

晶种辅助蒸气转化 Al-SBA-15 合成 Beta 纳米晶团聚体

孙琳¹, 林森¹, 王润伟²

(1. 青岛科技大学材料科学与工程学院, 青岛 266042;

2. 无机合成与制备化学国家重点实验室, 吉林大学化学学院, 长春 130012)

摘要 采用晶种辅助蒸气转化(SASC)策略, 将有序介孔分子筛 Al-SBA-15 颗粒直接转化为 Beta 纳米晶团聚体(BNA). 除规则微孔外, BNA 含有 2 种多级介孔结构. 研究了骨架组装与多级孔结构的关系. 通过调节热分解条件, 将 P123 胶束选择性分解成碳颗粒并分散于 Al-SBA-15 介孔中, 在颗粒内部构建了均匀的三维纳米空间网络. 通过浸渍 Beta 晶种和四乙基铵阳离子(TEA⁺)强化分子筛成核, 采用蒸气处理方法, 将 Al-SBA-15 无定形孔壁在纳米空间中缓慢转化为 Beta 纳米晶体. 通过调节合成参数, 使纳米晶体沿 Al-SBA-15 孔壁方向规则排列, 形成有序介观结构. 此外, 经高温焙烧去除碳颗粒后, BNA 内部生成了穴状介孔. 实验结果表明, 低的溶剂用量可显著降低传质速度, 提高骨架组装质量, 从而使 BNA 酸性增强. 优异的多级孔结构和较强的酸性使 BNA 在大分子反应中具有应用潜力.

关键词 多级孔 Beta 纳米晶; Al-SBA-15; 晶种辅助蒸气转化; 骨架组装

中图分类号 O614; O643.3

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20240110

Synthesis of Beta Nanocrystal Aggregates from Al-SBA-15 via Seed-assisted Steaming Conversion

SUN Lin¹, LIN Sen^{1*}, WANG Runwei²

(1. College of Materials Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology,
Qingdao 266042, China;

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

Abstract Beta nanocrystal aggregates (BNA) possessing two types of hierarchical mesopores have been synthesized by the one-step conversion of the ordered mesoporous material Al-SBA-15 following a seed-assisted steaming conversion (SASC) strategy. The relationship between the assembly of the Beta zeolite and the evolution of hierarchical mesostructure was systematically investigated. Using a controllable thermal treatment, the P123 micelle was selectively decomposed to form the carbonaceous particles that highly dispersed inside the mesopores, and then a new three-dimensional nanosized space network was constructed in the whole Al-SBA-15 bulky particles. With the help of the pre-impregnated Beta seed solution and tetraethylammonium cation (TEA⁺) template, the amorphous Al-SBA-15 walls were slowly converted to the Beta nanocrystals in these spaces under the low-solvent-content conditions. By adjusting the synthesis parameters, the resulting nanocrystals arranged along the Al-SBA-15 wall

收稿日期: 2024-03-06. 网络首发日期: 2024-04-22.

联系人简介: 林森, 男, 博士, 副教授, 主要从事分子筛材料的合成、表征和应用研究. E-mail: 03071@qust.edu.cn

基金项目: 山东省自然科学基金(批准号: ZR2022MB030)和国家自然科学基金(批准号: 21390394, 21771082, 21771081, 21703128, 51472256)资助.

Supported by the Shandong Provincial Natural Science Foundation, China(No. ZR2022MB030) and the National Natural Science Foundation of China(Nos. 21390394, 21771082, 21771081, 21703128, 51472256).

direction and formed a newly ordered mesostructure. In addition, the BNA has another kind of large cavity that connected through the mesopores after the removal of carbonaceous particles. On the other hand, the high-quality framework assembly derived from the slow mass transfer directly caused the strong acidity of the final BNA. The strong acidity combined with the excellent hierarchical textural characteristic endow BNA with great application potential in acid catalytic reactions involving large molecules.

Keywords Hierarchical Beta nanocrystal; Al-SBA-15; Seed-assisted steaming conversion; Framework assembly

沸石是一类结晶硅铝酸盐,广泛应用于吸附、分离、医药生物和信息电子等领域^[1]. 由于沸石分子筛材料具有催化性能优异、热/水热稳定高、孔道规则和骨架组成灵活的特点,在石油化工领域是重要的固体催化剂^[2,3]. 但是,沸石分子筛材料的小孔径(<2 nm)严重制约了其在大分子反应中的使用^[4]. 向沸石分子筛微孔系统中引入更大尺寸的孔道可以改善其传质性能^[5-10]. 在众多合成策略中,减小孔径策略不仅能缩短孔道长度,提高孔内活性位可接近性,还可生成大的开放外表面积和丰富的粒间孔道^[11,12],因此,在多级孔分子筛的合成研究中备受关注.

Beta沸石具有三维十二元环孔道结构,是一种优异的固体酸催化剂,传统合成方法最常使用的模板剂为四乙基铵. Beta分子筛含有BEA, BEB和BEC等多形体结构,由于其骨架缺陷多,使得合成大尺寸单晶难度高. Beta分子筛通常为小颗粒团聚体,减小孔径策略可高效制备多级孔Beta分子筛^[13,14]. 研究表明,调节热力学参数,如,适当降低合成温度、强化结构诱导机制^[15,16]、对表面活性基团进行钝化处理、引入原位分离^[17]等均可有效减小Beta分子筛产物粒径^[11]. 另外,在促进成核的前提下,额外添加聚合物软模板可有效减小Beta分子筛粒径并增加产物中多级孔结构含量^[14,18,19]. 但是,这些基于常规水热方法的合成策略难以有效缓解熟化作用,在高温晶化过程中易引发小颗粒产物的融合,从而造成粒间型多级孔结构损失. 引入硬模板,将晶体生长限定在固定空间,在合成多级孔Beta分子筛中显示出极大优势. 尤其是使用密堆积排列的球形高聚物或具有其反相结构的三维碳材料为模板时,得到了结晶度高且具有有序微-大孔结构的多级孔Beta分子筛^[20-22].

本工作使用晶种诱导Beta骨架组装,在低溶剂量的合成条件下,将有序介孔分子筛Al-SBA-15颗粒整体转化为Beta纳米晶团聚体(BNA)^[23,24]. 首先,对Al-SBA-15介孔中的P123胶束进行可控热分解,将其原位转化为碳颗粒,高度分散于Al-SBA-15大颗粒内部,构建新的三维空间,以限制Beta分子筛生长;然后,加入Beta晶种诱导骨架组装;最后,将Al-SBA-15无定形孔壁在上述空间内一步转化为BNA.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

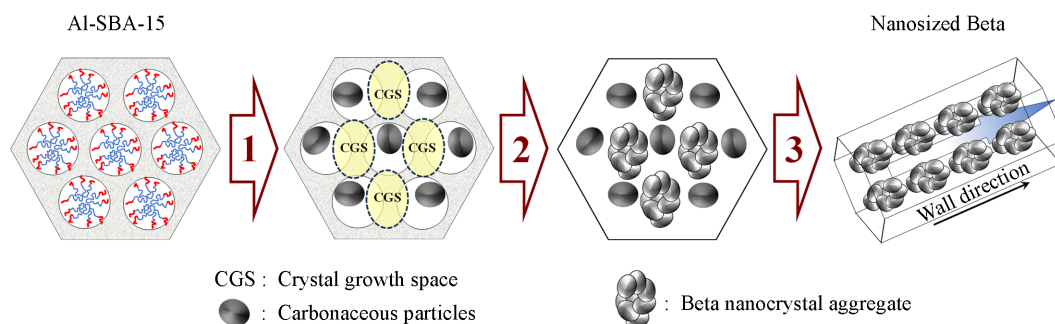
聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷三嵌段共聚物(P123,平均重均分子量约为5800),德国Aldrich化学公司;四乙基氢氧化铵水溶液(TEAOH,质量分数25%),天津光复化学试剂厂;正硅酸四乙酯(TEOS)、九水合硝酸铝、偏铝酸钠、氢氧化钠和硝酸铵,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;气相二氧化硅(0.2~0.3 μm),德国Aldrich化学公司.

D8-Advanc型X射线衍射仪(XRD),德国布鲁克AXS公司,Cu靶,管电压为40 kV,管电流为40 mA,扫描步长为0.02°;Autosorb-IQ3型物理吸附仪,美国康塔仪器公司,测试温度为77 K,测试前在453 K下对样品进行脱气处理6 h;Nicolet10型红外光谱仪,美国热电公司;JSM-7800F型场发射扫描电子显微镜(SEM)和JEM-2100 PLUS型场发射透射电子显微镜(TEM),日本电子株式会社;Bruker Ascend-500型核磁共振波谱仪(NMR),瑞士Bruker公司;AutoChem III型化学吸附仪,美国麦克公司;DXR型拉曼光谱仪,美国热电公司,光源波长为785 nm.

1.2 实验过程

Scheme 1为将有序介孔分子筛Al-SBA-15颗粒整体转化为BNA的示意图^[23]. 合成包括3步:(1)可控分解Al-SBA-15中的P123胶束模板,在颗粒内构筑晶体生长的限域空间(CGS);(2)用Beta

晶种-TEA⁺多步浸渍, 诱导骨架组装; (3) 晶体限域生长. 在上述设计路线中, 组装Beta分子筛所需元素均源于Al-SBA-15孔壁. 在碳颗粒的限域作用下, Beta纳米晶位置靠近Al-SBA-15孔壁. 调节合成参数, 使Beta纳米晶沿Al-SBA-15孔壁方向规则排列, 可得到有序介观结构.



Scheme 1 Schematic representation of formation of BNA by directly converting the Al-SBA-15 bulky particles following the SASC method

Step 1: selective decomposition of P123 micelle; step 2: induced assembly; step 3: controllable crystal growth.

1.2.1 Al-SBA-15原料的合成 在无酸条件下合成Al-SBA-15^[25]: 称取2.2 g(0.38 mmol)三嵌段共聚物P123溶于54 mL去离子水中, 室温下搅拌溶解; 加入2.2 g(1.8 mmol)九水合硝酸铝, 搅拌30 min; 滴加4.0 mL TEOS, 室温下搅拌15 h后, 升温至313 K, 再搅拌24 h; 将反应混合物转移至水热合成釜中, 于373 K晶化2 d; 对产物进行分离、洗涤和烘干处理; 将所得白色粉末置于马弗炉中, 以3 K/min的速率升温至393 K, 加热1 h; 继续升温至673 K, 加热4 h; 自然冷却至室温, 即得到Al-SBA-15原料.

1.2.2 Beta分子筛晶种的合成 将0.055 g(1.4 mmol)氢氧化钠与0.1 g(1.2 mmol)偏铝酸钠溶于10.3 mL TEAOH水溶液中, 加入1.6 g气相二氧化硅, 强力搅拌4 h后, 转移至水热合成釜中, 于413 K加热3 h. 将反应体系自然冷却至室温, 所得透明溶液即为Beta分子筛晶种溶液.

1.2.3 BNA的合成 将2.7 mL Beta晶种溶液分3次滴加至0.8 g Al-SBA-15原料中, 然后滴加0.9 mL TEAOH水溶液. 每次滴加后均充分搅拌并烘干3 h, 烘干温度分别为333, 373, 373和333 K. 所得粉末未经研磨后, 放入装有2.5 mL 0.7 mol/L氢氧化钠水溶液的水热合成釜内, 于423 K分别进行4, 8, 12, 24, 36和96 h蒸气处理. 洗涤、烘干后收集产物, 于823 K焙烧5 h, 得到BNA-*x* (*x*表示蒸气处理时间). 将BNA加入0.5 mol/L硝酸铵水溶液中(比例为1 g/50 mL), 于313 K搅拌6 h后过滤, 重复上述操作3次, 每次过滤后换新溶液搅拌, 最终得到H-BNA, 用于酸性质表征.

2 结果与讨论

2.1 Al-SBA-15原料的结构表征

图1为不同温度焙烧的Al-SBA-15的XRD谱与N₂吸附-脱附实验表征结果. 经673 K低温焙烧的Al-SBA-15原料(曲线a)未完全脱除介观模板P123胶束, 生成的碳物种仍存在于Al-SBA-15介孔内部; 而经823 K高温焙烧的Al-SBA-15(曲线b)则完全脱除了P123胶束, 其孔道完全开放. 如图1(A)所示, 不同温度焙烧所得Al-SBA-15样品的XRD谱图中均出现3个清晰的衍射峰, 分别对应平面六方结构的(100), (110)和(200)晶面. 823 K焙烧所得的Al-SBA-15样品的衍射峰略向低角度偏移, 说明高温焙烧使无机元素收缩更充分, 晶胞尺寸较大. 另外, 如图1(B)所示, 不同温度焙烧的Al-SBA-15的N₂吸附-脱附等温线均为标准的IV型等温线并出现H1型滞后环, 在吸附和脱附分支中, 吸附量的突跃均发生在比压0.80处, 滞后环比压范围亦相同($p/p_0=0.65\sim 0.94$), 以吸附和脱附分支分别计算得到的孔径尺寸相同[图1(C)和(D)]. 这一结果说明, 吸附质分子向不同温度焙烧的Al-SBA-15孔道内的填充和清空过程重合, 二者孔道均为规则椭圆形且孔径相同^[26], P123不完全分解生成的碳物质未改变Al-SBA-15的介孔形状和尺寸, 其以纳米颗粒形态高度分散于孔道中, 进而在Al-SBA-15颗粒内构成纳米级空间(Scheme 1中步骤1).

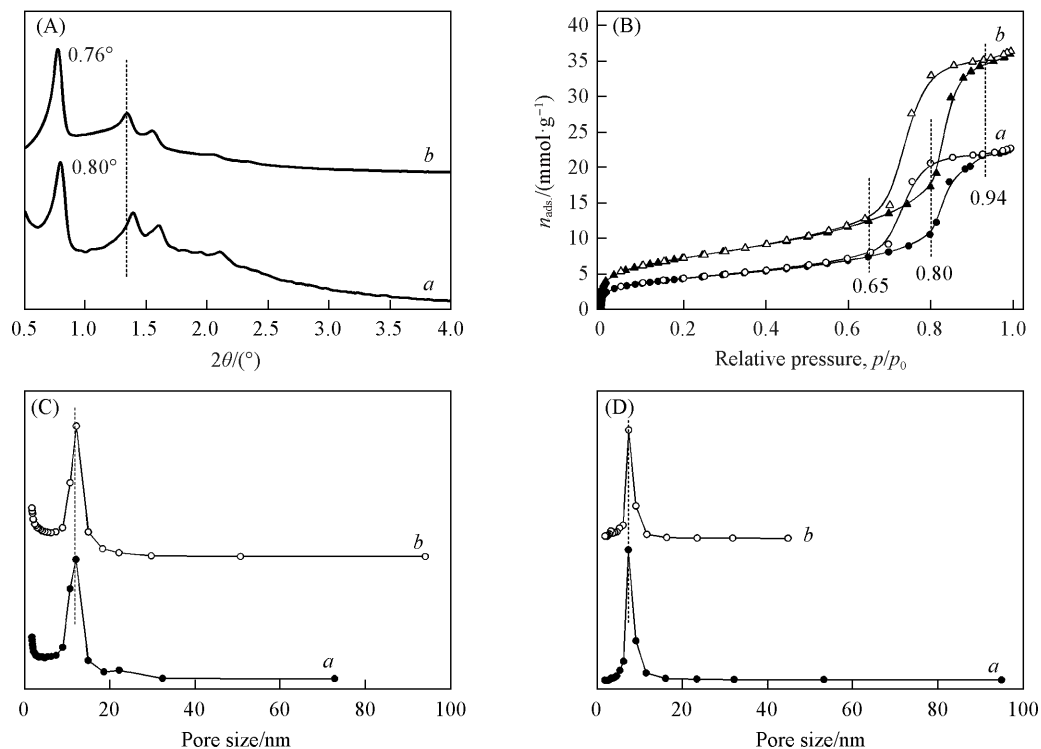


Fig. 1 Small angle XRD patterns(A), N₂ adsorption-desorption isotherms(B), pore size distribution curves calculated from adsorption branch(C) and desorption branch(D) of Al-SBA-15 calcined at 673 K(a) and 823 K(b)

2.2 BNA 的多级孔结构性质与骨架组装

图2为晶种辅助蒸气转化(SASC)不同时间所得样品的XRD谱图. 经较短时间(约12 h)蒸气处理后, 归属于Al-SBA-15原料(100)晶面的衍射峰向大角度方向移动至0.85°, 且在广角范围未见衍射信号. 延长蒸气处理时间(约24 h), BNA-24在小角范围的衍射峰消失, 同时, 在7.82°和22.64°处出现衍射信号(谱线d), 对应于*BEA结构的(101)和(302)晶面. 延长处理时间至36 h, 广角范围的衍射峰强度增加, 同时, 对应于Al-SBA-15原料介观有序性的衍射峰完全消失, 说明*BEA结构不断完善, Al-SBA-15已转化为Beta分子筛. *BEA衍射信号明显宽化, 说明Beta分子筛产物颗粒尺寸小, 为纳米晶体. 另一方面, 在小角范围内归属于Al-SBA-15原料的衍射峰消失, 在1.16°处出现了宽衍射峰, 说明Beta纳米晶体规则堆积形成了新的有序结构^[26].

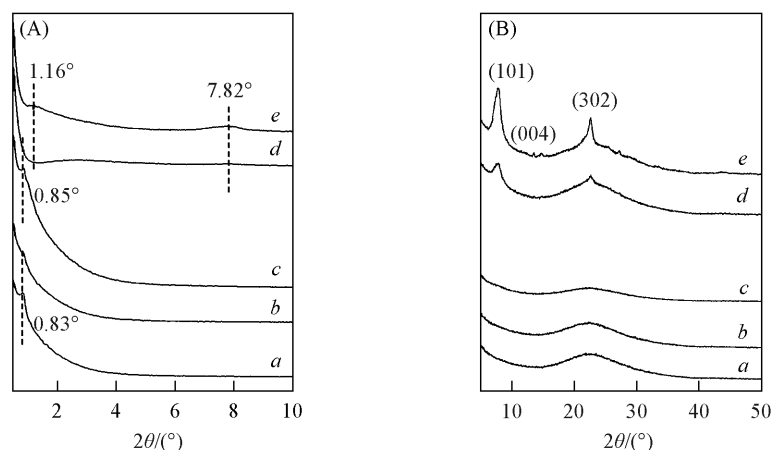


Fig. 2 Small angle(A) and large angle(B) XRD patterns of BNA-4(a), BNA-8(b), BNA-12(c), BNA-24(d) and BNA-36(e)

图3为Al-SBA-15原料和BNA-36的SEM照片. 由图3可见, Al-SBA-15和BNA-36颗粒均呈不规则弯曲的柱状形貌, 二者的形状与直径相似, 说明Beta分子筛的组装过程发生于Al-SBA-15颗粒内部. BNA-36颗粒由均匀的纳米晶体团聚形成, 纳米晶粒径约为30 nm, 这些纳米晶体沿大颗粒弯曲方向排列. 在XRD谱图中, 1.16°处出现新的衍射峰(图2中曲线e), 说明这些Beta纳米晶体是由Al-SBA-15孔壁中的无机元素组装所得, 其位置与Al-SBA-15孔壁方向基本重合, 这种规则的排列方式使BNA-36形成了有序介观结构.

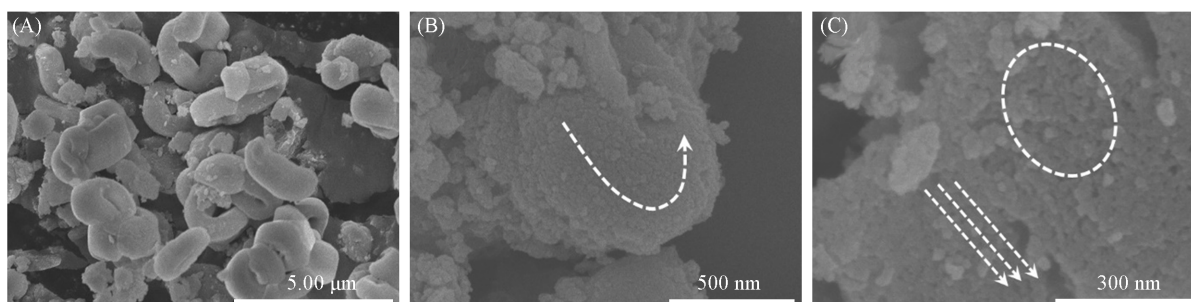


Fig. 3 SEM images of Al-SBA-15(A) and BNA-36(B, C)

图4为不同蒸气处理时间得到的BNA样品的N₂吸附-脱附实验结果. 与Al-SBA-15原料相比, 所有BNA样品均未出现明显的吸附量突跃现象. 但BNA-4吸附分支在比压0.90处出现1个微弱的吸附饱和过程, 说明该样品中存在规则的椭圆形介孔. 蒸气处理时间延长至8 h, 这一吸附饱和过程向高比压方向移至0.94处并显著减弱; 继续延长蒸气处理时间, 吸附饱和现象消失. BNA-12, BNA-24和BNA-36均为典型的II型吸附等温线, 可归因于纳米颗粒团聚体的形成^[26,27]. 所有N₂吸附-脱附等温线均出现滞后环, 且随蒸气转化时间延长, 滞后环形状由H3型转为H4型, BNA-36为典型H4型滞后环, 说明BNA-36是由尺寸高度均匀的纳米颗粒团聚形成^[26], 这与SEM照片一致. 值得注意的是, 所有样品的滞后环均在比压0.41处闭合, 说明颗粒内部广泛存在穴状孔结构^[27]. 凝聚在其中的N₂分子与处于粒间孔中的吸附质分子的脱出过程不同步, 导致滞后环闭合位置移向低比压方向. 由SASC合成原理可知, 这些穴状孔的形成与预留在Al-SBA-15颗粒内部的碳纳米颗粒的高温分解有关. 综上, BNA中存在3种孔结构, 分别为Beta分子筛自身的有序微孔、纳米晶体间的介孔和碳颗粒分解后形成的穴状孔.

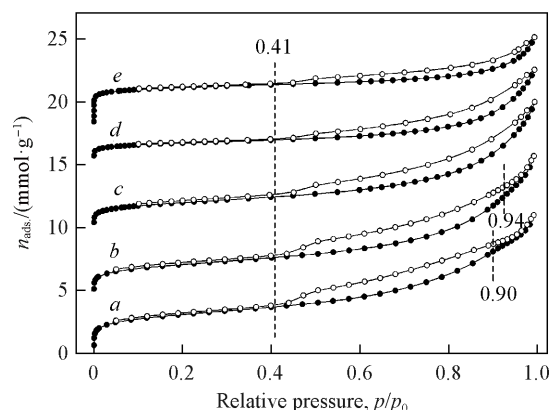


Fig. 4 Nitrogen adsorption-desorption isotherms at 77 K of BNA synthesized at 423 K for 4 h(a), 8 h(b), 12 h(c), 24 h(d) and 36 h(e)

The isotherms were offset vertically by 5.2, 10.5, 14.7 and 18.4 mmol/g.

图5为BNA-36的TEM和STEM照片. 如图5(A)所示, BNA-36纳米晶体粒径均匀, 约为30 nm, 且纳米颗粒内部存在规则条纹相[图5(B)], 对应于Beta分子筛的规则微孔系统. 这些纳米颗粒规则排列, 与Al-SBA-15原料孔壁方向基本重合. 在STEM照片中发现团聚体颗粒内分布着大量穴状孔[图5(C)和(D)]^[28]. 上述结果说明, BNA中的2种多级介孔结构分别来源于纳米晶体的规则排列和碳颗粒的分解.

于823 K焙烧获得介孔孔道完全开放的Al-SBA-15后, 采用SASC策略合成的Beta分子筛结晶度高, N₂吸附-脱附等温线呈I型(见本文支持信息图S1), 为典型的微孔分子筛材料, 其多级孔结构含量少, 颗粒形貌不规则且尺寸不均匀. 这一结果说明, 预制碳颗粒可有效保护Al-SBA-15, 限制Beta纳米晶在原料颗粒内部组装, 使产物形貌与原料接近, 同时生成大量多级孔结构.

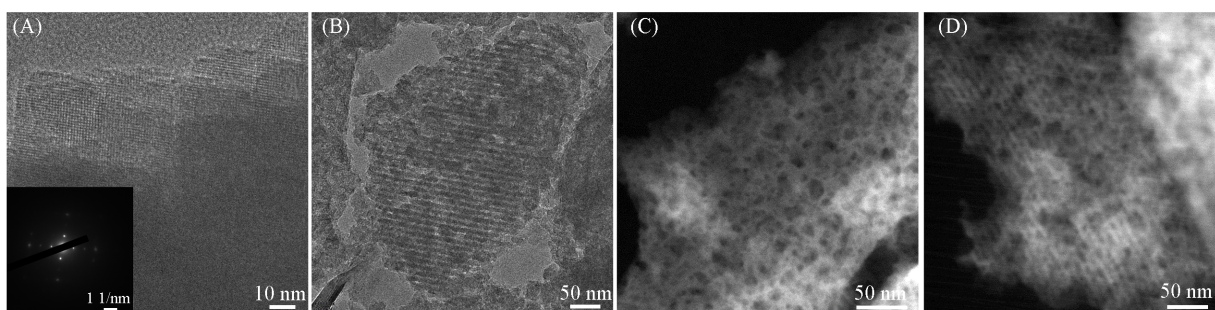


Fig. 5 TEM(A, B) and STEM(C, D) images of BNA-36

Inset of (A) is the relative SAED pattern.

对BNA-36进行了固体核磁共振波谱测试. 如图6(A)所示, BNA-36中的Q3和Q4硅物种信号占比达94.8%, 与常规水热合成的Beta纳米分子筛相比, BNA骨架组装的质量更佳^[29]. 这得益于低溶剂量的合成条件下, Al-SBA-15孔壁中的无机元素在解离、重排、交联及键和过程中传质速度慢且选择性高, 因此, *BEA骨架组装更符合骨架能最低和质量更佳的原则. 由²⁷Al MAS NMR谱[图6(B)]可见, 大多数铝物种以四配位形式存在(δ 55.6), 游离于骨架外的离子型铝物种数量少(δ -1.3). 另外, δ 26.8处的信号可归属于五配位或更复杂配位状态的铝物种, 说明纳米分子筛结构缺陷含量高且骨架元素配位环境复杂^[30].

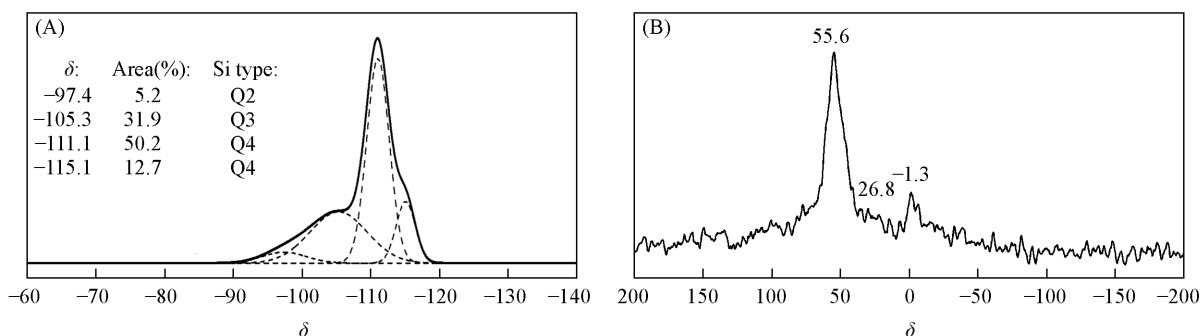


Fig. 6 ²⁹Si MAS NMR spectrum(A) and ²⁷Al MAS NMR spectrum(B) of BNA-36

图7为不同蒸气转化时间所得样品的FTIR谱图. 425, 525和570 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应Beta分子筛骨架中四元环、五元环和六元环结构^[31,32]. BNA-24的FTIR谱图中出现了六元环结构的吸收峰(570 cm^{-1}), BNA-36的FTIR谱图中出现了五元环和四元环结构的吸收峰, 说明采用SASC方法合成Beta分子筛时, 次级结构单元(SBU)的搭建过程不同步且具有选择性.

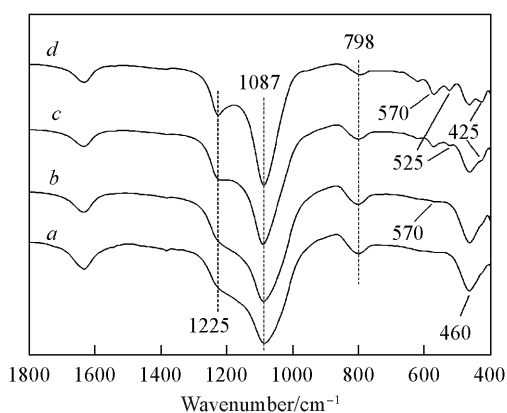


Fig. 7 FTIR spectra of BNA-12(a), BNA-24(b), BNA-36(c) and BNA-96(d)

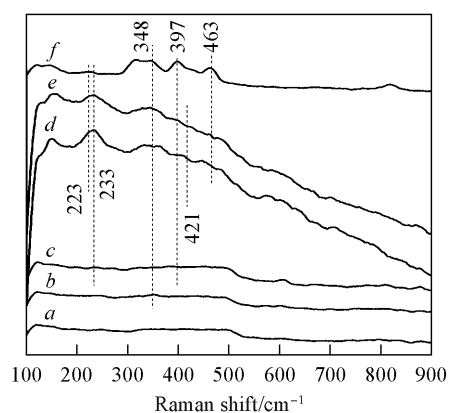


Fig. 8 Raman spectra of BNA-4(a), BNA-8(b), BNA-12(c), BNA-24(d), BNA-36(e) and BNA-96(f)

为了进一步明确SASC转化中Beta分子筛骨架的组装过程,对不同蒸气处理时间所得的样品进行了拉曼光谱测试.如图8所示,BNA-4未见明显信号,说明骨架元素间缺少键和,为无定形状态,这与原料Al-SBA-15结构相似. BNA-8在 348 cm^{-1} 处出现微弱信号,对应于六元环结构,与FTIR光谱结果一致,说明六元环结构最先生成^[33]. BNA-12在 397 cm^{-1} 处出现微弱信号,对应于五元环结构^[34]. BNA-24在 421 和 463 cm^{-1} 处的信号均可归属为四元环结构^[35],此时,用于搭建Beta分子筛基本构筑单元(CBU)的所有次级单元结构(SBU)均已生成.在BNA-36中,上述信号强度均增强,说明无机元素间键和更充分,骨架组装质量更佳.另外, 233 cm^{-1} 处的信号随反应时间的延长逐渐移至 223 cm^{-1} 处,说明样品中六元环结构含量增加且与四元环相连接^[36],这与Beta分子筛组装中 mtw 结构的生成有关.

图9为BNA-24和BNA-36的氨气程序升温脱附(NH_3 -TPD)曲线.与常规水热法合成的纳米Beta分子筛相比,其酸量分布未见明显变化,均可拟合为弱酸、中强酸和强酸的信号^[37,38],其中,弱酸中心数量最多. BNA-36的酸强度比BNA-24显著增强,BNA-36的 NH_3 分子脱附温度比BNA-24高 $20\sim 45\text{ K}$,同时,中强酸中心和强酸中心的酸强度分布明显变窄,说明采用SASC策略合成Beta分子筛,延长晶化时间有利于提高骨架质量,获得更强的酸强度.

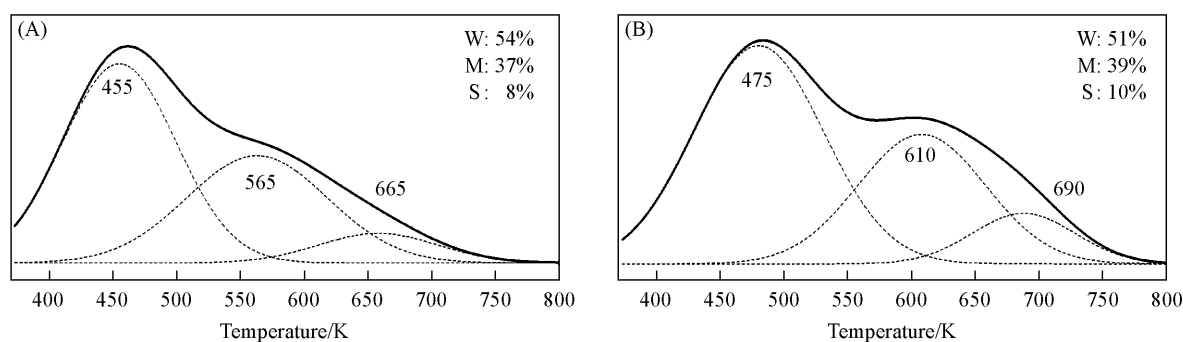


Fig. 9 NH_3 -TPD curves of BNA-24(A) and BNA-36(B)

W: weak acidic site; M: middle acidic site; S: strong acidic site.

3 结 论

采用可控热分解技术,将P123胶束选择性转化为碳纳米颗粒并分散于Al-SBA-15介孔中,在Al-SBA-15颗粒内部构筑了纳米空间.在促进成核的前提下,采用蒸气处理方法将Al-SBA-15无定形孔壁在纳米空间中转化为Beta纳米晶体.通过调整晶化时间,实现了纳米晶体颗粒沿Al-SBA-15孔壁方向的规则排列,形成了新的有序介观结构.另外,高温焙烧分解碳纳米颗粒后,在BNA颗粒内形成大量穴状多级孔.使用低溶剂量的合成方法有效降低了传质速度,提高了骨架组装质量,改善了产物结晶度,获得了酸性质良好的BNA.

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/20240110>.

参 考 文 献

- [1] Mi Z., Lu T., Zhang J. N., Xu R., Yan W., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2022**, 38(1), 9—17
- [2] Corma A., *Chem. Rev.*, **1997**, 97(6), 2373—2420
- [3] Serrano D. P., Aguado J., Escola J. M., *ACS Catal.*, **2012**, 2(9), 1924—1941
- [4] Pyra K., Tarach K. A., Majda D., Góra-Marek K., *Catal. Sci. Technol.*, **2019**, 9(8), 1794—1801
- [5] Barakov R., Shcherban N., Mäki-Arvela P., Yaremov P., Bezverkhy I., Wärna J., Murzin D. Y., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2022**, 10(20), 6642—6656
- [6] Ivanova I. I., Knyazeva E. E., *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42(9), 3671—3688
- [7] Serrano D. P., Escola J. M., Pizarro P., *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42(9), 4004—4035
- [8] Chen L. H., Sun M. H., Wang Z., Yang W., Xie Z., Su B. L., *Chem. Rev.*, **2020**, 120(20), 11194—11294
- [9] Wei Y., Parmentier T. E., de Jong K. P., Zečević J., *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, 44(20), 7234—7261
- [10] Hartmann M., Thommes M., Schwiieger W., *Adv. Mater. Interfaces*, **2021**, 8(4), 2001841

- [11] Valtchev V., Tosheva L., *Chem. Rev.*, **2013**, *113*(8), 6734—6760
- [12] Mintova S., Jaber M., Valtchev V., *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, *44*(20), 7207—7233
- [13] Möller K., Yilmaz B., Müller U., Bein T., *Chem. Mater.*, **2011**, *23*(19), 4301—4310
- [14] Zhu J., Zhu Y., Zhu L., Rigutto M., van der Made A., Yang C., Pan S., Wang L., Zhu L., Jin Y., Sun Q., Wu Q., Meng X., Zhang D., Han Y., Li J., Chu Y., Zheng A., Qiu S., Zheng X., Xiao F. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*(6), 2503—2510
- [15] Chaida-Chenni F. Z., Belhadj F., Gasas M. S. G., Márquez-Álvarez G., Hamacha R., Bengueddach A., Pérez-Pariente J., *Appl. Catal. A*, **2018**, *568*, 148—156
- [16] Martínez-Franco R., Paris C., Martínez-Armero M. E., Martínez C., Moliner M., Corma A., *Chem. Sci.*, **2016**, *7*(1), 102—108
- [17] Larsen S. C. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*(50), 18464—18474
- [18] Suárez N., Pérez-Pariente J., Mondragón F., Moreno A., *Microporous Mesoporous Mater.*, **2019**, *280*, 144—150
- [19] Cho K., Na K., Kim J., Tersaki O., Ryoo R., *Chem. Mater.*, **2012**, *24*(14), 2733—2738
- [20] Yoo W. C., Kumar S., Penn R. L., Tsapatsis M., Stein A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*(34), 12377—12383
- [21] Chen H., Wydra J., Zhang X., Lee P. S., Wang Z., Fan W., Tsapatsis M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*(32), 12390—12393
- [22] Vu A., Li X., Phillips J., Han A., Smyrl W. H., Bühlmann P., Stein A., *Chem. Mater.*, **2013**, *25*(21), 4137—4148
- [23] Shi L., Wang J., Lin S., Sun J., *Mater. Lett.*, **2017**, *186*, 382—385
- [24] Shi L., Wang J., Li N., Lin S., *J. Alloys Compd.*, **2017**, *695*, 2488—2498
- [25] Lin S., Shi L., Carrott M. M. L. R., Carrott P. J. M., Rocha J., Li M. R., Zou X. D., *Microporous Mesoporous Mater.*, **2011**, *142*(2/3), 526—534
- [26] Thommes M., Kaneko K., Neimark A. V., Olivier J. P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K. S. W., *Pure Appl. Chem.*, **2015**, *87*(9/10), 1051—1069
- [27] Cychosz K. A., Guillet-Nicolas R., García-Martínez J., Thommes M., *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, *46*(2), 389—414
- [28] Liu F., Willhammar T., Wang L., Zhu L., Sun Q., Meng X., Carrillo-Cabrera W., Zou X., Xiao F. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*(10), 4557—4560
- [29] Huang G., Ji P., Xu H., Jiang J. G., Chen L., Wu P., *Microporous Mesoporous Mater.*, **2017**, *248*, 30—39
- [30] Engelhardt G., Michel D., *High-resolution Solid-state NMR of Silicates and Zeolites*, John Wiley & Sons, Chichester, **1987**, 114—134
- [31] Tomlinson S. R., McGown T., Schlup J. R., Anthony J. L., *Int. J. Spectrosc.*, **2013**, *2013*, 961404
- [32] Katkar S. S., Mohite P. H., Gadekar L. S., Arbad B. R., Lande M. K., *Green Chem. Lett. Rev.*, **2010**, *3*(4), 287—292
- [33] Möller K., Yilmaz B., Jacubinas R. M., Müller U., Bein T., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*(14), 5284—5295
- [34] Mihailova B., Valtchev V., Mintova S., Faust A. C., Petkov N., Bein T., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2005**, *7*(14), 2756—2763
- [35] Tosheva L., Mihailova B., Valtchev V., Sterte J., *Microporous Mesoporous Mater.*, **2001**, *48*(1—3), 31—37
- [36] Wu H., Lv Y., Zhang J., Han Y., Guo C., *Microporous Mesoporous Mater.*, **2021**, *328*, 111469
- [37] Boronat M., Corma A., *Catal. Lett.*, **2015**, *145*(1), 162—172
- [38] Palčić A., Valtchev V., *Appl. Catal. A: Gen.*, **2020**, *606*, 117795

(Ed.: X, K, N, M)