

## 核壳型SAPO-34/AIPO-18 分子筛的制备及生长机理

张琳<sup>1</sup>, 田鹏<sup>1</sup>, 苏雄<sup>1,2</sup>, 樊栋<sup>1,2</sup>, 王德花<sup>1,2</sup>, 刘中民<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>中国科学院大连化学物理研究所洁净能源国家实验室(筹), 甲醇制烯烃国家工程实验室, 辽宁大连 116023

<sup>2</sup>中国科学院研究生院, 北京 100049

**摘要:** 采用水热法制备了核壳型 SAPO-34/AIPO-18 分子筛, 并运用 X 射线衍射、扫描电镜和超高分辨场发射扫描电镜等方法对样品进行了表征。结果表明, 通过改变实验条件可有效调控壳层 AIPO-18 纳米晶在 SAPO-34 晶体表面的生长, 从而得到具有不同生长区域、生长取向及紧密度的核壳型 SAPO-34/AIPO-18 分子筛。超高分辨场发射扫描电镜结果发现, 核相 SAPO-34 晶体的外表面结构与壳层 AIPO-18 纳米晶的生长性质紧密相关, 从而推测出核相晶体外表面微细结构诱导壳层分子筛生长的晶化机理。

**关键词:** 核壳分子筛; SAPO-34; AIPO-18; 生长机理; 超高分辨场发射扫描电镜

**中图分类号:** O643      **文献标识码:** A

收稿日期: 2012-06-26. 接受日期: 2012-07-26.

\*通讯联系人. 电话/传真: (0411)84379335; 电子信箱: liuzm@dicp.ac.cn

基金来源: 中国博士后科学基金 (2011M500583).

## Synthesis and Growth Mechanism of the Core-Shell SAPO-34/AIPO-18 Molecular Sieves

ZHANG Lin<sup>1</sup>, TIAN Peng<sup>1</sup>, SU Xiong<sup>1,2</sup>, FAN Dong<sup>1,2</sup>, WANG Dehua<sup>1,2</sup>, LIU Zhongmin<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Dalian National Laboratory for Clean Energy, National Engineering Laboratory for Methanol-to-Olefins, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China

<sup>2</sup>Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

**Abstract:** The core-shell molecular sieves comprised of SAPO-34 as core and AIPO-18 as shell were hydrothermally synthesized and characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM), and ultra-high resolution field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM) techniques. The SEM results show that the growth of the shell AIPO-18 nanocrystals with different orientations and compactness can be controlled by adjustment of the synthesis conditions such as core pretreatment, liquid to solid ratio, and growth number. The ultra-high resolution FE-SEM images confirm that the growth performance of the shell AIPO-18 is closely related to the surface microstructure of SAPO-34, indicating the mechanism that the microstructure on the external surface of the core directs the growth of the shell.

**Key words:** core-shell molecular sieve; SAPO-34; AIPO-18; growth mechanism; ultra-high resolution field-emission scanning electron microscopy

Received 26 June 2012. Accepted 26 July 2012.

\*Corresponding author. Tel/Fax: +86-411-84379335; E-mail: liuzm@dicp.ac.cn

This work was supported by the China Postdoctoral Science Foundation (2011M500583).

核壳型分子筛是一类复合型分子筛材料, 是指在一种核相分子筛晶粒的外表面包裹一层异构或同构的分子筛外壳, 它具有多功能性, 因而在选择性吸附、分离及催化等领域展现出良好的应用前景<sup>[1-13]</sup>。

核壳型分子筛的制备主要采用原位生长法和二次生长法<sup>[14]</sup>。前者是将核相分子筛直接加入到壳层分子筛的合成凝胶体系中, 使壳层分子筛在核相的外表面直接外延生长 (epitaxial growth); 后者是在核相

分子筛的外表面包裹壳层分子筛纳米晶种后,将其加入到壳层分子筛的合成凝胶体系中,经过纳米晶种诱导而二次晶化生长出壳层分子筛. de Vos Burchart 等<sup>[1]</sup>采用原位生长法首次实现了 X 沸石在 A 沸石外表面的蔓延生长 (overgrowth), 并且提出二者骨架结构是通过 SOD 笼直接相连的交错生长机理. 随后, 通过原位生长法还合成出 ZSM-5/Silicalite-1<sup>[2,3]</sup>, EMT/FAU<sup>[4,5]</sup>, K-/Ba-LTL<sup>[6]</sup>, ETS-4/ETS-10<sup>[7]</sup>, SOD/CAN<sup>[15]</sup>, SOD/CHA<sup>[16]</sup> 和 Cr-/Ti-AFI<sup>[17]</sup> 等核壳型分子筛. Bouizi 等<sup>[9-11]</sup>采用二次生长法合成出一系列具有极高壳层紧密度的核壳型分子筛, 如 ZSM-5/Silicalite-1, MOR/MFI, Beta/Silicalite-1 和 FAU/MFI 等. 目前合成出的核壳型分子筛种类众多, 但大多集中在硅铝沸石, 而有关磷酸(硅)铝分子筛的研究相对较少. 同时, 在壳层的结构及生长性质的调控等方面存在一定的不足, 如: 孔道性、取向性、区域性、稳定性、紧密度及厚度等, 从而限制了核壳型分子筛的实际应用. 因此, 对壳层分子筛的生长调控及机理研究是该领域的研究重点之一.

SAPO-34 是 SAPO 类分子筛家族的重要一员, 它具有独特的孔笼结构、适宜的表面酸性和良好的热/水热稳定性, 在甲醇转化制烯烃反应 (MTO) 中表现出良好的催化性能<sup>[18-25]</sup>. 研究核壳型 SAPO-34 分子筛可以深入认识晶体生长过程, 还可通过控制壳层分子筛的生长以调变 SAPO-34 晶体外表面酸性性质, 从而有可能优化其吸附及催化性能. 由于 AIPO-34 通常需要在氟离子体系下合成, 因此以 AIPO-34 为壳相不利于核相 SAPO-34 的稳定, 而 AIPO-18 分子筛具有与 SAPO-34 相同的次级结构单元 (双六元环) 和相似的孔道尺寸 (0.38 nm)<sup>[26]</sup>, 且 AIPO-18 纳米晶可在无氟离子体系下合成<sup>[27]</sup>. 因此, 本文以 AIPO-18 为壳相, 利用原位生长法合成出具有不同区域性和取向性壳层的核壳型 SAPO-34/AIPO-18 分子筛, 考察了壳层生长规律及影响因素, 并结合超高分辨场发射扫描电镜等方法讨论了核壳分子筛的生长机理.

## 1 实验部分

### 1.1 分子筛的合成

以二乙胺 (DEA) 为有机模板剂, 在摩尔配比为  $1.0\text{P}_2\text{O}_5:1.0\text{Al}_2\text{O}_3:0.3\text{SiO}_2:2.0\text{DEA}:50\text{H}_2\text{O}$  的体系下,

于  $200\text{ }^\circ\text{C}$  转动晶化 48 h 后, 经离心、洗涤和干燥即制得 SAPO-34 分子筛原粉. 再将该原粉放入 1.5% 的 TEAOH 溶液中 (液固质量比为 10), 在  $80\text{ }^\circ\text{C}$  旋转加热 16~20 h, 经抽滤、水洗后备用, 样品预处理程度按照预处理过程中的失重率进行计算.

以 AIPO-18 纳米晶合成的初始凝胶体系为壳层生长体系 (摩尔配比  $3.16\text{P}_2\text{O}_5:\text{Al}_2\text{O}_3:3.16(\text{TEA})_2\text{O}:186\text{H}_2\text{O}$ <sup>[27]</sup>), 按一定的液固质量比加入相应的核相 SAPO-34 分子筛后, 在  $150\text{ }^\circ\text{C}$  晶化 20~48 h 即制得核壳型 SAPO-34/AIPO-18 分子筛, 具体见表 1 所列. 典型的制备过程如下: 将 0.34 g  $\text{H}_2\text{O}$  和 10 g TEAOH 溶液 (24%) 混合均匀, 加入 1.1 g 异丙醇铝搅拌至完全溶解后, 缓慢滴加 1.9 g 磷酸, 得到澄清的壳层生长体系. 向此体系中加入 0.2 g SAPO-34 分子筛后, 转入 25 ml 带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中, 在  $150\text{ }^\circ\text{C}$  旋转晶化 20 h, 经抽滤、水洗、干燥后, 得到样品 A.

将上述壳层生长体系直接在  $150\text{ }^\circ\text{C}$  静止晶化 20 h, 经抽滤、离心、干燥后得到 AIPO-18 纳米晶.

### 1.2 分子筛的表征

样品的 X 射线粉末衍射 (XRD) 谱用 PANalytical X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪测定, 采用铜靶 ( $\lambda = 0.154059\text{ nm}$ ). 扫描电镜 (SEM) 型号为 KYKY-AMRAY-1000B 型.  $\text{N}_2$  物理吸附实验在美国麦克 ASAP2010 型物理吸附仪上进行. 超高分辨场发射扫描电镜 (FE-SEM) 照片采用 Hitachi SU8020 型 SEM 拍摄. X 射线能量分散光谱 (EDS) 及表面元素组成在 JED-2300 型能谱仪上进行.

## 2 结果与讨论

### 2.1 核壳型 SAPO-34/AIPO-18 分子筛的壳层生长调控

表 1 为各样品的合成条件及其壳层种类; 图 1, 2 和 3 分别为各样品的 XRD 谱和 SEM 照片. XRD 结果显示, SAPO-34 分子筛具有 CHA 结构的特征衍射峰; SEM 照片也显示该样品中只有菱方型晶体存在, 说明所得 SAPO-34 样品具有较高的纯度和结晶度. SAPO-34 经过预处理后, 仍保持完好的骨架结构 (见图 1(3)). 经过预处理和壳层生长后, 所得核壳型 SAPO-34/AIPO-18 分子筛依然表现出 SAPO-34 特有的特征衍射峰, 而未出现明显的

表 1 合成条件对核壳型 SAPO-34/AIPO-18 分子筛壳层生长的影响

Table 1 Effect of synthetic conditions on the shell growth of the core-shell SAPO-34/AIPO-18 molecular sieves

Sample	Pretreatment degree <sup>a</sup> (%)	Liquid/solid ratio (g/g)	Crystallization		Growth number	Product <sup>b</sup>
			T/°C	t/h		
A	0	64	150	20	1	vertical
B	0	32	150	20	1	vertical
C	0	16	150	20	1	vertical
D	0	64	150	36/48	1	vertical
E	0	32	150	20	2	parallel
F	15	32	150	20	1	hybrid

<sup>a</sup>The mass loss of SAPO-34 after pretreatment.

<sup>b</sup>The growth direction of the shell AIPO-18 relative to the external surface of the core SAPO-34.

AIPO-18 特征峰. 这主要是由于壳层 AIPO-18 含量较低, 且其最强衍射峰的位置与 SAPO-34 接近 ( $9.5^\circ$ ), 两者相互重叠在一起. 然而, 当核壳型 SAPO-34/AIPO-18 分子筛在 0.1 mol/L 氨水溶液中超声处理 1.5 h, 再经沉降分离得到脱落壳层, 其出现一定强度的 AEI 结构的 XRD 特征峰 (图 1(5)). 值得指出的是, 所制备的核壳型分子筛中核相 SAPO-34 分子筛特有的菱方体形貌均保持完好 (见图 3), 说明 SAPO-34 在本文所选择的壳层晶化体系中能够稳定存在.

当直接以 SAPO-34 为核相, 液固比为 64 时, SAPO-34 晶体的外表面生长出具有取向性的十字花形壳层 (见图 3(a) 和 (b), 样品 A), 定义为十字型 (vertical). 上述壳层由大量的纳米片状晶体在垂直于核相晶体表面的方向上有序而紧密地排列生长而

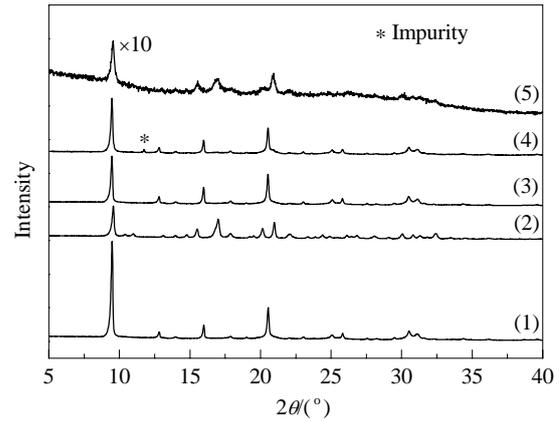


图 1 不同样品的 XRD 谱

Fig. 1. XRD patterns of SAPO-34 (1), AIPO-18 (2), SAPO-34 with pretreatment degree of 15% (3), sample F (4), and nano-shell portion obtained from sample F by ultrasonic treatment (5).

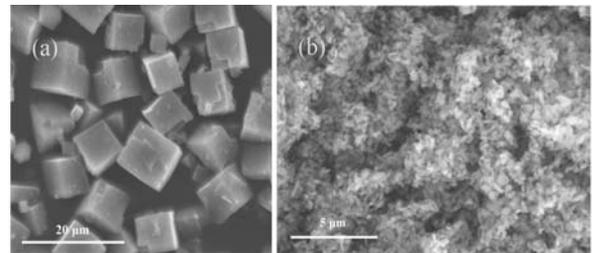


图 2 SAPO-34 和 AIPO-18 样品的 SEM 照片

Fig. 2. SEM images of SAPO-34 (a) and AIPO-18 (b).

成, 其尺寸约为  $500 \times 250 \times (10\sim 30)$  nm, 与 AIPO-18 纳米晶 (图 2(b)) 的形貌和尺寸相似.

使用 EDS 能谱仪对样品 A 的表面元素组成进行了分析, 结果示于图 4. 可以看到, 十字型壳层中 Si 的含量很低, 而 P 和 Al 的含量则明显高于四个边角区域, 说明十字型壳层基本由 AIPO-18 而不是

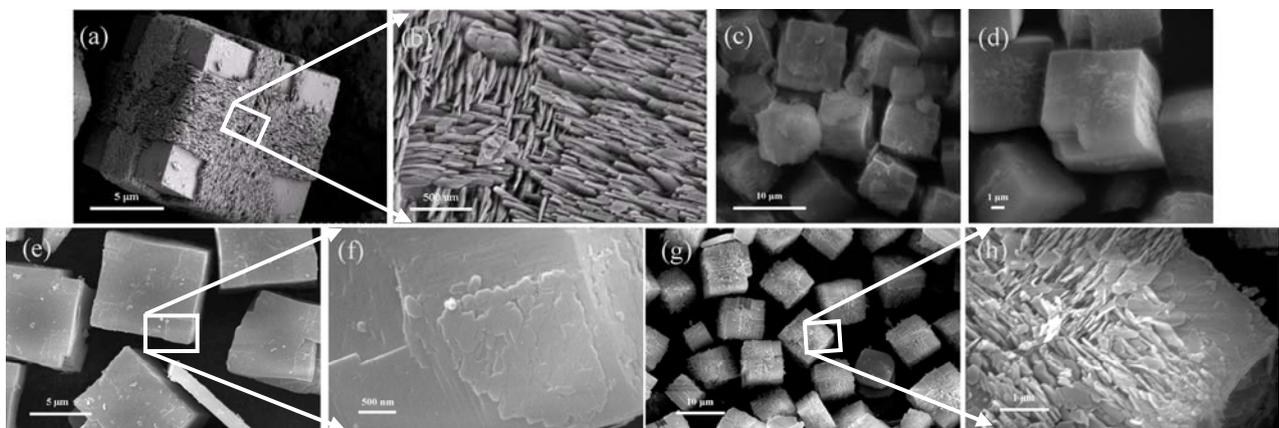


图 3 不同样品的 SEM 照片

Fig. 3. SEM images of various samples. (a, b) A; (c) B; (d) C with vertical core-shell composites; (e, f) E with parallel core-shell composite; (g, h) F with hybrid core-shell composite.

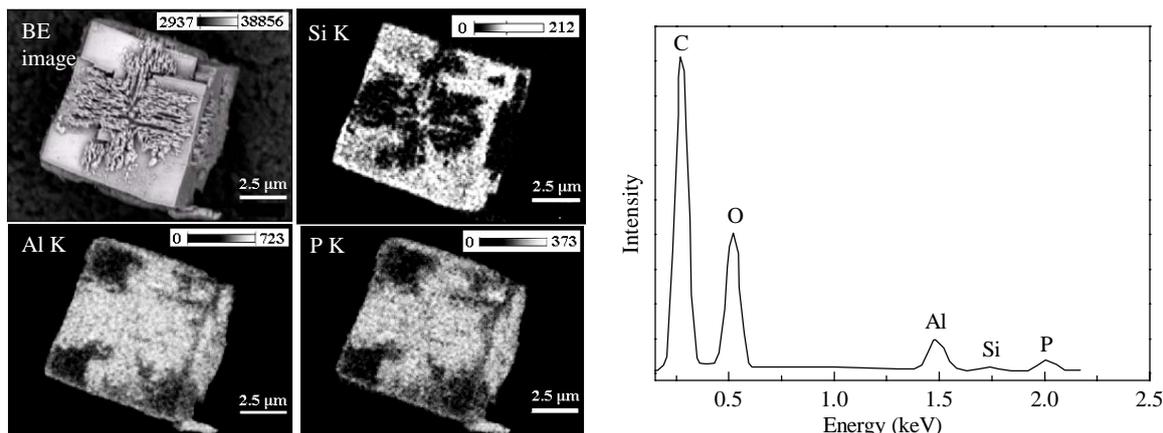


图4 样品A的表面元素组成及EDS谱

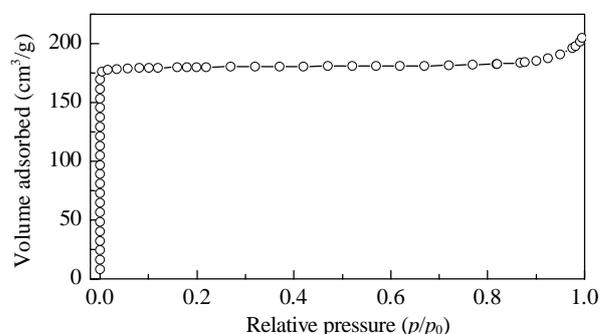
**Fig. 4.** Elemental maps and EDS spectrum of sample A. In element maps, the concentration of each element is in proportion to the surface brightness of the crystal.

SAPO-18 组成. 延长晶化时间至 48 h 后, 壳层形貌并未发生明显改变, 说明壳层在 20 h 时基本结束生长. 进一步降低合成体系的液固比, 十字型壳层的紧密度明显下降 (见图 3(c) 和 (d), 样品 B 和 C).

对 SAPO-34/AIPO-18 分子筛进行二次原位生长后所得样品 E 中 SAPO-34 晶体表面的十字型壳层完全消失, 而在其边角的四个接近正方形的区域内生长出壳层 (图 3(e) 和 (f)). 与十字型不同, 该壳层由纳米片状晶体在平行于核相晶体表面的方向上堆积排列而成, 厚度约 40 nm, 定义为四角型 (parallel). 可见, 二次生长过程破坏了十字型壳层, 并促进了四角型壳层的生长. 由此推测四角型壳层的稳定性可能高于十字型.

将 SAPO-34 原粉在碱溶液中进行预处理后用作核相分子筛, 所得样品 F 的壳层晶体的生长几率明显提高 (见图 3(g) 和 (h)). SAPO-34 晶体的外表面同时生长出十字型和四角型壳层 (定义为混合型, hybrid), 说明核相的预处理可有效打破区域性的限制, 从而促进了壳层在 SAPO-34 晶体外表面的生长. 低温  $N_2$  物理吸附结果 (图 5) 显示, 混合型核壳 SAPO-34/AIPO-18 分子筛表现为 I 型曲线, 具有典型的微孔特征; Langmuir 比表面积为  $787 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $t$ -plot 微孔体积为  $0.27 \text{ cm}^3/\text{g}$ . 综上可推测, 十字型和四角型 AIPO-18 壳层的生长对 SAPO-34 核相的外表面孔口没有造成堵塞, 即 AIPO-18 和 SAPO-34 分子筛间的孔道应该是相互连接并畅通的.

当混合型核壳分子筛在 0.1 mol/L 氨水溶液中长时间超声处理后, 十字型壳层明显遭到破坏, 而四

图5 样品F的N<sub>2</sub>吸附等温线

**Fig. 5.**  $N_2$  adsorption isotherm of sample F.

角型仍然保持良好, 与上文二次生长的结果一致, 再次说明十字型和四角型壳层的稳定性有明显差异. 这可能与垂直生长的 AIPO-18 与核相晶面的接触面积较小有关.

## 2.2 核壳型 SAPO-34/AIPO-18 分子筛的壳层生长机理

为探究核壳型 SAPO-34/AIPO-18 分子筛壳层的生长机理, 本文采用超高分辨 FE-SEM 对 SAPO-34 和预处理后的 SAPO-34 晶体外表面的微细结构进行了研究, 结果示于图 6. 可以看出, SAPO-34 晶体外表面的微细结构是不均匀的. 晶面的十字形区域具有明显方向性的条纹现象, 而四角形区域相对较为光滑 (见图 6(a)). 通过对不同区域进行放大发现, I 区域存在着混杂的两相垂直的微细条纹, 条纹的间距为 10~40 nm; II 区域则具有单一方向的条纹, 间距也为 10~40 nm, 同时在 250~300 nm 内条纹生长存在着明显的周期性变化;

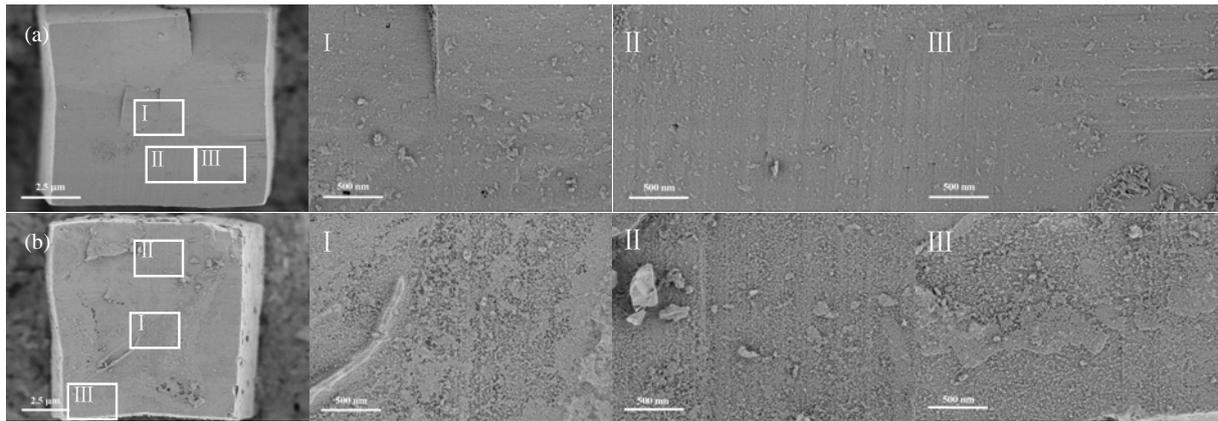


图 6 SAPO-34 样品和预处理程度 15% 的 SAPO-34 样品的超高分辨 FE-SEM 照片

Fig. 6. Ultra-high resolution FE-SEM images of SAPO-34 (a) and SAPO-34 with pretreatment degree of 15% (b).

III 区域存在两相垂直交界的条纹, 靠近四角边缘的区域则较为平坦. 上述十字形区域的条纹方向与 AIPO-18 壳层的生长方向完全一致. 经过预处理后的 SAPO-34 晶体外表面整体变得粗糙 (见图 6(b)), 十字形区域的条纹现象明显减弱, 尤其是条纹的交界处破坏更加严重, 主要是由于 TEOAH 的碱度对 SAPO-34 外表面结构单元的侵蚀所致<sup>[28~30]</sup>.

综合上文, 我们对核壳型 SAPO-34/AIPO-18 分子筛的壳层生长机理进行了推测. 当使用 SAPO-34 作为核相时, 由于其表面的十字形区域存在条纹结构 (10~40 nm), 因此表面粗糙度高于较为平滑的四角形区域. 高的表面粗糙度意味着较多的晶面和台阶暴露, 表面能较高, 故 AIPO-18 纳米晶优先在条纹结构上生长. 壳层 AIPO-18 分子筛的生长方向与核相分子筛表面的条纹方向完全一致, 厚度 (10~30 nm) 也与 SAPO-34 表面的条纹间距接近. 对 SAPO-34 分子筛进行预处理后, 晶体表面十字形区域的粗糙度增加, 但仍可以观察到其原有的条纹结构. 同时, 四角形区域的表面粗糙度也明显增加. 故预处理后的 SAPO-34 表面的壳层覆盖度明显增加. 值得注意的是, AIPO-18 分子筛在四角形区域以平行于 SAPO-34 晶体表面的方式生长, 与十字形区域的晶体生长方向相垂直. 这可能与边角区域的初始表面平整度较高有关. 上述结果说明, 壳层晶体的生长方向直接受基底微细结构及粗糙度的影响<sup>[6,7,31]</sup>. 增加表面的粗糙度可以加速壳层晶体在表面的成核生长, 因而核相晶体表面的覆盖度增加. Brent 等<sup>[6]</sup>在合成核壳型 K/Ba-LTL 时发现, 壳层 Ba-LTL 的二次成核和生长依赖于核相 K-LTL 晶体

的表面形貌, 并且核相表面粗糙度越高, 壳层覆盖度越大. Yan 等<sup>[31]</sup>提出, MFI 分子筛膜的生成方向和厚度受到基底表面粗糙度的强烈影响. 与本文推测的生长机理相一致.

依据 SAPO-34 和 AIPO-18 分子筛晶体的结构 (见图 7), 我们对 SAPO-34/AIPO-18 核壳分子筛的生长界面结构进行了模拟, 结果示于图 8. SAPO-34 分子筛具有 CHA 型骨架结构, 三方晶系, 由同向的双六元环通过四元环连接而成. AIPO-18 分子筛为 AEI 型, 斜方晶系, 非同向的双六元环沿  $z$  轴交替排列. 在十字型中, AIPO-18 晶体在垂直于 SAPO-34 晶体表面的方向上生长, 两者通过四元环相互连接, 其中非同向的双六元环之间会形成扭曲的四元环 (见图 8(a)). 在四角型中, AIPO-18 晶体在平行于 SAPO-34 晶面的方向上生长, 两者同样通过四元环相互连接 (见图 8(b)).

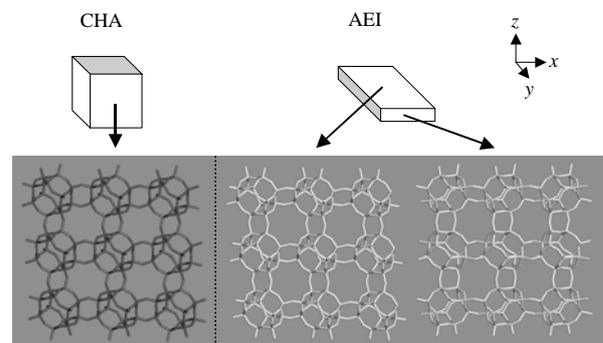


图 7 SAPO-34 和 AIPO-18 分子筛晶体结构示意图

Fig. 7. Structure of SAPO-34 and AIPO-18. In CHA structure, the D6R possesses the same orientation along the  $x$ ,  $y$ , and  $z$  axes. In AEI structure, the D6R alternates orientation along the  $z$  axis but has the same orientation along the  $x$  and  $y$  axes.

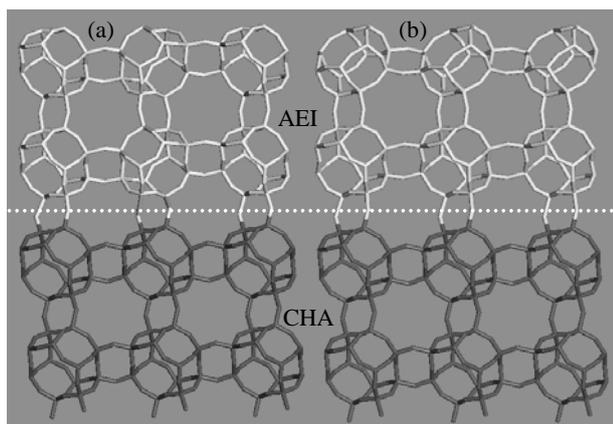


图8 核壳型 SAPO-34/AIPO-18 分子筛生长界面结构模型  
 Fig. 8. Structure models of core-shell SAPO-34/AIPO-18 molecular sieves. (a) Vertical growth; (b) Parallel growth.

### 3 结论

通过调变实验条件,采用水热法可以合成十字型、四角型及混合型核壳型 SAPO-34/AIPO-18 分子筛。超高分辨 FE-SEM 显示,核相 SAPO-34 晶体外表面的微细结构对壳层 AIPO-18 分子筛生长的形貌具有重要的诱导作用。核相分子筛的预处理可增加其表面粗糙度,乃至壳层分子筛的紧密度。由此推测,改变核相 SAPO-34 分子筛外表面的微细结构有可能诱导性地合成出不同形貌的 AIPO-18 壳层。我们将进一步表征包裹完全的核壳分子筛的酸性等,并用于 MTO 反应中,研究 SAPO-34 分子筛外表面酸性质对其催化性能的影响。

### 参 考 文 献

- de Vos Burchart E, Jansen J C, van Bekkum H. *Zeolites*, 1989, **9**: 432
- Van Vu D, Miyamoto M, Nishiyama N, Egashira Y, Ueyama K. *J Catal*, 2006, **243**: 389
- Van Vu D, Miyamoto M, Nishiyama N, Ichikawa S, Egashira Y, Ueyama K. *Microporous Mesoporous Mater*, 2008, **115**: 106
- Goossens A M, Wouters B H, Buschmann V, Martens J A. *Adv Mater*, 1999, **11**: 561
- Goossens A M, Wouters B H, Grobet P J, Buschmann V, Fiermans L, Martens J A. *Eur J Inorg Chem*, 2001: 1167
- Brent R, Stevens S M, Terasaki O, Anderson M W. *Cryst Growth Des*, 2010, **10**: 5182
- Jeong H K, Krohn J, Sujaoti K, Tsapatsis M. *J Am Chem Soc*, 2002, **124**: 12966
- Miyamoto M, Kamei T, Nishiyama N, Egashira Y, Ueyama K. *Adv Mater*, 2005, **17**: 1985
- Bouizi Y, Rouleau L, Valtchev V P. *Chem Mater*, 2006, **18**: 4959
- Bouizi Y, Rouleau L, Valtchev V P. *Microporous Mesoporous Mater*, 2006, **91**: 70
- Bouizi Y, Diaz I, Rouleau L, Valtchev V P. *Adv Funct Mater*, 2005, **15**: 1955
- 张哲, 宗保宁. 催化学报 (Zhang Zh, Zong B N. *Chin J Catal*), 2003, **24**: 856
- 张强, 李春义, 山红红, 杨朝合. 催化学报 (Zhang Q, Li Ch Y, Shan H H, Yang Ch H. *Chin J Catal*), 2007, **28**: 541
- 孔德金, 童伟益, 郑均林, 刘志城, 邹薇, 祁晓岚, 房鼎业. 化学通报 (Kong D J, Tong W Y, Zheng J L, Liu Zh Ch, Zou W, Qi X L, Fang D Y. *Chemistry Online*), 2008, **4**: 249
- Okubo T, Wakihara T, Plevert J, Nair S, Tsapatsis M, Ogawa Y, Komiyama H, Yoshimura M, Davis M E. *Angew Chem, Int Ed*, 2001, **40**: 1069
- Wakihara T, Yamakita S, Iezumi K, Okubo T. *J Am Chem Soc*, 2003, **125**: 12388
- Tian D Y, Yan W F, Wang Zh X, Wang Y Y, Li Zh B, Yu J H, Xu R R. *Cryst Growth Des*, 2009, **9**: 1411
- 李金哲, 齐越, 刘中民, 刘广宇, 常福祥. 催化学报 (Li J Zh, Qi Y, Liu Zh M, Liu G Y, Chang F X. *Chin J Catal*), 2008, **29**: 660
- Li J Zh, Wei Y X, Liu G Y, Qi Y, Tian P, Li B, He Y L, Liu Zh M. *Catal Today*, 2011, **171**: 221
- Liang J, Li H Y, Zhao S Q, Guo W G, Wang R H, Ying M L. *Appl Catal*, 1990, **64**: 31
- Liu G Y, Tian P, Li J Zh, Zhang D Zh, Zhou F, Liu Zh M. *Microporous Mesoporous Mater*, 2008, **111**: 143
- Wei Y X, Li J Zh, Yuan C Y, Xu Sh T, Zhou Y, Chen J R, Wang Q Y, Zhang Q, Liu Zh M. *Chem Commun*, 2012, **48**: 3082
- 王仰东, 王传明, 刘红星, 谢在库. 催化学报 (Wang Y D, Wang Ch M, Liu H X, Xie Z K. *Chin J Catal*), 2010, **31**: 33
- 袁翠峪, 魏迎旭, 李金哲, 徐舒涛, 陈景润, 周游, 王全义, 许磊, 刘中民. 催化学报 (Yuan C Y, Wei Y X, Li J Zh, Xu Sh T, Chen J R, Zhou Y, Wang Q Y, Xu L, Liu Zh M. *Chin J Catal*), 2012, **33**: 367
- Hu H, Ying W Y, Fang D Y. *J Nat Gas Chem*, 2010, **19**: 409
- Baerlocher Ch, McCusker L B, Olson D H. *Atlas of Zeolite Framework Types*. 6th Ed. Amsterdam: Elsevier, 2007. 18
- Vilaseca M, Mintova S, Valtchev V, Metzger T H, Bein T. *J Mater Chem*, 2003, **13**: 1526
- Cimek A, Komunjer L, Subotic B, Siroki M, Roncevic S. *Zeolites*, 1991, **11**: 258
- Meza L I, Anderson M W, Agger J R. *Chem Commun*, 2007: 2473
- Meza L I, Anderson M W, Slater B, Agger J R. *Phys Chem Chem Phys*, 2008, **10**: 5066
- Yan Y G, Chaudhuri S R, Sarkar A. *Chem Mater*, 1996, **8**: 473