第 49 卷第 10 期
2021 年 10 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 10
October，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200912

固相合成法制备类球形 Silicalite-1 分子筛

李明权，王佳元，傅亚杰，孙 旭，杨瑞芹，邢 闯

(浙江科技学院生物与化学工程学院，杭州 310023)

摘 要：以活性炭为硬模板，采用固相合成法制备了具有类球形结构的 silicalite-1 分子筛。采用 X 射线衍射仪、BET 比表面分析仪、扫描电子显微镜、透射电子显微镜、红外光谱仪、X 射线光电子能谱仪等研究了活性炭用量对 silicalite-1 分子筛的影响。结果表明：利用活性炭表面的羟基，与硅酸形成 C—O—Si 键，并沿着活性炭表面生长、聚集，焙烧后形成类球形 silicalite-1 分子筛，其中添加 10%(质量分数)活性炭所制备的类球形 silicalite-1 具有较高的结晶度、比表面积、孔容以及均一的颗粒尺寸。

关键词：活性炭；硬膜板剂；固相合成法；类球形；分子筛
中图分类号：TQ050.4　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)10–2089–09
网络出版时间：2021–09–03

Solid-State Synthesis of Spherical-like Silicalite-1 Zeolite

LI Mingquan, *WANG Jiayuan*, *FU Yajie*, *SUN Xu*, *YANG Ruiqin*, *XING Chuang*
(School of Biological and Chemical Engineering, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, China)

Abstract: Clustered crystals of Silicalite-1 forming spherical-like structures were synthesized by a solvent-free solid-state method using activated carbon as a hard template. The influence of activated carbon dosage on the Silicalite-1 zeolite was explored by X-ray diffraction, specific surface area analysis, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, infrared spectroscopy, and X-ray photoelectric spectroscopy. The results show that the C—O—Si bond is formed between hydroxyl groups on the surface of activated carbon and silicic acid, growing and aggregating along the activated carbon and formed spherical-like Silicalite-1 zeolites after calcination. The spherical-like Silicalite-1 prepared with 10% (in mass fraction) activated carbon has a greater crystallinity with great specific surface area and pore volume as well as uniform particle size.

Keywords: activated carbon; hard template; solid-state synthesis; spherical-like; zeolite

沸石是一种具有结晶和多孔形态的铝硅酸盐材料，因其规则的孔道结构在工业中被广泛应用[1–5]。Silicalite-1 是一种具有 MFI 拓扑结构的硅质沸石，其晶体结构是由硅氧四面体构成五元环，进而通过原子连接构成十元环的三维交叉直孔道。Silicalite-1 分子筛因具有高稳定性、强疏水亲油性以及对绝大多数无机酸都有较好的耐酸性等特性，被用于环己酮肟经 Beckman 重排制备己内酰胺、甲苯甲醇烷基化制对二甲苯、丁烯聚合裂解制丙烯以及正庚烷异构化等反应[6–11]。

合成 Silicalite-1 分子筛的方法主要有水热法、干凝胶合成法、离子热合成法、敞口体系合成法等[12–15]。水热合成法是目前分子筛合成最常用的方法，但同时会因溶剂的大量使用而产生废水，以及溶剂在自热过程中产生压力，具有安全隐患。干凝胶合成法在合成过程中减少了溶剂的使用，不与溶液直接接触，利用蒸汽合成分子筛，解决了水热法中过量废水的问题。然而，与水热法相比，干凝胶合成法同样会产生自生压，并且操作过程较为复杂。离子热合成法则可以直接在接近常压的条件下合成均一、

收稿日期：2020–12–11。　修订日期：2021–04–17。
基金项目：浙江省自然科学基金(Y21B060001)；中国博士后科学基金(2019M661911)。
第一作者：李明权(1997—)，男，硕士研究生。
通信作者：邢 闯(1986—)，男，博士，副教授。

Received date: 2020–12–11.　**Revised date:** 2021–04–17.
First author: LI Mingquan (1997–), male, Master candidate.
E-mail: limingquan0420@163.com
Correspondent author: XING Chuang (1986–), male, Ph.D., Associate Professor.
E-mail: xing@zust.edu.cn

高选择性催化剂，离子液体可以循环使用，但同样会面临如离子液体成本高昂和制备过程复杂等问题，难以实现工业化。敞口体系合成法解决了部分分子筛合成中的高温高压等问题，但也限制了它的应用范围。

为了解决上述问题，Ren 等[16–17]提出了一种基于固体研磨的无溶剂分子筛合成方法，该方法具有高产率、反应釜高利用率、操作简便、大幅度减少废液以及合成反应高压等显著优点，成功合成了方钠石(SOD)、ZSM-5 沸石(MFI)、八面沸石(FAU)和各种杂原子分子筛。因此，无溶剂合成被认为是工业化生产沸石的有效合成路线之一，为传统沸石合成方法的过多有机废液和废水提供了一个较好的解决办法。另外，Zhang 等[18]报道了在无溶剂条件下，通过调整固体混合物的晶化时间和硅铝比，制备了更优催化性能的 ZSM-5 分子筛。Gao 等[19]在无水溶剂条件下，通过固相合成法，快速合成出了 MOR 分子筛，进一步提高了分子筛的合成效率。

分子筛的形貌控制是调控催化性能的重要组成部分，其中通过添加碳材料改变分子筛形貌而提高催化性能已经愈发受到重视[20–25]。Silicalite-1 分子筛的孔道是反应进行的主要场所，反应物分子在孔道中的扩散速率与分子筛的孔道结构相关。微孔 Silicalite-1 分子筛的孔径尺寸较小，限制了反应物和产物的扩散。因此，通过改变分子筛的孔道结构从而改变分子筛的形貌，进而提高催化性能。为了开发具有更好扩散能力的介孔分子筛，利用表面多羟基官能团、高比表面积的活性炭作为硬膜板剂，使 Silicalite-1 分子筛在活性炭表面生长、堆积，在焙烧过程中造孔，构筑出新的介孔结构和特殊形貌[26–28]。因此，本工作以活性炭为硬模板剂，采用固相合成法制备了廉价的介孔全硅分子筛。该方法通过固相合成法制备类球形分子筛，为合成具有特殊形貌分子筛催化剂提供了一条绿色、高效的路线。

1 实验

1.1 原料

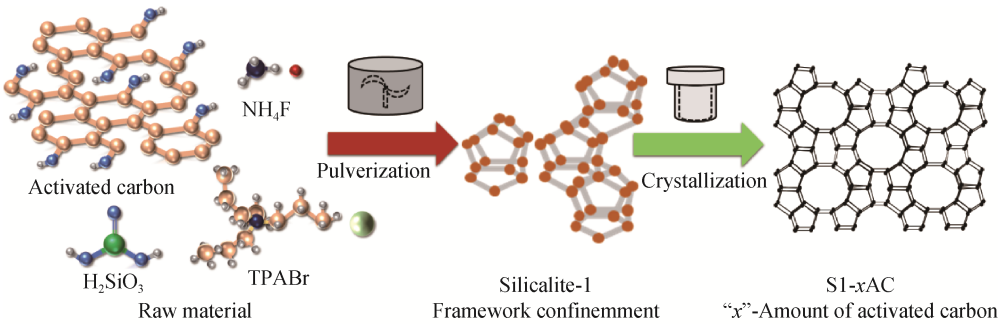
偏硅酸($H_2SiO_3·xH_2O$，灼烧质量损失 20%~28%，国药化学试剂有限公司)、氟化铵(NH_4F，≥96%，国药化学试剂有限公司)、活性炭(VXC-72，粒状 30 nm，密度 256.3 g/L，美国卡博特公司)、四丙基溴化铵(TPABr，≥98%，美国阿拉丁试剂有限公司)，其中偏硅酸和氟化铵中氯化物、硫酸盐、灼烧残渣(以硫酸盐计)、重金属(以 Pb 计)、铁等有害杂质含量均合格。

1.2 分子筛的合成

将 3.2 g 硅酸(H_2SiO_3)、0.3 g 氟化铵(NH_4F)、0.5 g 四丙基溴化铵(TPABr)以及一定量的活性炭(AC，0~30%，质量分数)加入到打粉机(MJ-BL25B2，广东美的生活电器制造有限公司)中，机械研磨 1 min，将粉末混合物倒入四氟乙烯水热釜中，在 180 ℃晶化 24 h，具体操作如图 1 所示。将样品冷却到室温，洗涤过滤，得到的固体在 120 ℃干燥。最后，样品在马弗炉中 550 ℃煅烧 5 h。根据活性炭用量的不同，将不同含碳量合成的分子筛记为 S1-*x*AC。“*x*”为活性炭的质量分数，其中 *x* 为 0 时，分子筛记为 S1。

1.3 分子筛的表征

采用美国麦克公司 ASAP2460 型全自动物理吸附分析仪，测定催化剂的比表面积与孔径分布。采用日本理学公司的 Rigaku Utima IV 型 X 射线衍射仪(XRD)，Cu K_α 为辐射源(λ=0.154 nm)，管电压 40 kV，管电流 40 mA，扫描速率为 5 (°)/min，分析分子筛样品的晶相结构。采用日本日立的 SU1510 型扫描电子显微镜(SEM)对分子筛样品的表观形貌进行观察。采用德国布鲁克 V70 IR Spertrometer 型红外线光谱仪(FT-IR)分析样品的官能团与分子筛骨架。采用美国 Thermo ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪



TPABr is tetrapropylammonium bromide; AC is activated carbon.

图 1 类球形 Silicalite-1 分子筛合成示意图

Fig. 1 Synthesis images of spherical-like Silicalite-1 zeolite

(XPS)分析分子筛样品表面的元素价态。采用美国 FEI Tecnai F20 型透射电子显微镜(TEM)分析分子筛样品表面形貌和晶体结构，电压为 200 kV。

2　结果与讨论

2.1　活性炭用量对分子筛物性参数的影响

表 1 为采用固相合成法制备的分子筛的相对结晶度与晶胞参数[9]，不同活性碳用量制备的分子筛的 XRD 谱如图 2 所示。从表 1 可见，随着活性炭用量的增加，$a\neq b\neq c$，$\alpha=\beta=\gamma=90°$，分子筛晶体均为正交晶系，并无单斜晶系，并且图 1 均出现了 Silicalite-1 的特征衍射峰，说明活性炭的加入并未改变 Silicalite-1 分子筛的晶形结构，但使得它的晶胞参数中的 c/A 值减小，z 轴方向的晶胞棱长变短，可能是因为在活性炭表面生长出来的分子筛相互聚集，导致晶胞棱长变短。随着活性炭的用量不断增加，分子筛的相对结晶度与晶胞参数中的 c/A 值均先增大后减小。这可能是由于少量的活性炭有助于提高分子筛的结晶度。文献[29]表明，结晶度与分子筛的孔结构参数成一定的线性正相关。在制备 Silicalite-1 分子筛的过程中，少量的活性炭使得结晶度增加，可能有助于提高分子筛的孔结构参数，形成介孔分子筛。但随着活性炭用量的继续增加，焙烧产生的热量会导致分子筛烧结，降低结晶度与 c/A 值，导致 z 轴方向的晶胞棱长变短。样品 S1-20%AC、样品 S1-30%AC 的 XRD 谱在 2θ 为 13°~30°内出现了明显上凸的活性炭特征峰，且相对结晶度较低，说明此时产生了团聚现象，导致分子筛结晶度较低。

表 1　不同活性碳(AC)用量的 Silicalite-1 分子筛的结晶度与晶胞参数

Table 1　Crystallinity data and unit cell parameters of Silicalite-1 zeolites with different amount of activated carbon (AC)

Sample	Relative crystallinity/%	Unit cell parameter				
		a/nm	b/nm	c/nm	c/A	$\alpha=\beta=\gamma$/(°)
Silicalite-1 zeolite		2.003 8	1.992 8	1.338 2	0.670	90
S1	93	1.955 2	2.025 2	1.402 8	0.705	90
S1-1%AC	100	2.007 1	1.862 6	1.341 4	0.693	90
S1-5%AC	92	1.955 0	2.054 5	1.406 4	0.702	90
S1-10%AC	91	1.989 6	2.045 5	1.420 2	0.704	90
S1-20%AC	38	1.962 1	1.962 1	1.315 2	0.670	90
S1-30%AC	30	1.958 9	2.324 5	1.313 9	0.613	90

$A=(a+b)/2$.

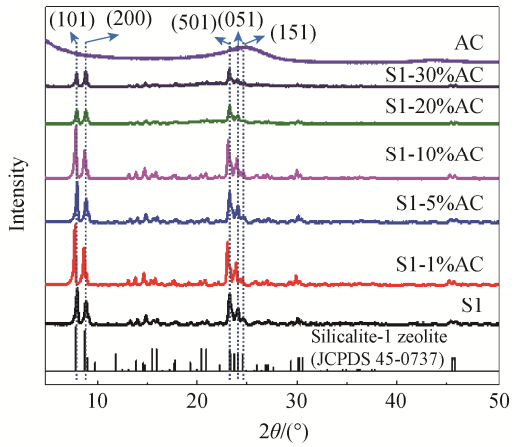


图 2　活性炭、Silicalite-1 分子筛标准谱和不同活性碳用量的 Silicalite-1 分子筛的 XRD 谱

Fig. 2　XRD patterns of AC, standard Silicalite-1 zeolite and Silicalite-1 zeolites with different amount of AC

采用无溶剂法合成的不同活性炭用量的分子筛的 N_2 吸附–脱附等温线如图 3 所示。在较低的相对压力下(p/p_0<0.01)，所有样品都观察到较陡峭的吸附曲线，表明存在微孔结构。在相对压力 p/p_0 约为 0.15 处的氮吸附台阶状等温线与其图 4 中 2θ 为 24.4°、29.2°、48.6°附近位置的双峰很可能是因为是全硅分子筛[30]，其中活性炭加入量为 0、1%、5% 的样品的 N_2 吸附–脱附等温线几乎重叠，表明分子筛的孔道结构与分布基本一致。相较于前三者的滞后环，滞后环现象随着活性炭用量的增加而显得越明显。这是由于利用活性炭为硬模板剂，在经过高温

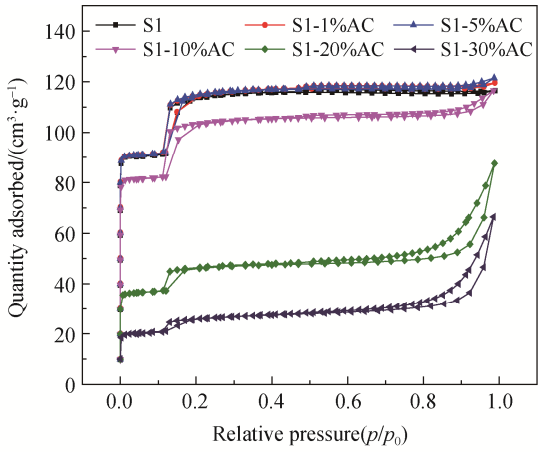


图 3　不同活性碳用量的 Silicalite-1 分子筛的 N_2 吸附–脱附等温线

Fig. 3　N_2 adsorption–desorption isotherms of Silicalite-1 zeolites with different amounts of AC

焙烧部分氧化后，分子筛中残留一定的介孔孔道，而且活性炭的加入量增加，生成的介孔也会随之增多。

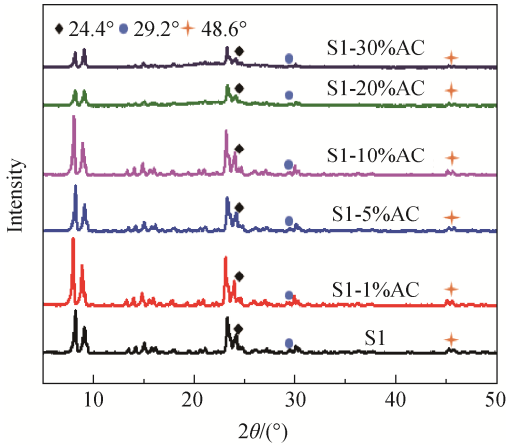


图 4 不同活性碳用量的 Silicalite-1 分子筛的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of Silicalite-1 zeolites with different amount of AC

表 2 为不同活性炭用量的无溶剂法合成的分子筛的比表面积和孔结构参数。与样品 S1 相比，其余分子筛样品的比表面积、孔容都发生了改变，这表明了活性炭改变了分子筛的比表面积和孔体积等孔结构参数。活性炭用量从 0 增加到 5%，介孔与总孔的比表面积和体积之比(S_M/S_T 和 V_M/V_T)变化较为不明显，分子筛的介孔比表面积与孔体积都略微增加。随着活性炭用量的继续增加，S_M/S_T 和 V_M/V_T 比值增大，介孔的比表面积较孔体积变化不明显。这是因为活性炭用量过多，焙烧释放出过多的热量，产生了部分烧结的现象，出现了堆积孔，使得 Si—O 成键、聚合难度增大，结晶度、总比表面积以及总孔体积降低，介孔孔体积增大。

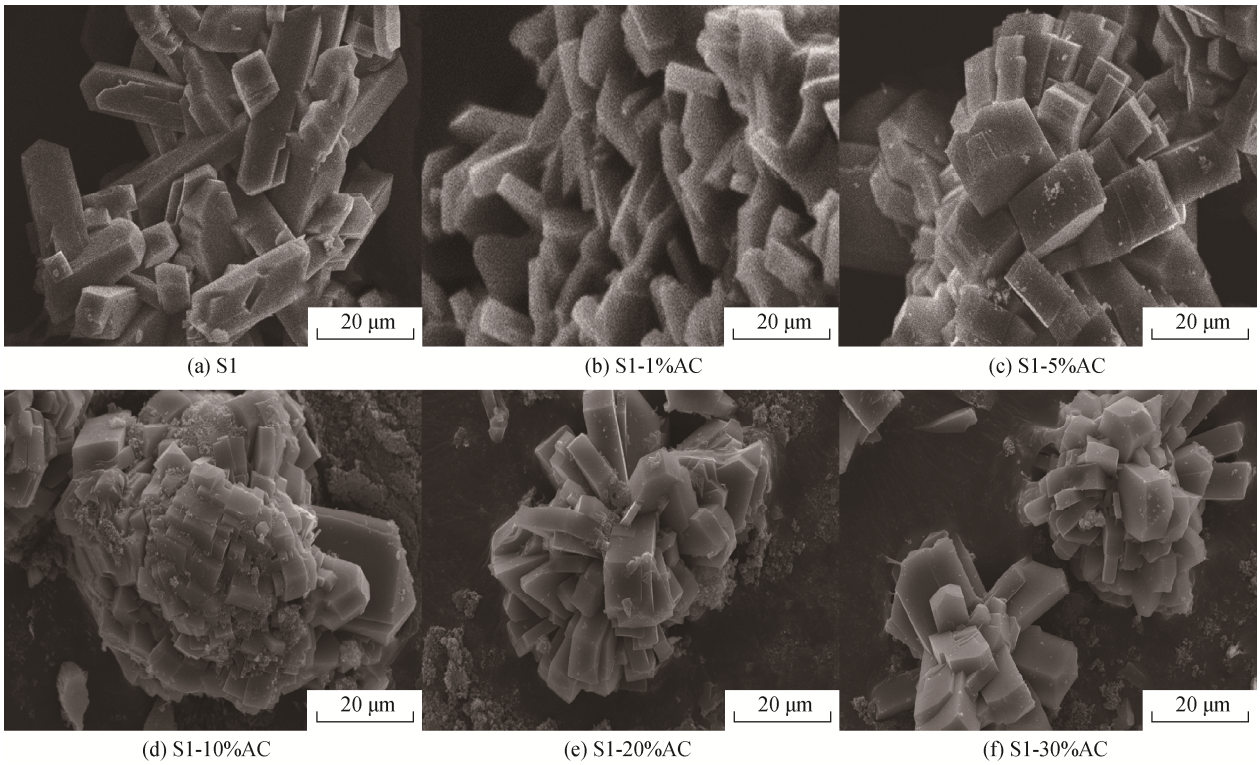
图 5 与图 6 分别为加入不同活性炭用量合成分子筛的 SEM 照片和样品 S1、样品 S1-10%AC 的

表 2 不同活性炭用量的 Silicalite-1 分子筛的比表面积和孔体积

Table 2 Specific surface area and pore volume of Silicalite-1 zeolites with different amount of AC

Sample	$S_T/(m^2\cdot g^{-1})$	S_M/S_T	$V_T/(cm^3\cdot g^{-1})$	V_M/V_T
S1	364	0.025	0.179	0.028
S1-1%AC	368	0.041	0.183	0.060
S1-5%AC	369	0.038	0.184	0.060
S1-10%AC	333	0.045	0.172	0.105
S1-20%AC	150	0.080	0.104	0.356
S1-30%AC	85	0.176	0.074	0.541

S_T is total specific surface area; S_M is mesopore specific surface area; V_T is total pore volume adsorbed at p/p_0=0.95; V_M is mesopore pore volume.



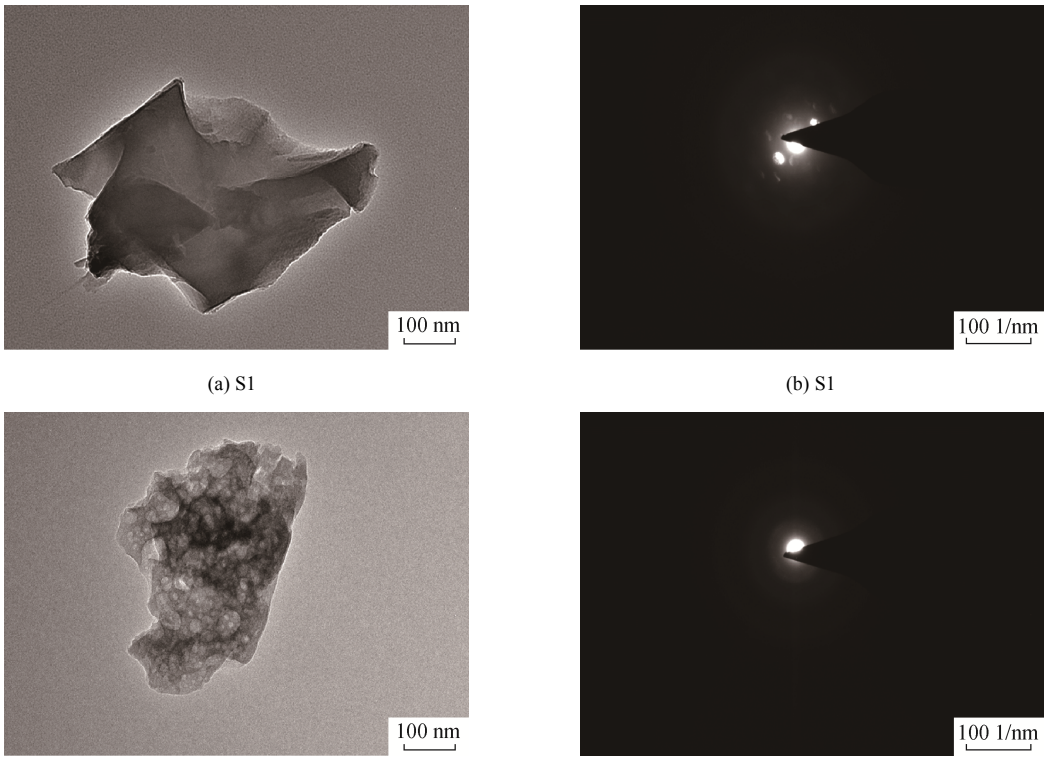
(a) S1 (b) S1-1%AC (c) S1-5%AC

(d) S1-10%AC (e) S1-20%AC (f) S1-30%AC

图 5 不同活性碳用量的 Silicalite-1 分子筛的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of Silicalite-1 zeolites with different amount of AC

TEM 照片与选区电子衍射图(SAED)。分子筛的粒径随着活性炭用量的增加而先增大后减小，说明活性炭改变了 Silicalite-1 分子筛的形貌。S1 分子筛结晶度高，呈现出规则的立方体形态，并且从图 5 可以看出 S1 分子筛具有一定的孔结构。样品 S1-1%AC、样品 S1-5%AC 棱角分明，结晶度较高，而且有一定的团聚现象，粒径略微增大。随着活性炭用量的持续增加，样品 S1-10%AC 的团聚现象愈发明显，粒径明显增大，结晶度降低，呈现出类球形形貌。这可能是由于硅源与活性炭表面的羟基形成 C—O—Si 键，沿着活性炭生长、堆积，焙烧后除去活性炭，且从图 6 可见清晰的晶内介孔以及类球形形貌。样品 S1-20%AC、样品 S1-30%AC 的粒径较样品 S1-10%AC 的小，且有一定的团聚现象，但没有呈现出类球形形貌，这可能是由于过多的活性炭燃烧，导致分子筛孔道崩塌，粒径减小。



(a) S1　(b) S1

(c) S1-10%AC　(d) S1-10%AC

图 6　样品 S1 与样品 S1-10%AC 的 TEM 照片与选区电子衍射(SAED)图

Fig. 6　TEM images and selected area electron diffraction patterns of S1and S1-10% AC samples

2.2　类球形分子筛合成机理的探讨

图 7 为活性炭和不同活性炭用量合成的 Silicalite-1 分子筛的红外光谱。从图 7 可见，Silicalite-1 分子筛的骨架振动谱带在 450~1 100 cm^{-1}，其中 1 100 cm^{-1} 波数，吸收强度大，是 Si—O—Si 键的反对称伸缩振动所致；550~800 cm^{-1} 波数范围内，有几个中等强度的吸收带，是 Si—O—Si 键的对称伸缩振动所致；在 450 cm^{-1} 波数左右，有 1 个吸收强度较大的峰，是 Si—O—Si 键的弯曲振动所致[31–33]。1 630、3 438 cm^{-1} 分别是游离态水分子与物质表面羟基吸收峰，活性碳的峰强度远远大于分子筛，这可能是由于活性炭表面有较多的羟基，为合成类球形 Silicalite-1 分子筛提供了可能，其中，不同活性炭用量合成的 Silicalite-1 分子筛的峰强度几乎一致，说明在合成过程中残留的活性炭并未对分子筛产生干扰。

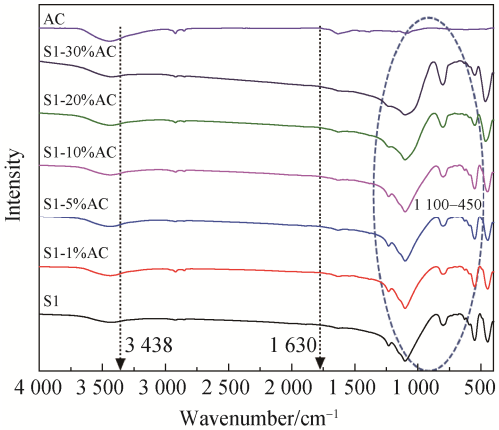
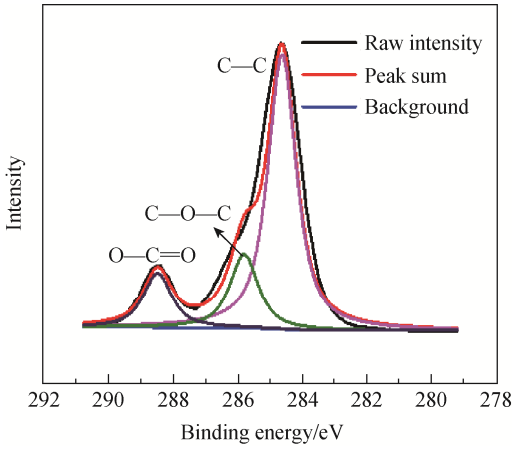


图 7　活性炭 AC 和不同活性碳用量的 Silicalite-1 分子筛的红外光谱

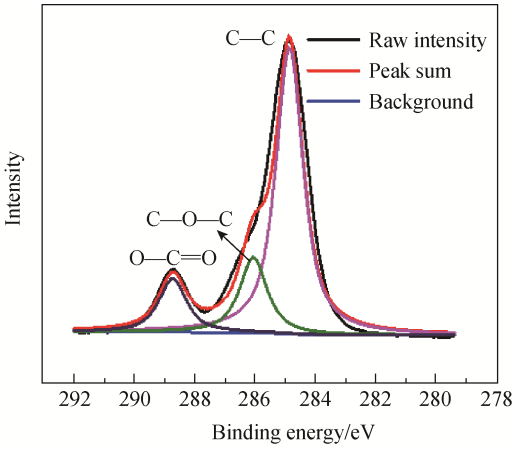
Fig. 7　Infrared spectra of AC and Silicalite-1 zeolites with different amount of AC

图 8 为活性炭和不同活性炭用量合成的 Silicalite-1 分子筛的 XPS 谱。从图 8 可见，活性炭中 C—C 键为主，还有少量的 C—O—C 键和 O—C═O 键。样品 S1、样品 S1-1%AC、样品 S1-5%AC 的 XPS 光谱差别较小。样品 S1-10%AC、样品 S1-20%AC 的 XPS 光谱中分子筛所含 C—O—C 键比例明显高于其他分子筛；相应的 C—C 键与 O—C═O 键比例低于其他分子筛。

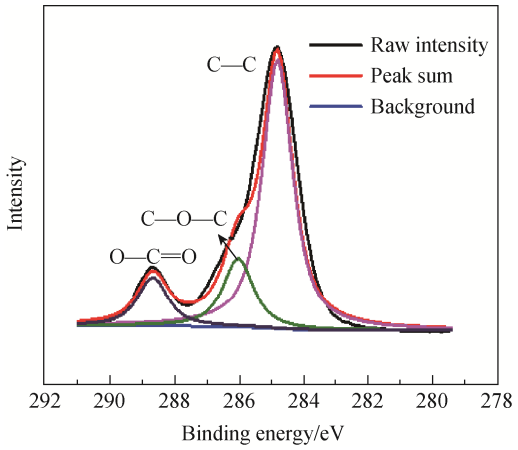
为了确定 Silicalite-1 分子筛中碳的组成，采用峰裂分法，并拟合了 XPS 曲线。通过计算分子筛中不同价态的碳在 XPS 光谱上的峰面积，可以推断出催化剂中的碳结构，其中所有分子筛都加入了相同量的模板剂，结果如表 3 所示。活性炭的 C—O—C 键占比较大，说明可能活性碳中的羟基较多。对比样品 S1、样品 S1-1%AC、和样品 S1-5%AC 的结果，说明少量的活性炭对分子筛的碳组成影响较小。随着



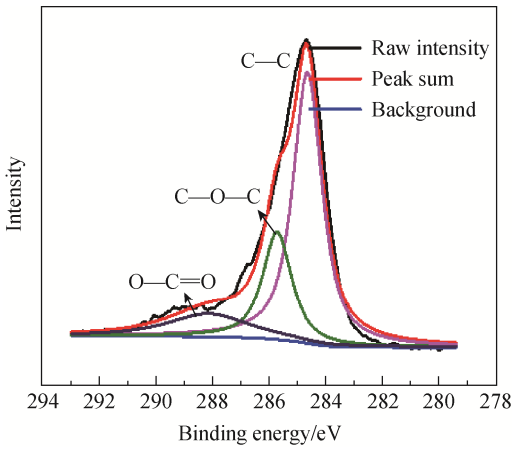
(a) S1



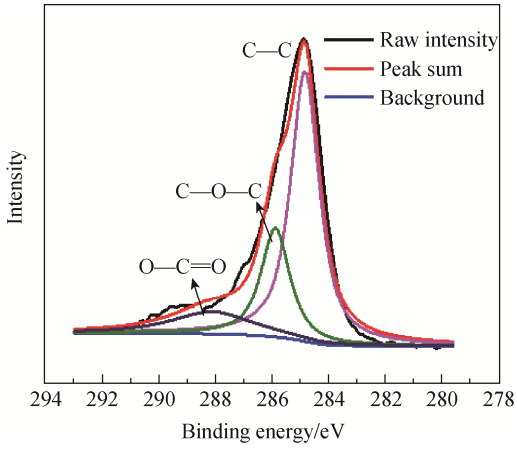
(b) S1-1%AC



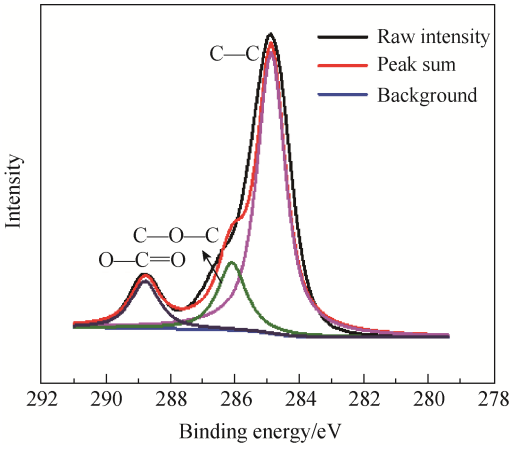
(c) S1-5%AC



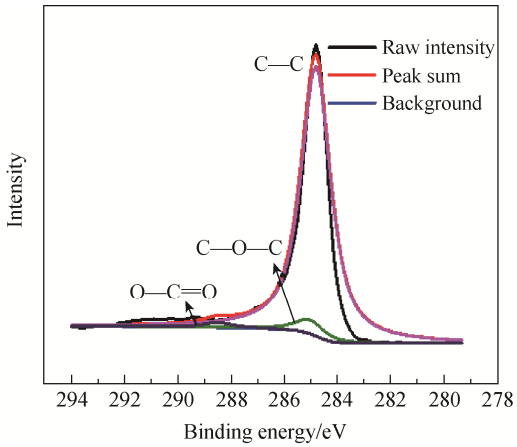
(d) S1-10%AC



(e) S1-20%AC



(f) S1-30%AC



(g) AC

图 8　活性炭 AC 和不同活性碳用量的 Silicalite-1 分子筛的 XPS 光谱

Fig. 8　XPS spectras of AC and Silicalite-1 zeolites with different amount of AC

表 3　活性炭和不同活性碳用量的 Silicalite-1 分子筛中碳组成结构的摩尔分数(*x*)

Table 3　Mole fraction (*x*) of carbon composition and structure in AC and Silicalite-1 zeolites with different amount of AC

Sample	*x*/%		
	C—C	C—O—C	O—C=O
AC	55.5	31.3	13.2
S1	73.5	13.0	13.5
S1-1%AC	73.5	13.2	13.3
S1-5%AC	71.7	15.4	12.9
S1-10%AC	65.7	26.1	8.2
S1-20%AC	45.1	49.5	5.4
S1-30%AC	79.3	9.6	11.1

活性炭用量的继续增加，C—O—C 键比例先增加后减小，另外两个则正好相反。这可能是由于样品 S1-10%AC、样品 S1-20%AC 在活性炭上生长，并沿着活性炭堆积，残留部分与分子筛表面结合的活性炭。过量的活性炭部分燃烧，导致 C—C 键含量增大，C—O—C 键比例减少。

类球形 Silicalite-1 分子筛形成机理推测如图 9 所示。在制备过程中，硅源与活性炭众多的羟基充分接触，使得 Si—O 成键，并用模板剂塑形，形成 Silicalite-1 分子筛的晶核。随着晶化过程的进行，分子筛沿着活性炭生长、堆积，最后焙烧部分除去镶

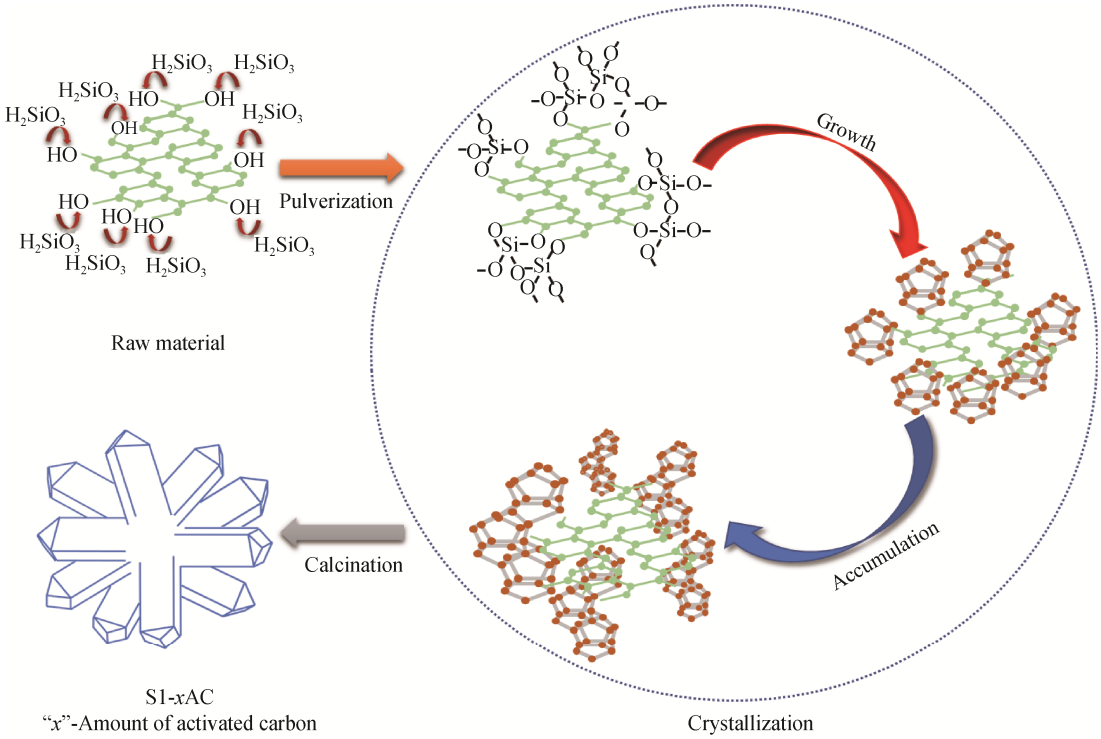


图 9　类球形 Silicalite-1 分子筛形貌生成机理示意图

Fig. 9　Formation mechanism of spherical-like Silicalite-1 zeolite morphology

嵌在分子筛中的活性炭，造出新的介孔结构，形成一个具有特殊形貌的分子筛，即类球形 Silicalite-1 分子筛。

3 结论

利用活性炭表面的丰富的羟基结构，与硅酸成键形成硅氧四面体进而构成五元环，并沿着活性炭表面生长、聚集，焙烧后形成类球形 Silicalite-1 分子筛。活性炭含量在 1%和 5%(质量分数)可明显提高分子筛的结晶度，分子筛的介孔比表面积与孔体积略微增加。但过量的活性炭(20%、30%)降低了分子筛的结晶度，介孔比例提高明显，其中添加 10%活性炭所制备的类球形 Silicalite-1 同时具有较高的结晶度、比表面积、孔容以及均一的颗粒尺寸。

参考文献:

[1] VERMEIREN W, GILSON J P. Impact of zeolites on the petroleum and petrochemical industry[J]. Top Catal, 2009, 52(9): 1131–1161.

[2] CRISTINA M, CORMA A. Inorganic molecular sieves: Preparation, modification and industrial application in catalytic processes[J]. Coordin Chem Rev, 2011, 255(13/14): 1558–1580.

[3] HE J, LIU Z, YOSHIHARU Y, et al. Multiple-functional capsule catalysts: A tailor-made confined reaction environment for the direct synthesis of middle isoparaffins from syngas[J]. Chem Eur J, 2006, 12(32): 8296–8304.

[4] 刘宝蔓, 初茉, 白书霞, 等. 用油页岩灰制备沸石分子筛及响应面优化[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(8): 1317–1324.
LIU Baoman, CHU Mo, BAI Shuxia, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(8): 1317–1324.

[5] 历新宇, 许景哲, 姜男哲. 以天然硅铝质黏土矿物为原料制备沸石分子筛及其应用[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(3): 572–580.
LI Xinyu, XU Jingzhe, JIANG Nanzhe. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(3): 572–580.

[6] 孟哲. 全硅分子筛 Silicalite-1 的合成与表征[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2016.
MENG Zhe. Synthesis and characterization of Silicalite-1(in Chinese, dissertation). Qingdao: China University of Petroleum (East China), 2016.

[7] ICHIHASHI H, KITAMURA M. Some aspects of the vapor phase Beckmann rearrangement for the production of ε-caprolactam over high silica MFI zeolites[J]. Catal Today, 2002, 73(1): 23–28.

[8] 陶伟川, 毛东森, 夏建超, 等. 氢氟酸后处理对 Silicalite-1 催化环己酮肟气相 Beckmann 重排反应性的影响[J]. 催化学报, 2006, 27(3): 245–249.
TAO Weichuan, MAO Dongsen, XIA Jianchao, et al. Chin J Catal(in Chinese), 2006, 27 (3): 245–249.

[9] ZHANG J, ZHU X, WANG G, et al. The origin of the activity and selectivity of Silicalite-1 zeolite for toluene methylation to para-xylene[J]. Chem Eng J, 2017, 327: 278–285.

[10] ARUDRA P, BHUIYAN T I, AKHTAR M N, et al. Silicalite-1 as efficient catalyst for production of propene from 1-butene[J]. ACS Catal, 2014, 4(11): 4205–4214.

[11] SHI L, LIU G, GUO H, et al. Efficient Pt/Silicalite-1 catalyst for isomerization of n-heptane[J]. Catal Commun, 2017, 101: 111–115.

[12] AMOO C C, LI M, NOREEN A, et al. Fabricating Fe nanoparticles embedded in zeolite Y micro-crystals as an active catalyst for fischer-tropsch synthesis[J]. ACS Appl Nano Mater, 2020, 3(8): 8096–8103.

[13] LIU H, FU Y, LI M, et al. Activated carbon templated synthesis of hierarchical zeolite Y encapsulated iron catalysts for enhanced gasoline selectivity in CO-hydrogenation[J]. J Mater Chem A, 2021, 9(13): 8663–8673.

[14] 戴时雨, 张林, 齐鹏远, 等. 水热法制备分子筛/硅藻土复合材料及其吸附性能[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(7): 1122–1127.
DAI Shiyu, ZHANG Lin, QI Pengyuan, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(7): 1122–1127.

[15] 韩静宇, 王洪涛, 张莉. MFI 型硅铁沸石水热合成、介孔改性与结构表征[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(7): 976–983.
HAN Jingyu, WANG Hongtao, ZHANG Li. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(7): 976–983.

[16] REN L, WU Q, YANG C, et al. Solvent-free synthesis of zeolites from solid raw materials[J]. J Am Chem Soc, 2012, 134(37): 15173–15176.

[17] 朱龙凤. 沸石分子筛的绿色合成新路线[D]. 长春: 吉林大学, 2014.
ZHU Longfeng. New green synthesis route of zeolite(in Chinese, dissertation). Changchun: Jilin University, 2014.

[18] ZHANG C, WU Q, LEI C, et al. Solvent-free and mesoporogen-free synthesis of mesoporous aluminosilicate ZSM-5 zeolites with superior catalytic properties in the methanol-to-olefins reaction[J]. Ind Eng Chem Res 2017, 56 (6): 1450–1460.

[19] GAO W, AMOO C C, ZHANG G, et al. Insight into solvent-free synthesis of MOR zeolite and its laboratory scale production[J]. Micropor Mesopor Mater, 2019, 280, 187–194.

[20] 徐彪, 张泽凯, 任倩茹, 等. 以活性炭为模板制备钙钛矿型 $LaMnO_3$ 催化剂[J]. 石油化工, 2012, 41(4): 449–453.
XU Biao, ZhANG Zekai, REN Qianru, et al. Petrochem Technol (in Chinese), 2012, 41 (4): 449–453.

[21] 袁恩辉, 唐志诚, 陆江银, 等. ZSM-5 分子筛介孔的构筑[J]. 材料导报, 2015, 29(1): 106–110, 120.
YUAN Enhui, TANG Zhicheng, LU Jiangyin, et al. Mater Rep (in Chinese), 2015, 29(1): 106–110, 120.

[22] 申伟, 郭成玉, 申宝剑. 沸石形貌调控及相关应用的研究进展[J]. 应用化工, 2011, 40(10): 1816–1822, 1852.
SHEN Wei, GUO Chengyu, SHEN Baojian. Appl Chem Ind(in Chinese), 2011, 40(10): 1816–1822, 1852.

[23] 葛欣, 王文月, 沈俭一. 改性 ZSM-5 分子筛催化甲苯、甲醇苯环烷基化反应的研究进展[J]. 无机化学学报, 2001(1): 17–26.
GE Xin, WANG Wenyue, SHEN Jianyi. Chin J Inorg Chem (in Chinese), 2001 (1): 17–26.

[24] FIROOZI M, BAGHALHA M, ASADI M. The effect of micro and nano particle sizes of H-ZSM-5 on the selectivity of MTP reaction[J]. Catal Commun, 2009, 10(12): 1582–1585.

[25] 史静, 赵国良, 滕加伟, 等. MFI 型沸石形貌研究[J]. 化学进展, 2014, 26(4): 545–552.
SHI Jing, ZHAO Guoliang, TENG Jiawei, et al. Morphology of MFI zeolite[J]. Prog Chem (in Chinese), 2014, 26 (4): 545–552.

[26] 于佳民. 改性芦苇活性炭对水中抗生素和重金属的吸附研究[D]. 济南: 山东大学, 2019.
YU Jiamin. Adsorption of antibiotics and heavy metals by modified reed activated carbon(in Chinese, dissertation). Jinan: Shandong University, 2019.

[27] 勾明雷, 王俊锴, 宋文生. 介孔 ZSM-5 沸石外表面酸性位选择性钝化及其催化性能[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(12): 1960–1965.
GOU Minglei, WANG Junkai, SONG Wensheng. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(12): 1960–1965.

[28] 任思帅, 崔岩, 李发永, 等. 不同形貌丝光沸石的合成及烷基化性能[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(12): 1976–1981.
REN Sishuai, Cui Yan, LI Fayong, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(12): 1976–1981.

[29] 陈诵英. ZSM-5 分子筛孔结构参数及其与结晶度间的经验关联[J]. 石油炼制与化工, 1985(5): 54–59.
CHEN Songying. Chin Petrol Processing Petrochem Technol (in Chinese), 1985 (5): 54–59.

[30] 王世珍, 黄南贵. ZSM-5 沸石氮吸附低压滞后现象的研究[J]. 石油炼制与化工, 1999(4): 52–57.
WANG Shizhen, HUANG Nangui. Chin Petrol Processing Petrochem Technol (in Chinese), 1999(4): 52–57.

[31] 陈允魁. 红外吸收光谱法及其应用[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 1993: 123–138.

[32] 杨南如. 无机非金属材料测试方法[M]. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1990: 252–262.

[33] 常鹰, 李溪滨. Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 微晶玻璃的 IR、DTA、XRD 和 SEM 研究[J]. 硅酸盐通报, 2006(3): 146–150.
CHANG Ying, LI Xibin. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2006(3): 146–150.