中国科学: 化学 2026 年 第 56 卷 第 4 期: 1153 ~ 1176
SCIENTIA SINICA Chimica chemcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS
专题论述 清华大学化学系建系100周年专刊

二维分子筛的合成与催化应用

钱旭清, 苑高千, 刘礼晨*

清华大学稀土新材料教育部工程研究中心, 北京 100084
*通讯作者, E-mail: lichenliu@mail.tsinghua.edu.cn

收稿日期: 2025-10-12; 接受日期: 2026-01-04; 网络版发表日期: 2026-03-27
国家重点基础研究发展规划(编号: 2022YFA1503901)和国家自然科学基金(编号: 92477122, 22272087)资助项目

摘要 二维分子筛凭借独特的层状结构, 在传质扩散以及结构可调性等方面展现出显著优势, 已成为分子筛研究的前沿方向. 本文围绕二维分子筛合成策略-催化应用-结构表征的主线, 系统综述自上而下策略(溶胀、剥层/脱层、插层/柱撑与拆解-再组织-重组(ADOR)等)与自下而上策略(一锅法、自支撑结构与外延生长等)的关键机理、结构调控维度及其优缺点, 并结合代表性反应案例总结二维分子筛在传质强化、位点可及性提升、金属物种稳定与催化寿命延长等方面的构效关系. 同时, 讨论高能X射线总散射(HEXTS)、四维扫描透射电子显微镜(4D STEM)、低温透射电子显微镜(cryo-TEM)与时间分辨谱学等先进表征手段在揭示成核生长与局域结构演化等方面的作用, 并进一步剖析规模化绿色低成本制备与结构可再生性等瓶颈, 展望面向工业应用的可复制、可放大的二维分子筛设计与制造路线.

关键词 二维分子筛, 合成策略, 反应应用, 先进表征, 工业前景

1 引言

分子筛因其具有优异的(水)热稳定性和独特的三维孔道结构, 在环境保护和石油化工等诸多工业应用中得到广泛使用[1]. 规则的孔道体系不仅显著增加了材料的比表面积, 还能够锚定活性金属物种, 从而提供更宽广的反应平台[2]. 尤为关键的是, 分子筛的拓扑结构为反应物创造了特定的反应微环境, 从而引导反应过程表现出择形选择性, 并实现反应路径的调控[3,4].

这种选择性主要受到孔径大小、扩散能垒及空间构型等因素的影响. 一般而言, 大分子底物若无法进入分子筛孔道, 则会被直接排除在外[5], 这即是筛分效应[6]的直接体现. 有些情况下, 反应物在孔道内部与分子筛孔壁之间的空间取向和相互作用, 可能导致反应势垒和反应速率的差异[7,8]. 此外, 分子筛骨架对反应物体系的溶剂化状态也有潜在影响, 进而调节了反应路径的热力学稳定性[9]. 例如, 具有两种相交连孔道结构的ZSM-5催化剂, 反应物由正弦孔道进入, 几种可能的产物从直孔道扩散远离反应位点. 这几种产物动力学直径不同, 导致向外扩散的传质阻力不同, 平衡更靠更易扩散的产物一侧, 即可实现对不同产物选择性. 如果再通过精细调控直孔道的长度, 选择性可进一步提升[10,11].

与此同时, 在金属-分子筛复合催化剂体系中, 金

引用格式: Qian X, Yuan G, Liu L. Synthesis and catalytic applications of two-dimensional zeolites. *Sci Sin Chim*, 2026, 56: 1153–1176, doi: 10.1360/SSC-2025-0264

© 2026 《中国科学》杂志社

属物种与分子筛骨架之间的协同作用同样是决定催化性能的关键因素. 分子筛能够改善金属物种的分散度和稳定性, 并通过调变其几何构型与电子结构, 提高其在特定反应中的活性与选择性. 这种协同效应甚至可能诱导新的反应路径, 或赋予反应物特殊的化学反应性, 从而拓展分子筛催化体系的功能性和应用性[12~14].

然而, 传统分子筛的三维体相结构在一定程度上限制了反应物进入孔道并抵达活性位点的能力. 例如, 分子筛中的多种酸性位点(桥联的Si–OH–Al和三价金属离子等)大多分布在体相内部, 仅有少部分暴露于外表面. 因此, 对于依赖酸位点作为催化中心的反应(如Friedel-Crafts烷基化或催化裂解), 当底物分子体积较大时, 其利用效率往往显著受限; 即便分子尺寸较小, 扩散过程也常受到阻碍. 类似地, 在金属-分子筛催化体系中, 大体积底物难以进入微孔通道与金属活性中心接触, 从而限制了整体催化性能[15].

相比之下, 二维分子筛因其在催化和选择性分离等领域表现出的卓越性能而备受关注. 其层状结构显著改善了分子扩散与传质能力[16~18], 既显著增加了外表面积, 又拓展了可进入催化反应的底物范围. 例如, 在二维MWW纳米片中, 内层十元环正弦通道的渗透性优于三维MWW分子筛, 吸附/扩散性能得到增强, 可更高效地转化体积较大的反应物, 催化活性因而提升[19]. 再如, 二维Beta分子筛在Beckmann重排反应中体现出优异的催化效率, 这可归因于层状结构对于空间阻力的降低和传质效率的提升以及对催化剂失活的有效抑制[20]. 同时, 二维结构还提供了数量更丰富的位点以及更宽广的改性与修饰空间[21].

本文系统综述了二维分子筛的合成策略与催化性能研究进展. 围绕结构调控, 重点讨论了基于层状前驱体的自上而下方法(如溶胀、剥层、插层与柱撑等)以及直接晶化的自下而上方法(如一锅合成和外延生长等), 阐述不同策略在调节片层厚度、层间距和骨架完整性方面的差异及其对催化性能的具体影响. 在此基础上, 总结了二维结构在改善传质效率、优化酸位点分布、提高活性与选择性及抑制催化剂失活方面的独特优势, 并结合MWW与MFI等典型体系的应用案例, 展现其在多相催化中的潜力. 最后, 本文指出实现可控且规模化的合成仍是亟待攻克的关键问题, 并展望了以合成-构效关系耦合为核心、与先进表征深度融合的研究方向.

2 二维分子筛合成策略

将具有三维网状结构的分子筛在某一维度上限制其生长至数个单元格范围内具有一定的挑战性. 然而, 研究发现, 在合成MWW和MFI分子筛的过程中, 常会出现沿特定晶面方向生成的二维层状前驱体, 这些前驱体按照一定规则堆叠后即可形成最终的三维结构. 理论上, 通过对分子筛骨架周期性结构的截断划分, 可以构建出对应的二维结构单元, 再加以相应的后处理方法, 即可合成的一系列具有层状基元的二维分子筛[22].

目前实现二维分子筛的合成策略主要分为两大类: 自上而下的层状前驱体后处理剥离方法(即由三维结构出发)和自下而上的直接水热合成. 前者包括溶胀、插层以及拆解-再组织-重组(assembly-disassembly-organization-reassembly, ADOR)等常见亚类; 后者则以一锅水热合成方法为代表. 需要指出的是, 这些亚类策略之间并无严格界限, 某些方法常可视为另一类策略的分支[23]. 例如, 在水热合成MCM-22的过程中, 首先得到层状前驱体MCM-22(P). 若对MCM-22(P)进行煅烧, 层间的硅羟基缩合, 从而生成三维的MCM-22; 若借助溶胀策略, 即向层状前驱体中加入表面活性剂或/和施加外力破坏层间作用力, 则得到单层或多层的剥层分子筛ITQ-2. 在溶胀过程中, 用硅氧烷等物种取代层间表面活性剂并经水解、煅烧处理, 则可得到柱撑分子筛MCM-36; 而在已溶胀结构中耦合另一类材料, 则可形成插层分子筛.

下文将以MWW、MFI等典型的分子筛为代表, 围绕其合成策略进行综述, 并总结有机结构导向剂/表面活性剂等对二维分子筛的合成及其理化性质的调控作用. 最后, 将分别讨论二维分子筛在反应中的应用、相关的先进表征与未来的发展前景.

2.1 溶胀、剥层与脱层分子筛

作为一种关键的结构调控手段, 溶胀过程通常需要在强碱性环境中引入离子型铵盐表面活性剂(如十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、四丁基氟化铵(TEAF)等), 从而削弱层间相互作用并增大层间距[24,25]. 通过溶胀过程不仅可以实现层间扩张与层间客体引入, 还常作为制备剥层与脱层分子筛以及实施插层与柱撑等策略的关键前置步骤.

根据Glossary of Clay Science (《黏土科学术语表》)的定义, 剥层(delamination)是指层间发生分离但层堆叠仍然存在的过程; 而脱层则指层被分离后以单层或少层形式在液相或聚合物基体中各向同性分散的过程[26]. Kresge和Roth等[27]通过使用碱性物质四丙基氢氧化铵(TPAOH)和长链表面活性剂CTAB在高pH值(约13.8)和90 °C条件下处理, 使MCM-22(P)发生溶胀; 在此基础上, Corma等进一步使用超声辅助, 在相似条件下实现了MWW分子筛和PREFER分子筛三维结构的剥层, 分别得到了剥层分子筛ITQ-2[28]和ITQ-6[29].

另一方面, 当使用四丁基氢氧化铵(TBAOH)对具有MWW拓扑结构的MCM-56分子筛进行软化学脱层处理后, 通过离心去除未充分分散的固体, 再对分散液进一步分级离心, 即可获得以单层MWW分子筛纳米片为主的胶体分散体——这种以液相分散单层纳米片为特征的体系归属于脱层分子筛[30]. 然而, 在分子筛领域, 剥层和脱层这两个术语在文献中并未进行严格区分, 若无法明确定义材料的类别, 则可使用“剥层/脱层分子筛”进行概括性描述. 为避免歧义, 可以使用更精确的表述, 如对于脱层分子筛体系, 可描述为“溶液中直接脱层得到的单层纳米片(directly exfoliated unilamellar nanosheets in solution)”[31].

现有研究表明, 前驱体中较低的Al含量(即更高的Si/Al)有助于溶胀[32]. 这是因为骨架中Al含量越高, 负电荷密度就越大, 这需引入更多有机阳离子补偿; 当有机阳离子不足或被去除时, 质子或碱金属离子将参与平衡电荷, 其中当质子平衡骨架Al负电荷时即形成Brønsted酸位点. 尽管整体上电荷中和, 但局部静电作用仍然显著, 导致层间相互作用增强, 从而使剥层/脱层更为困难[33]. 例如, 对于纯硅的ITQ-1(S)分子筛(由ITQ-1(P)[34]遵循ITQ-2相同的溶胀策略获取), 在无额外外力(如超声或剪切力等)辅助的作用下, 仅与端羟基聚丁二烯(HTPB)混合即可完成溶胀; 而对于硅铝比为50的ITQ-1-Al(P), 则需要借助球磨机的机械研磨才能实现充分溶胀[35].

溶胀过程可能破坏原有结构中的键合作用, 所以在比较苛刻的溶胀条件下, 骨架中Si会随SiO_4^-的溶解而严重流失(表1)[36], 导致骨架结构发生变化, 结晶度降低. 对于溶胀后的硅铝分子筛, Al位点因受到有机阳离子的静电补偿和空间位阻保护而在溶胀阶段保持骨架内四配位的状态; 在煅烧除去模板剂和表面活性剂之后, 部分骨架Al脱出并生成八配位的骨架外Al物种(EFAl). 例如, 室温下温和的溶胀样品能够更好地保留骨架 Al物种, 因此其Brønsted酸位点数量显著高于高温处理所得的样品, 并由此在正癸烷裂化与氢转移反应中表现出更优异的催化活性[37]. 然而, 在更温和的物理和化学条件下实现分层的同时尽量保持分子筛骨架完整性仍具有挑战. 针对这一问题, Katz等[38]开发了一种温和剥离层状分子筛前驱体的新策略, 此策略能够在尽量不破坏分子筛骨架结构且抑制骨架杂原子流失的前提下有效剥离层状前驱体. 该方法将层状分子筛前驱体在*N*,*N*-二甲基甲酰胺(DMF)中混合于CTAB/TEAF/TEACl (四丁基氯化铵)表面活性剂混合物中, 然后在冰浴中进行超声脉冲处理, 成功地剥离了含B和Al的SSZ-70前驱体材料(得到UCB-3和UCB-4)以及含Al和Ti的PREFER前驱体材料(得到UCB-5和UCB-6). 借助吡啶和喹啉的吸附实验定量分析分子筛的总酸位点数量和外部酸位点数量可以发现, 剥层后的分子筛吡啶吸附量几乎不变, 这表明以杂原子为核心的酸位点总数并无明显损失, 说明杂原子得到了很好的保留.

表 1　合成中分子筛硅铝比的变化

Table 1　Changes in the Si/Al ratio of molecular sieves during synthesis [36]

步骤	Si/Al=20 a)	Si/Al=50 a)
MCM-22(P)	19.8	30.0
溶胀产物	8.5	11.9
超声后产物	9.5	10.8
ITQ-2	9.2	11.0

a) 原始凝胶中的硅铝比

此外, 溶胀剂的性质可能对构筑二维分子筛材料的表面性质与后处理结构产生决定性影响. 图1展示了采用不同类型表面活性剂溶胀后材料表面浸润性以及后处理产物结构的差异. 相较于单季铵盐表面活性剂, 在使用更亲水的双子/双季铵盐表面活性剂(gemini surfactant) $Ge_{16\text{-}2\text{-}16}$ ($[C_{16}H_{33}–N^+(CH_3)_2–C_2H_4–N^+(CH_3)_2–C_{16}H_{33}]\cdot 2Br^-$)作为溶胀剂制备的柱撑MWW分子筛在MWW层的排列和撑柱的分布上都显示出长程有序. 一种合理的解释是, 更亲水的溶胀剂允许更多层间水分子进入, 从而有利于四乙氧基硅烷(TEOS)的锚定与充分水解, 最终促进柱撑结构的均匀生成[39].

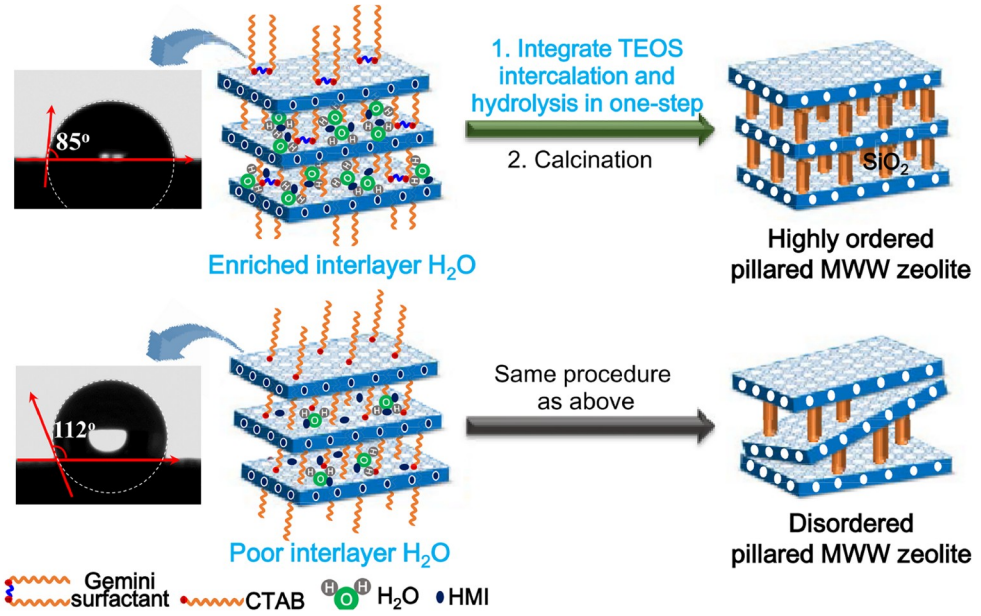


图 1 (网络版彩图)利用不同类型表面活性剂(上: 双季铵盐型; 下: 单季铵盐型)溶胀的分子筛水接触角测试以及对应产物的示意图[39]

Figure 1 (Color online) Water contact angle tests of zeolites swelled with different types of surfactants (top: bis-quaternary ammonium type; bottom: mono-quaternary ammonium type), along with the corresponding product illustrations [39].

2.2 ADOR策略

鉴于部分分子筛层状前驱体(layered precursors)在层内拓扑单元已预先构筑完成, 而层间连接方式在后续缩合过程中仍具有可变性, 同一前驱体在拓扑保持(topotactic)缩合后往往可能生成两种及以上的完整三维骨架. 此类策略通常通过前驱体层片之间的相对平移与镜像/反射等几何重排来实现, 从而导致不同骨架拓扑之间的可逆或准可逆转化. 例如, FER/CDO[40,41]、PCR/IPC-9[42,43]以及CAS/NSI[44]等体系. 进一步地, 若在缩合前对层状前驱体进行不同有机物的溶胀、插层或组织化处理, 层间距、层间取向与连接位点环境将被改写, 从而可定向诱导骨架在不同拓扑之间发生结构转化. 这即是自上而下的拆解-再组织-重组策略. 其核心思路在于: 先通过选择性断裂/水解实现可控拆解, 再借助插层/溶胀剂对层间构型进行再组织, 最终经缩合/煅烧重组得到目标骨架.

以FER/CDO转化为例, CDO的层状前驱体ZSM-55经十六烷基三甲基氢氧化铵处理实现溶胀, 并在后续煅烧缩合后可转化为热力学更稳定的三维FER分子筛[41]. 更重要的是, 通过改变再组织阶段的层间化学环境可实现产物拓扑的选择性. 在溶胀后分别引入二乙基二甲铵氢氧化物(dedma-OH)或其氯盐(dedma-Cl)进行层间插入与调控, 随后煅烧缩合可分别获得CDO或FER骨架. 该结果清晰表明, ADOR并非单纯后处理后的剥层-再缩合过程, 而是一种以层间构型与化学环境为控制把手的骨架定向重构方法.

ADOR的重要价值还在于能够获得多种难以通过常规水热路径直接合成的新型分子筛骨架[45,46]. 典型代表为UTL体系: UTL骨架中富锗的双四元环(d4r)单元充当层与层之间的连接柱[47]; 由于Ge–O键相对易水解, 可通过选择性水解将该连接单元去除, 而层内结构基本保持, 从而得到层状前驱体IPC-1P. 随后, 若以季铵盐胆碱氢氧化物对IPC-1P进行插层组织化, 或在插层基础上进一步引入硅源并水解实现层间再连接, 经煅烧缩合可分别得到IPC-9与IPC-10分子筛[43]. 这一过程体现了ADOR的结构可编程特征, 即通过对层间连接化学的选择性移除与重建, 实现从同一层状母体材料到多种目标骨架的可控生成.

除骨架拓扑构筑外, ADOR策略亦可拓展用于金属-分子筛催化体系的构建. 如图2所示, Liu[48]利用MCM-22(P)前驱体溶胀-缩合的路径, 使亚纳米Pt团簇

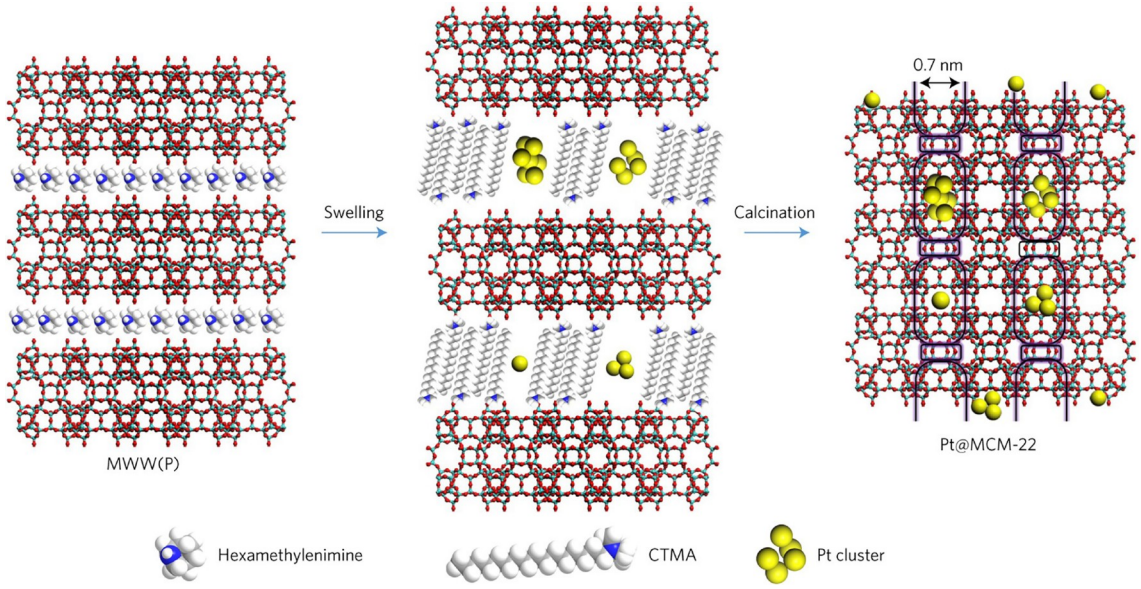


图 2　(网络版彩图) Pt@MCM-22的制备过程示意图[48]. 在对MWW(P) (即MCM-22(P))进行溶胀时, 引入含有亚纳米Pt物种的溶液. 分子筛前驱体在表面活性剂的作用下溶胀, Pt物种也由此进入二维片层之间. 在进一步煅烧除去有机试剂之后, 生成三维的Pt@MCM-22, 其中Pt团簇限域在MCM-22的表面杯中或被封装在其内部的超笼中

Figure 2　(Color online) Illustration of the preparation of the Pt@MCM-22 [48]. During the swelling of MWW(P) (i.e., MCM-22(P)) with a solution containing subnanometer Pt species, the zeolite precursor is swollen by surfactants, allowing the Pt species to enter the interlayer space. Subsequent calcination to remove the organic templates yields three-dimensional Pt@MCM-22, in which Pt clusters are confined within the surface cups or encapsulated inside the supercages of MCM-22.

在溶胀阶段扩散进层间位点, 并在随后分子筛片层缩合过程中原位封装于MCM-22超笼内, 得到兼具高温抗烧结能力与择形催化特性的Pt@MCM-22催化剂. 该例子进一步说明, ADOR不仅能重塑分子筛骨架, 还可将再组织过程转化为活性物种的引入窗口, 并构造限域空间, 从而实现结构与功能的一体化设计.

2.3　插层和柱撑

从宏观尺度看, 溶胀后进一步发生插层或柱撑的分子筛通常仍呈层状片晶形貌, 但因其层间已被客体占据和撑开, 因此更适合将其视为层状分子筛的插层/柱撑衍生物, 而非典型的二维材料体系. 为便于理解, 可作如下类比: 野生蜂巢是一个连续的整体, 而人工蜂巢通过蜂巢框将蜂巢分隔为多个单元; 类似地, 插层或柱撑分子筛是在溶胀基础上于层间引入有机或无机客体, 使层间距离增大并降低层间耦合, 从而形成片层相对独立但仍以堆叠方式存在的多维度层状体系.

2.3.1　插层分子筛

通过插层过程, 可将原子或分子级客体引入具有不同结构维度的固体主体材料之中, 在不发生主体骨架显著重构的前提下, 实现主-客体复合体系的组成、结构与物性可控调变, 从而为定向构筑具有特定功能的固体材料提供有效途径[49]. 需要指出的是, 插层属于涵盖范围较广的结构调控概念, 其具体效应取决于主体的电子性质以及客体与主体之间的相互作用方式与强度. 一般而言, 当主体材料本身具有可迁移载流子或较高电子耦合(如半导体或导电固体)时, 客体的引入可能通过电荷转移、能带调制或局域缺陷/应变诱导等机制扰动主体电子结构, 从而主要表现为电学、光学或磁学等物理性质的显著变化(如聚苯胺-MoS_2体系[50]). 相反, 对于本征物性对客体扰动不敏感的主体材料, 主体的固有结构与主要物理性质通常保持基本不变, 但材料整体可通过客体所携带的化学属性(如酸碱性、亲电/亲核性、配位能力与反应活性等)获得新的化学功能或界面反应特征[51].

在分子筛材料体系中, 通常将在层状或前驱体型分子筛的层间空间引入外来客体组分, 在形成主-客体复合结构的同时保持层状骨架基本完整的材料定义为插层分子筛. 该类材料亦常被称为层间拓展分子筛

(interlayer-expanded zeolite, IEZ).

研究者已建立包括自上而下和一锅法等多种面向层状分子筛的插层改性路线，其共同目标是在保持层状骨架单元基本完整的前提下，通过在层间引入连接或柱撑组分实现层间距可控拓展、多级孔结构以及功能位点的引入.

以Opanasenko等[24]为代表设计的一类自上而下(top-down)插层策略如图3所示：首先将UTL分子筛经溶胀处理转化为层状前驱体IPC-1SW，随后在其层间引入不同类型的有机连接剂(如联苯、苯撑与亚乙基，对应BSS-3/2/1)或聚氧硅烷(POS)进行插层，并经后处理固化得到有机-无机杂化分级孔材料. 该策略可获得优异的孔结构参数(如比表面积S_{BET}>1000 m^2 g^{-1}、微孔体积V_{micro}>0.3 cm^3 g^{-1}、总孔体积V_{total}>1 cm^3 g^{-1}). 同时，通过改变连接剂类型或合成条件可实现织构性质的可调控：微孔体积随连接剂刚性与尺度增大而提升，呈现联苯>苯撑>亚乙基的规律. 此类材料兼具无机骨架的热/机械/结构稳定性与有机组分的可功能化与构型柔性, 为分子筛的多功能化提供了有效路径; 文献中[23]亦常将该类材料称为有机柱撑分子筛.

相似地，Corma与Díaz等[52]提出了具有普适性的自上而下插层改性策略. 对于MWW体系, 在溶胀后的MWW分子筛中插入1,4-双(三乙氧基硅基)苯(BTEB)分子，随后去除溶胀所用表面活性剂，得到MWW-BTEB有机-无机杂化材料. 该材料一方面保留了分子筛骨架的微孔体系，另一方面在层间由有机桥联剂构筑规则介孔，从而实现微孔-介孔的有序耦合分级结构. 进一步对插入分子的苯环进行氨基化，可得到双功能酸-碱催化材料MWW-BTEB-NH_2；该思路同样适用于MFI插层材料的合成，构建相似的MFI-BTEB-NH_2体系(图4a)[53]. 此类材料在同一框架内同时提供无机层的Brønsted酸位点与有机柱上的碱性位点，为多步串联反应提供空间邻近且可协同的反应环境. 以Knoevenagel串联反应作为探针时，(1)→(2)缩醛水解由酸位点驱动，而(2)→(3)缩合步骤由层间引入的苯胺基团提供碱性位点(图4b，c)，从而可直接验证其双功能协同效应.

与前两种策略不同的是，Zanardi等[54]发展了一锅

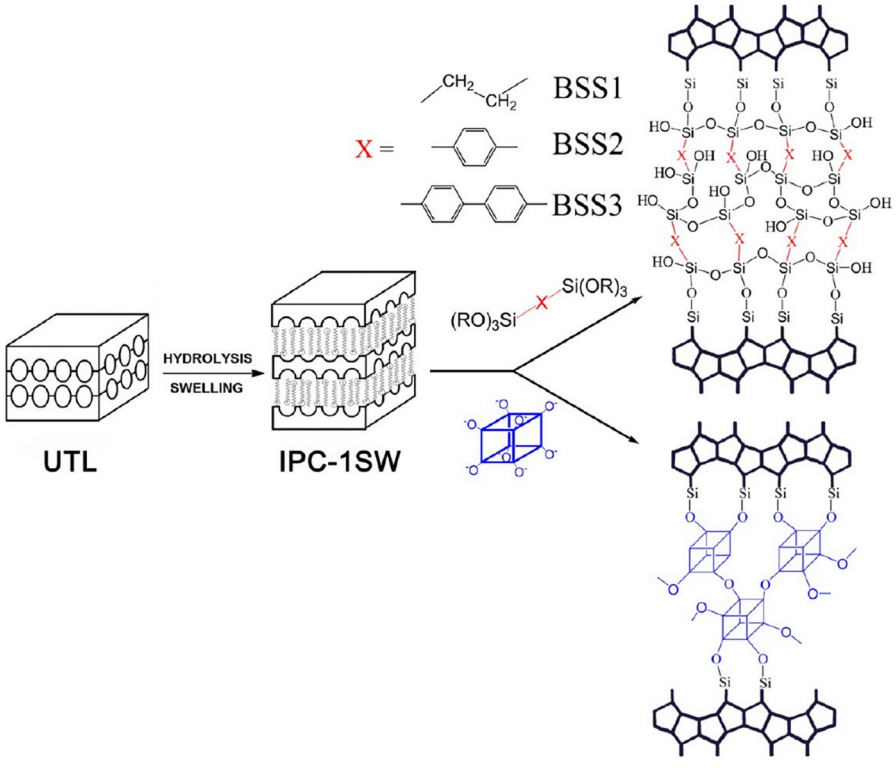


图 3 (网络版彩图)以UTL为前驱体制备有机-无机杂化材料和柱撑无机材料的方法[24]

Figure 3 (Color online) Methods for preparing organic–inorganic hybrid materials and pillared inorganic materials from the UTL precursor [24].

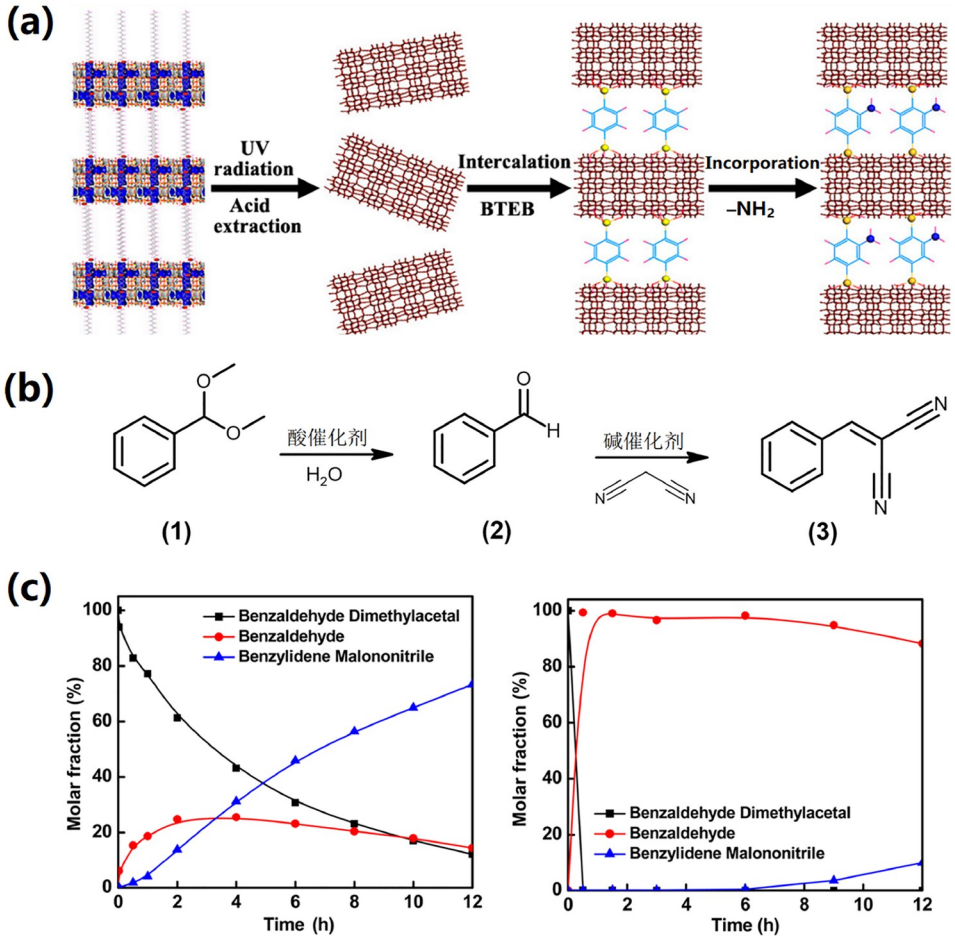


图 4　(网络版彩图)双功能催化剂材料MFI-BTEB-NH_2的合成和反应测试[53]. (a) 双功能催化剂材料MFI-BTEB-NH_2的合成示意图; (b) 一锅法缩醛水解-Knoevenagel缩合串联反应; (c) MFI-BTEB-NH_2和MFI-Cal的串联反应催化活性的结果, 即苯甲醛二甲缩醛、苯甲醛和苄基丙二腈的摩尔分数随时间的变化曲线

Figure 4　(Color online) Synthesis and reaction tests of the bifunctional catalyst material [53]. (a) Schematic illustration of the synthesis of the bifunctional catalyst material MFI-BTEB-NH_2; (b) one-pot tandem reaction comprising acetal hydrolysis and Knoevenagel condensation; (c) catalytic performance of MFI-BTEB-NH_2 and MFI-Cal in the tandem reaction, shown as the time-dependent evolution of the mole fractions of benzaldehyde dimethyl acetal, benzaldehyde, and benzylidenemalononitrile.

法原位桥联插层路线: 以BTEB和偏铝酸钠分别作为硅源与铝源, 通过动态结晶获得ECS-17复合材料, 其层与层之间由苯环桥联并实现共价键合. 该材料不仅具备良好的热稳定性, 还表现出在脱水/吸水过程中可逆的结构坍塌与重构行为, 说明层间桥联单元可在一定范围内赋予材料可响应的结构演化特征.

需要强调的是, 层间客体并非必然通过共价键与主体片层结合. Gomez-Hortiguela等[55]以手性(1*R*,2*S*)-二甲基麻黄碱(DMEP)为有机结构导向剂合成了以ICP-2为主体骨架的层状材料. ICP-2的层间距约2 nm, 芳香阳离子通过π-π相互作用在层间稳定存在, 并以超分子聚集体形态维持结构稳定. 该类研究表明, 插层结构既可通过共价桥联实现刚性连接, 也可依赖氢键、静电作用、π-π相互作用等非共价相互作用构筑主-客体体系, 从而显著拓展了插层分子筛的设计空间.

2.3.2　柱撑分子筛

柱撑分子筛(pillared zeolites)是二维分子筛材料的重要类型, 其本质是在层状分子筛片层之间构筑稳定的无机支柱或有机-无机复合支柱, 使层间距实现可控扩展并在后处理后完成结构固化, 从而在保持层内微孔与骨架晶体学特征的同时, 引入层间介孔/大孔通道

并显著提高比表面积与孔结构可设计性. 与前述广义插层分子筛相比, 柱撑策略的突出特征在于: 层间客体不仅起到填充或拓展作用, 更通过缩聚固化形成具有长期热/水热稳定性的支撑骨架, 因而能够在多相催化等苛刻条件下稳定维持分级孔结构; 由此带来的传质强化与位点可达性提升, 通常可在不牺牲微孔择形约束的前提下改善大分子底物的反应效率与稳定性, 体现出独特的结构-性能优势.

以MWW体系的经典柱撑材料MCM-36为例, 其代表性流程可概括为: 溶胀-引入硅源-水解缩聚-煅烧固化[56], 即将溶胀后的MCM-22(P)与TEOS在惰性气氛下进行混合处理, 使硅物种进入层间; 随后通过碱性介质水解促进Si–O–Si缩聚并与片层表面硅醇发生锚定. 最终, 经分步煅烧去除有机模板并固化柱体, 获得如图5所示意的层间被支柱稳定支撑的MCM-36分子筛[57]. 煅烧后的硅物种聚合为SiO_2柱体, 从而在MCM-22片层之间形成介孔空间. 值得注意的是, 水解环境(尤其是pH等因素)可调控柱体微观构型: 酸性条件更倾向形成线性Si–O–Si链段, 而弱碱性条件更易生成分支或三维交联结构, 这将进一步影响层间介孔的连通性与稳定性. 得益于层间介孔显著改善大体积反应物对酸性位点的可及性以及层内微孔仍对反应路径与选择性施加约束, 相比MCM-22, MCM-36在异丁烷/丁烯烷基化等反应中通常表现出更高活性与更优稳定性.

在一个改进的简化流程中[39], 研究者通过更高亲水性或更强结构指向性的双季铵盐表面活性剂替代传统CTAB, 可在一定条件下省略碱液水解及额外加热步骤, 直接获得更有序的柱撑结构(如Ge-MCM-36与DP-MCM-36), 并实现更大的层间距(约4.7与4.4 nm). 在此类结构中, 分级孔网络对外扩散限制的削弱使其在苯甲醇与苯的烷基化等反应中表现出更优的催化性能, 体现出结构有序化和传质强化对性能的提升作用.

对于MFI体系, 柱撑前驱体可通过水热过程中双季铵盐表面活性剂的辅助一步构筑而无需额外溶胀过程. 以图6所示的由Ryoo等[58,59]发展的$C_{22\text{-}6\text{-}6}Br_2$($C_{22}H_{45}$–$N^+(CH_3)_2$–$C_6H_{12}$–$N^+(CH_3)_2$–$C_6H_{13}$的溴化物形式)表面活性剂为例: 其二铵头部亲水基团作为模板剂导向MFI分子筛晶体生长, 而长链疏水尾部所构成的介观尺度胶束结构限制了MFI分子筛沿*b*轴方向的生长与堆叠, 从而获得层间距增大的多层前驱体. 随后引入TEOS, 使硅源进入疏水尾部构造的层间空隙, 经温和水解促使硅物种与片层表面结合并在煅烧后固化为支柱, 同时去除表面活性剂而保留介孔结构. 该体系中介孔孔径与层间距可随疏水烷基链长度调节; 此外, SDA头基间连接链长度与分子筛内部孔道几何的匹配度对分层/柱撑效率具有决定性影响, 体现了“模板分子构型-晶体生长各向异性-层化可行性”的结构耦合关系(图6a). 进一步地, 将$C_{22\text{-}6\text{-}6}Br_2$交换为对应的氢氧化物形式($C_{22\text{-}6\text{-}6}(OH)_2$)还可诱导形成单层MFI, 说明反离子与界面化学同样可作为二维层化程度的调控因子.

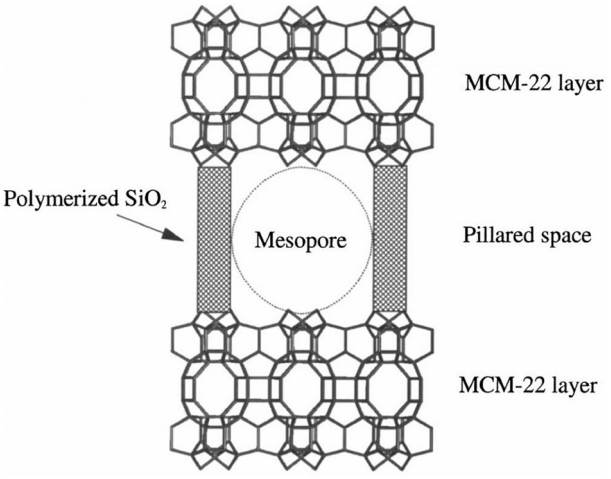


图 5 柱撑MCM-36分子筛的结构示意图[57]
Figure 5 Scheme of the structure of pillared MCM-36 zeolite [57].

除传统溶胀-柱撑路线外, ADOR策略也为柱撑分子筛提供了新的设计和合成框架. 以含Ge的UTL为起始材料, 在酸性条件下选择性水解层间富Ge的d4r单元, 可实现三维骨架的化学拆解并获得层内结构保持完整的层状前驱体IPC-1P; 在此基础上对IPC-1P进行溶胀获得IPC-1SW, 再引入TEOS并回流使硅物种在层间锚定, 最终煅烧固化得到柱撑材料IPC-1PI[60]. X射线衍射(XRD)显示层间距显著增大, 而氮吸附-脱附表征则体现出典型的介孔行为与高比表面积特征.

制备柱撑分子筛的核心在于“层内保真、层间扩容”. 通过选择合适的溶胀剂与硅源、精控水解缩聚与煅烧路径, 可在不牺牲原有微孔择形的前提下显著降低扩散限制, 兼顾活性与稳定性. 以上述核心为前提, 可围绕三类杠杆实现可编程制备: (1) 溶胀/模板分子的头基亲水性与链长构型决定分层效率与层间距; (2) 硅

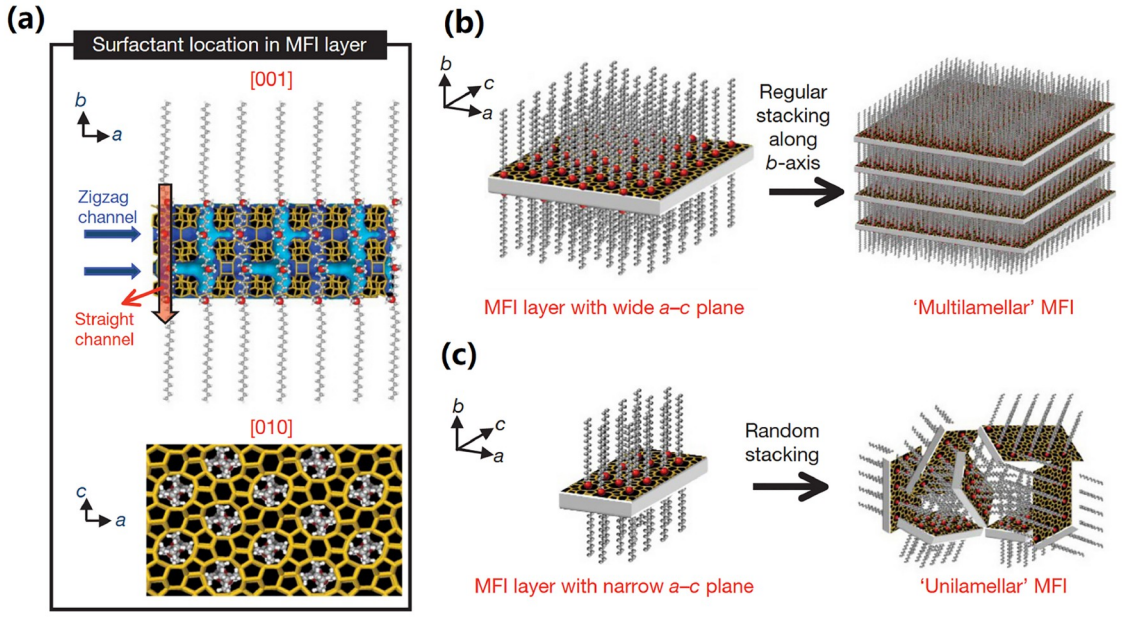


图 6　(网络版彩图)表面活性剂介导的MFI纳米片的生成与堆叠方式示意图[58]. (a) 单个MFI纳米片的结构模型示意图; 表面活性剂分子沿着MFI框架的直孔道排列, 表面活性剂中一个季铵盐基团(红色球体表示)位于弯曲孔道和直孔道交叉点, 另一个位于外部表面的直孔道入口; (b) 许多MFI纳米片沿着*b*轴形成多层堆叠或者(c) 形成单层结构的随机组装

Figure 6　(Color online) Scheme of the formation and stacking modes of surfactant-mediated MFI nanosheets [58]. (a) Structural model schematic of a single MFI nanosheet; surfactant molecules are aligned along the straight channels of the MFI framework, with one quaternary ammonium group (represented by red spheres) located at the intersection of the sinusoidal and straight channels, and the other positioned at the entrance of the straight channels on the external surface; (b) multilayer stacking of numerous MFI nanosheets along the *b*-axis, or (c) random assembly forming a monolayer structure.

源选择及pH-温度-时间等水解缩聚条件决定柱体形貌、连通性与水热稳定性; (3) 前驱体来源与骨架化学决定适用范围、位点引入方式与可放大性, 同时以强化介孔传质且不削弱微孔择形性为性能导向.

2.3.3　自支撑分子筛

在柱撑分子筛体系中, 存在一类不依赖外源结构、由晶体自身实现片层相互支撑而构筑的三维骨架材料, 通常称为自支撑分子筛. 其中, 自支撑MFI分子筛(self-pillared pentasil zeolites, SPP)是最具代表性的类型之一. 与传统柱撑分子筛通过外加支柱扩大层间距、再经插层/柱撑与后处理获得层级孔道不同, 自支撑分子筛在结晶过程中即可依赖片层的自发分枝、孪晶互生与旋转拼接, 在不引入介孔模板剂、亦无需复杂后处理的条件下形成"纸牌屋"式交错堆叠与稳定的三维互撑网络, 从而在单步水热合成中同步生成微孔骨架与由片层交错/边界连通所诱导的介孔乃至宏孔, 实现多级孔道协同(微-介-宏)与更低的扩散阻力.

在典型的合成路线中, 四丁基膦羟氢氧化物(TBPOH)或四丁基铵氢氧化物(TBAOH)常作为结构导向剂(SDA)诱导MFI骨架的各向异性生长. 以TBPOH为模板时, MFI晶体可被显著限制在*b*轴方向生长至接近单晶胞厚度(约2 nm), 而沿*a*、*c*方向延展至百纳米尺度[61]. 在结晶过程中, 如图7a~c所示, 各分子筛片层可通过共享*c*轴发生近90°的垂直旋转互生, 并在*c*轴交界处由针状MEL片段实现跨层连通, 从而建立稳固的自支撑三维网络并形成贯通的2~7 nm介孔通道. 该体系的典型前驱体配比为1:0.3:10:4 (SiO_2:TBPOH:H_2O:EtOH), 再于115 °C下晶化40 h可获得产物. 需要强调的是, 四丁基阳离子在水热条件下的稳定性及其与生长界面的匹配吸附和嵌入, 是实现超薄层片与互撑组装的关键. 它一方面调控晶面选择性生长速率, 另一方面为后续旋转互生与边界衔接提供结构前提. 在此框架下, 通过调节TBPOH/H_2O比例、改变硅源或引入铝源, 可在保持层内晶体完整性的同时实现对SPP尺寸、孔结构与组成的协同调控. 值得注意的是, 当使用TEOS作为硅源时, 其水解会原位生成乙醇, 体系可简化为1:0.3:10 (SiO_2:TBPOH:H_2O)而无

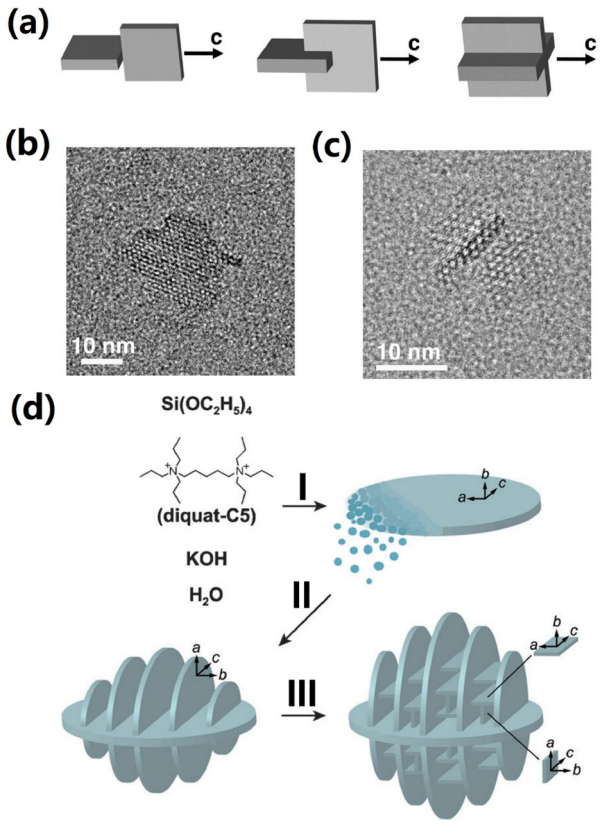


图 7 (网络版彩图) (a~c) 自支撑结构的成型过程[61]以及(d) 双季铵盐型表面活性剂介导的自支撑分子筛合成机理[62]
Figure 7 (Color online) (a–c) Formation process of the self-supporting structure [61] and (d) the surfactant-mediated self-supporting mechanism [62].

需外加乙醇[15]. 这一简化方法不仅降低了制备复杂性, 而且进一步佐证了有机模板剂与硅源之间的协同耦合对自支撑结构形成的决定性作用.

除TBPOH外, 结构上与TBPOH或$C_{22\text{-}6\text{-}6}^{2+}$类似的二季铵有机导向剂$(C_3H_7)_3N^+–(CH_2)_n–N^+(C_3H_7)_3$ (n=5~7, n=5时, 记为dC5)亦可诱导MFI的各向异性生长并获得SPP材料[62]. 典型配比为1:x:0.194:0.375:200:4 (SiO_2:Al_2O_3:dC5:KOH:H_2O:EtOH) (x=0~0.05), 在130~175 °C下动态结晶. 不同于前述"尺寸匹配型"结构导向剂, dCn的N–N距离与MFI直孔道交叉点间距并非完全吻合, 其嵌入/吸附会引入结构应力; 该应力可有效抑制b轴方向的生长并促使板状晶体形成, 同时提高90°旋转互生的效率(图7d). 由此得到的材料同样可在无需额外介孔剂的条件下获得微孔-介孔-宏孔三级孔道; 但在该策略下, b轴厚度通常仍处于百纳米量级, 并未调控至单晶胞厚度. 但这一基于引入外源应力的策略显著拓展了自支撑分子筛的可设计空间, 并进一步凸显有机导向剂在层级结构构筑中的核心作用.

在更具自下而上特征的策略中, Xu等[63]通过将刚性芳香基团与双季铵盐头基耦合, 构筑可自组装的两亲性模板剂$BC_{Ph\text{-}n\text{-}6\text{-}6}$ ($C_6H_{13}–N^+(CH_3)_2–C_6H_{12}–N^+(CH_3)_2–(CH_2)_n–O–C_6H_4–C_6H_4–O–(CH_2)_n–N^+(CH_3)_2–C_6H_{12}–N^+(CH_3)_2–C_6H_{13}(4Br^-)$). 该模板剂借助芳香疏水链间的π-π相互作用稳定层状胶束, 在水热条件下一步定向生成SPP. 链长筛选显示, 仅当n=6~8时, 模板的几何尺度与相邻MFI层片间的可用空间匹配良好, 才能获得高比例、规则的90°旋转互生; 链长过短或过长均会降低互生程度并削弱介孔有序性(图8a~f). 煅烧去除有机物后, 主片层趋向收缩并增强晶体完整性, 而旋转边界由于层间连通可部分保留均一介孔; 同时, 片层互撑产生的孔隙赋予材料显著的宏孔体积分数, 因此整体呈现清晰的微-介-宏三级孔结构(图8g). 该结果表明, 通过可自组装的两亲性模板与刚性芳香片段结合的分子工程, 可在不额外引入介孔剂, 亦无需苛刻后处理的条件下, 直接构筑兼具高比表面积与优良传质特性的MFI分子筛材料.

此外, SPP分子筛还可以在无添加结构导向剂的条件下合成. 例如, Jain等[64]向前驱体溶液(SiO_2:Na_2O:Al_2O_3:H_2O (1:0.19:0.056:18)中加入MFI或MEL晶种, 得到b轴方向厚度约30 nm的SPP分子筛. 时间分辨电子显微镜揭示了其由非晶前驱体异质成核并逐步分枝生长(图9a~e); 同时推测晶种溶解残余可能在体系中产生记忆效应, 从而诱导片层在无定型界面上发生成核、生长和自支撑过程(图9f). 进一步研究发现, 介孔尺寸随硅铝比变化而改变[65], 该现象可能与阳离子竞争效应(如K^+对模板剂/结构阳离子的竞争)、溶剂含量与晶核密度的耦合调控以及晶化温度等因素共同相关[66].

总体而言, 制备自支撑分子筛的核心在于: 通过导向剂诱导或应力/晶种引入等多种路径驱动的各向异性生长, 使薄片层在结晶过程中发生可控的旋转互生与边界连通, 从而在一步水热结晶中直接构筑多级孔结构, 规避了传统插层/柱撑路线对额外模板与复杂后处理的依赖. 相较插层与外源柱撑分子筛, 自支撑体系在合成路径上更简洁, 且其互撑三维骨架通常兼具结构稳定性与传质优势, 为构建低扩散阻力、高可及比

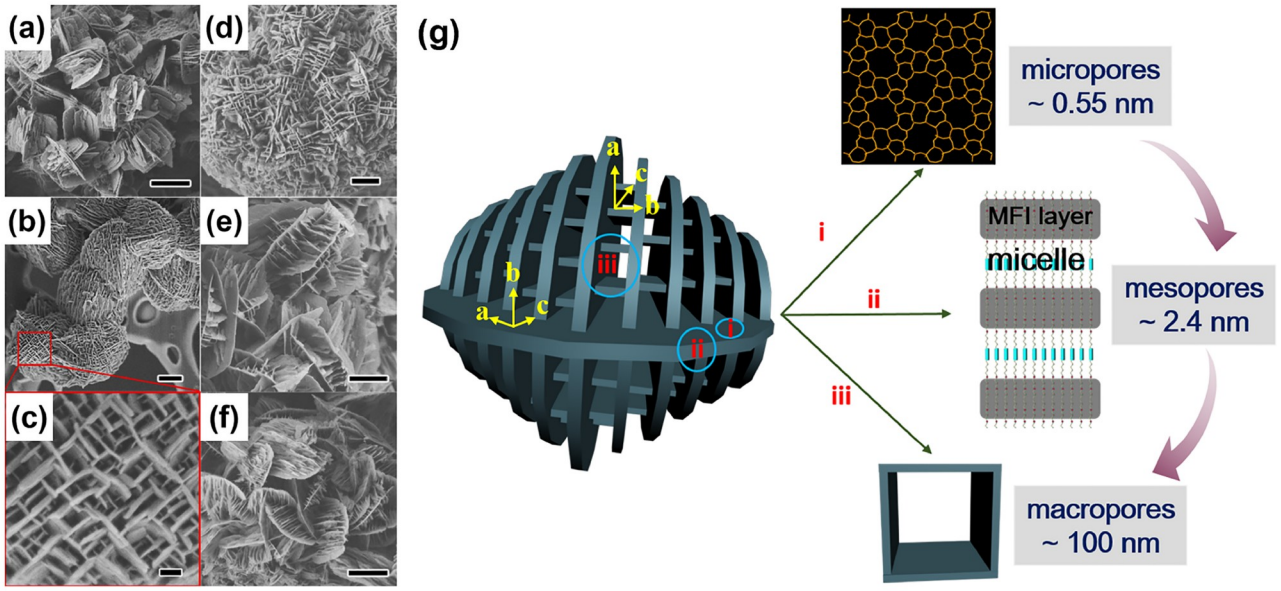


图 8　(网络版彩图) (a~f) 自支撑SPP分子筛的扫描电子显微镜(SEM)图像和(g) 其中三类孔隙的示意图[63]. 使用不同表面活性剂可以得到不同形貌的SPP结构: (a) $BC_{Ph\text{-}4\text{-}6\text{-}6}$; (b, c) $BC_{Ph\text{-}6\text{-}6\text{-}6}$; (d) $BC_{Ph\text{-}8\text{-}6\text{-}6}$; (e) $BC_{Ph\text{-}10\text{-}6\text{-}6}$; (f) $BC_{Ph\text{-}12\text{-}6\text{-}6}$. 图(a~f)中的比例尺分别代表1000、500、100、500、1000、1000 nm.

Figure 8　(Color online) (a–f) Scanning electron microscope (SEM) images of self-supporting SPP zeolites with (g) schematic representations of three pore types [63]. The use of different surfactants yields SPP structures with diverse morphologies: (a) $BC_{Ph\text{-}4\text{-}6\text{-}6}$, (b, c) $BC_{Ph\text{-}6\text{-}6\text{-}6}$, (d) $BC_{Ph\text{-}8\text{-}6\text{-}6}$, (e) $BC_{Ph\text{-}10\text{-}6\text{-}6}$, and (f) $BC_{Ph\text{-}12\text{-}6\text{-}6}$. The scale bars in (a–f) represent 1000, 500, 100, 500, 1000, and 1000 nm, respectively.

表面积的分子筛催化材料提供了更具集成度的合成范式.

2.4　一步法/一锅法

相较于依赖溶胀-剥层等后合成处理获得二维产物的策略，在水热结晶过程中“原位生成”二维分子筛的一锅法更契合规模化制备需求与工程应用场景. 前文所述的自支撑分子筛亦可视作一锅法体系的典型延伸，其共同本质在于，借助有机模板剂/表面活性剂/外延基底等调控手段，选择性改变不同晶面的成核与生长动力学，并进一步干预片层的堆叠与层间耦合路径，从而直接获得层状或纳米片结构的分子筛产物.

以MWW分子筛为例，Rimer等[67]提出的一步法合成路线具有代表性. 该策略在常规体系中直接引入剥层剂十六烷基三甲基溴化铵(CTA)，并通过精确控制其投加量，使产物中约85%的晶体厚度稳定在1~2个晶胞范围内，显著区别于经MCM-22(P)溶胀剥层制得ITQ-2的后处理路线. 需要指出的是，一锅法制备二维MWW对体系铝含量更为敏感. 合成过程中有机胺模板剂通常以质子化形式存在，作为AlO_4^-的抗衡阳离子富集于晶体生长界面. 以质子化环己亚胺(HMI)为例，其可在层间(垂直于*a*轴的*b*×*c*面)形成氢键网络，并在煅烧过程中进一步发生硅羟基缩合，从而推动层间耦合连接. 然而，当CTA阳离子竞争性占据*b*×*c*面附近的铝位点时，其长链烷基会削弱甚至屏蔽HMI介导的氢键耦合，进而有效抑制沿*a*轴方向的层堆积，促成二维薄层化. 基于相似思路，有研究以成本更低的二环己胺(DCHA)替代CTAB亦可制备二维MCM-22[68]；然而DCHA虽促进氢键生成，但其更大的空间体积仍会增大层间距，并对后续硅羟基缩合与层间缩合产生不利影响.

除上述位阻驱动的合成机制外，表面活性剂还可通过影响前驱体物种的组装形态与成核动力学来调控二维化. Cao等[69]系统研究了表面活性剂对成核与结晶过程的影响: 在二维MCM-22分子筛合成中，基本的模板剂HMI与额外加入的双季铵盐型表面活性剂$C_{n\text{-}6\text{-}6}$ (n=18或6，C_nH_{2n+1}–$N^+(CH_3)_2$–C_6H_{12}–$N^+(CH_3)_2$–C_6H_{13})协同控制初始晶面的生长选择性. 具体而言，表面活性剂阳离子促使前驱体物种形成更稳定的微球并延缓硅源溶解与晶核生成，而HMI主导晶核与晶体进一步

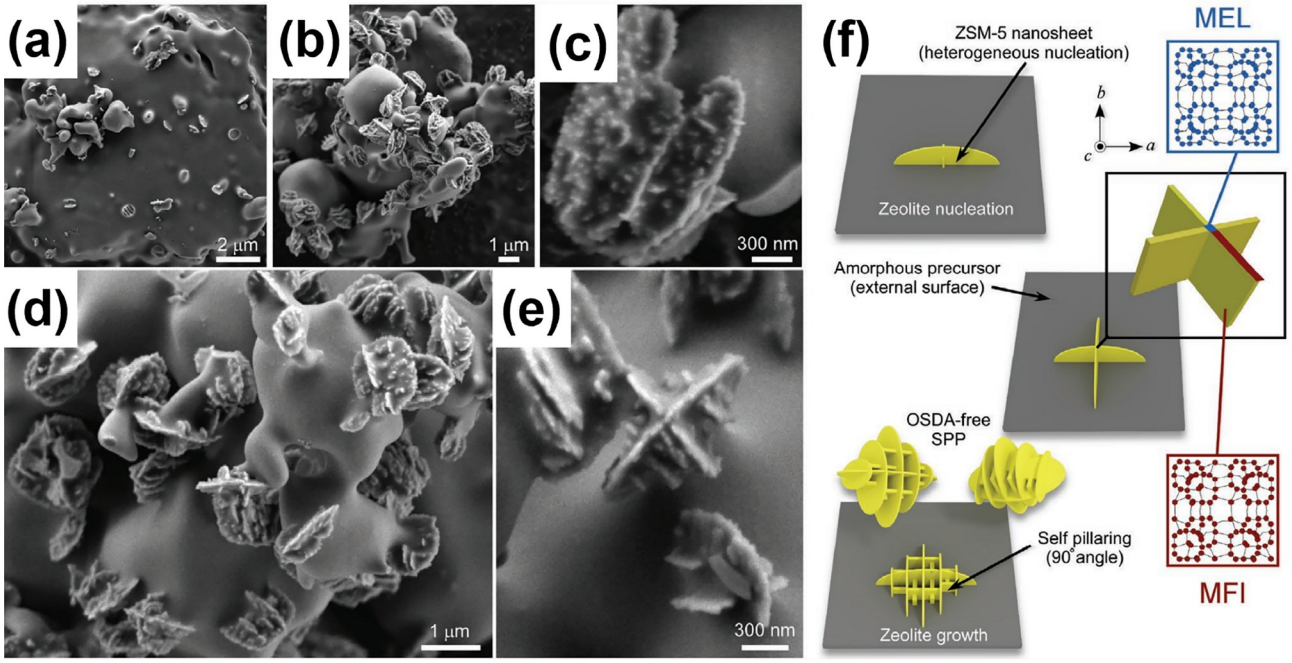


图 9 (网络版彩图) SPP分子筛的结晶过程与机理[64]. (a~c) 场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)图像, 展示了在SPP1体系中合成1~3天后提取的固体; 其中, 图(c)中的球形突起是非经典成核的典型特征; (d, e) 加热2天后提取固体的放大图像, 捕捉到SPP分子筛在无定形前驱体表面发生异质成核和自支撑的过程; (f) 理想化示意图, 展示了SPP分子筛在无有机模板条件下, 于无定形界面上的异质成核与生长过程

Figure 9 (Color online)Crystallization process and mechanism of SPP zeolites [64]. (a–c) Field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM) images of solids extracted from the SPP1 system after 1–3 days of synthesis; the spherical protrusions in (c) are typical features of non-classical nucleation; (d, e) magnified images of solids extracted after 2 days of heating, capturing the heterogeneous nucleation and self-supporting growth of SPP zeolite on the surface of the amorphous precursor; (f) idealized schematic illustration depicting the heterogeneous nucleation and growth process of SPP zeolite at the amorphous interface under organic-template-free conditions.

生长, 使微球向有序层状相转化, 最终得到纳米花状层级形貌; 其中疏水链更短的$C_{6\text{-}6\text{-}6}$可将分子筛厚度降至约两个晶胞(约5 nm). 值得注意的是, 位阻更大的$C_{18\text{-}6\text{-}6}$并未带来更强的分层效果, 他们推测其庞大疏水基团反而限制了前驱体扩散与传质, 从而削弱了晶面选择性生长与薄层化效率. 这种分层效果增强的瓶颈还可能源于疏水基团诱导的二次聚集. 很多文献[39,58]往往将表面活性剂的疏水基团示意为长的直链, 这与其在溶液中的真实构象有所不同. 为降低自由能, 溶液中的脂肪链往往呈卷曲状态, 而非完全伸展的直链. 此外, 片层表面上吸附的表面活性剂或有机胺的疏水部分可能发生相互聚集, 形成类似胶束的疏水缔合体, 以减少疏水段与水相的接触并降低表面能, 从而导致层间的二次聚集并阻碍分层.

针对这一问题, 可设想通过引入另一类中性表面活性剂B: 其不与铝位点强结合, 但可通过疏水-疏水作用与表面活性剂A的疏水段缔合, 同时以亲水头部稳定分散于水相, 从而在热力学上抑制片层间的再聚集. 这种分散策略的设计与近年来利用模板剂分子间π-π堆叠稳定层状结构的思路具有一定的内在一致性[70]. 例如, 研究人员使用长疏水链上含有联苯基的单季铵盐模板剂$C_{Ph\text{-}Ph\text{-}10\text{-}6}$ (C_6H_5–C_6H_4–O–$C_{10}H_{20}$–$N^+(CH_3)_2$–$C_6H_{13}(Br^-)$)合成了二维MFI纳米片[63]. 一般认为, 季铵盐头基定位于MFI直孔道以诱导微孔骨架生成, 而联苯基团在疏水尾部形成稳定的π-π堆叠结构, 该堆叠取向垂直于特定晶面, 从而抑制晶体在相应方向的继续生长并实现纳米片化(图10). 类似地, 使用3-乙氧基-1-甲基咪唑氢氧化物作为模板剂时产生的π-π相互作用, 可在含氟体系中获得厚度仅为单晶胞尺寸(2.9 nm)的FER二维纳米片; 而若仅使用哌啶则主要得到三维晶体[70]. 这些结果表明, 在除传统的电荷匹配与孔道匹配外, 分子间可控的非共价作用已成为一锅法二维材

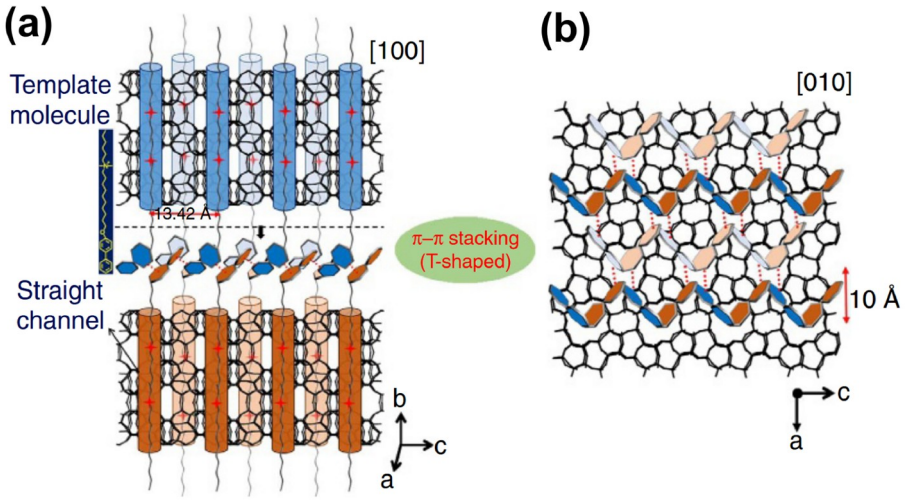


图 10　(网络版彩图) (a, b) 一步法合成二维MFI纳米片过程中的π-π堆叠作用[63]
Figure 10　(Color online) (a, b) π-π stacking in the one-step synthesis of MFI nanosheets [63].

料的关键结构设计与合成的新维度.

除了MWW和FER体系, 一锅法策略在开发二维ZSM-5 (MFI拓扑)纳米片构筑方面同样展现出可行性[71]. 在典型的合成过程中, 在含氟环境下使用TPA^+作为模板剂, 并加入一定量的晶种悬浮液, 在170 °C 结晶12 h后, 经离心洗涤至中性、干燥与煅烧得到HZSM-5纳米片. 通过调节晶种悬浮液质量分数可制备不同厚度(25~90 nm)的纳米片, 说明在该体系中晶种浓度通过影响成核密度与外延/再生长路径, 成为控制厚度的直接杠杆.

进一步地, Li等[72]提出外延生长的一锅法路径: 利用二维六方氮化硼(h-BN)作为外延基底, 在水热条件下直接合成平均厚度约10 nm (约四个晶胞)、横纵比约50的二维Epi-MWW. 在该策略中, HMI促使前驱体凝胶形成MWW团簇, 团簇在h-BN表面通过范德华(van der Waals)相互作用实现有序排列与组装; 同时HMI也可吸附于h-BN表面, 促进MWW在基底上的外延生长. H-BN与MWW的对称匹配性及界面静电作用共同提高了外延生长的选择性与连续性. 他们指出水热时间对相纯度与产率影响显著. 当合成时间控制在约7天时二维产物产率最高可达90%; 继续延长则可能出现其他晶相乃至完全相变, 凸显外延条件与时间窗口的严格约束.

综上, 一锅法二维分子筛的有效性来源于“结构导向-动力学调控-界面/堆叠调制”的多方协同. 通过有机模板剂、表面活性剂或外延基底的合理设计与组合, 可在结晶过程中对厚度、层间距与堆叠方式实现可预测调控. 与后合成剥层及柱撑等路径相比, 一锅法合成路线更为简洁、流程更可放大, 并且更容易在同一工艺链条内实现“形貌-孔结构-组成”的一体化优化, 从而为二维分子筛在催化、分离与能源动力等领域的规模应用提供更具工程可行性的材料制备基础.

3　二维分子筛在反应中的应用

3.1　传质效率与反应性能提升

二维分子筛的纳米片/片层结构通过显著缩短扩散特征长度、提高孔道可达性并优化晶面暴露取向, 能够有效缓解微孔扩散导致的内扩散限制, 从而提升反应物与产物在孔道体系中的传质效率, 最终体现为更高的表观反应速率或更强的抗失活能力(统称为更佳的反应性能). 以ZSM-22 (TON拓扑(一维平行独立的孔道体系))为例, Liu等[73]以苯为探针分子系统评估了TON纳米片的扩散行为. 与传统ZSM-22相比, FU-ZSM-22的片层厚度约13 nm, 使扩散长度L显著缩短, 从而提高了表征传质能力的D_{eff}/L^2 (D_{eff}/L^2表示特征晶内扩散速率, 由有效扩散系数(D_{eff})和特征扩散路径长度(L)决定). 同时, 该纳米片暴露晶面与TON十元环中孔通道方向具有更有利的几何关系, 有助于降低分子沿孔道迁移的阻力. 由此, 二维结构不仅增强了

反应物供给与产物脱出的传质效率，还可加速甲醇制烃(methanol-to-olefins，MTO)相关体系中苯等反应物及其焦炭前驱体的迁移与扩散，降低前驱体在活性位附近富集并沉积覆盖的概率, 从而延缓失活.

这种对于微孔孔道内扩散维度的调控思路同样适用于改善具有多种孔道体系分子筛的传质特征和反应表现. 以ZSM-5分子筛为例, 分子在直孔道和正弦孔道中的扩散具有显著的各向异性: 孔口位于[010]晶面的直孔道扩散速率明显快于孔口位于[101]或[100]晶面的正弦孔道，反应物在正弦孔道中保留时间的延长会诱发副反应以及积碳. Liu等[74]通过调控ZSM-5纳米片的*c*轴(直孔道方向)厚度，提升直孔道孔口在外表面的暴露比例，提升了反应物与产物整体的晶内扩散速率(D_{intra}/L^2). 在烯烃催化裂化(olefin catalytic cracking, OCC)反应中，尽管不同*c*轴厚度的ZSM-5分子筛的总积碳量相近，但随着*c*轴厚度减小、D_{intra}/L^2增大，更快的晶内扩散促进反应物与产物向外迁移，同时缩短轻烯烃及其中间体在微孔内停留时间，从而抑制其在孔内进一步转化为重质积碳前驱体，由此，孔外积碳比例提高而孔内积碳比例降低，微孔堵塞度下降，从而催化剂寿命得以延长.

除通过二维结构缩短扩散长度的设计外，也有研究通过构筑三维微-介-宏层级孔网络来系统验证传质-积碳/失活-单程周期之间的定量关联. 例如，Sun和Zhou等[75]采用限域自下而上的结晶策略制备出单晶材料OMMS-ZSM-5，其单晶内部由均一小晶球致密堆积并紧密互联，形成高度有序、全互联的尺寸可调节多级孔网络. 基于此结构开展的MTO反应展现出扩散速率与单程周期成正相关，而与失活和积碳速率成负相关的动力学特征. 具体来说，相对扩散速率由商业ZSM-5的0.0116提升至0.0805 $s^{1/2}$时，寿命由2.4增至31.0 h; 同时平均失活速率由25.0% h^{-1}降至2.91% h^{-1}, 平均积碳速率也由8.88降至1.01 mg g^{-1} h^{-1}，从而验证了传质效率提升不仅有助于提高活性，也能够显著缓解积碳并延缓失活的性质.

在二维结构所带来的传质优势基础上，二维分子筛还常表现出更高比例的外表面可及活性位点，从而进一步削弱位点不可及对表观动力学的约束. Zhang等[61]采用2,6-二叔丁基吡啶(DTBP)对自支撑MFI分子筛与常规微米级MFI的外表面酸位点进行定量表征. 结果显示，SPP约45%的酸位点分布于外表面，而常规MFI仅约2%, 表明二维/片层化显著提高了外表面酸位比例. 尽管内外酸位点的本征酸性与单点活性可近似视为相当[76]，但外表面酸位的富集能够显著改善扩散受限反应的表观性能. 在苄醇醚化反应中，DTBP选择性钝化外表面酸位后, 反应主要由内孔酸位驱动, 从而可更准确地区分传质与本征活性的贡献; 实验结果与有效因子η随Thiele模数φ的变化规律(图11)一致，进一步证明该体系中表观速率提升主要来源于扩散限制的缓解. 类似地，利用DTBP作为探针分子并结合红外表征发现，柱撑分子筛Ge-MCM-36的外表面Brønsted酸位点数量约为普通MCM-22的1.8倍[39]. 在苄醇与苯的Friedel-Crafts烷基化反应中，若将活性归一化至Brønsted酸位点数目，两者周转数接近, 这表明本征活性差异并非主导因素; 而Ge-MCM-36凭借更大的层间距与窄分布介孔提高了体积较大分子的扩散效率，从而获得更高的表观反应速率. 相较之下，CT-MCM-36由于柱撑结构与宏观堆叠无序度更高，扩散受限更为显著, 导致芳香分子反应的有效周转表现降低.

在传质结构优化与位点可达性提升之外，二维分子筛还可通过组成调控进一步实现酸性质的可设计化，从而在不改变二维形貌优势的前提下提升酸催化过程的本征驱动力. 尽管已有研究表明外表面与内孔酸位点在本征酸性与活性方面差异有限[61,76]，但通过

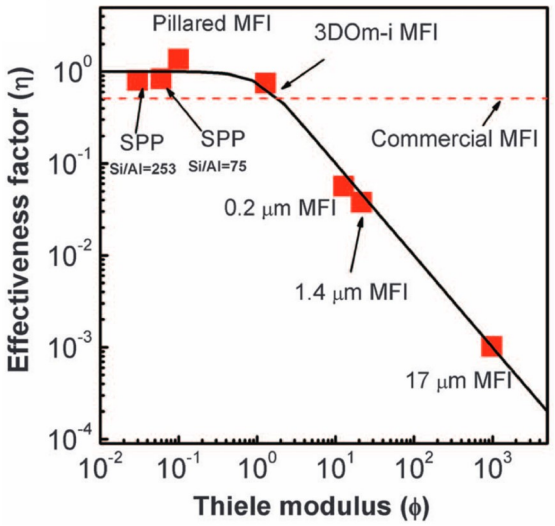


图 11 (网络版彩图) SPP分子筛与3Dom-i型以及商业化和常规MFI的扩散性能对比(粒径分别为0.2、1.4和17 mm)[61]

Figure 11 (Color online) Comparison of diffusion performance of SPP zeolite with pillared, 3Dom-i, and commercial and conventional (0.2, 1.4, and 17 mm) MFI [61].

调节硅铝比等组成参数仍可显著改变酸位点的数量与强度. 例如, 在液态储氢载体2-甲基环己基甲基哌啶(H12-MBP)的脱氢反应中, 降低MFI纳米片的硅铝比可提高总酸位点与强酸位点的数量[65]; 其中强酸位点更有利于含氮杂环的吸附与活化, 从而促进脱氢动力学. 进一步地, 在氨硼烷水解-硝基苯加氢还原的级联催化中, 自支撑MFI分子筛负载的Rh/SP-S-1催化剂较传统纳米分子筛负载的Rh/Nano S-1表现出更高的活性[15]. 其优势可归因于酸/表面化学与输运过程的协同: SP-S-1表面富集的亲水性硅羟基提高了水分子的吸附与活化能力, 同时更大的比表面积与开放的层级孔结构促进了水在颗粒内外的快速输运与有效利用, 从而显著加速了氨硼烷水解并提升了级联反应的总体效率.

综上, 二维分子筛对催化性能的增益可在机制上归纳为三条递进且相互耦合的路径: (1) 通过缩短扩散长度并优化晶面取向/层级孔结构降低内扩散阻力; (2) 通过提高外表面可及酸位比例增强位点可达性、降低扩散受限反应中的活性损失; (3) 通过硅铝比等组成调控实现酸强度与酸量的可设计化, 从而在保持二维传质优势的同时进一步提高反应本征驱动力与复杂反应体系(如级联反应)中的整体周转频率.

3.2 结构稳定性增强

除缓解内扩散限制、提升传质效率之外, 二维分子筛在结构稳定性与催化寿命方面亦表现出显著优势. 一方面, 二维结构显著增加外表面可利用面积与暴露缺陷位点, 有利于金属前驱体在负载过程中的均匀铺展与高度分散; 另一方面, 二维材料富集的表面硅羟基(包括羟基巢等缺陷结构)可提供稳定的锚定位点, 在高温或复杂反应气氛下增强金属-载体相互作用, 从而降低金属物种在表面迁移、重排与聚并的几率. 对于自支撑分子筛而言, 其片层垂直交错形成的三维网络进一步引入了对迁移路径的阻断, 可在结构层面抑制金属颗粒跨片层迁移与烧结, 因而更有利于在严苛条件下维持小粒径与高分散度[15,77,78]. 以自支撑MFI分子筛为例, Qi等[62]利用其表面硅羟基巢构建了锌羟基巢结构以稳定Pt物种. 所制备催化剂在550 °C且高空速条件下进行丙烷脱氢反应时, 表现出接近100%的活性维持[77]. 该结果表明, 片层交错网络带来的空间限域与扩散阻断效应, 与羟基巢提供的强锚定作用相叠加, 可显著延缓金属颗粒的团聚与烧结过程, 从而在高温、强反应气氛等工况下维持活性相结构稳定.

综上, 二维分子筛对催化性能的增益并非仅仅源于传质优化; 其片层化形貌与表面可锚定位点还可在高温长期运行条件下稳定金属活性组分、抑制烧结与失活, 进而显著延长催化剂寿命. 因此, 这类材料在石油化工与精细化工等强调高温稳定性与长周期运行的工业过程(尤其是脱氢等易烧结体系)中具有重要的应用潜力.

3.3 选择性和活性优化

在多相催化体系中, 除传质效率与结构稳定性外, 活性与产物选择性的协同调控同样决定着工艺性能与过程经济性. 二维分子筛由于具有更短的扩散特征长度、较高的外表面可达性以及多级孔道的协同传质能力, 往往能够改变反应物/中间体/产物在孔道中的停留时间与再吸附概率, 从而在抑制积碳、延缓失活的同时, 对产物分布产生可观影响. 然而, 值得注意的是, 二维化带来的更快的传质并不必然单向提升目标产物选择性, 其效应取决于反应网络对停留时间与二次转化的敏感性. 在以深度转化与二次反应为主要失活与副反应来源的体系中, 快速脱出通常有利; 而在某些需要足够表面停留时间以完成关键转化步骤的体系中, 过快脱附反而可能削弱目标产物的生成.

以MFI纳米片催化甲醇制丙烯反应为例, 增强的传质可加速积碳前驱体的迁移与脱附, 从而降低其在孔道与外表面富集并进一步缩合为焦炭的概率, 进而减缓失活[79]. 例如, 纳米片分子筛Z5-NS (*b*轴厚度48 nm)的积碳速率为1.65 $mg_{coke}\ g^{-1}_{cat}\ h^{-1}$), 仅为传统厚晶体Thick-Z5 (*b*轴厚度2.43 μm)的约三分之一, 体现出扩散长度缩短对积碳动力学的显著抑制作用. 然而, 在同一反应体系中, Z5-NS对丙烯的选择性却低于商用Z5-Com (*b*轴厚度91 nm), 这一现象被认为与传质过强导致的停留时间不足有关: 关键中间体在酸位点上的停留时间缩短, 可能在未充分经历生成丙烯所需的转化过程即被脱附, 进而降低目标产物比例[80]. 这说明二维化设计需要在抑制积碳与维持必要转化程度之间实现平衡: 可通过调整合成策略调控分子筛的织构特征(片层厚度、层级孔道与连通性、堆叠方式等)来精确设定分子停留时间, 从而实现稳定性与选择性的协同优化.

与上述情形不同，在以扩散限制和二次反应为主要矛盾的长链烷烃催化裂解中，二维分子筛往往能够同时提升轻质烯烃的选择性与产率[80]. 这主要源于: 扩散距离缩短与层级孔道增强了大分子输送的可及性, 同时促进生成的轻烯烃快速脱出, 减少其在孔道内的再吸附、氢转移与进一步裂解/芳构化等副反应. 相应地，二维MS-Z3对丙烯及轻质烯烃的选择性分别达到15.0%和32.4%，显著高于商业Micron-Z的5.7%和14.5%，体现出二维分子筛对产物分布的直接调控能力.

类似机制亦可推广至脱氢反应体系. 脱氢过程中的积碳通常与产物烯烃的再吸附及随后的深度脱氢/缩合有关；二维分子筛外表面活性位点与开放传质结构有利于反应物分子快速吸附与反应以及产物及时扩散与脱出，从而降低烯烃在活性位附近的停留时间与二次反应概率，并使焦炭前驱体在形成沉积前即被迁移带走, 进而延缓失活并提高稳定性[77]. 因此, 分子筛二维化不仅是抗积碳的结构手段，也为复杂反应网络中通过调整停留时间实现选择性优化提供了材料层次的方法.

综合以上几点，二维分子筛对催化性能的提升来源于其短扩散路径与层级孔结构普遍有利于抑制积碳与延长寿命, 但对选择性的影响具有反应依赖性, 需要与酸性强度/分布及孔道结构共同匹配优化加以权衡. 基于这一认识，二维分子筛已成为实现多相催化剂高活性、高选择性与长寿命协同提升的重要材料方向, 并具有进一步面向工业过程放大的研究与应用价值.

4 二维分子筛的表征方法

在当前多数关于二维分子筛的研究中，表征工作主要集中在以下几个方面: (1) 利用XRD分析晶体结构[81]; (2) 通过BET (Brunauer-Emmett-Teller)方法计算比表面积，并结合等温吸附曲线对孔结构进行定量与定性研究[28,82,83]; (3) 表征酸位点的种类与数量，如采用有机胺吸附-红外光谱联用技术[84~87]; (4) 借助电子显微镜(如透射电子显微镜(TEM)[67]和原子力显微镜[72]等)技术观察材料厚度及晶面/层间距; (5) 采用固体核磁共振(ssNMR)探测骨架与骨架外物种及其局域环境[88,89]; (6) 基于Fick第二定律，利用苯等探针分子研究分子筛的扩散与传质特性[73]. 尽管上述方法为二维分子筛的研究提供了重要信息，但仍存在一定局限. 例如，这些方法往往难以全面揭示二维分子筛内部复杂结构与动态演化规律，因此对二维分子筛的理解仍可能局限于其在特定反应中表现出的优势，而缺乏对“本质结构-性能”关系的深入认识.

在分子筛材料与催化领域中，仍有若干关键科学问题尚未解决. 例如, 分子筛中Si和Al等轻元素的空间分布仍难以实现精确分辨; 相应地, 补偿阳离子以及交换金属离子在骨架中的结合方式也难以被直接识别. 已有研究表明，孔道内的稀土离子[90,91]能够提升分子筛的水热稳定性，然而，常规谱学表征通常只能提供整体平均信号，难以揭示其真实的局域结构物理图像. 与此同时，传统电子显微技术在针对三维分子筛进行研究时，往往只能提供二维投影信息，空间分辨能力有限. 此外，由于水热密封条件下合成环境复杂，原位研究分子筛晶体的成核与生长过程依然极具挑战性.

近年来，具备时间分辨和空间分辨能力的先进技术不断涌现，为突破传统表征方法的局限带来了革命性进展. 这些新技术不仅为深入理解分子筛的结构与性能关系提供了更有力的工具. 结合二维分子筛独特的结构特性，还可以拓展我们在晶体生长机制解析、结构特征识别以及催化剂失活过程追踪等方面的研究可能性.

高能X射线总散射(high-energy X-ray total scattering，HEXTS)是一种依托同步辐射产生高能量X射线(波长<0.3 Å)开展的先进表征手段. 该技术能够覆盖更宽的散射向量范围，从而在实空间中实现更高的分辨率，并捕捉短程和中程原子对等结构细节，为复杂体系的微观解析提供可能. 原位HEXTS通过同时采集布拉格衍射峰与弥散散射信号，结合PDF (pair distribution function)分析, 可以在从局部原子键合到长程晶格有序的多尺度范围内，追踪分子筛合成过程中非晶态前驱体的动态演变和结晶过程.

如图12a所示，在探究X型分子筛的结晶过程时，在分子筛X的合成过程中，Zhou等[92]基于原位HEXTS-PDF的时间分辨分析揭示了结构演化的关键阶段. 在30 °C阶段，体系局部结构没有显著变化；在70 °C老化阶段，出现了有序四元环以及双六元环单元的形成信号，同时六元环的相对丰度下降；在90 °C水热阶段，双六元环单元逐渐减少，而sod笼和十二元环的特征信号与晶体衍射峰几乎同步出现，表明这两类

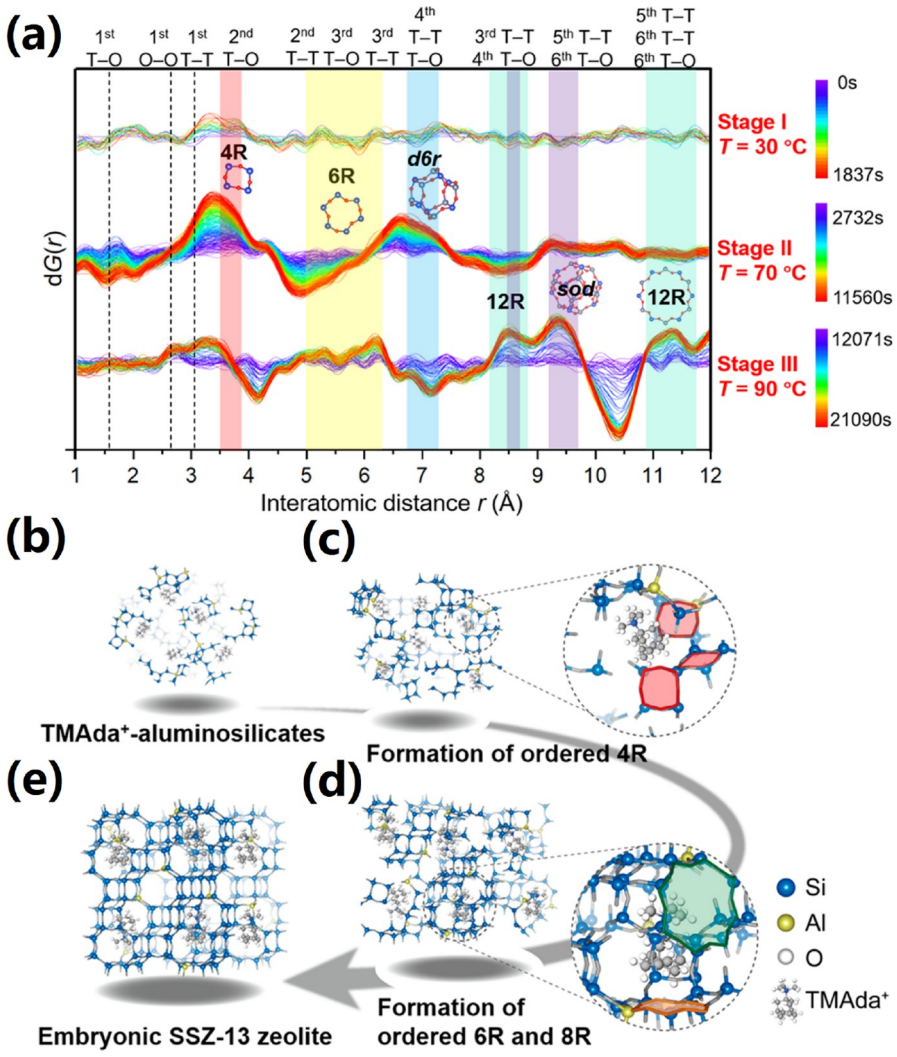


图 12　(网络版彩图)分子筛水热合成过程中, 体系组成与状态随时间的变化. (a) 反应物在三个加热阶段的时间分辨(原位)相对概率分布函数d$G(r)$[92] ; (b~e) TMAda$^+$介导下 SSZ-13分子筛的结晶过程[93]

Figure 12　(Color online) Changes in system composition and state over time during the hydrothermal synthesis of zeolites. (a) Time-resolved (*in situ*) relative probability distribution function d$G(r)$ of reactants during three heating stages [92]; (b–e) TMAda$^+$-mediated crystallization process of SSZ-13 zeolite [93]

大环结构是X型分子筛成核的核心结构单元, 并可能触发后续晶体生长.

利用此技术, 还可以研究分子筛结晶过程中模板剂辅助的成核过程[93]. 以SSZ-13的成核过程为例: 体系中首先生成含TMAda$^+$的铝硅酸盐前驱体(图12b), 随后在诱导期早期出现有序4元环(图12c); 在模板阳离子辅助下, 这些四元环进一步演化(图12d), 并最终形成胚晶态 SSZ-13晶核(图12e), 促进非晶物种的重排并推动晶体生长. 加深对分子筛结晶过程的了解, 可以促进分子筛合成从经验驱动向理论驱动转变. 同时, 在理论的基础上, 结合机器学习和大数据构建分子筛结晶和结构导向剂在化学空间的映射关系[94], 从而促使更经济环保的结构导向剂的开发.

除基于同步辐射装置的表征手段外, 先进的电子显微技术也在二维分子筛的精细结构解析中展现出独特优势. 传统的STEM表征技术通过逐点扫描样品, 并分别收集各点的透射电子和散射电子信号, 但成像质量常受样品厚度和电子剂量的限制. 在高电子剂量下,

聚焦的高能电子束会在分子筛表面产生局部高温，导致结构烧结或损伤. 而对于二维分子筛，由于厚度较薄，即便在较低电子剂量下也能够获得清晰图像. 此外，由于其自身的二维结构，当分子筛平面与电子束垂直时，获得的投影图像就更接近真实的物理图像，有助于直接分辨孔道中的金属物种的分布. 这为深入理解孔道内金属活性位的空间位置提供了可能[95,96].

在此基础上，四维扫描透射电子显微镜(4D STEM)借助像素化探测器在扫描过程中记录二维衍射图样，并通过衍射重构获得更高分辨率的原子级图像. 该方法不仅对电子剂量的要求更低，还无严格聚焦的限制，因此可显著降低对分子筛的束损伤. 例如，利用4D STEM已经在厚度接近实际工业应用的ZSM-5晶体中实现了亚埃分辨成像，揭示了孔道在纵深方向上的局部畸变特征. 更重要的是，该方法能够以高剂量效率直接识别并定位单个金属原子(如Pt、Pd、Co等)在分子筛孔道中的位置，为深入理解金属-载体相互作用和单原子催化机理提供了关键工具[97]；同时，结合模拟与实验，还能建立电子剂量与深度分辨率之间的关系，从而在适当剂量下同时获得原子分布和三维位置信息.

类似地，在最优亮场扫描透射电子显微镜(optimum bright-field STEM, OBF STEM)中，探测器会采集整个透射电子信号(覆盖多个角度范围)，并通过算法加权重建，实现对比度最大化和噪声最小化[98]. 这使得OBF STEM能够在低剂量下对分子筛骨架中包括氧原子在内的所有原子实现直接成像，尤其能够分辨Si–O四面体局部构型，从而在探究骨架精细结构与局域无序方面展现出独特优势. 同时，如图13所示，借助这项技术还可以直接分辨位于LTA分子筛α笼中Na^+的分布情况，展示了在分子筛骨架中可视化低占据率骨架外阳离子物种的能力[99].

此外，低温透射电子显微镜(cryo-TEM)也为减小束流损伤提供了新思路. 通过在低温下观察样品，可以有效抑制热运动，延长曝光时间并获得高质量影像. 例如，为减少电子束对二维分子筛的损伤，Zhou等[67]利用cryo-TEM对样品厚度进行了测量与统计，在低剂量下实现了低损伤、长曝光. 同时，低温能够显著减缓反应与演变过程的速率，有助于时间分辨地捕捉瞬态结构，从而揭示分子筛在动态环境下的演化机制[100].

除了利用成像手段直接揭示分子筛的空间结构特征外，高分辨率的原位X射线光谱技术也为探究其晶体结构的动态演化提供了有力工具. 例如，同步辐射粉末衍射(SXPD)对甲醇分子吸附构型的解析表明，甲醇在靠近Ta(V)位点的区域与框架发生强烈相互作用[101]. 进一步的EXAFS拟合结果显示，Ta–O键长与MFI框架中T5和T21位点的局域结构特征高度一致；结合密度泛函理论(DFT)计算所得的最低能量构型与键长数据，这些结果共同证实Ta主要占据MFI骨架的T5和T21位点. 同时，这项研究也展现了实验谱学与理论计算结合在指认金属位点分布和揭示吸附-活化机理中的独特优势，为深入理解分子筛催化剂的构效关系提供了重要范例.

另一方面，时间分辨分子光谱学的发展，使研究者能够在飞秒至纳秒的时间尺度上直接观测化学反应与分子动力学过程，从而揭示传统手段无法捕捉的瞬态中间体和关键反应路径[102]. 在拉曼光谱研究中，分子筛孔道内的客体分子或反应中间体通常仅产生较弱的拉曼散射信号，而这些信号往往会被样品固有或外源引入的荧光背景所掩盖. 基于脉冲激发与时间门控检测的时间门控拉曼光谱技术，通过利用其较拉曼散射更慢的时间动态特性来抑制背景荧光[103]. 其中，Kerr门控Raman光谱(KG-RS)利用Raman散射与荧光过程在时间尺度上的差异，通过超快激光脉冲诱导Kerr介质产生瞬态双折射，仅允许与激光脉冲同步的Raman信号通过. 这一表征手段能够显著降低荧光背景干扰，使得复杂有机物种的拉曼检测更加清晰，特别适合用于多烃物种参与的反应体系[104]. 例如，在MTO反应研究中，KG-RS被用于追踪分子筛孔道内烃类物种的动态演化[105]. 结果表明，在低温下即可观测到甲醇和二甲醚的消耗与轻质烯烃的生成；随着温度升高，逐步形成甲基苯鎓离子、二烯阳离子和多烯物种，并最终演化为多环芳烃(PAHs)，这些大分子物种的累积直接导致催化剂失活. 进一步的对比研究揭示，CHA型分子筛更易在孔道中滞留并促进多烯的环化，而MFI型分子筛由于拓扑限制则在一定程度上抑制了PAHs的生成，从而表现出更长的催化寿命.

类似地，借助时间分辨的荧光衰减光谱(TR-PL)，Zhu等[106]探究了超薄SAPO-5分子筛纳米片相较于三维分子筛光催化活性提升的原因. TR-PL结果显示，SAPO-5纳米片的激发态寿命(约4.8 ns)显著长于棒状SAPO-5 (约3.6 ns)，说明纳米片能更有效地延长光生

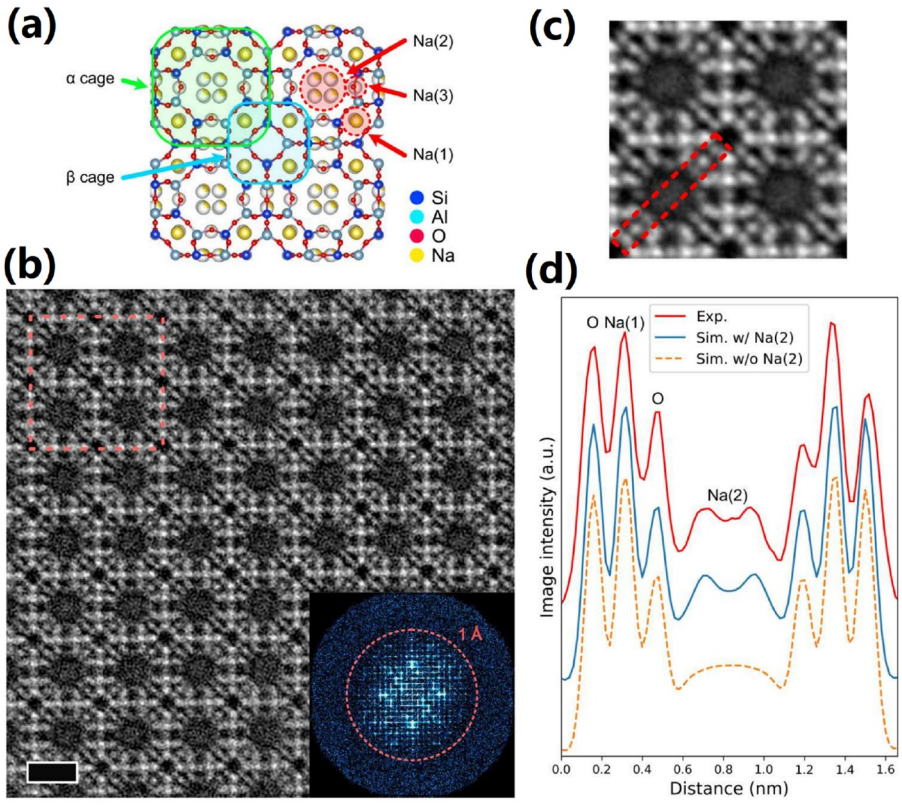


图 13　(网络版彩图) Na-LTA分子筛的OBF STEM成像[99]. (a) Na-LTA分子筛[001]方向结构模型; (b) 样品的OBF STEM图像及快速傅里叶变换(FFT)图(橙色虚线圈标示了1 Å的信息传递范围, 比例尺=1 nm); (c) 图(b)中橙色虚线部分的图像; (d) Na-LTA分子筛样品实验OBF图像与模拟图像的强度分布对比. 强度分布研究范围为图(c)中的矩形虚线, 强度以a.u.表示

Figure 13　(Color online) OBF STEM imaging of Na-LTA zeolite [99]. (a) Structural model of Na-LTA zeolite along the [001] direction; (b) OBF STEM image of the sample with corresponding fast Fourier transform (FFT) pattern (the orange dashed circle indicates the information transfer range of 1 Å, scale bar=1 nm); (c) magnified view of the orange dashed box region in (b); (d) comparison of intensity profiles between the experimental OBF image and the simulated image of the Na-LTA zeolite sample. The intensity profiles were obtained from the rectangular dashed box region in (c), with intensity given in arbitrary units (a.u.).

载流子的寿命, 从而减少复合几率. 更长的寿命有利于电子更快地转移至吸附的CO_2, 提高了光催化还原效率.

总体而言, 4D STEM、OBF-STEM、cryo-TEM以及时间分辨光谱学等新兴技术, 正在逐步突破传统手段在空间分辨率、时间分辨率和结构解析方面的局限. 它们不仅拓展了对二维分子筛构效关系的理解维度, 也为催化剂设计、反应机理揭示及寿命优化提供了更加全面而精准的研究工具.

5　总结与展望

二维分子筛通过缩短扩散路径、提高外表面可及性、增强金属物种的限域与锚定能力, 并实现酸性与选择性协同调控, 展现出相较传统三维分子筛更具体系性的结构优势. 现有研究已构建起从自上而下路线(溶胀/剥层、插层/柱撑、ADOR等)到自下而上路线(一锅法、自支撑结构、外延生长等)的较为完备的方法学框架, 并在多类典型反应中证实二维结构在传质强化、稳定性提升乃至寿命延长方面的积极作用. 与此同时, 4D STEM、cryo-TEM及时间分辨谱学等先进表征手段正在有效推动对分子筛成核以及局域结构演化与特征的认知, 为建立更具可靠性的合成以及构效关系的关联提供强有力的支撑.

立足当下, 尽管二维分子筛领域研究发展迅速, 但如表2中的对比分析, 由实验室合成迈向工程化应用仍面临若干共性瓶颈, 其根源集中体现在合成-构效关系链条中关键结构变量的可控性、可复现性与可检验性

表 2 二维分子筛合成策略的综合分析对照

Table 2 Comprehensive analysis and comparison of synthetic strategies for 2D zeolites

合成策略	核心优势	主要局限	成本水平	可控性	工业化潜力
溶胀-剥层/脱层	可获得超薄片层和高外表面积, 适合基础机理与表面研究	强碱和表面活性剂带来环保与骨架稳定性问题, 多步操作	中-高	中(对组成和工艺窗口敏感)	中-低
ADOR策略	结构可编程性强, 可获得新型骨架结构	依赖特定母体和连接单元, 工艺步骤较多	中-高	高	中
插层法	便于引入功能客体, 适合双功能和复合材料设计	体系复杂, 客体稳定性和流失风险需评估	中-高	中-高	中
柱撑法	形成稳定分级孔结构, 兼顾择形与传质性能	多步后处理、能耗和物耗较高	中-高	高	中
自支撑结构	一步合成, 流程集成度高, 无需复杂后处理	对模板剂和结晶动力学敏感, 放大窗口需优化	中	中-高	中-高
一锅法	路线简洁, 形貌和孔结构可在同一体系中调控	模板剂成本和批次稳定性仍是挑战	中	中-高	高-中
外延生长	取向和厚度高度可控, 二维产物比例高	依赖外延基底, 成本高, 规模化受限	高	高	低-中

不足.

(1) 规模化合成与成本及绿色性约束仍然突出. 多种路线依赖高成本有机结构导向剂或表面活性剂, 并伴随多步后处理; 溶剂与碱处理带来的物耗、能耗与废液治理压力显著. 放大过程中更易出现批次波动与结构偏差, 从而限制经济性与一致性.

(2) 结构稳定性或可再生性是必须直面的挑战. 二维化往往伴随更高缺陷密度、更强表面重构倾向及层间再堆叠风险. 在蒸汽/水热、再生与酸碱等苛刻工况下, 分子筛片层厚度、层间距、支柱以及骨架杂原子位点的保持与迁移将显著影响长周期稳定性与寿命.

(3) 构效关系的构建仍显不足. 二维材料的性能提升通常由诸多因素耦合实现, 包括晶体厚度与晶面取向、分级孔的结构、外表面酸位比例、缺陷、金属-载体相互作用等. 若缺乏可在制备时调节的参数以及可在表征时检验的指标, 性能增益的原因将难以实现严格的归属, 进而限制理性设计与工程放大.

面向未来, 二维分子筛的研究突破可围绕结构可控性、活性位点精准构筑与工业化可行性三项关键挑战展开, 并以合成和构效关系的闭环为牵引, 推动材料创新与工艺实现的协同贯通.

(1) 结构可控性. 未来的研究中, 需要建立面向工程放大的结构控制参数体系, 综合考虑二维片层厚度及层间距与支柱或桥联单元的构型、堆叠方式与取向、分级孔拓扑特征以及缺陷类型和密度等. 也应当优先发展可放大的低成本或可回收模板剂体系、晶种或外延诱导策略与连续化水热或流动合成路径, 降低对强碱与有机溶剂的依赖, 并通过一系列表征与一致性评价检验批次的重复性.

(2) 活性位点精准构筑. 将活性位点的空间分布与局域配位环境纳入可设计和可控维度, 如外表面与孔内酸位的比例及强度、层间空间对活性物种的限域稳定以及酸-金属双功能位点的邻近环境与构型. 未来的研究应结合可控前驱体化学与原位或操作表征, 建立位点结构参数-反应网络-失活路径的定性乃至定量对应关系, 从而实现可预测的结构导向催化设计.

(3) 工业化可行性. 工业应用关注的不仅是本征活性, 还包括催化剂成型后的有效传质、机械强度、热与水热稳定性、再生耐久性与成本边界. 二维分子筛需要系统应对与解决成型与黏结后二维优势能否保留、挤出或造粒过程是否导致孔结构损失、长周期运行与再生循环中结构是否可稳定维持等关键问题. 建议在代表性过程(大分子转化、脱氢、烷基化、含氧或含氮精细化工、能源转化等)中采用更贴近工况的反应评价标准, 并将材料设计前移至可制造、可成型、可再生的全过程约束下进行协同优化.

总体而言, 二维分子筛下一阶段的核心任务应由证明二维结构带来性能增益, 转向以可规模化合成获得可验证、可复现、可成型且可长期服役的结构优

势. 通过先进表征、理论建模与数据驱动设计的耦合, 进一步强化对合成-构效关系的归纳与预测能力, 方能实质性推进其在绿色催化、精细化工与能源转化等方向的工程化落地.

参考文献

1 Willhammar T, Sun J, Wan W, Oleynikov P, Zhang D, Zou X, Moliner M, Gonzalez J, Martínez C, Rey F, Corma A. *Nat Chem*, 2012, 4: 188–194
2 Zhang W, Zhou Y, Shamzhy M, Molitorisová S, Opanasenko M, Giroir-Fendler A. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13: 15143–15158
3 Csicsery SM. *Zeolites*, 1984, 4: 202–213
4 Güleç F, Niftaliyeva A, Karaduman A. *Res Chem Intermed*, 2018, 44: 7205–7218
5 Dallenes J, Wuyts J, Van Velthoven N, Krajnc A, Mali G, Usoltsev OA, Bugaev AL, De Vos D. *Nat Catal*, 2023, 6: 495–505
6 Chen N, Garwood W. *J Catal*, 1978, 52: 453–458
7 Vercammen J, Bocus M, Neale S, Bugaev A, Tomkins P, Hajek J, Van Minnebruggen S, Soldatov A, Krajnc A, Mali G, Van Speybroeck V, E. De Vos D. *Nat Catal*, 2020, 3: 1002–1009
8 Parmar D, Cha SH, Salavati-fard T, Agarwal A, Chiang H, Washburn SM, Palmer JC, Grabow LC, Rimer JD. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 7861–7870
9 Bregante DT, Chan MC, Tan JZ, Ayla EZ, Nicholas CP, Shukla D, Flaherty DW. *Nat Catal*, 2021, 4: 797–808
10 Liu Y, Zhou X, Pang X, Jin Y, Meng X, Zheng X, Gao X, Xiao F. *ChemCatChem*, 2013, 5: 1517–1523
11 Wang C, Zhang L, Huang X, Zhu Y, Li G, Gu Q, Chen J, Ma L, Li X, He Q, Xu J, Sun Q, Song C, Peng M, Sun J, Ma D. *Nat Commun*, 2019, 10: 4348
12 Liu L, Corma A. *Nat Rev Mater*, 2020, 6: 244–263
13 Paolucci C, Khurana I, Parekh AA, Li S, Shih AJ, Li H, Di Iorio JR, Albarracin-Caballero JD, Yezerets A, Miller JT, Delgass WN, Ribeiro FH, Schneider WF, Gounder R. *Science*, 2017, 357: 898–903
14 Yuan Y, Huang E, Hwang S, Liu P, Chen JG. *Nat Commun*, 2024, 15: 6529
15 Wang N, Sun Q, Zhang T, Mayoral A, Li L, Zhou X, Xu J, Zhang P, Yu J. *J Am Chem Soc*, 2021, 143: 6905–6914
16 Zhang J, Ren L, Zhang A, Guo X, Song C. *Mater Chem Front*, 2024, 8: 595–602
17 Chen JQ, Li YZ, Hao QQ, Chen H, Liu ZT, Dai C, Zhang J, Ma X, Liu ZW. *Natl Sci Rev*, 2021, 8: nwaa236
18 Peng P, Gao XH, Yan ZF, Mintova S. *Natl Sci Rev*, 2020, 7: 1726–1742
19 Zhang C, Lin F, Kong L, Ye Z, Pan D, Li H, Li H, Liu P, Zhang Y, Zhang H, Tang Y. *Inorg Chem Front*, 2022, 9: 4030–4040
20 Linares M, Vargas C, García A, Ochoa-Hernández C, Čejka J, García-Muñoz RA, Serrano DP. *Catal Sci Technol*, 2017, 7: 181–190
21 Nicolosi V, Chhowalla M, Kanatzidis MG, Strano MS, Coleman JN. *Science*, 2013, 340: 1226419
22 Díaz U, Corma A. *Dalton Trans*, 2014, 43: 10292
23 Roth WJ, Nachtigall P, Morris RE, Čejka J. *Chem Rev*, 2014, 114: 4807–4837
24 Opanasenko M, Parker Jr. WO, Shamzhy M, Montanari E, Bellettato M, Mazur M, Millini R, Čejka J. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 2511–2519
25 Roth WJ, Čejka J, Millini R, Montanari E, Gil B, Kubu M. *Chem Mater*, 2015, 27: 4620–4629
26 The Clay Minerals Society. Glossary of clay science. 2020, https://www.clays.org/clay_glossary/
27 Roth WJ, Kresge CT, Vartuli JC, Leonowicz ME, Fung AS, McCullen SB. MCM-36: the first pillared molecular sieve with zeoliteproperties. In: *Studies in Surface Science and Catalysis*: *Volume 94*. Amsterdam: Elsevier, 1995. 301–308
28 Corma A, Fornes V, Pergher SB, Maesen TLM, Buglass JG. *Nature*, 1998, 396: 353–356
29 Corma A, Diaz U, Domine ME, Fornés V. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 2804–2809
30 Roth WJ, Sasaki T, Wolski K, Song Y, Tang DM, Ebina Y, Ma R, Grzybek J, Kałahurska K, Gil B, Mazur M, Zapotoczny S, Cejka J. *Sci Adv*, 2020, 6: eaay8163
31 Roth WJ, Opanasenko M, Mazur M, Gil B, Čejka J, Sasaki T. *Adv Mater*, 2024, 36: 2307341
32 Ayala V, Corma A, Iglesias M, Rincón JA, Sánchez F. *J Catal*, 2004, 224: 170–177
33 Frontera P, Testa F, Aiello R, Nagy JB. The behaviour of the framework aluminium during ITQ-2 formation from MCM-22(P). In: *Studies in*

Surface Science and Catalysis: *Volume 158*. Amsterdam: Elsevier, 2005. 271–278
34 Varoon Agrawal K, Zhang X, Elyassi B, Brewer DD, Gettel M, Kumar S, Lee JA, Maheshwari S, Mittal A, Sung CY, Cococcioni M, Francis LF, McCormick AV, Mkhoyan KA, Tsapatsis M. *Science*, 2011, 334: 72–75
35 Sabnis S, Tanna VA, Gulbinski J, Zhu J, Nonnenmann SS, Sheng G, Lai Z, Winter HH, Fan W. *Microporous Mesoporous Mater*, 2021, 315: 110883
36 Frontera P, Testa F, Aiello R, Candamano S, Nagy JB. *Microporous Mesoporous Mater*, 2007, 106: 107–114
37 Maheshwari S, Martínez C, Teresa Portilla M, Llopis FJ, Corma A, Tsapatsis M. *J Catal*, 2010, 272: 298–308
38 Ogino I, Eilertsen EA, Hwang SJ, Rea T, Xie D, Ouyang X, Zones SI, Katz A. *Chem Mater*, 2013, 25: 1502–1509
39 Yuan MT, Zhao DY, Hao QQ, Luo QX, Zhang J, Chen H, Sun M, Xu L, Ma X. *Ind Eng Chem Res*, 2020, 59: 16312–16320
40 Marler B, Wang Y, Song J, Gies H. *Dalton Trans*, 2014, 43: 10396–10416
41 Roth WJ, Gil B, Makowski W, Sławek A, Grzybek J, Kubu M, Čejka J. *Chem Mater*, 2016, 28: 3616–3619
42 Roth WJ, Nachtigall P, Morris RE, Wheatley PS, Seymour VR, Ashbrook SE, Chlubná P, Grajciar L, Položij M, Zukal A, Shvets O, Čejka J. *Nat Chem*, 2013, 5: 628–633
43 Mazur M, Wheatley PS, Navarro M, Roth WJ, Položij M, Mayoral A, Eliášová P, Nachtigall P, Čejka J, Morris RE. *Nat Chem*, 2016, 8: 58–62
44 Marler B, Camblor MA, Gies H. *Microporous Mesoporous Mater*, 2006, 90: 87–101
45 Přech J, Pizarro P, Serrano DP, Čejka J. *Chem Soc Rev*, 2018, 47: 8263–8306
46 Shvets OV, Nachtigall P, Roth WJ, Čejka J. *Microporous Mesoporous Mater*, 2013, 182: 229–238
47 Shvets OV, Kasian N, Zukal A, Pinkas J, Čejka J. *Chem Mater*, 2010, 22: 3482–3495
48 Liu L, Díaz U, Arenal R, Agostini G, Concepción P, Corma A. *Nat Mater*, 2017, 16: 132–138
49 Clearfield A. Intercalation chemistry of selected layered oxides and phosphates. In: Müller-Warmuth W, Schöllhorn R, Eds. *Progress in Intercalation Research*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1994. 223–271
50 Bissessur R, Kanatzidis MG, Schindler JL, Kannewurf CR. *J Chem Soc Chem Commun*, 1993, 1582
51 Schöllhorn R. *Chem Mater*, 1996, 8: 1747–1757
52 Corma A, Díaz U, García T, Sastre G, Velty A. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 15011–15021
53 Liu B, Wattanaprayoon C, Oh SC, Emdadi L, Liu D. *Chem Mater*, 2015, 27: 1479–1487
54 Bellettato M, Bonoldi L, Cruciani G, Flego C, Guidetti S, Millini R, Montanari E, Parker Jr. WO, Zanardi S. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 7458–7467
55 Gálvez P, Bernardo-Maestro B, Vos E, Díaz I, López-Arbeloa F, Pérez-Pariente J, Gómez-Hortigüela L. *J Phys Chem C*, 2017, 121: 24114–24127
56 Schenkel R, Barth J-O, Kornatowski J, Lercher JA. Chemical and structural aspects of the transformation of the MCM-22 precursor into ITQ-2. In: *Studies in Surface Science and Catalysis*: *Volume 142*. Amsterdam: Elsevier, 2002. 69–76
57 He YJ, Nivarthy GS, Eder F, Seshan K, Lercher JA. *Microporous Mesoporous Mater*, 1998, 25: 207–224
58 Choi M, Na K, Kim J, Sakamoto Y, Terasaki O, Ryoo R. *Nature*, 2009, 461: 246–249
59 Na K, Choi M, Park W, Sakamoto Y, Terasaki O, Ryoo R. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 4169–4177
60 Chlubná P, Roth WJ, Greer HF, Zhou W, Shvets O, Zukal A, Čejka J, Morris RE. *Chem Mater*, 2013, 25: 542–547
61 Zhang X, Liu D, Xu D, Asahina S, Cychosz KA, Agrawal KV, Al Wahedi Y, Bhan A, Al Hashimi S, Terasaki O, Thommes M, Tsapatsis M. *Science*, 2012, 336: 1684–1687
62 Chaikittisilp W, Suzuki Y, Mukti RR, Suzuki T, Sugita K, Itabashi K, Shimojima A, Okubo T. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 3355–3359
63 Xu D, Ma Y, Jing Z, Han L, Singh B, Feng J, Shen X, Cao F, Oleynikov P, Sun H, Terasaki O, Che S. *Nat Commun*, 2014, 5: 4262
64 Jain R, Chawla A, Linares N, García Martínez J, Rimer JD. *Adv Mater*, 2021, 33: 2100897
65 Lim S, Song Y, Jeong K, Park JH, Na K. *ACS Sustain Chem Eng*, 2022, 10: 3584–3594
66 Wang H, Li K, Lopez-Haro M, Marini C, He Z, Gao M, Zhang L, Liu L. *J Am Chem Soc*, 2025, 147: 21789–21802
67 Zhou Y, Mu Y, Hsieh MF, Kabius B, Pacheco C, Bator C, Rioux RM, Rimer JD. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 8211–8222
68 Wang Z, Cichocka MO, Luo Y, Zhang B, Sun H, Tang Y, Yang W. *Chin J Catal*, 2020, 41: 1062–1066
69 Cao S, Shang Y, Liu Y, Wang J, Sun Y, Gong Y, Mo G, Li Z, Liu P. *Microporous Mesoporous Mater*, 2021, 315: 110910
70 Peng M, Wang ZQ, Huang J, Shen M, Jiang J, Xu H, Ma Y, Hu B, Gong XQ, Wu HH, Wu P. *Chem Mater*, 2021, 33: 6934–6941

71 Zhang J, Ren L, Zhou A, Li W, Shang S, Liu Y, Jia Z, Liu W, Zhang A, Guo X, Song C. *Chem Mater*, 2022, 34: 3217–3226
72 Li H, Zhang C, Lin Q, Lin F, Xiao T, Yan K, Shen B, Zhang H, Tang Y, Sun Z. *J Am Chem Soc*, 2024, 146: 8520–8527
73 Liu C, Liang J, Ma D, Li X, Li L, Wang Y, Zhang T, Fu W, Wang Z, Yang W. *Ind Eng Chem Res*, 2023, 62: 10080–10089
74 Liu X, Shi J, Yang G, Zhou J, Wang C, Teng J, Wang Y, Xie Z. *Commun Chem*, 2021, 4: 107
75 Sun MH, Zhou J, Hu ZY, Chen LH, Li LY, Wang YD, Xie ZK, Turner S, Van Tendeloo G, Hasan T, Su BL. *Matter*, 2020, 3: 1226–1245
76 Balcom H, Hoffman AJ, Locht H, Hibbitts D. *ACS Catal*, 2023, 13: 4470–4487
77 Qi L, Zhang Y, Babucci M, Chen C, Lu P, Li J, Dun C, Hoffman AS, Urban JJ, Tsapatsis M, Bare SR, Han Y, Gates BC, Bell AT. *ACS Catal*, 2022, 12: 11177–11189
78 Pan Y, Bhowmick A, Wu W, Zhang Y, Diao Y, Zheng A, Zhang C, Xie R, Liu Z, Meng J, Liu D. *ACS Catal*, 2021, 11: 9970–9985
79 Sang J, Wang Y, Zhang X, Su X, Li Y. *ACS Appl Nano Mater*, 2024, 7: 23777–23786
80 Dong X, Shaikh S, Vittenet JR, Wang J, Liu Z, Bhatte KD, Ali O, Xu W, Osorio I, Saih Y, Basset JM, Ali SA, Han Y. *ACS Sustain Chem Eng*, 2018, 6: 15832–15840
81 Roth WJ, Vartuli JC, Kresge CT. Characterization of mesoporous molecular sieves: differences between M41S and pillared layered zeolites. In: *Studies in Surface Science and Catalysis*: *Volume 129*. Amsterdam: Elsevier, 2000. 501–508
82 Kresge CT, Leonowicz ME, Roth WJ, Vartuli JC, Beck JS. *Nature*, 1992, 359: 710–712
83 Zhang Q, Li J, Li L, Yu J. *Sci China Chem*, 2025, 68: 1703–1716
84 Onida B. *J Catal*, 2003, 214: 191–199
85 Barzetti T, Selli E, Moscotti D, Forni L. *Faraday Trans*, 1996, 92: 1401–1407
86 Palčić A, Valtchev V. *Appl Catal A-Gen*, 2020, 606: 117795
87 Katada N, Nouno K, Lee JK, Shin J, Hong SB, Niwa M. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 22505–22513
88 Mezari B, Magusin PCMM, Almutairi SMT, Pidko EA, Hensen EJM. *J Phys Chem C*, 2021, 125: 9050–9059
89 Liu F, Yi X, Liu T, Chen W, Yang J, Xiao Y, Qin Y, Song L, Zheng A. *Sci Adv*, 2025, 11: eads4018
90 Zhang L, Qin Y, Zhang X, Gao X, Song L. *Ind Eng Chem Res*, 2019, 58: 14016–14025
91 Lin Q, Xu S, Zhao H, Liu S, Xu H, Dan Y, Chen Y. *ACS Catal*, 2022, 12: 14026–14039
92 Zhou Z, Hu P, Yamada H, Tseng JC, Ohara K, Yonezawa Y, Okubo T, Wakihara T. *J Am Chem Soc*, 2025, 147: 24360–24369
93 Minami A, Hu P, Sada Y, Yamada H, Ohara K, Yonezawa Y, Sasaki Y, Yanaba Y, Takemoto M, Yoshida Y, Okubo T, Wakihara T. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 23313–23320
94 Xie M, Schwalbe-Koda D, Semanate-Esquivel YM, Bello-Jurado E, Hoffman A, Santiago-Reyes O, Paris C, Moliner M, Gómez-Bombarelli R. *Nat Comput Sci*, 2025, 5: 661–674
95 Liu L, Lopez-Haro M, Lopes CW, Li C, Concepcion P, Simonelli L, Calvino JJ, Corma A. *Nat Mater*, 2019, 18: 866–873
96 Liu L, Lopez-Haro M, Lopes CW, Rojas-Buzo S, Concepcion P, Manzorro R, Simonelli L, Sattler A, Serna P, Calvino JJ, Corma A. *Nat Catal*, 2020, 3: 628–638
97 Sha H, Cui J, Li J, Zhang Y, Yang W, Li Y, Yu R. *Sci Adv*, 2023, 9: eadf1151
98 Ooe K, Seki T, Ikuhara Y, Shibata N. *Ultramicroscopy*, 2021, 220: 113133
99 Ooe K, Seki T, Yoshida K, Kohno Y, Ikuhara Y, Shibata N. *Sci Adv*, 2023, 9: eadf6865
100 Patterson JP, Xu Y, Moradi MA, Sommerdijk NAJM, Friedrich H. *Acc Chem Res*, 2017, 50: 1495–1501
101 Lin L, Fan M, Sheveleva AM, Han X, Tang Z, Carter JH, da Silva I, Parlett CMA, Tuna F, McInnes EJL, Sastre G, Rudić S, Cavaye H, Parker SF, Cheng Y, Daemen LL, Ramirez-Cuesta AJ, Attfield MP, Liu Y, Tang CC, Han B, Yang S. *Nat Commun*, 2021, 12: 822
102 Kumar V, Schlücker S, Hasselbrink E. Ultrafast time-resolved molecular spectroscopy. In: Gupta VP, Ed. *Molecular and Laser Spectroscopy: Advances and Applications: Volume 2*. Amsterdam: Elsevier, 2020. 563–594
103 Vogel R, Prins PT, Rabouw FT, Weckhuysen BM. *Catal Sci Technol*, 2023, 13: 6366–6376
104 Campbell E, Sazanovich IV, Towrie M, Watson MJ, Lezcano-Gonzalez I, Beale AM. *J Phys Chem Lett*, 2024, 15: 6826–6834
105 Lezcano-Gonzalez I, Campbell E, Hoffman AEJ, Bocus M, Sazanovich IV, Towrie M, Agote-Aran M, Gibson EK, Greenaway A, De Wispelaere K, Van Speybroeck V, Beale AM. *Nat Mater*, 2020, 19: 1081–1087
106 Zhu S, Liang S, Wang Y, Zhang X, Li F, Lin H, Zhang Z, Wang X. *Appl Catal B-Environ*, 2016, 187: 11–18

Synthesis and catalytic applications of two-dimensional zeolites

Xuqing Qian, Gaoqian Yuan, Lichen Liu*

Engineering Research Center of Advanced Rare Earth Materials (Ministry of Education), Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China
**Corresponding author (email: lichenliu@mail.tsinghua.edu.cn)*

Abstract: Two-dimensional (2D) zeolites, enabled by their distinctive layered architectures, exhibit pronounced advantages in mass transport/diffusion and structural tunability, and have become a frontier in zeolite research. Centering on the main thread of synthesis strategies-catalytic applications-structural characterization, this review systematically summarizes the key mechanisms, structural tuning dimensions, and respective merits and limitations of both top-down strategies (swelling, delamination/exfoliation, intercalation/pillaring, and assembly-disassembly-organization-reassembly (ADOR)) and bottom-up strategies (one-pot synthesis, self-pillared architectures, and epitaxial growth). Representative reaction case studies are further used to elucidate structure–activity relationships of 2D zeolites in terms of enhanced mass transport, improved accessibility of active sites, stabilization of metal species, and extended catalytic lifetime. Meanwhile, we discuss how advanced characterization techniques, such as high-energy X-ray total scattering (HEXTS), four-dimensional scanning transmission electron microscopy (4D STEM), cryogenic transmission electron microscopy (cryo-TEM), and time-resolved spectroscopies, help reveal nucleation/growth processes and local structural evolution. Finally, key bottlenecks, including scalable, environmentally friendly, low-cost preparation and structural regenerability, are analyzed, and future directions are proposed for reproducible and scalable design and manufacturing routes for industrial implementation of 2D zeolites.

Keywords: 2D zeolites, synthetic strategies, reaction applications, advanced characterization, industrial outlook

doi: 10.1360/SSC-2025-0264