

分子筛的合成方法研究进展

刘贵丽*, 刘植昌

(中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室, 北京 102249)

摘要: 综述了近年来国内外报道的分子筛材料的合成方法, 包括水热合成法、溶剂热合成法、干凝胶转换法、离子热合成法及无溶剂合成法, 着重分析比较了各种合成方法的优缺点, 并对其工业应用前景进行了展望。

关键词: 分子筛; 合成方法; 研究进展

中图分类号: O643

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)09-0034-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2015.09.008

Research progress in synthetic methods of molecular sieves

LIU Gui-li*, LIU Zhi-chang

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Abstract: Research progresses in synthesis of zeolites in recent years are summarized, including hydrothermal synthesis, solvothermal synthesis, dry gel conversion method, ionothermal synthesis and solvent-free synthesis. The characteristics of each method are highlighted. The advantages and disadvantages of these methods are analyzed and compared. Their industrial applications are prospected as well.

Key words: zeolite; synthesis; research progress

分子筛包括硅酸铝基和磷酸铝基分子筛, 通常是指具有高的内比表面积、均匀的孔结构、结晶型的无机金属氧化物。分子筛的结构特点使其在吸附、离子交换、催化等领域具有广泛的应用。例如, Y 分子筛可以有效地从气体混合物中分离吸附 CO_2 ^[1]; 天然辉沸石经过双重离子交换作用, 显著提高了其脱除水中氯化物的能力^[2]; 磷酸铝基分子筛 SAPO-34 和 SAPO-11 分别是工业生产过程中甲醇制烯烃和加氢异构化反应的高效催化剂^[3-7]。近年来, 随着世界范围内分子筛用量的不断增大, 工业要求分子筛的合成成本不断降低, 且分子筛的性能更加优异, 因此, 分子筛的合成成为国内外研究的热点。本文中综述了近年来分子筛合成的新方法。

1 水热合成法

早期, 分子筛的人工合成是模拟天然沸石的地质生成环境, 在高温(一般 $> 200^\circ\text{C}$) 水热条件下进行的。直到 19 世纪 50 年代, 美国联合碳化物公司的 Robert Milton 首次使用具有高反应活性的硅铝酸盐凝胶为原料, 在较温和的条件下(大约 100°C), 合成了自然界中不存在的 A 型沸石和 X 型沸石。用于构建微孔骨架的无定型硅酸铝前体化合物在常温常压下是不溶的, 升高温度和增大压力都会增加它们的溶解度, 而水热合成法正是基于此原则发展起来的。许多微孔沸石分子筛一般都是在具有聚四氟

乙烯内衬的反应釜中通过水热法合成的, 其间反应釜内产生一定的自生压。自从 20 世纪 60 年代, 研究者们一直致力于水热合成反应机理的探索, 便可以设计合成新型分子筛。近几年, 这种传统的水热法可以合成出新型分子筛材料, 水热合成技术有了改进, 水热理论模型方法有了创新, 研究反应机理的技术和产品的表征方法有了发展, 利用传统的水热法可以合成出新型分子筛材料^[8]。

Mehdipourhazi 等^[9] 采用微波辅助两阶段不同温度水热法成功地合成了纳米 B-MFI 沸石。原料配比中模板剂的浓度、陈化时间、Si/B 摩尔比和第二阶段的合成时间和温度对沸石产物的晶粒大小、形貌和收率有较大的影响, 通过这种方法可以短时间内(30 ~ 60 min) 获得纳米级(75 ~ 410 nm) B-MFI 沸石。较高的结晶温度(175°C) 可以获得高的产品收率, 然而较低的结晶温度(120°C) 可以获得更小的晶体粒度。Shalmani 等^[10] 利用微波辅助水热法合成了纳米 SAPO-34 分子筛, 考察了不同合成条件对最终产品的晶粒大小和形貌的影响。水热加热时间和微波辐射时间对控制晶体的粒度和形貌起着非常重要的作用, 然而老化时间的影响几乎可以忽略。较高浓度的初始凝胶溶液和较高的微波功率可以获得较小晶粒的 SAPO-34。Najafi 等^[11] 用氢氧化四乙基铵、吗啉、二乙胺和三乙胺为结构导向剂, 通过水热法合成了纳米 SAPO-34 分子筛。考察了 4 种

结构导向剂的不同结构类型、不同用量和不同组合方式对 SAPO-34 的结构和形貌的影响。结果表明,相比于使用单个结构导向剂,用 2 个、3 个或 4 个结构导向剂可以使产品的结晶度增加、晶体粒度减小。Meng 等^[12]使用温和的一步水热法合成了 Mn-ZSM-5,结合 X 射线衍射(XRD)、红外光谱(IR)、拉曼光谱(Raman)、紫外可见吸收光谱(UV-Vis)、热重分析(TGA)、N₂ 吸附、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、能量色散 X 射线微区分析(EDAX)和 X 射线光电子能谱(XPS)多种分析表征方法证实沸石骨架中掺入了过渡金属 Mn。Nabavi 等^[13]运用水热法合成了羟基方钠石沸石膜,研究发现,合成时水含量和合成时间对沸石膜的形貌、选择性和渗透性有很大的影响。

水热合成法是合成分子筛的重要途径。但是影响水热反应的因素多,合成过程烦琐,如反应物的类型、反应物凝胶组成、模板剂种类和用量、pH、陈化条件、晶化温度和晶化时间等对最终产物的拓扑结构和性质会有很大的影响。

2 溶剂热合成法

溶剂热合成一般是指在密闭体系中,用有机试剂,如甲醇、乙醇、戊醇、乙二醇等作为溶剂,在高于溶剂沸点的温度下进行的合成反应。相比于水热法合成,由于有机溶剂的低极性使得溶剂热法合成沸石时结晶速率相当地慢,致使所得分子筛的物理化学性质与水热法所得的分子筛相比,具有其本身的特异性和优良性。

Chen 等^[14]用乙二醇、二甘醇、三甘醇和四甘醇 4 种二醇有机化合物作为共溶剂,在微波加热条件下合成了晶粒纵横比可调的全硅沸石。二醇化合物的类型和浓度对全硅沸石晶粒的长度有很大的影响,而对晶粒的宽度和厚度的影响较小。相比于一元醇,二醇的—O—基团可以与形成沸石骨架的—Si—OH 形成强的氢键,使得二醇中—CH₂—CH₂—基团与沸石骨架的硅物种密切接触,从而降低了 {010} 和 {100} 晶面能。此研究为有效地控制调节沸石晶粒的大小、形貌和纵横比提供了一个新方法。Marthala 等^[15]用吡啶为溶剂,使用丙胺、丁胺、戊胺为模板剂制备了全硅、含铝、含硼的镁碱沸石大晶体。²⁷Al 和 ¹¹B 魔角旋转固体核磁共振(²⁷Al 和 ¹¹B MAS NMR)证实了 FER 型骨架中成功地掺入了铝、硼;SEM 显示最大的晶体可达到 600 μm。另外,改变烷基胺中烷基链的长度或晶化时间可以调节全硅

和含硼沸石的晶体形状、大小和厚度。Takako 等^[16]在 KOH 的乙醇溶液中采用溶剂热处理(200 ~ 250℃)多种低硅沸石原料(包括 FAU、CHA、PHI 型沸石),首次成功地合成了 LIT 型沸石和钴取代的 LIT 型金属杂原子沸石分子筛。

溶剂热液相反应条件下,有益于控制产物分子筛的粒度与形貌,可以生成缺陷少、控制取向与完美的晶体。与水热法相同,溶剂热法晶化过程也产生较高的自生压,对反应容器、设备的耐压要求高。并且合成时大量地使用有机溶剂危险性大、毒害性高,因此限制了此方法的广泛应用。

3 干凝胶转换法

1990 年, Xu 等^[17]第一次提出了干凝胶转换法。典型的干凝胶转换法合成过程为:先将硅源、铝源和水混合形成水合凝胶,然后蒸发掉水分形成无定型硅酸铝干胶,把干胶置于底部含有少量有机胺水溶液的反应釜中,无定型干胶与釜底液相不直接接触,而是依靠加热产生的蒸汽完成分子筛晶化。反应釜底部水的含量对结晶过程有很重要的影响,不加入水将没有晶体产生,水量太少导致不完全晶化,水量太多引起低结晶度或出现杂质相。蒸发到干凝胶表面的少量水不能溶解干凝胶粉,因此分子筛不可能通过干凝胶溶解过程形成。此方法简化了反应体系,可以用来研究分子筛的晶化过程。

Chen 等^[18]研究了干凝胶转换法合成具有 AFI 拓扑结构的 AlPO₄-5 分子筛晶化过程。结合 XRD、Raman 和 NMR 表征了不同晶化阶段的反应活性中间体。这些中间体可以提供晶化过程的“快照”。结果表明,活性中间体具有 2 大主要特点:①拥有目标骨架结构的某些特征;②通过弱键相互作用结合在一起。在形成活性中间体和其随后转换成最终 AFI 型骨架结构过程中,氢键的作用至关重要。磷酸铝分子筛本身没有催化活性,但骨架铝原子通过不同价态的杂原子取代后,可以产生 Lewis 酸或 Brønsted 酸的催化活性位。基于干凝胶转换法的分子筛合成易于收集晶化中间体,2013 年, MacIntosh 等^[19]以具有 AFI 拓扑结构的 SAPO-5 分子筛为例,再次利用干凝胶转换法从分子水平研究了杂原子磷酸铝分子筛的结晶和杂原子取代机理。结果表明,合成条件可以直接控制分子筛骨架中硅物种的浓度和类型,即可以控制分子筛的性质和功能,以便适应不同的应用场合。Cai 等^[20]使用离子液体和微波加热在常压下通过干凝胶转换法成功地合成了 MFI

型沸石。由于离子液体的吸湿性、非挥发性,使其可以有效地吸收微波的能量,且可保留足够量的水分,使得合成过程可以在高温、常压下进行。此外,离子液体的存在还可以通过离子交换作用,提高结构导向剂的稳定性。

在无机沸石骨架中掺入有机基团后的有机-无机杂化沸石具有独特的结构特征和性质,是一类新型的微孔晶体材料,而传统的水热法不利于其生成。Zhou 等^[21]首次应用干凝胶转换法合成了亚甲基桥有机-无机杂化 MOR 型沸石,经改性后的亚甲基桥有机-无机杂化 MOR 型沸石具有很好的催化活性。Niphadkar 等^[22]对比研究了不同温度下水热法和干凝胶转换法合成 Sn-MFI 分子筛的结晶动力学,相比于水热法,干凝胶转换法具有较短的诱导期、较低的成核活化能和结晶活化能。

相比于传统的水热过程,干胶转换法有许多优点:①初始凝胶的组成和最终晶体的组成相同;②合成过程中,前体物质接触紧密有利于形成沸石目标物相;③结晶用时短;④节约昂贵的有机模板剂用量;⑤产品纯度高;⑥高收率并且避免了分离产品和母液;⑦废水处理最小化;⑧需要的反应器体积小。然而,与水热法和溶剂热法相同,干凝胶晶化过程同样产生自生压,并且制备过程相对复杂。

4 离子热合成法

2004 年,Cooper 等^[23]首次提出了离子热合成法。离子热合成法是在合成过程中使用离子液体作为溶剂和结构导向剂的合成方法。溶剂的性质从传统的水热或溶剂热合成法中的分子型转变为离子热法中的离子型。离子液体通常是指熔点低于 100℃ 的熔融盐,由阴阳离子组成,本身具有极性,这使得其能很好地溶解无机试剂。且离子液体阳离子的化学结构与沸石合成中的结构导向剂的结构类型非常匹配,意味着离子液体具有可作为结构导向剂的性能。离子液体由阴阳离子组成,本身具有极性,这使得其能很好地溶解无机试剂。而改变离子液体的阴离子对最终产物也有显著的影响。另外,离子液体具有低蒸汽压、良好的微波吸收能力和可控的亲水/疏水性。目前已有文献报道应用离子热法已合成了磷酸铝系列分子筛、分子筛薄膜及涂层、超大孔分子筛和含硅分子筛等。

Fayad 等^[24]以 [BenzMIM]Cl 离子液体为溶剂和模板剂采用离子热合成法合成了 LTA 型磷酸铝分子筛。BenzMIM⁺ 成对地存在于分子筛的 α 笼中;

BenzMIM⁺、TMA⁺ 和 F⁻ 分别存在于分子筛结构的 α 笼、方钠石笼和双四元环单元中; α 笼排空后仍保持结构完整性。Ng 等^[25]利用离子热技术合成了具有 AFI 拓扑结构的 MnAlPO-5 纳米晶分子筛,证实了离子液体 [edmim]Br 在合成微孔纳米晶期间所起到的孔填充效应。合成的具有 AFI 拓扑结构的纳米粒子很稳定,不存在其他文献中报道的竞争相 AEL 或者 ATV。未包含在 AFI 纳米晶微孔中的离子液体可以循环再利用。Li 等^[26]在多孔的氧化铝圆盘上通过基质表面转换用离子热合成法合成了具有渗透性的磷酸铝分子筛膜。这种方法的主要特点是多孔氧化铝基质既作支撑物又作铝源。通过调整初始溶液中离子液体和有机胺的种类,可以合成不同类型的分子筛膜。Wei 等^[27]用离子热法合成了第一个具有 20 元环孔的超大孔磷酸铝分子筛 DNL-1,其中溴代 1-乙基-3 甲基咪唑离子液体和 1,6-己二胺作为协同结构导向剂。DNL-1 具有高的 BET 表面积和微孔体积,与其结构类似物磷镓分子筛相比,DNL-1 显示了极好的稳定性。由于离子液体对硅源的溶解度低,离子热法合成硅基分子筛受限,Wheatley 等^[28]通过调变离子液体的阴离子,改变离子液体的性质,制备了 [bmIm]OH_{0.65}Br_{0.35} 离子液体,增强了对硅源的溶解性,首次使用离子热法成功地合成了纯硅 TON 和 MFI 型沸石。但是反应过程中仍需要少量的水并且需要加入剧毒的氢氟酸矿化试剂。

与水热法、溶剂热法和干凝胶转换法不同,离子热法晶化过程中不产生自生压,反应可在常压下进行,因此可以选用在诸如圆底烧瓶这样的简单容器,不必在高压容器中反应。然而,离子液体价格昂贵,因此离子热法合成分子筛得到广泛的工业应用仍存在一定困难。

5 无溶剂合成法

沸石分子筛的合成通常需要大量的溶剂,使用溶剂会产生污水、降低合成效率等。无溶剂合成法合成体系中不需加入任何溶剂,直接机械混合原材料,随后在封闭容器中加热晶化一定的时间即可得到结晶产物,省去了传统水热法中生成水和凝胶、老化等烦琐步骤。

Ren 等^[29]通过混合、研磨、加热固态原材料,合成了全硅 ZSM-5、含杂原子 (Al、Fe、Ga、B) ZSM-5、ZSM-39、SOD、MOR、Beta 和 FAU 型沸石。值得注意的是,无溶剂法合成 Beta 沸石过程中未加入有机

模板剂。另外,应用此法合成了多级孔全硅 ZSM-5。微孔硅酸铝和硅磷酸铝分子筛被认为是目前工业生产过程中最有用的分子筛催化剂。成功合成硅磷酸铝基分子筛后,该课题组又应用无溶剂法合成了硅磷酸铝分子筛(SAPO-34、SAPO-11、SAPO-20和SAPO-43)、磷酸铝分子筛(APO-11)和含有杂原子的磷酸铝基分子筛(C_0 -APO-11、Mg-APO-11、 C_0 -SAPO-46和Mg-SAPO-46)^[30]。

与传统水热合成方法相比,合成分子筛的无溶剂方法具有明显的优势:①高的分子筛收率;②可以更好地利用反应釜的空间;③可以明显地降低污染物;④节约能量,简化合成过程;⑤大大降低了反应的压力。

6 结语

目前生产分子筛的方法主要有水热合成法、溶剂热合成法、干凝胶转换法、离子热合成法和无溶剂合成法,各有特点。水热和溶剂热法是微孔晶体分子筛合成化学的基础和核心,但是合成过程影响因素多、对设备要求高并且有机溶剂易对环境造成严重污染。干凝胶转换法便于分子筛的直接形体合成,然而晶化过程同样产生自生压、操作复杂。离子热法可以在常压下进行,而从经济角度考虑不具竞争力,离实际应用有一定的距离。无溶剂法具有操作步骤较少、工艺简单、条件温和等优点,为合成新型分子筛材料开辟了新的路径,拥有广泛的工业化应用前景。尽管研究者们对分子筛的合成已经开展了多年的研究,但新的合成方法仍值得期待。

参考文献

[1] Thang H V, Grajciar L, Nachtigall P, *et al.* Adsorption of CO₂ in FAU zeolites: Effect of zeolite composition [J]. *Catalysis Today*, 2014, 227(23): 50-56.

[2] Gomez-Hortiguera L, Pinar A B, Perez-Pariente J, *et al.* Ion-exchange in natural zeolite stilbite and significance in defluorination ability [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2014, 193(39): 93-102.

[3] Song C M, Feng Y, Ma L L. Characterization and hydroisomerization performance of SAPO-11 molecular sieves synthesized by dry gel conversion [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, 147(1): 205-211.

[4] Zhang S Z, Chen S L, Dong P. Synthesis, characterization and hydroisomerization performance of SAPO-11 molecular sieves with caverns by polymer spheres [J]. *Catalysis Letters*, 2010, 136(1/2): 126-133.

[5] Sun Q M, Wang N, Xi D Y, *et al.* Organosilane surfactant-directed

synthesis of hierarchical porous SAPO-34 catalysts with excellent MTO performance [J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(49): 6502-6505.

[6] Alvaro-Munoz T, Marquez-Alvarez C, Sastre E. Aluminium chloride: A new aluminium source to prepare SAPO-34 catalysts with enhanced stability in the MTO process [J]. *Applied Catalysis A-General*, 2014, 472(57): 72-79.

[7] Schmidt F, Paasch S, Brunner E, *et al.* Carbon templated SAPO-34 with improved adsorption kinetics and catalytic performance in the MTO-reaction [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, 164(87): 214-221.

[8] Cundy C S, Cox P A. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005, 82(11): 1-78.

[9] Mehdipourghazi M, Moheb A, Kazemian H. Incorporation of boron into nano-size MFI zeolite structure using a novel microwave-assisted two-stage varying temperatures hydrothermal synthesis [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2010, 136(54): 18-24.

[10] Shalmani F M, Halladj R, Askari S. Effect of contributing factors on microwave-assisted hydrothermal synthesis of nanosized SAPO-34 molecular sieves [J]. *Powder Technology*, 2012, 221(15): 395-402.

[11] Najafi N, Askari S, Halladj R. Hydrothermal synthesis of nanosized SAPO-34 molecular sieves by different combinations of multi templates [J]. *Powder Technology*, 2014, 254(25): 324-330.

[12] Meng Y, Genuino H C, Kuo C H, *et al.* One-step hydrothermal synthesis of manganese-containing MFI-type zeolite, Mn-ZSM-5, characterization, and catalytic oxidation of hydrocarbons [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(58): 8594-8605.

[13] Nabavi M S, Mohammadi T, Kazemimoghadam M. Hydrothermal synthesis of hydroxy sodalite zeolite membrane: Separation of H₂/CH₄ [J]. *Ceramics International*, 2014, 40(26): 5889-5896.

[14] Chen X, Yan W, Cao X, *et al.* Fabrication of silicalite-1 crystals with tunable aspect ratios by microwave-assisted solvothermal synthesis [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009, 119(43): 217-222.

[15] Marthala V R R, Hunger M, Kettner F, *et al.* Solvothermal synthesis and characterization of large-crystal all-silica, aluminum-, and boron-containing ferrierite zeolites [J]. *Chemistry of Materials*, 2011, 23(47): 2521-2528.

[16] Takako N, Takuji I, Chie A, *et al.* Solvothermal synthesis of -LIT-type zeolite [J]. *Crystal Growth & Design*, 2012, 12(85): 1752-1761.

[17] Xu W, Dong J, Li J, *et al.* A novel method for the preparation of zeolite ZSM-5 [J]. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1990, 10(34): 755-756.

[18] Chen B, Kirby C W, Huang Y. Investigation of crystallization of molecular sieve AlPO₄-5 by the dry gel conversion method [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(36): 15868-15876.

[19] MacIntosh A R, Huang Y. Formation of and silicon incorporation in SAPO-5 synthesized via dry-gel conversion [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2013, 182(29): 40-49.

化过程合成了结构及性能完美的多孔材料。仿生矿化研究就是要模拟生物无机矿化,使多孔材料制备更加简单,结构多级化,应用更加广阔。仿生物矿化模板法主要是构建多孔材料模板分子,最关键的步骤是弄明白生物大分子结构特点如何促使矿物质材料发生沉积。硅藻细胞壁矿化是了解生物矿化系统结构特点的典型例子^[8](如图1),其成分主要为多糖、蛋白质、多肽和长链聚胺。此外,贝壳等软体动物的有机基质对矿化过程也起着非常重要的作用^[9]。人们对硅藻类物质以及贝壳等软体动物的研究进一步表明,生物大分子沉积硅的行为与有机基质的成分有关。

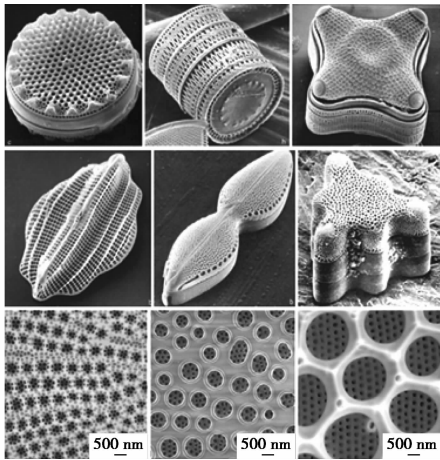


图1 硅藻细胞的电镜照片

有机基质经过硫酸化、磷酸化以及糖基化后进

(上接第37页)

- [20] Cai R, Liu Y, Gu S, *et al.* Ambient pressure dry-gel conversion method for zeolite MFI synthesis using ionic liquid and microwave heating[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132 (54): 12776 - 12777.
- [21] Zhou D, Lu X, Xu J, *et al.* Dry gel conversion method for the synthesis of organic-inorganic hybrid MOR zeolites with modifiable catalytic activities [J]. *Chemistry of Materials*, 2012, 24 (18): 4160 - 4165.
- [22] Niphadkar P S, Tangale N P, Joshi P N, *et al.* Crystallization kinetics of Sn-MFI molecular sieve formation by dry gel conversion method [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2013, 182 (79): 73 - 80.
- [23] Cooper E R, Andrews C D, Wheatley P S, *et al.* Ionic liquids and eutectic mixtures as solvent and template in synthesis of zeolite analogues [J]. *Nature*, 2004, 430 (23): 1012 - 1016.
- [24] Fayad E J, Bats N, Kirschhock C E A, *et al.* A rational approach to the ionothermal synthesis of an AlPO₄ molecular sieve with an LTA-type framework [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2010, 49 (56): 4585 - 4588.

入空腔,通过分子自组装、分子间的相互作用形成硅层。仿生矿化模板法就是依据此原理,利用各种模板来模拟有机基质,从而调控无机材料的合成。仿生矿化模板法常选择的模板有硬模板、软模板以及生物模板。

1.1.1 硬模板在仿生物矿化中的应用

硬模板在仿生多孔材料制备中,通常是通过模板物嵌入到无机或有机前驱体中,通过溶剂腐蚀或者煅烧去除模板分子。一般采用多孔聚合物微球,图2阐述了一种典型的采用硬模板技术合成中空纳米多孔无机微球的方法^[10]。首先,通过分散聚合制备聚合物模板基质,再将无机前驱体沉积到模板分子上,然后通过前驱体缩合水解产生 Si—O—Si 键,硅粒子聚集形成网络结构,沉积在聚合物表层,最后经过煅烧去除模板分子得到了中空多孔微球。

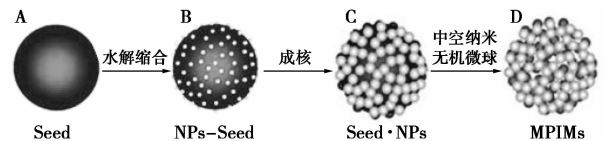


图2 模板法合成中空多孔无机微球
典型过程描述

另一种仿生模板分子为双亲水性亲段共聚物^[11-12]。共聚物的两段表现不同的作用,与无机物作用强烈的亲水段通常为各种有机聚合物,目的为提高水溶性,如聚乙二醇等,通常将难溶于水的高分子功能化后更易溶于水,从而提高有机无机分子界

- [25] Ng E-P, Sekhon S S, Mintova S. Discrete MnAlPO-5 nanocrystals synthesized by an ionothermal approach [J]. *Chemical Communications*, 2009, 25 (31): 1661 - 1663.
- [26] Li K, Tian Z, Li X, *et al.* Ionothermal synthesis of aluminophosphate molecular sieve membranes through substrate surface conversion [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2012, 51 (37): 4397 - 4400.
- [27] Wei Y, Tian Z, Gies H, *et al.* Ionothermal synthesis of an aluminophosphate molecular sieve with 20-ring pore openings [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2010, 49 (83): 5367 - 5370.
- [28] Wheatley P S, Allan P K, Teat S J, *et al.* Task specific ionic liquids for the ionothermal synthesis of siliceous zeolites [J]. *Chemical Science*, 2010, 1 (4): 483 - 487.
- [29] Ren L M, Wu Q M, Yang C G, *et al.* Solvent-free synthesis of zeolites from solid raw materials [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134 (37): 15173 - 15176.
- [30] Jin Y Y, Sun Q, Qi G D, *et al.* Solvent-free synthesis of silicoaluminophosphate zeolites [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2013, 52 (35): 9172 - 9175. ■