

羟基自由基辅助沸石分子筛合成的研究进展

张红丹 兰欣雨 程鹏*

(沈阳师范大学化学化工学院 能源与环境催化研究所 沈阳 110034)

摘要 作为化学工业中最重要的固体催化剂之一,沸石分子筛在不同的领域发挥着广泛的应用.随着消耗量的逐年增加,如何绿色高效地制备沸石分子筛材料已经成为了研究热点.羟基自由基是具有高活性的物种,能够促进分子筛初始凝胶中硅铝酸盐的解聚和再聚合,进而加速了分子筛的晶化过程.众多研究表明,除了能够加速沸石的结晶,羟基自由基在其合成过程中还有其他的作用.本综述从不同的产生方式入手,系统地介绍了羟基自由基在沸石合成中的作用,提出了该策略存在的问题,并对其发展前景进行了展望.

关键词 沸石;羟基自由基;结构导向剂;合成;加速

Advances in Hydroxyl Free Radical Assisted Synthesis of Zeolite

Zhang, Hongdan Lan, Xinyu Cheng, Peng*

(Institute of Catalysis for Energy and Environment, College of Chemistry and Chemical Engineering, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China)

Abstract As one of the most important solid catalysts in chemical industry, zeolites are widely used in different fields. How to prepare zeolites greenly and efficiently has become a research hot issue with the increase of consumption year by year. Hydroxyl free radical is a highly active species, which can promote the depolymerization and repolymerization of aluminosilicates in the zeolite initial gel, and then accelerating the zeolite crystallization process. Besides accelerating the crystallization of zeolite, many studies have shown hydroxyl free radicals have other functions in zeolite synthesis. In this review, the role of hydroxyl free radicals in the synthesis of zeolites is systematically introduced via different generation methods. The challenges of the hydroxyl free radical assisted strategy are put forward, and its development directions are prospected.

Keywords zeolite; hydroxyl free radical; structure directing agent; synthesis; acceleration

1 引言

传统沸石是一类由硅氧四面体和铝氧四面体组成的结晶微孔材料^[1],随着沸石工业和制备技术的不断发展,沸石分子筛的化学组成也已经扩展到其他四配位原子,例如非金属磷和硼,金属锡、镓和锆,过渡金属锌、铁和钛等.不同 TO₄四面体的连接方式导致了基于不同组成的沸石分子筛骨架类型的多样性.到目前为止,国际分子筛协会认定的分子筛拓扑结构已达 255 种.根据其孔道窗口,沸石分子筛被分为小孔分子筛(≤8 元环),中孔分子筛(10 元环),大孔分子筛(12 元环)及超大孔分子筛(>12 元环)^[2].因其规则的孔道结构、独特的择形性、可调节的酸性位点和较高的水热稳定性,沸石分子筛材料作为非均相催化剂、吸附剂和离子交换剂等在现代化学工业和石油化工领域发挥着极其重要的作用^[3].近年来,随着合成方法和表征技术的不断进步,许多新型沸石分子筛材料被制备出来,拓展了分子筛的应用范

围,如生物质转化^[4]、燃料电池^[5]、热能储存^[6]、二氧化碳捕获和转化^[7]、空气污染修复^[8]和水的净化^[9]等.

20 世纪 40 年代, Barrer^[10]通过模拟天然沸石的生成,在水热条件下首次合成出低硅铝比的沸石分子筛 mordenite,开创了水热法制备沸石分子筛的先河.迄今为止,水热法是制备沸石分子筛最常用的方法,大部分沸石分子筛材料都是在水热条件(60~200 °C, 1~100 MPa)下合成的.然而,这并不是一个绿色的制备过程^[11]:通常,在水热条件下制备沸石需要使用大量的有机结构导向剂,后期的煅烧产生氮氧化物和二氧化碳及废液的排放会污染环境;高温条件下也会使反应釜内的溶剂水产生很高的自生压力,设备和制备过程的安全性有一定的隐患;同时,水热过程还是一个耗时长(1~20 d)、高能耗、低效率的过程.考虑到沸石分子筛广泛的应用和日益增长的消耗,且为了突破以上的局限性,使其制备过程更为绿色,研究人员开发了许多新的合成方法和策略:离子热法^[12]中离子液体作为溶剂消除了高

* E-mail: chengp1987@126.com

Received October 10, 2022; published November 2, 2022.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 22172102, 21701117, 22202137), LiaoNing Revitalization Talents Program (No. XLYC2007190), and Shenyang Young and Middle-aged Scientific and Technological Innovation Talents Support Plan (No. RC210044).

项目受国家自然科学基金(Nos. 22172102, 21701117, 22202137)、“兴辽英才计划”(No. XLYC2007190)和沈阳市中青年科技创新人才支持计划(No. RC210044)资助.

压隐患;微波辅助合成^[13]大幅缩短了沸石分子筛的晶化时间,提高了合成效率,节约了大量能源;晶种辅助合成^[14]减少了有机结构导向剂的用量,并缩短了晶化时间;无溶剂法^[15]消除了高压隐患,提高了分子筛的产率,且减少了废水的排放;此外,还有使用低毒性、可循环、易降解的有机模板剂^[16]及无有机模板剂合成^[17]等。

沸石分子筛的晶化过程包含了成核和晶体生长两个阶段,其中,成核期是制约分子筛晶化速度的关键。在晶化过程中,氢氧根阴离子在 Si—O—Si(Al)的解聚和聚合中起到了关键的作用^[18]。2016年, Yu 等^[19]在沸石分子筛的水热合成体系中发现了羟基自由基($\bullet\text{OH}$),并通过向其合成体系中额外引入 $\bullet\text{OH}$ 加速了分子筛的晶化过程,为沸石分子筛的制备提供了一种新的策略。本综述从 $\bullet\text{OH}$ 的产生方式入手,系统地总结了 $\bullet\text{OH}$ 辅助沸石分子筛的合成,并探讨了 $\bullet\text{OH}$ 在沸石分子筛制备过程中的作用。

2 紫外辐射(UV)辅助生成 $\bullet\text{OH}$

2016年, Yu 等^[19]发现通过紫外辐射可以显著地加速沸石 NaA, NaX, NaZ-21 和 silicalite-1 的晶化过程,大幅减少了晶化时间,紫外辐射的强度越强,加速效果越明显(图 1)。电子顺磁共振(EPR)表征发现了分子筛合成体系中 $\bullet\text{OH}$ 的特征峰,通过一系列的辅助实验,证明了 $\bullet\text{OH}$ 显著加速了分子筛晶化过程的成核阶段。密度泛函理论(DFT)计算进一步表明,对于成核阶段 Si—O—Si 的解聚和聚合,尤其在解聚方面, $\bullet\text{OH}$ 比氢氧根阴离子表现出更高的催化活性。进一步将分子筛合成体系中的碱度(OH^-)降低,引入 $\bullet\text{OH}$ 后,晶化过程同样被加速了。此项研究是一个开创性的工作,为沸石分子筛材料的高效制备提供了新的思路。

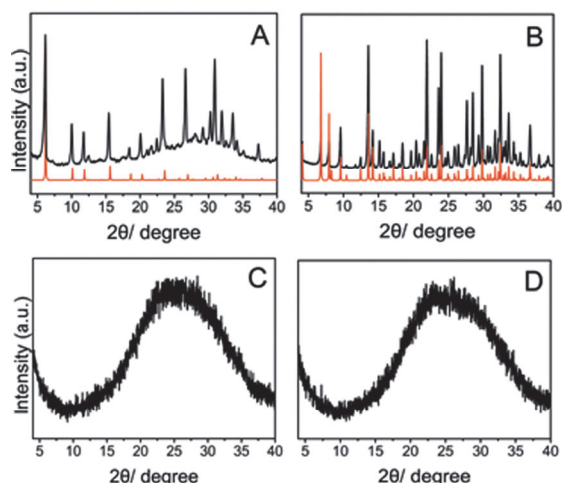
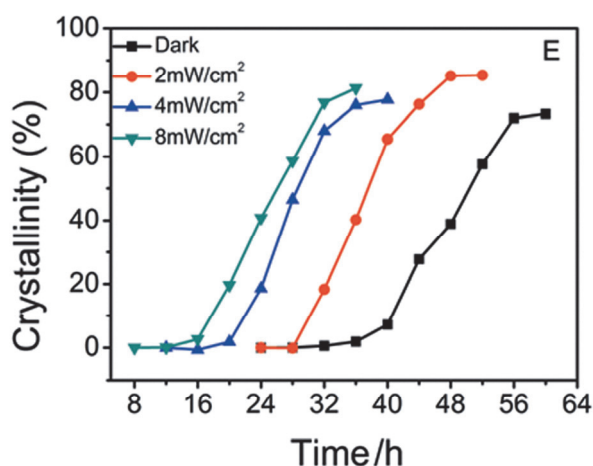


图 1 298 K, 紫外辐射和暗箱条件下的晶化过程。(A~D) NaX 和 NaZ-21 在紫外辐射(A 和 B, 4.0 mW/cm²)和暗箱(C 和 D, 暗箱)条件下晶化 24 h XRD 谱图(绘制了相应的模拟 XRD 谱图进行比较(A 图和 B 图, 红色))。(E)暗箱和紫外辐射(2.0, 4.0 和 8.0 mW/cm²)条件下钠硅物质的量比为 4.4 的 NaA 沸石的晶化曲线^[19]

Figure 1 Crystallization processes under UV irradiation and dark conditions at 298 K. (A~D) The experimental XRD patterns of NaX and NaZ-21 synthesized under the UV conditions (A and B, black, 4.0 mW/cm²) and dark conditions (C and D, black) for 24 h, respectively. The corresponding simulated XRD patterns are plotted for comparison (A and B, red). (E) Crystallization curves of zeolite NaA under dark conditions and under UV conditions with irradiance of 2.0, 4.0 and 8.0 mW/cm², with a Na₂O/SiO₂ molar ratio of 4.4^[19]

2019年, Sun 等^[20]在室温中性条件下,使用紫外辐射方法引入 $\bullet\text{OH}$,大幅提高了超大孔分子筛 Ti-UTL 的硅铝比,增强了其稳定性。Ti-UTL 是二维(14×12 元环)富铝($n(\text{Si})/n(\text{Ge})=3.9$)超大孔锗硅酸盐,研究人员使用组装-分解-配置-重组(ADOR)策略提高了其硅铝比($n(\text{Si})/n(\text{Ge})=36.9$),但由于去除了双四元环,其最大的孔径开口也遭到了破坏^[21]。在正硅酸乙酯(TEOS)和 Ti-UTL 母体($n(\text{TEOS})/n(\text{GeO}_2)>2.5$)共同存在的情况下, Sun 等^[20]对其进行紫外辐射,产物 X 射线衍射(XRD)的第一个特征峰没有明显迁移,说明硅对锗进行了同晶取代,将硅铝比提高到了 30.1。将其进行二苯并噻吩(DBT)和二甲基二苯并噻吩(DMDBT)氧化脱硫实验,虽然与 TS-1 相比,稳定后的 Ti-UTL 的钛含量较低,但其催化性能更好,这与 Ti-UTL 的多个超大孔道密切相关。该工作也为提高超大孔锗硅酸盐的热稳定性(高 Si/Ge)提供了一种新的策略。

水热法制备高度有序的介孔二氧化硅材料 SBA-15 时,通常需要使用强酸催化 Si—O—Si 的水解和缩合,废液的排放会对环境造成极大的伤害。Feng 等^[22]在无酸的中性条件下,利用紫外辐射在反应溶液中产生 $\bullet\text{OH}$,替代强酸催化 Si—O—Si 的水解和缩合(图 2)。EPR 表征结果表明,紫外辐射后,无酸溶液中具有羟基自由基。同时,作者使用添加剂过硫酸钠,发现其也可以在溶液中生成 $\bullet\text{OH}$,进而在无酸溶液中制备 SBA-15。在强酸性条件下,由于 Fe—O—Si 键容易解离,铁离子掺杂进入 SBA-15 并不容易。作者使用 Fenton 试剂代替了强酸,使溶液中既有 $\bullet\text{OH}$ 的生成,又包含了杂原子铁。制备出的 Fe-SBA-15 显示了较高的金属负载效率。DFT 计算表明, $\bullet\text{OH}$ 相比于氢离子具有更高的催化活性。



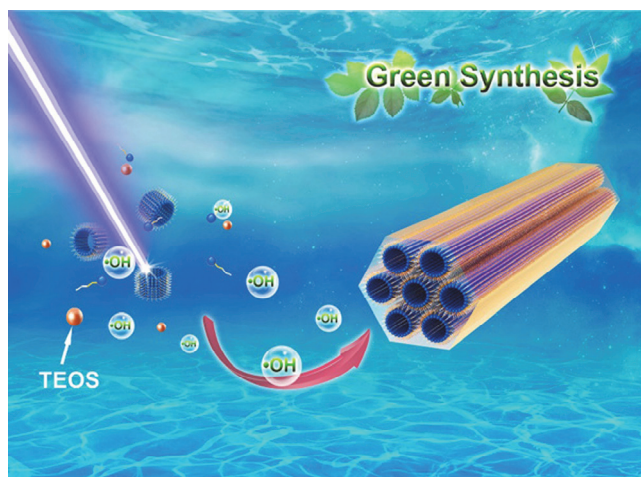


图2 紫外辐射辅助介孔材料合成的示意图^[22]

Figure 2 Schematic illustration of UV assisted synthesis of mesoporous materials^[22]

2020年, Yu等^[23]使用500 W的紫外灯辐射MCM-41的前驱体溶液3 h, 将得到的固体产物进行洗涤干燥, 最终得到了纯硅 L-MCM-41. 与传统水热法制备的纯硅MCM-41相比, L-MCM-41 具有更强的Lewis酸性和更高的稳定性. 该催化剂在木质素的酯化反应中, 催化木质素的酯化率超过了60%. 同时, 辛酯的产率超过了50%, 远高于传统水热制备的Al-MCM-41催化剂, 说明纯硅 L-MCM-41 的催化性能已经可以与传统的Al-MCM-41相媲美. 究其原因, 可能是由于制备过程中 $\cdot\text{OH}$ 的产生增加了L-MCM-41表面羟基(尤其是双羟基)的数量.

在钛硅分子筛制备过程中, 由于钛和硅的前驱体水解速率不匹配, 研究人员需要向溶液中加入大量的对环境不友好的添加剂, 或者通过一系列复杂的步骤避免钛单体聚集生成锐钛矿 TiO_2 ^[24]. 与减缓钛前驱体水解以避免生成钛低聚物的传统路线不同, Lin等^[25]提出了一种新的策略, 紫外辐射辅助方法. 此方法会经历钛单体的快速聚合, 然后溶液在紫外辐射下会产生 $\cdot\text{OH}$, 解聚钛的聚合体重新变成钛单体(图3), 同时又会加速硅源(TEOS)的水解, 成功地匹配了钛和硅物种的水解速率, 并成功合成了TS-1(MFI)、TS-2(MEL)和Ti-Beta(BEA)分子筛. 此外, 此方法可以提高分子筛的结晶产率, 改善钛在分子筛骨架上的分布. 将金负载到该催化剂上进行丙烯环氧化反应, 其催化效果已经与文献中报道的最佳Au/TS-1^[26]相当, 这可能与催化剂较小的粒径尺寸和独特的钛分布有关.

2021年, Xie等^[27]使用工业废料锂硅粉为原料, 通过真空紫外辐射产生活性氧(ROS , $\cdot\text{OH}$, $\text{O}_2^{\cdot-}$, $^1\text{O}_2$ 等)促进硅溶胶的解聚及Si, Al—O—Si及Al键的重整, 无模板合成介孔SOD沸石(方钠石)及氧化石墨烯SOD沸石杂化材料. 在低温下, 仅需2 h即可得到高结晶度的SOD沸石氧化石墨烯杂化材料. 这种杂化材料具有很

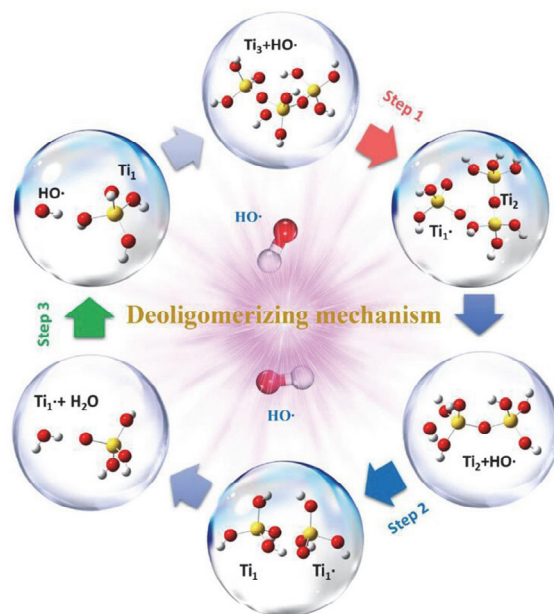


图3 钛低聚物在 $\cdot\text{OH}$ 辅助下的解聚路线^[25]

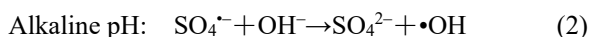
Figure 3 The deoligomerization pathway of titanium oligomers with the assistance of hydroxyl free radicals^[25]

高的热稳定性, 是复合膜或者光催化剂的理想材料. 在合成原料锂硅粉和氢氧化钠中加入一定的钠盐(Na_2CO_3 或 NaHCO_3)辅助碱性脱硅, 然后进行真空紫外辐射产生活性氧物种(ROS)加速晶化过程, 4 h成功制备了高结晶度低成本的介孔SOD沸石. 适量钠盐的存在可以使锂硅粉碱熔过程中 $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ 的熔点降低, 从而使锂硅粉更好地溶解, 并且可以在无模板条件下诱导SOD沸石中介孔的形成. 该材料具有丰富的介孔结构和高离子交换容量, 对 Cu(II) 具有优异的吸附性和选择性, 并且可以通过温和条件下的化学清洗再生.

FAU型沸石中的硅铝比可以决定其水热稳定性、亲水性、离子交换性能及催化活性等^[28]. 在炼油工业中, 催化裂化和加氢裂化反应所使用的超稳Y沸石(USY)的硅铝物质的量比(Si/Al)大于2.5^[29]. 前期, 不加入任何添加剂(有机结构导向剂或者无机物), 直接合成的USY硅铝比没有超过3^[30]. Ferdov等^[31]在紫外辐射辅助合成的条件下, 打破了这一限制. 将搅拌均匀的前驱体溶液在 $6\text{ mW}/\text{cm}^2$ 的紫外灯下辐射24 h, 产生了 $\cdot\text{OH}$, 装釜, $100\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中晶化3 d, 在无添加剂体系中将Y型沸石的硅铝比提高到3.11. 作者将合成的Y型沸石作为催化剂进行1,3,5-三异丙苯的裂解实验, 并与市售的Y型沸石比较. 发现制备的Y型沸石在300, 350和 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 虽然在转化率上分别比相同温度市售的低3%左右, 但在苯的选择性上分别高7%, 13%和8%, 说明在紫外辐射辅助合成的条件下制备的Y型沸石催化性能良好, 与市售的沸石性能相当.

3 过硫酸盐($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$)辅助生成 $\cdot\text{OH}$

2018 年, Cheng 等^[32]开发了一种使用过硫酸钠作为自由基引发剂的高效绿色的自由基路线加速 silicalite-1 的晶化过程. 过硫酸根($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$)在一个宽泛的 pH 范围内可以通过加热、紫外辐射和过渡金属催化的方式产生硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)^[33], 而硫酸根自由基又可以通过与水或者氢氧根阴离子反应, 生成 $\cdot\text{OH}$, 反应如下^[34]:



文章作者向 silicalite-1 的前驱体溶液中加入少量不同浓度的过硫酸钠溶液, 最终使其在合成体系中的浓度分别为 0.005, 0.01, 0.02 及 0.04 mol/L. 晶化结束后发现, 加入 0.02 及 0.04 mol/L 过硫酸钠溶液晶化 16 h 产物的结晶度已经与不添加过硫酸钠晶化 24 h 产物的结晶度相近. 从产率方面看, 加入 0.04 mol/L 过硫酸钠溶液晶化 16 h silicalite-1 的产率已经接近了 55%, 而不添加过硫酸钠晶化 16 h 还几乎没有 silicalite-1 生成, 晶化 24 h 后, 产物产率能达到 50%, 晶化 48 h 后, 产率达到了 56%(图 4A). 同时, 作者发现 $\cdot\text{OH}$ 的加入可以有效降低有机模板剂的使用量. 模板剂减半后, 晶化 24 h 的 silicalite-1 产率仅能达到原来的一半. 而在模板剂减半同时加入过硫酸钠, 晶化 24 h 的 silicalite-1 产率与正常晶化过程产物的产率相近(图 4B). 此方法为高效绿色地制备沸石分子筛提供了一种新的思路.

Zhou 等^[35]研究了 $\cdot\text{OH}$ 对 SAPO-34 分子筛晶化过程的影响及其甲醇制烯烃(MTO)反应的催化性能. 由于 Na^+ 对 MTO 反应不利^[36], 作者使用过硫酸铵代替过硫酸钠作为 $\cdot\text{OH}$ 的引发剂. 加入了过硫酸铵后, SAPO-34 在相同时间的结晶度有所提升, 并且在结晶初期(6 h 前), 产生了多级结构. 加入过硫酸铵晶化 6 h 的 SAPO-34 催化剂相比于相同晶化时间未加入过硫酸铵的 SAPO-34 在 MTO 反应中表现出了更佳的催化性能, 已经与晶化 16 h 的 SAPO-34 相当. 通过氨程序升温脱附(NH_3 -TPD)表征发现, 加入过硫酸铵晶化 6 h SAPO-34 的强酸位点相比于未加入过硫酸铵的 SAPO-34 有所减少, 这也解释了为什么加入过硫酸铵晶化 6 h SAPO-34 催化剂的寿命更长.

ZSM-5 分子筛常用于甲醇制汽油(MTG)的反应中, 但由于其较大的粒子尺寸和较强的酸性, 导致了副反应的发生. Feng 等^[37]在 ZSM-5 的初始凝胶中加入过硫酸钠, 晶化过程中产生 $\cdot\text{OH}$, 在低温下(90 °C)制备了晶化度高, 具有堆积介孔的超细纳米 ZSM-5 颗粒. 与常规合成的 ZSM-5 相比, 此种方法制备的 ZSM-5 具有更小的晶体尺寸和更高的介孔孔隙, 且高含量的骨架铝在交叉孔道处, 降低了 ZSM-5 的酸性. 在 MTG 反应中, 该种方法制备的 ZSM-5 分子筛表现出了优异的催化效果, 甲醇转化率达到 97.2%, 最高的汽油收率为

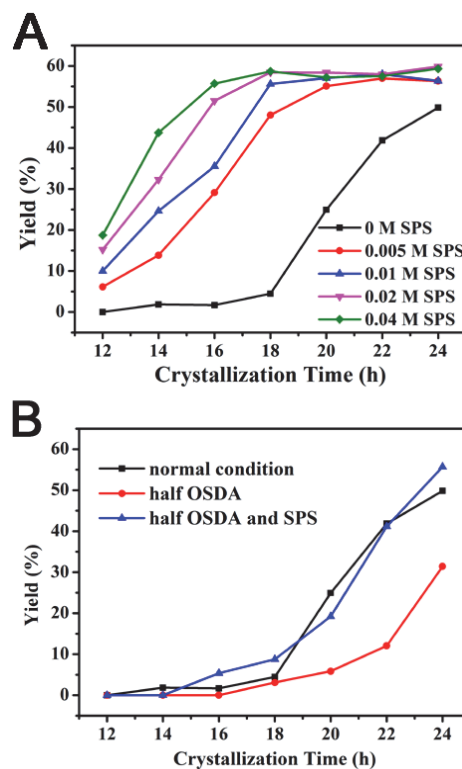


图 4 (A)不同晶化时间不同过硫酸钠(SPS)浓度产物的产率; (B)不同加入量有机结构导向剂(TPAOH)和过硫酸钠浓度(0.02 mol/L)条件下不同晶化时间产物的产率^[32]

Figure 4 (A) Yield of products with different crystallization times and different concentrations of sodium persulfate (SPS); (B) yield of products at different crystallization times under the conditions of different dosage of organic structure directing agent (TPAOH) and sodium persulfate concentration (0.02 mol/L)^[32]

65.5%. 反应了 80 h 后, 甲醇转化率和汽油产率仍分别高达 95.9%和 60.1%. 与常规制备的 ZSM-5 相比, 该催化剂显示出了更高的稳定性和抗积碳性能.

羟基自由基在促进分子筛相转变方面也有一定的作用. Zhao 等^[38]将超稳 Y 沸石(USY)作为原料之一, 与白炭黑、氢氧化钠、模板剂等混合研磨, 160 °C 晶化一定时间后, 即相转变至 SSZ-13 分子筛. 当向反应初始凝胶中加入一定量过硫酸钠($n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8)/n(\text{SiO}_2)=0.01$)时, SSZ-13 的晶化时间缩短了 67%, 从 72 h 缩短至 24 h. NH_3 -TPD 结果表明, 过硫酸钠的引入可以调节 SSZ-13 的酸性, 减少了 SSZ-13 中强酸中心密度. 随后, 作者对其 MTO 催化性能进行了测试. 与不加入过硫酸钠的产物相比, 加入过硫酸钠制备的 SSZ-13 分子筛催化寿命更长, 稳定性更好, 这主要归功于其不同浓度的中强酸位点.

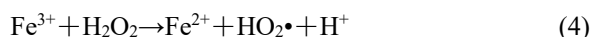
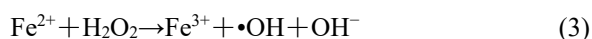
Kadja 等^[39]在不额外添加介孔模板剂的条件下, 使用过硫酸根离子产生 $\cdot\text{OH}$ 加速制备了多级纳米棒形貌的 ZSM-48 分子筛. 此方法的合成速度相较于常规路线快约 2 倍. DFT 计算结果表明, 与氢氧根阴离子(OH^-)没有特定的偏好相比, $\cdot\text{OH}$ 在 ZSM-48 晶胞某一方向上更稳定, 因此导向了 ZSM-48 晶体优先在 *b* 轴上生长, 从

而导致了纳米棒的形成. 部分纳米棒形成过程中会聚集在一起, 使得晶间产生大量的介孔, 进而实现了互连的分子筛微孔和晶间介孔的多级结构. 作者对多级孔和常规 ZSM-48 分子筛在低密度聚乙烯(LDPE)裂解和果糖脱水制 5-羟甲基糠醛(5-HMF)等大分子反应的催化性能进行了测试. 结果表明, 在 LDPE 裂解反应中, 多级孔 ZSM-48 具有更好的催化效果和更低的反应能量. 在液相果糖脱水制 5-羟甲基糠醛(5-HMF)反应中, 以多级孔 ZSM-48 分子筛为催化剂, 果糖和 5-HMF 拥有最高的转化率和产率, 分别是 80.1%和 71.2%. 催化性能的提高与多级纳米棒 ZSM-48 分子筛晶间介孔结构提高扩散性能密不可分.

Miao 等^[40]在中性条件下, 由过硫酸钠辅助通过一步法直接制备了 Cu-SBA-15 介孔材料. 结合多种表征手段证明了 Cu-SBA-15 中的 Cu^{2+} 并不是以 CuO 纳米粒子的形式存在于骨架之外, 而是以 Cu^{2+} 的形式均匀地嵌入骨架中. 同时, 作者发现 Cu 源对 Cu-SBA-15 介孔材料的形成也有一定的影响. 当醋酸铜作为铜源时, 醋酸根离子不仅对 SiO_2 的成核和生长具有盐析效应之外特殊的加速作用, 还有利于 Cu^{2+} 在 SBA-15 骨架中的取代. 与 CuO 晶体和 Cu^{2+} 离子交换的 Al-SBA-15 介孔材料相比, 在 SBA-15 骨架中取代的 Cu^{2+} 提供了路易斯酸位点, 这使其在染料(甲基橙和罗丹明 B)的催化氧化降解中表现出了更好的催化性能.

4 Fenton 试剂辅助生成 $\cdot\text{OH}$

Fenton 试剂是常见的通过化学手段产生 $\cdot\text{OH}$ 的方法之一, 在高级氧化技术中研究最广, 它的特点是操作简便、原料易得, 其原理是在酸性介质中利用二价铁离子和三价铁离子作为催化剂分解过氧化氢从而产生 $\cdot\text{OH}$ ^[41]:



Yu 等^[19]为了验证 $\cdot\text{OH}$ 可以加速沸石分子筛的晶化过程, 在 silicalite-1 分子筛的前驱体凝胶加入了 Fenton

试剂. 对加入了 Fenton 试剂的分子筛反应原液进行 EPR 表征, 发现了 $\cdot\text{OH}$ 的特征峰. 对产物进行了动态光散射(DLS)、扫描电镜(SEM)、氮气吸附等表征和产率的测定, 表明加入了 Fenton 试剂后, silicalite-1 的晶化时间缩短了 30%.

2019 年, Guo 等^[42]在 Fenton 试剂的辅助下, 采用水热法快速制备了 Y 型沸石(图 5). 作者研究了 Fenton 试剂对 Y 型沸石晶化过程和晶化动力学的影响. Fenton 试剂产生的 $\cdot\text{OH}$ 可以降低分子筛的成核活化能和生长活化能, 从而显著缩短了分子筛的诱导期, 加速了分子筛的生长过程, 促进了 Y 型沸石的结晶. Fenton 试剂的加入使得铁离子掺杂到了 Y 型沸石的骨架中, 通过调节 Fenton 试剂的添加量可以控制铁的掺杂量. 作者研究了 FeY 沸石在光催化类 Fenton 降解苯酚中的催化性能. 与 Y 型沸石相比, FeY 沸石具有更好的光催化降解效果, 且在铁含量相同的情况下, 分子筛骨架中的铁物种比非骨架铁具有更高的苯酚降解活性.

Han 等^[43]以 Fenton 试剂作为自由基引发剂, 通过无溶剂绿色合成方法制备了 Fe-ZSM-5 分子筛. Fenton 试剂可以显著地提高分子筛的晶化速率, 其中 H_2O_2 在不高于 80 °C 的条件下更容易分解为 $\cdot\text{OH}$. 作者首先将混有 Fenton 试剂的前驱体在 80 °C 条件下预处理, 使其产生更多的 $\cdot\text{OH}$, 再进行高温晶化, 在更短的晶化时间内得到了结晶度极高的 Fe-ZSM-5 分子筛. 与常规无溶剂法制备的催化剂相比, 此种方法制备的 Fe-ZSM-5 分子筛具有更大的 BET 比表面积和介孔体积, 并且在苯酚羟基化反应中, Fenton 试剂辅助制备的 Fe-ZSM-5 具有更高的催化活性. 究其原因, 应该与其具有更大的 BET 比表面积和介孔体积利于反应物及产物的扩散和对苯酚更强的吸附能力有关.

5 自由基化的晶种辅助生成 $\cdot\text{OH}$

以上几种在分子筛制备凝胶中引入 $\cdot\text{OH}$ 的方法都有其各自的优势, 但也具有一定的局限性, 如: 紫外辐射法对制备装置要求较高, Fenton 试剂过硫酸盐会引入

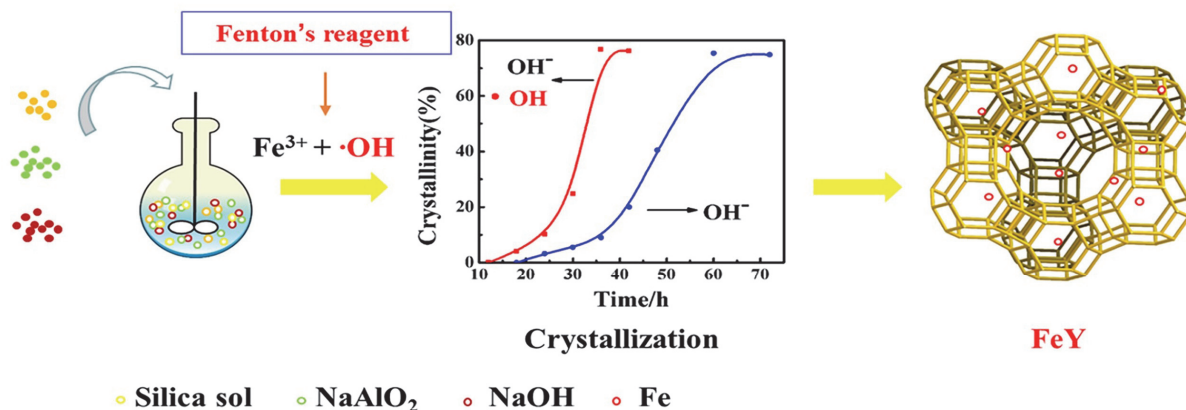
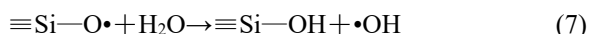
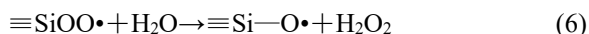


图5 在 Fenton 试剂存在下, $\cdot\text{OH}$ 路线辅助 Y 型沸石的合成的示意图^[42]

Figure 5 Schematic illustration of $\cdot\text{OH}$ radical-assisted route for the synthesis of zeolite Y in the presence of Fenton's reagent^[42]

杂原子等. Cheng 等^[44]从分子筛的制备原料入手, 对分子筛晶种进行预处理制备自由基化的晶种, 使用自由基化的晶种辅助沸石分子筛的制备. 先前的研究表明^[45], 球磨的气相二氧化硅粉末和高温下介孔二氧化硅材料表面可以产生非桥连氧原子空穴中心(NBOHC, $\equiv\text{Si}-\text{O}\cdot$)和 E 色心($\equiv\text{Si}\cdot$), 以上两种自由基都是很活泼的物种, 在溶液中可以发生以下反应, 从而产生 $\cdot\text{OH}$ ^[46]:



作者对 silicalite-1 分子筛分别进行了 300 °C 煅烧 1 h 和球磨机中以 30 Hz 的频率球磨 30 min 的处理. 将处理后的晶种及其水溶液进行了 EPR 表征, 在固体 EPR 表征中, 发现了球磨及煅烧的晶种特征峰的 g 值分别是 2.0043 和 2.0048, 证明了自由电子的存在. 在两种晶种液相 EPR 表征中, 都发现了 $\cdot\text{OH}$ 的特征峰. 又对正常晶种和两种自由基化的晶种进行了 XRD 表征, 发现球磨晶种 XRD 特征峰强度下降明显, 说明球磨会破坏分子筛的结构, 从而使其均裂, 而 300 °C 煅烧条件会使 silicalite-1 外表面相邻的 Si—OH 脱水产生自由基, 且不影响其内部的有序结构. 作者将两种自由基化的晶种与正常晶种对比加入到了 silicalite-1 的反应溶液中, 发现加入自由基化的晶种的反应液在晶化 18 h 就得到了结晶度较高的 silicalite-1, 产率也达到了 65%, 比加入正常晶种溶液的产物产率提高了 30%. 随后, 作者对 NaA 沸石晶种进行了球磨处理, 在相同的制备条件下, 加入了球磨晶种的产物产率比加入正常晶种的高了 15% 左右. 这为 $\cdot\text{OH}$ 辅助沸石分子筛的制备提供了一种新的思路.

具有三维大孔通道(12 元环)的 Beta 沸石是催化领域最重要的工业沸石之一. 在碱性介质中合成的 Beta 沸石典型 Si/Al 物质的量比通常为 12~30. Beta 沸石中的高铝含量有助于提高酸性位点的密度、亲水性和离子交换能力^[47]. Zhang 等^[48]在无机模板加速制备富铝 Beta 沸石的过程中研究了不同球磨时间对自由基化晶种加速效果的影响. 作者对不同球磨时间的自由基化晶种进行了 XRD 表征, 发现随着研磨时间的延长, Beta 沸石的特征峰越来越弱, 说明 Beta 沸石的有序特征结构越来越少, 4 h 后 Beta 沸石的特征峰完全消失. 进一步对其进行了 Raman 表征, 球磨时间短的自由基化晶种在 200~400 cm^{-1} 处有 5 个特征峰, 这与 Beta 沸石中两种五元环, 两种六元环和一种四元环所对应^[49], 而随着球磨时间的延长, 5 个特征峰变成了 3 个(分别对应五元环、六元环和四元环), 说明了 Beta 沸石的有序结构被破坏. 并且随着球磨时间的延长, Raman 光谱中 610 和 955 cm^{-1} 特征峰强度不断增强, 说明了非结晶性的 Si—O 增多, 即说明了非桥连氧原子空穴中心($\equiv\text{Si}-\text{O}\cdot$)增多, 证明了 Beta 沸石结构被不断地破坏, 与 XRD 表征的结果一致. 随后, 作者对不同球磨时间的自由基化晶种辅

助富铝 Beta 沸石制备的产物进行了一系列的表征. 发现使用正常晶种 90 h 才能合成出晶化程度较好的 Beta 沸石, 而球磨不同时间的晶种仅需 60~72 h 即可(球磨 4 h 晶种除外). 球磨 4 h 晶种作为添加剂 84 h 后才开始生成 Beta 沸石, 说明晶种的有序结构也是晶种辅助合成方法的一个必要条件. 球磨 30 min 的晶种作为添加剂 60 h 晶化的产物具有更大的 BET 比表面积和更低的硅铝比, 产率也与正常晶种 90 h 晶化样品的产率相同. 该研究表明, 自由基化晶种辅助合成中, 晶种相对完整的有序程度和更多自由基的产生有助于分子筛的快速晶化.

Lu 等^[50]在无机模板剂的情况下, 使用几种不同拓扑结构的分子筛晶种辅助 ECR-1 沸石的制备. 由于 Beta 和 silicalite-1 分子筛与 ECR-1 具有相同的复合构建单元 *t-tet*, 其晶种也被用来研究对 ECR-1 晶化的影响. 结果表明 Beta 和 silicalite-1 分子筛晶种的加速效果并不十分明显. 而自由基化的 ECR-1 晶种的加入可以缩短诱导期, 且额外 $\cdot\text{OH}$ 的引入可以有效地促进晶核的生长, 对 ECR-1 合成的加速效果十分明显(图 6), 说明具有完全相同构建单元的沸石晶种显示出更强的结构导向作用. 与常规晶种存在下合成的产物相比, 通过自由基化晶种辅助获得的 ECR-1 沸石产物显示出更高的结晶度. 同时, 其在催化异丁烷裂解的反应中也表现出了更好的催化性能, 即具有更高的异丁烷转化率和丙烯选择性.

6 超声波辐射辅助生成 $\cdot\text{OH}$

21 世纪初, Park 等^[51]就已经发现超声波辅助合成分子筛比常规水热合成需要更低的温度和更短的晶化时间. 此后, 科研人员也在一直探索原因, Yu 等^[19]的工作给其提供了一种新的解释. Ng 等^[52]通过超声波辅助加速制备了 RHO 型分子筛. 分子筛反应溶液中水分子在超声波辐射的过程中会热分裂, 从而产生 $\cdot\text{OH}$ 和氢自由基, 进而加速了 RHO 型分子筛的晶化过程. 其热分裂机制如下^[53]:



将分子筛反应原液超声处理 60 min, 常规水热需 8 d 制备的 RHO 型分子筛仅需 2 d 即能合成出来, 且分子筛的结晶度和形貌与常规水热制备的分子筛相当. 超声波辅助预处理方法能耗较低, 工艺操作简单. 该研究证明了超声波辐射在快速制备分子筛方面的潜力.

煤矸石是采煤过程和洗煤过程中排放的固体废物, 其主要成分是 Al_2O_3 、 SiO_2 , 另外还含有数量不等的 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 Na_2O 、 K_2O 、 P_2O_5 、 SO_3 和微量稀有元素(镓、钒、钛、钴). 煤矸石不仅占用土地, 而且会污染水体和农田, 以煤矸石为原料制备沸石分子筛可以

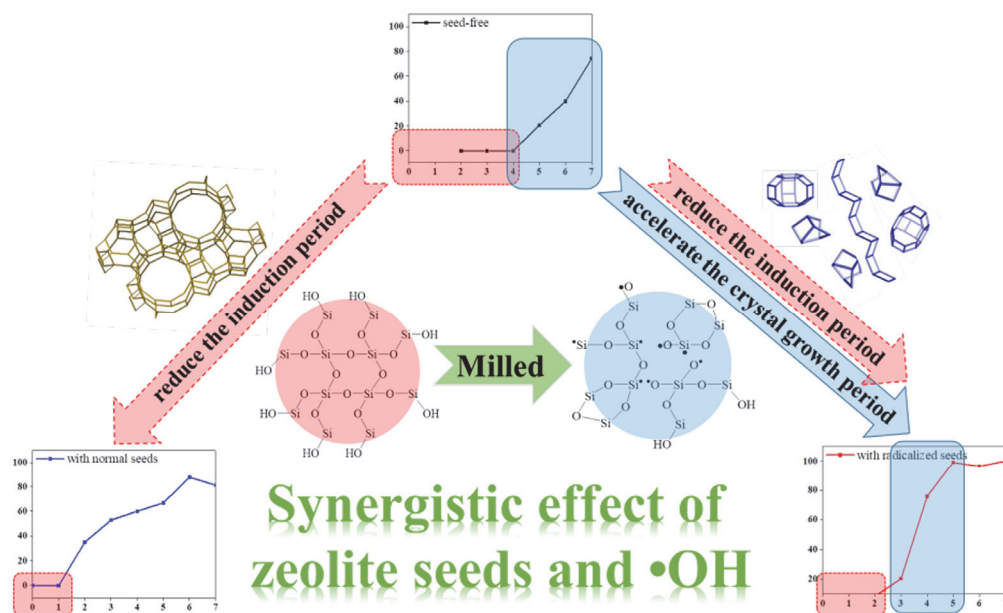


图6 自由基化晶种辅助 ECR-1 合成的示意图^[50]

Figure 6 Schematic illustration of radicalized seed assisted synthesis of zeolite ECR-1^[50]

解决煤矸石积累和污染问题,同时也提高了煤矸石的附加值。Han 等^[54]以煤矸石为原料,采用超声预处理结合水热法合成了在工业上应用广泛的 SSZ-13 分子筛。对结晶产物进行了 XRD, SEM 和能量色散谱(EDS)等表征,结果表明,超声处理 1 h, 其晶化时间为 18 h, 比常规合成条件下缩短了 12 h。随后,作者研究了 Cu^{2+} 交换后 Cu-SSZ-13 的氮氧化物选择催化还原活性。该催化剂具有较大的 BET 比表面积, NO_x 在 180~400 °C 的范围内具有 95% 以上的转化率。将该催化剂在水热条件下处理 6 h, NO_x 转化率依然可以超过 94%, 进一步验证了该催化剂的活性及稳定性。

大部分关于超声波辅助沸石分子筛合成的报道都是使用超声波对分子筛原液进行预处理,而后进行晶化。Chen 等^[55]研究了在水热合成过程中直接使用超声

波辅助 ZSM-5 分子筛的结晶行为(图 7)。作者发现, ZSM-5 的晶化时间会随着超声波功率的增加而减少。同时,超声波的功率也会影响 ZSM-5 的成核和晶体生长,功率越大,产生的 $\bullet\text{OH}$ 越多,有机阳离子与固相的结合能力增强,骨架表面的硅醇基团($\text{Si}-\text{OH}$)由于 $\bullet\text{OH}$ 的攻击而增多,而增加晶体表面上的 $\text{Si}-\text{OH}$ 为缩合反应创造了合适的环境,并因此提高了结晶速率,也因此产生了大量的微小晶体。常规合成中,有机阳离子缓慢掺入的速率是诱导期较长的主要原因,也导致了产物晶体尺寸大而不均匀。而超声波辅助合成中, $\bullet\text{OH}$ 促进了 $\text{Si}-\text{OH}$ 增多及晶体生长,超声波的功率越大,结晶产物的尺寸越小越均一。该项研究为沸石分子筛制备工艺的合理设计提供了一定的理论基础。

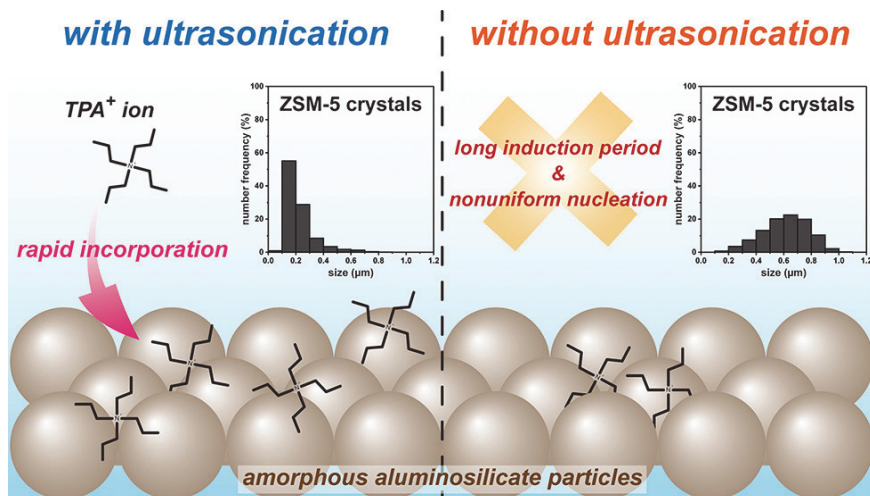


图7 超声波辐射辅助 ZSM-5 合成的示意图^[55]

Figure 7 Schematic illustration of ultrasonic radiation assisted synthesis of ZSM-5^[55]

Dewes 等^[56]使用不同功率的超声波辐射辅助 NaA 沸石的合成, 并使用 Gualtieri 动力学模型研究了其结晶过程. 在固定 10 min 的处理时间后, NaA 沸石在超声波辐射功率为 0.25 W/cm^3 的条件下的晶化速度最快, 其合成时间比常规条件下减少了 30%. 此外, 超声波会影响分子筛粒子的尺寸分布和粒径, 与常规合成的 NaA 沸石相比, 超声波辅助合成的产物粒径分布更均匀, 且在超声 40 min 之内, 产物分子筛的粒径会随着超声处理时间的延长而减小. 根据 Gualtieri 动力学模型, 在超声处理 20 min 之内, 超声波主要影响分子筛成核阶段, 作者预测更长的处理时间将会主要影响分子筛的生长阶段. 总之, 超声处理的时间越长, NaA 沸石晶化所需的时间越短, 并且与常规制备的 NaA 沸石相比, 超声波辅助合成的产物具有更大的 BET 比表面积, 该研究为优化 NaA 沸石的制备条件提供了坚实的理论基础.

7 其他方法辅助生成 $\cdot\text{OH}$

除了以上方法之外, 科研人员也使用了一些其他的手段和方法产生 $\cdot\text{OH}$ 辅助沸石分子筛的合成. Huang 等^[57]在氧气气氛下, 使用介质阻挡放电(DBD)等离子体处理 13X 固体和 NaA 沸石反应液的混合物前驱体, 快速制备了 13X@NaA 核壳分子筛复合材料. DBD 等离子体处理后, 13X 粉末表面会产生更多均匀的 Si—OH. NaA 沸石的前驱体凝胶中也产生了大量的 $\cdot\text{OH}$, 这有效地加速了 13X 粉末表面致密 NaA 沸石壳的形成. 同时, 作者发现等离子体的输入功率越高, 制备核壳结构分子筛的加速效果越明显. 随后, 作者测试了钾离子交换后该核壳结构分子筛在 N_2 中选择吸附 CO_2 的能力. 钾离子有效地调节了 NaA 沸石的窗口尺寸, 以阻止 N_2 的进入. 其中, 钾离子交换量为 18% 的 13X@NaA 核壳分子筛表现出了优异的平衡和动态 CO_2 吸附性能, CO_2 在 N_2 中理想的选择性为 172.6, CO_2 的容量为 3.41 mmol/g .

Chen 等^[58]首次将高能 γ 射线辐射引入到沸石分子筛的合成体系中(图 8), 发现在其辅助下, 分子筛的合成体系中产生了 $\cdot\text{OH}$, 显著地加速了 NaA, NaY, silicalite-1 和 ZSM-5 分子筛的晶化过程, 更加有趣的是, 沸石分子筛中产生了许多介孔结构. DFT 计算表明, $\cdot\text{OH}$ 比氢氧根阴离子能更好地稳定分子筛制备过程中的中间体, $\cdot\text{OH}$ 的存在使得硅酸盐二聚体的解聚和形成新的 Si—O—Si 键在热力学和动力学上都更为有利. 其中, 室温下常规制备 NaA 沸石需要 102 h, 而在 γ 射线辐射条件下仅需 18 h, 并且在介孔孔道的加持下, γ 射线辐射辅助制备的 NaA 沸石 CO_2 的吸附容量比常规的 NaA 沸石增加了 6 倍. 对于 HZSM-5, γ 射线辐射不仅使其形成了更多的介孔, 也产生了更多的 Brønsted 位点, 这显著增强了 ZSM-5 在 MTG 反应中的传质能力和催化活性, 使 C_5 收率从 54.98% 提高到 66.94%, 且催化剂的寿命增加了一倍以上.

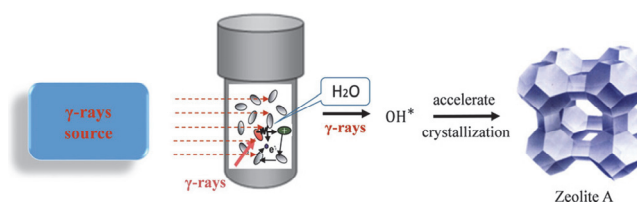


图 8 γ 射线辐射辅助 A 型沸石的快速合成^[58]

Figure 8 Accelerated synthesis of zeolite A under Gamma rays (γ -rays) irradiation^[58]

高硅沸石由于其优异的催化性能和高热/水热稳定性而成为重要的工业催化剂. 其中, 高 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 物质的量比的 Y 型沸石在流化催化裂化(FCC)过程中发挥着重要作用. 然而, 由于动力学限制, 直接合成高硅 Y 型沸石对科研人员来说一直是一个挑战. Wang 等^[59]通过 H_2O_2 将 $\cdot\text{OH}$ 引入 Y 型沸石的合成体系中, 将 Y 型沸石的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 物质的量比从 5.78 提高到了 6.35(图 9). 为了进一步提高硅铝比, 作者使用柠檬酸进行脱铝操作, 然后进行第二次水热结晶, 使 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 物质的量比达到 7.5, 同时产物也保持了良好的结晶度和高收率. DFT 理论计算表明 $\cdot\text{OH}$ 会优先促进硅物种形成 Si—O—Si 键, 导致更多的 Si 原子掺入沸石的骨架中, 进而提高了 Y 型沸石的硅铝比. 得到的高硅 Y 型沸石在异丙苯裂解反应中表现出了良好的催化性能. 该工作为高硅 Y 型沸石的制备提供了一种新的思路.

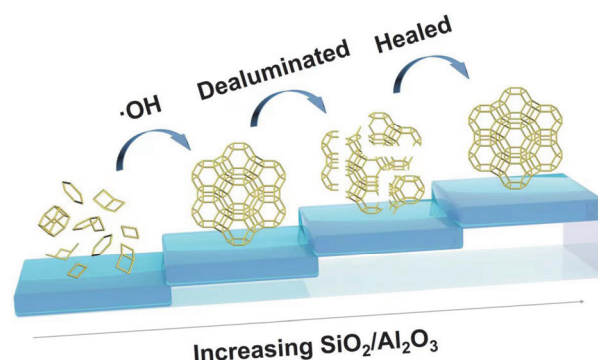


图 9 过氧化氢辅助高硅 Y 型沸石合成的示意图^[59]

Figure 9 Schematic illustration of H_2O_2 assisted synthesis of high-silica zeolite Y^[59]

Chen 等^[60]利用工业加速器产生的高能电子束辐射作为一种不同类型的能量源加速了 NaA 沸石的晶化过程. 与常规水热合成的 NaA 沸石需要数十小时相比, 高能电子束辐射辅助合成仅需数分钟即可, 且制备的 NaA 沸石具有高质量的产率和纯度. 更重要的是, 电子束辐射在沸石形成过程中同时表现出蚀刻效应, 产生了一系列晶体缺陷和可通过辐射量控制的额外孔道窗口, 这提高了制备的 NaA 沸石 BET 比表面积和重金属去除能力. 多种表征结果表明了辐射合成体系中 $\cdot\text{OH}$ 的存在不仅催化硅物种的解聚和聚合, 还导致 Si—O 键断裂, 从而产生 Si—OH 部分和结构中的 Al 缺陷.

自由基路线的出现消除了在水热合成高度有序介孔二氧化硅材料过程中对强酸催化二氧化硅物种水解和缩合的需要。然而,这种方法具有低催化效率的局限性。Lu 等^[61]提出了一种无酸绿色合成策略,使用单线态氧促进 $\bullet\text{OH}$ 路线一锅法制备了高度有序的介孔材料。作者通过向合成体系中加入 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ 产生单线态氧和 $\bullet\text{OH}$ 制备了 Ce-SBA-15, 并通过 EPR 表征发现了 $\bullet\text{OH}$ 和单线态氧的特征峰。与无酸合成中的 $\bullet\text{OH}$ 相比,单线态氧在原料 TEOS 水解中发挥了更重要的作用,以匹配模板剂的目标组装速率。DFT 计算表明,与 $\bullet\text{OH}$ 配合的单线态氧对正硅酸乙酯水解具有比单独 $\bullet\text{OH}$ 更高的催化活性。

Liu 等^[62]通过 g- C_3N_4 可见光驱动的光催化过程在分子筛合成体系中产生活性氧物种(图 10), 室温下 8 h 高效地制备了 NaA 和 NaZ-21 分子筛。EPR 表征证实了体系内存在 $\bullet\text{OH}$ 和超氧自由基($\bullet\text{O}_2^-$)。作者发现在 g- C_3N_4 存在下, 可见光驱动催化过程制备的分子筛产率远高于无 g- C_3N_4 的体系。两种活性氧物种加快了分子筛的解聚和成核过程。理论计算表明, 超氧自由基促进沸石生长的最小能量路径遵循单步反应, 意味着其可以在没有 H 的情况下直接与高度脱质子化簇的另一侧反应, 这不同于常规沸石制备中 OH 的多步反应机理。然而, 对于 $\bullet\text{OH}$ 来说, 其最小能量路径既有多步反应路径, 也包含了单步反应路径。

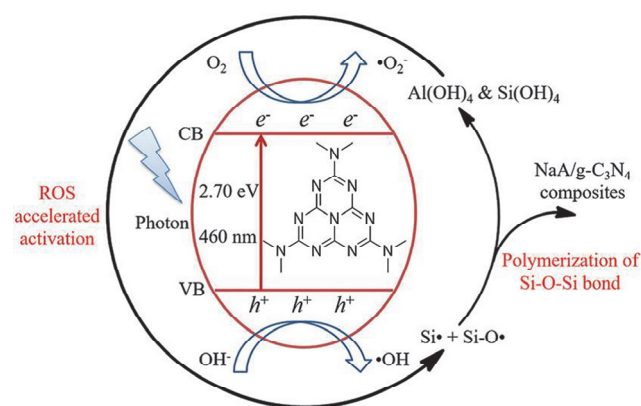


图 10 半导体光催化剂光催化反应机理加速沸石合成的示意图^[62]
Figure 10 Schematic diagram of the photocatalytic reaction mechanism of the semiconductor photocatalyst accelerating zeolite synthesis^[62]

8 总结与展望

21 世纪以来,除了传统的应用领域,沸石分子筛材料在可再生能源^[4b]、环境改善^[8a]、农业^[63]、生物医学^[64]等方面也逐渐崭露头角。广泛的应用使得沸石分子筛的需求量巨大,因此,快速高效地制备沸石分子筛材料具有十分重要的意义。 $\bullet\text{OH}$ 具有较高的反应活性,在沸石分子筛的制备过程中,能够促进硅铝酸盐凝胶的解聚及再聚合,进而加速了分子筛的晶化过程,众多工作已经证明了这一点。除了加速晶化过程外, $\bullet\text{OH}$ 在分子筛制

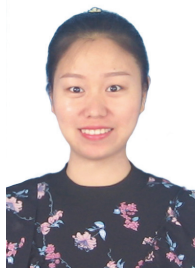
备过程中还有以下作用:减少分子筛合成系统中有机模板剂的使用量,降低了分子筛的制备成本,减少后续过程中废液废气的排放,对环境更加友好^[32];提高硅掺入骨架中的可能性,提高分子筛的 Si/Al (Si/Ge)物质的量比,调节分子筛的酸性,提高其骨架的稳定性^[20,59];产生一定的多级结构,提高了分子筛的传质能力和扩散性能,进而提高了其催化性能^[35,39]; $\bullet\text{OH}$ 的引入方式及数量可以调整掺杂原子(Ti, Cu, Fe)在骨架上的分布及含量^[40,42];替代酸催化正硅酸乙酯水解,在中性条件下制备表面多 Si-OH 的介孔材料^[22]。

羟基自由基在沸石分子筛材料的制备中发挥了重要的作用,然而,每种方法都或多或少存在一些局限性(表 1): (1)辐射法(紫外辐射、 γ 射线辐射、可见光辐射、超声波辐射等)和等离子体法对制备过程的装置设备要求较高。传统的水热合成在不透明的不锈钢和聚四氟乙烯中进行,会产生高压,部分辐射法(紫外辐射、可见光辐射等)需要石英等透光材质,且辐射对人体会产生不可逆转的伤害,还不利于实际生产; (2) Fenton 试剂、过硫酸盐等会在分子筛的制备溶液产生一定量的其他离子,不仅会对分子筛的制备过程产生一定的影响,还可能掺杂进入分子筛的骨架之中; (3)分子筛具有丰富的骨架结构和组成,所以每一种分子筛骨架的机械强度也不尽相同,球磨法制备的自由基化晶种需要掌握其结构的有序性和自由基化程度的平衡,对于不同的分子筛来说,并没有一个固定的条件(球磨频率、球磨时间等)可以参考。此外,在分子水平上对 $\bullet\text{OH}$ 在分子筛结晶过程中的作用理解还不够深刻,缺乏先进的原位表征技术检测 $\bullet\text{OH}$ 及其中间体在分子筛晶化过程中的作用, $\bullet\text{OH}$ 的精准定量等问题也需要被重视。羟基自由基辅助路线的出现为分子筛绿色高效的制备提供了一种新的视角,经过研究人员不断地改革创新必将在大规模的工业生产中发挥重要的作用。

表 1 分子筛制备过程中不同方法产生羟基自由基的优势与局限性
Table 1 Advantages and disadvantages of different methods to produce hydroxyl free radicals in the zeolite synthesis process

产生方法	优势	局限性
紫外辐射	强度易于控制	制备装置要求高; 对人体有不可逆转的伤害
γ 射线辐射		
高能电子束辐射		
可见光辐射		
等离子体	操作简便, 强度可控	$\bullet\text{OH}$ 产生量不可控
超声波辐射		
Fenton 试剂	通过控制化学试剂的加入量进而控制 $\bullet\text{OH}$ 的量(半定量)	引入杂原子, 对分子筛的制备有一定影响
过硫酸盐		
$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$		
H_2O_2 分解	方法简单, 无杂原子干扰	分解过程受外界条件影响较大
自由基化的晶种	无外来条件的干扰, 制备过程更纯净	因分子筛结构及组成众多, 自由基化的特定条件(球磨、煅烧等)不具有普适性

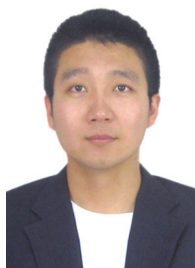
作者简介



张红丹, 博士, 沈阳师范大学化学化工学院讲师, 硕士研究生导师, 主持国家自然科学基金青年项目 1 项, 省部级项目 2 项. 主要从事微纳米材料的设计合成及光催化性能研究和多级孔沸石分子筛的制备及 C4 烃裂解性能的研究.



兰欣雨, 沈阳师范大学化学化工学院 2020 级本科生. 主要从事超大孔沸石分子筛的探索合成.



程鹏, 博士, 沈阳师范大学化学化工学院副教授, 硕士研究生导师, 主持在研及完成国家自然科学基金 2 项, 省自然科学基金 1 项, 省教育厅重点项目 1 项. 入选辽宁省“兴辽英才计划”青年拔尖人才, 辽宁省高等学校创新人才支持计划, 沈阳市科技创新人才支持计划. 主要从事沸石分子筛的绿色合成及低碳烷烃裂解性能的研究.

References

- [1] (a) Li, Y.; Yu, J. *Nat. Rev. Mater.* **2021**, *6*, 1156. (b) Xu, H.; Wu, P. *Natl. Sci. Rev.* **2022**, *9*, nwac045. (c) Deneyer, A.; Ke, Q.; Devos, J.; Dusselier, M. *Chem. Mater.* **2020**, *32*, 4884. (d) Cundy, C. S.; Cox, P. A. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 663. (e) Hu, C.; Yan, W.; Xu, R. *Acta Chim. Sinica* **2017**, *75*, 679 (in Chinese). (胡成玉, 闫文付, 徐如人, 化学学报, **2017**, *75*, 679.)
- [2] Li, Y.; Li, L.; Yu, J. *Chem* **2017**, *3*, 928.
- [3] (a) Liu, Z.; Zhu, J.; Wakihara, T.; Okubo, T. *Inorg. Chem. Front.* **2019**, *6*, 14. (b) Zhang, M. T.; Yan, T. T.; Dai, W. L.; Guan, N. J.; Li, L. D. *Acta Chim. Sinica* **2020**, *78*, 1404 (in Chinese). (张梦婷, 颜婷婷, 戴卫理, 关乃佳, 李兰冬, 化学学报, **2020**, *78*, 1404.) (c) He, L.; Yao, Q. X.; Sun, M.; Ma, X. X. *Acta Chim. Sinica* **2022**, *80*, 180 (in Chinese). (何磊, 么秋香, 孙鸣, 马晓迅, 化学学报, **2022**, *80*, 180.)
- [4] (a) Dapsens, P. Y.; Mondelli, C.; Pérez-Ramírez, J. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 7025. (b) Ennaert, T.; Van Aelst, J.; Dijkmans, J.; De Clercq, R.; Schutyser, W.; Dusselier, M.; Verboekend, D.; Sels, B. F. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 584.
- [5] (a) Sun, Q.; Wang, N.; Bing, Q.; Si, R.; Liu, J.; Bai, R.; Zhang, P.; Jia, M.; Yu, J. *Chem* **2017**, *3*, 477. (b) Sushkevich, V. L.; Palagin, D.; Ranocchiari, M.; van Bokhoven, J. A. *Science* **2017**, *356*, 523.
- [6] Lefebvre, D.; Tezel, F. H. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2017**, *67*, 116.
- [7] (a) Gao, P.; Li, S.; Bu, X.; Dang, S.; Liu, Z.; Wang, H.; Zhong, L.; Qiu, M.; Yang, C.; Cai, J.; Wei, W.; Sun, Y. *Nat. Chem.* **2017**, *9*, 1019. (b) Guo, P.; Shin, J.; Greenaway, A. G.; Min, J. G.; Su, J.; Choi, H. J.; Liu, L.; Cox, P. A.; Hong, S. B.; Wright, P. A.; Zou, X. *Nature* **2015**, *524*, 74.
- [8] (a) Paolucci, C.; Khurana, I.; Parekh, A. A.; Li, S.; Shih, A. J.; Li, H.; Di Iorio, J. R.; Albarracín-Caballero, J. D.; Yezerets, A.; Miller, J. T.; Delgass, W. N.; Ribeiro, F. H.; Schneider, W. F.; Gounder, R. *Science* **2017**, *357*, 898. (b) Chen, C.; Wu, Q.; Chen, F.; Zhang, L.; Pan, S.; Bian, C.; Zheng, X.; Meng, X.; Xiao, F. S. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 5556.
- [9] (a) Jamali, S. H.; Vlugt, T. J. H.; Lin, L.-C. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 11273. (b) Lee, H. Y.; Kim, H. S.; Jeong, H.-K.; Park, M.; Chung, D.-Y.; Lee, K.-Y.; Lee, E.-H.; Lim, W. T. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 10594.
- [10] Barrer, R. M. *J. Chem. Soc. (Resumed)* **1948**, 2158.
- [11] Meng, X.; Xiao, F. S. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 1521.
- [12] (a) Wheatley, P. S.; Allan, P. K.; Teat, S. J.; Ashbrook, S. E.; Morris, R. E. *Chem. Sci.* **2010**, *1*, 483. (b) Liu, L.; Li, Y.; Wei, H.; Dong, M.; Wang, J.; Slawin, A. M.; Li, J.; Dong, J.; Morris, R. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2206.
- [13] (a) Cai, R.; Liu, Y.; Gu, S.; Yan, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12776. (b) Xu, Y. P.; Tian, Z. J.; Wang, S. J.; Hu, Y.; Wang, L.; Wang, B. C.; Ma, Y. C.; Hou, L.; Yu, J. Y.; Lin, L. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3965.
- [14] (a) Honda, K.; Yashiki, A.; Itakura, M.; Ide, Y.; Sadakane, M.; Sano, T. *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, *142*, 161. (b) Yashiki, A.; Honda, K.; Fujimoto, A.; Shibata, S.; Ide, Y.; Sadakane, M.; Sano, T. *J. Cryst. Growth* **2011**, *325*, 96.
- [15] Ren, L.; Wu, Q.; Yang, C.; Zhu, L.; Li, C.; Zhang, P.; Zhang, H.; Meng, X.; Xiao, F. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15173.
- [16] Lee, H.; Zones, S. I.; Davis, M. E. *Nature* **2003**, *425*, 385.
- [17] (a) Ng, E. P.; Chateigner, D.; Bein, T.; Valtchev, V.; Mintova, S. *Science* **2012**, *335*, 70. (b) Kamimura, Y.; Itabashi, K.; Okubo, T. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *147*, 149.
- [18] Wang, J.; Zhang, Q.; Yan, W.; Yu, J. *Chem. J. Chinese U.* **2021**, *42*, 11.
- [19] Feng, G.; Cheng, P.; Yan, W.; Boronat, M.; Li, X.; Su, J. H.; Wang, J.; Li, Y.; Corma, A.; Xu, R.; Yu, J. *Science* **2016**, *351*, 1188.
- [20] Shi, D.; Xu, L.; Chen, P.; Ma, T.; Lin, C.; Wang, X.; Xu, D.; Sun, J. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 1390.
- [21] (a) Eliášová, P.; Opanasenko, M.; Wheatley, P. S.; Shamzhy, M.; Mazur, M.; Nachtigall, P.; Roth, W. J.; Morris, R. E.; Čejka, J. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 7177. (b) Roth, W. J.; Nachtigall, P.; Morris, R. E.; Wheatley, P. S.; Seymour, V. R.; Ashbrook, S. E.; Chlubná, P.; Grajciar, L.; Položij, M.; Zúkal, A. *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 628. (c) Xu, L.; Sun, J. *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6*, 1600441.
- [22] Feng, G.; Wang, J.; Boronat, M.; Li, Y.; Su, J. H.; Huang, J.; Ma, Y.; Yu, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 4770.
- [23] Yu, S.; Wu, S.; Liu, Y.; Li, L.; Ge, X. *J. Taiwan Inst. Chem. E* **2020**, *109*, 26.
- [24] (a) Fan, W.; Duan, R. G.; Yokoi, T.; Wu, P.; Kubota, Y.; Tatsumi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10150. (b) Zhang, T.; Chen, X.; Chen, G.; Chen, M.; Bai, R.; Jia, M.; Yu, J. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 9473.
- [25] Lin, D.; Zhang, Q.; Qin, Z.; Li, Q.; Feng, X.; Song, Z.; Cai, Z.; Liu, Y.; Chen, X.; Chen, D.; Mintova, S.; Yang, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 3443.
- [26] Li, Z.; Wang, Y.; Zhang, J.; Wang, D.; Ma, W. *Catal. Commun.* **2017**, *90*, 87.
- [27] (a) Zhao, D.; Armutlulu, A.; Chen, Y.; Wang, Y.; Xie, R. *J. Clean. Prod.* **2021**, *319*, 128682. (b) Chen, Y.; Armutlulu, A.; Jiang, X.; Lai, B.; Jiang, W.; Xie, R.; Crittenden, J. C. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2021**, *9*, 5085.
- [28] Lutz, W. *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2014**, *2014*, 724248.
- [29] Davis, M. E.; Lobo, R. F. *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 756.
- [30] Oleksiak, M. D.; Muraoka, K.; Hsieh, M. F.; Conato, M. T.; Shimojima, A.; Okubo, T.; Chaikittisilp, W.; Rimer, J. D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 13366.
- [31] Ferdov, S.; Marques, J.; Tavares, C. J.; Lin, Z.; Mori, S.; Tsumoji, N.

- Microporous Mesoporous Mater.* **2022**, 336, 111858.
- [32] Cheng, P.; Feng, G.; Sun, C.; Xu, W.; Su, J. H.; Yan, W.; Yu, J. *Inorg. Chem. Front.* **2018**, 5, 2106.
- [33] (a) Snook, M. E.; Hamilton, G. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 860. (b) Beitz, T.; Bechmann, W.; Mitzner, R. *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 6760. (c) Anipsitakis, G. P.; Dionysiou, D. D. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, 38, 3705.
- [34] (a) Hayon, E.; Treinin, A.; Wilf, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 47. (b) Pennington, D. E.; Haim, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 3700.
- [35] Zhou, Y.; Shen, X.; Li, J. *Inorg. Chem. Commun.* **2019**, 107, 107462.
- [36] Gallego, E. M.; Li, C.; Paris, C.; Martin, N.; Martínez-Triguero, J.; Boronat, M.; Moliner, M.; Corma, A. *Chem-Eur. J.* **2018**, 24, 14631.
- [37] Feng, C.; Su, X.; Wang, W.; Xu, S.; Fan, B.; Xin, Q.; Wu, W. *Microporous Mesoporous Mater.* **2021**, 312, 110780.
- [38] Zhao, X.; Niu, L.; Hao, Z.; Long, X.; Wang, D.; Li, G. *React. Kinet. Mech. Cat.* **2021**, 134, 837.
- [39] Kadja, G. T. M.; Azhari, N. J.; Mardiana, S.; Khalil, M.; Subagio; Mahyuddin, M. H. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2021**, 60, 17786.
- [40] Miao, K.; Luo, X.; Wang, W.; Guo, S.; Cao, F.; Hu, Y.; Chang, P.; Feng, G. *Microporous Mesoporous Mater.* **2019**, 289, 109640.
- [41] (a) Brillas, E.; Sirés, I.; Oturan, M. A. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 6570. (b) Zhang, M.; Dong, H.; Zhao, L.; Wang, D.; Meng, D. *Sci. Total Environ.* **2019**, 670, 110.
- [42] Guo, Q.; Li, G.; Liu, D.; Wei, Y. *Solid State Sci.* **2019**, 91, 89.
- [43] Han, Z.; Zhang, F.; Zhao, X. *Microporous Mesoporous Mater.* **2019**, 290, 109679.
- [44] Cheng, P.; Song, M.; Zhang, H.; Xuan, Y.; Wu, C. *J. Mater. Sci.* **2019**, 54, 4573.
- [45] (a) Watanabe, T.; Hasegawa, S.; Wakiyama, N.; Usui, F.; Kusai, A.; Isobe, T.; Senna, M. *J. Solid State Chem.* **2002**, 164, 27. (b) Zelenák, V.; Zelenáková, A.; Kováč, J. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Aspects* **2010**, 357, 97.
- [46] (a) Watanabe, T.; Isobe, T.; Senna, M. *J. Solid State Chem.* **1996**, 122, 291. (b) Tavazzi, S.; Ferraro, L.; Cozza, F.; Pastori, V.; Lecchi, M.; Farris, S.; Borghesi, A. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6, 19606.
- [47] Majano, G.; Delmotte, L.; Valtchev, V.; Mintova, S. *Chem. Mater.* **2009**, 21, 4184.
- [48] Zhang, H.; Wu, C.; Song, M.; Lu, T.; Wang, W.; Wang, Z.; Yan, W.; Cheng, P.; Zhao, Z. *Microporous Mesoporous Mater.* **2021**, 310, 110633.
- [49] Mihailova, B.; Valtchev, V.; Mintova, S.; Faust, A. C.; Petkov, N.; Bein, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 2756.
- [50] Lu, T.; Wang, Z.; Zhang, H.; Qin, J.; Yang, Y.; Cheng, P.; Zhao, Z. *Microporous Mesoporous Mater.* **2022**, 341, 112071.
- [51] Park, J.; Kim, B. C.; Park, S. S.; Park, H. C. *J. Mater. Sci. Lett.* **2001**, 20, 531.
- [52] Ng, T. Y. S.; Chew, T. L.; Yeong, Y. F.; Jawad, Z. A.; Ho, C. D. *Sci. Rep.* **2019**, 9, 15062.
- [53] Pal, P.; Das, J. K.; Das, N.; Bandyopadhyay, S. *Ultrason. Sonochem.* **2013**, 20, 314.
- [54] Han, J.; Ha, Y.; Guo, M.; Zhao, P.; Liu, Q.; Liu, C.; Song, C.; Ji, N.; Lu, X.; Ma, D.; Li, Z. *Ultrason. Sonochem.* **2019**, 59, 104703.
- [55] Chen, C. T.; Iyoki, K.; Yonezawa, Y.; Okubo, T.; Wakihara, T. *J. Phys. Chem. C* **2020**, 124, 11516.
- [56] Dewes, R. M.; Mendoza, H. R.; Pereira, M. V. L.; Lutz, C.; Van Gerven, T. *Ultrason. Sonochem.* **2022**, 82, 105909.
- [57] Huang, J.; Hu, J.; Du, W.; Liu, H.; Qian, F.; Wang, M. *J. Mater. Chem. A* **2017**, 5, 18801.
- [58] Chen, X.; Qiu, M.; Li, S.; Yang, C.; Shi, L.; Zhou, S.; Yu, G.; Ge, L.; Yu, X.; Liu, Z.; Sun, N.; Zhang, K.; Wang, H.; Wang, M.; Zhong, L.; Sun, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 11325.
- [59] Wang, J.; Liu, P.; Boronat, M.; Ferri, P.; Xu, Z.; Liu, P.; Shen, B.; Wang, Z.; Yu, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 17225.
- [60] Chen, J.; Zhang, M.; Shu, J.; Yuan, M.; Yan, W.; Bai, P.; He, L.; Shen, N.; Gong, S.; Zhang, D.; Li, J.; Hu, J.; Li, R.; Wu, G.; Chai, Z.; Yu, J.; Wang, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 14858.
- [61] Lu, T.; Yan, W.; Feng, G.; Luo, X.; Hu, Y.; Guo, J.; Yu, Z.; Zhao, Z.; Ding, S. *Green Chem.* **2022**, 24, 4778.
- [62] Liu, Y.; Xue, X.; Wang, Y.; Ye, F.; Dai, J. G.; Chen, G. *Green Chem.* **2022**, 24, 5792.
- [63] De Smedt, C.; Someus, E.; Spanoghe, P. *Pest Manage. Sci.* **2015**, 71, 1355.
- [64] (a) Anfray, C.; Dong, B.; Komaty, S.; Mintova, S.; Valable, S. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, 9, 13849. (b) Fenwick, O.; Coutinho-Gonzalez, E.; Grandjean, D.; Baekelant, W.; Richard, F.; Bonacchi, S.; De Vos, D.; Lievens, P.; Roefiaers, M.; Hofkens, J.; Samori, P. *Nat. Mater.* **2016**, 15, 1017.

(Cheng, B.)