

沸石分子筛膜合成研究进展

陈革新 张香文 米镇涛*

(天津大学化工学院 天津 300072)

摘 要 综述了 ZSM-5、Silicalite-1、A 型及其它类型沸石分子筛膜的合成方法及合成进展情况, 详细讨论了各种合成因素对沸石分子筛膜合成的影响。提出了沸石分子筛膜研究中存在的问题, 并对沸石分子筛膜的合成方法进行了展望。

关键词 沸石分子筛膜 原位水热合成法 二次生长技术

Research Progress in the Synthesis of Zeolite Membranes

Chen Gexin, Zhang Xiangwen, Mi Zhentao*

(School of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract The synthesis methods and evolution of films of ZSM-5, Silicalite-1, zeolite A and other zeolites are reviewed. Especially, the factors such as substrate, composition of synthesis mixture and temperature on the synthesis of zeolite membranes are discussed in details. Finally, the problems on the synthesis of zeolite membranes are presented and some suggestions are given out.

Key words Zeolite membranes, In-situ hydrothermal method, Secondary(seeded) growth technique

无机膜是用无机材料如陶瓷、金属(及其氧化物)、多孔玻璃和沸石等制成的膜。与有机膜相比, 无机膜具有耐高温、化学稳定性好、机械强度大以及易清洗再生等优点。无机膜可应用于许多化工过程, 如可使分离过程在不发生相变的情况下实现, 从而可以大幅降低能源消耗, 简化工艺; 可使催化反应过程通过吸附与分离方法不断地增加反应物和移走产物, 从而促进化学平衡移动, 获得较高的单程转化率, 同时简化产物的回收分离过程, 降低能耗, 节省投资。有人认为无机膜将是未来催化研究的三大领域(沸石的择形催化、分子水平的均相催化和膜催化反应器)之一。

沸石分子筛膜属于无机膜的范畴, 它除了具有一般无机膜的特性外, 还继承了分子筛的特点, 使它具有突出的优点, 如沸石分子筛膜的孔径均一、可调, 大小在 0.3~1nm 之间, 与一般分子的尺寸相近, 因此可以依据其孔径大小实现不同分子的筛分分离。同时由于沸石晶体的硅铝比可调节、阳离子可被其它离子交换、Si 或 Al 原子可被其它杂原子取代等特性, 因而为沸石分子筛膜在催化领域的应用提供了广阔的前景。依据沸石分子筛膜的以上特点, 可制备出不同结构类型、孔径大小、表面性质的沸石分子筛膜材料, 以适用于不同的催化与分离领域。此外,

陈革新 男, 26 岁, 硕士生, 现从事沸石分子筛膜的合成与应用研究。*联系人

2002-10-14 收稿, 2003-01-08 修回

沸石分子筛本身也是一种催化剂, 将其制备成膜反应器, 可实现反应过程与分离过程的有效集成, 达到提高反应转化率和强化反应过程的目的。因此沸石分子筛膜作为具有反应与分离双重功能的新材料, 20 世纪 90 年代以来研究进展很快, 成为催化新材料与新过程研究方面的热点。

本文详细综述了各类沸石分子筛膜的合成进展, 讨论了各种合成方法的应用情况, 最后提出了沸石分子筛膜研究中存在的问题, 并对各种合成方法进行了展望。

1 沸石分子筛膜的合成进展

1.1 ZSM-5 沸石分子筛膜的合成方法及其影响因素

ZSM-5 沸石具有 MFI 结构, 其孔径在 0.55nm 左右(与许多分子的动力学直径相当), 具有良好的热稳定性, 因而成为理想的催化、分离膜材料, 为无机膜研究领域的一个热点, 得到了国内外众多膜研究者的广泛关注。

ZSM-5 沸石分子筛膜的合成方法主要有两种: 一是将事先合成的沸石埋在相对非渗透的基质中成膜; 二是在多孔(或无孔)载体上水热合成沸石分子筛膜(包括原位水热合成法和二次生长技术)。从膜的形式可分为: 无载体膜, 即先将沸石分子筛膜生长在特定载体上, 后通过一定条件将载体处理掉, 从而得到一薄的纯沸石分子筛膜; 有载体膜, 即沸石分子筛直接在载体表面生长成膜。目前文献报道的有关 ZSM-5 沸石分子筛膜的合成方法基本为水热法。故本文将对水热法尤其是原位水热合成法合成 ZSM-5 沸石分子筛膜进行较详细的讨论。原位水热合成法是在载体的孔口或次孔口直接合成沸石分子筛膜, 其主要步骤是将经过清洗处理的载体直接放到盛有合成液(溶胶)的晶化釜中, 在一定温度和釜内自身产生的压力下直接在载体表面生长出沸石分子筛膜并与载体结合在一起。近来, 沸石分子筛膜合成的趋势是向超薄、定向沸石分子筛膜方向发展。为了制备薄且定向的 ZSM-5 沸石分子筛膜, 实现对最终膜微结构如膜厚、取向程度等较好的控制, 在前面原位水热合成的基础上, 国内外众多研究者将二次生长法应用于 MFI 型(主要为 ZSM-5, Silicalite-1)沸石分子筛膜的合成。二次生长法具体步骤如图 1 所示。在二次生

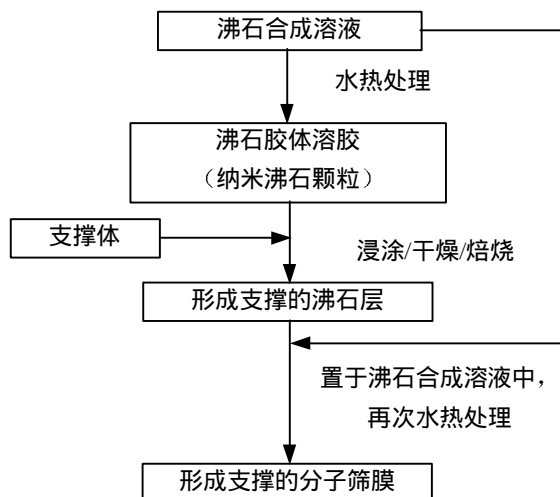


图 1 沸石分子筛二次生长合成法示意图

Fig.1 Schematic illustration of zeolite synthesis by secondary(seeded) growth method

长法中, 对于有载体膜的合成, 首先是通过浸渍的方法将沸石纳米溶胶预涂到载体上形成前驱膜, 然后是前驱膜的二次生长, 将前驱膜放入盛有沸石合成液的晶化釜中晶化一定时间, 即得到薄且定向的沸石分子筛膜。二次生长法在一定程度上克服了原位水热合成法中存在的对合成条件敏感、难以实现从实验室合成分子筛膜放大到工业制备的缺点。另外, 二次生长法合成沸石分子筛膜可以避免使用有机模板剂, 在合成过程中省去原位水热合成法中所需的高温焙烧去除有机模板剂的步骤, 同时也可避免在有机模板剂移除过程中间晶裂缝的形

成, 这部分工作可以参见后面有关 Silicalite-1 沸石分子筛膜合成的部分。

合成 ZSM-5 沸石膜用的载体多种多样, 从形式上看, 有片状的和管状的; 从材质上分, 有石英玻璃、陶瓷、不锈钢及铜等; 从结构上分为有孔的和无孔的。不管用什么载体, 一般都要对其进行预处理, 目的是除去表面杂质并使其活化。对载体的预处理一般过程为: 首先对载体表面打磨至光滑, 在超声波作用下先用酸或碱清洗, 后用去离子水清洗并将其烘干备用。对于不锈钢和铜等载体, 除用上述方法进行处理外, 还要用其它方法作进一步的处理。Clet 等^[1]报道在合成沸石分子筛膜前对不锈钢载体进行 650°C 焙烧预处理, 载体上生长的沸石分子筛量增加了五倍, 这可能是不锈钢表面生成氧化物导致的结果。Valtchev 等^[2]对铜载体在室温下作滚轧处理, 使载体厚度从 5mm 降到 2.5mm。研究表明处理后的载体表面成核速率加快, 合成时间缩短。

除了载体的影响, 沸石合成液的组成是 ZSM-5 沸石分子筛膜合成过程中的一个关键因素。不同的组成决定着沸石分子筛膜的种类、生成沸石晶体的取向及膜的厚度。利用原位水热合成法, Sano 等^[3,4]在研究 ZSM-5 沸石分子筛膜的合成时, 着重考察了 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 摩尔比对成膜的影响, 得出当 $n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{SiO}_2)>70$ 时, 可形成连续无缺陷的 ZSM-5 沸石分子筛膜; 而当 $n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{SiO}_2)<40$ 时, 只能形成沸石分子筛晶粒的结果。Yan 等^[5]经过条件优化得到了最佳合成液配比为: $\text{TPAOH}:\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{NaOH}:\text{Al}_2\text{O}_3=1:6:571:4:0.005$, 并在此合成液组成下制得了 $2\mu\text{m}$ 大小的晶粒互锁生长而形成的 $10\mu\text{m}$ 厚的沸石分子筛膜。Yan 等^[6]对 MFI 沸石膜中晶体定向生长的合成液组成进行了系统研究, 当合成液组成为 $0.32\text{TPAOH}:\text{TEOS}:165\text{H}_2\text{O}$ 时在不锈钢载体上合成出了 b 轴取向的连续 MFI 薄膜。王喜庆等^[7]首次采用“双模板剂”法在 $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ -正丙胺-溴化 N-己基-六亚甲基四胺(EtHMTA^+)- $\text{NaF-H}_2\text{O}$ 合成液体体系中合成得到了 b 轴择优取向的 ZSM-5(MFI 型)沸石膜。合成分子筛的晶体取向可用文献[8]定义的相关参数 CPO(Crystallographic Preferred Orientation)表示:

$$\text{CPO}(X)/(Y)=\frac{I_S(X)/I_S(Y)-I_P(X)/I_P(Y)}{I_S(X)/I_P(Y)}$$

式中 X、Y 表示 XRD 谱图中不同的衍射峰, I 表示衍射峰的衍射强度, P 和 S 分别代表参照样(Powder reference)和测试样(as-synthesized sample)。当 $\text{CPO}(0100/1000)=0$ 时表示所有晶体随机取向, 而当 $\text{CPO}(0100/1000)=1$ 时, 表示所有晶体都 b 轴择优取向。由合成液中不同模板剂比例合成所得的 MFI 沸石的 CPO 值列于表 1。

表 1 不同条件合成的沸石产物及其 CPO(0100/1000)值
Tab.1 Examples for synthesis of MFI zeolite and their CPO(0100/1000) values

No.	凝胶摩尔比						温度/°C	时间/d	产物晶相	CPO(0100/1000)
	SiO_2	OH^-	$n\text{-PrNH}_2$	EtHMTA^+	NaF	H_2O				
1	1.0	0.05	1.0	0	0.4	40	160	5	MFI	~0
2	1.0	0.05	0.9	0.1	0.4	40	160	7	MFI	0.04
3	1.0	0.05	0.8	0.2	0.4	40	160	7	MFI	0.54
4	1.0	0.05	0.7	0.3	0.4	40	160	13	MFI	0.92
5	1.0	0.05	0.6	0.4	0.4	40	160	15	MFI+unreacted gel	0.38
6	1.0	0.05	0	1.0	0.4	40	160	14	CF-4(MTN)	

原位水热合成的温度是 ZSM-5 沸石分子筛膜制备过程中的另一个重要影响因素。Yan 等^[9]

研究了在金属载体(不锈钢、合金铝)上原位水热合成 b 轴取向的 MFI 单层膜。在合成液组成为 0.32TPAOH:TEOS:165H₂O 的条件下,系统研究了合成温度对成膜的影响。发现在低于 165℃ 时,合成的沸石晶体中出现孪晶;在 175℃ 时,形成一些 a 轴取向的沸石晶体;而在 165℃ 时,合成出的晶体具有最佳的 b 轴取向,且随着合成温度的升高,晶体尺寸随之增大,但膜厚基本不随温度变化。

此外,李永生等^[10]对 ZSM-5 沸石分子筛膜制备中的溶胶或凝胶与载体的接触方法、水热处理的次数等影响因素进行了综述。张雄福等^[11]对 ZSM-5 沸石分子筛膜合成过程中的沸石晶貌、合成液状态、引入晶种等因素对成膜的影响进行了系统研究,此处不再赘述。

1.2 Silicalite-1 沸石分子筛膜的合成

Silicalite-1 沸石是另一类具有 MFI 结构的沸石,是 ZSM-5 沸石分子筛不含铝时的纯硅沸石分子筛形态。由 Silicalite-1、ZSM-5 沸石形成的分子筛膜具有高的 Si/Al 比,从而具有亲有机物憎水的特性,因此广泛用于乙醇/水等体系的分离,另外由于 MFI 结构的特殊性,Silicalite-1 沸石分子筛膜也广泛地应用于烷烃的分离。

Silicalite-1 沸石分子筛膜的合成方法通常也是原位水热合成法和二次生长法。Noble 等^[12]利用原位水热合成法在多孔氧化铝管内壁上合成出了连续的 Silicalite-1 沸石分子筛膜。具体方法是将合成液装于氧化铝管中,将氧化铝管两端用瓷釉化合物封死,再将氧化铝管置于晶化釜中于 180℃ 下晶化 12h,最后在管内壁上得到了连续的 Silicalite-1 沸石晶化层。Sano 等^[13]将载体置于高压釜的底部,利用原位水热合成法在不锈钢和氧化铝陶瓷载体上分别得到了厚度在 400~500μm 的 Silicalite-1 沸石分子筛膜。经过焙烧后利用该膜进行不同的乙醇/水混合物分离,乙醇显示了良好的渗透选择性,作者归因于乙醇选择吸收进入 Silicalite-1 沸石分子筛膜。

由于二次生长法相比于原位水热法所具有的突出优点,它在 Silicalite-1 沸石分子筛膜的合成中也得到了广泛的应用。Lin^[14]先利用浸涂技术将含有 30~100nm Silicalite-1 沸石晶体颗粒的溶胶涂到多孔氧化铝载体上形成了中孔 Silicalite-1 沸石薄膜,再把它作为晶种与不含有机模板剂的 Silicalite-1 沸石合成液接触,在水热条件下晶化 4h,最后多孔氧化铝陶瓷载体上得到了 6μm 厚的连续 Silicalite-1 沸石分子筛膜,由于不需要高温焙烧以移除沸石孔道中的有机模板剂,从而避免了沸石分子筛膜中间晶裂缝的产生。Tsapatsis 等^[15]利用二次生长技术分别在大孔 α-Al₂O₃ 陶瓷管和多孔不锈钢管(孔径分别为 200nm 和 500nm)上合成出了厚度为 15~20μm 的 Silicalite-1 沸石分子筛膜。用 α-Al₂O₃ 陶瓷管作载体时,附有晶种的载体只进行一次水热晶化反应即得到了 20μm 厚的 Silicalite-1 沸石分子筛膜;用多孔不锈钢管作载体时,附有晶种的载体进行二次水热晶化反应后只得到厚 17μm 的 Silicalite-1 沸石分子筛膜。他们认为可能是不锈钢支撑管上的铁离子在水热合成反应时脱落进入合成液中导致了膜生长速度的降低,从而使得在金属载体上生成了较薄的沸石分子筛膜。利用合成的 Silicalite-1 沸石分子筛膜在 22℃ 进行了正丁烷/异丁烷渗透实验,测得二元体系正丁烷/异丁烷的渗透比率在不锈钢载沸石分子筛膜和 α-Al₂O₃ 陶瓷载沸石分子筛膜上分别为 28 和 53,而正丁烷渗透通量在 0.8~3.8mmol·m⁻²·s⁻¹ 的范围内变化。Wang 等^[16]利用二次生长技术在不同类型的钢载体上合成出了可控厚度在 200~800nm 的连续 Silicalite-1 沸石分子筛膜,所用钢载体包括一种普通碳钢和三种类型的不锈钢(分别为

ASTM 304, 316L, S 31254 型)。实验发现钢的类型对沸石分子筛膜晶体的形态、厚度和优先生长取向等基本不产生影响。XRD 图谱分析显示沸石分子筛膜较薄时衍射主要为(501)反射, 而当膜较厚时衍射主要为(101)和(303)反射。焙烧过程中除了在碳钢载体上出现 Silicalite-1 沸石分子筛膜脱落和形成了相当厚的赤铁矿外, 不锈钢载体上的 Silicalite-1 沸石分子筛膜稳定。

1.3 A 型沸石分子筛膜的研究进展

A 型沸石分子筛是由 α 笼通过八元环相互连通构成的立方体晶体, 其有效孔径为 0.42nm, 与小分子的动力学直径相当, 因此 A 型沸石分子筛在小分子/大分子的分离方面具有很好的选择性; 同时 A 型沸石分子筛的硅铝比为 1, 亲水性很强, 可以实现极性分子/非极性分子和水/有机物等的分离, 且具有很好的脱水性能。

A 型沸石分子筛膜的研究已经有十几年的历史, A 型沸石分子筛膜的合成方法除了前面提到的原位水热合成法和预涂晶种的二次生长法外, 较新的合成方法为微波水热合成方法, 用该方法合成的 A 型沸石分子筛膜薄而致密、其晶粒较小且分布狭窄, 同时可大大缩短合成时间(一般为传统水热合成法所用时间的 1/10~1/30)。由于微波水热合成法所具有的上述特点, 该合成法已成为分子筛膜合成中的一大热点。合成体系和合成温度对 A 型沸石分子筛膜的合成影响较大^[17], 其中合成液的组成直接决定了合成沸石分子筛膜的类型, 同时合成体系浓度越低, 越容易形成致密的分子筛膜; 合成温度则对分子筛的成核速率和晶体成膜生长速率产生影响, 温度越高, 分子筛的晶体成核及生长速率越快, 形成的颗粒越大, 但成膜的程度越差。表 2 给出了不同文献中 A 型分子筛膜合成的工艺条件及成膜情况。

表 2 A 型沸石分子筛膜的合成情况表
Tab.2 The synthesis results of A-type zeolite membrane under different conditions

Si 源	Al 源	合成液组成 (Na ₂ O:SiO ₂ :Al ₂ O ₃ :H ₂ O)	基膜	晶化温度和时间	膜厚度/ μ m
Na ₂ SiO ₃	Al(OH) ₃	2:2:1:120	α -Al ₂ O ₃	373K	30
硅溶胶	Al 箔	50:5.0:1:1000	α -Al ₂ O ₃	363K, 3h	8
水玻璃	NaAlO ₂	2:2:1:120	α -Al ₂ O ₃	333K, 1~6h	0.4~3.8
水玻璃	NaAlO ₂	2:2:1:120	α -Al ₂ O ₃	373K, 3.5h	10
Na ₂ SiO ₃	Al(OH) ₃	2:2:1:120	α -Al ₂ O ₃	373K, 3.5h	30
硅溶胶	Al 箔	0.3:4.4:1:706.2	α -Al ₂ O ₃	363K, 3d	0.5
Na ₂ SiO ₃	NaAlO ₂	3:2:1:200	α -Al ₂ O ₃	363K, 24h	17
硅溶胶	Al 箔	50:5.0:1:1000	α -Al ₂ O ₃	363K, 15min	4

1.4 其它类型沸石分子筛膜的合成进展

X 型分子筛具有较大的孔径通道, 较高的空隙率, 适用于较大分子的分离和反应过程。许中强等^[18~20]采用不锈钢材料作多孔膜载体, 通过对 X 型分子筛合成方法的改进, 研究了其在多孔不锈钢载体上的生长规律, 经过 6 次涂膜操作后, 得到了厚约 25 μ m 的均匀连续 X 沸石分子筛层。

AlPO₄-5 分子筛是一种孔径在 0.8nm 左右的磷酸铝分子筛, 其骨架结构中不出现硅氧四面体, 具有独特的表面选择性和新型晶体结构, 广泛用作吸附剂、催化剂和催化剂载体。Mintova 等^[21]1998 年报道利用微波水热合成法制备了纳米 AlPO₄-5 超薄分子筛膜, 发现通过改变晶化温

度、水含量及模板剂用量可以成功地控制膜的形貌、晶粒取向和尺寸,从而实现在较宽的合成范围内合成薄且连续的 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 定向膜。

SAPO-34(菱沸石)是与硅铝沸石结构类似的一种磷酸硅铝分子筛,孔径在 0.43~0.5nm 之间,是甲醇、乙醇、二甲醚、二乙醚及其混合物转化为轻烯烃(乙烯、丙烯和丁烯)反应极优良的催化剂。Zhang 等^[22]在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷载体上合成 SAPO-34 沸石分子筛膜,发现必须经过数次合成才可获得无缺陷的 SAPO-34 沸石分子筛膜。

UTD-1 沸石是一种硅酸盐基质超大微孔沸石分子筛材料,它是只含有四氧配位铝和硅的 14 元环孔道结构,热稳定性很好。Balkus 等^[23]利用脉冲激光烧蚀法(Pulsed Laser Ablation)制备了膜厚为 650nm 的定向 UTD-1 沸石膜。

2 沸石分子筛膜研究中存在的问题及合成方法展望

各类沸石分子筛膜的研究虽然取得了许多成果,但要真正实现工业应用还存在诸多困难,如载体和沸石分子筛层之间由于热应力而黏附强度差;对合成条件的控制和合成的重复性问题;合成过程中控制沸石晶粒的取向,防止在垂流通方向上由于孔结构的随机取向而导致的选择性差的问题;合成更小孔径(0.3nm)沸石分子筛膜等。沸石分子筛膜的合成技术决定着膜的质量,探讨能够重复合成高质量膜的方法仍为膜工作者的工作重点。原位水热合成法是沸石分子筛膜合成领域中应用最广泛的一种方法,该法操作简单,适用面广。二次生长法的合成机理基本属于水热合成的范畴,但由于二次生长需要的溶液浓度比成核要低很多,这样进一步成核的机率很小,几乎所有的晶粒生长均发生在已有晶种上,通过控制二次生长溶液的组成与浓度,可在一定程度上实现对晶粒的生长速率和取向进行控制。因此在以后的沸石分子筛膜的合成中,二次生长法将大有可为。微波水热合成法克服了合成时间长与合成范围窄的缺点,但其与脉冲激光烧蚀法一样都是刚刚起步,尚有待进一步的探讨与完善。

3 结语

各类沸石分子筛膜在催化、分离方面存在的巨大潜力,使其成为无机膜研究的前沿。虽然经过多年研究在各类沸石分子筛膜的合成方面均有了很大进步,但大多沸石分子筛膜距实现工业化应用还有相当大的距离。本文详细讨论了 ZSM-5、Silicalite-1、A 型及其它类型沸石分子筛膜的合成方法,合成过程中的各种影响因素,提出了沸石分子筛膜研究中存在的问题,表明在沸石分子筛膜的合成上,不仅要寻找合适的载体和处理方法,更重要的是对沸石分子筛膜的合成及成膜机理进行深入研究,以真正实现各类薄且连续的定向沸石分子筛膜的可控合成。

参考文献

- [1] G Clet, J C Jansen, L Gora et al. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1999, 125: 85~94.
- [2] V Valtchev, S Mintova, L Konstantinov. *Zeolites*, 1995, 15: 679~683.
- [3] T Sano, Y Kiyozumi, F Mizukami et al. *Zeolites*, 1992, 12(2): 131~134.
- [4] T Sano, H Yanagishita, Y Kiyozumi et al. *J. Membr. Sci.*, 1994, 95: 221~228.
- [5] Y Yan, M E Davis, G R Gavalas. *Ind. Eng. Chem.*, 1995, 34: 1652~1661.
- [6] Z B Wang, Y Yan. *Chem. Mater.*, 2001, 13(3): 1101~1107.
- [7] 王喜庆, 宋茂莹, 余辉. *化学学报*, 2001, 59(5): 1527~1529.
- [8] J P Verduijn, A J Bixis, M H Anthanis et al. *WO: 9 601 683*, 1996.

- [9] Z B Wang, Y Yan. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001, 48: 229~238.
- [10] 李永生, 江志东, 王金渠. *膜科学与技术*, 1999, 19(4): 29~33.
- [11] 张雄福, 王金渠, 刘海欧. *石油学报(石油加工)*, 2001, 17(3): 9~15.
- [12] R D Noble, J L Falconer. *Catalysis Today*, 1995, 25: 209~212.
- [13] T Sano, M Hasegawa, Y Kawakami et al. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1994, 84: 1175~1182.
- [14] Y S Lin. *Separation and Purification Technology*, 2001, 25: 39~55.
- [15] M P Bernal, G Xomeritakis, M Kapatsis. *Catalysis Today*, 2001, 67: 101~107.
- [16] Z Wang, J Hedlund, J Sterte. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2002, 52: 191~197.
- [17] M Matsukata, E Kikuchi. *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 1997, 70(10): 2341~2356.
- [18] 许中强, 陈庆龄, 卢冠忠. *催化学报*, 2000, 21(2): 151~155.
- [19] 许中强, 陈庆龄. CN: 99113992.5, 2001.
- [20] 许中强, 陈庆龄. CN: 99119958.8, 2001.
- [21] S Mintova, S Mo, T Bein. *Chem. Mater.*, 1998, 10: 4030~4036.
- [22] L X Zhang. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1997, 105: 2211~2216.
- [23] K J Balkus, T Munoz, M E Gimón-Kinsel. *Chem. Mater.*, 1998, 10: 464~466.