

## 以阳离子聚合物为介孔模板合成多级孔 TS-1

王晓星, 李 钢\*, 刘丽萍, 刘海鸥

大连理工大学化工学院精细化工国家重点实验室, 辽宁大连 116024

**摘要:** 分别以阳离子聚季铵盐-7 和聚季铵盐-6 为介孔模板, 通过水热法合成了多级孔 TS-1 沸石, 采用 X 射线衍射、紫外可见光谱、扫描电镜、透射电镜及 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等手段对所得样品进行了表征, 并考察了其催化苯并噻吩及噻吩氧化反应性能。结果表明, 聚季铵盐-7 的加入对多级孔 TS-1 的晶化、钛物种的配位状态及晶粒形貌的影响不大; 而随着聚季铵盐-6 用量的增加, 多级孔 TS-1 的晶貌逐渐由立方状转变为长方状晶粒。两种聚合物合成的多级孔 TS-1 都具有明显的介孔孔道, 而且具有明显高于 TS-1 的催化苯并噻吩氧化反应和相似的噻吩氧化反应性能。

**关键词:** 聚季铵盐-7; 聚季铵盐-6; 多级孔 TS-1 沸石; 水热合成; 苯并噻吩; 噻吩; 氧化反应

**中图分类号:** O643      **文献标识码:** A

收稿日期: 2011-06-25. 接受日期: 2011-08-10.

\*通讯联系人. 电话/传真: (0411)84986113; 电子信箱: liganghg@dlut.edu.cn

基金来源: 新世纪优秀人才支持计划 (NCET-04-0270); 中央高校基本科研业务费专项资金 (DUT10LK11).

## Synthesis of Hierarchical TS-1 Zeolite Using Cationic Polymer as Mesoporous Template

WANG Xiaoxing, LI Gang\*, LIU Liping, LIU Hai'ou

State Key Laboratory of Fine Chemicals, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China

**Abstract:** Hierarchical TS-1 zeolites were synthesized successfully by the hydrothermal method using cationic polyquaternium-7 and polyquaternium-6 as mesoporous template, respectively. The obtained samples were characterized by X-ray diffraction, UV-Visible spectroscopy, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, and N<sub>2</sub> adsorption-desorption. The catalytic performance of the materials was evaluated for the oxidation of bulky molecular benzothiophene and small molecular thiophene. The results show that the addition of polyquaternium-7 has a little effect on the crystallization, the state of titanium sites, and the crystal morphology of hierarchical TS-1. However, the crystal morphology of hierarchical TS-1 changes from small cubic crystals to large rectangular crystals with increasing content of polyquaternium-6. Hierarchical TS-1 zeolites synthesized from the two kinds of polymers possess obvious mesoporous channels. Moreover, they give much higher activity in benzothiophene oxidation than TS-1, which is attributed to the presence of additional mesopores for reducing the diffusion limitation. In addition, hierarchical TS-1 zeolites also exhibit the similar oxidative activity for thiophene to TS-1 and give the removal rate of 100% for 2 h.

**Key words:** polyquaternium-7; polyquaternium-6; hierarchical TS-1 zeolite; hydrothermal synthesis; benzothiophene; thiophene; oxidation

Received 25 June 2011. Accepted 10 August 2011.

\*Corresponding author. Tel/Fax: +86-411-84986113; E-mail: liganghg@dlut.edu.cn

This work was supported by the Program for New Century Excellent Talents in University (NCET-04-0270) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (DUT10LK11).

自 Taramasso 等<sup>[1]</sup>首次报道钛硅沸石分子筛 TS-1 以来, 因在 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 参与的有机物分子选择氧化及环氧化反应中具有优异的催化性能而广受关注<sup>[2~6]</sup>。然而, TS-1 较小的孔道尺寸使其在大分子反

应物或产物参与的氧化反应中具有明显的扩散限制。钛硅介孔分子筛具有宽阔的孔道和大的比表面积, 在一定程度上解决了孔道扩散限制问题, 在大分子物质参与的氧化反应中表现出较高的催化活

性<sup>[7,8]</sup>。然而, 这些材料的孔壁呈无定形状态, 使其活性中心的氧化能力较弱及骨架的稳定性较差, 同样制约了它们在催化领域的广泛应用。

为了解决上述问题, 近年来, 很多研究致力于合成结合微孔沸石及介孔分子筛两者优点的多级孔复合材料。一条主要的合成路线为通过各种介孔模板在微孔沸石中引入介孔或大孔孔道, 从而提高其扩散性能。这条路线所采用的介孔模板主要包括硬模板(碳黑颗粒、碳纳米管、碳纤维及碳介孔分子筛等)<sup>[9-12]</sup>和软模板(两性有机硅、硅烷化聚合物、阳离子聚合物及表面活性剂等)<sup>[13-18]</sup>两类。另外, 在无二次模板情况下, 通过控制合成条件同样能够制备出多级孔沸石材料<sup>[19,20]</sup>。相对于多级孔硅铝沸石分子筛来说, 多级孔钛硅沸石分子筛的研究报道较少。目前, 以阳离子聚合物为介孔模板在钛硅沸石中引入介孔的研究还鲜见报道。本文分别以阳离子聚季铵盐-7 及聚季铵盐-6 为介孔模板, 合成出多级孔 TS-1 沸石, 考察了两种聚合物的介孔模板作用, 并且利用苯并噻吩及噻吩的氧化脱除反应对所得材料的催化性能进行评价。

## 1 实验部分

### 1.1 多级孔 TS-1 的合成

以聚季铵盐-7 为介孔模板。将 11.2 ml 正硅酸乙酯 (TEOS, AR, 天津市光复精细化工研究所)、4.2 ml 钛酸四丁酯 (TBOT, CP, 中国医药上海化学试剂公司)-异丙醇 (IPA, AR, 天津市博迪化工有限公司) 混合溶液、22.5 ml 四丙基氢氧化铵 (TPAOH, 0.56 mol/L, 离子交换制得) 及 4.5 ml 去离子水混合搅拌至 TEOS 与 TBOT 完全水解。60 °C 除醇完毕, 补充一定量的去离子水保持溶液体积不变。凝胶的摩尔比为  $n(\text{SiO}_2):n(\text{TPAOH}):n(\text{TiO}_2):n(\text{IPA}):n(\text{H}_2\text{O}) = 1:0.25:0.02:1:30$ 。凝胶在 100 °C 陈化 5 h, 获得清澈的 TS-1 前驱体溶液。然后加入不同量的聚季铵盐-7(二甲基二烯丙基氯化铵-丙烯酰胺共聚物, 10%, 分子量 $\sim 2.6 \times 10^6$ , 工业级, 宁波东方永宁化工科技有限公司), 搅拌 24~48 h。转入晶化釜于 170 °C 晶化 120 h, 100 °C 干燥, 550 °C 焙烧 8 h, 即制得多级孔 TS-1 沸石。多级孔 TS-1 沸石样品命名为 Hier-TS-1- $x$  ( $x = m(\text{聚季铵盐-7})/m(\text{SiO}_2) = 1, 2, 3$ )。TS-1(1) 为不加聚季铵盐-7 条件下通过相似步骤制

得的样品。

以聚季铵盐-6 为介孔模板。同上法制得凝胶后, 不经 100 °C 陈化, 直接加入不同量的聚季铵盐-6 (二甲基二烯丙基氯化铵均聚物, 39%~43%, 分子量 $\sim 1.5 \times 10^5$ , 工业级, 海宁市黄山化工有限公司), 搅拌 24 h。转入晶化釜于 170 °C 晶化 120 h, 100 °C 干燥, 550 °C 焙烧 8 h, 即制得多级孔 TS-1 沸石。多级孔 TS-1 沸石样品命名为 Hier-TS-1- $y$  ( $y = m(\text{聚季铵盐-6})/m(\text{SiO}_2) = 1/3, 2/3, 3/3$ )。TS-1(2) 为不加聚季铵盐-6 条件下通过相似步骤制得的样品。

### 1.2 样品的表征

采用日本 Rigaku D/max-2400 型 X 射线衍射 (XRD) 仪进行晶相测试,  $\text{Cu K}_\alpha$  辐射, 扫描范围  $2\theta = 5^\circ \sim 40^\circ$ 。相对结晶度通过样品的特征峰强度之和与系列样品中峰强度之和的最高值之比进行计算。紫外可见光 (UV-Vis) 谱在日本 JASCO 公司 UV550 型紫外分光光度仪上测定。以白板为参比, 扫描范围  $\lambda = 190 \sim 400 \text{ nm}$ 。扫描电镜 (SEM) 照片在日本 Hitachi 公司 FE-SEM S-4800 型 SEM 上摄取, 电压 2.0~3.0 kV。透射电镜 (TEM) 照片在 FEI 公司 Tecnai G<sup>2</sup> 20 Stwin 型 TEM 上获得, 加速电压 200 kV。样品测试前在无水乙醇中进行超声波分散。 $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线在 Quantachrome 公司 AUTOSORB-1-MP 型物理吸附仪上获得。测试前样品在 350 °C 真空脱气 4 h。样品微孔孔体积  $V_{\text{micro}}$  通过  $t$ -plot 法计算, 总孔体积在  $p/p_0 = 0.99$  处取得, 介孔/大孔孔体积  $V_{\text{meso/macro}}$  通过  $V_{\text{total}} - V_{\text{micro}}$  计算得到, 比表面积通过 BET 法计算。

### 1.3 催化反应

硫化物氧化反应在三口烧瓶中进行。将硫化物苯并噻吩、噻吩分别溶于正辛烷中配成一定浓度的模拟燃料, 电磁搅拌, 恒温水浴加热。定时取样, 在 HP-6890N 型气相色谱仪 (HP-5 毛细管柱  $\phi 0.32 \text{ mm} \times 30 \text{ m}$ , FID 检测器) 上分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Hier-TS-1- $x$ 样品的表征结果

聚季铵盐-7 由于具有丰富的阳离子电荷, 能与碱性条件下带负电的硅酸根物种间发生强的静电作用, 因此在沸石晶化过程能够很好地被晶粒所包裹, 经高温焙烧可产生介孔结构。图 1 为 TS-1(1) 及

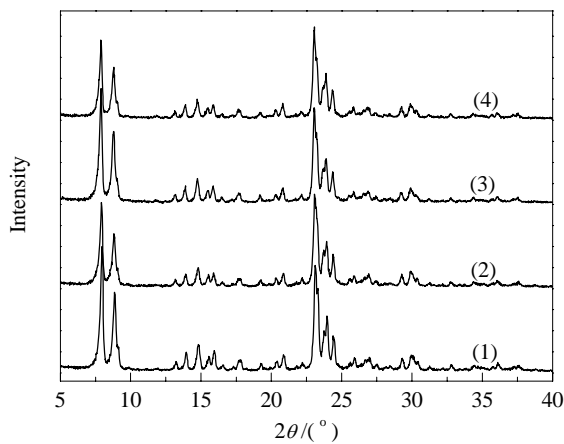


图1 TS-1(1)及Hier-TS-1-x样品的XRD谱

Fig. 1. XRD patterns of TS-1(1) and Hier-TS-1-x samples. (1) TS-1(1); (2) Hier-TS-1-1; (3) Hier-TS-1-2; (4) Hier-TS-1-3.

Hier-TS-1-x样品的XRD谱.可以看出,所有样品均在 $2\theta = 5^\circ \sim 40^\circ$ 范围内出现典型的MFI拓扑结构的特征峰. TS-1(1), Hier-TS-1-1, Hier-TS-1-2及Hier-TS-1-3的相对结晶度依次为100%, 77.7%, 89.0%及74.6%,说明加入聚季铵盐-7介孔模板仍可合成出较高结晶度的沸石样品.

图2为TS-1(1)及Hier-TS-1-x样品的UV-Vis谱.可以看出,所有样品均在 $\lambda = 200 \sim 210$  nm范围内出现明显的四配位骨架钛物种的吸收峰.此物种是含钛样品的活性中心<sup>[21]</sup>.与TS-1(1)相比, Hier-TS-1-1, Hier-TS-1-2及Hier-TS-1-3具有相似的骨架钛物种的吸收峰强度,说明聚季铵盐-7的加入对钛

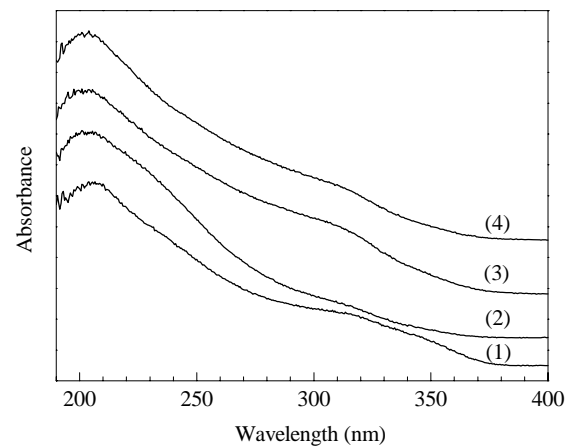


图2 TS-1(1)及Hier-TS-1-x样品的UV-Vis谱

Fig. 2. UV-Vis spectra of TS-1(1) and Hier-TS-1-x samples. (1) TS-1(1); (2) Hier-TS-1-1; (3) Hier-TS-1-2; (4) Hier-TS-1-3.

物种进入沸石骨架的影响不大.另外, TS-1(1)及Hier-TS-1-x均在310~330 nm处出现较弱的锐钛矿型TiO<sub>2</sub>的吸收峰<sup>[22]</sup>.

图3为TS-1(1)和Hier-TS-1-x样品的SEM及TEM照片.可以看出, TS-1(1)具有200~300 nm立方体形状的晶粒,粗糙的晶粒表面说明其为多晶结构.与TS-1(1)相比,加入聚季铵盐-7得到的Hier-TS-1-1, Hier-TS-1-2及Hier-TS-1-3的晶粒尺寸及形貌均没有明显变化.由图3(e)可以看出, Hier-TS-1-2晶粒上有明显的亮点存在,归属为聚季铵盐-7经焙烧留下的介孔孔道.高倍TEM照片(见图3(f))进一步表明此样品的介孔尺寸为20~50 nm.

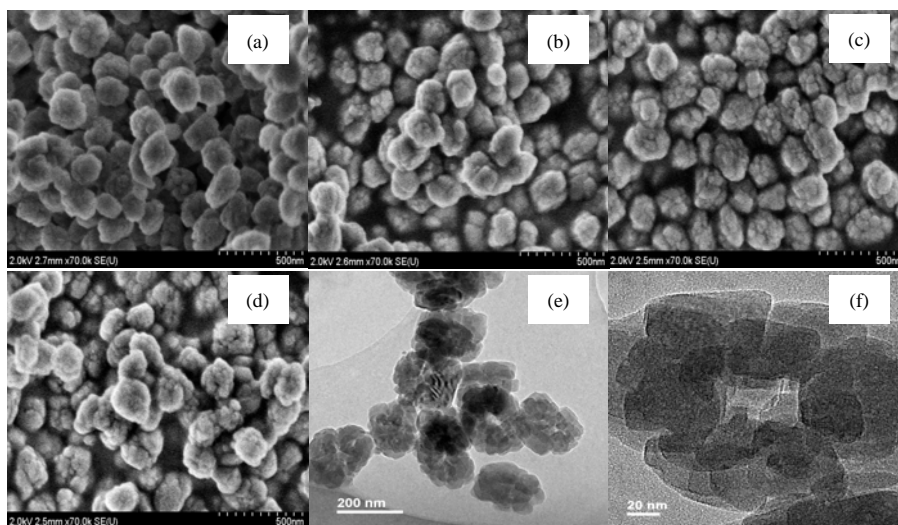


图3 TS-1(1)及Hier-TS-1-x样品的SEM及TEM照片

Fig. 3. SEM (a-d) and TEM (e, f) images of TS-1(1) and Hier-TS-1-x samples. (a) TS-1(1); (b) Hier-TS-1-1; (c) Hier-TS-1-2; (d) Hier-TS-1-3; (e, f) Hier-TS-1-2.

图 4 为 TS-1(1) 及 Hier-TS-1-*x* 样品的  $N_2$  吸附-脱附等温线. 由图可见, 所有样品均在低比压区 ( $10^{-6} < p/p_0 < 0.01$ ) 出现吸附量的突跃, 在高比压区出现明显的滞后环, 暗示样品同时具有微孔及介孔孔道. TS-1(1) 样品在  $p/p_0 = 0.9 \sim 1.0$  处的滞后环归属于大颗粒 (200~300 nm) 之间堆积形成的晶间孔隙<sup>[23]</sup>. Hier-TS-1-2 及 Hier-TS-1-3 在  $p/p_0 = 0.8 \sim 1.0$  处出现较大的滞后环, 说明多级孔 TS-1 样品存在两种孔结构: 聚合物模板经焙烧留下的较大介孔以及颗粒间形成的孔隙. BJH 孔分布 (图略) 表明, TS-1(1), Hier-TS-1-2 及 Hier-TS-1-3 均具有最可几孔分布在 85 nm 处的大孔孔隙. 此外, Hier-TS-1-2 和 Hier-TS-1-3 还具有集中在 20~50 nm 的介孔, 归属为聚季铵盐-7 模板经焙烧留下的介孔孔道.

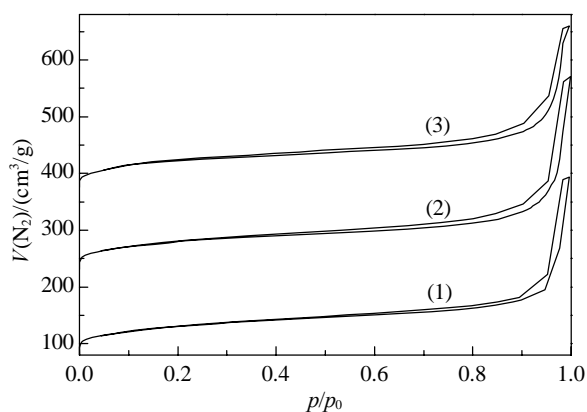


图 4 TS-1(1) 及 Hier-TS-1-*x* 样品的  $N_2$  吸附-脱附等温线  
Fig. 4.  $N_2$  adsorption-desorption isotherms of TS-1(1) and Hier-TS-1-*x* samples. (1) TS-1(1); (2) Hier-TS-1-2; (3) Hier-TS-1-3.

由 TS-1(1) 及 Hier-TS-1-*x* 的孔结构参数 (见表 1) 可知, Hier-TS-1-2 的介孔/大孔孔容明显大于 TS-1(1) 的, 进一步证明聚季铵盐-7 模板对多级孔 TS-1 介孔的贡献. 而继续增加聚季铵盐-7 用量, 所得 Hier-TS-1-3 样品的介孔/大孔孔容有所减小. 这可能是由于过多的聚合物使合成凝胶的粘度增加, 致使聚合物与硅酸根物种之间并没有完全作用. 另

表 1 TS-1(1) 及 Hier-TS-1-*x* 样品的孔结构参数  
Table 1 Textural parameters of TS-1(1) and Hier-TS-1-*x* samples

Sample	$V_{\text{micro}}/(\text{cm}^3/\text{g})$	$V_{\text{meso/macro}}/(\text{cm}^3/\text{g})$	$V_{\text{total}}/(\text{cm}^3/\text{g})$	$A_{\text{BET}}/(\text{m}^2/\text{g})$
TS-1(1)	0.18	0.45	0.63	476
Hier-TS-1-2	0.15	0.50	0.65	475
Hier-TS-1-3	0.16	0.40	0.56	460

外, Hier-TS-1-2 及 Hier-TS-1-3 具有与 TS-1(1) 相近的微孔孔容及比表面积.

## 2.2 Hier-TS-1-*y* 样品的表征结果

与聚季铵盐-7 相比, 聚季铵盐-6 具有更高的阳离子电荷密度, 作为介孔模板时, 合成凝胶不需低温陈化步骤, 即可与聚合物之间具有很强的静电作用力. 表 2 为 TS-1(2) 及 Hier-TS-1-*y* 样品的相对结晶度. 可以看出, 加入少量季铵盐-6 时, 得到的 Hier-TS-1-1/3 及 Hier-TS-1-2/3 均具有非常高的结晶度. 随着聚合物用量的进一步增加, 所得 Hier-TS-1-3/3 样品结晶度有所降低, 说明较多量的聚合物减慢了沸石的晶化速率.

表 2 TS-1(2) 及 Hier-TS-1-*y* 样品的相对结晶度

Table 2 Relative crystallinity of TS-1(2) and Hier-TS-1-*y* samples

Sample	$R/\%$
TS-1(2)	95.0
Hier-TS-1-1/3	100
Hier-TS-1-2/3	99.1
Hier-TS-1-3/3	72.6

另外, 由样品的 UV-Vis 谱 (图略) 可知, 聚季铵盐-6 的加入同样不影响钛物种进入沸石骨架.

图 5 为 TS-1(2) 及 Hier-TS-1-*y* 样品的 SEM 及 TEM 照片. 可以看出, TS-1(2) 具有 250~350 nm 的晶粒. 与经低温陈化的 TS-1(1) (见图 3(a)) 相比, 其尺寸有所增大. 加入少量聚季铵盐-6 得到的 Hier-TS-1-1/3 具有类似于 TS-1(2) 的立方状晶粒形貌. 随着聚合物用量的增加, 晶粒表面逐渐变光滑且相互连接生长. 进一步增加聚合物用量, 制得 Hier-TS-1-3/3 样品的晶粒明显增大, 而且晶粒之间相互交错生长. 其原因为聚季铵盐-6 拥有更高密度的阳离子电荷, 与硅物种之间的作用力更强. 由图 5(e,f) TEM 照片可见, 晶粒上具有均匀分布的介孔, 其尺寸在 10~40 nm 间. 与 Wang 等<sup>[16]</sup>以聚季铵盐-6 为模板得到的多级孔 Beta 结果相一致. 图 5(f) 显示晶粒端部不规整, 与其 SEM 照片相吻合. 由图 5(e) 可见, Hier-TS-1-3/3 为单晶结构, 产生的介孔为晶内介孔.

## 2.3 多级孔 TS-1 的催化性能

由于 TS-1 狭窄的孔道尺寸, 动力学尺寸较大的分子 (环己烯、叔丁基酚、苯并噻吩及二苯并噻吩等)

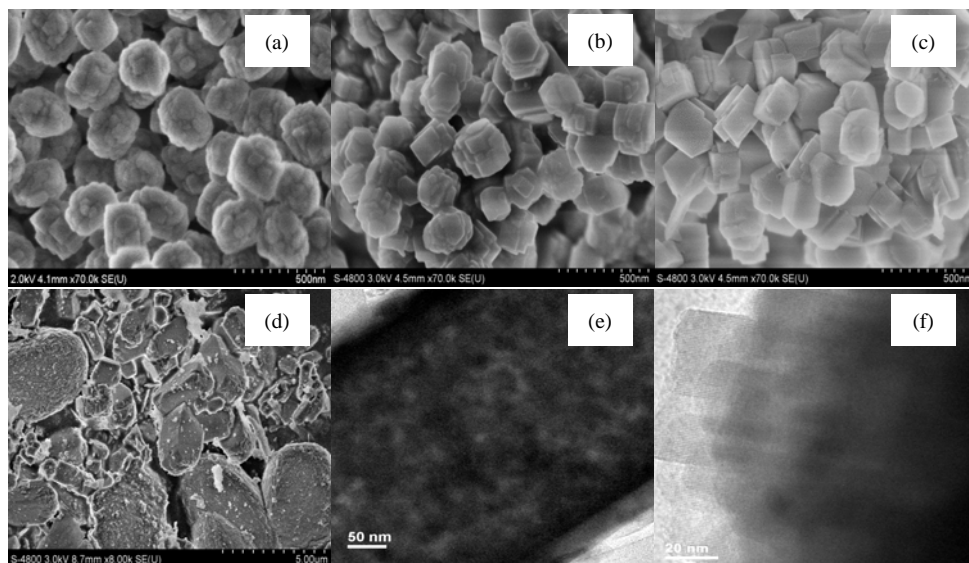


图5 TS-1(2)及Hier-TS-1-y样品的SEM及TEM照片

Fig. 5. SEM (a–d) and TEM (e, f) images of TS-1(2) and Hier-TS-1-y samples. (a) TS-1(2); (b) Hier-TS-1-1/3; (c) Hier-TS-1-2/3; (d) Hier-TS-1-3/3; (e, f) Hier-TS-1-3/3.

很难进入其孔道与活性中心接触进行反应<sup>[24]</sup>. TS-1(1)及Hier-TS-1-x在苯并噻吩及噻吩氧化反应中的催化性能如图6所示. 由图6(a)可以看出, Hier-TS-1-x对苯并噻吩的氧化脱除性能明显高于

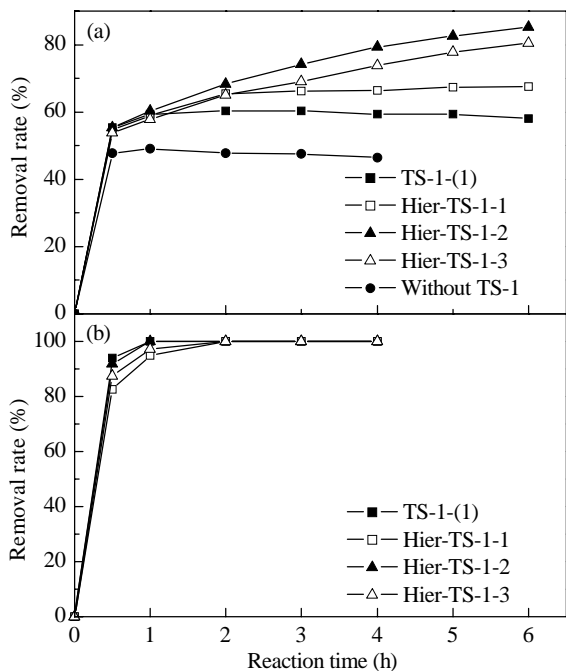


图6 TS-1(1)及Hier-TS-1-x样品在苯并噻吩及噻吩氧化反应中的催化性能

Fig. 6. Catalytic performance of TS-1(1) and Hier-TS-1-x samples in benzothiophene (a) and thiophene (b) oxidation. Reaction conditions:  $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{Th or BT}) = 4$ ;  $V(\text{H}_2\text{O or CH}_3\text{OH})/V(n\text{-C}_8\text{H}_{18}) = 1$ ;  $\rho(\text{TS-1}) = 5 \text{ g/L}$ ;  $\theta = 60^\circ\text{C}$ . Th—thiophene; BT—benzothiophene.

TS-1(1). 随着聚季铵盐-7用量的增加, 所得Hier-TS-1-x样品的介孔/大孔孔容增加, 使得苯并噻吩脱除率也随之增加. 但进一步增加聚合物用量时, 获得的Hier-TS-1-3的介孔/大孔孔容又略微降低, 因此苯并噻吩脱除率也略微降低. 由此可见, 在多级孔TS-1的合成过程中, 聚合物的用量有一最佳值. 除了50%的溶剂萃取脱除率外, TS-1(1)对苯并噻吩也表现出一些催化活性. 其原因为TS-1颗粒间较大孔隙的存在使大分子苯并噻吩可以与活性中心接触而被氧化. 由图6(b)可以看出, TS-1及Hier-TS-1-x样品均表现出较高的催化噻吩氧化活性. 反应2 h时, 噻吩脱除率都可达到100%. 进一步说明Hier-TS-1-x具有类似于TS-1(1)的活性钛物种.

图7为TS-1(2)及Hier-TS-1-y在苯并噻吩及噻吩氧化反应中的催化性能. 由图7(a)可以看出, Hier-TS-1-y对苯并噻吩的氧化脱除性能明显高于不加聚季铵盐-6合成的TS-1(2). 其原因为聚季铵盐-6在沸石晶粒中引入了额外的介孔结构, 降低了孔道扩散限制, 使大分子苯并噻吩能够与活性中心接触而被氧化. 随着聚合物用量的增加, Hier-TS-1-y的介孔含量增多, 苯并噻吩脱除率也逐渐提高. TS-1(2)对苯并噻吩氧化反应没有表现出催化活性, 其脱除率仅为溶剂萃取的贡献; 而图6(a)中TS-1(1)对苯并噻吩具有一定的氧化性能. 这可能是由于TS-1(1)的晶粒尺寸较小, 对应的颗粒外表

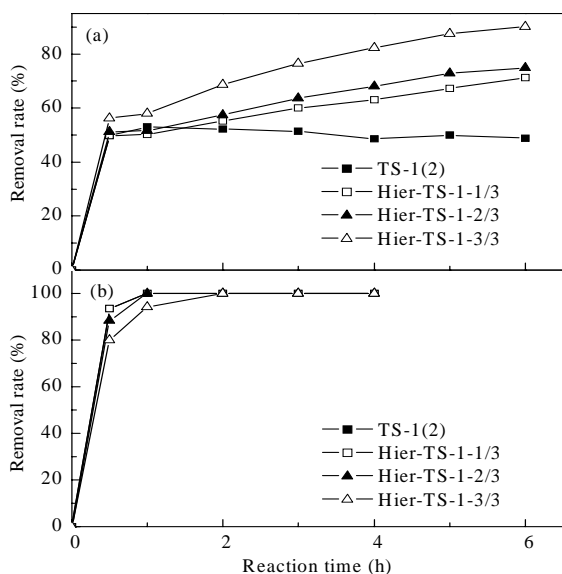


图 7 TS-1(2) 及 Hier-TS-1-y 样品在苯并噻吩及噻吩氧化中的催化性能

Fig. 7. Catalytic performance of TS-1(2) and Hier-TS-1-y samples in benzothiophene (a) and thiophene (b) oxidation. Reaction conditions are the same as in Fig. 6.

面积更大, 苯并噻吩分子更易与活性中心接触而被氧化. 由图 7(b) 可以看出, 所有样品对噻吩氧化反应都具有较高的催化性能, 反应 2 h 时, 噻吩脱除率即可达到 100%.

### 3 结论

以阳离子聚季铵盐-7 及聚季铵盐-6 为介孔模板, 在水热体系中合成出多级孔 TS-1 沸石, 所得样品均具有明显的介孔孔道. 其介孔含量可以通过聚合物用量进行调节, 而且额外介孔结构的存在使大分子的反应物能够进入分子筛孔道与活性中心接触而被氧化. 结果表明, 多级孔 TS-1 上苯并噻吩氧化反应性能明显高于 TS-1, 其催化噻吩氧化活性与 TS-1 相近. 多级孔 TS-1 的孔结构使其有可能用于其它领域.

### 参 考 文 献

1 Taramasso M, Perego G, Notari B. US 4 410 501. 1983

2 Peregot G, Bellussi G, Corno C, Taramasso M, Buonomot F, Esposito A. *Stud Surf Sci Catal*, 1986, **28**: 129

3 Romano U, Esposito A, Maspero F, Neri C, Clerici M G. *Stud Surf Sci Catal*, 1990, **55**: 33

4 Bhaumik A, Tatsumi T. *J Catal*, 1998, **176**: 305

5 Mukherjee P, Bhaumik A, Kumar R. *Ind Eng Chem Res*, 2007, **46**: 8657

6 Kong L Y, Li G, Wang X X. *Catal Lett*, 2004, **92**: 163

7 Corma A, Navarro M T, Pérez-Parienté J. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1994: 147

8 Koyano K A, Tatsumi T. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1996: 145

9 Jacobsen C J H, Madsen C, Houzvicka J, Schmidt I, Carlsson A. *J Am Chem Soc*, 2000, **122**: 7116

10 Schmidt I, Boisen A, Gustavsson E, Stahl K, Pehrson S, Dahl S, Carlsson A, Jacobsen C J H. *Chem Mater*, 2001, **13**: 4416

11 Janssen A H, Schmidt I, Jacobsen C J H, Koster A J, de Jong K P. *Microporous Mesoporous Mater*, 2003, **65**: 59

12 Egeblad K, Kustova M, Klitgaard S K, Zhu K, Christensen C H. *Microporous Mesoporous Mater*, 2007, **101**: 214

13 Wang H, Pinnavaia T J. *Angew Chem, Int Ed*, 2006, **45**: 7603

14 Choi M, Cho H S, Srivastava R, Venkatesan C, Choi D-H, Ryoo R. *Nat Mater*, 2006, **5**: 718

15 Xiao F-S, Wang L F, Yin C Y, Lin K F, Di Y, Li J X, Xu R R, Su D S, Schlögl R, Yokoi T, Tatsumi T. *Angew Chem, Int Ed*, 2006, **45**: 3090

16 Wang L F, Zhang Z, Yin C Y, Shan Z C, Xiao F S. *Microporous Mesoporous Mater*, 2010, **131**: 58

17 陈丽, 王一萌, 何鸣元. 高等学校化学学报 (Chen L, Wang Y M, He M Y. *Chem J Chin Univ*), 2010, **31**: 2131

18 马燕辉, 赵会玲, 唐圣杰, 胡军, 刘洪来. 物理化学学报 (Ma Y H, Zhao H L, Tang Sh J, Hu J, Liu H L. *Acta Phys-Chim Sin*), 2011, **27**: 689

19 Petushkov A, Merilis G, Larsen S C. *Microporous Mesoporous Mater*, 2011, **143**: 97

20 韩伟, 贾玉心, 熊国兴, 杨维慎. 催化学报 (Han W, Jia Y X, Xiong G X, Yang W Sh. *Chin J Catal*), 2011, **32**: 418

21 Astorino E, Peri J B, Willey R J, Busca G. *J Catal*, 1995, **157**: 482

22 Jordo E, Tuel A, Teissier R, Kervennal J. *Zeolites*, 1997, **19**: 238

23 Chou Y H, Cundy C S, Garforth A A, Zholobenko V L. *Microporous Mesoporous Mater*, 2006, **89**: 78

24 孔令艳, 李钢, 王祥生, 王云. 催化学报 (Kong L Y, Li G, Wang X Sh, Wang Y. *Chin J Catal*), 2004, **25**: 775