

# 多级孔沸石的孔结构调控合成及其催化应用研究进展

陈航榕, 周晓霞, 施剑林

(中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

**摘要:** 沸石由于特殊的离子交换性, 丰富的酸性位以及较高的水热稳定性, 被广泛地应用于工业催化和分离吸附等领域。但是由于其较小的微孔尺寸( $< 1.5\text{ nm}$ ), 在一些大分子参与的催化反应中受到极大的限制。多级孔沸石在保留传统沸石晶化骨架、酸性位以及高水热稳定性的同时引入了多级孔结构, 可极大改善分子的扩散和传质, 减少积碳, 延长催化剂的使用寿命, 使其在催化领域获得更为广泛的应用。本文系统综述了多级孔沸石在孔结构调控方面的研究进展, 着重介绍了无序介孔/大孔结构的多级孔沸石、有序介孔结构的多级孔沸石、取向排列的双介孔结构多级孔沸石、空心结构的多级孔沸石、集大孔-介孔-微孔为一体的多级孔沸石等的合成策略与机理以及结构表征。概述了多级孔沸石在催化领域中的应用进展; 通过与传统沸石和无定型介孔材料的对比, 这种新型的多级孔沸石展现出独特的优势。最后, 对未来多级孔沸石的发展与应用潜力进行了展望。

**关键词:** 多级孔; 沸石; 结构调控; 大孔/介孔/微孔; 催化应用; 综述

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## Research Progress on Hierarchically Porous Zeolites: Structural Control, Synthesis and Catalytic Applications

CHEN Hang-Rong, ZHOU Xiao-Xia, SHI Jian-Lin

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

**Abstract:** Zeolite has an excellent ion-exchange property, rich acid sites and good structure and catalysis stability. Therefore, it has been widely used in many fields, i.e., industrial catalysis, separation and adsorption, etc. However, the application of zeolite is greatly limited in many catalytic reactions involved in the large molecules due to its smaller micropore size ( $< 1.5\text{ nm}$ ). The introduction of hierarchically porous structure into conventional zeolite crystals not only keeps their crystalline framework, acidic active sites and high thermal and hydrothermal stability, but also accelerates the diffusion/transfer of larger molecules and greatly decreases the formation of carbon residue, thus prolonging the catalyst life, which enables them more popular applications in the catalytic field. Herein, the recent research progresses of the control of pore structural, the synthesis strategy and mechanism of some typical kinds of hierarchically porous zeolites, including disordered mesoporous/macroporous structure, ordered mesoporous/macroporous structure, dual mesopore structure with certain orientation, hollow structure and macroporous-mesoporous-microporous structure, *etc.*, are concluded. In addition, the application progresses of these hierarchically porous zeolites in catalytic fields are summarized. Compared with the conventional zeolites and amorphous

收稿日期: 2017-05-22; 收到修改稿日期: 2017-08-31

基金项目: 国家重点基础研究计划(2013CB933200); 国家自然科学基金青年基金(51502330); 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室项目(SKL201604); 上海市国际合作项目(16520710200)

National Program on Key Basic Research Project (2013CB933200); National Natural Science Foundation of China (51502330); Project of State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructures (SKL201604); Shanghai International Cooperation Project (16520710200)

作者简介: 陈航榕(1970-), 女, 研究员. E-mail: hrchen@mail.sic.ac.cn

通讯作者: 施剑林, 研究员. E-mail: jlshi@mail.sic.ac.cn

mesopore materials, the novel hierarchically porous zeolites show more excellent catalytic performance due to the crystalline framework and the introduce of hierarchically pore structure. Finally, an outlook for the hierarchically porous zeolite promising development in the future is put forward.

**Key words:** hierarchically porous; zeolite; structure control; macropore/mesopore/micropore; catalysis; review

按照国际纯粹和应用化学联合会(IUPAC)的定义,按照孔径大小可以将多孔材料分为三类:微孔(<2 nm)、介孔(2~50 nm)和大孔(>50 nm)。微晶沸石,特别是硅铝酸盐沸石,以其均匀有序的微孔孔道(0.4~1.2 nm)、丰富的酸性位、较大的比表面积、可交换的阳离子以及高的水热稳定性已被广泛地应用于吸附、分离、精细化工以及工业催化领域<sup>[1-3]</sup>。沸石作为一种绿色的非均相催化剂,目前超过 90%的工业沸石已经应用到技术成熟的石化、炼油以及汽车尾气处理等行业。一方面,沸石较小的孔径在很多反应中提供了优异的择形性,丰富的 L 和 B 酸为催化反应提供了活性位,较大的比表面积有助于客体分子的吸附;另一方面,沸石较小的微孔尺寸严重阻碍了反应物的扩散和传质,因此在一些涉及大分子的催化反应中受到一定限制。为了解决这个问题,科研人员尝试合成孔径更大的催化材料。1992 年,Mobile 公司成功地合成出有序介孔材料 M41S<sup>[4]</sup>,为制备介孔材料催化剂奠定了基础。它的出现突破了传统微孔沸石孔径对大分子的限制,很好地解决了分子扩散传质的问题<sup>[5]</sup>,使其在大分子参与的催化反应中表现出一定的优势。尽管通过原位掺杂改性的方法可以进一步拓展介孔材料的应用,比如 Cu 掺杂在介孔 Si 材料中,可以制备无机的抗菌材料<sup>[6]</sup>。但是由于介孔材料自身非晶化的骨架、较低的热稳定及水热稳定性、活性位点和酸性位的缺乏等,使其在酸催化和高温反应中受到极大的限制。为了克服微孔沸石与介孔材料在催化领域所存在的问题,具有多级孔道结构沸石材料的研发成为备受关注的研究领域。

多级孔沸石分子筛是指含有不同孔尺寸(微孔/介孔、微孔/大孔以及微孔/介孔/大孔)的新型沸石分子筛。这种新型的多级孔沸石材料在保持传统沸石催化活性和稳定性的基础上,通过不同的合成策略引入贯穿整个沸石骨架的较大尺寸的介孔/大孔结构,极大地改善了小尺寸微孔所带来的扩散传质问题。在催化反应的过程中,反应物通过介孔/大孔孔道进入到沸石的内部活性位点发生催化反应,得到的产物随后通过介孔/大孔孔道输送出来,从而有效抑制了积碳现象,减缓了催化剂的失活。多级孔沸石催化剂的出现,使得催化反应的发生不再局限于

催化剂表面,而是充分利用整个催化剂,这极大提高了催化反应速率。更重要的是,也可以通过对多级孔沸石晶体的修饰改性,比如原位掺杂过渡金属离子或者后期离子交换或者浸渍等<sup>[7]</sup>负载一些金属氧化物,进一步拓展多级孔沸石的应用领域<sup>[8-10]</sup>。

至今为止,多级孔沸石分子筛合成的主要思路主要包括介孔材料中引入微孔晶化结构,以及在沸石晶体中引入介孔或者大孔结构,例如孔壁晶化法、模板法(硬模板和软模板)、沸石晶粒间自组装(无模板工艺)、二次晶化法以及后期脱铝脱硅处理等策略<sup>[11-20]</sup>。本文将围绕多级孔沸石分子筛的孔结构调控合成及其相关催化应用方面展开讨论。

## 1 多级孔沸石的孔结构调控研究进展

### 1.1 无序介孔/大孔结构的多级孔沸石的合成及其应用

早期多级孔沸石的合成主要是通过对传统沸石的后期处理得到的,根据制造孔结构所用方法的不同,可以分为脱铝法、脱硅法和热处理法,从而在微孔分子筛中创造出具有无序介孔/大孔结构的多级孔沸石。

沸石脱铝的方法主要包括:1)水热法脱铝,一般是将沸石晶体在大于 500℃ 的温度下进行水蒸气处理,沸石的硅铝物种在水蒸气作用下变得容易迁移, Si-O-Al 键发生水解,部分铝从沸石中脱除,从而导致部分硅发生迁移,这种由铝脱除而形成的空穴或者 Si 迁移形成的空穴都会继续生长,最终形成介孔孔道;2)化学法脱铝,指利用化学试剂的酸碱作用或者络合作用对沸石进行处理,使骨架部分脱铝。脱铝法不仅可以增加沸石骨架中的硅铝比来提高沸石的稳定性,而且可以调节沸石的 Bronsted 和 Lewis 酸位来适应不同的酸催化反应。更重要的是,脱铝后会在沸石晶体内部形成缺陷,从而产生介孔孔道。

研究发现,通过碱性环境处理沸石分子筛可以脱除骨架铝,也可以在沸石分子筛中形成介孔孔道<sup>[21]</sup>。由于 Si-O-Al 键的水解受碱性环境的阻碍,邻近无 Al 原子的 Si 原子更容易脱落,所以沸石分子筛中铝元素的分布对介孔的形成影响很大,如图 1 所示<sup>[22]</sup>。

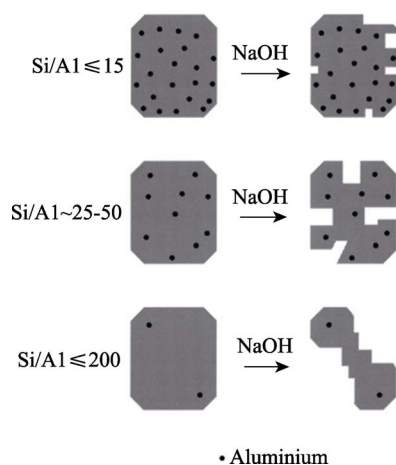


图1 骨架Al分布对NaOH处理的MFI沸石脱硅的影响<sup>[22]</sup>

Fig. 1 Schematic representation of the influence of Al content on the desilication treatment of MFI zeolites in NaOH solution<sup>[22]</sup>

因此,可以通过调控沸石分子筛中铝原子的分布来控制沸石分子筛中所引入的介孔。

热处理法一般是在1000℃左右的空气中对沸石进行加热处理使微孔孔壁上的原子发生迁移,从而使得部分微孔扩充为介孔,一般用于制备铵型或者氢型的沸石。

近年来,借助外加模板剂向沸石分子筛中引入介孔结构是合成多级孔沸石最常见的路线,一般可分为硬模板法和软模板法<sup>[23-27]</sup>。硬模板法中模板剂仅起到支撑的作用,和沸石前驱液不发生相互作用,常见的硬模板剂为介孔碳。而软模板法中模板剂则通过化学键作用力或者氢键的作用力与沸石的前驱体反应,从而参与到沸石的晶化过程,常见的软模板剂有表面活性剂、高分子聚合物以及硅烷偶联剂等<sup>[28-30]</sup>。碳模板因合成工艺成熟,易通过高温燃烧而除去等优势被首选为硬模板应用到多级孔沸石的合成中。使用不同的碳材料会影响多级孔沸石材料的结构,比如以纳米碳颗粒为模板可以获得较高介孔孔容,但形状不规整的多级孔沸石;而使用碳纤维为模板可以得到均匀的介孔贯通孔道,但介孔孔容不高的多级孔沸石,这可能是由于纳米碳纤维相互交织的程度较高,从而阻碍了沸石前驱液的浸入生长。需要指出的是碳纳米粒子的形貌通常是球形的,因此使用它合成的沸石中的介孔结构通常是封闭的“洞穴”,而非我们通常说的具有开放孔道的介孔,因而对扩散作用并没有改善。此外,以介孔炭黑为模板也可以合成孔径尺寸范围在10~100 nm的大孔的多级孔ZSM-5沸石单晶。研究者发现,如果沸石凝胶过量,沸石不仅可以在介孔碳的微小孔道中成核,而且可以将整个碳颗粒包裹在沸石晶体内部,经过焙烧除掉碳模板留下不规则的介孔结构,从而制备出较大尺寸的沸石晶体,如图2所示<sup>[2]</sup>。从SEM

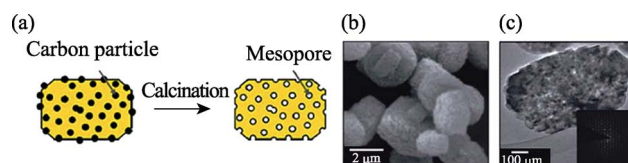


图2 (a) 碳纳米颗粒作为硬模板合成多级孔沸石ZSM-5示意图, (b)典型的SEM照片和(c)典型的TEM照片以及对应的电子衍射图<sup>[2]</sup>

Fig. 2 (a) Schematic illustration of hierarchical microporous-mesoporous zeolite crystals ZSM-5 in the presence of a carbon template, typical SEM (b) and TEM (c) images of the templated zeolites, including the electron diffraction pattern<sup>[2]</sup>

照片(图2(b))中可以看到制备的多级孔沸石是一个具有粗糙表面的沸石晶体,表明多级孔孔道构建成功。除此之外,它依然保留了传统沸石的单晶结构,这点可以通过TEM(图2)以及相应的电子衍射图证明<sup>[16,31]</sup>。

本课题组Song等<sup>[32]</sup>采用低成本的蔗糖为介孔模板前驱物,通过蔗糖原位水热碳化结合蒸汽辅助晶化工艺一步合成多级孔沸石ZSM-5。多级孔沸石ZSM-5的合成示意图如图3(a)所示。首先在结构导向剂四丙级氢氧化铵TPAOH的作用下合成含有沸石初级结构单元、硅铝酸盐物种和蔗糖的均匀混合溶液;然后对经过老化干燥处理得到的干凝胶进行蒸汽辅助晶化处理,在水蒸汽的作用下,硅铝酸盐发生晶化;同时,以包裹在硅铝酸盐物种内部的蔗糖进行原位水热碳化生成碳材料作为介孔模板剂;最后经过焙烧除去有机结构导向剂和碳材料模板剂得到多级孔沸石ZSM-5。通过FE-SEM图像(图3(b))可以观察到制备的材料完全不同于传统沸石光滑的晶面,而是具有比较粗糙的表面,表明介孔结构已经被成功地引入晶化的沸石材料中。除此之外,插图中的选区电子衍射图证实多级孔沸石具有良好的结晶性,且为单晶结构。更重要的是,在苯甲醚的付克酰基化反应中,这种多级孔沸石相比于传统的沸石ZSM-5,显示出更快的初始反应速率和更高效的苯甲醚转化率(如图3(c)所示),这说明创建介孔结构在很大程度上可以降低大分子产物在空间上的阻碍,加快反应物和产物的扩散,减少积碳,从而在一定程度上减缓催化剂的失活。

此外,其它类型的硬模板包括碳纳米管、碳气凝胶、PS球等,以及一些无机纳米粒子,如纳米CaCO<sub>3</sub>颗粒也被应用到多级孔沸石分子筛的制备中<sup>[33-35]</sup>。硬模板合成多级孔沸石相对比较复杂,成本也比较高,而软模板法作为一种经济且简易的合成工艺在多级孔沸石的合成中引起了广泛关注。

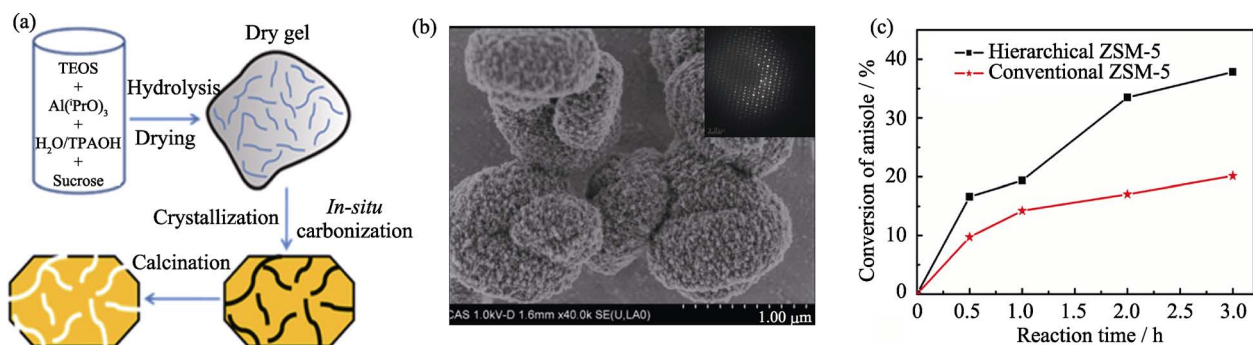


图 3 (a)蔗糖原位水热碳化法结合蒸汽辅助晶化法合成多级孔沸石 ZSM-5 示意图; (b)FE-SEM 照片以及 SAED; (c)苯甲醚的付克酰基化反应评价<sup>[32]</sup>

Fig. 3 (a) Schematic synthetic process of hierarchically porous zeolite ZSM-5; (b) FE-SEM image and SAED pattern of the hierarchically porous zeolite ZSM-5; (c) Time dependence of the anisole conversion over different catalysts for Friedel-Crafts acylation of anisole and acetyl chloride<sup>[32]</sup>

一般情况下,沸石的合成都是在高温高压的强碱性环境下进行的,沸石与介孔结构的形成在动力学上的不匹配,再加上沸石晶化过程中所产生的巨大晶化压力以及介孔的引入产生的巨大结构应力,使得在制备过程中容易形成介孔相和沸石相的分离。因此,为了制备出不分相的多级孔沸石,所使用的软模板除了大小要与沸石前驱体相匹配,还要与前驱体有强的相互作用力。

2006 年, Xiao 等<sup>[36]</sup>采用阳离子聚合物聚二烯丙基二甲基氯化铵季铵盐作为介孔模板剂成功制备出多级孔沸石分子筛 Beta, 如图 4 所示。在结构导向剂四乙基氢氧化铵 TBAOH 的作用下,硅铝酸盐物种水解缩聚形成带有负电荷的沸石 Beta 前驱体,然后在水热晶化的过程中沸石前驱体与阳离子聚合物发生自组装,阳离子聚合物嵌入到沸石的纳米晶体中,最后经过高温焙烧可以得到介孔孔径在 10~40 nm

的多级孔沸石分子筛 Beta。通过 TEM 照片可以清晰地看到沸石分子筛孔壁的存在,如图 4 红色线条所示。随后他们采用相似的方法合成了其它多级孔沸石分子筛,比如 ZSM-5<sup>[37]</sup>。

近年来,本课题组在以常规表面活性剂为软模板制备多级孔沸石 ZSM-5、TS、c-TUD-1、Beta 方面也取得了一系列的进展<sup>[14,26-27,39-40]</sup>。Zhou 等<sup>[26]</sup>以 TEA 为模板结合蒸汽辅助晶化工艺,得到了结晶程度高、稳定性强且比表面积高的多级孔沸石 TS、c-TUD-1,制备的材料相比于传统沸石,在苯甲醛和乙二醇的羟醛缩合反应以及 2,3,6-三甲基苯的选择性催化氧化反应中显示出优异的性能,归因于多级孔结构的创建为大分子反应物和产物提供了扩散的反应和输出通道。Zhu 等<sup>[41]</sup>通过改变沸石前驱液的状态,利用常规表面活性剂在水和乙醇的混合溶液中成功制备了多级孔 ZSM-5 沸石材料,如图 5 所示。

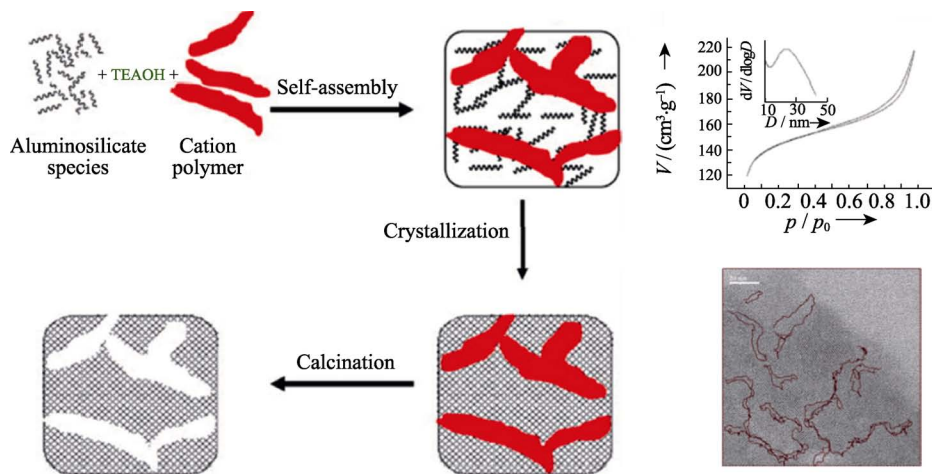


图 4 以阳离子聚合物为模板剂合成多级孔沸石 Beta 的示意图,多级孔沸石 Beta 的 N<sub>2</sub> 吸附脱附曲线以及相应的孔径分布和 TEM 照片<sup>[36,38]</sup>

Fig. 4 Schematic illustration of mesoporous zeolite Beta by using cationic polymers, N<sub>2</sub> adsorption/desorption isotherms and the corresponding pore-size distribution curve and TEM image of mesoporous zeolite Beta<sup>[36,38]</sup>



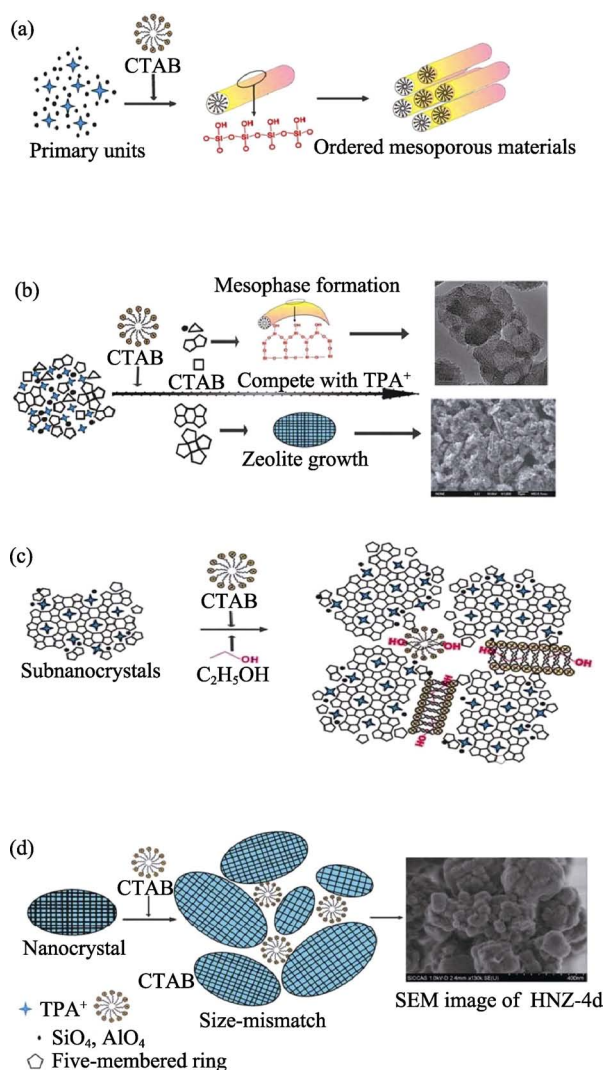


图5 (a)初级结构单元和CTAB组装形成有序介孔;(b)室温陈化低聚体或纳米颗粒和CTAB组装形成无定形介孔相或介孔和沸石的混合相;(c)不同程度亚晶粒和CTAB组装形成的多级孔ZSM-5沸石;(d)纳米晶粒和CTAB尺度不匹配形成颗粒团聚体<sup>[41]</sup>

Fig. 5 (a) Formation of ordered mesoporous materials between primary units and CTAB; (b) Amorphous mesophase or a mixture of the mesophase and pure zeolite crystals formed by the assembly between oligomers/nanoparticles and CTAB during room temperature aging; (c) The synthesis of hierarchical mesoporous zeolites (HMZ) by using zeolite subnanocrystal precursor to assemble with CTAB; (d) The formation of nanozeolite aggregates due to size-mismatch between nanocrystals and CTAB<sup>[41]</sup>

当体系中仅含有初级结构单元[SiO<sub>4</sub>]和[AlO<sub>4</sub>]时,在表面活性剂的作用下很容易形成有序介孔材料。除初级结构单元之外,沸石前驱液还含有低聚合的寡聚体以及聚合程度稍高的纳米颗粒,它们和表面活性剂CTAB组装在高温晶化时容易形成介孔相;若晶化时间较长,聚合程度较高的纳米颗粒则在结构导向剂TPAOH的作用下形成沸石晶核并快速生长

为沸石纳米晶。而通过高温陈化处理的沸石前驱液中高度规整的亚晶粒和表面活性剂可以发生相互作用,而乙醇的加入可以降低体系的极性从而抑制沸石的过快生长,最终形成不分相的多级孔沸石ZSM-5。如果沸石前驱液过度陈化,前驱液中大尺寸纳米晶粒开始形成,此时前驱液晶粒和表面活性剂作用太弱,最终导致大尺寸晶粒之间的团聚堆积,如图5所示。除此之外,Zhu等<sup>[41]</sup>还在CTAB和F127作为双模板的条件下制备出颗粒大小约300 nm的单晶多级孔ZSM-5沸石,具有ZSM-5沸石典型的方块结构且粗糙疏松的表面,如图6所示。高倍SEM照片显示多级孔沸石中含有大量5 nm左右的介孔孔道。高分辨透射照片可以观察到规整的晶格条纹以及衬度的变化,显示了介孔和沸石晶体的共存。整个颗粒的选区电子衍射花样图6(e)也证实了材料的单晶结构。值得一提的是,混合模板剂F127和CTAB所得的多级孔沸石材料的介孔孔径大于单模板剂CTAB制备的材料,这是由于双模板剂的联合作用,在多级孔ZSM-5沸石制备过程中显示出独特的优势。

无论是热处理法还是模板法都能成功地合成多级孔沸石。一般来讲,热处理法合成多级孔沸石工艺简单,成本较低,可以规模化生产。但是通过热处理法得到的介孔孔道一般是不连贯的,只存在于沸石的表面,因此在催化反应中对分子的扩散传输的提高是有限的。而模板法合成的多级孔沸石,不仅可以通过选择合适的模板剂来调控多级孔沸石的介孔尺寸合成不同形貌的材料,而且所制备的介孔

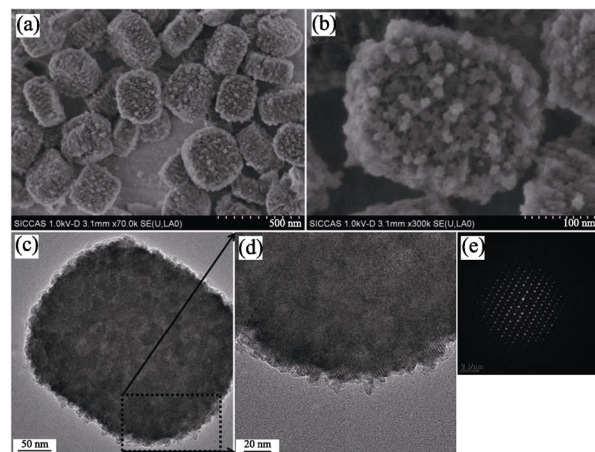


图6 CTAB联合F127共模板制备多级孔ZSM-5沸石的SEM照片(a, b)以及TEM照片(c)和HR-TEM照片(d), (e)是(c)图中整个颗粒的选区电子衍射花样<sup>[41]</sup>

Fig. 6 SEM (a, b), TEM (c), and HR-TEM (d) images of hierarchical mesoporous ZSM-5 zeolites through co-templating of CTAB and F127, and (e) is the corresponding SAED pattern taken from the whole particle in image (c)<sup>[41]</sup>

孔道贯穿于整个沸石晶体。因此,利用模板法合成的多级孔沸石在大分子参与的反应中可以利用贯穿的微孔-介孔孔道极大地加速分子的扩散和传输,减少积碳的形成。但是,模板法合成多级孔沸石中由于介孔模板剂和沸石结构导向剂的相互竞争,容易导致材料的分相,而且有机模板剂的使用也增加了多级孔沸石的合成成本。

## 1.2 有序介孔结构的多级孔沸石的合成

目前,在合成多级孔沸石的工艺中,许多表面活性剂分子和聚合物被用作介孔模板剂用于构建介孔结构。但是,在这些多级孔沸石中,介孔孔道在整个沸石晶体中是随机分布的,并非是有秩序的介孔孔道。因此,通过深入了解材料合成机理,制备有序介孔孔道的多级孔沸石对指导沸石材料中孔结构的构建中具有重要意义。

2009 年以来,以烷基季铵盐为软模板合成多级孔沸石分子筛的研究也取得了令人瞩目的进展。Choi 等<sup>[34]</sup>以一种双季铵基团表面活性剂  $C_{22-6-6}(OH)$  为模板合成层状 MFI 沸石分子筛纳米片,经焙烧后得到的材料不仅保持了沸石高的结晶度,而且介孔

结构在一定程度上是有序的。图 7 显示了该材料的 SEM 和 TEM 照片,可以清晰地看到介孔壁是由具有两层孔道的有序微孔构成,层间距大约为 2 nm。图 7 展示了双季铵基团为模板剂合成层状 MFI 纳米片层晶体的原理:首先,模板剂的疏水基团和亲水基团相互作用形成两端为疏水基团中间为亲水基团的片层结构;在 MFI 型沸石的结晶过程中,表面活性剂分子沿着 MFI 沸石的直轨道排列,这种表面活性剂的亲水端-铵离子作为结构导向剂与硅铝酸盐发生相互作用,促使沸石骨架网络 MFI 纳米单层的形成, MFI 纳米单层沿  $b$  轴方向有规则地堆积最终形成层状 MFI 纳米片,反之则形成非层状结构的 MFI 纳米片;而憎水端-烷基长链则因为强的化学键合作用力占据了介观尺寸空间,有效阻止了沸石晶体的长大。作者还发现分子结构中存在间隔六个碳原子的双胺刚好为 MFI 单个晶胞沿  $b$  轴方向生长提供结构导向作用,所以几乎所有的沸石纳米片都是沿  $b$  轴取向生长。与一般多级孔沸石的合成不同,这种多级孔沸石的介孔结构并不是孔道或者是纳米颗粒的堆积孔,而是来自于纳米片的组装堆积。

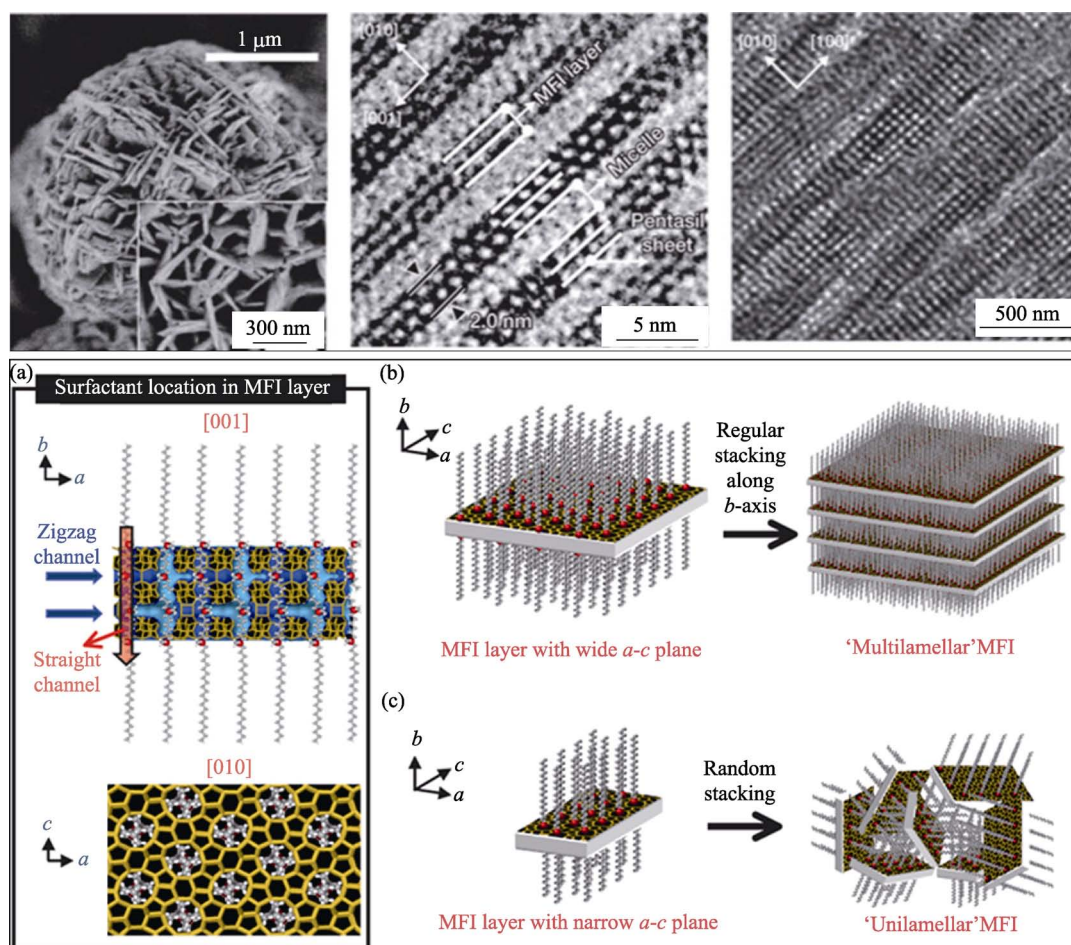


图 7 层状 MFI 沸石分子筛纳米片的 SEM 和 TEM 照片以及结晶示意图<sup>[34]</sup>

Fig. 7 SEM and TEM images and the proposed structure model of the MFI zeolite nanosheets<sup>[34]</sup>



借助于一些超分子自组装也可以水热合成有序的介孔沸石材料, 例如车顺爱课题组成功地设计了一系列新型的有机两亲性分子, 以它们作为模板, 在水热条件下合成出多种具有层状结构的单晶有序介孔纳米片沸石材料<sup>[42-43]</sup>, 其合成机理如图 8(a)所示。模板分子的铵基基团位于沸石 MFI 骨架的直轨道并且导向沸石微孔结构的形成, 而模板剂疏水基团尾部的芳香基团则通过强  $\pi-\pi$  键增强疏水作用力, 进一步来稳定胶束和沸石骨架结构, 制备出的介孔沸石材料具有很好的多级孔特征。SEM 和 TEM 照片(图 8(b), (c))显示用不同疏水碳链分子合成的 SCZN 都具有特殊的边界结构, 邻近界面有个  $90^\circ$  的旋转。 $N_2$  的吸附脱附曲线结果表明(图 8(d)), 所有样品在相对压力小于 0.02 发生毛细凝聚现象, 显示存在微孔结构。而用两亲性分子  $BC_{Ph-6-6-6}$  和  $BC_{Ph-8-6-6}$  作为模板合成的材料在相对压力 0.2~0.8 处则出现相当高的吸附, 表明煅烧后的材料中存在大量的间隙孔。这一研究为超分子指导有机-无机介孔相和微孔相的形成提供了新的视角, 为有序多级孔沸石的合成开拓了方向。所合成的材料可以用于大分子自由进出沸石内部的相关催化反应, 有效缓解了物质在孔道内的传输和扩散限制。相比于无序的介孔, 有序的介孔孔道为分子的传输提供了更为快速便捷的通道。

利用传统的模板剂虽然可以制备出多级孔沸石, 但是介孔孔道一般都是随机分布的。而利用双功能的模板剂来调控孔道的尺寸和分布则可以制备出具有有序介孔孔道的多级孔沸石, 在材料的可控合成中具有重要意义。这种有序孔道的存在可以使分子在孔道中的传输更加畅通无阻, 极大地减缓了积碳, 延长了催化剂的使用寿命。然而, 双功能模板剂的合成条件比较苛刻, 合成成本高, 工艺比较复杂,

因此不适合规模化生产。

### 1.3 双介孔结构的多级孔沸石的合成及其应用

在沸石分子筛的制备中, 孔道的多样性, 贯穿性以及有序性可以极大地促进反应物和产物的扩散和传质。因此, 具有不同孔尺寸的双介孔沸石分子筛的合成以及介孔取向性的控制在多级孔沸石的合成工艺中也是一个巨大的挑战。

在前期多级孔沸石研究的基础上, 本课题组采用阳离子表面活性剂 CTAB 和非离子型两亲性共聚物 F127 作为双模板剂, 通过一步水热法制备出双介孔沸石分子筛 ZSM-5(ZSM-5-ODM), 它的较大介孔沿  $b$  轴取向, 具有两种不同孔规模的介孔, 而且介孔贯穿到整个沸石晶体, 如图 9(a)所示<sup>[44]</sup>。首先, 在碱性 TPAOH 的环境中, 铝源和硅源通过水解缩聚反应形成硅酸盐、铝酸盐的低聚物以及初级硅铝酸盐结构单元(Zeolite seeds); 然后, 含有介孔模板剂 CTAB 和 F127 的乙醇/水混合溶剂被加入到沸石的前驱液中, 带正电荷的小分子介孔模板剂 CTAB 胶束通过正负电荷相互作用力以及亲水性, 能够与带负电荷的沸石晶种互相键合组装缩聚成含有表面活性剂胶束 CTAB 的团聚体。与此同时, 混合溶液中共聚物 F127 的浓度随着溶剂中乙醇的挥发进一步增加, 通过氢键作用力, 共聚物 F127 中的亲水端 PEO 与所形成的团聚体进一步组装, 最终形成一个含 PPO 疏水核和亲水 PEO/硅铝酸盐壳的无机有机化合物。根据文献报道<sup>[45]</sup>, 在沸石 ZSM-5 中, 由于 (010)晶面暴露的 Si/O 原子容易按一定的取向性配位, 因此与沸石晶种有强键合力的 CTAB 胶束分子会首先被吸附在沸石的(010)晶面, 使晶化到一定程度的 ZSM-5 晶粒沿  $b$  轴方向堆积。此时, 与沸石团聚体有微弱键合力的 F127 胶束就会与沿  $b$  轴方向堆积的沸石团聚体进行键合组装, 最终也同沸石

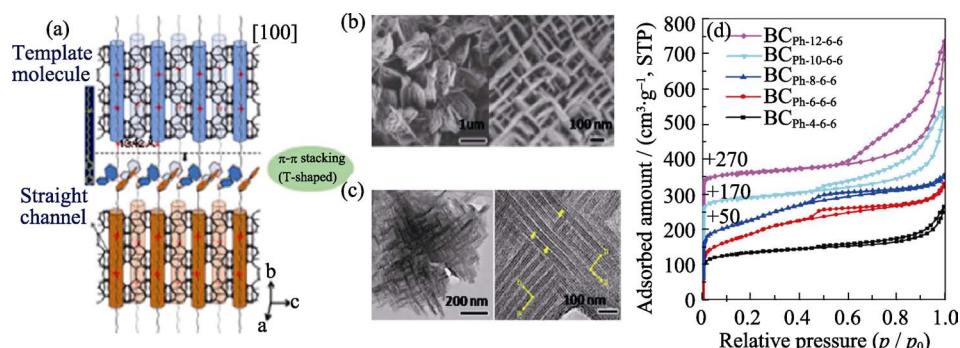


图 8 (a)直轨道中模板分子单季铵盐指导 SCZN 的形成; (b)用不同疏水碳链  $BC_{Ph-n-6-6}$  合成 SCZN 的 SEM 照片; (c)以  $BC_{Ph-6-6-6}$  为模板合成 SCZN-2 的高倍 TEM 照片; (d)焙烧后 SCZN-2 的孔结构曲线<sup>[43]</sup>

Fig. 8 (a) Single quaternary ammoniums in the template molecules are located in the straight channel and serve as a template to direct the formation of SCZN; (b) SEM images of as-made samples by using different hydrophobic carbon chain,  $BC_{Ph-n-6-6}$ ; (c) High-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) images of as-made SCZN-2 templated by  $BC_{Ph-6-6-6}$ ; (d) Pore properties of calcined SCZN-2<sup>[43]</sup>

晶体一样,沿  $b$  轴取向排列。在水热处理中,这些都沿  $b$  轴取向堆积的沸石团聚体和 F127 胶束进一步团聚组装形成含有介孔模板剂 CTAB 和 F127 胶束的大沸石晶体。经过煅烧工艺最后得到具有双介孔结构的多级孔沸石 ZSM-5。在 ZSM-5-ODM 中,小的蠕虫状介孔来自于 CTAB 胶束分子的作用,而较大的大介孔则来自于 F127 胶束分子与较大沸石团聚体的团聚组装作用。由于 F127 胶束分子沿  $b$  轴取向排列进行组装,所以形成的较大的介孔也沿  $b$  轴方向取向排列。

在  $N_2$  吸附脱附曲线中,材料 ZSM-5-ODM 的 BET 比表面积和总孔容分别为  $487 \text{ m}^2/\text{g}$  和  $0.37 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,在相对压力  $(0.4\sim 0.5)p/p_0$  以及  $(0.90\sim 0.95)p/p_0$  处出现明显的突跃,这与 ZSM-5 沸石晶体中两种不同尺度介孔结构所导致的毛细管凝聚现象有关。在材料 ZSM-5-ODM 中,蠕虫状的小介孔的平均孔径以及孔容分别为  $3.3 \text{ nm}$  和  $0.12 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,而较大且具有一定取向性的介孔的孔径以及孔容分别为  $30\sim 50 \text{ nm}$  和  $0.10 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。<sup>[44]</sup>而且,从高分辨扫描电镜照片中可以看出沸石具有粗糙的表面形貌特征,说明存在多级孔结构。不同于蠕虫状的小介孔(约  $3.3 \text{ nm}$ ,图 9(e)中插图)在整个沸石晶体中随机分布(图 9(b, c),较大的  $30\sim 50 \text{ nm}$  的介孔只出现在(010)晶面(图 9(c, d)),

沿  $b$  轴方向取向分布,这与三嵌段共聚物 F127 沿  $b$  轴方向的团聚组装有关。除此之外,材料 ZSM-5-ODM 的 TEM 照片也显示了沸石有序微孔孔道和介孔结构共存。材料的 SAED 图(图 9(f)中的插图)证实合成的较大颗粒尺寸的双介孔沸石依然保持了单晶沸石 ZSM-5 的晶型结构<sup>[44]</sup>。

在室温苯甲醛与乙醇的缩合合成安息香乙醚的催化反应中,通过比较不同孔结构材料的催化性能发现(图 10):与传统沸石 ZSM-5、单介孔沸石 ZSM-5-SM 以及无定型的介孔材料 Al-MCM-41 相比,具有取向性的双介孔结构的沸石 ZSM-5-ODM 显示出更高的转化率。在所有催化剂中,苯甲醛的转化率在反应前 4 h 都能稳定增长,这可能与 Al 导致的酸性活性位有关。在反应 4 h 之后,单介孔沸石 ZSM-5-SM 以及无定型的介孔材料 Al-MCM-41 比纯沸石 ZSM-5 具有更高的苯甲醛转化率,这可能与大尺寸介孔的存在在一定程度上抑制了积碳有关,可以避免催化剂的失活。在催化剂 ZSM-5-ODM 中,较大且沿  $b$  轴取向的介孔孔道贯穿在整个催化剂中,为大分子的反应物和产物提供了一个更为快捷的扩散传质通道,极大地减缓了积碳结焦,从而使得催化剂 ZSM-5-ODM 在反应 4 h 之后,对苯甲醛的转化率依然保持一个持续增长的趋势<sup>[44]</sup>。

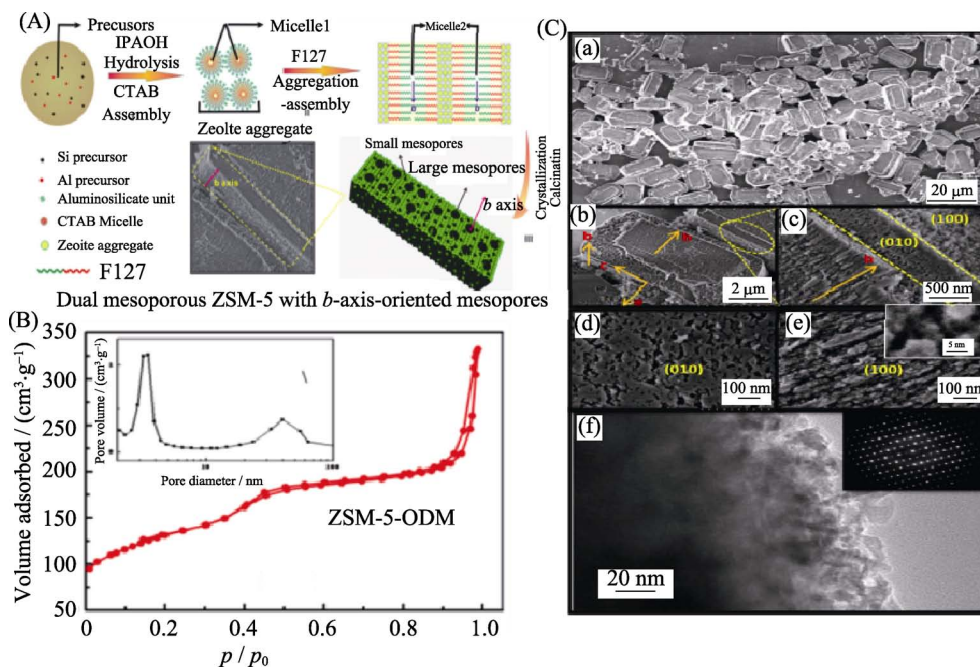


图 9 (A)材料 ZSM-5-ODM 的合成示意图; (B)材料 ZSM-5-ODM 的  $N_2$  吸附-脱附曲线以及相应的孔径分布图;

(C)材料 ZSM-5-ODM 的低倍以及高倍 FE-SEM 照片; (e)中的插图为相应区域的高分辨率 FE-SEM 照片;

(f)材料 ZSM-5-ODM 的 TEM 照片以及相应的 SAED 图片(插图)<sup>[44]</sup>

Fig. 9 (A) Schematic drawing of the formation mechanism of sample ZSM-5-ODM; (B)  $N_2$  adsorption/desorption isotherms and corresponding BJH pore diameter distribution curves of the sample ZSM-5-ODM; (C) Low and high-magnification FE-SEM images of ZSM-5-ODM with an inset in (e) showing high-resolution image on particular sections; (f) Typical HR-TEM image of ZSM-5-ODM and the corresponding selected area electron diffraction (SAED) pattern (inset)<sup>[44]</sup>



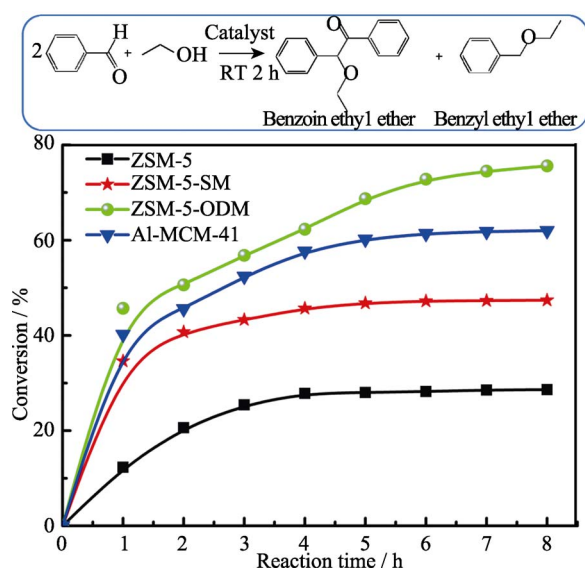


图 10 苯甲醛与乙醇的化学反应方程式以及不同催化剂下苯甲醛转化率随反应时间的变化<sup>[44]</sup>

Fig. 10 Chemical reaction illustration for the condensation of benzaldehyde with ethanol and the effect of reaction time on the conversion of benzaldehyde over the different samples<sup>[44]</sup>

孔道的多样性、贯穿性以及取向性在分子的扩散传质方面具有明显的优势, 因此合成不同孔尺寸规模的多级孔沸石在催化应用中是非常有利的。利用两种模板剂的组装调控可以一步水热合成较大介孔沿 *b* 轴取向的双介孔沸石, 这在材料的合成方面也具有一定的指导意义。但是相对来说, 合成工艺也比较难以控制, 再加上双模板剂的使用增加了其合成成本, 因此不利于规模生产。

#### 1.4 空心多级孔沸石的合成及其应用

空心微球作为微反应器, 不仅可以为目标分子提供传输通道, 而且空心结构的存在也为客体分子提供了充足的存储空间, 因此研究制备空心结构的多级孔沸石可以在分子吸附方面发挥巨大的潜能。

Zhou 等<sup>[46]</sup>利用蒸汽晶化-弱碱刻蚀联合法制备出空心的介孔沸石微球, 首先以 F127 为介孔造孔剂合成出介孔沸石球, 然后用弱碱刻蚀法去除介孔沸石核从而得到空心介孔沸石球(HMZS)。用透射电镜(TEM)观察空心介孔沸石微球的微观结构, 如

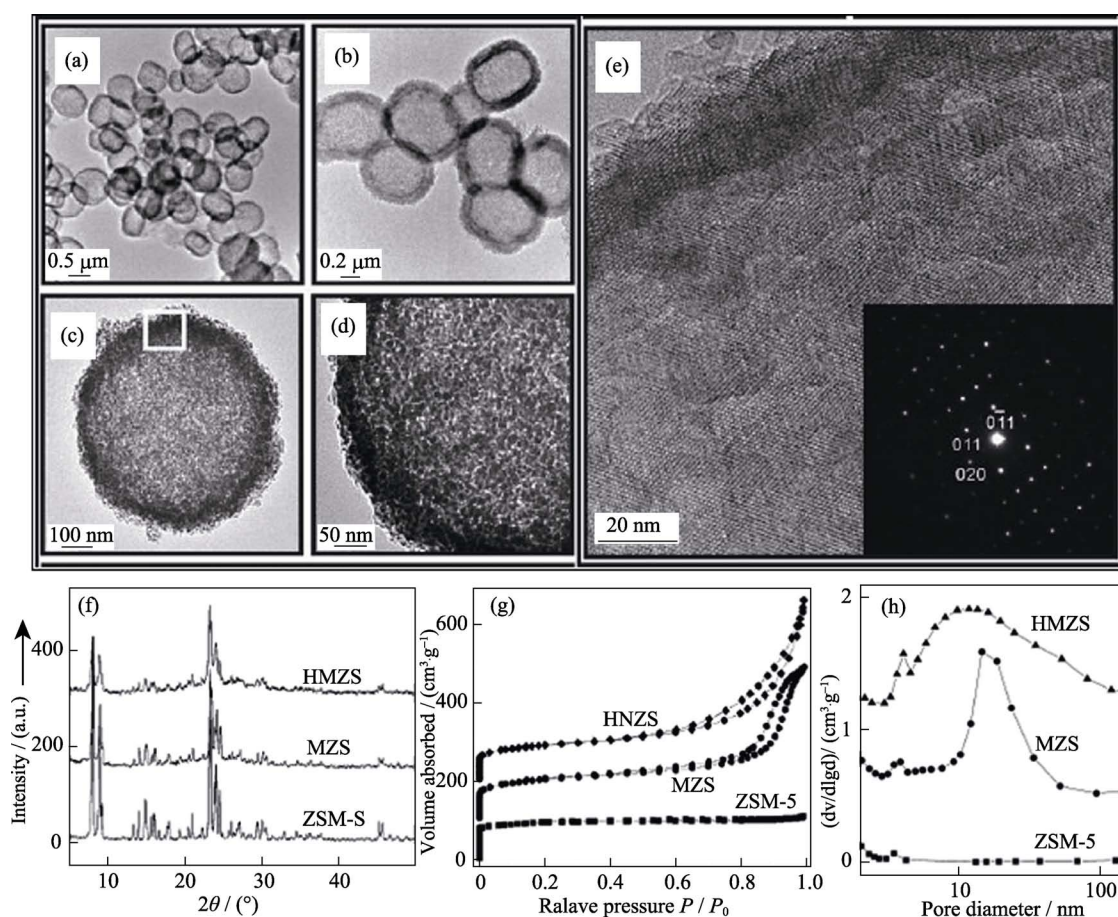


图 11 (a~e)空心介孔沸石球的 TEM 照片以及相应的电子衍射图(SAED); (f)传统 ZSM-5 沸石、介孔沸石(MZS)和空心介孔沸石(HMZS)的 XRD 图谱; (g~h) N<sub>2</sub> 吸附脱附等温线以及相应的孔径分布, 其中 MZS 和 HMZS 分别上移了 100 和 200 cm<sup>3</sup>/g<sup>[46]</sup>

Fig. 11 (a~e) TEM images of HMZS at different magnifications and its electron diffraction pattern; (f) XRD patterns, (g~h) N<sub>2</sub> sorption isotherms and pore size distributions of MZS (●), HMZS (▲) and conventional ZSM-5 zeolite (■). Isotherms of MZS and HMZS are offset by 100 and 200 cm<sup>3</sup>/g<sup>[46]</sup>

由图 11(a~e)可知沸石颗粒几乎都具有球形或者近球形的形貌、均一的颗粒尺寸和空心的结构。而且绝大部分微球的外径分布在 600~800 nm 之间,壳层厚度介于 110~130 nm,其平均壳径比约为 1/7,大的壳径有助于提高空心结构的机械稳定性。作者还发现在碱刻蚀法中可以通过调节所用碱溶液的浓度、刻蚀时间和温度来获得不同壳径比的空心沸石微球。高倍数的 TEM 照片也再次证明空心微球壳层中存在晶化的沸石骨架和介孔结构,相应的电子衍射图也显示出合成的空心介孔沸石微球具有单晶的特征。XRD 图谱显示,经过碱刻蚀后,沸石微球的结晶特征并没有发生明显改变,说明其晶体的 MFI 结构得到了保持。但是刻蚀后材料的介孔结构发生了很大的变化,其  $N_2$  吸附脱附等温线在传统沸石 ZSM-5 上呈现 H1 型,但是在介孔沸石 MZS 以及空心的介孔沸石 HMZS 上变为 H3 或 H4 型,则说明存在介孔结构。更重要的是,介孔孔径分布也在刻蚀后发生了明显展宽,如图 11(f~h)所示。

沸石骨架因为铝原子的掺入往往带负电,因此沸石对一些蛋白质和染料分子具有吸附性能可能是静电吸附所致。而传统沸石或是介孔沸石在大分子有机物的吸附中表现出一定的局限性,可能是由于传统沸石的孔道太小不利于大分子的扩散,而介孔沸石内部有限的介孔孔容量也不利于大分子的存贮,因此大分子只能被吸附于有限的外表面,导致其吸附量有限。而空心介孔沸石球外壳上的介孔则有利于大分子的扩散,并且空腔结构又为这些大分子的存储提供了足够的空间。因此,亚甲基蓝(Mb)和牛血红蛋白(BHb)被分别用作探针分子来测定空心沸石球的染料和蛋白质的吸附性能,图 12 分别是传统 ZSM-5 沸石、介孔沸石微球(MZS)和空心介孔沸石微球(HMZS)对亚甲基蓝和牛血红蛋白的吸附等温线<sup>[46]</sup>,从图中可以看出,空心沸石微球在 3 h 内对亚甲

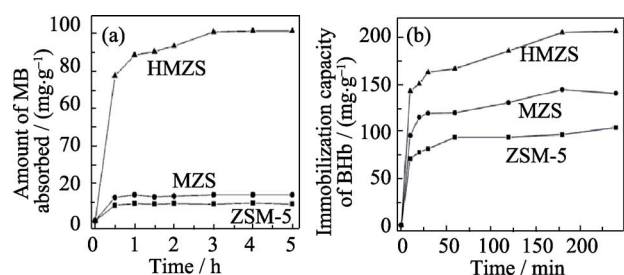


图 12 传统 ZSM-5 沸石(ZSM-5)、介孔沸石球(MZS)和空心介孔沸石球(HMZS) (a) 对亚甲基蓝吸附等温线以及(b)在 PBS 中对牛血红蛋白(BHb)的吸附动力学曲线<sup>[46]</sup>

Fig. 12 Adsorption isotherms of MB and (b) adsorption curves of BHb in PBS by using conventional ZSM-5 zeolite, MZS and HMZS<sup>[46]</sup>

基蓝即可以达到饱和吸附,饱和吸附量为 101.4 mg/g,远远高于传统 ZSM-5(17.6 mg/g)和介孔沸石球(22.1 mg/g),这表明其独特的内空腔结构极大地促进了材料对亚甲基蓝的吸收。更重要的是,吸附的亚甲基蓝可以通过煅烧去除吸附质,然后进一步循环使用,解决了活性碳在吸附材料中难以回收的难题。不仅如此,作者还发现空心沸石微球对牛血红蛋白的吸附性能也高于常规沸石和介孔沸石,因此可以用于酶和蛋白质的固定等领域。

此外, Zhao 等<sup>[47]</sup>通过控制 TEOS 的水解温度,也成功合成了介孔沸石空腔胶囊,其具有较大比表面积 717 m<sup>2</sup>/g 和核/介孔沸石壳结构(介孔孔径大约 3 nm),空腔介孔沸石胶囊的合成示意图如图 13 所示:首先,低于 15℃ 的 Al(*t*Pro)<sub>3</sub>的水溶液中,滴加 TEOS,制备一种油(TEOS)水乳状液,然后将 TPAOH 和 NaOH 滴入上述乳液中,陈化后形成沸石纳米子晶,纳米晶在结构导向剂 TPAOH 的作用下,沿着界面浓缩,阻碍油滴内部 TEOS 进一步水解;然后,将上述混合液加入到 CTAB 表面活性剂的溶液中,双亲的 CTAB 在油水界面富集,提高液滴的稳定性;最后,在水热处理过程中随着温度的升高,液滴内部 TEOS 分子不断从油滴内部向外扩散和水解,形成空腔结构。

扫描电镜照片和透射电镜照片(图 14(a~d))清晰地显示沸石具有空腔结构,而且通过沸石薄片处电镜的观察也能发现尺寸在 2~4 nm 蠕虫状介孔结构的存在。高分辨透射电镜照片也显示出介孔结构和沸石晶格条纹的共存,说明介孔相已经很好地融合到沸石材料中。Al 原子和 Si 原子周围的结构环境可以通过 <sup>27</sup>Al 和 <sup>29</sup>Si 的固体核磁共振谱来考察(图 14(e~f))。<sup>27</sup>Al 固体核磁共振在  $\delta=51.7, 3.4$  的峰分别归因于铝氧四面体结构和铝氧八面体结构。对于 MZ-HCS 样品,  $\delta=3.4$  处的峰很弱,说明绝大部分的 Al 原子进入了 MZ-HCS 骨架(铝氧四面体)中。<sup>29</sup>Si 的核磁共振谱揭示 AAS 和 MZ-HCS 中的 Si 原子环

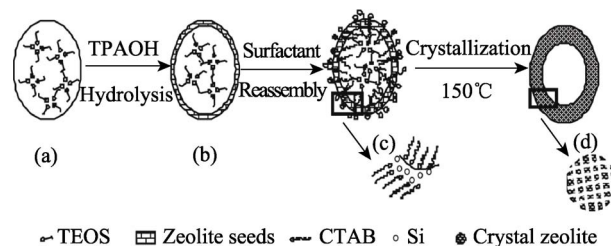


图 13 空腔介孔沸石胶囊的合成示意图<sup>[47]</sup>

Fig. 13 Schematic drawing of the suggested formation process of the mesoporous zeolite with a hollow capsular structure (MZ-HCS)<sup>[47]</sup>



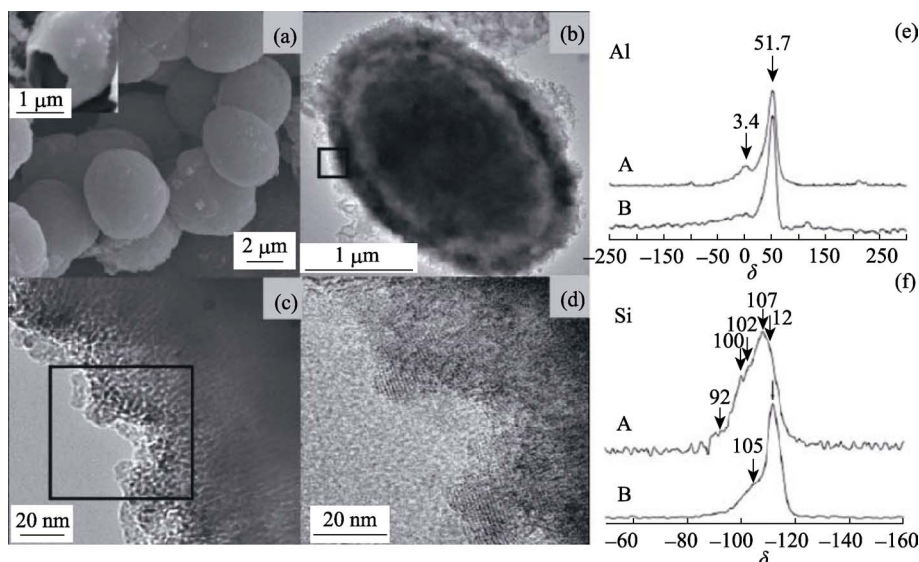


图 14 空腔沸石胶囊的 SEM (a)、TEM (b, c) 和照片 (c) 中黑方框内的高分辨透射电镜照片 (d)。 (a) 中插图显示有意选择的破碎的胶囊颗粒, (e~f) 无定形铝硅酸盐 (A) 和空腔介孔沸石胶囊 (B) 的  $^{27}\text{Al}$  和  $^{29}\text{Si}$  固体核磁共振图谱<sup>[47]</sup>

Fig. 14 SEM (a), TEM (b, c) and HR-TEM (d) images of MZ-HCS. Inset in (a) is a deliberately selected capsule with a broken shell; the HR-TEM image was taken from the area in the black square of (c); (e-f)  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectra of (A) AAS and (B) MZ-HCS<sup>[47]</sup>

境有很大不同。AAS 样品的固体核磁共振谱具有三个主要特征峰:  $\delta = -112, -100, -92$ , 分别对应于  $\text{Si}(\text{OSi})_4$  ( $\text{Q}^4$ ),  $(\text{HO})\text{Si}(\text{OSi})_3$  ( $\text{Q}^3$ ),  $(\text{HO})_2\text{Si}(\text{OSi})_2$  ( $\text{Q}^2$ ); 在肩部  $\delta = -102, -107$  处的峰可以归因于  $(\text{AlO})_i\text{Si}(\text{OSi})_3$  中铝氧四面体结构。相比而言, MZ-HCS 样品的  $^{29}\text{Si}$  的核磁共振谱主峰在  $\delta = -112, -105$  处, 对应硅酸盐中的硅氧四面体结构  $\text{Q}^4$  和  $(\text{AlO})_i\text{Si}(\text{OSi})_3$  四面体结构。 $\text{Q}^4$  共振峰的增强和  $\text{Q}^3$ 、 $\text{Q}^2$  的减弱说明无定形铝硅酸盐的骨架转变为结晶沸石结构。合成的介孔沸石微球在苯甲醛的醇醛反应中表现出高反应活性, 尤其是反应体系中存在较大分子的反应物和产物时, 这种具有空心结构的沸石微球的反应活性明显高于一般的介孔沸石和无定形的介孔铝硅酸盐。

通过调控工艺参数也可以利用弱碱刻蚀法制备出具有空腔结构的多级孔沸石, 这不仅丰富了多级孔沸石的孔结构, 而且可以极大地提高多级孔沸石的介孔比表面积和孔容, 使其在有机分子吸附和蛋白质固定方面比传统沸石及介孔沸石显示出优势。这种空腔结构的构建一方面有利于分子的扩散, 另一方面也有助于分子的存贮, 更重要的是, 可以通过后期的热处理把吸附质脱附出来, 催化剂可以循环使用, 解决传统碳材料难以回收的问题。通过刻蚀方法构建空腔结构成本低, 工艺比较简单, 有望实现规模化生产。

### 1.5 集大孔-介孔-微孔为一体的多级孔沸石及其应用

近年来, 具有丰富孔结构和骨架酸性位的介孔

或大孔酸性沸石材料已经被广泛报道, 这些具有多级孔结构的材料通过改善分子的扩散和传质, 在催化和分离领域表现出巨大的应用前景。

一般来讲, 较小的微孔或者介孔尺寸为客体分子提供了尺寸和形状选择的可能性, 从而增强了主客体的相互作用; 而存在大孔结构可以极大地改善分子的扩散和传质, 使得客体分子更容易地进入材料的网络骨架。这种具有不同孔结构的材料在一些涉及大分子或粘性扩散的系统中将发挥重要的作用。但是需要注意的是, 大孔容易在煅烧过程中发生坍塌, 因此如何在多介孔沸石中稳定大孔结构是合成材料的关键。例如以聚合微球做模板, 通过煅烧除去有机物可以获得 3D 的大孔单晶  $\text{Si-1}$ <sup>[49]</sup>。Bao 等<sup>[50]</sup>在碱性环境中, 以十六烷基三甲基溴化铵为模板剂, 通过 Y 沸石的原位组装成功制备出集大孔-介孔-微孔为一体的多级孔沸石 Y, 具有高的水热稳定性。Wilhelm 等<sup>[48]</sup>利用软模板法, 通过含有晶体内介孔的 FAU 型沸石 X 纳米层的组装, 成功合成包含三套孔结构: 微孔、介孔和大孔的多级孔沸石 X。所制备材料的形貌如图 15 所示, 可以发现, 多级孔沸石 X 不仅具有传统沸石 X 典型的八面体形貌, 而且通过 3-硅烷丙基十六烷基二甲基氯化铵 TPAC 诱导产生的纳米层沸石具有比传统沸石更大的尺寸。更重要的是, 通过纳米层的组装可以形成具有丰富孔结构的多级孔沸石 X。

Su 等<sup>[51]</sup>在甘油体系中, 通过准固态晶化过程, 借助于沸石纳米晶的自组装发展了一种更灵活的,



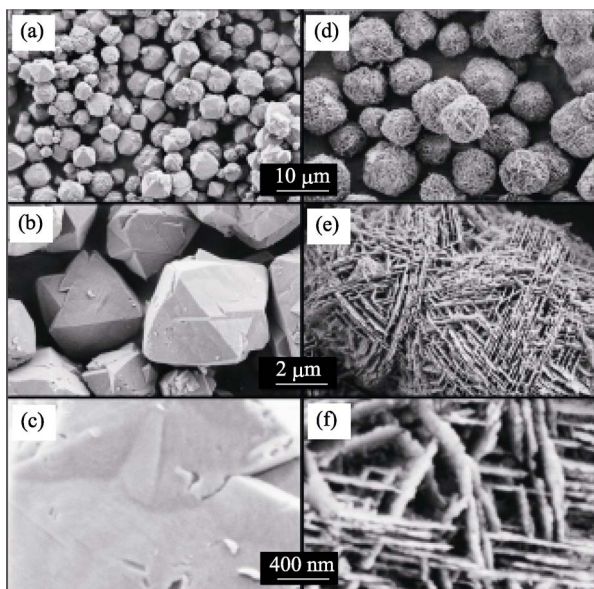


图 15 传统沸石 X 和分级孔沸石 X 的不同倍数的 SEM 照片<sup>[48]</sup>

Fig. 15 SEM images with different magnifications of (a-c) calcined conventional zeolite X and (d-f) hierarchical zeolite X<sup>[48]</sup>

无有机模板剂的方法合成具有微孔-介孔-大孔结构的多级孔沸石, 合成过程如图 16(左)所示。首先, 在不需要额外模板剂的情况下合成一个介孔-大孔的铝硅酸盐, 它与微孔的结构导向剂 TPA 进行混合。其次, 为了促进非晶相的介孔-大孔铝硅酸盐向具有沸石 ZSM-5 的微孔-介孔-大孔硅铝酸盐的转变, 加入一种额外的硅源。在这里, 最初的介孔-大孔的铝硅酸盐不仅可以作为硅源和铝源, 而且可以作为模板剂。因此, 最终合成的材料具有三种规模尺寸的孔结构。这种孔结构材料设计的关键在于晶化过程的控制, 不仅要实现无定型相向晶化相的转变, 而且要很好的保护大孔-介孔结构。而在传统的水热过程中无定型的硅铝酸盐骨架很容易被破坏, 因此需要一个特殊的水热处理过程。Su 等<sup>[51]</sup>采用在甘油体系中的准固态晶化过程, 不仅可以实现纳米无定型颗粒向晶化沸石的转变, 而且很好地保留了大孔-介孔结构。另外这种化学晶化的方法有助于沸石纳米晶之间的堆积和缩聚, 从而在一定程度上

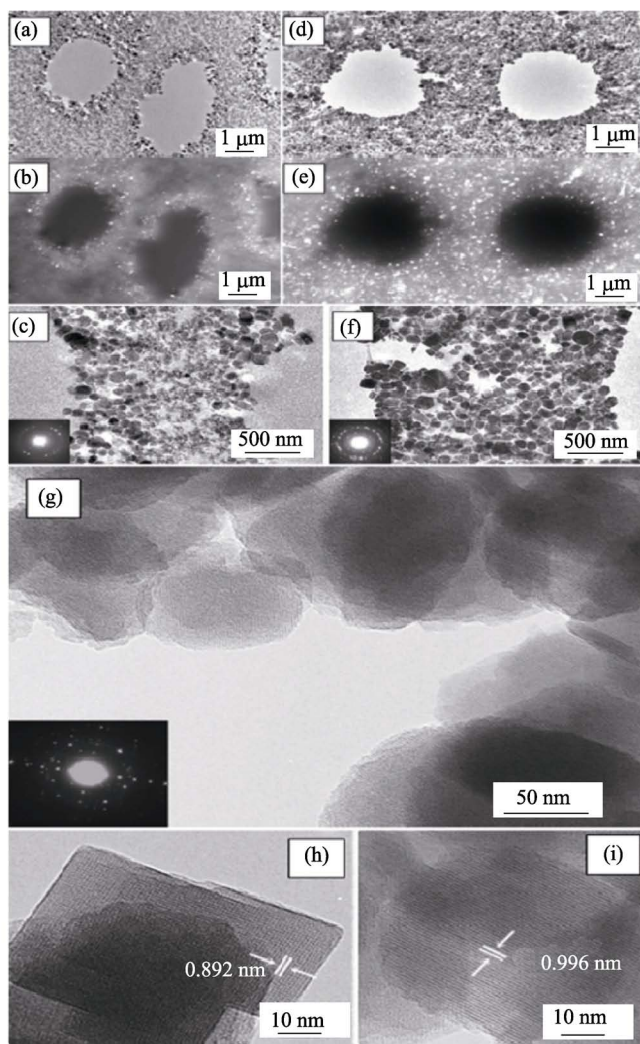
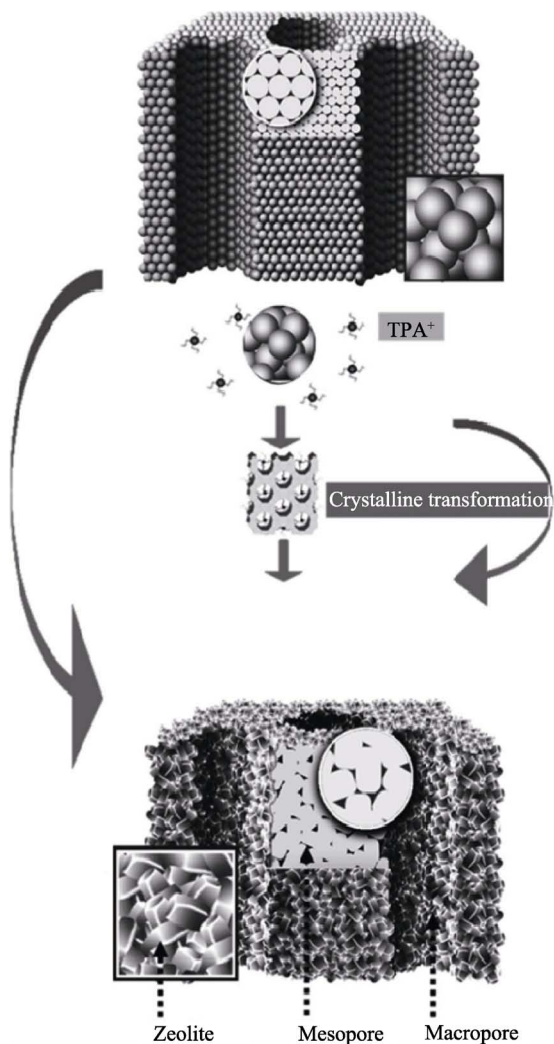


图 16 通过准固态晶化过程合成微孔-介孔-大孔硅铝酸盐的示意图(左)和微孔-介孔-大孔硅铝酸盐的 TEM 照片(右)<sup>[51]</sup>

Fig. 16 Schematic representation of the synthesis of hierarchically micro-meso-macroporous aluminosilicates (left), and TEM investigation of the formation of micro-meso-macroporous aluminosilicate (right)<sup>[51]</sup>

上避免了大孔孔壁的坍塌。

通过 TEM 观察(图 16 右), 可以发现所制备的材料具有大孔-介孔结构, 沸石 MFI 纳米晶在大孔的孔壁开始形成。暗场像 TEM 和明场像 TEM 是完全对应的, 暗场像中的小亮点说明存在沸石MFI。从图 16(c)和(f)可以发现, 含有沸石纳米晶的组装体的孔壁被 2 个大孔分隔开来, 高分辨的 TEM 照片以及相应的电子衍射图表明随机排布的有序的沸石纳米晶构建了微孔-介孔-大孔的硅铝酸盐材料(MMM)。更重要的是, 图 16(g~i)也显示出纳米沸石晶体具有高的结晶性, 晶格条纹在 (200) 与 (210) 晶面分别为 0.996 和 0.892 nm<sup>[51]</sup>。

表 1 总结了不同材料在大分子碳氢化合物 1,3,5-三异甲苯(TIPB)裂解中的催化反应活性<sup>[51]</sup>, 结果表明: Al-MCM-41 和 MCM-41 没有催化活性, 而沸石 ZSM-5 和 MMM 则表现出一定的催化活性, 说明 TIPB 的催化裂解与强酸性位有关。TIPB 的动力学分子尺寸大于沸石 MFI 的微孔尺寸, 随着反应时间的延长, 相比于传统沸石 ZSM-5, MMM 表现出更高的 TIPB 的转化率, 说明传统沸石小的微孔尺寸限制了 TIPB 的扩散, 使其反应只能在沸石的外表面进行; 而 MMM 中丰富的大尺寸孔结构为 TIPB 传输到活性位提供了更为开阔的通道, 极大地加速了 TIPB 的转化与二级产物 C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> 碳氢化合物以及 C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub> 芳香族化合物的生成。

利用模板法合成集大孔-介孔-微孔为一体的多介孔沸石进一步丰富了沸石的孔道结构, 使其在一些涉及大分子或粘性扩散的系统中发挥出重要的作用。其中, 微孔/介孔为客体分子提供了尺寸和形状选择的可能性, 而大孔的存在可以使得客体分子更容易进入网络骨架。但是, 大孔结构容易在煅烧过

程中发生坍塌, 因此合成工艺的选择和控制至关重要, 这也增加了其合成成本。

## 2 总结与展望

本文着重围绕孔结构调控策略介绍了多级孔沸石的合成及其应用研究进展, 具体论述了无序介孔/大孔结构的多级孔沸石、有序介孔结构的多级孔沸石、具有一定取向性的双介孔结构的多级孔沸石、空心结构的多级孔沸石、集大孔-介孔-微孔为一体的多级孔沸石的合成策略以及相关的形貌和结构分析。在催化反应中, 多级孔沸石由于介孔结构的引入, 尤其具有取向性大介孔或者有序介孔的存在, 可以极大地加速分子的扩散和传质, 从而为大分子反应物和产物提供了更为便捷的通道, 因此在大分子参与的催化反应中表现出极大的优势。多级孔沸石的空心结构的设计可以为大分子的存储提供足够的空间, 因此可以用于蛋白质和酶的固定。总之, 多级孔沸石的合成策略为其它相关材料如金属氧化物的孔结构的设计提供了可借鉴的思路, 但是在材料制备过程、多级孔道的表征以及催化机理的解释等方面仍存在一些挑战, 值得进一步深入研究:

1) 多级孔沸石合成的工艺参数通常都比较复杂, 因此, 需要借助一些更先进的材料表征手段来对合成机理进行研究分析, 以期更好地调控材料的结构, 并指导多级孔沸石的合成。

2) 为了解决沸石催化剂中扩散传质的问题, 一般都是将介孔或者大孔孔道引入到沸石基体中, 或多或少对沸石的晶化程度以及酸性有一定的影响。如何在不损失传统沸石酸性活性位和晶化程度的基础上引入多级孔结构也是后续需要努力的方向。

表 1 不同材料在 1,3,5-三异甲苯(TIPB)裂解中的催化反应活性以及 BET 测试的结构参数<sup>[a][51]</sup>  
Table 1 Catalytic activity for cracking of 1,3,5-triisopropylbenzene and the structural parameters for various samples<sup>[a][51]</sup>

	Conv /%	Contact time /ms	BET surface area /(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	Si/Al	Product distribution/%					
					P1	P2	P3	P4	P5	P6
MMM(2)	28.59	12	562	80	25.29	3.30	7.59	63.80	—	—
	44.46	18	—	—	25.91	3.01	6.57	62.86	—	1.64
	88.63	24	—	—	37.14	13.37	4.73	4.44	12.42	27.87
ZSM-5	17.25	12	302	75	40.75	16.98	25.51	16.75	—	—
	23.26	18	—	—	49.22	25.92	18.57	6.32	—	—
	23.97	24	—	—	24.48	26.41	16.85	5.59	—	—
Al-MCM-41	—	24	996	82	—	—	—	—	—	—
MCM-41	—	24	1075	∞	—	—	—	—	—	—

[a] Conditions for each run: catalyst (50 mg), pulse-injected reactant (0.4 mL), flow rate 53.7 mL/min, temperature 350°C. The products are propylene (P1), benzene (P2), isopropylbenzene (P3), diisopropylbenzene (P4), C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> hydrocarbons (P5), and C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub> aromatics (P6)

3) 一般多级孔沸石的合成需要借助于水热晶化或者蒸汽辅助晶化工艺所提供的高温高压条件来实现, 如何在常压及相对较低的温度下合成多级孔沸石, 对实际应用具有重要意义。

4) 硅铝骨架的沸石体系是酸性催化的中心, 基于此架构的双功能催化剂一直是人们关注的重点。针对多级孔沸石孔道的修饰, 制备出集酸性-碱性、氧化还原性-酸性为一体的双功能催化剂将会进一步拓展沸石的应用领域, 达到节约资源和绿色环保的目的。

5) 多级孔沸石的合成一般都需要借助有机模板剂, 导致它的合成成本比较高, 效率比较低, 且对环境具有一定的污染性。因此多级孔沸石的高效绿色合成路线的研究具有重要的意义, 包括合成原料的绿色化、合成条件的绿色化以及合成方法的绿色化。

## 参考文献:

- [1] MISAELEIDES P. Application of natural zeolites in environmental remediation: a short review. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2011, **144**(1): 15–18.
- [2] PREZ-RAMREZ J, CHRISTENSEN C H, EGEBLAD K, *et al.* Hierarchical zeolites: enhanced utilisation of microporous crystals in catalysis by advances in materials design. *Chemical Society Reviews*, 2008, **37**(11): 2530–2542.
- [3] WECKHUYSEN B M, YU J. Recent advances in zeolite chemistry and catalysis. *Chemical Society Reviews*, 2015, **44**(20): 7022–7024.
- [4] BECK J, VARTULI J, ROTH, W J, *et al.* A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *Journal of the American Chemical Society*, 1992, **114**(27): 10834–10843.
- [5] YANG Q H, LIU J, ZHONG H, *et al.* Progress in the periodic mesoporous organosilicas. *Journal of Inorganic Materials*, 2009, **24**(4): 641–649.
- [6] CHEN J H, WANG F, CHENG N S, *et al.* Characterization and antibacterial ability of copper-modified hexagonal mesoporous silica *in situ*. *Journal of Inorganic Materials*, 2009, **24**(4): 695–701.
- [7] SUN Y, PRINS R. Hydrodesulfurization of 4, 6-dimethyldibenzothiophene over noble metals supported on mesoporous zeolites. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, **47**(44): 8478–8481.
- [8] VAN DONK S, BROERSMA A, GIJZEMAN O, *et al.* Combined diffusion, adsorption, and reaction studies of n-hexane hydroisomerization over Pt/H–mordenite in an oscillating microbalance. *Journal of Catalysis*, 2001, **204**(2): 272–280.
- [9] XIN H, KOEKKOEK A, YANG Q, *et al.* A hierarchical Fe/ZSM-5 zeolite with superior catalytic performance for benzene hydroxylation to phenol. *Chemical Communications*, 2009, **48**: 7590–7592.
- [10] ZHOU X, CHEN H, CUI X, *et al.* A facile one-pot synthesis of hierarchically porous Cu (I)-ZSM-5 for radicals-involved oxidation of cyclohexane. *Applied Catalysis A: General*, 2013, **451**: 112–119.
- [11] BAI R, SUN Q, WANG N, *et al.* Simple quaternary ammonium cations-templated syntheses of extra-large pore germanosilicate zeolites. *Chemistry of Materials*, 2016, **28**(18): 6455–6458.
- [12] CHAL R, GERARDIN C, BULUT M, *et al.* Overview and industrial assessment of synthesis strategies towards zeolites with mesopores. *ChemCatChem*, 2011, **3**(1): 67–81.
- [13] CHOI M, CHO H S, SRIVASTAVA R, *et al.* Amphiphilic organosilane-directed synthesis of crystalline zeolite with tunable mesoporosity. *Nature Materials*, 2006, **5**(9): 718–723.
- [14] GE T, HUA Z, HE X, *et al.* On the mesopore-free synthesis of single-crystalline hierarchically structured ZSM-5 zeolites in a quasi-solid-state system. *Chemistry-A European Journal*, 2016, **22**(23): 7895–7905.
- [15] HUANG L, WANG Z, SUN J, *et al.* Fabrication of ordered porous structures by self-assembly of zeolite nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, 2000, **122**(14): 3530–3531.
- [16] JACOBSEN C J, MADSEN C, HOUZVICKA J, *et al.* Mesoporous zeolite single crystals. *Journal of the American Chemical Society*, 2000, **122**(29): 7116–7117.
- [17] KIM Y, KIM K, RYOO R. Cooperative structure direction of diammonium surfactants and sodium ions to generate MFI zeolite nanocrystals of controlled thickness. *Chemistry of Materials*, 2017, **29**(4): 1752–1757.
- [18] SERRANO D P, AGUADO J, ESCOLA J M, *et al.* Hierarchical zeolites with enhanced textural and catalytic properties synthesized from organofunctionalized seeds. *Chemistry of Materials*, 2006, **18**(10): 2462–2464.
- [19] TAO Y, KANOH H, ABRAMS L, *et al.* Mesopore-modified zeolites: preparation, characterization, and applications. *Chemical Reviews*, 2006, **106**(3): 896–910.
- [20] ZHOU Z H, LU J M, WU S F, *et al.* Synthesis of MCM-48/ZSM-5 composite molecular sieve by two-step crystallization. *Journal of Inorganic Materials*, 2009, **24**(2): 325–329.
- [21] GROEN J C, ABELL S, VILLAESCUSA L A, *et al.* Mesoporous beta zeolite obtained by desilication. *Microporous and Mesoporous materials*, 2008, **114**(1): 93–102.
- [22] GROEN J C, MOULIJN J A, PEREZ-RAMIREZ J, *et al.* Desilication: on the controlled generation of mesoporosity in MFI zeolites. *Journal of Materials Chemistry*, 2006, **16**: 2121–2131.
- [23] SONG Y, HUA Z, ZHU Y, *et al.* Solvent-free liquid phase tert-butylation of phenol over hierarchical ZSM-5 zeolites for the efficient production of 2, 4-ditert-butylphenol. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22**(8): 3327–3329.
- [24] ZHOU J, HUA Z, CUI X, *et al.* Hierarchical mesoporous TS-1 zeolite: a highly active and extraordinarily stable catalyst for the selective oxidation of 2, 3, 6-trimethylphenol. *Chemical Communications*, 2010, **46**(27): 4994–4996.
- [25] ZHOU J, HUA Z, LIU Z, *et al.* Direct synthetic strategy of mesoporous ZSM-5 zeolites by using conventional block copolymer templates and the improved catalytic properties. *ACS Catalysis*, 2011, **1**(4): 287–291.
- [26] ZHOU J, HUA Z, SHI J, *et al.* Synthesis of a hierarchical micro/mesoporous structure by steam-assisted post-crystallization. *Chemistry-A European Journal*, 2009, **15**(47): 12949–12954.
- [27] ZHU Y, HUA Z, ZHOU X, *et al.* CTAB-templated mesoporous TS-1 zeolites as active catalysts in a desulfurization process: the decreased hydrophobicity is more favourable in thiophene oxidation. *RSC Advances*, 2013, **3**(13): 4193–4198.
- [28] AZHATI A, XIE S, WANG W, *et al.* Ordered, highly zeolitized mesoporous aluminosilicates produced by a gradient acidic assembly growth strategy in a mixed template system. *Chemistry of Materials*, 2016, **28**(13): 4859–4866.
- [29] WHITE R J, FISCHER A, GOEBEL C, *et al.* A sustainable template for mesoporous zeolite synthesis. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, **136**(7): 2715–2718.
- [30] ZHU J, ZHU Y, ZH, L, *et al.* Highly mesoporous single-crystalline zeolite beta synthesized using a nonsurfactant cationic polymer as a dual-function template. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, **136**(6): 2503–2510.



- [31] ZHU K, EGEBLAD K, CHRISTENSEN C H. Mesoporous carbon prepared from carbohydrate as hard template for hierarchical zeolites. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2007, **2007(25)**: 3955–3960.
- [32] SONG Y, HUA Z, ZHU Y, *et al.* An *in situ* carbonaceous mesoporous template for the synthesis of hierarchical ZSM-5 zeolites by one-pot steam-assisted crystallization. *Chemistry-An Asian Journal*, 2012, **7(12)**: 2772–2776.
- [33] BOISEN A, SCHMIDT I, CARLSSON A, *et al.* TEM stereo-imaging of mesoporous zeolite single crystals. *Chemical Communications*, 2003, **8**: 958–959.
- [34] CHOI M, NA K, KIM J, *et al.* Stable single-unit-cell nanosheets of zeolite MFI as active and long-lived catalysts. *Nature*, 2009, **461(7261)**: 246–249.
- [35] ZHU H, LIU Z, WANG Y, *et al.* Nanosized  $\text{CaCO}_3$  as hard template for creation of intracrystal pores within silicalite-1 crystal. *Chemistry of Materials*, 2007, **20(3)**: 1134–1139.
- [36] XIAO F S, WANG L, YIN C, *et al.* Catalytic properties of hierarchical mesoporous zeolites templated with a mixture of small organic ammonium salts and mesoscale cationic polymers. *Angewandte Chemie*, 2006, **118(19)**: 3162–3165.
- [37] WANG L, YIN C, SHAN Z, *et al.* Bread-template synthesis of hierarchical mesoporous ZSM-5 zeolite with hydrothermally stable mesoporosity. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009, **340(1)**: 126–130.
- [38] MENG X, NAWAZ F, XIAO F S. Templating route for synthesizing mesoporous zeolites with improved catalytic properties. *Nano Today*, 2009, **4(4)**: 292–301.
- [39] GE T, HUA Z, LV J, *et al.* Hydrophilicity/hydrophobicity modulated synthesis of nano-crystalline and hierarchically structured TS-1 zeolites. *CrystEngComm*, 2017, **19(10)**: 1370–1376.
- [40] ZHOU X, CHEN H, SUN Y, *et al.* Highly efficient light-induced hydrogen evolution from a stable Pt/CdS NPs-co-loaded hierarchically porous zeolite beta. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, **152**: 271–279.
- [41] ZHU Y, HUA Z, ZHOU J, *et al.* Hierarchical mesoporous zeolites: direct self-assembly synthesis in a conventional surfactant solution by kinetic control over the zeolite seed formation. *Chemistry-A European Journal*, 2011, **17(51)**: 14618–14627.
- [42] XU D, JING Z, CAO F, *et al.* Surfactants with aromatic-group tail and single quaternary ammonium head for directing single-crystalline mesostructured zeolite nanosheets. *Chemistry of Materials*, 2014, **26(15)**: 4612–4619.
- [43] XU D, MA Y, JING Z, *et al.*  $\pi$ - $\pi$  interaction of aromatic groups in amphiphilic molecules directing for single-crystalline mesostructured zeolite nanosheets. *Nature communications*, 2014, **5**: 4262–4270.
- [44] ZHOU X, CHEN H, ZHU Y, *et al.* Dual-mesoporous ZSM-5 zeolite with highly *b*-axis-oriented large mesopore channels for the production of benzoin ethyl ether. *Chemistry-A European Journal*, 2013, **19(30)**: 10017–10023.
- [45] SHAN Z, WANG H, MENG X, *et al.* Designed synthesis of TS-1 crystals with controllable *b*-oriented length. *Chemical Communications*, 2011, **47(3)**: 1048–1050.
- [46] 周 健. 蒸汽辅助晶化法制备介孔沸石分子筛及其催化性能研究. 上海: 中国科学院上海硅酸盐研究所博士学位论文, 2011.
- [47] ZHAO J, HUA Z, LIU Z, *et al.* Direct fabrication of mesoporous zeolite with a hollow capsular structure. *Chemical Communications*, 2009(**48**): 7578–7580.
- [48] INAYAT A, KNOKE I, SPIECKER E, *et al.* Assemblies of mesoporous FAU-type zeolite nanosheets. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, **51(8)**: 1962–1965.
- [49] DONG A, WANG Y, TANG Y, *et al.* Zeolitic tissue through wood cell templating. *Advanced Materials*, 2002, **14(12)**: 926–929.
- [50] TAN Q, BAO X, SONG T, *et al.* Synthesis, characterization, and catalytic properties of hydrothermally stable macro-meso-microporous composite materials synthesized *via in situ* assembly of preformed zeolite Y nanoclusters on kaolin. *Journal of Catalysis*, 2007, **251(1)**: 69–79.
- [51] YANG X Y, TIAN G, CHEN L H, *et al.* Well-organized zeolite nanocrystal aggregates with interconnected hierarchically micro-meso-macropore systems showing enhanced catalytic performance. *Chemistry-A European Journal*, 2011, **17(52)**: 14987–14995.

## 我与严东生先生

严东生先生是我们每个无机材料人都非常敬仰的杰出的老一辈科学家,1998 年我十分荣幸成为他在耄耋之年的博士研究生,之后毕业留所工作至今,有机会近距离聆听他的教诲,亲身感受先生深邃浑厚的科学精神和从容大气的人格魅力。深深感恩先生带给我一生取之不竭的精神财富。

已经 80 高龄的严先生始终心系科学事业。最能反映国际最新科学技术发展动态的国外原版的 Nature、Science 杂志当时我们所图书馆尚未订购,但他很早就自费订阅,坚持每期必看。我曾亲眼看到他的一本厚厚的、写满密密麻麻英文字样的读书笔记,里面记录着他对每一篇文章的理解与心得,还有相关参考文献等等。他的记忆力常常令我们吃惊,跟我们谈工作的时候,经常会比较起多篇类似的工作,并且说出在哪里发表的,我想这可能与 he 长期养成的做读书笔记的习惯分不开。

尽管年事已高,严先生仍然不顾旅途劳顿,热心参与各种有意义的国内外学术会议,而且不管会议规格大小,每一次他都认真对待。记得 2000 年我随他远赴昆明参加第二届中国国际高性能陶瓷研讨会,当天下午严先生由于高原反应而感到身体不适,看着他疲惫而略带憔悴的神色,当时我非常焦急,询问他是否要取消第二天一早的大会报告,没想到他只是轻轻地说了声:“没关系,休息一下就好了。”第二天,他早早就到了会场,尽管还带着明显的疲惫,但他还是用他娴熟的英语、清晰的思路气定神闲地开始了他的大会报告,期间不巧的是所用的投影机突然发生故障,但先生仍然笑容可掬地站在那里,不时还用英语跟我们说抱歉,展示了一个大科学家虚怀若谷的高尚人格。那天上午的报告他整整站了近 1 小时,直到他回答完最后一个提问者。严先生是那样的谦逊,尽管他自己已经是德高望重的科学家了,他甚至比常人更懂得尊重别人。那天上午的报告由于中间出了点问题,一直拖延到 12 点多,中间有很多人都陆续离开了会场,但严先生却一直都在会场,不时还做些记录。那天的事给我很大的触动,应该说先生的伟大人格深深地感动了我,一直到今天我都记忆犹新。

陈航榕



2001 年从恩师手中接过博士毕业证书



2000 年第二届中国国际高性能陶瓷研讨会合影