

Synthesis of zirconium substituted mesoporous molecular sieve using mixed surfactants as templates

Yue LIU¹, Lei CAO², Da LI², Kun CAO², Fusheng SUI³, Wei ZHAO^{2*}, Wei LÜ^{1*}, Tao QI²

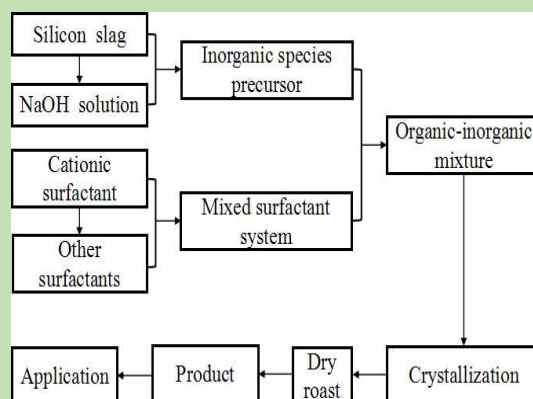
1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan, Shandong 250061, China

2. Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

3. Institute of Acoustics, Chinese Academy Sciences, Beijing 100190, China

Abstract: The rapid economic development has also brought many environmental problems while providing people with a high quality of life. In particular, a large number of industrial solid wastes have become increasingly prominent. This facilitates the synthesis of highly active and doped mesoporous molecular sieves inexpensively because some industrial solid wastes contain both silicon species and transition metal elements. In this paper we used mixed surfactants system as template and the industrial silicon slag with zirconium as raw material for the synthesis process of zirconium substituted mesoporous molecular sieve. In the synthesis process, cationic surfactants (cetyltrimethylammonium bromide CTAB was used in this paper) were mainly used, and other surfactants (such as nonionic surfactant polyphenol vinyl ether-10, OP-10; neutral primary amine dodecylamine, DDA, and anionic surfactant sodium dodecyl benzene sulfonate, SDBS and sodium dodecyl sulfate SDS) supplemented, the effect of different mixed surfactants systems on the synthesis of zirconium substituted mesoporous molecular sieves in hydrothermal system were studied. In order to improve the synthesis repeatability, the effects of various factors on the proprietary of zirconium substituted mesoporous molecular sieves, such as the molar ratios of water to silicon and mixed surfactants to SiO_2 , crystallization temperature and crystallization time were also studied. The sample obtained under optimum conditions were characterized with different methods. The results showed that the optimized synthesis system was the mixed anionic and cationic surfactants (CTAB and SDBS), the suitable mole ratios of surfactant/ SiO_2 and $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ were 0.15 and 58, respectively. The optimized crystallization temperature and time were 100 °C and 48 h. The zirconium substituted mesoporous molecular sieves had a clear diffraction peak in the low angle region, indicating that the sample had a certain long-range order. The interplanar spacing d was 9.71 nm, the average pore diameter was 5.55 nm and the wall thickness was 4.16 nm. The zirconium substituted sample had a three-dimensional worm-like pore structure. For the mixed dyes solution of methylene blue, rhodamine B and methyl orange, the sample showed a good selective adsorption ability to methylene blue, the adsorption rate was 90.31%.

Key words: zirconium substituted mesoporous molecular sieve; mixed surfactants; hydrothermal synthesis; adsorption



收稿: 2017-12-26, 修回: 2018-02-05, 网络发表: 2018-03-28, Received: 2017-12-26, Revised: 2018-02-05, Published online: 2018-03-28

基金项目: 科技部科技支撑计划资助项目(编号: 2014BAC03B01); 中国科学院科技服务网络计划(STS)资助项目(编号: KFJ-SW-ST5-148); 中国科学院云南省科技合作项目(编号: 2016IB002); 铜仁市专项研发项目(编号: 201680)

作者简介: 刘悦(1994-), 女, 宁夏中卫市人, 硕士研究生, 化学工艺专业, Tel: 15910626595, E-mail: 15063358095@163.com; 通讯联系人, 吕伟, Tel: 18678300166, E-mail: lwei@sdu.edu.cn; 赵伟, Tel: 13436465831, E-mail: wzhaow@ipe.ac.cn.

引用格式: 刘悦, 曹磊, 李达, 等. 混合表面活性剂体系合成锆掺杂介孔分子筛. 过程工程学报, 2018, 18(5): 1082-1087.

Liu Y, Cao L, Li D, et al. Synthesis of zirconium substituted mesoporous molecular sieve using mixed surfactants as templates (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2018, 18(X): 1082-1087, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.217433.

混合表面活性剂体系合成锆掺杂介孔分子筛

刘悦¹, 曹磊², 李达², 曹坤², 隋富生³, 赵伟^{2*}, 吕伟^{1*}, 齐涛²

1. 山东大学化学与化工学院, 山东 济南 250061

2. 中国科学院过程工程研究所, 北京 100190

3. 中国科学院声学研究所, 北京 100190

摘要: 在水热体系中研究了以阳离子表面活性剂为主, 阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂、中性伯胺等为辅的混合表面活性剂对合成锆掺杂介孔分子筛的影响, 考察了水/SiO₂ 摩尔比、晶化温度、晶化时间及混合表面活性剂/SiO₂ 摩尔比对所制分子筛结构的影响, 对优化条件下合成的样品进行了表征。结果表明, 锆掺杂介孔分子筛的最佳合成体系为阴阳离子表面活性剂混合体系, 最佳合成配方为水/SiO₂ 摩尔比 58, 混合表面活性剂/SiO₂ 摩尔比 0.15, 100℃下晶化 48 h。最佳条件下合成的样品在小角区域有一个明显的衍射峰, 表明其具有一定的长程有序性, 晶面间距 $d=9.71$ nm, 平均孔径为 5.55 nm, 壁厚 4.16 nm, 具有三维蠕虫状孔道结构, 吸附亚甲基蓝、罗丹明 B 与甲基橙的混合溶液时, 对亚甲基蓝的吸附选择性较好, 吸附率达 90.24%。

关键词: 锆掺杂介孔分子筛; 混合表面活性剂; 水热合成; 吸附

中图分类号: O613.72

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2018)05-1082-06

1 前言

介孔分子筛自 1992 年由美国 Mobil 公司首次报道^[1]以来, 以其较大的比表面积及潜在的催化性能引起了广泛关注, 特别是拥有三维蠕虫状孔道结构的介孔分子筛比一维孔道结构的 MCM-41 更有利于客体小分子在其内部扩散^[2], 在分离和催化等方面展示了更优的应用性。目前合成该类介孔分子筛需用试剂级的硅源及分子量较大的聚合物为表面活性剂, 成本较高。如刘红等^[2]以月桂醇聚氧乙烯醚为表面活性剂, 在中性条件下制备了 Fe 掺杂的介孔分子筛; 吴美玲等^[3]以十二烷基聚氧乙烯醚为表面活性剂, 制备了纯硅非掺杂介孔材料。但这两种方法所制样品孔径较小、壁厚较薄。朱金红等^[4]以十六烷基三甲基溴化铵(Cetyltrimethylammonium Bromide, CTAB)为单一表面活性剂, 制备了 Al 掺杂的介孔材料, 但表面活性剂用量较大; 杜丽等^[5]以十二烷二胺(DADD)为表面活性剂、正硅酸乙酯(TEOS)为硅源, 制备了 Zr 掺杂的介孔分子筛, 但表面活性剂用量较大, 且生产成本较高。近年来, 混合表面活性剂由于拥有多种组合作用力, 在合成高规整度 MCM-48 介孔分子筛中表现出明显的优越性^[6-10], 但合成低规整度的三维蠕虫状孔道结构介孔分子筛报道很少。本研究以阳离子表面活性剂 CTAB 为主、其它表面活性剂为辅的混合表面活性剂为结构导向剂, 硅源为廉价的工业含锆硅渣, 在碱性条件下合成大孔径、高壁厚、拥有三维蠕虫状孔道结构的锆掺杂介孔分子筛, 考察了水硅比、晶化温度、晶化时间、表面活性剂用量等参数对合成锆掺杂介孔分子筛的影响, 探讨了合成机理, 考察了最佳条件下所得样品的吸附性能。

2 实验

2.1 材料与试剂

含锆硅渣取自国内某氧化锆生产厂家, 经烘干、研磨后用于实验。CTAB、甲基橙(Methyl Orange, MO, 西陇科学有限公司)、罗丹明 B(Rhodamine B, RhB, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司)、亚甲基蓝(Methylene Blue, MB, 国药集团化学试剂有限公司)和 NaOH (北京化工厂)均为分析纯。聚氧乙烯辛基苯酚醚-10 (Polyoxyethylene Octyl Phenol Ether-10, OP-10, 天津市赢达稀贵化学试剂厂), 十二烷基苯磺酸钠(Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate, SDBS), 十二烷基硫酸钠(Sodium Dodecyl Sulfate, SDS)和十二胺(Dodecylamine, DDA, 国药集团化学试剂有限公司)为化学纯。实验用水为去离子水。

2.2 实验设备与分析仪器

SX₃-6-14 型快速升温电阻炉(湘潭市仪器仪表有限公司), DF-101S 恒温加热磁力搅拌器(郑州市长城科工贸有限公司), DH-101-0BY 电热鼓风干燥箱(天津中环电炉股份有限公司), Philips X'Pert Pro MPD 型 X 射线衍射仪(XRD, 荷兰 PANalytical 公司), JEM-2100(UHR)六硼化钨透射电子显微镜(TEM, 日本电子公司), NOVA3200e 型自动吸附仪(美国康塔仪器有限公司), UV 9100B 紫外-可见分光光度计(北京莱伯泰科仪器有限公司)。

2.3 实验方法

2.3.1 水热法制备锆掺杂介孔分子筛

取一定量工业含锆硅渣(组成见表 1)溶于 NaOH 水溶液中, 60℃下搅拌 1 h, 形成硅源溶液。将混合表面

活性剂(CTAB 分别与阴离子表面活性剂 SDS、阴离子表面活性剂 SDBS、非离子表面活性剂 OP-10、中性表面活性剂 DDA 混合)溶于去离子水中, 40℃下搅拌至形成澄清透明溶液. 强烈搅拌下将硅源溶液逐滴加入表面活性剂中, 继续搅拌 1 h, 置于水热反应釜中晶化, 晶化

后用去离子水洗涤至中性, 100℃下烘干, 550℃下焙烧 4 h, 得锆掺杂介孔分子筛样品. 初始混合液的摩尔比为 $\text{SiO}_2:\text{CTAB}$: 其它表面活性剂: $\text{Na}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}=1:x:0.03:0.282:y$, 其中 $x=0.1\sim 0.18$, $y=29\sim 116$.

表 1 原料组成

Table 1 Composition of the raw material

Component	SiO_2	Cl	Na_2O	ZrO_2	HfO_2	Fe_2O_3	As_2O_3	SO_3	TiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO
Content/wt%	57.28	23.65	13.44	4.63	0.32	0.15	0.14	0.08	0.05	0.04	0.03	0.04

2.3.2 锆掺杂分子筛的性能研究

取最佳条件下所得锆掺杂分子筛样品 0.02 g 加入 20 mL 含亚甲基蓝、罗丹明 B 和甲基橙各 $10\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的混合染料中, 室温(15℃, 明暗反应结果无差别)下搅拌 30 min, 离心取上清液, 用紫外-可见分光光度计测定分子筛吸附染料前后的吸光度, 研究其吸附性能.

2.3.3 锆掺杂介孔分子筛的分析方法

用 XRD 分析样品的结构, Cu 靶, 波长 0.1542 nm, 电压 40 kV, 电流 40 mA, 扫描速度 $2^\circ/\text{min}$. 样品的形貌用 TEM 观测, 加速电压 300 kV, 样品在无水乙醇中超声分散, 负载到铜网微栅样品架上制成电镜样品. 比表面积和孔径分布用自动吸附仪测定.

3 结果与讨论

3.1 混合表面活性剂对锆掺杂分子筛合成的影响

图 1 为不同混合表面活性剂体系(CTAB:其它表面活性剂摩尔比 0.12:0.03)合成的锆掺杂分子筛样品焙烧前的 XRD 谱. 由图可看出, 采用以 CTAB 为主、OP-10 或 DDA 为辅的混合表面活性剂合成的样品中小角区域没有明显的衍射峰, 表明没有形成有序的介孔结构; 采用 CTAB 与 SDS 或 SDBS 混合的表面活性剂体系合成的样品小角区域有衍射峰, 其中 CTAB 与 SDBS 混合的

表面活性剂所得样品衍射峰更高, 表明其长程有序性更佳, 且比文献^[2,4,11]样品明显向低角度偏移, 表明其晶胞参数变大.

在混合阴阳离子表面活性剂体系中更易形成锆掺杂介孔分子筛, 可以用表面活性剂的分子堆积参数 g ^[6]解释($g=V/a_0l$, 其中 V 为疏水链体积, a_0 为有效亲水头基面积, l 为表面活性剂链长): 水溶液体系中阴离子表面活性剂与阳离子表面活性剂之间存在强库仑力和范德华力^[7], 静电吸引力会使 a_0 降低, 为使体系中两种作用力达到平衡, SDBS/SDS 的烃长链不进入胶束内部, 而是在胶束的疏水/亲水部分形成一层膜, 使疏水链体积 V 增加, a_0 降低, 随 SDBS/SDS 加入量在一定范围内增大, 堆积参数 g 增大^[7,8]. 与 SDS 相比, SDBS 的憎水链上端的苯环可增加憎水胶束之间的范德华力, 使 SDBS 与 CTAB 的混合体系更有利于获得高有序度的样品. CTAB 与 OP-10 没有强的静电吸引力, 只有范德华力, 不利于合成锆掺杂的分子筛. CTAB 与 DDA 混合体系合成成本较高且中性胺对环境有污染^[9], 二者间也没有强烈的静电吸引力而只有氢键. 所以最有利于合成锆掺杂介孔分子筛的体系为 CTAB 与 SDBS 混合的阴阳离子表面活性剂, 其可能的自组装过程见图 2.

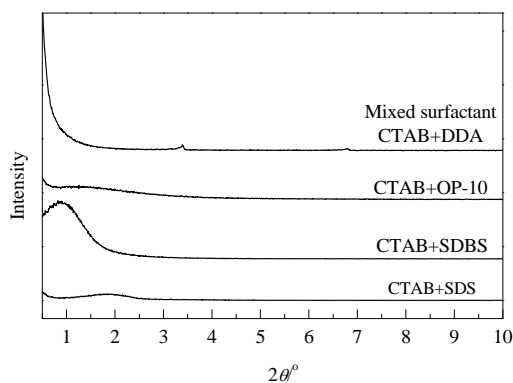


图1 不同混合表面活性剂合成的锆掺杂样品的XRD谱
Fig.1 XRD patterns of zirconium substituted samples with different mixed surfactants

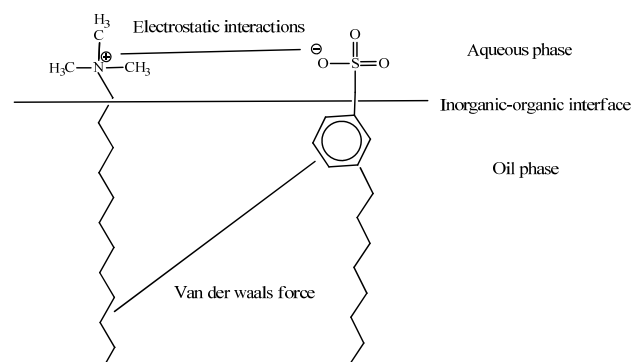


图2 锆掺杂介孔分子筛体系可能的自组装过程
Fig.2 Possible self-assembly procedure of the synthesis system

3.2 初始凝胶水硅比对合成锆掺杂介孔分子筛的影响

图3为不同 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 摩尔比下合成的锆掺杂介孔分

子筛的XRD谱. 当硅浓度较高($\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 摩尔比为29)时, 样品在小角度区域未出现衍射峰, 表明无机硅主要以无定型 SiO_2 形式存在; 当硅浓度降低至 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 摩尔比为58时, 样品在小角区域出现明显的衍射峰且峰强度较强, 表明该样品为具有介孔结构的锆掺杂介孔分子筛; $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 摩尔比增至87时, 衍射峰强度开始减弱, 摩尔比达116时小角度区域已无衍射峰. 由于 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 摩尔比既可影响硅源的水解和缩合速度, 又决定着表面活性剂的浓度及其胶束的形状, 所以, 要使二者匹配协调, 一定要控制水量在合理范围, 才能得到具有一定有序度的介孔分子筛.

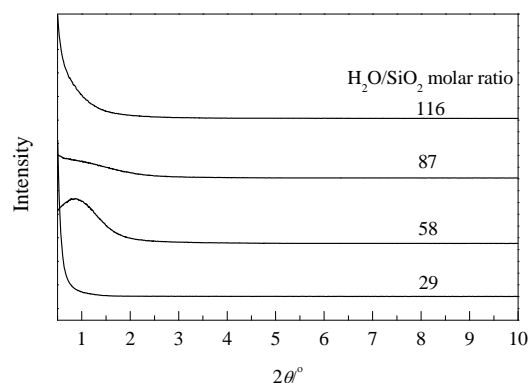


图3 不同水/ SiO_2 摩尔比下所制锆掺杂分子筛的XRD谱
Fig.3 XRD patterns of zirconium substituted molecular sieves synthesized with different $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ molar ratios

3.3 晶化时间对合成锆掺杂分子筛的影响

由图4可看出, 在晶化初期(24 h), 样品在小角区域虽然出现了衍射峰, 但强度较弱, 表明样品已形成初级介孔结构但有序性较差, 这是由于此时有机-无机界面的无机硅酸盐较少, 仅有少量混合表面活性剂分子胶束与无机硅酸盐结合, 形成的介孔结构较少且尚未优化调整, 溶液中的自由混合表面活性剂分子较多. 晶化时间

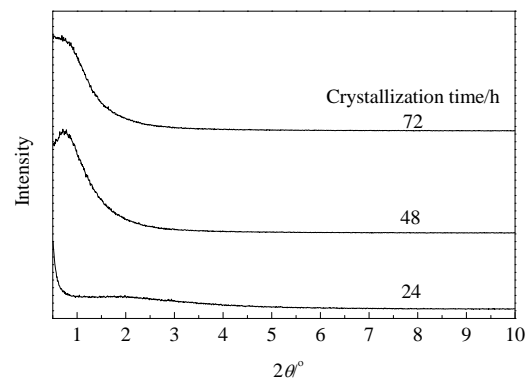


图4 不同晶化时间下所制锆掺杂分子筛的XRD谱
Fig.4 XRD patterns of zirconium substituted molecular sieves with different crystallization time

延长至48 h时, 大量无机硅酸盐聚集到两相界面, 混合表面活性剂分子胶束与无机相硅酸盐结合增多, 介孔结构增多且发生局部固相优化, 样品明显出现介孔分子筛的特征峰. 继续延长晶化时间, 样品小角区域衍射峰明显减弱, 表明样品长程有序性显著降低. 随晶化时间延长, 无机硅酸盐不断缩合, 累积到一定程度会造成界面电荷不平衡, 引起界面曲面发生变化, 使混合表面活性剂胶束与无机物之间组装作用减弱^[12].

3.4 晶化温度对合成锆掺杂分子筛的影响

固定晶化时间为48 h, 考察了温度对合成样品结构的影响, 所得样品的XRD谱见图5. 从图可以看出, 晶化温度从40℃提高到100℃, 样品在小角区域逐渐出现衍射峰, 在100℃时衍射峰峰高及对称性均最佳, 表明升温有利于形成有序度较高的介孔分子筛. 这是因为升温可加速表面活性剂分子及无机物的迁移速度, 使有机物和无机物尽快有序排列, 加速了无机物在有机-无机界面的聚合. 但温度过高(120℃)时体系分子热运动加剧, 表面活性剂胶束不稳定, 胶团开始解聚, 自由表面活性剂分子增多, 导致有机-无机界面有序排列紊乱, 无机物也发生解聚, 进而使已形成的介孔结构被破坏, 晶胞及孔道结构有序性降低. 另外, 晶化温度过低, 胶束的有序排列度较低, 且无机物的聚合度也较低, 不利于合成锆掺杂介孔分子筛^[13].

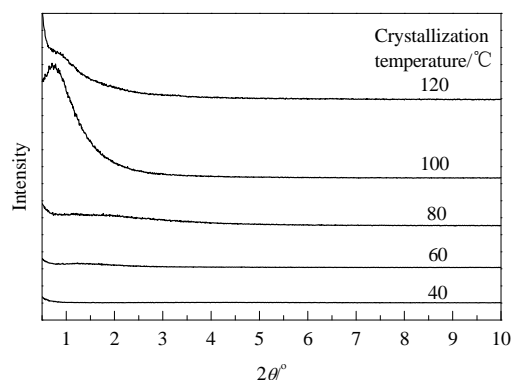


图5 不同晶化温度下所制锆掺杂分子筛的XRD谱
Fig.5 XRD patterns of zirconium substituted molecular sieves at different temperatures

3.5 表面活性剂与 SiO_2 比值对合成锆掺杂分子筛的影响

图6为不同混合表面活性剂/ SiO_2 摩尔比下合成的锆掺杂介孔分子筛样品的XRD谱. 由图可看出, 仅在混合表面活性剂与 SiO_2 摩尔比为0.15时形成了高有序度的锆掺杂介孔分子筛, 低于此比例时小角区域没有衍射峰, 而高于此比例时小角衍射峰强度减弱. 以混合表面活性剂形成的胶束作为结构导向剂合成锆掺杂介孔分子筛, 随表面活性剂用量加大, 溶液中胶束增多, 在有机-无

机界面形成有序排列, 无机物在界面处不断缩合, 最终形成有序的介孔结构. CTAB浓度过高时, 体系中 CTA^+ 过多, 根据电荷匹配原则, 无机硅墙的阴离子电荷密度相应增加, 使有机-无机界面电荷密度过高, 同种电荷排斥, 妨碍了表面活性剂胶束与无机物之间的自组装过程, 造成所得样品质量稍差^[13].

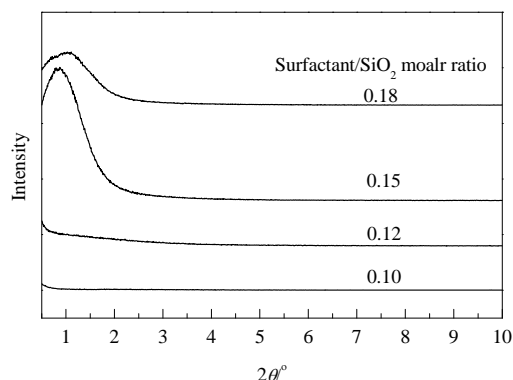


图6 不同表面活性剂/SiO₂摩尔比下所制锆掺杂分子筛的XRD谱

Fig.6 XRD patterns of zirconium substituted molecular sieves synthesized with different molar ratios of surfactant/SiO₂

3.6 最佳合成条件下锆掺杂介孔分子筛的表征

图7为最佳条件下合成的锆掺杂分子筛焙烧后的XRD谱. 与文献^[2,4,11]相比, 本研究合成的锆掺杂分子筛

的衍射峰明显向低角度区域偏移, 晶面间距 $d=9.71$ nm.

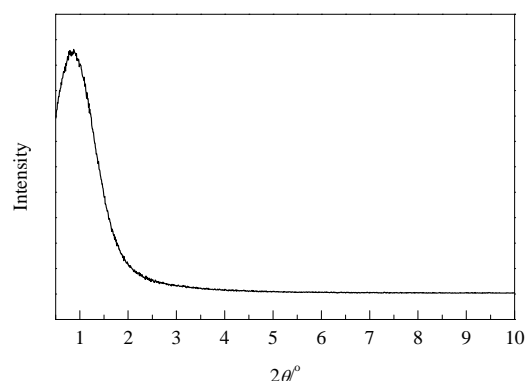


图7 最佳条件下合成的锆掺杂分子筛的XRD谱

Fig.7 XRD patterns of zirconium substituted molecular sieves obtained at optimal conditions

图8为最佳样品的低温N₂吸附-脱附等温线及孔分布曲线. 由图可知, 所得样品的吸-脱附等温线为典型的介孔吸附等温线(第IV类等温线), 其在相对压力为0.4~0.9之间出现的H4滞后环与高孔道有序度的M41S系列的滞后环相比略有变性, 表明其孔道规整性略差. 以BJH模型计算的平均孔径为5.55 nm, 孔容为0.71 cm³/g, $2\theta=0.91^\circ$, 晶面间距9.71 nm, 比表面积为241.4 m²/g, 孔道直径从图8(b)得到, 壁厚= d -孔径=4.16 nm.

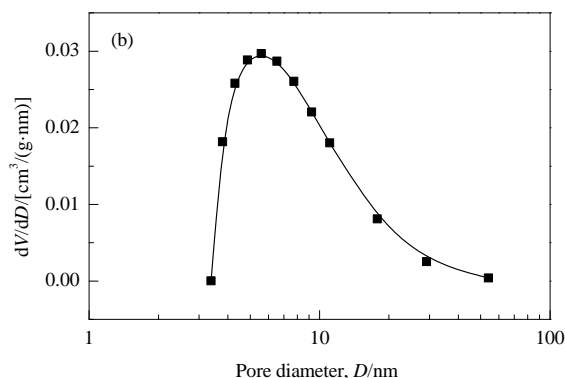
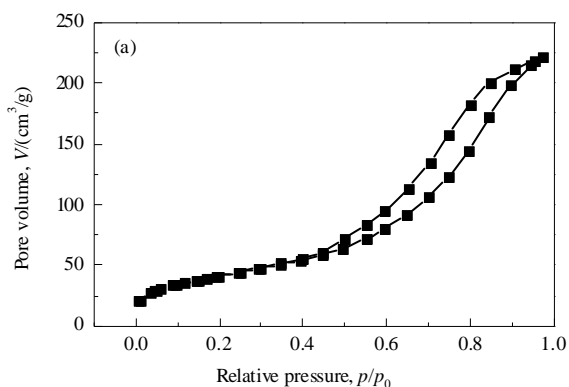


图8 最佳样品的低温N₂吸附-脱附等温线和孔径分布

Fig.8 N₂ adsorption-desorption isotherm and pore size distribution of optimized sample

图9为最佳样品的TEM图像, 可以明显看出, 该样品具有均一的三维蠕虫状结构.

3.7 锆掺杂介孔分子筛的吸附性能

表2为最佳锆掺杂介孔分子筛样品对亚甲基蓝、罗丹明B和甲基橙混合染料溶液的吸附情况, 可以看出, 室温下该样品对混合染料溶液中亚甲基蓝的吸附率达90.24%, 对罗丹明B的吸附率不到20%, 不吸收甲基橙. 三者均为阳离子型碱性染料, 但在水中的溶解度亚甲基

蓝>罗丹明B>甲基橙, 在水溶液中的极性应为亚甲基蓝>罗丹明B>甲基橙, 而所制锆掺杂介孔分子筛其孔道内部有较多羟基, 偏极性, 根据相似相溶原则, 当这3种颜料同时出现时, 存在竞争吸附, 亚甲基蓝在水溶液中极性最大, 因而被优先吸附, 剩余的吸附位则被极性较差的罗丹明B占居, 极性最弱的甲基橙则没有吸附位不能被吸附.

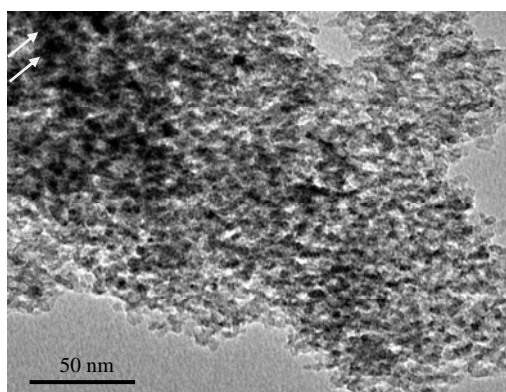


图9 最佳条件下所制锆掺杂分子筛的TEM图

Fig.9 TEM image of optimized zirconium substituted molecular sieve

表2 吸附染料前后锆掺杂介孔分子筛的吸光度

Table 2 Absorbance of zirconium substituted molecular sieve before and after adsorption dry

Dry	Absorbance		Adsorption rate/%
	Original	After adsorption	
Methylene blue (664 nm)	1.6205	0.1571	90.24
Rhodamine B (553nm)	1.1666	0.9351	19.81
Methyl orange (470 nm)	0.8289	0.8291	0

4 结论

在水热体系中研究了以阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为主、其它表面活性剂为辅的混合表面活性剂体系对合成锆掺杂介孔分子筛的影响, 针对最佳条件进行了合成机理研究, 得到以下结论:

(1) 既存在静电吸引力又存在范德华力的混合阴阳离子表面活性剂对形成介孔结构有明显促进作用, 其中, 阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠比十二烷基硫酸钠的范德华力更强, 其与CTAB混合为最佳合成锆掺杂介孔分子筛体系。

(2) 制备锆掺杂介孔分子筛的最佳条件为 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 摩尔比58, 混合表面活性剂与 SiO_2 摩尔比0.15, 晶化温度 100°C , 晶化时间48 h。

(3) 用廉价硅源及较低表面活性剂用量制备了大孔径、高壁厚、具有均一三维蠕虫状介孔结构的锆掺杂介孔分子筛, 在室温下对亚甲基蓝具有很好的选择吸附性。

参考文献

[1] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, et al. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism [J]. *Nature*, 1992, 359(6397): 710–712.

[2] 刘红, 王志刚, 李浩. Fe-MSU-1 介孔分子筛的合成及其催化苯酚羟基化性能 [J]. *催化学报*, 2007, 28(3): 222–228.

Liu H, Wang Z G, Li H. Synthesis of Fe-MSU-1 and its catalytic properties for hydroxylation of phenol [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2007, 28(3): 222–228.

[3] 吴美玲, 周灵杰, 陈玮娜. Ti-MSU 分子筛的合成、表征及其催

化性能研究 [J]. *石油炼制与化工*, 2014, 45(5): 50–53.

Wu M L, Zhou L J, Chen W N. Synthesis and characterization of Ti-MSU mesoporous molecular sieves and their catalytic performance [J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals*, 2014, 45(5): 50–53.

[4] 朱金红, 刘靖, 赵文江, 等. Al-MSU-S 介孔及介孔-微孔分子筛的合成、表征及其催化性能 [J]. *催化学报*, 2004, 25(9): 741–747.

Zhu J H, Liu J, Zhao W J, et al. Synthesis and characterization of Al-MSU-S mesoporous and meso-microporous molecular sieves and their catalytic performance [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2004, 25(9): 741–747.

[5] 杜丽, 刘军民, 廖世军. 金属掺杂中孔分子筛的合成及其研究 [J]. *石油学报(石油加工)*, 2006, 22(增刊 1): 210–213.

Du L, Liu J M, Liao S J. Investigation of metal embedded MSU-V mesoporous materials [J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 2006, 22(S1): 210–213.

[6] Huo Q S, Margolese D I, Stucky G D. Surfactant control of phases in the synthesis of mesoporous silica-based materials [J]. *Chem. Mater.*, 1996, 8(5): 1147–1160.

[7] Chen F X, Huang L M, Li Q Z. Synthesis of MCM-48 using mixed cationic-anionic surfactants as templates [J]. *Chem. Mater.*, 1997, 9(12): 2685–2686.

[8] 王静静, 鲁金明, 杨建华, 等. 阴阳离子表面活性剂混合表面活性剂合成介孔 MCM-48 分子筛 [J]. *石油化工*, 2013, 42(5): 506–511.

Wang J J, Lu J M, Yang J H, et al. Synthesis of mesoporous MCM-48 molecular sieves with cationic and anionic mixed surfactant system as template [J]. *Petrochemical Technology*, 2013, 42(5): 506–511.

[9] 赵伟, 姚建东, 李全芝, 等. 以混合非离子-阳离子表面活性剂为模板合成中孔 MCM-48 [J]. *科学通报*, 2001, 46(13): 1089–1091.

Zhao W, Yao J D, Li Q Z, et al. A Mixed nonionic-cationic surfactant templating pathway to cubic mesoporous molecular sieves MCM-48 [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2001, 46(13): 1089–1091.

[10] 颜学武, 陈海鹰, 李全芝. 以混合中性-阳离子表面活性剂为模板合成 MCM-48 [J]. *化学学报*, 1998, 56(12): 1214–1217.

Yan X W, Chen H Y, Li Q Z. A mixed neutral-cationic surfactant templating pathway to cubic mesoporous molecular sieves [J]. *Acta Chimica Sinica*, 1998, 56(12): 1214–1217.

[11] 张雪莲, 廖世军, 刘军民, 等. 高含锆量的中孔分子筛 Zr-MSU-V 的合成与表征 [J]. *分子催化学报*, 2001, 20(5): 417–418.

Zhang X L, Liao S J, Liu J M, et al. Synthesis and characterization of mesoporous zeolite Zr with high zirconium composition [J]. *Journal of Molecular Catalysis (China)*, 2001, 20(5): 417–418.

[12] 赵伟. 含和不含杂原子 MCM-48 中孔分子筛的合成、功能化及其催化性能 [D]. 上海: 复旦大学, 2002: 46.

Zhao W. Synthesis, Functionalization and catalytic properties of MCM-48 mesoporous molecular sieves with and without heteroatoms [D]. Shanghai: Fudan University, 2002: 46.

[13] 安群利. 介孔分子筛 MCM-41 的合成及性能研究 [D]. 西安: 西安科技大学, 2005: 18–25.

An Q L. Studies on the synthesis and properties of mesoporous molecular sieve MCM-41 [D]. Xi'an: Xi'an University of Science and Technology, 2005: 18–25.