

中空介孔硅铝球形分子筛的制备及催化裂解性能

李君华* 张 丹 李 雪

(辽宁工业大学化学与环境工程学院, 锦州, 121001)

摘要: 利用沸石先驱体溶液和介孔硅球(MSS)为原料,通过水热法成功制备了具有中强酸性介孔壳的中空介孔硅铝球形分子筛(HMAS)。利用透射电镜(TEM)、扫描电镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)、 N_2 -吸脱附、 ^{27}Al 核磁共振(^{27}Al NMR)及 NH_3 -TPD 对材料的结构和性能进行了表征。研究表明,在 MSS 的中空过程中伴随有物质再分配和介孔结构的逐渐演变。MSS 介孔孔道中的十六烷基三甲基溴化铵(CTAB) 分子,一方面保护 MSS 免遭强碱性沸石先驱体溶液的溶蚀,另一方面作为形成 HMAS 介孔壳层的模板剂。在此 CTAB 分子的作用下,沸石先驱体结构单元被引入到 HMAS 的介孔球壳上。所得材料具有介孔结构和中强酸性,在催化裂解 1, 3, 5-三异丙苯反应中表现出优异的催化性能。

关键词: 中空; 介孔分子筛; 沸石先驱体; 催化裂解

中图分类号: O613.72; O614.3+1; O643.36

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2013)10-2049-08

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.287

Synthesis of Hollow Mesoporous Aluminosilicate Spheres and Its Catalytic Cracking Properties

LI Jun-Hua* ZHANG Dan LI Xue

(School of Chemistry and Environmental Engineering, Liaoning University of Technology, Jinzhou, Liaoning 121001, China)

Abstract: Hollow mesoporous aluminosilicate spheres (HMAS) with middle strong acidity have been successfully synthesized by a facile hydrothermal treatment on mesoporous silica spheres (MSS) in zeolite precursor solution. The as-prepared materials were characterized by TEM, SEM, XRD, N_2 adsorption-desorption, ^{27}Al NMR and NH_3 -TPD. The results showed that the hollowing process was associated with a progressive mass redistribution and changes of pores structures. The surfactant cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) located in the pores of MSS protected the mesoporous silica spheres from dissolving into strongly basic zeolite precursor solution and acted as the template for mesoporous shell. Under the templating function of CTAB, primary zeolite units were introduced into the mesopore walls of HMAS. The obtained material HMAS had moderate acid strength. Catalytic tests showed that the catalysts exhibited high catalytic activity compared with the MSS and H β zeolite for catalytic cracking of 1, 3, 5-triisopropylbenzene.

Key words: hollow; mesoporous silica; zeolite precursors; catalytic cracking

0 引 言

近年来,由于中空介孔球形材料具有低密度、高的比表面积、介孔壳层和良好的表面渗透性等优点

受到人们的普遍关注^[1-5],它在药物缓释^[6]、催化^[7]和分离^[8]等方面具有潜在的应用,现已发展了许多方法来制备中空介孔硅球,包括溶胶-凝胶法^[9-10]、乳液/界面聚合法^[11-12]、自组装^[13-15]和层层自组合法^[16-18]等,而

收稿日期:2013-03-26。收修改稿日期:2013-05-07。

辽宁省教育厅项目(No.L2012222);辽宁工业大学教师科研基金(No.X201115)资助项目。

*通讯联系人。E-mail:lijunhua0521@163.com

这些方法中,应用最多的是软模板法和硬模板法。在软模板法中,表面活性剂在适宜的条件下先形成一个球形胶束,随后加入的硅源在其表面自组装,最终形成一个内部是表面活性剂、外部是介孔硅的核/壳结构,除去表面活性剂即可得到中空介孔硅球。近年来,此法中的软模板剂发展为离子液体^[19]、微乳液^[20-23]、有机硅表面活性剂^[24]等,但是都需严格控制体系条件,过程繁琐。在硬模板法中,首先在硬模板球的表面吸附上表面活性剂胶束,然后加入的硅源在球体表面胶束上水解缩聚,形成一个包硅的核/壳结构,除去硬模板球和表面活性剂即得到中空介孔硅球。这两种方法虽被广泛用于制备中空介孔硅球,但是其制备过程复杂耗时,且须严格控制合成体系的条件。因此,开发一种简单高效的合成方法非常有必要。此外,为了满足实际应用需要,对中空介孔硅球的介孔壳层进行改性也有报道^[25-29]。如果能把酸性引入到中空硅球的介孔壳层上,将极大的丰富其在催化中的应用。本文以介孔硅球和沸石前驱体为原料,通过水热法合成了具有酸性介孔壳层的中空硅铝球形分子筛,所得材料在 1, 3, 5-三异丙苯的催化裂解中表现出优异的催化性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)、正硅酸乙酯 (TEOS)、四乙基氢氧化铵 (TEAOH, 20% 水溶液)、铝酸钠、氢氧化钠、硝酸铵、白炭黑和无水乙醇均为北京化学试剂公司产品。

XRD 图谱在 Bruker AXS (德国 Bruker 公司) 的 D8 Advance 型 X-射线衍射仪上进行。使用 Cu K α 辐射, 石墨单色器, 管压 40 kV, 管流 40 mA; 采用 Tristar 3000 型 Micromeritics 自动物理吸附仪 (美国麦克公司) 测定样品孔结构。TEM 表征在日立 Hitachi-600-2 型透射电镜上进行, HRTEM 采用日本电子光学公司 JEM-2010 型高分辨透射电子显微镜, SEM 表征采用 LEO 1530VP (德国里奥电镜公司) 场发射扫描电镜。²⁷Al MAS NMR 共振表征在 Bruker MSL-400 (德国 Bruker 公司) 上进行。NH₃-TPD 表征在改装的 GC-920 型气相色谱仪 (上海海欣) 上进行。

1.2 实验过程

介孔硅球 MSS 的制备参见文献^[30]。合成过程中, 首先将 1.0 g CTAB 溶于 60 mL 体积比 1:1 的乙

醇水溶液中, 再加入 15 mL 氨水 (25wt%) 搅拌均匀, 快速搅拌下滴加 10 mL TEOS, 室温搅拌 2 h 后, 过滤、洗涤、60 °C 干燥得到白色固体即为 MSS。

$n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}=25$ 的 β 沸石前驱体溶液的制备参见文献^[31]。将 0.26 g 铝酸钠、0.16 g 氢氧化钠和 4.8 g 白炭黑加入到 35 mL TEAOH 水溶液 (20wt%) 中, 室温搅拌 6 h 后, 转至聚四氟乙烯自压釜中 140 °C 下水热 4 h, 室温冷却得到 β 沸石前驱体溶液。

中空介孔硅铝球形分子筛 HMAS 的制备过程中, 将 2.0 g 含有 CTAB 的 MSS 球加入到 25 mL β 沸石前驱体溶液中, 室温搅拌 4 h 后, 转入自压釜中 140 °C 水热处理。所得产物过滤、洗涤、干燥、焙烧。水热处理不同时间所得样品命名为 HMAS-X。未水热处理的样品命名为 MSS-B, 焙烧除去 CTAB 的 MSS 与沸石前驱体溶液搅拌 4 h 后的样品命名为 MSS-X。

$n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}=25$ 的 β 沸石的合成参见文献^[32,33]。将 0.15 g 铝酸钠、0.10 g 氢氧化钠和 4.0 g 白炭黑加入到 32 mL TEAOH 水溶液 (20wt%) 中, 室温搅拌 6 h 后, 转至聚四氟乙烯自压釜中 140 °C 下水热 24 h, 所得产物过滤、洗涤、干燥、焙烧即得 β 沸石。

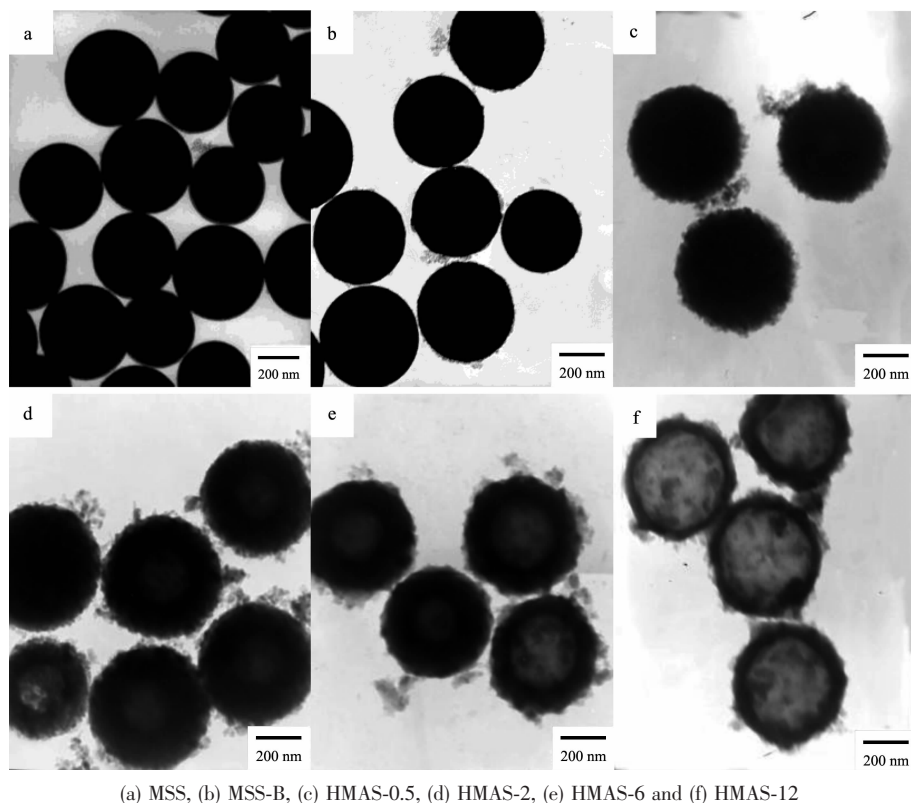
上述所得 HMAS-X 和 β 沸石通过与 0.1 mol·L⁻¹ 的 NH₄NO₃ 溶液离子交换 3 次后, 550 °C 焙烧 5 h 得到相应的 H 型样品。表征酸性的氨程序升温脱附仪 (NH₃-TPD) 为 GC-920 型气相色谱仪 (上海海欣) 改装而成。载气 (N₂) 流速为 40 mL·min⁻¹, 升温区间为 120~600 °C, 升温速率为 10 °C·min⁻¹。600 °C 恒温 30 min 后降温到 120 °C 保持恒定, 吸氨 30 min 后以氮气吹扫 2 h。样品 NH₃-TPD 表征前先进行不通氮气的空白实验, 通入氨气 NH₃-TPD 表征扣除相应的空白曲线。1,3,5-三异丙苯的催化裂解反应在 GC-920 气相色谱仪 (上海海欣) 改装成的微型脉冲反应器上进行, 裂解产物在线检测。催化剂量 60 mg, 1,3,5-三异丙苯的进料量为 0.2 μ L。氮气为载气, 流速为 50 mL·min⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 HMAS 的合成

2.1.1 水热时间的影响

为了研究不同水热处理时间对产物形貌和结构的影响, 对不同水热处理时间的产物进行了 TEM 表征, 结果如图 1 所示。从图中可以看出, 原始的 MSS 为实心球形颗粒, 只搅拌 4 h (未水热处理) 的样品 MSS-B 仍为实心结构, 如图 1b 所示。当 140 °C 水热



(a) MSS, (b) MSS-B, (c) HMAS-0.5, (d) HMAS-2, (e) HMAS-6 and (f) HMAS-12

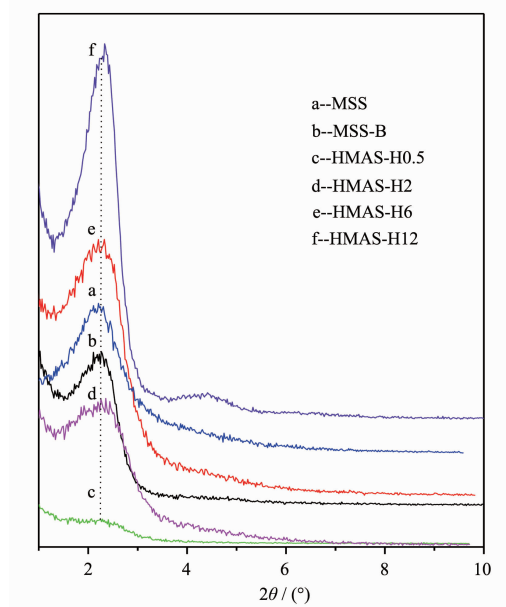
图 1 样品的 TEM 照片

Fig.1 TEM images of samples

处理 0.5 h 时,样品 HMAS-0.5 虽然仍为实心,但是其颗粒密度明显比 MSS 和 MSS-B 的要小,这可以从图 1c 与 1a、1b 的对比中可以看出。随着水热处理时间延长到 2 h, HMAS-2 (图 1d) 开始有一些中空腔形成,只是空腔尺寸很小。继续延长水热处理时间到 6 h, 样品 HMAS-6 (图 1e) 的空腔尺寸明显大于 HMAS-2 的。最后,水热处理时间为 12 h 的样品 HMAS-12, 形成了单分散结构非常好的中空结构,如图 1f 所示。上述结果表明: HMAS 的中空腔是在水热处理过程中逐渐形成的。

图 2 为不同水热处理时间所得样品的小角 XRD 表征。从图 2 中可以看出, HMAS-12 的衍射峰强度最强,说明其有非常好的介孔结构^[34]。仔细对比分析这些衍射峰会发现,衍射峰强度随水热处理时间的变化而变化。对于未水热处理的 MSS-B,样品的衍射峰强度较原始 MSS 略有降低,这可能是由于 MSS 在强碱性的沸石前驱体溶液中部分溶解所致^[35]。对于水热处理 0.5 h 的样品 HMAS-0.5,衍射峰强度降低很大,几乎消失 (如图 2c 所示),这表明原始 MSS 的介孔结构此时遭到严重破坏。有趣的是,随着水热处理的进行,即水热处理 2 h 后的样品

HMAS-2,衍射峰强度又增强了 (如图 2d 所示),说明介孔结构又形成了。水热处理时间延长到 6 h 的样



(a) MSS, (b) MSS-B, (c) HMAS-0.5, (d) HMAS-2, (e) HMAS-6 and (f) HMAS-12

图 2 样品的 XRD 谱图

Fig.2 Low-angle XRD patterns of samples

品 HMAS-6, 其衍射峰强度又稍强于 HMAS-2 的峰强度, 表明其介孔结构越来越好。水热处理 12 h 后, 样品 HMAS-12 的衍射峰强度最强, 表明其介孔结构具有良好的有序性。

结合图 1 的 TEM 表征可以发现, 在水热处理 2 h 时, 即中空腔开始形成的时候, XRD 衍射峰强度又开始增强, 表明此时介孔结构也逐渐形成, 且随着中空腔越来越大, 介孔有序性也越来越好。HMAS-12 的 HRTEM 如图 3 所示, 从图中可以看出, HMAS-12 具有较好的介孔球壳。图 4 为 3 个样品的 SEM 照片, 从图 4a 可以看出, HMAS-12 为外表面粗糙的单分散球型颗粒。由不同水热处理时间的实验结果可以得出: 通过 Ostwald 老化^[36-37], 在中空结构的形成过程中, 硅球由内向外伴随有物质再分配过程, 介孔球壳也在 CTAB 的作用下逐渐形成。

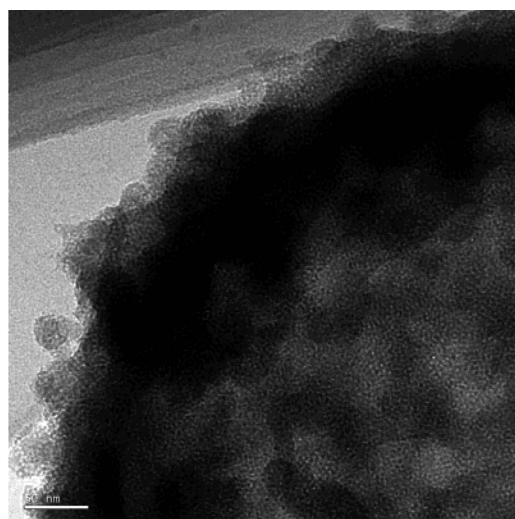


图 3 HMAS-12 的高分辨电镜照片
Fig.3 HRTEM images of HMAS-12

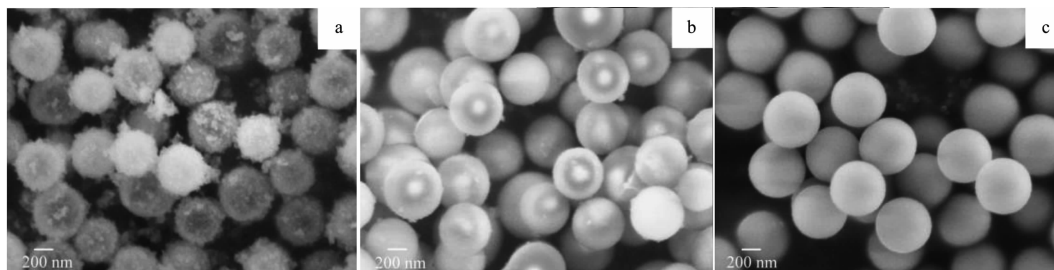


图 4 样品的 SEM 照片 (a) HMAS-H12, (b) MSS-B and (c) MSS
Fig.4 SEM images of (a) HMAS-H12, (b) MSS-B and (c) MSS

样品的孔分布曲线如图 5 所示, 所有样品的平均孔径都相近。如图 5 所示, 样品 HMAS-0.5 的孔分布相对较宽。随着水热处理时间的延长, 样品的孔分布逐渐变窄, 说明介孔也逐渐重新形成。HMAS-12 具有最窄的孔径分布, 平均孔径为 2.9 nm。

表 1 列出了样品的孔结构信息。从表 1 可以看出, 水热处理 0.5 h 的样品 HMAS-0.5, 其比表面积降低至 $336.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 这是由于 MSS 球内部的介孔结构遭破坏所致^[28]。随着水热处理时间的延长, 样品

的比表面积和孔容逐渐增加, 这是由于介孔结构和中空腔在水热过程中逐渐形成。

图 6 为不同水热处理时间所得样品的 ^{27}Al MAS NMR 图谱, 所有样品只在 $\delta=50 \text{ ppm}$ 处有一个峰, 此处峰归属于分子筛骨架中 4 配位的铝, 这表明在水热处理过程中, 铝被引入到 HMAS-X 的分子筛骨架中, 没有非骨架铝。

2.1.2 水热温度的影响

水热处理温度对中空过程也有重要的影响^[36-37]。

表 1 样品的结构信息

Table 1 Structure properties of samples

Samples	BET surface area / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore size / nm	Pore volume / ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
MSS	945.6	2.8	0.53
MSS-B	942.3	2.7	0.52
HMAS-H0.5	336.5	2.5	0.21
HMAS-H2	589.7	2.4	0.46
HMAS-H6	755.1	2.7	0.69
HMAS-H12	930.5	2.9	0.97

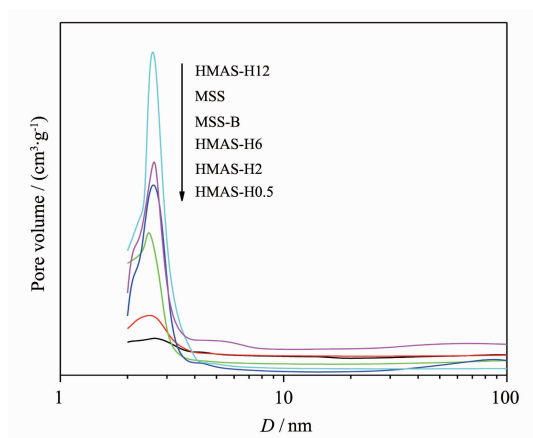
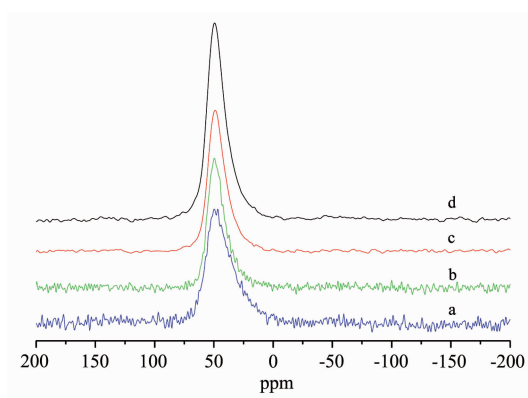


图 5 样品的孔分布曲线

Fig.5 Pore size distribution of MSS, MSS-B, HMAS-0.5, HMAS-2, HMAS-6 and (f) HMAS-12



(a) HMAS-0.5, (b) HMAS-2, (c) HMAS-6 and (d) HMAS-12

图 6 样品的 ^{27}Al MAS NMR 谱图Fig.6 ^{27}Al MAS NMR spectra of samples

图 7 为在不同水热处理温度下所得具有相似形貌的 3 个样品的 TEM 照片。从图 7 可以看出, 3 个样品的空腔直径非常相近。因此, 达到此形貌所需的时间可以用来评估中空过程的快慢。水热处理温度为 180 $^{\circ}\text{C}$,

中空过程最快, 仅需 4 h。水热温度为 100 $^{\circ}\text{C}$ 时, 需要 24 h, 中空过程最慢。此结果表明, 中空过程的快慢取决于水热处理温度, 温度较高时, 物质再分配过程被加速, 中空腔形成速度加快, 达到相似空腔所需的时间越短。

2.1.3 HMAS 的合成机理

在强碱性的沸石前驱体溶液中, 未焙烧的 MSS 外表面会逐渐被溶蚀^[35,38], 在 MSS 介孔孔道中的 CTAB 会逐渐释放出来, 沸石前驱体结构单元在释放出来的 CTAB 的作用下自组装, 并沉积在未溶蚀的 MSS 球体表面^[35]。比较 MSS-B(图 4b)和 MSS(图 4c)的 SEM 照片可以发现, 在 MSS-B 的表面有一薄层包覆物, 如图 4 所示。最外层沉积的沸石前驱体结构单元, 能够从沸石前驱体溶液中吸附更多其它的沸石结构单元, 最终形成 HMAS 的粗糙表面。

文献报道, 由于纳米尺度的高表面能和内部细小孔结构, 球形硅基材料能够自发形成中空硅球, 在碱性条件下由 Stöber 方法制备的实心硅球内部有细小的孔, 在一定条件下, 为了减小体系的表面能, 这些小孔会融合成一个大的空腔结构, 最终形成一个中空硅球^[39]。本文所用的 MSS 球由改进的 Stöber 方法制得, MSS 球体内部有介孔结构, 由于 MSS 内部有大量的介孔, 使得 MSS 内部的表面能高于其外表面, 而且介孔孔道也有利于物质再分配过程中小分子的扩散, MSS 内部的高表面能使介孔融合形成更大的孔道, 最终形成大的空腔^[39]。为了研究 MSS 球体中模板剂 CTAB 的作用, 选用空气气氛下 550 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧 6 h 除去 CTAB 的 MSS 与沸石前驱体反应, 室温搅拌 4 h 产物 MSS-X 的 TEM 如图 8 所示。

从图 8 中可以看出, 除去 CTAB 的 MSS 在强碱性的沸石前驱体溶液中全部溶解了, 只是一些无定

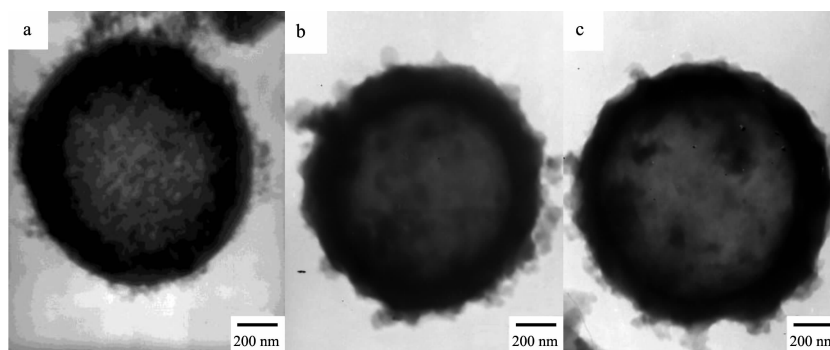
(a) 100 $^{\circ}\text{C}$ for 24 h, (b) 140 $^{\circ}\text{C}$ for 12 h (c) 180 $^{\circ}\text{C}$ for 4 h

图 7 不同水热处理温度下所得样品的 TEM

Fig.7 TEM images of samples obtained

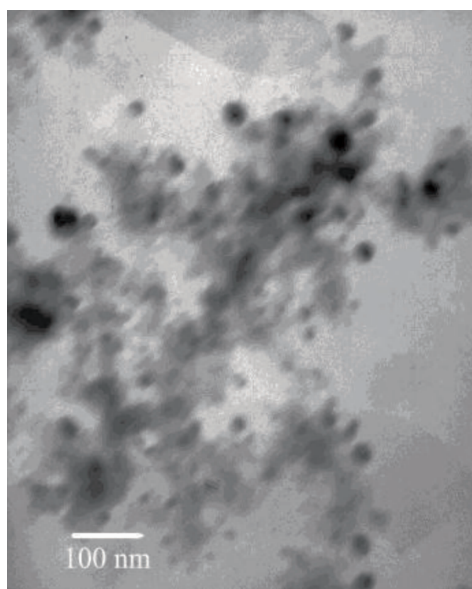


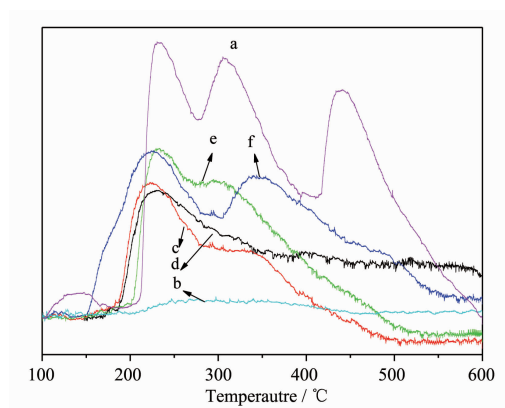
图 8 MSS-X 的 TEM 照片

Fig.8 TEM images of MSS-X

形的物质。这是因为在 MSS 的孔道中,有制备 MSS 时的模板剂 CTAB,介孔孔道中的 CTAB 分子就能起到“塞子”作用,把孔道“堵死”,使强碱性的沸石前驱体溶液不能通过孔道向 MSS 球内部扩散,只是 MSS 表面层被溶蚀。而焙烧除去模板剂 CTAB 的 MSS,由于孔道的“塞子”CTAB 被去除,孔道就呈现敞开状态,强碱性沸石前驱体溶液就会通过介孔孔道向 MSS 内部扩散,使 MSS 被强碱性的沸石前驱体溶液全部溶蚀^[3437],得到如图 8 所示的无定形物质。

2.2 酸性表征

样品 NH_3 -TPD 表征前先进行不通氮气的空白实验,后通入氮气 NH_3 -TPD 表征扣除相应的空白曲线。图 9 为所得样品的 NH_3 -TPD 表征。从图 9a 中可以看出, $\text{H}\beta$ 分子筛在 230、300 和 430 $^{\circ}\text{C}$ 处有 3 个 NH_3 脱附峰,分布对应弱酸、中强酸和强酸^[40-41],且

(a) $\text{H}\beta$, (b) MSS, (c) HMAS-0.5, (d) HMAS-2, (e) HMAS-6, (f) HMAS-12图 9 样品的 NH_3 -TPD 曲线Fig.9 NH_3 -TPD curves of samples

$\text{H}\beta$ 的酸量也是最大的。对于原始的 MSS 球形分子筛,因为里面没 Al,没有 NH_3 脱附峰,也就没有酸性,如 9b 所示。图 9c 是样品 HMAS-0.5 的 NH_3 脱附曲线,在 230 $^{\circ}\text{C}$ 附近有一个 NH_3 脱附峰,说明它具有弱酸性,这是因为在水热处理 0.5 h 后,有少量的沸石前驱体被引入到样品中。样品 HMAS-2(图 9d)的酸性和 HMAS-0.5 类似,都在 230 $^{\circ}\text{C}$ 附近有一个 NH_3 脱附峰,但酸量有所增加。图 9e 中的 HMAS-6 在 310 $^{\circ}\text{C}$ 附近又多了 1 个 NH_3 脱附峰,说明它有一定的中强酸性,但酸量较弱。而图 9f 中的 HMAS-12 在 220 和 330 $^{\circ}\text{C}$ 处有两个 NH_3 脱附峰,表明它具有较好的中强酸性^[42-43],但酸量和酸性跟 $\text{H}\beta$ 相比相差甚远。对比曲线 c~f,不难发现,HMAS 样品的酸性和酸量逐渐增加,这是因为沸石前驱体结构单元在水热处理过程中逐渐被引入到分子筛骨架中。

2.3 催化裂解探针反应

以催化裂解大分子 1,3,5-三异丙苯为探针反应,考察材料的催化性质,结果如表 2 所示。

表 2 所得样品催化裂解 1,3,5-三异丙苯的性能

Table 2 Catalytic activities in the cracking of 1,3,5-triisopropylbenzene

Sample	Temperature / $^{\circ}\text{C}$	Conversion / mol%	Selectivity / wt%				
			Propylene	Benzene	Isopropylbenzene	m-D	p-D
MSS	300	0	—	—	—	—	—
HMAS-0.5	250	27.2	20.1	12.1	45.2	13.9	8.6
	300	39.5	22.5	12.8	43.1	13.0	9.6
	350	44.3	23.9	13.2	43.0	11.9	8.0
HMAS-2	250	54.8	25.2	14.8	42.7	11.6	5.7
	300	58.4	27.7	15.3	40.1	10.0	6.9
	350	60.7	29.4	15.9	39.2	9.2	6.3

Continued Table 2

HMAS-6	250	70.5	31.5	16.7	35.8	10.1	5.9
	300	74.9	36.9	17.9	34.2	5.7	4.3
	350	80.4	37.1	17.8	35.3	6.2	3.6
HMAS-12	250	88.3	38.1	8.4	38.0	10.9	4.6
	300	97.2	43.1	8.9	39.8	4.9	3.3
	350	100	46.8	10.7	40.9	1.6	-
H β	250	2.70	-	-	-	100	-
	300	7.50	-	-	11.7	75.0	13.3
	350	10.2	-	5.2	13.5	69.6	11.7

m-D: *m*-diisopropylbenzene; *p*-D: *p*-diisopropylbenzene

从表 2 中可以看出, MSS 没有催化活性, 因为它没有酸性。对于酸性较弱的 HMAS-0.5, 反应物的转化率为 27.2%, 随着水热处理时间的延长, 样品的酸性和酸强度越来越强, 转化率逐渐升高。虽然 H β 沸石具有很高的酸强度和酸性, 但是它的转化率却很低, 这是因为 H β 沸石孔直径为 0.67 nm, 而大分子 1,3,5-三异丙苯的动力学直径为 0.94 nm, 1,3,5-三异丙苯分子就不能扩散进入 H β 沸石的孔道中^[40], 只能在 H β 沸石表面被裂解, 所以其转化率很低。而 HMAS-0.5 酸性较 H β 沸石弱很多, 但是它具有介孔结构, 为反应物分子扩散到孔道内的酸中心以及产物分子的扩散输出提供了通道, 大大改善了反应物和产物的扩散性能, 所以转化率比 H β 沸石高。具有中强酸性的 HMAS-12 具有最高的催化裂解活性, 几乎能够完全裂解 1,3,5-三异丙苯。

3 结 论

以介孔硅球和沸石前驱体为原料, 通过简单的一步水热法制备得到中空介孔硅铝球, 且具有中强酸性。研究发现: 在介孔硅球的中空过程中, 介孔硅球从内向外伴随有物质再分配过程, 介孔结构先遭到破坏, 然后再逐渐形成, 沸石前驱体结构单元在 CTAB 的作用下被引入到介孔壳上, 材料的酸性也在水热处理过程中逐渐增强。所得材料兼具介孔结构和中强酸性, 以裂解 1,3,5-三异丙苯为探针反应, 表现出优异的催化性能。

参考文献:

- [1] Liu S, Rao H, Sui X, et al. *J. Non-Cryst. Solids*, **2008**, **354**: 826-830
- [2] Zou H, Wu S S, Ran Q P, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**,

112:11623-11629

- [3] Yeh Y Q, Chen B C, Lin H P, et al. *Langmuir*, **2006**, **22**:6-9
- [4] Wan Y, Yu S H. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, **112**:3641-3647
- [5] Fujita S, Nakano H, Ishii M, et al. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2006**, **96**:205-209
- [6] Li Y S, Shi J L, Hua Z L, et al. *Nano Lett.*, **2003**, **3**:609-612
- [7] Arruebo M, Galan M, Navascues N, et al. *Chem. Mater.*, **2006**, **18**:1911-1919
- [8] Martin T, Galarneau A, Renzo F Di, et al. *Chem. Mater.*, **2004**, **16**:1725-1731
- [9] Lin H P, Mou C Y, Liu S B, et al. *Chem. Commun.*, **2001**, **19**:1970-1971
- [10] Zhang H J, Wu J, Zhou L P, et al. *Langmuir*, **2007**, **23**:1107-1113
- [11] Fowler C E, Khushalani D, Mann S. *Chem. Commun.*, **2001**, **19**:2028-2029
- [12] Yu C Z, Tian B H, Fan J, et al. *Chem. Lett.*, **2002**, **31**:62-63
- [13] Zhu Y F, Shi J L, Shen W H, et al. *Nanotechnology*, **2005**, **16**:2633-2638
- [14] Zhu Y F, Shi J L, Chen H R, et al. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2005**, **84**:218-222
- [15] Han S H, Hou W G, Xu J, et al. *Colloid Polym. Sci.*, **2004**, **282**:1286-1291
- [16] Yoon S B, Kim J Y, Kim J H, et al. *Curr. Appl. Phys.*, **2006**, **6**:1059-1063
- [17] Zhu G S, Qiu S L, Terasaki O, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, **123**:7723-7724
- [18] Le Y, Chen J F, Wang J X, et al. *Mater. Lett.*, **2004**, **58**: 2105-2108
- [19] Zhao M W, Zheng L Q, Li N, et al. *Mater. Lett.*, **2008**, **62** (30):4591-4593
- [20] Liu S Q, Wei M Y, Rao J C, et al. *Mater. Lett.*, **2011**, **65** (13):2083-2085
- [21] Wu S H, Hung Y, Mou C Y. *Chem. Mater.*, **2013**, **25**(3):352-364

- [22]Yang W L, Li B S. *J. Mater. Chem. B*, **2013**,**1**:2525-2532
- [23]WU Hong-Yu(伍宏玉), LAI Cai-Lang(赖彩浪), LI Hai-Tao(李海涛), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2012**,**28**(2):257-262
- [24]Sun B, Guo C Y, Yao Y, et al. *J. Mater. Sci.*, **2013**,**48**,(5): 1890-1898
- [25]XIE Lin-Yan(解林艳), LI Qun-Yan(李群艳), WANG Zhi-Hong(王志宏), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**(10):1756-1760
- [26]MA Xue-Hui(马雪慧), WANG Le-Shan(王乐善), ZHAO Yan-Bao(赵彦保). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(6):1091-1096
- [27]Teng Z G, Su X D, Zheng Y Y, et al. *Chem. Mater.*, **2013**, **25**(1):98-105
- [28]Sadasivan S, Sukhorukov G B. *J. Colloid Interf. Sci.*, **2006**,**304**:437-441
- [29]Wang J G, Li F, Zhou H J, et al. *Chem. Mater.*, **2009**,**21**: 612-620
- [30]Xu W J, Xu Y, Wu D, et al. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2007**, **170**:861-865
- [31]Han Y, Xiao F S, Wu S, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2001**,**105**: 7963-7966
- [32]Camblor M A, Mifsud A, Perezpariente J. *Zeolites*, **1991**,**11**: 792-797
- [33]Mies M M, Rebrov E V, Jansen J C, et al. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2007**,**106**:95-106
- [34]Sing K S W, Everett D H, Haul R A W, et al. *Pure Appl. Chem.*, **1985**,**57**:603-619
- [35]Zhai S R, Zheng J L, Li J P, et al. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2005**,**83**:10-18
- [36]Zheng Y H, Cheng Y, Wang Y S, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**,**110**:8284-8288
- [37]Qiao R, Zhang X L, Qiu R, et al. *Chem. Mater.*, **2007**,**19**: 6485-6491
- [38]Doyle A, Hodnett B K. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2003**,**63**: 53-57
- [39]Park S J, Kim Y J, Park S J, *Langmuir*, **2008**,**24**:12134-12137
- [40]Zhao D Y, Zhou Y M, Xia S J, et al. *Catal. Today*, **2001**,**68**: 11-20
- [41]Bergadà O, Boix E, Salagre P, et al. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2009**,**368**:163-169
- [42]ZHAI Shang-Ru(翟尚如), ZHENG Jun-Lin(郑均林), WU Dong(吴东), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2004**,**20**(9):1093-1096
- [43]LI Sha(李莎), ZHOU Hui(周慧), FAN Jie(范杰), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2013**,**29**(5): 896-902
- [44]Zhu L, Xiao F S, Zhang Z T, et al. *Catal. Today*, **2001**,**68**: 209-216