

沸石晶体 SAPO-34 特殊的螺旋式生长结构研究

喜冬阳¹, 颜婷婷², 樊旭峰², 马振宁², 苏锡国², 刘 健²

(1. 沈阳建筑大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110168; 2. 沈阳建筑大学理学院, 辽宁 沈阳 110168)

摘 要 目的 研究硅磷酸铝沸石在不同模板剂条件下的形貌特征, 并寻求控制晶体形貌的方法, 分析其生长机制及原理, 并获得其形貌控制的规律. 方法 配制去离子水与磷酸的混合溶液, 加入铝源拟薄水铝石, 搅拌至完全溶解, 再加入吗啉并搅拌, 加入硅源白炭黑至产生均匀凝胶, 加入适量氢氟酸, 将凝胶转入配有聚四氟乙烯内衬的反应釜中晶化, 过滤出固体产物, 并用去离子水反复洗涤, 放入烘箱干燥, 并检测其 XRD 谱线、核磁谱线、扫描电镜图像及原子力显微镜图像. 结果 当 $n(\text{HF}):n(\text{Al}_2\text{O}_3)=0.4$ 时, 能够得到完整的螺旋式生长结构晶体, 样品形貌最佳. 结论 氢氟酸中的氟离子通过与 SAPO-34 中的铝原子结合, 一定程度上阻止了磷原子和铝原子的配位, 改变了 SAPO-34 常规的层状生长机理, 产生了特殊的螺旋式生长结构.

关键词 沸石晶体 SAPO-34; 吗啉; 氢氟酸; 螺旋式生长结构; 生长机理

中图分类号 O611.4

文献标志码 A

Research on Special Spiral Growth Structure of Zeolite Crystals SAPO-34

XI Dongyang¹, YAN Tingting², FAN Xufeng², MA Zhenning², SU Xiguo², LIU Jian²

(1. School of Materials Science and Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, China, 110168; 2. School of Science, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, China, 110168)

Abstract: The morphology characteristics of silicon aluminum phosphate zeolites under different templates were studied to seek for ways to control the crystal morphology. The mechanism and principles behind its growth were analyzed. And the key rules governing morphology control were acquired. The special zeolite crystals SAPO-34 was prepared by first mixing the deionized water with phosphoric acid and together with the aluminum source (pseudoboehmite). Then morpholine was successively added into the above mixture. After that the silicon source (fumed silica) was added slowly to the mixture. To make spiral growth structure of SAPO-34, subsequently, a certain a-

收稿日期: 2016-08-21

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(11604224); 辽宁省教育厅基金项目(LJZ2016030, LJZ2016031); 沈阳建筑大学科研基金青年基金项目(2015030); 沈阳建筑大学学科涵育项目(XKHY2-101, XKHY2-105)

作者简介: 喜冬阳(1986—), 男, 副教授, 博士, 主要从事沸石晶体合成与制备的研究.

amount of hydrofluoric acid (HF) was added at the end of the preparation. The final solution was loaded into the stainless steel autoclave. The product was separated and washed with deionized water for several times and then dried. Then the properties were investigated via in-situ X-ray diffraction (XRD), nuclear magnetism resonance (NMR), scanning electron microscopy (SEM), and atomic force microscopy (AMF). The experimental results indicate that when $n(\text{HF}):n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0.4$, the SAPO-34 crystals have the best and most complete of spiral shapes. The special spiral growth structure of zeolite crystals SAPO-34 observed in this study is attributed to the combination of fluoride ions and aluminum atoms, then partly stopping the coordination of phosphorus and aluminum atoms. So regular layer structure is changed and special spiral growth structure of zeolite crystals SAPO-34 is formed.

Key words: zeolite crystals SAPO-34; morpholine; hydrofluoric acid; spiral growth structure; growth mechanism

沸石又称分子筛,作为一类重要的微孔晶体材料,在工业中有着广泛的应用,特别是在物质吸附、分离、催化、主客体化学、光学、微电子、膜等领域^[1-2]. 酸度适中的硅取代的磷酸铝沸石 (SAPO-34) 是沸石 SAPO 系列中的一员,由美国联合碳化物公司 (UCC) 于 1984 年首先合成. SAPO-34 具有 CHA 沸石拓扑结构,属于小孔沸石,结晶于三方晶系, $R-3m$ 空间群,由双六元环基本结构单元按照 ABC 堆积方式进行排列,具有 AlO_4 、 PO_4 和 SiO_4 四面体构成的三维骨架结构,晶体内含含有相连通的较大的 CHA 笼 (直径为 0.94 nm) 和较小的 8 元环的开口 (0.38 nm × 0.38 nm). SAPO-34 具有特殊的质子酸性和吸水性能,可用作催化剂、催化剂载体及吸附剂,因此设计具有优越性能的 SAPO-34 沸石晶体,提高其稳定性和选择性已经引起人们的广泛关注^[3-4].

人工合成沸石晶体的各项性能及应用与其形貌有着紧密的联系^[5-7]. 在沸石晶体孔道中组装发光物质,可以用来制备功能性发光材料^[8],这就需要对沸石晶体的取向和聚集态进行合理地控制. 在制备沸石膜的过程中,制备表面光滑、厚度合适的晶种对于沸石膜质量好坏起到关键作用^[9-10]. 在主客体化学中,客体分子在沸石孔道中的扩散,吸附速率及脱出速率均受到沸石晶体形貌的制约,从而影响沸石晶体的催化性能^[11].

通过调整合成体系的反应参数可以改变沸石晶体的大小和形状,调整反应物中 Na/K 的比例或凝胶的 pH 值来调节 ETS-4 晶体的大小和形状^[12];调整反应体系中碱性的浓度来获得不同长径比 (b/c) 的 MOR 沸石^[13]. 除此之外,结构导向剂也可以对沸石晶体的形貌变化产生重要影响. 参考文献 [14] 的研究表明:纯硅 MFI 晶体的结构导向剂,即四丙基氢氧化铵的使用可以显著影响 MFI 晶体的形貌. 参考文献 [15] 考察结构导向剂与沸石晶体不同晶面之间的关系时发现,四丙基氢氧化铵分子优先吸附于纯硅 MFI 晶体的 (100) 晶面,其次吸附于 (010) 晶面,从而影响纯硅 MFI 晶体不同方向的生长速率. 类似的技术方法还包括在反应体系中加入无机添加剂^[16];加入反向微乳和水凝胶,可以有效地控制沸石晶体大小和形状^[17].

研究沸石晶体不同生长方式引起的形貌改变,可以采用原子力显微镜 (AFM) 对晶体表面的细微特征进行直接观测. 原子力显微镜被大量的应用在天然沸石,人工合成沸石及金属有机骨架等领域. 对于无机晶体来说一般有两种常见生长模式,即层状生长 (layer growth) 和螺旋生长 (spiral growth)^[18]. 到目前为止,在沸石材料中,大多数人工合成沸石晶体都遵循层状生长机制.

笔者以硅磷酸铝沸石 SAPO-34 为研究对象,研究其在不同模板剂条件下的形貌特

征,并寻求控制晶体形貌的方法,分析硅磷酸铝沸石的生长机制及原理,并获得其形貌控制等方面的规律,设计出具有优越性能,特殊性质及广泛应用前景的沸石膜、等级结构催化剂等复合功能材料,为 SAPO-34 沸石的工业化生产提供新的合成方法,具有重要的工业应用价值。

1 实验

1.1 实验试剂与仪器

质量分数为 85% 的磷酸,北京化工厂生产;拟薄水铝石(三氧化二铝的质量分数为 62.5%),山东铝业集团生产;吗啉(morpholine),天津富宇公司生产;白炭黑(气相法二氧化硅),沈阳化工公司生产;质量分数为 40% 的氢氟酸,北京化工厂生产;去离子水。

X-射线粉末衍射(XRD)在 X 射线衍射仪 Ultima IV 型上测定,额定电压 40 kV,额定电流 30 mA;扫描电子显微镜(SEM)图像采集在日本电子(JEOL)JSM-7410F 扫描电镜上;固体核磁(NMR)²⁷Al, ³¹P, ²⁹Si 测试在 Bruker AVANCE III 400 WB 检测器测得;原子力显微镜(AFM)图像采集在美国 Asylum Research MFP-3D-SA 标准型原子力显微镜上;甲醇制烯烃(MTO)催化反应产物的催化分析是在固定床上,采用 Agilent GC 7890N 仪器测量,取 0.3 g 的 0.3~0.5 μm 压片的样品,温度 400 ℃,空速 2 h⁻¹,氢火焰

检测器进行检测。

1.2 样品的制备

1.2.1 以吗啉为单一模板剂 SAPO-34 样品的制备

配制去离子水与磷酸的混合溶液,加入 1.26 g 的拟薄水铝石,搅拌 2 h 至完全溶解。再加入 1.6 mL 吗啉并搅拌 1 h,最后加入白炭黑(气相法二氧化硅),室温搅拌 2 h,至产生均匀的凝胶,所加料的分子组分为 $n(\text{P}_2\text{O}_5):n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}):n(\text{SiO}_2):n(\text{Al}_2\text{O}_3)=1.1:70.0:4.0:0.4:1.0$,将凝胶装入 100 mL 配有聚四氟乙烯内衬的反应釜中,在 200 ℃ 条件下,晶化 24 h,抽滤得到固体产物,并用去离子水反复洗涤,放入 60~90 ℃ 烘箱干燥,待用。

1.2.2 以吗啉和氢氟酸为复合结构导向剂 SAPO-34 样品的制备

将制备的吗啉为单一模板剂 SAPO-34 样品加入 0.1 mL 氢氟酸,所加料的分子组分为 $n(\text{P}_2\text{O}_5):n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}):n(\text{SiO}_2):n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{HF})=1.1:70.0:4.0:0.4:1.0:0.4$ 。将凝胶装入聚四氟乙烯内衬的反应釜中,200 ℃ 晶化 24 h,抽滤、洗涤、干燥,待用。

2 结果分析

2.1 X-射线粉末衍射(XRD)分析

合成的 SAPO-34 晶体的 XRD 谱图如图 1 所示。

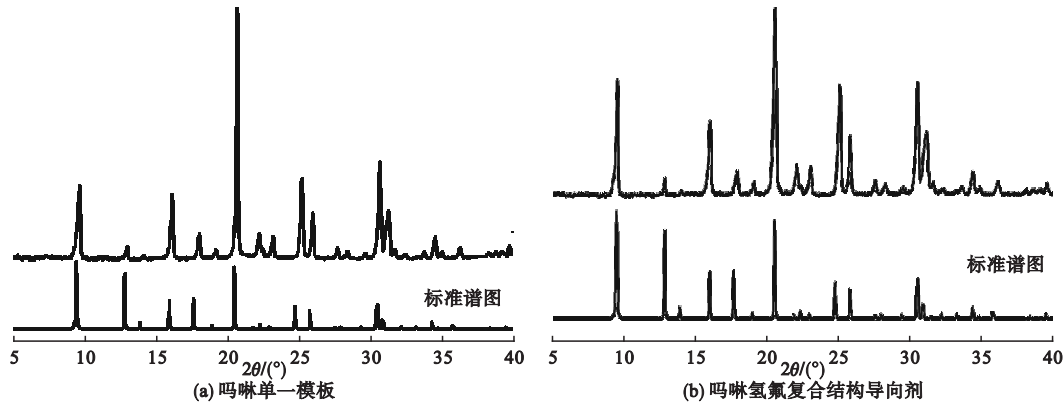


图 1 SAPO-34 晶体的 XRD 谱图及标准谱图。

Fig. 1 Experimental and simulated XRD patterns of SAPO-34 crystals.

图 1(a)为吗啉单一模板剂合成的样品,图 1(b)为吗啉氢氟酸复合结构导向剂合成的样品.

从图 1 可以看出,2 个谱图的衍射峰位置一致,表明所得产物均为 SAPO-34 纯相.图 1(b)的峰强小于图 1(a),由于氢氟酸导致的螺旋式生长结构使晶体空间取向发生改变,降低了晶面的有序度,而不加入氢氟酸生成的层状结构晶体的空间取向更明显,晶面有序度更强,晶体的结晶度更高,因此图 1(a)XRD 峰强度更大.通常,在沸石合成中引入氟离子作为矿化剂,矿化剂参与晶体结构的形成,同时可以增强晶体的结晶度,笔者实验中发现,晶体的结晶度不但没有提高,反而降低了,进一步证明了实验中使用的氟离子参与了晶体结构的形成,这种晶体结构的改变降低了沸石的结晶度.

2.2 扫描电子显微镜(SEM)分析

利用扫描电镜对晶体表面进行分析,图

2 为 SAPO-34 晶体的扫描电镜照片,图 2(a)为吗啉单一模板剂合成的样品,图 2(b)为吗啉氢氟酸复合结构导向剂合成的样品.从图 2 中可以看出,以吗啉为单一模板剂合成出的晶体具有典型的类正方体形态,平均粒径均为 10~20 μm 且表面光滑平整,符合层生长理论的面平棱直的基本形貌;而吗啉氢氟酸复合结构导向剂合成出的晶体是在类正方体形态的基础上呈现明显梯度,平均粒径均为 40~50 μm,从扫描电镜中可以看出晶体表面上的梯度面呈现一定角度的倾斜,也可以看出晶体的位错生长结构,即宏观的层与层之间呈现错位结构,证实了晶体的螺旋式生长.再者,两种晶体粒径大小不一致的原因是由于加入了氟离子,氟离子加速晶体的成核生长,使晶体变大.实验中氟离子的引入不光引起了晶体体积大小的改变,晶体的形貌也发生了明显的变化,由完整光滑平面变为阶梯螺旋状的位错结构.

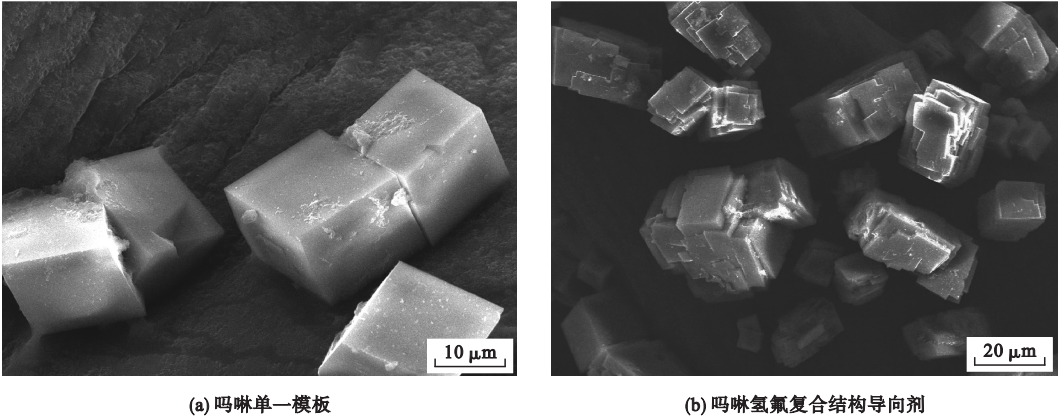


图 2 SAPO-34 晶体的 SEM 图.

Fig. 2 SEM images of SAPO-34 crystals.

2.3 固体核磁(NMR)分析

核磁数据证实了两种晶体的微观结构发生了改变,图 3 为 SAPO-34 晶体的核磁谱线图.图 3(a)均为吗啉单一模板剂合成的样品,图 3(b)均为吗啉氢氟酸复合结构导向剂合成的样品, δ 为相对化学位移值.图 4 为含 F 的 SAPO-34 晶体中 F 离子的配位状态.

从图 3 可以看 ^{27}Al 核磁谱两种晶体都在

$\delta = 39$ 处有一个很强的信号峰,归属为 4 配位 Al 原子, $\delta = -10$ 处的信号峰归属为 6 配位 Al 原子,而图 3(b)中的 $\delta = -10$ 处表示的 6 配位 Al 原子的信号峰有所增强,说明 6 配位 Al 原子有所增多.同样,两种晶体的 ^{31}P 核磁谱图都在 $\delta = -29$ 处出现一个很强的信号峰,归属为 4 配位的 P 原子(磷连接四个铝氧键, $\text{P}(\text{OAl})_4$),而图 3(b)中该信号

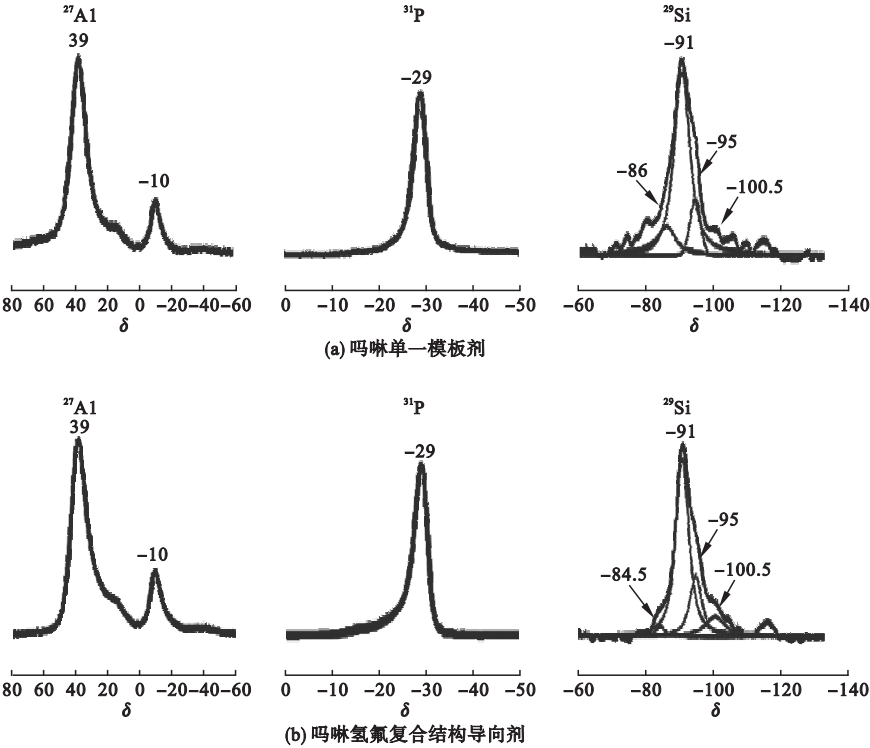


图3 SAPO-34 晶体的 NMR 图.

Fig. 3 NMR images of SAPO-34 crystals.

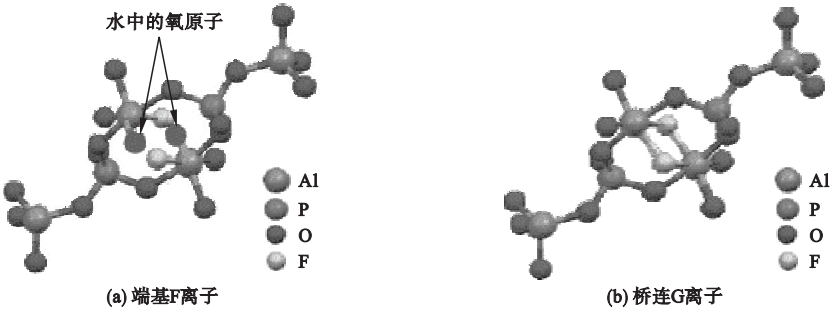


图4 含 F 的 SAPO-34 晶体中 F 离子的配位状态.

Fig. 4 Coordination state of F-of SAPO-34 crystals.

峰略有宽化,说明晶体内部产生了较少含量的 5 配位 P 原子($\delta = -15 \sim -20$),归属为 $P(OAl)_4(H_2O)$,即磷连接四个铝氧键和一个水分子键.6 配位 Al 原子的增多及 5 配位 P 原子的出现,一方面是由于晶体表面的梯度结构导致晶体外表面增加,从而暴露在外面的 Al 和 P 增多,形成了端基的 Al-F 键,同时水分子获得机会进行配位(见图 4(a));另一方面,由于 F 离子的引入,导致 F 离子与 Al 原子进行配位,每个 F 离子连接四元环中对角线的两个 Al 原子,形成桥连的

Al-F-Al 结构(见图 4(b)),笔者认为这就是位错生长即螺旋式生长结构产生的本质原因.

相比之下, ^{29}Si 核磁信号变化不太明显.两种晶体在 $\delta = -91$ 处的最强信号峰归属为硅四铝(硅连接四个铝氧键, $Si(4Al)$), $\delta = -95$ 和 $\delta = -100.5$ 的化学位移分别归属为硅三铝(硅连接三个铝氧键和一个硅氧键, $Si(3Al)$)和硅二铝(硅连接二个铝氧键和二硅氧键, $Si(2Al)$),小于 $\delta = -100$ 的信号则分别指代硅一铝(硅连接一个铝氧键和三个硅氧键, $Si(1Al)$)或者硅岛(硅连接四个

硅氧键, $\text{Si}(4\text{Si})$) 结构单元,而信号在 $\delta = -86$ 和 $\delta = -84.5$ 处的低场肩峰信号则归属于 $\text{Si}-\text{OH}-\text{Al}$ 键断裂而产生的 $\text{Si}(\text{OAl})_n(\text{OH})_{4-n}$ 结构,一般在晶体的外表面上.考虑到硅的含量占据 SAPO-34 中的含量比较低, ^{29}Si 天然丰度在整个硅的含量中的比例更低,与传统的硅酸盐相比信号强度低,造成谱图的基线不平.

2.4 原子力显微镜 (AFM) 分析

利用原子力显微镜仔细研究了两种 SAPO-34 晶体的 (100) 晶面如图 5 所示. 图 5 (a) 是吗啉单一模板剂合成的样品,图 5 (b)

图吗啉氢氟酸复合结构导向剂合成的样品. 从二者的微观图片上可以看出,图 5 (a) 为层生长结构,层间距约为 310 nm;图 5 (b) 呈现明显的螺旋位错结构,位错间距约为 260 nm,更加证明了以吗啉为模板剂合成的晶体为层状生长,而以吗啉氢氟酸为复合结构导向剂合成的晶体为螺旋式生长. 在已有的沸石材料中,除在天然沸石 HEU 的 (010) 晶面上发现过螺旋生长方式外^[19],绝大多数的人工合成沸石都复合层生长机理,笔者的研究结果证明人工合成的 SAPO-34 沸石晶体也可以呈现螺旋式生长结构.

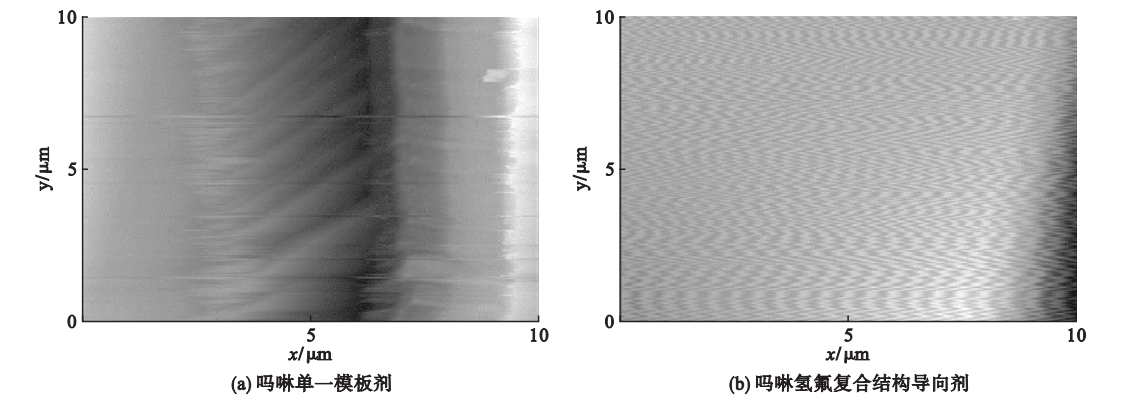


图 5 SAPO-34 晶体的 AFM 图

Fig. 5 AFM images of SAPO-34 crystals

2.5 甲醇制烯烃 (MTO) 分析

由于沸石晶体 SAPO-34 属于具有 CHA 拓扑结构的硅铝磷酸沸石分子筛,其在甲醇制烯烃 (MTO) 催化反应中具有较高的低碳双烯收率,从而具有重要的工业应用价值. 笔者对实验中采用两种不同模板剂获得的晶体分别进行了 MTO 催化反应,不同模板剂合成的 SAPO-34 晶体的催化表征数据如表 1 所示. 可以看出两种晶体的主要催化

产物都是乙烯和丙烯,两种晶体在催化寿命反应时间上基本一致,但在乙烯加丙烯 ($\text{C}_2 + \text{C}_3$) 的低碳双烯收率上后者明显提高,从初始的 73.81 提高到 76.0%,这是由于螺旋式生长结构的晶体暴露出更多的外表面,具有更多的外表面活性位,说明特殊的螺旋式生长结构对晶体的催化性能的改变具有积极的影响.

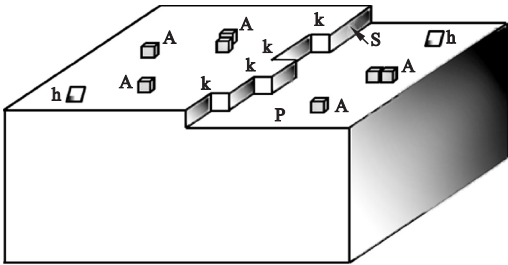
表 1 不同模板剂合成的 SAPO-34 晶体的催化表征数据.

Table 1 MTO data of SAPO-34 crystals synthesized with different templates.

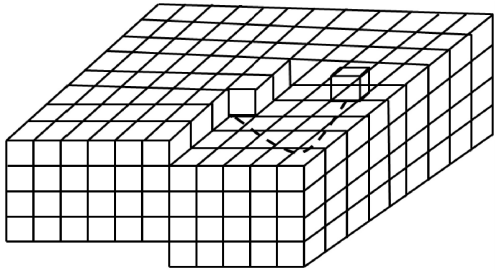
样品名称	反应时间/ min	$w(\text{CH}_4)/\%$	$w(\text{C}_2\text{H}_4)/\%$	$w(\text{C}_2\text{H}_6)/\%$	$w(\text{C}_3\text{H}_6)/\%$	$w(\text{C}_3\text{H}_8)/\%$	$w(\text{C}_2 + \text{C}_3)/\%$
吗啉单一模板剂	106	1.2	35.2	2.0	38.6	7.6	73.8
吗啉氢氟酸复合结构导向剂	86	1.1	36.0	1.9	40.0	6.4	76.0

2.6 晶体生长机理模型

晶体的生长机理模型如图6所示。



(a) 层状生长结构



(b) 螺旋生长结构

图6 晶体生长机理模型

Fig. 6 Growth mechanism models of crystals

缺陷,生长是由分子或离子一层一层累积形成,先长成一条行列,再长出相邻的行列,依次类推,长满一层网面后,再生长第二层网面,这样晶体网面逐层向外平行推移,当晶体的某一层长到足够大且达到一定边界时,来自溶液中的分子或离子在完整表面上不能找到有效吸附点,从而晶体停止生长,最外层的网面形成了晶体的晶面,最终形成了表面光滑平整的晶体.正如图2(a)扫描电镜图像中SAPO-34晶体面平棱直的形貌及图5(a)原子力显微镜中的层状结构一样,完全符合层生长理论基本形貌。

与此对应,图6(b)为螺旋式生长结构模型,参考文献[19]提出的螺旋生长理论认为,晶格中不均匀分布的杂质导致晶格内部产生应力,当应力超过一定程度时,晶格便沿某一网面发生剪切位移,形成螺旋位错.晶体由一层晶面绕着某一位错不断累积向上缠绕生长,由于层错过程中,原子面位移距离不同,可产生沿位错线分布的凹角.介质中的质点优先堆积于凹角处,随着质点的不断堆积,凹角所在的位置成螺旋式上升,导致生长界面以螺旋的方式向外推移,并在晶体表面留下螺旋纹路,从而证明晶体是以螺旋方式生长^[20]。

晶体由于氟离子的引入与铝原子进行配位,一定程度上阻碍并改变了原本磷原子与铝原子进行配位,由原来单一的4配位铝结

图6(a)为层状生长结构,该理论认为晶体在晶核基础上生长时,不存在位错或其他

构,变为5配位或6配位铝的结构,铝原子周围空间更加拥挤,铝源和磷源的结合方向发生改变,从而改变了晶体的生长方向,产生了螺旋位错,从而呈现了图2(b)扫描电镜图像中晶体的梯田状和图5(b)原子力显微镜中的位错结构。

3 结 论

(1)吗啉单一模板剂得到的SAPO-34晶体属于常规的层状生长结构,而吗啉氢氟酸复合结构导向剂得到的晶体具有特殊的螺旋式生长结构,这种结构在沸石晶体中并不常见。

(2)SAPO-34晶体特殊的螺旋式生长结构是由于氢氟酸中的氟离子通过与SAPO-34晶体中的铝原子结合,一定程度上阻止了磷原子和铝原子的配位,改变了SAPO-34晶体常规的层状生长机理,从而产生了特殊的螺旋式生长结构。

(3)螺旋式生长结构,可以增加晶体的外表面积,具有更多的外表面活性位,对催化性能产生了积极影响。

参考文献

[1] BARAKOV R, SHCHERBAN N, YAREMOV P. Low-temperature and alkali-free dual template synthesis of micro-mesoporous aluminosilicates based on precursors of zeolite ZSM-5 [J]. Journal of materials science, 2016, 51

- (8):4002-4020.
- [2] FUKUSHIMA K, FINA A, GEOBALDO F. Properties of poly (lactic acid) nanocomposites based on montmorillonite, sepiolite and zirconium phosphonate [J]. Express polymer letters, 2012, 6(11):914-926.
- [3] CHEN X, XI D, SUN Q. A top-down approach to hierarchical SAPO-34 zeolites with improved selectivity of olefin [J]. Microporous & mesoporous materials, 2016, 234:401-408.
- [4] YU J, XIAO F, CORMA A. Preface to special issue on zeolite materials and catalysis [J]. Chinese journal of catalysis, 2015, 36(6):787-788.
- [5] GKANAS E, STERIOTIS T, STUBOS A. A complete transport validated model on a zeolite membrane for carbon dioxide permeance and capture [J]. Applied thermal engineering, 2014, 74:36-46.
- [6] JIANG J, WANG X, ZHANG Y. Fabrication of pure-phase CHA zeolite membranes with ball-milled seeds at low K⁺ concentration [J]. Microporous & mesoporous materials, 2015, 215:98-108.
- [7] ZHU X, ROHLING R, FILOENENKO G. Synthesis of hierarchical zeolites using an inexpensive mono-quaternary ammonium surfactant as mesoporegen [J]. Chemical communications, 2014, 50(93):14658-14661.
- [8] ZHANG K, OSTRAAT M. Innovations in hierarchical zeolite synthesis [J]. Catalysis today, 2015, 264:3-15.
- [9] BOULFELFEL S, RAVIKOVITCH P, SHOLL D. Modeling diffusion of linear hydrocarbons in silica zeolite LTA using transition path sampling [J]. Journal of physical chemistry C, 2015, 119(27):15643-15653.
- [10] MITTAL N, PENG B, KELLOWAY A. A mathematical model for zeolite membrane module performance and its use for techno-economic evaluation of improved energy efficiency hybrid membrane-distillation processes for butane isomer separations [J]. Journal of membrane science, 2016, 520:434-449.
- [11] SANABRIA N, MOLINA R, MORENO S. Development of pillared clays for wet hydrogen peroxide oxidation of phenol and its application in the posttreatment of coffee wastewater [J]. International journal of photoenergy, 2012, 226(24):1069-1075.
- [12] YOU Y, YU X, YIN Y. Sodium iron hexacyanoferrate with high Na content as a Na-rich cathode material for Na-ion batteries [J]. Nano research, 2015, 8(1):1-12.
- [13] HAMIDI F, BOUKLI-HACENE F, CACCIAGUERRA T. Nucleation promotion of zeolite crystals by in situ formation of silver-based heterogeneous nuclei [J]. Microporous & mesoporous materials, 2012(153):59-62.
- [14] SANCHEZ M, DIAZ R, CORDOVA T. Study of template interactions in MFI and MEL zeolites using quantum methods [J]. Microporous & mesoporous materials, 2015, 203:91-99.
- [15] BEALE A, O'BRIEN M, KASUNIC M. Probing ZnAPO-34 self-assembly using simultaneous multiple insitu techniques [J]. Journal of physical chemistry C, 2011, 115(14):6331-6340.
- [16] LIU G, HUNG W S, SHEN J. Mixed matrix membranes with molecular-interaction-driven tunable free volumes for efficient bio-fuel recovery [J]. Journal of materials chemistry A, 2015, 3(8):4510-4521.
- [17] SHAKAROVA D, OJUVA A, BERGSTROM L. Methylcellulose-directed synthesis of nanocrystalline zeolite NaA with high CO₂ uptake [J]. Materials, 2014, 7(8):5507-5519.
- [18] 佟钰, 夏枫, 张婷. 微波加热对地聚物砂浆力学强度的影响 [J]. 沈阳建筑大学学报 (自然科学版), 2015(2):313-319.
- (TONG Yu, XIA Feng, ZHANG Ting. Influence of microwave heating on mechanical strength of geopolymer-based mortar [J]. Journal of Shenyang jianzhu university (natural science), 2015(2):313-319.)
- [19] WOODRUFF D. How does your crystal grow? A commentary on burton, cabrer and frank (1951) the growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces [J]. Philosophical transactions of the royal society a mathematical physical & engineering sciences, 2015, 373(2039):1-11.
- [20] 赵苏, 左明贺, 王倩. 改性超细氧化铝对抛光磨料耐磨性的影响 [J]. 沈阳建筑大学学报 (自然科学版), 2011, 27(3):530-534.
- (ZHAO Su, ZUO Minghe, WANG Qian. Surface modification of ultra-fine Al₂O₃ and its effect on friction resistance of polishing abrasive [J]. Journal of Shenyang jianzhu university (natural science), 2011, 27(3):530-534.)