

Co-MCM-41 介孔分子筛的水热合成与稳定性

赵 谦, 胡晓笑, 张蓉仙, 李 梅, 姜廷顺

(江苏大学 化学化工学院, 镇江 212013)

摘 要: 以硅酸钠、氯化钴等无机盐为原料, 通过水热法合成含有不同 Co 含量的六方介孔分子筛 Co-MCM-41。采用 X 射线粉末衍射、红外光谱、等离子发射光谱、程序升温还原、透射电子显微镜和 N_2 吸附-脱附等技术对样品的物化性能进行表征, 研究所合成的 Co-MCM-41 的稳定性。研究表明: 在水热条件下合成 4 种不同 Co 含量的 Co-MCM-41 介孔分子筛, 其比表面积为 $809.8\sim 1257.2\text{ m}^2/\text{g}$, 平均孔径为 $2.7\sim 2.8\text{ nm}$ 。随着介孔分子筛中 Co 含量的增加, 介孔分子筛的比表面积、孔体积变小, 介孔有序性变差。所合成的含 Co 介孔分子筛经 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 3 h 后介孔结构被破坏, 经 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 水热处理 5 d 后样品虽然具有介孔结构, 但介孔有序性差。

关键词: Co-MCM-41 介孔分子筛; 水热法; 合成; 稳定性; 表征

中图分类号: O 611.4

文献标识码: A

Stability and hydrothermal synthesis of Co-MCM-41 mesoporous molecular sieves

ZHAO Qian, HU Xiao-xiao, ZHANG Rong-xian, LI Mei, JIANG Ting-shun

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: Hexagonal Co-MCM-41 mesoporous molecular sieves with different contents of cobalt were synthesized by hydrothermal method and using sodium silicate and cobalt chloride as raw materials. The physicochemical properties of the samples were characterized by means of X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), inductive coupled plasma (ICP) technique, temperature programmed reduction (TPR), transmission electron microscopy (TEM) and N_2 physical adsorption, respectively, to investigate the thermal and hydrothermal stabilities of the Co-MCM-41 samples. The experimental results show that Co-MCM-41 mesoporous molecular sieves are successfully synthesized under hydrothermal condition, with specific surface area in the range of $809.8\sim 1257.2\text{ m}^2/\text{g}$ and average pore size in the range of $2.7\sim 2.8\text{ nm}$. Specific surface area and pore volume of the synthesized Co-MCM-41 mesoporous molecular sieve decrease with the increase of cobalt content doped, and the mesoporous ordering becomes poor. The results of thermal and hydrothermal tests show that the mesostructure of Co-MCM-41 mesoporous molecular sieve after calcination at $750\text{ }^\circ\text{C}$ for 3 h is damaged. On the other hand, the framework of Co-MCM-41 mesoporous molecular sieve still retains after hydrothermal treatment at $100\text{ }^\circ\text{C}$ for 5 d, but the mesoporous ordering is poor.

Key words: Co-MCM-41 mesoporous molecular sieve; hydrothermal method; synthesis; stability; characterization

1992 年 Mobil 公司研究人员首次合成了 M41S 系列介孔分子筛^[1], 它的发现为研究人员在微孔和大孔材料之间联接寻找理想材料开辟了一个新纪元。作为介孔材料家族的一员, MCM-41 介孔分子筛由于具有

高的比表面积和独特的孔结构等特点, 在催化、离子交换、纳米簇的合成以及药物传递等领域具有潜在的应用, 已经引起了研究人员的广泛注意, 相继合成出各种各样的介孔分子筛^[2-7]。适当地调整合成方法, 采

基金项目: 江苏省高校自然科学基金资助项目(04KJD130040); 江苏大学高级人才基金资助项目(JDG2006074)

收稿日期: 2008-04-12; **修订日期:** 2008-10-22

通讯作者: 姜廷顺, 教授, 博士; 电话: 0511-88791800; 传真: 0511-88791800; E-mail: tshjiang@ujs.edu.cn

用不同碳链长度的有机胺为模板剂可以使介孔分子筛的孔径在 1.5~10 nm 的范围内; 另一方面由于介孔分子筛具有高的比表面积、多孔性和无定型结构等特点也为直接掺入过渡金属进入介孔孔壁取代四面体位置中的硅原子提供了可能。将不同的金属离子引入介孔孔壁, 将赋予介孔分子筛不同用途。近年来, 已有大量的过渡金属离子和杂原子离子 Al、Fe、V、Nd、Cu、Ni、Co 和 Mo 等被引入 MCM-41 介孔分子筛的硅基骨架^[8-13], 制备的材料具有显著的催化性能。含 Co 催化剂被广泛用在各种反应中, 含 Co 介孔分子筛在催化反应中也起重要作用^[14-15]。对于含 Co 介孔分子筛的研究, 已有的文献报道中多数是进行合成以及催化性能的研究, 对它的稳定性研究并未见详细报道。为此, 本工作采用水热法合成不同 Co 含量介孔分子筛, 并对其稳定性进行研究, 同时对金属 Co 的添加量与所合成的介孔分子筛的比表面积、孔体积和介孔有序性之间的关系也进行研究, 对合成的 Co-MCM-41 介孔分子筛的物化性能进行表征。

1 实验

1.1 含 Co 介孔分子筛的水热合成

按照表 1 的原料配比, 采用水热法合成含 Co 介孔分子筛。合成步骤: 将一定量的 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 充分溶解在 30 mL 蒸馏水中, 7.29 g CTAB 溶解在 46 mL 蒸馏水中, 28.42 g 硅酸钠溶解于 50 mL 蒸馏水中; 然后将硅酸钠溶液和金属盐溶液在不断搅拌下加入 CTAB 溶液中, 搅拌 10 min, 用硫酸溶液(5 mol/L)调节混合物的 pH=11, 再将混合物继续搅拌 1 h, 装入 100 mL 带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢水热釜, 放入 130 °C 的烘箱内晶化 48 h; 将水热釜取出, 冷却至室温, 抽滤、洗涤、在 120 °C 下干燥 24 h, 得未焙烧样品 s-Co-MCM-41(x) (x 为样品编号)。将未焙烧样品放入马弗炉内, 以 2 °C/min 的速率升温至 550 °C 焙烧 10 h, 得到含 Co 介孔分子筛 Co-MCM-41(x)-550。分别将 Co-MCM-41(x)-550 在 650 和 750 °C 下焙烧 3 h, 得到焙烧后样品分别记为 Co-MCM-41(x)-650 和 Co-MCM-41(x)-750。将 0.5 g CoMCM-41(x)-550 放入含有 80 mL 蒸馏水的 100 mL 带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢水热釜, 分别在 100 °C 下水热处理 3 和 5 d, 得到水热处理样品分别记为 Co-MCM-41(x)-3d 和 Co-MCM-41(x)-5d。采用 ICP 技术测得样品中 Co 含量列于表 1。

表 1 合成的 Co-MCM-41(x)物料配比(摩尔比)和样品中的 Co 含量

Table 1 Material proportion (molar ratio) of synthesized Co-MCM-41(x) and Co content in samples

Sample	$n(\text{SiO}_2):n(\text{CTAB}):n(\text{CoO})$	$w(\text{Co})/\%$
Co-MCM-41(1)	1.00:0.20:0.05	3.59
Co-MCM-41(2)	1.00:0.20:0.10	6.13
Co-MCM-41(3)	1.00:0.20:0.15	9.02
Co-MCM-41(4)	1.00:0.20:0.20	11.95

x=1, 2, 3 and 4; CTAB is cetyl trimethyl ammonium bromide

1.2 样品的表征

用 Rigaku D/MAX 2500PC 型 X 射线粉末衍射(XRD)仪测定样品的物相, Cu 靶 $K_\alpha(\lambda=0.154\ 18\ \text{nm})$, 扫描速率为 1 (°)/min, 扫描范围为 1~10°。用 Nicolet 公司(美国)的 Nexus FT-IR470 型红外光谱仪测定样品的骨架红外光谱(FTIR), KBr 压片, 测量范围为 400~4 000 cm^{-1} 。用 Quntachrome 公司(美国)的 NOVA2000e 型表面积和孔径分析仪测定样品的比表面和孔径分布, 用 Brunauer-Emmett-Teller(BET)法计算比表面积, 用 Barrett-Joyner-Halenda(BJH)法^[16]计算孔径分布和孔体积。程序升温还原(TPR)采用天津先权仪器公司生产的 TP-5000 型多用脱附仪测定, 装样量为 50 mg(粒径为 250~425 μm 的颗粒样品), 首先在 N_2 气氛下以 10 °C/min 升温至 400 °C, 并在 400 °C 下恒温 1 h, 然后降至室温, 再通入含 5% H_2 的 N_2 和 H_2 混合气体, 以 10 °C/min 的升温速率升温至 900 °C, 热导池检测器检测并记录 TPR 曲线。合成样品的 Co 含量采用 ICP(Vista-MAX, Varian)确定。用 Phillips TENCNAI-12 型透射电子显微镜(TEM)观察样品的孔结构, 加速电压为 100~120 kV。

2 结果与讨论

2.1 TEM 分析

图 1 所示为样品 Co-MCM-41(2)在不同温度下焙烧和 100 °C 水热处理 5 d 后的 TEM 像, 其它样品的 TEM 像与样品 Co-MCM-41(2)的相似。由图 1 可见, 经 550 °C 焙烧后样品具有介孔结构, 存在孔径大约为 2.73 nm 的规则直通孔道的介孔; 另 3 种样品经 550 °C 焙烧后也都存在 2.73 nm 左右的直通孔道的介孔, 说明在水热条件下 Co-MCM-41 介孔分子筛被成功合成。样品 Co-MCM-41(2)经 650 °C 焙烧 3 h 后仍然存在明显

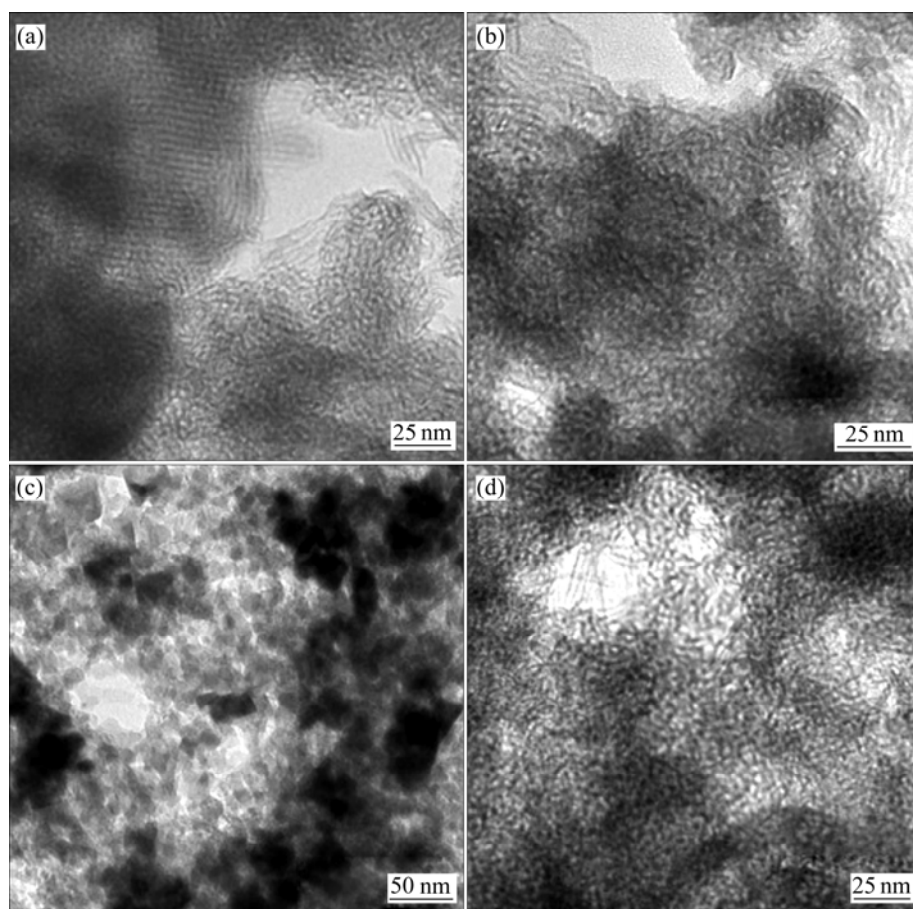


图 1 在不同温度下焙烧和 100 °C 水热处理 5 d 后样品 Co-MCM-41(2) 的 TEM 像

Fig.1 TEM images of sample Co-MCM-41(2) after calcination at different temperatures or hydrothermal treatment at 100 °C for 5 d: (a) Co-MCM-41(2)-550; (b) Co-MCM-41(2)-650; (c) Co-MCM-41(2)-750; (d) Co-MCM-41(2)-5d

的介孔结构, 经 750 °C 焙烧 3 h 后介孔结构基本上被破坏; 经 100 °C 水热处理 5 d 后样品虽然仍具有介孔结构, 但此时的介孔有序性较差, 并且样品变为虫蛀状结构。

2.2 FT-IR 分析

图 2 所示为样品的 FT-IR 谱。谱峰归属 $3\,500\text{ cm}^{-1}$ 为吸附水分子的特征峰; $2\,921$ 、 $2\,850$ 和 $1\,480\text{ cm}^{-1}$ 为表面活性剂烷基链的特征峰; $1\,620\sim 1\,640\text{ cm}^{-1}$ 处的峰是由吸附水分子的变形振动引起的; $1\,050\text{ cm}^{-1}$ 处的峰是由于 Si—O—Si 不对称伸缩振动引起的。样品经 550 °C 焙烧后在 $2\,921$ 、 $2\,850$ 和 $1\,480\text{ cm}^{-1}$ 处的峰消失, 而其它峰没有消失, 说明经 550 °C 焙烧已将模板剂除去。

2.3 XRD 分析

图 3 所示为合成的 4 种样品经 550 °C 焙烧后的 XRD 谱。由图 3 可见, 经 550 °C 焙烧后所有样品的

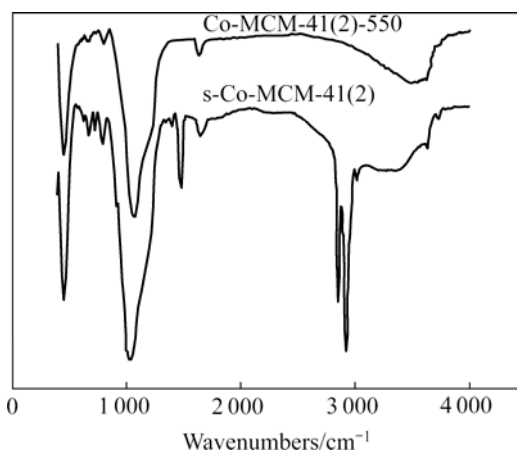


图 2 样品 Co-MCM-41(2) 在 550 °C 焙烧前后的 FT-IR 谱

Fig.2 FT-IR spectra of sample Co-MCM-41(2) before and after calcination at 550 °C

XRD 谱中在 2θ 为 2.3° 附近都有介孔分子筛的(100)特征峰, 并且在 2θ 为 $4^\circ\sim 6^\circ$ 的范围内存在弱的衍射峰, 与典型的 MCM-41 介孔分子筛的特征衍射峰一致^[1],

表明在水热条件下合成的样品具有典型的六方 MCM-41 介孔结构。TEM 分析进一步证明, 六方排列的 Co-MCM-41 介孔分子筛被成功合成。另外, 随着 Co 含量的增加, 样品的(100)衍射峰变弱、变宽, 并且峰强度下降, 表明合成的样品的介孔有序性随着 Co 含量的增加而下降, 这与 BHOWARE 等^[17]的分析结果一致。可见合成样品的介孔有序性随着在介孔分子筛中添加的 Co 量的增加而下降。

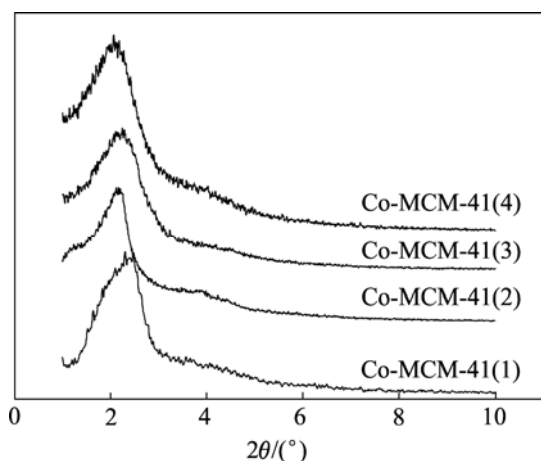


图 3 经 550 °C 焙烧后样品的 XRD 谱

Fig.3 XRD patterns of synthesized samples after calcination at 550 °C

2.4 比表面积和孔径测定

图 4 所示为样品 Co-MCM-41(2)经不同温度焙烧和 100 °C 水热处理 5 d 后的 N₂ 吸附-脱附等温线和孔径分布曲线(其它样品的曲线与之类似)。由 BET 公式和 BJH 法^[16]算得所有样品的比表面、孔径分布和孔体积列于表 2。由图 4(a)可见, 经 550 °C 焙烧后样品的吸附-脱附等温线为带有滞后环的典型 IV 型等温线, 其滞后环是由介孔内的毛细管凝聚引起的, 表明所合成的样品具有介孔结构。另外, 经 550 °C 和 650 °C 焙烧后样品 Co-MCM-41(2)在相对压力范围为 0.3~0.5 时有一个明显的突跃, 进一步证明经 550 °C 和 650 °C 焙烧后样品具有典型的介孔结构、均匀的孔径分布和大的比表面积与孔体积^[1]。表明在 650 °C 焙烧 3 h 不会破坏样品 Co-MCM-41(2)的介孔结构。然而, 经 750 °C 焙烧 3 h 后样品的吸附-脱附等温线不是明显的 IV 型吸附等温线, 并且在表 2 中其比表面积也比较小, 这说明经 750 °C 焙烧 3 h 后样品的介孔结构被破坏。样品经 100 °C 水热处理 5 d 后虽然不具有典型的 IV 型吸附等温线, 但是其比表面积和孔体积都比较大, 说明水热处理 5 d 后介孔孔壁被部分破坏。结合图 1

也可以看出水热处理使有序的介孔结构转变为虫蛀状介孔结构。此外, 从图 4(a)还能观察到样品在相对压力为 0.9 附近也有一个明显的突跃, 这可能是样品颗粒之间所形成的孔而引起的。由图 4(b)可见, 经 550 °C 和 650 °C 焙烧后在平均孔径为 2.4~2.8 nm 范围内能观察到又窄又尖锐的孔径分布峰, 说明样品有均匀的孔径分布。但是经 750 °C 焙烧后几乎观察不到孔径分布峰, 表明经 750 °C 焙烧后样品的介孔结构被破坏。由表 2 可见, 随着 Co 含量的增加, 经 550 °C 焙烧后样品的比表面积和孔体积逐渐减小, 说明所合成的介孔分子筛样品的介孔有序性随着 Co 含量的增加而降低, 这与 XRD 的分析结果一致。随着焙烧温度的升高和水热处理时间的延长, 样品的比表面积和孔体积也都逐渐减小, 表明焙烧和水热处理使样品的介孔有序性下降。

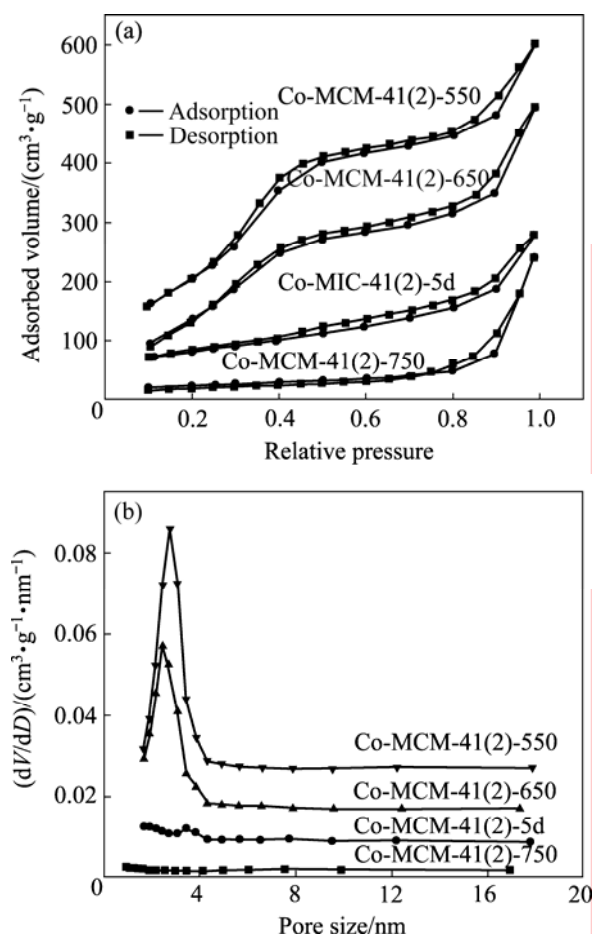


图 4 Co-MCM-41(2)在不同温度下焙烧和 100 °C 水热处理 5 d 的 N₂ 吸附-脱附等温线和孔径分布曲线

Fig.4 N₂ adsorption-desorption isotherms(a) and pore size distribution curves(b) of sample Co-MCM-41(2) after calcination at different temperatures or hydrothermal treatment at 100 °C for 5 d

表 2 样品的比表面积和孔径

Table 2 Specific surface areas and pore sizes of samples

Samples	Surface area/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Average pore size/nm	Pore volume/ ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)
Co-MCM-41(1)	1 257.2	2.73	1.21
Co-MCM-41(2)	908.2	2.73	1.12
Co-MCM-41(3)	862.4	2.74	1.06
Co-MCM-41(4)	809.8	2.75	0.98
Co-MCM-41(1)-3d	493.3	2.96	0.62
Co-MCM-41(2)-3d	471.2	3.38	0.48
Co-MCM-41(3)-3d	364.3	3.86	0.43
Co-MCM-41(4)-3d	344.7	3.43	0.38
Co-MCM-41(1)-5d	418.4	3.23	0.59
Co-MCM-41(2)-5d	389.4	3.40	0.53
Co-MCM-41(3)-5d	358.8	3.83	0.50
Co-MCM-41(4)-5d	330.9	4.04	0.46
Co-MCM-41(1)-650	817.3	2.41	1.05
Co-MCM-41(2)-650	617.6	2.41	1.01
Co-MCM-41(3)-650	585.2	3.08	0.92
Co-MCM-41(4)-650	564.6	3.29	0.77
Co-MCM-41(1)-750	213.8	5.12	0.34
Co-MCM-41(2)-750	194.5	5.73	0.19
Co-MCM-41(3)-750	79.9	—	—
Co-MCM-41(4)-750	69.9	—	—

2.5 TPR 分析

图 5 所示为合成的样品经 550 °C 焙烧后的 TPR 谱。根据文献[13, 18–19], 采用负载法制备负载 Co 的

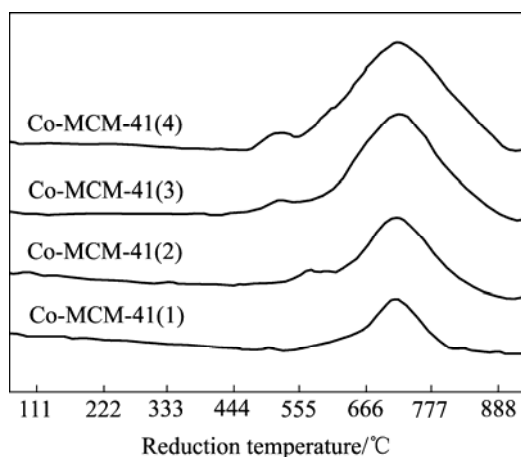


图 5 经 550 °C 焙烧后样品的 TPR 谱

Fig.5 TPR profiles of samples after calcination at 550 °C

MCM-41 介孔分子筛, Co 的还原温度在 300~500 °C; 而采用掺杂法合成 Co 进入介孔孔壁的 MCM-41 介孔分子筛, Co 的还原温度在 700~800 °C。由图 5 可见, 经 550 °C 焙烧后的 4 种不同 Co 含量的样品在 500 °C 附近有一个微小的还原峰, 对应表面负载 Co 的还原, 4 个样品的强还原峰的温度均在 700 °C 附近。还原温度高, 对应孔壁内 Co 的还原, 说明大部分 Co 已经进入了孔壁内部, 只是有少量的 Co 负载于表面。

3 结论

1) 通过水热法成功合成出不同 Co 含量的六方 Co-MCM-41 介孔分子筛。合成的样品经 550 °C 焙烧 10 h 后, 模板剂被有效除去。随着合成时 Co 添加量的增加, 介孔分子筛的比表面积和孔体积都减小, 介孔有序性降低。

2) 所合成的含 Co 介孔分子筛经 750 °C 焙烧后介孔结构被破坏, 样品经 100 °C 水热处理 5 d 后介孔有序性大幅度降低, 并且转变为虫蛀状介孔结构。

3) 当原料中 CoO 与 SiO₂ 的量比为 0.05 时, 合成的 Co-MCM-41(1)介孔分子筛的介孔有序性是 4 种掺杂量中最好的。

REFERENCES

- [1] BECK J S, VARTULI J C, ROTH W J, LEONOWICZ M E, KRESGE C T, SCHMITT K D, CHU T W, OLSON D H, SHEPPARD E W, MCCULLEN S B, HIGGINS J B, SCHLENKERT J L. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates[J]. J Am Chem Soc, 1992, 114(27): 10834–10843.
- [2] GAYDHANKAR T R, SAMUEL V, JOSHI P N. Hydrothermal synthesis of MCM-41 using differently manufactured amorphous dioxosilicon sources[J]. Mater Lett, 2006, 60(7): 957–961.
- [3] 姜廷顺, 殷广明, 赵 谦, 殷恒波, 唐雅静. 微波条件下杂原子 MCM-41 介孔分子筛的合成[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(8): 1391–1395.
JIANG Ting-shun, YIN Guang-ming, ZHAO Qian, YIN Heng-bo, TANG Ya-jing. Synthesis of hetero-atom MCM-41 mesoporous molecular sieve under microwave condition[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(8): 1391–1395.
- [4] YING Z, LI Z H, ZHENG Y, SHEN X, LIN L. Synthesis and characterization of Fe-Ce-MCM-41[J]. Mater Lett, 2006, 60(27): 3221–3223.
- [5] JIANG T, ZHAO Q, YIN H. Synthesis of highly stabilized mesoporous molecular sieves using natural clay as raw

- material[J]. *Appl Clay Sci*, 2007, 35(3/4): 155–161.
- [6] ILIOPOULOU E F, ANTONAKOU E V, KARAKOULIA S A, VASALOS I A, LAPPAS A A, TRIANTAFYLIDIS K S. Catalytic conversion of biomass pyrolysis products by mesoporous materials: Effect of steam stability and acidity of Al-MCM-41 catalysts[J]. *Chem Eng J*, 2007, 134(1/3): 51–57.
- [7] WANG Man-juan, GU Ying-ying, QIN Li-ping, LI Jin-lin, XU Wen-yang. Synthesis of mesoporous cerium-zirconium mixed oxides by hydrothermal templating method[J]. *Journal of Central South University of Technology*, 2008, 15(6): 796–800.
- [8] 常 燕, 金胜明, 关豪元, 付 英, 杨 敏, 杨华明, 邱冠周. AIMCM-41 的水热合成及其孔结构表征[J]. *中南大学学报: 自然科学版*, 2008, 39(2): 262–267.
- CHANG Yan, JIN Sheng-ming, GUAN Hao-yuan, FU Ying, YANG Min, YANG Hua-ming, QIU Guan-zhou. Hydrothermal synthesis and pore characterization of AIMCM-41[J]. *Journal of Central South University: Science and Technology*, 2008, 39(2): 262–267.
- [9] ZIOLEK M, NOWAK I, KILOS B, SOBCZAK I, DECYK P, TREJDA M, VOLTA J C. Template synthesis and characterisation of MCM-41 mesoporous molecular sieves containing various transition metal elements-TME (Cu, Fe, Nb, V, Mo)[J]. *J Phys Chem Solids*, 2004, 65(2/3): 571–581.
- [10] TUEL A, GONTIER S. Synthesis and characterization of trivalent metal containing mesoporous silicas obtained by a neutral templating route[J]. *Chem Mater*, 1996, 8(1): 114–122.
- [11] ECHCHAHED B, MOEN A, NICHOLSON D, BONNEVIOT L. Iron-modified MCM-48 mesoporous molecular sieves[J]. *Chem Mater*, 1997, 9(8): 1716–1719.
- [12] 赵 谦, 殷广明, 姜廷顺, 殷恒波, 唐雅静. 水热条件下 CuMCM-41 介孔分子筛的合成与表征[J]. *硅酸盐学报*, 2007, 35(5): 619–623.
- ZHAO Qian, YIN Guang-ming, JIANG Ting-shun, YIN Heng-bo, TANG Ya-jing. Synthesis and characterization of CuMCM-41 mesoporous molecular sieves under hydrothermal condition[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2007, 35(5): 619–623.
- [13] LIM S, CIUPARU D, YANG Y H, DU G, PFEFFERLE L D, HALLER G L. Improved synthesis of highly ordered Co-MCM-41[J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2007, 101(1/2): 200–206.
- [14] LIM S, CIUPARU D, PAK C, DOBEK F, CHEN Y, HARDING D, PFEFFERLE L, HALLER G. Synthesis and characterization of highly ordered Co-MCM-41 for production of aligned single walled carbon nanotubes (SWNT)[J]. *J Phys Chem B*, 2003, 107(40): 11048–11056.
- [15] CHEN Y, CIUPARU D, LIM S, HALLER G L, PFEFFERLE L D. The effect of the cobalt loading on the growth of single wall carbon nanotubes by CO disproportionation on Co-MCM-41 catalysts [J]. *Carbon*, 2006, 44(1): 67–78.
- [16] BARRETT E P, JOYNER L G, HALENDA P P. The determination of pore volume and area distribution in porous substances I. Computation from nitrogen isotherms[J]. *J Am Chem Soc*, 1951, 73(1): 373–380.
- [17] BHOWARE S S, SINGH A P. Characterization and catalytic activity of cobalt containing MCM-41 prepared by direct hydrothermal, grafting and immobilization methods[J]. *J Mol Catal*, 2007, 266(1/2): 118–130.
- [18] TANG Q H, ZHANG Q H, WU H L, WANG Y. Epoxidation of styrene with molecular oxygen catalyzed by cobalt(II)-containing molecular sieves[J]. *J Catal*, 2005, 230(2): 384–397.
- [19] LIM S Y, YANG Y H, CIUPARU D, WANG C, CHEN Y, PFEFFERLE L, HALLER G L. The effect of synthesis solution pH on the physicochemical properties of Co substituted MCM-41[J]. *Topics in Catal*, 2005, 34(1/4): 31–40.

(编辑 杨 华)