的离子交换性能,曾作过非常细致的系统研究^[15].在本章中将从下列四个方面介绍分子筛的主要二次合成与修饰改性问题:(1)沸石分子筛阳离子交换改性;(2)沸石分子筛骨架的脱铝改性;(3)分子筛骨架的杂原子同晶置换;(4)分子筛孔道与表面修饰.在介绍沸石分子筛骨架结构的修饰与再加工之前,作为二次合成的第一个问题,先就沸石分子筛的阳离子交换改性问题进行讨论.

第三节 沸石分子筛的阳离子交换改性

如表 7.1 中所列举的,以 Y 型沸石为基体的一代又一代新型裂解催化剂的进展来看,几乎每一代的发展,均与沸石分子筛的阳离子交换,改性紧密相关.下面将结合一些重要实例来进行讨论.

7.3.1 沸石分子筛阳离子交换的一些基本规律^[15]

其交换反应可表述如下:



式中： Z_A, Z_B 是交换阳离子 A 与 B 的价态电荷；(M) 与 (S) 表示沸石相与溶液相。交换阳离子在液相与沸石相中的当量分数¹⁾，分别为

$$A_S = \frac{Z_A \cdot m_S^A}{Z_A \cdot m_S^A + Z_B m_S^B} \quad (7.4)$$

$$A_M = \frac{\text{交换阳离子 A 的当量数}}{\text{沸石相中阳离子的总当量}} \quad (7.5)$$

式中， m_S^A 与 m_S^B 是阳离子 A 与 B 在平衡溶液中的重量摩尔浓度

故 $(A_M + B_M) = 1, (A_S + B_S) = 1$

描述沸石分子筛阳离子交换反应： $A_S + B_M \rightleftharpoons A_M + B_S$ 其特征是在一定温度下，由 A_M 与 A_S 作图，所得到的离子交换等温线 (ion exchange isotherms)，并总结了所有沸石分子筛的离子交换反应，发现离子交换等温线一共有 5 种类型，如图 7.2 所示。

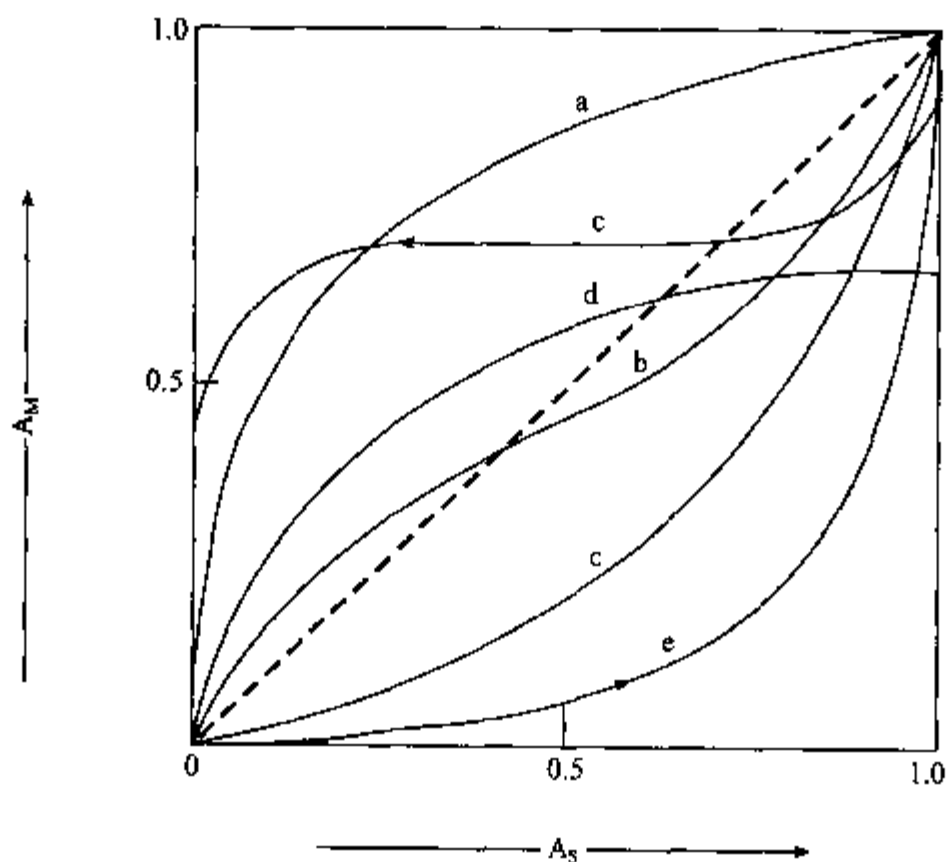


图 7.2 5 种离子交换等温线

沸石分子筛离子交换反应 $A_S + B_M \rightleftharpoons A_M + B_S$ 的离子交换等温线

- a. 交换进入沸石分子筛的选择性 $A > B$;
- b. 随 A_S 的增大，进入沸石相的选择性，在前期 $A > B$ ，随后即发生逆变 $A < B$;
- c. 交换进入沸石分子筛相的选择性 $A < B$;

1) 当量是表示元素或化合物相互反应时重量比例的一种数值。当量浓度指 1L 溶液中所含溶质的克当量数，常用符号 N 来表示。例如，1L 含 H_2SO_4 98g 的溶液，其当量浓度为 $2N$ 。

d. 最大交换度 $\chi_{\max} < 1$;

e. 由于形成两种沸石分子筛相, 离子交换等温线出现滞后效应.

描述沸石分子筛阳离子交换特征的, 除了 5 种类型的(图 7.2 中 a, b, c, d, e)离子交换等温线之外, 还有两个物理量, 也是很重要的. 其一为选择性(selectivity), 可以从离子交换等温线中测得, 也可用有理选择系数(rational selectivity coefficient) K_B^A 来表示.

$$K_B^A \equiv \frac{A_M^{Z_B} \cdot B_S^{Z_A}}{B_M^{Z_A} \cdot A_S^{Z_B}} \quad (7.6)$$

当用活度系数校正后:

$$K_B^A = \frac{A_M^{Z_B} \cdot B_S^{Z_A}}{B_M^{Z_A} \cdot A_S^{Z_B}} \cdot \frac{\gamma_B^{Z_A}}{\gamma_A^{Z_B}} \quad (7.7)$$

$$K_B^A = K_B^A \frac{[\gamma_{\pm BY}^{(Z_B+1)}]^{Z_A}}{[\gamma_{\pm AY}^{(Z_A+1)}]^{Z_B}} \quad (7.8)$$

$\gamma_{\pm AY}^{Z_A}$ 与 $\gamma_{\pm BY}^{Z_B}$ 为溶液中电介质的平均摩尔活度系数(mean molal activity coefficient)

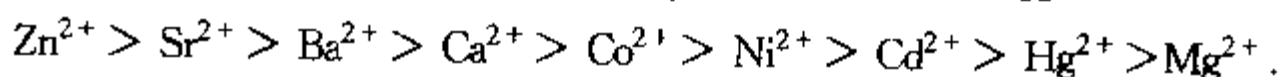
其二为交换容量(exchange capacity)

$$\chi = \frac{\text{交换进入沸石相的阳离子当量}}{\text{沸石相中 Al 克原子当量}} \quad (7.9)$$

式中, χ_{\max} 为最大交换容量, 从 5 种类型的离子交换等温线来看, 只有 D 型的 $\chi_{\max} < 1$.

由于 A 型(LTA)与八面沸石(FAU)(X 型与 Y 型沸石)往往通过阳离子交换来二次合成具有重要实用价值的催化与吸附材料, 诸如 3A, 4A 与 5A 分子筛与氢型、稀土、铵型-Y 与-X 型沸石等等. 因此, 再简单地介绍一些有关 Na-A 与 Na-Y 型沸石的离子交换特性. Na-A 型分子筛的离子交换特性见表 7.2. 下面选择三个体系, 展示它们在 25°C 时的离子交换等温线与选择性实验, 如图 7.3 和图 7.4 所示.

对 Na-A 型沸石而言, 在 25°C, 0.2mol/L 等摩尔交换时, 其交换选择性顺序一般为



Na-Y 型分子筛的离子交换特性, 参阅表 7.3.

表 7.2 NaA 型分子筛常见的离子交换反应

交换反应	浓度	$t / (^\circ\text{C})$	离子交换等温线类型	χ_{\max}
$\text{Na}^+ \rightarrow \text{Li}^+$	$0.1m^{1)}$	25	C	1.0
$\text{Na}^+ \rightarrow \text{K}^+$	$0.1m$	25	B	1.0
$\text{Na}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$	$0.2N$	25	C	1.0
$\text{Na}^+ \rightarrow \text{Cs}^+$	$0.1m$	25	D	0.45
$\text{Na}^+ \rightarrow \text{Rb}^+$	$0.1m$	25	D	0.68
$\text{Na}^+ \rightarrow \text{Ag}^+$	$0.1N$	25	A	1.0
$\text{Na}^+ \rightarrow \text{Tl}^+$	$0.1N$	25	A	1.0
$\text{Na}^+ \rightarrow \frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}$	$0.1N$	25	A	1.0
$\text{Na}^+ \rightarrow \frac{1}{2}\text{Sr}^{2+}$	$0.1N$	25	A	1.0
$\text{Na}^+ \rightarrow \frac{1}{2}\text{Ba}^{2+}$	$0.1N$	25	A	1.0
$\text{Na}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{N}^+\text{H}_3$	$0.5N$	100	D	0.43
$\text{Na}^+ \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{N}^+\text{H}_3$	$0.5N$	100	D	0.29
$\text{Na}^+ \rightarrow n\text{-C}_3\text{H}_7\text{N}^+\text{H}_3$	$0.5N$	100	D	0.12
$\text{Na}^+ \rightarrow \frac{1}{2}\text{Cd}^{2+}$	$0.1N$	25	A	1.0
$\text{Na}^+ \rightarrow \frac{1}{2}\text{Zn}^{2+}$	$0.1N$	25	A	1.0
$\text{Na}^+ \rightarrow \frac{1}{2}\text{Ni}^{2+}$	$0.1N$	25	A	0.8
$\text{Na}^+ \rightarrow \frac{1}{2}\text{Co}^{2+}$	$0.1N$	25	A	0.89

1) $1m = 1\text{mol/L}$.

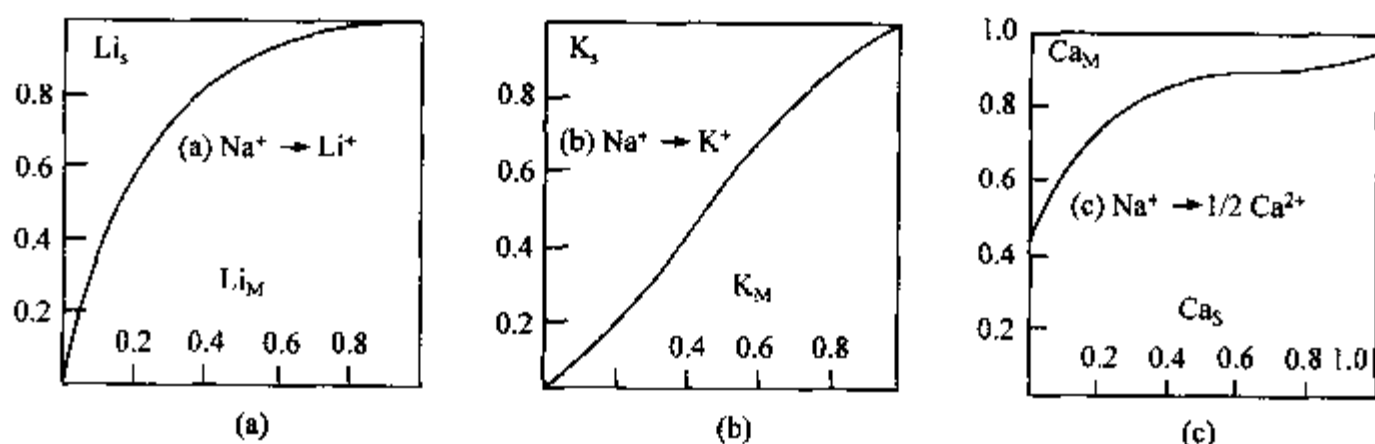


图 7.3 25°C 下 Na-A 型沸石的离子交换等温线
交换离子浓度 0.1mol/L (a), (b), 0.1mol/L (c).

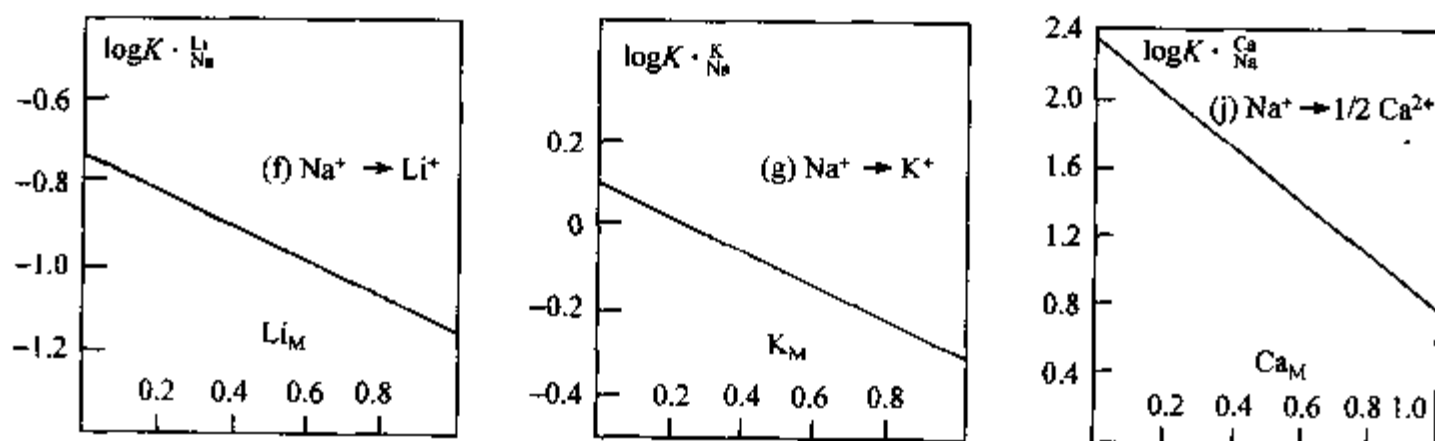


图 7.4 NaA 形沸石的离子交换选择性
(条件如图 7.3 所示)

表 7.3 Na-Y 型分子筛常见的离子交换反应

离子交换反应		浓度	t/°C	离子交换等温线类型	χ_{\max}
$\text{Na}^+ \rightarrow \text{Li}^+$	a ¹⁾	0.1N	25	C	1.0
$\text{Na}^+ \rightarrow \text{K}^+$	a	0.1N	25	B	1.0
$\text{Na}^+ \rightarrow \text{Rb}^+$	a	0.1N	25	D	0.68
$\text{Na}^+ \rightarrow \text{Cs}^+$	a	0.1N	25	D	0.68
$\text{Na}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$	a	0.1N	25	D	0.68
$\text{Na}^+ \rightarrow \text{Ag}^+$	a	0.1N	25	A	1.0
$\text{Na}^+ \rightarrow \text{Tl}^+$	a	0.1N	25	D	0.68
$\text{Na}^+ \rightarrow \frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}$	c ³⁾	0.1N	25	D	0.68
$\text{Na}^+ \rightarrow \frac{1}{2}\text{Sr}^{2+}$	b ²⁾	0.1N	25	D	0.68
$\text{Na}^+ \rightarrow \frac{1}{2}\text{Ba}^{2+}$	b	0.1N	25	D	0.68
$\text{Na}^+ \rightarrow \frac{1}{3}\text{La}^{3+}$	b	0.3N	25	D	0.69

注:1) Na-Y 型沸石单位晶胞中含有 50 个 Al 原子, Si/Al=2.84;

2) Na-Y 型沸石单位晶胞中含有 51 个 Al 原子, Si/Al=2.77;

3) Na-Y 型沸石单位晶胞中含有 57 个 Al 原子, Si/Al=2.38.

下面我们介绍在 25°C 与 82°C 下 La^{3+} -Na(X, Y) 型沸石离子交换等温线^[16](图 7.5).

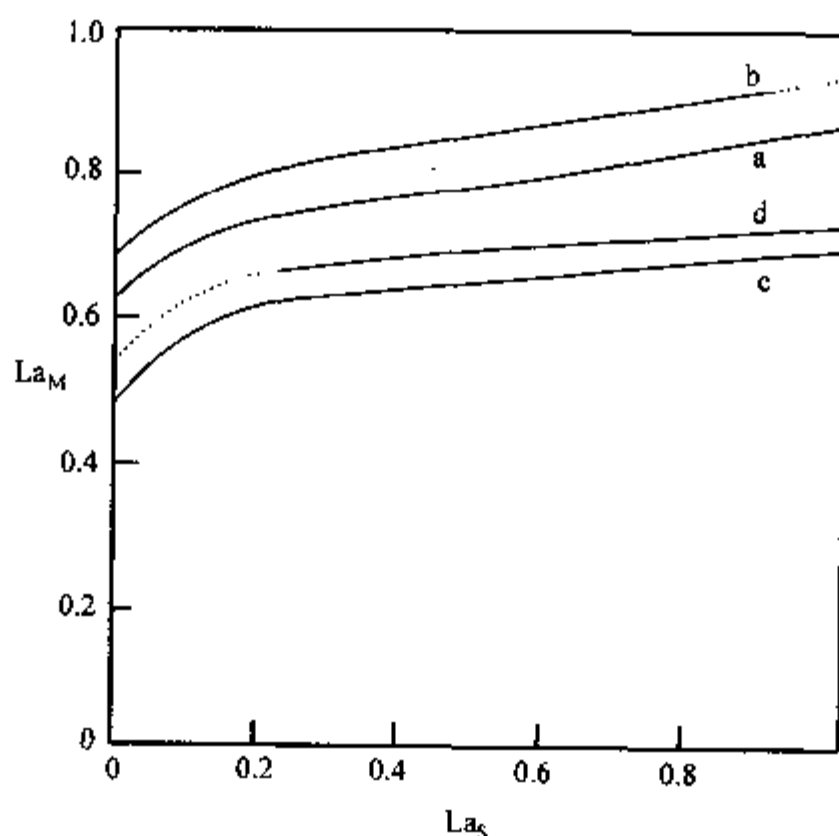


图 7.5 25°C 与 82°C 下, La^{3+} -Na(X, Y) 型沸石体系的离子交换等温线

曲线 a, b 分别为 25°C 与 82°C 下 La^{3+} -NaX 体系的离子交换等温线, 离子溶液浓度为 0.3mol/L, NaX 的 Si/Al=1.26; 曲线 c, d 分别为 25°C 与 82°C 下, La^{3+} -Na-Y 体系离子交换等温线, 离子溶液浓度: 0.3mol/L, Na-Y 组成 Si/Al=2.76.

NaX型和NaY型沸石上几种一价阳离子的交换等温线如图7.6和图7.7所示.从曲线上可以看出,在NaX型沸石上交换度低于40%时,离子交换选择性顺序为

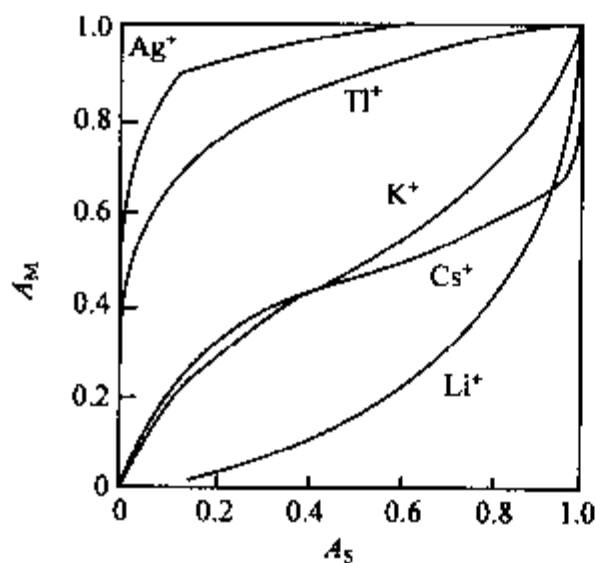


图7.6 一价阳离子在NaX型沸石上离子交换等温线
25℃,总摩尔浓度0.1mol/L.

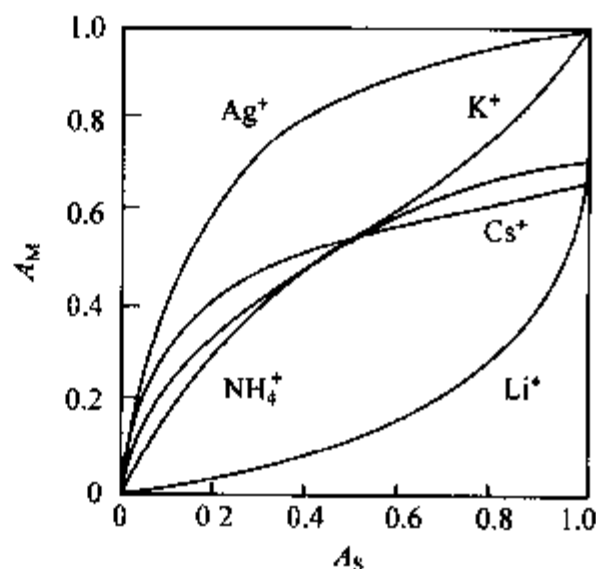


图7.7 一价阳离子在NaY型沸石上离子交换等温线
25℃,总摩尔浓度0.1mol/L.



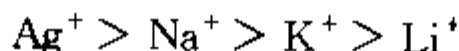
而交换度大于40%时为



在NaY型沸石上,交换度小于约60%时,离子交换选择性顺序为



其中 Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ 的最大交换度为68%,约相当于NaY型沸石晶胞中的56个 Na^+ 有40个被交换下来(分布于超笼中);而分布在六角棱柱笼(D6R)内的16个 Na^+ 不能交换.交换度大于68%时,还有几种阳离子可交换 Na^+ ,其交换选择性顺序为



Ag^+ (半径1.26Å), K^+ (1.33Å), Li^+ (0.60Å)能全部交换NaY型沸石中的 Na^+ ,说明它们有可能通过沸石的方钠石笼与D6R笼中6MR,因为25℃时方钠石笼的晶孔有效孔径可达到2.5~2.6Å.

从 Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} 等二价阳离子在NaX型和NaY型沸石上的交换等温线得到,在NaX型沸石中交换可达82%,相当于晶胞中的86个 Na^+ 有70个被交换;在NaY型沸石中交换度可达68%,相当于晶胞中56个 Na^+ 有40个被交换,而位于D6R笼中的16个 Na^+ 不能或不易被交换.因此,在沸石的离子交换过程中,常常出现一个快扩散和一个慢扩散过程.如 Ca^{2+} 交换NaX型沸石是,在25℃,经24h,交换度就可达82%~85%,再继续交换4d, Na^+ 才可全部被交换.

7.3.2 LTA 型沸石的离子交换改性

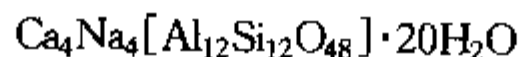
其典型组成为： $\text{Na}_{12} \cdot [\text{Al}_{12} \cdot \text{Si}_{12} \cdot \text{O}_{48}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ 的 LTA 型沸石，由于 $\text{Si}/\text{Al} = 1$ ，因此是所有沸石中，具有最大离子交换容量的分子筛。从表 7.2 中可以看出，除去少量离子半径很大的阳离子与一些质子化以后的有机胺阳离子外，其 χ_{max} 一般均为 1。其次，由于 Na-A 型的孔径为 4\AA ，是属于孔径较小的沸石分子筛，因而经离子交换后，交换离子的数目，大小与位置都会对原 LTA 型分子筛的孔径产生较大程度的影响。例如经 Cs^+ 、 K^+ 与 Ca^{2+} 交换后的 A 型分子筛孔径变为 2\AA 、 3\AA 与 5\AA ，故商业上分别称 KA 型，NaA 型与 CaA 型沸石为 3A、4A 与 5A 型沸石。由于 LTA 型沸石具有上述离子交换特征，易于通过离子交换，使沸石孔径大小发生明显变化且由于经阳离子交换后，阳离子的大小尺寸（半径）、电荷、阳离子的极化与变形性质以及它们对骨架电场均匀性的影响，将决定与影响分子筛的吸附与催化等性能。下面以吸附性能为例进行介绍：首先是选择性；其次对吸附质分子的吸附速度以及它们的吸附容量也有重要影响从而使分子筛改性，且利用性质的改变使其广泛地分别应用于不同的气体干燥、净化与分离以及某些择形催化反应上。

7.3.2.1 5A(CaA 型)分子筛

经 Ca^{2+} 离子交换后的 NaA 型分子筛骨架中， Na^+ 由于被 Ca^{2+} 离子交换，使得骨架中阳离子数目、大小、与位置均发生变化，从而导致孔径与相关电荷分布的改变（如图 7.8 所示），现具体介绍如下。

原晶胞中含 12 个钠离子，其中 8 个钠离子分布在 8 个六元环附近；其余的 4 个钠离子分布在 3 个八元环窗口附近，也就是说，其中一个八元环附近可能被两个钠离子占据。

由于在八元环上钠离子分布偏向一边，阻挡了八元环孔道的一部分，使得八元环的有效孔径为 4\AA 。当用 Ca^{2+} 置换 Na^+ 时，一个 Ca^{2+} 可以置换两个 Na^+ 。这样，当每个晶胞中有 4 个 Na^+ 被两个 Ca^{2+} 置换后，就有一个八元环位置上的 Na^+ 移走了。八元环的孔径扩大到 5\AA ，称 5A 型分子筛。当 NaA 中的 Na^+ 离子被交换 70% 时，晶胞中的 3 个八元环全部空出，其典型组成为



脱水后 5A 分子筛：在 8 个六元环中有 4 个六元环被 Na^+ 所占据，另外 4 个被 Ca^{2+} 占据。 Ca^{2+} 处在六元环的平面上，而 Na^+ 处在距离六元环平面约 0.4\AA 处，偏于 α 笼一侧。这个现象说明，在此种条件下，沸石孔径变化的决定因素是 Na^+ 被

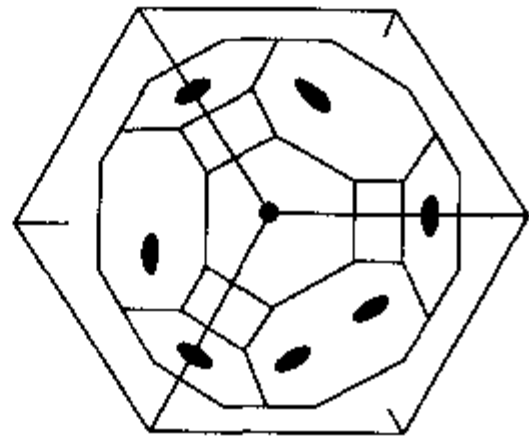


图 7.8 4A 分子筛中钠离子的分布
图中●表示 Na^+ 。

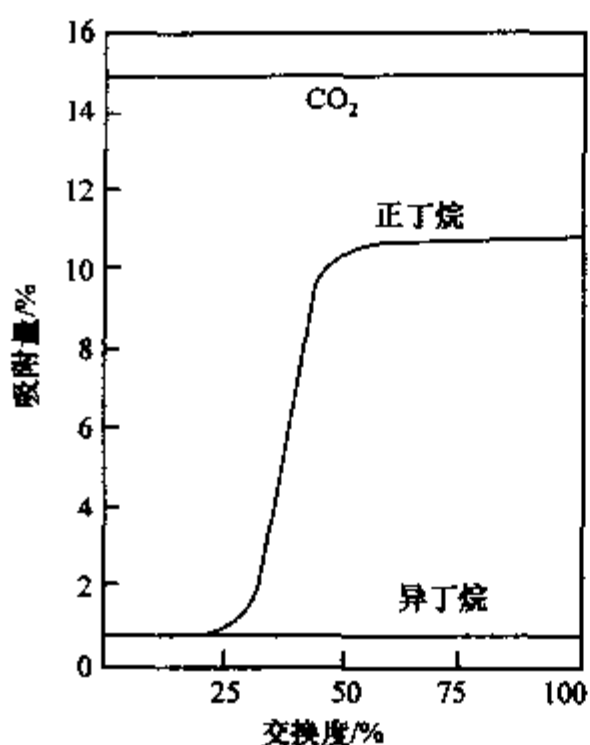


图 7.9 Ca^{2+} 交换度对吸附量的影响

吸附条件: 25°C , 700mmHg .

($1\text{mmHg} = 1.33322 \times 10^2\text{Pa}$, 下同)

Ca^{2+} 所交换.

图 7.9 为用 Ca^{2+} 交换 A 型沸石中的 Na^{+} 时的吸附情况, 可用来说明 NaA 型沸石随 Na^{+} 被 Ca^{2+} 交换后孔径变化情况. NaA 型沸石孔径为 4\AA , 分子直径为 2.8\AA 的 CO_2 分子可以进入, 而直径为 4.9\AA 的正丁烷以及 5.6\AA 的异丁烷都进不去. 当 Na^{+} 被 Ca^{2+} 交换三分之一以后, 正丁烷吸附量急剧上升, 这是由于阳离子数目减少, 位置空出, 沸石孔径变大到 5\AA 左右了. 但对异丁烷仍不能吸附, 这个现象说明, 在此种条件下, 沸石孔径变化的决定因素是 Na^{+} 被 Ca^{2+} 所交换.

沸石的孔径大小决定了可以进入晶穴内部的分子的大小. 例如用正己烷(直径为 4.9\AA)和分子直径大于 5\AA 的苯、四氢萘、甲

基环己烷的混合物, 在 5A 分子筛上的吸附结果如图 7.10 所示. 从图上可以看出, 5A 分子筛可选择吸附正己烷分子. 和其他吸附剂对比的情况如表 7.4 和 7.5 所列, 从表上可看出沸石对不同大小的分子表现出明显的选择性吸附.

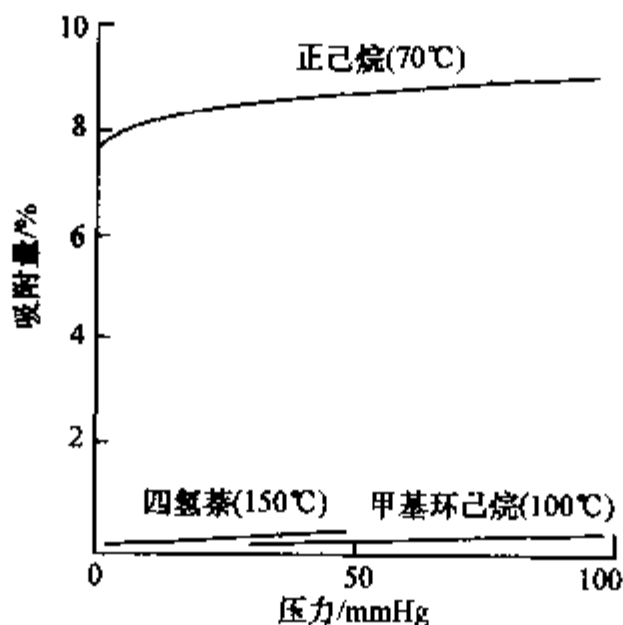


图 7.10 5A 分子筛的选择吸附

经进一步总结经 Ca^{2+} 交换后的 LTA 型沸石可选择性地吸附 4A 分子筛不能吸附的正丁醇及其以上的高级正构醇类; 正丁烯及其以上的正构烯烃; 丙烷及 $\text{C}_4 \sim \text{C}_{14}$ 的正构烷烃, 和环丙烷等. 其次由于骨架中二价 Ca^{2+} 的存在促使 5A 沸石对极性分子与不饱和化合物有较高的吸附选择性.

表 7.4 烃类的吸附

吸附质	温度/℃	压力 (mmHg)	吸附量/%		
			5A	硅胶	活性炭
正丁烷	25	47	9.8	3.4	24
异丁烷	25	98	0.5	4.8	26
苯	25	50	0.5	35	44

表 7.5 醇类的吸附

吸附质	温度/℃	压力 (mmHg)	吸附量/%		
			5A	硅胶	活性炭
正丁醇	25	2.0	12.6	27	39
仲丁醇	25	3.0	1.4	21	21
异丁醇	25	1.5	0.3	25	24

在吸附过程中,沸石的孔径大小不是唯一的因素.含有极性基团如 $-\text{OH}$,

$\diagup \text{CO}$, $-\text{NH}_2$, 或含可极化的基团如
 $\diagup \text{CO}=\text{CO} \diagdown$, C_6H_5- 的分子等,能与沸石表

面发生强烈的作用,其中阳离子给出一个强的局部正电场,吸引极性分子的负极中心,或是通过静电诱导使可极化的分子极化或变形.极性愈强的或愈易被极化的分子,也就愈易被沸石吸附.

在极性分子和非极性分子,如 CO 和 Ar 的混合物中,二者的直径接近,都小子 4\AA ;沸点也接近(CO 为 -192°C , Ar 为 -186°C),但 CO 是极性分子,而 Ar 是非极性分子,在 5A 型沸石上的吸附曲线如图 7.11 所示,从图中曲线可以看出 CO 的吸附量远大于 Ar .

5A 沸石由于 Ca^{2+} 的存在,使不饱和的分子在 5A 上也有较大的亲和力,图 7.12 为乙炔在几种吸附剂上的吸附等温线,从图中可以看到 5A 分子筛较硅胶、活性炭有较强的吸附不饱和烃的能力.

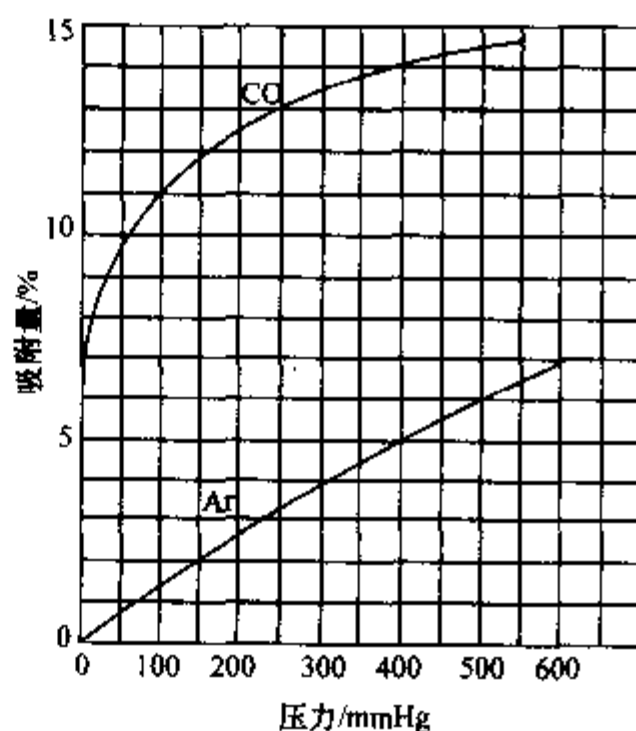


图 7.11 5A 型沸石上吸附等温线(-75°C)

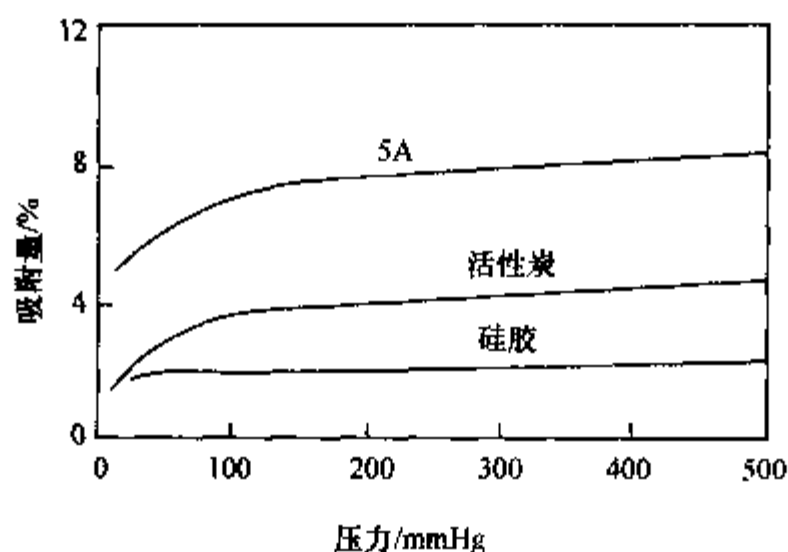


图 7.12 乙炔吸附等温线(25℃)

水是极性很强的分子,因而经 Ca^{2+} 交换后的 5A 分子筛对水有很强的亲和力,且与其他干燥剂比较有其突出的优点:即在较低的水分压下,如在 2×10^{-4} mm Hg 柱下,它作为干燥剂其吸水量(14.0%),优于其他干燥剂:4A(10.3%),13X 型(11.7%), Al_2O_3 (2.0%);在较高的温度下,如 5A 分子筛,100℃ 下吸水量还有 13%,甚至 200℃ 下,仍能保留 4% 的吸水量,而在 100℃ 的条件下硅胶, Al_2O_3 等重要干燥剂的水吸附量已接近为零,最后 5A 分子筛在高速气流中仍保持相当高的吸水效率.因此 5A 分子筛已被广泛用来作为空气的中压与高压吸附脱水干燥剂,作为工业重要原料的稀有气体和永久性气体的重要干燥剂.

由于上述特点,经 Ca^{2+} 交换后 5A 分子筛已被大量用来作为工业上的重要选择吸附剂,被广泛地应用于工业吸附分离过程中,进行各种液体和气体的分离或净化.5A 型沸石,由于对气体能快速吸附,因此既适用于等温吸附分离,如用于 N_2 - H_2 分离, N_2 -He 分离,富 O_3 空气的制取和氧-氮分离, H_2 的净化等等,也可用于变温吸附分离.如用深冷法从天然气中提取 He 时,其中用 5A 分子筛吸附脱除 CO_2 等等,以及用于液体物质的分离和净化等等.

炼油工业中,分子筛脱蜡是以 5A 型分子筛作为主要吸附剂,它将石油馏分中正构烷烃,与非正构烷烃分离.正构烷烃分子的临界截面直径是 4.9Å ,而异构烷烃、环烷烃和芳香烃分子的临界截面直径均大于 5Å .

再如石油和石油气中的脱硫,5A 分子筛也是一种极优良的吸附材料.同时 CaA 型沸石或其改性材料,也可作为催化剂应用于某些择形催化反应^[16].

下面将简单进行介绍以 Ca^{2+} 交换 NaA 型沸石生产 5A 分子筛,其基本操作过程是将刚生产的 NaA 型沸石,过滤,洗涤至洗涤水的 pH 值为 11~12 后,在 NaA 型沸石的湿滤饼中加入稍超过等当量的氯化钙溶液,浓度为 CaCl_2 200 克/升(等当量是按理论量计算,将 NaA 型沸石中的 Na^+ 全部用 Ca^{2+} 交换时所需要的 Ca^{2+} 的

量),搅拌加热至沸,继续交换 30~40 分钟.然后过滤,洗去氯离子, Ca^{2+} 交换度为 70% 左右.加入超过等当量的 Ca^{2+} 用量可根据洗涤水的碱度估算.使加入过量的氯化钙与这部分碱反应,生成少量的氢氧化钙,它对以后成型的强度等有利.产物经 110°C 干燥后,最后经焙烧活化.

7.3.2.2 3A(KA 型)分子筛

KA 型分子筛,商业上称 3A 型分子筛,其组成为 $0.75\text{K}_2\text{O}\cdot 0.25\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$,有效孔径为 $0.30\sim 0.33\text{nm}$,比表面大,热稳定性优良,也是一种优良的选择性吸附剂.它是藉 K^+ 盐交换 NaA 型分子筛中的 Na^+ ,二次合成加工而成的. $\text{K}^+ \text{NaA} \rightleftharpoons \text{KA} + \text{Na}^+$,其离子交换特性如图 7.13 所示.等温线属 B 型, $\chi_{\text{max}} = 1$,由于 K^+ 的离子半径 (1.33\AA) 比 Na^+ 的离子半径 (0.95\AA) 大,因此当 K^+ 藉交换进入 NaA 型沸石骨架时, K^+ 代替 Na^+ 占据八元环的位置,在一定程度上,阻挡了八元环孔口,使 LTA 型沸石的窗口孔径由 4\AA 减小为 3\AA ,因此称 3A 型分子筛,这从图 7.13 可以明显地看出.

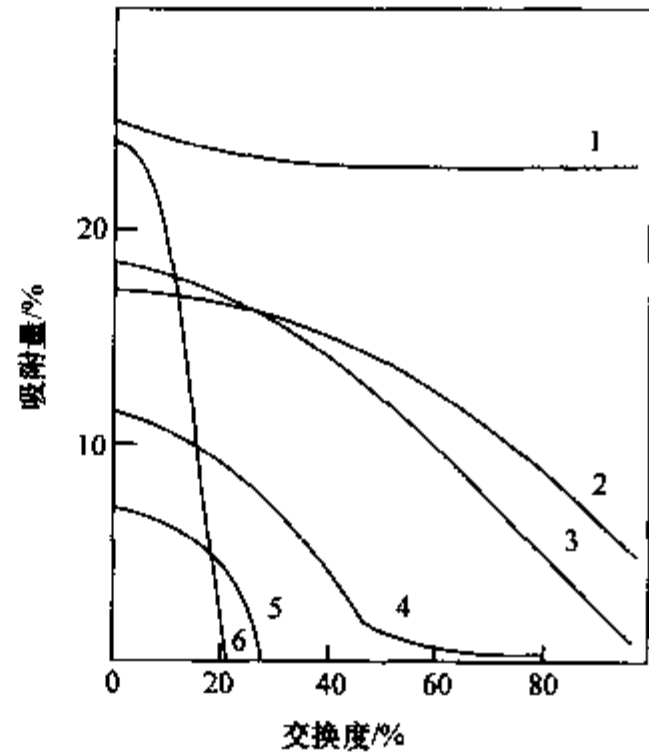


图 7.13 K^+ 交换度对吸附量的影响
1. H_2O (4.5mmHg , 25°C); 2. CH_3OH (4mmHg , 25°C); 3. CO_2 (700mmHg , 25°C); 4. C_2H_4 (700mmHg , 25°C); 5. C_2H_6 (700mmHg , 25°C); 6. O_2 (700mmHg , -183°C).

4A 分子筛中的 Na^+ 被 K^+ 交换 25% 左右时,沸石孔径明显减少,表现为多数吸附质的吸附量下降,最后小到只剩下极性的水分子可以进入了.

KA 型分子筛主要应用于石油裂解气和天然气的干燥.

石油气含有大量烃类,尤其是烯烃,在干燥过程中吸附于一般吸附剂的微孔内,聚合和裂解成焦质,阻塞孔道,因而降低吸附性能,缩短使用寿命.而分子筛用于石油气的干燥,则没有这些缺点.因为分子筛孔径小而且均匀,特别是在选用小孔径分子筛,如 3A 分子筛,可以只吸附水分,而不吸附大分子烃类.以 3A 分子筛和其他干燥剂,诸如硅胶、低密度与高密度氧化铝等在石油裂解气干燥过程中应用的结果相比较,充分显示 3A 型分子筛的优越性.再如,在干燥石油气体、烯烃的深冷分离原料气时,3A 型分子筛充分显示其选择性吸附水,而不吸附烯烃的优越性,它是被广泛应用的优良干燥剂.下面我们将 4A, 3A 与 5A 型分子筛的制备流程示于图 7.14.

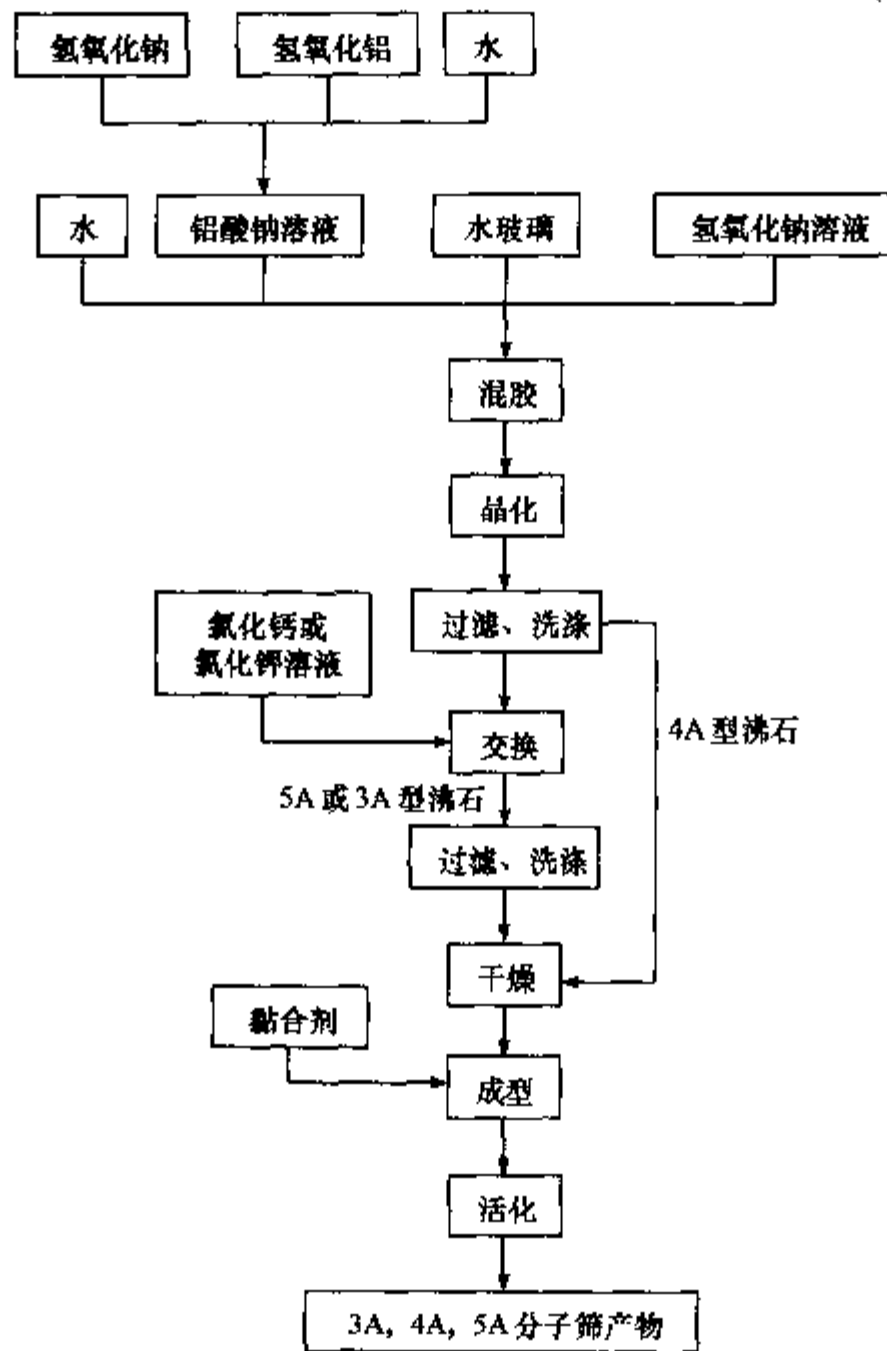


图 7.14 A 型沸石的制备流程示意图

7.3.3 FAU 型分子筛的离子交换改性

以稀土(RE 指混合稀土)盐类交换后的八面沸石(Y 型与 X 型),是石油炼制中最为重要的裂解催化剂的主要活性组分.从表 7.6 所列举的不同离子交换的八面沸石对于正己烷的裂解活性(α)可以看出 NaFAU 经稀土交换二次合成后,面获得的稀土八面沸石,其活性较 CaA 型八面沸石大 10 000 倍以上,且活化温度能有较大的下降,这是由于裂解催化活性主要决定于催化剂的酸性,经稀土离子交换后的 Y 型分子筛表面酸强度的分布,甚至比 HY 型沸石更广,而且随着交换度的增大,酸中心的强度也更大,甚至可以出现 $H_0 \leq -12.8$ 的强酸中心.其次,经三价 RE^{3+} 离子交换后的 RE-Y 型沸石其热稳定性与水热稳定性均高于一价与二价阳离子交换的 Y 型沸石.如以硅铝比为 5 的 NaY 沸石与经交换后的 REY 相比,晶格

破坏温度能提高 200℃ 以上。

表 7.6 不同离子交换后的八面沸石对正己烷的裂解活性(α 值)

催化材料	交换离子	温度/℃	α 值
无定形硅铝	—	540	1.0
八面沸石	Ca^{2+}	530	1.1
八面沸石	NH_4^+	350	6.400
八面沸石	La^{3+}	270	7.000
八面沸石	Re^{3+}	< 270	> 10.000
八面沸石	$\text{Re}^{3+}, \text{NH}_4^+$	< 270	> 10000

因而,自 20 世纪 60 年代起,经混合稀土盐类交换过的 Y 型沸石(REY)成为裂解催化剂的主要活性组分,然而由于温和条件下,其交换容量有限(图 7.5 及表 7.3)而 $\chi_{\max} = 0.69$,因而催化剂制备时,需经再次交换与焙烧.为了深入了解其过程并考虑到稀土矿物资源与稀土的加工产物大量出自中国,因而有必要进一步进行研究.下面以 La^{3+} -NaY 交换体系为对象,对于稀土八面沸石交换体系作一较为深入的介绍,以便对于稀土八面沸石的交换生成,有一较为深入的了解,且能为以

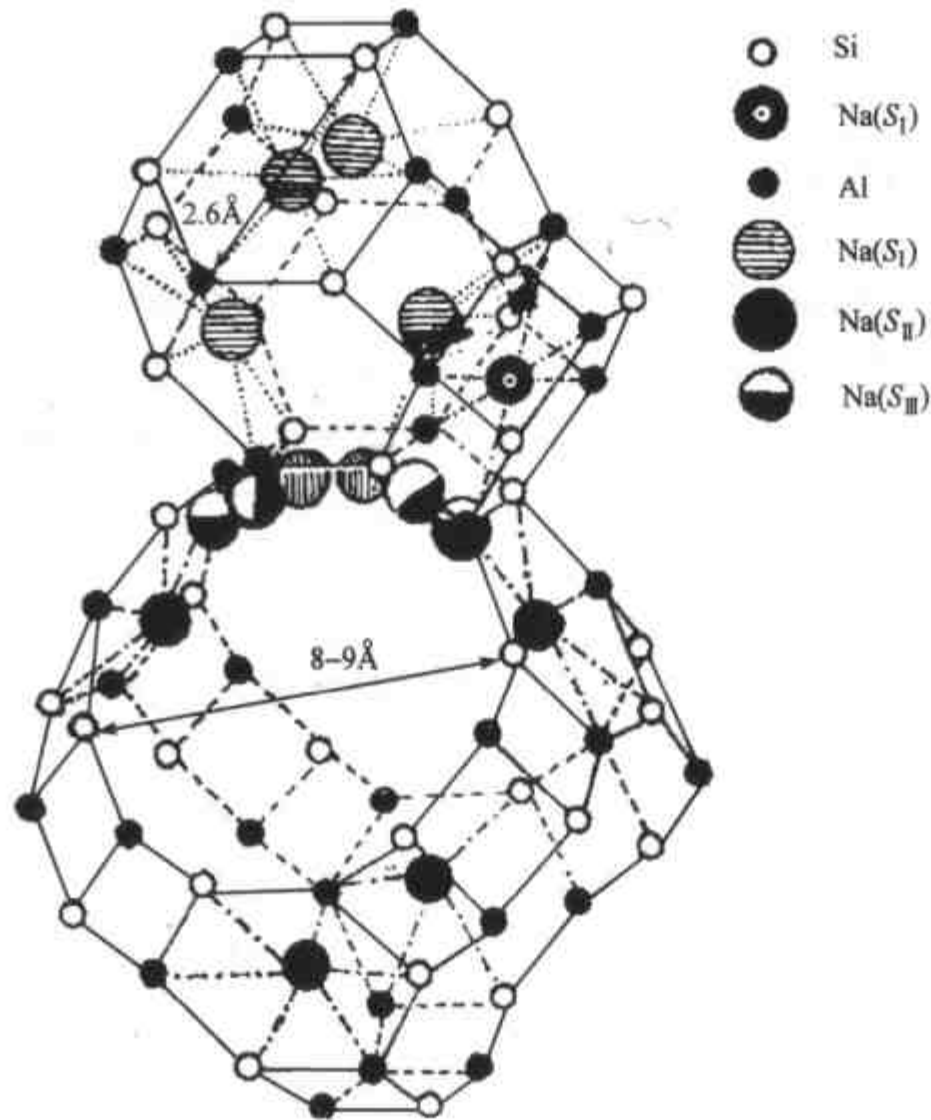


图 7.15 八面沸石骨架结构中 Na^+ 的位置

REY 型为活性组分的裂解催化剂的进一步发展提供指导。

关于 La^{3+} -NaY 型沸石的水热离子交换反应, Sherry H S^[17] 等曾作过研究. 1968 年 Sherry H S 曾提出过对交换反应机理的设想, 他们根据 25℃、82℃ 时所测得的离子交换等温线(见图 7.5)得出最大交换度(χ_{\max})为 0.69 左右. 如按他们实验用的 NaY(单位晶胞组成为 $\text{Na}_{51}[(\text{AlO}_2)_{51}(\text{SiO}_2)_{141}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$)来计算, La^{3+} 只能交换 S_{II} , S_{III} 位置上的 Na^+ (见图 7.15, 即只能与八面沸石超笼中的 Na^+ 发生交换反应), 而不能与 S_{I} 位置上的 Na^+ 发生交换. 他们认为在低于 100℃ 时, La^{3+} 所以不能交换 S_{I} 位置上的 Na^+ 是由于水合 La^{3+} 离子的直径太大, 超过了 β 笼的窗口尺寸, 而 La^{3+} 的水合焓又很大, 因而在他们的研究条件下与 S_{I} 位置上的 Na^+ 的交换反应不能发生. 由于他们所研究的交换反应最高温度只到 100℃, 因而无法根据实验结果来验证他们提出的反应机理的设想, 据以提出一个完整的 La^{3+} -NaY 型沸石水热交换反应的机理. 上述交换反应在分子筛的交换中占有相当重要地位并具有一定的普遍意义. 徐如人等^{[18],[19]} 根据在较高温度下(100℃, 180℃)交换反应等温线的测定和 13 种单一稀土(Ln)元素在 180℃ 下的交换度与相应 Ln^{3+} 水合焓关系的研究, 以及在不同温度下交换反应速率常数、反应级数与表观活化能的测定, 比较系统地研究 La^{3+} -NaY 的水热交换反应, 从而比较有据地提出了这类交换反应的机理.

徐如人等首先测定了 100℃ 与 180℃ 下 La^{3+} -NaY 的离子交换等温线, 再结合 Sherry H S 以前测得的 25℃ 与 82.2℃ 的离子交换等温线的结果, 合并绘出图 7.16. 根据以上测得的交换等温线来看, 在 100℃ 以下的最大交换度为 0.7 左右. 如果按照我们所用 NaY 单位晶胞组成中 Na^+ 所占位置来看, S_{I} 中有 16 个 Na^+ , S_{II} 和 S_{III} 中共有 37 个 Na^+ , 如果 $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ 只能与八面沸石超笼中 S_{II} , S_{III} 位置上的 Na^+

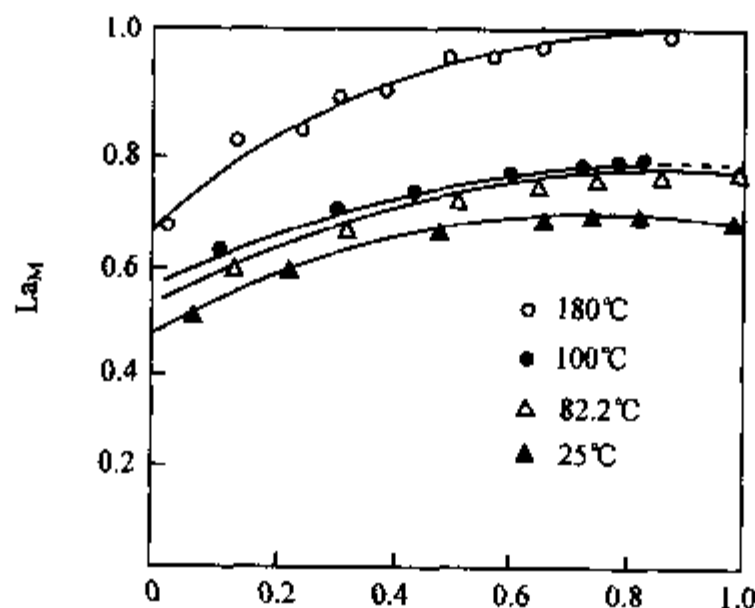
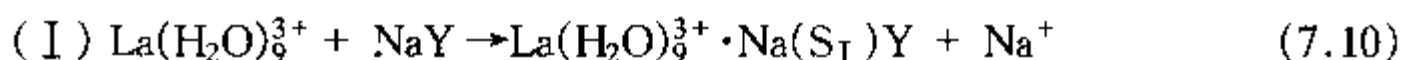


图 7.16 25, 82.2, 100, 180℃ La^{3+} -NaY 体系
离子交换等温线

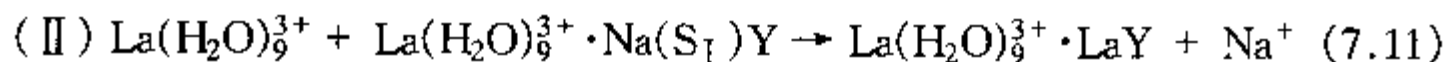
相交换,则最大理论交换度也为 0.7,因此我们认为在 100℃ 下 $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ 只能与 $\text{S}_{\text{II}}, \text{S}_{\text{III}}$ 中的 Na^+ 发生交换,即



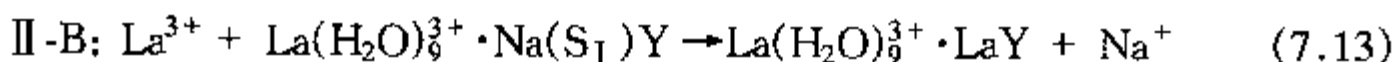
这从结构的观点来看是合理的,因为 $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ 离子的直径为 7.92Å,因此 $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ 只能自由扩散进入八面沸石超笼与 $\text{S}_{\text{II}}, \text{S}_{\text{III}}$ 位置上 Na^+ 发生交换.然而却难通过 β 笼窗口与 S_{I} 位置上的 Na^+ 发生交换反应,或者说这一反应速率在低于 100℃ 时非常小.

提高水热交换反应的温度后,交换度显著增高,从 180℃ 的交换等温线就可看出交换度大大超过 0.7. 当 La_{S} 为 0.89 时,交换度甚至可达 1.0.

从离子交换等温线的类型来看,100℃ 以下的均呈 D 型,而 180℃ 的交换等温线却属 A 型,这表明交换反应动力学发生本质变化,即产生了进一步的交换反应:



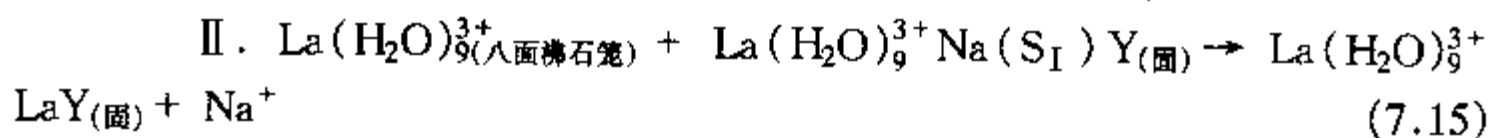
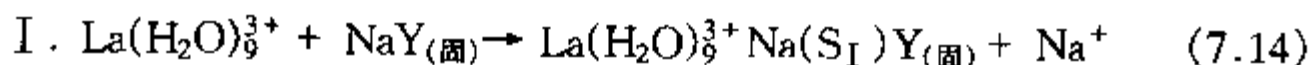
第一步交换进入八面沸石超笼 $\text{S}_{\text{II}}, \text{S}_{\text{III}}$ 位置上的 $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ 处在骨架结构静电场的作用下,在提高温度后 $\text{La}^{3+} - \text{H}_2\text{O}$ 键振动频率增高,有利于克服 $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ 离子的脱水势垒,使部分 $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ 脱水成裸 La^{3+} 离子 ($d_{\text{La}^{3+}} = 2.3\text{Å}$) 进入 β 笼与 S_{I} 位置上的 Na^+ 离子发生交换反应. 因此,我们认为第二步交换反应实际上可能是由下列两个连续反应组成:



由于 II-A 反应中 $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ 的水合焓 ($\Delta H_{\text{水合}}$) 很大 ($788.5\text{kcal}^1/\text{mol}$), 而 II-B 反应中 Na^+ 离子从 β 笼中扩散出来的速度又很快,因而 II-A 反应应该是 $\text{La}^{3+} - \text{NaY}$ 水热交换反应的控制步骤. 如果这种观点合乎客观实验,那末我们可以得出下列两个推论:(1) 具有不同 $\Delta H_{\text{水合}}$ 的各种稀土元素在相同的温度、时间条件下,其交换度就应该与它们的 $\Delta H_{\text{水合}}$ 成对应的关系.(2) 按我们看法作为控制步骤的脱水反应 (II-A) 是一级反应,因而整个交换 (II) 也应该属一级反应. 实验结果很好地证实了这两个推论.

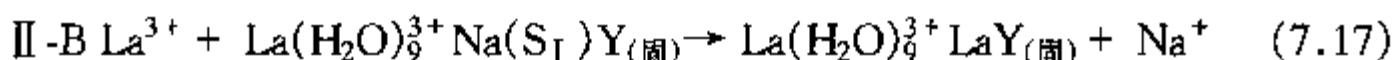
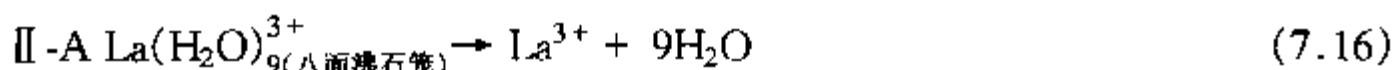
经过徐如人等细致的研究,作者们认为,以 La^{3+} 为代表的 RE^{3+} 在交换 NaY 型沸石中 Na^+ 时, $\text{La}_{(\text{水合})}^{3+} + \text{NaY}_{(\text{固})} \rightarrow \text{LaY}_{(\text{固})} + \text{Na}_{(\text{液})}^+$, 其反应机理,可以确定为

(1) 高于 100℃ 时,此交换反应分两步进行:



1) 1cal=4.186 8J, 下同.

(2) 第二步交换反应(式 II)由下列两连续反应组成:



并且证实反应 II-A 是整个交换反应的控制步骤。

这个结果说明为什么在一般制备 REY 催化剂的条件下,用稀土交换 Na-Y 型沸石中 Na^+ 时,其最高交换容量仅为 0.7,如欲将 RE-NaY 中的 Na^+ 全部被 RE^{3+} 交换出来,必须经过再次的交换,即常用的所谓二交(二次交换)二焙(二次焙烧)工艺。其次,如欲提高一次的交换容量,则需要使交换反应在加温加压的条件下进行或者藉助其他外场的作用,如微波等条件的存在下进行才能实现。

第四节 沸石分子筛的脱铝改性

沸石分子筛的性质与功能主要决定于其骨架主要元素 Si 与 Al 的组成及其孔道的结构。前者即是分子筛骨架硅铝比,它与分子筛的热稳定性、水热稳定性、化学稳定性,分子筛的吸附性能、分子筛的酸性与催化活性等紧密相关。不同类型的沸石分子筛,有其一定的硅铝比(用 Si/Al 或 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 表示)范围。一般来讲,硅铝比高的往往具有更强的耐热、耐水蒸气,抗酸的能力,其次不同类型的沸石分子筛对某些催化反应,随其硅铝比的变化,也表现出不同的特定规律性。如已将某些高价阳离子交换的八面沸石(X 型与 Y 型沸石)为例,其对以 B 酸为活性中心的正炭离子型反应,诸如裂解、异构化等,一般催化活性都随硅铝比的增加而提高,然而对于另一些催化反应,如在丝光沸石上,正癸烷的裂解,其催化活性随硅铝比的增加而上升,达一极大值后,硅铝比继续增加,其活性反而下降;再其次,随着硅铝比的增高,表面的亲水与憎水性会随之变化,结果往往导致吸附性能的改变。上述种种现象,说明分子筛的硅铝比与其物化性能、酸性及某些催化活性和吸附性能等紧密相联,且存在着某些规律性的关系。因而直接合成或修饰与改变不同类型沸石分子筛的硅铝比,从而调控其性质与功能,在分子筛化学中,是一个重要的科学问题。从以往的经验上来看,通过直接合成,获得的各种类型的沸石分子筛,一般都有一定的硅铝比范围。我们还以 NaY 型分子筛为例来看,如果要直接合成 Si/Al 比大于 3 的,则是非常困难。这种例子比比皆是,因此若想获得高硅 NaY 型沸石($\text{Si}/\text{Al} > 3$),则必须在一次合成的基础上,将产物采用特定的路线与方法,进行再加工,即二次合成以提高其骨架的 Si/Al 比,并调控由此生成的非骨架铝(EFAL),从而改变其性质与功能。脱铝是提高分子筛骨架 Si/Al 比的主要方法,不同的脱铝路线、方法与条件,将对特定沸石分子筛的性质与功能,产生不同的影响与效果。下面将在介绍沸石分子筛脱铝路线与方法的同时,并介绍其对结构、性质与功能的影响以及一些有关的规律。

7.4.1 沸石分子筛的脱铝路线与方法

沸石分子筛的脱铝,应该说是目前分子筛二次合成或修饰改性中的最主要的课题之一.因此几十年来不断有科学家,根据性质与功能的要求,在研究其脱铝的技术路线与所用的方法和条件.概括起来,有三种路线,现分述于下.

(1) 沸石分子筛在高温下的热处理(thermal treatment)与水热处理(hydrothermal treatment)路线,进行脱铝超稳化.

(2) 沸石分子筛的化学脱铝路线,几十年来众多的科学家,采用不同的方法与条件将沸石化学脱铝,就其主要的有溶液中藉酸(包括无机酸与某些有机酸类)、碱、盐类对沸石的反应,藉无机配位离子,如 F^- 与大量螯合物(如 EDTA, ACAC 等与铝的)反应,进行骨架脱铝的方法,也有藉助气-固相反应,诸如用 F_2 , $COCl_2$ 等,在一定温度下,将铝变成挥发性物质脱出骨架的方法.其中 $SiCl_4$ 法脱铝补硅是这一路线中的常用方法.

(3) 高温水热与化学脱铝路线的优化组合,由于沸石分子筛的脱铝,不仅会使骨架 Si/Al 比提高,且会在脱铝过程中,产生不同类型的非骨架铝(EFAL)化学个体,它们存在于孔道,腔或沸石表面;其次,还可能由于脱铝与反应的特殊环境,造成骨架的缺陷,少量骨架的崩塌,以至某些孔道的堵塞等等.最后的结果是造成沸石分子筛性质与功能上的变化,特别是与结构紧密相联的酸性,孔结构,热稳定性与催化性能上的改变.这些结果的产生与所用脱铝路线,方法及条件的确定紧密相关.从总体上来说,由于上述三条路线各有利弊,各具特色,因而几十年来,沸石化学研究工作者,不断地进行实践,改进与总结规律,且用现代研究手段,研究不同脱铝路线与方法,对结构与性能造成的影响与规律进行总结,且在此基础上,不断将此二条路线相互配合,优化组合,以求达到更好的效果.下面将主要以 Y 型沸石为对象,比较详细地介绍上述脱铝路线,并讨论其方法与条件,对脱铝沸石结构,性质与功能的影响等等.

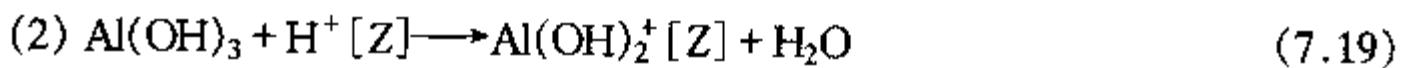
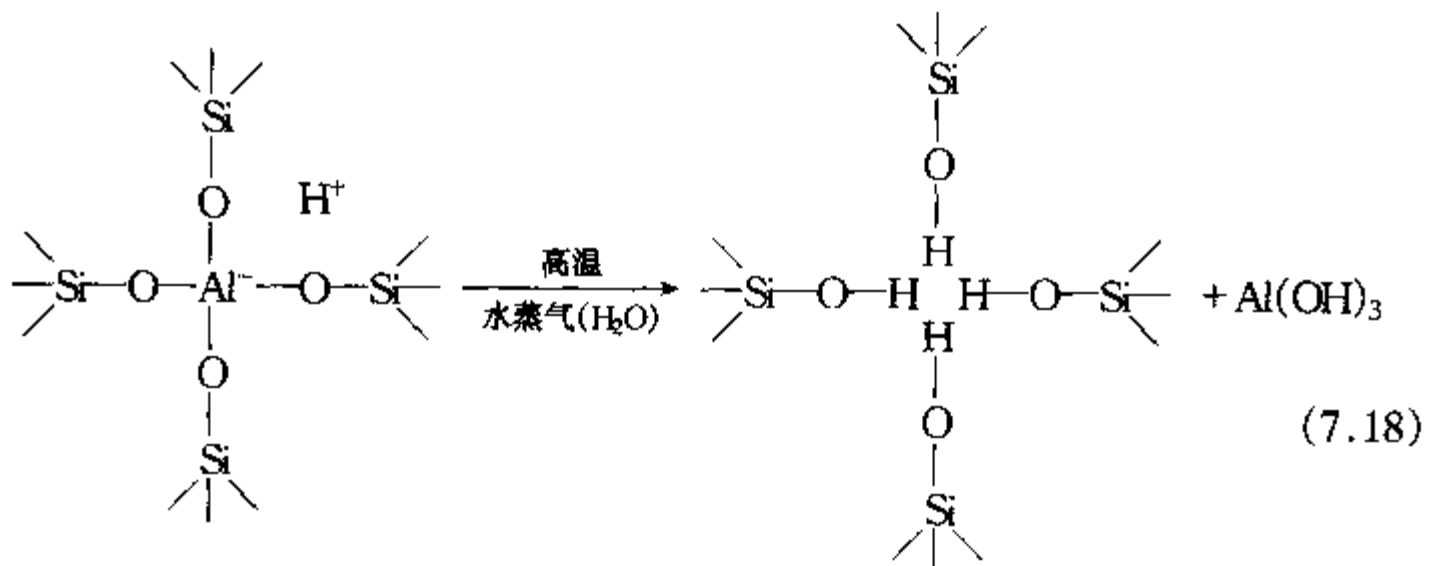
7.4.2 高温水热下的脱铝与超稳化

这条脱铝路线的起始原料,一般是采用铵型沸石.以 NH_4Y 沸石为例进行阐述,它是将具有一定 Si/Al 比的 NaY 型沸石,经过 NH_4^+ 盐溶液的多次交换,而生成的.用作 NH_4^+ 交换的铵盐有氯化铵、硫酸铵、硝酸铵等, NaY 型沸石中有 $2/3$ 的钠离子容易被交换,当交换到 Na^+ 含量为 $10\% \sim 25\%$ 时,进一步交换更多的钠离子,则较为困难,为了使沸石中 Na_2O 含量降至 0.3% 以下,可在 Na_2O 降到 4% (约相当于剩有的 $1/3$ 的钠离子)时,加以焙烧处理($200 \sim 600^\circ C$),然后再继续进行交换,这样可使 Na_2O 含量降至 0.1% 或更低.这可能是由于高温焙烧时, NaY 中的 Na^+ 可以由难交换的位置(见图 7.12 中 S_I)移至易交换的位置 S_{II} 或 S_{III} ,这种阳离子

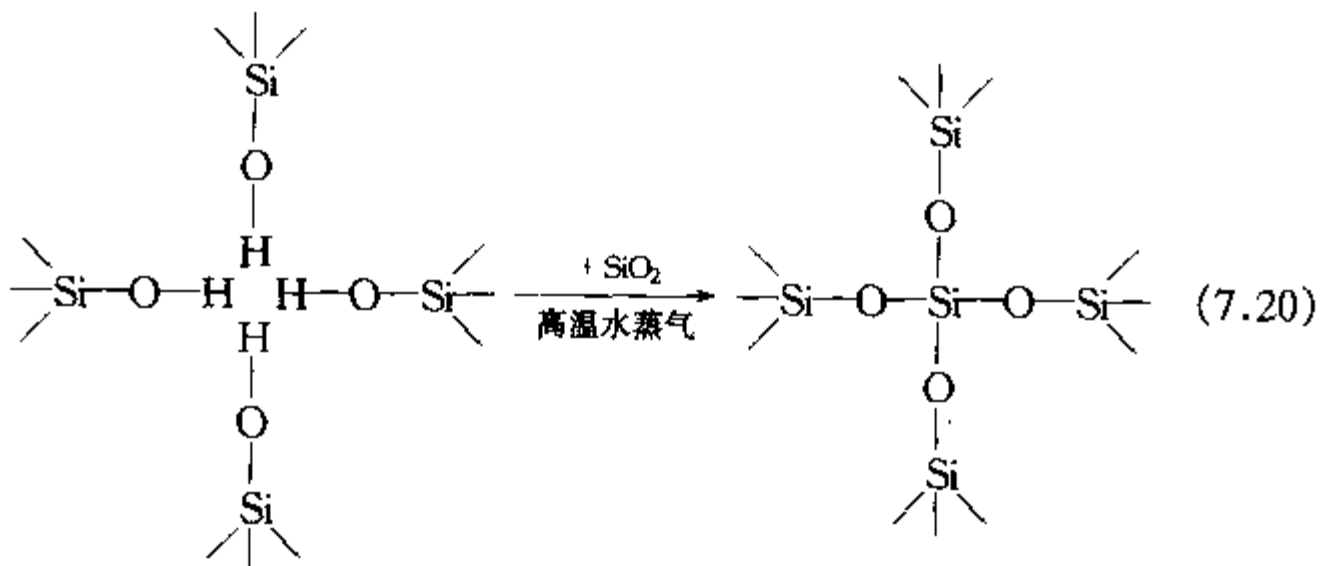
的重新分布,有利于进一步的交换.在 NH_4^+ 交换时,加入酸降低交换溶液的 pH 值,可有利于钠离子的脱除,加入某些有机酸,使缓冲溶液保持较低的 pH 值,则交换效果更佳.铵型沸石加热到 260°C 时, NH_4^+ 就开始分解,形成含 H^+ 的中间体,称之为氢型沸石.由于 H^+ 很小,具有很强极化能力,可与沸石的晶格氧生成羟基,在高温时,这些羟基以水的形式脱除,就形成脱阳离子型沸石.由于氢型转变为脱阳离子型没有截然的分界线,在一般活化温度范围内可能是二者的混合物.将 NH_4Y 型沸石进一步高温焙烧至大于 500°C ,将发生骨架脱铝,往往导致骨架结构损坏,因而单靠 $\text{NH}_4\text{-Y}$ 型沸石高温焙烧,无法达到脱铝的目的,一般需在高温 ($600\sim 900^\circ\text{C}$) 的水蒸气处理 $\text{NH}_4\text{-Y}$ 型沸石,才能达到脱铝且稳定骨架结构的作用,这样通过高温水热脱铝路线,所得产物即为 USY (Ultra-Stable Y Zeolite, 即超稳 Y 型沸石). Scherzer J^[20] 结合 Kerr G T 与 Maher P K 等的观点,提出了这一条路线的脱铝与超稳化过程,它按下列反应进行:

(A) 骨架脱铝

(1)



(B) 骨架稳定化



对于(A), 高温水蒸气处理下的骨架脱铝, Mcdaniel C V, Maher P K, Kerr G T 与 Jacobs P A 等^[20], 在这方面做了许多工作, 他们认为脱铝产物很复杂, 在骨架外的孔道, 笼与表面上, 存在众多不同形式铝的化学个体(extra framework species) (一般称之为 EFAL)(图 7.17).

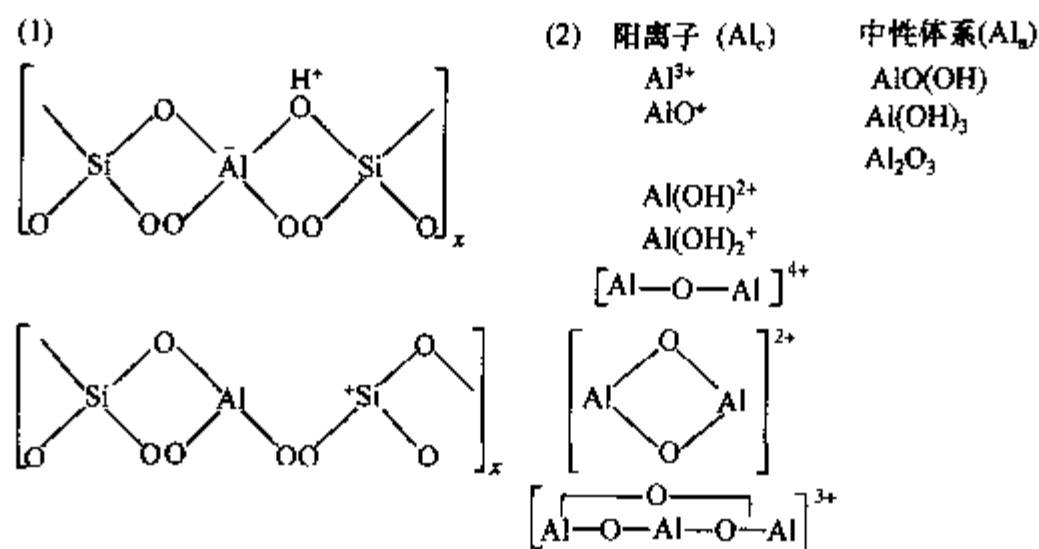
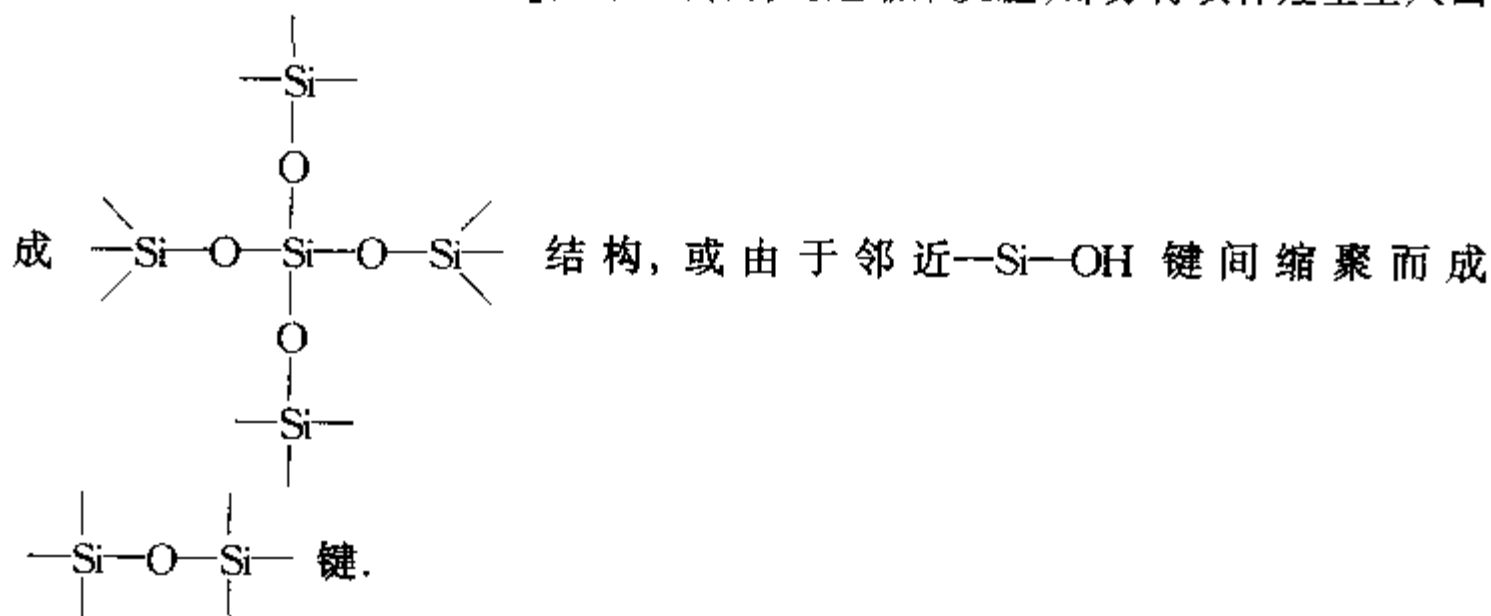


图 7.17 USY 沸石骨架(1)与非骨架上(2)铝化学个体的存在(阳离子与中性个体)

Scherzer 经总结认为, NH₄Y 型沸石经高温水蒸气处理脱铝成 USY, 在脱铝后的 USY 中, 铝主要以三种状态存在. (1) 存在于 USY 骨架中; (2) 存在于非骨架的六配位八面体铝; (3) 以不同配位态存在于 USY 表面的铝, 造成 USY 表面富 Al. USY 骨架中铝具有(B)酸中心, 其数目虽然比母体 Y 型沸石为少, 然而(B)酸强度与分布, 可能更有利于催化裂化反应. 与 USY 对某些催化反应的性质也有关联.

对于(B), 高温水蒸气处理, 使脱铝 Y 型沸石骨架稳定化的问题, 由 Scherzer 等提出, 在高温下, 由水蒸气与骨架中的 $O-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{Si}}}-O-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{Al}}}-O$ 键发生高温水解作用造成铝的脱除与羟基空穴(hydroxyl nests)的生成, 同时不可避免地会有少量骨架会发生崩塌, 解离出来的 SiO₂, Si(OH)₄, 将通过缩聚反应, 部分将填补羟基空穴面



因为 Si—O 键长(1.66Å)比 Al—O 键长(1.75Å)短,结果造成脱铝补硅后的晶体收缩与结构的稳定化,具体证明将在下面介绍.当然不可避免地也会存在一些未获补硅的羟基空穴,使超稳化的同时,在 USY 骨架中产生某些介孔(mesopores)结构.

藉上述高温水蒸气法脱铝,母体 $\text{NH}_4\text{-Y}$ 型沸石脱铝的程度,取决于使用的方法及脱铝条件,诸如反应时间与温度,脱铝反应的设备,反应床的深浅等,其中水蒸气的分压是一个重要因素.下面引用 Engelhardt U 等^[21]的一个研究结果(图 7.18),由此可以看出脱铝反应时,水蒸气分压对脱铝程度影响的重要性.

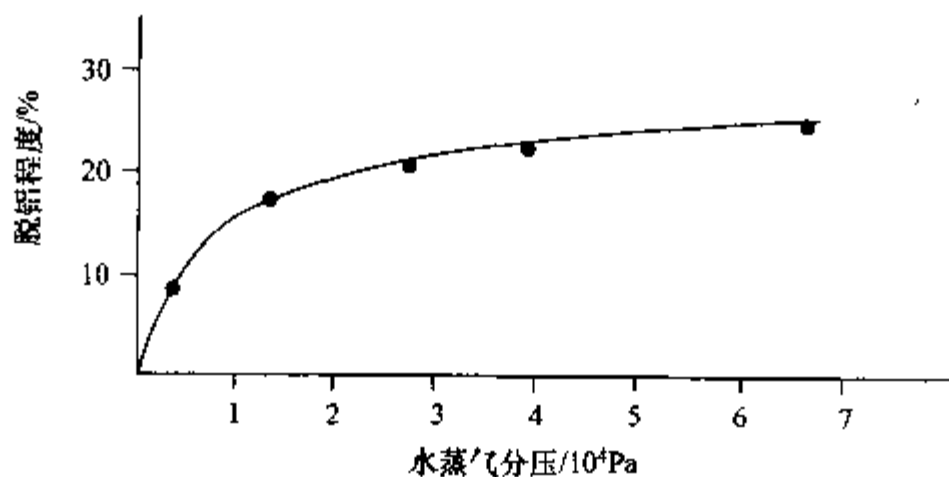


图 7.18 浅床(shallow bed)550°C 处理 NH_4Y 沸石, 水蒸气分压对脱铝程度的关系

其次,母体 NH_4Y 沸石骨架中,由于交换不完全而存在的 Na^+ 含量,对骨架的脱铝也有相当的影响.图 7.19 表明 Na^+ 的存在,对晶胞收缩的影响,如 NH_4NaY 中存在 Na^+ 残留量,超过 25% 时,甚至可严重地阻止沸石晶胞的收缩与 Al 的

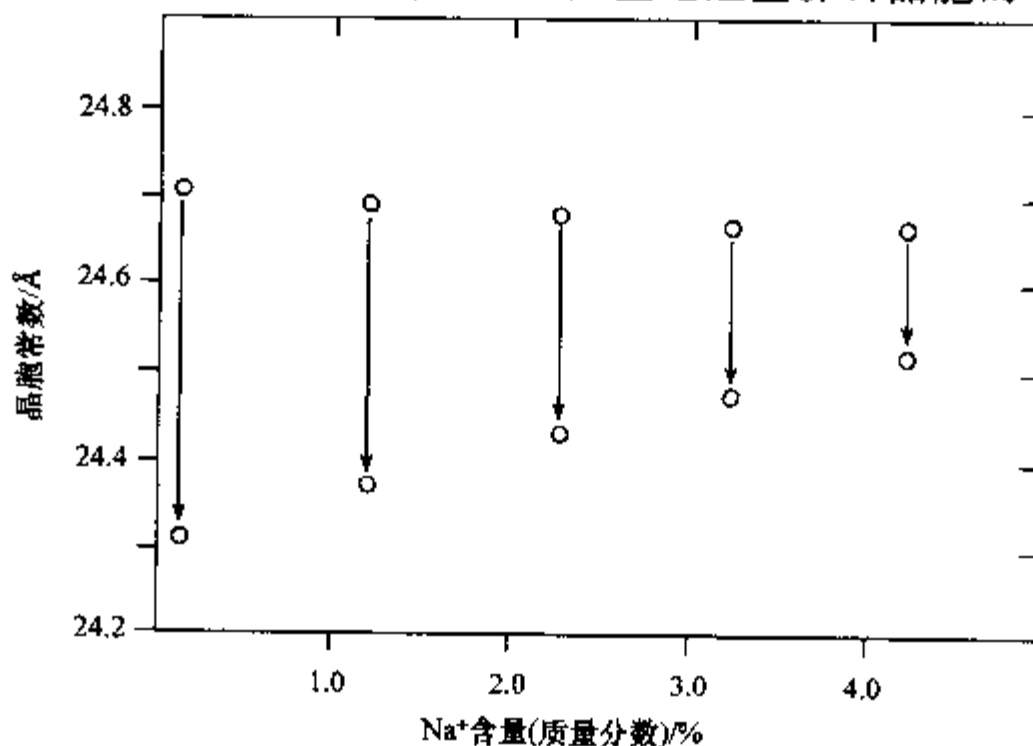


图 7.19 超稳化时钠含量对 Y 型沸石晶胞常数收缩的影响

脱出。

通过上述脱铝路线而获得的超稳 Y 型沸石(USY),由于骨架的脱铝补硅造成的晶胞收缩已为实验所证实.一般来说,晶胞尺寸,都不同程度地缩小,与母体相比一般缩小 1%~1.5%.

图 7.20 示出了不同 Si/Al 比的 Y 型沸石母体,经上述脱铝补硅路线生成 USY 的晶胞缩小的一般规律^[13]. USY 晶胞收缩的结果,促使骨架结构抗热、抗水热性能大大地提高,即造成了分子筛的超稳化.下面再以一个 Si/Al=2.6 的 NH₄Y 型沸石为例,经上述高温水蒸气法脱铝成 USY 后,其热稳定性的增加.

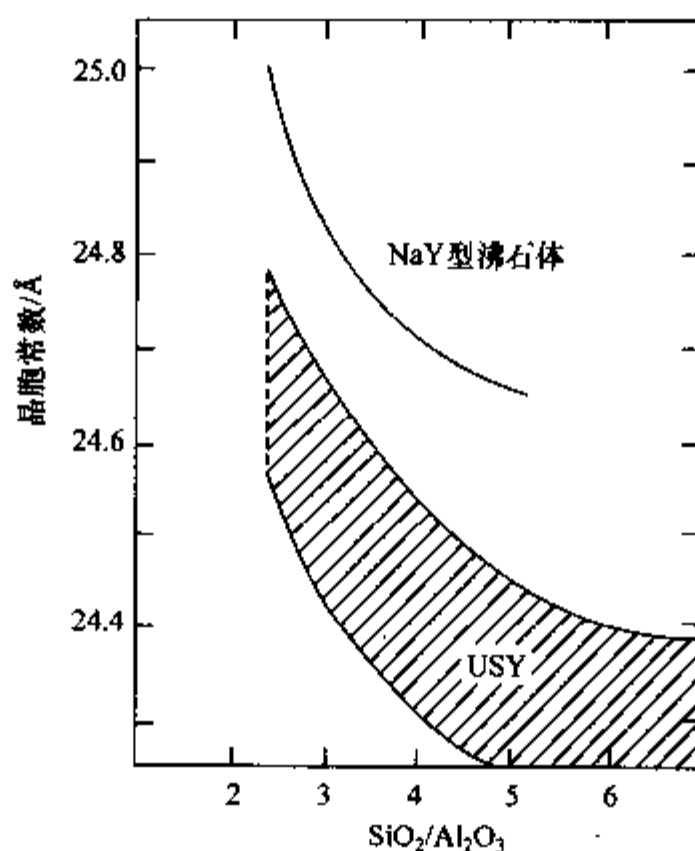


图 7.20 USY 型沸石的晶胞收缩

表 7.7 NH₄-Y 和 USY 经水热及高温处理的后果

	USY	NH ₄ Y
晶胞尺寸/Å	24.34	24.69
经下列温度下焙烧后沸石的 比表面/(m ² /g)		
370℃	837m ² /g	1008m ² /g
816℃	851	214
843℃	793	132
900℃	842	18
927℃	743	15
941℃	678	
982℃	542	

从表 7.7^[13]中,可以明显地看出,经水热脱铝后,母体 Y 型沸石的晶胞尺寸,从 24.69 减小至 24.34Å,收缩~1.4%,结果导致 USY 的热稳定性提高,从表 7.7 所列数据,可以看到经 816℃ 灼烧 2h 后,母体 NH₄Y 型沸石比表面积明显减小,然而经高温水蒸气脱铝补硅的 USY,经 982℃ 灼烧 2h 后,其比表面尚保留 524m²/g 的比表面积,其热稳定性明显增高.上述方法脱铝,是一条非常重要的技术路线.对于沸石的改性以及提高催化性能,取得了明显效果.如应用于催化裂化,虽然由于骨架脱铝,酸性中心密度有所下降,酸强度得到了提高,能减少催化裂化中双分子氩转移反应,所以具有焦炭选择性好,汽油辛烷值提高等优点.然而另一方面,由于高温水蒸气条件下反应,在一般情况下,根据研究骨架脱铝的反应快,骨架稳定化反应慢,因而超稳化后 USY 中结晶度降低,且往往会在骨架结构中,产生某些缺陷与介孔孔穴,再加上由于脱 Al 会产生不同类型非骨架铝化学个体(extra framework aluminum species, EFAL)的存在.无论是结构中的缺陷,还是 EFAL 在一定程度上都会影响 USY 的性质与功能.为此,目前往往将高温水热路线与下而介绍的化学脱铝路线优化组合,以提高效果.

7.4.3 沸石分子筛的化学法脱铝补硅

7.4.3.1 液相法脱铝补硅

在溶液中,可借酸、盐、螯合剂与沸石分子筛的作用,而使沸石骨架进行脱铝.

1. 酸处理

通常使用无机酸或有机酸处理的方法脱除沸石骨架结构中的铝,可使用的酸有盐酸、硝酸、甲酸、乙酸等,根据沸石耐酸性的差异,一般高硅沸石,如丝光沸石、斜发沸石、毛沸石等多采用盐酸.下面以丝光沸石为例,来简单介绍这种脱铝方法(表 7.8).用盐酸处理丝光沸石,第一步是将其转变为氢型,进一步酸处理可脱铝并扩大孔径,部分脱铝后,沸石的硅铝比提高,其抗热、抗水蒸气及耐酸的稳定性也提高.

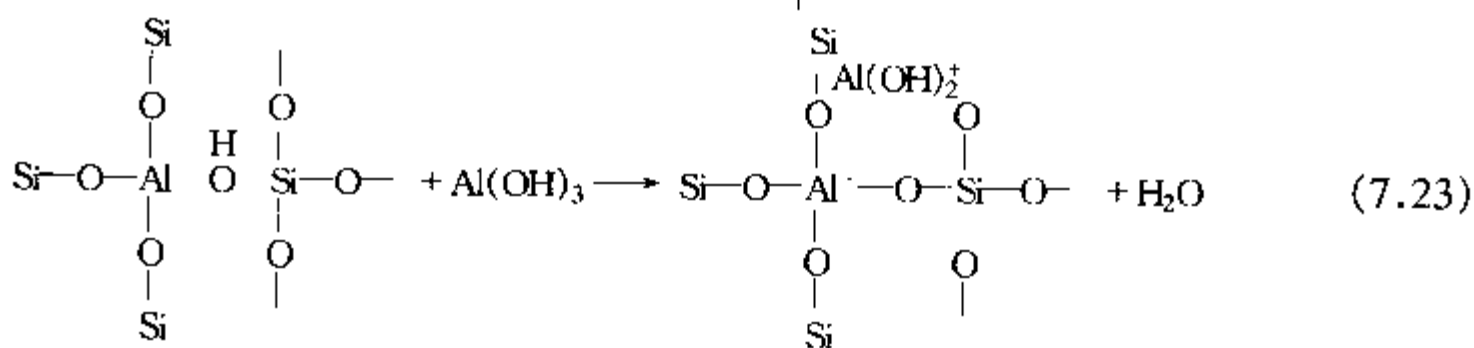
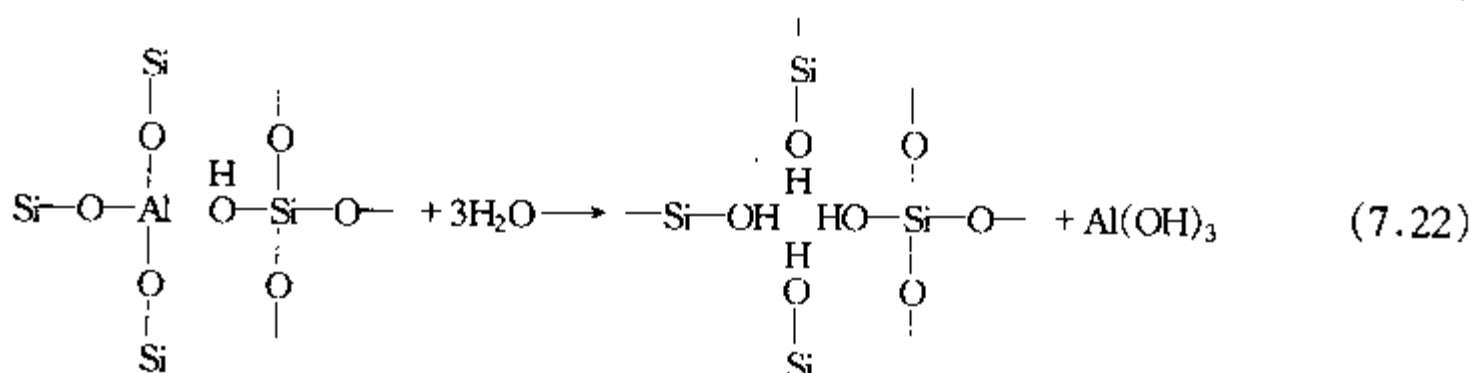
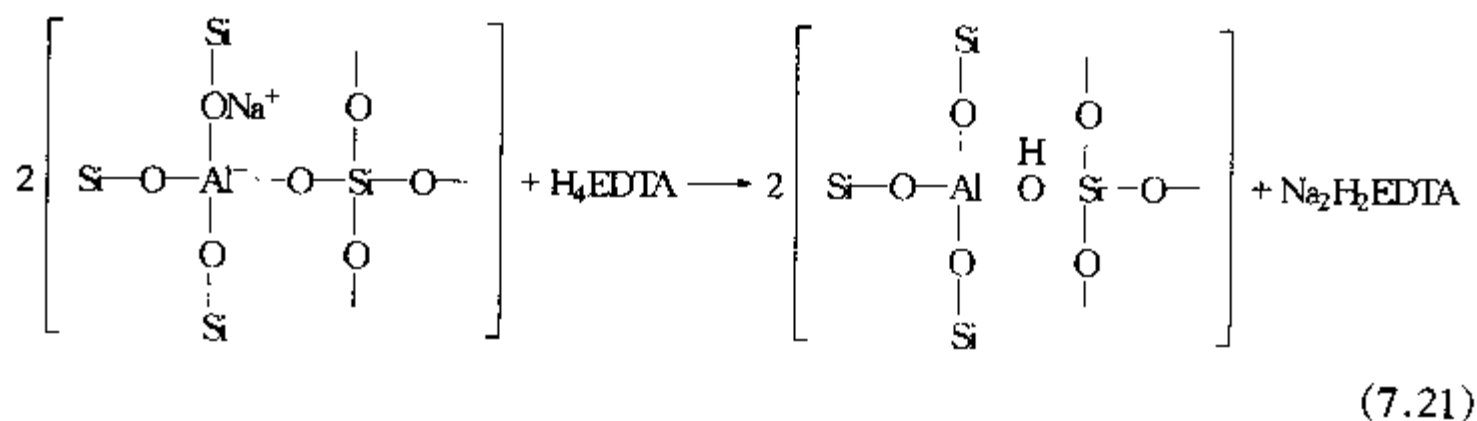
表 7.8 丝光沸石的酸处理条件

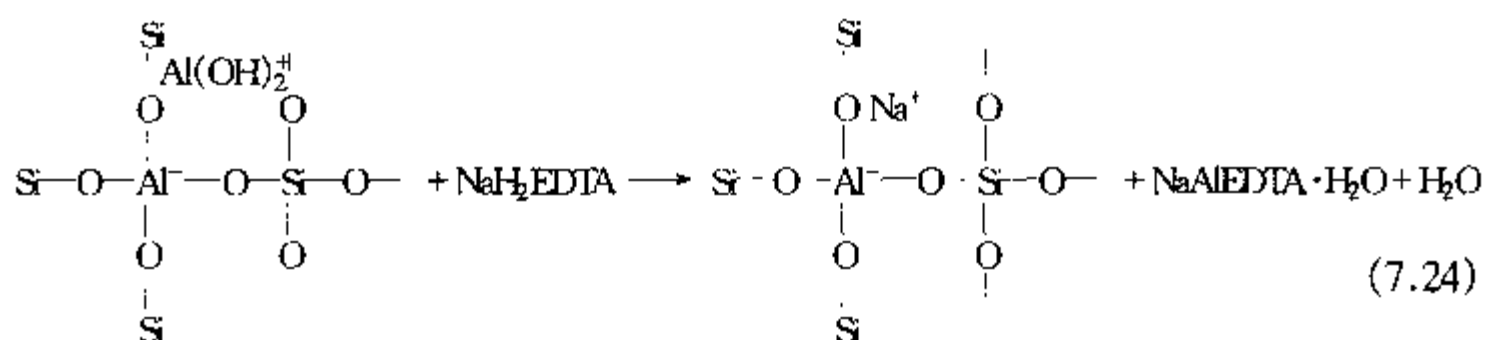
编号	原料丝光沸石的组成 Na ₂ O:Al ₂ O ₃ :SiO ₂ :H ₂ O				盐酸处理条件			脱铝后产品的组成 Na ₂ O:Al ₂ O ₃ :SiO ₂ :H ₂ O			
					浓度 /(mol/L)	温度 /℃	时间 /h				
1	0.78	1	9.43	5.3	12	100	12	0.38	1	15.7	10.7
2	0.88	1	8.9	7.0	12	100	1	0.53	1	14.8	8.4
3	0.97	1	9.9	3.6	6	~20	16	0.61	1	10.0	4.5
4	1.03	1	8.8	4.9	6	100	20	0.31	1	9.7	4.1
5	1.01	1	10.6	5.1	4.7	100	1	0.46	1	12.7	7.3

其次,一般来讲,丝光沸石经酸处理后,酸溶解了堵塞在孔道中的非晶态物质,减小了堆积缺陷,半径大的阳离子交换为半径小的质子,从而使孔径扩大并提高了吸附容量.对于 Y 型沸石,或一般低 Si/Al 比沸石,不能用酸处理脱铝,因为将导致羟基空穴的大量产生与晶格的破坏.

2. 螯合脱铝

在溶液中借螯合剂脱沸石骨架上的铝,始于 1968 年 Kerr G T 的工作^[23].应用 EDTA 螯合脱铝,最高可脱去骨架中 70% 的铝,尚可保持高的结晶度.自 20 世纪 70 年代后,一方面改进 EDTA 螯合法脱铝,另一方面又开始应用其他众多的螯合剂,诸如乙酰基丙酮、氨基酸型螯合剂、酒石酸、草酸与草酸盐等试剂,试探在不同条件下的脱铝途径.下面以 H₄EDTA 与 NaY 作用脱铝为例,来简单地说明螯合脱铝的基本过程.首先 H₄EDTA 和 NaY 作用,部分转变为氢型,反应(7.22)为 H⁺附近的铝氧四面体水解生成氢氧化铝;反应(7.23)Al(OH)₃ 与质子酸中心作用,而生成阳离子 Al(OH)₂⁺ 和 H₂O,反应(7.24)中 Al(OH)₂⁺ 被 Na⁺ 交换后和 EDTA 螯合,从而保证脱铝,对 NaY 而言,脱铝范围一般为 25% ~ 70%,超过 70% 时,则晶格大量破坏.



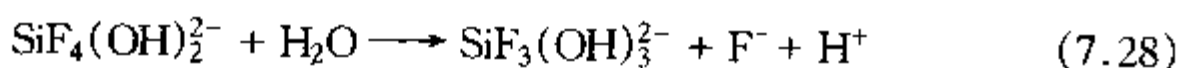
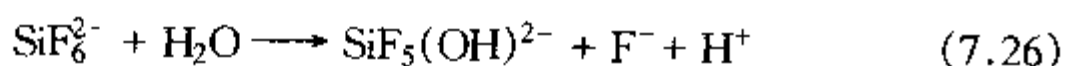
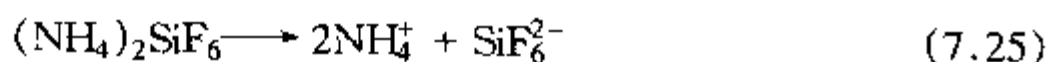


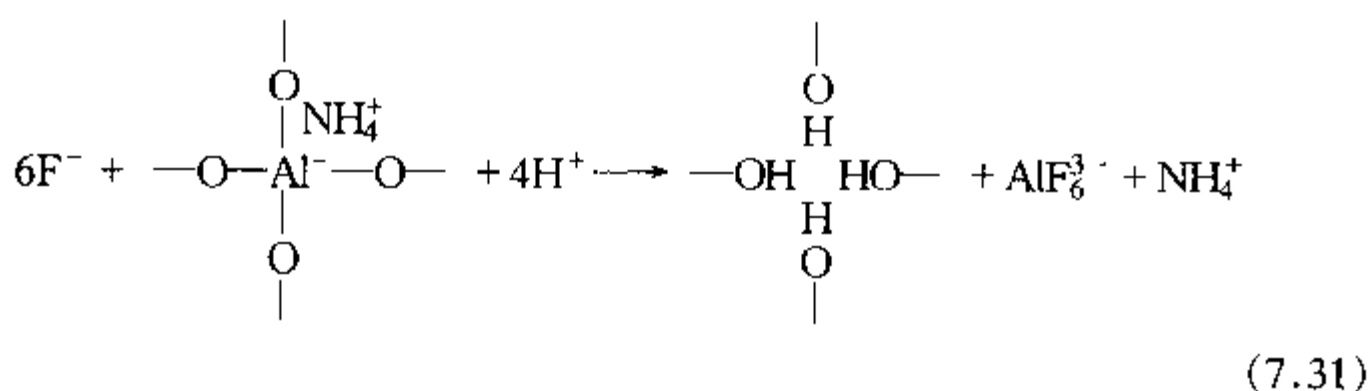
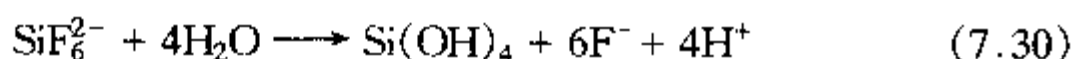
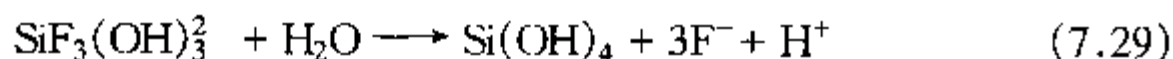
Kerr G T^[23]等提出的借 H₄EDTA 与 NaY 的作用螯合脱铝的基本方法是:将一定量的 NaY 型沸石加水煮沸,以适量的 H₄EDTA 溶液缓慢地滴入,直至 H₄EDTA/沸石阳离子=0.25~0.50(按脱铝量计)为止,整个滴加过程在回流装置中进行,一般至少需 18h 完成,反应后将产物过滤,干燥,最后在惰性气氛下,于 800℃ 焙烧,经焙烧的脱铝产物,约产生 1% 的晶胞收缩.用 EDTA 法脱铝,往往造成 Y 型沸石产物的表面脱铝,同时在表面产生大量硅羟集团或空穴(silanol nests)^[13].

3. (NH₄)₂SiF₆(AHFS)与沸石的脱铝补硅反应

除水热法制备超稳 Y 型分子筛外,1983 年 Breck D W 和 Skeels G W^[24]发明了一种氟硅酸铵溶液对 Y 型分子筛液相抽铝补硅二次合成骨架富硅沸石的方法,即把 Y 型分子筛骨架结构中的铝原子通过氟硅酸铵的作用从晶格中除去,溶解到溶液中,同时又把硅重新嵌入骨架抽铝后的空穴中,从而形成了比较完整的高硅铝比的 Y 型分子筛.这种方法制备的骨架富硅 Y 型分子筛与水热法制备的超稳 Y 型分子筛相比,具有骨架羟基空穴少,分子筛晶体结构完整,因而具有较好的结构稳定性;同时分子筛中无非骨架铝碎片,非选择性裂化较少,所以具有较好的焦炭选择性.因此被认为是比超稳 Y 型分子筛更好的渣油裂化催化剂的活性组分.但是,由于该方法使用氟硅酸铵作为抽铝剂,产生含氟污水需要处理,这是该法不足之处.

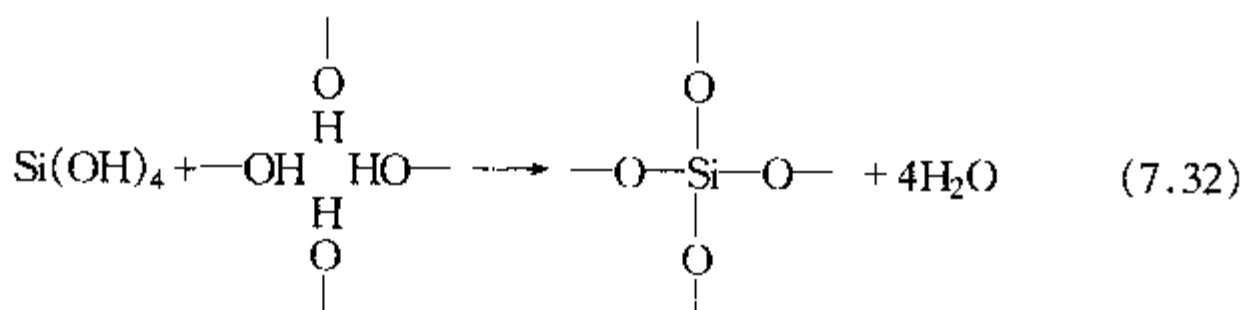
北京石油科学研究院闵恩泽院士等曾开展了这一方法反应机理的研究^[25].Breck D W 等发现,在氟硅酸铵溶液中,外界硅原子可以同晶取代分子筛骨架中的铝原子,但对整个反应过程的机理还不清楚.他们对此反应过程中分子筛骨架上的铝原子是怎样被脱出来的、反应过程中外界硅原子的化学状态、何种形态的硅可以插入骨架的脱铝空位等通过 Si²⁹, Al²⁷-MAS-NMR 与 IR 等技术进行了详细研究,最后提出了反应机理.





(分子筛)

(骨架空位)



(FSY 分子筛)

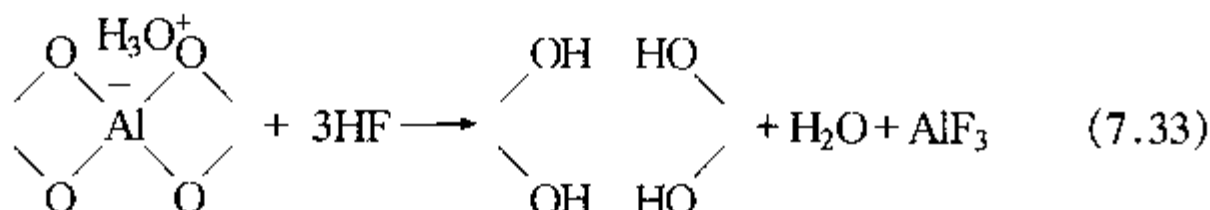
在氟硅酸铵与 Y 型分子筛液相抽铝补硅反应过程中,氟硅酸铵首先经初步水解成 $\text{Si}(\text{OH})_4$,解离出来的 F^- 与骨架中的铝原子相互作用,将骨架中的铝原子以 AlF_6^{3-} 的形式脱出,单分子 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 随后插入脱铝空穴中,得到骨架富硅分子筛,完成外界硅原子同晶取代分子筛骨架中铝原子的反应过程. 闵恩泽等在对上述脱铝补硅反应机理研究的基础上,发展了一系列专利技术^[26]. 研究开发了以化肥工业副产物氟硅酸为抽铝剂制备骨架富硅分子筛的方法(CN 1048835A);以 NH_4F 为抽铝剂的制备方法(CN 1011881A);以 HY 分子筛为原料的制备方法(CN 1088247A);以用 H_2SiF_6 原料的制备方法(CN 1102400A);以单硅酸补硅不用氟盐的制备方法(CN 1121484A). 这些专利技术都可以制备骨架富硅分子筛,因此,为开发工业新产品提供多种途径.

目前,利用上述专利技术制备骨架富硅分子筛的方法已经工业化,用该分子筛为活性组分制得的 CHZ-3 渣油裂化催化剂,在重油催化裂化(RFCC)工业装置上的运转.

从 RFCC 工业装置运转结果可以看出,以骨架富硅分子筛为活性组分的 CHZ-3 渣油裂化催化剂与工业上常用的渣油裂化催化剂 CHZ-2 相比较,在相同焦炭产率下,减压渣油掺炼比例提高 8.02%,而油浆产率却降低 1.34%. 由此表明 CHZ-3 催化剂具有良好的焦炭选择性和裂化大分子烃的能力. 同时,CHZ-3 催化剂的轻质油收率提高 1.10%,液化气+轻油收率提高 1.73%,这表明 CHZ-3 催化剂还具有良好的活性稳定性.

1983年 Skeels G W 与 Breck D W^[24] 提出,以 Y 型沸石(NH₄⁺ 与 Na⁺ 型)与丝光沸石(NH⁺ 型)为对象,用(NH₄)₂SiF₆ 溶液在温和条件下,进行脱铝补硅,获得了成功.这种脱铝补硅的方法是以下列化学反应为基础的.

如果沸石是 H-丝光沸石,或 H-Y 沸石,由于 H⁺ 与水解出来的 F⁻ 作用生成 HF 还可以进行第二步反应:



因此,可以有更多的 Al 被络合下来,提高了沸石硅铝比.

表 7.9 列出的是沸石与氟硅酸盐溶液作用后产物的化学和物理性质. NH₄Y 沸石样品硅铝比为 4.84,在第一种反应条件下 NH₄Y 沸石与过量的(NH₄)₂SiF₆ 作用,沸石骨架中 37% Al 被 Si 取代,所得产物称为 LZ-210 (9.31);第二种反应条件下 NH₄Y 沸石与过量的(NH₄)₂SiF₆ 作用,沸石骨架中 57% 的 Al 被 Si 取代,所得产物称为 LZ-212 (14.84). H 型-丝光沸石样品硅铝比为 14.00,与过量的(NH₄)₂SiF₆ 溶液作用,沸石骨架中 49% Al 被 Si 取代,产物称为 LZ211.

表 7.9 (NH₄)₂SiF₆(AHFS)法脱铝补硅实例

	原料	AHFS 脱铝产物		原料	AHFS 脱铝产物
	NH ₄ Y	LZ-210	LZ-212	H-MOR	LZ-211
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	4.84	9.31	14.84	14.00	27.70
F ⁻ 含量/%	0	0.05	0.15	0	0.01
结晶度 I/I ₅ /%	100	106	93	100	106
晶胞尺寸/Å	24.67	24.49	24.39	—	—
晶体崩塌温度/°C	860	1037	1128	—	—
脱铝补硅产物中的 SiO ₂ /Al ₂ O ₃					
1. 按(NH ₄) ₂ SiF ₆ 加入量计算 理论 SiO ₂ /Al ₂ O ₃	9.30				12.41
2. 产物实际分析 SiO ₂ /Al ₂ O ₃	9.31				13.85

制取 LZ-210 沸石的反应条件是:在 100mL 水中加入 10~15g NH₄Y 沸石,在 75~95°C 预热,加入 1mol (NH₄)₂SiF₆ 溶液[加料速度为每分钟按骨架中每摩尔 Al 加入 0.005mol 的(NH₄)₂SiF₆],反应物浓度和加料速度以控制溶液 pH=6 左右为好.或者,也可以用中性盐,如 NH₄Ac,作缓冲物质来控制溶液的 pH,然后加入

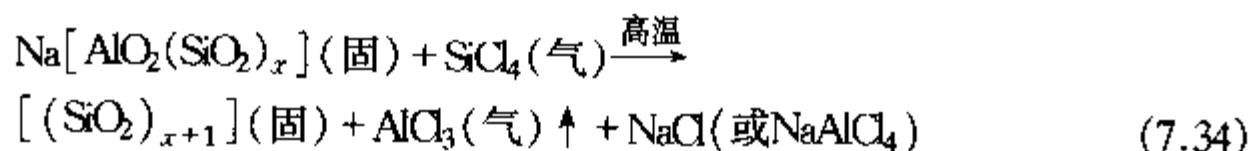
$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 溶液,反应混合物在 $75\sim 95^\circ\text{C}$ 加热 $1\sim 3\text{h}$. 在反应中, $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 的加入量由产物的硅铝比和反应的络合程度来确定.

在 550°C 焙烧获得产品,经过多次,多种类型沸石,用此法脱铝补硅后,其性质与功能的研究,发现有下列优点:与母体比较结晶度与吸附性能保持良好;脱铝后晶胞收缩且热稳定性明显提高;对产物通过多种方法表征,骨架中缺陷与空穴量极小.更值得提出的是可藉产物 Si/Al 比要求,计算脱铝补硅.下面将以 NH_4Y (80% Na^+ 被 NH_4^+ 交换)与 HMOR 型沸石例^[24]来进行说明.

由于本法脱铝补硅的良好效果,因而目前已大量应用于众多沸石硅铝比的调控,诸如毛沸石、L-型沸石、斜发沸石、菱沸石等.

7.4.3.2 气相法脱铝补硅

已见报道的可用 F_2 , 光气 COCl_2 与 SiCl_4 气相脱铝,一般常用的为 SiCl_4 (气)-沸石(固)相置换法,以获得沸石的脱铝补硅.1985年 Beyer H K^[27]详细报道了藉 SiCl_4 与 NaY 作用进行脱铝补硅制备高硅 Y 型沸石,甚至纯硅 Y 型沸石,这种方法是建立在高温下 SiCl_4 能对沸石进行脱铝补硅反应的基础上,其主要的反应为



此种脱铝过程,在实验室中往往采用如下装置,按下述方法进行.

于图 7.21 所示的石英反应器中,置入 25g NaY 型沸石分子筛,向其中通入干燥 N_2 气 ($10\text{dm}^3/\text{h}$),并以 $10\text{K}/\text{min}$ 速度升温至 620K ,保持 2h,当沸石彻底干燥后,将反应器温度降至 520K ,开始通入被 SiCl_4 饱和的 N_2 气流 ($5\text{dm}^3/\text{h}$),调节温度至反应所需 (T_R),并在此温度下将反应保持 40min 左右,终止 SiCl_4 的通入,在此反应温度下,继续用 N_2 吹扫约 15min,冷却至室温.将产物用蒸馏水洗涤至无 Cl^- 为止.然后将产物在 400K 下干燥.如欲制备成 NH_4^+ 型,可将产物在室温下用 $1\text{mol}/\text{dm}^3\text{NH}_4\text{Cl}$ 溶液,多次交换可得.脱铝程度与反应温度 (T_R) 紧密相关(表 7.10).

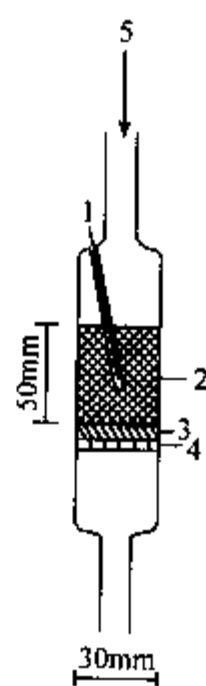


图 7.21 SiCl_4 脱铝反应器

1. 热电偶; 2. 沸石粉末床; 3. 石英棉;
4. 熔砂石英板; 5. 于室温下被 SiCl_4 饱和的 N_2 气.

为了防止晶格的破损与崩塌,一定要注意反应温度保持在 770K 以下,其次要防止当 SiCl_4 刚通入反应器与 NaY 接触时,由于放热面温度骤升.为了除去产物 Y 型沸石孔道中沉积的 NaAlCl_4 ,将产物彻底洗涤并以适当的酸处理,十分必要.为

为了避免脱铝补硅反应不够完全,而造成硅羟基空穴或缺陷,需将 SiCl_4 脱铝产物进一步用高温水蒸气适当处理.

表 7.10 反应温度(T_R)与产物脱铝

起始反应温度/K	正常反应温度(T_R)	产物 Si/Al
520	520	4.8
521	600	6.2
521	675	12.0
521	720	53.0
520	770~900	晶格崩塌

7.4.3.3 高温水热与化学脱铝的路线组合

正如上面所讨论的,单一使用水热或化学脱铝法各有优缺点,因而目前常用的是将水热与化学脱铝路线优化组合,即在水热处理的基础上,进一步用酸如 HCl , HNO_3 , 用碱,如 NaOH , 用盐类,如 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ (AHFS) 或用螯合剂,如 EDTA 等,或在化学脱铝的基础上,再用高温水蒸气处理,取长补短以得到更好的效果. 在比较组合方法优缺点的基础上,进一步再进行组合改进. 如以前者为例其目的是在高温水热超稳化的基础上用化学方法去除 USY 骨架中残存的 EFAL, 以及由于超稳化过程中脱铝速度过快造成的空穴与缺陷, 结果影响结晶度与提高结构稳定性的问题. Lynch J^[28] 为此做了细致的研究与比较. 他总结了自 Scherzer^[20] 以后, 用各种现代研究方法, 对高温水蒸气处理后, 产生的非骨架铝 (EFAL) 存在的状态及其对催化性能与传输性质的有害影响, 并在此基础上, 又进一步对 EFAL 的存在状态用酸、AHFS 与 EDTA 三种脱 EFAL 的效果及存在的问题进行了比较, 这为进一步的改进组合高温水热-化学脱铝的处理提供了基础与某些方向, 下面对他的研究结果, 作一简单介绍.

将高温 (923K) 水蒸气处理后的 USY^[28], 分别用 0.1 ~ 3mol/L HNO_3 , 0.4mol/L AHFS 与 0.05g/mL $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$, 在不同的沥取强度条件下进行反应, 将结果列于表 7.11、表 7.12 及表 7.13 中.

表 7.11 经 923K 水热处理后的 USY 与不同沥取强度¹⁾稀 HNO_3 的脱铝反应结果

HNO_3 处理	无	0.12	0.31	0.61	1.22	1.83	2.32	2.75	3.66
结晶度	83%	94%	95%	94%	94%	85%	60%	69%	64%
总体 Si/Al	2.8	5.9	6.0	6.2	6.8	6.9	10.8	21.8	60
骨架 Si/Al	11	10	11	12	15	13	17	>50	>50

1) 沥取强度 (leaching strength) 为 HNO_3/Al 摩尔比.

表 7.12 经 923K 水热处理后的 USY 与不同沥取强度¹⁾ AHFS 的脱铝反应结果

AHFS 处理	无	0.13	0.22	0.32	0.42	0.52	0.64	0.75	0.80	0.90	1.0
结晶度	83%	75%	75%	76%	80%	79%	89%	77%	80%	89%	68%
总体 Si/Al	2.8	2.95	3.2	5.3	6.0	6.9	7.5	8.4	9.4	10.9	14.0
骨架 Si/Al	11	10	10	10	9	9	10	11	12	12	14

1) 沥取强度(leaching strength)指加入 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 与沸石中 Al 的摩尔比。

表 7.13 经 923K 水热作用后的 USY 与不同沥取强度¹⁾ EDTA 的脱铝反应结果

EDTA 处理	无	0.46	0.56	0.6	0.91	2.05	2.09
结晶度	83%	94%	92%	86%	93%	91%	91%
总体 Si/Al	2.8	3.0	3.5	4.7	7.8	8.5	10
骨架 Si/Al	11	9	7	9	11	9	10

1) 沥取强度(leaching strength)指加入 $\text{H}_2\text{N}_2\text{EDTA}$ 与沸石中 Al 的摩尔比。

在上述三表中,单位晶胞中 Al 的浓度,均按单胞总原子 192T(Si 或 Al)计,单胞中 EFAL 量,可从总体铝量与骨架中 Al 量之差算出.图 7.22 是根据上述三表中的数据,绘制的脱 EFAL 曲线,其目的是比较 HNO_3 , AHFS 与 $\text{H}_2\text{N}_2\text{EDTA}$ 三种方法,从 USY 中沥取 EFAL 的结果.

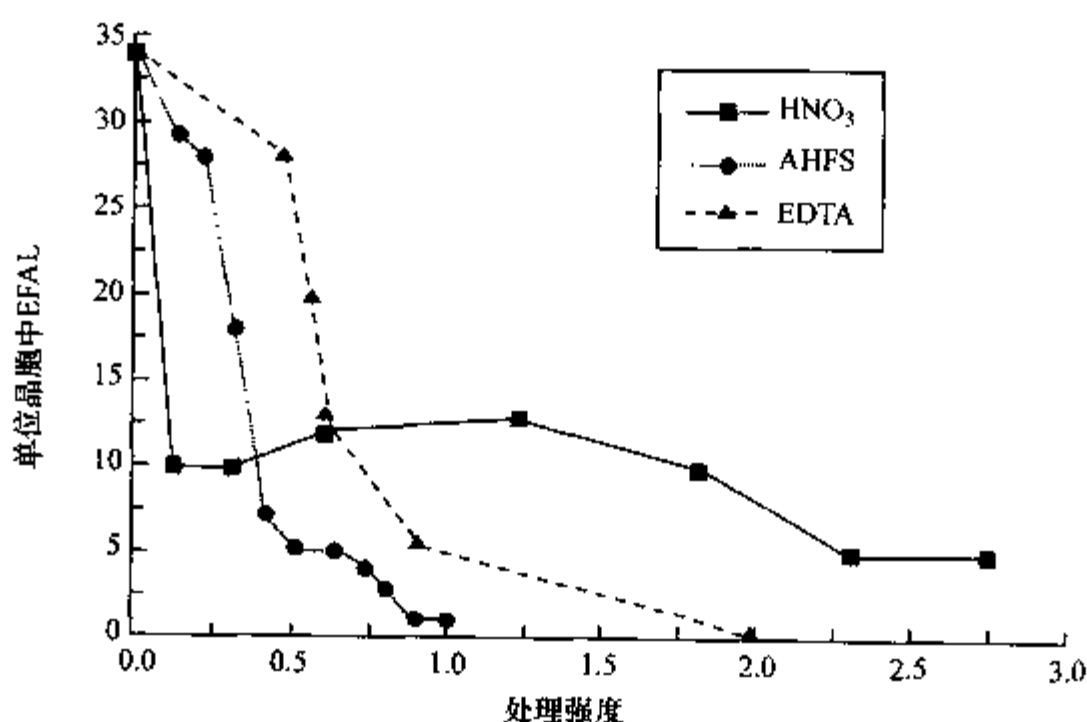


图 7.22 不同试剂处理晶胞中 EFAL 结果

从图 7.22 所示的三条曲线来看,稀 HNO_3 , AHFS 与 EDTA 对于经高温水蒸气处理后的 USY 样品内的 EFAL 的去除机制是不完全类同的.现将 Lynch 用 XRD, NMR 等研究方法,检测经一定沥取强度的 HNO_3 , AHFS 与 EDTA 脱铝后的样品中,残留 EFAL 的存在状态列于表 7.14.

表 7.14 残留 EFAL 的存在状态

	XRD 法		NMR 法			
	Al ^{IV} (EF1)	Al(OH) ₂ ⁺ (EF ₂)	Al ^{IV}	Al ^V	Al ^{VI}	NMR 未能检测
原始 USY	+	+	+	+	+	+
原始 USY + HNO ₃		+	+		+	+
原始 USY + AHFS	+		+			
原始 USY + EDTA	+		+			+

经高温水热脱铝后的 USY(结晶度 = 83%), 其单位晶胞中含 34 个 EFAL, 根据 XRD Rietveld 分析与 NMR(SQNMR 与 MASNMR 等技术)检测脱 EFAL 结果, 它的存在状态列于表 7.14 中. 用 AHFS 法, 在沥取强度 0.42~0.52 之间进一步处理. 固相单位晶胞中, 尚残留 5~7 个 EFAL, 存在状态为 Al^{IV}态(扭曲四面体 AlO₄)用 EDTA 法处理, 情况与 AHFS 相似, 只是效果比后者差(见图 7.22 曲线所示), 用 HNO₃ 法处理效果更差, 不仅单胞中有超过 1/3 的 EFAL 无法脱去, 且存在状态较复杂(可能有相当部分无定形物质). 这些结果, 为进一步改进高温水热-化学脱铝的优化组合, 提供了方向.

第五节 分子筛骨架的杂原子同晶置换

杂原子分子筛是利用其他元素, 部分地同晶置换分子筛骨架中的硅、铝或磷而构成的含杂原子分子筛的骨架. 这些进入骨架的元素, 可以是某些主族元素, 也可以是有变价特征的过渡元素. 一般是一种杂原子, 有时也可以是一种以上的其他杂原子, 在这些杂原子分子筛骨架中, 由于引入了特定的非金属或金属原子, 可以引入与调变母体分子筛的酸性, 氧化还原性及其催化活性或其他功能. 通过调变或改性, 这些杂原子分子筛可以成为良好的催化材料, 或其他具有特殊性能的功能材料. 20 世纪 70 年代, Ueda 和 Flanigen, 首次在美国分子筛会议上, 分别报告了含铍或含磷沸石分子筛的合成工作, 使杂原子沸石分子筛的合成研究受到广泛的重视. 1978 年 Laszlo 等分别合成了含 V, Cr, Fe, As 等元素的沸石分子筛. 1980 年 Taramasso 在第五次国际分子筛会议上首次报告了 4 种硼硅分子筛的合成工作, 1982 年 Whittam 合成了 Nu-5, Nu-13 类型的杂原子沸石分子筛等. 在上述这些沸石中, Ge 可置换 Si; Ga, B, Fe, Cr, V, Mo, As, Ti 等元素可分别部分地置换铝或硅, 而构成沸石骨架. 1986 年 Flanigen E M^[29]系统地报道了含 Si, 其他金属元素(Me)与主族元素(EI)等杂原子进入 AlPO_{4-n} 分子筛骨架而生成的 SAPO_{4-n}(MeAPO_{4-n}), EIAP_{4-n} 与 EIAPSO-n 等多系列的含杂原子磷酸盐分子筛. 庞文琴等从 1982 年

开始从事硼硅 MFI 型沸石分子筛的合成研究工作,同时继续开展了含 Cr, Ti, Zr, Fe, Co, V, Ga, Ge, Sn, Mo, W 等多种杂原子沸石分子筛的合成研究,并取得了一些系统性研究成果^[30]. 和硅铝分子筛与磷铝分子筛一样,杂原子分子筛一般也是采用水热或溶剂热法合成. 作为合成原料的含杂原子化合物可以是氧化物、盐类、配合物等,将反应物混合作为起始物料在一定温度下进行晶化反应,可直接得到含杂原子的分子筛. 杂原子分子筛的合成,也可以采用同晶置换方法,即将母体分子筛骨架进行组成修饰,即所谓二次合成. 正如硅铝分子筛,为了提高硅铝比,可将沸石分子筛在一定温度下与 SiCl_4 蒸气进行气固相反应, Si 可以置换沸石骨架中的 Al. 杂原子分子筛的合成,也可以采用类似反应,即采用气-固相或液-固相置换反应,亦即是通过分子筛骨架的二次合成,来获得杂原子分子筛. 例如将 BCl_3 或 B_2H_6 与 ZSM-5 在一定温度下进行气-固相置换反应,可以得到 B-ZSM-5; 同样,用 TiCl_4 与 ZSM-5 进行置换反应,可以得到 Ti-ZSM-5; 用镓酸盐的碱性溶液或氟镓酸盐溶液与沸石相作用以液-固相置换反应制取含镓沸石等等. 这类二次合成,实质上是分子筛骨架元素同晶置换反应(isomorphous substitution). 关于分子筛骨架元素同晶置换, Barrer R M 1982 年在其著作“Hydrothermal chemistry of Zeolites”^[31]中作过长篇幅的专题介绍. 其次,利用杂原子同晶置换,间接二次合成,与直接水热晶化法相比,各有利弊. 前者的优点,可能有通过二次合成来生成一些无法用直接法水热晶化合成的杂原子分子筛. 其次,一般规律是用直接法晶化所得到的杂原子分子筛,其中杂原子的含量很低,一般 $<5\%$ (通常为 3%). 然而利用同晶置换则可以通过二次合成,间接来获得杂原子含量较高的骨架,且可调控水热晶化的条件以获得难于得到的一定的元素计量比,以适应改性的要求. 因此在本节中,只就骨架元素同晶置换进行二次合成杂原子分子筛的问题,举例简单的介绍一些近期的研究结果.

7.5.1 分子筛的镓化——液固相同晶置换法

1986 年刘新生与 Thomas J M^[32]系统地研究了在碱性溶液中以镓酸盐 $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$ 与高硅沸石相互作用制备系列含镓沸石,而且首次提出了镓化(galliation)的概念. 沸石的镓化,我们以硅沸石-II (silicalite-II)的镓化为例加以说明,硅沸石-II,具有非常高的硅铝比(>1000). 将硅沸石-II (1g)用含有 0.1mol 的镓酸盐水溶液 30mL (0.0278mol/L Ga_2O_3 , 0.10mol/L NaOH)在 20~100℃下搅拌处理一昼夜(沸石与溶液之比为 1:30). 处理后的硅沸石-II 经过滤分离,洗涤,干燥,即得到镓化的硅沸石. 镓化的程度往往以沸石产物中 Si/Ga 来表示. 随镓化温度的升高,镓化的程度即同晶置换的程度愈高. 如在上述反应中,反应温度分别为 20℃, 45℃, 75℃与 100℃下置换反应 24h, silicalite-II 镓化产物中 Si/Ga 比分别为 30.1, 26.4, 9.5, 9.8. 镓化的硅沸石经 X 射线粉末衍射、红外光谱、扫描电子显微镜、固

体高分辨 ^{29}Si -核磁共振、电子探针显微分析、化学分析、吸附以及表面酸性等研究证明,溶液中的镓酸根在处理过程中,取代骨架上的硅而进入沸石的骨架.为了进一步了解镓化的机理,刘新生等^[33]又分别以下列具有不同 Si/Al 比的沸石为对象进行 $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$ 镓化的研究,其结果列于表 7.15 中.

表 7.15 具不同 Si/Al 比的几种沸石分子筛的镓化

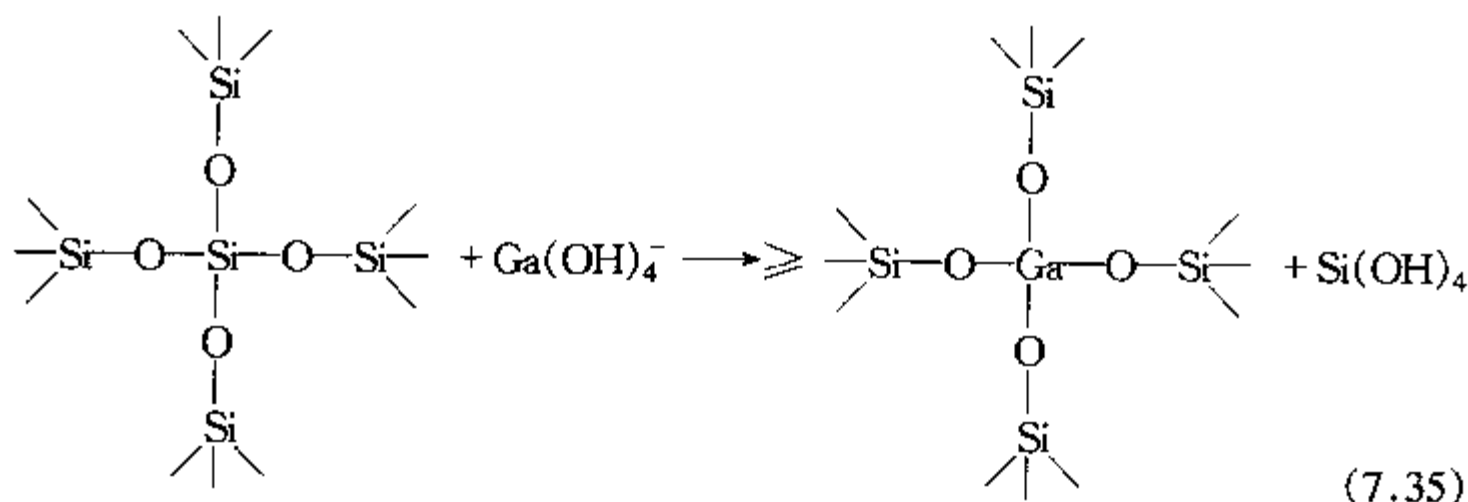
沸石分子筛	碱 OH^- 浓度 (mol/L)	Ga_2O_3 浓度 (mol/L)	Si/Al		含镓沸石 Si/Ga
			B	A	
ZSM-5	0.100	0.0267	16.45	15.05	13.9
MAZ	0.220	0.0200	4.25	4.03	35.1
OFF	0.366	0.0185	3.77	3.54	43.8
LTL	0.440	0.0280	2.94	2.72	19.7
FAU	0.280	0.0175	2.50	2.36	56.7
FAU	0.280	0.0175	2.00	1.83	65.3
FAU	0.100	0.0265	1.54	1.48	73.3
FAU	0.260	0.0385	1.23	1.22	90.0

注: B 为镓化前沸石 Si/Al 比; A 为镓化后沸石 Si/Al 比.

刘新生等^[33]根据对上述沸石的镓化研究,对沸石的镓化同晶置换及其镓化机制,得出了下面一些结论:

(1) 很多沸石,特别是高硅沸石能在温和的条件下,藉 $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$ 与沸石进行镓化反应.

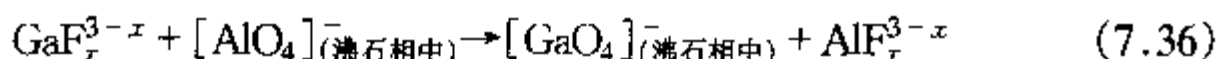
(2) 镓化反应的本质是 Ga^{3+} 置换沸石骨架中的 Si^{4+} , 最易置换的位置是 $\text{Si}(\text{OAl})$, 并进行如下反应:



(3) 同晶置换的结果,尊重 Lowenstein 规则.

1991 年 Dwyer J 等^[34]又提出了镓化的另一途径,即通过氟镓酸铵与 Y 型沸

石的作用,在温和的条件下,按下述反应进行:



进行 Ga 对 Al 的同晶置换,而镓化成含 Ga 沸石(图 7.23). 这个同晶置换的机制不同于刘新生等提出的当 $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$ 置换高硅沸石时, Ga^{3+} 是置换沸石骨架中的 Si^{4+} . 在含氟体系中, $\text{Ga}^{3+}-\text{Al}^{3+}$ (沸石相) 置换机制产生的重要根据可能是 $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$ 在溶液中易发生水解而生成 F^- 和 GaO_4^{5-} . F^- 是很强的络合剂,所以当大量 F^- 存在于置换溶液中时,有可能使骨架中的 Al 被 F^- 络合进入液相,且在骨架中留下空位, $[\text{GaO}_4]$ 的进入骨架促进晶格的稳定与镓硅沸石的生成. 这一机制与 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 使沸石脱铝补硅相仿,为了进一步确证 $\text{Ga}^{3+}-\text{Al}^{3+}$ (沸石) 置换机制, Dwyer 等控制合成了具有不同 Si/Ga 的 NH_4Y 型沸石,且从晶胞尺寸与 IR 变化规律,进一步证实了上述镓-铝置换机制. 由于 Ga—O 键长 1.72\AA 大于 Al—O 键长 1.69\AA ,促使 Ga-Y 型沸石晶胞常数的增大. 反之,以 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 脱铝补硅,使产物晶胞常数有规律的减小.

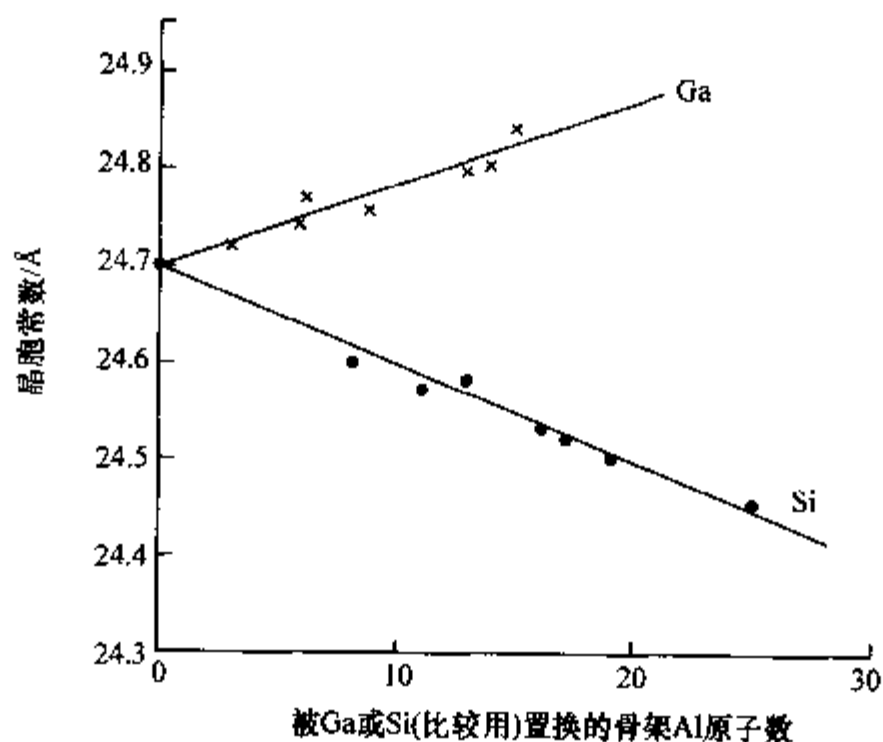


图 7.23 镓-铝置换机制图

目前,这种液固相置换方法,已推广应用于 Si, Fe, Sn, Ti 与 Cr 等杂原子沸石的二次合成与改性. 一个例外是,不能用 BF_4^- 对沸石进行液相的脱铝补硼,来制备含硼沸石^[36]. 下面以 NH_4Y 型的镓化为例,介绍其同晶置换二次合成的实验方法:将 NH_4Y 型沸石 ($\text{Si}/\text{Al}=2.5$) 与乙酸铵溶液 ($3.4\text{mol}/\text{dm}^3$) 相混,并打成均匀的浆料. 将浆料 (10g 沸石/ 100mL 溶液) 加热至 $70\sim 80^\circ\text{C}$, 然后缓慢而均匀地加入由 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 和 NH_4F 配制而成的氟镓酸铵溶液(一般需 $3\sim 4\text{h}$), 产物经过滤后,用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ($1.5\text{mol}/\text{dm}^3$) 在 $353\sim 358\text{K}$ 下洗涤 2.5h , 然后再重复一次,彻底洗去产物中的氟化物,经干燥,焙烧即得产物. 沸石镓化程度,由氟镓酸盐的浓度来控制^[35].

7.5.2 含钛分子筛的二次合成——气固相同晶置换法

含钛分子筛,由于钛的变价性能,已是目前应用很广的一类氧化催化剂,其中最重要的,如 TS-1, Ti-Beta, TS-2, Ti-MCM-22 等等,含钛的介孔与大孔分子筛,也已开始应用于某些催化反应.一般含钛分子筛,如 TS-1 催化剂,都是藉水热法合成的.尺寸为 $5.3\text{\AA} \times 5.5\text{\AA}$, Si/Ti 比一般只能在 30~40 间. Ti- β 型沸石是极具前景的一种大孔(尺寸为 $7.6\text{\AA} \times 6.4\text{\AA}$)环氧化催化剂,以往总是以 β 型沸石的钛化置换来制备的,然而当 (Ti-Al)Beta 用作环氧化催化时,骨架中 Al 的存在,影响催化剂的酸性与亲水性,导致活性与选择性的下降,因而用 TiCl_4 同晶置换时必须彻底. 1994 年 Rigutto S^[37] 等,提出了两种途径,一是从 H-[B]- β 型沸石出发,通过 TiCl_4 与含硼- β 型沸石的气-固相置换生成中间产物,接着通过水解或醇解脱硼补钛(见图 7.24).另一途径,也是以易于制得的含硼- β 型沸石为原料,用稀酸或甲醇脱硼,以产生羟基穴,然后以 TiCl_4 在特定条件下补钛.这两种方法制得的 Ti- β 型沸石在用作 1-己烯或 1-辛烯的环氧化反应时,效果都不错.

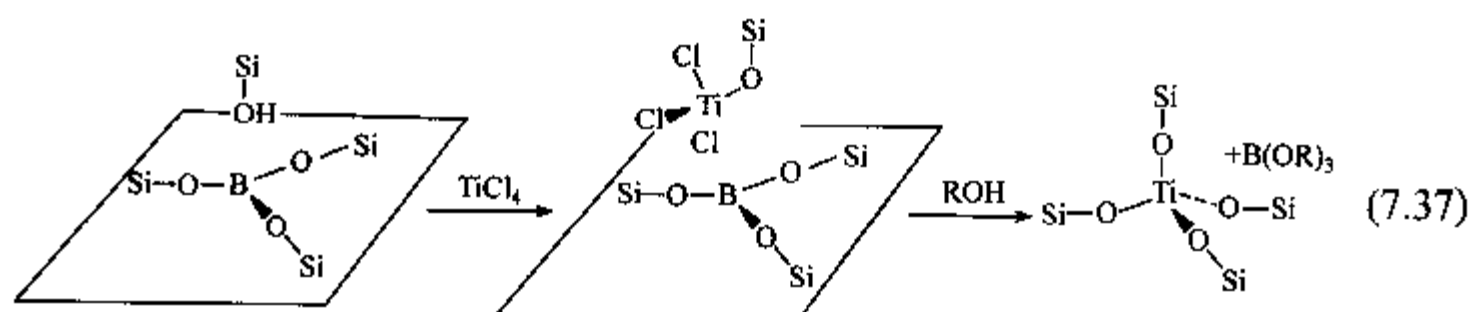


图 7.24 含硼- β 型沸石的水解或醇解脱硼补钛

1999 年 Krijnen S^[38] 等又提出了另一种类似的利用气-固相同晶置换法,以制取用于环氧化的 Ti- β 催化剂,获得了很好的效果,这种气-固相置换法与以往类似,也分二步进行,即直接从 β 型沸石脱铝(dealumination)与钛化(titanation),“脱铝”,使骨架中产生空穴,如羟基空穴,接着可借不同钛源如 TiCl_4 -CVD 使 TiCl_4 进入空穴,发生缩聚反应进行补 Ti,且稳定骨架.由于这种气-固相置换法清晰的分二步进行.第一步可用草酸(0.25~1.5mol/L)或 HNO_3 (1~7mol/L)溶液,在回流条件下使 β 型沸石(Si/Al=37.5)进行脱 Al 反应,5h 后经洗涤,干燥后在 550°C 灼烧 5h,一般可脱除 80%~90% 骨架中 Al,然后将脱铝 β 型沸石,借 CVD 法在流动床中,用 $\text{TiCl}_4 + \text{N}_2$ 在 550°C 钛化 30min.然后用干燥 N_2 气吹净 TiCl_4 ,在空气下 550°C 灼烧 4h.

从表 7.16 中,我们可以看出原 β 型沸石骨架中的 Al,几乎全部被钛置换.使骨架呈憎水表面,这对于含钛沸石成功地应用于液相氧化催化是重要的.其次,在脱铝后控制钛化,导致憎水、高钛、高活性液相氧化催化剂生成是极其关键的.与以前

不经脱铝步骤,而直接钛化的沸石,诸如 FAU 型、MOR 型相比,存在着明显的优点.即可控制不使无定型 TiO_2 生成,这点也优于 Rigutto 方法(见表 7.16),因为它对于含钛沸石催化剂中的反应物的扩散,催化剂的活性与选择性,以及发生 H_2O_2 的分解,都产生相当的影响.这条二步法脱铝气-固相置换路线已被相当广泛地应用于 MFI, MEL, FAU, MOR, BEA 型等杂原子同晶置换,而适合这条置换路线的杂原子往往是高价、金属性较弱的元素,诸如 B, Si, Al, Ga, In, Sb, As, Ti, Zr, V, Mo, W 等,它们以具有高挥发的氯化物,诸如 BCl_3 , SiCl_4 , AlCl_3 , GaCl_4 , InCl_3 , SbCl_5 , AsCl_5 , TiCl_4 , VOCl_3 , MoCl_3 , WOCl_4 ^[39]等,以及其氧化物等作为杂原子蒸气相源在高温下,进行置换反应. Yashima^[40]等并以“atom planting”命名这种方法.

表 7.16 含 Ti- β 型沸石的组成

催化剂型号	Si/Ti (AAS)	Si/Ti (XPS)	Ti/单位晶胞 (产品得到)	Al/单位晶胞 (脱 Al 移出)	TiO_2 拉曼光谱
Ti-56BEA-450	56	49	1.1	1.5	无
Ti-43BEA-160	43	41	1.4	1.3	无
Ti-32BEA-267	32	30	1.9	1.4	少量
Ti-30BEA-32	30	31	2.1	1.5	少量
Ti-27BEA-72	27	31	2.3	0.8	较大量

7.5.3 杂原子分子筛的高温水蒸气“脱杂”^[13]

杂原子分子筛,由于杂原子的引进分子筛骨架,促使结构与性能发生变化.然而当它们与 Y 型、丝光沸石、ZSM-5 型沸石分子筛,同样以高温水蒸气处理时,后者往往脱铝超稳化.而杂原子分子筛却发生“脱杂”(demetallation)现象,即在高温水蒸气处理下,将杂原子脱出骨架,而生成非骨架氧化物个体,使其具有特定的催化性能.下面以 Fe-ZSM-5 与 Ga-ZSM-5 型沸石分子筛为例,将它们在高温下,经水蒸气处理,经多种方法表征证实 Fe-ZSM-5 骨架中的铁,开始脱出骨架,成非骨架 Fe-O-Fe 化学个体,550℃ 成氧化铁微粒分散于 ZSM-5 骨架表面,770℃ 下氧化铁微粒聚集成较大颗粒.类似的情况,也出现在高温水蒸气处理 Ga-ZSM-5 时,对某些以炭阳离子型反应为特征的催化反应,经“脱杂后”的杂原子分子筛与脱铝后的 Y 型、ZSM-5 型等分子筛类似,其催化性能往往增高,且出现催化选择性的变化.下面以正丁烷的催化裂化为例,且以经同样水蒸气处理下的 H-Al-ZSM-5 相比较,列于图 7.25.

从图 7.25,可以明显地看出,由于高温水蒸气的“脱杂”,非骨架氧化镓的存

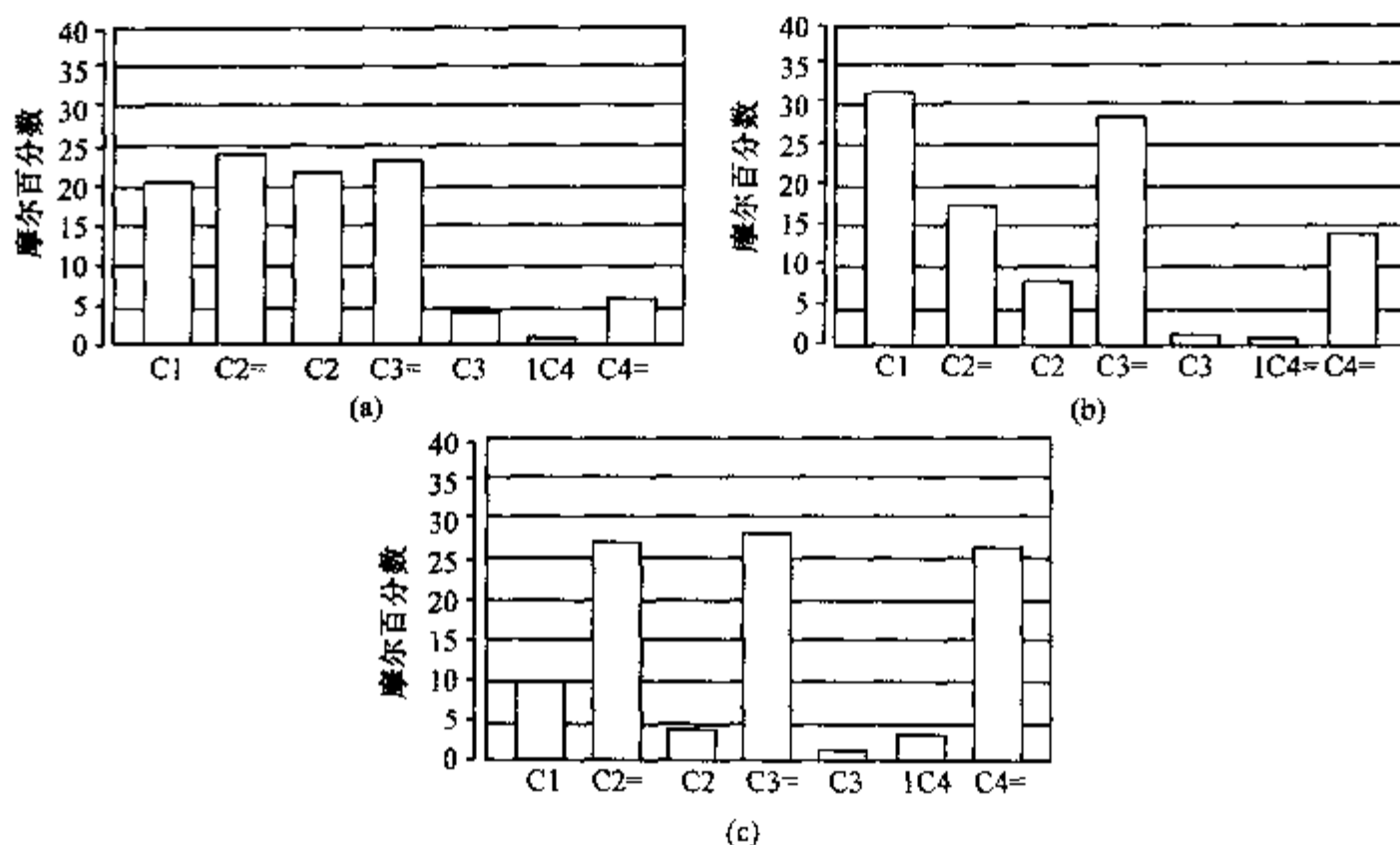


图 7.25 在不同杂原子分子筛催化剂作用下
正丁烷催化裂化产物分布

(a) H-Al-ZSM-5; (b) H-Fe-ZSM-5; (c) H-Ga-ZSM-5.

在,促使活性增高,且产生大比例的烯烃产物.由于非骨架氧化钛的产生,使裂解产物中,产生大量甲烷等等.

第六节 沸石分子筛的孔道和表面修饰

沸石分子筛特有的择形选择性使其成为制造吸附剂和催化剂的重要材料.择形选择性(shape-selectivity)这个名词是1960年由Weisz和Frilette最早提出来的^[41],用以描述只有大小和形状与沸石孔道相匹配的分子才能进入沸石孔道被吸附或催化的现象.未经改性的沸石分子筛的择形选择能力主要取决于其晶体结构,因为沸石分子筛的孔口由氧环构成,孔口的尺寸取决于环中的氧原子数目,已知孔口为八、十和十二元氧环的沸石分子筛的最大孔径分别是0.45,0.63和0.80 nm^[42],每增加2个氧原子,孔径大小约增加0.18 nm.利用沸石孔径大小和孔道结构上的差别,在一定程度上可以实现“分子筛分”作用.然而,在许多实际体系中,需要识别或区分的分子的动力学直径差别远小于0.1 nm,只有对沸石孔径进行更精细调变,才能达到择形选择的要求.由于沸石本身的孔径变化是跳跃式的,用合成的办法显然无法实现孔径的精细调变,必须另辟蹊径.

另外,为了提高吸附剂和催化剂的择形选择性,除了调变沸石孔径,有时还需要对沸石的外表面进行修饰,使外表而上存在的无择形选择作用的吸附位或催化

反应活性位钝化. 对小颗粒和纳米沸石来说, 外表面修饰的意义尤为重要.

目前采用的沸石孔道和表面修饰的方法大致可分为阳离子交换法, 孔道修饰法和外表面修饰法等三类.

7.6.1 阳离子交换法

在沸石晶体中, 位于孔道开口附近的阳离子数目和种类会影响沸石的孔径, 因而阳离子交换可以改变沸石孔径的大小^[43]. 最为典型的例子是 A 型沸石, NaA 沸石的孔径在 4Å 左右, 当沸石中 Na^+ 被二价的阳离子 Ca^{2+} 交换后, 原来的阳离子位就有一半空出, 使沸石的孔径变大, CaA 沸石的孔径大约为 5Å. 反之, 当大体积的一价阳离子如 K^+ 交换 NaA 沸石中的 Na^+ 时, 由于孔口阳离子体积变大而使沸石孔径变小, KA 沸石的孔径只有 3Å 左右. Iwamoto 等^[44]曾利用离子交换方法对 A 型沸石的孔径进行精细调变, 实现了 O_2 和 N_2 的择形分离. O_2 和 N_2 的分子大小十分接近(其分子动力学直径分别为 3.46Å 和 3.64Å), KA 沸石孔径太小对两者都不吸附, NaA 沸石孔径较大对两者同时吸附, 而且由于 N_2 极性比 O_2 大, N_2 吸附量大于 O_2 . 因此必须通过孔径调变, 才能实现沸石只吸附 O_2 而不吸附 N_2 . 图 7.26 为 Zn^{2+} 交换度不同的 KA 沸石对于 O_2 和 N_2 的吸附性能. 未交换 Zn^{2+} 的 KA

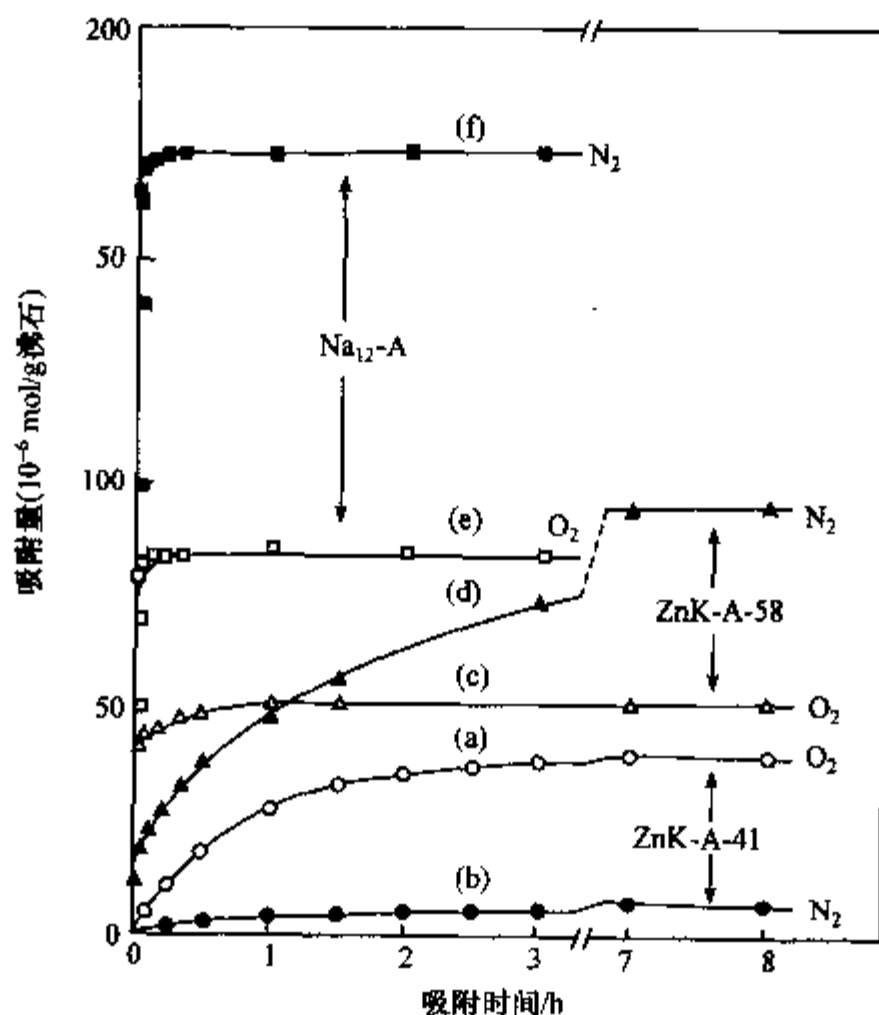


图 7.26 Zn^{2+} 交换度不同的 KA 沸石对于 O_2 和 N_2 的吸附性能

(a), (c), (e) 为氧气吸附量; (b), (d), (f) 为氮气吸附量.

沸石由于孔径过小,对于 O_2 和 N_2 的吸附量几乎都为零.随着 Zn^{2+} 的引入,沸石的孔径逐渐增大,沸石对 O_2 的吸附量逐步增加.当 Zn^{2+} 交换度达到 41 % 时,沸石对于 O_2 有一定的吸附量,而对 N_2 基本不吸附,表明此时沸石的孔径恰好介于 O_2 和 N_2 之间.继续增加 Zn^{2+} 交换度, N_2 吸附量开始增加,当交换度达到 58 % 时, N_2 吸附量已超过了 O_2 .

除了氧氮分离以外,利用阳离子交换法制备的沸石吸附剂,还用于石油馏分吸附脱蜡,混合二甲苯吸附分离,混合二甲基萘吸附分离等.但是阳离子交换法有其本身的局限性和缺点:(1) 此方法不适用于高硅铝比沸石;(2) 沸石孔径变化与阳离子交换度不成线性关系,而且离子交换度的控制比较困难,因而很难通过此方法实现沸石孔径的精细调变;(3) 阳离子交换对沸石本身性质有影响.

7.6.2 孔道修饰法

在沸石孔道中嵌入其他分子或原子团,使沸石的孔道变窄,达到调变沸石有效孔径的目的.此法又称为内表面修饰法,以强调孔道内的变化,而实际上在处理过程中沸石的内外表面均被修饰.

最早使用的修饰剂为氧化物,人们用浸渍的方法将碱土金属盐类负载在 HZSM-5 沸石上,焙烧以后氧化物进入了沸石的孔道,在减少沸石表面强酸中心的同时,也使沸石的孔道变窄,沸石的有效孔径变小^[45].以后还发现用磷酸和硼酸处理 ZSM-5 沸石也有类似的结果^[46].表 7.17 为甲酚异构体在氧化物改性沸石上的竞争吸附结果^[47].氧化物修饰后吸附总量有所减少,但对位选择性明显增加.

表 7.17 氧化物改性的 HZSM-5 沸石的吸附性能

样 品	吸附量 / (mg/g)				对位选择性
	邻甲酚	间甲酚	对甲酚	总量	
HZSM-5	31.8	37.2	39.0	108	0.361
P-ZSM-5 (P=0.72mmol/g)	10.5	15.4	29.3	55.2	0.530
B-HZSM-5 (B=0.35mmol/g)	14.6	22.2	35.3	72.0	0.489
Mg-HZSM-5 (MgO=0.20g/g)	10.9	17.1	51.6	79.6	0.644

20 世纪 80 年代初,比利时的 Vansant E F 等提出用硅烷化法来修饰沸石的孔道^[48~54].其原理是利用硅烷与氢型沸石的表面羟基进行反应,水解后形成氧化硅,使孔道变窄,从而达到调变沸石孔径的目的.图 7.27 为硅烷化程度不同的氢型丝光沸石对于 Xe 的吸附动力学曲线.从图中可以看到,随着硅烷化程度的增加,沸石对于 Xe 的吸附能力明显下降,表明硅烷化使沸石的孔道变窄,有效孔径变

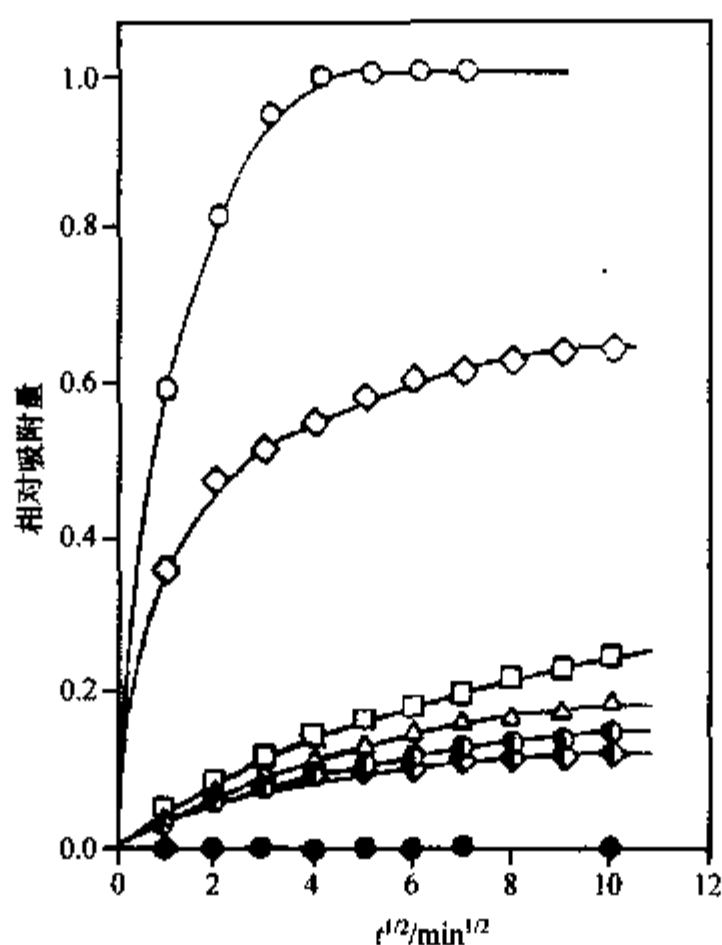


图 7.27 硅烷化程度不同的氢型丝光沸石
对于 Xe 的吸附动力学曲线

○为未硅烷化的沸石；◇为热处理后硅烷化的沸石的化学吸附；
□为 373K；△为 473K；◐为 573K；●为 673K；◑为硅烷化后经
水解和脱水后的结果。

小,达到了孔径调变的目的。

由于硅烷的活性非常高,可以对沸石孔道进行反复处理,硅烷化法对沸石孔径调变的范围比氧化物修饰要大得多,加上硅烷化程度又可以通过改变反应温度、时间以及硅烷压力来进行控制,使沸石孔径调变的精度大大提高,因而是一种较理想的孔道修饰工艺。利用这种方法对沸石孔径进行适当的修饰,在混合气体的分离中得到了很好的效果。表 7.18 是经硅烷化处理的氢型丝光沸石对于 Kr, N₂, O₂ 和 Ar 混合气体分离的结果。用硼烷或硼烷加上有机胺代替硅烷对沸石孔道进行修饰,可以得到类似的结果。

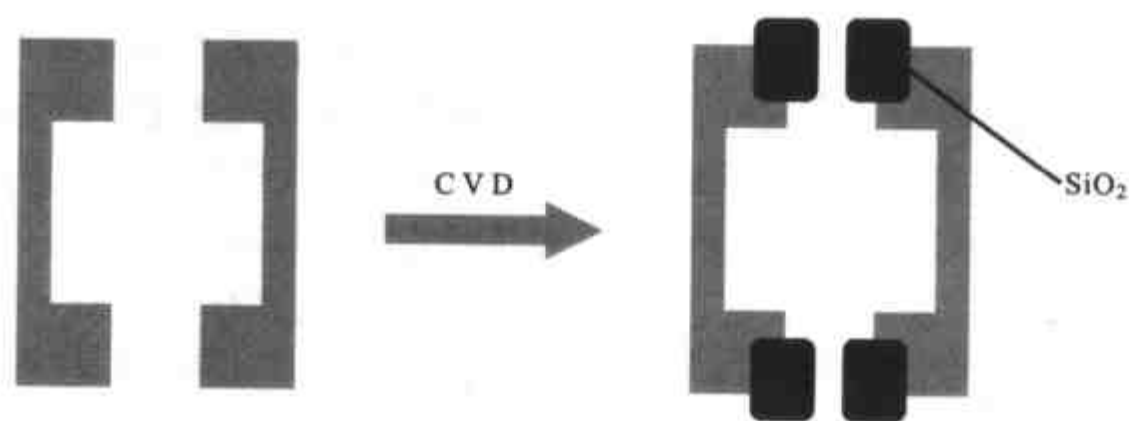
但孔道修饰法亦有其本身的缺点。由于修饰剂是对沸石整个孔道进行修饰,因而除了改变孔径以外,沸石的内表面的性质也发生较大的变化,有可能影响沸石的吸附和催化反应能力。另外,由于大量的修饰剂进入了孔道,使沸石的孔体积变小,沸石的吸附容量和反应空间也随之下落。

表 7.18 硅烷化处理的丝光沸石对气体分离的结果

气体混合物	初始浓度/%	被分离气体	最终浓度/%	处理温度/K
Ar + Kr	90.57 + 9.43	Ar	≥99.996	195
O ₂ + Kr	90.04 + 9.96	O ₂	≥99.994	195
N ₂ + Kr	89.35 + 10.65	N ₂	≥99.999	195
N ₂ + O ₂ + Kr	70.46 + 18.39 + 11.15	N ₂ /O ₂	≥99.992	195
Kr + N ₂	89.88 + 10.12	Kr	≥99.996	273
Kr + N ₂ + O ₂	10.28 + 69.69 + 20.03	Kr	≥99.994	273

7.6.3 外表面修饰法

为了克服内表面修饰法的缺点,在不影响沸石内部孔道的情况下,有效地实现沸石孔径调变,必须采用分子尺寸比沸石孔径大的修饰剂.由于这时修饰剂分子不能进入沸石的孔道,而只与沸石的外表面发生作用,因而此方法被称为外表面修饰法.最早提出这种方法的是日本的 Niwa 等^[55-61],他们采用 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 作为修饰剂,用化学气相沉积法(CVD)对沸石进行改性.由于 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 的分子动力学直径为 8.9\AA 左右,大于沸石的孔径,不能进入沸石孔道,它只与沸石外表面和孔口的羟基作用,在空气中焙烧形成 SiO_2 涂层沉积在沸石的外表面和孔口处,使得沸石的孔口尺寸变小,达到控制沸石有效孔径的目的.图 7.28 为 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 在沸石上的气相沉积过程示意图.

图 7.28 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 在沸石上的气相沉积过程示意图

利用 CVD 方法对沸石孔口尺寸进行精细调变可以大大提高沸石的择形分离能力.我们曾经将经 CVD 方法修饰的 HZSM-5 沸石成功地用于二甲苯和甲酚异构体的择形选择吸附分离^[62].图 7.29 为对二甲苯和间二甲苯两种异构体吸附量随 CVD 法修饰的 SiHZSM-5 沸石上 SiO_2 沉积量的变化情况.由于间二甲苯分子

(0.71 nm) 大于 HZSM-5 沸石孔口尺寸 (0.54 nm × 0.56 nm), 而对二甲苯分子 (0.58 nm) 与 HZSM-5 沸石孔口尺寸接近, 未经修饰的 HZSM-5 沸石已经表现出一定的择形选择性, 对二甲苯吸附量占总吸附量的 85%。随着 SiO₂ 沉积量上升, 二甲苯总吸附量略有减少, 而间二甲苯吸附量迅速下降, 至 SiO₂ 沉积量为 2.3% 时, 沸石孔口已缩小到不能再接纳间二甲苯分子, 对二甲苯的选择性接近 100%。由图可知沉积量在 2.3% ~ 3.0% 范围内, 两种异构体可实现较理想的择形吸附分离。

另一个成功的例子是 CVD 修饰的 HZSM-5 沸石上间甲酚与对甲酚的分离^[62]。间甲酚 (0.64 nm) 与对甲酚 (0.58 nm) 分子尺寸的差别小于两种二甲苯的差别, 未经修饰的 HZSM-5 沸石对于甲酚异构体的择形选择性不明显, 对甲酚吸附量仅占总吸附量的 57% (见图 7.30)。随着 SiO₂ 沉积量的增加, 沸石的孔口逐渐缩小, 间甲酚的吸附量迅速下降, 而对甲酚的吸附量反而有所上升, 在 SiO₂ 沉积量为 3.5% ~ 4.2% 范围内, 对甲酚的吸附量仍保持较高水平, 而其选择性达到 95% ~ 100%, 可实现两种甲酚异构体较理想的择形吸附分离。

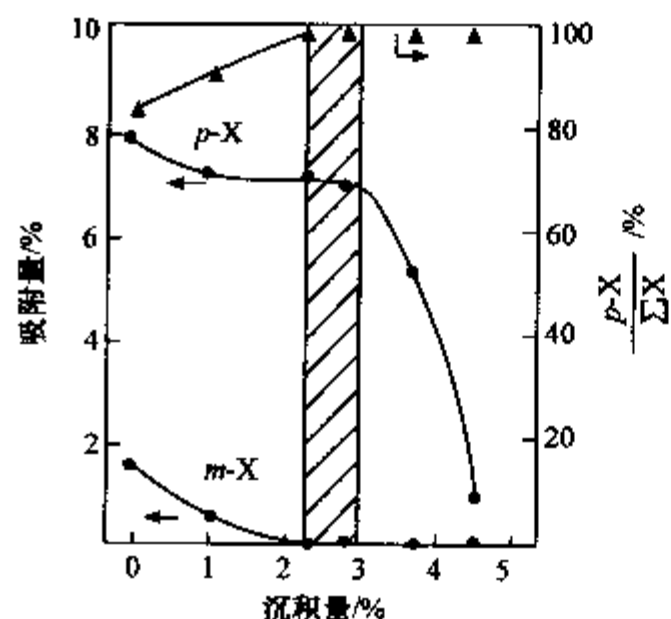


图 7.29 SiHZSM-5 上间/对二甲苯的择形吸附

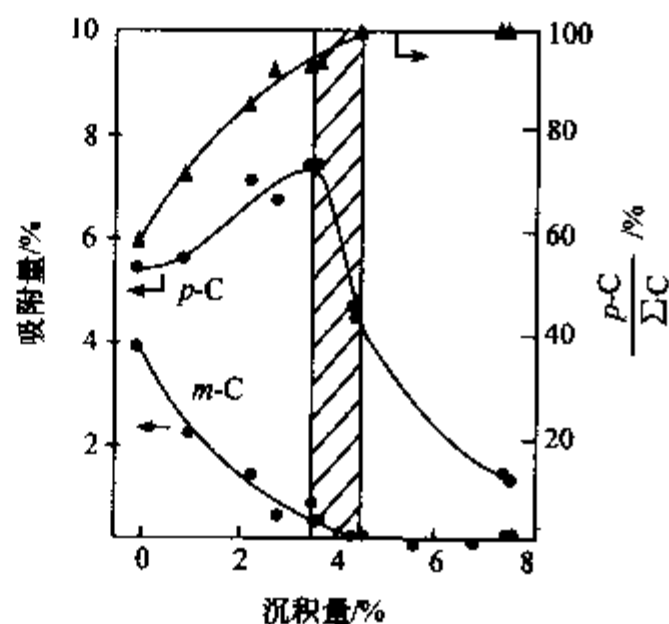


图 7.30 SiHZSM-5 上间/对甲酚的择形吸附

在催化反应中利用 CVD 方法对沸石催化剂孔径进行精细调变可以提高反应物和产物的择形选择性。例如, 在辛烷异构体混合物的裂解反应中, 由于丝光沸石催化剂的孔径大于反应物正辛烷 (0.43 nm)、3-甲基庚烷 (0.55 nm) 和 2,2,4-三甲基戊烷 (0.62 nm), 三个异构体的裂解反应的速度相近 (见图 7.31)^[58]。但随着 SiO₂ 沉积量的增加, 三个异构体反应物的择形选择性明显提高。当 SiO₂ 沉积量为 3.2% 时, 2,2,4-三甲基戊烷的反应被完全抑制, 而当 SiO₂ 沉积量增加到 3.4% 时, 3-甲基庚烷的反应也被抑制。进一步增加 SiO₂ 沉积量到 3.7% 时, 正辛烷也不发生反应, 表明缩小沸石的孔径可以控制反应物选择性。

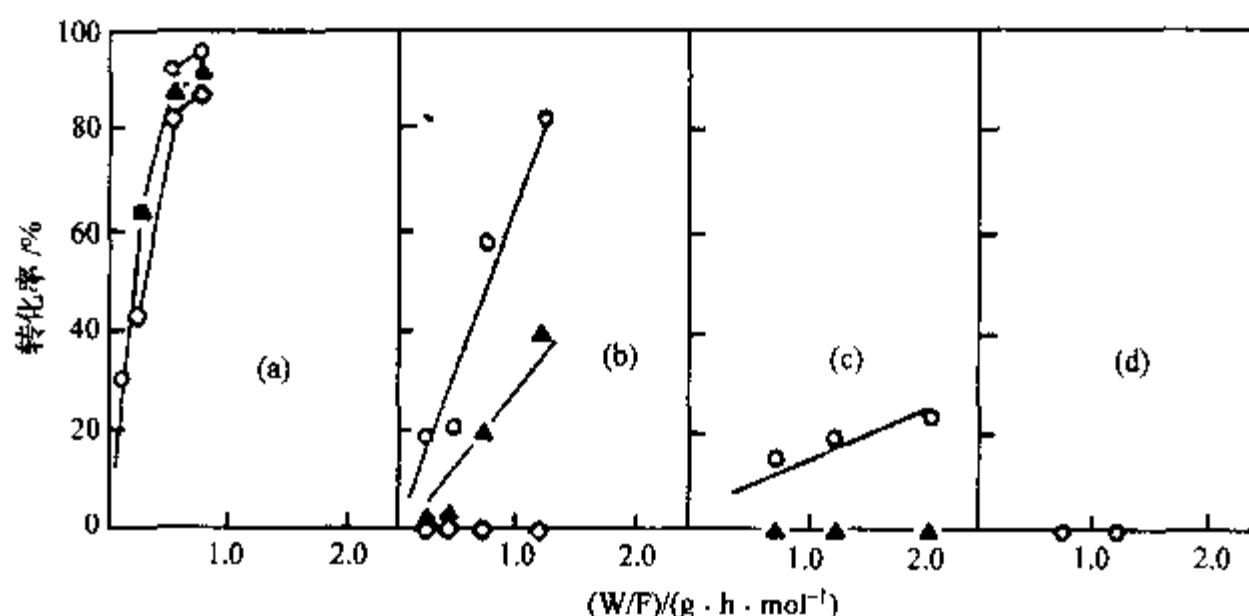


图 7.31 C₈ 异构体在不同 SiO₂ 沉积的丝光沸石上的裂解反应

○为正辛烷;▲为 3-甲基庚烷;◇为 2,2,4-三甲基戊烷.

(a) PtHM; (b) SiPtHM(3.2%); (c) SiPtHM(3.4%); (d) SiPtHM(3.7%).

表 7.19 为用 CVD 法修饰的丝光沸石催化剂 400℃ 的甲苯歧化反应数据^[63]. 随着 SiO₂ 沉积量增加, 甲苯的转化率逐渐下降. 从产物的分布来看, 非芳烃略有增加, 三甲苯下降为零, 二甲苯对苯的比例也有所下降, 表明二甲苯歧化反应受到了抑制, 而脱烷基反应有所增加. 同时, 二甲苯产物中对二甲苯的比例明显上升, 超过了平衡浓度, 说明缩小沸石孔径提高了催化反应的对位选择性.

表 7.19 CVD 修饰的 SiHM 催化剂甲苯歧化反应数据(400℃)

样品	HM	SiHM(0.7)	SiHM(1.6)	SiHM(2.6)	SiHM(3.7)	SiHM(4.0)	HZSM-5
NA	0.005	0.005	0.004	0.006	0.006	0.003	0.001
B	0.166	0.170	0.143	0.085	0.085	0.028	0.005
T	0.647	0.636	0.710	0.827	0.827	0.946	0.990
p-X	0.039	0.041	0.035	0.023	0.023	0.012	0.003
o-X	0.087	0.090	0.078	0.043	0.043	0.009	0.002
m-X	0.036	0.037	0.031	0.016	0.016	<0.001	0
TMB	0.020	0.020	0	0	0	0	0
ΣX/B	0.98	0.99	1.00	0.96	0.96	0.75	1.00
p-X/ΣX	0.241	0.244	0.243	0.280	0.280	0.571	0.600
NA/(1-T)	0.014	0.014	0.014	0.035	0.035	0.058	0.010
TMB/(1-T)	0.056	0.055	0	0	0	0	0
C/%	35.3	36.4	29.0	17.3	6.9	5.2	1.0

注: C 为转化率; NA 为非芳烃; B 为苯; T 为甲苯; X 为二甲苯; TMB 为三甲苯.

CVD 方法能有效调变沸石的孔口尺寸, 经这种方法改性后沸石的择形吸附分离和择形催化性能都得到了显著的提高. 但是 CVD 方法需要真空装置, 投资较大,

操作比较复杂,难于工业推广应用.复旦大学高滋等提出了用化学液相沉积方法(CLD)代替CVD方法对沸石进行孔径调变^[64~69],取得了非常理想的结果,得到了国际的认可和推广应用^[70~77].

CLD方法调变沸石孔径的原理与CVD方法相似,通过溶液中的修饰剂与沸石外表面和孔口的羟基作用,形成 SiO_2 涂层沉积在沸石的外表面和孔口,从而达到调变沸石孔口尺寸的效果. CLD方法操作简单,具体步骤如下:取一定量经预处理的沸石,按一定的固液比加入非极性的有机试剂(如环己烷)作为溶剂,再加入一定量的修饰剂[如 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, SiCl_4 等],室温下反应一定时间,然后在红外灯下烘干,并逐步升温至 550°C 进行焙烧,至样品呈白色,即得到经修饰的沸石样品. SiO_2 沉积量可通过改变加入修饰剂的量来控制. CLD法的优点在于对各种沸石均适用,不一定局限于氢型沸石,并且不需要特殊设备,反应的条件温和,易于工业上大规模生产.而且CLD法是通过改变修饰剂浓度的方法来调变沸石孔径,调变精度高于CVD法,可达到约 $< 0.05 \text{ nm}$.用CLD法对沸石进行修饰,由于 SiO_2 沉积层覆盖在沸石外表面和孔口,对沸石总的比表面,孔体积和表面酸性影响不大,因而除了孔口缩小以外,沸石的其他性能几乎不受影响.表7.20为CLD法改性的HZSM-5沸石的表征结果. O'Conner等^[70,71]对 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 液相沉积后的HZSM-5沸石进行了表征,也得到了与我们一致的结果.

表 7.20 CLD 法改性的 HZSM-5 沸石的表征结果

样 品	沉积剂	比表面 $/(\text{m}^2/\text{g})$	孔体积 $/(\text{cm}^3/\text{g})$	NH_3 脱附量 $/(\text{mmol}/\text{g})$		
				I / $^\circ\text{C}$	II / $^\circ\text{C}$	I + II
HZSM-5		538	0.206	0.32(244)	0.38(372)	0.70
SiHZSM-5(0.1)	$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$	511	0.187	-	-	-
SiHZSM-5(0.2)	$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$	507	0.182	0.31(243)	0.38(374)	0.69
SiHZSM-5(0.1)	SiCl_4	507	0.194	0.31(243)	0.38(374)	0.69
SiHZSM-5(0.2)	SiCl_4	497	0.185	0.30(242)	0.3793780	0.67

经CLD法改性的沸石在多种异构体的分离和纯化中表现出极其优异的择形选择性.例如以 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 为修饰剂进行孔径调变的NaY沸石对于甲基萘和三甲苯异构体分离取得了很好的效果.由于NaY沸石本身孔径较大,改性以前对两个甲基萘异构体并无择形作用,1-甲基萘和2-甲基萘的吸附量相近.但随着孔径逐渐缩小,沸石对于2-甲基萘的吸附选择性迅速上升,在 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 用量为 $0.05 \text{ mL}/\text{g}$ 左右时,沸石样品对于2-甲基萘的吸附量最大,而此时1-甲基萘的吸附量已很小,2-甲基萘吸附选择性大于90%,达到了较为理想的分离效果,详见图7.32^[66].1,2,4-三甲苯和1,3,5-三甲苯混合物的分离结果与此类相似,随着 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 用量的增加,NaY沸石孔径逐渐缩小,沸石对于1,2,4-三甲苯的吸附选择性迅速上升,在 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 用量为 $0.15 \text{ mL}/\text{g}$ 左右时,沸石对于1,2,4-三甲苯的吸附量变

化不大,但对 1,3,5-三甲苯已很少吸附,1,2,4-三甲苯吸附选择性大于 90%,达到了较为理想的分离效果,见图 7.33^[66]. 比较两个体系可以发现,由于 1,3,5-三甲苯的分子尺寸要小于 1-甲基萘,因而分离三甲苯混合物时,需要使用更多的修饰剂,也就是沸石的孔径要修饰得更小才能实现较理想的分离效果.

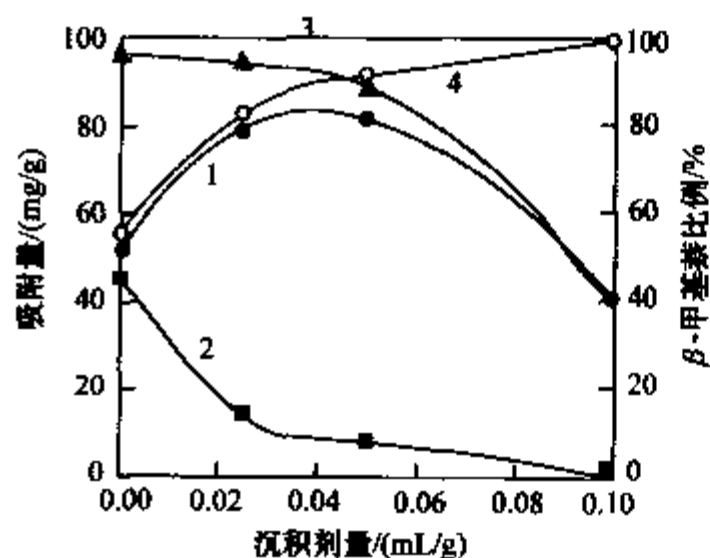


图 7.32 SiNaY 沸石上 α/β -甲基萘 (MN) 的择形吸附

1. β -MN; 2. α -MN; 3. Σ MN; 4. β/Σ .

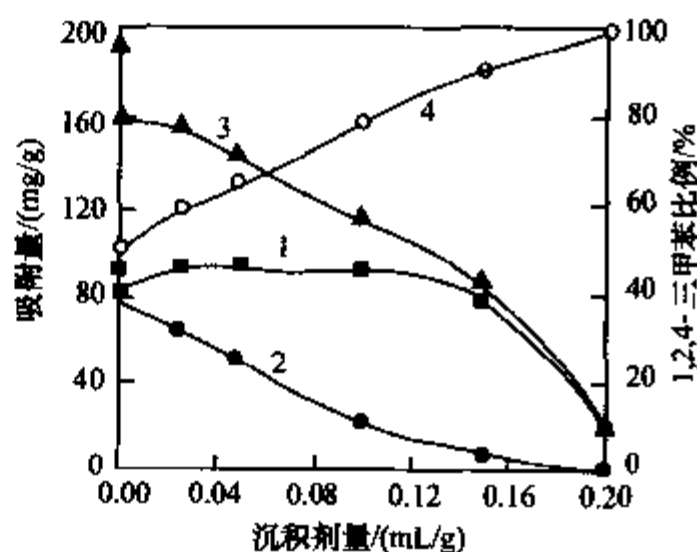


图 7.33 SiNaY 沸石上 1,2,4-/1,3,5-三甲苯的择形吸附

1. 1,2,4-TMB; 2. 1,3,5-TMB; 3. Σ TMB; 4. 1,2,4-TMB/ Σ .

考虑到 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 的价格较高,国内尚无工业产品,复旦大学高滋等还提出了用一系列易水解的卤化物(如 SiCl_4)代替硅酯作为修饰剂^[64],取得了更好的孔径调变效果.由于 SiCl_4 与沸石表面羟基和吸附水的反应活性比 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 更高,使沸石孔径调变的范围增加,修饰剂用量减少,成本大大下降.表 7.21 为 SiCl_4 改性的 HZSM-5 沸石对于多种二取代苯异构体混合物如间二甲苯/对二甲苯、邻二氯苯/对二氯苯和间甲酚/对甲酚等的分离效果^[65].从表中的结果可以看到,增加沉积剂用量,沸石表面和孔口沉积的 SiO_2 量增加,沸石孔径缩小,分子尺寸较大的间位或邻位异构体吸附量随之迅速下降,而分子尺寸较小的对位异构体吸附量变化不大,因而对位异构体的吸附选择性显著提高.仔细比较三类体系可以看到,它们对沸石孔径调变的要求是不同的.随着沉积剂用量增加,分子尺寸最大的间二甲苯的吸附首先受到抑制,对二甲苯吸附选择性达到 100% 时 SiCl_4 的用量仅为 0.05 mL/g.其次是邻二氯苯,对二氯苯吸附选择性达到 100% 时 SiCl_4 的用量为 0.10 mL/g,说明由于邻二氯苯分子尺寸比间二甲苯小,沸石孔口需要沉积更多的 SiO_2 ,使沸石孔径变得更小,才能将邻二氯苯排斥在外.而要使间甲酚的吸附完全受到抑制, SiCl_4 的用量必须增加到 0.15 mL/g.以上的实验结果说明了用 CLD 方法可以非常精细地控制沸石的孔径,从而分离分子尺寸差别小于 0.05 nm 的异构体混合物.在复旦大学高滋等的工作的基础上,Tan 等^[72]在高压吸附分离装置中装入经 SiCl_4 改性的 HZSM-5 吸附剂,以丙烷为载气和脱附气对间甲酚和对甲酚等量的混

合物进行了分离,得到了纯度高于 98% 的间甲酚和对甲酚,而原料的回收率达到了 100%.

表 7.21 CLD 法修饰的 HZSM-5 沸石对于不同异构体混合物的分离性能

样品	吸附量/(%)											
	<i>p</i> -X	<i>m</i> -X	Σ X	$\frac{p-X}{\Sigma}$	<i>p</i> -DCB	<i>o</i> -DCB	Σ DCB	$\frac{p-DCB}{\Sigma}$	<i>p</i> -C	<i>m</i> -C	Σ C	$\frac{p-C}{\Sigma}$
HZSM-5	7.55	1.20	8.75	86	5.70	1.60	7.33	78	4.16	4.50	8.66	48
SHZ(0.025) ¹⁾	7.03	0.91	7.93	89	6.09	1.42	7.51	81	4.53	4.14	8.67	52
SHZ(0.050)	6.68	0	6.68	100	6.38	0.96	7.34	87	5.67	2.73	8.39	67
SHZ(0.075)	6.16	0	6.61	100	6.97	0.53	7.50	93	4.68	1.46	6.14	76
SHZ(0.100)					5.82	0	5.82	100	4.68	0.95	5.63	83
SHZ(0.150)									4.25	0	4.25	100

1) 括号内为 SiCl₄ 用量(mL/g 沸石); X 为二甲苯; DCB 为二氯苯; C 为甲酚.

CLD 法改性的沸石在提高催化反应的择形选择性方面亦十分有效.复旦大学高滋等曾利用该方法对 HZSM-5 沸石进行孔径调变来提高它在甲苯歧化反应中的对位选择性,结果见表 7.22^[69].可以看到,随着 SiO₂ 沉积量的增加,沸石的孔径逐渐变小,甲苯转化率略有下降,但 *p*-X/ Σ X 却由 0.28 增加 0.41,即对位选择性增加了 46%,*p*-X 浓度超过了热力学平衡值.

表 7.22 Si-HZSM-5 沸石对甲苯歧化反应的数据

催化剂	转化率/(%)	产物分布						
		NA	B	T	<i>p</i> -X	<i>m</i> -X	<i>o</i> -X	$\frac{p-X}{\Sigma}$
HZSM-5	12.4	0.51	5.18	87.6	1.98	3.53	1.58	0.28
SHZ(0.05) ¹⁾	12.1	0.20	5.27	87.9	1.96	3.34	1.19	0.30
SHZ(0.075)	12.5	0.00	5.47	87.5	2.28	3.37	1.34	0.33
SHZ(0.10)	11.3	0.00	5.11	88.7	2.47	2.80	0.92	0.40
SHZ(0.20)	10.6	0.00	4.94	89.4	2.25	2.74	0.71	0.40
SHZ(0.5)	10.3	0.00	4.65	89.7	2.34	2.86	0.75	0.41

1) 括号内为 SiCl₄ 用量(mL/g 沸石); NA 为非芳烃; B 为苯; T 为甲苯; X 为二甲苯.

最近,Weitkamp 等^[77]将 CLD 法改性的 HZSM-5 沸石催化剂用于由甲基环己烷加氢转化获取高质量的水蒸气裂解炉原料,即 C₂⁺ 正构烷烃.他们采用的修饰剂为 Si(OC₂H₅)₄ (TEOS),溶剂为正庚烷,制备步骤与我们相似,所得的反应结果见表 7.23.

表 7.23 CLD 改性的 HZSM-5 沸石催化剂上甲基环己烷加氢转化反应产物分布(400℃)

催 化 剂	HZSM-5(4.8) ¹⁾ HZSM-5(6.8) ²⁾		TEOS(25)/	TEOS(70)/	TEOS(70)/
			HZSM-5(4.7)	HZSM-5(4.8)	HZSM-5(6.5)
MCH 转化率(%)	100	100	99.3	99.7	100
CH ₄ (%)	2.6	3.2	5.0	5.2	6.6
C ₂ H ₆ (%)	14.3	13.9	20.0	20.0	25.7
C ₃ H ₈ (%)	50.3	50.4	51.2	52.1	51.2
C ₄ H ₁₀ (%)	11.4	12.0	7.8	7.5	5.7
C ₂ ⁺ 正构烷烃(%)	76.8	77.0	79.4	80.0	82.7
异构烷烃(%)	18.8	19.7	14.4	14.2	10.7
环烷烃(%)	0.1	0.02	0.1	0.1	0
芳烃(%)	1.7	0.02	0.4	0.2	0

1) 括号内为沸石的 $n_{Al}/n_{Al} + n_{Si}$; 2) 括号内为 TEOS 与沸石的反应温度; MCH 为甲基环己烷。

由表可知,随着沉积反应温度升高, SiO₂ 沉积量增加,甲基环己烷转化率变化不大,但 C₂⁺ 正构烷烃的产量明显增加,异构烷烃产量明显下降。由于正构烷烃在水蒸气裂解时能产生乙烯和丙烯,而异构烷烃主要产生甲烷,因此用 CLD 法对 HZSM-5 催化剂改性对提高烯烃产量是十分有利的。这种新工艺被建议用于将汽油中多余的芳烃通过加氢和氢解转变成水蒸气裂解炉的原料,增产市场上紧缺的烯烃原料。

SiCl₄ 液相沉积的 HZSM-5 催化剂还被成功地用于由甲苯和异丙醇合成对异丙基甲苯^[74,76],后者是生产农药、杀菌剂、香精等化工产品的重要中间体。经改性以后,催化剂的对位选择性提高了 20%,在 270℃, 17.23 MPa, WHSV 6.5g/g·h, 甲苯/异丙醇比例为 11 的条件下,对异丙基甲苯的选择性和产率分别达到了 94% 和 84%。

另外,用 SiCl₄ 液相沉积调变镁碱沸石孔径还可以提高 1-丁烯骨架异构化产生异丁烯反应的选择性,因为沸石孔径缩小以后,限制了碳八烯烃中间体的生成^[73]。在适宜的反应条件下异丁烯选择性可以由 48.8% 提高到 82.5%。

由上述许多例子看到,通过沸石的孔道和表面修饰可以有效地提高吸附剂和催化剂的择形选择性,从而解决许多实际问题。尤其是 CLD 方法的发现,克服了 CVD 方法的缺点,解决了工业放大中的一系列障碍,其应用前景将是十分乐观的。

参 考 文 献

[1] (a) Da Z J. Fen Zi Shai Kuai Xun(分子筛快讯). 1995, 15

(b) He Jing, Yang Xingbin, Evans D G, Duan Xue. New Methods to Remove Organic Templates from

- Porous Materials, Materials Chemistry and Physics. 2002, 77:270~275
- [2] Corma A, Fornes V, Navarro M T Perez-Pariente J. J. Catal. 1994,148:569
- [3] Pachtova' O, Kocirik M, Zikanova' A et al. A Comparative Study of Template Removal from Silicalite-1 Crystals in Pyrolytic and Oxidizing Regimes, Microporous Mesoporous Mater. 2002,55: 285~296
- [4] Keene, Matthew T J, Denoyel R et al. Ozon Treatment for The Removal of Surfactant to form MCM-41 Type Materials, Chem. Commun. 1998, 2203~2204
- [5] Mehn D, Kukovecz A et al. The Effect of Calcination on Isomorphously Substituted Microporous Materials Using Ozon, Stud. Surf. Sci. Catal. 2001,135: 215
- [6] Kresnawahjuesa O, Olson D H, Gorte R J, Kühl G H. Removal of Tetramethylammonium Cations from Zeolites, Microporous Mesoporous Mater. 2002, 51: 175~188
- [7] Whitehurst D D. US Patent 5.1992,143,879
- [8] Jones C W, Tsuji K, Davis M E. Nature. 1998, 393: 52
- [9] Takahiko Takawaki, Beck L W, Davis M E. Synthesis of CIT-6, a Zinco-silicate with the BEA topology, Topics in Catalysis. 1999 9: 35~42
- [10] Jones C W, Tsuji K, Takewaki T, Davis M E. Tailoring Molecular Sieve Properties During SDA Removal Via Solvent Extraction, Microporous Mesoporous Mater. 2001, 48: 57~64
- [11] Jones C W, Tsuji K, Davis M E. Organic-Functionalized Molecular Sives as Shape-Selection Catalysis, Nature. 1998, V393: 52~54
- [12] Dongnier F, Guth J L. Possible Recovery of Crown Ethers Occluded in FAU-and EMT-Type Zeolite, Microp. Mater. 1996, 6: 79~88
- [13] Szostak R. Secondary Synthesis Methods. Studies in Surface Science and Catalysis 137 (Elsevier). 2001, 261~297
- [14] Brener H, Morke W, Schodel R, Vogt F. Influence of Cations on The Thermol Stability of Modified Y Zeolites, Adv. Chem. Series. 1973,121: 249~257
- [15] Breck D W. Chapter 7 "Ion Exchange Reactions in Zeolites." in "Zeolite Molecular Sieves" (Wiley) New York, 1974. 529~592
- [16] 中国科学院大连化学物理所分子筛组编著. "沸石分子筛". 北京:科学出版社, 1978
- [17] Sherry H S. J. Colloid Interface Science. 1968,28: 288
- [18] 徐如人, 俞国桢, 陆玉琴等. La^{3+} -NaY 型沸石的水热交换反应, 高等学校化学学报. 1980, 1(1): 1~8
- [19] 徐如人, 陆玉琴, 马淑杰等. 热压交换单一稀土元素-Y 型沸石的物理化学性能, 高等学校化学学报. 1980, 1(2):39~47
- [20] Scherzer J. The Preparation and Characterization of Aluminum Deficient Zeolite, "Catalytic Materials" ACS Symposium Series. 1984,248:157~200
- [21] Engelhardt U, Lohse U, Patzelova V et al. Zeolites. 1938,(3): 239
- [22] Mcdaniel C V, Maher P K. "Zeolite Chemistry and Catalysis", Rabo J. A. (Ed.). ACS Washingtonw DC. 1974. 285
- [23] Kerr G T, Shipman G F. J. Phys. Chem. 1968, 72:3071; J. Phy. Chem. 1968,72: 2594
- [24] Skeels G W, Breck D W. Zeolite Chemistry V Substitution of Silicon for Aluminum in Zeolite Via reaction with Aqueous Fluorosilicate Proc. 6th International Zeolite Conf. (Butter months), 1984. 87~96
- [25] He Y G, Li C Y, Min E Z. A Mechanism Study of Framework Si-Al Substitution in Y Zeolite Dring aq $(NH_4)_2SiF_6$ Treatment, Stud. Surf. Sci. Catal. 1989, 49A: 189~197

- [26] 闵恩泽. 工业催化剂的研制与开发. 北京: 中国石化出版社, 1997
- [27] Beyer H K, Belurykaya I M, Hange F. Preparation of High-Silica Faujasite by Treatment with Silicon Tetrachloride, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*. 8L, 1985; 2889~2901
- [28] Gola A, Relhours B, Milazzo E, Lynch J. Effect of Leaching Agent in The Dealumination of Stabilized Y-Zeolites, *Microporous Mesoporous Mater.* 2000, 40: 73~83
- [29] Flanigen E M, Lok B M, Patton R L et al. Aluminophosphates Molecular Sieves and Periodic Table, In "New Developments in Zeolite Science and Technology". Proceedings of the 7th IZC (Eds: Murakami Y, Li-jima A, Ward J. W) Kodansha. Elsevier, 1986. 103~112
- [30] 庞文琴, 裘式轮, 周凤岐. 杂原子分子筛合成的研究进展, 吉林大学自然科学学报 (特刊). 1992, 78
- [31] Barrer R M. Isomorphous Replacements in the Framework of Zeolites and Other Tectosilicates in Hydrothermal Chemistry of Zeolites. Academic Press, 1982. 251~305
- [32] Liu X S, Thomas J M. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985: 1544~1545
- [33] Liu X S. Gallosilicate Zeolites. Thesis Ph. D, University of Cambridge, 1986
- [34] Dwyer J, Karim K. The Incorporation of Heteroatoms into Faujasitic Framework by Secondary Synthesis Using Aqueous fluoride Complexes, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1991: 905~906
- [35] Karim K, Dwyer J et al. Secondary Synthesis of Gallium-Substituted Wide Pore Zeolites, *J. Mater. Chem.* 1991, 2(11): 1161~1166
- [36] Liu X S, Xu R R. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989: 1837
- [37] Rigutto S, de Ruiter R, Niederer J P M, Van Bekkum H. Titanium-Containing Large Pore Molecular Sieves from Boron-Beta Preparation, Characterization and Catalysis, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1994, 84C: 2245~2252
- [38] Krijnen S, Sánchez P, Jakobs B T F et al. A Controlled Post-Synthesis Route to Well-Defined and Active Titanium Beta Epoxidation Catalysts, *Microporous. Mesoporous. Mater.* 1999, 31: 163~173
- [39] Niederer J P M, Hoelderich W F. Isomorphous Substituted Early Transition Metal Containing BEA Via Post-Synthesis Modification of H-[B]-BEA. Proc. of the 12th International Zeolite Conf. Part III MRS, Treacy M M J, Marcus B K, Bisher M E, Higgins, J. B. (Eds.). 1998. 1893~1900
- [40] Yashima T, Yamagishi K, Namba S. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1991, 60: 171
- [41] Weisz P B, Friette V J. *J. Phys. Chem.* 1960, 64: 382
- [42] 徐如人, 庞文琴, 屠昆岗等. 沸石分子筛的结构与合成. 长春: 吉林大学出版社, 1987. 5
- [43] Breck D W, Eversole W G, Milton R M et al. *J. Am. Chem. Soc.* 1956, 78: 5963
- [44] Iwamoto M, Yamaguchi K, Akutagawa Y et al. *J. Phys. Chem.* 1984, 88: 4195
- [45] Yashima T. Proc. 7th Inter. Congr. Catal. T. Seiyama, K. Tanabe, edn. 1980. 739, Kodansha
- [46] Kaeding W W, Chu C, Young L B, B. Weinstein, S. A. Butter J. *Catal.* 1981, 67: 159
- [47] Namba S, Kanai Y, Shoji H et al. *Zeolites.* 1984, 4: 77
- [48] Barrer R M, Vansant E F, Peeters G. *J. Chem. Soc. Fara. Trans. I*, 1978, 74: 1871
- [49] Thijs A, Peeters G, Vansant E F et al. *J. Chem. Soc. Far. Trans. I*, 1983, 79: 2835
- [50] Thijs A, Peeters G, Vansant E F et al. *J. Chem. Soc. Far. Trans. I*, 1983, 79: 2821
- [51] Thijs A, Peeters G, Vansant E F et al. *J. Chem. Soc. Far. Trans. I*, 1983, 82: 963
- [52] Philippaerts J, Vansant E F, *Surfaces and Interfaces.* 1987, 2: 271
- [53] Yan Y, Verbiest J, Hulsters De P, Vansant E F. *J. Chem. Soc. Far. Trans. I*, 1989, 85: 3087
- [54] Yan Y, Verbiest J, Hulsters De P, Vansant E F. *J. Chem. Soc. Far. Trans. I*, 1989, 85: 3095

- [55] Niwa M, Itoh H, Koto S et al. *Chem. Commun.* 1982,819
- [56] Niwa M, Morimoto S, Kato M et al. *Proc. 8thInt. Congr. Catal.* 1984. 4701
- [57] Niwa M, Kato S, Hattori T et al. *J. Chem. Soc. Far. Trans. I*, 1984, 80: 3135
- [58] Niwa M, Kawashima K, Murakami Y. *J. Chem. Soc. Far. Trans. I*, 1985,81:2757
- [59] Niwa M, Kato S, Hattori T, et al. *J. Phys. Chem.* 1986, 90: 6233
- [60] Niwa M, Murakami Y. *Mater. Chem. Phys.* 1987, 17: 73
- [61] Niwa M, Murakami Y. *J. Phys. Chem. Solids.* 1989, 50: 487
- [62] Yue Yinghong(乐英红), Tang Yi(唐颐), Gao Zi(高滋). *Acta Chimica Sinica(化学学报)*. 1996,54:248
- [63] Tang Yi(唐颐), Lu Lu(陆璐), Gao Zi(高滋). *Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报)*. 1994,10: 514
- [64] Gao Zi(高滋), Yue Yinghong(乐英红), Tang Yi(唐颐). *Chinese Patent(中国专利)*. ZL 95 1 11520.0
- [65] Yue Y H, Tang Y, Liu Y, Gao Z. *Chemical liquid deposition zeolites with controlled pore-opening size and shape-selective separation of isomers*, *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996, 35: 430
- [66] Yue Yinghong(乐英红), Tang Yi(唐颐), Kan Yongzhi(阚勇志), Gao Zi(高滋). *Acta Chimica Sinica(化学学报)*. 1996,54:591
- [67] Yue Y H, Tang Y, Gao Z, in H. Chon, S. K. Ihm, Y. S. Uh(Eds). *Progress in Zeolite and Microporous Materials. Stud. Surf. Sci. Catal. Vol.105, Part C*, Elsevier, Amsterdam, 1997.2059
- [68] Yue Yinghong(乐英红), Tang Yi(唐颐), Gao Zi(高滋). *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section) 石油学报(石油加工)*. 1997,13: 30
- [69] Xu Qing(徐青), Yue Yinghong(乐英红), Gao Zi(高滋). *Chinese J. Catal.(催化学报)*. 1998,19: 349
- [70] Weber R W, Moller K P, Unger M C T O'Conner: *Microporous Mesoporous Mater.* 1998, 23: 179
- [71] Weber R W, Moller K P, C T O'Conner. *Microporous Mesoporous Mater.* 2000, 35: 533
- [72] Lee K R, Tan C S. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000, 39: 1035
- [73] Canizares P, Carrers A, Sanchez P. *Appl. Catal. A:General*, 2000.19093
- [74] Kuo T W, Tan C S. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001, 40:4724
- [75] Zheng S R, Heydenrych H R, Jentys A et al. *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106: 9552
- [76] Chiang T C, Chan J C, Tan C S. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003, 42: 13345
- [77] Berger C, Raichle A, Rakoczy R A, Weitkamp J. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2003, 59 1

第八章 无机微孔晶体材料的分子设计与定向合成

第一节 引言

化学最重要的任务是创造新物质.到目前为止,化学家们已创造出 2000 多万种化合物.然而,合成与制备的手段仍主要处于反复试验的实验基础上.随着科学的发展和社会文明的进步,探索减少筛选盲目性,发展原子经济、高选择性及高效多样性合成的新方法,开拓以功能为导向创造新物质的途径,已成为新世纪化学发展的关键问题.

分子工程学有别于传统化学的特点之一是“逆向而行”^[1],即以功能为导向,进行结构的设计和研制,重视构件的形成和组装规律,借助计算机辅助的合成设计,逐步实现对指定性能化合物及材料的定向合成、制备与组装.分子工程学对化学最有益的冲击在于它开阔了对性能,结构和合成制备三方面的视野,使化学家更多地注意工程或生物功能与结构的关系,更好地从分子水平上挖掘规律以至原理,它将为未来创造新物质的“分子机器”时代的发展创造条件.

无机微孔晶体材料的分子设计与定向合成是目前国际微孔分子筛与分子工程学研究的重要前沿方向.无机微孔晶体材料是工业上最重要的催化剂材料,在吸附、分离、主客体组装以及功能材料等方面有着广泛的应用^[2~6].晶体的组成、孔道的尺寸、形状、维数、走向以及孔道表面的性质对其功能起着决定作用,尤其是手性微孔晶体材料更是人们极其渴求的,它们在对映体选择分离和手性催化方面有着极为重要的应用^[7~10].然而,由于无机微孔晶体化合物的合成化学十分复杂,至今人们对其生成机理还没有明确的认识,这就使这些材料的定向合成极具挑战性.目前,国际上对于无机微孔晶体材料的设计与定向合成的研究,还处于探索阶段.

吉林大学徐如人研究小组多年来一直致力于特殊孔道结构和层孔结构微孔晶体化合物的分子工程学研究,并积累了一定的基础^[11].这一章将着重介绍我国多年来在以微孔晶体为对象系统研究分子工程学方面所获得的研究成果以及目前国际上该方面研究的主要进展.

第二节 无机微孔晶体的结构设计方法

实现无机微孔晶体材料定向合成的重要前提是能够依据功能的需求定向地设计理想的微孔骨架结构. 因此, 开发晶体结构的设计方法成为人们十分关注的课题. 近年来, 利用计算机模拟技术设计晶体结构的研究迅速发展^[12-38]. 一些关于微孔晶体的结构设计方法被相继开发出来, 例如, Smith 建立了一套分子筛结构设计的数学理论^[15], 并将一些结构单元成功地组装到网状微孔骨架结构中; Akporiaye 和 Price 基于分子筛骨架中的二维三连接网层组分单元, 提出了系统枚举分子筛骨架结构的设计方法^[16]; Deem 和 Newsam 利用模拟退火方法测定了四连接的分子筛骨架结构^[17, 23]; Draznieks 等通过对次级结构单元(SBUs)进行组装, 预测了无机晶体的结构^[35, 36]; 徐如人等开发了枚举二维(3, 4)-连接网层结构的方法^[34], 并研究了利用原子在限定禁区外组装具有特定孔道结构的方法^[37, 38]. 利用这些结构设计方法, 不仅可以有效地预测微孔骨架结构, 还可以帮助人们进一步理解结构化学的特点. 更重要的是, 这些结构设计为实现定向合成具有特殊骨架结构的晶体材料奠定了重要的基础.

8.2.1 模拟退火原子组装分子筛骨架的设计方法

分子筛的骨架由四连接的 TO_4 四面体构成. Deem 和 Newsam 运用 Monte Carlo 模拟退火方法, 根据一个含有 T-T 距离, T-T-T 键角和 T 原子的第一层邻近数的势能函数, 优化设定晶胞中起始的任意 T 原子的构象^[17, 23]. 这种方法不仅有助于测定已知 4-连接骨架的晶体结构, 还可以预测假想的未知结构.

这里以 $P6/mmm$ 空间群为例, 说明这种结构设计方法. 晶胞参数设为 $a = 18.4\text{\AA}$, $c = 7.5\text{\AA}$. 模拟方法如下:

1. 定义一个给定 T 原子构象的总能量, 它基于:(1) T-T 距离;(2) T-T-T 键角;(3) T 原子第一层邻近数 N_1 ;(4) 重复起始 T 原子的对称操作数(图 8.1). 图中能量作为 T-T 距离和 T-T-T 键角的函数是由一系列已知的典型分子筛结构中的数据衍生. 四种限制类型相对适当的权重是根据大量的反复试验而获得.

2. 基于一个初始、任意的 T 原子构象, 采用 Monte Carlo 模拟退火法, 优化独立 T 原子的配位数, 使计算的总能量最小化. 在退火过程中, 低能量的 4-连接的构象被存储(通过每一次循环可以产生 2~20 个构象).

3. 用沿结晶学三个主轴方向的投影图展示储存构象的整个晶胞内容. 进一步在邻近的 T 原子间添加桥氧, 并用 DLS 进行结构修正.

图 8.2 中给出了具有 $p6mm$ 对称性(12 个对称操作), $a = 18.4\text{\AA}$ 的平面晶胞中, $n_{\text{独立}} = 2, n_T = 24$ 和 $n_{\text{独立}} = 2, n_T = 18$ 的模拟结果, 并同 LTL 中 T 原子构象的

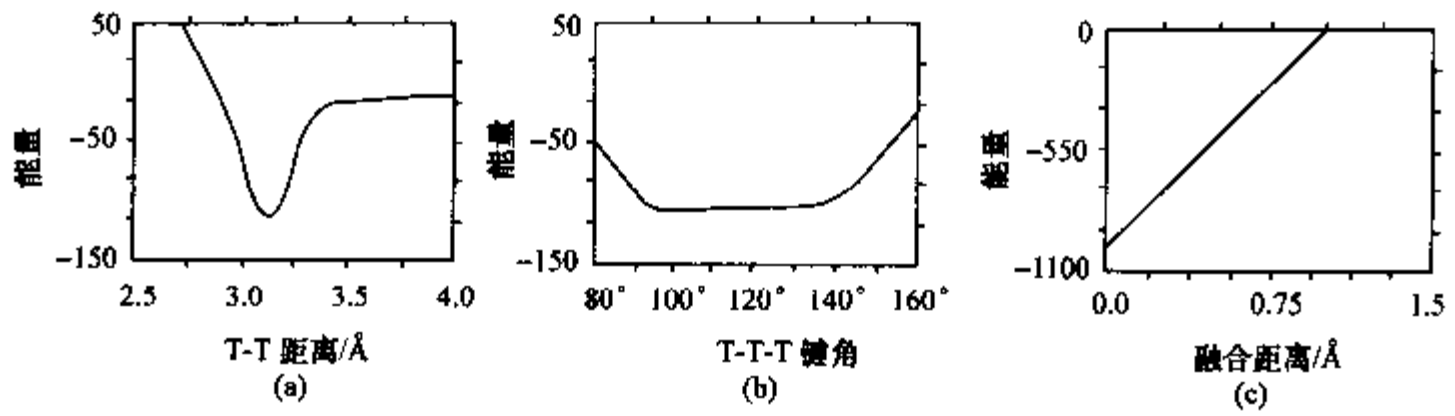


图 8.1 模拟过程中能量作为

(a) T-T 距离和(b) T-T-T 键角的函数,(c) 能量与融合距离的关系

融合的条件是两个对称性相关的原子的距离小于限定的最小距离. 配位项对能量总和的贡献通常设为 1000.0, 800.0, 600.0, 300.0, 0.0, 300.0, 600.0, 它们分别对应于限定在第一临界半径 (3.7Å) 内的 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 个 T-原子.

投影相比较. $n_{\text{独立}} = 2, n_{\text{T}} = 24$ 时产生了 ltl 网层[图 8.2(b)], tsv 网层[图 8.2(d)] 和 twy[图 8.2(e)]网层, 它们分别对应于 Smith^[39] 提出的 313 号^[40], 81(2)号^[41] 和 318 号^[40] 三维 4-连接骨架的投影. $n_{\text{独立}} = 2, n_{\text{T}} = 18$ 时, 产生了 eoo^[39] [图 8.2 (f), 81(1)号或 520 号^[42] 骨架的投影]网层和 tfn^[39] [图 8.2(c)]网层.

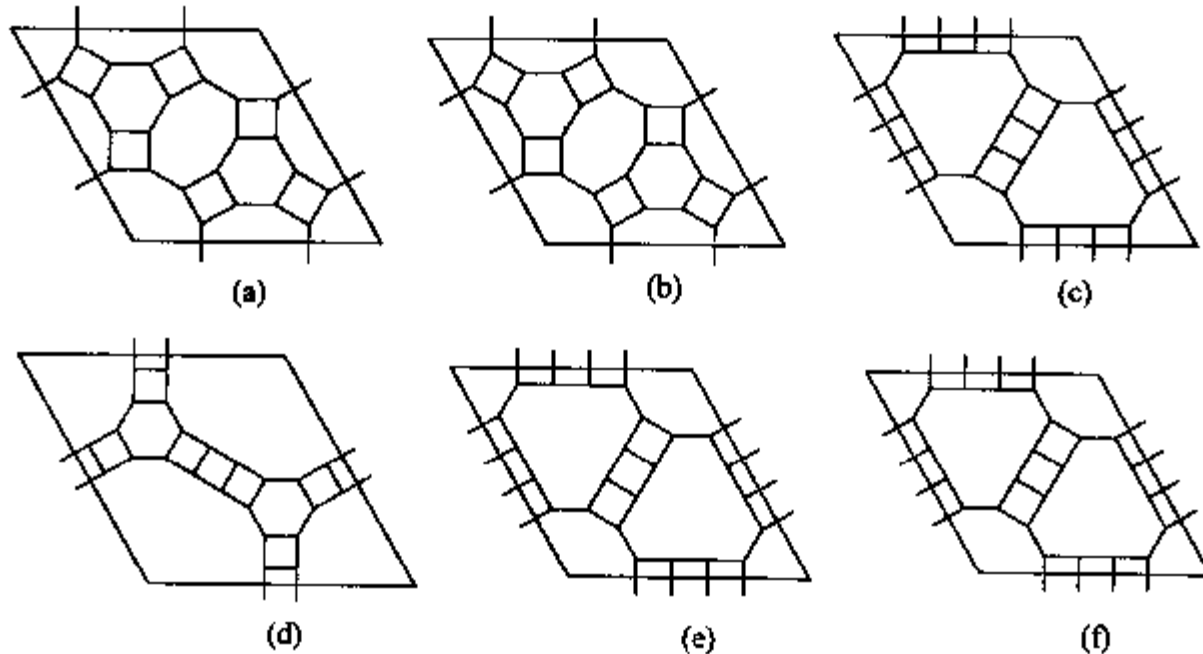


图 8.2 分子筛 L 中 T 原子构型的投影图

(a)与基于六方平面晶胞 $p6mm$ 的二维模拟结果[(b)~(f)]

($a = 18.4\text{Å}$).

对于完整的三维连接情况, 它涉及到大量的独立变量. 已调整到收敛的退火参数包括连续冷却阶段的温度增量和 Monte Carlo 微动阶段最大的 T 原子位移对应于温度的依从关系. 设定空间群为 $P6/mmm$ (24 个对称操作), $a = 18.4\text{Å}, c = 7.5\text{Å}, n_{\text{独立}} = 2, n_{\text{T}} = 36$, 10 次循环可以产生出 LTL 骨架^[5] [图 8.3(a)]和几个假想结构, 包括 Ω

分子筛^[5]的最初设想结构[图 8.3(c)], 对应于 313 号[图 8.3(b)], 318 号[图 8.3(d)] 和 315 号[图 8.3(e)]的骨架结构, $(4^36^3)_1(4^36^3)_2$ 的相关骨架结构[图 8.3(f)]和二个层状结构[图 8.3(g), $n_T=48$, 和图 8.3(h)]. 这些拓扑结构分别对应于前面的二维投影网层 [图 8.3(a), (c), (g)对应于图 8.2(b); 图 8.3(b)对应于图 8.2(f); 图 8.3(d)和(f)对应于图 8.2(d); 图 8.3(e)和(h)对应于图 8.2(e)].

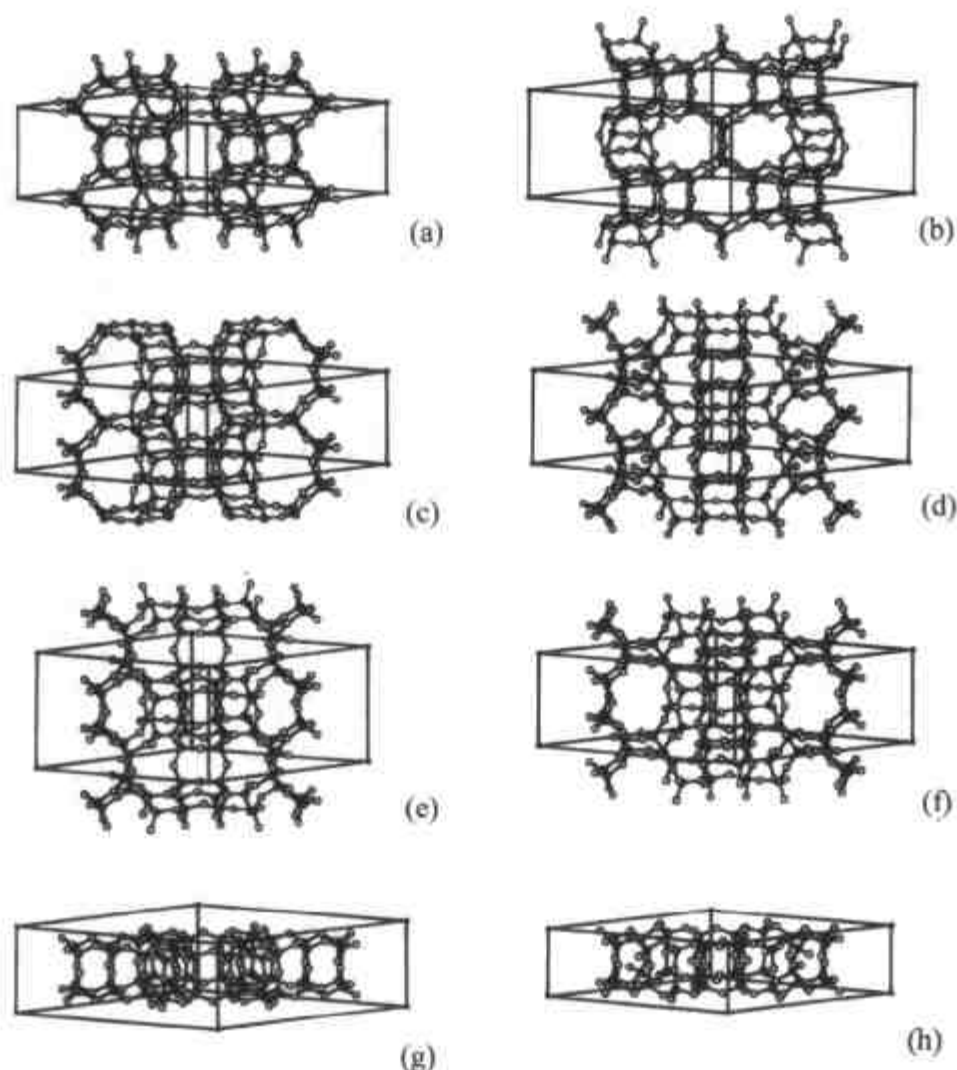


图 8.3 在六方晶胞 $P6/mmm$ 中产生的三维结构

$$(a = 18.4\text{\AA}, c = 7.5\text{\AA}, n_{\text{独立}} = 2, n_T = 36)$$

这些结构是加入桥氧原子, 再用 DLS 优化后的结构。

用这种基于原子组装的模拟退火方法, 可以预测出已知的骨架结构和未知的理论结构. 通常情况下, $n_{\text{独立}} \leq 6$.

8.2.2 以 2D 网层组装 3D 骨架结构的设计方法

分子筛的三维骨架可以用简单的二维三连接平面网层来描述, 网层间按照一定的关系进行堆积就形成了分子筛的骨架结构. Akporiaye 等基于对已知分子筛骨架中层状组分结构单元的分析, 提出了系统枚举分子筛骨架结构的方法^[16]. 这种方法使用简单的结晶学操作顺序来描述重复的层状组分单元, 从而可以系统地描述已知分子筛结构, 并枚举理论结构.

8.2.2.1 层状结构单元

从 ZSM-5^[5] 和 ZSM-11^[5] 的结构中可以看出,变化层状结构单元的排列方式能产生出不同的结构类型.图 8.4(a)是构筑 ZSM-5 和 ZSM-11 的基本层状结构单元.两种不同的对称性转化限定了 ZSM-5 和 ZSM-11 的两种不同的结构.对于 ZSM-5,邻近的层以对称中心 (I) 相关[图 8.4(b)],而在 ZSM-11 中,相邻的层以镜面 (M) 相关[图 8.4(c)].这两种操作的复合又可以产生其他结构.在这里,可以存在无限数目的堆积,最简单的情况是 ZSM-5/ZSM-11 中间相,它具有交替的对称中心和镜面[图 8.4(d)].

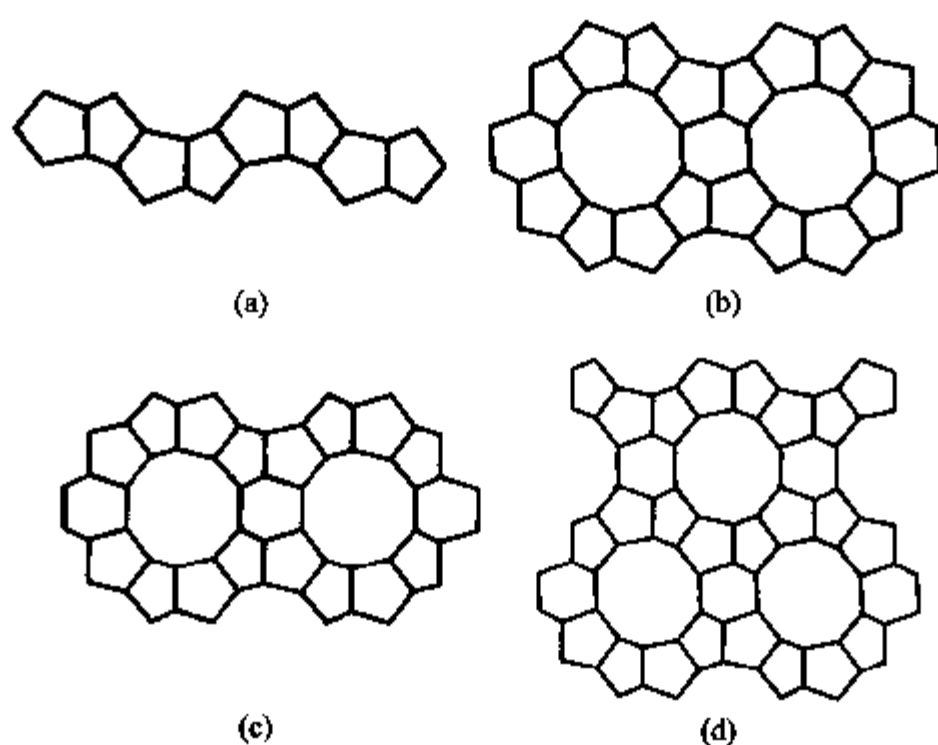


图 8.4

(a) ZSM-5 和 ZSM-11 中的结构重复层;(b) 用对称中心操作构筑 ZSM-5;(c) 用镜面操作构筑 ZSM-11;(d) ZSM-5/ZSM-11 的中间相.

Smith 对构筑分子筛骨架结构的 2D 三连接网层做了详细的描述^[43],三维骨架可以通过键连接相邻网层上的第四个结点而形成.在这种途径中,层间的键连接可以自动地根据堆积操作来限定,层间键的形成在 Si—O—Si 键允许的范围内.

8.2.2.2 操作

构筑分子筛骨架的层间的基本操作主要包括以下四种:

(1) 平移(T):它描述了沿堆积方向层的垂直平移.如 θ -1 就是通过这种方式的层间操作构筑,图 8.5 中显示了用平移 T 操作 θ -1 的构筑.

(2) 镜面(M):前面提到的 ZSM-11 的构筑就是采用此对称操作.

(3) 镜面(M_0):它定义了另一种镜面操作,镜面通过层上的一些结点,从而将

两个层合并起来.如图 8.6 所示,FER 的构筑就是采用这种操作顺序.同其他操作所构筑的骨架结构相比,这种操作构筑的骨架有较少的 T 原子.

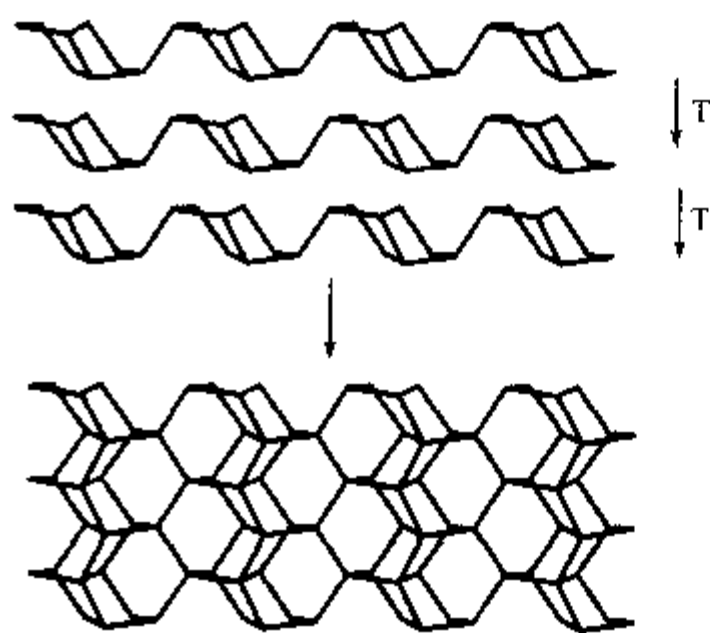


图 8.5 采用平移操作 T 构筑 $\theta-1$

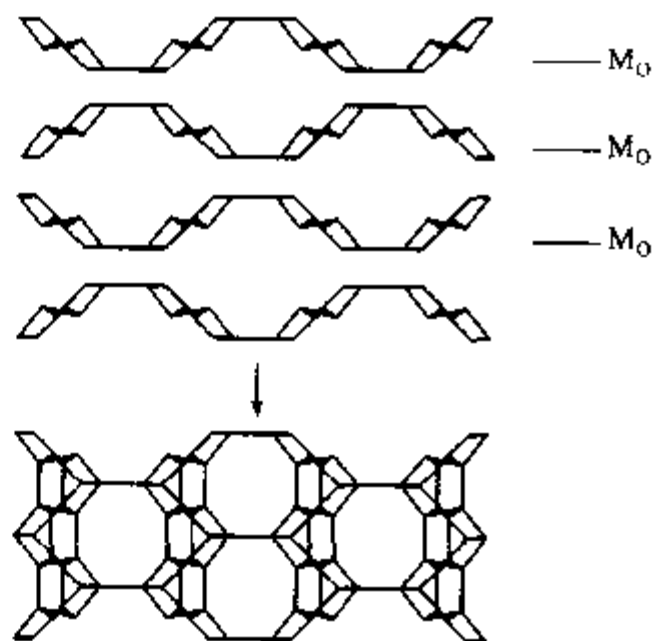


图 8.6 采用 M_0 操作构筑 FER

(4) 铸型(M_2):这种操作不同于前面所述的操作,它并不是一个对称转化.顾名思义,上一层沿下被浇铸产生出下一层,这种情况可以用 ZSM-5 做例证.图 8.7 中给出了一个单层被用来产生“双层”结构单元的方式.用这种层以复合的 M_2IM_2I 操作顺序,即可产生 ZSM-5 的结构.

上述四种操作是已知分子筛结构中最常见的.当然,其他操作如滑移或旋转也是可能的.

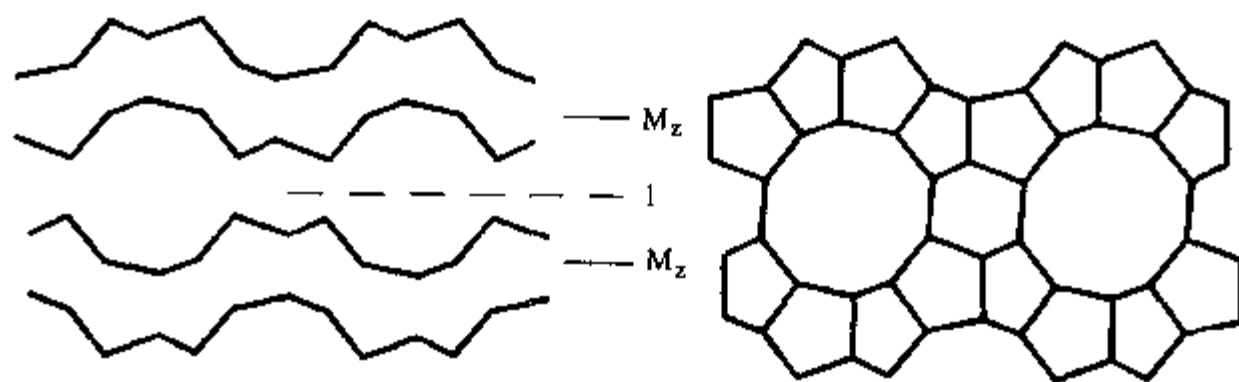


图 8.7 采用 M_2IM_2I 操作顺序构筑 ZSM-5

8.2.2.3 层构象

这种设计方法的重要前提是指定组分层的构象.一种编码系统被用来定义 2D 三连接层的 3D 构象.这一符号与 Smith 等人使用的相关,但它用来描述层的构象而不是层间的成键.符号 U, D 和 \leftarrow 代表层上的结点并决定层的扭曲.若层上所有结点以这种方式来归属,则被认为是“完全编码”的.用一六方网层可以很好地说明这些归

属.如图 8.8 所示,三种编码符号分为三组:(1)U, D;(2) \leftarrow ;(3) U, D, \leftarrow .

(1) 该组使用符号 U 和 D. U 代表向上, D 向下. 因此,对于每一种层,都可以考虑这些符号的排列. 如图 8.8(a)是其中的一种.

(2) 该组使用箭头“ \leftarrow ”定义网层上对角线的“梯阶”. 尾部和头部指连接的相邻结点. 如图 8.8(b)所示,箭头头部表示对角线梯阶朝上的方向. 采用这种符号时,必须满足两条规则:(i) 箭头间不能共用同一个结点;(ii) 在每个封闭环的回路中,由于奇偶的原因,梯阶向上和梯阶向下的数目必须相等. 这一规则限制了可允许组合的数目.

(3) 该组使用三种符号的组合,图 8.8(c)给出了一个例子.

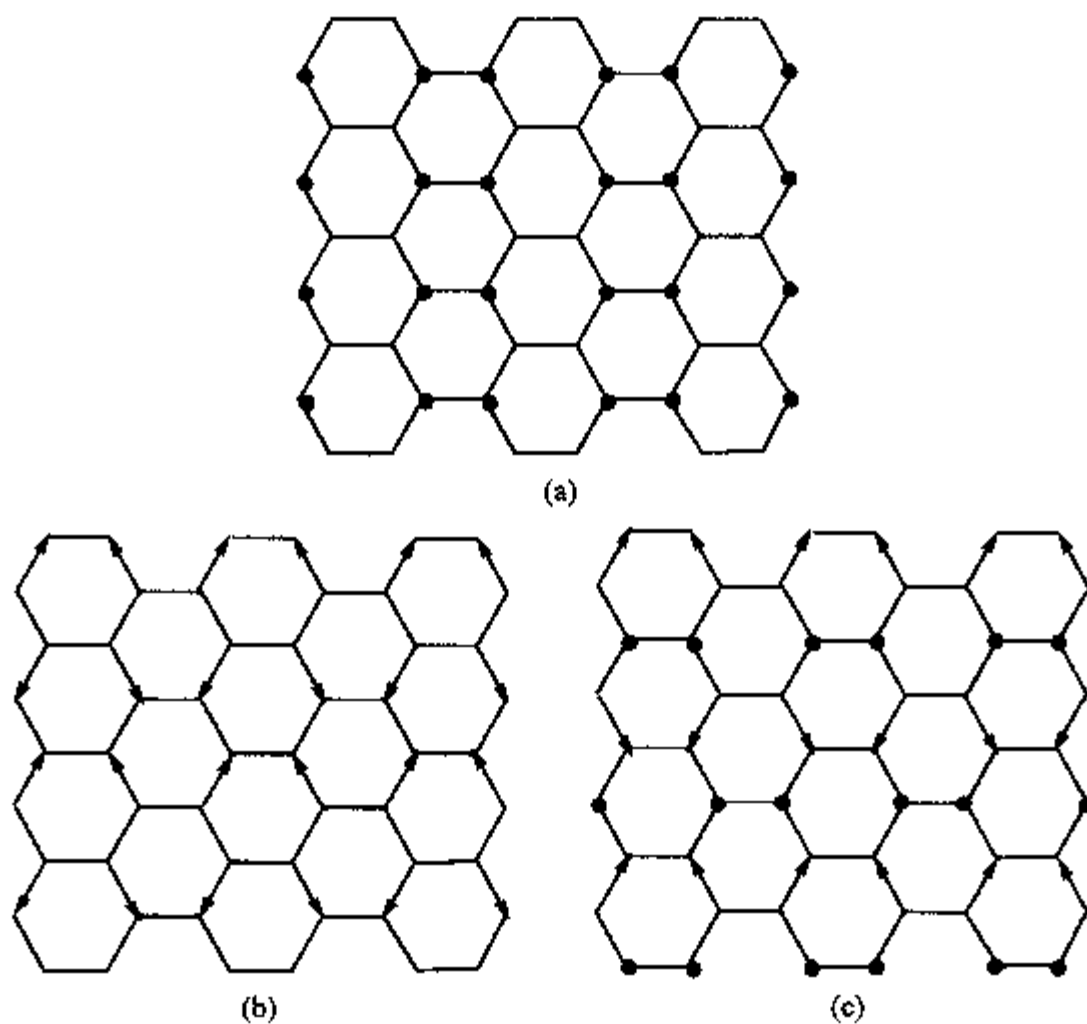


图 8.8 三组编码符号与六方网层构象的关系

实圈 = U, 未标记的结点 = D. (a)为(1)组;(b)为(2)组;(c)为(3)组.

8.2.2.4 允许的操作

每一编码层结合一个操作顺序即可产生出三维骨架结构. 然而,特定编码层所允许的操作类型和操作顺序是有所限制的. 这是由于相邻的层间需要取得有效的键连和合适的配位. 例如,属于第一编码组的层可以采用镜面(M)操作产生出可行的结构,然而采用 T 操作,则不能产生出合理的结构. 表 8.1 中列出了对应于三个编码组所允许的操作组合.

表 8.1 三重操作顺序所允许的操作组合

编码组与符号 (1)(U,D)	第一操作 M	第二操作 M	第三操作 M
(2) (+)		$\begin{cases} M \\ M_0 \\ I \\ I \end{cases}$	$\begin{cases} M \\ M_0 \\ \Gamma \\ I \end{cases}$
(3) (D, +)	M_z	$\begin{cases} M \\ M_0 \\ M_z \\ T \\ I \end{cases}$	M_z
(4) (U, +)	$\begin{cases} M \\ M_0 \\ M_z \\ T \\ I \end{cases}$	M_z	$\begin{cases} M \\ M_0 \\ M_z \\ T \\ I \end{cases}$

尽管对编码排列的操作有所限制,对于某一网层仍会产生无数个结构,通过限定网层,描述网层的编码以及操作顺序即可产生一个独特的结构.

8.2.2.5 枚举结构

这里用 FER^[5]的构筑网层来说明这种途径的有效性.

(1) 组:通过应用所有可能的 U 和 D 符号的排列,可以产生 24! 编码组.为了减少层的数目,这里限定了相等数目的 U 和 D 符号,这些层具有高对称性编码排列.图 8.9 中显示了用这种方式给出的 FER 层的 5 种排列方式.

(2) 组:由于这一组编码排列的限制,对于 FER 层,只有两套编码系统,如图 8.10 (a)和(b)所示.星号表示连接的一对结点可以用箭头表示(没有标明方向).根据两套系数,可以由箭头的相对取向限定大量的网层,对于平移操作 T,只可以分离出两种不同的骨架,如图 8.10(c)和(d)所示:一种是 θ -1 分子筛的排列;一种是其相关结构.对于 M_0 操作,可以分离出三种不同的骨架,如图 8.10(e)~(g)所示:一种排列结构是 FER [图 8.10(f)],其他两种是其相关的结构.另外,还可以应

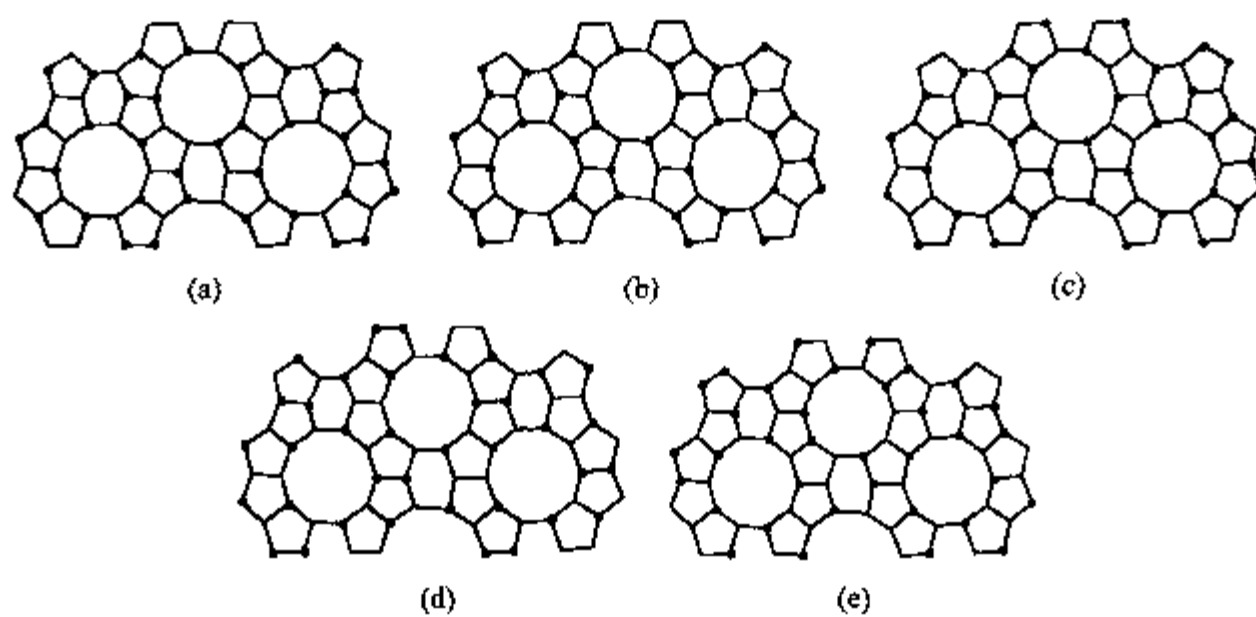


图 8.9 对于 FER 层基于(1) 组方式产生的
5 种高对称性编码排列方式
实圈 = U, 未标记的结点 = D.

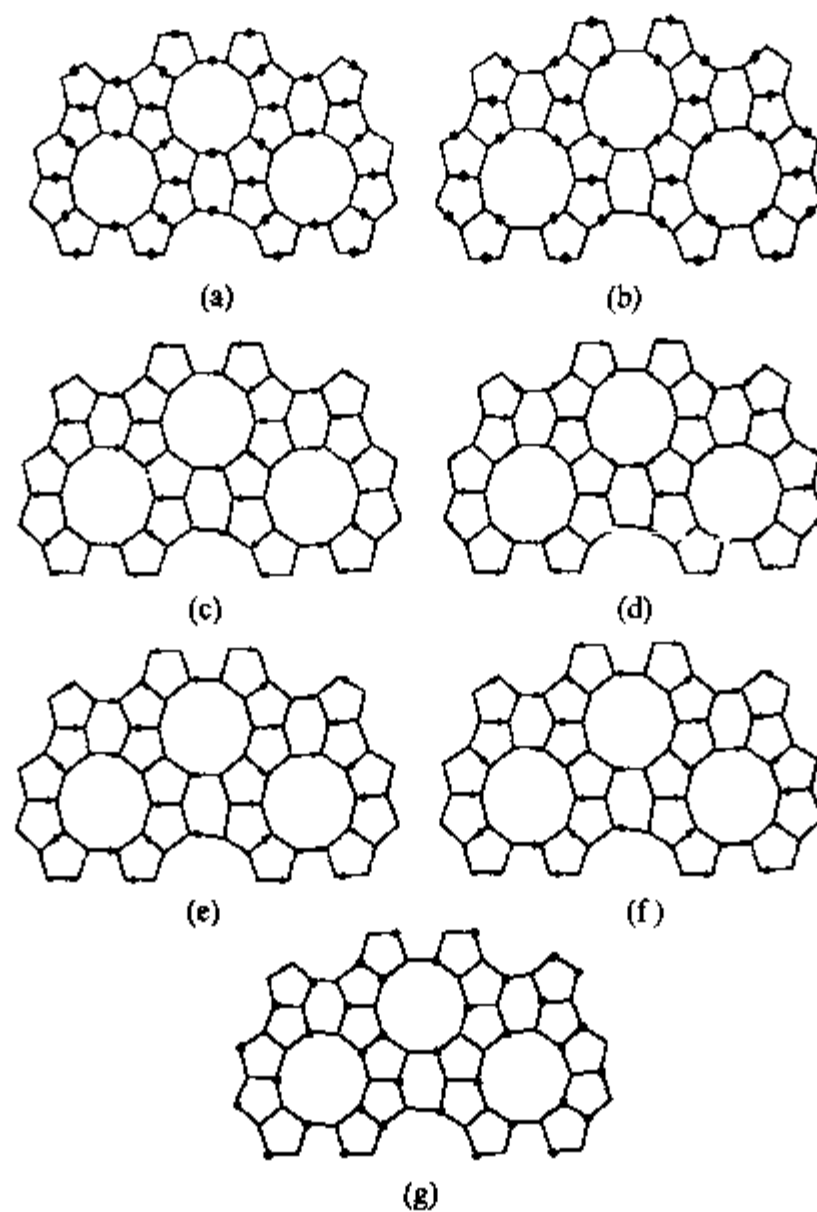


图 8.10 对于 FER 层基于(2)组方式所允许的编码排列

用 M 操作和 MM_0 和 MT 的组合操作。

(3) 组:如图 8.11 所示,一系列编码排列可以被指定.第一种层[图 8.11(a)]可以产生出 ZSM-5 和 ZSM-11,另两个层[图 8.11(b)和(c)]可以产生其他结构.这三种层通过 M_2 操作顺序,可以产生出一系列不同的结构.对于[图 8.11(d)~(f)]所示的三种层,只允许 M_2 操作.这三种层是图 8.11(a)中的 ZSM-5/ZSM-11 编码排列的派生,其中一些 D 结点被 U 取代。

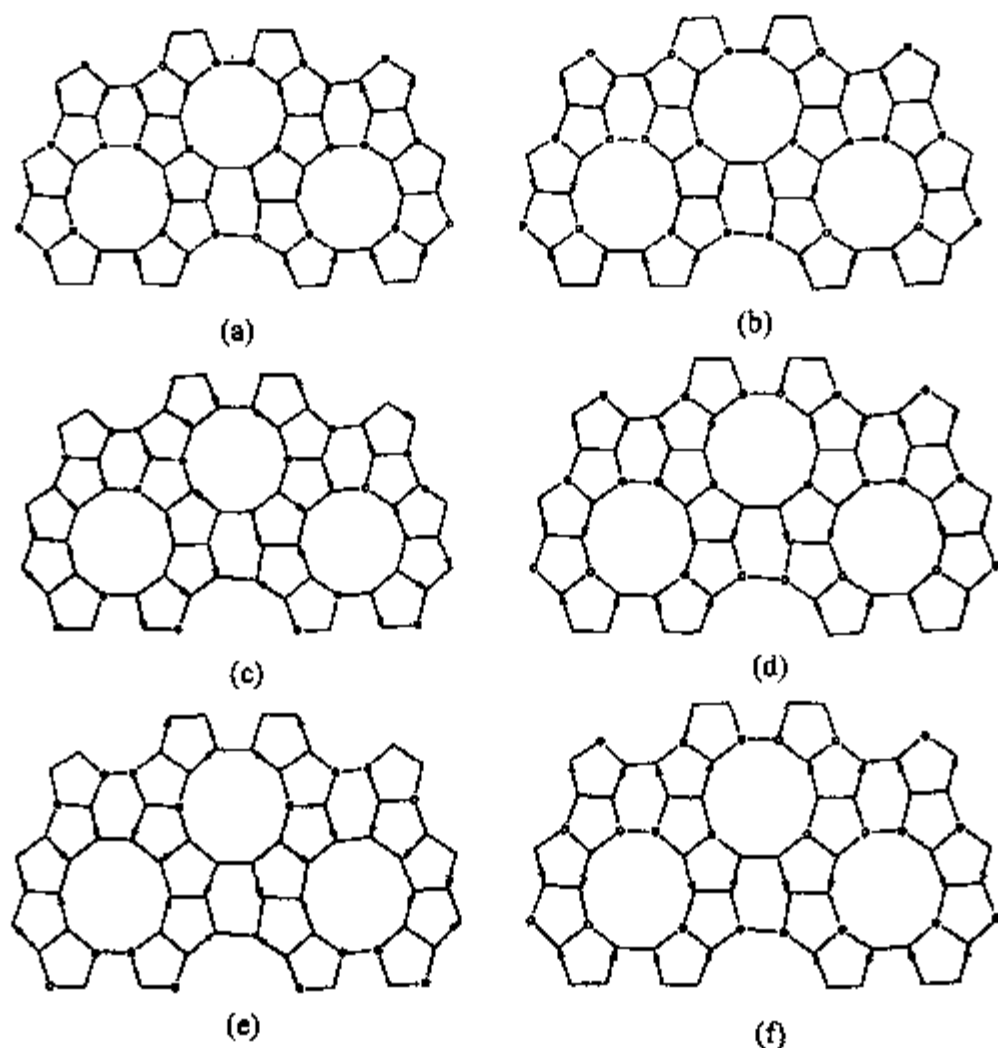


图 8.11 对于 FER 层基于(3)组方式所允许的编码排列

从上述结果可以看出,相关的结构可以由同一网层结构衍生,相关的结构可以用同一操作顺序衍生,或相关的结构可以用同一编码组衍生。

在三个编码组中,(2)组被发现可以产生出最多量的骨架结构,(1)组可以产生大量的编码排列,但它仅有有限的允许操作.相反,对于某一网层(2)组和(3)组虽然只有有限的编码排列,但它允许大量的操作,从而产生大量的结构类型。

总之,用这种方法可以产生出大量的已知结构及枚举相关的未知结构。

8.2.3 次级结构单元组装分子筛骨架的设计方法

次级结构单元(SBU)通常可以用来描述无机微孔晶体的结构. Draznieks 等基于次级结构单元(SBU)开发了一种设计无机晶体结构的计算机方法(AASBU)^[35,36]. 这种方法对 SBU 的性质和尺寸没有严格的限制;对晶胞的尺寸和对称性没有严格的限

制;晶胞内可以容纳一种或多种类型的 SBU;允许 SBU 不同的连接方式,如角共享,边共享和面共享;在限定连接点时具有广泛的灵活性.

模拟方法如下:

(1) 构筑 SBU. SBU 可以从已知的无机晶体结构中提取出来. 图 8.12 中给出了几个 SBU. 图 8.12(a)中是几个简单的多面体 M_xL_y (M 为中心金属原子, L 为配体原子), 它包括四面体、八面体以及四面体和/或八面体间通过角共享, 边共享或面共享组成了几种 SBU. 图 8.12(b)是构筑分子筛骨架中常见的 D4R 结构单元 $M_8B_{12}L_8$ (M 为金属原子; L 为配体原子; B 为桥原子). 在随后的模拟过程中, 只考虑 D4R SBU 的组装. 配体原子将成为 D4R 间的连接点.

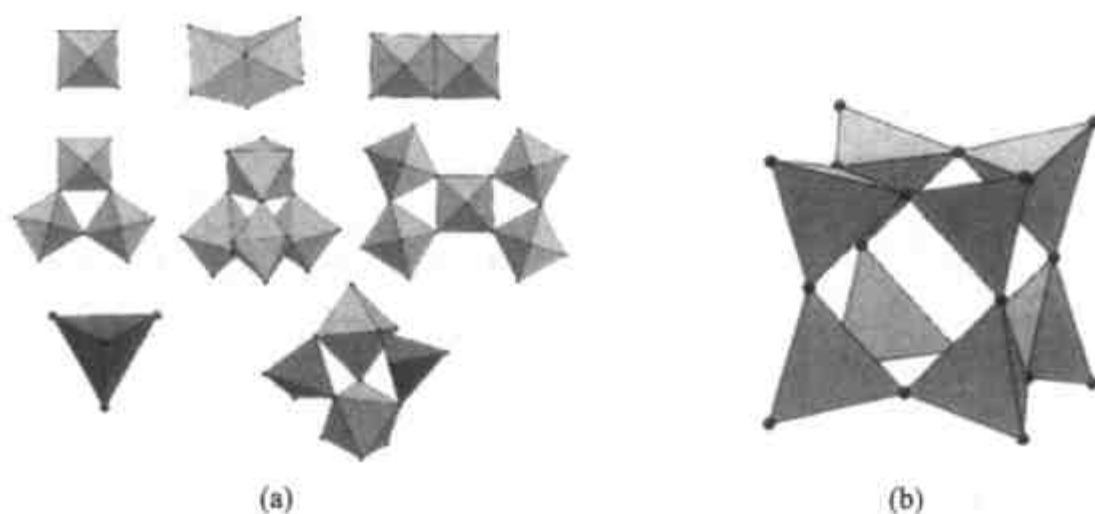


图 8.12

(a) 几种简单的多面体构筑单元; (b) D4R 结构单元

(2) 势能函数和力场参数. 在模拟中, 需要控制 SBU 的自组装. 这里用一个含有 Lennard-Jones 项的势能函数来限制, 它含有一个有利于配体原子相互吸引的力场. 力场中包括“黏接原子”对, 它允许 SBU 间通过 $L \cdots L$ 配体连接组装起来. SBU 被看作一个刚性实体, SBU 间的相互作用被看作类似原子-原子间的相互作用. i 和 j 原子对间的相互作用能量用一个简单的 Lennard-Jones 项表达:

$$E_{ij} = \epsilon_{ij} \left[\left(\frac{r_{ij}^*}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_{ij}^*}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (8.1)$$

为了避免不合理的 SBU 连接, 如两个金属原子 ($M_i \cdots M_j$) 靠得太近, 一个配体原子和桥原子 ($L_i \cdots B_j$) 靠得太近, 在未连接的 SBU 单元中 $L_i \cdots M_j$ 靠得太近, 还需考虑其他项, 包括 $M_i \cdots M_j$ 对的排斥能, $L_i \cdots M_j$ 对的吸引能和 $L_i \cdots B_j$ 对的排斥能. 两个不同 SBU 间金属原子的排斥能将防止它们间的重叠. 对于 D4R, $M_i \cdots M_j$ 对的距离限定为 3.4 \AA , 表 8.2 中总结了用于组装 D4R 单元的模拟过程中所使用的 Lennard-Jones 势能参数.

一个晶胞内各个 D4R 单元的能量总和 (E_{total}) 被定义为

$$E_{\text{total}} = \sum (E_{L \cdots L} + E_{M \cdots L} + E_{M \cdots M} + E_{L \cdots B}) \quad (8.2)$$

表 8.2 组装 D4R 单元的模拟过程中所用的 Lennard-Jones 势能参数

原子对	$\epsilon_{ij}/(\text{kcal}^{(1)}/\text{mol})$	$r_{ij}^*/\text{\AA}$
$L_i \cdots L_j$	400	0.2
$M_i \cdots M_j$	1	3.4
$L_i \cdots M_j$	50	1.8
$L_i \cdots B_j$	1	2.8

1) $1\text{cal}=4.186.8\text{J}$,下同.

势能函数的大小可以评价 SBU 单元间的连接程度. 在方程(8.2)中, 每一项的权重直接由 Lennard-Jones 势阱的深度给定, 即 ϵ_{ij} .

(3) 产生结构的模拟步骤

(a) 限定空间群和每个不对称结构单元内的 D4R 的数目, 用模拟退火方法^[29]随机产生 D4R 单元的排列. 为简便起见, 每个不对称结构单元中限定一个 D4R, 每个 D4R 单元的角自由度用 Metropolis Monte Carlo 算法^[44]取样. 在模拟过程中, 低能量的构象被储存. 模拟可以在各种空间群中进行, 温度范围通常为 $300 \sim 10^6\text{K}$.

(b) 通过比较径向分布函数和模拟的衍射谱图^[30], 排除多余的 D4R 单元的排列.

(c) 在初始设定的空间群中, 根据方程(8.2)将每一套 D4R 单元的排列进行能量最小化. 这是模拟中的关键步骤, D4R 间通过配体原子相互连接, 从而产生周期性的排列.

(d) 最小化之后, 多余的排列以按步骤(b)的方式排除.

(e) 最后, 黏接原子对, 即具有非常短的距离 ($\sim 0.20\text{\AA}$) 的 $L \cdots L$ 对, 被还原为单个原子. 通过“查找对称性”算法自动测定每一个模拟结构的真实空间群对称性^[45].

通过上述操作步骤, 可以产生出一系列结构, 其中包括由 D4R 单元构成的已知三维结构, 如 $\text{ACO}^{[5]}$, $\text{AFY}^{[5]}$ 及 $\text{LTA}^{[5]}$ 和理论预测结构. ACO 拓扑结构可以在各种不同的空间群产生: $P1, P-1, C2, C2/c, P2_1, P2_1/c, C222_1$ 和 $Pna2_1$; ACO 的倾斜变体也可在不同的空间群中产生: $P2, P2_1, C2, Cc, P2_1/c, P222, P2_12_12_1$ 和 $Pna2_1$. ACO 优化后的空间群为 $Im-3m$, 与实验结构一致. ACO 倾斜变体的空间群为 $P4/mmc$.

AFY 拓扑结构只在 $P-1$ 空间群中产生, 最后的对称性为 $P-31m(\text{SiO}_2 \text{形式})$.

LTA 拓扑结构只在 $R3$ 空间群中产生, 最后的对称性为 $Pm-3m(\text{SiO}_2 \text{形式})$. 除上述几个已知分子筛骨架结构外, 还产生出少量的未知假想结构(T1-T10), 如

图 8.13 所示. 它们都是含有笼或孔道的三维结构. 详细的晶体结构描述参见文献[36].

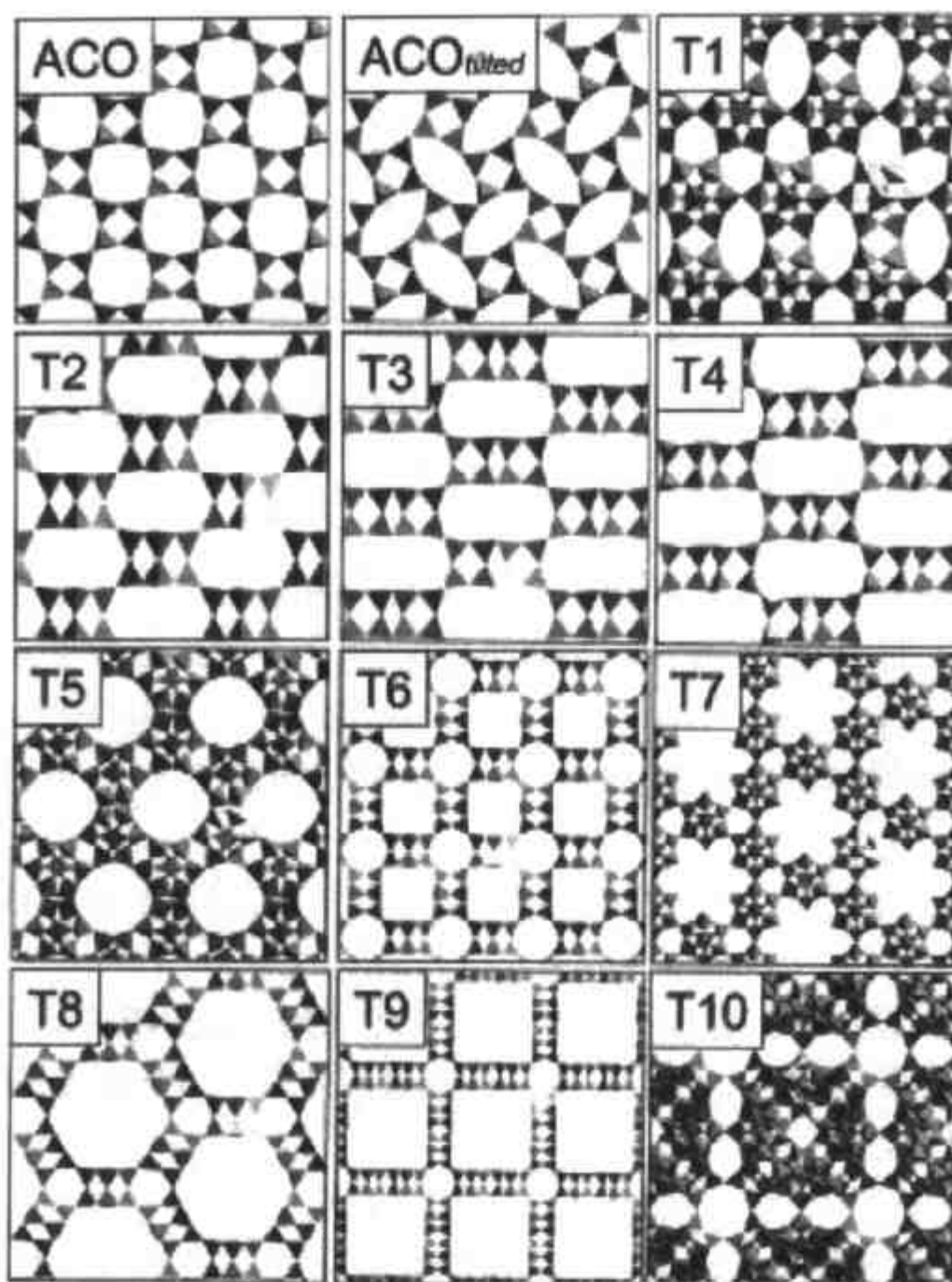


图 8.13 通过模拟由 D4R 单元构筑的理论假想结构
已知的 ACO 拓扑结构及其倾斜的变体被成功地预测出来。

上述主要以 D4R 为 SBU 阐明分子筛骨架的计算机构筑过程. 这种方法允许采用各种类型 SBU 的自组装. 如果采用 ML_4 ($M-L = 1.65\text{\AA}$) 做 SBU (Lennard-Jones 势能参数见表 8.3), 晶胞内 SBU 的势能函数用方程(8.3)定义^[35]:

表 8.3 组装 ML_4 单元的模拟过程中所用的 Lennard-Jones 势能参数

原子对	$\epsilon_{ij}/(\text{kcal/mol})$	$r_{ij}^*/\text{\AA}$
$L_i \cdots L_j$	400	0.2
$M_i \cdots M_j$	1	3.9
$M_i \cdots L_j$	1	1.9

$$E_{\text{total}} = \sum_{\text{SBU}} (E_{L \cdots L} + E_{M \cdots L} + E_{M \cdots M}) \quad (8.3)$$

限定一定的空间群以及每个不对称单元内有一个或两个 SBUs, 已知分子筛结构如 GME, FAU, RHO 和 LTL 骨架结构可以被预测. 此外, 还可以预测新的未知结构. 如图 8.14 给出了一个在 $P6/mmm$ 空间群中设计的两个与 LTL 结构相关的假想结构. 图 8.14(a) 是一个由 gme 笼通过它们的六元环相互连接起来的骨架结构, 它与 LTL 具有相似的十二元环孔道体系. 图 8.14(b) 的结构也含有 gme 笼, 在 $[001]$ 方向具有二十四元环孔道, 孔径为 $17.2\text{\AA} \times 19.4\text{\AA}$, 每个二十四元环孔道同周围 6 个孔道通过 gme 笼和 6 个 D8R 相连. 其晶胞内容为 $\text{Si}_{48}\text{O}_{96}$, 晶胞参数 $a = 24.73\text{\AA}$, $c = 10.58\text{\AA}$.

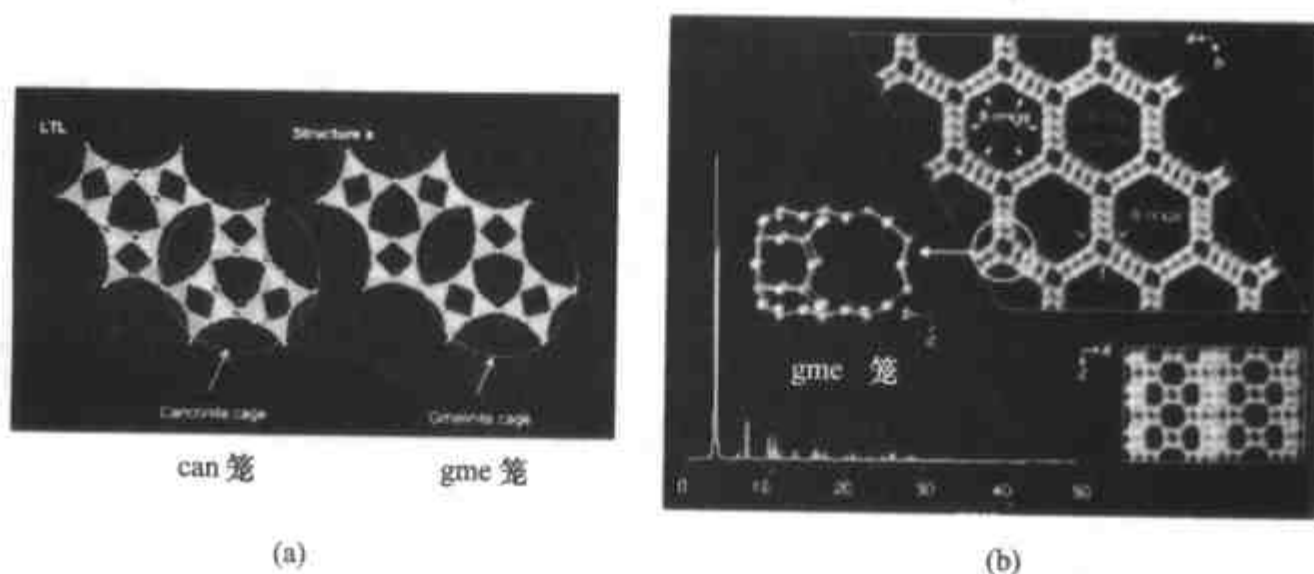


图 8.14 $P6/mmm$ 空间群中设计的两个理论假想结构

(a) 一个含有十二元环孔道的假想结构同 LTL 骨架的比较; (b) 第二个假想结构, 其结构由 gme 笼构成, 含有二十四元环主孔道.

AASBU 方法提供了一种基于 SBU 进行结构设计的有效方法.

8.2.4 限定禁区原子组装分子筛骨架的设计方法

2003 年, 徐如人、于吉红等开发了一种设计具有特定孔道结构分子筛骨架的计算机方法^[37]. 这种方法是在以往分子筛骨架结构设计的基础上, 巧妙地引入了“禁区”的概念. 禁区相当于分子筛的孔道, 禁区内不允许放入任何 T 原子, 同以往设计方法相比, 此种方法可以更加直接、有效地设计具有特定孔道结构的分子筛骨架, 特别是对于以功能为导向设计具有特定孔道结构的分子筛具有重要的指导意义.

如图 8.15 所示, 首先在一个晶胞内定义禁区, 即分子筛的孔道. 图中以四个圆柱表示, 然后向禁区外投入原子组装分子筛骨架. 投入原子时必须满足以下两个限定条件: (i) 禁区内不允许 T 原子的存在; (ii) 任意两个 T 原子之间的距离不能小

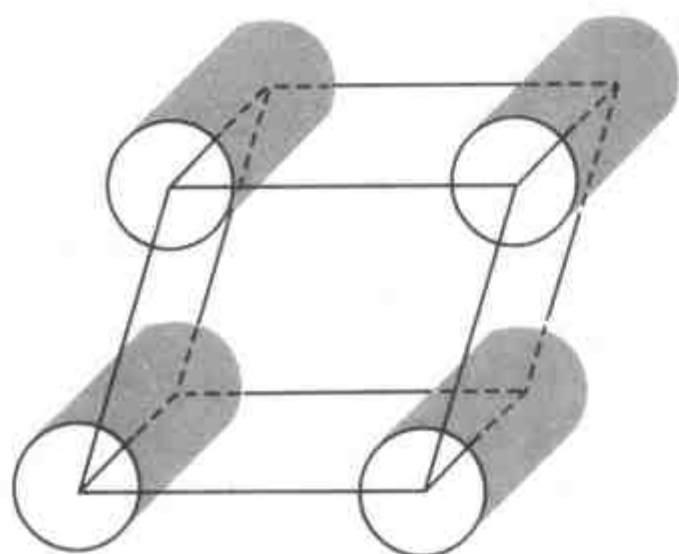


图 8.15 晶胞内的禁区
四个圆柱代表分子筛的孔道。

于 3.0\AA (Si—Si 间距). 这种设计方法允许调变孔道的尺寸, 独立 T 原子的数目, 独立原子的对称性位置, 晶胞的大小以及空间群对称性.

结构产生和枚举的过程包括以下几个主要步骤:

- (1) 限定晶胞和空间群.
- (2) 设定孔道的尺寸和相应的独立原子数目.
- (3) 独立原子被随机地投入到禁区外, 根据对称操作, 自动产生其等效原子. 为了保证有效地产生限定的孔道, 第一个 T 原子

被限定在禁区壁上. 晶胞内的原子必须满足条件(i)和(ii). 若满足此条件, 则保存独立原子的坐标, 否则重新产生一套新的数据, 直到满足条件为止. 在计算原子间距离时, 晶体坐标被转换为迪卡尔坐标.

(4) 重复步骤(3), 产生多套数据(可限定产生数据的套数). 应用配位序(CS)^[46,47]来排除产生相同拓扑结构的数据和不合理结构的数据.

(5) 利用 SGI O2 + 工作站上 Cerius²^[45]软件包建模, 运用“结构解析-桥原子”模块, 根据相邻原子间的距离自动加入桥氧.

(6) 用 DLS-修正^[48]的方法优化产生的结构模型. 优化中, 不固定晶胞和原子的位置, 并假设骨架的组成为 SiO_2 ($d_{\text{Si-O}} = 1.61\text{\AA}$, $d_{\text{O-O}} = 2.629\text{\AA}$, $d_{\text{Si-Si}} = 3.07\text{\AA}$), 权重分别为 2.0, 0.61 和 0.23^[5], 最后通过“查找-对称性”模块确定优化结构的对称性. 也可以采用 Burchart1.01 力场^[49, 50], 用能量最小化的方法优化结构.

(7) 选用 Burchart 1.01 力场, 计算每个结构模型的势能.

这里以 $P6_3/mmc$ (No. 194) 空间群为例说明这种设计方法的有效性. 假定晶胞尺寸为 $a = b = c = 15\text{\AA}$. 通过系统地调变不同的孔道尺寸, 不同数目的独立 T 原子及其位置对称性, 可以产生和枚举出各种不同的结构. 表 8.4 列出了产生的条件及结果. 孔道半径设为 3.0, 4.0, 5.0 或 6.0, 独立 T 原子数为 1 至 3 个, 原子投放于一般位置 l 或特殊位置 k, j, i ^[51]. 每一个一般位置对应于 24 个等效原子, 而特殊位置对应于 12 个等效原子. 用上述设计方法, 可以产生出大量不同的拓扑结构类型, 其中包括已知分子筛骨架结构 GME, ERI, EAB, LOS, AFX 和 AFG^[5]. 它们修正后的晶胞参数同“Atlas”上给出的完全一致. 此外, 大量能量合理的理论分子筛骨架被设计出来, 它们的骨架能量在 -1814.5 到 -1824.6 kJ/mol/T 范围内, 与已知分子筛骨架能量相当. 表 8.5 中列出了这些理论结构中原子的坐标.

表 8.4 骨架结构的产生条件及结果(设定空间群为 $P6_3/mmc$, 晶胞参数 $a = b = c = 15\text{\AA}$)

定义的孔道半径/ \AA	独立 T 原子的位置	优化后的晶胞参数 $a, c/\text{\AA}$	化学式	结构类型	能量/ [(kJ/mol)/T]
6.0	l	13.7, 9.8	$\text{Si}_{24}\text{O}_{48}$	GME	-1824.6
6.0	l j	12.5, 15.7	$\text{Si}_{36}\text{O}_{72}$	H1	-1819.8
6.0	l l	16.8, 14.2	$\text{Si}_{48}\text{O}_{96}$	H2	-1815.2
6.0	l l	16.8, 14.2	$\text{Si}_{48}\text{O}_{96}$	H2	-1815.2
6.0	l j j	19.6, 5.3*	$\text{Si}_{24}\text{O}_{48}$	H3	-1818.6
6.0	l j j	16.9, 14.4	$\text{Si}_{48}\text{O}_{96}$	H2	-1815.6
6.0	l j j	17.4, 5.3*	$\text{Si}_{24}\text{O}_{48}$	H4	-1814.5
6.0	j l j	17.6, 5.3*	$\text{Si}_{24}\text{O}_{48}$	H5	-1821.0
6.0	l j j	19.6, 5.3*	$\text{Si}_{24}\text{O}_{48}$	H3	-1818.6
6.0	l j j	17.6, 5.3*	$\text{Si}_{24}\text{O}_{48}$	H5	-1821.0
6.0	l j j	17.4, 5.3*	$\text{Si}_{24}\text{O}_{48}$	H4	-1814.5
5.0	j l j	17.6, 5.3*	$\text{Si}_{24}\text{O}_{48}$	H5	-1821.0
4.0	i j	12.6, 10.3	$\text{Si}_{24}\text{O}_{48}$	LOS	-1817.4
4.0	i l	13.2, 15.0	$\text{Si}_{36}\text{O}_{72}$	EAB	-1823.6
4.0	l j	13.1, 15.2	$\text{Si}_{36}\text{O}_{72}$	ERI	-1824.5
4.0	j l	12.6, 15.6	$\text{Si}_{36}\text{O}_{72}$	H1	-1820.1
4.0	j l j	17.6, 5.3*	$\text{Si}_{24}\text{O}_{48}$	H5	-1821.0
3.0	i j	12.6, 10.3	$\text{Si}_{24}\text{O}_{48}$	LOS	-1817.4
3.0	j l	12.6, 15.6	$\text{Si}_{36}\text{O}_{72}$	H6	-1820.1
3.0	i l	13.2, 15.0	$\text{Si}_{36}\text{O}_{72}$	EAB	-1823.6
3.0	l j	13.1, 15.2	$\text{Si}_{36}\text{O}_{72}$	ERI	-1824.5
3.0	l l	13.7, 19.8	$\text{Si}_{48}\text{O}_{96}$	AFX	-1824.5
3.0	l l	12.9, 20.0	$\text{Si}_{48}\text{O}_{96}$	H7	-1823.4
3.0	j l i	12.5, 20.8	$\text{Si}_{48}\text{O}_{96}$	AFG	-1819.3
3.0	j l i	16.8, 10.5	$\text{Si}_{48}\text{O}_{96}$	H8	-1823.3
3.0	i l j	12.5, 20.8	$\text{Si}_{48}\text{O}_{96}$	AFG	-1819.3

注:黑体为独立原子被限定在孔壁上; * 为经过修正后空间群转变为 $P6/mmm$ (No. 191).

表 8.5 假想结构的原子坐标

结构	原子	x	y	z
H1	T1	0.3349	0.9227	0.0851
	T2	0.9233	0.5898	0.2500
H2	T1	0.1452	0.4783	0.5193
	T2	0.5814	0.6074	0.1466
H3	T1	0.6687	0.4941	0.0000
	T2	0.9080	0.3723	0.5000
H4	T1	0.2681	0.3730	0.0000
	T2	0.3628	0.8939	0.5000

续表

结构	原子	x	y	z
H5	T1	0.1580	0.6692	0.0000
	T2	0.7282	0.6289	0.5000
H6	T1	0.9984	0.7466	0.2500
	T2	0.3352	0.9178	0.9150
H7	T1	0.2370	0.2373	0.3271
	T2	0.6652	0.0937	0.0606
H8	T1	0.1853	-0.0022	0.2500
	T2	0.2954	0.0000	0.0000
	T3	0.5146	0.6657	0.8976

图 8.16 展示了假想结构 H1 的设计过程. 孔道半径设为 6.0\AA , 投入的独立原子数为 2, 其中一个置于一般位置 l , 另一个置于特殊位置 j . T_1 原子被随机地投入, 并被限制于孔壁位置上. 根据对称操作, 产生出 23 个等效原子[图 8.16(a)], 计算任何两个原子间的距离.

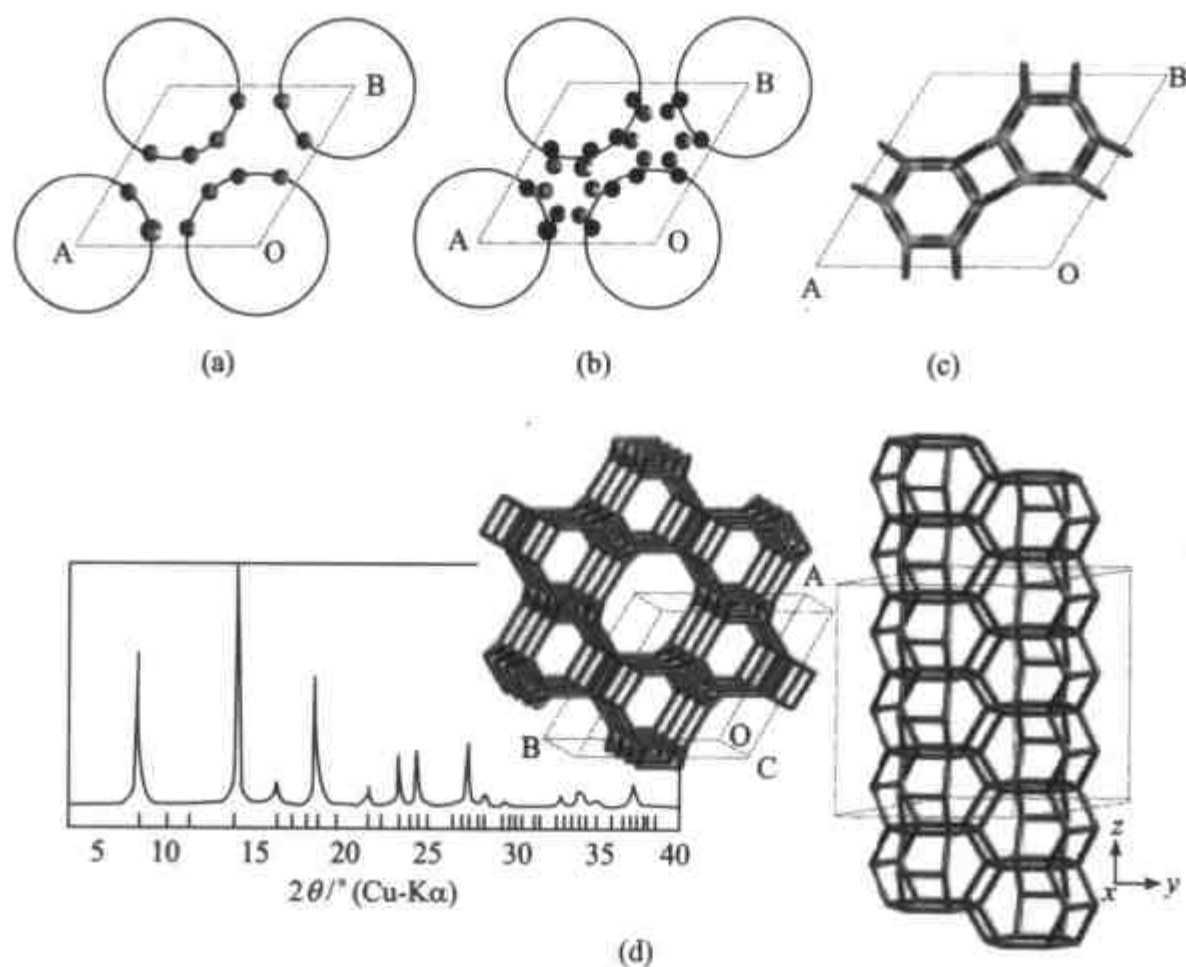


图 8.16 假想结构 H1 的设计过程

- (a) 第一个独立原子(较大的深色球)被限定在禁区壁上, 随后根据对称操作 l 产生其 23 个等价原子;
 (b) 第二个独立原子(较大的浅色球)被随机地投入禁区外, 随后根据对称操作 j 产生其 11 个等价原子;
 (c) 加入桥氧; (d) 含有十二元环孔道的骨架结构. 其拟合 XRD 谱图示于图中.

如果这 24 个原子满足限定条件(i)和(ii),即原子在禁区内, T—T 距离不小于 3.0\AA , 则存储 T_1 的原子坐标. 然后投入 T_2 原子, 并产生其 11 个等效原子[图 8.16 (b)]. 这时, 计算 36 个原子间任何两个原子间的距离. 如果这些原子满足条件(i)和(ii), 则保存 T_2 原子的坐标, 否则重新产生 T_2 原子, 直到所有原子满足两个条件. 用 Cerius² 建立结构模型, 并加上桥氧原子[图 8.16(c)], 优化后的结构空间群为 $P6_3/mmc$ (No.194), 晶胞参数 $a = 12.5\text{\AA}$, $c = 15.7\text{\AA}$, 晶胞内容为 $\text{Si}_{36}\text{O}_{72}$. 如图 8.16(d)所示, H1 具有沿[001]方向的一维十二元环孔道. 结构中含有沿 c 轴方向的 can 笼柱, 6 个这样的笼柱围成一个十二元环孔道. 其拟合 XRD 谱图示于图中.

图 8.17 至图 8.21 给出了假想结构 H2, H3, H4, H5 和 H6 的结构.

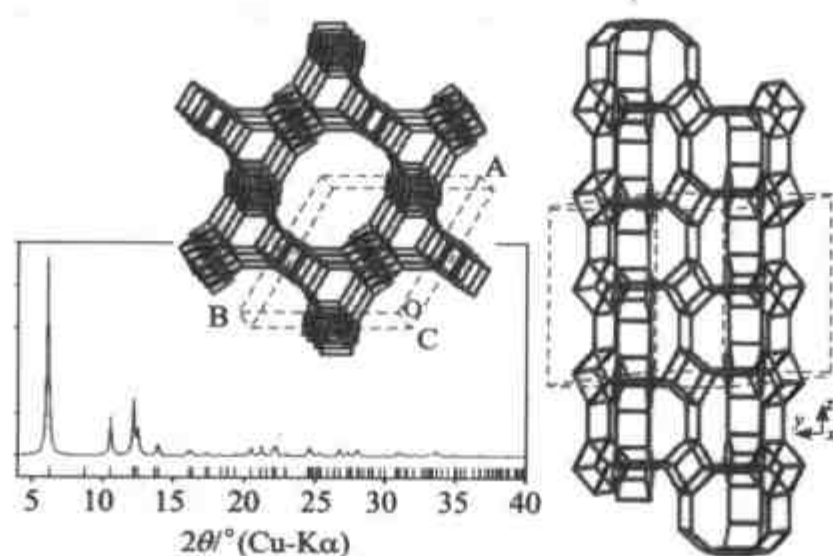


图 8.17 理论假想骨架 H2 的结构
及其拟合 XRD 谱图

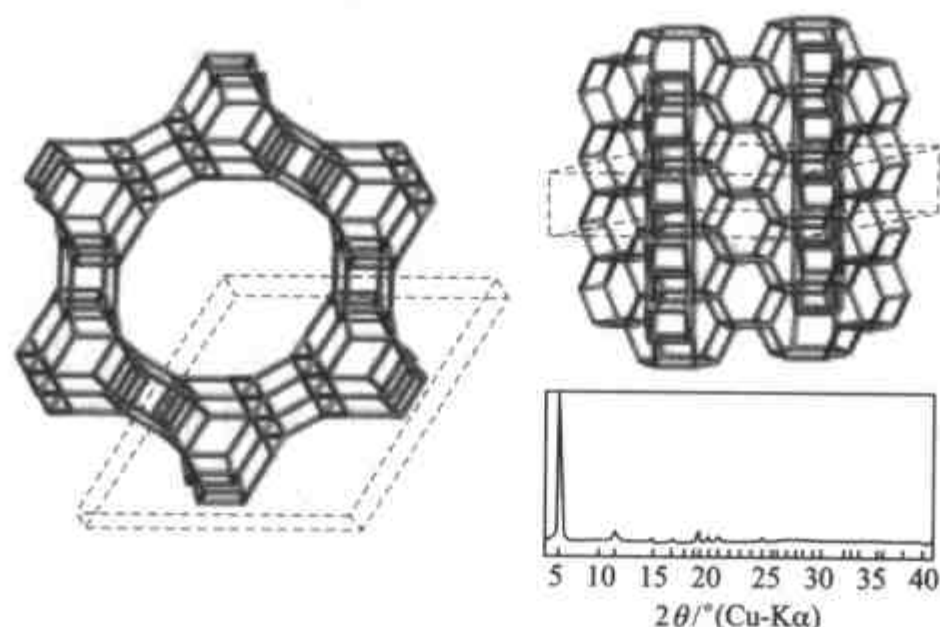


图 8.18 理论假想骨架 H3 的结构及其拟合 XRD 谱图

前面的设计是在六方晶系下进行. 实际上这种设计方法允许设定任何晶系, 包括立方、六方、菱方、四方、正交、单斜和三斜晶系. 通过设定一个特殊的空间群, 可以产生出具有交叉孔道的分子筛骨架^[38]. 例如, 在 $I4/mmm$ (No. 139) 空间群对

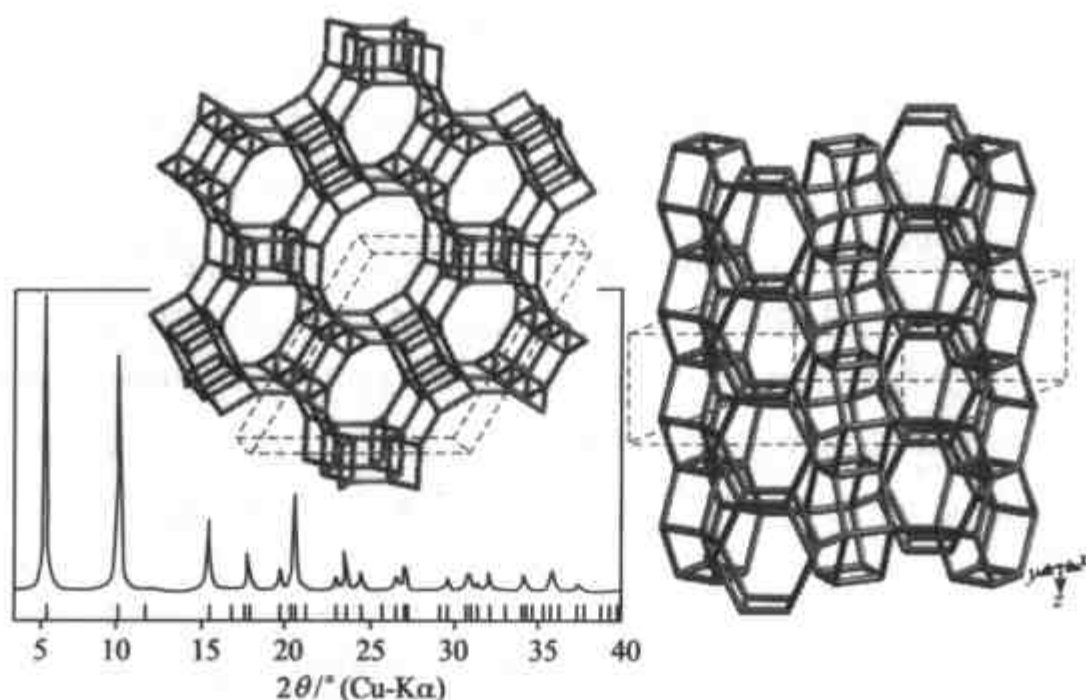


图 8.19 理论假想骨架 H4 的结构及其拟合 XRD 谱图

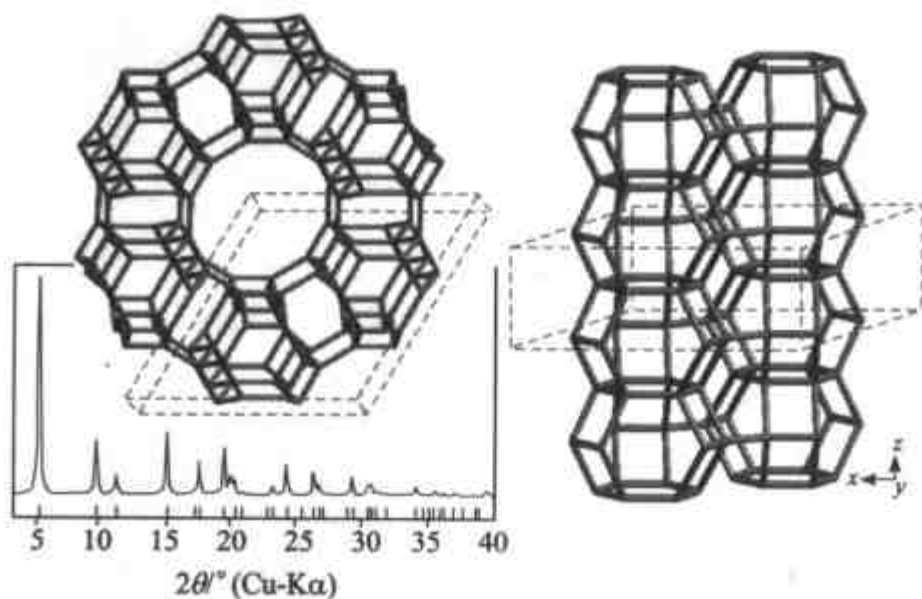


图 8.20 理论假想骨架 H5 的结构及其拟合 XRD 谱图

称性的晶胞中,为了产生交叉孔道,除了限定沿 4 重轴($[001]$)方向的圆柱形禁区(孔道)外,还需限定垂直于该方向的额外禁区.图 8.22 给出了限定额外禁区的两种途径.一种途径是限定沿 $[100]$ 方向的孔道,根据 4 重轴操作自然会产生出平行于 $[010]$ 方向的孔道[图 8.22(a)];另一种途径是限定沿 $[110]$ 方向的孔道,那么沿 $[1\bar{1}0]$ 方向的孔道会自然产生[图 8.22(b)].这样,按第一种途径会产生沿 $[001]$, $[100]$ 和 $[010]$ 方向的交叉孔道;按第二种途径会产生出沿 $[001]$, $[110]$ 和 $[1\bar{1}0]$ 方向的交叉孔道.当晶胞尺寸设定为 $10\sim 30\text{\AA}$,孔道半径设定为 $3.0, 4.0,$ 和 5.0\AA ,独立 T 原子数为 $2\sim 4$ 时,可以产出大量的分子筛骨架结构,包括已知的骨架类型 UFI^[52], MER^[5], SBS^[5]和 KFI^[5].此外,还产生出一系列理论结构,如 H9~H17.

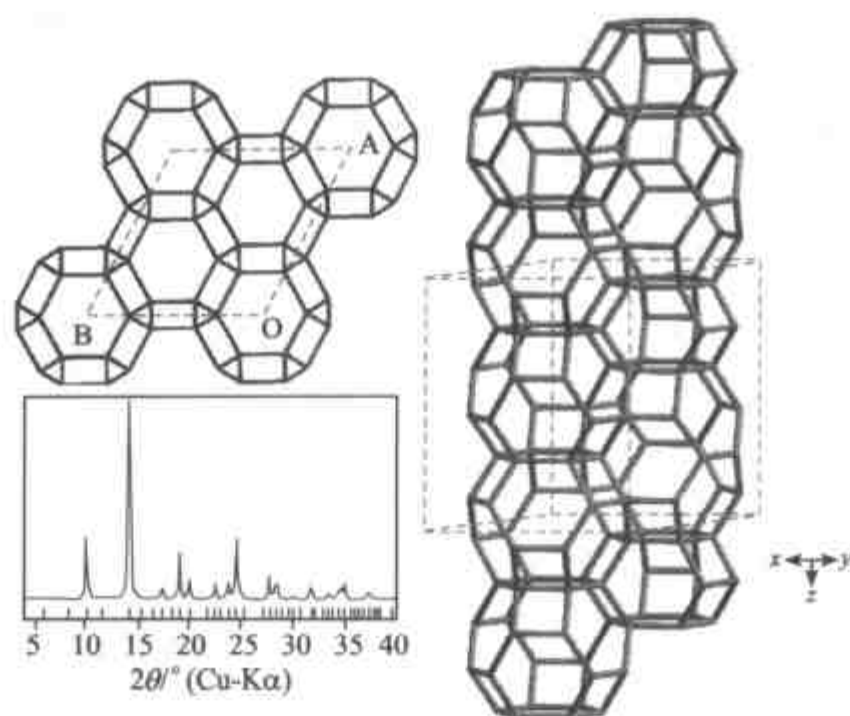


图 8.21 理论假想骨架 H6 的结构
及其拟合 XRD 谱图

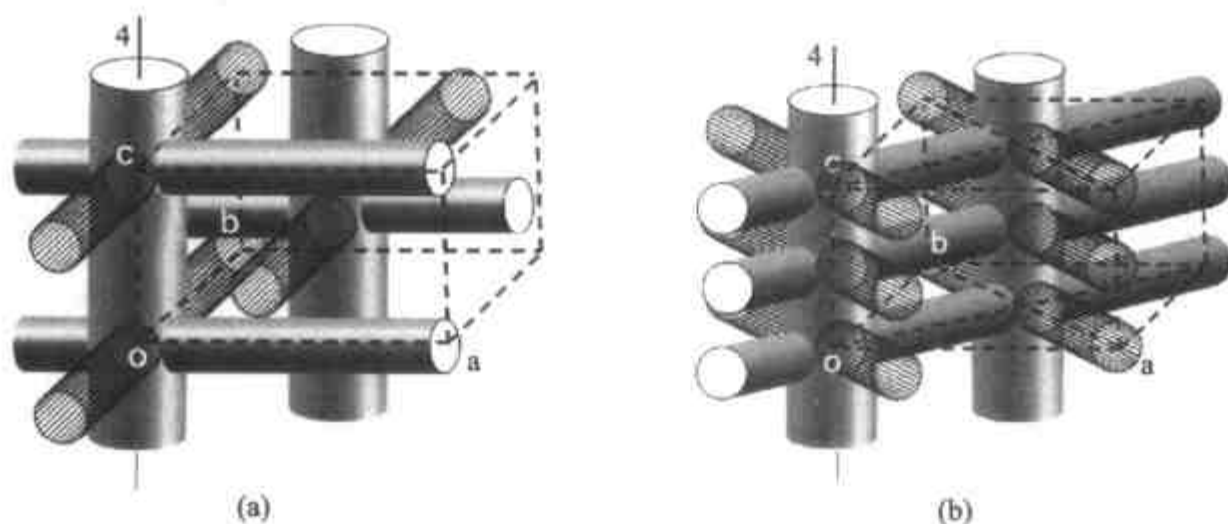


图 8.22 限定额外禁区的两种途径
(a) 限定沿[100]方向的孔道;(b)限定沿[110]方向的孔道.图中实线代表限定的孔道,虚线代表通过对称操作产生出的孔道.

表 8.6 和表 8.7 中列出了它们的结构数据.

设定晶胞参数 $a = 15\text{\AA}$, $c = 20\text{\AA}$, 孔道半径为 4.0\AA , 独立原子数为 2, 按第一种途径可以产生出 H9 和 H10 的结构. 如图 8.23 所示, H9 的骨架由三种类型的笼构成: $4^44^88^28^4$ 笼, $4^86^48^2$ 笼和 4^88^2 (D8R) 笼. 沿 [001] 方向, 它含有两种类型的孔道, 一种是具有圆形窗口的 8-MR 孔道 ($O\cdots O$ 距离: $4.4\text{\AA} \times 4.3\text{\AA}$), 另一种是较小的 8-MR 孔道 ($O\cdots O$ 距离: $3.8\text{\AA} \times 3.6\text{\AA}$). 此外, 它还具有沿 [100] 和 [010] 方向的 8-MR 孔道. 如图 8.24 所示, H10 具有沿 [001] ($4.2\text{\AA} \times 4.2\text{\AA}$), [100] ($3.9\text{\AA} \times 3.8\text{\AA}$) 和 [010] ($3.9\text{\AA} \times 3.8\text{\AA}$) 三个方向的 8-MR 孔道. 8-MR 孔道由交替连接的三种笼构成: $4^44^84^88^28^48^8$, D8R 和 D4R.

表 8.6 优化后的空间群、晶胞参数及骨架能量

结构	化学式	空间群、晶胞参数/Å	能量/ [(kJ/mol)/T]
H9	Si ₆₄ O ₁₂₈	I4/mmm $a = 13.2975, b = 20.1271$	-1829.42
H10	Si ₆₄ O ₁₂₈	I4/mmm $a = 14.8141, b = 20.2563$	-1822.86
H11	Si ₉₆ O ₁₉₂	I4/mmm $a = 16.4476, b = 24.1577$	-1821.69
H12	Si ₆₄ O ₁₂₈	I4/mmm $a = 21.3316, b = 9.3152$	-1826.16
H13	Si ₄₈ O ₉₆	I4/mmm $a = 12.1506, b = 19.3119$	-1826.70
H14	Si ₆₄ O ₁₂₈	I4/mmm $a = 13.5364, b = 20.6527$	-1822.90
H15	Si ₁₆ O ₃₂	P4/mmm $a = 11.7886, b = 7.1905$	-1822.98
H16	Si ₂₄ O ₄₈	P4/mmm $a = 12.4582, b = 9.4306$	-1826.70
H17	Si ₅₄ O ₁₀₈	P4/mmm $a = 13.7212, b = 17.6444$	-1828.58

表 8.7 理论假想结构的原子坐标

结构	原子	原子坐标		
H9	T1	0.116	0.280	0.191
	T2	0.223	0.385	0.076
H10	T1	0.250	0.396	0.075
	T2	0.101	0.394	0.176
H11	T1	0.408	0.274	0.274
	T2	0.205	0.340	0.167
	T3	0.407	0.274	0.062
H12	T1	0.344	0.240	0.338
	T2	0.327	0.428	0.165
H13	T1	0.194	0.374	0.176
	T2	0.130	0.500	0.422
H14	T1	0.115	0.274	0.197
	T2	0.116	0.389	0.072
H15	T1	0.316	0.132	0.500
	T2	0.500	0.133	0.207
H16	T1	0.703	0.123	0.663
	T2	0.500	0.126	0.156
H17	T1	0.113	0.272	0.296
	T2	0.113	0.389	0.148
	T3	0.769	0.388	0.587
	T4	0.230	0.613	0.000

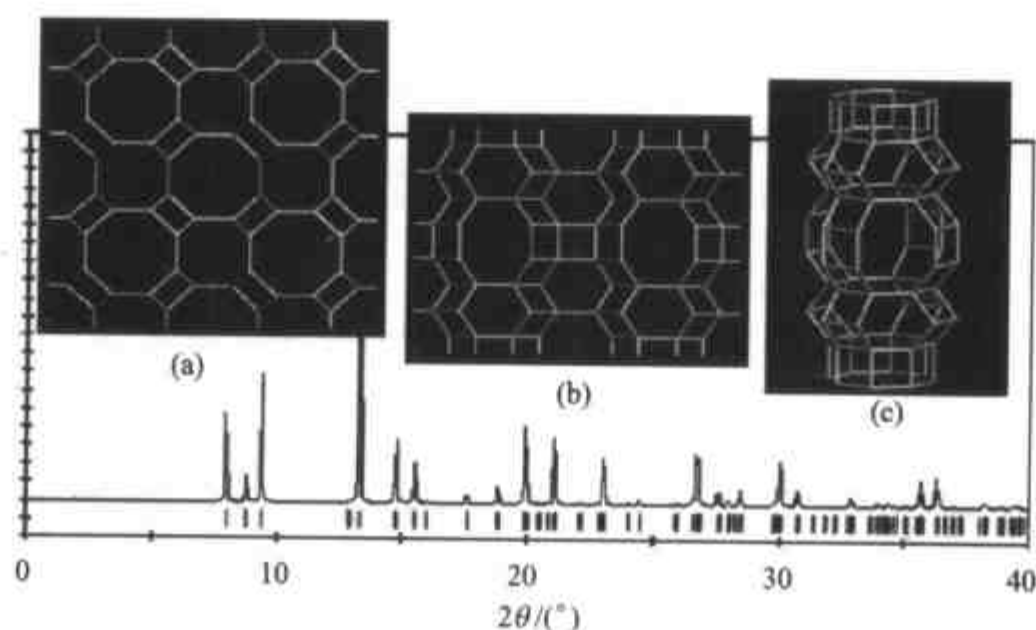


图 8.23 理论假想骨架 H9 的结构及其拟合 XRD 谱图

(a) 沿[001]方向观看;(b)沿[100]方向观看;(c) H9 中的笼形结构单元.

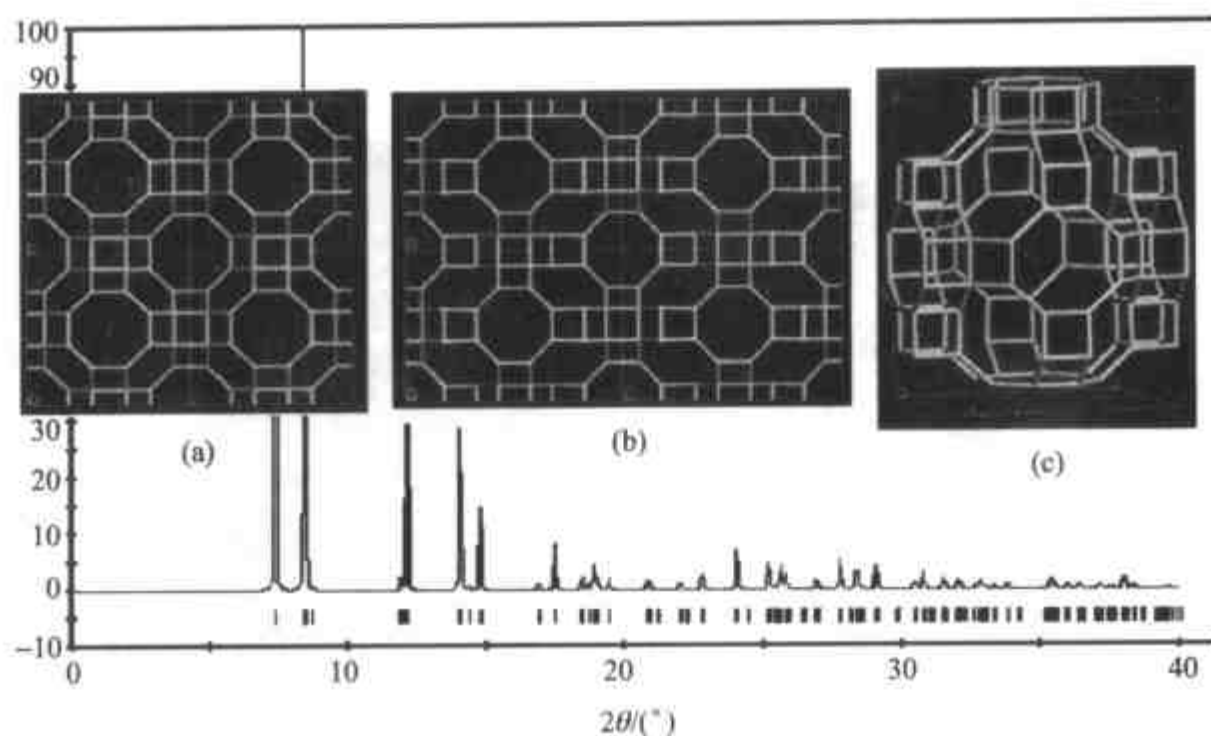


图 8.24 理论假想骨架 H10 的结构及其拟合 XRD 谱图

(a) 沿[001]方向观看;(b) 沿[100]方向观看;(c) H10 中的笼形结构单元.

图 8.25 至图 8.31 给出了 H11~H17 的骨架结构. 详细的结构描述参见文献[38].

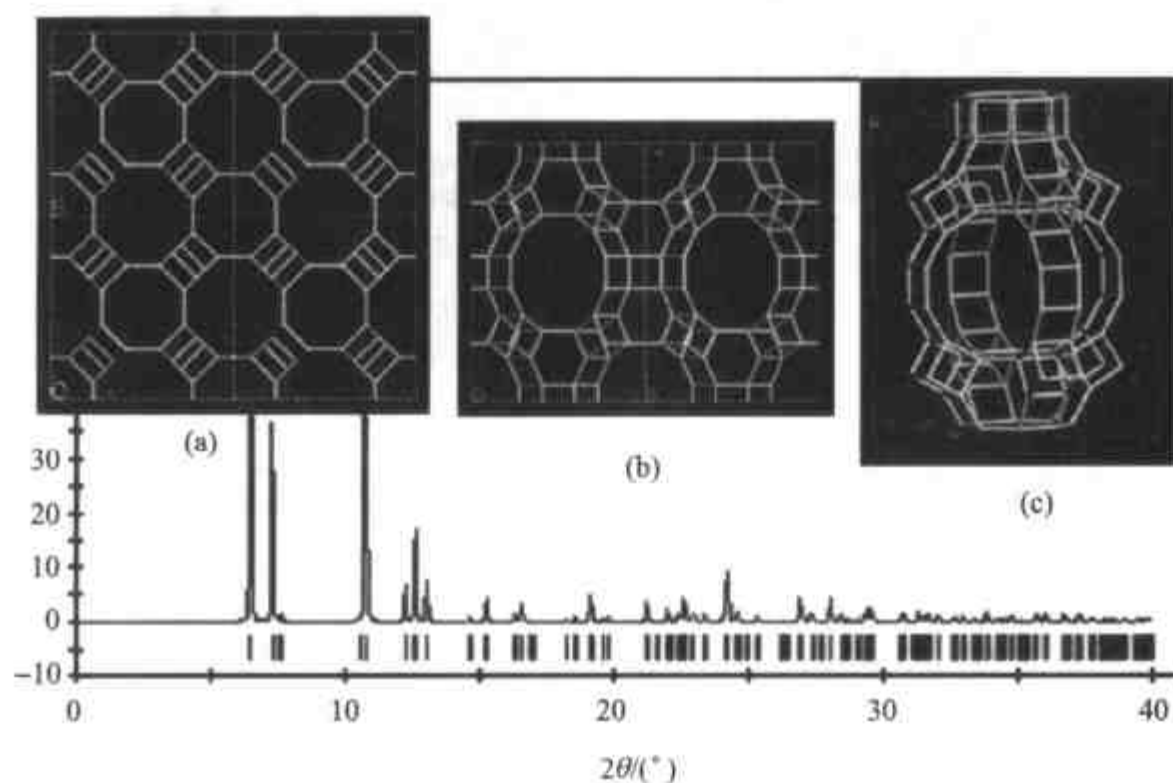


图 8.25 理论假想骨架 H11 的结构及其拟合 XRD 谱图

(a) 沿[001]方向观看;(b) 沿[100]方向观看;(c) H11 中的笼形结构单元.

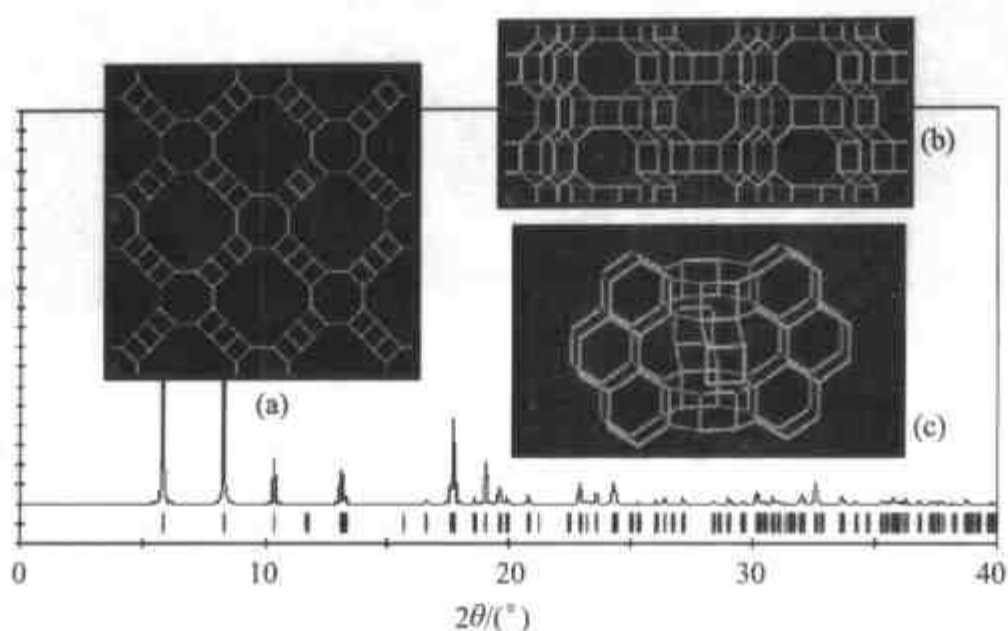


图 8.26 理论假想骨架 H12 的结构及其拟合 XRD 谱图
(a) 沿[001]方向观看;(b) 沿[100]方向观看;(c) H12 中的笼形结构单元.

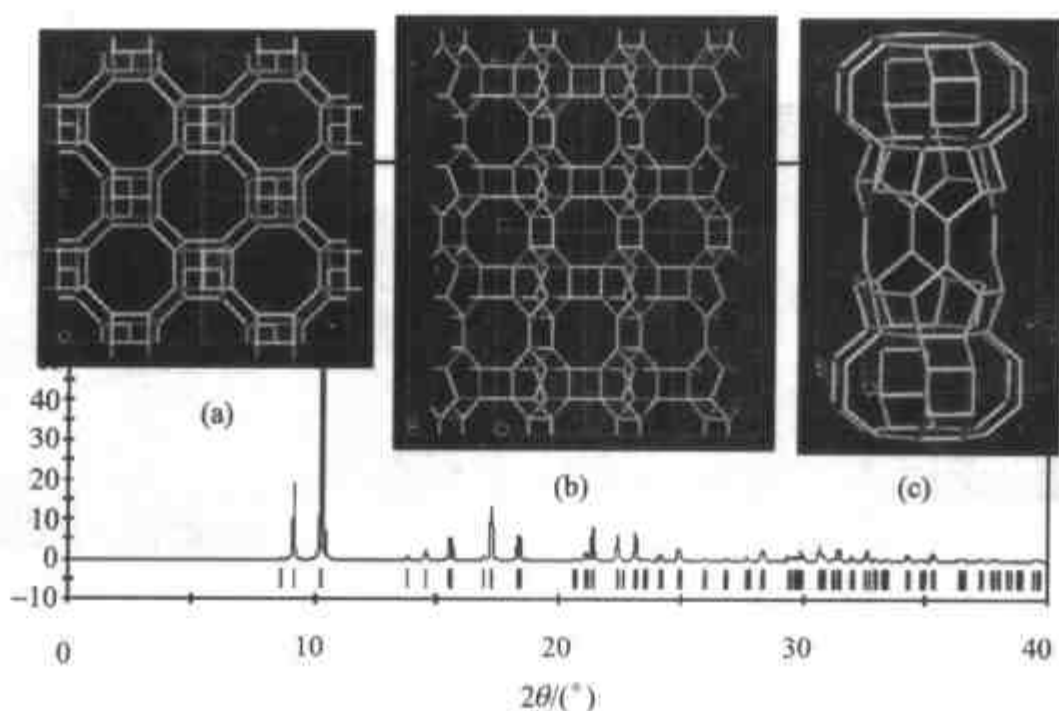


图 8.27 理论假想骨架 H13 的结构及其拟合 XRD 谱图
(a) 沿[001]方向观看;(b) 沿[110]方向观看;(c) H13 中的笼形结构单元.

此外,通过限定手性空间群,还可以设计出一系列手性分子筛骨架结构.同以往结构设计方法相比,此种结构设计法更加直接、有效,它为特定孔道结构分子筛催化材料的定向设计合成奠定了重要基础.

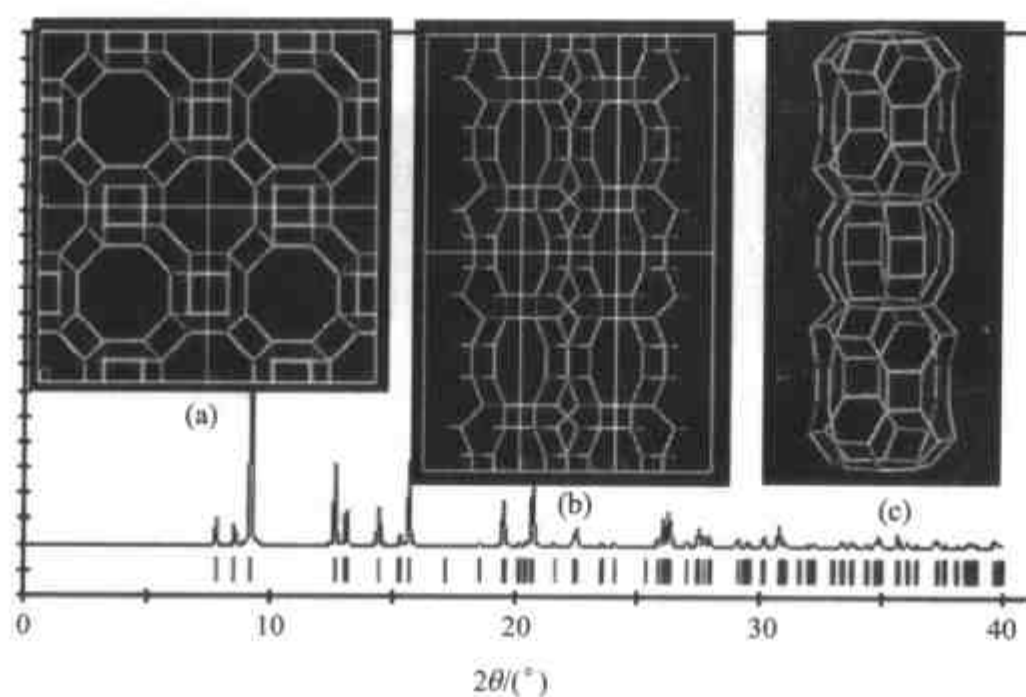


图 8.28 理论假想骨架 H14 的结构及其拟合 XRD 谱图
(a) 沿[001]方向观看;(b) 沿[110]方向观看;(c) H14 中的笼形结构单元.

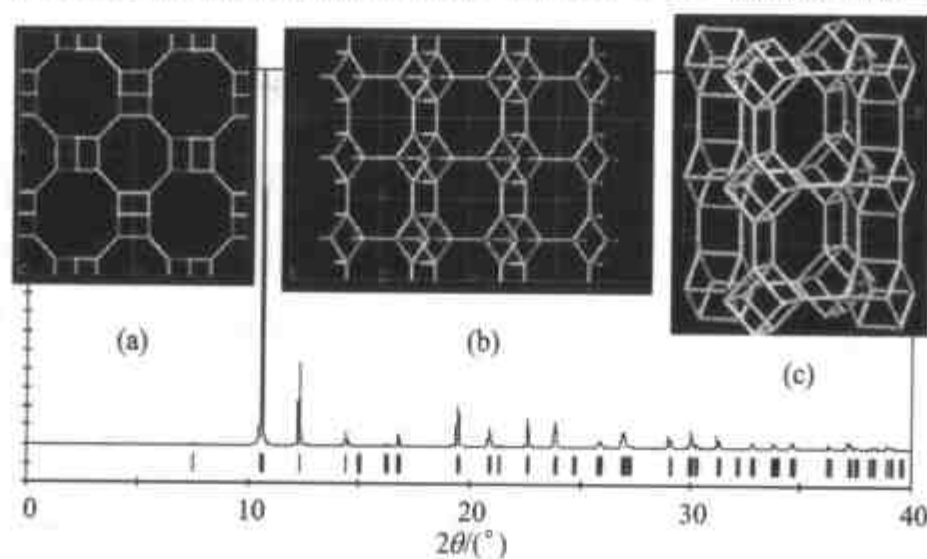


图 8.29 理论假想骨架 H15 的结构及其拟合 XRD 谱图
(a) 沿[001]方向观看;(b) 沿[110]方向观看;(c) H15 中的笼形结构单元.

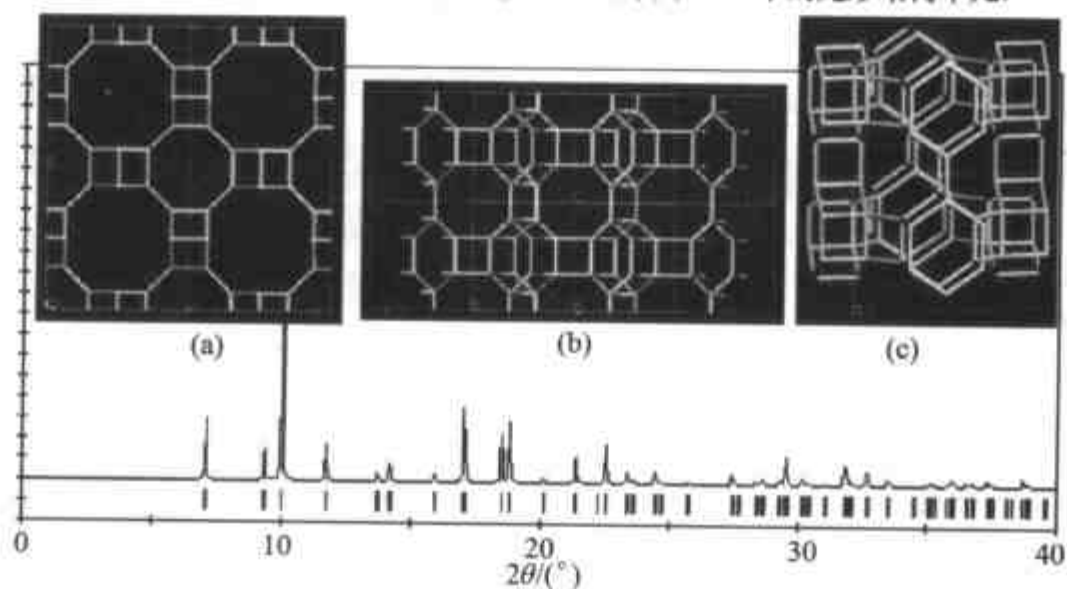


图 8.30 理论假想骨架 H16 的结构及其拟合 XRD 谱图
(a) 沿[001]方向观看;(b) 沿[110]方向观看;(c) H16 中的笼形结构单元.

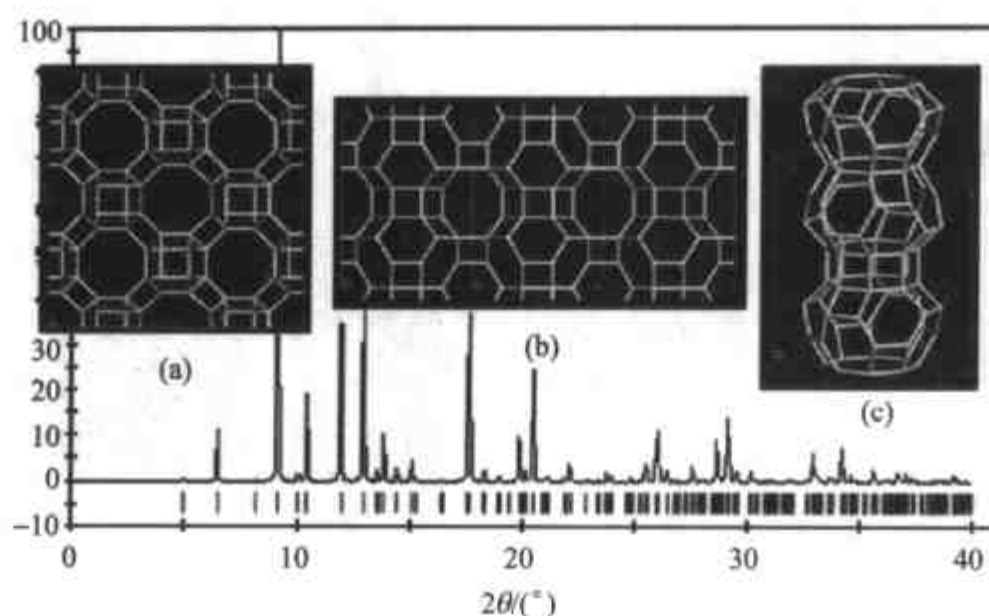


图 8.31 理论假想骨架 H17 的结构及其拟合 XRD 谱图
(a) 沿[001]方向观看;(b) 沿[110]方向观看;(c) H17 中的笼形结构单元。

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

与 3D 微孔骨架结构密切相关的是 2D 网层结构. 具有 $[\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}]^{3-}$ 计量比的 2D (3,4)-连接网层具有多样的结构^[53~66]. 除 $[(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)_2][\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}]^{[64]}$ 外, 这些层状化合物都是由交替的 AlO_4 四面体和 $\text{PO}_3(=\text{O})$ 四面体构成. 所有的 Al 原子与周围的 P 原子共享四个氧原子, 所有的 P 原子与周围的 Al 原子共享三个氧原子, 另一氧原子以端基 $\text{P}=\text{O}$ 形式存在. 这样的连接方式限定了 $[\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}]^{3-}$ 的计量比, 并产生出 2D(3,4)-连接的网层. 1999 年徐如人等开发了系统枚举 2D 3,4-连接网层结构的计算机方法^[34].

设计方法主要包括以下几个方面:

1. 2D (3,4)-连接网层的产生

网层结构在一个结点以六方形式排列的平面内产生^[67][图 8.32(a)]. 2D (3,4)-连接网层的产生在拓扑上必须满足以下三个规则: (1) 有两种类型的结点, 即 3-连接点 (P 原子) 和 4-连接点 (Al 原子); (2) 根据 Lowenstein^[68] 规则, 相同类型的结点不能相连; (3) 网层必须能扩展到一个周期性的 2D 结构.

在 2D 3,4-连接网层中, 每个结点有三种可能的连接, 即与周围的三个结点相连(3-连接点), 与周围的四个结点相连(4-连接点), 不与周围的结点相连. 因此, 每一个结点可能会有 $\text{C}_6^3 + \text{C}_6^4 + 1 = 36$ 种可能的构象. 为了避免重复性枚举, 用“分而治之”^[69,70] 的算法来减少组合爆炸性.

首先, 根据规则(1)和(2), 产生出子网格. 初级子网格是 1×1 网格, 一共有 36 种. 从这些初级子网格可以衍生出较大尺寸的子网格. 但是, 两个子网格必须具有

自连接性才能组合成大的网格[如图 8.32(b)所示]. 然后, 将产生的子网格组合成更大一些的周期性网格[如图 8.32(c)所示]. 通过组合四个子网格:(1) 3×2 , (2) 2×2 , (3) 3×2 , (4) 2×2 , 可以产生出一个最终的 5×4 网格, 它可以进一步扩展为一个 4,6,12-网层[图 8.32(d)].

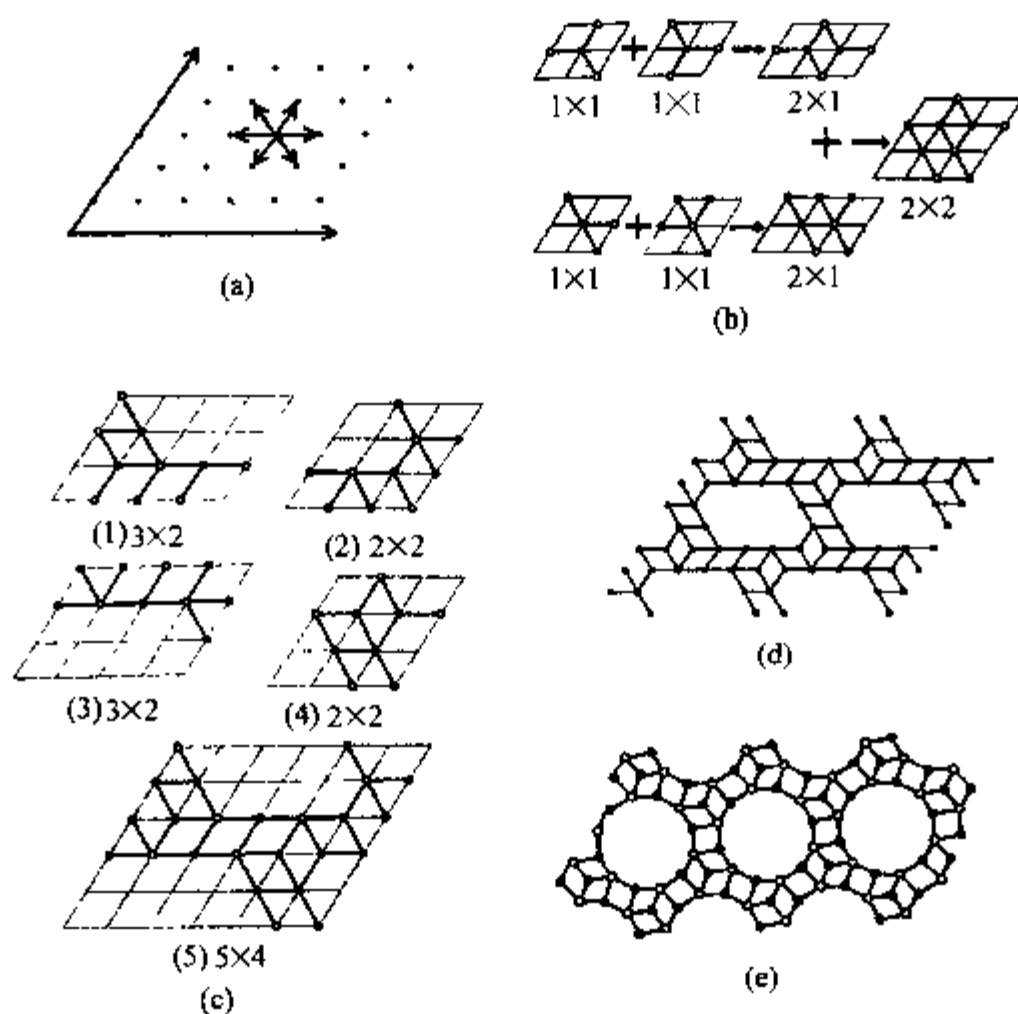


图 8.32

(a) 产生网络的轴系;(b) 2×2 网格的产生;(c) 5×4 网格的产生:结合四个子网络(1) 3×2 , (2) 2×2 , (3) 3×2 , (4) 2×2 ;(d) 由 5×4 网格扩展的 4,6,12-网层;(e) 松弛后的 4,6,12-网层.

2. 用配位序^[46]辨别相同的拓扑网层.

3. 用遗传算法^[71~73]松弛产生的网层.

用遗传算法对产生的结构做整体优化,从而可以改变结点的配位数和网层的形状,使 3-连接点间的夹角接近 120° , 4-连接点间的夹角接近 90° . 图 8.32(e)给出的是松弛后的 4,6,12-网层.

4. 通过上述步骤,可以产生出大量的周期性的(3,4)-连接网层.

将 3-连接和 4-连接的结点相应替换为 P 原子和 Al 原子,在临近的 P 原子和 Al 原子间加入桥氧原子,并采用 Cerius^{2[45]}中 Burchart 1.01^[49,50]力场进行能量最小比,即可获得计量比为 $\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}^{3-}$ 的 2D 网层. 产生出的网层包括所有已知的 3,4-连接网层以及假想网层. 图 8.33 中给出了所设计的 4 种假想网层结构.

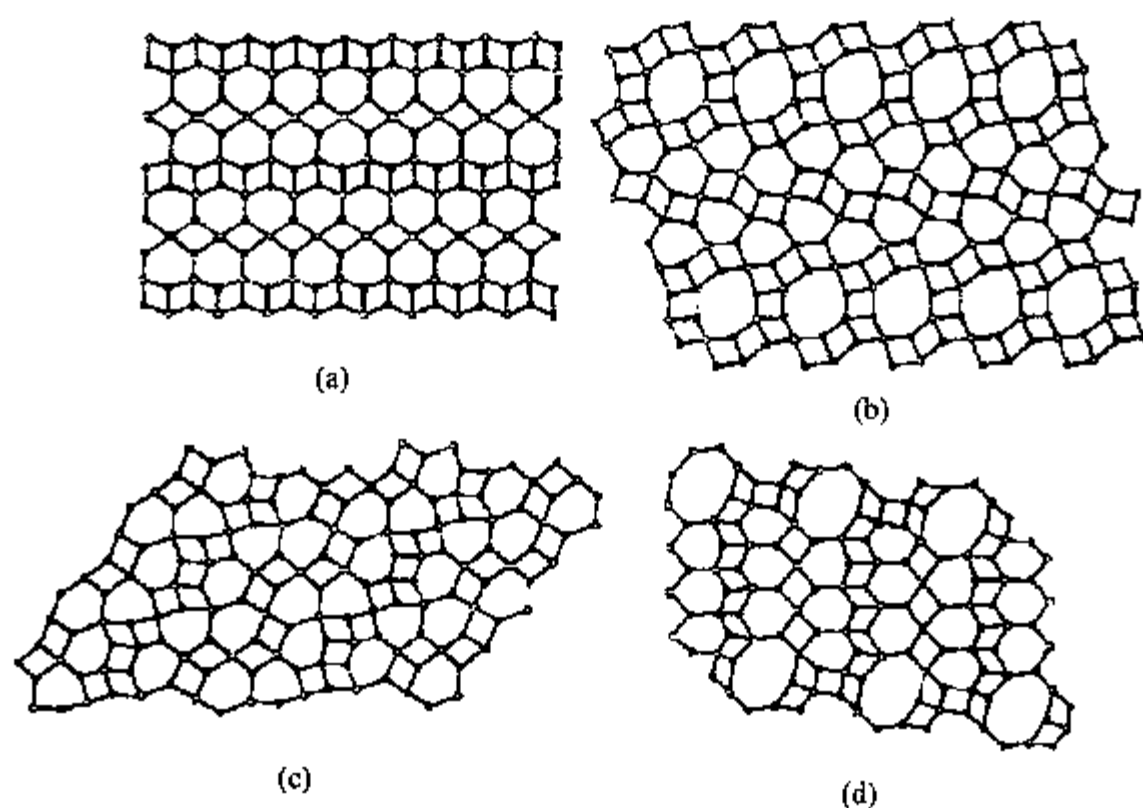


图 8.33 产生的具有 $\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}^{3-}$ 计量比的层结构 G1~G4[(a)~(d)]

这些设计方法可以进一步应用到枚举其他计量比的 2D 网层甚至 3D 骨架结构。

第三节 无机微孔晶体材料的定向合成

目前,微孔晶体化合物的定向设计合成引起了人们极大的关注.无机微孔晶体材料的分子工程学研究已经成为无机合成化学领域重要的前沿课题之一.经过多年的努力,吉林大学徐如人研究小组对特殊孔道结构材料的分子工程学的研究已有一定的基础.他们率先建立了微孔晶体材料的结构数据库和合成反应数据库,开发了一批有关 2D 层孔和 3D 微孔结构设计与构筑的计算机方法和程序,在深入总结结构-合成之间规律的基础上,开拓了定向设计合成具有特殊微孔以及层孔结构无机晶体化合物的理论方法和实验途径.

下面介绍几种沿着定向合成具有特殊结构的无机微孔和层孔晶体的理论方法和实验途径.

8.3.1 数据挖掘指导下的定向合成路线

在微孔晶体化合物的合成中,有众多因素影响其晶化,如凝胶的组成、原料、配比、溶剂的种类、阳离子和模板剂的种类、pH、晶化温度、晶化时间等都影响产物的形成.为了更好地总结和管理所积累的实验数据和经验,并提取系统、本质的规律和理论,最终为定向合成决策系统提供数据来源和理论依据,自 1990 年起,吉林大

学徐如人研究小组创建了无机微孔晶体合成反应数据库. 迄今, 该数据库已收录了关于 200 余种结构类型的合成反应文献数千篇, 其中包括 3000 余套合成反应数据. 徐如人等尝试采用数据挖掘技术从数据库中抽取大量信息, 总结规律, 从而指导定向设计与合成^[74]. 这一方法将为无机微孔晶体材料的定向合成研究开辟一条新的途径.

在这里, 以微孔晶体化合物中重要家族——微孔磷酸铝为研究对象, 利用数据挖掘技术对其合成中的影响因素进行研究, 从理论上预测出适合于具有十二元环孔道结构磷酸铝生成的有机胺模板剂, 并通过合成实验进行验证.

8.3.1.1 数据挖掘

数据挖掘(data mining)^[75-78]是从数据集中抽取和精化新的模式. 目前, 国际上在数据挖掘领域的研究相当活跃, 无论在理论上, 还是在实用技术上都取得了喜人的成果. 数据挖掘技术是一个混杂的群体. 数据挖掘目前的热点技术有查询工具、统计技术、可视化、 K 个最近邻法、决策树、关联规则、神经元网络和遗传算法等等. 自从 1966 年 Hunt 等开发出最早的决策树算法至今^[79], 决策树算法在许多现实环境中得到了成功的应用, 它能从数据中自动创建决策树, 以一定的次序排列属性并给出取值范围, 从而用于分类、预测和总结规律. 这里使用的 C5.0 决策树程序是在 Quinlan 的 ID3^[80](1986)基础上改进和发展的. 在 ID3 算法中, 属性排序以信息论中的熵概念作为理论基础, 熵原是物理学的一个概念, 用以描述一个物理系统的无序性, 熵越大系统的无序程度越高. 著名信息学家 Shannon^[80]将熵概念引进到信息论中, 用以描述一个随机实验的不确定性, 其定义是以 $X = p_1(1), p_2(2), \dots, p_n(n)$ 表示一个随机实验, 其中 p_i 为试验结果值为 i 的概率.

$$H(p_1, p_2, \dots, p_n) = - \sum_{i=1}^n p_i \lg p_i \quad (8.4)$$

Shannon 把 $H(p_1, p_2, \dots, p_n)$ 称作熵. C5.0 决策树程序从上至下依次选择能使熵值下降最快的属性, 直到熵值为零, 决策树构建结束. 构建成的决策树中所选择的属性以及它们的先后次序反映了属性在合成反应当中的重要性以及重要性大小. 这里用决策树对应的规则进行分类、预测和总结规律.

8.3.1.2 分析步骤

采用数据整理、编码、数据挖掘计算和结果验证等 4 个步骤进行数据挖掘辅助微孔化合物的定向合成.

1. 数据整理

徐如人等建立的微孔晶体合成反应数据库共有数据 3159 条, 其中有关磷酸铝的合成反应数据共有 651 条. 能够符合数据挖掘要求的数据为 549 条. 在原始数据

库中,产物的类型是以骨架拓扑结构表示的.这里采用主孔道的环数来描述产物类型,将产物按主孔道大小分为八元环微孔化合物、十元环微孔化合物、十二元环微孔化合物、十八元环微孔化合物等.

2. 编码

编码阶段是对数据进行创造性的转变阶段.在微孔化合物的合成中,最终产物受多项反应因素的影响.其中一些影响因素是数值类型,比如反应温度、反应时间、配比和 pH 值等,但一个非常关键的影响因素——模板剂(大多为有机分子)只是化学名称,必须将它很好地编码(参数化)才能使利用计算机寻找反应条件与微孔化合物合成产物之间的定量关系成为可能.这里定义了几组用以描述有机模板剂的参数,并进行了有机模板剂的编码(参数化).

模板剂参数共设置为 8 个:模板剂分子中三维方向上的几何尺寸“最长距离 1”、“次长距离 2”、“最短距离 3”、“模板剂分子中碳与氮的原子比”、“模板剂分子的偶极矩”、“模板剂分子的生成焓”、“模板剂分子可以被接受的最多的质子数目”和“模板剂分子中可以被接受的最多的质子数目与氮原子数目比”.除了模板剂参数外,其他输入条件有 6 个:反应物原料中磷与铝的摩尔比、溶剂的类型、溶剂与铝的摩尔比、晶化温度、模板剂与铝的摩尔比和模板剂类型等等.其中模板剂类型分为 5 大类,1 到 4 类分别为伯胺、仲胺、叔胺和季胺,5 类为其他的杂氮、偶氮或多胺等模板剂.因此输入条件共对应着数据库中的 14 个属性.

3. 数据挖掘计算

商用 Clementine5.1 数据挖掘系统包括决策树 C5.0、关联规则 Apriori、神经网络和聚类 Kmeans 等 8 个数据挖掘程序法.首先采用其中的决策树 C5.0 模块进行运算,在决策树分析得到的约束条件基础上使用查询工具查找符合条件的模板剂.

4. 结果验证

采用分子力学计算和合成实验两种方法验证理论分析结果.分子力学计算是利用分子动力学方法,选择合适的力场,计算主-客体间包括范德华作用、氢键作用和静电作用在内的非键相互作用能.利用 SGI O2+ 工作站上的 Cerius² 软件包中的 Burchart1.01-Dreiding2.21^[45] 力场进行能量计算.能量越低说明越稳定,合成目标产物的可能性就越大.合成实验以新找到的模板剂为基础,尝试合成十二元环微孔磷酸铝.

8.3.1.3 结果与讨论

经过运算得到有关十二元环 $\text{AlPO}_4\text{-5}^{[5]}$ 微孔磷酸铝合成反应约束条件如下:模板剂类型为叔胺或季胺,模板剂参数“次长距离 2” ≤ 0.765 nm,模板剂参数“最长距离 1” ≥ 0.496 nm,模板剂参数“模板剂分子中可以被接受的最多的质子数目与氮原子数目比” ≤ 8 ,模板剂与铝的摩尔比 ≤ 4.5 ,模板剂参数“模板剂分子的生

成焓” ≤ 421.41 kJ/mol. 约束条件的可信度为 $178/190 = 93.7\%$, 支持度为 $190/549 = 34.6\%$.

上述约束条件共涉及到 6 个属性, 即决策树构建所选择的属性, 它们要比其他 8 个未被选择的属性在判断最终合成产物类型上更为重要. 这 6 个属性均与模板剂有关, 说明模板剂在合成十二元环孔道的 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 微孔磷酸铝时起着至关重要的作用. 在合成十二元环孔道的 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 实验时, 有上百种模板剂可供选择, 如果依据上述约束条件缩小模板剂选择范围, 将会提高定向合成实验的成功率.

根据上述合成十二元环孔道的 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 的约束条件在有机模板剂库中查询, 得到满足条件的模板剂 58 种, 其中十二元环孔道的微孔磷酸铝合成反应已使用过的模板剂有 16 种, 未使用过的模板剂 42 种. 对未使用过的 42 种模板剂, 进一步采用分子力学计算进行筛选, 并以合成实验进行验证. 在进行分子力学计算时, 微孔化合物采用典型十二元环的 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 骨架, 其孔道高度为 3 层, 分别计算 1 个、2 个和 3 个模板剂分子进入孔道后的非键作用能, 主-客体间非键作用能为 $E_{\text{inter}} = E - E_f - E_R$, 其中 E 为结构的总体能量, E_f 为主体骨架的能量, E_R 为有机模板剂分子的能量. 表 8.8 列出的是 9 种出现频率最高的已使用过的模板剂与 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 骨架之间的非键作用能计算值, 表 8.9 列出的是 7 种随机选择的未使用过的模板剂以及它们的能量计算值.

表 8.8 已知模板剂同 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 骨架的非键作用能量

No.	模板剂	模板剂数/单胞	能量/(kJ/mol)
1	环己胺	2	-178.75
2	三乙胺	2	-172.03
3	溴化四乙胺	2	-172.03
4	2-甲基吡啶	2	-148.89
5	4-甲基吡啶	2	-145.19
6	3-甲基吡啶	2	-145.07
7	<i>N,N</i> -二甲基乙醇胺	2	-127.76
8	三丙胺	1	-117.60
9	<i>N,N</i> -二乙基乙醇胺	2	-96.35

表 8.9 理论模板剂同 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 骨架的非键作用能量

No.	理论模板剂	模板剂数/单胞	能量/(kJ/mol)
1	<i>N,N</i> -二甲基环己胺	2	-202.10
2	1,1-二甲基丙胺	2	-176.86
3	三甲胺	3	-172.41
4	三丁胺	1	-157.25
5	溴化三丁基苯甲基铵	2	-152.50
6	吡啶	3	-122.60
7	二乙醇胺	1	-93.68

表 8.8 中已使用过的模板剂和表 8.9 中未使用过的模板剂的能量计算结果较接近,从能量计算结果上看,采用表 8.9 的 7 种模板剂都有可能合成十二元环微孔磷酸铝.基于上述结果,设计了一系列实验,期望从中发现能够合成 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 分子筛的新模板剂,以证实通过数据挖掘方法指导分子筛合成实验途径的可行性.在实验中,选择了吡啶和二乙醇胺作为模板剂进行合成.目前,以二乙醇胺作为模板剂合成出了很好的 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 晶体.其 X 射线粉末衍射谱图见图 8.34.经核对,所有衍射谱峰均与 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 晶体的标准谱图相吻合.这一结果证实了事先所设计的数据挖掘辅助分子工程学定向研究的理念,即从杂乱无章的合成反应条件数据中,采用数据挖掘方法中的决策树技术从数据库中抽取合成十二元环磷酸铝分子筛的合成规则或特征的指导信息,然后找出符合规则或特征的新的合成条件.目前,以数据挖掘辅助无机微孔晶体定向合成的研究工作还在进一步完善之中.

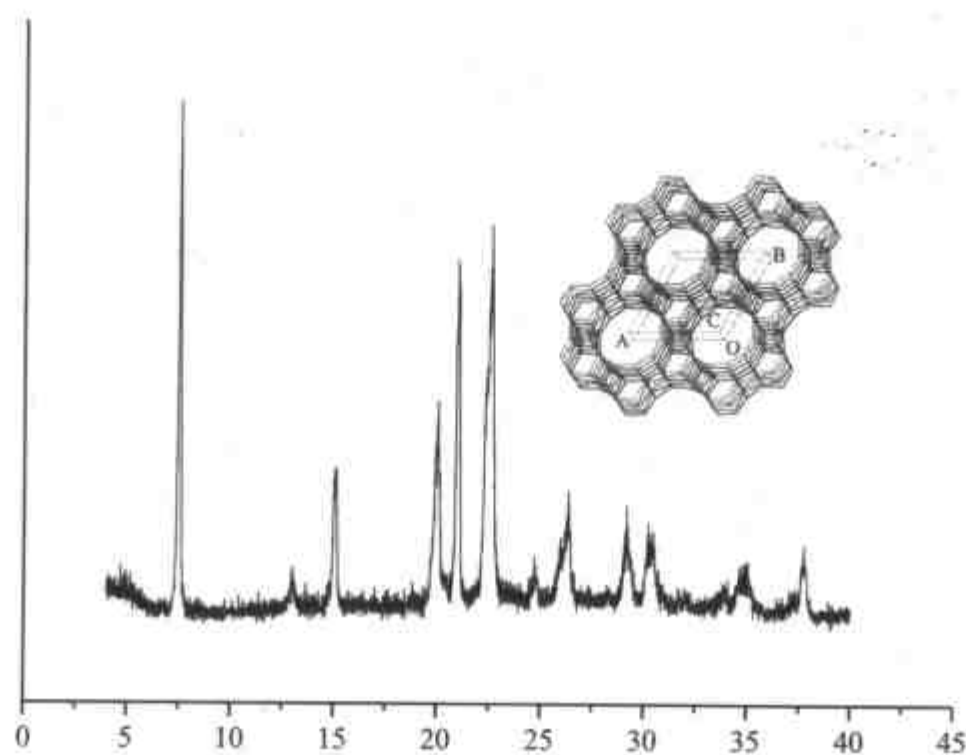


图 8.34 以二乙醇胺为模板剂合成的 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 的 XRD 谱图

8.3.2 模板作用指导下的定向合成路线

模板效应问题是无机微孔化合物合成化学中的关键性的科学问题^[81].在水热合成中,模板剂主要起:(1)空间填充作用;(2)结构导向作用;(3)模板作用.模板剂通常又被称作结构导向剂(SDA).模板剂物种的属性,如其空间和电荷性质等,对特定微孔及层孔结构的形成起着至关重要的作用.深入理解主体骨架和客体模板剂的相互作用,对定向选择适宜的模板剂具有重要的意义.近年来,计算机模拟技术极大地辅助了定向合成化学的发展^[82~89].例如,采用计算机模拟可以研究水热体系的成核、晶体生长和模板效应^[86];通过设计模板剂,可以产生理想的孔尺寸和孔连接^[89].吉林大学徐如人、于吉红等采用分子模拟方法研究了有机胺在特定

层孔和微孔磷酸铝中的模板能力^[90,91]. 通过计算主客体间的非键相互作用能量, 可以有效地预测生成某一特殊结构的模板剂分子, 从而辅助了定向合成工作. 此外, 利用无机主体骨架与客体手性配合物模板剂之间分子识别和手性传递作用^[92], 可以设计合成一系列具有手性结构特征的金属磷酸盐空旷骨架化合物. 这些研究工作对定向设计合成具有特殊结构的无机微孔化合物具有重要的指导意义.

8.3.2.1 定向合成具有 $\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}^{3-}$ 计量比的二维层孔磷酸铝化合物

具有 $\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}^{3-}$ 计量比的磷酸铝层状化合物具有丰富的结构多样性^[53-66]. 表 8.10 总结了部分具有 $\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}^{3-}$ 计量比的磷酸铝层状化合物的结构特点. 这些无机层均是由严格交替的 AlO_4 和 $\text{PO}_3(=\text{O})$ 四面体通过共享桥氧原子而形成, 不同的连接方式导致了不同的层结构, 如 (a) 4.6.8(a)-网层, (b) 4.6.12-网层, (c) 4.6(a)-网层, (d) 4.6(b)-网层, (e) 4.6(c)-网层, (f) 4.6.8(b)-网层. 图 8.35 给出这 6 种网层结构以及构筑这些网层的次级结构单元 (SBU). 层与层之间可以按不同的方式堆积, 如 AAAA, ABAB, ABCABC 和 ABCDEF 方式堆积. 有机胺模板剂位于无机层之间, 并与伸向层间的 $\text{P}=\text{O}$ 基团以及层上的桥氧原子形成 $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ 氢键. 目前, 人们对于有机模板剂同主体骨架间的相互关系还没有明确的认识. 在实验中发现, 同一模板剂分子可以导向不同的骨架结构, 而多种大小和形状不同

表 8.10 具有 $\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}^{3-}$ 计量比的 2-D 层状化合物

L-n	分子式	层结构	层堆积顺序	SBU	参考文献
L-1	$[\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}] \cdot \{[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3][\text{OH}_2(\text{CH}_2)_2\text{OH}][\text{OH}(\text{CH}_2)_2\text{OH}]\}$	4.6.8(a)-net	ABAB	SBU1	[53]
L-2	$[\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}] \cdot 3[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3]$	4.6.8(a)-net	AAAA	SBU1	[54]
L-3	$[\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}] \cdot [\text{NH}_3(\text{CH}_2)_5\text{NH}_3][\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}_2]$	4.6.8(a)-net	AAAA	SBU1	[59]
L-4	$[\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}] \cdot 3[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3]$	4.6.8(a)-net	AAAA	SBU1	[63]
L-5	$[\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}][\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}_2] \cdot 2[\text{C}_4\text{H}_7\text{NH}_3]$	4.6.8(a)-net	AAAA	SBU1	[62]
L-6	$[\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}] \cdot 1.5[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3]$	4.6.12-net	ABAB	SBU1	[55]
L-7	$[\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}] \cdot 3[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]$	4.6.12-net	AAAA	SBU1	[56]
L-8	$[\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}] \cdot 1.5\text{NH}_3\text{CHCH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	4.6(a)-net	ABAB	SBU2	[58]
L-9	$[\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}\text{H}] \cdot 2[\text{C}_5\text{N}_2\text{H}_9][\text{NH}_4]$	4.6(b)-net	AAAA	SBU3	[58]
L-10	$[\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}][\text{TETAH}_3]$	4.6.8(b)-net	ABAB	SBU3	[65]
L-11	$[\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}][\text{Co}(\text{en})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	4.6(c)-net	ABAB	SBU4	[60]

注: SBU1 为帽状 6-MR; SBU2 为双钻石; SBU3 为枝状边共享四元环; SBU4 为 Al_3P_2 三角双锥; TETA = $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$.

的模板剂分子又可以导向同一无机主体结构.从已知的结构分析发现,主客体间的H键作用对特定结构的生成起着主导作用.图 8.36 给出了模板剂与无机层间的H键作用示意图.依据主客体间的非键相互作用能量,即H键和范德华作用能,徐如人等开发了研究模板剂能力的理论方法.

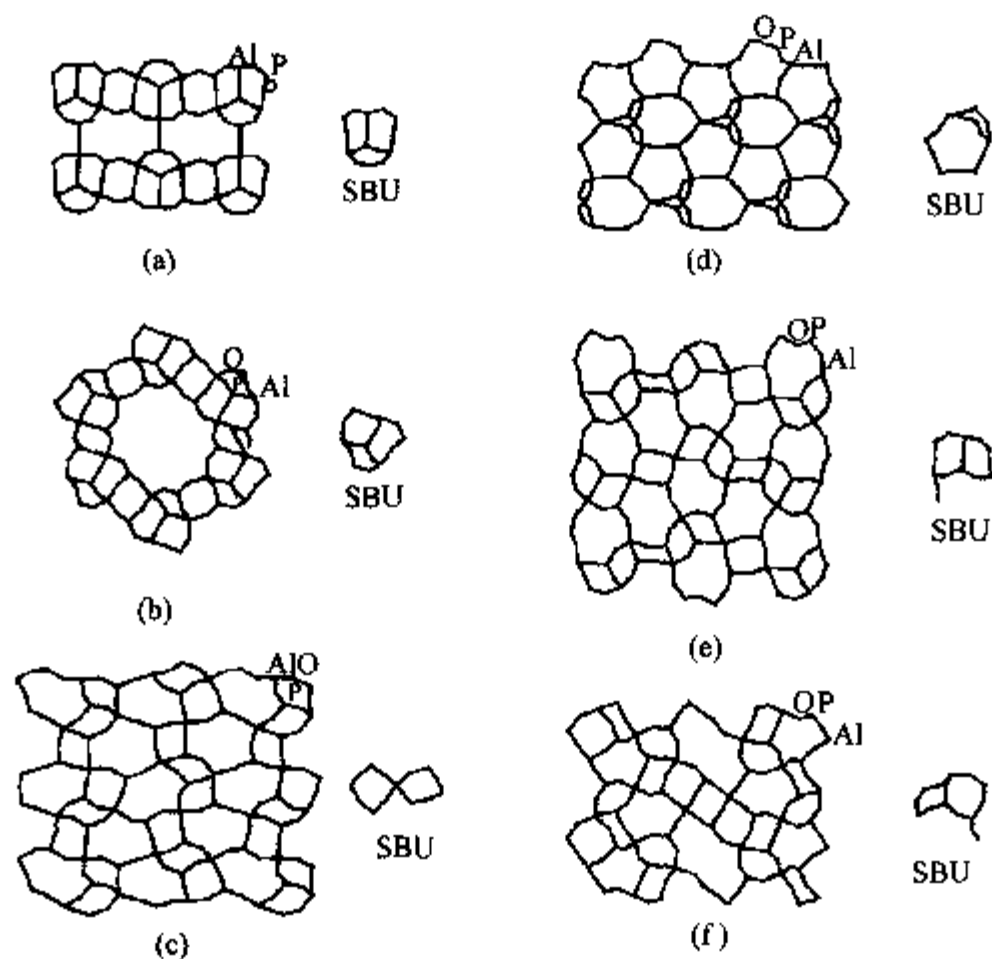


图 8.35 6种层状化合物的无机层拓扑结构及其SBU
(a)4.6.8(a)-网层; (b) 4.6.12-网层; (c) 4.6(a)-网层; (d) 4.6(b)-网层; (e) 4.6(c)-网层; (f) 4.6.8(b)-网层.

理论方法

(1) 力场和参数

在计算中,采用 Cerius² 中 Burchart 1.01-Dreiding 2.21 力场^[45].其中,Burchart1.01 力场主要用于计算分子筛骨架的能量,Dreiding II 力场用于计算分子间和分子内的相互作用能量.用已知结构数据对部分参数进行了修正.对于 P=O 基团, $R_o = 1.495$, $D_o = 87.3428$.

(2) 模型的建立

根据已知实验结构的晶体数据,用 Cerius²^[45] 软件构筑 2D 网层结构.理论模板剂分子添加的方法如下:(a) 选择已知层结构做主体;(b) 降低其对称性至 P1,以适应于各种不同的模板剂;(c) 根据电荷平衡确定添加到每一个晶胞的模板剂的个数;(d) 限定 N 原子的位置,使其有利于同端基 P=O 基团形成 H 键,然后加入 C 原子,最后加入 H 原子,并对模板剂分子进行优化.模板剂的添加也可以采

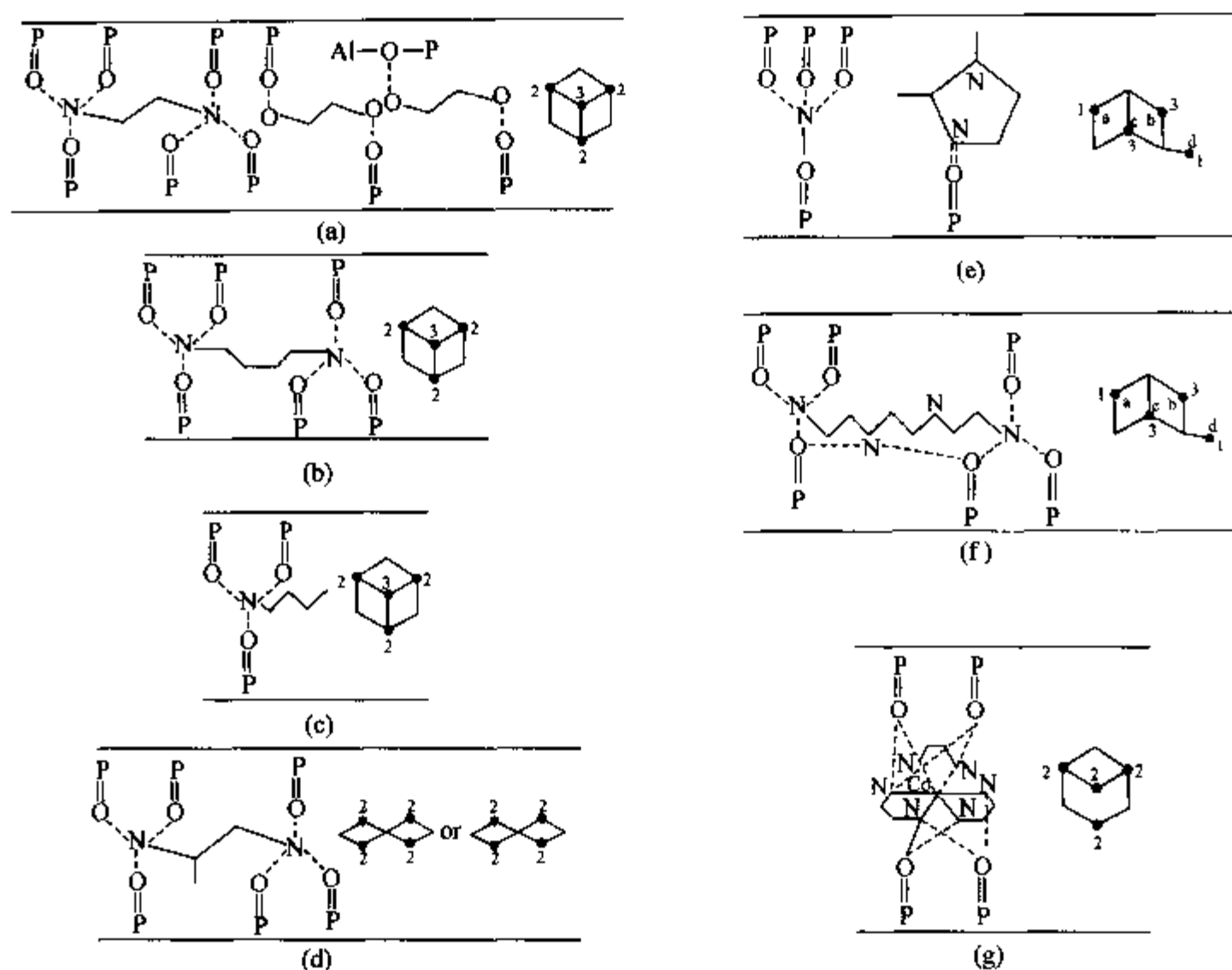


图 8.36 模板剂与无机骨架相互作用的示意图

(a) L-1; (b) L-6; (c) L-7; (d) L-8; (e) L-9; (f) L-10; (g) L-11 (模板剂提供给每个 SBU 的 H 键数用数字 1, 2, 3 表示, 水平线表示无机层).

用快速 Monte Carlo^[45]方法, 随机地将有机胺分子加入到特定的无机层之间, 并选择出能量较低的构象.

(3) 能量优化和计算

建立结构模型后, 对其结构进行优化以获得能量最低的构象. 首先采用能量最小化粗略优化其结构, 然后采用分子动力学中的退火动力学 - NPH 进行全局优化. 为了获得更准确的计算结果, 采用多循环计算, 直到最后两次计算的总体能量差低于 1 kcal/mol 为止. 在计算中, 主要研究的是无机层与模板剂的非键相互作用能 (E_{inter}). $E_{inter} = E - E_S - E_R$, E 是整体结构的能量; E_S 是无机层的能量, 能量项包括成键能, Urey-Bradly 能, 范德华能和 H 键能. E_R 是模板剂自身的能量. 所计算的 E_{inter} 主要包括范德华能和 H 键作用能. 由于低能量的非键作用能更能反映出模板剂的特性, 在计算中忽略了主客体间的库仑作用能. 事实上, 对于具有特定 $Al_3P_4O_{16}^{3-}$ 计量比的化合物, 其主客体间的库仑能均十分接近.

表 8.11、表 8.12 中分别列出了几种已知实验结构化合物的骨架能量及主客

体相互作用能量.从表 8.11 中可以看出, L_n ($n=1-7,9$) 的 E_s 值相近. 它们的能量差低于 7.0 kcal/mol, L-8, L-10 和 L-11 具有相对较高的能量. 这是由于它们的层结构比较扭曲, 从而具有较高的成键能和 Urey-Bradly 值. 表 8.12 中的结果表明, $L-n$ 中的相互作用能在 -11.49 到 -33.22 kcal/mol 之间. L-8 和 L-11 具有较高的相互作用能, 分别为 -4.51 和 -4.10 kcal/mol. 从表 8.12 中可以看到, H 键作用能是稳定无机层的重要因素, 而范德华作用是不利的因素. 因此, 模板剂分子在层间需要以特殊的几何构象形式存在, 从而有利于与无机层形成 H 键.

表 8.11 无机层的能量(每 $Al_3P_4O_{16}^{3-}$ 单元, kcal/mol)

层结构	键能	Urey-Bradley 能	范德华能	库仑能	无机层能量 (E_s)	结构特点	参考文献
L-1	-2681.10	2.50	-13.61	-34.04	-2726.28	4.6.8(a)网层, ABAB	[53]
L-2	-2682.77	2.72	-13.44	-34.16	-2727.65	4.6.8(a)网层, AAAA	[54]
L-3	-2681.53	3.20	-12.67	-32.22	-2723.20	4.6.8(a)网层, AAAA	[59]
L-4	-2683.48	5.49	-12.68	-32.18	-2722.85	4.6.8(a)网层, AAAA	[63]
L-5	-2680.79	3.49	-12.46	-32.17	-2721.93	4.6.8(a)网层, AAAA	[62]
L-6	-2681.58	2.45	-13.39	-35.60	-2728.13	4.6.12 网层, ABAB	[55]
L-7	-2682.29	2.54	-12.54	-35.62	-2727.88	4.6.12 网层, AAAA	[56]
L-8	-2643.21	224.31	-14.08	-31.72	-2465.34	4.6(a)网层, ABAB	[58]
L-9	-2681.78	2.92	-13.40	-32.17	-2724.43	4.6(b)网层, AAAA	[58]
L-10	-2669.38	12.01	-13.81	-31.81	-2703.00	4.6.8(b)网层, ABAB	[65]
L-11	-2667.28	22.44	-14.51	-35.78	-2695.13	4.6(c)网层, ABAB	[60]

表 8.12 模板剂与无机层的相互作用能量(kcal/mol)及层间距 $D/\text{Å}$

$L-n$	D	范德华	H 键	$E_{\text{inter}}/Al_3P_4O_{16}$	备注
L-1	8.852	15.36	-31.71	-16.36	4.6.8-网层, ABAB
L-2	9.363	9.75	-26.50	-16.75	4.6.8-网层, AAAA
L-3	9.801	8.20	25.58	-17.38	4.6.8-网层, AAAA
L-4	9.597	-8.04	-27.20	-25.24	4.6.8-网层, AAAA
L-5	9.799	-19.07	-11.91	-30.98	4.6.8-网层, AAAA
L-6	9.207	18.99	-30.48	-11.49	4.6.12-网层, ABAB
L-7	9.633	14.08	-28.99	-14.91	4.6.12-网层, AAAA
L-8	7.368	17.13	-21.64	-4.51	4.6-网层, ABAB
L-9	10.402	-1.88	-20.58	-22.46	4.6-网层, AAAA
L-10	9.955	2.33	-16.53	-14.20	4.6.8-网层, ABAB
L-11	10.797	17.60	-21.70	-4.10	4.6-网层, ABAB

从表 8.12 中还可以看到, 对于同一无机层结构, 层间距并不太随不同模板剂的尺寸和形状而变化, 也就是说, 模板剂的大小和形状并不十分影响层间距的大小.

依据主客体间的相互作用能,可以确定一种模板剂是否有利于稳定某一特定结构.表 8.13 中列出了一些典型的有机胺,包括单胺、双胺和环胺与 7 种已知层结构的相互作用能量(优化后的能量).从表 8.13 中可以看出,已知实验结构中具有较低的主客体相互作用能(黑体表示),能量范围在 $-37.07 \sim -29.02$ kcal/mol.这意味着已知实验结构中主体同客体模板剂的组合在能量上是有利的.

表 8.13 模板剂与无机层的相互作用能量(每 $[\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}]^{3-}$ 单元, kcal/mol)

编码	模板剂	L-7	L-6	L-2	L-1	L-10	L-8	L-11
T-1	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	-26.66	-26.33	-33.11	-30.64	-25.12	-25.05	-28.86
T-2	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$	-32.36	-27.77	-33.27	-25.38	-21.83	-22.39	25.64
T-3	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{NH}_2$	-28.99	-27.25	-30.78	22.96	-25.19	21.13	-32.47
T-4	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$	-37.07	29.16	-28.69	28.91	-25.53	-21.62	-23.72
T-5	$\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$	-17.85	-18.25	-23.26	-24.68	-28.28	-23.36	22.71
T-6	$\text{H}_2\text{NCHCH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	-21.22	-21.32	-23.31	-17.00	-29.11	-29.02	-26.32
T-7	$\text{H}_2\text{NC}_3\text{H}_6\text{NH}_2$	-19.02	-19.66	-22.30	-22.68	-21.28	-23.57	-13.19
T-8	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{NH}_2$	-23.87	29.47	-23.08	-27.48	-21.61	-26.11	-22.15
T-9	$\text{H}_2\text{NC}_4\text{H}_8\text{NH}_2$	-22.18	-32.54	-22.00	-20.57	-23.89	-24.03	-21.21
T-10	$\text{H}_2\text{NC}_5\text{H}_{10}\text{NH}_2$	-22.49	-26.83	-25.33	-20.85	-21.69	-23.13	-25.91
T-11	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}_2$	-27.85	-22.37	28.60	-29.98	21.78	-17.98	23.74
T-12	$\text{C}_6\text{N}_4\text{H}_{16}$	-29.14	29.85	-13.17	-27.76	-30.94	-29.84	-26.21
T-13	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$	-23.16	24.85	-31.68	-21.26	20.23	-22.49	-22.87
T-14	$\text{H}_2\text{NC}_5\text{H}_{10}\text{NH}_2$; $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}$			36.36				
T-15	$\text{C}_4\text{H}_7\text{NH}_2$			21.63				
T-16	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}$; 2 $\text{C}_4\text{H}_7\text{NH}_2$			-34.38				
T-17	$\text{Co}(\text{en})_3$							-31.36
T-18	$\text{H}_2\text{NC}_3\text{H}_4\text{NH}_2$; 2 $(\text{CH}_2\text{OH})_2$							-36.88

注:黑体为实验中所用模板剂;斜体为理论预测适宜的模板剂.

通过与已知实验结构中的 E_{inter} 值相比较,可以预测出一些与主体层结构具有较低相互作用能量的适宜模板剂(表中以斜体表示).例如,以 L-2 层结构为主体,在实验结构中模板剂 T-1 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$) 与 L-2 的相互作用能为 -33.11 kcal/mol.表 8.13 中的计算结果表明, T-2 与 L-2 的相互作用能与此值比较接近,为 -33.27 kcal/mol.因此,从理论上可以预测 T-2 也是稳定 L-2 层结构的适宜模板剂.图 8.37 中显示了理论预测结构中 T-2 在层间的位置.理论预测的模板剂位置及其同主体骨架的 H 键作用同已知实验结构 L-4 中的相吻合. T-13 (1,6-己二胺) 同 L-2 相互作用能为 -31.68 kcal/mol.因此, T-13 也被预测为是生成 L-2 层结构比较适宜的模板剂.在实验中,通过定向地选择 1,6-己二胺作为模板剂,具有 L-2 层结构的 L-12 $[\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}] \cdot 1.5[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_6\text{NH}_3]$ (P-1, $a = 8.952\text{\AA}$, $b = 9.381\text{\AA}$, $c = 14.840\text{\AA}$, $\alpha = 91.87^\circ$, $\beta = 91.46^\circ$, $\gamma = 102.39^\circ$) 被成功地合成出来.图 8.38(a) 中显

示出理论预测的 1,6-己二胺在 L-2 层中的位置. 理论预测的模板剂的位置及其同无机主体骨架的 H 键作用, 与实验结构中的完全吻合[图 8.38(b)].

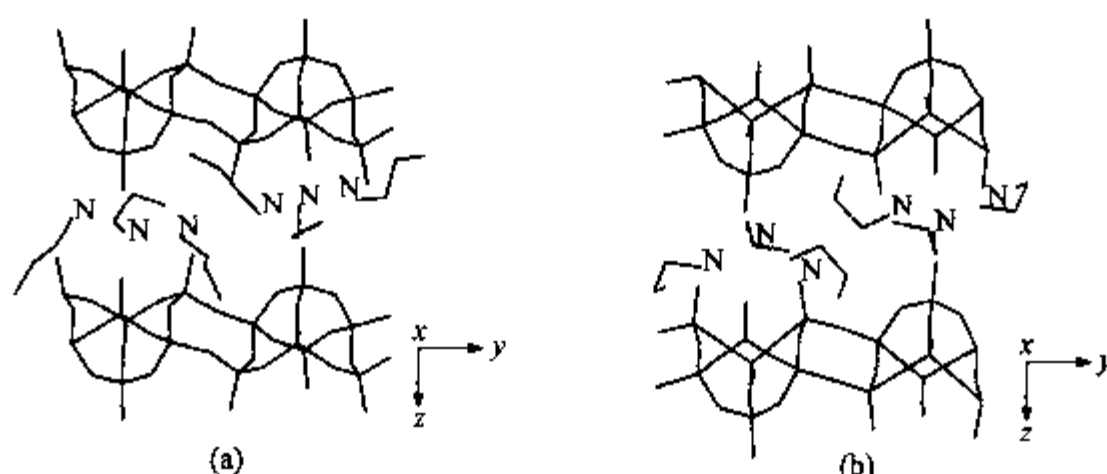


图 8.37

- (a) 理论预测中模板剂丙胺(T-2)在 L-2 无机层间的位置;
(b) 实验结构中丙胺在 L-4 无机层间的位置.

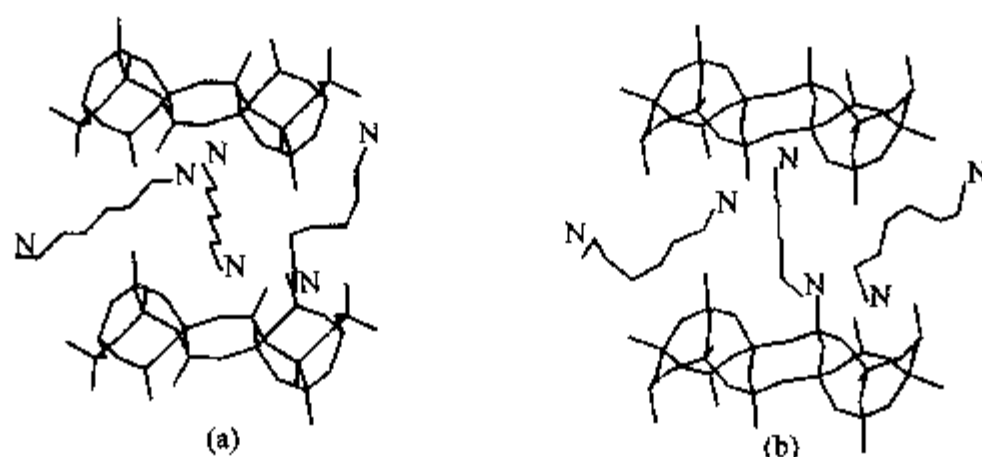


图 8.38

- (a) 理论预测中模板剂 1,6-己二胺(T-13)在 L-2 无机层间的位置;
(b) 实验结构中 1,6-己二胺在 L-12 无机层间的位置.

这种理论方法将成为辅助定向设计合成具有特定层孔以及微孔结构化合物的有力工具.

8.3.2.2 定向合成与 AlPO-HDA 同构的微孔磷酸铝

前面介绍了用分子模拟方法研究有机胺对 2D 层孔磷酸铝结构的模板能力. 这里介绍将此方法推广应用于 3D 骨架结构微孔磷酸铝中有机胺模板能力的研究^[91], 研究方法同上. 孔道内模板剂的添加采用 Monte Carlo 方法.

AlPO-HDA ($[\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2][\text{Al}_4\text{P}_5\text{O}_{20}\text{H}]$) 由交替的 Al 单元(AlO_4 和 AlO_5) 和 P 单元(PO_4 , $\text{PO}_2(=\text{O})(\text{OH})$) 构成^[93]. 其骨架含有交叉的十二元环孔道($[010]$ 方向) 和八元环孔道($[100]$ 方向), 端基 P-OH 和 P=O 基团伸向孔道. 模板剂 1,6-己二胺位于十二元环主孔道内, 并与骨架形成 H 键[图 8.39(a)]. 作为比较, 图 8.39(b) 显示出一个处于最低能量状态、孤立的 HDA 分子. 可以看出, 孤立的 HDA 分

子的构象同其在孔道内的构象明显不同,孔道内 HDA 分子的能量 (14.03 kcal/mol) 明显高于孤立的分子 (-1.09 kcal/mol). 然而,孔道内 HDA 的这种构象却能保证主客体间具有较低的相互作用能. 这意味着主客体的相互作用对稳定 AIPO-HDA 的骨架结构十分重要.

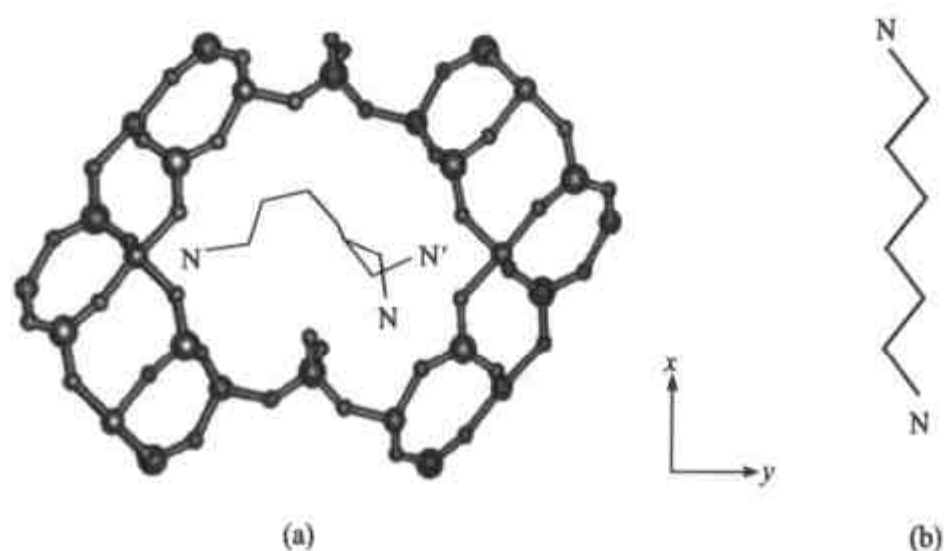


图 8.39

(a) AIPO-HDA 的骨架结构,双质子化的 1,6-己二胺分子位于十二元环主孔道内;(b) 处于低能量状态、孤立的 1,6-己二胺分子.

能量计算表明,AIPO-HDA 实验结构和优化结构中的主客体相互作用能分别为 -17.83 和 -18.34 kcal/mol(每 $[\text{Al}_4\text{P}_5\text{O}_{20}\text{H}]$ 单元). 为了寻找能够导向 AIPO-HDA 结构的适宜模板剂,一些典型的有机双胺和多胺分子被添加到十二元环孔道内. 这些有机胺是 1,5-戊二胺、1,4-丁二胺、1,3-丙二胺、乙二胺、二乙烯三胺和三乙烯四胺等. 模板剂同 AIPO-HDA 主体骨架优化后的相互作用能列于表 8.14. 同已知实验结构中的相互作用能相比较,一些同主体骨架具有较低相互作用能的有机胺被预测为生成 AIPO-HDA 主体骨架适宜的模板剂,其中 1,5-戊二胺和二乙烯三胺同 AIPO-HDA 骨架具有较低的主客体相互作用能,它们分别为 -21.40 和 -21.30 kcal/mol. 基于这些计算结果,1,5-戊二胺和二乙烯三胺被选择为模板剂来合成 AIPO-HDA 的主体骨架结构.

当选择 1,5-戊二胺作为模板剂,在凝胶组成为 $1.0 \text{ Al}(\text{iPrO})_3 : 2.4 \text{ H}_3\text{PO}_4 : 1.31, 5\text{-戊二胺} : 96 \text{ H}_2\text{O}$, $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 水热晶化 7d 时,成功地合成出化合物 $[\text{C}_5\text{H}_{16}\text{N}_2][\text{Al}_4\text{P}_5\text{O}_{20}\text{H}]$ (AIPO-PDA) 的大单晶. 单晶结构解析表明,它属于单斜晶系,空间群为 P1,晶胞参数 $a = 9.2450(9) \text{ \AA}$, $b = 12.688(2) \text{ \AA}$, $c = 5.0657(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 96.02(1)^\circ$, $\beta = 105.89(1)^\circ$, $\gamma = 102.88(1)^\circ$. 同 AIPO-HDA 一样,该化合物具有 $[\text{Al}_4\text{P}_5\text{O}_{20}\text{H}]^{2-}$ 阴离子骨架,骨架由交替的 AlO 多面体(AlO_4 和 AlO_5)和 PO_4 四面体(PO_4 和 $\text{PO}_2(\text{OH})(=\text{O})$)构成交叉的十二元环孔道和八元环孔道. 双质子的 1,5-戊二胺模板剂分子占据十二元环主孔道. 如图 8.40(a)所示,模板剂分子在 C_4

表 8.14 模板剂与主体骨架的相互作用能量(每 $[\text{Al}_4\text{P}_5\text{O}_{20}\text{H}]^-$, kcal/mol)

No.	模板剂	E_{VDW}	$E_{\text{H-bond}}$	E_{inner}
1	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$	-18.34	0.00	-18.34
2	$\text{HNC}_6\text{H}_{10}\text{NH}$	-16.21	-2.12	-18.33
3	$\text{H}_2\text{NCHC}_6\text{H}_{10}\text{CHNH}_2$	-12.94	0.00	-12.94
4	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$	-19.03	-2.37	-21.40
5	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$	-15.67	-3.48	-19.15
6	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_7\text{NH}_2$	-15.21	-0.17	-15.39
7	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$	-11.94	-2.31	-14.26
8	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$	-8.72	-3.33	-12.05
9	TETA	-15.99	-2.61	-18.60
10	DETA	-19.61	-1.69	-21.30
11	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_8\text{NH}_2$	1.16	-0.28	0.88
12	$\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{NH}_2$	-10.78	-3.74	-14.52
13	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{NH}_2$	-11.82	-1.83	-13.36

注: TETA = $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$; DETA = $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$.

和 C_5 位置是无序的. $\text{N}(1)$ 与 $\text{O}(2)$ 和 $\text{O}(16)$ 形成两个弱的氢键, $\text{N}\cdots\text{O}$ 距离为 3.084\AA 和 3.011\AA , $\text{N}(2)$ 与桥氧 $\text{O}(6)$ 和端氧 $\text{O}(17)$ 形成二个 H 键, $\text{N}\cdots\text{O}$ 距离为 3.002\AA 和 3.073\AA . 实验结构中模板剂同主体骨架的 H 键作用方式同理论预测 [图 8.40(b)] 吻合.

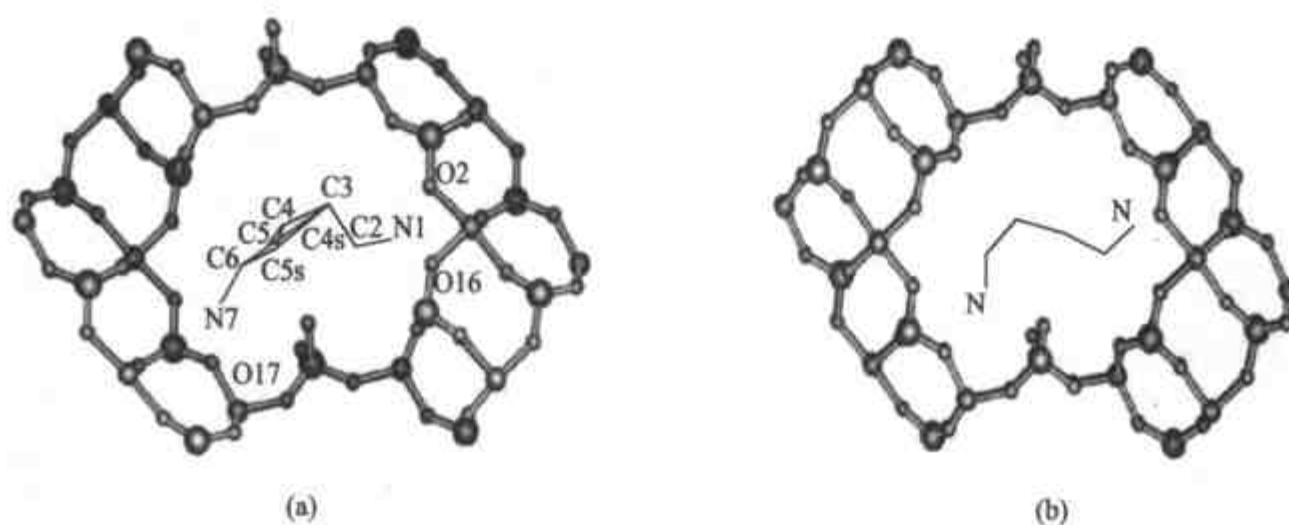


图 8.40

(a) 实验结构中 1,5-戊二胺在 AIPO-PDA 的十二元环孔道的位置; (b) 理论预测中 1,5-戊二胺在 AIPO-HDA 的十二元环孔道的位置.

同样,当选择二乙烯三胺作为模板剂时,也成功地合成出与 AIPO-HDA 骨架同构的化合物 $[\text{C}_4\text{N}_3\text{H}_{15}][\text{Al}_4\text{P}_5\text{O}_{19}(\text{OH})]$.

上述实验结构有效地验证了理论预测. 与此相反,那些与主体骨架具有较高作用能的有机胺将是不适宜生成 AIPO-HDA 主体骨架的模板剂. 例如,计算结果表明, $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_8\text{NH}_2$ (No. 11) 和 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ (No. 8) 与 AIPO-HDA 骨架的相互

作用能量分别为 0.88kcal/mol 和 -12.05kcal/mol , 这表明它们不利于导向 AlPO-HDA 骨架的生成. 事实上, 当使用 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_8\text{NH}_2$ 做模板剂时, 在 $\text{Al}(\text{PrO})_3\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_8\text{NH}_2\text{-H}_2\text{O}$ 水热体系中, 只得到了与 SCS-22 同构的层状磷酸铝 $[(\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_8\text{NH}_3)_{1.5}][\text{AlP}_2\text{O}_8]^{[94]}$; 当使用 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ 做模板剂时, 在 $\text{Al}(\text{PrO})_3\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2\text{-EG}$ 体系中得到的晶化产物是一维链状磷酸铝 $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3][\text{NH}_4][\text{AlP}_2\text{O}_8]^{[95]}$ 和 $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3][\text{AlP}_2\text{O}_8\text{H}]^{[96]}$ 以及一种二维层状化合物 $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3][\text{H}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}][\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}]^{[53]}$. 在上述两个水热体系均没有得到与 AlPO-HDA 同构的结晶相.

这种从理论上预测适合于磷酸铝微孔化合物生成的方法将进一步适用于预测其他微孔化合物体系, 它将有效地辅助合成化学家进一步实现定向合成的目标.

8.3.2.3 从客体手性配合物模板剂到主体无机骨架的手性传递

模板效应中的一个核心问题是手性传递效应. 使用手性模板剂是合成手性沸石分子筛的重要途径^[81]. 多年来, 尽管人们付出了许多努力来试图合成手性分子筛, 但尚未取得成功. 迄今为止, 仍没有一个纯光学活性的分子筛材料被合成出来. $\beta^{[7]}$ 分子筛和 EST-10^[97] 都是含有一种手性多形体的混晶化合物.

以手性模板剂来诱导生成手性分子筛这条途径之所以未取得成功, 其首要原因可能在于人们对模板剂和主体骨架间的相互作用尚缺乏了解. 这种了解对定向设计手性分子筛材料极其重要. 为了使手性传递作用发生, 模板剂与主体骨架间强于范德华作用的多点、协同的非共价键作用可能是十分必要的. 我们知道, 多重的 H 键在化学和生物体系的超分子组装方面协同地发挥着巨大的作用^[98~100]. 因此, H 键作用在手性传递中可能会发挥重要的作用.

1995 年, Morgan 等首次采用手性钴胺配合物为模板剂合成出层状磷酸铝化合物^[60]. 最近, 吉林大学于吉红、徐如人等系统地研究了手性配合物模板剂对金属磷酸盐空旷骨架结构的手性传递作用^[92]. 表 8.15 中列出了以光学纯或外消旋的钴胺配合物为模板剂所合成出来的十余种空旷骨架结构金属磷酸盐化合物.

合成中常用的手性金属配合物阳离子有 $\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$, $\text{Co}(\text{tn})_3^{3+}$, $\text{Co}(\text{dien})_2^{3+}$ 以及 $\text{Ir}(\text{en})_3^{3+}$, $\text{Ir}(\text{chxn})_3^{3+}$ (en = 乙二胺, tn = 丙二胺, dien = 二乙烯三胺, chxn = 环戊二胺). 这些八面体配合物是手性的, 它们以 Δ 或 Λ 构象形式存在. 在所生成的金属磷酸盐化合物中, 有些配合物阳离子被还原为二价离子. 非常有趣的现象是主客体间存在着分子识别, 从而使这些金属配合物的手性可以传递到无机主体骨架上. 与手性金属配合物相对应, 在主体骨架结构存在着特征的手性无机结构单元, 其对称性以及构象同金属配合物相匹配. 下面介绍几个实例, 并进一步阐明手性传递作用的实质.

表 8.15 手性配合物模板的金属磷酸盐化合物

维数	分子式	金属配合物	空间群晶胞参数	参考文献
0D	$[\text{Co}(\text{en})_3][\text{V}_3\text{P}_3\text{BO}_{19}][\text{HPO}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (JLU-1)	$\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$	$C2/c$, $a = 32.8492(14)\text{Å}$ $b = 11.9601(3)\text{Å}$ $c = 22.6001(7)\text{Å}$ $\beta = 108.9630(8)^\circ$	[101]
1D	$[\text{Co}(\text{en})_3][\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{11}(\text{OH})_2]$	$\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$	$C2/c$ $a = 10.6029(6)\text{Å}$ $b = 13.8831(7)\text{Å}$ $c = 12.5583(4)\text{Å}$ $\beta = 92.173(3)^\circ$	[102]
	$[\text{Co}(\text{en})_3][\text{V}_3\text{O}_9] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (JLU-2)	$\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$	$P2_12_12_1$ $a = 8.1587(16)\text{Å}$ $b = 12.675(3)\text{Å}$ $c = 18.046(4)\text{Å}$	[101]
	$[\text{Co}(\text{dien})_2][\text{V}_3\text{O}_9] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (JLU-3)	$\text{Co}(\text{dien})_2^{3+}$	$P2_1/c$ $a = 16.1663(10)\text{Å}$ $b = 8.7028(3)\text{Å}$ $c = 13.9773(5)\text{Å}$ $\beta = 103.1340(18)^\circ$	[101]
	$\text{Ir}(\text{chxn})_3[\text{Al}_2\text{P}_3\text{O}_{12}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ir}(\text{chxn})_3^{3+}$	$P-1$ $a = 9.649(5)\text{Å}$ $\alpha = 100.02(6)^\circ$ $b = 12.365(9)\text{Å}$ $\beta = 101.64(5)^\circ$ $c = 16.038(8)\text{Å}$ $\gamma = 104.75(6)^\circ$	[103]
2D	$[d, l\text{-Co}(\text{en})_3][\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Grex-1)	$\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$	$Pna2_1$ $a = 8.521(5)\text{Å}$ $b = 13.775(5)\text{Å}$ $c = 21.594(8)\text{Å}$	[60]
	$[d\text{-Co}(\text{en})_3][\text{Al}_2\text{P}_4\text{O}_{16}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$d\text{-Co}(\text{en})_3^{3+}$	$C222_1$ $a = 8.502(6)\text{Å}$ $b = 14.620(6)\text{Å}$ $c = 20.890(11)\text{Å}$	[104]
	$[\text{Co}(\text{en})_3][\text{Ga}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_6(\text{HPO}_4)_3]$ (JLU-4)	$\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$	$P2_1/m$ $a = 9.2103(3)\text{Å}$ $b = 22.0936(8)\text{Å}$ $c = 9.5458(4)\text{Å}$ $\beta = 108.278(2)^\circ$	[105]
	$[\text{Co}(\text{en})_3][\text{Ga}_3\text{P}_4\text{O}_{16}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (JLU-5)	$\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$	$Pnna$ $a = 8.6618(2)\text{Å}$ $b = 21.6071(5)\text{Å}$ $c = 13.7426(4)\text{Å}$	[106]

续表

维数	分子式	金属配合物	空间群晶胞参数	参考文献
2D	$[\text{Co}(\text{dien})_2][\text{Ga}_3\text{P}_4\text{O}_{16}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{JLU-6})$	$\text{Co}(\text{dien})_2^{3+}$	$P6_322$ $a = 8.5152(7)\text{\AA}$ $b = 8.5152(7)\text{\AA}$ $c = 63.278(8)\text{\AA}$	[106]
	$[\text{Ir}(\text{en})_3][\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ir}(\text{en})_3^{3+}$	$Pnma$ $a = 8.548(5)\text{\AA}$ $b = 21.983(14)\text{\AA}$ $c = 13.970(9)\text{\AA}$	[107]
	$[\text{Co}(\text{tn})_3] \cdot [\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{Gtex-2})$	$\text{Co}(\text{tn})_3^{3+}$	$P2_1$ $a = 8.862(4)\text{\AA}$ $b = 14.703(3)\text{\AA}$ $c = 11.402(5)\text{\AA}$ $\beta = 108.87(4)^\circ$	[108]
	$[\text{trans-Co}(\text{dien})_2][\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{Gtex-3})$	$\text{Co}(\text{dien})_2^{3+}$	$P6_322$ $a = 8.457\text{\AA}$ $a = 63.27\text{\AA}$	[109]
3D	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{en})_3]_2[\text{Zn}_6\text{P}_8\text{O}_{32}\text{H}_8](\text{JLU-7})$	$\text{Co}^{\text{II}}(\text{en})_3^{3+}$	$C2/c$ $a = 16.623(2)\text{\AA}$ $b = 30.589(5)\text{\AA}$ $c = 17.441(2)\text{\AA}$ $\beta = 90.352(10)^\circ$	[110]
	$[\text{Co}(\text{en})_3][\text{Zn}_6\text{P}_6\text{O}_{24}\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{JLU-8})$	$\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$	$P-31c$ $a = 8.8775(7)\text{\AA}$ $b = 8.8775(7)\text{\AA}$ $c = 23.775(3)\text{\AA}$	[110]
	$[d\text{-Co}(\text{en})_3][\text{H}_3\text{Ga}_2\text{P}_4\text{O}_{16}]$	$d\text{-Co}(\text{en})_3^{3+}$	$I2$ $a = 9.580(2)\text{\AA}$ $b = 12.6789(5)\text{\AA}$ $c = 9.9631(6)\text{\AA}$ $\beta = 97.85(2)^\circ$	[111]
	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{en})_3][\text{Zn}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{JLU-9})$	$\text{Co}^{\text{II}}(\text{en})_3^{3+}$	$Pbcn$ $a = 10.4787(8)\text{\AA}$ $b = 20.0091(14)\text{\AA}$ $c = 14.9594(10)\text{\AA}$	[92]
	$[\text{Co}(\text{dien})_2][\text{Zn}_2(\text{HPO}_4)_4] \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{JLU-10})$	$\text{Co}(\text{dien})_2^{3+}$	$Fdd2$ $a = 9.271(4)\text{\AA}$ $b = 19.781(9)\text{\AA}$ $c = 27.045(8)\text{\AA}$	[112]

$[d\text{-Co(en)}_3][\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 是第一个由纯手性配合物为模板剂所合成的手性层状磷酸铝化合物^[104]。如图 8.41(a)所示,其无机层具有 4.6-网层结构,层上含有一系列像[3.3.3]螺旋烷状的手性结构单元,每个手性结构单元由三个四元环组成,均具有 Λ 构象。无机层以 ABAB 形式堆积,配合物阳离子 Co(en)_3^{3+} 位于层之间,它们均为 Λ 构象。值得注意的是,无机手性结构单元与金属配合物的对称性均为 C_2 。手性配合物模板剂与手性无机结构单元之间这种特定的立体相关性,揭示了主客体间的分子识别与手性传递现象。这一现象可以通过分析主客体间的氢键作用来理解。如果用 Δ 构象的配合物阳离子取代层间 Λ 构象的配合物阳离子,那么主客体间的 H 键数目

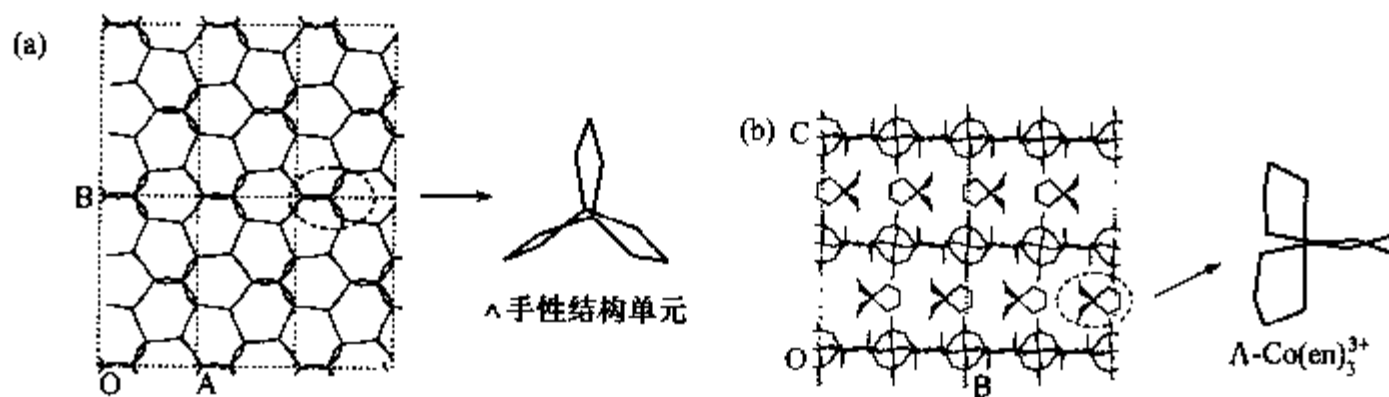


图 8.41

(a) $[d\text{-Co(en)}_3][\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的 4.6-网层,层上含有[3.3.3]螺旋烷状的手性结构单元(Λ 构象);

(b)具有 Λ 构象的 Co(en)_3^{3+} 离子位于无机层之间。

将由原来的 10 个降低至 8 个,主客体间的 H 键作用能量将增加 $44.85 \text{ (kJ/mol)}/\text{Co(en)}_3^{3+}$ 。

$[\text{trans-Co(dien)}_2][\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Gtex-3)^[109]也具有手性的 4,6-网层结构。无机层以螺旋方式按 ABCDEF 堆积(图 8.42)。4,6-网层以 [3.3.3]螺旋烷状的手性结构单元为特征,均具有 Λ 构象,其对称性为 C_2 。 Co(dien)_2^{3+} 配合物阳离子的单一一对映体位于层间,其对称性亦为 C_2 。如果将相反构象的 Co(dien)_2^{3+} 阳离子置于层间,配合物阳离子与主体无机骨架将无 H 键形成,主客体间的 H 键作用能将增加 $44.85 \text{ kJ/mol}/\text{Co(dien)}_2^{3+}$ 。这说明了在实验结构中,为什么只诱导出 Λ 构象的手性结构单元,而不是 Δ 构象的手性结构单元。

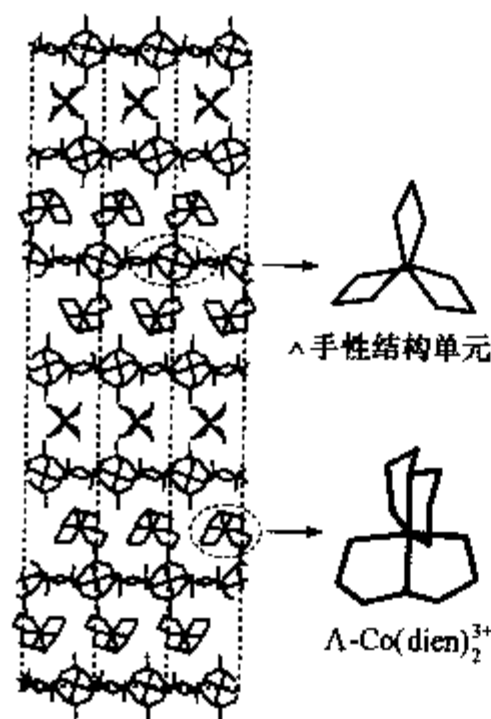


图 8.42 Gtex-3 中无机层的堆积情况

层中含有 Λ 构象的手性结构单元,层间为具有 Λ 构象的 Co(dien)_2^{3+} 离子。

$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{en})_3]_2 \cdot [\text{Zn}_6\text{P}_8\text{O}_{32}\text{H}_8]$ (JLU-7)^[110]是一种层状磷酸锌化合物,其无机层具有 4.6.8-网层结构。如图 8.43 所示,无机层中含有[3.3.3]螺旋烷状手性结构单元的一对对映体,它们具有 Λ 和 Δ 构象,对

称性为 C_1 . $\text{Co}(\text{en})_3^{2+}$ 的一对映体位于无机层间, 其对称性为 C_2 或 C_1 .

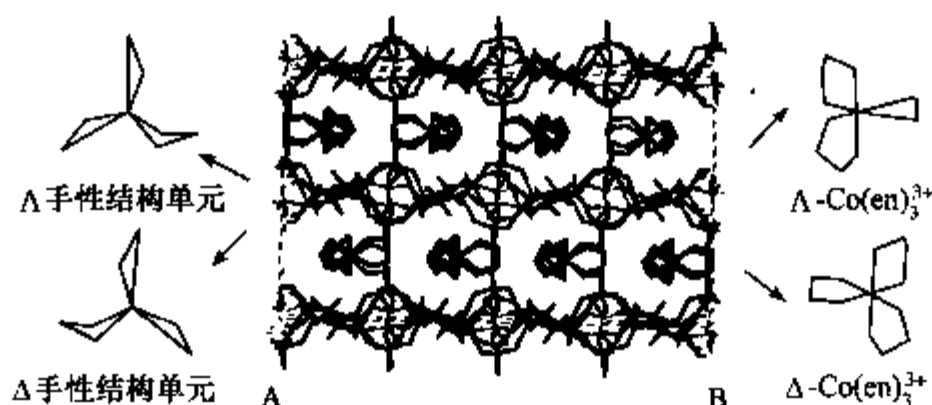


图 8.43 JLU-7 的层状结构

无机层中含有[3.3.3]螺旋桨状手性结构单元的一对对映体,
 $\text{Co}(\text{en})_3^{2+}$ 的一对对映体交替地排列在层间.

$[\text{Co}(\text{en})_3][\text{Zn}_8\text{P}_6\text{O}_{24}\text{Cl}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (JLU-8)^[110] 具有三维骨架结构. 如图 8.44 所示, 同 JLU-7 相似, 手性配合物的一对映体 (D_3 对称性) 诱导出手性配合物的一对映体 (C_3 对称性). 从 JLU-7 和 JLU-8 的结构中可以看出, 配合物模板剂可以将其个体的对称性信息施加于无机手性结构单元.

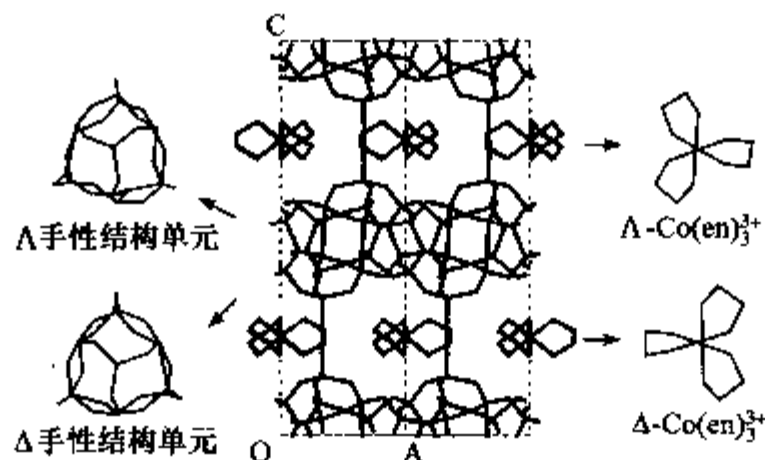


图 8.44 JLU-8 的骨架结构

无机骨架中含有帽状手性结构单元的一对对映体,
 $\text{Co}(\text{en})_3^{2+}$ 的一对对映体交替地排列在孔道中.

$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{en})_3][\text{Zn}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$ (JLU-9)^[92] 具有三维骨架结构. 对其结构的详细分析将有助于阐明手性传递作用的实质. JLU-9 属于正交晶系, 空间群为 $Pbcn$, 晶胞参数 $a = 10.4787(8)\text{\AA}$, $b = 20.0091(14)\text{\AA}$, $c = 14.9594(10)\text{\AA}$. JLU-9 的每个不对称单元中含有两个结晶学独立的 Zn 原子和四个结晶学独立的 P 原子(图 8.45). Zn(1)和 Zn(2)均是四面体配位, 与邻近的 P 原子形成四个 Zn—O—P 键. Zn(2)原子在位置上是无序的, Zn(2)'与一水分子 O(13)配位. P 原子都是四配位. P(1)和 P(2)位于二重轴上, P(3)和 P(4)位于一般位置上. 三种类型的磷酸根基团, H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 与邻近的 Zn 原子共享其非羟基氧原

子.此外,在每个不对称结构单元中,还存在一个位于二重轴上的 Co 原子.

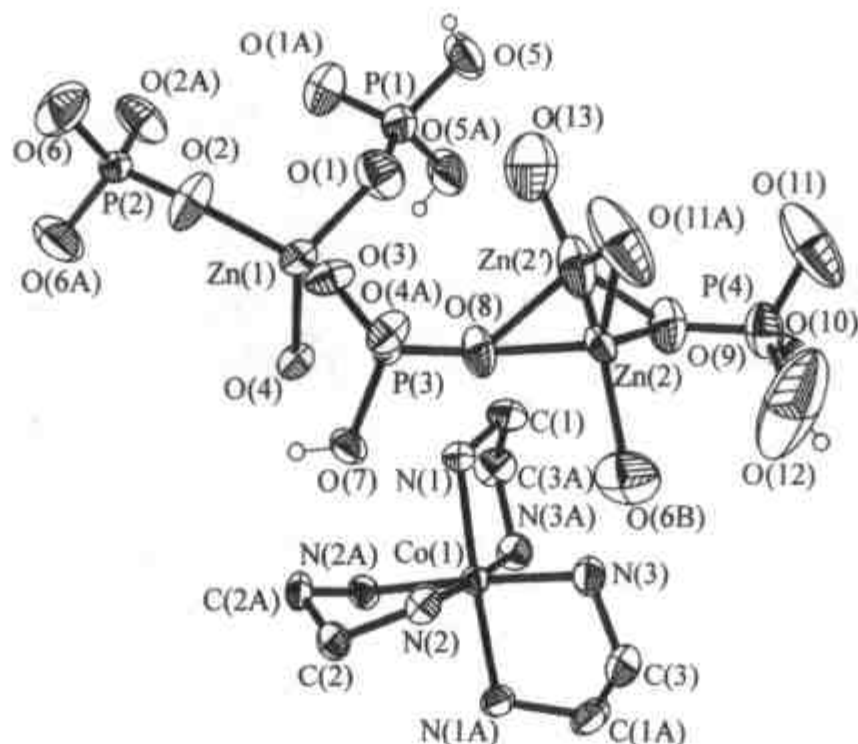


图 8.45 JLU-9 的热椭球图

图中显示了其不对称结构单元及原子的标记符号.

以 Zn 为中心的四面体和以 P 为中心的四面体相互交替,形成沿[001]方向具有十六元环孔道的空旷骨架结构(图 8.46). H_2PO_4^- 基团伸向孔道,每一个孔道中存在 $\text{Co}(\text{en})_3^{2+}$ 阳离子的一对对映体. JLU-9 的无机骨架结构可以看作由一个简单的结构单元构筑.如图 8.46 所示,这种结构单元由三个四元环构成.这些结构单元沿[001]方向堆积,在[100]和[010]方向通过 O(3)和 O(4)原子连接起来形成三维

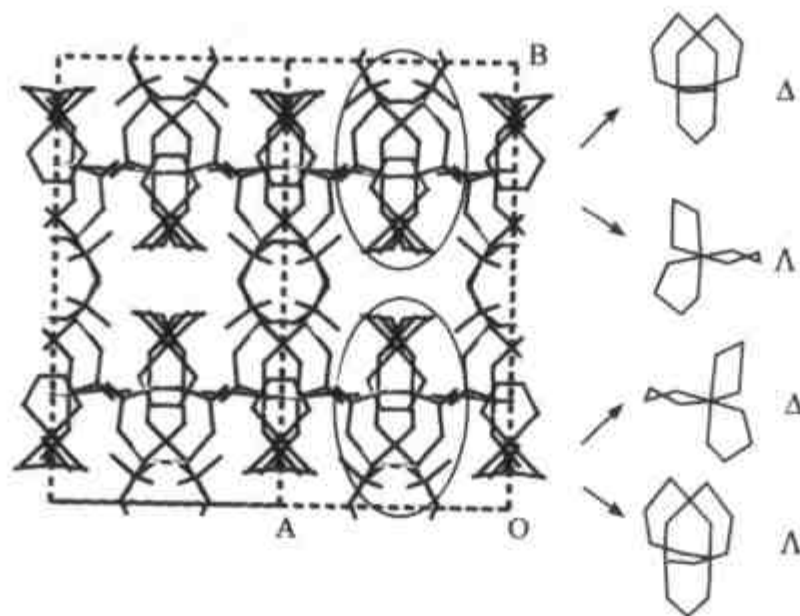


图 8.46 JLU-9 的骨架结构

结构中 Λ 构象的配合物离子紧挨着 Δ 构象的手性结构单元, Δ 构象的配合物离子紧挨着 Λ 构象的手性结构单元.

骨架结构. 这些结构单元沿着其对称轴方向或向左手方向扭曲, 或向右手方向扭曲. 前者被定义为 Δ 构象, 后者被定义为 Λ 构象. 它们同化合物中的手性配合物阳离子一样, 均具有 C_2 对称性. 值得注意的是, 每一个手性无机结构单元同一个手性配合物阳离子密切相关. Δ 构象的配合物离子紧挨着 Λ 构象的手性结构单元, Λ 构象的配合物离子紧挨着 Δ 构象的手性结构单元. 配合物模板剂同无机主体结构间的这种显著的特定立体相关性清楚地表明: 主客体间存在着分子识别, 它允许客体模板剂的构象和对称性信息传递到主体骨架上.

主客体间的 H 键关系可以很好地解释所观察到的手性分子识别现象. 图 8.47 显示了配合物离子同周围的手性结构单元间的 H 键作用. 所形成的 H 键属于 N—H \cdots O 类型, N \cdots O 距离为 2.917~3.066(8) Å. 每个 $\text{Co}(\text{en})_3^{2+}$ 离子与主体骨架上的 4 个邻近的手性结构单元形成 10 个 H 键. 值得注意的是, 这 4 个手性结构单元都具有相同的手性. 也就是说, Λ 构象的手性结构单元只同 Δ 构象的手性配合物形成 H 键.

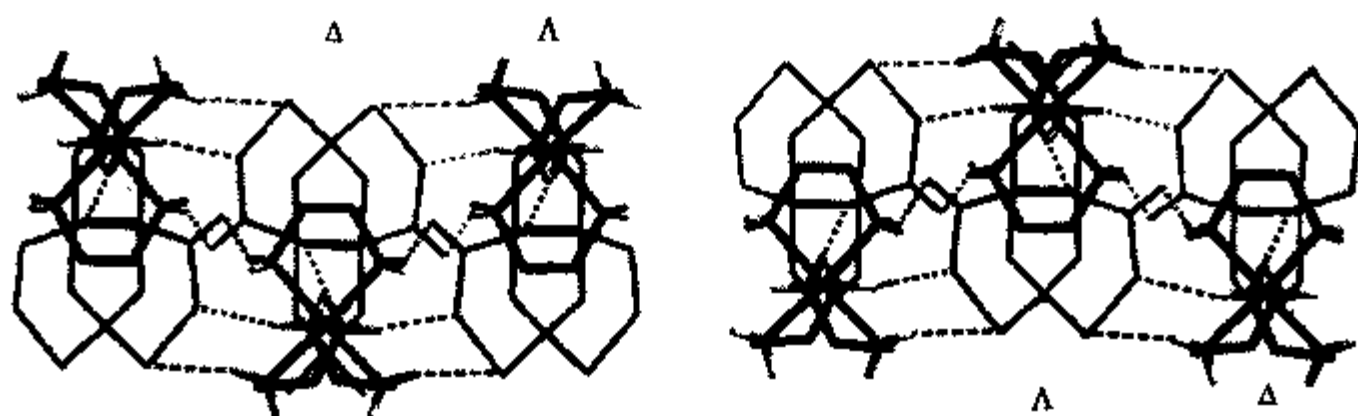


图 8.47 JLU-9 中手性配合物离子同手性无机结构单元间的 H 键作用
同一构象的手性结构单元只与同一构象的手性配合物形成 H 键.

同一构象的手性结构单元只与同一构象的手性配合物形成 H 键, 这就暗示着主客体间存在着一种手性选择识别, 即手性识别效应. 如果将 Λ 构象的配合物取代 Δ 构象的晶格位置, 或相反, 那么模板剂同主体骨架的 H 键个数将由原来的 10 个降低到 8 个. 实验结构同“倒反”的假想结构间 H 键作用的能量差为 -27.13 (kJ/mol)/ $\text{Co}(\text{en})_3^{2+}$.

仔细观察主客体间的 H 键关系, 可以发现, 配合物阳离子同手性结构单元以二重轴相关. 因此, 可以得出这样的结论: H 键作用将手性配合物模板剂的 C_2 对称性操作施加于手性无机结构单元. 主客体间的手性分子识别是通过 H 键作用而发生的.

$[\text{Co}(\text{dien})_2][\text{Zn}_2(\text{HPO}_4)_4] \cdot [\text{H}_3\text{O}]$ (JLU-10)^[112] 具有多方向交叉的螺旋孔道. 它属于正交晶系, 空间群为 $Fdd2$ (No. 43), 晶胞参数 $a = 9.271(4)$ Å, $b = 19.781(9)$ Å, $c = 27.045(8)$ Å. 其无机骨架由交替的 ZnO_4 四面体和 HPO_4^{2-} 四面体

构成,每个 Zn 原子与邻近的 P 原子共享 4 个桥氧原子,而每个 P 原子则与邻近的 Zn 原子共享两个氧原子. JLU-10 的骨架只含有十二元环. 每个四面体配位的 Zn 原子与 6 个十二元环相关,这样的十二元环相互连接产生出一个非常空旷的、多方向的螺旋孔道体系(骨架密度为 $9.7 \text{ T}/1000\text{\AA}^3$, $\text{T} = \text{Zn}, \text{P}$). 图 8.48(a) 给出了 JLU-10 沿 $[100]$ 方向的骨架结构. 沿此方向,它含有十二元环孔道, $[\text{Co}(\text{dien})_2]^{3+}$ 阳离子位于其中. 图中第 I 排和第 II 排的配合物阳离子是以 d -滑移面相关的一对对映体. 非常有趣的是,每一个十二元环孔道是由两条相互缠绕的同一手性的螺旋线围成[图 8.48(b)]. 这样相互穿插的双螺旋链在无机材料中是十分罕见的. 图 8.49 给出的是 JLU-10 沿 $[110]$ 方向的骨架,沿 $[110]$ 方向除了十二元环孔道外,还有开口像八元环的孔道. 事实上,它们是分别由左手螺旋链和右手螺旋链围成的螺旋孔道. 此外, JLU-10 在 $[1\bar{1}0]$, $[411]$, $[4\bar{1}\bar{1}]$, $[011]$, $[0\bar{1}\bar{1}]$, $[031]$, $[0\bar{3}\bar{1}]$, $[101]$ 和 $[10\bar{1}]$ 方向均具有螺旋孔道.

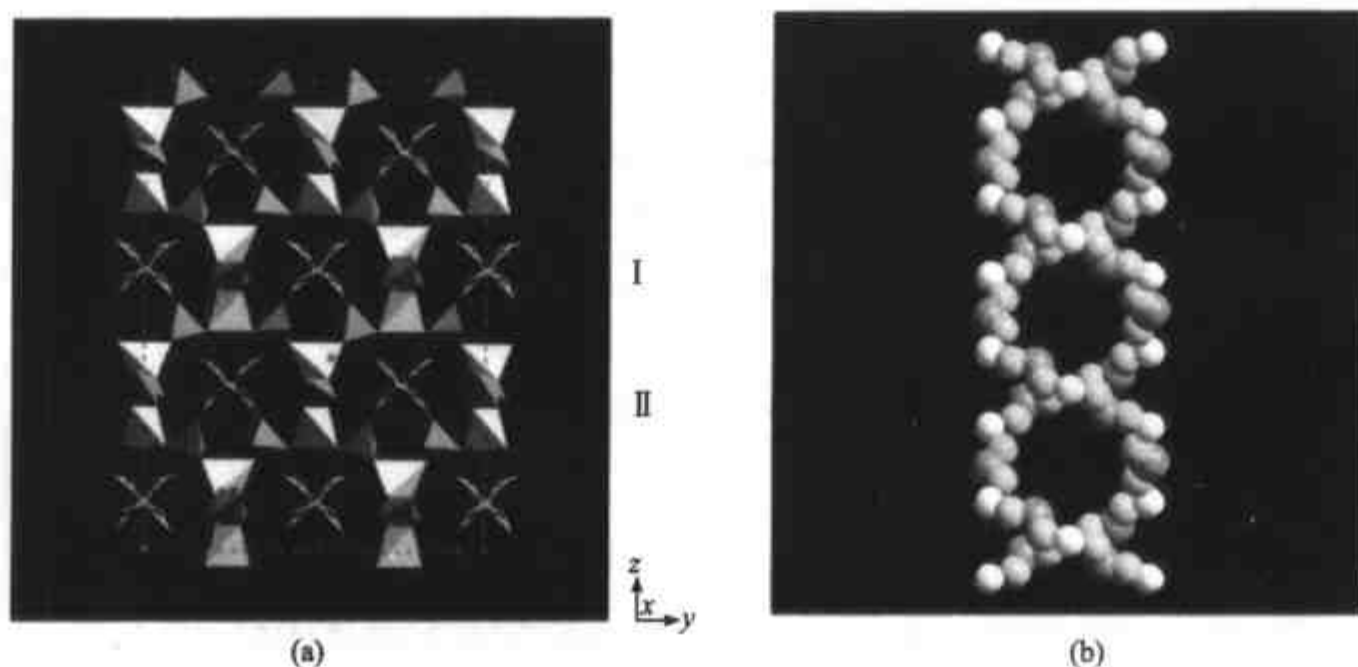


图 8.48 $[\text{Co}(\text{dien})_2]^{3+}$

(a) JLU-10 沿 $[100]$ 方向的骨架结构, $[\text{Co}(\text{dien})_2]^{3+}$ 阳离子位于十二元环孔道中;

(b) 两条相互缠绕的同一手性的螺旋线围成了十二元环孔道.

JLU-10 的骨架还可以看作是由一个简单的以 Zn(1) 为中心的四面体单元而构成,它含有 4 个悬挂的 PO_4 基团[图 8.50(a)],这些单元通过 Zn(2) 原子连接成 3D 结构. 值得注意的是,这些结构单元是手性的,它们同手性配合物阳离子 $[\text{Co}(\text{dien})_2]^{3+}$ 一样都具有 C_2 对称性. 图 8.50(b) 显示了配合物阳离子同主体骨架的 H 键作用关系. 每一个 $[\text{Co}(\text{dien})_2]^{3+}$ 同水分子以及手性结构单元上的桥氧原子共形成 10 个 H 键. $\text{N}\cdots\text{O}$ 距离为 $2.939\sim 3.124\text{\AA}$. 值得注意的是,每一个手性 $[\text{Co}(\text{dien})_2]^{3+}$ 模板剂只与同一手性的无机手性结构单元形成 H 键. 它们之间以二重轴对称性相关. 这说明是主客体间的 H 键作用将客体分子的对称性信息施加于无机

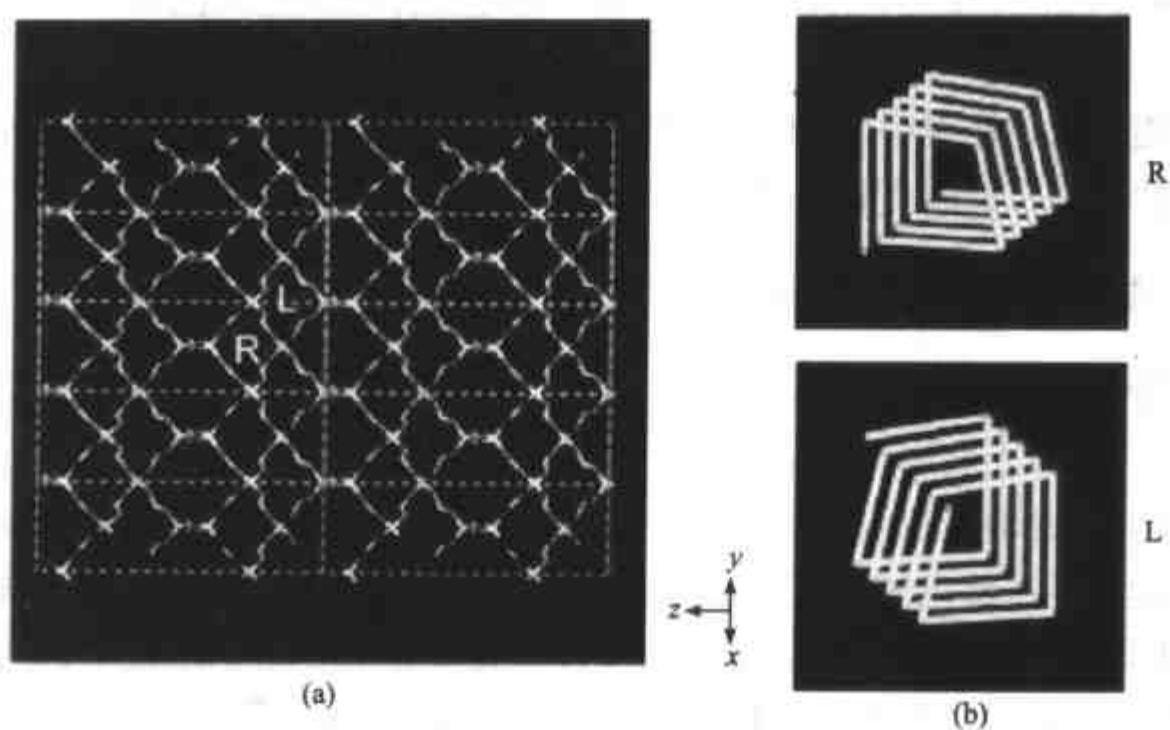


图 8.49

(a) JLU-10 沿 $[110]$ 方向的骨架结构,它显示了十二元环孔道以及两种类型的螺旋孔道;
(b)右手螺旋孔道及左手螺旋孔道.

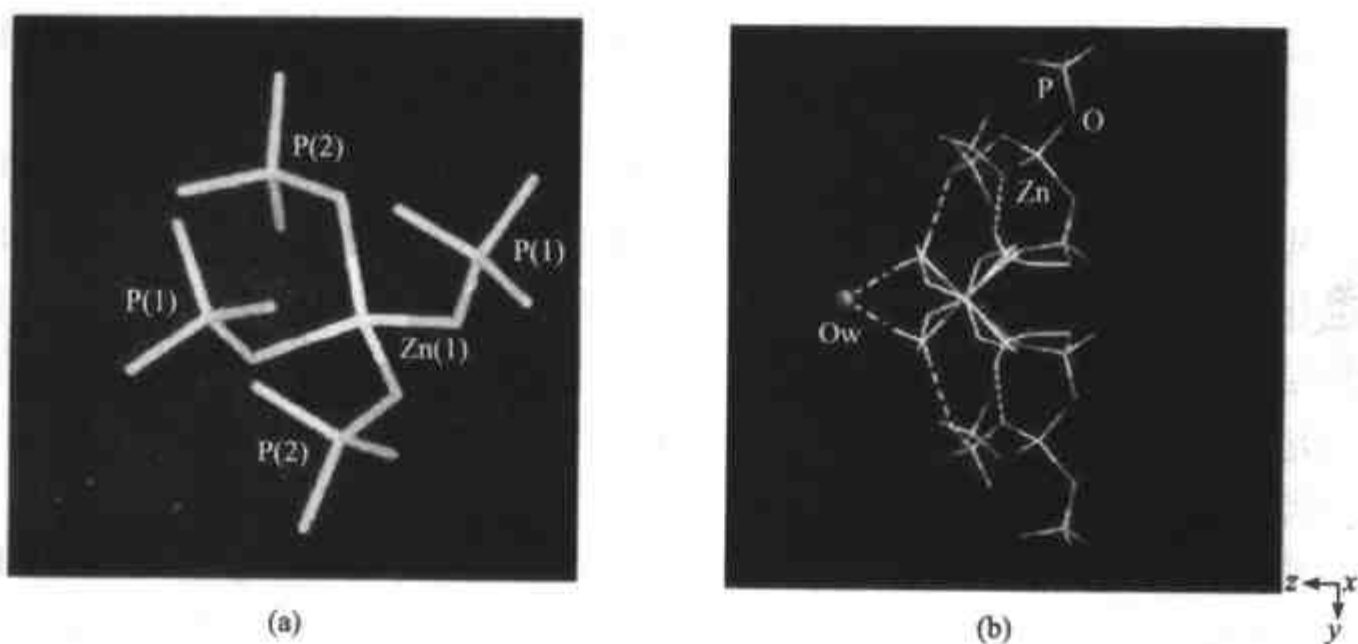


图 8.50

(a) Zn(1)为中心的四面体结构单元;(b)手性配合物同手性结构单元间的H键作用.

手性结构单元.

通过对以上几个例子的结构分析,可以得出如下结论:

(1) 由于手性金属配合物的手性传递作用,在主体无机骨架总是可以诱导出一个不对称的手性微环境,即无机手性结构单元;

(2) 主体无机骨架同客体手性模板剂之间存在着分子识别,它允许客体模板剂的对称性和构象信息传递到无机结构单元上;

(3) 手性配合物和无机主体间显著的特定立体相关性归因于主客间的氢键作用.

上述研究工作表明,以刚性、光学活性的配合物或有机胺分子为模板剂将是合成手性微孔化合物的有效途径.

8.3.3 基块构筑法的定向合成途径

从分子设计构筑新型的固体结晶材料是人们十分关注的课题.最近, Yaghi^[113,114]等人利用次级结构单元(SBU)在金属有机化合物的设计合成方面取得了成功,它开辟了定向合成具有特定功能、结构和组成的固体材料的新途径.这种合成途径是将特定的刚性分子构筑基块通过化学键连接设计组装为理想的有序结构.从分子构筑基块设计固体结晶材料不仅可以调控材料的结构,还可以调控材料的性能,它是设计固体结晶材料的一条有效途径.这种设计的前提条件是,在材料的构筑过程刚性的 SBU 结构始终被保持.然而,对于无机微孔晶体材料,这条合成路径极具挑战性.虽然在描述它们的晶体结构时曾使用过 SBU 的概念^[5],如 D4R, D6R 以及各种笼形结构单元,但事实上,它们可能并不是产物晶化中真正存在的结构基元.

金属磷酸盐空骨架化合物中存在着丰富的结构多样性.例如磷酸铝家族有 0D 团簇, 1D 链状, 2D 层状和 3D 骨架结构^[11].通过对磷酸铝结构的研究发现,由 Al_2P_2 四元环共顶点组成的一维 $\text{AlP}_2\text{O}_8^{3-}$ 链^[94] (AIPO-CSC) 是构筑各种复杂磷酸铝结构的母链,即结构构筑基元. Ozin 等人提出,这一线性的磷酸铝链可能是磷酸铝晶化中的前驱物种,在一定条件下,通过水解-缩合自组装途径,可以生成其他复杂的结构类型(图 8.51)^[115].在实验上,利用过渡金属离子可以将这一线性 1D 链成功地组装为 3D 骨架结构^[116,117].在 3D 骨架中,一维 $\text{AlP}_2\text{O}_8^{3-}$ 链的结构被完整地保留.

其实验设计如下:以乙二胺为模板剂,在 $\text{Al}(\text{iPrO})_3:5.0 \text{ H}_3\text{PO}_4:6.0 \text{ en}:82.4 \text{ EG}$ 水热体系中,于 180°C 晶化 5d 制备出 1D 链状磷酸铝 $[\text{AlP}_2\text{O}_8][\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3][\text{NH}_4]$.图 8.52 为 1D $[\text{AlP}_2\text{O}_8]^{3-}$ 阴离子链.交替的 AlO_4 四面体和 $\text{PO}_2(=\text{O})_2$ 构成 Al_2P_2 四元环共顶点的链(AIPO-CSC 链),双质子化的乙二胺和 NH_4^+ 离子位于无机链间, $\text{P}=\text{O}$ 基团伸向链之间.在已经晶化出该无机链的反应体系中,加入过渡金属 M^{2+} ($\text{M} = \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}$ 或 Fe^{2+}),将该反应混合物继续晶化 10d,生成了具有三维空骨架结构的 $[\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_9][\text{MAlP}_2\text{O}_8]$ ($\text{M} = \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$).图 8.53 为 $[\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_9][\text{NiAlP}_2\text{O}_8]$ 的骨架结构,它含有沿 $[001]$ 方向的八元环孔道, en 分子位于孔道中.从图中可以看出, AIPO-CSC 链被完整地保留(平行于 $[100]$ 方向).链上的端基 $\text{P}=\text{O}$ 基团全部与 Ni^{2+} 配位. Ni^{2+} 与 5 个 O 原子和 en 上

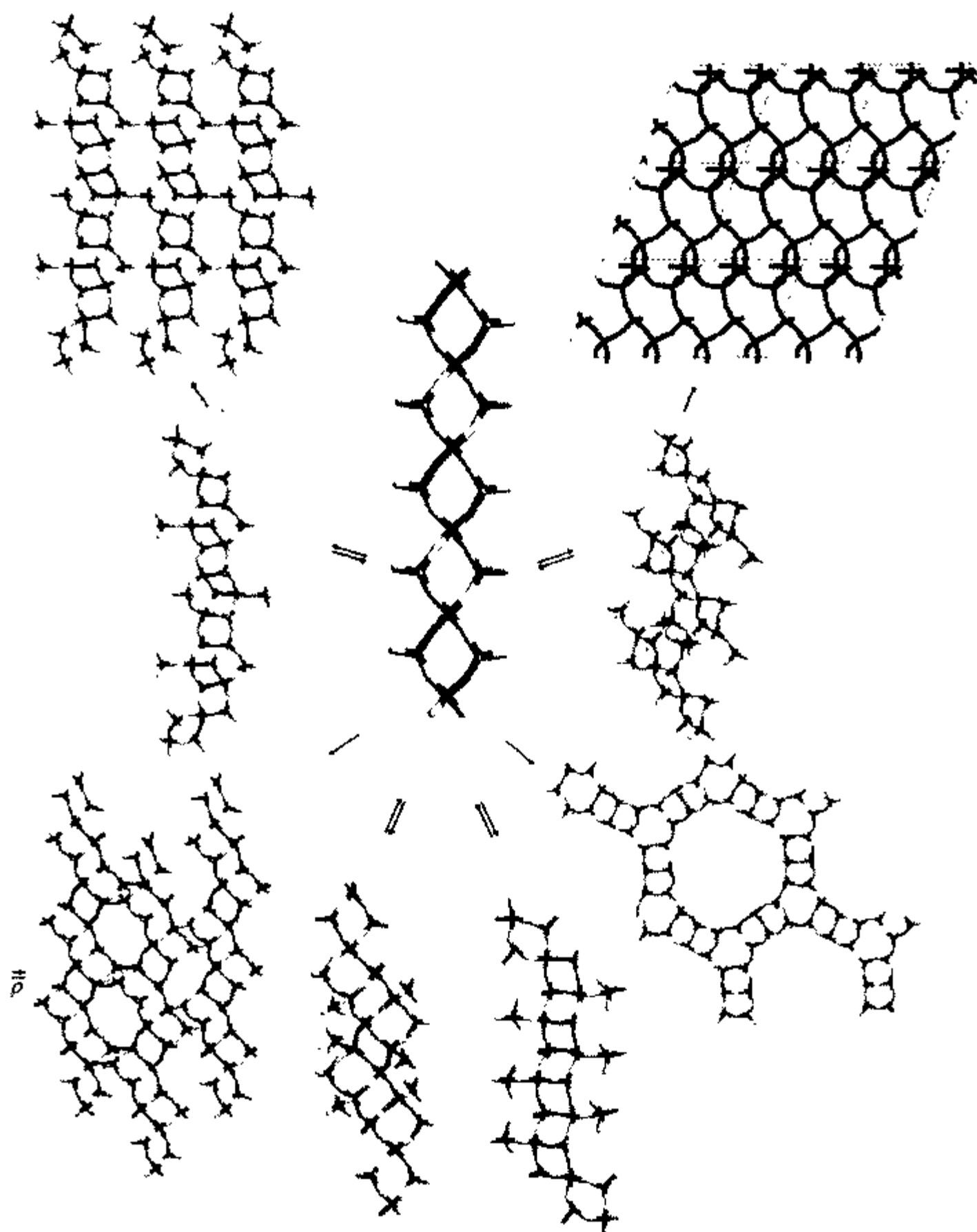


图 8.51 从磷酸铝链出发通过水解-缩合途径可以构筑 1D, 2D 或 3D 结构

的一个 N 原子形成 NiO_5N 八面体, 在 $[001]$ 方向形成无限的 $-\text{Ni}-\text{O}-\text{Ni}$ 链. 这一工作从实验上证明: 1D $\text{AlPO}-\text{CSC}$ 链可以作为构筑复杂结构磷酸铝的结构基元, 它对定向合成无机微孔化合物具有重要的启示.

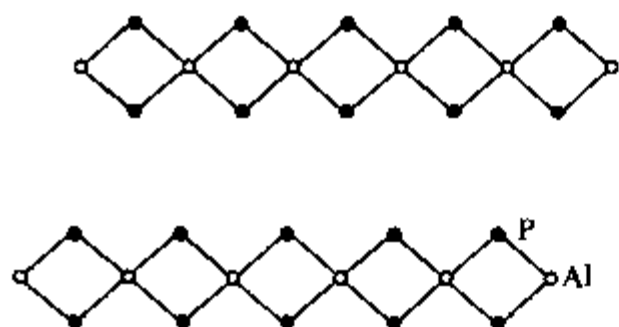


图 8.52 Al_2P_2 四元环共顶点组成的一维 $\text{AlP}_2\text{O}_8^{3-}$ 链 (AIPO-CSC)

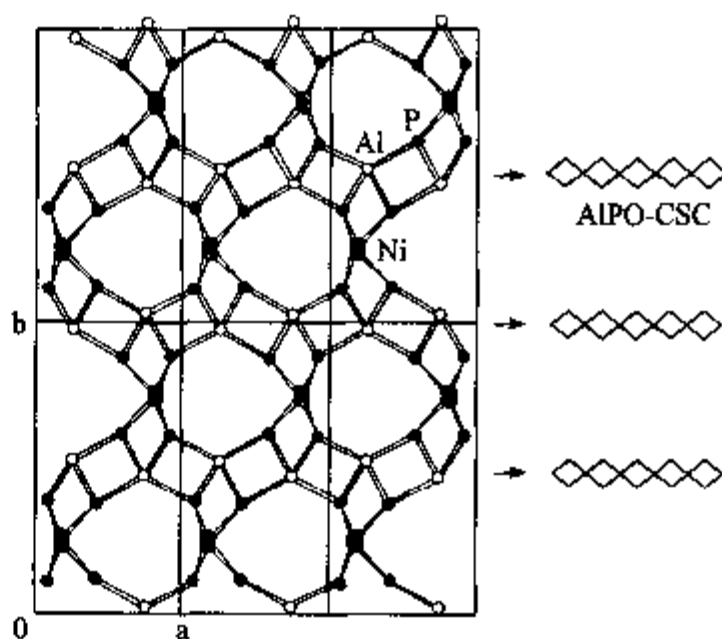


图 8.53 $[\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_9][\text{NiAlP}_2\text{O}_8]$ 的骨架结构
结构中含有完整的 AIPO-CSC 链。

最近, Rao 等利用结构基块构筑法, 利用与 AIPO-CSC 类似的 1D 磷酸铝链以及双四元环结构单元, 系统地研究了磷酸铝空晶骨架化合物的构筑^[118]. 结构基元构筑法将对无机微孔晶体化合物的定向合成开辟一条有效的途径。

第四节 展 望

以功能为导向, 对材料进行结构设计、剪裁, 并实现材料的合成与制备, 是合成化学家孜孜以求的目标. 以分子筛为代表的无机微孔晶体材料在催化、吸附、分离和功能材料方面具有广泛的应用, 实现微孔晶体材料的定向设计合成具有重要的意义. 定向合成的关键在于深入地理解功能-结构-合成三者之间的关系, 在大量实验工作的基础上, 总结规律, 在分子水平上挖掘系统、本质的规律. 近年来, 计算机模拟技术极大地辅助了定向设计合成. 通过计算机方法, 可以根据功能的需要设计出具有特定孔道、尤其是交叉孔道的假想骨架结构; 根据模板剂的结构导向、空间填充和模板作用, 可以从理论上预测适宜于某一特定孔道生成的模板剂. 最近, Corma 等利用 Ge 原子对双四元环 D4R 的结构导向效应, 可以有效地合成含有 D4R 结构的分子筛骨架^[119~121]. 具有交叉环孔道的 ITQ-22^[120] 和 ITQ-24^[121] 分子筛的合成就是利用有机胺同 Ge 原子的双重结构导向策略. 此外, Stucky 等利用了主客体间电荷匹配原理^[122,123], 成功地合成出具有交叉孔道的 UCSB-6, UCSB-8 和 UCSB-10^[124] 系列金属磷酸盐微孔化合物. 近年来, 水热组合合成技术^[125~130] 的兴起又将极大地辅助定向合成研究工作. 例如, 如果从理论上已经预测出适合某一特定孔道结构生成的适宜模板剂, 可以利用组合化学快速、高通量的合成技术, 迅速地筛选出适宜的凝胶组成条件.

目前,大量的研究致力于开拓定向设计合成无机微孔材料的理论方法和实验途径.尽管在某些方面已取得了一定的成功,但实现真正意义上的定向合成还需要人们对无机微孔晶体的晶化机制有深入的认识,更需要人们坚持不懈的探索和努力.

参 考 文 献

- [1] 唐有祺,桂琳琳. 逆向而行——功能体系的分子工程学研究. 长沙:湖南科学技术出版社,1997
- [2] Breck D W. Zeolite molecular sieves, structure, chemistry and use. New York: John Wiley & Sons, 1974
- [3] Bekkum H van, Flanigen E M, Jacobs P A, Jansen J C (Editors). Introduction to zeolite science and practice, Studies in surface and catalysis. Elsevier, 2001. 137
- [4] Barthomeuf D, Derouane E G, Holderich W (Editors). Guidelines for mastering the properties of molecular sieves: Relationship between the properties of zeolitic systems and their low dimensionality. Plenum Pub Corp, 1990. 426
- [5] Baerlocher Ch, Meier W M, Olson D H. Atlas of zeolite framework types. Elsevier, 2001
- [6] Auerbach S M, Dwtta P K, Carrado K A et al. Handbook of zeolite science and technology. 2003. 928
- [7] Treacy M M J, Newsam J M. Two new three-dimensional twelve-ring zeolite frameworks of which zeolite beta is a disordered intergrowth, Nature. 1988,332: 249~251
- [8] Corma A, Iglesias M, Pino C del et al. New Rhodium complexes anchored on modified USY zeolites, a remarkable effect of the support on the enantioselectivity of catalytic hydrogenation of prochiral alkenes J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1991:1253~1254
- [9] Joy A, Uppili S, Netherton M R et al. Photochemistry of tropolone ethers and 2,2-dimethyl-1-(2H)-naphthalenones within zeolite: enhanced diastereomeric excess via confinement J. Am. Chem. Soc. 2000, 122: 728~729
- [10] Chong K, Sivaguru J, Shichi T et al. Use of chirally modified zeolites and crystals in photochemical asymmetric synthesis, J. Am. Chem. Soc. 2002, 124: 2858~2859
- [11] Yu Jihong, Xu Ruren. Rich structure chemistry in the aluminophosphate family, Acc. Chem. Res. 2003, 36:481~490
- [12] O'Keeffe M, Hyde B G. Plane Nets in Crystal-chemistry, Philos. Trans. R. Soc. London A, 1980, 295: 553~618
- [13] Kirkpatrick S, Gelatt C D, Vecchi M P. Optimization by simulated annealing, Science. 1983, 220: 671~680
- [14] Maddox J. Crystals from first principles, Nature. 1988,335:201
- [15] Smith J V. Topochemistry of zeolites and related materials, Chem. Rev. 1988,88:149~182
- [16] Akporiaye D E, Price G D. The relative stability of zeolite frameworks from calculated energetics of known and theoretical structures, Zeolites. 1989,9:321~328
- [17] Deem M W, Newsam J M. Determination of 4-connected framework crystal structures by simulated annealing, Nature. 1989,342:260~262
- [18] Catlow C R A, Price G D. Computer modelling of solid-state inorganic materials, Nature. 1990, 347: 243~248
- [19] Pannetier J, Bassas-Alsina J, Rodriguez-Carvajal J et al. Prediction of crystal structures from crystal chemistry rules by simulated annealing, Nature. 1990,346: 343~345
- [20] Deem M W, Newsam J. Framework crystal structure solution by simulated annealing: test application to

- known zeolite structures, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114: 7189~7198
- [21] O'Keeffe M, Brese N E. Uninodal 4-connected 3D nets. i. nets without 3-or-4-rings, *Acta Crystallogr. Sect. A.* 1992, 48: 663-669
- [22] Newsam J M. Zeolite structural problems from a computational perspective. proceedings of the 9th international zeolite conference, Montreal, 1992, Eds, R. von Ballmoos et al. Butterworth-Heinemann, 1993. 127~141
- [23] Deem M W, Newsam J M. Framework crystal structure solution by simulated annealing: test Application to known zeolite structures, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114: 7189~7198
- [24] Freeman C M, Newsam J M, Levine S M et al. Inorganic Crystal-structure Prediction Using Simplified Potentials and Experimental Unit Cells - Application to the Polymorphs of Titanium-dioxide, *J. Mater. Chem.* 1993, 3: 531~535
- [25] Catlow C R A. New methods for modelling processes within solids and at their surfaces. London: Oxford university press, 1993
- [26] Boisen M B, Gibbs G V, Bukowinski M S T. Framework silica structures generated using simulated annealing with a potential-energy function-based on a disilicic acid molecule, *Phys. Chem. Miner.* 1994, 21: 269~284
- [27] Teter D M, Gibbs G V, Boisen M B et al. First-principles study of several hypothetical silica framework structures, *P. Phys. Rev. B.* 1995, 52, 11: 8064~8073
- [28] Schön J C, Jansen M. First step towards planning of synthesis in solid-state chemistry, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1996, 35: 1286~1304
- [29] Treacy M J J, Randall K H, Rao S et al. Enumeration of periodic tetrahedral frameworks, *Zeitschrift für Kristallographie.* 1997, 212: 768~791
- [30] Verwer P, Leusen F J J. Reviews in computational chemistry, Vol. 12 (Eds.: Lipkowitz K B., Boyd D B.), New York: Wiley, 1998. 327
- [31] Boisen M B, Gibbs G V, O'Keeffe M et al. A Generation of Framework Structures for the Tectosilicates using a Molecular-Based Potential Energy Function, *Micropor. Mesopor. Mater.* 1999, 29: 219~266
- [32] Woodley S M, Battle P D, Gale J D et al. The prediction of inorganic crystal structures using a genetic algorithm and energy minimisation, *Physical Chemistry and Chemical Physics.* 1999, 1: 2535~2542
- [33] Friedrichs O D, Dress A W M, Huson D H et al. Systematic enumeration of crystalline networks, *Nature.* 1999, 400: 644
- [34] Zhou B, Yu J, Li J, Xu R et al. Rational design of 2-D layered aluminophosphates with $\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}^{3-}$ stoichiometry, *Chem. Mater.* 1999, 11: 1094~1099
- [35] Draznieks C M, Newsam J M, Gorman A M et al. De novo prediction of inorganic structures developed through automated assembly of secondary building units (AASBU method), *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000, 39: 2270~2275
- [36] Mellot-Draznieks C, Girard S, Férey G. Novel inorganic frameworks constructed from double-four-ring (d4r) units: computational design, aluminophosphate, and gallophosphate candidates, *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124: 15326~15335
- [37] Li Y, Yu J, Li D, Xu R et al. Design of zeolite frameworks with defined pore geometry through constrained assembly of atoms, *Chem. Mater.* 2003, 15: 2780~2785
- [38] Li Y, Guo M, Yu J, Xu R et al. Design of zeolite frameworks with cross-linked channels through con-

- strained assembly of atoms. proceeding in 14th international zeolite conference, 2004
- [39] Smith J V. Zeolites: Facts, figures, future (eds van Santen R A and Jacobs P A) 29~47 (Elsevier, Amsterdam, 1989)
- [40] Smith J V, Dytrych W J. Enumeration of 4-connected 3-dimensional Nets and Classification of Framework Silicates - 3d-nets Based on Double-bifurcated Chains and the 4, 8(2) and 4, 6, 12 3-connected Plane Nets, *Z. Kristallogr.* 1986, 175: 31~36
- [41] Smith, J V, Dytrych, W J. Nets with channels of unlimited diameter, *Nature.* 1984, 309: 607~608
- [42] Richardson J W, Smith J V, Pluth J J. Theoretical nets with 18-ring channels: Enumeration, geometrical modeling, and neutron diffraction study of AlPO₄-54, *J. Phys. Chem.* 1989, 93: 8212~8219
- [43] Smith J V. Topochemistry of zeolites and related materials. 1. topology and geometry, *Chem. Rev.* 1988, 88: 149~182
- [44] Metropolis N, Rosenbluth A, Rosenbluth M et al. Equation-of-state calculations by fast computing machines, *Chem. Phys.* 1953, 21: 1087~1092
- [45] Cerius2 @Molecular simulations/Biosym corporation, San Diego, 1995
- [46] Meier W M, Moeck H J. The topology of three-dimensional 4-connected nets: classification of zeolite framework types using coordination sequences, *Solid State Chem.* 1979, 27: 349~355
- [47] O'Keeffe M, Hyde S T. Vertex symbols for nets, *Zeolites.* 1997, 19: 370~374
- [48] Baerlocher Ch, Hepp A, Meier W M. DLS-76, a program for the simulation of crystal structures by geometric refinement. (1978) Lab. F. Kristallographie, ETH, Zurich
- [49] deVos Burchart E. Studies on zeolites; Molecular mechanics, framework stability and crystal growth. Thesis Ph.D. Technische Universiteit Delft, 1992
- [50] de Vos Burchart E, van Bekkum H, van de Graaf B et al. A consistent molecular mechanisms force field for aluminophosphates, *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, 1992, (88, 18): 2761~2769
- [51] International tables for crystallography (Eds. Hahn T.), The international union of crystallography by Reidel D. publishing company, Dordrecht: Holland/Boston: U. S. A. 1983
- [52] Blackwell C S, Broach R W, Gatter M G et al. Open framework materials synthesized in the TMA + / TEA + mixed template system: the new low Si/Al ratio zeolites UZM 4 and UZM-5, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003, 42: 1737~1740
- [53] Jones R H, Thomas J M, Xu R et al. Synthesis and structure of a novel aluminum phosphate anion-(Al₃P₄O₁₆)³⁻, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1991: 1266~1268
- [54] Gao Q, Li B, Chen J, Xu R et al. Nonaqueous synthesis and characterization of a new 2-dimensional layered aluminophosphate [Al₃P₄O₁₆]³⁻·3[CH₃CH₂NH₃]⁺, *J. Solid State Chem.* 1997, 129: 37~44
- [55] Thomas J M, Jones R H, Xu R et al. A novel porous sheet aluminophosphate Al₃P₄O₁₆³⁻·1.5[NH₃(CH₂)₄NH₃]²⁺, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1992: 929~931
- [56] Chippindale A M, Cowley A R, Huo'Q et al. Synthesis and structure of a new layered aluminium phosphate: [BuNH₃]₃[Al₃P₄O₁₆], *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* 1997: 2639~2643
- [57] Williams I D, Gao Q, Chen J, Xu R et al. Organic-template control of inorganic structure: a low-symmetry two-dimensional sheet aluminophosphate 3[NH₃CHMeCH₂NH₃]⁺[Al₆P₈O₃₂]⁶⁻·H₂O, *Chem. Commun.* 1996: 1781~1782
- [58] Yu J, Li J, Sugiyama K, Xu R et al. Formation of a new layered aluminophosphate [Al₃P₄O₁₆]³⁻[(C₅N₂H₉)₂NH₄]⁺, *Chem. Mater.* 1999, 11: 1727~1732

- [59] Jones R H, Chippindale A M, Natarajan S et al. A reactive template in the synthesis of a novel layered aluminum phosphate $(\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16})^{3-} [\text{NH}_3(\text{CH}_2)_5\text{NH}_3]^{2+} (\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}_2)^+$, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1994; 565~566
- [60] Morgan K, Gainsford G, Milestone N J. A novel layered aluminum phosphate $[\text{Co}(\text{en})_3\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16} \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ assembled about a chiral metal-complex, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1995; 425~426
- [61] Barrett P A, Jones R H. The pore-size modification of a layered aluminophosphate $[\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}\text{C}_9\text{H}_{24}\text{N}_3]$ by rational selection of the intercalated template cation, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1995; 1979~1981
- [62] Oliver S, Kuperman A, Lough A et al. Synthesis and crystal structures of two novel anionic aluminophosphates: a one-dimensional chain, UT-7 $([\text{Al}_3\text{P}_5\text{O}_{20}\text{H}]^{5-} [\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NH}_3^+]_5)$, and a layer containing two cyclamines, UT-8 $([\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}]^{3-} [\text{C}_4\text{H}_7\text{NH}_3^+]_2 [\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}_2^+])$, *Inorg. Chem.* 1996, 35: 6373~6380
- [63] Togashi N, Yu J, Zheng S, Xu R et al. Synthesis and structure of a 2-D layer $\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16} \cdot 3\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3$, *J. Mater. Chem.* 1998, 8: 2827~2831
- [64] Yu J, Williams I D. Two unusual layer aluminophosphates templated by imidazolium ions: $[\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_5][\text{AlP}_2\text{O}_8\text{H}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ and $2[\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_5][\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}\text{H}]$, *J. Solid State Chem.* 1998, 136: 141~144
- [65] Yao Y, Natarajan S, Chen J et al. Synthesis and structural characterization of a new layered aluminophosphate intercalated with triply-protonated triethylenetetramine $[\text{C}_6\text{H}_{21}\text{N}_4][\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}]$, *J. Solid State Chem.* 1999, 146: 458~463
- [66] Vidal L, Gramlich V, Patarin J et al. Synthesis, characterization and structure of Mu-7, a new layered aluminophosphate with a 4×8 network, *Chem. Lett.* 1999, 3: 201~202
- [67] Wood G, Price G D. A simple, systematic method for the generation periodic, 2-dimensional, 3-connected nets for the description of zeolite frameworks, *Zeolites.* 1992, 12: 320
- [68] Lowenstein W. *Am. Mineral.* 1954, 39: 92
- [69] Becker J D, Eisele I, Demann F W M, *Artif. Intell.* 1991, 565: 121
- [70] Lee D T, Schachter B J. Two Algorithms for Constructing a Delaunay Triangulation, *Inter. J. Comput. Info. Sci.* 1980, 9: 219
- [71] Holland J H. *Adaptation in natural and artificial system*, University of Michigan Press, Ann Arbor, 1975
- [72] Grefenaatette J J, Baker J E. *Proc. of the 3th Int. Conf. On G. A.* 1989
- [73] Schaffer J D, Carunan R A, Eshelman L J et al. *Proc. of the 3th Int. Conf. On G. A.* 1989
- [74] 刘晓东, 徐翊华, 于吉红, 徐如人等. 数据挖掘辅助定向合成(1)——具有特定孔道结构的微孔磷酸铝, *高等学校化学学报.* 2003, 24(6): 949~952
- [75] 余英泽, 廖里, 吴渝. 一种新型数据分析技术——数据挖掘, *计算机与现代化*[J]. 2000, 1: 27~31
- [76] Han J, Kamber M. *Data mining: concepts and techniques.* Higher Education Press, 2001
- [77] Port O. *Business week: Virtual Prospecting.* New York, MARCH 23, 2001
- [78] Grzymala-Busse J W. *Rough sets in knowledge discovery,* Physica-Verlag. 1998: 562~565
- [79] Han J, Kamber M, *Data Mining: Concepts and Techniques.* Higher Education Press, 2001
- [80] 陆汝铃. *人工智能.* 北京: 科学出版社, 1996. 823~824
- [81] Davis M E, Lobo R F. Zeolite and molecular sieve synthesis, *Chem. Mater.* 1992, 4: 756~768
- [82] Lewis D W, Freeman C M, Catlow C R A. Predicting the templating ability of organic additives for the syntheses of microporous materials, *J. Phys. Chem.* 1995, 99: 11194
- [83] Demontis P, Suffritti G B. Structure and dynamics of zeolites investigated by molecular dynamics, *Chem. Rev.* 1997, 97: 2845~2878

- [84] Lewis D W, Willock D J, Catlow C R A et al. Hutchings G J. De novo design of structure directing agents for the synthesis of microporous solids, *Nature*. 1996, 382: 604
- [85] Lewis D W, Sankar G, Wyles J K et al. Syntheses of a small-pore microporous material using a computationally designed template, *J Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1997, 36: 2675
- [86] Catlow C R A, Coombes D S, Lewis D W et al. Computer modeling of nucleation, growth and templating in hydrothermal synthesis, *Chem. Mater.* 1998, 10: 3249
- [87] Fogg A M, Rohl A L, Parkinson G M et al. Predicting guest orientations in layered double hydroxide intercalates, *Chem. Mater.* 1999, 11: 1194 ~ 1200
- [88] Freeman C M, Lewis D W, Harris T V et al. Simulating the behavior of organic-molecules in zeolites, *Computer-Aided Molecular Design*. 1995: 326 ~ 340
- [89] Wagner P, Nakagawa Y, Lee G S et al. Guest/host relationships in the synthesis of the novel cage-based zeolites SSZ-35, SSZ-36, and SSZ-39, *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122: 263 ~ 273
- [90] Li J, Yu J, Yan W, Xu R et al. Structures and templating effect in the formation of 2D layered aluminophosphates with $Al_3P_4O_{16}$ stoichiometry, *Chem. Mater.* 1999, 11: 2600 ~ 2606
- [91] Yu J, Li J, Wang K, Xu R et al. Rational synthesis of microporous aluminophosphates with inorganic open-framework analogous to $Al_4P_5O_{20}H \cdot C_6H_{18}N_2$, *Chem. Mater.* 2000, 12: 3783 ~ 3787
- [92] Wang Y, Yu J, Li Y, Xu R et al. Chirality transfer from guest chiral metal complexes to inorganic framework: role of hydrogen bonding, *Chem. Eur. J.* 2003, in press, 9: 5048 ~ 5055
- [93] Yu J, Sugiyama K, Zheng S, Xu R et al. $Al_{16}P_{20}O_{80}H_4C_6H_{18}N_2$: a new microporous aluminophosphate containing intersecting 12- and 8-membered ring channels, *Chem. Mater.* 1998, 10: 1208 ~ 1211
- [94] Kraushaar-Czarnetzki B, Stork W H J, Dogterom R J, *Inorg. Chem.* 1993, 32: 5029
- [95] Gao Q, Chen J, Li S, Xu R. Aluminophosphate filled with $[NH_4]^+$ and $[H_3NCH_2CH_2NH_3]^{2+}$ cations, *J. Solid State Chem.* 1996, 127: 145
- [96] Williams I D, Yu J, Gao Q, Xu R et al. New chain architecture for a one-dimensional aluminophosphate, $[H_3NCH_2CH_2NH_3]$, *Chem. Commun.* 1997, 14: 1273 ~ 1274
- [97] Anderson M W, Terasaki O, Ohsuna T et al. Structure of the microporous titanosilicate, *Nature*. 1994, 367: 347 ~ 351
- [98] Jeffrey G A. An introduction to hydrogen bonding, 1st Ed. New York: Oxford University Press, 1997
- [99] Israelachvili J, J. Intermolecular & Surface Forces, 2nd Ed. London: Academic Press, 1992
- [100] Bowden N B, Weck M, Choi S I et al. Molecule-mimetic chemistry and mesoscale self-assembly, *Acc. Chem. Res.* 2001, 34(3): 231 ~ 238
- [101] Wang Y, Yu J, Pan Q, Xu R et al. $[Co(en)_3]_2[V_3P_3BO_{19}][H_2PO_4] \cdot 4H_2O$ and 1D vanadium oxides $[Co(en)_3][V_3O_9] \cdot H_2O$ and $[Co(dien)_2][V_3O_9] \cdot H_2O$ templated by cobalt complexes: cooperative organization of the complexes and the inorganic networks, *Inorg. Chem.* 2003, in press
- [102] Yang G and Slavi C. Sevov. $[Co(en)_3][B_2P_3O_{11}(OH)_2]$: a novel borophosphate templated by a transition-metal complex, *Inorg. Chem.* 2001, 40: 2214 ~ 2215
- [103] Williams D J, Kruger J S, McLerony A F et al. Iridium(III) ammine complexes as high-stability structure-directing agents for the synthesis of metal phosphates, *Chem. Mater.* 1999, 11: 2241 ~ 2250
- [104] Gray M J, Jasper J D, Wilkinson A P. Syntheses and synchrotron microcrystal structure of an aluminophosphate with chiral layers containing tris(ethylenediamine)cobalt(III), *Chem. Mater.* 1997, 9: 976 ~ 980
- [105] Wang Y, Yu J, Shi Z and Xu R. Synthesis and characterization of a new layered gallium phosphate $[Co(en)_3]$

- [Ga₃(H₂PO₄)₆(HPO₄)₃] templated by cobalt complex J. Solid State Chem. 2003,170:176~181
- [106] Wang Y, Yu J, Du Y, Xu R. Two Layered gallophosphates as assembled about the chiral metal complexes. Co(en)₃·Ga₃P₄O₁₆·3H₂O and trans-Co(dien)₂·Ga₃P₄O₁₆·3H₂O, J. Solid State Chem. 2004, in revision.
- [107] Williams D J, Kruger J S, McLerony A F et al. Iridium(III) amine complexes as high-stability structure-directing agents for the synthesis of metal phosphates, Chem. Mater. 1999,11:2241~2250
- [108] Bruce D A, Wilkinson A P, White M G et al. The synthesis and structure of a chiral layered aluminophosphate containing the template Co(en)₃³⁺, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1995:2059~2060
- [109] Bruce D A, Wilkinson A P, White M G et al. J. The synthesis and characterization of an aluminophosphate with chiral layers; trans-Co(dien)₂·Al₃P₄O₁₆·3H₂O, Solid State Chem. 1996,125:228~233
- [110] Yu J, Wang Y, Shi Z, Xu R. [Zn₈P₆O₂₄Cl][Co(en)₃]·2H₂O: a new Cl-pillared open-framework zinc phosphate templated by racemic mixture of Co(en)₃Cl₃ metal complex, Chem. Mater. 2001,13: 2972~2978
- [111] Stalder S M, Wilkinson A P. Synthesis and characterization of a chiral 3D-framework material; d-Co(en)₃·[H₃Ga₂P₄O₁₆], Chem. Mater. 1997: 2168~2173
- [112] Wang Y, Yu J, Guo M, Xu R. [Zn₂(HPO₄)₄][Co(dien)₂]·H₃O: a zinc phosphate with multidirectional intersecting helical channels, Angew. Chem. Int. Ed. 2003,347:4089~4092
- [113] Yaghi O M, O'Keeffe M, Kanatzidis M. Design of solids from molecular building block: golden opportunities for solid state chemistry, J. Solid State Chem. 2000,152:1~2
- [114] Yaghi O M, O'Keeffe M, Ockwig N W et al. Reticular synthesis and the design of new materials, Nature. 2003,423: 705~714
- [115] Oliver S, Kuperman A, Ozin G A. A new model for aluminophosphate formation: transformation of a linear chain aluminophosphate to chain, layer and framework structures, Angew. Chem. Int. Ed. 1998,37: 46~62
- [116] Wei B, Yu J, Shi Z et al. A 3-D open-framework nickel aluminophosphate [NiAlP₂O₈][C₂N₂H₉]: assembly of 1-D AlP₂O₈³⁻ chains through [NiO₅N] octahedral, Chem. Mater. 2000,12:2065~2067
- [117] Wang K, Yu J, Song Y, Xu R. Assembly of one-dimensional AlP₂O₈³⁻ chains to three-dimensional framework MAIP₂O₈·C₂N₂H₉ through transition metal cations (M = Ni²⁺, Co²⁺ and Fe²⁺), J Chem. Soc. Dalton Trans. 2003,1: 99~103.
- [118] Rao C N R, Natarajan S, Choudhury A et al. Aufbau principle of complex open-framework structures of metal phosphates with different dimensionalities, Acc. Chem. Res. 2001,34:80~87
- [119] Corma A, Navarro M T, Rey F et al. Pure polymorphic of zeolite beta synthesized by using framework isomorphous substitution as a structure-directing mechanism, Angew. Chem. Int. Ed. 2001,40: 2277~2280
- [120] Corma A, Rey F, Valencia S et al. A zeolite with interconnected 8-, 10- and 12-ring pores and its unique catalytic selectivity, Nature Mater. 2003,2:493~497
- [121] Castaneda R, Corma A, Fornés V, et al. Synthesis of a new zeolite structure ITQ-24, with intersecting 10- and 12-membered ring pores, J. Am. Chem. Soc. 2003,125:7820~7821
- [122] Feng P, Bu X, Stucky G D. Hydrothermal syntheses and structural characterization of zeolite analog compounds based on cobalt phosphate, Nature. 1997,388:735~741
- [123] Feng P, Bu X, Tolbert S H et al. Syntheses and characterizations of chiral tetrahedral cobalt phosphates with zeolite abw and related frameworks, J. Am. Chem. Soc. 1997,119: 2497~2504
- [124] Bu X, Feng P, Stucky G D. Large-cage zeolite structures with multidimensional 12-ring channels, Science.

1997, 278: 2080~2085

- [125] Akporiaye D E, Dahl I M, Karlsson A et al. Hydrothermalsynthese von zeolithen mit methoden der kombinatorischen, *Chemie Angew. Chem. Int. Ed.* 1998, 37: 609~611
- [126] Karlsson A, Plassen M, Wendelbo R et al. Combinatorial chemistry-The emperor's new clothes?, *Microporous and Mesoporous Materials.* 2001, 48: 367~373
- [127] Klein J, Lehmann C W Schmidt H W et al. Combinatorial material libraries on the microgram scale with an example of hydrothermal synthesis, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998, 37: 3369
- [128] Choi K, Gardner D, Hilbrandt N et al. Combinatorial methods for the synthesis of aluminophosphate molecular sieves, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999, 38: 2891~2894
- [129] Newsam J M, Bein T, Klein J et al. High throughput experimentation for the synthesis of new crystalline microporous solids, *Microporous and Mesoporous Materials.* 2001, 48: 355~365
- [130] Song Y, Yu J, Li G, Xu R et al. Combinatorial approach for the hydrothermal syntheses of open-framework zinc phosphates, *Chem. Commun.* 2002: 1720~1721

第九章 介孔材料

——合成、结构及性能表征

结晶的介孔材料(或有序的介孔材料)是与无序(无定形)介孔材料不同的新材料,是以美国前 Mobil 公司所合成的 M41S 系列材料(MCM-41、MCM-48 等)为代表的新一代介孔和大孔材料.从原子水平看,这些介孔和大孔材料是无序的、无定形的,但是它们的孔道是有序排列的,并且孔径大小分布很窄,是长程有序,是高层次上的有序,因此它们也具有一般晶体的某些特征,它们的结构信息能够由衍射方法及其他结构分析手段得到.

尽管研究有序介孔材料的历史只有十几年,但由于它们的独特结构与性质吸引了许多来自不同研究领域的科学家们,经过不懈的努力已经取得了丰硕的成果.多孔材料合成、结构的多样性和复杂性以及应用的广泛性给开展此项研究的科学工作者留下巨大的拓展空间,愿本章能给有志于介孔材料的研究者以启迪,促进此项科学研究的发展.本章将总结介孔材料在合成、结构、生成机理、组成、形貌及孔径大小控制等方面的研究成果,归纳介孔材料的不同改性处理方法,并讨论介孔材料在不同领域的应用情况.最后简要指出介孔分子筛在发展过程中存在的一些问题及其最新进展情况.为了便于讨论,在表 9.1 中列出了本章所常用到的化合物和试剂的名称缩写(根据多数文献的惯用缩写名称).

如欲对多孔材料有更深入详细的了解,请阅读有关参考文献.本章参考文献除列出与本章内容有关的参考文献之外,还集中列出了一些最为流行的、具有较大影响的、极有参考价值的研究论文^[1~105](按 ISI 被引用总次数排列,截至 2003 年 7 月,均超过百次)、综述文章^[106~151](按 ISI 被引用总次数排列,截至 2003 年 7 月)和新近(2002~2003 年)发表的综述文章^[152~177].注意:作者认为被引用次数并非是衡量论文好坏的惟一标准,并且此排列不具有权威性,也不能保证涵盖全部,况且许多中文期刊不在 ISI 统计范围内.只是因为有关介孔材料的文章、研究论文、专利等文献太多(很快就要突破万篇),许多读者不知道从何开始读起,希望这些按顺序排列参考文献能节省读者时间,按其所需,尽快掌握有关介孔的知识,发现有用的参考文献.

表 9.1 常见试剂及其缩写

名称	缩写	名称	缩写
长链烷基三甲基铵	C_nTMA	正硅酸丙酯	TPOS
十六烷基三甲基铵	CTA, $C_{16}TMA$	正硅酸丁酯	TBOS
十六烷基三甲基溴化铵	CTAB, $C_{16}TMABr$	OCH_2CH_2	EO
十六烷基三甲基氯化铵	CTAC, $C_{16}TMACl$	$OCH_2CH_2CH_2$	PO
双子表面活性剂 $C_nH_{2n+1}N(CH_3)_2(CH_2)_nN(CH_3)_2C_nH_{2n+1}$	$C_{n \rightarrow n}$	$EO_{20}PO_{70}EO_{20}$	P123
二价表面活性剂 $C_nH_{2n+1}N(CH_3)_2(CH_2)_nN(CH_3)_3$	$C_{n \rightarrow 1}$	$EO_{26}PO_{39}EO_{26}$	P85
长链烷基三乙基铵	C_nTEA	$EO_{17}PO_{59}EO_{17}$	P103
非离子表面活性剂 $C_nH_{2n+1}N(OCH_2CH_2)_mOH$	C_nEO_x	$EO_{132}PO_{70}EO_{132}$	P108
正硅酸乙酯	TEOS	$EO_{106}PO_{70}EO_{106}$	F127
正硅酸甲酯	TMOS	1,3,5-三甲苯	TMB

第一节 引言

9.1.1 孔材料

按照国际纯粹和应用化学联合会(IUPAC)的定义,多孔材料(porous material)可按其孔径的大小分为三类:小于 2nm 为微孔(micropore);2~50nm 为介孔(mesopore),介孔的意思是介于微孔和大孔之间;大于 50nm 为大孔(macropore),有时也将小于 0.7nm 的微孔称为超微孔,大于 1 μ m 的大孔称为宏孔.这里给出的分类是基于孔直径,或更随意一点地说为孔宽.其中介孔固体属于纳米材料领域的范畴.实际上我们将要讨论的介孔材料并非完全落在上面所定义的范围,因为通过改变合成条件或经过修饰,材料的孔径很可能略小于 2nm,但材料的物理及化学性质、制备方法、合成策略、生成机理等等都没有发生变化,因此,尽管多数情况下本章所讨论的介孔都在定义范围内,偶尔出现的略小的孔(1.5~2nm)也被称为介孔,而没有加以特别的区分.在讨论介孔与大孔材料时也有类似的情况.

在许多中文文献中,介孔也被称之为中孔,原则上它们没有太大差别,本章使用“介孔”,主要原因是在描述沸石及其他微孔分子筛时,常常将微孔分成三个等级:小孔、中孔和大孔,例如,ZSM-5 分子筛常被归类为中孔分子筛.因此,中孔一词可能会在某种程度上混淆或造成误解.另外,英文中 intermediate pore(中间孔)和 transitional pore(过渡孔)已不再继续被使用.

根据材料的结构特征,多孔材料可以分成三类:无定形、次晶和晶体.最简单的鉴定是应用衍射方法,尤其是 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,结晶固体能给出一套特征的衍射峰.无定形和次晶材料在工业上已经被使用多年,例如,无定形氧化硅凝胶和氧化铝凝胶,它们缺少长程有序(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.结晶材料的孔道是由它们的晶体结构决定的,因此孔径大小均一且分布很窄,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.由于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.

由于多孔材料具有空旷结构和巨大的表面积(内表面和外表面),因而被广泛应用于催化剂和吸附载体中.典型的微孔材料是具有晶态网络状结构的固体材料,沸石是最常见的微孔材料之一.沸石具有许多优点,在吸附、分离和催化领域乃至环境保护和生物技术、光电功能材料等相关方面具有重要的应用.沸石及微孔分子筛都有较规则的孔道.然而,不管沸石及有关的分子筛具有怎样的结构和组成,它们的孔道尺寸都小于约 1.3nm,这一点限制了它们只能用于那些涉及小分子的应用,因而并不适合于对有机大分子或生物大分子的催化与吸附作用.在过去的近 20 年期间,多孔材料的一个重要的研究方向就是努力合成具有较大孔道尺寸的分

子筛.无定形(无序)介孔材料,如普通的 SiO_2 气凝胶、微晶玻璃等,它们的孔径范围较大,但却存在着孔道形状不规则、孔径尺寸分布范围大等缺点.陶瓷、水泥等常见的大孔材料,同样存在着以上缺点.

有序介孔和大孔材料是材料家族中的新成员,是指在三维上高度有序的系列材料,成千上万(甚至上千万)个孔径均一的孔排列有序,可为无机材料或有机高分子材料.无机固体介孔和大孔材料可以是有序的或是无序的,它们被广泛地应用在吸附剂、非均相催化剂、各类载体和离子交换剂等领域.

鉴于本书的内容和性质,本章将只讨论有序介孔和大孔无机固体或无机-有机杂化材料.

9.1.2 介孔材料与有序介孔材料

早期合成多孔 SiO_2 的方法,如气溶胶法、气凝胶法等都无一例外地存在着制备过程难以控制的缺点,因而无法获得孔道形状规整、孔径分布均匀的有序的多孔 SiO_2 材料.沸石在脱铝过程或其他处理过程中能够产生一些介孔,但其孔径大小和数量很难控制.某些黏土和层状磷酸盐的层能够用较大的无机物种(聚合阳离子或硅酯等)撑开,生成介孔材料,尽管黏土和磷酸盐的层(或板)是结晶的,但是柱子

不是非常有规则排列的,因此生成的介孔的尺寸不是均一的,有序程度较低.通过严格控制制备条件,某些具有介孔的氧化硅凝聚或硅铝氧化物凝胶的孔分布可以比较窄,但是这些介孔还是基本上无序的.

但自从 1992 年, Mobil 公司的科学家们(Kresge 等)^[1,2]首次运用纳米结构自组装技术制备出具有均匀孔道、孔径可调的介孔 SiO₂ (MCM-41 等)以来,介孔材料存在的这些缺点正逐步被克服.现今,采用多种纳米结构自组装技术合成结构便于剪裁的多孔 SiO₂ 材料的方法已经成为当今国际上的一个研究热点.

有序介孔材料已经成为最常见的介孔材料.它们是以表面活性剂形成的超分子结构为模板,利用溶胶-凝胶工艺,通过有机物和无机物之间的界面定向导引作用组装成一类孔径在约 1.5nm 至约 30nm 之间、孔径分布窄且有规则孔道结构的无机多孔材料^[148].介孔材料的发现,不仅将分子筛由微孔范围扩展至介孔范围,且在微孔材料(沸石)与大孔材料(如无定形硅铝氧化物凝胶、活性炭)之间架起了一座桥梁.图 9.1 给出了 MCM-41 的孔径分布与典型的多孔材料的比较.

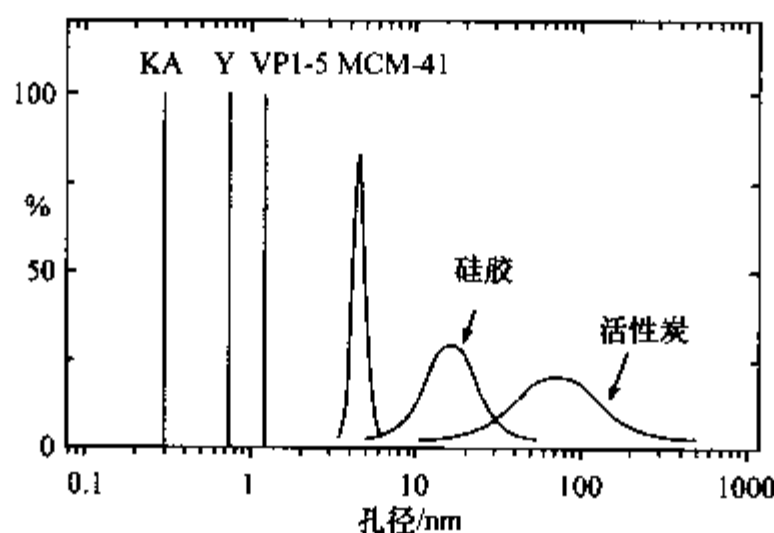


图 9.1 常见多孔材料的孔分布比较

有序介孔材料的合成早在 20 世纪 70 年代就已经开始^[178],日本的科学家们在 1990 年也已经开始了它的合成工作^[16],只是 1992 年 Mobil 公司的 MCM-41 等介孔材料的报导才引起人们的广泛注意,并被认为是有序介孔材料合成的真正开始.他们使用表面活性剂作为模板剂,合成了 M41S 系列介孔材料, M41S 系列介孔材料包括 MCM-41(六方相)、MCM-48(立方相)和 MCM-50 层状结构.图 9.2 为它们的结构简图.

Mobil 公司的科学家们突破传统的微孔沸石分子筛合成过程中单个溶剂化的分子或离子起模板作用的原理,利用一个有序组织的阳离子型季铵盐表面活性剂作模板成功地合成了具有大的比表面积、孔道规则排列并可调节的有序介孔材料系列 M41S(孔径为 1.6~10nm),被人们称为分子筛发展史上的一个里程碑^[179].这个成功可以和 Mobil 公司在 20 世纪 70 年代的另一伟大成果 ZSM-5 合成相提并

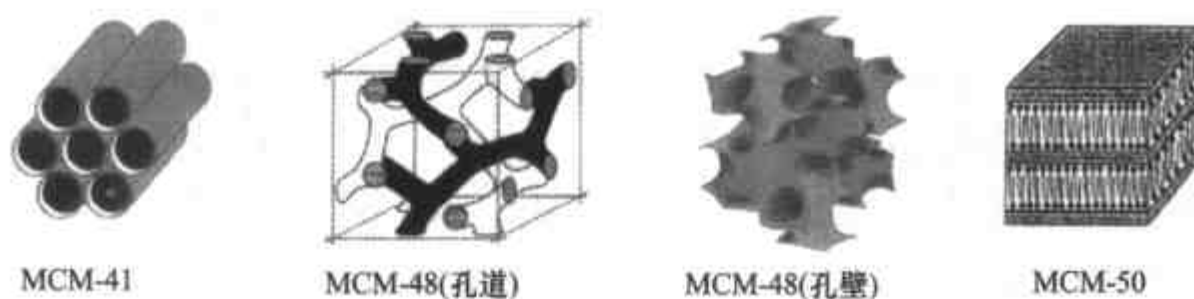


图 9.2 M41S 系列介孔材料结构简图

论. 这两个例子都是通过控制孔道尺寸和形状来得到有分子筛性质的多孔材料. 沸石的微孔将反应物的尺寸大小限制在约 12\AA 以下, 各种孔道修饰改性等工作也受到孔径尺寸的限制而无法实现. 孔径大小在 $15\sim 300\text{\AA}$ 范围内的介孔材料为这些努力提供了新的机会, 使处理大分子或基团和进行生物有机化学模拟等成为可能. 介孔材料的合成成功并不只是得到这些大孔分子筛, 这一突破性的发展使得人们早就有的理想能得以实现, 并激发出新的发明. 不论是理论研究还是实际应用, 都具有重大意义. 因此引起了科学家们的广泛兴趣, 从而掀起了介孔分子筛的研究热潮.

同时这些有序介孔材料也正是许多研究和应用领域所需要的, 是当前具有广泛应用前景的一类新材料, 在分离提纯、生物材料、化学合成及转化的催化剂、半导体、光学器件、计算机、传感器件、药物递送、气体和液体吸附、声学、超轻结构材料等许多研究领域有着潜在的用途, 在化学工业、信息通信工程、生物技术、环境能源等诸多领域具有重要的应用价值. 介孔材料的孔径在很大范围内可调, 故不能为沸石分子筛所代替, 因此, 成为热门研究领域之一.

有序介孔固体是在传统的沸石和分子筛基础上发展起来的, 近年来采用新的制备方法, 使得孔径可在大范围内人为控制, 其中心思想就是采用所谓的模板机制 (template mechanism), 利用表面活性剂形成胶束作为模板. 由于表面活性剂的一端为亲水基, 另一端是疏水基 (亲油基), 亲水基倾向于在水中; 疏水基受水分子的排斥, 倾向于离开水. 与沸石有机模板剂相反, 这些表面活性剂在水溶液中生成复杂的超分子结构, 表面活性剂倾向于聚集形成胶束以降低能量, 胶束的心部为疏水基, 外表为亲水基. 胶束形状主要有球状、柱状及层状. 在较低的表面活性剂浓度时自组结构为胶束, 而高浓度时形成溶致液晶.

合成 M41S 系列介孔材料所使用的表面活性剂是带正电荷的季铵盐, 有一个带正电荷的亲水的头 (季铵盐) 和一个疏水的碳氢长链. 季铵盐表面活性剂与硅酸盐物种一起可自组装成有序结构. 自组装过程与溶致液晶生成过程非常相似. 表面活性剂可以通过焙烧或萃取除去, 从而得到介孔材料.

之后又有各种各样的合成体系和合成途径问世, 尽管制备有序介孔材料的方法不同, 但其核心方法还是溶胶-凝胶法, 基本过程是: 采用表面活性剂为模板剂,

以其形成的超分子结构为模板,通过溶胶-凝胶过程,在无机物与有机物之间的界面引导作用下,自组装成孔径在 2~50nm、孔径分布窄且孔道结构规则有序的介孔材料。

自从 MCM-41(MCM 为 Mobil 公司所合成的孔材料的系列名称,代表 Mobil composite of matter)问世之后,这一个领域已经吸引如此众多的科学家和研究集体,在最初这 10 年多的时间内,各类研究论文、专利、知识介绍、新闻等已近 1 万篇,介孔材料及有关的介观结构的研究已经发展成一个独立的领域。在 M41S 系列从碱性条件下用长链烷基三甲基季铵盐表面活性剂作为超分子模板剂的合成基础上,合成出了一些特殊结构和优异性能的介孔分子筛品种,拓展了模板剂概念,改进了合成工艺。目前,具有周期性孔道的介孔材料可以从不同的条件下合成,合成介质从强酸性到高碱性的非常宽的 pH 范围,合成温度从低于室温到 150℃ 左右,表面活性剂可以是阳离子、阴离子、中性、多电荷、多烷基链,也可以是那些易得的高分子聚合物。很多的新结构和具有新组成的材料被发现,研究较多的氧化硅基材料包括 FSM-16(FSM 代表 folded sheets mesoporous material)、SBA-1(SBA 代表 University of California, Santa Barbara)和 SBA-6($P6_3/mmc$)、SBA-2 和 SBA-12($P6_3/mmc$)、SBA-11($P6_3/mmc$)、SBA-16($Im\bar{3}m$)、SBA-8($C2mm$)和低有序的 HMS(HMS 代表 hexagonal mesoporous silica),MSU-n(MSU 代表 Michigan State University Material),KIT-1(KIT 代表 Korea Advanced Institute of Science and Technology)等等。另外还有许多具有不同结构、组成和来自不同合成体系与合成方法的介孔材料。除此之外,一些控制材料中的介孔或大孔孔径尺寸的方法也被发现,材料的孔径从纳米到微米级可调。

有序介孔材料的结构和性能介于无定形无机多孔材料(如无定形硅铝酸盐)和具有晶体结构的无机多孔材料(如沸石分子筛)之间,以常见的 MCM-41 为例,其主要结构参数为:孔径约 3.5 nm;晶格参数约 4.5 nm;壁厚约 1 nm;比表面积约 1000 m²/g;孔体积(比孔容)约 1 mL/g。由于这类介孔材料大大超出了常规微孔分子筛(孔径 < 1.5 nm 的孔径范围且稳定性好,因此介孔材料的研究和开发对理论研究和实际生产应用均有显著意义)。介孔材料的诱人之处还在于它具有一些其他多孔材料所不具备的优异性质:

- (1) 具有高度有序的孔道结构,基于微观尺度上的高度孔道有序性;
- (2) 孔径呈单一分布,且孔径尺寸可以在很宽的范围内调控(1.3~30 nm);
- (3) 可以具有不同的结构、孔壁(骨架)组成和性质,介孔可以具有的不同形状;
- (4) 经过优化合成条件或后处理,可具有很好的热稳定性和水热稳定性;
- (5) 无机组分的多样性;
- (6) 高比表面,高孔隙率;

(7) 颗粒可能具有规则外形,可以具有不同形体外貌(微米级),并且可以控制;

(8) 在微结构上,介孔材料的孔壁为无定形,这与微孔分子筛的有序骨架结构有很大差别,但是这并不意味着孔壁一定不存在微孔;

(9) 广泛的应用前景,如大分子催化、生物过程、选择吸附、功能材料等。

有序介孔材料能够达到很大的比表面和孔体积,这个是介孔材料的一大优势。无定形孔壁有它的劣势(低的水热稳定性和低的酸强度等,但现在已经有多种改善方法),同时也有它特殊的优势,对结构(孔径、孔的联通、窗口等)的限制较小,容易对材料的结构进行微调,还有就是它对“骨架”(孔壁)原子的限制比沸石小得多,容易掺杂、修饰及扩展到其他化学组成。在合成介孔材料时,人们有意无意地重复着沸石和微孔分子筛合成的历史,从硅酸盐和硅铝酸盐开始,然后是掺杂,再后是氧化物和磷酸盐及其他。值得一提的是介孔材料被推广到那些沸石结构很难和还没有达到的组成和材料:某些金属氧化物甚至纯金属。从材料科学的角度来看,具有周期性结构的介孔材料按它们的组成和结构可以被划分成以下五类:

- (1) 具有不同孔道网络结构、孔尺寸以及孔体积的介孔氧化硅材料;
- (2) 表面改性的介孔氧化硅材料;
- (3) 无机墙中含有有机成分的介孔氧化硅杂化材料;
- (4) 孔壁中含有其他金属(杂原子)的介孔氧化硅材料;
- (5) 非硅基无机介孔材料。

有序介孔材料的迅速发展和不断改进已为它的应用提供了广阔的天地。有关介孔分子筛的合成方法、优异性能及在催化工业中的广泛应用,在参考文献中已有详尽论述,请参见本章参考文献所列的综述文章。

本章的后续部分将详细地介绍介孔材料的合成、结构、组成、性质及应用。

9.1.3 有序介孔材料的合成背景

以 MCM-41 为代表的有序介孔材料的出现及受到各方面的高度重视,并非偶然,是与近年来材料科学和合成化学的发展分不开的,在我们展开详细讨论之前,简要地介绍一下有关的背景材料。

9.1.3.1 纳米材料与纳米科技

纳米材料与纳米技术是近些年来受到若干方面科学家重视的新领域^[180-182]。因为人们已经初步观察到一些纳米材料在光、电、磁、热、力等方面的新现象、新性能。在纳米的这种介观尺度材料中会存在诸多新现象和特殊的性能,为原始创新提供极大的机遇,也引起许多科学家们的探知欲望。

纳米材料是纳米科技的主要基础,它和纳米电子学、纳米生物学、纳米检测与

表征等组成纳米科技的最基本内容,显示出丰富的层次与学科交叉特征.就纳米材料而言,它包括:纳米颗粒、纳米线及纳米管、纳米薄膜、纳米块材、纳米孔材料.纳米材料由于其尺度和结构的特殊性,产生许多独特性能:如巨大的表面、界面、小尺寸效应、量子尺寸效应以及特殊、高效的光学、电学、磁学、热学、催化、分离等性能.

纳米材料科学是一门新兴的并正在迅速发展的材料科学.由于纳米材料体系具有许多独特的性质,应用前景广阔,而且涉及到原子物理、凝聚态物理、胶体化学、配位化学、化学反应动力学和表面、界面科学等多种学科,在实际应用和理论研究上都具有极大的价值,所以成为近些年来材料科学领域研究的热点之一,被誉为“21世纪最有前途的材料”.

至于纳米技术,范围就更宽了.纳米科技是指在纳米尺度(1~100nm)上研究物质的特性和相互作用,发展相应的多学科交叉的科学和技术.纳米科技与信息技术、生物技术将是21世纪的三个支柱技术,在它们的引导下将出现一场产业革命.纳米科技将极大地节约资源和能源,减轻对生态环境的压力,十分有利于实现可持续发展的目标.纳米科技也有利于传统产业的升级换代,促使它们焕发新的青春.因此,纳米科技将持续得到发展,对社会、经济、日常生活、国防等各方面产生日益巨大的影响.

纳米结构组装体系已成为当前纳米材料研究前沿的主导方向.介孔固体和介观结构复合体都属于纳米材料研究的内容.纳米孔材料作为纳米材料的一员,有着独特的地位,整个纳米科技的发展会推动和促进介孔材料的发展.怎样控制这些均一大小的介孔的结构和排列规则已经是新兴的纳米科技中所需要掌握的技术之一.

9.1.3.2 固体无机化合物制备的新进展

固体无机化学是跨越无机化学、固体物理、材料科学等学科的交叉领域,是当前无机化学学科十分活跃的新兴分支学科.近些年来,该领域不断发现具有特异性能及新结构的化合物,一次又一次地震撼了整个国际学术界.

固体无机化合物材料的传统制备方法大多是利用高温固相反应,这些反应难以控制、能耗大、成本高.为此,发展出了其他各种合成方法,如前体法、置换法、共沉淀法、水热法、微波法、气相输运法、软化学法等.其中,近年来提出的软化学合成方法最为突出,它力求在中低温或溶液中使起始反应物在分子态尺寸上均匀混合,进行可控的一步步反应,经过生成前驱或中间体,最后生成具有指定组成、结构和形貌的材料.通过利用软化学与主客体模板化学、超分子化学相结合的技术,正在成为组装与剪裁、实现分子手术的主要手段.

9.1.3.3 软化学

软化学(soft chemistry)是指基于从分子或胶体先驱物出发在较低的温度和压力下制备材料的化学过程. 温和的溶胶-凝胶过程提供了最容易进行动力学控制的反应体系. 因此, 轻微的实验参数变化(如 pH、浓度、温度、溶剂的性质等等)能导致实质上的改变而产生超分子的聚合体. 因此, 可以制备具有各种不同形态、结构和性质的无机或无机-有机杂化的固体材料. 然而, 产生的结构以及它们的有序程度和特性依赖于它们的有机和无机组成及这些成分之间的相互作用与关系. 无机介孔材料的制备可被认为是应用软化学进行纳米结构材料设计合成的最佳实例.

9.1.3.4 超分子与超分子自组装

超分子是两个分子或多个分子通过非共价键的分子间作用力结合起来的物质微粒或聚集体^[183]. 超分子化学则可定义为由多个分子通过分子间较弱的非共价键相互作用而形成的有组织的超越分子的化学^[184,185]. 一般可以分为两类: 一类是由少数受体和授体组分通过分子间缔合和分子识别原理组建成的寡分子, 另一类指数目不定的大量组分自发缔合产生某个特定的物相而形成的多分子实体, 这里特定的物相包括诸如薄膜、层结构、膜结构、囊泡、胶束、液晶相、固态结构等相, 它们或多或少具有确定的微观组织和取决于其组成成分本性的宏观性质.

超分子体系有着独特的界面性质. 超分子生物功能化界面结构的构建在未来的表面科学里将变得非常重要. 重要的研究方向之一是利用可控的化学、形貌及机械性质构建生物功能化界面结构模型, 实现生物材料和生物传感器表面的高级制备. 上述研究领域, 极为重要的组成部分是理解、控制和优化发生在固体材料表面和生物功能化界面的分子相互作用.

组装是一种普遍存在的自然现象, 许多生物大分子如 DNA、RNA、病毒分子和金属酶等都是通过自组装过程, 形成高度组织化、信息化和功能化的复杂结构. 然而生物大分子自组装只是通过较弱相互作用将原子、分子重新排列组合. 生物分子间严密的分子识别功能使其成为非常有发展前途的组装模板, 而且用生物分子模板有可能实现不同纳米团簇间的组装. 在传统的共价键合成方法之外提供了一条新的途径, 自组装的深入研究正带动着化学、物理学和材料学新的发展.

超分子自组装就是通过分子间的一系列构象转变(通过生成化学键的合成不能完成的), 而最终达到有序材料的设计^[186,187]. 超分子有序自组装主要利用分子间的相互作用(氢键、亲水-疏水相互作用、静电作用及范德华力等)为主驱动力, 在适当外场引导下, 分子或微区自发构筑成具有不同长度范围的特殊有序结构和形状的集合体. 一般指同种或异种分子间的长程组织, 它的结构比较稳定, 并能提供特殊的结构和功能, 并具有可逆的性质. 这种可逆性经常由于协同效应及热力学转

变而加强,但经常因为分子识别导向的合成(自合成)及交联而丧失,成为自发的而且不可逆的组装.超分子自组装体系,可以将分子的流动性和有序性结合起来,并在宏观水平上表现出良好的组织能力和功能.自组装机理与分子所处的物理化学环境直接相关.各种物理化学因素的协调与竞争是达到有序自组装的关键,因为相互作用的连接点之间的微小自由能的变化都会导致各种结构状态的出现.因此,自组装的研究能揭示许多制约和控制分子形态、有序组合的物理化学因素,尤其是科学前沿领域超分子自组装的研究所发现的新现象及由此形成的新理论和自组装控制技术能够为高级材料结构、功能和合成的研究提供许多启示和信息.

9.1.3.5 纳米结构自组装技术

纳米自组装技术^[188]是指通过比共价键弱的和方向性较小的键或作用力,如离子键、氢键及范德华力的协同作用,自发的将分子组装成具有一定结构的、稳定的、非共价键结合的纳米级聚集体.自组装过程的完成一般需要以下三个步骤:首先,通过有序的共价键合成具有确定结构的中间体;然后通过氢键、范德华力和其他非共价键之间的相互作用形成大的、稳定的聚集体;最后,以一个或多个分子聚集体或聚合物为结构单元,重复组织排列制得所需的纳米结构.

目前纳米团簇超分子化学组装方法可分为两类:一类是利用胶体的自组装特性使团簇组装成胶态晶体,得到二维或三维的纳米团簇超晶格;另一类是利用纳米团簇与组装模板之间的分子识别来完成纳米团簇的组装.

众所周知,胶体具有自组装的特性,而纳米团簇又很容易在溶剂中分散形成胶体溶液,因此,只要具备合适的条件,就可以将纳米团簇组装起来形成有规则的排布.如果将纳米团簇“溶解”于适当的有机溶剂中形成胶体溶液,就可进一步组装得到纳米团簇的超晶格.这一自组装过程所需要的条件是:(1)硬球排斥;(2)统一的粒径;(3)粒子间的范德华力和体系逐渐地趋向于稳定.其中条件(1)和(3)是纳米团簇胶体溶液体系本身固有的性质,条件(2)主要通过纳米团簇制备条件的控制和适当分离方法的应用来实现,因此实际上组装过程中的可操作因素主要是胶体溶液体系稳定性的控制.影响体系稳定性的重要因素包括粒径、团簇包敷分子的性质、溶剂的种类和纳米团簇的“浓度”等.因为组装过程中分子识别作用较弱,所以这类组装过程都较难控制,对组装条件的要求非常严格.但用胶体溶液的方法可以组装得到三维超晶格,这是其他方法很难做到的.

利用模板法组装纳米颗粒时,由于选定的组装模板与纳米颗粒之间的识别作用,而使得模板对组装过程具有指导作用,组装过程更完善.所选用的模板可以是固态高分子膜模板、单分子膜模板、简单有机分子模板、生物分子模板、混合模板等.

若要使制得的纳米结构能够稳定地存在,必须满足以下两个条件:第一,要有

足够数量和强度的非共价键存在以保持体系的稳定;第二是分子之间这种以非共价键相结合的力要大于它们与溶剂之间的作用力,以保证聚集体不会解离成无序结构.

纳米自组装技术是当今引人瞩目的前沿合成技术,某些介孔 SiO_2 材料的合成^[165]也属其中方法之一.

9.1.3.6 生物矿化与仿生合成

生物矿化是指有生物体参与的形成矿物质的过程^[189].生物矿化区别于一般矿化的显著特征是通过有机分子(或生物分子)和无机物离子(或其他物种)在界面处的相互作用,从分子水平控制无机矿物的成核和生长,从而使生物矿物具有特殊的从纳米到微米的多级结构和组装方式.生物矿化中,有机物对无机物的形成起模板或导向作用,使无机矿物具有一定的结构、取向、尺寸和形状.生物矿化过程涉及到以下几个阶段:(1)有机大分子预组织.在矿物沉积前或过程中构造一个有组织的反应环境,该环境决定了无机物成核的位置和生长的取向.在实际的生物体内矿化中有机质是处于动态的.(2)界面分子识别.在已形成的有机大分子组装体的控制下,无机物从溶液中在有机/无机界面处成核.分子识别表现为有机大分子在界面处通过几何特征、静电势互相作用、极性、立体化学因素、空间对称性和基质形貌等方面影响和控制无机物成核的部位、结构和组成的选择、矿物的取向及形貌.(3)生长调制.无机相通过生长进行组装得到亚单元,同时形态、大小、取向和结构受到有机分子组装体的控制.(4)细胞加工.在细胞参与下亚单元组装成高级结构.该阶段是造成天然生物矿化材料与人工材料差别的主要原因.

生物矿化氧化硅在各种单细胞藻类、细菌、海绵、原生动物和高等植物体内均有一定程度的存在.

宏观材料的功能性很少是由纯化学组分表达和体现的.许多生物天然材料都是各种分子或纳米结构体的聚合体,通过无机晶体或者无定形材料与有机分子作用形成,例如骨头、软骨组织、贝壳和树叶等.材料的分子操作意味着借助有机分子控制无机凝聚态纳米结构材料的形成.

生物组织合成的大部分生物矿物,从纳米尺度到宏观尺度是高度有序的,从而构成具有复杂形态的高级结构,人类在无机材料合成上仍然远远落后于自然界的各种生物组织.生物矿化过程给无机材料的合成以重要的启示:利用有机物的自组装体,无机先驱物在自组装聚集体与溶液相的界面处发生化学反应,在自组装体的模板作用下,形成无机-有机复合体,将有机物模板去除后即得到有组织的具有一定形状的无机材料.由于表面活性剂在溶液中可以形成胶束、微乳、液晶、囊泡等自组装体,因此用作模板的有机物往往为表面活性剂.还有利用生物大分子和生物中的有机质作模板.这种模仿生物矿化中无机物在有机物调制下形成过程的无机材

料合成,称为仿生合成(biomimetic synthesis),也称有机模板法(organic template approach)或模板合成(template synthesis).近几年无机材料的仿生合成已成为材料化学研究前沿和热点,已经形成一门新的分支学科——仿生材料化学(biomimetic materials chemistry).

仿生合成得到的材料被称为仿生矿物(biomineral)^[190],是近年来涌现的崭新材料体系.它们可以在纳米尺寸到宏观范围(微米级或更高)内结合组装成为形状复杂的结构,诸如螺旋形、盘状、球形或骨架状等,但作为其结构的无机组成部分往往不是典型的晶体(多为无定形),并且可以不按照晶体的几何构造规律生长,而往往形成超分子结构.有些合成过程类似于自然界中具有优异性质的材料的形成(如牙齿、骨头、贝壳等).仿生矿物的出现,扩展了无机固体造孔合成领域,并提出了诸如自组装、生物模拟、形貌形成等一系列概念.仿生合成技术可以使材料具有独特精致的微观结构,进而改善材料的性能,使其可能在大分子择形催化、合成纳米结构半导体、生物分子分离、生物医学及形态形貌学研究等方面有更广泛的应用.仿生矿物合成的本质是利用有机超分子体系来控制无机材料的合成过程,借助有机-无机的界面作用达到调控无机材料结构形貌的目的.

介孔材料合成在许多方面都与传统的液晶和生命科学相类似,介孔材料合成使用的表面活性剂通常有一个或多个极性头和一条无极性长尾巴,而生命科学通常涉及到的磷脂类化合物(lipid)有两个长尾巴,液晶材料在长尾巴上需要特殊的基团(一般含有苯环).

9.1.3.7 双亲性分子、表面活性剂分子与溶致液晶

双亲性分子(两亲性分子 amphipathic molecule)是由亲水(极性头)和疏水(非极性尾巴)两部分组成.表面活性剂(surfactant)是两亲性分子的一种.溶致液晶是由符合一定结构要求的化合物与溶剂组成的液晶体系,因此它由两种或两种以上的化合物组成.溶致液晶大都是双亲性分子(或表面活性剂)和极性溶剂两种组分组成,最常见的溶剂是水.

在界面上,双亲性分子可以调节自己的取向和形态以降低烃链(疏水链)与水之间的相互作用.空间效应、熵的相互作用和分子间相互作用力(亲-憎溶剂作用、静电作用、氢键等)的结合使界面上双亲性分子浓度大于溶液中双亲性分子浓度,分子聚集在水的表面,也有部分双亲性分子在水中形成热力学上稳定的超分子结构:简单的胶束.因此当浓度达到某一临界值,不但表面上聚集的双亲性分子增多而形成单分子层,溶液中的双亲性分子将聚集成由数十个到上百个(或更多)分子组成胶束.胶束能用亲水的头部极性基有效地把疏水尾链包围起来,使之与周围水相隔离,形成化学势最小的双亲性分子集合.胶束可以是球状、层状和柱状.与这些超结构有关的主要参数有:(1)有机链的疏水作用;(2)分子的排列受到分子的几

何形状的限制;(3)不同聚集体之间的分子交换;(4)排列的热焓和熵;(5)极性头之间的静电排斥作用。

形成胶束的最低浓度被称之为临界胶束浓度(cmc)。处于胶束内层的疏水尾链呈流动状态(类似于液体),溶液中双亲分子和胶束中双亲性分子处于动态平衡。因此,胶束的形态、大小和分子数目随温度的改变可以有起伏涨落。只有胶束的形成还不足以使溶液成为液晶相,逐渐增加双亲性分子浓度,能增加溶液中胶束的数量,并改变胶束的形状,双亲分子浓度高到一定时,这些胶束在溶液中排列成液晶相,并且液晶相的结构可以随双亲分子的浓度而改变。自组装得到的结构类型不仅取决于两亲分子的结构、性质和体系组成,而且还依赖于盐浓度、非极性液体的性质以及诸如温度等外部条件。

溶致液晶是双组分体系,其长程有序的形成与溶剂(水)有关。溶致液晶中引起长程有序的主要原因是溶质和溶剂之间的相互作用,溶质间的相互作用是次要的,这一点与依靠分子间相互作用力来使之形成有序态的溶质液晶或其他有序凝聚态的稳定态不同。没有双亲性分子的疏水作用是不能形成稳定液晶相的,甚至不能形成胶束。

利用有机表面活性剂作为几何构型模板剂,通过有机-无机离子间的静电作用,在分子水平上进行自组装合成,并形成规则的纳米级异质复合结构,是实现对材料进行裁减的有效途径。

第二节 有序介孔材料的合成特征与生成机理

9.2.1 介孔材料合成的基本特征

典型的介孔材料合成可分成以下两个主要阶段:

(1) 有机-无机液晶相(介观结构)的生成是利用具有双亲性质(含有亲水和疏水基团)的表面活性剂有机分子与可聚合无机单体分子或齐聚物(无机源)在一定的合成环境下自组织生成有机物与无机物的液晶织态结构相,而且此结构相具有纳米尺寸的晶格常数。

(2) 介孔材料的生成是利用高温热处理或其他物理化学方法脱除有机模板剂(表面活性剂),所留下的空间即构成介孔孔道。

表面活性剂既可以是阳离子型的,又可以是阴离子型的,甚至还可以是中性的。其中以阳离子型的季铵盐类表面活性剂最为普遍,例如十六烷基三甲基氯化铵(CTAC)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)等,对应的阴离子为卤离子或氢氧根等。单体或齐聚物(寡聚体)是那些可以在一定条件下(浓度、温度、压力、pH值等)聚合成无机陶瓷、玻璃等凝聚态物质的无机分子(有时在聚合之前需要解聚、水解等过程)。例如正硅酸乙酯(TEOS)、钛酸丁酯、硅溶胶、硅酸钠、无定形二氧化硅等。

从以上的方法可以看出:介孔材料的合成具有操作简单,可控性强的特点.合成操作虽然简单,但却包含着复杂多样的反应和组装过程.合成过程所涉及的三个主要组分是:用来生成无机孔壁无机物种(前驱物)、在组装(介观结构生成)过程中起决定性导向作用的模板剂(表面活性剂等)和作为反应场所(介质)的溶剂,图 9.3 给出了反应体系主要组分及其主要相互作用的示意图.这三个主要组分之间的相互作用是介孔材料形成的根本所在,任何两个组分之间都有强烈的相互作用.模板剂(表面活性剂)与溶剂(水)之间的作用已经有详细的研究,表面



图 9.3 介孔材料合成中各组分之间的关系

活性剂分子在水中会自组成有序结构,自组过程与温度、浓度、添加剂(包括无机物种)等因素有关,表面活性剂的自组过程和生成的结构对介孔材料的合成有很强的指导意义.无机物种与溶剂之间的相互作用则是在一般无机反应和合成中所常见的,如果无机物种为烷氧化物(如 TEOS),则与水之间的反应为典型的溶胶-凝胶(sol-gel)过程,此过程与介质的 pH 值、催化剂、有机添加剂、反应条件(温度、时间等)有关,很大程度上为动力学控制过程.模板剂与无机物种之间的相互作用是能否形成稳定的杂化介观结构的关键,只有合适类型和强度的相互作用才能促使具有介观结构的固体形成.在同时含有三个主要组分的合成体系中,它们之间的相互作用更为复杂,有些作用或反应是相互促进或制约的,模板剂的共组会使(在无机-有机界面)无机物种的浓度增大利于缩聚反应的发生,而无机物种的缩聚和固体无机网络(孔壁)的生成能够将由模板剂为主体的介观结构固定住(即使是不十分稳定或介稳结构),阻碍形成热力学最稳定相(对于表面活性剂来说)的过程.成功的介孔材料合成是三个组分(以及其他辅助组分)相互作用和反应过程平衡的结果.

在讨论具体介孔材料的结构、性质和应用之前,让我们了解一下介孔材料合成所涉及到的反应历程和生成机理,这有助于理解介孔材料的结构和合成,并且这是掌握合成和控制产物性质所必需的.

9.2.2 六方结构介孔材料的发现:历史与经验

现在有据可查的最早合成有序介孔材料的文献是美国专利第 3556725 号^[191].此专利最早于 1969 年 2 月申请,1971 年 1 月批准.此专利的最初目的是制备荧光灯管的涂料(荧光粉)中的成分之一:低密度二氧化硅.为了达到他们的目的,发明者(Chiola 等)采用 TEOS 为硅源,让其在氨水中水解,并加入长链烷基三

甲基铵,以得到低密度($6 \sim 23 \text{ lb/ft}^3$ ¹⁾)二氧化硅.他们使用了一系列不同链长的铵盐,发现都能起作用,其中 CTAB 和 CTAC 效果最好.他们使用的反应条件是室温下 1.5h,然后 70℃ 蒸发掉乙醇和水进行干燥.1997 年 Renzo Di 等^[178]发现此文献并进行了重复,采用 XRD、TEM 和氮气吸附对产物进行了表征,结果发现产物为高质量的、有序的、具有六方结构的介孔材料.

专利文献由于侧重于商业价值和不太注重科学性,而不被多数科学研究工作者所注意.但此专利作为众多参考文献中之一,被研究二氧化硅的最经典著作——Iler 的《二氧化硅的化学》所引用(第 562 页)^[192];阳离子表面活性剂被吸附于氧化硅的表面并促进凝聚,此法被用于从 TEOS 在氨水溶液中水解制备纯二氧化硅,产物的密度约为 0.1 g/cm^3 .

出于原始发明者的最初企图,他们除密度以外,没有对产物进行任何其他表征,也没有对产物的结构和物理化学性质以及所用的合成方法进行更高层次的描述,因而,此工作几乎无人知晓,被遗忘近 30 年.

1990 年,日本早稻田大学黑田一幸教授(Kazuyuki Kuroda)报道了三维“微孔” SiO_2 材料^[16],这就是后来著名的 FSM-16^[14]或 KSW-1 介孔材料,并在后来的研究文章中提出了新的转化机理:硅酸盐片迭机理(参见 9.2.4 节的论述).他们最初的目的是制备层柱状分子筛,使用单层硅酸盐水硅钠石(kanemite)为主体,其原因是因为水硅钠石的单层硅酸盐能够变形,可能得到较为规则的层柱分子筛.他们使用不同链长的烷基三甲基铵将水硅钠石的层撑开(65℃ 反应一周),结果发现在与有机铵的交换过程中,氧化硅层聚合生成三维具有“微孔”的氧化硅骨架,表面积约为 $900 \text{ m}^2/\text{g}$.孔径(2~4nm)随有机铵的链长(从 C_{12} 到 C_{18})而变化.XRD 结果表明产物在低角度具有两个衍射峰,对于十二烷基三甲基铵,3.7nm 的宽峰被认为是来自具有三维结构的产物,3.1nm 的峰被认为是有机铵撑起来后的、没有层间聚合的层状复合物.长时间反应后,3.1nm 的峰会消失,而 3.7nm 的峰增高.²⁹Si-NMR 结果(Q3 和 Q4 的比例)证实硅酸盐发生了缩聚,焙烧后的样品的 TEM 像中依然可见条状结构(层状,仔细观察会发现层间有不规则的间隔).不长时间之后,他们又发表了上述三维微孔氧化硅的三甲基硅烷化的结果^[193].在 MCM-41 发表后不久,他们对此合成进行了(条件稍加改变)重复(70℃ 反应 3h)^[14],(以 CTAB 作为模板剂为例)得到了完美的六方结构(基于 TEM 和 XRD 结果),与 MCM-41 相比,几乎没有差别.

即使是现在,我们仍然看不出明显的根本过失所在.但事实上,他们与一个可以堪称为伟大的发明(或发现)失之交臂.

Mobil 公司的科学家们于 20 世纪 80 年代末发现了有序介孔材料,早在 1990

1) lb, ft 均为非法定单位, $1 \text{ lb} = 0.453592 \text{ kg}$, $1 \text{ ft} = 3.048 \times 10^{-1} \text{ m}$, 下同.

年初就开始申请一系列专利,在他们最初的几个美国专利^[194~196]被批准之后(为公司确保其可能的商业价值),1992年下半年,在“Nature”杂志上发表了他们著名的论文《液晶机理合成有序的介孔分子筛》^[1]。在短短的论文中,展示出极具说服力的实验证据:含有近六角形状的 MCM-41 的 SEM 照片、显示 MCM-41 结构的大面积 TEM 成像、证明六方结构的电子衍射、MCM-41 和 MCM-48 的 XRD 谱图以及指标化结果、具有规则介孔特征的氮气吸附等温线、并提出了液晶模板的概念。紧随其后的论文^[2]更加全面地、详细地对合成和性质表征进行了描述。

让世人立刻承认这些概念并非容易, Mobil 公司的科学家们在外界的帮助下,经过他们自己的努力,掀起了介孔材料研究的浪潮,使介孔材料在材料研究领域得到了一个极重要的地位。Mobil 公司的科学家们在最初的几年中,利用一切机会来展示宣传他们的成果:在各种学术会议上的报告、频繁地在各地的大学和研究单位进行学术报告和演讲,并且就某些细节问题继续发表论文进行阐述。新颖的模板概念激起人们的好奇心和求知欲,各种机理的提出与争论是推动介孔材料研究快速发展的一个重要力量。将具有独特结构的新材料应用到自己的研究领域和通过这些材料来实现自己的设想或理论,是推动介孔材料研究的又一动力。

以上的有关介绍也许与我们的介孔材料学习或研究工作无关,但是对于成功的材料研究者,需要勤奋的努力,还需要掌握实验技术和分析方法、提高理论水平、更新和接受新概念等等,更需要环境和社会的协同作用。现在,让我们回来继续讨论介孔材料生成过程的协同作用以及有关的背景和相关的知识。

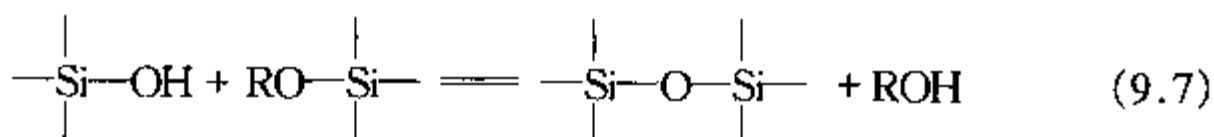
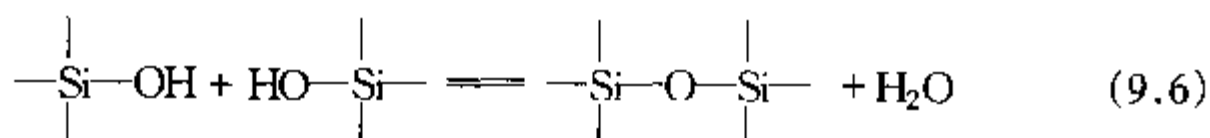
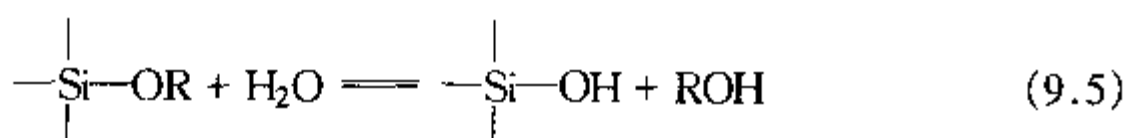
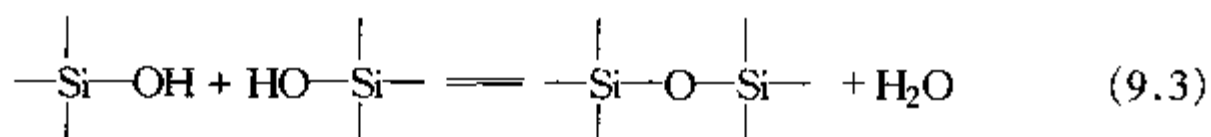
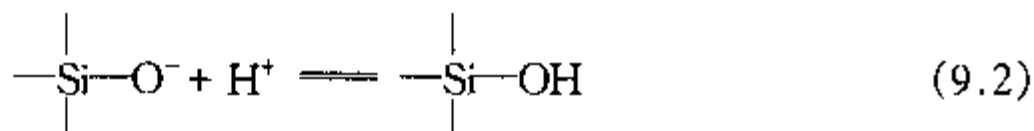
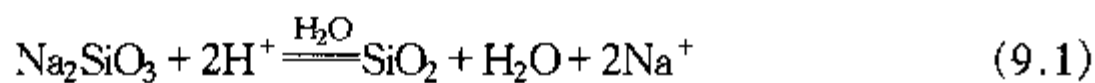
9.2.3 介观结构组装体系:有机和无机之间的相互作用方式

9.2.3.1 合成所涉及的溶胶-凝胶过程

二氧化硅介孔材料是最为常用和最经典的,因此,让我们以二氧化硅为例,对溶胶-凝聚过程进行非常简要的概述。在水溶液中,硅酸物种(溶液中、胶体、凝胶表面)的等电点在 $\text{pH}=2$ 左右(与浓度及其他溶液组分有关),在此 pH 值下,硅酸物种为中性,小于此 pH 值,硅酸物种带正电荷,而大于此 pH 值,硅酸物种带负电荷^[192]。

当酸化碱性的硅酸盐水溶液时,会产生无定形二氧化硅[反应(9.1)]。涉及到两类化学反应:中和硅酸盐产生硅酸[反应(9.2)],以及随后的硅酸聚合反应[反应(9.3)]。另一产生无定形二氧化硅的途径是烷氧硅烷(如正硅酸乙酯)与水的反应[如反应(9.4)所示],首先是烷氧硅烷的水解生成硅酸[反应(9.5)],生成的硅酸与另一硅酸聚合[反应(9.6)]或与烷氧硅烷聚合[反应(9.7)]。整个反应过程是最初聚合成可溶的高分子量的聚硅酸盐(即溶胶),然后这些聚硅酸盐进一步聚合生成三维网络,网络中的孔由溶剂填充(即凝胶),此过程就是应用很广泛的溶胶-凝胶(sol-gel)过程,此过程与介质的 pH 值关系很大,不同的 pH 值(大于或小于等电点

时)硅酸缩聚的机理不同,缩聚速度也依赖于 pH 值和催化剂(常见的催化剂有酸、碱、氟离子)。



选择无机物种的主要理论依据是 sol-gel 化学,即原料的水解和缩聚速度适当.根据目的介孔材料的孔壁(“骨架”)元素组成,无机物种可以是直接加入的无机盐,也可以是水解后可以产生无机低聚体的有机金属氧化物,如 TEOS, Al(i-OPr)_3 , Ti(OBu)_4 或 Nb(OEt)_5 等.

根据溶液相 pH 值的不同,介孔分子筛的合成可以在酸性介质(如 $\text{pH} < 2$)或碱性介质(如 $\text{pH} > 10$)中进行.对于使用传统的表面活性剂 C_nTMA 为模板剂的合成,酸性条件有利于介孔结构(或介观结构 mesostructure)单元组装成具有一定形状(如膜或纤维等)的介孔材料,而碱性条件有利于合成高规整度(能够给出高质量的 XRD 谱图)的产物.

9.2.3.2 介孔组装体系:有机模板剂和无机物种之间的相互作用方式

在介孔材料合成中,有机模板剂和无机物种之间的相互作用(如电荷匹配)是关键^[120],是整个形成过程的主导,那么任何形式的无机和有机的组合都是可行的.据此,Stucky 等探索了不同的无机-有机组合,提出了具有普遍性的合成原理^[5].运用这个合成原理,许多新的介孔材料被合成出来,也不断地有新的组合途径被发现.

不同介孔组装体系(合成路线或合成途径)中存在的共同点是有机相和无机相之间存在界面组装作用力.根据表面活性剂以及无机物种带电性质的不同类型,对

应着不同的界面作用力,可以将自组织反应(合成路线)分成以下几类(见表 9.2),对同一类型的界面作用力,调变其相对大小也可发展成不同的合成路线. I 表示无机物种(可以是带正电荷 I^+ 、负电荷 I^- 或近中性 I^0); S^+ 表示阳离子表面活性剂,如长链烷基季铵盐、长链烷基吡啶型或阳离子双子型(Gemini 型)等; S^- 表示阴离子表面活性剂,如各种盐型(如羧酸盐、硫酸盐等)和酯盐型(如磷酸酯、硫酸酯等);

表 9.2 不同类型的无机物与表面活性剂的相互作用方式概述

表面活性剂 S(或 N) 无机前驱体 I	相互作用力类型	例子(结构)
阳离子表面活性剂 S^+ 阴离子型无机前驱体 I^-	$S^+ I^-$ 静电力	MCM-41 和 FSM-16 (六方)、MCM-48 (立方)、SBA-2 (六方-立方) 氧化钨(层状、六方)、氧化铈(V) (层状、六方、立方)、硫化锡(层状)、磷酸铝
阳离子表面活性剂 S^+ 过渡离子 X^- 阳离子型无机前驱体 I^+	$S^+ X^- I^+$ 静电力	SBA-1 (立方 $Pm\bar{3}n$)、SBA-2 (六方-立方)、SBA-3 (六方)、二氧化锆(层状、六方)、二氧化钛(六方)、磷酸锌
阳离子表面活性剂 S^+ 氟离子 F^- 中性型无机前驱体 I^0	$S^+ F^- I^0$	氧化硅(六方)
阴离子表面活性剂 S^- 阳离子型无机前驱体 I^+	$S^- I^+$ 静电力	Mg, Al, Ga, Mn 等氧化物(层状)、氧化铝(六方)、氧化镓(六方)、氧化钛(六方)、氧化锡(六方)
阴离子表面活性剂 S^- 过渡离子 M^+ 阴离子型无机前驱体 I^-	$S^- M^+ I^-$ 静电力	氧化锌(层状)、氧化铝
非离子表面活性剂 S^0 中性型无机前驱体 I^0	$S^0 I^0$ 氢键	HMS (接近六方)
非离子表面活性剂(胺) N^0 中性型无机前驱体 I^0	$N^0 I^0$ 氢键	MSU-X (接近六方)、氧化物(Ti, Al, Zr, Sn 六方)
非离子表面活性剂 S^0 过渡离子 X^- 阳离子型无机前驱体 I^+	$(S^0 H^+) X^- I^+$	SBA-15 (六方)
非离子表面活性剂 N^0 氟离子 F^- 阳离子型无机前驱体 I^+	$N^0 F^- I^+$	氧化硅(六方)
非离子表面活性剂 S^0 过渡离子 M^+ 中性型无机前驱体 I^0	$(S^0 M^{*+}) I^0$	含有金属的氧化硅(六方、立方)
表面活性剂 S 无机前驱体 I	SI 共价键(配位键)	Nb, Ta (六方) 氧化物

S^0 表示非离子表面活性剂,如非离子 Gemini 型、长链烷基伯胺和二胺等; X^- 表示 Cl^- , Br^- 等; M^+ 表示 Na^+ , H^+ 等.除上述几种低分子量的表面活性剂外,两性表面活性剂也可以作为模板剂.常用的高分子量的表面活性剂主要为嵌段共聚物,如聚氧乙烯-聚氧丙烯-聚氧乙烯(PEO-PPO-PEO).

为了生成介孔材料,调整表面活性剂极性头的化学性质以适应无机组分是很重要的.图 9.4 描述了常用的几种无机-有机相互作用方式(合成路线).在水溶液中,特定的 pH 值范围内,低寡聚的无机阳离子或阴离子能进一步聚合,在碱溶液中合成硅酸盐介孔材料过程中氧化硅物种是低寡聚的硅酸根阴离子,因此使用表面活性剂阳离子 S^+ 来使带负电荷的无机物种 I^- 有序化,这种有机-无机的介孔结构被称为 S^+I^- 结构(通过 S^+I^- 作用).由此出发,其他作用方式被陆续发现. S^-I^+ 结构的例子是阳离子的高聚的铝 keggin 离子与阴离子表面活性剂如烷基磺酸盐相互作用.相同的种类电荷有机-无机组合也是可能的,但是需要一相反电荷离子存在来平衡二者的电荷,例如, $S^+X^-I^+$ 介孔材料结构,这里 S^+ 是季铵盐表面活性剂, X^- 是 Cl^- 等卤素离子, I^+ 是在强酸性溶液中的带正电荷的氧化硅物种.更确切

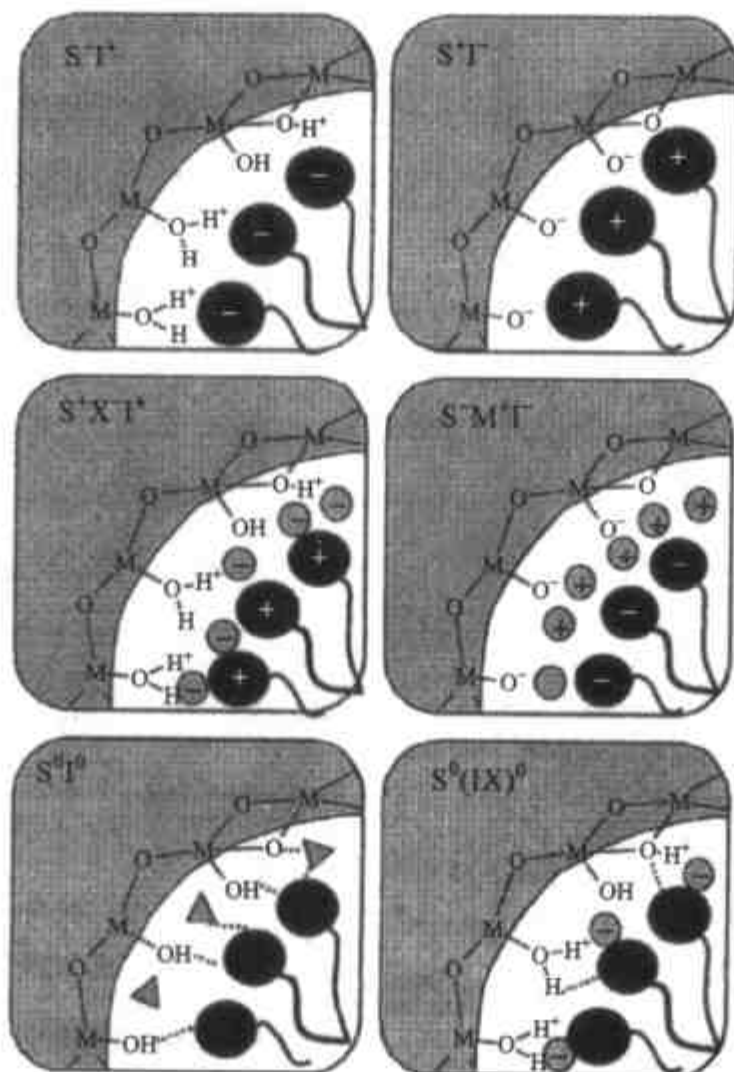


图 9.4 几种主要的无机物与表面活性剂的相互作用方式示意图^[139]

(短虚线代表氢键,只有 S^0I^0 中画出了溶剂▲)

地说这种组合就是描述强酸性介质中合成全硅介孔材料,开始是 $S^+ X^- I^+$ (如 $CTMA^+ Cl^- SiO^+$ 和 $CTMA^+ NO_3^- SiO^+$)^[106], 然后逐渐变成结构接近 $IX^- S^+$ 的产物. 与此相对应的是 $S^- M^+ I^-$ 组合方式. 在基本上没有电荷参与的介孔结构也能生成, $S^0 I^0$ 组合是使用中性的有机胺表面活性剂 S^0 或非离子的聚乙二醇氧化物表面活性剂 N^0 作为模板剂(实际上,非离子表面活性剂在中性介质中带有少量的正电荷,而硅酸盐物种在 $pH > 3$ 左右则带有一定量的负电荷),此法能用来合成氧化硅、氧化铝、氧化钛等介孔材料. 在这种情况下,中性表面活性剂 S 与中性无机物种 I 之间的界面存在氢键作用,它们之间的作用力很弱,这允许使用有机溶剂从产物中直接萃取中性的模板剂(代替高温焙烧法). 与以电荷静电作用为驱动力得到的介孔硅材料相比,由中性路线制得的介孔硅的孔壁原子具有非常好的均一性,但是孔道分布表现为长程无序胶束、液晶、乳状液、微孔或囊胞等不同相态的形成过程. 有机和无机之间的作用也可以是通过共价键联接 $S-I$, 例如,乙氧基铈(V)与长链烷基胺在无水条件下反应生成过渡金属氧化物介孔结构. 另一个 $S-I$ 方法是使用(极性头部分)含硅的表面活性剂作为模板剂与来自其他硅源的氧化硅物种反应生成介孔材料.

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

虽然从 MCM-41 的发现到现在已有十多年的时间了,但对于介孔结构的形成机理仍存在争论,达到完全理解介观结构的生成还相距甚远. 关于有序介孔材料的合成机制的观点目前有多种:Beck 等^[2]提出的液晶模板机理(liquid-crystal templating, LCT), Monnier 等^[3]提出的电荷密度匹配机理,霍启升^[5,8]等依据表面活性剂和无机物种间的各种不同相互作用提出的广义液晶模板机理, Inagaki 等^[14]提出的硅酸盐片迭机理,以及 Attard 和 Antonietti 等人的真正液晶模板机理^[16,88,197]. 所有这些机理在一定程度上都来自最具有代表性的、Mobil 的科学家们最早提出的两种可能机理^[2,198,199]:液晶模板机理和协同作用机理(见图 9.5),

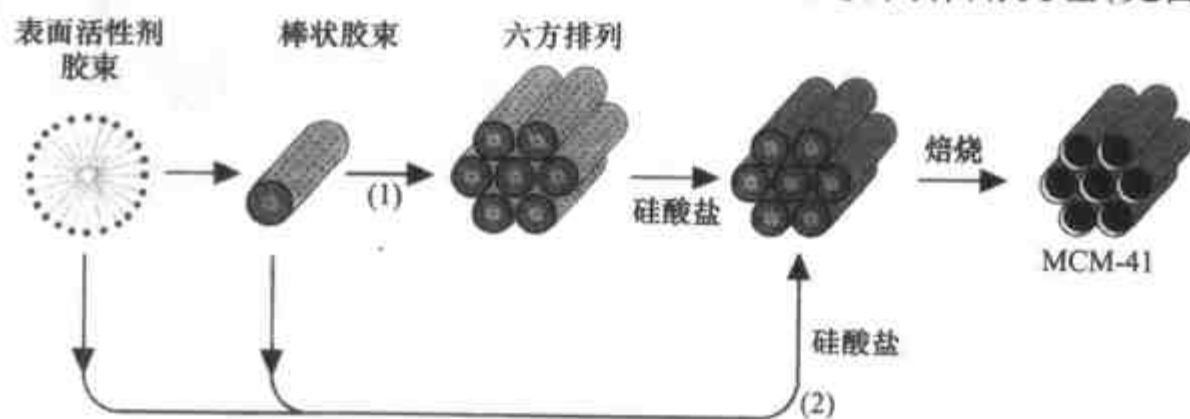


图 9.5 Mobil 公司提出的 MCM-41 的两种形成机理

(1)液晶模板机理;(2)协同作用机理^[2].

它们的实验基础是碱性条件下介孔分子筛(MCM-41, MCM-48 和 MCM-50)的合成,其他机理都可以被认为是这两个机理的补充、改进、完善和细节描述.

9.2.4.1 介孔材料合成的特点:超分子模板

MCM-41 合成区别于传统分子筛合成的最大特点是所使用的模板剂不同,传统沸石或分子筛的合成是以单个有机小分子或金属离子为模板剂,以 ZSM-5 为例,所用典型模板剂为四丙基铵离子,晶体是通过硅酸盐在模板剂周围的缩聚形成的.而 MCM-41 的合成则不同,它是以大分子表面活性剂所形成的超分子结构为模板,模板剂分子的烷基链一般多于 10 个碳原子.

9.2.4.2 表面活性剂、胶束及液晶

现在以 $C_{12}EO_8$ 为例,让我们看一下 $C_{12}EO_8$ 在水溶液中形成溶致液晶相的相图^[200](见图 9.6),生成的液晶相与温度及表面活性剂的浓度有关,当浓度非常低的时候,生成理想溶液 W,浓度超过 CMC(临界胶束浓度)时,开始生成胶束 L_1 ,随着浓度提高,先生成以球型胶束为基元、按立方排列的液晶相 I_1 ,随后转为平面六方相 H_1 ,然后是立方相 V_1 ,最后为层状相 L_α ,S 为未溶解的表面活性剂,符号的下角标 1 是指正常胶束(极性头朝外,水包油),对于反胶束(极性头朝里,油包水)则用下角标 2 表示.其他表面活性剂在水中或是在其他极性溶剂中的相行为与此相似,有着同样的顺序,只不过各相区的大小有很大的差别,甚至有的相可能消失或有另外的相出现,在不同的文献中所使用的符号也不相同.例如,图 9.7 为 CTAB-水体系相图,临界胶束浓度又可细分为 CMC1(球形胶束)和 CMC2(柱形胶束).注意:相图中的相的边界线位置不一定很准确,共生区也没有表示出来.

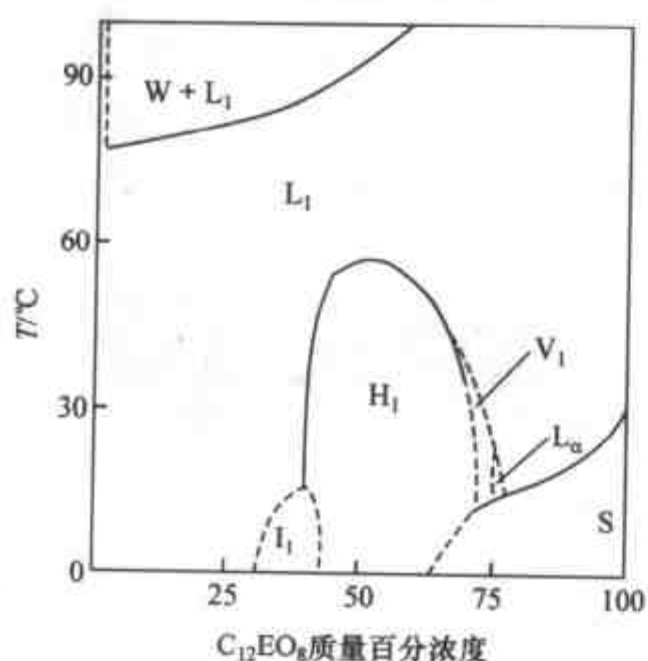


图 9.6 $C_{12}EO_8$ -水体系相图^[200]

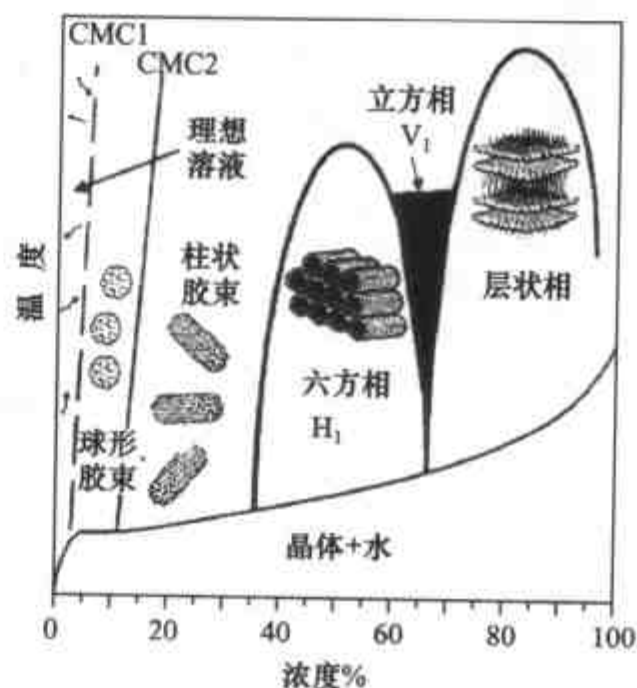


图 9.7 CTAB-水体系相图

溶致液晶相^[201]与表面活性剂的结构和性质有关,也与溶剂和生成条件有关,尽管已经进行了多年的研究,但到底有多少溶致液晶相存在,还不十分清楚,有些溶致液晶相的具体详细结构也是未知的.在 I_1 区可出现多于一种的液晶相^[202],它们包括:立方 $Pm\bar{3}n$, $Fm\bar{3}m$, $Im\bar{3}m$ 和六方 $P6_3/mmc$,而 $Fd\bar{3}m$ 为常见的 I_2 相^[203].在一般表面活性剂(如季铵盐、 C_mEO_n 等)体系中 I_1 多为 $Pm\bar{3}n$ 相,而在嵌段共聚物体系中 I_1 多为 $Im\bar{3}m$ 相.平面六方相最为常见,存在于多数表面活性剂体系,且其相区较大. V_1 一般立方 $Ia\bar{3}d$ 相,在此附近,还可能出现其他立方相 $Pn\bar{3}m$ 和 $Im\bar{3}m$,非立方的所谓“中间相”也有可能^[204],包括:斜方 $r3m$ 、四方 $c2mm$ 、单斜 $p2gg$ 等等,它们的结构多介于平面六方和层状之间.

除了高度有序的溶致液晶结构之外,还有一些短程有序长程无序的结构,在后面讨论的介孔材料中,有些就具有此类结构.在以往文献和专著中,认为胶束分为球形胶束、棒状胶束和层状胶束,但是近来在文献中出现蠕虫胶束.由于表面活性剂分子本身结构有不同的几何形状,在某些因素影响下形成二维的或者一维聚集体.前者为片状,后者为一维线状,称之为蠕虫状胶束.还发现不同链长的聚氧乙烯的非离子的混合体系,在一定温度条件下也能形成蠕虫状胶束,如 $C_{12}EO_6$ 和 $C_{16}EO_6$ 的混合胶束就是例子.

对囊泡(vesicles)的重新认识.以往对囊泡传统的看法,认为是双尾巴的表面活性剂或者混合表面活性剂在一定条件下形成,属于热力学不稳定体系.现在看来这种认识是不全面的,归纳为下列四点:(1)混合表面活性剂形成对称双层膜,其膜的自发曲率趋于零时,囊泡能形成,但不一定是稳定体系;只有非对称双层膜,若其自发曲率趋于零时,得到囊泡一定是热力学稳定体系;(2)在非离子表面活性剂、醇和少量离子型表面活性剂组成体系中,在一定条件下能形成多室囊泡;(3)从蠕虫胶束稀释得到的为单室囊泡.(4)从相图来看,囊泡形成往往处在微乳液(或胶束)与层状液晶共轭的二相区域内,此处的囊泡往往是不稳定的.

9.2.4.3 液晶模板机理

为了解释MCM-41的合成机理,Mobil公司最早提出了液晶模板(liquid-crystal templating, LCT)机理.他们的根据是MCM-41的高分辨电子显微镜成像和X光衍射结果与表面活性剂在水中生成的溶致液晶的相应实验结果非常相似.他们认为有序介孔材料的结构取决于表面活性剂疏水链的长度,以及不同表面活性剂浓度的影响等.这个机理认为表面活性剂生成的溶致液晶作为形成MCM-41结构的模板剂.表面活性剂的液晶相是在加入无机反应物之前形成的.具有亲水和疏水基团的表面活性剂(有机模板)在水的体系中先形成球形胶束,再形成棒状(柱状)胶束;胶束的外表面由表面活性剂的亲水端构成,当表面活性剂浓度较大时,生成

六方有序排列的液晶结构,溶解在溶剂中的无机单体分子或齐聚物因与亲水端存在引力,沉淀在胶束棒之间的孔隙间,聚合固化构成孔壁. LCT 机理的核心是认为液晶相或胶束作为模板剂. LCT 机理的其他实验依据是模板剂烷基链长短及有机大分子如 1,3,5-三甲苯的加入对 MCM-41 孔径大小的影响. 这个机理简单直观,而且可直接借用液晶化学中的某些概念来解释合成过程中的很多试验现象,如解释反应温度、表面活性剂浓度等对产物结构的相转变规律.

但是随着对介孔材料研究的深入,发现 LCT 机理过于简单化,特别对某些后来发现的实验现象的解释上存在矛盾,而面临了难以克服的问题. 例如小角中子散射实验证实,有机相-无机相长程有序结构可以在室温条件、并且表面活性剂浓度极低的十六烷基三甲基溴化铵 CTBA 的情况下获得. 如此低的浓度下(如 2% 的 CTAB),CTAB-Water 体系中只有球状胶团存在,在水中生成液晶相需要较高的表面活性剂浓度(例如,CTAB 在 28% 以上可以生成六方相,立方相则需要约 60% 以上). 实际上在很低的表面活性剂浓度下就能得到 MCM-41(如 2% 的 CTAB),即使合成立方相 MCM-48 也用不着很高的表面活性剂浓度(如低于 10% 的 CTAB). 另外,合成介质的 $\text{pH}=12\sim 14$,在此条件下,硅酸盐自己不会发生缩聚生成固体,硅酸盐是在表面活性剂的协助下缩聚形成介观结构的固体的.

再有使用 Gemini(C_{n-s-m})型的双价阳离子型表面活性剂合成出了含有笼结构的三维六方相产物 SBA-2^[147],其空间群为 $\text{P6}/\text{mmc}$,这种对称性结构在阳离子表面活性剂产生的溶致液晶相中迄今尚未见报道.

只要改变二氧化硅的浓度,即可合成不同结构的 M41S,而不需液晶相的预形成. 而且,在用作模板剂的表面活性剂溶液中和反应混合物凝胶(或溶胶)中均未检测到六方液晶相的存在. 以上事实说明在此合成条件下协同作用机理更为合理.

9.2.4.4 协同作用机理(cooperative formation mechanism)

与液晶模板机理相似, Mobil 公司提出的机理的另一部分是认为表面活性剂生成的液晶作为形成 MCM-41 结构的模板剂,但是表面活性剂的液晶相是在加入无机反应物之后形成的,无机离子的加入,与表面活性剂相互作用,按照自组装方式排列成六方有序的液晶结构.

形成表面活性剂介观相(mesophase)是胶束和无机物种相互作用的结果,这种相互作用表现为胶束加速无机物种的缩聚过程和无机物种的缩聚反应对胶束形成类液晶相结构有序体的促进作用. 胶束加速无机物种的缩聚过程主要由于有机相与无机相界面之间复杂的相互作用(如静电吸引力、氢键作用或配位键等)导致无机物种在界面的浓缩而产生. 此机理有助于解释介孔分子筛合成中的诸多实验现象,如合成出不同于已知液晶结构的新相产物^[47]、低表面活性剂浓度下(如重量百分比低于 5%)的合成^[205,206]以及合成过程中的相转变现象^[12]等.

对于加入无机反应物之后形成液晶相过程(协同作用机理)的具体描述,则有一些不同的机理.具有代表性的是 Davis^[9,20]和 Stucky^[8,126]所提出的两个机理.

Davis 认为首先硅酸盐物种与随机排列的模板胶束通过库仑力相互作用,在棒状胶束外表面包覆 2~3 原子层的 SiO_2 ,然后,它们自发地聚集在一起堆积成能量有利、高度长程有序的六方结构,同时伴随着硅酸盐的缩聚,经过一定长的时间之后,硅酸盐物种聚合达到一定的程度生成 MCM-41 相(见图 9.8).

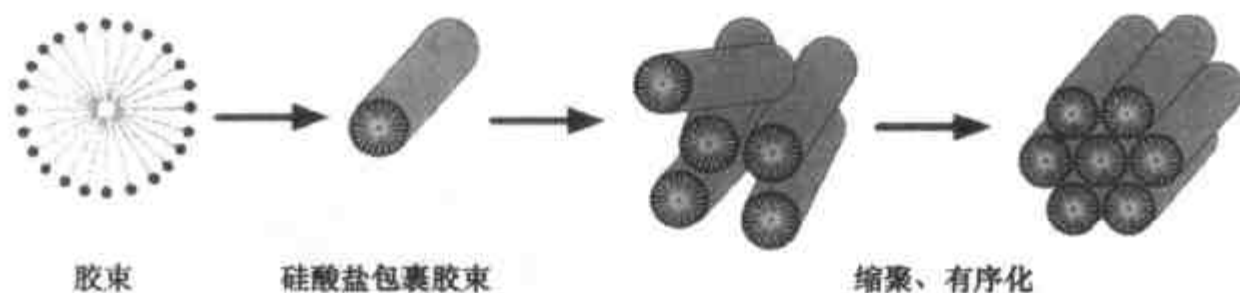


图 9.8 Davis 等提出的 MCM-41 生成机理^[20]

Stucky 基于大量的合成结果和核磁共振对不同反应条件下生成的无机-有机表面活性剂液晶相的研究,并吸取了其他模型中的一些观点,对无机相-有机表面活性剂自组织生长的机理作了较为全面的阐述.认为是无机和有机分子级的物种之间的协同合作,共组生成三维有序排列结构.多聚的硅酸盐阴离子与表面活性剂阳离子发生相互作用,在界面区域的硅酸根聚合改变了无机层的电荷密度,这使得表面活性剂的长链相互接近,无机物种和有机物种之间的电荷匹配控制表面活性剂的排列方式.预先有序的有机表面活性剂的排列(如棒状胶束)不是必需的,但它们可能参与反应.反应的进行将改变无机层的电荷密度,整个无机和有机组成的固相也随之而改变.最终的物相则由反应进行的程度(无机部分的聚合程度)和表面活性剂的排列情况而定(参见图 9.9).

Davis 的机理不能解释 MCM-41 具有很长的孔道,而在溶液中不存在那么长的棒状胶束.事实上,在合成条件下的表面活性剂溶液中,除了棒状胶束以外,还有球状等胶束,如果周围包裹有 SiO_2 的胶束自发地聚集在一起生成长程有序的相,除六方相 MCM-41 外,还应该有其他物相.再有,这个机理也缺少一般性,不能很好地解释立方相 MCM-48 和层状相 MCM-50 的生成.MCM-48 可以看成是一些具有相等长度的短棒交叉联结而成,在表面活性剂溶液中,棒状胶束的长短是不一样的.低浓度的表面活性剂溶液中也不存在生成 MCM-50 所需的板状胶束.不可否认的是,此机理在某些特殊合成条件下是成立的,可以成功地解释实验事实.

Stucky 的机理具有一定的普遍性,尤其经过不断的完善^[18],能够解释不同合成体系的实验结果和一些实验现象,并且在一定程度上能够指导合成实验.

现在看到的 Stucky 对协同作用机理的描述是基于最早的层状向六方相转变的模型(机理).

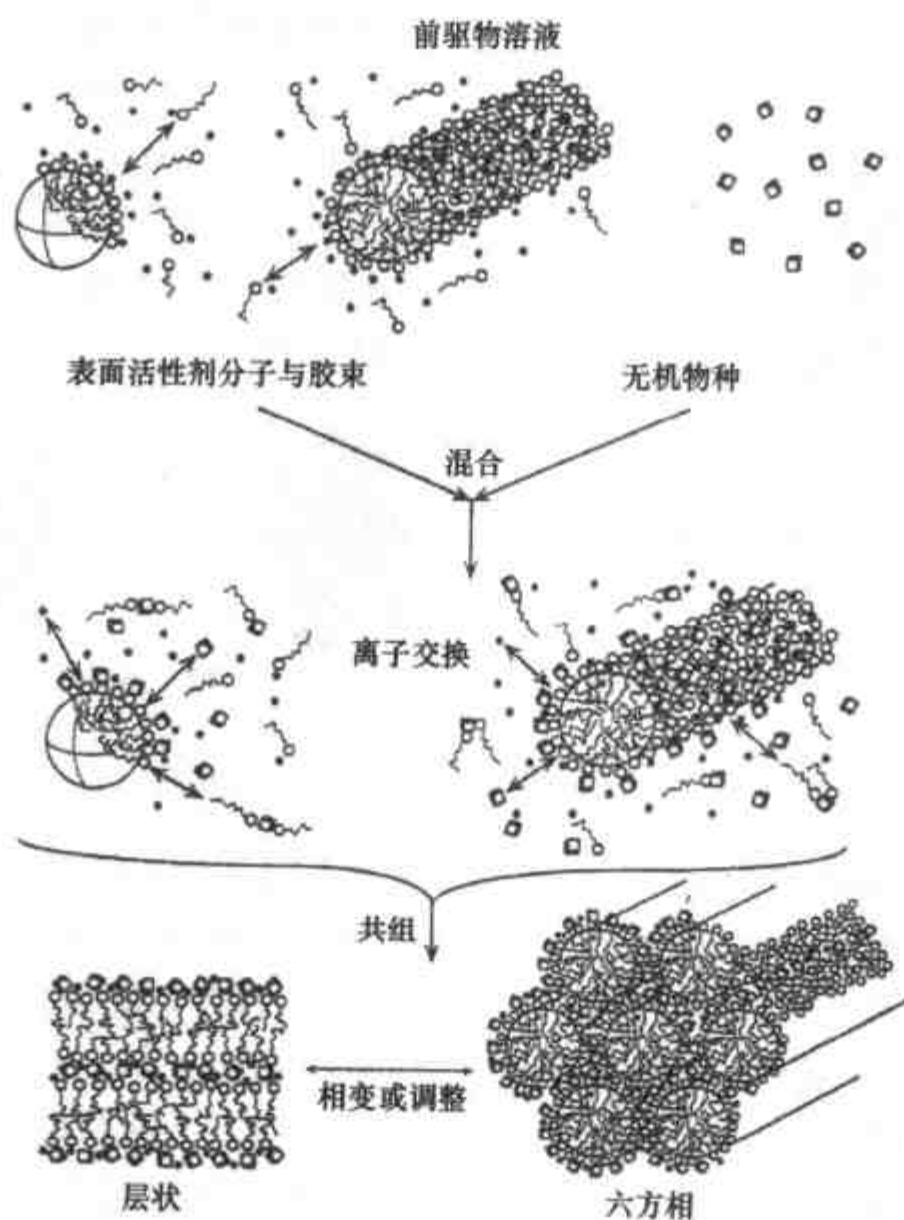


图 9.9 协同作用模板机理示意图^[18]

9.2.4.5 层状向六方相转变

Monnier 等^[3]在 1993 年发现 MCM-41 可在模板剂(CTAB)的浓度低于形成胶束所需的浓度或在模板剂胶束不能稳定存在的温度($>70^{\circ}\text{C}$)下形成,在所选的合成反应条件($\text{pH}=12\sim 14$)下,硅酸盐自己(没有表面活性剂存在时)不会发生缩聚生成固相,而 CTAB-水体系中,当 CTAB 的浓度小于 5% 时(没有硅酸盐存在下),只有胶团存在,没有液晶相存在,将两者混合(即:协同作用)则可以生成无机-有机介观相:M41S 型介孔分子筛.

在所选择的反应条件下,溶液中首先形成的是层状相,然后层状相开始减少并且出现六方相,最后层状相完全消失,固体产物全为六方相.基于此实验事实,他们提出了由层状向六方相转变的机理(见图 9.10).其核心是介观相不是由预形成的液晶结构决定的.这一模型指出了无机-有机界面上电荷匹配、无机孔壁的聚合过程对介观相的影响,并且成功地解释了一些实验现象.

溶液中的那些单价的硅酸离子在与阳离子表面活性剂亲水端的卤素离子交换

时能量上并非十分有利,与之相比具有多个硅以上的寡聚体(齐聚体)更容易与卤素阴离子发生交换.因为寡聚体具有多配位性,它可以与表面活性剂的亲水端产生强的相互作用.于是界面迅速被齐聚物充满.其数量应为刚好可以补偿表面活性剂亲水端所带正电荷量之值(电荷平衡).后来的 NMR 研究表明位于 CTAB 胶束栅栏层的 Br^- 几乎全部被硅酸盐物种所取代^[205].

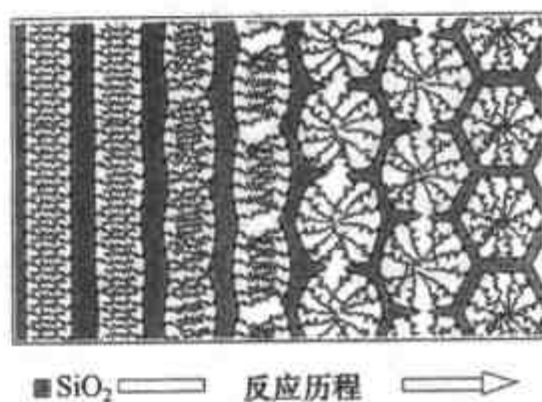


图 9.10 层状向六方转变机理模型^[3]

聚合反应优先发生在表面活性剂-硅酸盐界面是因为界面上的硅酸的浓度高于液相中的浓度,并且它们的负电荷被阳离子表面活性剂亲水端的正电荷部分屏蔽.随着聚合反应的进行,界面中齐聚物的浓度必然上升,这进一步促进无机硅酸层与有机表面活性剂相的相互作用.

以上两个步骤可以概述为沉积和聚合两个过程,它们具有不同的反应时间.其中沉积过程为快过程,聚合过程为慢过程.

在开始的生长阶段,无机微相中主要为带大量负电的硅酸齐聚物.这使得表面活性剂亲水端的有效占据面积(a_0)较小,从而使液晶相取层状结构.随着无机相中硅酸的聚合度提高,带负电的密度下降.根据电荷匹配原则, a_0 必然增加,此时硅氧骨架的聚合度不是很高(此时孔壁为“软性的”).因此,可以在电荷匹配原则的驱使下, a_0 的增加促使液晶相转变为六方相.在表面活性剂和硅酸盐物种界面的电荷匹配是一个连续的调整过程,它决定界面的曲率,因此决定产物的介观结构.

表面活性剂-硅酸液晶相无论在尺寸上还是空间构象上都与水-表面活性剂双相体系十分相近.这说明决定相结构的影响因素具有相似性.在传统的表面活性剂-水双相体系理论中表面活性剂亲水端的有效占据面积(a_0)被认为对介观相(六方、立方、层状)的类型具有决定性作用,即最佳的介观相(结构)应该满足 a_0 值接近其最佳值的情形.

此模型利用表面活性剂胶束的有效堆积参数与不同溶致液晶相结构之间的关系来指导如何利用不同结构的表面活性剂或加入助剂来设计合成不同结构的介孔分子筛^[12,47]等.因此,尽管有许多争议,在 M41S 型介孔分子筛的发展初期被广泛接受.该机理应该为协同作用机理的一部分(或一个分支).协同模板机理可通过电荷匹配和离子交换两种途径实现.现在我们知道,层状向六方相转变只是在某些合成条件下发生,并非是生成 MCM-41 的必经之路,并非所有的 MCM-41 都因此而来.

9.2.4.6 广义模板机理

Stucky 等在协同作用机理的基础上,将上述机理一般化,使其更具有普遍性,

提出了广义液晶模板机理(generalized liquid crystal templating mechanism)^[5],将液晶模板机理推广到非硅组成的介孔材料的合成中.广义液晶模板机理认为:表面活性剂分子与无机物种之间靠协同模板作用成核形成液晶,发展成为介观结构,此机理也适用于非硅组成的介孔材料的合成,协同模板主要包括三种类型:

- (1) 靠静电相互作用的电荷匹配模板(cooperative charge matched templating);
- (2) 靠共价键相互作用的配位体辅助模板(ligand-assisted templating);
- (3) 靠氢键相互作用的中性模板(neutral templating).

9.2.4.7 其他机理

除了上面讨论过的机理之外,有人提出了其他机理来解释在特殊条件下的合成. Inagaki 等^[14]提出的硅酸盐片迭机理只适合于从水硅钠石(kanemite,理想化学组成为 $\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)作为硅源,合成介孔材料 FSM-16. 此机理解释了 FSM-16 的生成过程,表面活性剂(如 CTA)进入层状水硅钠石的层中,就像一般的表面活性剂进入黏土层并将层撑开来一样,由于水硅钠石具有单硅酸盐层结构,不像一般黏土那样具有刚性,水硅钠石片(层)容易变形,在表面活性剂的“协助”(或“强迫”)下,硅酸盐片的形状发生变化,从平面变成一起一伏的波浪形,上一层的“伏”部分与下一层的“起”部分接近,并连接在一起,结果生成六方相的 FSM-16 材料. 此法合成的产物 FSM-16 结构是否与 MCM-41 相同,结论不很一致^[63]. 主要是因为水硅钠石是自制的,采用高温加热硅酸钠溶液制得,由于其含碱量太高(即使一部分被洗掉),以至于在后续合成步骤中会导致反应体系的 pH 过高,这样一来,水硅钠石可能会溶解,溶解的硅物种与表面活性剂共组生成介观结构,相当于使用水硅钠石作为硅源的“液相转化”机理. 后续的 TEM 研究^[207]并不直接支持这样简单描述的硅酸盐片迭机理,因为没有发现孔壁薄厚不均的现象,也没有发现水硅钠石结构的保留下来的迹象,实际的 FSM-16 形成过程要比上述描述复杂得多.

Attard 和 Antonietti 等^[16,88,197]采用真正的表面活性剂液晶作为模板合成了六方介孔 SiO_2 材料. 阳离子表面活性剂 CTAB 和非离子表面活性剂 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{OC}_2\text{H}_4)_8\text{OH}$ 六方液晶均可作为稳定的预组织模板来合成介孔二氧化硅. 使用液晶模板的好处是产物的结构比较均匀(即使有序程度低)^[152]. 以 MCM-41 合成为代表的合成体系并非真正的液晶模板合成,主要原因之一是表面活性剂的浓度太低,而真正的液晶模板合成是在表面活性剂浓度极高的体系中进行的,在此体系中(至少在加入无机前驱物之前)可检测出液晶相的存在. 此合成的局限性是必须保证合成的动力学和界面相互作用(热力学因素)能够被有效地控制. 由于真正的液晶相的黏度很大,硅酸盐物种的扩散速度受到很大的影响,另外无机-有机的相互作用可能会改变或破坏液晶相,尤其当使用 TEOS 作为硅源时,产生的乙醇副产物对液晶的影响非常大,特别是在无机-有机界面部分,因此,保证在整个过程

中液晶相不改变(消失或相变)不是很容易的.在酸性介质中使用真正液晶模板合成相对容易些,因为酸性介质中无机物种(硅酸物种)与表面活性剂之间的作用要弱一些,对溶致液晶的影响也会小些,例如使用 Brij56^[208]或嵌段共聚物^[209]的液晶为模板合成氧化硅介孔材料.

9.2.5 表面活性剂的有效堆积参数 g

在制备介孔材料的过程中,表面活性剂的类型及分子结构对介观结构的形成有较大影响,甚至能够改变反应体系的合成途径.不同类型的表面活性剂对产物的结构和性能产生重要影响.

后来发现,由 Israelachvili 提出的一个简单的模型能够很好地解释并且预期自我组装的结构,这就是表面活性剂的分子堆积参数 g ^[210,211],用它能够作为一个指标来预测和解释产物的结构. $g = V/a_0l$, V 等于表面活性剂分子的链及链间助溶剂所占的总体积, a_0 等于表面活性剂极性头所占的有效面积, l 等于表面活性剂长链的有效长度.这虽是一个简单的数学计算,但是它能较好地描述在特定条件下哪一种液晶相生成,在介孔材料合成中它能告诉我们怎么样控制合成条件和参数来得到了想要的物相,它也能很好地解释观察到的实验现象(相变等).当 g 小于 $1/3$ 时生成笼的堆积 SBA-1($Pm\bar{3}n$ 立方相)和 SBA-2($P6_3/mmc$ 三维六方相), $1/3$ 至 $1/2$ 之间生成 MCM-41($p6mm$ 二维六方相), $1/2$ 到 $2/3$ 之间生成 MCM-48($Ia\bar{3}d$ 立方相),接近 1 时生成 MCM-50(层状相),见表 9.3.

表 9.3 不同 g 值下的胶束几何形状和介观相结构

$g = \frac{v}{l a_0}$	胶束(或液晶)几何形状(或结构)	表面活性剂例子	介观相例子
$g < \frac{1}{3}$	球形(微粒)	单链(尾巴)和较大的极性头	SBA-1($Pm\bar{3}n$ 立方相)和 SBA-2($P6_3/mmc$ 三维六方相)
$g = \frac{1}{3} \sim \frac{1}{2}$	圆柱形胶束(微粒)	单链(尾巴)和较小极性头	MCM-41($P6mm$ 二维六方相)
$g = \frac{1}{2} \sim \frac{2}{3}$	三维圆柱形胶束	单链(尾巴)和较小极性头	MCM-48($Ia\bar{3}d$ 立方相)
$g = 1$	层(膜)	双链和较小极性头	MCM-50(层状相)
$g > 1$	反相的球形、圆柱形及层胶束	双链和较小极性头	

在实际合成过程中,除影响溶致液晶的一般环境因素(温度、浓度、离子强度等等)之外,有两个主要因素决定表面活性剂分子的排列或堆积:(1)无机物种与表面

活性剂界面之间的电荷匹配或其他相互作用。(2)表面活性剂分子本身的结构与形状.在相似的合成条件下,整个反应体系和无机物种对表面活性剂的排列方式的影响也会差不多,因此在这种情况下,表面活性剂的性质(形状、电荷和结构)上的差异将会体现出来,得到的物相可能是不一样的,从另外一个角度来说,可以通过选择表面活性剂或对表面活性剂施加影响来控制特定的物相生成^[12].下面是一些实例(本章后部分对某些专题还有详细的讨论):

(1)以表面活性剂烷基三甲基铵 $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N^+$ ($n = 10 \sim 18$)为模板,在典型的合成条件下合成出 MCM-41 为基准,大极性头(较大的 a_0)表面活性剂(烷基三乙基铵 $C_nH_{2n+1}(C_2H_5)_3N^+$, $n = 12 \sim 18$)给出 SBA-1,这是因为表面活性剂大头减小了 g 值,生成具有最大曲率的球形结构.双尾表面活性剂给出层状相是因为它们巨大的疏水部分, V 的增大导致 g 值的上升,生成具有最小曲率的层状结构.

(2)表面活性剂碳氢链的长度对产生的物相影响很小,那是因为比例 V/l 几乎不随碳氢链的长度($n = 10 \sim 18$)改变而改变,也就是 g 值几乎不变,但是当碳氢链长到一定程度时(多于 20 个碳原子),容易发生卷曲, V 稍变大而 l 变小,导致 g 值变大,因此表面活性剂 $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N^+$ ($n = 20, 22$)容易给出层状结构.

(3)双子(gemini, 孪联)表面活性剂 C_{m-s-m} 是一类特殊表面活性剂,相当于每两个(或多个)亲水基依靠碳氢链(化学键)连接在一起,因此造成两个(或多个)表面活性剂单体相当紧密的结合,这种结构一方面增强了碳氢链的疏水作用,使疏水基团自水溶液中逃逸的趋势增大,另一方面受化学键的限制,离子基团由于电性排斥作用面分离的倾向在很大程度上被削弱.因此表面活性剂头的面积能够较容易地通过改变这个碳氢链的长度来控制,例如 $C_{16-s-16}$, $C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_2(CH_2)_sN^+(CH_3)_2C_{16}H_{33}$, 当 s 从 2 变到 12 时,碱性介质中的合成产物从层状变成六方 MCM-41 最后变成立方 MCM-48.

(4)其他很多实验事实都可以用 g 值的变化来解释,包括有机添加剂对合成的影响、各种相之间的转化等.

亲水疏水的嵌段共聚物不能像简单表面活性剂分子那样定义 g 参数,但是可以使用亲水链-疏水链的比例来得到类似的结论.例如使用具有相似 PO 链长(x 从 50~61)三嵌段共聚物($EO_x-PO_y-EO_x$)为模板剂,变化 PEO 链长得到不同的结构^[212],EO 链长的增加相当于极性头(a_0)增大,也就是 g 值减小.短 EO 链($x = 4$, L101)模板剂给出层状结构,中等 EO 链长($x = 17$, P103; $x = 27$, P104; $x = 37$, P105)给出平面六方相(SBA-15),而长 EO 链($x = 132$, F108)给出 $Im\bar{3}m$ 立方相(SBA-16).

使用非离子表面活性剂和双亲嵌段共聚物控制胶束排列来设计合成^[213],使用混合模板剂:二段聚合物($C_nH_{2n}(OCH_2CH_2)_xOH$, C_nEO_x , $n = 12 \sim 18$ 和 $x = 2 \sim 100$)和三段聚合物 pluronic ($EO_xPO_{70}EO_x$, $x = 5 \sim 100$),随着表面活性剂中亲

水基团 EO 的增加(相当于一般表面活性剂的极性头由小变大),产物也依次变化(见图 9.11):从层状到二维六方($p6mm$)、三维六方、立方($m\bar{3}m$, 空间群不详)、另一个立方相 $Im\bar{3}m$. 产物结构的转化是由于疏水表面曲率的变化,通过选择不同的亲水基团-疏水基团的比例可以很容易地控制产物的结构. 并且此方法能用来合成不同孔径的材料,可以用于硅酸钠为硅源的强酸性合成体系.

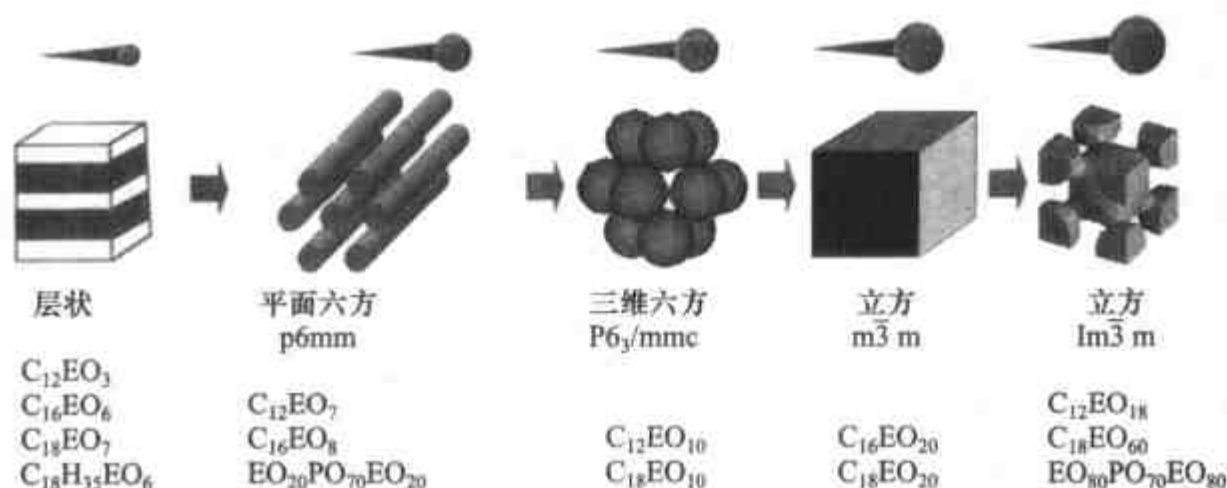


图 9.11 非离子表面活性剂和双亲嵌段共聚物与产物结构的关系^[213]

9.2.6 介观结构组装的物理化学过程

超分子自组装(胶束)作为模板剂的使用是合成 M41S 家族介孔二氧化硅和硅铝酸盐材料的基础. 合成所使用的表面活性剂通常有一个或多个极性头和一个长尾巴,调整表面活性剂头的化学性质以适合无机组分可以生成新的介孔材料. 不同合成体系中存在的共同点是有机相和无机相之间存在界面组装作用力.

在介孔组装过程中涉及到众多的物理化学过程,如从表面活性剂的角度涉及到胶束、液晶、乳状液、微乳或囊胞等不同相态的形成过程;从无机物种来考虑将涉及到溶胶-凝胶过程、配位化学、无机物种的不同化学状态的热力学分布和无机物种的缩聚动力学等;而界面组装过程则涉及到两相在界面的组装作用力(如静电作用、氢键或范德华力、配位键等),且最终的两相组装结构将是热力学和几何因素两者均有利的结果.

首先从热力学和动力学的角度来认识介孔材料的形成过程,介孔材料的形成主要是以表面活性剂形成的超分子结构为模板的界面组装过程,该过程受无机物种的缩聚动力学过程和不同缩聚单元的热力学分布以及有机相的堆积几何因素等的影响,产物所具有的最终结构(或界面形状)是该合成条件下体系的 Gibbs 自由能减小的结果,即朝着热力学有利的方向进行.

9.2.6.1 热力学

首先从热力学的观点出发,在合成介孔材料的体系中,最终产物的结构从理论

上讲应使体系的 Gibbs 自由能降至最低. 以典型的表面活性剂-硅酸盐-水的三元合成体系为例, 在一定组成、温度和压力下, 体系的总 Gibbs 自由焓为界面面积 A 的函数, 即

$$G = G(A) \quad (9.8)$$

一个重要的合成特征是发生明确的有机(通常疏水的、亲油的或称为憎水的)和无机(亲水的)的成分在纳米或次纳米规模下的相分离. 因此, 相界面的性质扮演着及其重要的角色. 影响相界面形成的热力学因素可用生成自由能(G_{ms})来表达, 由四个主要部分组成, 分别为无机-有机界面能(G_{inter})、无机孔壁(G_{wall})、有机分子(表面活性剂)的自组(G_{org})、以及溶液(环境)的贡献(G_{sol}). 因此体系的总 Gibbs 自由焓可以表示为

$$G = G_{org}(A, P) + G_{wall}(A, P) + G_{sol}(P) + G_{inter}(A, P) \quad (9.9)$$

式中: A 表示界面面积; P 表示各类物种的类型及浓度. 分析式(9.9)中右边各吉氏函数的物理意义有利于理解介孔材料合成过程中各变量的影响规律及相转变的原因. 在式(9.9)中, $G_{org}(A)$ 大小表明胶团及液晶相形成的难易程度; $G_{wall}(A, P)$ 表明了无机离子吸附于界面并发生缩聚反应的难易程度; $G_{sol}(P)$ 为分散介质的化学位, 其物理意义在于可借此确定孔壁中各物种的化学势; $G_{inter}(A, P)$ 表明了胶团之间相互作用的大小, 其值影响孔壁厚度及结构转变. 改变合成过程中的任一变量将影响上述 4 项吉氏函数的相对大小, 从而改变各吉氏函数对体系相结构及相转变贡献的大小, 因此在不同合成条件下影响产物相结构和相转变的主要因素不同, 其合成路线和机理也将有所差异. 如在典型的真正液晶模板路线中, 有机分子的自组(G_{org})优于其他相互作用; 如果体系 G 值降低主要由于 $G_{inter}(A, P)$ 所引起, 则须考虑无机物种对产物相结构和相转变的影响, 此时可认为反应按协同作用机理进行; 如果需考虑体系中无机孔壁的组成和厚度及合成产物的热稳定性, 则应从 G_{wall} 值出发进行分析和考虑.

在最初共组过程中, 模板剂浓度远低于形成液晶(甚至胶束)所要求的最低浓度, 因此, 在无机物种和有机模板剂之间界面的形成(G_{inter})起着决定性作用.

9.2.6.2 动力学

从动力学的观点来看, 有序的介观结构生成是两个竞争过程平衡的结果: (1) 相分离过程; (2) 模板剂和无机物种共聚和有序化过程.

从动力学的角度来看^[126], 前面讨论的机理有着实质上的区别. 分别以 O 表示有机模板剂和 I 表示无机物种, 则 OO 表示表面活性剂的碳氢链之间的相互作用; OI 表示表面活性剂的极性头与无机物种之间的相互作用; II 表示无机物种之间的相互作用. 比较界面上及其两侧体相中各物种相互作用的相对大小也有助于判断合成反应进行的方向, 预测反应产物的结构及理解表面活性剂-无机物种复合物形

成的机理等.下面分几种情况进行讨论.

(1) 当 $OO > OI, II$ 时,有机相(如表面活性剂的不同相态)在复合物的组装过程中结构稳定,无机物种通过界面作用力富集其上并逐渐缩聚形成表面活性剂-无机物的复合材料,产物结构可以认为是有机相的复制. LTC 机理即相当于这一个动力学过程.

(2) 当 $OI > OO$ 时,引入无机物种将破坏原有的有机相结构,组装表面活性剂-无机物种复合物的过程受两相界面作用力和表面活性剂堆积的空间因素等参量的影响.具体有如下三种情况:

(a) 当 $OO > II$ 时,此时先形成有机物-无机物复合物的小单元体(如硅致胶束),然后通过无机物种在界面上的缩聚反应键联这些小单元并形成具有规则结构的复合材料,此即协同作用机理.

(b) 当 $II > OO$ 时,此时控制反应温度、缩短反应时间等,使无机物种的缩聚反应处于动力学不利的状态下进行,以减小无机物种对产物结构的影响,使 OI 界面作用控制整个合成过程中的相转变,产物中的有机物依靠范德华力结合后被包藏在产物的笼或孔道结构中,此时即为微孔分子筛的合成.

(c) $OI > II$,此时可生成单层有机物和无机离子交替排列的层状膜结构.

9.2.6.3 小结

文献中也提到以表面活性剂的囊胞相^[55,214]、微乳相^[215]、L3 相^[216]、乳状液^[29,32]等为模板的组装过程.总之,介孔材料的形成主要是以不同表面活性剂相为模板的界面组装过程,该过程受无机物种的缩聚动力学过程和不同缩聚单元的热力学分布以及有机相的堆积几何因素等的影响,产物所具有的最终结构是该合成条件下体系的 Gibbs 自由能减小的结果.

在所有已发表的机理研究中,有两点是公认的,那就是体系存在超分子的自组装,以及无机物种与模板剂之间的相互作用(包括静电作用、氢键作用等等)在介孔结构材料的生成过程中起着决定性的控制作用.虽然这些生成机理都有自己的实验证据所支持,然而,没有一个可以被认为是惟一正确和万能的答案.机理研究的困难性主要是合成为一个动力学控制的过程,随反应条件不同而有所差异,甚至完全相反.之所以存在争议,主要是因为各人所采用的合成条件(如硅源、pH 值、模板剂等等)和测试手段彼此不尽相同.当然,有些模型是建立在不确切的实验结果和不完善的理论基础之上的,应分别对待.

机理研究的目的是基于实验事实和现有理论,对反应过程和结构生成有深刻的理解,总结出带有规律性的东西,回过头来对实验和科学研究起到指导性 or 领导性作用,并对本学科甚至相近学科的理论有所贡献.当我们学习和认识一个机理时,不能简单地生搬硬套,对机理进行分类和一般化描述只是便于理解和应用,机

理本身的对错并不是最重要的,重要的是是否能从中学到一些东西或如何利用它们,要仔细研究作者是根据什么样的实验事实提出机理的,是否合理并不违反正确的理论以及后来的实验事实,当学习某些否定或反驳已有的机理的论述时,需更加仔细,并要研究他们实验或理论上的异同,尤其是实验条件、结果和方法上的差异.应该考虑到实验条件控制和分析鉴定手段的误差和局限性.认真考虑这些机理能否帮助你理解和解释实验现象和事实,如能根据自己的理解以及新的实验证据,设计实验或寻找文献资料来证实机理或是你的新想法,对机理进行改善和提高,或是发展出新的机理,那将是对此研究领域甚至更广的范围的科学研究的贡献,也将使得机理本身和机理研究更具有实用性和生命力.

第三节 介孔氧化硅与硅酸盐:结构与材料的合成

氧化硅材料是最被广泛研究的体系,主要原因有:结构的可变性(四配位硅的灵活性),水解作用和聚合反应的精确可控制性(由于较低的反应活性),良好的无定形网络结构的稳定性(在一般的热处理和水热过程中不会发生结晶化),较强的表面可修饰性(有机功能集团可接枝性).另外,许多天然的复杂结构(硅藻土等)都是以无定形二氧化硅为主体的.

9.3.1 介孔氧化硅材料、结构特点及表征手段

通常,有两种方法控制介孔结构:(1)变化各反应物的浓度、反应温度、反应物组成配比,具体实例有使用 $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$ 合成 SBA-3、MCM-41 和 MCM-48;(2)调节表面活性剂的堆积常数 $g^{[12]}$,使用不同的表面活性剂、加入各类添加剂、改变影响因素等等.

利用不同的界面组装作用,使用不同的表面活性剂和无机物种形成特定的合成体系.许多研究集体根据各自不同的研究目的成功地合成出不同结构、组成、形貌和孔径大小的介孔材料,为促进介孔材料在不同领域、不同目的的应用开发奠定了基础.有些结构虽然只是某些主要相(如六方相 MCM-41)的变形体(如 SBA-8),酸性等表面性质和吸附等物理性质没有明显的变化,但从功能材料等应用的角度考虑,它们具有很大的差别,一个是各向同性的,而另一个则是各向异性的.所以,这些材料还是有它们的用武之地的.

至今,在介孔材料合成中已经发现了多种介观结构,多数结构与溶致液晶结构相对应,但也有几个结构没有溶致液晶的对等结构(至少在相同表面活性剂与水的二元体系中没有对应的液晶相).已发现的具有高有序程度结构的典型材料有: MCM-41(二维六方, $p6mm$)、MCM 48(立方 $Ia\bar{3}d$)、MCM-50(层状结构)、SBA-1(立方 $Pm\bar{3}n$)、SBA-2(三维六方 $P6_3/mmc$)、SBA-8(二维四方, $c2mm$)、SBA-11(立

方 $Pm\bar{3}m$)和 SBA-16(立方 $Im\bar{3}m$)等等.表 9.4 列出了不同介观结构和介孔分子筛材料,包括一些可能的介观结构(在溶致液晶中已被发现),所有相同晶系的 XRD 衍射峰位置都用相同的公式计算,但是对于不同的空间群(对称性),消光条件可能不同,表中给出可能出现的 XRD 峰.通常,高质量的样品能给出前面的几个峰,但有的峰可能很弱,难以观察到.尽管这些高度有序的介孔材料宏观上是按一定的结晶学规则排列,但在其无机孔壁内部原子水平上的排列完全与无定形材料一致.

表 9.4 不同结构的介孔材料归类

孔道结构特征	晶系	最高对称性的空间群	典型材料	衍射特征(XRD 衍射峰,衍射条件)
(有序程度低,多为一维)	(接近六方)		MSU-n HMS KIT-1	较宽的 1~2 个衍射峰
一维层状(无孔道)			MCM-50	$\frac{1}{d_{00l}} = \frac{l}{a}$; 001,002,003,004,...
二维(直孔道)	六方	$P6mm$ (17) $P6m$ (旧名)	MCM-41 SBA-3,15 FSM-16 TMS-1	$\frac{1}{d_{hko}^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2}$ 100,110,200,210,...
	四方	$C2mm$ (9) Cmm (旧名)	SBA-8 KSW-2	$\frac{1}{d_{hk}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2}$; 11,20,22,31,40, ... $h+k=2n$
三维(笼形孔道、孔穴)	六方	$P6_3/mmc$ (194)	见立方-六方共生	$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$ $hhl;l=2n$
	立方	$Pm\bar{3}n$ (223)	SBA-1 SBA-6	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$; 110, 200, 210, 211, 220, 310, 222, 320, 321, 400, ... $hhl;l=2n$ (第一个峰 110 没有被观察到)
		$Im\bar{3}m$ (229)	SBA-16	110, 200, 211, 220, 310, 222, 321, ..., $h+k+l=2n$
		$Fd\bar{3}m$ (227)	FDU-2	111, 220, 311, 222, ... $h+k=2n, h+l=2n, k+l=2n, 0kl: k+l=4n$
		$Fm\bar{3}m$ (225)	FDU-12	111, 200, 220, 311, 222, 400, ..., $h+k=2n, h+l=2n, k+l=2n$
$Pm\bar{3}m$ (221)	SBA-11	无消光限制		

续表

孔道结构特征	晶系	最高对称性的空间群	典型材料	衍射特征(XRD衍射峰,衍射条件)
三维(笼形孔道、孔穴)	立方-六方共生	$Fm\bar{3}m(225)$ - $P6_3/mmc$ (194)	SBA-2, 7, 12 FDU-1	见六方 $P6_3/mmc$ (194)
三维交叉孔道	立方	$Im\bar{3}m(229)$	SBA-16	110, 200, 211, 220, 310, 222, 321, 400, ... $h+k+l=2n$
		$Ia\bar{3}d(230)$	MCM-48 FDU-5	211, 220, 321, 400, 420, 332, 422, 431, 440, 532, ... $h+k+l=2n, hhl: 2h+l=4n$
		$Pn\bar{3}m(224)$	HOM-7	110, 111, 200, 211, 220, 221, 310, 311, 222, ... $0kl: k+l=2n$
	四方	$I4_1/a(88)$	CMK-1 HUM-1	110, 211, 220, ...
二维交叉孔道	三方(斜方)	$R\bar{3}m(166)$	无	101, 102, 003, 110, 201, 202, 104, 113, 211, ... (按六方晶系)

为了便于对介孔材料的合成有一个较为整体的了解,现将常见的介孔材料(主要是氧化硅材料)的合成原料、方法介质及其典型的孔径尺寸列于表 9.5,此表并不包括所有合成原料和条件,只列出最常用的,参考文献也只是列出少数几个,其他合成条件请参见后面的有关讨论.

在微孔材料(沸石及其他分子筛)中,缺陷常常存在于许多晶体中.在介孔材料中,由于产物的结构主要由动力学控制,孔壁的聚合减缓或停止了有机部分的排列向稳定状态过渡,结构缺陷的存在更加普遍,这里我们且不管低有序的材料(缺陷几乎占主导地位),即使那些高质量的、高有序的介孔氧化硅材料,也存在着各种各样的结构缺陷,呈现 6~7 个 XRD 衍射峰的高质量 MCM-41 也含有各种结构缺陷^[217],可以作为研究结构缺陷的模型材料.从 TEM 成像中,多种介孔结构中都可以呈现出规则的六方排列的孔道(斑点),最常见的缺陷就是有些斑点不再由 6 个斑点所围绕,而由 5 个或 7 个斑点所围绕^[217,218].

针对不同的结构与组成,可以运用 XRD, TEM, N_2 吸附-脱附、固体 MAS NMR(^{29}Si , ^{27}Al , ^{13}C 等)、FT-IR、SEM、热重-差热分析等表征手段来分析介孔材料的结构和性质.

由于孔道具有周期性的排列,因此,可以借助 XRD 给出关于介孔结构周期性信息.由于介孔阵列的周期常数处于纳米量级,因而其主要的几个衍射峰都出现在低角度范围.XRD 方法有时并非十分有效,原因是晶胞太大而且衍射峰太少.用来

校准仪器的常用标准样品(硅粉、石英等)对于低角度不再十分有效,应该选用在低角度有衍射峰的标准样,如硬脂酸铅(lead stearate).本章所引用的 XRD 谱图与数据,如没有特殊注明,均为铜靶($\text{Cu K}\alpha$).

表 9.5 常见介孔氧化硅材料的典型孔径尺寸以及合成原料与介质

介孔材料	常用无机源	典型模板剂	反应介质	孔直径/nm	参考文献
MCM-41	硅酸钠、无定形二氧化硅、TEOS	长链烷基三甲基铵	碱性	2~10	[1,5]
MCM-48	TEOS、无定形二氧化硅	长链烷基三甲基铵(CTA)、双表面活性剂(铵盐)	碱性	2~4	[2],[3],[12],[219]
FSM-16	层状硅酸盐 Kanemite	长链烷基三甲基铵	碱性	~4	[14]
SBA-1	TEOS	长链烷基三乙基铵	酸性	2~3	[5]
SBA-2	TEOS	C_{16-31}	碱性/酸性	2~3.5(笼4.0)	[47]
SBA-3	TEOS	长链烷基三甲基铵	酸性	2~3	[5]
SBA-8	TEOS	Bola 型表面活性剂(季铵盐)	碱性	2	[220]
SBA-15	硅酸钠、TEOS	嵌段共聚物	酸性	5~30	[4],[11]
SBA-16	TEOS	嵌段共聚物	酸性	5~30	[4],[11]
KIT-1	硅溶胶	长链烷基三甲基铵	碱性	2~10	[57]
HMS	TEOS	长链伯胺	碱性/酸性	2~10	[6],[7],[42]
MSU-X	TEOS、TMOS	聚氧乙烯非离子表面活性剂	近中性	2~15	[9]

研究结构的另一直接、有效的方法是高分辨电子显微镜(HREM).非晶态物质的透射电镜衬度来源于电子束穿过此物质时与之作用的原子数量的多少和种类的不同,即质量厚度的不同.当电子束从某些特定的方向穿过样品时,介孔结构将使得其透过密度呈现出周期性变化.因此,产生具有周期花样的投影图像. TEM 观察的有力之处在于可以直接从电镜照片上直接量出层(孔)间距离等结构参数.要想获得满意的透射电镜样品,样品的制备是关键.因大多数情况下要将得到的样品用超薄切片技术将颗粒“切”成几十纳米厚的薄片再进行观察.而且只有在某些特定的方向上才能得到周期性的介孔图像.这更增加了观察的难度.这也是为什么关于合成的文献报道众多,但令人信服的表征结果却并不多见的原因.用于三维结构分析时,需要薄片样品,并且此区域应为高度有序的纯相(约 20 个晶胞).只有那些仔

细制备的样品才满足这些条件,在三维 SiO_2 介孔材料中发现如此的区域并不是容易的.制备 TEM 样品和分析结果时要十分小心,Su 等^[221]发现不合适的样品制备会导致有规则的条纹(160~240 nm)的出现,这些条纹曾被误认为层状结构.采用微切片法(样品与环氧树脂混合)制得的样品有此条纹,而用超声波法直接将微粒样品分散在铜网上则观察不到这些条纹.

气体吸附方法是鉴定介孔材料的另一简便、有效的方法^[131],介孔材料的常用气体(氮气、氩气、氧气)的低温吸附等温线为 IV 型,当介孔原料的孔尺寸极小靠近微孔范围时,吸附等温线也可能为 I 型.介孔的吸附特点主要表现在毛细管凝聚,与此不同的是微孔的填充是主要由吸附质与孔壁的强相互作用控制的.氮吸附脱附实验表明,典型介孔材料具有单一的孔径分布,较高的 BET 表面积(可达 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 左右,或更高).典型的材料具有类似的吸附等温线形状,在液氮温度下对氮气的吸附呈现以下几个阶段:在相对压力较小的低压段,吸附曲线比较平缓,这是氮气分子以单层吸附于孔道表面所致;在中等压力范围内吸附量随相对压力的增加而迅速增加,这是由于氮气分子由单层、多层吸附至介孔孔道内毛细管凝聚引起;之后吸附量随相对压力增大缓慢递增,表明吸附逐渐达到饱和.在中等压力区的突跃与样品的孔径大小有关,发生突跃的压力越大表明样品的孔径越大.另一方面,突跃段陡峭程度的大小可用来衡量 MCM-41 等样品的孔径是否均匀,变化幅度大,且斜率高,则显示孔道的均一性,即孔径分布窄.分析介孔分布时不要被某些吸附现象(如 TSE 现象)所迷惑,得出错误结论(参见第三章性质表征方法).

MCM-41 和 MCM-48 等介孔分子筛作为高度有序的介孔材料,它们结构参数之间必然存在确定的几何关系^[131].

理想的 MCM-41 结构的介孔孔径可由下式直接求出:

$$w_d = cd_{100} \sqrt{\frac{\rho V_p}{1 + \rho V_p}} \quad (9.10)$$

式中 w_d 为孔壁的密度; c 为几何结构因子(圆孔时为 1.213,六角形孔为 1.155); d_{100} 为(100)面的面间距; ρ 为孔壁的密度; V_p 为单位质量样品的介孔体积.其实, $\frac{\rho V_p}{1 + \rho V_p}$ 即为空隙率(样品中介孔体积与样品总体积比值).

因此,根据 MCM-41 的晶体学特征和上式,介孔壁厚可由下式表述:

$$b_d = a - w_d \quad (9.11)$$

式中 a 为晶胞常数,并且 $a = \frac{2}{\sqrt{3}} d_{100}$.

根据以上两式可得出如下结论,孔壁厚度 w_d 的精确度在很大程度上依赖于 d_{100} 值测量的准确性(因为它们之间为线性关系),而较少依赖于 ρ 或 V_p 值的测量精度.这可通过以 ρ 和 V_p 为横坐标对 w_d 作图看出.除非 V_p 值很小(实际 V_p 一般较大).

对于非理想情况,即假设样品中存在无序相的情况且无序相的孔径远大于有序介孔的孔径.设此时有序部分占整体样品的质量百分比为 x .则有:

$$w_d = cd_{100} \sqrt{\frac{\rho V_p}{x + \rho V_p}} \quad (9.12)$$

式中取 $x=1$ 的极限情况还原为理想情况.对于存在无序相的情况,如果使用理想公式会导致主要介孔尺寸的估计过低和孔壁厚度的估计过高.

如果孔壁存在微孔,单位质量样品的总体积为 $\frac{1}{\rho} + V_p + V_{mi}$,则有下式:

$$w_d = cd_{100} \sqrt{\frac{\rho V_p}{1 + \rho V_p + V_{mi}}} \quad (9.13)$$

式中 V_{mi} 为孔壁中的微孔体积.

对于具有立方结构的笼形孔穴的介孔材料,其孔穴的直径可由下式^[222]计算:

$$w_d = a \left\{ \frac{6}{\pi v} \frac{V_p \rho}{1 + \rho V_p + \rho V_{mi}} \right\}^{\frac{1}{3}} \quad (9.14)$$

式中 a 为晶胞常数, v 为单位晶胞中孔穴的数量.

在实际应用中,由于模型的理想化及有关参数很难测准,计算一般只作参考.

^{29}Si 固体核磁共振谱(^{29}Si -MAS-NMR)是分析硅基介孔分子筛孔壁微结构的最有力的手段,它可以探知无机孔壁中不同聚合度的硅物种的存在,MCM-41 的 ^{29}Si -MAS-NMR谱图与无定形二氧化硅的谱图具有一定的相似性,这种相似性进一步证实 MCM-41 的孔壁具有无定形性质.在 -100ppm^1 和 -110ppm 处存在两个共振峰,分别归属为 Q^3 [即 $\text{Si}(\text{OSi})_3\text{OH}$] 和 Q^4 [即 $\text{Si}(\text{OSi})_4$] 环境的硅物种,有时也可能在 -90ppm (归属为 Q^2) 出现一较小的峰.从而在原子水平上给出介孔分子筛的无序结构准晶态特征.根据不同硅物种分布情况,可以计算出硅羟基的数量,如下式所示:

$$\text{SiOH}(\text{mol}\% - \text{Si}) = \left(\frac{2Q^2 + Q^3}{Q^2 + Q^3 + Q^4} \right) \times 100\% \quad (9.15)$$

铝的配位状态常以 ^{27}Al -MAS-NMR 来表征,四配位铝的化学位移在 53ppm 附近,若存在六配位铝,则在 0ppm 附近出现 NMR 峰.但 ^{27}Al -MAS-NMR 方法有时可能存在一定的局限性,在有些样品中除 MCM-41 相外,还存在另一富铝的物相,反应混合物中的绝大部分铝物种以四配位态存在于该密集相内,不仅该密集相不易被 X 射线检测到,而且其中的铝物种也很难通过 ^{27}Al -MAS-NMR 与位于孔壁的铝区分开来.只有结合 ^{27}Al -MAS-NMR, TEM 及吸附实验等方法,才能对铝物种的形态进行合理的表征.

1) ppm 为百万分之一,属无量纲值,一般可写为“ $\times 10^{-6}$ ”,下同.

IR 光谱、XPS 及 X 射线吸收光谱(XANES 和 EXAFS)等光谱方法常用于含金属的介孔材料,如钛分子筛中 Ti 存在形态的表征。

9.3.2 二维六方结构:MCM-41,SBA-15 和 SBA-3

此类结构中,介孔孔道是互相平行的,横截面呈六方排列,对应的晶体学的空间群为二维六方的 $p6mm$ (过去被称为 $p6m$)。主要材料有著名的 MCM-41、使用嵌段共聚物合成的 SBA-15 和酸性体系中合成的 SBA-3。

9.3.2.1 全硅 MCM-41

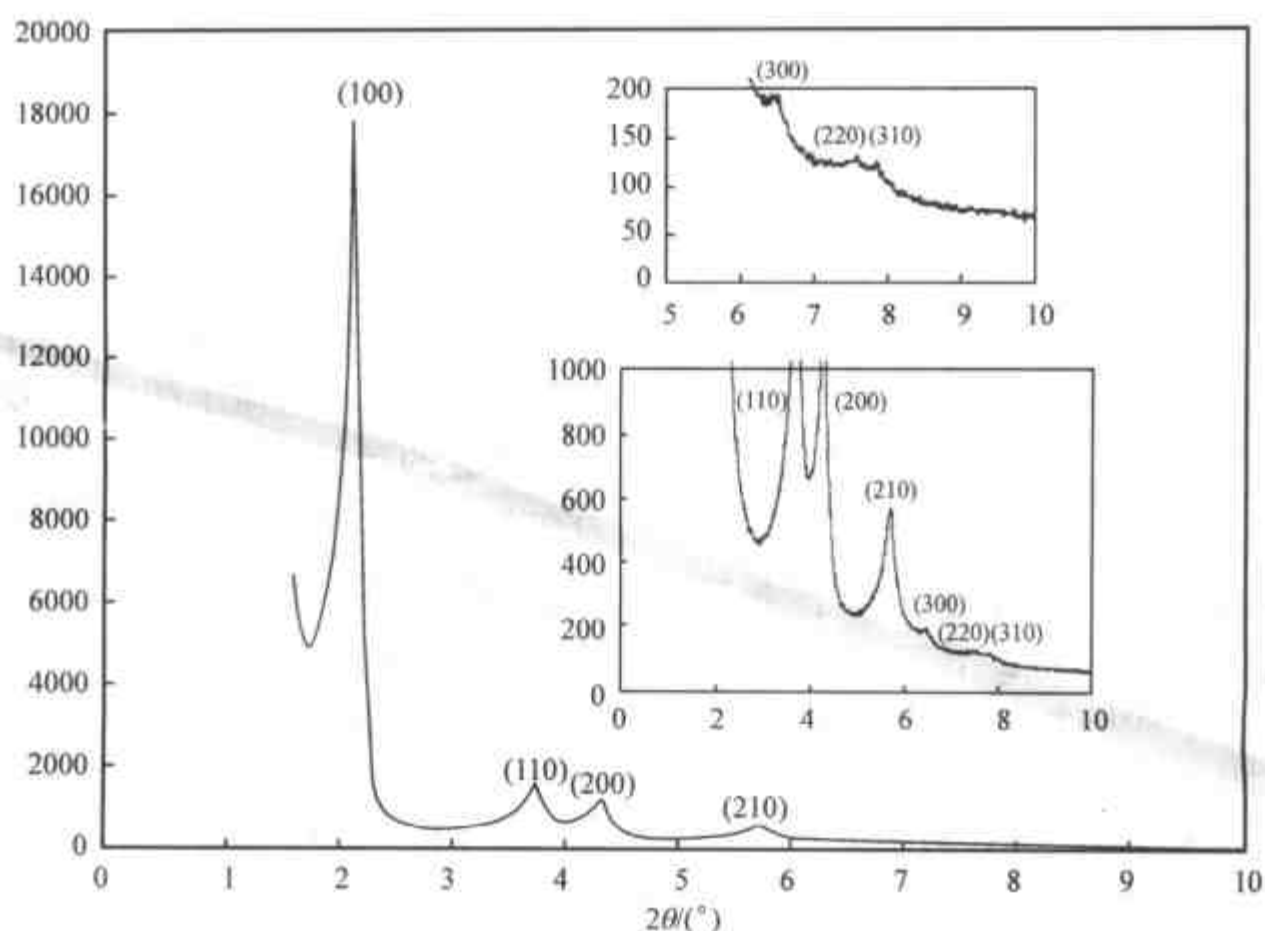
现在清楚的是 MCM-41 呈有序的“蜂巢状”多孔结构,即由一维线性孔道呈六方密堆积的阵列。其孔径可以在 $1.5 \sim 10\text{nm}$ 的范围内调节,最典型的孔径约为 4nm 。介孔孔道的纵横比可以很大。在电镜观察过程中,发现孔道可以贯穿整个分子筛颗粒。MCM-41 孔道形状可能接近圆柱孔结构或接近六角形孔结构,很难用现行的分析手段来鉴定,TEM 成像与仪器的设置和条件有关,很难用来判断孔道的形状。最可能的是具有二者之间的结构,随着材料的组成和合成条件不同而可能接近其中一个,其实在溶致液晶中也是如此,随着表面活性剂浓度的增大,截面由六方变成接近圆筒状^[223]。

MCM-41 是 M41S 介孔家族中最重要的一个成员,最早的合成 MCM-41 方法是将表面活性剂 $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{OH}/\text{Cl}$ 溶液加入硅酸钠溶液中,得到的水合凝胶 100°C 加热 6d。当然,如要合成含铝的 MCM-41,需要在反应混合物中加入铝源。

后来的研究表明 MCM-41 介孔材料能够使用各种各样的硅源、铝源和表面活性剂,表面活性剂与硅的比可以在很宽的范围内变化,可应用的反应条件(反应温度、反应混合物配比、反应时间、pH 值)^[149] 范围也非常广。采用的硅源可为有机含硅化合物,如正硅酸乙酯(TEOS)、正硅酸甲酯(TMOS)、正硅酸丁酯(TBOS)等等,或无机含硅化合物,如固体无定形二氧化硅、硅酸钠等等。晶化温度可在室温至 150°C 之间变化,反应时间短可为 0.5h ,长可至几天或几周。反应混合物的 pH 值可为碱性或近中性,采用的模板剂可为多种表面活性剂,但多为阳离子型。

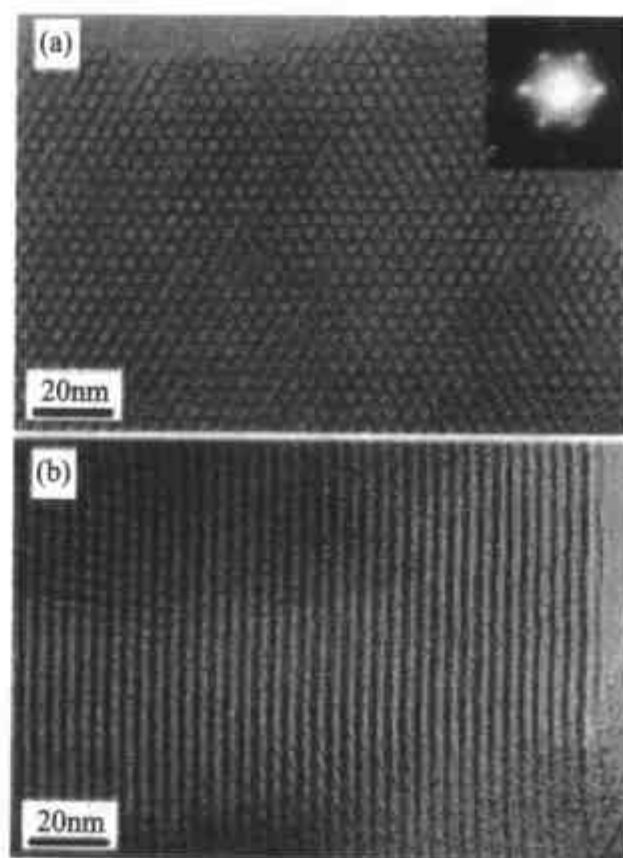
表征 MCM-41 最常用的手段包括 XRD、TEM 及低温 N_2 吸附实验,对于高质量的 MCM-41, XRD 在小角区出现四个以上 $hk0$ 衍射峰,示于图 9.12 的高质量 MCM-41 是吉林大学庞文琴教授的研究小组从极低表面活性剂浓度合成体系中制备的^[224],后面的衍射峰很弱,只有放大以后才可见。这些峰的位置与六方晶格 $hk0$ 衍射峰的位置相符。

TEM 是表征纳米孔材料的重要手段,图 9.13 为 MCM-41 的 TEM 成像^[225],顺着孔道方向看到的是六方排列的一维介孔孔道的横截面,也可观察到孔径的变化。而与孔道垂直方向看则为有规则的条纹,与层状材料相似,可观察到 MCM-41

图 9.12 高质量 MCM-41 的 X 射线衍射(XRD)谱图^[224]

一维孔道的长程结构。

吸附-脱附实验可用来表征 MCM-41 的吸附性质,并测定比表面积、孔体积及孔径分布. MCM-41 的低温 N_2 吸附等温线为典型的 IV 型等温线,对于高质量的 MCM-41,孔径分布较窄,比表面积可达 $1000\text{m}^2/\text{g}$,孔体积高于 $0.7\text{cm}^3/\text{g}$. 由于 MCM-41 的孔道排列均匀且孔径大小均一,按一般吸附-脱附等温线的规律(参见本书第三章)推论,应该具有 H1 型迟滞环,但在最初的低温氮气吸附实验中并未出现,后续研究发现原因是一般使用 CTAB 等表面活性剂合成的 MCM-41 孔径不够大,只要孔径大到一定值时, H1 迟滞环才会出现^[12,226]. 迟滞环的出现与吸附质有关,使用 Ar 时出现早些(具有较小孔径的介孔材料的吸附等温线就会呈现迟滞环). 图 9.14 为不同孔径 MCM-41 氧

图 9.13 MCM-41 的 TEM 成像
(a)沿着孔道方向;(b)垂直于孔道方向^[225].

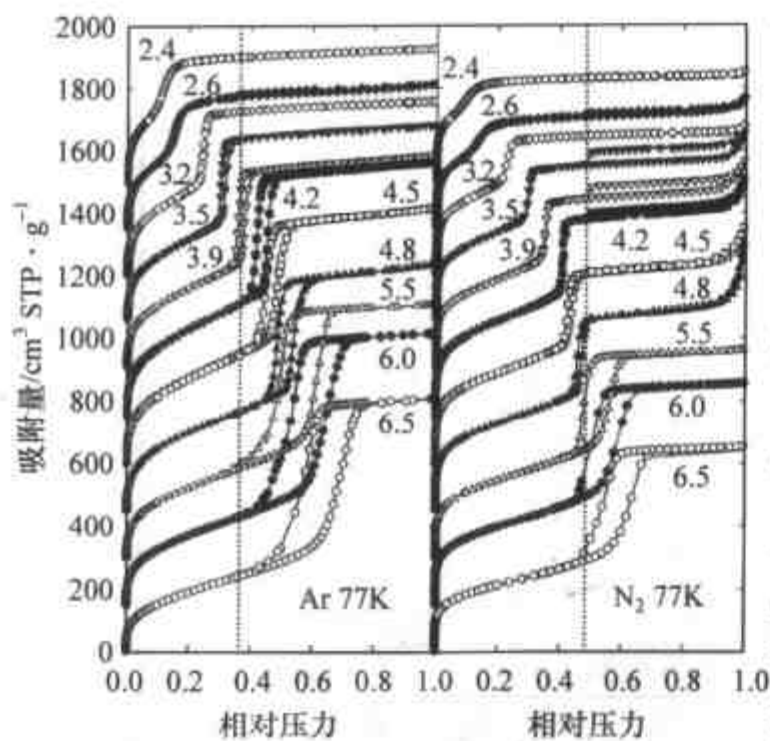


图 9.14 不同孔径 MCM-41 氧化硅材料的 N_2 和 Ar 在 77K 测得的吸附等温线^[226]

化硅材料的 N_2 和 Ar 在 77K 测得的吸附-脱附等温线。

9.3.2.2 Al-MCM-41

与沸石和微孔分子筛材料相似, MCM-41 的酸中心, 尤其是来自于孔壁中四配位铝物种的质子酸中心, 是多数催化反应的活性位, 因此, 大量工作致力在 MCM-41 的骨架内引入四配位铝. Al-MCM-41 既可以用铝酸钠为铝源, 也可以用硫酸铝为铝源合成得到, 后来发现许多含铝的化合物都可以作为铝源, 比沸石合成对铝源的限制还要少. MCM-41 的 Si/Al 最低可至 1. 有实验表明使用 TEOS 和铝酸钠分别作为硅

源与铝源, 并且 CTAB/CTAOH 混合物作为模板剂, 有利于得到高质量、高铝含量的 Al-MCM-41^[227].

与沸石材料相比, MCM-41 的骨架铝物种热稳定性相对较差, 在焙烧过程中, 部分骨架铝物种由骨架脱落成为非骨架铝物种. 铝引入骨架后, 对 MCM-41 的骨架结构产生一定的影响, 一般说来, 铝的引入降低 MCM-41 结构的长程有序度, 其 XRD 的质量下降, 衍射峰变宽、变小(但有时是由于 Al-MCM-41 的颗粒太小所致).

9.3.2.3 SBA-15

氧化硅介孔材料合成的突破性进展是在酸性合成体系中利用双亲性非离子高分子表面活性剂(聚乙烯醚-聚丙烯醚-聚乙烯醚三嵌段共聚物, PEO-PPO-PEO, polyethyleneoxide-polypropyleneoxide-polyethyleneoxide triblockcopolymer)为模板剂, 合成出不同于 M41S 类型的介孔材料 SBA-15^[4]. SBA-15 为高有序程度平面的六方相, 500℃ 焙烧之后得到多孔材料, 也可以通过溶剂萃取除去聚合物模板剂. 孔径尺寸可以从 4.6~30nm, 氧化硅孔壁厚度 3.1~6.0nm, 由于 SBA-15 的介孔孔径较大, 所有样品的低温氮气吸附等温线都含有 H1 型迟滞环. SBA-15 的热稳定性高于 900℃, 在除去模板剂之后具有较高的热稳定性(耐高温)和对水(冷水或热水)的稳定性. 通过改变模板剂及制备条件, 可制备出不同孔径尺寸的 SBA-15. 合成被相信是通过 $(S^0H^+)(X^-I^+)$ 组合方式. 如在合成体系中加入大量的非极性有机溶剂(如三甲苯), 则产物为具有良好的热稳定性的介孔氧化硅泡沫^[228].

与典型的 MCM-41 只含有介孔相反, 典型的 SBA-15 含有一定量的微孔, 微孔

体积约为 $0.1\text{cm}^3/\text{g}$. 这些微孔是亲水的环氧乙烷链插入 SiO_2 墙中所致. 韩国的 Ryoo(刘龙)教授等利用 SBA-15 作为模板制备出稳定的三维多孔碳材料^[229], 进一步证实了 SBA-15 介孔孔壁中含有微孔. MCM-41 和 SBA-15 在此方面的差异也表现在它们的低温氮气吸附结果上, 从它们的 α_s -曲线^[230~232]可清楚地看到它们的差别, 图 9.15 为 MCM-41(C_{22}TEA 为模板剂)和 SBA-15 的 α_s -曲线. MCM-41 在较低压力下的吸附是线性的, α_s -曲线通过原点, 表明其不含有可检测量的微孔, 在较高压力下曲线上扬是由毛细凝聚现象引起, 其他典型的 MCM-41(使用 CnTMA 为模板剂)也给出几乎相同的结果(低压下为线性). 而 SBA-15 在低压下的吸附不是线性的, 但未见任何台阶或突跃, 说明其含有微孔, 微孔的孔径不是均匀的, 且孔径分布很宽. SBA-15 孔壁的微孔是可变的, 图 9.15 中 SBA-15(A 样品)(在 45°C 合成后, 在 80°C 水热处理 1d)的微孔体积为 $0.12\text{cm}^3/\text{g}$, SBA-15(B 样品)(在 45°C 合成后, 在 100°C 水热处理 2d)的微孔体积为 $0.06\text{cm}^3/\text{g}$. 通过改变合成条件, SBA-15 的微孔体积可以上升到 $0.2\text{cm}^3/\text{g}$.

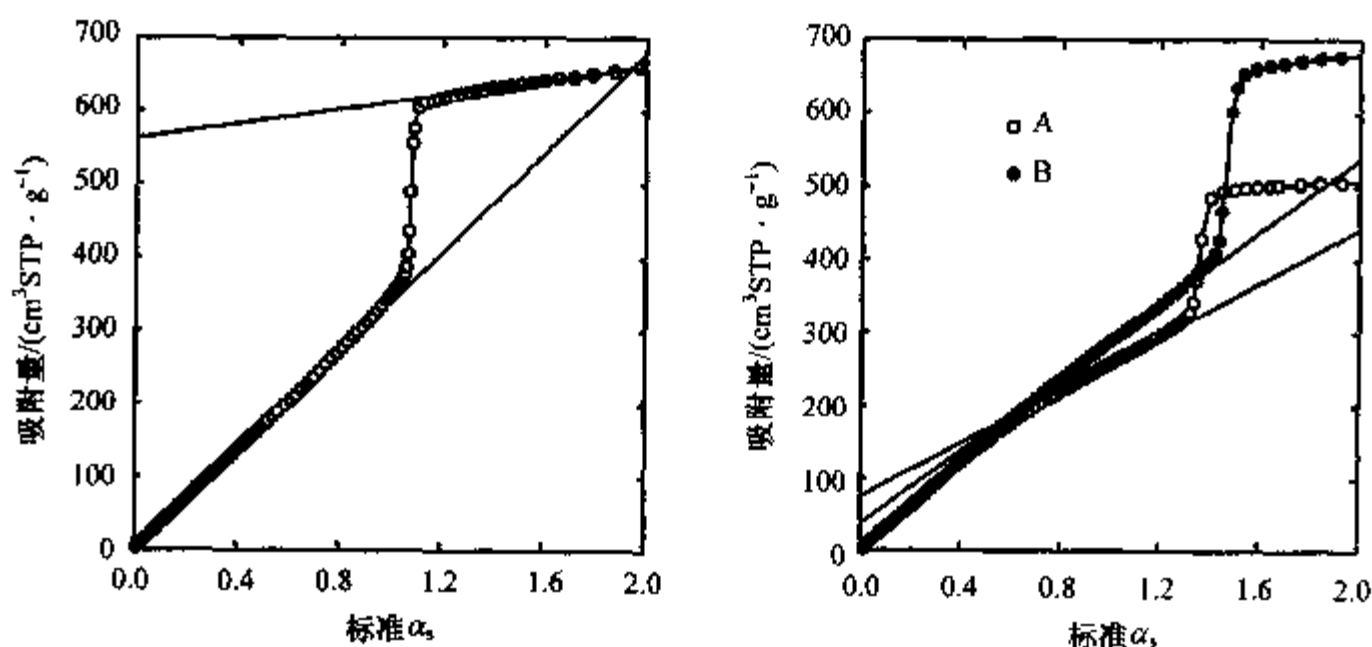


图 9.15 MCM-41(左图,引自文献[230])和 SBA-15(右图,引自文献[232])的 α_s -曲线

SBA-15 的介孔是可以调节的, 其孔壁中的微孔也是可以调节的(随合成条件或合成后处理过程而变化的)^[4,11,157,231,233], 低温($\sim 60^\circ\text{C}$)合成的产物的孔壁(壁厚 4nm)含有超微孔, 这些微孔好像没有连通主介孔孔道($\sim 5\text{nm}$). 中等温度($\sim 100^\circ\text{C}$)合成, 主介孔孔道孔径变大, 孔壁变薄, 微孔被扩张为较小的介孔, 并将主介孔连接起来. 高温($\sim 130^\circ\text{C}$)合成, 孔壁内只剩下介孔(孔口为 $1.5\sim 5\text{nm}$)而无微孔, 主孔道被扩张至 9nm , 而孔壁壁厚只剩下 2nm 左右. 发生这些变化的原因是表面活性剂的亲水基团 PEO 的性质随温度有所变化, 低温时 PEO 亲水性强, 大部分 PEO 分布在水中, 而高温时, 水合性变低, PEO 亲水性变弱(同时 PPO 的疏水性变强), PEO 部分收回到胶束的内部(与疏水部分 PPO 靠近), 整个胶束的疏

水部分变大.合成的产物经过水热处理也达到类似的效果,如图 9.16 所示.

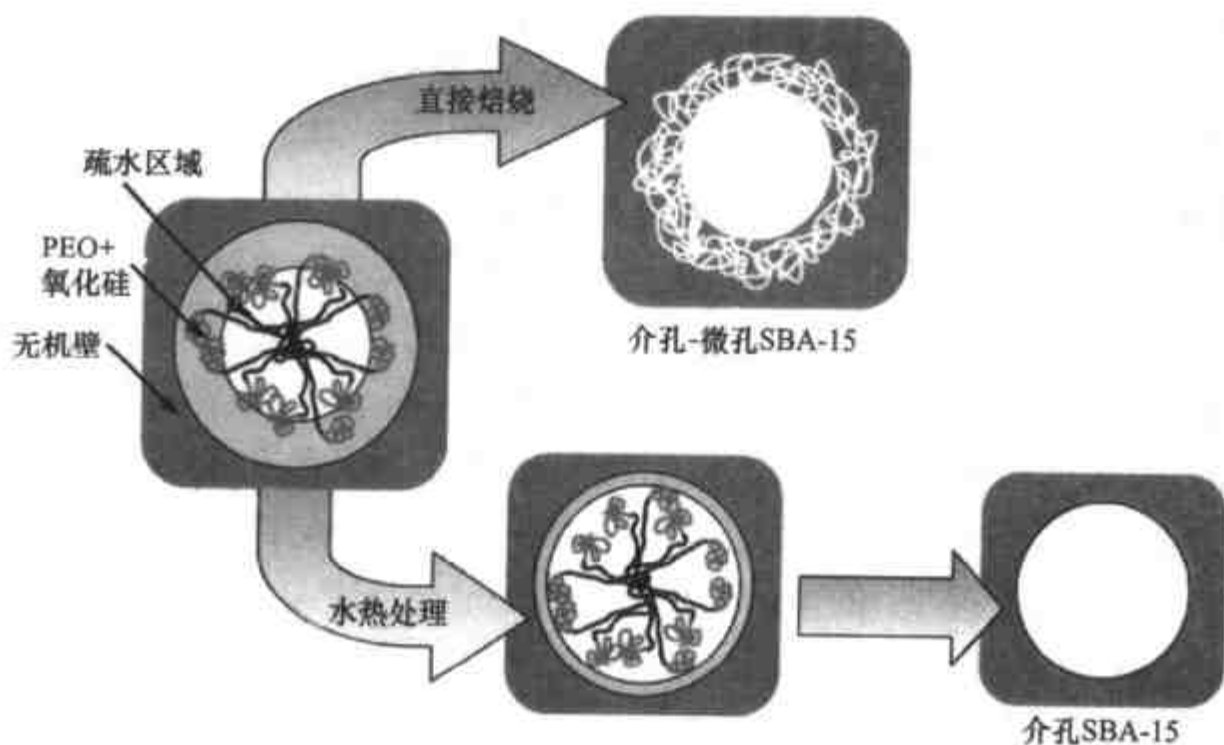


图 9.16 水热处理对 SBA-15 介孔的影响^[170]

通过直接合成得到的孔壁具有介孔的 SBA-15 可以被称之为三维(3D) SBA-15^[234], 因为其具有真正的三维的、相通的、介孔的孔道体系. 原来的主孔道(相当于一般 SBA-15 的介孔)仍然保持平面六方的对称性($p6mm$), 而孔壁中的介孔是随机分布的, 孔径在 2~8 nm 之间, 图 9.17 为其结构示意图, 没有添加 TMB 的合成产物的孔壁具有 2~3nm 的介孔, 而有 TMB 参与的合成得到的产物的孔壁具有

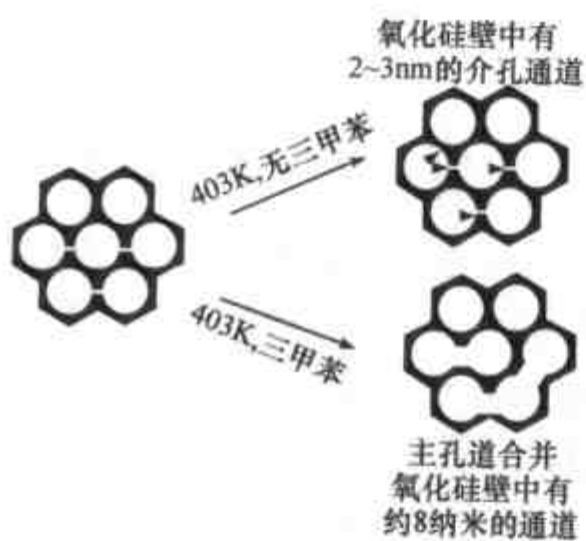


图 9.17 3D 介孔 SBA-15 的孔结构示意图^[234]

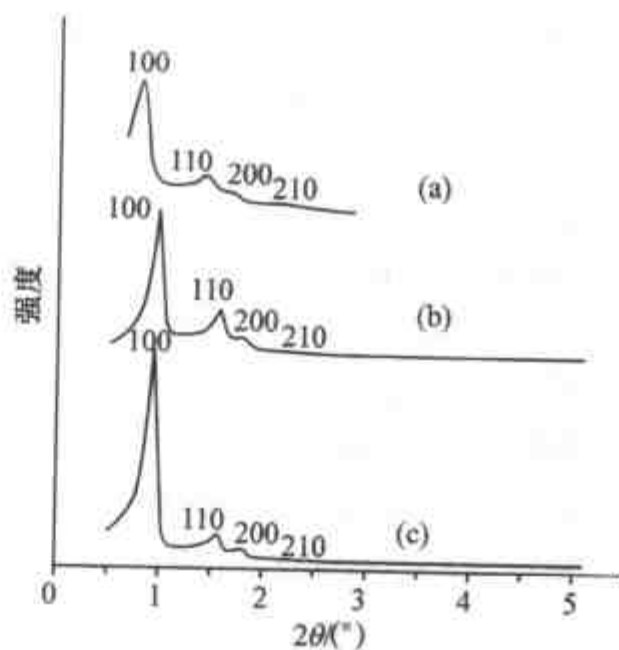


图 9.18 焙烧过 SBA-15 的 XRD 谱图
(a) 在 130°C 下合成的样品, 含有 TMB;
(b) 在 130°C 下合成的样品, 无 TMB;
(c) 一般的 SBA-15(100°C 合成)^[234].

约 8nm 的介孔, 此类结构被 TEM 结果所证实. 此材料合成是在合成过程中引入 TMB, 且在高温(130℃)下合成的. 它们依然保持着较高的对称性, 图 9.18 为它们的 XRD 谱图(并与一般的 SBA-15 相比较). 使用 TMB 合成的 3D SBA-15 的晶胞 ($a = 13.0 \text{ nm}$) 明显大于一般的 SBA-15 ($a = 10.4 \text{ nm}$).

9.3.2.4 SBA-3

SBA-3 的合成是使用合成 MCM-41 的常用的表面活性剂(如 CTAB 及其他类似的烷基三甲基季铵盐 C_nTMA) 为模板, 在强酸介质(如浓度为 1~7mol/L 的酸, 2mol/L 盐酸通常给出较佳的结果)中合成的, 为 $\text{S}^+ \text{X}^- \text{I}^+$ 合成路径^[5,8]. 由于是在强酸介质中合成, 因此中性的长链胺[如十六烷基二甲基胺 $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_2$] 会被质子化而带正电荷, 在合成过程中与烷基三甲基铵一样起模板剂的作用. 在室温下只需要几分钟即可得到具有平面六方结构的固体, 但其稳定性较差, 完全干燥之前甚至用水洗涤都会破坏其结构, 如果加长反应时间, 则得到的产物是比较稳定的, 升高温度对提高稳定性也有帮助. 为了避免对结构不必要的损害, 如果合成体系中没有加入无机盐, 可以省略样品用水洗涤一步(在过滤之后), 因为表面活性剂和盐酸或硝酸会在焙烧过程中完全挥发掉. 焙烧过的 SBA-3 的稳定性与 MCM-41 几乎相同.

由于产物的无机部分为几乎不带电荷的二氧化硅(包括大量的硅羟基), 与带正电荷的表面活性剂之间的相互作用不像在 MCM-41 那样强, 因此 SBA-3 中带正电荷的表面活性剂容易用溶剂(如乙醇, 而用不着加入 HCl) 萃取法脱除.

SBA-3 以及后来在强酸性体系合成的二氧化硅介孔材料具有较明显的外形, 但许多“晶体”(介孔氧化硅颗粒)不像一般晶体那样具有多面体形貌(棱角分明, 且楞边为直线), 而是具有曲面的形体(见图 9.19).

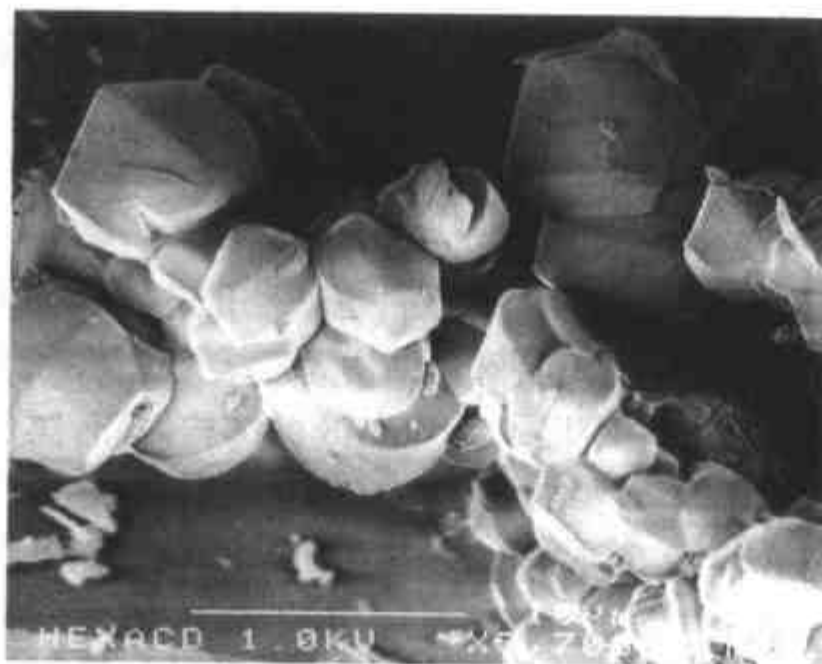


图 9.19 SBA-3 的形貌^[5]
(图中的标尺为 10 μm)

9.3.2.5 小结

MCM-41 是第一个介孔材料的实例,其重要地位是可想而知的,它几乎是介孔材料的代名词.又因为其合成容易、结构简单而被广泛地研究和应用,本章后续部分将详细讨论 MCM-41 的改性、稳定化以及特殊的合成方法.

虽然 SBA-3 只是在强酸性合成体系得到的 MCM-41,但它作为强酸性体系中合成的第一个介孔材料,有着一定的历史地位,并且其材料本身不同于碱性体系中合成的材料,碱性中得到的是带负电荷的硅酸盐,而酸性介质中得到的是中性(或近中性)的氧化硅.强酸性介质中合成突破了微孔材料和介孔材料从碱性体系中合成的传统,将介孔材料合成推向一般化,随之而产生的一般性合成途径(无机-有机相互作用方式)为整个介孔材料研究领域起到很大的推动作用.

SBA-15 可以称之为后起之秀,虽然具有与 MCM-41 相似的结构,但其将孔径扩展至更大的范围,并且克服了 MCM-41 水热稳定性差、模板剂昂贵等缺点,为改性和应用提供了更广泛的空间,又因为 SBA-15 具有可控制量的微孔,使之具有不可被一般材料所能取代的地位,可谓是介孔材料合成的一个里程碑. SBA-15 被应用于制备金属纳米线^[105,225,235],半导体纳米线^[236]和结晶的线性高分子纳米纤维^[237].基于 SBA-15 的应用成为当前介孔材料研究的热点之一.

9.3.3 立方孔道结构:MCM-48,FDU-5 与一、三维交叉孔道结构

此类介孔结构的特点是三维孔道立体交叉,因此具有较高的对称性.现在已知的结构有以 MCM-48 为代表的 $Ia\bar{3}d$ 结构和另一个完全不同的结构 $Im\bar{3}m$,它们都具有两套互不相连的三维孔道.与它们所对应的是溶致液晶相图中的 V_1 区域存在的立方相,对于多数表面活性剂来说, V_1 相区较小,反映到介孔材料研究上就是这些结构较难合成.从材料角度来看,此类材料的三维孔道对材料的传输要优于一维孔道.

9.3.3.1 MCM-48

MCM-48 的结构可以从两方面来理解,也就是孔道与孔壁(相当于液晶的疏水部分和亲水部分).MCM-48 具有特殊的结构为三维孔道体系,含有两条相互独立的三维孔道系统,在图 9.2 中给出了 MCM-48 的结构简图,黑白两种颜色表示两套孔道.最初 Monnier 根据液晶结构提出 MCM-48 结构($Ia\bar{3}d$)模型^[3],与 XRD 和 TEM 等实验结果符合较好. TEM 和电子衍射研究^[238]表明 MCM-48 具有 $Ia\bar{3}d$ 对称性,氧化硅孔壁基本上按照极小表面(minimal surface)之一的 G 表面模型(gyroid surface)(见图 9.2),但壁厚不均匀.图 9.20 为 MCM-48 的 TEM 成像,符合 $Ia\bar{3}d$ 对称性的特征.图 9.21 为 MCM-48 的 XRD 谱图(使用了同步辐射 X 射线

源),所有衍射峰都属于 Ia $\bar{3}d$ 结构,并且最前面(位于低角度)的几个可能的衍射峰均可见(没有缺少).不同温度下的吸附实验结果^[239]表明 MCM-48 具有相同孔径的孔道,孔道的几何形状对吸附的迟滞环没有明显的影响.

在众多结构的介孔分子筛中, MCM-41 和 MCM-48 仍是大量研究者集中研究的主要对象. MCM-41 易于制备,大量文献报道了有关 MCM-41 的合成、表征和应用的研究,但其一维的孔道结构不利于物料传输. MCM-48 的三维孔道使得堵孔情况大大减少,因此应有利于物料传输,在大分子吸附、分离及催化应用上优于 MCM-41.

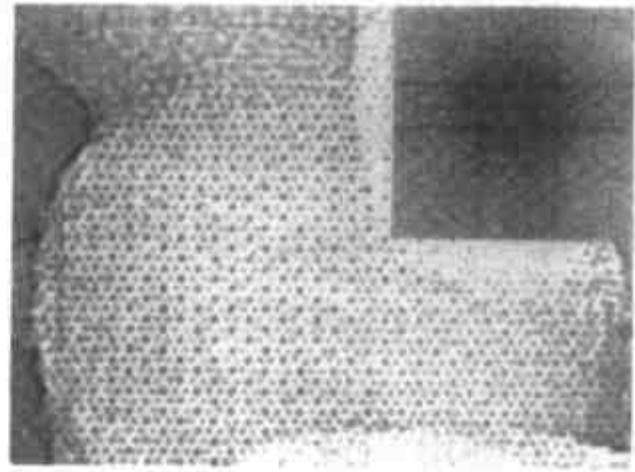


图 9.20 MCM-48 的 TEM 成像(111 方向)^[3]

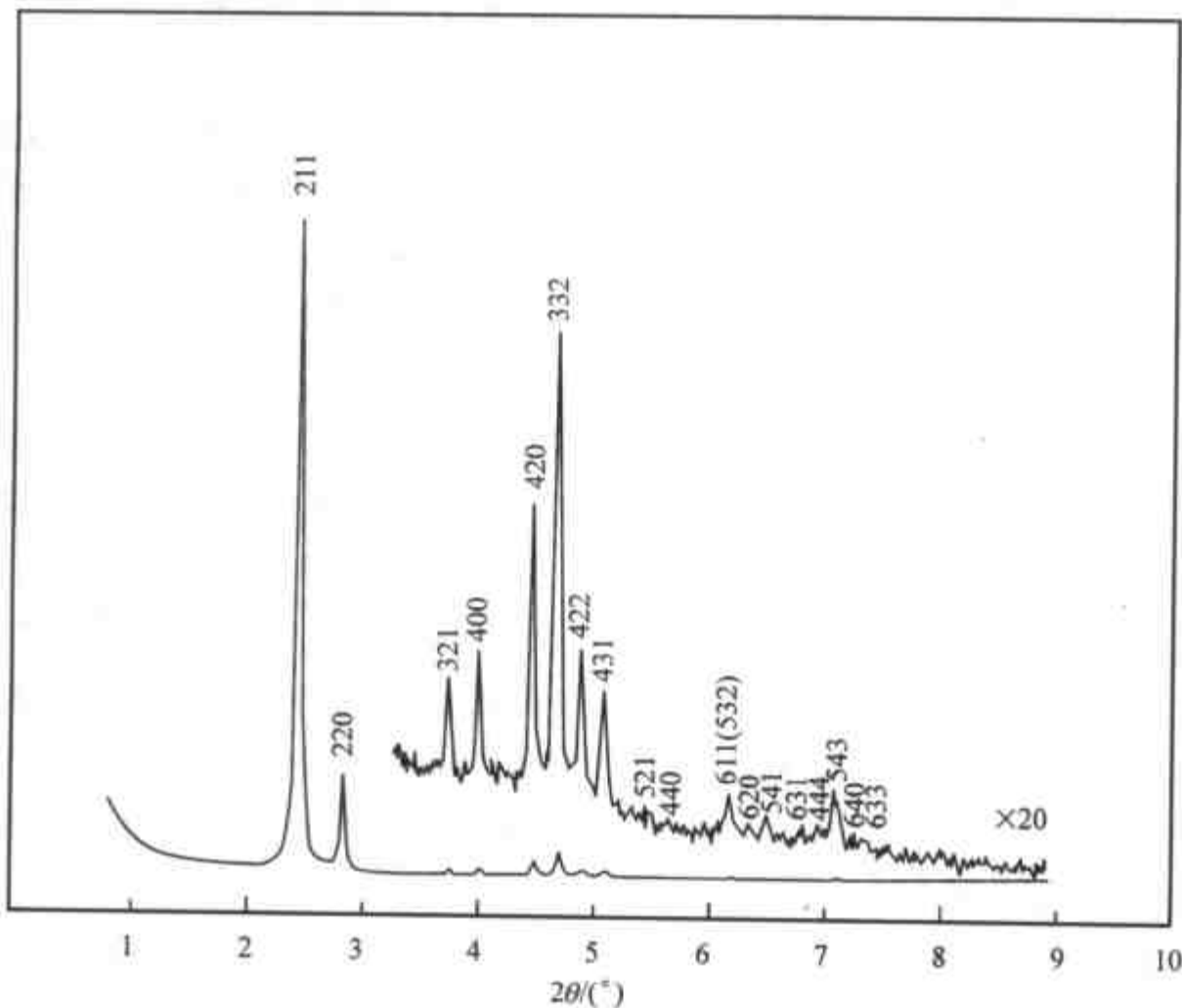


图 9.21 MCM-48 的 XRD 谱图^[12]
(同步辐射 X 射线源,波长 0.17nm)

与 MCM-41 相比较,有关 MCM-48 的研究论文不是很多,但近年来 MCM-48 的研究也正日益增加,使用常规的 CTA 型阳离子表面活性剂作模板剂,形成立方

相区的范围较窄,相应的对表面活性剂的堆积参数要求较苛刻,采用单一的表面活性剂为模板剂的合成时,条件难以掌握,重复前人的合成具有一定的困难.

MCM-48 被认为很难合成,但是如果掌握好实验条件,通过改变合成条件和合成组成来控制或改变 g 值在 $\frac{1}{2} \sim \frac{2}{3}$ 之间,更确切地说是增大表面活性剂靠近头的疏水部分的体积,得到高质量的 MCM-48 并不困难.以下便是一些成功的实例:

1. 采用长链烷基三甲基铵为模板剂,加入有机辅助试剂(如醇)

(1) 使用正硅酸乙酯作为硅源,因为水解产生的乙醇倾向进入表面活性剂胶束的疏水区域,但由于乙醇的极性较大,不可能进入到胶束核心部分,而只停留在胶束的疏水区域的外围.另外再加入乙醇也有助于形成 MCM-48,具有组成 1 TEOS:12.5 NH_3 :54 EtOH:0.4 CTAB:174 H_2O 的化合物在室温下 2h 即可以得到 MCM-48^[240].

(2) 加入中等极性的分子到合成体系中,如三乙醇胺,这些分子容易停留在胶束的疏水区域外围,即使使用硅酸钠作为硅源也可以得到 MCM-48.

2. 用特殊的表面活性剂^[12]

(1) 双子(双头双尾)表面活性剂 C_{m-12-m} ,连在表面活性剂头上的 $(\text{CH}_2)_{12}$ 长链是疏水的,倾向进入表面活性剂胶束的疏水区域,由于它们连接在表面活性剂头上,使得它们停留在胶束的疏水区域的外围. $\text{C}_{22-12-22}$ 对合成 MCM-48 非常有效,即使在室温下很低的 $\text{C}_{22-12-22}$ 浓度 [0.4% (质量分数)] 也能合成出高质量的 MCM-48.

(2) 十六烷基二甲基苯甲基铵 $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$,与双子表面活性剂的 $(\text{CH}_2)_{12}$ 长链一样,极性头上的苯环大且是疏水的,倾向进入表面活性剂胶束,并且停留在胶束的疏水区域的外围.

3. 阳离子和阴离子表面活性剂混合物

复旦大学李全芝教授等^[241]利用阳离子表面活性剂 CTAB 和阴离子表面活性剂 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{COONa}$ 为混合模板剂在较低表面活性剂/ SiO_2 (0.168:1) 条件下成功地合成出纯硅及含杂原子(如 Al, Ti 等)的 MCM-48,这一合成方法将大大促进 MCM-48 的应用开发.

4. 非离子和阳离子表面活性剂混合物

继阳离子和阴离子表面活性剂混合物之后,又成功地扩展到阳离子表面活性剂与少量中性(不带电荷)的表面活性剂混合模板剂,如 CTAB 与 brij30 混合,较容易得到高质量的 MCM-48,并且可以通过调节 CTAB 与 brij30 的比例来调节氧化硅孔壁厚度和孔径^[242,243].使用与非离子表面活性剂共模板的方法,阳离子表面活性剂烷基三甲基铵的链长可以扩展到从 C_{12} 至 C_{20} ,因此可以调节产物的孔径^[244].

在水热体系中研究非离子表面活性剂聚乙二醇辛基苯基醚(OP-10)对介孔分子筛 MCM-48 自组装过程^[245]的影响,发现利用较强的范德华力,聚乙二醇辛基苯基醚可以更大程度降低合成 MCM-48 所需阳离子表面活性剂用量,缩短合成时间且利于生成有序性好、骨架聚合度高、稳定性好的 MCM-48. 当晶化温度高于 140℃ 后,聚乙二醇辛基苯基醚会从胶束中分离出来,失去两亲特性,产物为层状材料. 使用这种表面活性剂组合,硅源可以是工业级水玻璃^[246]. 具体方法可以是将 CTAB 和 OP-10 溶于蒸馏水中搅拌混合,再在搅拌下滴加水玻璃溶液,继续搅拌成均匀混合物,将此混合液移入反应釜中,在 100℃ 温度下晶化 2d,取出后抽滤,洗涤,即得到合成型原粉,将合成型原粉焙烧,得到焙烧后样品. 本方法操作简单,成本低且可减少污染.

作为模板剂的带正电的表面活性剂的一部分与带负电荷的表面活性剂生成离子对,这些表面活性剂离子对的亲水性较小,缩进胶束的疏水区域,从而达到扩大 g 值的效果,合成出 MCM-48. 当使用 OP-10 时^[245],一方面 OP-10 的极性端是聚合物,体积大,当其与阳离子表面活性剂形成的胶束结合时,会使此胶束极性头表面曲率降低(有效亲水基面积 a_0 值变小);另一方面由于 OP-10 是以氢键与胶束的极性头结合而其作用力弱于正负离子间的库仑力,同时其疏水基团上的苯环带有 π 电子,与直链烷烃相比有很强的色散作用,所以,当 OP-10 与胶束结合时其疏水的烃链既没有强的静电作用的束缚又能通过强的范德华力与胶束疏水的烷基链作用. 因此,OP-10 就有可能部分进入胶束之间的空隙位而不是像混合阴阳离子表面活性剂那样仅仅停留在栅栏层(两相界面区). 从而导致整个胶束的疏水部分总体积增加. 这样,两方面的原因均使有效堆积常数 g 值增加,有利于得到 MCM-48.

5. 控制反应条件(pH 值、温度、时间、压力)

(1) pH 值的改变会影响到硅酸物种的电荷密度,从而影响到表面活性剂-无机界面的电荷匹配,得到不同的介观结构. Pinnavaia 等^[247]通过控制介质的碱度使用 CTAB 和硅酸钠合成 MCM-48.

(2) 控制合成温度,而不需要任何有机添加剂. 例如无定形二氧化硅(白炭黑)为硅源, TMAOH 为碱源, CTAB 为模板剂, 120℃ 以下得到 MCM-41, ~130℃ 得到 MCM-48, 而高温(>135℃)则得到层状结构产物^[248].

(3) 小心地控制 MCM-41 到 MCM-48 的转晶也可以用来制备 MCM-48^[249].

(4) MCM-48 介孔分子筛的高压合成^[250], 采用正硅酸乙酯(TEOS)作硅源, 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为模板剂, 在高压(约 7 MPa)和 373 K 下合成了 MCM-48 介孔分子筛. 用 XRD、氮气吸附及 ²⁹Si-MAS-NMR 对样品进行了表征. 与常压合成的相比, 高压下合成的 MCM-48 具有更高的热稳定性和水热稳定性. ²⁹Si-MAS-NMR 结果表明, 高压有利于分子筛孔壁的聚合, 导致分子筛结构更加完

善,从而使其具有更高的稳定性.

6. 调节骨架组成

微波辐射法合成 M_0 -MCM-48^[251] 使用一般的表面活性剂 CTAB 和硅源(硅溶胶),其他反应物包括钼酸钠、氢氧化钠和水,而没有加入有机其他添加剂.无机骨架电荷密度的变化可能是得到 M_0 -MCM-48 产物的关键.

7. 合成后水热处理,提高产物质量

水热后处理有利于提高 MCM-48 质量^[252],主要表现在产品的 XRD 谱图.并且可能会扩张孔径以及改善产品的热稳定性和水热稳定性.

8. 提高产率

以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)和曲拉通(Triton X-100, TX-100)混合表面活性剂为模板剂合成高产率分子筛 MCM-48^[253,254],以正硅酸乙酯(TEOS)为硅源,采用水热法合成了 MCM-48 分子筛.在合成过程中通过调节溶液 pH 值可有效提高 MCM-48 分子筛的收率(>90%,而未调节 pH 值的收率仅为 58%)和水热稳定性;同时采用混合表面活性剂使模板剂的利用效率达到了 6.0 TEOS/1.0 Surf(摩尔比),因此可以降低合成成本.

9.3.3.2 FDU-5 及酸性介质中合成 MCM-48(或 $Ia\bar{3}d$ 结构)

以上的合成都是在碱性介质中完成的,赵东元等人报道了在酸性介质中 MCM-48(被称之为 FDU-5)的合成^[255].FDU-5 的孔径(4.5~9.5nm)大于典型的 MCM-48(1.5~4.5 nm).FDU-5 的合成是使用 TEOS 为硅源、P123 为模板剂、少量有机添加剂存在下、乙醇为溶剂、在室温下采用溶剂挥发法合成.在这里,有机添加剂可以是 3-mercaptopropyltrimethoxysilane, MPTS, 苯或苯的衍生物(甲苯、乙苯、二甲苯、三甲苯等).它们起着决定性作用.当没有有机添加剂时,同样的合成得到的产物为六方相.这个合成是又一个利用有机添加剂(疏水物)来改变无机-有机界面曲率(当然也就是改变 g)的例子.

在酸性介质中使用烷基铵表面活性剂也可以合成 MCM-48^[256],使用十六烷基三乙基溴化铵(CTEABr),在 HNO_3 存在下,反应配比为:CTEABr:TEOS: HNO_3 : H_2O 0.13:1:1.0:125,在 0℃ 下放置 1d(无搅拌),原因是阴离子(来自酸根离子)影响表面活性剂排列参数 g .

另外在酸性条件合成 $Ia\bar{3}d$ 结构的例子有:使用非离子表面活性剂 brij76 ($C_{18}EO_{10}$)为模板剂, TMOS 为硅源,酸性条件(pH=1.3)和高浓度表面活性剂条件下合成^[257];在稀酸条件下采用二段嵌段共聚物为模板剂^[258];使用 P123 或 P103 为模板剂在碘化钠存在下合成^[259].

9.3.3.3 另一个三维交叉孔道结构: $Im\bar{3}m$ 硅铝酸盐材料^[260]

使用二段共聚物 PI-b-PEO($[-CH_2CH=C(CH_3)CH_2-]_x[-CH_2CH_2O-]_y$ 、

相对分子质量约为 16 400、PEO 的体积分数为 35%) 为模板剂, (3-glycidyloxypropyl) trimethoxysilane 为硅源、 $[\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_3\text{Al}$ 仲丁醇铝为铝源合成得到具有 $\text{Im}\bar{3}\text{m}$ 结构的硅铝酸盐介孔材料, 焙烧前晶胞尺寸为 63nm, 焙烧后收缩到 39.5nm. 根据所用模板剂的结构、小角 X 射线散射、TEM 的结果确定其结构为三维孔道结构(在一般的双亲分子形成的溶致液晶相图中, 与 $\text{Ia}\bar{3}\text{d}$ 相邻), 与 $\text{Ia}\bar{3}\text{d}$ 结构相类似, 具有两套互不相通的孔道, 只是它们的孔道连接方式和走向不同(因此导致不同的对称性). 图 9.22 为其孔道结构

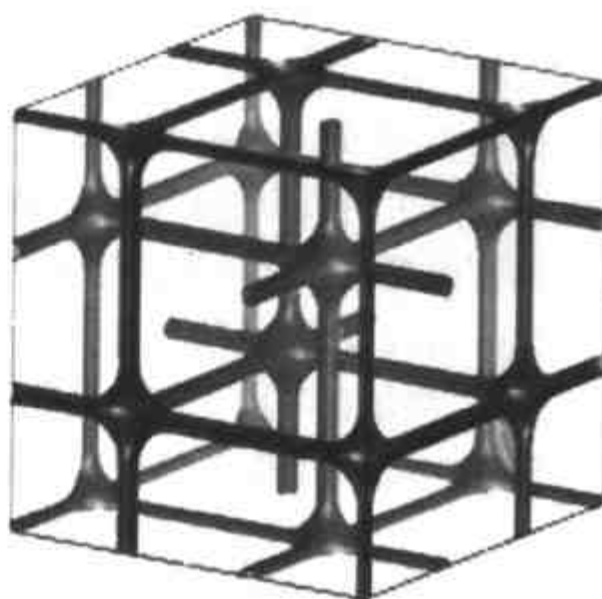


图 9.22 $\text{Im}\bar{3}\text{m}$ 孔道结构简图^[260]

简图, 其硅铝酸盐孔壁的结构可以用周期性最小表面 P 来描述. 纯模板剂 Pi-b-PEO 为平面六方结构, 在加入硅源和铝源后, 转变为 $\text{Im}\bar{3}\text{m}$ 结构, 由此也可看出, 使用真正液晶模板合成介孔材料并不容易.

9.3.3.4 小结

MCM-48 的知名度仅次于 MCM-41, 由于其具有三维孔道以及最高对称性 ($\text{Ia}\bar{3}\text{d}$) 的立方结构, 因而当 MCM-41 满足不了需要或是在研究了 MCM-41 之后欲研究其他介孔材料, MCM-48 便为首选材料. 使用 CnTMA 为模板剂在酸性中低温合成出 $\text{Ia}\bar{3}\text{d}$ 结构说明提供合成条件, 还是能够有新的发现.

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

当人们第一次看到 MCM-41 结构时, 都会联想到蜂巢(蜂房更为确切). 介孔材料的合成所利用的自组装过程是生物体内最常见的一个过程, 它们都会遵循着相同的自然法则和规律. 我们能够从自然界寻找到更多的启示来帮助我们理解和分析已经合成的介孔结构以及预期那些可能存在的、至今还没有被合成出来的介观结构. 首先, 让我们先看一下从观察自然现象和实际生活而衍生出来的几个古老的数学(几何)问题, 这些问题至今仍然是数学家们研究的热门课题.

9.3.4.1 蜂窝猜想(the honeycomb conjecture)^[261]

勤劳、勇敢的蜜蜂具有最优秀的建筑师才能. 蜂窝(蜂房)是由一排排整齐的六边形格孔所组成, 底部呈锥形, 而它所用的材料是轻质的蜂蜡. 蜂窝是一座十分精密的建筑. 每一面蜂蜡隔墙厚度 ($< 0.1\text{mm}$ 、误差小于 $2\mu\text{m}$). 六面隔墙宽度完全相同, 两墙之间形成的角度正好 120 度, 形成一个完美的几何图形. 蜜蜂为什么不

其巢室呈三角形、正方形或其他形状呢? 隔墙为什么呈平面, 而不是呈曲面呢? 虽然蜂窝是一个三维体建筑, 但每一个蜂巢都是六面柱体, 蜂蜡墙的总面积仅与蜂巢的截面有关. 公元 4 世纪古希腊数学家佩波斯猜想, 人们所见到的截面呈六边形的蜂窝是蜜蜂采用最少量的蜂蜡建造成的. 他的这一猜想被称为“蜂窝猜想”, 翻译成数学语言即是在二维排列的几何图形中寻找面积最大、周长最小的平面图形, 但这一猜想一直没有人能证明. 美国密执安大学数学家黑尔(Hales)宣称^[262], 他已破解这一猜想. 黑尔在考虑了周边是曲线时, 无论是曲线向外凸, 还是向内凹, 都证明了由许多正六边形组成的图形周长最短, 许多专家认为黑尔的证明是正确的.

9.3.4.2 开尔文猜想(Kelvin's conjecture)

气泡(泡沫)如何排列在一起, 才能达到最小的膜表面积? 据此, 在 1887 年, 开尔文提出了著名的开尔文猜想: 怎样将一个空间最有效地(最节约地)分割成等体积的小区? 也就是什么样的具有相同体积的立方体(但并非要求是同样形状)填满一个空间, 保证表面积最小? 开尔文的答案是: 十四面体(tetrakaidecahedron) 面心立方(bcc)堆积[见图 9.23(A)和 9.25(B)]. 现在, 猜想的答案被推翻了, Weaire 和 Phelan 发现一种“泡沫”结构^[263,264], 其表面积比开尔文的模型小 0.3%. Weaire-Phelan 结构含有两种多面体: 十二面体和十四面体(2 个六角形和 12 个五边形)[见图 9.23(B)和图 9.25(A)], 此模型就是我们已经沸石、液晶以及介孔材料中发现的 $Pm\bar{3}n$ 立方结构. 现在还没有人能证明它是开尔文猜想的正确(最佳)的答案.

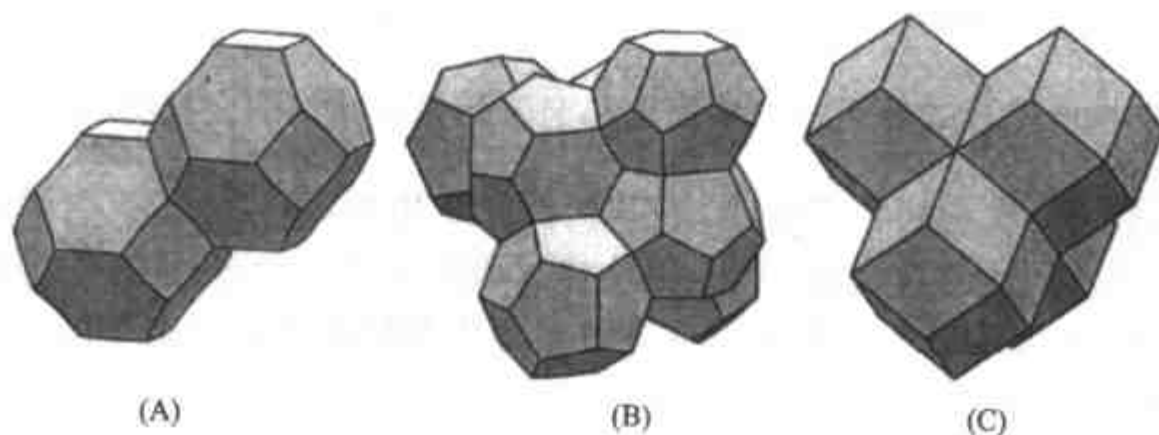


图 9.23 结构模型

(A)开尔文的模型($bcc, Im\bar{3}m$); (B)Weaire 和 Phelan 结构($Pm\bar{3}n$);

(C)立方紧密堆积($Fm\bar{3}m$).

9.3.4.3 开普勒(Kepler)猜想——球装问题(sphere packing)

如何把一定的空间装得最紧, 显然是一个实际而重要的问题. 这里先介绍一个有关的问题: 围着一个球, 可以放几个同样大小的球? 我们不妨假定球的半径为

1, 即单位球. 在平面情形, 绕一单位圆我们显然可以放 6 个单位圆. 而在三维空间的情况则更为复杂. 如果把单位球绕单位球相切, 不难证明, 12 个球是放得进的. 这时虽然还剩下许多空间, 但不可能放进第 13 个球. 最佳方案是立方紧密堆积(ccp)和六方紧密堆积(hcp).

一个更自然的问题是怎样把一个立方体空间用大小相同的球装得最紧. 衡量装得是否紧凑的尺度是密度, 即所装的球的总体积和立方体空间的体积的比例. 开普勒于 1611 年提出了一个猜想: 他认为球装的密度不会大于 $\frac{\pi}{\sqrt{18}}$ ($= 74.05\%$).

立方紧密堆积(ccp, 即面心立方 fcc)也就是球体按 ABCABC 排列, 所对应的空间群为 $Fm\bar{3}m$. 六方紧密堆积(hcp)也就是球体按 ABABAB 排列, 所对应的空间群为 $P6_3/mmc$. 这两种紧密堆积具有相同的空间利用率 74.05%, 相邻的球体之间(第一层)的距离也是相同的, 但第二层则不同. 因此, 有理由相信立方紧密堆积和六方紧密堆积具有非常相似的自由能. 体心立方堆积(bcc)可以看成是中心的球与周围八个球体相邻, 所对应的空间群为 $Im\bar{3}m$, 其空间利用率稍低些(68.02%), 因此它不属于紧密堆积.

泡沫与蜂巢也有密切的关系, 泡沫的形状是能量最低的体现, 一定体积的条件下保证具有最小的表面积. 因此, 在二维空间中完美的泡沫会像蜂巢的截面一样的六角形的排列. 在三维空间, 最有效的球体堆积方式是六方和立方紧密堆积. 如果立方紧密堆积球体换成多面体, 只有菱形十二面体(rhombic dodecahedron)能保证堆积之间没有缝隙.

多数人并没有注意到蜂巢底部的结构, 蜂巢是两层“背靠背”公用一个底连接在一起的, 蜂巢底部不是平的, 而是由三个相同的菱形拼凑在一起组成锥形的封闭. 然而, 1964 年数学家 Tóth 发现另一结构(顶部为开尔文的十四面体的一半)能稍微节省些蜂蜡(见图 9.24). 一直严格遵循着自然法则的蜜蜂会搞错吗? Weaire 和 Phelan 试图用液体-空气泡沫作实验(在两片玻璃板之间生成的双层直

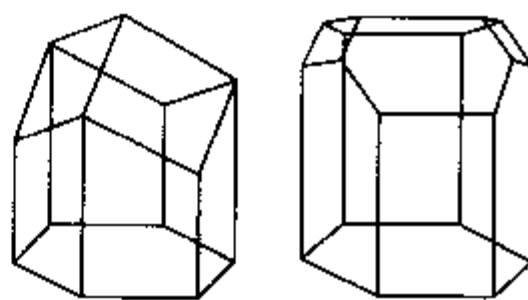


图 9.24 蜂巢底部结构与 Tóth 模型

径约为 2mm 的气泡)来验证 Tóth 的模型, 结果发现 Tóth 是正确的, 然而, 令人惊讶的是当加入较多的液体使泡沫的壁变厚时, 气泡之间的界面结构突然发生了变化: 从 Tóth 的模型变成蜜蜂采用三个菱形的结构. 并且这个变化是可逆的, 当抽出一些液体使泡沫的壁变薄时, 结构变回到 Tóth 结构. 因此, 蜜蜂是考虑了蜂巢的厚度之后才选择的最佳结构方案. 如果将六棱柱两端都采用三个菱形的结构封起来, 结果则是菱形十二面体(此多面体最早则是开普勒仔细观察蜂巢发现的), 此多面体可以排列成立方紧密堆积(ccp, 晶体学对称性 $Fm\bar{3}m$). 但如果将六棱柱两端都

采用三个菱形的结构按另一种方式封起来,上下两端的菱形对齐(错开 60 度),则结果则为另一种菱形十二面体(六棱柱的棱长不等,三长三短),此多面体可以排列成六方紧密堆积(hcp,晶体学对称性为 $P6_3/mmc$)。

基于实验事实和理论计算,决定自组结构应该是紧密堆积与最小表面积综合结果^[265]。上面讨论的几种结构要么是紧密堆积结构,要么是具有最小表面积的结构,并且它们之间有着内在的联系。在自组体系中应该是常出现的结构,在介孔材料合成中它们也应该是较容易合成的介孔结构。除此之外,其他具有接近紧密堆积和较小表面积结构也是可能的,如体心正交(BCO)、体心四方(BCT)和金刚石结构(diamond lattice)。

MCM-41 相当于不封口的蜂巢(不包括底部)结构,则笼形结构的介孔材料可以与上述多面体或球的堆积结构相比拟,或是说在得到准确的结构分析结果之前,我们有理由使用这些结构模型来描述这些介孔结构,至少是孔穴的相对排列与连接情况(图 9.25)。而那些还没有合成出来的基本上满足紧密堆积与最小表面积的结构,只要通过认真寻找、仔细研究合成体系,相信很快就会问世的。

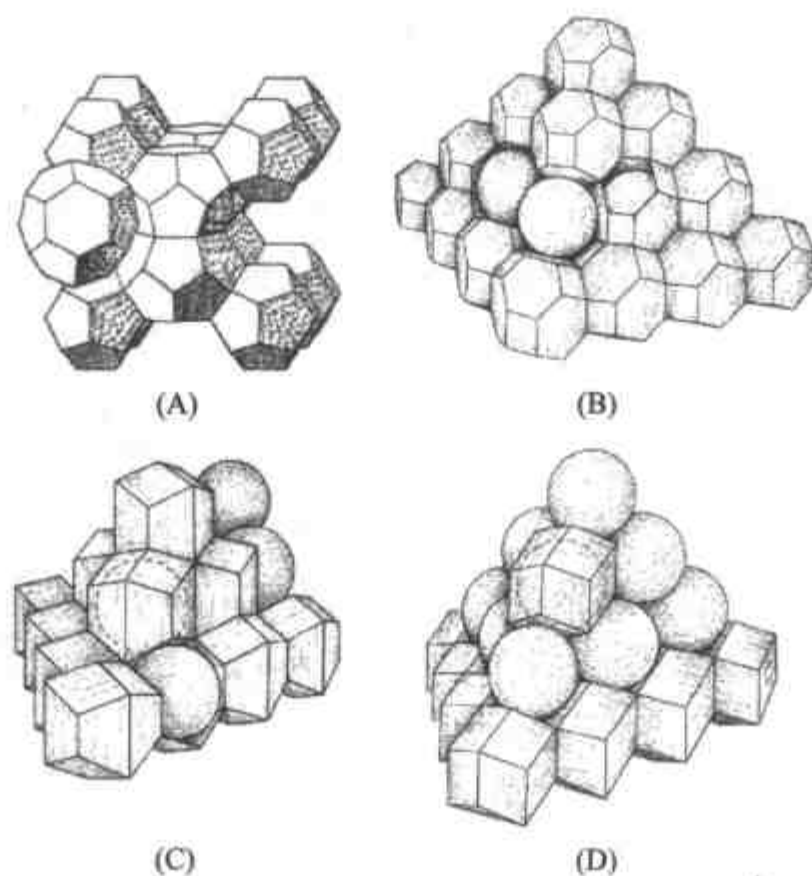


图 9.25 相当于多面体(球体)堆积的介孔材料结构示意图

(A) SBA-1($P6_3/mmc$); (B) SBA-16(体心立方 bcc, $Im\bar{3}m$); (C) 六方紧密堆积 hcp, $P6_3/mmc$;

(D) 立方紧密堆积 ccp, ($Fm\bar{3}m$). SBA-2 为(C)和(D)结构的共生。

与 MCM-41 的孔道形状是六角楞柱的还是圆筒的问题相似,笼形孔穴是多面体还是球形现在还不得而知,由于结构的复杂性,更难于测定。与回答 MCM-41 的问题相似,一般认为笼形孔穴应该介于多面体和球形之间,但随着组成和合成条件

的不同,会偏向其中一个。

以上讨论的几种典型结构的几何特点^[222]以及有关材料的物理性质被列于表 9.6 中,从中可以看出,六方紧密堆积(hcp)和立方紧密堆积(fcc)非常接近,因此,很难合成出它们的纯相,而合成的材料多为二种结构的共生。

表 9.6 笼形结构的几何特点(基于球堆积模型, D_m 为笼的直径, a 为晶胞参数)

性质	结构			
	立方	体心立方 bcc	面心立方 fcc	紧密六方 hcp
空间群(对称性)	$Pm\bar{3}n(223)$	$Im\bar{3}m(229)$	$Fm\bar{3}m(225)$	$P6_3/mmc(194)$
单位晶胞内笼(孔穴)的数量	8	2	4	2
最小孔壁厚度	$a \frac{\sqrt{3}}{4} - D_m$	$a \frac{\sqrt{3}}{2} - D_m$	$a \frac{\sqrt{2}}{2} - D_m$	$a - D_m$
最大介孔空隙率	$\frac{5\pi\sqrt{3}}{48} - 0.7318$	$\frac{\pi\sqrt{3}}{8} - 0.6802$	$\frac{\pi\sqrt{2}}{6} - 0.7405$	$\frac{\pi\sqrt{2}}{6} = 0.7405$
最大孔体积/(cm^3/g)	1.240	0.967	1.297	1.297

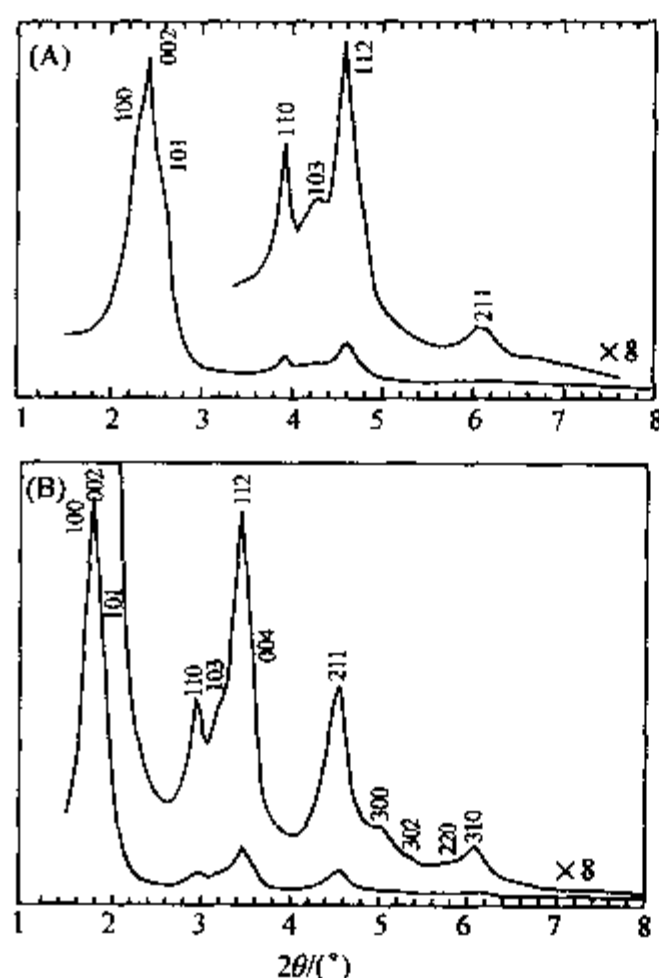
9.3.5 三维六方-立方共生结构:SBA-2, SBA-12 和 FDU-1

SBA-2, SBA-12 和 FDU-1 均为三维六方结构($P6_3/mmc$)和立方($Fm\bar{3}m$)共生结构,在 TEM 像中可以观察到立方和六方两种结构,但 SBA-2 偏向六方相,而 SBA-12 和 FDU-1 则偏向立方相.两种结构的局部环境几乎相同:紧密堆积的球形(或结近球形的多面体)孔穴,每个孔穴与相邻的 12 个孔穴通过孔道(窗口)相连。

9.3.5.1 SBA-2

SBA-2 最早是合成于双头单尾的表面活性剂 Cn-s-1 的合成体系,基于粉末 XRD(见图 9.26)和 TEM 数据,得出其具有三维六方结构(六方紧密堆积, hcp, 空间群: $P6_3/mmc$)^[47]. 后来发现, SBA-2 应为介孔笼六方紧密堆积(hcp)和立方紧密堆积(ccp, 空间群 $Fm\bar{3}m$)的共生^[266,267]. 这一点与沸石结构 EMT 和 FAU 结构容易共生很相似,最初合成的 EMT/FAU 共生相 ZSM-3, ZSM-20 等被认为是属于六方晶系的纯相. 在最初合成 SBA-2 的时候,具有六方紧密堆积(hcp, $P6_3/mmc$)结构的液晶相还没有被发现(后来才有人在溶致液晶体系中发现此相^[268]). 尽管如此,鉴定 SBA-2 的最简便方法还是采用 XRD, 视其能否用 $P6_3/mmc$ 对称性所指标化。

一个具体合成例子^[47]: 首先是将表面活性剂 C16-3-1 和氢氧化钠溶解于水中,然后在搅拌条件下加入 TEOS, 反应物摩尔配比为: 0.05 C16-3-1: 0.5 NaOH: 1 TEOS: 150 H_2O . 室温下搅拌 2h, 经过滤、洗涤、干燥得到原粉, 500℃ 焙烧 2h 脱除模板剂得到 SBA-2 介孔材料[图 9.26(A)为其 XRD 谱图].

图 9.26 SBA-2 的 XRD 谱图^[47]

吸附实验表明,使用 C16-3-1 表面活性剂为模板剂合成的 SBA-2 具有笼形介孔孔穴结构,连接孔穴之间的窗口尺寸(在微孔范围)依赖于合成条件^[269],酸性介质中低温(-4°C)合成的材料窗口尺寸较大(0.5~0.8 nm),而碱性介质中低温(-4°C)合成的 SBA-2 的窗口很小,已经在超微孔范围($<0.4\text{ nm}$)。

9.3.5.2 SBA-12

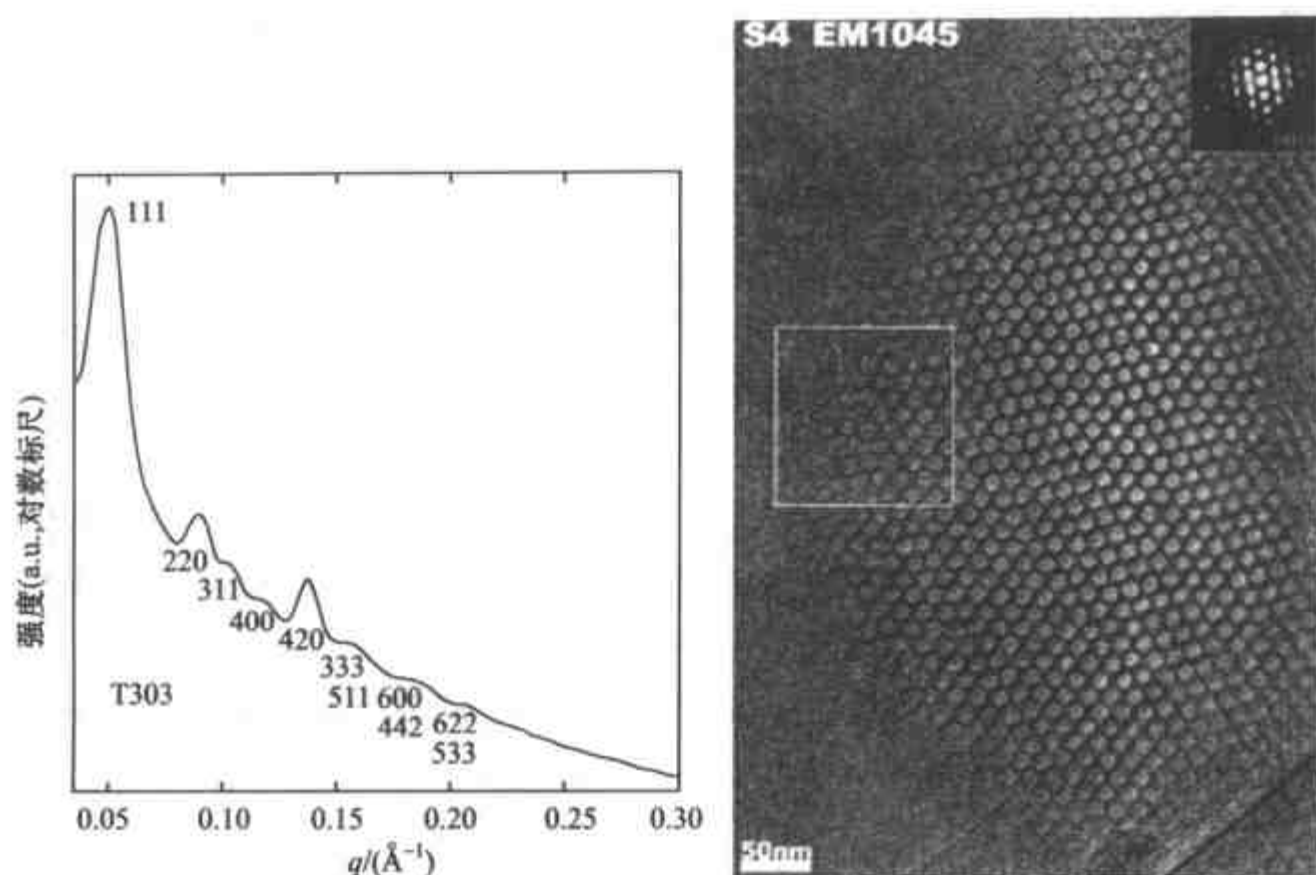
与 SBA-2 一样,SBA-12 最初被认为具有 $P6_3/mmc$ 空间群结构,后来发现,SBA-12 应为六方和立方的共生。SBA-12 结构含有球形孔穴,为一立方紧密堆积结构,每个孔穴与相邻的 12 个孔穴通过孔道相连。高分辨电子显微镜研究表明 SBA-12 材料中也还含有孪生的立方结构和六方紧密堆积结构区域。

合成 SBA-12 需要非离子表面活性剂 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}(\text{C}_{18}\text{EO}_{10}, \text{Brij } 76)$ 和酸性水热体系。下面是一个具体合成例子^[270]:首先是将表面活性剂 Brij76(3g)溶于 57.4g 水中,然后在搅拌条件下加入硅酸钠(8.8g),得到一个澄清溶液,强烈搅拌下,加入浓盐酸(17.7g),继续搅拌 1d,再水热(100°C)处理 1d。

9.3.5.3 FDU-1

FDU-1 最初被确定为是 $\text{Im}\bar{3}m$ 结构^[271,272]后来的详细研究表明其应为 $P6_3/mmc\text{-Fm}\bar{3}m$ 共生结构^[273]。图 9.27 为 FDU-1 的小角 X 射线散射谱图(按 $\text{Fm}\bar{3}m$ 对称性指标化)和 TEM 成像。FDU-1 的水热稳定性较高^[271,272],具有较大的吸附容量^[276,274],孔口尺寸分布均匀^[275]。通过改变合成温度和时间,可以控制孔口尺寸(1.3~2.4nm)^[273]。

合成 FDU-1 的模板剂为聚乙烯醚-聚丁烯醚-聚乙烯醚三嵌段共聚物 B50-6600($\text{EO}_{39}\text{BO}_{47}\text{EO}_{39}$),硅源为正硅酸乙酯,也可以使用廉价的硅源^[276]。下面是一个具体合成例子:首先是将表面活性剂 B50-6600(2g)溶于 120g 盐酸(2mol/L)中,室温下搅拌至均匀,加入 TEOS(8.32g),室温下强烈搅拌 1d,然后水热($60\sim 140^{\circ}\text{C}$)处理 3h 至数天,经过滤、水洗、干燥,并于 540°C 下焙烧。

图 9.27 FDU-1 的小角 X 射线散射谱图与 TEM 成像^[273]9.3.5.4 SBA-12 为例分析立方与六方相共生的结构^[270]

在沸石体系中最为人熟知的此类问题就是著名的立方 FAU 和六方 EMT 共生，它们的粉末 XRD 和高分辨电子显微镜 (HREM) 的研究成果可以被借鉴来研究介孔材料 SBA-12 的结构问题。

从基本的晶体学知识，我们知道晶胞参数为 a_{hex} 和 c_{hex} 的六方体系的衍射可由下式计算：

$$\frac{1}{d_{\text{hkl}}^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a_{\text{hex}}^2} + \frac{l^2}{c_{\text{hex}}^2} \quad (9.16)$$

而立方体系 (晶胞参数为 a_{cub}) 则为：

$$\frac{1}{d_{\text{hkl}}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a_{\text{cub}}^2} \quad (9.17)$$

如果我们考虑立方紧密堆积 ccp (空间群 $Fm\bar{3}m$) 和六方紧密堆积 hcp (空间群 $P6_3/mmc$)，那么有：

$$a_{\text{cub}} = \sqrt{2} a_{\text{hex}} \quad (9.18)$$

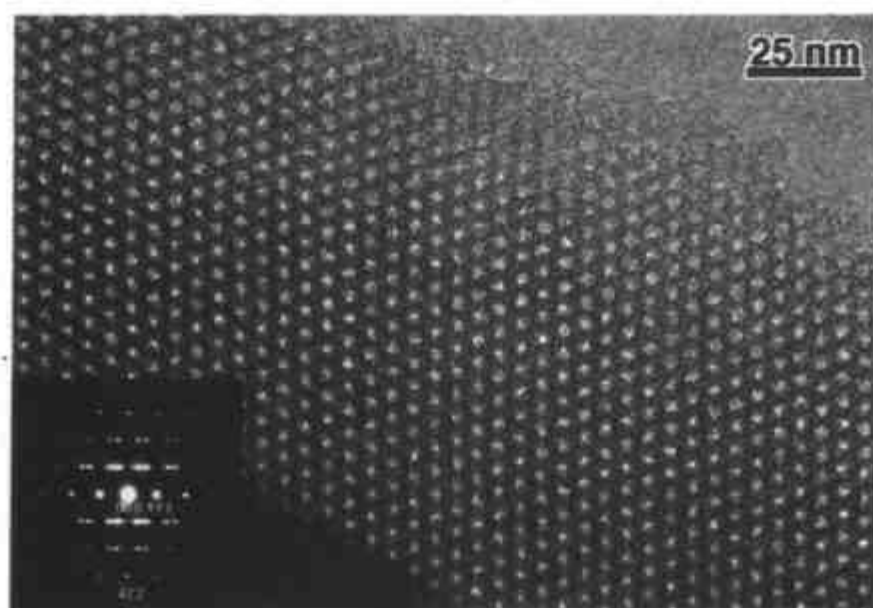
并且 $\frac{c_{\text{hex}}}{a_{\text{hex}}} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1.633$ 。hcp 在低角度的特征粉末 XRD 衍射峰为 100_{h} , 002_{h} 和 101_{h} 以及 102_{h} , 110_{h} , 103_{h} , 200_{h} 和 112_{h} ，另一方面，ccp 在低角度的特征衍射峰 (除 200_{c} 外) 与 hcp 的一些峰完全重合，也就是说，当二者共存时，ccp 在低角度的衍射峰 (除 200 以外) 全部被 hcp 的衍射峰所掩盖。

由于观察到 100_h , 002_h , 和 101_h 衍射峰, 这个材料不可能是面心立方, 但是, 不能排除面心立方的共存. 在粉末 XRD 实验中, 晶体的优先取向作用使得问题更加复杂. 为了得到真实的衍射峰相对强度, 必须除去取向作用的影响.

需要强调的是对于空间群为 $Fd\bar{3}m$ 的 FAU 没有 200_c 衍射峰, 对于 Fd 或 $F41$ 类型的面心立方 200_c 是消光的, 而在其他的 F 类型(面心立方) 200_c 却不是消光的(200_c 衍射峰能被观察到). 消光条件的差别就是 Fd 或 $F41$ 类型的衍射条件为 $00l:l=4n$, 而其他 F 类型结构为 $00l:l=2n$. 因此, 如果材料是 Fd 或 $F41$ 类型, 那么没有理由排除立方相的存在.

接下来让我们简单地概括一下在立方晶系(F 类型)经常观察到的孪生结构, 再以 ccp ($Fm\bar{3}m$) 为例, 这里的孪生面是 $(111)_c$, 平均的孪生宽度范围为 $d(111)$ 的 n 倍. 因此, 如果 n 不太大, 能清楚地看见弥漫散布.

图 9.28 为 SBA-12 的 $[11h0]$ 方向的高分辨 TEM 像(插图为相应的电子衍射图), 测出晶胞参数 a 为 82\AA , 由于电子衍射图取自较大的测量范围, 因此结果为孪晶所产生的重复的斑点. 而通过选取较小的区域进行傅里叶变换(FFT), 从中可以清楚地看到 200 衍射点, 因此, 结构不是 Fd 或 $F41$ 类型, 而是其他 F 立方. 结合其



TEM成像、电子衍射图



FFT

图 9.28 SBA-12 的 TEM 成像、电子衍射图和傅里叶变换衍射图^[270]

他衍射(111, 220, 311, 222, 420, 333 和 440), 它们符合 $\{hkl: h+k, k+l, l+h \text{ 偶数}\}$, $\{0kl: k, l \text{ 偶数}\}$, $\{hhl: h+l \text{ 偶数}\}$, 以及 $\{00l: l \text{ 偶数}\}$. 因此, 可能的空间群有 $F\bar{4}3m$, $F432$, $Fm\bar{3}$, $F23$ 和 $Fm\bar{3}m$, 按惯例将最高对称性空间群 $Fm\bar{3}m$ 指定为 SBA-12 结构中立方部分的空间群.

在 SBA-12 的 TEM 像中, 观察到有小区域的六方相($P6_3/mmc$)存在.

9.3.5.5 小结

SBA-2 的合成成功给介孔材料研究以很大的鼓励, 能够形成的介孔结构并不只是已知的那样很少的几种(一般认为 4 种: 立方 $Pm\bar{3}n$ 、平面六方、立方 $Ia\bar{3}d$ 、层状)结构. 不同的结构对于材料科学来说是不同性质和可能的不同的应用. 另一方面, SBA-2 的出现也是对溶致液晶(超分子自组)研究的一个贡献.

SBA-12 和使用工业级(不够纯)表面活性剂合成的其他具有立方结构的介孔材料的合成成功以及它们的高质量(基于 XRD 结果), 表明介孔材料合成对原料的容忍度很大, 这给将来可能的工业化生产过程提供了一个良好的基础.

9.3.6 立方结构($Pm\bar{3}n$): SBA-1 和 SBA-6

SBA-1 和 SBA-6 合成是使用不同的表面活性剂分别在酸性介质和碱性介质中完成的. 它们具有相同的结构, 也具有几乎相同的 XRD 谱图, 只是由于它们的晶胞差别很大, 因此衍射峰有所位移. 它们的结构对应于溶致液晶中常见的 I_1 相(球状胶束按立方 $Pm\bar{3}n$ 对称性排列).

9.3.6.1 SBA-1

SBA-1 最早是使用具有较大极性头的表面活性剂(十六烷基三乙基溴化铵 $C_{16}TEA$)作为模板剂, 在强酸性介质中合成得到的^[5,8,12]. 基于 XRD 衍射峰(见图 9.29)可以被指标化为 $Pm\bar{3}n$ 的结果, 以及表面活性剂具有较大极性头的特点, 其结构被认为是溶致液晶中常见的 I_1 相($Pm\bar{3}n$)的对等物, 即 SBA-1 的介孔是较大的孔穴(笼).

最初的合成方法^[5]为: 首先是将表面活性剂 $C_{16}TEA$ 溶于水中, 加入盐酸, 然后在搅拌条件下加入 TEOS, 反应物摩尔配比为: $0.13 C_{16}TEA: 10.4 HCl: 1 TEOS: 130 H_2O$. 室温下搅拌至少 30min, 经过滤、干燥得到原粉. 后来 Hartmann 等^[277]对合成进行了优化, 发现 HCl 与表面活性剂的摩尔比例为 280 较合适, 调节反应时间(“晶化时间”)1~72h 可以得到不同孔性质(孔径 2.3~3.0nm、比表面 $1430\sim 1100m^2/g$ 、孔体积 $0.7\sim 1.03cm^3/g$)的材料, 加长“晶化”时间可以增强材料的对水稳定性. SBA-1 的机械稳定性(对于高压)优于二维结构的 MCM-41 和 SBA-15, 面与三维结构的 MCM-48 相当.

Pantazis 等人^[278]使用聚丙烯酸和表面活性剂(如 CTAB)的混合物作为模板合成出了氧化硅介孔材料 SBA-1.

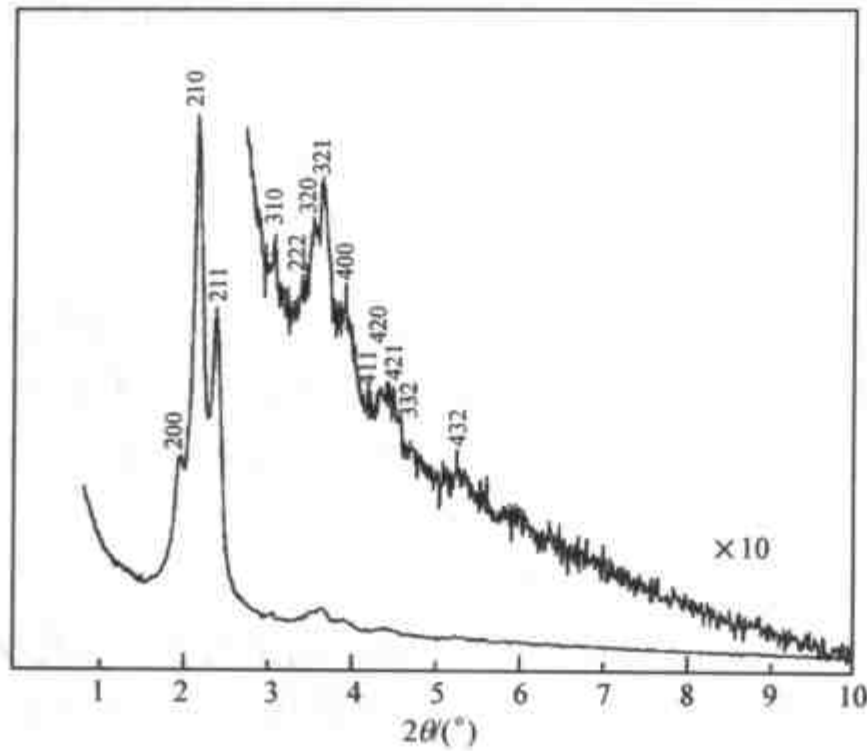


图 9.29 SBA-1 的 XRD 谱图^[12]
(同步辐射源, 波长 0.17nm)

9.3.6.2 SBA-6

具有同样 $Pm\bar{3}n$ 结构的氧化硅介孔材料 SBA-6 是使用特长链双头季铵盐表面活性剂 $C_{18}H_{37}OC_6H_4O(CH_2)_4N(CH_3)_2(CH_2)_3N(CH_3)_3Br_2$ (18B4-3-1) 为模板剂在碱性介质中合成的^[126,279], 因此其晶胞非常大(对于合成的含有模板剂的产物可以高达 $a = 18 \text{ nm}$). 后来还有其他方法合成 SBA-1, 和具有 $Pm\bar{3}n$ 对称性的杂化材料或其他组成的材料, 它们具有相同或极其相似的结构, 它们具有非常相似的 XRD 谱图和 TEM 成像. 它们的“晶体”形貌差别很大, 只有特殊的条件下才能得到完美的“晶体”, 图 9.30 为两个比较完美的代表: 杂化氧化硅材料 HMM-3^[280]

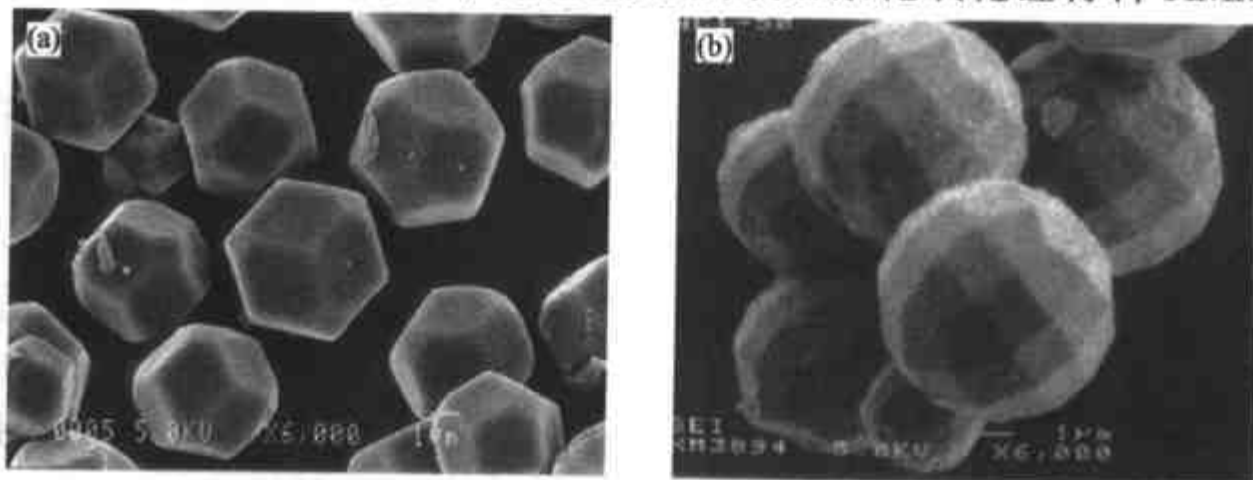


图 9.30 具有 $Pm\bar{3}n$ 对称性的材料的 SEM 图像
(a)杂化材料 HMM-1; (b)SBA-1^[280,281].

(BTME 为硅源, C_{16} TMA 为模板剂)和低温(-5°C)合成的 SBA-1^[281].

多数的介孔结构都是根据吸附等间接实验证据,以及溶致液晶的结构或是理论模型推断出来的.现在电子显微术可以更直接地用来分析介孔结构. Terasaki 等^[279]在此方面作了许多工作, SBA-6 就是其中一个典型的代表.

SBA-1 和 SBA-6 的 XRD 谱图可以被指标化为 $Pm\bar{3}n$ 对称性,但对称性并不是结构,其结构还是未知的,我们只是使用溶致液晶 $Pm\bar{3}n$ 相所对应的结构来代表 SBA-1 和 SBA-6 的结构.由于 $Pm\bar{3}n(223)$ 和 $P\bar{4}3n(218)$ 具有相同的消光条件,因此只靠 XRD 方法是不能区分它们的.根据 SBA-1 近乎完美的“晶体”形貌可以断定其具有 $m\bar{3}m$ 点群对称性,而 $P\bar{4}3n$ 的点群对称性为 $\bar{4}3m$,因此 $Pm\bar{3}n$ 是正确的.在由高分辨 TEM 像(见图 9.31)的傅里叶变换衍射图中观察到 42 个独立的斑点,结合氮气吸附得到的孔体积结果(SBA-6: $0.86\text{ cm}^3/\text{g}$ 和 SBA-1: $0.60\text{ cm}^3/\text{g}$),由静电势能图得出无定形孔壁的结构(见图 9.32),含有两种笼(较大的 A 笼和较

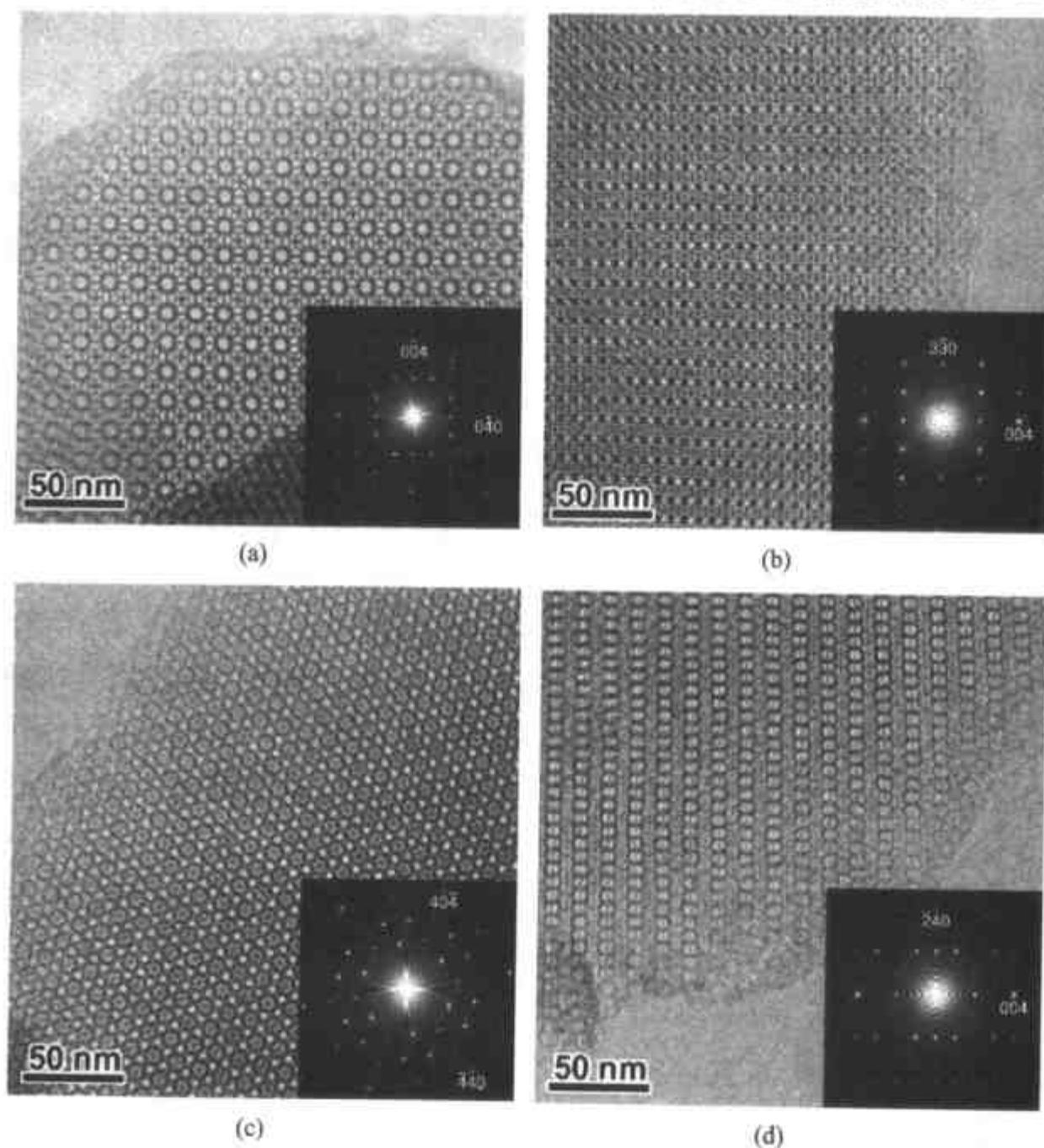
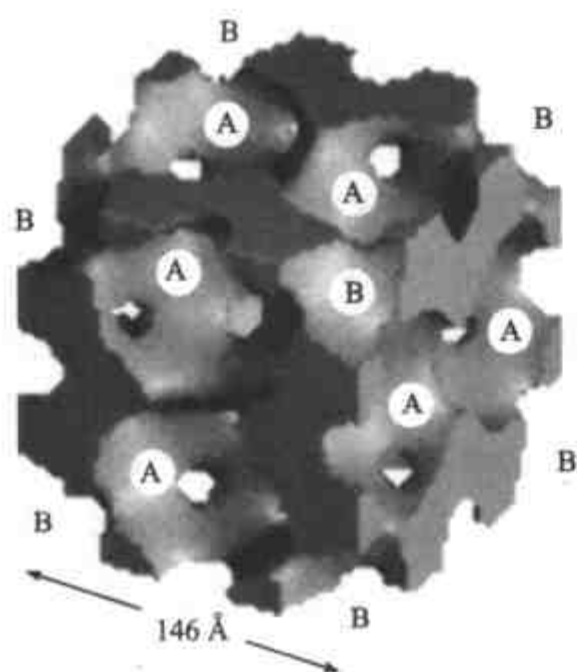


图 9.31 SBA-6 TEM 成像及其傅里叶衍射图^[279]
(a)[100]方向;(b)[110]方向;(c)[111]方向;(d)[210]方向

图 9.32 SBA-6 的三维结构^[279]

小的 B 笼),其排列方式如图 9.23(B)和图 9.25 (A)(在图中 A 笼具有六元环,而 B 笼只有五元环),B 笼被 12 个 A 笼所包围.对于 SBA-6, A 笼和 B 笼的直径分别为 8.5nm 和 7.3nm, A 笼和 B 笼之间的窗口为 2 nm,而 A 笼之间的窗口为 3.3nm×4.1 nm.而对于 SBA-1, A 笼和 B 笼的直径分别为 4.0nm 和 3.3nm.当然,不同的合成条件和表面活性剂合成的 SBA-1 或 SBA-6 材料的晶胞、孔体积及孔穴尺寸小会有所不同.

9.3.6.3 小结

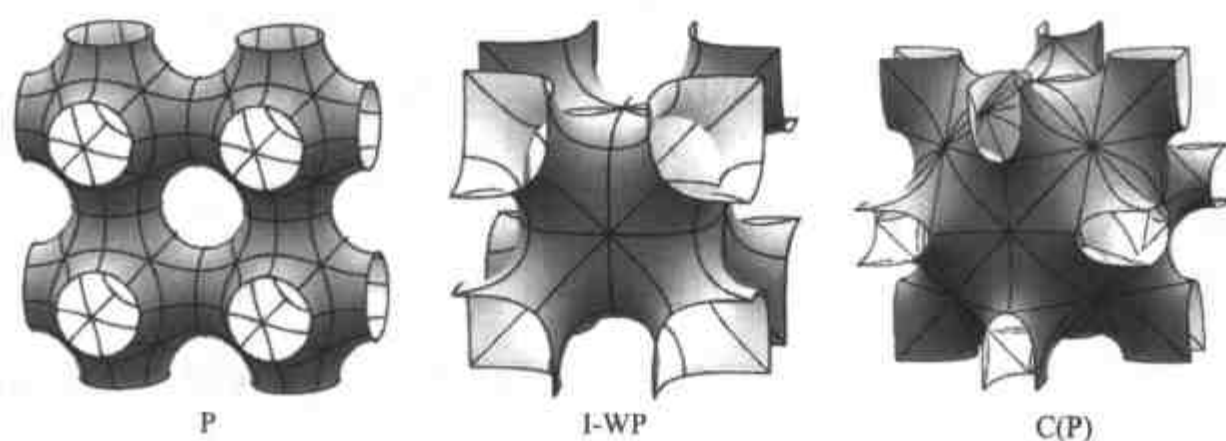
SBA-1 是第一个 Mobil 公司介孔材料 M41S 家族之外的新介孔结构,也是第一个具有笼形孔结构的介孔材料. SBA-1 的成功合成,更加证实了介孔材料合成与双亲分子超分子自组过程(表面活性剂生成溶致液晶过程)的密切关系,暗示着还有一些新相有待于被发现.使用同样的表面活性剂在碱性体系中合成不出来 $Pm\bar{3}n$ 结构,而在碱性体系中合成 $Pm\bar{3}n$ 结构(SBA-6)需要另一种独特的模板剂(18B4-3-1),表明强酸性合成体系真正不同于碱性合成体系.

9.3.7 立方结构($Im\bar{3}m$):SBA-16

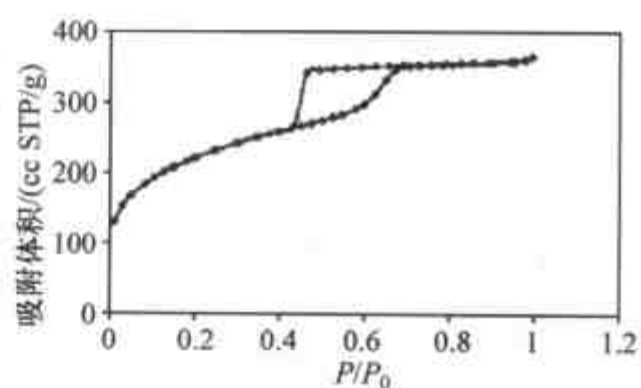
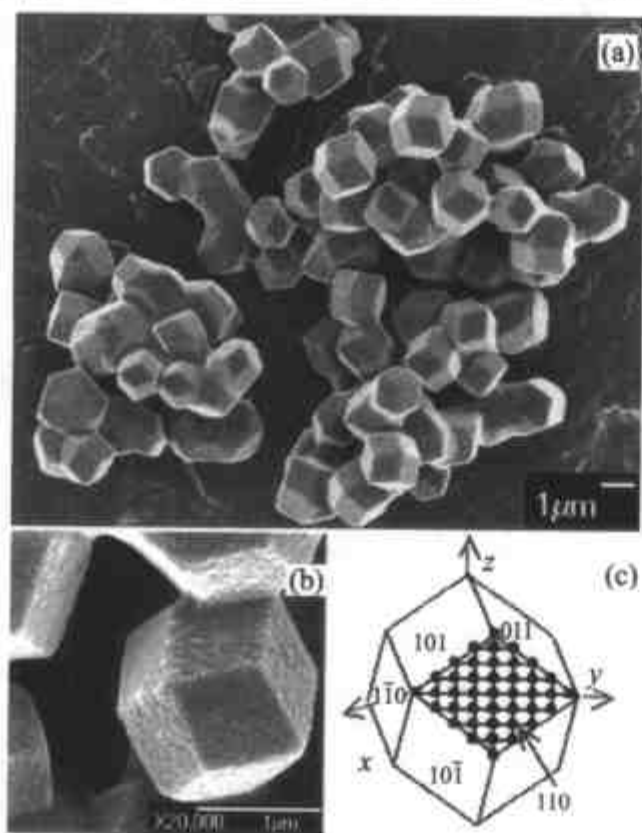
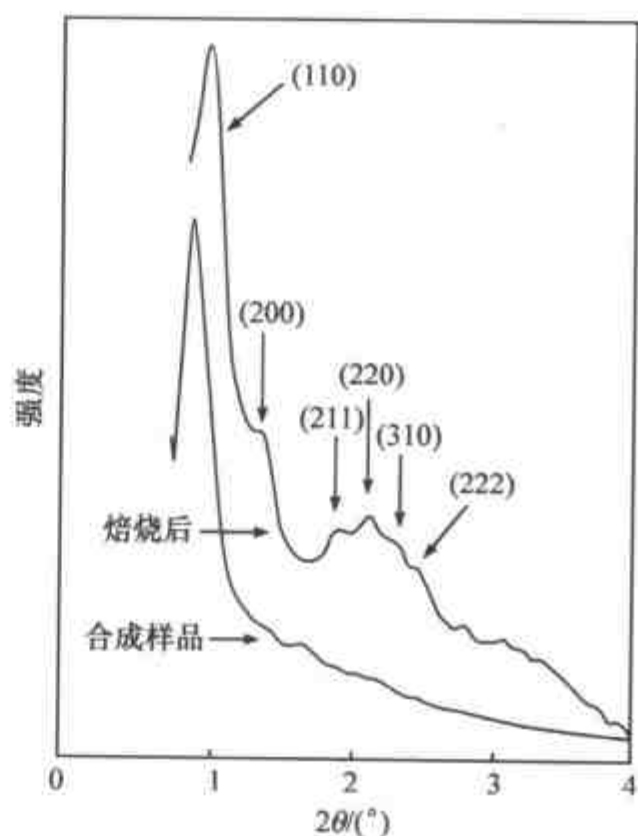
经常用来描述溶致液晶结构的周期性最小表面,有多种具有 $Im\bar{3}m$ 对称性,图 9.33 为常见的三种^[282].在已知的溶致液晶的晶相中至少有两种不同结构具有 $Im\bar{3}m$ 对称性,一个是在相当于 I_1 的区域,最可能结构为球形胶束按立方($Im\bar{3}m$)排列,而另一个则与 $Ia\bar{3}d$ (MCM-48 的结构)的区域相近,最可能具有孔道结构(或周期性最小表面 P)(也就是前面讨论过的具有 $Im\bar{3}m$ 对称性的孔道结构的硅铝酸盐介孔材料).在此, $Im\bar{3}m$ 立方相是嵌段共聚物-水体系中常见的立方相(在相当于 I_1 的区域),因此,使用具有较大亲水链(或亲水链/疏水链的比例)的嵌段共聚物作为模板剂合成出具有此对称性的介孔结构并不奇怪.

介孔二氧化硅 SBA-16($Im\bar{3}m$)^[11,283],属于三维立方孔空穴结构,其合成方法是将具有较大的 PEO 比例的双亲性非离子嵌段高分子表面活性剂 F127($EO_{106}PO_{70}EO_{106}$)或 F108($EO_{132}PO_{50}EO_{132}$)、水、酸和硅源混合,在室温下搅拌一段时间后,经过滤,水洗,空气下干燥,并经高温焙烧而成.具有高的比表面和大且均一的孔径分布等特点.

图 9.34 为 SBA-16 的低温氮气吸附等温线^[239],具有典型的 H2 迟滞环表明, SBA-16 具有瓶形孔道(孔穴).氮气吸附的密度函数理论研究^[222]表明,周期性最

图 9.33 几种具有 $Im\bar{3}m$ 结构的周期性最小表面^[282]

小表面(I-WP)与实验结果相近,而与最小表面P相差太远. SBA-16的SEM和TEM研究结果^[279]证实了SBA-16的 $Im\bar{3}m$ 结构,孔穴的排列与图9.23所示相同,每个笼(孔穴)与八个笼相连(相当于图9.23中的六元环),笼的直径约为9.5nm,连接笼之间的(孔道)窗口约为2.3nm.因此,SBA-16的结构可以看成是如图9.25所示的球(或多面体)体心立方排列,或是孔壁可以被看作为周期性最小表面(I-WP).

图 9.34 SBA-16的氮气吸附等温线^[281]图 9.35 SBA-16的SEM(a),(b)和晶面指标(c)^[284]图 9.36 SBA-16合成样品和焙烧过的样品XRD谱图^[283]

典型合成步骤^[284]: 2 g 嵌段共聚物 F108, 5.24 g K_2SO_4 溶于 60 g 2mol/L 盐

酸中(38℃),加入 4.2 g TEOS,搅拌 15min,然后在同样温度(38℃)静止放置 24h.最终反应混合物的摩尔比例为:0.007 F108:1.5 K₂SO₄:6 HCl:166 H₂O:1 TEOS.经过滤、水洗、干燥,并于 540℃下焙烧脱除模板剂,得到 SBA-16 介孔材料.图 9.35 为产物的 SEM 图像,可以看出,其形貌为规整的“单晶”.图 9.36 为另一合成条件下得到的 SBA-16^[283]的 XRD 谱图和按 $I\bar{m}\bar{3}m$ 对称性指标化结果.

9.3.8 其他立方结构:FDU-12($Fm\bar{3}m$),SBA-11($Pm\bar{3}m$)和 FDU-2($Fd\bar{3}m$)

9.3.8.1 FDU-12

FDU-12^[285]具有 $Fm\bar{3}m$ 对称性(图 9.37 为其 XRD 谱图和氮气吸附等温线),合成所用的模板剂与合成 SBA-16 的相同,为嵌段共聚物 F127,与 SBA-16 合成的不同之处是加入了 TMB 和无机盐(如 KCl),无机盐使得氧化硅物种与非离子表面活性剂之间的作用力提高,进入 TMB 对表面活性剂的亲水-疏水的比例有所调整.其结构与前面所述的 SBA-2,SBA-12 和 FDU-1 等介孔材料中与 $P6_3/mmc$ 共生的 $Fm\bar{3}m$ 结构相同,因此 FDU-12 可为此共生系列的最后一个成员,TEM 成像表明为纯相,没有其他相共生.SBA-12 为孔穴结构,孔穴之间的孔口与合成条件有关,在 4~9 nm 之间可调,氮气吸附等温线的迟滞环从低温合成材料的 H1 型(典型的瓶形孔)逐渐转变为接近 H1 型(几乎为直筒孔道,其孔道结构接近真正三维

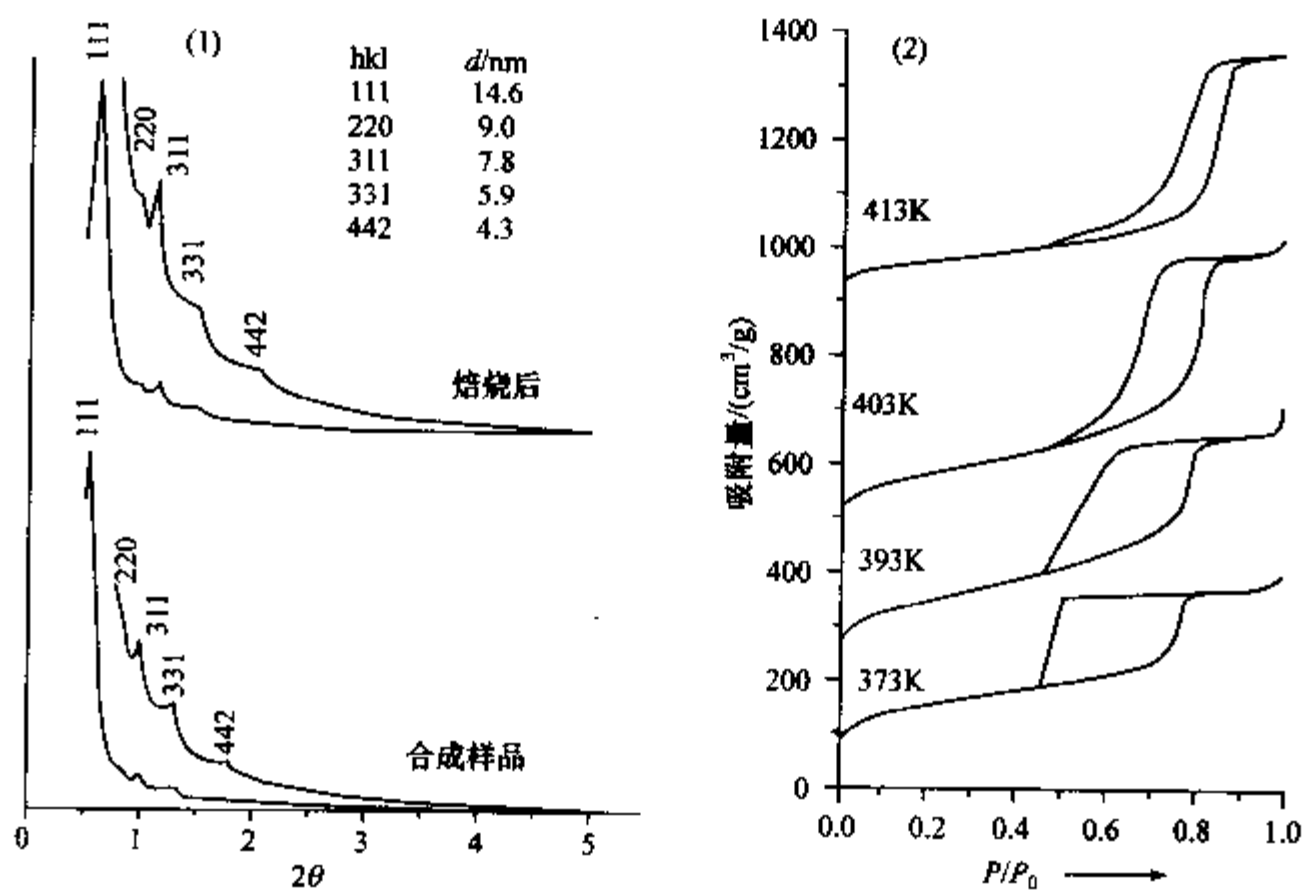


图 9.37 FDU-12 的 XRD 谱图(1)和不同温度下合成材料的氮气吸附等温线(2)^[285]

直孔道)(见图 9.34).具体合成步骤为:2.0g F127、2.0g TMB、5g KCl 加到 120mL 2mol/L 的 HCl 中,搅拌 24h 后,加入 8.3g TEOS,在 40℃ 下搅拌 24h,然后转移到反应釜中高温处理 72h,之后经过过滤、干燥、焙烧(550℃ 下 6h)得到 FDU-12 介孔材料.

9.3.8.2 SBA-11

在与 SBA-15 类似的合成体系中,使用不同的模板剂得到不同的物相. SBA-11 ($Pm\bar{3}m$)^[11]就是其中之一,使用的模板剂为 $C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_{10}OH$. 后来又有报道^[286](图 9.38)使用 $C_{16}EO_{10}C_{16}EO_{20}$ 作为模板剂、水玻璃为硅源合成 $Pm\bar{3}m$ 氧化硅介观相. 由于使用数据不够充分,现在还不能确定其结构,空间群 $Pm\bar{3}m$ 可能是正确的,也可能是与其相似的其他空间群.

9.3.8.3 FDU-2

FDU-2 氧化硅介孔材料是在碱性条件下合成^[287,288],以三头季铵盐阳离子表面活性剂 $C_{18-2-3-1}$, $CH_3(CH_2)_{17}N^+(CH_3)_2CH_2CH_2N^+(CH_3)_2CH_2CH_2CH_2N^+(CH_3)_3Br^-$, 作为模板剂. 首先是将阳离子表面活性剂、水、碱源和硅源混合,在搅拌一段时间后,经过滤、水洗、空气下干燥,并于 500~550℃ 下焙烧 3~5h. 结构对称性是在 XRD(见图 9.39)基础上,基于 TEM 成像具有 $Fd\bar{3}m$ 特征而确定的. 高

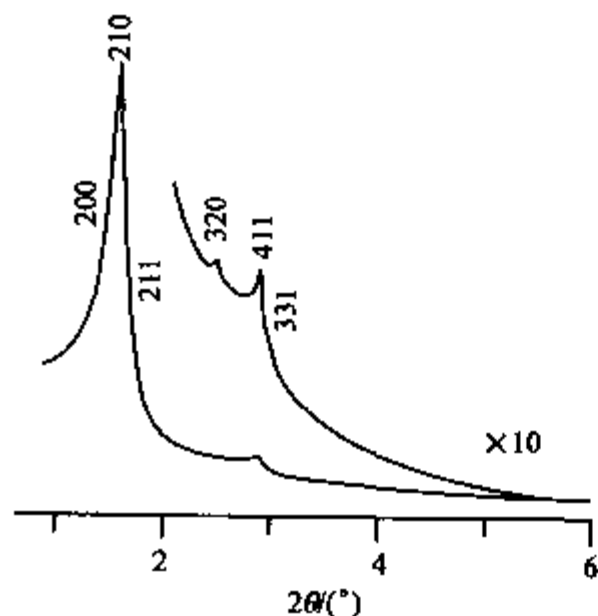


图 9.38 SBA-11 的 XRD 谱图^[286]

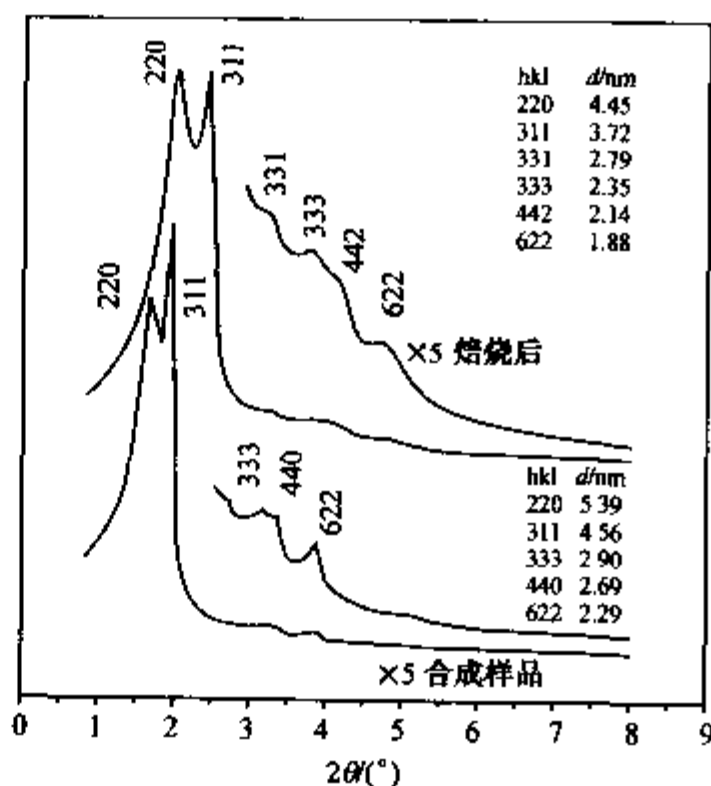


图 9.39 $C_{18-2-3-1}$ 为模板剂合成的 FDU-2 的 XRD 谱图^[287]

极性头是生成此结构的关键,使得表面活性剂按此对称性与氧化硅共组.产物具有均一的孔径(2.9 nm),比表面积 991 m²/g,孔体积 0.98cc/g,其孔径可以通过调节表面活性剂疏水链的长度而改变.此相的合成区域很窄,pH 需要 13.0~13.3,温度要求 13~19℃.高 pH 值和高温则得到二维的 p6mm 相.

9.3.8.4 小结

只要合适地选择合成体系和控制合成条件,得到新相还是可能的.这些新相为结构研究和应用提供了必要的基础.许多新相(如 Pm $\bar{3}$ m 介观相)的结构还不很清楚,还有许多研究工作有待于去完成.

9.3.9 六方结构 MCM-41 的变体:SBA-8 和 KSW-2

MCM-41 为代表的平面六方相是比较完美的二维结构,但在实际材料中有时这种完美的结构会变形,例如以云母等基体上生长的 MCM-41(或 SBA-3)薄膜,在干燥或焙烧过程中会发生收缩,由于介孔膜与基体的强烈相互作用(或许已经有共价键生成),因此平行于基体表面的方向的收缩要远小于垂直表面的方向,从而生成变形的六方结构.通过控制合成条件和选择合适的表面活性剂或添加剂,会改变表面活性剂的堆积常数 g ,使能够生成平面六方相的体系向层状方向位移,在接近平面六方相区的边界区域得到六方结构的变体(溶致液晶中的“中间相”).SBA-8 和 KSW-2 的成功合成就是例证.

9.3.9.1 SBA-8

Bola 是南美土著人的一种武器的名称,其最简单的形式是一根绳子的两端各连结一个球.Bola 型两亲分子(表面活性剂)是疏水链两端各连接一个亲水集团的分子.使用 Bola 型碳氢链中含有刚性基团的表面活性剂作为模板剂合成出来 SBA-8^[220].SBA-8 为平面四方相 c2mm,其热稳定性高,除去模板剂后,表面积大于 1000cm²/g.

虽然合成介孔材料采取的方法是在溶液中双亲分子和无机物种共组成类似液晶的结构,材料的孔结构和结晶学对称性主要有赖于有机部分的结构与性质,但是无机物种的聚合是动力学控制的,因此得到与已知液晶相不同的结构是可能的(对于有机部分来说,产物的结构并非是最稳定结构,但由于无机部分的影响,这些结构可以稳定地存在并保持下来).而表面活性剂所生成的溶致液晶相图只能给我们一个大概的、原则性的指导作用.

在表面活性剂所生成的溶致液晶相图中,位于正常平面六方相和层状相之间有非立方的“中间相”存在^[289,290].这些相常被描述成“非圆形管子”的有序堆积,相当于压扁的六方相.实验中发现那些特长链和刚性链(含有苯环等刚性单元)有

利于“中间相”的生成^[291,292]。

表面活性剂 $[(\text{CH}_3)_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_{12}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_{12}-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3](\text{Br}^-)_2$ (简称为 R12) 被选为模板剂来合成“中间相”, 结果发现使用 R12 在碱性条件下 TEOS 为硅源, 室温下得到了一个新相, SBA-8. XRD 谱图(见图 9.40)表明其具有很高的“结晶度”, 并可以指标化为平面四方相($c2mm$), 合成样品的晶胞参数为 $a = 75.7, b = 49.2\text{\AA}, a/b = 1.53$, 焙烧后的样品 $a = 60.0, b = 39.6\text{\AA}, a/b = 1.51$. 晶胞收缩(20%)是由于样品合成温度较低, 硅酸盐聚合不完全所致. TEM 成像(见图 9.41)表明 SBA-8 为变形的 MCM-41, 注意图 9.41(A)中电子衍射斑点已经不是正六角形了。

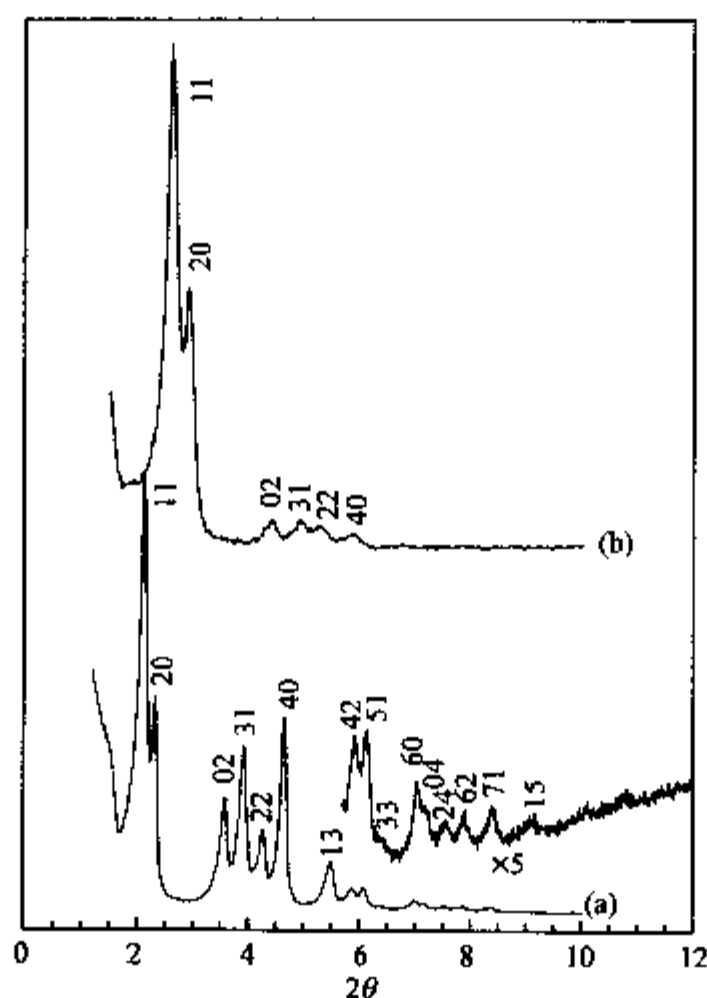


图 9.40 SBA-8 材料 XRD 谱图

(a) 焙烧前的样品; (b) 焙烧后的样品^[220]。

SBA-8 结构的特殊性在于 $a/b < \sqrt{3}$, 相当于将 MCM-41 (看成为四方相, 其 $a/b = \sqrt{3}$) 在 b 方向拉长或 a 方向压缩, 而溶致液晶体系的中间相 M_α 结构 ($a/b > \sqrt{3}$, CTAB 在水中的中间相 M_α 的 $a/b = 2.2$) 与其恰好相反^[293], 图 9.42 给出这三种结构的示意图. 因此, SBA-8 的结构与液晶相的 M_α 结构是不一样的。

SBA-8 只能使用长链模板剂 R12 合成, 短链表面活性剂 R_n ($n = 10, 8, 6, 4$) 只给出 MCM-41, 酸性介质中所有表面活性剂都给出 SBA-3 (MCM-41 结构), 而不能得到 SBA-8. SBA-8 在水热 ($100^\circ\text{C}, 2\text{h}$) 条件下可以转变成 MCM-41, 这也证实它们

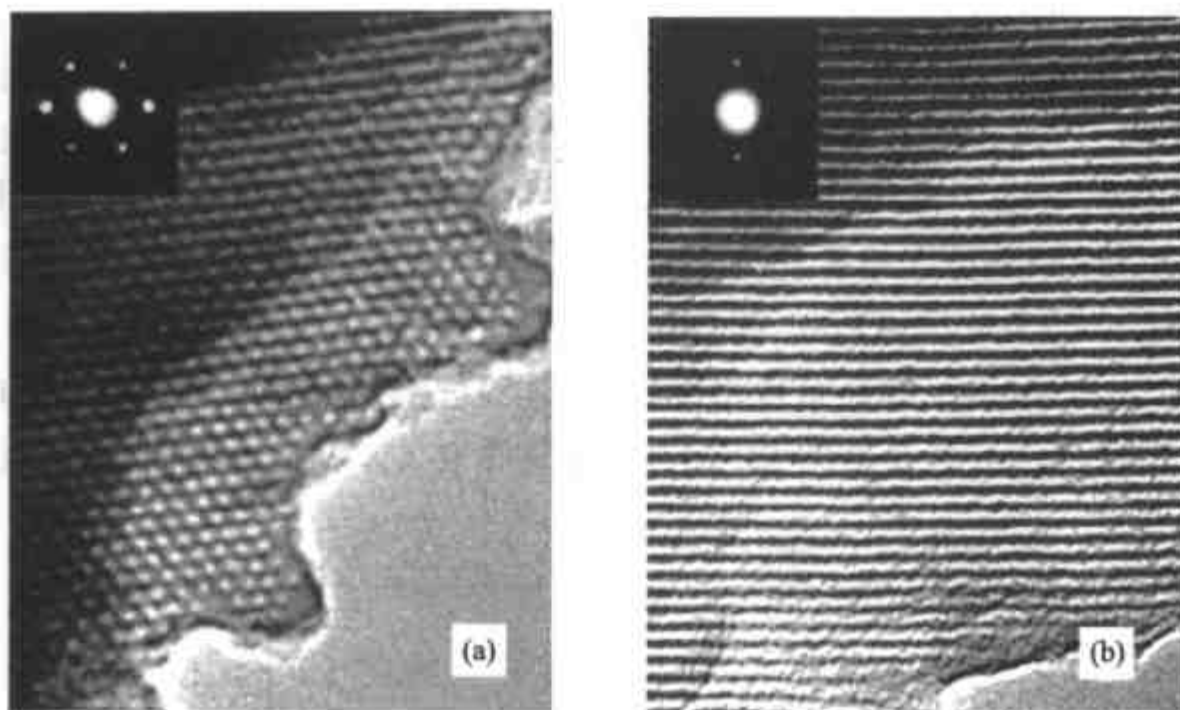


图 9.41 SBA-8 的 TEM 成像
(a)垂直于孔道方向;(b)平行于孔道方向^[220].

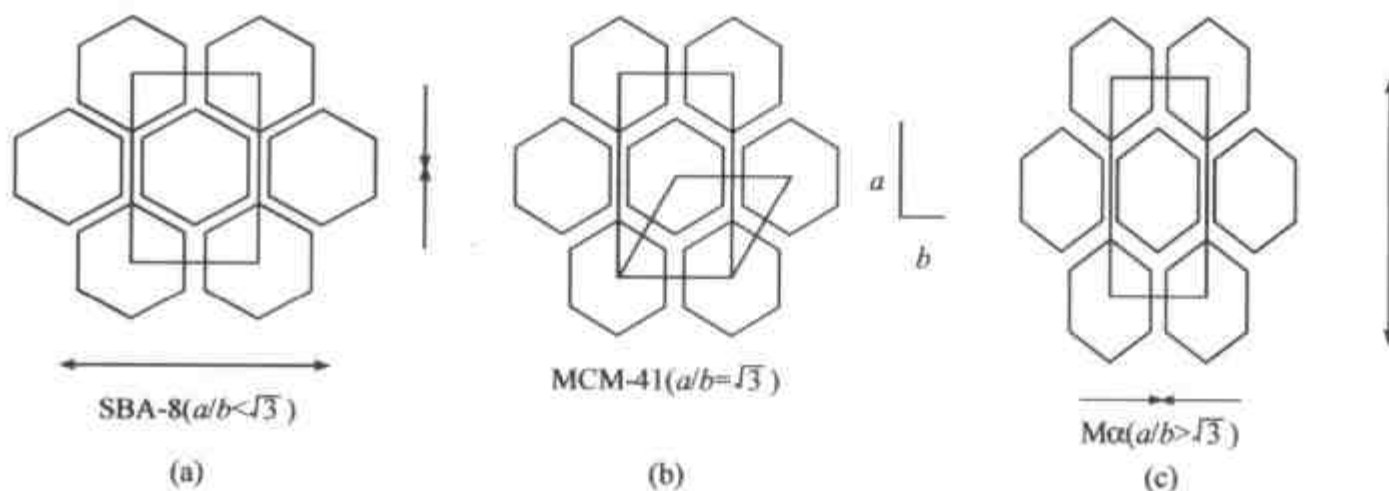


图 9.42 SBA-8, MCM-41 和液晶中间相 $M\alpha$ 结构比较^[220]

结构的相近性.

合成 SBA-8 的另一简单方法是加入有机添加剂(如三乙醇胺)而使用一般的表面活性剂 CTAB^[294], 并且先将三乙醇胺与硅源 TEOS 混合和短时间加热生成杂氮硅三环类化合物(silatrane), 将表面活性剂加入到硅源的三乙醇胺溶液中, 然后与水趁热(110℃)混合, 再进行合成后高温(120℃)水热处理 2~6d. 产物的晶胞参数比值 a/b 为 1.44. 此合成过程是为了更好地控制硅源的水解和聚合过程, 使其与有机部分配合. 较高的混合温度有利于三乙醇胺进入胶束而改变其形状, 生成四方结构(变形的六方结构). 另一方面, 杂氮硅三环类化合物的水解和聚合反应的速度快于 TEOS, 快速生成的固体氧化硅可以锁住(稳定化)不十分稳定的四方 $c2mm$ 结构. 有机元素分析(CHN)表明大量三乙醇胺与表面活性剂结合作为模板

剂, SBA-8 中 C/N 为 15.03, 而 MCM-41 中 C/N 为 16.15, 与 CTAB 理论值 (16.28) 接近. 杂氮硅三环类化合物为硅源合成介孔材料 (如 MCM-41, MCM-48, SBA-8) 不但反应快, 且聚合程度高, ^{29}Si -MAS-NMR 结果表明, 产物的 Q^3/Q^4 比例较使用一般硅源 (TEOS) 合成的产物低.

9.3.9.2 KSW-2

另一个平面六方结构的变形体是具有四方排列的线性孔道的介孔材料 KSW-2 (正交结构 $C2_{mm}$)^[295], KSW-2 的最大特点是其具有与众不同的四方形孔道. KSW-2 是由水硅钠石 (kanemite) 转化而来, 与制备 KSW-1 (即 FSM-16) 的差别是将 CTAC 交换过的水硅钠石 (仍然是层状结构) 放入水中, 然后用乙酸缓慢地调节 pH 值到 6.0 以下, 即得到 KSW-2. TEM 成像表明, KSW-2 的近四方形的孔道紧密排列, XRD 可以观察到 (110, 200, 220, 310, 400, 330, 420) 衍射峰. pH=4.0 制得的样品 $a = 53.4\text{\AA}$, $b = 50.5\text{\AA}$, $c = \infty$, $a/b = 1.06$, 焙烧之后 $a = 48.4\text{\AA}$, $b = 42.6\text{\AA}$, $c = \infty$, $a/b = 1.14$. 作者认为水硅钠石的结构单元被部分地保留下来, 因此使用正交结构 (三维对称性 $C2_{mm}$), 而不是二维对称性平面四方 $c2_{mm}$, 但 c 方向在可见范围内又没有周期性.

9.3.10 其他结构: KIT, MSU 及其他

9.3.10.1 KIT

KIT 型介孔分子筛^[57] 虽未形成一个研究热点, 但作为一类低有序的介孔材料值得一提, 其结构特征为具有均一孔径, 孔道排列基本上无序, 孔壁组成为无定型, 但其一维孔道彼此交叉形成三维的通道可有利于物质的传输而且产物具有很好的水热稳定性.

9.3.10.2 MSU

与 KIT 相似, MSU-X 介孔材料具有三维立体交叉排列的蠕虫状孔道结构, XRD 图在小角范围内均只有一个衍射峰, 其三维孔道结构利于客体分子在其孔道内扩散, 消除扩散限制^[296]. 所用的非离子表面活性剂用量较小、价格低廉、无毒、可生物降解、对环境友好, 因而引起越来越多的关注.

目前 MSU-X 的合成大多以正硅酸乙酯为原料, 由于 TEOS 水解速度慢, 合成过程较易控制, 但 TEOS 价高, 其实际应用受到一定限制. 脂肪醇聚氧乙烯醚非离子表面活性剂 $C_{12-15}H_{25-31}O(CH_2CH_2O)_9H$ (简称为 A(EO)₉) 为模板剂, 用廉价水玻璃代替正硅酸乙酯在酸性至近中性的范围内合成了介孔材料 MSU-1^[297]. 与正硅酸乙酯相比, 水玻璃为硅源 MSU-1 的合成具有原料廉价、无毒、反应时间

短,低 pH 值下合成产物具有更高的孔道短程有序度等优点.结果表明,pH 值对产物的结构性质(如比表面、孔容、孔径和孔壁厚度等)影响较大.pH=6.08,产物孔壁最厚、孔径最小.

具体合成方法:2.38 g A(EO)₉ 与 40.0 g 水、26.0g HCl (1 mol/L)混合,于 60℃ 溶解后冷却至 2℃;9.40 g 水玻璃用 120.0 g 水稀释,亦冷却至 2℃.在强力搅拌下,将以上稀释的水玻璃溶液缓慢加入到酸化的表面活性剂溶液中,得到半透明的混合液(~200mL),此时 pH 值为 2~3,混合液中各组分摩尔配比为:1 SiO₂:0.1 A(EO)₉:280 H₂O. 随即用 HCl 溶液或 NaOH 溶液调节 pH 至所需值,之后快速升温至 22℃.混合液用磁力温和搅拌约 20h,沉淀经充分洗涤、过滤,于 60℃ 烘干后,置于马弗炉中升温至 600℃ 焙烧 4h.

9.3.10.3 其他结构

除了上述讨论的介孔结构之外,最近又有新结构材料合成的报道,但最后确定这些结构,还需要更多的结构表征数据.

在使用嵌段共聚物(Pluronic PE6800, EO₇₃PO₂₈EO₇₃)作为模板剂合成介孔氧化硅薄膜^[298]时发现,通过控制合适的条件,薄膜具有正交对称性($a = 16.0\text{nm}$ 和 $c = 23.0\text{nm}$,合成的和焙烧过的样品 b 值有所变化,分别为 14.2nm 和 10.1nm). 结构为面心正交(fcc, Fm $\bar{3}m$),应该是体心立方(bcc, Im $\bar{3}m$)的变形结构.

El-Safty 等^[299]使用 Brij56(C₁₈EO₁₀)合成出了具有 Pn $\bar{3}m$ 对称性的氧化硅单块(HOM-7).

9.3.10.4 小结

现在有些相只是存在于极端合成条件下(如溶剂挥发法合成薄膜或单块材料),说明这些材料还是能够稳定存在的,只是需要特殊的条件,合成工作还需要努力.

9.3.11 相变及其控制^[300]

从时间过程来看,介孔材料的制备主要涉及三个步骤:(1)溶液中的表面活性剂和硅酸物种(或其他无机物种)的反应生成比较易变的、松散的具有有序结构的有机-无机复合物;(2)继续反应(低温、室温或水热处理)提高无机物种的缩聚程度和复合产物结构的稳定性,此过程可能会发生相变;(3)焙烧或溶剂萃取脱除复合物中的表面活性剂,得到无机多孔骨架,即介孔分子筛.

相变过程常不被重视,其实相变(包括转变为具有另一对称性的相、从无定形到有序的转变、甚至还有从介观有序到介观无序的转变)是很普遍的.由于硅酸物种与表面活性剂之间的相互作用,以及硅酸物种缩聚反应的影响,所生成的介观结构不一定是热力学稳定相,当硅酸盐的缩聚发生变化时(或其他因素作用下),会发

生相变,向热力学较稳定的相转变.最著名的例子就是在碱性体系中层状相向六方相的转变(层状相变机理的实验基础)^[3]和 FSM-16 的合成(硅酸盐片选机理的实验基础)^[14].相变的研究有利于对合成过程的认识,对合成优化有指导作用.

相变甚至可以发生在样品的干燥过程中^[301],采用原位 XRD 技术跟踪 SBA-1 向 SBA-3 的转化,发现使用 C16TEA 为模板剂在 HCl 合成介质中只有 SBA-1 生成,而合成时间(HCl/TEOS=3 少于 2 h)较短得到的 SBA-1 在空气中干燥时,在 10 min 之内转变为 SBA-3.而较长合成时间得到的 SBA-1 样品是稳定的,不会发生相变.

通过研究水热条件下(pH=9~11)有序的氧化硅/表面活性剂复合物的行为,发现发生相变的主要驱动力为表面活性剂的排列与堆积的改变^[302,303]通过控制氧化硅化学能控制相稳定性.采用原位 X 光衍射分析跟踪复合材料从 p6mm 六方相到层状相的相变.低碱性(pH < 9)时,有利于氧化硅聚合,抑制相转变因此产生动力学最稳定相.高 pH 时,则发生重排.发生在初始合成时期的聚合对相稳定性影响较小,而发生在水热处理的聚合对相稳定性影响较大,可能的原因是合成过程中的聚合是随机的而不是最佳的.具有较差聚合度的材料在水热条件下有更大的可塑性生成高质量的材料.

第四节 合成策略

9.4.1 合成方法

目前合成介孔材料的方法大致有以下几种:室温合成^[304,305]、微波合成^[306]、湿胶焙烧法^[307]、相转变法^[308,309]、溶剂挥发法及在非水体系中^[28,310]合成.

介孔材料 MCM-41 的微波辐射合成法研究表明^[311],利用微波技术合成 MCM-41,操作便利,节能省时.所得产物具有六方介孔排列结构,孔径约 2.5 nm.颗粒大小分布均匀,平均粒径约 40 nm.比表面积和孔隙率高,吸附量大,热稳定性好.在近紫外光激发下,显示出纳米粒子的量子发光效应.SBA-15 也可以采用微波水热法快速合成^[312].

通常介孔材料合成体系中的溶剂相为水,但非水体系中的合成在文献中也有报道,杨沛东等^[28]发表了以 PEO-PPO-PEO 为模板剂在非水体系中合成金属氧化物(如 TiO₂, ZrO₂ 等)介孔材料的新方法. MacLachlan 等^[310]也报道了在非水体系中合成具有介孔结构的硫化物的研究成果.

吉林大学的庞文琴教授的研究集体^[307]系统研究了介孔材料的不同合成途径,首创了湿凝胶加热合成法及干粉前驱体灼烧合成法合成 MCM-41.

溶剂挥发法合成是溶剂挥发而使溶液中模板剂和无机物种的浓度增大,导致自组的发生.此法多用于介孔氧化硅膜的合成^[52,313]和单块的合成^[314,315],并且被

应用到非硅基介孔材料的合成^[28,84,316,317]。

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

在前面我们已经叙述过表面活性剂在合成中的重要性,在制备介孔材料的过程中,表面活性剂的类型及性质对介孔相的形成有较大影响,甚至能够改变反应体系的合成途径.按亲水基的带电性质,可将表面活性剂分类为带正电、负电和中性三类.亲水基带正电的有长链季铵盐,如 $C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3^+ Br^-$;带负电的,如长链硫酸盐 $C_nH_{2n+1}OSO_3^- Na^+$,长链磷酸盐 $C_nH_{2n+1}OPO_3H_2$ 等;不带电的,如长链伯胺 $C_nH_{2n+1}NH_2$,以及非离子表面活性剂,如聚氧乙烯非离子表面活性剂、嵌段共聚物等等。

根据所用的表面活性剂的差别,介孔材料的合成体系可以分为单一表面活性剂体系和混合体系.常见的用于合成介孔材料的不同类型的表面活性剂被归类如下,它们对产物的结构和性能产生重要影响.由于嵌段共聚物与通常所用的季铵盐表面活性剂和非离子表面活性剂差别较大,因此被放在后面单独讨论。

9.4.2.1 阳离子表面活性剂

(1) 其中低分子量的长链烷基季铵盐型阳离子表面活性剂(如 C_n TMAX, $n = 10 \sim 22$, $X = Br^-, Cl^-$ 或 OH^-)是最常用的模板剂,如使用长链烷烃季铵盐型阳离子表面活性剂作模板剂合成出的介孔分子筛结构较单一(如通常仅限于 M41S 型及其类似结构的介孔材料),孔径只有 3~4 nm,孔壁较薄,提高材料的水热稳定性是其应用开发研究的首要问题之一。

(2) 真正双子(二聚 C_{n-s-n})表面活性剂突破传统表面活性剂的单链结构,通过一个间隔链将两个相同或相似的双亲体,以其亲水基或靠近亲水基的位置连接起来,正是因为这种独特的结构,使二聚表面活性剂具有比传统表面活性剂更优良的应用性能.使用非商品化的二聚表面活性剂(Gemini 型 2 价阳离子型表面活性剂, C_{n-s-m})可以调变这种表面活性剂胶束的有效堆积参数,从而实现对不同结构介孔分子筛的合成设计,特别是首次实现 MCM-48 的室温合成.如果能够解决生产成本问题,可以预料,它将取代传统的单链表面活性剂而发挥重要作用。

(3) 双子(双头单尾 C_{n-s-1}):由于其有效堆积参数可以很低,并且具有较高的电荷密度,因此得到高质量的新型结构的 SBA-2($P6_3/mmc$)。

(4) 极性头较大的单尾表面活性剂,倾向于得到孔穴结构的介孔材料,如使用 C_n TEA 合成 SBA-1,表 9.7 列出了表面活性剂的极性头大小对产物的影响。

(5) 单头双尾的表面活性剂,通常得到层状结构,如 $(C_{12}H_{25})_2N(CH_3)_2Br$ 。

(6) bola 型表面活性剂,如 $[(CH_3)_3N^+(CH_2)_{12}-O-C_6H_4-C_6H_4-O-(CH_2)_{12}-N^+]$

$(\text{CH}_3)_3](\text{Br}^-)_2$ (合成 SBA-8 所用).

(7) 长链中含有非 CH_2 基团, 如 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}_2$ (合成 SBA-6 所用).

(8) 在酸性体系中可以作为阳离子表面活性剂的长链胺或同时带有正负电荷的表面活性剂, 如 $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^-$.

表 9.7 表面活性剂 $\text{C}_{16}\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3$ 极性头大小对产物的影响^[12]

R_1	R_2	R_3	产物
H	CH_3	CH_3	SBA-3
CH_3	CH_3	CH_3	SBA-3
CH_3	CH_3	C_2H_5	SBA-3
CH_3	C_2H_5	C_2H_5	SBA-1
C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5	SBA-1

9.4.2.2 阴离子表面活性剂

阴离子表面活性剂作为介孔材料合成的模板的应用不是很多. 因为可以与阳离子组合, 因此一般用于合成金属氧化物. 例如 Ulagappan 等^[318]采用阴离子表面活性剂 AOT 制得了六方孔道的介孔 SnO_2 . 如果使用 Al_{13} 或 Ga_{13} -Keggin ($\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$, $\text{GaO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$) 离子作为铝源或镓源, 阴离子表面活性剂(十二烷基硫酸钠, SDS, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3^- \text{Na}^+$) 可以作为模板剂, 合成 Al_2O_3 和 Ga_2O_3 介孔材料^[319].

9.4.2.3 非离子表面活性剂

(1) 使用长链有机胺(如 $\text{C}_{12}\text{NH}_2^{[10]}$)可以得到孔壁厚、粒径小且具有二次堆积孔的介孔材料, 但其孔道分布长程有序性差.

(2) 长链烷烃聚氧乙烯^[7]同长链有机胺类似, 用以合成厚孔壁的介孔材料. Bagshaw 等^[10]则用非离子表面活性剂为模板制得了介孔的分子膜.

(3) 带多功能团的表面活性剂(如 $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$, $n = 10 \sim 22$ ^[36,37]), 使用此类表面活性剂作为模板剂合成出具有不同形貌和多级结构的 SiO_2 层状中间相 (MSU-V), 且产物具有很好的热稳定性(800°C , 4 h). 同样, 用这种类型的多功能团表面活性剂($n = 7, 8, 10, 12$), Sun 等^[320]也成功地合成了微孔大小的过渡金属氧化物分子筛(如 Nb-TMS-6).

(4) 使用非离子型 Gemini 表面活性剂 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ ($n = 10, 12, 14$)可以生成囊胞外形的有序结构 (MSU-G)^[321], 产物具有很好的热稳定性

(1000℃)和水热稳定性(100℃,至少 150h).

(5) 高分子量的嵌段共聚表面活性剂,此类表面活性剂(如 PEO-PPO-PEO, PI-b-PEO^[76]或聚氧乙烯-聚苯乙烯等)也可以看成是具有两个官能基的模板剂.季铵盐表面活性剂的模板性质是由其分子结构(极性头的大小和电荷数量、碳氢链的长度与体积)来决定的,而嵌段共聚物的性质是由亲水部分(PEO)和疏水部分(PPO)的大小和比例来决定的.使用 PEO-PPO-PEO 型高分子量表面活性剂作模板剂不仅可以在酸性条件下生成高规整度的 SBA-15(p6mm)^[4,11],而且产物孔径和壁厚大大增加,从而可提高其水热稳定性(100℃下,至少 24h).由于非离子型表面活性剂于无机氧化物孔壁之间形成的是氢键和较弱的配位键,而不是强的静电作用力,因此比较容易脱除,尤其对那些热稳定性不高的材料,这一点尤为重要.与季铵盐表面活性剂相比,如果将季铵盐所形成的胶束比作硬球,那么嵌段共聚物生成的胶束则具有 PPO 的硬核和 PEO 松软的外围,PEO 可以渗透到氧化硅的壁内.因此,嵌段共聚物生成的胶束有更大的变形性,可以得到更多的低结晶学对称性的结构(相当于高对称性的变形体).

调变反应温度可以调变氢键作用的大小等,非离子型表面活性剂的结构与介孔形状之间关系已有人作了系统研究^[212,322,323].非离子型表面活性剂的亲水部分(如 PEO)会散在胶束的外围的水溶液中,合成过程中与氧化硅作用,被埋在氧化硅固体(凝胶)中,脱除模板剂后由此产生微孔.产物的介孔孔径主要依赖于疏水部分的链长,亲水部分也有一定的(不太大)的贡献.亲水部分(PEO)影响氧化硅的介孔结构和孔壁厚度,疏水部分(PPO)影响产物的长程有序程度,整个模板剂分子的尺寸对产物的晶胞大小有影响.

由于嵌段共聚物等非离子表面活性剂具有低毒的优点,并且已经商品化,因此在合成中的应用发展很快,并且已经展示出其优势,主要结果包括:(1)著名的 SBA-15 的合成^[4];(2)在醇体系中合成各种不同的氧化物介孔材料^[84],其中包括许多金属氧化物;(3)孔壁和孔径能够有效地得到控制;(4)多级有序结构(介孔-大孔、微孔-介孔等)的合成.

9.4.2.4 混合表面活性剂

由于单一表面活性剂所表现出的结构导向功能各有优缺点,因此混合体系应用于介孔材料的合成一直得到重视.混合体系可以直接由两种表面活性剂的混合物组成,如阳离子-阳离子型表面活性剂的混合物(如 CTA 和长链烷基吡啶型阳离子表面活性剂的混合物^[324]);阳离子-阴离子型表面活性剂的混合物(如 CTA 和烷基羧酸钠盐型阴离子表面活性剂的混合物^[241,325]);阳离子-中性表面活性剂的混合物(如 CTA 和 C₁₂H₂₅NH₂ 的混合物^[326]);低分子量和表面功能化的聚合物胶乳的混合物等(如 CTA 和表面通过共价键连接有聚氧乙烯链的聚合物胶乳的混合

物^[327]). 混合体系也可以由表面活性剂加助剂所组成, 常用的助剂包括极性溶剂(如 CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ 等)和非极性溶剂(如 1,3,5-三甲基苯等).

9.4.2.5 表面活性剂的长链对合成的影响

表面活性剂的长链对介孔结构的形成也有很大影响, 在多数情况下, 表面活性剂的长链的构型(不是简单的一 CH_2 —链)对合成的影响往往被忽略.

表面活性剂的链长对 MCM-41 的生成速度有所影响^[328], 长链会加快硅酸根的速度, 因此, 加快 MCM-41 的形成速度.

具有不同链长的相同类型的表面活性剂对合成产物的质量有不同的影响, Ryoo^[329]发现与其他链长的表面活性剂相比, C_{14} 三甲基溴化铵容易得到高质量(高有序度)的介孔材料, 而长链的表面活性剂($n = 22$)则需要三乙基极性头(C_{22}TEA).

9.4.2.6 脱除表面活性剂

为了产生多孔结构, 必须将合成得到的产物中的模板剂移出去. 主要的方法有高温灼烧和溶剂萃取^[98,330]. 然而热处理对产物的结构影响比较大, 无机骨架网络的收缩是最常见的影响. 两步焙烧法对材料的结构和性质影响小些^[331], 较低温度分解模板剂, 然后高温脱除, 例如对于含有 CTAB 模板剂的 MCM-41 分别采用 150°C 和 500°C .

溶剂萃取对介孔结构和孔壁的表面影响较小, 常见的溶剂为乙醇或甲醇, 为了有效地脱除带正电荷的表面活性剂, 一般需要在醇溶剂中加入 HCl . 萃取方法脱除的模板剂可以重复使用^[332]. 使用 S^0I^0 和 N^0I^0 路线^[7]合成的介孔材料具有较小的无机-有机两相之间的结合力(氢键作用), 有利于除去模板剂. 例如, HMS 中的中性表面活性剂可以用酸化的乙醇脱除^[7], 甚至可以使用稀酸水溶液^[333].

使用微波加热脱除表面活性剂的效果也很好^[274,331], 赵东元教授的研究结果表明脱除 SBA-15, SBA-16, MCM-41 等材料中的全部表面活性剂, 用微波加热只需要 2~5min, 并且, 与常规焙烧脱除模板剂方法相比, 得到的产物结构收缩率较小, 留下表面羟基较多.

利用超临界液体萃取可以除去表面活性剂, 并且表面活性剂可以重新使用. 如甲醇-干冰混合物萃取 MCM-41 中的表面活性剂, 在 85°C 和 350bar^1) 下 3h 就会取得较好的效果^[334,335]. 超临界液体中除去 MCM-41 中的表面活性剂模板同时使用过渡金属配合物修饰表面^[336].

使用臭氧、 N_2O 或 NO_2 作为氧化剂除去 MCM-41 中的模板剂^[337], 臭氧能在

1) $1\text{ bar} = 10^5\text{Pa}$, 下同.

很低温度下烧去模板剂(423 K),对结构损害很小, NO_2 和 N_2O 可以除去模板剂在较低温度(573~623 K)对结构的损害也较小. IR 光谱表明较多的硅羟基留了下来.

脱除表面活性剂模板剂可以与表面修饰同时进行,如三烷基氯硅烷作为溶剂除去 MCM-41 中的模板剂,结果产物同时被硅烷化^[338].

9.4.3 非表面活性剂作为模板剂

9.4.3.1 非表面活性剂有机化合物为模板

在以非表面活性剂有机化合物为模板采用溶胶-凝胶法制备介孔 SiO_2 、 TiO_2 材料研究方面取得了重要进展^[153]. 成功地用环境友好和便宜的葡萄糖、果糖、酒石酸衍生物等为模板,经溶胶-凝胶反应制备出介孔 SiO_2 后,也实现了以甘油、季戊四醇、羟基酸、多元酸、尿素、抗坏血酸等有机化合物为模板制备大比表面积、介孔(3~5nm) SiO_2 和 TiO_2 ,用酒石酸、柠檬酸、乳酸、苹果酸等为模板能制得块状介孔 SiO_2 材料^[339],并用非表面活性剂模板法合成了有机聚合物-无机杂化介孔材料^[340].

在这些合成中不存在无机-有机共组过程或其组合方式与我们所讨论的共组完全不同.

9.4.3.2 电荷转移柱作为模板剂

从液晶模板得到启发,电荷转移柱(碟状的双亲三苯撑衍生物作为授体,电子受体,如 2,4,7-trinitro-9-florenone)作为模板剂^[341],利用硅酸丁酯在酸性介质中反应,制备介孔膜.电荷转移柱之间的氧化硅可为六方相或层状相.此膜为透明的,其颜色依赖于受体化合物的种类.

此合成原理与真正液晶模板非常相似.

9.4.3.3 无机液晶为模板

$[\text{Nb}_6\text{O}_{41}]_n$ 纳米管形成的无机液晶也被用作介孔硅酸盐和硅铝酸盐材料合成的模板剂^[342],得到的材料的孔径为 15nm. 此合成原理亦与真正液晶模板非常相似. 此类合成方法显然不适于一般的无机介孔材料的合成,但可成为研究合成机理和合成某些功能材料的好方法.

9.4.4 介孔孔径的大小与孔径调节方法

介孔材料在拓展孔径方面取得了很大的成就. 早期报道的 M41S 型介孔材料^[1,2]以 CnTMA 为模板剂,孔径通常在 3~4 nm 之间;Zhao 等^[4]用 PEO-PPO-

PEO 为结构导向剂将孔径扩大到 30 nm,同时壁厚也增加到 6 nm;Sun 等^[320]用烷基二胺作有机相将产物孔径(Nb-TMS-6)减小至微孔范围.介孔材料的孔径大小在一定范围内也可以进行调变.最初,孔径的尺寸控制是通过选择不同表面活性剂和添加不同种类的有机物来实现的,现在已经有多种调变介孔分子筛孔径的方法^[343],其基本原理是一样的,就是缩小或扩大胶束的尺寸和体积,从而得到不同孔径的介孔材料.

(1) 使用不同脂肪链长的表面活性剂(长链季铵盐和中性有机胺)或不同链段长度的嵌段共聚物作为模板剂^[2,7,8].一般情况下,MCM-41 的合成采用烷基链为 16 个碳原子的表面活性剂作为模板剂,所得 MCM-41 的孔径在 3.8nm 左右,精心选择表面活性剂可合成具有特定孔径(2~5nm)的 MCM-41.

(2) 使用不同类型的表面活性剂作模板剂是控制产物孔径的主要因素;如使用聚合物作为模板剂合成 SBA-15(2~30nm)^[4,11].

(3) 使用带电的表面活性剂和非极性的有机助剂(如三甲基苯 TMB、中长链胺等),有利于扩大孔径,孔径可在 2~10nm 之间进行调节,TMB 分子可溶解进入胶束的疏水区,增加胶束的直径,从而提高 MCM-41 的孔径^[2].合成中加入二甲基十四烷基胺、乙醇或癸烷会增大 MCM-48 的孔径.

(4) 高温合成^[344],不改变表面活性剂(2~7nm).

(5) 水热后处理(合成后水热处理);对孔径重整扩大化处理(4~7nm).

(6) 水热后处理(用水-胺混合物处理)4~11nm^[343].

(7) 溶剂热,醇热合成后处理扩张 SBA-15 孔径,并且提高长程有序程度^[345].

(8) 孔道内表面修饰(如硅烷化).可改变内表面的极性,提高产物的水热稳定性,但孔径减小.

(9) 孔道开口处修饰^[346],用有机溶剂萃取部分(在孔道开口处)模板剂,然后利用化学气相沉积技术将 TEOS 沉积到孔口处,再脱除所有模板剂,这样只修饰孔道开口,而对其他部分基本无影响.

(10) 使用不同类型的表面活性剂混合物(如 C₁₈₋₃₋₁ 和 CTAB 的混合物)合成^[12],然后水热处理.

(11) 使用不同链长的表面活性剂混合物,调节其比例可得到不同孔径的介孔材料,如 C₁₂ 和 C₁₆ 三甲基溴化铵的混合物^[347].

(12) 仔细控制合成体系的最初 pH 值^[348].

(13) 改变合成温度,如合成具有不同孔径的 SBA-15^[11].

(14) 改变水热合成的条件参数(如表面活性剂浓度、合成温度和反应时间等)也成功地制备了不同孔径的介孔分子筛.

(15) 乳浊液作为模板剂^[29](>50nm,参见大孔材料的合成).

(16) 胶体颗粒(模板剂)晶化^[349,350](>150nm,参见大孔材料的合成).

(17) 其他模板剂(参见大孔材料的合成)。

(18) 控制孔径^[351],使用不同链长的双子表面活性剂 C_{n-m-n} ($m = 12, n = 16, 22$)的混合物,并且合成后水热处理($pH > 9, T > 100^\circ C$)。

9.4.5 氧化硅基介孔材料的稳定化

尽管常规方法制备的介孔材料 MCM-41 和 MCM-48 具有很高的热稳定性,但它们具有较低的水热稳定性,也就是将除去模板剂之后的介孔材料放入冷水或热水中,经过一段时间后(几分钟至数天),孔壁介孔结构塌陷,变成无定形.甚至某些合成的样品和焙烧过的样品在室温下长时间储存都会发生有序度下降,逐渐转化为无定形.低水热稳定性大大限制了介孔材料在石油加工工业中作为催化活性组分的载体或者作为催化材料的应用,因为在通常的石油加工工业中不可避免地存在着水蒸气.造成孔壁结构塌陷的主要原因可能是氧化硅孔壁发生了水解, Si—O—Si 键断开.因此,聚合程度高的孔壁会有较高的稳定性,薄壁的材料稳定性低于那些厚壁材料.

近年来,人们为了提高介孔材料的水热稳定性进行了大量研究,并取得了部分成功.尽管大大地提高了介孔材料的水热稳定性,但和微孔沸石相比,介孔材料的水热稳定性仍然较低.

Ryoo^[74]认为反应物在所要求的中间相之间存在平衡,晶化过程中,反复调节 pH 值移动这种平衡,即可精确控制 MCM-41 结构的长程有序性,并可改进 MCM-41 的热稳定性. Coustel 等^[92]通过改变硅酸盐物种的溶解度在 0.5~1.7nm 之间调节 MCM-41 的孔壁厚度.孔壁厚度增加后,大大改进了 MCM-41 的热稳定性.

在合成过程中加入盐,也会提高产物对水的稳定性^[103],其原理可能是使硅酸盐必须摆脱与带正电荷的表面活性剂之间的静电作用,进一步缩聚面生成较为稳定的介孔孔壁,²⁹Si-MAS-NMR 结果证实了这一点.

改善介孔材料稳定性的方法可以概括如下:

9.4.5.1 提高硅酸盐孔壁的缩聚程度,改善材料的水热稳定性

- (1) 在合成过程中,反复调节 pH 值,改善硅酸盐孔壁的缩聚程度;
- (2) 在合成 MCM-41 过程中加入无机盐(如氯化钠、氯化钾)或有机盐可以改善硅酸盐孔壁的缩聚程度,显著改善材料的水热稳定性^[57,103,352~354];
- (3) 升高合成温度和加长合成时间:加长反应时间利于得到高品质 MCM-41 的低表面羟基浓度^[355],此材料具有良好的水稳定性;
- (4) 在合成过程加入一定量的有机胺等助剂,结果产物的水热稳定性大大提高^[354];
- (5) 使用有机胺代替 NaOH 作为“矿化剂”:庞文琴教授的研究小组^[356]使用

不同的矿化剂(如甲胺、二甲胺、乙胺、二乙胺)合成了高有序度的全硅和硅铝 MCM-41,²⁹Si-NMR 研究表明孔壁的缩聚程度好于以 NaOH 为矿化剂合成的 MCM-41,这些不含有碱金属的合成体系可以直接合成高质量的 H 型 MCM-41,并且产物具有良好的热稳定性(高达 1100℃)和水热稳定性(80℃,多于 2d)。

(6) 硅源不同,得到产物的孔壁中硅酸盐缩聚程度也有所不同^[357,358],无定形二氧化硅得到高缩聚程度的孔壁,而 TEOS 得到低缩聚程度的孔壁。

9.4.5.2 修饰表面,建立保护层,减小与水的直接作用

(1) 适当的后处理方法^[12,359],修饰表面,减少具有活性的表面硅羟基,如枝接 Al^[360];

(2) 将氟离子引入合成体系^[361],其可能的原理是表面有 Si—F 键存在,抑制水解;

(3) 在 SBA-15 或介孔蜂窝状泡沫体(MCF)的表面覆盖一层极小的沸石晶体或其他材料^[362,363]。

9.4.5.3 增加孔壁厚度,提高稳定性,厚孔壁自然会降低非完全缩聚硅物种(非 Q⁴Si)的数量

(1) 使用嵌段共聚高分子模板剂来合成厚壁介孔材料^[4],SBA-15 等厚壁材料,对水非常稳定;

(2) 使用中性表面活性剂来合成介孔材料^[321];

(3) 使用混合模板剂合成介孔材料^[364,365,366];

(4) 仔细控制合成体系的最初 pH 值,会改变孔壁的厚度^[92],对稳定性也有一定的影响。

9.4.5.4 改变孔壁的结构与组成

(1) 利用沸石基本结构单元的前驱物作为硅源进行合成(参见多级有序材料部分);

(2) 采用焙烧过的 MCM-41 作为硅源,合成 MCM-41(“重结晶”)^[367],得到的产物具有良好的热稳定性;

(3) 引入 Al 进入孔壁,位于表面或接近表面的 Al 对孔壁中的硅有一定的保护作用抵御水的进攻.含铝的 MCM-48 对热水的稳定性优于纯硅 MCM-48^[368],并且 Si/Al=8~15 为最佳范围;

(4) 有序程度较差的材料(如 KIT-1)的稳定性好于有序程度高的材料(MCM-41),这可能与 KIT-1 等材料的合成条件有关,造成高度缩聚和较厚的孔壁。

9.4.6 合成后处理

9.4.6.1 合成后水热处理

最早的合成后水热处理的目的是为了研究介孔氧化硅材料的生成过程、相变和材料的性质,后来在实验中发现合成后水热处理有着多种作用.合成后水热处理相当于“重结晶”或继续合成,能使介孔材料相结构完美,其主要原因是在使用此材料过程中,孔壁中不稳定的部分会进一步调整,硅酸物种进一步聚合.处理方法很简单,将含有模板剂的固体样品放入水中,加热(如 100℃)数天.通常介质接近中性,如有必要或为特殊目的,可以调节 pH 值,还可以加入其他添加剂(醇、胺、表面活性剂等等).

多数合成产物(包括碱性介质和酸性介质中合成的样品)经过水热处理后其质量(有序程度、热稳定性等)有明显的改善,有时还会伴随着孔径的变大^[12],尤其那些合成的产物质量较差(主要表现在 XRD 谱图质量上)时,此处理方法通常非常有效,此法可被用于合成高质量的 MCM-48^[162,369].

使用氨水溶液处理 SBA-3,可以提高其质量和稳定性,并扩张其孔径^[370].图 9.43 为直接从硝酸介质中使用 C₁₆TMA 和 C₁₈TMA 模板剂合成的 SBA-3 经 560℃ 焙烧后的 XRD 谱图,与其相比较的是在氨水溶液(1mol/L)水热处理(150℃,每 1g 样品加入 50g 溶液)2d 后再焙烧所得到的样品,图 9.44 为含有 C₁₈TMA 的样品(未处理和不同条件处理后)的低温氮气吸附等温线.从这些结果可以看出处理后的样品更有序、更稳定,高温焙烧脱除模板剂所造成的对结构的破坏变小(XRD 衍射峰变尖、容易观察到更多的 XRD 峰,吸附等温线的毛细凝聚所引起的突跃变陡),孔径被明显扩张(XRD 衍射峰向低角度移动、吸附等温线的毛细凝聚现象所对应的压力升高),这里的孔径差异还应该考虑到高温焙烧过程所导致的结构收缩,缩聚程度低的样品(处理前)会收缩得更多,²⁹Si-MAS-NMR 结果表明处理使得孔壁的硅酸缩聚程度升高,Q3/Q4 的比值从 1.0 降至 0.4.

如果扩张孔径是合成后水热处理的主要目的,应选用硅酸盐聚合程度较低的材料,以达到明显的效果,因为它们具有更大的变化潜力和可能性.最简单得到低聚合度孔壁的材料的方法是选择低温合成,一般低于 100℃,若可行,选择室温,甚至低于室温.

Sayari^[371]发现 N,N-二甲基长链烷基胺(如 N,N-二甲基十二烷基胺,DM-DA)具有良好的扩孔作用.有两种扩孔途径:(1)直接将长链胺加入到合成体系,直接合成(温度在 70℃ 左右);(2)将长链胺加入到介孔产物合成后的温和水热处理体系中(80~150℃).两种途径均有效果,合成后水热处理方法更加有效,具有 3.5nm 孔径的氧化硅的介孔可以被扩张至 25nm 而没有损失表面积.可能的机理

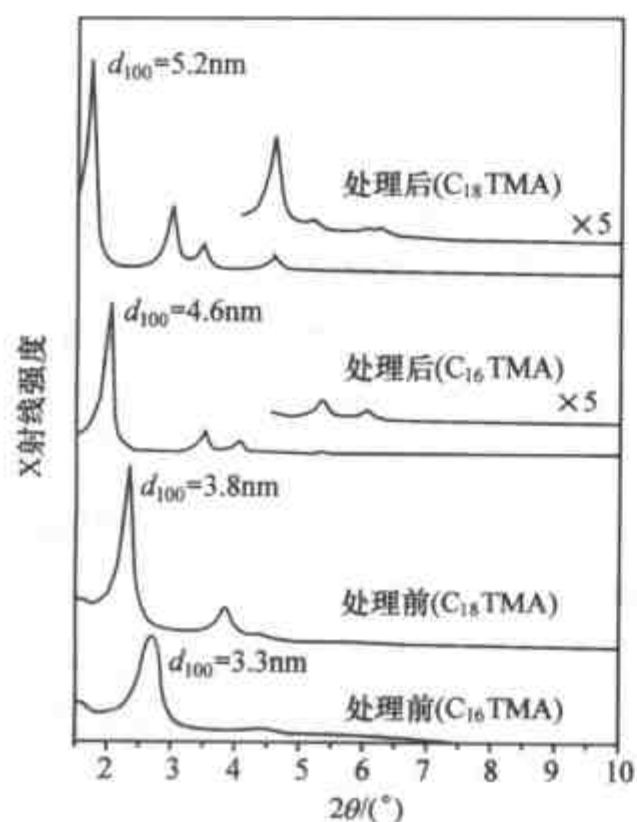


图 9.43 未处理和处理后的 SBA-3 XRD 谱图^[370]

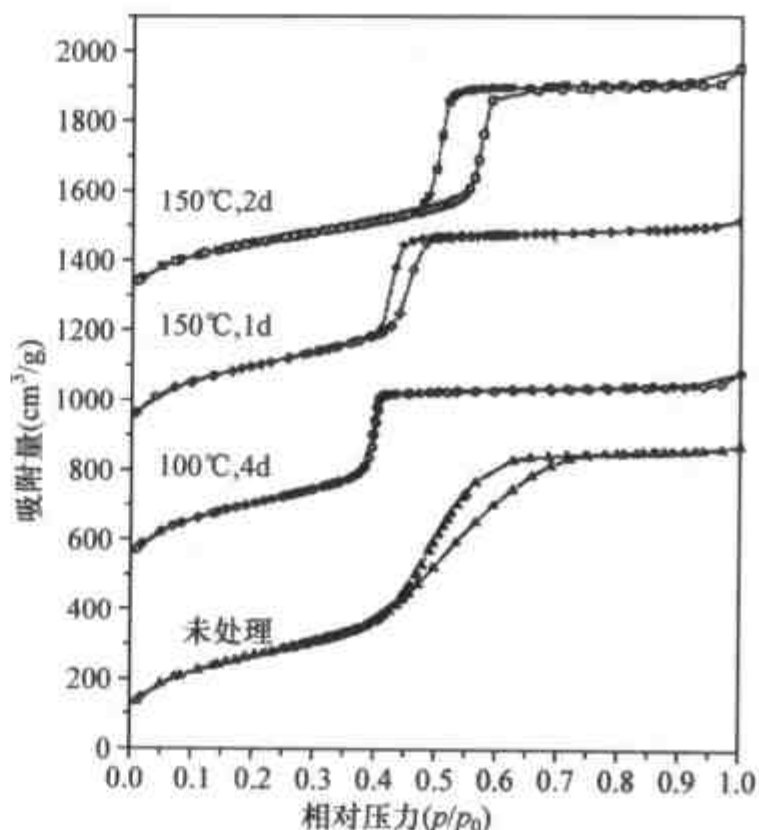


图 9.44 未处理和不同条件处理后样品的低温氮气吸附等温线^[370]

是长链胺进入(溶入)介孔中的表面活性剂中,在处理过程中长链胺自组重排,如图 9.45 所示,从而扩张了介孔.长链胺的高效作用也可能存在其他未曾加入长链胺的体系中(直接合成、改变合成条件、水热处理、合成后处理、高温合成和处理等等),因为长链胺表面活性剂会分解生成长链胺.某些处理条件(长时间、高温等)或介质(高 pH 值)会促进长链胺表面活性剂的分解.

9.4.6.2 合成后处理

通过移植或重结晶方法增加孔壁厚度或局部的有序,可以提高介孔材料的稳定性.例如通过 MCM-41 和三氯化铝的反应,

得到稳定化的 MCM-41. 和其母体材料相比,处理后的材料有较好的机械稳定性和水热稳定性.可能的原因是增加孔壁厚度和弥补缺陷,保护孔壁中的氧化硅不被水解.高温水蒸气处理的之后,有较强的 Brönsted 酸性.

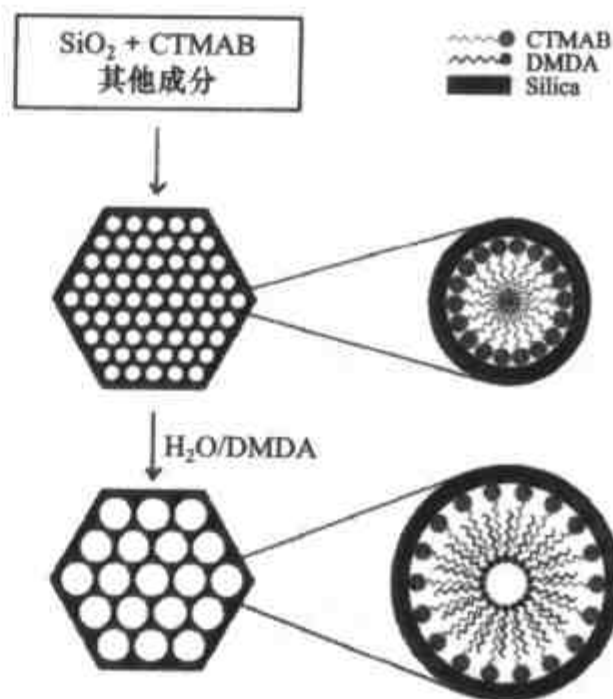


图 9.45 可能的长链胺扩孔机理^[371]

9.4.7 酸碱对路线的自我调节合成

复旦大学赵东元教授领导的研究组针对介孔材料合成领域中非氧化硅介孔材料稳定性差、难合成、难以调变组成等问题,提出了以酸-碱反应配对的无机前驱物出发,在非水体系中“自我调节”来合成介孔分子筛材料的新理论^[372].用酸碱对法自我调节合成有序度高稳定的介孔矿物.该理论率先考虑了“无机-无机”(II)物种之间的相互作用,将简单的“酸碱对”理论引入非水条件下的无机物种的反应,开拓了新的“溶胶-凝胶”化学反应.

当合成多元介孔材料(如磷酸盐)时需要两种或多种无机源时,必须合理地对它们进行搭配.按相对的酸性或碱性将各种金属和非金属化合物分类排序,配对选择时酸碱差别越大越好.在整个制备过程中不需要额外加入酸或碱来调节反应体系的pH值,而是靠两种或多种无机物种的自我产生一个适于溶胶-凝胶反应过程的反应介质,达到自我调节.所用溶剂一定是极性有机溶剂,像乙醇或甲醇等两性的溶剂较佳,原因是它们能作为氧的给体,促进质子在合成体系中的迁移.并且,溶剂应该与合成所涉及的反应兼容:前驱物的酸碱反应、溶剂化作用、无机-无机之间的作用以及缩聚反应.表9.8列出了几个具有代表性的例子,更多的组合请参见文献^[372].

表 9.8 酸碱对路线自我调节方法合成的介孔材料

材料	酸碱对路线	无机源(I ₂)	无机源(I ₁)	表面活性剂	产物结构
TiPO	A. 卤化物-烷氧化物	PCl ₃	Ti(OC ₃ H ₇) ₄	P123	p6mm, Ia $\bar{3}d$
TiPO	A. 卤化物-烷氧化物	PCl ₃	Ti(OC ₃ H ₇) ₄	F108	Im $\bar{3}m$
AlPO	D. 酸-盐	H ₃ PO ₄	AlCl ₃	P123	p6mm
ZrPO	A. 卤化物-烷氧化物	PCl ₃	Zr(OC ₃ H ₇) ₄	F108	Im $\bar{3}m$
NbPO	B. 磷酸酯-盐	OP(OCH ₃) ₃	NbCl ₅	F108	Im $\bar{3}m$

在该理论指导下,成功地合成了一批高度有序排列的、多种结构的金属氧化物介孔材料,这些新材料具有单一分布超大孔径的、极高的表面酸性和导电性能,在催化、分离等重要的化工领域,甚至半导体、传感器、药物输运、光电微器件等高新技术领域具有广泛的应用前景.该“酸碱对”理论有广泛的适应性,不仅可以应用到介孔材料的合成,调变其组成和结构,合成出一大批高质量的单一氧化物、混合氧化物、磷酸盐、硼酸盐组成的介孔材料等,而且还可以大大扩展“溶胶-凝胶”的化学过程.

9.4.8 沸石纳米粒子的组装

与沸石相比,由于介孔材料孔壁是无定形状态,导致了硅铝介孔材料的水热稳

定性低和较不活泼的催化活性中心(酸性强度弱);也导致了钛硅介孔分子筛的水热稳定性低和催化氧化能力弱.这些弱点大大地影响了介孔材料在石油工业和催化研究中的广泛应用.因此,为克服这个缺点,制备具有高水热稳定和强酸性的硅铝介孔分子筛和制备具有高水热稳定及较强催化氧化能力的钛硅介孔分子筛是人们追求的目标之一.

微孔沸石分子筛具有很活泼的催化活性中心和很好的水热稳定性,比较微孔沸石分子筛与介孔分子筛的孔壁可以发现,二者的主要区别是介孔分子筛的孔壁为无定形,而微孔沸石分子筛的孔壁为晶体,因此,起初许多人都想将介孔材料的孔壁微孔化,甚至用沸石代替,但由于介孔材料孔壁较薄,尤其是 MCM-41 和 MCM-48,只有 1nm 左右,可以想象在这样小的范围内生长沸石是多么困难,因为多数沸石的一个晶胞都要大于此范围,即使是沸石的基本结构单元,若欲生成沸石,需要它们按一定的方向和方式相互联结,并且这些基本单元(如果存在的话)需要阳离子或有机模板剂来稳定,这些条件在介观结构生成和生长过程中都不会满足.可以想象,这样的材料不会同时给出沸石和 MCM-41(或 MCM-48)的 XRD 谱图,因为衍射峰的出现需要一定尺寸的“晶体”(纳米级),而一般的 MCM-41 或 MCM-48 的重复周期(晶胞参数 a ,包括一个孔和一个壁厚)仅有 4~6nm 左右.因此,合成沸石孔壁的 MCM-41 和 MCM-48 是不可能的,至少现在还没有成功的例子.有些报道称他们得到了这样的产物,但这些材料实际上均是微孔介孔的复混相结构.

但利用一些沸石的前驱结构单元作为硅源的一部分,将微孔沸石的初级和次级结构单元引入介孔分子筛的孔壁中是可能的,然而这些单元体从结晶学角度看,还不是沸石,是无序的,不具备沸石结构的特点,X 射线检测不到衍射峰,电子显微镜也观察不到沸石晶体的存在.但它们可能具有某些与沸石类似的化学性质(如酸性).得到的介孔材料孔壁依然是无序的,但有序程度可能好于一般方法合成介孔材料.实际上,这些前驱物的溶液中除了那些沸石结构单元外,还有许多其他无机物种(单体和低聚态),在与模板剂共聚时,那些较小的低聚物种能有效地将那些较大的单元聚合在一起,生成稳定的无机孔壁.吉林大学肖丰收教授和美国的 Pinnavaia 教授等,在此领域进行了系统的研究工作^[165],吉林大学阚秋斌教授和吴通好教授在此领域也作出了一些成绩^[373].

由于微孔分子筛和介孔材料合成的条件大不相同,因此很难用一步合成完成,可行的方法是首先制备出具有沸石基本结构单元的硅铝纳米粒子,然后再在介孔材料合成条件下将这些纳米粒子与表面活性剂自组装形成规则的介孔材料.

Pinnavaia 等将具有 Y 沸石基本结构单元的晶种与 CTAB 相互作用,进行自组装,制备出具有六方排列的介孔分子筛材料 MSU-S^[374].该材料不仅显示出比“超稳”的介孔硅铝分子筛更高的热稳定性,而且具有比 Al-MCM-41 更优异的催化裂

化性能. 如果采用 Beta 和 ZSM-5 晶种与 CTAB 相互作用, 则可制备出具有高水热稳定性的介孔硅铝分子筛 MSU-S_{BETA} 和 MSU-S_{ZSM-5}^[375].

肖丰收教授利用特殊的制备前驱体技术合成了一系列催化活性较高且水热稳定的介孔材料 MAS-*n*^[376], 通过小分子有机铵四乙基氢氧化铵 (TEAOH) 与硅铝凝胶相互作用制备出 Beta 沸石导向剂, 这些 Beta 沸石导向剂是具有 Beta 沸石基本结构单元 (2~3nm 的分子筛晶核) 的澄清溶液. 然后, 通过 Beta 沸石导向剂与 CTAB 的相互作用, 自组装形成具有六方介孔排列的材料 MAS-5^[377]. 不论是沸水煮沸 300 h, 还是 600℃ 通水气 6 h 或 800℃ 通水气 2 h, MAS-5 样品仍然保持其特征的介孔 XRD 谱峰, 这表明 MAS-5 介孔材料有着十分优异的高温水热稳定性^[40]. 同时, 这些样品的 NH₃-TPD 研究表明, MAS-5 的酸强度和 Beta 分子筛的酸强度类似. MAS-5 对大分子催化裂化比 MCM-41 和微孔分子筛晶体具有更优异的催化性能, 这对于石油工业中的渣油裂化具有重要意义.

采用红外光谱和紫外-拉曼对 MAS-5 的孔壁进行了表征, 可以发现 MAS-5 孔壁上含有典型的 Beta 沸石所具有的五元环, 这充分表明了介孔分子筛的孔壁具有微孔沸石的初级结构基本单元. 这些独特的结构是 MAS-5 具有强酸性和水热稳定的原因所在. 吸附结果表明 MAS-5 的孔壁明显地厚于常规的 MCM-41, 这可归功于介孔孔壁中含有较大尺寸的 Beta 沸石的初级和次级结构单元的纳米 (或次纳米) 粒子.

如果利用 L 沸石导向剂与 CTAB 相互作用, 则可以制备出类似的六方介孔排列的材料 MAS-3. 同样, 这些材料显示出较好的水热稳定性. 我们特别注意到, 尽管 MAS-3 的酸强度高于 MCM-41, 但远小于 MAS-5, 其酸强度基本上与 L 沸石的酸强度相一致. 这些结果表明, 可以利用具有不同酸强度的不同沸石纳米粒子设计合成具有不同酸强度的硅铝介孔材料.

最近, 在碱性条件下沸石纳米粒子与表面活性剂的自组装已经应用到合成具有立方介观结构的 MCM-48^[378]. 酸性质测定表明, 这些由沸石纳米粒子自组装制备的立方介孔材料同样显示出强酸性和高水热稳定性.

MAS-5 和 MAS-3 的合成是在碱性 (pH = 9~11) 和两种模板剂 (TEAOH, CTAB) 存在的条件下进行的. 在此条件下, 如果合成条件未能很好控制, Beta 或 L 沸石导向剂在碱性条件下会继续生长, 从而产生 Beta 沸石和 L 沸石与 MCM-41 的混相, 这不是所期望的. 解决该方法之一是在强酸性条件下进行介孔分子筛材料的合成, 因为在强酸性条件下微孔沸石晶体是不能生长的. 这方面的最初实例是肖丰收教授等利用 Beta 沸石导向剂与三嵌段共聚高分子自组装, 制备出了水热稳定的并且具有强酸性的六方介孔的材料 MAS-7^[379]. 该介孔材料不仅显示出优异的高温水热稳定性和较强的酸性, 而且还显示出较高的催化性能, HZSM-5 对异丙苯裂化显示出高催化活性, 但是对 1,3,5-三异丙基苯裂化的活性很低, 这归

因于 ZSM-5 的孔径较小,在相同的条件下,Al-SBA-15 显示出较高的 1,3,5-三异丙基苯催化裂化活性,但是对异丙苯的催化活性较低,这归因于介孔孔壁中处于无定形状态下的较低酸强度的铝中心,仅有 MAS-7 具有很高的异丙苯和 1,3,5-三异丙基苯的催化裂化活性,显示出其对大分子催化裂化的优异性能。

利用 ZSM-5 导向剂与 P123 三嵌段共聚高分子自组装制备出了六方介孔的材料 MAS-9^[380],该材料同样显示出高水热稳定性和强酸性。

通常,在强酸条件下不能合成含铝的 SBA-15,因为铝在强酸条件下是以离子形式(Al^{3+})存在的,为了在 Al-SBA-15 中引入铝,一般采用后处理的方法^[381],但此方法引入铝后的 Al-SBA-15 酸强度与 Al-MCM-41 相类似,远低于微孔沸石催化材料,利用 Beta 沸石导向剂在强酸条件下较为稳定的特点,成功地在强酸条件下将铝引入到介孔材料的骨架中,合成的介孔材料显示出与 Beta 分子筛相类似的酸强度,²⁷Al-NMR 谱图表征表明,85% 的 Al 以四配位状态存在于介孔材料的骨架中。

MAS-7 的高分辨电子显微镜图像(TEM)^[382],可以观察到介孔的孔径在 7 nm 左右,令人感兴趣的是在介孔的孔壁上能清楚地看到很多微孔(7.2Å),并且可以明显地观察到在一定的范围内(3 nm 左右)规则的微孔排列,这恰好与导向剂中纳米粒子的大小相一致,这也进一步证明了 MAS-7 的孔壁是由沸石纳米粒子自组装所构成的。

MAS-7 的 N_2 吸附等温线和 t -曲线表明含有较多的微孔孔容($0.16 \text{ cm}^3/\text{g}$),远高于相同条件下合成的 SBA-15($0.05 \text{ cm}^3/\text{g}$),MAS-7 较多的微孔孔容显然与沸石纳米粒子的存在有直接的关系。

Liu 和 Pinnavaia 等^[383]也成功地在强酸性条件下由 Beta, MFI 和 Y 晶种自组装而合成出 MSU-S/H(具有 SBA-15 类似结构)和 MSU-S/F(具有类似于 MCF 的结构),它们同样显示出强酸性和高水热稳定性^[384]。

如果利用 TS-1 纳米粒子与 P123 三嵌段共聚高分子自组装,则可制备出六方介孔的钛硅催化材料 MTS-9^[409],MTS-9 是典型的六方介观结构,不管是 500℃ 焙烧还是 120 h 沸水的水热处理,MTS-9 的特征介观结构都很稳定,紫外-可见和 UV-Raman 光谱分析结果表明,MTS-9 的钛物种十分类似于 TS-1,这可能是 MTS-9 对氧化反应具有高催化活性的原因,该材料不仅显示出比常规的 Ti-MCM-41 和 Ti-SBA-15 更优异的水热稳定性,而且在一系列的环境友好催化反应,如苯酚催化羟化制备苯二酚反应中显示出比常规催化材料 TS-1 更优异的催化性能,并可以实现大分子的催化羟化,如可以实现三甲基苯酚的催化羟化制备三甲基苯二酚(制备维生素 E 的中间体),这些对精细化工反应具有重要意义。

为了适应催化反应的要求,已经制备出由不同杂原子组成的系列新型介孔材料,利用 TS-1 纳米粒子与 F127 高分子表面活性剂自组装,则制备出了立方介孔

的钛硅催化材料 MTS-10(立方介观结构). 利用含有铁原子的 MFI 结构纳米粒子与 P123 三嵌段共聚高分子自组装制备出六方的介孔铁硅催化材料 MFS-9. 利用含有铁原子的沸石纳米粒子自组装制备出具有立方介观结构的铁硅催化材料 MFS-10; 利用含有镓原子的沸石纳米粒子自组装制备出具有六方和立方介观结构的镓硅催化材料 MGS-9 和 MGS-10; 利用含有钒原子的沸石纳米粒子自组装制备出具有六方和立方介观结构的钒硅催化材料 MVS-9 和 MVS-10; 利用含有铬原子的沸石纳米粒子自组装制备出具有六方和立方介孔结构的铬硅催化材料 MCS-9 和 MCS-10 等等.

总之, 具有强酸性和高水热稳定性的介孔硅铝材料或具有强催化氧化能力和高水热稳定性的介孔钛硅以及含有不同杂原子的介孔材料对于催化研究十分重要. 主要材料的合成列于表 9.9 中. 上述方法可以概括如下: (1) 在碱性介质中从预生成的纳米(或次纳米)级的硅铝沸石出发合成介孔硅铝酸盐; (2) 在强酸性介质中从预生成的纳米(或次纳米)级的硅铝沸石出发合成介孔硅铝酸盐; (3) 以预生成的纳米(或次纳米)级的 TS-1 为原料合成介孔钛硅酸盐材料; (4) 其他的原料有预生成的纳米(或次纳米)级的杂原子(如 Fe, V, Cr, Ga)分子筛.

表 9.9 沸石纳米粒子自组装合成

材 料	沸石单元(品种或微晶)	模板剂(表面活性剂)	参考文献
MAS-3	L 型沸石	CTAB	[377]
MAS-5	β 沸石	CTAB	[376]
MAS-7	β 沸石	P123	[379]
MAS-9	ZSM-5	CTAB	[380]
MPS-9	Silicalite-I	P123	[386]
MTS-9	TS-1	P123	[386]
MTS-10	TS-1	F127	[386]
MSU-S	Y 沸石, β 沸石, ZSM-5	CTAB	[374], [375]
MSU-S/H	Y 沸石, β 沸石, ZSM-5	嵌段共聚物	[374], [375]
MSU-S/F	Y 沸石, β 沸石, ZSM-5	(大孔, MCF 结构)	[383]

另一个可能含有沸石基本单元的例子是含 Al 的 MCM-48 的合成^[385], 以氢氧化钠和四丙基氢氧化铵为碱, 硫酸铝和 TEOS 与碱混合, 室温陈化 20h, 然后加入 CTAB 模板剂, 130℃ 加热 12~48h.

9.4.9 合成规律与合成影响因素

在合成上可控的因素很多, 各因素彼此关联, 使得合成过程中的每一个步骤都

可能对产物的结构和性能产生影响. 主要参数有: (1) 将要成为孔壁的无机物种类 (金属、金属氧化物或其他) 及其在孔壁内发生晶化的趋势; (2) 无机前驱物的类型 (烷氧化物、盐、硅源、铝源^[387]) 及其水解和缩聚反应的动力学; (3) 表面活性剂种类 (阳离子、阴离子、非离子) 与结构 (在合成体系中的表观表面活性剂的分子堆积参数 g 、非离子表面活性剂的亲水-疏水比例); (4) 表面活性剂浓度 (分子、胶束、真正液晶模板); (5) 反应物 (凝胶) 组成 (表面活性剂和 SiO_2 之间的摩尔比^[34]、离子强度^[103]等); (6) 介质的 pH 值 (酸、碱)^[74]; (7) 温度 (低温、水热)^[388, 389]; (8) 合成时间^[3, 12]; (9) 添加剂 (盐、有机物); (10) 反应物加料顺序或分步反应; (11) 溶剂种类 (水、非水) 与溶剂组成; (12) 合成法 (挥发诱导自组、沉淀); (13) 对产物形体的要求 (单块、膜、纤维或粉末); (14) 合成后处理 (扩孔、稳定化、相变); (15) 脱除模板剂的方法 (焙烧、萃取)^[390]. 从而使得介孔分子筛的合成规律复杂, 增加了对其合成机理研究的难度. 有些影响因素我们在前面已有介绍, 下面将讨论一些具有规律性的实验事实、经验或结论.

9.4.9.1 无机物种

无机物种的溶胶-凝胶过程、配位化学、缩聚反应动力学等都会对介孔相的生成产生影响. 不同的无机物与表面活性剂之间的作用力大小不同, 甚至作用方式也不同, 在选择无机源时应注意其物理化学性质 (水解和缩聚反应的速度尤为重要), 无机物与表面活性剂的匹配, 基本原则是无机源物种与表面活性剂亲水端应该存在吸引力, 如库仑力、氢键、范德华力等. 最终两相组装结构是对热力学和几何因素两者均有利的结果.

9.4.9.2 温度和溶液的 pH 值

本章有多处涉及到温度和 pH 值对合成结果的影响. 在制备介孔材料的过程中, 温度的影响至关重要, 尤其在控制孔道结构及改善介孔材料热稳定性能的方面. Liu 等^[391] 分别在室温和 100°C 制备了六方型介孔 HfO_2 , 发现室温下制备的 HfO_2 介孔结构有序度高, 但 100°C 时制备的介孔 HfO_2 热稳定性远高于室温下制得的介孔 HfO_2 , 表明较高温度下合成介孔材料有助于增强无机基团的聚合能力, 改善热稳定性.

溶液的 pH 值对介孔相的形成, 尤其是介孔材料孔道形状、排列特征有较大影响. Ayyappan 等^[392] 采用 SDS 作模板剂, 在不同 pH 值情况下分别得到了孔型为六方型、立方型及层状的介孔硼酸铝.

Boissiere 等^[393, 394] 利用调整体系的 pH 值, 采用两步法来合成 MSU-X 介孔氧化硅, 第一步在弱酸 ($\text{pH} = 2 \sim 4$) 中进行, 避免难以控制的氧化硅缩聚反应发生, 得到稳定的溶液 (溶胶) 之后, 进行合成的第二步, 调节 pH 值至中性或加入氟离子引

发氧化硅的缩聚反应.

9.4.9.3 有机添加剂

前面我们曾几次说过有些合成使用了有机添加剂,有机添加剂也可以来自于无机前驱物水解反应的产物(如 TEOS 水解产生的乙醇),除非极性的有机物(三甲苯等)能进入胶束的中心部分起到扩充孔径的作用外,脂肪醇则是最常用的有机添加剂,它能强烈影响表面活性剂的自组织行为,醇分子以烷烃链插入胶体中,羟基则位于胶体栅栏层处,这减弱了表面活性剂离子基间的静电排斥力.图 9.46 表现的是在以 C_{n-1} 类型表面活性剂为模板的 SBA-2 合成体系中加入有机添加剂对产物的影响示意图.

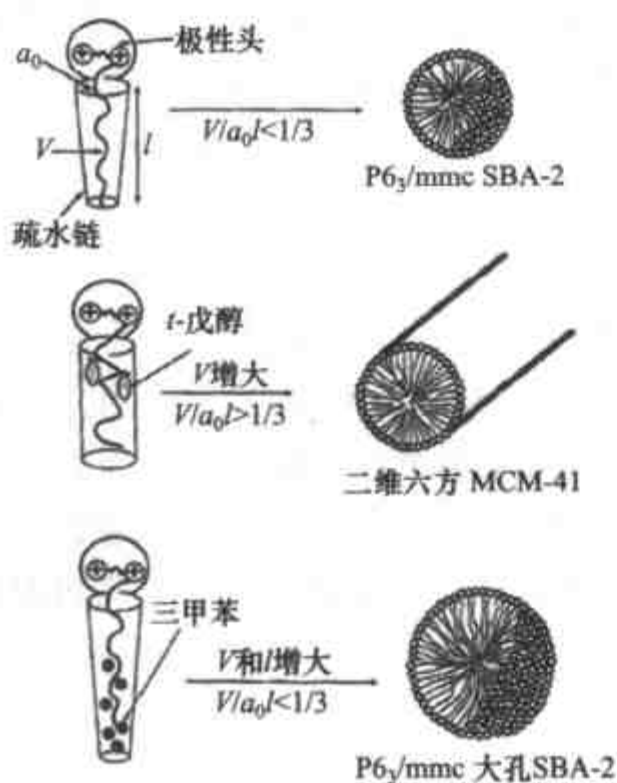


图 9.46 有机添加剂对 SBA-2 合成的影响^[47]

另外一类有机添加剂是为了改善无机物种的水解聚合速度,使其与其他组分的反应速度以及整个共组过程匹配.如合成含钛的介孔材料时,除了选择合适的钛源外,有时加入络合剂(如 H_2O_2)也是很有效的和有必要的^[395].

9.4.9.4 合成过程中阴离子、盐的作用

无机阴离子是有机添加剂之外最常见的在合成中使用的添加剂,同样包括额外加入的和来自无机前驱物及表面活性剂的阴离子.

使用非离子嵌段共聚物为模板剂合成硅基介孔材料的盐效应^[396]:无机盐的加入能戏剧性地放宽合成范围(温度,表面活性剂浓度等等).

台湾的林弘萍和牟中原教授等^[397]系统地研究了 C_nTMA 作为模板剂酸性介质合成,相同酸度下,诱导期(沉淀出现的时间)与酸的种类关系很大,使用硫酸时诱导期最长, $SO_4^{2-} > Cl^- > Br^- > NO_3^-$. 提高酸度不仅加快沉淀速度,而且促进成核,减小产物的颗粒尺寸.产物的物理性质(孔性质等)几乎不受使用酸的种类所影响.

在酸性介质中合成,阴离子对合成有较大的影响^[256],使用同一个模板剂十六烷基三乙基溴化铵(CTEABr),在不同的酸(阴离子)存在下,反应配比为:CTEABr:TEOS:acid: H_2O 0.13:1: x :125,在 $0^\circ C$ 下放置 1d(无搅拌), H_2SO_4 ($x=3.6$), HCl ($x=7.2$), HBr ($x=5.0$), HNO_3 ($x=1.0$),不同的酸或不同的 x 值,可以得到不

同的介观结构: $P6_3/mmc$ 、立方 $Pm\bar{3}n$ 、二维六方 $p6mm$ 和立方 $Ia\bar{3}d$ 。阴离子(来自酸根离子)导致表面活性剂排列参数 g 发生变化,其顺序如下: $SO_4^{2-} < Cl^- < Br^- < NO_3^-$ 。阴离子的影响不仅是由于吸附在表面活性剂胶束的极性头的强度,而且也由于表面活性剂和 SiO_2 之间的电荷密度匹配影响 SiO_2 的聚合速度。

能得到 $P6_3/mmc$ 介孔相的酸有 H_2SO_4 或 HCl , 使用 H_2SO_4 时,合成相区较宽。能得到 $Pm\bar{3}n$ 介孔相的酸有 H_2SO_4 , HCl 和 HBr , 其中 HCl 的合成相区最宽。 HBr 和 HNO_3 能在较宽范围内合成 $p6mm$ 介孔相。这几种酸中,只有 HNO_3 能用来合成 $Ia\bar{3}d$ 介孔相。值得注意的是,不同的酸需要不同的 $H_2O/TEOS$ 以及合成温度与时间。阴离子(X^-)在表面活性剂溶液中或多或少是水合的。一般说来,水合越弱的离子,则离子半径越小,离表面活性剂的极性头越近,作用越强。较小的阴离子减小表面活性剂极性头之间的静电排斥力,减小表面活性剂的有效面积 a , 因此导致 g 值的明显地增加,而离子半径则按下列顺序减小: $1/2SO_4^{2-} > Cl^- > Br^- > NO_3^-$ 。因此,得到上述实验结果是合理的。

Leontidis 在综述文章^[147]中总结了 SO_4^{2-} , Cl^- , Br^- , NO_3^- 等离子对胶束的影响以及对介观结构生成的影响,有些结果与前人的某些实验结果相互矛盾,主要原因是所研究的体系和条件有所不同。并且某些研究方法可能不是很适合于研究介观结构的形成。

9.4.10 化学修饰与改性处理方法

介孔材料的优越性在于它具有均一且可调的介孔孔径、稳定的骨架结构、具有一定壁厚且易于掺杂的无定型骨架组成和比表面积大且可修饰的内表面。对它的应用开发研究目前主要以 MCM-41 及其改性产物为主,少量文献报道了 MCM-48 的催化研究。MCM-41 本身即可用作催化剂、吸附剂或催化剂载体等,特别在重质油加工和大分子参加的有机化学反应中应有广阔的应用前景。但纯硅 MCM-41 离子交换能力小,酸含量及酸强度低,而且不具备催化氧化反应的能力,因此更多的情况是应用改性 MCM-41,有时脱除模板剂和表面修饰可同时进行。

在实际应用中,仅仅依靠介孔分子筛骨架二氧化硅的性能还远远不能满足要求,除了合成优化和探索新形式的 MCM-41 和有关固体,开发具有特殊功能材料以成为另一重要发展方向。一旦掌握了控制孔尺寸和形状的技术,人们开始添加功能团到这些孔的内表面或修饰表面性质。科学家们将化学修饰引入介孔材料的功能化过程中,取得了突破性的进展。目前,作为一种重要的功能化手段,化学修饰方法已被广泛应用于各个领域。由于介孔材料具有通道空间或纳米笼的周期性和拓扑学的完美性,利用化学修饰手段将无机物半导体、有机化合物、金属羰基化合物等物质引入其笼或通道内,或以其他金属氧化物部分取代其无机骨架,可以大大改

善介孔材料的性能,形成优异的功能化介孔材料.化学修饰的方法多种多样,用于介孔材料的功能化则主要包括孔表面修饰和无机骨架的部分替代.

9.4.10.1 介孔二氧化硅的表面金属有机化学与表面化学修饰^[141,398]

介孔二氧化硅独特的孔道结构和表面性质给金属有机修饰化学带来了新的希望.介孔 SiO_2 在真空下脱水(温度在 $200 \sim 300^\circ\text{C}$ 之间)通常会产生每平方纳米 $1.5 \sim 2.5$ 个硅羟基.硅羟基的类型和浓度不仅取决于处理温度而且也与材料的孔直径、合成步骤、材料(孔道)类型有关.像无定形 SiO_2 和氧化铝一样,这些硅羟基具有较强的活性,能参与某些化学反应.但是,由于均一的孔道结构和表面性质使得介孔材料比其他材料具有更多的优势.

对介孔材料进行孔内修饰就是将纳米尺度的金属或非金属超微粒用物理或化学的方法引入介孔材料的孔(或笼)内形成介孔复合体.它兼有纳米颗粒和介孔固体的某些独特性能,但绝不是二者的简单相加,而是通过界面耦合及孔中微环境的改变产生了一些特殊性能,可用于多相选择催化、特定选择性分离、电子、光学及磁性存储等诸多领域,产生各种新型的功能材料.

与纯氧化硅介孔材料一样,用同样的技术手段来表征那些表面修饰后的材料,包括 XRD、TEM、吸附、 ^{29}Si -和 ^{13}C -NMR、红外、紫外线-可见光谱、TGA 以及元素分析.通常,一般的表面处理对材料有序程度没有太大改变.因此,XRD 衍射谱图没有大的变化(有时衍射峰会降低或变宽).红外光谱常被用来监视表面羟基的变化,硅羟基在 3695 cm^{-1} 处有很强很窄的吸收峰,有机和无机的功能团的引入也在红外光谱有所表现,例如,与硅相联的甲基的吸收是在 1276 cm^{-1} ,而在 2575 cm^{-1} 和 $2890 \sim 2930\text{ cm}^{-1}$ 的吸收带分别归属于 CH_2 和 S-H 的伸缩振动.

9.4.10.2 直接接枝

表面修饰或功能化(和表面羟基反应直接接枝):合适的有机硅试剂与介孔 SiO_2 材料在合适的溶剂中回流,无水条件下使用硅烷耦合剂(如氯硅烷、烷氧硅烷、硅烷胺、 $[\text{HN}(\text{SiR}_3)_2]$)是常用的硅烷化方法.介孔氧化硅材料表面有三种硅羟基:孤立的、氢键的、geminal 羟基,只有那些自由的 $-\text{SiOH}$ 和 $=\text{Si}(\text{OH})_2$ 参加硅烷化反应,但由于氢键的硅羟基形成亲水的网络,因此很难被硅烷化.表面硅烷化可以改变表面极性.也可以引入其他功能基团,如硫醇、氨基等官能团.

在孔内表面接枝是制备某些具有氧化还原作用的元素(如 Ti)的介孔硅化合物有效方法^[399],如图 9.47 所示, TiO_2 被分散在介孔材料的孔道中,与表面硅羟基生成 Si-O-Ti 键,此法得到的材料 TiO_2 呈单层分散状态,没有晶相 TiO_2 生成. Maschmeyer 等^[13]在介孔二氧化硅上接枝金属茂复合物,得到性能优良的形态选择性催化剂,用于环己烯及更大体积环烯烃的环氧化作用.其他的金属或非金属基

团也可以利用该方法接枝到介孔材料的孔壁上,从而在不需改变介孔骨架本身的情况下能够实现催化活性的精确调节,如孔尺寸、分离性能等.另外,介孔固体孔道内壁带有侧链羟基时,有可能在其内表面上固定适当的酶,使这些酶在精确的化学环境限制下定位.介孔固体对固定酶的独特、恰如其分的支撑在生物化学研究领域具有很大吸引力.最新的研究表明,载有功能化有机单分子层的介孔二氧化硅材料(称为 FMMS)在环境和工业应用中有很强潜力. Feng 等^[19]利用三(甲氧基)硫基丙基硅烷与介孔二氧化硅共价键合,形成的交联单分子层紧密堆积于介孔内表面,系统地改变功能基的数量可得到相应硫基表面覆盖率为 10%~76% 的 FMMS. 介孔材料上的功能化单分子层的基团密度和特性受两个因素的极大影响:介孔二氧化硅表面上硅羟基的数量和所吸附的水分子的量.硅羟基使有机分子定位于二氧化硅表面,而适量的表面吸附水则是建立单分子层过程中水解反应所必需的. FMMS 是有广泛应用前景的新型环境修复材料,对汞和一些重金属(如银、铅等)有很强的亲和力,用于从水溶液及非水废气中去除上述有害物质有很高的效能.以硫基表面覆盖率为 10%~25% 的 FMMS 处理后的水体,汞含量低于美国环保署(EPA)制定的有毒物质指标限,甚至低于饮用水标准,银含量可降至检测限以下,除铅也有类似效果,背景离子(如 Na, Ba, Zn)的存在对其无明显影响,且用浓盐酸再生后可循环使用.与传统的重金属去除技术相比,FMMS 具有很高的金属负载能力和相对于背景电解质对重金属的高度选择性. FMMS 的出现给向介孔固体表面引入分子键位及合理设计表面特性提供了无可比拟的途径,使人们有理由相信有序介孔结构与功能化单分子层的结合必将在新一代分层结构和功能化复合物的的发展上起关键性的作用.

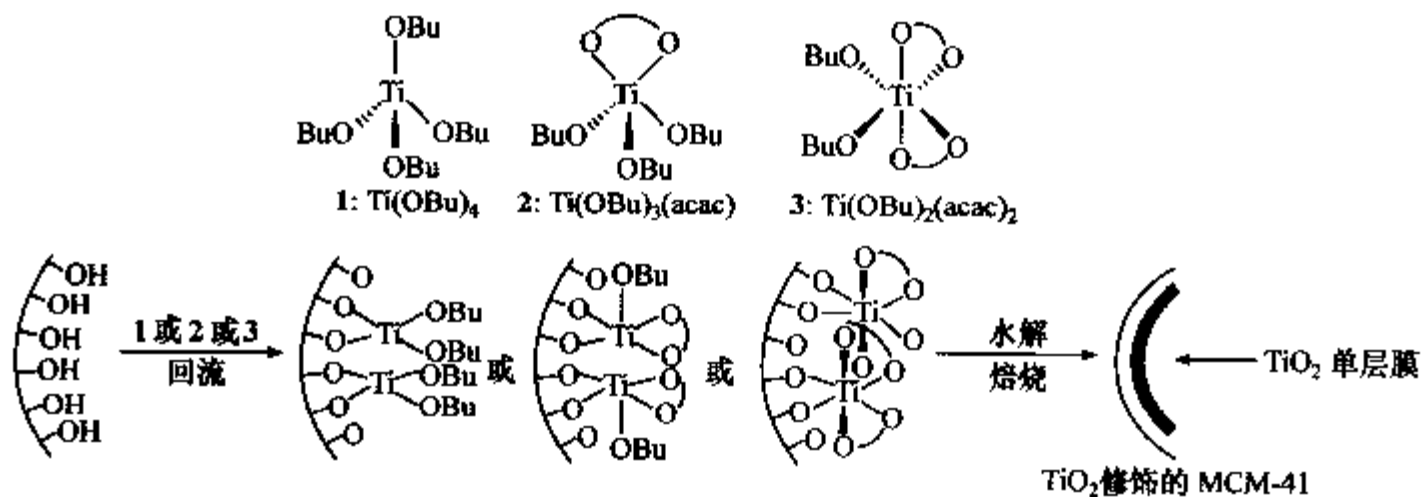


图 9.47 表面硅羟基与氧化钛的前驱物反应生成 TiO₂ 修饰的介孔材料示意图^[399]

第二级和更高的修饰是在枝接(如表面卤化)基础之上再进行进一步(或多步)的反应(与活性有机基团反应修饰改性),引入相同或新的功能基团.

介孔材料颗粒表面和孔内的修饰可以分开进行,从含有模板剂的材料出发,首

先修饰颗粒表面,然后脱除模板剂,再修饰介孔内部,这样以来,表面和孔内可以具有不同的功能团^[400].

当使用有手征性的功能团修饰介孔材料表面时,得到的材料可能被应用于手征性催化或作为手征性高效液相色谱的固定相,具有美好的应用前景.

9.4.10.3 无机骨架的取代

在合成中直接引入其他杂原子,特别是 Al, Ti 等(详见掺杂氧化硅材料及非硅基材料),在合成介晶结构的过程中将非硅无机物种加入合成混合物中,部分替代产物骨架中的硅原子,形成杂原子介孔材料.近年来,国内外对杂原子介孔材料的合成研究已经展开,许多过渡金属离子被导入介孔材料骨架,改变了其骨架和孔道特性,从而改善了介孔材料多方面的性能,如骨架稳定性、表面缺陷浓度、选择催化能力及离子交换性能等.

含有功能基团的化合物作为部分反应物与其他无机物种共聚(参见无机-有机杂化材料).

9.4.10.4 离子交换与负载活性组分

通过离子交换在孔道内表面引入其他金属离子,如 Cu, B, Ni 等.

在材料的表面和孔道中负载活性组分,如金属氧化物 NiO、MoO₃ 等、杂多酸、有机碱、金属(如 Fe, Mn, Cu 等)的配合物、纳米粒子,如纳米尺寸的 Fe₂O₃ 粒子或金属 Pt 团聚体、吸附酶等;

负载金属或氧化物可以直接使用未焙烧的样品^[401],因此防止了堵塞孔道的可能(大部分金属或其氧化物位于材料的外表面).

9.4.10.5 介孔内的镶嵌

介孔分子筛具有超大孔径,能够允许较大的分子或基团进入. Wu 等^[22]在铝硅酸盐 MCM-41 的介孔中复合形成了聚苯胺单纤维.使苯胺气相分子吸附在真空干燥后的 MCM-41 介孔孔道中,然后与过硫酸盐反应,形成了沿孔道方向的线状聚苯胺单纤维,约有数百个苯胺分子的长度,具有良好的导电性.这种介孔复合体可用作纳米电子器件,如用作电子芯片或存储元件,可望大大提高计算速度和存储密度.不久他们又将石墨型碳丝以类似方法嵌入了规则的具有 3nm 介孔的 MCM-41 主体的六方形孔道中^[56].也有用凝胶浸泡法将纳米 Ag 颗粒放入二氧化硅介孔中形成均匀、弥散分布的介孔复合体的报道,由于气相分子在 Ag 颗粒中表面吸附会改变电导大小,致使复合体在氧化性和还原性交替变换的气氛中,表现出电学开关效应和记忆效应.这些表明研究工作向纳米电子器件的设计又迈进了一步,从而可望在量子电子学、高密度可擦除光学数据存储、化学选择性传感等方面获得应用.

第五节 介孔材料组成的扩展

将氧化硅或硅铝酸盐介孔材料的合成推广到有混合价态的金属氧化物及硫化物半导体及其他混合物甚至单质,是人们关心的一个重要问题.例如一些不含硅的具有半导体性能的氧化物介孔分子筛材料将在光催化、气体传感器等方面显示出优良的性能.非硅材料最早由美国加州大学(University of California, Santa Barbara)的 Stucky 研究小组开始,到现在,研究此类材料的科研团体遍布全世界,并已经取得了丰硕的成果^[127],介孔材料的化学组成具有多样可控性的特点.

非硅介孔材料的研究开始较晚,其主要原因有:

- (1) 早期开发和研究介孔材料的科学研究小组都具有很强的研究合成沸石分子筛的背景;因此,他们对硅和铝的化学非常熟悉,容易开展研究工作.
- (2) 过渡金属氧化物的先驱物过于活泼,易水解和聚合,不容易控制去生成无机-有机界面.在一般反应条件下容易生成致密相.
- (3) 氧化还原反应,可能的相转变,以及晶化过程常常会使骨架塌陷.
- (4) 合成过程易受外界条件影响,实验结果不易重复.

1. 非硅基介孔材料合成需要克服的问题

很重要的微调自组和无机组架的构成是:无机的先驱物的反应性(聚合速率、等电点等)和产生一个无机-有机界面,这不仅适于硅酸体系,也适于非硅体系.合成非硅材料的三个值得注意的问题:

- (1) 控制聚合过程,避免无机网络过快和不加选择的生长.
- (2) 促进微小(纳米和次纳米级)的相隔离(如提高有机-有机的相互作用,通常这种作用较弱).
- (3) 必须控制结果的曲率,不至于生成层状物.

2. 非硅基介孔材料合成的特殊方法

根据我们已经讨论过的反应热力学和动力学过程,欲得到介孔材料,必须控制先驱物的反应活性,使其水解和聚合速度适于与表面活性剂自组生成介孔结构,除了借用氧化硅介孔材料的合成方法之外,可以采用的方法主要有:

- (1) 选择合适的先驱物(合适的水解速度),调节金属盐的浓度和溶液的 pH 值(包括利用尿素分解逐渐改变 pH 等方法);
- (2) 加入聚合抑制剂(酸,络合剂等);
- (3) 采用非水介质(限制水的量);
- (4) 求助于挥发法来达到自组;

- (5) 改变氧化还原状态;
- (6) 使用预生产的纳米级簇合物或微粒(溶胶等).

3. 非硅基介孔材料的稳定性

非硅介孔材料的稳定性(包括热稳定性)一般远低于氧化硅基材料,为了提高非硅介孔材料的稳定性,可以采取以下一些方法:

- (1) 灼烧之前,温和水热处理会加固无机墙;
- (2) 采取 ABC 模板剂,增加无机壁的厚度;
- (3) 缓慢或分步加热,并且要控制加热速度,气氛等等;
- (4) 加热之前洗涤除去部分模板剂;
- (5) 使用添加剂减缓无机墙的晶化,例如阳离子或矿物负离子(硫酸盐、磷酸盐、在合成之前或之后加入,或来自模板剂极性头);
- (6) NBB 途径,NBB(纳米级结构单元,nanobuilding blocks)预先结晶的纳米级粒子可以减少整个无机骨架在热处理过程中的变化.

除了应用硅基材料的合成方法之外,科学家们针对非硅材料的特殊性,发展出一些新的合成方法,表 9.10 列出了主要合成方法.

表 9.10 不同的非硅基介孔材料合成途径^[127]

合成途径	特征	合成实例	参考文献
单分子的表面活性剂模板	各种各样的表面活性剂已经被使用,从阴离子、中性到阳离子模板剂	磷酸锆	[53]
配体协助		Nb ₂ O ₅	[31]
聚合物模板	通常是孔的有序程度较差	Al ₂ O ₃	[127]
键段共聚物模板	各种可能的组成,也包括混合的金属氧化物	TiO ₂	[84]
层状材料的转化		AlPO ₄	[402]
真实的液晶模板		Pt	[403]
纳米级铸造	介孔 SiO ₂ 作为铸型,合成后被溶解掉	介孔碳 CMK-1	[404]
无机晶体模板	无序的孔体系	Si(NH) ₂	[405]

已经有许多非硅基介孔材料被合成出来,现在有很多的研究集体的积极参与此项研究,相信会有更多的新材料将要问世.表 9.11 为一些非硅基材料的代表.

表 9.11 电荷匹配模板合成及配位体辅助模板合成非硅介孔材料举例

物质	无机先驱体	表面活性剂	介观结构	合成路径
WO ₃	(NH ₄) ₆ H ₂ W ₁₂ O ₄₀	(C _m TMA)Br	层状, 六方相	S ⁺ I ⁻
Sb ₂ O ₃	K[Sb(OH) ₆]	(C _m TMA)Br	层状, 六方相	S ⁺ I ⁻
AlPO ₄	Al(OiPr) ₃ ; H ₃ PO ₄	(C _m TMA ⁺)Cl ⁻	层状	S ⁺ I ⁻
FeO	FeCl ₂ ·4H ₂ O	C ₁₆ H ₃₃ OS ₃ H	层状	S ⁻ I ⁺
PbO	Pb(NO ₃) ₂	C ₁₆ H ₃₃ OS ₃ H	层状, 六方相	S ⁻ I ⁺
MgO	Mg(NO ₃) ₂	C ₁₂ H ₂₅ OPO ₃ H ₂	层状	S ⁻ I ⁺
CoO	Co(NO ₃) ₂	C ₁₂ H ₂₅ OPO ₃ H ₂	层状	S ⁻ I ⁺
Zn ₂ P ₂ O ₇	Zn(NO ₃) ₂ ; H ₃ PO ₄	(C _m TMA)Br	层状	S ⁺ X ⁻ I ⁺
Al ₂ O ₃	Al(NO ₃) ₃	C ₁₂ H ₂₅ OPO ₃ H ₂	层状	S ⁻ M ⁺ I ⁻
V ₂ O ₅	CTAV	(C _m TMA)Cl	六方相	S ⁺ I
ZrO ₂	(NH ₄) ₆ H ₂ W ₁₂ O ₄₀	C ₁₆ H ₃₃ OPO ₃ H ₂	六方相	SI
ZrO ₂	K[Sb(OH) ₆]	(C ₂₀ TMA)Br	六方相	SI
ZrO ₂	Al(OiPr) ₃ ; H ₃ PO ₄	CAPB	六方相	SI
Nb ₂ O ₅	FeCl ₂ ·4H ₂ O	(C ₁₈ TMA)Br	层状, 六方相	SI
Nb ₂ O ₅	Pb(NO ₃) ₂	C ₁₄ H ₃₁ N	六方相	SI
Ta ₂ O ₅	Mg(NO ₃) ₂	C ₁₈ H ₃₉ N	六方相	SI
TiO ₂	Co(NO ₃) ₂	C ₁₄ H ₂₉ OPO ₃ H ₂	六方相	SI

9.5.1 金属元素掺杂的二氧化硅介孔材料

9.5.1.1 Ti 掺杂的二氧化硅介孔材料

让我们以含 Ti 材料这一成功的典型掺杂材料开始, 讨论掺杂的氧化硅介孔材料。

制备具有催化氧化功能的介孔钛硅材料是人们致力研究的重点材料之一^[6,406], 这主要是想以该材料为催化剂实现对大分子的催化氧化, 因为大分子的催化氧化反应是精细化工和制药行业的中心反应之一, 而传统的多相催化氧化材料 TS-1(MFI 型)、Ti-β(BEA 型)、Ti-ZSM-12(MTW 型)、Ti-M(MOR 型) 等微孔钛分子筛由于它们孔径的限制, 对分子直径大于 ~0.6 nm 的有机化合物不能实现催化转化。

随着大孔径含钛分子筛特别是 Ti-MCM-41 的成功合成, 含钛分子筛在有机化合物选择氧化领域的应用范围越来越广。新的合成工艺, 如气固相二次法、液固相“接枝”技术的开发使得含钛分子筛的合成种类越来越多, 而在一些新型反应如 Ti-MCM-41 及 Ti-MCM-48 在光催化还原 CO₂ 方面的探索^[407] 将吸引人们对含钛分子筛的应用开发。

由于含钛分子筛在催化领域的重要地位, 钛掺杂的介孔材料的研究开始较早,

成果也多,堪称为掺杂介孔材料的典范.钛掺杂的介孔分子筛改善了以往微孔钛硅酸盐催化剂的催化环境,打破了微孔无机骨架的尺寸限制,为催化有机大分子底物提供了可能性.由于它们的介孔结构易与反应物分子接触孔道内部的活性位,因此在大分子烯烃等氧化反应中显示出优越的选择氧化活性.这些类型的分子筛在某些有机大分子的选择氧化反应中表现出 TS-1 所无法比拟的催化活性.近年来微孔及介孔型大孔径含钛分子筛在合成及催化新反应等方面的研究取得了很大的进展^[408].

1. Ti-MCM-41

Corma 等^[15]报道使用四甲基氢氧化铵、十六烷基三甲基溴化铵,经预处理的 Silica-A-200 和钛酸四异丙酯做原料,经水热晶化合成出具有—维孔道的六方 Ti-MCM-41 分子筛,其孔道尺寸在 2.8~3.5nm 之间.当使用 H₂O₂ 做氧化剂氧化线性烯烃 1-己烯时,Ti-MCM-41 的活性要小于 TS-1 和 TS-β,而当使用 TBHP 做氧化剂氧化环己烯时,其活性与 Ti-β 相接近.令人感兴趣的是,在催化 α-品醇和降冰片烯等大分子烯烃的氧化反应中,Ti-MCM-41 分子筛具有优异的催化活性.Ti-MCM-41 也可以离子型(CTA⁺)表面活性剂或一级胺(DDA)作为模板剂,在酸性介质中直接合成.

Thomas 等^[13]报道采用液固相二次法将二氯二茂钛“接枝”(grafting)到 MCM-41 的内表面上,制得一类 MCM-41 基含钛分子筛.MCM-41 孔道提供了足够大的空间,允许大分子的二氯二茂钛进入其孔道内部,而当在 550℃ 焙烧除去环戊二烯基后,每一个钛原子与 4 个氯原子相键合,以 TBHP 做氧化剂,这类 MCM-41 基含钛分子筛在催化环己烯的环氧化反应中具有很高的催化活性,反应 1h 后烯烃的转化率为 50%,而环氧化物的选择性高达 95%.虽然此类催化剂易失活,但是经过 550℃ 焙烧后仍能保持原来的结构和催化活性.可以预料,这种新奇的“接枝”技术将不仅局限于使用钛有机物来制备含钛分子筛,而且可以推广于合成含 Mo,Cr,Zr,Fe 及 V 等分子筛.

2. Ti-MCM-48

Koyano 等^[407]报道合成出立方 Ti-MCM-48.由于其具有三维的孔道结构,Ti-MCM-48 催化环十二烯的环氧化活性要高于 Ti-MCM-41.使用 Ti-MCM-48 催化 α-二十碳醇氧化制备 α-二十碳酸,实验结果表明二十碳酸的收率随分子筛含量的增加而提高,当钛含量为 1% 时,收率达到最大值 27.2%.

3. Ti-HMS

Tanev 等^[6]以中性伯铵表面活性剂为模板,Ti(*i*-OC₃H₇)₄ 为钛源,在室温下得到了钛部分替代的介孔分子筛 Ti-HMS.通过改变模板剂烷基胺(烷基碳原子数 $n = 12 \sim 16$)的长度,可得到孔径为 2.8~3.6nm 的 Ti-HMS.以稀 H₂O₂ 为氧化剂,可以催化像 2,6-二叔丁基苯酚这样体积庞大的分子的氧化反应.

4. Ti-SBA-15

合成 Ti-SBA-15 的方法主要有以下几种:(1) 将合成的纯硅 SBA-15 经过含钛化合物的后处理;(2) 利用微波法合成 Ti-SBA-15;(3) 利用钛硅反应后的纳米簇作为前驱物,然后与表面活性剂 P123 在强酸介质中共组生成具有较高水热稳定性的 MTS-9^[409]。

由于 SBA-15 是在强酸条件下合成,在该条件下,多数钛源的水解速度要比硅源的水解速度快很多,所以要得到高度分散的 Ti-SBA-15 比较困难.赵东元等^[410]采用钛酸丁酯和乙酰丙酮作用后的产物作为钛的前驱物(与硅源的水解速度达到匹配),水热法一步合成出了 Ti-SBA-15. 在 $Si/Ti > 20$ 时,全部钛以四配位状态存在,高度分散在高度有序的 SBA-15 的孔壁. 而当 $Si/Ti = 12.5$ 时,钛的分散度降低,部分钛聚集生成二氧化钛.

5. 表征

紫外-可见光谱、FT-IR 光谱、XPS 及 X 射线吸收光谱(XANES 和 EXAFS)、Si MAS-NMR、紫外-可见和液相催化实验等方法常用于含钛分子筛中 Ti 存在形态的表征. Ti-MCM-41 的漫反射紫外-可见光谱在 220nm 出现归属于处于骨架上并于水分子相互作用的孤立 Ti 物种的吸收谱带,对于富 Ti 样品,在 270nm 出现另一归属为无定形相中的六配位 Ti 物种的肩峰. 在 Ti-MCM-41 的 XPS 谱图上,若以 Si(2p)的电子结合能 $BE = 103.3\text{eV}$ 作为内标,则处于 Ti-MCM-41 骨架上四配位 Ti 物种的 $BE(2p_{3/2})$ 为 459.8eV,而六配位 Ti 的 $BE(2p_{3/2})$ 为 458.6eV.

对于 Ti 改性的分子筛,如 Ti-ZSM-5, Ti-Beta 等,骨架振动 FT-IR 谱图上均出现 960cm^{-1} 谱带,有人认为此谱带的出现证明 Ti 进入了骨架. 但对于 Ti-MCM-41, 960cm^{-1} 谱带的出现并不能作为 Ti 进入 MCM-41 骨架的有力证据,因为在无钛 MCM-41 的红外谱图上亦出现该谱带,不过, 960cm^{-1} 谱带强度相对于 SiO_4 四面体对称伸缩振动谱带 800cm^{-1} 强度的增加,也许可以作为 Ti 物种进入 MCM-41 骨架的证据.

有些研究者利用 XAS(EXAFS 和 XANES)表征 Ti-MCM-41 中 Ti 中心的配位状态. Ti-MCM-41 的 XANES 谱图上,脱水 Ti-MCM-41 显示一边前峰,峰的位置及强度于四面体配位的 Ti^{4+} 一致,水合后,该峰的强度降低,并稍有位移,且吸收边形状也有一些变化,这些变化被归因于向八面体对称性的转变. 在 EXAFS 谱图上,脱水 Ti-MCM-41 只显示一个配位球,其中氧原子数为 4.3, Ti-O 距离为 1.81Å,明显短于 TiO_2 结构中的相应值,而且也未观察到 TiO_2 结构中存在的 Ti-Ti 距离. 由这些 EXAFS 及 XANES 结果,可推断 Ti 已进入 MCM-41 的骨架.

9.5.1.2 其他金属元素掺杂的二氧化硅介孔材料

与孔内接枝不同,介孔分子筛的骨架替代是在合成介晶结构的过程中将非硅

无机物种加入合成混合物中,部分替代产物骨架中的硅原子,形成杂原子介孔分子筛,由于介孔材料的无机孔壁为无定形,因此,与杂原子沸石相比,介孔氧化硅对杂原子的要求不严格(原子大小、键长、键角等).许多过渡金属离子被导入介孔分子筛骨架,改变了其骨架和孔道特性,从而改善了介孔分子筛多方面的性能,如骨架稳定性、表面缺陷浓度、选择催化能力及离子交换性能等.形成了具有新的氧化性和酸性的催化材料.杂原子取代的 MCM-41 和 SBA-15 备受关注,因为它们具有潜在的作为载体、吸附剂和催化剂的应用前景.能部分替代 MCM-41 型介孔分子筛骨架硅原子的杂原子很多,常见的有: B, Ga, Cu, Fe, Co, V, Mn, Sn, Cr, Mo, W, Zr, Nb 等. M-AlMCM-41 (M = Cu, Zn, Cd, Ni 等等)也可以直接合成^[411]. 杂原子 MCM-48 也有许多研究报告^[412],包括 Al, Fe, Zn, Mn, Zr, Cu, Ti, Co, Cr, Mo 等等.它们在相应的有机反应中表现出良好的催化活性,这方面研究是一个重要研究方向,主要集中在调节金属的含量、研究杂原子在孔壁中的配位状态和催化性能上.

由于 MCM-41 的孔壁极薄,有些杂原子 MCM-41(如 FeSiMCM-41)的热稳定性很低,或是经过焙烧后,几乎全部骨架杂原子迁移到孔壁表面.而 HMS 介孔分子筛会好些,FeHMS 经过焙烧脱除模板剂后,只有部分 Fe 由骨架位迁移到孔壁表面,而用乙醇溶液抽提脱除模板剂,能更有效地保留 Fe 在骨架上^[413].

其他结构的介孔材料的掺杂也有许多研究,如 V 和 Mo-SBA-1^[414], Al-SBA-1^[416], Co-SBA-1^[415]等.

9.5.2 有机-无机杂化材料

在有机-无机杂化材料中,同时存在无机和有机组分,无机组分提供进行机械稳定、热稳定或结构稳定的聚合骨架,而结合于无机相的有机基团很容易对表面进行修饰,改善材料的织构性能.可以归为有序的有机-无机纳米复合物的硅基无机-有机介孔纳米复合物^[133]有如下 5 类:

- (1) 未灼烧过的双亲分子/SiO₂ 介孔相;
- (2) 表面经过有机修饰过的介孔 SiO₂;
- (3) 被扩展过的介孔 SiO₂;
- (4) 介孔有机硅酸盐;
- (5) 包含有机物(如高分子聚合物)的介孔 SiO₂ 材料.

图 9.48 为几种常见的杂化材料的合成方法示意图.介孔氧化硅合成技术被用来制备有机-无机复合纳米材料.具有表面功能基团的介孔材料可以被直接合成.功能团的有机硅化合物作为模板剂(全部或部分),或与正硅酸乙酯一起作为硅源,可以一次合成,而不需要合成后处理,但是,除去模板剂时要小心,不要破坏那些表面功能基团.如 Shea 等^[417]将双(三乙氧基甲硅烷基)芳香基单体或乙炔基单体这些天然的构件(building blocks)与正硅酸四乙酯(TEOS)反应,制得了网络状的有

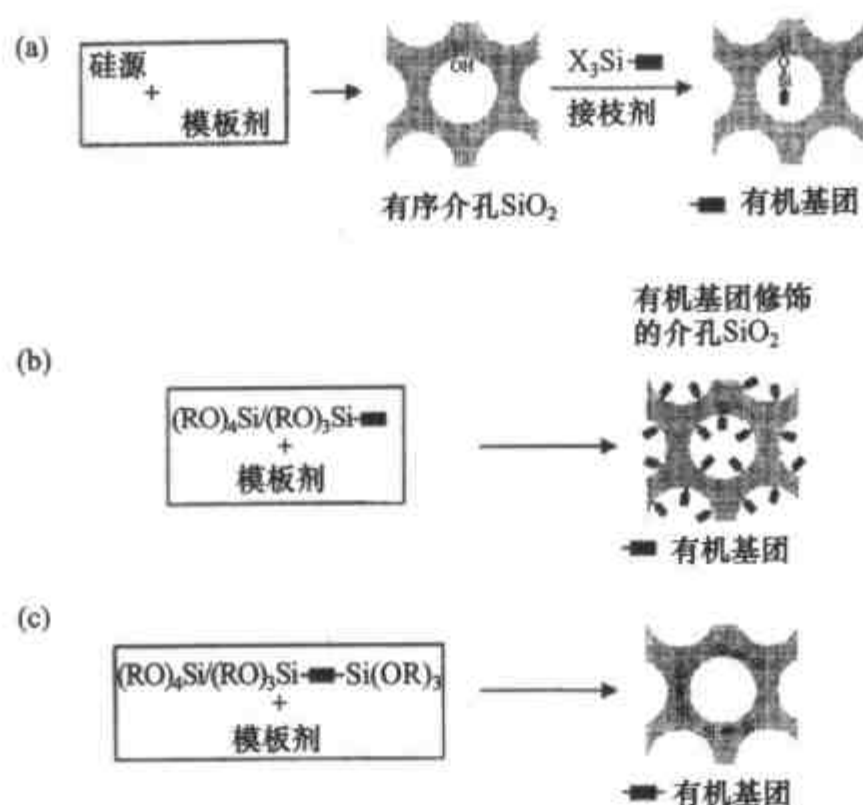


图 9.48 合成杂化氧化硅介孔材料的主要途径示意图

(a) 合成后处理; (b) 直接合成(有机基团位于孔表面); (c) 直接合成(有机基团位于孔壁)^[139]。

机无机纳米复合材料,但是由于所得的孔径分布不均匀,因而极大地限制了这些材料的应用. Feng 等^[19]曾经用十六烷基三甲基氯化铵/氢氧化铵(CTAC/OH)与硅酸盐和 1,3,5-三甲基苯溶液相互反应,然后在修饰剂三(甲氧基)硫基丙烯基硅烷(TMMPS)的协同作用下获得了有序生长的介孔 SiO₂ 材料. 在这里, TMMPS 以共价键与 SiO₂ 表面结合,形成了一个官能化的单层膜. 因此,虽然 Feng 等采用了短链的烷基硫醇,但它们仍然部分占据了孔道,这必将影响到材料的性能. Asefa 等^[58]用双(三乙氧基甲硅烷基)乙烯(BTE)和 TEOS 的混合物与十六烷基三甲基氯化铵(CTABr)反应,制备出了具有周期性介孔的有机 SiO₂ 复合体. 由于包含有桥键的乙烯基团与 SiO₂ 体系融为一体,因而可以提供更大的孔隙以供化学反应之用. Hamoudi 等^[418]使用单硅源 1,2-双(三甲氧基甲硅烷基)乙烷(BTME, (CH₃O)₃Si-CH₂CH₂-Si(CH₃O)₃)和 Brij56 共组生成高有序的介孔杂化材料. Ozin 等^[419]使用 C₆H₃-[Si(C₂H₅O)₃]₃ 合成了高度有序的六方介孔氧化硅杂化材料.

有些基团不容易直接引入,需要合成后处理. 如分两步合成含有一COOH 的 SBA-15^[420],首先合成含有一CN 基团的杂化材料,然后用硫酸处理,除去模板剂(P123)并同时转化一CN 成一COOH.

而采用一次合成法合成的材料的有序程度往往较差,功能化合物加得越多,产物的有序度越差,因为与正硅酸乙酯相比它们失去了一个或多个可聚合的 Si-OR (或 Si-OH)基团,失去了一些自由度,并且还会存在一定的空间效应和疏水作用,因此影响硅酸盐的聚合反应,导致无机墙的低密度和缺陷增多,同时,也会降低产

物的热稳定性。

与合成后修饰相比,一次合成法合成杂化材料的优点有:(1)有机基团均匀分布在孔壁,不只是在孔表面;(2)孔径所受影响不大;(3)可以赋予材料特殊的力学性质;(4)有机基团的多样性,可以合成多样具有潜在的电、光、磁学性质。

具有超笼介孔的有机硅材料^[421]合成所使用的硅源为 bis(triethoxysilyl) ethane (BTSE),模板剂为嵌段共聚物 poly(ethylene oxide)-poly(butylene oxide)-poly(ethylene oxide) triblock copolymer (B50-6600, $\text{EO}_{39}\text{BO}_{47}\text{EO}_{39}$)。此模板剂曾被用来合成具有笼形介孔的 FDU-1 硅酸盐。然而,为了得到高有序性的有机硅结构,必须降低酸和模板剂的量,较高的初始反应温度以及随后的高温(373 K)老化,否则,产物的吸附性能较差,低吸附能力以及较宽的孔分布。反应的摩尔组成为 1 BTSE:0.00735 B50-6600:1 HCl:310 H_2O 。首先将 0.5g 的模板剂加到 5g 2mol/L 的 HCl 和 56g 水中,室温下电磁搅拌直至均匀溶液。然后,向此溶液中加入 3.54g BTSE,将反应混合物加热到 40℃ 并搅拌 24h,然后再将此混合物加热(100℃)6 或 12h。反应完成后,产物经过滤(或水洗),室温下干燥,氮气下焙烧(300℃)10h 除去表面活性剂。氮气吸附结果:表面积 $750\text{m}^2/\text{g}$,孔体积 $0.62\text{cm}^3/\text{g}$,孔径大约 10 nm。

使用 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3$ 为硅源、十八烷基三甲基铵为模板剂、在碱性介质中合成的氧化硅杂化材料^[422]的孔壁含有苯环,由于苯环之间的强相互作用,导致孔壁的高度有序性。其 XRD 谱图除了在低角度可以观察到 $p6\text{mm}$ 介孔结

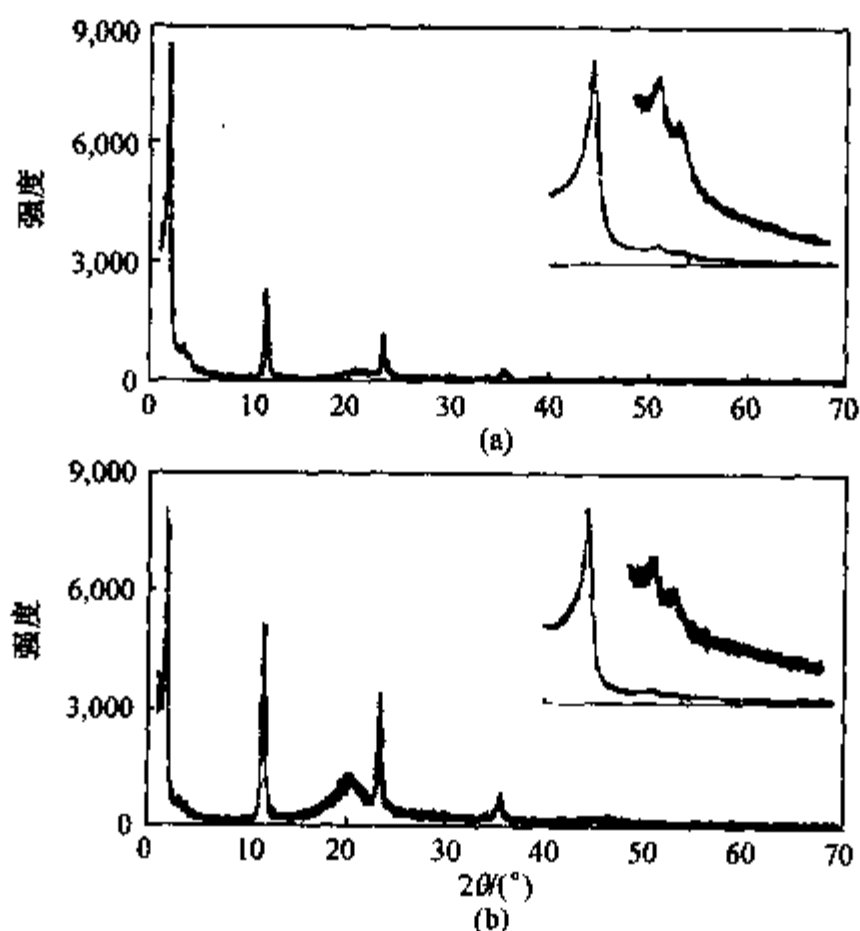


图 9.49 孔壁有序的介孔杂化材料的 XRD 谱图

插图 为低角度部分。(a) 脱除模板剂之后;(b) 脱除模板剂之前^[422]。

构的衍射峰以外,还可以看到来自有序孔壁的衍射峰($d = 7.6, 3.8, 2.5\text{\AA}$)(见图 9.49). 此材料具有良好的热稳定性,在空气或氮气下焙烧至 500°C , 仍然保持结构不变. 对热水的稳定性也较好. 有序孔壁的具有严格的周期性(7.68\AA), 其中一段由苯环组成, 另一段是由硅酸盐组成, 因其表面具有周期性亲水-疏水的特殊性质, 所以可能会有特殊的应用.

含有($-\text{CH}=\text{CH}-$)基团的类似杂化材料的孔壁也具有类似的有序性, 而($-\text{CH}_2-$)和($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$)的杂化材料的孔壁则是无序的. 说明只有那些具有强相互作用的有机基团组成的杂化介孔材料, 才会形成有序的孔壁.

9.5.3 金属氧化物

9.5.3.1 氧化铝

人们很早就开始尝试合成介孔氧化铝. 原因是, 氧化铝是最普遍使用的催化剂载体, 有些方面优于氧化硅(更高的水解稳定性, 不同的等电荷点, 易于装载不同的金属物种). 最早成功地合成类似于 MCM-41 的介孔氧化铝是由 Bagshaw 和 Pinnavaia^[10]完成的. 使用聚环氧乙烷为模板剂, 产物的比表面为 $400 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$, 热稳定性较好^[423]. 后来发现也可以采用其他合成途径: 使用阳离子表面活性剂、嵌段共聚物、或混合模板剂, 如 Davis 等^[82]也合成出了氧化铝介孔材料.

另外, 如果使用 Al_{13} 或 Ga_{13} -Keggin ($\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$, $\text{GaO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$) 离子作为铝源或镓源, 阴离子表面活性剂(十二烷基硫酸钠, $\text{SDS}, \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3^- \text{Na}^+$) 可以作为模板剂. 之后又有在不同的合成条件和其他体系合成的报道^[434], Al_2O_3 和其他许多非硅介孔材料也已经被合成出来. 例如 Keggin 阳离子(如 Al)是合成此类介孔材料所需要的, 可能只有 Keggin 阳离子才能与表面活性剂达到电荷匹配.

9.5.3.2 有序介孔氧化锆及相关材料

过渡金属氧化物在工业催化方面占有重要的地位. 特别是氧化锆, 由于同时具有酸性与碱性表面中心, 以及良好的离子交换性能, 可望成为一类理想的多功能催化剂及催化剂载体而受到广泛的关注. 铈锆粉及钛硅粉的出现已在催化领域引起很大震动, 如果能将氧化锆、氧化铈/氧化锆、氧化钛/氧化锆等制备成介孔材料, 由于具有大得多的比表面积, 因而必将会有多得多的活性中心, 从面对各类催化反应: 氧化、酸催化、羟基化反应等必将显示出更为有效的作用. 采用适当的水热合成工艺, 再经过一定浓度的磷酸后处理, 合成出有序度高、很好的热稳性($>500^{\circ}\text{C}$)、比表面积大($>350 \text{ m}^2/\text{g}$)的氧化锆介孔材料, 孔径在一定范围内可调. 如果采用锆源和钛源一起合成介孔材料, 在 20% (摩尔分数) 之内氧化钛可全部进入氧化锆墙

体,形成 Ti/ZrO_2 介孔材料. 采用后移植或后处理办法,虽只有 4%~5% (质量分数) 铈进入氧化锆墙体,但已可显著提高它的氧化/还原活性,大大高于铈锆粉材料. 如果在 Ce/ZrO_2 介孔材料表面负载 Pt, 它的活性更高. 将是非常有前景的三效催化剂材料,应用于汽车尾气处理. 另外还发现介孔氧化锆具有特殊的荧光发射现象,在室温出现紫光 and 蓝光双发光带,应可进一步探索它们的应用前景.

作为一种非硅基介孔材料,有序介孔氧化锆材料有很好的发光性能,同时又具备很好的催化作用. 而这种催化作用的温度可以明显地降低,使起催化反应的温度下降到 200°C 以下,这在汽车行业里有非常重要的应用. 现在汽车尾气排放时会产生很多有害气体,但是在温度比较低时,催化剂还没有发生化学作用,这就可以减少汽车尾气的污染. 另外,这种介孔材料在制药和大分子合成方面都比现在的微孔要好.

在低 pH 介质中合成熟稳定的,含有介孔和微孔的掺杂锆的氧化硅材料^[424]. 合成是通过改良的 $\text{S}^+\text{X}^-\text{I}^+$ 路线.

水热均匀沉淀法合成介孔氧化锆^[425],以尿素为均匀沉淀剂,用水热法合成了介孔 ZrO_2 前体,经热处理 ($500\sim 550^\circ\text{C}$, 2h) 得到晶态 (t 或 m 相) 短程有序介孔 ZrO_2 . BJH 脱附孔径约为 4~6 nm, BET 比表面积约为 $60\sim 90\text{ m}^2/\text{g}$.

9.5.3.3 其他氧化物

其他许多非硅氧化物介孔材料也已经被合成出来,主要有 TiO_2 , MnO_2 , Ga_2O_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , HfO_2 , Fe_2O_3 和 SnO_2 ^[426] 等等.

TiO_2 介孔材料的研究较多^[23,64,427,428],较好的方法是复旦大学高滋教授提出的以高分子嵌段共聚物为模板剂在中性条件下的制备方法^[429],在合成原料中加入少量的稀土离子可以在不改变孔径的前提下大大提高介孔材料的比表面和孔体积,而且提高焙烧温度对产物的比表面和孔体积影响较小,说明稀土离子进入孔壁对介孔结构有一定的稳定作用,在介孔 Al_2O_3 合成中观察到类似的现象. 在高温焙烧过程中,稀土离子对无定形 TiO_2 孔壁的晶化有一定的抑制作用,过度的晶化会损害介孔结构.

在复合模板剂聚氧乙烯十二烷基醚 (Brij35) 和聚乙二醇 (PEG) 下,能够制备出有序介孔 TiO_2 材料^[430]. 介孔 TiO_2 为规整的六方排列结构,在低于 400°C 焙烧,有序结构稳定性高,比表面积达 $252\text{ m}^2/\text{g}$,孔径 3.4 nm,晶型为锐钛矿;经 500°C 焙烧,有序介孔结构破坏,并开始出现金红石型晶相. 有序介孔 TiO_2 形成过程是基于在高极性介质中非极性的碳氢链聚集成为胶束,同时钛酸丁酯 (TBOT) 在已形成的胶束上聚集,在酸作用下不断水解缩聚面形成有序介孔结构,有效控制水解和聚合过程是控制介孔材料结构形成的关键.

Ga_2O_3 介孔材料的合成^[319]是将 GaCl_3 与十二烷基磺酸钠(SDS)混合,使用尿素来缓慢改变溶液的 pH,因为在 60°C 以上,能缓慢释放出 NH_3 . 如果直接使用 NH_3 产物不是介孔材料而是 GaOOH . keggin 阳离子(如 Ga)的是合成此类介孔材料所需要的,此法不能用于合成铟的介孔材料是因为铟不能生成 keggin 阳离子,可能只有 keggin 阳离子才能与表面活性剂达到电荷匹配.

Antonelli 和 Ying 等^[23]利用改进的溶胶-凝胶工艺合成了具有六方结构的、稳定的介孔 TiO_2 , 后来,他们又利用配位体辅助模板机理成功合成了 Nb_2O_5 和 Ta_2O_5 等有序介孔过渡金属氧化物^[68].

氧化锰介孔材料的合成^[51]是通过部分氧化物 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 和表面活性剂胶束相结合,在焙烧过程中,除去表面活性剂并且 $\text{Mn}(\text{II})$ 被氧化到 $\text{Mn}(\text{IV})$ 和 $\text{Mn}(\text{III})$. 这些介孔壁可能是含有 MnO_6 八面体基本构造单元. 这种介孔材料有较好的热稳定性,孔径尺寸约为 3.0nm ,孔壁厚度约 1.7nm ,它们也具有半导体性质和催化活化性.

其他介孔氧化物还有:以阳离子表面活性剂,以 CTAB 为模板剂合成的六方介孔 HfO_2 ^[431];采用超声化学技术合成介孔氧化铁^[432](Iron(III) ethoxide 作为铁源、CTAB 作为模板剂),可用灼烧或萃取方法脱除模板剂;有序的介孔铈和钽混合氧化物^[433]等等.

9.5.4 介孔磷酸盐

9.5.4.1 介孔磷酸铝^[434]

由于在沸石化学中二氧化硅与磷酸铝之间相似性以及具有各种结构的磷酸铝分子筛的存在,人们很容易想到将介孔合成扩展到磷酸铝材料. 在 MCM-41 问世不久就开始合成磷酸铝介孔材料的尝试,然而,实际上要比期待的困难得多,原因之一可以在某种程度上被归因于合成时使用两个无机反应物的事实(磷源和铝源是分开的),而氧化硅合成时通常采用一种硅源.

最初只得到层状磷酸铝^[45],这些层状磷酸铝具有类似于自然界的生物矿化物的形状^[435],因此,更加确认为介孔材料的合成是仿生学的一个例子.

在前人的长时间努力和多次失败之后,复旦大学的赵东元和美国加州大学的冯萍云几乎同时各自独立而成功地合成了磷酸铝介孔材料^[436,437]. 冯萍云采用阳离子有机铵表面活性剂(CTAB)与异丙醇铝、 H_3PO_4 和 HF 作为反应物,使用 TMAOH 调节水溶液的 pH 值为 8.3. 他们的产物具有六方排列的结构(类似于 MCM-41)并且 Al/P 比例略高于 1. 赵东元使用 CTACl 、 H_3PO_4 和氢氧化铝在 pH 值为 9.5 的介质中获得了热稳定的磷酸铝介孔材料(Al/P 比例略高于 1),在氧气下焙烧, 500°C 除去模板剂,产物的比表面为 $700\text{ m}^2/\text{g}$,如引入部分的硅作为骨架

的一部分,则会提高产物的热稳定性.

采用从层状磷酸铝/表面活性剂转化的方法可以得到高度有序的六方结构的磷酸铝材料.

Cabrera 等^[438]使用 H_2O /三乙醇胺作为介质合成磷酸铝介孔材料时,发现仅靠改变体系中 P/Al 的比例,就可以连续地调节孔径从 1.3~3.7nm,另外固定 P/Al 的比例,调节 H_2O /三乙醇胺的比例也可以调节孔径.

然而,非层状磷酸铝介孔相的结构有序性通常低于相应的氧化硅材料.至今,能够合成出来的磷酸铝介观结构远少于硅基介观结构.

9.5.4.2 其他介孔磷酸盐

许多其他磷酸盐介孔材料也被合成出来,下面只介绍几个例子.

在合成具有大比表面的磷酸钛介孔分子筛中发现, TiCl_4 适合于作阴离子表面活性剂模板剂,而烷氧基钛适合于作阳离子表面活性剂^[439].另一方法是所用含氟的起始物^[440].

磷酸钒介孔材料可用水热法合成^[441,442],并且可以通过改变体系的 pH 值控制产物,得到六方、四方和层状相.另一个例子是改变钒的氧化物态从而改变无机阴离子的电荷密度来达到与带正电的表面活性剂电荷匹配,成功地合成六方相的磷酸钒^[443].

其他介孔磷酸盐有磷酸锆^[53,444]、磷酸铁^[445]、磷酸锌^[5,446]、磷酸锡^[447,448]等.

9.5.5 半导体材料

液晶模板法还可以用于合成非氧化物纳米复合材料.基于 CdS 和 CdSe 的半导体-有机物超晶格,已由 Braun 等^[36]通过非离子表面活性剂 $\text{C}_{18}\text{EO}_{10}$ 六方液晶相中通入 H_2S 气体制备出来.以 AEO-7 为模板剂在水中构成的六方液晶合成了呈平行排列直径为 1~5nm 的 CdS 纳米线.

Kanatzidis^[449]合成出立方 ($\text{Ia}\bar{3}\text{d}$) 介孔硒化铂锡半导体大“单晶” ($\sim 2\mu\text{m}$) (见图 9.53),合成中平面正方形的 $[\text{Sn}_2\text{Se}_6]^{4-}$ 和 Pt^{2+} 作为结构单元,产物除了具有规整的晶体外形外,还给出高质量的 XRD 谱图(与 MCM-48 相似).产物在沸水中稳定,热稳定性高达 $\sim 150^\circ\text{C}$,骨架足够稳定,可以进行可逆的离子交换.

9.5.6 介孔碳

利用介孔氧化硅作为模板合成多孔碳材料,不仅是介孔氧化硅材料的一个新应用,也为制造有序的多孔碳材料提高了一个有效的方法,这些碳材料对于某些应用可能是十分重要的,而还没有其他有效的制备方法.

Ryoo 开创了使用 MCM-48 为模板合成介孔碳材料(CMK-1).随后,使用 SBA-

15 来生产六方的介孔碳(CMK-3). 蔗糖是较好的碳前驱物, 其他的前驱物包括呋喃甲醇^[450]和苯酚/甲醛树脂^[451]. 在表 9.12 中列出了几种多孔碳材料以及它们的合成与性质.

表 9.12 多孔碳材料的合成与性质

碳材料	模 板	对称性、孔性质(孔径、比表面、孔体积)	参考文献
CMK-1	MCM-48	$I4_1/a$, 3nm, 1500~1800m ² /g, 0.9~1.2mL/g	[452]
SNU-1	Al-MCM-48	$I4_1/a$	[451]
CMK-2	SBA-1	立方	[458]
CMK-3	SBA-15	六方, 4.5nm, 1500m ² /g, 1.3mL/g	[229]
CMK-4	MCM-48	立方 $Ia\bar{3}d$	[452]
CMK-5	SBA-15	六方排列的碳管, 1500~2200m ² /g, 1.5mL/g	[459], [460], [453]
SNU-2	HMS	低有序	[461]
C-MSU-H	MSU-H(SBA-15)	低有序, 3.9nm, 1230m ² /g, 1.26mL/g	[462]
MCF-C	MCF-Si(氧化硅泡沫)	碳球, 7~9nm, 290m ² /g, 0.39mL/g	[463]
C-41	MCM-41	无序碳棒(柱), <2nm, 1170 m ² /g	[450]

由于 MCM-48 具有两套不相连通的孔道组成, 这些孔道将变成碳材料的固体部分, 而 MCM-48 中氧化硅部分则会变成碳材料的孔道. 因此 CMK-1 并不是 MCM-48 真正的复制品(反转品), 在脱除 MCM-48 的氧化硅过程中, 其结晶学对称性下降^[404], 后续的研究表明与所用的碳前驱物有关, 其中一个具有 $I4_1/a$ 对称性^[452], 通过控制介孔氧化硅 MCM-48 模板的壁厚, 来控制介孔碳材料 CMK-3 的孔径(2.2~3.3nm)^[243]. 而使用修饰过的 MCM-48(有序程度低), 则可以得到具有相同对称性($Ia\bar{3}d$)的介孔碳材料 CMK-4. 图 9.50 给出了完全反转保持对称性(CMK-3)的 XRD 谱图, 图 9.51 给出了在制备过程中生成新对称性(CMK-1)^[452]的 XRD 谱图.

由于 MCM-41 的直孔道相互没有连通, 因此得到的碳材料为无序的碳棒(柱)的堆积, 而由于介孔孔道之间有微孔连通, 因此使用 SBA-15 为模板得到的介孔碳材料 CMK-3 保持六方结构, 如果 SBA-15 的介孔只有表面被碳膜所覆盖, 脱除氧化硅部分后则得到六方排列的空心碳管 CMK-5. 制备 CMK-5 的方法是使用呋喃甲醇为碳源(为了很好地控制碳膜的厚度), 由于呋喃甲醇的聚合需要酸催化剂, 因此, 介孔氧化硅模板剂需要具有酸性, 而纯硅的 SBA-15 的酸性很弱, 在制备多孔碳之前, 需要对 SBA-15 进行铝化, 以增强其酸性. 铝化后的 SBA-15 吸附呋喃甲醇后, 加热至 80℃ 使与孔壁接触及较近的呋喃甲醇发生聚合, 然后将未聚合的呋喃甲醇除去(抽真空), 之后在真空下加热至 1100℃ 使有机物炭化, 冷却后溶解掉原

来的孔壁(用氢氟酸或氢氧化钠溶液),结果则为六方排列的空心碳管 CMK-5. CMK-5 依然保留着 SBA-15 的有序性,图 9.52 为 CMK-5 的 XRD 谱图和 TEM 像和结构示意图, XRD 衍射峰相对强度的变化可能是由于碳管壁与管间的联结部分的衍射干扰所致.

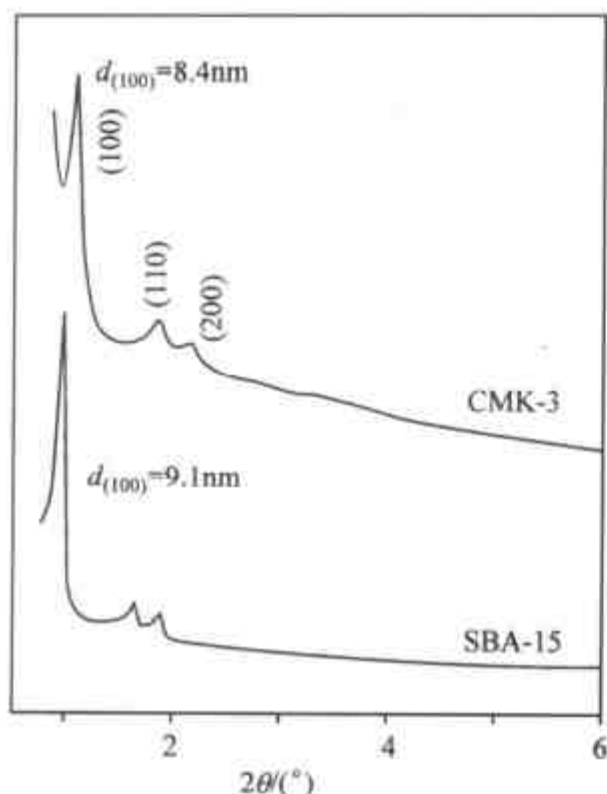


图 9.50 CMK-3 及其模板 SBA-15 的 XRD 谱图

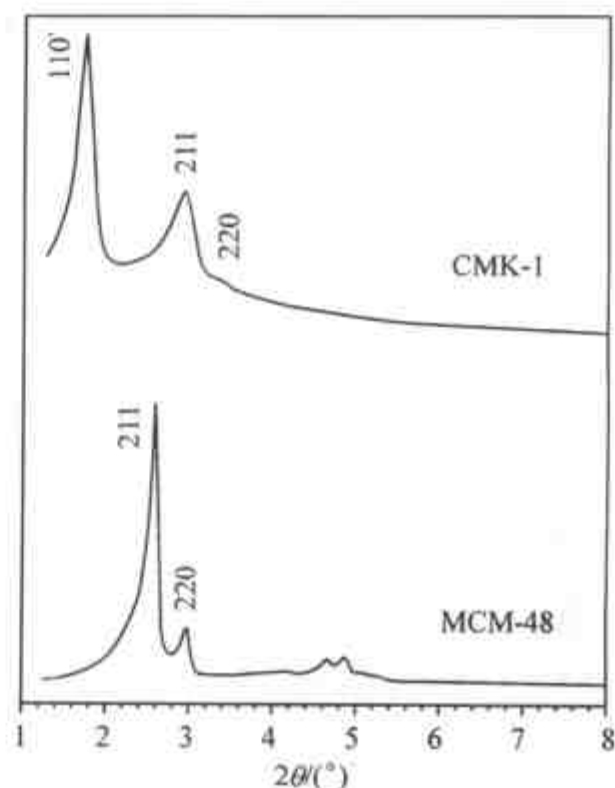


图 9.51 CMK-1 及其模板 MCM-48 的 XRD 谱图

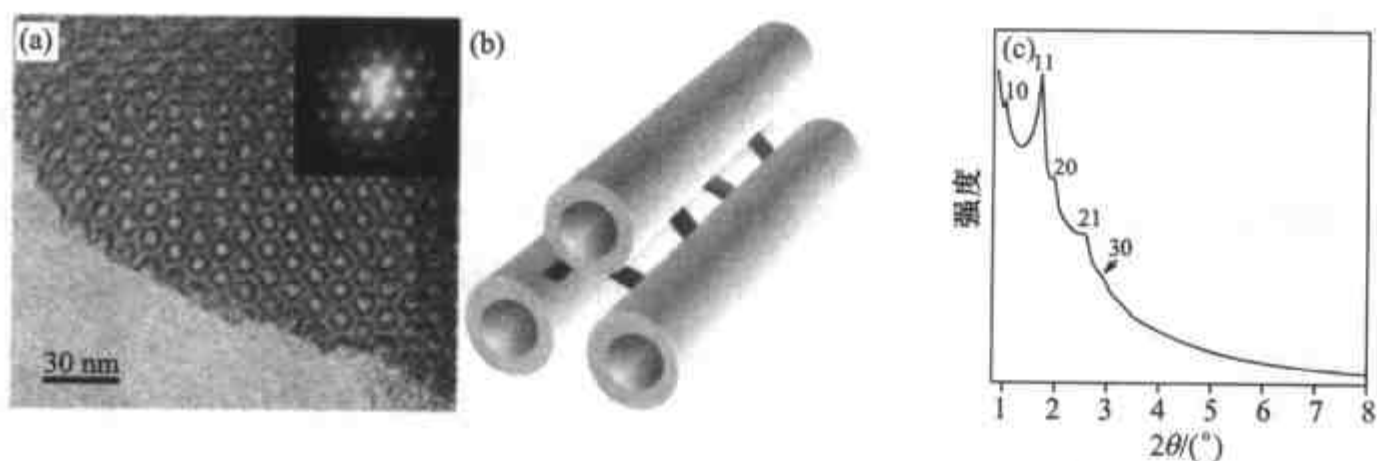


图 9.52 介孔碳材料 CMK-5 的(a) TEM 成像;(b) 结构示意图;(c) XRD 谱图^[459]

另一制备类似 CMK-5 介孔碳管方法是采用催化化学气相沉积(CCVD)技术^[453],使用含 Co 的 SBA-15 为模板,乙烯气体为碳前驱物.

研究表明 CMK-3 是一良好的载体,例如可载高达 50% (质量分数)的铂,并且仍然保持 2.5 nm 的粒子尺寸^[459],这样高的铂装载量,使得此材料具有非常好的氧气还原反应活性,此材料可能被用于燃料电池系统.

多孔碳材料(尤其是介孔碳)的另一用途就是作为合成其他无机介孔材料的模板.现在已成功地使用 CMK-3 为模板制备出氧化硅的反转品(接近 SBA-15)^[454,455].介孔碳材料作为模板的最大意义不是再将氧化硅反转回来,而是用来合成那些难以用直接表面活性剂共组方法合成的其他无机材料或复合材料.

使用 CMK-1 为模板可以合成出具有 $I4_1/a$ 结构的氧化硅介孔材料 HUM-1^[456],现在,这是合成此介孔氧化硅材料的惟一方法.

复旦大学高滋教授的研究小组也已经将上述法变成现实^[457],首先合成介孔碳小球,然后以碳小球为模板合成氧化钛、氧化锆、氧化铝、磷酸锆、磷酸铝等介孔实心或空心小球.

由于介孔氧化硅材料能够以各种形体(如棒、球、薄膜等等)被直接或间接合成出来,因此,由其作为模板,能够合成各种形体的多孔碳材料,这为介孔材料的应用创造了良好的条件.

9.5.7 金属

制备有序介孔金属的方法有以下几种:

利用金属的前驱物与表面活性剂直接共组生成介孔结构,然后用化学或电化学还原方法将金属前驱物转化为金属. Attard 等^[79,403]已经成功地制得具有六方介孔结构的金属铂. Antonelli 合成的含金属介孔材料可以在室温下活化氮分子^[464].介孔氧化铌经过 bis(toluene)niobium 处理后,在孔表面沉积金属铌,此类材料可能被用于室温下氮到氨的转化.

采用与合成介孔碳材料相似的方法也可以合成介孔金属材料, Ryoo 等使用 MCM-48 和 SBA-15 作为模板, $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$ 作为铂的前驱物,合成出有序的介孔金属铂^[465], $Os_3(CO)_{12}$ 为前驱物合成三维网络结构的钨纳米材料^[466].

有人采用两步复制法获得有序介孔金属固体.不是采用表面活性剂作模板,而是采用另一种有序介孔固体(介孔贯穿上下表面并且有序排列)作模板,在孔中注入异丁烯酸甲酯并使其聚合形成聚甲基丙烯酸甲酯,然后脱去原有的模板,剩下的是所谓负型有序介孔模板;再通过真空气相沉积金属,充满整个负型孔模板;最后通过焙烧,去除聚甲基丙烯酸甲酯所构成的负型孔模板,剩下的是与原始有序介孔固体相同的金属有序介孔固体.

第六节 介孔材料的形体控制、大孔材料及多级有序结构材料

大量的实验表明,介孔氧化硅材料颗粒(尤其合成于强酸反应体系)可以表现出不同的形貌,或合成可以被控制生成特殊形体的材料.主要原因是在这些条件

下,介孔结构生成(无机-有机的共组)的速度太快,按较低能量的方向快速生长,并由于无机部分的固化而将这些形状保存了下来,不再改变。

尽管在高级规模(微米)上具有特殊形体的介孔材料的合成方法研究方面有了一些进展,如利用各种方法制备孔道取向性高的 MCM-41 薄膜;利用乳浊液、微乳相或囊胞等可以制备不同形状(如纤维、球形、网状结构、硅藻外形等)的中相结构体,但在形成机理方面的研究还远不能满足指导合成的需要,有些合成方法重复性差,合成者的经验因素很重要。这方面的工作与自然界中不同形状和功能的生命单元体(如牙齿、贝壳、骨骼等)的形成过程直接相关,因此,无论从实际应用(如膜的吸附、分离与催化,光导纤维、催化或色谱用载体小球以及新型生物功能材料的开发等)和学术研究(如生物矿化作用、仿生化学)等方面都吸引了众多研究者的关注,也形成了介孔材料研究的另一个热点。

9.6.1 介孔材料的“单晶”

通常采用表面活性剂与相伴的无机物种共组方法得到的介孔材料具有中等规模的有序,而在非常小的范围内以及在原子的规模是无序的(或有序性极差)。但有些特殊的合成能够得到产物具有均一的晶体外形,就像“单晶”一样。这是由于介孔材料是规则大小和形状的孔或笼(由无机物种与有机模板剂共组而成的胶束)按一定的结晶学规律排列而成。因此,在胶束(或孔穴)级别上,遵循着某些一般的晶体成核和生长规律,但我们不能将所有关于的晶体成核和生长的知识原封不动地搬过来,即使与最相近的溶致液晶相比,也有很大的差别。

具有六方外貌高有序纯硅 MCM-41 能够在极稀的表面活性剂溶液中及室温下合成出来,研究结果表明此条件下生成机理是沉积机理^[224]。

立方($I\bar{m}\bar{3}m$)介孔氧化硅(孔径大到 7.4 nm)的合成所使用模板剂是非离子的

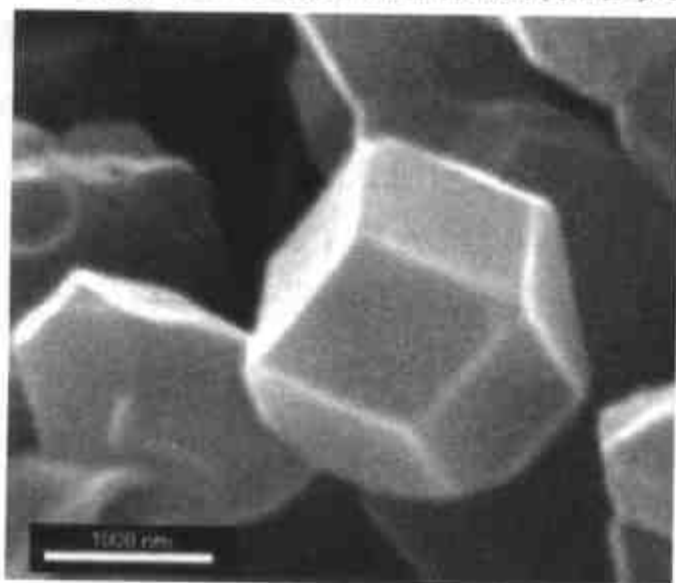


图 9.53 立方($I\bar{a}\bar{3}d$)介孔硒化铂锡
半导体大“单晶”^[449]

嵌段共聚物(F108)^[284]。产物为“单晶”,拥有均一的菱形十二面体(rhombododecahedron)外形($\sim 1\mu\text{m}$)。TEM 证实这些晶体是完美的单晶。合成中加入了无机盐(如 K_2SO_4)以加强硅酸物种和非离子嵌段共聚物之间的相互作用。

Kim 和 Ryoo^[467]报道了合成具有斜方形的十二面体形状的 MCM-48($I\bar{a}\bar{3}d$)晶体。Guan 和 Sayari 等^[280]报道了立方($P\bar{m}\bar{3}n$)的十八面体介孔杂化材料晶体的合成。Che 等^[281]合成了具有多面体外形的 SBA-1($P\bar{m}\bar{3}n$)单晶。

图 9.53 为立方($Ia\bar{3}d$)介孔硒化铂锡半导体大“单晶”^[449].

9.6.2 介孔材料的微观形貌

碱性体系中的合成产物常为无规则外形的粉末,不利于直接实际应用,因此合成具有规则外形的介孔材料也得到了重视.具有一定形状的介孔材料是一个等级结构体,可看作是介孔结构单元(纳米尺度)在微米尺度内的有序组装体.酸性介质合成的氧化硅介孔分子筛可以是微米尺寸(厚度)的颗粒(薄膜),这可能是硅酸的溶胶-凝胶过程特征的“遗传”,在简单的溶胶-凝胶过程中,硅酸物种多为线性的,成核速度慢,因此易生成较大的颗粒(“晶体”).有趣的是产物颗粒在形貌上表现出各种奇异的几何形态(图 9.54 呈现的是一些例子).例如六角棱形、膜、实心纤维、球形以及具有圆盘形、螺旋形、绳子、花瓣、硅藻形、空心管状、环形、铁饼状、车轮状、风车形、百吉饼、贝壳形、绳结形、钟表的表盘形等千姿百态的形态^[35].关于这些奇异形貌的形成机理到目前为止尚不十分清楚.但有一点可以肯定,这些奇特的形貌必然与其内部的介孔有序结构的形成过程有关,在一定程度上通过改变合成条件可以控制^[153].

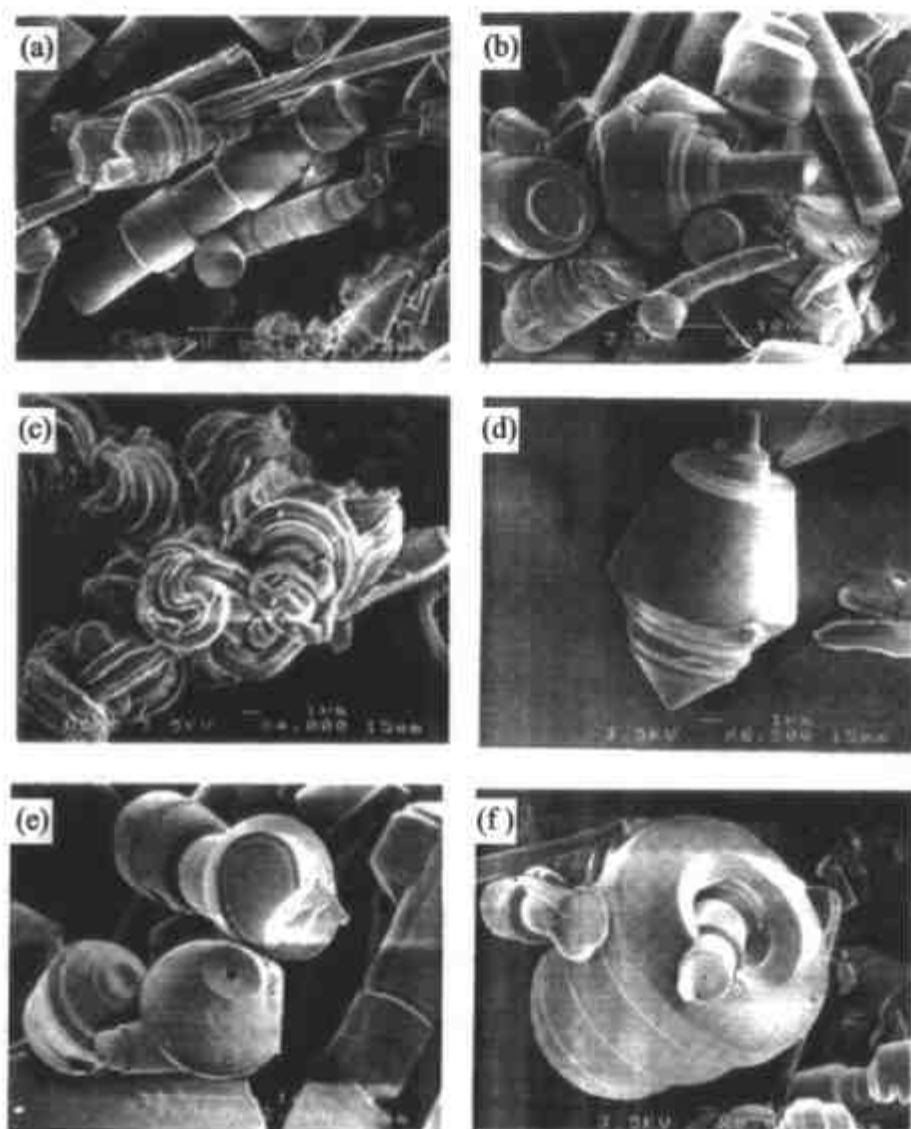


图 9.54 一些在酸性体系中合成的氧化硅介孔材料形貌

介孔 SBA-15 的形貌可以根据合成条件来控制^[468], 以得到麦穗状、腰果状、纤维、圆环、绳状、碟状、面包圈及微米级的硬球等形体. 控制介孔材料形貌的因素很多也很复杂, 主要有: (1) 氧化硅物种的聚合速度; (2) 表面活性剂胶束的形状; (3) 无机盐的浓度; (4) 搅拌速度. 介孔 SBA-15 的形态学强烈依赖于在无机的 SiO_2 物种和有机的嵌段共聚物种类的界面的表面曲率及其作用力. 具体采取的方法有: (1) 正硅酸乙酯为硅源可以得到麦穗状产物; (2) 正硅酸甲酯为硅源可以得到腰果状产物; (3) 加入 DMF 得到面包圈状产物; (4) 加入 CTAB 作为辅助试剂得到球状产物; 以及许多其他方法.

9.6.3 宏观形体的控制

9.6.3.1 膜

薄膜 ($< 1\mu\text{m}$) 不同于块体材料, 存在明显的界面效应, 因而新型功能性有序多孔薄膜的合成与应用研究在科学研究中占有极其重要的意义. 利用溶胶-凝胶、模板自组装、水热、溶剂热等多种合成方法, 能够合成出具有较高应用价值的新型功能性有序介孔薄膜, 其中包括: (1) 光学薄膜, 在光学领域往往需要某种能满足特殊要求的光学膜. (2) 催化薄膜, 合成出具有高催化活性的新型介孔薄膜. (3) 低介电常数薄膜. (4) 化学传感器.

介孔材料的许多应用都需要薄膜等形体制备, 现有一些方法制备特殊形体的介孔材料^[469]: Ozin 在溶液表面和载体云母的表面合成出了没有缺陷、取向的介孔氧化硅膜^[26,30]. Askay 等^[24]在水-云母、水-石墨、水-石英界面得到了介孔材料薄膜. Ogawa^[470~473]使用溶胶-凝胶法将表面活性剂直接溶入部分水解的正硅酸甲酯中, 然后将溶胶铺在光滑载体的表面上, 溶剂挥发后得到介孔分子筛膜. Brinker 利用溶胶-凝胶的泡浸-包覆方法在固体基片上制备连续的介孔分子筛膜^[25], 该方法迅速简单, 并且能够得到三维介孔网络. Klotz 等^[474]对生长膜的合成条件进行了系统的研究.

以上几种方法制备的 MCM-41 薄膜的介孔平行于薄膜表面, 而不能控制介孔穿过薄膜. 赵东元等成功地制备了立方相 ($\text{Pm}\bar{3}\text{n}$) 和三维六方相 ($\text{P6}_3/\text{mmc}$) 介孔材料薄膜^[475], 这些三维结构的介孔可以穿过薄膜, 因此增加了应用的可能性.

尽管非硅材料的结构控制难于硅基材料, Stucky 和 Chmelka 等还是使用 P123 为模板剂成功地合成出了高有序的立方、六方和层状的氧化物 (如二氧化钛) 膜^[476]. 使用的模板剂为嵌段共聚物, 控制介孔相的关键是前驱物溶液中模板剂与无机组分的比例. Crepaldi 等^[317]采用溶剂挥发法合成出了氧化锆薄膜.

采用挥发诱导自组装工艺及溶剂萃取方法, 成功地制备了二氧化硅有序介孔薄膜, 并可用一步法制得 Ti/SiO_2 薄膜, 进入墙体的 TiO_2 可达 5% (摩尔分数). 这

些薄膜材料的比表面积 $>900\text{m}^2/\text{g}$, 介孔孔径为 $2\sim 3\text{nm}$. Ti/SiO_2 介孔薄膜应是非常好的催化剂或催化剂载体, 并可能应用于膜反应器.

所有制备膜的方法都使用了较稀的初始反应物浓度, 典型的溶剂为水或乙醇. 得到介孔膜的关键是避免无机物的缩聚反应过快而破坏整个体系的长程有序的自组, 进而生成沉淀或粉末.

9.6.3.2 球

介孔材料 (MCM-41 和 SBA-2) 的空心球可在有机-水混合物中合成 (见图 9.55)^[32], 球的直径可达 $1\sim 100\mu\text{m}$, 主要靠控制搅拌速度来控制产物. 使用嵌段共聚物模板的介孔硅铝酸盐的中空球也已被制备出来^[477], 其具有三维孔道结构, 并且水热稳定性很高. 另一个例子是使用嵌段共聚物 PEO-PPO-PEO 乳浊液为模板, 硅酸钠为硅源可以得到空心介孔氧化硅球^[478], 球壁的结构与合成温度有关.

实心、透明、坚硬、尺寸均一的介孔 SiO_2 小球也能够通过一步制备法得到^[72]. 主要是利用正硅酸丁酯 (TBOS) 和丁醇 (BuOH) 的疏水性质来实现控制产物的形貌. 详细步骤如下: 表面活性剂 (如十四烷基三甲基溴化铵, $\text{C}_{14}\text{TMABr}$) 作为介孔结构导向剂, 碱源可以是下列任意一种: NaOH , KOH 或四甲基氢氧化铵 (TMAOH), 它们与 TBOS 和水混合, 在室温下搅拌 (约 $300\text{r}/\text{min}$) 一天, 过滤得到透明的 SiO_2 小球 ($0.1\sim 2\text{mm}$ 大小) (见图 9.56), 室温干燥后, 焙烧除去表面活性剂得到介孔 SiO_2 小球. 形成小球的原因是水解和聚合速度较慢, 生成黏度较大的凝胶, 与溶液发生相分离, 在搅拌条件下, 滚成小球. 通过控制搅拌速度和反应组成可以控制球的大小.

使用非离子型嵌段高分子表面活性剂为模板剂, 在无机盐的作用下, 合成出了直径在 $2\sim 4\text{mm}$ 的介孔氧化硅 SBA-16 球 (介孔孔径为 7.8nm)^[283]. 利用无机盐来调节无机-有机物种之间的作用力和自组装能力, 不仅在介观尺寸上提高了所合成介孔材料的有序程度, 而且在宏观上控制了介孔材料的形貌.

吉林大学庞文琴教授的研究小组在碱性条件下合成了介孔 Co-SiO_2 微球^[479], 所使用的模板剂为一般的表面活性剂 CTAB, 原料为含氨基的有机硅烷与过渡金属离子 $\text{Co}(\text{II})$ 形成的配合物 $\text{Co}(\text{III})\text{-APTMOs}$ 为金属离子前驱物.

非常小的 MCM-41 微球的合成方法之一是向溶胶-凝胶制微球的过程中加入

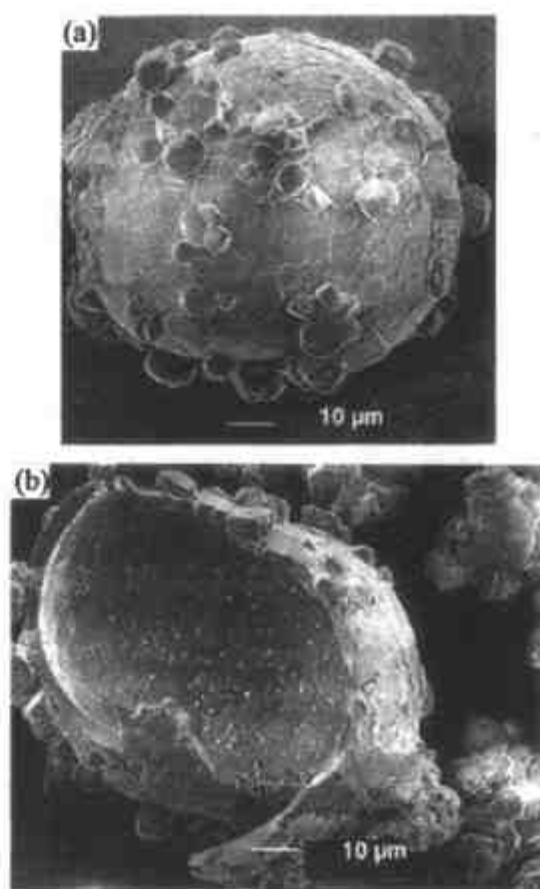


图 9.55 SBA-2 空心微球^[32]

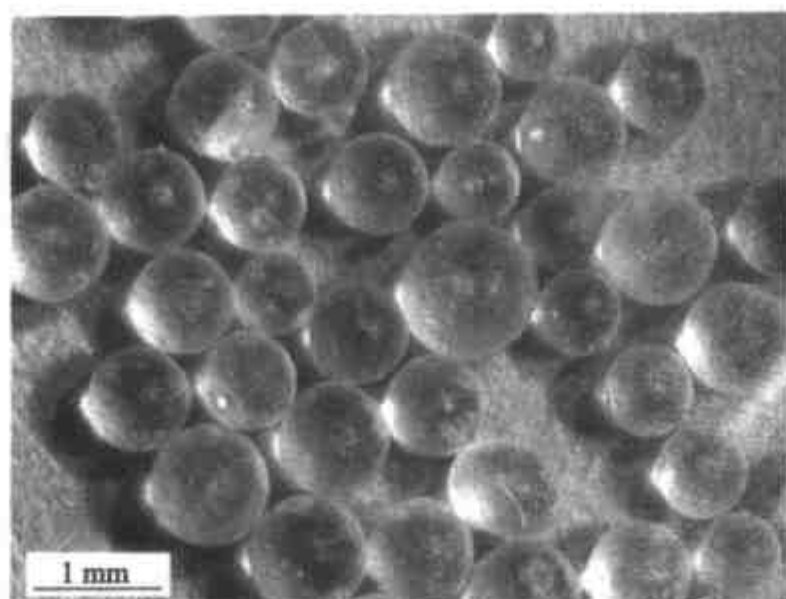


图 9.56 介孔氧化硅实心小球照片^[72]

烷基铵表面活性剂^[480]。一种简单的合成空心微球的方法^[481]是将 TEOS 加入到 CTAB 的碱性溶液中,40s 后将此混合物倾于大量水中并且慢速搅拌,然后加入盐酸调节 pH 至中性.得到的产物为空心微球,孔壁约为 20nm 厚的介孔氧化硅,微球的直径为 0.5~2 μm .更有意思的是我国台湾林弘萍等^[482]合成的空心微球具有两个微小的“针孔”(约 0.1 μm),且两个“针孔”恰好相对,介孔孔道围绕着通过“针孔”的“轴”,相当于地球的赤道方向.还有中间带有支柱的空心球^[483]。

介孔碳也能合成出空心球的形式^[484],球的内部有直径为 220nm 的空心,球的壁厚约为 55nm,球壁由介孔碳组成,通过改变氧化硅球(模板)的性质,可以调变产物球的大小和壁厚。

9.6.3.3 纤维

介孔 SiO_2 纤维能够通过一步法制备,使用正硅酸丁酯(TBOS)作为硅源在油水双相静态界面生长介孔分子筛纤维^[100],将表面活性剂、酸或碱、硅源以及其他辅助试剂分成水油两相,然后将水-油两相小心混合,室温下静止放置.后来的研究表明这些纤维具有独特的结构,背离正常的晶体结构^[485~487]。

从高黏度的反应溶胶(凝胶)中直接抽拉出介孔氧化硅纤维^[488],由于使用嵌段共聚物为模板剂,得到的纤维具有较大孔径的介孔。

Wakayama 等^[489]利用活性炭为模板,在超临界 CO_2 介质中合成得到介孔氧化硅材料,其微观形态与所用的活性炭的微观形态相同,用活性炭纤维可得到尺寸差不多的氧化硅纤维。

9.6.3.4 单块

制备介孔单块材料的方法很多,但要得到强度高、透明、稳定性高的块材料并

不容易.采用多元体系(表面活性剂、辅助试剂、水和油)合成,比较容易控制,得到双重控制(介孔及宏观形体)的材料.冯萍云等^[209]采用酸性氧化硅溶胶在多元体系(F127、丁醇、辛烷和水)中聚合,生成介孔氧化硅块材料.

9.6.3.5 棒

赵东元教授在非极性溶剂体系中,发展了利用反相液晶制备多级有序纳米材料的方法,利用嵌段共聚物表面活性剂在非极性溶剂体系中形成反相胶束,无机硅物种进入胶束的内部,在溶剂挥发后,有机-无机物种进一步组装成反相六方液晶相,除去模板剂后即得到二氧化硅纳米棒^[490],棒的尺寸可以在9~15nm范围内调变.

9.6.3.6 管

林弘萍和牟中原等^[81,491]通过仔细地控制合成体系中表面活性剂与水的比例以及硅物种的缩聚速度,初始的pH值较高(pH=11~12),使得溶液中含有高电荷的硅物种,硅酸的缩聚速度低,优势是将表面活性剂-硅酸的共组和硅酸缩聚两个过程分开,自组过程中的低程度的缩聚,使得微观上控制变得容易.成功地合成了0.3~3 μm 的中空管状介孔材料,管壁具有与MCM-41类似的介孔结构.

Melosh等^[492]利用毛细管剪切流技术制得了长度达1~2cm的管状介孔材料.

9.6.4 大孔材料

千百年来,大自然一直在使用高选择性结构来产生具有高效的无机和复合材料.自然材料的复杂的多层次结构一直是材料化学家们的努力的目标.在多孔材料领域,增大孔径是结构控制目标之一,孔径在光波长范围内(几百纳米)的有序大孔材料会有独特的光学性质和其他性质,有可能作为光子带隙材料在信息产业中发挥重要作用.实际工业应用的催化剂不能是粉末材料,要求是具有一定尺寸(毫米或次毫米)的颗粒,这些颗粒中的介孔和大孔有助于反应物和产物的扩散,多层次孔的材料(从微孔到介孔到大孔)将会有更高的效率.此外,含有大孔的多级结构材料还有很多应用领域(光学器件、催化作用、分离技术、控制传输、吸附和传感器等等).

得益于生物界模板合成的启示,科学家们使用单分散胶体颗粒等超大模板剂,多数情况下采用纳米级铸造合成法,合成了一系列尺寸分布均一的有序大孔分子筛.一般说来,现在主要的实验手段包括:

(1) 直接引入超大模板剂[从100nm到几个微米:乳胶(latex)或纳米二氧化硅颗粒,较大的聚合物,细菌等等].在初期、或是后来、甚至是在反应过程中,模板

剂聚集生成超分子结构. 无机物种的聚合发生在超分子模板剂的界面从而产生介孔或大孔结构.

(2) 将这些超大模板剂与常用的介孔模板(表面活性剂等)剂结合. 在许多情况的自组是由模板剂和无机物种(成矿骨架先驱物)之间的共聚完成的.

(3) 生成超微无机颗粒(通过无机聚合或沉淀反应), 不仅可以在溶液也可以在乳液或液晶等介质中形成. 控制这些无机基本结构单元(单元构件)是合成的关键. 然后, 这些无机基本结构单元被有机结合体(或其他方法)聚集并连接在一起.

有关报道中所合成的有序大孔材料存在许多不足, 如还不能合成比较大的块状材料, 其有序性保持的范围也不够大, 材料中的缺陷, 如模板形成过程中的应力开裂, 是很难完全避免的, 所有这些不足限制了此类材料的应用范围. 下面介绍几个大孔材料合成的方法和例子.

9.6.5 大孔材料的模板合成

9.6.5.1 胶态晶体(colloidal crystals)模板和胶体粒子模板

胶态晶体是一种具有三维和周期性结构的物质, 一般可通过增大胶粒的体积分数来获得这种微粒的胶态晶体^[493]; 也有人用聚合物薄膜(用电子束在其上均匀打孔)为模板, 将微粒缓慢沉降在上面而获得了胶态晶体^[494].

聚苯乙烯等高分子微球是很好的合成大孔材料的模板剂, 它们的特点是分散性较好, 直径在 50~400nm 直接可调, 并可将其引导成型(采用自然沉积、抽空协助沉积、压力协助沉积等方法), 即先将微球进行紧密堆积, 然后把无机先驱物或其溶液、单分散的沸石纳米晶体、或其他用来生成孔壁的原料的溶液或胶体渗入紧密堆积的微球缝隙中, 并可加入其他辅助试剂(表面活性剂、黏结剂等), 再将无机先驱物缩聚或黏结, 生成稳定的固体, 最后焙烧脱除有机微球模板, 得到无机大孔材料. 图 9.57 给出了一个简单易行的操作步骤示意图. 此法可以用于制备氧化硅材料和其他组成的大孔无机固体(氧化钛、氧化锆、氧化铝等)^[78].

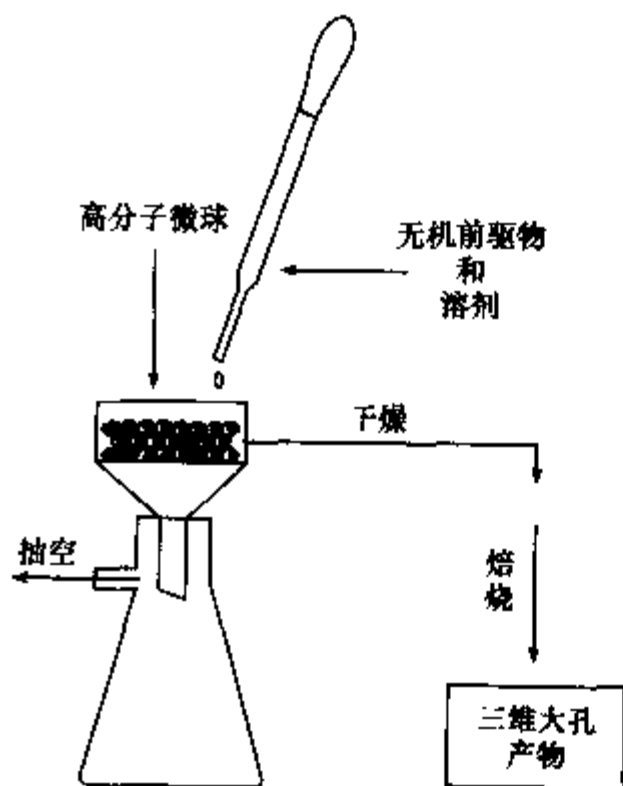


图 9.57 高分子微球为模板合成大孔材料示意图^[78]

Velev 等^[37]用有机聚合物的胶态晶体为模板制得了多孔的、有序生长的 SiO_2 材料. 他们首先将聚苯乙烯(PS)乳液制成胶态

晶体,然后将其通过一个窄孔薄膜,过滤完毕后,在膜上的胶乳粒子会逐渐聚集形成紧密排列的、有序的、厚约 10nm 的胶态晶体薄层.为了诱导 SiO_2 微粒进行聚合生长,他们采用了原位官能化的方法(functionalized in situ):将得到的晶态胶乳用 0.02mol/L 的 CTABr 溶液浸泡 20min,然后将未吸附的溶液用去离子水直接洗去,再将 0.5mol/L SiO_2 溶液通过这一晶状胶乳薄层.随着 SiO_2 在薄层中的聚合,薄层的渗透性逐渐降低,反应在 1min 之内即终止,当 SiO_2 开始成胶时,去除多余的溶液并在真空下干燥,最后将模板去除即可(450℃ 下焙烧 4h).

使用修饰的胶体晶体作为模板剂更容易合成氧化硅大孔材料^[350],生成的材料有大小均一的孔,孔尺寸在次微米级.修饰的聚苯乙烯乳液微球(大小在 200~1000nm 范围内)带有负电荷(硫酸盐)或带有正电荷(脒).这些微球有序紧密堆积之后,与表面活性剂和氧化硅溶液作用生成大孔材料固体.高温焙烧除去模板剂后得到大孔材料,孔径尺寸可控制在 150~1000nm,其大孔为球形(大笼).利用这一方法也成功地合成了大孔 TiO_2 材料^[349],利用化学反应将固体材料带进模板剂孔隙中,然后除去模板剂得到了大孔(240~2000nm)材料.

Caruso 等^[495]用胶体粒子为模板获得了空心的 SiO_2 和 SiO_2 -聚合物杂化材料球.他们以 PS 胶乳滴为模板,以直径约 25nm 的 SiO_2 粒子作为涂料,然后通过静电作用一层一层地将聚二丙烯基二甲基氯化铵(PDADMAC)和 SiO_2 自组装到模板上,将获得的经过多层涂布的胶乳滴在 500℃ 下焙烧形成空心的 SiO_2 球.若将其置于四氢呋喃溶液中则可获得 SiO_2 -聚合物混合体的空心球.控制吸附在模板上 SiO_2 -聚合物的层数就可以获得不同厚度的空心球(图 9.58).

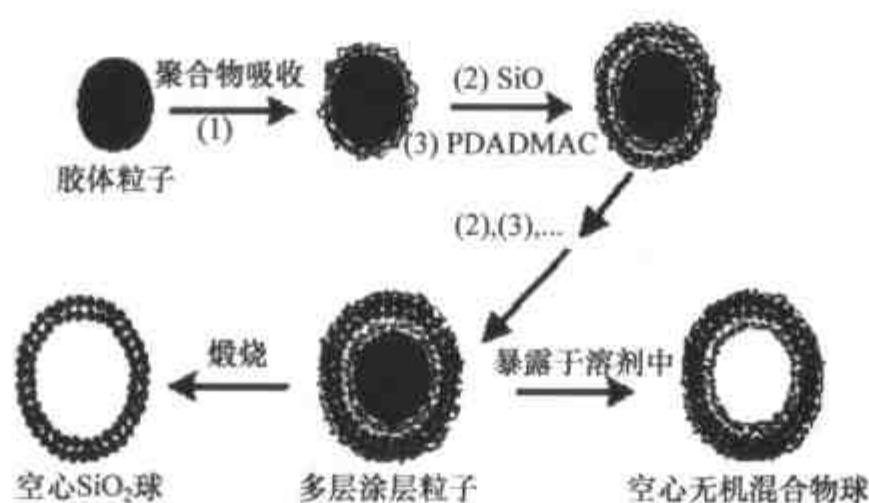


图 9.58 以 PS 胶粒为模板制备 SiO_2 及其混合物空心球^[495]

即将成为凝胶状态的 SiO_2 溶胶可以像胶水一样“粘”住胶体粒子或分散的固体粒子,胶凝后会形成三维的网络状复合结构.若对其进行超临界干燥,复合体将保持湿凝胶的高多孔性,且在复合体中的粒子的表面及体积性质不会改变,通过改变加入粒子的体积分数就可以调整复合气凝胶的传输特性.这项制备技术简单、快

速(反应时间约 15s, 胶凝时间约几分钟, 陈化时间为 10~20min), 在分子识别、测向、反应方面及制作非线性光学材料、电催化方面等都大有用武之地, 由于反应过程相当温和, 故特别适合于制备那些表面修饰了温敏元素(如有机染料、活性生物分子等)的材料。

一个合成实例(胶体颗粒为模板)

以单分散聚苯乙烯微球干燥得到的膜为模板, 采用改进的溶胶-凝胶法^[496]并进行高温烧结, 制备了高度三维有序的二氧化硅大孔材料^[497]。扫描电子显微镜结果表明, 所合成的孔材料高度有序, 孔的尺寸在较大范围内数量级可控, 孔之间是相互连通的。

用种子乳液聚合的方法制备单分散聚苯乙烯乳液, 微球粒径为 200 nm。将此乳液置于玻璃称量瓶中于室温干燥成膜, 即制得了模板。此模板具有鲜艳颜色, 表明此模板具有高度有序性。在密闭烧杯内, 将聚苯乙烯模板在二氧化硅溶胶中浸泡 12d, 得到浸有二氧化硅溶胶的聚苯乙烯模板。在大气中室温放置含有硅溶胶的模板约 10d 进行凝胶化处理。将浸入二氧化硅凝胶的聚苯乙烯膜片在 5h 内程序升温至 450℃, 保温 2h, 除去聚苯乙烯模板及其他残留的有机物, 从而得到多孔二氧化硅块状物。

扫描电子显微镜结果表明, 聚苯乙烯小球排列成非常有序的结构。纯粹聚苯乙烯模板具有鲜艳的颜色。而被硅胶浸透的模板的颜色变浅几乎透明, 这是由于加入硅胶后模板孔隙的折射率发生了改变。反过来也说明硅溶胶充分浸入到模板的孔隙内。用电子显微镜观察了含凝胶模板的形态, 二氧化硅溶胶的渗入和溶胶-凝胶过程并未破坏模板的有序性, 模板聚苯乙烯小球被烧掉后, 留下有序排列均一的孔, 孔与孔之间相互连通, 为该材料的功能化提供了丰富的空间。

孔仍然存在六方、立方两种方式排列, 对应着模板内聚苯乙烯微粒的排列方式。这说明材料保持了模板原来的结构, 进一步说明这种制备多孔有序材料方法的有效性。孔径尺寸约 100 nm, 而聚苯乙烯微粒尺寸约 200 nm, 这种尺寸的差异是由硅凝胶在烧结过程中凝胶过程进一步进行, 体积收缩所致。硅凝胶在烧蚀过程中进一步缩合, 一方面凝胶网络强度增加, 另一方面球状的二氧化硅也将进一步缩合并成为网络的组成部分。此外, 在有序孔的表面分布着少量小球, 有可能是烧结过程中未融合的二氧化硅小球, 也可能是孔壁破裂而形成的残渣。

该方法制备工艺简单, 周期短, 容易得到大块孔材料。该方法利用溶剂萃取法将溶胶中溶剂去除, 最大限度地减少了凝胶的收缩与应力开裂, 从而得到大块材料。通过改变萃取液的用量和外加盐的浓度, 控制溶胶中残余溶剂的挥发速度都可以控制凝胶时间, 使得溶胶的起始黏度尽可能小, 以便于二氧化硅溶胶向模板中渗透。因溶胶中溶剂量很少, 使得溶胶-凝胶速度很快。

9.6.5.2 微乳液法

微乳液通常是由表面活性剂,助表面活性剂(通常为醇类),油类(通常为碳氢化合物)组成的透明的各向同性的热力学稳定体系.这一混合体系是非均相的,但由于其分散相的尺寸在纳米数量级(一般为球状,直径在 5~50nm 之间),因而表现出宏观均匀性.微乳液中,微小的水池为表面活性剂和助表面活性剂所构成的单分子层包围成的微乳颗粒,其大小在几到几十个纳米间,这些微小的水池彼此分离,就是微反应器.它拥有很大的界面,有利于化学反应.

乳滴都具有高度的变形性,这可以使无机凝胶在陈化和干燥阶段不至于出现因为体积收缩而造成的开裂或破碎现象,而且乳滴又都为液相,这使它们在作为模板的任务完成后很容易被除去.由于纳米自组装过程一般都以特定的聚合物为框架(structural component)来进行的,而多数聚合物又都是非极性的,因此在聚合物粒子和极性分散相(通常为水)之间就存在着很高的极化梯度,再将两亲缔合作用原理引入其中就可以方便地进行纳米结构的构建工作了.

Imhof 等^[29]即采用了乳液为模板,运用 Sol-Gel 法制得了孔径可控的(>50 nm)、有序生长的大孔 SiO₂ 材料.他们开发出了油-甲酰胺乳液体系作为模板,这种方法由于避免了乙醇的使用(水、油均可溶于乙醇溶液中,这将破坏乳液体系的稳定)而获得了良好的制备效果.

使用乳浊液作为模板剂:利用溶胶-凝胶过程在乳浊液滴外表面沉积无机氧化物,可以得到孔径尺寸从 50nm 到几个微米的大孔材料,油在甲酰胺中形成的乳浊液有相同大小的液滴适于作为模板剂,高分子化合物(三段嵌段共聚物)能够稳定这种乳浊液,使用这个方法已经成功地得到了氧化钛、氧化硅、氧化锆大孔材料,材料的孔为球形(大笼).

9.6.5.3 细菌模板

细菌也是科学家们重点研究的对象之一,来源于细小杆状细菌(如枯草芽孢杆菌 *B. Subtilis*)的直线多细胞纤维是一种类似于水溶液中表面活性剂六方液晶的六方堆积结构,但长度上提高了两个数量级. Mann 等^[65]以这种结构为模板合成了具有复杂形态的氧化硅材料,将其直接用于氧化硅的模板矿化得到一种白色脆性物质,主要成分是无定型氧化硅,其内部是有规则的纤维管状结构,而在碱性 CTAB/TEOS 溶液中进行模板矿化,得到一种更为复杂的多孔框架结构,在其内部形成纤维管结构的同时,由氧化硅构成的管壁上存在着介孔结构,其制备过程见图 9.59,这种材料在催化分离技术和生物材料工程上都有潜在的应用价值.

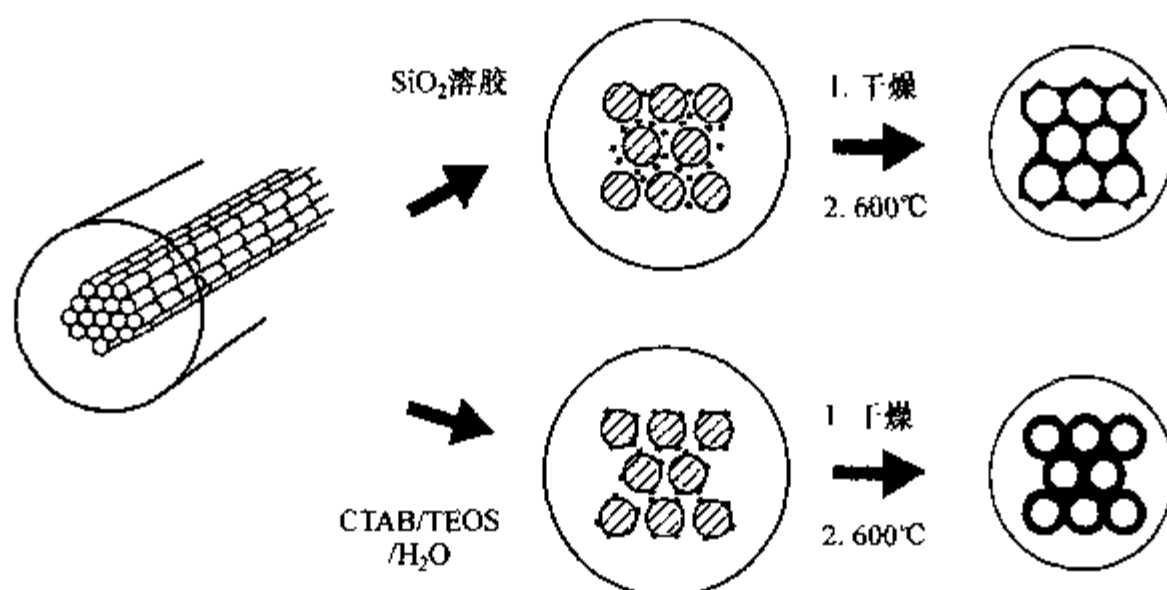


图 9.59 两种以细菌为模板获得有组织的大孔 SiO_2 材料的制备路线

(位于图中最左边的是有序的细菌长丝的超结构示意图)^[65]

9.6.5.4 动植物组织

最近的研究结果表明,利用动物和植物组织复杂的结构也能够进行生物模拟材料的合成,Ogasawara 等^[498]将乌贼(*Sepia officinalis*)骨去矿化,得到一种主要多孔有机框架结构加入到碱性硅酸钠溶液中即可得到氧化硅的复合材料,煅烧去掉有机成分以后可以得到有序的多孔氧化硅,这种去矿化的乌贼骨起到了模板作用,暴露在表面的吡喃葡萄糖环在材料的形态控制中可能起到了重要作用。

9.6.5.5 其他方法

Vos 等^[499]用 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 薄膜(孔径约 160nm)做衬底,将 SiO_2 分两次涂布在上面,干燥、于一定温度下煅烧后获得了高选择性、高通量的、无结构缺陷的 SiO_2 微孔薄膜(孔径 $< 2\text{nm}$)。但此项技术对制备过程中使用的溶液的纯度和环境的洁净程度要求都很严。

以纳米沸石为基元构件,通过层叠层组装技术在碳纤维模板上成功地制备了纳米沸石涂饰纤维^[500,501],焙烧除去模板后制得沸石空心纤维,长度可达几百个微米,长径比可达 20~60。此法可以方便地控制纤维外壁的沸石组成、结构和厚度,也被用于其他形体材料的制备。

9.6.5.6 介孔蜂窝状泡沫体

利用微乳液模板法合成了具有超大孔径和良好水热稳定性的介孔蜂窝状泡沫体^[502],所得材料具有直径为 24~42nm 的蜂窝状空腔,空腔之间有直径为 9~22nm 的窗口相通,添加氟化铵可以增大窗口的尺寸。介孔氧化硅泡沫体 MSU-F

经过合成后水热处理可以扩张空腔、扩张窗口尺寸和孔体积。聚苯乙烯微球为模板也可得到介孔泡沫体^[503]。

9.6.5.7 氧化硅微球模板介孔聚合物材料

采用相同的技术,使用无机模板剂可以合成有机孔材料。这种材料已经超出本章所讨论的范围,在此,只给出一个例子。Johnson 等^[71]则直接采用无机的 SiO_2 胶态晶体为模板制得了孔径可调的介孔聚合物材料。首先,他们将制得的直径为 35nm 的 SiO_2 粒子在 $1 \times 10^4 \text{kPa}$ 下压成球团,然后将其在 800°C 下稍微煅烧一下,透射电镜图显示此时出现了多晶态聚集体,冷却后,将引发剂偶氮二异丁腈(AIBN)和聚合单体二乙烯基苯(DVB),或乙二醇二异丁烯酸盐(EDMA),或二者的混合物填充到模板的空隙中, 60°C 下干燥 12h,然后在 48% HF 溶液中将 SiO_2 溶解掉,接着水洗、干燥即得所需材料。

9.6.6 多级有序介孔或大孔复合材料

许多大孔材料含有介孔或微孔,属于多级有序复合材料,有关内容请参见大孔材料部分。制备多级有序介孔复合材料的主要方法有以下几种。

9.6.6.1 双重模板

使用双重模板剂制备介孔-大孔复合材料,以表面活性剂作为介孔的模板,用微小液滴、气泡或微小固体颗粒作为大孔的模板。

我们在前面讨论细菌模板时已经介绍过,如果用表面活性剂和氧化硅溶液的混合物代替纯氧化硅溶液,就可以在合成大孔的同时得到介孔,也就是介孔-大孔复合材料^[504]。大孔为平行长通道,孔尺寸为微米级,孔壁为介孔,厚度为 50 ~ 200nm。

同样地,如果以双重模板(表面活性剂和聚苯乙烯微球)合成技术结合改进溶胶/凝胶过程,则可以制备有序双孔(介孔-大孔)二氧化硅^[505],其中大孔的孔壁为介孔,两种孔均相互连通。大孔在干燥的聚苯乙烯胶体晶模板经高温烧结除去后得到,除去由表面活性剂分子形成的自组织结构得到介孔。电子扫描显微镜、透射电子显微镜和选区电子衍射实验结果证实了大孔和介孔的存在,两种孔的尺寸分布均一并且在空间有序排列,两种孔均相互连通,这与氮吸附实验结果吻合。

单股蜘蛛丝(直径约为 $5\mu\text{m}$,长为 3cm)作为形体模板剂合成中空的介孔氧化硅纤维^[506],蜘蛛丝和表面活性剂可用焙烧法除去。

Lu 等^[507]采用界面蒸发诱导自组装技术制备出了介孔 SiO_2 纳米球形颗粒,他们首先将 SiO_2 溶胶、表面活性剂等乙醇/水溶剂中混匀,然后在一个管式反应器中产生 SiO_2 气溶胶,并在一约 6s 的连续过程中对其进行干燥、加热及收集,最终

获得了高度有序的具有六角形、三角形或具有囊状结构的介孔 SiO_2 材料. 这一技术制备过程快速, 若在初始的混合溶剂中添加金属复合物或有机染料等物质, 运用同样的过程就可以很方便地合成纳米复合物粒子.

Antonietti 利用高分子胶体为大孔模板合成的双孔(介孔-大孔)材料具有较好的力学强度^[327], 但大孔是无序排列的, 大孔尺寸也不均匀. Stucky 将电解质水溶液的液珠与嵌段共聚物结合起来作为模板, 得到的介孔-大孔复合体中介孔高度有序, 大孔之间相互连通^[508].

壳为介孔(实际上已经在微孔范围内)结构的二氧化硅空心球的合成^[509]是在强碱体系下, 以带阴离子电荷聚苯乙烯小球为模板, 利用聚苯乙烯小球与阴离子表面活性剂与二氧化硅的自组装过程合成壳为微孔结构的二氧化硅空心球, 介孔(微孔)可在 1~2nm 范围调变.

在油水混合体系中合成的空心介孔氧化硅球^[32]也属于介孔-大孔(1~100 μm)复合材料.

搅拌产生的泡沫可在大孔范围内, 如 Bagshaw^[510] 制备介孔-大孔(10~1000 μm)复合材料. 较好的制备泡沫的方法是将反应混合物(TEOS、CTAC、氨水和水混合 1min, 在凝胶出现之前)用一般的喷雾器喷出, 得到泡沫, 放置一段时间后生成固体介孔氧化硅泡沫^[511], 此材料的密度极低(0.002~0.02 g/cm^3), 除正常的介孔外, 具有大孔孔径为 20~300 μm , 并且还有由氧化硅微小颗粒堆积产生间隙孔(较大的介孔 5~40 nm).

9.6.6.2 均匀固体颗粒的堆积

控制合成条件或经过合成后处理, 均匀介孔固体颗粒的堆积, 产生较为均匀间隙孔, 从而制备介孔-大孔(或介孔)材料.

成功的例子有使用杂氮硅三环类化合物(silatrane, 由三乙醇胺与 TEOS 混合和短时间加热生成)为硅源和 CTAB 为模板剂合成介孔(3nm)-大孔(40~70nm)的双孔材料^[512]. 以非离子型表面活性剂 C_{13}EO_9 为模板剂, 在强酸性的乙醇-水体系中通过溶胶-凝胶过程合成氧化硅分子筛^[513], 产物为块状凝胶, 具有双孔发布的特征, 孔径主要集中在 2.6nm 和 14nm, 前者呈有序排列, 类似于 MSU 介孔材料的孔道结构, 而后者则呈无序排列, 它是由胶体粒子聚集而形成的颗粒间孔.

9.6.6.3 有控制地破坏介孔材料的一部分孔壁, 制备介孔-介孔材料

在温和的温度(100 $^\circ\text{C}$)下使用氨溶液(合成后)处理含有模板剂的 MCM-41 得到双层次介孔(4 和 8 nm)氧化硅^[514], 其原理可能是在处理过程中作为模板剂的十六烷基吡啶氯化物(稳定性低)部分离开孔道, 并且有些分解, 部分孔壁失去保护, 模板剂的分解产物又具有扩张孔的作用, 使得部分孔壁塌陷, 而导致孔道相通.

由于过程极难控制,因此得到的新孔分布较宽(5~14 nm,峰值为8 nm).而含有CTAB(稳定性高)模板剂的MCM-41经过此处理过程,不能孔道连通(孔壁不会被破坏).

9.6.6.4 有控制地修饰介孔材料的介孔,制备微孔-介孔材料

典型的SBA-15微孔体积约为 $0.1 \text{ cm}^3/\text{g}$.这些微孔是疏水的环氧乙烷链的插入 SiO_2 墙中所致.Inagaki等^[515]改进了SBA-15的合成,目的是优化微孔/介孔比例,产物的微孔体积上升到 $0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$.

通过介孔修饰得到的双层次孔复合厚壁材料^[516,517],孔道带有塞子,微孔来自原来孔壁和塞子以及被部分堵塞的介孔(变小而成为微孔),图9.60为其低温氮气吸附等温线和结构示意图.此复合材料的总微孔体积高达 $0.3 \text{ cm}^3/\text{g}$,总孔体积超过 $1 \text{ cm}^3/\text{g}$.材料非常稳定(水热处理或机械压力),具体合成步骤是:将非离子嵌段共聚物Pluronic P123($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$)和正硅酸乙酯(TEOS)溶解在 2 mol/L HCl溶液中,室温下搅拌4~8h,然后高温处理16h.产物经过过滤,洗涤,并且在823 K焙烧.大过量的硅源(TEOS)在很低pH介质中迅速水解,生成无定形氧化硅将“介孔”部分地堵塞,“介孔”缩小为微孔.这些无定形氧化硅“塞子”也含有微

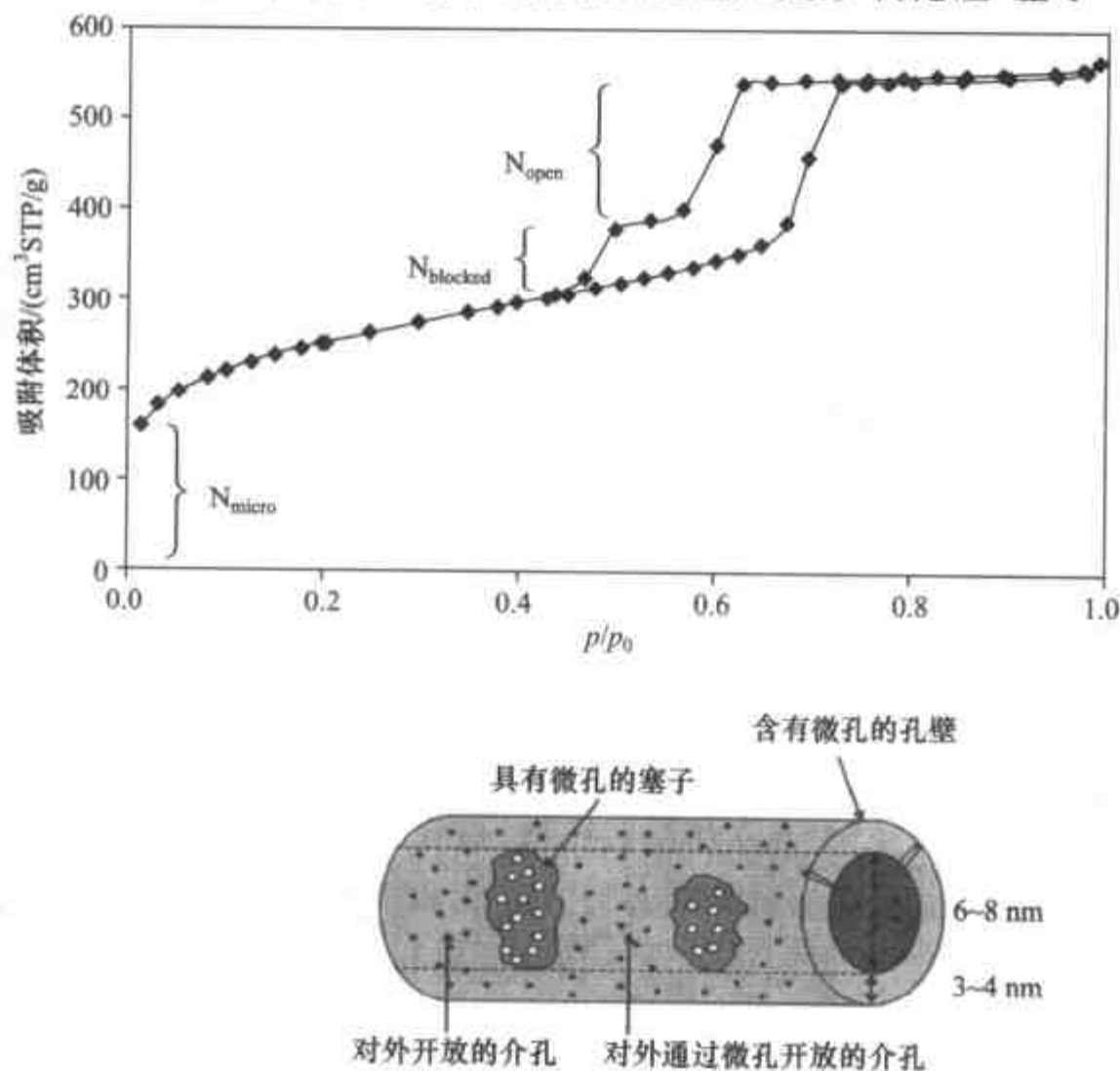


图9.60 带有微孔塞子的SBA-15介孔-微孔复合材料的氮气吸附等温线(77K)研究结构示意图^[516]

孔.随着增加 TEOS 浓度,表面积和孔体积逐渐地降低,并且孔径也减小.通过改变合成配比可以调节未被堵塞的介孔从 100%到 0.

9.6.6.5 使用纳米沸石晶体制备大孔材料,得到微孔-大孔材料

有利物质传输的有序度高的大孔-微孔多级有序孔材料的特征在于以微孔分子筛纳米晶为多级结构的构筑单元,用大孔模板剂引导含微孔结构的纳米单元有序排列,经高温焙烧,得到不同的多级有序结构的大孔-微孔分子筛整体,其具体步骤如下:(1)在低于 100℃ 水热条件下制备粒径小于 100nm 的微孔分子筛:X, Y, A, ZSM-5, Beta, TS-1, silicalite-1 沸石纳米晶,纳米晶尺寸小于 150nm;(2)用无水乙醇使微孔分子筛纳米晶单元分散开,纳米晶乙醇溶液的浓度为 1%~10%;(3)用大孔模板剂引导单分散的纳米晶单元有序排列,低温成型;(4)把步骤(3)中成型的大孔-微孔材料在 500~600℃ 温度下焙烧,定型,脱模,得到大孔-微孔多级孔材料.制得的致密多孔膜和多级孔材料在吸附、分离、传感器等方面有较为广泛应用.

9.6.6.6 晶化沸石过程中生成大孔,得到微孔-大孔材料

复旦大学的唐颀教授和高滋教授开发了一种制备微孔-大孔复合材料的方法.他们利用层叠层、电泳沉积和受限空间自组装等多种纳米组装手段,结合水热和气固相二次生长方法,以聚苯乙烯微球和介孔可销蚀硅球及其阵列、生物细胞阵列、碳纤维和纤维素膜、不锈钢网格等为模板,设计制备了沸石多级孔阵列、膜或网格,沸石空心或复合球、空心或复合纤维等具有多种可控宏观形貌的沸石材料.下面为一实例,首先合成介孔氧化硅微球,然后将微球表面进行处理,包裹一层沸石晶种,再采用蒸气合成法合成,介孔氧化硅作为硅源,提供养分使得沸石再微球表面生长,得到壳为沸石的空心微球^[518].同样的策略也被用于合成微孔-大孔材料单块,将表面黏有沸石晶种的介孔氧化硅微球在含有 TPAOH 和氧化硅的溶液中静止沉积(微球紧密堆积、有序化),然后水热条件下晶化沸石,得到三维有序、封闭大孔、高机械强度的微孔-大孔复合材料^[519].

9.6.6.7 小结

如果合成控制得当,纳米级铸造合成法可以得到高度均匀的大孔材料,其组成可以在很大的范围内变化.通常使用有机物(高分子聚合物)为模板,无机物也可作为模板,若能巧妙利用,能够得到具有特殊功能和性质的材料.针对实际应用的具体需要,应用现有的合成方法定向设计合成新材料将是合成工作者所面临的最大课题.

第七节 应用与研究进展

有序介孔材料一诞生就得到国际物理学、化学与材料学界的高度重视,并迅速发展成为跨学科的研究热点之一,许多研究人员纷纷投入这一领域.有序介孔材料虽然目前尚未获得大规模的工业化应用,但它所具有的孔道大小均匀、排列有序、孔径可在 $<2\text{nm}$ 至 $\sim 50\text{nm}$ 范围内连续调节等特性,使其在化学工业、信息技术、生物技术、环境能源等领域具有重要的应用意义,也为物质的物理和化学行为等基本问题的研究提供了模型物,因此,有序介孔材料备受关注.

9.7.1 在化工领域的应用

9.7.1.1 催化剂

有序介孔材料具有较大的比表面积,相对大的孔径以及规整的孔道结构,可以处理较大的分子或基团,是很好的择形催化剂.特别是在催化有大体积分子参加的反应中^[116,157],有序介孔材料显示出优于沸石分子筛的催化活性.因此,有序介孔材料的使用为重油、渣油等催化裂化开辟了新天地.有序介孔材料直接作为酸碱催化剂使用时,能够改善固体酸催化剂上的结炭,提高产物的扩散速度,转化率可达90%,产物的选择性达100%.除了直接酸催化作用外,由于窄的孔道分布和组成的灵活性等特点,可在有序介孔材料骨架中掺杂具有氧化还原能力的过渡元素、稀土元素或者负载催化剂(可以载金属、氧化物、配合物、有机基团等),是目前开发介孔分子筛催化剂最活跃的领域.

全硅的介孔材料只具有很弱的酸性,相对于石油催化裂化过程石油精制所需的酸强度不高,因而,对于一些精制过程,如加氢裂解,加氢异构,加氢脱硫等,介孔材料的优势便体现得较为明显.当其骨架中引入一定数量的Al, Ga, B, Sn等其他非硅原子之后,它便可获得具有一定强度的酸性中心,从而具备了酸催化的功能.其他提高介孔材料的酸性方法有^[164]:(1)将超酸组分载入介孔材料以达到提高酸强度的目的;(2)利用沸石的基本结构单元作为合成介孔材料的前驱物,得到的材料具有强酸中心.

众所周知,TS-1和TS-2在烃类的氧化反应中具有独特的催化作用,然而,由于受催化剂孔径的限制,使得它只适用于小分子参与反应.1994年,Corma等^[15]首次合成出了骨架含钛的介孔分子筛Ti-MCM-41,从而使得钛硅分子筛的应用范围得到了进一步的拓展.Corma等人对Ti-MCM-41的研究结果是当以 H_2O_2 作为氧化剂时它能够环氧化1-乙烯,反应5h后 H_2O_2 的转化率达39.9%,环氧化产物选择性为91.2%;若以三丁基过氧化氢(TBP)作为氧化剂,在313K时TBP于5h后能达到30%的转化率,环氧化产物的选择性为90%;然而,Ti- β 沸石作为该反应的

催化剂 THP 的转化率只能达到 20%, Ti-ZSM-5 则毫无活性. 从这里可以看出, 在大分子的有机过氧化物作为氧化剂的反应中, 介孔材料比其他的沸石分子筛更加具有优势. 除 Ti-MCM-41 之外, 人们还合成出其他具有氧化还原能力的杂原子介孔分子筛, 如 V-MCM-41, V-HMS, Cr-MCM-41, Ni-MCM-41, Mn-MCM-41, Zr-MCM-41 等. Reddy 等人对 V-HMS 在苯酚羟基化中的作用进行了研究, 若以 H_2O_2 作为氧化剂, 苯酚的转化率能达到 13.4%, 2,6-二叔丁基苯酚氧化成苯醌的转化率为 95%, 选择性为 100%.

介孔材料的催化剂应用包括: (1) 氧化/还原; (2) 氢化; (3) 酸性催化; (4) 碱催化; (5) 卤化; (6) 生物催化; (7) 聚合; (8) 光催化.

9.7.1.2 有大分子参与的反应的催化剂^[150]

对于有大分子参与的反应, 如 1,3,5-三异丁基苯的脱烷基化反应, 用 Al-HMS 该催化剂得到的总转化率高于 HY 沸石.

缩醛反应是药物合成和香料合成当中的一类重要反应, 该反应能常有大分子参与或生成, 而且不需要催化剂有很高的酸强度. 用不同大小分子的醛与三甲基原甲酸酯进行反应, 发现当反应分子较小时沸石分子筛的活性高于 Al-MCM-41, 但随着反应分子直径的提高沸石分子筛和无定形催化剂的活性下降很快, 而 Al-MCM-41 的活性则基本保持不变. 对于大分子 2,4-二叔丁基苯酚与肉桂醇的烷基化反应, HY 型沸石分子筛是无能为力的, 而 MCM-41 催化此反应却可得到较高的转化率.

Gunnewegh 等^[520]也报道了 MCM-41 用于 2-甲氧基萘的酰基化反应, 当反应温度较低时所得酰基化产物的选择性几乎为 100%.

将 H-MCM-41 应用于一些大分子醇和酚的“四氢吡喃化”反应中, 当二氢吡喃适当过量时 1-辛醇在较短时间内便可达到 99%, 对于其他的一些反应物, 如环辛醇、苯酚等, 也能获得相似的较好结果.

Ti-HMS(HMS)^[6]具有约 2.8nm 的孔径, 对像 2,6-二叔丁基苯酚这样庞大分子有机物的氧化有显著催化活性. Ti-MCM-41^[15]用叔丁基过氧化氢可氧化 α -松油醇和降冰片烯. Ti-MCM-48^[407]可催化环十二烯环氧化反应和 α -戊烯-1-醇的氧化.

9.7.1.3 负载过渡金属有机化合物

过渡金属的配合对一些特定的有机反应具有很好的催化氧化的作用, 为了将其固载化, 人们曾试图将其负载于沸石分子筛上, 然而受后者孔道直径的限制, 这些固载化的配合物并没有很好的发挥其应有的催化活性. 因而从这方而来看, 选择一个合适的载体便显得至关重要, 介孔分子筛 MCM-41 的出现为人们寻求更加适

宜的载体带来了希望。

介孔材料表面具有大量的硅醇基团,硅烷化试剂与其反应能够形成牢固的 Si—O_i 键,若硅烷化试剂的终端带有活泼的基团,如卤素等,则它又可以与另外的化合物连接,通过该过程人们可以将过渡金属的配合物顺利地负载到分子筛的孔道表面。将 Mn(III) 的 schiff 碱面载于 MCM-41 的孔道表面,表征的结果说明该过程并不会破坏介孔分子筛原有的规整孔结构。

相似的方法被用来负载钌基化合物 [RuL(CO)(EtOH)]。催化剂的活性测试结果说明对降冰片烯、环辛烯、苯乙烯、环己烯、顺-1-2-二苯乙烯等的催化氧化活性高出非固载 [RuL(CO)(EtOH)] 的 20~40 倍。

另一种负载金属有机化合物的方法是通过气态的该化合物与 MCM-41 的表面结合,直接进行负载,如通过气态的 Mn₂(CO)₁₀ 与表面硅醇基团反应能使 MCM-41 的孔道表面负载上具有高浓度和高分散度的活性物种,该催化剂对丙烯的氧化具有十分优异的催化性能。

9.7.1.4 良好的载体^[150]

固体杂多酸是一类新型的催化材料,具有超强酸的性质,它不但对环境友好,而且有低温高活性的优点。在实际应用中人们一般都是将其负载于适宜的载体上,介孔材料的孔道直径较大,有利于杂多酸阴离子进入并达到充分分散作用。Kozheunikov 等^[99]成功地将杂多酸组分(HPAs)负载于介孔材料中,并在催化反应(如对异丁基苯酚与异丁烯的烷基化反应)中显示出比杂多酸高甚至与浓硫酸相当的催化活性。进一步,人们在介孔材料的孔道中负载超强酸中心如 SO₄²⁻/ZrO₂ 或磺酸基团^[521,522]。

胍基化合物是一类强碱催化剂,但面载它的传统方法需要在苛刻的条件下进行,且产生的 HCl 或 HBr 会污染碱基,利用表面嫁接的方法将其固载于介孔材料上,不但很好地避免了上述缺点,且得到的催化剂对某些 Michael 加成反应具有较高的转化率和选择性。

将氢氧化四烷基铵(R₄NOH)负载于介孔材料表面,得到了具有强面稳定的 B 碱性质的碱催化剂,在温和条件下它能催化 Knoeven-gel 缩合反应,Michael 加成反应,以及醛醇缩合反应等,且具有高的催化活性和稳定性。特别是用该催化剂催化水杨酸和二乙基戊二烯的反应,在 110℃,无溶剂的情况下,能得到 90% 的转化率和对色烯 90% 的选择性。色烯是一种重要的医药中间体。

由于介孔分子筛具有较大的比表面积和孔道直径,因此能以较高的分散度负载活性组分,是一种理想的金属和金属氧化物载体。在 MCM-41 孔道内载入各种各样的纳米尺度原子簇来改变催化性能^[523],已陆续载入 Ag₃Ru₁₀, Ru₆, Ru₁₀, Ru₁₂Cu₄, Al_x, Au_x 等原子簇,Ag₃Ru₁₀/MCM-41 材料对己烯加氢制己烷的催化特

性具有近 100% 的转化率和近 100% 的选择性。

9.7.1.5 化学分离

MCM-41 材料被应用于毛细管气相色谱柱^[524], 可以很好地分离碳氢化合物、苯、甲苯、乙苯、正丙苯、正丁苯, 而所用的柱长(1m)比常规的柱子(25~30m)短得多。

9.7.1.6 高分子合成

有序介孔材料由于孔径尺寸大, 还可应用于高分子合成领域, 特别是聚合反应的纳米反应器。由于孔内聚合在一定程度上减少了双基终止的机会, 延长了自由基的寿命, 而且有序介孔材料孔道内聚合得到的聚合物的分子量分布也比相应条件下一般的自由基聚合窄, 通过改变单体和引发剂的量可以控制聚合物的分子量, 并且可以在聚合反应器的骨架中键入或者引入活性中心, 加快反应进程, 提高产率。无机物中有序介孔的存在为功能性高分子的组装提供了良好的无机环境, 可为在分子基础上利用有机材料的特异功能性提供了一条可行的途径。

将共轭高分子, 如聚吡咯和热解聚丙烯腈在分子筛介孔中进行组装已取得成功。Bein 等^[22]在有序的、直径 3nm 的六边形铝硅酸盐介孔主体 MCM-41 中实现了导电高分子聚苯胺丝的组装, 并用无接点微波吸收技术探测了复合后的聚苯胺丝的电荷传送。

介孔材料也是生长碳纳米管的良好基体^[525]。

9.7.2 在生物和医药领域的应用

9.7.2.1 酶、蛋白质等的固定和分离

生物医药领域一般生物大分子, 如蛋白质、酶、核酸等, 当它们的相对分子质量大约在 1~100 万之间时尺寸小于 10nm, 相对相对分子质量在 1000 万左右的病毒其尺寸在 30nm 左右。有序介孔材料的孔径可在 2~50nm 范围内连续调节和无生理毒性的特点使其非常适用于酶、蛋白质等的固定和分离, 如青霉素酰化酶在 MCM-41 上的固定化^[526], α -胰凝乳蛋白酶在 SBA-15 中的组装^[527]。粒径均匀的 C₁₈ 功能化的 SBA-15 作为液相色谱固定相分离巯基化合物(半胱氨酸、谷胱甘肽、多巴胺和 6-巯基嘌呤)^[528]。

以分子筛为主体, 在分子筛中组装仿酶活性中心与辅因子, 模拟天然酶蛋白功能, 进行仿酶催化研究。以 Fe 等过渡金属为中心原子的卟啉、酞菁、席夫碱等大环配合物模拟细胞色素 P450 辅基血红素的单加氧酶组装于大孔或介孔材料中, 得到了一些有意义的结果。

9.7.2.2 细胞/DNA 的分离

生物芯片的出现是近年来高新技术领域中极具时代特征的重大进展,是物理学、微电子学与分子生物学综合交叉形成的高新技术.有序介孔材料的出现使这一技术实现了突破性进展,在不同的有序介孔材料基片上能形成连续的结合牢固的膜材料,这些膜可直接进行细胞/DNA 的分离,以用于构建微芯片实验室.

9.7.2.3 控释药物

药物的直接包埋和控释也是有序介孔材料很好的应用领域.有序介孔材料具有很大的比表面积和比孔容,可以在材料的孔道里载上卟啉、吡啶,或者固定包埋蛋白等生物药物,通过对官能团修饰控释药物,提高药效的持久性.利用生物导向作用,可以有效、准确地击中靶子如癌细胞和病变部位,充分发挥药物的疗效.

9.7.3 在环境保护领域的应用

9.7.3.1 降解有机废物

环境和能源领域有序介孔材料作为光催化剂用于环境污染物的处理是近年研究的热点之一.例如介孔 TiO_2 比纳米 TiO_2 具有更高的光催化活性,因为介孔结构的高比表面积提高了与有机分子接触,增加了表面吸附的水和羟基,水和羟基可与催化剂表面光激发的空穴反应产生羟基自由基,而羟基自由基是降解有机物的强氧化剂,可以把许多难降解的有机物氧化为 CO_2 和水等无机物.此外,在有序介孔材料中进行选择性的掺杂可改善其光活性,增加可见光催化降解有机废弃物的效率.

Al-MCM-41 可以催化塑料(如聚乙烯、聚丙烯)和润滑油废料的降解反应.

9.7.3.2 气体吸附剂

有序介孔材料在分离和吸附领域也有独特应用.在湿度为 20% ~ 80% 范围内,有序介孔材料具有可迅速脱附的特性,而且吸附作用控制湿度的范围可由孔径的大小调控.同传统的微孔吸附剂相比,有序介孔材料对氩气、氮气、挥发性烃和低浓度重金属离子等有较高的吸附能力.采用有序介孔材料不需要特殊的吸附剂活化装置,就可回收各种挥发性有机污染物和废液中的铅、汞等重金属离子.而且有序介孔材料可迅速脱附、重复利用的特性使其具有很好的环保经济效益.

许多场合需要从某些气体中脱除二氧化碳及其他酸性气体(如天然气纯化、工业废气处理、空气净化等等),由于成本低、易操作等优点,固体吸附剂为首选.经研究发现,胺功能化的介孔材料^[529,530]具有吸附量高、选择性好的特点优于传统的吸附剂.

9.7.3.3 汽车尾气处理等方面的应用

CuO, Fe₂O₃, Co₂O₃, CeO₂ 等过渡金属氧化物负载的非硅基介孔材料, 具有较传统氧化铝和氧化硅载体优异得多的贮氧和供氧能力, 在负载贵金属后, 可望在汽车尾气处理方面获得重要应用. 载 Fe³⁺ 或 Pt 交换后的 MCM-41 用作汽车尾气处理, 可以选择性催化 NO_x 的还原反应.

作为一种非硅基介孔材料, 有序介孔氧化锆材料有很好的发光性能, 同时又具备很好的催化作用. 而这种催化作用的温度可以明显地降低, 使起催化反应的温度下降到 200℃ 以下, 这在汽车行业里有非常重要应用. 在温度比较低时, 催化剂还没有发生化学作用, 使用介孔氧化锆材料可能减少汽车尾气的污染.

9.7.3.4 水质净化

目前生活用水广泛应用的氯消毒工艺虽然杀死了各种病菌, 但又产生了三氯甲烷、四氯化碳、氯乙酸等一系列有毒有机物, 其严重的“三致”效应(致癌、致畸形、致突变)已引起了国际科学界和医学界的普遍关注. 通过在有序介孔材料的孔道内壁上接枝 γ -氯丙基三甲氧基硅烷, 得到功能化的介孔材料 CPS-HMS, 该功能性介孔分子筛去除水中微量的三氯甲烷等效果显著, 去除率高达 97%. 经其处理过的水体中三氯甲烷等浓度低于国标, 甚至低于饮用水标准.

MCM-41 的孔道内表面引入含硫端基的有机化合物后, 可以用作吸附剂处理废水中的重金属离子(如 Hg, Ag, Cr, Pb, Ba, Zn 等). 在介孔材料 MCM-41 表面自组装 3-巯基丙基三甲氧基硅烷后对水体中重金属离子具有良好吸附作用^[531]. 吸附实验表明, 巯基功能膜材料对水体中的 Pb²⁺, Hg²⁺ 具有良好的吸附能力, 吸附饱和容量分别可达 135.76 和 148.20 mg/g. 重金属 Pb²⁺, Hg²⁺, Cd²⁺ 在功能膜材料上的吸附作用符合 Langmuir 型吸附等温线. 中国科学院上海硅酸盐研究所施剑林研究员^[532]发现孔道内装载了硫脲的介孔复合材料, 对有害重金属离子(Hg)有远高于传统材料的吸附量, 并有十分明显的吸附选择性. 采用经中性模板途径合成介孔材料 HMS, 进而在其孔道内壁上采用真空加热分解的方法制备出载银介孔材料 HMS(Ag). 以大肠杆菌为研究对象, HMS(Ag) 具有较大的孔径和比表面, 并且在水中稳定性好, 对大肠杆菌具有较好的灭菌功能^[533].

采用溶胶-凝胶法在介孔材料上制备无机 TiO₂ 功能膜^[534], 经其净化后的水体 Pb < 0.005 mg/L, 优于国标(0.05mg/L)一个数量级. 选择性实验表明, 介孔材料功能膜在干扰离子存在的情况下, 对水中铅有较好的选择吸附性, 吸附容量不会发生明显变化.

9.7.4 在功能材料领域的应用

9.7.4.1 储能材料

有序介孔材料具有宽敞的孔道,可以在其孔道中原位制造出含碳或 Pd 等储能材料,增加这些储能材料的易处理性和表面积,使能量缓慢地释放出来,达到传递储能的效果.

9.7.4.2 在介孔中组装

介孔材料的特征是超大比表面积($>1000\text{m}^2/\text{g}$),孔排列高度规整,孔径尺寸在广泛范围内可调,表面有大量活性中心,易于进行表面修饰和改性.以介孔为主体,可组装多种客体材料,形成量子点、量子线,显示丰富的主体-客体效应.

利用纳米介孔材料规整排列的孔道作为“微反应器”和它的载体功能,合成出异质纳米微粒或量子线复合组装体系具有特别的优势.由于孔道尺寸的限制与规整作用而产生的小尺寸效应及量子尺寸效应,已观测到这类复合材料体系可显示出特殊的光学特性与电、磁性能,例如经过改性的介孔氧化锆材料显示出特殊的室温光致发光现象.这些都可为介孔及其复合材料体系在光学微器件、微传感器等领域开展应用研究探索,进行相应的开发.

9.7.4.3 功能材料在纳米孔材料中的组装

对比碳纳米管,氧化硅及非硅体系的介孔材料具有丰富的表面化学活性,利用介孔材料的有序孔道作为“微反应器”,在其中组装具有纳米尺度、均匀的“客体”材料,通过与介孔主体的相互作用而产生的主-客体效应,拓宽它们的应用领域.选用具有良好稳定性的介孔分子筛为主体材料,在其孔道中制备 Si, BN, SiC, AgI, AlN 等无机光电纳米材料以及 Ni, Cu, Co 等过渡金属巨磁阻材料.这些纳米孔材料结构稳定,其孔道形状单一并且均匀有序,是制备无机纳米材料的理想纳米反应器.一旦在其孔道中形成各种功能材料,由于纳米孔结构的限制,所形成的纳米材料不论其尺寸大小、形状、维数等都是均一的,这样可以制备出尺寸单一、形状可控、均匀性较高和有序性好的无机纳米材料,纳米材料的理化性能将得到显著的提高.组装的方法选用 CVD、电化学、前驱体等方法.目前,吉林大学的陈接胜教授在此研究领域已经取得了可喜的成果.

9.7.4.4 复合发光传感材料的研究

由于人们对于环境保护意识的不断增强,推动了用于环境监测的传感材料和器件研究的发展.有机/无机杂化是发展发光化学传感材料的有效途径.介孔材料是近年发展起来的一类非常优良的载体,在功能材料开发方面具有巨大的潜力.过

渡金属发光配合物的发光性质对所处的气氛具有一定的依赖性,将这些配合物组装到介孔材料孔道中有希望得到传感材料.

9.7.4.5 纳米半导体团簇粒子

中国科学院上海硅酸盐研究所严东生院士领导的研究小组^[535]用乙二醇基硅烷偶联剂对介孔进行表面改性,成功地在介孔内络合 Zn^{2+} , Cd^{2+} 等离子,经后处理即可形成 II-VI 族宽禁带 ZnO, ZnS 或 CdS 半导体团簇粒子组装于介孔孔道之中. 由于孔道的控制,纳米粒子尺寸均一,并产生了强烈的主-客体效应和量子尺寸效应,大幅度地增强了量子尺寸效应和荧光发射强度,在发光和光电子领域当有好的应用前景.

9.7.4.6 发光功能材料

介孔材料的光学应用已经有较详细的综述^[536]. 选择 $Eu(Phen)_4$ 为客体,介孔材料为主体,在无水乙醇中进行分子组装,制备出具有强发光性能的超分子纳米材料 MCM-41- $Eu(Phen)_4$. 严东生院士的研究小组^[537]成功地制备出热稳定性高于 $500^{\circ}C$,具有规则孔道的 ZrO_2 介孔材料. 发现它具有特殊的光致发光现象,在室温下发射紫光和蓝光.

9.7.4.7 低介电常数介孔氧化硅薄膜

具有低介电常数的薄膜^[538]可能被应用到新一代计算机芯片的制备.

9.7.5 近年来新进展

总结近年来介孔材料的研究工作,可归纳如下:

1. 强化研究了碱性条件下介孔材料的形成机理,尤其是原位跟踪分析方法的引入,对生成机理有了更深入的理解,合成理论的研究正走向系统化、理论化并逐步趋于成熟.
2. 开发了新的合成体系和合成路线,合成出来一些新结构和新材料,包括使用各种表面活性剂和其他模板剂.
3. 介孔材料的结构多样化,多数已知的溶致液晶结构都已经出现在合成的氧化硅介孔材料中,孔径也被扩展至很宽的范围.
4. 介孔材料的组成多样化,孔壁不只是硅和铝,现在已经包括元素周期表中的大部分元素;具体表现为:(1)介孔碳材料的出现;(2)在硅基介孔材料的基础上合成了含 Al, Ti, Fe, V, Zr, Mn, B, Sn, Cr, Nb, Ga, Mo 等骨架元素的杂原子介孔材料^[148];(3)成功地合成了 $AlPO-n$ 或 SAPO 型介孔材料;(4)金属氧化物介孔材料或结构的出现,如介孔 ZrO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , V_2O_5 , HfO_2 , Fe_2O_3 , SnO_2 ,

氧化锰和 WO_3 等;(5) 纯金属(如 Pt)的介孔材料的出现;(6)非氧化物骨架组成的介孔材料也有报道,如 CdS, 硫化锗, $\text{Ni}/[\text{Ge}_4\text{S}_{10}]^{4-}$ 等.

5. 杂化材料,孔壁的组成已经不局限于无机,包括有机以及功能团,并且这些有机基团不只是在表面,也可以在孔壁的内部.某些功能团已经达到由外界动态控制(如光致结构变化).

6. 基本实现了通过合成和外界条件对孔径、孔型的控制,包括动态由外界(如光)控制孔径.

7. 成功地直接合成了具有不同形态的介孔材料(包括薄膜、纤维、微球、单块等).

8. 应用开发在不同领域得到展开,特别是在催化方面,以及低介电常数材料等等.

我们欣喜地看到,已有的方法在不断改进,新的方法在不断被发现和采用.相信随着研究不断深入和对机理等了解的不断深化,必将有突破性的进展.通过合成优化或必要的处理,将介孔材料的已知的和潜在的应用开发出来,是摆在广大材料工作者面前的重大课题.

9.7.6 介孔材料研究面临的问题

在介孔材料研究领域,面临的挑战是来自生产实际的需要.现在最主要的问题是现有的材料还不能完全满足多数应用的具体要求,有序介孔材料目前尚未获得大规模的工业化应用.国内外都要求工业生产实现“绿色化”,介孔材料作为一种具有深远应用潜力的新型催化材料,可以预料它将在实现均相催化剂多相化的过程中起重要作用.但至少在目前,介孔材料要实现工业化作为催化剂和其他工业应用,在介孔材料的研究过程中,应考虑下列几个方面的内容:

(1) 虽在功能性材料、电磁性质及催化剂等方面取得了一些成果,但目前的研究大都还局限于制备及性能的讨论上,如何制备和研究功能(复合)材料的特异性能是当今面临的一大课题.

(2) 许多介孔材料和结构中的微结构(细节部分)还不够清楚,需要改进理论模型,开发更多更好更有效的原位分析鉴定手段来研究材料和生成机理,尤其是非硅体系.

(3) 更有效地控制有序多孔性材料(复合材料)的微观结构和宏观形态,不局限于传统的方法,有所突破,探索全新的合成途径,利用有机无机相间具有的强相互作用可实现复合材料结构与形态的微观调控,尤其是通过模板的作用,真正实现有序介孔单元体在微米或更大尺度上的组装控制;

(4) 在合成方面虽然取得了长足的进展和丰硕的成果,然而,还有许多值得研究和解决的问题,寻找廉价、低毒、简便、快速的合成方法以及回收模板剂等降低生

产成本的方法仍然是努力的目标;

(5) 通过介孔材料的修饰和改性或其他合成方法,强化无机孔壁的结构,提高有序度,增加厚度,改善水热稳定性,增强材料的机械强度;

(6) 增大孔径,并使孔结构和孔分布更加可以控制,尤其是那些有应用价值的掺杂材料、杂化材料、非硅材料等等;

(7) 与微孔沸石分子筛和均相催化剂相比,介孔材料的催化活性(酸性等)尚需继续提高;

(8) 非氧化硅基材料的合成、结构、稳定性等还不够清楚和详细,需要努力完善;

(9) 进一步研究介孔材料结构与性能的关系,研究各种介孔材料具体的特殊性能,从而把介孔材料作为一种功能型器件运用于具体场合开辟道路;

(10) 发现更多的介孔材料得应用领域,真正发挥介孔和大孔的独特作用,在重要的应用中使之成为不可替代的材料.

9.7.7 结语

介孔材料的优良而广泛的应用性能是使其得以迅速发展的巨大推动力.从介孔材料的应用角度出发,如何有效地改善其结构和性能,功能化、大孔径、多维孔道结构分子筛的合成是分子筛合成的重要发展方向,将纳米技术等新技术应用到介孔材料领域中,开发研究介孔材料的新功能和新应用.

由于介孔材料在分离提纯、生物材料、化学工业、催化、信息通信、环境、能源、新型组装材料(或作为纳米反应器制备具有特殊光、电、磁等性能的新型纳米材料等)等领域具有种种潜在的用途,尤其是介孔和大孔材料在生物科学,如蛋白质固定分离、生物芯片、生物传感器、药物的包埋和控释等方面具有广阔的应用前景.可望得到更多更优异的实用品种,以满足更高更广泛的需要.完全有理由相信,随着研究工作的进一步深入,根据实际需要人们将能设计并合成出更多性能优异的介孔材料,介孔材料将在 21 世纪材料科学的发展中发挥重要的作用.

参 考 文 献

- [1] Kresge C T, Leonowicz ME, Roth W J et al. Ordered Mesoporous Molecular-Sieves Synthesized by a Liquid-Crystal Template Mechanism, *Nature*. 1992, 359:710~712
- [2] Beck J S, Vartuli J C, Roth W J et al. A New Family of Mesoporous Molecular-Sieves Prepared with Liquid-Crystal Templates, *J Am Chem Soc*. 1992, 114:10834~10843
- [3] Monnier A, Schuth F, Huo Q et al. Cooperative Formation of Inorganic-Organic Interfaces in the Synthesis of Silicate Mesostructures, *Science*. 1993, 261:1299~1303
- [4] Zhao D Y, Feng J L, Huo Q S et al. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores, *Science*. 1998, 279:548~552

- [5] Huo Q S, Margolese D I, Ciesla U et al. Generalized Synthesis of Periodic Surfactant Inorganic Composite Materials, *Nature*. 1994, 368: 317~321
- [6] Tanev P T, Chibwe M, Pinnavaia T J. Titanium-Containing Mesoporous Molecular-Sieves for Catalytic-Oxidation of Aromatic-Compounds, *Nature*. 1994, 368: 321~323
- [7] Tanev P T, Pinnavaia T J. A Neutral Templating Route to Mesoporous Molecular-Sieves, *Science*. 1995, 267: 865~867
- [8] Huo Q S, Margolese D I, Ciesla U et al. Organization of Organic-Molecules with Inorganic Molecular-Species into Nanocomposite Biphase Arrays, *Chem Mater*. 1994, 6:1176~1191
- [9] Chen C Y, Li H X, Davis ME. Studies on mesoporous materials. I. Synthesis and characterization of MCM-41, *Microporous Mater*. 1993, 2: 17~26
- [10] Bagshaw S A, Prouzet E, Pinnavaia TJ. Templating of Mesoporous Molecular-Sieves by Nonionic Polyethylene Oxide Surfactants, *Science*. 1995, 269: 1242~1244
- [11] Zhao D Y, Huo Q S, Feng J L et al. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures, *J Am Chem Soc*. 1998, 120: 6024~6036
- [12] Huo Q S, Margolese D I, Stucky G D. Surfactant control of phases in the synthesis of mesoporous silica-based materials, *Chem Mater*. 1996, 8: 1147~1160
- [13] Maschmeyer T, Rey F, Sankar G et al. Heterogeneous Catalysts Obtained by Grafting Metallocene Complexes onto Mesoporous Silica, *Nature*. 1995, 378:159~162
- [14] Inagaki S, Fukushima Y, Kuroda K. Synthesis of Highly Ordered Mesoporous Materials from a Layered Polysilicate, *J Chem Soc Chem Commun*. 1993: 680~682
- [15] Corma A, Navarro M T, Pariente J P. Synthesis of an Ultralarge Pore Titanium Silicate Isomorphous to MCM-41 and Its Application as a Catalyst for Selective Oxidation of Hydrocarbons, *J Chem Soc-Chem Commun*. 1994: 147~148
- [16] Yanagisawa T, Shimizu T, Kuroda K et al. The Preparation of Alkyltrimethylammonium-Kanemite Complexes and Their Conversion to Microporous Materials, *Bull Chem Soc Jpn*. 1990, 63: 988~992
- [17] Attard G S, Glyde J C, Goltner C G. Liquid-Crystalline Phases as Templates for the Synthesis of Mesoporous Silica, *Nature*. 1995, 378: 366~368
- [18] Firouzi A, Kumar D, Bull L M et al. Cooperative Organization of Inorganic-Surfactant and Biomimetic Assemblies, *Science*. 1995, 267:1138~1143
- [19] Feng X, Fryxell G E, Wang L Q et al. Functionalized monolayers on ordered mesoporous supports, *Science*. 1997, 276: 923~926
- [20] Chen C Y, Burkette S L, Li H X et al. Studies on mesoporous materials. II. Synthesis mechanism of MCM-41, *Microporous Mater*. 1993, 2: 27~34
- [21] Corma A, Fornes V, Navarro M T et al. Acidity and Stability of MCM-41 Crystalline Aluminosilicates, *J Catal*. 1994, 148: 569~574
- [22] Wu C G, Bein T. Conducting Polyaniline Filaments in a Mesoporous Channel Host, *Science*. 1994, 264: 1757~1759
- [23] Antonelli D M, Yin J Y. Synthesis of Hexagonally Packed Mesoporous TiO₂ by a Modified Sol-Gel Method, *Angew Chem Int Ed. Engl*. 1995, 34:2014~2017
- [24] Aksay I A, Trau M, Manne S et al. Biomimetic pathways for assembling inorganic thin films, *Science*.

- 1996, 273: 892~898
- [25] Lu Y F, Ganguli R, Drewien C A et al. Continuous formation of supported cubic and hexagonal mesoporous films by sol gel dip-coating, *Nature*. 1997, 389: 364~368
- [26] Yang H, Kuperman A, Coombs N et al. Synthesis of oriented films of mesoporous silica on mica, *Nature*. 1996, 379: 703~705
- [27] Reddy K M, Moudrakovski I, Sayari A. Synthesis of Mesoporous Vanadium Silicate Molecular-Sieves, *J Chem Soc Chem Commun*. 1994:1059~1060
- [28] Yang P D, Zhao D Y, Margolese D I et al. Generalized syntheses of large-pore mesoporous metal oxides with semicrystalline frameworks, *Nature*. 1998, 396:152~155
- [29] Imhof A, Pine D J. Ordered macroporous materials by emulsion templating, *Nature*. 1997, 389: 948~951
- [30] Yang H, Coombs N, Sokolov I et al. Free-standing and oriented mesoporous silica films grown at the air-water interface, *Nature*. 1996, 381:589~592
- [31] Antonelli D M, Ying J Y. Synthesis of a stable hexagonally packed mesoporous niobium oxide molecular sieve through a novel ligand-assisted templating mechanism, *Angew Chem Int Edit Engl*. 1996, 35: 426~430
- [32] Schacht S, Huo Q et al. Oil-water interface templating of mesoporous macroscale structures, *Science*. 1996, 273: 768~771
- [33] Luan Z H, Cheng C F, Zhou W Z et al. Mesopore Molecular-Sieve MCM-41 Containing Framework Aluminum, *J Phys Chem*. 1995, 99:1018~1024
- [34] Vartuli J C, Schmitt K D, Kresge C T et al. Effect of Surfactant Silica Molar Ratios on the Formation of Mesoporous Molecular-Sieves-Inorganic Mimicry of Surfactant Liquid-Crystal Phases and Mechanistic Implications, *Chem Mater*. 1994, 6: 2317~2326
- [35] Yang H, Coombs N, Ozin G A. Morphogenesis of shapes and surface patterns in mesoporous silica, *Nature*. 1997, 386: 692~695
- [36] Braun P V, Osenar P, Stupp S I. Semiconducting superlattices templated by molecular assemblies, *Nature*. 1996, 380: 325~328
- [37] Velev O D, Jede T A, Lobo RF et al. Porous silica via colloidal crystallization, *Nature*. 1997, 389:447~448
- [38] Kruk M, Jaroniec M, Sayari A. Application of large pore MCM-41 molecular sieves to improve pore size analysis using nitrogen adsorption measurements, *Langmuir*. 1997, 13:6267~6273
- [39] Blasco T, Corma A, Navarro M T et al. Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity of Ti-MCM-41 Structures, *J Catal*. 1995, 156:65~74
- [40] Stupp S I, Braun P V. Molecular manipulation of microstructures: Biomaterials, ceramics, and semiconductors, *Science*. 1997, 277:1242~1248
- [41] Branton P J, Hall P G, Sing K S W. Physisorption of Nitrogen and Oxygen by MCM-41, a Model Mesoporous Adsorbent, *J Chem Soc Chem Commun*. 1993: 1257~1258
- [42] Tanev P T, Pinnavaia T J. Mesoporous silica molecular sieves prepared by ionic and neutral surfactant templating: A comparison of physical properties, *Chem Mater*. 1996, 8: 2068~2079
- [43] Begshaw S A, Pinnavaia T J. Mesoporous alumina molecular sieves, *Angew Chem Int Ed. Engl*. 1996, 35: 1102~1105
- [44] Xia Y N, Gates B, Yin Y D et al. Monodispersed colloidal spheres: Old materials with new applications, *Adv Mater*. 2000, 12: 693~713
- [45] Oliver S, Kuperman A, Coombs N et al. Lamellar Aluminophosphates with Surface Patterns That Mimic Di-

- atom and Radiolarian Microskeletons, *Nature*. 1995, 378:47~50
- [46] Mercier L, Pinnavaia T J. Access in mesoporous materials: Advantages of a uniform pore structure in the design of a heavy metal ion adsorbent for environmental remediation, *Adv Mater*. 1997, 9: 500
- [47] Huo Q S, Leon R, Petroff P M et al. Mesostructure Design with Gemini Surfactants-Supercage Formation in a 3-Dimensional Hexagonal Array, *Science*. 1995, 268: 1324~1327
- [48] Antonelli D M, Ying J Y. Synthesis and characterization of hexagonally packed mesoporous tantalum oxide molecular sieves, *Chem Mater*. 1996, 8: 874~881
- [49] Beck J S, Vartuli J C, Kennedy G J et al. Molecular or Supramolecular Templating-Defining the Role of Surfactant Chemistry in the Formation of Microporous and Mesoporous Molecular-Sieves, *Chem Mater*. 1994, 6: 1816~1821
- [50] Yang P D, Deng T, Zhao D Y et al. Hierarchically ordered oxides, *Science*. 1998, 282:2244~2246
- [51] Tian Z R, Tong W, Wang J Y et al. Manganese oxide mesoporous structures: Mixed-valent semiconducting catalysts, *Science*. 1997, 276:926~930
- [52] Zhao D, Yang P, Melosh N et al. Continuous mesoporous silica films with highly ordered large pore structures, *Adv Mater*. 1998, 10:1380
- [53] Ciesla U, Schacht S, Stucky G D et al. Formation of a porous zirconium oxo phosphate with a high surface area by a surfactant-assisted synthesis, *Angew Chem Int Edit Engl*. 1996, 35:541~543
- [54] Burkett S L, Sims S D, Mann S. Synthesis of hybrid inorganic-organic mesoporous silica by co-condensation of siloxane and organosiloxane precursors, *Chem Commun*. 1996: 1367~1368
- [55] Tanev P T, Pinnavaia T J. Biomimetic templating of porous lamellar silicas by vesicular surfactant assemblies, *Science*. 1996, 271:1267~1269
- [56] Wu C G, Bein T. Conducting Carbon Wires in Ordered, Nanometer-Sized Channels, *Science*. 1994, 266: 1013~1015
- [57] Ryoo R, Kim J M, Ko C H et al. Disordered molecular sieve with branched mesoporous channel network, *J Phys Chem*. 1996, 100: 17718~17721
- [58] Asefa T, MacLachan M J, Coombs N et al. Periodic mesoporous organosilicas with organic groups inside the channel walls, *Nature*. 1999, 402: 867~871
- [59] Inagaki S, Koiwai A, Suzuki N et al. Syntheses of highly ordered mesoporous materials, FSM-16, derived from kanemite, *Bull Chem Soc Jpn*. 1996, 69: 1449~1457
- [60] Corma A, Martinez A, Martinezsoria V et al. Hydrocracking of Vacuum Gas-Oil on the Novel Mesoporous MCM-41 Aluminosilicate Catalyst, *J Catal*. 1995, 153: 25~31
- [61] Jenekhe S A, Chen X L. Self-assembly of ordered microporous materials from rod-coil block copolymers, *Science*. 1999, 283: 372~375
- [62] Branton P J, Hall P G, Sing K S W et al. Physisorption of Argon, Nitrogen and Oxygen by MCM-41, a Model Mesoporous Adsorbent, *J Chem Soc Faraday Trans*. 1994, 90: 2965~2967
- [63] Chen C Y, Xiao S Q, Davis M E. Studies on Ordered Mesoporous Materials. 3. Comparison of MCM-41 to Mesoporous Materials Derived from Kanemite, *Microporous Mater*. 1995, 4: 1~20
- [64] Inagaki S, Guan S, Fukushima Y et al. Novel mesoporous materials with a uniform distribution of organic groups and inorganic oxide in their frameworks, *J Am Chem Soc*. 1999, 121: 9611~9614
- [65] Davis S A, Burkett S L, Mendelson N H et al. Bacterial templating of ordered macrostructures in silica and silica-surfactant mesophases, *Nature*. 1997, 385: 420~423

- [66] Kim J M, Kwak J H, Jun S et al. Ion-Exchange and Thermal-Stability of MCM-41, *J Phys Chem.* 1995, 99: 16742~16747
- [67] Zhang W H, Froba M, Wang J L et al. Mesoporous titanosilicate molecular sieves prepared at ambient temperature by electrostatic ($S^+ I^-$, $S^+ X^- I^+$) and neutral ($S^0 I^0$) assembly pathways: A comparison of physical properties and catalytic activity for peroxide oxidations, *J Am Chem Soc.* 1996, 118: 9164~9171
- [68] Antonelli D M, Nakahira A, Ying J Y. Ligand-assisted liquid crystal templating in mesoporous niobium oxide molecular sieves, *Inorg Chem.* 1996, 35: 3126~3136
- [69] Kruk M, Jaroniec M, Sayari A. Adsorption study of surface and structural properties of MCM-41 materials of different pore sizes, *J Phys Chem B.* 1997, 101:583~589
- [70] Zhao D Y, Goldfarb D. Synthesis of Mesoporous Manganosilicates-Mn-MCM-41, Mn-MCM-48 and Mn-MCM-L, *J Chem Soc Chem Commun.* 1995: 875~876
- [71] Johnson S A, Ollivier P J, Mallouk T E. Ordered mesoporous polymers of tunable pore size from colloidal silica templates, *Science.* 1999, 283: 963~965
- [72] Huo Q S, Feng J L, Schuth F et al. Preparation of hard mesoporous silica spheres, *Chem Mat.* 1997, 9: 14
- [73] Ravikovitch P I, Odomehnaill S C, Neimark A V et al. Capillary hysteresis in nanopores: Theoretical and experimental studies of nitrogen adsorption on MCM-41, *Langmuir.* 1995, 11: 4765~4772
- [74] Ryoo R, Kim J M. Structural Order in MCM-41 Controlled by Shifting Silicate Polymerization Equilibrium, *J Chem Soc Chem Commun.* 1995: 711~712
- [75] Prouzet E, Pinnavaia T J. Assembly of mesoporous molecular sieves containing wormhole motifs by a nonionic surfactant pathway: Control of pore size by synthesis temperature, *Angew Chem Int Ed. Engl.* 1997, 36: 516~518
- [76] Templin M, Franck A, DuChesne A et al. Organically modified aluminosilicate mesostructures from block copolymer phases, *Science.* 1997, 278: 1795~1798
- [77] Holland B T, Blanford C F, Do T et al. Synthesis of highly ordered, three-dimensional, macroporous structures of amorphous or crystalline inorganic oxides, phosphates, and hybrid composites, *Chem Mater.* 1999, 11: 795~805
- [78] Holland B T, Blanford C F, Stein A. Synthesis of macroporous minerals with highly ordered three-dimensional arrays of spheroidal voids, *Science.* 1998, 281: 538~540
- [79] Attard G S, Bartlett P N, Coleman N R B et al. Mesoporous platinum films from lyotropic liquid crystalline phases, *Science.* 1997, 278: 838~840
- [80] Walsh D, Mann S. Fabrication of Hollow Porous Shells of Calcium-Carbonate from Self-Organizing Media, *Nature.* 1995, 377: 320~323
- [81] Lin H P, Mou C Y. Tubules-within-a-tubule hierarchical order of mesoporous molecular sieves in MCM-41, *Science.* 1996, 273: 765~768
- [82] Vaudry F, Khodabandeh S, Davis M E. Synthesis of pure alumina mesoporous materials, *Chem Mater.* 1996, 8: 1451~1464
- [83] Morey M, Davidson A, Eckert H et al. Pseudotetrahedral $O3/2V=0$ centers immobilized on the walls of a mesoporous, cubic MCM-48 support: Preparation, characterization, and reactivity toward water as investigated by V-51 NMR and UV-vis spectroscopies, *Chem Mater.* 1996, 8: 486~492
- [84] Yang P D, Zhao D Y, Margolese D I et al. Block copolymer templating syntheses of mesoporous metal oxides with large ordering lengths and semicrystalline framework, *Chem Mater.* 1999, 11: 2813~2826

- [85] Arends I, Sheldon R A, Wallau M et al. Oxidative transformations of organic compounds mediated by redox molecular sieves, *Angew Chem Int Ed Engl.* 1997, 36: 1144~1163
- [86] Ciesla U, Demuth D, Leon R et al. Surfactant Controlled Preparation of Mesoporous Transition-Metal Oxide Compounds, *J Chem Soc Chem Commun.* 1994: 1387~1388
- [87] Lim M H, Blanford C F, Stein A. Synthesis of ordered microporous silicates with organosulfur surface groups and their applications as solid acid catalysts, *Chem Mater.* 1998, 10: 467
- [88] Goltner C G, Antonietti M. Mesoporous materials by templating of liquid crystalline phases, *Adv Mater.* 1997, 9: 431
- [89] Fowler C E, Burkett S L, Mann S. Synthesis and characterization of ordered organo-silica-surfactant mesophases with functionalized MCM-41-type architecture, *Chem Commun.* 1997: 1769~1770
- [90] Lim M H, Blanford C F, Stein A. Synthesis and characterization of a reactive vinyl-functionalized MCM-41: Probing the internal pore structure by a bromination reaction, *J Am Chem Soc.* 1997, 119: 4090~4091
- [91] Dutoit D C M, Schneider M, Baiker A. Titania-Silica Mixed Oxides. I. Influence of Sol-Gel and Drying Conditions on Structural-Properties, *J Catal.* 1995, 153: 165~176
- [92] Coustel N, Drenzo F, Fajula F. Improved Stability of MCM-41 through Textural Control, *J Chem Soc Chem Commun.* 1994: 967~968
- [93] Melde B J, Holland B T, Blanford C F et al. Mesoporous sieves with unified hybrid inorganic/organic frameworks, *Chem Mater.* 1999, 11: 3302~3308
- [94] Trau M, Yao N, Kim E et al. Microscopic patterning of orientated mesoscopic silica through guided growth, *Nature.* 1997, 390:674~676
- [95] Macquarrie D J. Direct preparation of organically modified MCM-type materials. Preparation and characterization of aminopropyl-MCM and 2-cyanoethyl-MCM, *Chem Commun.* 1996: 1961~1962
- [96] Yang P D, Wirnsberger G, Huang H C et al. Mirrorless lasing from mesostructured waveguides patterned by soft lithography, *Science.* 2000, 287: 465~467
- [97] Sayari A, Liu P, Kruk M et al. Characterization of large pore MCM-41 molecular sieves obtained via hydrothermal restructuring, *Chem Mater.* 1997, 9:2499~2506
- [98] Zhao X S, Lu G Q, Whittaker A K et al. Comprehensive study of surface chemistry of MCM-41 using Si-29 CP/MAS NMR, FTIR, pyridine-TPD, and TGA, *J Phys Chem B.* 1997, 101: 6525~6531
- [99] Kozhevnikov I V, Sinnema A, Jansen R J J et al. New Acid Catalyst Comprising Heteropoly Acid on a Mesoporous Molecular-Sieve MCM-41, *Catal Lett.* 1995, 30: 241~252
- [100] Huo Q S, Zhao D Y, Feng J L et al. Room temperature growth of mesoporous silica fibers: A new high-surface-area optical waveguide, *Adv Mater.* 1997, 9: 974
- [101] Ravikovitch P I, Wei D, Chueh W T et al. Evaluation of pore structure parameters of MCM-41 catalyst supports and catalysts by means of nitrogen and argon adsorption, *J Phys Chem B.* 1997, 101:3671~3679
- [102] Wu C G, Bein T. Polyaniline Wires in Oxidant-Containing Mesoporous Channel Hosts, *Chem Mater.* 1994, 6: 1109~1112
- [103] Ryoo R, Jun S. Improvement of hydrothermal stability of MCM-41 using salt effects during the crystallization process, *J Phys Chem B.* 1997, 101: 317~320
- [104] Khushalani D, Kuperman A, Ozin G A et al. Metamorphic Materials-Restructuring Siliceous Mesoporous Materials, *Adv Mater.* 1995, 7:842
- [105] Han Y J, Kim J M, Stucky G D. Preparation of noble metal nanowires using hexagonal mesoporous silica

- SBA-15, *Chem Mater.* 2000, 12:2068~2069
- [106] Corma A. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis, *Chem Rev.* 1997, 97: 2373~2419
- [107] Ying J Y, Mehnert C P, Wong M S. Synthesis and applications of supramolecular-templated mesoporous materials, *Angew Chem Int Ed.* 1999, 38:56~77
- [108] Sayari A. Catalysis by crystalline mesoporous molecular sieves, *Chem Mater.* 1996, 8: 1840~1852
- [109] Raman N K, Anderson M T, Brinker C J. Template-based approaches to the preparation of amorphous, nanoporous silicas, *Chem Mater.* 1996, 8: 1682~1701
- [110] Moller K, Bein T. Inclusion chemistry in periodic mesoporous hosts, *Chem Mater.* 1998, 10: 2950~2963
- [111] Martin C R. Membrane-based synthesis of nanomaterials, *Chem Mater.* 1996, 8: 1739~1746
- [112] Gleiter H: Nanostructured materials. Basic concepts and microstructure, *Acta Mater.* 2000, 48: 1~29
- [113] Ciesla U, Schuth F. Ordered mesoporous materials, *Microporous Mesoporous Mater.* 1999, 27: 131~149
- [114] Zhao X S, Lu G Q M, Millar G J. Advances in mesoporous molecular sieve MCM-41, *Ind Eng Chem Res.* 1996, 35:2075~2090
- [115] Barton T J, Bull L M, Klemperer W G et al. Tailored porous materials, *Chem Mater.* 1999, 11:2633~2656
- [116] Stein A, Melde B J, Schrodin R C. Hybrid inorganic-organic mesoporous silicates-Nanoscopic reactors coming of age, *Adv Mater.* 2000, 12: 1403~1419
- [117] Mann S, Burkett S L, Davis S A et al. Sol-gel synthesis of organized matter, *Chem Mater.* 1997, 9:2300~2310
- [118] Beck J S, Vartuli J C. Recent advances in the synthesis, characterization and applications of mesoporous molecular sieves, *Curr Opin Solid State Mat Sci.* 1996, 1: 76~87
- [119] Sayari A, Liu P. Non-silica periodic mesostructured materials: recent progress, *Microporous Mater.* 1997, 12:149~177
- [120] Clark J H, Macquarrie D J. Catalysis of liquid phase organic reactions using chemically modified mesoporous inorganic solids, *Chem Commun.* 1998:853~860
- [121] Behrens P. Voids in variable chemical surroundings: Mesoporous metal oxides, *Angew Chem Int Edit Engl.* 1996, 35:515~518
- [122] Biz S, Occelli M L. Synthesis and characterization of mesostructured materials, *Catal Rev-Sci Eng.* 1998, 40:329~407
- [123] Behrens P, Stucky G D. Ordered Molecular Arrays as Templates-a New Approach to the Synthesis of Mesoporous Materials, *Angew Chem Int Ed. Engl.* 1993, 32:696~699
- [124] Behrens P. Mesoporous Inorganic Solids, *Adv Mater.* 1993, 5:127~132
- [125] Sanchez C, Soler-Illia G, Ribot F et al. Designed hybrid organic-inorganic nanocomposites from functional nanobuilding blocks, *Chem Mater.* 2001, 13:3061~3083
- [126] Stucky G D, Huo Q S, Firouzi A et al. Directed synthesis of organic/inorganic composite structures, *Progress in Zeolite and Microporous Materials*, 1997. 3~28
- [127] Schuth F. Non-siliceous mesostructured and mesoporous materials, *Chem Mater.* 2001, 13:3184~3195
- [128] Ferey G. Microporous solids: From organically templated inorganic skeletons to hybrid frameworks... ecumenism in chemistry, *Chem Mater.* 2001, 13:3084~3098
- [129] Langley P J, Hulliger J. Nanoporous and mesoporous organic structures: new openings for materials re-

- search, *Chem Soc Rev.* 1999, 28:279~291
- [130] Huczko A. Template-based synthesis of nanomaterials, *Appl Phys A-Mater Sci Process.* 2000, 70:365~376
- [131] Kruk M, Jaroniec M. Gas adsorption characterization of ordered organic-inorganic nanocomposite materials, *Chem Mater.* 2001, 13:3169~3183
- [132] Davis ME. Ordered porous materials for emerging applications, *Nature.* 2002, 417:813~821
- [133] Sayari A, Hamoudi S. Periodic mesoporous silica-based organic-Inorganic nanocomposite materials, *Chem Mater.* 2001, 13:3151~3168
- [134] Schuth F, Schmidt W. Microporous and mesoporous materials, *Adv Mater.* 2002, 14: 629~638
- [135] Raimondi M E, Seddon J M. Liquid crystal templating of porous materials, *Liq Cryst.* 1999, 26: 305~339
- [136] On DT, Desplantier Giscard D, Danumah C et al. Perspectives in catalytic applications of mesostructured materials, *Appl Catal A Gen.* 2001, 222: 299--357
- [137] Schulz-Ekloff G, Wohrle D, van Duffel B et al. Chromophores in porous silicas and minerals: preparation and optical properties, *Microporous Mesoporous Mater.* 2002, 51:91~138
- [138] Ying J Y, Sun T. Research needs assessment on nanostructured catalysts, *J Electroceram.* 1997, 1:219~238
- [139] Soler-illia G J D, Sanchez C, Lebeau B et al. Chemical strategies to design textured materials: From microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures, *Chem Rev.* 2002, 102:4093~4138
- [140] 王连洲, 施剑林, 禹剑等. 介孔氧化硅材料的研究进展, *无机材料学报.* 1999, 14:333~342
- [141] Anwender R. SOMC@PMS. Surface organometallic chemistry at periodic mesoporous silica, *Chem Mater.* 2001, 13:4419~4438
- [142] Gin D L, Gu W Q, Pindzola B A et al. Polymerized lyotropic liquid crystal assemblies for materials applications, *Accounts Chem Res.* 2001, 34:973~980
- [143] Price P M, Clark J H, Macquarrie D J. Modified silicas for clean technology, *J Chem Soc Dalton Trans.* 2000: 101~110
- [144] Patarin J, Lebeau B, Zana R. Recent advances in the formation mechanisms of organized mesoporous materials, *Curr Opin Colloid Interface Sci.* 2002, 7:107~115
- [145] Morey M S, Davidson A, Stucky G D. Silica-based, cubic mesostructures: Synthesis, characterization and relevance for catalysis, *J Porous Mater.* 1998, 5:195~204
- [146] Stein A, Schroden R C. Colloidal crystal templating of three-dimensionally ordered macroporous solids: materials for photonics and beyond, *Curr Opin Solid State Mat Sci.* 2001, 5:553~564
- [147] Leontidis E. Hofmeister anion effects on surfactant self-assembly and the formation of mesoporous solids, *Curr Opin Colloid Interface Sci.* 2002, 7:81~91
- [148] 陈逢喜, 黄茜丹, 李全芝. 中孔分子筛研究进展, *科学通报.* 1999, 44:1905
- [149] 何静, 李峰, 段雪等. 新型中孔分子筛-MCM-41 的合成及表征, *化学通报.* 1999: 28~35
- [150] 袁志庆, 慎炼, 刘华彦等. 中孔硅基分子筛的催化应用研究进展, *化工生产与技术.* 2001, 34:35~38
- [151] 张兆荣, 索继栓, 张小明等. 介孔硅基分子筛研究新进展, *化学进展.* 1999: 11~20
- [152] Polarz S, Antonietti M. Porous materials via nanocasting procedures: innovative materials and learning about soft-matter organization, *Chem Commun.* 2002: 2593--2604
- [153] Lin H P, Mou C Y. Structural and morphological control of cationic surfactant-templated mesoporous silica,

Accounts Chem Res. 2002, 35:927~935

- [154] 逢杰斌, 丘坤元, Wei Yen. 中孔材料的研究进展 I: 合成, 无机材料学报. 2002, 17: 407~414
- [155] 逢杰斌, 丘坤元, Wei Yen. 中孔材料的研究进展 II: 应用, 无机材料学报. 2002, 17: 665~671
- [156] Wight AP, Davis ME. Design and preparation of organic-inorganic hybrid catalysts, Chem Rev. 2002, 102: 3589~3613
- [157] Davidson A. Modifying the walls of mesoporous silicas prepared by supramolecular-templating, Curr Opin Colloid Interface Sci. 2002, 7: 92~106
- [158] De Vos D E, Dams M, Sels B F et al. Ordered mesoporous and microporous molecular sieves functionalized with transition metal complexes as catalysts for selective organic transformations, Chem Rev. 2002, 102: 3615~3640
- [159] Zhang L Z, Peng C. Recent advances in the study of the optical and electronic properties of organic-inorganic nanocomposite materials, Chin J Inorg Chem. 2003, 19:7~14
- [160] Liebau F. Ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts: definitions of terms, formula notation, and systematic classification, Microporous Mesoporous Mater. 2003, 58:15~72
- [161] Hamley I W. Nanotechnology with soft materials, Angew Chem Int Ed. 2003, 42:1692~1712
- [162] Linssen T, Cassiers K, Cool P et al. Mesoporous templated silicates: an overview of their synthesis, catalytic activation and evaluation of the stability, Adv Colloid Interface Sci. 2003, 103:121~147
- [163] Reddy E P, Davydov L, Smirniotis P. TiO₂-loaded zeolites and mesoporous materials in the sonophotocatalytic decomposition of aqueous organic pollutants: the role of the support, Appl Catal B Environ. 2003, 42:1~11
- [164] 肖丰收, 韩宇, 裘式纯. 介孔分子筛的酸性和水热稳定性, 高等学校化学学报. 2002, 23: 1847~1853
- [165] 韩宇, 肖丰收. 由沸石纳米粒子自组装制备具有高催化活性中心和水热稳定的新型介孔分子筛材料, 催化学报. 2003, 24:149~158
- [166] Polarz S, Smarsly B. Nanoporous materials, J Nanosci Nanotechnol. 2002, 2:581~612
- [167] Yang C M, Chao K J. Functionalization of molecularly templated mesoporous silica, J Chin Chem Soc. 2002, 49:883~893
- [168] Bao J C, Xu Z. Template synthesis of ordered nano-system and their applications, Chin J Inorg Chem. 2002, 18:965~975
- [169] Stein A. Advances in microporous and mesoporous solids-Highlights of recent progress, Adv Mater. 2003, 15:763~775
- [170] Soler-Illia G, Crepaldi EL, Grosso D et al. Block copolymer-templated mesoporous oxides, Curr Opin Colloid Interface Sci. 2003, 8:109~126
- [171] Forster S. Amphiphilic block copolymers for templating applications, Colloid Chemistry 1, Top Curr Chem. 2003, 226:1~28
- [172] Goltner-Spickermann C. Nanocasting of lyotropic liquid crystal phases for metals and ceramics, Colloid Chemistry 1, Top Curr Chem. 2003, 226:29~54
- [173] Bronstein L M. Nanoparticles made in mesoporous solids, Colloid Chemistry 1, Top Curr Chem. 2003, 226:55~89
- [174] Caruso R A. Nanocasting and nanocoating, Colloid Chemistry 1, Top Curr Chem. 2003, 226:91~118
- [175] Gabriel J C P, Davidson P. Mineral liquid crystals from self-assembly of anisotropic nanosystems, Colloid Chemistry 1, Top Curr Chem. 2003, 226: 119~172

- [176] Palmqvist A E C; Synthesis of ordered mesoporous materials using surfactant liquid crystals or micellar solutions, *Curr Opin Colloid Interface Sci.* 2003, 8:145~155
- [177] Yan J N, Shi J L, Chen H R et al. Catalytic applied prospect of mesoporous materials, *无机材料学报*. 2003, 18:725~730
- [178] DiRenzo F, Cambon H, Dutartre R. A 28-year-old synthesis of micelle-templated mesoporous silica, *Microporous Mater.* 1997, 10:283~286
- [179] 徐如人. *科学*. 1998, 50: 12~15
- [180] 张立德. *纳米材料*. 北京: 化学工业出版社, 2000
- [181] 严东生, 冯端(主编). *材料新星纳米材料科学*. 长沙: 湖南科学技术出版社, 1997
- [182] 张立德, 牟季美. *纳米材料科学*. 沈阳: 辽宁科技出版社, 1994
- [183] 徐光宪. 21世纪化学的内涵、四大难题和突破口, *科学通报*. 2001, 46: 2086~2091
- [184] 北京大学化学科学译丛. *超分子化学——概念和展望*. 北京: 北京大学出版社, 2002
- [185] 晏华. *超分子液晶*. 北京: 科学出版社, 2000
- [186] Muthukumar M, Ober C K, Thomas E L. Competing interactions and levels of ordering in self-organizing polymeric materials, *Science*. 1997, 277:1225~1232
- [187] 徐筱杰. *超分子建筑——从分子到材料*. 北京: 科学技术文献出版社, 2000
- [188] Whitesides G M, Mathias J P, Seto C T. Molecular Self-Assembly and Nanochemistry—a Chemical Strategy for the Synthesis of Nanostructures, *Science*. 1991, 254:1312~1319
- [189] 毛传斌, 李恒德, 崔福斋等. 无机材料的仿生合成, *化学进展*. 1998, 10: 246~254
- [190] 王连洲, 施剑林, 禹剑等. 六方楞柱结构介孔氧化硅材料的合成及其机制探讨, *无机材料学报*. 1999, 14: 558~562
- [191] Chiola V, Ritsko J E, Vanderpool C D. US Patent 3 556 725, Process for producing low-bulk density silica, 1971
- [192] Iler RK. *The Chemistry of Silica*, New York: Wiley, 1971
- [193] Yanagisawa T, Shimizu T, Kuroda K et al. Trimethylsilyl Derivatives of Alkyltrimethylammonium-Kanemite Complexes and Their Conversion to Microporous SiO₂ Materials, *Bull Chem Soc Jpn.* 1990, 63:1535~1537
- [194] Beck J S. Method for synthesizing mesoporous crystalline material, US Patent 5,057,296, (Filed: December 10, 1990), Beck October 15, 1991
- [195] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J et al. Synthetic mesoporous crystalline material, US Patent 5,098,684, (Filed: December 10, 1990), March 24, 1992
- [196] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J et al. Composition of synthetic porous crystalline material, its synthesis, US Patent 5,102,643, (Filed: January 25, 1990), April 7, 1992
- [197] Goltner C G, Henke S, Weissenberger M C et al. Mesoporous silica from lyotropic liquid crystal polymer templates, *Angew Chem Int Ed.* 1998, 37:613~616
- [198] Vartuli J C, Schmitt K D, Kresge C T et al. Development of a Formation Mechanism for M41s Materials. *Zeolites and Related Microporous Mater: State of the Art 1994*, 53~60
- [199] Vartuli J C, Kresge C T, Leonowicz M E et al. Synthesis of Mesoporous Materials-Liquid-Crystal Templating Versus Intercalation of Layered Silicates, *Chem Mater.* 1994, 6:2070~2077
- [200] Mitchell D J, Tiddy G J T, Waring L et al. Phase Behaviour of Polyoxyethylene Surfactants with Water, *J Chem Soc Faraday Trans I.* 1983, 79: 975~1000

- [201] Hyde S T. Identification of Lyotropic Liquid Crystalline Mesophases, in *Handbook of Applied surface and Colloid Chemistry* (Chapter 16) (Ed. Holmberg, K.), New York: John Wiley & Sons, 2001
- [202] Sakya P, Seddon J M, Templar R H et al. Micellar cubic phases and their structural relationships: The nonionic surfactant system C12EO12/water, *Langmuir*. 1997, 13:3706~3714
- [203] Seddon J M, Robins J, Gulik-Krzywicki T et al. Inverse micellar phases of phospholipids and glycolipids, *Phys Chem Chem Phys*. 2000, 2:4485~4493
- [204] Holmes M C. Intermediate phases of surfactant-water mixtures, *Curr Opin Colloid Interface Sci*. 1998, 3: 485~492
- [205] Firouzi A, Atef F, Oertli A G et al. Alkaline lyotropic silicate-surfactant liquid crystals, *J Am Chem Soc*. 1997, 119:3596~3610
- [206] Chen X Y, Ding G Z, Chen H Y et al. Formation at low surfactant concentrations and characterization of mesoporous MCM-41, *Sci China Ser B-Chem*. 1997, 40:278~285
- [207] Sakamoto Y, Inagaki S, Ohsuna T et al. Structure analysis of mesoporous material 'FSM-16'-Studies by electron microscopy and X-ray diffraction, *Microporous Mesoporous Mat*. 1998, 21:589~596
- [208] Coleman N R B, Attard G S. Ordered mesoporous silicas prepared from both micellar solutions and liquid crystal phases, *Microporous Mesoporous Mat*. 2001, 44:73~80
- [209] Feng P Y, Bu X H, Stucky G D et al. Monolithic mesoporous silica templated by microemulsion liquid crystals, *J Am Chem Soc*. 2000, 122:994~995
- [210] Israelachvili J N, Mitchell D J, Ninham B W. *J Chem. Soc. Faraday Trans. 2*. 1976, 72: 1525~1568
- [211] Israelachvili J N. *Intermolecular & Surface Forces*, London: Academic Press, 1991
- [212] Kipkemboi P, Fogden A, Alfredsson V et al. Triblock copolymers as templates in mesoporous silica formation: Structural dependence on polymer chain length and synthesis temperature, *Langmuir*. 2001, 17:5398~5402
- [213] Kim J M, Sakamoto Y, Hwang Y K et al. Structural design of mesoporous silica by micelle-packing control using blends of amphiphilic block copolymers, *J Phys Chem B*. 2002, 106:2552~2558
- [214] Tanev P T, Liang Y, Pinnavaia T J. Assembly of mesoporous lamellar silicas with hierarchical particle architectures, *J Am Chem Soc*. 1997, 119:8616~8624
- [215] Sims S D, Walsh D, Mann S. Morphosynthesis of macroporous silica frameworks in bicontinuous microemulsions, *Adv Mater*. 1998, 10:151~154
- [216] McGrath K M, Debbs D M, Yao N et al. Formation of a silicate L-3 phase with continuously adjustable pore sizes, *Science*. 1997, 277:552~556
- [217] Feng J, Huo Q, Petroff P M et al. Morphology definition by disclinations and dislocations in a mesostructured silicate crystal, *Appl Phys Lett*. 1997, 71:620~622
- [218] Hunter H M A, Garcia-Bennett A E, Shannon I J et al. Particle morphology and microstructure in the mesoporous silicate SBA-2, *J Mater Chem*. 2002, 12:20~23
- [219] Collart O, Van Der Voort P, Vansant E F et al. A high-yield reproducible synthesis of MCM-48 starting from fumed silica, *J Phys Chem B*. 2001, 105:12771~12777
- [220] Zhao D Y, Huo Q S, Feng J L et al. Novel mesoporous silicates with two-dimensional mesostructure direction using rigid bolaform surfactants, *Chem Mater*. 1999, 11:2668~2672
- [221] Yuan Z Y, Six Boulanger M F, Su B L. Do mesostructured materials have an unusual macrolamellar structure? *Angew Chem Int Ed*. 2003, 42:1572~1573

- [222] Ravikovitch P I, Neimark A V. Density functional theory of adsorption in spherical cavities and pore size characterization of templated nanoporous silicas with cubic and three-dimensional hexagonal structures, *Langmuir*. 2002, 18:1550~1560
- [223] Vargas R, Mariani P, Gulik A et al. Cubic Phases of Lipid-Containing Systems-the Structure of Phase-Q223 (Space Group $Pm\bar{3}n$)-an X-Ray-Scattering Study, *J Mol Biol*. 1992, 225:137~145
- [224] Cai Q, Lin W Y, Xiao F S et al. The preparation of highly ordered MCM-41 with extremely low surfactant concentration, *Microporous Mesoporous Mater*. 1999, 32:1~15
- [225] Liu Z, Sakamoto Y, Ohsuna T et al. TEM studies of platinum nanowires fabricated in mesoporous silica MCM-41, *Angew Chem Int Ed*. 2000, 39:3107~3110
- [226] Kruk M, Jaroniec M. Argon adsorption at 77 K as a useful tool for the elucidation of pore connectivity in ordered materials with large cage-like mesopores, *Chem Mater*. 2003, 15:2942~2949
- [227] 万颖, 王正, 马建新等. 高骨架铝含量 Al-MCM-41 的合成, *化学学报*. 2002, 60: 71~75
- [228] Schmidt-Winkel P, Lukens W W, Zhao D Y et al. Mesocellular siliceous foams with uniformly sized cells and windows, *J Am Chem Soc*. 1999, 121:254~255
- [229] Jun S, Joo S H, Ryoo R et al. Synthesis of new, nanoporous carbon with hexagonally ordered mesostructure, *J Am Chem Soc*. 2000, 122:10712~10713
- [230] Kruk M, Jaroniec M, Sakamoto Y et al. Determination of pore size and pore wall structure of MCM-41 by using nitrogen adsorption, transmission electron microscopy, and X-ray diffraction, *J Phys Chem B*. 2000, 104:292~301
- [231] Kruk M, Jaroniec M, Ko C H et al. Characterization of the porous structure of SBA-15, *Chem Mater*. 2000, 12:1961~1968
- [232] Ryoo R, Ko C H, Kruk M et al. Block-copolymer-templated ordered mesoporous silica: Array of uniform mesopores or mesopore-micropore network? *J Phys Chem B*. 2000, 104:11465~11471
- [233] Galarnau A, Cambon N, Di Renzo F et al. Microporosity and connections between pores in SBA-15 mesostructured silicas as a function of the temperature of synthesis, *New J Chem*. 2003, 27:73~79
- [234] Fan J, Yu C Z, Wang L M et al. Mesotunnels on the silica wall of ordered SBA-15 to generate three-dimensional large-pore mesoporous networks, *J Am Chem Soc*. 2001, 123:12113~12114
- [235] Ko C H, Ryoo R. Imaging the channels in mesoporous molecular sieves with platinum, *Chem Commun*. 1996:2467~2468
- [236] Leon R, Margolese D, Stucky G et al. Nanocrystalline Ge Filaments in the Pores of a Mesosilicate, *Phys Rev B*. 1995, 52:R2285~R2288
- [237] Kageyama K, Tamazawa J, Aida T. Extrusion polymerization: Catalyzed synthesis of crystalline linear polyethylene nanofibers within a mesoporous silica, *Science*. 1999, 285:2113~2115
- [238] Carlsson A, Kaneda M, Sakamoto Y et al. The structure of MCM-48 determined by electron crystallography, *J Electron Microsc*. 1999, 48:795~798
- [239] Morishige K, Tateishi N, Fukuma S. Capillary condensation of nitrogen in MCM-48 and SBA-16, *J Phys Chem B*. 2003, 107:5177~5181
- [240] Schumacher K, Grun M, Unger K K. Novel synthesis of spherical MCM-48, *Microporous Mesoporous Mater*. 1999, 27:201~206
- [241] Chen F X, Huang L M, Li Q Z. Synthesis of MCM-48 using mixed cationic-anionic surfactants as templates, *Chem Mater*. 1997, 9:2685~2686

- [242] Ryoo R, Joo S H, Kim J M. Energetically favored formation of MCM-48 from cationic-neutral surfactant mixtures, *J Phys Chem B*. 1999, 103:7435~7440
- [243] Lee J S, Joo S H, Ryoo R. Synthesis of mesoporous silicas of controlled pore wall thickness and their replication to ordered nanoporous carbons with various pore diameters, *J Am Chem Soc*. 2002, 124:1156~1157
- [244] Kruk M, Jaroniec M, Ryoo R et al. Characterization of MCM-48 silicas with tailored pore sizes synthesized via a highly efficient procedure, *Chem Mater*. 2000, 12:1414~1421
- [245] 赵伟, 姚建东, 黄茜丹等. 以混合非离子-阳离子表面活性剂为模板合成中孔 MCM-48, *科学通报*. 2001, 46: 1089~1091
- [246] 翟尚儒, 蒲敏, 巩雁军等. 双表面活性剂为共模板合成中孔分子筛 MCM-48, *物理化学学报*. 2002, 18: 911~915
- [247] Liu Y, Karkamkar A, Pinnavaia T J. Redirecting the assembly of hexagonal MCM-41 into cubic MCM-48 from sodium silicate without the use of an organic structure modifier, *Chem Commun*. 2001:1822~1823
- [248] Sayari A. Novel synthesis of high-quality MCM-48 silica, *J Am Chem Soc*. 2000, 122:6504~6505
- [249] Gallis K W, Landry C C. Synthesis of MCM-48 by a phase transformation process, *Chem Mater*. 1997, 9:2035
- [250] 王树国, 吴东, 孙予罕等. MCM-48 介孔分子筛的高压合成, *物理化学学报*. 2001, 17: 659~661
- [251] 张扬键, 赵杉林, 鞠林青等. Mo-MCM-48 中孔分子筛微波辐射合成的研究, *化学学报*. 2001 59: 820~825
- [252] Sun J H, Coppens M O. A hydrothermal post-synthesis route for the preparation of high quality MCM-48 silica with a tailored pore size, *J Mater Chem*. 2002, 12:3016~3020
- [253] 翟尚儒, 蒲敏, 张晔等. 合成高产率分子筛 MCM-48, *物理化学学报*. 2003, 19: 167~170
- [254] 翟尚儒, 张晔, 吴东等. 混合表面活性剂与调节 pH 值法高效合成 MCM-48, *化学学报*. 2003, 61: 345~349
- [255] Liu X Y, Tian B Z, Yu C Z et al. Room-temperature synthesis in acidic media of large-pore three-dimensional bicontinuous mesoporous silica with Ia3d symmetry, *Angew Chem Int Edit*. 2002, 41:3876~3878
- [256] Che S N, Lim S Y, Kaneda M et al. The effect of the counteranion on the formation of mesoporous materials under the acidic synthesis process, *J Am Chem Soc*. 2002, 124:13962~13963.
- [257] El-Safty S A, Evans J. Formation of highly ordered mesoporous silica materials adopting lyotropic liquid crystal mesophases, *J Mater Chem*. 2002, 12:117~123
- [258] Chan Y T, Lin H P, Mou C Y et al. Ia3d Cubic mesoporous silicas using EO(17)MA(23) diblock copolymers made from ATRP, *Chem Commun*. 2002:2878~2879
- [259] Flodstrom K, Alfredsson V, Kallrot N. Formation of a new Ia(3)over-bard cubic meso-structured silica via triblock copolymer-assisted synthesis, *J Am Chem Soc*. 2003, 125:4402~4403
- [260] Finnefrock A C, Ulrich R, Du Chesne A et al. Metal oxide containing mesoporous silica with bicontinuous "Plumber's Nightmare" morphology from a block copolymer-hybrid mesophase, *Angew Chem Int Edit*. 2001, 40:1207
- [261] Peterson, I. *Science News*. 1999, 156: 60
- [262] Cipra B. Mathematics-Packing challenge mastered at last, *Science*. 1998, 281:1267~1267
- [263] Weaire D, Phelan R. A Counterexample to Kelvin Conjecture on Minimal-Surfaces, *Philos Mag Lett*. 1994, 69:107~110
- [264] Weaire D, Phelan R. Optimal-Design of Honeycombs, *Nature*. 1994, 367:123~123

- [265] Zihlerl P, Kamien R D. Maximizing entropy by minimizing area: Towards a new principle of self-organization, *J Phys Chem B*. 2001, 105:10147~10158
- [266] Zhou W Z, Hunter H M A, Wright P A et al. Imaging the pore structure and polytypic intergrowths in mesoporous silica, *J Phys Chem B*. 1998, 102:6933~6936
- [267] Zhou W Z, Garcia-Bennett A E, Hunter H M A et al. Electron microscopic investigation of mesoporous SBA-2, *Nanoporous materials III, Perspectives in Analytical Philosophy*. 2002, 141: 379~386
- [268] Clerc M. A new symmetry for the packing of amphiphilic direct micelles, *J Phys II*. 1996, 6:961~968
- [269] Garcia-Bennett A E, Williamson S, Wright P A et al. Control of structure, pore size and morphology of three-dimensionally ordered mesoporous silicas prepared using the dicationic surfactant $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}_2^-$, *J Mater Chem*. 2002, 12:3533~3540
- [270] Sakamoto Y, Diaz I, Terasaki O et al. Three-dimensional cubic mesoporous structures of SBA-12 and related materials by electron crystallography, *J Phys Chem B*. 2002, 106:3118~3123
- [271] Yu C Z, Yu Y H, Zhao D Y. Highly ordered large caged cubic mesoporous silica structures templated by triblock PEO-PBO-PEO copolymer, *Chem Commun*. 2000:575~576
- [272] Yu C Z, Yu Y H, Miao L et al. Highly ordered mesoporous silica structures templated by poly(butylene oxide) segment di- and tri-block copolymers, *Microporous Mesoporous Mater*. 2001, 44:65~72
- [273] Matos J R, Kruk M, Mercuri L P et al. Ordered mesoporous silica with large cage-like pores: Structural identification and pore connectivity design by controlling the synthesis temperature and time, *J Am Chem Soc*. 2003, 125:821~829
- [274] Tian B Z, Liu X Y, Yu C Z et al. Microwave assisted template removal of siliceous porous materials, *Chem Commun*. 2002:1186~1187
- [275] Kruk M, Antochshuk V, Matos JR et al. Determination and tailoring the pore entrance size in ordered silicas with cage-like mesoporous structures, *J Am Chem Soc*. 2002, 124:768~769
- [276] Matos J R, Mercuri L P, Kruk M et al. Synthesis of large-pore silica with cage-like structure using sodium silicate and triblock copolymer template, *Langmuir*. 2002, 18:884~890
- [277] Vinu A, Murugesan V, Hartmann M. Pore size engineering and mechanical stability of the cubic mesoporous molecular sieve SBA-1, *Chem Mater*. 2003, 15:1385~1393
- [278] Pantazis C C, Pomonis P J. Mesostructure design via poly(acrylic acid)-C(n)TAB complexes: A new route for SBA-1 mesoporous silica, *Chem Mater*. 2003, 15:2299~2300
- [279] Sakamoto Y H, Kaneda M, Terasaki O et al. Direct imaging of the pores and cages of three-dimensional mesoporous materials, *Nature*. 2000, 408:449~453
- [280] Guan S, Inagaki S, Ohsuna T et al. Cubic hybrid organic-inorganic mesoporous crystal with a decaoctahedral shape, *J Am Chem Soc*. 2000, 122:5660~5661
- [281] Che S, Sakamoto Y, Terasaki O et al. Control of crystal morphology of SBA-1 mesoporous silica, *Chem Mater*. 2001, 13:2237
- [282] Brakke K: <http://www.susqu.edu/facstaff/b/brakke/evolver/examples/periodic/periodic.html>
- [283] 余承忠, 范杰, 赵东元. 利用嵌段共聚物及无机盐合成高质量的立方相、大孔径介孔氧化硅球, *化学学报*. 2002, 60: 1357~1360
- [284] Yu C Z, Tian B Z, Fan J et al. Nonionic block copolymer synthesis of large-pore cubic mesoporous single crystals by use of inorganic salts, *J Am Chem Soc*. 2002, 124:4556~4557
- [285] Fan J, Yu C Z, Gao T et al. Cubic mesoporous silica with large controllable entrance sizes and advanced ad-

- sorption properties, *Angew Chem Int Edit.* 2003, 42:3146~3150
- [286] Kim J M, Stucky G D. Synthesis of highly ordered mesoporous silica materials using sodium silicate and amphiphilic block copolymers, *Chem Commun.* 2000:1159~1160
- [287] 沈绍典, 李裕琦, 武芳卉等. 三头季铵盐表面活性剂导向合成新型立方相介孔二氧化硅, *高等学校化学学报.* 2002, 23: 358~360
- [288] Shen S D, Li Y Q, Zhang Z D et al. A novel ordered cubic mesoporous silica templated with tri-head group quaternary ammonium surfactant, *Chem Commun.* 2002:2212~2213
- [289] Henriksson U, Blackmore E S, Tiddy G J T et al. Intermediate Liquid-Crystalline Phases in the Binary-System C16TACl-H2O-an NMR and Low-Angle X-Ray-Diffraction Study, *J Phys Chem.* 1992, 96:3894~3902
- [290] Hagslatt H, Soderman O, Jonsson B. Ribbon Phases in Surfactant Systems Comparisons between Experimental Results and Predictions of a Theoretical-Model, *Liq Cryst.* 1994, 17:157~177
- [291] Kramer E, Forster S, Goltner C et al. Synthesis of nanoporous silica with new pore morphologies by templating the assemblies of ionic block copolymers, *Langmuir* 1998, 14:2027~2031
- [292] Kekicheff P, Tiddy G J T. Structure of the Intermediate Phase and Its Transformation to Lamellar Phase in the Lithium Perfluorooctanoate Water-System, *J Phys Chem.* 1989, 93:2520~2526
- [293] Auvray X, Petipas C, Rico I et al. X-Ray-Diffraction Study of the Intermediate Phases Formed by Sodium Dodecyl-Sulfate in Aqueous Mixtures of N-Methylformamide, *Liq Cryst.* 1994, 17:109~126
- [294] El Haskouri J, Cabrera S, Caldes M et al. Surfactant-assisted synthesis of the SBA-8 mesoporous silica by using nonrigid commercial alkyltrimethyl ammonium surfactants, *Chem Mater.* 2002, 14:2637~2643
- [295] Kimura T, Kamata T, Fuziwara M et al. Formation of novel ordered mesoporous silicas with square channels and their direct observation by transmission electron microscopy, *Angew Chem Int Edit.* 2000, 39:3855
- [296] Kim S S, Pauly T R, Pinnavaia T J. Non-ionic surfactant assembly of wormhole silica molecular sieves from water soluble silicates, *Chem Commun.* 2000:835~836
- [297] 李苑, 杨骏, 唐渝等. 廉价硅源合成介孔分子筛 MSU-1, *国际网上化学学报.* 2003, 5: 38
- [298] Besson S, Ricolleau C, Gacoin T et al. Highly ordered orthorhombic mesoporous silica films, *Microporous Mesoporous Mater.* 2003, 60:43~49
- [299] El-Safty S A, Hanaoka T. Monolithic nanostructured silicate family templated by lyotropic liquid-crystalline nonionic surfactant mesophases, *Chem Mater.* 2003, 15:2892~2902
- [300] Gross A F, Le V H, Kirsch B L et al. Chemical control of phase transformation kinetics in periodic silica/surfactant composites, *J Am Chem Soc.* 2002, 124:3713~3724
- [301] Liu M C, Sheu H S, Cheng S F. Drying induced phase transformation of mesoporous silica, *Chem Commun.* 2002:2854~2855
- [302] Tolbert S H, Landry C C, Stucky G D et al. Phase transitions in mesostructured silica/surfactant composites: Surfactant packing and the role of charge density matching, *Chem Mater.* 2001, 13:2247~2256
- [303] Landry C C, Tolbert S H, Gallis K W et al. Phase transformations in mesostructured silica/surfactant composites. Mechanisms for change and applications to materials synthesis, *Chem Mater.* 2001, 13:1600~1608
- [304] Edler K J, White J W. Room-Temperature Formation of Molecular-Sieve Mcm-41, *J Chem Soc Chem Commun.* 1995:155~156

- [305] Chatterjee M, Iwasaki T, Hayashi H et al. Room-temperature formation of thermally stable aluminium-rich mesoporous MCM-41, *Catal Lett*. 1998, 52:21~23
- [306] Wu C G, Bein T. Microwave synthesis of molecular sieve MCM-41, *Chem Commun*. 1996:925~926
- [307] Lin W Y, Chen J S, Sun Y et al. Bimodal Mesopore Distribution in a Silica Prepared by Calcining a Wet Surfactant-Containing Silicate Gel, *J Chem Soc Chem Commun*. 1995:2367~2368
- [308] Fyfe C A, Fu G Y. Structure Organization of Silicate Polyanions with Surfactants—a New Approach to the Syntheses, Structure Transformations, and Formation Mechanisms of Mesoporous Materials, *J Am Chem Soc*. 1995, 117:9709~9714
- [309] Gallis K W, Landry C C. Synthesis of MCM-48 by a phase transformation process, *Chem Mat*. 1997, 9: 2035~2038
- [310] MacLachlan M J, Coombs N, Ozin G A. Non-aqueous supramolecular assembly of mesostructured metal germanium sulphides from $(\text{Ge}_4\text{Si}_{10})^{4-}$ clusters, *Nature*. 1999, 397:681~684
- [311] 姚云峰, 张迈生, 杨燕生等. 纳米介孔分子筛 MCM-41 的微波辐射合成法, *物理化学学报*. 2001: 1117~1122
- [312] Newalkar B L, Komarneni S, Katsuki H. Rapid synthesis of mesoporous SBA-15 molecular sieve by a microwave-hydrothermal process, *Phys Chem Chem Phys*. 2000, 2:2389~2390
- [313] Brinker C J, Lu Y F, Sellinger A et al. Evaporation-induced self-assembly: Nanostructures made easy, *Adv Mater*. 1999, 11:579
- [314] Melosh N A, Lipic P, Bates F S et al. Molecular and mesoscopic structures of transparent block copolymer-silica monoliths, *Macromolecules*. 1999, 32:4332~4342
- [315] Melosh N A, Davidson P, Chmelka B F. Monolithic mesoporous silica with large ordering domains, *J Am Chem Soc*. 2000, 122:823~829
- [316] Grosso D, Illia G, Crepaldi E L et al. Nanocrystalline transition-metal oxide spheres with controlled multi-scale porosity, *Adv Funct Mater*. 2003, 13:37~42
- [317] Crepaldi E L, Soler-Illia G, Grosso D et al. Design and post-functionalisation of ordered mesoporous zirconia thin films, *Chem Commun*. 2001:1582~1583
- [318] Ulagappan N, Rao C N R. Mesoporous phases based on SnO_2 and TiO_2 , *Chem Commun*. 1996:1685~1686
- [319] Yada M, Takenaka H, Machida M et al. Mesostructured gallium oxides templated by dodecyl sulfate assemblies, *J Chem Soc Dalton Trans*. 1998:1547~1550
- [320] Sun T, Ying J Y. Synthesis of microporous transition metal oxide molecular sieves with bifunctional templating molecules, *Angew Chem Int Ed*. 1998, 37:664~667
- [321] Kim S S, Zhang W Z, Pinnavaia T J. Ultrastable mesostructured silica vesicles, *Science*. 1998, 282:1302~1305
- [322] Smarsly B, Polarz S, Antonietti M. Preparation of porous silica materials via sol-gel nanocasting of nonionic surfactants: A mechanistic study on the self-aggregation of amphiphiles for the precise prediction of the mesopore size, *J Phys Chem B*. 2001, 105:10473~10483
- [323] Flodstrom K, Alfredsson V. Influence of the block length of triblock copolymers on the formation of mesoporous silica, *Microporous Mesoporous Mater*. 2003, 59:167~176
- [324] Khushalani D, Kuperman A, Coombs N et al. Mixed surfactant assemblies in the synthesis of mesoporous silicas, *Chem Mater*. 1996, 8:2188~2193
- [325] Chen F X, Song F B, Li Q Z. Mixed cationic-anionic templating route to Al-MCM-48, *Microporous Meso-*

- porous Mater. 1999, 29:305~310
- [326] Yan X W, Chen H Y, Li Q Z. A mixed neutral cationic surfactant templating pathway to cubic mesoporous molecular sieves, *Acta Chim Sin.* 1998, 56:1214~1217
- [327] Antonietti M, Berton B, Goltner C et al. Synthesis of mesoporous silica with large pores and bimodal pore size distribution by templating of polymer lattices, *Adv Mater.* 1998, 10:154~159
- [328] Ottaviani M F, Galarneau A, Desplandier-Giscard D et al. EPR investigations on the formation of micelle-templated silica, *Microporous Mesoporous Mater.* 2001, 44:1~8
- [329] Ryoo R, Ko C H, Park I S. Synthesis of highly ordered MCM-41 by micelle-packing control with mixed surfactants, *Chem Commun.* 1999:1413~1414
- [330] Bourlino A B, Karakassides M A, Petridis D. Synthesis and characterization of iron-containing MCM-41 porous silica by the exchange method of the template, *J Phys Chem B.* 2000, 104:4375~4380
- [331] He J, Yang X B, Evans D G et al. New methods to remove organic templates from porous materials, *Mater Chem Phys.* 2003, 77:270~275
- [332] Benjelloun M, Van der Voort P, Cool P et al. Reproducible synthesis of high quality MCM-48 by extraction and recuperation of the gemini surfactant, *Phys Chem Phys.* 2001, 3:127~131
- [333] Cassiers K, Van Der Voort P, Vansant E F. Synthesis of stable and directly usable hexagonal mesoporous silica by efficient amine extraction in acidified water, *Chem Commun.* 2000:2489~2490
- [334] Kawi S, Lai M W. Supercritical fluid extraction of surfactant template from MCM-41, *Chem Commun.* 1998:1407~1408
- [335] Kawi S, Lai W W. More economical synthesis of mesoporous MCM-41, *Chemtech.* 1998, 28:26~30
- [336] Lu X B, Zhang W H, He R. Simultaneous removal of surfactant template from MCM-41 and implantation of transition metal complexes into mesopores with supercritical fluid, *Chin Chem Lett.* 2002, 13:480~483
- [337] Meretei E, Mehn D, Halasz A et al. Novel method for soft template removal in the synthesis of MCM-41 mesoporous materials, *Solid State Chemistry V.* 2003. 79~84
- [338] Antochshuk V, Jaroniec M. Simultaneous modification of mesopores and extraction of template molecules from MCM-41 with trialkylchlorosilanes, *Chem Commun.* 1999:2373~2374
- [339] Pang J B, Qiu K Y, Wei Y et al. A facile preparation of transparent and monolithic mesoporous silica materials, *Chem Commun.* 2000:477~478
- [340] Wei Y, Feng Q W, Xu J G et al. Polymethacrylate-silica hybrid nanoporous materials: A bridge between inorganic and polymeric molecular sieves, *Adv Mater.* 2000, 12:1448~1450
- [341] Okabe A, Fukushima T, Ariga K et al. Color-tunable transparent mesoporous silica films: Immobilization of one-dimensional columnar charge-transfer assemblies in aligned silicate nanochannels, *Angew Chem Int Ed.* 2002, 41:3414~3417
- [342] Camerel F, Gabriel J C P, Batail P. Synthesis of a mesoporous composite material prepared by the self-assembly of mineral liquid crystals, *Chem Commun.* 2002:1926~1927
- [343] Sayari A, Yang Y, Kruk M et al. Expanding the pore size of MCM-41 silicas: Use of amines as expanders in direct synthesis and postsynthesis procedures, *J Phys Chem B.* 1999, 103:3651~3658
- [344] Corma A, Kan Q B, Navarro M T et al. Synthesis of MCM-41 with different pore diameters without addition of auxiliary organics, *Chem Mater.* 1997, 9:2123~2126
- [345] Sun J H, Moulign J A, Jansen K C et al. Alcothermal synthesis under basic conditions of an SBA-15 with long-range order and stability, *Adv Mater.* 2001, 13:327~331

- [346] Zhao X S, Lu G Q M, Hu X. A novel method for tailoring the pore-opening size of MCM-41 materials, *Chem Commun.* 1999:1391~1392
- [347] Namba S, Mochizuki A, Kito M. Fine control of pore size of highly ordered MCM-41 by using template mixtures of dodecyltrimethylammonium bromide/hexadecyltrimethylammonium bromide with various molar ratios, *Chem Lett.* 1998:569~570
- [348] Wang A J, Kabe T. Fine-tuning of pore size of MCM-41 by adjusting the initial pH of the synthesis mixture, *Chem Commun.* 1999:2067~2068
- [349] Wijnhoven J, Vos W L. Preparation of photonic crystals made of air spheres in titania, *Science.* 1998, 281:802~804
- [350] Velez O D, Jede T A, Lobo R F et al. Microstructured porous silica obtained via colloidal crystal templates, *Chem Mater.* 1998, 10:3597~3602
- [351] Widemeyer M, Anwender R. Pore size control of highly ordered mesoporous silica MCM-48, *Chem Mater.* 2002, 14:1827~1831
- [352] Das D, Tsai C M, Cheng S F. Improvement of hydrothermal stability of MCM-41 mesoporous molecular sieve, *Chem Commun.* 1999:473~474
- [353] Ryoo R, Jun S, Kim J M et al. Generalised route to the preparation of mesoporous metallosilicates via post-synthetic metal implantation, *Chem Commun.* 1997:2225~2226
- [354] Kim J M, Jun S, Ryoo R. Improvement of hydrothermal stability of mesoporous silica using salts: reinvestigation for time-dependent effects, *J Phys Chem B.* 1999, 103:6200~6205
- [355] Mori T, Kuroda Y, Yoshikawa Y et al. Preparation of a water-resistant siliceous MCM-41 sample, through improvement of crystallinity, and its prominent adsorption features, *Langmuir.* 2002, 18:1595~1603
- [356] Lin W Y, Cai Q, Pang W Q et al. New mineralization agents for the synthesis of MCM-41, *Microporous and Mesoporous Mater.* 1999, 33:187~196
- [357] Igarashi N, Koyano K A, Tanaka Y et al. Investigation of the factors influencing the structural stability of mesoporous silica molecular sieves, *Microporous Mesoporous Mater.* 2003, 59:43~52
- [358] Liu J F, Jiang Y S, Wang A P et al. High thermal stability mesoporous sieve synthesized in-situ on Na-montmorillonite, *无机材料学报.* 2003, 18:867~871
- [359] Mokaya R. Ultrastable mesoporous aluminosilicates by grafting routes, *Angew Chem Int Edit.* 1999, 38: 2930~2934
- [360] O'Neil A S, Mokaya R, Plihakoff M. Supercritical fluid-mediated alumination of mesoporous silica and its beneficial effect on hydrothermal stability, *J Am Chem Soc.* 2002, 124:10636~10637
- [361] Xia Q H, Hidajat K, Kawi S. Improvement of the hydrothermal stability of fluorinated MCM-41 material, *Mater Lett.* 2000, 42:102~107
- [362] On D T, Kaliaguine S. Ultrastable and highly acidic, zeolite-coated mesoporous aluminosilicates, *Angew Chem Int Ed.* 2002, 41:1036
- [363] On D T, Kaliaguine S. Zeolite-coated mesostructured cellular silica foams, *J Am Chem Soc.* 2003, 125: 618~619
- [364] Huang L M, Guo W P, Deng P et al. Investigation of synthesizing MCM-41/ZSM-5 composites, *J Phys Chem B.* 2000, 104:2817~2823
- [365] Karlsson A, Stocker M, Schmidt R, *Microporous Mesoporous Mater.* 1999, 27: 181

- [366] Kloetstra K R, VanBekum H, Jansen J C. Mesoporous material containing framework tectosilicate by pore-wall recrystallization, *Chem Commun.* 1997;2281~2282
- [367] Mokaya R. On the extended recrystallisation of mesoporous silica: characterisation of restructured pure silica MCM-41, *J Mater Chem.* 2002, 12:3027~3033
- [368] Xia Y D, Mokaya R. On the hydrothermal stability of mesoporous aluminosilicate MCM-48 materials, *J Phys Chem B.* 2003, 107:6954~6960
- [369] Van Der Voort P, Morey M, Stucky G D et al. Creation of VO_x surface species on pure silica MCM-48 using gas-phase modification with VO(acac)₂, *J Phys Chem B.* 1998, 102:585~590
- [370] Lin H P, Mou C Y, Liu S B. Formation of mesoporous silica nanotubes, *Adv Mater.* 2000, 12:103~106
- [371] Sayari A. Unprecedented expansion of the pore size and volume of periodic mesoporous silica, *Angew Chem Int Ed.* 2000, 39:2920~2922
- [372] Tian B Z, Liu X Y, Tu B et al. Self-adjusted synthesis of ordered stable mesoporous minerals by acid-base pairs, *Nat Mater.* 2003, 2:159~163
- [373] 李工, 阚秋斌, 吴通好等. 含有沸石结构单元体介孔材料的合成及催化性能, *化学学报.* 2002, 60:759~763
- [374] Liu Y, Zhang W Z, Pinnavaia T J. Steam-stable aluminosilicate mesostructures assembled from zeolite type Y seeds, *J Am Chem Soc.* 2000, 122:8791~8792
- [375] Liu Y, Zhang W Z, Pinnavaia T J. Steam-stable MSU-S aluminosilicate mesostructures assembled from zeolite ZSM-5 and zeolite beta seeds, *Angew Chem Int Edit.* 2001, 40:1255
- [376] Zhang Z T, Han Y, Zhu L et al. Strongly acidic and high-temperature hydrothermally stable mesoporous aluminosilicates with ordered hexagonal structure, *Angew Chem Int Ed.* 2001, 40:1258~1262
- [377] Zhang Z T, Han Y, Xiao F S et al. Mesoporous aluminosilicates with ordered hexagonal structure, strong acidity, and extraordinary hydrothermal stability at high temperatures, *J Am Chem Soc.* 2001, 123:5014~5021
- [378] 李工, 阚秋斌, 吴通好等. 具有强酸位的六方和立方介孔硅铝分子筛合成及催化活性比较, *高等学校化学学报.* 2002, 23:1171
- [379] Han Y, Xiao F S, Wu S et al. A novel method for incorporation of heteroatoms into the framework of ordered mesoporous silica materials synthesized in strong acidic media, *J Phys Chem B.* 2001, 105:7963~7966
- [380] Han Y, Wu S, Sun Y Y et al. Hydrothermally stable ordered hexagonal mesoporous aluminosilicates assembled from a triblock copolymer and preformed aluminosilicate precursors in strongly acidic media, *Chem Mater.* 2002, 14:1144~1148
- [381] Luan Z H, Hartmann M, Zhao D Y et al. Alumination and ion exchange of mesoporous SBA-15 molecular sieves, *Chem Mater.* 1999, 11:1621~1627
- [382] Liu J, Zhang X, Han Y et al. Direct observation of nanorange ordered microporosity within mesoporous molecular sieves, *Chem Mater.* 2002, 14:2536~2540
- [383] Liu Y, Pinnavaia T J. Assembly of hydrothermally stable aluminosilicate foams and large-pore hexagonal mesostructures from zeolite seeds under strongly acidic conditions, *Chem Mater.* 2002, 14:3
- [384] Liu Y, Pinnavaia T J. Aluminosilicate mesostructures with improved acidity and hydrothermal stability, *J Mater Chem.* 2002, 12:3179~3190
- [385] Li Y S, Shi J L, Chen H R et al. One-step synthesis of hydrothermally stable cubic mesoporous aluminosili-

- cates with a novel particle structure, *Microporous Mesoporous Mater.* 2003, 60:51~56
- [386] Han Y, Li N, Zhao L et al. Understanding of the High Hydrothermal Stability of the Mesoporous Materials Prepared by the Assembly of Triblock Copolymer with Preformed Zeolite Precursors in Acidic Media, *J Phys Chem B.* 2003, 107:7551~7556
- [387] Reddy K M, Song C. Effect of Al sources on the synthesis and acidic characteristics of mesoporous aluminosilicates of MCM-41 type, *Mesoporous Molecular Sieves.* 1998, 291~299
- [388] 陈晓银, 丁国忠, 陈海鹰等. 合成温度对中孔分子筛 M41S 材料结构转变的影响——不同结构材料的表征, *高等学校化学学报.* 1997, 18:519~524
- [389] 陈晓银, 丁国忠, 陈海鹰等. 晶化温度对中孔分子筛(M41S)结构转变的影响, *高等学校化学学报.* 1997, 18:186~189
- [390] Schmidt R, Akporiaye D, Stocker M et al. Synthesis of Al-Containing Mcm-41 Materials-Template Interaction and Removal, *Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art.* 1994, 1994. 61~68
- [391] Liu P, Liu J, Sayari A. Preparation of porous hafnium oxide in the presence of a cationic surfactant, *Chem Commun.* 1997:577~578
- [392] Ayyappan S, Rao C N R. Mesoporous aluminoborates, *Chem Commun.* 1997:575~576
- [393] Boissiere C, Larbot A, van der Lee A et al. A new synthesis of mesoporous MSU-X silica controlled by a two-step pathway, *Chem Mater.* 2000, 12:2902~2913
- [394] Boissiere C, Larbot A, Bourgaux C et al. A study of the assembly mechanism of the mesoporous MSU-X silica two-step synthesis, *Chem Mater.* 2001, 13:3580~3586
- [395] 罗勇, 卢冠忠, 黄家楨等. 用无机钛源合成 Ti-MCM-41 的研究, *化学学报.* 2001, 59: 1401~1405
- [396] Yu C Z, Tian B Z, Fan B et al. Salt effect in the synthesis of mesoporous silica templated by non-ionic block copolymers, *Chem Commun.* 2001:2726~2727
- [397] Lin H P, Kao C P, Mou C Y. Counterion and alcohol effect in the formation of mesoporous silica, *Microporous Mesoporous Mater.* 2001, 48:135~141
- [398] 石方, 孙鹤, 王榕树. 化学修饰的功能性介孔分子筛研究进展, *化学通报网络版.* 1999, No. 99005
- [399] 郑珊, 高濂, 张青红等. TiO_2 修饰的介孔分子筛 MCM-41 的合成、表征及光催化性研究, *化学学报.* 2000, 58:1403~1408
- [400] de Juan F, Ruiz-Hitzky E. Selective functionalization of mesoporous silica, *Adv Mater.* 2000, 12:430~432
- [401] 禹剑, 施剑林, 王连洲等. Pd/PdO 在 MCM-41 介孔材料孔表面的溶液移植, *化学学报.* 2000, 58: 157~161
- [402] Kimura T, Sugahara Y, Kuroda K. Synthesis and characterization of lamellar and hexagonal mesostructured aluminophosphates using alkyltrimethylammonium cations as structure-directing agents, *Chem Mater.* 1999, 11:508~518
- [403] Attard G S, Goltner C G, Corker J M et al. Liquid-crystal templates for nanostructured metals, *Angew Chem Int Ed. Engl.* 1997, 36:1315~1317
- [404] Ryoo R, Joo S H, Jun S. Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template-mediated structural transformation, *J Phys Chem B.* 1999, 103:7743~7746
- [405] Kaskel S, Farrusseng D, Schlichte K. Synthesis of mesoporous silicon imido nitride with high surface area and narrow pore size distribution, *Chem Commun.* 2000:2481~2482
- [406] 李灿. 高度隔离过渡金属催化剂及其催化烯烃环氧化反应, *催化学报.* 2001, 22: 479~483

- [407] Anpo M, Yamashita H, Ikeue K et al. Photocatalytic reduction of CO_2 with H_2O on Ti-MCM-41 and Ti-MCM-48 mesoporous zeolite catalysts, *Catal Today*. 1998, 44:327~332
- [408] 张法智, 郭新闻, 王祥生. 大孔径含钛分子筛的研究进展, *化学通报*. 2000, 63:7~12
- [409] Xiao F S, Han Y, Yu Y et al. Hydrothermally stable ordered mesoporous titanosilicates with highly active catalytic sites, *J Am Chem Soc*. 2002, 124:888~889
- [410] 朱金华, 沈伟, 徐华龙等. 水热一步法合成 Ti-SBA-15 分子筛及其催化性能研究, *化学学报*. 2003, 61: 202~207
- [411] Lin W Y, Cai Q, Pang W Q et al. Preparation of aluminosilicate MCM-41 in desirable forms via a novel co-assemble route, *Chem Commun*. 1998:2473~2474
- [412] Cai Q, Wei C P, Xu Y Y, Pang W Q et al. Synthesis, characterization and catalysis activity of the MCM-48 framework containing Ti, Co, Cr, Mn, Cu, Mo, *高等学校化学学报*. 1999, 20:344~349
- [413] 曹洁明, 董家祿, 须沁华等. 以伯胺为模板剂合成含铁介孔分子筛 FeHMS, *化学学报*. 2000, 58: 75~81
- [414] Dai L X, Tabata K, Suzuki E et al. Synthesis and characterization of V-SBA-1 cubic mesoporous molecular sieves, *Chem Mater*. 2001, 13:208~212
- [415] Vinu A, Dedecek J, Murugesan V et al. Synthesis and characterization of CoSBA-1 cubic mesoporous molecular sieves, *Chem Mater*. 2002, 14:2433
- [416] Hartmann M, Vinu A, Elangovan SP et al. Direct synthesis and catalytic evaluation of AISBA-1, *Chem Commun*. 2002:1238~1239
- [417] Shea K J, Loy D A, Webster O. Arylsilsesquioxane Gels and Related Materials-New Hybrids of Organic and Inorganic Networks, *J Am Chem Soc*. 1992, 114:6700~6710
- [418] Hamoudi S, Kaliaguine S. Periodic mesoporous organosilica from micellar oligomer template solution, *Chem Commun*. 2002:2118~2119
- [419] Kuroki M, Asefa T, Whitnal W et al. Synthesis and properties of 1, 3, 5-benzene periodic mesoporous organosilica (PMO): Novel aromatic PMO with three point attachments and unique thermal transformations, *J Am Chem Soc*. 2002, 124:13886~13895
- [420] Yang C M, Zibrowius B, Schuth F. A novel synthetic route for negatively charged ordered mesoporous silica SBA-15, *Chem Commun*. 2003:1772~1773
- [421] Matos J R, Kruk M, Mercuri L P et al. Periodic mesoporous organosilica with large cage-like pores, *Chem Mater*. 2002, 14:1903~1905
- [422] Inagaki S, Guan S, Ohsuna T et al. An ordered mesoporous organosilica hybrid material with a crystal-like wall structure, *Nature*. 2002, 416:304~307
- [423] Deng W, Bodart P, Pruski M et al. Characterization of mesoporous alumina molecular sieves synthesized by nonionic templating, *Microporous Mesoporous Mater*. 2002, 52:169~177
- [424] Wong M S, Huang H C, Ying J Y. Supramolecular-templated synthesis of nanoporous zirconia-silica catalysts, *Chem Mater*. 2002, 14:1961~1973
- [425] 程虎民, 马玉荣, 廖复辉等. 水热均匀沉淀法合成中孔氧化锆, *物理化学学报*. 2003, 326~328
- [426] Hyodo T, Shimizu Y, Egashira M. Design of mesoporous oxides as semiconductor gas sensor materials, *Electrochemistry*. 2003, 71:387~393
- [427] Kluson P, Kacer P, Cajthaml T et al. Preparation of titania mesoporous materials using a surfactant-mediated sol-gel method, *J Mater Chem*. 2001, 11:644~651

- [428] Yu J C, Zhang L Z, Yu J G. Direct sonochemical preparation and characterization of highly active mesoporous TiO_2 with a bicrystalline framework, *Chem Mater*. 2002, 14:4647~4653
- [429] 乐英红, 马蝶, 华伟明等. 二氧化钛介孔分子筛的合成和表征, *化学学报*. 2000, 58: 777~780
- [430] 王金忠, 赵岩, 张彩碚. 复合模板剂下有序介孔 TiO_2 的制备研究, *物理化学学报*. 2003, 19: 251~255
- [431] Liu P, Liu J, Sayari A. Preparation of porous hafnium oxide in the presence of a cationic surfactant, *Chem Commun*. 1997:577~578
- [432] Srivastava D N, Perkas N, Gedanken A et al. Sonochemical synthesis of mesoporous iron oxide and accounts of its magnetic and catalytic properties, *J Phys Chem B*. 2002, 106:1878~1883
- [433] Katou T, Lu D L, Kondo J N et al. Synthesis of 2D-hexagonally ordered mesoporous niobium and tantalum mixed oxide, *J Mater Chem*. 2002, 12:1480~1483
- [434] Tiemann M, Froba M. Mesostructured aluminophosphates synthesized with supramolecular structure directors, *Chem Mater*. 2001, 13:3211~3217
- [435] Ozin G A. Morphogenesis of biomineral and morphosynthesis of biomimetic forms, *Accounts Chem Res*. 1997, 30:17~27
- [436] Zhao D Y, Luan Z H, Kevan L. Synthesis of thermally stable mesoporous hexagonal aluminophosphate molecular sieves, *Chem Commun*. 1997:1009~1010
- [437] Feng P Y, Xia Y, Feng J L et al. Synthesis and characterization of mesostructured aluminophosphates using the fluoride route, *Chem Commun*. 1997:949~950
- [438] Cabrera S, El Haskouri J, Guillem C et al. Tuning the pore size from micro-to mesoporous in thermally stable aluminophosphates, *Chem Commun*. 1999:333~334
- [439] Bhaumik A, Inagaki S. Mesoporous titanium phosphate molecular sieves with ion-exchange capacity, *J Am Chem Soc*. 2001, 123:691~696
- [440] Serre C, Hervieu M, Magnier C et al. Synthesis and characterization of mesostructured titanium(IV) fluorophosphates with a semicrystalline inorganic framework, *Chem Mater*. 2002, 14:180~188
- [441] Doi T, Miyake T. Synthesis of a novel mesoporous VPO compound, *Chem Commun*. 1996:1635~1636
- [442] Mizuno N, Hatayama H, Uchida S et al. Tunable one-pot syntheses of hexagonal-, cubic-, and lamellar-mesostructured vanadium-phosphorus oxides, *Chem Mater*. 2001, 13:179~184
- [443] Roca M, El Haskouri J, Cabrera S et al. Supramolecular self-assembling in mesostructured materials through charge tuning in the inorganic phase, *Chem Commun*. 1998:1883~1884
- [444] Jimenez-Jimenez J, Maireles-Torres P, Olivera-Pastor P et al. Surfactant-assisted synthesis of a mesoporous form of zirconium phosphate with acidic properties, *Adv Mater*. 1998, 10:812~815
- [445] Guo X F, Ding W P, Wang X G et al. Synthesis of a novel mesoporous iron phosphate, *Chem Commun*. 2001:709~710
- [446] Nenoff T M, Thoma S G, Provencio P et al. Novel zinc phosphate phases formed with chiral d-glucosamine molecules, *Chem Mater*. 1998, 10:3077~3080
- [447] Mal N K, Ichikawa S, Fujiwara M. Synthesis of a novel mesoporous tin phosphate, SnPO_4 , *Chem Commun*. 2002:112~113
- [448] Serre C, Auroux A, Gervasini A et al. Hexagonal and cubic thermally stable mesoporous Tin(IV) phosphates with acidic and catalytic properties, *Angew Chem Int Ed*. 2002, 41:1594~1597
- [449] Trikalitis P N, Rangan K K, Bekas T et al. Single-crystal mesostructured semiconductors with cubic Ia(3)

- over-bard symmetry and ion-exchange properties, *J Am Chem Soc.* 2002, 124:12255~12260
- [450] Kruk M, Jaroniec M, Ryoo R et al. Characterization of ordered mesoporous carbons synthesized using MCM-48 silicas as templates, *J Phys Chem B.* 2000, 104:7960~7968
- [451] Lee J, Yoon S, Hyeon T et al. Synthesis of a new mesoporous carbon and its application to electrochemical double-layer capacitors, *Chem Commun.* 1999:2177~2178
- [452] Kaneda M, Tsubakiyama T, Carlsson A et al. Structural study of mesoporous MCM-48 and carbon networks synthesized in the spaces of MCM-48 by electron crystallography, *J Phys Chem B.* 2002, 106:1256~1266
- [453] Zhang W H, Liang C H, Sun H J et al. Synthesis of ordered mesoporous carbons composed of nanotubes via catalytic chemical vapor deposition, *Adv Mater.* 2002, 14:1776~1778
- [454] Kang M, Yi S H, Lee H I et al. Reversible replication between ordered mesoporous silica and mesoporous carbon, *Chem Commun.* 2002:1944~1945
- [455] Lu A H, Schmidt W, Taguchi A et al. Taking nanocasting one step further: Replicating CMK-3 as a silica material, *Angew Chem Int Ed.* 2002, 41:3489
- [456] Kim J Y, Yoon S B, Yu J S. Template synthesis of a new mesostructured silica from highly ordered mesoporous carbon molecular sieves, *Chem Mater.* 2003, 15:1932~1934
- [457] Dong A G, Ren N, Tang Y et al. General synthesis of mesoporous spheres of metal oxides and phosphates, *J Am Chem Soc.* 2003, 125:4976~4977
- [458] Ryoo R, Joo S H, Kruk M et al. Ordered mesoporous carbons, *Adv Mater.* 2001, 13:677~681
- [459] Joo S H, Choi S J, Oh I et al. Ordered nanoporous arrays of carbon supporting high dispersions of platinum nanoparticles, *Nature.* 2001, 412:169~172
- [460] Kruk M, Jaroniec M, Kim T W et al. Synthesis and characterization of hexagonally ordered carbon nanopipes, *Chem Mater.* 2003, 15:2815~2823
- [461] Lee J, Yoon S, Oh S M et al. Development of a new mesoporous carbon using an HMS aluminosilicate template, *Adv Mater.* 2000, 12:359
- [462] Kim S S, Pinnavaia T J. A low cost route to hexagonal mesostructured carbon molecular sieves, *Chem Commun.* 2001:2418~2419
- [463] Oda Y, Namba S, Yoshitake H et al. Mesoporous carbon structure directed by mesostructured cellular foam silica, *Elect Chemistry.* 2002, 70:953~955
- [464] Vettriano M, Trudeau M, Lo A Y H et al. Room-temperature ammonia formation from dinitrogen on a reduced mesoporous titanium oxide surface with metallic properties, *J Am Chem Soc.* 2002, 124:9567~9573
- [465] Shin H J, Ko C H, Ryoo R. Synthesis of platinum networks with nanoscopic periodicity using mesoporous silica as template, *J Mater Chem.* 2001, 11:260~261
- [466] Lee K, Kim Y H, Han S B et al. Osmium replica of mesoporous silicate MCM-48: Efficient and reusable catalyst for oxidative cleavage and dihydroxylation reactions, *J Am Chem Soc.* 2003, 125:6844~6845
- [467] Kim J M, Kim S K, Ryoo R. Synthesis of MCM-48 single crystals, *Chemical Communications.* 1998:259~260
- [468] Zhao D Y, Sun J Y, Li Q Z et al. Morphological control of highly ordered mesoporous silica SBA-15, *Chem Mater.* 2000, 12:275~279
- [469] Zhao D Y, Yang P D, Huo Q S et al. Topological construction of mesoporous materials, *Curr Opin Solid*

- State Mater Sci. 1998, 3:111~121
- [470] Ogawa M. Formation of Novel Oriented Transparent Films of Layered Silica~Surfactant Nanocomposites, J Am Chem Soc. 1994, 116:7941~7942
- [471] Ogawa M. A simple set-gel route for the preparation of silica-surfactant mesostructured materials, Chemical Communications. 1996:1149~1150
- [472] Ogawa M, Ishikawa H, Kikuchi T. Preparation of transparent mesoporous silica films by a rapid solvent evaporation method, J Mater Chem. 1998, 8:1783~1786
- [473] Ogawa M. Nanoporous silica films containing aluminum and titanium, Colloid and Polymer Science. 2003, 281:665~672
- [474] Klotz M, Ayril A, Guizard C et al. Synthesis conditions for hexagonal mesoporous silica layers, Journal of Mater Chem. 2000, 10:663~669
- [475] Zhao D Y, Yang P D, Margolese D I et al. Synthesis of continuous mesoporous silica thin films with three-dimensional accessible pore structures, Chem Commun. 1998:2499~2500
- [476] Alberius P C A, Frindell K L, Hayward R C et al. General predictive syntheses of cubic, hexagonal, and lamellar silica and titania mesostructured thin films, Chem Mater. 2002, 14:3284~3294
- [477] Li Y S, Shi J L, Hua Z L et al. Hollow spheres of mesoporous aluminosilicate with a three-dimensional pore network and extraordinarily high hydrothermal stability, Nano Lett. 2003, 3:609~612
- [478] Sun Q Y, Kooyman P J, Grossmann J G et al. The formation of well-ordered hollow silica spheres with multilamellar shell structure, Adv Mater. 2003, 15:1097
- [479] 张萍, 刘云凌, 白妮等. 具有高比表面的介孔 Co-SiO₂微球的合成与表征, 高等学校化学学报. 2002, 23: 1466~1469
- [480] Grun M, Lauer I, Unger K K. The synthesis of micrometer- and submicrometer-size spheres of ordered mesoporous oxide MCM-41, Adv Mater. 1997, 9:254
- [481] Fowler C E, Khushalani D, Mann S. Interfacial synthesis of hollow microspheres of mesostructured silica, Chem Commun. 2001:2028~2029
- [482] Lin H P, Mou C Y, Liu S B et al. Hollow spheres of MCM-41 aluminosilicate with pinholes, Chem Commun. 2001:1970~1971
- [483] Lin H P, Cheng Y R, Mou C Y. Hierarchical order in hollow spheres of mesoporous silicates, Chem Mater. 1998, 10:3772
- [484] Yoon S B, Sohn K, Kim J Y et al. Fabrication of carbon capsules with hollow macroporous core/mesoporous shell structures, Adv Mater. 2002, 14:19~21
- [485] Marlow F, Spliethoff B, Tesche B et al. The internal architecture of mesoporous silica fibers, Adv Mater. 2000, 12:961
- [486] Kleitz F, Marlow F, Stucky G D et al. Mesoporous silica fibers: Synthesis, internal structure, and growth kinetics, Chem Mater. 2001, 13:3587~3595
- [487] Kleitz F, Wilczok U, Schuth F et al. Hollow mesoporous silica fibers: tubules by coils of tubules, Phys Chem Phys. 2001, 3:3486~3489
- [488] Yang P D, Zhao D Y, Chmelka B F et al. Triblock-copolymer-directed syntheses of large-pore mesoporous silica fibers, Chem Mater. 1998, 10:2033
- [489] Wakayama H, Fukushima Y. Nanoporous silica prepared with activated carbon molds using supercritical CO₂, Chem Mater. 2000, 12:756~761

- [490] 余承忠, 田博之, 范杰等. 嵌段共聚物反介观液晶相新方法合成多级有序排列的二氧化硅纳米棒, 高等学校化学学报. 2003, 24: 5~8
- [491] Lin H P, Cheng S, Mou C Y. Mesoporous molecular sieves MCM-41 with a hollow tubular morphology, *Chem Mater.* 1998, 10:581~589
- [492] Melosh N A, Davidson P, Feng P et al. Macroscopic shear alignment of bulk transparent mesostructured silica, *J Am Chem Soc.* 2001, 123:1240~1241
- [493] Davis K E, Russel W B, Glantschnig W J. Disorder-to-Order Transition in Settling Suspensions of Colloidal Silica-X-ray Measurements, *Science.* 1989, 245:507~510
- [494] vanBlaaderen A, Ruel R, Wiltzius P. Template-directed colloidal crystallization, *Nature.* 1997, 385: 321~324
- [495] Caruso F, Caruso R A, Mohwald H. Nanoengineering of inorganic and hybrid hollow spheres by colloidal templating, *Science.* 1998, 282:1111~1114
- [496] 王策, 张亚红, 董林等. 超快速溶胶-凝胶法制备高纯二氧化硅单块, 高等学校化学学报. 1999, 20: 824~826
- [497] 齐凯, 杨振忠, 刘正平等. 聚苯乙烯模板制备 SiO₂ 三维有序孔材料. 科学通报 2000, 45:992~994
- [498] Ogasawara W, Shenton W, Davis SA et al. Template mineralization of ordered macroporous chitin-silica composites using a cuttlebone-derived organic matrix, *Chem Mater.* 2000, 12:2835
- [499] De Vos R M, Verweij H. High-selectivity, high-flux silica membranes for gas separation, *Science.* 1998, 279:1710~1711
- [500] 王亚军, 胡建华, 唐颐等. 层叠层技术组装纳米沸石——沸石涂饰纤维和沸石空心纤维, 化学学报. 2001, 59: 1084~1088
- [501] 柯霖, 杨武利, 倪铮等. 用电泳沉积技术制备空心 Silicalite-1 沸石纤维, 化学学报. 2001, 59: 1961~1965
- [502] Schmidt-Winkel P, Lukens W W, Yang P D et al. Microemulsion templating of siliceous mesostructured cellular foams with well-defined ultralarge mesopores, *Chem Mater.* 2000, 12:686~696
- [503] Lukens W W, Yang P D, Stucky G D. Synthesis of mesocellular silica foams with tunable window and cell dimensions, *Chem Mater.* 2001, 13:28~34
- [504] 杨冬, 齐利民, 利用生物组织或生物大分子合成具有复杂形态的无机材料, 化学通报. 2002, 65: w036
- [505] 杨振忠, 齐凯, 容建华等. 模板技术合成有序介孔/大孔二氧化硅, 科学通报. 2001, 46: 1349~1353
- [506] Huang L M, Wang H T, Hayashi C Y et al. Single-strand spider silk templating for the formation of hierarchically ordered hollow mesoporous silica fibers, *J Mater Chem.* 2003, 13:666~668
- [507] Lu Y F, Fan H Y, Stump A et al. Aerosol-assisted self-assembly of mesostructured spherical nanoparticles, *Nature.* 1999, 398:223~226
- [508] Zhao D Y, Yang P D, Chmelka B F et al. Multiphase assembly of mesoporous-macroporous membranes, *Chem Mater.* 1999, 11:1174~1178
- [509] Zhu G S, Qiu S L, Terasaki O et al. Polystyrene bead-assisted self-assembly of microstructured silica hollow spheres in highly alkaline media, *J Am Chem Soc.* 2001, 123:7723~7724
- [510] Bagshaw S A. Morphosynthesis of macrocellular mesoporous silicate foams, *Chem Commun.* 1999:767~768
- [511] Suzuki K, Ikari K, Imai H. Synthesis of mesoporous silica foams with hierarchical trimodal pore structures,

- J Mater Chem. 2003, 13:1812~1816
- [512] El Haskouri J, de Zarate D O, Guillem C et al. Silica-based powders and monoliths with bimodal pore systems, Chem Commun. 2002:330~331
- [513] 张晔, 蒲敏, 吴东等. 非离子型表面活性剂在 SiO₂ 凝胶中的造孔作用, 化学学报. 2001, 59: 2148~2151
- [514] Yuan Z Y, Blin J L, Su B L. Design of bimodal mesoporous silicas with interconnected pore systems by ammonia post-hydrothermal treatment in the mild-temperature range, Chem Commun. 2002:504~505
- [515] Miyazawa K, Inagaki S. Control of the microporosity within the pore walls of ordered mesoporous silica SBA-15, Chem Commun. 2000:2121~2122
- [516] Van Der Voort P, Ravikovitch P I, De Jong K P et al. Plugged hexagonal templated silica: a unique micro and mesoporous composite material with internal silica nanocapsules, Chem Commun. 2002:1010~1011
- [517] Van Der Voort P, Ravikovitch P I, De Jong K P et al. A new templated ordered structure with combined micro and mesopores and internal silica nanocapsules, J Phys Chem B. 2002, 106:5873~5877
- [518] Dong A G, Wang Y J, Tang Y et al. Hollow zeolite capsules: A novel approach for fabrication and guest encapsulation, Chem Mater. 2002, 14:3217
- [519] Dong A G, Wang Y J, Tang Y et al. Mechanically stable zeolite monoliths with three-dimensional ordered macropores by the transformation of mesoporous silica spheres, Adv Mater. 2002, 14:1506
- [520] Gunnewegh E A, Gopie S S, vanBekum H. MCM-41 type molecular sieves as catalysts for the Friedel-Crafts acylation of 2-methoxynaphthalene, J Mole Cataly a Chem. 1996, 106:151~158
- [521] Sun Y Y, Zhu L, Lu H J et al. Sulfated zirconia supported in mesoporous materials, Appl Catal A Gen. 2002, 237:21~31
- [522] 袁兴东, 沈健, 李国辉. SBA-15 介孔分子筛表面的磷酸基改性及其催化性能, 催化学报. 2002, 23: 435
- [523] 周午纵. 科学. 1998, 50: 35~38
- [524] Raimondo M, Perez G, Sinibaldi N et al. Mesoporous M41S materials in capillary gas chromatography, Chem Commun. 1997:1343~1344
- [525] Zheng G F, Zhu H G, Luo Q et al. Chemical vapor deposition growth of well-aligned carbon nanotube patterns on cubic mesoporous silica films by soft lithography, Chem Mater. 2001, 13:2240~2242
- [526] 李晓芬, 何静, 马润宇等. 青霉素酰化酶在介孔分子筛 MCM-41 上的固定化研究, 化学学报. 2000, 58:167~171
- [527] 高波, 朱广山, 傅学奇等. 介孔分子筛 SBA-15 中 α -胰凝乳蛋白酶组装及催化活性研究, 高等学校化学学报. 2003, 24: 1100~1102
- [528] 高峰, 赵建伟, 张松等. 中孔分子筛 SBA-15 作为液相色谱固定相以及在巯基化合物分离中的应用, 高等学校化学学报. 2002, 23: 1494~1497
- [529] Huang H Y, Yang R T, Chinn D et al. Amine-grafted MCM-48 and silica xerogel as superior sorbents for acidic gas removal from natural gas, Ind Eng Chem Res. 2003, 42:2427~2433
- [530] Xu X H, Song C S, Andrésen J M et al. Preparation and characterization of novel CO₂ "molecular basket" adsorbents based on polymer-modified mesoporous molecular sieve MCM-41, Microporous Mesoporous Mater. 2003, 62: 29~45
- [531] 徐应明, 李军幸, 戴晓华等. 介孔分子筛表面功能膜的制备及对水体中铅汞镉的去除作用, 应用化学. 2002, 19:941~945

- [532] Zhang L X, Zhang W H, Shi J L et al. A new thioether functionalized organic-inorganic mesoporous composite as a highly selective and capacious Hg^{2+} adsorbent, *Chem Commun.* 2003:210~211
- [533] 谭欣,王榕树,霍爱群. 载银介孔分子筛 HMS(Ag)对大肠杆菌灭菌作用初探,化学通报网络版. 1999, 99030
- [534] 谭欣,王榕树,霍爱群. 用于水中铅净化的介孔分子筛功能膜的合成及其性能初探,化学通报. 2000, 63:30~32
- [535] Zhang W H, Shi J L, Chen H R et al. Synthesis and characterization of nanosized ZnS confined in ordered mesoporous silica, *Chem Mater.* 2001, 13:648~654
- [536] Scott B J, Wirnsberger G, Stucky G D. Mesoporous and mesostructured materials for optical applications, *Chem Mater.* 2001, 13:3140~3150
- [537] Chen H R, Shi J L, Yu J et al. Synthesis of titanium-doped ordered porous zirconium oxide with high-surface-area, *Microporous Mesoporous Mater.* 2000, 39:171~176
- [538] Birnbaum J C, Fryxell G E, Li X H et al. Effects of trace metals and organic additives on porosity and dielectric constant of high purity mesoporous silica films, *Chem Commun.* 2003:1830~1831

第十章 多孔主客体先进材料

沸石分子筛的用途非常广泛. 它们的传统应用领域包括离子交换、气体分离、吸附、催化等. 但是, 最近 20 年来, 沸石分子筛作为主体在主客体材料组装制备方面越来越受到人们的关注. 尤其是 20 世纪 90 年代开发的介孔分子筛为这种主客体组装奠定了新的主体材料基础. 分子筛的结构和组成千变万化, 从原理上讲, 不同的分子筛可以适用于不同客体的组装. 反过来, 通过调整 and 改变客体的种类以及组装的方法, 在同一主体分子筛中也可以组装不同的客体物质; 这些客体物质可以表现出多种多样的化学物理性质. 由于分子筛孔道或孔笼的直径落在纳米范畴, 因此由分子筛主体骨架约限的客体粒子大小也应该在纳米范围之内, 这就为通过化学手段制备具有量子尺寸效应的客体物质创造了良好的条件^[1,2]. 根据客体类型的不同, 可以将以分子筛为主体的主客体复合材料大致分为五类. 第一类是分子筛包合金属簇或金属离子簇形成的复合物, 极少数情况下这些簇中还含有非金属配体, 如羰基等; 第二类是染料分子与分子筛形成的主客体复合物; 第三类涉及分子筛中的聚合物以及碳物质, 包括富勒烯和碳纳米管等; 第四类主要由分子筛与孔道或孔笼中形成的无机半导体纳米粒子构成; 第五类是包合金属配位化合物的分子筛. 这些主客体物质不仅表现出各种各样的化学物理性质, 而且其中有些材料还具有广阔的应用前景.

最近 10 年来, 一类由金属-有机配体配位聚合形成的具有微孔性质的化合物正在受到人们的重视. 这类化合物与传统意义的分子筛的最大区别是它们的骨架含有有机成分. 正是由于这种有机成分的存在, 使得这类微孔化合物的结构极为多变. 原则上讲, 可以通过设计不同的有机配体获得无限多种骨架类型, 这也为具有孔道多样性的多孔材料的开发开辟了新的途径. 不过, 也正是因为这类物质的骨架存在有机成分, 它们的热稳定性远逊于传统的无机分子筛. 金属-有机多孔配位聚合物合成后, 晶体中往往含有一些客体的分子, 实际上也可以看作是一种主客体材料. 因此, 本章也将这类化合物一并纳入分子筛主客体材料范畴进行介绍.

第一节 分子筛中的金属簇

10.1.1 金属簇定义

粗略地讲, 金属簇可以看作是非常小的金属粒子. 但是, 如果仔细研究金属簇

的内在结构以及电子构型,会发现它们实际上与金属粒子差异十分明显.相应地讲,它们的物理化学性质也与金属颗粒存在显著的差别.金属簇可以是裸露的,但大部分情况下有额外的配体将之包裹,否则它们有可能不能稳定存在.由于沸石的骨架存在 O 原子或在骨架外存在阳离子,这些 O 原子或骨架外阳离子会对处于沸石孔道内的金属簇形成保护作用,从而可以稳定住这些金属簇^[3].

金属簇的大小和原子核数目可以在很大的范围内变化.核数 m 可以从 1 变化到数千.在沸石中,它们可以处于不同的孔穴或缺陷里.处于沸石中的金属簇大致可以分为如下几类(图 10.1):

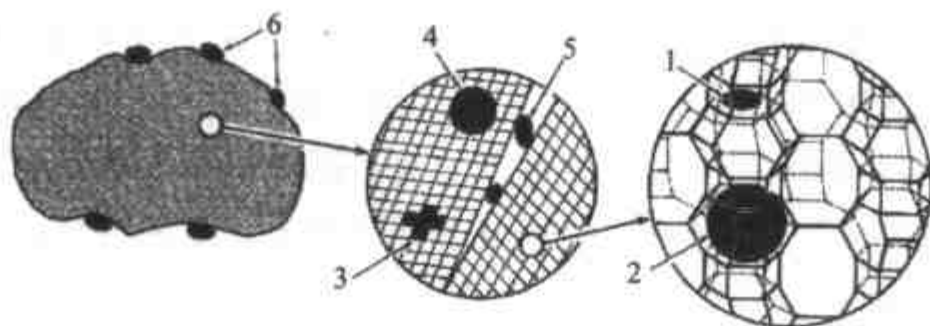


图 10.1 沸石中金属簇的大小及位置^[3]

(金属簇类型描述请参见正文)

(1) 处于沸石的小笼(如八面沸石的方钠石笼)或者沸石(如丝光沸石, L 沸石等)直孔道的侧边部分非常小的金属簇($1 < m < 4$).

(2) 核数目较低($1 < m < 10 \sim 40$), 尺寸较小($< 1 \sim 1.3 \text{ nm}$)的簇.这类簇处于沸石较大的笼,如八面沸石的超笼,或者垂直相交的直通道交叉处.它们的大小受到这些笼或交叉口大小的限制.

(3) 有时候,金属簇在沸石中并不受笼的限制,而是笼与笼之间的金属簇发生相互连接构成葡萄串似的金属簇串.

(4) 金属簇大小(一般能达到 $2 \sim 3 \text{ nm}$)明显超过分子筛最大笼的尺寸,但依然为分子筛的体相所包含.

(5) 金属簇还可以存在于沸石晶体的缺陷中.

(6) 金属原子或小的金属簇在形成过程中有时会从沸石的孔道中溢出并在沸石晶体外表面形成更大的金属颗粒.这些颗粒的性质往往更接近于块体金属.

10.1.2 金属簇的制备方法

在沸石孔道中制备金属簇的方法大致可分为两类.一类是将金属直接蒸发沉积到沸石分子筛孔道之中,另一类是将含金属的前驱体装载到沸石孔道中,然后再通过分解或还原的手段在沸石孔道中析出金属簇^[3].根据具体制备手段的不同,这两类方法又可以分为如下几种:

10.1.2.1 金属盐浸渍(impregnation)及还原

该方法是将金属盐制成溶液,然后将沸石与溶液混合并使它们充分接触.这时,金属盐会渗透到沸石孔道之中.浸渍后的沸石固体经干燥,灼烧并在氢气中还原即可获得处于沸石孔道中的金属簇.所采用的金属盐多为氯化物、硝酸盐或羧酸盐.浸渍法一般适用于以下几种情况:(1)沸石本身没有离子交换能力或离子交换能力比较弱;(2)需负载的金属只能以阴离子形式存在而不能通过离子交换的方式进入沸石孔道(如 Mo 的装载);(3)避免质子酸产生的金属簇装载,因为离子交换后的氢气还原往往会在沸石孔道中产生质子酸.有时,浸渍法还可以与离子交换法结合起来,这样往往会降低还原的温度,使得金属簇的形成更为容易.

10.1.2.2 零价金属化合物的吸附和分解

金属有机化合物以及金属羰基化合物中的金属可以看作是零价态的.这些化合物可以通过气相沉积或通过溶液直接吸附的手段引入沸石孔道之中.在引入孔道之后,这些处于孔道中的前驱体化合物可以通过加热或其他物理化学手段使之分解,进而金属簇得以沉积在沸石孔道之中.这种方法对所采用的前驱体有一定的要求,即分子的大小不能大于沸石的孔径以免扩散不能实现;它们应具有一定的蒸气压以使挥发得以顺利进行;它们在分解过程中不能产生易于扩散到沸石孔道之外的中间过渡体;有机配体不能分解成易于沉积的物质以免阻塞沸石的孔道.

10.1.2.3 金属蒸气制备法

对于一些蒸气压比较高的金属,可以通过直接蒸发的方法将金属簇装载到沸石的孔道之中.Rabo 等首先报道了将精心脱水的沸石在真空中与钠蒸气接触制备中性或离子型的金属钠簇.实际上,除了金属本身外,一些化合物,如叠氮钠(NaN_3)等亦可以作为金属蒸气源.图 10.2 是利用蒸气法制备沸石分子筛包合金属簇的装置^[4].该装置由抽真空系统,阀门和接口以及反应管等部件构成.为了测试方便,在反应管的尾部还接了 ESR 实验样品管以及中子衍射实验样品管.制备

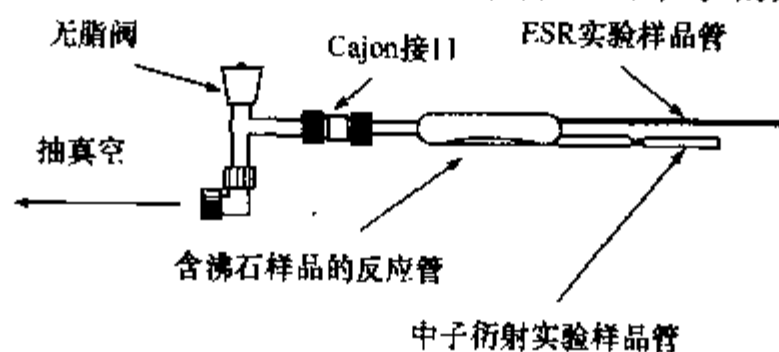


图 10.2 利用蒸气法在沸石中制备金属簇的实验装置示意图^[4]

的样品可以很方便地封装在这些实验样品管中进行进一步的测试。

10.1.2.4 离子交换与还原

这是最常用的在沸石分子筛孔道中制备金属簇的方法。这一方法首先将金属离子交换到沸石孔道中,然后通过不同的化学物理手段将交换的离子还原形成金属簇。实践证明,在进行离子还原之前将交换过的沸石在氧气气氛中进行灼烧很有必要,这是因为灼烧能使阳离子位置更加确定,从而有利于它们的还原和迁移。交换后的沸石还原,在多数情况下均是通过在氢气气氛中加热样品来实现的。为了避免还原后金属原子的扩散并在沸石孔道外团聚,根据交换阳离子的可还原性,还原反应应尽量在较低温度条件下进行。有时候,在真空或惰性气氛中,加热处理会使交换的阳离子发生自动还原形成金属原子。沸石骨架外的分子或离子的存在往往会促进这种自动还原的发生。例如,在水分子存在条件下于 773K 加热,可以将处于 Y 沸石孔道中的 Pd^{2+} 离子还原为金属原子簇颗粒。沸石中的 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 配合物在真空中加热还原分解也被广泛用来制备金属铂簇。离子交换后的沸石还可以通过和强还原剂反应制备金属簇。Yoon 和 Kochi 将 Na-X 和 Na-Y 与溶于己烷中的正丁基锂反应亦获得了 Na_4^{3+} 金属离子簇。

10.1.2.5 双金属簇的制备

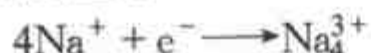
沸石中双金属簇可以通过以下几种途径获得:(1)将沸石同时与两种金属盐混合浸渍,再用氢气还原。这一方法的缺点是通常并不能精确地控制所需要制备的金属簇;(2)将两种金属离子交换到同一沸石孔道中,然后再进行氢气还原。这一方法不仅适用于还原性相近的金属离子,而且也适用于还原性不同的金属离子,因为先还原的金属离子有助于解离氢气所以使难还原的金属离子的还原变得较为容易;(3)在已经装载了第一种金属簇的沸石中吸附第二种金属中性配合物再使这种配合物分解即可获得双金属簇。

10.1.3 碱金属离子簇

10.1.3.1 碱金属离子簇的制备

众所周知,电子可以溶解于液体之中。同样,沸石分子筛也可以起到固体溶剂的作用而溶解附加的电子。不过通常情况下,这些附加电子要附着在存在于分子筛孔道或孔穴之中的金属团簇上。因此,这样的金属团簇由于带电荷也称为离子簇。最早在分子筛中形成离子簇是通过物理方法,如对处于沸石中阳离子进行 γ 射线辐照,高频紫外辐照等方法来实现的。1965 年, Kasai 等将脱水后的钠 Y 沸石在真空条件下进行 γ 射线照射时,所得的粉红色样品出现电子自旋共振信号(图

10.3). 从信号分裂情况来看,沸石中应当存在 Na_4^{3+} 金属离子簇. 用物理方法获得的离子簇浓度较低,所涉及的反应为



后来, Rabo 等发现将 Na-Y 在 580°C 暴露于钠蒸气中可以产生同样的物质. 只不过这时样品呈亮红色,说明其中金属离子簇的浓度较高. 然而,当用 Na-X 进行同样的处理后,样品呈现蓝色,这种蓝色经验证来自 Na_6^{5+} 离子簇的形成. 使用紫外线照射和吸入钠蒸气后可以在方钠石结构中形成 Na_4^{3+} 离子簇.

如果将沸石与一些稠环芳烃混合,对体系进行光激发,稠环芳烃也会贡献出自身的电子给沸石孔道中的碱金属离子形成离子簇. 用这种方法

制备离子簇取决于沸石的 Si/Al 比以及阳离子和吸附质的本性. 高含量的离子簇的形成可以通过直接将金属,如钠等蒸发到沸石的孔道中. 但是,由于这种方法要在比较高的温度条件下(以使碱金属蒸气压达到一定值)进行,而碱金属具有较强的还原性,所以采用这种方法会对沸石的骨架造成不同程度的破坏,而且获得的离子簇在沸石中的分布亦不均匀. 通过化学反应的方法也可以获得高浓度的金属离子簇. 比如,将金属锂溶解到伯胺或将丁基锂溶解到烷烃溶剂中形成的还原剂与含碱金属阳离子的沸石作用时可以在后者中产生高含量的金属离子簇. 将溶解于醇中的叠氮钠吸附在沸石孔道中后加热分解也可以获得高浓度的碱金属离子簇.

1984 年, Edwards 等报道了在 Y 和 A 沸石中形成 Na_4^{3+} 以及在钾交换的 Y 沸石中形成 K_4^{3+} . 他们随后发现,如果分子筛为 Na-Y,则不管反应蒸气是 Na 还是 K,所获得的金属离子簇均为 Na_4^{3+} ;而当分子筛为 K-Y,则不管反应蒸气是 Na 还是 K,所获得的金属簇均为 K_4^{3+} . 也就是说,所形成的金属簇的种类与反应蒸气无关,而只取决于所使用的沸石中阳离子的种类. 实际上,通过变化反应条件,可以制备出多种 $\text{M}_n^{(n-1)+}$ 离子簇. 如果 $\text{M}=\text{Na}$,则 $n=2\sim 6$;如果 $\text{M}=\text{K}$,则 $n=3,4$. 碱金属进入沸石孔道或孔笼中形成金属离子簇之后,原来金属原子上的电子会游离出来为多个金属原子所共享. 研究表明,这种游离的电子实际上是占据着金属原子(离子)簇中间的孔穴的. 因此,也有人将这种电子称为固体溶剂化电子(与碱金属在液体溶剂,如液氨等中形成的溶剂化电子相类比)^[5],所形成的化合物称为固体电子化物(electride).

根据沸石分子筛的结构和组成以及制备方法或反应条件的不同,所获得的离

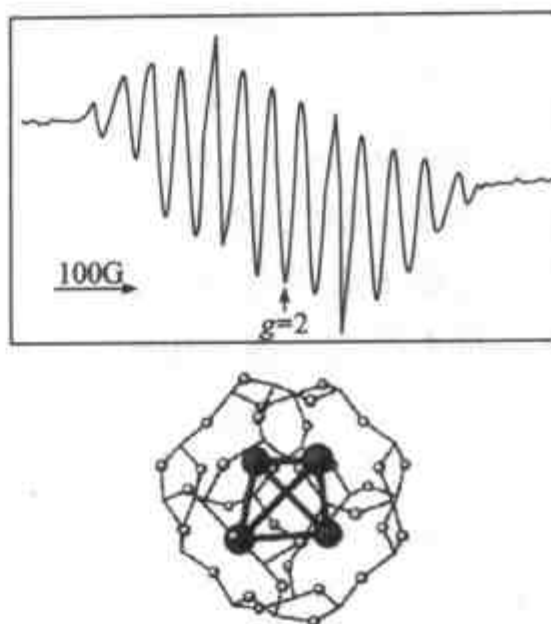


图 10.3 处于 Y 沸石的方钠石笼中的 Na_4^{3+} 以及它在室温情况下的 ESR 光谱^[4]

子簇大小、组成以及分布会出现很大的差异. 有时采用同一种方法在某一种沸石中也会存在不同的离子簇. 相应地, 附着于这些离子簇上的电子的多寡以及电子构型也多种多样. 表征这些电子构型以及离子簇的结构特征需采用不同的技术. 有些离子簇会产生颜色. 例如, Na_4^{3+} 呈现棕红色, 而更大的含钠离子簇则显蓝灰色. 因此, 对这些离子簇可以通过紫外-可见漫反射光谱来检测. 电子自旋共振谱常用来检测体系是否存在未成对电子, 它适宜于未成对电子浓度不是太高的体系. 具四面体结构的 Na_4^{3+} 离子簇拥有一个未成对电子; 该未成对电子由于受到钠核(核自旋量子数 $I=3/2$)的影响会产生含 13 条精细谱线的电子自旋共振谱(ESR). 然而, 如果体系中同时含有 Na_5^{4+} 以及 Na_6^{5+} 离子簇, 这些离子簇分别会产生含 16 条和 19 条精细谱线的 ESR 谱, 因此实际所观测到的 ESR 谱会显得十分复杂. 对于一些不具有未成对电子的金属离子簇如 Na_3^{3+} , Cs_4^{2+} 等的检测, ESR 波谱法则显得无能为力. 对于自旋成对的体系, 可以采用 ^{23}Na 魔角自旋核磁共振(MAS NMR)、中子衍射等方法来获得相关的结构信息. 如果体系中附加电子的浓度较大, 自旋成对, 如形成 Na_3^{3+} 离子簇似乎是不可避免的.

10.1.3.2 碱金属离子簇的结构和位置

离子簇在沸石分子筛中的确切位置是一个饶有兴味的问题. 一般可以通过 X

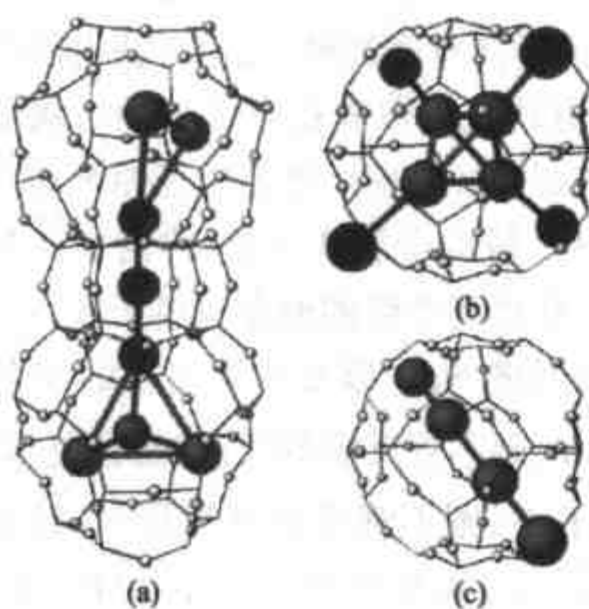


图 10.4

(a) X 沸石中的 K_4^+ (下) 和 K_7^+ (上) 离子簇; 处于相邻方钠石笼中的簇也许通过中间六棱柱中的离子串成一连续簇; 或者, 连接原子(深色)可以看作 K_3^+ 簇; (b) 处于 A 沸石的方钠石笼中心位置的 Rb_6^+ 簇; (c) 处于 A 沸石方钠石笼中的 Cs_4^+ 簇; 如果两个端基原子或其中的一个失去, 则可以形成小一些的簇^[4].

射线或中子衍射方法结合光谱和波谱方法来表征离子簇的位置. 无论是在方钠石, A 沸石还是在 Y 沸石中, 所形成的 Na_4^{3+} 的 ESR 谱都是一样的, 这说明这种离子簇应当处于同一微观化学环境中, 亦即方钠石笼中. A 及 X 沸石的方钠石笼还可以容纳 K_3^+ 离子簇. 相关研究表明, 其他的金属离子簇也应当处于方钠石笼中. 但是, 半径比较大的碱金属离子, 如 Rb 和 Cs 等形成的离子簇可能会呈现出不同的结构类型. 例如, Cs_4^{2+} 在 A 沸石的方钠石笼中可能会沿直线串在一起形成链状结构. 也有人提出, 处于方钠石笼中的离子簇并不是孤立的, 它们可能与相邻笼中的离子或离子簇形成离子簇基团. 图 10.4 示出了处于沸石笼中的不同金属离子簇以及簇与簇之间的相互作用情况. 从理论上讲, 如果沸石分子筛中的金属(离子)簇浓度足够高, 簇与簇之间会发生相互连接进而使不导电的沸石变成金属导体. 当沸石中的金属 Na 含量

很高时,复合物的颜色变黑.这时 ESR 谱的精细结构消失,只出现一条较宽的 $g = 2$ 的谱线.这一现象是由于沸石的相邻方钠石笼中的金属离子簇靠得很近以致发生电子交换作用而导致的.

10.1.3.3 金属离子簇晶体以及阳离子连贯体(continuum)

对于钠浓度不是很低的样品来讲,Na/Na-Y 的 ESR 谱并不表现出 Na_4^{3+} 的精细结构,而是一个没有任何指纹的单一线(图 10.5).一开始,Edwards 等认为这一单一线可能是处于沸石孔笼中的纳米金属颗粒造成的.但随后的进一步研究表明,这一单一线可能是由于相邻 Na_4^{3+} 离子簇的未成对电子发生相互作用导致的. Ursenbach 等通过 *ab initio* 分子动力学模拟计算也支持这一推论.计算表明,Na-Y 中相邻方钠石笼中 Na_4^{3+} 簇的交换作用大小与观察到的 Na_4^{3+} 的 ^{23}Na 超精细耦合常数的倒数相当.这时,如果每个离子簇具有至少一个相邻的离子簇,那么,ESR 谱的超精细结构的消失便成为理所当然了. Armstrong 等通过对含金属离子簇的沸石结构的详细研究后明确提出,在沸石中存在 Na_4^{3+} 簇相互作用的网络.

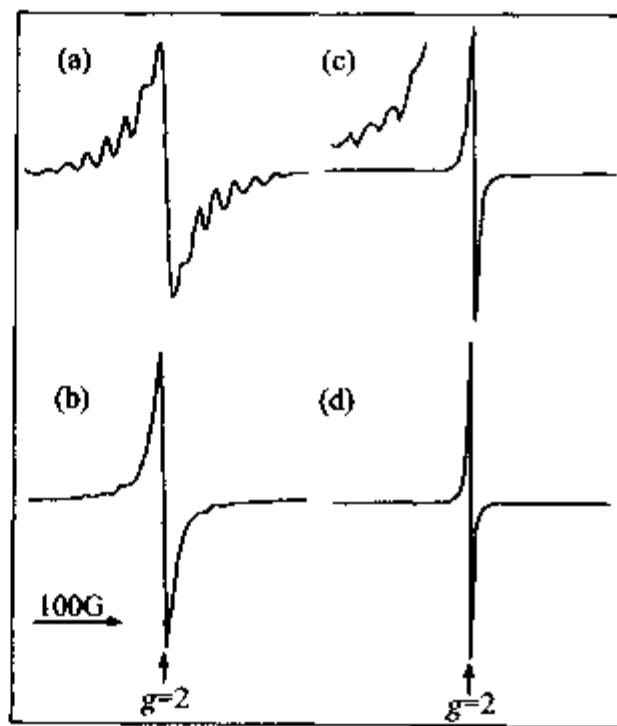
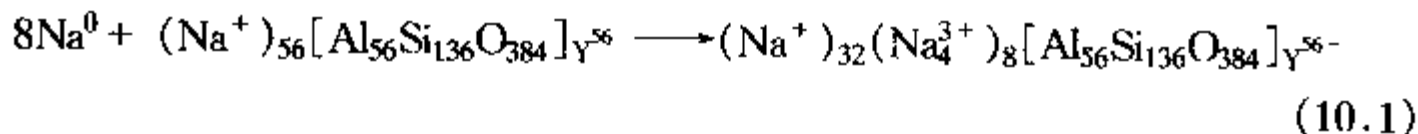


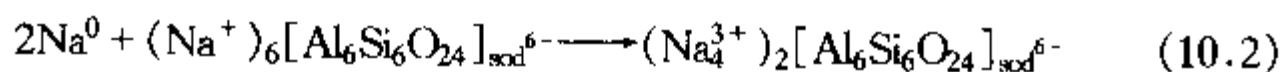
图 10.5

每个晶胞中含有(a)3;(b)8;(c) 13;(d) 32 个额外钠原子的 Na-Y(FAU)的室温 ESR 谱^[4].

处于沸石笼中的金属离子簇相互间的距离以及取向都是由沸石主体所决定的,它们的三维阵列可以用不同的术语来描述.有人将之称为簇合晶体,也有人称之为超晶格.由每个方钠石笼中存在一个 Na_4^{3+} 簇构成的 Na/Na-Y 簇合晶体可以写作:



其中 $[\text{Al}_{56}\text{Si}_{136}\text{O}_{384}]_{\text{Y}^{56-}}$ 代表 Y 沸石骨架.由于 Na_4^{3+} 簇可以存在于多种不同结构的沸石之中^[6-9],这就为制备不同几何排列的簇晶体提供了可能.在这些簇晶体中,具有体心立方排列的由方钠石骨架包复的簇晶体结构最为简单,它存在于一种称为“黑方钠石”的主-客体化合物中^[10,11],



当然,更为复杂的情形也存在(见图 10.6).尽管到目前为止,混合金属簇的存在还没有十分明确的例证,但是 ESR 信号显示在沸石中存在钠和铯金属簇核发生相互作用的迹象.

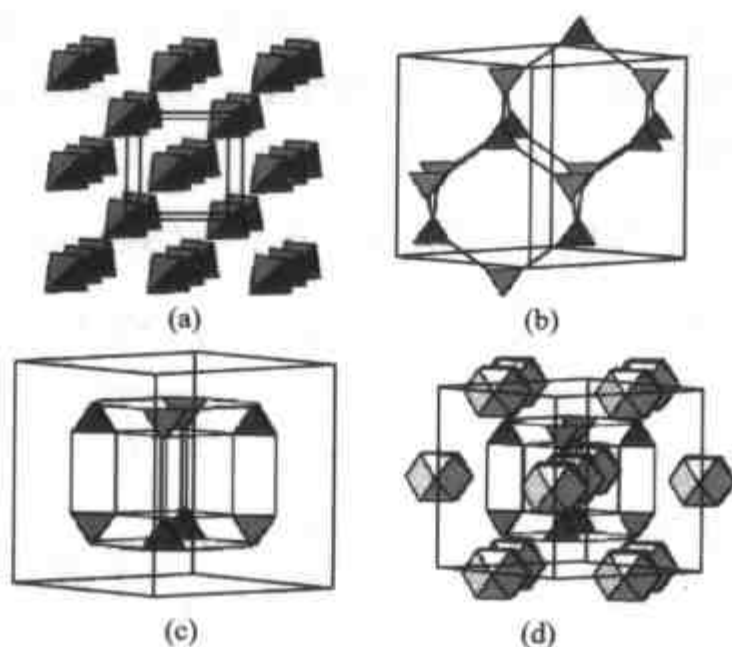


图 10.6 由处于不同结构沸石的方钠石笼的 Na_3^+ 簇构成的簇晶体
 (a) 方钠石(SOD);(b) Y 沸石(FAU)以及(c) A 沸石(LTA). 尽管(c)的排布尚未合成出来,但(d)中的钾类似簇却的确可以存在;(d)实际由分布在每个方钠石笼中的 K_3^+ 簇以及处于每隔一个的 α -笼中的较大的 K_{12}^+ 簇组成^[4].

10.1.3.4 碱金属簇的性质与应用

沸石中的碱金属簇最初由于形成时产生强烈的颜色变化而受到关注. 有人提出这些物质有可能在阴极射线管显示屏以及读写器件方面找到应用前景. Na_3^+ 簇可以可逆地吸附 O_2 而在 Na-Y 中产生 O_2^- 离子^[12]. 其他的分子, 如 SO_2 , N_2 , Ar, Kr, CO, CO_2 , NH_3 , 苯, 正己烷以及卤代烷烃等均可以与这些金属簇发生相互作用^[13,14], 因此, 金属簇可能会对涉及这些分子的化学反应产生催化作用. 沸石孔道或孔穴中的金属簇原则上讲可以起到碱性催化剂的作用. Martens 等^[15]研究了 A, X, Y 沸石中钠簇催化顺-2-丁烯的异构化反应以及顺-2-丁烯、乙炔和苯的加氢反应的催化作用. 后来 Hannus 等^[16]也研究了一系列 Y 沸石中钠簇催化 1-丁烯异构化反应的性能, 并提出在这一催化反应过程中, 由于金属簇的碱性特性, 丁烯异构化的中间体为碳负离子. Simon 等报道^[17], Na-X 中的 Na_6^+ 簇可以促进环戊烷到丙烯的异构化反应. NaN_3 负载在 Y 沸石孔穴中经热解形成的金属离子簇可以催化甲苯的支链烷基化以及酮类的醛醇缩合.

由于阳离子型沸石, 如 Na-X 等可以吸附大量的碱金属原子形成金属簇, 这可以为这类化合物单位体积内带来大量的附加电子. 当这种附加电子的浓度达到一定程度的时候, 有可能使这种含金属簇的主客体物质发生由绝缘体到导体的转变. 尤其是, 当存在结晶学一维孔道时, 形成的一维金属簇有可能成为量子线排列(图 10.7)^[18~21].

1997年, Anderson 等报道^[19], 当越来越多的附加电子引入主体沸石中时, 有些沸石的确表现出电子导电性增加的现象. 将钾装载到 L 沸石之中, 可以使后者的室温电导率增加 10 000 倍. 然而, 所测得的电导率随温度的变化关系表明, 导电机理具有热激活特性, 因此导电可能是一种涉及 K_3^+/K_3^+ 氧化还原跳跃过程(见图 10.7). K/K-A 主客体化合物表现出有趣的亚铁磁性性质^[22], 这种磁性可能与形成的超晶格有关^[23].

10.1.4 银金属簇

1962年, Ralek 等^[24]报道, 当将银交换的 A 沸石进行脱水/重新水合处理时, 样品会发生由白色(水合)到黄色再到橙色, 最后到砖红色的一系列颜色变化. 1977年, Kim 和 Seff^[25]将 Ag-A 单晶在 400℃ 仔细脱水后也观察到类似现象, 他们利用 XRD 分析技术发现脱水后的 Ag-A 中存在 Ag_6^0 金属簇(图 10.8). 后来 Jacobs 等^[26]的研究表明, 沸石中可能存在 Ag_3^{2+} 簇.

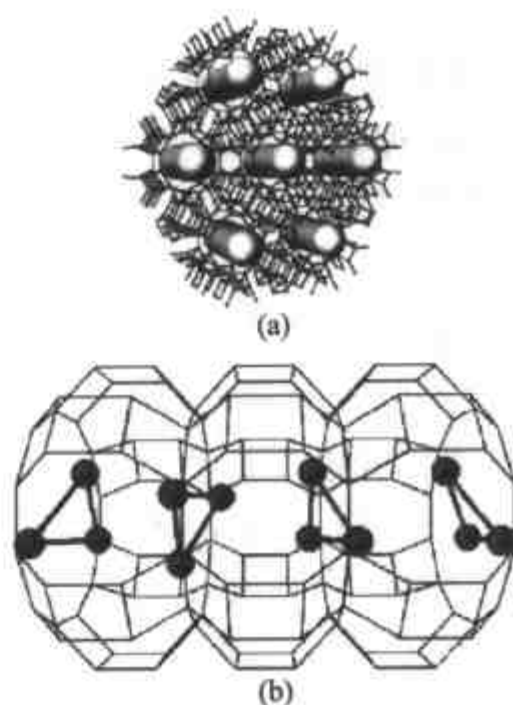


图 10.7

(a) 基于 L 沸石一维孔道的量子线排列;
(b) 随机取向的 K_3^+ 金属簇, 这种随机取向簇可能起到引导沿 K/K-L 孔道的电荷传输作用^[4].

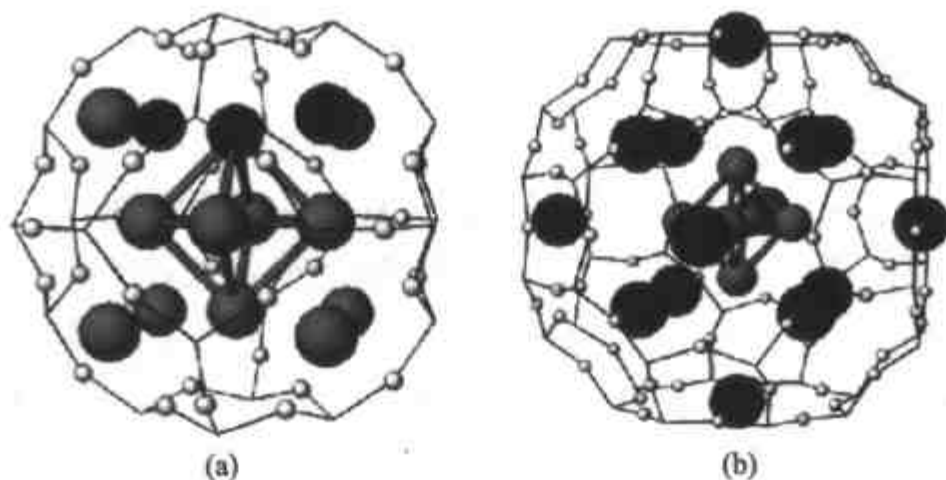
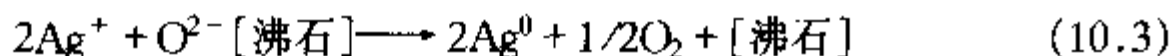


图 10.8 A 沸石中的 Ag_6 簇

(a) 处于方钠石笼中, 周围有 8 个 Ag^+ 离子; (b) 处于 α -笼中, 周围有 14 个 Rb^+ 或 Cs^+ 离子. (a) 中的原子位置也可以解释为线性的 Ag_3^{2+} 簇(黑色原子)^[26].

Ag^+ 离子在沸石孔道中脱水还原形成银簇可能涉及到两个步骤. 第一个步骤反应温度较低(低于 250℃), 可能是银离子将水分子氧化而自身得到还原; 第二步骤为无水反应, 涉及到骨架氧离子的氧化, 反应式如下:



在没有配位水存在条件下,分立的 Ag^0 原子实际上不存在,因为分立的银原子是顺磁性的,理论上讲应该可以用 ESR 来检测到;但实际上化合物并不表现出 ESR 信号.据此可以推测,被还原的 Ag^0 原子与其他银原子形成了金属簇^[27].沸石中的银原子簇还可以通过用碱金属还原沸石中的银离子而获得.利用氢气还原法,还可以利用 Ag-A 或 AgNa-A 制备出不同大小的银原子簇或离子簇.有时,这些簇表现出 ESR 信号,说明存在未成对电子.利用物理方法如射线照射,在低温情况下也能获得顺磁性的银金属簇^[28,29].

由于沸石中的银金属簇具有遇水变色的性质,有人提出这类化合物也许可以用作水蒸气传感材料.Ozin 等^[30]曾观察到银方钠石具有气压变色,阴极射线变色,水致变色,光致变色以及热致变色特性,因此提出这种化合物具有制作一系列传感器件的前景.此外,沸石中的银簇还对其他的分子具有敏感特性,所以用它们作为化学传感材料也是具有很好的前景.

10.1.5 贵金属(铂、钯、铑、钌、铱、钨)簇

沸石分子筛在催化反应中扮演着极为重要的角色.将贵金属引入沸石孔道内形成双重功能的催化剂更是格外受到人们的关注.在沸石中引入贵金属的方法主要是先将贵金属离子或阳离子配合物通过离子交换的方式载入沸石孔道,然后在一定温度条件下用还原剂(主要是氢气)将金属离子还原成贵金属原子簇.为了使金属簇在沸石孔道中分散均匀,有时在还原之前须将离子交换的沸石在 O_2 气氛中加热处理.

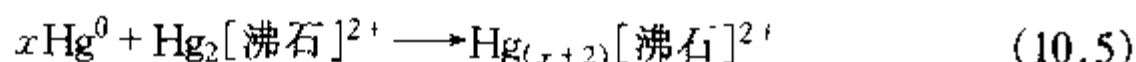
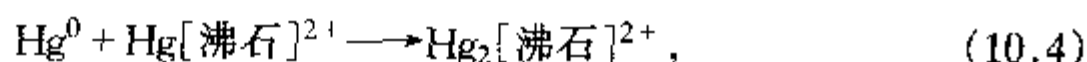
与碱金属离子簇有所不同,通过这种方法制备的零价贵金属原子簇大小在一个较大的范围内变化,簇中的原子个数也不尽相同.例如,小角 X 射线散射(SAXS)以及透射电镜(TEM)分析结果表明,用氢气在 300°C 还原制备的 Pt-Y 沸石中含有直径为 $0.6\sim 1.3\text{nm}$ 的 Pt 金属簇^[31,32].进一步的透射电镜结构分析表明,几乎所有的 Pt 簇均小于 Y 沸石超笼的大小(1.2nm),而且在沸石中分布十分均匀.有理由相信,这些 Pt 簇是分布在 Y 沸石的超笼之中的^[33].它们的原子个数可能为 40,并以削角四面体的几何形状座落在八面沸石超笼里.当然,在不同的制备条件下,也可能在 Y 沸石的方钠石笼或在晶体外表面形成不同的 Pt 簇.

Pd^{2+} 离子及还原后的原子在沸石中的迁移性要高于相应的 Pt^{2+} 和 Pt.因此,制备所有 Pd 金属簇均处于超笼中的主客体 Pd-Y 沸石十分困难.一般在比较温和的条件下,可以在 Y 沸石的超笼里形成直径为 0.6nm 的较小的 Pd 金属簇.通过离子交换加氢还原的方法制备的处于 Y 沸石中的其他贵金属(Ru, Rh, Os, Ir)簇粒子大都比相同条件下制备的 Pt 簇要小.有些贵金属(Ru, Ir)簇还可以通过在沸石孔道中载入金属羰基化合物,然后加热分解而制得.

Ru 的羰基金属簇化合物阴离子,如 $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{16}]^{2-}$ 及 $[\text{H}_2\text{Ru}_{10}(\text{CO})_{25}]^{2-}$ 通过在有机溶剂中直接吸入的方法可以装载到孔道较大的介孔分子筛中.例如,将这类簇离子以盐的形式溶解在醚和二氯甲烷形成的混合溶剂中,然后再与干燥的脱除模板剂的 MCM-41 按一定比例混合搅拌,簇金属阴离子即可被吸入介孔孔道内.由于介孔孔道中的羟基可以与簇阴离子的羰基形成氢键,二者产生一定的亲和力,所以簇阴离子能够很好地结合到介孔孔道之中.高分辨电镜分析清楚地表明金属簇阴离子处于 MCM-41 的孔道中并采取规则的排列^[34].在比较温和的条件下将形成的主客体物质进行热解,介孔孔道内的簇阴离子会发生分解形成高度分散的金属簇.这种金属簇有序性不如组装进入孔道的簇阴离子,但它们具有良好的加氢催化性能^[35].

10.1.6 其他金属簇

汞-交换的 X 沸石可以吸附大量的汞蒸气,这一过程可以描述为



当将 Cd-A 与镉蒸气进行反应时,结构和谱学研究表明沸石中存在 Cd_n^{2+} ($n=2\sim 4$) 以及 Cd_3^{4+} 簇^[36~38].镉和锌与 H-Y 反应则可以形成 Cd_2^{2+} 和 Zn_2^{2+} 阳离子簇^[39,40].有意思的是,当锌蒸气与小孔道的 H-SAPO-CHA(菱沸石结构)分子筛反应时,可以制备出处于 SAPO-CHA 孔道中的单核一价 Zn^+ 离子^[41].由于这种 Zn^+ 上存在未成对电子,所以制备的化合物显示 ESR 信号,而且未成对电子的磁矩在低温条件下还发生反铁磁性相互作用.之所以不形成 Zn_n^{m+} 簇,可能是因为反应时产生的大量氢气阻止了金属簇的生成.其他的沸石-金属簇主客体化合物的报道十分稀少.Heo 等^[42,43]通过单晶 X 射线研究指出 A 沸石中可以生长出 In_5^{8+} 和 In_3^{2+} 离子簇.

将水合硝酸钴 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 与 Na-X 混合在一起进行研磨,硝酸钴可以很容易地进入 X 沸石的孔道之中.载入硝酸钴的 Na-X 沸石经 60°C 加热后,其中的硝酸钴发生分解生成 Co_3O_4 .如果将这种主客体物质进一步在 H_2 气氛中于 550°C 加热,处于沸石中的氧化钴会被还原为钴原子;后者发生聚集形成金属钴簇^[44].但是, X 射线衍射及电子显微镜分析表明,所形成的钴簇粒子粒径达到 $15\sim 25\text{nm}$,远远超出 X 沸石的超笼大小.进一步的分析结果表明,金属钴簇并不是分散在沸石晶体的外表面,而是均匀地分布在晶体的体相之中.惟一的解释是,沸石晶体结构中存在大量的缺陷,这些金属钴簇正是座落在这样的缺陷之中.

10.1.7 金属氧化物或羟氧化物簇

含有二价或三价金属阳离子的沸石在加热时会通过水解形成 $[M_lO_m(OH)_n]^{p+}$ 羟氧化物簇. 更高价态的阳离子则更容易形成类似的簇. 镧系元素交换的 Y 沸石经灼烧后可以用作高效的石油炼制催化剂. 这种催化剂热稳定性非常高. 这种高热稳定性可能与沸石的方钠石笼中形成了带电荷的氧桥联镧系金属簇有关^[45,46]. 在单晶 XRD 分析基础之上, Park 和 Seff^[47] 指出, 完全脱水, 部分脱水以及无水 La-X 沸石的方钠石和超笼中均存在不同的金属-氧簇合离子. 典型的例子是处在方钠石笼中的 $La_4O_4^{4+}$ 簇(图 10.9).

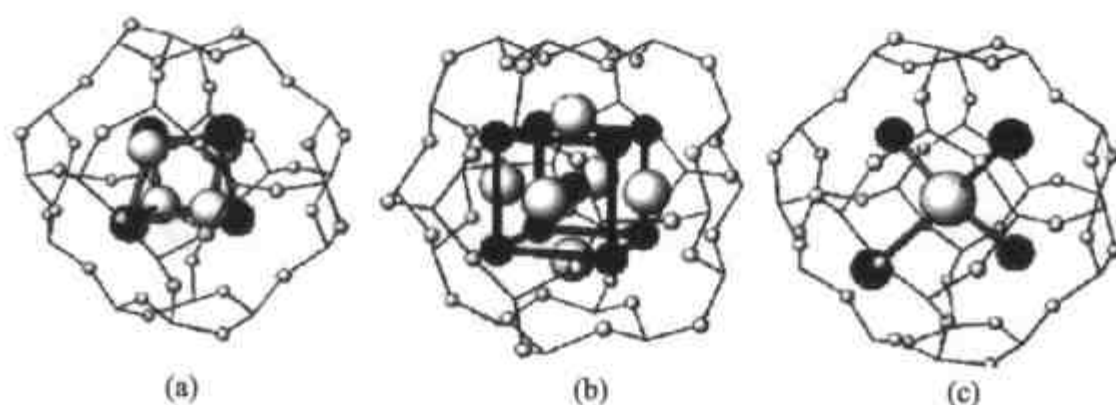


图 10.9 处于 X, A 及方钠石的 SOD 笼中的 $La_4O_4^{4+}$ (a), $Zn_9O_9^{6+}$ (b) 和 M_4X (c) 簇结构示意图

在(b)中阴离子位置(灰色)只是部分占据^[4].

类似的 Pb_4O_4 簇在 A 沸石中也可以生成. 实际上, 这种 Pb_4O_4 簇进一步与其他 Pb^{2+} 或者 Pb^{4+} 离子配位形成更大的簇, 如 $Pb_8O_4^{4+}$. 在方钠石中, 有证据表明存在 $Pb_2(OH)(H_2O)_3^{3+}$ 离子簇, 而在 Ca-SOD 中, 可以形成 $Ca_4(OH)_4^{4+}$ 离子簇^[48]. 当将吸附 $Fe(CO)_5$ 的 Y 沸石在氧气氛中进行加热处理时, 可以形成 Fe_6O_n 簇, 在这种簇中, Fe 占据八面体的顶点位置^[49]. 如果将脱水的 Zn-A 与 Zn 蒸气相互作用可以形成体心立方的 $Zn_9O_9^{6+}$ 簇. 这种簇实际上由于 O 的缺损可能存在直接的 Zn—Zn 键^[50].

第二节 分子筛中的染料

染料分子有团聚的倾向. 在溶液中, 即使在很小的浓度条件下也会发生染料分子的团聚. 团聚后, 染料分子受激发能量很容易通过热弛豫释放, 因此它们的光活性性能得不到体现. 如果将染料分子分散到具有孔道的分子筛中, 则可以有效地避免染料分子的团聚, 从而染料分子能表现出良好的光活性, 如激光等^[51].

在多孔分子筛中装载染料的方法大致可以分为四种: 阳离子型染料直接离子

交换法^[52]；气相沉积法^[53]；结晶包合法^[54]以及前驱体原位合成法^[55]。Hoppe等^[56]采用离子交换法和结晶包合法成功地将甲基蓝装载到 Na-Y 沸石之中。X 射线结构分析表明，离子交换法制备的主客体物质中，染料分子处于沸石的超笼中央部位；而用结晶包合法制备的化合物中染料分子则比较靠近超笼的窗口位置。此外，在装载过程中还有一部分甲基蓝分子会发生脱甲基化。组装在 Na-Y 沸石中的染料分子会发很强的荧光，不过处在不同位置的染料分子的发光效率还是有区别的。

将具有一维直孔道的 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 分子筛与染料分子溶液直接混合，染料分子会随同溶剂分子一道进入分子筛的孔道之中。将获得的固体物质分离干燥后，溶剂分子会挥发掉而染料分子会附着在微孔晶体的孔道之中。Rurack 等研究了 2,2'-联吡啶-3,3'-二酚染料分子装载到 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 分子筛及装载形成的主客体复合物的光谱性质^[57]。研究发现，主客体物质具有很强的荧光特性，而且晶体具有光学各向异性性质。光学各向异性性质表明组装的客体染料分子在主体孔道内是按线性方式排列的。不过，客体染料分子的轴与晶体孔道的走向之间存在一定的倾斜角（约 22° ）。进一步光谱分析发现， $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 孔道内存在少量的水分子以及极少量的质子酸中心，它们均对孔道内的客体染料分子产生一定的影响，但它们对客体分子的发光光谱性质影响甚微。原黄素（二氨基吡啶）是一种常用的发光染料分子。它具有一定的碱性，因此可以与质子酸形成盐。质子化的原黄素可以通过离子交换进入 Y 和 L 沸石孔道之中^[58]。原黄素染料分子在沸石中的发光强度在装载量达到一定程度后会随浓度的增加而减弱，这是由于染料分子靠得太近发生了自猝灭作用而导致的。在 L 沸石中原黄素分子的单质子化和双质子化形式都存在，发光强度也较大。而在 Y 沸石中，原黄素分子主要以单质子化形式存在。

Vietze 等^[59]在 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 的合成体系中加入少量的染料分子 1-乙基-4-[4-(对二甲氨基苯基)-1,3-丁二烯基]-吡啶高氯酸盐（简称吡啶 2）获得了包含该染料分子的 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 晶体。染料分子的直径为 0.6nm 左右，正好可以被 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 晶体的一维孔道（孔径约 0.74nm）所包容。他们认为，染料分子的链方向与沸石分子筛的轴向相同（图 10.10），即染料分子沿着分子筛的微孔孔道排列。当微孔晶体的晶化反应时间较短时，所获得的晶体主要是六棱柱形的；但当反应时间延长时，所获得的晶体为哑铃形。这种哑铃形晶体中间部分依然保持六棱柱形状，但棱柱的两端则分叉生长出多个棱柱形细针。晶体中间部分的棱柱形状还是比较规则的，大约有 $8\ \mu\text{m}$ 粗；由于其中含有染料分子，因此可以作为激光振荡腔。光学显微镜观察表明，染料的颜色主要集中在中间棱柱部分而晶体两端的晶针部分基本无色，说明染料在晶针部分很少。对所合成的晶体整体而言，染料分子所占的质量百分比在 0.1%~0.01% 之间。用这种方法获得的沸石-染料主客体复合物具有明显的光学各向异性，而且晶体表现出热电性质，说明染料分子在 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 孔道中不仅沿孔道

排列,而且是以头尾相对的形式进行取向的.当用 Nd:YAG 激光器进行泵激(波长为 532nm)时,含有染料分子的 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 会产生很强的荧光.光谱检测表明,这种荧光光谱线很窄,有时呈现几条线,但也有晶体只发射一条单线.通过变化泵激光强度观察荧光的情况可以判断,这种荧光是一种激光过程.进一步分析表明,荧光活性只集中在哑铃形晶体中间部分的 3~4 μm 区域之内,这与该部分具有较高染料分子浓度是一致的.染料分子/ $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 的激光行为说明,这种主客体复合物可以用作固体微激光器^[60].

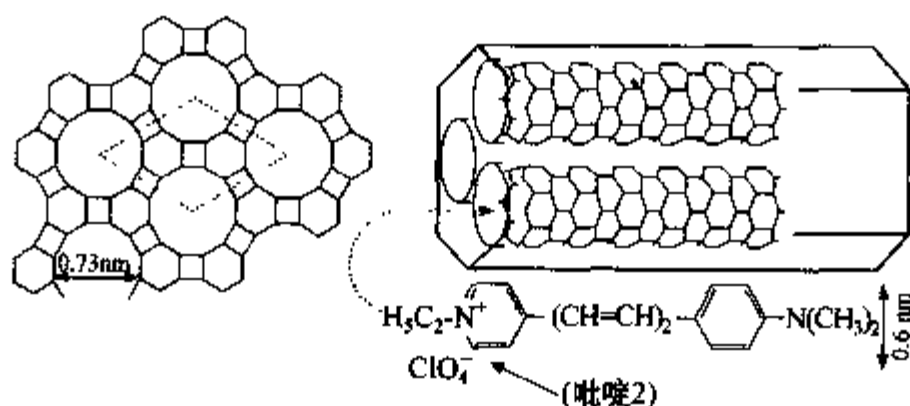


图 10.10 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 的骨架结构以及所装载的客体染料分子吡啶 2^[59]

这种在规则孔道中装载染料制备微激光器的方法同样适用于介孔材料. Yang 和 Wirnsberger 等就用类似的方法^[61,62]在氧化硅介孔化合物中成功地装载了染料分子形成微激光器材料.利用嵌段聚合物分子作模板剂, Vogel 等^[63]成功地将罗丹明 6G 染料分子装载到介孔二氧化钛之中.由于嵌段聚合物的分散作用,装载的罗丹明 6G 分子在介孔物质中克服了团聚现象,因此表现出良好的激光发射性质.这种介孔主客体材料还可以制成膜,并通过刻蚀的方法做成各种图案.所以这种材料可望在微激光器以及其他光活性器件制作方面找到用途.除了染料分子之外,其他的发光客体物质也可以装载在沸石微孔孔道之中制成激光材料.例如,将 Nd^{3+} 配合物装入纳米沸石晶体孔笼中形成的主客体复合材料可以在近红外区发射很强的光谱^[64].罗丹明类染料分子组装在微孔或介孔分子筛中可以形成传感材料.例如,罗丹明 B 磺酸盐(Rh B-sulfo)嫁接到介孔分子筛 MCM-41 的孔壁上之后,它的荧光光谱对 SO_2 分子非常敏感.在有 SO_2 存在时,荧光发生猝灭,清除 SO_2 后荧光立即回复^[65].

不仅可以将单一成分的染料分子以客体形式装载到分子筛的孔道之中.通过特殊设计,还可以将两种或多种不同的染料分子装载在沸石及相关微孔和介孔材料之中. Calzaferri 等利用 L 沸石含有较大直通道的特点,在其中组装了不同的染料分子(图 10.11),发现这种多组分染料作为客体在沸石中表现出高效的能量传递特性.他们将这种主客体体系称为沸石天线^[66,67].

如图 10.12 所示,将染料焦宁(pyronine)组装到 L 沸石微晶孔道的中间部分,

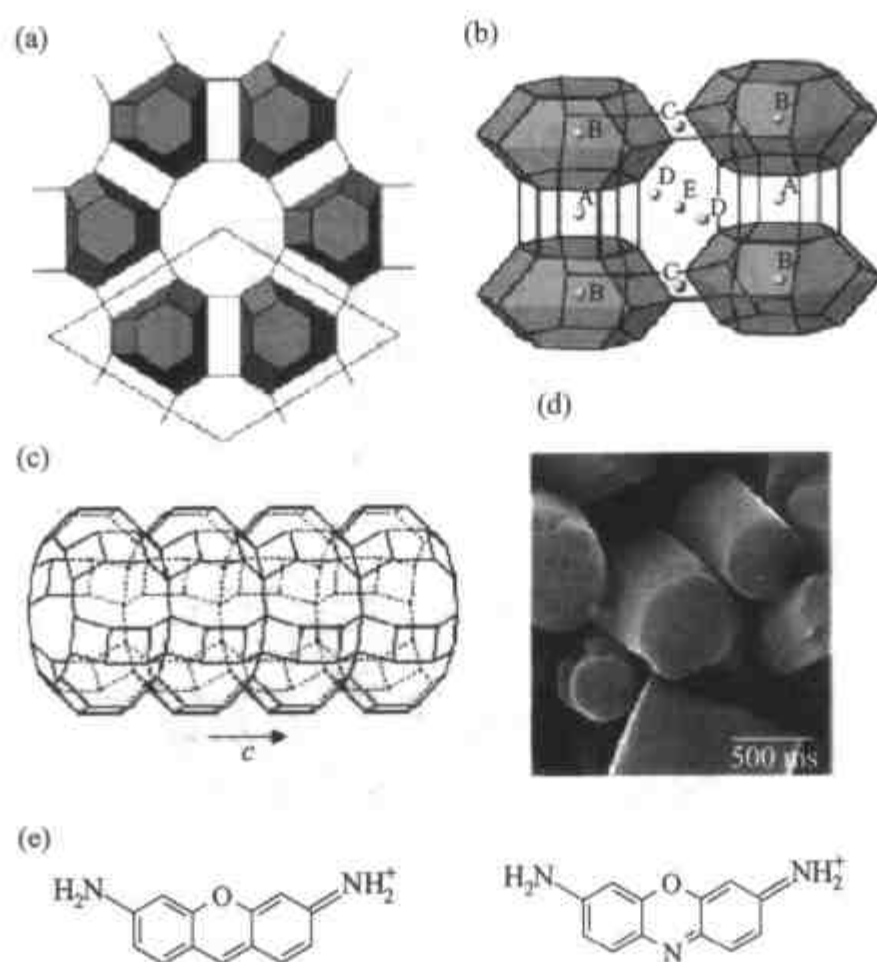


图 10.11 L 沸石的骨架结构

(a) 沿 c 轴方向的投影; (b) 垂直于主孔道方向的投影(A-E)表示阳离子的位置;
(c) 十二元环主孔道; (d) L 沸石晶体的扫描电镜照片; (e) 焦宁(左)和氧宁(右)的结构^[66].

而将染料氧宁(oxonine)分子组装到沸石孔道的两端^[68]. 由于焦宁的吸收和发射光谱波长小于氧宁的相应光谱波长, 所以焦宁在吸收光能被激发后, 能量先沿沸石孔道方向在不同的焦宁分子间传递, 最后将能量转移给在沸石顶端的氧宁分子; 后者则通过发射光谱的形式将能量释放出来. Calzefferi 等还提出, 如果将装载这种双染料分子的沸石晶体附着在半导体表面, 还有可能发生能量从染料向半导体的转移, 从而实现利用短波长的光激发半导体的目的.

有时候, 当染料分子大小与微孔晶体孔径大小相当或更大时, 通过直接载入的方法很难实现客体到主体的组装. 但是, 也可以将染料分子先载入孔径较大的分子筛, 然后通过化学物理手段使主体分子筛结构发生改变, 这样就可以将较大的染料分子载入较小孔道的沸石之中. 例如, 将甲基蓝以及芘(perylene)在比较温和的条件下先装载在 VPI-5 中, 然后在 120°C 左右将形成的主客体物质加热, 这时, 主体 VPI-5 会变成 $\text{AlPO}_4\text{-8}$ 而客体染料分子会牢牢地限制在新形成的主体骨架之中^[69].

$\text{AlPO}_4\text{-5}$ 微孔晶体具有较大的一维圆形孔道, 适合装载链型有机分子. 当具有特殊光活性有机分子在 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 孔道内作有序排列时, 有可能表现出特殊的性能来. 对硝基苯胺(p -NA)具有较大的偶极矩, 是一种能表现出非线性光学性质的有

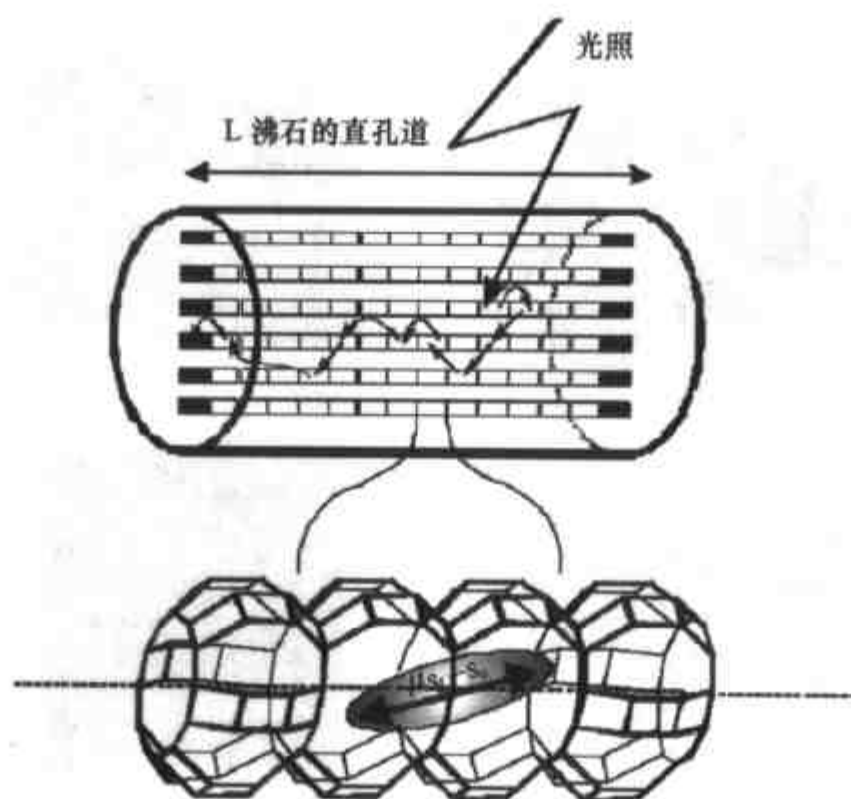


图 10.12 L 沸石晶体装载施主和受主染料分子结构示意图

孔道两端颜色加深的长方形表示受主染料的存在,而中间空白的长方形表示施主染料的存在.

该图还表示了沸石晶体中间部分放大后染料分子及其电子跃迁矩的取向情况^[68].

机分子.但是, p -NA 分子本身在形成晶体时具有对称中心,因此不表现非线性光学性质.如果要利用 p -NA 分子的特性,必须使这样的分子在三维空间进行不具有对称中心的排布. Y 分子筛具有对称中心,所以如果将 p -NA 载入 Y 中仍然不能得到非线性光学材料.然而, $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 晶体结构没有对称中心,如果将 p -NA 载入 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 中则有可能形成具有非线性光学性质的主客体材料.事实证明的确如此.通过气相运输沉积的方法,可以将对硝基苯胺装载到 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 的一维孔道之中^[70,71].拉曼光谱分析表明, p -NA 在微孔孔道中的存在状态受主体 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 晶体的特性所影响.客体分子可以以两种不同的排列方式存在于 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 晶体孔道之中.一种是 p -NA 分子头尾相对以链型结构分布在孔道之中;在另一种存在形式中, p -NA 分子间会发生弱的相互作用,这一点比较类似于处于熔融状态的对硝基苯胺的情形.不过在 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 孔道中,第二种存在形式的 p -NA 分子的排列还是相当有序的.当 p -NA 在 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 中的装载量比较低时, p -NA 分子间没有氢键形成,所获得的主客体复合物并不表现出二阶非线性光学性质(二阶谐波,简称 SHG).在 p -NA 装载量增大到一定程度后,主客体复合物即产生明显的二阶谐波,红外光谱分析表明,这时孔道内的 p -NA 分子间存在较强的氢键键合作用. p -NA/ $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 主客体复合物不仅能表现出非线性光学性质,而且还具有热电性质^[72].

染料分子装载在沸石分子筛中还能够形成光谱烧孔材料.光谱烧孔是指材料

在经过激光辐照后它的吸收光谱在辐照激光频率附近发生明显减弱的现象(图 10.13). 硫宁(thionine)以及甲基蓝通过离子交换的方法装到 X 或 Y 沸石中即可在低温条件下观察到光谱烧孔现象^[73]. 硫宁/Y 主客体的烧孔频率为 605.05cm^{-1} , 烧孔最高温度为 13K. 更高的烧孔温度(约 80K)曾在装载酞菁类染料的沸石主客体复合物中被观察到^[74]. 值得指出的是, 只有在含水分子的沸石中, 染料分子的光谱烧孔性质才变得比较明显. 这可能是因为水分子与染料分子在沸石孔道中发生相互作用并使染料分子的生色基团处于一种溶剂化状态, 有利于电子-声子相互作用的缘故.

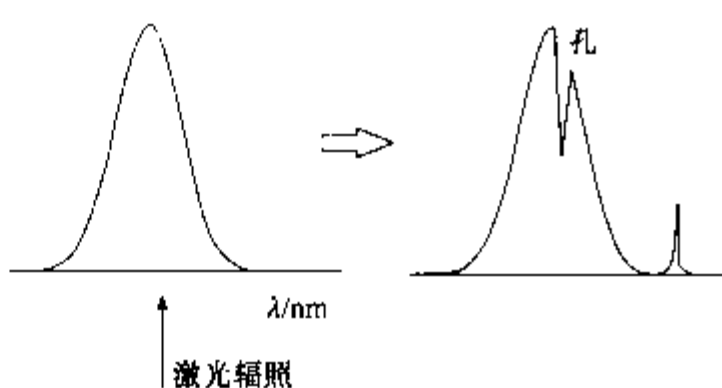


图 10.13 光谱烧孔原理
箭头左边为未经激光辐照的吸收光谱; 箭头
右边为经过激光辐照后的吸收光谱.

第三节 分子筛中的聚合物及碳物质

10.3.1 分子筛中的聚合物

吸附到分子筛孔道中的有机单体在合适的反应条件下很容易聚合形成聚合物^[75,76]. 在微孔和介孔分子筛中形成具有导电性质的高分子材料尤为受到关注. 因为这样的高分子由于孔道的局限作用很可能以单链的形式存在, 这对研究聚合物的物理性质以及在电子器件的小型化应用方面具有重要的意义. 当乙炔分子吸附到分子筛中后在一定条件下会聚合形成含共轭双键的高分子片断^[77]. 在分子筛中的单体聚合有时需要有氧化剂的存在. 例如, 在 Y 和丝光沸石中, 可以将 Cu^{2+} 以及 Fe^{3+} 等阳离子交换到孔道中起氧化剂作用使随后吸附在孔道中的吡咯或噻吩发生聚合形成聚吡咯或聚噻吩^[78~80]. 聚吡咯进一步氧化会使聚合物链产生导电性质(图 10.14). 另外一种常用的聚合氧化剂是水溶性的过氧二硫酸盐. 通常将吸附了聚合物单体的沸石分子筛与过氧二硫酸盐混合即可发生孔道内的氧化聚合反应. 用这种方法可以在丝光沸石和 Y 沸石中制备聚苯胺^[81]. 聚苯胺的导电性能与氧化及质子化程度密切相关, 因此受所使用的主体沸石分子筛的结构和组成的影响较大.

聚丙烯腈是一种十分重要的高分子材料. 利用沸石微孔分子筛作为主体模板, 丙烯腈单体可以在孔道内聚合形成聚丙烯腈^[82]. 先将沸石分子筛进行抽真空脱水处理, 然后将脱水后的沸石与液态丙烯腈单体产生的蒸气接触, 单体会通过扩散和吸附进入沸石孔道之中. 将含有丙烯腈单体的沸石与过氧二硫酸盐及亚硫酸盐溶液混合适度加热即可获得包合在沸石骨架内的聚丙烯腈. 主客体物质形成后, 沸石

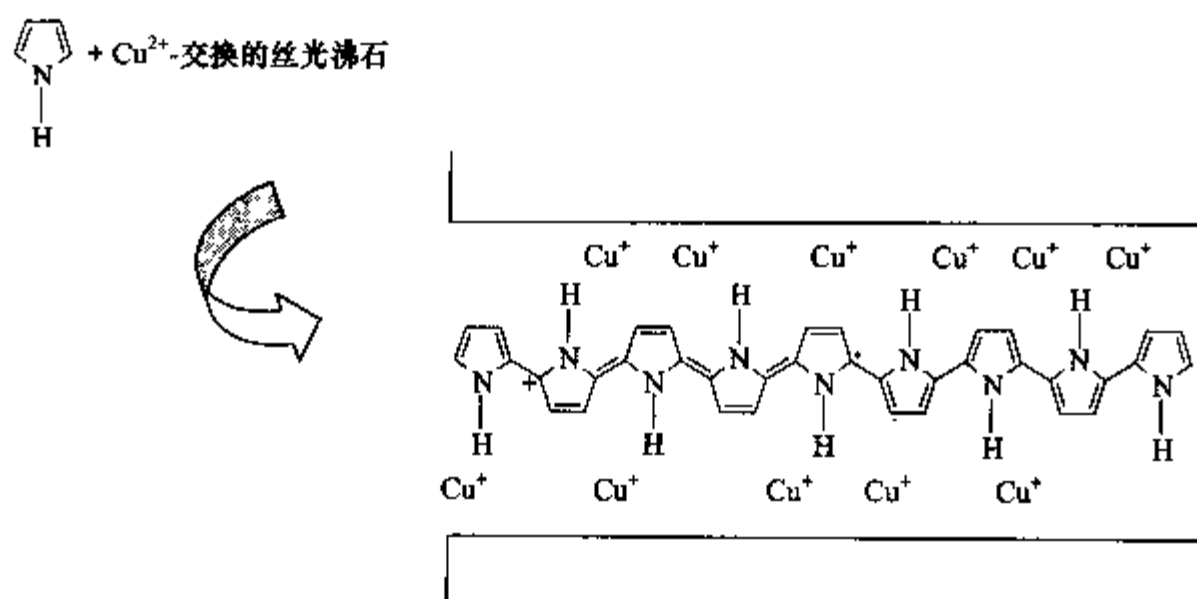


图 10.14 吡咯在丝光沸石孔道中形成聚合物并被氧化的结构示意图^[80]

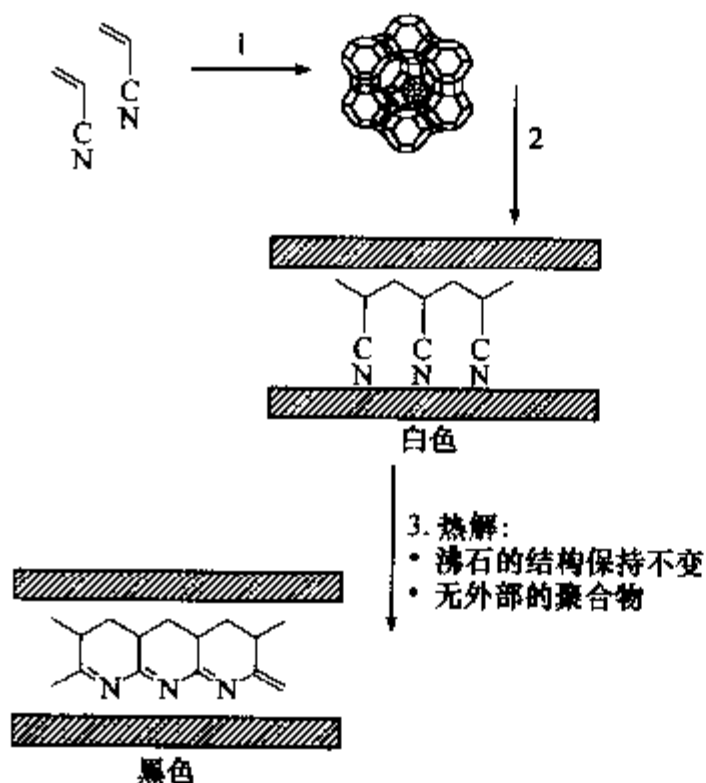


图 10.15 丙烯腈在沸石内聚合及热解过程示意图

1. 单体进入沸石孔道; 2. 单体聚合;
3. 聚合物热解^[82].

主体骨架可以通过加入 HF 溶液使之溶解除去, 剩下的聚合物经分析证明具有常规聚丙烯腈的所有特征(图 10.15). 研究发现, 不同结构的沸石中丙烯腈的聚合情况是不一样的. 在 Y 沸石中形成的聚合物相对分子质量可以高达 19 000, 而在丝光沸石中, 形成的聚合物相对分子质量则仅为 1 000 左右. 孔道再小一些的 silicalite 沸石则不能在孔道内形成聚合物, 这是因为孔道太小不允许聚合反应的发生. 在沸石中的聚丙烯腈也可以通过热解的方法炭化, 炭化后的物质在溶解掉沸石骨架后呈现半导体性质, 电导率为 10~5S/cm 左右.

Bein 等还研究了甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 在包括 Na-Y、丝光沸石、β 沸石、ZSM-5 微孔晶体以及 MCM-41、MCM-48 介孔分子筛等在内的主体孔道中聚合形成聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 的情况^[83]. 与丙烯腈一样, MMA 在分子筛中同样可以聚合, 而且随着主体孔道的增大聚合度亦会增大. 电镜观察结果表明, 聚合反应主要在分子筛的孔道内进行, 因为孔道外的分子筛颗粒表面几乎观察不到聚合物的存在. 聚合物/分子筛主客体物质缺乏本体聚合物所特有的玻璃化转变温度也充分说明了这一点.

将脱水后的 H-Y 沸石分子筛的二甲烷悬浮液与乙烯醚混合后, 后者会迅速进

入分子筛孔道内并发生不同程度的聚合^[84]。由于 H-Y 中存在质子,这种质子会破坏聚乙烯醚的醚氧键并使聚合物链上形成聚乙烯正离子。聚乙烯正离子的存在使得主客体复合物呈现不同的颜色。H-Y 中的 Na/H 比例以及乙烯醚单体上的取代基团对聚合反应的聚合行为以及聚乙烯正离子链的长短均有较大的影响。

10.3.2 利用分子筛制备多孔碳

利用分子筛作为主体材料还可以制备多孔碳。首先,将有机物,如丙烯腈^[82]、聚丙烯腈^[85]、聚富瓦烯醇^[86]或酚醛树脂^[87]载入沸石孔道内,然后在加热条件下,将载入的有机物炭化;炭化后的复合物经酸溶脱除无机基质后即可形成碳分子筛。所使用的沸石分子筛则包括 Y 沸石、丝光沸石、 β 沸石及 L 沸石。根据所使用的沸石,有机物以及制备条件的不同,可以获得各种各样的多孔碳物质。除个别例子外,用这种方法制备的多孔碳一般均缺乏均一的孔结构,因此难以起到沸石分子筛一样的筛分分子的作用。采用类似的方法,通过非一维孔道型的介孔分子筛也能获得多孔碳物质;但这时获得的多孔碳孔大小落在介孔范围(5~10nm)。而且,与从微孔沸石获得的多孔碳不一样,从介孔分子筛获得的多孔碳多具有规则的孔道结构和孔大小^[88~90]。这种类型的多孔碳由于孔道均一实际上可以归属为分子筛,它们可能表现出与其他多孔材料有所不同的化学物理特性。例如,可以将金属铂纳米颗粒非常均匀地分散到这种规则结构的碳分子筛的内表面^[91]。

如果采用具一维直通道的介孔分子筛作主体制备碳物质,由于在炭化过程中碳只能在一维孔道中生长而不能彼此交联形成三维网络结构,这时所制备的碳物质一般来讲呈线形结构。Wu 等^[92]将丙烯腈单体在室温条件下蒸入介孔分子筛 MCM-41 孔道中,然后使吸入的丙烯腈单体在催化剂作用下发生聚合;聚合后的主客体复合物在不同温度条件下热解即可获得分布在介孔孔道内的一维石墨片状物质。这种石墨片状物可以看作是一维导线,实验结果表明,一维碳物/MCM-41 的确具有导电的性质;不过由于介孔 SiO₂ 的绝缘作用,所测得的电导率远低于聚丙烯腈本体在相同温度条件下热解产物的电导率。

将聚合物单体直接通过载气与沸石分子筛接触聚合也能形成用来制备多孔碳的聚合物/分子筛主客体前驱体。例如,丙烯在 N₂ 的载动下,可以进入 Y 沸石并在孔道中形成聚丙烯。这种聚丙烯经热解后可以发生炭化。炭化产物的主体沸石骨架经酸溶即可消除,所剩余的碳物质具有多孔特征^[93]。但是,通过这样的方法制备的多孔碳孔道孔径分布并不均一,因此,很难用作分子筛来筛分小分子。

10.3.3 分子筛组装富勒烯

C₆₀的范德华直径大约为 1nm,大于大部分微孔晶体的孔口直径。所以,欲将 C₆₀组装到一般的沸石分子筛中是很困难的。但是 VPI-5 是一种孔径(约 1.25nm)

较大的一维孔道微孔晶体. 它的孔道大小足以容纳 C_{60} 分子. Hamilton 等^[94] 将 C_{60} 的苯溶液在 50atm^1 及 50°C 条件下与 VPI-5 分子筛相互作用成功地将 C_{60} 分子装载到 VPI-5 的孔道之中. 由于受到分子筛骨架的作用, 进入 VPI-5 中的 C_{60} 表现出与本体 C_{60} 较大的性质差异. 首先, C_{60} 可以阻止 VPI-5 在加热条件下转化为 $\text{AlPO}_4\cdot 8$. 更为有意思的是, 在激光激发下, 处于 VPI-5 中的 C_{60} 能够发射较强的白光, 而本体 C_{60} 发光非常微弱且发射光波长覆盖范围比较窄小. C_{60} 还可以通过溶液浸渍的方法装载到介孔材料的孔道之中. Drljaca 等^[95] 将 C_{60} 的甲苯溶液与介孔 SiO_2 混合之后, 获得了孔道中含有溶剂化 C_{60} 分子的主客体复合物. 这种固体物质的颜色与 C_{60} 甲苯溶液(淡紫色)相同. 但当加热使介孔孔道之中的甲苯溶剂挥发之后, 样品则变为黄色. 这种黄色的出现以及相应的紫外-可见漫反射光谱表征证明, 这时孔道内的 C_{60} 分子发生了聚集作用. 当将黄色的主客体物质再次与甲苯接触时, 原来的淡紫色又重新出现, 说明处于介孔孔道的 C_{60} 分子的聚集与溶解是一种可逆的过程. 如果在含甲苯/ C_{60} 的介孔 SiO_2 固体中加入对 C_{60} 分子有较强包合能力的憎水杯环分子, 则这些杯环分子很容易在介孔孔道内将 C_{60} 夺取并使它们聚集在杯环分子形成的包围空间之内. 这时主客体固体物质变为棕黄色. C_{60} 还可以通过热扩散的方法直接装载到介孔分子筛孔道之中.

陈接胜等^[96] 将 C_{60} 与不同特性的 MCM-41 混合后在真空条件下观察后者的脱羟基情况, 发现 C_{60} 对羟基的脱除有着显著的促进作用. MCM-41 在脱除模板剂后孔道内壁存在大量的羟基, 这些羟基有的是以氢键形式互相连接的, 但也有的是孤立的^[97]. 研究发现, C_{60} 装载量较少时, 孤立羟基较氢键结合羟基更容易失去, 不同的 MCM-41(羟基的量和特性不同) 在 C_{60} 存在条件下脱羟基的习性也有所差异. 红外光谱分析表明, 在脱羟基过程中, C_{60} 夺取 MCM-41 硅羟基的羟基基团生成 C—H 及 C—OH 键, 然后在更高温度条件下, 这些 C—OH 或 C—H 基团再结合以 H_2O 分子的形式脱去.

10.3.4 分子筛中碳纳米管的生长

自 1991 年 Iijima 报道^[98] 碳纳米管(图 10.16)的制备及微观结构以来, 碳纳米管受到学术界广泛的关注. 由于碳纳米管独特的结构, 这类物质具有一系列令人感兴趣的化学物理性质, 并可望在纳米器件的制作方面发挥重要的作用.

碳纳米管又有单壁和多壁之分. 单壁碳纳米管可以看作是由石墨单层卷曲而成, 而多壁碳纳米管则可以看作由不同直径的单壁碳纳米管叠套形成. 无论是单壁还是多壁, 完整的碳纳米管的顶端都需要类似于富勒烯的碳笼残片来将之封闭. 有时候碳纳米管的顶端并不是封闭的, 这时它们的顶端碳原子价键可能会由其他杂

1) $1\text{atm}=1.01325\times 10^5\text{Pa}$, 下同.

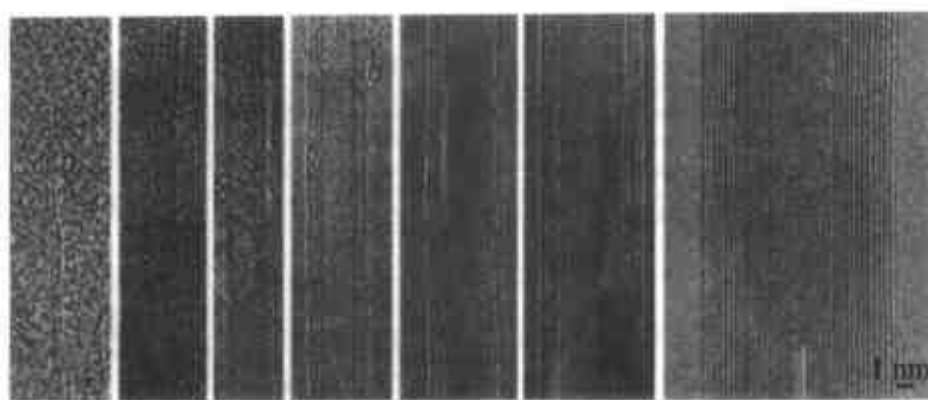


图 10.16 Iijima 首先观察到的几种碳纳米管高分辨电镜图像
(图中的条纹代表纳米管的管壁)

原子,如 H,N 或 O 来饱和.石墨单层卷曲形成单壁碳纳米管时,由于卷曲的方式不同会产生直径和对称性不同的纳米管.根据 Dresselhaus 等的标记法,某一特定结构的碳纳米管可以用整数对 (n, m) 来表示它的结构类别.矢量 C 可以表示为

$$C = na_1 + ma_2 \quad (10.6)$$

式中, a_1 和 a_2 为石墨层晶胞基矢,并且 $n \geq m$.图 10.17 示出了标记 (n, m) 整数对和晶胞基矢的石墨单层.从图中可以看出,当 $m = 0$ 时,形成的碳管是之字形的,当 $n = m$ 时,形成的碳管是椅式的.所有其他类型的碳管均为具有手性的.

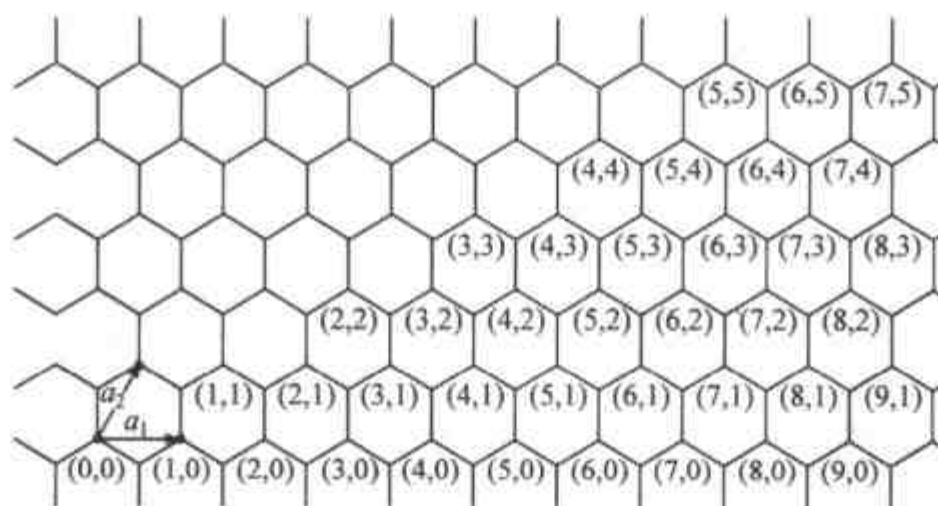


图 10.17 标记 (n, m) 整数对的石墨单层结构
(石墨单层的单位晶胞矢量也同时标出)

在能够用一半 C_{60} 作为帽子封闭顶端的碳管中^[99],具之字形结构者其整数对为 $(9, 0)$ 而具椅式结构者其整数对为 $(5, 5)$ (见图 10.18). 因为 $|a_1| = |a_2| = 0.246\text{nm}$, C 的大小可表示为 $0.246(n^2 + nm + m^2)^{1/2}$, 单位为纳米. 矢量 C 所代表的碳纳米管直径则为

$$d_t = 0.246(n^2 + nm + m^2)^{1/2} / \pi \quad (10.7)$$

制备碳纳米管的方法多种多样. Iijima 所报道的方法与 C_{60} 以及其他富勒烯的制备方法类似,均为石墨电弧放电法.只不过在碳管的制备过程中两个电极之间有

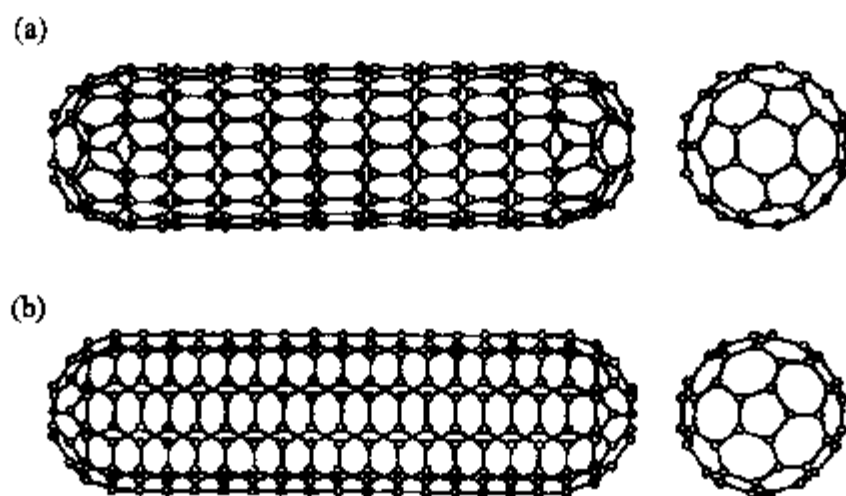


图 10.18 两种可以由一半 C_{60} 盖帽的单壁碳纳米管的结构

(a) 之字形(9,0)纳米管;(b) 椅式结构(5,5)纳米管^[99]。

一定的距离,从阳极棒上蒸发的碳沉积在阴极棒上.这种沉积物含有碳纳米管.利用电子束在真空体系中气化石墨并在石英基质上沉积获得的碳物质中亦含有纳米管.当然,利用其他技术,如激光烧蚀、真空蒸发等将石墨气化也是制备碳纳米管的有效途径.通过有机分子,如苯在高温并在有氢气存在条件下的热解亦可以制备出多壁碳纳米管.有时添加适量的含金属的催化剂更有利于碳纳米管的形成.此外,通过电化学(电解)方法也可以获得碳纳米管.利用多孔氧化铝作外模板,可以在孔道中生长出碳纳米管.但是这种多孔氧化铝的孔道直径较大,属于大孔(直径 $>50\text{nm}$)范畴,因此,所制备的碳纳米管管径亦较大,而且多为多壁碳纳米管.

制备碳纳米管的方法虽然多种多样,但制备管径均一的单壁碳纳米管却并非易事.管径小于 1nm 的单壁碳纳米管尤其难以制得.单壁碳纳米管由于性质不同于多壁碳纳米管,而且它们的性质单一,易于从理论上得到阐释,因此,单壁碳纳米管的制备往往显得更为重要.从理论上讲,具有一维直孔道的微孔晶体亦可以作为外模板用来制备碳纳米管.当然,这种微孔晶体的孔径不能太小,因为孔径太小不能容纳管径哪怕是最小的碳纳米管.汤子康等^[100,101]首次尝试在 AlPO_4-5 单晶孔道中生长碳纳米管并取得成功.他们首先在含 F^- 离子的体系中,利用三正丙胺(TPA)作为模板剂,通过水热方法合成了基本不存在缺陷的 AlPO_4-5 大单晶体.然后,将单晶体置于真空体系(10^{-4}Torr)¹⁾中热解,热解温度控制在 $500\sim 800^\circ\text{C}$ 之间.热解后的 AlPO_4-5 单晶体为深黑色,而且表现出对偏振光吸收各向异性.当偏振光偏振方向与单晶体孔道轴向方向相同时,吸收最强;而当偏振方向与孔道轴垂直时,吸收最弱^[102].显然,通过热解,处于 AlPO_4-5 微孔孔道中的三正丙胺模板剂分子发生了分解,分解产物为富碳物质.光电子能谱及元素分析结果表明,这种富碳物质基本不含N和H,所以可以看作只由C组成.

1) $1\text{Torr}=1.333\ 22\times 10^2\text{Pa}$,下同.

虽然理论上讲在 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 孔道中形成碳纳米管是可能的,但要直接验证热解后的 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 孔道中确实存在碳纳米管却颇有难度.热解后的 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 晶体经盐酸溶解后分离出的碳物质在高分辨显微镜下极易遭到破坏形成石墨残片.但是,经过仔细观察,可以发现的确存在极细的单壁碳纳米管^[103],这些观察到的碳纳米管可能由于缺陷少而能够较稳定地存在.碳纳米管的直径约为 0.42nm,大于在同一图片上观察到的石墨层间距 0.34nm.热解后 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 晶体中存在碳纳米管的另一个证据来自拉曼光谱.图 10.19 给出了 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 晶体在不同处理条件下的拉曼光谱.从谱图上可以看出,合成的含 TPA 模板剂的晶体所呈现的拉曼谱峰对应于模板剂分子的信号.当晶体在 400℃ 处理之后,拉曼谱峰完全消失,这时,模板剂分子分解,变成无定形物质.如果将晶体在空气或在 O_2 气氛中灼烧,碳物质会被完全脱

除,这时拉曼光谱亦不存在任何信号.然而,当晶体在 500~550℃ 真空热解之后,拉曼谱图则出现一系列新的谱峰.这些谱峰既不同于 TPA 的信号,也不同于石墨或金刚石的信号.说明所形成的物质是一种新的碳的形态.根据拉曼谱峰的位置,

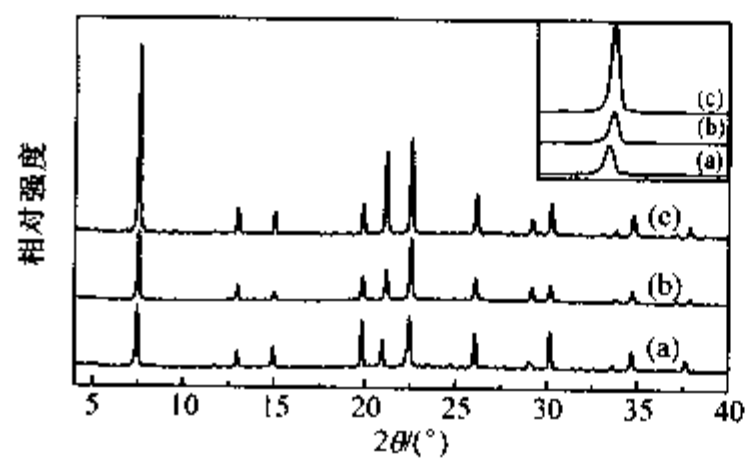


图 10.20 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 晶体粉末 X 射线衍射谱
($\text{CuK}\alpha$ 辐射, $\lambda = 1.5418\text{\AA}$)

(a) 合成的含模板剂的样品;(b) 热解后含碳纳米管的样品;(c) 完全脱除模板剂的样品.插入的图示出了(001)晶面衍射峰的位移情况.

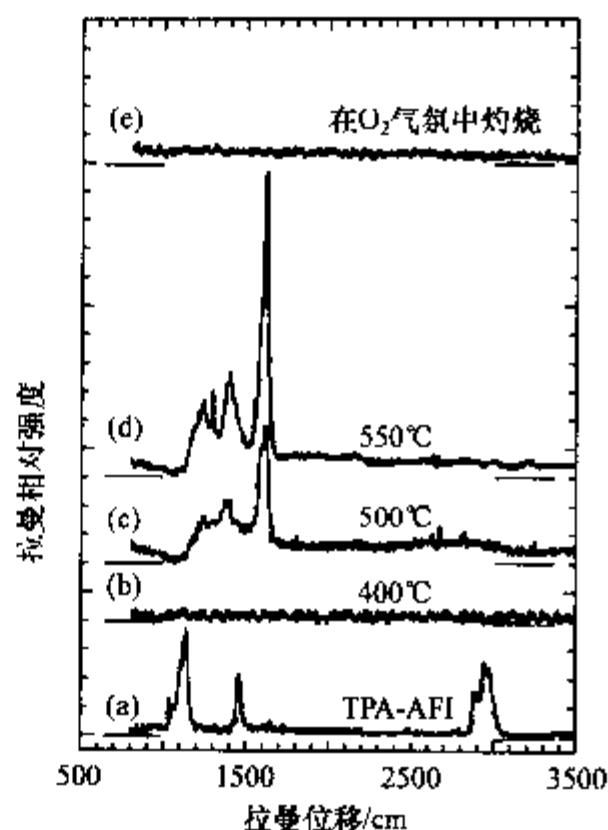


图 10.19 不同热解温度条件下处理的 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 单晶体的拉曼光谱
(a) 合成的 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 单晶体;(b) 400℃ 灼烧;
(c) 500℃ 灼烧;(d) 550℃ 灼烧;(e) 在氧气气氛中于 600℃ 灼烧(选自文献^[104]).

可以判断这种新形态的碳具有碳纳米管的结构特征^[104].与可见光吸收情况类似,含碳纳米管的 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 单晶体的拉曼光谱亦表现出各向异性性质.

合成的 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 晶体,热解后含碳纳米管的 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 晶体以及完全脱除模板剂的 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 晶体的粉末 X 射线衍射图谱峰没有太明显的变化(图 10.20).但是,三种物质的衍射峰相对强度有所不同,随着模板剂的脱除,衍射强度有所增加^[105];此外,衍射峰的位置亦略微向高角度移动.从 X 射线衍射谱图可得出结论:模板剂的脱除使

得 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 晶体晶格发生微小的收缩,但生成的碳纳米管对 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 基本结构不产生任何破坏.说明碳纳米管被严格限制在 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 的微孔孔道之中.热解后生成碳纳米管的碳原子来自合成 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 晶体过程中包含在 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 晶体直孔道内的三正丙胺模板分子中.

合成的 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 晶体本身无色透明.然而,当真空热解生成碳纳米管之后,晶体的颜色变为棕褐色.而且随着热解过程的进行,这种棕褐色亦逐渐加深.通过监测热解晶体对光吸收的偏振程度(DOP)来衡量晶体中碳纳米管形成量的多寡.定义 DOP 为

$$DOP = \frac{|I_{\perp} - I_{//}|}{|I_{\perp} + I_{//}|}, \quad (10.8)$$

其中, $I_{//}$ (\perp) 表示偏振方向与 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 晶体 c -轴方向平行(垂直)的透过光光强度;而且, DOP 在 0~1 之间变化.如果 DOP 值为 0,则晶体为各向同性,如果该值为 1,则晶体为完全各向异性.图 10.21 为 DOP 值对 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 晶体热解温度的曲线.从图中可以看出, $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 晶体在 700K 以下的温度热解,基本不产生偏振光吸收各向异性.实际上,当晶体在略高于 673K 热解 4h 后,颜色已经变深,但这时晶体不产生任何偏振性质.这说明虽然在这种热解温度下模板剂分子发生了裂解,但是碳纳米管尚不能形成.在 703~753K 温度区间内, DOP 值急剧增加,表明碳纳米管在这一温度区间内大量形成.进一步升高热解温度, DOP 值无显著变化或略有下降,说明碳纳米管在高温条件下能够稳定存在于 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 晶体孔道之中.

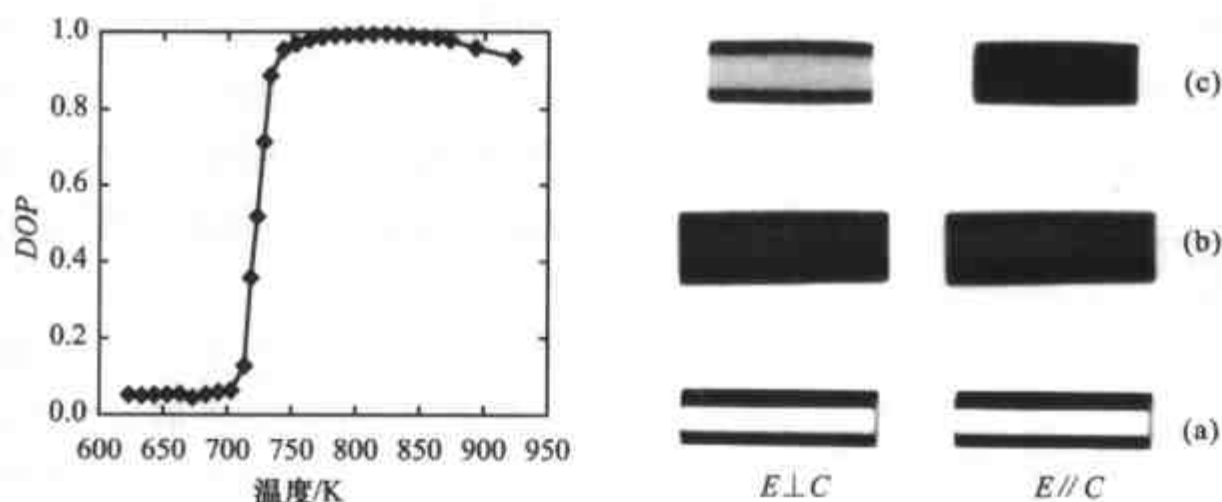


图 10.21

$\text{AlPO}_4\text{-5}$ 单晶体的透光偏振度(DOP)随热解温度的变化曲线(左图);右图显示的是(a)合成的单晶体;(b)673K 热解 3h;(c)823K 热解 3h $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 单晶体的偏振光图像(C 表示晶体主孔道轴的方向).

$\text{AlPO}_4\text{-5}$ 晶体的孔道直径为 0.74nm,因此所生成的碳纳米管的外径必定小于这一直径值.实际上,在考虑碳纳米管的直径时,还应当扣除纳米管与晶体空壁之间的范德华间距.图 10.22 为三种可能的直径 0.4nm 左右的单壁碳纳米管的结构示意图.它们的标记分别为(4,2),(3,3)以及(5,0),其直径值分别为 0.419, 0.412

以及 0.396nm. 如果将碳原子的范德华直径加到这三个值上, 则可以得到三种碳纳米管的范德华直径值为 0.759, 0.752 和 0.736nm. 可以发现, 只有(5,0)结构的碳纳米管大小最适合于 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 晶体的一维微孔孔道.

碳纳米管由于其结构特征从而具备独特的电传导性质. 用常规方法制备的直径较大的碳纳米管通常呈现金属导电或半导体性质. $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 晶体中, 热解形成的碳纳米管只能沿着晶体微孔孔道生长, 因此它们的排列非常整齐, 这给它们的传导性质的测定带来了便利. 将含碳纳米管的 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 晶体垂

直置于一陶瓷片的孔隙之中并用环氧树脂固定. 陶瓷片的两边经打磨抛光后使晶体的两端露出并在两端面上接触电极. 这样就可以测量碳纳米管/ $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 的电流-电压曲线以及电导率随温度变化的曲线. 实验表明, 合成的含模板剂分子的 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 以及完全脱除模板剂的 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 晶体为典型的绝缘体, 而碳纳米管/ $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 晶体则表现出独特的导电性质. 在室温条件下, 测得的电导率在 $0.1\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 数量级. 这种大小的电导率小于金属碳纳米管的电导率值而与半导体碳纳米管电导率值相当. 随着温度的降低, 电导率也降低, 这说明这种碳纳米管具有表观半导体性质. 但是, 当温度降到 20K 以下时, 碳纳米管/ $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 晶体却表现出 Meissner 效应; 这一效应表明处于 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 晶体孔道中的碳纳米管在 20K 以下是一种一维超导体^[106].

第四节 分子筛组装半导体纳米粒子

从 20 世纪 80 年代后期, 用化学方法来制备零维半导体簇(或量子点)的工作越来越受到学术界的关注, 因为量子点会表现出异常的光电性质^[107]. 当半导体的尺寸小到纳米量级时, 晶体中的电子和空穴的波长与晶体的大小相当, 这时会产生量子尺寸效应, 半导体的禁带宽度随晶体的尺寸变化而变化. 晶体尺寸越小, 禁带宽度越宽, 即发生所谓的蓝移现象, 同时会出现强的激子共振. 由于沸石分子筛孔道直径一般均在 1.5nm 以内, 因此利用沸石微孔晶体作主体, 在其中生长半导体粒子具有明显的量子尺寸效应.

利用金属有机化学气相沉积法(MOCVD)可以在沸石孔道内有效地制备半导体纳米粒子. 典型的例子是在 Y 沸石中先嫁接上金属有机物种, 然后再通入反应

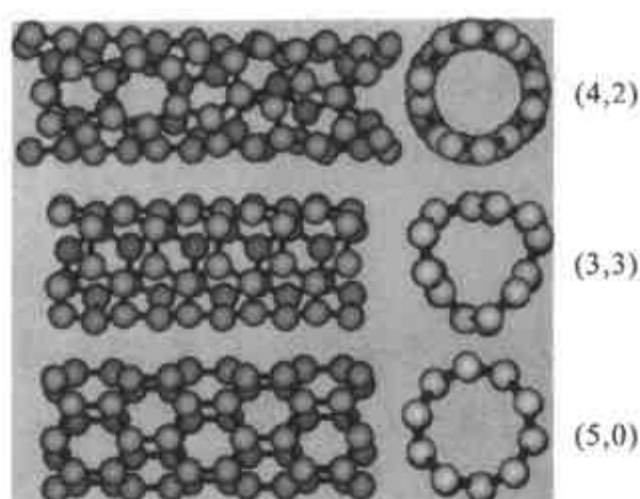
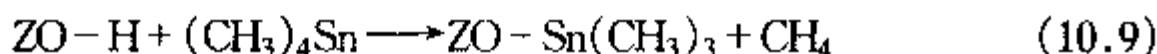
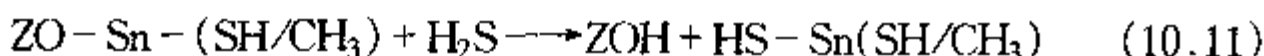
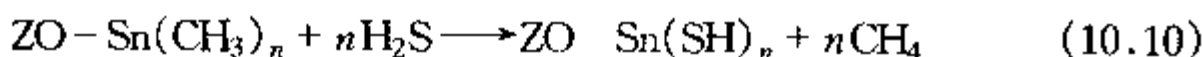


图 10.22 三种可能的直径为 0.4nm
左右单壁碳纳米管的结构
其中(4,2)型直径为 0.419nm, (3,3)型直
径为 0.412nm, (5,0)型直径为 0.396nm.

气体与金属有机物种进行反应生成化合物半导体粒子. 通过这种方法可以获得包合在 Y 沸石中的 II-VI、IV-VI 以及 III-V 型半导体化合物^[108~110]. 由于拥有平衡骨架负电荷的质子, H-Y 沸石可以很容易地与进入孔道内的金属有机物发生化学反应:

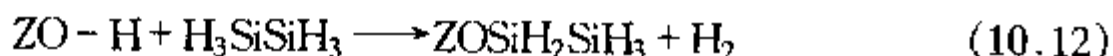


其中, Z 表示沸石骨架. 定量地讲, 沸石孔道中有多少质子, 就有多少金属有机分子可以通过这种方式嫁接到沸石孔道之中, 并同时产生甲烷分子. 在这种嫁接的主客体物质形成后, 当向体系中通入 H_2S 时, 后者会与嫁接的金属有机基团发生反应生成硫化物:



随后, 将主客体物质在一定温度条件下热解处理, 孔道内的硫化物会发生凝聚形成硫化物簇(Sn_4S_6). 当然, 通过变换金属有机分子中的金属或通入硒化氢气体, 还可以获得其他类型的金属硫化物纳米簇, 如 Cd_6Se_4 , Zn_6S_4 等等. 有时候, 还可以继续通入金属有机物并使之与新产生的质子反应. 这样可以进一步增加沸石孔道内金属硫化物的载入量. 通过这种方法, 不但可以获得 II-VI 型半导体簇, 还可以获得 III-V 型半导体簇, 如 GaP 等. 这些半导体簇均表现出显著的量子尺寸效应, 它们的电子跃迁光谱(带边)均发生明显蓝移现象.

1990 年, Canham 报道了^[111]多孔硅的室温发光现象. 这一重要发现掀起了对具有量子尺寸效应的硅的研究热潮. 通过化学气相沉积法, 也可以将硅纳米粒子载入沸石孔道之中. 首先, 将二硅烷与沸石中的质子反应并嫁接到沸石的孔壁之上:



温和的加热处理使嫁接的二硅烷发生分解, 分解产物再与嫁接的硅烷反应并发生簇合. 最后在 Y 沸石超笼中能够生成含高达 60 个 Si 原子的原子簇^[112,113]. 这种处在沸石孔道中的原子簇在室温条件下即可发橙红色的光. 随着温度的降低, 主客体材料的发光强度还会进一步提高(参见图 10.23). Gao 等利用单晶硅作为硅源制备了 silicalite-I 巨型单晶体并通过载气方法将硅烷与脱除模板剂的 silicalite-I 单晶体反应在分子筛孔道内沉积硅纳米粒子^[114]. 进一步研究发现, 这种处于 silicalite-I 单晶中的纳米硅粒子可以发较强的红光, 发光光谱谱峰波长在室温条件下为 570nm, 而在 10K 时蓝移到 551nm 左右. 除了硅纳米簇之外, 通过气相沉积的方法还可以在 Y 沸石中制备锗纳米簇和硅锗混合的纳米簇. 与化合物半导体纳米簇一样, 这些元素半导体纳米簇也表现出明显的量子尺寸效应, 它们的禁带宽度与相应的块体物质相比发生了明显的蓝移.

通过化学气相沉积法, 不但可以在微孔分子筛中制备半导体纳米簇, 而且还可

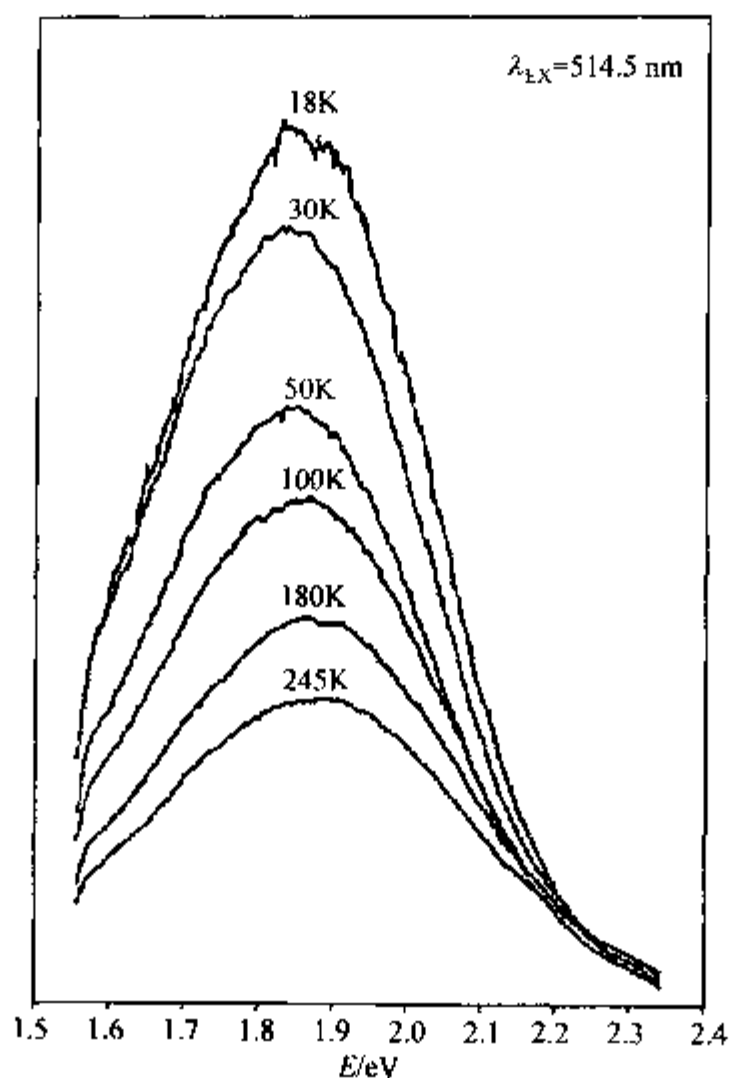


图 10.23 装载在 Y 沸石中的硅纳米簇的发光性质随温度变化情况^[107]

以在介孔分子筛中制备粒子粒度更大的半导体簇. 脱除模板剂的介孔氧化硅的孔道内壁拥有丰富的硅羟基, 这些硅羟基很容易与金属有机分子发生化学反应, 从而使后者嫁接到介孔孔壁之上. 研究表明, 在脱模板的 MCM-41 中可以载入重量比为 200% 的二硅烷^[112]. 这些嫁接的二硅烷经热解处理后形成硅纳米簇. 由于硅含量很高, 实际上生成的硅纳米簇可以在介孔孔道中连成纳米线. 与在微孔晶体中的纳米半导体相似, 处于介孔分子筛中的纳米半导体簇也表现出量子尺寸效应. 它们的禁带宽度以及发射光谱能量均与半导体的载量以及粒子粒度有关系. 利用化学气相沉积法, 还可以在介孔孔道内形成 Ge 纳米线^[115].

研究表明, 将 Cd^{2+} 离子交换的沸石与 H_2S 气体反应可以生成硫化镉纳米粒子. 在八面沸石的方钠石笼中, 可以形成 Cd_4S_4 这样的纳米簇. 这可以通过扩展 X 射线精细结构分析以及 X 射线粉末衍射结构分析获得证实^[116]. 由于存在纳米粒子的量子尺寸效应, 装载在沸石微孔孔道中的硫化镉纳米粒子的漫反射光谱与体相相比存在很大的差异. 块体 CdS 的半导体带隙与它的电子光谱的吸收边相对应. 但是, 在微孔沸石分子筛晶体中, 如果形成的 Cd_4S_4 纳米颗粒的浓度很小, 相应的电子吸收光谱发生显著蓝移, 表明纳米粒子的形成同时导致了半导体带隙的加宽. 而当体系中的 Cd 离子增大时, 所生成的 Cd_4S_4 纳米粒子的浓度也相应增大. 这

时由于处于相邻方钠石笼中的半导体纳米粒子的相互作用,吸收光谱的吸收边又会逐渐红移(移向长波长方向).但是,对于不同结构的分子筛,这种纳米粒子间的相互作用程度会有所不同.在 A 沸石中的相互作用要明显弱于在 Y 沸石中的作用.详细的结构分析表明,硫化镉簇只在方钠石笼中(图 10.24)形成而不在八面沸石的超笼中形成,这可能是由于方钠石笼的骨架氧原子的配位作用使得形成的簇格外稳定的缘故.

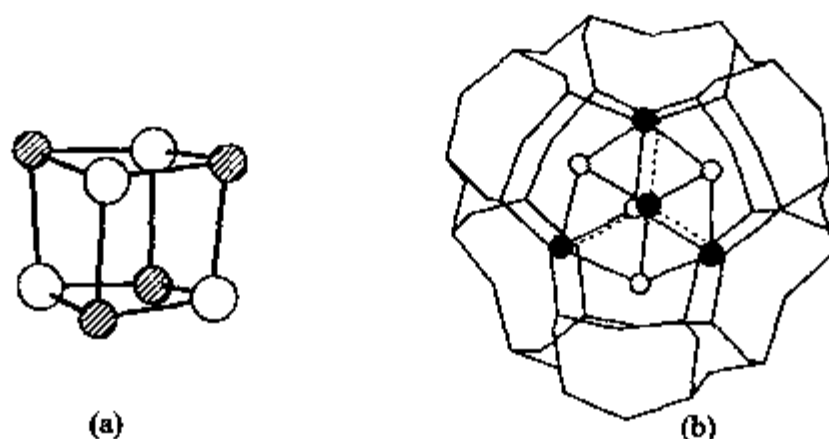


图 10.24 Cd_4S_4 簇结构(a)及其处在方钠石笼中的情形(b)^[116]

一个 Cd_4S_4 纳米簇占据一个方钠石笼的情形显得有点过于理想化.在 H_2S 处理 Y 沸石的过程中实际上会产生很多的介孔缺陷,这些介孔缺陷可以容纳较大的硫化镉簇.因此,在某一种结构的沸石微孔晶体中,可能存在多种不同大小的硫化镉纳米粒子.但是,这种处于缺陷位置的硫化镉簇往往含量很少,因此它们对整个复合物的电子光谱性质的影响不是太大.详细的组成和结构分析表明,纳米簇中并不只含 Cd 和 S,而且还可能含有 O.实际上,这种簇可以写作 $\text{Cd}_4(\text{S},\text{O})_4$.

除硫化镉之外,其他的半导体粒子在沸石微孔晶体中的组装也有相当多的报道.Moller 等通过类似的方法在 Y 沸石中制备了硒化镉纳米簇粒子^[117].但是,结构分析表明,实际上形成的簇粒子成分非常复杂,除硒化镉簇之外,在 Y 沸石孔道内还存在 Cd_4O_4 或 $\text{Cd}_2\text{O}_2\text{Se}$ 等不同成分的纳米簇.这些纳米簇并不是孤立存在的,它们与沸石的骨架氧有着较强的相互作用.

块体硫化银低温相是一种具有单斜结构的半导体,它在室温时的带隙为 1eV.由于硫化银独特的发光性质,这种半导体化合物的纳米粒子近来受到广泛关注.利用微孔沸石分子筛作主体,可以很容易在其中生长硫化银纳米粒子.生长硫化银纳米粒子的方法通常还是先将 Ag^+ 离子交换到沸石(如 A 沸石)的孔道中形成 Ag^+ 负载的沸石.将负载的沸石与 H_2S 气体反应即可以获得处于沸石孔道中的硫化银纳米粒子.A 沸石中硫化银粒子粒度可以通过调整交换到沸石孔道内的初始 Ag^+ 离子的量来控制.不过,如果硫化银纳米簇只在 A 沸石的 α 笼中形成的话,那么它们的尺寸不应该超过笼直径的大小(约 1.5nm).处于相邻笼中的硫化银簇粒子在

浓度较高时可能会发生相互作用,这种相互作用对纳米簇粒子的吸收光谱和发射光谱均产生影响^[118,119]。

PbI_2 具有半导体性质.这种化合物可以通过气相传输的方法载入沸石孔道之中.将 Na-A 沸石脱水后与 PbI_2 一起封装在石英管内经过抽真空处理,然后在 420°C 加热 24h, PbI_2 会通过气相沉积过程进入 Na-A 中^[120].通过控制石英管中沸石和 PbI_2 的比例可以改变客体在主体中的装载浓度.紫外-可见漫反射光谱研究表明,随着客体载入量的增加, PbI_2 先是在沸石的超笼中形成 $(\text{PbI}_2)_4$ 簇,然后增长为 $(\text{PbI}_2)_5$ 簇.

HgI_2 也是一种典型的半导体材料,而且它也很容易通过加热气化.所以, HgI_2 通过气相传输的方法可以装载到不同的沸石分子筛中.由于沸石骨架的约限作用, HgI_2 在沸石中会表现出明显的量子尺寸效应.装载到 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 单晶中的 HgI_2 电子跃迁吸收光谱表现出明显的蓝移现象,同时还呈现各向异性性质^[121].这种各向异性性质说明, HgI_2 在 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 的一维孔道中很可能是以链的形式存在的.

单质类的半导体包括 Se, Te, Ge 和 Si 等.单质硒的熔点 (230°C) 较低,它在较低的温度条件下即有较高的蒸气压.因此,只要将单质硒与脱水后的沸石在真空体系中加热到 150°C 左右即可以使硒通过气相沉积过程进入沸石分子筛中. Parise 等^[122] 详细研究了 Se 载入 A, X, Y, $\text{AlPO}_4\text{-5}$, 丝光沸石等沸石中的情况.单质硒在不同孔道结构中以不同的方式存在.在含直通道的分子筛 ($\text{AlPO}_4\text{-5}$ 和丝光沸石) 中,它主要以链的形式沿孔道方向排列^[123,124];而在孔穴较小的笼型 A 沸石中,它以 Se_8 环状分子形式处于孔笼之中.但在孔穴较大的笼型分子筛 (X 或 Y) 中,既存在环形硒分子,也存在螺旋硒链.处于沸石分子筛中的硒链上相邻硒原子间距离要明显短于块体硒晶体中相应的 Se—Se 键长,这是由于处于沸石孔道内的硒链间的相互作用减弱或消失了.通过对 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 单晶组装 Se 后的偏振拉曼光谱研究^[125], Poborchii 等发现主体孔道中除了有螺旋 Se 单链和 Se_8 环形分子外,还存在少量的三方 Se 链.在丝光沸石中,根据沸石中的阳离子种类以及主客体制备方法的不同,处于孔道中的硒的存在状态会有不同程度的变化^[126].当丝光沸石中的 Na 被 K 交换后,组装的客体中链状 Se 与环状 Se_8 的比例会减小;同时,如果用蒸气沉积法装载,所获得的客体 Se 在结构上讲比通过液态 Se 注入法获得的客体分子要规整得多. Te 的情况与 Se 的类似;即根据主体孔道结构的不同,或以链形式或以环形式存在于主体之中.偏振拉曼光谱以及电子跃迁光谱分析表明^[127],在丝光沸石中通过气相沉积方法可以组装螺旋链的 S 和 Te,同时存在的还有 S_6 , S_8 , Te_6 等环形单质分子.

III-V 型化合物半导体当今已越来越受到人们的重视.利用化学气相沉积法在介孔孔道内生长 III-V 型半导体纳米粒子或纳米簇线也有所报道. III-V 化合物半

导体纳米簇的制备原理与硅簇和锗簇一样. 先将 Al, Ga, In 的有机金属化合物(如三甲基镓等)通过气相沉积反应嫁接到介孔孔壁之上, 然后再通入磷化氢使之与嫁接的烷基金属反应即可生成 III-V 半导体化合物粒子. 由于通磷化氢反应时的温度较高(约 300℃), 所以反应后无需再加热热解^[128]. 光谱和高分辨电镜分析结果表明, 通过这种方法制备的 III-V 半导体簇不仅分布在介孔孔道之内, 而且还有一部分沉积在介孔分子筛的外表面. 通过将吸附的 $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$ 和 PH_3 反应, 可以在沸石孔道中生成纳米 GaP 簇. Srdanov 等研究了在介孔 MCM-41 中组装 GaAs 以及组装形成的主客体复合物的光学性质^[129]. 他们采用特丁基胂和三甲基镓作为砷源和镓源, 通过金属有机化学气相沉积法与 700℃ 条件下直接在 MCM-41 的孔道内沉积砷化镓. 沉积形成的主客体复合化合物电子跃迁吸收光谱发生明显蓝移, 表明存在量子尺寸效应. 复合物在室温条件下产生光致发光现象, 而且发光光谱谱带比较宽. 发光性质与所用的主体材料 MCM-41 的孔径大小有关. 进一步分析结果表明, 沉积的 GaAs 纳米粒子粒径分布较宽, 粒子不仅存在于 MCM-41 的孔道之内, 而且存在于介孔分子筛外表面. 在介孔材料外表面的 GaAs 粒子粒度较大.

第五节 分子筛组装金属配合物

由于分子筛骨架的约限和阻隔作用, 金属配合物在分子筛的孔道中与在溶液中以及固体状态相比往往会表现出不同的化学和物理性质^[130], 分子筛骨架的保护作用使得它们的热稳定性以及抗氧化性一般均有明显的提高. 在分子筛中制备金属配合物的方法多种多样, 归纳起来大致可以分为以下几种: (1) 以金属配合物为模板剂, 直接合成包合金属配合物的多孔骨架型化合物; (2) 通过所谓的瓶中造船的方法, 使较小的配体分子进入分子筛孔道之后与金属离子配位形成较大的配合物; (3) 对于挥发性较强的配位化合物也可以通过气相运输的方法载入分子筛孔道之中; (4) 将配合物通过共价键嫁接到分子筛的孔壁上, 这种方法尤其适用于配合物/介孔分子筛主客体复合物的制备. 实际上, 随着研究的不断深入, 分子筛组装主体和客体的类型将会更为广泛, 组装形成的复合化合物的功能性将更为受到重视. 一些在催化、发光及生物模拟方面具有应用前景的组装体将会被不断开发出来. 同时, 复合组装体的结构、性质以及它们的光化学或光物理作用机理也会有效地被揭示.

10.5.1 金属-吡啶类配合物组装

10.5.1.1 吡啶配合物

含氮杂环芳烃的大 π 键可以使电子离域化, 它们不但具有一定强度的碱性, 而且还具有比较强的对金属配位的配位能力. 这类化合物作为配体对金属离子尤其

是过渡金属离子配位可以形成丰富的具特殊性质的配合物. 早在 20 世纪 50~60 年代, 人们便研究了铜-吡啶配合物作氧化偶联反应的均相催化剂; 催化的反应物包括乙炔^[131]、酚类^[132]等. 四吡啶合铜(II)可在 O₂ 存在条件下催化 2,6-二甲基苯酚, 将其氧化成二酚酮或聚酚基氧化物. 如果把配合物负载或分散到固体载体或多孔晶体之中, 则有可能获得催化效果更好的复合异相催化剂, 同时还可以利用多孔晶体的形择性(shape-selectivity). Ukisu 等^[133]成功地将取代吡啶与铜的配合物组装到 Y 分子筛孔道之中, 并研究了组装配合物的存在状态和催化性能. 他们首先将 Y 分子筛进行脱铝形成含丰富 Si-OH 基团的微孔晶体, 然后用 2-(2-三氯硅烷基)乙基吡啶与 Si-OH 发生硅烷化反应, 使前者附着在 Y 分子筛内孔壁之中形成 Py-NaY 复合化合物. Py-NaY 与含 Cu²⁺ 离子的溶液接触后即可形成 Cu-Py-NaY 组装化合物. X 射线吸收近边谱分析清楚地表明, 处于氧化状态的铜的氧化态为 +2, 而处于还原状态的铜的氧化态为 +1. Lunsford 等^[134]曾报道处于 Y 孔穴之中的 [Cu(Py)₄]²⁺ 在抽真空脱水后部分 Cu²⁺ 被还原为 Cu⁺, 后者在氧气中则又可完全被氧化为 Cu²⁺.

Böhlmann 等^[135]将吡啶铜配合物组装到介孔分子筛 MCM-41 中并详细研究了组装配合物的电子顺磁共振性质. 他们采用的组装方法是离子交换法, 即先制出 Cu²⁺ 与吡啶的阳离子配合物, 再将配合物以离子交换方式负载到含 Al 的 MCM-41 分子筛孔道之中. Pöpl 等^[136]还将铜-吡啶配合物组装到不含 Al 的 MCM-41 孔道之中, 发现这时配合物与 MCM-41 孔壁相互作用较弱. Yamada 等^[137]则研究了组装在 NaX 沸石中的二(乙酰丙酮)合铜(II)被吡啶取代的反应. 通过 ESR 谱可清楚地观察到取代反应发生时 ESR 信号的变化, 而这种取代反应在溶液及在硅胶上是不会发生的. 沸石的阳离子产生的静电场倾向于降低 Cu(acac)²⁺ 配合物的稳定性.

10.5.1.2 联吡啶配合物

2,2'-联吡啶有两个芳环及两个配位 N 原子, 很容易与过渡金属离子形成螯合物, 而且它的两个芳环使电子离域化程度更高. 因此, 联吡啶过渡金属配合物往往具有比吡啶配合物更为有意思的性质. 与吡啶配合物一样, 联吡啶配合物也可以通过各种不同的方法组装到多孔晶体主体中形成主-客体化合物. 最为常见的方法是所谓的瓶中造船(ship-in-bottle)方法, 即先将过渡金属离子交换到多孔晶体孔穴之中, 然后将联吡啶配体引入孔穴对金属离子进行配位; 形成的配合物由于体积较大, 不能从多孔晶体孔窗中逸出来, 正如瓶子中的船体积较大不能从瓶颈脱出一样.

联吡啶与钌形成的配合物具有独特的发光和催化性质, 因此以它们作为客体进行组装的研究最为广泛. Dewilde 等^[138]首次报道, 以瓶中造船手段制备 Y 沸石组装的三(2,2'-联吡啶)合钌(II)配合物. 他们先将 [Ru(III)(NH₃)₆]³⁺ 交换进入

Y 沸石中形成 $[\text{Ru}(\text{III})(\text{NH}_3)_6]\text{-Y}$, 然后将联吡啶与 $[\text{Ru}(\text{III})(\text{NH}_3)_6]\text{-Y}$ 混合加热, 这时 Ru(III) 被还原为 Ru(II) 并形成 $[\text{Ru}(\text{II})(\text{bpy})_3]\text{-Y}$. 后者的光谱性质与在溶液中完全相同. 组装后的配合物表现出多样化的光物理行为, 这些光物理行为与水合程度, 装载量等密切相关. Quayle 等后来^[139]又将 $[\text{Ru}(\text{II})(\text{bpy})_3]\text{-Y}$ 用 Cl_2 气氧化为 $[\text{Ru}(\text{III})(\text{bpy})_3]\text{-Y}$. 含三价钌的组装配合物可以将水氧化分解形成 O_2 .

Calzaferri 等^[140]详细报道了 Y 沸石超笼中 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 的组装行为. 他们发现, 在一般情况下, 一次性瓶中造船反应可使 50% 的 Y 超笼组装上 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, 而多次反应能使 65% 的超笼组装上配合物. 当试图使 65% 以上的超笼装载 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 时, 会形成其他的配合物如 $[\text{Ru}(\text{bpy})_n(\text{NH}_3)_{6-2n}]^{2+}$ 等. Dutta 等^[141]详细研究了组装在沸石中的 $[\text{Ru}(\text{III})(\text{bpy})_3]^{3+}$ 对水氧化的催化行为. 他们发现, 当体系的 pH 值低于 4 时, 几乎没有 O_2 形成. 他们认为, Ru(III) 配合物首先与 H_2O 结合生成 OH 游离基进而形成 H_2O_2 , 后者再与未反应的 Ru(III) 作用形成 O_2 . Dutta 等^[142]制备了 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{-Y}$ 并在空气气氛中将之氧化为 $[(\text{bpy})_2(\text{Oz})\text{Ru}(\text{IV})=\text{O}]^{2+}$ (其中 Oz 代表沸石骨架 O). 他们还制备了不同 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 装载量的 Y 沸石主客体复合物, 并研究了处在不同超笼中客体配合物之间的相互作用^[143]. 当客体配合物周围笼中不存在同类客体时, 主客体复合物的荧光寿命与配合物在溶液中的寿命相当, 但当客体装载浓度达到一定值时, 主客体复合物的发光强度会减弱, 同时荧光衰减速度会加快, 寿命缩短. 客体配合物的激发态-基态以及激发态-激发态之间均能发生能量或电子转移相互作用.

Maruszewki^[144]用吸收光谱和共振拉曼光谱对组装在 Y 沸石孔笼中的多吡啶钌配合物进行了比较详细的表征. 配合物包括 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]^{2+}$, $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{bpz})]^{2+}$, $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dmb})]^{2+}$ 等. 组装在沸石孔笼中的 $[\text{Ru}(\text{II})(\text{bpy})_3]^{2+}$ 与甲基紫之间可以发生光电子转移反应^[145]. 在受光照激发后, 由荷移跃迁产生的激发态 $^*[\text{Ru}(\text{II})(\text{bpy})_3]^{2+}$ 将其电子转移到邻近孔笼中的甲基紫形成 MV^+ ·自由基离子, 而其自身转化为 $[\text{Ru}(\text{III})(\text{bpy})_3]^{3+}$ 离子[图 10.25(a)]. 为保持与沸石骨架电荷平衡, 每转移一个电子, 必须同时迁移一个 Na^+ 离子. 因此, Na^+ 离子迁移速率影响着电子转移的快慢以及电子的回复. MV^+ ·阳离子自由基的寿命为数小时. 拉曼光谱结果表明, 自由基与沸石骨架有着较强的相互作用. Kincald 等人^[146]将联吡啶 2,2'-联吡啶(简写作 bpz)与钌形成的配合物 $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{bpz}$, 5-甲基-2,2'-联吡啶(简写作 mmb)合钌(II)以及 N,N'-三亚甲基-2,2'-联吡啶(简写作 DQ_{55}^{2+})组装到 Y 沸石彼此相邻的超笼之中, 形成一个光化学系统; 其中 $[\text{Ru}(\text{II})(\text{bpy})_2(\text{bpz})]^{2+}$ 为光敏剂, 它在光照时, 一个电子从它的基态激发到激发态形成 $^*[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpz})]^{2+}$, 该激发态失去一个电子并转移到 DQ_{55}^{2+} 使之还原为 DQ_{55}^+ , 而其自身被氧化为 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpz})]^{3+}$. 后者又可以从相邻的孔笼中的 $[\text{Ru}(\text{mmb})_3]^{2+}$ 获得一个电子成为

还原态. 这样, $[\text{Ru}(\text{mmb})_3]^{2+}$ 并不与 DQ_{55}^{2+} 直接发生氧化还原相互作用, 而是通过光敏剂阻隔的电子施主-受主系统完成电子转移过程[图 10.25(b)]. 电子受体 DQ_{55}^{2+} 在被还原后与溶液中的磺基丙基紫(propylviologen sulphonate, PVS)作用并使后者还原. 这种双配合物光体系使 PVS 还原的效率比 $[\text{Ru}(\text{mmb})_3]^{2+}$ 及 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpz})]^{2+}$ 单独组装形成的单配合物-Y 沸石体系的高.

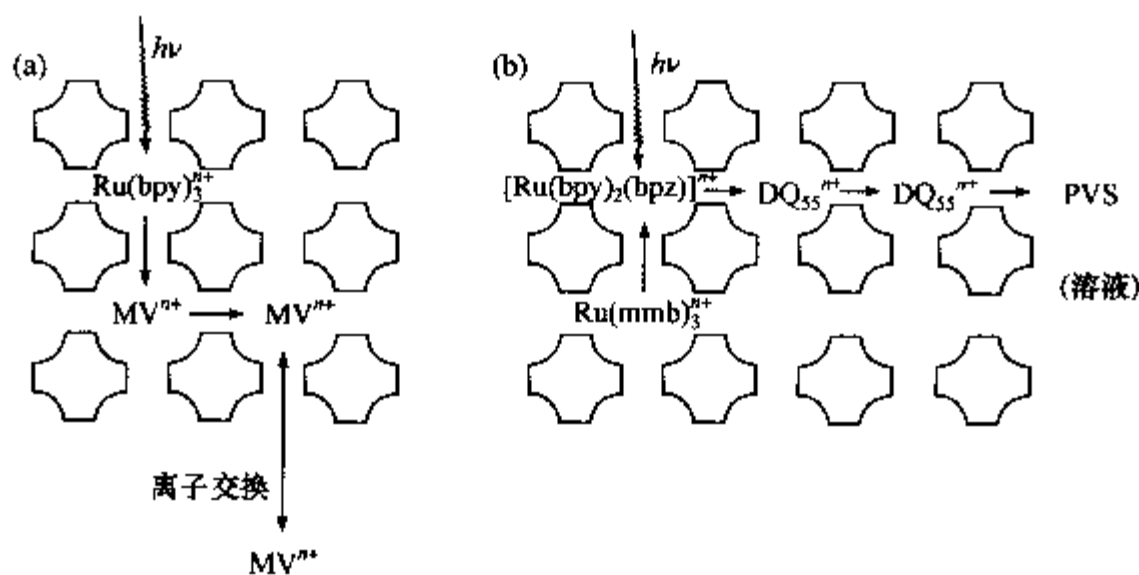


图 10.25 基于沸石孔道的电子转移反应链

(a) $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 与甲基紫之间的光诱导电子转移;

(b) $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpz})]^{2+} / \text{DQ}_{55}^{2+} / \text{PVS}$ 氧化还原链(选自文献[80]).

Kozuka 等将 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 组装到用溶胶-凝胶法制备的硅胶膜中并研究了组装体的发光性质^[147]. 他们将含 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的正硅酸乙酯进行水解直接形成包裹配合物分子的硅胶涂膜, 发现处于溶胶-凝胶膜上的配合物由金属-配体荷移跃迁产生的激发态回复到基态的发光会发生红移, 升温后发光又会蓝移; 但加热超过 200°C 时则再次发生红移. 随干燥温度的升高, 荧光寿命增加, 发光效率则减小. 他们将发光效率减小归因于空气中的 O_2 对配合物分子的猝灭作用.

除了与钌形成具有独特性质的配合物外, 联吡啶还可以与其他金属形成功能配合物. Pinnavaia 等研究了^[148] 锰(II)-联吡啶配合物组装到介孔分子筛 MCM-41 中并发现组装体是一种有效的催化氧化苯乙烯的催化剂. 通过电子自旋共振谱(ESR)结合紫外-可见和红外光谱分析, Kevan 等^[149] 揭示了锰-联吡啶配合物装载在 MCM-41 孔道内的存在状态和相关性质. 他们发现, 当装载量较低时, 客体配合物主要以单分子形式存在于孔道中, 而当装载浓度超过一定值时, 客体配合物分子开始发生聚集, ESR 信号精细结构消失. 客体配合物中的锰离子可以发生可逆的氧化还原反应, 其价态则可以在 +2 和 +4 之间变换. 这也为这种主客体复合物用作氧化还原催化剂奠定了基础. Knops-Gerrits 等^[150] 研究了组装到 X、Y 及 EMT 沸石中的 $\text{Mn}(\text{II})$ 与联吡啶或邻菲罗啉(简写作 Phen)形成的配合物的发光行为. X

与 Y 沸石结构相同但所含骨架负电荷及阳离子(Na^+)数目不同, EMT 拓扑结构与 X 或 Y 不一样骨架负电荷及阳离子数目亦较少, 但它的孔大小与 X 或 Y 沸石差别不大. 不同的沸石中的 $[\text{Mn}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 均显示电荷迁移跃迁吸收(495nm); $[\text{Mn}(\text{Phen})_3]^{2+}$ 则由于空间位阻效应发生畸变, 因此电荷迁移跃迁吸收带变宽. 组装在 X 沸石中的 $[\text{Mn}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 发光效率有所增加, 发光波长有所红移; 而在较空旷的 EMT 中, $[\text{Mn}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 发光波长发生红移, 发光效率则减小. $[\text{Mn}(\text{Phen})_3]^{2+}$ 在沸石中的发光光谱较弱而且发生宽化现象.

Quayle 等^[151]将 Fe(II) 在 N_2 保护下交换到 NaY 中, 然后将联吡啶与之混合加热形成 $[\text{Fe}(\text{II})(\text{bpy})_3] \cdot \text{Y}$ 组装化合物. 当 Fe(II) 的含量小于每个超笼一个 Fe(II) 时, 配位反应最为有效. 如果 Fe(II) 的含量过高, 配位反应会驱使过剩的 Fe(II) 处在两个配合物之间与配体形成额外的 π -型配位键. 在 Fe(II) 装载量较低时, 氯气可以将 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 氧化为 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}$, 氧化转化率为 90%. 在高组装量的情况下, 这种氧化则很不完全, 可能是由于氯气不能轻易进入分子筛孔道或由于没有足够的空间容纳生成的氯离子的缘故. Umemura 等通过一系列的表征手段详细地考察了 $[\text{FeL}_3]^{2+}$ [$\text{L} =$ 乙二胺、2-(氨基)吡啶、2,2'-联吡啶、1,10-邻菲罗啉、4,4'-二甲基-2,2'-联吡啶、5,6-二甲基-1,10-邻菲罗啉] 在 Y 沸石中组装情况以及它们的存在状态^[152]. 研究表明, 前 4 种配体体积较小, 它们能够与铁离子在沸石孔道中形成客体配合物; 后两种配体体积太大, 不能够与铁离子在 Y 沸石孔笼中形成客体配合物. 乙二胺和 2-(氨基)吡啶形成的客体配合物结构不发生任何畸变; 而较大的 2,2'-联吡啶和 1,10-邻菲罗啉形成的客体配合物中 Fe(II) 处于低自旋状态, 说明沸石骨架对配体的挤压促使配体对 Fe(II) 的配位加强.

10.5.2 金属-Schiff 碱配合物组装

由氨和醛或酮反应生成的含 $\text{C}=\text{NH}$ 基团的化合物叫做亚胺. 但这种亚胺极不稳定, 很容易发生水解转化为含羰基的化合物. 然而, 如果是由伯胺与醛或酮缩合生成的取代亚胺则稳定得多:



这种取代亚胺统称为 Schiff 碱. 虽然取代亚胺较亚胺稳定得多, 但还是会发生水解逆反应或聚合反应. 不过如果将 C 和 N 上的取代基烷基基团改作芳香基团, 那么所形成的亚胺稳定性会进一步增加. 由于取代基的不同, 所以 Schiff 碱的种类也很多. 由水杨醛和乙二胺缩合形成的 N, N' -二(水杨醛基)乙二胺是一种典型的 Schiff 碱, 简称作 SALEN. SALEN 也是一种广泛应用的螯合配体; 不仅它的两个氮原子具有配位能力, 它的两个 OH 基团也可以参与配位.

Balkus Jr 等^[153]在 X 和 Y 沸石中成功地合成了 $\text{Rh}(\text{SALEN})$ 配合物. 他们将 Rh(III) 交换到沸石中, 加入 SALEN 混合后于 140°C 加热反应 13h, 反应物冷却后

用三氯甲烷充分洗涤获得棕黄色的 Rh(SALEN)-Y 或 Rh(SALEN)-X. 1991 年, Bedioui 等^[154]报道了在 Y 沸石中组装 Co(III)的 SALEN 配合物并研究了组装配合物的电化学行为. Co(SALEN)-Y 有两对电化学信号,分别对应于 Co(III)/Co(II)及 Co(II)/Co(I)氧化还原电对. 它们的电势值与溶液中单体 Co(SALEN)³⁺的信号相同. 此外, Co(SALEN)³⁺在典型的 Co(III)/Co(II)和 Co(II)/Co(I)信号之间还有一对氧化还原信号. 他们将这对信号归属为与分子筛孔壁发生强相互作用的 Co(SALEN)³⁺与 Co(III)/Co(II)的氧化还原信号. 亦即 Co(SALEN)³⁺在 Y 沸石中有两种不同的配位状态,但具体的配位形式尚不清楚. 研究结果还表明,组装形成的 Co(SALEN)-Y 有可能作为良好的氧化-还原反应的催化剂. Bedioui 等^[155]还制备了组装在 Y 沸石中的 [Mn(III)SALEN]⁺ 及 [Fe(III)SALEN]⁺ 配合物. 电化学分析表明,根据制备方法的不同,在沸石孔道中存在两种不同配位状态的配合物. 此外,组装的配合物可以为溶液中所溶解的小分子尤其是分子氧所接触,并使之活化. 这说明沸石组装配合物 [Fe(III)SALEN]⁺ 及 [Mn(III)SALEN]⁺ 有可能成为生物模拟分子参与传输氧或活化氧的反应. 它们的优点是不会像在溶液中那样形成二聚体.

Bessel 和 Rolison^[156]报道了 [Co(SALEN)]²⁺ 和 [Fe(bpy)₃]²⁺ 在 Y 沸石中的电化学行为. 他们将组装形成的配合物-沸石与碳粉研磨做成电极以及将组装配合物-沸石分散到溶液中形成分散体进行电化学测试,发现二者电化学行为相差很大. 前者在几个循环后,电化学信号即消失,后者则可以一直持续下去. 他们认为,产生电化学信号的是附着在沸石外表面(缺陷,外部超笼等)的配合物产生的,沸石孔道内部的配合物不参与电化学过程中的电子传递. 实际上,关于沸石组装配合物电化学信号的产生究竟是由于孔道内的电子转移还是沸石外表面电子转移所导致,一直存在争论. 二者都有各自的理由和根据^[157,158].

Pd(SALEN)在作为均相及异相加氢催化剂时均具有良好的催化活性,但催化选择性不尽如人意. 为了解决这一问题, Kowalak 等^[159]将 Pd(SALEN)组装到 X 和 Y 沸石中并将之用作选择加氢催化剂. 他们发现组装配合物对烯烃的加氢催化选择性很高;从己烯加氢所获得的主要产物为正己烷及反式-2-己烯,副产物环己烷在产物中观察不到. 这充分说明了 X 和 Y 沸石的孔道的存在限制了大的分子的生成,从而可以提高反应的选择性.

10.5.3 卟啉、酞菁类配合物组装

卟吩是一种由 4 个吡咯环相互连接构成的含 20 个 C 原子的杂环化合物,可通过醛和吡咯缩聚而成. 另一种常见的大环含氮化合物是酞菁. 酞菁可以通过邻苯二腈在酸性条件下聚合形成. 两种杂环化合物的结构如图 10.26 所示.

大环上存在取代基团的卟吩统称为卟啉. 由于取代基性质的差异,不同的卟啉

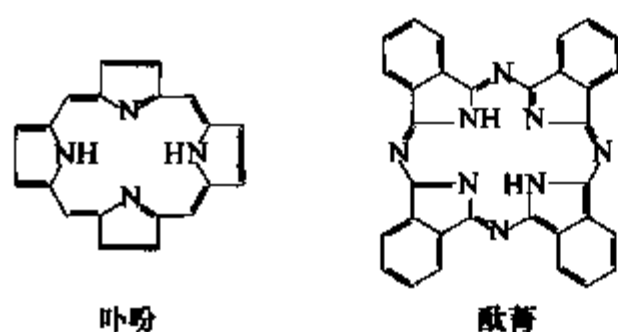


图 10.26 卟吩和酞菁的结构

二者均具有环形共轭大 π 键, 因此均具有一定的芳香性。

性质相差很大. 尽管在大多数情况下, 卟啉的配位方式是 4 个氮原子与金属原子形成平面配位, 但卟啉也可以以双齿、三齿及非平面四齿配位方式与金属离子配位. 在这些配位形式中, 金属离子处于平面之外.

酞菁的大环上含有 8 个 N 原子, 但一般情况下, 只有其中环内侧的 4 个 N 原子能起配位作用. 实际上, 绝大部分情况下, 酞菁的合成是在有金属离子作模板条件下实现的. 酞菁的大

环上也可以接上不同的取代基团. 与卟啉一样, 在与金属离子配位时, 酞菁环内侧两个 NH 基团上的 H 也可以被取代下来. 将金属卟啉及金属酞菁类配合物组装到多孔晶体孔道之中的研究近年来受到人们的广泛关注. 处于孔道之中的配合物性质往往与在溶液中和本体固体不同, 在催化、光化学、电化学、生物模拟等方面有着特殊的用途.

Nakamura 等^[160] 在 NaY 沸石分子筛中成功地合成了铁和锰的四甲基卟吩 (tetramethylporphyrin, TMP) 配合物. 他们还研究了组装配合物对环己烷用 H_2O_2 氧化的催化性能. 结果表明, $[Fe(TMP)]-Y$ 及 $[Mn(TMP)]-Y$ 的催化活性均较相应的 Fe(II) 和 Mn(II) 交换的 Y 有较大程度提高; 生成的主要产物为环己醇和环己酮. Liu 等人^[161] 将介孔分子筛 MCM-41 的孔壁用 3-氨基丙基三乙氧硅烷硅烷化后引入钌的卟啉羧基配合物. 他们所使用的卟啉为四(4-氯苯基)卟啉. 卟啉的 4 个氮原子以及一个羧基占据钌的 5 个配位点, 剩下一个由溶剂分子占据的配位点很容易为硅烷化试剂上的 NH_2 所取代, 这样配合物就紧紧地附着在 MCM-41 的孔壁上. 组装形成的化合物具有良好的氧化催化性能. 研究结果还表明, 配合物组装量按 Ru 计质量在 0.1% ~ 8.3% 范围内催化效果最佳. 组装配合物由于附着在孔壁之上, 与在溶液中不同, 不能形成二聚体, 这也是组装配合物催化活性高的原因之一.

王杏乔等依据 NaX 分子筛超笼的大小设计并合成了大小与 NaX 内径 (约 1.2nm) 相近的四氯四甲基卟啉 (TCTMP) 和四溴四甲基卟啉 (TBTMP)^[162]. 他们采用固-液相分步合成法将卟啉诱捕组装在经 Co^{2+} 离子交换的 NaX 超笼内, 发现组装在超笼内的卟啉分子分解温度较卟啉本身提高了近 70°C. 在 H_2O_2 氧化苯乙烯的反应中^[163], 载有卟啉的分子筛的催化转化率是金属卟啉的 12 倍. 采用分步密闭合成法可将苯并卟啉诱捕组装在 NaY 分子筛超笼内. 在 H_2O_2 氧化苯乙烯的反应中考察苯并卟啉锌(II) $[TPTBP-Zn(II)]$, NaY 及组装卟啉的 NaY 分子筛 $[TPTBP-Zn(II)-NaY]$ 的催化活性^[164], 结果表明苯并卟啉锌无催化活性, 分子筛表现了一定的催化活性, 金属卟啉与分子筛结合后使它们自身的性能得到了改善,

从而使催化活性大大提高. 金属卟啉组装在分子筛超笼内催化活性提高, 可能是因为进入笼内的反应物受到金属卟啉和分子筛静电场双重作用, 使苯乙烯活化程度显著提高. 在实验过程中还发现, 作为新型催化剂, 在分子筛超笼内卟啉分子的含量不宜过多, 因孔隙内要有容纳反应物的空间以使催化剂与反应物充分接触才能达到降低活化能, 提高转化率的目的.

酞菁的体积比卟吩要大, 酞菁能否进入微孔晶体孔穴之中尚存在争议. 不过对于孔径为 1.3nm 孔穴的八面沸石来讲, 还是有可能容纳酞菁分子的, 而且文献也的确有零星的将金属酞菁配合物组装到八面沸石孔穴中的报道^[165]. Paez-Mozo 等^[166]研究了在 Y 沸石中组装钴酞菁配合物并详细探讨了组装配合物的物理化学行为. 不过他们发现, 除了钴酞菁配合物之外, 孔笼之中还存在不能脱除的杂质化合物, 这些化合物与沸石的酸性位点结合得相当牢固. Balkus Jr 等也研究了^[167]沸石组装的钴(II)和铜(II)与十六氟酞菁形成的配合物(MF_{16}Pc)的合成和表征情况. 他们采取了两种组装方法. 一种是常见的离子交换-反应法, 另一种为在含配合物的体系直接合成分子筛的方法. 中红外, 紫外-可见光谱以及粉末 X 射线衍射和元素分析结果均表明, MF_{16}Pc 配合物处于分子筛的孔穴之中. 电化学分析给出了 $\text{Co(II)}/\text{Co(I)}$ 以及 $\text{Cu(II)}/\text{Cu(I)}$ 氧化还原信号, 而这种信号在溶液中是观察不到的.

虽然金属酞菁类化合物体积较大, 在微孔分子筛中的组装会受到一定的限制. 介孔分子筛的问世为金属酞菁到分子筛的组装创造了良好的条件. 金属酞菁组装到介孔分子筛主要有两个途径. 一是在介孔材料的合成过程中将金属酞菁加入反应体系, 介孔材料形成后自然将金属酞菁与表面活性剂模板剂一起包合在介孔孔道中; 另一个途径是将合成的介孔物质经脱除模板剂后与金属酞菁溶液混合通过浸渍的方法使金属酞菁进入介孔孔道. 根据组装的手段和条件的不同, 金属酞菁在介孔孔道内的分散程度以及存在状态会有一些的差异^[168-170]. 锌酞菁(ZnPc)通过直接合成组装到 MCM-41 中后, 基本上以单个分子形式分散在介孔孔道的模板剂介质中, 因此它的吸收光谱与溶在 DMF 形成的溶液的光谱非常相似. 通过浸渍方法组装的 ZnPc 分子在介孔孔道中除了有单分子形式之外, 还存在双分子聚集体.

10.5.4 其他金属配合物组装

采用溶液和固相离子交换法可以将 Cu^{2+} 离子交换到^[171]介孔分子筛 MCM-41 中形成 Cu-MCM-41 复合物. Pöppl 等利用电子自旋共振及电子自旋回波调制 (electron spin echo modulation) 技术研究了脱水 Cu-MCM-41 中 Cu^{2+} 的配位状态以及它与极性吸附质 D_2O 和 NH_3 的相互作用. 研究表明, 采用溶液交换和采用固相交换所获得的样品铜离子所处的位置差异很大.

乙二胺(en)是一种常见的脂肪链螯合剂, 它与许多过渡金属均可以形成非常

稳定的螯合物. Lunsford 等^[172]将 Co(II)-乙二胺配合物组装到 X 及 Y 型沸石中形成可对氧进行吸附的功能复合化合物. 在两种沸石的孔穴中, 都可以形成 $[\text{Co}(\text{II})(\text{en})_2\text{O}_2]^{2+}$ 氧加合配合物, 而且这种加合配合物在氧存在时可以稳定到 70℃. 加合物的 ESR 参数与溶液中形成的类似加合物的相同.

非芳香性含氮杂环化合物近年来作为配体也受到人们的极大关注. 这些大环化合物刚性不及芳香性杂环化合物强, 因此配位时构象可以发生较大变化, 配位也可以多样化. 三氮杂环壬烷(triazacyclononane)便是一种典型的非芳香性含氮杂环化合物. 它的 3 个 N 原子均可以参与对金属离子的配位. Bein 等人^[173]将 1,4,7-三甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷(1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane, tmtacn)与 Mn(II)形成的配合物 $[\text{Mn}(\text{tmtacn})]^{2+}$ 组装到 Y 沸石的超笼中, 并用 ESR 表征了配合物的存在状态. 他们发现, 组装的配合物特别适于用作以 H_2O_2 作氧化剂的环氧化反应的催化剂.

二氧四胺大环化合物是另一种被广泛研究的非芳香性含氮大环配体. 它与金属离子形成的配合物具有很多特殊的性质. 利用 MCM-41 孔径较大的特点, 可以将二氧四胺大环配体 1,4,8,11-四氮杂环-12,14-十四二酮(简称 140)和取代二氧四胺大环[4,8-二(2-噻吩甲基)-1,4,8,11-四氮杂环-12,14-十四二酮(简称 14T2)]与 Cu(II)形成的配合物(140Cu 和 14T2Cu)组装到纯硅 MCM-41 孔道之中^[174]. 漫反射吸收光谱, ESR 谱等研究结果表明, 组装前后 140Cu 的吸收峰未发生变化, 而 14T2Cu 组装后吸收谱峰发生 19nm 的蓝移, 说明 14T2Cu 与 MCM-41 孔壁作用较 140Cu 要强. 组装后 140Cu 及 14T2Cu 的 ESR 谱均表现出各向异性性质.

二茂钴(Cp_2Co^+)阳离子具有很强的刚性, 而且在水热条件下稳定性也很好. 利用二茂钴阳离子作模板剂可以合成 Nonasil 沸石分子筛和 ZSM-51 沸石分子筛(NON). 二茂钴与 NON 结构的孔笼大小十分匹配^[175,176], 因此这种模板剂在 NON 结构中紧紧地被沸石主体骨架所束缚. 二茂钴还可以在 $\text{AlPO}_4\text{-16}$ 及 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 的合成过程中起到模板剂作用^[177]. 通过采用甲基化的二茂钴阳离子($\text{Cp}^+\text{-}_2\text{Co}^+$)作模板剂, 还可以合成一种全新结构的分子筛 UTD-1. 这也是第一个具有十四元环的高硅沸石分子筛^[178]. UTD-1 中的甲基二茂钴阳离子可以通过酸洗脱除掉. Honma 等^[179]报道了利用一种二茂铁-季铵离子衍生物(二茂铁基- $(\text{CH}_2)_{11}\text{-N}^+(\text{CH}_3)_3$)作模板剂合成介孔 M41S 氧化硅.

生物体系中的酶是由蛋白质构成的, 很多酶中含有过渡金属离子. 这些受多肽链包裹成配位的金属离子在生物体系中有独特的催化作用. 因此, 人们一直在合成金属-氨基酸配合物以模仿天然含金属的酶. Weckhuysen 等^[180]将组氨酸合铜(II)配合物组装到 Y 沸石中, 并发现组装的配合物具有良好的氧化催化性能. 与常用的先离子交换后配位的组装方法不一样, 他们先合成出 $\text{Cu}(\text{His})_2^{2+}$ 配合物然后直

接将之交换到 NaY 沸石分子筛中. 通过 ESR 分析, 他们认为, 有一个组氨酸的氨基 N, 羧基 O 及咪唑环的 N 参与对 Cu(II) 的配位, 另一个组氨酸则只有氨基 N 和羧基 O 参与配位. Cu(II) 上的第六个配位点则可以接纳客体配体. 在催化氧化反应中, 这一配位点可以起活化氧化剂的作用. 研究表明, 以特丁基过氧化氢作氧化剂, 组装配合物催化 1-戊醇、苜醇及环己烯的转化率分别为 12%, 56% 和 28%, 主要产物分别为戊酸、苯乙醛和 1,2-环己二醇; 选择性均较高. 因此可以说, $[\text{Cu}(\text{His})_2]^{2+} - \text{Y}$ 组装复合化合物是一种有效的生物酶模拟化合物.

微孔晶体的结构和组成已越来越多样化, 这为微孔晶体组装配合物的结构和功能多样化创造了条件. 以往的配合物组装多限于沸石分子筛作为主体. 20 世纪 80 年代开发出的磷酸铝系列微孔晶体结构类型亦十分丰富, 但以磷酸铝微孔晶体作主体组装配合物的研究尚罕有报道. 这方面的探讨可以使多孔主体-配合物客体组装化学得到进一步发展. 介孔分子筛 M41S (包括 MCM-41 和 MCM-48) 具有孔径大 ($>1.5\text{nm}$), 能容纳较大分子的优点; 一些体积较大的配合物分子能进入或负载于 M41S 介孔分子筛的孔道或孔穴之中形成具有特殊功能的复合材料^[149], 如高性能催化剂等. 介孔分子筛由于孔道直径较大, 在引入配合物分子之后, 依然有足够的空间允许客体分子通过, 所以作为催化剂不受扩散的限制. 因此, 介孔分子筛作为主体组装配合物分子形成高效催化剂应用前景十分广阔. Evans 等^[181] 将介孔氧化硅通过与氨基硅烷反应将后者嫁接到介孔孔壁之上. 嫁接后的氨基硅烷的氨基具有较强的配位能力, 可以与很多金属离子, 如 Mn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} 等形成配位化合物. Evans 等详细研究了这种通过嫁接配位形成的配合物/介孔氧化硅主客体物质的化学物理性质以及它们作为催化剂催化芳香胺氧化的活性. 研究发现, 含锰的主客体物质催化活性最高, 含铜的化合物次之, 含钴和含锌的化合物催化活性比较弱, 而且涉及这两种催化剂的催化反应存在明显的诱导期.

在微孔晶体之中组装配合物分子形成光化学或光物理活性中心也具有重要的研究意义. 处于微孔晶体孔道或孔穴之中的配合物由于受到主体骨架的阻隔作用而彼此孤立. 若将具有氧化及还原特性的分立中心装载于微孔晶体相互贯通而又相邻的孔穴之中即可以形成氧化-还原电对. 这些氧化-还原电对在光激发的作用下可以发生电子转移, 从而可以有效地催化光化学反应. 这对太阳能的利用具有潜在的价值. 此外, 这种组装体系还可以用来模拟生物体系的氧化-还原电子传递过程.

除了用作光化学反应的催化剂外, 一些稀土离子配合物组装在微孔晶体中还可以形成高效发光材料. Alvaro 等^[182] 将铕的配合物组装到 Y 沸石、丝光沸石及 ZSM-5 沸石中. 由于沸石骨架对配合物的限制作用, 发光中心由于振动造成的非辐射失活机会减少, 因此发光寿命较在溶液中增加. 同时, 当形成配合物时, Eu^{3+} 离子的发光强度也显著增加. 因此, 利用微孔晶体作为主体, 以配合物作为客体, 有

望开发出具有应用价值的复合发光材料。

无机多孔基质的骨架具有较大的刚性,而且骨架原子在一般反应条件下不会与客体分子发生化学反应.因此,多孔材料孔道或孔穴可以作为与它们的形状和大小相匹配的配合物形成理想的模板.一些在溶液中不易获得的配合物或分离提纯较为复杂的配合物分子可以利用多孔基质孔穴作为模板进行合成.产物可以通过破除多孔基质孔壁的方法分离出来.

第六节 金属-有机多孔配位聚合物

金属-有机骨架型化合物是近 10 年来得到学术界广泛重视的一类新型多孔材料.这类材料由金属离子和桥联金属离子的有机配体共同构成,它们也被称为金属-有机配位聚合物^[183,184].在这里,应当将金属-有机化合物与金属有机(或有机金属)化合物区别开来.前者一般不含 M—C 键,而后者需要有 M—C 键的存在.骨架型金属-有机配位聚合物往往含有各种各样的孔道,这些孔道无论从形状,大小还是从对客体分子的吸附性能上讲都有别于沸石分子筛.尤其值得指出的是,通过设计带有功能基团的有机配体,可以直接获得孔壁功能化的金属-有机配位聚合物分子筛.很多金属-有机化合物分子筛在合成出来时其孔道内均含有一些客体分子,这些客体分子可能是合成体系的溶剂,或者是类似于沸石分子筛合成过程中所使用的模板剂,它们一般可以通过加热或抽真空脱除;但有时在脱附的过程中金属-

有机骨架会发生坍塌.金属-有机化合物分子筛热稳定性不及无机骨架多孔材料,因此在传统的高温催化方面应用受到限制.但是,它们在一些非传统领域中的应用前景正在逐渐被开发出来.

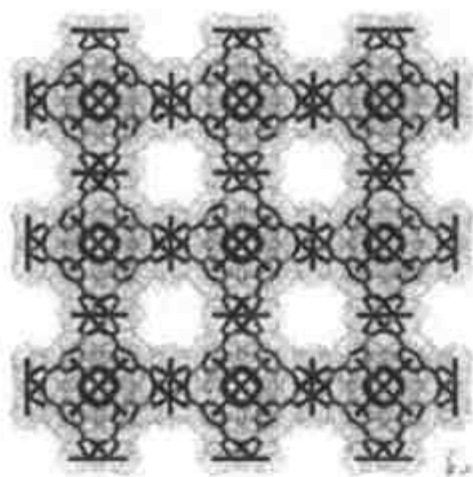
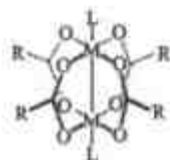


图 10.27

$[\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CR})_4]$ 方形次级结构单元及由这种结构单元构成的配位聚合物 $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ 沿 $[100]$ 方向观察的骨架结构,所显示的孔

道具有四重对称性^[185].

10.6.1 多羧酸-过渡金属配位聚合物

在苯环或更大的芳环上接上两个或两个以上的羧基基团形成的多齿配体极易将金属离子交联起来形成三维配位聚合物.在一种由水和乙醇形成的混合溶剂体系中,Chui 等^[185]通过半水溶剂热方法合成了一种由苯基-1,3,5-三甲酸(TMA,有时也记作BTC)和铜离子配位构成的三维骨架多孔化合物 $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$.该化合物含有 $[\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CR})_4]$ (其中 R 代表芳环)结构单元,这些结构单元纵横交织构成具有孔径为 1nm 左右的三维孔道体系(图 10.27).合成的化合物孔道中含有客体溶剂水分子,但这些水

分子可以加热除去,也可以为其他的客体分子,如吡啶等所置换.这种多孔聚合物可以稳定到 240℃ 左右.

TMA 不仅能与 Cu^{2+} 配位形成三维骨架型聚合物,它还可以与 Co^{2+} 配位聚合生成另一种结构类型的多孔主客体化合物 $\text{Co}(\text{TMA}) \cdot (\text{py})_n$. 在这一化合物中客体分子吡啶可以从化合物的孔道中除去而不导致骨架的塌陷,除去吡啶的多孔材料还可以吸附其他的客体分子^[186]. TMA 与一种 Ni^{2+} 的大环配合物也可以发生聚合形成一类结构十分新颖的多孔配位聚合物.这种化合物的结构中保留原来配位的大环分子,而且这种大环分子也参加配位聚合物^[187]. 处于配位聚合物多孔孔道内的客体分子为水或者吡啶.

带有四个羧基基团的 1,3,5,7-金刚烷四甲酸(记为 ATC)也是一种理想的多齿配体.这种配体与 Cu^{2+} 在水热反应条件(190℃)下生成配位聚合物 $\text{Cu}_2(\text{ATC}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. 这一化合物具有较大的孔道,而且客体水分子脱去后主体骨架不发生明显变化,并表现出良好的微孔吸附性能^[188].

4,4',4''-苯基-1,3,5-三苯甲酸(记为 BTB)与硝酸铜在乙醇、二甲基甲酰胺(DMF)和水的混合物作为溶剂的体系中于 65℃ 反应 1d 即可获得一种交织配位的配位聚合物 $\text{Cu}_3(\text{BTB})_2(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot (\text{DMF})_9(\text{H}_2\text{O})_2$ ^[189]. 这一化合物拥有孔径达 1.6nm 的孔道(见图 10.28),孔道中含有客体 DMF 和水分子.在去除客体分子之后,化合物表现出良好的吸附性能.

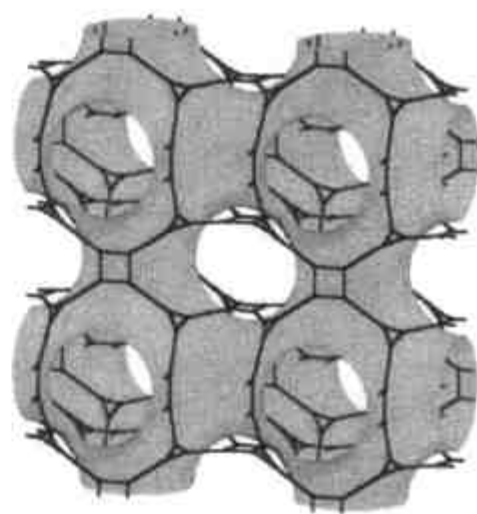


图 10.28 $\text{Cu}_3(\text{BTB})_2(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot (\text{DMF})_9(\text{H}_2\text{O})_2$ 的三维骨架结构^[189]

10.6.2 含 N 多齿芳环类配体配位聚合物

除了 O 原子之外,另一个常见的施主配位原子是 N. 很多芳环上都可以带上一个或多个 N 杂原子.这些芳环还可以相互连接构成体积更大的配体,而且化合物上多个 N 原子均可以参加对金属离子的配位.4,4'-联吡啶(bpy)是一种广泛用来制备配位聚合物的含 N 双齿配体.它可以和众多的过渡金属以及锌族元素形成多孔骨架型化合物.Noro 等采用 bpy 作配体,在含铜离子以及 AF_6 型阴离子(A=Si, Ge, P)的体系中合成了一系列包含客体阴离子和水分子的骨架化合物.这些化合物的骨架结构可以通过变换客体阴离子的种类来调控^[190].

有些由含 N 配体与金属离子形成的多孔三维骨架化合物的骨架几何构型受孔道内客体影响非常大. Biradha 和 Fujita^[191] 利用 2,4,6-三(4-吡啶基)三嗪(记为 TPT)作配体,在 ZnI_2 和硝基苯或苯甲腈的溶液中合成了主客体化合物 $[(\text{ZnI}_2)_3(\text{TPT})_2 \cdot 5.5\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2]$ 以及 $[(\text{ZnI}_2)_3(\text{TPT})_2 \cdot 5.5\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}]$. 他们发现,当

客体硝基苯或苯甲腈分子存在时,整个主体骨架处于膨胀状态;而当客体分子去除后,主体骨架发生明显收缩.这些客体分子还可以被其他的客体分子所交换.

有时候,含过渡金属多孔配位聚合物的骨架磁学性质还随组装在孔道中的客体分子的变化而变化.由反式-4,4'-偶氮联吡啶(azpy)交联配位 Fe^{2+} 离子形成的多孔配位聚合物 $\text{Fe}_2(\text{azpy})_4(\text{NCS})_4 \cdot (\text{guest})$ 骨架十分柔软.随着组装客体物种的变化,这种骨架的几何形状也会发生很大变化,以至于 Fe^{2+} 金属中心可以发生高自旋-低自旋翻转,因而化合物的宏观磁性会发生翻转^[192].

10.6.3 含 N 和 O 多齿配体配位聚合物

有些芳环配体分子不仅在芳环上含有 N 杂原子,而且在一个或多个 C 上还接上了羧基团.这样,这些配体不仅可以通过它上面的 N 而且还可以通过羧基来参与配位形成配位聚合物.Zhao 等^[193]在含 Mn^{2+} 和稀土离子 Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Gd}, \text{Er}$) 的体系中,采用吡啶-2,6-二羧酸(H_2dipc)作配体在水热反应条件下(185 °C)合成了经验式为 $[\text{Ln}(\text{dipc})_3\text{Mn}_{1.5}(\text{H}_2\text{O}) \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ 的配位聚合物.这种聚合物拥有孔径约为 0.6nm 的一维直孔道,客体水分子分布在这些直孔道中.结构分析表明,这些客体水分子可以从孔道中脱去而不发生骨架塌陷,因此,这一聚合物有可能成为微孔晶体分子筛.由于骨架金属离子上有未成对电子,因而该化合物还表现出磁性.

过渡金属离子与配体形成的空旷骨架型配位聚合物表现磁性是非常常见的.一种由 Mn^{2+} 离子单独和吡啶二羧酸配位形成的三维骨架多孔化合物 $\text{Mn}(\text{PDB}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (PDB = 吡啶-3,4-二羧酸)相邻锰离子上的磁矩在低温条件下会发生反铁磁性相互作用^[194].这一化合物主体骨架孔道中由与 Mn^{2+} 离子配位的水分子占据.Su 等^[195]采用一种三角架型配体 N -[N' -(羧甲基)苯咪唑-2-甲基]- N, N -二(苯咪唑-2-甲基)胺(Acntb)与 Cu^{2+} 在乙醇溶液中聚合形成了 $[\text{Cu}_6(\text{Acntb})_6](\text{ClO}_4)_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 多孔配位聚合物.该化合物具有孔径约为 1.1nm 左右的孔道,孔道之中含有客体水分子和高氯酸根离子.根据制备条件的不同,客体水分子的数量也有所变化.

手性多孔配位聚合物由于在手性催化反应有着诱人的应用前景,人们一直在采用各种方法将手性特征引入配位聚合物中.一种比较简单的方法是采用手性配体,在形成配位聚合物后自然可以将配体的手性带入配合物中.奎特宁(HQA)是一种手性配体分子.将奎特宁与 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 在含有外消旋醇类分子的水热反应体系中反应可以结晶出一种含手性孔道的主客体配位聚合物 $\text{Cd}(\text{QA})_2$ ^[196].在这种化合物的手性孔道中存在手性的醇类客体分子,这说明手性孔道对外消旋客体分子有拆分作用.配体 9,9-二乙基-2,7-二(4-吡啶乙炔基)芴以及手性配体 9,9-二[(*S*)-2-甲丁基-2,7-二(4-吡啶乙炔基)]芴也曾用来与硝酸铜反应制备具有网

格孔道的配位聚合物. 如果配体呈现手性, 那么所获得的聚合物及其孔道也具有手性^[197]. 制备手性配位聚合物的另一种方法是利用特殊的客体分子作为模板, 这些客体模板也有可能诱导形成手性配位聚合物. Kepert 等^[198]利用乙二醇和丙二醇作模板, 诱导了金属(Co, Ni)苯三甲酸多孔配位聚合物的形成, 这些配位聚合物的骨架结构均表现出手性特征.

通过将含 N 的配体与含 O 的配体混合在同一个反应体系中, 往往可以获得两种或两种以上配体混合配位的多孔配位聚合物. 这种情况下, 每一种配体要么只含 N 要么只含 O, 但是整个配位聚合物即含有配位 N 也含有配位 O. 将一种一维链状配位聚合物 $[\text{Co}(\text{bpdc})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (bpdc = 联苯二甲酸) 在含有联吡啶(bpy)的 DMF 溶液中进行溶剂热反应(150℃), 可以将链状结构转变为多孔三维骨架结构化合物 $[\text{Co}_3(\text{bpdc})_3\text{bpy}] \cdot 4\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[199]. 溶剂分子 DMF 和 H₂O 以客体的形式存在于孔道之中. 有意思的是, 这种从一维到三维的转变是可逆的. 三维骨架化合物的孔道具有形状选择性, 并且可以充当形择催化反应的理想场所. 反应完成后, 反应产物可以通过主体骨架向一维骨架的可逆转变而得以分离出来.

Kitaura 等^[200]从硝酸铜与 4,4'-联吡啶, 2,5-二羟基苯甲酸(Hdhbc)混合的乙醚溶液中获得了一种新型层状化合物 $[\text{Cu}(\text{dhbc})_2(4,4'\text{-bpy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$. 化合物的层与层之间存在很强的 π - π 重叠相互作用, 这种重叠相互作用使得整个化合物呈现与三维骨架结构类似的孔道. 与前几种化合物一样, 骨架形成的孔道中包含着可以脱附掉的客体水分子. 经脱水后的主体呈现吸附性质, 但它对氮气的吸附行为与气体的压力有很大关系.

10.6.4 含锌多孔配位聚合物

Zn^{2+} 离子对含 O 配体和含 N 配体均有相当强的亲和力. 因此, Zn^{2+} 与含 O 和含 N 的多齿配体配位非常容易形成配位聚合物. 已报道的很多多孔骨架配位聚合物及含有 Zn^{2+} 作为配位中心原子, Yaghi 及其合作者在这方面的的工作非常有代表性. 他们曾利用一系列多羧酸配体在水热或半水溶剂热体系中合成了一系列以 Zn^{2+} 作为配位中心离子的多孔骨架型配位聚合物 MOF-*n* (MOF = metal organic framework), 并研究了合成化合物的脱附和吸附性质^[201,202]. 这些多羧酸与锌形成的配位聚合物热稳定性可以达到 300℃ 左右, 因此在进一步的应用方面很有前景. 有时候, Zn^{2+} 还能由 O 桥联构成 Zn_xO_y 簇然后再与有机配体交联配位形成配位聚合物. Yaghi 等利用 Zn_4O 作为结构单元, 制备了一系列不同大小孔穴的配位聚合物. 在 Zn_4O 结构单元中, Zn 处于四面体的顶角位置, 而四面体的中心由 O 原子占据. 在形成配位聚合物之后, 四面体顶角位置的 Zn 则通过配体的配位与相邻 Zn_4O 簇纵横交错连接形成三维骨架结构. 骨架结构孔笼部分的大小可以通过选择不同长度的配体而得到控制(图 10.29). 进一步研究表明, 这类多孔配位聚合物在低温

(78K)或者在室温,但在一定的压力(20bar)条件下对 H_2 具有贮存作用^[203]; 某些聚合物还具有贮存甲烷的功能^[204].

通过采用手性配体与氧桥联的三核 Zn^{2+} 簇配位可以获得纯手性的多孔配位聚合物^[205]. 因为配体的两种对映异构体可以单独制备出来,所以所获得的多孔聚合物也可以以单独的对映异构体形式存在. 聚合物孔道中的客体水分子可以可逆吸附和脱附,这为这种化合物用作分子筛材料奠定了基础. 进一步的研究表明,这种纯手性的多孔金属-有机分子筛材料具有对映体选择分离和催化功能.

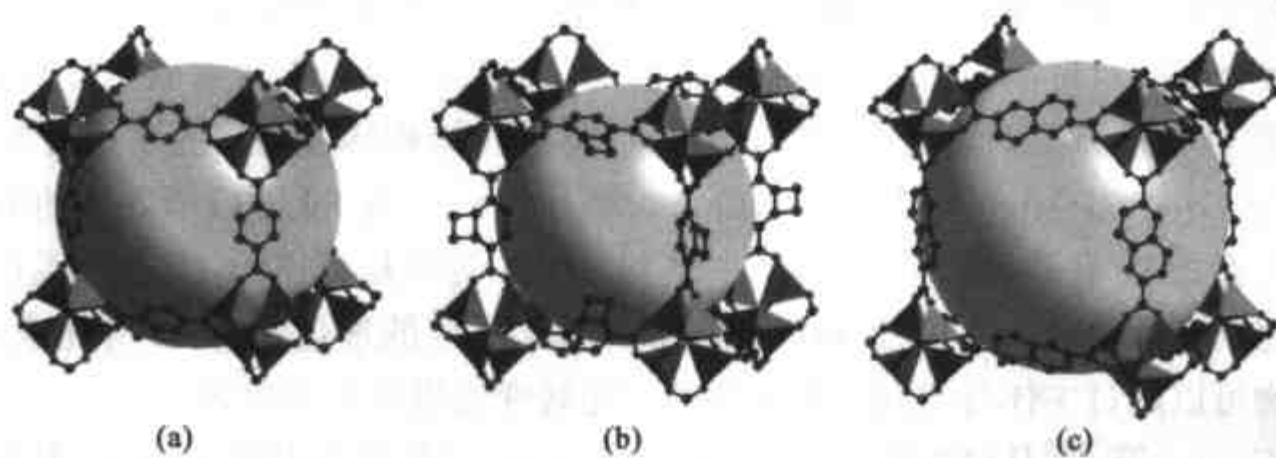


图 10.29 由不同长度的配体连接 $[OZn_3(CO_2)_6]$ 结构单元形成的多孔配位聚合物结构(a),(b)和(c)^[203]

锌离子及其氧桥连接的簇也可以与两个或多个混合配体配位形成不同结构的配位聚合物. Chen 等在含有苯二甲酸和苯三甲酸的混合配体体系中,通过半水溶剂热方法合成了一种新型多孔骨架型配合物 $Zn_3(BDC)(BTC)_2 \cdot 2NH(CH_3)_2 \cdot 2NH_2(CH_3)_2$ ^[206]. 化合物中含有客体二甲胺分子. Sun 等^[207]通过液-液扩散法以及溶剂热方法合成了两种类似于石英拓扑结构的配位聚合物 $Zn(ISN)_2 \cdot 2H_2O$ 和 $InH(BDC)_2$ (ISN = 异烟酸, BDC = 苯二甲酸). 在这两种化合物中均存在螺旋状的手性孔道.

参 考 文 献

- [1] Stucky G D, MacDougall J E. Quantum confinement and host/guest chemistry: probing a new dimension, *Science*. 1990,247: 669
- [2] Ozin G A. Nanochemistry-synthesis in diminishing dimensions, *Adv Mater*. 1992,4: 612
- [3] Gallezot P. Preparation of metal clusters in zeolites, In: *Molecular Sieves*. Vol 3. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2002. 257
- [4] Anderson P P. Ionic clusters in zeolites. In: *Molecular Sieves*. Vol 3. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2002. 307
- [5] Edwards P P, Anderson P A, Thomas J M. Dissolved alkali metals in zeolites, *Acc Chem Res*. 1996,29: 23
- [6] Kasai P J. Electron spin resonance studies of γ - and X-ray-irradiated zeolites, *J Chem Phys*. 1965,43: 3322
- [7] Hodgson W G, Brinen J S, Williams E F. Electron spin resonance investigation of photochromic sodalites, *J*

- Chem Phys. 1967,47: 3719
- [8] Edwards P P, Harrison M R, Klinowski J et al. Ionic and metallic clusters in zeolites, J Chem Soc Chem Commun. 1984: 982
- [9] Harrison M R, Edwards P P, Klinowski J et al. Ionic and metallic clusters of the alkali metals in zeolite Y, J Solid State Chem. 1984,54: 330
- [10] Barrer R M, Cole J M. Interaction of sodium vapour with synthetic sodalite: Sorption and formation of colour centers, J Phys Chem Solids. 1968,29: 1755
- [11] Blake N P, Srdanov V I, Stucky G D et al. An investigation of the electronic and optical properties of dehydrated sodalite fully doped with Na, J Chem Phys. 1996,104: 8721
- [12] Rabo J A, Angell C L, Kasai P H et al. Studies of cations in zeolites: adsorption of carbon monoxide; formation of Ni ions and Na_4^{3+} centers, Discuss Faraday Soc. 1966,41: 328
- [13] Ben T Y, Naccache C, Che M et al. ESR studies of $^{17}\text{O}_2^-$ and SO_2^- generated from Na_4^{3+} centres in NaY zeolites, Chem Phys Lett. 1974,24: 41
- [14] Westphal U, Geismar G. Alkalimetall-cluster im zeolith Y darstellung, eigenschaften, reaktionen, Z Anorg. Allg. Chem. 1984,508: 165
- [15] Martens L R M, Grobert P J, Jacobs P A. Preparation and catalytic properties of ionic sodium clusters in zeolites, Nature. 1985,315: 568
- [16] Hannus I, Kirisci I, Beres A et al. Characterization of alkali metal cluster-containing faujasites by thermal, IR, ESR, multi-NMR and test reaction studies, Stud Surf Sci Catal. 1995,98: 81
- [17] Simon M W, Edwards J C, Suib S L. Characterization and catalytic studies on defect sites formed upon the thermal decomposition of sodium ionic clusters in NaX zeolite, J Phys Chem. 1995,99: 4698
- [18] Anderson P A, Bell R. G, Catlow C R A et al. Matrix-bound nanochemical possibilities, Chem Mater. 1996,8: 2114
- [19] Anderson P A, Armstrong A R, Porch A et al. Structure and electronic properties of potassium-loaded zeolite L, J Phys Chem B. 1997,48: 9892
- [20] Kelly M J. A model electronic structure for metal-intercalated zeolites, J. Phys. Condensed Matter. 1995,7: 5507
- [21] Anderson P A, Armstrong A R, Edwards P P. Ionization and delocalization in potassium zeolite L: a combined neutron diffraction and electron spin resonance study, Angew Chem Int Ed. 1994,33: 641
- [22] Ikemoto Y, Nakano T, Nozue Y et al. Optical studies of nanoscale materials incorporated in the space of zeolite crystals, Mater Sci Eng B. 1997,48: 116
- [23] Maniwa Y, Kira H, Shimizu F et al. Development of superstructure in potassium-loaded zeolite LTA, $\text{K}_x\text{-K}_{12}\text{Si}_{12}\text{Al}_{12}\text{O}_{48}$, J Phys Soc Jpn. 1999,9: 2902
- [24] Ralek M, Jiru P, Grubner O et al. Molekularsiebe mit farbiger indizierung des wassergehaltes, Collect Czech Chem Commun. 1962,27: 142
- [25] Kim Y, Seff K. Structure of a very small piece of silver metal. The octahedral silver (Ag_6) molecule. Two crystal structures of partially decomposed vacuum-dehydrated fully silver $^{(1+)}$ ion-exchanged zeolite A, J Am Chem Soc. 1977,99: 7055
- [26] Jacobs P A, Uytterhoeven J B, Beyer H K. Some unusual properties of activated and reduced AgNaA zeolites, J Chem Soc Faraday Trans. 1. 1979,75: 56
- [27] Sun T, Seff K. Silver clusters and chemistry in zeolites, Chem Rev. 1994,94: 857

- [28] Xu B, Kevan L. Formation of silver ionic clusters and silver metal particles in zeolite rho studied by electron spin resonance and far-infrared spectroscopies, *J Phys Chem.* 1991,95: 1147
- [29] Narayana N, Kevan L. Characterization of silver species: Locations and environments in A, X, and Y zeolites by electron spin echo spectroscopy, *J Chem Phys.* 1982,76: 3999
- [30] Ozin G A, Godber J, Stein A. Very high density optical storage of data in silver sodalites, US Patent. 1990, 4 942 119
- [31] Gallezot P, Mutin I, Dalmai-Imelik G et al. Electron-microscopy study of platinum dispersion in Y zeolites, *J Microscop Spectrosc Electron.* 1976,1: 1
- [32] Gallezot P, Alarcon D. A., Dalmon J A et al. Location and dispersion of platinum in PtY zeolites, *J Catal.* 1975,39: 334
- [33] Bergeret G, Gallezot P. Modification of the atomic structure of platinum aggregates in the course of n-butane conversion. In: *Proceedings 8th International Congress Catalysis.* Vol 5. Frankfurt: Dechema, 1984. 659
- [34] Zhou W Z, Thomas J M, Shephard D S et al. Ordering of ruthenium cluster carbonyls in mesoporous silica, *Science.* 1998,280: 705
- [35] Shephard D S, Maschmeyer T, Johnson B F G et al. Bimetallic nanoparticle catalysts anchored inside mesoporous silica, *Angew Chem Int Ed.* 1997,36: 2242
- [36] McCusker L B, Seff K. Cadmium(I) and dicadmium(I). Crystal structures of cadmium(II)-exchanged zeolite A evacuated at 500°C and of its cadmium sorption complex, *J Am Chem Soc.* 1979,101: 5235
- [37] Jang S B, Kim U S, Kim Y et al. Crystal structures of fully dehydrated Cd(II)-exchanged zeolite A and of its cadmium sorption complex containing Cd^{2+} , Cd^+ , Cd_2^+ and Cd_2^0 , *J Phys Chem.* 1994,98: 3796
- [38] Goldbach A, Barker P D, Anderson P A et al. The clusters Cd_2^+ and Cd_2^0 in zeolite A, *Chem Phys Lett.* 1998,292: 137
- [39] Sprang T, Seidel A, Wark M et al. Cadmium ion exchange in zeolite Y by chemical vapour deposition and reaction, *J Mater Chem.* 1997,7: 1429
- [40] Seidel A, Rittner F, Boddenberg B. Chemical vapor deposition of zinc in zeolite HY, *J Phys Chem.* 1998, 102: 7176
- [41] Tian Y, Li G D, Chen J S. Chemical formation of mononuclear univalent zinc in a microporous crystalline silicoaluminophosphate, *J Am Chem Soc.* 2003,125: 6622
- [42] Heo N H, Kim S H, Choi H C et al. Complete redox exchange of indium for Ti^+ in zeolite A. Crystal structures of anhydrous Ti_{12} -A and In_{10} -A·In. indium appears as In^{2+} , In^+ , and In^0 . The clusters $(In_5)^{8+}$ and $(In_3)^{2+}$ are proposed, *J Phys Chem B.* 1997,101: 5531
- [43] Heo N H, Kim S H, Choi H C et al. Crystal structure of indium-exchanged zeolite A containing sorbed disulfur, *J. Phys. Chem. B.* 1998,102: 17
- [44] Hussain I, Gameson I, Anderson P A et al. A route to the dispersion of ultrafine cobalt particles on zeolite Na-X through salt occlusion and reduction, *J Chem Soc Dalton Trans.* 1996: 775
- [45] Rabo J A, Kasai P H. Caging and electrolytic phenomena in zeolites, *Prog Solid State Chem.* 1975,9: 1
- [46] Smith J V, Bennett J M, Flanigen E M. Dehydrated lanthanum-exchanged type Y zeolite, *Nature.* 1967, 215: 241
- [47] Park H S, Seff K. Crystal structures of fully La^{3+} -exchanged zeolite X: an intrazeolitic La_2O_3 continuum, hexagonal planar and trigonally monocapped trigonal prismatic coordination, *J Phys Chem B.* 2000,104: 2224

- [48] Sahl K. Refinement of the crystal structure of bicchulite, $\text{Ca}_2(\text{Al}_2\text{SiO}_6)(\text{OH})_2$, *Z Kristallogr.* 1980, 152: 13
- [49] Carlsson A, Oku T, Bovin J O et al. The structure of iron oxide implanted zeolite Y, determined by high-resolution electron microscopy and refined with selected area electron diffraction amplitudes, *Chem Eur J.* 1999, 5: 244
- [50] Readman J E, Gameson I, Hriljac J A et al. Synthesis and structure of zinc oxide clusters encapsulated in zeolite LTA, *Chem Commun.* 2000: 595
- [51] Schulz-Ekloff G, Wohrle D, van Duffel B et al. Chromophores in porous silicas and minerals: preparation and optical properties, *Microporous Mesoporous Mater.* 2002, 51: 91
- [52] Calzaferri G, Gfeller N. Thionine in the cage of zeolite L. *J Phys Chem.* 1992, 96: 3428
- [53] Cox S D, Gier T E, Stucky G D et al. Inclusion tuning of non-linear optical materials: switching the SHG of p-nitroaniline and 2-methyl-p-nitroaniline with molecular sieve hosts, *J Am Chem Soc.* 1988, 110: 2986
- [54] Wohlrab S, Hoppe R, Schulz-Ekloff G et al. Encapsulation of methylene blue into aluminophosphate family molecular sieves, *Zeolites.* 1992, 12: 862
- [55] Herron N, Stucky G D, Tolman C A. Shape selectivity in hydrocarbon oxidations using zeolite encapsulated iron phthalocyanine catalysts, *J Chem Soc Chem Commun.* 1986: 1521
- [56] Hoppe R, Schulz-Ekloff G, Wohrle D et al. Incorporation of methylene blue in NaY zeolite at crystallographically defined positions, *Adv Mater.* 1995, 7: 61
- [57] Rurack K, Hoffmann K, Al-Soufi W et al. 2,2'-bipyridyl-3,3'-diol incorporated into $\text{AlPO}_4\text{-5}$ crystals and its spectroscopic properties as related to aqueous liquid media, *J Phys Chem B.* 2002, 106: 9744
- [58] Ganesan V, Ramaraj R. Spectral properties of proflavin in zeolite-L and zeolite-Y, *J Lumin.* 2001, 92: 167
- [59] Vietze U, Krauß O, Laeri F et al. Zeolite-dye microlasers, *Phys Rev Lett.* 1998, 81: 4628
- [60] Ihlein G, Schuth F, Benmohammadi L et al. Alignment of a laser dye in the channels of the $\text{AlPO}_4\text{-5}$ molecular sieve, *Adv Mater.* 1998, 10: 1117
- [61] Yang P, Wimsberger G, Huang H C et al. Mirrorless lasing from mesostructured waveguides patterned by soft lithography, *Science.* 2000, 287: 465
- [62] Wimsberger G, Stucky G. D. Microring lasing from dye-doped silica/block copolymer nanocomposites, *Chem Mater.* 2000, 12: 2525
- [63] Vogel R, Meredith P, Kartini I et al. Mesostructured dye-doped titanium dioxide for micro-optoelectronic applications, *Chem Phys Chem.* 2003, 4: 595
- [64] Wada Y, Okubo T, Ryo M et al. High efficiency near-IR emission of Nd(III) based on low-vibrational environment in cages of nanosized zeolites, *J Am Chem Soc.* 2000, 122: 8583
- [65] Ganschow M, Wark M, Wohrle D et al. Anchoring of functional dye molecules in MCM-41 by microwave-assisted hydrothermal cocondensation, *Angew Chem Int Ed.* 2000, 39: 160
- [66] Yatskou M M, Meyer M, Huber S et al. Electronic excitation energy migration in a photonic dye-zeolite antenna, *Chem Phys Chem.* 2003, 4: 567
- [67] Pauchard M., Huber S, Meallet-Renault R et al. Time-and space-resolved luminescence of a photonic dye-zeolite antenna, *Angew Chem Int Ed.* 2001, 40: 2839
- [68] Calzaferri G. Dye molecules in zeolite L nano crystals for efficient light harvesting. In: Anpo M, ed. *Photo-functional Zeolites.* Newyork: NOVA Science Publishers, 2000. 205
- [69] Jin Y M, Chon H. A novel method for encapsulation of dyes into $\text{AlPO}_4\text{-8}$ molecular sieve, *Chem Commun.*

- 1996: 135
- [70] Cox S D, Gier T E, Stucky G D. Second harmonic generation by the self-aggregation of organic guests in molecular sieve hosts, *Chem Mater.* 1990,2: 609
- [71] Hill W, Marlow F, Kornatowski J. Raman spectroscopic investigation of the physical state of para-nitroaniline in channels of the $\text{AlPO}_4\text{-5}$ molecular sieve, *Appl Spectrosc.* 1994,48: 224
- [72] Klap G J, van Klooster S M, Wubbenhorst M et al. Polarization reversal in $\text{AlPO}_4\text{-5}$ crystals containing polar or nonpolar organic molecules: a scanning pyroelectric microscopy study, *J Phys Chem B.* 1998,102: 9518
- [73] Ehrle M, Kindervater H W, Deeg F W et al. Optical spectroscopy of thiazine and oxazine dyes in the cages of hydrated and dehydrated faujasite-type zeolites; molecular dynamics in a nanostructured environment, *J Phys Chem.* 1994,98: 11756
- [74] Ehrle M, Deeg F W, Brauchle C et al. High-temperature non-photochemical hole-burning of phthalocyanine-zinc derivatives embedded in a hydrated $\text{AlPO}_4\text{-5}$ molecular sieve, *J Phys Chem.* 1994,98: 47
- [75] Pereira C, Kokotailo G T, Gorte R J. Acetylene polymerization in a H-ZSM-5 zeolite, *J Phys Chem.* 1991,95: 705
- [76] Cox S D, Stucky G D. Polymerization of methylacetylene in hydrogen zeolites, *J Phys Chem.* 1991,95: 710
- [77] Tsai P, Cooney R P, Heaviside J et al. Resonance Raman spectra of polyacetylene on zeolite and alumina surfaces, *Chem Phys Lett.* 1978,59: 510
- [78] Bein T, Enzel P. Polypyrrole chains in zeolite channels, *Angew. Chem.* 1989,101: 1737
- [79] Enzel P, Bein T. Intrazeolite synthesis of polythiophene chains, *J Chem Soc Chem Commun.* 1989: 1326
- [80] De Vos D E, Jacobs P A. Zeolite-based supramolecular assemblies. In: van Bekkum H, Flanigen E M, Jacobs P A et al. ed. *Introduction to Zeolite Science and Practice.* Amsterdam: Elsevier, 2001. 957
- [81] Wu C, Bein T. Conducting polyaniline filaments in a mesoporous channel host, *Science.* 1994,264: 1757
- [82] Enzel P, Bein T. Poly(acrylonitrile) chains in zeolite channels: polymerization and pyrolysis, *Chem Mater.* 1992,4: 819
- [83] Moller K, Bein T, Fischer R X. Entrapment of PMMA polymer strands in micro- and mesoporous materials, *Chem Mater.* 1998,10: 1841
- [84] Graeser A, Spange S. Novel polyvinyl ether-HY zeolite hybrid materials: general features, *Chem Mater.* 1998,10: 1814
- [85] Kyotani T, Nagai T, Inoue S et al. Formation of new type of porous carbon by carbonization in zeolite nanochannels, *Chem Mater.* 1997,9: 609
- [86] Ma Z, Kyotani T, Liu Z et al. Very high surface area microporous carbon with a three-dimensional nano-array structure: synthesis and its molecular structure, *Chem Mater.* 2001,13: 4413
- [87] Johnson S A, Brigham E S, Oliver P J et al. Effect of micropore topology on the structure and properties of zeolite polymer replicas, *Chem Mater.* 1997,9: 2448
- [88] Ryoo R, Joo S, Jun J. Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template-mediated structural transformation, *J Phys Chem B.* 1999,103: 7743
- [89] Lee J W, Yoon S H, Hyeon T H et al. Synthesis of a new mesoporous carbon and its application to electrochemical double-layer capacitors, *Chem Commun.* 1999: 2177
- [90] Yoon S B, Kim J Y, Yu J S. Synthesis of highly ordered nanoporous carbon molecular sieves from silylated MCM-48 using divinylbenzene as precursor, *Chem Commun.* 2001: 559
- [91] Joo S H, Choi S J, Oh I et al. Ordered nanoporous arrays of carbon supporting high dispersions of platinum

- nanoparticles, *Nature*. 2001,412: 169
- [92] Wu C G, Bein T. Conducting carbon wires in ordered, nanometer-sized channels, *Science*. 1994,266: 1013
- [93] Rodriguez-Mirasol J, Cordero T, Radovic L R et al. Structural and textural properties of pyrolytic carbon formed within a microporous zeolite template, *Chem Mater*. 1998,10: 550
- [94] Hamilton B, Rumner J S, Anderson M et al. Broad-band visible light emission from C₆₀ molecules confined in molecular cage materials, *Adv Mater*. 1993,5: 583
- [95] Drljaca A, Kepert C, Spiccia L et al. Qualitative test for supramolecular complexation of C₆₀ using a mesoporous silica, *Chem Commun*. 1997: 195
- [96] Chen J S, Li Q H, Ding H et al. Infrared study on the dehydroxylation of C₆₀-loaded MCM-41, *Langmuir*. 1997,13: 2050
- [97] Chen J S, Li Q H, Xu R et al. Distinguishing the silanol groups in the mesoporous molecular sieve MCM-41, *Angew Chem Int Ed*. 1995,34: 2694
- [98] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*. 1991,354: 56
- [99] Harris P J F. Carbon nanotubes and related structures. Cambridge: University Press. 1999. 4
- [100] Tang Z K, Sun H D, Wang J et al. Mono-sized single-wall carbon nanotubes formed in channels of AlPO₄-5 single crystal, *Appl Phys Lett*. 1998,73: 2287
- [101] Li G D, Tang Z K, Wang N, Chen J S. Structural study of the 0.4-nm single-walled carbon nanotubes aligned in channels of AlPO₄-5 crystal, *Carbon*. 2002,40: 917
- [102] Li Z M, Tang Z K, Liu H J et al. Polarized absorption spectra of single-walled 4Å carbon nanotubes aligned in channels of an AlPO₄-5 single crystal, *Phys Rev Lett*. 2001,87: 127401-1
- [103] Wang N, Tang Z K, Li G D, Chen J S. Single-walled 4Å carbon nanotube arrays, *Nature*. 2000,408: 50
- [104] Sun H D, Tang Z K, Chen J, Li G. Synthesis and Raman characterization of mono-sized single-wall carbon nanotubes in one-dimensional channels of AlPO₄-5 crystals, *Appl Phys A*. 1999,69: 381
- [105] Li G D, Tang Z K, Wang N et al. Generating the narrowest single-walled carbon nanotubes in the channels of AlPO₄-5 single crystals, *Stud Surf Sci Catal*. 2001,135: 296
- [106] Tang Z K, Zhang L Y, Wang N et al. Superconductivity in 4 angstrom single-walled carbon nanotubes, *Science*. 2001,292: 2462
- [107] Bowes C L, Malek A, Ozin G A. Chemical vapor deposition topotaxy in porous hosts, *Chem Vapor Deposit*. 1996,2: 97
- [108] Steele M R, Macdonald P M, Ozin G A. Topotactic metal organic chemical vapor deposition in zeolite Y: structure and properties of CH₃MY from MOCVD reactions of (CH₃)₂MHY, where M = Zn, Cd, *J Am Chem Soc*. 1993,115: 7285
- [109] Ozin G A, Steele M R, Holmes A. J. Intrazeolite topotactic MOCVD. 3-Dimensional structure-controlled synthesis of II-VI semiconductor nanoclusters, *Chem Mater*. 1994,6: 999
- [110] MacDougall J E, Eckert H, Stucky G D et al. Synthesis and characterization of group III-V semiconductor clusters: gallium phosphide GaP in zeolite Y, *J Am Chem Soc*. 1989,111: 8006
- [111] Canham L T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers, *Appl Phys Lett*. 1990,57: 1046
- [112] Chomski E, Dag Ö, Kuperman A, Ozin G A. Nanostructures-new forms of luminescent silicon, *Adv Mater*. 1995,7: 72
- [113] Dag Ö, Kuperman A, Ozin G A. Germanium nanoclusters: chemical vapor deposition of digermene in zeo-

- lite Y and mordenite, *Adv Mater.* 1994,6: 147
- [114] Gao F F, Zhu G S, Li X T et al. Synthesis of a high-quality host material: zeolite MFI giant single crystal from monocrystalline silicon slice, *J Phys Chem B.* 2001,105: 12704
- [115] Leon R, Margolese D, Petroff P M, Stucky G D. Nanocrystalline Ge filaments in the pores of a mesosilicate, *Phys Rev B.* 1995,52: R2285
- [116] Herron N, Wang Y, Eddy M M et al. Structure and optical properties of CdS superclusters in zeolite hosts, *J Am Chem Soc.* 1989,111: 530
- [117] Moller K, Eddy M M, Stucky G D et al. Stabilization of cadmium selenide molecular clusters in zeolite Y: EXAFS and X-ray diffraction studies, *J Am Chem Soc.* 1989,111: 2564
- [118] Seifert R, Kunzmann A, Calzaferri G. The yellow color of silver-containing zeolite A, *Angew Chem. Int Ed.* 1998, 37: 1521
- [119] Bruhwiler D, Seifert R, Calzaferri G. Quantum-sized silver sulfide clusters in zeolite A, *J Phys Chem B.* 1999,103: 6397
- [120] Tang Z K, Nozue Y, Terasaki O, Goto T. Frenkel excitons in ordered PbI_2 clusters incorporated into zeolite, *Mol Cryst Liq Cryst.* 1992,218: 61
- [121] Tang Z K, Loy M M, Chen J S, Xu R R. Absorption spectra of Se and HgI_2 chains in channels of $AlPO_4-5$ single crystal, *Appl Phys Lett.* 1997,70: 34
- [122] Parise J B, MacDougall J E, Herron N et al. Characterization of Se-loaded molecular sieves A, X, Y, $AlPO_4-5$, and mordenite, *Inorg Chem.* 1988,27: 221
- [123] Tamura K, Hosokawa S, Endo H et al. The isolated Se chains in the channels of mordenite crystal, *J Phys Soc Jpn.* 1986,55: 528
- [124] Tang Z K, Loy M M T, Goto T et al. Polarized Raman spectra of Se chains isolated in channels of $AlPO_4-5$ single crystal, *Solid State Commun.* 1997,101: 333
- [125] Poborchii V V, Kolobov A V, Caro J et al. Polarized Raman spectra of selenium species confined in nanochannels of $AlPO_4-5$ single crystals, *Chem Phys Lett.* 1997,280: 17
- [126] Poborchii V V, Kolobov A V, Oyanagi H et al. Structure of selenium incorporated into nanochannels of mordenite: dependence on ion exchange and method of incorporation, *Chem Phys Lett.* 1997,280: 10
- [127] Poborchii V V. Polarized Raman and optical absorption spectra of the mordenite single crystals containing sulfur, selenium, or tellurium in the one-dimensional nanochannels, *Chem Phys Lett.* 1996,251: 230
- [128] Agger J R, Anderson M W, Pemble M E et al. Growth of quantum-confined indium phosphide inside MCM-41, *J Phys Chem B.* 1998,102: 3345
- [129] Srdanov V I, Abzneit I, Stucky G D et al. Optical properties of GaAs confined in the pores of MCM-41, *J Phys Chem.* 1998,102: 3341
- [130] 游效曾, 孟庆金, 韩万书. 配位化学进展. 北京: 高等教育出版社, 2000. 222
- [131] Hay A S. Oxidative coupling of acetylenes, *J Org Chem.* 1960,25: 1275
- [132] Hay A S, Blanchard H S, Endres G F et al. Polymerization by oxidative coupling, *J Am Chem Soc.* 1959, 81: 6335
- [133] Ukisu Y, Kazusaka A, Nomura M. Preparation and catalysis of a copper-pyridine complex encapsulated into a zeolite supercage, *J Mol Catal.* 1991,70: 165
- [134] Dai P S E, Lunsford J H. Spectroscopic characterization of tetrakis(pyridine)copper(II) complexes in zeolite Y, *Inorg Chem.* 1980,19: 262

- [135] Böhlmann W, Schandert K, Pöpl A et al. Synthesis and electron spin resonance studies of MCM-41 doped with copper pyridine complexes, *Zeolites*. 1997,19: 297
- [136] Pöpl A, Kevan L. Study of adsorbate interactions of Cu(II) ion-exchanged into siliceous MCM-41 silica tube material by electron spin resonance and electron spin echo modulation spectroscopy, *Langmuir*. 1995, 11: 4486
- [137] Yamada Y. Electron spin resonance studies of bis(acetylacetonato)copper(II) adsorbed on X-type zeolite. II. The substitution reaction of ligands with pyridine, *Bull Chem Soc Jpn*. 1972,45: 64
- [138] Dewilde W, Peeters G, Lunsford J H. Synthesis and spectroscopic properties of tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) in zeolite Y, *J Phys Chem*. 1980,84: 2306
- [139] Quayle W H, Lunsford J H. Tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(III) in zeolite Y: characterization and reduction on exposure to water, *Inorg Chem*. 1982,21: 97
- [140] Lainé P, Lans M, Calzaferri G. Limits of the in situ synthesis of tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) in the supercages of zeolite Y, *Inorg Chem*. 1996,35: 3514
- [141] Ledney J. M, Dutta P K. Oxidation of water to dioxygen by intrazeolitic $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$, *J Am Chem Soc*. 1995,117: 7687
- [142] Dutta P K, Das S K. Oxidizing properties of zeolite-encapsulated oxobis(2,2'-bipyridine)ruthenium(IV) complexes formed by air oxidation of bis(2,2'-bipyridine)aquaruthenium(II), *J Am Chem Soc*. 1997,119: 4311
- [143] Sykora M, Kincaid J R, Dutta P K, Castagnola N. B. On the nature and extent of intermolecular interactions between entrapped complexes of $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ in zeolite Y, *J Phys Chem B*. 1999,103: 309
- [144] Maruszewski K, Strommen D, Handrich K et al. Synthesis and spectroscopic properties of zeolite-entrapped bis-heteroleptic ruthenium(II) polypyridine complexes, *Inorg Chem*. 1991,30: 4579
- [145] Dutta P K, Incavo J A. Photoelectron transfer from tris(2,2'-bipyridine) ruthenium (II) to methylviologen in zeolite cages: a resonance Raman spectroscopic study, *J Phys Chem*. 1987,91: 4443
- [146] Sykora M, Kincaid J R. Photochemical energy storage in a spatially organized zeolite-based photoredox system, *Nature*. 1997,387: 162
- [147] Innocenzi P, Kozuka H, Yoko T. Fluorescence properties of the $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ complex incorporated in sol-gel-derived silica coating films, *J Phys Chem B*. 1997,101: 2285
- [148] Kim S S, Zhang W, Pinnavaia T J. Catalytic oxidation of styrene by manganese(II) bipyridine complex cations immobilized in mesoporous Al-MCM-41, *Catal Lett*. 1997,43: 149
- [149] Luan Z H, Xu J, Kevan L. Manganese-bipyridine complex incorporated into mesoporous MCM-41 molecular sieves, *Chem Mater*. 1998,10: 3699
- [150] Knops-Gerrits, De Schryver F C, van de Auweraer M et al. Emission from zeolite-occluded Manganese-dimine complexes, *Chem Eur J*. 1996,2: 592
- [151] Quayle W H, Peeters G, De Roy G L et al. Synthesis and spectroscopic properties of divalent and trivalent tris(2,2'-dipyridine)iron complexes in zeolite Y, *Inorg Chem*. 1982,21: 2226
- [152] Umemura Y, Minai Y, Tominaga T. Structural distortion of 6-coordinated Fe(II) complexes in zeolite Y, *J Phys Chem B*. 1999,103: 647
- [153] Balkus Jr K J, Welch A A, Gnade B E. The preparation and characterization of Rh(III) SALEN complexes encapsulated in zeolites X and Y, *Zeolites*. 1990,10: 722
- [154] Bedioui F, De Boysson E, Devynck J et al. Electrochemistry of zeolite encapsulated cobalt SALEN com-

- plexes in acetonitrile and DMSO solutions, *J Chem Soc Faraday Trans.* 1991,87: 3831
- [155] Gaillon Z, Sajot N, Bedioui F et al. Electrochemistry of zeolite encapsulated complexes. Part 3. Characterization of iron and manganese SALEN entrapped in Y faujasite type zeolite, *J. Electroanal Chem.* 1993, 345: 157
- [156] Bessel C A, Rolison D R. Topological redox isomers: surface chemistry of zeolite-encapsulated Co(salen) and $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ complexes, *J Phys Chem B.* 1997,101: 1148
- [157] Rolison D R, Bessel C A, Baker M D et al. Reply to the comment on "zeolite-modified electrodes: intra-versus extrazeolite electron transfer", *J Phys Chem.* 1996,100: 8610
- [158] Bedioui F, Devynck J, Balkus Jr. K J. Comment on "zeolite-modified electrodes: intra-versus extrazeolite electron transfer", *J Phys Chem.* 1996,100: 8607
- [159] Kowalak S, Weiss R C, Balkus Jr. K J. Zeolite encapsulated Pd(salen), a selective hydrogenation catalyst, *J Chem Soc Chem Commun.* 1991: 57
- [160] Nakamura M, Tatsumi T, Tominaga H-O. Synthesis and catalytic capability of zeolite-encapsulated iron and manganese tetramethylporphine complexes, *Bull Chem Soc Jpn.* 1990,63: 3334
- [161] Liu C J, Li S G, Pang W Q et al. Ruthenium porphyrin encapsulated in modified mesoporous molecular sieve MCM-41 for alkene, *Chem Commun.* 1997: 65
- [162] 王杏乔, 梁月霞, 刘玉文等. 八面沸石超笼内卟啉钴(II)的合成与表征, *高等学校化学学报.* 1993, 14: 19
- [163] 王杏乔, 高爽, 刘玉文等. 卟啉钴分子筛的制备、表征和催化性能的研究, *高等学校化学学报.* 1994, 15: 789
- [164] 王杏乔, 高爽, 曹昌盛等. 诱捕在沸石超笼内的金属卟啉的催化性能, *催化学报.* 1996,17: 343
- [165] Bedioui F. Zeolite-encapsulated and clay-intercalated metal porphyrin, phthalocyanine and schiff-base complexes as models for biomimetic oxidation catalysts: an overview, *Coord Chem Rev.* 1995,144: 39
- [166] Paez-Mozo E, Gabriunas N, Lucaccioni F et al. Cobalt phthalocyanine encapsulated in Y-zeolite-A physico-chemical study, *J Phys Chem.* 1993,97: 12819
- [167] Balkus Jr. K J, Gabrielov A G, Bell S L et al. Zeolite encapsulated Co(II) and Cu(II) perfluorophthalocyanines: synthesis and characterization, *Inorg Chem.* 1994,33: 67
- [168] Ganschow M, Wohrle D, Schulz-Ekloff G. Incorporation of differently substituted phthalocyanines in the mesoporous molecular sieve Si-MCM-41, *J Porphyrins Phthalocyanines.* 1999,3: 299
- [169] Wark M, Ortlam A, Ganschow M et al. Monomeric encapsulation of phthalocyanine-dye molecules in the pores of Si-MCM-41 and Ti-MCM-41, *Ber Bunsenges Phys Chem.* 1998,102: 1548
- [170] Hoppe R, Ortlam A, Rathousky J et al. Synthesis of titanium-containing MCM-41 mesoporous molecular sieves in the presence of zinc phthalocyanine and rhodamine B, *Microporous Mater.* 1997,8: 267
- [171] Pöppel A, Newhouse M, Kevan L. E. Electron spin resonance and electron spin echo modulation studies of cupric ion ion-exchanged into siliceous MCM-41, *J Phys Chem.* 1995,99: 10019
- [172] Howe R F, Lunsford J H. Oxygen adducts of cobalt(II)-ethylenediamine complexes in X-and Y-type zeolites, *J Phys Chem.* 1975,79: 1836
- [173] De Vos D E, Meinershagen J L, Bein T. Highly selective epoxidation catalysts derived from intrazeolite trimethyltriazacyclononane-manganese complexes, *Angew Chem Int Ed.* 1996,35: 2211
- [174] 曹希传, 李国栋, 陈接胜等. $14\text{Cu}/\text{MCM-41}$ 和 $14\text{T2Cu}/\text{MCM-41}$ 的制备与表征, *高等学校化学学报.* 1999,20: 25

- [175] van de Goor G, Lindlar B, Behrens P, Felsche J. Solvent-free synthesis of clathrasils using metal-organic complexes as structure-directing agents, *J Chem Soc Chem Commun.* 1995; 2559
- [176] Behrens P, van de Goor G, Freyhardt C C. Structure-determining C—H···O—Si hydrogen bonds in cobalticinium fluoride nonasil, *Angew Chem Int Ed.* 1995,34: 2680
- [177] Balkus Jr K J, Gabrielov A G, Shepelev S. Synthesis of AlPO₄-5 and AlPO₄-16 using cobalticinium hydroxide, *Microporous Mater.* 1995,3: 489
- [178] Freyhardt C C, Tsapatsis M, Lobo R F et al. A high-silica zeolite with a 14-tetrahedral-atom pore opening, *Nature.* 1996,381: 295
- [179] Honma I, Zhou H S. Self-assembling functional molecules in mesoporous silicate materials: optical properties and mesophase of dye-doped M41S, *Adv Mater.* 1998,10: 1532
- [180] Weckhuysen B M, Verberckmoes A A, Vanrijvel I P et al. Zeolite encaged Cu (Histidine) complexes as a mimic of Natural Cu-enzymes, *Angew Chem Int Ed.* 1995,34: 2652
- [181] Evans J, Zaki A B, El-Sheikh M et al. Incorporation of transition-metal complexes in functionalized mesoporous silica and their activity toward the oxidation of aromatic amines, *J Phys Chem B.* 2000,104: 10271
- [182] Alvaro M, Forues V, Garcia S et al. Intrazeolite photochemistry. 20. Characterization of highly luminescent europium complexes inside zeolites, *J Phys Chem B.* 1998,102: 8744
- [183] Stein A. Advances in microporous and mesoporous solids-highlights of recent progress, *Adv Mater.* 2003, 15: 763
- [184] James S L. Metal-organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.* 2003,32: 276
- [185] Chui S S Y, Lo S M F, Charmant J P H et al. A chemically functionalizable nanoporous material [Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃]_n, *Science.* 1999,283: 1148
- [186] Yaghi O M, Li G, Li H. Selective binding and removal of guests in a microporous metal-organic framework, *Nature.* 1995,378: 703
- [187] Choi H J, Suh M P. Self-assembly of molecular brick wall and molecular honeycomb from nickel(II) macrocycle and 1,3,5-benzenetricarboxylate: guest-dependent host structures, *J Am Chem Soc.* 1998,120: 10622
- [188] Chen B, Eddaoudi M, Reineke T M et al. Cu₂(ATC)·6H₂O: Design of open metal sites in porous metal-organic crystals (ATC: 1,3,5,7-adamantane tetracarboxylate), *J Am Chem Soc.* 2000,122: 11559
- [189] Chen B, Eddaoudi M, Hyde S T et al. Interwoven metal-organic framework on a periodic minimal surface with extra-large pores, *Science.* 2001,291: 1021
- [190] Noro S, Kitaura R, Kondo M et al. Framework engineering by anions and porous functionalities of Cu(II)/4,4'-bpy coordination polymers, *J Am Chem Soc.* 2002,124: 2568
- [191] Biradha K, Fujita M. A springlike 3D-coordination network that shrinks or swells in a crystal-to-crystal manner upon guest removal or readsorption, *Angew Chem Int Ed.* 2002,41: 3392
- [192] Halder G J, Kepert C J, Moubaraki B et al. Guest-dependent spin crossover in a nanoporous molecular framework material, *Science.* 2002,298: 1762
- [193] Zhao B, Cheng P, Dai Y et al. A nanotubular 3D coordination polymer based on a 3d-4f heterometallic assembly, *Angew Chem Int Ed.* 2003,42: 934
- [194] Chen W, Yue Q, Chen C et al. Assembly of a manganese(II) pyridine-3,4-dicarboxylate polymeric network based on infinite Mn-O-C chains, *Dalton Trans.* 2003: 28
- [195] Su C Y, Yang X P, Kang B S, Mak C W. T_h-symmetric nanoporous network built of hexameric metalla-

- macrocycles with disparate cavities for guest inclusion, *Angew Chem Int Ed.* 2001,40: 1725
- [196] Xiong R G, You X Z, Abrahams B F et al. Enantioseparation of racemic organic molecules by a zeolite analogue, *Angew Chem Int Ed.* 2001,40: 4422
- [197] Pscheirer N G, Ciurtin D M, Smith M D et al. Noninterpenetrating square-grid coordination polymers with dimensions of $25 \times 25 \text{ \AA}^2$ prepared by using N, N'-type ligands: the first chiral square-grid coordination polymer, *Angew Chem Int Ed.* 2002,41: 583
- [198] Kepert C J, Prior T J, Rosseinsky M J. A versatile family of interconvertible microporous chiral molecular frameworks: the first example of ligand control of network chirality, *J Am Chem Soc.* 2000,122: 5158
- [199] Pan L, Liu H, Lei X et al. IRPM-1: A recyclable nanoporous material suitable for ship-in-bottle synthesis and large hydrocarbon sorption, *Angew Chem Int Ed.* 2003,42: 542
- [200] Kitaura R, Seki K, Akiyama G, Kitagawa S. Porous coordination-polymer crystals with gated channels specific for supercritical gases, *Angew Chem Int Ed.* 2003,42: 428
- [201] Eddaoudi M, Li H, Yaghi O M. Highly porous and stable metal-organic frameworks: structure design and sorption properties, *J Am Chem Soc.* 2000,122: 1391
- [202] Rosi L N, Eddaoudi M, Kim J et al. Infinite secondary building units and forbidden catenation in metal-organic frameworks, *Angew Chem Int Ed.* 2002,41: 284
- [203] Rosi N L, Eckert J, Eddaoudi M et al. Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks, *Science.* 2003,300: 1127
- [204] Eddaoudi M, Kim J, Rosi N et al. Systematic design of pore size and functionality in isoreticular MOFs and their application in methane storage, *Science.* 2002,295: 469
- [205] Seo J S, Whang D, Lee H et al. A homochiral metal-organic porous material for enantioselective separation and catalysis, *Nature.* 2000,404: 9872
- [206] Chen W, Wang J Y, Chen C et al. Photoluminescent metal-organic polymer constructed from trimetallic clusters and mixed carboxylates, *Inorg Chem.* 2003,42: 944
- [207] Sun J, Weng L, Zhou Y et al. QMOF-1 and QMOF-2: three-dimensional metal-organic open frameworks with a quartzlike topology, *Angew Chem Int Ed.* 2002,41: 4471

索引

- (4;2)-连接 39
AASBU 479
ABC-6 49
 ^{27}Al -NMR 169,367
 $\text{Al}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 计量比层 94
 $\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}$ 计量比层 95
 $\text{Al}_4\text{P}_5\text{O}_{20}$ 计量比层 97
 $\text{AlP}_2\text{O}_8^{3-}$ 计量比层 91
 AlPO_4 -5 58,79,186,225,228,235,254,304,315,
392,498,697,699,706,713
 AlPO_4 -8 81,279
 AlPO_4 -11 254
AlPO-CJ11 89
AlPO-CJ4 86
AlPO-CJB1 90
AlPO-CSC 97,518
AlPO-DETA 87
AlPO-ESC 97
AlPO-HDA 88
ASU-16 109
ASU-31 111
ASU-32 111
BEA 74,237,241,251,284,290,309,417,420,
455
BET 表面积 149,151
BMD 技术 304
Bragg 方程 131
Burchart 1.01 力场 484
B-ZSM-5 301,451
Cerius² 487
CIT-5(CFI) 77
Clovente 82,279,239
 ^{13}C -NMR 170
Co-GapO₄-LTA 298
CVD 460
CZP 83
DLS-修正 484
EMT 70
FAU 16,55,60,70,246,296,371,420,691
FCC 15
FDU-1 582
FDU-4 108
FSM-16 554
H 键 509,512,515
HDC 15
 ^1H -NMR 170
H1Q-22 283
H1Q-24 284
JDF-20 89,225,280,377,394
KIT 595
Lowenstein 规则 53
LTA 55,210,214,245,296,311,373,423,431
LTL 71,253
MCM-41 289,531,533,547,564,566,580,597,
601,604,609,618,622,650,654,695,703,704,
711,714,715,717,721,722
MCM-48 572,631
Metropolis Monte Carlo 算法 481
MIL-31 99
MOF-14 11
MOF-5 11
MOF-6 11
MOR 72,212,221,249,303
MSU 595
NaX 型 220,223,401,426
NaY 型 223,426,434,437,444,447
ND-1 103,282
NTHU-1 101,282

- SAPO-34 143,173,188
 SAPO-37 169,390
 SAPO₄-5 302
 SBA-1 585,587
 SBA-15 568,623,636,647,652
 SBA-2 581,637
 SBA-3 571,597,606
 SBA-8 592
 Schiff 碱 718
 Sharpless 催化剂 289
 Silicalite-I 612
²⁹Si-NMR 169,188,327,332,335,371,565
 Si-ZSM-39 298
 Si-ZSM-48 375,377
 SOD 42,56,69,696
 SSZ-23 77
 SSZ-58 186
 TEA-Silicalite-II 306
 Ti-ZSM-5 301
 TS-1 258,611
 t-曲线 152
 UCSB-6GaCo(SBS) 84
 ULM-16 281
 ULM-5 99,281,394
 USY 22,289,438,448
 UTD-1F(DON) 78
 VPI-5 8,80,81,278,396,699,703
 VSB-5 105,276
¹²⁹Xe-NMR 171
 X 荧光(XRF) 177
 X 射线衍射仪 133,144
 X 射线粉末衍射 127,130,500,711
 ZSM-11(MEL) 73
 ZSM-12 285
 ZSM-35 358
 ZSM-5 13,73,139,238,250,301,306,375,380
 α 笼 63,382,390,712
 α₂-曲线 152,569
 β 笼 56,69
 氨脱附法测量酸性 180
 螯合脱铝 443
 八面沸石 16,56,70,212,246,420,423,432,711
 半导体 630,656,699,702,709
 半导体簇 709,714
 杯环分子 704
 表面活性剂的脱除 598
 表面活性剂的有效堆积参数 555
 表面羟基 173,458
 卟啉 719
 层构象 475
 层离 288
 层性型微材料 286
 差热分析(DTA) 179
 差示扫描量热法(DSC) 179
 超分子的自组装 559
 超晶格 537,630,691,693
 超稳化 438,448
 陈化 214,277
 成核抑止剂 296
 迟滞现象 147
 初级结构单元 39
 磁性 693,726
 次级结构单元 39,95,479,501,518,724
 催化裂化反应 439
 大孔材料 1,146,154,529,530,639,640,645,648
 大孔复合材料 645
 单晶 X 射线衍射 143
 电感耦合等离子发射光谱(ICP) 175
 电子衍射 144,572,584,593
 电子跃迁 176,710,713,714
 顶点符号 61
 定向合成 21,398,470,496,500,506
 定向连续膜 313
 多级有序复合材料 645
 多羧酸 724,727
 二次合成 240,420
 二维三连接层 47
 发光功能材料 656
 非骨架铝 169,437,442,448
 非离子表面活性剂 545,557,599
 沸石表面酸 173
 分而治之 494

- 分子工程学 21,470,496
分子模拟 180,397,500
分子筛膜 310
分子识别 293,509,512,515,517,536
富勒烯 703
钙霞石 71,298
干凝胶合成 241,359
高温快速晶化合成 241
各向异性 697,706,713,722
骨架电荷密度 392
骨架结构类型 34
固体核磁共振 167
固相转变机理 357
光化反应 723
硅溶胶的胶凝 346
红外光谱 171,616
化学位移 166
化学修饰 615
环构形 59,67
黄磷铁矿 105
活性孔隙度 408
激光器 698
镓化 451
甲基蓝 697,699,701
嫁接 288
交叉极化 167,376
交叉孔道 283,487,562,572,576
交换容量 423,433
交换选择性 423
胶束 19,532,539,548,556,558,569,575
胶体粒子模板 640
焦宁 698
结构导向剂 58,291,381,419,500
结构导向作用 58,229,387,500
结构设计 471
介观材料的微观形貌 635
介观结构组装的物理化学过程 557
介观结构组装体系 543
介孔薄膜 636
介孔孔径大小 602
介孔磷酸盐 629
介孔碳 630
金属簇 685
金属介孔材料 633
金属配合物 291,395,509,714
金属-有机 724
金属元素掺杂的二氧化硅介孔材料 621
浸渍 687
禁区 483
晶胞收缩 139,440,593
晶化曲线 400
晶体生长曲线 401
聚苯胺 652,701
聚吡咯 652,701
聚丙烯腈 652,701
聚合物 314,340,568,624,645,652,701,724
决策树算法 497
空间填充剂 392
空旷骨架 34,98,101,103,108,518,726
孔道修饰法 458
孔口环数 61
孔体积(孔容) 150
蓝移 709
离子簇 688
离子交换等温线 422
量子尺寸效应 709
磷酸钒 106
磷酸钴 291
磷酸镓 82,98,239,265,377
磷酸锌 83,103,269,282,292,396,512
磷酸铟 101,268
菱沸石 72
六方和立方紧密堆积 579
六方结构介孔材料 541
笼形结构单元 42
螺旋孔道 102,104,269,290,515
锚装 288
枚举结构 477
模板剂 58,179,186,222,229,292,381,498,512,541,544,645
模板作用 58,59,222,233,314,381,500,554
模拟退火 183,398,471

- 穆斯堡尔谱 178
 纳米粒子 608,656,709
 钠沸石 207
 配位序 60
 气固相同晶置换 454
 嵌段共聚物 556,576,588,596,600,626
 嵌胀 287
 清液均相晶化 303
 染料 696
 热分析 178
 热解 417,702
 溶剂化电子 689
 溶剂热合成反应 198
 溶胶-凝胶 309,543,608
 溶胀 287
 溶致液晶 532,540,549
 三重螺旋链 80
 扫描电镜(SEM) 127
 扫描隧道显微镜 157
 砷酸镓 266
 砷酸铝 266
 石墨 618,636,703~707
 势能函数 471,480
 手性传递 509
 手性结构单元 87,512
 手性配合物 292,396,501,509
 数据挖掘 496
 “双硅源”合成路线 302
 双螺旋链 106,516
 双亲性分子 539
 双相转变机理 357
 丝光沸石 72,249,713
 酸碱对路线 608
 缩聚反应 228,287,340,346,357,368,404,439
 太空中合成分子筛 241
 酞菁 720
 碳镧离子 22
 碳纳米管 704
 同晶取代 54,173
 脱铝补硅 6,240,437,440,442
 脱铝路线 436,441,448
 脱模 417
 脱杂 455
 外表面修饰法 460
 微孔硼铝体系 272
 微球 637
 物料平衡法 406
 吸附平衡等温线 145
 吸附曲线 152
 纤维 315,618,638
 显微技术 127,155
 协同作用机理 547
 形状选择 22,727
 穴 42
 阳离子 55~59,174,177,221,273,293,365,369,
 381,392,421,426,427,432,457,509,545,574,
 598,688,691
 阳离子表面活性剂 542,545,550,552~554,574,
 591,598,627,629
 阳离子的位置 56
 氧化硅基介孔材料的稳定化 604
 液晶模板机理 547
 液相转变机理 359
 遗传算法 495
 阴离子表面活性剂 545,599
 荧光 697,716
 有机碱硅酸盐 330
 有机-无机杂化材料 624
 有理选择系数 423
 诱导期 212,362,400
 中子衍射 144
 周期性结构单元 48
 主客体 685
 转晶 240,279,281
 自发成核体系 400
 自由直径 63
 组合合成 242

[G e n e r a l I n f o r m a t i o n]

书名 = 分子筛与多孔材料化学

作者 =

页数 = 7 4 2

S S 号 = 0

出版日期 =

录	
第一章	绪论
第一节	多孔物质的演变与发展
1.1.1	从天然沸石到人工合成沸石
1.1.2	从低硅沸石到高硅沸石
1.1.3	从沸石分子筛到磷酸铝分子筛与微孔磷酸盐
1.1.4	从十二元环微孔到超大微孔
1.1.5	从超大微孔到介孔
1.1.6	大孔材料正在起步
1.1.7	从无机多孔骨架到金属有机多孔骨架
第二节	主要应用领域与发展前景
1.2.1	微孔分子筛的传统应用领域与发展前景
1.2.2	在高新技术先进材料应用领域的发展前景
1.2.3	介孔材料的主要应用领域与发展前景
第三节	分子筛与多孔材料化学的发展
1.3.1	从造孔合成化学向多孔材料的分子工程学的发展
1.3.2	多孔催化研究领域的发展
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
1.4.1	国际上的重要专著
1.4.2	我国专著
1.4.3	手册类图表集
1.4.4	国际沸石分子筛会议论文集
1.4.5	重要分支国际学术会议论文集
1.4.6	重要的综述性文献
1.4.7	主要的国际性期刊
参考文献	
第二章	微孔化合物的结构化学
第一节	引言
第二节	分子筛的结构单元
2.2.1	初级结构单元
2.2.2	次级结构单元
2.2.3	特征的笼形结构单元
2.2.4	特征的链和层状结构单元
2.2.5	周期性结构单元
第三节	分子筛的组成
2.3.1	骨架的组成
2.3.2	阳离子在结构中的分布与位置
2.3.3	有机胺物种
第四节	分子筛的骨架结构
2.4.1	环构形与配位序
2.4.2	分子筛孔口环数与孔道维数
2.4.3	骨架密度
2.4.4	分子筛的结构
第五节	类分子筛空旷骨架无机微孔化合物的结构
2.5.1	A I / P 比小于 1 的阴离子空旷骨架结构磷酸铝
2.5.2	超大孔空旷骨架结构磷酸镓
2.5.3	超大孔与手性空旷骨架结构磷酸铟

- 2.5.4 超大孔与手性空旷骨架结构磷酸锌
- 2.5.5 超大孔空旷骨架结构磷酸铁和磷酸镍
- 2.5.6 超大孔与手性空旷骨架结构磷酸钒
- 2.5.7 超大孔与手性空旷骨架结构氧化锆
- 2.5.8 超大孔空旷骨架结构硫化钨

第六节 结束语

参考文献

第三章 多孔材料的结构分析与性质表征

第一节 引言

- 3.1.1 分析手段
- 3.1.2 多孔材料性质表征的特点
- 3.1.3 多孔材料常见的性质表征要求和可行的分析方法

第二节 X射线粉末衍射及其他衍射方法

- 3.2.1 B r a g g 方程
- 3.2.2 仪器设备与样品的准备
- 3.2.3 数据收集与相指认 & 1
- 3.2.4 用粉末衍射确定晶体结构及其应用
- 3.2.5 单晶X射线衍射
- 3.2.6 电子衍射
- 3.2.7 中子衍射

第三节 吸附分析

- 3.3.1 吸附平衡等温线
- 3.3.2 测量吸附平衡等温线的主要实验方法
- 3.3.3 孔径尺寸
- 3.3.4 孔体积(孔容)
- 3.3.5 B E T 表面积
- 3.3.6 t - 曲线方法
- 3.3.7 a s - 曲线方法
- 3.3.8 吸附分析在多孔材料表征和鉴定中的应用
- 3.3.9 小结

第四节 电子显微技术

- 3.4.1 光学显微镜与电子显微镜
- 3.4.2 扫描电镜
- 3.4.3 样品的处理
- 3.4.4 扫描电镜在沸石研究中的应用
- 3.4.5 透射电镜
- 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
- 3.4.7 电子显微技术的其他手段

第五节 核磁共振

- 3.5.1 N M R 简介
- 3.5.2 骨架N M R
- 3.5.3 非骨架原子N M R

第六节 红外光谱

- 3.6.1 骨架振动
- 3.6.2 硅铝比以及杂原子取代
- 3.6.3 表面羟基以及酸性质
- 3.6.4 阳离子振动
- 3.6.5 应用小结

第七节 化学组成及宏观性质分析

- 3.7.1 金属的测定
- 3.7.2 催化反应
- 3.7.3 离子交换能力

	3.7.4	穆斯堡尔谱
第八节	热分析	
	3.8.1	热分析技术的方法分类
	3.8.2	吸附水和有机模板剂确定
	3.8.3	稳定性研究
	3.8.4	室温(及高于室温)吸附量测定
	3.8.5	氨脱附法测量酸性
第九节	计算机分子模拟技术	
	3.9.1	结构研究
	3.9.2	结构与性能的关系
	3.9.3	指导合成:新型分子筛的设计
第十节	几个综合应用各种分析手段的例子	
	3.10.1	新结构测定:SSZ-58结构分析
	3.10.2	纳米尺寸的Y型沸石的合成与表征
	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	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
价铈	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
	参考文献	
第四章	微孔化合物的合成化学(上)——基本规律与合成路线	
第一节	水(溶剂)热合成基础	
	4.1.1	水(溶剂)热合成反应的特点
	4.1.2	水(溶剂)热反应的基本类型
	4.1.3	反应介质的性质
	4.1.4	水(溶剂)热合成技术
	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		
	第二节	微孔化合物的合成路线与基本合成规律
	4.2.1	沸石的水热合成路线
	4.2.2	磷酸铝的溶剂热合成路线
	4.2.3	微波辐射下的分子筛晶化合成
	4.2.4	氟离子存在下的水热合成路线
	4.2.5	一些特殊合成路线
	4.2.6	组合合成方法与技术微孔化合物合成中的应用
	第三节	若干重要分子筛的合成实例
	4.3.1	Linde-A型分子筛
	4.3.2	八面沸石型分子筛
	4.3.3	丝光沸石型分子筛
	4.3.4	ZSM-5型分子筛
	4.3.5	型分子筛
	4.3.6	L型沸石
	4.3.7	AlPO ₄ -5型分子筛
	4.3.8	AlPO ₄ -11型分子筛
	4.3.9	SAFO-31型分子筛
	4.3.10	SAPO-34型分子筛
	4.3.11	TS-1型分子筛
	参考文献	
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	
第一节	特殊类型与结构微孔化合物的合成化学	
	5.1.1	M()X()O ₄ 型微孔化合物家族
	5.1.2	微孔过渡金属磷酸盐

- 5.1.3 微孔硼铝体系
- 5.1.4 含硫、氯、氮微孔骨架化合物
- 5.1.5 超大微孔化合物
- 5.1.6 具有交叉(或内联接)孔道结构的类沸石分子筛
- 5.1.7 层柱型微孔材料
- 5.1.8 微孔手性催化材料
- 第二节 特殊聚集形态微孔化合物的合成化学
- 5.2.1 单晶与完美晶体
- 5.2.2 纳米晶与超细微粒
- 5.2.3 分子筛膜的制备
- 5.2.4 外模板作用下具有特定聚集形态微孔材料的合成

参考文献

第六章 微孔化合物的晶化

第一节 沸石晶化的起始物料

- 6.1.1 常用硅源的结构与制法
- 6.1.2 常用铝源酸盐的状态与结构

第二节 沸石的生成过程与晶化机理

- 6.2.1 固相转变机理
- 6.2.2 液相转变机理
- 6.2.3 生成过程的液相机理中的几个重要问题
- 6.2.4 双相转变机理

第三节 微孔化合物晶化的结构导向与模板作用

- 6.3.1 客体分子(离子)在造孔合成中的作用
- 6.3.2 分子模拟研究主-客体间相互作用
- 6.3.3 结论与展望

第四节 沸石的晶化动力学

参考文献

第七章 分子筛的制备、二次合成与修饰改性

第一节 分子筛的制备——微孔化合物的脱模

- 7.1.1 高温灼烧法
- 7.1.2 化学反应法
- 7.1.3 溶剂萃取法

第二节 二次合成的概述

第三节 沸石分子筛的阳离子交换改性

- 7.3.1 沸石分子筛阳离子交换的一些基本规律
- 7.3.2 LTA型沸石的离子交换改性
- 7.3.3 FAU型分子筛的离子交换改性

第四节 沸石分子筛的脱铝改性

- 7.4.1 沸石分子筛的脱铝路线与方法
- 7.4.2 高温水热下的脱铝与超稳化
- 7.4.3 沸石分子筛的化学法脱铝补硅

第五节 分子筛骨架的杂原子同晶置换

- 7.5.1 分子筛的镓化——液固相同晶置换法
- 7.5.2 含钛分子筛的二次合成——气固相同晶置换法
- 7.5.3 杂原子分子筛的高温水蒸气“脱杂”

第六节 沸石分子筛的孔道和表面修饰

- 7.6.1 阳离子交换法
- 7.6.2 孔道修饰法
- 7.6.3 外表面修饰法

参考文献

第八章 无机微孔晶体材料的分子设计与定向合成

第一节 引言

	第二节	无机微孔晶体的结构设计方法
	8.2.1	模拟退火原子组装分子筛骨架的设计方法
	8.2.2	以2D网层组装3D骨架结构的设计方法
	8.2.3	次级结构单元组装分子筛骨架的设计方法
	8.2.4	限定禁区原子组装分子筛骨架的设计方法
	8.2.5	具有ALPO ₃ 16计量比的2D(3,4)-网层结构的 设计方法
	第三节	无机微孔晶体材料的定向合成
	8.3.1	数据挖掘指导下的定向合成路线
	8.3.2	模板作用指导下的定向合成路线
	8.3.3	基块构筑法的定向合成途径
	第四节	展望
	参考文献	
第九章		介孔材料—合成、结构及性能表征
	第一节	引言
	9.1.1	孔材料
	9.1.2	介孔材料与有序介孔材料
	9.1.3	有序介孔材料的合成背景
	第二节	有序介孔材料的合成特征与生成机理
	9.2.1	介孔材料合成的基本特征
	9.2.2	六方结构介孔材料的发现：历史与经验
	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
	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
	9.2.5	表面活性剂的有效堆积参数g
	9.2.6	介观结构组装的物理化学过程
	第三节	介孔氧化硅与硅酸盐：结构与材料的合成
	9.3.1	介孔氧化硅材料、结构特点及表征手段
	9.3.2	二维六方结构：MCM-41, SBA-15和SBA-3
	9.3.3	立方孔道结构：MCM-48, FDU-5与一、三维交叉孔 道结构
	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
	9.3.5	三维六方-立方共生结构：SBA-2, SBA-12和FDU-1
	9.3.6	立方结构(Pm3n)：SBA-1和SBA-6
	9.3.7	立方结构(Im3m)：SBA-16
	9.3.8	其他立方结构：FDU-12(Fm3m), SBA-11(Pm3m)和FDU-2(Fd3m)
	9.3.9	六方结构MCM-41的变体：SBA-8和KSW-2
	9.3.10	其他结构：KIT, MSU及其他
	9.3.11	相变及其控制
	第四节	合成策略
	9.4.1	合成方法
	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
	9.4.3	非表面活性剂作为模板剂
	9.4.4	介孔孔径的大小与孔径调节方法
	9.4.5	氧化硅基介孔材料的稳定化
	9.4.6	合成后处理
	9.4.7	酸碱对路线的自我调节合成
	9.4.8	沸石纳米粒子的组装
	9.4.9	合成规律与合成影响因素
	9.4.10	化学修饰与改性处理方法
	第五节	介孔材料组成的扩展

- 9.5.1 金属元素掺杂的二氧化硅介孔材料
- 9.5.2 有机-无机杂化材料
- 9.5.3 金属氧化物
- 9.5.4 介孔磷酸盐
- 9.5.5 半导体材料
- 9.5.6 介孔碳
- 9.5.7 金属
- 第六节 介孔材料的形体控制、大孔材料及多级有序结构材料
 - 9.6.1 介孔材料的“单晶”
 - 9.6.2 介孔材料的微观形貌
 - 9.6.3 宏观形体的控制
 - 9.6.4 大孔材料
 - 9.6.5 大孔材料的模板合成
 - 9.6.6 多级有序介孔或大孔复合材料
- 第七节 应用与研究进展
 - 9.7.1 在化工领域的应用
 - 9.7.2 在生物和医药领域的应用
 - 9.7.3 在环境保护领域的应用
 - 9.7.4 在功能材料领域的应用
 - 9.7.5 近年来新进展
 - 9.7.6 介孔材料研究面临的问题
 - 9.7.7 结语

参考文献

第十章 多孔主客体先进材料

第一节 分子筛中的金属簇

- 10.1.1 金属簇定义
- 10.1.2 金属簇的制备方法
- 10.1.3 碱金属离子簇
- 10.1.4 银金属簇
- 10.1.5 贵金属(铂、钯、铑、钇、铈、钕)簇
- 10.1.6 其他金属簇
- 10.1.7 金属氧化物或羟氧化物簇

第二节 分子筛中的染料

第三节 分子筛中的聚合物及碳物质

- 10.3.1 分子筛中的聚合物
- 10.3.2 利用分子筛制备多孔碳
- 10.3.3 分子筛组装富勒烯
- 10.3.4 分子筛中碳纳米管的生长

第四节 分子筛组装半导体纳米粒子

第五节 分子筛组装金属配合物

- 10.5.1 金属-吡啶类配合物组装
- 10.5.2 金属-Schiff碱配合物组装
- 10.5.3 卟啉、酞菁类配合物组装
- 10.5.4 其他金属配合物组装

第六节 金属-有机多孔配位聚合物

- 10.6.1 多羧酸-过渡金属配位聚合物
- 10.6.2 含N多齿芳环类配体配位聚合物
- 10.6.3 含N和O多齿配体配位聚合物
- 10.6.4 含锌多孔配位聚合物

参考文献

索引