

单一模板剂一锅法合成纳米晶聚集体 ZSM-5 分子筛

姚迪¹, 朱鹏¹, 王涵姿¹, 于伊人¹, 杨国辉¹, 张雄福^{1*}, 刘国东^{2*}

(1. 大连理工大学化工学院, 辽宁 大连 116024;

2. 中国科学院大连化学物理研究所, 催化基础国家重点实验室, 辽宁 大连 116023)

摘要:采用水热合成, 以四丙基氢氧化铵 (TPAOH) 为单一模板剂, 无晶种无添加剂, 通过硅溶胶和硫酸铝一锅合成了由 50~100 nm 纳米粒子自组装的 ZSM-5 分子筛聚集体。通过研究硅铝比、Na⁺ 浓度及 TPAOH 用量对形貌的影响发现, 纳米晶聚集体可在宽硅铝比范围 [$n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 40\sim 200$] 内合成, 一次粒子粒径随硅铝比提高而增大; Na⁺ 浓度是调控一次粒子的关键因素, 其用量增加使一次粒子增大; TPAOH 用量增加会导致一次粒子增大而二次粒子减小。并通过对形成过程追踪提出了可能的自组装机理。

关键词:分子筛; 纳米晶聚集体; ZSM-5; 水热合成

中图分类号: TQ424.25

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)08-0199-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.08.035

One-pot synthesis of nano-crystalline aggregate ZSM-5 zeolite by a single template

YAO Di¹, ZHU Peng¹, WANG Han-zi¹, YU Yi-ren¹, YANG Guo-hui¹,
ZHANG Xiong-fu^{1*}, LIU Guo-dong^{2*}

(1. School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

2. State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

Abstract: Taking tetrapropylammonium hydroxide (TPAOH) as the sole template agent, silica sol and aluminum sulfate as silicon source and aluminum source, respectively, without seeds or additives, ZSM-5 zeolite aggregates self-assembled from 50–100 nm nanoparticles are synthesized via a one-pot hydrothermal synthesis method. The impacts of SiO₂/Al₂O₃ ratio, Na⁺ concentration, and TPAOH dosage on the morphology of the zeolite are studied, and it is revealed that the nano-crystalline aggregate can be synthesized within a broad SiO₂/Al₂O₃ ratio range [$n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 40\sim 200$], and the primary particle size increases with a higher SiO₂/Al₂O₃ ratio. Na⁺ concentration is a key factor governing the primary particles in the aggregate, its increase leads to larger primary particles. The higher TPAOH dosage results in larger primary particles but smaller secondary particles of the aggregate. Furthermore, a possible self-assembly mechanism is proposed based on monitoring the formation process.

Key words: zeolite; nano-crystalline aggregate; ZSM-5; hydrothermal synthesis

ZSM-5 分子筛具有结构坚固、通道独特、酸位可调、热稳定性高等特点, 因此被广泛应用于石油化工和炼油工艺中^[1]。然而, 传统的 ZSM-5 分子筛相对较小的微孔 (<2 nm) 阻碍了大块反应物分子在孔道内的扩散, 从而限制了催化性能^[2]。此外, 副反应形成的积炭容易阻塞常规 ZSM-5 的微孔, 导致严重的催化剂失活^[3]。因此如何解决传统 ZSM-5 分子筛存在的扩散传质问题成为研究热点。将沸石晶

体尺寸减小到纳米尺度, 使沸石的扩散路径长度更短, 外表面积更大, 暴露的活性位点更多, 从而可提高催化活性^[4]; 而含有介孔的沸石具有微孔 (形状选择性) 和介孔材料 (快速传质) 的优点, 既有利于大体积有机分子的转化, 又有利于提高焦炭的耐受性^[5]。因此, 结合纳米级分子筛和介孔分子筛二者的优点, 可以显著提高传质性能和催化性能。合成纳米晶聚集体 ZSM-5 成为一种很好的选择。

收稿日期: 2024-10-29; 修回日期: 2025-06-09

基金项目: 大连理工大学-大连化物所合作项目资助 (HX20230236)

作者简介: 姚迪 (2001-), 男, 硕士生, 研究方向为分子筛合成与催化, yaodi20000901@163.com; 张雄福 (1963-), 男, 博士, 教授, 研究方向为分子筛及其膜合成与催化分离应用, 通讯联系人, xfzhang@dlut.edu.cn; 刘国东 (1974-), 男, 博士, 副研究员, 研究方向为分子筛合成与催化应用, 通讯联系人, gdliu@dicp.ac.cn。

近年来,已报道了多种制备纳米晶聚集体 ZSM-5 的方法。首先,通过在合成体系中添加专门设计的双功能表面活性剂,成功地合成了沸石纳米晶聚集体^[6-7];随后,研究发现向合成凝胶中加入特定的沸石生长调节剂(ZGMs),可以限制一次晶体的生长,促使纳米晶自组装形成聚集体结构^[8-9]。由此可见,制备纳米晶聚集体 ZSM-5 已成为一个重要的研究热点,但该方法仍面临昂贵的合成原料和添加二次模板剂等挑战。

本文使用四丙基氢氧化铵作为单一模板剂,在不添加任何介孔模板剂的条件下,以低成本的硅溶胶和硫酸铝为原料,采用水热“一锅法”合成了高质量的纳米晶聚集体 ZSM-5 分子筛。系统考察了硅铝比、合成体系中 Na^+ 含量以及模板剂用量对纳米晶聚集体形貌的影响,并追踪了不同晶化时间下纳米晶聚集体 ZSM-5 的形成过程,提出了一种可能的晶化机理。

1 实验部分

1.1 实验试剂

硅溶胶(SiO_2 ,质量分数 30%);硫酸铝 $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$,分析纯];四丙基氢氧化铵(TPAOH,质量分数 25%);氢氧化钠(NaOH,分析纯);氯化钠(NaCl,分析纯)。

1.2 纳米晶聚集体 ZSM-5 分子筛的制备

称取一定量的硅溶胶、硫酸铝、四丙基氢氧化铵、氢氧化钠和水,按照特定的加料顺序混合均匀,最终合成凝胶的摩尔组成比为 $n(\text{SiO}_2) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{TPAOH}) : n(\text{NaOH}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 100 : (0.5 \sim 2.5) : (10 \sim 15) : (12 \sim 24) : 1600$,室温搅拌均匀后置于聚四氟乙烯内衬的合成釜中,于 170°C 下晶化一定时间。晶化结束后经洗涤、干燥和焙烧得到沸石样品。

1.3 测试及表征方法

采用 NOVA NanoSEM 450 型冷场扫描电镜(SEM)对分子筛晶貌和粒径进行分析测试,加速电压和电流为 5 kV 和 8 A,射频 50/60 Hz。采用 D/Max 2400X 射线衍射仪(XRD)对沸石样品的晶体结构和结晶度进行分析测试,以 $\text{CuK}\alpha$ (40 kV, 100 mA) 为辐射源,扫描范围 $5 \sim 50^\circ$,扫描速率 $8^\circ/\text{min}$ 。

2 结果与讨论

2.1 硅铝比对纳米晶聚集体 ZSM-5 的影响

硅铝比是决定分子筛酸强度和密度的关键因素,对催化剂的性能具有重要影响^[10]。因此,合成

具备宽范围的可调控硅铝比分子筛是非常必要的。在纳米晶聚集体分子筛的合成中,硅铝比的变化也会影响晶粒的生长速率,从而改变其形貌。为此,通过调节硫酸铝的用量来调整硅铝比,以探究硅铝比对聚集体形貌的影响。

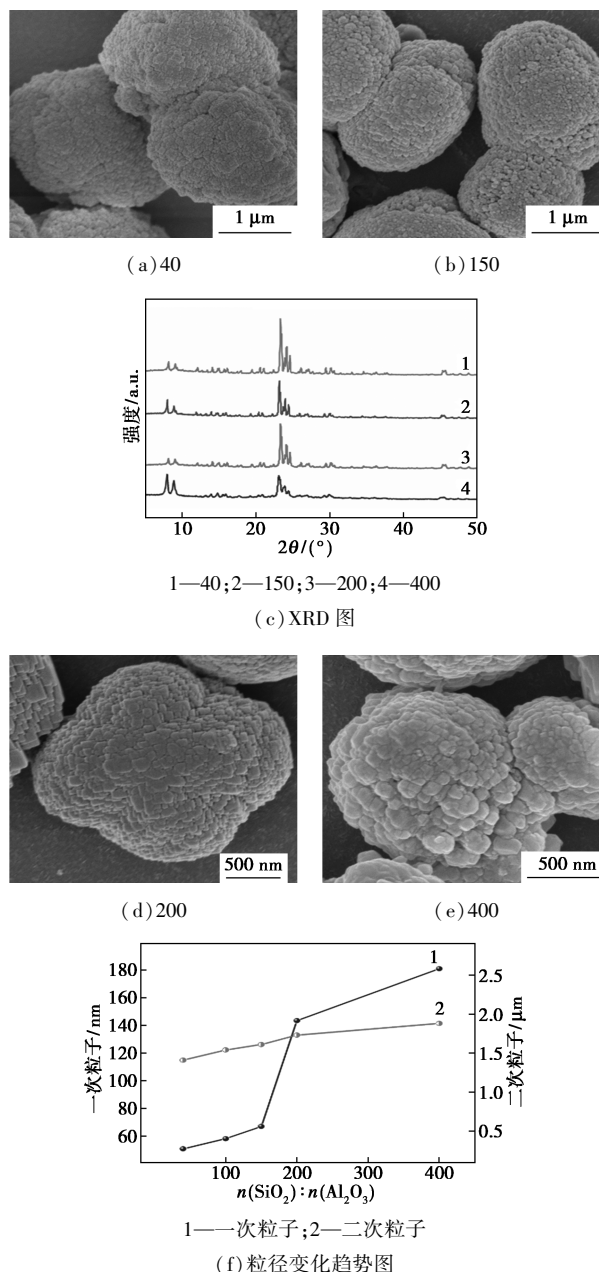


图 1 不同 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比合成 ZSM-5 的 SEM 图

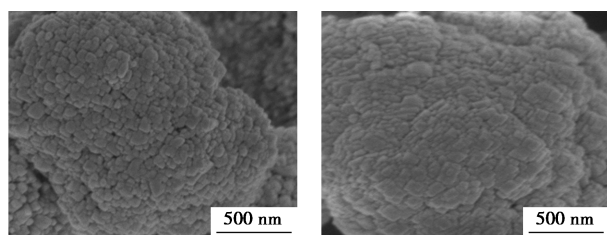
不同硅铝比($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$)下合成的聚集体样品的 SEM 和 XRD 结果如图 1 所示。通过 SEM 图对不同硅铝比样品的一次粒子和二次粒子的平均粒径进行统计。从图 1(f) 可以看出,随着硅铝比的增加,ZSM-5 产品的一次粒子平均粒径逐渐增大,从 50 nm 增至约 180 nm。这可能是由于较高的硅铝比导致合成液中硅酸根浓度增加,从而加速了晶核的

形成以及分子筛的成核和生长速度^[10],导致聚集体一次粒子尺寸增大;而二次粒子的粒径则基本保持在 1.5~2 μm 之间。从图 1(a)、(b)和(f)可以看出,当 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 在 40~150 范围内时,分子筛由 40~80 nm 的一次粒子自组装堆积而成;当 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 增至 200 时,分子筛产品的一次粒子平均粒径增至约 150 nm,粒子连接更加紧密,但仍呈现聚集体形貌;进一步将 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 提高至 400 时,所得分子筛产品的二次粒子表面相对光滑,一次粒子平均粒径增至约 180 nm,此时一次粒子的连接变得非常紧密,不再符合聚集体的典型形貌。图 1(c)表明,所有样品在 5~10° 和 20~25° 范围内均出现“五指”特征峰,表明合成样品具有典型的 MFI (Mobil Five) 结构。当硅铝比在 40~200 之间时,样品的结晶度良好;而当 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 增至 400 时,样品的衍射峰强度减弱,说明过高的硅铝比会导致 ZSM-5 分子筛结晶度下降。

以上结果表明,纳米晶聚集体一次粒子的粒径随着硅铝比的提高而增大。纳米晶聚集体 ZSM-5 在 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 为 40~200 之间均可合成,且结晶度良好。硅铝比过高会使分子筛结晶度下降。后续实验均以 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 40$ 为例。

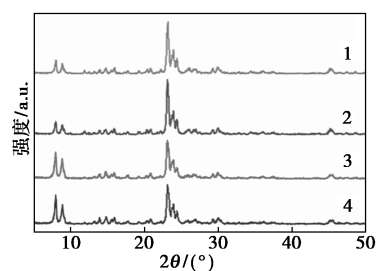
2.2 体系 Na^+ 含量对纳米晶聚集体 ZSM-5 的影响

根据文献[11]报道,体系中的 Na^+ 对纳米粒子的生长具有促进作用,因此考察了 Na^+ 含量对纳米晶聚集体的影响。首先以 NaOH 作为单一钠源,研究了 Na^+ 含量对纳米晶聚集体粒径和结晶度的影响(图 2);通过计算 XRD 五指峰面积,获得了不同 NaOH 添加量下合成的 ZSM-5 相对结晶度[以 $n(\text{NaOH})/n(\text{SiO}_2) = 0.14$ 时的结晶度为 100%]。从图 2 可以看出,随着 NaOH 用量的增加,ZSM-5 的相对结晶度有所下降。因此,当 $n(\text{NaOH})/n(\text{SiO}_2) = 0.14$ 时,分子筛结晶度最高,为最适合的 NaOH 添加量。由图 2 可见,随着 NaOH 用量增加,ZSM-5 一次粒子的粒径从约 50 nm 增至 300 nm,而二次粒子的粒径保持在 1.5~2 μm 之间,并无明显变化。



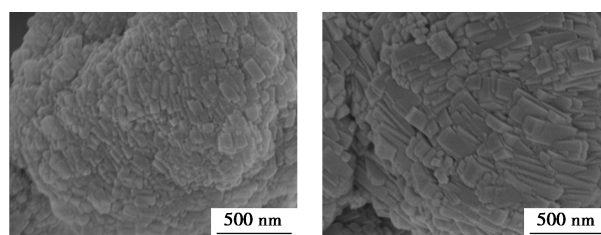
(a)0.14

(b)0.18



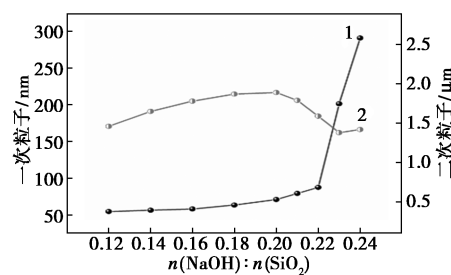
1—0.27/87.7;2—0.21/94.0;3—0.18/94.7;4—0.14/100

(c) XRD 图



(d)0.21

(e)0.24

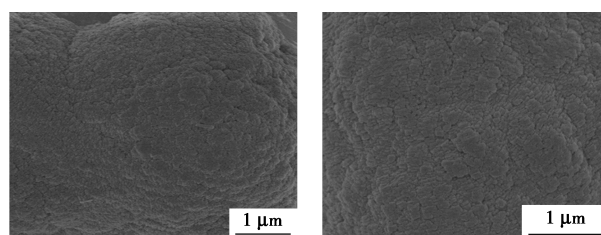


1—一次粒子;2—二次粒子

(f) 粒径变化趋势图

图 2 不同 NaOH/SiO_2 比合成 ZSM-5 的 SEM 图

为进一步验证引起 ZSM-5 一次粒子变化的原因是 Na^+ 而非 OH^- ,在保持 NaOH 和 TPAOH 用量不变的前提下,额外加入 NaCl 以调节体系中的 Na^+ 含量,并通过统计测量 ZSM-5 一次粒子的平均粒径,观察其是否与以上结果一致。不同 NaCl 添加量下合成的 ZSM-5 的 SEM 如图 3(a)~(e)所示,一次粒子粒径的变化趋势如图 3(f)所示。可以看出,随着 NaCl 用量的增加,ZSM-5 的一次粒子平均粒径逐渐增大,从约 50 nm 增至 350 nm,与以 NaOH 为单一钠源时的变化趋势基本一致。由此可以推断,导致纳米晶聚集体 ZSM-5 一次粒子变化的关键因素是体系中的 Na^+ 含量。



(a)0.02

(b)0.04

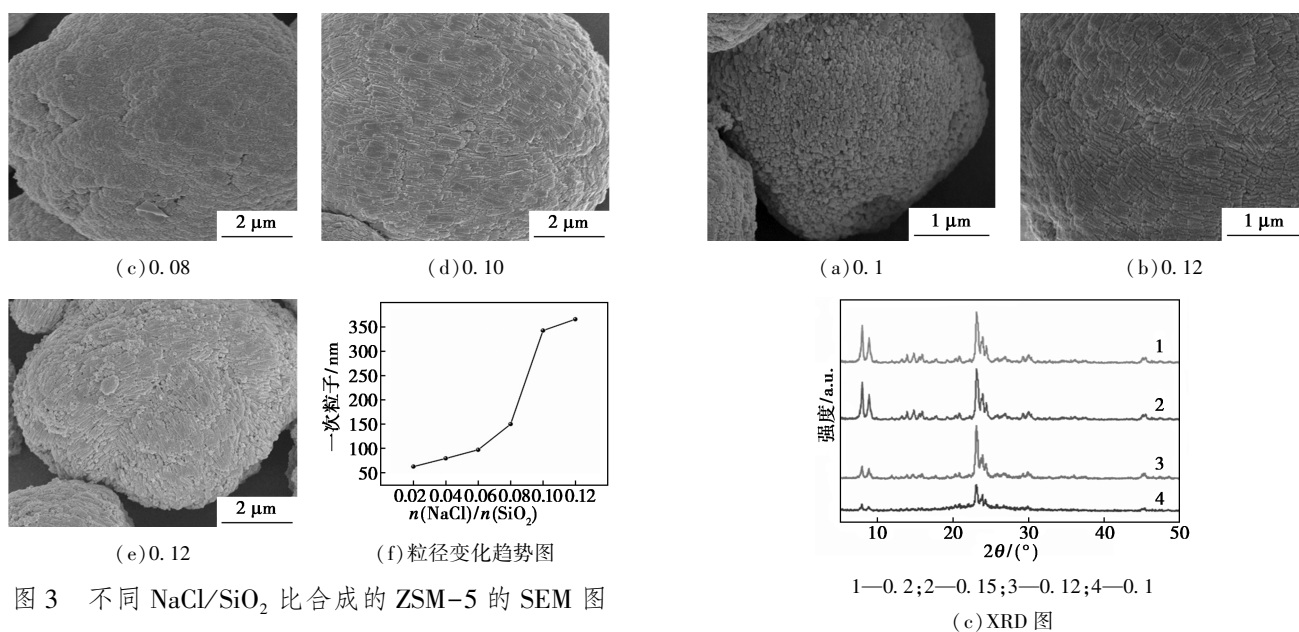


图 3 不同 NaCl/SiO₂ 比合成的 ZSM-5 的 SEM 图

由此可见,体系中 Na⁺ 的浓度是决定纳米晶聚集体一次粒子变化的决定性因素之一,通过改变体系中 Na⁺ 含量,可以实现仅对 ZSM-5 的一次粒子粒径在 50~350 nm 的精确调控。

2.3 单一模板剂用量对纳米晶聚集体 ZSM-5 的影响

TPAOH 是一种碱性有机模板剂,常用作结构导向剂来合成 ZSM-5 分子筛。调节其浓度不仅影响合成凝胶的 pH,还会改变 TPA⁺ 的浓度,而 TPA⁺ 浓度对分子筛晶核的生成速率和晶体的生长速率均有显著影响^[12]。在纳米晶聚集体的合成体系中,使用 TPAOH 作为单一模板剂时,考察其添加量对分子筛形貌的影响非常必要。不同 TPAOH 添加量下合成的聚集体 SEM 和 XRD 如图 4(a)~(e) 所示,当 $n(\text{TPAOH})/n(\text{SiO}_2)$ 低于 0.1 时,分子筛中存在大量未结晶的胶体,此时 XRD 图谱中无“五指”特征峰,表明结晶状态较差;当 $n(\text{TPAOH})/n(\text{SiO}_2)$ 高于 0.1 时,如图 4(f) 所示,随着 TPAOH 添加量的增加,ZSM-5 一次粒子的粒径逐渐从约 50 nm 增至 280 nm 左右。这是由于 TPA⁺ 浓度增加,加快了分子筛晶体的生长速率^[13],使一次粒子粒径增大。对应的 XRD 图谱中出现了明显的“五指”特征峰,表明所合成样品均为纯相的 MFI 拓扑结构,且衍射峰强度表明样品结晶度良好。与此同时,随着 TPAOH 用量增加,聚集体的二次粒径则逐渐减小,从 3.2 μm 缩小至约 1.5 μm。这可能是由于 TPA⁺ 浓度的增加减缓了凝胶中晶核的生成速率,但加快了晶体的生长速率^[13],导致一次粒子粒径增大且数量减少,从而使二次粒子粒径不断减小。

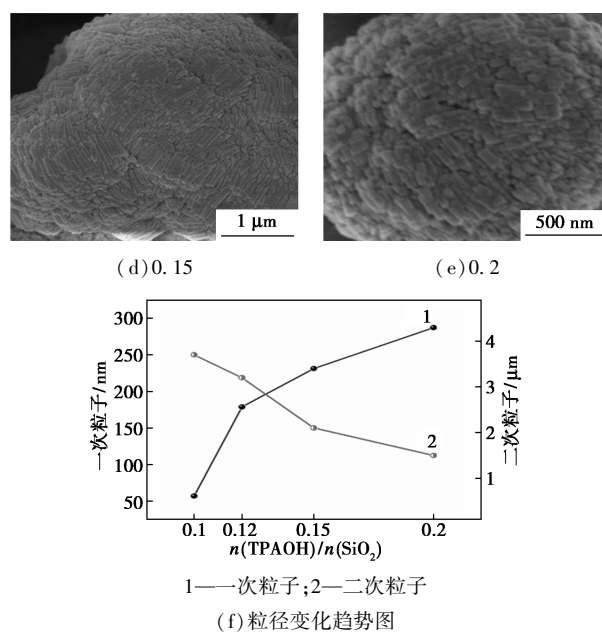


图 4 不同 TPAOH/SiO₂ 比合成 ZSM-5 的 SEM、XRD 图

综上所述,TPAOH 的用量对于纳米晶聚集体 ZSM-5 的一次粒子和二次粒子的粒径均有影响,随着 TPAOH 的加入,ZSM-5 的一次粒子粒径不断增大,二次粒子粒径不断减小。

2.4 纳米晶聚集体 ZSM-5 形成过程的探究

为探讨纳米晶聚集体的形成过程,我们利用 SEM 和 XRD 对不同晶化时间下聚集体的形貌变化进行了追踪,如图 5 所示。由图 5(a) 可见,在晶化 4 h 的初始阶段,凝胶中产生了尺寸约为 10 nm 的球形初级纳米粒子,这些粒子正相互聚集呈现出“蠕虫状”结构,在图 5(f) 的 XRD 谱图中未见 MFI

特征峰。当晶化时间延长至 8 h, 纳米粒子生长至约 50 nm 并开始聚集成均匀球形, 但仍存在部分凝胶未晶化。此时 XRD 谱图显示出 MFI 特征峰, 但峰强较低且不明显。随着晶化时间延长至 20 h, SEM 图显示纳米晶聚集体的一次和二次粒子均已完成良好的晶化, 相应的 XRD 谱图中 MFI 结构的特征峰增强。当晶化时间进一步延长至 24 h, 产物为粒径约 1.5 μm 的均匀球形纳米晶聚集体, 产品收率达到 96.1%, 且不含非晶相。XRD 图谱表明, 这些纳米晶聚集体具有典型的 MFI 结构。

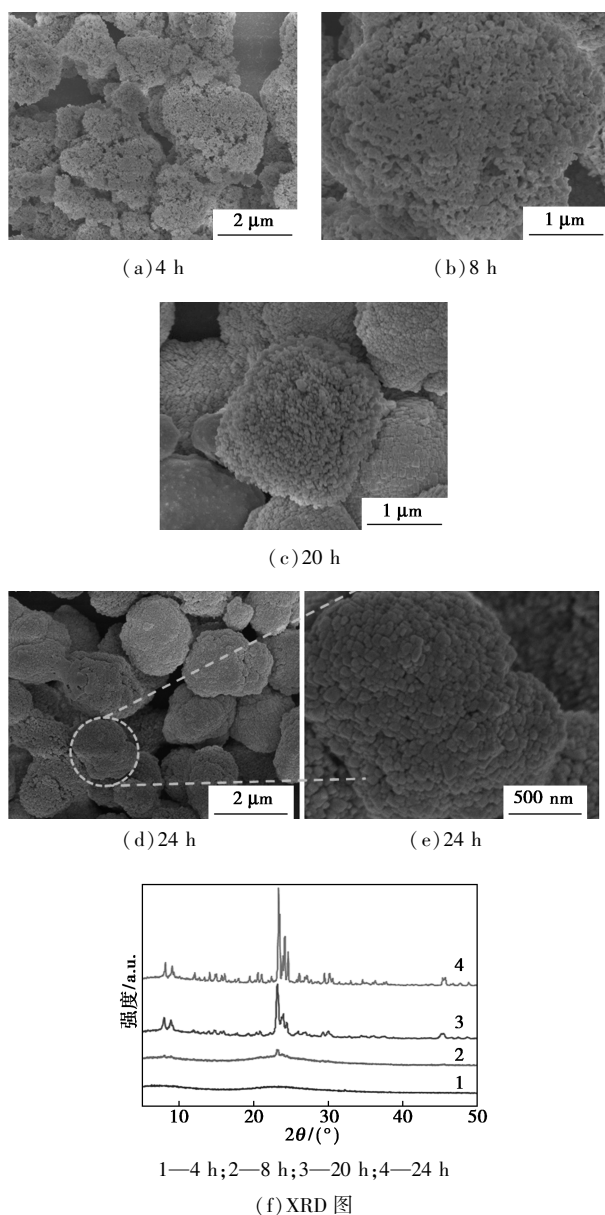


图 5 不同晶化时间合成 ZSM-5 的 SEM 和 XRD 图

基于上述对纳米晶聚集体 ZSM-5 形成过程的描述, 本文给出了一种可能的结晶与自组装机理

(图 6)。在初始阶段, 由于合成凝胶的高度浓缩, 沸石成核过程占主导地位, 首先形成粒径约 50 nm 的初级纳米颗粒。随后, 随着非晶凝胶的逐步结晶和消耗, 这些初级纳米颗粒开始通过自组装过程聚集, 这一过程应由系统总吉布斯自由能的最小化所驱动^[8]。在该阶段, 由于结晶条件适度, 成核得到促进, 但几乎没有满足晶体生长的足够营养物质。接着, 初级纳米颗粒转变为沸石晶体, 产生体积收缩并形成众多空隙, 特别是在晶体之间生成介孔。最终, 形成了纳米晶聚集体 ZSM-5 分子筛。

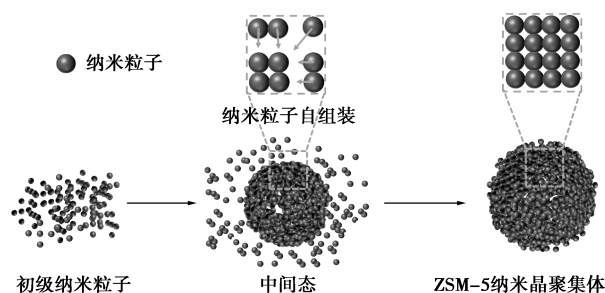


图 6 提出纳米晶聚集体 ZSM-5 的形成机理

3 结论

(1) 使用单一模板剂 TPAOH, 成功合成了硅铝比范围为 40 至 200 的纳米晶聚集体 ZSM-5 分子筛, 小试实验中固体收率均超过 90%。通过追踪 ZSM-5 纳米晶聚集体的形成过程, 提出了一种可能的结晶与自组装机理。

(2) 体系中 Na^+ 浓度是决定纳米晶聚集体一次粒子变化的关键因素之一。通过调控 NaOH 的添加量, 实现了对 ZSM-5 分子筛一次粒子粒径的精准调控, 范围为 50~350 nm。

(3) TPAOH 用量对 ZSM-5 纳米晶聚集体的一次粒子和二次粒子粒径均有显著影响。随着 TPAOH 用量的增加, ZSM-5 分子筛的一次粒子粒径从 50 nm 逐渐增至 280 nm, 而二次粒子粒径则从 1.5 μm 变为 3.2 μm 。

参考文献

- [1] Zhu P, Yu Y, Gao G, *et al.* Anisotropic ZSM-5 nanorod assemblies: Facile synthesis, epitaxial growth, and strikingly enhanced stability in benzene alkylation [J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2024, 11 (10): 2863-2875.
- [2] Jia Y, Wang J, Zhang K, *et al.* Nanocrystallite self-assembled hierarchical ZSM-5 zeolite microsphere for methanol to aromatics [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, 247: 103-115.

(下转第 208 页)

- nol in a microreactor[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, 44: 7972–7975.
- [11] Chen Y Z, Zhao Y C, Han M. Safe, efficient and selective synthesis of dinitro herbicides via a multifunctional continuous-flow microreactor; One-step dinitration with nitric acid as agent[J]. *Green Chemistry*, 2013, 15: 91–94.
- [12] 姜圣坤, 韩博, 赵鑫. 微通道反应器中甲苯过量连续绝热硝化制备单硝基甲苯[J]. *化工进展*, 2022, 41(6): 2910–2914.
- [13] Prati M K C, Soma D, Luis R D. Understanding local electrophilicity-nucleophilicity activation through a single reactivity difference index[J]. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2012, 10: 2855–2861.
- [14] Tian Y, Zhang F, Xie J, *et al.* Electrophilic substitution reactivity prediction of crown ether derivatives[J]. *The Journal of Physical Organic Chemistry*, 2023, 36(8): 4509–4520.
- [15] Peter P, Jane S M, Felipe A B. Average local ionization energy: A review[J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2010, 16: 1731–1742.
- [16] Bernd E, Bodo M, Anselm H C, *et al.* Local molecular properties and their use in predicting reactivity[J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2003, 9: 342–347.
- [17] Jane S M, Tore B, Peter P. Average local ionization energies on the molecular surfaces of aromatic systems as guides to chemical reactivity[J]. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1990, 68(8): 1440–1443.
- [18] Lu T, Chen F W. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2012, 33: 580–592.
- [19] Domingo L R, Aurell M J. Quantitative characterization of the global electrophilicity power of common diene/dienophile pairs in Diels-Alder reactions[J]. *Tetrahedron*, 2002, 58: 4417–4423.
- [20] Yang W T, Robert G. Hardness, softness, and the Fukui function in the electronic theory of metals and catalysis[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 1985, 82: 6723–6725. ■

(上接第 198 页)

- [13] Piña-Pérez Y, Samaniego-Benítez E, Sierra-Urbe J H, *et al.* Ethylenediamine-assisted solvothermal synthesis of ZnS/ZnO photocatalytic heterojunction for high-efficiency hydrogen production[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2024, 31: 36118–36135.
- [14] Zhu B Y, Zhang Q, Li X Y, *et al.* Facile synthesis of ZnS/ZnO nanosheets with enhanced photocatalytic activity[J]. *Physica Status Solidi A-Applied Research*, 2018, 215(23): 1800359.
- [15] Zou Z M, Yang X Y, Zhang P, *et al.* Trace carbon-hybridized ZnS/ZnO hollow nanospheres with multi-enhanced visible-light photocatalytic performance[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 775: 481–489.
- [16] Li P, He T. Common-cation based Z-scheme ZnS@ZnO core-shell nanostructure for efficient solar-fuel production[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 238: 518–524.
- [17] Li X Y, Li X, Zhu B Y, *et al.* Synthesis of porous ZnS, ZnO and ZnS/ZnO nanosheets and their photocatalytic properties[J]. *RSC Advances*, 2017, 7: 30956–30962.
- [18] Oskanbay A, Salikhov D, Rofman O, *et al.* Solid-state synthesis of ZnS/ZnO nanocomposites and their decoration with NiS cocatalyst for photocatalytic hydrogen production[J]. *Ceramics International*, 2023, 49(19): 32246–32260.
- [19] Wang C F. Fabrication and optical-electrical characteristics of ZnS/ZnO films by pulsed laser deposition[J]. *Thin Solid Films*, 2023, 780: 139971.
- [20] 赵小波, 韦中华, 张旭, 等. 化学气相沉积 ZnS、ZnSe 研究进展[J]. *人工晶体学报*, 2023, 52(12): 2125–2134.
- [21] 林佳纯, 熊宸玮, 陶克文, 等. 热蒸发沉积法制备硫化锌纳米材料的研究进展[J]. *化工新型材料*, 2024, 52(2): 37–42.
- [22] Hussin I, Mohapatra D, Dhakal G, *et al.* Uniform growth of ZnS nanoflakes for high-performance supercapacitor applications[J]. *Journal of Energy Storage*, 2021, 36: 102408. ■

(上接第 203 页)

- [3] Sun L, Wang Y, Chen H, *et al.* Direct synthesis of hierarchical ZnZSM-5 with addition of CTAB in a seeding method and improved catalytic performance in methanol to aromatics reaction[J]. *Catalysis Today*, 2018, 316: 91–98.
- [4] Mintova S, Gilson J P, Valtchev V. Advances in nanosized zeolites[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(15): 6693–6703.
- [5] Jiao Y, Forster L, Xu S, *et al.* Creation of Al-enriched mesoporous ZSM-5 nanoboxes with high catalytic activity: Converting tetrahedral extra-framework Al into framework sites by post treatment[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(44): 19478–19486.
- [6] Na K, Choi M, Park W, *et al.* Pillared MFI zeolite nanosheets of a single-unit-cell thickness[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(12): 4169–4177.
- [7] 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[J]. *Chemistry of Materials*, 2014, 26(15): 4612–4619.
- [8] Zhang Q, Mayoral A, Terasaki O, *et al.* Amino acid-assisted construction of single-crystalline hierarchical nano zeolites via oriented-aggregation and intraparticle ripening[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(9): 3772–3776.
- [9] Serrano D P, Aguado J, Escola J M, *et al.* Effect of the organic moiety nature on the synthesis of hierarchical ZSM-5 from silanized protozeolitic units[J]. *Journal of materials chemistry*, 2008, 18(35): 4210–4218.
- [10] Shirazi L, Jamshidi E, Ghasemi M R. The effect of Si/Al ratio of ZSM-5 zeolite on its morphology, acidity and crystal size[J]. *Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography*, 2008, 43(12): 1300–1306.
- [11] 刘春燕. ZSM-5 沸石水热合成中的晶粒度调控[D]. 大连: 大连理工大学, 2014.
- [12] 朱鹏. 不同形貌 ZSM-5 分子筛的调控合成与催化性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2022.
- [13] Hamidzadeh M, Komeili S, Saeidi M. Seed-induced synthesis of ZSM-5 aggregates using the Silicate-1 as a seed: Characterization and effect of the Silicate-1 composition[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, 268: 153–161. ■