

KIT-6 介孔材料的研究进展

程 凯¹, 白龙律², 朴文香^{1*}

(1. 延边大学化工系, 延吉 133000; 2. 延边州产品质量检验所, 延吉 133000)

摘要: KIT-6 介孔材料由于孔径大小适中、比表面积大、三维立方孔道高度有序等结构优势, 受到了研究者们越来越多的关注。本文介绍了 KIT-6 常用的制备方法以及形成机理, 对其在催化、吸附两大传统领域的应用做了简明的概述, 这其中 KIT-6 显示出了低污染、低能耗、高性能等应用优势。随后, 我们又对 KIT-6 在生活领域如医药等方面的重要应用价值作出了简要的分析, 表明 KIT-6 是一种理想的实用型材料。事实证明, KIT-6 作为一种结构特殊的载体, 有利于客体分子在孔道内的流通, 可以更好地发挥介孔材料的传质性能, 在将来会有更加广阔的应用前景。

关键词: KIT-6; 水热合成法; 催化; 吸附; 医药

引言

根据国际纯粹和应用化学联合会(IUPAC)的规定, 孔径处于 2nm~50nm 之间的多孔固体材料被称为介孔材料^[1]。介孔材料适中的孔径既能够克服微孔材料对大尺寸有机分子、生物分子的吸附或在孔道内流通困难等障碍, 也要比大孔材料具有更好的分子筛分能力^[2], 因其较大的比表面积和孔容, 以及规则可控的孔道等优点^[3~5], 介孔材料成为了人们关注的焦点, 并被广泛应用于催化、吸附、分离、医药、电化学等诸多领域^[6~9]。常见的介孔材料有 MCM-41^[10]、SAB-15^[11,12]、二氧化硅气溶胶和层状黏土^[13]等。KIT-6 是由韩国 Kleitz^[14]制备出的介孔二氧化硅材料, 具有 Ia3d 的立方孔道结构, 且这种高度有序的三维结构^[15,16]与上述介孔材料的二维介孔相比具有更多的优势, 可以更好地传质^[17], 其三维结构如图 1 所示。由图可见, KIT-6 的孔道是表面均匀有序且内部相互连通的, 呈相互贯穿的网状结构。因此, KIT-6 由于其特殊的结构优势已被广泛用于学术与工业研究中。

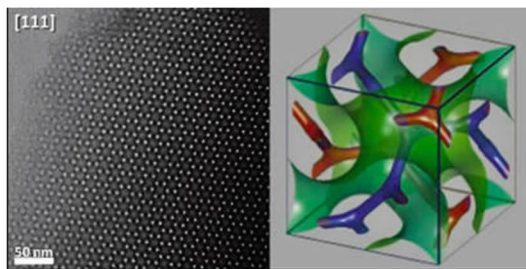


图 1 KIT-6 分子筛的结构图^[18]

Figure 1 The structures of KIT-6 molecular sieve^[18]

1 KIT-6 的合成方法

介孔材料的合成方法通常可以根据所使用的模板剂类型分为软模板法和硬模板法^[18]。软模板法是

10.14028/j.cnki.1003-3726.2018.07.007

收稿: 2017-09-06; 修回: 2017-12-30;

基金项目: 2017 年吉林省大学生创新创业训练计划立项项目(编号 ydbksky2017035);

作者简介: 程凯(1997-), 男, 本科生, 研究方向为高分子材料;

* 通讯联系人: 朴文香, 女, 讲师, 主要从事高分子材料方面的研究。E-mail: piaowenxiang@ybu.edu.cn.

指使用表面活性剂作为模板,利用目标产物前驱体与模板剂之间的强相互作用进行一系列的组装,最后再除去复合产物中的表面活性剂,从而得到目标介孔材料的过程。根据合成时所采取的具体操作流程,又可以将其细分为水热合成法和溶剂挥发诱导自组装法^[19];硬模板法又称纳米铸造法^[20],是用已有的固体介孔材料为模板,将前驱体填充到固体的介孔孔道内,最终除去硬模板从而得到目标介孔材料的过程。图 2 和图 3 分别展示了使用软模板法和硬模板法制备介孔材料的过程。

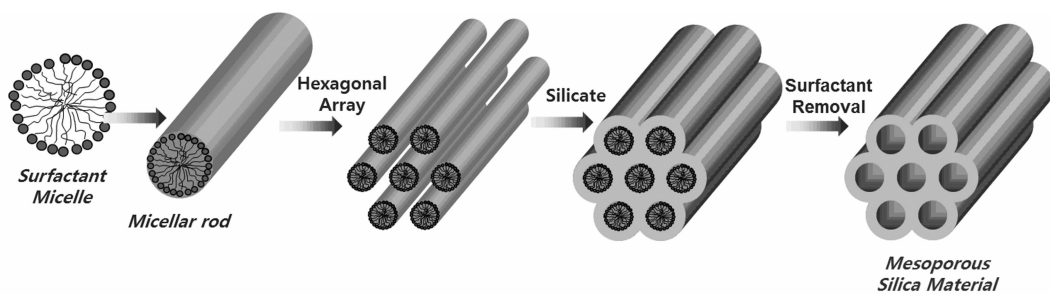


图 2 软模板法制备介孔材料

Figure 2 Soft-templating synthesis for mesoporous material

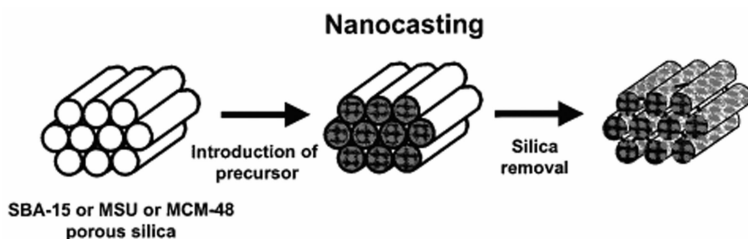


图 3 纳米铸造法(硬模板法)制备介孔材料^[21]

Figure 3 Nanocasting synthesis(hard-templating synthesis) for mesoporous material^[21]

水热法合成 KIT-6 通常是以双亲性有机分子 P123($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$)为模板剂^[14,22],浓盐酸为酸碱调节剂来初步配制混合水溶液^[23,24];有时也加入 BuOH 作为共溶剂,起到二级结构导向的作用^[25~27];随后,以正硅酸四乙酯(TEOS)作前驱体^[28,29],将其加入到溶液中进行化学反应,虽然有报道采用廉价易得的水玻璃^[30]作为前驱体,但合成出的 KIT-6 的有序度和表面积并不理想;水热老化处理时的温度通常在 100°C 左右^[31,32];最后一般采用煅烧法^[33]除去复合产物中的模板剂。

目前,通过溶剂挥发诱导自组装法(EISA)^[34]或纳米铸造法来合成 KIT-6 还鲜有报道。这可能是由于其 Ia3d 的三维立方孔道结构的形成条件比较严格的缘故,这些方法仍有待进一步探究。

2 KIT-6 的形成机理

液晶模板机理(LCT)^[9]是最早被提出用来解释介孔材料 MCM-41 的形成过程的,LCT 机理的核心观点是认为表面活性剂首先在溶液中形成液晶相或胶束,以此作为模板剂再发挥作用,其中表面活性剂的浓度与反应温度对产物的结构有很大的影响^[35]。但是,随着研究的深入,液晶模板机理被证明只是在一定的条件下才适用^[36]。协同作用机理(CFM)^[35,37]是关于介孔材料合成机理的另一种重要观点,它认为介孔材料的有序介观结构是由有机物分子与无机物分子之间的协同共组装作用形成的^[19]。CFM 机理主要强调无机物种与有机物种之间的协同作用,其适用范围较广^[35]。液晶模板机理和协同作用机理示意图如图 4 和图 5 所示。

目前关于介孔材料形成机理的研究仍在发展中,除了上述两种较为普遍的机理外,还有棒状自组装机理、电荷密度匹配机理、真液晶模板机理、氢键- π - π 堆积协同作用机理等^[40]。

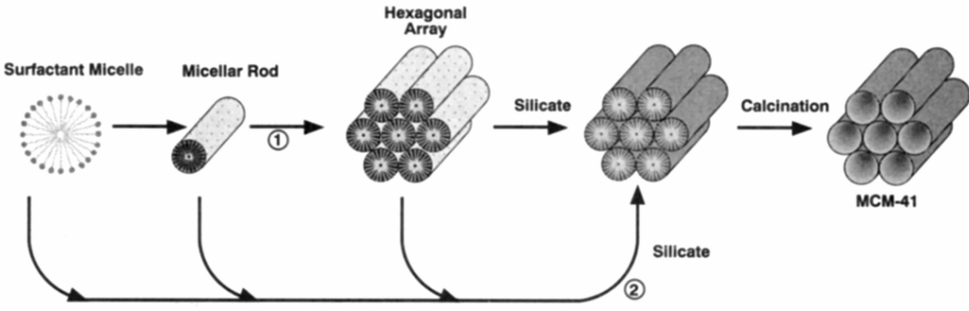


图 4 液晶模板机理示意图^[38]

Figure 4 Schematic diagram of liquid crystal templating mechanism^[38]

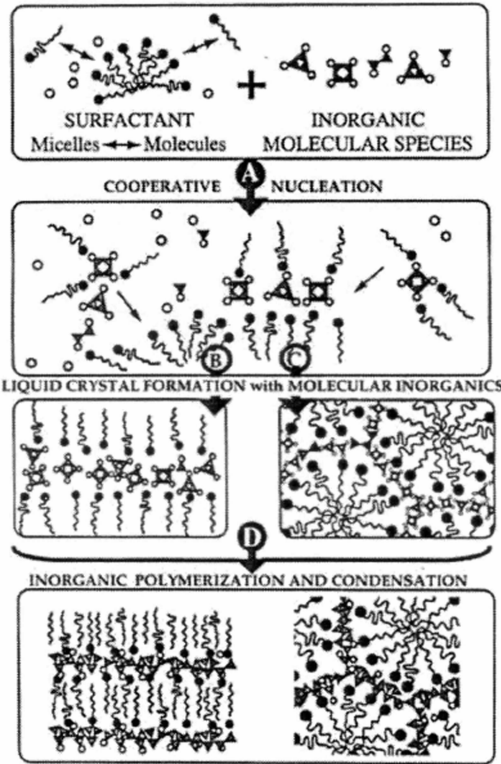


图 5 协同作用机理示意图^[39]

Figure 5 Schematic diagram of cooperative formation mechanism^[39]

3 KIT-6 的应用研究

介孔二氧化硅表面富含的的硅醇基和硅氧基不具备反应活性,且特异性识别功能很差^[41],因此纯介孔硅很难有所做为。以介孔二氧化硅作为载体,通过表面修饰的方法来获得高性能的功能材料是当今研究的趋势。目前介孔二氧化硅的表面修饰方法主要有有后嫁接法、共缩聚法和桥联有机基团的周期性有机介孔二氧化硅 3 种(如图 6 所示)。

催化与吸附作为介孔材料的两大传统应用方向一直被广泛研究,但是过去几十年来大量新型的有序多孔材料的合成,使得它们被赋予了很多不寻常的特性,拓宽了介孔材料的应用领域^[43]。所以,本文着重介绍 KIT-6 在催化、吸附和医药领域所发挥的重要作用。

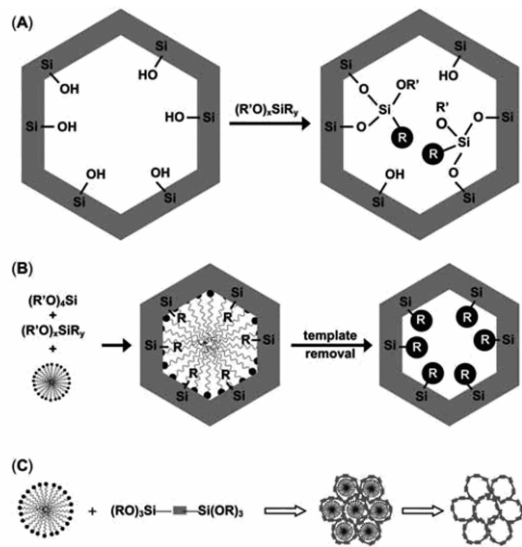


图 6 介孔二氧化硅的表面修饰的三个主要方法

(A)后嫁接法;(B)共缩聚法;(C)桥联有机基团的周期性有机介孔二氧化硅^[42]

Figure 6 The three main strategies applied to produce functionalized mesoporous silica

(A)post-synthesis grafting periodic; (B)co-condensation route; (C) periodic mesoporous organosilicas from bridged silesquioxanes^[42]

3.1 作为良好的催化剂载体

为了提高 KIT-6 的催化活性,必须通过嫁接法或直接合成法在材料骨架结构中引入杂原子,这是由于纯硅 KIT-6 材料的电中性结构使得它不存在 Bronsted 和 Lewis 酸位点^[44,45]。通常以掺杂金属原子的方法来提高 KIT-6 的催化活性,常用的活性金属物种有 Al^[45]、Ti^[46,47]、Ni^[48,49]、Ce^[50]、Mo^[15]、Mn^[51]、Cu^[52]等。

除了溶液酸碱度、反应温度、反应溶剂等外界影响因素外,制备的催化剂中 Si 与活性金属原子的比例^[47,50]或所负载的不同金属物种间的原子比例^[52,53]也是影响 KIT-6 催化性能的重要因素,这是由于活性组分在 KIT-6 中的分散性、存在形式和催化活性等性质会随投料比例的变化而变化。表 1 和表 2 的数据可以很好地印证上述观点。

表 1 Si/Ti 对催化环氧化环己烯反应的转化率和产物选择性的影响^[47]

Table 1 Effect of Si/Ti ratios on conversion and products selectivity^[47]

催化剂	时间/ h	环己烯 转化率(%)	产率(%)			产物选择性		
			2-环己烯-1-醇	氧化环己稀	其它产物	2-环己烯-1-醇	氧化环己稀	其它产物
Ti-KIT-6(50)	6	78	20.2	26.1	31.7	25.9	33.5	40.6
	12	83	15.4	32.3	35.3	18.6	38.9	42.5
Ti-KIT-6(100)	6	70	11.9	9.2	48.9	17.1	13.1	69.8
	12	73	9.9	11.2	51.9	13.5	15.3	71.2
Ti-KIT-6(150)	6	67	12.5	8.2	46.3	18.6	12.3	69.1
	12	69	9.9	12.8	46.3	14.3	18.5	67.2
Ti-KIT-6(200)	6	65	10.3	10.6	44.1	15.8	16.3	67.9
	12	67	8.1	14.7	44.2	12.1	21.9	66.0

表 2 Co/Cu 对催化环氧化苯乙烯反应的转化率和产物选择性的影响^[52]
Table 2 Effect of Co/Cu ratios on conversion and products selectivity^[52]

催化剂	转化率(%)	选择性		
		环氧苯乙烯	苯甲醛	其它产物
无	16.1	35.8	64.2	微量
KIT-6	21.1	46.7	53.0	微量
CuO/KIT-6	38.2	81.0	18.7	微量
Co ₃ O ₄ /KIT-6	27.9	61.3	38.3	微量
CuH-Co ₃ O ₄ /KIT-6 ₁₆	27.0	74.7	24.8	微量
CuH-Co ₃ O ₄ /KIT-6 ₈	42.0	81.2	18.4	微量
CuH-Co ₃ O ₄ /KIT-6 ₄	42.2	82.1	17.4	微量
CuH-Co ₃ O ₄ /KIT-6 ₂	46.5	74.6	25.1	微量
CuS-Co ₃ O ₄ /KIT-6 ₁₆	36.5	79.9	19.8	微量
CuS-Co ₃ O ₄ /KIT-6 ₈	53.8	82.6	17.0	微量
CuS-Co ₃ O ₄ /KIT-6 ₄	42.6	79.5	20.1	微量
CuS-Co ₃ O ₄ /KIT-6 ₂	37.9	75.6	24.2	微量

以 KIT-6 为载体所设计的固相催化剂往往污染小,能耗低,对环境友好^[13,52,54],是良好的绿色催化剂。以 CO 为例,金属物种负载的 KIT-6 催化剂就是可以将有毒气体 CO 催化氧化为 CO₂ 的一类高效催化剂。根据报道,双金属与三金属组分负载的 KIT-6 催化剂的发展对此有着积极贡献。通过共浸渍法将 Cu、Ce、Fe 负载于 KIT-6 孔道内得到的三金属 Fe/Cu/Ce-KIT-6 系列催化剂^[53]的 CO 完全转化温度在 145℃,比双金属催化剂 Cu/Ce-KIT-6 要降低了 25℃,在降低操作条件同时,又弥补了使用贵金属制备催化剂成本昂贵的缺陷。但是,三金属组分负载的 KIT-6 并不总是比双金属负载的 KIT-6 的催化性能好。Filip 等^[46]通过将共聚法制得的 Ti-KIT-6 浸渍 Pt 和 Ce 物种得到了 PtCeTi-KIT-6 催化剂,其催化氧化 CO 的能力并不如 PtTi-KIT-6。虽然 Ti 或 Ce 物种都能提高 Pt 的催化活性,但是 Pt 上的电子密度却会受 Ce 的影响而减小,与 Ti 对 Pt 造成的积极效应恰恰相反,因而 PtCeTi-KIT-6 催化剂并不如 PtTi-KIT-6 可取(对比见图 7)。

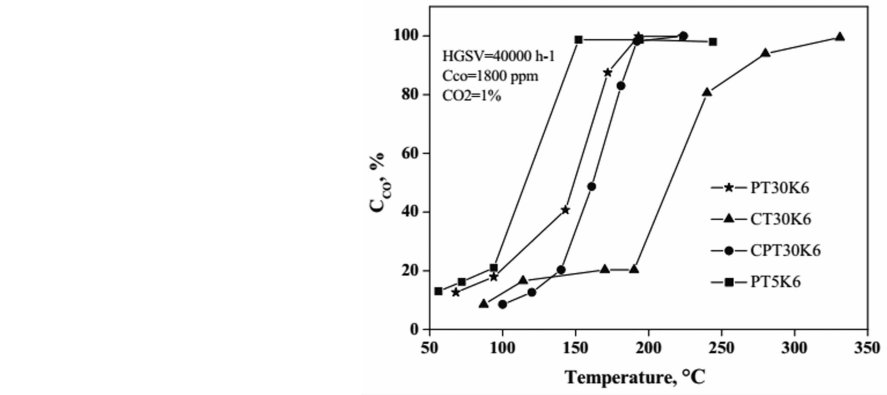


图 7 不同温度下 CO 的转化率随 KIT-6 活性组分含量变化的影响^[46]
(C 代表 Ce;P 代表 Pt;T 代表 Ti;K6 代表 KIT-6;数字代表组分的质量百分数)
Figure 7 CO conversion and its variation with temperature for catalysts with different composition^[46]
(C represents Ce;P represents Pt;T represents Ti;K6 represents KIT-6;Figures represent the mass percentages of groups)

由此可见,在设计三金属负载的 KIT-6 催化剂时,不同金属物种间的相互作用将是一大限制因素,研究者应考虑在内。金属负载的 KIT-6 催化剂达到了反应物的高转化率^[47,50,51]、高选择性^[48,54]和较高热稳定性^[56,57]等要求,显示出了极好的催化活性,有长远的应用前景。

3.2 作为良好的吸附剂载体

通过改性 KIT-6 而制得的吸附剂吸附性能优异,对于环保有着积极的意义。例如,燃油中噻吩类化合物在燃烧后产生的 SO_x 不仅会造成空气污染和酸雨等危害^[58~63],而且还会腐蚀汽车的机器设备,导致汽车触媒转换器的中毒等^[58,61,64],是有待克服的一大难题。当前工业生产中已大规模采用的燃油脱硫技术是比较成熟的加氢脱硫技术^[65,66],但是加氢脱硫技术会减少燃油的辛烷值,对于稠环噻吩类硫化物及其衍生物的脱除也无能为力^[67],同时其苛刻的操作条件与较高的投资成本^[68~71]促使研究者们开发出了 KIT-6 脱硫工艺。由于 $\text{Ni}^0\text{-S}$ 或 $\text{Ni}-\pi^*$ 键的稳固性,Aslam 等^[72]用固相研磨 KIT-6 和镍的前驱体 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的方法制备了 Ni-KIT-6 (过程如图 7 所示),用以汽油脱硫。研究发现,在制备过程中使用保留有模板剂的 KIT-6 要比煅烧后除去了模板剂的常规 KIT-6 更有利于提高 NiO 在其内的分散性,在还原反应中也能够产生更多的 Ni^0 物种,因而脱硫性能更好。在随后的研究中^[73],他们采用一步 H_2 还原法,同时做到了介孔内模板剂的去除与 Ni 盐的还原生成 Ni^0 ,简便了制备的步骤,同样也得到了带模板剂的 KIT-6 更适于制备镍基脱硫剂的结论(与常规 KIT-6 的对比如图 8 所示)。

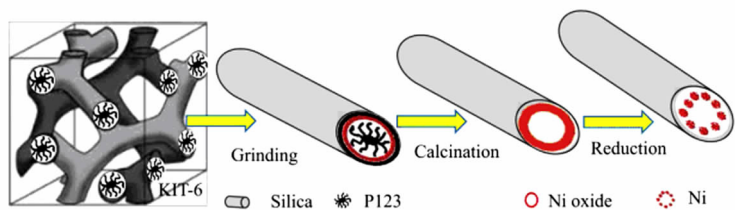


图 8 固相研磨未除去模板剂的 KIT-6 和 Ni 物种制备镍基 KIT-6 的过程示意图^[72]

Figure 8 Schematic diagram of solid-state grinding procedure for functionalization of as-synthesized KIT-6 with nickel species^[72]

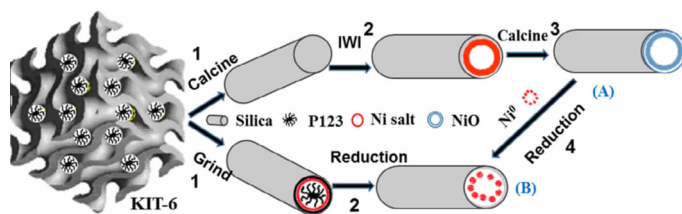


图 9 通过(A)常规方法和(B)一步 H_2 还原法制备镍基 KIT-6 的过程^[73]

Figure 9 Synthesis of Ni-based KIT-6 via (A) conventional method and (B) one-step H_2 -reduction strategy^[73]

Subhan 等^[74]在合成 Cu-KIT-6 脱硫剂时,同样通过提高金属活性组分 Cu 在载体上的分散性来增强其硫吸附能力(最高达 33.5mg/g)。其中,超声波辅助的等体积浸渍法(IWD)起到了举足轻重的作用。

对于温室气体 CO_2 ,将胺负载在介孔材料上以使孔的吸附和胺的吸收作用相结合,是一种高效的 CO_2 捕集方法,对 CO_2 的吸附选择性也将会大幅度提高^[28]。KIT-6 作为一种良好的 CO_2 吸附剂载体,可以有效地避免纯胺吸收的一些弊端,如对设备的腐蚀、高再生温度下胺的降解以及高热量损耗等^[75,76]。近年来,有报道开始研究湿式 KIT-6 对 CO_2 吸附性能的影响^[77],这是由于在高压低温下 CO_2 和水容易形成水合物,且 KIT-6 特有的三维孔道有利于 CO_2 的扩散与水笼的形成。其载水量不同的 KIT-6 在等温条件下对 CO_2 的吸附量如图 10 所示。

图 10 表明,载有一定量水的 KIT-6($R_w=2.48$)在水合物的生成压力下(2.2 MPa),比无水的 KIT-6

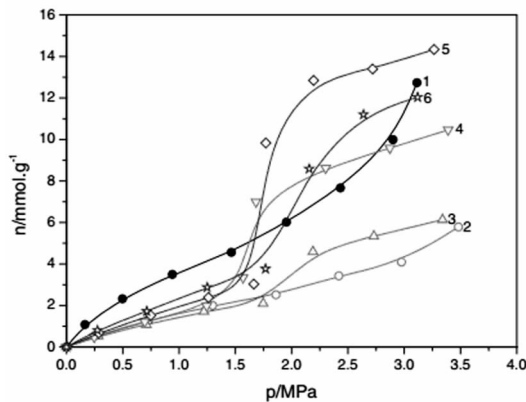


图 10 不同含水量的 KIT-6 的 CO_2 吸附等温线^[77]

(1. $R_w=0$; 2. $R_w=1.08$; 3. $R_w=1.52$; 4. $R_w=1.98$; 5. $R_w=2.48$; 6. $R_w=3.07$)

Figure 10 Sorption isotherms of CO_2 in KIT-6 with different contents of water^[77]

(1. $R_w=0$; 2. $R_w=1.08$; 3. $R_w=1.52$; 4. $R_w=1.98$; 5. $R_w=2.48$; 6. $R_w=3.07$)

在相同条件下的 CO_2 饱和和吸附量有一个急剧的升高(达 1.86 倍),反映出湿式 KIT-6 的优势所在。后来, Kishor 等^[78]首次通过湿法嫁接 APTES(3-氨丙基三乙氧基硅烷)得到了功能化的 KIT-6 材料,结果表明,湿法嫁接 APTES 后的 KIT-6 无论是最大胺载量($2.75\text{mmol}\cdot\text{Ng}^{-1}$),还是最大 CO_2 吸附量($1.56\text{mmolCO}_2\cdot\text{g}^{-1}$),均比无水嫁接有显著的提高。随后的报道^[79]同样证明,湿法嫁接 APTES 后的 KIT-6 对 CO_2 的吸附量和选择性均比无水嫁接有大幅度的提高。除了 APTES,同样能采用湿式嫁接或浸渍的方法功能化 KIT-6 的基团还有 TMPTA、TMPDA 与 TEPA 等^[24,79,80],其改性后的吸附剂对 CO_2 的吸附能力均有极大的改善。

3.3 作为医用分子载体

药物发挥药效需要两个因素:一是药物到达病灶;二是药物在病灶位置具有一定的浓度,并保持一定的时间^[81]。介孔材料均匀可控的孔道、大的比表面积及无明显生物毒性等优点^[82~84],有利于药物的存储并实现对药物的靶向给药和控制释放^[81,85,86]。Ayad 等^[87]利用 APTS 化学改性 KIT-6 获得了 KIT-6- NH_2 药物缓释载体,将该载体分别负载酮洛芬(KP)和 5-氟尿嘧啶(5-FU)药物,实验结果表明,— NH_2 基团的存在增大了 KIT-6 的载药能力,并且减慢了药物的释放速度,更好地发挥了药效,增强了治疗效果。这有力证明了“药物的释放性能跟药物与载体间的相互作用性质有着重要关系”的观点,研究者也应循此思路探索更多无毒的 KIT-6 药物载体。此外,介孔材料的外观形态也影响着载药的释放性能。有研究表明,多层的多孔壳结构和介孔纳米粒子也可以在一定程度上延长药物分子的释放周期^[88~91],加之近年来介孔二氧化硅纳米粒子(MSN)^[88]与多壳介孔二氧化硅空心球(MMSHNs)^[92]的合成以及在药物控释方面的良好表现,进一步印证了介孔材料的形态特点对于药物控释行为的重要性。胍官能化的 KIT-6 纳米粒^[29]更是由于其对姜黄素持续良好的控制释放作用,成为了治疗乳腺癌的实用药物载体。因此,通过控制合成不同形态的 KIT-6 介孔材料来改善载药的控释性能将是又一大研究方向。

介孔二氧化硅材料由于其良好的生物相容性还可成为酶固定化的良好载体^[93]。酶的固定化技术能够克服游离酶稳定性差、难以回收等缺点^[32,94]。KIT-6 相互交错的孔道有利于底物和产物的传输,例如 KIT-6 对溶菌酶的吸收量就高达 $57.2\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[16],明显高于其它的介孔材料诸如 MCM-41、SBA-15K、IT-5、介孔碳和碳纳米笼等。有报道表明,改性后的 KIT-6 材料作为载体固定化酶,其催化性能要明显优于游离酶和纯 KIT-6 固定化酶^[95]。因此,在固定化酶的研究方面,功能化的 KIT-6 作为载体还是有很大的挖掘价值的。

3 总结与展望

KIT-6 材料的 1a3d 三维立方孔道结构具有明显的传质优势,改性后的 KIT-6 在催化、吸附、医药等方面的应用更是显示出其它材料无法比拟的研究价值,可以预见,KIT-6 在更多的领域将会得到更大的发展。在针对 KIT-6 的研究中,以下几个方面的工作值得进一步开展:

(1)目前软模板法仍是合成 KIT-6 主流的方法,但是由于反应过程中的搅拌速度与反应温度等因素对形成的介孔孔道结构至关重要^[96],因此软模板法不免过程繁琐、条件苛刻。所以,寻找更优的软模板剂或开发出其它更好的 KIT-6 合成方法任重道远;

(2)为了弥补介孔材料自身热以及水热稳定性较差等缺陷,有报道设计制备了微介孔复合分子筛^[2,17,97]。这种把各级孔道特点结合起来的新型复合材料或许更能满足实际需要,这对于 KIT-6 自身性能的改善也有着重要的启示。只是目前对于微介孔复合材料的化学改性方面的报道还较少,有待进一步开发与研究;

(3)介孔二氧化硅材料由于其典型的无机骨架以及表面所富含的反应活性较低的硅醇基和硅氧基,本身的应用领域相对较窄。因此,通过对 KIT-6 进行表面改性来获得高效的、高选择性的催化吸附等特性将仍会是今后研究的重点方向;

(4)除了用功能基团改性 KIT-6 材料以外,KIT-6 的物理改性方法也有可能为我们提供新的研究思路。有报道合成了新型的功能性核壳式磁性介孔硅材料,由于该材料在吸附和分离方面的双重结构优势和结构的稳定性,其可再生利用次数得到了大幅的提高^[31]。据此,也可能以物理改性的方法开发出具有更加优良的吸附分离特性的 KIT-6 材料,这对于完整保留 KIT-6 原有的孔道结构,优化其可再生利用的过程将大有裨益;

我们有理由相信,KIT-6 材料对于吸附分离毒性生物大分子和有害的染料或涂料方面很有研究前景,这样或许可以为预防癌症、医治疾病、净化室内空气、保证起居健康等开辟新的道路。但是,如何有效改性 KIT-6 材料,使之具备特有的吸附分离的专一性和高效性仍然是我们要突破的方向。

参考文献:

- [1] Everett D H. Pure Appl Chem, 1972, 31(4): 577~638.
- [2] 陈璐. 介观多级功能化材料的合成与性能. 吉林大学博士学位论文, 2010.
- [3] Jackie Y Y, Christian P M, Michael S W. Angew Chem Int Ed, 1999, 38, 56~77.
- [4] 姚蔓莉. 介孔氧化硅和介孔炭基纳米材料的制备及其二氧化碳吸附性能研究. 浙江师范大学硕士学位论文, 2015.
- [5] 张凤梅. 介孔高温煤气脱硫剂的研制与性能研究. 天津大学博士学位论文, 2012.
- [6] Taguchi A, Schüth F. Microporous Mesoporous Mater, 2005, 77(1): 1~45.
- [7] 戴伟杰. 介孔碳与介孔金属氧化物的结构调控及超电容性能研究. 南京航空航天大学硕士学位论文, 2010.
- [8] 范林. 柴油在 MCM-41 和 KIT-6 负载 Ni, Ce 离子吸附剂上的深度吸附脱硫. 哈尔滨师范大学硕士学位论文, 2016.
- [9] Ciesla U, Schüth F. Microporous Mesoporous Mater, 1999, 27(2/3): 131~149.
- [10] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, Vartuli J C, Beck J S. Nature, 1992, 359(6397): 710~712.
- [11] Tüysüz H, Lehmann C W, Bongard H, Tesche B, Schmidt R, Schüth F. J Am Chem Soc, 2008, 130(34): 11510~1517.
- [12] Ji M K, Stucky G D. Chem Commun, 2000, 13(13): 1159~1160.
- [13] 朱海斌. KIT-6 分子筛负载 TiO₂ 光催化剂的制备及其催化性能的研究. 山西大学硕士学位论文, 2011.
- [14] Kleitz F, Hei Choi S, Ryoo R. Chem Commun, 2003(17): 2136~2137.
- [15] Soni K, Rana B S, Sinha A K, Bhaumik A, Nandi M, Kumar M, Dhara G M. Appl Catal B: Environ, 2009, 90(1/2): 55~63.
- [16] Vinu A, Gokulakrishnan N, Balasubramanian V V, Alam S, Kapoor M P, Ariga K, Mori T. Chemistry, 2008, 14(36): 11529~11538.
- [17] 宋金凤. ZSM-5/KIT-6 复合分子筛的合成及其吸附脱硫性能的研究. 燕山大学硕士学位论文, 2014.
- [18] 王进超. 新型介孔/纳米材料的合成及其电化学性能. 福州大学硕士学位论文, 2010.
- [19] 齐锐. 间隔法合成介孔 KIT-6 及纳米铸造法制备介孔镍. 东北大学硕士学位论文, 2013.

- [20] 赵靖. 介孔氧化物半导体的制备及其化学传感特性的研究. 吉林大学博士学位文, 2013.
- [21] Schuth F. *Chem Mater*, 2001, 13: 3184~3195.
- [22] Kim T W, Kleitz F, Paul B, Ryoo R. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(20): 7601~7610.
- [23] 周雪玲. 介孔氧化硅固载离子液体的超临界制备及评价. 大连理工大学硕士学位论文, 2015.
- [24] Kishor R, Ghoshal A K. *Rsc Adv*, 2015, 6(2): 898~909.
- [25] Almeida R K S, Cléo T G V M T, Pires, Airoidi C. *Chem Eng J*, 2012, 203(5): 36~42.
- [26] Wang W, Qi R, Shan W, Wang X, Jia Q, Zhao J, Zahng C, Ru H. *Microporous Mesoporous Mater*, 2014, 194(4): 167~173.
- [27] Jermy B R, Cho D R, Bineesh K V, Kim, S Y, Park D W. *Microporous Mesoporous Mater*, 2008, 115(3): 281~292.
- [28] 张中正, 王慧, 魏伟, 高校化学工程学报, 2014(1): 171~176.
- [29] Māmani L, Nikzad S, Kheiri-Manjili H, Al-Musawi S, Saeedi M, Askarlou S, Foroumadi A, Shafiee A. *Eur J Med Chem*, 2014, 83(16): 646~654.
- [30] Jo C, Kim K, Ryoo R. *Microporous Mesoporous Mater*, 2009, 124(1/3): 45~51.
- [31] 朱琳. 功能性介孔硅基材料的设计制备及其对 U(VI) 的吸附行为研究. 南华大学硕士学位论文, 2015.
- [32] 高振源. 介孔分子筛的功能化及其固定化酶性能研究. 华东理工大学硕士学位论文, 2014.
- [33] Kumar R, Chen H T, Escoto J L V, Lin V S Y, Pruski M. *Chem Mater*, 2006, 18(18): 4319~4327.
- [34] Charls J B, Alan S. *Adv Mater*, 2010, 11(7): 579~585.
- [35] 唐嘉伟. 新型介孔材料的设计合成及其功能研究. 复旦大学博士学位论文, 2008.
- [36] Corma A. *Chem Rev*, 1997, 28(52): 2373~2419.
- [37] Moller K, Bein T. *Chem Mater*, 1998, 10, 2950~2963.
- [38] Beck J S, Vartuli J C, Roth W J, Leonowicz M E, Kresge C T, Schmitt K D, Chu C T W, Olson D H, Sheppard E W, McCullen S B, Higgins J B, Schlenker J L. *J Am Chem Soc*, 1992, 114(27): 10834~10843.
- [39] Huo Q, Margolese D I, Ciesla U, Demuth D G, Feng P, Gier I T E, Sieger P, Firouzi S A, Chmelka B F, Schuth F, Stucky G D. *Chem Mater*, 1994, 6(8): 1176~1191.
- [40] 刘银萍. 介孔 Co_3O_4 的硬模板法制备及其气敏特性研究. 吉林大学硕士学位论文, 2013.
- [41] 宋丽娟. 介孔二氧化硅 KIT-6 的有机改性及其对 U(VI) 吸附性能的研究. 兰州大学硕士学位论文, 2015.
- [42] Alain W, Louis M. *Mater Chem*, 2010, 20, 4478~4511.
- [43] Davis M E. *Nature*, 2002, 417(6891): 813~821.
- [44] 詹望成, 刘卢轶, 郭杨龙, 王艳芹, 郭耘, 卢冠忠. 全国青年催化学术会议, 2007.
- [45] Prabhu A, Kumaresan L, Palanichamy M, Murugesan V. *Appl Catal A Gen*, 2009, 360(1): 59~65.
- [46] Filip M, Todorov S, Shopska M, Ciobanu M, Papa F, Somacescu S, Munteanu C, Parvulescu V. *Catal Today*, 2017, 1~7.
- [47] Kumaresan L, Prabhu A, Palanichamy M, Murugesan V. *J Taiwan Inst Chem E*, 2010, 41(6): 670~675.
- [48] Liu Z, Zhou J, Cao K, Yang W, Gao H. *Appl Catal B Env*, 2012, 125(3): 324~330.
- [49] Qian L, Huang K, Wang H, Kung M C, Kung H H, Li J, Chen G, Du Q. *Microporous Mesoporous Mater*, 2016, 243: 301~310.
- [50] Prabhu A, Kumaresan L, Palanichamy M, Murugesan V. *Appl Catal A Gen*, 2010, 374(1/2): 11~17.
- [51] 徐玉然, 王灵灵, 原恩临, 金军江, 李永生, 赵文茹, 李华, 施剑林. *化学学报*, 2011, 69(13): 1517~1523.
- [52] 朱彦润. KIT-6 负载铜钴氧化物纳米材料及其苯乙烯环氧化催化活性研究. 华南理工大学硕士学位论文, 2015.
- [53] 徐玉然. 单分散介孔复合催化材料的制备与催化性能研究. 华东理工大学硕士学位论文, 2011.
- [54] 陈文龙, 梁习习, 徐雪青, 雷 程, 贾 娜, 杨志旺. *广州化工*, 2016, 44(7): 1~4.
- [55] 苏云飞. 介孔金属氧化物的制备及其在 CO 催化氧化中的应用. 大连工业大学硕士学位论文, 2015.
- [56] 陈复煜, 史利娟, 卢建军. *太原理工大学学报*, 2014, 45(5): 599~604.
- [57] 曹焜. 甲烷二氧化碳重整催化材料及反应研究. 上海师范大学硕士学位论文, 2012.
- [58] Prajapati Y N, Verma N. *Fuel*, 2017, 189: 186~194.
- [59] Bui T T L, Nguyen D D, Ho S V, Nguyen B T, Uong H T N. *Fuel*, 2017, 191: 54~61.
- [60] Liu H, Bao S, Cai Z, Xu T, Li N, Wang L, Chen H, Lu W, Chen W. *Chem Eng J*, 2017, 317: 1092~1098.
- [61] Zeng X, Xiao X, Li Y, Chen J, Wang H. *Appl Catal B: Environ*, 2017, 209: 98~109.
- [62] Wei S, He H, Cheng Y, Yang C, Zeng G, Kang L, Qian H, Zhu C. *Fuel*, 2017, 200: 11~21.
- [63] Bordoloi N K, Rai S K, Chaudhuri M K, Bordoloi N K, Rai S K, Chaudhuri M K, Mukherjee A K. *Fuel Process Technol*, 2014, 119(3): 236~244.
- [64] Yang H, Jiang B, Sun Y, Zhang L, Huang Z, Sun Z, Yang N. *J Hazard Mater*, 2017, 333: 63~72.

- [65] Shafi R, Hutchings G J. Catal. Today, 2000, 59(3): 423~442.
- [66] Fu W, Zhang L, Tang T, Ke Q, Wang S, Hu J, Fang G, Li J, Xiao F S. J Amer Chem Soc, 2011, 133(39): 15346~15349.
- [67] Brunet S, Mey D, Pérot G, Bouchy C, Diehl F. Appl Catal A, 2005, 278(2): 143~172.
- [68] 纪桂杰, 沈健, 杨丽娜, 张耀兵, 付宁宁, 刘鹏, 唐磊. 应用化工, 2014 (11): 2069~2075.
- [69] Caro A, Boltes K, Letón P, García-Calvo E. Biochem Eng J, 2007, 35(2): 191~197.
- [70] Bhatia S, Sharma D K. Biochem Eng J, 2010, 50(3): 104~109.
- [71] Bhatia S, Sharma D K. Environ Sci Pollut Resear, 2012, 19(8): 3491~3497.
- [72] Aslam S, Subhan F, Yan Z, Xing W, Zeng J, Liu Y, Ikram M, Rehman S, Ullah R. Microporous Mesoporous Mater, 2015, 214: 54~63.
- [73] Aslam S, Subhan F, Yan Z, Peng P, Qiao K, Xing W, Bai P, Ulla R, Etim U J, Zeng J, Ikram M. Chem Eng J, 2016, 302: 239~248.
- [74] Subhan F, Aslam S, Yan Z, Ikram M, Rehman S. Microporous Mesoporous Mater, 2014, 199(20): 108~116.
- [75] Guo B, Zhao T, Sha F, Zhang F, Li Q, Zhang J. Korean J Chen Eng, 2016, 33(6): 1883~1888.
- [76] Figueroa J D, Fout T, Plasynski S, Srivastava R D. Int J Greenh Gas Con, 2008, 2: 9~20.
- [77] Zhang Z, Wang H, Chen X, Xie R, Gao P, Wei W, Sun Y. Adsorption, 2014, 20(7): 883~888.
- [78] Kishor R, Ghoshal A K. Chen Eng J, 2015, 262: 882~890.
- [79] Kishor R, Ghoshal A K. Microporous Mesoporous Mater, 2017, 246: 137~146.
- [80] Liu Y, Shi J, Chen J, Ye Q, Pan H, Shao Z, Shi Y. Microporous Mesoporous Mater, 2010, 134(1~3): 16~21.
- [81] 高传博. 介孔材料的合成及其作为药物载体的研究. 上海交通大学博士学位论文, 2009.
- [82] Tourne-Petel C, Lerner D A, Charnay C, Nicole L, Begu S, Devoisselle J M. Chemphyschem, 2003, 4(3): 281~286.
- [83] Bagshaw S A, Prouzet E, Pinnavaia T J. Science, 1995, 269(5228): 1242~1244.
- [84] Ryoo R, Kim J M, Ko C H, Shin C H, Lin V S Y. J Phys Chem, 2009, 100(45): 17718~17721.
- [85] Valletregi M, Balas F, Arcos D. Angew Chem, 2007, 46(40): 7548~7558.
- [86] Slowing I I, Vivero-Escoto J L, Wu C W, Lin V S Y. Adv Durg Deliver Re, 2008, 60(11): 1278~1288.
- [87] Ayad M M, Salahuddin N A, El-Nasr A A, Toard N L. Microporous Mesoporous Mater, 2016, 229: 166~177.
- [88] 袁丽, 王蓓娣, 唐倩倩, 张晓鸿, 张晓环, 杨东, 胡建华. 有机化学, 2010, 30(5): 640~647.
- [89] Kim S S, Zhang W Z, Pinnavaia T J. Science, 1998, 282: 1302~1305.
- [90] Zhang Y, Yu M, Zhou L, Zhou X, Zhao Q, Li H, Yu C. Chem Mater, 2008, 20(19): 6238~6243.
- [91] Zhu Y, Shi J, Shen W, Dong X, Feng J, Li Y. Angew Chem Int Ed, 2005, 44(32): 5083~5087.
- [92] Liu J, Hartono S B, Jin Y G, Li Z, Lu G Q, Qiao S Z. J Mater Chem, 2010, 20(22): 4595~4601.
- [93] Hudson S, Cooney J, Magner E. Angew Chem, 2008, 47(45): 8582~94.
- [94] Sergeeva M V, Belova A B, Khmelnitsky Y L. Biotechnol Bioeng, 1990, 35(7): 653~659.
- [95] 赵淑玲, 彭洪根, 薛屏. 功能化介孔材料 KIT-6 固定化假单胞菌脂肪酶催化 1-苯乙醇. 第 17 次全国分子筛学术大会, 2013.
- [96] Zhang F, Gu D, Yu T, Zhang F, Xie S, Zhang L, Deng Y, Wan Y, Tu B, Zhao D. J Am Chem Soc, 2007, 129(25): 7746~7747.
- [97] Karlsson A, Stöcker M, Schmidt R. Microporous Mesoporous Mater, 1999, 27(2~3): 181~192.

Research Progress of Mesoporous Material KIT-6

CHENG Kai¹, BAI Long-lü², PIAO Wen-xiang^{1*}

(1. *Department of Chemical Engineering and Technology, Yanbian University, Yanji 133000, China;*

2. *Product Quality Inspection Institute of Yanbian Prefecture, Yanji 133000, China*)

Abstract: Mesoporous material KIT-6 has attracted more and more attention due to its textural advantages such as its moderate pore size, large specific surface area, highly ordered three-dimensional channel structure and so on. Firstly, we introduced some common preparation methods of KIT-6 and its forming mechanisms. KIT-6's performance in its traditional applications such as catalysis and sorption were presented, among which KIT-6 showed great advantages of low pollution, low energy consumption, high performance and so on. Its practical value such as medicinal function was also analyzed, which proved that KIT-6 was a sort of ideal material with practical applicability. It indicated that KIT-6 was in favor of the circulation of guest molecules in the pores so that it could develop the mass transfer performance better. We believe that KIT-6 will have an even broader application prospect in the future.

Key words: KIT-6; Hydrothermal synthesis; Catalysis; Sorption; Medicine