

Synthesis of the AlPO-5 Aluminophosphates in Presence of Vanadium and Investigation of the Vanadium Positions in the Structure

Zanjanchi, M.A. and Bahrami-Heedagi, A.

Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Guilan, Rasht.

Key Words: *Molecular sieves, Aluminophosphates, VAPO-5, Diffuse reflectance spectroscopy.*

Abstract: AlPO-5 molecular sieves were synthesized hydrothermally in presence of 2-20% of vanadium in the primary gel composition. Triethylamine was used as a structure directing agent. Aluminum oxy hydroxide and phosphoric acid were used as sources of aluminum and phosphorous of the gel, respectively. Crystallization was performed by heating the samples at 190°C for 18-72 hours to obtain highly crystalline materials. The samples containing 2-16% vanadium preserve their structure upon calcination at 550°C but structure of the sample containing 20% of it collapses at this temperature and tridymite is the produced phase. Methods of X-ray diffraction, energy dispersive X-ray spectrometry associated with scanning electron microscope and diffuse reflectance spectroscopy were used for structural and chemical characterization of the materials.

The evidences acquired from above methods show that some of the V(V) in the as-synthesized materials have been reduced to V(IV) during synthesis procedures. The DR spectra of the as-synthesized samples show three distinct 280, 580 and 750nm bands which the first one was attributed to the tetrahedral V(V) and the two later ones to tetrahedral V(IV). The samples containing higher amounts of vanadium (10% , 16%) show a 350 nm band on the shoulder of 280nm which was assigned to V(V) surface-grafted species.

پژوهشی

سنتز آلومینوفسفاتهای از نوع 5-AIPO در حضور وانادیم و بررسی وضعیت وانادیم در ساختار بلورین

محمدعلی زنجانچی، علی بهرامی هیدجی
رشت، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه گیلان

(دریافت مقاله: ۱۳۷۹/۱۰/۲۰ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۸۰/۰۵/۲۰)

چکیده: سنتز گرمایی غربالهای مولکولی آلومینوفسفاتی از نوع 5-AIPO در حضور مقادیری از ۲ تا ۲۰ درصد وانادیم در ترکیب ژل اولیه انجام شد. قالب آلی تری اتیل آمین به عنوان جهت دهنده ساختاری، آلومینیم اکسی-هیدروکسید و فسفریک اسید بترتیب به عنوان منابع اولیه آلومینیم و فسفر در ژل انتخاب شدند. سنتز در دمای 190°C و در گستره زمانی ۱۸ تا ۷۲ ساعت انجام شد. سنتز نمونه‌های با وانادیم بیشتر نیاز به زمان طولانی تری برای به دست آوردن محصول با تبلور مناسب دارد. نمونه‌های حاوی ۲ تا ۱۶٪ وانادیم در اثر گرمایش در دمای 550°C ، ساختار بلورین خود را حفظ می‌کنند ولی ساختار نمونه با ۲۰٪ وانادیم تخریب شده و به فاز تریدیمیت تبدیل می‌شود. ویژگیهای ساختاری و شیمیایی نمونه‌ها با روشهای پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف نمایی پاشنده انرژی پرتو ایکس متصل به میکروسکپ الکترونی روبشی (EDX/SEM) و طیف نمایی بازتابش پخشیده (DRS) مطالعه شدند. مجموعه شواهد بدست آمده از روشهای بالا نشان می‌دهد که بخشی از وانادیم‌های (V) در حین سنتز به وانادیم (IV) کاهش می‌یابند. نوارهای جذب 580 nm و 750 nm در طیف بازتابش مربوط به وانادیم‌های (IV) چهار وجهی و نوار 280 nm مربوط به وانادیم‌های (V) چهار وجهی است. نوار مشاهده شده در 350 nm در نمونه‌های با مقادیر بالای وانادیم (۱۰٪ و ۱۶٪)، به وانادیم (V) هایی که با اکسیژن‌های روی سطح بلور پیوند خورده‌اند، نسبت داده شد.

واژه‌های کلیدی: غربالهای مولکولی، آلومینوفسفات‌ها، 5-VAPO، طیف نمایی بازتابش پخشیده

مقدمه

سنتز و ویژگی‌های غربالهای مولکولی آلومینوفسفاتی با توجه به تنوع ساختاری گسترده آنها در بیست سال اخیر موضوع تحقیقاتی بسیاری از مراکز پژوهشی و دانشگاهها بوده است. کتابها و مقاله‌های زیادی در مورد سنتز، بررسی ساختار بلورین، خواص فیزیکی، شیمیایی، کاتالیزوری و کاربرد آلومینوفسفاتها و مشتقات آنها منتشر شده‌اند [۱-۵]. در این میان غربالهای مولکولی آلومینوفسفاتی شامل فلزات واسطه به خاطر دارا بودن خصوصیات کاتالیزوری مهم مورد بررسی وسیع‌تر و جامع‌تری قرار گرفته‌اند [۶-۱۰]. بررسی ویژگی‌های ساختاری و شیمیایی آلومینوفسفات از نوع AIPO-5 که در حضور عناصر واسطه کبالت، نیکل، و مس تهیه شدند، قبلاً در همین نشریه منتشر شده است [۱۱]. حضور فلز واسطه وانادیم در آلومینوفسفاتها منشاء خواص کاتالیزوری از جمله اموکسیداسیون الکانها، اپکسیداسیون الکن‌ها و الکل‌های آللیک و اکسایش ترکیبات آروماتیک می‌شود [۱۲-۱۴]. بررسی ساختاری و شیمیایی آن می‌تواند در فراهم آوردن دانش و افزایش درک سازوکار حاکم بر واکنشهای یادشده مفید واقع شود.

در مورد تهیه غربالهای مولکولی حاوی وانادیم تحقیقات قابل ملاحظه‌ای صورت گرفته است که در مقاله Rao و همکارانش [۱۵] به آنها استناد شده است. در مقاله مروری Hartmann و Kevan وضعیت یونهای وانادیم در آلومینوفسفاتها و سیلیکو آلومینوفسفاتها و ارتباط آنها با خواص کاتالیزوری مورد بررسی قرار گرفته است [۹]. وانادیم و یا هر فلز واسطه دیگر می‌تواند در یکی از سه روش بارورسازی^۱، تبادل یونی^۲ و جایگزینی هم‌ریختی^۳ در ساختار بلور مشارکت کنند. در روش جایگزینی هم‌ریختی محلول نمک فلز موردنظر بطور مستقیم به ژل سنتز اضافه می‌شود. آنچه در این میان جالب و مورد علاقه محققان است، این است که آیا یون موردنظر در مقرهای چارچوبی^۴ آلومینوفسفات جایگزین می‌شود و یا در محلی خارج از چارچوب^۵ به

1- Impregnation

2- Ion-exchange

3- Isomorphous substitution

4- Framework

1- Non-framework

صورت برون شبکه‌ای^۱ قرار می‌گیرد.

وانادیم از جمله یونهایی است که در باره شرکت آنها در مقرهای چارچوبی بحث و جدل باقی است و محققان در این مورد به اتفاق نظر نرسیده‌اند [۹]. موقعیتی که یون وانادیم در ساختار اشغال خواهد کرد در بروز خواص کاتالیزوری و عملکرد آن دخالت دارد. اخذ اطلاعات کامل و قطعی در مورد وضعیت اغلب کاتیونها در آلومینوفسفاتها مشکل است. زیرا معمولاً غلظت کاتیون فلزی خیلی کم است. بعلاوه اظهار نظر جامع و کامل زمانی مقدور خواهد بود که داده‌های حاصل از انجام روشهای متفاوت بررسی فیزیکی و شیمیایی در کنار هم قرار گیرند تا بتوان با قطعیت بیشتری اظهار نظر کرد. تحقیق حاضر به منظور بررسی موقعیت وانادیم در شبکه بلوری آلومینوفسفاتها با ساختار AIPO-5 انجام شده است. برای بررسی این موضوع غلظت وانادیم در ژل اولیه از ۲٪ به ۲۰٪ افزایش داده شد و اثر این افزایش در میزان تبلور و نوع مفرگزینی وانادیم مطالعه شد. نظر به موفقیت روش طیف‌سنجی بازتابش پخشیده در بررسی‌های ساختاری غریبالهای مولکولی [۱۶-۱۸] از این روش برای مطالعه وضعیت وانادیم در شبکه بهره گرفته شده است.

مواد و روشها

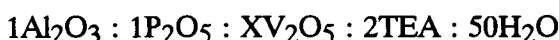
مواد مورد استفاده به عنوان منابع فسفر و آلومینیم به ترتیب عبارتند از: فسفریک اسید ۸۵٪ (Merck) و آلومینیم اکسی هیدروکسید (AlOOH) که خود از آلومینیم هیدروکسید خالص با ساختار هیدراژلایت^۲ (Merck No. 1091) بدست می‌آید. برای تهیه آلومینیم اکسی هیدروکسید مقداری از هیدراژلایت داخل کروزه ریخته و در یک کوره الکتریکی گرما داده شد. دمای کوره به تدریج طی ۲ ساعت به ۲۷۰°C رسانده شد (با سرعت گرمایش تقریباً ۲ درجه در دقیقه) و به مدت ۷ ساعت در دمای ۲۷۰°C باقی ماند. به منظور اطمینان از خلوص ساختاری و شناسایی فاز، الگوی پراش پرتو ایکس آن ثبت شد.

سنتز نمونه‌های VAPO-5 با مقادیر متفاوت وانادیم با استفاده از قالب آلی تری

اتیل آمین (Merck No.808252) و نمک آمونیوم وانادات (Merck No.1226) انجام گرفت. برای سنتز گرمایی^۱ از یک اتوکلاو فولادی با لوله داخلی از جنس تفلون و به ظرفیت ۱۰۰ ml استفاده شد.

روش سنتز

نخست با حل ۷/۶ گرم فسفریک اسید در ۳۰ میلی لیتر آب مقطر و پس از ده دقیقه همزدن به تدریج ۰/۲۴ گرم آمونیوم وانادات (برای سنتز 5-VAPO که شامل ۰/۶ وانادیم در مقیاس نسبت‌های اتمی بر اساس Al یا P باشد) به آن اضافه کردیم، سپس با افزودن تدریجی ۴ گرم آلومینیم اکسی هیدروکسید به مدت ۲۰ دقیقه در حالی که هنوز همزدن ادامه داشت آنقدر همزدن را ادامه دادیم تا ژل همگنی به دست آمد. پس از افزودن قطره قطره ۹/۳ میلی لیتر تری اتیل آمین به این ژل و با ادامه همزدن به مدت یک ساعت ژل کاملاً یکنواخت شد. ژل تهیه شده را به اتوکلاو منتقل و سپس با قراردادن اتوکلاو در آون با دمای ۱۹۰°C به مدت تعیین شده (جدول ۱) به آن گرما داده شد. نسبت‌های مولی مواد اولیه در ژل به قرار زیرند:



X در بالا به درصد غلظت وانادیم در ژل سنتز مربوط می‌شود. پس از بیرون آوردن اتوکلاو از آون به مدت یک ساعت آنرا در هوای آزمایشگاه و سپس زیر شیر آب سرد،

جدول ۱ - مشخصات نمونه‌های وانادیم‌دار و زمان سنتز آنها

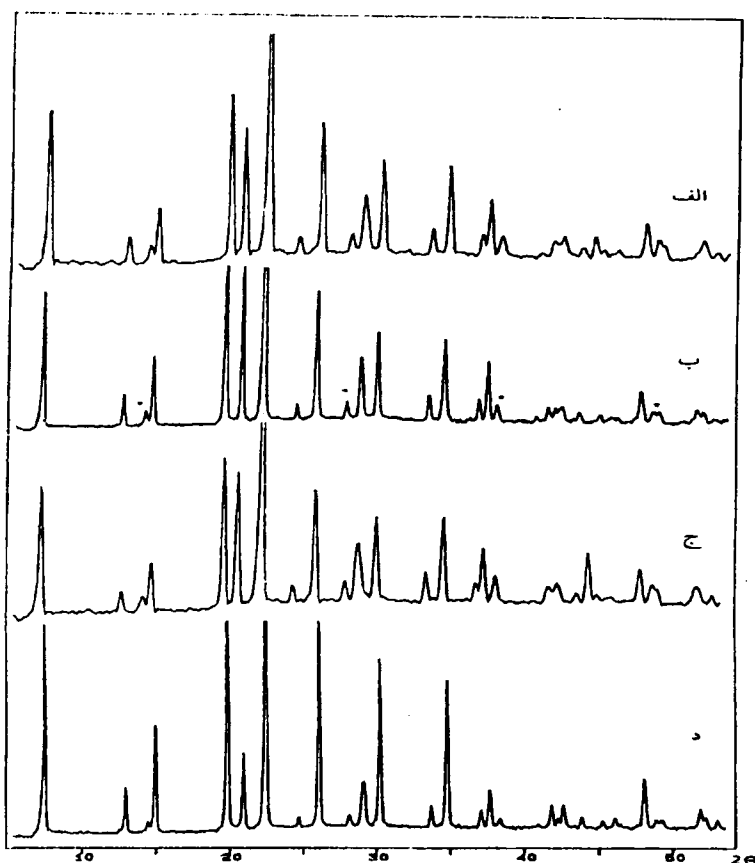
نمونه	درصد وانادیم در ژل	زمان سنتز (ساعت)
AIPO-5	-	۱۸
VAPO-5/2	۰/۲	۱۸
VAPO-5/6	۰/۶	۱۸
VAPO-5/10	۰/۱۰	۲۸
VAPO-5/16	۰/۱۶	۳۶
VAPO-5/20	۰/۲۰	۷۲

خنک کردیم. آنگاه محصول را از اتوکلاو خارج و پس از چند بار شستن با آب داغ از طریق استفاده از دستگاه مرکز گریز جدا کرده و در دمای 110°C خشک کردیم. نظیر فرایندهای بالا برای بقیه نمونه‌ها شامل ۲، ۱۰، ۱۶ و ۲۰٪ وانادیم تکرار شد. نمونه‌ای از AIPO-5 نیز به عنوان مرجع (فاقد وانادیم) بدون افزودن نمک وانادیم وانادات به ژل اولیه مانند روش بالا سنتز شد. نمونه‌های سنتز شده تماماً دارای قالب تری اتیل آمین (TEA) بودند که با گرمایش نمونه در کوره در دمای 550°C و در مدت زمان ۵ ساعت آمین متلاشی و از ساختار خارج شد.

روشهای مطالعه ویژگیهای ساختاری - شیمیایی: نمونه‌ها با پراش سنج پودری پرتو ایکس Philips PW1840 و با لامپ هدف مس ($K\alpha = 1/5418 \text{ \AA}$) که داده‌های پراش را با شکاف واگرای خودکار و با فواصل $2\theta = 0/02^{\circ}$ ثبت می‌کند، بررسی شدند. از دستگاه پرتو ایکس پاشنده انرژی (EDX) متصل به میکروسکپ الکترونی روبشی (Philips XL-30) برای تعیین درصد وانادیم موجود در بلور استفاده شد. طیفهای بازتابش با طیف سنج نوری UV-2100 Shimadzu مجهز به سیستم Integrating Sphere Assembly، در مقایسه با مرجع سفید باریوم سولفات و بر حسب جذب ثبت شدند.

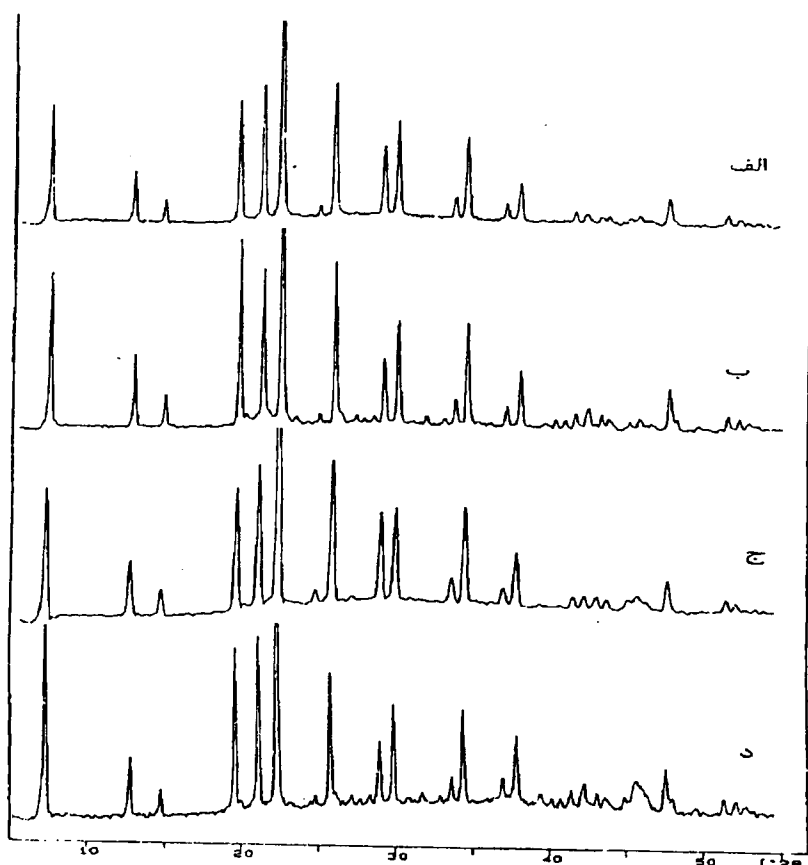
بحث و برداشت

الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های سنتزی در شکل ۱ نشان داده شده اند. چنانکه مشاهده می‌شود همه VAPO-5 ها دارای ساختار مشابه AFI، تعریف شده در سیستم ساختار غربالهای مولکولی و همانند AIPO-5 هستند [۱۹]. اندک ناخالصی در نمونه‌ها از طریق مقایسه الگوهای پراش مرجع مشاهده می‌شود (با علامت * در نمونه VAPO-5/6 مشخص شده است). بررسی ما نشان داد که فاز ناخالص مربوط به AIOOH واکنش نداده است [۲۰]. افزایش زمان سنتز موجب کاسته شدن مقدار ناخالصی می‌شود ولی همواره این مشکل در عمل وجود دارد که افزایش زیاد از حد زمان سنتز موجب تشکیل فاز دیگری از نوع یکی از پیکربندی‌های ساختاری سیلیکا، تری‌دی‌میت می‌شود [۲۰]. بنابراین زمانهای سنتز که در جدول ۱ آمده‌اند، پس از آزمایشهای لازم و بهینه کردن شرایط انتخاب شده‌اند.



شکل ۱ الگوهای پراش پرتو ایکس آلومینو فسفاتهای سنتز شده در حضور وانادیم
الف) $\text{VAPO}-5/2$ ، ب) $\text{VAPO}-5/6$ ، ج) $\text{VAPO}-5/10$ ، د) $\text{VAPO}-5/16$

نمونه‌ها پس از گرمایش در 550°C و آزادسازی قالب، دوباره مورد آزمایش XRD قرار گرفتند. ساختار بلورین آنها به جز $\text{VAPO}-5/20$ همچنان محفوظ باقی ماند (شکل ۲). ساختار بلورین $\text{VAPO}-5/20$ در اثر گرمایش فرو ریخته و فاز متراکم تریدیمیت بوجود می‌آید. شکل ۳ الگوی پراش $\text{VAPO}-5/20$ و $\text{VAPO}-5/20$ را پس از گرمایش نشان می‌دهد. بازتابهای مربوط به AlOOH در نمونه‌های $\text{VAPO}-5/2$ تا $\text{VAPO}-5/16$ گرمادهی شده مشاهده نمی‌شوند. در دمای 550°C ساختار بلورین AlOOH متلاشی شده و به فاز آمورف تبدیل می‌شود که در الگوی پراش قابل



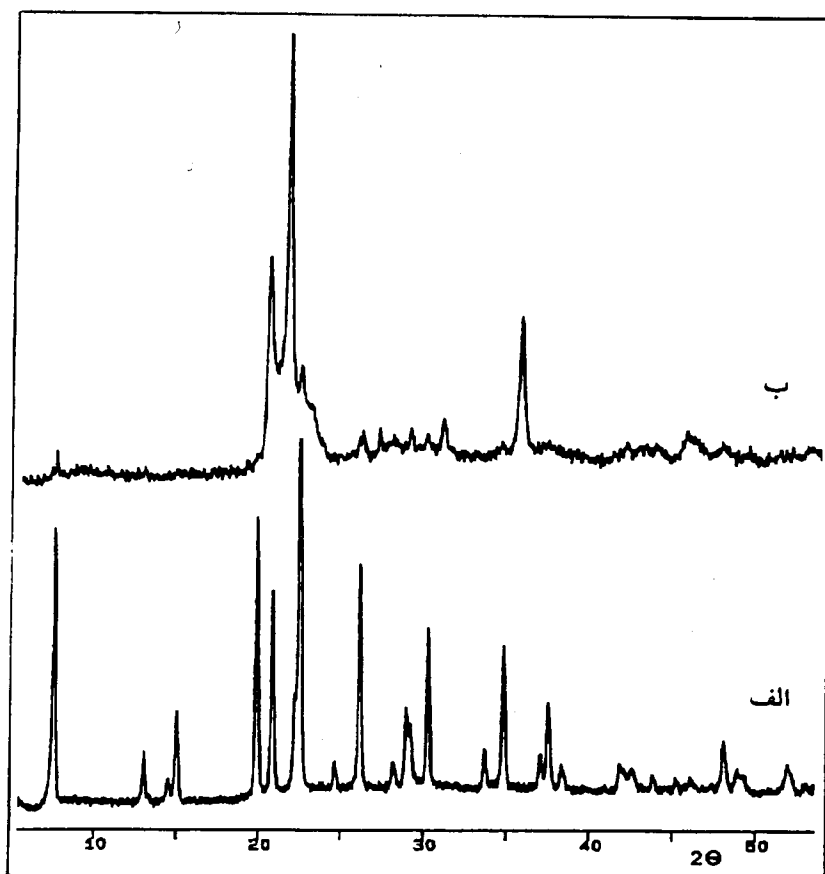
شکل ۲: الگوهای پراش پرتو ایکس آلومینوفسفاته‌های گرمادهی شده
 (الف) VAPO-5/2، (ب) VAPO-5/6، (ج) VAPO-5/10، (د) VAPO-5/16

مشاهده‌نیست و فقط باعث کمی افزایش در خط زمینه الگوی پراش می‌شود. نتایج کمی حاصل از بررسی‌های EDX/SEM برای تعیین مقدار وانادیم در نمونه‌ها بکار رفت. آنچه در جدول ۲ آمده است میانگین نتایج حاصل از تعدادی بلور مجزا و منتخب از هر نمونه است که به صورت کسر مولی عناصر شبکه محاسبه شده‌اند. بررسی آنها نشان می‌دهد که وانادیم جانشین فسفر شده است. بنابر سازوکاری که فلانیگن و همکارانش پیشنهاد کرده‌اند، جایگزینی یونها به نحوی که بار صفر یا منفی را به شبکه تحمیل کند، محتمل‌تر است [۲۱]. بنابراین جایگزینی V(V) یا V(IV) بجای

جدول ۲ - تجزیه EDX/SEM نمونه‌ها*

نمونه	Al	P	V
AlPO-5	۰/۴۹	۰/۵۰	—
VAPO-5/2	۰/۵۰	۰/۴۸	۰/۰۲
VAPO-5/6	۰/۴۹	۰/۴۷	۰/۰۴
VAPO-5/10	۰/۵۱	۰/۴۷	۰/۰۶
VAPO-5/16	۰/۵۰	۰/۴۷	۰/۰۷

* غلظت عناصر بر حسب کسر مولی در شبکه داده شده‌اند.

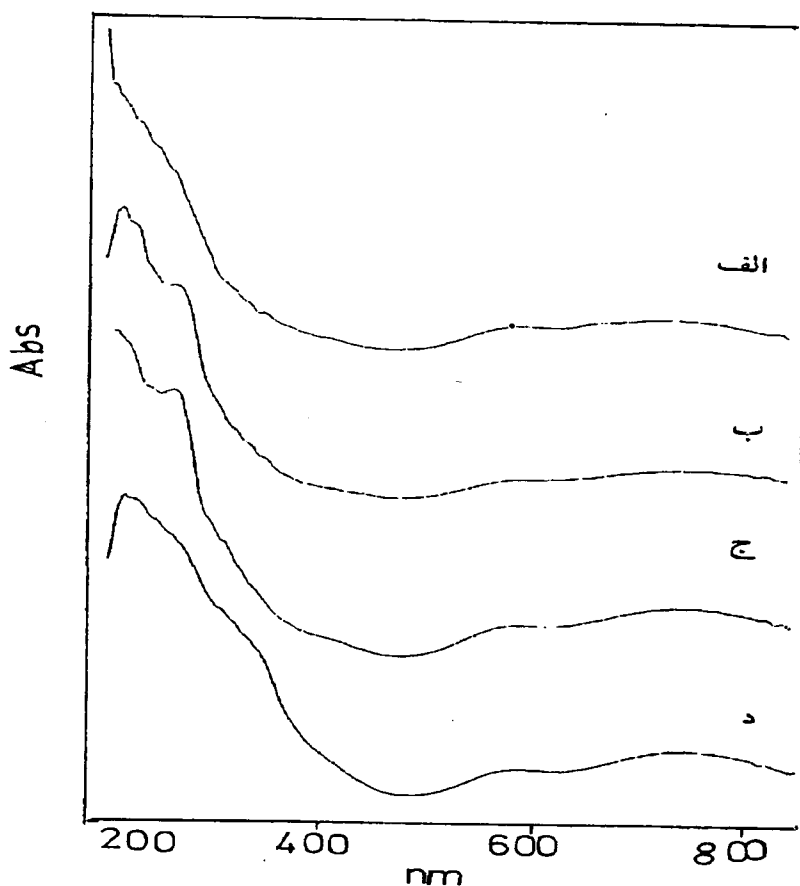


شکل ۳ الگوهای پراش پرتو ایکس VAPO-5/20 (الف) نمونه سنتزی و

(ب) نمونه گرمادهی شده در 550°C

P(V) انتظار می‌رود. نتایج EDX نشان می‌دهد که مجموع P+V در VAPO-5/10 و VAPO-5/16 برابر با Al نیست. در این نمونه‌ها احتمالاً بخاطر قرار گرفتن بخشی از وانادیم‌ها در حفره‌ها و کانال‌های بلور بصورت کاتیون مبادله شونده و یا قرار گرفتن در سطح خارجی ذرات بلور به صورت انباشت^۱ چنین نتایجی بدست آمده‌اند.

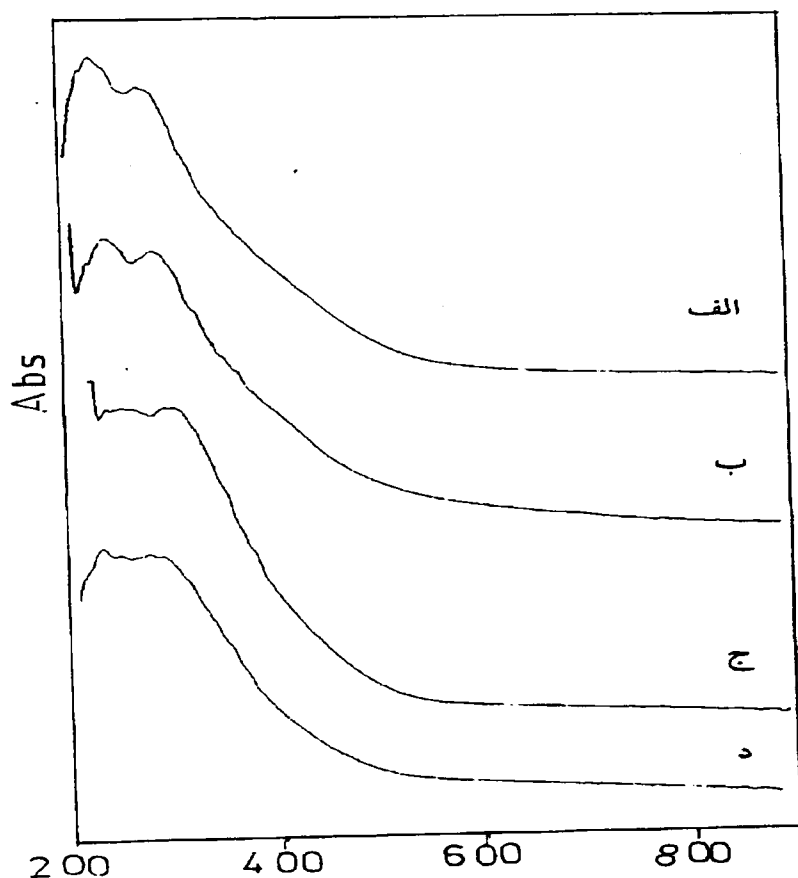
داده‌های طیف نمایی بازتابش پخشیده به صورت طیفهای جذبی اطلاعات خوبی از چگونگی استقرار و عدد همارایی وانادیم را در شبکه به دست می‌دهد. نمونه‌های سنتزی شامل یک نوار جذب قوی در ناحیه فرابنفش و دو نوار پهن در ناحیه مرئی دیده می‌شوند (شکل ۴). با افزایش مقدار وانادیم شدت جذب‌ها افزایش می‌یابد ولی محل نوارها تغییر نمی‌کند. جذب مشاهده شده در طول موج ۲۸۰ nm در ناحیه فرابنفش به فرایند انتقال بار از اکسیژن‌های شبکه به وانادیم‌های (V) چهار وجهی نسبت داده می‌شود [۹]. ظهور این نوار به عنوان نشانه‌ای از حضور وانادیم‌های (V) در موقعیت چهار وجهی در غربالهای مولکولی عمومیت دارد [۲۲، ۲۳]. نوارهای جذب مشاهده شده در طول موجهای ۵۸۰ و ۷۵۰ nm در ناحیه مرئی طیف به جهشهای d-d وانادیم (IV) چهار وجهی مربوطند [۱۴]. با توجه به اینکه منبع وانادیمی که در سنتز ما استفاده شده است، نمک NH_4VO_3 است، ظهور این نوارها در طیف بازتابش نمونه‌ها نشان می‌دهد بخشی از وانادیم‌های (V) در حین سنتز به وانادیم (IV) کاهش یافته‌اند. با توجه به اینکه ضریب جذب جهشهای d-d مربوط به وانادیم (IV) معمولاً ۱۰ تا ۳۰ بار ضعیف‌تر از انتقال بار اشاره شده در بالاست [۲۴]، در برآورد مقدار وانادیم (IV) در کنار وانادیم (V) باید این را به حساب آورد. رنگ آبی نمونه‌ها قبل از گرمایش، و رنگ زرد آنها پس از گرمایش نشان می‌دهد که بخش قابل توجهی از وانادیم‌ها در نمونه‌های سنتزی به صورت وانادیم (IV) هستند. نوارهای ۵۸۰ و ۷۵۰ nm در طیفهای بازتابش نمونه‌های گرمادیده مشاهده نمی‌شوند (شکل ۵). مسلماً وانادیم‌هایی که پس از طی مرحله سنتز به وانادیم (IV) کاهش یافته‌اند، در اثر گرمایش در 550°C تماماً به وانادیم (V) اکسید می‌شوند، و نوارهای مشخصه وانادیم (IV) کاملاً از طیف نمونه‌های گرمادیده ناپدید می‌شوند. نوارهای جذب مربوط به انتقال بار در ۲۸۰ nm در طیف



شکل ۴ طیفهای بازتابش پخشیده نمونه‌های سنتزی الف) VAPO-5/2،
ب) VAPO-5/6، ج) VAPO-5/10 و د) VAPO-5/16

نمونه‌های گرمادیده کماکان باقی می‌ماند و این بدین معنا است که در اثر گرمادهی وانادیم (V) ها در موقعیت خود باقی می‌مانند.

نکته مهمی که در طیفهای بازتابش برخی از نمونه‌های سنتزی ما مشاهده شد و قبلاً برای VAPO-5 گزارش نشده است، ظهور نوار جذبی روی شانه نوار ۲۸۰ nm و در محدوده طول موج ۳۶۰-۳۴۰ nm است که در نمونه VAPO-5/16 به روشنی و در نمونه VAPO-5/10 نیز تا حدی قابل مشاهده است (شکل ۳). این نوار در نمونه‌های VAPO-5/2 و VAPO-5/6 دیده نمی‌شوند. بررسی‌ها نشان می‌دهند که نوار جذب



شکل ۵ طیفهای بازتابشی پخشیده نمونه‌های گرمادهی شده در 550°C
 الف) VAPO-5/2، ب) VAPO-5/6، ج) VAPO-5/10، د) VAPO-5/16

280 nm زمانی ظاهر می‌شود که وانادیم (V) در یک محیط نسبتاً متقارن نسبت به اکسیژن قرار گرفته شد [۲۳، ۲۵]. در صورتی که نوار جذب 350 nm مربوط به وانادیم‌هایی است که در سطح با اکسیژن پیوند داشته باشند [۲۲]. بنابراین زمانی که مقدار وانادیم را در ژل سنتز افزایش دهیم، بخشی از آنها بجای جایگزینی در مقرهای چارچوبی به صورت خارج شبکه‌ای روی سطح به اکسیژن متصل می‌شوند. چنین نتیجه‌ای را قبلاً از بررسی نتایج EDX نیز گرفته بودیم. بنابراین در کل می‌توان چنین نتیجه‌گیری کرد که با مقادیر کم وانادیم در ژل سنتز (۲٪ و ۶٪) وانادیم‌ها تماماً در

مقرهای چارچوبی جایگزین می‌شوند. وانادیم‌های برون شبکه‌ای زمانی که غلظت آن در ژل سنتز ۱۰٪ و بیشتر شود بوجود می‌آیند که با روش طیف نمایی بازتابش پخشیده قابل مشاهده‌اند.

جمع‌بندی

نتیجه کار نشان داد که با افزایش مقدار وانادیم در ژل سنتز طول زمان سنتز 5-VAPO باید افزایش یابد. با مقادیر ۲، ۶، ۱۰ و ۱۶٪ وانادیم در ترکیب ژل سنتز محصولات به دست آمده دارای ساختار بلورینی هستند که در اثر گرمایش در 55°C پایدار بوده و ساختار آنها فرو نمی‌ریزد. ساختار 5-VAPO سنتز شده با ۲۰٪ وانادیم در ترکیب ژل در اثر گرمایش در دمای 55°C تخریب شده و به فاز تریدیمیت تبدیل می‌شود. نمونه‌های سنتزی 5-VAPO آبی رنگ بوده و طیف بازتابش آنها دو نوار جذب در ناحیه مرئی (۵۸۰ و ۷۵۰ nm) و یک نوار جذب در ناحیه فرابنفش ۲۸۰ nm را نشان می‌دهد. نمونه‌های 5-VAPO گرمادیده زرد رنگ اند و تنها نوار ۲۸۰ nm را نشان می‌دهند. نوارهای جذب مشاهده شده در ناحیه مرئی نمونه‌های سنتزی به وانادیم‌های (IV) چهار وجهی و نوار جذب مشاهده شده در ناحیه فرابنفش به وانادیم‌های (V) چهار وجهی نسبت داده می‌شود. نوار جذب مشاهده شده در طول موج ۳۵۰ nm در نمونه‌های سنتز شده با مقادیر بالای وانادیم به وانادیم‌های (V) که با اکسیژن‌های روی سطح پیوند خورده‌اند، مربوط می‌شود.

مراجع

1. Szostak, R. (1998) "Molecular Sieves: Principles of Synthesis and Identification". Thomson Science, USA.
2. Weckhuysen, B.M., Baetens, D. and Schoonheydt, R.A (2000) Ang. Chem. Int. Ed. 39, 3419.
3. Corma, A. (1995) Chem. Rev. 95, 559.
4. Müller, G., Bodis, E., Kornatowski, J. and Lercher, J. A. (1999) Phys. Chem. Chem. Phys. 1, 571.
5. Lohse, U., Bartram, R., Jancke, K., Kurzawski, J., Parltitz, B., Löfflev, E. and Schreier, E. (1995) J. Chem. Soc. Faraday Trans. 91, 1163.

6. Vanoppen, D.L., Devos, D.E., Genet, M.J., Rouxhet, P.G. and Jacobs, P.A. (1995) *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 34, 560.
7. Bellussi, G. and Rigutto, M.S. (1994) *Stud. Surf. Sci. Catal.* 85, 177.
8. Verberckmoes, A.A., Weckhuysen, B.M. and Schoonheydt, R.A. (1998), *Mic. Mes. Mat.* 22, 165.
9. Hartmann, M. and Kevan, L. (1999) *Chem. Rev.* 99, 635.

10. Weckhuysen, B.M., Rao, R.R., Martens, J.A. and Schoonheydt, R.A. (1999), *Eur. J. Inorg. Chem.* 4, 565.

۱۱- زنجانی، م. ع، عمرانی خواه، ج و محمدیان، م. مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران، ۱۳۷۵، ۴، ۲۵

12. Rigutto, M.S. and Van Bekkum, H. (1993) *J. Mol. Catal.* 81, 77.
13. Montes, C., Davis, M.F., Murray, B. and Naryana, M. (1990) *J. Phys. Chem.* 94, 6425
14. Jhung, S.H., Uh, Y.S. and Chon, H. (1990) *Appl. Catal.* 62, 61.
15. Rao, H.P., Zanjanchi, M.A., Massiani, P., Barthomeuf, D., Launay, S., Davidson, A. and Che, M. (1999) *Res. Chem. Intermed.* 25, 57.
16. Zanjanchi, M.A. and Abdollahi, L. (2001) *J. Incl. Phenom.* 39, 151.
17. Zanjanchi, M.A. and Razavi, A. (2001) *Spectrochimica Acta A.* 57, 119.
18. Zanjanchi, M.A. and Rashidi, M.K. (1999) *Spectrochimica Acta A.* 55, 947.
19. Treacy, M.M.J., Higgins, J.B. and Ballmoos, R.V. (1996) "Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites", *Zeolites* 16, 353.

۲۰- بهرامی هیدجی، ع. ۱۳۷۸، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه گیلان

21. Flanigen, E.M., Patton, R.L. and Wilson, S.T. (1988) *Stud. Surf. Sci. Catal.* 37, 13.
22. Morey, M. Davidson, A., Eckert, H. and Stucky, G. (1996) *Chem. Mater.* 8, 486.
23. Luan, Z., Zhao, D. and Kevan, L. (1998) *Mic. Mes. Mat.* 20, 93.
24. Dutoit, D.C.M., Schneider, M., Fabrizioli, P. and Barker, A. (1996) *Chem. Mater.* 8, 734.
25. Centi, G., Perathoner, S., Tmtiro, F., Aboukais, A., Aissi, C.F. and Guelton, M.S. (1992) *J. Phys. Chem.* 96, 2617.