

# 表面活性剂模板法制备介孔材料的研究进展

杨翠英, 申 腾, 滕弘霓

(山东科技大学 化学与环境工程学院, 山东 青岛 266590)

**摘 要:** 介孔材料具有较高的比表面积、孔径在 2~50 nm 内连续可调, 孔道结构多样性等特征, 在催化、吸附和分离等领域有着重要的应用前景。本文综述了不同类型(阳离子型、阴离子型、非离子型及混合型)表面活性剂聚集体作模板合成介孔材料的研究进展, 具体分析不同模板剂合成介孔材料的特点; 并进一步阐述如何通过改变合成条件来控制介孔材料的孔径尺寸及形貌; 最后简单介绍介孔材料的功能化研究及在应用领域的发展前景。

**关键词:** 介孔材料; 表面活性剂; 模板; 应用

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 1672-3767(2016)06-0049-07

## Research Progress on Preparation of Mesoporous Materials Using Surfactants as Templates

YANG Cuiying, SHEN Teng, TENG Hongni

(College of Chemical and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266590, China)

**Abstract:** With high specific surface area, adjustable pore size in 2~50 nm, and diverse pore structures, mesoporous materials have important applications in the fields of catalysis, adsorption and separation. The research progresses of mesoporous materials preparation using different types of surfactants, including cationic surfactants, anionic surfactants, nonionic surfactants and mixed surfactants, as templates was introduced and the features of different templates were analyzed. Meanwhile, the function of synthesis conditions in controlling pore size and shape of materials was reviewed. Finally, the functionalization of mesoporous materials and its broad application prospect were viewed.

**Key words:** mesoporous material; surfactant; template; application

根据国际纯粹与应用化学联合会(international union of pure and applied chemistry, IUPAC)的定义, 按孔直径的大小可将多孔材料分为三类: 小于 2 nm 的称为微孔材料; 2~50 nm 之间的称为介孔材料; 大于 50 nm 的称为大孔材料<sup>[1]</sup>。其中介孔材料具有从一维到三维规则的孔道结构, 较大三维比表面积和孔体积, 在纳米尺寸上连续可调的孔径, 以及可控的形貌等一系列优点, 在吸附、分离、催化、医药、生物等领域有着广泛的应用。1992 年 Mobil 公司的研究者首次利用烷基季铵盐阳离子表面活性剂为模板, 合成 M41S 系列的介孔硅材料, 引起人们的广泛关注, 掀起介孔分子筛的研究热潮<sup>[2-3]</sup>。已探究出多种介孔材料的合成方法及路线, 进而深入到介孔材料的改性和骨架修饰, 合成材料的形貌及结构也呈现多样性特征<sup>[4]</sup>。

表面活性剂模板法就是以表面活性剂分子自组装形成的聚集体为模板, 并加入无机硅源, 利用表面活性剂与无机物种的电荷匹配, 形成由无机物种聚集体包裹的有序结构, 最后经过煅烧等方式将有机表面活性剂

收稿日期: 2016-02-20

基金项目: 山东省自然科学基金项目(ZR2015BM017)

作者简介: 杨翠英(1963—), 女, 山东肥城人, 副教授, 主要从事有机化学及材料化学研究。

滕弘霓(1965—), 女, 山东乳山人, 教授, 主要从事胶体与界面化学研究, 本文通信作者。

E-mail: tenghongni@126.com

除去,保留无机骨架结构,从而形成有序的多孔材料。合成介孔材料所需要的原料有表面活性剂、硅源、水、碱或酸等,也可以引入金属离子(如 Al、Ni)及功能基团(如硫醇、氨基)进行掺杂或组配。合成过程一般为:将表面活性剂等原料加入到水中组成混合溶液,然后加入无机硅源,在一定的条件下进行反应,所得产物经过水热晶化,再进行洗涤、过滤等后处理,将所得沉淀物进行焙烧或溶剂萃取等其他化学方法除去模板剂,最终得到介孔材料<sup>[5]</sup>。

最初合成介孔材料大多利用传统的 Stober 方法。即以阳离子表面活性剂为模板,正硅酸乙酯为前驱物,氨水为碱性调节剂和催化剂,乙醇为分散剂,制备单分散二氧化硅颗粒。在合成方法的改进中,人们逐渐发现一些合成规律及可控因素,例如改变模板剂的种类及浓度,改变无机前驱物的种类及水解缩聚反应动力学,调节溶液的酸碱性、反应物的配比及加料顺序,延长合成时间,改变除去模板剂的方法及继续合成后处理等。Zhou 等<sup>[6]</sup>以十六烷基三甲基溴化铵(cetyl trimethyl ammonium bromide, CTAB)为模板,硅酸盐为无机硅源,并通过改变 CTAB 与硅酸盐的比例、晶化时间制备出孔径在 2~3 nm 的介孔二氧化硅材料。Alexander 等<sup>[7]</sup>以双链表面活性剂为模板合成出大孔的二氧化硅材料。Indraneil 等<sup>[8]</sup>认为焙烧法和萃取法移除表面活性剂能耗较大,提出用非表面活性剂为模板制备二氧化硅纳米颗粒。

## 1 介孔材料制备中常用表面活性剂

具有亲水基团和疏水基团的表面活性剂分子可以在溶液表面或界面进行规则排列;而在溶液中,当表面活性剂的浓度大于其临界胶束浓度(critical micelle concentration, CMC)时,表面活性剂分子可以形成胶团,随着浓度进一步增大,胶团的形状逐渐发生变化,可以形成球形胶团、棒状胶团,进而形成液晶。因此,表面活性剂分子定向排列形成的结构可以作为合成介孔材料的良好模板。表面活性剂的这一特征,已经被广泛应用于介孔材料及纳米材料的制备中。常用的表面活性剂主要分为四种:阳离子型、阴离子型、非离子型及混合型表面活性剂。

### 1) 阳离子型表面活性剂

阳离子型表面活性剂是最常用的模板剂之一,如长链季铵盐  $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3^+Br^-$ 。Mobil 公司合成的 MCM-41 介孔材料就是以季铵盐型阳离子表面活性剂为模板合成的,在酸性或者碱性条件下,带负电的无机前驱物直接通过静电作用与阳离子模板剂结合。Bernal 等<sup>[9]</sup>以 CTAB 为模板剂,并用乙酸乙酯(EtAC)调节反应溶液的 pH 值,通过改变 CTAB 与硅酸钠的比例,合成一系列大孔径的介孔硅材料。Wang 等<sup>[10]</sup>以 CTAB 为模板剂,合成出立方结构的介孔材料,通过延长晶化时间使得孔结构向层状相转变,并提出引入  $F^-$  可以提高介孔有序性。

### 2) 阴离子型表面活性剂

由于硅酸物种只有在强酸性条件下( $pH < 2$ )带正电荷,因此采用阴离子表面活性剂与之键合的合成方法较少。常见阴离子表面活性剂如长链硫酸盐  $C_nH_{2n+1}OSO_3^-Na^+$ ,长链磷酸盐  $C_nH_{2n+1}OPO_3H_2$ 。在一些情况下,向溶液中添加过渡反离子,也可以完成有机-无机自组装。阴离子表面活性剂为介孔材料的合成提供了一种新思路,但此种合成策略并不成熟,合成的介孔材料有序性较差,可能是由于酸性介质中,硅酸寡聚物与表面活性剂之间的相互作用力较弱。车顺爱等<sup>[11-13]</sup>以阴离子表面活性剂为模板,并以氨基丙基三甲氧基硅烷作为共结构导向剂成功制备出具有二维六方晶系结构排列的、孔道绕六角柱中心旋转的螺旋状介孔二氧化硅材料。

### 3) 非离子表面活性剂

由于非离子表面活性剂不带电,这类模板剂到后来才被应用到合成材料过程中。目前最常用的是聚氧乙烯和双亲性嵌段共聚物,利用氢键作用连接表面活性剂与无机前驱物。Lu 等<sup>[14]</sup>利用聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷三嵌段共聚物(P123)为模板剂,合成出棒状 SBA-15 介孔材料,平均孔径达 8 nm,比表面积为  $757 m^2/g$ ,孔体积为  $0.96 cm^3/g$ ,并且具有良好的热稳定性。此方法的特点是合成时间短,用萃取法除去模板剂,无需进一步焙烧。Wang 等<sup>[15]</sup>以聚乙二醇-聚丙二醇-聚乙二醇(PEG-PPG-PEG)为模板合成出二氧化硅空心球,并讨论了反应温度和时间对材料形貌的控制。Sierra 等<sup>[16]</sup>以聚乙二醇辛基苯基醚(Triton

X100) 为模板剂,通过控制溶液 pH 值(2~6),合成出多种形貌的介孔硅材料。

#### 4) 混合型表面活性剂

表面活性剂混合体系具有比单一表面活性剂更优越的性质。以混合型表面活性剂为模板时,表面活性剂分子堆积参数、分子有序聚集体及其表面电荷密度具有较大的可调性。通过改变混合表面活性剂的配比,可以得到孔径及孔结构不同的介孔材料。常见的混合型表面活性剂有非离子型与离子型表面活性剂混合体系及正负离子表面活性剂混合体系。

非离子表面活性剂可以“插入”离子型表面活性剂分子之间,使得离子型表面活性剂极性基头之间的电性斥力减弱;又由于两种表面活性剂碳氢链之间的疏水作用,使得胶团更容易形成。Wei 等<sup>[17]</sup> 制备出 MCM-48 型介孔二氧化硅,利用非离子表面活性剂辅助阳离子表面活性剂来调节孔径参数。王金忠等<sup>[18]</sup> 在复合模板剂聚氧乙烯十二烷基醚和聚乙二醇下制备出有序的六方排列的介孔二氧化钛材料。

少量的正离子(或负离子)加入到负离子(或正离子)表面活性剂中,可以使体系的表面活性大大提高。在合成介孔材料方面,可以通过调节正负离子表面活性剂的配比来调节聚集体表面的电荷密度,从而更加准确地控制介孔结构。Ohkubo 等<sup>[19]</sup> 以 CTAB 和辛基硫酸钠(sodium octylsulfate, SOS)混合表面活性剂为模板,通过连续控制 CTAB 与 SOS 的摩尔比,实现孔道结构由六方相到层状相的转变。Wang 等<sup>[20]</sup> 以硅酸钠为硅源,利用短链的 C<sub>10</sub>TMAB 和 SOS 混合,通过调节二者配比从 0:1~0.4:1,合成出高度有序的介孔硅材料。

## 2 介孔结构的调控

表面活性剂与无机前驱物的共组装方式决定介孔材料的介观结构。这种组装作用比较敏感,容易随表面活性剂的种类、添加剂、反应温度及溶液 pH 值的改变而发生变化,这就为材料的合成提供了不同的路线。适当改变合成条件可以有效控制介孔材料的孔径尺寸和形貌。

### 2.1 孔径的调节

介孔材料是以表面活性剂形成的有序组合体为模板合成的,因此可以通过减小或增大聚集体的尺寸和体积,来实现对孔径的调控。主要采用的方法有:使用不同的表面活性剂或加入添加剂。

1) 表面活性剂碳链越长,形成胶束的直径就越大。以 C<sub>n</sub>TAB 系列为例,每增加一个碳原子,孔径尺寸就增加  $2.25 \times 10^{-10}$  m 左右。研究表明,可形成介观结构的最短碳链长为 8,最长碳链长为 18。这是由于当碳链大于 18 后,表面活性剂的溶解度较小,且价格较高。Kruk 等<sup>[21]</sup> 采用烷基链长为 12 至 22 的烷基三甲胺表面活性剂为模板,合成有序性较好的 MCM-41 材料,孔径可在 3~5 nm 之间调控,每增加一个  $(\text{CH}_2)_2$  一单元,介孔孔径增加约 0.3 nm。

2) 调节介孔材料孔径常用的添加剂有两种,有机添加剂和无机盐。添加带疏水基团的有机物,使之进入表面活性剂胶束疏水区,并使胶束膨胀体积增大,从而达到增加介孔尺寸的目的。常用的有机添加剂是 1,3,5-三甲苯(1,2,3-trimethylbenzene, TMB)和 1,3,5-三异丙基苯(1,3,5-Triisopropylbenzene, TIPB)等。伍宏玉等<sup>[22]</sup> 以 P123 为模板,以 TMB 为扩孔剂合成出一系列大孔径的介孔二氧化硅材料,当  $m(\text{TMB}) : m(\text{P123}) = 1.5$  时孔径可达到 27 nm。Luechinger 等<sup>[23]</sup> 以十二烷基三甲基溴化铵和 CTAB 为模板合成介孔硅材料,考察了 TMB、TIPB 等不同类型的扩孔剂对材料的扩孔作用,其中 TIPB 的加入可实现在较小孔径范围内(4.2~5.5 nm)的连续调控。无机盐的添加会使表面活性剂的 CMC 降低。王连洲等<sup>[24]</sup> 提出无机盐离子的浓度影响介孔孔径尺寸的模型,其原理是无机盐反离子的增多,致使表面活性剂胶团扩散层或胶核被压缩,从而使孔径发生变化。Yu 等<sup>[25]</sup> 报道了 NaCl 的添加可以增强介孔二氧化硅材料的热稳定性,并且介孔材料的孔道类型随着 NaCl 与表面活性剂配比的变化经历 MCM-41、KIT-1、MCM-41、KIT-1 的转变。

此外,介孔材料的孔结构还与合成温度、溶液 pH 值、合成时间、加料顺序、搅拌速度、原料配比等因素有关。介孔材料的孔径直接影响着材料的应用,尤其是大分子催化、吸附、分离等领域。孔径的大小决定着目标分子能否进出孔道,相对大的孔径可以处理较大的分子或基团,规整的孔道结构可以提高内扩散传质效率。增大孔径也有利于介孔孔壁的修饰和改性。

## 2.2 形貌的控制

介孔材料的实际应用中,不仅需要控制介孔孔径及孔道结构,有时对材料的形貌也有一定的要求。例如,光学领域要求其薄膜;作为色谱填料,应为球形;介孔微球在吸附、分离、催化等领域有着广泛的应用;囊泡型材料在药物载体和药物释缓方面有着重要意义;螺旋形材料在手性催化方面有着特殊应用。目前合成介孔材料在形貌上表现出各种各样的几何形态,例如纤维状、花瓣状、环形、空心管等。Yang 等<sup>[26]</sup>以三嵌段共聚物为模板,直接从黏度较高的反应凝胶中抽拉出具有较大孔径的介孔氧化硅纤维。陈德宏<sup>[27]</sup>用阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠和非离子表面活性剂 P123 复配,并向反应体系中加入无机盐,合成出花瓣状的介孔材料。孙锦玉等<sup>[28]</sup>以三嵌段共聚物为模板,以 N,N-二甲基甲酰胺为共溶剂,合成出一维孔道为同心圆状的环形 SBA-15 介孔材料。Lin 等<sup>[29]</sup>通过控制合成体系中硅酸物种的缩聚速度,合成出 0.3~3 μm 的中空管状介孔材料。对于这些形貌的形成机理目前尚不清楚,其中可能的原因是介孔材料总是沿着能量降低的方向生长,从而形成各种形貌。赵东元等<sup>[30]</sup>认为,表面活性剂与无机物种界面区域的弯曲能力决定着合成材料的形貌。无论哪种机理,通过改变反应条件,在控制材料介孔结构的同时,对其在微米尺度上形貌的调控已成为可能。

## 3 介孔材料的改性

介孔材料具有规则的孔道结构,较大的比表面积及孔容,是催化剂的良好载体。但由于纯硅基介孔材料水热稳定性较差,表面酸度较弱,不具有氧化还原性。因此需要对介孔材料进行改性,使之具有一定催化活性。介孔材料的改性一般是对孔道内表面进行修饰或对无机骨架进行杂原子取代。

1) 表面修饰。由于介孔内壁上存在一定数量的硅羟基( $\text{—Si—OH}$ ),因此一些分子通过与硅羟基键合而被嫁接到材料表面。常用的方法有两种:接枝法和共缩聚法。将硅烷偶联剂、有机基团如硫醇、氨基等官能团嫁接到介孔材料孔道内表面,使材料具有新的性质<sup>[31-33]</sup>。图 1 为硅烷偶联剂  $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷((3-aminopropyl) triethoxysilane, AM)对 SBA-3 型介孔材料进行修饰的示意图<sup>[34]</sup>。

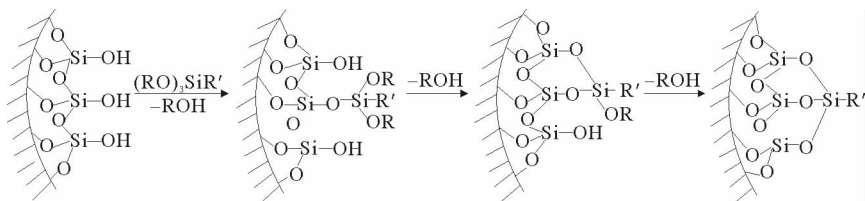


图 1 AM 对 SBA-3 表面进行嫁接示意图 ( $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$ ;  $\text{R}'=(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ )

Fig. 1 Grafting AM on the surface of SBA-3

2) 将金属离子嫁接到孔道内表面,这是制备具有氧化还原作用的介孔硅化合物的有效方法。制备负载型金属纳米粒子的方法一般有三种:后嫁接法、直接合成法和浸渍法。Chen 等<sup>[35]</sup>通过后嫁接法将  $\text{Al}_2\text{O}_3$  掺入到 MCM-48 中,成功制备出 Al-MCM-48 型介孔材料。改性后的材料表面具有更多酸性位点,在长链烷烃的裂化反应中具有较高的催化活性。

3) 无机骨架的取代。合成过程中直接引入  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  等离子取代骨架中部分硅原子,使介孔材料表面产生酸性位,增强材料的催化选择性<sup>[36-38]</sup>。考虑到离子半径和电荷等影响因素,适合掺杂的原子主要为过渡金属及第三主族的部分元素<sup>[39-40]</sup>,如 Al、Ti、Ni、Cu、Ce、W、Fe。

## 4 介孔材料的应用

介孔材料的研究已经发展成一个独立的领域,虽然目前还没有得到大规模的工业应用,但其所具有的孔道均匀、排列有序、孔径在 2~50 nm 连续可调等特性,使其在化学工业、生物技术、环境能源、信息技术等领

域具有重要的应用意义。介孔材料已迅速发展为跨学科的研究热点之一。

### 1) 催化剂和载体

介孔材料具有高的比表面积、相对大的孔径以及从一维到三维规则有序的孔道结构,表现出优于沸石分子筛的催化活性,并能以较高的分散度负载活性组分,因此不仅可以作为良好的择形催化剂,还可以作为某些催化剂的优良载体<sup>[41]</sup>。纯硅的介孔材料酸性较弱,因此对于一些所需酸度不高的反应如石油精制过程中加氢异构等,介孔材料具有较明显的优势。改性的介孔材料具有一定强度的酸性中心或氧化还原中心,直接作为酸性催化剂使用时,能够改善固体酸性催化剂上的结碳,提高产物的扩散速度,并提高转化率和选择性。Li 等<sup>[42]</sup>通过两步法,首先向材料引入有机官能团然后再将官能团转化为磺酸基,使原来的硅基介孔材料带上了质子酸。经过改性的硅基材料酸性大大增加,对酯化反应也有很好的催化效果。

### 2) 吸附和分离

介孔材料较大的比表面积和孔道直径,且其组成和孔径可调,因此可以对分子结构及体积不同的分子进行选择性和分离<sup>[43]</sup>。介孔氧化硅材料可以用作高效液相色谱中的固定相。在有害气体、工业污水处理领域也有着十分广阔的应用前景<sup>[44]</sup>。用介孔材料作为吸附剂时,无需特殊的吸附剂活化装置,就可以吸附一些挥发性气体以及废液中的铅、汞等重金属离子,并且可以实现较快脱附,重复利用。由于介孔材料的孔道较大,经处理后也可用于选择性吸附。Zhao 等<sup>[45]</sup>向 MCM-41 的孔道中引入三甲基硅后得到了一种选择性吸附剂,可对水蒸气和挥发性有机污染物进行有效分离。

### 3) 酶、蛋白质等的固定和分离及药物控释

有序介孔材料理化性质稳定、无生理毒性的特点使其在酶、蛋白质、核酸等生物大分子的固定和分离方面有着潜在应用<sup>[46]</sup>。Lai 等<sup>[47]</sup>尝试将酶固定在介孔 MCM-41 介孔孔道内,不仅保持了固定化酶的活性,也为酶催化反应提供了稳定的微环境。医药方面,介孔材料可以吸附药物并具有缓释作用<sup>[48]</sup>,从而提高药效的持久性。例如吡啶、卟啉等生物药物可以结合在介孔孔道的活性位点上,从而均匀分散在孔道内。

## 5 总结及展望

介孔材料广阔的应用前景吸引了越来越多研究者的关注,经过多年探索,其合成体系、路线逐渐成熟,最终产品也呈现出多样性。研究人员使用不同的表面活性剂和无机物种体系,根据各自不同的研究目的成功合成具有不同结构、形貌和孔径大小的介孔材料。采用新型结构的表面活性剂及其他模板剂合成具有不同形貌和结构的介孔材料仍待深入研究,介孔材料的功能化研究也取得一定进展,但目前的探索大都还局限在材料的制备和性能讨论上,介孔材料改性及其功能化开发研究也是值得研究的热点。

### 参考文献:

- [1] 许宪祝. 介孔材料与阴离子交换剂[M]. 哈尔滨:东北林业大学出版社,2005:2-3.
- [2] KRESGE C T, LEONOWICZ M E, ROTH W J, et al. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism[J]. *Nature*, 1992, 359(6397): 710-712.
- [3] BECK J S, VARTULI J C, ROTH W J, et al. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1992, 114(27): 10834-10843.
- [4] WEI L, ZHAO D Y. An overview of synthesis of ordered mesoporous materials[J]. *Chemical Communications*, 2013, 49: 943-946.
- [5] LEBEAU B, GALARNEAU A, LINDEN M. Introduction for 20 years of research on ordered mesoporous materials[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(9): 3661-3662.
- [6] ZHOU Y Y, LI X X, CHEN Z X. Rapid synthesis of well-ordered mesoporous silica from sodium silicate[J]. *Power Technology*, 2012, 226: 239-245.
- [7] YUEN A K L, HEINROTH F, WARD A J, et al. Novel bis(methylimidazolium)alkane bolaamphiphiles as templates for supermicroporous and mesoporous silicas[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, 148: 62-72.
- [8] MUKHERJEE I, MYLONAKIS A, GUO Y, et al. Effect of nonsurfactant template content on the particle size and surface area of monodisperse mesoporous silica nanospheres[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009, 122(1/2/3): 168-



174.

- [9]BERNAL C, MESA M, SIERRA L. Synthesis of new silicas with high stable and large mesopores and macropores for biocatalysis applications[J]. *Materials Science and Engineering C*, 2012, 32(6): 1380-1385.
- [10]WANG L Z, ZHANG J L, CHEN F. Synthesis of hydrothermally stable MCM-48 mesoporous molecular sieve at low cost of CTAB surfactant[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009, 122(1): 229-233.
- [11]CHE S A, GARCIA-BENNETT A E, YOKOI T, et al. A novel anionic surfactant templating route for synthesizing mesoporous silica with unique structure[J]. *Nature Material*, 2004, 2(12): 801-805.
- [12]CHE S A, LIU Z, OHSUNA T, et al. Synthesis and characterization of chiral mesoporous silica[J]. *Nature*, 2004, 429(6989): 281-284.
- [13]QIU H B, CHE S A. Chiral mesoporous silica: Chiral construction and imprinting via cooperative self-assembly of amphiphiles and silica precursors[J]. *Chemical Society Reviews*, 2011, 42(20): 1259-1268.
- [14]LU B W, KAWAMOTO K. A novel approach for synthesizing ordered mesoporous silica SBA-15[J]. *Materials Research Bulletin*, 2012, 47(6): 1301-1305.
- [15]WANG X, MIAO X R, LI Z M, et al. Fabrication of mesoporous silica hollow spheres using triblock copolymer PEG-PPG-PEG as template[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2010, 356(18/19): 898-905.
- [16]SIERRA L, LOPEZ B, GUTH J L. Preparation of mesoporous silica particles with controlled morphology from sodium silicate solutions and a non-ionic surfactant at pH values between 2 and 6[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2000, 39(3): 519-527.
- [17]ZHAO W, HAO Z P, HU C. Synthesis of MCM-48 with a high thermal and hydro-thermal stability [J]. *Materials Research Bulletin*, 2005, 40(10): 1775-1780.
- [18]王金忠, 赵岩, 张彩磊. 复合模板剂下有序介孔 TiO<sub>2</sub> 的制备研究[J]. *物理化学学报*, 2003, 19(3): 251-255.  
WANG Jinzhong, ZHAO Yan, ZHANG Caibei. Synthesis of ordered mesoporous TiO<sub>2</sub> on a composite surfactant template [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2003, 19(3): 251-255.
- [19]OHKUBO T, OGURA T, SAKAI H, et al. Synthesis of highly-ordered mesoporous silica particles using mixed cationic and anionic surfactants as templates[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 312(1): 42-46.
- [20]WANG R L, ZHU Y M, ZHANG X M, et al. An economic method for synthesis of highly ordered porous silica[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 407(10): 128-132.
- [21]KRUK M, JARONIEC M, SAKAMOTO Y, et al. Determination of pore size and pore wall structure of MCM-41 by using nitrogen adsorption, transmission electron microscopy, and X-ray diffraction[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2000, 104(2): 292-301.
- [22]伍宏玉, 张友玉, 李海涛. 介孔二氧化硅的扩孔及其氨基功能化[J]. *化学研究与应用*, 2011, 23(11): 1441-1446.  
WU Hongyu, ZHANG Youyu, LI Haitao. Pore size expansion and amino group functionalization of mesoporous silica[J]. *Chemical Research and Application*, 2011, 23(11): 1441-1446.
- [23]LUECHINGER M, PIRNGRUBER G D, LINDLAR B, et al. The effect of the hydrophobicity of aromatic swelling agents on pore size and shape of mesoporous silicas[J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2005, 79(1/2/3): 41-52.
- [24]王连洲, 禹剑, 施剑林. 合成条件对介孔氧化硅材料孔径尺寸的影响[J]. *硅酸盐学报*, 1999, 27: 22-27.  
WANG Lianzhou, YU Jian, SHI Jianlin. Effect of synthetic conditions on the pore size of mesoporous silica materials[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 1999, 27: 22-27.
- [25]YU J, SHI J L, CHEN H R, et al. Effect of inorganic salt addition during synthesis on pore structure and hydrothermal stability of mesoporous silica[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001, 46: 153-162.
- [26]YANG P D, ZHAO D Y, CHMELKA B F, et al. Triblock-copolymer-directed syntheses of large-pore mesoporous silica fibers[J]. *Chemical Materials*, 1998, 10(8): 2033-2036.
- [27]陈德宏. 介孔材料结构和孔道的可控合成及其在电化学和生物分离中的应用[D]. 上海: 复旦大学, 2006: 46-47.
- [28]孙锦玉, 赵东元. “面包圈”状高有序度大孔径介孔分子筛 SBA-15 的合成[J]. *高等学校化学学报*, 2000, 21(1): 21-23.  
SUN Jinyu, ZHAO Dongyuan. Synthesis of highly ordered donut-like mesoporous silica SBA-15[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2000, 21(1): 21-23.
- [29]LIN H P, CHENG S, MOU C Y. Mesoporous molecular sieves MCM-41 with a hollow tubular morphology[J]. *Chemical*

- Materials,1998,10(2):581-589.
- [30] ZHAO D Y, SUN J Y, LI Q Z, et al. Morphological control of highly ordered mesoporous silica SBA-15[J]. Chemistry of Materials,2000,12(2):275-279.
- [31] SAE-UNG S, BOONAMNUAYVITAYA V, SAE-UNG S. Direct synthesis and characterization of amine-functionalized mesoporous silica materials and their applications as formaldehyde adsorbents[J]. Environmental Engineering Science, 2008,25(10):1477-1485.
- [32] FELICZAK-GUZIKA A, JADACHB B, PIOTROWSKAC H, et al. Synthesis and characterization of SBA-16 type mesoporous materials containing amine groups[J]. Microporous and Mesoporous Materials,2016,220:231-238.
- [33] NAKANISHI K, TOMITA M, KATO K. Synthesis of amino-functionalized mesoporous silica sheets and their application for metal ion capture[J]. Journal of Asian Ceramic Societies,2015,3(1):70-76.
- [34] 贾雪平, 阳春. 表面功能化的介孔分子筛 SBA-3 的表征[J]. 化学学报,2002,60(9):1596-1600.  
JIA Xueping, YANG Chun. Characterization of surface functionalised mesoporous molecular sieve SBA-3[J]. Acta Chemica Sinica,2002,60(9):1596-1600.
- [35] CHEN F X, HUANG L, YANG X J, et al. Synthesis of Al-substituted MCM-41 and MCM-48 solid acids with mixed cationic-anionic surfactants as templates[J]. Materials Letters,2013,109:299-301.
- [36] MENG J K, GAO Y, ZHENG G P, et al. Assembling of Al-MCM-48 supported  $H_3PW_{12}O_{40}$  mesoporous materials and their catalytic performances in the green synthesis of benzoic acid[J]. Materials Research Bulletin,2014,60:20-27.
- [37] WANG W, ZHANG K, YANG Y, et al. Synthesis of mesoporous  $Al_2O_3$  with large surface area and large pore diameter by improved precipitation method[J]. Microporous & Mesoporous Materials,2014,193:47-53.
- [38] LIU T, LIU L, LIU J, et al.  $Fe_3O_4$  encapsulated mesoporous silica nanospheres with tunable size and large void pore[J]. Frontiers of Chemical Science & Engineering,2014,8(1):114-122.
- [39] CHEN F, LIU C, PING L I, et al. Synthesis of  $CuO/CeO_2$  composite mesoporous materials and their antibacterial performance [J]. Journal of Suzhou University of Science & Technology,2014,31(1):43-47.
- [40] XUN S, ZHU W, ZHU F, et al. Design and synthesis of W-containing mesoporous material with excellent catalytic activity for the oxidation of 4,6-DMDBT in fuels[J]. Chemical Engineering Journal,2015,280:256-264.
- [41] PEREGO C, MILLINI R. Porous materials in catalysis: Challenges for mesoporous materials[J]. Chemical Society Reviews, 2013,42(9):3956-3976.
- [42] LI C M, YANG J, SHI X, et al. Synthesis of SBA-15 type mesoporous organosilicas with diethylenebenzene in the framework and post-synthetic framework modification[J]. Microporous and Mesoporous Mater,2007,98(1/2/3):220-226.
- [43] WANG L, DENG H, JI Q I. Research progress on applications of functionalized mesoporous materials in water treatment [J]. Materials Review,2013,27(5):139-143.
- [44] DINDAR M H, YAFTIAN M R, PILEHVARI M, et al. SBA-15 mesoporous materials decorated with organic ligands: Use as adsorbents for heavy metal ions[J]. Journal of the Iranian Chemical Society,2014,12(4):561-572.
- [45] ZHAO X S, LU G Q. Modification of MCM-41 by surface silylation with trimethylchlorosilane and adsorption study[J]. Journal of Physical Chemistry B,1998,102(9):1556-1561.
- [46] MAYORAL A, ARENAL R, GASCN V, et al. Designing functionalized mesoporous materials for enzyme immobilization: Locating enzymes by using advanced TEM techniques[J]. Chemcatchem,2013,5(4):903-909.
- [47] LAI C Y, RADU D R. Enzyme immobilization on mesoporous silica supports[J]. RSC Green Chemistry,2015,33:100-116.
- [48] ZHANG J, ROSENHOLM J M. The viability of mesoporous silica nanoparticles for drug delivery[J]. Therapeutic Delivery,2015,6(8):1-3.

(责任编辑:吕海亮)