

技术进展

改性 SBA-15 介孔分子筛的催化研究进展

马晶¹, 强亮生², 薛娟琴¹

(1. 西安建筑科技大学冶金学院, 陕西 西安 710055;
2. 哈尔滨工业大学化学系, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要: SBA-15 介孔分子筛, 以其独特的结构、所能提供的特殊微环境以及广阔的应用前景, 成为催化与纳米材料领域长久以来研究和开发的热点之一。综述了近年来 SBA-15 介孔分子筛的研究进展情况, 侧重于改性原理、改性方法以及金属改性、酸改性和有机物改性 3 个具体的改性方向, 并对其今后的研究方向进行了展望。

关键词: SBA-15; 金属负载; 酸性; 有机官能团; 催化

中图分类号: O611.6; TB34

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2012)01-0009-05

Advances in the research on modification of SBA-15 and its catalytic properties

MA Jing¹, QIANG Liang-sheng², XUE Juan-qin¹

(1. School of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China;
2. Department of Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: Owing to the unique structures, outstanding micro-environment and potential applications, SBA-15 recently become one of the hot topics in the research of both catalysis and nano-materials. In this paper, the advances in the research on modification of SBA-15 is reviewed, focusing on modified principle, modified methods, metal modified, acid modified and organic modified. Furthermore, the development trend of preparation and application of SBA-15 are prospected.

Key words: SBA-15; metal loading; acid modification; organo-functional group; catalysis

按照国际纯粹与应用化学协会 (IUPAC) 的定义^[1], 孔径在 2 ~ 50 nm 范围的多孔材料称为介孔材料。自 1992 年 Mobil 公司合成了 MCM-41 之后, 人们先后研制了包括硅基类介孔材料、金属类介孔材料以及复合金属氧化物介孔材料。由于介孔材料具有允许分子进入的更大的内表面和孔穴, 因量子尺寸效应及界面耦合效应的影响而具有奇异的物理、化学等许多优良的性能, 在化学、光电子学、电磁学、材料学等诸多领域有巨大的潜在应用前景。

1998 年, Zhao 等^[2] 使用非离子型嵌段聚合物在酸性条件下合成了一系列介孔材料。这个系列的介孔材料以六方结构 (P6 mm) 的 SBA-15 为代表 (SBA 代表 Santa Barbara, USA), 其规则的孔径分布、大的孔径 (可以达到 30 nm) 和较厚的孔壁 (3 ~ 9 nm), 同时其 (水) 热稳定性也较 M41S 系列介孔材料有了很大的提高^[3]。基于 SBA-15 优良的物理化学性质和结构特点, 通过负载活性组分或引入活性分子, 使其具有催化活性, 从而在大分子的催化方面具有很好的应用前景。为系统地了解 SBA-15 制备改性的方法和催化应用, 本文综述了 SBA-15 的改性方法以及一些具体的改性方向, 侧重介绍近年

来改性 SBA-15 在催化氧化、光催化等领域的研究进展, 并对改性 SBA-15 在催化领域尚待深入研究的问题进行了探讨。

1 SBA-15 的改性方法

1.1 改性原理

从原子水平上来看, SBA-15 的骨架主要由无定形的 SiO₂ 组成, 因此不能直接当作催化剂应用于催化反应; 从分子水平上看, SBA-15 表面含有大量硅羟基^[4-5], 其中主要有孤立的、孪式的 (geminal) 和氢键的羟基等 3 类羟基, 而只有自由的硅羟基 (如孤立的硅羟基—SiOH 和孪式的硅羟基=SiOH) 具有高的化学反应活性。从化学水平上看, 具有化学活性的硅羟基是 SBA-15 表面化学改性的基础, 通过表面硅羟基与活性组分相互作用, 把催化活性位引入孔道或骨架, 使其具有一定的催化活性。为此, 对 SBA-15 进行杂原子取代、有机-无机嫁接和负载化等一系列功能化制备, 使其具有强酸中心或氧化还原中心, 从而获得催化活性。

1.2 改性途径

按照引入催化活性中心的方式, 可分为直接

收稿日期: 2011-09-05

基金项目: 国家自然科学基金 (50874087、50978212); 科技支撑计划子项目 (2009BAA20B02); 西安建筑科技大学人才科技基金 (RC1119)

作者简介: 马晶 (1982-), 男, 博士, 讲师, 主要从事介孔材料的改性及其催化应用研究, mjhit@yahoo.cn。

水热合成法和后嫁接合成法两大类^[6]。

直接水热合成法是指在 SBA-15 骨架的形成和晶化过程中引入杂原子前驱体化合物。通过该前驱体在合成体系中的原位水解以及由此产生的杂原子物种与硅骨架的结合,可将杂原子嵌入 SBA-15 骨架。如在 SBA-15 骨架中掺杂 3 价金属离子(B^{3+} 、 Fe^{3+} 和 P^{3+})等可以在 SBA-15 骨架中引入酸性中心。如掺杂一些具有氧化还原性能的变价金属离子(Ti^{4+} 、 V^{5+} 、 Mo^{4+})等,则可以在骨架中引入具有氧化还原活性的催化活性中心。目前通过上述过程嵌入硅基骨架的原子有 B、Fe、Ti、Zr 等^[7]。由此衍生出多种催化材料已在石油加工、大宗化学品生产以及精细化学品制备方面显示出良好的应用前景。

后嫁接法是在合成 SBA-15 并去除模板剂以后,通过金属氯化物、金属醇盐、有机金属化合物及金属的配合物同 SBA-15 表面的硅醇键 Si—OH 进行反应,形成 M—O 共价键而将金属固定在 SBA-15 的骨架上^[8]。此方法能够在孔道中引入大量的金属离子或其他的催化活性中心。

2 SBA-15 的改性研究

2.1 金属改性

关于 SBA-15 负载金属催化剂的报道较多,故而把金属改性的侧重点偏向于金属氧化物、双组分金属的负载和金属配合物的负载。

2.1.1 金属氧化物负载

早在 2000 年就已有对 MCM-41 进行金属氧化物负载的报道^[9],从实验效果上来看,这种方法用

在 SBA-15 上也收到了较好的效果。Perea 等^[10]分别报道了 $CeO_2/SBA-15$ 和 $Au/CeO_2/SBA-15$ 的合成以及在 CO 催化氧化的应用研究。当 CeO_2 的负载量为质量分数 10% 时,催化活性达到最大。而同时 Au 和 CeO_2 的存在影响了该催化反应的催化活性。 $CeO_2/SBA-15$ 的催化活性小于 $Au/CeO_2/SBA-15$ 。作者认为,催化效率的高低,主要原因有二:其一是 Au 的高分散性能利于催化的进行;其二是在 Au 和 CeO_2 之间可能存在协同作用。Hess 等^[11]报道了 $VO_x/SBA-15$ 的制备,并分析了其合成机理。首先利用有机硅烷偶联剂 3-胺基丙基-三甲基硅烷(APTMS)预先与 SBA-15 表面硅羟基键合,功能化后再负载活性组分,使活性组分与硅烷偶联剂相互作用,再经焙烧将硅烷偶联剂除去,进而使活性组分进入载体 SBA-15 孔道中。而 APTMS 与 SBA-15 的硅羟基作用,使得质子化 APTMS 在 SBA-15 的表面形成单齿与多齿结构,这样的结构利于负载更多的 VO_x ,而且 SBA-15 表面的 APTMS 更利于 VO_x 在 SBA-15 表面的分散。Zhang 等^[12]分别采用原位法和浸渍法合成了 Cr-SBA-15 和 $CrO_x/SBA-15$ 。结果表明,随着 Cr 含量的增加,SBA-15 的外貌结构从长链状向棒状发展。同时,对其中 Cr 的配位方式分析发现,在 Cr-SBA-15 中,Cr 的配位方式是四配位的 Cr^{6+} 和八配位 Cr^{3+} ,而在 $CrO_x/SBA-15$ 则主要是以四配位的 Cr^{6+} 存在。这种配位方式的不同也导致了 $CrO_x/SBA-15$ 具有比 Cr-SBA-15 更好的还原能力。

(上接第 8 页)

加大对硅材料产业自主创新和科技成果转化的支持力度。支持符合条件的硅材料企业申报国家科技重大专项、高技术产业化专项、重点行业结构调整专项和装备制造业发展专项,对国家重大产业化专项、科技重大专项给予地方配套(配套资金不少于专项资金的 50%)。加快建立和完善以硅材料行业优势企业为核心的自主创新体系,加快硅材料高层次人才队伍建设,支持产学研战略联盟的建设与发展。

4.4 加强行业管理,指导产业健康发展

我国硅材料产业体系涉及产业领域较多,如冶金、有色金属、化工、电子、军工等,长期以来各产业间各自封闭,产业之间分割严重,使行业间的内在链接断裂。特别是在产业政策制订、基础科研、原料及产品供需统筹等方面往往着眼于单一产业,而忽视

了从全行业进行科学统筹考虑。相关行业组织包括有色金属工业协会、有机氟硅材料工业协会、电子材料工业协会、可再生能源学会等,在推动产业发展的工作中,大都从自己的归属工作范围考虑,使行业组织之间缺少必要的联系,这些都在一定程度上影响了国家相关产业政策的统揽性、连贯性和科学性。我国至今仍没有出现大型一体化生产企业与现有条块分割的行业管理体制不无关系。建议由工信部、发改委、能源局、商务部、科技部等有关部门,吸收各行业协会,建立一个涵盖硅材料生产、加工、应用的行业协调机制,加强各个部门在政策制定等方面的有机协调,使政策更科学,执行更高效,效果更突出。建议从长远角度出发,制定科学、可行、有针对性和指导意义的行业整体发展规划,并采取行之有效的调节手段。■

2.1.2 双组分金属负载

目前,随着对催化反应要求的逐步提高,单一金属负载的SBA-15已经逐渐无法满足工业上的要求,所以双组分金属甚至是多组分金属负载的研究已经越来越引起国内外专家的关注。Huang等^[13]利用原位法成功合成了双金属成分的Ni-Mo/SBA-15并应用于双苯噻吩的HDS反应中。相比于其他介孔材料,利用SBA-15作为载体,在HDS反应中形成的MoS₂既不会堵塞孔道,也不会降低反应的产率。作者将催化性能的提高归因为SBA-15具有较大的孔径和比表面积。Li等^[14]报道了Fe-Ga-SBA-15的合成及其在苯氧化生成苯酚的催化应用。在Fe-Ga-SBA-15中,Fe负载于SBA-15的表面,其存在的方式类似于FeZSM-5中Fe。同时,通过对比Ga-SBA-15、Fe-SBA-15和Fe-Ga-SBA-15发现,只有Fe、Ga 2种元素共同存在时,对苯的氧化作用才有效果。Lu等^[15]报道了双金属组分的Pt-Sn/SBA-15合成以及在长链烷烃的脱氢反应中的应用。作者发现,随着Sn:Pt的增加,Sn的还原能力下降,2种金属元素的最佳负载量为:Pt(质量分数1.8%)-Sn(质量分数1%)/SBA-15。在十二烷烃的脱氢反应中,Pt-Sn/SBA-15的催化效果比较理想,其转化率为10%,癸烯的选择性达到70%左右。Habimana等^[16]在合成Ni/SBA-15的基础上,又利用浸渍法合成了Ni/Cu/SBA-15。在甲烷氧化的催化反应中发现,Cu的引入对于催化剂催化活性的提高比较明显。对12.5%Ni/2.5%Cu/SBA-15而言,在850℃下,甲烷的转化率可达97.9%,其中CO和H₂的选择性分别为98%和96%。对于催化活性的提高,TPR的研究认为,在Ni、Cu和SBA-15之间,可能存在着较强的相互作用,正是由于这种相互作用,导致Ni/Cu/SBA-15比Ni/SBA-15具有更好的催化活性。

2.1.3 金属配合物负载

随着工业化的不断发展,将金属配合物引入到SBA-15中,既能发挥金属离子的催化作用,同时引入的有机官能团更加有利于对反应物质的吸附。相比于将金属引入到SBA-15的表面或孔道内,将金属配合物引入SBA-15,则显得相对简单。Yang等^[17]研究发现,利用金属交换法,得到的大分子金属配合物,并不会改变SBA-15的六方介孔结构。环氧化反应也表明,金属配合物负载于SBA-15上,相比于单一的金属配合物,催化活性、产物的选择性以及催化剂的重复利用性都有不同程度地提高。

Yang等^[18]最近分别将Cu和V通过有机复合物负载到SBA-15的表面。通过XRD、TEM、BET等分析表明,SBA-15的孔道结构没有发生改变,相反由于Cu和V的引入,在苯乙烯的氧化过程中,SBA-15的催化活性得到明显提高。其中,V/SBA-15催化氧化苯乙烯的产率最高,达到了56%。Shen等^[19]利用金属铱的配合物合成Ir/SBA-15,并将其应用于芳香酮的不对称加氢反应中。在加强选择性的同时,Ir的引入很好地提高了催化剂的重复利用率,也易于回收利用。

2.2 酸改性

酸催化剂在有机合成中应用非常广泛,由于有机合成中一般都是较大分子参与反应,所以需要选取孔径较大的载体负载酸催化剂,以使有机大分子的自由出入,SBA-15特有的孔道结构正适宜应用于较大有机分子参与的反应。

Liu等^[20]制备了不同磷钨酸负载量的SBA-15改性催化剂,该催化剂与纯磷钨酸相比,其对萘与异丙醇的异丙基化反应有更高的活性。磺酸基改性的介孔分子筛SBA-15一般是由含有巯基的化合物3-巯丙基三甲氧基硅烷(MPTMS)键合在SBA-15上,经氧化和酸化后得到含有强酸性磺酸基团的固体酸催化剂SBA-15-SO₃H。Zhao等^[21]同样利用—SO₃H合成了SBA-15-SO₃H,并应用于环己酮的Beckmann重排反应中。研究表明,对环己酮生成ε-己内酰胺的催化反应具有很好的催化活性,且在循环使用4次后其活性和选择性仍能保持不变,说明该催化剂具有较好的稳定性。此外,Gracia等^[22]通过凝胶-溶胶法合成了Ga-、AlGa-SBA-15 2种介孔材料。通过对甲苯和苯甲基氯以及甲苯和苯甲醇烷基化反应来评估Ga-、AlGa-SBA-15的酸活性。结果表明,该催化剂对液相傅克酰基化反应有很高的活性和稳定性,且Ga-、AlGa-SBA-15均具有较大比例的Lewis酸性和Brønsted酸性。利用Ga(NO₃)₃为前驱体,Berrichi等^[23]成功合成了Ga-SBA-15。由于Ga具有缺电子的结构,进入到了SBA-15的骨架后,能产生大量的酸中心,在苯甲醚和苯酰氯的Friedel-Crafts酰基化反应中,苯酰氯的转化率达到98%,并且产物中98%以上都生成了对-甲氧基苯甲酰。作者还发现,虽然Ga-SBA-15的催化活性低于沸石类的微孔分子筛,但其重复使用性强于后者。Du等^[24]对Zr-SBA-15进行了硫化处理,结果发现在酯化和酯交换反应中,经过硫化处理后的Zr-SBA-15酸催化活性明显得到提高。

原因在于进硫化处理后, SBA-15 表面的 Zr 是以 Zr^{4+} 的离子形态存在的, 而未经处理则以 Zr 的不定型存在, 显然 Zr^{4+} 更利于形成酸性中心。由此可见, 酸改性的 SBA-15 催化剂既解决了液体酸催化剂难以与产物分离的难题, 又解决了催化剂的循环使用问题; 既节省了能源, 又有效减少了对环境的污染, 有很广阔的应用前景。

2.3 有机官能团改性

SBA-15 的有机官能团改性是近年来研究的重点。其合成原理是利用 SBA-15 大量的硅羟基与有机官能团作用。与其他改性应用于催化反应不同的是, 单纯的有机官能团改性, 其大都应用于有机物的选择吸附上。

Huang 等^[25] 将 $-CH_2-$ 、 $-CH_3$ 、苯基与 SBA-15 的硅羟基作用。XRD、BET 分析表明, SBA-15 的介孔结构没有发生改变, 虽然材料的比表面积和孔径有所降低, 但其对于双酚 A 的吸附能力却是纯 SBA-15 的 2.9 倍。Barczak 等^[26] 合成了一系列胺基、硫醇基、乙烯基、苯基改性 SBA-15 的功能材料, 得到了比表面积为 $800 \sim 950 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔径大小为 $7.4 \sim 8.6 \text{ nm}$ 的改性 SBA-15。同时考察了 pH、溶液浓度等对 SBA-15 吸附金属 Zn 离子能力影响。Hu 等^[27] 合成了 $CH_3-SBA-15$ 和 $C_6H_5-SBA-15$ 。在合成过程中, 当作为反应物的苯基三乙氧基硅烷和正硅酸乙酯 (PTES/TEOS) 的比例达到 1:10 时, VOCs 的吸附量达到最大值 (0.650 mmol/g)。通过对 $CH_3-SBA-15$ 和 $C_6H_5-SBA-15$ 吸附性能的比较, 作者发现由于 $C_6H_5-SBA-15$ 中苯基存在共轭电子对效应, 故在吸附过程中, 更加倾向于吸附苯, 而不是环己胺。Wang 等^[28] 将荧光素引入到 SBA-15 的孔道内。研究发现, 荧光素在 SBA-15 孔道内是以一价和二价阴离子的形式存在。且在紫外光谱中发现, 荧光素发生了蓝移现象, 此归因于荧光素在 SBA-15 孔道内的高分散, 以及荧光素和 SBA-15 的硅羟基形成的氢键作用。Saikia 等^[29] 利用有机官能团改性 SBA-15, 合成了 $SBA-15-pr-SH$ 、 $SBA-15-pr-SO_3H$ 、 $SBA-15-pr-NH_2$ 等材料, 然后将 $Mn(\text{Salen})Cl$ 直接嫁接到这些有机官能团上。利用这些有机官能团具有较强的极性, 从而改变了 Mn 离子外层电子的电荷密度, 其价态从 +3 降为 +2。在此类催化剂作用下, 1,2-柠檬精油的环氧化选择性达到 100%。同时作者还发现, 在合成过程中, 若在溶液中增加异丁醛, 利于形成更多的 Mn^{2+} , 对催化活性的提高则更加明显。Hamoudi 等^[30] 通过对

SBA-15 表面硅羟基的改性, 将胺基成功地固载于 SBA-15 上, 分别为 $N-SBA-15$ 、 $N,N-SBA-15$ 、 $N,N,N-SBA-15$ 。对 $H_2PO_4^-$ 的吸附性实验说明, 随着胺基量的增加, 对 $H_2PO_4^-$ 的吸附能力也逐渐增强, 分别达到了 1.07 、 1.70 、 2.46 mmol/g 。Shahbazi 等^[31] 利用 $-NH_2$ (胺基) 和 MDA (三聚氰胺) 功能化修饰 SBA-15, 并将其应用于 $Pb(II)$ 、 $Cu(II)$ 和 $Cd(II)$ 等重金属离子的吸附。研究了吸附剂剂量, 溶液的 pH 和水溶液中金属离子的浓度对 $NH_2-SBA-15$ 和 $MDA-SBA-15$ 吸附性能的影响。结合 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线研究表明, $MDA-SBA-15$ 可作为一种理想的可有效去除水溶液中重金属离子的吸附剂使用。

3 结语

目前, 介孔分子筛材料的研究工作方兴未艾。介孔材料问世至今刚好经历了 20 年, 在这 20 年中介孔材料得到了迅速发展, 展望未来, 介孔材料的发展应从以下 3 个方面开展工作: ①从合成角度, 对介孔及其复合分子筛的组装、形成机理、合成方法及机理做进一步探索, 以利于对这类材料进行更好地改性。②需要更深入了解结构导向剂的结构与其导向制得的介孔材料性能之间的关系, 在充分理解合成机制的基础上, 制备出结构和性能优化的介孔材料。从介孔材料合成至今, 尽管人们已经提出了几种合成的机理, 但都存在缺陷, 进一步探索 SBA-15 等介孔材料的结晶过程已成为材料化学领域极具挑战性的研究热点。③在不断改进 SBA-15 功能的同时, 积极探索其新的性能, 特别是 (水) 热稳定性需要提高, 尽管 SBA-15 的 (水) 热稳定性较 MCM-41 等有了一定程度的提高, 但仍远低于微孔分子筛材料, 较低的 (水) 热稳定性已成为制约介孔催化材料在工业上发展应用的瓶颈。近年来, 在增强介孔材料的 (水) 热稳定性方面已开展了不少工作。将 SBA-15 介孔分子筛材料引向工业应用, 发挥其潜在的工业应用价值, 还有待科学家们进一步的努力, 期待着它们在工业应用中发挥重要作用。

参考文献

- [1] Everett D H. Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units, Appendix II: definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry manual of symbols and terminology[J]. J Pure Appl Chem, 1972, 31(4): 577-638.
- [2] Zhao D Y, Feng J L, Huo Q S, et al. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores[J].

- Science, 1998, 279(5350): 548–552.
- [3] Zhao D Y, Sun J Y, Li Q Z, *et al.* Morphological control of highly ordered mesoporous silica SBA-15 [J]. *Chem Mater*, 2000, 12(2): 275–279.
- [4] 徐如人, 庞文琴, 于吉红, 等. 分子筛与多孔材料化学 [M]. 北京: 科学出版社, 2004: 600–826.
- [5] 张微, 徐恒泳, 毕亚东, 等. 介孔分子筛 SBA-15 的改性研究进展 [J]. *化工进展*, 2007, 26(2): 152–157.
- [6] Li Y S, Chen Y, Li L, *et al.* A simple co-impregnation route to load highly dispersed Fe(III) centers into the pore structure of SBA-15 and the extraordinarily high catalytic performance [J]. *Appl Catal A-Gen*, 2009, 366(1): 57–64.
- [7] Wang F, Li J, Sun X, *et al.* Short channeled Zr-Ce-SBA-15 supported palladium catalysts for toluene catalytic oxidation [J]. *Catal Commun*, 2011, 12(15): 1415–1419.
- [8] Kobayashi K, Kitaura R, Nishimura F, *et al.* Growth of large-diameter (–4 nm) single-wall carbon nanotubes in the nanospace of mesoporous material SBA-15 [J]. *Carbon*, 2011, 49(15): 5173–5179.
- [9] De Juan F, Ruiz-Hitzky E. Selective functionalization of mesoporous silica [J]. *Adv Mater*, 2000, 12(6): 430–432.
- [10] Perea L E, Nava R, Pawelec B, *et al.* SBA-15-supported gold nanoparticles decorated by CeO₂: structural characteristics and CO oxidation activity [J]. *Appl Catal A-Gen*, 2010, 381(1/2): 42–53.
- [11] Hess C, Wild U, Schlögl R. The mechanism for the controlled synthesis of highly dispersed vanadia supported on silica SBA-15 [J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2006, 95(1/2/3): 339–349.
- [12] Zhang L, Zhao Y, Dai H, *et al.* A comparative investigation on the properties of Cr-SBA-15 and CrO_x/SBA-15 [J]. *Catal Today*, 2008, 131(1/2/3/4): 42–54.
- [13] Huang Z D, Bensch W, Lotnyk A, *et al.* SBA-15 as support for Ni-Mo HDS catalysts derived from sulfur-containing molybdenum and nickel complexes: Effect of activation mode [J]. *J Mol Catal A-Chem*, 2010, 323(1/2): 45–51.
- [14] Li Y, Feng Z, Van Santen R A, *et al.* Surface functionalization of SBA-15-ordered mesoporous silicas: Oxidation of benzene to phenol by nitrous oxide [J]. *J Catal*, 2008, 255(2): 190–196.
- [15] Lu Z, Ji S, Liu H, *et al.* Preparation and characterization of Pt-Sn/SBA-15 catalysts and their catalytic performances for long chain alkane dehydrogenation [J]. *Chin J Chem Eng*, 2008, 16(5): 740–745.
- [16] Habimana F, Li X, Ji S, *et al.* Effect of Cu promoter on Ni-based SBA-15 catalysts for partial oxidation of methane to syngas [J]. *J Nat Gas Chem*, 2009, 18(4): 392–398.
- [17] Yang J S, Jung W Y, Lee G D, *et al.* Effect of pretreatment conditions on the catalytic activity of benzene combustion over SBA-15-supported copper oxides [J]. *Top Catal*, 2010, 53(7/8/9/10): 543–549.
- [18] Yang Y, Zhang Y, Hao S, *et al.* Heterogenization of functionalized Cu(II) and VO(IV) schiff base complexes by direct immobilization onto amino-modified SBA-15: Styrene oxidation catalysts with enhanced reactivity [J]. *Appl Catal A-Gen*, 2010, 381(1/2): 274–281.
- [19] Shen Y B, Chen Q, Lou L L, *et al.* Asymmetric Transfer hydrogenation of aromatic ketones catalyzed by SBA-15 supported Ir(I) complex under mild conditions [J]. *Catal Lett*, 2010, 137(1/2): 104–109.
- [20] Liu Q, Wu W, Wang J, *et al.* Characterization of 12-tungstophosphoric acid impregnated on mesoporous silica SBA-15 and its catalytic performance in isopropylation of naphthalene with isopropanol [J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2004, 76(1/2/3): 51–60.
- [21] Zhao W, Salame P, Herledan V, *et al.* Study the liquid-phase Beckmann rearrangement on the surface of SBA-15-SO₃H catalyst [J]. *J Porous Mater*, 2010, 17(3): 335–340.
- [22] Gracia M J, Losada E, Luque R, *et al.* Activity of gallium and aluminum SBA-15 materials in the Friedel-Crafts alkylation of toluene with benzyl chloride and benzyl alcohol [J]. *Appl Catal A-Gen*, 2008, 349(1/2): 148–155.
- [23] Berrichi Z E, Cherif L, Orsen O, *et al.* Ga Doped SBA-15 as an active and stable catalyst for Friedel-Crafts liquid-phase acylation [J]. *Appl Catal A-Gen*, 2006, 298: 194–202.
- [24] Du Y, Liu S, Zhang Y, *et al.* Urea-assisted synthesis of hydrothermally stable Zr-SBA-15 and catalytic properties over their sulfated samples [J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2009, 121(1/2/3): 185–193.
- [25] Huang H Y, Zhao C D, Ji Y S, *et al.* Preparation, characterization and application of p-tert-butyl-calix[4] arene-SBA-15 mesoporous silica molecular sieves [J]. *J Hazard Mater*, 2010, 178(1/2/3): 680–685.
- [26] Barezak M, Skwarek E, Janusz W, *et al.* Functionalized SBA-15 organosilicas as sorbents of Zinc(II) ions [J]. *Appl Surf Sci*, 2010, 256(17): 5370–5375.
- [27] Hu Q, Li J J, Hao Z P, *et al.* Dynamic adsorption of volatile organic compounds on organofunctionalized SBA-15 materials [J]. *Chem Eng J*, 2009, 149(1/2/3): 281–288.
- [28] Wang L, Shao Y, Zhang J, *et al.* Study on the fluorescence properties of fluorescein dye incorporated into SBA-15 [J]. *Opt Mater*, 2006, 28(10): 1232–1234.
- [29] Saikia L, Srinivas D, Ratnasamy P. Comparative catalytic activity of Mn(Salen) complexes grafted on SBA-15 functionalized with amine, thiol and sulfonic acid groups for selective aerial oxidation of limonene [J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2007, 104(1/2/3): 225–235.
- [30] Hamoudi S, Elnemr A, Belkacemi K. Adsorptive removal of dihydrogenphosphate ion from aqueous solutions using mono, di- and triammonium-functionalized SBA-15 [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2010, 343(2): 615–621.
- [31] Shahbazi A, Younesi H, Badii A. Functionalized SBA-15 mesoporous silica by melamine-based dendrimer amines for adsorptive characteristics of Pb(II), Cu(II) and Cd(II) heavy metal ions in batch and fixed bed column [J]. *Chem Eng J*, 2011, 168(2): 505–518. ■