

干胶转化法制备大孔/微孔复合钛硅分子筛

李同辉,左 轶,杨丽倩,刘 民,郭新闻*

(大连理工大学精细化工国家重点实验室,辽宁 大连 116024)

摘要:采用纳米 CaCO_3 作为大孔模板剂,四丙基氢氧化铵(TPAOH)作为微孔模板剂,利用干胶转化法将 CaCO_3 加入分子筛 TS-1 的合成体系,使 TS-1 沿 CaCO_3 生长并形成核壳结构,再经过酸处理脱除 CaCO_3 ,制备出大孔/微孔复合钛硅分子筛 TS-1,其大孔尺寸约为 60 nm。通过 XRD、SEM、TEM、 N_2 物理吸附、UV-Vis 光谱等表征手段对钛硅分子筛的孔道结构和钛物种状态进行表征,采用苯酚羟基化反应对所合成分子筛的催化性能进行评价。结果表明, CaCO_3 的作用不仅能够构建大孔,并且可以改变钛物种的配位形式。由于降低了扩散阻力及抑制了锐钛矿型 TiO_2 的生成,该钛硅分子筛在催化苯酚羟基化反应中展现出优异的催化活性。

关键词:钛硅分子筛;TS-1;多级孔;碳酸钙;苯酚羟基化

中图分类号:TQ204.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)S-0111-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.S.024

Preparation of macro-porous/microporous titanium silicalite-1 by dry-gel conversion method

LI Tong-hui, ZUO Yi, YANG Li-qian, LIU Min, GUO Xin-wen*

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Macroporous/microporous titanium silicalite-1 is synthesized via a dry-gel conversion method by using nanoscale CaCO_3 as macroporous template and tetrapropylammonium hydroxide (TPAOH) as microporous template, in which CaCO_3 is added into the synthesis system of TS-1 molecular sieves, causing TS-1 to grow along CaCO_3 to form a core-shell structure. Finally, macroporous/microporous TS-1 are obtained after the dissolution of CaCO_3 by acid treatment. The size of microporous is around 60 nm. Samples are characterized by X-ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM), N_2 physisorption and ultraviolet-visible diffused reflectance (UV-Vis) spectroscopy, and are evaluated in the hydroxylation of phenol. It shows that CaCO_3 can fabricate macropores and vary the coordination states of Ti species. TS-1 shows an excellent catalytic activity in the hydroxylation of phenol, due to the reduction of diffusion resistance and the inhibition of the formation of anatase TiO_2 .

Key words: titanium silicalite; TS-1; hierarchical; CaCO_3 ; hydroxylation of phenol

钛硅分子筛 TS-1 是一类具有 MFI 型拓扑结构的含钛杂原子分子筛,1983 年, Taramasso 等^[1]首次报道了水热法合成 TS-1,其与 H_2O_2 组成的催化氧化体系对烯烃环氧化^[2-3]、芳烃羟基化^[4-5]、酮类氨氧化^[6-7]以及氧化脱硫^[8-9]等反应均具有催化活性,且反应条件温和、选择性高、产物收率高、环境友好^[10-11],因而受到人们的广泛关注。目前,TS-1 在工业上的应用得到不断扩展,成为重要的工业催化剂之一^[12]。

然而,TS-1 的微孔孔道(0.54 nm×0.56 nm)对较大分子物质的扩散阻力很大,这阻碍了其在精细化学品合成和石化工业中的应用^[13-14]。为了克服这一困难,研究人员尝试通过在分子筛合成中加入多种孔道模板剂,来制备多级孔道分子筛,以提高反

应物分子的扩散性能^[15-17]。

碳材料由于具有形貌结构多样性、化学惰性、高温易脱除等优点,因而被认为是合成介孔复合分子筛的有效硬模板。Jacobsen 等^[18]和 Schmidt 等^[19]将炭黑颗粒和碳纳米管作为介孔模板剂合成出介孔复合单晶分子筛。Tao 等^[20-21]使用新型的介孔碳气凝胶为硬模板,制造出具有规整介孔的高结晶度 ZSM-5 和 Y 分子筛。之后,炭黑聚集体和碳纳米纤维也被用于介孔分子筛的合成^[22]。此外,使用蔗糖^[23]、焦糖^[24]、单分散聚苯乙烯球^[25]、淀粉^[26-27]等材料也可以合成出多级孔分子筛。

采用结构可变性强的有机高分子或者表面活性剂等作为介孔或大孔的软模板剂,也可以合成出多级孔分子筛。Zuo 等^[28]在 TS-1 合成胶液中加入十

收稿日期:2020-05-07;修回日期:2020-07-27

基金项目:国家重点研发计划(2016YFB0301704);国家自然科学基金(21506021);中央高校基本科研业务费(DUT19RC(4)11)

作者简介:李同辉(1995-),男,硕士生,研究方向为大孔/微孔复合钛硅分子筛 TS-1 的合成及其催化应用,lth9655@mail.dlut.edu.cn;郭新闻(1967-),男,博士,教授,博士生导师,研究方向为环境友好催化,通讯联系人,guoxw@dlut.edu.cn。

六烷基三甲基溴化铵 (CTAB), 通过调变 CTAB 和四丙基氢氧化铵 (TPAOH) 的比例, 成功合成出介孔复合 TS-1。Choi 等^[29] 在表面活性剂分子上连接有有机硅基团合成出有机硅表面活性剂 TPHAC, 将其加入分子筛合成体系中以构建介孔结构。之后, Na 等^[30] 和 Choi 等^[31] 又将此方法拓展, 并合成出多级孔道的 TS-1、FAU、SOD、铝磷酸盐系列分子筛等。还有研究者使用季铵碱 TPAOH 为微孔模板剂, 阳离子聚合物 PDADMAC 为介孔模板剂, 合成出多级孔 Beta、ZSM-5、TS-1、MOR 等分子筛^[32-35]。

CaCO₃ 是一种廉价易得的无机材料, 将其用于多级孔 TS-1 分子筛制备的研究鲜有报道。本文使用 CaCO₃ 作为大孔结构的硬模板剂, TPAOH 为微孔模板剂, 利用干胶转化法合成大孔/微孔复合 TS-1 分子筛, 研究 CaCO₃ 加入量对分子筛孔径、钛物种状态的影响, 并考察其催化苯酚羟基化反应的性能。

1 实验部分

1.1 试剂

实验所需试剂及规格见表 1。

表 1 实验所需试剂及其规格

试剂名称	规格	生产厂家
TPAOH	质量分数 25%	上海才锐化工科技有限公司
正硅酸乙酯 (TEOS)	分析纯	汕头西陇化工股份有限公司
钛酸四丁酯 (TBOT)	分析纯	国药集团化工试剂有限公司
异丙醇 (IPA)	分析纯	天津市富宇精细化工有限公司
H ₂ O ₂	质量分数 30%	汕头西陇化工股份有限公司
CaCO ₃	工业级	山西芮城华纳纳米材料有限公司
苯酚	分析纯	天津科密欧化学试剂有限公司
丙酮	分析纯	天津博迪化工股份有限公司

1.2 催化剂的制备

将 TEOS、TPAOH 和去离子水依次加入三口烧瓶中, 40℃ 搅拌水解 5 h。室温搅拌条件下依次将 IPA、TBOT、TPAOH、去离子水混合, 搅拌水解 30 min 后加入三口烧瓶, 搅拌条件下升温到 95℃ 除醇, 将得到的凝胶与 CaCO₃ 混合, 室温下干燥 24 h, 再在 60℃ 烘箱中干燥 5 h, 得到干凝胶, 其组成为 $n(\text{SiO}_2) : n(\text{TiO}_2) : n(\text{TPAOH}) = 1 : 0.025 : 0.16$ 。将干凝胶研磨至 40 目并取 3 g 置于 100 mL 晶化釜上层 (如图 1 所示)。在釜底加入一定量去离子水, 干凝胶和釜底液体不接触。将晶化釜置于 170℃ 烘箱

中晶化 3 d。晶化结束后取上层固体产物, 用 1 mol/L 盐酸酸洗除去 CaCO₃, 多次洗涤至溶液为中性, 固体在 100℃ 干燥 10 h, 再在 540℃ 焙烧 6 h 除去微孔模板剂, 即得到大孔/微孔复合 TS-1 分子筛。

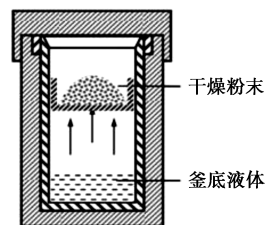


图 1 干胶转化釜示意图

CaCO₃ 作为大孔模板剂, 其加入量对 TS-1 的孔结构和催化性能会产生非常显著的影响。利用上述合成方法, 通过改变 CaCO₃/SiO₂ 的质量比来考察 CaCO₃ 加入量对 TS-1 孔道结构的影响, 考察的比例为 $m(\text{CaCO}_3) : m(\text{SiO}_2) = 0, 1, 2, 3$, 所得到的样品分别命名为 M-0、M-1、M-2、M-3。

1.3 分子筛的表征

XRD 表征使用日本公司 SmartLab 9 型 X 射线衍射仪, 采用 Cu K_α 射线放射源, 电压 40 V, 电流选 100 mA, 扫描衍射角 2θ 为 5° ~ 50°, 扫描速率 8°/min, 扫描步幅 0.02°。SEM 表征使用 Hitachi S-5500 扫描电子显微镜, 电压 10 kV, 电流 20 μA。TEM 表征使用美国 FEI 公司的 Tecnai G²20 S-TWIN 型透射电子显微镜, 放大倍数 25 ~ 1 030 000 倍。N₂ 物理吸附表征使用美国 Quantachrome 公司的 Autosorb SI 型物理吸附仪测定。用 BET 法计算样品的比表面积, 用 t-plot 法计算样品孔容与外表面积, 材料的孔径分布曲线由 BJH 方法计算。UV-Vis 光谱表征使用 Jasco 公司 UV-550 紫外分光光度计, 以 BaSO₄ 为参比, 检测波长范围为 190 ~ 800 nm。

1.4 催化剂评价

苯酚羟基化反应: 将 8.4 mL 丙酮、4 g 苯酚、1.9 mL H₂O₂、0.1 g 催化剂依次加入 30 mL 圆底烧瓶中, 80℃ 恒温水浴加热磁力搅拌反应 2 h, 保持冷凝管冷凝回流。反应结束后离心分离, 取液相产物进行色谱分析, 然后用碘量法滴定 H₂O₂ 浓度。

所用色谱为 GC-7890B 气相分析仪, FID 检测器, 色谱柱为 PEG-20M (30 m × 0.25 mm × 0.4 μm), 色谱柱温度 200℃, 进样器温度 200℃, 检测器温度 200℃。苯酚羟基化反应主产物是邻苯二酚 (CAT) 和对苯二酚 (HQ), 副产物是对苯醌 (PBQ)。苯酚转化率 $X(\text{PHE})$ 、H₂O₂ 转化率 $X(\text{H}_2\text{O}_2)$ 、CAT 选择

性 $S(\text{CAT})$ 、 HQ 选择性 $S(\text{HQ})$ 及 PBQ 选择性 $S(\text{PBQ})$ 按照式(1)~式(5)计算:

$$X(\text{PHE}) = [n(\text{CAT}) + n(\text{HQ}) + n(\text{PBQ})] / [n(\text{PHE}) + n(\text{CAT}) + n(\text{HQ}) + n(\text{PBQ})] \quad (1)$$

$$X(\text{H}_2\text{O}_2) = [n_0(\text{H}_2\text{O}_2) - n(\text{H}_2\text{O}_2)] / n_0(\text{H}_2\text{O}_2) \quad (2)$$

$$S(\text{CAT}) = n(\text{CAT}) / [n(\text{CAT}) + n(\text{HQ}) + n(\text{PBQ})] \quad (3)$$

$$S(\text{HQ}) = n(\text{HQ}) / [n(\text{CAT}) + n(\text{HQ}) + n(\text{PBQ})] \quad (4)$$

$$S(\text{PBQ}) = n(\text{PBQ}) / [n(\text{CAT}) + n(\text{HQ}) + n(\text{PBQ})] \quad (5)$$

式中: $n(\text{CAT})$ 、 $n(\text{HQ})$ 、 $n(\text{PBQ})$ 及 $n(\text{PHE})$ 分别为产物中 CAT 、 HQ 、 PBQ 及苯酚的浓度, mol/L; $n_0(\text{H}_2\text{O}_2)$ 和 $n(\text{H}_2\text{O}_2)$ 为反应前后 H_2O_2 的浓度, mol/L。

2 结果与讨论

2.1 纳米碳酸钙的表征

图2(a)为纳米 CaCO_3 的 XRD 谱图。图中衍射角 2θ 为 23.1° 、 29.4° 、 35.9° 、 39.4° 、 43.1° 、 47.6° 及 48.5° 处出现衍射峰, 与 JCPDS 标准卡相对比, 可以判定该 CaCO_3 为方解石晶型。

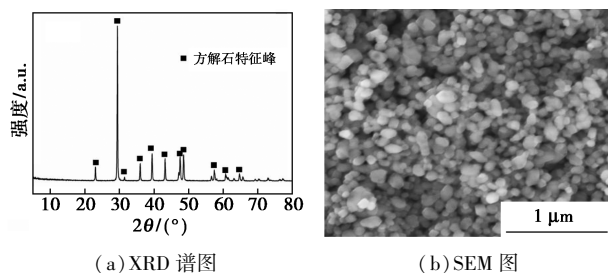
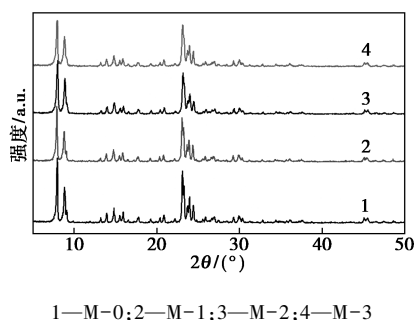


图2 纳米 CaCO_3 的 XRD 谱图及 SEM 图

纳米 CaCO_3 颗粒的形貌和尺寸对构建 TS-1 内大孔起着决定性作用, 图2(b)为纳米 CaCO_3 的 SEM 图。可以看出, 所使用的 CaCO_3 粒径较均匀, 在 $50\sim 100\text{ nm}$ 之间, 形貌为立方体形。

2.2 TS-1 样品的表征

图3为加入不同量 CaCO_3 合成 TS-1 的 XRD 谱图。从图中可以看到, 4 个样品在衍射角 2θ 为

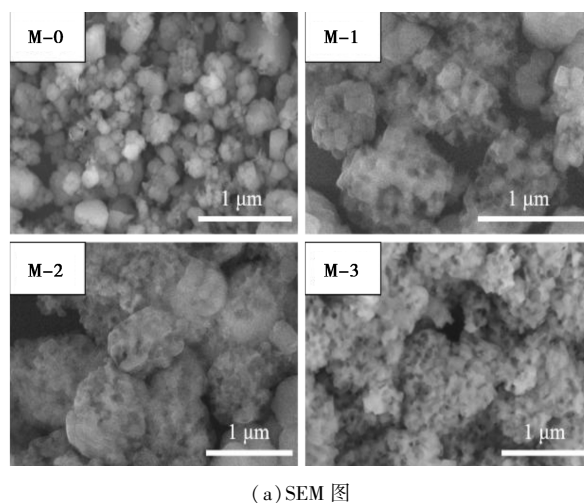


1—M-0; 2—M-1; 3—M-2; 4—M-3

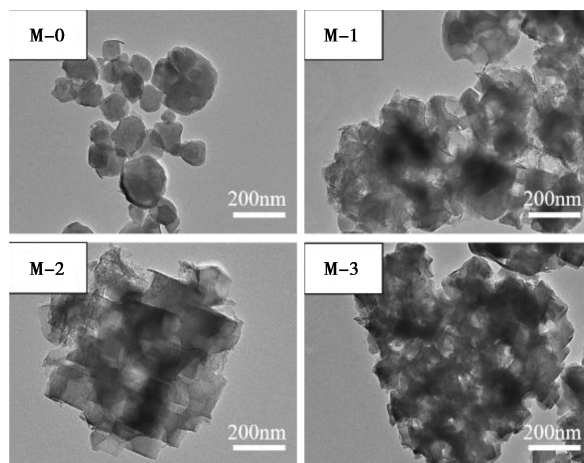
图3 不同 CaCO_3 加入量合成 TS-1 样品的 XRD 谱图

7.8° 、 8.8° 、 23.0° 、 23.9° 、 24.4° 处均出现了归属于 MFI 型拓扑结构的特征衍射峰, 且峰强度较强, 表明合成出的样品均具有较规则的拓扑结构。随着 CaCO_3 加入量的增加, MFI 型拓扑结构的特征峰逐渐减弱, 相对结晶度逐渐减小, 这可能是由于 CaCO_3 的引入降低了硅源和钛源的晶化速率, 此外, CaCO_3 的占位效应可能会破坏一部分微孔孔道的长程有序性, 从而导致结晶度的降低。

不同 CaCO_3 加入量合成 TS-1 的 SEM 和 TEM 图示于图4。当不添加 CaCO_3 时, 合成出的 M-0 样品形貌不规则, 晶粒尺寸分布较宽, 在 $100\sim 500\text{ nm}$ 之间, 而且颗粒内外均没有明显的大孔存在。当添加 CaCO_3 后, 合成的 TS-1 晶粒尺寸较为均一, 尺寸在 $1\text{ }\mu\text{m}$ 左右, 可以明显看到在颗粒内部和外表面均有大孔的存在, 孔径在 $50\sim 100\text{ nm}$, 该尺寸与 CaCO_3 的粒径相吻合, 显示出 CaCO_3 具有很好的造孔能力, 这些贯穿晶体内外表面的大孔可以促进大



(a) SEM 图

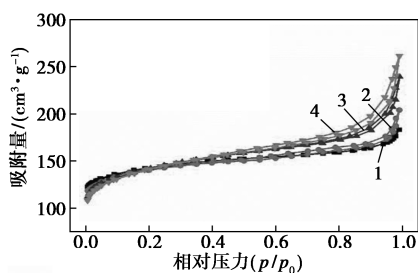


(b) TEM 图

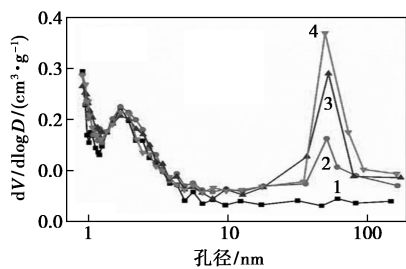
图4 不同 CaCO_3 加入量合成 TS-1 样品的 SEM 及 TEM 图

分子物质在分子筛中的扩散,这可能有利于改善分子筛的催化性能。随着 CaCO_3 加入量的增加,TS-1 晶粒表面大孔越来越多,表明这些大孔的形成的确与 CaCO_3 的加入有关。

图 5 为不同 CaCO_3 加入量合成 TS-1 样品的 N_2 物理吸附曲线(a)和孔径分布曲线(b)。从 N_2 物理吸附曲线中可以看出,M-0 样品为典型的 I 型吸附等温线,在低比压区($p/p_0 < 0.1$)存在明显的吸附跃迁,表明其孔道结构以微孔为主。添加 CaCO_3 合成的 TS-1 样品同时具有 I 型和 IV 型等温线的特征,即在低比压区出现明显的吸附跃迁,高比压区($0.7 < p/p_0 < 1.0$)存在明显的滞后环,表明样品中同时具有微孔孔道和大孔孔道。而且随着 CaCO_3 加入量的增加,滞后环逐渐变大,说明分子筛中大孔含量逐渐增多。从孔径分布曲线可以看出,合成的多级孔 TS-1 都具有明显的大孔分布,孔径分布中心位于 60 nm 附近,这和 CaCO_3 的粒径分布相符,并且随着 CaCO_3 加入量的增加,大孔逐渐增多。



(a) N_2 物理吸附等温线



(b) 孔径分布曲线

1—M-0; 2—M-1; 3—M-2; 4—M-3

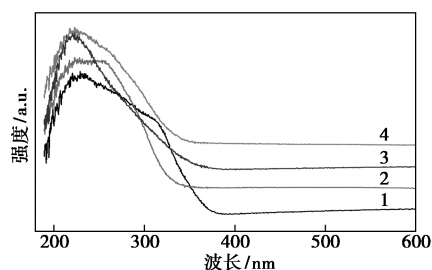
图 5 不同 CaCO_3 加入量合成 TS-1 样品的 N_2 物理吸附等温线及孔径分布曲线

表 2 列出了各样品的比表面积及孔容数据。从表 2 中可以看出,随着 CaCO_3 加入量的增加,总孔容及大孔孔容都随之增加,总孔容从 $0.24 \text{ cm}^3/\text{g}$ 增加到 $0.44 \text{ cm}^3/\text{g}$,微孔孔容基本没有变化,微孔比表面积和总比表面积逐渐减小。结合 XRD 表征推断,这可能是由于 CaCO_3 的引入减慢了微孔结构的晶化速率。

表 2 不同 CaCO_3 加入量合成 TS-1 样品的比表面积和孔容

样品	M-0	M-1	M-2	M-3
总比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	526	519	502	498
微孔比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	500	483	440	430
总孔容/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	0.24	0.31	0.36	0.44
微孔孔容/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	0.20	0.20	0.19	0.19
介孔孔容/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	0.04	0.11	0.17	0.25

图 6 为不同 CaCO_3 加入量合成 TS-1 的 UV-Vis 谱图。从图中可以看到,所有样品在波长为 210 nm 处均具有明显的吸收峰,此峰为 TS-1 上最主要的催化氧化活性中心四配位骨架钛的特征峰;在 260 nm 处的特征峰为六配位非骨架钛物种的吸收峰;320 nm 处的特征峰为锐钛矿型 TiO_2 的吸收峰。不添加 CaCO_3 合成的 M-0 样品在 320 nm 处出现非常明显的吸收峰,表明合成过程中大量的钛物种转化为锐钛矿型 TiO_2 。通常认为 TiO_2 会导致 H_2O_2 无效分解,对催化反应非常不利。当添加 CaCO_3 之后,M-1 样品中几乎不存在锐钛矿型 TiO_2 ,但是出现了六配位非骨架钛物种;继续增加 CaCO_3 加入量,M-2 样品中锐钛矿 TiO_2 和六配位非骨架钛物种则完全消失;M-3 样品中再次出现六配位非骨架钛物种。这些现象表明, CaCO_3 的加入能够在一定程度上抑制非骨架钛物种的生成,但是过多的 CaCO_3 则会促进非骨架钛物种的形成,因此需选择合适的 CaCO_3 加入量,以保证更多的钛进入骨架。



1—M-0; 2—M-1; 3—M-2; 4—M-3

图 6 不同 CaCO_3 加入量合成 TS-1 样品的 UV-Vis 谱图

CaCO_3 的引入能够影响钛物种状态的原因可能是少量 CaCO_3 的存在减慢了分子筛的晶化速率(根据 XRD 结果),从而使钛源与硅源进入骨架的速率更匹配,因而有更多的钛进入骨架;而当 CaCO_3 添加量过多时,则可能使钛物种进入骨架的速率过慢,

使得更多的钛物种没有进入骨架,从而形成非骨架钛。

2.3 TS-1 样品的催化性能

对不同 CaCO_3 加入量合成的 TS-1 进行苯酚羟基化反应评价,结果列于表 3。样品 M-0 催化苯酚羟基化反应的苯酚转化率最低,这是由于常规 TS-1 分子筛的微孔对苯酚及其衍生物的扩散阻力较大,而且存在大量锐钛矿型 TiO_2 ,二者共同导致 M-0 的催化活性较低。此外,M-0 上对苯醌选择性相对较高,说明孔道扩散性能差使苯二酚进一步氧化生成对苯醌。样品 M-1、M-2 及 M-3 的催化性能有明显的提升,这是因为 CaCO_3 的加入使 TS-1 内外出现很多大孔,增强了反应物和产物在分子筛内部的扩散能力;同时, CaCO_3 的加入起到抑制六配位非骨架钛和锐钛矿型 TiO_2 生成的作用,对提高催化性能也起到了非常重要的作用。样品 M-2 的催化性能最佳,苯酚转化率达到 16.8%。

表 3 不同 CaCO_3 加入量合成 TS-1 样品催化苯酚羟基化反应性能

样品	M-0	M-1	M-2	M-3
H_2O_2 转化率/%	23.7	33.9	50.5	46.3
苯酚转化率/%	7.7	11.3	16.8	15.0
邻苯二酚选择性/%	59.5	56.7	57.8	54.5
对苯二酚选择性/%	37.7	42.7	41.6	42.7
对苯醌选择性/%	2.8	0.6	0.6	0.8
H_2O_2 利用率/%	93.7	97.1	97.2	95.1

3 结论

使用 CaCO_3 和 TPAOH 分别作为大孔和微孔模板剂,利用干胶转化法合成出大孔/微孔复合 TS-1 分子筛。随着 CaCO_3 加入量的增加,TS-1 样品中的大孔结构逐渐增加;少量 CaCO_3 的加入会抑制非骨架钛物种的生成。当 $m(\text{CaCO}_3) : m(\text{SiO}_2) = 2$ 时,合成出的分子筛样品催化苯酚羟基化性能最佳,这归因于扩散性能改善和非骨架钛消除的共同作用。

参考文献

[1] Taramasso M, Perego G, Notari B. Preparation of porous crystalline synthetic material comprised of silicon and titanium oxides: US4410501[P]. 1983-10-18.
 [2] Clerici M G, Bellussi G, Romano U. Synthesis of propylene oxide from propylene and hydrogen peroxide catalyzed by titanium

silicalite[J]. Journal of Catalysis, 1991, 129(1): 159-167.

- [3] Kuwahara Y, Nishizawa K, Nakajima T, et al. Enhanced catalytic activity on titanosilicate molecular sieves controlled by cation- π interactions[J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(32): 12462-12465.
 [4] Thangaraj A, Kumar R, Ratnasamy P. Direct catalytic hydroxylation of benzene with hydrogen peroxide over titanium-silicate zeolites[J]. Applied Catalysis, 1990, 57(1): 1-3.
 [5] Shan Z, Lu Z, Liang W, et al. Stable bulky particles formed by TS1 zeolite nanocrystals in the presence of H_2O_2 [J]. Chemcatchem, 2010, 2(4): 407-412.
 [6] Sooknoi T, Chitraruwatkul V. Ammoxidation of cyclohexanone in acetic acid using titanium silicalite-1 catalyst: Activity and reaction pathway[J]. Journal of Molecular Catalysis A Chemical, 2005, 236(1-2): 220-226.
 [7] Saxena S, Basak J, Hardia N, et al. Ammoxidation of cyclohexanone over nanoporous TS-1 using UHP as an oxidant[J]. Chemical Engineering Journal, 2007, 132(1-3): 61-66.
 [8] Kong L, Li G, Wang X, et al. Oxidative desulfurization of organic sulfur in gasoline over Ag/TS-1[J]. Energy & Fuels, 2006, 20(3): 896-902.
 [9] Gao G, Cheng S, An Y, et al. Oxidative desulfurization of aromatic sulfur compounds over titanosilicates [J]. Chemcatchem, 2010, 2(4): 459-466.
 [10] Avelino C. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis[J]. Chemical Reviews, 1997, 97(6): 2373-2420.
 [11] 张小明, 张兆荣, 索继栓, 等. 钛硅分子筛催化剂的研究进展[J]. 分子催化, 1997, 33(11): 230-239.
 [12] 左轶, 刘民, 郭新闻. 钛硅分子筛的合成及其催化氧化反应研究进展[J]. 石油学报(石油加工), 2015, 31(2): 343-359.
 [13] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, et al. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism[J]. Nature, 1992, 359(6397): 710-712.
 [14] Jiang J, Yu J, Corma A. Extra-large-pore zeolites: Bridging the gap between micro and mesoporous structures[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2010, 49(18): 3120-3145.
 [15] Nandan D, Saxena S K, Viswanadham N. Synthesis of hierarchical ZSM-5 using glucose as a templating precursor[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 2: 1054-1059.
 [16] Gu F N, Wei F, Yang J Y, et al. New strategy to synthesis of hierarchical mesoporous zeolites [J]. Chemistry of Materials, 2010, 22(8): 2442-2450.
 [17] Wang H, Pinnavaia T J. MFI zeolite with small and uniform intracrystal mesopores[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2006, 45(45): 7765-7768.
 [18] Jacobsen C J H, Madsen C, Houzvicka J, et al. Mesoporous zeolite single crystals[J]. Journal of the American Chemical Society, 2000, 122(29): 7116-7117.
 [19] Schmidt I, Boisen A, Gustavsson E, et al. Carbon nanotube templated growth of mesoporous zeolite single crystals [J]. Chemistry of Materials, 2001, 13(12): 4416-4418.

- [20] Tao Y, Kanoh H, Kaneko K. Uniform mesopore-donated zeolite Y using carbon aerogel templating [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107(40): 10974–10976.
- [21] Tao Y, Kanoh H, Hanzawa Y, *et al.* Template synthesis and characterization of mesoporous zeolites [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2004, 241(1–3): 75–80.
- [22] Janssen A H, Schmidt I, Jacobsen C J H, *et al.* Exploratory study of mesopore templating with carbon during zeolite synthesis [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2003, 65(1): 59–75.
- [23] Kustova M, Egeblad K, Zhu K, *et al.* Versatile route to zeolite single crystals with controlled mesoporosity: In situ sugar decomposition for templating of hierarchical zeolites [J]. *Chemistry of Materials*, 2007, 19(12): 2915–2917.
- [24] Wang W, Li G, Li W, *et al.* Synthesis of hierarchical TS-1 by caramel templating [J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(12): 3529–3531.
- [25] Holland B T, Abrams L, Stein A. Dual templating of macroporous silicates with zeolitic microporous frameworks [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1999, 121(17): 4308–4309.
- [26] Liu Y, Zhang W, Liu Z, *et al.* Direct observation of the mesopores in ZSM-5 zeolites with hierarchical porous structures by laser-hyperpolarized ^{129}Xe NMR [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(39): 15375–15381.
- [27] Mei C, Wen P, Liu Z, *et al.* Selective production of propylene from methanol; Mesoporosity development in high silica HZSM-5 [J]. *Journal of Catalysis*, 2008, 258(1): 243–249.
- [28] Zuo Y, Zhang T, Liu M, *et al.* Meso/microporous titanium silicalite with controllable pore diameter for cyclohexene epoxidation [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 57(2). DOI: 10.1021/acs.iecr.7b03719.
- [29] Choi M, Cho H S, Srivastava R. Amphiphilic organosilane-directed synthesis of crystalline zeolite with tunable mesoporosity [J]. *Nature Materials*, 2006, 5(9): 718–723.
- [30] Na K, Jo C, Kim J, *et al.* MFI titanasilicate nanosheets with single-unit-cell thickness as an oxidation catalyst using peroxides [J]. *ACS Catalysis*, 2011, 1(8): 901–907.
- [31] Choi M, Srivastava R, Ryoo R. Organosilane surfactant-directed synthesis of mesoporous aluminophosphates constructed with crystalline microporous frameworks [J]. *Chemical Communications*, 2006, 42: 4380–4382.
- [32] Xiao F S, Wang L Y, Yin C Y. Catalytic properties of hierarchical mesoporous zeolites templated with a mixture of small organic ammonium salts and mesoscale cationic polymers [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, 45(19): 3090–3093.
- [33] Ding Y, Ke Q, Liu T, *et al.* An ultra-low-cost route to mesostructured TS-1 zeolite for efficient catalytic conversion of bulk molecules [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(36): 13903–13909.
- [34] Wang L, Zhang Z, Yin C, *et al.* Hierarchical mesoporous zeolites with controllable mesoporosity templated from cationic polymers [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2010, 131(1–3): 58–67.
- [35] Meng X, Nawaz F, Xiao F S. Templating route for synthesizing mesoporous zeolites with improved catalytic properties [J]. *Nano Today*, 2009, 4(4): 292–301. ■

(上接第 110 页)

- [14] Finsy V, Kirschhock C E, Vedts G, *et al.* Framework breathing in the vapour-phase adsorption and separation of xylene isomers with the metal-organic framework MIL-53 [J]. *Chemistry—A European Journal*, 2010, 15(31): 7724–7731.
- [15] Potoff J J, Siepmann J I. Vapor-liquid equilibria of mixtures containing alkanes, carbon dioxide, and nitrogen [J]. *Aiche Journal*, 2010, 47(7): 1676–1682.
- [16] Hamon L, Llewellyn P L, Devic T, *et al.* Co-adsorption and separation of CO_2 - CH_4 mixtures in the highly flexible MIL-53(Cr) MOF [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(47): 17490–17499.
- [17] Duan L, Dong X, Wu Y, *et al.* Adsorption and diffusion properties of xylene isomers and ethylbenzene in metal-organic framework MIL-53(Al) [J]. *Journal of Petrochemical Universities*, 2013, 20(2): 431–440.
- [18] 秦立波, 王晓霞, 申靖翔. 金属-有机框架材料国内外吸附脱碳研究进展 [J]. *石化技术*, 2019, 26(3): 115–116.
- [19] 王铭扬. 柔性金属有机骨架材料对氯代气体吸附的性质研究 [D]. 北京: 北京交通大学, 2016.
- [20] Yildirim W Z T. Lattice dynamics of metal-organic frameworks (MOFs): Neutron inelastic scattering and first-principles calculations [J]. *Physical Review B*, 2006, 74(18): 3840–3845.
- [21] Kaye S S, Dailly A, Yaghi O M, *et al.* Impact of preparation and handling on the hydrogen storage properties of $\text{Zn}_4\text{O}(\text{1,4-benzenedicarboxylate})_3$ (MOF-5) [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(46): 14176–14177.
- [22] Neimark A V, Coudert F X, Boutin A, *et al.* Stress-based model for the breathing of metal-organic frameworks [J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2010, 1(1): 445–449.
- [23] Schneemann A, Bon V, Schwedler I, *et al.* Flexible metal-organic frameworks [J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(16): 6062–6096.
- [24] 程贺飞. 高比表面 MOFs 催化剂的制备及其催化性能研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2016.
- [25] Ai L, Li L, Zhang C, *et al.* MIL-53(Fe): A metal-organic framework with intrinsic peroxidase-like catalytic activity for colorimetric biosensing [J]. *Chemistry—A European Journal*, 2013, 19(45): 15105–15108.
- [26] 魏文英, 方键, 孔海宁, 等. 金属有机骨架材料的合成及应用 [J]. *化学进展*, 2005, 17(6): 1110–1115.
- [27] 王胜, 马志伟, 杜雪岩, 等. 合成温度对 MOF-5 材料热稳定性的影响 [J]. *兰州理工大学学报*, 2018, 44(4): 21–25.
- [28] Wang P F, Xiao-Shuo W U, Wei B, *et al.* Syntheses, crystal structures, thermal stabilities of nickel(II) coordination polymers constructed from the substitutional benzenedicarboxylic acid and auxiliary N-donor ligands [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2014, 30(7): 1511–1517. ■