第 49 卷第 12 期
2021 年 12 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 12
December，2021

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

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20210179

无模板合成均匀单分散的 ZSM-5 沸石晶粒

汤庆奎[1]，朱 鹏[1]，陈景润[2]，张 伟[2]，刘海鸥[1]，张雄福[1]

(1. 大连理工大学化工学院，精细化工国家重点实验室，辽宁 大连 116024；
2. 陕西延长石油(集团)有限责任公司大连化物所西安洁净能源(化工)研究院，西安 710075)

摘 要：在无有机模板剂和低水硅比的高浓凝胶合成体系中，采用晶种诱导法合成 ZSM-5 沸石，考察了不同尺寸晶种和晶种添加量对合成产物形貌的影响及放大合成效果。结果表明：3 种不同的晶种均可诱导形成具有‘六边形’板状形貌的单分散均匀 ZSM-5 沸石。晶种大小对诱导形成的 ZSM-5 沸石晶粒大小有一定影响，小晶种诱导形成的 ZSM-5 沸石晶粒偏小、结晶度也高，而孔结构性质无明显差别；随添加的晶种量增大，诱导形成的 ZSM-5 沸石粒径则降低，可从微米级晶粒到亚微米级晶粒的调变，但分散性降低。对小试合成结果进行 20 倍规模放大，也能获得单分散均匀 ZSM-5 沸石晶粒，产品结晶度高而无杂晶，收率达 90%以上，并具有良好的热稳定性，放大合成基本达到小试合成的效果。

关键词：沸石；晶种；ZSM-5；无模板合成
中图分类号：TQ424.25　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)12–2652–07
网络出版时间：2021–11–01



Template-free Synthesis of Uniform Monodispersed ZSM-5 Zeolite

TANG Qingkui[1], *ZHU Peng*[1], *CHEN Jingrun*[2], *ZHANG Wei*[2], *LIU Haiou*[1], *ZHANG Xiongfu*[1]
(1. School of Chemical Engineering, State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian, 116024, Liaoning, China; 2. Shaanxi Yanchang Petroleum (Group) Co., Ltd., Dalian Institute of Chemical Physics Xi′an Clean Energy (Chemical) Research Institute, Xi′an 710075, China)

Abstract: ZSM-5 zeolite was synthesized by a seed-induced strategy in a template-free gel synthesis system of high concentrations. The effects of seed size and seed amount on the morphology of the products were investigated, and the amplification synthesis was also conducted. The results show that the monodispersed and uniform ZSM-5 zeolite with a hexagonal plate morphology can be obtained *via* seed-induced synthesis. The size of seeds has an effect on the size of the induced ZSM-5 zeolite crystals. The smaller seeds can induce the formation of smaller ZSM-5 zeolite crystals. Meanwhile, little differences appear in the size distribution and pore structure of synthesized zeolites. The size of the synthesized ZSM-5 zeolite product decreases with the increase of seed amount, thus obtaining different sizes of ZSM-5 crystals from micron-scale to submicron-scale. The product preparation can be scaled up to 20 times and the product prepared in a larger scale preparation has good crystallinity and thermal stability. The yield of zeolite product can reach over 90%.

Keywords: zeolite; seed; ZSM-5; template-free synthesis

由于其特定的孔道结构，ZSM-5 沸石对许多化工产品的合成均能表现出明显的孔道择形性，并具有良好的热稳定性和水热稳定性，现已不断应用于石油化工和煤化工等工业领域[1–2]。因此，ZSM-5 沸石一直受到人们的广泛关注。其中，ZSM-5 沸石的合成是关键，而无有机模板剂体系高性能 ZSM-5 沸石的合成是研究的难点之一。

目前，高性能 ZSM-5 沸石的合成[3–5]均采用有

收稿日期：2021–03–16。　修订日期：2021–05–10。
基金项目：陕西延长石油(集团)有限责任公司大连化物所西安洁净能源(化工)研究院项目(JJ0521SKF0001)资助。
第一作者：汤庆奎(1996—)，男，硕士研究生。
通信作者：张雄福(1963—)，男，教授。

Received date: 2021–03–16.　**Revised date:** 2021–05–10.
First author: TANG Qingkui (1996–), male, Master candidate.
E-mail: 1606999184@qq.com
Correspondent author: ZHANG Xiongfu (1963–), male, Ph.D. Professor.
E-mail: xfzhang@dlut.edu.cn

机模板剂诸如季铵碱和盐(TPAOH 和 TPABr)、正丁胺等。而在有机模板剂体系中合成 ZSM-5 沸石，其突出的问题是有机胺类模板剂带来制备原料成本高和环境污染严重(包括产生大量废气、废水和对操作者的人身毒害)，这不符合当今人们倡导的绿色化学理念和环境友好的可持续发展要求[6]。因此，研究开发无有机模板体系合成高性能 ZSM-5 沸石，是解决上述问题的有效方法之一。

近年来，已有关于无有机模板体系 ZSM-5 沸石的合成研究报道[7–11]，制备方法主要集中在采用晶种诱导的无有机模板 ZSM-5 沸石合成，包括不同类型的晶种或微晶结构导向剂的诱导合成，并已取得较大进展。但仍然存在一些突出问题：1) 无有机模板合成的 ZSM-5 沸石结晶形貌不规整；2) 产品结晶度不高、纯度偏低；3) 产品的收率低。这些因素直接影响了无有机模板合成 ZSM-5 沸石的质量和性能，阻碍了其工业应用。因此，急需研究高结晶度、高收率的无有机模板体系 ZSM-5 沸石制备。

在前期无模板 ZSM-5 沸石的合成研究中发现[12–13]：晶种诱导法进行无有机模板体系合成高结晶度、规整晶粒的 ZSM-5 沸石是一种可行的制备策略，关键是晶种的影响。为此，本工作研究了在低水硅比即高浓合成液和无有机模板体系下，采用不同形貌的晶种诱导合成具有规整‘六边形’板状形貌的单分散 ZSM-5 沸石晶粒，并考察晶种的添加量和不同形貌对合成无有机模板体系 ZSM-5 沸石晶貌的影响，对产品进行放大合成，为进一步工业开发奠定基础。

1　实验

1.1　样品制备

以正硅酸乙酯(TEOS，分析纯)、四丙基氢氧化铵(TPAOH，25%，质量分数)、氢氧化钠(NaOH，分析纯)、偏铝酸钠($NaAlO_2$，化学纯)和硅溶胶(SiO_2，30%，质量分数)为原料。

1) 不同 ZSM-5 晶种的合成：采用以正硅酸乙酯为硅源、偏铝酸钠为铝源、四丙基氢氧化铵为模板剂，采用原料摩尔配比为 $0.025Na_2O{:}1SiO_2{:}0.025Al_2O_3{:}0.016TPAOH{:}23.2H_2O$ 合成 ZSM-5 晶种。先按计量比和一定加料顺序配置合成液，常温搅拌约 3 h 得到均匀胶液，然后将其置于内衬聚四氟乙烯的合成釜中，分别在 80、120 ℃和 170 ℃晶化 48 h，分离得到不同的晶种，分别命名为晶种 S_1、晶种 S_2、晶种 S_3。

2) ZSM-5 分子筛的诱导合成：以上述所得晶种液为诱导，以硅溶胶、偏铝酸钠和氢氧化钠为原料，按 $0.075Na_2O{:}1SiO_2{:}0.012\,5Al_2O_3{:}12.5H_2O$ 配比和一定加料顺序混合均匀，然后加入一定量上述晶种液，常温搅拌约 3 h 得到合成胶液。最后将其置于内衬聚四氟乙烯的合成釜中，于 170 ℃晶化 24 h，分离得到 ZSM-5 沸石。固定加入晶种量，根据加入不同的晶种 S_1、晶种 S_2 和晶种 S_3，合成的 ZSM-5 沸石样品分别命名为样品 Z_1、样品 Z_2 和样品 Z_3。固定晶种 S_2，根据其加入晶种量不同，合成的 ZSM-5 沸石样品分别命名为样品 $Z_{0.3}$、样品 $Z_{0.7}$、样品 $Z_{1.1}$ 和样品 $Z_{1.5}$。选择 S_2 作为晶种和 0.7%晶种加入量，采用 60 mL 小釜合成的沸石样品命名为小釜样品 Z_2，而针对 60 mL 小釜合成进行 20 倍放大合成，得到大釜样品命名为样品 Z_2-L。

1.2　样品表征

使用 D/Max 2 400X 射线衍射仪(XRD)对样品进行结构和晶相鉴定，电压为 40 kV，电流为 100 mA，扫描速率为 8 (°)/min。采用 NOVA Nano SEM 450 型冷场电子显微镜观察分子筛的晶貌和粒径，测试条件为加速电压 3～20 kV，电流 8 A，射频 50/60 Hz。采用 SRS 3400 型 X 射线荧光光谱仪(XRF)测定 ZSM-5 沸石的真实硅铝比，其电压为 40 kV、电流 40 mA。TG 分析采用 TGAQ500 analyzer 仪器测定样品的热稳定性，其测试条件为氮气气氛、升温速率为 10 ℃/min。采用 ASAP2 000 型物理吸附仪进行氮气吸附–脱附测试，样品先 573 K 真空脱气 10 h，然后 77 K 下测试。采用 Bruker Vector 22 型红外光谱仪对沸石官能团进行表征，扫描波数范围 400～1 300 cm^{-1}，分辨率 4 cm^{-1}。

2　结果与讨论

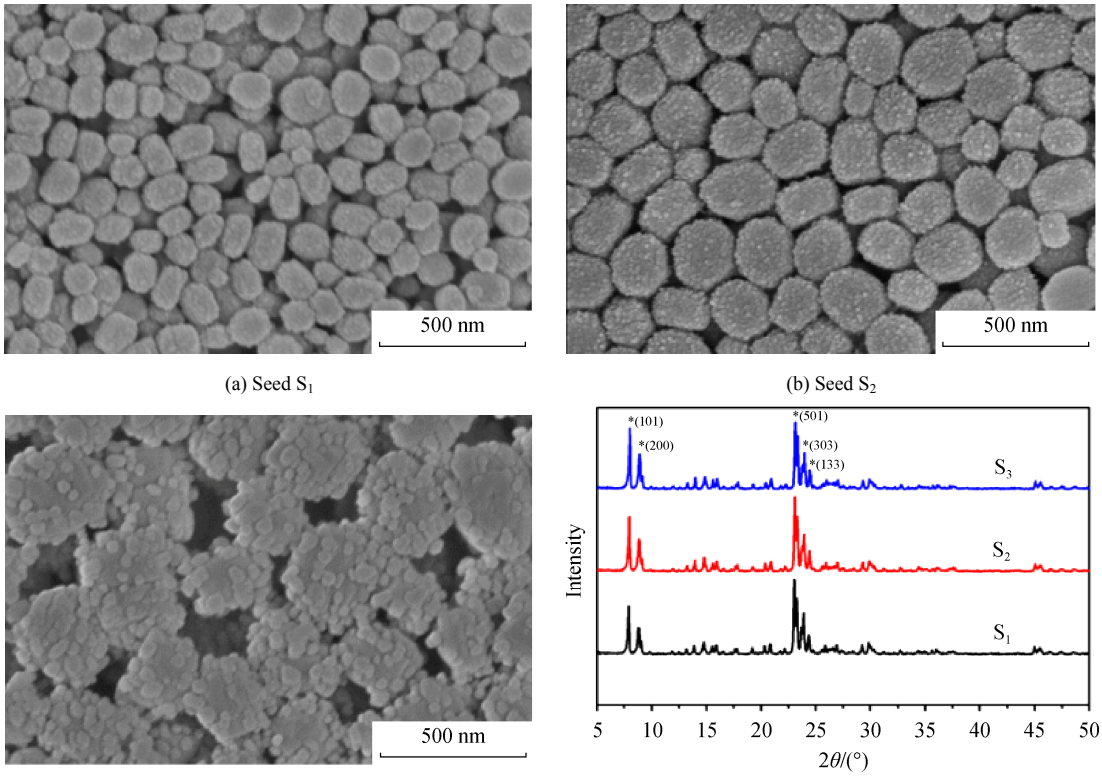
2.1　晶种大小与形貌

图 1 为 3 种晶种样品 SEM 照片和 XRD 谱。由图 1 可以看出，晶种样品均呈现均匀的单分散晶粒，但大小和形貌明显不同：晶种 S_1 和晶种 S_2 呈现刺猬状的椭圆饼状的单分散粒子，表面有很多微小颗粒，但晶种 S_2 更为明显，大小分别为 110 nm 和 250 nm；晶种 S_3 为椭球状的单分散粒子，类似纳米聚集体，大小约为 350 nm。样品 XRD 谱均给出典型的 ZSM-5 沸石结构，无杂晶峰，因此可作为 ZSM-5 沸石合成的晶种。

2.2　不同晶种诱导合成的 ZSM-5 沸石晶貌

图 2 为固定晶种添加量为 0.7%的 3 种晶种诱导

的样品 Z_1、样品 Z_2 和样品 Z_3 的 SEM 照片。图 3 为样品 Z_1、样品 Z_2 和样品 Z_3 的 XRD 谱和氮气吸脱附曲线。由图 2 可以看出，3 种晶种诱导的 ZSM-5 沸石样品形貌没有较大差异，均呈现典型的‘六边形’板状形貌，完全类似于传统有机模板剂(TPAOH 或 TPABr)体系合成的 ZSM-5 沸石晶粒形状，并且晶粒非常均匀规整、处于单分散；随着诱导晶种粒度的增大，形成的 ZSM-5 沸石晶粒也有所增大，根

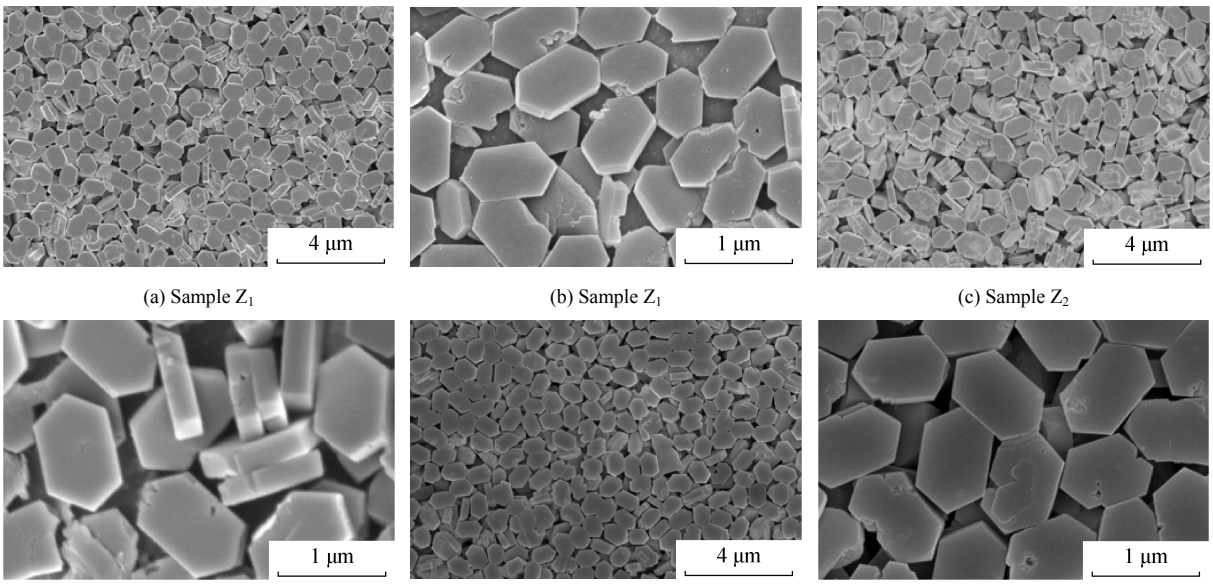


(a) Seed S_1 (b) Seed S_2

(c) Seed S_3 (d) XRD patterns

图 1 不同晶种的 SEM 照片和 XRD 谱

Fig. 1 SEM photographs and XRD patterns of seed crystals of different sizes



(a) Sample Z_1 (b) Sample Z_1 (c) Sample Z_2

(d) Sample Z_2 (e) Sample Z_3 (f) Sample Z_3

图 2 不同晶种诱导形成的 ZSM-5 沸石 SEM 照片

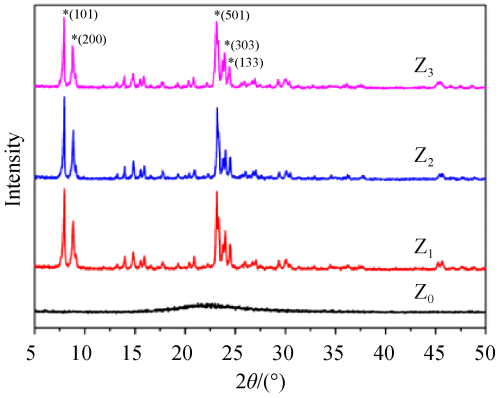
Fig. 2 SEM photographs of ZSM-5 zeolite induced by different seeds

据图 2b、图 2d 和图 2f 样品的放大 SEM 照片估算，使用晶种 S_1(110 nm)、晶种 S_2(250 nm)和晶种 S_3(350 nm)诱导得到的相应 ZSM-5 沸石晶粒尺寸(a×b×c)分别为晶粒 Z_1：500 nm ×170 nm× 850 nm，晶粒 Z_2：680 nm×260 nm×1 000 nm，晶粒 Z_3：700 nm×310 nm× 1 100 nm，其中样品 Z_2 和样品 Z_3 晶粒大小差异很小。原因可能是晶种 S_1 与另外 2 种晶种相比，晶种 S_1 粒子更小、接近纳米级，在相同晶种加入量条件下，小晶粒 S_1 晶种的粒子数量更多而有利于诱导形成晶粒较小的 ZSM-5 沸石。而 S_2 和 S_3 晶种大小不同，但形貌类似、更趋向于纳米聚集体结构特征，因此，诱导形成的 ZSM-5 沸石晶粒大小和形貌非常接近。

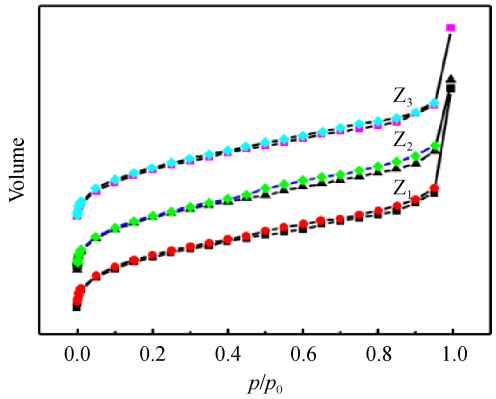
从图 3a 可知，无晶种添加合成的样品 Z_0 没有观察到任何 ZSM-5 特征衍射峰，表明该体系无晶种诱导不能形成 ZSM-5 沸石。3 种晶种诱导的 3 个样品均具有典型的 MFI 结构特征衍射峰(7.96°、8.8°和 22.5°～25°)，无任何杂晶峰，而且晶种粒子更小的晶种 S_1 诱导形成的沸石具有更高的结晶度。

表 1 为 3 种不同样品的形貌特征收率，3 个样品的产品收率均超过 90%，达到和超过传统有机模板合成效果，表现出良好的诱导功能。

图 3b 和表 2 为 3 种不同样品的氮气吸附–脱附曲线和孔结构性质。由图 3b 可以看出，样品均显示典型 I 型曲线，属于微孔结构；3 种样品总比表面积在 405～423 $m^2 \cdot g^{-1}$ 之间，总孔体积在 0.19～0.20 $cm^3 \cdot g^{-1}$ 之间，样品在孔结构方面差别很小。所以，在无有机模板 ZSM-5 沸石合成中，晶种诱导是关键，可在较大晶种粒度范围内诱导形成均匀单分散规整晶粒的高结晶度 ZSM-5 沸石，达到了有机模板体系的 ZSM-5 沸石合成效果。



(a) XRD patterns



(b) N_2 adsorption–desorption isotherms

图 3　样品 Z_1、样品 Z_2、样品 Z_3 和无晶种条件下合成的样品 Z_0 的 XRD 谱和 N_2 吸附–脱附等温线

Fig. 3　XRD patterns and N_2 adsorption–desorption isotherms of samples Z_1, Z_2, Z_3 and sample Z_0 synthesized without seeds

表 1　不同晶种诱导合成的 ZSM-5 沸石特征

Table 1　Features of ZSM-5 zeolite synthesized by different seeds

Sample No.	Seed size/nm	Crystal size (a×b×c)/nm	n(Si)/n(Al) ratio	Product yield/%	Relative crystallinity/%
Z_1	110	500×170×850	24.5	91.4	100
Z_2	250	680×260×1 000	24.7	94.7	95
Z_3	350	700×310×1 100	23.7	90.3	83

n is mol.

表 2　不同晶种诱导合成 ZSM-5 沸石孔结构性质

Table 2　Pore structural properties of ZSM-5 zeolite synthesized by different seeds

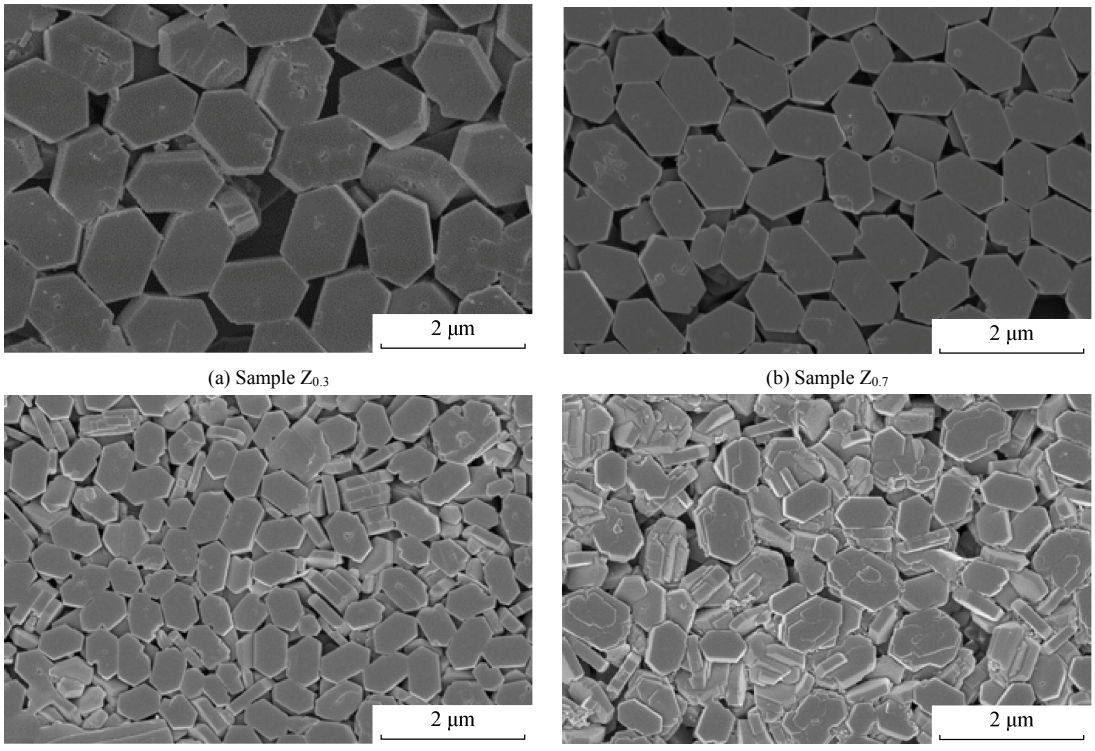
Sample No.	S_{BET}/($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_{micro}/($cm^3 \cdot g^{-1}$)	V_{meso}/($cm^3 \cdot g^{-1}$)	V_{total}/(($cm^3 \cdot g^{-1}$)
Z_1	422.60	0.16	0.04	0.20
Z_2	405.90	0.14	0.06	0.20
Z_3	417.70	0.16	0.03	0.19

S_{BET} is surface area; V_{micro} is micropore volume; V_{meso} is mesoporous volume; V_{total} is total pore volume.

2.3 不同晶种添加量合成沸石样品的晶貌

图 4 分别为加入晶种量为 0.3%、0.7%、1.1%和 1.5%的同条件下诱导合成的 ZSM-5 沸石样品 $Z_{0.3}$、样品 $Z_{0.7}$、样品 $Z_{1.1}$ 和样品 $Z_{1.5}$ 的 SEM 照片。由图 4 可见，不同晶种用量诱导合成的 ZSM-5 沸石晶形均为规则完整的单分散‘六边形’板状形貌，没有无定形等杂质。当晶种添加量增加至 1.5%时，沸石晶粒呈现一定的孪晶现象，且随着晶种量的增加，诱导得到的 ZSM-5 沸石晶粒反而减小：当晶种加入量从 0.3%增加到 1.5%时，形成的沸石产物晶粒大小从 1.8 μm 减小到约 750 nm。因此，调节合成体系诱导晶种的加入量，可制备不同晶粒大小的 ZSM-5 沸石。当晶种添加量偏高时(大于 1.1%)，合成的沸石粒子出现粘连现象，产生孪晶。因此，晶种添加量为 0.7%左右最佳。

图 5 为 4 种沸石样品的 XRD 谱，表 3 为样品的相对结晶度(以样品 $Z_{0.7}$ 为标准样品)形貌和合成所得沸石产品的收率。由图 5 和表 3 可见，4 种样品都是纯相的 ZSM-5 沸石，其中，样品 $Z_{0.7}$ 的结晶度和产品收率最高，表明 0.7%晶种添加量诱导合成的效果最好，这与上述 SEM 结果一致。减少晶种添加量，不足以提供大量的晶核生长，使得样品的产率和结晶度偏低；而增加晶种添加量也导致合成沸石的分散性和结晶度降低。因此，考虑到沸石晶粒的分散性和样品结晶度，选择晶种添加量为 0.7%最为合适。采用低晶种加入量和低水量的无有机模板合成体系，获得了高产率的单分散规整 ZSM-5 沸石晶粒，具有良好的应用开发优势。



(a) Sample $Z_{0.3}$ (b) Sample $Z_{0.7}$

(c) Sample $Z_{1.1}$ (d) Sample $Z_{1.5}$

图 4 不同晶种量诱导形成的 ZSM-5 沸石的 SEM 照片

Fig. 4 SEM photographs of ZSM-5 zeolite induced by different seeds amount

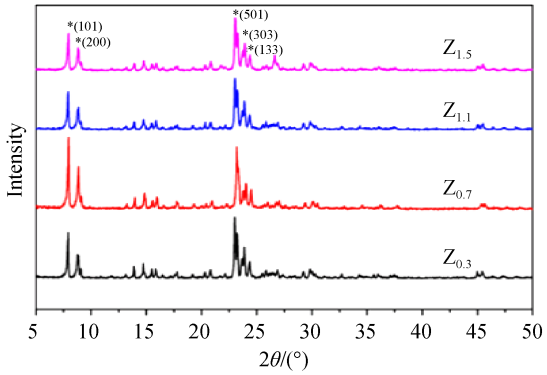


图 5 不同晶种添加量诱导 ZSM-5 沸石 XRD 谱

Fig. 5 XRD patterns of ZSM-5 zeolite of different seeds amount

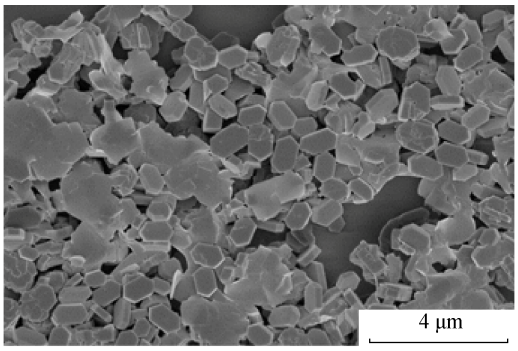
2.4 晶种诱导无有机模板 ZSM-5 放大合成结果

图 6 为放大合成沸石样品 Z_2-L 的 XRD 谱和 SEM 照片。由图 6 可见，放大合成的沸石是纯相 MFI 结构沸石；晶粒形貌也大部分呈均匀单分散‘六边形’板状形貌，只存在少量连生晶体，整体产品收率也超过 90%。

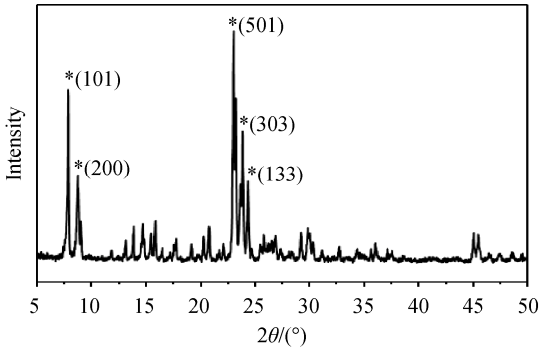
表 3　不同晶种加入量诱导合成的 ZSM-5 沸石特征

Table 3　Features of ZSM-5 zeolite synthesized by different amounts of seeds

Sample No.	Addition of seed/%	Crystal size(a×b×c)/nm	Product yield/%	Relative crystallinity/%
$Z_{0.3}$	0.3	1 200×750×1 800	83.2	92
$Z_{0.7}$	0.7	680×260×1 000	94.7	100
$Z_{1.1}$	1.1	400×240×800	90.3	86
$Z_{1.5}$	1.5	410×300×750	86.0	81



(a) SEM photograph

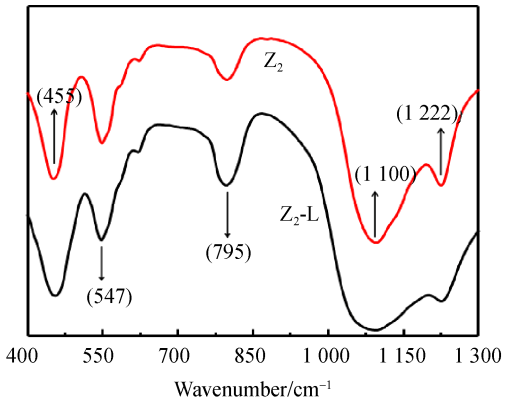


(b) XRD pattern

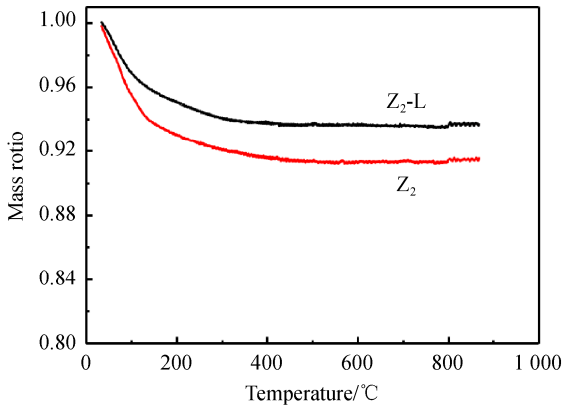
图 6　晶种诱导放大合成 ZSM-5 沸石的 SEM 照片和 XRD 谱

Fig. 6　SEM image and XRD pattern of the ZSM-5 zeolite synthesized by seeds induced technique in enlarged conditions

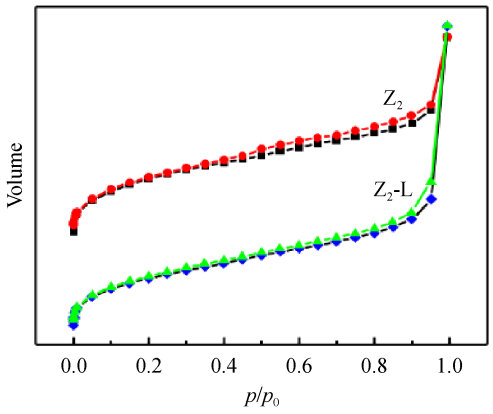
图 7 为放大合成样 Z_2-L 的 FT-IR 光谱、TG 曲线和氮气吸附–脱附等温线与小釜合成样品 Z_2 对比。由图 7a 可见，放大合成样品具有与小釜合成样品相同的 ZSM-5 沸石红外骨架特征峰，说明大釜样品与小釜产品一样都是典型的 MFI 沸石结构晶体。由图 7b 可见，2 种样品随温度变化趋势一致，200 ℃以内都出现了样品的脱水峰，温度一直增加到 800 ℃样品也没有脱附峰出现，表明合成的 ZSM-5 沸石骨架没有塌陷，具有良好的热稳定性。由图 7c 可见，放大合成的样品与 Z_2 样品具有类似的孔结构性质，经计算样品 Z_2-L 的比表面积为 341.7 $m^2 \cdot g^{-1}$，略低于小釜样品 Z_2 的比表面积 405.9 $m^2 \cdot g^{-1}$，而总孔体积大小均为 0.20 $cm^3 \cdot g^{-1}$，放大合成产品基本达到了小釜样品的结果。



(a) FT-IR absorption spectroscopy



(b) TG curves



(c) N_2 adsorption–desorption isotherms

图 7　沸石样品 Z_2 和沸石样品 Z_2-L 的 FT-IR 光谱、TG 曲线和 N_2 吸附–脱附等温线

Fig. 7　FT-IR absorption spectroscopy, TG curves and N_2 adsorption–desorption isotherms of samples Z_2 and Z_2-L

3 结论

运用晶种诱导生长的合成策略，在无有机模板剂和低水硅比的高浓凝胶合成体系中，获得了形貌规整均匀的单分散‘六边形’板状 ZSM-5 沸石晶粒，产品具有高结晶度和高产率(大于 90%)。晶种大小和用量影响诱导合成的 ZSM-5 沸石产物的形貌、大小及分散性：纳米级小晶种和合适的晶种添加量(0.7%)有利于诱导合成单分散和较小晶粒的沸石产品，晶种粒径越小诱导产物结晶度越高；粒径为 110、250 nm 和 350 nm 的晶种诱导分别可获得晶粒尺寸(a×b×c)为 500 nm×170 nm×850 nm、680 nm×260 nm×1 000 nm 和 700 nm×310 nm×1100 nm 的 ZSM-5 沸石，且 3 种诱导产物的比表面积和孔结构无明显差别；调节晶种用量可诱导制备不同晶粒大小的 ZSM-5 沸石(从约 2 μm 到 700 nm)，晶种用量为 0.7%下的诱导产物具有较高的相对结晶度。对小釜沸石样品进行 20 倍的放大合成，获得的大釜沸石样品形貌均匀规整、无杂晶，且在具有很好的热稳定性，达到了小试合成的效果。

参考文献:

[1] 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.

[2] CORMA A. State of the art and future challenges of zeolites as catalysts [J]. J Catal, 2003, 216(1–2): 298–312.

[3] 刘一鸣, 刘华彦, 陈银飞, 等. 原位水热合成法制备ZSM-5/堇青石整体式催化剂[J]. 硅酸盐学报, 2015, 43(7): 926–933.
LIU Yiming, LIU Huayan, CHEN Yinfei, et al. J Chin Ceram Soc, 2015, 43(7): 926–933

[4] ZHANG Yunjuan, Che Shunai, et al. One-pot synthesis and formation mechanism of hollow ZSM-5[J]. Chem Eur J. 2019, 25(24): 6196–6202.

[5] 张强. 单晶纳米/多级孔ZSM-5和Beta分子筛合成及催化性能研究[D]. 长春: 吉林大学, 2019.
ZHANG Qiang, YU Jihong. Syntheses of single-crystalline nanosized/hierarchical ZSM-5 and Beta zeolites with excellent catalytic performance (in Chinese, dissertation). Changchun: Jilin University, 2019.

[6] SHEN Xuefeng, HAN Lu, CHE Shunai, et al. Mesoporous MFI zeolite with a 2D square structure directed by surfactants with an azobenzene tail group[J]. Chem Eur J., 2018, 24(34): 8615–8623.

[7] LIU Yu, JIANG Nanzhe. Rapid green synthesis of ZSM-5 zeolite from leached illite clay[J]. Micropor Mesopor Mater, 2019, 280: 324–330.

[8] 黄先亮, 张荣荣, 王正宝, 等. 无模板剂条件下ZSM-5与丝光沸石之间的可控转晶[J]. 催化学报, 2012, 33(8): 1290–1298.
HUANG Xianliang, ZHANG Rongrong, WANG Zhengbao, et al. Chin J Catal (in Chinese), 2012, 33(8): 1290–1298.

[9] 刘汇东, 王宝冬, 孙琦, 等. 超低硅铝比多级孔ZSM-5分子筛的无模板剂合成[J]. 合成化学, 2017, 25(6): 503–509,519.
LIU Huidong, WANG Baodong, SUN Qi, et al. Synth Chem (in Chinese), 2017, 25(6): 503–509,519.

[10] 张海燕. 无有机模板晶种导向合成沸石分子筛[D]. 长春:吉林大学, 2013.
ZHANG Haiyan. Organotemplate-free and seed-directed synthesis of zeolite (in Chinese, dissertation). Changchun: Jilin University, 2013.

[11] 郝亚堃. ZSM-5分子筛的无模板合成及表征[D].太原: 太原理工大学, 2019.
HAO Yakun. Template-free synthesis and characterization of ZSM-5 molecular sieves (in Chinese, dissertation). Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2019.

[12] 魏洪朋. 无模板剂体系晶种诱导法合成单分散ZSM-5分子筛的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2016.
WEI Hongpeng. Synthesis of monodisperse ZSM-5 zeolite by seed-directed method in the absence of organic template. (in Chinese, dissertation). Dalian: Dalian University of Technology, 2016.

[13] 王倩. ZSM-5沸石的调控合成与表征[D]. 大连: 大连理工大学, 2018.
WANG Qian. Synthesis and characterization of ZSM-5 zeolite (in Chinese, dissertation). Dalian: Dalian University of Technology, 2018.