

微波辅助水热法快速合成介孔磷酸镍

李旭影, 谭 涓, 杨建华, 刘 靖, 杨 菲

(大连理工大学 化工与环境生命学部, 化工学院, 大连 116024)

摘 要: 采用微波辅助水热法快速合成了介孔磷酸镍(MW-NiPO-2), 详细研究了在微波水热条件下微波晶化温度、微波辐射时间、碱度及 Ni/P 摩尔比对 MW-NiPO-2 合成的影响, 优化了合成条件. 并利用 ICP、FT-IR、TEM 和 N₂ 吸附等手段对比研究了溶胶-凝胶法和微波水热法合成样品的结构组成、比表面和孔道特征. 研究表明: 在微波辅助水热条件下, 在较低温度下(60℃)即可形成 MW-NiPO-2; 在 100℃ 下, 0.25 h 即有 MW-NiPO-2 生成. 在微波辐射 1 h, 碱度(OH⁻/P)为 2.0、原料 Ni/P 比为 0.7 条件下, 能够合成有序度较高的 MW-NiPO-2. MW-NiPO-2 和 SG-NiPO-2 具有相似的骨架结构和组成, 但其纳米管簇结构特征不明显, 表现出类似虫孔结构的状态. 微波辅助水热法合成的 MW-NiPO-2 较溶胶-凝胶法合成样品具有更大的比表面和孔容, 分别为 334.4 m²/g 和 0.318 cm³/g.

关 键 词: 介孔磷酸镍; NiPO; 微波辅助水热合成; 溶胶-凝胶法

中图分类号: TQ426

文献标识码: A

Rapid Synthesis of Mesoporous Nickel Phosphates under Microwave Assisted Hydrothermal Condition

LI Xu-Ying, TAN Juan, YANG Jian-Hua, LIU Jing, YANG Fei

(Faculty of Chemical, Environmental and Biological Science and technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Mesostructured nickel phosphate (MW-NiPO-2) was rapidly synthesized in the presence of cationic surfactant by a microwave assisted hydrothermal process. The synthesis parameters, microwave irradiation temperature and time, OH⁻/P and Ni/P molar ratios of the precursor, were systematically investigated and optimized. The characterizations of the materials obtained by the two different procedures, Sol-Gel method and microwave assisted hydrothermal process, were carried out by ICP, FT-IR, TEM and N₂ physisorption. The results show that MW-NiPO-2 can be obtained at relatively low temperature (60℃). When the microwave radiation temperature was 100℃, the mesostructured phase formed in an extremely short period about 0.25 h. Ordered MW-NiPO-2 can be obtained under microwave irradiation for 1 h at 100℃, when OH⁻/P and the Ni/P molar ratios of the precursor are 2.0 and 0.7, respectively. In contrast, it took at least 24 h for completion *via* Sol-Gel method. MW-NiPO-2 and SG-NiPO-2 possess similar structure and composition while MW-NiPO-2 exhibits a worm-like appearance other than piled nanotubes. In comparison with the sample synthesized *via* Sol-Gel method, MW-NiPO-2 possesses a relatively high BET surface area (334.4 m²/g) and pore volume (0.318 cm³/g).

Key words: mesoporous nickel phosphate; NiPO; microwave assisted hydrothermal synthesis; Sol-Gel method

收稿日期: 2011-06-14; 收到修改稿日期: 2011-08-02

基金项目: 国家自然科学基金(20803004) National Natural Science Foundation of China(20803004)

作者简介: 李旭影(1984-), 女, 硕士研究生. E-mail: L_xy933@163.com

通讯作者: 谭 涓, 讲师. E-mail: tanjuan@dlut.edu.cn

自 M41S 系列硅基介孔材料被发现以来, 采用表面活性剂自组装法合成非硅基介孔材料, 特别是含过渡金属元素的介孔材料, 如氧化物、硫化物和磷酸盐等, 引起了广泛关注. 这类材料由于其特有的元素组成、高比表面积及较大的孔径, 在催化、吸附与分离、高分子材料合成等领域有着重要的应用前景, 有望为介孔材料开辟新的应用领域^[1-4]. 2008 年, 本课题组首次采用溶胶-凝胶法合成了具有纳米管簇结构的新型介孔磷酸镍材料 NiPO-1 和 NiPO-2^[5], 其基本结构单元为中空纳米管簇, NiPO-1 结构中的纳米管单元较长, 而 NiPO-2 的则较短. 介孔磷酸镍在大分子烯烃的环氧化反应中表现出很高的活性和选择性, 且反应过程中无 Ni^{2+} 的浸出^[5], 特别是它们的孔道尺寸较大(约为 VSB-5 孔道尺寸的 4 倍), 可以催化大分子底物的反应, 因此具有良好的应用前景.

近年来, 将微波加热方式应用到无机多孔材料合成领域引起人们的广泛兴趣^[6-13]. 微波辐射加热使合成釜内部受热均匀、升温快, 避免了浓度和温度梯度的影响, 具有反应速度快、相选择性和形貌可控等特点^[6,14-16]. 在介孔材料合成领域, 采用该方法已成功合成了多种硅基 (MCM-41^[17-8]、MCM-48^[10]、SBA-15^[11]、SBA-16^[12]等) 和非硅基 (TiO_2 ^[13]、 Nd_2O_3 ^[14]、氧化镓^[15]等) 介孔材料. 本工作尝试采用微波辅助水热法合成介孔磷酸镍, 详细研究在微波辅助水热条件下 MW-NiPO-2 的合成规律, 并与在电加热条件下采用溶胶-凝胶法合成的样品进行了对比研究.

1 实验部分

1.1 微波辅助水热法介孔磷酸镍的制备

将 3.64 g 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB, AR, 天津科密欧化学试剂有限公司)溶于 15 mL 去离子水中, 充分溶解后加入 1.15 g H_3PO_4 (85%, 沈阳化学试剂厂), 60℃ 酸化 1 h, 然后采用 25% 四甲基氢氧化铵(TMAOH, AR, 北京金科美化工产品有限公司)调节溶液的 pH 为 8~10, 搅拌均匀, 再称取一定量的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (AR, 天津市科密欧化学试剂有限公司)溶解于 15 mL 去离子水中, 加入到上述溶液, 此时合成体系中物料的摩尔配比为: $1.0\text{H}_3\text{PO}_4:(0.3\sim0.9)\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:1.0\text{CTAB}:(1.9\sim2.3)\text{TMAOH}:200\text{H}_2\text{O}$, 搅拌 30 min 后, 放入微波消解仪(MDS-6 型自动变频温压双控微波消解/萃取仪)中, 在 40~140℃ 下微波辐射 0.25~2 h, 产品经过滤、洗涤、干燥, 得到原粉样品, 记为 MW-NiPO-2; 在电

加热条件下采用溶胶-凝胶法合成的样品^[16], 记为 SG-NiPO-2.

原粉样品加入到 0.10 mol/L 的萃取剂 $\text{CH}_3\text{COONa}/\text{EtOH}$ 中, 在 78℃ 下萃取 2 次, 得到介孔 MW-NiPO-2/SG-NiPO-2 样品.

定义在微波辐射条件为 100℃, 1 h, 原料中 OH^-/P 为 2.0、 Ni/P 为 0.7 的条件下合成样品的 [100] 衍射峰强度为 I_0 , 其它样品的 [100] 衍射峰的强度为 I_s , I_s/I_0 即为相对强度.

1.2 样品的表征

XRD 采用日本理学 D/MAX-2400 型 X 射线衍射仪测定, 辐射源为 $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda=0.154\text{ nm}$), 管电压为 40 kV, 管电流为 100 mA. TEM 采用 Tecnai G220 S-Twin 透射电子显微镜, 加速电压为 300 kV. FT-IR 光谱表征在 Bruker 公司的 TENSOR27 型红外光谱仪上完成.

ICP 采用 Therm Jarrell Ash IRIS/AP 测定样品中 Ni 与 P 的含量. 样品溶于一定浓度的 HCl 溶液中, 定容后测试. N_2 吸附等温线采用 Micrometrics 2010 物理吸附仪, 样品的比表面积通过 BET 方法求得, 孔容及孔径分布由 BJH 方法计算.

2 结果与讨论

2.1 微波辅助水热法合成 MW-NiPO-2

实验采用微波辅助水热合成法, 在原料中 OH^-/P 比为 2.0, Ni/P 比为 0.7, 100℃ 下微波辐射 1 h 条件下合成了介孔磷酸镍 MW-NiPO-2, 其 XRD 结果示于图 1 中. 由图 1(a)可见, MW-NiPO-2 样品在

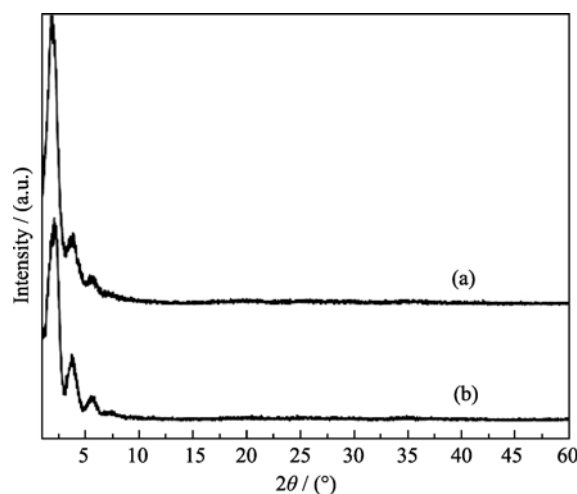


图 1 MW-NiPO-2(a)和 SG-NiPO-2(b)样品的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of as-synthesized MW-NiPO-2 (a) and SG-NiPO-2 (b) samples
Conditions: $\text{OH}^-/\text{P}=2.0$, $\text{Ni}/\text{P}=0.7$, 100℃/1 h

小角范围内出现 z 峰^[5,16]。此外,其图谱在 11.33° 、 13.33° 和 18.40° 等高角处未出现致密的磷酸镍晶相产物的衍射峰^[17],说明在微波辅助水热条件下可以快速合成纯相的介孔磷酸镍 MW-NiPO-2。

2.2 微波辅助水热合成 MW-NiPO-2 规律的研究

2.2.1 微波辐射温度的影响

在微波辐射时间为 1 h、 OH^-/P 为 2.0, 原料 Ni/P 为 0.7 的条件下,研究了不同辐射温度对合成 MW-NiPO-2 的影响,样品 XRD 图谱中介孔相产物[100]衍射峰的相对强度变化示于图 2。由图 2 可知,当微波辐射温度为 40°C 时,样品中无介孔相产物生成,主要为无定型物;升高温度至 60°C ,开始出现介孔相产物 MW-NiPO-2 的衍射峰,说明在微波水热条件下,较低温度下(60°C)即可生成 MW-NiPO-2。这可能是由于物质分子偶极振动同微波振动具有相似的频率,微波加热方式是从物质分子出发的^[18],不但使物料快速升温,受热均匀,同时也促进了介孔相的形成。随着温度的升高,产物衍射峰的相对强度逐渐增强;当温度达 100°C 时,样品[100]衍射峰的强度达到最高;温度继续升高, MW-NiPO-2 的衍射峰强度降低,并在高角处出现致密的磷酸镍晶相产物的衍射峰^[17](如图 2 插图),说明介孔相产物逐渐减少,并向致密相磷酸镍晶体转化。因此,微波辅助水热合成 MW-NiPO-2 的最佳晶化温度为 100°C 。

2.2.2 微波辐射时间的影响

在微波辐射温度为 100°C 、 OH^-/P 为 2.0, 原料 Ni/P 为 0.7 的条件下,研究了不同微波辐射时间对合成 MW-NiPO-2 的影响,样品的 XRD 图谱中[100]

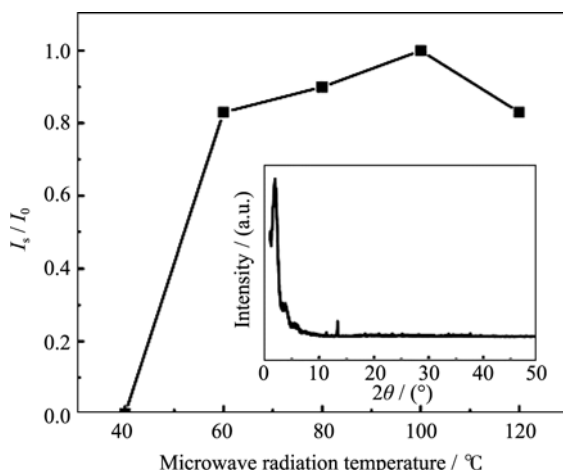


图 2 微波辐射温度对合成样品[100]衍射峰相对强度的影响(插图为 120°C 时合成样品的 XRD 图谱)

Fig. 2 Effect of radiation temperature on the evolution of I_s/I_0 of MW-NiPO-2 (Inset is XRD pattern of sample synthesized at 120°C)

Conditions: $\text{OH}^-/\text{P}=2.0$, $\text{Ni}/\text{P}=0.7$, 1 h

衍射峰的相对强度如图 3 所示。由图 3 可以看出,当初始凝胶未进行微波辐射时,样品为无定形物,无介孔相产物生成;当微波辐射时间为 0.25 h 时,开始出现介孔相 MW-NiPO-2 的衍射峰,说明微波水热条件促进了介孔相的快速形成。这是由于微波与分子的耦合能力依赖于分子的性质,从而有可能控制相选择性的可能^[6],对比 SG-NiPO-2 的合成规律^[5]可以看出,在微波水热条件下,无机的镍离子和磷酸根在表面活性剂表面自组装生成介孔磷酸镍的时间非常短。延长微波辐射时间至 0.5 h, MW-NiPO-2 的衍射峰相对强度迅速增大,表明样品中 MW-NiPO-2 产物增加;微波辐射时间延长至 1 h 时,介孔相[100]衍射峰相对强度略有增大;此后,继续延长辐射时间, [100]衍射峰强度逐步降低,磷酸镍晶体逐渐增多,说明微波辐射时间超过 1 h, MW-NiPO-2 易向磷酸镍晶体转化。因此,最佳的微波辐射时间为 1 h。

2.2.3 碱度对合成 MW-NiPO-2 的影响

在微波辐射温度为 100°C , 时间为 1 h, 原料中 Ni/P 摩尔比为 0.7 的条件下,研究了初始凝胶中碱度(OH^-/P)对合成 MW-NiPO-2 的影响,其 XRD 图谱示于图 4 中。由图 4 可知,当初始凝胶的碱度(OH^-/P)为 1.9 时,样品的 XRD 图谱中同时存在介孔相产物和致密相晶体的衍射峰,说明合成产物为 MW-NiPO-2 和磷酸镍晶体的混合物;增加 OH^-/P

至 2.0 时,晶体磷酸镍的衍射峰消失,图谱中仅出现了较强 MW-NiPO-2 的衍射峰;继续增加 OH^-/P 至 2.1 时,介孔相[100]衍射峰的相对强度变化不大,而[200]和[300]衍射峰却几乎消失,说明随着碱度的增大, MW-NiPO-2 的结构有序度降低,

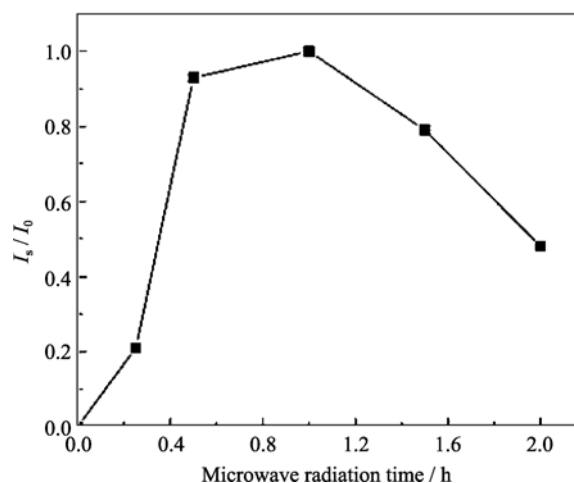


图 3 微波辐射时间对合成样品[100]衍射峰相对强度的影响
Fig. 3 Effect of radiation time on the evolution of I_s/I_0 of MW-NiPO-2

Conditions: $\text{OH}^-/\text{P}=2.0$, $\text{Ni}/\text{P}=0.7$, 100°C

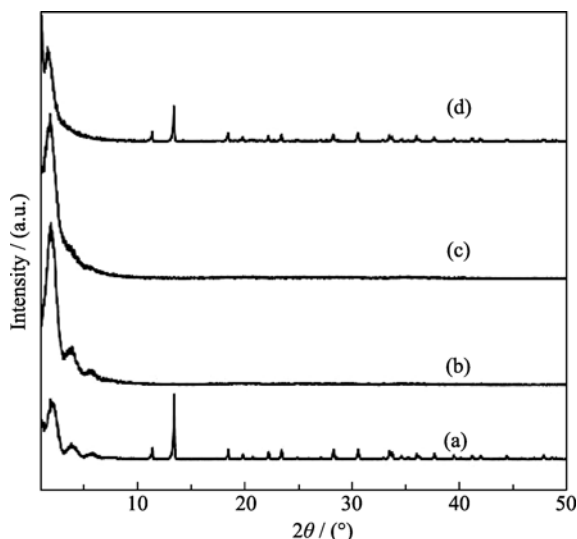


图 4 不同碱度条件下合成 MW-NiPO-2 样品的 XRD 图谱
Fig. 4 XRD patterns of as-synthesized MW-NiPO-2 samples with different OH^-/P (a) 1.9; (b) 2.0; (c) 2.1; (d) 2.3
Conditions: $\text{OH}^-/\text{P}=2.0$, $\text{Ni}/\text{P}=0.7$, $100^\circ\text{C}/1\text{h}$

层垛状排列的纳米管簇转变为无序排列; 当 OH^-/P 为 2.3 时, 谱图中介孔相的衍射峰明显降低, 并且有磷酸镍晶体的衍射峰出现. 这是由于体系中的 pH 值影响着 Ni^{2+} 和 PO_4^{3-} 在表面活性剂表面聚合的速度和状态, 因此 OH^-/P 对 MW-NiPO-2 的合成影响较大, 较纯的介孔相产物出现的相区较窄, 仅在 2.0~2.1 之间, 这个范围之外都会导致磷酸镍晶体的产生.

2.2.4 原料 Ni/P 摩尔比的影响

在微波辐射温度为 100°C , 时间为 1 h, OH^-/P 为 2.0 条件下, 研究了初始凝胶中的 Ni/P 摩尔比对合成 MW-NiPO-2 的影响, 其 XRD 图谱如图 5 所示. 由图 5 可见, 当初始凝胶中 Ni/P 摩尔比为 0.3 时, 介孔相产物的 [100] 衍射峰较强, 而 [200] 和 [300] 衍射峰强度较弱, 说明样品结构有序度较低; 增加 Ni/P 比至 0.5 时, 谱图中介孔相的 [100] 衍射峰强度降低, 而 [200] 和 [300] 衍射峰明显增强, 说明 MW-NiPO-2 的结构有序度增强; 增加 Ni/P 比至 0.7 时, MW-NiPO-2 的衍射峰强度达到最高; 继续提高 Ni/P 摩尔比, 合成样品中开始出现致密相晶体, 同时 MW-NiPO-2 产物减少. 因此, 合成 MW-NiPO-2 的最佳原料 Ni/P 比为 0.7. 合成样品的 ICP 数据表明 (表 1), 初始凝胶中不同 Ni/P 比合成的 MW-NiPO-2 的骨架结构中实际 Ni/P 均为 ~1.6.

2.3 MW-NiPO-2 的结构组成研究

对在优化条件下合成的 MW-NiPO-2 样品进行了结构组成表征, 并与 SG-NiPO-2 样品进行了对比研究.

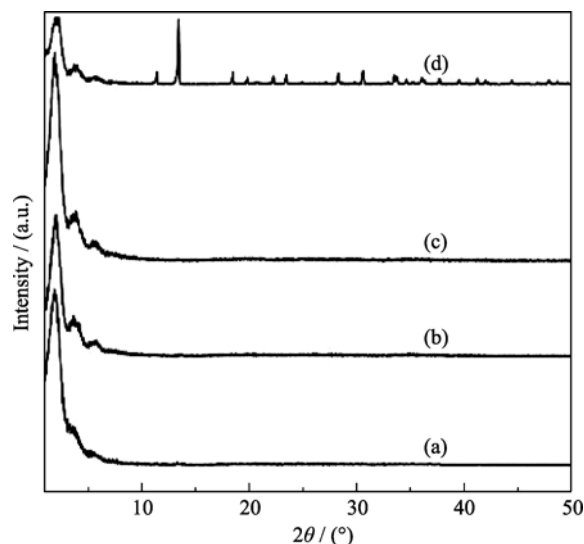


图 5 不同原料 Ni/P 条件下合成 MW-NiPO-2 样品的 XRD 图谱
Fig. 5 XRD patterns of MW-NiPO-2 samples synthesized with different Ni/P molar ratios (a) 0.3, (b) 0.5, (c) 0.7, (d) 0.9
Conditions: $\text{OH}^-/\text{P}=2.0$, $\text{Ni}/\text{P}=0.7$, $100^\circ\text{C}/1\text{h}$

表 1 不同原料 Ni/P 合成的 MW-NiPO-2 样品的元素分析数值
Table 1 ICP data of MW-NiPO-2 samples synthesized with different Ni/P molar ratios in initial gel

Ni/P of initial gel	Ni content /wt%	P content /wt%	Ni/P of MW-NiPO-2
0.3	35.10	11.39	1.63
0.5	34.98	11.87	1.55
0.7	37.69	11.97	1.66

MW-NiPO-2 的 FT-IR 图谱 (图 6) 与 SG-NiPO-2 相比差别不大, 说明二者的骨架组成特征基本相同. 在其谱图中, 2918, 2850, 1460, 1375, 以及 720 cm^{-1} 处出现模板剂 $\text{C}_{16}\text{TMA}^+$ 的特征吸收峰; 在 $1000\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 之间出现两个较强的吸收峰为 PO_4 的伸缩

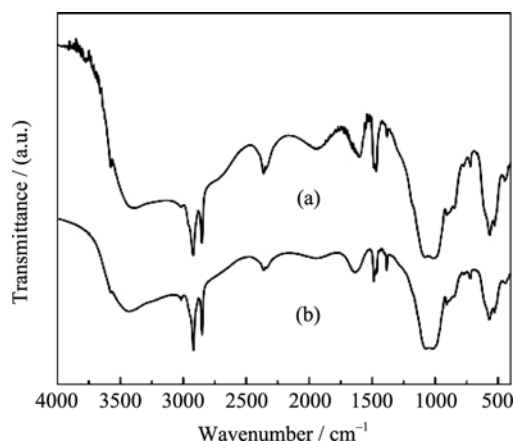


图 6 MW-NiPO-2 (a) 和 SG-NiPO-2 (b) 样品的 FT-IR 图谱
Fig. 6 FT-IR spectra of as-synthesized (a) MW-NiPO-2; (b) SG-NiPO-2 MW-NiPO-2 preparation condition $\text{OH}^-/\text{P}=2.0$, $\text{Ni}/\text{P}=0.7$, $100^\circ\text{C}/1\text{h}$

振动峰; 在 $400\sim 700\text{ cm}^{-1}$ 范围的吸收峰为骨架中磷氧键及镍氧键的弯曲振动峰^[5,16]. 在 3400 cm^{-1} 左右出现了很宽的羟基吸收峰, 表明其骨架结构中包含了大量的羟基, 这与介孔磷酸镍的亲水性特征及其较低聚合度的骨架相关^[19].

图7为 MW-NiPO-2 和 SG-NiPO-2 原粉样品的 TEM 照片. 由图 7(b)可见, SG-NiPO-2 在部分区域表现出中空短纳米管(图中白圈部分), 大部分区域表现为虫孔结构. 虽然 MW-NiPO-2 的 XRD 图谱与 SG-NiPO-2 相似, 但是其纳米管簇结构特征更不明显, 表现出类似虫孔结构的状态. 影响其微观结构差别的原因可能是微波水热条件促进了介孔相的快速形成, 因此抑制了纳米管单元的生长长度.

2.4 MW-NiPO-2 的比表面和孔道性质研究

MW-NiPO-2 和 SG-NiPO-2 样品的 N_2 吸附-脱附曲线示于图8中. 由图可见, 这两种材料的吸附曲线都属于 IV 型, 是典型的介孔材料的吸附曲线. MW-NiPO-2 表现出典型的 H_2 型滞后环, 位于

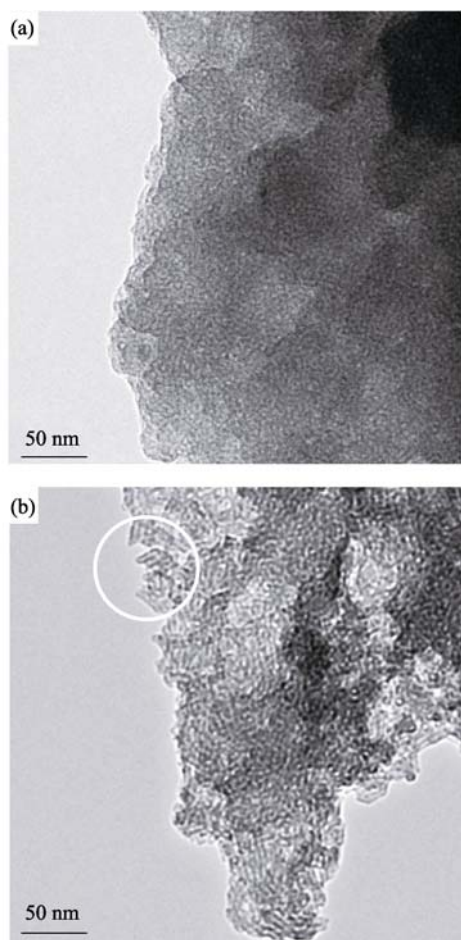


图7 MW-NiPO-2 (a)和 SG-NiPO-2 (b)样品的 TEM 照片
Fig. 7 TEM images of as-synthesized mesoporous nickel phosphate samples
(a) MW-NiPO-2; (b) SG-NiPO-2

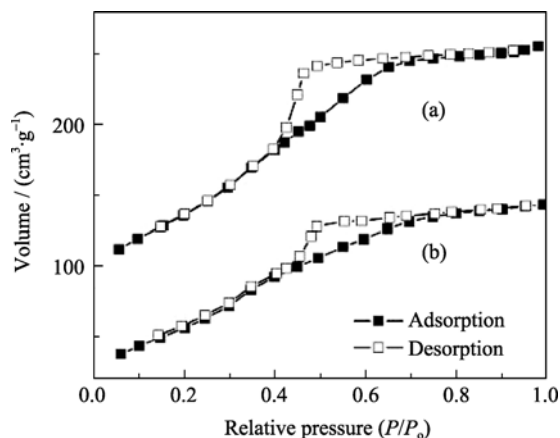


图8 MW-NiPO-2(a)和 SG-NiPO-2(b)样品的吸附-脱附曲线
Fig. 8 Adsorption-desorption isotherm of extracted samples
(a) MW-NiPO-2; (b) SG-NiPO-2

$0.4\sim 0.8$ 相对压力范围内, 孔道结构为墨水瓶型, 与 SG-NiPO-2 的图形相似, 但迟滞环更大. SG-NiPO-2 比表面和孔容分别为 223.5 和 $0.220\text{ cm}^3/\text{g}$, 而采用微波水热合成的 MW-NiPO-2 比表面和孔容明显增加, 分别达 334.4 和 $0.318\text{ cm}^3/\text{g}$.

3 结论

采用微波辅助水热法可以快速合成介孔磷酸镍 (MW-NiPO-2). 微波辐射温度、辐射时间、 OH^-/P 及 Ni/P 摩尔比的选择是得到有序度较高的 MW-NiPO-2 的重要因素. 与溶胶-凝胶法相比, 生成介孔磷酸镍的温度较低 (60°C), 并且时间很短 (100°C 下仅需 0.25 h); OH^-/P 对 MW-NiPO-2 的合成影响很大, 纯相产物仅出现 $2.0\sim 2.1$ 之间. 当微波辐射温度为 100°C , 辐射时间为 1 h , OH^-/P 摩尔比为 2.0 , Ni/P 摩尔比为 0.7 时, 能够得到有序度较高的纯相 MW-NiPO-2. ICP、FT-IR、TEM 和 N_2 吸附研究表明, MW-NiPO-2 和 SG-NiPO-2 具有相似的骨架结构和组成, 但其纳米管簇结构不明显, 表现出类似虫孔结构的状态. 此外, 微波水热法合成的 MW-NiPO-2 具有更大的比表面和孔容, 分别为 334.4 和 $0.318\text{ cm}^3/\text{g}$, 与溶胶-凝胶法合成的样品相比具有明显的优势.

参考文献:

- [1] Schüth F. Non-siliceous mesostructured and mesoporous materials. *Chem. Mater.*, 2001, **13**(10): 3184–3195.
- [2] Cao J M, Feng J, Deng S G, et al. Microwave-assisted solid-state

- synthesis of hydroxyapatite nanorods at room temperature. *Mater. Lett.*, 2005, **40(23)**: 6311–6313.
- [3] Yang P D, Zhao D Y, Margolese D I, *et al.* Generalized syntheses of large-pore mesoporous metal oxides with semicrystalline framework. *Nature*, 1998, **396(6707)**: 152–155.
- [4] Pan C L, Yuan S, Zhang W X. A neutral templating route to mesoporous titanium phosphate molecular sieves with enhanced thermal stability. *Appl. Catal. A: General*, 2006, **312**: 186–193.
- [5] Yu J, Wang A J, Tan J, *et al.* Synthesis of novel nanotubular mesoporous nickel phosphates with high performance in epoxidation. *J. Mater. Chem.*, 2008, **18(30)**: 3601–3607.
- [6] Choi J Y, Kim J, Jung S H, *et al.* Microwave synthesis of a porous metal-organic framework, zinc terephthalate MOF-5. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2006, **27(10)**: 1523–1524.
- [7] Park S E, Kim D S, Chang J S, *et al.* Synthesis of MCM-41 using microwave heating with ethylene glycol. *Catal. Today*, 1998, **44(1-4)**: 301–308.
- [8] Wu C G, Bein T. Microwave synthesis of molecular sieve MCM-41. *Chem. Commun.*, 1996, **8**: 925–926.
- [9] Fantini M C A, Matos J R, Cides da Silva L C, *et al.* Ordered mesoporous silica: microwave synthesis. *Mater. Sci. Eng. B*, 2004, **112(2/3)**: 106–110.
- [10] Bandyopadhyay M, Gies H. Synthesis of MCM-48 by microwave-hydrothermal process. *C. R. Chim.*, 2005, **8(3/4)**: 621–626.
- [11] Newalkar B L, Komarneni S, Katsuki H. Rapid synthesis of mesoporous SBA-15 molecular sieve by a microwave–hydrothermal process. *Chem. Commun.*, 2000, **23**: 2389–2390.
- [12] Hwang Y K, Chang J S, Kwon Y U, *et al.* Microwave synthesis of cubic mesoporous silica SBA-16. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2004, **68(1/2/3)**: 21–27.
- [13] Wang H W, Kuo C H, Lin H C, *et al.* Rapid formation of active mesoporous TiO₂ photocatalysts via micelle in a microwave hydrothermal process. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, **89(11)**: 3388–3392.
- [14] Zawadzki M. Microwave-assisted synthesis and characterization of ultrafine neodymium oxide particles. *J. Alloys Compd.*, 2008, **451(1/2)**: 297–300.
- [15] Deshmane A C, Jasinski B J, Carreon A M. Microwave-assisted synthesis of nanocrystalline mesoporous gallium oxide. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2010, **130(1/2/3)**: 97–102.
- [16] 王业红, 谭涓, 刘靖, 等(WANG Ye-Hong, *et al.*). 萃取法脱除介孔磷酸镍模板剂的研究. 化学学报(Acta Chim. Sinica), 2010, **68(23)**: 2471–2476.
- [17] Jung S H, Yoon J W, Hwang Y K, *et al.* Morphology control of the nanoporous nickel phosphate VSB-5 from large crystals to nanocrystals. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2006, **89(1/2/3)**: 9–15.
- [18] 牟群英, 李贤军. 微波加热技术的应用与研究进展. 物理学和高新技术, 2004, **33(6)**: 438–442.
- [19] Bhaumik A, Inagaki S. Mesoporous titanium phosphate molecular sieves with ion-exchange capacity. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123(4)**: 691–696.