

## 双模板法制备介孔/大孔复合孔结构硅胶独石

刘 茜<sup>1,2</sup>, 李宏旭<sup>1</sup>, 钱 斌<sup>1</sup>, 高焕新<sup>1</sup>, 王仰东<sup>1</sup>, 唐 颐<sup>2</sup>, 谢在库<sup>1</sup>

(1 中国石油化工股份有限公司上海石油化工研究院, 上海 201208; 2 复旦大学化学系, 上海 200433)

**摘要:** 采用双模板法, 向正硅酸甲酯的水解体系中同时引入聚乙二醇和三嵌段共聚物, 成功制备出具有双连续大孔、同时孔壁中分布着有序介孔的复合孔结构硅胶独石材料。产物的比表面积高达  $880 \text{ m}^2/\text{g}$ , 大孔孔径为  $0.2 \sim 5 \mu\text{m}$ , 介孔高度集中地分布在  $5 \text{ nm}$ 。结合物理吸附、扫描电镜、粉末 X 射线衍射和透射电镜等表征手段, 发现合成条件如原料组成、反应温度和 pH 值等对反应体系中凝胶化转变和相分离发生的相对速度有重要影响, 进而影响产物复合孔结构的生成。此外, 通过对合成条件的优化, 一方面增强了无机骨架的强度, 另一方面降低了湿凝胶干燥过程中的毛细管压力降, 有效缓和了凝胶结构在干燥过程中的开裂和变形, 使复合孔结构硅胶独石在厘米尺度内具有良好的整体性能。

**关键词:** 介孔/大孔材料; 硅胶; 独石; 复合孔; 双模板法

**中图分类号:** O643      **文献标识码:** A

## Double-Templating Synthesis of Hierarchical Meso-macroporous Silica Monolith

LIU Qian<sup>1,2</sup>, LI Hongxu<sup>1</sup>, QIAN Bin<sup>1</sup>, GAO Huanxin<sup>1</sup>, WANG Yangdong<sup>1</sup>, TANG Yi<sup>2</sup>, XIE Zaiku<sup>1\*</sup>

(1 Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology, SINOPEC, Shanghai 201208, China;

2 Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433, China)

**Abstract:** Hierarchical meso-macroporous materials have attracted much attention due to their potential applications in catalysis, sorption, and separation. The incorporation of interconnected macropores in mesoporous materials is very useful because macropores can favor mass transfer and reduce transport limitations. However, it still remains a challenge to fabricate ordered mesoporous channels in the bicontinuous macroporous framework walls. This paper reports a double-templating route based on a sol-gel method to prepare hierarchical meso-macroporous silica monoliths. The obtained material shows a bicontinuous macroporous structure with highly ordered mesochannels distributing inside the macroporous skeleton walls. The bimodal pore structure was formed under the action of the two templates. The organic polymer was added to induce a phase separation taking place at the sol-gel transition and thus form the bicontinuous macroporous structure. Meanwhile, a nonionic surfactant was introduced to template the formation of ordered mesostructure inside the macroporous skeleton walls. As characterization by scanning electron microscopy, transmittance electron microscopy,  $\text{N}_2$  physisorption, and X-ray diffraction, the resulting silica monolith exhibits specific surface area as high as  $880 \text{ m}^2/\text{g}$  and pore volume as large as  $1.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ . The hexagonally ordered mesopores are highly centered at  $5.8 \text{ nm}$ . Besides, through optimizing the synthesis procedure, the monolith morphology of the resulting materials can be perfectly preserved during the wet gel drying process, and thus a crack-free hierarchical silica monolith with centimeter scale can be obtained.

**Key words:** meso-macroporous material; silica; monolith; hierarchical; double templating

收稿日期: 2008-03-06.

联系人: 谢在库. Tel: (021) 68461279; Fax: (021) 68462283; E-mail: xzk@sript.com.cn.

基金来源: 2007 年上海市博士后科研资助计划(07R214202).

近年来,介孔/大孔复合孔结构硅胶整体柱材料受到了各国研究人员的关注。由于同时含有纳米级介孔和贯穿整个材料的微米级大孔孔道,因此这种材料不仅具有大比表面积、大孔容和丰富的反应活性位点,在实际应用中还有助于流动相直接流经整体柱内部,实现快速对流传质<sup>[1,2]</sup>,这使得硅胶整体柱材料表现出卓越的扩散和分离性能,成为高效液相色谱分离、吸附和光学器件等领域的研究热点<sup>[3,4]</sup>。然而,尽管具有优良的传质性能和结构性能,这种具有介孔/大孔复合孔结构的硅胶材料在催化领域的应用研究却相当少。

目前,介孔/大孔复合孔结构材料的合成方法主要分为模板法和溶胶-凝胶法。模板法基于倒模塑型技术,利用胶晶<sup>[5]</sup>、微乳、无机盐甚至纤维素或淀粉等作为大孔的模板<sup>[6,7]</sup>,向其空隙中填入含表面活性剂和硅前体的混合液,经水解、交联,最后用热处理或萃取等手段除去模板材料,获得复合孔结构的氧化硅材料<sup>[8]</sup>。该法得到的产物大孔结构调控困难,孔道间连通性差,且制备过程繁杂,成本较高。

比较而言,溶胶-凝胶法操作简单,易于控制。该法利用某些有机聚合物和硅物种间的相互作用,在溶胶-凝胶转变过程中诱导相分离的发生,从而获得具有双连续大孔结构的硅胶整体材料<sup>[9,10]</sup>,通过将湿凝胶浸泡在碱溶液中后处理能够刻蚀产生一定的介孔孔道。虽然有不少文献<sup>[11,12]</sup>详细考察了碱处理条件对产物介孔结构的影响,但采用此法得到的介孔不可避免地存在结构杂乱、孔径分布调控困难和孔道隔离不连通等缺点<sup>[13]</sup>。

为解决以上难题,本工作采用了双模板法,将溶胶-凝胶法和超分子模板法有机地结合起来:向反应体系中加入聚乙二醇来诱导相分离的发生,进而控制大孔结构的生成;同时加入非离子型表面活性剂,通过调变合成条件,使表面活性剂在溶胶-凝胶过程中和硅物种相互作用,进而导向固相骨架中有序介孔的生成。与以往溶胶-凝胶法所采用的单一模板体系相比,双模板体系能同时控制大孔和介孔结构的形成,通过对反应物组成、体系 pH 值和老化温度等合成条件的调变,可获得具有双连续大孔结构同时孔壁由有序介孔孔道组成的复合孔硅胶材料。此外,本工作还从提高骨架缩聚程度和降低毛细管作用力等方面入手,避免了凝胶在干燥过程中的开裂和弯曲变形现象,获得了在厘米尺度整体性能良好的复合孔硅胶独石材料。

## 1 实验部分

### 1.1 硅胶独石的合成

向 1 mol/L 的盐酸溶液中加入一定量的三嵌段共聚物  $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ (聚氧丙烯-聚氧乙烯-聚氧丙烯,简称 P123,分子量 5 800,分析纯,由 BASF 公司提供),室温下搅拌溶解后加入聚乙二醇(PEG,分子量 10 000,分析纯,国药集团公司)。将混合溶液转入恒温水浴锅中,定义该温度为反应温度。加入计量比的正硅酸甲酯(TMOS,化学纯,上海常昊化工公司),剧烈搅拌 10 min,超声脱气 2 min。将混合液倒入模具中密封,转入烘箱内静置老化,观察当模具斜至 45° 管内混合物无流动性时,将该区间内的温度定义为凝胶温度。在 60~100 °C 继续老化一段时间,然后将产物于室温下干燥 3 d,60 °C 干燥 1 d。最后在 450 °C 焙烧 5 h。

### 1.2 硅胶独石的表征

材料的物理吸附实验在 Micromeritics ASAP 2010 型物理吸附仪上进行。测试前将样品在 250 °C 抽真空处理 6 h 以上,然后在液氮温度(-196 °C)下进行测试,根据静态法测量吸附-脱附等温线。

采用压汞法测定样品的大孔分布。测试在 Micromeritics Autopore 9500 型孔分布仪上进行,假定汞与材料表面的接触角为 130°。

粉末 X 射线衍射(XRD)测试在 Bruker D8 Advance SS 型衍射仪上进行。使用  $\text{Cu K}\alpha$  光源( $\lambda = 0.154\ 32\ \text{nm}$ ),管电压为 40 kV,管电流为 80 mA,扫描速度 2°/min。

扫描电镜(SEM)观察在 Philips XL30E 型环境扫描电子显微镜上进行。测试前,将样品粘在铝筑表面的导电胶上,采用真空溅射技术在样品的表面均匀镀上一层金膜,以改善样品的导电性能。

透射电镜(TEM)观测在 Tecnai 20S-TWIN 电子显微镜上进行,加速电压为 200 kV。先将样品在玛瑙研钵中研细,放入无水乙醇中超声分散,然后滴加到担载碳膜的铜网上进行电镜观察。

样品的抗压强度在大连化工研究设计院生产的 DL II 型智能颗粒强度测定仪上测定,测量前将样品切成长度小于 1 cm 的试样。

## 2 结果与讨论

### 2.1 合成条件的优化与硅胶独石结构的维持

采用溶胶-凝胶法制备的复合孔硅胶材料具有

很好的形貌可塑性,通过选择不同形状的模具可以直接获得块状独石、整体柱、薄膜和小球等。这种一体成型的特点极大地简化了合成步骤,尤其在催化剂以及催化剂载体的制备过程中,不仅无需传统繁杂的成型步骤,同时也避免了成型过程中产物比表面积的损失以及对催化活性中心的包埋。

然而,湿凝胶的干燥一直是溶胶-凝胶制备过程中的难点。在干燥过程中,当孔内液体不断挥发产生的毛细管作用力超出了凝胶的骨架强度时,胶体结构将发生开裂、弯曲和变形,从而破坏原有的整体结构<sup>[14,15]</sup>。毛细管作用力的强度与凝胶结构中的孔结构(包括孔径尺寸与分布)密切相关,当样品中存在着丰富的纳米级别的介孔结构时,凝胶结构极易发生开裂变形<sup>[16]</sup>。

为解决这些问题,我们在筛选实验条件时考虑了从降低液体表面张力和提高凝胶骨架缩聚度两方面来实现对凝胶整体结构的维持。反应体系中加入的表面活性剂不仅对介孔结构的生成起着重要的模板作用,同时在干燥过程中能在一定程度上降低液体的表面张力,进而降低孔内的毛细管压力降。此外,我们发现分段升温老化处理能有效提高产物结构的稳定性。与直接在 60 °C 老化的产物相比,经 60 °C 和 100 °C 分段升温老化的湿凝胶具有良好的抗开裂性。这是由于在反应体系发生相分离和凝胶化转变后,新鲜的湿凝胶中硅物种的缩聚程度较低,因此,老化条件的变化对产物骨架的稳定性有重要影响。分段升温老化处理有效提高了硅物种的缩聚程度,一方面有利于强化有机/无机物种间的相互作用,提高了有序介孔结构的稳定性;另一方面也起到了提高硅骨架的交联度和聚合度,同时增强无机骨架强度的作用,从而有效地减弱了凝胶的开裂。如图 1 所示,在优化合成条件下获得的复合孔硅胶很好地复制了模具的形状,直径约为 1~1.2 cm。产物的径向抗压强度为 113 N/cm<sup>2</sup>,达到了工业催化剂的要求。

## 2.2 合成条件对双连续大孔结构生成的影响

在我们的反应体系中,PEG 被用来诱导相分离的发生,同时加入的非离子型表面活性剂 P123 可以控制介孔结构的生成。由于盐酸在 SBA-15 的合成中发挥了独特的酸催化作用,因此为了获得类似 SBA-15 的有序介孔结构,我们使用了盐酸而非文献中的硝酸或醋酸来催化烷氧基硅前体的水解和缩聚。在这样相对复杂的合成体系中,反应条件的变

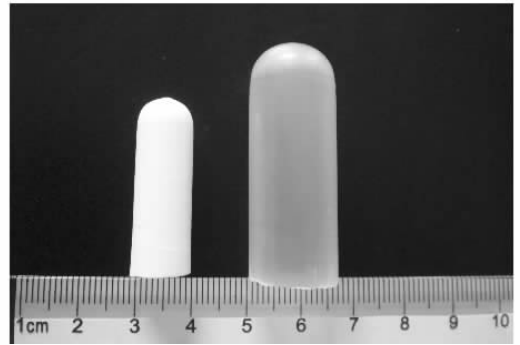


图 1 复合孔硅胶独石与模具的照片

Fig 1 Photograph of a silica monolith sample (left) and its mould (right)

化对产物孔结构的影响很可能也比较复杂。我们首先考察了反应物组成的改变对硅胶独石产物孔结构的影响。

图 2 给出了固定其它组分加入量、改变 PEG 量后产物的 SEM 照片。在该合成条件下,当 PEG/TMOS 质量比 < 0.14 时,产物表现出超大孔以及宏观两相颗粒堆积的形貌特征(图 2(a)和(b));而当 PEG/TMOS > 0.22 时,得到的产物具有致密的凝胶结构,在微米级放大倍数下观察不到多孔结构的存在(图 2(d));只有当 PEG/TMOS = 0.14~0.20 时,产物才表现出独特的双连续大孔结构(图 2(c)),孔径约为 5 μm。

表 1 给出了不同反应条件下制备的样品的孔结构参数。由物理吸附表征可知,该样品具有高达 857 m<sup>2</sup>/g 的比表面积,压汞测得其大孔孔容为 1.67 cm<sup>3</sup>/g,孔径高度集中地分布在 5.1 μm,这与 SEM 观测的结果一致。

PEG 加入量对产物大孔结构的影响一般认为是由于改变了相分离的发生速度造成的<sup>[17,18]</sup>。在反应体系中,PEG 通过和硅羟基间较强的氢键作用吸附在不断缩聚的硅物种表面,使结合物与体系的相溶性下降而发生相分离,同时体系的凝胶化将相分离状态及时地“固定”下来。产物的孔结构主要取决于凝胶化和相分离发生的相对速度<sup>[19]</sup>。当 PEG 加入量较少时,体系中相分离速度较快,此时凝胶相占据的体积分数较小,产物表现为颗粒堆积或者宏观两相的沉淀结构(图 2(a)和(b));而当 PEG 加入量过多时,凝胶化发生速度被抑制,产物表现出相对致密的凝胶形貌(图 2(d));只有当 PEG 加入量适宜时,相分离和凝胶化的速度相当,产物才具有双连续的贯通大孔结构(图 2(c))<sup>[20,21]</sup>。

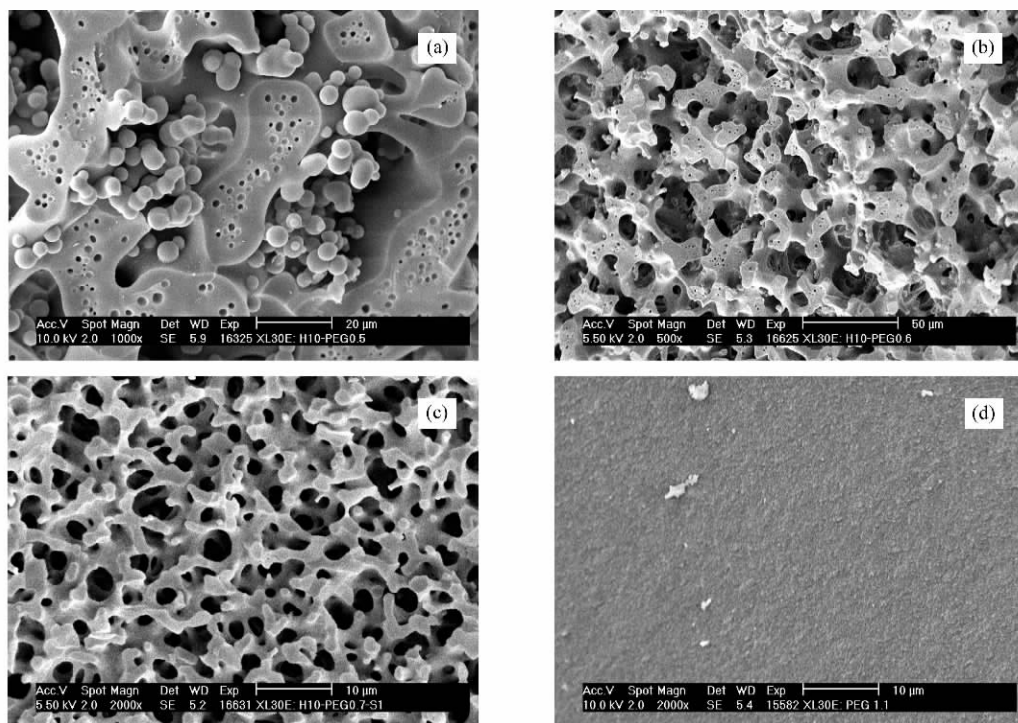


图 2 不同 PEG 含量下制备的硅胶独石的 SEM 照片

Fig 2 SEM images of silica monolith samples prepared with PEG/TMOS mass ratios of 0.10 (a), 0.12 (b), 0.14 (c), and 0.22 (d) (Other starting materials : 5.1 g TMOS , 1.0 g P123 , 10 g of 1.0 mol/L HCl. )

表 1 不同反应条件下制备的硅胶独石的孔结构参数

Table 1 Textural properties of silica monolith samples prepared with different starting materials

P123	Starting materials (g)			$A_{\text{BET}}^a$ /( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_{\text{mesop}}^b$ /( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$D_{\text{mesop}}^c$ /nm	$V_{\text{macrop}}^d$ /( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$D_{\text{macrop}}^e$ /μm
	PEG	1 mol/L HCl	TMOS					
1.0	0.7	10	5.1	857	1.10	5.3	1.67	5.1
1.0	0.9	10	5.1	832	0.90	4.8	2.09	0.2
1.4	1.3	12	5.1	814	1.20	5.6	1.81	2.3
1.6	1.3	12	5.1	812	1.20	6.0	1.92	0.8
0	1.3	10	5.1	431	0.49	3.9		
2.0	1.3	10	5.1	882	1.21	5.8	1.30	4.4

<sup>a</sup> Specific surface area calculated using the BET equation.

<sup>b</sup> Total pore volume determined from the nitrogen adsorption amount at  $p/p_0 = 0.995$ .

<sup>c</sup> Mean mesopore size calculated by the BJH method using the desorption isotherm.

<sup>d,e</sup> Macropore volume and mean pore diameter measured by mercury intrusion, respectively.

在双模板体系中,三嵌段共聚物 P123 被用来导向介孔的生成. 由于 P123 在分子结构上与 PEG 有一定的相似性,因此可能对大孔的生成也有一定影响. 由图 3 可见,对只具有颗粒堆积结构的 TMOS/PEG/HCl 体系(图 3(a)),加入少量 P123 后产物转变为双连续大孔结构(图 3(b));继续增加 P123 量发现,产物的大孔孔径由  $3.4 \mu\text{m}$  减小至  $0.8 \mu\text{m}$ (图 3(c));但如果 P123/TMOS 的质量比  $> 0.78$ ,产物将不具有双连续的大孔结构(图 3(d)),同时硬度显著下降,主要表现出粉体的特征.

除了 PEG 和 P123 加入量以外,发现其它原料组成如加水加入量和体系 pH 值对产物孔结构也有显著影响. 如图 4(a)所示,当  $\text{H}_2\text{O}/\text{TMOS}$  质量比  $< 1.8$  时,产物的大孔孔径只有  $0.1 \mu\text{m}$ ;而在质量比为  $1.8 \sim 2.2$  时,大孔孔径主要集中在  $5 \mu\text{m}$ (图 4(c)和 4(b));若进一步提高水加入量,产物将表现为宏观两相的颗粒堆积. 此外我们发现,相同条件下无论用  $0.5 \text{ mol/L}$  或  $1.6 \text{ mol/L}$  的盐酸都无法获得双连续大孔结构(图 4(c)和(d)). 这以由原料组成变化对相分离和凝胶化发生速度的影响予以解释:体

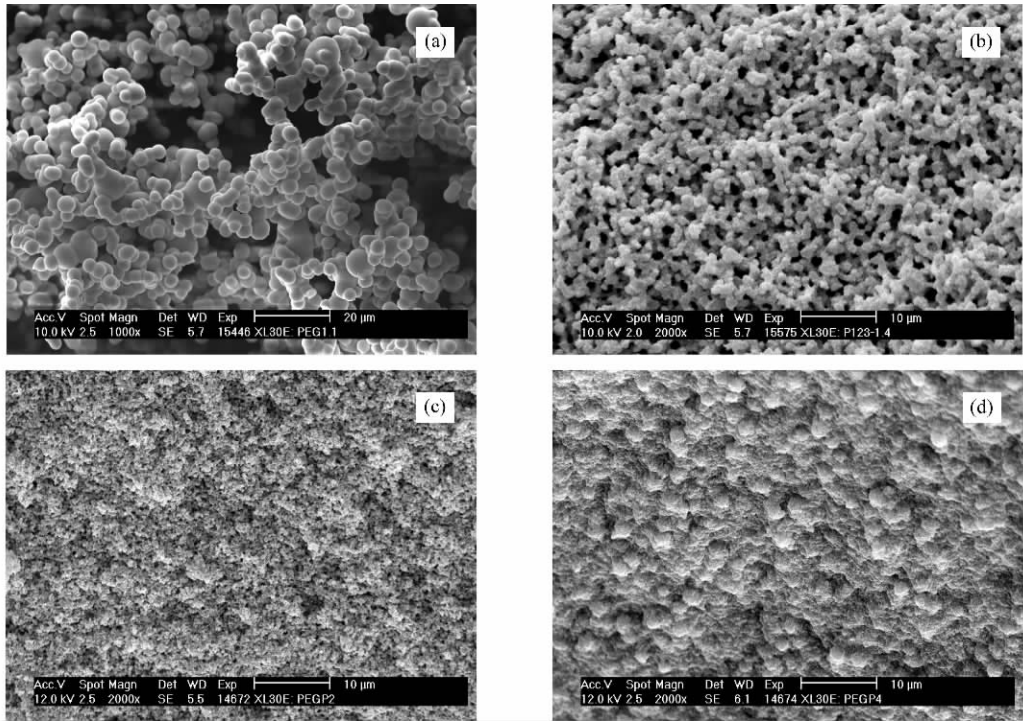


图 3 不同 P123 含量下制备的硅胶独石的 SEM 照片

Fig 3 SEM images of silica monolith samples prepared with P123/TMOS mass ratios of 0 (a), 0.27 (b), 0.40 (c), and 0.78 (d) (Other starting materials : 5.1 g TMOS , 1.3 g PEG , 12 g of 1.0 mol/L HCl .)

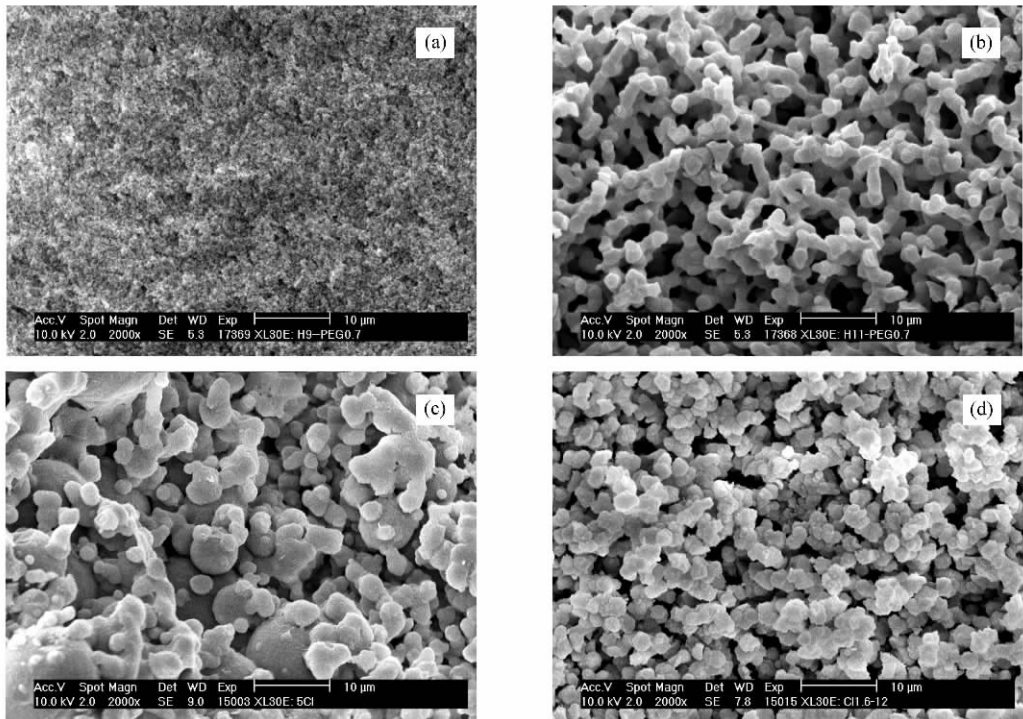


图 4 不同盐酸含量下制备的硅胶独石的 SEM 照片

Fig 4 SEM images of silica monolith samples prepared with HCl of 1.0 mol/L 9 g (a), 1.0 mol/L 11 g (b), 0.5 mol/L 10 g (c), and 1.6 mol/L 10 g (d) (Other starting materials : 5.1 g TMOS , 1.0 g P123 , 1.3 g PEG .)

系 pH 值降低会加快凝胶化的转变速度;而增加水量会加速相分离的发生,同时减缓凝胶化速度<sup>[22]</sup>。

反应温度以及凝胶温度也对产物的大孔结构有重要影响。当原料组成相同时,在 0 °C 反应、60 °C 凝胶的样品具有致密结构(图 5(a));而室温下反应、60 °C 凝胶的产物则表现出贯通的双连续大孔结构,孔径主要集中在 1.2 μm(图 5(a));如果改变条件为 0 °C 反应、40 °C 凝胶,则产物为球状颗粒的堆积(图 5(b))。通常认为,反应温度的提高将加速溶胶-凝胶的转变,同时抑制相分离的发生。由以上结果可知,反应条件的选择对产物大孔结构的生成至关重要,只有使体系凝胶化和相分离速度相当,才能获得双连续的大孔孔道。

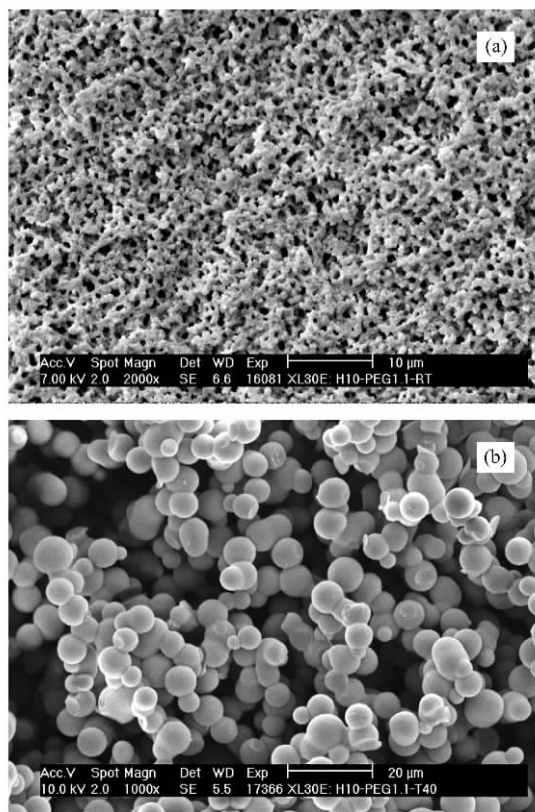


图 5 不同反应温度下制备的硅胶独石的 SEM 照片

Fig 5 SEM images of silica monolith samples prepared by reaction of 5.1 g TMOS, 1.0 g P123, 1.3 g PEG, and 10 g of 1.0 mol/L HCl at room temperature and aging at 60 °C (a) and reaction at 0 °C and aging at 40 °C (b)

### 2.3 合成条件对介孔结构生成的影响

采用溶胶-凝胶法制备复合孔硅胶独石时,产物的介孔主要来源于骨架中挥发性或分解产物的移除、骨架的收缩以及杂乱微孔结构的部分坍塌。为了获得更加丰富的介孔,一般将湿凝胶在碱性溶液

中浸泡,通过刻蚀在大孔骨架中产生介孔。在一定范围内,介孔的尺寸随碱液 pH 值和浸泡温度的增加而增大<sup>[10]</sup>。但是,这种刻蚀产生的介孔结构存在着孔径分布宽化、连通性差以及孔容小等缺点。为解决这些问题,我们借鉴了超分子模板法制备有序介孔材料的设计思想<sup>[23]</sup>,向体系中引入了表面活性剂 P123 来导向大孔骨架中有序介孔的形成。

图 6 给出了加入 P123 前后产物的物理吸附等温线和孔径分布曲线。可以发现,当不加 P123 时,产物表现出 II 型吸附等温线,表明样品的大孔骨架中含有少量由基本粒子堆积形成的孔道,在孔径分布曲线上只在 3.9 nm 处出现一个非常小的峰。由于大孔骨架主要由杂乱的颗粒间介孔组成,因此产物的介孔孔容不超过 0.5 cm<sup>3</sup>/g,比表面积只有 431 m<sup>2</sup>/g(表 1)。向反应体系引入 P123 后,产物的物理吸附等温线发生显著变化,由图 6(a)可见,该样品表

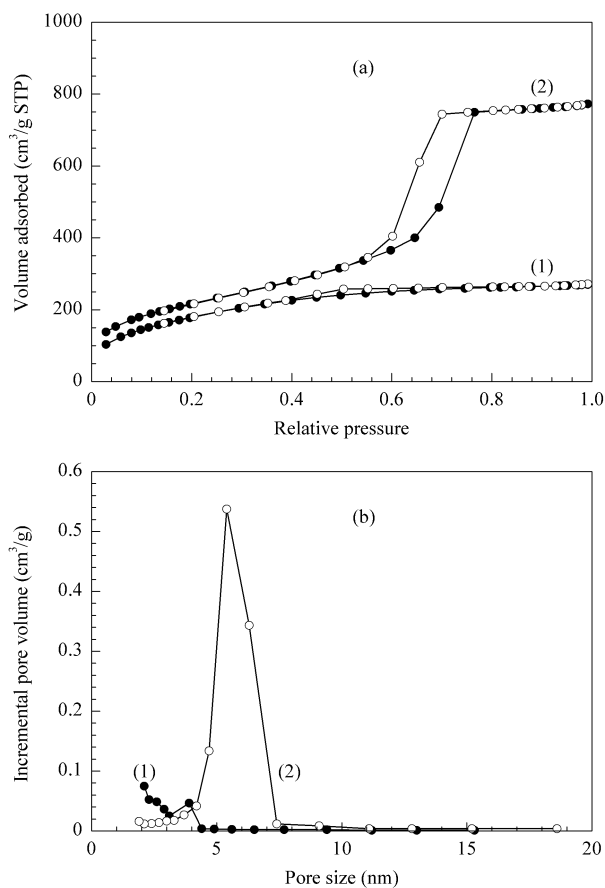


图 6 加入 P123 前后产物的物理吸附等温线和孔径分布曲线  
Fig 6 N<sub>2</sub> physisorption isotherms (a) and corresponding BJH pore size distribution (b) of silica monolith samples prepared with P123/TMOS mass ratios of 0 (1) and 0.39 (2) (Other starting materials: 5.1 g TMOS, 1.3 g PEG, 10 g of 1.0 mol/L HCl.)

现出有序介孔材料特有的 IV 型吸附等温线和 H2 型滞后环,同时氮气饱和吸附量远远高于无 P123 的产物.说明该样品的大孔骨架中具有丰富的介孔孔道.因此表现出高达  $882 \text{ m}^2/\text{g}$  的比表面积和  $1.2 \text{ cm}^3/\text{g}$  的大孔容.孔径分布曲线证实该样品的介孔孔径高度集中地分布在  $5.8 \text{ nm}$ (图 6(b)).

图 7 给出了加入 P123 后典型产物的 TEM 照片,由此可以直观地观察产物的介孔结构.显然,大孔骨架主要由规则有序的六方介孔孔道组成,孔径约为  $5 \text{ nm}$ ,介孔壁厚约  $3.9 \text{ nm}$ ,这与物理吸附的表征结果一致,而丰富的介孔孔道也进一步解释了产物具有高比表面积和大孔容的原因.对该样品进行 XRD 表征发现(图 8),在  $0.5^\circ \sim 5^\circ$  低衍射角度内出现了对应于六方  $P6mm$  相结构中(100), (110)和(200)晶面的特征衍射峰,这进一步证实了产物的大孔骨架由六方有序的介孔孔道组成.

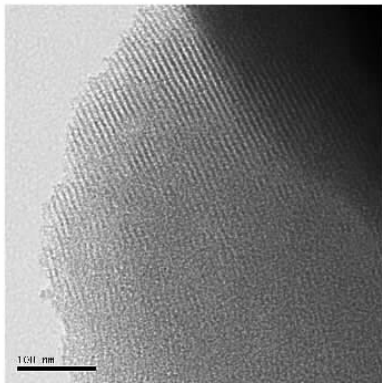


图 7 硅胶独石的 TEM 照片

Fig 7 TEM image of the silica monolith sample prepared with 5.1 g TMOS, 2.0 g P123, 1.3 g PEG, and 10 g of 1.0 mol/L HCl

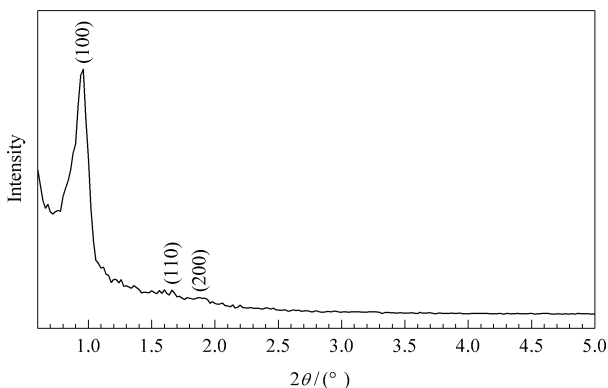


图 8 硅胶独石的低角度 XRD 谱

Fig 8 Low-angle XRD pattern of the silica monolith sample prepared with 5.1 g TMOS, 2.0 g P123, 1.3 g PEG, and 10 g of 1.0 mol/L HCl

由以上表征结果可以发现,在 TMOS/PEG/P123/HCl 双模板反应体系中,P123 的加入虽然对大孔结构的生成产生一定影响,但更主要的是发挥了超分子模板作用:在溶胶-凝胶转变过程中,通过和硅物种的相互作用自组装生成有序的有机/无机杂化介孔相.经焙烧处理移除被包埋的 P123 胶束,从而在产物的大孔骨架中形成有序的六方结构.

### 3 结论

以溶胶-凝胶技术为基础,采用双模板法可制备具有双连续贯通大孔结构和骨架由有序介孔孔道组成的复合孔结构氧化硅独石材料.双模板中的有机聚合物 PEG 起到了诱导相分离发生和控制大孔结构生成的作用;而表面活性剂 P123 主要导向了有序介孔结构的生成,同时对大孔结构也有一定的影响.通过调节原料组成、反应温度以及体系 pH 值等合成条件,可以实现对产物复合孔结构的有效调控.此外,制备方法的优化减弱了干燥过程中凝胶孔内的毛细管压力,增强了无机骨架的强度,从而使产物具有很好的结构稳定性,在厘米尺度内仍能维持结构的完整性.

### 参 考 文 献

- 1 Nakanishi K, Minakuchi H, Soga N, Tanaka N. *J Sol-Gel Sci Technol*, 1997, **8**(1-3): 547
- 2 Ishizuka N, Minakuchi H, Nakanishi K, Soga N, Tanaka N. *J Chromatogr A*, 1998, **797**(1-2): 133
- 3 Nakanishi K. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2000, **19**(1-3): 65
- 4 Kato M, Sakai-Kato K, Toyooka T. *J Sep Sci*, 2005, **28**(15): 1893
- 5 杨振忠,齐凯,容建华,王利军,刘正平,杨运信.科学通报(Yang Zh Zh, Qi K, Rong J H, Wang L Y, Liu Zh P, Yang Y X. *Chin Sci Bull*), 2001, **46**(16): 1349
- 6 Kim S H, Shin C K, Ahn C H, Kim G J. *J Porous Mater*, 2006, **13**(3): 201
- 7 Xu L Y, Shi Z G, Feng Y Q. *Microporous Mesoporous Mater*, 2007, **98**(1-3): 303
- 8 Yuan Zh Y, Su B L. *J Mater Chem*, 2006, **16**(7): 663
- 9 Nakanishi K, Soga N. *J Non-Cryst Solids*, 1992, **139**: 14
- 10 Minakuchi H, Nakanishi K, Soga N, Ishizuka N, Tanaka N. *J Chromatogr A*, 1997, **762**(1-2): 135
- 11 Nakanishi K. *J Porous Mater*, 1997, **4**(2): 67
- 12 Takahashi R, Nakanishi K, Soga N. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2000, **17**(1): 7
- 13 施治国,冯钰琦,达世禄,王忠华.分析科学学报(Shi Zh G, Feng Y Q, Da Sh L, Wang Zh H. *J Anal Sci*),

- 2005, **21**(3): 237
- 14 Yang H F, Shi Q H, Tian B Zh, Xie S H, Zhang F Q, Yan Y, Tu B, Zhao D Y. *Chem Mater*, 2003, **15**(2): 536
- 15 Feng P Y, Bu X H, Stucky G D, Pine D J. *J Am Chem Soc*, 2000, **122**(5): 994
- 16 Lei J H, Liu D, Guo L P, Yan X M, Tong H. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2006, **39**(2): 169
- 17 Shrinivasan S, Breadmore M C, Hosticka B, Landers J P, Norris P M. *J Non-Cryst Solids*, 2004, **350**: 391
- 18 Nishino H, Takahashi R, Sato S, Sodesawa T. *J Non-Cryst Solids*, 2004, **333**(3): 284
- 19 Nakanishi K, Takahashi R, Nagakane T, Kitayama K, Koheiya N, Shikata H, Soga N. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2000, **17**(3): 191
- 20 王岳, 李凤艳, 赵天波, 雷骞. 石油炼制与化工( Wang Y, Li F Y, Zhao T B, Lei Q. *Petrol Process Petrochem*), 2006, **37**(5): 53
- 21 高文惠, 杨静, 杨更亮, 胡汉芳, 刘海燕. 化学通报( Gao W H, Yang J, Yang G L, Hu H F, Liu H Y. *Chemistry*), 2004, **67**(3): 214
- 22 吴俊升, 李晓刚, 杜伟, 董超芳. 催化学报( Wu J Sh, Li X G, Du W, Dong Ch F. *Chin J Catal*), 2006, **27**(9): 755
- 23 Wan Y, Shi Y F, Zhao D Y. *Chem Commun*, 2007, (9): 897