

铜-硅基介孔材料的制备及应用现状

吕伟伟, 王晓钟, 陈占路, 赵倩

(太原理工大学 精细化工研究所, 山西 太原 030024)

摘要: 铜-硅基介孔材料因其掺杂铜的氧化还原特性, 赋予了纯硅介孔材料新的催化活性位, 实现了介孔材料的多功能化, 并在众多领域中展现出广阔的应用前景, 受到了国内外研究学者的广泛关注。针对当前铜-硅基介孔材料的制备方法进行了详细介绍和分析, 包括直接合成和合成后移植两类途径, 并对不同合成方法存在的优缺点进行了比较。同时综述了近年来铜-硅基介孔材料在催化、吸附分离和其它领域的应用现状, 并对其未来的研究进行了展望。

关键词: 铜掺杂; 介孔材料; 制备方法; 应用现状

中图分类号: TB383 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2019)06-0602-05

Preparations and Applications of Copper-Silica-Based Mesoporous Materials

LV Weiwei, WANG Xiaozhong, CHEN Zhanlu, ZHAO Qian

(Institute of Fine Chemicals, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: The copper-silica-based mesoporous materials have new catalytic active sites for the pure silica mesoporous materials due to the redox ability of the copper itself, thus realizing the multi-functionalization of the mesoporous materials, and have given wide attention by domestic and foreign scholars. In this paper, the fabrication methods of copper-silicon based mesoporous materials including direct synthesis and synthetic post-transplantation two classes of approaches are introduced and analyzed in detail, the advantages and disadvantages of different synthesis methods are compared. The application status of copper-silicon based mesoporous materials in catalysis, adsorption, separation, and other fields in recent years is reviewed and its application prospects are also prospected.

Key words: copper doped; mesoporous material; fabrication method; application status

1 前言

铜-硅基介孔材料是指在 SiO_2 基质中含有 Cu 元素且孔径分布在 2~50 nm 介孔范围的一类无机多孔材料。自 Mobil 公司科学家 Kresge 和 Beck 等^[1,2] 在 1992 年首次合成 M41S 系列介孔材料以来, 介孔材料的发展已受到广泛的关注。同时, 他们又最早提出介观结构的生成机理-液晶模板机理^[2], 为介孔材料的理论研究做出了重大贡献。然而, 纯硅介孔材料如 MCM-41^[1]、MCM-48^[2]、SBA-15^[3] 等作为催化剂缺乏足够的活性位点^[4,5], 导致其酸度、反应性及离子交换能力较差, 限制了介孔材料的实际应

用。因此, 已经开发了几种方法用于将催化活性位点如金属、金属离子和金属络合物引入介孔 SiO_2 ^[6]。其中, 过渡金属 Cu 由于其自身的氧化还原能力和高还原电位^[7], 能够弥补纯硅介孔材料的不足, 并赋予其新的催化活性位, 且与贵金属 (Pt, Ag, Au 等) 相比, 廉价易得、来源广泛、资源丰富。近十几年来, 随着介孔材料研究的日趋成熟, 各种制备方法 (如溶胶-凝胶法、水热合成法等) 或表面功能化技术相继被开发, 为铜-硅基介孔材料的合成及应用研究开辟了新领域^[8-10]。本研究对近年来铜-硅基介孔材料的研究进展进行了概述, 并对其未来的发展前景进行了展望。

2 铜-硅基介孔材料的合成方法

铜-硅基介孔材料的合成途径可分为直接合成和合成后移植两类。直接合成法^[9,10] 相对简单, 制备过程易于操作, 能够对所引入 Cu 元素的分布产生更好的控制, 但通常以牺牲载体的介孔有序性为代价。相比之下, 使用合成后移植如浸渍或离子交换法, 其过程是相对可控的,

收稿日期: 2017-11-01 修回日期: 2018-01-22

基金项目: 山西省自然科学基金项目 (2012011005-5); 煤转化国家重点实验室开放基金项目 (11-12-602)

第一作者: 吕伟伟, 男, 1991 年生, 硕士

通讯作者: 王晓钟, 男, 1964 年生, 教授, 硕士生导师,

Email: wangxiaozhong@tyut.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.201711001

因为母体载体制备和接枝过程完全分离;然而,很难在载体中获得均匀分布的Cu元素。合成后移植因其操作条件或处理过程的不同,可具体分为浸渍法^[11, 12]、离子交换法^[13-16]、嫁接法^[17-22]、固相研磨法^[23-25]等。不同的制备方法、合成条件以及Cu负载量等都会影响活性组分Cu在硅基载体中的存在形式和位置,并使铜-硅基介孔材料的结构、形貌产生差异,从而影响材料的性能。目前,已有不少关于这方面的研究报道,并取得了突破性进展,这将有利于铜-硅基介孔材料的实际应用。

2.1 直接合成法

直接合成法又称一锅合成法,是基于金属原子和载体介孔材料之间形成非共价键(氢键)和稳定的共价键。在介孔材料制备过程中将Cu前驱体直接引入反应,参与自组装过程和晶化过程,使其嵌入氧化硅介孔材料的骨架或孔道。该方法的优点在于金属Cu原子分散均匀、操作简单且易于合成、能掺入大量的Cu元素。然而,当添加的活性组分浓度偏高时,会导致有序介观结构的坍塌^[9, 10]。

Deshmane等^[9]以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为结构导向剂,正硅酸乙酯(TEOS)为硅源,Cu(NO₃)₂·3H₂O为Cu源,使用氨水调节溶液pH至10,通过一锅法合成高比面积的Cu-MCM-41催化剂,载Cu量最大至20%(质量分数,下同)。XRD、N₂吸附脱附、ICP-OES和EDX表征结果表明,Cu负载量对Cu-MCM-41催化剂的有序结构、结构性质和Cu分散性有强烈影响。在低Cu负载量(低于15%)时,Cu在硅基载体中以CuO晶体形式存在,Cu-MCM-41的比表面积(BET)从927.2减小到662.4 m²/g,Cu分散性从2.6%增至60.5%;然而在负载20%时,未能检测到CuO晶体,其BET和Cu分散性分别降至314.3 m²/g、53.1%,且损失了有序结构。

Das等^[10]以Cu(OAc)₂·H₂O为Cu源,通过质量分数25%的氨水调节pH至10.5,在室温下通过直接合成法成功合成了Cu与Si的摩尔比分别为0.05, 0.10, 0.20的Cu/SBA-15介孔材料,其比表面积分别为407, 306, 214 m²/g。XRD、XPS表面化学分析结果表明:在样品的骨架中引入了铜物质并以Cu(II)和Cu(I)状态共存,随着Cu/Si摩尔比的增加,结构有序性降低。

2.2 合成后移植法

2.2.1 浸渍法

浸渍法是将预先制备的SiO₂样品经焙烧或溶剂萃取脱除模板剂后,将其浸渍或分散在不同的Cu前驱体水溶液中,在一定温度下搅拌,随后干燥和焙烧,得到铜-硅基介孔材料。此方法是通过硅基表面上的羟基(-OH)基团或硅氧烷与Cu相互作用,将Cu元素引入到介孔SiO₂的孔道或内表面。

Patel等^[11]以三嵌段共聚物P123为模板剂,Cu(NO₃)₂·

3H₂O为Cu源,通过浸渍法制备含有质量分数4.01%~10.1% Cu的CuO/SBA-15催化剂。实验结果表明,将Cu负载量增加至10.1%导致活性较低,归因于SBA-15颗粒上CuO聚集体的形成和高Cu负载下Cu₂O相的形成。Liang等^[12]报道了以CuCl₂·2H₂O为Cu源,采用浸渍法合成比表面积为1165.8 m²/g、孔径为3.24 nm的CuO/MCM-41吸附剂。吸附结果显示,CuO/MCM-41中的活性组分CuO对被测阳离子染料(结晶紫和亚甲基蓝)吸附起着重要的作用。

浸渍法基本上不改变活性组分的结构,能够精确控制载体上的Cu含量,但负载的活性组分在反应中不稳定、易流失,在载体中易发生颗粒的团聚,尤其在Cu含量较高的情况下发生,易产生大尺寸的颗粒^[11]。

2.2.2 离子交换法

离子交换法是在一定的温度和溶液pH下,将未脱除模板剂的氧化硅介孔材料添加到Cu源溶液中搅拌,一段时间后过滤、洗涤和干燥,最后焙烧得到铜-硅基介孔材料。该法最早由Sodesawa等^[13]提出并制备Cu掺杂量为1.47%的Cu-SiO₂催化剂。Kohler等^[14]发表了更详细的研究,几个参数如Cu溶液浓度、溶液pH、载体类型和洗涤过程都决定着所得催化剂中的Cu含量。后来,Yonemitsu等^[15]开发了一种模板-离子交换法,以未脱模板的MCM-41为母体,将金属离子植入MCM-41中,而不会导致介孔结构的任何坍塌。Chanquía等^[16]以含质量分数~60%模板剂的Si-MMS为前体,Cu(NO₃)₂·3H₂O为Cu源,通过模板-离子交换法合成了尺寸在2~3 μm范围的球形Cu改性介孔硅酸盐颗粒,即Cu-MMS。其中,最高Cu含量为6.9%,孔径为2.71 nm,比表面积为1000 m²/g。

离子交换法能够使铜物种稳定在SiO₂上,且Cu在载体上的分散性比浸渍法的好,但是由于SiO₂表面上末端-OH基团的限制而导致的低负载^[13]使得该方法不能被广泛使用。

2.2.3 嫁接法

嫁接法大多基于介孔氧化硅表面上的硅烷醇基团,使其与硅烷偶联剂反应,将有机基团接枝到合成好的介孔材料孔道表面,然后引入过渡金属Cu粒子到介孔氧化硅上,从而得到高性能的介孔材料。有机基团常用于表面改性,因为它们能为介孔氧化硅提供新的活性位点和特殊性能。例如,氨基功能化的介孔氧化硅能用于气体的吸附/分离、重金属离子的去除以及反应的催化^[17-20]。然而,接枝法有几个缺点,如低金属负载、周期有序性的缺失以及在SiO₂主体外部形成团簇物质^[21, 22]。

Rivera-Jiménez等^[20]以焙烧后的SBA-15为母体,3-氨基丙基三乙氧基硅烷(3-APTES)为硅烷偶联剂,CuSO₄·5H₂O为Cu源,通过氨基有机接枝方法将过渡金

属 Cu^{2+} 掺入到介孔 SBA-15 的表面, 其比表面积为 $283 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔径为 7.6 nm 。Czaplinska 等^[21] 报道了以脱模板的 SBA-15 为载体, 3-氨基丙基三甲氧基硅烷 (APMS) 为硅烷偶联剂, 采用嫁接法接枝 APMS 得到功能化 $\text{NH}_2\text{-SBA-15}$, 后浸渍 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ /乙醇溶液得到最大 Cu 含量为 4.8% 的 Cu-SBA-15 样品。 N_2 吸附脱附结果显示, 其 BET 比表面积为 $360 \text{ m}^2/\text{g}$, 平均孔径为 5.1 nm 。关于基于硅基/模板剂表面上的硅烷醇基团直接接枝螯合的过渡金属鲜有报道, Berube 等^[22] 以 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 、 $\text{Cu}(\text{acetate})_2$ 和 $\text{Cu}(\text{acetate})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为 Cu 源, 采用嫁接法将螯合的过渡金属前体直接接枝到未脱模板的 SBA-15/P123 复合材料表面, 制备了 Cu-SBA-15 介孔分子筛。

2.2.4 固相研磨法

固相研磨法最初由 Wang 等^[23] 报道, Wang 等提出了一种新颖的无溶剂法, 将铜源 ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 与未脱除模板剂的 SBA-15 材料混合研磨, 最后煅烧同时移除有机模板和分解金属前体。 N_2 吸附脱附结果显示, 含 10% CuO 的 CuO/SBA-15 样品, 其 BET 为 $579 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔径为 9.3 nm 。Yin 等^[24] 在室温条件下, 将不同的铜源 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 分别与合成的 SBA-15 固相研磨。结果表明, 模板和 SiO_2 壁之间的有限空间在分散所得客体氧化物方面是高效的, 并且实现了不寻常的 CuO 分散。铜源对氧化物的分散度具有显著影响, 其以硝酸盐 > 乙酸盐 > 氯化物的顺序降低。Gaudin 等^[25] 采用固相研磨法, 将合成的 SBA-15 和 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 均匀混合, 然后引入球磨机的坩埚中进行球磨, 焙烧后得到含 12.5% CuO 的 Cu/SBA-15 介孔材料, 其 BET 为 $723 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔径为 7.8 nm 。他们发现, 所得材料的结构性质和形成的 Cu 元素与煅烧程度密切相关。球磨后的 Cu/SBA 样品以 $1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 并焙烧 6 h 后, 产物的颜色为绿色, BET 为 $723 \text{ m}^2/\text{g}$, CuO 含量为 12.5%; 而分别以快速升温至 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 和以 $1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 的样品, 焙烧 6 h 后产物的颜色却都为棕色, BET 分别降至 703 和 $477 \text{ m}^2/\text{g}$, CuO 含量也分别降至 10.4% 和 12.0%。

固相研磨法相比上述其他合成后移植法, 不仅节能高效、制备过程相对简单、易于操作, 而且还能在硅基载体的介孔通道中得到高度分散的铜物质。然而, 在固相研磨过程中, Cu 前驱体不易渗透到含有模板剂的氧化硅介孔材料中, 使最终产物中的 Cu 负载量不够理想。

2.2.5 其它方法

除了上述方法, 还有其它方法制备掺 Cu 的硅基介孔材料。如 Gallo 等^[26] 首次提出了一种结合浸渍和有机金属化学气相沉积 (OMCVD) 技术优点的逐步法, 应用到产生具有相对高 Cu 负载量和高度均匀分散 Cu 纳米颗粒的

受控合成中。在此基础上, Tsoncheva 等^[27] 报道了以 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和双(六氟乙基丙酮)合 Cu(II) 水合物 ($\text{Cu}(\text{hfac})_2$) 为 Cu 源, 先采用浸渍法获得低 Cu 含量 (3% Cu) 的 Cu/SBA-15 样品, 后通过 $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ 的多步沉积实现 Cu 的高负载量和颗粒尺寸的控制。为了克服单一制备方法的弊端, 人们将两种甚至更多方法组合在一起制备铜-硅基介孔材料, 能够更好地发挥其优势。如 Subhan 等^[28] 首次通过超声波辅助初始润湿浸渍合成含有 5%~15% Cu (Cu-KIT-6) 的介孔 KIT-6 分子筛。结果表明, Cu 含量高达 10% 的 Cu-KIT-6 吸附剂仍然可以保留 KIT-6 的均匀介孔骨架, 并且所提出的超声方法提供了比浸渍法更高的 Cu 分散而没有分离。

上述将 Cu 前驱体引入到氧化硅介孔材料的制备方法中, 直接合成法和合成后移植法各有优缺点, 但相较而言, 前者更接近实际生产。下面将对 Cu 功能化氧化硅介孔材料在各个领域中的应用进行综述。

3 铜-硅基介孔材料的应用

经过 Cu 掺杂的介孔 SiO_2 材料, 因其掺杂 Cu 的氧化还原特性, 赋予了纯硅介孔材料新的催化活性位, 不仅使其在催化、吸附等领域受到极大的关注, 而且在电学和医学等其他领域也有所发展。例如在电学方面, 这种材料可以潜在地作为染料敏化太阳能电池中的光电阳极材料, 而在医学方面, 可以检测血清中葡萄糖的含量。

3.1 催化

催化是铜-硅基介孔材料应用最多、研究最深入的领域。由于结合了介孔结构高比表面积和含 Cu 基团高催化活性的优点, 铜-硅基介孔材料是一种非常理想的催化剂。铜-硅基介孔材料作为催化剂已在烷烃催化 (如环己烷、甲烷、丙烯)^[10, 29, 30]、芳香烃催化^[31, 32]、水煤气转换 (WGS) 反应^[33]、甲醇蒸汽重整反应^[34, 35] 甚至催化氧化/还原有害气体 (CO 、 NO 、 N_2O)^[36-39] 等方向均有应用。本节以烷烃环己烷的氧化为例, 对铜-硅基介孔复合材料的催化应用进行评述。

从学术和工业角度来看, 环己烷氧化为环己醇和环己酮是一个重大挑战, 因为这些产物用于生产己二酸和己内酰胺, 是制造尼龙-66、肥皂和洗涤剂、橡胶化学品、农药等所需的合成原料。环己烷氧化是在催化剂或/和氧化剂的作用下, 由环己烷合成环己酮和环己醇的过程。决定环己烷转化效率的因素包括温度、时间、氧化剂 (如 O_2 、 H_2O_2)、Cu 的负载量和分散度等。Gu 等^[29] 将合成的 Cu-SBA-15 催化剂用于环己烷的氧化, 结果显示, 在 O_2 压力为 1 MPa 、温度为 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 、反应 7 h 的优化反应条件下, 环己烷转化率达到 11% 以上, 总选择性 (环己醇和环己酮) 达约 80%。吕平等^[30] 采用后嫁接法制备出了

Cu 负载量为 12%、BET 为 $609 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 Cu/SBA-15 催化剂, 比较了 SBA-15 和 Cu/SBA-15 对环己烷的催化活性。结果表明, 以空气为氧化剂, SBA-15 对环己烷的选择性氧化反应没有催化活性, 而 Cu/SBA-15 对其具有较强的催化活性, 环己烷转化率为 41.72%, 环己醇产率为 14.12%, 环己酮产率为 27.6%。Das 等^[10] 比较了不同载 Cu 含量(1.16% ~ 15.39%) 介孔氧化硅的环己烷催化能力。结果发现, 在 H_2O_2 作氧化剂、反应温度为 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 等条件下, 载 Cu 量为 2.32% 的 Cu/SiO₂ 催化性能最佳, 5 h 后环己酮和环己醇的最大产量达 29%, 且环己酮、环己醇的选择性分别为 71.0%, 29.0%。5 个循环周期后, 该催化剂的活性损失可忽略不计。

3.2 吸附分离

如前所述, 因为 Cu 具有对环境中污染物(如 SO_2 、染料有机物)特殊的亲和力, 结合介孔硅基载体的结构优点(如高比表面积、大孔容积、可调控的孔径), 特别是其孔道表面丰富的官能基团(如硅烷醇基团), 表面功能化技术过程简单、可操作性强, 使得铜-硅基介孔复合材料在环境污染物的吸附分离中有着广泛的应用前景。当前, 铜-硅基介孔材料已应用在染料有机物吸附(如结晶紫、亚甲基蓝)^[12, 40]、含硫有机物吸附(如噻吩、二苯并噻吩、叔丁硫醇、二甲硫醚、二甲基二硫醚等)^[17, 28, 41]以及气体吸附分离(如 SO_2 、 H_2S 、乙烯和乙烷)^[42, 43]等方面。本节将对铜-硅基介孔材料在染料有机物的吸附应用进行简要评述。

印染废水是一种高污染废水, 且染料结构中的胺基化合物和硝基苯及 Cu, Zn 和 As 等重金属具有较大的生物毒性, 对环境造成严重污染。目前, 处理印染废水的方法主要有化学氧化法、生物处理法、光催化法和吸附法等。其中, 吸附法相对于其他方法, 能源消耗低、可实现废物回收。近年来, 铜-硅基介孔材料因其优异的性能, 在吸附废水染料中具有显著效果。如吴中正等^[40] 以聚乙二醇(PEG)为模板, 采用溶胶凝胶法-水热法制备出 CuO/SiO₂ 纳米复合材料, 并将其作为吸附材料, 用于对有机染料亚甲基蓝的吸附性能研究。结果表明, 该材料对亚甲基蓝具有良好的吸附效果, 尤其是含 CuO 质量分数为 15% 的样品, 在最佳条件下对 10 mL 亚甲基蓝(4 mg/L) 的去除率高达 97.17%。Liang 等^[12] 报道了采用浸渍法制备的比表面积为 $1165.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 、孔径为 32.4 nm 的 CuO/MCM-41 吸附剂, 并研究了 pH、离子强度和天然有机物质如腐殖酸等因素对 CuO/MCM-41 去除被测阳离子染料结晶紫和亚甲基蓝的影响。结果表明, 根据 Langmuir 等温线模型, CuO/MCM-41 对结晶紫和亚甲基蓝的最大吸附容量可达 52.9 和 87.8 mg/g, 而纯 MCM-41 的最大吸附容量仅分别为 46.2 和 65.7 mg/g。

3.3 其它领域

除了上述应用外, 铜-硅基介孔材料还可应用到其他领域, 如电极材料、模拟酶活性等。Tenkyong 等^[8] 采用溶胶-凝胶法合成了 CuO/SiO₂ 纳米复合材料, 并与制备的母体材料 CuO、SiO₂ 纳米粒子作对比。光电性能测试结果显示, CuO 和 SiO₂ 纳米颗粒以及 CuO/SiO₂ 纳米复合材料的暗电导率分别约为 $0.8 \times 10^3 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$, $1.6 \times 10^3 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 和 $0.2 \times 10^3 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$, 而光电导率分别为 $0.5 \times 10^3 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$, $1.6 \times 10^3 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 和 $0.1 \times 10^3 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$ 。与母体材料相比, CuO/SiO₂ 纳米复合材料在黑暗和光照条件下, 电阻率均下降了约 10^3 数量级, 从而证实了该纳米复合材料的强导电特性。因此, 将其应用到太阳能电池领域具有潜在的价值, 特别是作为染料敏化太阳能电池^[44] 中的光电极材料。

何响^[45] 采用一步法合成具有模拟过氧化物酶活性的 Cu-SBA-15 介孔材料, 能够催化 H_2O_2 氧化 3,3',5,5'-四甲基联苯胺(TMB), 还能够对血清中的葡萄糖进行检测, 准确度较高, 与医院测定值接近。结果显示, 检测葡萄糖的线性范围为 $4.0 \times 10^{-3} \sim 8.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, 检测限为 $5.4 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 。因此, 将该 Cu-SBA-15 介孔材料应用到医学领域将会带来极大的实际价值。

总之, 相比纯氧化硅介孔材料, Cu 功能化介孔 SiO₂ 材料的催化活性、吸附性能得到了显著的提高。不仅如此, 将其应用到电学、医学等领域拥有广阔的拓展空间和发展前景。

4 结 语

综上所述, 铜-硅基介孔材料的研究当前已取得了丰硕的成果, 制备方法众多且方法的组合更是发挥了各自的优势, 在催化、吸附分离以及其它领域实现了更为广泛的应用价值。但随着研究工作的进一步深入, 铜-硅基介孔材料存在着一些问题, 比如高载 Cu 含量下活性组分的性能不够理想、分散性不高, 对活性组分和载体材料之间可能的协同作用、负载机理以及具体应用中活性组分的反应机理研究不够深入等。将不同的方法结合起来制备铜-硅基介孔材料, 可以弥补单一方法的缺陷, 达到事半功倍的效果, 预计该方法是研究制备高性能铜-硅基介孔材料的一个重要发展方向。完全有理由相信, 人们将根据实际需要设计并合成出更多优异性能的负载型金属介孔材料^[46], 并将在未来材料科学的发展中发挥重要的作用。

参考文献 References

- [1] KRESGE C T, LEONOWICZ M E, ROTH W J, *et al.* Nature[J], 1992, 359: 710-712.
- [2] BECK J S, VARTULI J C, ROTH W J, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 1992, 114(27): 10834-10843.

- [3] ZHAO D Y, FENG J L, HUO Q S, *et al.* Science[J], 1998, 279 (5350): 548–552.
- [4] TIAN W H, SUN L B, SONG X L, *et al.* Langmuir: the ACS Journal of Surfaces and Colloids[J], 2010, 26: 17398–17404.
- [5] CHANQUÍA C M, SAPAG K, RODRIGUEZCASTELLON E, *et al.* Journal of Physical Chemistry C[J], 2010, 114: 1481–1490.
- [6] CHANQUÍA C M, CÁNEPA A L, BAZÁN-AGUIRRE J, *et al.* Microporous and Mesoporous Materials[J], 2012, 151: 2–12.
- [7] KOBAYASHI Y, ISHIDA S, IHARA K, *et al.* Colloid and Polymer Science[J], 2009, 287: 877–880.
- [8] TENKYONG T, BACHAN N, RAJA J, *et al.* Materials Science-Poland [J], 2015, 33: 826–834.
- [9] DESHMANE V G, ABROKWAH R Y, KUILA D. International Journal of Hydrogen Energy[J], 2015, 40: 10439–10452.
- [10] DAS S K, MUKHERJEE S, LOPES L M, *et al.* Dalton Transactions [J], 2014, 43: 3215–3226.
- [11] PATEL A, RUFFORD T E, RUDOLPH V, *et al.* Catalysis Today[J], 2011, 166: 188–193.
- [12] LIANG Z, ZHAO Z, SUN T, *et al.* Journal of Colloid and Interface Science[J], 2017, 485: 192–200.
- [13] SODESAWA T. Reaction Kinetics & Catalysis Letters[J], 1984, 24: 259–266.
- [14] KOHLER M A, LEE J C, TRIMM D L, *et al.* Applied Catalysis[J], 1987, 31: 309–321.
- [15] YONEMITSU M, TANAKA Y, IWAMOTO M. Chemistry of Materials [J], 1997, 9: 2679–2681.
- [16] CHANQUÍA C M, CÁNEPA A L, BAZÁN-AGUIRRE J, *et al.* Microporous and Mesoporous Materials[J], 2012, 151: 2–12.
- [17] SONG L, BU T, ZHU L, *et al.* The Journal of Physical Chemistry C [J], 2014, 118: 9468–9476.
- [18] VILARRASA-GARCÍA E, CECILIA J A, BASTOS-NETO M, *et al.* Adsorption[J], 2015, 21: 565–575.
- [19] VASUDEVAN M, SAKARIA P L, BHATT A S, *et al.* Industrial & Engineering Chemistry Research[J], 2011, 50: 11432–11439.
- [20] RIVERA-JIMÉNEZ S M, MÉNDEZ-GONZÁLEZ S, HERNÁNDEZ-MALDONADO A. Microporous and Mesoporous Materials [J], 2010, 132: 470–479.
- [21] CZAPLINSKA J, SOBCZAK I, ZIOLEK M. The Journal of Physical Chemistry C[J], 2014, 118: 12796–12810.
- [22] BERUBE F, KHADRAOUI A, FLOREK J, *et al.* Journal of Colloid and Interface Science[J], 2015, 449: 102–114.
- [23] WANG Y M, WU Z Y, SHI L Y, *et al.* Advanced Materials [J], 2005, 17: 323–327.
- [24] YIN Y, JIANG W J, LIU X Q, *et al.* Journal of Materials Chemistry [J], 2012, 22(35): 18514–18521.
- [25] GAUDIN P, DORGE S, NOUALI H, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2016, 181: 379–388.
- [26] GALLO A, TSONCHEVA T, MARELLI M, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2012, 126: 161–171.
- [27] TSONCHEVA T, GALLO A, GENOVA I, *et al.* Inorganica Chimica Acta[J], 2014, 423: 145–151.
- [28] SUBHAN F, ASLAM S, YAN Z, *et al.* Microporous and Mesoporous Materials[J], 2014, 199: 108–116.
- [29] GU J, HUANG Y, ELANGOVA S P, *et al.* The Journal of Physical Chemistry C[J], 2011, 115: 21211–21217.
- [30] 吕平, 孙尚屹, 包瑞新. 石化技术与应用[J], 2013, 31(4): 84–287.
- LV P, SHUN S Y, BAO R X. Petrochemical Technology & Application [J], 2013, 31(4): 84–287.
- [31] RUDOLF C, ABI-GHAIDA F, DRAGOI B, *et al.* Catalysis Science & Technology[J], 2015, 5: 3735–3745.
- [32] XIE F, WANG L, WANG K, *et al.* Catalysis Surveys from Asia[J], 2016, 20: 74–81.
- [33] CHEN C S, LAI Y T, LAI T W, *et al.* ACS Catalysis[J], 2013, 3: 667–677.
- [34] DESHMANE V G, ABROKWAH R Y, KUILA D. International Journal of Hydrogen Energy[J], 2015, 40: 10439–10452.
- [35] AMIRI T Y, MOGHADDAS J, KHAJEH S R. Journal of Sol-Gel Science and Technology[J], 2015, 77: 627–635.
- [36] RENUKA N K, ANAS K, ANIZ C U. Chinese Journal of Catalysis[J], 2015, 36: 1237–1241.
- [37] CHIRIEAC A, DRAGOI B, UNGUREANU A, *et al.* Journal of Catalysis[J], 2016, 339: 270–283.
- [38] SPASSOVA I, STOEVA N, NICKOLOV R, *et al.* Applied Surface Science[J], 2016, 369: 120–129.
- [39] ANDRADE-MARTÍNEZ J, ORTEGA-ZARZOSA G, GÓMEZ-CORTÉS A, *et al.* Powder Technology[J], 2015, 274: 305–312.
- [40] 吴中正, 朱维菊, 王冬梅, 等. 应用化学[J], 2014, 31(9): 1089–1095.
- WU Z Z, ZHU W J, WANG D M, *et al.* Chinese Journal of Applied Chemistry[J], 2014, 31(9): 1089–1095.
- [41] KOU J, LU C, SUN W, *et al.* ACS Sustainable Chemistry & Engineering[J], 2015, 3: 3053–3061.
- [42] 王晓慧, 马晓蕾, 赵金刚, 等. 化工环保[J], 2013, 33(3): 267–271.
- WANG X H, MA X L, ZHAO J G, *et al.* Environmental Protection of Chemical Industry[J], 2013, 33(3): 267–271.
- [43] GAUDIN P, MICHELIN L, JOSIEN L, *et al.* Fuel Processing Technology[J], 2016, 148: 1–11.
- [44] ZHAO T, LUO W, DENG Y H, *et al.* Nano Energy[J], 2016, 26: 16–25.
- [45] 何响. CuO 纳米粒子及 Cu-SBA-15 模拟过氧化物酶性质及其分析应用[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013: 2.
- HE Y. Peroxidase-Like Activity and Analytical Application of Cupric Oxide Nanoparticles and Cu-SBA-15[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2013: 2.
- [46] LUO W, WANG Y X, WANG L J, *et al.* ACS Nano[J], 2016, 10: 10524–10532.