

DOI: 10.13957/j.cnki.txb.2021.02.002

分子筛结构设计研究现状及展望

杨志平, 原昊闻, 朱申敏, 李 尧, 张 荻

(上海交通大学 材料科学与工程学院, 上海 200240)

摘 要: 分子筛因孔道结构规整以及活性位点丰富而广泛应用于催化、吸附、分离等领域。由于反应物难以到达常规分子筛内部的活性位点, 使得分子筛的实际利用率较低, 因而设计新型的分子筛结构, 提高分子筛的利用效率成为近年来的研究热点。本文综述了近年来提升分子筛使用效率的新型结构, 其中, 包括超大孔分子筛、纳米晶分子筛、层状结构分子筛以及介孔-微孔分级多孔分子筛等, 并介绍了这几种结构的优势和不足。通过构造新型结构, 优化分子筛在常规的催化、吸附、分离等领域的性能, 并对其在重油催化、负载单原子催化等领域的拓展研究进行了展望。

关键词: 分子筛; 超大孔; 纳米晶; 层状结构; 分级孔

中图分类号: TQ174.75

文献标志码: A

文章编号: 1000-2278(2021)02-0246-10

Research Status and Prospects on Structure Design of Zeolites

YANG Zhiping, YUAN Haowen, ZHU Shenmin, LI Yao, ZHANG Di

(School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: Zeolites are widely used in catalysis, adsorption and separation, due to their regular pore structure and rich active sites. However, the internal active sites of conventional bulk zeolites are hardly accessible, which lower the actual utilization rate of zeolites. Therefore, designing new structures thus improving the efficiency of zeolites has attracted intense attention in recent years. This article reviews the progress on zeolites with newly proposed structures and enhance efficiency, including extra-large pore zeolites, nanocrystalline zeolites, layered zeolites and meso-microporous hierarchical zeolites. By designing new structures, the performance of zeolites in conventional catalysis, adsorption, and separation can be improved. Meanwhile, new insights for expanding the application of zeolites in heavy oil catalysis and supported single-atom catalysis are discussed.

Key words: zeolite; extra-large pore; nanocrystalline; layered; hierarchical pore

0 引 言

分子筛作为结晶化硅铝酸盐家族中的一员, 其结构为 TO_4 (T 为 Si、Al、P 等骨架原子) 四面体之间通过共享顶点氧原子形成的三维骨架结构, 拥有高比表面积、高孔容、丰富的活性位点等特点, 被广泛的应用于吸附、分离、催化等领域^[1-4]。其中, 在催化领域应用最广, 分子筛作为炼油、石化加工和有机合成必不可少的固体催化剂, 其应用甚至占到了固体催化剂领域的 40%^[5-7]。分子筛的催化性能归因于其独特的孔道结构, 在其基本组成单元——铝氧四面体中, Al^{3+} 与四个氧

原子配位, 这样产生的电荷不匹配需要通过额外的阳离子如 Na^+ 离子来平衡, 而 Na^+ 可以被其他阳离子置换, 当 Na^+ 被 H^+ 离子置换的时候, 会在该处形成酸性位点, 其酸性之强甚至与硫酸相当, 因而可以用作固体催化剂。而分子筛自身高比表面积的特点使其具有丰富的催化活性位点, 并具有较高的离子置换容量, 这也进一步提升了其催化性能。此外, 分子筛具有原子间稳定的离子键和规整的晶体结构, 使其具有较好的热稳定性、水热稳定性及机械性能, 并且可以通过煅烧的方式除去其中的杂质, 较为方便地实现其再生过程。

收稿日期: 2020-11-11。

修订日期: 2020-11-28。

基金项目: 国家自然科学基金(51672173)。

通信联系人: 李 尧(1983-), 男, 博士, 助理研究员

Received date: 2020-11-11.

Revised date: 2020-11-28.

Correspondent author: LI Yao (1983-), Male, Ph.D., Research assistant.

E-mail: liyaosjtu@sjtu.edu.cn

尽管分子筛有着如此优异的催化性能,但常规的体相分子筛结构较为单一,只存在尺寸较小的微孔,这使得反应物难以到达分子筛内部的活性位点,通常只有分子筛近表面的活性位点能起到催化作用,而这部分活性位点所占比例只在 10% 左右^[8],因而分子筛的实际利用非常低。此外,由于孔径分布单一(主要是孔径较小)而导致的反应物、中间产物等难以离开体相,聚集在分子筛中堵塞孔洞并覆盖活性位点,使得分子筛催化活性进一步降低^[9]。因此,开发出具有新型结构的分子筛,降低反应物、产物的扩散距离,提高分子筛活性位点的可达性成为迫切需要解决的问题。

针对上述存在的问题,研究者近些年做出如下尝试:

(1) 制备超大孔分子筛,通过扩大其孔道直径,使得其不至于在实际的催化反应中被反应物或产物堵塞,提升了分子筛活性位点的可达性。

(2) 制备纳米晶分子筛,即制备颗粒尺寸在纳米级别的分子筛。由于分子筛体积减小,表面效应明显,比表面积显著增大,因而暴露在外面的活性位点较多,此外,减小分子筛尺寸还能减少

反应物、产物等的扩散距离,进一步提升活性位点的可达性,同时使分子筛不至于失活,提升催化效率。

(3) 制备层状结构分子筛,使用特殊的结构导向剂,使得分子筛在结晶长大的过程中,Z 轴方向的生长受到限制,从而得到数纳米厚的层状结构分子筛,这种结构的分子筛同样具有较短的扩散距离以及大量暴露在外的活性位点,从而能提升分子筛的催化活性。

(4) 通过自上而下、自下而上等合成方法,制备具有介孔-微孔分级结构的分子筛。其中,介孔作为物质传输通道,而分子筛的本征微孔则实现催化、吸附、选择性筛分的功能,提升分子筛的使用效率。

本文将结合近些年的研究成果对以上结构做进一步介绍。

1 超大孔分子筛

自从 VPI-5 型分子筛^[10, 11](孔径尺寸在 1.2 nm)被合成出来以后,越来越多的研究者进行超大孔径

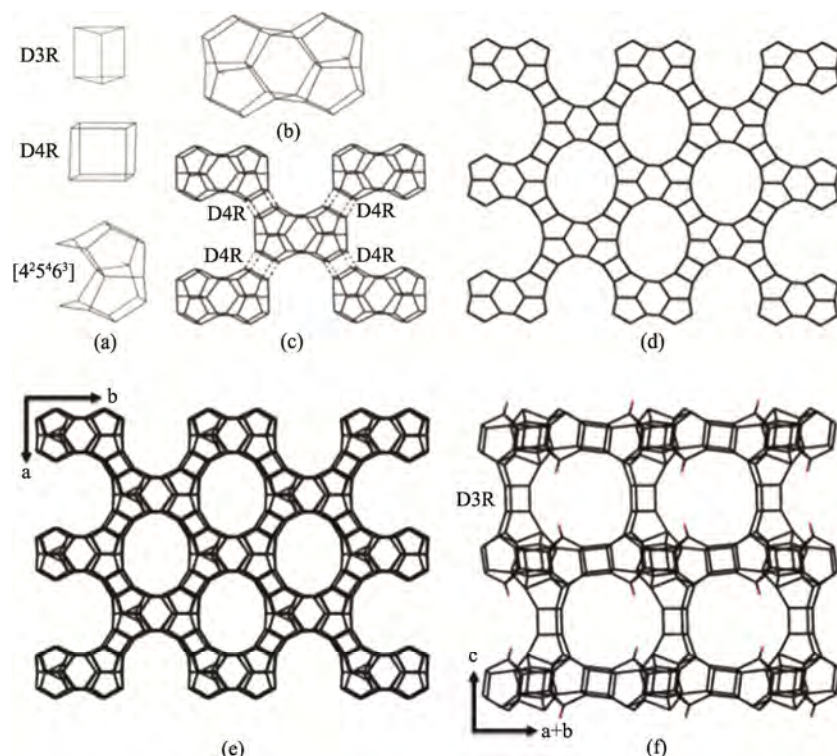


图 1 ITQ-53 型超大孔分子筛的骨架结构组成:(a) 双三元环 D3R、双四元环 D4R、 $[4^2 5^4 6^3]$ 特征结构单元;(b) 由两个 $[4^2 5^4 6^3]$ 组成的 32T 基本结构单元;(c-d) 每个 32T 基本单元和另外四个基本单元通过双四元环连接,在 $[001]$ 方向上显示为 14 元环孔;(e-f) 在 $[001]$ 、 $[110]$ 方向上所看到的骨架结构^[14]

Fig. 1 Framework structure of the calcined ITQ-53: (a) D3R, D4R and the new $[4^2 5^4 6^3]$ CBU; (b) The 32T unit built from two $[4^2 5^4 6^3]$ CBUs; (c-d) connectivity of the 32T units, with each 32T unit connected to other four 32T units via D4Rs to form a 14-ring layer in the ab plane; (e-f) 3D framework structure of ITQ-53 viewed along (e) $[001]$ and (f) $[110]$ directions^[14]

分子筛的研究。超大孔是指由超过十二个组成单元的环构成(十二元环)的平均孔径在 0.85 nm 以上的孔。最早的高硅超大孔分子筛 UTD-1^[12]、CIT-5^[13]是采用体相、刚性的结构导向剂制备的。

近期的研究成果主要与利用具有结构导向功能的杂原子生成使低骨架密度稳定的特定结构单元相关(双三元环 D3R 和双四元环 D4R)。通过分析制备超大孔分子筛所用的 SDA 发现(表 1), SDA 的体相、刚性等因素并非必要, 而反应液中的 B、Ga、Ge 等元素对超大孔分子筛的结晶有重要意义。如表 1 中所报道的超大孔分子筛(IM-12、ITQ-15、CIT-12 等)可在不同的 SDA 下制备, 但却都含有 Ge 元素^[22]。

Zones 等^[23]详细介绍了利用 Be、B、Ga、Ge 的结构导向功能制备超大孔道以及多维孔道的方法, 此处不再赘述。在研究超大孔分子筛催化应用时, ITT^[18]、ITV^[24]、UTL^[25]和 IRR^[26]等结构类型值得特别关注, 它们能够通过 T^{3+} 、 T^{4+} 阳离子进行骨架取代, 进而实现对其表面位点的酸性强

度进行调控。吡啶吸附的红外光谱和 NH_3 -TPD 结果表明, UTL 型超大孔分子筛在通过 B、Al、Ga 和 Fe 等原子进行骨架取代后, 其所形成的 b 酸位点的酸强度顺序为: $B < Fe < Ga < Al$ ^[27-29]。此外, 在对二甲苯苯甲酰化反应中, 相比与传统 BEA 型分子筛, UTL 型表现出了更好的催化活性^[28]。在超大孔分子筛的研究上, 一方面是制备出稳定性好的分子筛; 另一方面则是要考虑其杂质原子进行骨架取代实现其活性位点酸强度的调控, 这样才能充分发挥超大孔分子筛位点高可达性的优势。

2 纳米晶分子筛

纳米晶分子筛是通过控制分子筛制备过程中的条件, 阻止晶体快速长大, 从而得到纳米级的小晶粒。Petushkov^[31]等研究了温度、老化时间对 ZSM-5 分子筛晶体生长的影响, 在 140 °C 下, 以四丙基氢氧化铵(TPAOH)作为结构导向剂, 通过

表 1 近期制备的超大孔分子筛孔结构以及所用的结构导向剂

Tab. 1 Extra-large pore zeolites with structures to be solved in recent years and the corresponding SDAs used for syntheses

Type code	Material	Channel system	SDA	Ref.
SFH	SSZ-53	1D 14R	[1-(4-fluorophenyl)cyclopentylmethyl] trimethyl ammonium cation	[15]
SFN	SSZ-59	1D 14R	1[1-(4-chlorophenyl)cyclopentylmethyl]1-methyl azocanium cation	[15]
UTL	IM-12	2D 14*12R	(6R,10S)-6,10-dimethyl-5azoniaspiro[4,5]decane cations	[16]
UTL	ITQ-15	2D 14*12R	1,3,3-trimethyl-6-azonium-tricyclo[3.2.1.4 ₆ ,6]dodecane hydroxide	[17]
ITT	ITQ-33	3D 18*10*10R	hexamethonium	[18]
IRY	ITQ-40	3D 16*16*15R	diphenyldialkylphosphonium derivatives	[19]
IFT	ITQ-53	3D 14*14*14R	tritertbutylmethylphosphonium cation	[14]
IFU	ITQ-54	3D 30*14*12R	N,N-dicyclohexylisoidolinium cation	[20]
CTH	CIT-13	2D 14*10R	monoquaternary and diquaternary benzyl-imidazolium derivatives	[21]

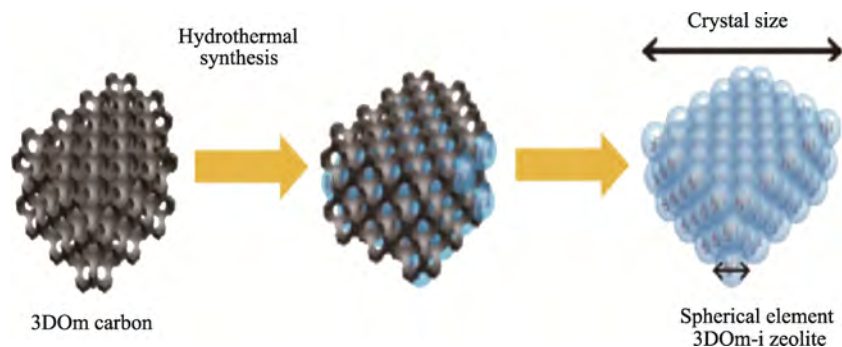


图 2 在 3D0m(三维有序介孔碳)内制备有序介孔 MFI 分子筛示意图^[30]

Fig. 2 Schematic of formation of 3D0m-i zeolite confined in the pore space of 3D0m carbon^[30]

一步水热法制备出 6 nm-40 nm 的纳米晶, 这些纳米晶堆聚成 200 nm 左右的具有介孔-微孔分级结构的分子筛颗粒。除了控制合成条件外, 还可以利用介孔碳制备纳米晶分子筛, Chen 等^[30]使用三维有序介孔(3DOM)碳作为外模板, 在水热条件下制备了 BEA、LTA、FAU、LTL 等类型的纳米晶分子筛。介孔碳的孔径在 10 nm-40 nm 之间, 当分子筛在介孔中形核生长时, 由于介孔壁的限制效应, 晶体不能无限制长大, 便可获得纳米尺寸的分子筛。该方法的关键在于防止分子筛在介孔碳外部形核, 通常采用蒸汽辅助结晶(SAC)法解决, 即预先在介孔碳模板中注入分子筛的反应溶液, 并在水热条件下使介孔中的反应液生成晶核, 将含有晶核的介孔碳放在分子筛反应溶液中水热便能够使得晶核在介孔中长大, 得到纳米尺寸分子筛。而 huang 等^[32]则采用无模板剂和结构导向剂的方法, 通过三步合成法制备出了 20 nm-80 nm 的 NaY 型分子筛, 这些纳米晶堆聚成 190 nm-600 nm 的介孔-微孔分级结构的分子筛。但从纳米晶的制备

条件可以发现, 制备纳米晶的反应条件苛刻, 一般要采用稀溶液、在低温下进行短时间水热反应, 此外, 制备工艺也比较复杂, 实际产率较低, 现有的研究内容更多的是制备出纳米晶结构, 而非实际应用于催化领域。

3 层状结构分子筛

层状结构分子筛是指分子筛厚度在纳米尺寸的二维结构, 由于厚度在纳米级别, 因而从表面扩散到分子筛内部的距离缩短, 提升了分子筛的催化效率。Ryoo 等^[33]使用聚季氨盐表面活性剂作为结构导向剂, 制备出了层状结构的 MFI 型分子筛。这种结构导向剂包含一条长长的烷基尾部和两个季氨官能团头部(分子式为 $C_{22}H_{45}-N^+(CH_3)_2-C_6H_{12}-N^+(CH_3)_2-C_6H_{13}$ 简称为 C_{22-6-6}), 这种结构导向剂在分子筛制备过程中起到了双重作用, 一是其季氨头部能够作为分子筛的结构导向剂, 二是其尾部由于疏水性阻止分子筛在该方向上的

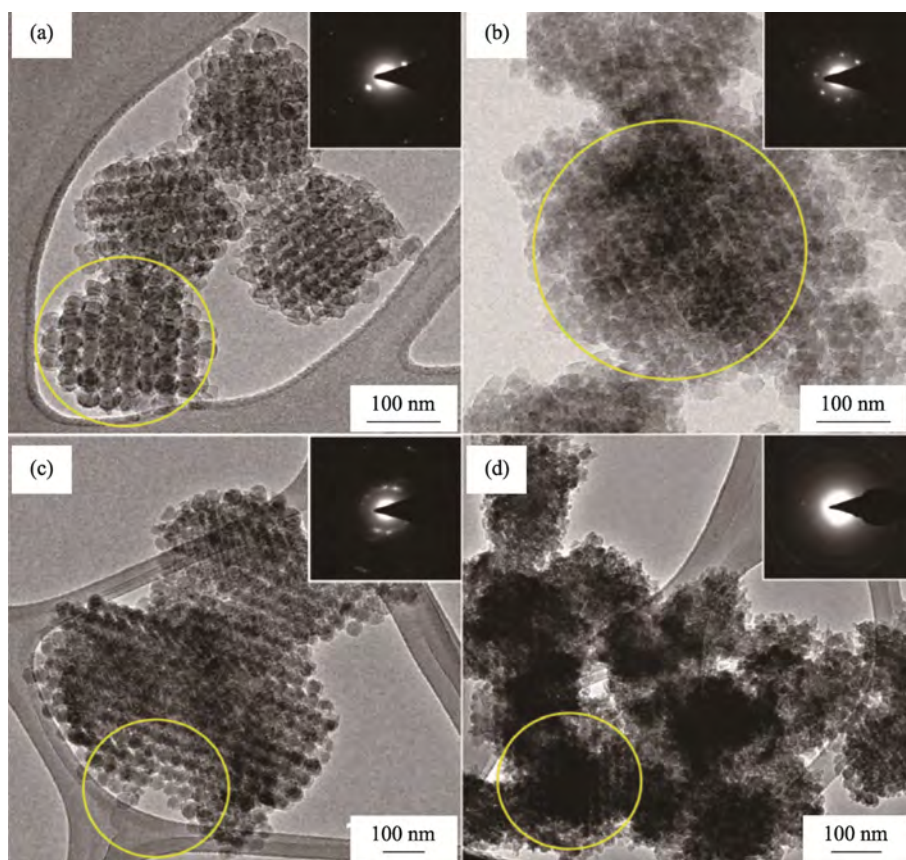


图 3 三维有序介孔分子筛晶体透射电镜图(TEM), 在介孔孔径为 40nm 的有序介孔碳中制备的 LTA (a), FAU (b), BEA (c), LTL (d)型分子筛, 插图为图中黄圈部分的电子衍射图^[30]

Fig. 3 3DOM-i zeolite crystals. TEM images of 3DOM-i LTA (a), FAU (b), BEA (c) and LTL (d) grown within a 40 nm 3DOM carbon template. Insets: electron diffraction patterns from the circled areas in the corresponding TEM images^[30]

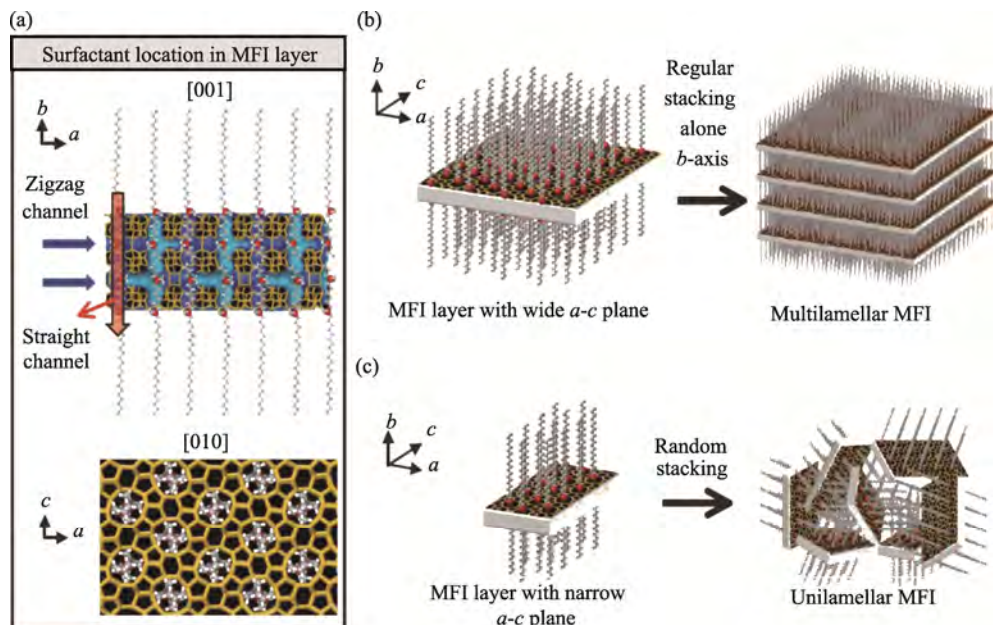


图 4 纳米片 MFI 分子筛的晶化：(a) 单层 MFI 分子筛的结构模型，表面活性剂沿着 *b* 轴方向排列，其中两个具有分子筛结构导向功能的季铵官能团位于图中红点所示位置；(b) 多层 MFI 分子筛垂直于 *b* 轴排列以及(c) 随意堆叠模型^[33]

Fig. 4 Crystallization of MFI nanosheets. (a) Proposed structure model for the single MFI nanosheet. Surfactant molecules are aligned along the straight channel of MFI framework. Two quaternary ammonium groups (indicated as a red sphere) are located at the channel intersections; one is inside the framework and the other is at the pore mouth of the external surface; many MFI nanosheets form either multilamellar stacking along the *b*-axis (b) or a random assembly of unilamellar structure (c)^[33]

生长，进而得到二维层状结构的分子筛。在多层结构的分子筛中，层与层之间的间距刚好是表面活性剂尾部的长度，因而可以通过改变表面活性剂尾部的长度来调控层间距^[34]。在这种多层结构中，研究者曾担心通过煅烧的方式除去模板之后，层与层之间的间隙会消失，而实际情况却是在移除分子筛层之间的模板之后，层间隙并未完全消失，产生这种现象的原因是分子筛层与层之间并非完全平行，而是相互交联，因而在移除模板的过程中，层与层之间起到了相互支撑的作用，保留了层间隙。由于分子筛层之间的孔隙并未因煅烧而破坏掉，因而所制备的分子筛 N_2 吸附-脱附得到的 BET 比表面积可达 $520 \text{ m}^2/\text{g}$ ，孔容约为 $0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，相比于常规的 MFI 分子筛(BET 比表面积为 $400 \text{ m}^2/\text{g}$ ，孔容为 $0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$)有了显著提升。

在发现 C_{22-6-6} 的结构导向剂功能后，Ryoo 等^[35, 36]在此基础上又制备了一系列双尾多季铵头部的表面活性剂，并将其用于制备有序介孔材料，在使用三季铵表面活性剂($C_{18}H_{37}-N^+(CH_3)_2-C_6H_{12}-N^+(CH_3)_2-C_6H_{12}-N^+(CH_3)_2-C_{18}H_{37}$ 简写为 $C_{18-6-6-18}$)作为结构导向剂时，所制备的有序介孔材料在具有介孔的同时，其介孔壁也是结晶化的微孔分子筛结构。这也被 XRD 结果证实，既有低角度下显示六方对称性的衍射峰，也有高角度的显

示原子尺度有序性的衍射峰。

4 分级介孔-微孔分子筛

4.1 后处理法

后处理法就是将已经制备好的分子筛用酸或碱进行处理，腐蚀掉其中的骨架原子，在原来骨架原子所在的地方形成介孔的方法。根据除去骨架原子的不同，包括脱铝法、脱硅法和脱硼法。

4.1.1 脱铝法

脱铝法通常采用蒸汽脱铝或者使用矿物酸对分子筛进行处理，这也是最早通过脱金属反应制备分级材料的方法。通过改变所用酸的浓度和强度，可以实现对所得材料分级结构的调控。脱铝反应通常用于高铝分子筛，研究较多的是 Y 型分子筛的蒸汽脱铝，实验过程是将 Y 型分子筛反复置于高温蒸汽中，随后对其用矿物酸进行处理。脱铝反应之后，骨架内铝离子转化为骨架外铝离子，而在原骨架位置产生空位(约 $5 \text{ nm}-10 \text{ nm}$ 的介孔)。由于介孔是通过去除骨架中的 Al 实现的，而骨架原子所在位置为酸性位点，因而脱铝反应会使得分子筛中酸性位点减少。结合 3D TEM 断层扫描技术，氮气吸附和压汞法的分析结果可以发现，脱铝反应后的分子筛内存在许多孤立空腔，

这些空腔仅仅通过分子筛的本征微孔与外表面相连通, 虽然能够增加分子筛的总孔容, 但对于加快反应物与生成物在分子筛内的扩散速度基本没有贡献, 因而, 制备与外表面连接良好的介孔仍需进一步的研究^[37]。

4.1.2 脱硅法

对于脱硅反应, 则是通过在碱性溶液中溶解掉部分骨架硅原子实现的。当 SiO 与 Al 连接时, 硅原子很难从骨架中脱出, 因而高硅沸石比低硅沸石更容易实现脱硅反应, 只有当硅铝比高于 20 才容易实现脱硅反应。脱硅后生成的介孔类型与分子筛中铝的浓度及所在位置密切相关, 对于富硅区域通常能产生较大的介孔(由于骨架硅大量脱出), 而富铝区域的骨架结构基本不变(骨架硅难以脱出)。在 ZSM-5 脱硅反应中^[38], 由于分子筛表面为富铝区域, 因而脱硅反应选择性地发生在分子筛内部。研究还表明, 为了保证 ZSM-5 在脱硅后仍保持原有晶体形状, 最优的硅铝比应控制在 20-50 之间^[39, 40], 而当硅铝比低于 20 时, 会使得脱硅反应难以实现; 而当硅铝比高于 50 时, 则会出现过量腐蚀, 使得分子筛的结构完全被破坏。研究表明, 在脱硅过程中加入十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)能够使分子筛晶体内得到分布均匀、联通良好的介孔, 普遍认为这是由于 CTAB 与碱共同形成的胶束参与了脱硅反应过程^[41]。氨气程序升温脱附结果表明, 脱硅后的分子筛的酸性位点活性变化不大, 然而, 介孔的存在加快了扩散速度, 使得分子筛的催化效率显著提升。例如, MFI 在进行脱硅反应后, 其对

高浓度聚乙烯的液相裂解反应的催化效率提升了近 20 倍^[39]。

4.1.3 脱硼法

与脱铝法和脱硅法不同的是, 骨架原子中锗、硼等金属原子的脱除通常是在温和条件下进行的, 在温和条件下脱去金属原子的好处在于可以避免一些副反应的发生, 例如, 在脱铝反应过程中发现的骨架原子(Si)的迁移^[42]。在制备介孔-微孔分子筛的路线中, 后合成法最为经济有效, 而这种方法的不足之处体现在三个方面, 首先是它可能会改变骨架结构和活性位点的酸性; 其次是介孔的产生具有随机性且不可控, 有时还会产生不理想的介孔; 最后就是和 MCM-41^[43]和 SBA-15^[44]相比, 其介孔均一性和规整性往往不够。

4.2 模板法

模板法是一种自下而上的方法, 通过在合成分子筛的溶胶中加入硬模板、软模板等作为结构导向剂, 制备介孔-微孔分级结构分子筛。

4.2.1 硬模板法

常用的硬模板包括碳纳米球、碳纳米纤维等。在使用硬模板作为结构导向剂时, 要使分子筛结晶过程中包覆纳米颗粒, 这与介孔碳作为模板时的情形相似, 在热力学上不可行, 这就需要控制合成过程。由于分子筛内的介孔是模板的反向复制, 因而可以使用不同尺寸、形状的模板实现对介孔的微观调控, 例如, 碳纳米管、碳气凝胶等。Jacobsen 等^[45]使用碳纳米颗粒作为硬模板合成出了具有均一介孔以及超大孔容(孔容达到 $1 \text{ cm}^3/\text{g}$)的 MFI 型分子筛。高分辨 TEM 选区电子衍

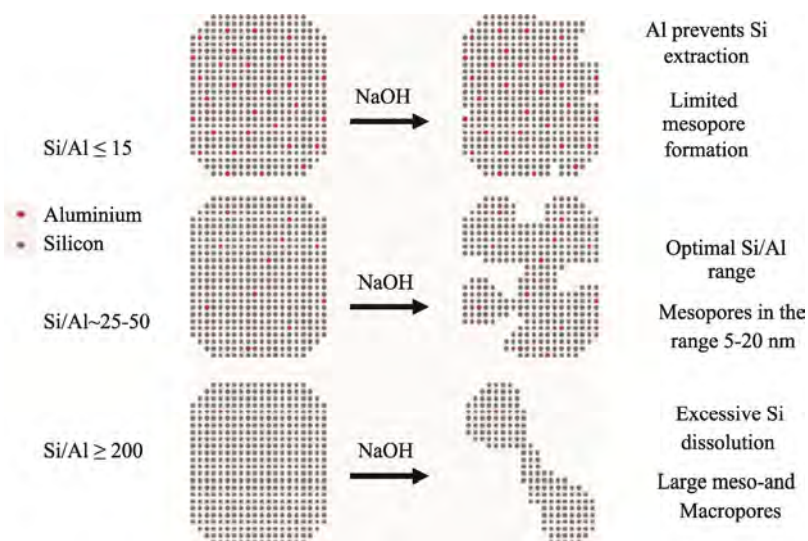


图 5 分子筛中铝含量对于 MFI 型分子筛脱硅影响示意图^[40]

Fig. 5 Schematic representation showing the influence of Al content on the desilication treatment of MFI zeolites in alkali solution^[40]

表 2 通过不同途径合成不同结构的分子筛

Tab. 2 Pore architectures of the hierarchical zeolites obtained using different synthesis methods

Framework	Strategy	SDA	Crystal size	Pore volume (cm ³ /g)	BET surface area (m ² /g)	Ref.
MFI	Hard templating	Carbon nanoparticle: BP2000	0.30 μm-1.20 μm	1.010	-	[45]
		Carbon nanotube	0.25 μm-1.00 μm	-	360	[54]
		Carbon aerogel	10.00 nm	0.200	395	[55]
		3DOm carbon	0.20-0.30 μm	0.520	487	[30]
	Soft templating	PHAPTMS	<10.00 nm	0.287	769	[56]
		TPHAC	<10.00nm	-	-	[48]
		PEI	0.20 μm	0.110	-	[57]
		Polyquaternary ammonium surfactants: C ₂₂₋₆₋₆	thickness 2.00 nm	0.500	520	[33]
		Polyquaternary ammonium surfactants:18-N ₃ -18	thickness 1.70 nm	1.580	1190	[35]
		Desilication	0.5 μm	0.150	415	[58]
FAU	Dealumination	-	0.20μm -0.30 μm	-	-	[59]
	Desilication	-	0.40 μm	0.550	443	[60]

级的结构，其中的活性位点呈现较好的酸性，因而具有更好的催化性能和分子选择性。这种方法也适用于 CHA 型、FAU-X 型等，以及分子筛类似物 AFI、AEL 等^[49]。

表 2 详细列举了采用不同合成策略制备不同形貌结构分子筛的性能，分子筛骨架结构中，研究较广的为 MFI 和 FAU 类型，这些合成策略同样可以用于 MTW^[50]、CHA^[51]、MWW^[52]、LTA^[53] 等，因原理相近，此处不再赘述。

5 结 语

分子筛的结构设计对于充分挖掘其应用潜力具有重要意义，超大孔分子筛的优势在于本征微孔尺寸较大，不需要进一步引入介孔，在合成中具有先天的优势。但是该类型分子筛骨架密度较低，需要考虑结构稳定性的问题，同时，活性位点的酸强度中等，只适用于催化温和条件下进行的反应；而纳米晶分子筛的制备条件较为苛刻，产率较低，也不适宜实际生产；层状结构分子筛在多层结构中，通过煅烧除去模板后便能得到层间介孔，实际应用效果较好，但需要考虑模板的价格因素；后处理法和模板法制备介孔-微孔分子筛是研究较多及应用较广的方案，并能够实现分子筛酸性和介孔尺寸的微观调控，但要注意后处理法产生介孔的随机性以及酸碱污染等问题。

综上所述，可以通过以下几个方面对于分子

筛材料进行进一步研究：(1) 优化分子筛孔结构，使得反应物更容易到达分子筛的活性位点；(2) 构筑介孔、超大孔作为扩散通道，使得分子筛在催化重油裂解等大分子反应中发挥活性而不至于应为孔道被堵塞而失活；(3) 对其进行复合化处理，复合具有催化性质的过渡金属，则有望进一步扩展其催化应用。

参考文献：

- [1] PEREZ-RAMIREZ J, CHRISTENSEN C H, EGEHLAD K, et al. Hierarchical zeolites: Enhanced utilisation of microporous crystals in catalysis by advances in materials design [J]. Chemical Society Reviews, 2008, 37(11): 2530-2542.
- [2] NA K, CHOI M, RYOO R. Recent advances in the synthesis of hierarchically nanoporous zeolites [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2013, 166: 3-19.
- [3] CORMA A. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis [J]. Chemical Reviews, 1997, 97(6): 2373-2419.
- [4] SHAMZHY M, OPANASENKO M, CONCEPCION P, et al. New trends in tailoring active sites in zeolite-based catalysts [J]. Chemical Society Reviews, 2019, 48(4): 1095-1149.
- [5] RINALDI R, SCHUTH F. Design of solid catalysts for the conversion of biomass [J]. Energy & Environmental Science, 2009, 2(6): 610-626.
- [6] OPANASENKO M V, ROTH W J, ČEJKA J. Two-dimensional zeolites in catalysis: Current status and perspectives [J]. Catalysis Science & Technology, 2016, 6(8): 2467-2484.

- [7] SUN Q, WANG N, BING Q, et al. Subnanometric hybrid Pd-M(OH)₂, M= Ni, Co, clusters in zeolites as highly efficient nanocatalysts for hydrogen generation [J]. *Chem*, 2017, 3(3): 477-493.
- [8] WEI Y, PARMENTIER T E, DE JONG K P, et al. Tailoring and visualizing the pore architecture of hierarchical zeolites [J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(20): 7234-7261.
- [9] SERRANO D P, ESCOLA J M, PIZARRO P. Synthesis strategies in the search for hierarchical zeolites [J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(9): 4004-4035.
- [10] KO Y S, HAN T K, PARK J W, et al. Propene polymerization catalyzed over MCM-41 and VPI-5-supported Et(ind)₂ZrCl₂ catalysts [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 1996, 17(11): 749-758.
- [11] CARMONA J G, RODRIGUEZ-CLEMENTE R, MORALES J G. Comparative preparation of microporous VPI-5 using conventional and microwave heating techniques [J]. *Zeolites*, 1997, 18(5-6): 340-346.
- [12] LOBO R F, TSAPATIS M, FREYHARDT C C, et al. Characterization of the extra-large-pore zeolite UTD-1 [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1997, 119(36): 8474-8484.
- [13] WAGNER P, YOSHIKAWA M, LOVALLO M, et al. CIT-5: A high-silica zeolite with 14-ring pores [J]. *Chemical Communications*, 1997, (22): 2179-2180.
- [14] YUN Y, HERNANDEZ M, WAN W, et al. The first zeolite with a tri-directional extra-large 14-ring pore system derived using a phosphonium-based organic molecule [J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(36): 7602-7605.
- [15] BURTON A, ELOMARI S, CHEN C Y, et al. SSZ-53 and SSZ-59: Two novel extra-large pore zeolites [J]. *Chemistry-a European Journal*, 2003, 9(23): 5737-5748.
- [16] PAILLAUD J L, HARBUZARU B, PATARIN J, et al. Extra-large-pore zeolites with two-dimensional channels formed by 14 and 12 rings [J]. *Science*, 2004, 304(5673): 990-992.
- [17] CORMA A, DIAZ-CABANAS M J, REY F, et al. ITQ-15: The first ultralarge pore zeolite with a bi-directional pore system formed by intersecting 14- and 12-ring channels, and its catalytic implications [J]. *Chemical Communications*, 2004, (12): 1356-1357.
- [18] CORMA A, DIAZ-CABANAS M J, JORDA J L, et al. High-throughput synthesis and catalytic properties of a molecular sieve with 18- and 10-member rings [J]. *Nature*, 2006, 443(7113): 842-845.
- [19] CORMA A, DIAZ-CABANAS M J, JIANG J, et al. Extra-large pore zeolite (ITQ-40) with the lowest framework density containing double four- and double three-rings [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2010, 107(32): 13997-14002.
- [20] JIANG J, YUN Y, ZOU X, et al. ITQ-54: A multi-dimensional extra-large pore zeolite with 20 × 14 × 12-ring channels [J]. *Chemical Science*, 2015, 6(1): 480-485.
- [21] BOAL B W, DEEM M W, XIE D, et al. Synthesis of germanosilicate molecular sieves from mono- and di-quaternary ammonium OSDAs constructed from benzyl imidazolium derivatives: Stabilization of large micropore volumes including new molecular sieve CIT-13 [J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(7): 2158-2164.
- [22] JIANG J X, JORDA J L, DIAZ-CABANAS M J, et al. The synthesis of an extra-large-pore zeolite with double three-ring building units and a low framework density [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(29): 4986-4988.
- [23] ZONES S I, Translating new materials discoveries in zeolite research to commercial manufacture [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2011, 144(1-3): 1-8.
- [24] SUN J, BONNEAU C, CANTIN A, et al. The ITQ-37 mesoporous chiral zeolite [J]. *Nature*, 2009, 458(7242): 1154-1157.
- [25] JIANG J, XU Y, CHENG P, et al. Investigation of extra-large pore zeolite synthesis by a high-throughput approach [J]. *Chemistry of Materials*, 2011, 23(21): 4709-4715.
- [26] PETKOV P S, ALEKSANDROV H A, VALTCHEV V, et al. Framework stability of heteroatom-substituted forms of extra-large-pore ge-silicate molecular sieves: the case of ITQ-44 [J]. *Chemistry of Materials*, 2012, 24(13): 2509-2518.
- [27] SHAMZHY M V, SHVETS O V, OPANASENKO M V, et al. Synthesis of isomorphously substituted extra-large pore UTL zeolites [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(31): 15793-15803.
- [28] SHAMZHY M V, SHVETS O V, OPANASENKO M V, et al. Extra-large-pore zeolites with UTL topology: Control of the catalytic activity by variation in the nature of the active sites [J]. *ChemCatChem*, 2013, 5(7): 1891-1898.
- [29] SHVETS O V, SHAMZHY M V, YAREMOV P S, et al. Isomorphous introduction of boron in germanosilicate zeolites with UTL topology [J]. *Chemistry of Materials*, 2011, 23(10): 2573-2585.
- [30] CHEN H Y, WYDRA J, ZHANG X Y, et al. Hydrothermal synthesis of zeolites with three-dimensionally ordered mesoporous-imprinted structure [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(32): 12390-12393.
- [31] PETUSHKOV A, YOON S, LARSEN S C. Synthesis of hierarchical nanocrystalline ZSM-5 with controlled particle size and mesoporosity [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2011, 137(1-3): 92-100.
- [32] HUANG Y, WANG K, DONG D, et al. Synthesis of hierarchical porous zeolite NaY particles with controllable particle sizes [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2010, 127(3): 167-175.
- [33] CHOI M, NA K, KIM J, et al. Stable single-unit-cell

- nanosheets of zeolite MFI as active and long-lived catalysts [J]. *Nature*, 2009, 461(7261): 246-249.
- [34] 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.
- [35] NA K, JO C, KIM J, et al. Directing zeolite structures into hierarchically nanoporous architectures [J]. *Science*, 2011, 333(6040): 328-332.
- [36] MOLLER K, BEIN T. Pores within pores-how to craft ordered hierarchical zeolites [J]. *Science*, 2011, 333(6040): 297-298.
- [37] JANSSEN A H, KOSTER A J, DE JONG K P. On the shape of the mesopores in zeolite Y: A three-dimensional transmission electron microscopy study combined with texture analysis [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2002, 106(46): 11905-11909.
- [38] PEREZ-RAMIREZ J, KAPTEIJN F, GROEN J C, et al. Steam-activated FeMFI zeolites. Evolution of iron species and activity in direct N_2O decomposition [J]. *Journal of Catalysis*, 2003, 214(1): 33-45.
- [39] OGURA M, SHINOMIYA S Y, TATENO J, et al. Alkali-treatment technique-new method for modification of structural and acid-catalytic properties of ZSM-5 zeolites [J]. *Applied Catalysis a-General*, 2001, 219(1-2): 33-43.
- [40] GROEN J C, JANSEN J C, MOULIJN J A, et al. Optimal aluminum-assisted mesoporosity development in MFI zeolites by desilication [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(35): 13062-13065.
- [41] CHAL R, CACCIAGUERRA T, VAN DONK S, et al. Pseudomorphic synthesis of mesoporous zeolite Y crystals [J]. *Chemical Communications*, 2010, 46(41): 7840-7842.
- [42] SENDEROV E, HALASZ I, OLSON D H. On existence of hydroxyl nests in acid dealuminated zeolite Y [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2014, 186: 94-100.
- [43] CHEN Z S, WEI D L, LI Q, et al. Macroscopic and microscopic investigation of Cr(VI) immobilization by nanoscaled zero-valent iron supported zeolite MCM-41 via batch, visual, XPS and EXAFS techniques [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 181: 745-752.
- [44] KRUK M, JARONIEC M, KO C H, et al. Characterization of the porous structure of SBA-15 [J]. *Chemistry of Materials*, 2000, 12(7): 1961-1968.
- [45] 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.
- [46] RAIMONDO M, PEREZ G, SINIBALDI N, et al. Mesoporous M41S materials in capillary gas chromatography [J]. *Chemical Communications*, 1997, (15): 1343-1344.
- [47] KRUK M, JARONIEC M, RYOO R, et al. Characterization of ordered mesoporous carbons synthesized using MCM-48 silicas as templates [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2000, 104(33): 7960-7968.
- [48] CHOI M, CHO H S, SRIVASTAVA R, et al. Amphiphilic organosilane-directed synthesis of crystalline zeolite with tunable mesoporosity [J]. *Nature Materials*, 2006, 5(9): 718-723.
- [49] KIM J, JO C, LEE S, et al. Bulk crystal seeding in the generation of mesopores by organosilane surfactants in zeolite synthesis [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(30): 11905-11912.
- [50] WEI X T, SMIRNIOTIS P G. Synthesis and characterization of mesoporous ZSM-12 by using carbon particles [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006, 89(1-3): 170-178.
- [51] EGBLAD K, KUSTOVA M, KLITGAARD S K, et al. Mesoporous zeolite and zeotype single crystals synthesized in fluoride media [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2007, 101(1-2): 214-223.
- [52] CHU N B, WANG J Q, ZHANG Y, et al. Nestlike hollow hierarchical MCM-22 microspheres: synthesis and exceptional catalytic properties [J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(9): 2757-2763.
- [53] TAO Y S, KANOH H, KANEKO K. Synthesis of mesoporous zeolite a by resorcinol-formaldehyde aerogel templating [J]. *Langmuir*, 2005, 21(2): 504-507.
- [54] BOISEN A, SCHMIDT I, CARLSSON A, et al. TEM stereo-imaging of mesoporous zeolite single crystals [J]. *Chemical Communications*, 2003, (8): 958-959.
- [55] TAO Y S, KANOH H, KANEKO K. ZSM-5 monolith of uniform mesoporous channels [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125(20): 6044-6045.
- [56] SERRANO D P, AGUADO J, ESCOLA J M, et al. Hierarchical zeolites with enhanced textural and catalytic properties synthesized from organofunctionalized seeds [J]. *Chemistry of Materials*, 2006, 18(10): 2462-2464.
- [57] WANG H, PINNAVAIA T J. MFI zeolite with small and uniform intracrystal mesopores [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, 45(45): 7603-7606.
- [58] GROEN J C, PEFFER L A A, MOULIJN J A, et al. Mechanism of hierarchical porosity development in MFI zeolites by desilication: The role of aluminium as a pore-directing agent [J]. *Chemistry-a European Journal*, 2005, 11(17): 4983-4994.
- [59] SASAKI Y, SUZUKI T, TAKAMURA Y, et al. Structure analysis of the mesopore in dealuminated zeolite Y by high resolution TEM observation with slow scan CCD camera [J]. *Journal of Catalysis*, 1998, 178(1): 94-100.
- [60] DE JONG K P, ZECEVIC J, FRIEDRICH H, et al. Zeolite Y crystals with trimodal porosity as ideal hydrocracking catalysts [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(52): 10074-10078.