

## سنتز و بررسی نانوساختار تیتانیوم سیلیکات

غلامحسین محمدنژاد شیرازی\*

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران

رحمت الله رحیمی

دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت، تهران، ایران

منصور انبیاء

دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت، تهران، ایران

سید ابوالفضل سیدسجادی

دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت تهران، ایران

### چکیده

مزوپروس‌های سیلیکات به‌عنوان یکی از چهار اکتشاف مهم در علم مواد و حالت جامد در دهه گذشته به شمار می‌روند. این مواد دارای حفراتی با اندازه ۲ تا ۵۰ نانومتر می‌باشند که با الحاق گروه‌های مختلف به دیواره‌های آن، امکان کراکینگ مولکول‌های بزرگ فراهم می‌شود. این مواد حتی می‌توانند به عنوان کاتالیزورهای ردوکس عمل کنند. گسترش کاربرد این مواد از کاتالیزور و محیط جذب به زمینه‌های جدید از قبیل اپتیک و الکترونیک بسیار حائز اهمیت است.

در سال ۱۹۹۲ اولین گزارش از این دسته جدید از مواد توسط کرگ و همکارانش ارائه شد. این محصولات تحت نام گروه M41S نامگذاری شدند. برجسته‌ترین عضو این گروه MCM41 است که دارای ساختار هگزاگونالی می‌باشد. در این مقاله با استفاده از سورفاکتانت هگزا دسیل تری متیل آمونیوم کلراید به‌عنوان شکل دهنده ساختار یا قالب جهت سنتز غربال مولکولی تیتانیوم سیلیکات استفاده شده است. جهت تایید ساختار سنتز شده از تکنیک XRD در زوایای پایین استفاده شد.

واژه‌های کلیدی: مزوپروس، قالب، MCM-41 سورفاکتانت

مزو، در فرهنگ یونانی به معنی « در میان » (in between) است، که توسط آیوپاک برای نام‌گذاری مواد متخلخل که قطر حفرات آن‌ها بین ۲ تا ۵۰ نانومتر است، پذیرفته شده است. مزوپروس‌ها به این دلیل که قطر حفراتشان بین میکروپروس‌ها (کمتر از 2nm) و ماکروپروس‌ها (بیشتر از 50nm) قرار گرفته است، به این نام خوانده می‌شوند<sup>(۱)</sup>.

از زمان کشف مزوپروس‌های منظم توسط محققان شرکت نفتی موبایل، تاکنون علاوه بر ثبت اختراعات متعدد، مقالات بسیاری در رابطه با سنتز، مکانیسم تشکیل، ویژگی‌ها و کاربردهای این مواد جالب توجه به چاپ رسیده است<sup>(۲)</sup>.

از حفرات این مواد می‌توان به‌عنوان ظرف واکنش با اندازه نانو، یا به‌عنوان میزبان‌هایی که در آن کلاسترهای نیمه‌هادی‌ها، مولکول‌های آلی و حتی سیم‌های مولکولی تجمع می‌یابند، استفاده کرد. محدودیت ابعادی تحمیل شده به‌وسیله ساختار، امکان تنظیم ویژگی‌های نوری و الکترونیکی نانوکامپوزیت‌ها را فراهم می‌کند<sup>(۳)</sup>.

غربال‌های مولکولی زئولیت و شبه زئولیت با ویژگی‌هایی از قبیل: توزیع باریک اندازه حفره و قابلیت تنظیم اندازه حفره در یک گستره وسیع، غالباً نیاز به یک ماده متخلخل ایده‌آل را مرتفع می‌کنند. کاربردهای تجاری زئولیت‌ها زمانیکه یک سیستم میکروپور معین مورد نیاز می‌باشد، بسیار با اهمیت است. اما یک نیاز مبرم به مواد مزوپور وجود دارد، زیرا کاربردهای بالقوه‌ای به‌عنوان کاتالیزور در فرآیندهای کراکینگ نفت سنگین و تبدیل کاتالیزوری مولکول‌های بزرگ دارند. همچنین به‌عنوان محیط جذب یا میزبان‌هایی برای مولکول‌های بزرگ به‌کار می‌روند. تاکنون بیشتر مزوپروس‌ها آمورف بوده و توزیع اندازه حفرات آن‌ها گسترده بوده است.

آن‌ها غالباً دارای مساحت سطحی بسیار زیاد (بیشتر از  $1000\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ) و توزیع اندازه حفره باریک هستند. به‌جای استفاده از مولکول‌های آلی کوچک به‌عنوان ترکیب قالب، همان‌طوری که در سنتز زئولیت‌ها استفاده می‌شد، دانشمندان شرکت نفتی موبایل، برای سنتز مزوپروس‌هایی بسیار منظم از مولکول‌های سورفاکتانت با زنجیره بلند به‌عنوان عامل شکل دهنده ساختار استفاده کردند<sup>(۴)</sup>. به‌جای این‌که عامل هدایت کننده مولکولی ویژه (همان‌طوری که در سنتز زئولیت‌ها استفاده می‌شود)، در نظم‌دادن به واکنش‌ها و ایجاد ماده متخلخل شرکت کند، تجمع مولکول‌ها، که به‌وسیله انرژی محلول دیکته می‌شود، مسئول تشکیل این سیستم‌های حفره‌ای است. مفهوم هدایت این مولکول‌های بزرگ منجر به خانواده‌ای از مواد می‌شود که ساختار، ترکیب و اندازه حفره آن‌ها را می‌توان با تغییر استوکیومتری، مواد واکنش دهنده، ماهیت مولکول سورفاکتانت و یا تکنیک‌های پس از سنتز تنظیم کرد. برای مثال، MCM-48 دارای آرایش منظمی از حفرات هگزاگونالی در آرایش یک کندوی زنبور عسل است، MCM-48 تقارن مکعبی دارد و MCM-50 یک سیلیکات لایه‌ای با ساختار حفره‌ای لاملار (Lamellar) است (شکل ۱)<sup>(۵)</sup>.

## ۲. بررسی مکانیسم

برای تشریح مکانیسم مزوپروس‌ها، مدل‌های بسیاری پیشنهاد شده که دارای یک مبنای اصولی برای مسیرهای سنتزی متفاوت باشد. حضور سورفاکتانت‌ها در یک محلول، جهت هدایت پیش‌ماده‌های معدنی برای تشکیل ساختارهای مزوی معدنی می‌باشد (شکل ۲). چگونگی برهمکنش پیش‌ماده معدنی با سورفاکتانت باعث ایجاد

تفاوت در مدل‌های ارائه شده می‌شود. نوع برهمکنش بین سورفاکتانت و پیش‌ماده معدنی، به تفاوت قابل ملاحظه‌ای مربوط است که بین مسیرهای سنتزی مختلف، مدل‌های تشکیل و انواع مواد مزوپور حاصل وجود دارد.

## ۱-۲. مکانیسم قالبی کریستال مایع

مکانیسم «کریستال مایع قالبی» (LCT) براساس شباهت بین تجمعات کریستال مایع سورفاکتانت (به عنوان مثال، فازهای لیوتروپیک) و مواد M41S توسط محققان موبایل پیشنهاد شده است<sup>(۲)</sup>. ویژگی‌های عمومی این ترکیبات شامل وابستگی ساختار مزو به طول زنجیره هیدروکربنی، گروه انتهایی سورفاکتانت<sup>(۶)</sup>، اثر تغییرات غلظت سورفاکتانت و اثر معرف‌های متورم کننده (swelling agent) آلی می‌باشد.

محققان شرکت موبایل دو مکانیسم برای تشکیل MCM-41 (با استوانه‌های مزوپور هگزاگونالی) پیشنهاد کردند (شکل ۳):

(۱) پیش‌ماده آلومینوسیلیکاتی فضای موجود بین فاز کریستال مایع هگزاگونالی لیوتروپیک را اشغال نموده، بر روی مایسل‌های فاز کریستال مایع رسوب می‌کند.

(۲) مواد معدنی به‌طریقی در ایجاد آرایش منظم هگزاگونالی نقش واسطه را ایفا می‌کنند.

در هر دو حالت، ترکیبات معدنی (که در مقادیر بالای pH به کار رفته دارای بار منفی می‌باشند) ترجیحاً با سرگروه‌های آمونیومی و با بار مثبت سورفاکتانت برهمکنش می‌کنند و به یک چارچوب جامد و پیوسته به هم فشرده می‌شوند. ساختار مزوی آلی - معدنی حاصل را نیز می‌توان، به‌صورت آرایشی از میله‌های مایسلی سورفاکتانت که در ماتریکسی از سیلیکا قرار گرفته‌اند، در نظر گرفت. با برداشتن سورفاکتانت، چارچوبی باز از مزوپروس MCM-41 ایجاد می‌شود. اکنون مشخص شده است که مکانیسم اول اتفاق نمی‌افتد، زیرا غلظت‌های سورفاکتانت به کار رفته بسیار پایین‌تر از غلظت بحرانی مایسلی شدن (CMC: Critical Micelle Concentration) مورد نیاز جهت تشکیل کریستال مایع (LC) هگزاگونالی می‌باشد<sup>(۷)</sup>. اخیراً نشان داده شده است که این مکانیسم تحت شرایط سنتزی متفاوت امکان پذیر است.

در مسیر مکانیسم دوم LCT، به‌طور نامشخصی فرض شد که خودتجمعی همیارانه سورفاکتانت آمونیومی و پیش‌ماده سیلیکا زیر CMC اتفاق می‌افتد. مشخص شده است که هیچ فاز LC برای تشکیل MCM-41 مورد نیاز نیست. اما، امروزه جزئیات به دست آمده از تشکیل MCM-41 به‌طور کامل با آنچه در بالا گفته شد مطابقت ندارد. مکانیسم‌های بسیاری ارائه شده که در این ایده بنیادی که گونه‌های سیلیکات به تشکیل فاز LC در زیر CMC کمک می‌کنند مشترک هستند.

## ۲-۲. تجمع سیلیکات‌های میله‌ای

دیویس (Davis) و همکارانش بر اساس طیف سنجی  $^{14}\text{N-NMR}$  دریافتند که طی سنتز MCM-41، فاز هگزاگونالی LC تغییری پیدا نمی‌کند<sup>(۸)</sup>. آن‌ها پیشنهاد کردند که تحت شرایط سنتزی گزارش شده به‌وسیله موبایل، تشکیل MCM-41 با فرار گرفتن دو یا سه لایه از پیش‌ماده سیلیکا بر روی میله‌های مایسلی سورفاکتانت منفرد آغاز می‌شود (شکل ۴): میله‌های قرار گرفته در داخل سیلیکات به‌طور تصادفی منظم شده، سرانجام به ساختارهای

مزوی هگزائونالی فشرده می‌شوند. حرارت و ماندگی (Aging)، فشرده‌شدن سیلیکات‌ها را به ساختار مزوی MCM-41 تازه سنتز شده کامل می‌کند.

### Archive of SID

#### ۲-۳. چروکیدگی لایه سیلیکات

به‌جای تشکیل میله‌های مایسلی پوشیده شده با سیلیکات، استیل (Steel) و همکارانش<sup>(۹)</sup> براساس طیف سنجی  $^{14}\text{N-NMR}$  فرض کردند که مولکول‌های سورفاکتانت بعد از افزایش گونه‌های سیلیکا مستقیماً به فاز هگزائونالی LC تبدیل می‌شوند. سیلیکات‌ها لایه‌هایی را تشکیل می‌دهند که ردیف‌های میله‌های استوانه‌ای در بین این لایه‌ها قرار می‌گیرند (شکل ۵). ماندگاری مخلوط باعث چین‌خوردگی لایه‌ها و قرارگرفتن آن‌ها به دور میله‌ها شده، سپس به سورفاکتانت دارای فاز هگزائونالی MCM-41 با ساختار مزو تبدیل می‌شود.

#### ۲-۴. موازنه دانسیته بار

مکانیسم موازنه «دانسیته بار» توسط مونیر (Monier)<sup>(۱۰)</sup> و استاکی (Stucky)<sup>(۱۱)</sup> و همکارانش پیشنهاد شد. این مکانیسم بیان می‌کند که MCM-41 را می‌توان از یک فاز لاملار ایجاد کرد. فاز اولیه مخلوط به صورت لایه‌ای است (توسط پراش اشعه ایکس مشخص شد) و از طریق جاذبه الکتروستاتیکی بین سیلیکات‌های آنیونی و سرگروه‌های سورفاکتانت کاتیونی شکل گرفته است (شکل ۶). زمانی که گونه‌های سیلیکات شروع به فشرده شدن می‌کنند، دانسیته بار کاهش می‌یابد. به همراه این فرایند، لایه‌ها برای حفظ توازن دانسیته بار با سرگروه‌های سورفاکتانت، انحنا پیدا کرده و ساختار مزوی لاملار را به ساختار مزوی هگزائونالی تبدیل می‌کند.

#### ۲-۵. صفحات تاشو (Folding sheets)

تبدیل فاز لاملار - به - هگزائونال در موادی که FSM نامیده می‌شوند نیز دیده شده است. این مواد از درون‌گذاری (Intercalation) سورفاکتانت آمونیوم در کانمیت، نوعی از سدیم سیلیکات آبدار تشکیل شده از صفحات لایه‌ای، تهیه می‌شوند<sup>(۱۲)</sup>. پس از این که سورفاکتانت‌ها از طریق تبادل یون وارد ساختار لایه‌ای شدند، تصور می‌شود که صفحات سیلیکات به دور سورفاکتانت‌ها تا می‌شوند و به ساختار مزو فشرده می‌شوند (شکل ۷). محصول نهایی به MCM-41 بسیار شباهت داشت، اما به ساختار کانمیت اولیه شباهتی نداشت. وارچولی (Vartuli) و همکارانش دریافتند که این ساختارهای لایه‌ای هم‌چنان جزو مواد مزوپروس مشتق شده از کانمیت می‌باشند.

#### ۳. روش انجام آزمایش

در این مقاله از سدیم سیلیکات (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> Extra pure, MERCK) به‌عنوان منبع سیلیسی، سورفاکتانت هگزادسیل تری متیل آمونیوم کلراید (C<sub>19</sub>H<sub>42</sub>NCl 50%, MERCK) به‌عنوان قالب، تترا- N - بوتیل ارتو تیتانات یا تیتانیوم بوتوکسید (TiC<sub>16</sub>H<sub>35</sub>O<sub>4</sub>, >98%, MERCK) به‌عنوان ترکیب تیتانیومی و اتانول خشک (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, >99.9%, MERCK) استفاده شد. جهت تهیه محلول اول ۴۰ گرم آب، ۲۰/۶ گرم سدیم سیلیکات (۲۷ درصد SiO<sub>2</sub>) و ۱/۲ گرم اسید سولفوریک با چرخش مخلوط شد و به‌مدت ۱۰ دقیقه در حال

چرخش بود. برای تهیه محلول سورفاکتانت به  $40/5$  گرم آب دوبار تقطیر دیونیزه شده،  $15/6$  گرم از سورفاکتانت HTAC اضافه گشت. مخلوط حاصل به مدت نیم ساعت در حال چرخش بود. سپس به مدت  $144$  ساعت در دمای  $100$  درجه سانتی گراد حرارت داده شد. پس از خشک شدن در مجاورت هوا و دمای محیط، نمونه به مدت هفت ساعت در دمای  $540$  درجه سانتیگراد کلسینه شد. افزایش دما از دمای محیط تا دمای  $540$  درجه سانتیگراد با شیب دمایی  $3^{\circ}/\text{min}$  انجام شد.

مقدار مشخصی از مزوپروس سیلیکات سنتز شده به درون بالن حاوی  $0/1$  گرم از تیتانیوم بوتوکسید منتقل شد. مخلوط حاصل به مدت  $2$  ساعت در دمای  $40$  درجه سانتی گراد با چرخش شدید رفلاکس گردید. تیتانیوم مزوپروس سیلیکات بر اساس روش پیوند شدن با استفاده از تیتانیوم بوتوکسید و مزوپروس سیلیکات با درصد مولی  $\frac{\text{Ti}}{\text{Ti} + \text{Si}} = 2$  تهیه شد. واکنش جایگزینی بین گروه‌های Si-OH سطحی داخل حفرات با گروه‌های بوتوکسی تیتانیوم صورت می‌گیرد و باعث متصل شدن Ti به درون حفرات می‌گردد (شکل ۸).

رسوب حاصل توسط قیف بوخنر صاف گردید و چندین مرتبه با الکل خشک شستشو داده شد. در طول شب در اتوکلاو در دمای  $40$  درجه سانتی گراد قرار داده شد. نمونه در کوره تنظیم دمایی با شیب دمایی قبلی به مدت  $4$  ساعت کلسینه شد.

#### ۴. بحث و نتیجه‌گیری

ماده مزوپور حاصل جهت تایید ساختار توسط تکنیک پراش پودری اشعه ایکس (XRD) در زوایای پایین مورد ارزیابی قرار گرفت. طیف XRD توسط یک پراش سنج Brucker مدل D8 با استفاده از تابش  $\text{Cu-K}\alpha$  جمع‌آوری شد. نمونه از  $2\theta = 1$  در مراحل  $0/02$  درجه با زمان محاسبه  $2$  ثانیه در هر نقطه اسکن شد... اشکال ۹ و ۱۰ به ترتیب طیف پراش پودری اشعه ایکس زاویه پایین مواد مزوپور سنتز شده را قبل و بعد از کلسینه شدن نمایش می‌دهد. در هر دو نمونه انعکاس‌های (100) به‌طور دقیق در الگوی XRD مشخص است. پارامتر سلول واحد برای ساختار هگزاگونال را می‌توان از رابطه  $a = 2d_{100}/\sqrt{3}$  به‌دست آورد. با قرار دادن مقدار  $d_{100}$ ، پارامتر سلول واحد برای مزوپروس سنتز شده  $4/162$  نانومتر به‌دست می‌آید. شباهت الگوی XRD حاصل با الگوهای مربوط به نمونه‌های سنتز شده در مراجع مطابقت دارد<sup>(۱۴،۱۳)</sup> و ساختار حفرات هگزاگونالی را مورد تایید قرار می‌دهد. با مقایسه طیف‌های XRD قبل و بعد از کلسینه شدن مشاهده می‌شود که محل پیک در طیف دوم کمی به سمت راست منتقل شده است که به دلیل تراکم گروه‌های سیلانول (Si-OH-) سطحی و حذف آب در دمای بالا می‌باشد.

شکل ۱۱ طیف XRD تیتانیوم مزوپروس سیلیکات را نشان می‌دهد. با مقایسه این طیف با طیف سیلیکات خالص آن (شکل ۱۰) مشاهده می‌شود که ساختار مزوپروس بعد از الحاق تیتانیوم، تغییر نکرده و ساختار قبلی حفظ شده است. پارامتر سلول واحد را از طریق رابطه قبل محاسبه و مقدار  $A = 4/285$  نانومتر به‌دست می‌آید.

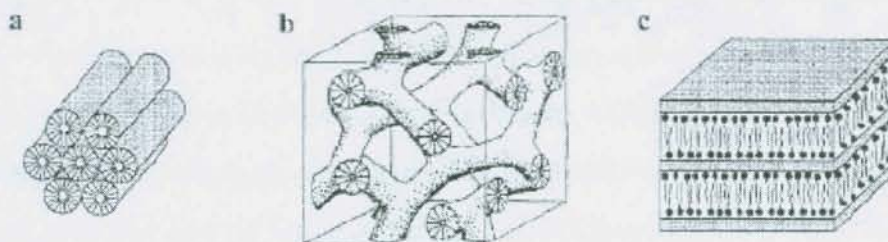
با الحاق الگو و رابطه  $\text{Ti}$  به ساختار مزو، پیک  $d_{100}$  تیتانیوم مزوپروس سیلیکات به سمت زوایای پایین منتقل و کمی پهن‌تر می‌شود. این امر نشان دهنده گسترش فواصل شبکه‌ای به دلیل الحاق تیتانیوم می‌باشد.

همانطور که در شکل ۱۲ مشخص است پارامتر سلول واحد در واقع قطر حفرات به علاوه دیواره حفره را به ما می دهد که مقدار  $4/162$  نانومتر به دست آمد. جدول ۱ این نتایج را به طور خلاصه نمایش می دهد. تجزیه حرارتی حاوی اطلاعاتی راجع به محدوده دمایی تجزیه قالب و محتوای قالب، سیلیکا و آب در ماده سنتز شده می باشد [۱۵]. از طریق این تکنیک می توان دمای مناسب جهت خارج کردن کامل قالب از ماده تازه سنتز شده را به دست آورد.

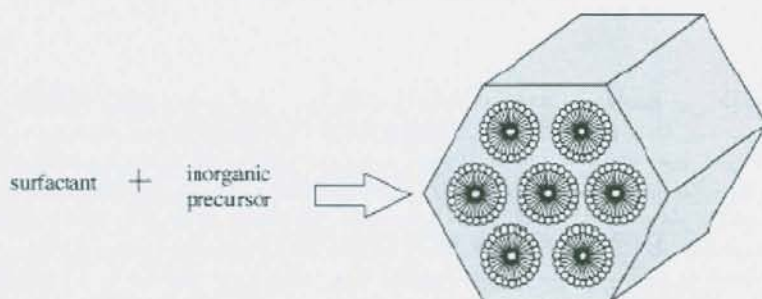
شکل ۱۳ نتایج حاصل از TGA مزوپوروس سیلیکات تازه سنتز شده را نشان می دهد. عملیات حرارتی تحت اتمسفر آرگون و با شیب دمایی ثابت  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  تا دمای  $700^{\circ}\text{C}$  انجام شد. این نمونه سه مرحله مشخص کاهش وزن را نشان می دهد:  $25.150^{\circ}\text{C}$ ،  $150-400^{\circ}\text{C}$  و بالای  $400^{\circ}\text{C}$ . اولین مرحله کاهش وزن نتیجه واجذب آب می باشد. دومین مرحله کاهش وزن نشان دهنده تجزیه گونه های آلی ( $\text{C}_{16}\text{TMA}$ ،  $\text{TMA}$ ) می باشد. مرحله سوم به از دست دادن آب در اثر تراکم گروه های سایلانول و تشکیل پیوندهای سایلوکسان مربوط است. همانطور که از نمودار TGA مشخص است، نمونه تقریباً حاوی ۵۰ درصد وزنی گونه های آلی می باشد. این نتایج نشان می دهد که بیشتر قالب های آلی از طریق تجزیه و/یا واجذب در گاز خشی زیر  $400^{\circ}\text{C}$  خارج می شوند.

جدول ۱

	20	$d_{100} / \text{nm}$	$a / \text{nm}$
Mesoporous Silicate	2.45	3.605	4.162
Titanium Mesoporous Silicate	2.38	3.711	4.285



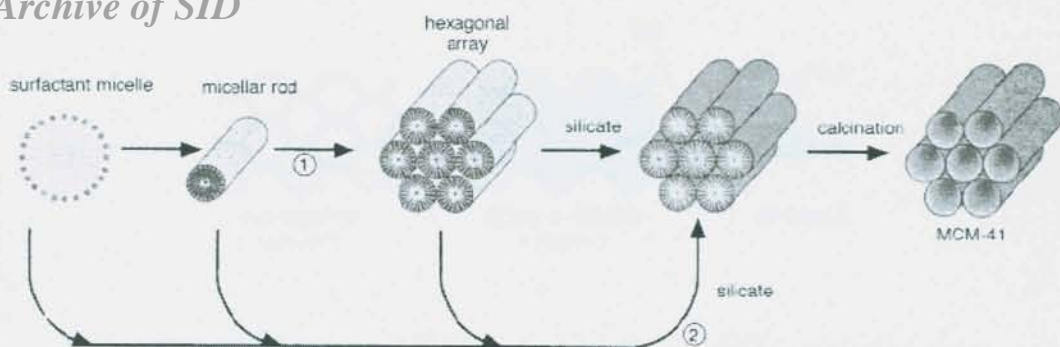
شکل ۱. سه ساختار مشاهده شده برای فازهای مزوی سیلیکا- سورفاکتانت (a) MCM-41 (b) MCM-48 (c) MCM-50



[www.SID.ir](http://www.SID.ir)

شکل ۲. نمای کلی تشکیل MCM-41 از سورفاکتانت و پیش ماده معدنی

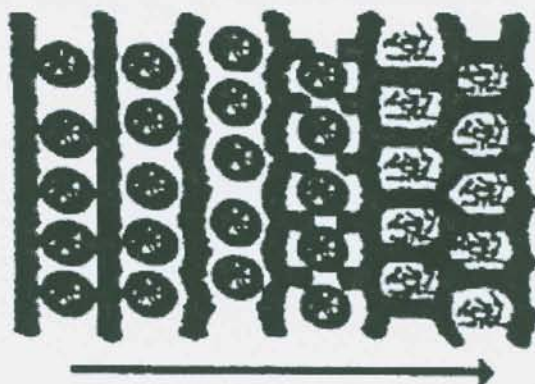
Archive of SID



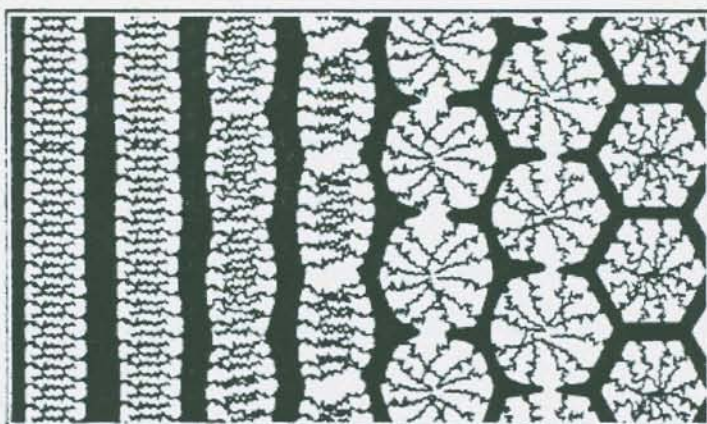
شکل ۳. دو مسیر ممکن برای مکانیسم LCT



شکل ۴. تجمع میله‌های قرار گرفته در داخل سیلیکات



شکل ۵. چروکیدگی لایه‌های سیلیکات در مسیر نشان داده شده

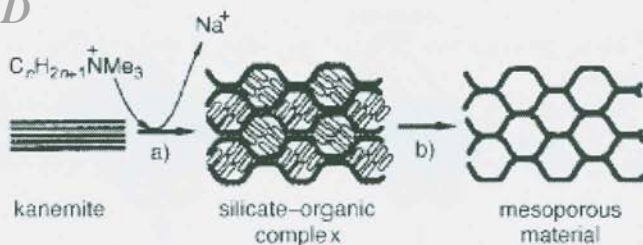


■ SiO<sub>2</sub>

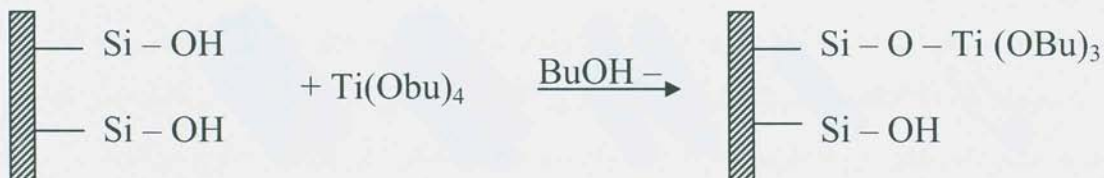
www.SID.ir

شکل ۶. انحنا القا شده به وسیله توازن دانسیته بار. فلش جهت پیشرفت واکنش را نشان می‌دهد

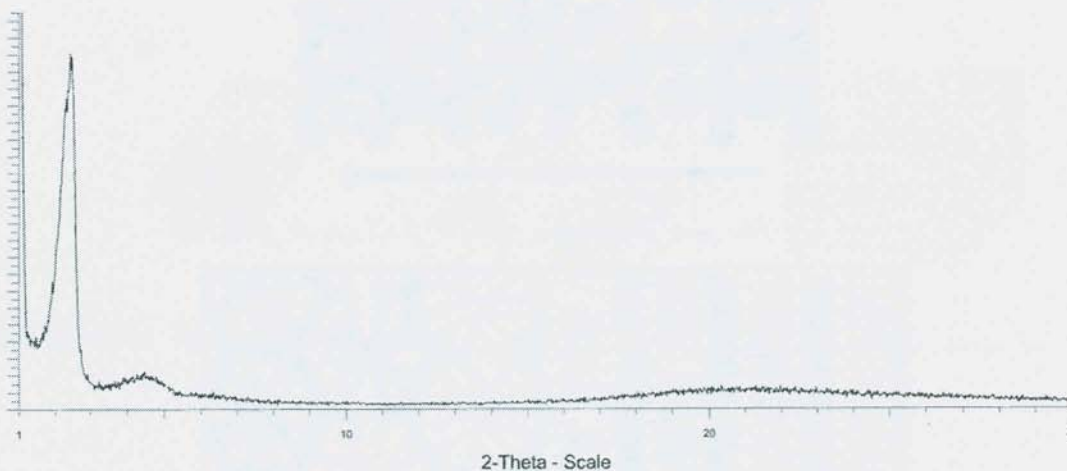
## Archive of SID



شکل ۷. تا شدن صفحات سیلیکات به دور مولکول‌های سورفاکتانت درون‌گذاری شده



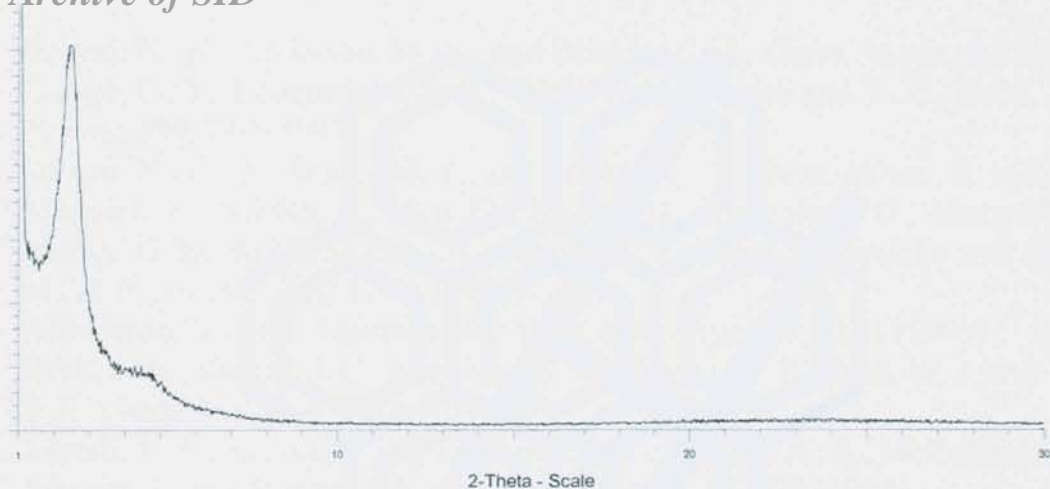
شکل ۸. نمایی از واکنش جایگزینی بین گروه‌های  $Si-OH$  سطحی داخل حفرات با گروه‌های بوتوکسی تیتانیوم



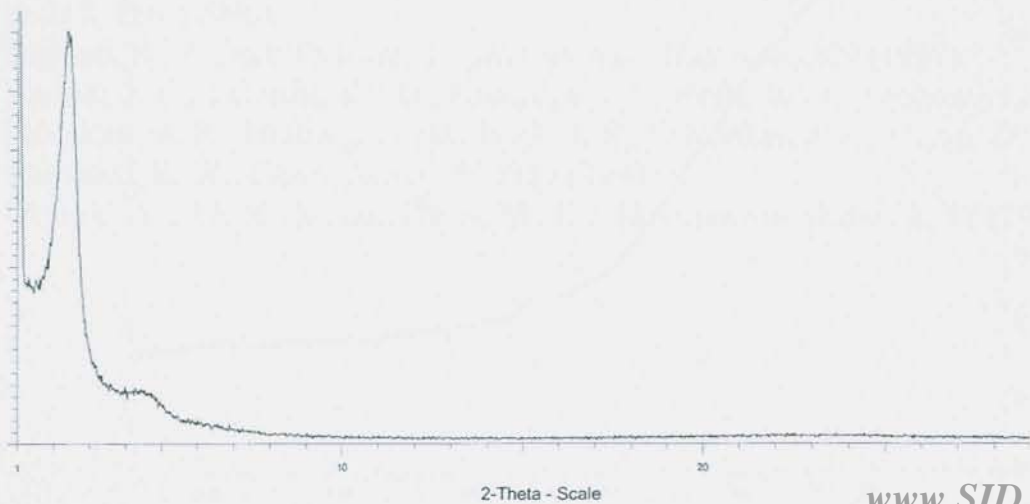
شکل ۹. طیف XRD مزوپروس سنتز شده قبل از کلسینه شدن



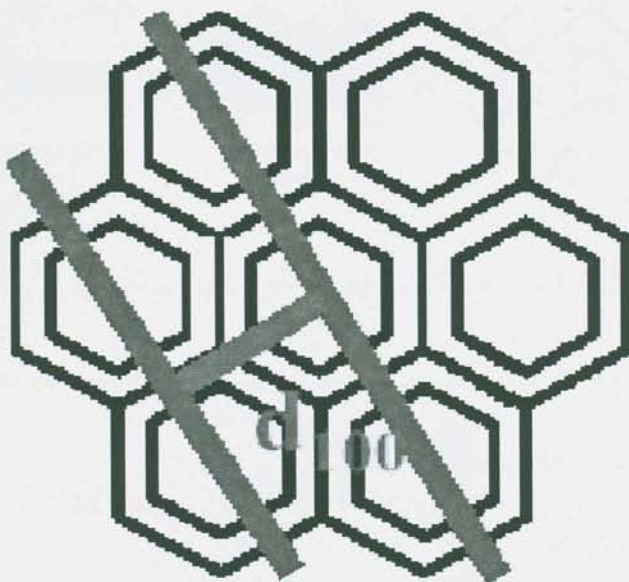
Archive of SID



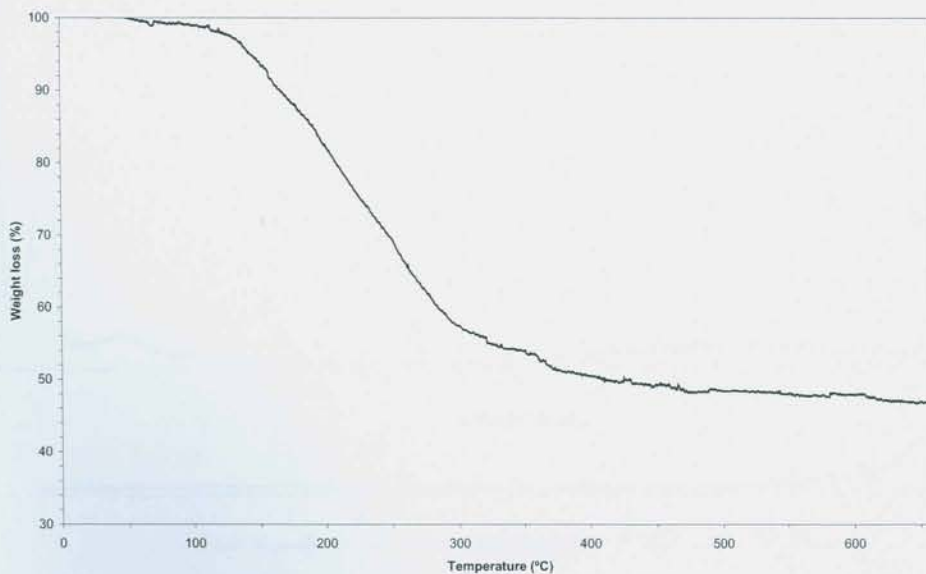
شکل ۱۰. طیف XRD مزوپروس سنتز شده بعد از کلسینه شدن



شکل ۱۱. طیف XRD تیتانیوم مزوپروس سنتز شده بعد از کلسینه شدن



شکل ۱۲. نمای فرضی ساختار هگزاگونال



شکل ۱۳. الگوی TGA مزوپروس سیلیکات تازه سنتز شده

**References:***Archive of SID*

- 1- Raman, N . K., Anderson, M . T., and Brinker, C . J., *Chem. Mater.*, **8**,1682 (1996).
- 2- Kresge, C . T., Leonowicz, M . E., Roth, W . J., Vartuli and J . C., Beck, J. S., *Nature*, **359**, 710 (1992).
- 3- Raman, N . K., Anderson, M. T., and Brinker, C . J. *Chem. Mater.*, **8**, 1682 (1996).
- 4- Monnier, A., Schüth, F., Huo, Q., Kumar, D., Margolese, D., Maxwell, R. S., Stucky, G. D., Krishnamurty, M., Petroff, P., Firoouzi, A., Janicke and, Chmelka, M., *B. F. Science*, **261**, 1299. (1993)
- 5- Alfredsson, V., and Anderson, M . W., *Chem. Mater.*, **8**, 1141 (1996) .
- 6- Beck, J . S., Vartuli, J. C., Kennedy, G . J., Kresge, C. T., Roth, W. J.,and Schramm, S. E.,*Chem. Mater.*, **6**, 1816 (1994) .
- 7- Vartuli, J . C., Kresge, C . T., Leonowicz, M . E., Chu, A . S., McCullen, S . B . I., Johnson, D.and Sheppard, E . W., *Chem. Mater.*, **6**, 2070 (1994) .
- 8- Chen, C .-Y., Burkett, S . L., Li, H.-X., and Davis, M . E., *Micro porous Mater.*, **2**, 27. (1993).
- 9- A. Steel, S . W., Carr and Anderson, M . W., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1571 (1994).
- 10- Monnier, A., Schüth, F., Huo, Q., Kumar, D., Margolese, D., Maxwell, R . S., Stucky, G . D., Krishnamurty, M., Petroff, P., Firouzi, A., and Janicke, M., *B. F. Chmelka, Science*, **261**, 1299. (1993).
- 11- Stucky, G. D., Monnier, A., Schüth, F., Huo, Q., Margolese, D., Kumar, D., Krishnamurty, M., Petroff, P., Firouzi A., and Janicke, M., *B. F. Chmelka, Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **240**, 187 (1994).
- 12- a) Yanagisawa, T., Shimizu, T., Kuroda, K., and Kato, C., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 988(1990). b) Inagaki, S., Fukushima, Y., and Kuroda, K., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 680 (1993). c) Fukushima, Y., and Inagaki, S., *Mater. Sci. Eng. A*, 217, 116. (1996).
- 13- Koyano, K . A., and Tatsumi, T., *Microporous Materials*, 259 (1997).
- 14- Vartuli, J. C., Schmitt, K . D., Kresge, C . T., Roth, W. J., Leonowicz, M . E., McCullen, S. B., Hellring, S . D., Beck, J. S., Schlenker, J. L., Olson, S. D. H., and Sheppard, E. W., *Chem. Mater.*, **6**, 2317 (1994).
- 15- Chen, C. Y., Li, H . X., and Davis, M . E., *Microporous Mater.*, **2**, 17 (1993).