

二维MFI分子筛的合成方法及优化合成条件的研究进展

李 毅

浙江师范大学含氟新材料研究所, 浙江 金华

收稿日期: 2024年1月22日; 录用日期: 2024年2月23日; 发布日期: 2024年2月29日

摘 要

与三维块状MFI沸石相比, 二维MFI沸石具有更大的表面积、更短的扩散距离和更灵活的结构, 不同取向的MFI沸石分子筛膜具有不同的分离效果, 在催化方面具有更大的优势。在二维MFI沸石的合成中, 具有亲水和疏水基团的双功能模板起着重要作用。不同基团和不同链长的模板剂对合成的二维沸石的形貌和催化性能有重要影响。本文基于近年来二维MFI沸石的研究现状, 介绍了层状MFI沸石的合成方法以及如何降低合成模板剂的成本和优化纳米片合成时间进行了讨论, 并展望了未来的发展机遇和挑战。

关键词

MFI型沸石, 二维, 合成, 成本

Research Progress on Synthesis Methods and Optimization of Synthesis Conditions of Two-Dimensional MFI Molecular Sieves

Yi Li

Institute of Advanced Fluorine-Containing New Materials, Zhejiang Normal University, Jinhua Zhejiang

Received: Jan. 22nd, 2024; accepted: Feb. 23rd, 2024; published: Feb. 29th, 2024

Abstract

Compared with three-dimensional bulk MFI zeolite, two-dimensional MFI zeolite has larger surface area, shorter diffusion distance and more flexible structure. Different orientations of MFI zeolite molecular sieve membranes have different separation effects and have greater advantages in

catalysis. In the synthesis of two-dimensional MFI zeolite, bifunctional templates with hydrophilic and hydrophobic groups play an important role. Template agents with different groups and different chain lengths have important effects on the morphology and catalytic performance of the synthesized two-dimensional zeolite. Based on the research status of two-dimensional MFI zeolite in recent years, this paper introduces the synthesis method of layered MFI zeolite, discusses how to reduce the cost of template synthesis and optimize the synthesis time of nanosheets, and looks forward to the future development opportunities and challenges.

Keywords

MFI Zeolites, Two-Dimensional, Synthesis, Cost

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

沸石是多孔硅铝酸盐晶体, 其已成功地用作催化剂、吸附剂和离子交换剂[1]。沸石是多相催化中最重要的酸性催化剂之一, 这是由于其阳离子交换性质、宽范围的 Si/Al 比和强的热/水热/机械稳定性[2] [3]。沸石(最初用作强酸碱催化剂)和沸石材料, 通过向骨架中添加钛、硼、铁、钒、锡、锆和其他物质, 为其他催化领域打开了大门[4]。MFI 分子筛具有良好的离子交换性能、水热稳定性和择形性, 在催化化学中有着广泛的应用(5.1 × 5.5 nm)和 b 方向的直通孔 ZSM-5、硅酸盐-1 (S-1)和钛硅酸盐-1 (TS-1)沸石都具有典型的 MFI 拓扑学。ZSM-5 是典型的 MFI 分子筛, 由 Mobil 实验室在 20 世纪 70 年代合成[5], 目前主要用于炼油工业、生物能源应用和环境保护。S-1 是一种无铝结晶硅酸盐, 其酸性比 ZSM-5 弱, 其可通过改变晶化条件或合成后处理进行调节[6]。TS-1 是通过在分子筛骨架中引入过渡金属钛而形成的, 具有典型的 MFI 拓扑结构, 广泛用于选择性氧化反应。

沸石通常以相对大的晶型合成, 这可能导致催化反应中的传质受限[7], 传统的 MFI 分子筛具有约 0.55 nm 的固有微孔结构, 限制了反应物和产物的扩散速率, 特别是在与大的反应物反应时, 反应物难以与分子筛内表面分布的活性位接触, 降低了催化效率[8] [9], 为解决这一问题, 其合成策略通常是通过增大分子筛的微孔尺寸或减小分子筛的晶体尺寸来增加分子筛活性中心的可及性[10], 与传统沸石相比, 纳米沸石具有更丰富的表面积使反应物与更多的活性中心接触, 提高了催化剂的催化活性和抗结焦能力[11], 但较小尺寸的沸石难以分离形成, 并且当用于固定床反应器时压降更高[12]。在多孔沸石中或多孔沸石之间的宽孔径分布提高了催化剂的传质速率和催化性能同时保持微孔的形状选择性[13] [14]。通常, 可以通过合成沸石的后处理引入中孔或大孔(蒸汽、碱或酸处理)或在沸石的结晶过程中引入模板剂(包括软模板法和硬模板法) [12] [15]。然而, 后处理策略不能控制中孔的形成和结晶度的损失。软模板法与后处理方法具有良好的相容性。二维层状 MFI 分子筛催化剂是多孔 MFI 分子筛的最好例子, 因为层状 MFI 分子筛具有超薄的分子筛骨架[16]、高表面积、可接近的活性位点和可调节的中孔尺寸[17]。与块状三维沸石相比, 由于扩散路径、活性位点的可及性和反应物的分布的改变, 层状沸石表现出不同的催化性能。

近年来, 层状 MFI 分子筛的研究取得了重要进展, 并报道了不同堆积形貌的二维层状 MFI 分子筛的制备方法。本文以层状 MFI 分子筛的合成成为主要研究方向, 对近年来不同堆积形貌的二维层状分子筛的研究进展和应用进行了系统的总结和评价, 最后提出了层状分子筛未来发展面临的挑战。

2. 层状 MFI 沸石的合成

层状分子筛的合成通常需要使用特殊设计的表面活性剂，表面活性剂由两个具有不同化学性质的链段组成：亲水性的头部和疏水性的尾部。表面活性剂通过限制晶体生长机制，在指导多层 MFI 结构分子筛纳米片的合成中发挥了关键作用。

水热结晶法

在改善 MFI 沸石扩散限制的过程中，多层 MFI 沸石纳米片的合成是一种有效的合成策略，它不仅能扩大 MFI 沸石的扩散范围，还能提高 MFI 沸石的性能不仅能增加表面积和外部/内部活性位点，还能提高大分子的可及性。在二维沸石的合成过程中，表面活性剂的特性是形成层状结构的关键，而长链烷基双季铵盐是最常用的模板。Choi 等人[18]使用 $C_{22}H_{45}-N^+Br-(CH_3)_2-C_6H_{12}-N^+Br-(CH_3)_2-C_6H_{13}$ 作为有机表面活性剂，取代了常用的四丙基铵(TPA⁺)，首次合成了大面积的层状 MFI 沸石纳米片(结晶过程如图 1 所示)，b 轴方向的纳米片只有单细胞厚度(约 2 nm)。使用表面活性剂作为结构引导剂制备的 MFI 纳米片在煅烧过程中不会凝结成三维沸石，片层的随机堆叠形成了大量的介孔结构。

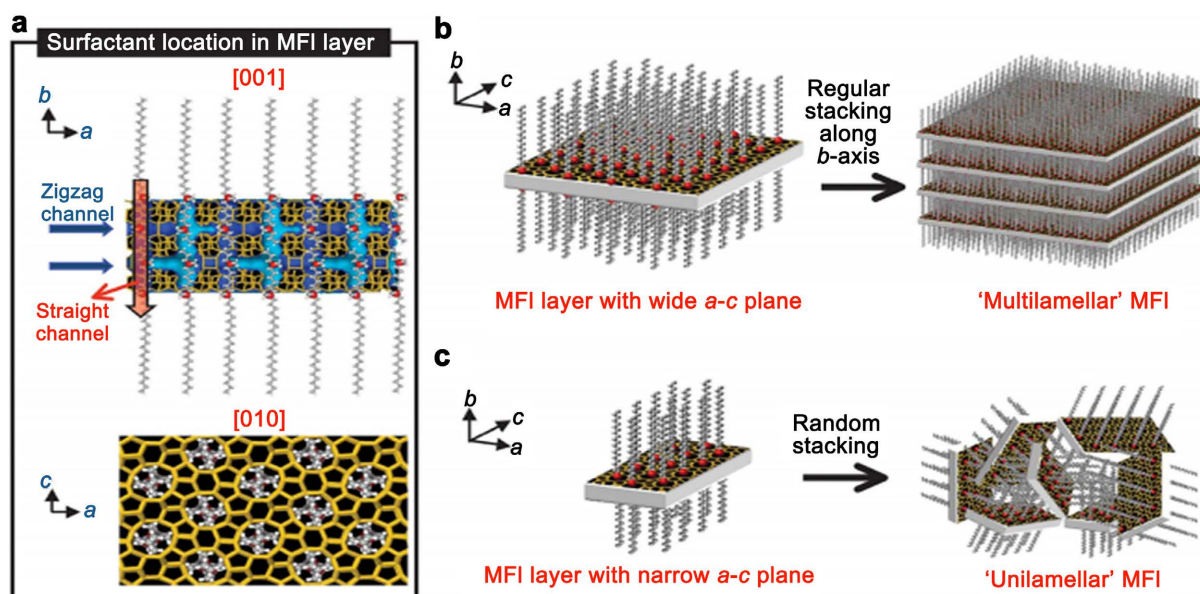


Figure 1. Crystallization process of zeolites with nanosheet MFI structure synthesized by long-chain alkyl double quaternary ammonium salt template [18]

图 1. 长链烷基双季铵盐模板合成纳米片状 MFI 结构沸石的晶化过程[18]

与长链烷基季铵盐模板的作用机理不同，Xu 等[19]合成的联苯季铵盐模板通过苯基间的 PI-PI 堆积抑制沸石骨架沿 b 轴生长，形成层状 MFI 沸石纳米片。相邻的芳香基团也能产生较强的 PI-PI 堆叠效应，有利于稳定胶束结构，降低结合能，改善模板剂与骨架之间的几何匹配[20]。用长链烷基双季铵盐模板合成的样品介孔性能通常较差。在用联苯单季铵盐模板合成纳米片状沸石时，例如 $C_6H_5-C_6H_4-O-(CH_2)_n-N^+(CH_3)_2-C_6H_{13}$ 和 $C_6H_4-C_4H_3-O-(CH_2)_n-N^+(CH_3)_2-C_6H_{13}$ 通过改变苯环和季铵盐之间的链长，可以控制沸石的阶次，进而控制沸石的介孔性质[19] [20]。苯环与季铵盐之间的链越长(n 值越大)，沸石的阶次就越高[21]。当表面活性剂中的烷基介于 C_6 和 C_{10} 之间时(n = 6、8 和 10)，可得到具有层状介孔结构的沸石，其形态为花瓣状。当 $n < 6$ 时，合成的沸石具有传统的块状形态。模板过多或过少都会导致形成混合形态的 MFI 产品[22]。

在对表面活性剂模板合成的深入研究中发现, 碳链较短的模板(如 $C_{12}H_{25}-N+Br-(CH_3)_2-C_6H_{12}-N+Br-(CH_3)_2-C_6H_{13}$, 表示为 C_{12-6-6})也可以引导层状 MFI 沸石。Na 等人[23]合成了一种多层以 C_{22-6-6} 氢氧化物为模板, 厚度为 2 纳米的 S-1 纳米片。研究发现, 沸石纳米片的层间距离可通过改变模板剂的碳链长度来控制。疏水链的链长越短, 层间距离越小。此外, 还提出了沸石纳米片的组装过程(如图 2 所示)。通过位于沸石纳米片外部的表面活性剂尾链之间的疏水作用, 沸石纳米片进一步组装成有序的多层 MFI 沸石结构, 如图 2(c)。初始凝胶(10 分钟)为无定形硅酸盐骨架, 呈有序度较差的六边形介观结构。水热反应持续 8 天后, 六方相消失, 出现了高度有序而无定形层状相。反应 9 天后, 无定形层状结构消失, 形成了大间距的结晶有序多层纳米片状结构。在此基础上, 以双季铵盐表面活性剂 $C_{22-6-6}Br_2$ 为结构剂, 在水热合成条件下, 进一步分析了沸石结构的形成过程[21]。纳米片最初是以无序的形式生成的。经过长时间的水热老化后, 发生了溶解-再结晶过程, 形成了有序的多层介孔结构。同时, 不同的合成条件会对沸石的性能产生较大的影响。与在富含钠离子条件下合成的纳米片相比, 在无钠条件下, 纳米片的单个尺寸略窄, 合成过程中表面活性剂用量大, 煅烧去除模板剂后层间介孔数量增加。使用碳链较短的模板需要较长的结晶时间、以 $C_{16}H_{33}-N+(OH)-(CH_3)_2-C_6H_{12}-N+(OH)-(CH_3)_2-C_6H_{13}$ 为沸石结构引导剂, 在沸石中加入 $C_{22}H_{45}-N+(OH)-(CH_3)_2-C_6H_{12}-N+(OH)-(CH_3)_2-C_6H_{13}$ 由于 C_{16} 烷基侧链的疏水性较弱, 可抑制沸石从单层状结构向多层介孔结构的转变。

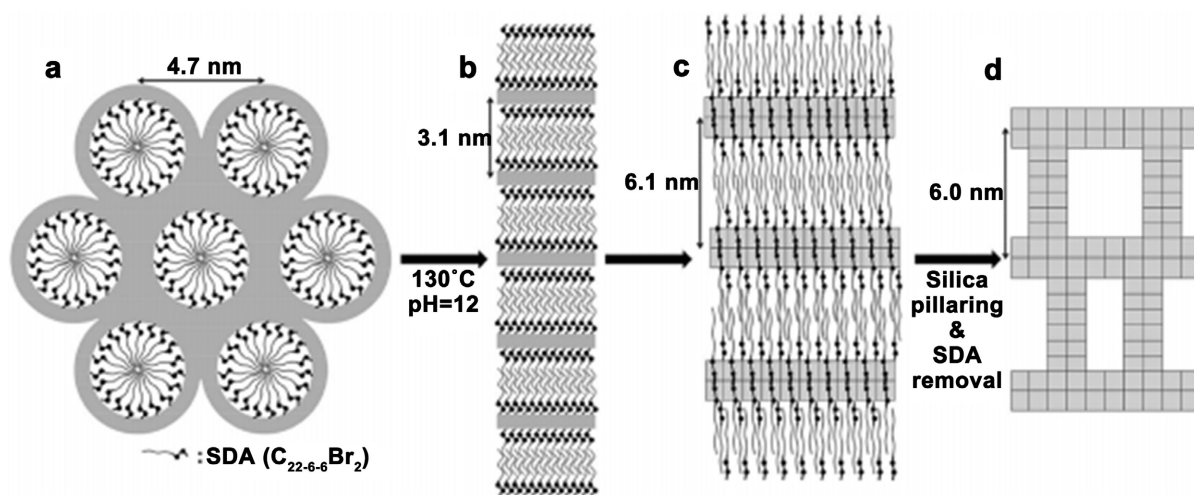


Figure 2. Phase transition in hydrothermal synthesis of MFI zeolite nanosheets using $C_{22-6-6}Br_2$ as template. (a) Amorphous disordered hexagonal; (b) Amorphous lamellar; (c) Crystalline multilamellar MFI; (d) Pillared multilamellar MFI [23]

图 2. 以 $C_{22-6-6}Br_2$ 为模板水热合成 MFI 沸石纳米片的相变; (a) 无定形的无序六角形; (b) 无定形层状 MFI; (c) 晶体多层 MFI; (d) 柱形多层 MFI [23]

通过合成六方有序的 MFI/介孔混合物[12], 可以有效防止层间凝结。Kim 等人[24]以 $C_{22-6-6}Br_2$ 为模板, 通过在块状(三维)沸石材料表面的外延(晶格匹配)生长, 首次制备出了二维层状沸石。通过选择适当的块状 MFI 沸石和外延生长条件, 可以控制块状和分层成分的大小。在这种块状 MFI-层状 MFI (BMLM) 混合材料中, 传统 MFI 沸石提供了形状/尺寸选择性微孔和缩合酸位点, 并在煅烧过程中起到了防止层间缩合和层状 MFI 沸石分层的支撑作用。分层成分提供了微孔/网孔网络结构, 并控制了表面酸性位点。减少合成过程中的用水量可提高合成沸石的表面粗糙度, 进而提高沸石与聚合物(如聚酰亚胺)的粘附性。通过将过渡金属与二氧化硅框架结合, 得到的沸石可以显示出过渡金属的特定催化活性[25]。过渡金属钛被引入到沸石框架中, 形成了钛硅酸盐沸石 TS-1, 它与 ZSM-5 沸石具有相同的三维孔结构。TS-1 是一种

高选择性的环境友好型催化剂，它利用 H₂O₂ 作为氧化剂。传统 TS-1 的孔径小于 2 纳米，因此是一种典型的微孔沸石。与大分子有机物的反应存在扩散限制，较大的反应物很难接触到微孔中的活性位点。Na 等人[26]没有使用 TS-1 合成中常用的结构引导剂四丙基氢氧化铵(TPAOH)，而是使用氢氧化形式的双季铵表面活性剂[C₁₆₋₆₋₆(OH)₂]作为结构引导剂，硅酸四乙酯(TEOS)作为硅源，钛酸四丁酯(TBOT)作为钛源，混合物在 413K 下结晶 10 天。得到了单细胞厚度(约 2 nm)的 TS-1 纳米片，堆叠层的介孔直径为 6.3 nm，提高了反应物的扩散效率。使用叔丁醇过氧化氢(TBHP)代替过氧化物作为氧化剂，最大程度地减少了硅醇基团引起的副反应。用 NH₄F 的氟离子对沸石进行后处理，可减少表面硅醇基团，改善表面疏水性，从而提高催化性能。与无序片状沸石不同，Wang 等人[27]通过延长模板剂的链长，用 C₂₂₋₆₋₆(OH)₂ 代替 C₁₆₋₆₋₆(OH)₂，得到了多层 S-1 纳米片，煅烧后的中孔中仍含有大量的钛活性位点。

Ding 等人[28]开发了一种简单的一步法合成高 b 轴取向的沸石纳米片的方法。在 C₂₂₋₆₋₆Br₂ 和石墨烯溶液的帮助下，通过水热结晶工艺获得了高纵横比的多层氧化石墨烯(GO)纳米片。通过在多层 MFI 沸石的结晶体系中加入适量的 GO 纳米片，合成了高纵横比的 b 向 MFI 沸石纳米片。

3. 降低模板合成成本

在合成沸石纳米片时，通常需要使用价格昂贵的双季铵表面活性剂，因此使用价格低廉的表面活性剂非常有吸引力[29] [30] [31] [32]。为了降低 C₂₂₋₆₋₆Br₂ 表面活性剂的合成成本，Shan 等人[33]计算了 MFI 结构中三个方向(001、010 和 101)的能量，认为(010)表面是三个表面中能量最有利的方向。由于 Si/O 原子在(010)面上具有特殊的取向和配位，表面(010)有利于有机添加剂的吸附。尿素可以自发地分散在沸石表面，抑制 MFI 晶体沿 b 轴生长。因此，在初始钛硅酸盐凝胶中使用尿素作为有机添加剂，通过单锅法合成了具有可控 b 轴取向长度的片状 TS-1 晶体。在 TS-1 生长过程中，在初始凝胶中加入含氟表面活性剂 FC-4[C₃F₇O(CFCF₃CF₂O)₂CFCF₃CONH(CH₂)₃N+(C₂H₅)₂CH₃ I]作为连接剂，可形成长度为 5 μm 的链状 TS-1 晶体。Liu 等人[34]以尿素和淀粉为添加剂，在硅铝酸盐凝胶中合成了 b 轴长度可控的片状和链状 ZSM-5 沸石晶体。Zhang 等人[35]在中性氟介质中加入氟化氨，用氟离子取代羟基阴离子作为矿化剂，并以四丙基溴化铵(TPABr)为单一模板，合成了 b 轴尺寸小于 450 nm 的 ZSM-5 沸石。Feng 等人[36]他们以葡萄糖为添加剂，通过相对简单的水热结晶法制备了一种 b 轴取向厚度为 220 nm 的 ZSM-5 沸石，并以磷为改性剂进一步延长了催化剂的寿命。虽然使用添加剂可以减轻模板剂的成本压力，但晶体在其他方向的生长也会受到抑制，导致晶体颗粒变小，分离问题复杂。Meng 等人[37]提出了一种新型的双模板法，以廉价的表面活性剂 C₁₆H₃₃-[N+-甲基哌啶](C₁₆MP)为介孔剂，二乙胺(DEA)为介孔剂，合成 ZSM-5 纳米片状沸石。其催化性能与使用昂贵的双季铵盐模板合成的沸石纳米片催化剂相当。表 1 是目前制备沸石膜所需模板剂的成本的优化。

Table 1. The cost of template agent needed for synthetic zeolite membrane

表 1. 合成的沸石膜所需的模板剂的成本

沸石膜类型	模板剂	模板剂成本/¥	参考文献
TS-1	FC-4	580	[33]
ZSM-5	尿素和淀粉	320	[34]
ZSM-5	TPABr	275	[35]
ZSM-5	葡萄糖	90	[36]
ZSM-5	C16MP 和 DEA	60	[37]

4. 优化纳米片合成时间

此外, 沸石纳米片还面临合成时间长的问题。一般来说, 铝含量高的 MFI 纳米片需要一周以上的结晶时间, 在此期间, 含有季铵基团的模板剂可能会因霍夫曼消解作用而降解, 从而形成块状沸石[38]。Jo 等人[39]通过在以表面活性剂 C_{18-6-6} 为结构引导剂的合成凝胶中加入少量沸石晶体种子, 缩短了水热合成时间。与传统的 Si/Al 比率小于 20 相比, 即使在 150°C 下 $\text{Si}/\text{Al} = 15$ 的条件下, 合成时间也不到 6 天。MFI 产物是一种具有均匀介孔结构和良好水热稳定性的纳米海绵。Chen 等人[40]采用传统的表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)作为介孔剂, 用 ZSM-5 种子代替有机季铵盐模板 TPAOH 引导 ZSM-5 晶核的形成, 通过简单、低成本的方法制备了具有大比表面积、介孔体积和窄晶间介孔的片状 ZSM-5 沸石纳米片。Bian 等人[41]通过水热法合成了厚度为 100 nm 的 ZSM-5 纳米片状单晶, 以 60 nm 的 silicate-1 晶种, TPABr 为模板, 在 170°C 条件下合成 72 小时, 并加入大量乙胺作为矿化剂以抑制晶体沿 b 轴方向生长。MFI 纳米沸石片的合成时间大大缩短。之后, 用不同的碱源处理合成的沸石纳米片, 通过纯 NaOH/TPAOH 或 NaOH 和 TPAOH 混合溶液的碱处理, 得到了具有多孔结构的 ZSM-5 纳米片。晶体物种在沸石合成中得到了广泛应用, 因为它们不仅可以加速结晶过程, 还可以作为一种绿色方法, 在不使用有机模板的情况下合成沸石, 同时降低试剂成本和对环境的影响。此外, 使用氧阴离子作为结晶促进剂可显著加速沸石合成的结晶过程[42], 其中高氯酸盐阴离子是对 MFI 结构最有效的促进剂。通过微波介质加热可以大大缩短合成时间。Naranov 等人[43]以表面活性剂 $C_{22-6-6}\text{Br}_2$ 为结构引导剂, 沸石晶体种子和少量高氯酸为促进剂, 短时间微波辐照 6 小时, 合成了具有介孔结构的 MFI 纳米沸石片。

多层沸石纳米片具有扩散路径短、介孔性能好、反应物分布理想等独特优势, 提高了其在催化大分子反应中的催化活性。然而, 在煅烧去除模板的过程中, 模板的层间支撑作用丧失, 多层沸石纳米片通常会发生层间塌陷, 从而影响沸石的稳定性和介孔性能。表 2 是对近年来报道的一些 MFI 纳米片合成时间优化的总结。

Table 2. The cost of template agent needed for synthetic zeolite membrane

表 2. 合成的沸石膜所需的模板剂的成本

纳米片编号	合成温度/ $^{\circ}\text{C}$	模板剂	合成时间/Day	参考文献
M ₁	150	季铵盐	8	[38]
M ₂	170	C_{18-6-6}	6	[39]
M ₃	150	CTAB	4	[40]
M ₄	120	TPAOH	3	[41]
M ₅	160	TPABr	1	[42]
M ₆	120	TPAOH/NaOH	0.25	[43]

5. 挑战及展望

片状沸石的合成使沸石的结构更加多样化, 并可根据需要进行调整, 这在催化应用方面具有巨大潜力。纳米片状沸石具有极高的比表面积, 可在表面形成更多的活性位点。这提高了反应物与活性中心的接触机会, 使以前无法参与大规模沸石催化反应的大分子也能发生反应。反应物、中间产物和产物的转移效率大大提高。它降低了沸石结焦失活的概率, 大大延长了沸石的使用寿命。然而, 从长远来看, 二维 MFI 沸石仍有许多难题有待解决。目前, 大多数层状沸石的合成方法都需要模板剂的参与, 合成路线复杂, 分离纯化步骤多。毫无疑问, 层状沸石的合成时间会延长。用于合成模板的试剂大多价格昂贵,

原子效率低。层状沸石的合成成本很高。此外，还应考虑到模板合成过程中试剂对环境的影响。针对模板剂合成过程中的简单性、高效性和绿色性问题。有必要研究片状沸石的合成机理。寻找一种简单、廉价的模板。

参考文献

- [1] Čejka, J., Centi, G., Perez-Pariente, J. and Roth, W.J. (2012) Zeolite-Based Materials for Novel Catalytic Applications: Opportunities, Perspectives and Open Problems. *Catalysis Today*, **179**, 2-15. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.10.006>
- [2] Corma, A. (1995) Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions. *Chemical Reviews*, **95**, 559-614. <https://doi.org/10.1021/cr00035a006>
- [3] Tanabe, K. and Hölderich, W.F. (1999) Industrial Application of Solid Acid-Base Catalysts. *Applied Catalysis A: General*, **181**, 399-434. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00397-4](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00397-4)
- [4] Tatsumi, T. (2009) Metal-Substituted Zeolites as Heterogeneous Oxidation Catalysts. In: Mizuno, Ed., N., *Modern Heterogeneous Oxidation Catalysis: Design, Reactions and Characterization*, Wiley, New York, 125-155. <https://doi.org/10.1002/9783527627547.ch4>
- [5] Kokotailo, G.T., Lawton, S.L., Olson, D.H. and Meier, W.M. (1978) Structure of Synthetic Zeolite ZSM-5. *Nature*, **272**, 437-438. <https://doi.org/10.1038/272437a0>
- [6] Liu, G., Liu, J., He, N., *et al.* (2018) Silicalite-1 Zeolite Acidification by Zinc Modification and Its Catalytic Properties for Isobutane Conversion. *RSC Advances*, **8**, 18663-18671. <https://doi.org/10.1039/C8RA02467G>
- [7] Wu, L., Degirmenci, V., Magusin, P.C.M.M., *et al.* (2012) Dual Template Synthesis of a Highly Mesoporous SSZ-13 Zeolite with Improved Stability in the Methanol-to-Olefins Reaction. *Chemical Communications*, **48**, 9492-9494. <https://doi.org/10.1039/c2cc33994c>
- [8] Moliner, M. and Corma, A. (2014) Advances in the Synthesis of Titanosilicates: From the Medium Pore TS-1 Zeolite to Highly-Accessible Ordered Materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, **189**, 31-40. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.08.003>
- [9] Peng, P., Gao, X.H., Yan, Z.F., *et al.* (2020) Diffusion and Catalyst Efficiency in Hierarchical Zeolite Catalysts. *National Science Review*, **7**, 1726-1742. <https://doi.org/10.1093/nsr/nwaa184>
- [10] Vuong, G.T. and Do, T.O. (2007) A New Route for the Synthesis of Uniform Nanozeolites with Hydrophobic External Surface in Organic Solvent Medium. *Journal of the American Chemical Society*, **129**, 3810-3811. <https://doi.org/10.1021/ja069058p>
- [11] Serrano, D.P., Aguado, J., Morales, G., *et al.* (2009) Molecular and Meso- and Macroscopic Properties of Hierarchical Nanocrystalline ZSM-5 Zeolite Prepared by Seed Silanization. *Chemistry of Materials*, **21**, 641-654. <https://doi.org/10.1021/cm801951a>
- [12] Na, K., Jo, C., Kim, J., *et al.* (2011) Directing Zeolite Structures into Hierarchically Nanoporous Architectures. *Science*, **333**, 328-332. <https://doi.org/10.1126/science.1204452>
- [13] Li, K., Valla, J. and Garcia-Martinez, J. (2014) Realizing the Commercial Potential of Hierarchical Zeolites: New Opportunities in Catalytic Cracking. *ChemCatChem*, **6**, 46-66. <https://doi.org/10.1002/cctc.201300345>
- [14] Valtchev, V. and Tosheva, L. (2013) Porous Nanosized Particles: Preparation, Properties, and Applications. *Chemical Reviews*, **113**, 6734-6760. <https://doi.org/10.1021/cr300439k>
- [15] Wang, H. and Pinnavaia, T.J. (2006) MFI Zeolite with Small and Uniform Intracrystal Mesopores. *Angewandte Chemie*, **118**, 7765-7768. <https://doi.org/10.1002/ange.200602595>
- [16] Roth, W.J. and Čejka, J. (2011) Two-Dimensional Zeolites: Dream or Reality? *Catalysis Science & Technology*, **1**, 43-53. <https://doi.org/10.1039/c0cy00027b>
- [17] Roth, W.J., Nachtigall, P., Morris, R.E. and Čejka, J. (2014) Two-Dimensional Zeolites: Current Status and Perspectives. *Chemical Reviews*, **114**, 4807-4837. <https://doi.org/10.1021/cr400600f>
- [18] Choi, M., Na, K., Kim, J., *et al.* (2009) Stable Single-Unit-Cell Nanosheets of Zeolite MFI as Active and Long-Lived Catalysts. *Nature*, **461**, 246-249. <https://doi.org/10.1038/nature08288>
- [19] Xu, D.D., Jing, Z.F., Cao, F.L., Sun, H. and Che, S.N. (2014) Surfactants with Aromatic-Group Tail and Single Quaternary Ammonium Head for Directing Single-Crystalline Mesostructured Zeolite Nanosheets. *Chemistry of Materials*, **26**, 4612-4619. <https://doi.org/10.1021/cm502027j>
- [20] Xu, D., Ma, Y., *et al.* (2014) π - π Interaction of Aromatic Groups in Amphiphilic Molecules Directing for Single-Crystalline Mesostructured Zeolite Nanosheets. *Nature Communications*, **5**, Article No. 4262. <https://doi.org/10.1038/ncomms5262>

- [21] 刘晓玲, 姜健准, 张明森. 纳米薄片 MFI 结构分子筛合成的研究进展[J]. 石油化工, 2016, 45(1): 113-120. <https://doi.org/10.3969/J.Issn.1000-8144.2016.01.020>
- [22] Machoke, A.G., Knoke, I.Y., Lopez-Orozco, S., *et al.* (2014) Synthesis of Multilamellar MFI-Type Zeolites under Static Conditions: The Role of Gel Composition on Their Properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, **190**, 324-333. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.02.026>
- [23] Na, K., Choi, M., Park, W., *et al.* (2010) Pillared MFI Zeolite Nanosheets of a Single-Unit-Cell Thickness. *Journal of the American Chemical Society*, **132**, 4169-4177. <https://doi.org/10.1021/ja908382n>
- [24] Kim, W., Zhang, X., Lee, J. S., *et al.* (2012) Epitaxially Grown Layered MFI—Bulk MFI Hybrid Zeolitic Materials. *ACS Nano*, **6**, 9978-9988. <https://doi.org/10.1021/nn3036254>
- [25] Yamamoto, K., Garcia, S.E.B., Saito, F. and Muramatsu, A. (2006) Synthesis of Titanosilicate Zeolite from Bulk Titania via Mechanochemical Route. *Chemistry Letters*, **35**, 570-571. <https://doi.org/10.1246/cl.2006.570>
- [26] Na, K., Jo, C., Kim, J., *et al.* (2011) MFI Titanosilicate Nanosheets with Single-Unit-Cell Thickness as an Oxidation Catalyst Using Peroxides. *ACS Catalysis*, **1**, 901-907. <https://doi.org/10.1021/cs2002143>
- [27] Wang, J., Xu, L., Zhang, K., *et al.* (2012) Multilayer Structured MFI-Type Titanosilicate: Synthesis and Catalytic Properties in Selective Epoxidation of Bulky Molecules. *Journal of Catalysis*, **288**, 16-23. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.12.023>
- [28] Ding, H., Ni, X., Zhang, Y., *et al.* (2017) Synthesis of B-Oriented MFI Nanosheets with High-Aspect Ratio by Suppressing Intergrowth with 2D GO Nanosheets. *CrystEngComm*, **19**, 3263-3270. <https://doi.org/10.1039/C7CE00371D>
- [29] Goesten, M.G., Zhu, X., Mezari, B. and Hensen, E.J.M. (2017) On Layered Silicates and Zeolitic Nanosheets. *Angewandte Chemie International Edition*, **56**, 5160-5163. <https://doi.org/10.1002/anie.201602856>
- [30] Zhou, X., Chen, H., Zhu, Y., *et al.* (2013) Dual-Mesoporous ZSM-5 Zeolite with Highly B-Axis-Oriented Large Mesopore Channels for the Production of Benzoin Ethyl Ether. *Chemistry: A European Journal*, **19**, 10017-10023. <https://doi.org/10.1002/chem.201300245>
- [31] Zhu, X., Rohling, R., Filonenko, G., *et al.* (2014) Synthesis of Hierarchical Zeolites Using an Inexpensive Mono-Quaternary Ammonium Surfactant as Mesopore. *Chemical Communications*, **50**, 14658-14661. <https://doi.org/10.1039/C4CC06267A>
- [32] Liu, M., Li, J., Jia, W., *et al.* (2015) Seed-Induced Synthesis of Hierarchical ZSM-5 Nanosheets in the Presence of Hexadecyltrimethyl Ammonium Bromide. *RSC Advances*, **5**, 9237-9240. <https://doi.org/10.1039/C4RA14955F>
- [33] Shan, Z., Wang, H., Meng, X., *et al.* (2010) Designed Synthesis of TS-1 Crystals with Controllable B-Oriented Length. *Chemical Communications*, **47**, 1048-1050. <https://doi.org/10.1039/C0CC03613G>
- [34] Liu, Y., Zhou, X., Pang, X., *et al.* (2013) Improved Para-Xylene Selectivity in Meta-Xylene Isomerization over ZSM-5 Crystals with Relatively Long B-Axis Length. *ChemCatChem*, **5**, 1517-1523. <https://doi.org/10.1002/cctc.201200691>
- [35] Zhang, L., Song, Y., Li, G., *et al.* (2015) F-Assisted Synthesis of a Hierarchical ZSM-5 Zeolite for Methanol to Propylene Reaction: AB-Oriented Thinner Dimensional Morphology. *RSC Advances*, **5**, 61354-61363. <https://doi.org/10.1039/C5RA09561A>
- [36] Feng, R., Yan, X., Hu, X., *et al.* (2020) Phosphorus-Modified B-Axis Oriented Hierarchical ZSM-5 Zeolites for Enhancing Catalytic Performance in a Methanol to Propylene Reaction. *Applied Catalysis A: General*, **594**, Article ID: 117464. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117464>
- [37] Meng, L., Zhu, X., Wannapakdee, W., *et al.* (2018) A Dual-Templating Synthesis Strategy to Hierarchical ZSM-5 Zeolites as Efficient Catalysts for the Methanol-to-Hydrocarbons Reaction. *Journal of Catalysis*, **361**, 135-142. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.02.032>
- [38] Park, W., Yu, D., Na, K., *et al.* (2011) Hierarchically Structure-Directing Effect of Multi-Ammonium Surfactants for the Generation of MFI Zeolite Nanosheets. *Chemistry of Materials*, **23**, 5131-5137. <https://doi.org/10.1021/cm201709q>
- [39] Jo, C., Cho, K., Kim, J., *et al.* (2014) MFI Zeolite Nanosponges Possessing Uniform Mesopores Generated by Bulk Crystal Seeding in the Hierarchical Surfactant-Directed Synthesis. *Chemical Communications*, **50**, 4175-4177. <https://doi.org/10.1039/C4CC01070A>
- [40] Chen, Y.H., Han, D.M., Zhang, Q., *et al.* (2020) *In-Situ* Synthesis of Hierarchical Lamellar ZSM-5 Zeolite with Enhanced MTP Catalytic Performance by a Facile Seed-Assisted Method. *Journal of Porous Materials*, **27**, 1265-1275. <https://doi.org/10.1007/s10934-020-00898-w>
- [41] Bian, K., Hou, Z.G., Duan, X.R., *et al.* (2019) Synthesis and Catalytic Performance of 2D HZSM-5 Nano-Sheet for Ethylbenzene Production from Benzene with Dilute Ethylene. *Chemical Journal of Chinese Universities-Chinese*, **40**, 784-792.
- [42] Li, X., Prins, R. and Van Bokhoven, J.A. (2009) Synthesis and Characterization of Mesoporous Mordenite. *Journal of Catalysis*, **262**, 257-265. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.01.001>

- [43] Naranov, E.R., Sadovnikov, A.A., Vatsouro, I.M. and Maximov, A.L. (2020) The Mechanism of Promoter-Induced Zeolite Nanosheet Crystallization under Hydrothermal and Microwave Irradiation Conditions. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 7, 1400-1410. <https://doi.org/10.1039/D0QI00012D>