

# 酸对合成二氧化钛介孔材料的影响

何菁萍, 张昭, 沈俊, 张钰婷, 陈垚翰

(四川大学 化工学院, 成都 610065)

**摘要:** 以硫酸和乙酸为酸度调节试剂, 采用 Sol-Gel 过程和水热处理结合, 在没有添加任何表面活性剂作模板剂的条件下, 通过钛酸丁酯(TBOT)在酸性体系中的控制水解和自组制备  $\text{TiO}_2$  介孔材料. 产物采用 XRD、 $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线、TG-DSC 进行分析表征. 通过选择酸的种类和控制酸的浓度, 添加配位抑制剂 TEA 减缓 Ti 的水解速率, 可合成介孔纯  $\text{TiO}_2$  材料. 使用硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ : TBOT = 1: 1, 摩尔比)和 TEA 制备出比表面积为  $176\text{m}^2/\text{g}$ , 孔容为  $0.222\text{cm}^3/\text{g}$ , 平均孔径约 5nm, 孔径分布窄, 热稳定性较好的  $\text{TiO}_2$  介孔材料.

**关键词:** 介孔  $\text{TiO}_2$ ; 钛酸丁酯; 酸性水解; 表征

中图分类号: O614

文献标识码: A

## Effects of Acid on Synthesis of Mesoporous Titania

HE Jing-Ping, ZHANG Zhao, SHEN Jun, ZHANG Yu-Ting, CHEN Yao-Han

(School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

**Abstract:** The mesoporous titania was prepared *via* Sol-Gel process from  $\text{Ti}(\text{n-C}_4\text{H}_9\text{O})_4$  (TBOT) without surfactant templates. Using sulfuric acid or acetic acid as acidity regulator, the TBOT was hydrolyzed in an acidic system, and then its hydrolysate was treated by hydrothermal method. The products were characterized by XRD,  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherm and TG-DSC. The results indicate that mesoporous  $\text{TiO}_2$  can be synthesized through selecting acid, controlling acid concentration and supplementing TEA which can reduce the hydrolysis rate of TBOT. The mesoporous  $\text{TiO}_2$ , prepared with the mole ratio of  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{TBOT}/\text{TEA} = 1/1/1$ , shows a surface area of  $176\text{m}^2/\text{g}$ , pore volume of  $0.222\text{cm}^3/\text{g}$ , mean pore size of 5nm, and narrow pore size distribution, and its thermal stability is excellent.

**Key words:** mesoporous  $\text{TiO}_2$ ; tetrabutyl titanate; acidic hydrolysis; characterization

1992 年美国 Mobil 公司的科学家首次在碱性条件下, 以表面活性剂为模板, 合成出具有特定孔道结构和规则孔径的介孔分子筛<sup>[1]</sup>. 近年来, 以表面活性剂为模板制备硅基或过渡金属掺杂的介孔材料的报道很多<sup>[2-6]</sup>. 由于介孔材料的孔径较大, 孔分布均匀, 以及过渡金属的特殊催化性能, 使过渡金属掺杂的介孔材料在分离或催化中得到应用. 二氧化钛因其优异的光催化性能以及在催化剂载体、太阳能电池电极等方面的应用前景, 成为研究的热点. 但是, 以二氧化钛为骨架的介孔材料的制备大都以表面活性剂为模板剂, 所得产物通常采用焙烧法或溶剂萃取法来脱除模板剂, 脱除模板剂后, 孔道结构往往会被破坏而坍塌, 表面活性剂残留还会使介孔  $\text{TiO}_2$  的催化活性中心中

毒, 影响其催化性能<sup>[6-12]</sup>. 为了制备具有稳定介孔结构的二氧化钛材料, 本工作将 Sol-Gel 方法和水热处理过程相结合, 在无表面活性剂作模板剂的工艺条件下, 利用钛酸丁酯在酸性溶液中的水解制备了介孔  $\text{TiO}_2$ .

## 1 实验

### 1.1 原料与合成步骤

钛酸丁酯(TBOT, 作为钛源)、无水乙醇(EtOH)、三乙醇胺(TEA)、乙酸(HOAc)、硫酸(95~98%)、盐酸(37%)均为分析纯级的试剂, 蒸馏水为自制, 所有试剂在使用中没有进一步纯化.

将 TBOT 和 TEA 混合均匀, 再加入乙醇混合均匀

后,缓慢滴加到配制好的乙酸水溶液中,混合过程中各组分的摩尔比为 TBOT: TEA: EtOH: HOAc: 水 = 1: 1: 10: 1: 50. 混合物在室温下连续搅拌反应直到获得透明的淡黄色溶胶,然后转入聚四氟乙烯内衬的高压釜中,100℃下水热处理 24h,形成凝胶. 将凝胶在烘箱中 80℃下干燥过夜,用乙醇和 1mol/L 盐酸溶液的混合溶液进行回流萃取脱除吸附的醇和 TEA 等,再次烘干后在马弗炉中 500℃下焙烧 3h,冷却后研磨,最后得到 TiO<sub>2</sub> 粉体材料,编号为 TAc-1-TEA,Ac 代表乙酸,数字 1 代表酸与 TBOT 的摩尔比为 1: 1(其余样品的编号中数字的含义相同).

按照上述步骤将原料混合后,也有不形成溶胶的情况. 例如,将 TBOT 和 TEA 的醇溶液加入配制好的硫酸水溶液后,TBOT 逐渐水解形成不透明的白色浆状物,经水热后形成白色沉淀. 沉淀物在烘箱中 80℃下干燥后,同样进行萃取、干燥、焙烧处理,产物编号为 TS-1-TEA,S 代表硫酸.

不加 TEA 时,两种酸催化下水解反应后都得到溶胶,所制备的凝胶不进行萃取,而是用乙醇、水交替洗涤,干燥后焙烧,产物编号中不出现 TEA.

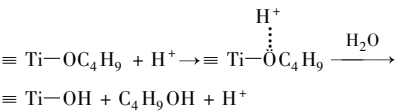
1.2 表征方法

用广角 X 射线衍射分析样品的晶体结构和晶相组成,借助低角 X 射线衍射给出样品的介孔结构周期性信息,采用 PHILIPS 公司的 X'Pert Pro MPD 衍射仪获得衍射花样,Cu 靶,Kα 射线,管电压 40kV、管电流 40mA,λ = 0. 154056nm. 在 Nova 1000e 比表面及孔径分析仪(Quantachrome 仪器公司)上测定液氮温度下(−196℃)产物的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线,并用 BET 方程计算产物比表面积,用 BJH 法计算产物的孔径分布和平均孔径. 用热重和差示扫描量热分析仪(TG-DSC)研究干燥后样品的热分解过程和相转变行为,样品在空气气氛中加热,升温速率为 15℃/min.

2 结果和讨论

2.1 酸的作用和影响

钛酸丁酯的快速水解会阻碍稳定的介孔结构的生成<sup>[13]</sup>. 在酸性溶液中,H<sup>+</sup> 浓度较高,而氧存在孤对电子,H<sup>+</sup> 很容易与它形成氢键,从而削弱 Ti—O 键的强度,即在酸性条件下,Ti—O 键不稳定,易发生水解,此时发生 Ti 水解的质子催化作用<sup>[14]</sup>:



在酸催化条件下,发生第一个—OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub> 基水解被置换成 OH<sup>−</sup> 基后,Ti 原子附近的电子云密度(电负性)减弱,第二个 H<sup>+</sup> 的进攻就较慢. 因此,第二个—OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub> 基的水解就较慢,第三、第四个—OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub> 基的水解就更慢. 与酸催化水解的亲电取代机理不同,在碱催化条件下水解是亲核反应机理,OH<sup>−</sup> 基直接进攻 Ti 原子并置换—OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub> 基,Ti 原子周围的烷氧基团越少,OH<sup>−</sup> 基的置换就越容易. 因此,对于 Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> 分子来说,其第一个 OH<sup>−</sup> 基置换效率较慢,而此后随—OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub> 基的减少和 Ti 原子周围电子云密度减弱,OH<sup>−</sup> 基置换—OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub> 基越来越快,最后趋于形成单体钛酸溶液,这些单体之间通过扩散而快速聚合成单链交联的 TiO<sub>2</sub> 小聚体,形成溶胶. 在单体浓度很高时则聚合很快形成凝胶<sup>[15]</sup>. 所以钛酸丁酯在碱性和中性条件下水解比在酸性条件下快速. 由钛酸酯水解而产生的溶胶颗粒的形状和大小,以及由此形成的凝胶结构均受到体系酸度的影响.

图 1 为不使用 TEA 时,在硫酸和乙酸体系中合成的前驱体经 500℃焙烧所得产物的 XRD 图谱. 在 2θ = 2°附近都出现表征介孔结构的特征 XRD 衍射峰(图 1(a)),广角 XRD 分析则表明各样品都形成了锐钛矿相二氧化钛(图 1(b)). 依据 3 个样品的衍射数据计算了(101)晶面法线方向的平均晶粒度 L<sub>101</sub>,与低温 N<sub>2</sub> 吸附测定的比表面积数据一并列入表 1 中.

在硫酸体系中制得的样品其低角衍射峰强度比乙酸中的高,说明结晶性较好,形成的孔结构更规整,而且,衍射峰的位置向更低的角度移动. 当乙酸浓度

表 1 介孔二氧化钛样品的晶型和比表面积  
Table 1 Crystal phase and specific surface area of TiO<sub>2</sub> samples

Samples <sup>a</sup>	<i>n</i> <sub>acid</sub> : <i>n</i> <sub>Ti</sub>	<i>S</i> <sub>BET</sub> /(m <sup>2</sup> · g <sup>−1</sup> )	Crystal phase <sup>b</sup>	<i>L</i> <sub>101</sub> <sup>c</sup> /nm
TS-1	1: 1	110. 70	A	8. 28
TAc-2	2: 1	143. 30	A	8. 49
TAc-1	1: 1	141. 40	A	6. 62
TS-1-TEA	1: 1	176. 20	A	6. 92
TS-0. 5-TEA	0. 5: 1. 0	165. 00	A	7. 80
TAc-2-TEA	2: 1	92. 55	A, R	10. 02
TAc-1-TEA	1: 1	86. 24	A	11. 12

a: S-sulfuric acid; Ac-acetic acid; b: A-Anatase; R-Rutile; c<sup>[17]</sup>: *L* = 0. 89λ/β cosθ

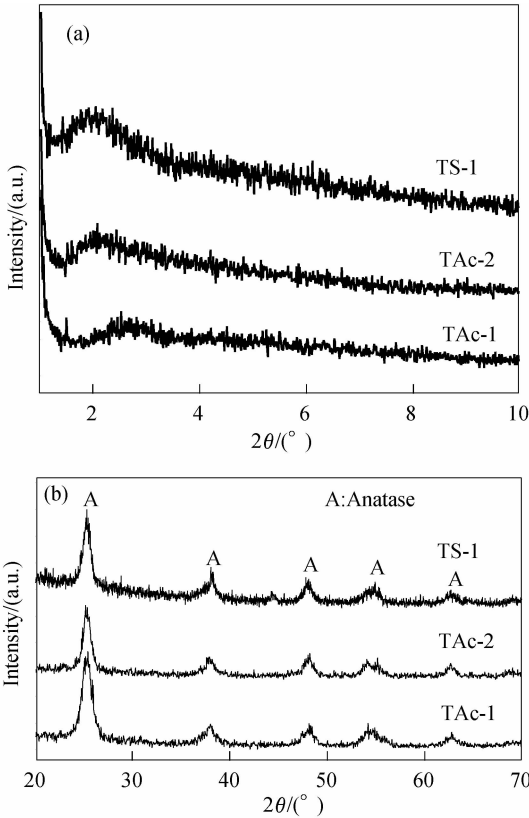
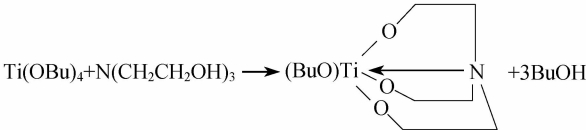


图 1 不同酸介质中合成样品的 XRD 图谱(不加 TEA)  
Fig.1 XRD patterns of samples synthesized in different acid media (without TEA)  
(a) Low angle, (b) Wide angle

增大时,平均晶粒度  $L_{101}$  略增大. TBOT 在乙酸体系中,因  $H^+$  的催化水解作用和  $CH_3COO^-$  对烷氧基的配位取代,水解配位形成稳定的  $Ti(OH)_x(OAc)_y$  配合物(其中  $x+y=4$ ),此配合物在水解和缩聚过程中难以被破坏,从而抑制 TBOT 直接水解形成沉淀  $Ti(OH)_4$ <sup>[16]</sup>,在随后的水热处理中,此配合物进一步缩聚形成凝胶, Ti 水解形成的胶粒搭建起骨架,乙酸填充在网络结构中. 焙烧干凝胶使包括乙酸在内的有机物脱除,形成孔结构. 利用乙酸的酸度调节和配位作用,得到了比表面积大于  $140m^2/g$  的介孔  $TiO_2$ ,而且,产物的比表面积随乙酸浓度增大而增加. 在硫酸体系中,依靠酸控制 TBOT 的水解和聚合速度,避免直接形成  $Ti(OH)_4$  沉淀,而是经过溶胶-凝胶过程自组装形成凝胶结构,焙烧后具有多孔结构,有较高的结晶度和较大的比表面积.

2.2 TEA 的作用和影响

TEA 为弱碱,作为一种四配位的修饰配体,可以与钛酸丁酯形成螯合物  $TEA-Ti-OBu$ ,减缓钛(IV)的



水解和缩聚:  
反应生成刚性较强的笼状杂氮钛三环配合物,反应的平衡常数达  $10^4$  数量级<sup>[18]</sup>,是实际上的不可逆反应. 虽然合成中使用了乙醇作为溶剂,但是钛酸丁酯与 TEA 的交换能力要远远大于与乙醇的交换能力,所以钛酸丁酯的直接醇解(醇交换)很弱. 钛酸丁酯与 TEA 生成的这种螯合物在动力学上是水解惰性的, TEA 实际起到了水解阻滞剂的作用. 该螯合物水解后的结构可以表示为  $TEA-Ti-OH$ ,四配位的 TEA 仍然紧紧地“包裹”在 Ti 原子周围,因此 TEA 会进一步影响水解产物的缩聚过程.

在硫酸和乙酸体系中使用 TEA 得到的各样品的 XRD 图谱如图 2 所示. 与图 1 类似,在  $2\theta = 2^\circ$  附近都出现表征介孔结构的特征 XRD 衍射峰(图 2(a)),而广角 XRD 分析则表明各样品都形成了锐钛矿相二氧化钛(图 2(b)),但样品 TAc-2-TEA 在  $2\theta = 27.38^\circ$  有表征金红石相的衍射峰的出现,说明 TEA 和乙酸共同使用可能导致了锐钛矿型  $TiO_2$  向金红石型的转变. 根据衍射数据进行平均晶粒度计算,与低温  $N_2$  吸

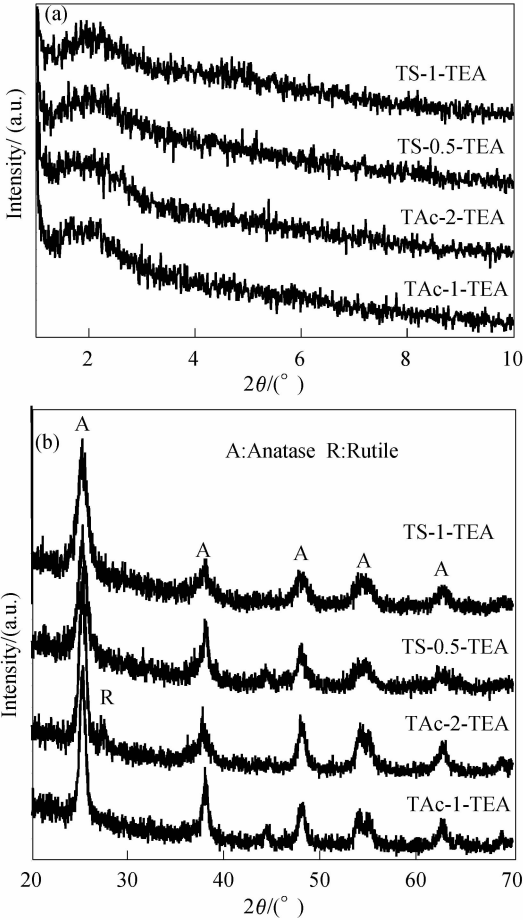


图 2 不同酸介质中合成样品的 XRD 图谱(加 TEA)  
Fig.2 XRD patterns of samples synthesized in different acid media(with TEA)  
(a) Low angle, (b) Wide angle

附测定的比表面积数据也一同列入表1中。

根据表1的数据,可以注意到使用TEA所得产物的比表面积仍然随酸浓度的增大而略有增加,说明酸能调节水解速度,对获得较大比表面积的介孔 $\text{TiO}_2$ 是有利的。但是使用TEA在两种酸体系中产生的效果似乎相反。在硫酸体系中所得产品TS-1-TEA的比表面积最大,为 $176.2\text{m}^2/\text{g}$ ,比不使用TEA的TS-1增加60%,比在乙酸-TEA体系中制备的产品则要高近一倍。这可能是因为TEA与钛酸丁酯反应形成如前述的螯合物,使钛酸丁酯均匀水解,水解产物中包裹在Ti原子周围的TEA又会进一步阻碍水解产物的缩聚过程。由水解产物缓慢自组装形成浆状物,水热后形成沉淀。连接在Ti上的TEA在水解产物的缩聚过程中起到空间位阻效应,有利于形成具有网状的前驱体。当焙烧使TEA等脱除以后明显提高了 $\text{TiO}_2$ 的比表面积。与硫酸体系不同,在乙酸体系中加入抑制了TEA的焙烧产物平均晶粒度增大、比表面积减小,这可能和乙酸与TEA的相互作用有关。虽然在TBOT、TEA、EtOH混合体系中已经生成了TBOT的TEA螯合物,但将此溶液缓慢滴加到乙酸溶液中时,一方面可能发生 $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 作为配体对TEA的取代反应,破坏螯合物的稳定性,削弱TEA对Ti水解的阻滞作用;另一方面因乙酸的酸性较弱,且与碱性的TEA作用,降低了其延缓TBOT水解的作用,使得TBOT的水解反应进行较快,而且水解产物容易缩聚,影响 $\text{TiO}_2$ 前驱体的孔结构。

图3和图4分别给出了TS-1-TEA和TAc-2-TEA两个样品的低温 $\text{N}_2$ 吸附-脱附曲线及孔径分布测定的结果。两个样品的 $\text{N}_2$ 吸附-脱附等温曲线均有明显的迟滞环,有第IV类Langmuir吸附-脱附等温线特征,表明具有介孔孔道,这与两个样品的低角XRD出现衍射峰的结果一致(图2)。

TS-1-TEA的吸附-脱附曲线在相对压力0.4~0.8之间上升较大(图3),表明在此区间吸附量有显著增加,其发生毛细管凝聚的压力较低,产物的孔径相对较小。迟滞环接近H2型,脱附分支在较低的压力下突然下降,说明可能有小口径大的瓶状孔的存在<sup>[19]</sup>。孔径分布曲线呈现一窄而尖的峰,但在孔径较小处仍有分布,最可几孔径在2.5nm左右。通过计算分析得到该样品的比表面积 $S_{\text{BET}} = 176.2\text{m}^2/\text{g}$ ,孔容 $V_p = 0.222\text{cm}^3/\text{g}$ ,平均孔径 $D_{\text{BJH}} = 5.04\text{nm}$ 。

TAc-2-TEA的吸附-脱附曲线在相对压力0.4~0.9之间形成迟滞环(图4),在相对压力0.6~0.9之间上升较大,发生毛细管凝聚的压力比TS-1-TEA的高,分布较宽,说明产物具有较大的孔径。形成的迟滞环接近H1型,吸附等温线和脱附等温线斜率相近并且陡峭,表明孔道形状较规整<sup>[19]</sup>。孔径分布曲线表明孔径分布

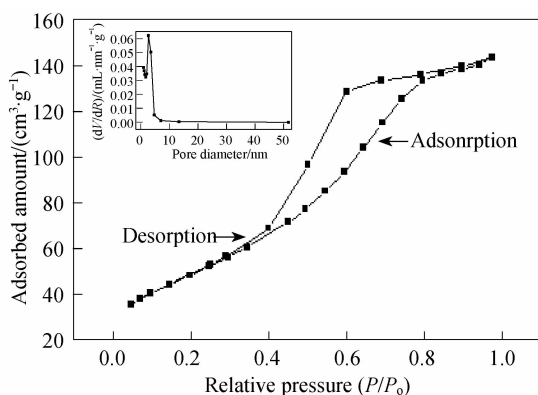


图3 TS-1-TEA的 $\text{N}_2$ 吸附-脱附曲线和孔径分布曲线  
Fig. 3  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms and pore size distribution for mesoporous TS-1-TEA

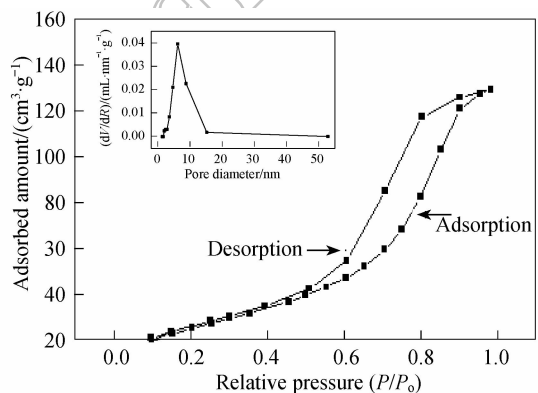


图4 TAc-2-TEA的 $\text{N}_2$ 吸附-脱附曲线和孔径分布曲线  
Fig. 4  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms and pore size distribution for mesoporous TAc-2-TEA

较宽,最可几孔径在6nm左右。样品的比表面积 $S_{\text{BET}} = 92.55\text{m}^2/\text{g}$ ,孔容 $V_p = 0.200\text{cm}^3/\text{g}$ ,平均孔径 $D_{\text{BJH}} = 8.63\text{nm}$ 。

使用TEA作水解阻滞剂,在硫酸和乙酸体系中合成的 $\text{TiO}_2$ 都具有较发达的孔道结构,但是它们的孔道结构特征是有差异的。

Wang等以钛酸丁酯为钛源,用十二胺作模板剂所制备的无序介孔 $\text{TiO}_2$ 产品在 $450^\circ\text{C}$ 焙烧1h后孔结构就坍塌了<sup>[12]</sup>,而上述在乙酸和硫酸体系中制备的样品在 $500^\circ\text{C}$ 焙烧3h后依然保持了介孔结构,说明具有较高的热稳定性,高温焙烧后得到结晶度高的产品,而对介孔结构的破坏则比较小。

## 2.3 孔结构形成探讨

为了探讨孔结构的形成,对硫酸和乙酸体系添加TEA合成的前驱体(未萃取、未焙烧的烘干样品)和TS-1前驱体(未洗涤、未焙烧的烘干样品)进行了热分析,各种条件下制得的前驱体的热分析曲线显著不同。

图5(a)是TS-1-TEA前驱体的TG-DSC曲线。由DSC曲线可见,在 $50 \sim 120^\circ\text{C}$ 区间有一个脱去吸附水和有机试剂(乙醇的沸点为 $78.3^\circ\text{C}$ ,正丁醇的沸点为

117.7℃)的吸热峰,在相应的 TG 曲线上,从 50 ~ 120℃有一失重台阶(失重率 6%);在 290℃附近有一个有机物燃烧的强放热峰,而 TEA 的沸点为 335.4℃,因此这一放热峰很可能对应于 TEA 的燃烧,从 250 ~ 320℃有一失重台阶(失重率 6%);在 620 ~ 750℃区间有两个小的放热峰,可能对应于更高温度下的结构水的脱除、 $\text{SO}_4^{2-}$ 的脱除和锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  向金红石型的转变,从 320 ~ 700℃有一个缓慢失重的过程,加热至 700℃左右才恒重,总失重 32%.

图 5(b)是 TS-1 前驱体的 TG-DSC 曲线. 由 DSC 曲线可见,在 50 ~ 190℃区间有一个脱去吸附水和有机试剂的吸热峰,在相应的 TG 曲线上,从 50 ~ 190℃有一失重台阶(失重率 4%);在 520℃附近有一个大的吸热峰,从 400 ~ 730℃有一失重台阶(失重率 9%),总失重 14%. 图 5(a)与(b)对比,最大的差别在于有一个 290℃附近的有机物燃烧的强放热峰以及失重更多,说明前驱体干凝胶中还含有较多的有机物.

图 5(c)是 TAc-2-TEA 前驱体的 TG-DSC 曲线. 由 DSC 曲线可见,在 50 ~ 120℃区间有一个失去吸附水和其他有机试剂的吸热峰,在 250 ~ 540℃区间有多个放热峰,对应于有机物的氧化分解和可能的锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  向金红石型的转变. 500℃附近有一有机物燃烧的强放热峰. 在相应的 TG 曲线上,从 50 ~ 520℃有一个持续的失重过程(失重率达 60%),加热至 520℃左右恒重.

结合实验现象和前述分析可作如下讨论:硫酸作为强酸,除了引入大量的  $\text{H}^+$  起到质子催化作用,使螯合物  $\text{TEA}-\text{Ti}-\text{OBU}$  水解较为充分,有相当部分的 TEA 游离出来外,还引入了大量的  $\text{SO}_4^{2-}$  进入水解产物,原料混合后没有形成溶胶,而是形成悬浮液,水热后直接形成沉淀. 前驱体中所含有机组分在 320℃以下逐渐挥发和燃烧脱除. 焙烧时,吸附的  $\text{SO}_4^{2-}$  优先和二氧化钛孔壁表面的自由羟基键合,减少了孔壁上自由羟基的数量,从而阻止了因  $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  孔壁上自由羟基间快速键合脱水所引起的孔结构的坍塌,并且在一定程度上起到了结构导向和对孔结构的支撑作用<sup>[20]</sup>,因此,500℃焙烧的 TS-1-TEA 样品有较窄的孔径分布和较大的比表面积. 由于需要在较高的温度下才能脱去  $\text{SO}_4^{2-}$ ,故前驱体加热至 700℃左右才恒重. 在乙酸体系中,水热后形成凝胶,干凝胶网络结构中仍含有大量的水和有机物(样品的失重率达 60%),而且乙酸体系中作为配位剂的 TEA 和乙酸更多地键合在 Ti 上,难以直接挥发除去,其氧化分解更困难. 因此, TAc-2-TEA 前驱体的强放热峰出现在 500℃,比 TS-1-TEA 的 290℃要高得多. 在 500℃附近,大量有机物脱除燃烧和强放热导致的局部锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  向金红石型的转变均可能造成孔结构的破坏,所以 TAc-2-TEA

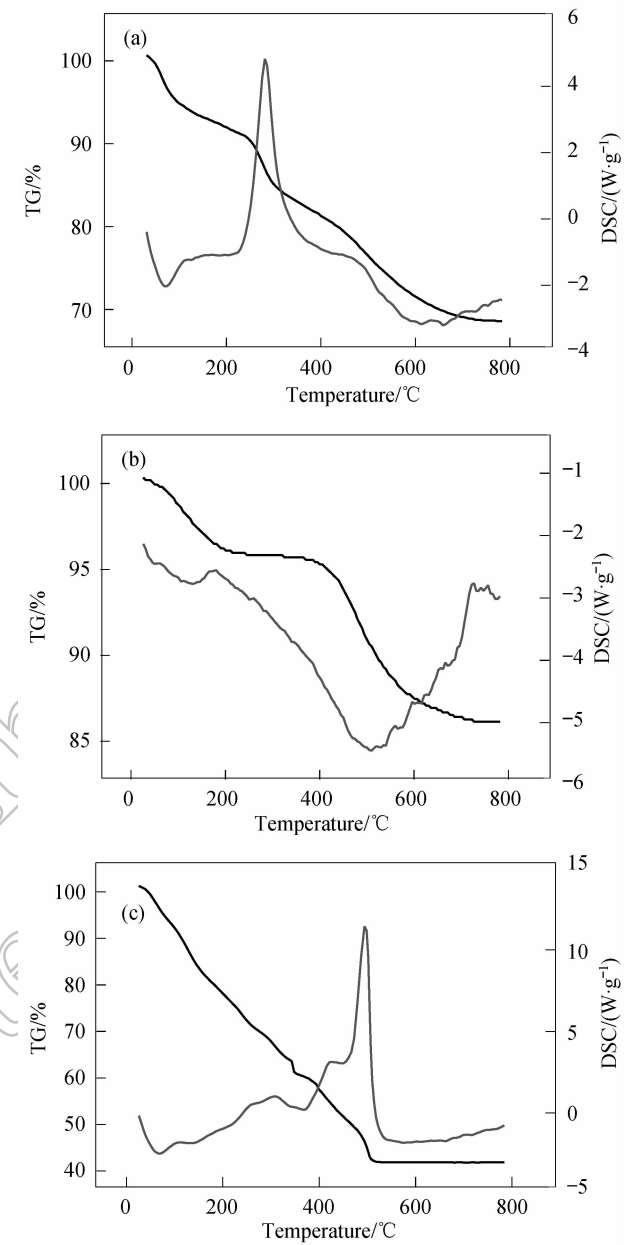


图 5 不同前驱体的 TG-DSC 曲线  
Fig. 5 TG-DSC curves for the precursor  
(a) Sample TS-1-TEA; (b) Sample TS-1; (c) Sample TAc-2-TEA

样品的孔径较大,分布较宽,比表面积减小. 热分析结果也表明,在使用 TEA 的体系,对前驱体采用乙醇和 1mol/L 盐酸的混合溶液进行回流萃取脱除吸附的醇和 TEA 等减少有机物含量是必要的,可以减少焙烧时有机物燃烧的强放热引起孔结构破坏的可能性.

3 结论

通过控制 TBOT 的水解和缩聚反应,虽然无表面活性剂作模板剂,在硫酸和乙酸体系中均制备出比表

面积超过  $100\text{m}^2/\text{g}$  的介孔二氧化钛. 在硫酸体系添加 TEA, 由于  $\text{H}^+$  促进螯合物  $\text{TEA}-\text{Ti}-\text{OBU}$  水解, TEA 的空间位阻效应和  $\text{SO}_4^{2-}$  的支撑作用, 获得了孔径分布较窄, 比表面积高于  $170\text{m}^2/\text{g}$  的介孔  $\text{TiO}_2$ . 在乙酸体系中添加 TEA, 由于乙酸对螯合物中 TEA 的取代和 TEA 对乙酸酸性的削弱影响前驱体孔结构的形成, 焙烧时这些有机组分在高温下大量脱除又在一定程度上导致孔被破坏, 产物的比表面积反而比 TAc-2、TAc-1 要低. 各样品在  $500^\circ\text{C}$  焙烧 3h 后依然保持了介孔结构.

#### 参考文献:

- [1] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, *et al.* *Nature*, 1992, **359**(6397): 710-712.
- [2] 张波, 周春晖, 卢晗峰, 等. 浙江工业大学学报, 2001, **29**(2): 185-190.
- [3] Davis M E. *Nature*, 2002, **417**(6891): 813-821.
- [4] Berlino C, Ferraris G, Guidotti M, *et al.* *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2001, **44-45**: 595-602.
- [5] 沈绍典, 李裕琦, 武芳卉, 等. 高等学校化学学报, 2002, **23**(3): 358-360.
- [6] Hirashima H, Imai H, Balek V. *J. Non-Cryst. Solids*, 2001, **285**(1-3): 96-100.
- [7] Antonelli D M, Ying J Y. *Angew. Chem. Int. Edn Engl.*, 1995, **34**(18): 2014-2017.
- [8] Cabrera S, Haskouri J E, Guillem C, *et al.* *Solid State Sci.*, 2000, **2**(4): 405-420.
- [9] Yusuf M M, Imai H, Hirashima H. *J. Non-Cryst. Solids*, 2001, **285**(1-3): 90-95.
- [10] Yoshitake H, Sugihara T, Tatsumi T. *Chem. Mater.*, 2002, **14**(3): 1023-1029.
- [11] Dai Q, Shi L Y, Luo Y G, *et al.* *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2002, **148**(1-3): 295-301.
- [12] Wang Y D, Ma C L, Sun X D, *et al.* *Appl. Catal. A: General*, 2003, **246**(1): 161-170.
- [13] Cabrera S, Haskouri J E, Beltran-Porter A, *et al.* *Solid State Sci.*, 2000, **2**(5): 513-518.
- [14] 陈洪龄, 王延儒, 时钧 (CHEN Hong-Ling, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2002, **17**(1): 149-153.
- [15] 张昭, 彭少方, 刘栋昌. 无机精细化工工艺学. 北京: 化学工业出版社, 2002: 81-90.
- [16] 马亚鲁, 王英, 张彦军. 应用化学, 2002, **19**(5): 450-454.
- [17] 张立德. 纳米材料. 北京: 化学工业出版社, 2000: 103-113.
- [18] 刘汉兴, 尹承烈. 有机化学, 1989, **2**(5): 417-422.
- [19] 徐如人, 庞文琴, 于吉红. 分子筛与多孔材料化学. 北京: 科学出版社, 2004: 145-155.
- [20] 沈俊, 田从学, 张昭. 催化学报, 2006, **27**(11): 949-951.