

文章编号: 0253-2409(2015)03-0379-06

氩吸附法研究多级孔分子筛的孔结构

刘丽萍, 贾玉华

(大连理工大学精细化工国家重点实验室 化工学院, 辽宁 大连 116024)

摘要: 采用不同方法分别制备了双介孔分子筛、介微孔分子筛及介孔沸石材料, 利用氩吸附法并结合 XRD 技术表征了多级孔分子筛的孔结构。探讨了适用于多级孔分子筛的孔径分布计算方法, 揭示了不同类型吸附等温线与孔径分布、孔型及孔容等之间的关系。研究表明, 对于多级孔分子筛、微孔和介孔的孔径分布分别用 SF 法和 BJH 法计算较适宜, 全孔分析可用 NLDFT 法计算。通过对 TS-1 介孔沸石的孔结构分析发现, TPAOH 在改性制备介孔 TS-1 的过程中起到了生成介孔及促进二次晶化的双重作用。

关键词: 氩吸附; 多级孔分子筛; 孔结构; 介孔

中图分类号: O647.32 **文献标识码:** A

Pore structures of hierarchical porous molecular sieves observed by Ar adsorption

LIU Li-ping, JIA Yu-hua

(State Key Laboratory of Fine Chemicals,
School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Dual mesoporous, micro-mesoporous and mesoporous molecular sieves were prepared and their pore structures were characterized by Ar adsorption and X-ray diffraction (XRD). The calculation methods of pore size distribution for the hierarchical porous molecular sieves were studied, to reveal the relationships among the adsorption-desorption isotherm, pore size distribution, pore shape and pore volume. The results showed that SF and BJH methods are reliable for microporous and mesoporous pores of the hierarchical porous molecular sieves, respectively, whereas NLDFT method is appropriate to calculate the full range pore size distribution. For the synthesis of mesoporous TS-1 zeolite, TPAOH promotes not only the generation of mesopores, but also the secondary crystallization.

Key words: Ar adsorption; hierarchical porous molecular sieve; pore structure; mesoporous

根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)的定义^[1], 多孔材料按照孔径大小可以分为3类: 微孔材料(<2 nm)、介孔材料(2~50 nm)和大孔材料(>50 nm)。分子筛是材料大家族的一个重要成员, 根据孔径大小可分为微孔分子筛(沸石)、介孔分子筛及多级孔分子筛等。由于多级孔分子筛兼具了不同孔道分子筛的优点, 因此, 一经出现就备受研究者的关注。

多级孔材料有很多种类, 如微孔-介孔复合材料、微孔-大孔复合材料、介孔-大孔复合材料、微孔-介孔-大孔复合材料等。同时也包括同级的孔结构, 如含有两套或多套不同孔径的微孔-微孔材料及介孔-介孔材料等^[2~5]。多级孔分子筛的合成方法很多, 按照所使用模板剂的不同可分为硬模板法和软模板法; 按照合成过程不同又可分为原位合成法、附晶生长法、纳米组装法及后合成法等。多级孔材料最显著的特点在于其具有多级的孔道结构, 其骨架

结构、酸性、水热稳定性等呈现出不同于一般介孔或微孔分子筛的特性, 因此, 探究多级孔分子筛的孔结构具有重要的意义。

目前, 气体吸附法是多孔材料孔结构表征的最有力工具之一, 该方法所使用的吸附质气体主要有氮气、氩气、二氧化碳等^[6]。氮气是使用最多的吸附质气体, 但是氩吸附对微孔的测定不能令人满意, 尤其是测定沸石分子筛等微孔材料易产生较大的偏差^[7]。因为氮气填充孔径为0.5~1.0 nm的微孔要在相对压力为 10^{-7} ~ 10^{-5} 才会发生, 此时扩散速率和吸附平衡都很慢。与氮气相比(在77.4 K), 氩气在87.3 K填充微孔时相对压力(10^{-5} ~ 10^{-3})要高很多, 较高的填充压力和较高的温度有助于加速扩散和平衡进程, 在较短的时间内获得吸附等温线, 有利于微孔材料的分析, 也有利于从微孔到介孔的全孔分析。二氧化碳吸附对微孔碳材料的孔径分析非常有利, 其在273.15 K吸附时的饱和蒸汽压约为

收稿日期: 2014-08-28; 修回日期: 2014-10-28。

基金项目: 国家自然科学基金(21206017)。

联系作者: 刘丽萍, Tel: 0411-84986139, E-mail: liuliping@dlut.edu.cn。

3.48 MPa,即填充微孔可在较低的真空度下完成,但二氧化碳吸附只适用于测定孔径小于1.5 nm的微孔,不能适用于全孔分析。因此,对于多级孔分子筛,利用氩气吸附进行全孔分析是比较适宜的方法。目前,针对不同类型多级孔分子筛的孔结构表征报道还极少。作者利用对TS-1沸石进行有机碱处理或水热处理的方法得到了多级孔TS-1材料,利用原位合成法得到了介孔复合分子筛ZK-1,直接合成纳米分子筛Al-KIT-1得到了介孔-介孔材料,采用氩气吸附法对这几种多级孔分子筛进行了孔结构表征,针对不同分子筛的孔结构特征讨论了适合的计算方法,获得了吸脱附等温线、孔径分布、比表面积、孔容等信息,并结合不同的制备方法探讨了各种多级孔分子筛的孔结构特点。

1 实验部分

1.1 分子筛的制备

1.1.1 介孔-介孔分子筛

纳米Al-KIT-1按文献^[8]的方法合成,具体步骤如下:首先配制十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)水溶液,搅拌下将定量的铝酸钠加入到CTAB水溶液中,常温搅拌一定时间后加入TEOS,搅拌2 h后用氨水调节pH值为10.5,继续搅拌1 h,此时混合物中各物料的配比为 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CTAB}:\text{H}_2\text{O}=90:1:22.5:9000$ 。将物料转移到高压晶化釜中密封,在120 °C下晶化48 h,经过过滤、洗涤、烘干,然后在550 °C焙烧6 h,得到纳米Al-KIT-1样品。

1.1.2 介微孔复合分子筛

介微孔复合分子筛ZK-1按文献^[9]的方法合成,具体步骤如下,将异丙醇铝(AIP)加入到TPAOH水溶液中,在冰水浴下搅拌至AIP全部溶解。然后升温至25 °C,搅拌下加入正硅酸乙酯(TEOS),继续搅拌数小时使TEOS水解。将CTAB水溶液加入上述混合物中继续搅拌1 h。最终混合物的摩尔组成为 $60\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:15\text{TPAOH}:15\text{CTAB}:6000\text{H}_2\text{O}$ 。将物料转移到高压晶化釜中密封,在170 °C静态晶化8 h。经过过滤、洗涤、烘干,然后在550 °C焙烧10 h,得到ZK-1样品。

1.1.3 微孔-微孔-介孔分子筛

以多级孔TS-1沸石为例:

TS-1(HT):取3 g焙烧过的TS-1粉末放入高压晶化釜中,加入30 mL去离子水,搅拌均匀,将釜上紧后放入170 °C烘箱中处理48 h,取出冷却后开釜,将所得物抽滤、洗涤,在100 °C干燥12 h,然后在

540 °C焙烧6 h。

TS-1(AT):将TS-1(HT)中的30 mL去离子水换成30 mL 0.2 mol/L的四丙基氢氧化铵(TPAOH)溶液,其他步骤同TS-1(HT)。

1.2 分子筛的表征

1.2.1 氩吸附

ASAP 2020物理吸附仪,美国麦克仪器公司生产。高纯Ar作吸附质,吸附温度为液氩温度-185.7 °C。样品经升温至350 °C后恒温脱气过夜。微孔分布通过SF法计算,介孔分布通过BJH法计算,全孔分析采用NLDFT法计算。比表面积测量是选取若干比压点,通过BET方程计算比表面积,所选取的相对压力范围是使所得结果中与吸附能量有关的常数C为正值,线性回归系数优于0.9999。微孔比表面积通过t图法计算。

1.2.2 X射线衍射(XRD)

XRD分析在日本理学D/Max2400 X-射线衍射仪上进行,采用Cu K α 辐射,管电压20 kV,1°~40°扫描,扫描步幅为0.02°,扫描速率为6(°)/min。

2 结果与讨论

2.1 介孔-介孔分子筛

图1为纳米Al-KIT-1的XRD谱图。由图1可知,2 θ 约为2°和4°处出现的衍射峰分别对应于KIT-1的(100)和(200)晶面衍射峰^[10],表明纳米Al-KIT-1具有KIT-1的介孔骨架结构。

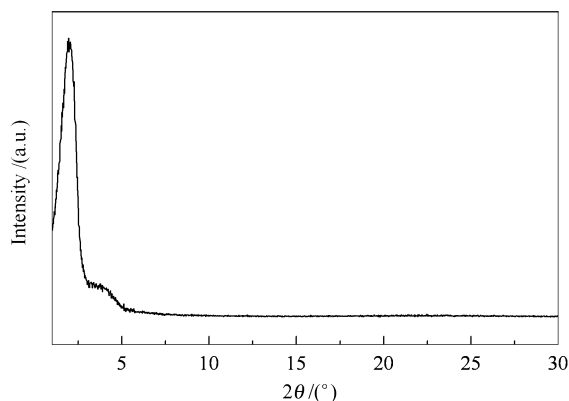


图1 纳米Al-KIT-1的XRD谱图

Figure 1 XRD pattern of the nano-Al-KIT-1 material

图2(a)为纳米Al-KIT-1的Ar吸脱附等温线,曲线形状表现出IV型介孔等温线特征。曲线在低相对压力区有一个较小的吸附突跃,表明样品中有微孔存在。在相对压力为0.30~0.40处产生较强的吸附突跃,表明存在孔径分布较窄的小介孔。在高相对压力为0.8~1.0处出现吸附突跃和迟滞环,这

是由于纳米分子筛团聚形成了较大的晶间孔, Ar 对晶间孔的填充使得吸附量激增形成突跃。迟滞环形状很陡, 且直立部分几乎平行, 从 IUPAC 的分类来看, 该迟滞环属于 H1 型^[11], 应是由大小均一的球

型粒子堆积而成的空穴, 也就是纳米粒子晶间孔造成的, 这些特征都表明纳米 Al-KIT-1 具有双介孔的孔道结构。

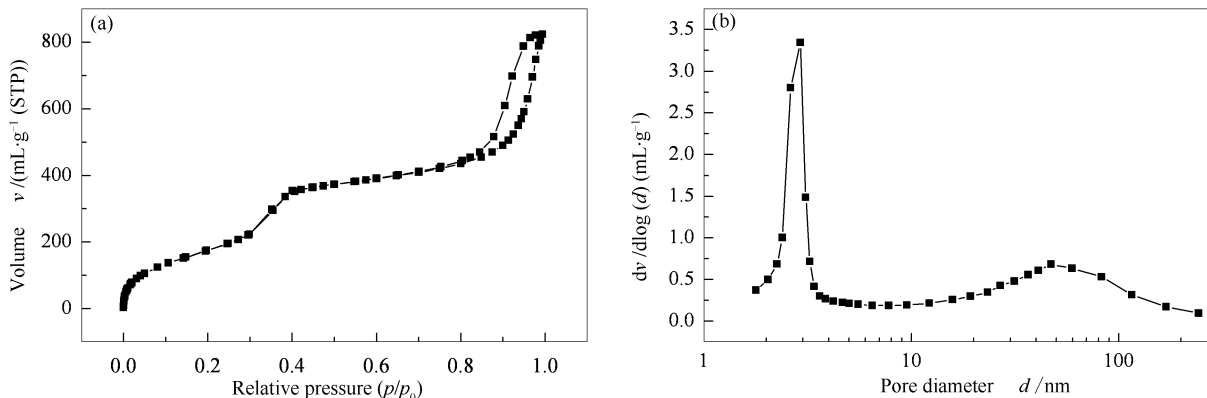


图2 纳米 Al-KIT-1 的 Ar 吸脱附等温线和 BJH 孔径分布

Figure 2 Ar adsorption-desorption isotherm and pore size distribution of nano-Al-KIT-1

(a): Ar adsorption-desorption isotherm; (b): BJH pore size distribution

图 2(b) 为纳米 Al-KIT-1 的 BJH 孔径分布。图 2(b) 中在 3.0 nm 处有一个窄的孔径分布峰, 这表明其具有均匀的介孔孔道结构; 另外在约 50 nm 处

还有一个较宽的孔径分布峰, 这对应于纳米粒子产生的晶间孔, 表征结果与吸附等温线相吻合。纳米 Al-KIT-1 的比表面积及孔容等孔结构参数见表 1。

表 1 多级孔分子筛的孔结构

Table 1 Textural properties of the hierarchical porous molecular sieves

Sample	BET surface area	Micropore surface	External surface area	Pore	
	$A/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	area $A/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$A/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	volume $v/(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$	Micropore volume $v/(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$
Nano-Al-KIT-1	600	279	321	1.1	0.27
ZK-1	528	266	262	0.39	0.17
TS-1	400	345	54.7	0.22	0.13
TS-1(HT)	470	306	164	0.33	0.12
TS-1(AT)	418	380	37.8	0.25	0.15

2.2 介孔复合分子筛

介孔复合分子筛不仅具备了微孔分子筛的水热稳定性好、酸性强的优点, 还具有大比表面积、大孔道的介孔分子筛特征, 因此, 是人们研究的热门课题之一。研究以 ZK-1 分子筛为例探讨该类多级孔分子筛的孔结构特征。图 3 为 ZK-1 的 XRD 谱图, 由图 3 可知, 2θ 约为 2° 和 4° 处出现的衍射峰分别对应于 KIT-1 的 (100) 和 (200) 晶面衍射峰, 在 2θ 为 7.9° 和 8.8° 出现的微弱的衍射峰(见对应的放大部分)被归属为 ZSM-5 的衍射峰, 表明实验条件下合成的 ZK-1 分子筛具有 KIT-1 和 ZSM-5 两相共存的结构。

对于具有不同孔径和形状的多孔材料, 孔径分布的计算方法不同。例如对于微孔材料, HK 法适

用于裂隙状微孔, 如活性炭、柱撑层状黏土等; DA 法适用于多峰分布微孔; SF 法适用于圆柱形微孔材料(如沸石分子筛等), 是基于氩气吸附建立的; 对于介孔材料, 经典的计算方法是 BJH 法和 DH 法, 它们采用了圆筒形孔模型和开尔文(Kelven)方程进行计算。目前, 非定域密度泛函理论(NLDFT)和计算机模拟方法(如分子动力学和 Montecarlo)已发展成为描述被多孔材料所限制的非均匀流体的吸附和相行为的有效方法, 这些方法考虑并计算了吸附在固体表面的流体和在孔里的流体的平衡密度分布, 从而推导出模型体系的吸附/脱附等温线, 可适用于微孔和介孔全范围。对于 ZK-1 的孔结构分析, 作者既采用了经典的宏观热力学方法(微孔部分用 SF 法分析, 介孔部分用 BJH 法计算), 又采用

NLDFT 法进行了全孔分析,并将两者进行了比较。

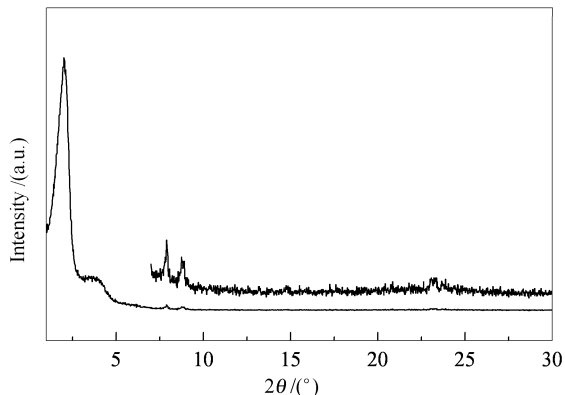


图3 ZK-1 的 XRD 谱图
Figure 3 XRD pattern of ZK-1

图4(a)为 ZK-1 的氩吸脱附等温线。由图4(a)可知,该曲线表现出 I 型与 IV 型的复合特征,在低相对压力区 Ar 吸附量陡升,这是微孔材料的特征;之后在相对压力为 0.30 ~ 0.40 处产生较强的吸

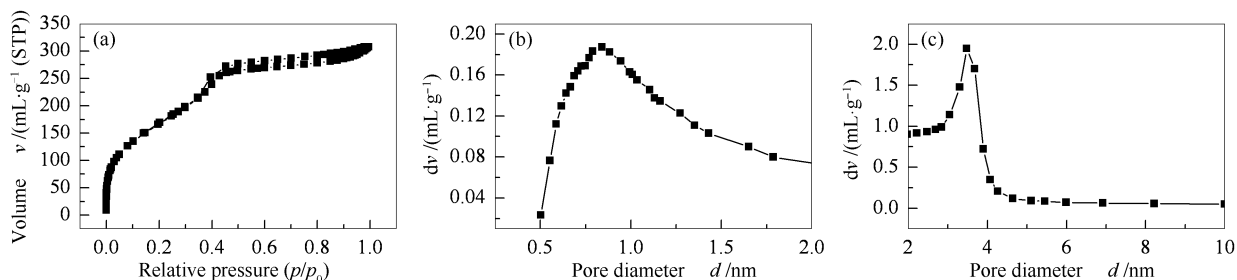


图4 ZK-1 的氩吸脱附等温线和孔径分布

Figure 4 Ar sorption isotherms and pore size distribution of ZK-1

(a): Ar adsorption-desorption isotherm; (b): SF pore size distribution; (c): BJH pore size distribution

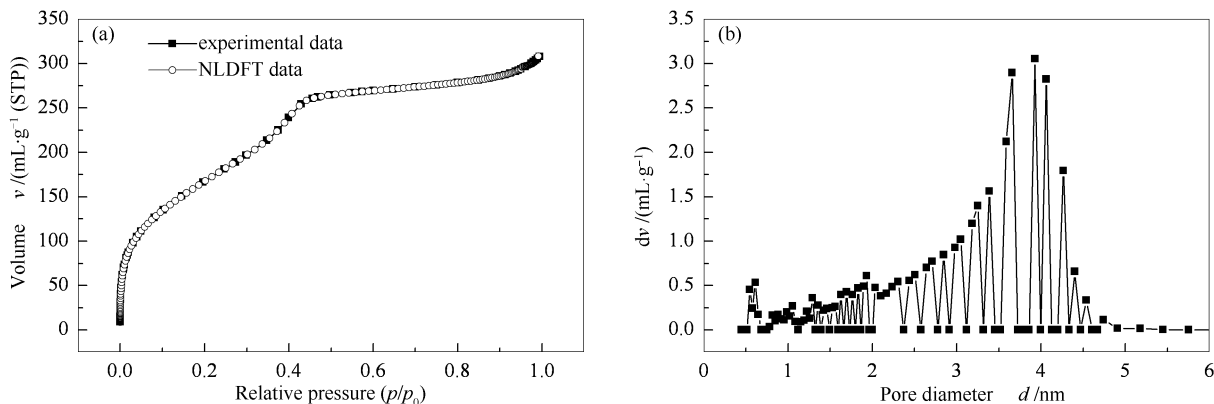


图5 ZK-1 的 NLDFT 氩吸附等温线与孔径分布

Figure 5 Ar adsorption isotherm and pore size distribution of ZK-1 by NLDFT method

(a): adsorption isotherm; (b): pore size distribution

2.3 微孔-微孔-介孔分子筛

ZSM-5、TS-1 等具有 MFI 拓扑结构的沸石,平

附突跃,表明有较小介孔存在;另外中高相对压力区的迟滞环在相对压力为 0.35 处闭合,也表明样品具有较小介孔,该迟滞环具有 H4 型特征,在较高相对压力区没有表现出吸附限制。图4(b)和图4(c)分别为 ZK-1 的 SF 微孔孔径分布和 BJH 介孔孔径分布图。由图4(b)和4(c)可知,ZK-1 具有介孔和微孔双孔径分布,微孔最可几平均孔径为 0.83 nm,介孔最可几平均孔径为 3.5 nm。

用 NLDFT 法对 ZK-1 的孔结构进行了分析。在图5(a)中将 NLDFT 计算的吸附等温线与实验吸附等温线进行了比较,由图5(a)可知,NLDFT 拟合曲线与实验曲线高度吻合,表明用 NLDFT 法分析的孔结构准确度较高。图5(b)为 ZK-1 分子筛的 NLDFT 法全孔径分布,选用 Ar 在圆筒形孔的吸附模式。ZK-1 分子筛的 NLDFT 最可几平均孔径为 0.6 nm 与 3.9 nm,更接近实际情况。由以上的孔结构分析可知,ZK-1 分子筛是以介孔为主并含有丰富微孔的介微孔复合分子筛。

均孔径一般小于 0.6 nm,有人称其为超微孔,如此小的孔径使得该类分子筛在大分子催化领域的应用

受到限制。因此,人们通过直接合成或后处理等方法使沸石中含有一些介孔或较大的微孔^[12],以改善大分子反应物在沸石孔道的扩散性,从而提高催化活性。实验通过对 TS-1 沸石进行水热处理及碱处理等改性方法得到了多级孔 TS-1 沸石,并对其进行了结构表征。

图6为改性前后的 TS-1 的 XRD 谱图,其中,水热处理的样品为 TS-1 (HT),有机碱处理的样品为 TS-1 (AT)。在 $5^\circ \sim 30^\circ$ 大角度区, 2θ 分别为 7.9° 、 8.8° 、 23.1° 、 24.0° 和 24.4° 时所对应的衍射峰为 MFI 结构特征衍射峰^[13]。经水热处理和有机碱处理之后,该特征衍射峰向小角度偏移 0.1° ,表明 TS-1 的晶胞参数发生变化,晶面间距稍许变宽。在 $1^\circ \sim 5^\circ$ 小角度区,TS-1 经水热处理和有机碱处理之后并没有出现明显的介孔衍射峰,表明没有形成有序度很高的介孔结构。

图7(a)为改性前后 TS-1 的 Ar 吸脱附等温线。其中,TS-1 原粉表现出典型微孔材料的 I 型等温

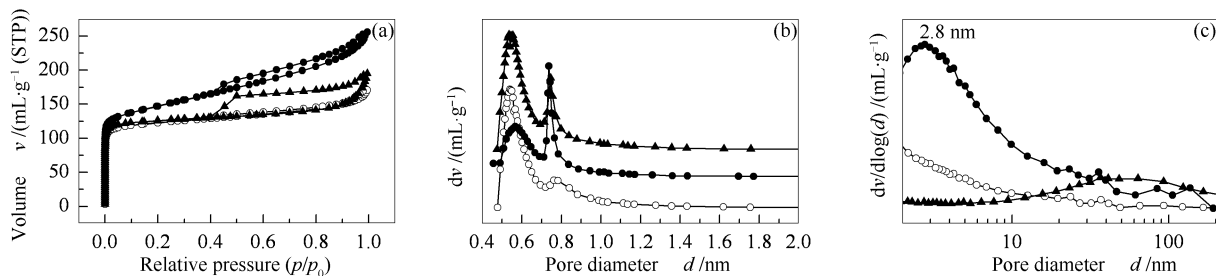


图7 改性前后 TS-1 的吸脱附等温线和孔径分布

Figure 7 Ar sorption isotherms and pore size distribution of TS-1 zeolites before and after modification

(a): Ar adsorption-desorption isotherm; (b): SF pore size distribution; (c): BJH pore size distribution

○: TS-1; ●: TS-1(HT); ▲: TS-1(AT)

图7(b)为改性前后 TS-1 的 SF 微孔孔径分布。由图7(b)可知,TS-1 最可几平均孔径为 0.54 nm ,另外在 0.77 nm 处有一个较小的孔径分布峰。由文献^[14]可知,TS-1 具有两组交叉的孔道结构,其主孔道窗口为十元环。骨架中平行于 C 轴方向的十元环孔道呈直线型,孔径约 $0.51 \times 0.55 \text{ nm}$;平行于 a 轴方向的十元环孔道呈“Z”字型,孔径约为 $0.53 \times 0.56 \text{ nm}$;孔口为十元环,呈椭圆形,长轴为 $0.6 \sim 0.9 \text{ nm}$,短轴为 0.55 nm 。结合以上知识,推测图7(b)中 0.54 nm 处的峰为 TS-1 的直孔道和“Z”字型孔道的孔径分布峰,而 0.77 nm 处的小峰应为交叉孔口的孔径分布峰。TS-1 经过改性后,其孔道结构发生明显的变化。经 170°C 水热处理后,TS-1 的主孔道峰强度减弱,且孔径由 0.54 nm 变为 0.56 nm ;交叉孔口的孔径由 0.77 nm 变为 0.74 nm ,峰强度

明显增强。经 TPAOH 处理后,TS-1 的 0.54 nm 处的孔径分布峰分裂为两个,分别为 0.53 nm 和 0.56 nm ,这两个峰正好与 TS-1 的直孔道与“Z”字型孔道的孔径相对应,峰强度并未减弱;交叉孔口的孔径由 0.77 nm 变为 0.74 nm ,峰强度明显增强。

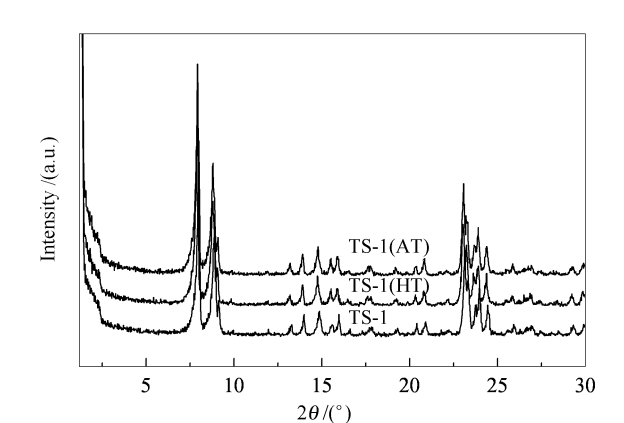


图6 改性前后 TS-1 的 XRD 谱图

Figure 6 XRD patterns of TS-1 before and after modification

根据 Ar 吸附的表征结果,水热处理和碱处理可以调变 TS-1 的微孔孔径分布,既影响孔径的大小,又使得交叉孔口的相对数量增多。由于 TPAOH 可作为合成 TS-1 的模板剂,因此,使用 TPAOH 水溶液对 TS-1 进行碱处理时,在一定条件下,TPAOH 产生诱导作用,部分 Ti、Si 物种及沸石结构单元重新分布组合,TS-1 可能会发生二次晶化,因而使 TS-1 的结晶度和微孔孔径分布发生变化。

图7(c)为改性前后 TS-1 的 BJH 介孔孔径分布。其中,TS-1 原粉在介孔区并没有出现明显的孔

分布。其中,TS-1 原粉在介孔区并没有出现明显的孔

径分布峰,经水热处理或碱处理后,在该区域不同位置出现了介孔的孔径分布峰。TS-1 (HT)的介孔平均孔径为2.8 nm,而TS-1(AT)的介孔孔径为36~70 nm,属较大介孔与大孔范围。

由表1可以看出,TS-1经水热处理或碱处理后比表面积分别增加17.4%和4.4%,孔容分别增加50%和13.6%。值得注意的是,水热处理和碱处理改性对分子筛的微孔和介孔的分布产生了不同影响。以微孔表面积与比表面积的比值来衡量微孔在样品中的含量,由小到大依次是:65.1%_{TS-1(HT)}}<85.3%_{TS-1}}<90.9%_{TS-1(AT)}},对孔容的分析也可得到相同的结果。结合孔径分布数据可得,在实验条件下,水热处理可以使TS-1产生较多的有序介孔,形成介孔沸石,可增大分子筛的比表面积和孔容,但微孔结构有一定的损失。TPAOH碱处理可以使TS-1

二次晶化,增加微孔的数量,同时还会产生一些中大孔。在应用TS-1作为催化剂的反应中,可以根据反应的需要对TS-1采取不同的改性方法。

3 结论

氩吸附法是表征多级孔分子筛及其他多级孔材料的有效方法。氩吸脱附等温线与分子筛的孔形及孔径分布等密切相关,对多级孔分子筛孔结构的合理分析必须建立在正确选择计算方法的基础上。对于同时具有微孔和介孔的分子筛,既可以选择SF法和BJH法等经典热力学的计算方法,又可利用NLDFT计算方法分析。对于用水热处理法及有机碱处理法制备的介孔TS-1沸石,可以通过氩吸附法给出的丰富孔结构信息推断不同改性方法对形成介孔TS-1所起的作用。

参考文献

- [1] EVERETT D H. In IUPAC manual of symbols and terminology[J]. Pure Appl Chem, 1972, **31**(4): 578-638.
- [2] XIAO F S, HAN Y, YU Y, MENG X J, YANG M, WU S. Hydrothermally stable ordered mesoporous titanosilicates with highly active catalytic sites[J]. J Am Chem Soc, 2002, **124**(6): 888-889.
- [3] HUANG L M, GUO W P, DENG P, XUE Z Y, LI Q Z. Investigation of synthesizing MCM-41/ZSM-5 composites[J]. J Phys Chem B, 2000, **104**(13): 2817-2823.
- [4] 王亚军,唐颀,王星东,杨武利,倪铮,华伟明,乐英红,高滋. 具有微孔/大孔双孔道体系沸石材料的合成[J]. 高等学校化学学报, 2000, **21**(7): 1013-1015.
(WANG Ya-jun, TANG Yi, WANG Xing-dong, YANG Wu-li, NI Zheng, HUA Wei-ming, YUE Ying-hong, GAO Zi. Synthesis of silicate materials with micro/macroporous bimodal pore systems[J]. Chem J Chin Univ, 2000, **21**(7): 1013-1015.)
- [5] 李福祥,吴岚,秦梦庚,窦涛,钟炳. 中孔MCM-41分子筛在微孔沸石ZSM-5上附晶生长的研究[J]. 燃料化学学报, 1998, **26**(2): 7-12.
(LI Fu-xiang, WU Lan, QIN Meng-geng, DOU Tao, ZHONG Bing. Overgrowth of mesoporous MCM-41 on zeolite ZSM-5[J]. J Fuel Chem Technol, 1998, **26**(2): 7-12.)
- [6] JAGIELLO J, THOMMES M. Comparison of DFT characterization methods based on N₂, Ar, CO₂, and H₂ adsorption applied to carbons with various pore size distributions[J]. Carbon, 2004, **42**(7): 1227-1232.
- [7] 杨正红,高原. 含有微孔的多孔固体材料的比表面测定[J]. 现代科学仪器, 2010, **1**: 97-102.
(YANG Zheng-hong, GAO Yuan. BET surface area analysis on microporous materials[J]. Mod Sci Instrum, 2010, **1**: 97-102.)
- [8] LIU L P, XIONG G, WANG X S, CHENG X J. Synthesis of nanosized AlKIT-1 mesoporous molecular sieve and its catalytic performance for the conversion of 1,2,4-trimethylbenzene[J]. Catal Lett, 2011, **141**(8): 1136-1141.
- [9] LIU L P, XIONG G, WANG X S, CAI J, ZHAO Z. Direct synthesis of disordered micro-mesoporous molecular sieve[J]. Microporous Mesoporous Mater, 2009, **123**(1/3): 221-227.
- [10] RYOO R, KIM J M, KO C H, SHIN C H. Disordered molecular sieve with branched mesoporous channel network[J]. J Phys Chem, 1996, **100**(45): 17718-17721.
- [11] 徐如人,庞文琴,于吉红,霍启升,陈接胜. 分子筛与多孔材料化学[M]. 北京: 科学出版社, 2004.
(XU Ru-ren, PANG Wen-qin, YU Ji-hong, HUO Qi-sheng, CHEN Jie-sheng. Chemistry-zeolites and porous materials[M]. Beijing: Science Press, 2004.)
- [12] WANG Y R, LIN M, TUEL A. Hollow TS-1 crystals formed via a dissolution-recrystallization process[J]. Microporous Mesoporous Mater, 2007, **102**(1/3): 80-85.
- [13] VAN GRIEKEN R, SOTELO J L, MENENDEZ J M, MELERO J A. Anomalous crystallization mechanism in the synthesis of nanocrystalline ZSM-5[J]. Microporous Mesoporous Mater, 2000, **39**(1/2): 135-147.
- [14] BONILLA G, DÍAZ I, JEONG H K, JEONG H K, LEE Y, VIACHOS D G. Zeolite (MFI) crystal morphology control using organic structure directing agents[J]. Chem Mater, 2004, **16**(26): 5697-5705.