

离子热法合成多级孔 CuAPO-5 分子筛

赵新红* 问娟娟 陈 静 赵江波 祁永东 李贵贤

(兰州理工大学石油化工学院, 兰州 730050)

摘要: 采用丁二酸、氯化胆碱与四乙基溴化铵三元低共熔体为溶剂和模板剂, 借助微波辐射快速合成了具有多级孔结构的 CuAPO-5 分子筛。系统地考察了 P_2O_5/Al_2O_3 、 HF/Al_2O_3 与 CuO/Al_2O_3 的物质质量之比, 铝源及铜源对 CuAPO-5 分子筛合成的影响。利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)和 N_2 物理吸附脱附等检测手段对合成产物的结晶度、形貌和孔结构等进行了表征。通过 SEM 可知在一定的条件下, 可得到具有六角纳米盘状特殊形貌的 CuAPO-5 分子筛。 N_2 物理吸附脱附、SEM 和 TEM 分析表明该分子筛是一种同时存在微孔和介孔的多级孔磷酸铝分子筛材料。

关键词: 离子热合成; CuAPO-5; 多级孔; 低共熔混合物

中图分类号: O614.121

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)01-0029-08

DOI: 10.11862/CJIC.2015.003

Ionothermal Synthesis of Hierarchical Structured CuAPO-5 Molecular Sieve

ZHAO Xin-Hong* WEN Juan-Juan CHEN Jing ZHAO Jiang-Bo QI Yong-Dong LI Gui-Xian

(School of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: Hierarchical structured CuAPO-5 molecular sieve has been ionothermally synthesized by microwave irradiation and using eutectic mixture based on succinic acid, choline chloride and tetraethyl ammonium bromide as solvent and template. The effects of the ratio of P_2O_5/Al_2O_3 , HF/Al_2O_3 and CuO/Al_2O_3 , aluminum and copper sources on the crystallization of CuAPO-5 were systematically investigated. The resulting CuAPO-5 molecular sieve was characterized by X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscope (SEM), Transmission electron microscopy (TEM), and N_2 physical adsorption-desorption, respectively. SEM analysis reveals that CuAPO-5 molecular sieve with hexagonal nanometer-disc morphology can be synthesized under specific synthesis conditions. N_2 physisorption, SEM and TEM characterizations show that the resultant material is one kind of hierarchical structured aluminophosphate molecular sieve possesses both micropore and mesopore.

Key words: ionothermal synthesis; CuAPO-5; hierarchical structured; eutectic mixture

0 引 言

分子筛材料因具有较高的热稳定性, 规则的孔道结构、高的比表面以及自身独特的物理化学性质, 广泛应用于催化、吸附、分离、离子交换等领域^[1]。近几年发展起来的多级孔磷酸铝分子筛由于同时结合了微孔和介孔分子筛的优点而在多种催化反应

中显示出比传统的微孔分子筛更好的催化活性^[2-3], 因此引起了相关领域研究人员的极大关注。目前, 人们已经成功开发了多种合成多级孔磷酸铝分子筛的方法。Naydenov^[4]、Christensen^[5]和 Yang^[6]分别以阳离子交换树脂球、炭和廉价的蔗糖为硬模板合成了介孔的 $AlPO_4-5$ 、 $AlPO_4-11$ 和 $AlPO_4-34$ 分子筛, Ryoo^[7]、Ahn^[8]、Bokhoven^[9]和 Bao^[10]分别以有机硅烷表

收稿日期: 2014-05-12。收修改稿日期: 2014-10-06。

国家自然科学基金(No.21306072), 红柳青年(No.201113)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: Licpzhaohx@lut.cn, Tel: 13919409327

面活性剂和长链的烷基磷酸为软模板合成了一系列的 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 和 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 多级孔分子筛, 此外, 借助一些特殊的小分子模板或者铝前驱物结合微波辐射在无介孔模板剂的条件下也可合成出多级孔的磷酸铝分子筛^[11-12]。然而, 此前发展的这些方法均为水热合成法, 晶化过程中产生的较高的自生压力使得其在操作上存在一定的安全问题, 部分合成方法的步骤还较为繁琐。

我们在前期的研究工作中, 以低共熔混合物为溶剂, 微波辐射为热源, 在不添加介孔模板的情况下, 常压下合成了具有多级孔的 FeAPO-5 分子筛材料^[13], 但是目前关于含金属杂原子的多级孔磷酸铝分子筛合成方面的报道仍相对较少。Richeter 和樊卫斌等人分别采用微波协助的水热合成法和常规的水热法合成了微孔的 CuAPO-5 分子筛^[14-15], 详细研究了该分子筛的结构和物理化学性质。将其作为氧化还原催化剂应用于肉桂醇的催化氧化反应中, 发现其展示出了较好的催化性能。因此, 在上述研究基础上如能进一步开展多级孔 CuAPO-5 分子筛的合成和应用方面的研究将具有重要的理论价值。本研究以丁二酸、氯化胆碱与四乙基溴化铵复配形成的低共熔体作为溶剂和模板剂, 采用微波-离子热法快速地合成出了多级孔 CuAPO-5 分子筛。通过 XRD、SEM、TEM、 N_2 物理吸附脱附等检测手段对合成产物 CuAPO-5 分子筛进行了详细的表征, 系统地考察了 $n_{\text{HF}}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 、 $n_{\text{P}_2\text{O}_5}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 与 $n_{\text{CuO}}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 等物质的

量之比, 铝源以及铜源对多级孔 CuAPO-5 分子筛合成的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

丁二酸(沪试, AR), 氯化胆碱(沪试, AR), 四乙基溴化铵(沪试, AR), 柠檬酸铜(沃凯, 98%), 异丙醇铝(沪试, CP), 磷酸(北京化工厂, AR), 氢氟酸(沪试, CP), 丙酮(沪试, AR), 以上试剂均为分析纯。

微波合成仪(北京祥鹄, XH-MC-1 型, 加热功率 200 W)。

1.2 CuAPO-5 分子筛的合成

典型的合成 CuAPO-5 分子筛的过程如下: 首先将物质的量之比为 8:8:1 的丁二酸、氯化胆碱和四乙基溴化铵所组成的低共熔混合物(记为 EM), 柠檬酸铜、异丙醇铝经过研磨混合均匀后, 置于三孔烧瓶中, 再加入磷酸、氢氟酸。最终所得到的混合物其物质的量之比为: $n_{\text{EM}}:n_{\text{P}_2\text{O}_5}:n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{HF}}:n_{\text{CuO}}=62:(1.1\sim2.2):1.0:(0.0\sim2.0):0.4$ 。用电热套加热上述混合物至熔化, 然后置于微波合成仪中加热至 $180\text{ }^\circ\text{C}$, 在该温度下及温和的搅拌条件下常压晶化 1 h。晶化完毕后, 冷却混合物至室温, 加水稀释, 用蒸馏水和丙酮对产物进行反复离心洗涤。最后将产物在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 2.5 h, $550\text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧 5 h 即得到焙烧样, 具体合成条件及其对应产物详见表 1。

表 1 合成条件及其对应产物相

Table 1 Synthesis conditions and the corresponding products

Sample	$n_{\text{EM}}:n_{\text{P}_2\text{O}_5}:n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{HF}}:n_{\text{CuO}}$	Product phases	Crystallinity / %
A1	62:1.1:1.0:0.0:0.4	AFI	52
A2	62:1.1:1.0:0.5:0.4	AFI	91
A3	62:1.1:1.0:1.0:0.4	AFI	82
A4	62:1.1:1.0:2.0:0.4	AFI+minor Cristobalite	70
B1	62:2.2:1.0:0.0:0.4	Tridymite	—
B2	62:2.2:1.0:0.5:0.4	AFI+minor Cristobalite	79
B3	62:2.2:1.0:1.0:0.4	Berlinite	—
B4	62:2.2:1.0:2.0:0.4	Berlinite	—
C1	62:1.1:1.0:0.0:0.4 ^a	AFI+minor tridymite	49
C2	62:1.1:1.0:0.5:0.4 ^a	AFI	83
C3	62:1.1:1.0:0.0:0.4 ^b	Amorphous	—
C4	62:1.1:1.0:0.5:0.4 ^b	AFI+minor AST	27
D1	62:1.1:1.0:0.0:0.4 ^c	AFI	74
D2	62:1.1:1.0:0.5:0.4 ^c	AFI	100
D3	62:1.1:1.0:0.0:0.4 ^d	AFI	54

续表 1

D4	62:1.1:1.0:0.5:0.4 ^d	AFI	96
E1	62:1.1:1.0:0.0:0.2	AFI	47
E2	62:1.1:1.0:0.0:0.6	AFI	46
E3	62:1.1:1.0:0.0:0.8	AFI	48

EM is the abbreviation of eutectic mixture.

^a Pseudo-boehmite; ^b Aluminum hydroxyacetate; ^c Copper nitrate; ^d Copper acetate

Unless otherwise specified, aluminum isopropoxide and copper citrate are used as the aluminum and copper sources, respectively.

1.3 CuAPO-5 分子筛的表征

X 射线衍射(XRD)分析:采用日本理学公司 X 射线衍射仪 (D/Max-2400 型) 对产物进行结晶度分析,铜靶,扫描范围 2θ 为 $5^\circ\sim 50^\circ$,管电流 100 mA,扫描速度为 $1^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 。结晶度采用以下公式进行计算: $\text{crystallinity}=(\sum I/\sum I_s)\times 100\%$,其中 I 代表样品的衍射线强度, I_s 代表标准样品(以具有最高结晶度的样品作为标准样品)的衍射线强度,选择 $2\theta=7.5^\circ$, 14.9° , 19.8° , 21.1° , 22.5° 和 26.0° 的衍射线的强度数据用于上式中结晶度的计算^[12,16]。

扫描电镜(SEM)分析:采用日本电子光学公司 JSM-6701F 冷场发射型扫描电子显微镜观测样品形貌,样品测试前表面经过喷金处理。

N_2 物理吸附脱附分析:采用 ASAP 2020 型分析仪对样品的比表面积和孔径进行分析,氮气吸附前在 250°C 下处理样品 4 h 以便除去样品表面吸附的杂质。

透射电镜(TEM)分析:采用 JEM 2010 型透射电子显微镜观测样品的孔体系,最高加速电压为 200 kV,晶格分辨率为 0.194 nm,点分辨率为 0.23 nm。

附带 EDS 能谱用于样品的微区元素分析。

2 结果与讨论

2.1 合成参数对 CuAPO-5 型分子筛的影响

图 1a 为 $n_{\text{P}_2\text{O}_5}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}=1.1$, $n_{\text{HF}}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 比为 0.0~2.0 时所得样品(A1~A4)的 XRD 图。由图 1a 和表 1 可知:当反应体系的 $n_{\text{HF}}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 比从 0.0:1.0 变化到 2.0:1.0 时,主要产物均为具有 AFI 拓扑结构的 CuAPO-5 分子筛,并且在无氟条件下所合成产物的结晶度相对较低。值得注意的是,当 $n_{\text{HF}}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 为 2.0 时,A4 样品中还存在少量方石英相杂质,该物相的生成可归结于 HF 较强的矿化或共模板效应^[17]。因此,在该体系下欲合成无杂相的 CuAPO-5 分子筛, $n_{\text{HF}}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 应低于 2.0。

图 1b 给出了 $n_{\text{P}_2\text{O}_5}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}=2.2$, $n_{\text{HF}}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 为 0.0~2.0 时所得产物的(B1~B4)XRD 图。由图可知:当 $n_{\text{P}_2\text{O}_5}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 增加到 2.2 时,所得产物主要为致密相。Wragg^[18]等发现反应体系中引入过量的水会破坏离子液体的模板剂功能,进而导致了致密相生成。然而,在本

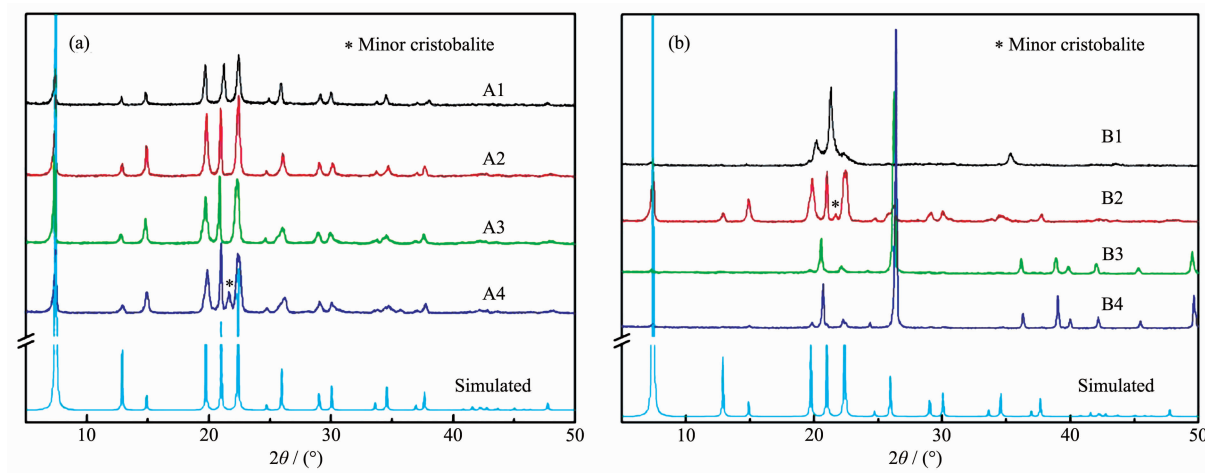


图 1 不同 $n_{\text{P}_2\text{O}_5}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 和 $n_{\text{HF}}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 下所得产物的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of products synthesized under different molar ratio of $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{HF}/\text{Al}_2\text{O}_3$

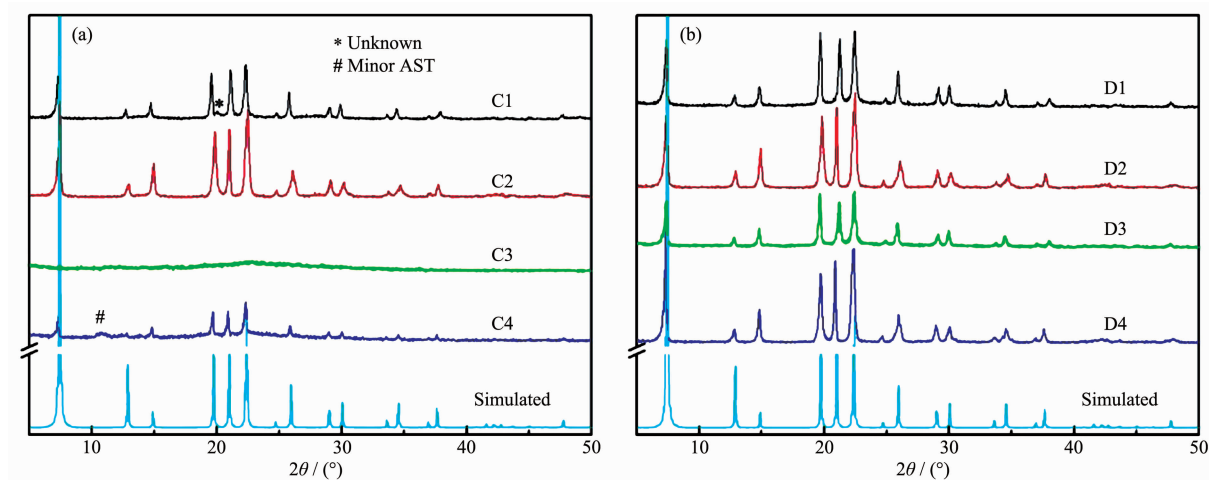


图 2 不同的铝源和铜源条件下所得样品(c) C1-C4 和(d) D1-D4 的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of the as-synthesized products under the conditions of different aluminum and copper sources

体系中致密相的生成不应归结于大量水的存在,因为本反应体系中 $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{EM}}$ 仅为 0.06。通常情况下,磷酸铝分子筛的晶化主要受反应体系中 pH 值的影响,而反应体系的酸度主要取决于混合物中磷酸的含量。磷酸可以控制异丙醇铝的水解速率,进而影响最终产物的结构^[19]。因此,在本体系中致密相的生成很有可能与体系较低的 pH 值有关。综上可知 $n_{\text{P}_2\text{O}_5}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}=1.1$ 时,才能合成出结晶度较高的 CuAPO-5 分子筛材料。

在合成磷酸铝分子筛过程中,由于不同铝源与磷酸的反应活性不同,从而会导致最终的产物具有不同的形貌^[20]。图 2 为不同铝源、铜源、 $n_{\text{P}_2\text{O}_5}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}=1.1$ 以及 $n_{\text{HF}}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 分别为 0、0.5 时所得样品 C1~C4 和 D1~D4 的 XRD 图。由图 2a 可知:当铝源为碱式乙酸铝时,所得产物为无定形相(C3)和结晶度较低的 AFI 相(C4);当铝源为拟薄水铝石时,所得的产物 C1 中有晶体生成,但存在少量未知相。显然,碱式乙酸铝不适合于此体系下 CuAPO-5 分子筛的合成。因此,随后对其它因素的考察固定异丙醇铝作为铝源。从图 2b 中可以看出,不管是采用硝酸铜还是乙酸铜作为铜源,均可得到结晶度较好且不含杂晶的 CuAPO-5 分子筛。这一结果表明:不同的铜源对最终的产物相的类型没有影响。该结果也与我们之前报道的研究结果是一致的^[17]。

图 3 显示了在不同的 $n_{\text{CuO}}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 下所合成产物的 XRD 图。从图中可以看出:在不加 HF 的情况下,当 $n_{\text{CuO}}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 从 0.2 增加到 0.8 时,均可合成纯的 AFI 相产物。上述研究结果充分表明:CuAPO-5 分子筛

可采用多种原料,在一个较宽的组成范围内被合成出来。结合前期我们对 FeAPO-5 分子筛合成的研究,有理由相信本合成路线可以方便地应用于其它 MeAPO-5 分子筛的合成^[17]。综合以上研究结果不难看出:与文献中报道的 CuAPO-5 的水热合成法相比^[14-15],本文中报道的合成方法是一种更为安全和高效,并且合成条件更为宽泛的制备 CuAPO-5 分子筛的方法。

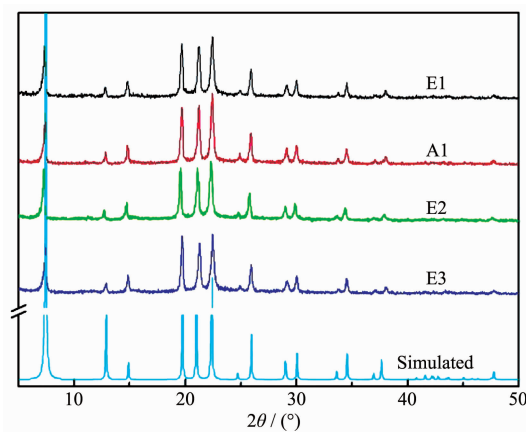


图 3 不同 $n_{\text{CuO}}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 下所得产物 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of the as-synthesized products synthesized under different molar ratio of $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$

2.2 CuAPO-5 分子筛的表征

图 4 给出了样品 A1、A2 和 C2 的 SEM 照片,从图中可以看到 3 种样品的形貌有很大的区别。样品 A1 由纳米尺寸的颗粒组装成的直径为 1~2 μm 的六角盘状晶体堆叠而成,纳米颗粒间及盘状晶体的层与层间存在晶体间介孔。样品 A2 为具有典型的

六棱柱形貌的晶体,与样品 A2 相比,C2 更为细长。结合表 1 以及上述结果可以看出:HF 和铝源都会对样品的形貌产生很大的影响。

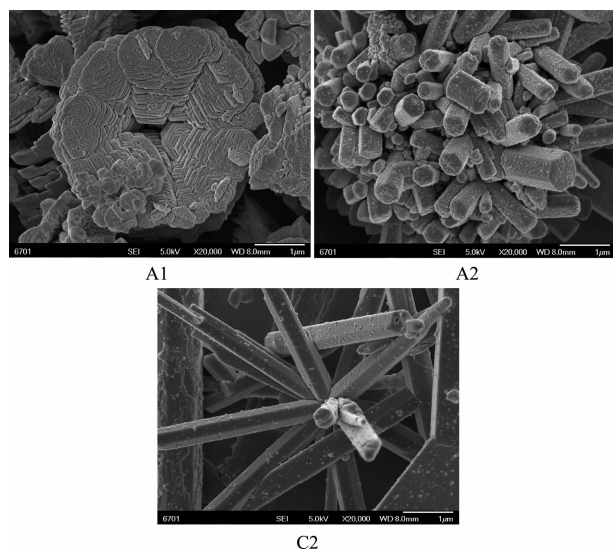


图 4 样品 A1, A2 和 C2 的原粉的 SEM 照片

Fig.4 SEM micrographs of as-synthesized A1, A2, C2

鉴于不同铜源条件下均能合成 CuAPO-5 分子筛。因此,在后续的工作中又进一步研究了铜源对分子筛形貌的影响。图 5 展示了以硝酸铜和乙酸铜为铜源时所得到的 CuAPO-5 分子筛的 SEM 照片。从图中可以看出,不管是何种铜源,在不添加矿化剂氢氟酸的条件下,所合成的样品在形貌上与 A1 相似,均由纳米尺度的晶体堆叠而成;加入氢氟酸后,样品均具有典型的六棱柱或六棱锥形貌,晶体长度在 1~3 μm 左右。结合表 1 中的结晶度数据可

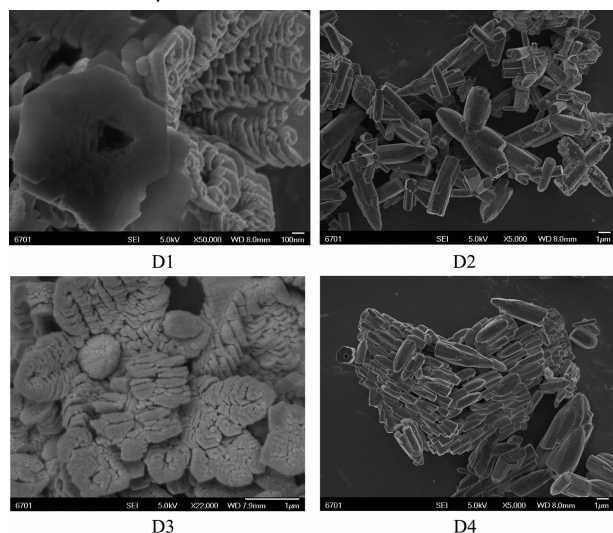
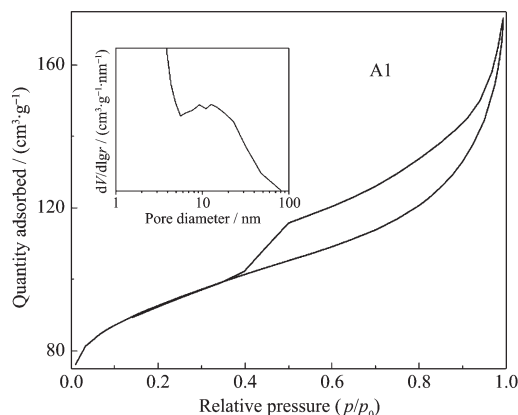


图 5 样品 D1~D4 原粉的 SEM 照片

Fig.5 SEM micrographs of as-synthesized samples D1~D4

以看出:前者普遍结晶度较低,而后者由于氢氟酸的强的矿化效应所得到的产物都具有很高的结晶度。Yu 等人研究了水热条件下,聚乙二醇/水体积比及杂原子类型对金属取代的 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 分子筛形貌的影响,发现二者共同控制了最终的晶体的形貌,大量的聚乙二醇分子的存在会抑制晶体沿 c 轴方向的生长速率^[21-22]。尽管本合成体系中也存在大量的有可能抑制晶体生长的有机物种,但是样品 A1、D1、D3 与 A2、C2、D2、D4 在形貌上差别不应归结于该种因素,而更应该归结于氢氟酸独特的矿化效应,因为从前面的 XRD 图中并未检测到对应于 $[002]$ 晶面的衍射线($2\theta=21.1^\circ$)强度增强的现象。

图 6 为样品 A1 的 N_2 物理吸附脱附等温线和孔径分布(PSD)图。图中的等温线属于第 IV 类吸附等温线,存在明显的回滞环,因此可以判断所合成的 A1 样品中存在介孔。这与文献中所报道多级孔 SAPO-5 分子筛^[9,23]的表征结果是一致的。此外,样品的孔径分布曲线表明:A1 样品的孔直径主要分布于 10 nm 附近。通过 BJH 方法计算得到的介孔体积为 $0.171 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, t -plot 计算方法得到的微孔体积为 $0.089 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。上述结果说明样品 A1 是一种同时具有微孔和介孔的多级孔磷酸铝分子筛材料。Murthy 等^[24]认为在无介孔模板的条件下,SAPO-5 和 SAPO-11 中介孔的形成主要归因于干燥和焙烧的过程中水蒸气和碳氧化物的释放而导致样品在结构、纹理上发生的变化。根据我们前期的研究结果^[13],这些晶体间介孔的形成很可能与焙烧以及微波加热效应有关。



Inset is the corresponding pore size distribution.

图 6 样品 A1 焙烧样的 N_2 物理吸附脱附等温线及孔径分布图

Fig.6 N_2 adsorption/desorption isotherms of the calcined sample A1

作为比较,又进一步通过 N_2 物理吸脱附对其它样品(A2,C2,D1 和 E1)的孔结构进行了表征,结果列于表 2 和图 7 中。从表 2 中可以看出,无氢氟酸条件下合成的 3 个样品(A1,D1 和 E1)的介孔体积要明显大于其它 2 个样品(A2,C2)的介孔体积,出现这种结果的原因可归结为前者纳米尺度的晶体间存在较多的介孔空隙。此外,从图 6 和图 7 的内插图上可以看出,上述 5 个样品在孔径分布上也存在较大的差别,其中 A2 和 A1 的孔径分布是类似的,孔直径都在 10 nm 附近;D1 和 E1 的孔径分布则较宽,并且其孔尺寸主要集中在大孔的范畴;而

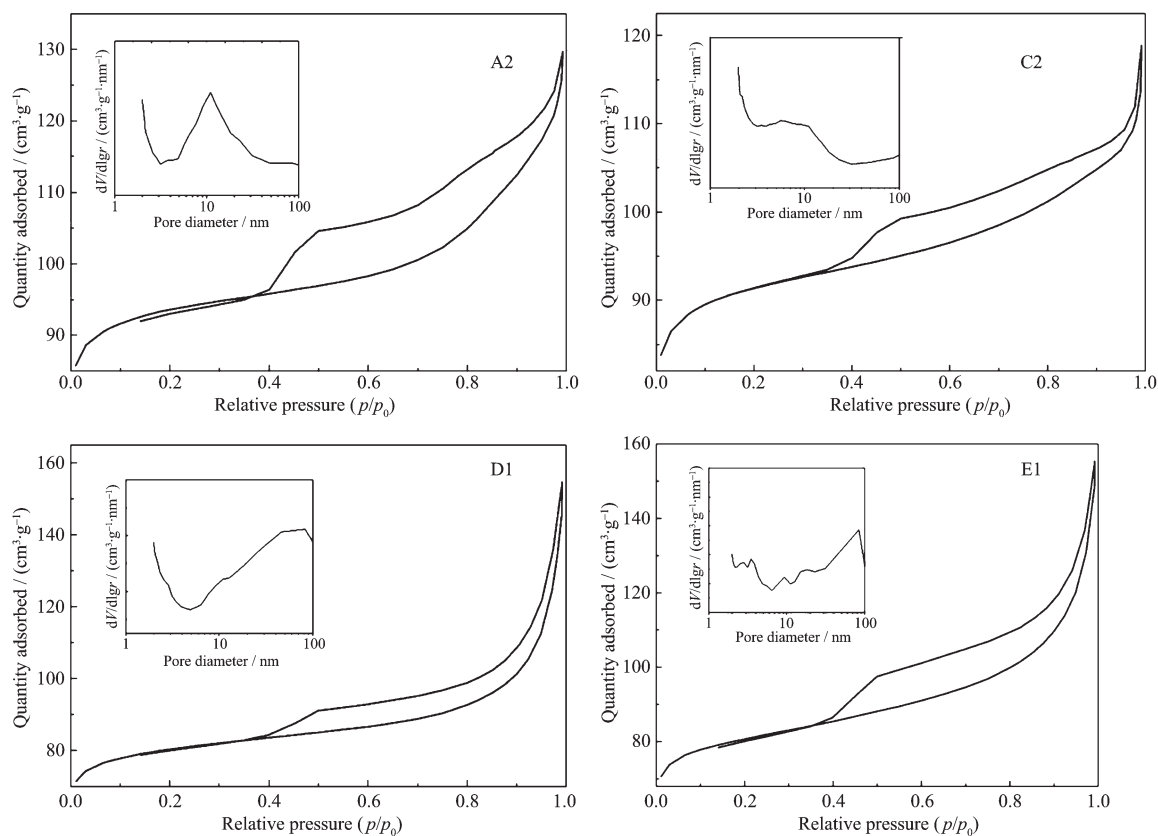
样品 C2 由于其较小的介孔体积,无明显的孔尺寸分布极大值可被检测出来。

图 8 展示了 A1、A2、D1 和 E1 焙烧样的 TEM 照片。从图中可以看出,这 4 个样品中均存在比较明显的晶体间空隙,表明样品中存在晶体间介孔。从图中还可以看出 A1 和 A2 的晶体间空隙在尺寸上要明显小于 D1 和 E1。显然,该结果与上述 N_2 物理吸脱附的检测结果是相一致的。TEM 所附带的 EDX 能谱分析结果表明:样品 A1、A2、D1 和 E1 中的 Cu:Al:P 的原子比分别为 0.3:17:12,0.3:8:6,0.7:15:12 和 0.3:12:8。从原子比来看,由于所有样品的

表 2 代表性样品的 N_2 物理吸脱附表征数据

Table 2 Nitrogen physisorption data of the representative samples

Sample	BET surface area / ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Micropore surface area / ($m^2 \cdot g^{-1}$)	External surface area / ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Micropore volume / ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	Mesopore volume / ($cm^3 \cdot g^{-1}$)
A1	316	194	122	0.089	0.171
A2	313	271	42	0.126	0.071
C2	306	265	40	0.124	0.057
D1	270	217	53	0.100	0.135
E1	272	209	63	0.097	0.143



Inset is the corresponding pore size distribution

图 7 样品 A2、C2、D1 和 E1 焙烧样的 N_2 物理吸脱附等温线及孔径分布图

Fig.7 Nitrogen adsorption/desorption isotherms of the calcined samples A2, C2, D1 and E1

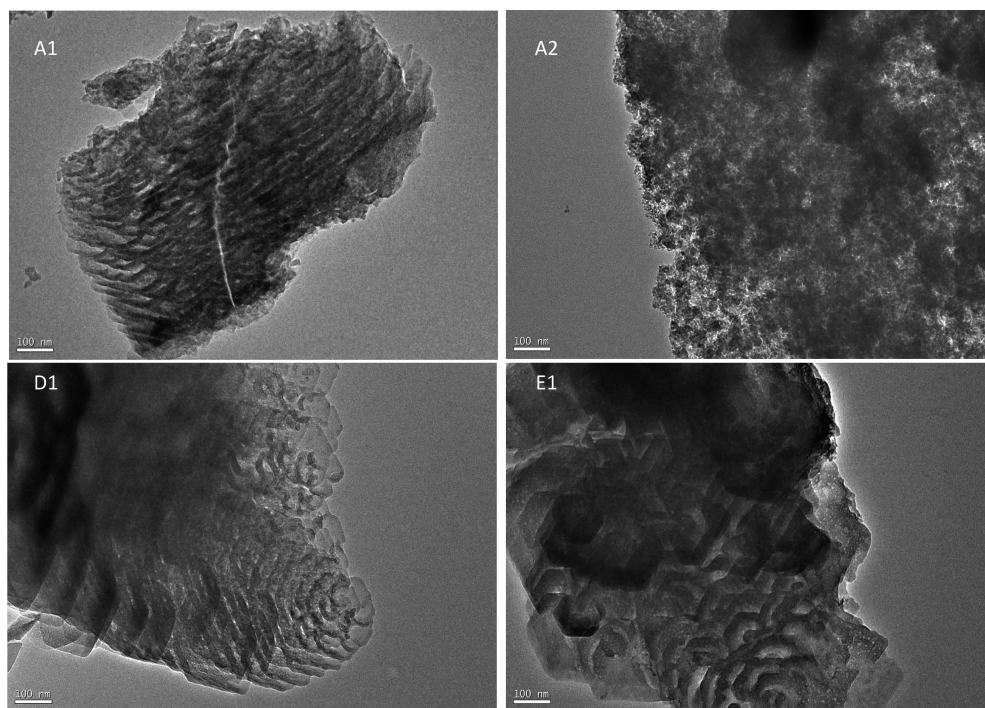


图 8 样品 A1、A2、D1 和 E1 焙烧样的 TEM 照片

Fig.8 TEM micrographs of the calcined samples A1, A2, D1 and E1

(Cu+P)的数值都小于相应的 Al 原子的数目,因此在这些样品中 Cu 的取代方式应主要以取代 P 为主。另外,从上述结果还可以看出,A2 中 Cu 的含量是最高的,出现这种结果的原因是由于铜能与氟离子形成配合物,从而更容易被插入到分子筛的骨架中。尽管如此,该样品中的铜含量要仍然大大低于初始物料中铜的含量,因而本文中报道的合成方法只适用于合成铜含量较低的多级孔 CuAPO-5 分子筛材料。

4 结 论

以低共熔混合物作为溶剂,借助微波-离子热法合成出多级孔 CuAPO-5 分子筛。在此体系下, $n_{P_2O_5}/n_{Al_2O_3}$ 、 $n_{HF}/n_{Al_2O_3}$ 及铝源对 CuAPO-5 分子筛的合成影响较大,合成该分子筛的最佳配比为 $n_{EM}:n_{Al_2O_3}:n_{P_2O_5}:n_{HF}:n_{CuO}=62:1:1.1:(0\sim2.0):0.4$,异丙醇铝为最合适的铝源。表征结果表明:在一定的条件下,通过微波辐射法可得到具有六角纳米盘状特殊形貌的多级孔 CuAPO-5 分子筛。

参考文献:

[1] XU Ru-Ren(徐如人), PANG Wen-Qin(庞文琴), YU Ji-Hong

(于吉红), et al. *Chemistry-Zeolites and Porous Materials*(分子筛与多孔材料化学). Beijing: Science Press, **2004**:15-19

[2] Chen L H, Tang Y, Xiao F S, et al. *J. Mater. Chem.*, **2012**, **22**:17381-17403

[3] Hua Z L, Zhou J, Shi J L. *Chem. Commun.*, **2011**,**47**(38): 10536-10547

[4] Naydenov V, Tosheva L, Antzutkin O N, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2005**,**78**(2/3):181-188

[5] Egeblad K, Kustova M, Klitgaard S K, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2007**,**101**(1/2):214-223

[6] Yang X M, Lu T L, Chen C, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2011**,**144**(1/2/3):176-182

[7] Choi M, Srivastava R, Ryoo R. *Chem. Commun.*, **2006**(42): 4380-4382

[8] Kim J, Bhattacharjee S, Ahn W S, et al. *New J. Chem.*, **2010**,**34**(12):2971-2978

[9] Danilina N, Krumeich F, van Bokhoven J A. *J. Catal.*, **2010**, **272**(1):37-43

[10] Fan Y, Xiao H, Shi G, et al. *J. Catal.*, **2012**,**285**(1):251-259

[11] Alicia M S, Manuel S S, Pedro M G, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2010**,**131**(1/2/3):331-341

[12] Kanchana U, Sujitra W. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2010**,**135**(1/2/3):116-123

[13] Zhao X H, Chen J, Sun Z P, et al. *Microporous Mesoporous*

- Mater.*, **2013**,**182**:8-15
- [14]Dang T T H, Zubowa H L, Bentrup U, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2009**,**123**:209-220
- [15]HE Ye(何月), DONG Mei(董梅), Li Jun-Fen(李俊汾), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2010**,**26**(5):1305-1310
- [16]Wan Y, Williams C D, Duke C V A, et al. *J. Mater. Chem.*, **2000**,**10**:2857-2862
- [17]Zhao X H, Wang H, Li G X, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2012**,**151**:56-63
- [18]Wragg D S, Slawin A M Z, Morris R E. *Solid State Sci.*, **2009**, **11**(2):411-416
- [19]Oliver S, Kuperman A, Ozin G A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1998**,**37**(1/2):46-62
- [20]Hentit H, Bachari K, Ouali M S, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2007**,**275**(1/2):158-166
- [21]Tian D Y, Yan W F, Gao X J, et al. *Chem. Mater.*, **2008**,**20**: 2160-2164
- [22]Tian D Y, Yan W F, Wang Z X, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2009**,**9**(3):1411-1414
- [23]Danilina N, Castelanelli S A, Troussard E, et al. *Catal. Today*, **2011**,**168**(1):80-85
- [24]Murthy K, Kulkarni S J, Masthan S K. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2001**,**43**(2):201-209