

研究论文

DOI: 10.11949/0438-1157.

纳米单晶 ZSM-5 分子筛调控合成及应用

金雨¹, 齐放², 朱干宇², 李会泉^{2,3}, 李少鹏², 郭洪范¹

(¹ 沈阳化工大学化学工程学院, 辽宁 沈阳 110142; ² 中国科学院过程工程研究所 战略金属资源绿色循环利用国家工程研究中心, 北京 100190; ³ 中国科学院大学化学工程学院, 北京 100049)

摘要: ZSM-5 分子筛是典型多孔硅铝酸盐材料, 因其优异的水热稳定性、耐酸性、择形催化等特点被广泛应用于化工、环境等领域。但是, 分子筛的单一微孔结构导致其应用时仍面临扩散限制、活性位点可及性差、积碳失活较快等问题。本研究以四丙基氢氧化铵 (TPAOH) 为单一模板剂、氯化铝 (AlCl_3) 为高活性铝物种, 采用一锅法高效合成纳米单晶 ZSM-5 分子筛, 考察了铝源、硅铝比、TPAOH 添加量及晶化温度对分子筛结晶特征、形貌结构、孔结构及铝配位环境的影响, 明确了结晶机理和甲醇制丙烯 (MTP) 催化性能。结果表明: 硅铝比增大与晶化温度升高, 均导致分子筛的相对结晶度与 BET 比表面积呈先增后减的非单调变化, 同时促使晶体粒径减小。TPAOH 添加量增大则持续提升的相对结晶度与 BET 比表面积, 并显著细化晶体粒径。在铝源为氯化铝、硅铝比 100、 $n(\text{TPAOH})/n(\text{SiO}_2)$ 为 0.35 以及晶化温度 170℃ 的优化条件下, 纳米单晶 ZSM-5 分子筛粒径为 ~110 nm, BET 比表面积为 398.72 m^2/g , 平均孔径为 5.44 nm, MTP 反应中甲醇转化率维持在 80% 以上, 丙烯选择性最高达到 60%。纳米 ZSM-5 分子筛晶体生长过程历经“成核-熟化-稳定”多阶段。本研究可为高性能纳米单晶 ZSM-5 分子筛材料的设计与制备提供重要参考。

关键词: 分子筛; 纳米材料; ZSM-5; 单晶; 甲醇制丙烯

中图分类号: TQ 17

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (XXXX) XX-0001-16

Controlled Synthesis and Application of Nano-Sized Single-Crystal ZSM-5 Zeolite

JIN Yu¹, QI Fang², ZHU Ganyu², LI Huiquan^{2,3}, LI Shaopeng², GUO Hongfan¹

(¹ College of Chemical Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, Liaoning, China; ²

National Engineering Research Center of Green Recycling for Strategic Metal Resources, Institute of Process Engineering,

Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; ³ School of Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: ZSM-5 zeolite is a typical porous aluminosilicate material widely used in chemical engineering, environmental protection, and other fields due to its excellent hydrothermal stability, acid resistance, and shape-selective catalysis. However, the sole microporous structure of zeolites still presents challenges in applications, such as diffusion limitations, poor accessibility of active sites, and rapid deactivation by coking. In this study, nano-sized single-crystal ZSM-5 zeolite was efficiently synthesized via a one-pot method using TPAOH as the sole template

收稿日期: 2025-12-31 修回日期: 2026-04-01

通信作者: 朱干宇 (1988—), 男, 博士, 研究员, gyzyhu@ipe.ac.cn; 郭洪范 (1979—), 男, 博士, 副教授, hongfanguo@126.com

第一作者: 金雨 (2001—), 女, 硕士研究生, yjin@ipe.ac.cn

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52304431, 52570184); 中国博士后科学基金面上资助项目 (2024M753251); 辽宁省自然科学基金项目 (2024-MS-129); 中国科学院特别研究助理资助项目 (2023 年度)

引用本文: 金雨, 齐放, 朱干宇, 李会泉, 李少鹏, 郭洪范. 纳米单晶 ZSM-5 分子筛调控合成及应用[J]. 化工学报, XXXX, XX(XX): 1-16

Citation: JIN Yu, QI Fang, ZHU Ganyu, LI Huiquan, LI Shaopeng, GUO Hongfan. Controlled Synthesis and Application of Nano-Sized Single-Crystal ZSM-5 Zeolite[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(XX): 1-16

and AlCl_3 as the highly active aluminum source. The effects of aluminum source, Si/Al ratio, TPAOH content, and crystallization temperature on the crystallization characteristics, morphology, pore structure, and aluminum coordination environment of the zeolite were investigated, and the crystallization mechanism and catalytic performance in methanol to propylene (MTP) were elucidated. The results show that increasing the Si/Al ratio and crystallization temperature both lead to a non-monotonic change in the relative crystallinity and BET specific surface area of the zeolite, which first increase and then decrease, while also reducing the crystal size. Increasing the TPAOH content continuously enhances the relative crystallinity and BET specific surface area and significantly refines the crystal size. Under the optimized conditions using aluminum chloride as the aluminum source, Si/Al ratio of 100, $n(\text{TPAOH})/n(\text{SiO}_2) = 0.35$, and crystallization temperature of 170°C , the obtained nano-sized single-crystal ZSM-5 zeolite exhibits a crystal size of approximately 110 nm, a BET specific surface area of $398.72 \text{ m}^2/\text{g}$, an average pore size of 5.44 nm, maintains a methanol conversion rate above 80% in the MTP reaction, and achieves a maximum propylene selectivity of 60%. The crystal growth process of the nano-sized ZSM-5 zeolite undergoes multiple stages of "nucleation-ripening-stabilization." This study provides an important reference for the design and preparation of high-performance nano-sized single-crystal ZSM-5 zeolite materials.

Keywords: zeolites; nanomaterials; ZSM-5; single crystal; methanol to propylene

引 言

ZSM-5 分子筛属于多孔型硅铝酸盐无机材料,基本结构单元由八个五元环组成,具有平行于 b 轴的直型通道($0.53 \text{ nm} \times 0.56 \text{ nm}$)和平行于 a 轴的锯齿状通道($0.51 \text{ nm} \times 0.55 \text{ nm}$)^[1]。ZSM-5 分子筛凭借其独特的 MFI 拓扑结构、可调的酸性位点、优异的热稳定性/水热稳定性以及高效的择形催化能力等优点,广泛用于吸附分离^[2-5]、工业催化^[6-8]等领域。然而,传统 ZSM-5 分子筛的微孔结构造成了扩散限制,致使大分子滞留并引起焦炭沉积,进而导致分子筛快速失活^[9-13]。针对上述问题,当前研究热点聚焦于减小分子筛晶体尺寸,将微米级分子筛缩小至纳米尺度。纳米单晶 ZSM-5 分子筛可极大缩短物质在孔道内部的扩散路径,显著提升传质效率,同时大幅提高活性位点可及性,避免通道堵塞引起的失活,延长分子筛使用寿命,提高其活性、选择性和稳定性^[14-19]。因此,纳米单晶 ZSM-5 分子筛具有分子筛的固有优势,同时克服了传统分子筛的扩散限制,具有良好实际应用价值,是 ZSM-5 分子筛发展的重要方向。

目前,纳米 ZSM-5 分子筛的合成策略主要包括水热法、极浓体系法和干凝胶转化法等^[20-26],其中水热法为基础且应用最广泛的合成方法,其余方法多基于水热法进行工艺优化与改进。传统的水热合成法尽管工艺成熟,但繁琐冗长的前处理过程仍制约其整体效率,且在复杂的相转移过程中易引入杂

质,影响最终产物的结晶度与纯度。极浓体系法具有用水少、污染小的优势,但产物结晶度较低,难以满足催化、吸附等应用的要求。干凝胶转化法可有效缩短结晶时间、减少废弃物产生,但受限于设备条件,难以实现规模化工业生产。此外,研究者们尝试开发更多绿色的合成路径,以期简便、高效地实现纳米 ZSM-5 分子筛的有效构筑。例如,Zong 等利用回收母液与自制晶种合成纳米 ZSM-5 分子筛,二者的协同效应有助于纳米晶体的形成,在环己烯水合反应中的催化性能几乎与新催化剂相同,该方法有效利用了母液中未利用的成分,是一种绿色合成工艺^[27]。Chen 等采用连续冷冻-真空干燥工艺合成具有高结晶度的纳米 ZSM-5 分子筛,与传统分子筛相比,粒径减小、酸位的密度与强度增加,在二甲醚-烯烃(DTO)反应中寿命大幅增加^[28]。Zhang 等采用研磨方法制备了纳米 ZSM-5 分子筛,具有较高的结晶度^[29]。Sang 等使用可再生表面活性剂烷基多糖苷 1214(APG1214)合成片状纳米 ZSM-5 单晶,在甲醇制烯烃(MTP)反应中性能相比传统 ZSM-5 分子筛增加 10%^[30]。这些改进方法在工业化或工艺复杂度上仍存在设备要求高、能耗较大、规模化应用困难等局限。因此,如何采用简易工艺并仅凭单一模板剂实现分子筛晶体纳米化,仍是该研究领域面临的一项关键科学挑战。

本研究以四丙基氢氧化铵(TPAOH)为单一模板剂、氯化铝(AlCl_3)为高活性铝物种,采用一锅法合成高性能的纳米单晶 ZSM-5 分子筛,系统考察硅

铝比、TPAOH添加量以及晶化温度等工艺因素对其结晶特征、晶体形貌、孔结构及酸性质的影响,揭示结晶生长机理,并通过MTP催化反应评价其性能,旨在探索短流程、低成本、高效率的纳米单晶ZSM-5分子筛合成途径。

1 实验原料和方法

1.1 实验原料

正硅酸四乙酯 (TEOS, 分析纯, SiO_2 含量 $\geq 28.4\%$) 购自国药集团化学试剂有限公司; 偏铝酸钠 (NaAlO_2 , 分析纯, 质量分数 99.7%)、硫酸铝十八水

合物 ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 质量分数 99.5%)、异丙醇铝 ($\text{C}_9\text{H}_{21}\text{AlO}_3$, 分析纯, 质量分数 99.8%) 购自上海麦克林生化科技股份有限公司; 六水氯化铝 ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 质量分数 97.0%)、氢氧化钠 (NaOH , 电子纯, 质量分数 99.999%)、四丙基氢氧化铵 (TPAOH, 质量分数 40%)、商品 ZSM-5 分子筛购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 甲苯 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, 分析纯, 质量分数 99.5%) 购自天津市大茂化学试剂厂; 超纯水由实验室自制 (电阻率 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)。

1.2 材料制备

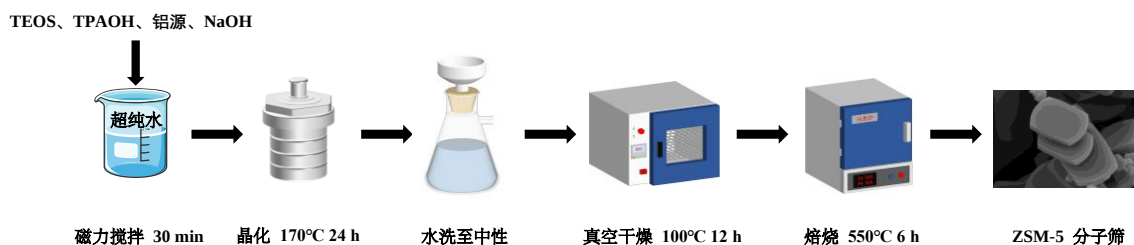


图1 ZSM-5分子筛制备流程示意图

Fig.1 Schematic diagram of the ZSM-5 zeolite preparation process

ZSM-5 分子筛合成原料物质的量 (n) 配比为 $n(\text{SiO}_2): n(\text{Al}_2\text{O}_3): n(\text{TPAOH}): n(\text{Na}_2\text{O}): n(\text{H}_2\text{O}) = 1: (0.0017-0.01): (0.15-0.40): 0.01: 10$ 。具体制备步骤如下: 首先, 将 TEOS、TPAOH、铝源及 NaOH 依次加入到超纯水中, 在水热反应釜中常温搅拌 30 min, 得到均匀的凝胶前驱体。随后, 将反应釜安装在均相反应器中, 转速为 20 r/min, 加热至设定反应温度 (150°C – 210°C), 晶化反应 24 h。晶化结束后的产物进行抽滤, 并用超纯水多次洗涤直至中性, 固体产物在 100°C 的真空干燥箱中干燥 12 h, 最后在马弗炉中于 550°C 焙烧 6 h, 得到纳米单晶 ZSM-5 分子筛, 样品命名为 Z5-x ($x=N$: 偏铝酸钠; S: 硫酸铝; C: 氯化铝; P: 异丙醇铝; 50–300; 0.15T–0.40T; 150°C – 210°C ; 3h–48h)。

1.3 材料表征

采用日本 Rigaku Corporation 公司的 Rigaku SmartLab 9 kW 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对样品进行物相结构分析, 以 Cu 靶作为靶材, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描范围 2-Theta 角度为 5° – 90° , 扫描速度为 $20^\circ/\text{min}$; 相对结晶度通过选定同组中结晶度最高的样品作为基准进行量化计算, 具体公式为: 相对结晶度 (%) = $(S_{\text{sample}}/S_{\text{standard}}) \times 100\%$, 其中 S_{sample} 为待测

样品特征衍射峰积分面积, S_{standard} 为基准样品相同衍射角范围内特征峰积分面积。采用日本电子株式会社 JEOL 的 JSM-7610F 热场发射扫描电子显微镜 (SEM) 对样品进行表面微观形貌的分析, 所测样品表面进行喷金处理以增加样品的导电性, 样品的喷镀电流控制为 20 mA, 喷金时间为 120 s。采用麦克默瑞提克 (上海) 仪器有限公司的 ASAP2460 多站扩展式全自动比表面与孔隙度分析仪对样品进行比表面积和孔结构分析, 将约 0.2 g 的 ZSM-5 分子筛在真空压力下 300°C 脱气预处理 6 h, 在 -196°C 进行氮气吸脱附测试; 比表面积采用 Brunauer–Emmett–Teller (BET) 方程计算, 孔径分布采用 Barret–Joyner–Halenda (BJH) 法计算, 微介孔比表面积和微孔孔体积以 t-Plot 方法计算。采用瑞士布鲁克拜厄斯宾有限公司的 AVANCE III HD 型 500 兆固体核磁共振波谱仪 (MAS NMR) 对样品进行铝物种分析, ^{27}Al 杂谱分析共振频率为 130.34 MHz, 扫描次数为 1024 次, 采集时间为 0.23 s, 化学位移以百万分率 (ppm) 为单位。采用美国赛默飞世尔科技公司的 FEI Talos F200x 型透射电子显微镜 (TEM) 观察样品的晶格条纹信息, 将充分研磨后的分子筛粉末加入到无水乙醇中, 超声 10 min, 随后将分散均匀的样品滴加到铜

网上,样品干燥后进行观察。

1.4 性能评价

首先,称取约0.1 g经过压片且研磨至20–40目的固体ZSM-5分子筛催化剂装入石英管中,并在样品两侧填充石英棉以固定样品。在固定床反应炉480℃、载气N₂条件下活化1小时,以除去吸附的水分与杂质,之后通入甲醇进行催化反应。反应条件为:气体流速150 mL/min,反应炉温度480℃,气路管道温度200℃。将固定床尾气与气相色谱仪连接,用毛细管柱和火焰离子化检测器(FID)检测尾气中甲醇与丙烯浓度。

2 结果与讨论

2.1 典型铝源对分子筛的骨架结构调控

铝源的选择是调控分子筛合成的关键因素,“活性铝物种”的供给速率与空间分布,从源头上影响了分子筛成核、晶体生长、骨架铝位点分布以及最终产物的物化性质^[31–33]。对铝源的理性设计与选择,不仅是工艺优化的需要,更是实现分子筛材料“结构–性能”定向构筑的关键科学环节。因此,在原料配比为 $n(\text{SiO}_2):n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{TPAOH}):n(\text{Na}_2\text{O}):n(\text{H}_2\text{O})=1:0.01:0.25:0.01:10$ 、晶化温度170℃及晶化时间24 h条件下,选择典型铝源偏铝酸钠(Z5-N)、硫酸铝(Z5-S)、氯化铝(Z5-C)及异丙醇铝(Z5-P)进行对比实验。

为阐明铝源种类对分子筛晶体生长行为的影响,系统对比了不同铝源所制备样品的微观形貌,结果如图2(a)所示。所有样品均呈现纳米级圆盘状形貌,但在粒径分布、表面状态及晶体完整性方面存在差异。Z5-S粒径分布最窄(78–142 nm),但颗粒表面存在明显残缺,且伴随大量细小颗粒,表明其铝物种释放与成核过程不均一,初期爆发式成核,后期铝物种供应不足,使得晶体生长不完全。Z5-N与Z5-C的形貌特征较为相似,平均粒径分别集中在~200 nm与~190 nm,颗粒表面光滑,局部可观察到孪晶,这是由于偏铝酸钠与氯化铝释放铝物种速率适中,有利于晶体稳定生长。Z5-P的粒径分布在约67–143 nm,孪晶结构普遍存在,原因是异丙醇铝需先水解生成活性铝物种,此过程温和均匀,有利于获得尺寸均一的纳米晶,但部分水解产物可能吸附在晶面,干扰晶体的各向异性生长。

对不同铝源制备的样品进行物相分析,结果如

图2(b)所示。所有样品在 $2\theta=7.9^\circ$ 、 8.8° 、 23.0° 、 23.9° 和 24.4° 处均出现ZSM-5分子筛的特征衍射峰,依次对应(101)、(020)、(051)、(151)和(303)的反射晶面,表明四种铝源体系均成功合成了ZSM-5分子筛。其中,Z5-C和Z5-P的相对结晶度最高,分别达到100.00%和99.39%,表明其晶体结构高度有序,主要归因于这两类铝源在合成体系中能够提供适中或持续稳定的活性铝物种。氯化铝溶解迅速、铝物种迁移率高,利于均质成核与完整生长;异丙醇铝则通过缓慢水解持续供给铝源,为晶体有序生长提供了稳定的化学环境。与之相对,Z5-S的相对结晶度仅为64.87%,这一结果与其形貌中颗粒残缺、杂质较多的现象相互印证。

²⁷Al MAS NMR表征结果(图2(c))揭示了不同铝源对ZSM-5分子筛骨架铝物种配位状态与含量的影响。所有样品均在化学位移约60 ppm处出现特征共振信号,归属四配位骨架铝([AlO₄]⁻),是ZSM-5分子筛Brønsted酸的直接来源。该信号强度在不同样品间存在差异:Z5-C > Z5-P > Z5-N > Z5-S,该顺序与相对结晶度趋势高度一致。Z5-C的信号最强,表明其骨架铝含量最高且嵌入最为充分,印证了氯化铝作为高活性铝源能高效、均匀地将铝引入骨架^[34]。Z5-S的信号最弱且明显展宽(化学位移范围60–65 ppm),这表明其骨架铝含量较低,且铝物种的局部配位环境存在较大不均匀性或畸变,与其较低的结晶度及颗粒残缺形貌相对应。此外,Z5-N在约6 ppm处出现微弱宽峰,Z5-S在约14 ppm处也出现微弱信号,这两个信号均归属于畸变的六配位或五配位非骨架铝物种,表明在偏铝酸钠和硫酸铝为铝源的合成体系中,部分铝物种未能进入分子筛骨架,以不完整的配位状态残留于孔道或表面。

对不同铝源合成的分子筛进行BET分析,其氮气吸脱附曲线如图2(d)所示。除Z5-S外,其余样品均呈现典型的IV型等温线特征,并在相对压力(P/P_0)0.9–1.0区间内伴随着明显的H3型回滞环,是晶间介孔的标志性特征。相比之下,Z5-S的等温线表现为I型,其吸附曲线在低压区迅速升高后即达到平台期,中高压区无明显回滞环,属于微孔材料的典型特征。由图2(e)可知,Z5-C、Z5-P及Z5-N孔径分布在2–4 nm之间,晶内微孔与晶间介孔共存。孔隙结构参数(表1)表明,铝源种类对材料的结构性质具有系统性调控作用,其中Z5-C展现出较好的综合孔结构特性。Z5-C具有最高的BET比表面积

(S_{BET})和微孔比表面积(S_{micro}),分别达到 $380.35 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $276.14 \text{ m}^2/\text{g}$,总孔体积(V_{total})和微孔孔体积(V_{micro})也处于较高水平,表明氯化铝的高反应活性促进了微孔骨架的完整构建,从而获得发达的孔隙结构。Z5-P拥有最大的总孔体积与外比表面积(S_{external}),分别为 $0.49 \text{ cm}^3/\text{g}$ 与 $136.46 \text{ m}^2/\text{g}$,这与其水解缓释特性

导致的持续生长和可能形成的松散纳米颗粒堆积有关。Z5-N和Z5-S的各项孔结构参数偏低,尤其是Z5-S的总孔体积($0.19 \text{ cm}^3/\text{g}$)和平均孔径(D_{pore})最低,表明其孔隙结构发育不足,这与二者在结晶度与铝物种有效嵌入方面的不足直接相关。

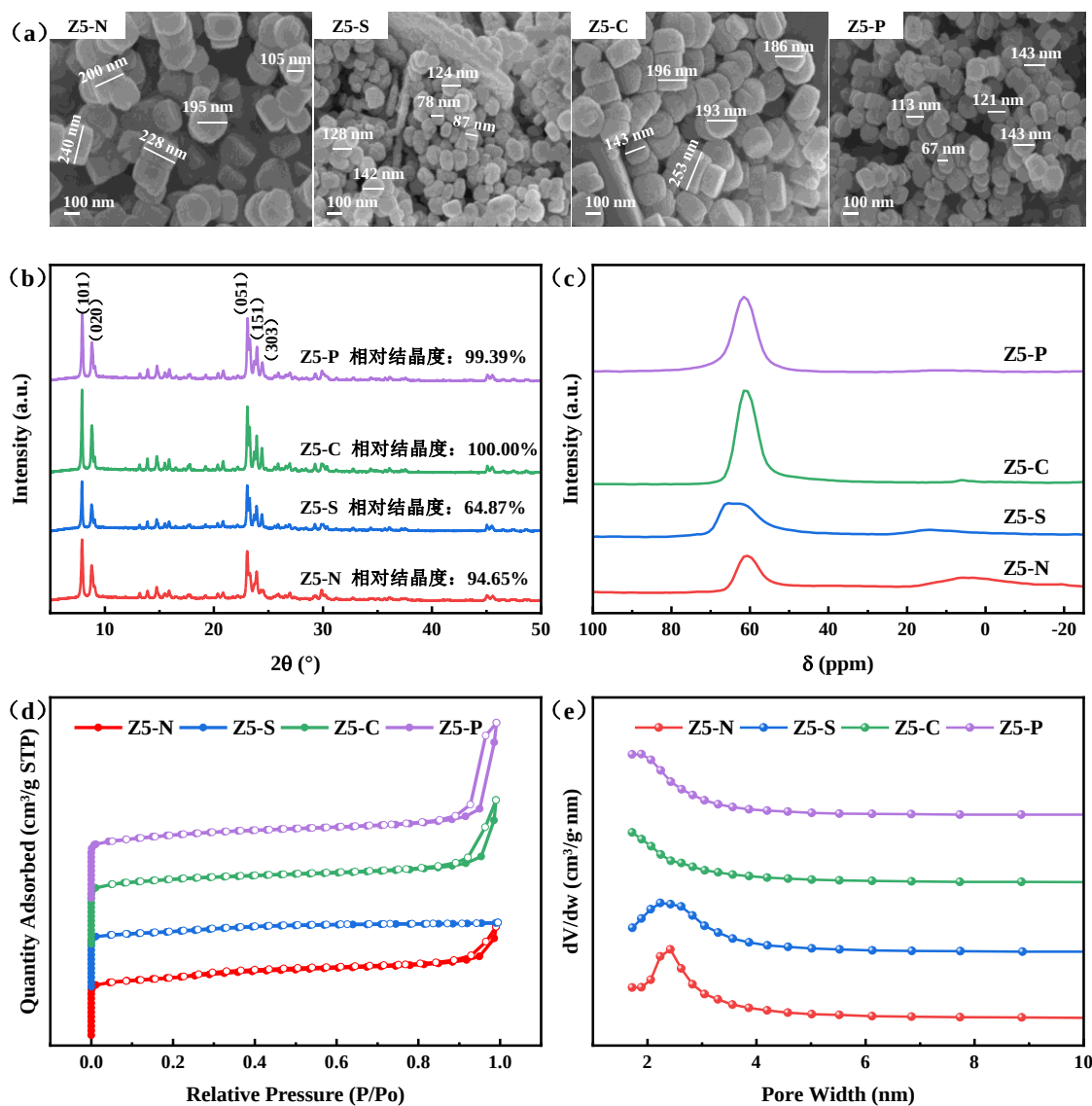


图2 铝源对纳米单晶ZSM-5分子筛的影响

Fig.2 Effect of aluminum sources on nanosized single-crystal ZSM-5 zeolite

注:(a)SEM图;(b)XRD谱图;(c) ^{27}Al 固体核磁共振谱图;(d) N_2 吸脱附曲线图和(e)孔径分布图

铝源通过影响分子筛成核-生长及铝物种的骨架嵌入行为,从根本上决定了最终产物的物化特征。研究发现,氯化铝因其能够稳定提供高活性铝物种,在促进骨架高度发育的同时,引导了均一纳米粒径晶体的生长,粒径集中分布在190 nm左右,

BET比表面积达到 $380.35 \text{ m}^2/\text{g}$,总孔体积达到 $0.40 \text{ cm}^3/\text{g}$,平均孔径为 4.23 nm 。因此,选用氯化铝作为铝源,是本研究体系中实现纳米单晶ZSM-5分子筛高结晶度、优异织构性质及优异铝配位状态的关键。

表1 铝源对纳米单晶 ZSM-5 分子筛孔结构的影响
Table 1 Effect of aluminum sources on the pore structure of nanosized single-crystal ZSM-5 zeolite

样品	S_{BET} (m^2/g)	S_{micro} (m^2/g)	S_{external} (m^2/g)	V_{total} (cm^3/g)	V_{micro} (cm^3/g)	D_{pore} (nm)
Z5-N	341.92	216.91	125.01	0.31	0.11	3.58
Z5-S	322.67	228.03	94.64	0.19	0.12	2.31
Z5-C	380.35	276.14	104.21	0.40	0.14	4.23
Z5-P	369.19	232.73	136.46	0.49	0.12	5.29

2.2 纳米单晶分子筛的合成工艺

2.2.1 硅铝比的影响 硅铝比直接影响分子筛合成过程中前驱体凝胶的聚合速率以及晶化速率,决定单位晶胞内的酸中心密度与酸强度,从根本上影响分子筛的性能^[35-36]。因此,在原料配比为 $n(\text{SiO}_2): n(\text{Al}_2\text{O}_3): n(\text{TPAOH}): n(\text{Na}_2\text{O}): n(\text{H}_2\text{O}) = 1: x: 0.25: 0.01: 10$ 、晶化温度 170°C 及晶化时间 24 h 条件下,通过调整铝源氯化铝的添加量制备硅铝比 50-300 的纳米单晶 ZSM-5 分子筛,并对其结晶度、微观形貌以及孔道结构等进行考察。

采用扫描电镜表征不同硅铝比样品的微观形貌,结果如图 3(a)所示。所有样品均呈现纳米级圆盘状形貌,表明在硅铝比 50-300 的范围内,合成体系均能有效引导晶体沿各向同性生长。硅铝比对晶体的粒径分布及表面完整性具有调控作用。随着硅铝比从 50 增至 300,晶体平均粒径呈现系统性减小的趋势,Z5-50 的粒径主要分布于 147-159 nm, Z5-300 则减小至 70-120 nm。铝物种作为骨架电荷平衡中心,其存在有助于晶核稳定并促进有序生长,因此 Z5-50 与 Z5-100 颗粒尺寸相对较大且分布集中;当硅铝比持续升高(即铝含量降低),体系中由铝物种提供的有效成核位点相对减少,导致成核密度降低,使晶体向更小的纳米尺寸演变。此外,样品的表面缺陷也随硅铝比变化,Z5-50 与 Z5-100 颗粒表面光滑、轮廓清晰,未观察到明显的缺陷,而当硅铝比增至 150 及以上时,颗粒表面开始出现不同程度的粗糙化,颗粒边缘出现较多缺陷,可能是由于铝含量过低时,骨架电荷不平衡,从而诱发缺陷生成。

对不同硅铝比样品的晶体结构进行 XRD 分析,结果如图 3(b)所示。所有样品均具有 ZSM-5 分子筛的特征衍射峰,随着硅铝比由 50 增至 300,结晶度出现先升高后降低的变化。该现象可归因于适量铝物种的存在有助于稳定初始硅铝酸盐凝胶结构,并

通过与模板剂(TPA^+)的协同作用促进了有序晶核的形成与晶体生长,避免了因铝过量而产生的团聚^[37];而铝含量过低时,会导致成核位点不足,削弱模板剂的结构导向效率,抑制晶体发育^[38]。

通过 ^{27}Al MAS NMR 对铝的配位环境进行解析(图 3(c))。所有样品仅在化学位移约 60 ppm 处出现明显信号,归属于四配位的骨架铝物种^[39],而未发现位于 0 ppm 处的六配位非骨架铝信号或其它信号,表明在硅铝比 50-300 范围内,铝物种均能高效且完全地嵌入分子筛骨架中,未形成明显的非骨架铝杂质。此外,随着硅铝比提高,60 ppm 处信号强度呈现逐渐减弱的趋势,该现象直接反映了分子筛骨架中四配位铝物种含量的线性减少,与合成原料中铝源投料量的调控趋势一致。

ZSM-5 分子筛的氮气吸脱附曲线和孔径分布如图 3(d)(e)所示,孔隙结构参数如表 2 所示。所有样品均呈现 IV 型等温线特征,并在高 P/P_0 区(0.8-1.0)存在明显的 H3 型回滞环,该现象源于 N_2 在介孔结构内发生的毛细凝聚,证实了样品中存在晶间介孔。结合图 3(e)中集中分布于 2-4 nm 的介孔信号,可进一步确认晶间介孔的存在。不同硅铝比分子筛的 BET 比表面积均高于 $300 \text{ m}^2/\text{g}$,其中,Z5-100 表现出最高的 BET 比表面积、外比表面积和总孔体积,分别为 $385.97 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $172.52 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.49 \text{ cm}^3/\text{g}$;而 Z5-50 呈现出最大的微孔比表面积 $244.66 \text{ m}^2/\text{g}$ 。整体来看,微孔比表面积随硅铝比的增大整体呈现下降的趋势,与铝核磁所揭示的骨架铝含量降低趋势高度吻合。这是由于铝原子作为骨架电荷平衡中心,其数量减少直接导致由 $[\text{T}-\text{O}-\text{Al}]$ ($\text{T}=\text{Si}$ 或 Al) 桥连所形成的微孔结构单元数量下降,从而引起微孔比表面积收缩。

综上,在硅铝比 50-300 范围内均可成功合成纳米单晶 ZSM-5 分子筛,且 Z5-100 表现出高度集中的粒径分布、良好的结晶度与高比表面积。因此,选取硅铝比 100 为最优制备参数。

2.2.2 TPAOH 添加量的影响 TPA^+ 离子的尺寸、形状和化学性质与 ZSM-5 分子筛的 MFI 骨架孔道结构高度匹配,通过静电作用与空间填充效应,精确地引导硅铝酸盐物种围绕其自身进行有序组装,决定了最终产物的晶体结构以及晶粒尺寸。因此,在原料配比为 $n(\text{SiO}_2): n(\text{Al}_2\text{O}_3): n(\text{TPAOH}): n(\text{Na}_2\text{O}): n(\text{H}_2\text{O}) = 1: 0.01: y: 0.01: 10$ 、氯化铝为铝源、晶化温度 170°C 及晶化时间 24 h 条件下,通过调控 TPAOH 添

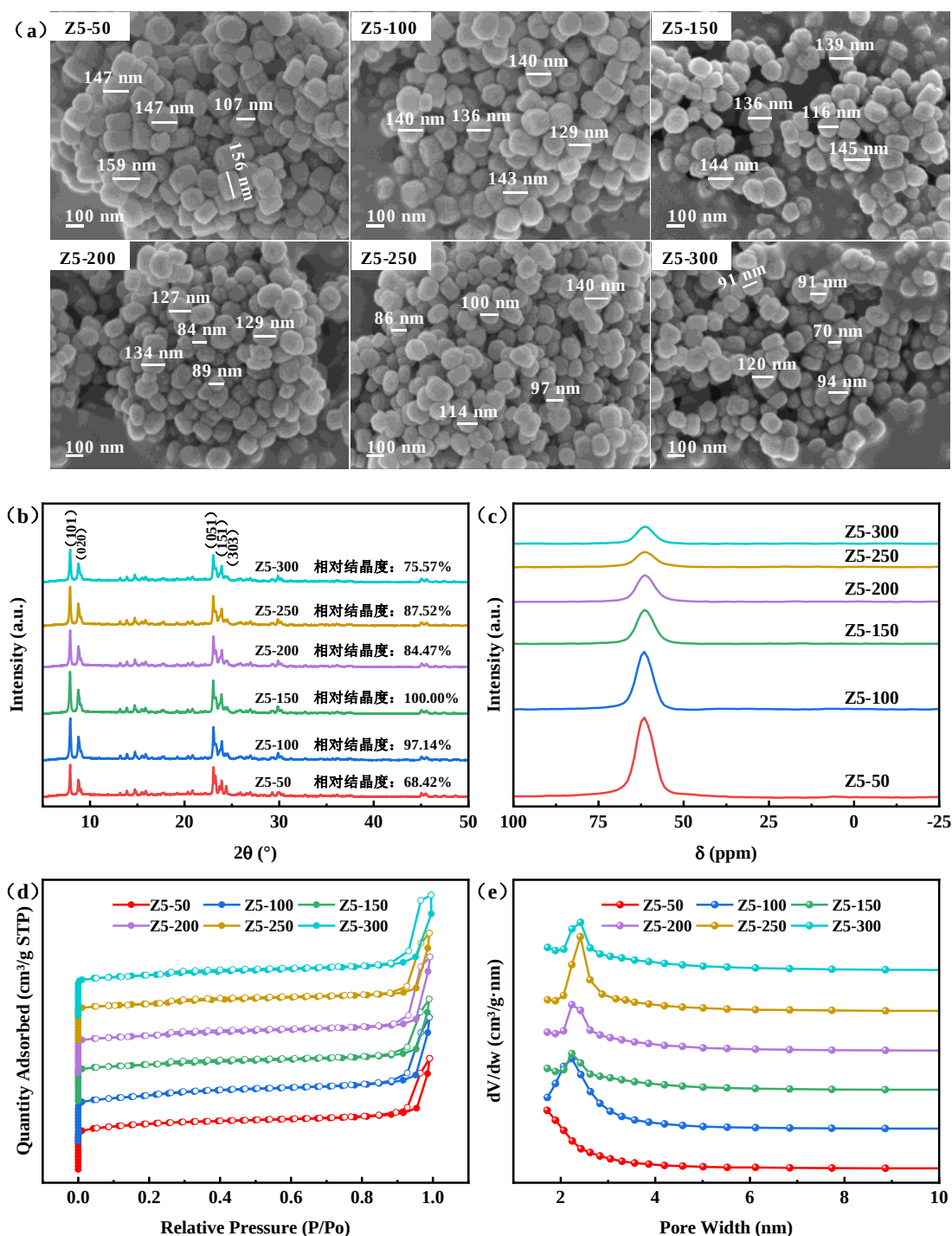


图3 硅铝比对纳米单晶ZSM-5分子筛的影响

Fig.3 Effect of the Si/Al ratio on nanosized single-crystal ZSM-5 zeolite

注:(a) SEM image; (b) XRD pattern; (c) ^{27}Al solid-state NMR spectrum; (d) N_2 adsorption-desorption isotherm and (e) pore size distribution plot

(a)SEM图;(b)XRD谱图;(c) ^{27}Al 固体核磁谱图;(d) N_2 吸脱附曲线图和(e)孔径分布图

加量($n(\text{TPAOH})/n(\text{SiO}_2)$)为0.15–0.40,实现对ZSM-5分子筛的结晶调控。

TPAOH作为结构导向剂,其添加量对ZSM-5分子筛的形貌、晶体结构与孔道构建具有关键调控作

用。如图4(a)所示,所有样品均呈现表面光滑的纳米级圆盘状形貌,随着TPAOH添加量由0.15增加至0.40,分子筛粒径呈现减小趋势,由Z5-0.15T的206–290 nm缩减至Z5-0.40T的74–113 nm,粒径分

表2 硅铝比对纳米单晶 ZSM-5 分子筛孔结构的影响
Table 2 Effect of the Si/Al ratio on the pore structure of
nanosized single-crystal ZSM-5 zeolite

样品	S_{BET} (m^2/g)	S_{micro} (m^2/g)	S_{external} (m^2/g)	V_{total} (cm^3/g)	V_{micro} (cm^3/g)	D_{pore} (nm)
Z5-50	372.58	244.66	127.92	0.44	0.13	4.70
Z5-100	385.97	213.45	172.52	0.49	0.11	5.04
Z5-150	301.54	206.55	94.99	0.40	0.11	5.33
Z5-200	309.90	203.95	105.94	0.45	0.11	5.87
Z5-250	308.22	198.62	109.60	0.42	0.10	5.48
Z5-300	338.79	230.34	108.45	0.48	0.12	5.61

布范围也随之变窄,同时颗粒表面孪晶等生长缺陷减少,表明晶体生长的完整性与均一性得到改善。XRD(图4(b))表明提高TPAOH用量可有效提升分子筛的结晶度,其形貌与结晶度的演变主要归因于TPAOH在合成凝胶中的多重作用机制。一方面OH⁻浓度的提高加速了硅源与铝源的水解,增加了活性物种的浓度,另一方面TPA⁺的浓度直接影响晶核的形成与稳定性,适量增高的浓度会加速引导MFI骨架组装,增加成核位点,使有限的硅铝源分散于更多晶核上,从而在促进晶体生长的同时限制晶粒尺寸,实现纳米尺寸与高结晶度的协同调控^[40]。

²⁷Al MAS NMR谱图(图4(c))揭示了TPAOH添加量对铝物种骨架嵌入行为的影响。所有样品均在化学位移约60 ppm处出现信号,归属于四配位骨架铝,该信号强度随TPAOH添加量的增大而先增强后趋于稳定。这表明在TPAOH添加量不足时部分铝物种未能被有效导向进入分子筛骨架,提高TPAOH添加量能够提升铝物种嵌入骨架的效率,而当TPAOH添加量达到一定阈值后,体系中的铝物种已基本完全嵌入骨架,达到饱和状态。

由图4(d)可知,Z5-0.15T的氮气吸脱附曲线呈I型,其吸附量在低压区迅速达到饱和,中高压区无明显回滞现象,表明其孔道以微孔结构为主导;随着TPAOH添加量增加至0.20及以上,所有样品均表现为IV型等温线并伴有H3型回滞环,说明存在晶间介孔。图4(e)表明所有样品的孔径分布均在2-5 nm之间,同样佐证了晶间介孔的存在。如表3所示,Z5-0.15T至Z5-0.35T的BET比表面积由347.86 m^2/g 逐步升高至387.83 m^2/g ,微孔比表面积亦呈现同步增长趋势,由210.04 m^2/g 增至230.72 m^2/g ,MFI骨架不断优化,且总孔体积与平均孔径也同步提升。上述变化表明适量的TPAOH促进了更发达、更贯通的孔道网络的构建。然而,Z5-0.40T的比表面

积出现回落,过量TPAOH可能导致分子过度聚集,不利于孔隙结构的发育。因此,Z5-0.35T在该体系中表现出最优的孔结构,其BET比表面积、微孔及外比表面积均达到峰值,是合成体系中TPAOH最优添加量。

综上,结合TPAOH添加量对纳米单晶ZSM-5分子筛的形貌、晶体结构及孔道分布等的影响规律,选取TPAOH添加量为0.35,整体性能较优。

2.2.3 晶化温度的影响 晶化温度作为调控分子筛晶化反应动力学的关键参数,其变化直接影响合成体系中硅铝物种的水解速率、缩合速率,进而调控成核与晶体生长过程。为考察晶化温度对纳米单晶ZSM-5分子筛合成的影响,在氯化铝为铝源、原料配比为 $n(\text{SiO}_2):n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{TPAOH}):n(\text{Na}_2\text{O}):n(\text{H}_2\text{O})=1:0.01:0.35:0.01:10$ 及晶化时间24 h条件下,选取晶化温度范围为150℃-210℃,合成产物表征结果如图5所示。

如图5(a)所示,不同晶化温度合成样品均呈现圆盘状的纳米颗粒,证实了在150℃-210℃温度范围内,本合成体系具有良好的形貌可控性。Z5-150℃的粒径分布最宽(60-151 nm),表明在低晶化温度下,反应体系的驱动力不足,导致成核与晶体生长缓慢且不均一。当晶化温度升至170-190℃时,粒径分布明显收窄,分别为109-124 nm和114-131 nm,颗粒尺寸更为均一,这是由于适宜的温度使硅铝酸盐物种的溶解、迁移及在模板剂导向下的有序组装过程达到平衡,从而促进了均质成核与晶体生长,获得尺寸均一的纳米晶体。当温度进一步提高至210℃,粒径分布再次展宽(66-131 nm),这一现象可能源于过高温下加剧的奥斯特瓦尔德熟化效应^[41],小尺寸或热力学不稳定的晶体发生溶解,释放出的物种迁移并重新沉积到大晶体表面。

XRD(图5(b))显示随着晶化温度由150℃升高至210℃,分子筛的相对结晶度呈现先升高后小幅度降低的趋势。晶化温度通过影响晶体生长动力学和热力学平衡对分子筛的结晶过程进行调控,当晶化温度较低时($\leq 150^\circ\text{C}$),提供的能量难以克服成核与晶体生长的能垒,导致结晶度偏低^[42];而当晶化温度过高时($\geq 210^\circ\text{C}$),熟化过程导致整体结晶度小幅度下降。通过²⁷Al MAS NMR进一步验证高温条件下分子筛晶体结构的演变机制,如图5(c)所示。当晶化温度较高时,化学位移位于60 ppm处的四配位骨架铝信号强度小幅度减弱,该现象同样是由于

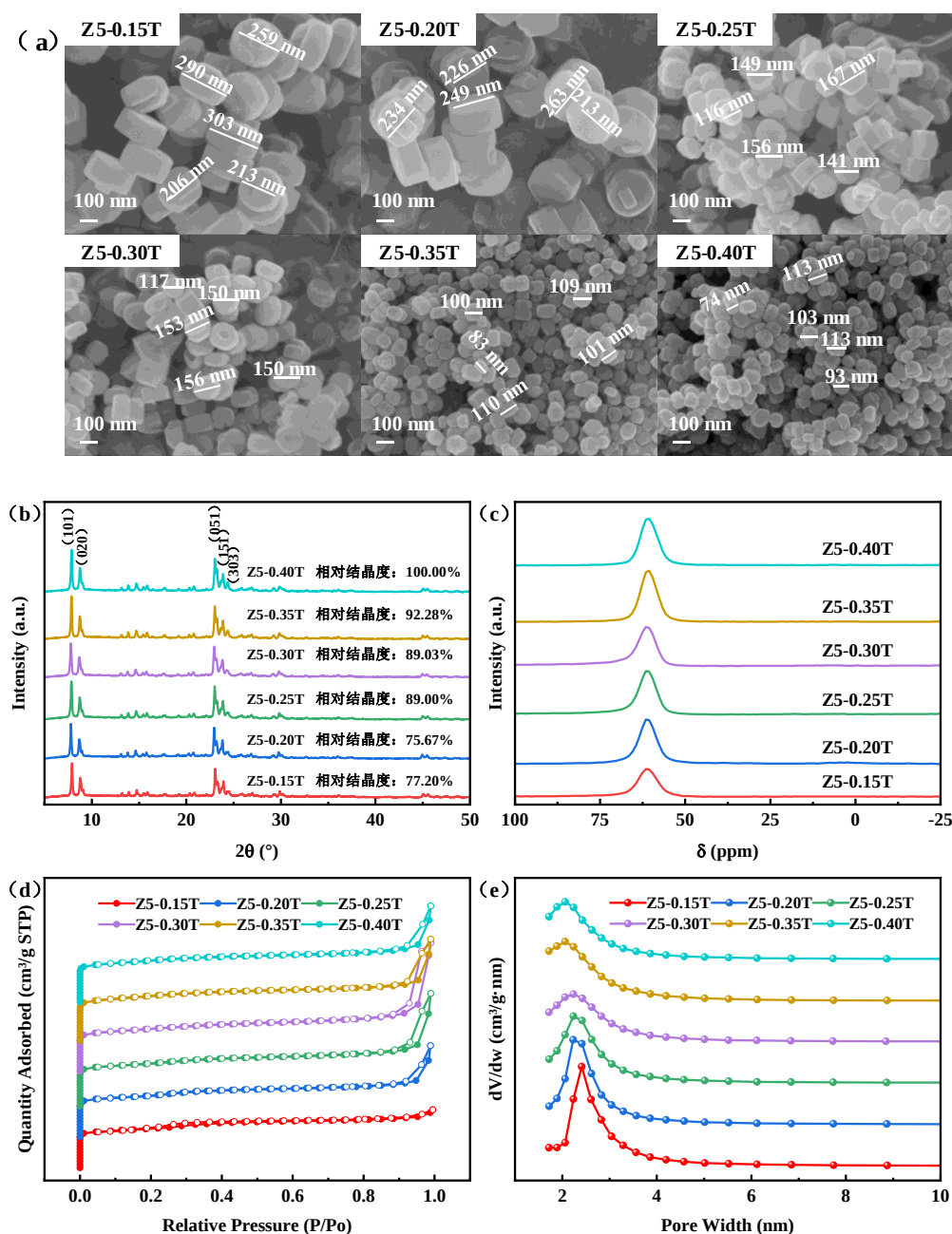


图4 TPAOH添加量对纳米单晶ZSM-5分子筛的影响

Fig.4 Effect of TPAOH addition on nanosized single-crystal ZSM-5 zeolite

注:(a)SEM图;(b)XRD谱图;(c) ^{27}Al 固体核磁谱图;(d) N_2 吸脱附曲线图和(e)孔径分布图

熟化作用导致的部分骨架铝脱除,与XRD结果共同揭示了高温晶化过程中由熟化驱动骨架脱铝与晶体完整性下降的内在关联。

不同晶化温度下样品的氮气吸脱附曲线和孔径分布如图5(d)(e)所示,孔隙结构参数如表4所示。所有样品均呈现IV型等温线特征,并伴有H3型回滞环,证实材料中微孔与晶间介孔的存在。随着晶

化温度由 150°C 升至 170°C , BET 比表面积由 $348.81 \text{ m}^2/\text{g}$ 提升至 $398.72 \text{ m}^2/\text{g}$, 总孔体积由 $0.45 \text{ cm}^3/\text{g}$ 增至 $0.54 \text{ cm}^3/\text{g}$, 平均孔径由 5.21 nm 扩大至 5.44 nm , 且微孔与外比表面积同步增长,表明该阶段孔结构的全面优化。然而,当温度进一步升高至 190°C – 210°C 时, BET 比表面积降至 $351.97 \text{ m}^2/\text{g}$, 总孔体积减小至 $0.38 \text{ cm}^3/\text{g}$, 平均孔径也收缩至 4.34 nm 。上述变化

表3 TPAOH添加量对纳米单晶ZSM-5分子筛孔结构的影响

Table 3 Effect of TPAOH addition on the pore structure of nanosized single-crystal ZSM-5 zeolite

样品	S_{BET} (m^2/g)	S_{micro} (m^2/g)	S_{external} (m^2/g)	V_{total} (cm^3/g)	V_{micro} (cm^3/g)	D_{pore} (nm)
Z5-0.15T	347.86	210.04	137.82	0.24	0.11	2.82
Z5-0.20T	366.87	212.15	154.72	0.38	0.11	4.13
Z5-0.25T	374.76	223.28	151.48	0.46	0.12	4.96
Z5-0.30T	370.84	226.71	144.14	0.53	0.12	5.70
Z5-0.35T	387.83	230.72	157.12	0.42	0.12	4.32
Z5-0.40T	361.72	213.94	147.77	0.40	0.11	4.40

与晶化过程中的成核-生长动力学及奥斯特瓦尔德熟化效应的共同作用密切相关。在150–170℃时,升高温度为反应体系提供了更高的成核与晶体生长驱动力,促进硅铝物种有序组装为具有发达微孔骨架的纳米晶体,孔隙结构不断完善。升温至190–210℃,过高的晶化温度引发熟化过程,导致部分孔道收缩或坍塌,最终导致整体孔结构性能的下降。

综上,通过系统调控硅铝比、TPAOH添加量及晶化温度,成功制备了一系列纳米单晶ZSM-5分子筛,综合利用XRD、SEM、BET和MAS NMR等表征系统分析了分子筛的理化性质,确定了该体系下纳米单晶ZSM-5分子筛的最优工艺条件:硅铝比100、

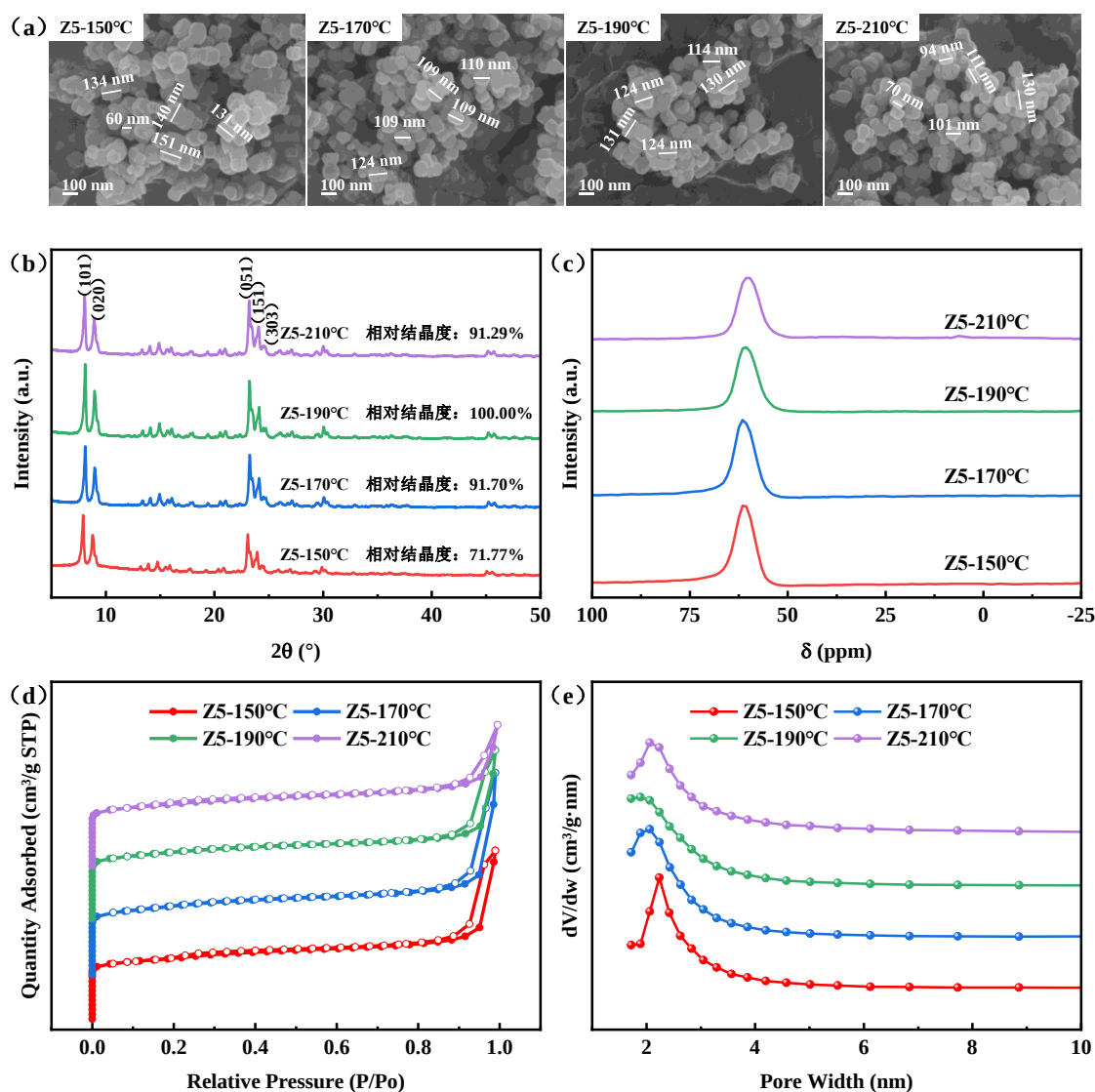


图5 晶化温度对纳米单晶ZSM-5分子筛的影响

Fig.5 Effect of crystallization temperature on nanosized single-crystal ZSM-5 zeolite

注:(a)SEM图;(b)XRD谱图;(c) ^{27}Al 固体核磁共振谱图;(d) N_2 吸脱附曲线图和(e)孔径分布图

表4 晶化温度对纳米单晶ZSM-5分子筛孔结构的影响
Table 4 Effect of crystallization temperature on the pore structure of nanosized single-crystal ZSM-5 zeolite

样品	S_{BET} (m^2/g)	S_{micro} (m^2/g)	S_{external} (m^2/g)	V_{total} (cm^3/g)	V_{micro} (cm^3/g)	D_{pore} (nm)
Z5-150℃	348.81	215.30	133.51	0.45	0.11	5.21
Z5-170℃	398.72	239.02	159.70	0.54	0.12	5.44
Z5-190℃	376.53	239.79	136.74	0.45	0.13	4.83
Z5-210℃	351.97	219.29	132.68	0.38	0.12	4.34

$n(\text{TPAOH})/n(\text{SiO}_2)$ 为 0.35、晶化温度 170℃, 此时 ZSM-5 分子筛呈表面光滑的圆盘状形貌, 粒径为 109–124 nm, 具有高结晶度, BET 比表面积达到 398.72 m^2/g , 总孔体积达到 0.54 cm^3/g 。

2.3 纳米单晶分子筛的结晶机理研究

尽管 ZSM-5 分子筛的合成已经得到了广泛研究, 但其从无定形前驱体到复杂晶体的演化路径, 尤其是涉及到晶体成核和生长等关键步骤的机理, 仍有待进一步深入阐明。在最优合成工艺条件下, 考察不同晶化周期(3–48 h)分子筛样品微观形貌、晶体结构、原子赋存等的转变规律, 揭示晶体生长过程及孔道结构诱导形成机理。

为探究分子筛单晶的生长机制, 采用 SEM 对不同晶化时间样品的形貌演变进行系统分析, 如图 6(a)所示。在晶化初期(3h), Z5-3h 中可观察到六棱柱状与圆盘状纳米颗粒共存; 随着晶化时间延长至 6 h, 六棱柱状纳米颗粒数量减少; 进一步延长晶化时间至 9 h 及以上, 样品中仅存在圆盘状纳米颗粒。这种形貌由混合态向单一态转变的过程, 反映了 ZSM-5 分子筛趋于表面能最小化与结构稳定化的演化路径, 表明圆盘状形貌颗粒是最终的稳定产物。

采用 TEM 及选取电子衍射(SAED)深入解析纳米单晶 ZSM-5 分子筛的晶体学特性, 如图 6(b)所示。样品中纳米颗粒内部存在清晰的连续、平直且取向一致的明暗相间晶格条纹, 这是电子束与晶体中规则排列的原子面发生布拉格衍射所产生的衬度, 其连续性直接证实了晶体内部长程有序的原子排列, 且无明显晶界或缺陷中断, 表明具有良好的单晶特性^[43–44]。相应的 SAED 图进一步提供了倒易空间的晶体学信息, 通过对系列衍射斑点进行系统标定, 确认所有观测到的晶面间距及夹角均与正交晶系 MFI 型 ZSM-5 分子筛的标准卡片数据高度吻合, 衍射斑点的规则排列对应于空间群 Pnma 的对称性。

多数纳米颗粒的 SAED 图谱可清晰地标定为沿[010]或[100]晶带轴方向, 与 ZSM-5 晶体常见的暴露晶面一致, 表明纳米晶体在生长过程中沿特定晶面择优取向生长。

结合 XRD 与 ^{27}Al MAS NMR 结果(图 6(c)(d)), 进一步揭示 ZSM-5 分子筛的晶化路径。在 3–48 h 范围内, 分子筛的相对结晶度先持续增高后趋于稳定, 表明晶体结构有序性在持续完善^[45]。同时, 铝核磁谱图中位于 60 ppm 处归属于四配位骨架铝的信号强度在此阶段基本保持不变。这是由于决定酸性位点数量的骨架铝物种在晶化初期(≤ 3 h)已快速嵌入骨架, 后续的晶化过程则致力于消耗残余无定形相、修复晶体缺陷及优化结构有序性, 这些过程提升了分子筛结晶完整性, 但未引起骨架铝数量的变化。

晶化时间是调控 ZSM-5 分子筛孔道结构形成的关键因素, 对深入理解纳米单晶 ZSM-5 分子筛孔道演变机理及实现孔结构的精准调控具有重要意义。如表 5 所示, 随着晶化时间由 3 h 延长至 48 h, 样品的 BET 比表面积、外比表面积与总孔体积均呈现先增大后稳定的趋势, 外比表面积由 103.35 m^2/g 增至 150.63 m^2/g , 总孔体积由 0.43 cm^3/g 增至 0.50 cm^3/g 。微孔比表面积与微孔孔体积保持高度稳定, 分别维持在 220–230 m^2/g 和 0.11–0.12 cm^3/g 的范围内, 表明 ZSM-5 分子筛的 MFI 骨架结构在晶化初期已迅速构建完成并保持高度稳定, 后续的晶化过程主要促进了晶间介孔的发育与优化, 与上述相对结晶度及铝核磁的变化趋势相互印证。

基于上述分析结果, 提出了一种可能的“成核–熟化–稳定”多阶段纳米单晶 ZSM-5 分子筛晶体生长机理, 如图 7 所示。首先, MFI 骨架结构快速构建, 且四配位骨架铝稳定嵌入其中, 此时体系中存在多种成核路径与生长取向, 六棱柱状与圆盘状纳米颗粒共存。随后, 体系发生奥斯特瓦尔德熟化过程, 表面能较高的六棱柱状颗粒逐渐溶解, 而圆盘状颗粒持续生长并进行堆积, 有效促进了晶间介孔的形成与优化。该过程协同实现了晶体骨架的完善性与孔道的系统性构建, 为高性能纳米单晶分子筛材料的可控合成提供了理论基础。

2.4 纳米单晶分子筛的 MTP 催化性能评价

对纳米单晶分子筛和商用分子筛进行 MTP 催化性能测试。如图 8(a)所示, 商用分子筛初始甲醇转化率为 60%, 在反应初期 60 min 内短暂下降至

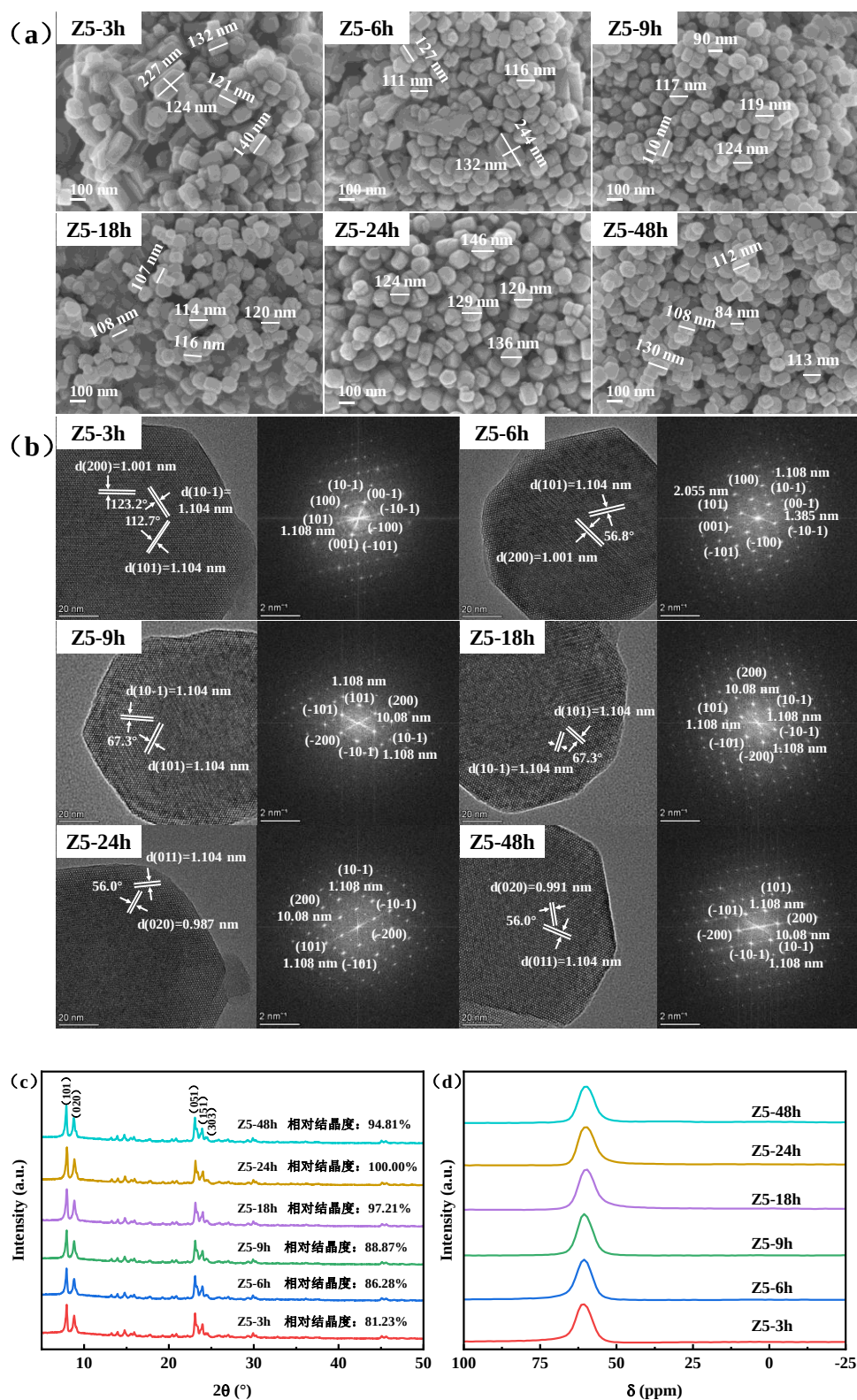


图6 晶化时间对纳米单晶ZSM-5分子筛的影响

Fig.6 Effect of crystallization time on nanosized single-crystal ZSM-5 zeolite

注:(a) SEM图;(b)TEM及SAED图;(c)XRD谱图和(d) ^{27}Al 固体核磁谱图(a)SEM图;(b)TEM及SAED图;(c)XRD谱图和(d) ^{27}Al 固体核磁谱图

表5 晶化时间对纳米单晶ZSM-5分子筛孔结构的影响

Table 5 Effect of crystallization time on the pore structure of nanosized single-crystal ZSM-5 zeolite

样品	S_{BET} (m^2/g)	S_{micro} (m^2/g)	S_{external} (m^2/g)	V_{total} (cm^3/g)	V_{micro} (cm^3/g)	D_{pore} (nm)
Z5-3h	331.60	228.26	103.35	0.43	0.12	5.15
Z5-6h	337.37	232.52	104.85	0.48	0.12	5.73
Z5-9h	364.03	216.27	147.75	0.47	0.11	5.21
Z5-18h	377.81	231.51	146.30	0.50	0.12	5.24
Z5-24h	372.42	221.78	150.63	0.50	0.12	5.40
Z5-48h	373.90	232.66	141.24	0.49	0.12	5.26

55%左右,随后回升至70%,并维持在70–75%,这反映出商用分子筛较长的诱导期与相对缓慢的活性位点暴露过程。相比之下,纳米单晶分子筛的初始甲醇转化率高达85%,并在0–420 min的长时间反应过程内维持在80%以上,未出现明显的失活趋势。这一结果表明,纳米单晶结构能够有效缩短反

应物与活性中心的扩散路径,提高活性位点的可接触性,从而提升甲醇转化率与反应稳定性。如图8(b)所示,商用分子筛在0–420 min反应时间内平均丙烯选择性均为33%,并在反应过程中出现剧烈波动,在120 min降至最低值27%,随后短暂回升又持续下降,表明其催化性能随反应进行而迅速衰减。纳米单晶分子筛的初始丙烯选择性达到60%,在240 min后维持在35–40%区间,整体丙烯选择性远高于商用分子筛。这表明,纳米单晶ZSM-5分子筛的晶体结构更有利于丙烯生成与扩散,更适配于MTP反应的择形催化机制,可有效延缓分子筛失活。综上,纳米单晶ZSM-5分子筛在甲醇转化率与丙烯选择性方面均表现出优于商用ZSM-5分子筛的催化性能,这与其纳米尺寸带来的短程扩散路径、高结晶体、均匀骨架铝分布等优势密切相关,在MTP反应中具有良好的应用潜力。

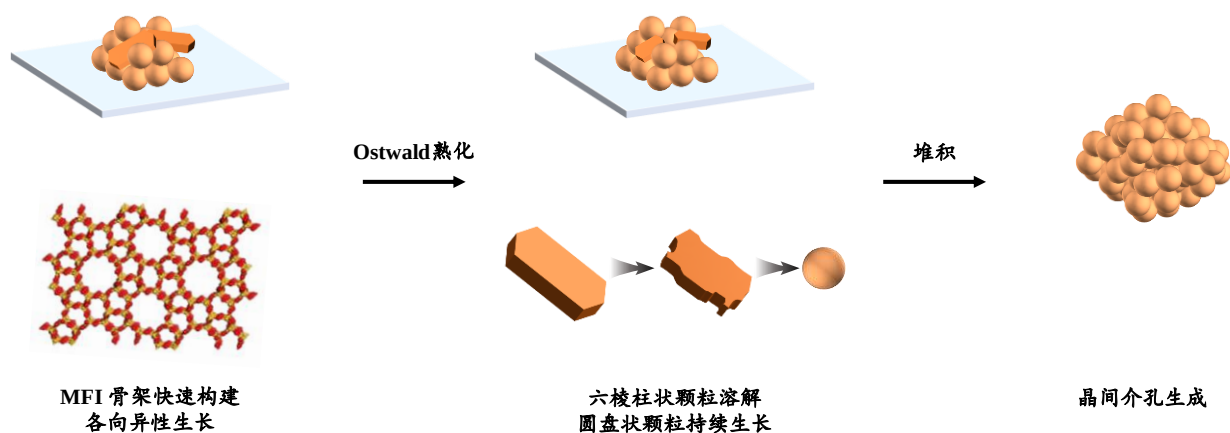


图7 纳米单晶ZSM-5分子筛的结晶示意图

Fig.7 Crystallization schematic of nanosized single-crystal ZSM-5 zeolite

3 结论

本研究采用一锅法在仅使用单一模板剂TPAOH条件下,成功制备了高性能的纳米单晶ZSM-5分子筛,深入探究了典型铝源对分子筛骨架结构的影响,系统考察了多种关键工艺参数对分子筛的影响,揭示了分子筛结晶机理,并进一步评估了分子筛在MTP反应中的催化性能,得到以下结论:

(1) 铝源对ZSM-5分子筛的合成具有决定性作用,主要通过调控成核-生长过程及铝物种在骨架中的嵌入模式,最终影响材料的物理化学特性,采

用氯化铝作为铝源可稳定提供活性铝物种,不仅有效促进了分子筛骨架的高度有序发育,同时引导晶体沿纳米尺度均一生长,是实现具有高结晶体、发达孔道结构及理想铝配位状态的纳米单晶ZSM-5分子筛的关键铝源选择。

(2) 纳米单晶ZSM-5分子筛的最优合成工艺为:硅铝比100、 $n(\text{TPAOH})/n(\text{SiO}_2)$ 为0.35、晶化温度170℃。此时分子筛表现出最优的织构特性,BET比表面积达到398.72 m^2/g 、总孔体积0.54 cm^3/g 、平均孔径5.44 nm,具有微孔与晶间介孔协同共存的孔道结构,同时,该样品结晶体良好,晶体呈现圆盘状,粒径集中于109–124 nm,实现了铝物种的有效利

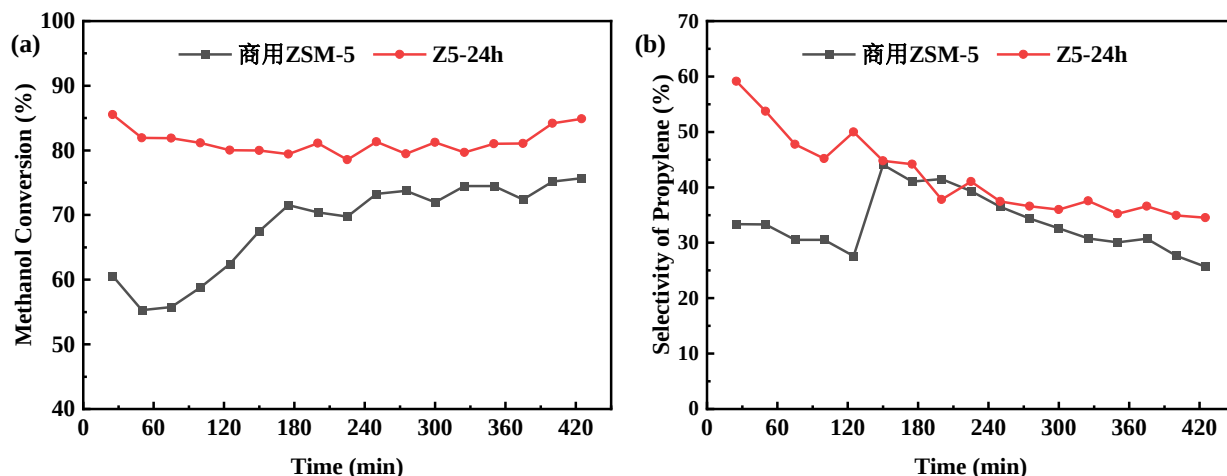


图8 纳米单晶ZSM-5分子筛进行MTP催化反应的(a)甲醇转化率变化曲线(b)丙烯选择性变化曲线

Fig.8 (a) Methanol conversion curve and (b) propylene selectivity curve of nanosized single-crystal ZSM-5 zeolite in the MTP catalytic reaction

用。在MTP反应中表现出优于商品ZSM-5的催化能力,420 min的长时间反应过程中甲醇转化率稳定在80%以上,丙烯选择性最高达到60%。

(3)揭示了“成核-熟化-稳定”多阶段纳米单晶ZSM-5分子筛晶体生长机理:晶化初期,MFI骨架结构快速构建,存在多种成核路径与生长取向,六棱柱状与圆盘状纳米颗粒共存。随后,体系发生奥斯特瓦尔德熟化过程,表面能较高的六棱柱状颗粒逐渐溶解,而圆盘状颗粒持续生长并进行堆积,有效促进了晶间介孔的形成与优化。

符号说明

D_{pore}	——	平均孔径, nm
n	——	物质的量, mol
P	——	压力, Pa
P_0	——	饱和蒸汽压, Pa
$S_{\text{BET}}, S_{\text{micro}}, S_{\text{external}}$	——	分别为BET比表面积、微孔比表面积、外比表面积, m^2/g
$V_{\text{total}}, V_{\text{micro}}$	——	分别为总孔体积、微孔孔体积, cm^3/g
x	——	硅铝比变量, 无量纲
y	——	TPAOH/ SiO_2 摩尔比变量, 无量纲
δ	——	化学位移, ppm
θ	——	X射线衍射角, $^\circ$

参考文献

[1] Fu D L, van der Heijden O, Stanciacova K, et al. Disentangling reaction processes of zeolites within single-oriented channels[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, **59**(36): 15502–15506.

[2] Miyamoto M, Ono S, Oumi Y, et al. Nanoporous ZSM-5 crystals coated with silicalite-1 for enhanced p-xylene separation[J]. ACS Applied Nano Materials, 2019, **2**(5): 2642–2650.

[3] Rac V, Rakić V, Stošić D, et al. Enhanced accessibility of active sites in hierarchical ZSM-5 zeolite for removal of pharmaceutically active substances: Adsorption and microcalorimetric study[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2020, **13** (1): 1945–1954.

[4] 冀钟, 赵彦玲, 陈雨濛, 等. ZSM-5分子筛对典型涂装VOCs的吸附性能及机理研究[J]. 化工学报, 2024, **75**(6): 2332–2343.

Ji Z, Zhao Y L, Chen Y M, et al. Adsorption performance and mechanism of ZSM-5 molecular sieves on typical coating VOCs [J]. CIESC Journal, 2024, **75**(6): 2332–2343.

[5] 陈光敏, 孙永杰, 陈鹏飞, 等. 碱处理改性ZSM-5吸附分离/对甲酚异构体[J]. 高校化学工程学报, 2025, **39**(3): 401–409.

Chen G M, Sun Y J, Chen P F, et al. Adsorption separation of p/m-cresol on alkali-treated ZSM-5[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2025, **39**(3): 401–409.

[6] Meng F J, Wang Y Q, Wang S H. Methanol to gasoline over zeolite ZSM-5: Improved catalyst performance by treatment with HF[J]. RSC Advances, 2016, **6**(63): 58586–58593.

[7] Zhang Q, Hu S, Zhang L L, et al. Facile fabrication of mesopore-containing ZSM-5 zeolite from spent zeolite catalyst for methanol to propylene reaction[J]. Green Chemistry, 2014, **16**(1): 77–81.

[8] Alipour S M, Halladj R, Askari S. Effects of the different synthetic parameters on the crystallinity and crystal size of nanosized ZSM-5 zeolite[J]. Reviews in Chemical Engineering, 2014, **30**(3): 289–322.

[9] Yan Y E, Guo X, Zhang Y H, et al. Future of nano-/hierarchical zeolites in catalysis: Gaseous phase or liquid phase system[J]. Catalysis Science & Technology, 2015, **5**(2): 772–785.

[10] Chen H Y, Yang M F, Shang W J, et al. Organosilane surfactant-directed synthesis of hierarchical ZSM-5 zeolites with improved catalytic performance in methanol-to-propylene reaction[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, **57**(32): 10956–10966.

[11] Meng L Q, Zhu X C, Wannapakdee W, et al. A dual-templating

- synthesis strategy to hierarchical ZSM-5 zeolites as efficient catalysts for the methanol-to-hydrocarbons reaction[J]. *Journal of Catalysis*, 2018, **361**: 135–142.
- [12] Hartmann M, Schwieger W. Hierarchically-structured porous materials: From basic understanding to applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, **45**(12): 3311–3312.
- [13] Rezaei F, Webley P. Structured adsorbents in gas separation processes[J]. *Separation and Purification Technology*, 2010, **70**(3): 243–256.
- [14] 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.
- [15] 金科, 王晨光, 马隆龙, 等. 核壳纳米材料制备及其在CO/CO₂热催化加氢中的应用[J]. *化工学报*, 2022, **73**(3): 990–1007.
- Jin K, Wang C G, Ma L L, et al. Preparation of core-shell nanomaterials and their application in thermocatalytic hydrogenation of CO/CO₂[J]. *CIESC Journal*, 2022, **73**(3): 990–1007.
- [16] Mintova S, Gilson J P, Valtchev V. Advances in nanosized zeolites[J]. *Nanoscale*, 2013, **5**(15): 6693–6703.
- [17] Mintova S, Grand J, Valtchev V. Nanosized zeolites: Quo vadis?[J]. *Comptes Rendus Chimie*, 2016, **19**(1/2): 183–191.
- [18] Zhang H B, Ma Y C, Song K S, et al. Nano-crystallite oriented self-assembled ZSM-5 zeolite and its LDPE cracking properties: Effects of accessibility and strength of acid sites[J]. *Journal of Catalysis*, 2013, **302**: 115–125.
- [19] Zhang Q, Chen G R, Wang Y Y, et al. High-quality single-crystalline MFI-type nanozeolites: A facile synthetic strategy and MTP catalytic studies[J]. *Chemistry of Materials*, 2018, **30**(8): 2750–2758.
- [20] 张佳, 吴磊, 李耀峰, 等. 纳米ZSM-5分子筛合成及应用研究进展[J]. *化工科技*, 2026, **34**(1): 77–82.
- Zhang J, Wu L, Li Y F, et al. Research progress in synthesis and application of nano ZSM-5[J]. *Science & Technology in Chemical Industry*, 2026, **34**(1): 77–82.
- [21] 张娇玉, 朱生华, 唐瑞源, 等. 改性纳米ZSM-5分子筛催化甲醇制对二甲苯的反应性能[J]. *西安石油大学学报(自然科学版)*, 2024, **39**(5): 109–115, 126.
- Zhang J Y, Zhu S H, Tang R Y, et al. Study on catalytic performance of methanol to p-xylene over modified nano-sized ZSM-5 zeolites[J]. *Journal of Xi'an Shiyou University (Natural Science Edition)*, 2024, **39**(5): 109–115, 126.
- [22] 王晗斌, 张鹏, 杨帆, 等. 晶种辅助预晶化法合成纳米ZSM-5分子筛及其在丙烷芳构化反应中的应用[J]. *低碳化学与化工*, 2024, **49**(2): 67–73, 104.
- Wang H B, Zhang P, Yang F, et al. Synthesis of nano ZSM-5 molecular sieve by seed-assisted and pre-crystallization and its application in aromatization of propane[J]. *Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering*, 2024, **49**(2): 67–73, 104.
- [23] Zhang C S, Wu Q M, Lei C, et al. An efficient, rapid, and non-centrifugation synthesis of nanosized zeolites by accelerating the nucleation rate[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, **6**(42): 21156–21161.
- [24] 岳明波, 杨娜, 王一萌. 晶种导向干凝胶法制备成型ZSM-5分子筛[J]. *物理化学学报*, 2012, **28**(9): 2115–2121.
- Yue M B, Yang N, Wang Y M. Synthesis of shaped ZSM-5 zeolites by dry-gel conversion with seed gel as directing agent[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2012, **28**(9): 2115–2121.
- [25] Lu S Q, Gao F, Wang Y F, et al. Accelerated crystallization of fluoride-mediated dry gel into ZSM-5 for enhanced carbon dioxide adsorption in humid conditions[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2025, **66**: 106584.
- [26] Hu J H, Jiang H, Guo Y T, et al. Efficient synthesis of smaller crystal ZSM-5 zeolite in low TPAOH-to-silica ratio dry-gel hydrothermal system[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2025, **390**: 113596.
- [27] Zong L K, Xu H X, Wang X Y, et al. The green and sustainable synthesis of nanometer ZSM-5 without organotemplates via utilizing the recycled mother liquid[J]. *New Journal of Chemistry*, 2021, **45**(19): 8582–8590.
- [28] Chen Z W, Li Z, Zhang Y, et al. A green route for the synthesis of nano-sized hierarchical ZSM-5 zeolite with excellent DTO catalytic performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **388**: 124322.
- [29] Zhang C S, Fan K, Ma G, et al. Efficient synthesis of mesoporous nano ZSM-5 zeolite crystals without a mesoscale template[J]. *Crystals*, 2021, **11**(10): 1247.
- [30] Sang J C, Wang Y Q, Liu W R, et al. Fabrication of coffin-like multilamellar ZSM-5 monocrystals via bio-renewable surfactant alkyl polyglucoside 1214 and its application in methanol-to-propylene reaction[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, **483**: 149371.
- [31] 张卿, 张海荣, 付玉川, 等. 铝源对合成ZSM-5分子筛晶粒大小及形貌的影响[J]. *现代化工*, 2009, **29**(S1): 118–120.
- Zhang Q, Zhang H R, Fu Y C, et al. Effect of aluminium sources on crystal size and morphology of ZSM-5 zeolite[J]. *Modern Chemical Industry*, 2009, **29**(S1): 118–120.
- [32] 梁瑞康, 刘卓, 孙泽平, 等. 铝源对HZSM-5分子筛中骨架铝落位及其甲缩醛气相烷基化性能的影响[J]. *工业催化*, 2023, **31**(7): 23–31.
- Liang R K, Liu Z, Sun Z P, et al. Effects of aluminium sources on the framework aluminum siting of HZSM-5 zeolite and its catalytic performance in dimethoxymethane carbonylation[J]. *Industrial Catalysis*, 2023, **31**(7): 23–31.
- [33] 李知行, 代卫炯, 刘相洋, 等. ZSM-5分子筛结构与反应性的研究进展[J]. *化工进展*, 2025, **44**(2): 788–808.
- Li Z X, Dai W J, Liu X Y, et al. Insight into structure and reactivity of ZSM-5[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2025, **44**(2): 788–808.
- [34] Dedecek J, Balgová V, Pashkova V, et al. Synthesis of ZSM-5 zeolites with defined distribution of Al atoms in the framework and multinuclear MAS NMR analysis of the control of Al distribution[J]. *Chemistry of Materials*, 2012, **24**(16): 3231–3239.
- [35] Ferreira A F P, Mittelmeijer-Hazeleger M C, Bergh J V D, et al. Adsorption of hexane isomers on MFI type zeolites at ambient temperature: Understanding the aluminium content effect[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2013, **170**: 26–35.
- [36] Lin L F, Zhao S F, Zhang D W, et al. Acid strength controlled reaction pathways for the catalytic cracking of 1-pentene to propene over ZSM-5[J]. *ACS Catalysis*, 2015, **5**(7): 4048–4059.
- [37] Groen J C, Peffer L A A, Moulijn J A, et al. On the introduction of intracrystalline mesoporosity in zeolites upon desilication in alkaline medium[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2004, **69**(1/2): 29–34.

- [38] Wan Z J, Wu W, Li G, et al. Effect of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio on the performance of nanocrystal ZSM-5 zeolite catalysts in methanol to gasoline conversion[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2016, **523**: 312–320.
- [39] Alotaibi F M, Ding L H, Sitepu H, et al. A facile synthesis of hierarchical nanosized zeolite beta and its application in direct crude oil hydrocracking[J]. *Catalysis Communications*, 2024, **187**: 106871.
- [40] Nastro A, Crea F, Hayhurst D T, et al. The effects of varying the tetraalkylammonium template on high-silica zeolite synthesis[J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1989, **49**: 321–330.
- [41] Hansen T W, DeLaRiva A T, Challa S R, et al. Sintering of catalytic nanoparticles: Particle migration or ostwald ripening?[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2013, **46**(8): 1720–1730.
- [42] Nada M H, Larsen S C. Insight into seed-assisted template free synthesis of ZSM-5 zeolites[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, **239**: 444–452.
- [43] Hou Y X, Li X Y, Sun M H, et al. The effect of hierarchical single-crystal ZSM-5 zeolites with different Si/Al ratios on its pore structure and catalytic performance[J]. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 2021, **15**(2): 269–278.
- [44] 凌旻, 章冠群, 马延航. 基于透射电子显微镜的沸石分子筛结构研究进展[J]. *高等学校化学学报*, 2021, **42**(1): 201–216.
- Ling Y, Zhang G Q, Ma Y H. Progress of zeolite structural analysis based on transmission electron microscopy[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2021, **42**(1): 201–216.
- [45] Xiong G, Meng F F, Liu J X, et al. Rapid hydrothermal synthesis of hierarchical ZSM-5/beta composite zeolites[J]. *RSC Advances*, 2021, **11**(35): 21235–21247.