

无外加酸体系中高温合成 Al-SBA-15

徐 艳^{1,2} 邢立淑^{1,2} 李湘萍² 石 磊³ 李学兵² 林 森^{*,2} 李明时^{*,1}

(¹ 常州大学石油化工学院, 常州 213164)

(² 中国科学院青岛生物能源与过程研究所, 青岛 266101)

(³ 山东轻工业学院, 山东省高校轻工精细化学品重点实验室, 济南 250353)

摘要: 在无外加酸的体系中, 以三嵌段共聚物 P123 为模板剂, 一步合成有序介孔材料 Al-SBA-15。考查了高温和硅/铝源物种共水解对产物形貌和结构性质的影响。XRD, N₂ 吸附脱附, IR, SEM, TEM 等结果表明, 在无外加酸的体系中, 升高晶化温度至 423 K 促使 Al-SBA-15 的短棒状颗粒分散、卷曲成环状。与较低晶化温度下得到的样品对比, 孔径增大, 比表面积明显降低。当晶化温度低于 423 K, 样品铝含量基本保持不变。研究还发现, 硅源/铝源物种共水解时间超过 20 h 后, 所得样品中铝含量明显降低。

关键词: Al-SBA-15; 无外加酸合成; 介孔材料; 形貌; 孔道结构

中图分类号: O643.36

文献标引码: A

文章编号: 1001-4861(2013)09-1849-07

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.248

Direct Synthesis of Al-SBA-15 at High Aging Temperature without Mineral Acid

XU Yan^{1,2} XING Li-Shu^{1,2} LI Xiang-Ping² SHI Lei³ LI Xue-Bing²

LIN Sen^{*,2} LI Ming-Shi^{*,1}

(¹ Institute of Petrochemical Technology, Changzhou University, Gehu Road, Changzhou, Jiangsu 213164, China)

(² Qingdao Institute of Bioenergy and Bioprocess Technology, Chinese Academy of Sciences, No. 189 Songling Road, Laoshan District, Qingdao, Shandong 266101, China)

(³ Key Laboratory of Fine Chemicals in Universities of Shandong, Shandong Polytechnic University, Daxue Road, Changqing District, Jinan, 250353, China)

Abstract: Al-SBA-15 with a rod-like morphology and well-ordered mesostructure was hydrothermally synthesized through a one-step approach in an environmentally friendly medium by using triblock copolymer Pluronic P123 as a structure-directing agent. The influence of aging temperature and silica-alumina species co-hydrolysis on the morphologies and structural properties of the resultant materials were investigated by XRD, IR, SEM, TEM and nitrogen adsorption-desorption techniques at 77 K. Compared to silica-alumina co-hydrolysis, the aging temperature plays an important role in the formation of the ordered mesostructure. The mesopores are widened and the wall thickness becomes thinner when the aging temperature is increased. The particles have well-defined rod-like morphology with the uniform particle size from 2 to 4 μm and the diameter in the range of 400~600 nm. The Si/Al molar ratio of the final Al-SBA-15 samples will be obviously higher if the time for silica-alumina co-hydrolysis is longer than 20 h.

Key words: Al-SBA-15; acid-free hydrothermal synthesis; mesoporous materials; morphology; pore structure

收稿日期: 2012-10-08。收修改稿日期: 2013-03-26。

国家自然科学基金(20976076)、中科院百人项目(Y11202220T)、山东省高等学校科技计划项目(J12LA02)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: linsen@qibebt.ac.cn, mingshili@yahoo.com Phone: 0532-80662759

1992 年,美国 Mobil 公司的科学家们成功使用烷基季铵盐阳离子表面活性剂作为模板剂,合成出 M41S 系列氧化硅(铝)基有序介孔分子筛材料^[1]。这类材料具有大的比表面($\sim 1\,000\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)和高度均一的介观孔道,其孔径在 1.5~10 nm。鉴于有序介孔材料在催化、分离与吸附等方面的广阔应用前景,人们围绕其合成和应用开展了深入的研究^[2],其中最具代表性的工作是 SBA-15 的合成^[3]。1998 年,Zhao 等^[3]首次使用三嵌段共聚物聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷(PEO-PPO-PEO)(P123)为结构模板剂在强酸性体系中合成出有序的六方相介孔硅分子筛 SBA-15。与 M41S 介孔分子筛相比,SBA-15 孔径更大,可达 30 nm,孔壁更厚($\sim 6\text{ nm}$),水热稳定性更高($100\text{ }^\circ\text{C}$, 50 h)。为了进一步提高它的水热稳定性并将杂原子有效引入孔壁,科学家们采用多种新颖的合成手段,如:控制酸度^[4]、pH 值调节^[5]、水解控制^[6]、晶种法^[7]和后处理等^[8]。另外,在已有的文献报道中,采用不同的合成条件和变化硅源种类等方法可以有效控制产物形貌,迄今已合成出“面包圈”状^[9]、“短棒”状^[3]、“鸡蛋肠”状、圆片状、“腰果”状^[10]和束状^[11]的 SBA-15。另外,提高水热反应温度是提高 SBA-15 基有序介孔材料结构稳定性的最直接有效的方法,近些年已有大量相关报道,如:Al-SBA-15 (合成温度:423 K)^[12]、JLU-20 (合成温度:493 K)^[13]、JLU-21(合成温度:453 K)^[14]等。

2004 年,Chen 等^[15-16]在无外加酸的合成体系中利用阳离子和乙醇的促进作用,合成出 SBA-15 介孔材料。随后,Wu 和 Lin 等^[17-18]在相同的无外加酸体系中,通过调节模板剂/硅源比例,直接合成出 Al-SBA-15。2011 年,Lin 等^[19]进一步拓展了这一方法,在无外加酸的体系中,仅利用铝源水解自生的酸性促进无机物种的缩聚过程,一步合成出 Al-SBA-15。这种无外加酸参与的合成新方法克服了在 SBA-15 传统合成方法中存在的强酸性废液处理和合成材料稳定性低的缺陷。

本研究中,采用无外加酸的合成体系,在高温条件下,一步合成出具有较高铝含量的 Al-SBA-15 介孔分子筛,合成的样品具有高水热稳定性和介孔有序性。

1 实验部分

1.1 样品合成

Al-SBA-15 的合成,使用三嵌段共聚物 P123 为

模板剂,正硅酸四乙酯(TEOS)为硅源,十八水合硫酸铝($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 18\text{H}_2\text{O}$)为铝源,水为溶剂,合成过程中不使用任何无机酸。具体操作步骤如下:将 1.8 g 三嵌段共聚物 P123 在室温条件下溶解于 54 mL 水中,搅拌 30 min;向溶液中加入 1.5 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 18\text{H}_2\text{O}$,剧烈搅拌至完全溶解,所得溶液继续搅拌 3 h;缓慢加入 4.5 g 正硅酸四乙酯(TEOS)后,将混合溶液置于室温条件下继续搅拌若干小时(见文中表一);将所得澄清溶液转入 313 K 水浴中继续搅拌 24 h;后移入 100 mL 内衬聚四氟乙烯套的水热反应釜中,于不同温度(363~443 K)静态反应 48 h;所得样品经洗涤、抽滤后于 333 K 空气气氛中烘干过夜;将样品于 823 K 空气气氛中焙烧 6 h (升温速率:5 K $\cdot\text{min}^{-1}$)脱除模板剂。

1.2 水热稳定性实验

水热稳定性实验具体实施如下:将 0.5 g 脱除模板剂的 Al-SBA-15 与 100 mL 去离子水混合置入 200 mL 锥形瓶中;将锥形瓶放入 373 K 烘箱中静置放置 100 h,保持锥形瓶开口并随时向锥形瓶内补充水;水热处理后的 Al-SBA-15 经洗涤、抽滤后,于 773 K 空气气氛中焙烧 3 h,升温速率为 3 K $\cdot\text{min}^{-1}$ 。样品命名:Sx-HT。

1.3 表征

用 Bruker AXS-D8 型 X 射线衍射仪,(Cu $K\alpha 1$ ($\lambda=0.154\,06\text{ nm}$),40 kV,30 mA, $2\theta=0.5^\circ\sim 8^\circ$)采集样品 XRD 图; N_2 吸附-脱附实验用 CE Instruments Sorptomatic 1990 吸附仪完成,使用高纯 He (99.999%) 标定样品管死体积,测试前将样品在 453 K 下抽真空处理 6 h,升温速率:1 K $\cdot\text{min}^{-1}$,得到曲线与标准无孔硅材料 α_s -plots 曲线拟合重构后计算比表面积和孔容,孔径计算使用基于 QuadraWinTM 软件的 NLDFT 方法从吸附等温线吸附分支计算得到;用扫描电镜(JEOL JSM-6330F)观察样品形貌,透射电镜(JEOL JEM-3010)观察样品介观孔道细致结构,加速电压:300 kV。

2 结果与讨论

表 1 中列出了在不同反应条件下得到 Al-SBA-15 样品的结构信息。不同晶化温度,反应母液硅铝物质的量的比和模板剂用量对产物结构的影响,我们已在前期发表的结果中作了讨论^[9],本工作重点关注较高的晶化温度和硅/铝源物种共水解过程对产物结构的影响。

表 1 Al-SBA-15 样品的结构数据

Table 1 Structural and textural characteristics of Al-SBA-15 synthesized without mineral acid at different synthesis parameters

Sample	Synthesis parameter			a_0 /	A_{BET} /	V_p /	A_{ext} /	D_p /	t /	Shrinkage /
	T / K	Co-hydrolysis time / h	$n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$	nm	($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	nm	nm	nm
S1	363	15	52	12.08	984	1.15	86	8.46	3.62	1.02
S2	403	15	39	12.86	595	1.18	78	9.98	2.88	0.35
S3	423	15	40	12.87	410	0.93	91	10.06	2.81	0.38
S4	443	15	63	13.05	368	0.94	104	11.68	1.37	0.36
S5	403	5	38	12.74	562	1.04	122	9.77	2.97	0.78
S6	403	20	42	12.75	538	0.99	88	9.77	2.98	0.58
S7	403	25	101	12.69	578	1.07	99	9.42	3.27	0.74
S3-HT	423	15	NA	12.70	385	0.89	188	11.28	1.42	NA
S4-HT	443	15	30	12.91	381	1.09	105	11.68	1.23	NA

a_0 : unit cell parameter determined by XRD; A_{BET} : total specific surface area obtained by the BET method; A_{ext} and V_p : external specific surface area and total pore volume, in terms of equivalent liquid volume, obtained by the α_s method; D_p : mesopore diameter corresponding to the maximum of the PSD calculated by NLDFT method; t : wall thickness, calculated as $t=a_0-D_p$

NA=not available

研究发现,晶化温度从 363 K 升高到 443 K,样品晶胞尺寸(a_0)增大约 1 nm(12.08~13.05 nm),比表面积从 $984 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 降至 $368 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,总孔容降低约 18.3%($1.15 \sim 0.94 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$),孔径增大超过 3 nm(8.46~11.68 nm)。其原因是在高温条件下,三嵌段聚合物 P123 的亲水性 PEO 链水合作用减弱,向疏水的胶束内核收缩,使胶束直径尺寸增大。上述结果符合在强酸性体系中合成的 Al-SBA-15 的结构变化趋势^[21]。需要说明的是,当反应温度达到 403 K 时,继续升高晶化温度至 443 K,样品在焙烧过程中的骨架收缩基本保持不变,约 0.36 nm,暗示这些样品的孔壁收缩程度较高。另外,样品中的 Al 含量随晶化温度升高呈峰型分布,在 403~423 K 温度范围内铝含量最高,说明无外加酸的合成体系有利于在较高的晶化温度条件下向骨架结构中引入杂原子。不同晶化温度下得到的 Al-SBA-15 的 XRD 和 N_2 吸附-脱附结果见图 1。

从图 1A 中发现,所有样品均至少呈现 3 个衍射峰,对应二维六方结构的(100),(110)和(200)晶面。归属(100)晶面的衍射峰位置随晶化温度的升高向低角度方向偏移,对应渐增的晶胞尺寸。另外,对应(110)和(200)晶面的衍射峰强度比值 $I_{(110)}/I_{(200)}$ 随晶化温度提高明显增大,说明孔壁厚度降低^[21],与表 1 中列出的 N_2 吸附-脱附结果吻合。观察图 1B 中的 N_2 吸附结果,所有样品均呈现 IV 型吸附等温线和 H1

型滞后环。研究发现,所有样品滞后环的吸附和脱附分支近乎平行,说明样品的介观尺寸孔道排列高度有序。吸附分支中吸附量的陡然增大对应吸附质在孔道内部发生了毛细凝聚现象,吸附量的突跃点随提高晶化温度向高比压方向微移,认为样品孔径增大。另外,在很低比压范围内($P/P_0 < 0.1$) N_2 分子的吸附对应样品的微孔,对比发现,升高晶化温度导致这一区间内的吸附作用明显降低,说明样品中所含微孔量减少。其原因是在较高的晶化温度条件下,由 EO 链插入孔壁内部形成的次级孔道结构较少^[22]。另外,在 $0.1 \leq P/P_0 \leq 0.5$ 比压范围内样品吸附量随晶化温度升高到 423 K 后明显降低,可以解读为升高晶化温度至 423 K 后,Al-SBA-15 直孔道间的次级介孔尺寸增大, N_2 分子的多层吸附作用减弱。升高晶化温度至 443 K,样品在高比压区($P/P_0 > 0.9$)显示出明显的吸附量增加,这是由样品 S4 较大的孔径和丰富的粒间孔道所致,表明在很高的晶化温度下,样品粒径可能降低且具有较高的外表面不均匀性。

图 2 是不同条件合成样品的扫描电镜结果。当晶化温度为 403 K 时,短棒状的 Al-SBA-15 颗粒团聚成麦穗状,这与文献^[3]报道的以正硅酸乙酯为硅源制备的六方相介孔 SBA-15 形貌相似。升高晶化温度达至 423 和 443 K(图 2 B,C),样品形貌明显发生改变。匀直的 Al-SBA-15 短棒发生散落并卷曲成近似环状。颗粒粒径约 2~4 μm ,短棒直径为 400~

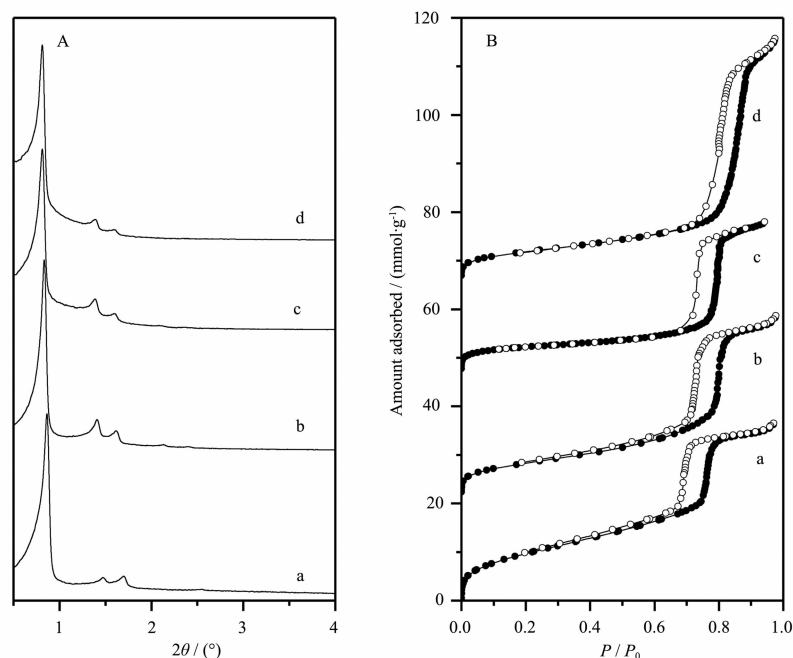


图 1 样品的 X 射线粉末衍射(A)和 N₂ 吸附-脱附结果(B)

Fig.1 (A) XRD patterns and (B) nitrogen adsorption-desorption isotherms at 77K (open symbols-desorption) determined on calcined Al-SBA-15, synthesized without mineral acid, with different aging temperatures of (a) S1-363 K, (b) S2-403 K, (c) S3-423 K, and (d) S4-443 K. (The isotherms of S2, S3 and S4 are offset vertically by 22, 48 and 67 mmol·g⁻¹, respectively)

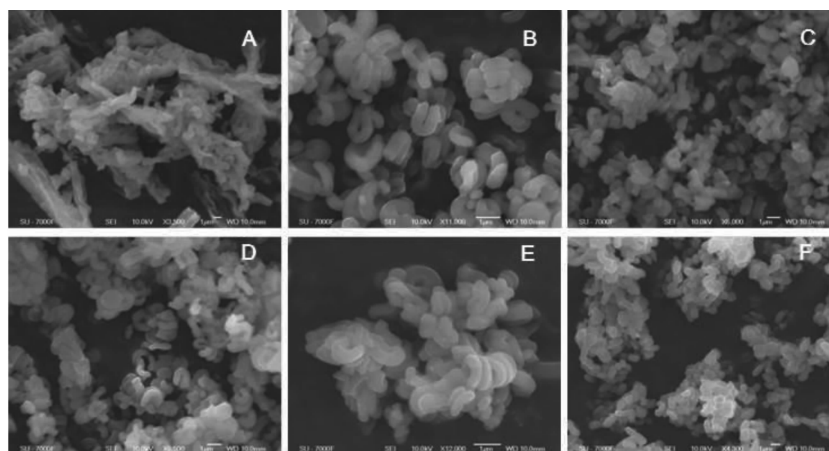


图 2 样品的扫描电镜照片

Fig.2 SEM images of (A): S2, (B): S3, (C): S4, (D): S4-HT, (E): S5, and (F): S7

600 nm。

图 3 是样品的透射电镜照片。结果显示所有样品均为二维六方结构。控制反应母液中硅源、铝源投料比相同,晶化温度从 403 K 升高至 423 和 443 K,介孔孔道排列有序性逐渐降低(图 2B,C)。对 S4 样品进行水热处理,孔道结构和颗粒形貌均未发生明显变化(图 2C,D)。改变合成过程中硅/铝源物种共水解时间,样品介孔结构基本保持不变(图 2A,E,F)。

本研究还涉及硅/铝源物种共水解过程对 Al-SBA-15 形貌和孔道结构的影响。控制晶化温度为 403 K,在较短(5 h)和较长(25 h)的硅铝源物种共水解条件下,样品形貌均为短棒构成的环状(图 2E,F)。而在 15 h 的共水解条件下,样品形貌短棒状(图 2A)。对于高晶化温度条件下得到的 Al-SBA-15,水热处理前后样品形貌和孔道结构未发生明显改变(图 2C,D 和图 3C,D)。

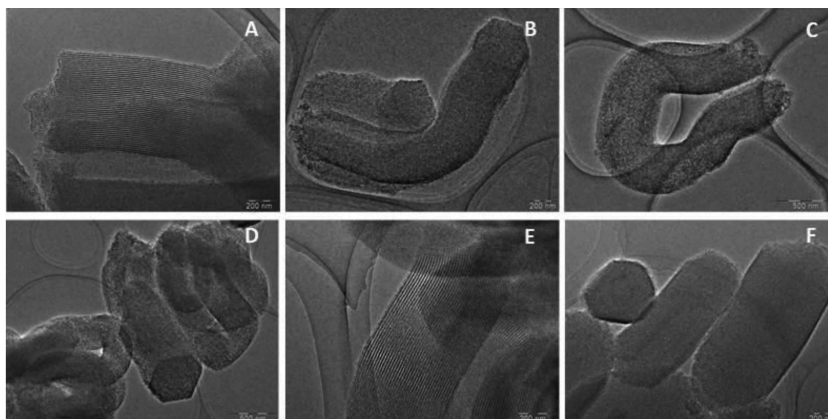


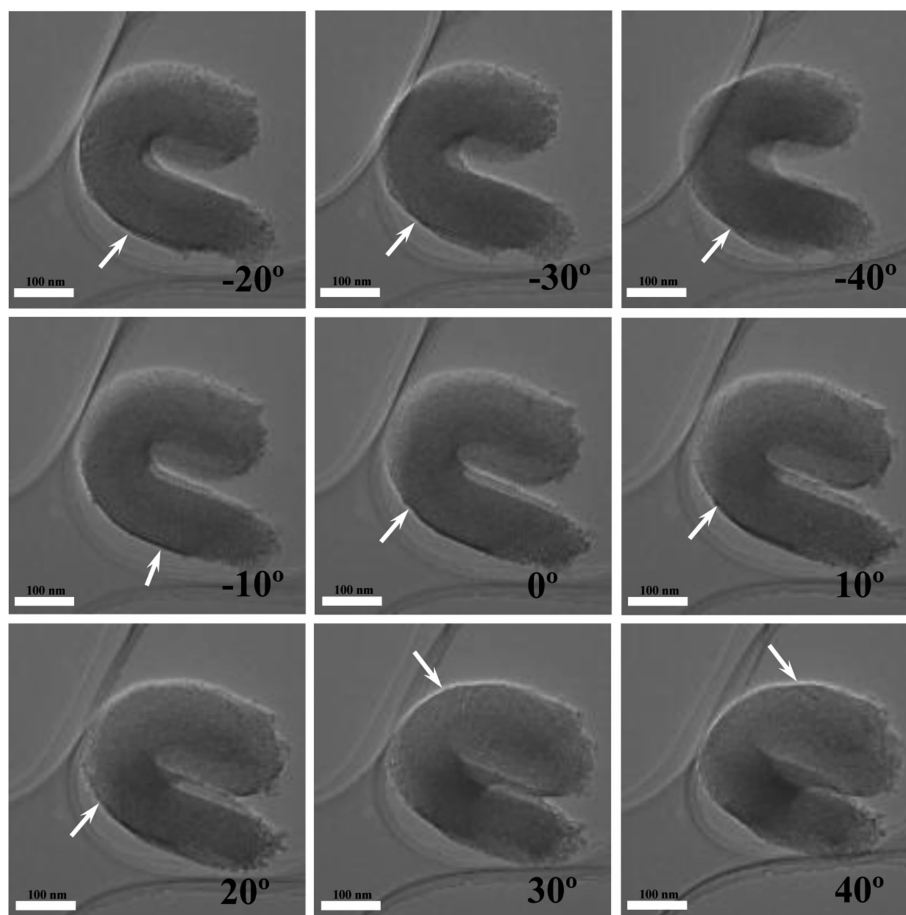
图3 样品的透射电镜照片

Fig.3 TEM images of (A): S2, (B): S3, (C): S4, (D): S4-HT, (E): S5, and (F): S7, synthesized without addition of mineral acid, taken along the [110] direction

图4是S3样品的一个颗粒在不同倾转角度下的TEM照片。照片显示颗粒形貌和二维六方有序介孔孔道完整。改变倾转角度(倾转样品角度从 -40° ~ 40°),清晰的条纹相出现在颗粒的不同位置,说明样

品介孔孔道连续。

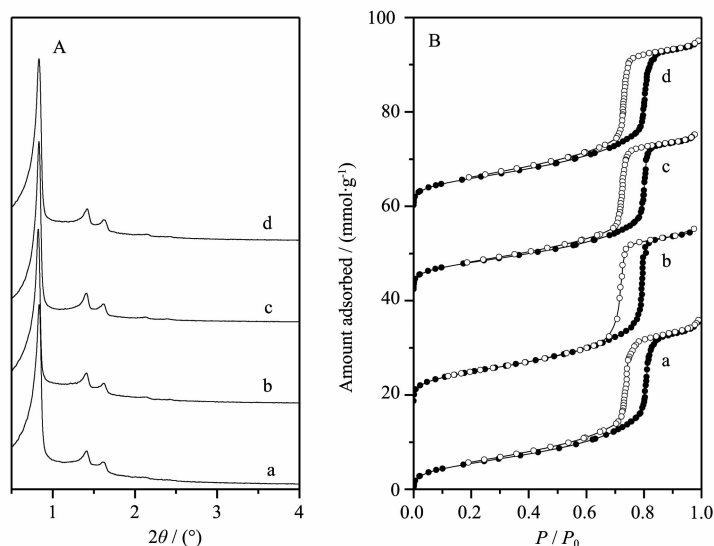
图5是不同硅源/铝源共水解时间对Al-SBA-15孔道结构的影响。从XRD图中发现,当硅/铝源物种共水解时间短于20 h时,所得样品XRD衍射峰强



The relative tilt angles are marked in the images

图4 S3样品的同一颗粒在不同倾转角度的透射电镜照片

Fig.4 TEM images of S3 taken at different angles tilted along two perpendicular directions



Isotherms of S2, S6 and S7 are offset vertically by 19, 42 and 60 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively

图 5 样品的X 射线粉末衍射(A)和 N_2 吸附-脱附结果(B)

Fig.5 (A) XRD patterns and (B) nitrogen adsorption-desorption isotherms at 77K (open symbols; desorption) determined on calcined Al-SBA-15 synthesized, without mineral acid, at 403K and with different co-hydrolysis times of (a) S5-5 h, (b) S2-15 h, (c) S6-20 h, and (d) S7-25 h

度、位置均未发生明显变化。延长共水解时间达到 25 h, 归属二维六方结构(110)和(200)晶面衍射峰的峰强度比例 $I_{(110)}/I_{(200)}$ 略有减小, 说明样品孔壁厚度较薄, 与表一中所列从 N_2 吸附计算得到的结果一致。另外, 从图 5B 中发现当硅/铝源物种共水解时间为 25 h, 吸附量突跃位置略向低比压方向偏移, 说明该样品孔道尺寸较小。另外, 对比图 5 中所有样品在低比压区($P/P_0 < 0.1$)和中比压区($0.1 \leq P/P_0 \leq 0.5$)均未发现明显的变化, 说明这些样品具有近似的微孔和次级孔道结构。

图 6 是不同合成温度得到 Al-SBA-15 的 FTIR 谱图。经归一化处理后可以看出, 控制反应温度从 363 K 升高到 433 K 后, 样品表面羟基含量明显减少, 说明在无外加酸的合成体系中, 改变温度明显影响孔壁结构的缩聚过程, 在较高的合成温度下, 孔壁结构更加完美, 进一步证明了提高合成温度有利于获得更高的骨架稳定性^[12-14]。

随晶化温度升高, 短棒状的 Al-SBA-15 颗粒由聚集的麦穗状变得分散, 并发生扭曲, 呈环状。孙锦玉等^[9], 于善青等^[23], 周丽绘等^[24]在以往的研究中报道了调变 SBA-15 形貌的方法和机制。针对本研究所采用的无外加酸的合成体系, 我们认为随晶化温度升高, 溶胶中的硅-铝物种缩聚增强, 表面电荷密度增大, 使得硅-铝物种与表面活性剂胶束间相互

作用增强, 界面弯曲能下降, 在较高的反应温度下容易形成弯曲的颗粒状形貌。

晶化温度低于 423 K, 产物铝含量随晶化温度提高而略有升高, 进一步升高晶化温度到 443 K 后,

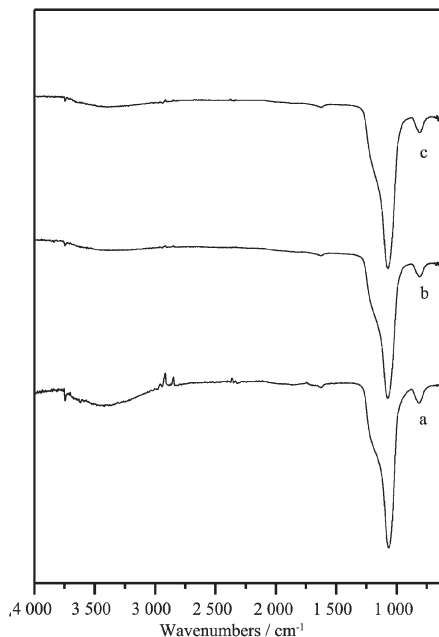


图 6 不同温度合成样品的 IR 谱图

Fig.6 FT-IR spectra of Al-SBA-15 samples synthesized at different temperatures (a) 363 K, (b) 433 K and (c) 453 K

产物铝含量降低。我们认为,在本研究中采用的合成条件下,由于未向硅铝初始溶胶中加入阳离子,因此铝更容易富集在硅源物种水解产物的外表面,形成相对富铝的薄层,此富铝层有助于提高硅-铝物种的水热稳定性^[25],在更高的晶化温度和相对更温和的酸性条件下,富铝层中的铝具有很高的稳定性且不容易从孔壁中迁出,有助于提高 Al-SBA-15 的整体水热稳定性。当晶化温度达到 443 K 时,富铝层中的铝开始大量迁出,以铝离子的形式存在于反应溶液中。在我们前期的结果中显示,颗粒内部介孔孔道的有序性明显低于颗粒边缘部分^[19],我们认为长时间的硅/铝源物种共水解可能导致 Al-SBA-15 颗粒边缘部分铝含量高于颗粒内部,使得颗粒边缘部分显示出更高的水热稳定性。

无酸体系中能够实现在高温条件下一步晶化得到较高铝含量的 Al-SBA-15,所得样品具有较高的水热稳定性。这种高水热稳定性来源于高骨架缩合度和颗粒外表面富铝层的存在。可以想见,这种孔壁较薄且富含骨架铝物种的 Al-SBA-15 作为固体酸催化剂能够在大分子反应中显示优异的催化性能。

参考文献:

- [1] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, et al. *Nature*, **1992**,**352**:710-712
- [2] Corma A. *Chem. Rev.*, **1997**,**97**:2373-2419
- [3] Zhao D, Feng J, Huo Q, et al. *Science*, **1998**,**279**:548-552
- [4] Vinu A, Murugesan V, Bhlmann W, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2004**,**108**:11496-11505
- [5] Wu S, Han Y, Zou Y C, et al. *Chem. Mater.*, **2004**,**16**:486-492
- [6] Yue Y, Gédéon A, Bonardet J L. *Chem. Commun.*, **1999**, 1967-1968
- [7] Zhang Z, Han Y, Zhu L. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**,**40**: 1258-1262
- [8] Luan Z, Maes E M, Heide P A W, et al. *Chem. Mater.*, **1999**,**11**:3680-3686
- [9] SUN Jin-Yu(孙锦玉), Zhao Dong-Yuan(赵东元). *Chem. J. Chin. Univ.(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2000**,**21**(1): 21-23
- [10] YU Hui(于辉), ZHAI Qing-Zhou(翟庆洲). *Bulletin Chin. Ceramic Soc. (Guisuanyan Tongbao)*, **2006**,**25**(6):123-128
- [11] Pitchumani R, Li W, Coppens M O. *Catal. Today*, **2005**,**105**: 618-622
- [12] Vinu A, Murugesan V, Hartmann M, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2004**,**108**:11496-11505
- [13] Han Y, Li D, Zhao L, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, **42**:3633-3637
- [14] Li D, Han Y, Xiao F S, et al. *Chem. Eur. J.*, **2004**,**10**:5911-5922
- [15] Chen S Y, Jang L Y, Cheng S. *Chem. Mater.*, **2004**,**16**: 4174-4180
- [16] Chen S Y, Tsai H D, Chuang W T. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, **113**:15226-15238
- [17] Wu Z, Wang H, Zhuang T. *Adv. Funct. Mater.*, **2008**,**18**:82-94
- [18] Lin N, Yang J, Wu Z. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2011**, **139**:130-137
- [19] Lin S, Shi L, Ribeiro Carrott M M L. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2011**,**142**:526-534
- [20] Bennadja Y, Beaunier P, Margolese D. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2001**,**44**:147-152
- [21] Feuston B P, Higgins J B. *J. Phys. Chem.*, **1994**,**98**:4459-4462
- [22] Ryoo R, Ko C H, Kruk M. *J. Phys. Chem. B*, **2000**,**104**: 11465-11471
- [23] YU Shan-Qing(于善青), ZHAO Rui-Yu(赵瑞玉), LIU Chen-Guang(刘晨光). *Acta Petrolei Sinica(Petroleum Processing) (Shiyou Xuebao (Shiyou Jiagong))*, **2004**,**20**(4):79-83
- [24] ZHOU Li-Hui(周丽绘), ZHANG Li-Zhong(张利中), LIU Hong-Lai(刘洪来). *Chinese J.Process Engineering (Guocheng Gongcheng Xuebao)*, **2006**,**6**(3):499-502
- [25] Mokaya R, Jones W. *Chem. Commun.*, **1997**,**22**:2185-2186