磷酸盐辅助一步合成介孔 Beta 分子筛

刘树萍 岳明波 王一萌*

(上海市绿色化学与化工过程绿色化重点实验室, 华东师范大学化学系, 上海 200062)

摘要: 在合成纳米 Beta 分子筛的体系中添加磷酸二氢钠等无机盐, 通过一步晶化制备介孔 Beta 分子筛. 纳米分子筛组装形成的二次粒子克服了传统纳米粒子难以过滤分离的问题, 同时所形成的粒间介孔改善了分子在催化剂内的扩散从而提高催化反应效率. 采用 X 射线衍射、扫描电镜、氮吸附-脱附和氨程序升温脱附等表征方法对材料进行表征, 结果表明磷酸二氢钠的用量对介孔体积有很大影响. 当 $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ 摩尔比为 0.1 时, 合成的材料具有较好的孔结构和酸性, 并在叔丁醇与苯酚的液相烷基化反应中表现出最好的催化活性.

关键词: 水热合成; Beta 分子筛; 介孔; 烷基化; 磷酸盐

中图分类号: O643.36; O643.32+2

One-Step Synthesis of Mesoporous Beta Zeolite Using Phosphate

LIU Shu-Ping YUE Ming-Bo WANG Yi-Meng*

(Shanghai Key Laboratory of Green Chemistry and Chemical Processes, Department of Chemistry, East China Normal University, Shanghai 200062, P. R. China)

Abstract: The addition of sodium phosphate monobasic (NaH_2PO_4) to a synthetic mixture allows a one-step synthesis of mesoporous Beta zeolite. Aggregation of the nanosized Beta zeolites allows the filtration difficulties to be overcome while the intercrystalline mesopores reduce the diffusion limitation and thus enhance the catalytic activity. The obtained Beta zeolite samples were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, N_2 adsorption-desorption, and temperature-programmed desorption of ammonia. The amount of phosphate strongly influenced the mesopore volume of the Beta zeolites. When the molar ratio of $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ was 0.1, the sample had good textural and acidic properties and exhibited the best catalytic activity for the alkylation of phenol with *tert*-butanol.

Key Words: Hydrothermal synthesis; Beta zeolite; Mesoporous; Alkylation; Phosphate

Beta 分子筛具有三维交错的十二元环通道结构与较强的酸性, 在石油炼制及石油化工领域中应用广泛^[1-2]. 在苯和乙烯烷基化等多相催化反应中表现出良好的催化性能^[3].

多相催化中扩散限制常对反应造成不利影响. 小晶粒或纳米分子筛由于具有较大的外比表面积和较短的扩散路径, 反应物分子易到达催化活性位, 并且生成的产物能很快从孔道扩散出去, 因此可以提高催化剂的利用效率, 增强大分子的转化能力, 降低催化剂结焦失活速率^[4-6]. 但是分散的纳米粒子在合

成及应用过程中很难通过普通过滤方法分离、回收, 通常需要通过高速离心来分离, 使得大规模直接使用纳米粒子作为催化剂有较大的局限性. 因此, 在应用中需将分子筛纳米粒子分散在惰性基质中或者使分子筛纳米粒子聚集形成具有介孔和/或大孔等多级孔的分子筛材料^[7-12]. 这不仅避免了纳米粒子的过滤分离问题, 还因介孔和/或大孔能改善反应物与产物的扩散, 因此具有很好的应用前景.

具有多级孔道 Beta 分子筛的制备目前也受到广泛关注^[13-15]. Perez-Ramirez 等^[16]使用碱液脱除 Beta

Received: January 7, 2010; Revised: March 14, 2010; Published on Web: June 9, 2010.

*Corresponding author. Email: ymwang@chem.ecnu.edu.cn; Tel: +86-21-62232251.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (20873042, 20890122).

国家自然科学基金(20873042, 20890122)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

分子筛骨架中的部分硅,从而得到了含介孔 Beta 分子筛,但碱性条件下分子筛骨架会有一定程度破坏. Mintova 等^[17]使用无定形多孔硅胶颗粒做硅源,通过干胶转化法合成了具有微孔-介孔的纳米 Beta 分子筛的聚集体,并且分子筛样品保留了初始硅胶颗粒的宏观形貌. Aguado 等^[18]使用硅烷化品种合成了具有多级孔道结构的 Beta 分子筛,但其次级孔道位于超微孔(supermicropore)区域. Willis 等^[19]使用结构复杂的有机物 4,4'-三亚甲基双(*N*-甲基-*N*-苄基哌啶)的氢氧化物作为模板剂合成了具有丰富介孔的 Beta 分子筛. Ryoo 等^[20-21]使用环状二铵盐为模板剂通过假晶化(pseudomorphic crystallization)过程形成具有多级孔道的 Beta 分子筛. Qiu 等^[22]采用有序排列的聚苯乙烯球做硬模板,通过真空抽滤使 Beta 分子筛的纳米粒子在硬模板上紧密堆积,干燥后焙烧除去硬模板则得到含大孔-微孔的 Beta 分子筛. Tang 等^[23]采用聚合诱导胶体聚集的原理,在沸石合成过程中加入尿素和甲醛,成功地制备了具有介孔结构的纳米晶体组装成的多孔沸石球状聚集体. Xiao 等^[24]在纳米粒子体系中加入阳离子聚合物得到了纳米粒子聚集而成的含介孔 Beta 分子筛. Xie 等^[25]在合成体系中加入介孔模板剂聚乙烯缩丁醛成功合成了含介孔 Beta 分子筛. 陈然等^[26]以非离子表面活性剂壬基酚聚氧乙烯醚(TX-15)为模板,使用氟化铵作为矿化剂在接近中性条件下直接合成了具有微孔-介孔复合孔道的 Beta 沸石. 然而,由于这些介孔沸石的合成过程大多使用了有机小分子或聚合物作助剂,或使用结构复杂且昂贵的有机物作为模板剂,因此成本较高、合成相对麻烦,不利于工业化生产.

本文在合成纳米 Beta 分子筛的体系中加入无机磷酸盐促进分子筛纳米粒子的聚集,考察了不同磷酸盐及用量对粒子之间晶间介孔的影响. 并采用苯酚与叔丁醇的液相烷基化反应评价了所合成 Beta 分子筛的催化活性.

1 实验部分

1.1 Beta 分子筛的制备

采用四乙基氢氧化铵(TEAOH, 25%水溶液,以质量计,工业级,上海才锐化工科技有限公司)为模板剂,粗孔微球硅胶(青岛海洋化工有限公司)为硅源, NaAlO_2 (Na_2O 40.52%, Al_2O_3 53.52%, 以质量计, STREM Chemicals 公司)为铝源, NaOH(分析纯,国药集团化学试剂有限公司). 纳米 Beta 分子筛的合

成是将 NaOH、 NaAlO_2 和 TEAOH 混合并得到澄清溶液,加入青岛硅胶后在 60 °C 搅拌 1 h,装入带聚四氟乙烯内衬的不锈钢自生压反应釜内,于 145 °C 晶化一定时间后,冷却、离心过滤、水洗干燥后得到分子筛原粉. 含介孔 Beta 分子筛的合成步骤与纳米 Beta 分子筛的合成步骤基本相同,只是在晶化前加入磷酸盐,在 60 °C 下继续搅拌 30 min 后装釜,再于 145 °C 晶化. 合成投料 SiO_2 : Al_2O_3 :TEAOH: Na_2O : H_2O : NaH_2PO_4 的摩尔比为 1:0.03:0.20:11.4: x , x 为 0.1 或 0.2 (x 为 0 的样品为空白样品). 另外还考察了 Na_2HPO_4 / SiO_2 摩尔比为 0.2 时的结构.

分子筛原粉于 550 °C 焙烧 6 h,除去模板剂得到钠型分子筛. 于 85 °C 使用硝酸铵交换 1 h、水洗、550 °C 焙烧后得到 H 型分子筛.

1.2 分子筛的表征

分子筛的物相分析及结晶度测定在 Rigaku-Ultima IV 型 X 射线衍射(XRD)仪上完成,样品的结晶度通过该样品在 XRD 谱中 2θ 位于 22.4° 处的衍射峰强度与空白样品的相应衍射峰强度百分比求得. 形貌分析通过日本日立公司的(type HITACHI S-4800)扫描电子显微镜得到. 氮气吸附-脱附实验在美国康塔公司的 Quantachrome Autosorb-3B 吸附仪测定,用 BET 方法计算样品的比表面积,以 BJH 方法计算孔径分布. 氮程序升温脱附实验在美国康塔公司的 ChemBET-3000 上进行. 样品在氮气气氛下升温至 600 °C,预处理 60 min 后降至室温,切换成氨气,吸附饱和后升温至 100 °C,用氮气吹扫 30 min; 然后以 10 °C·min⁻¹ 程序升温至 600 °C. 分子筛体相 SiO_2 / Al_2O_3 摩尔比采用 Therm 公司 IRIS Intrepid II XSP 电感耦合等离子体(ICP)原子发射光谱仪进行测定.

1.3 催化性能评价

苯酚与叔丁醇的液相烷基化反应在配有冷凝回流装置的 50 mL 圆底烧瓶中进行. 将 0.15 g 催化剂、0.47 g (5 mmol)苯酚、0.74 g (10 mmol)叔丁醇、10 mL 环己烷(溶剂)加入圆底烧瓶中,在 100 °C 油浴中反应 4 h 后冷却终止反应,离心分离产物和催化剂. 产物在 Shimadzu 公司的 GC-2014 上进行分析. 使用内标进行定量分析,苯酚转化率 $X = [(n_0 - n_t)/n_0] \times 100\%$, 选择性 $S = [n_p/(n_0 - n_t)] \times 100\%$, 其中 n_0 、 n_t 、 n_p 分别是初始苯酚摩尔数、剩余苯酚摩尔数、目标产物摩尔数.

2 结果与讨论

2.1 材料表征

图 1(A)和(B)分别是 Beta 分子筛经过晶化 4 和 6 d 后所得样品的 XRD 图谱. 如图 1(A)所示, 样品在晶化 4 d 后已表现出 Beta 结构分子筛的特征衍射峰, 表明磷酸二氢钠的加入对分子筛的物相没有影响. 当 $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ 摩尔比为 0.1 时, 所得样品的结晶度略低于空白样品, 约 96%; 当 $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ 摩尔比为 0.2 时, 样品的结晶度明显降低, 约 65%. 这可能是由于加入 NaH_2PO_4 盐使得体系碱度降低, 减缓了分子筛的生长, 从而降低分子筛的结晶度. 晶

化 6 d 后, XRD 计算所得样品的结晶度基本一致.

图 2 为晶化 6 d 后所得分子筛的 SEM 照片. 由 SEM 照片可以发现, 不加磷酸盐于 145 °C 晶化 6 d 后得到的空白样品为大小约为 60 nm 的纳米粒子 (图 2a). 这些纳米 Beta 粒子易穿滤, 很难通过简单过滤回收样品. 当 $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ 摩尔比为 0.1 时, 可以观察到纳米粒子之间发生聚集, 所形成的二次粒子大小大约是 300 nm. 透射电镜照片也显示二次粒子是由一次粒子堆积而成, 而一次粒子的大小与空白样品基本一致 (图未显示). 当 $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ 摩尔比提高到 0.2 时, 所得 Beta 分子筛二次粒子大小约

图 1 晶化 4 d (A)与 6 d (B)后 Beta 分子筛样品的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of Beta zeolite samples after crystallization for 4 d (A) and 6 d (B)

(a) without phosphate; with a $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ molar ratio of (b) 0.1, (c) 0.2

图 2 晶化 6 d 后所得 Beta 分子筛样品的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of Beta zeolite samples after crystallization for 6 d

(a) without phosphate, (b) $n(\text{NaH}_2\text{PO}_4)/n(\text{SiO}_2)=0.1$, (c) $n(\text{NaH}_2\text{PO}_4)/n(\text{SiO}_2)=0.2$, (d) $n(\text{Na}_2\text{HPO}_4)/n(\text{SiO}_2)=0.2$

图3 晶化 6 d 后的 Beta 分子筛的氮气吸附-脱附等温线(A)与孔径(D)分布图(B)

Fig.3 N₂ adsorption-desorption isotherms (A) and the pore size (D) distribution (B) of the Beta zeolite samples after crystallization for six days

(a) without phosphate; (b) $n(\text{NaH}_2\text{PO}_4)/n(\text{SiO}_2)=0.1$, and (c) $n(\text{NaH}_2\text{PO}_4)/n(\text{SiO}_2)=0.2$

为 1 μm, 其中一次粒子之间明显发生融合, 很难观察到一次粒子的边界. 而加入 Na₂HPO₄/SiO₂ 摩尔比为 0.2 时却没有发现纳米粒子聚集或组装, 粒子大小与空白样品基本一致.

NaH₂PO₄/SiO₂ 摩尔比为 0.2 与 Na₂HPO₄/SiO₂ 摩尔比为 0.2 两体系之间具有相同的磷酸根添加量, 不同的是所添加的 Na⁺和 H⁺的量不同. 为了研究这种差异所引起的变化, 在 NaH₂PO₄ 合成体系中加入 NaCl 使得其与 Na₂HPO₄ 体系中 Na⁺添加量相等. 结果发现 NaH₂PO₄ 合成体系中加入 NaCl 之后粒子仍可以组装, 结果与图 2c 相似. 由此可见, Na⁺浓度对分子筛的组装影响不大. 导致这种变化的只有 H⁺的添加量. 与 NaH₂PO₄ 体系相比, Na₂HPO₄/SiO₂ 摩尔比为 0.2 体系的 H⁺的量少, 相应的溶液碱度较大, 从而使粒子没有堆积.

氮气吸附-脱附数据说明, 尽管加入 NaH₂PO₄ 之后粒子发生了聚集甚至融合, 但是 Beta 分子筛仍保留了相当的介孔. 如图 3 所示, 在相对压力较高时出现了突跃, 并且形成了明显的滞后环, 这说明所合成的样品中都有一定的介孔分布. 空白样品在过滤与焙烧过程中发生了聚集, 因此仍具有较大的介孔与大孔体积(0.70 cm³·g⁻¹), 但是其中孔径大于 50 nm 的大孔体积较大(0.37 cm³·g⁻¹), 孔径分布在 2–50 nm

之间的介孔体积为 0.12 cm³·g⁻¹. 如表 1 所示, NaH₂PO₄/SiO₂ 摩尔比为 0.1 的样品晶化后虽然孔体积(0.47 cm³·g⁻¹)与空白样品相比有所降低, 但是孔径分布在 2–50 nm 间孔体积(0.11 cm³·g⁻¹)与空白样品相近. 而 NaH₂PO₄/SiO₂ 摩尔比为 0.2 的样品粒子发生融合使得其粒间介孔体积明显减少.

通过 ICP 测定了样品的 SiO₂/Al₂O₃ 摩尔比, 结果表明加入磷酸二氢钠后体系的 SiO₂/Al₂O₃ 摩尔比要比空白样品高, 并且加入量越多样品 SiO₂/Al₂O₃ 摩尔比越高. 这可能是由于加入磷酸二氢钠降低体系碱度, 使得硅的利用率提高, 也有可能是由于加入磷酸二氢钠后加快体系中硅的水解缩合, 从而使进入骨架中的硅的量增加^[27]. 并且加入磷酸二氢钠的样品的收率要大于空白样品的收率, 这与文献报道^[28]一致.

通过 NH₃-TPD 测定了样品的酸性, 数据见表 1. 从表中可以看出空白样的酸量最多, 随着体系中加入磷酸二氢钠的量的增加, 其酸量逐渐减少, 主要是由于体系中硅的利用率增加导致合成样品的 SiO₂/Al₂O₃ 摩尔比增大, 这与通过 ICP 检测得到的结果是一致的.

2.2 催化性能测试

通过叔丁醇与苯酚的液相烷基化反应评价了样

表 1 Beta 分子筛的物理化学性质及酸量

Table 1 Textural and acidic properties of Beta zeolite

$\frac{n(\text{NaH}_2\text{PO}_4)}{n(\text{SiO}_2)}$	$\frac{n(\text{SiO}_2)}{n(\text{Al}_2\text{O}_3)}$	S_{BET} (m ² ·g ⁻¹)	V_{mic} (cm ³ ·g ⁻¹)	V_{total} (cm ³ ·g ⁻¹)	V_{macro} (cm ³ ·g ⁻¹)	Weak acid amount (mmol·g ⁻¹)	Strong acid amount (mmol·g ⁻¹)
0.0	19.7	590	0.21	0.70	0.37	0.45	1.16
0.1	25.0	552	0.20	0.47	0.16	0.31	0.85
0.2	27.5	560	0.24	0.37	0.05	0.41	0.83

S_{BET} : surface area, V_{mic} : micropore volume, V_{total} : total pore volume, V_{macro} : macropore volume

表 2 Beta 分子筛在叔丁醇与苯酚的烷基化反应中的催化活性及选择性

Table 2 Catalytic activity and selectivity of Beta zeolite for alkylation reaction of phenol with *tert*-butanol

$n(\text{NaH}_2\text{PO}_4)/n(\text{SiO}_2)$	$C_{\text{phenol}} (\%)$	$S_{2\text{-TBP}} (\%)$	$S_{4\text{-TBP}} (\%)$	$S_{2,4\text{-DTBP}} (\%)$
0.0	21.9	8.3	91.0	0.4
0.1	34.4	5.9	92.0	2.3
0.2	5.0	25.3	74.7	trace

C: conversion, S: selectivity; 2-TBP: 2-*tert*-butylphenol, 4-TBP: 4-*tert*-butylphenol, 2,4-DTBP: 2,4-di-*tert*-butylphenol

品的催化性能, 数据见表 2. 当使用空白样品作催化剂时, 苯酚的转化率是 21.9%, 4-叔丁基苯酚的选择性是 91.0%. 与空白样品相比, 加入 $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ 摩尔比为 0.1 所合成的样品晶粒增大、介孔体积与酸量减小, 但烷基化反应的转化率(34.4%)和 4-叔丁基苯酚的选择性(92.0%)较高. Kaneko 等^[13]认为当分子筛的纳米粒子小于 100 nm 会引起长程有序性降低, 从而结构稳定性下降, 因此催化活性下降. 此外, 液相叔丁醇与苯酚的烷基化反应还可能与分子筛的其它酸性特征, 如酸性位的可接触性等密切相关. 目前, 具体原因还在进一步探讨中. 而 $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ 摩尔比为 0.2 时所合成的样品转化率(5.0%)和选择性(74.7%)较低, 可能由于晶粒增大堆积紧密导致介孔体积减少所致.

3 结 论

在纳米 Beta 分子筛的合成体系中加入一定量的 NaH_2PO_4 , 可以促进纳米粒子再晶化过程中进行组装, 得到较大粒间介孔体积的 Beta 分子筛, 同时提高了体系中的硅源利用率. 该方法操作简捷、合成成本低. 所合成的含介孔 Beta 分子筛在苯酚与正丁醇的液相烷基化反应中表现出较高的催化活性和选择性. 而合成中添加 Na_2HPO_4 时并没有发现纳米粒子组装, 有可能是因为体系中 pH 值较高. 此外, Chen 等^[20]于 2008 年报道了加入磷酸盐可以合成介孔 ZSM-5. 因此, 磷酸盐合成体系的研究有助于加深对不使用有机添加剂直接合成含介孔的分子筛材料的认识.

References

- Corma, A.; Gomez, V.; Martinez, A. *Appl. Catal. A*, **1994**, **119**: 83
- Yang, B. L.; Lu, S. Q.; Wu, J.; Wang, H. J. *Chin. J. Catal.*, **2007**, **28**(1): 73 [杨伯伦, 路士庆, 吴江, 王华军. 催化学报, **2007**, **28**(1): 73]
- Li, Q.; Dou, T.; Huo, Q.; Xu, Q. H.; Gong, Y. J.; Pan, H. F. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2008**, **24**: 1192 [李强, 窦涛, 霍全, 徐庆虎, 巩雁军, 潘惠芳. 物理化学学报, **2008**, **24**: 1192]
- van der Pol, A. J. H. P.; Verduyn, A. J.; van Hooff, J. H. C. *Appl. Catal. A*, **1992**, **92**: 113
- Shiralkar, V. P.; Joshi, P. N.; Eapen, M. J.; Rao, B. S. *Zeolites*, **1991**, **11**: 511
- Yamamura, M.; Chaki, K.; Wakatsuki, T.; Okado, H. *Zeolites*, **1994**, **14**: 643
- Valtchev, V. *Chem. Mater.*, **2002**, **14**: 956
- Naydenov, V.; Tosheva, L.; Sterte, J. *Chem. Mater.*, **2002**, **14**: 4881
- Rhodes, K. H.; Davis, S. A.; Caruso, F.; Zhang, B.; Mann, S. *Chem. Mater.*, **2000**, **12**: 2832
- Dong, A.; Wang, Y.; Tang, Y.; Zhang, Y.; Ren, N.; Gao, Z. *Adv. Mater.*, **2002**, **14**: 1506
- Wang, Y.; Caruso, F. *Adv. Funct. Mater.*, **2004**, **14**: 1012
- Wang, X. D.; Yang, W. L.; Tang, Y.; Wang, Y. J.; Fu, S. K.; Gao, Z. *Chem. Commun.*, **2000**: 2161
- Tao, Y. S.; Kanoh, H.; Abrams, L.; Kaneko, K. *Chem. Rev.*, **2006**, **106**: 896
- Perez-Ramirez, J.; Christensen, C. H.; Egeblad, K.; Christensen, C. H.; Groene, J. C. *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, **37**: 2530
- Egeblad, K.; Christensen, C. H.; Kustova, M.; Christensen, C. H. *Chem. Mater.*, **2008**, **20**: 946
- Groen, J. C.; Abello, S.; Villaescusa, L. A.; Perez-Ramirez, J. *Microporous Mesoporous Mat.*, **2008**, **114**: 93
- Majano, G.; Mintova, S.; Ovsitser, O.; Mihailova, B.; Bein, T. *Microporous Mesoporous Mat.*, **2005**, **80**: 227
- Aguado, J.; Serrano, D. P.; Rodriguez, J. M. *Microporous Mesoporous Mat.*, **2008**, **115**: 504
- Kuechl, D. E.; Benin, A. I.; Knight, L. M.; Abrevaya, H.; Wilson, S. T.; Sinkler, W.; Mezza, T. M.; Willis, R. R. *Microporous Mesoporous Mat.*, **2010**, **127**: 104
- Choi, M.; Na, K.; Ryoo, R. *Chem. Commun.*, **2009**: 2845
- Na, K.; Choi, M.; Ryoo, R. *J. Mater. Chem.*, **2009**, **19**: 6713
- Zhu, G.; Qiu, S.; Gao, F.; Li, D.; Li, Y. F.; Wang, R. W.; Gao, B.; Li, B. S.; Guo, Y. H.; Xu, R. R.; Liu, Z.; Terasaki, O. *J. Mater. Chem.*, **2001**, **11**: 1687
- Kang, Y.; Shan, W.; Wu, J.; Zhang, Y.; Wang, X.; Yang, W.; Tang, Y. *Chem. Mater.*, **2006**, **18**: 1861
- Song, J. W.; Ren, L. M.; Yin, C. Y.; Ji, Y. Y.; Wu, Z. F.; Li, J. X.; Xiao, F. S. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, **112**: 8609
- Zhu, H.; Liu, Z.; Kong, D.; Wang, Y.; Xie, Z. J. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, **112**: 17257
- Chen, R.; Gong, Y. J.; Li, Q.; Dou, T.; Zhao, Z.; Xu, Q. H. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2009**, **25**(3): 539 [陈然, 巩雁军, 李强, 窦涛, 赵震, 徐庆虎. 物理化学学报, **2009**, **25**(3): 539]
- Kumar, R.; Bhaumik, A.; Ganapathy, S. *Nature*, **1996**, **381**: 298
- Kumar, R.; Mukhrjee, P.; Pandey, R. K.; Rajmohan, P.; Bhaumik, A. *Microporous Mesoporous Mat.*, **1998**, **22**: 23
- Fang, Y.; Hu, H.; Chen, G. *Chem. Mater.*, **2008**, **20**: 1670