



多级孔分子筛的制备及其催化净化大气污染物的研究进展

王世伟¹, 杨泽¹, 王澜懿^{1*}, 陈心宇¹, 于迪², 张春雷², 于学华^{1*}, 赵震^{1,2*}

1. 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

2. 中国石油大学(北京), 重质油国家重点实验室, 北京 102249

*通讯作者, E-mail: wanglanyii@163.com; yuxuehua1986@163.com; zhenzhao@cup.edu.cn, zhaozhen1586@163.com

收稿日期: 2024-12-27; 接受日期: 2025-03-09; 网络版发表日期: 2025-05-27

国家自然科学基金(编号: 22402129, 22372107)、国家重点研发计划(编号: 2022YFB3506200, 2022YFB3504100)、辽宁省教育厅高等学校基本科研项目(编号: LJ202410166024, LJ212410166052, LJ212410166046)、教育部产学研合作协同育人项目(编号: 230805940033356)、辽宁省国际科技合作计划项目(编号: 2024JH2/102100004)、辽宁省研究生教育教学改革研究资助项目(编号: LNYJG2023280, LNYJG2022400)、辽宁省兴辽英才计划(编号: XLYC2203007, XLYC2203138)和沈阳师范大学博士启动基金(编号: BS202416)资助项目

摘要 工业化和城镇化的快速发展导致大气污染日益严峻, 被污染的大气严重危害人体健康, 破坏生态平衡, 因此, 大气污染的治理刻不容缓. 近年来, 多级孔分子筛催化剂因其丰富的孔道结构、高的活性位接触效率和低的传质阻力等特点, 被广泛应用于大气污染物的催化净化. 本文详细介绍了多级孔分子筛在催化净化大气污染物反应中的优势, 阐述了多级孔分子筛的制备方法, 如模板法、无模板法和后处理法, 并对相应方法的优缺点进行了分析, 总结了多级孔分子筛催化剂在催化净化氮氧化物(NO_x)、挥发性有机物(VOCs)、炭烟颗粒、NH₃及CO等大气污染物的研究进展. 最后, 提出了目前多级孔分子筛制备及其催化净化大气污染物存在的问题并对多级孔分子筛的发展趋势进行了展望.

关键词 多级孔分子筛, 制备方法, 催化净化, 大气污染物

1 引言

随着我国经济的逐步提升和工业化的不断发展, 化石能源消耗也持续增长, 由此造成的大气污染问题也日渐突出^[1~5]. 大气中的主要污染物, 如氮氧化物(NO_x)、挥发性有机物(VOCs)、炭烟颗粒、一氧化碳(CO)等, 不但会造成严重的环境问题, 如雾霾、酸雨、温室效应, 还会损害人体健康. 长期处于空气污染的环境中会增加人们患呼吸系统疾病、心脏病及癌症的风

险^[6,7]. 因此, 大气污染的治理迫在眉睫. 目前, 治理大气污染物最有效的技术是催化净化技术^[8~13], 而该技术的关键是高效催化剂的设计和制备.

在众多催化剂中, 多级孔分子筛催化剂因其丰富的孔隙率、高的传输效率和强的抗积碳能力等优点, 被广泛应用于大气污染物的催化净化^[14~18]. 众所周知, 传统的微孔分子筛孔道小于2 nm, 其单一的微孔结构在催化净化大气污染物中受到一定的扩散限制. 当大气污染物的分子尺寸与微孔相近时, 扩散过程中二者

引用格式: Wang S, Yang Z, Wang L, Chen X, Yu D, Zhang C, Yu X, Zhao Z. Research progress in the preparation of hierarchical zeolites and their catalytic purification of atmospheric pollutants. *Sci Sin Chim*, 2025, 55: 2019–2050, doi: 10.1360/SSC-2024-0292

紧密接触, 分子扩散受到极大的阻力, 导致反应过程中扩散速率明显降低^[19]。尤其是涉及炭烟颗粒等大分子反应物时, 较大尺寸的分子甚至无法进入孔道与活性位点充分接触, 扩散受到严重的限制。在这种情况下, 反应只发生在催化剂表面, 接触不到内部的活性位点, 这不仅降低了反应速率, 而且导致催化剂利用率低^[20]。

多级孔分子筛的设计, 即在微孔分子筛中引入额外的介孔或大孔, 能够减少甚至消除微孔扩散限制^[21-23]。介孔或大孔的引入使分子筛扩散速率显著增加。多级孔分子筛既保留了原有微孔分子筛高催化活性、高稳定性及择形性良好等优点, 又增加了介孔、大孔的传质与扩散优势, 使其在大气污染物的催化净化中表现出优异的催化性能^[24,25]。同时, 研究表明在复杂的多相污染物催化体系中, 多级孔分子筛的催化活性更高、积碳更少, 失活速度更慢, 催化寿命更长。

本文详细介绍了多级孔分子筛的优势及其制备方法(模板法、无模板法和后处理法), 讨论了不同方法的优缺点; 总结了多级孔分子筛催化剂在不同大气污染物催化反应中的应用, 包括催化净化氮氧化物、挥发性有机物、炭烟颗粒、 NH_3 和CO等大气污染物。最后, 还对多级孔分子筛的制备和应用存在的问题进行了分析, 并对其未来发展进行了展望。

2 多级孔分子筛的优势

多级孔分子筛是指具有两种或两种以上孔道尺寸的分子筛材料, 也就是除了分子筛特有的微孔($<2\text{ nm}$)之外, 还包括介孔或/和大孔结构。相较于具有单一孔的微孔分子筛和介孔分子筛, 多级孔分子筛具有更丰富的孔道结构, 不仅能克服微孔分子筛的扩散限制, 而且比介孔分子筛具有更多的活性位点, 在各类催化反应中具有极大的优势。

2.1 增强扩散和减少空间位阻

众所周知, 当扩散物质的分子尺寸接近分子筛孔道的尺寸时, 分子在分子筛中的扩散非常缓慢, 而远大于分子筛孔径的分子则无法到达分子筛内部的活性位点。与微孔分子筛相比, 引入介孔或大孔的多级孔分子筛通过缩短扩散路径长度可以显著降低扩散限制。比分子筛孔径小得多的分子能够轻易扩散到多级孔分子筛内的活性位点, 即使大于分子筛孔径的分子在介

孔或大孔的通道中也具有更快的传质和扩散速率。而介孔分子筛虽然孔径较大, 传质过程中阻力较小, 但其仅有单一的介孔扩散路径, 在复杂反应体系中(涉及大尺寸颗粒物, 如炭烟颗粒等), 颗粒物的扩散仍会受到限制, 导致传质效率比具有大孔结构的多级孔分子筛差。值得注意的是, 多级孔分子筛由于其独特的结构可能存在两种类型的活性位点: 一种是外表面通过介孔或大孔孔道连接微孔孔道的活性位点, 这一种显然是没有空间阻碍的; 另一种是外表面为微孔分子筛, 介孔或大孔在内部与微孔活性位接触, 这种活性位仍会受到一定的空间限制^[26]。

2.2 改善活性物种分布和增强抗积碳性能

在催化反应中, 催化剂常因活性物种(如贵金属)的烧结而迅速失活^[27,28]。烧结使原本分散良好的活性物种聚集成较大的颗粒或团簇, 致使活性位点数量大幅减少, 显著降低催化活性。同时烧结还会造成分子筛孔道堵塞, 进一步阻碍反应物和产物的扩散。多级孔分子筛具有丰富的孔道结构, 介孔为活性物种提供了较大的空间, 使其能够进入孔道内部, 减少在分子筛外表面的聚集。同时微孔的存在对活性物种形成了更强的空间限制, 避免了活性物种在介孔内的过分聚集, 从而能够将活性物种有效地限制在孔道中, 有效地避免了活性物种的团聚或聚集, 显著增强催化活性^[29,30]。此外, 在催化反应中, 微孔分子筛常因积碳而失活, 焦炭会沉积在活性位点上、微孔孔道内和沸石分子筛的外表面上^[31]。介孔分子筛的介孔结构虽然有利于大分子的扩散, 但较大的空间也为积碳提供了充足的空间。同时, 纯介孔分子筛的活性位点通常分布在孔道表面, 这可能导致局部反应过于集中, 产生局部过热现象, 促进积碳的形成(无氧条件), 进而影响其稳定性和催化性能^[32]。而多级孔分子筛可以容纳更多的焦炭沉积物且活性物质分散更均匀。因此, 多级孔分子筛对于积碳引起的催化剂失活具有很强的抵抗力, 使其在催化过程中具有更长的使用寿命和更高的稳定性。

2.3 调整酸性和提高水热稳定性

与传统的微孔分子筛相比, 多级孔分子筛的外部酸性较弱, 但多级孔分子筛的酸性比具有相同结构的无定形材料要强。介孔分子筛的酸性一般相对较弱,

其孔壁通常为无定形结构, 缺乏像微孔分子筛那样规整的酸性中心形成环境, 导致其整体酸性不如多级孔分子筛^[33]. 此外, 多级孔分子筛的酸性可以通过孔结构调节, 多级孔结构增加了材料的外表面积, 使更多的酸性位点位于孔的外部, 改变了酸性位点的分布和可接触性^[34]. 值得注意的是, 由于弱酸位点不易脱铝, 其在水热条件下较为稳定. 此外, 与微孔分子筛相比, 多级孔结构提供了更多的传质通道, 有助于高温下水分子的快速扩散, 减少水蒸气压力引起的结构破坏. 这种提高的水热稳定性对于分子筛在严苛条件下的应用至关重要, 尤其需要高温水热条件的催化反应过程^[35]. 与单一介孔分子筛相比, 多级孔分子筛的微孔结构增强了分子筛的骨架强度, 使其在高温水热条件下, 能够更好地抵抗水分子对骨架的侵蚀. 而介孔分子筛具有相对较弱的孔壁, 使其在高温水热条件下易发生结构变形和坍塌, 导致介孔结构的破坏^[36].

3 多级孔分子筛的制备方法

在过去几十年中, 为了克服传统微孔分子筛的传质限制, 提高催化剂活性和寿命, 研究人员开发了多种方法来制备多级孔分子筛, 通常分为模板法、无模板法以及后处理法. 模板法指在分子筛合成过程中加入模板(硬模板和软模板)来构建多级孔分子筛. 然而, 由于模板的去除较为繁琐, 研究人员进一步开发了不加模板剂的方法(无模板法)制备多级孔分子筛. 后处理法则是将已合成的分子筛进行后处理, 通过酸或/和碱溶液去除分子筛中部分硅原子或铝原子形成结构缺陷以引入多级孔结构.

3.1 模板法

模板法是制备多级孔分子筛的常用方法, 包括硬模板法和软模板法. 硬模板法通常利用与分子筛前驱体溶液兼容的固体材料(介孔或大孔模板)为硬模板制备多级孔分子筛; 软模板法则是通过两亲分子与分子筛前驱体溶液自组装成聚集体合成多级孔分子筛. 上述两种方法均需要去除模板获得多级孔结构.

3.1.1 硬模板法

硬模板法通常利用碳材料、聚合物以及无机固体等以共价键维系的刚性材料为硬模板, 具体合成过程如图1所示, 首先, 将分子筛前驱体溶液浸渍到硬模板的周围, 使前驱体溶液与硬模板均匀混合; 其次, 通过反应时间和温度控制分子筛结晶, 在结晶的过程中硬模板被包覆在沸石分子筛中; 最后, 通过煅烧或酸/碱洗将模板去除, 得到多级孔分子筛^[37].

(1) 碳模板

碳模板由于具有化学惰性、结构和形态多样、表面功能可调以及易于去除等优点被广泛用于合成多级孔分子筛. 碳模板主要包括碳纳米颗粒、碳纳米纤维、介孔碳等. 多级孔分子筛的孔结构取决于碳模板自身的结构及分子筛在结晶过程中与模板的相互作用.

Jacobsen等^[38]报道了一种碳颗粒为硬模板制备介孔分子筛的方法, 如图2a所示, 过量的分子筛前驱体溶液浸渍在碳颗粒周围, 分子筛在碳颗粒间隙中成核、结晶生长, 当分子筛继续生长时, 分子筛包裹着碳颗粒形成分子筛与碳颗粒的混合物. 随后, 碳模板通过氧气煅烧去除, 得到了较大比表面积、高度结晶的介孔



图1 (网络版彩图)硬模板法制备多级孔分子筛示意图^[37]

Figure 1 (Color online) Schematic illustration of preparation of hierarchical zeolite by hard template method^[37].

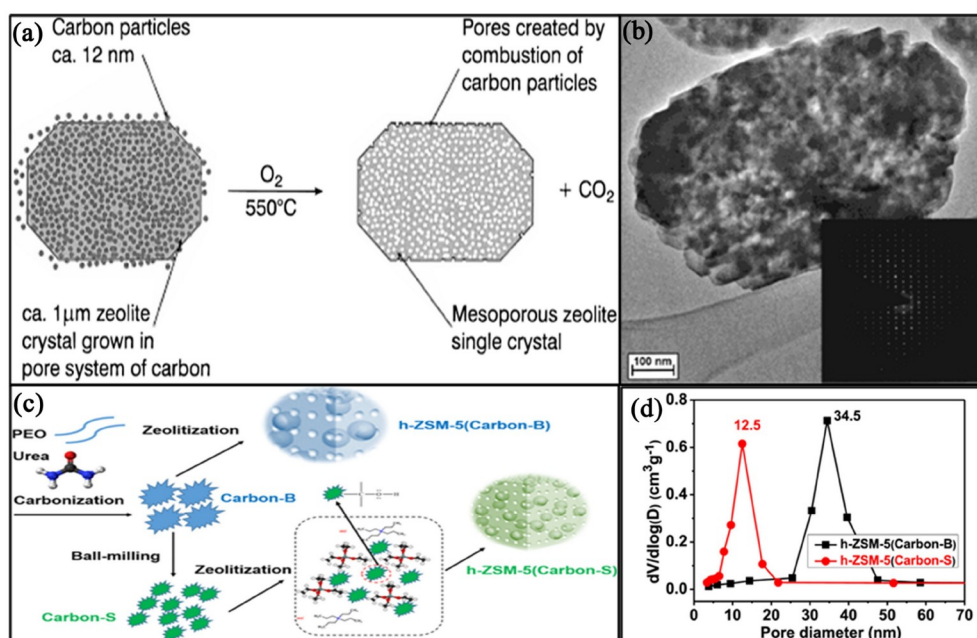


图2 (网络版彩图) (a) 分子筛晶体在碳颗粒的周围生长^[38]; (b) ZSM-5的TEM图和衍射图^[38]; (c) 多级孔ZSM-5分子筛的形成方案^[41]; (d) 样品的孔径分布^[41]

Figure 2 (Color online) (a) Growth of zeolite crystals around carbon particles^[38]. (b) TEM images of ZSM-5 and the diffraction pattern^[38]. (c) Formation proposal of the hierarchically porous ZSM-5 zeolite^[41]. (d) Pore size distributions of the samples^[41].

孔分子筛, 介孔尺寸分布在20 nm左右(图2b)。然而, 碳模板具有较强疏水性, 其与分子筛前驱体溶液之间的不相容限制了分子筛在碳模板间的结晶, 致使孔隙率较低, 孔结构不丰富, 这是碳模板作为硬模板制备多级孔分子筛的难题。提高碳模板的亲水性是避免相分离的一种有效的方法。通常利用硝酸、硫酸和有机溶液等对碳材料进行预处理, 在碳材料表面形成亲水性官能团, 达到改性的目的^[39,40]。Zhao等^[41]通过有机溶液(聚环氧乙烷)对碳材料进行预处理制备了亲水碳纳米颗粒, 如图2c所示, 将预处理的碳模板与分子筛前驱体混合, 形成均匀稳定的凝胶, 在分子筛形成后去除模板, 得到具有晶内介孔结构(~12.5和~34.5 nm)的ZSM-5分子筛(图2d)。值得注意的是, 晶内介孔结构不与沸石的外表面连通, 只与微孔相通, 对传质的改善微乎其微。而连通外表面的大孔或介孔结构的设计是改善传质的有效途径。

蒸汽辅助干凝胶转化法是制备上述结构的有效方法, 也能较好地解决分子筛前驱体与碳模板分离的问题^[42~45]。与传统水热合成相比, 在干凝胶合成中, 沸石分子筛前驱体不与水相直接接触, 直接在孔内转化为

不易挥发的凝胶状态, 通过蒸发溶剂获得完全干燥的模板-凝胶复合材料。

Cho等^[42]以不同孔径和拓扑结构的CMK- n ($n=1\sim5$)型介孔碳为模板, 采用蒸汽辅助结晶(SAC)法合成具有有序介孔MFI分子筛。研究表明, 模板的刚性对保持介孔结构的完整性至关重要, 刚性不足会导致模板在结晶过程中被破坏, 无法形成多级孔分子筛。

三维有序介孔碳材料具有直径可控的三维网状结构, 有效解决了内、外表面孔道连通性差的问题。Tsapatsis等^[46~49]以三维有序介孔碳为硬模板, 利用蒸汽辅助结晶法合成了介孔尺寸可调的多级孔分子筛, 通过改变三维有序介孔碳模板的介孔尺寸可以轻松调节分子筛的介孔比例。如图3a所示, 分子筛前驱体填充在三维有序碳材料中形成了排列有序且孔道贯通的多级孔结构。这种结构最大限度地减少了扩散限制, 提高了活性位点的可达性。苏宝连课题组^[44,45]报道了一种有序大/介孔碳模板(OMMC)合成有序大-介-微孔分子筛的方法。如图3b, c所示, 该课题组首先通过无皂乳液聚合合法合成了不同直径(220、420和620 nm)的聚苯乙烯(PS)球, 利用PS球与蔗糖混合成功制得不同孔径的

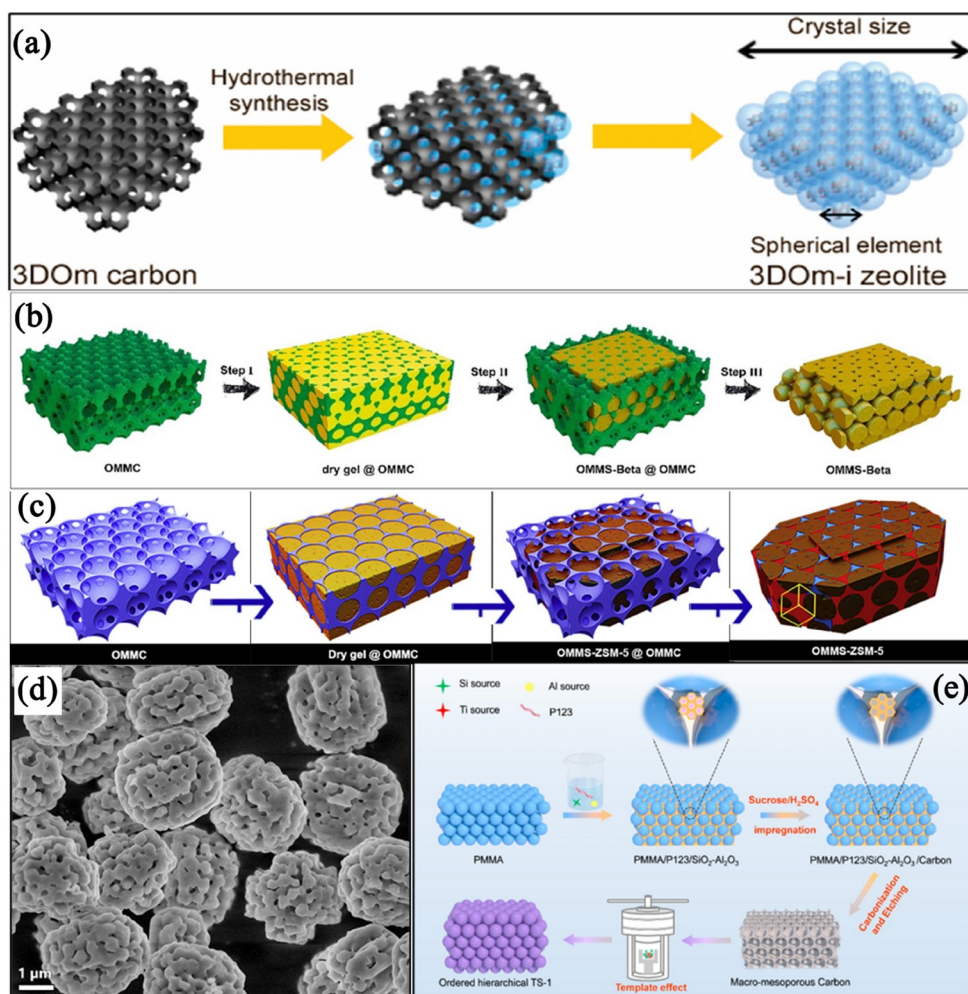


图 3 (网络版彩图) (a) 限制在3DOM碳孔隙空间内的3DOM-i分子筛的形成示意图^[49]; (b) OMMS-Beta的合成路线示意图^[44]; (c) OMMS-ZSM-5的合成路线示意图^[45]; (d) OMMS-ZSM-5的SEM图^[45]; (e) 多级孔TS-1合成示意图^[50]

Figure 3 (Color online) (a) Schematic of formation of 3DOM-i zeolite confined in the pore space of 3DOM carbon [49]. (b) Schematic diagram of the synthesis route of OMMS-Beta [44]. (c) Schematic diagram of the synthesis route of OMMS-ZSM-5 [45]. (d) SEM images of OMMS-ZSM-5 [45]. (e) Schematic diagram of the synthesis of hierarchical TS-1 [50].

OMMC. 随后将分子筛前驱体填充到OMMC模板中, 采用蒸汽辅助法限制前驱体在OMMC模板中结晶. 最后, 去除模板得到高度有序且完全互连的OMMS-Beta和OMMS-ZSM-5分子筛(图3d), 这种独特的多级孔结构增强了传质效率, 大大提高了活性位点的可达性, 降低了积碳速率, 比传统分子筛具有更高的催化活性. 此外, 改变合成条件可以灵活控制分子筛结构和硅铝比. 最近, Ouyang等^[50]以聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和三嵌段共聚物聚氧乙烯-聚氧丙烯-聚氧乙烯(P123)为模板制备了OMMC, 并利用OMMC的模板效应制备了有序大孔-介孔-微孔TS-1分子筛(图3e). 多级孔结构

的TS-1分子筛具有优异的传质能力, 在氯丙烯环氧化反应中表现出优异的催化活性. 然而, OMMC制备过程复杂, 步骤繁琐, 耗时且成本高, 不利于大规模生产.

(2) 有机聚合物

聚合物由于结构多样、塑形性好, 也被广泛用作合成多级孔分子筛的硬模板. 其中, 聚苯乙烯(PS)和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)微球是较常用的聚合物模板. 聚合物微球模板能够精确控制材料的孔隙率, 使其具有预先设定的孔径分布和所需的大孔尺寸, 同时保持材料表面的化学性质和性能不变. 这种方法能够制备出具有三维有序孔结构的分子筛, 然而使用聚合物模

板存在一个主要缺点: 即分子筛水热结晶温度会受到聚合物热稳定性的限制, 结晶温度须低于聚合物的玻璃化转变温度, 以确保其在合成过程中结构和功能的完整性。

1999年, Holland等^[51]以单分散的PS球为大孔模板, 四丙基氢氧化铵(TPAOH)为结构导向剂, 合成了具有大孔结构(~250 nm)的MFI分子筛。Xu等^[52]利用平均粒径为580 nm的PS球为大孔模板通过水热法制备了微-介-大孔ZSM-5分子筛。多级孔ZSM-5分子筛具有与外表面高度互连的大孔结构, 孔径范围在0.3~0.5 μm 。同时, 大孔的孔壁上还形成了介孔。大孔和介孔的形成增加了催化剂的表面积, 为反应物和产物提供了更便捷的传输通道, 提高了活性位点的可接触性。Sashkina等^[53]采用密堆积PS作为大孔模板制备了多级孔ZSM-5分子筛。多级孔分子筛展现出三维有序大孔结构, 大孔结构中存在两种尺寸的孔: 由PS球接触点形成的约50 nm的孔和由PS球本身形成的约200 nm的孔。在水热合成过程中, PS模板的湿度对分子筛晶体结构的形成起着至关重要的作用。PS模板过

于干燥会导致沸石晶体的形成受阻, 只产生无定形的二氧化硅。

此外, 本课题组^[54,55]也开发了一种新的方法(蒸汽-晶种辅助胶体晶体模板法)制备三维有序大孔-介孔-微孔ZSM-5分子筛, 如图4a所示, 首先, 制备了排列有序的PMMA模板, 并将其浸渍在含有晶种的分子筛前驱体溶液中, 过滤并干燥。随后, 利用蒸汽辅助法低温晶化生长, 低的晶化温度(80 $^{\circ}\text{C}$)防止PMMA模板玻璃化的同时还减少了能量的消耗。ZSM-5分子筛在PMMA模板间隙中限域生长。最后, 去除PMMA模板获得三维有序大孔(3DOM) ZSM-5分子筛(图4b)。制备的3DOM ZSM-5分子筛具有有序且贯通的大孔、晶粒堆积的介孔以及ZSM-5独特的微孔, 非常适合应用于反应物尺寸差别大的多相反应体系(同时消除炭烟与NO_x)。随后, Gong等^[56]利用相同的方法(图4c)以PS球为大孔模板制备了3DOM ZSM-5分子筛, 由SEM图(图4d)可以清楚地看出, 3DOM分子筛呈现出长程有序、孔径和孔壁厚度均匀且孔道相互连通的有序结构, 其在喹啉加氢脱氮的研究中取得了较好的成果。

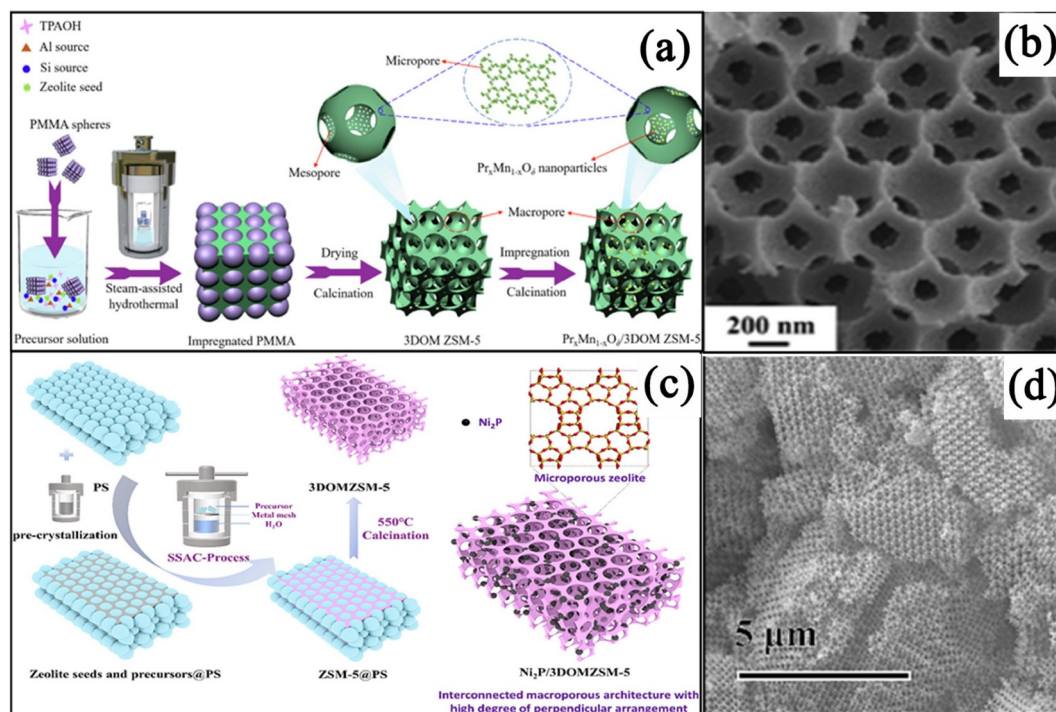


图4 (网络版彩图) (a) $\text{Pr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_y/3\text{DOM ZSM-5}$ 催化剂制备示意图^[54], (b) 3DOM ZSM-5的SEM图^[54], (c) 3DOM催化剂形成过程^[56], (d) 3DOM ZSM-5的SEM图^[56]

Figure 4 (Color online) (a) Schematic diagram for the preparation of $\text{Pr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_y/3\text{DOM ZSM-5}$ catalysts ^[54]. (b) SEM images of 3DOM ZSM-5 ^[54]. (c) The catalyst formation process of 3DOM ^[56]. (d) SEM images of 3DOM ZSM-5 ^[56].

最近, Hu等^[57]以有序PMMA微球为大孔模板, 通过蒸汽辅助胶体晶体模板法制备了3DOM-Beta分子筛. 3DOM-Beta分子筛具有3DOM结构, 大孔直径约 240 ± 10 nm. 此外, 3DOM-Beta分子筛的孔壁由15~20 nm的沸石晶体组成, 形成了丰富的晶间介孔. 3DOM-Beta分子筛高度有序且互连的大孔结构显著促进了反应物和产物的扩散, 缩短了扩散路径.

(3) 无机固体材料

除碳材料、聚合物微球外, 无机固体材料如硅球和纳米碳酸钙同样可以作为硬模板合成多级孔分子筛. 其中, 硅球既可作为硅源又可作为大孔或介孔的牺牲模板, 在沸石分子筛形成的过程中被消耗, 免去了模板去除的繁琐. Machoke等^[58]以介孔二氧化硅球(MSPs)为硅源和大孔模板制备了MFI型大孔分子筛. 制备过程如图5a所示, 有机结构导向剂充分浸渍在MSPs的间隙和表面, 将混合物浸渍和干燥后放置在反应釜中高温高压下结晶生长, 其中硅球作为硅源和模板被消耗. 随着结晶时间延长, MSPs完全溶解, 在其原位位置留下相互贯通的大孔. 大孔的存在增强了反应

物和产物的运输速率, 减少了焦炭的形成, 有利于提高催化剂的使用寿命^[59,60]. 该课题组^[61]也利用介孔二氧化硅球(平均孔径600 nm), 通过蒸汽辅助结晶(SAC)法成功合成了具有大孔结构的多级孔TS-1分子筛. 由多级孔TS-1分子筛的SEM图(图5b)可清楚观察到制备的分子筛孔结构丰富, 孔径较大(平均孔径300~450 nm). 在大孔形成的初期, MSPs虽保持原貌, 但溶解已经开始. 随着SAC时间的增加, 溶解的二氧化硅过饱和, 在结构导向剂(TPAOH)作用下, 分子筛开始在MSPs表面或内部孔隙中限域成核、生长. 随着结晶时间的延长, 晶体继续生长并消耗更多MSPs, 形成了更大的孔隙. SAC过程接近结束时, MSPs完全溶解, 使得分子筛内部和表面形成了略小于MSPs粒径的大孔.

Zhang等^[62]也用类似的方法以介孔二氧化硅球(MSS)为硅源和大孔模板, 利用尿素辅助干凝胶法合成了孔径为150~400 nm的片状Silicalite-1分子筛. 如图5c所示, 在结晶初期, MSS由外向内溶解, 尿素优先吸附在沸石晶体的(010)面上, 抑制b轴方向的晶体生

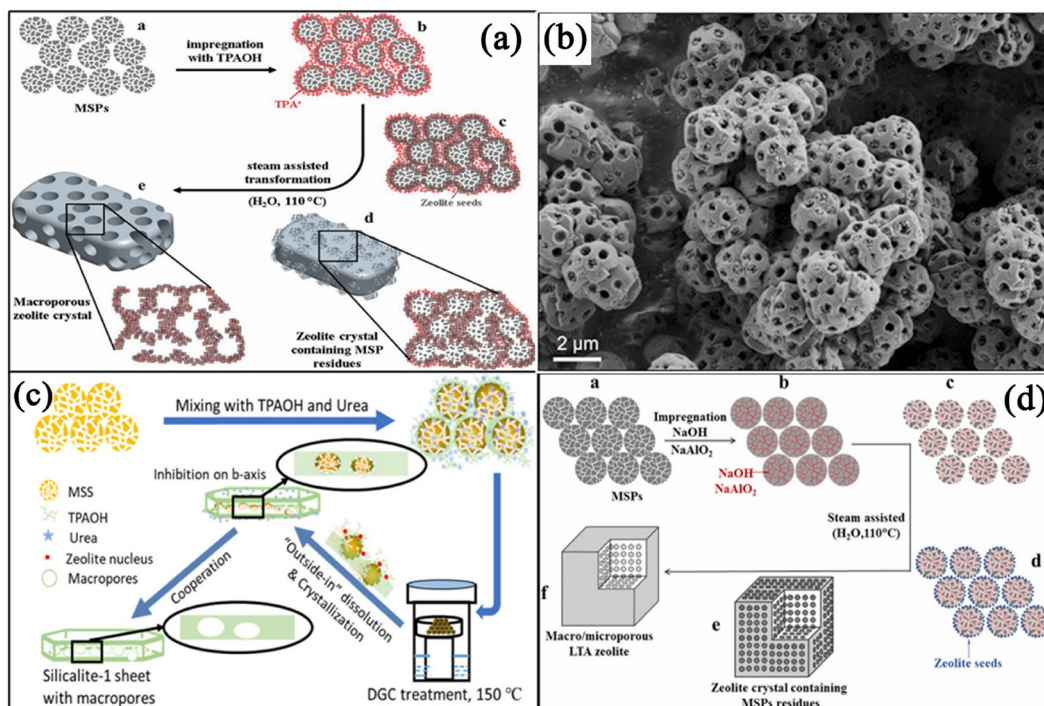


图5 (网络版彩图) (a) 大孔分子筛晶体结晶过程示意图^[58]; (b) 大孔TS-1的SEM图^[61]; (c) 尿素辅助下由MSS前驱体制备嵌入大孔的片状Silicalite-1的制造过程示意图^[62]; (d) MaLTA形成过程示意图^[63]

Figure 5 (Color online) (a) Schematic representation of the crystallization process of macroporous zeolite crystals ^[58]. (b) SEM images of macroporous TS-1 ^[61]. (c) Schematic illustration of the fabrication process of sheetlike Silicalite-1 embedded with macropores from MSSs precursors with the assistance of urea ^[62]. (d) Schematic representation of MaLTA formation process ^[63].

长, 对片状晶体的形成起着关键作用. MSS完全溶解后的空间成为了Silicalite-1晶体内的大孔. 同时, 尿素分解产生的气态氨和二氧化碳也有助于晶内孔隙的生成. 此外, Zhang等^[63]以MSPs为硅源和大孔模板, 通过蒸汽辅助结晶法合成了具有均匀嵌入大孔的立方层状LTA型沸石分子筛. 制备过程(图5d)并未使用有机结构导向剂或预成型晶种, 获得的LTA型沸石分子筛具有核-壳结构, 壳层为微孔壁, 核心为中空大孔结构. 然而, SAC过程中温度和时间的影响会影响晶体质量和孔结构.

纳米碳酸钙材料廉价、易得, 经酸处理即可轻易去除, 对晶体结构无明显破坏, 操作简单, 具有较好的实用性, 是合成多级孔分子筛的较佳选择. Zhu等^[64]以纳米碳酸钙为硬模板, 合成了孔径为50~100 nm的Silicalite-1分子筛. 结晶过程中, 纳米碳酸钙被包覆在分子筛中, 通过酸洗被去除, 在沸石晶体内部产生晶内大孔. 研究表明碳酸钙表面的羟基对实现硬模板效应至关重要. 仅亲水性纳米碳酸钙为模板合成的Silicalite-1产生了介孔, 这是由于碳酸钙表面羟基促使 SiO_2 和 CaCO_3 之间发生强相互作用, 在结晶过程中被包裹到晶体中, 而疏水性碳酸钙表面羟基受到脂肪酸的保护, 阻碍了 SiO_2 与 CaCO_3 的相互作用. 此外, 肖丰收课题组^[65]报道了一种简单的无溶剂法, 即通过混合、研磨和加热固体原料合成各种类型的沸石分子筛, 有趣的是, 无溶剂法也可以用于合成多级孔沸石分子筛. 在分子筛合成过程中加入平均粒径100 nm的 CaCO_3 作硬模板, 酸洗后, 成功在分子筛中形成了约100 nm的大孔.

综上所述, 硬模板法合成多级孔分子筛具有以下优点: (1) 稳定性好. 硬模板通常以共价键维系其结构, 具有较高的稳定性, 合成的多级孔分子筛具有较高的机械强度与热稳定性, 适用于苛刻的反应条件. (2) 孔结构可控性强. 硬模板法能精确调控分子筛的尺寸、孔径、孔体积和形貌, 特别是需要高度精确控制形貌的合成过程. (3) 空间限域作用. 硬模板法可以限制分子筛在特定空间内结晶, 精确控制纳米材料的大小和形貌. (4) 高孔隙率、大比表面积以及多级孔结构. 硬模板法制备的多级孔分子筛通常有较高的孔隙率和大比表面积, 能同时引入微孔、介孔和大孔, 使分子易于扩散和反应物传质, 提高分子筛的催化性能.

虽然硬模板法有上述优点, 但是也不可避免地存在一些问题. 首先, 制备过程比较复杂, 涉及模板材料

的合成、沸石分子筛前驱体的填充以及模板的去除等多个步骤, 操作复杂耗时. 其次, 模板去除过程中, 部分硬模板材料可能难以完全去除, 残留模板可能会影响分子筛的结构和性能. 最后, 煅烧过程中可能会破坏分子筛的结构.

3.1.2 软模板法

软模板法主要通过分子间力引导调控前驱体自组装, 进而控制多孔材料的尺寸、结构和形貌. 常见软模板包括表面活性剂、有机硅烷、阳离子聚合物等.

(1) 表面活性剂

十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)作为传统阳离子表面活性剂, 被广泛用于多级孔分子筛的合成. 其疏水基团和亲水基团能够在溶液中自组装形成胶束, 引导前驱体在其周围沉积形成凝胶, CTAB除去后便形成了介孔结构, 通过调控CTAB的浓度与合成条件可以控制孔道结构和孔径大小^[66-70].

Beck等^[71]系统地探讨了不同烷基链长度的烷基三甲基溴化铵($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$)表面活性剂在不同温度下对合成介孔分子筛的影响, 提出了分子模板和超分子模板机制, 即短链表面活性剂更倾向于作为分子模板, 形成微孔材料, 而长链表面活性剂在较低温度下形成胶束, 作为超分子模板形成介孔材料(如MCM-41). 为了简化合成过程, Chen等^[72]在分子筛前驱体中加入CTAB和Silicalite-1(S-1)晶种, 合成了介孔ZSM-5. CTAB与S-1晶种的协同作用, 促进了ZSM-5的自组装和结晶, 显著减少了CTAB的使用量. Hu等^[73]则利用乙醇辅助CTAB, 在较低温度下(130℃)合成了多级孔ZSM-5分子筛微球, 并通过对不同结晶时间样品的分析, 提出了多级孔ZSM-5分子筛的形成过程(图6a). CTAB作为软模板剂和结构导向剂, 通过形成胶束和界面相互作用, 调控了介孔结构和晶体生长. 此外, CTAB的存在会破坏纳米晶体的进一步生长, 并将其聚集成具有晶间介孔的分层微球. 乙醇作为溶剂和结晶促进剂, 通过改变反应介质的极性、提高成核速率和稳定胶束结构, 进一步加速结晶过程, 缩短了结晶时间. Zhang等^[74]研究了CTAB在多级孔Beta分子筛形成过程中的作用, 如图6b所示, CTAB通过自组装形成胶束, 在Beta沸石晶粒形成的过程中, CTA^+ 的疏水尾部在沸石晶粒之间引入了额外的空间, 高温下煅烧, 形成介孔结构.

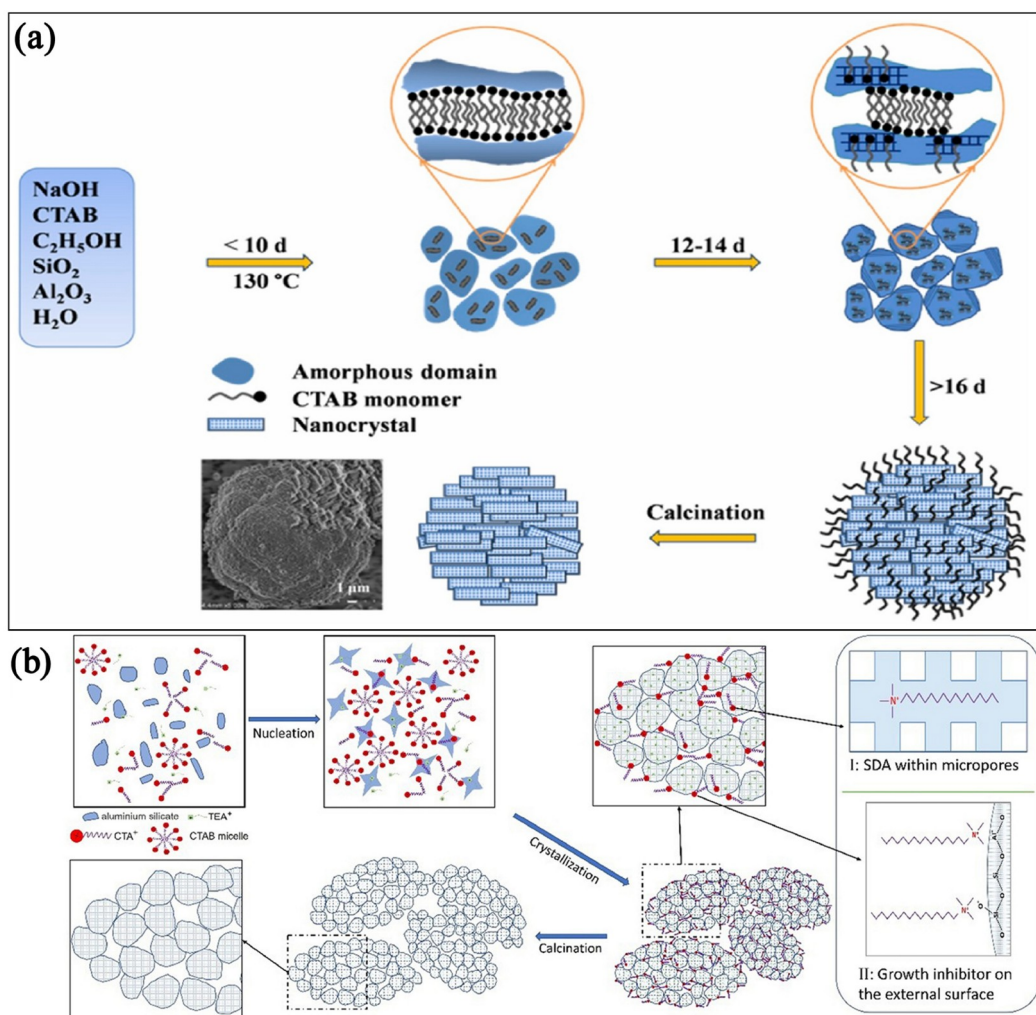


图 6 (网络版彩图) (a) 多级孔ZSM-5微球的形成示意图^[73]; (b) CTAB在多级孔 β 分子筛合成中的作用机理示意图^[74]

Figure 6 (Color online) (a) Schematic of the formation of hierarchical ZSM-5 microsphere ^[73]. (b) Illustration of the mechanism of the roles of CTAB in the synthesis of hierarchical zeolite beta ^[74].

此外, 非离子表面活性剂三嵌段共聚物聚乙二醇-聚丙二醇-聚乙二醇(F127)和P123也被用于软模板合成多级孔分子筛。Zhu等^[75]以F127为介孔模板合成了多级孔TS-1分子筛, 其介孔体积可以通过改变F127的用量来调节。Zhao等^[76]同样利用F127, 通过水热法制备了介孔Y分子筛。在水热合成过程中, F127与分子筛前驱体相互作用形成稳定的胶束, 引导分子筛结晶生长, 移除模板后形成了约35 nm的介孔。随后, 该课题组^[77]又以P123为模板成功合成了介孔Y分子筛。P123具有良好的聚集能力, 在合成过程中与前驱体溶液相互作用形成聚集体, 并在分子筛晶体中形成相互连接的介孔结构。Biriaei等^[78]以P123为软模板合成了具有

8~10 nm介孔的ZSM-5分子筛。合成过程中通过调节pH值实现了ZSM-5晶体与介孔之间的协同生长, 避免了结晶过程中模板与分子筛之间的相分离。

(2) 有机硅烷

除表面活性剂作为软模板外, 有机硅烷也常用作软模板合成多级孔分子筛。有机硅烷可以通过分子间的相互作用引导分子筛的自组装, 通过硅烷化改性可以改变有机硅烷的结构和形态, 实现对孔结构的精确控制。此外, 硅烷化改性可以引入不同的官能团, 制备具有特定功能的多孔材料, 拓宽了分子筛的应用领域。

Zou等^[79]在纳米晶体表面加入短链有机硅烷(3-氨基丙基三乙氧基硅烷, APTES)作为介孔模板剂, 利用

其钝化效应和强烈的自缩合反应, 成功合成了具有介孔结构的ZSM-48-x分子筛(图7a)。生长时分子筛纳米颗粒的外表面用APTES锚定, 以防止晶体过度生长增加纳米晶体间距。APTES在纳米晶体表面自凝聚, 形成大量介孔。研究表明, 在合成凝胶中直接加入APTES, 无需预结晶或后处理, 不仅能诱导分子筛晶体的形成, 还能促使其原位组装成多级孔ZSM-48分子筛。此外, 改变APTES/SiO₂比值可以改变介孔尺寸和数量。

Carvalho等^[80]以两亲性有机硅烷(二甲基十八烷基[3-(三甲氧基硅基)丙基]氯化铵, TPOAC)为介孔模板剂, 合成了介孔ZSM-12分子筛, 并研究了TPOAC的添加量对分子筛结晶度的影响。研究表明, TPOAC用量的增加会导致分子筛结晶度变差, 因此必须延长结晶时间来平衡TPOAC的影响。

Tempelman等^[81]也通过有机硅烷TPOAC合成了介孔Y分子筛并证明了上述结论。随后, Silva等^[82]以同样的方法合成了介孔Na-LTA分子筛用于Knoevenagel缩合反应。介孔结构提高了Na-LTA分子筛碱性位点的

接触效率, 进而提高了Knoevenagel缩合反应的活性。

Wen等^[83]利用不同有机硅烷(3-氨丙基三乙氧基硅烷, AMEO; γ -氯丙基三乙氧基硅烷, CPTEO; 三乙氧基乙烯基硅烷, VTES; 3-巯丙基三乙氧基硅烷, CPTES)辅助合成了介孔ZSM-5分子筛(图7b)。有机硅烷作为晶体生长抑制剂与沸石前驱体表面的硅醇基团反应, 形成Si-O-Si共价键和氢键, 抑制了晶体的正常生长, 从而形成更多的介孔结构。不同有机硅烷的添加导致介孔结构变化显著, 其中, AMEO和VTES形成的介孔较小, 分别为2.4和2.8 nm, CPTEO和CPTES形成相对较大的介孔, 孔径约4 nm。与传统ZSM-5相比, 介孔的引入显著缩短了反应物和产物在沸石中的扩散路径, 提高了反应效率, 减少了副反应的发生概率。最近, Zhao等^[84]通过 γ -氯丙基三乙氧基硅烷(CPTEO)辅助合成了多级孔ZSM-5分子筛。结果表明, 有机硅烷不仅能够抑制晶体生长, 促进介孔的形成以及调控酸性, 还能显著改变ZSM-5分子筛的形貌。

Qiao等^[85]利用3-(苯基氨基)丙基三甲氧基硅烷(PAPTS)合成了介孔ZSM-5催化剂。通过调节PAPTS的

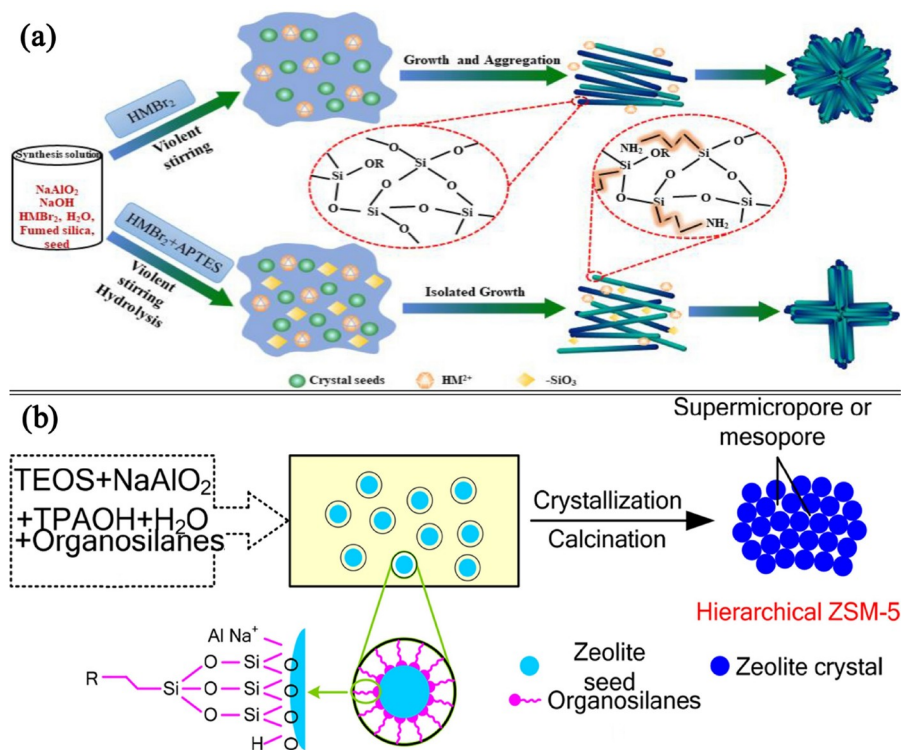


图7 (网络版彩图) (a) ZSM-48在APTES辅助下的演化过程^[79]; (b) 多级孔ZSM-5分子筛的形成示意图^[83]

Figure 7 (Color online) (a) The evolution process of ZSM-48 with the assistance of APTES [79]. (b) Schematic representation of the formation process of hierarchical ZSM-5 zeolites [83].

加入量可以在合成过程中控制晶体的形貌和尺寸. PAPTS通过疏水部分和亲水部分的相互作用促进了介孔的形成, 显著增加了ZSM-5的表面积和孔体积, 使介孔ZSM-5在催化过程中表现出更好的扩散性能和催化活性.

(3) 阳离子聚合物

阳离子聚合物具有良好的化学稳定性, 可以在高温和碱性条件下与分子筛前驱体中的硅基物种发生较强的相互作用, 形成特定形状和尺寸的胶束, 引导和调控分子筛的晶化和生长, 是制备多级孔分子筛常用的软模板. 阳离子聚合物分子间的相互作用对分子筛结晶过程的影响很小, 有利于形成长程有序结构. 此外, 通过在聚合物中添加额外官能团, 可以将所需功能加入到合成的分子筛中^[86].

Xiao等^[87]报道亲水性阳离子聚合物(聚二甲基二烯丙基氯化铵, PDADMAC)为介孔模板, 合成多级孔Beta分子筛. PDADMAC能有效与带负电荷的无机硅物种相互作用, 防止模板与分子筛前驱体之间相分离, 随后通过煅烧获得相互连通的无序介孔(5~40 nm). PDADMAC的加入量可以在一定范围内调控介孔的孔径. Du等^[88]以PDADMAC为介孔模板剂, 采用水热法合成了具有丰富孔结构的多级孔TS-1分子筛. 在合成过程中, PDADMAC分子形成小的聚集体, 作为辅助模板参与分子筛结构的形成. PDADMAC分子由于缺乏疏水段, 无法自组装形成规则的胶束或有序结构, 仅形成了无序的介孔结构. 此外, 调整PDADMAC的量也可以调节TS-1分子筛的孔径. 随后, 该课题组的Guo等^[89]以吗啉为微孔模板, PDADMAC为介孔模板, 制备了多级孔SAPO-34催化剂. 如图8a所示, PDADMAC阳离子季铵基团首先在初始凝胶中形成团聚物, 通过静电引力吸引分子筛前体. 随后, 团聚物在分子筛结晶过程中嵌入骨架内, 破坏部分微孔结构的同时引导晶内介孔的形成. Gao等^[90]也利用PDADMAC作为模板剂、形貌调节剂和硅诱导剂一步水热法制备了多级孔SAPO-18催化剂. 在合成过程中(图8b), *N,N*-二异丙基乙胺(DIPEA)和PDADMAC均匀分散在含有硅、铝和磷源的凝胶中, 通过相互作用诱导成核. 随后PDADMAC促进硅源迅速渗透到分子筛骨架中, 在晶体的特定晶面上形成缺陷, 随着PDADMAC浓度的增加, 在SAPO-18分子筛中形成了丰富的介孔结构.

此外, 聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDDA)阳离子聚

合物同样也可以作为介孔模板合成多级孔分子筛. Liu等^[91]以PDDA为介孔模板制备了多级孔HZSM-5沸石分子筛. 研究发现, PDDA用量会影响介孔的大小和分布, 适量PDDA可以形成均匀的介孔, 而过量会导致出现一些不均匀的堆积孔. 当PDDA/TEOS重量比为0.2时, 制备的多级孔HZSM-5分子筛具有均匀的介孔(11~13 nm)和较多的酸性位, 使其在正十二烷催化裂解反应中, 表现出更高的催化活性和稳定性.

相比于硬模板法的复杂制备过程、模板与前驱体溶液的不兼容、模板难以去除等问题, 软模板法制备多级孔分子筛的制备过程简单, 通常只需将模板剂与前驱体混合, 随后通过热处理或溶剂蒸发即可形成多级孔结构; 软模板法的模板更易通过简单煅烧去除, 避免了模板残留问题; 软模板法具有更高的灵活性, 软模板剂种类丰富, 组合灵活, 可以通过选用不同软模板剂及调节模板剂的性质实现对孔结构的控制, 提供更大的设计空间和应用潜力. 然而, 软模板法所用的模板剂价格昂贵, 同时在模板剂去除的过程中也会对环境造成污染.

3.2 无模板法

除了模板法之外, 多级孔分子筛也可以通过无模板法直接合成. 目前, 无模板法主要包括晶种辅助法^[92-98]、自支撑^[99-101]及动力学调控^[102-104].

(1) 晶种辅助法

晶种辅助法通过将常规方法(使用有机结构导向剂)合成的少量沸石晶种添加到反应物凝胶中, 诱导晶体成核和生长, 形成所需的目标产物. 在晶种的促进下, 只需调节凝胶的组成而不需添加额外的介孔模板即可合成多级孔分子筛. 这种方法不仅降低了成本, 还减少了环境污染, 同时, 晶种的加入显著地缩短了合成时间, 提高了结晶度, 调节了介孔结构. Sun等^[93,95]采用晶种辅助法合成了具有晶内介孔的纳米SAPO-34分子筛. 通过对不同结晶时间样品的研究, 提出了纳米SAPO-34分子筛的形成机理(图9a). 在初始阶段, 晶种溶解成碎片, SAPO-34分子筛在碎片表面外延结晶, 随着反应进行, 剩余晶种在SAPO-34分子筛内外表面进一步结晶, 不断溶解的晶种引入了更多的空隙, 形成相互连接的多级孔结构. 除了硅铝磷酸盐(SAPO-34)分子筛外, 该课题组^[94,96,98]还采用晶种辅助法制备了多级孔硅铝酸盐(ZSM-5和Beta)和钛硅酸盐(TS-1)

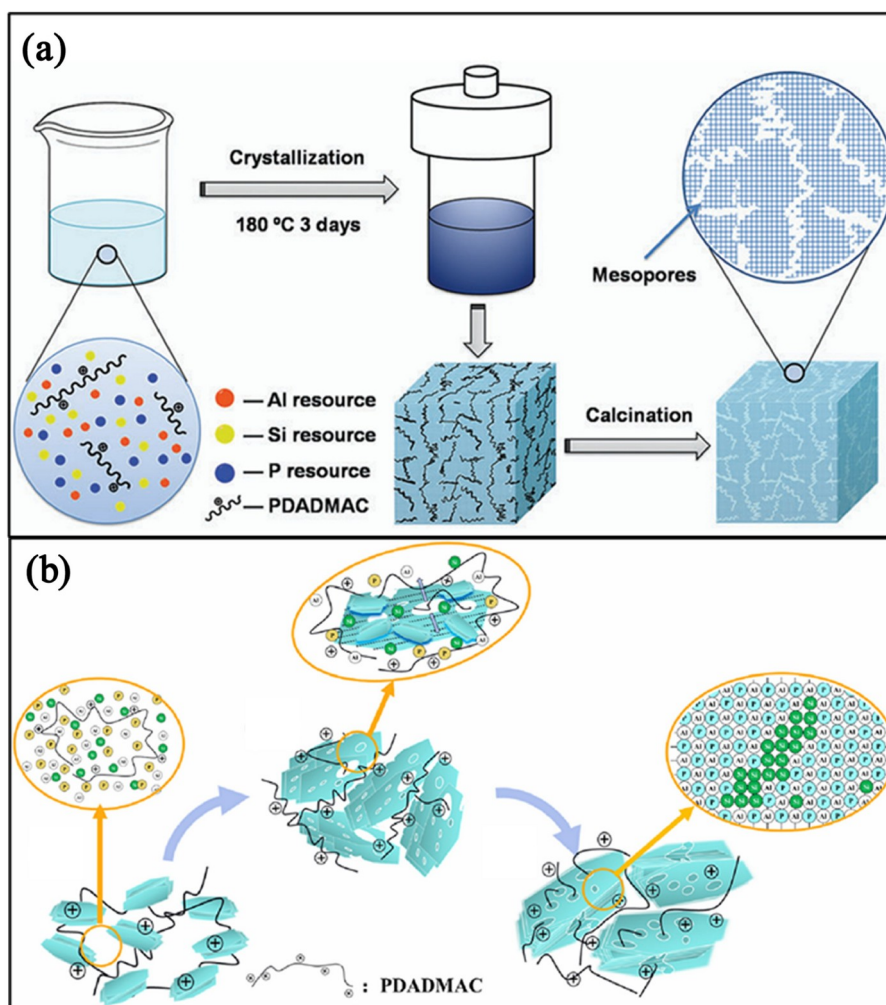


图 8 (网络版彩图) (a) 多级孔SAPO-34分子筛的形成过程^[89]; (b) 多级孔SAPO-18沸石片的结晶机理^[90]

Figure 8 (Color online) (a) The formation process of hierarchical SAPO-34 zeolite ^[89]. (b) Crystallization mechanism of a hierarchical porous SAPO-18 zeolite sheet ^[90].

分子筛. Yue等^[98]以天然高岭土为铝源, 通过晶种辅助法合成了多级孔Beta分子筛, 系统研究了不同条件对多级孔Beta分子筛结晶行为的影响, 通过优化合成条件, 成功合成了具有良好结晶度、丰富孔结构和优异水热稳定性的多级孔Beta分子筛. 然而, 由于缺乏晶种诱导多级孔形成机理的理解, 通过晶种辅助法制备可控介孔/大孔的多级孔分子筛仍然是个难题.

(2) 自支撑

与传统模板法不同, 自支撑结构是通过材料自身的生长和连接机制形成的, 以相互垂直或以一定角度相交的层状或片状结构, 形成一种内在支撑的网络, 不需要额外的外部模板或辅助材料. 在这种结构中,

每个层或片充当支柱, 与其他层或片相互连接, 从而形成稳定的、不需要外部支撑的三维多孔结构. Zhang等^[99,101]利用沸石的旋转共生制备了自支撑MFI分子筛(图9b), 这种分子筛由正交连接的纳米片(厚度 2 nm)组成, 纳米片通过堆叠形成“纸牌屋”型结构, 即 2~7 nm的介孔网络. 研究发现, 在不同对称性结构外延共生的环境中, 较高对称性结构(MEL)可以充当连接较低对称性结构(MFI)的纽带, 重复这一过程就可以构建多级孔分子筛(图9c). 在此基础上, Chaikittisilp等^[100]挑选TPA⁺阳离子二聚体(C₃H₇)₃N⁺-(CH₂)₅N⁺(C₃H₇)₃为有机结构导向剂, 通过顺序共生合成了具有微孔-介孔-大孔的自支撑MFI分子筛. 这种有机结构导向剂可

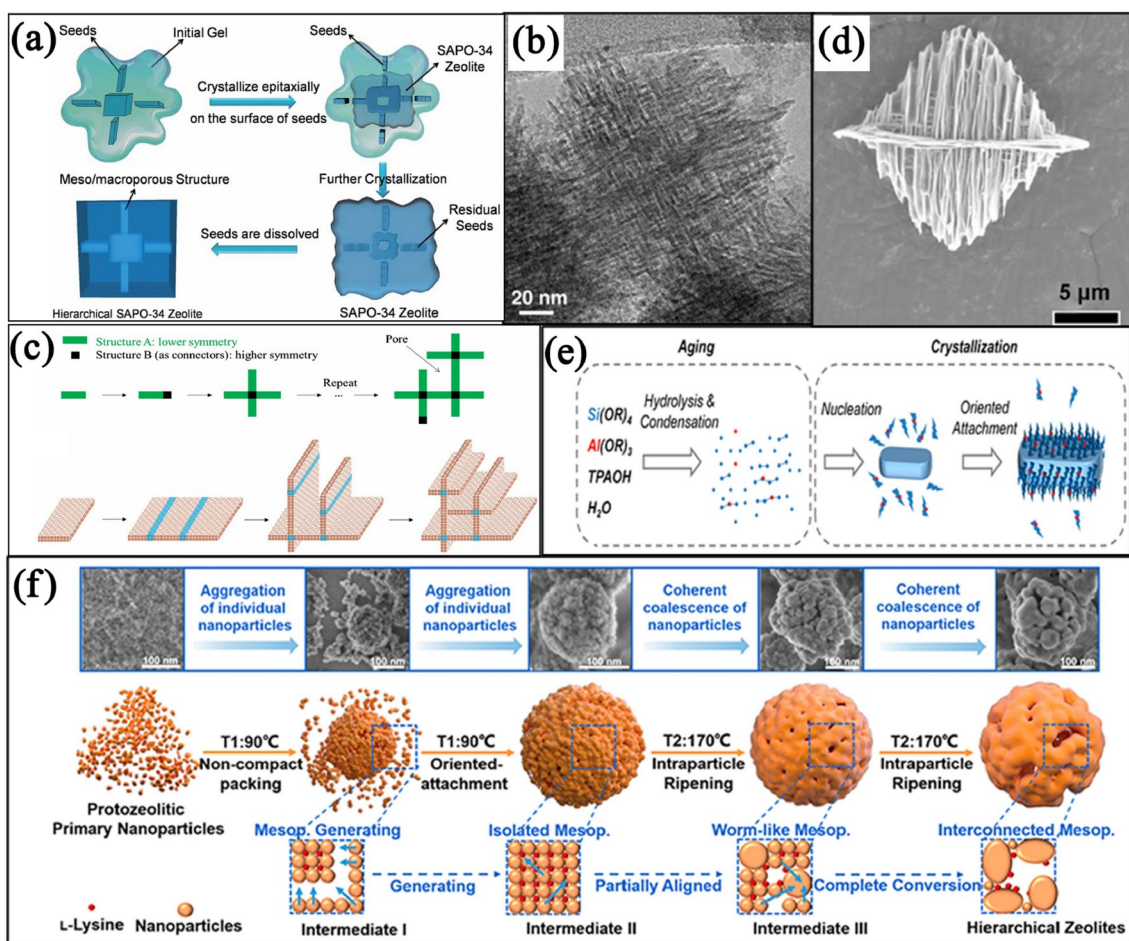


图 9 (网络版彩图) (a) 纳米多级孔SAPO-34分子筛的形成过程示意图^[93]; (b) 自支撑多级孔分子筛的TEM图像^[99]; (c) 自支撑多级孔分子筛形成的示意图^[101]; (d) 自支撑多级孔分子筛的SEM图像^[100]; (e) 多级孔分子筛结构形成的机理说明^[103]; (f) 单晶和无缺陷多级孔纳米分子筛的演化过程^[104]

Figure 9 (Color online) (a) Schematic of the process for the formation of nano-sized hierarchical SAPO-34 zeolites [93]. (b) TEM images of the self-pillared hierarchical zeolite [99]. (c) Schematic illustration of the formation of self-pillared hierarchical zeolites [101]. (d) TEM images of the self-pillared hierarchical zeolite [100]. (e) Mechanistic illustration of the hierarchically porous zeolite structure formation [103]. (f) The evolution process of single-crystalline and defect-free hierarchical nanozeolites [104].

以在沸石生长过程中产生结构约束, 限制晶体沿 b 轴生长, 生成具有垂直旋转共生的板状MFI沸石, 随着晶体生长形成多级孔结构(图9d)。

(3) 动力学调控

除了上述方法外, 通过调节结晶过程, 也可以在没有模板情况下合成多级孔分子筛。值得注意的是, 动力学调控需要对沸石成核和生长过程进行严格控制。

Wang等^[102]报道了一种一步合成多级孔ZSM-5分子筛的简便方法, 通过控制分子筛结晶过程初期前驱体的成核、生长和自组装, 成功合成了介孔球形ZSM-5分子筛。在结晶早期形成粒径约30 nm的前驱体颗粒,

这些颗粒进一步自组装成约500 nm的球形聚集体, 组装后的聚集体具有三维互连的介孔网状结构。随着结晶时间的增加, 部分前驱体颗粒溶解, 介孔尺寸进一步扩大。Ding等^[103]通过精确控制沸石晶体的成核和生长动力学, 合成了具有核壳结构的多级孔ZSM-5分子筛。结晶过程分为两步(图9e), 首先在低温(20~80℃)下, 前驱体水解缩聚形成预结晶团簇, 然后在高温(100~140℃)加热一段时间, 预结晶团簇通过定向附着形成多级孔分子筛。研究发现, 铝的精确调控是实现分支外延生长的关键, 也是多级孔核壳结构形成的关键。最近, Zhang等^[104]提出了一种新的动力学调控的结晶

方法(图9f), 利用氨基酸辅助通过两步结晶法构建了无缺陷单晶多级孔纳米ZSM-5分子筛. 在第一阶段, 添加L-赖氨酸抑制晶体过度生长并诱导沸石晶粒定向聚集(90℃), 产生孤立介孔. 在第二阶段, 高温(170℃)下晶粒逐渐成熟, 孤立的介孔转化为高度互连的介孔. 此外, 介孔尺寸可以通过改变第二阶段温度来调控.

尽管无模板法不需要使用昂贵的模板, 但是无模板法仅限于少数几种类型的分子筛, 而且需要特定的结晶条件. 此外, 这些方法需要设计特殊的合成步骤并严格控制合成条件, 导致成本偏高, 不适合工业合成^[105].

3.3 后处理法

后处理法是通过脱除已合成分子筛骨架中的结构原子合成多级孔分子筛的方法, 它可以通过蒸汽或酸、碱、氟化物等试剂将预先合成或市售的微孔分子筛进行处理, 从而产生额外的介孔或大孔. 由于分子筛通常是硅铝酸盐, 因此, 后处理法通常分为三种形式: 脱铝、脱硅以及脱铝-脱硅.

(1) 脱铝

蒸汽和酸处理是最常用的脱铝方式^[106~115]. 最初, 脱铝是通过改变Si/Al比和酸度以获得更稳定的结构, 然而研究过程中发现脱铝会产生新的介孔^[116]. 早在20世纪60年代, 蒸汽脱铝就被广泛应用. 蒸汽处理通常在500℃以上进行, 高温下, 铝和硅的迁移率逐渐增强, 导致Al-O-Si键断裂, 铝最终从分子筛骨架中脱除出来, 在分子筛结构中产生空位, 一部分空位被稳定性较差的硅占据, 另一部分空位则形成介孔(图10a)^[117~119]. 蒸汽温度和处理时间是铝脱除和介孔形成的决定性因素^[108]. Sheng等^[120]在400~550℃的高温蒸汽下对微孔HZSM-5分子筛进行处理形成了新的介孔. 随着处理温度的升高, 介孔逐渐增多, 但温度过高会造成分子筛骨架破坏, 不利于微孔的存在和介孔的形成. 适当温度的蒸汽处理能够抑制积碳的形成, 提高催化稳定性. Aramburo等^[121]研究了ZSM-5分子筛蒸汽脱铝的条件. 结果表明, 温和的蒸汽处理仅在表面产生了介孔, 严苛的蒸汽处理产生了向内连通的介孔.

蒸汽处理过程产生的碎片可能沉积在分子筛的表面或孔道内部, 造成堵塞. 因此, 蒸汽处理常与酸处理相结合, 利用弱酸(稀硝酸或草酸)溶解刻蚀掉这些碎片, 进而获得完整的介孔^[117,119]. Agudelo等^[122]采用蒸

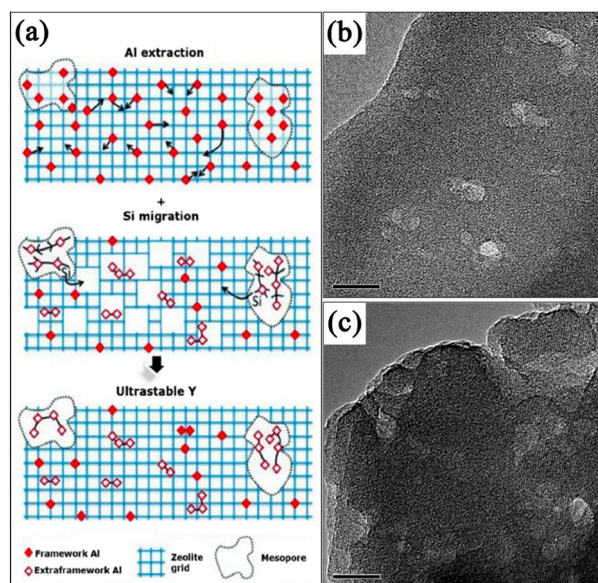


图10 (网络版彩图) (a) 蒸汽脱铝过程中介孔形成的示意图^[119]; (b) 1 M HF处理后ZSM-5的TEM图^[128]; (c) 1.5 M HF处理后ZSM-5的TEM图^[128]

Figure 10 (Color online) (a) Schematic representation of the formation of mesopores in a steaming dealumination process ^[119]. (b) TEM image of ZSM-5 treated with 1 M HF ^[128]. (c) TEM image of ZSM-5 treated with 1.5 M HF ^[128].

汽和酸处理制备了多级孔Y分子筛. 随着处理温度的升高, 微孔体积和骨架铝含量减少, 而分子筛表面的铝含量增加, 使得介孔和总孔容增加. 随后, 经盐酸处理, 微孔和介孔率得到改善, 这是由于酸去除了堵塞孔道的铝物种. 此外, 蒸汽脱铝与分子筛中铝的含量和分布密切相关^[109], 通常形成的介孔是封闭的, 没有良好的连通性, 对大分子的传质改善有限^[123].

酸处理是从分子筛骨架中脱铝的另一种有效方式. 相比较弱酸溶液的后处理, 强酸处理可以直接断裂Al-O-Si键, 从分子筛骨架中提取铝, 直接在晶体内部形成介孔^[111,124]. 其中, 酸的种类、浓度、pH值和分子筛的类型都会影响脱铝效果^[110,111]. Giudici等^[110]研究发现介孔的产生与酸的性质密切相关, 硝酸和草酸均能脱除铝, 但只有硝酸处理的分子筛形成了介孔, 而草酸在脱铝过程中更倾向于通过螯合作用将铝从骨架中移除, 而不是破坏晶体结构来形成介孔. 因此, 草酸处理后的分子筛并未形成介孔. Wu等^[125]将SAPO-34分子筛置于不同浓度的柠檬酸溶液中, 研究了酸浓度对孔结构的影响. 研究发现, 在酸浓度较低时, 刻蚀作用较为缓和, 分子筛的中心部分有轻微刻蚀. 随着柠檬酸

溶液浓度的提高, 刻蚀作用更加强烈, 分子筛显示出清晰的多孔结构. 当酸浓度进一步增加时, 分子筛出现骨架坍塌的现象, 表面几乎完全破坏, 表明适当的酸浓度有助于形成良好的多级孔结构. Ren等^[126]考察了酸类型对SAPO-34分子筛多级孔结构形成的影响. 酸处理后, SAPO-34分子筛的相对结晶度降低, 但仍保持CHA结构. 经硝酸或草酸处理的SAPO-34分子筛在表面形成了介孔和大孔结构, 丁二酸处理后则没有形成多级孔结构, 孔径结构基本保持原样. 此外, 经硝酸刻蚀成孔的孔径比草酸的更大. Wei等^[127]以商业USY分子筛为原料, 采用柠檬酸和氟硼酸氨后处理成功合成了多级孔Y分子筛. 柠檬酸和氟硼酸氨处理均可引入介孔并维持分子筛骨架稳定性, 但对结构和化学环境影响不同. 柠檬酸主要与分子筛骨架中的铝物种发生反应, 选择性地去除骨架铝物种, 从而在晶体内部引入介孔结构, 而氟硼酸氨主要与非骨架铝物种相互作用, 进一步调节分子筛的孔结构和酸性. 通过依次采用柠檬酸和氟硼酸氨处理, 可以在保留分子筛结晶度的情况下形成更多相互连通的介孔. 研究人员^[128]利用酸处理ZSM-5, 成功制备了介孔ZSM-5分子筛. 如图10b, c所示, 随酸浓度的增加, 介孔体积逐渐增加. 此外, Meng等^[129]利用不同类型和不同浓度的酸对HZSM-5分子筛进行后处理, 研究了酸类型和酸浓度对分子筛孔结构的影响. 研究发现, 盐酸和磷酸处理后的HZSM-5分子筛存在介孔, 适量的盐酸处理不仅可以形成介孔孔道, 还可以疏通分子筛孔道.

尽管通过脱铝可以实现多级孔分子筛的制备, 但缺点也很明显. 脱铝仅适用于低硅铝比分子筛, 高硅铝比分子筛由于铝含量低, 分子筛骨架中能去除的铝很少, 很难产生丰富的介孔. 同时, 这种情况下引入的介孔通常是孤立的, 对催化反应传质的改善并不明显.

(2) 脱硅

脱硅是通过控制碱处理的条件进而选择性脱除分子筛骨架上硅原子的过程, 过程中尽量保留铝原子和其他骨架元素, 从而在分子筛中形成多级孔结构. 当分子筛与碱性溶液接触时, Si-O-Si键断裂, Si原子优先从分子筛骨架中被脱除并形成介孔. 脱硅过程优先在分子筛晶体边界或结构缺陷处开始. Groen等^[130]发现硅铝比对介孔的形成至关重要. 如图11所示, Si/Al比在25~50范围内是形成介孔并保持结晶度的最佳条件. 当Si/Al比低于15时, 骨架中高浓度Al的存在阻止

了Si的脱除, 从而限制了介孔的形成, 当Si/Al比高于200时, 过量的Si原子被无选择性地提取, 导致大孔的产生和结晶度严重降低.

Wang等^[131]采用不同种类的碱性溶液(NaOH、NaAlO₂、Na₂CO₃、K₂CO₃、NaHCO₃)对ZSM-5分子筛进行后处理, 获得了具备多级孔结构的ZSM-5分子筛. 在上述碱性溶液中, NaOH和NaAlO₂处理会严重破坏晶体结构, Na₂CO₃和K₂CO₃具有类似的处理效果, 在保持较高结晶度的同时能引入一定量的介孔. NaHCO₃处理更为温和且可控, 能够更好地保持ZSM-5分子筛的结晶度和微孔结构的同时引入适量的介孔, 在正戊烷催化裂化反应中表现出更高的活性和选择性. Li等^[132]通过在ZSM-5/ex-AT分子筛表面进行碱(NaOH)处理成功地引入介孔. 该方法能将碱性条件下的脱硅反应限制在分子筛表面, 获得仅存在于沸石外表面的介孔. 因为模板剂TPA⁺离子的存在阻碍了OH⁻的深入刻蚀, 导致分子筛选择性外部脱硅. 同时, 仅在外表面存在介孔的分子筛由于其具有较少的SiOH或AlOH缺陷而表现出比普通分子筛更高的水热稳定性. Fan等^[133]通过碱(TEAOH)处理制备了多级孔SAPO-18分子筛. 在TEAOH溶液中, 由于TEA⁺阳离子体积较大, 限制了OH⁻的迁移, 使其主要在缺陷位点周围进行选择溶解, 这种受控溶解在保持良好的化学组成和结晶度的前提下, 通常会形成介孔和大孔. Zhao等^[134]使用不同浓度四丙基氢氧化铵(TPAOH)和NaOH对HZSM-5分子筛进行改性. 研究结果显示, 碱处理均产生了介孔, 与NaOH相比, TPAOH处理过程更容易控制. 随着TPAOH浓度的增加, 多级孔分子筛的介孔体积和表面积持续增加.

强碱处理会严重破坏晶体的完整性、长程有序性和孔隙连通性. 在强碱处理过程中加入保护剂(有机碱)可以控制脱硅速率, 通过调节碱的种类、浓度可以有效控制脱硅速率, 在保留微孔完整性的同时大幅拓宽了介孔体积. Zhang等^[135]利用氢氧化季铵(TAAOH)保护NaOH脱硅制备了多级孔Beta分子筛. 通过与NaOH处理对比, 明确了TAAOH保护性脱硅合成方法的机制. 经NaOH处理的样品, 虽然产生了较高的介孔体积, 但由于Si原子的过度脱除, 导致分子筛骨架发生坍塌, 微孔结构被破坏, 结晶度也急剧下降. 而TAAOH处理不仅能引入介孔, 还能保留晶体结构和硅原子的化学环境. 在脱硅过程中, TAA⁺的保护作用和OH⁻的

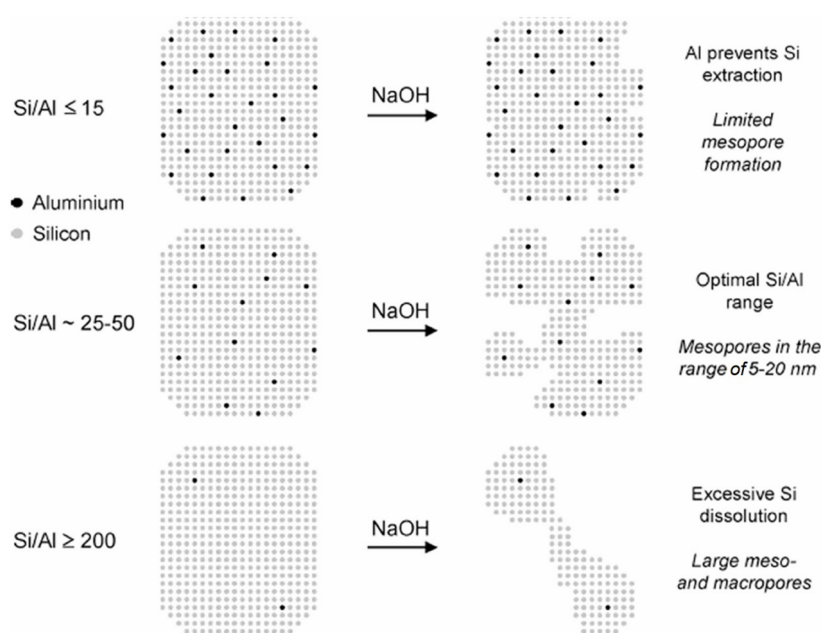


图 11 (网络版彩图) Al含量对MFI分子筛在NaOH溶液中脱硅的影响及相关成孔机理的示意图^[130]

Figure 11 (Color online) Schematic representation of the influence of Al content on the desilication of MFI zeolites in NaOH solution and the associated pore-formation mechanism ^[130].

进攻作用同时并存。在处理初期, 由于TAA⁺对分子筛微孔的覆盖速度高于OH⁻的脱硅速度, TAA⁺会优先占据分子筛微孔入口, 保护分子筛骨架, 避免过度脱硅, 此时, TAA⁺对骨架的保护作用占据主导地位, 随后, OH⁻的脱硅才起主导作用, 介孔随之形成。与直接用NaOH处理相比, 分子筛的微孔体积和介孔的体积分数有明显差异, 说明TAA⁺的保护作用改变脱硅过程, 这也实现一定程度的选择性脱硅。此外, TMAOH的浓度能够控制脱硅的速率, 当TMAOH浓度从0.05 M增加到0.2 M时, 介孔体积分数几乎呈线性增加, 这是脱硅速率提高的表现; 当浓度超过0.2 M后, 介孔体积分数趋于稳定甚至可能因TMA占据微孔入口阻碍OH攻击而使介孔形成减少。因此, 可通过选择合适的碱(如TAAOH优于NaOH)及精确控制有机碱的浓度在0.2 M左右(对于TMAOH)来平衡脱硅与结构保护, 实现对脱硅速率的控制。此外, 改变碱处理条件和调整TAAOH烷基链长可以调控介孔的大小。不同类型的碱(如NaOH和TMAOH)对介孔大小的影响不同。NaOH处理可能导致分子筛结构过度破坏, 而TMAOH能在一定程度上控制脱硅过程, 使介孔大小更均匀且在合适范围内。同时, 多级孔Beta分子筛中的介孔孔径也可通过

调整TAAOH的烷基链长度来调控。较短烷基链的TAA(如TMAOH)会导致较大的平均孔径和较高的介孔体积, 随着烷基链长度增加(如从TMAOH到TBAOH), 所制备的多级孔Beta分子筛平均孔径逐渐减小。这是因为不同长度的烷基链对Beta分子筛微孔的覆盖和空间位阻效应不同, 较短链的TAA在占据微孔和影响OH脱硅过程中, 更有利于形成较大的介孔空间, 从而实现对介孔孔径的有效调控。Guo等^[136]通过在NaOH中添加保护剂(TPAOH)制备了多级孔Cu/ZSM-5分子筛。TPA⁺离子可与骨架中带负电的Al位点结合, 在分子筛表面形成保护膜, 抑制分子筛骨架中硅的严重脱除, 避免了骨架的过度破坏。同时, TPA⁺离子的存在使得OH⁻在沸石晶体内部有选择性地形成介孔, 而不是无序地破坏整个沸石结构。通过调整保护剂与刻蚀剂的比例(TPA⁺/OH⁻), 可以精确控制介孔的形成程度和分布, 优化沸石的孔结构。当TPA⁺/OH⁻=0.4时, Cu/ZSM-5分子筛比表面积最大, 介孔体积最高。

(3) 脱铝-脱硅

后处理过程中, 脱铝和脱硅有时会同时或者相继发生形成多级孔结构, 因此, 研究工作者对此进行了相关研究。Yang等^[137]将脱铝和脱硅结合起来, 通过连

续的蒸汽(脱铝)和碱处理(脱硅)在富铝MFI分子筛中引入了均匀的介孔(4~6 nm). 多级孔结构的形成取决于蒸汽温度以及脱铝和脱硅之间的相互作用. Villa等^[138]以市售USY分子筛为原料, 依次进行草酸脱铝、CTAB辅助氨水脱硅以及乳酸酸洗三个步骤, 成功制备了多级孔Y分子筛. 研究发现, 草酸脱铝对Y分子筛的性能影响最大. 与未改性的USY分子筛相比, 改性后的分子筛介孔体积增加了一倍, 在催化测试中表现出更高的转化率和更低的失活率.

此外, 研究人员也研究了以氟化物为刻蚀剂制备多级孔分子筛的结构特征. Babić等^[139]采用40 w% NH_4F 溶液刻蚀SSZ-13分子筛, 成功获得了多级孔SSZ-13分子筛. NH_4F 溶液中的 F^- 是刻蚀过程中的关键活性物种, 氟离子与分子筛中的铝和硅原子发生反应, 导致骨架结构的部分溶解. 由于SSZ-13孔径小(八元环), 水合氟离子的扩散受到限制, 刻蚀主要在分子筛的外表面开始, 逐渐向内部进行. 通过精确控制 NH_4F 刻蚀的条件(如温度、液固比和时间), 可以在一定程度上调控分子筛的孔结构和化学性质, 从而优化其在催化应用中的性能. 最近, Zhu等^[140]通过 NH_4F 溶液刻蚀方法制备了多级孔EU-1分子筛. NH_4F 溶液能够以相同的速率溶解硅和铝, 同时优先溶解EU-1分子筛纳米晶体之间的非晶态物质或缺陷区域, 从而在不破坏微孔结构的前提下形成介孔. 这些介孔不仅提高了分子筛的扩散能力, 还增强了抗积碳能力, 有助于提高催化剂的稳定性和选择性.

Feng等^[141]先利用 NH_4HF_2 溶液对USY分子筛进行脱铝处理, 再通过 NaOH 或 NH_4OH 溶液进行进一步的脱硅处理, 获得了多级孔USY分子筛. 在USY分子筛制备过程中, 非骨架铝的形成会堵塞介孔, NH_4HF_2 可以有效地去除这些非骨架铝. 经 NH_4HF_2 处理后, 非骨架铝被去除, 减少了对 OH^- 的排斥作用, 使得碱处理更容易造成脱硅. NaOH 作为强碱, 能快速电离出大量 OH^- , 高浓度的 OH^- 不仅能进入孔内部腐蚀周围的骨架硅, 增大介孔尺寸, 而且可以与沸石表面的硅直接反应产生丰富的表面微孔. 因此, $\text{NaOH}/\text{NH}_4\text{HF}_2$ 刻蚀的USY分子筛既有微孔, 也有大孔. 而 NH_4OH 作为弱碱, 刻蚀作用有限, 仅能与介孔周围的硅反应, 形成10 nm左右的介孔. Yang等^[142]通过氟化物($\text{HF}-\text{NH}_4\text{F}$)刻蚀制备了具有丰富孔结构的多级孔Ti-Beta分子筛. 稀释的 HF 溶液会优先提取Ti-Beta分子筛骨架中的Ti,

向 HF 溶液中添加 NH_4F 会改变化学平衡, 产生更易提取硅的 HF_2^- , 从而实现对Si和Ti的无差别提取. 与原始微孔Ti-Beta分子筛相比, 经氟化物刻蚀处理的多级孔Ti-Beta分子筛不仅保持了化学组成, 还具有丰富的孔结构.

综上所述, 不同制备方法合成的多级孔分子筛的孔隙大小、位置分布和连通性均不同. 模板法可以根据需要改变模板剂的结构和大小制备出孔径和形貌灵活可调的多级孔分子筛, 但是通常所用的模板剂价格昂贵, 模板剂的去除过程复杂, 部分模板剂还会对环境造成污染. 而无模板法避免了模板剂的使用, 合成过程更加绿色环保, 然而无模板法需要精确控制反应条件, 操作复杂. 后处理法则操作简单, 成本相对低廉, 易于实现工业放大, 但后处理法也存在一些缺点, 如后处理法多用酸或碱处理分子筛, 处理条件需要严格控制. 同时, 后处理会破坏分子筛的结构, 降低结晶度, 影响稳定性, 如果在处理过程中加入保护剂则又会增加成本. 此外, 后处理法制备的多级孔分子筛孔结构不规整, 孔径分布宽, 孔隙率可调性差.

4 多级孔分子筛催化剂催化净化大气污染物

多级孔分子筛催化剂不仅保留了微孔分子筛在择形催化方面的优异特性, 还增加了介孔/大孔在催化反应中的传质优势. 介孔或大孔结构为反应物和产物分子提供了更多的传输通道, 有利于减少反应物和产物在孔道内的扩散阻力, 提高传质效率. 多级孔结构使更多的内表面和活性位点充分暴露, 增加了反应物与活性位点的接触效率, 同时还使活性位点分布更加均匀, 避免了活性中心的团聚, 提高了活性中心的利用率, 有效降低了催化剂成本. 基于此, 多级孔分子筛已被广泛用于 NO_x 、VOCs、炭烟颗粒、 NH_3 、CO等大气污染物的催化净化中, 在大气污染治理中极具潜力与价值.

4.1 催化净化氮氧化物(NO_x)

氮氧化物(NO_x)通常是指由氮元素和氧元素组成的化合物, 种类繁多, 包括 NO 、 N_2O 、 NO_2 、 N_2O_3 和 N_2O_5 等多种化合物. 氮氧化物来源于自然界和人类活动, 其中人类活动是氮氧化物产生的主要来源, 包括工业生产、燃料燃烧和交通运输等. 氮氧化物的排放

会造成酸雨、光化学烟雾等一系列环境污染问题, 对人类健康和环境造成严重威胁。因此, 氮氧化物的消除成为近年来大气环境治理关注的重点, 有效的脱硝技术主要包括吸附、催化还原、直接吸收、氧化吸收等^[143,144]。其中利用还原剂进行选择性催化还原(SCR)技术因成本低、效果好在众多脱硝技术中脱颖而出。目前, 氨选择催化还原(NH₃-SCR)是应用最广泛的NO_x消除技术。

在反应过程中, 催化剂对NH₃有较强的吸附能力是促使SCR反应高效进行的必要因素。分子筛催化剂因具有规则的孔结构、高比表面积和对NH₃的高吸附能力, 被研究人员用于NO_x消除。近年来, 过渡金属改性的分子筛表现出良好的催化性能和较宽的工作温度窗口, 引起学术界的高度关注^[145,146]。然而, 传统微孔分子筛在NH₃-SCR的实际应用中仍存在一些缺点, 如反应物和产物存在扩散限制, (NH₄)₂SO₄或NH₄NO₃沉积致使孔道堵塞和催化剂失活。为克服这些缺点, 研究人员开发了多级孔分子筛催化剂, 与传统的微孔分子筛相比, 多级孔分子筛表现出更好的催化性能。

Góra-Marek等^[34]分别利用后处理(碱脱硅)和软模板法(两亲性有机硅烷)制备了多级孔Fe-ZSM-5分子筛用于脱硝反应。利用软模板法合成的Fe改性介孔ZSM-5(Fe-M)催化剂在NH₃-SCR反应的催化性能优于后处理法制备的介孔ZSM-5(Fe-D)催化剂, Fe-M催化剂在低温下(100℃)就显示出高催化活性, 在375℃时达到近100%的NO转化率, 同时也保持了很高的N₂选择性(97%~100%)。Fe-M催化剂性能的提升主要归因于其具有更多的介孔结构和更大的表面积, 有利于NO_x和NH₃的传输, 以及提供更多的反应活性位点。Rutkowska等^[147]通过使用NaOH和NaOH/TPAOH的混合溶液对商用ZSM-5进行碱处理, 随后通过离子交换法引入Cu物种成功制备了多级孔Cu-ZSM-5催化剂。结果表明TPAOH处理的多级孔ZSM-5催化剂表现出更高的活性。催化性能的增强与产生的介孔结构有关, 丰富的多孔结构提高了NH₃-SCR的催化效率。Peng等^[20]采用简单的一锅法制备了具有介孔和微孔结构的多级孔ZSM-5催化剂。介孔的引入增加了比表面积, 改善了催化剂的传质能力。与传统微孔Cu-ZSM-5催化剂相比, 多级孔Cu-ZSM-5催化剂在150~350℃下表现出较好的脱硝性能、优异的水热稳定性和抗SO₂中毒能力(图12a)。

Guo等^[136]在碱处理过程中加入TPA⁺阳离子作为

保护剂制备了多级孔Cu/ZSM-5催化剂, TPA⁺的加入使得催化剂在引入介孔的同时, 保持了较高的微孔完整性, 在提高扩散效率的同时, 也保持了较高的催化活性。多级孔Cu/ZSM-5催化剂具有4~11 nm的介孔, 可促进负载过程中铜离子的分散。此外, 脱硅过程产生的晶格缺陷削弱了孤立的Cu²⁺和CuO_x簇的稳定性, 使催化剂具有出色的低温还原性, 在225~400℃下实现了NO_x的完全转化。Yue等^[148]采用一锅法合成了多级孔FeCu-ZSM-5催化剂, 在NH₃-SCR反应中表现出优异的催化性能。介孔(10~50 nm)的存在提高了反应物到活性位点(Cu、Fe物种)的可达性, Cu、Fe的协同效应使催化剂在较宽的温度窗口(230~500℃)内表现出高NO转化率(>90%)和N₂选择性(~100%)。

Liang等^[149]以炭黑为硬模板制备了具有微孔和介孔的多级孔Cu-SSZ-13催化剂。如表1所示, 多级孔Cu-SSZ-13-Meso催化剂表现出比传统微孔Cu-SSZ-13-Trad(160℃时NO_x的转化率达仅为51%)更好的低温性能(160℃时NO_x的转化率达到86%)。Cu-SSZ-13-Meso催化剂的多孔结构增强了脱硝反应中反应物和产物的扩散, 也有利于中间体(NH₄)₂SO₄的扩散和分解, 提高低温活性的同时表现出优异的水热稳定性以及抗水和抗硫性能(图12b)。Wang等^[150]通过一锅法制备了多级孔MnCu-SSZ-13-OP催化剂。与Cu-SSZ-13-OP催化剂相比, MnCu-SSZ-13-OP催化剂表现出优异的低温性能, 这归因于高度分散的Mn物种及其优异的NO吸附能力, 同时MnCu-SSZ-13-OP的多级孔结构对活性位点的分布和反应气的扩散起着关键作用。

Jabłońska等^[151]利用二乙胺(DEA)和乙二胺四乙酸二钠(Na₂H₂EDTA)对商业SAPO-34进行改性, 成功制备了具有多级孔结构的Cu-SAPO-34分子筛。用DEA处理SAPO-34会先在其结构内部选择性地脱硅, 产生的较大的孔道能够增强铜物种在多级孔SAPO-34上的吸附。而用Na₂H₂EDTA处理的Cu-SAPO-34则会从外表面选择性地脱Al, 但不会影响SAPO-34晶体的内部结构。由图12c~f所示, 未改性的Cu-SAPO-34具有立方体形貌, 晶体表面光滑。相比之下, 脱铝的Cu-SAPO-34_Na₂H₂EDTA和脱硅的Cu-SAPO-34_DEA的SEM图都显示出大孔结构, 后者明显孔径更大, 孔结构更加丰富的孔道。值得注意的是改性后的分子筛晶体的大小和形状并不受影响。与未改性分子筛的铜含量相比(0.5 wt%), 改性后的SAPO-34均成功引入更高含量的

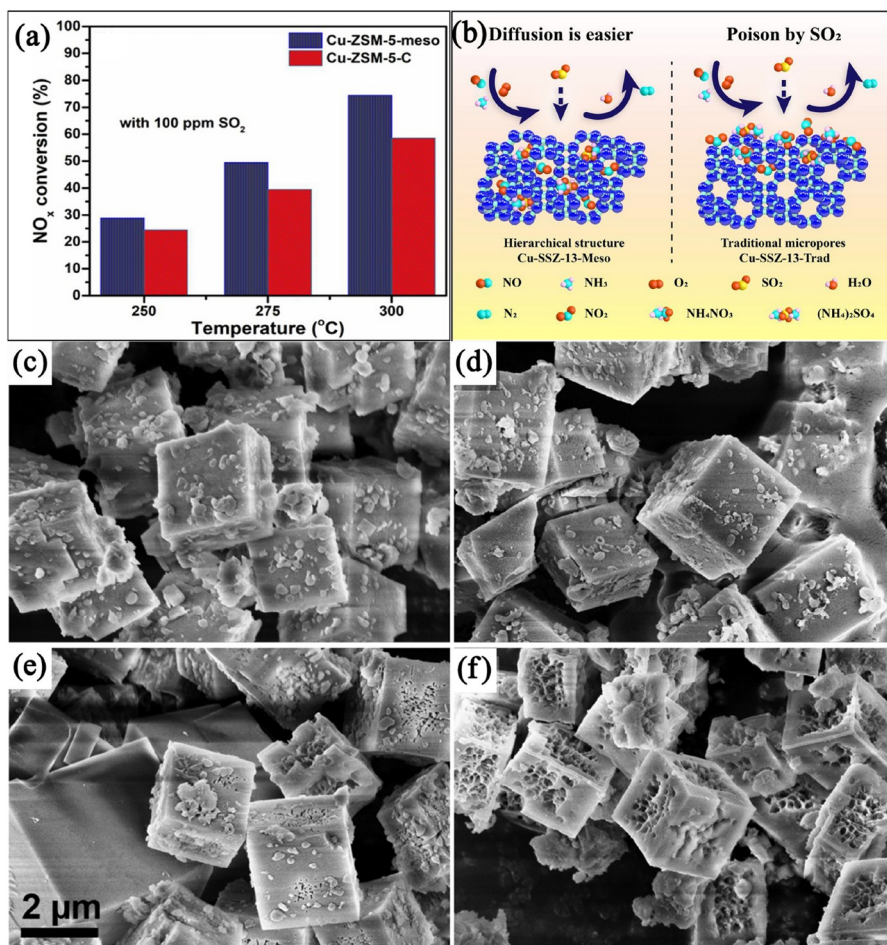


图 12 (网络版彩图) (a) Cu-ZSM-5-meso和Cu-ZSM-5-C催化剂的抗硫性能^[20]; (b) 多级孔Cu-SSZ-13催化剂扩散能力增强^[149]; SAPO-34 (c), Cu-SAPO-34 (d), Cu-SAPO-34_Na₂H₂EDTA (e)和Cu-SAPO-34_DEA (f)的电镜图^[151]
 Figure 12 (Color online) (a) Sulfur resistance of Cu-ZSM-5-meso and Cu-ZSM-5-C catalysts [20]; (b) Enhanced diffusion ability of hierarchical Cu-SSZ-13 catalyst [149]. SEM images of SAPO-34 (c), Cu-SAPO-34 (d), Cu-SAPO-34_Na₂H₂EDTA (e), and Cu-SAPO-34_DEA (f) [151].

铜物种(1~2.6 wt%). Cu-SAPO-34_DEA在250℃的NO转化率最高,其活性温度窗口最宽,80%以上NO转化的温度窗口为200~450℃.

Li等^[152]以四丙基氢氧化铵(TPAOH)和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为双模板合成了介孔ZSM-5分子筛(ZSM-5-M)用于NH₃-SCR反应.与商业Cu-ZSM-5分子筛(Cu-ZSM-5-C)相比,Cu-ZSM-5-M催化剂具有优异低温活性,这与其高比表面积、丰富的孔隙率、相对较高的Cu²⁺和Cu⁺离子交换率以及较强的NH₃吸附能力有关.对于NH₃-SCR反应,催化剂在柴油颗粒过滤器再生过程中的性能恶化(高温水热条件)是一个十分严重的问题. Lin等^[153]利用聚乙二醇(PEG)合成的多级孔SAPO-34沸石晶体提高了催化剂的抗高温水热性

能,PEG改性的分子筛在800℃的水热处理下,保留了更多的Si-O-Al结构,这种结构有助于孤立的铜分布到离子交换位上,甚至形成相邻的铜位点,为分子筛在低温(150~350℃)提供了有利的中间体结构,特别是能将NO活化为相邻孤立铜位点上的桥式硝酸盐.此外,Cu/SAPO-34催化剂在70℃水热老化10 h后,也具有较好的催化性能.这为提高Cu基分子筛催化剂去除氮氧化物的水热稳定性提供了新的思路.

4.2 催化净化挥发性有机物

近年来,由挥发性有机物(VOCs)造成的环境污染也越来越受到人们的广泛关注. VOCs通常包括烷烃、芳香烃、醛等多种成分,是工业过程、建筑材料及交

表 1 多级孔分子筛催化剂与微孔分子筛催化剂在消除不同污染物的活性对比

Table 1 Activity comparison between hierarchical zeolite catalysts and microporous zeolite catalysts in the elimination of different pollutants

催化剂	反应条件	催化活性	Ref
Cu-ZSM-5-C	[NO]=[NH ₃]=500 ppm, [O ₂]=5 vol%, WHSV=60000 mL g ⁻¹ h ⁻¹	NO conversion (90%)=300–400℃	[20]
Cu-ZSM-5-meso	[NO]=[NH ₃]=500 ppm, [O ₂]=5 vol%, WHSV=60000 mL g ⁻¹ h ⁻¹	NO conversion (90%)=250–400℃	
Cu-SSZ-13-Trad	[NO]=[NH ₃]=500 ppm, [O ₂]=5 vol%, WHSV=60000 mL g ⁻¹ h ⁻¹	160℃, NO conversion=51%	[149]
Cu-SSZ-13-Meso	[NO]=[NH ₃]=500 ppm, [O ₂]=5 vol%, WHSV=60000 mL g ⁻¹ h ⁻¹	160℃, NO conversion=86%	
Pt/MOR	1000 ppm toluene, WHSV=60000 mL g ⁻¹ h ⁻¹	T ₉₀ =210℃	[158]
Pt/HPMOR	1000 ppm toluene, WHSV=60000 mL g ⁻¹ h ⁻¹	T ₉₀ =190℃	
Ru/HZ	500 ppm toluene, 10 vol% O ₂ , 1.58 wt% H ₂ O/N ₂	T ₉₀ =251℃	[159]
Ru/m-HZ(3)	500 ppm toluene, 10 vol% O ₂ , 1.58 wt% H ₂ O/N ₂	T ₉₀ =243℃	
CuMn-MBeta	catalyst/soot=10:1, 500 ppm NO, 10% O ₂ , WHSV=120000 h ⁻¹	T ₉₀ =430℃	[175]
CuMn-HBeta	catalyst/soot=10:1, 500 ppm NO, 10% O ₂ , WHSV=120000 h ⁻¹	T ₉₀ =300℃	
Ag/Z-0M	catalyst/soot=10:1, 10 vol%O ₂ /Ar	T ₉₀ =483℃	[177]
Ag/Z-0.1M	catalyst/soot=10:1, 10 vol%O ₂ /Ar	T ₉₀ =467℃	
Pt@S-1	1 vol% CO, 20 vol% O ₂ , WHSV=60000 mL g ⁻¹ h ⁻¹	T ₁₀₀ =120℃	[190]
Pt@meso_S-1_3	1 vol% CO, 20 vol% O ₂ , WHSV=60000 mL g ⁻¹ h ⁻¹	T ₁₀₀ =60℃	
Pd/SSZ-13	1 vol% CH ₄ , 20 vol% O ₂ , WHSV=60000 mL g ⁻¹ h ⁻¹	T ₉₀ =450℃	[195]
Pd/SSZ-13-M22.5	1 vol% CH ₄ , 20 vol% O ₂ , WHSV=60000 mL g ⁻¹ h ⁻¹	T ₉₀ =416℃	
Pt@S-1	1000 ppm <i>o</i> -xylene, 2000 ppm propane, 20 vol% O ₂ , WHSV=60000 mL g ⁻¹ h ⁻¹	T ₉₀ =238℃	[197]
Pt@S-1-meso	1000 ppm <i>o</i> -xylene, 2000 ppm propane, 20 vol% O ₂ , WHSV=60000 mL g ⁻¹ h ⁻¹	T ₉₀ =161℃	
Mn/SAPO-34	50 ppm toluene, 5 vol% O ₂	T ₉₀ =295℃	[198]
V/SAPO-34	50 ppm toluene, 5 vol% O ₂	T ₉₀ =390℃	
V-Mn/SAPO-34	50 ppm toluene, 5 vol% O ₂	T ₉₀ =265℃	

通运输过程产生的最常见的空气污染物. VOCs具有毒性、致癌性和致畸性, 是臭氧和光化学烟雾的主要前体, 可在大气中停留长达60天, 对人体健康造成严重危害^[154–157]. 因此, VOCs的去除是十分必要的. 目前, 吸附法、热破坏法、生物处理法、催化氧化法等多种技术得到了很好的发展, 其中, 催化氧化法被认为是一种经济、高效、可行的VOCs消除方法. 目前, 分子筛负载贵金属催化剂是研究最广泛的VOCs去除催化剂. 贵金属虽然价格昂贵, 但其具有优异的VOCs去除性能. 然而, 传统分子筛对反应物的吸附和扩散存在限制作用, 导致催化剂容易积碳和失活. 为解决微孔的传质限制, 研究人员设计并合成了多级孔分子筛负载

贵金属催化剂用于VOCs的去除.

Zhang等^[158]通过简单的酸、碱处理制备了多级孔丝光沸石(Pt/HPMOR)负载Pt催化剂, 并将其用于甲苯的催化燃烧. 所制备的多级孔Pt/HPMOR催化剂具有比传统Pt/MOR催化剂更高的催化活性, 相同条件下(甲苯初始浓度1000 ppm, 空速60000 mL h⁻¹ g⁻¹), Pt/HPMOR催化剂在甲苯转化率为90%时所对应的反应温度为190℃, 比传统Pt/MOR催化剂(210℃)低30℃(表1). 这归因于Pt/HPMOR具有丰富的介孔, 有利于反应物和产物的传质, 大的比表面积可以有效改善Pt物种的分散度, 增加Pt⁰/Pt²⁺比值和表面活性氧物种, 进而表现出更高的甲苯催化燃烧活性. Wang等^[159]制备

了多级孔Ru/HZSM-5分子筛用于潮湿条件下大体积芳香族VOCs的消除. 与传统Ru/HZSM-5分子筛相比, 多级孔Ru/HZSM-5分子筛增加了外表面积和介孔体积、缩短了扩散长度, 其对甲苯、邻二甲苯和1,3,5-三甲苯催化燃烧的转换频率分别为传统Ru/HZSM-5的2倍、3倍和4倍.

Wang等^[160~162]采用四丙基氢氧化铵(TPAOH)对分子筛进行后处理制备了介孔ZSM-5、Beta和USY负载Pt催化剂用于苯、正己烷、乙酸乙酯和乙腈的消除, 结果表明, Pt/ZSM-5催化剂表现出最佳的催化性能, 这是因为Pt/ZSM-5催化剂上负载的Pt具有更小的纳米尺寸和更高的分散性. ZSM-5分子筛经碱处理后形成了丰富的介孔并保留了良好的结构完整性, 有利于Pt纳米颗粒在分子筛表面的分散和锚定.

Khawaja等^[30]利用酸、碱后处理法在NaY分子筛中引入了介孔, 并通过浸渍法将Pt或Pd负载到分子筛表面, 用于甲苯和乙醇的催化氧化. 改进的介孔结构提高了活性组分的分散性, 同时, 介孔的存在也降低了反应物和产物在催化剂内的扩散阻力, 提高了传质效率. 与改性的Pd/NaY催化剂相比, 改性的Pt/NaY催化剂表现出更好的催化性能, 这归因于Pt纳米粒子在NaY的分散性更好, 均匀分布的Pt纳米颗粒提供了更多的活性位点, 增加了反应物与活性位点的接触.

Kim等^[163]通过改变蚀刻时间合成了介孔可调的多级孔Pt/Y分子筛. 在甲苯氧化反应中, 具有丰富介孔结构的多级孔Pt/Y分子筛对Pt纳米粒子的尺寸、分散性、Pt氧化态和表面酸性均有着积极影响. 多级孔Pt/Y分子筛催化剂表现出比普通Pt/Y分子筛更高的活性. 如图13a所示, 催化剂的催化活性随着处理时间的增加逐渐提高, 其中, Pt/Y-6h (6h: 酸处理6 h)表现出最高的催化活性($T_{90}=149^{\circ}\text{C}$). 实验结果表明引入介孔以提高Pt负载催化剂活性的重要性. He等^[164]以炭黑颗粒为硬模板合成了介孔ZSM-5沸石分子筛负载PdCu催化剂. 其中炭黑颗粒通过煅烧去除形成了介孔结构. ZSM-5负载PdCu纳米粒子催化剂的介孔结构提供了大的比表面积和孔径, 具有更多的有效活性位点, 这有利于增强甲苯氧化催化性能, 其在 160°C 下实现了100%的甲苯转化(图13b).

Yang等^[165]通过调整合成条件, 成功制备了具有可调介孔孔径的多级孔ZSM-5分子筛(mZSM-5), 并以此为载体负载Pt. 所制备的ZSM-5分子筛的介孔有利于

Pt的分散. 与Pt/ZSM-5相比, 多级孔Pt/mZSM-5催化剂在催化甲苯燃烧方面具有明显的优势(图13c). 同时, 根据甲苯动态吸附实验的结果可知, 多级孔Pt/mZSM-5催化剂显示出更高的反应物分子扩散速率. 与微孔分子筛相比, 介孔的引入提高了反应物的传质效率, 尤其是大分子的吸附/降解. 除了结构上精确匹配芳香族挥发性有机化合物大小的框架外, 酸度的增加也十分重要, 这与沸石外表面积及其暴露的酸位点相关. Wang等^[166]合成了一系列具有介孔结构的 $\text{Pt}_x\text{Ru}_y/\text{mHZSM-5}$ 催化剂, 并测试了其氯苯氧化的催化性能. 结果显示, 所制备的催化剂均具有优异的催化性能, 这与其孔结构有很大关系. 催化剂的介孔结构有利于氯苯分子更容易地进入催化剂的孔道与活性位点充分接触, 生成的产物也能迅速从孔道中扩散出来, 提高了扩散速率和反应效率. 此外, 介孔结构为金属颗粒的分散提供了空间, 使Pt和Ru高度分散在mHZSM-5上并以Pt-O-Ru的形式存在, 这不仅增加了活性位点的数量, 还促进了Pt和Ru之间的相互作用, 进而提高了催化剂的催化活性.

Xu等^[167]通过软模板法合成了一系列Cu-Mn改性多级孔SAPO-34分子筛催化剂用于正丁胺氧化. 其中, CuMn/SAPO-34-1表现出最高的活性($T_{90}=279^{\circ}\text{C}$), 这是因为丰富的孔结构更好地分散了活性位点, 为反应物与活性位点提供了更多接触机会, 促进正丁胺及中间体扩散, 提高反应效率. 同时, 在低温范围内, 其较强的酸度可增强正丁胺的吸附作用, 使反应物更容易在催化剂表面发生反应, 从而提高催化活性.

4.3 催化净化炭烟颗粒

炭烟颗粒是一种普遍存在于大气中的污染物, 主要来源于化石燃料的不完全燃烧和工业生产过程. 其中, 柴油机排放的炭烟颗粒是城市雾霾天气形成的主要成因, 炭烟会吸附空气中的挥发性有机物与多环芳烃等致癌物质, 损伤人体呼吸系统、诱发心血管疾病, 长期暴露于含有炭烟的大气环境中的人们还会增加患肺癌等疾病的风险^[168,169]. 目前, 消除柴油机尾气炭烟颗粒最为有效且应用广泛的技术为尾气后处理技术^[170]. 其中, 高活性催化剂的设计与制备被认为是炭烟消除反应最关键的环节. 近年来, 贵金属、稀土金属和过渡金属等由于其优异的氧化还原性能作为炭烟氧化催化剂的活性组分已被广泛报道^[171~173]. 鉴于炭烟

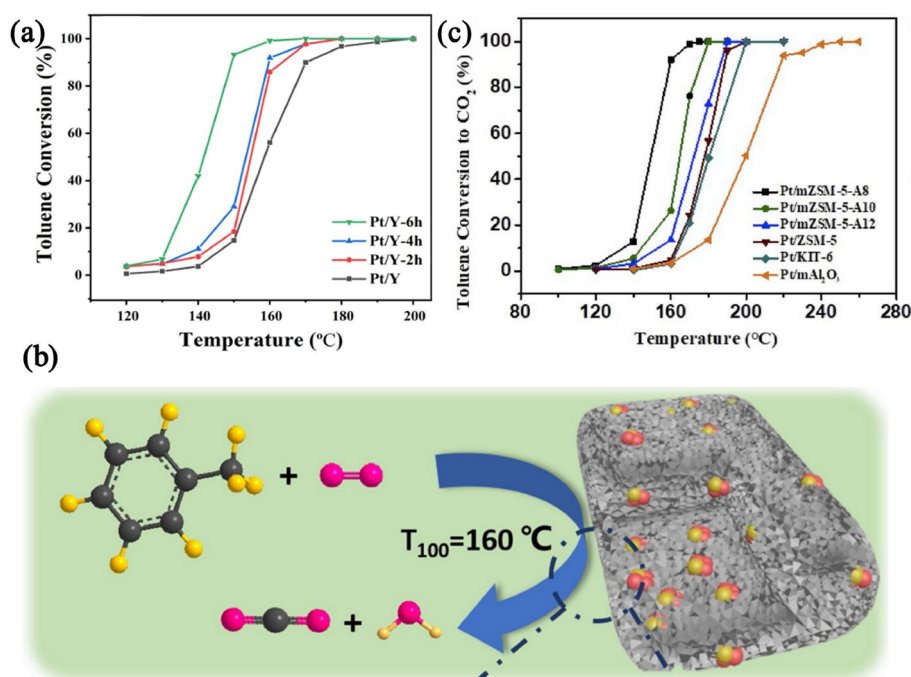


图 13 (网络版彩图) (a) Pt/Y 分子筛催化剂的催化性能^[163]; (b) 催化剂的反应机理^[164]; (c) 催化剂的催化甲苯活性^[165]

Figure 13 (Color online) (a) The catalytic performance of Pt/Y zeolite catalyst^[163]. (b) The reaction mechanism of catalysts^[164]. (c) Catalytic activity of catalysts for toluene^[165].

燃烧是一类复杂的气(氧气)-固(炭烟颗粒)-固(催化剂)多相氧化反应, 催化剂的催化活性不仅与催化剂的本征活性有关, 而且与炭烟颗粒和催化剂活性中心的接触效率密切相关. 多级孔分子筛由于具有丰富的孔隙率和大的比表面积也被用于炭烟燃烧. 多级孔分子筛中的大孔能够增加炭烟与催化剂的接触面积, 而介孔或微孔能够提高小分子(如NO等)的活化能力.

Zhang等^[174]成功合成了三维网状的多级孔SBA-15分子筛(SM)负载MnCe复合氧化物催化剂(MnCe/SM)用于炭烟燃烧(图14a). 与 MnO_x - CeO_2 混合物相比, MnCe/SM催化剂表现出更优异的催化活性. 这与载体的高比表面积密切相关, SM载体的高比表面积有利于负载的氧化物颗粒的高度分散, SM的三维网状大孔显著提高了炭烟与催化剂接触效率, 同时, MnO_x 和 CeO_2 之间强烈的协同效应也进一步提高了催化剂的活性. Zhou等^[175]利用模板法和后处理法制备了多级孔Beta分子筛(HBeta), 将Cu、Mn负载到HBeta上时, 所制备的CuMn-HBeta催化剂具有优异的催化活性, 其 T_{50} 和 T_{90} (炭烟转化50%和90%时对应的温度)分别为260和300°C, 好的催化性能归因于CuMn-HBeta的多孔结构,

其中, 大孔有利于炭烟颗粒的扩散和传输, 增加了炭烟与活性物种的接触面积. 同时, 高度分散的 Cu^{n+} 和 Mn^{n+} 存在协同催化作用, 进一步促进了高活性氧物质 O^-/O^{2-} 和活性中间体 NO_2 的生成, 加速了炭烟的氧化过程. 此外, 如图14b所示, 该催化剂在不同水蒸气含量的气氛中仍保持较好的炭烟氧化性能, 说明催化剂具有优异的抗水性能. 这可能与分子筛的疏水结构有很大关系. 随后, 该课题组^[176]又研究了 $\text{Ti}/\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ -HBeta催化剂的抗中毒性能. 如图14c所示, $\text{Ti}/\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ -HBeta催化剂在含 SO_2 和不含 SO_2 时均表现出相当的炭烟氧化活性, T_{90} 均低于400°C. 在 SO_2 和 H_2O 同时存在的情况下, 催化剂的 T_{90} 低于450°C, 以上结果表明此催化剂具有优异的抗水抗硫性能. 这一方面是因为Beta分子筛本身具有疏水性, 能够在一定程度上阻止水分对催化剂活性位点的攻击; 另一方面 SO_2 更容易吸附在催化剂表面且更容易脱附, 形成的 TiSO_4 也更容易分解, 从而释放被硫酸盐覆盖的活性位点. 同时活性组分Ti、Mn、Cu与载体的协同作用有助于维持催化剂结构的稳定性, 使得催化剂在含硫气氛下仍能保持较好的性能, 进一步增强催化剂的抗硫性能.

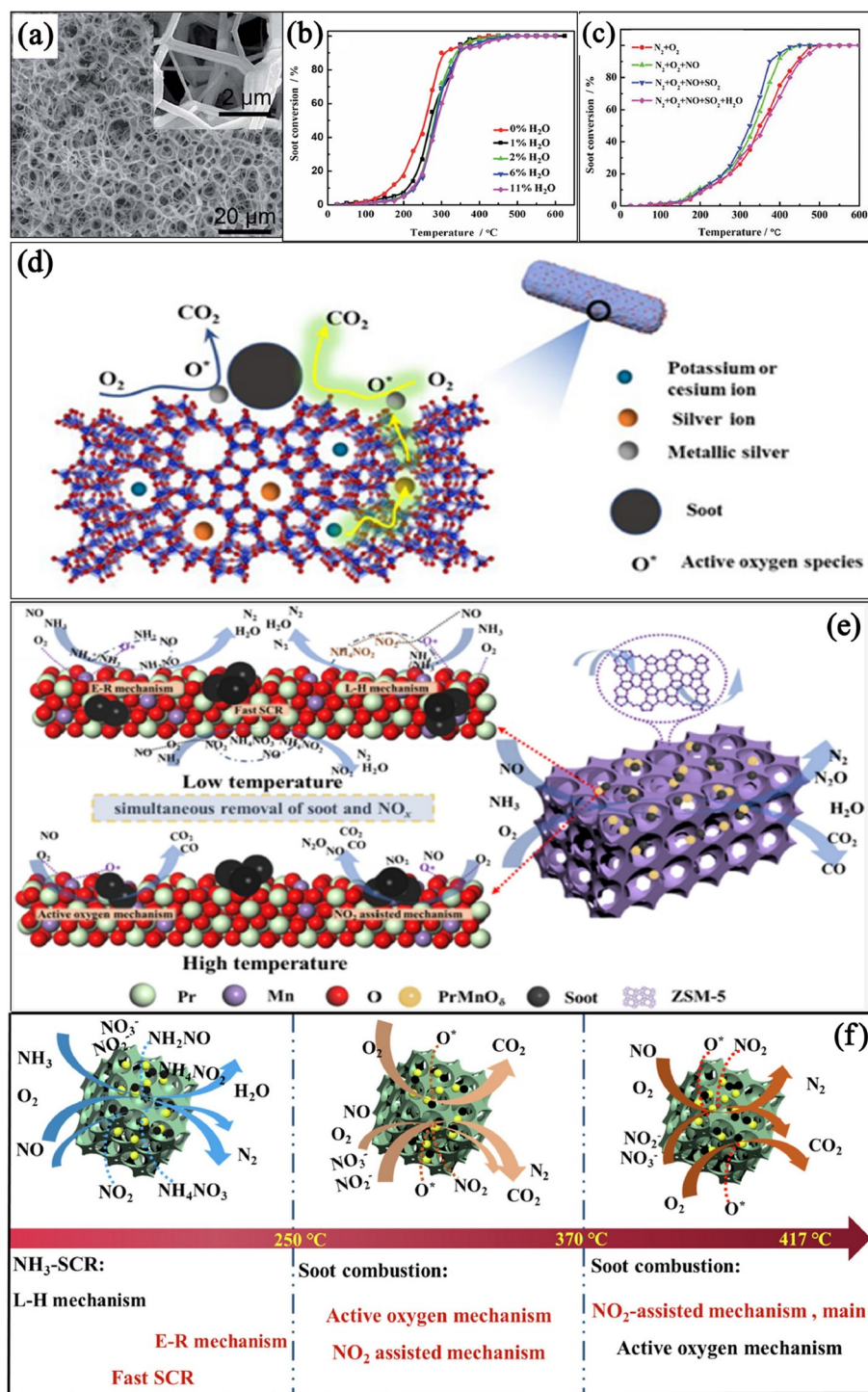


图 14 (网络版彩图) (a) MnCe/SM 的 SEM 图^[174]; (b) 炭烟氧化过程中水蒸气含量对 CuMn-HBeta 催化剂的影响^[175]; (c) 不同条件下 Ti/Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄-HBeta 的炭烟转化率^[176]; (d) 炭烟氧化中双金属催化剂的双重协同效应^[177]; (e) PrMnO₃/3DOM ZSM-5 催化剂反应机理图^[55]; (f) Pr_xMn_{1-x}O₃/3DOM ZSM-5 催化剂反应机理图^[54]

Figure 14 (Color online) (a) SEM images of MnCe/SM [174]. (b) The influence of H₂O vapor contents on the soot oxidation over the sample CuMn-HBeta in the soot catalytic oxidation [175]. (c) The soot conversion of Ti/Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄-HBeta under different conditions [176]. (d) Dual synergistic effects on bimetallic catalysts for soot oxidation [177]. (e) Reaction mechanism diagram of catalyst PrMnO₃/3DOM ZSM-5 catalyst [55]. (f) Reaction mechanism diagram of catalyst Pr_xMn_{1-x}O₃/3DOM ZSM-5 catalyst [54].

Ruan等^[177]利用碱处理法制备了微-介孔ZSM-5分子筛, 通过掺入碱金属(K或Cs)和银(Ag)形成双金属催化剂提高炭烟氧化性能. 多级孔ZSM-5促使更多的K或Cs暴露在催化剂表面, 增加了氧化银与碱金属之间的接触, 如图14d所示, 引入的K或Cs与Ag之间存在协同作用, K或Cs的电子给予效应可以破坏O-Ag键, 导致银离子还原为金属银, 产生的活性氧促进炭烟氧化. 同时, 催化剂的多孔结构为炭烟氧化提供合适的反应空间, 增加了活性组分与炭烟的接触面积, 提高了催化效率.

本课题组^[55]通过新颖的晶种-蒸汽胶体晶体模板法合成了三维有序大孔(3DOM)ZSM-5分子筛, 并以此为载体制备了 $\text{MMnO}_x/\text{3DOM ZSM-5}$ ($\text{M}=\text{Fe}$ 、 Co 、 Ce 、 Pr 和 W)催化剂, 在同时去除炭烟和 NO_x 方面表现出良好的催化活性. 在制备催化剂中, $\text{PrMnO}_x/\text{3DOM ZSM-5}$ 表现出最好的催化性能, 其炭烟燃烧的峰值温度为 430°C , 这可能是由于该催化剂具有较好的氧化还原性能、丰富的活性氧和酸性位点, 以及更高的 Mn^{4+} 含量, 同时, 还提出了催化剂的反应机理, 在低温, 反应遵循Eley-Rideal和Langmuir-Hinshelwood机理. 在高温, 主要遵循活性氧氧化和 NO_2 辅助氧化(图14e). 为进一步探究Pr、Mn含量对催化性能的影响, 合成了一系列 $\text{Pr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_x/\text{3DOM ZSM-5}$ 催化剂用于炭烟和 NO_x 的消除^[54], 在所有催化剂中, $\text{Pr}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_x/\text{3DOM ZSM-5}$ 催化剂表现出最好的催化活性. 与 $\text{Pr}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_x/\text{ZSM-5}$ 和 $\text{Pr}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_x\text{-powder}$ 催化剂相比, $\text{Pr}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_x/\text{3DOM ZSM-5}$ 催化剂具有更低的炭烟燃烧峰值温度(417°C), 表明多级孔结构在炭烟燃烧方面具有明显的优势, 其大孔有助于炭烟的传质与催化, 介孔和微孔可以活化气体小分子. 此外, 本课题组还提出了不同反应温度遵循的不同机理, 炭烟氧化主要发生在高温. 在 $250\sim 370^\circ\text{C}$ 温度范围内, 炭烟燃烧主要遵循活性氧机理和 NO_2 辅助机理. $370\sim 417^\circ\text{C}$ 范围内主要遵循 NO_2 辅助机理(图14f).

4.4 催化净化其他大气污染物

除了上述大气污染物的治理外, 多级孔分子筛催化剂也被用于 NH_3 、 CO 和 CH_4 的催化净化反应中. 其中, NH_3 是一种无色、易挥发、具有刺激性气味的有毒气体. 排放到大气中的 NH_3 会与环境中的酸性气体迅速反应, 形成硝酸铵、硫酸铵等二次无机气溶胶,

这些气溶胶是大气中 $\text{PM}_{2.5}$ 的重要前体^[178,179]. 大气中约80%的 NH_3 是由人类排放^[180], 农牧业、工业和交通运输是 NH_3 的主要人为来源^[181,182]. 目前, NH_3 去除方法包括吸附、生物过滤、催化氧化等多种消除方法. 其中, 选择性催化氧化 NH_3 ($\text{NH}_3\text{-SCO}$)是减少 NH_3 排放的有效方法之一. 分子筛对 N_2 有很高的选择性, 负载活性组分的分子筛已广泛用于 $\text{NH}_3\text{-SCO}$ ^[183,184]. 然而分子筛的微孔限制了分子筛内部活性位点的可及性, 因此, 研究人员致力于研发多级孔分子筛催化剂用于 $\text{NH}_3\text{-SCO}$ 反应.

Rutkowska等^[185]通过无模板法合成了 Fe_xCr_y 改性的介孔Beta催化剂用于 $\text{NH}_3\text{-SCO}$ 反应(图15a). 介孔Beta分子筛具有较高的外表面积和介孔体积, 有利于提高气体分子的扩散效率和活性位点的可接触性, 提高催化效率. 同时更开放和松散的孔隙结构有助于金属物种更好的分散, 提供更多活性位点. 此外, Fe-Cr之间的协同作用影响了铁和铬物种的形式、含量和还原性, 提高了催化剂的活性和 N_2 选择性. Borcuch等^[186]利用碱处理制备了介孔ZSM-5分子筛, 并研究了分子筛孔隙率、铁源以及铁物质掺入方式对 $\text{NH}_3\text{-SCO}$ 催化活性的影响. 研究表明, 以 $[\text{Fe}_3(\text{OAc})_6\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ 为铁源, 通过离子交换改性的介孔ZSM-5催化剂具有最高的催化活性(图15b). 碱处理后的分子筛具有更开放的孔隙结构, 使得铁物种更容易进入并分散在分子筛内部, 与反应物分子相互作用, 从而提高催化效率.

CO 是空气中普遍存在的污染物, 无色、无味、有毒, 主要来自燃料的不完全燃烧, 对环境和人体健康造成了严重危害^[187]. 因此, CO 的去除受到人们的广泛关注. 目前, 催化氧化是消除一氧化碳最有效的方法. 在众多催化剂中, 多级孔分子筛催化剂因其具有高比表面积和高孔隙率被广泛应用于 CO 氧化.

对于传统分子筛, CO 分子尺寸较小可以进入微孔与活性位充分接触反应, 同时也存在传质阻力. 而介孔的引入能够提高 CO 分子的扩散速率, 但无法充分利用活性位点. 因此, 单一的孔道结构无法实现 CO 高效氧化的目的. 结合了微孔与介孔的多级孔分子筛表现出更高的传质效率和催化性能, 能够显著提高 CO 的催化活性.

Li等^[188]制备了不同铁含量的Pt/Fe改性介孔Beta催化剂(Pt/Fe-mBeta), 其中, 具有较高比表面积和孔体积的Pt/Fe(3)-mBeta表现出良好的催化活性. 在水蒸气

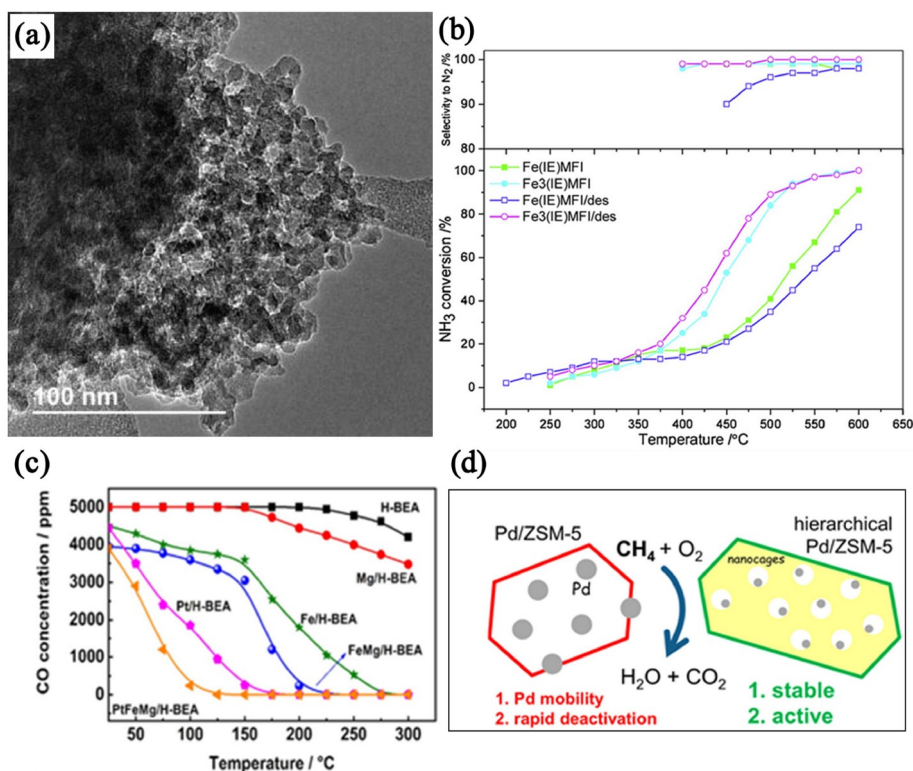


图 15 (网络版彩图) (a) H-Beta/meso的TEM图^[185]; (b) 不同催化剂的NH₃转化率和N₂选择性^[186]; (c) CO在H-BEA载体和不同金属改性H-BEA样品上的催化氧化性能^[189]; (d) 多级孔Pd/Na-ZSM-5催化剂催化氧化甲烷的优势^[196]

Figure 15 (Color online) (a) TEM images of H-Beta/meso ^[185]. (b) NH₃ conversion and N₂ selectivity of different catalysts ^[186]. (c) CO catalytic oxidation performances on the support H-BEA and the different metal-modified H-BEA samples ^[189]. (d) Advantages of hierarchical Pd/Na-ZSM-5 Catalysts for methane oxidation ^[196].

存在的条件下, CO完全氧化温度低至78℃, 催化活性在100 h内仍保持不变. 优异的催化性能是由于载体的高比表面积促进活性物种Fe和Pt的高度分散, 这为CO吸附和氧化提供更多的活性位点. 同时, Pt和Fe之间的电子传递也加速了CO的氧化. Zhou等^[189]采用离子交换和沉积还原法制备了不同金属改性的多级孔BEA分子筛催化剂(H-BEA)用于消除CO. 研究表明, 具有较大比表面积和丰富孔道结构的PtFeMg/H-BEA催化剂对CO表现出高催化活性, CO的 T_{90} 低至95℃(图15c), 并具有较高的耐水和耐硫性能. 优异的CO氧化性能归因于Pt物种对CO的强吸附能力, Pt与Fe、Mg改性的H-BEA之间的协同效应有利于CO的催化氧化.

Cui等^[190]制备了具有原位封装Pt物种的多级孔Silicate-1 (Pt@meso_S-1)催化剂, 所合成的Pt@meso_S-1催化剂具有独特的介孔结构, 不仅增强了反应物的传质作用, 还调节了Pt的尺寸和空间分布, 在60℃下实现了CO的完全转化, 并且性能稳定长达250 h. 而在相同

条件下, 微孔Pt@S-1催化剂在CO转化率达到100%时的温度为120℃, 高于Pt@meso_S-1催化剂(表1). 虽然微孔Pt@S-1催化剂上的Pt尺寸更小, 但介孔结构的缺乏在一定程度上限制了反应物的扩散, 影响了反应的催化效果. 此外, 多级孔分子筛与介孔分子筛催化剂在CO氧化反应中的对比研究较少. 根据Zheng等^[191]的报道可知, 随着介孔二氧化硅孔径的增大, CO氧化活性显著降低, 这与其活性组分的尺寸和分布有关, 由此说明较大的孔径在CO氧化反应中并没有积极的影响. 根据上述讨论可以得出结论, 多级孔分子筛同时具有微孔与介孔, 这使其在CO氧化反应上具有明显的优势.

CH₄作为一种清洁能源, 逐渐成为其他化石燃料的替代品^[192]. 然而未燃烧的CH₄排放到大气中会造成严重的温室效应, 导致全球变暖. 据报道甲烷造成的温室效应是CO₂的20倍以上, 是仅次于CO₂的第二大温室气体, 在全球变暖中占比约25%^[193,194]. 催化燃烧是

一种非常有前途的技术, 可以高效、环保地消除甲烷气体. 贵金属Pd具有优异的CH₄氧化活性, 然而CH₄氧化过程中水的存在会毒害活性位点并导致反应过程中Pd颗粒的烧结, 使催化剂失活. 多级孔沸石分子筛可以将金属颗粒限制和稳定在其多孔结构内, 防止其烧结. 因此, 设计制备具有丰富孔道结构的多级孔分子筛担载Pd催化剂在CH₄燃烧方面具有重要的研究意义.

Liang等^[195]采用表面活性剂(C₁₈₋₄N₂MP)为介孔模板合成了多级孔Pd/SSZ-13分子筛催化剂, 并将其用于甲烷催化燃烧. 如表1所示, 与微孔Pd/SSZ-13催化剂相比, 多级孔Pd/SSZ-13催化剂表现出更高的甲烷氧化活性, 其中, 多级孔Pd/SSZ-13-M22.5(M22.5表示C₁₈₋₄N₂MP取代TMAOH的比例)催化剂具有最好的甲烷燃烧性能, T₉₀为416℃, 明显低于微孔Pd/SSZ-13催化剂的T₉₀(450℃). 多级孔结构有效缓解了SSZ-13分子筛原本的扩散限制问题, 使得反应物和产物能够更顺畅地在催化剂孔道内传输, 增加了反应物与活性位点的接触机会, 提高了催化效率.

Losch等^[29]在市售分子筛中引入介孔, 并以此为载体担载Pd纳米粒子, 研究了Pd催化剂在水蒸气存在条件下甲烷燃烧的催化性能. 研究显示, 分子筛结构、硅铝比和Pd负载量对甲烷燃烧反应均存在一定程度的影响. 为了比较这些材料与常规载体的活性, 介孔氧化铝和介孔二氧化硅(KIT-6)的甲烷燃烧活性也被测试. 与介孔氧化铝/介孔二氧化硅(KIT-6)对比, 多级孔分子筛在甲烷的催化燃烧方面具有明显的优势. Petrov等^[196]通过连续脱硅和选择性脱铝制备了具有高活性和稳定性的介孔Pd/Na-ZSM-5催化剂. 介孔作为Pd纳米粒子的容器, 有效地防止了Pd纳米粒子的聚集和烧结, 提高了催化剂的稳定性和活性(图15d). 连续的脱硅和脱铝去除了分子筛的缺陷区域, 提高了骨架铝的稳定性, 进一步提高了催化剂的性能.

4.5 催化净化多组分气体污染物

在实际污染物去除过程中, 通常包含多种气体污染物, 传统微孔分子筛催化剂在面对复杂的多组分气体体系时, 往往因传质效率低、活性位利用不充分等问题, 难以实现多种污染物的同时高效去除. 而多级孔分子筛催化剂具有独特的多孔结构, 不仅能够有效克服扩散限制, 还增加了活性位点的可及性, 能显著提高催化活性. 因此, 多级孔分子筛在同时消除多组

分气体污染物方面具有明显优势.

He等^[197]成功合成了一种具有多级孔结构的Sili-calite-1催化剂(Pt@S-1-meso), 并探究了其对于邻二甲苯和丙烷的催化氧化性能. 如表1所示, 在含1000 ppm邻二甲苯和2000 ppm丙烷的多组分反应中, Pt@S-1-meso催化剂具有优异的催化性能. Pt@S-1-meso催化剂的T₉₀ (转化率为90%时对应的温度)低至161℃, 明显优于具有单一微孔的Pt@S-1催化剂(T₉₀=238℃). 同时, Pt@S-1-meso催化剂在丙烷氧化反应的低温段也具有明显的优势. 这均与催化剂的结构有很大关系. Pt@S-1-meso催化剂具有骨架缺陷的孔壁和丰富的介孔结构. 具有骨架缺陷的孔壁可有效富集邻二甲苯, 促进其催化降解, 并且介孔结构显著增强了反应物的扩散能力, 有效缩短了扩散距离, 特别是对于像邻二甲苯这样的大分子反应物, 极大地提高了反应物在催化剂内的传质效率, 介-微复合孔结构有效地促进了邻二甲苯和丙烷催化反应的进行.

Xiong等^[198]以SAPO-34分子筛为载体, 制备了具有多级孔结构的V-Mn/SAPO-34催化剂, 实现了VOCs和NO_x的同时消除. 与Mn/SAPO-34和V/SAPO-34相比, V-Mn/SAPO-34催化剂具有优异的甲苯氧化和NO还原性能. V-Mn/SAPO-34对甲苯氧化的T₉₀ (265℃)分别比Mn/SAPO-34 (295℃)和V/SAPO-34 (390℃)低30和125℃ (表1). 在138℃时, NO转化率可达90%以上. 在265~390℃温度范围内, V-Mn/SAPO-34催化剂可实现同时消除甲苯和NO的催化效果. V-Mn/SAPO-34的优异催化活性归因于丰富的多级孔结构、充足的氧空位和酸性位点. V-Mn的协同作用也有效地促进了催化反应的电子转移. 同时, 原位红外结果表明, 甲苯的氧化遵循Mars-van Krevelen机理, NO_x的还原遵循Eley-Rideal机理, 二者在同时消除过程中独立进行, 互不干扰.

Boycheva等^[199]主要研究了粉煤灰沸石(FAZ)在多组分反应体系中的催化氧化性能, 合成的FAZ主要为NaX相, 且具有微-介孔结构. 在含有正己烷、丙酮、甲苯、1,2-二氯苯的催化氧化体系中, FAZ_CG_FHA和FAZ_ME2_AA2 (CG与ME2代表原料来源于不同的发电厂, FHA和AA2分别代表双阶段熔融-水热活化和大气老化)在未改性的催化剂中对所有反应物分子均具有较高的催化活性. 铜改性后, 催化活性显著提高, 这是由于铜改性使部分铜物种填充在沸石微孔中, 形

成的分散氧化物提高了催化活性, 这与Mars-van Krevelen机制中氧的释放及稳定的氧化还原对有关, 此外, 介孔增强了传质效率, 进一步增强了其催化性能。

综上所述, 多级孔分子筛催化剂凭借其优异的传质性能、丰富的活性位点可及性、良好的抗积碳和抗中毒能力在大气污染物催化净化领域具有广阔的应用前景和显著优势。表1总结了多级孔分子筛催化剂与微孔分子筛催化剂在消除不同大气污染物的活性对比。通过清晰的数据对比可以看出, 多级孔结构在催化消除不同污染物方面具有显著的优势。

5 总结与展望

近年来, 日益严峻的大气污染问题引起了人们的广泛关注, 大气污染的治理已成为当前需要解决的重要课题。多级孔分子筛催化剂因其大的比表面积、高的传质效率以及强的抗积碳能力等优势在大气污染物的催化净化领域被广泛研究。尽管科研人员在多级孔分子筛催化剂净化大气污染物的研究上已获得一些成果, 但仍面临众多挑战, 亟待进一步解决。

(1) 多级孔分子筛中不同孔径的孔道(介孔、大孔和微孔)难以实现精准调控。随着合成技术的不断进

步, 多级孔分子筛的孔径和贯通性需要更加精确控制, 为复杂的催化反应提供更多的可能性。

(2) 多级孔分子筛的催化机理有待深入研究。通过利用先进的表征技术与动力学实验, 推断多级孔在反应中的动力学路径, 提出催化剂反应机理, 有助于推动其在催化反应中的深入研究。

(3) 多级孔分子筛的制备仍局限于实验室, 其工艺放大仍面临挑战。目前, 研究的多数制备方法面临着效率低、成本高和设备复杂等问题, 难以满足大规模生产的需求。为了推动多级孔分子筛催化剂的产业化应用, 迫切需要研发出既简便又高效、能耗低且能保持优异性能的规模化生产技术。

综上, 多级孔分子筛催化剂因其独特的结构特征在大气污染物的催化净化中表现出优异的催化性能。随着科技的发展, 通过了解多级孔分子筛的合成机理, 合理调控分子筛的孔道结构, 为多级孔材料的设计提供新思路; 利用新的表征技术, 深入认识多级孔分子筛催化剂用于催化净化大气污染物的催化机理, 为催化净化大气污染物的研究提供理论支撑; 研发出高效、低成本的多级孔分子筛催化剂, 促进其在大气污染净化中的实际应用, 切实改善人们的生活品质以及大气环境质量。

参考文献

- Zhang Y, Wang H, Liang S, Xu M, Zhang Q, Zhao H, Bi J. *Energy*, 2015, 81: 294–303
- Xiong J, Xu D. *Environ Res*, 2021, 194: 110718
- Zhang L, Gao J. *Renew Sustain Energy Rev*, 2016, 53: 225–234
- Zheng S, Yi H, Li H. *Renew Sustain Energy Rev*, 2015, 49: 386–394
- Chen XH, Tee K, Elnahass M, Ahmed R. *J Environ Manage*, 2023, 345: 118525
- Holme JA, Vondráček J, Machala M, Lagadic-Gossmann D, Vogel CFA, Le Ferrec E, Sparfel L, Øvrevik J. *Biochem Pharmacol*, 2023, 216: 115801
- Xue Y, Wang L, Zhang Y, Zhao Y, Liu Y. *J Hazard Mater*, 2022, 434: 128937
- Kamal MS, Razzak SA, Hossain MM. *Atmos Environ*, 2016, 140: 117–134
- He C, Cheng J, Zhang X, Douthwaite M, Pattison S, Hao Z. *Chem Rev*, 2019, 119: 4471–4568
- Guo Y, Wen M, Li G, An T. *Appl Catal B-Environ*, 2021, 281: 119447
- Liotta LF. *Appl Catal B-Environ*, 2010, 100: 403–412
- Zhang Z, Li J, Tian J, Zhong Y, Zou Z, Dong R, Gao S, Xu W, Tan D. *Fuel Processing Tech*, 2022, 230: 107213
- Wang Y, Li J, Liu Z. *Appl Catal B-Environ*, 2024, 343: 123479
- Li R, Wang P, Ma S, Yuan F, Li Z, Zhu Y. *Chem Eng J*, 2020, 379: 122376
- Peng C, Yan R, Mi Y, Li G, Zheng Y, Luo Y, Liang J, Liu W, Li Z, Wu D, Wang X, Peng H. *J Catal*, 2021, 401: 309–320
- Sun YY, Li Z, Zhou X, Li G, Tan M, Ao S, Sun W, Chen H. *Appl Catal B-Environ Energy*, 2024, 346: 123747
- Zhu N, Lian Z, Zhang Y, Shan W, He H. *Chin Chem Lett*, 2019, 30: 867–870

- 18 Yan R, Lin S, Li Y, Liu W, Mi Y, Tang C, Wang L, Wu P, Peng H. *J Hazard Mater*, 2020, 396: 122592
- 19 Gao F, Walter ED, Karp EM, Luo J, Tonkyn RG, Kwak JH, Szanyi J, Peden CHF. *J Catal*, 2013, 300: 20–29
- 20 Peng C, Yan R, Peng H, Mi Y, Liang J, Liu W, Wang X, Song G, Wu P, Liu F. *J Hazard Mater*, 2020, 385: 121593
- 21 Qu H, Ma Y, Li B, Wang L. *emergent Mater*, 2020, 3: 225–245
- 22 Schwieger W, Machoke AG, Weissenberger T, Inayat A, Selvam T, Klumpp M, Inayat A. *Chem Soc Rev*, 2016, 45: 3353–3376
- 23 Hartmann M, Machoke AG, Schwieger W. *Chem Soc Rev*, 2016, 45: 3313–3330
- 24 Chen C, Zhu J, Chen F, Meng X, Zheng X, Gao X, Xiao FS. *Appl Catal B-Environ*, 2013, 140–141: 199–205
- 25 Chen C, Wang X, Zhang J, Bian C, Pan S, Chen F, Meng X, Zheng X, Gao X, Xiao FS. *Catal Today*, 2015, 258: 190–195
- 26 Serrano DP, Escola JM, Pizarro P. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 4004–4035
- 27 Petrov AW, Ferri D, Krumeich F, Nachtegaal M, van Bokhoven JA, Kröcher O. *Nat Commun*, 2018, 9: 2545
- 28 Goodman ED, Schwalbe JA, Cargnello M. *ACS Catal*, 2017, 7: 7156–7173
- 29 Losch P, Huang W, Vozniuk O, Goodman ED, Schmidt W, Cargnello M. *ACS Catal*, 2019, 9: 4742–4753
- 30 El Khawaja R, Sonar S, Barakat T, Heymans N, Su BL, Löfberg A, Lamonier JF, Giraudon JM, De Weireld G, Poupin C, Cousin R, Siffert S. *Catal Today*, 2022, 405–406: 212–220
- 31 Antunes AP, Ribeiro MF, Silva JM, Ribeiro FR, Magnoux P, Guisnet M. *Appl Catal B-Environ*, 2001, 33: 149–164
- 32 Xian X, Ran C, Yang P, Chu Y, Zhao S, Dong L. *Catal Sci Technol*, 2018, 8: 4241–4256
- 33 Suzuki K, Aoyagi Y, Katada N, Choi M, Ryoo R, Niwa M. *Catal Today*, 2008, 132: 38–45
- 34 Góra-Marek K, Brylewska K, Tarach KA, Rutkowska M, Jabłońska M, Choi M, Chmielarz L. *Appl Catal B-Environ*, 2015, 179: 589–598
- 35 Zhang T, Qiu F, Li J. *Appl Catal B-Environ*, 2016, 195: 48–58
- 36 Pérez LL, van Eck ERH, Melián-Cabrera I. *Microporous Mesoporous Mater*, 2016, 220: 88–98
- 37 Kadja GTM, Azhari NJ, Apriadi F, Novita TH, Safira IR, Rasrendra CB. *Microporous Mesoporous Mater*, 2023, 360: 112731
- 38 Jacobsen CJH, Madsen C, Houzvicka J, Schmidt I, Carlsson A. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 7116–7117
- 39 Kitano H, Tachimoto K, Gemmei-Ide M, Tsubaki N. *Macro Chem Phys*, 2006, 207: 812–819
- 40 Wang P, Huang Y, Shu R, Wang J, Liu J, Wang C, Tian Z, Chen Y. *Mol Catal*, 2024, 559: 114105
- 41 Zhao S, Wang WD, Wang L, Schwieger W, Wang W, Huang J. *ACS Catal*, 2019, 10: 1185–1194
- 42 Cho HS, Ryoo R. *Microporous Mesoporous Mater*, 2012, 151: 107–112
- 43 Ogura M, Zhang Y, Elangovan SP, Okubo T. *Microporous Mesoporous Mater*, 2007, 101: 224–230
- 44 Sun MH, Chen LH, Yu S, Li Y, Zhou XG, Hu ZY, Sun YH, Xu Y, Su BL. *Angew Chem*, 2020, 132: 19750–19759
- 45 Sun MH, Zhou J, Hu ZY, Chen LH, Li LY, Wang YD, Xie ZK, Turner S, Van Tendeloo G, Hasan T, Su BL. *Matter*, 2020, 3: 1226–1245
- 46 Fan W, Snyder MA, Kumar S, Lee PS, Yoo WC, McCormick AV, Lee Penn R, Stein A, Tsapatsis M. *Nat Mater*, 2008, 7: 984–991
- 47 Liu D, Bhan A, Tsapatsis M, Al Hashimi S. *ACS Catal*, 2011, 1: 7–17
- 48 Lee PS, Zhang X, Stoeger JA, Malek A, Fan W, Kumar S, Yoo WC, Al Hashimi S, Penn RL, Stein A, Tsapatsis M. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 493–502
- 49 Chen H, Wydra J, Zhang X, Lee PS, Wang Z, Fan W, Tsapatsis M. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 12390–12393
- 50 Ouyang Y, Du N, Xiong X, Hu Q, Sun H, Li T, Zhong J, Wang Y, Yan Z. *Microporous Mesoporous Mater*, 2024, 371: 113089
- 51 Holland BT, Abrams L, Stein A. *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 4308–4309
- 52 Xu L, Wu S, Guan J, Wang H, Ma Y, Song K, Xu H, Xing H, Xu C, Wang Z, Kan Q. *Catal Commun*, 2008, 9: 1272–1276
- 53 Sashkina KA, Labko VS, Rudina NA, Parmon VN, Parkhomchuk EV. *J Catal*, 2013, 299: 44–52
- 54 Wang L, Ren Y, Yu X, Peng C, Yu D, Zhong C, Hou J, Yin C, Fan X, Zhao Z, Liu J, Wei Y. *J Catal*, 2023, 417: 226–247
- 55 Wang L, Yu D, Zhao Z, Yu X, Li D, Zhou S, Zhong C, Hou J, Yin C, Fan X. *Ind Eng Chem Res*, 2023, 62: 21950–21966
- 56 Gong H, Zhuang Y, Liu J, Zhang X. *Chem Eng J*, 2024, 480: 148236
- 57 Hu Z, Wu T, Xie H, Zhang Y, Ge S, Wu Z. *Chem Eng J*, 2024, 499: 155761
- 58 Machoke AG, Beltrán AM, Inayat A, Winter B, Weissenberger T, Kruse N, Güttel R, Spiecker E, Schwieger W. *Adv Mater*, 2015, 27: 1066–1070
- 59 Weissenberger T, Reiprich B, Machoke AGF, Klühspies K, Bauer J, Dotzel R, Casci JL, Schwieger W. *Catal Sci Technol*, 2019, 9: 3259–3269
- 60 Weissenberger T, Machoke AGF, Bauer J, Dotzel R, Casci JL, Hartmann M, Schwieger W. *ChemCatChem*, 2020, 12: 2461–2468

- 61 Weissenberger T, Leonhardt R, Zubiri BA, Pitínová-Šteková M, Sheppard TL, Reiprich B, Bauer J, Dotzel R, Kahnt M, Schropp A, Schroer CG, Grunwaldt J, Casci JL, Čejka J, Spiecker E, Schwieger W. *Chem Eur J*, 2019, 25: 14430–14440
- 62 Zhang Y, Qi L, Zhang X, Jiang Q, Lu P, Xu L, Bell AT. *Inorg Chem Front*, 2023, 10: 6998–7009
- 63 Zhang J, Wang Y, Dong L, Chen Z, Wang Y, Hong M. *Microporous Mesoporous Mater*, 2020, 293: 109813
- 64 Zhu H, Liu Z, Wang Y, Kong D, Yuan X, Xie Z. *Chem Mater*, 2008, 20: 1134–1139
- 65 Ren L, Wu Q, Yang C, Zhu L, Li C, Zhang P, Zhang H, Meng X, Xiao FS. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 15173–15176
- 66 Chen YH, Han DM, Zhang Q, Cui HX. *J Porous Mater*, 2020, 27: 1265–1275
- 67 Su Y, Li F, Zhou Z, Qin J, Wang X, Sun P, Wu W. *Mol Catal*, 2022, 533: 112752
- 68 Zhu Y, Hua Z, Zhou J, Wang L, Zhao J, Gong Y, Wu W, Ruan M, Shi J. *Chem Eur J*, 2011, 17: 14618–14627
- 69 De Araujo BRS, Onrubia-Calvo JA, Stambouli I, Pétaud G, Hidalgo-Carrillo J, Nieto-Marquéz A, Pereda-Ayo B, González-Velasco JR, Caravaca A, Gil S. *Mater Today Commun*, 2022, 31: 103580
- 70 Yu L, Xu C, Zhou Q, Fu X, Liang Y, Wang W. *J Alloys Compd*, 2023, 965: 171454
- 71 Beck JS, Vartuli JC, Kennedy GJ, Kresge CT, Roth WJ, Schramm SE. *Chem Mater*, 1994, 6: 1816–1821
- 72 Chen H, Wang Y, Sun C, Wang X, Wang C. *Catal Commun*, 2018, 112: 10–14
- 73 Hu S, Jia H, Ma J, Hao W, Li R. *Microporous Mesoporous Mater*, 2020, 294: 109931
- 74 Zhang W, Hao W, Guo Y, Ma J, Li R. *Colloids Surfs A-Physicochem Eng Aspects*, 2024, 689: 133720
- 75 Zhu Q, Liang M, Yan W, Ma W. *Microporous Mesoporous Mater*, 2019, 278: 307–313
- 76 Zhao J, Yin Y, Li Y, Chen W, Liu B. *Chem Eng J*, 2016, 284: 405–411
- 77 Zhao J, Wang G, Qin L, Li H, Chen Y, Liu B. *Catal Commun*, 2016, 73: 98–102
- 78 Biriacei R, Nohair B, Kaliaguine S. *Microporous Mesoporous Mater*, 2020, 298: 110067
- 79 Zou C, Meng J, Zhao J, Liu J, Li C, Chen X, Liang C. *Mol Catal*, 2024, 561: 114160
- 80 Carvalho KTG, Urquieta-Gonzalez EA. *Catal Today*, 2015, 243: 92–102
- 81 Tempelman CHL, Zhu X, Gudun K, Mezari B, Shen B, Hensen EJM. *Fuel Processing Tech*, 2015, 139: 248–258
- 82 da Silva JF, Zapelini IW, Ferracine EDS, Mintova S, Cardoso D. *Microporous Mesoporous Mater*, 2024, 378: 113255
- 83 Wen D, Liu Q, Fei Z, Yang Y, Zhang Z, Chen X, Tang J, Cui M, Qiao X. *Ind Eng Chem Res*, 2018, 57: 446–455
- 84 Zhao Y, Liu Q, Cui M, Qiao X, Fei Z. *J Porous Mater*, 2023, 30: 521–529
- 85 Qiao K, Zhou F, Han Z, Fu J, Ma H, Wu G. *Microporous Mesoporous Mater*, 2019, 274: 190–197
- 86 Tian Q, Liu Z, Zhu Y, Dong X, Saih Y, Basset J, Sun M, Xu W, Zhu L, Zhang D, Huang J, Meng X, Xiao F, Han Y. *Adv Funct Mater*, 2016, 26: 1881–1891
- 87 Xiao F, Wang L, Yin C, Lin K, Di Y, Li J, Xu R, Su DS, Schlögl R, Yokoi T, Tatsumi T. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 3090–3093
- 88 Du S, Sun Q, Wang N, Chen X, Jia M, Yu J. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 7992–7998
- 89 Guo G, Sun Q, Wang N, Bai R, Yu J. *Chem Commun*, 2018, 54: 3697–3700
- 90 Gao Z, Wang Q, Yan T, Zhao K, Liu W, He Q, Sun Q, Li Z, Zhang J, Liu C. *Ind Eng Chem Res*, 2023, 62: 8644–8653
- 91 Liu H, Diao Z, Liu G, Wang L, Zhang X. *J Porous Mater*, 2017, 24: 1679–1687
- 92 Xue T, Chen L, Wang YM, He MY. *Microporous Mesoporous Mater*, 2012, 156: 97–105
- 93 Sun Q, Wang N, Bai R, Chen X, Yu J. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 14978–14982
- 94 Zhang H, Zhao Y, Zhang H, Wang P, Shi Z, Mao J, Zhang Y, Tang Y. *Chem Eur J*, 2016, 22: 7141–7151
- 95 Sun Q, Wang N, Bai R, Chen G, Shi Z, Zou Y, Yu J. *ChemSusChem*, 2018, 11: 3812–3820
- 96 Bai R, Sun Q, Song Y, Wang N, Zhang T, Wang F, Zou Y, Feng Z, Miao S, Yu J. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 8757–8762
- 97 Hartanto D, Kurniawati R, Pambudi AB, Utomo WP, Leaw WL, Nur H. *Solid State Sci*, 2019, 87: 150–154
- 98 Yue Y, Guo X, Liu T, Liu H, Wang T, Yuan P, Zhu H, Bai Z, Bao X. *Microporous Mesoporous Mater*, 2020, 293: 109772
- 99 Zhang X, Liu D, Xu D, Asahina S, Cychosz KA, Agrawal KV, Al Wahedi Y, Bhan A, Al Hashimi S, Terasaki O, Thommes M, Tsapatsis M. *Science*, 2012, 336: 1684–1687
- 100 Chaikittisilp W, Suzuki Y, Mukti RR, Suzuki T, Sugita K, Itabashi K, Shimojima A, Okubo T. *Angew Chem*, 2013, 125: 3439–3443
- 101 Xu D, Swindlehurst GR, Wu H, Olson DH, Zhang X, Tsapatsis M. *Adv Funct Mater*, 2014, 24: 201–208
- 102 Wang Z, Li C, Cho HJ, Kung SC, Snyder MA, Fan W. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 1298–1305

- 103 Ding K, Corma A, Maciá-Agulló JA, Hu JG, Krämer S, Stair PC, Stucky GD. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 11238–11241
- 104 Zhang Q, Mayoral A, Terasaki O, Zhang Q, Ma B, Zhao C, Yang G, Yu J. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 3772–3776
- 105 Rocha JDG, Macuvelo DLP, Andrade CJ, Riella HG, Padoin N, Soares C. *J Environ Chem Eng*, 2023, 11: 109397
- 106 Zhou J, Hua Z, Shi J, He Q, Guo L, Ruan M. *Chem Eur J*, 2009, 15: 12949–12954
- 107 Qin Z, Shen B, Yu Z, Deng F, Zhao L, Zhou S, Yuan D, Gao X, Wang B, Zhao H, Liu H. *J Catal*, 2013, 298: 102–111
- 108 Salman N, Rüschler CH, Buhl JC, Lutz W, Toufar H, Stöcker M. *Microporous Mesoporous Mater*, 2006, 90: 339–346
- 109 Karwacki L, de Winter DAM, Aramburo LR, Lebbink MN, Post JA, Drury MR, Weckhuysen BM. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 1294–1298
- 110 Giudici R, Kouwenhoven HW, Prins R. *Appl Catal A-Gen*, 2000, 203: 101–110
- 111 González MD, Cesteros Y, Salagre P. *Microporous Mesoporous Mater*, 2011, 144: 162–170
- 112 Chung KH. *Microporous Mesoporous Mater*, 2008, 111: 544–550
- 113 Maghfirah A, Susanti Y, Fajar ATN, Mukti RR, Kadja GTM. *Mater Res Express*, 2019, 6: 094002
- 114 Seifert M, Marschall MS, Gille T, Jonscher C, Busse O, Paasch S, Brunner E, Reschetilowski W, Weigand JJ. *ChemCatChem*, 2020, 12: 6301–6310
- 115 Ghasemian N, Falamaki C, Kalbasi M, Khosravi M. *Chem Eng J*, 2014, 252: 112–119
- 116 Chal R, Gérardin C, Bulut M, van Donk S. *ChemCatChem*, 2011, 3: 67–81
- 117 Kerstens D, Smeyers B, Van Waeyenberg J, Zhang Q, Yu J, Sels BF. *Adv Mater*, 2020, 32: 2004690
- 118 Jia X, Khan W, Wu Z, Choi J, Yip ACK. *Adv Powder Tech*, 2019, 30: 467–484
- 119 Chen LH, Sun MH, Wang Z, Yang W, Xie Z, Su BL. *Chem Rev*, 2020, 120: 11194–11294
- 120 Sheng Q, Ling K, Li Z, Zhao L. *Fuel Processing Tech*, 2013, 110: 73–78
- 121 Aramburo LR, Karwacki L, Cubillas P, Asahina S, de Winter DAM, Drury MR, Buurmans ILC, Stavitski E, Mores D, Daturi M, Bazin P, Dumas P, Thibault-Starzyk F, Post JA, Anderson MW, Terasaki O, Weckhuysen BM. *Chem Eur J*, 2011, 17: 13773–13781
- 122 Agudelo JL, Hensen EJM, Giraldo SA, Hoyos LJ. *Fuel Processing Tech*, 2015, 133: 89–96
- 123 Janssen AH, Koster AJ, de Jong KP. *J Phys Chem B*, 2002, 106: 11905–11909
- 124 Müller M, Harvey G, Prins R. *Microporous Mesoporous Mater*, 2000, 34: 135–147
- 125 Wu J, Dai M, Yang B, Li P, Wang C, Wu G, Jiang X, Yu S, Li W, Li X, Zhao T, Yang D, Chu R, Meng X. *Chem Eng J*, 2024, 482: 148947
- 126 Ren S, Liu G, Wu X, Chen X, Wu M, Zeng G, Liu Z, Sun Y. *Chin J Catal*, 2017, 38: 123–130
- 127 Wei LJ, Peng P, Qiao K, Cheng GN, Jerome Etim U, Yan ZF. *Fuel*, 2023, 354: 129289
- 128 Meng F, Wang Y, Wang S. *RSC Adv*, 2016, 6: 58586–58593
- 129 Meng X, Lian Z, Wang X, Shi L, Liu N. *Fuel*, 2020, 270: 117426
- 130 Groen JC, Jansen JC, Moulijn JA, Pérez-Ramírez J. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 13062–13065
- 131 Wang Z, Zhang R, Wang J, Yu Z, Xiang Y, Kong L, Liu H, Ma A. *Fuel*, 2022, 313: 122669
- 132 Li X, Hernandez Gaitan JA, Kokuryo S, Sumi T, Kitamura H, Miyake K, Uchida Y, Nishiyama N. *Microporous Mesoporous Mater*, 2022, 344: 112096
- 133 Fan D, Qiao Y, Cao K, Sun L, Xu S, Tian P, Liu Z. *Microporous Mesoporous Mater*, 2020, 300: 110156
- 134 Zhao R, Sui J, Wu L, Sun X, Fu L, Tan H, Cui H. *Catal Sci Technol*, 2023, 13: 205–216
- 135 Zhang M, Qin Y, Jiang H, Wang L. *Microporous Mesoporous Mater*, 2021, 326: 111359
- 136 Guo X, Zhang R, Di Z, Kang B, Wei Y, Jia J. *Catal Today*, 2024, 433: 114656
- 137 Yang S, Yu C, Yu L, Miao S, Zou M, Jin C, Zhang D, Xu L, Huang S. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 12553–12556
- 138 Imbachi-Gamba CF, Villa AL. *Mater Today Chem*, 2021, 20: 100442
- 139 Babić V, Koneti S, Moldovan S, Nesterenko N, Gilson JP, Valtchev V. *Microporous Mesoporous Mater*, 2021, 314: 110863
- 140 Zhu Y, Ding X, Chen J, Wang H, Wang H. *Chem Eng Sci*, 2024, 286: 119694
- 141 Feng A, Yu Y, Mi L, Cao Y, Yu Y, Song L. *Microporous Mesoporous Mater*, 2019, 290: 109646
- 142 Yang G, Qiu Z, Han J, Chen X, Yu J. *Mater Chem Front*, 2020, 4: 2982–2989
- 143 Boningari T, Smirniotis PG. *Curr Opin Chem Eng*, 2016, 13: 133–141
- 144 Han L, Cai S, Gao M, Hasegawa J, Wang P, Zhang J, Shi L, Zhang D. *Chem Rev*, 2019, 119: 10916–10976
- 145 Shan Y, Du J, Yu Y, Shan W, Shi X, He H. *Appl Catal B-Environ*, 2020, 266: 118655

- 146 Shan Y, Du J, Zhang Y, Shan W, Shi X, Yu Y, Zhang R, Meng X, Xiao FS, He H. *Natl Sci Rev*, 2021, 8: nwab010
- 147 Rutkowska M, Pacia I, Basąg S, Kowalczyk A, Piwowarska Z, Duda M, Tarach KA, Góra-Marek K, Michalik M, Díaz U, Chmielarz L. *Microporous Mesoporous Mater*, 2017, 246: 193–206
- 148 Yue Y, Liu B, Lv N, Wang T, Bi X, Zhu H, Yuan P, Bai Z, Cui Q, Bao X. *ChemCatChem*, 2019, 11: 4744–4754
- 149 Liang J, Tao J, Mi Y, Liu W, Wang Z, Li Z, Wu D, Wu P, Peng H. *Chem Eng J*, 2021, 409: 128238
- 150 Wang Z, Xu X, Zhu Y, He H, Wang N, Yang X, Liu L. *Microporous Mesoporous Mater*, 2022, 333: 111720
- 151 Jabłońska M, Góra-Marek K, Fernadi Lukman M, Tarach K, Bertmer M, Denecke R, Poppitz D, Marciniowski K, Pöpl A, Gläser R. *Catal Sci Technol*, 2022, 12: 6660–6675
- 152 Li Z, Chen X, Li J, Ren X, Liu S, Gao J, Schwank JW, Zhang T, Su W, Chang H. *RSC Adv*, 2016, 6: 102570–102581
- 153 Lin Q, Liu S, Xu S, Xu S, Pei M, Yao P, Xu H, Dan Y, Chen Y. *Catal Sci Technol*, 2021, 11: 7640–7651
- 154 Jalal AH, Alam F, Roychoudhury S, Umasankar Y, Pala N, Bhansali S. *ACS Sens*, 2018, 3: 1246–1263
- 155 Li N, Jiang Q, Wang F, Xie J, Li Y, Li J, Wu S. *J Hazard Mater*, 2020, 398: 122904
- 156 Huang B, Lei C, Wei C, Zeng G. *Environ Int*, 2014, 71: 118–138
- 157 Zhou X, Zhou X, Wang C, Zhou H. *Chemosphere*, 2023, 313: 137489
- 158 Zhang J, Rao C, Peng H, Peng C, Zhang L, Xu X, Liu W, Wang Z, Zhang N, Wang X. *Chem Eng J*, 2018, 334: 10–18
- 159 Wang Y, Yang D, Li S, Chen M, Guo L, Zhou J. *Microporous Mesoporous Mater*, 2018, 258: 17–25
- 160 Wang J, Guo X, Shi Y, Zhou R. *J Environ Sci*, 2021, 107: 87–97
- 161 Kong F, Li G, Wang J, Shi Y, Zhou R. *Appl Surf Sci*, 2022, 606: 154888
- 162 Wang J, Shi Y, Kong F, Zhou R. *J Environ Sci*, 2023, 124: 505–512
- 163 Kim MR, Kim S. *Catalysts*, 2022, 12: 622
- 164 He J, Chen D, Li N, Xu Q, Li H, He J, Lu J. *Appl Catal B-Environ*, 2020, 265: 118560
- 165 Yang D, Fu S, Huang S, Deng W, Wang Y, Guo L, Ishihara T. *Microporous Mesoporous Mater*, 2020, 296: 109802
- 166 Wang Y, Chen Y, Zhang L, Wang G, Deng W, Guo L. *Microporous Mesoporous Mater*, 2020, 308: 110538
- 167 Xu J, Liu Q, Chen Z, Li L, Jian Y, Albilali R, He C, Ma M. *Appl Catal A-Gen*, 2023, 665: 119354
- 168 Gálvez M, Ascaso S, Stelmachowski P, Legutko P, Kotarba A, Moliner R, Lázaro M. *Appl Catal B-Environ*, 2014, 152–153: 88–98
- 169 Shao J, Lan X, Zhang C, Cao C, Yu Y. *Chin Chem Lett*, 2022, 33: 1763–1771
- 170 Lizarraga L, Souentie S, Boreave A, George C, D'Anna B, Vernoux P. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 10591–10597
- 171 Liu S, Wu X, Luo H, Weng D, Ran R. *J Phys Chem C*, 2015, 119: 17218–17227
- 172 Liu S, Wu X, Weng D, Li M, Ran R. *ACS Catal*, 2015, 5: 909–919
- 173 Yu X, Yu D, Wang L, Ren Y, Chen M, Fan X, Zhao Z, Sojka Z, Kotarba A, Wei Y, Liu J. *Catal Sci Technol*, 2023, 13: 1208–1220
- 174 Zhang H, Gu F, Liu Q, Gao J, Jia L, Zhu T, Chen Y, Zhong Z, Su F. *RSC Adv*, 2014, 4: 14879–14889
- 175 Zhou X, Chen H, Zhang G, Wang J, Xie Z, Hua Z, Zhang L, Shi J. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 9745–9753
- 176 Zhou XX, Zhao H, Huang WM, Chen HR, Shi JL. *Dalton Trans*, 2017, 46: 6111–6116
- 177 Ruan H, Zhang X, Yu M, Deng W, Huang D, Hadj Henni I, Guo L. *Fuel*, 2023, 351: 128846
- 178 Liu J, Zheng Y, Geng G, Hong C, Li M, Li X, Liu F, Tong D, Wu R, Zheng B, He K, Zhang Q. *Atmos Chem Phys*, 2020, 20: 7783–7799
- 179 Xu W, Zheng K, Meng L, Liu X, Hartung E, Roelcke M, Zhang F. *Aerosol Air Qual Res*, 2016, 16: 79–90
- 180 Behera SN, Sharma M, Aneja VP, Balasubramanian R. *Environ Sci Pollut Res*, 2013, 20: 8092–8131
- 181 Sun K, Tao L, Miller DJ, Pan D, Golston LM, Zondlo MA, Griffin RJ, Wallace HW, Leong YJ, Yang MM, Zhang Y, Mauzerall DL, Zhu T. *Environ Sci Technol*, 2017, 51: 2472–2481
- 182 Saylor RD, Edgerton ES, Hartsell BE, Baumann K, Hansen DA. *Atmos Environ*, 2010, 44: 4994–5004
- 183 Campisi S, Palligiano S, Gervasini A, Evangelisti C. *J Phys Chem C*, 2019, 123: 11723–11733
- 184 Guo J, Peng Y, Zhang Y, Yang W, Gan L, Li K, Chen J, Li J. *Appl Catal A-Gen*, 2019, 585: 117119
- 185 Rutkowska M, Duda M, Macina D, Górecka S, Dębek R, Moreno JM, Díaz U, Chmielarz L. *Microporous Mesoporous Mater*, 2019, 278: 1–13
- 186 Borcuch A, Rutkowska M, Marzec A, Kowalczyk A, Michalik M, Moreno JM, Díaz U, Chmielarz L. *Catal Today*, 2020, 348: 223–229
- 187 Sun Y, Zhao Z, Suematsu K, Li P, Yu Z, Zhang W, Hu J, Shimanoe K. *ACS Sens*, 2020, 5: 1040–1049
- 188 Li Q, Zhou X, Zhao W, Peng C, Wu H, Chen H. *RSC Adv*, 2019, 9: 28089–28094

- 189 Zhou X, Wang M, Yan D, Li Q, Chen H. *J Catal*, 2019, 379: 138–146
- 190 Cui R, Liu Y, Dong Z, Zhang L, Xian Q, Luo L. *Mater Today Energy*, 2023, 37: 101406
- 191 Zheng J, Chu W, Zhang H, Jiang C, Dai X. *J Nat Gas Chem*, 2010, 19: 583–588
- 192 Jiang D, Khivantsev K, Wang Y. *ACS Catal*, 2020, 10: 14304–14314
- 193 Etminan M, Myhre G, Highwood EJ, Shine KP. *Geophys Res Lett*, 2016, 43: 12614–12623
- 194 Feng X, Jiang L, Li D, Tian S, Zhu X, Wang H, He C, Li K. *J Energy Chem*, 2022, 75: 173–215
- 195 Liang G, Guo A, Xiong W, Chen D, Simon U, Ye D, Huang H, Chen P. *ACS EST Eng*, 2024, 4: 2734–2744
- 196 Petrov AW, Ferri D, Kröcher O, van Bokhoven JA. *ACS Catal*, 2019, 9: 2303–2312
- 197 He T, Li G, Ji J, Liu W, Zhang H, Xie X, Huang S, Huang T, Peng H. *Appl Catal B-Environ Energy*, 2025, 362: 124752
- 198 Xiong T, Xiao G, Lin B, Li Q, Fu M, Hu Y. *Catal Today*, 2024, 430: 114535
- 199 Boycheva S, Zgureva D, Václavíková M, Kalvachev Y, Lazarova H, Popova M. *J Hazard Mater*, 2019, 361: 374–382

Research progress in the preparation of hierarchical zeolites and their catalytic purification of atmospheric pollutants

Shiwei Wang¹, Ze Yang¹, Lanyi Wang^{1*}, Xinyu Chen¹, Di Yu², Chunlei Zhang², Xuehua Yu^{1*}, Zhen Zhao^{1,2*}

¹ Institute of Catalysis for Energy and Environment, College of Chemistry and Chemical Engineering, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China

² State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Beijing 102249, China

*Corresponding authors (email: wanglanyii@163.com; yuxuehua1986@163.com; zhenzhao@cup.edu.cn, zhaozhen1586@163.com)

Abstract: The rapid development of industrialization and urbanization has led to increasingly severe air pollution, which poses a threat to human health and damages ecological balance. Therefore, the control of air pollution is urgent. In recent years, hierarchical zeolite catalysts have been widely used in catalytic purification of atmospheric pollutants due to their abundant pore structures, high contact efficiency of active sites, and low mass transfer resistance. In this article, the advantages of hierarchical zeolites for catalytic purification of atmospheric pollutants were introduced in detail. The preparation methods of hierarchical zeolites, such as template method, template-free method, and post-treatment method, were elaborated and the advantages and disadvantages of the corresponding methods were also analyzed. Meanwhile, the research progress in hierarchical zeolite catalysts for the catalytic purification of atmospheric pollutants, such as nitrogen oxides (NO_x), volatile organic compounds (VOCs), soot particles, NH₃, and CO, was summarized. Finally, the current problems in the preparation of hierarchical zeolites and their catalytic purification of atmospheric pollutants were discussed, and the development trends of hierarchical zeolites were also proposed.

Keywords: hierarchical zeolites, preparation method, catalytic purification, atmospheric pollutants

doi: [10.1360/SSC-2024-0292](https://doi.org/10.1360/SSC-2024-0292)