

类气溶胶双亲 ZSM-5 分子筛的合成

肖沛文^{1,3}, 杨艾丽², 柳博伦², 韩雪^{1,3}, 李慧², 叶银珠^{1,3}, 王润伟², 张宗弢²

(1. 中国石油勘探开发研究院, 北京 100083;

2. 吉林大学无机合成与制备化学国家重点实验室, 长春 130012;

3. 中国石油天然气集团有限公司纳米化学重点实验室, 北京 100083)

摘要 使用3-氨丙基三乙氧基硅烷和苯基三甲氧基硅烷对ZSM-5分子筛进行不对称修饰, 制备了外表面亲水、内表面亲油的双亲型分子筛. 将此分子筛作为前驱体, 经过气溶胶发生器处理得到具有双亲性的类气溶胶分子筛. 通过SEM, XRD, FTIR, N₂气吸附-脱附实验等材料进行了表征, 测试并计算了材料的亲水亲油平衡值. 探究了前驱体浓度和载气流量对类气溶胶双亲分子筛粒径和数量的影响.

关键词 ZSM-5; 双亲性; 类气溶胶分子筛

中图分类号 O614

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20240261

Synthesis of Aerosol-like Amphiphilic ZSM-5 Zeolite

XIAO Peiwen^{1,3}, YANG Aili², LIU Bolun², HAN Xue^{1,3}, LI Hui²,

YE Yinzhu^{1,3}, WANG Runwei², ZHANG Zongtao^{2*}

(1. Research Institute of Petroleum Exploration & Development, PetroChina, Beijing 100083, China;

2. State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China;

3. Key Laboratory of Nano Chemistry, China National Petroleum Corporation, Beijing 100083, China)

Abstract By asymmetric modification of ZSM-5 zeolite with 3-aminopropyltriethoxysilane and phenyltrimethoxysilane, amphiphilic ZSM-5 zeolite with hydrophilic outer surface and oil-philic inner surface was prepared. The as-prepared zeolite was used as a precursor and processed by a gas-phase amphiphilic generator to obtain an aerosol-like zeolite with amphiphilic properties. The materials were characterized by means of SEM, XRD, FTIR and N₂ adsorption. The hydrophilic-lyophilic balance (HLB) of materials was measured and calculated. The effects of different concentrations of precursor and carrier gas flow on the size and quantity of aerosol-like amphiphilic zeolite were investigated.

Keywords ZSM-5; Amphiphilicity; Aerosol-like zeolite

ZSM-5分子筛具有有序的孔道结构^[1]和较大的比表面积, 可为反应物和产物分子的扩散提供足够的空间. 由于孔道结构的限制, ZSM-5分子筛具有较好的择形选择性^[2]. ZSM-5的硅铝比有很宽的变化范围, 并可以通过修饰进行改性^[3], 以调控表面酸分布和酸强度^[4]来降低副反应的发生; 此外, ZSM-5分子筛还具有极好的水热稳定性和耐酸性, 因此作为催化剂在石油化工领域对催化裂化^[5,6]、烷基化^[7,8]和芳构化^[9]等反应具有广泛应用.

气溶胶法作为一种分子筛合成技术, 主要用于介孔和大孔分子筛的合成^[10-12]. Xiong等^[13]采用气溶胶辅助法制备了具有颗粒间介孔的ZSM-5纳米聚集体, 其具有比传统水热法合成的ZSM-5更高的BET

收稿日期: 2024-05-29. 网络首发日期: 2024-06-19.

联系人简介: 张宗弢, 男, 博士, 教授, 主要从事双亲纳米多孔材料方面的研究. E-mail: zzhang@jlu.edu.cn

基金项目: 提高油气采收率开放课题(批准号: 2022-KFKT-34)和中国石油天然气集团有限公司科技项目(批准号: 2023ZZ0407)资助.

Supported by the Petrochina Scientific Research, China(No.2022-KFKT-34) and the Technology Development Project, China(No.2023ZZ0407).

比表面积、外表面积、总孔体积和更好的铝物种分布对1,3,5-三异丙苯的催化裂化具有较高的催化活性和稳定性。Meng等^[14]通过简单的气溶胶复合表面活性剂方法,合成了具有中空形貌和丰富介孔结构的Sn-Si复合氧化物,该材料在金刚烷酮的Baeyer-Villiger氧化过程中表现出较高的催化性能。Xiong等^[15]采用气溶胶辅助干燥技术,将Sn吸附在Beta分子筛的空隙中,该方法具有简单、快速和高效的特点,是制备杂原子取代沸石的一条新途径。

在气溶胶合成过程中,通过控制前驱体溶液的组成、气溶胶干燥过程中载气的流速、压力以及干燥温度等参数可以调控最终产品的形貌、颗粒尺寸、孔结构及化学组成等^[16]。而在气溶胶工艺的前驱体溶液中加入合适的粘合剂^[17,18],生成的固体粉末耐磨耗性能增加,可以更好地承受反应器中固有的机械应力。前驱体溶液通常是胶体颗粒或溶胶,在干燥过程中几乎没有进行反应,能够产生从纳米到微米大小的均匀球形颗粒是这种方法的主要优点之一^[19]。另一个优点是,当悬浮液由胶体纳米颗粒(初级颗粒)组成时,所得到的颗粒由纳米颗粒组成,形成具有纳米级性能的亚微米粉末^[20]。

本文首先通过不对称修饰法^[21,22]合成了双亲型ZSM-5分子筛,然后将其作为前驱体,制备了具有双亲性的类气溶胶ZSM-5分子筛,研究了载气流量和前驱体溶液浓度对类气溶胶ZSM-5分子筛粒径分布的影响。

1 实验部分

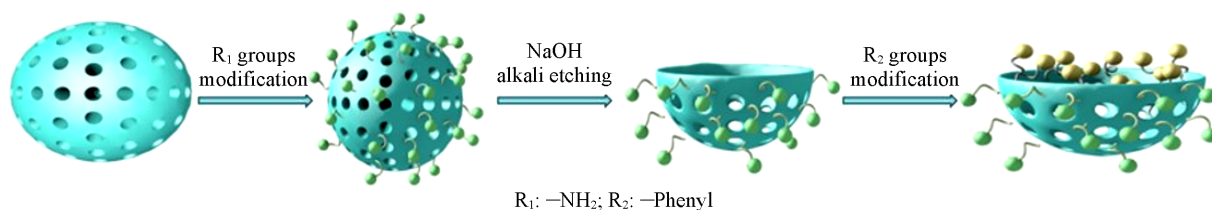
1.1 试剂与仪器

四丙基氢氧化铵(TPAOH, 25%水溶液)、3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES, 98%)和苯基三甲氧基硅烷(PTMS, 98%),上海阿拉丁公司;氢氧化钠、异丙醇铝和正硅酸四乙酯(TEOS),国药集团化学试剂有限公司;甲苯和三氯甲烷,汕头西陇化工厂。

Rigaku DMax 2550型X射线衍射分析仪(XRD),日本理学公司;PerkinElmer Spectrum 430型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),美国PerkinElmer公司;JSM-6510型扫描电子显微镜(SEM),日本电子株式会社;STA449型同步热分析仪(TG),德国耐驰公司;Vario MICRO cube元素分析仪(CHNOS),德国Elementar公司;Talos F200S G2型场发射透射电子显微镜(TEM)和电感耦合等离子体元素分析仪(ICP),美国赛默飞公司;Y09-AG10P型气溶胶发生器和Y09-310NW型激光尘埃粒子计数器,苏州苏净仪器公司。

1.2 实验过程

双亲分子筛的合成过程如Scheme 1所示。



Scheme 1 Schematic for the preparation of the APTES-ZSM-5-PTMS zeolites

1.2.1 ZSM-5分子筛的合成 按照 $n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{SiO}_2):n(\text{TPAOH}):n(\text{Na}_2\text{O}):n(\text{H}_2\text{O})=1:240:54:13:488$ 的投料比,将40 mL TPAOH、0.96 g 2 mol/L NaOH溶液、8 mL去离子水及0.372 g异丙醇铝加入烧杯中,将混合溶液搅拌至澄清,再加入49.2 mL TEOS,室温搅拌20 h。将分散液转移至反应釜中,先于100 °C烘箱中反应12 h,再于180 °C烘箱中反应24 h。静置冷却后,将产物用水洗涤至中性。在空气气氛下,于550 °C马弗炉中煅烧6 h除去模板剂,升温速率为5 °C/min,得到ZSM-5分子筛原粉。

1.2.2 ZSM-5分子筛的外表面修饰 将1 g ZSM-5分子筛均匀分散到50 mL甲苯中,然后加入0.3 mL 3-氨丙基三乙氧基硅烷,于80 °C加热4 h。反应得到的产物通过离心分离后,用甲苯洗涤2次,再用三氯甲烷洗涤1次,干燥,得到表面修饰有氨基的APTES-ZSM-5分子筛。

1.2.3 ZSM-5分子筛的刻蚀 将1 g APTES-ZSM-5分散到20 mL 1 mol/L NaOH溶液中,于65 °C反应

20 min. 反应结束后快速冷却, 产物经离心分离后用水洗涤至中性, 得到半壳状分子筛.

1.2.4 ZSM-5 分子筛的内表面修饰 将 1 g 刻蚀后的 APTES-ZSM-5 均匀分散到 50 mL 甲苯中, 然后加入 0.3 mL 苯基三甲氧基硅烷, 于 80 °C 加热 4 h. 将反应得到的产物离心分离, 用甲苯洗涤 2 次、三氯甲烷洗涤 1 次, 干燥, 得到双亲分子筛 APTES-ZSM-5-PTMS.

1.2.5 类气溶胶双亲分子筛的合成 将 0.25 g APTES-ZSM-5-PTMS 分散至 50 mL 去离子水中, 超声使其分散均匀后加至气溶胶发生器的进样瓶中, 启动气溶胶发生器, 调整载气流量大小, 收集得到类气溶胶双亲分子筛. 使用尘埃粒子计数器记录类气溶胶双亲分子筛的粒径分布.

2 结果与讨论

2.1 类气溶胶双亲分子筛的表征

ZSM-5 分子筛为单分散的纳米晶体, 如图 1(A) 和 (C) 所示, ZSM-5 分子筛原粉表面光滑, 粒径分布较窄, 平均粒径约为 120 nm, ICP 测得分子筛原粉硅/铝元素摩尔比为 156. 经过碱刻蚀处理后形成了富含介孔的具有中空结构的半壳形貌, 且材料的尺寸变小, 平均粒径约为 105 nm [图 1(B) 和 (D)]. 由于 ZSM-5 分子筛中的硅铝元素呈“阶梯分布”, 外部富含铝, 内部富含硅, 碱蚀刻首先发生在 ZSM-5 分子筛内部, 形成空心结构. 随着时间的延长, 空心分子筛的中间部位由于碱刻蚀出现较大空腔, 导致空心分子筛破裂, 得到半壳形态. 使用较低浓度的氢氧化钠溶液可在较短的时间内获得空心分子筛; 而使用较高浓度的氢氧化钠溶液在较长的时间内则获得分子筛碎片. 经过优化合成条件, 确定用 1 mol/L NaOH 在 65 °C 反应 20 min 为半壳形 ZSM-5 分子筛合成的最佳条件.

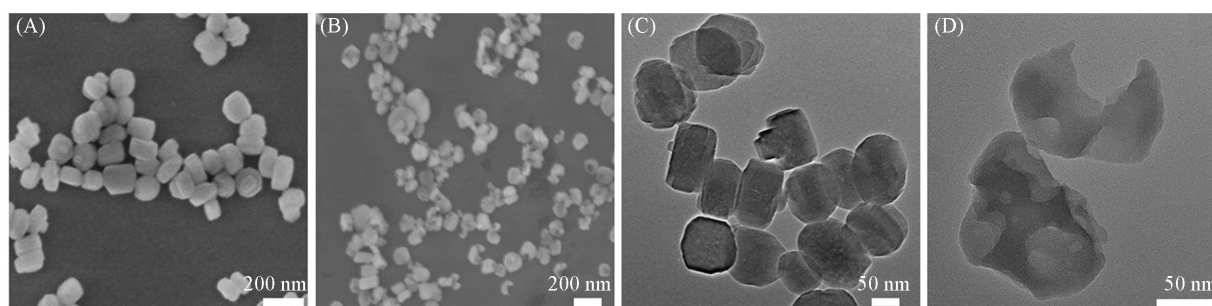


Fig. 1 SEM images(A, B) and TEM images(C, D) of ZSM-5 zeolite(A, C) and APTES-ZSM-5-PTMS(B, D)

以浓度为 5 mg/mL 的 APTES-ZSM-5-PTMS 双亲分子筛水溶液作为前驱体, 经气溶胶发生器处理后得到了相应的类气溶胶双亲分子筛. 如图 2 所示, 单分散的 APTES-ZSM-5-PTMS 双亲分子筛经过气溶胶发生器处理后, 得到类气溶胶双亲分子筛纳米粒子聚集体, 聚集体颗粒的粒径分布于 0.3~1.0 μm 范围内, 与粒子计数器测量的粒径分布结果一致.

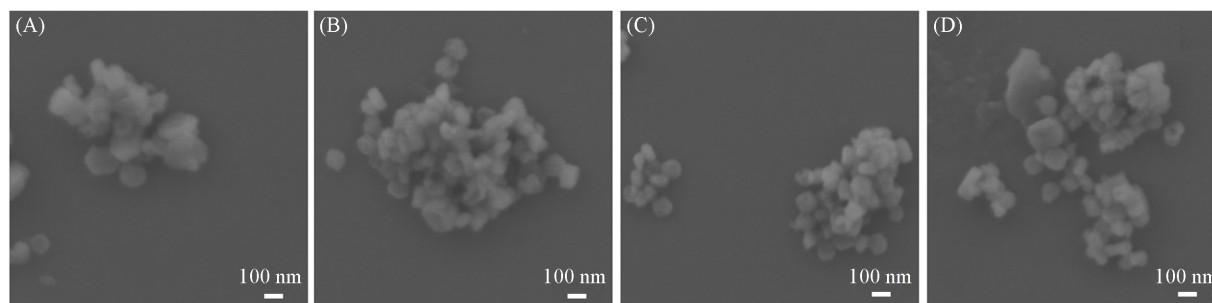


Fig. 2 SEM images of aerosol-like amphiphilic ZSM-5 zeolite

对 ZSM-5 分子筛、APTES-ZSM-5-PTMS 双亲分子筛及类气溶胶双亲分子筛进行了 FTIR 表征 [图 3(A)]. 3 个样品均在 1230, 1105 和 803 cm^{-1} 处出现特征峰, 这是 ZSM-5 分子筛骨架的振动特征峰, 表明材料在修饰、刻蚀及气溶胶发生器处理后仍保持着 ZSM-5 型分子筛的结构. APTES-ZSM-5-PTMS

双亲分子筛和类气溶胶双亲分子筛还在 3450 和 1662 cm^{-1} 处出现了 N—H 键的特征峰, 表明氨基已修饰到分子筛表面; 2984 , 2878 和 1446 cm^{-1} 处出现的 C—H 键的特征峰表明苯基已修饰到分子筛表面. 对 ZSM-5 分子筛及修饰后分子筛进行了 C, H, N 元素分析测试. 如表 1 所示, 在修饰后的分子筛中检测出了氮元素, 且碳元素含量明显增加, 表明相应基团已修饰到分子筛表面.

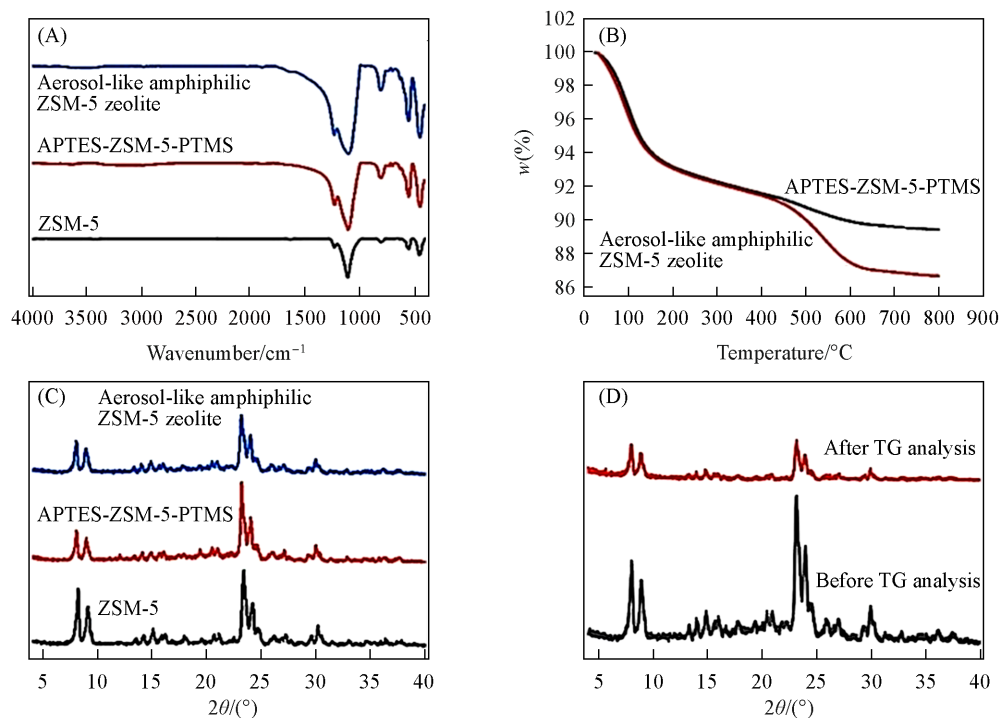


Fig. 3 FTIR spectra of ZSM-5 zeolites, APTES-ZSM-5-PTMS, and aerosol-like amphiphilic ZSM-5 zeolite(A), TG curves of APTES-ZSM-5-PTMS and aerosol-like amphiphilic ZSM-5 zeolite(B), XRD patterns of ZSM-5 zeolites, APTES-ZSM-5-PTMS, and aerosol-like amphiphilic ZSM-5 zeolite(C) and aerosol-like amphiphilic ZSM-5 zeolite before and after TG analysis(D)

Table 1 Elemental analysis of C, H, N of ZSM-5 and APTES-ZSM-5 zeolite

Sample	N (%)	C (%)	H (%)	C/N*	C/H*
ZSM-5	0	0	0.188	0	0
APTES-ZSM-5	0.04	4.44	0.230	114.01	19.61

* Mass fraction ratio.

对 ZSM-5 分子筛、APTES-ZSM-5-PTMS 双亲分子筛及类气溶胶双亲分子筛进行了 XRD 分析, 结果如图 3(C) 所示. 所有样品都出现了明显的 MFI 型分子筛的特征衍射峰, 表明修饰及刻蚀等处理均未破坏掉分子筛的骨架特征. APTES-ZSM-5-PTMS 双亲分子筛的特征衍射峰强度比 ZSM-5 分子筛略低, 这是由于碱刻蚀处理后纳米粒子的微孔结构部分坍塌, 形成不规则的介孔结构和半壳结构. 而类气溶胶双亲分子筛的特征衍射峰强度比 APTES-ZSM-5-PTMS 双亲分子筛的也略有降低, 这是因为双亲分子筛经过气溶胶发生器处理后由单分散状态变为不规则的纳米颗粒聚集体, 类气溶胶双亲分子筛的 SEM 照片也可验证这一点. 此外, 对双亲分子筛和类气溶胶双亲分子筛进行了热重分析, 结果如图 3(B) 所示. 可以看到, 两者在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 前均快速失重, 是由于样品中所含水分的失去所致; 在 $100\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内可以看到两者有不同比例的失重, 是由于分子筛表面修饰的亲水/亲油基团的失去所致. 可以看到, 类气溶胶双亲分子筛失重比例明显高于双亲分子筛原粉, 可能是由于气溶胶发生器处理过程中样品受到高压导致骨架坍塌, 而在高温处理的过程中骨架进一步坍塌, 导致失重比例增加. 对类气溶胶分子筛热重分析处理后的样品进行了 XRD 分析, 结果如图 3(D) 所示. 可以看到, 热重分析处理后样品的特征峰明显减弱, 证明了类气溶胶双亲分子筛失重增加的原因是在高温处理下骨架发生了进一步坍塌.

图4为APTES-ZSM-5-PTMS双亲分子筛和类气溶胶双亲分子筛的氮气吸附-脱附等温线和孔径分布图,表2是由氮气吸附-脱附等温线得到的材料的其它物理参数. APTES-ZSM-5-PTMS双亲分子筛的BET比表面积(S_{BET})为226.29 m^2/g ,类气溶胶双亲分子筛的 S_{BET} 为245.92 m^2/g . 氮气吸附数据表明,气溶胶发生器处理后得到的类气溶胶双亲分子筛与原双亲分子筛都含有介孔结构,而且经过气溶胶发生器处理后,所得类气溶胶分子筛的比表面积与总孔体积均增大,较大的比表面积有利于提高催化效率.

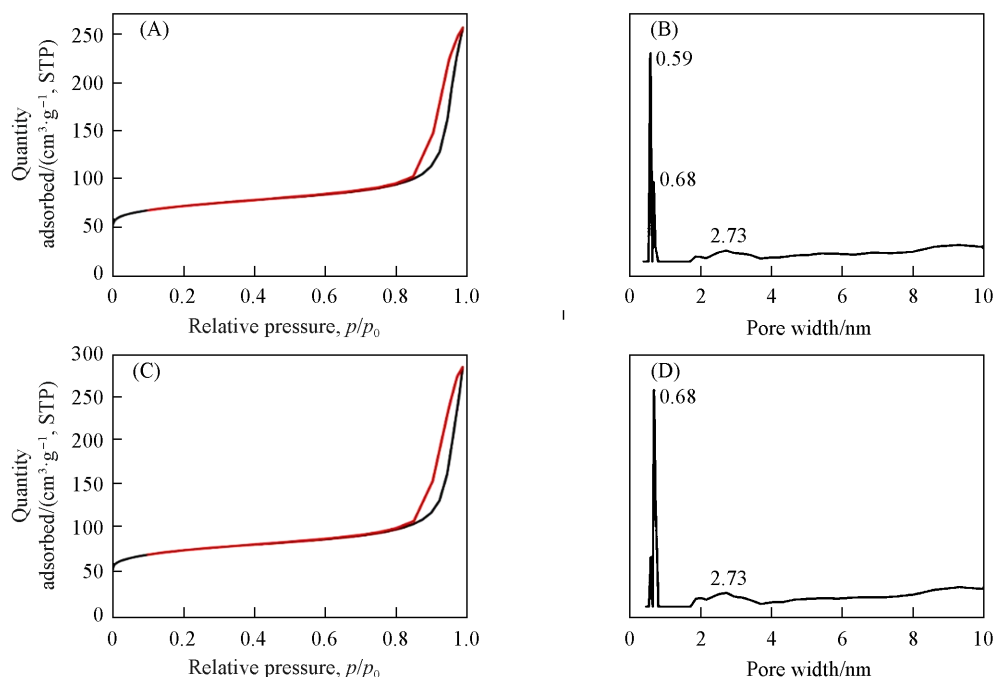


Fig. 4 N_2 adsorption-desorption isotherms(A, C) and pore size distribution(B, D) of APTES-ZSM-5-PTMS(A, B) and aerosol-like amphiphilic ZSM-5 zeolite(C, D)

Table 2 Physical properties of APTES-ZSM-5-PTMS and aerosol-like amphiphilic ZSM-5 zeolite

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Micropore area/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	External surface area/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore volume/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Micropore size/nm	Mesopore size/nm
APTES-ZSM-5-PTMS	226.29	131.55	94.75	0.40	0.59, 0.68	2.73
Aerosol-like amphiphilic ZSM-5 zeolite	245.92	140.45	105.47	0.44	0.59, 0.68	2.73

将25 mg类气溶胶APTES-ZSM-5-PTMS双亲分子筛加入到10 mL正十六烷与10 mL 0.1 mol/L NaCl溶液混合体系中,超声振荡,静置2 d后的Pickering乳液宏观照片和光学显微镜图片如图5所示.体系

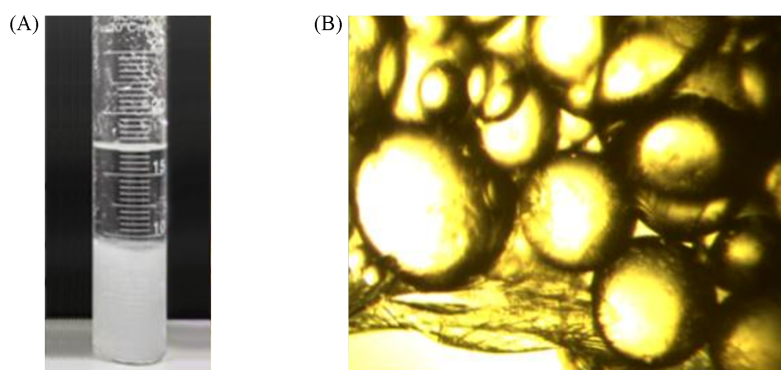


Fig. 5 Appearance(A) and optical microscopy image(B) of Pickering emulsion stabilized by aerosol-like amphiphilic APTES-ZSM-5-PTMS

10 mL *n*-hexadecane+10 mL aqueous NaCl(0.1 mol/L)+25 mg aerosol-like amphiphilic APTES-ZSM-5-PTMS.

中的乳化液滴尺寸约为 240 μm , 分散均匀且稳定. 用乳液分散法测定了乳液类型: 将乳液液滴分别加入十六烷及氯化钠水溶液中, 乳液液滴在十六烷油相中快速分散, 而在水相保持团聚, 证明其为油包水乳液. 乳化泡可维持数月不变, 这有利于提高在非均相体系中的催化效率.

2.2 类气溶胶双亲 ZSM-5 分子筛 HLB(S) 值的测定

采用乳化法测定类气溶胶双亲 ZSM-5 分子筛的 HLB(S) 值^[23]. 如图 6 所示, 将类气溶胶双亲 ZSM-5 分子筛分散到 19% 已知 HLB 值 (HLB=6, 7...13) 的油相和 80% 水相的混合物中. 油相由松节油 (HLB=16) 和棉籽油 (HLB=6) 按照一定比例混合得到. 体系混合均匀后静置 12 h, HLB(S) 值等于最稳定体系中油相的 HLB 值.

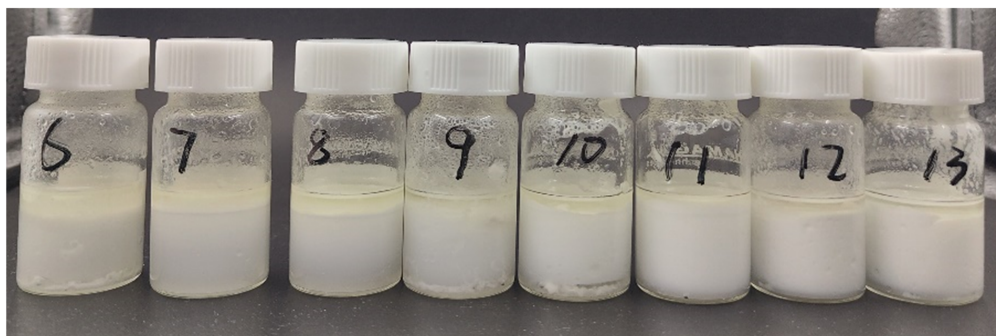


Fig. 6 Emulsification effect of aerosol-like amphiphilic APTES-ZSM-5-PTMS in different HLB systems(after 12 h)

从图 6 可以看出, 油相 HLB=11 时的乳化层高度最高且乳化泡最致密, 因此类气溶胶双亲 ZSM-5 分子筛的 HLB(S) 值为 11, 接近于 10, 这从理论上表明类气溶胶双亲 ZSM-5 分子筛具有非常优异的双亲性.

按照下式计算了类气溶胶双亲 ZSM-5 分子筛的 HLB(S) 值:

$$\text{HLB} = \frac{I}{O} \times 10 \quad (1)$$

式中: I 为有机基团的无机性值, O 为有机基团的有机性值. 通过计算模型来计算类气溶胶双亲 ZSM-5 分子筛的无机性值和有机性值. 分子筛中的 O 元素具有无机性, Si 元素具有有机性, 因此, 按照下面公式计算类气溶胶双亲 ZSM-5 分子筛的 I 与 O 值:

$$I = \sum I_i \times n_i + \sum I_o \times n_o \quad (2)$$

$$O = \sum O_i \times n_i + \sum O_{\text{Si}} \times n_{\text{Si}} \quad (3)$$

式中: I_i 为分子筛表面修饰基团每个结构片段的无机性值; n_i 为分子筛表面有机硅烷的修饰量; I_o 为半壳分子筛中 O 元素的无机性值; n_o 为半壳分子筛中 O 元素的含量; O_i 为分子筛表面修饰基团每个结构片段的有机性值; O_{Si} 为半壳分子筛中 Si 的有机性值; n_{Si} 为半壳分子筛中 Si 的含量. 通过计算得到的类气溶胶双亲 ZSM-5 分子筛的 HLB(S) 值为 12, 与实验结果很接近. 因此, 我们通过选择有机硅烷的种类, 制备了具有可控 HLB(S) 值的类气溶胶双亲 ZSM-5 分子筛.

2.3 气溶胶发生器进样浓度及载气流量对类气溶胶分子筛粒径分布的影响

对前驱体溶液浓度及载气流量对类气溶胶分子筛粒径及数量的影响进行了探究. 如图 7(A) 和 (B) 所示, 固定载气流量为 1 L/min, 在相同的载气流量下, 随着前驱体溶液浓度从 2.5 mg/mL 逐步增大到 12.5 mg/mL, 计数器测得的粒子总数在 5 mg/mL 处出现峰值, 与粒径计数范围在 0.3~0.5 μm 及 0.5~1.0 μm 区间的微粒个数变化趋势相近. 随着前驱体溶液浓度的增大, 0.3~0.5 μm 区间的粒子个数占计数器所测粒子总数的比例先减小后增大, 0.5~1.0 μm 区间粒子的比例则先增大后减小, 二者转折点均在浓度为 5 mg/mL 处.

在一定范围内, 提高气溶胶发生器进样浓度可增大类气溶胶分子筛的粒子计数浓度和平均粒径, 因此类气溶胶分子筛粒子的大小随着进样浓度的增加而增加; 但是超过阈值后, 气溶胶发生器的喷嘴

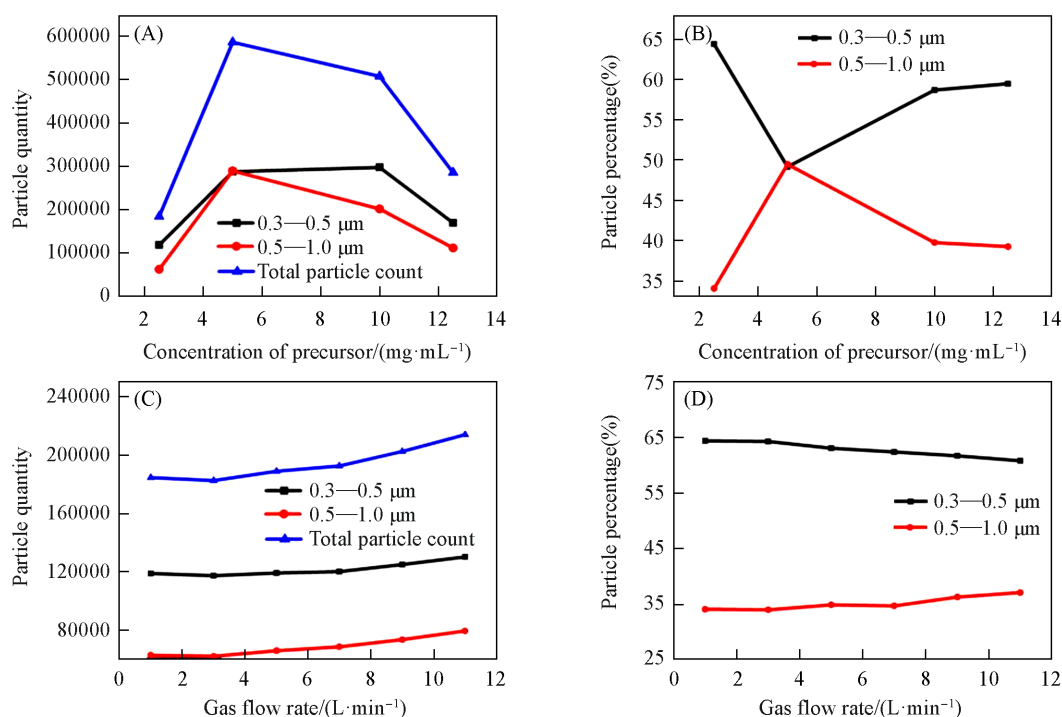


Fig. 7 Relationship between the concentration of precursor solution and particle quantity(A), particle percentage(B) (gas flow rate: 1 L/min), and relationship between gas flow rate and particle quantity(C), particle percentage(D)(concentration of solution: 2.5 mg/mL)

会发生堵塞, 导致喷出的粒子数目整体减少, 且粒径减小. 因此当载气流量一定时, 增加进样浓度, 类气溶胶分子筛粒子的平均粒径会先增大后减小.

而当固定进样浓度为 2.5 mg/mL 时, 如图 7(C) 和 (D) 所示, 随着载气流量的提高, 计数器测得的粒子总数整体呈增加趋势, 在 0.3~0.5 μm 及 0.5~1.0 μm 的主要粒径区间内的粒子个数均呈增加趋势; 0.3~0.5 μm 粒径区间的粒子个数所占的比例呈下降趋势, 而 0.5~1.0 μm 粒径区间的粒子个数所占的比例整体呈增加趋势. 结果表明, 提高载气流量可增加气溶胶的粒子数量和平均粒径. 但进样浓度与载气流量的调整对粒径集中分布区间均无明显影响, 始终集中在 0.3~1.0 μm 区间, 占计数器所测总粒子数的 98% 以上.

3 结 论

采用不对称修饰法合成了外表面亲水、内表面亲油的双亲型 ZSM-5 分子筛, 通过气溶胶发生器制备了具有双亲性的类气溶胶分子筛, 通过乳化法和计算印证了类气溶胶双亲 ZSM-5 分子筛的 HLB(S) 值, 并研究了载气流量和前驱体溶液浓度对类气溶胶分子筛粒径分布的影响. 实验结果表明, 通过调整双亲分子筛前驱体的浓度及载气流量, 可以控制类气溶胶分子筛的尺寸分布情况: 在一定范围内, 提高气溶胶发生器进样时的前驱体浓度可增大类气溶胶分子筛的粒子计数浓度和平均粒径; 而提高载气流量可增加类气溶胶分子筛的粒子数量和平均粒径. 但进样前驱体浓度与载气流量的调整对粒径集中分布区间均无明显影响, 粒径始终集中在 0.3~1.0 μm 固定区间内. 得到的类气溶胶分子筛的比表面积和总孔体积均比原双亲型 ZSM-5 分子筛增大, 这一特点使得该材料有望在非均相催化方面得到更广泛的应用.

参 考 文 献

- [1] Xu R. R., Pang W. Q., Huo Q. S., *Chemistry of Zeolites and Porous Materials, 2nd Edition*, Science Press, Beijing, 2015 (徐如人, 庞文琴, 霍启升. 分子筛与多孔材料化学, 第 2 版, 北京: 科学出版社, 2015)

- [2] Huang F., Hong Z., Li L., Miao L., Gao X., Zhao G., Zhu Z., *Inorg. Chem.*, **2024**, *63*, 3506—3515
- [3] Fu L., Lin H., Zhu L., Wang Q., Luo H., Xiong Q., Vladimirovich V. S., Zhou Y., *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **2023**, *175*, 106186
- [4] Abutalib A., Parmar D., Kim J., Rimer J. D., *J. Catal.*, **2024**, *433*, 115466
- [5] Shi J., Wang Y., Yang W., Tang Y., Xie Z., *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, *44*, 8877—8903
- [6] Li F., Zhao Q., Yan B., Huang X., Ding C., Liu Y., He M., *Micropor. Mesopor. Mat.*, **2024**, *373*, 113122
- [7] Bayout A., Cammarano C., Medeiros-Costa I., Veryasov G., Hulea V., *ACS Catal.*, **2024**, *14*, 3867—3877
- [8] Ren S., Yang F., Tian C., Yue Y., Zou W., Hua W., Gao Z., *Catalysts*, **2023**, *13*, 1295
- [9] Wang Z., Zheng H., Meng F., Fu T., Li Z., *Fuel*, **2024**, *369*, 131728
- [10] Xiong G., Feng M., Liu J., Meng Q., Liu L., Guo H., *RSC Adv.*, **2019**, *9*, 3653—3660
- [11] Meng Q., Liu J., Xiong G., Liu L., Guo H., *Micropor. Mesopor. Mat.*, **2020**, *294*, 109915
- [12] Xiong G., Hu D., Guo Z., Meng Q., Liu L., *Micropor. Mesopor. Mat.*, **2018**, *268*, 93—99
- [13] Xiong G., Yin J., Liu J., Liu X., Guo Z., Liu L., *RSC Adv.*, **2016**, *6*, 101365—101371
- [14] Meng Q., Gao X., Sun T., Guo Y., Liu H., *Catalysts*, **2023**, *13*, 1460
- [15] Xiong G., Yang H., Liu L., Liu J., *RSC Adv.*, **2023**, *13*, 4835—4842
- [16] Nandiyanto A. B. D., Okuyama K., *Adv. Powder Technol.*, **2011**, *22*, 1—19
- [17] Saadatkah N., Rigamonti M. G., Boffito D. C., Li H., Patience G. S., *Powder Technol.*, **2017**, *316*, 434—440
- [18] Cui D., Liu J., Yu J., Su F., Xu G., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2017**, *42*, 4987—4997
- [19] Debecker D. P., Le Bras S., Boissiere C., Chaumonnot A., Sanchez C., *Chem. Soc. Rev.*, **2018**, *47*, 4112—4155
- [20] Abdullah M., Iskandar F., Shibamoto S., Ogi T., Okuyama K., *Acta Mater.*, **2004**, *52*, 5151—5156
- [21] Jing W., Li H., Xiao P., Liu B., Luo J., Wang R., Qiu S., Zhang Z., *Nanoscale*, **2021**, *13*, 9229—9235
- [22] Jing W., Wang Y., Shi Z., Peng B., Luo J., Wang R., Qiu S., Zhang Z., *ACS Appl. Mater. Inter.*, **2020**, *12*, 40684—40691
- [23] Becher P., *Emulsions: Theory and Practice*, Reinhold Pub. Corp., New York, **1965**

(Ed.: N, K, M)