

功能化介孔材料的合成策略及其催化应用

祁正¹, 肖永鹏², 蒋志强¹, 虞梦雪¹, 常世鑫¹, 吕康乐^{1*}

(1 中南民族大学 资源与环境学院, 武汉 430074; 2 浙江尚科生物医药有限公司 生产技术部, 浙江 绍兴 312000)

摘要 介孔材料因其具有较大的比表面积、规则有序的孔道结构以及孔径大小的可连续可调性等特点, 在吸附分离、催化和能源存储等方面展现出卓越的性能, 因而被誉为“明星”功能材料. 以介孔碳材料、介孔硅材料、介孔TiO₂和非对称结构介孔材料等典型的介孔材料为例, 总结了其制备策略, 包括硬模板法、微乳液法、界面动态迁移法、蒸发驱动定向组装、表面动力学控制法和乳液驱动法等. 同时, 探讨了这些材料在环境和能源催化领域的应用, 主要涉及类芬顿降解污染物、光(电)催化CO₂还原、挥发性有机物(VOCs)的催化降解、汽车尾气净化和费-托合成. 最后对介孔材料未来的发展趋势和发展前景进行了讨论.

关键词 介孔材料; 催化; 模板法; 单胶束

中图分类号 O625.67; O643.3 文献标志码 A 文章编号 1672-4321(2026)02-0231-15

doi: 10.20056/j.cnki.ZNMDZK.20250844

Functionalized mesoporous materials: Synthetic strategies and applications in catalysis

QI Zheng¹, XIAO Yongpeng², JIANG Zhiqiang¹, YU Mengxue¹, CHANG Shixin¹, LYU Kangle^{1*}

(1 College of Resources and Environment, South-Central Minzu University, Wuhan 430074, China; 2 Department of Production Technology, Zhejiang SyncoZymes Bio-pharmaceutical Co., Ltd., Shaoxing 312000, Zhejiang China)

Abstract Mesoporous materials are known as “star” functional materials due to their large specific surface area, regularly ordered pore structure, and continuously adjustable pore size, which demonstrate excellent performance in adsorption and separation, catalysis, and energy storage. Using some typical mesoporous materials, including mesoporous carbon, mesoporous silicon, mesoporous TiO₂, and mesoporous materials with asymmetric structure as examples, various preparation methods were reviewed, including hard templating, microemulsion techniques, interfacial dynamic migration, evaporation-driven directional assembly, surface dynamics control, and emulsion-driven methods. Additionally, the applications of mesoporous materials in energy and environmental catalysis were examined, particularly in Fenton-like degradation of pollutants, (electro) photocatalytic CO₂ reduction, degradation of volatile organic compounds (VOCs), purification of automobile exhaust, and Fischer-Tropsch synthesis. Finally, the future development and the prospects for advancement of mesoporous materials were discussed.

Keywords mesoporous materials; catalysis; template method; monomicellar

介孔材料是指孔径介于2~50 nm之间的一类多孔材料, 因其具有高比表面积、孔道规则有序以及孔径大小可调等优点, 已成为研究的热点^[1-3]. 如何制备出孔道规则有序的介孔材料是目前研究的重

点. 目前, 硬模板法和软模板法是制备介孔材料的常见方法. 硬模板法^[4]是首先制备介孔材料, 然后在孔道中灌注前驱体分子, 最后通过煅烧和刻蚀的方法得到介孔材料. 软模板法^[5]则是通过前驱体分子

收稿日期 2024-07-27

* 通信作者 吕康乐(1972-), 男, 教授, 博士, 研究方向: 环境光催化, E-mail: lvkangle@mail.scuec.edu.cn

基金项目 国家自然科学基金资助项目(51672312); 湖北省自然科学基金-黄石联合资助项目(2022CFD001).

与单胶束组装成复合胶束,最终通过交联聚合形成介孔材料^[6].常见的表面活性剂分为三类:以聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷(P123),聚乙二醇-聚苯乙烯(PS-b-PEO)和聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷(F127)为代表的嵌段共聚物表面活性剂,以十二烷基苯磺酸钠(SDBS)等为代表的阴离子表面活性剂,以及以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)等烷基季铵盐为代表的阳离子表面活性剂.研究人员付出了巨大努力,利用硬模板法和软模板法来精准合成介孔材料.为了进一步调研介孔材料在催化反应中的研究进展,通过使用文献计量法来量化相关指标(如论文发表量、引用量、关键词、隶属国家、知名科学家).以“mesoporous materials”和“catalysis”作为关键词,在 Web of Science 数据库中检索论文发表量和引用量,结果如图 1 所示.可以看出,自 2015 年来,介孔材料在催化领域的研究论文年发表量保持在 250 篇左右,2022 年相关引用量高达 17500 次.通过关键词分析可知(如图 2),介孔材料在催化中的应用

主要涉及能源储存(energy storage)和能量转换(energy conversion),主要研究国家为中国和美国(如图 3).相关知名学者如图 4 所示,包括复旦大学赵东元教授、李伟教授、邓勇辉教授以及吉林大学乔振安教授.

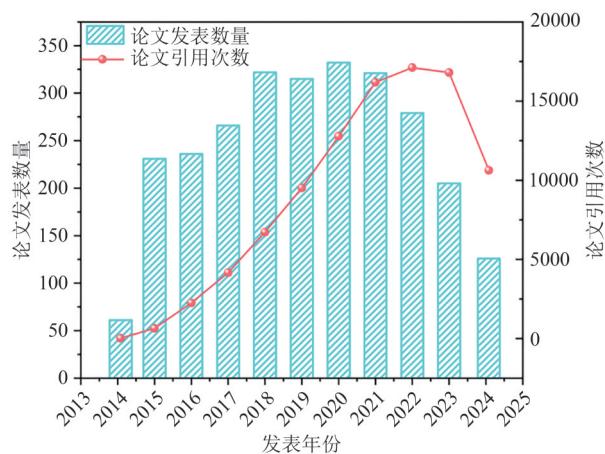


图 1 以“mesoporous materials”和“catalysis”为关键词的论文发表量和引用量

Fig. 1 Number of publications and citations using “mesoporous materials” and “catalysis” as the keywords

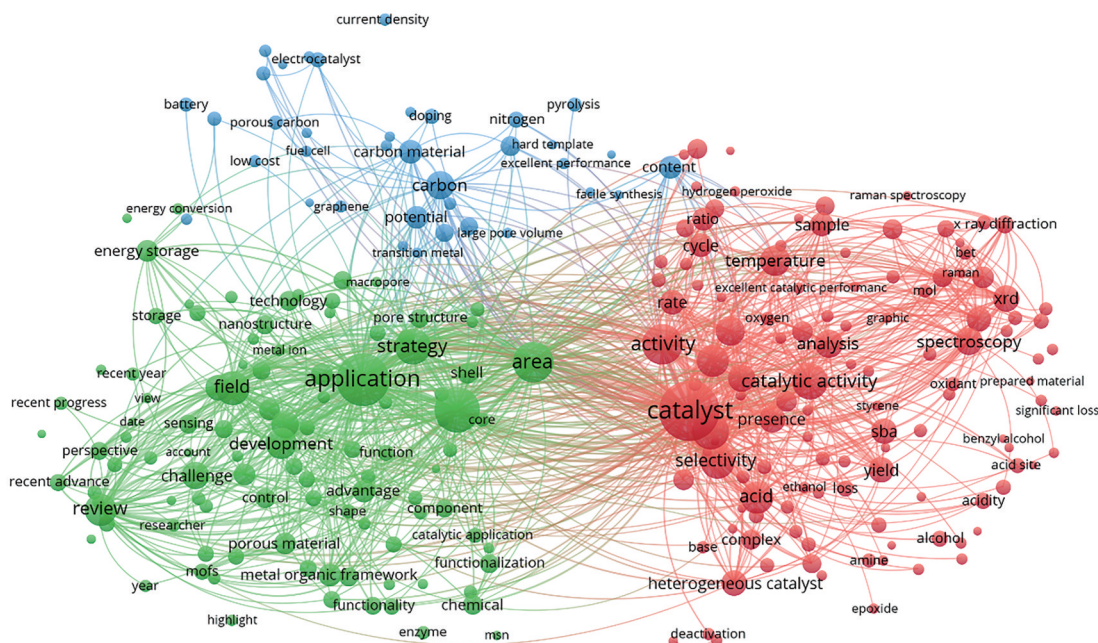
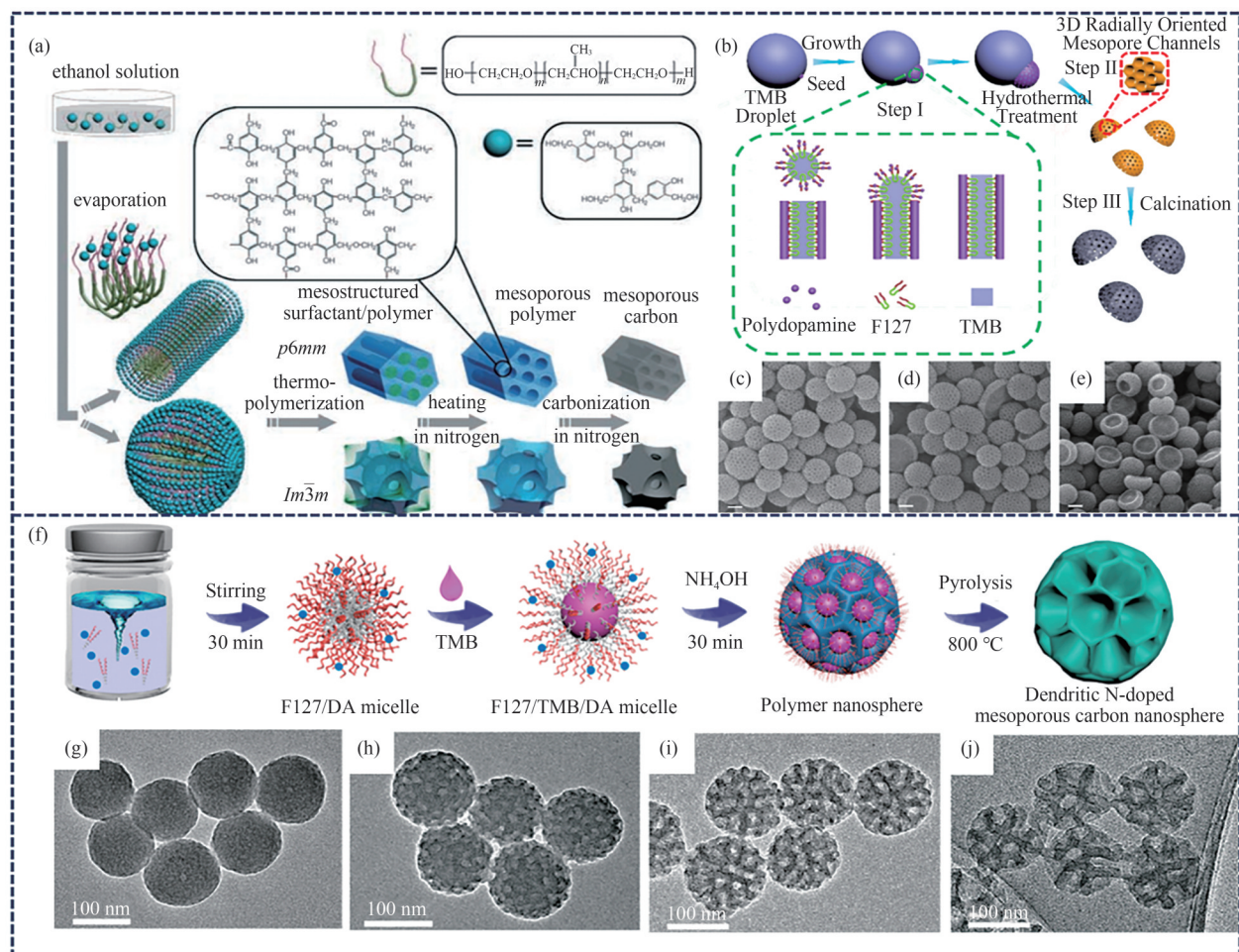


图 2 关键词的可视化网络图

Fig. 2 Visualization network diagram of keywords

在介孔材料领域,如何从原子、纳米和微米尺度精准合成介孔材料是一个重要的科学问题^[7-8].然而,要在高度可调的范围内完全操纵每个介观结构参数(例如,中间相、孔径、壁厚、形态、尺寸、表面性质)仍然非常困难^[9-10].本文总结和归纳了使用硬模板和软模板法制造介孔材料的重要成果,系统总结了介孔碳材料、介孔硅材料、介孔二

氧化钛、非对称介孔材料的合成机理.此外,对介孔材料在环境催化中的应用(如类芬顿降解污染物、光(电)催化 CO₂ 还原、环境催化降解 VOCs、汽车尾气净化和费-托合成)进行了详细总结.最后,本文概述了介孔材料研究和开发面临的挑战,克服这些挑战将有助于增加其在新应用中的贡献.



(a) 酚醛树脂/F127 制备介孔碳示意图^[16]; (b) 乳液诱导界面各向异性组装形成非对称碗状介孔碳颗粒^[18]; (c)-(e) TMB 含量对碗状介孔碳形貌的影响^[18]; (f) 多功能纳米乳液组装方法制备氮掺杂介孔碳纳米球的合成过程示意图^[20]; (g)-(j) TMB 含量对碳纳米球孔径的影响^[20]

图 5 软模板法合成介孔碳示意图

Fig. 5 Schematic diagram of mesoporous carbon synthesized by soft template method

树脂(resol); (2)嵌段共聚物和 resol 在氢键作用下形成复合介观相; (3)在高温煅烧下去除软模板和碳化酚醛树脂. 利用上述合成方法, QIAO 等^[14]首先利用金属螯合剂柠檬酸钠螯合 La^{3+} 和 Zr^{2+} 作为前体模块, 利用前体模块和 resol/嵌段共聚物在氢键作用下规则地组装成固体-无机-有机杂化复合材料, 最后在高温煅烧下合成有序介孔 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

此外, 微乳液法以其制备工艺简便和产物结构可控性强等特点, 在制备可控介孔结构和特殊形貌介孔碳方面取得突破性进展^[17-18]. LOU 等^[19]利用乳液体系中两种不混溶液体[1,3,5-三甲基苯(TMB)和水]之间的界面, 使聚多巴胺(PDA)种子在 TMB 和水的界面形成, F127/TMB/PDA 形成岛状介观的复合结构, 最后进一步组装合成介孔聚多巴胺颗粒.

这些颗粒的衍生碳颗粒可以通过后续的水热处理和在氮气气氛下煅烧获得[图 5(b)]. 通过简单地增加反应体系中的 TMB 浓度, 介孔聚多巴胺纳米

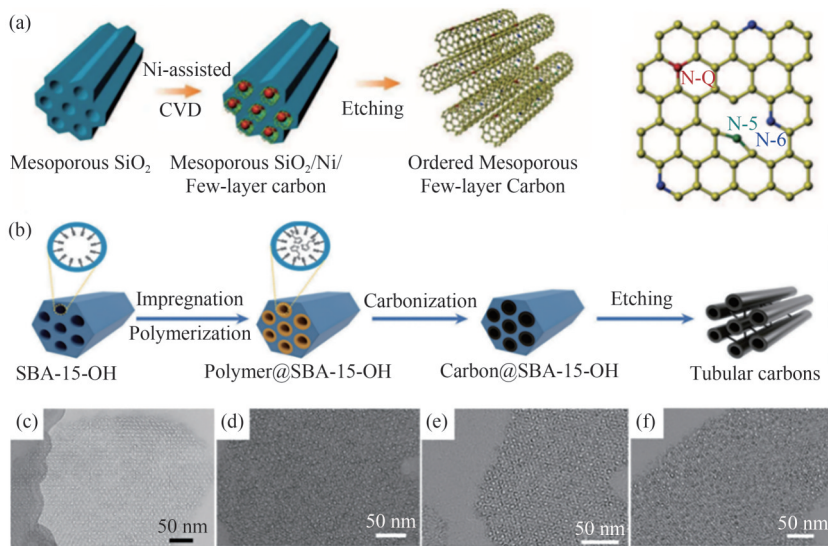
颗粒的产物可以从仅对称的纳米球连续调节到纳米球和碗状颗粒[图 5(c)-(e)].

然而, 上述反应过程需要在高温高压的反应釜中进行, 这严重限制了其大规模化的工业生产的应用. 赵东元院士课题组^[20-21]发现水/乙醇体系中能够得到 F127/TMB/PDA 复合胶束, 最终通过多巴胺的聚合和煅烧过程得到氮掺杂介孔碳[图 5(f)]. 通过调节 TMB 的含量, 可以得到如下结构的介孔碳材料: 光滑[图 5(g)]、高尔夫球[图 5(h)]、多室[图 5(i)]和树枝状纳米碳球[图 5(j)].

软模板法主要是通过精准调控嵌段聚合物和有机分子组装过程, 从而得到介观周期性结构. 然而, 这种方法往往形成较厚的孔壁, 这不仅会降低其比表面积, 还会影响孔道的连通性^[25]. 除了上述因素, 嵌段共聚物有机高分子在作为碳源进行聚合时经历的溶胶-凝胶转变过程, 决定了有序介观结构能否成功构建, 这显著限制了该方法的广泛适用性^[25-26].

硬模板法则使用具有刚性结构的纳米孔作为纳米反应器,在孔道内部炭化有机质前驱物得到纳米孔结构碳材料,这一方法规避了对有机高分子聚合过程的溶胶-凝胶控制,为碳前驱体的选择提供了更高的灵活性^[27-28].中科院黄富强研究员课题组^[22]采用化学气相沉积法,以SBA-15作为硬模板并在其孔壁负载镍催化剂,最终成功制得少层石墨烯结构的空心碳管材料[图6(a)].尽管空心结构的介孔碳及其复合材料在催化、能源存储与转换等多个领域展现出卓越性能,但目前仍面临一个挑战,即缺乏一种既具有普适性又能够实现规模化生产的合成方法.武汉大学顾栋教授课题组^[23]以富含硅羟基的介孔二氧化硅为模板,通过

有机分子与模板表面硅羟基的强相互作用,实现有机分子选择性地在此介孔氧化硅孔道表面吸附和聚合,随后经过炭化处理和模板脱除,得到具有中空结构的介孔碳材料[图6(b)].该方法具有制备流程简单、易批量合成和普适性强等特点,不仅适用于多种不同结构的介孔二氧化硅模板(如SBA-15、KIT-6、MCF和FDU-12等),而且多种有机分子均可作为碳源使用,如糠醇[图6(c)]、噻吩甲醇[图6(d)]、多巴胺[图6(e)]和酪氨酸[图6(f)].这种硅醇辅助的“表面浇铸”策略为制备具有优异结构参数的介孔碳提供了新的见解和灵感,并在能量存储和转化、催化、生物医药等领域具有广泛的应用前景.



(a) 有序中孔少层碳的制备示意图^[22]; (b) 介孔二氧化硅模板(SBA-15-OH)的硅醇辅助表面浇铸策略合成介孔碳示意图^[23]; (c) 糠醇、(d) 噻吩甲醇、(e) 多巴胺、(f) 酪氨酸为碳源前驱体分子制备介孔碳的形貌图^[23]

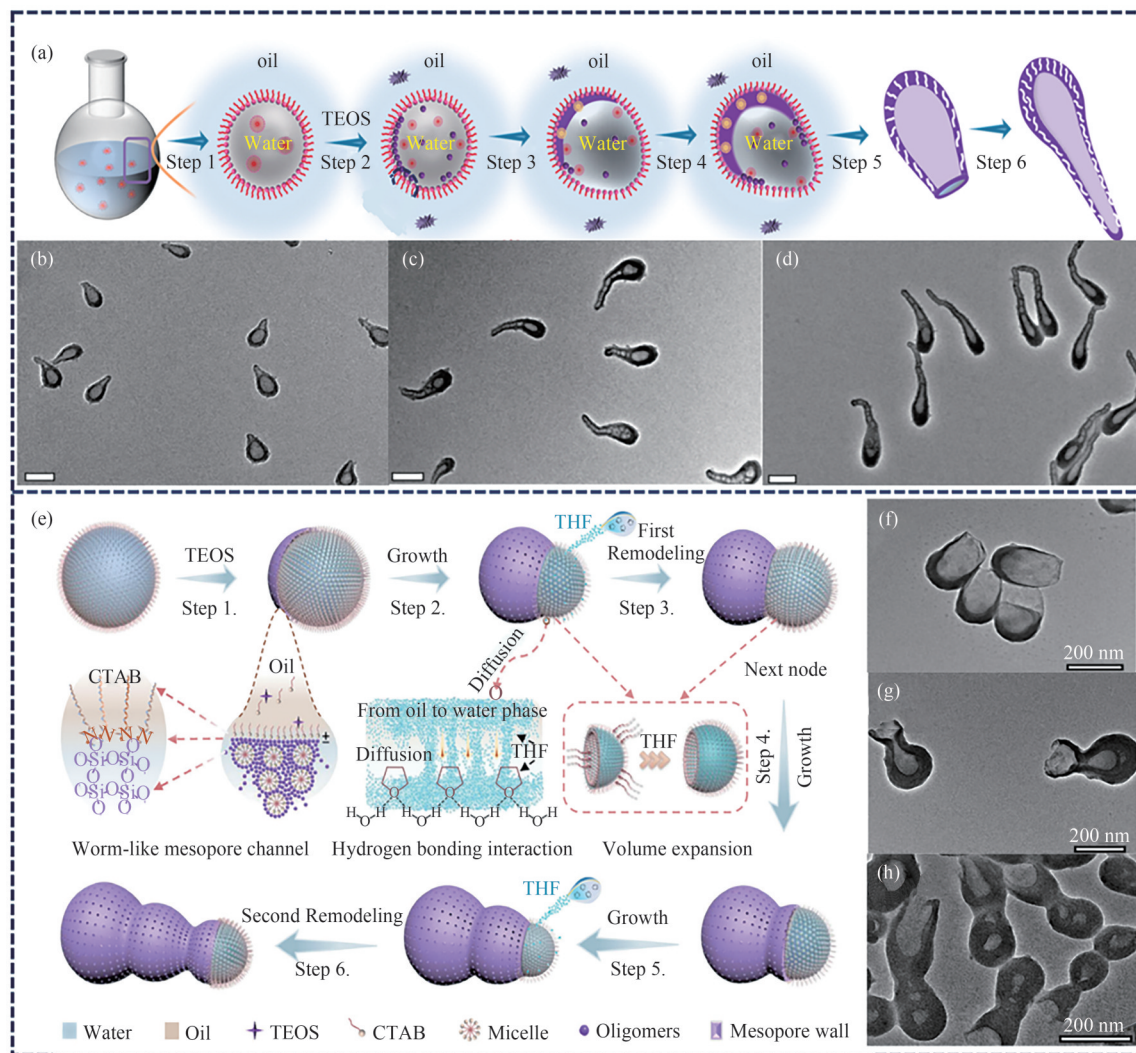
图6 硬模板法合成介孔碳示意图

Fig. 6 Schematic diagram of mesoporous carbon synthesis by hard template method

1.2 介孔硅材料

介孔二氧化硅(MSN)由于其孔道结构的有序性、孔径大小的可调控性以及介孔结构的多样性,成为基础研究与工业应用的热点^[29].然而,如何精准可控地合成介孔硅是研究的难点^[30].赵东元院士课题组^[31]基于油/水界面动态迁移策略及对界面处表面活性剂烷基链长度的调控,实现了对颗粒头部曲率的调节.在以CTAB为表面活性剂的油包水(油相:正戊醇)微乳体系中,油/水界面的阳离子表面活性剂(CTAB)可以吸引水溶性硅烷寡聚体在油水界面沉积.二氧化硅壳层的生长诱发了界面的动态迁移,从而形成了流线型结构[图7(a)].通过调节反应时间,可以调节蝌蚪状纳米颗粒的尾巴由开放到封闭.同时,增加乳液体系中的水量可以调节流线型

结构纳米颗粒尾巴的长度[图7(b)-(d)].此外,通过一种纳米液滴的分步重塑策略合成了多腔介孔二氧化硅纳米颗粒.即在该纳米乳液体系中,通过在壳层生长过程中分步添加一种具有油水分配系数的溶剂(如THF-四氢呋喃)来二次重塑纳米液滴,使液滴在暴露侧产生体积膨胀[图7(e)].随着硅壳层的生长定型,从而形成多腔结构.其中形成的双腔纳米颗粒具有两个椭圆形的节,呈现出葫芦状.在介孔纳米颗粒中可以清晰地观察到内部相连的双腔结构,同时蠕虫状的介孔通道也可以在纳米颗粒的外壳上清晰地观察到[图7(f)-(h)].介孔纳米颗粒的比表面积高达 $469 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.以上工作为精确合成介孔二氧化硅提供了全新的研究思路^[32].



(a) 界面动态迁移合成介孔 SiO_2 示意图^[31]; (b)-(d) 乳液体系中水量对介孔 SiO_2 形貌的影响^[31]; (e) 纳米液滴重塑制备介孔 SiO_2 纳米粒子^[32]; (f)-(h) 四氢呋喃 (THF) 滴加次数对 SiO_2 多腔结构的影响^[32]

图 7 介孔 SiO_2 合成示意图

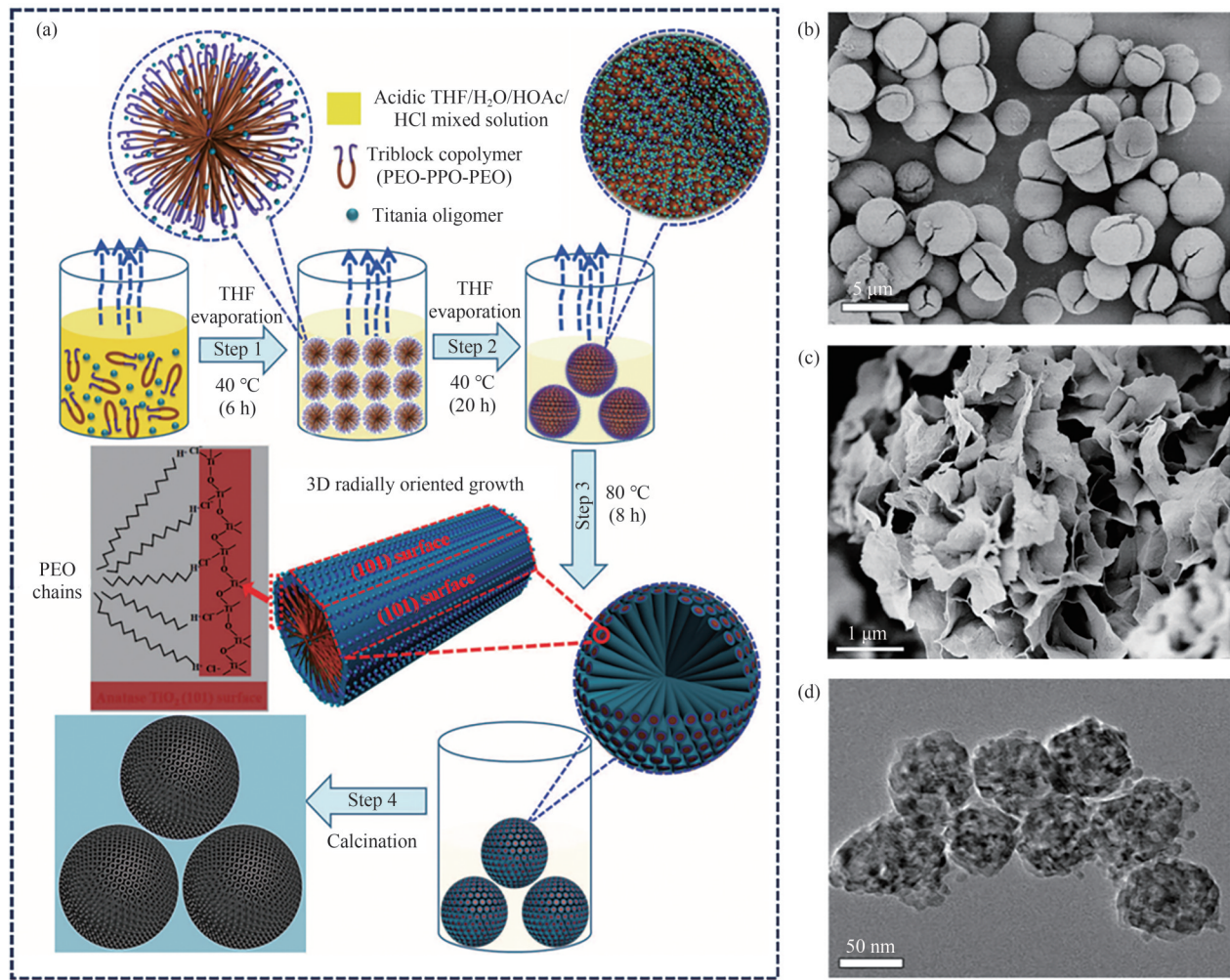
Fig. 7 Schematic diagram of mesoporous SiO_2 synthesis

1.3 介孔 TiO_2

孔径范围为 2~50 nm 的介孔 TiO_2 材料,因其独特的介孔性和内在特性,被认为能量转换和储存的重要模型^[33].然而,由于钛前驱体的快速水解和胶溶速率,对 TiO_2 的精确尺度和形态操纵极具挑战性,这可能是技术突破的关键.提高介孔 TiO_2 的实际性能在很大程度上可能依赖于开发具有受控几何形状、晶体学和集成度的适当设计的介孔结构^[34].在过去的几十年里,研究人员在制备具有介孔 TiO_2 晶体结构方面做出了巨大的努力.2015年,赵东元院士课题组^[35]采用蒸发驱动定向组装 (EISA) 方法开发了单胶束组装介孔 TiO_2 , 组装过程始于通过优先四氢呋喃 (THF) 蒸发形成 PEO-PPO-PEO/二氧化钛低聚物单颗粒,在油水界面形成介观结构的 TiO_2 微球.在 80 °C 下的连续蒸发推动了中通道和 TiO_2 纳米晶

体沿径向和切向的定向生长,从而产生了一种前所未有的具有介观和晶体学取向的 TiO_2 材料 [图 8(a)].

最近,赵东元院士团队^[36]报告了有序的介孔金红石 TiO_2 微球,其具有径向介孔排列和支架中稳定的 Ti^{3+} 缺陷.通过原位使用特定的还原剂 (2-乙基咪唑),该还原剂能够通过氢键相互作用与 TiO_2 结合 [图 8(b)].还原剂在退火过程中能够使得 TiO_2 表面产生裂纹,同时能还原 Ti^{4+} 为 Ti^{3+} .这种独特的介观结构和原子空位的结合,在太阳光的全波长范围内显著提高了光催化制氢的速率.赵东元院士课题组^[37]首次展示了一种简单的水热诱导溶剂约束组装方法,用于合成单层二维有序介孔 TiO_2 纳米片.具体而言,首先制备了含有溶剂四氢呋喃 (THF)、钛源钛酸四丁酯 (TBOT) 和两亲性三嵌段共聚物 Pluronic F127



(a) 蒸发驱动定向组装合成介孔 TiO₂ 示意图^[35]; (b) 还原剂^[36]、(c) 溶剂^[37]和 (d) 蒸发速率^[38]对介孔 TiO₂ 形貌的影响

图 8 蒸发驱动定向组装合成介孔 TiO₂

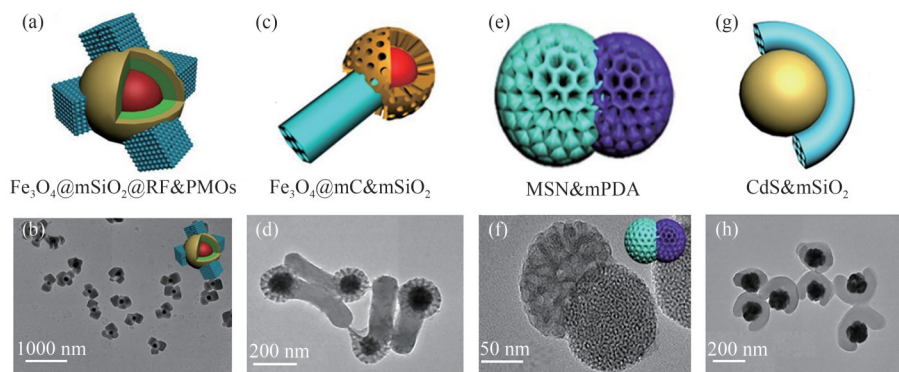
Fig. 8 Evaporation driven directional assembly synthesis of mesoporous TiO₂

的酸性前体溶液. 在 45 °C 的低温下蒸发 THF 后, 前体溶液变成粘性凝胶. 随后将凝胶分散在乙醇和甘油的混合溶剂中, 然后在 100 °C 下进行水热处理. 甘油限制了复合单胶束在三维方向上的组装生长, 因此, 通过煅烧得到了介孔 TiO₂ 纳米片 [图 8(c)]. 此外, 通过在组装过程中调节 THF 蒸发速率, 这种简单的溶液处理策略进一步能够调节粒径和中孔尺寸, 而不会破坏定向晶粒 [图 8(d)]. 有序介孔和晶体取向的这种组合提供了有效的物质和电荷传输, 从而显著提高了光催化分解水产氢气的速率^[39].

1.4 非对称介孔材料

非对称介孔材料在继承传统介孔材料优点 (比表面积大、孔径可调) 的基础上, 因其独特的各向异性结构、组成和功能不对称性而受到广泛关注^[40]. 不对称介孔材料由于其各向异性结构, 各个部分可以选择性地进行修饰并独立发挥作用, 实现功能协调而不相互干扰, 这在催化、能量转换与存储、

生物医学等方面具有巨大的应用潜力^[41-42]. 然而, 精确操纵非对称材料的合成仍然是一个巨大的挑战. 赵东元院士课题组^[43]采用表面动力学介导的多位点成核策略, 可以精确控制间苯二酚甲醛树脂 (RF) 表面周期性介孔有机硅 (PMO) 的成核数, 成功制备了 Fe₃O₄@mSiO₂@RF&PMOs 介孔纳米复合材料 [图 9(a)-(b)]. 此外, 通过使用一种新的表面电荷介导的选择性封装方法 [图 9(c)-(d)], 首次成功合成了在单颗粒水平上具有疏水性碳和亲水性二氧化硅空间隔离的 Fe₃O₄@mC&mSiO₂ 纳米粒子^[44]. 由于 Fe₃O₄ 纳米粒子和多巴胺之间的相互作用非常强, 进一步诱导多巴胺分子在 Fe₃O₄ 纳米粒子上的成核形成均匀的核/壳结构. 与具有可调烃链长的表面活性剂一样, Fe₃O₄@mC&mSiO₂ 纳米粒子也具有稳定乳液的能力. 通过乳液诱导定向组装, 可以合成孔径可调的非对称介孔硅 & 介孔多巴胺 (MSN&mPDA) 纳米粒子 [图 9(e)-(f)]. 这是首次利用纳米-乳液交互作用



(a) 表面动力学控制法^[43]、(c) 表面电荷介导法^[44]、(e) 乳液驱动法^[45]和 (g) 表面受限的缠绕组装法^[46]合成非对称介孔材料；
(b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@m\text{SiO}_2@RF\&PMOs$ ^[43]、(d) $\text{Fe}_3\text{O}_4@mC@m\text{SiO}_2$ ^[44]、(f) $MSN\&MPDA$ ^[45]和 (h) $CdS@m\text{SiO}_2$ ^[46]的 SEM 图

图 9 非对称介孔材料

Fig. 9 Asymmetric mesoporous materials

构建非对称介孔纳米材料,也是首次实现了双介孔非对称纳米材料不同单元介孔孔径的精准调控^[45].利用独特非对称结构,构建了单颗粒级串联信息传输体系,模拟细胞内逻辑信号传递.这种双介孔 $MSN\&mPDA$ 纳米颗粒具有双大孔和可调谐孔,并具有选择性功能化,具有很强的扩展性,不仅是生物逻辑门的多功能平台,而且在催化、储能、传感和环境修复等领域也具有很大的潜力.赵东元院士课题组^[46]采用一种表面受限的缠绕组装策略,可以调节均匀 1D 介孔 $\text{SiO}_2(m\text{SiO}_2)$ 纳米棒的立体结构.利用这一种独特的创新策略,一维 (1D) 的 $m\text{SiO}_2$ 纳米棒能够精细地、紧密地缠绕在各种三维 (3D) 预制纳米粒子的表面上,这些纳米粒子形态多样,包括但不限于完美的球体、棱角分明的立方体、规整的六边形盘、细长的纺锤形以及细长的棒状等[图 9(g)-(h)].在缠绕过程中, $m\text{SiO}_2$ 纳米棒不仅与预制纳米粒子紧密结合,还精确地复制了这些预制粒子原有的表面拓扑结构,包括其表面的凹凸、曲率及任何微观纹理,实现了从形态到表面特征的全面继承.与传统的核壳结构相比,这种缠绕结构导致预制纳米颗粒的部分暴露和组装,功能性纳米粒子可以表现出较大的可接近表面和与周围环境的有效能量交换.上述方法为探索用于许多潜在应用的不对称纳米结构提供了新的见解.

2 介孔材料在环境催化中的应用

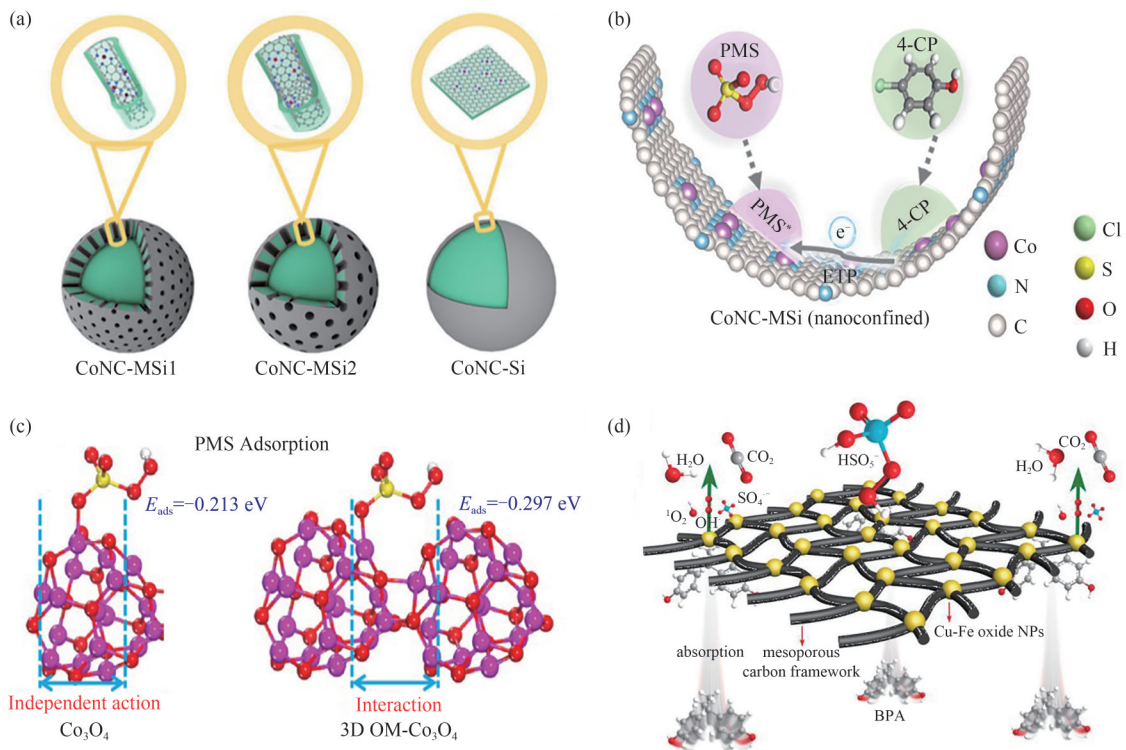
2.1 类芬顿水处理

由于难降解污染物去除不足造成的水污染仍然是一个普遍的全球性挑战,它威胁着可持续的供水和人类健康^[47-49].因此,日常生活和生产中,需要经济

实惠且高效的水净化技术^[50-51].非均相类芬顿技术能够产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)和非自由基活性物种($^1\text{O}_2$),有效降解有机污染物,在水污染控制方面具有巨大的应用前景^[52-54].

介孔材料独特的孔道结构能够增强反应物的局部富集和扩散,其纳米限域结构还能从根本上改变单原子活性位点的配位结构和电子结构,从而引发催化途径的变化.LI 等^[55]将 Co 单原子限制在碳包覆的介孔二氧化硅颗粒中,构建了纳米限域结构的 Co-N-C 单原子催化位点[图 10(a)].在纳米约束下,污染物降解途径从 $^1\text{O}_2$ 到电子转移过程发生了根本转变.这种途径的改变,加上纳米约束下界面传质的加速,导致净化动力学提高了 34.7 倍,并显著提高了催化中 PMS 的利用效率[图 10(b)].

介孔材料由于具有极大的比表面积,能够更有效地活化过氧硫酸盐(PMS),产生大量的活性氧物种.ZHANG 等^[56]构建了三维有序介孔 $\text{Co}_3\text{O}_4(3\text{D OM-Co}_3\text{O}_4)$ 以增强 PMS 的活化,从而快速去除雷尼替丁(RAN)的目标污染物.在最佳条件下,3D OM- Co_3O_4 在 7 min 内实现了 99.2% 的 RAN 去除效率和 63.7% 的 RAN 矿化效率.理论计算结构显示,PMS 分子更倾向吸附在 3D OM- Co_3O_4 ,这不仅能产生大量的活性氧物种,而且还能减少钴离子释放到水溶液中[图 10(c)].DING 等^[57]通过煅烧具有成本效益的金属植物酚,合成了介孔碳骨架负载的铜铁氧化物($\text{CuO}/\text{CuFe}_2\text{O}_4$)[图 10(d)],用于 PMS 活化降解有机污染物.介孔碳骨架能够使纳米级铜铁氧化物高度空间分散,增强对有机污染物(如双酚 A)的吸附,并提高电子转移效率.得益于其有利的介孔结构,介孔碳骨架负载的铜铁氧化物在 PMS 活化中表现出优异的催化效率.



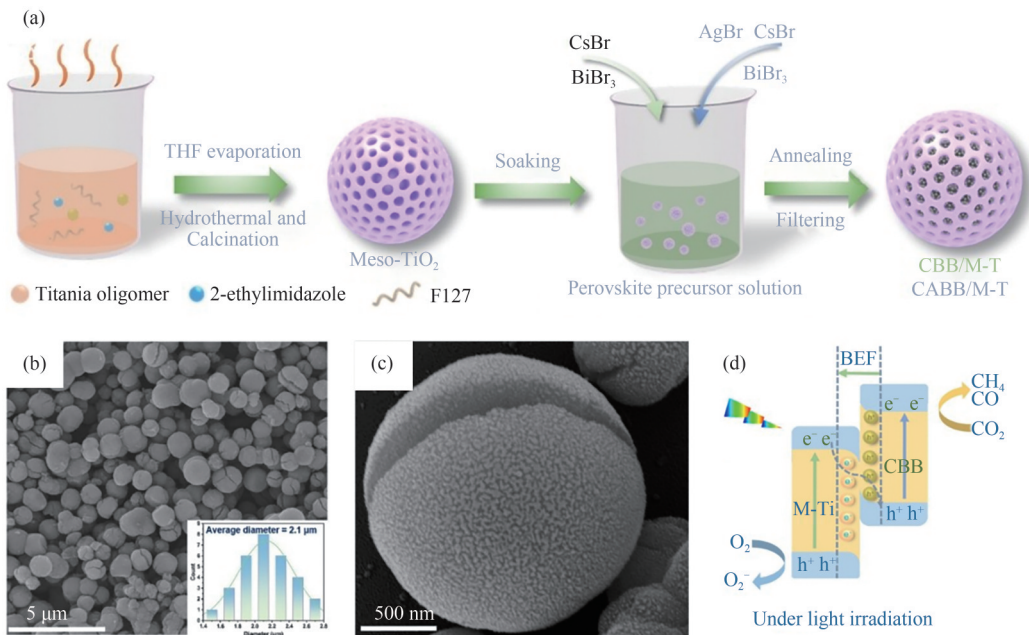
(a)纳米限域Co—N—C结构示意图^[55]; (b)活化PMS降解4-CP机理图^[55]; (c)3D OM-Co₃O₄^[56]和(d)CuO/CuFe₂O₄^[57]活化PMS降解污染物机理图
图 10 介孔材料在类芬顿技术中的应用

Fig. 10 Application of mesoporous materials in Fenton like technology

2.2 光催化 CO₂还原

化石燃料消耗和二氧化碳排放的增加导致了严重的气候和能源危机^[58].为了缓解这些危机,通过光还原将二氧化碳转化为可再生燃料被认为是利用太阳能的可持续途径.介孔材料具有极高的比表

面积,能够充分还原反应物CO₂分子,从而产生高附加值产物.LU等^[59]采用蒸发驱动定向组装法合成介孔TiO₂[图11(a)],在TiO₂孔道中原位生长卤化物钙钛矿Cs₂AgBiBr₆[图11(b)-(c)].介孔TiO₂/Cs₂AgBiBr₆光催化还原CO₂活性高达32.9 μmol·g⁻¹·h⁻¹.理论计



(a)介孔TiO₂/Cs₂AgBiBr₆合成示意图; (b)-(c) SEM图; (d)光催化还原CO₂机理图^[59]

图 11 介孔材料在光催化CO₂还原中的应用

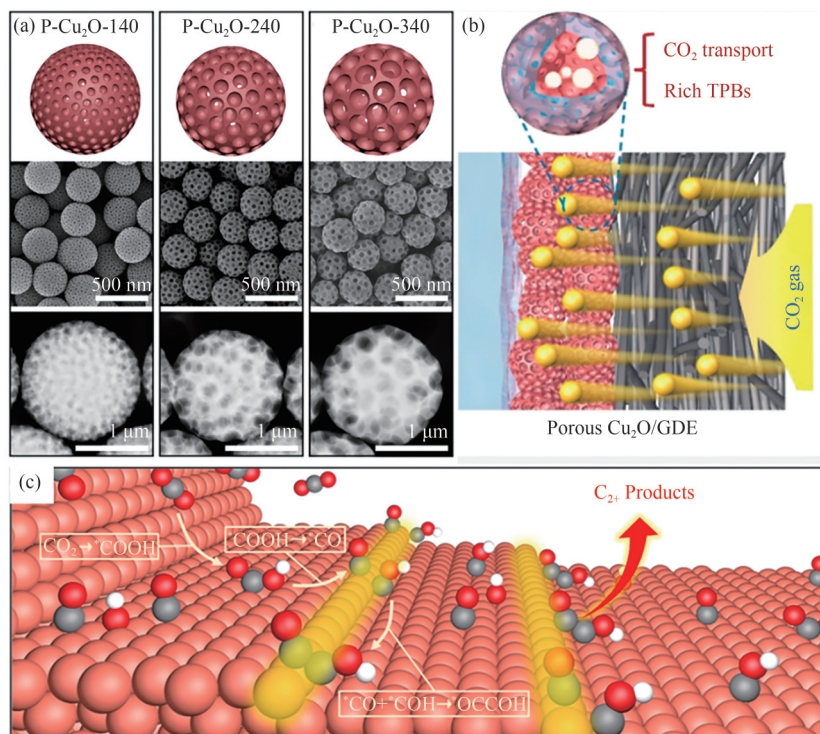
Fig. 11 Application of mesoporous materials in photocatalytic CO₂ reduction

算结果显示介孔 TiO_2 和 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 接触界面的内建电场能有效促进光生载流子的分离,从而提高光催化 CO_2 还原活性[图 11(d)].

2.3 电催化 CO_2 还原

为更好贯彻实施“碳达峰”和“碳中和”政策,在安培级电流密度下选择性地将二氧化碳转化为多碳(CO_2 -to- C_2)产品正在成为一种高效和可持续的碳废物升级和循环策略^[60].为了在如此高的电流密度下实现可观的 CO_2 到 C_2 的转化性能,介孔材料独特的孔道结构可实现高效的 CO_2 转移,以

补偿其快速消耗,并在电极表面实现恒定和高浓度的 CO_2 浓度. JIANG 等^[61]设计并合成了具有不同孔径的疏水性多孔 Cu_2O 球体[图 12(a)],并揭示纳米多孔通道对气体传输和三相界面的影响.疏水通道不仅促进了 CO_2 的快速运输,还捕获了压缩的 CO_2 气泡,形成了丰富而稳定的三相界面,这对高电流密度电催化至关重要[图 12(b)].密度泛函理论结果表明,凹面的原子边缘通过能量有利的 $\text{OC}-\text{COH}$ 途径促进 $\text{C}-\text{C}$ 耦合,导致 CO_2 到 C_2 的转化[图 12(c)].



(a) 介孔 Cu_2O 形貌图; (b) 界面电催化 CO_2 示意图; (c) 电催化还原 CO_2 机理图^[61]

图 12 介孔材料在电催化 CO_2 还原中的应用

Fig. 12 Application of mesoporous materials in electrocatalytic CO_2 reduction

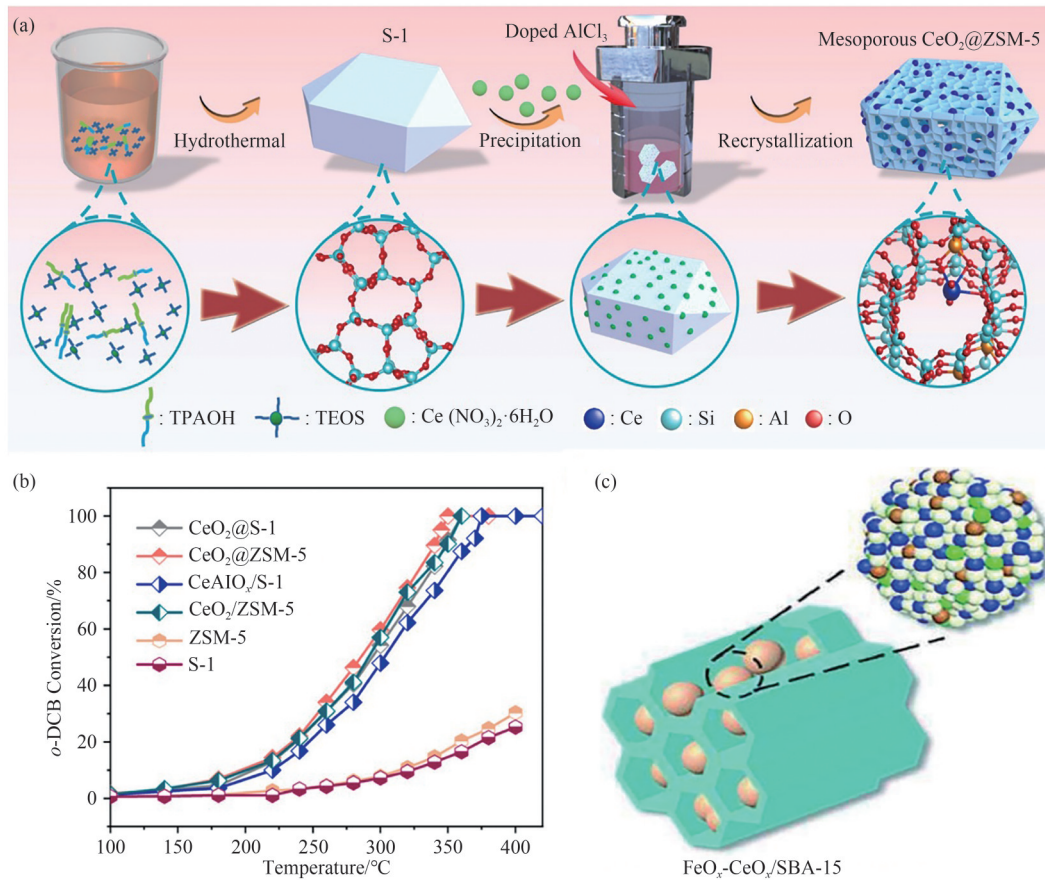
2.4 降解挥发性有机化合物(VOCs)

挥发性有机污染物(VOCs)被认为是当前我国空气污染的关键物种,对人体健康和自然环境造成了极大的危害^[62].催化燃烧技术常用于降解 VOCs,但现有的催化剂体系普遍存在由于毒副产物累积导致的催化剂中毒等问题.因此,开发具有高效率、高选择性和高稳定性(抗中毒能力)的中低温 VOCs 催化剂,同步实现 VOCs 的深度降解和毒副产物的高效抑制,对于解决 VOCs 污染问题具有重要意义^[63]. DING 等^[64]采用硅沸石的重结晶方法,成功实现了一步掺杂铝、介孔构建和 CeO_2 原位封装,构建了介孔 CeO_2 @ZSM-5 限域催化剂[图 13(a)],并实现了高效催化燃烧对邻二氯苯(*o*-DCB)[图 13(b)].此

外,赵东元院士课题组^[65]报道了一种负载在有序介孔二氧化硅(SBA-15)上的 $\text{FeOx}-\text{CeOx}$ 纳米催化剂,该催化剂通过简单的两步浸渍-煅烧制备,在低温下实现了高效的甲醛消除[图 13(c)].

2.5 汽车尾气净化(NO_x)

随着近年来工业的发展和汽车普及率的提高,大量氮氧化物(NO_x)、一氧化碳(CO)和碳氢化合物(HC)等有害气体的排放严重破坏了大气环境^[66].机动车尾气是我国主要的空气污染源之一,尤其是汽车尾气.在汽车尾气后处理技术中,选择性催化还原装置(SCR)是一个重要组成部分[图 14(a)],而介孔结构的金属氧化物制备是 SCR 中核心技术^[67]. YAMAUCHI 等^[68]以 PEO-b-PMMA 聚合物胶束为模

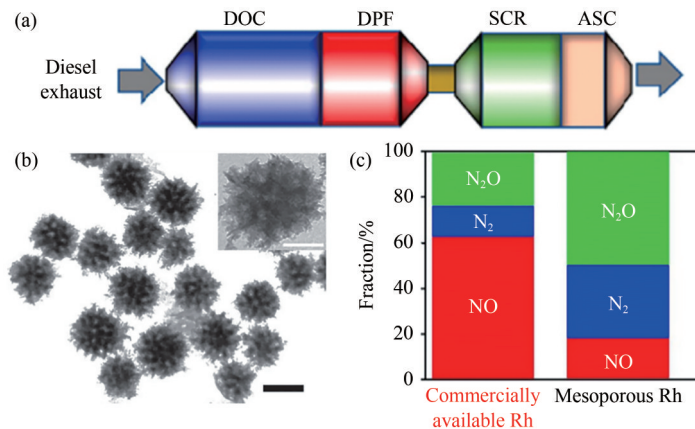


(a) 介孔 $\text{CeO}_2@ZSM-5$ 纳米催化剂合成示意图^[64]、(b) 催化转化 o -DCB 图^[64]；(c) 介孔材料 $\text{FeO}_x\text{-CeO}_x/\text{SBA-15}$ 结构示意图^[65]
图 13 介孔材料在降解 VOCs 中的应用

Fig. 13 Application of mesoporous materials in the degradation of VOCs

板, DMF 和水作为混合溶剂, Na_3RhCl_6 为前驱体, 抗坏血酸为还原剂, 通过一步法合成了 100 nm 的球形介孔 Rh 纳米颗粒[图 14(b)], 孔径约 11 nm, 孔间距约 21 nm. 与商业化的 Rh 相比, 这种高比表面积的介

孔 Rh 纳米颗粒可在 400 $^\circ\text{C}$ 稳定存在, 其高比表面积和高热力学稳定性使得该材料在富氧条件下能将 NO 大量还原为 N_2 或 N_2O [图 14(c)], 为富氧条件下稀薄燃烧产生的汽车尾气中超标 NO 的净化提供了借鉴.



(a) 汽车排气后处理系统架构^[67]；(b) 介孔材料 Ru 形貌、(c) 催化性能图^[68]

图 14 介孔材料在催化净化汽车尾气中的应用

Fig. 14 Application of mesoporous materials in catalytic purification of automobile exhaust gas

2.6 费-托合成

面对严峻的能源危机和环境问题, 通过费-托合

成反应, 可以将来源丰富的合成气(如煤、生物质和天然气)转化成高附加值油品, 从而减少对石油资

源的依赖,逐步实现能源结构向清洁可再生能源的过渡^[69].高效费-托合成催化剂的设计需要考虑反应活性、产物选择性和反应稳定性等多个因素.LI等^[70]通过在介孔硅(OMS)合成过程中掺入钴离子形成 Co_2SiO_4 ,实现了对介孔硅的骨架改性,并系统研究了Co/OMS上 Co_2SiO_4 的形成机制及其对费-托反应性能

的促进作用(图15).骨架中的 Co_2SiO_4 一方面促进了活性钴物种的高度分散,另一方面可防止其与 SiO_2 进一步相互作用,避免生成非活性 Co_2SiO_4 的和催化剂的失活,从而有效增强了费-托合成反应的稳定性.此外,Co/OMS表面更高的CO/ H_2 吸附比被证明有助于反应过程中碳链的生长.

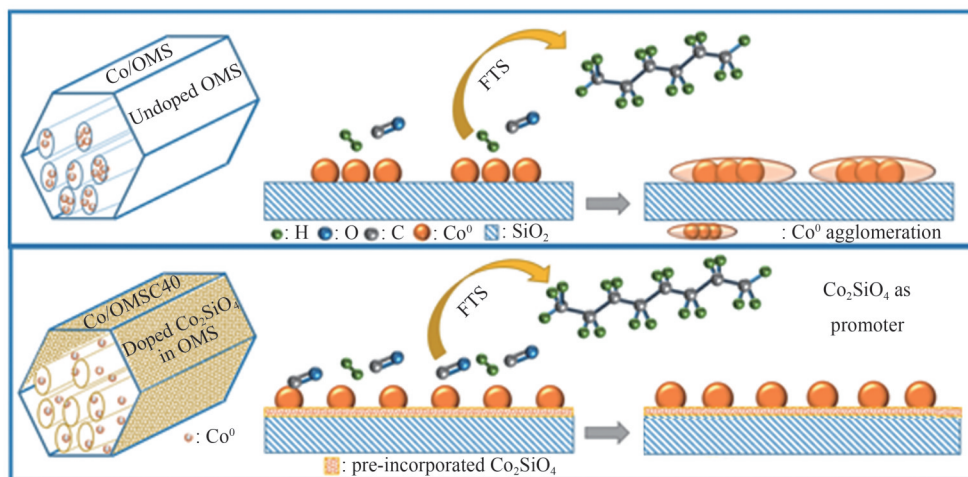


图15 介孔材料在费-托合成中的应用^[70]

Fig. 15 Application of mesoporous materials in Fischer Tropsch synthesis^[70]

3 总结展望

介孔材料因其结构特异性而在许多应用领域展现出潜力.介孔材料不仅显示出独特的结构特征,而且具有基于单个纳米粒子的多功能应用的潜力.本文主要总结了合成介孔材料(如碳、 SiO_2 、 TiO_2 和非对称介孔)的最新成果.尽管在介孔材料的制备和应用方面取得了一些显著的进展,但该领域仍有两个关键问题尚未解决:(1)原子、纳米和微米尺度的精确控制,以及(2)“未实现”的元素和成分.因此,在未来的介孔材料研究中,还应该关注以下问题.

(1)深入研究界面组装机理.界面的组成对前体/复合胶束的组装模式有重要影响.然而,目前讨论的组装机制主要基于推测,需要更多直接证据的补充.原位表征技术(如原位TEM、原位XRD等)需要进一步发展,以观察胶束的组装过程,从而为胶束组装性能的精确控制提供更多指导.

(2)精确构建多级孔隙结构.孔隙参数,如尺寸、孔隙率和成分等,在实际应用中起着至关重要的作用.目前,不对称介孔材料主要由单一孔径组成,这影响了分子的选择性筛选、客体分子的选择性负载和离子的传质.

(3)在单粒子水平上建立构效关系.尽管在介孔

材料的制备方面取得了许多显著的进展,但这些应用的结构性能关系仍需要在单颗粒水平上进一步研究.

(4)介孔材料在环境催化应用中的潜力.由于介孔材料具有极高的比表面积和独特的孔道结构,能够有效活化反应物分子(如PMS、 H_2O_2 、 CO_2 和 NO_x),因此在环境催化领域具有巨大的应用潜力.

参 考 文 献

- [1] 艾研, 杨超超, 盖甜雨, 等. 单胶束定向组装合成介孔材料[J]. 科学通报, 2024, 69(16): 2110-2129.
- [2] 常世鑫, 虞梦雪, 俞迨, 等. 石墨相氮化碳光催化还原 CO_2 研究进展[J]. 中南民族大学学报(自然科学版), 2023, 42(6): 721-732.
- [3] 李金林, 方宇. 不同形貌纳米 Al_2O_3 负载的钴基催化剂费-托合成催化性能研究[J], 中南民族大学学报(自然科学版), 2012, 31(2): 1-5.
- [4] XIE L, LIU T, HE Y, et al. Kinetics-regulated interfacial selective superassembly of asymmetric smart nanovehicles with tailored topological hollow architectures[J]. Angewandte Chemie (International Ed), 2022, 61(12): e202200240.
- [5] WANG J, FAN X, HAN X, et al. Ultrasmall inorganic mesoporous nanoparticles: Preparation, functionalization, and application [J]. Advanced Materials, 2024, 36

- (28): e2312374.
- [6] ZHAO Z, WANG X, JING X, et al. General synthesis of ultrafine monodispersed hybrid nanoparticles from highly stable monomicelles [J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(23): e2100820.
- [7] LAN K, ZHAO D. Functional ordered mesoporous materials: Present and future [J]. *Nano Letters*, 2022, 22(8): 3177-3179.
- [8] HUANG Y, ZENG H, XIE L, et al. Super-assembled chiral mesostructured heteromembranes for smart and sensitive couple-accelerated enantioseparation [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144 (30) : 13794-13805.
- [9] PENG L, PENG H, XU L, et al. Anisotropic self-assembly of asymmetric mesoporous hemispheres with tunable pore structures at liquid-liquid interfaces [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(34): 15754-15763.
- [10] XIONG H, ZHOU H, SUN G, et al. Solvent-free self-assembly for scalable preparation of highly crystalline mesoporous metal oxides [J]. *Angewandte Chemie (International Ed)*, 2020, 59(27): 11053-11060.
- [11] 刘丹, 胡艳艳, 曾超, 等. 有序介孔碳材料的软模板合成、结构改性及功能化[J]. *物理化学学报*, 2016, 32(12): 2826-2840.
- [12] ZHAO Z, ZHAO Y, LIN R, et al. Modular super-assembly of hierarchical superstructures from monomicelle building blocks [J]. *Science Advances*, 2022, 8(19): eabo0283.
- [13] ZHENG Y, ZHANG R, ZHANG L, et al. A resol-assisted cationic coordinative co-assembly approach to mesoporous ABO_3 perovskite oxides with rich oxygen vacancy for enhanced hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol [J]. *Angewandte Chemie*, 2021, 133 (9): 4824-4831.
- [14] ZHENG Y, WANG L, LIU H, et al. A modular co-assembly strategy for ordered mesoporous perovskite oxides with abundant surface active sites [J]. *Angewandte Chemie (International Ed)*, 2022, 61(37): e202209038.
- [15] WANG T, SUN Y, ZHANG L, et al. Space-confined polymerization: Controlled fabrication of nitrogen-doped polymer and carbon microspheres with refined hierarchical architectures [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(16): e1807876.
- [16] MENG Y, GU D, ZHANG F, et al. Ordered mesoporous polymers and homologous carbon frameworks: Amphiphilic surfactant templating and direct transformation [J]. *Angewandte Chemie (International Ed)*, 2005, 44(43): 7053-7059.
- [17] 赵筱茜, 王聪, 田勇, 等. 微乳液法制备介孔碳材料[J]. *化学进展*, 2022, 34(10): 2316-2328.
- [18] GUO P, ZHAO R, ZHANG Z, et al. Droplet-directed anisotropic assembly of semifootball-like carbon nanoparticles with multimodal pore architectures [J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(29): 2400503.
- [19] GUAN B Y, YU L, LOU X W D. Formation of asymmetric bowl-like mesoporous particles *via* emulsion-induced interface anisotropic assembly [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(35): 11306-11311.
- [20] PENG L, HUNG C T, WANG S, et al. Versatile nanoemulsion assembly approach to synthesize functional mesoporous carbon nanospheres with tunable pore sizes and architectures [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(17): 7073-7080.
- [21] PENG L, PENG H, HUNG C T, et al. Programmable synthesis of radially gradient-structured mesoporous carbon nanospheres with tunable core-shell architectures [J]. *Chem*, 2021, 7(4): 1020-1032.
- [22] LIN T, CHEN I W, LIU F, et al. Nitrogen-doped mesoporous carbon of extraordinary capacitance for electrochemical energy storage [J]. *Science*, 2015, 350(6267): 1508-1513.
- [23] LIANG Z, PENG Y, FENG H, et al. Versatile synthesis of hollow-structured mesoporous carbons by enhanced surface interaction for high-performance lithium-ion batteries [J]. *Advanced Materials*, 2023: e2305050.
- [24] LI K, ZHAO Y, YANG J, et al. Nanoemulsion-directed growth of MOFs with versatile architectures for the heterogeneous regeneration of coenzymes [J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 1879.
- [25] XU H, HAN J, ZHAO B, et al. A facile dual-template-directed successive assembly approach to hollow multi-shell mesoporous metal-organic framework particles [J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 8062.
- [26] LIU M, SHANG C, ZHAO T, et al. Site-specific anisotropic assembly of amorphous mesoporous subunits on crystalline metal-organic framework [J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 1211.
- [27] ZHANG X, WENG W, GU H, et al. Versatile preparation of mesoporous single-layered transition-metal sulfide/carbon composites for enhanced sodium storage [J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(2): e2104427.
- [28] GUO Z, LIU T, GAO W, et al. Multi-wavelength light-responsive metal-phenolic network-based microrobots for reactive species scavenging [J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(10): e2210994.
- [29] QIU B, XIE L, ZENG J, et al. Interfacially super-

- assembled asymmetric and H_2O_2 sensitive multilayer-sandwich magnetic mesoporous silica nanomotors for detecting and removing heavy metal ions [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(21): 2010694.
- [30] MA Y, ZHU Y L, LIN R, et al. Synthesis of branched silica nanotrees using a nanodroplet sequential fusion strategy [J]. *Nature Synthesis*, 2023, 3(2): 236-244.
- [31] MA Y, LAN K, XU B, et al. Streamlined mesoporous silica nanoparticles with tunable curvature from interfacial dynamic-migration strategy for nanomotors [J]. *Nano Letters*, 2021, 21(14): 6071-6079.
- [32] MA Y, ZHANG H, LIN R, et al. Remodeling nanodroplets into hierarchical mesoporous silica nanoreactors with multiple chambers [J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 6136.
- [33] ZENG J, XIE L, LIU T, et al. Super-assembled multilayered mesoporous TiO_2 nanorockets for light-powered space-confined microfluidic catalysis [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(18): 23484-23496.
- [34] LAN K, WEI Q, WANG R, et al. Two-dimensional mesoporous heterostructure delivering superior pseudocapacitive sodium storage *via* bottom-up monomicelle assembly [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(42): 16755-16762.
- [35] LIU Y, CHE R, CHEN G, et al. Radially oriented mesoporous TiO_2 microspheres with single-crystal-like anatase walls for high-efficiency optoelectronic devices [J]. *Science Advances*, 2015, 1(4): e1500166.
- [36] LAN K, WANG R, WEI Q, et al. Stable Ti^{3+} defects in oriented mesoporous titania frameworks for efficient photocatalysis [J]. *Angewandte Chemie (International Ed)*, 2020, 59(40): 17676-17683.
- [37] LAN K, LIU Y, ZHANG W, et al. Uniform ordered two-dimensional mesoporous TiO_2 nanosheets from hydrothermal-induced solvent-confined monomicelle assembly [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(11): 4135-4143.
- [38] 吕康乐, 李开宁, 李志鹏, 等. 新型二维材料 MXene 在光催化领域应用的研究进展 [J]. *徐州工程学院学报(自然科学版)*, 2019, 34(4): 18-23.
- [39] YIN S, LIU L, LI J, et al. Mesoporous TiO_2 single-crystal particles from controlled crystallization-driven mono-micelle assembly as an efficient photocatalyst [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(2): 1701-1709.
- [40] HAN C, ZENG Z, ZHANG X, et al. All-in-one: Plasmonic Janus heterostructures for efficient cooperative photoredox catalysis [J]. *Angewandte Chemie (International Ed)*, 2024: e202408527.
- [41] ZHAO T, LIN R, XU B, et al. Mesoporous nanobadminton with asymmetric mass distribution: How nanoscale architecture affects the blood flow dynamics [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, 145(39): 21454-21464.
- [42] LI S, ZHU J, SHI D, et al. Interfacial templating strategy for asymmetric mesoporous materials: Synthesis and typical applications [J]. *Next Materials*, 2024, 2: 100144.
- [43] ZHAO T, CHEN L, WANG P, et al. Surface-kinetics mediated mesoporous multipods for enhanced bacterial adhesion and inhibition [J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 4387.
- [44] ZHAO T, ZHU X, HUNG C T, et al. Spatial isolation of carbon and silica in a single Janus mesoporous nanoparticle with tunable amphiphilicity [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(31): 10009-10015.
- [45] ZHAO T, CHEN L, LIU M, et al. Emulsion-oriented assembly for Janus double-spherical mesoporous nanoparticles as biological logic gates [J]. *Nature Chemistry*, 2023, 15(6): 832-840.
- [46] ZHAO T, ZHANG X, LIN R, et al. Surface-confined winding assembly of mesoporous nanorods [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(48): 20359-20367.
- [47] YI Q, JI J, SHEN B, et al. Singlet oxygen triggered by superoxide radicals in a molybdenum cocatalytic Fenton reaction with enhanced REDOX activity in the environment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(16): 9725-9733.
- [48] JIANG W L, XIA X, HAN J L, et al. Graphene modified electro-Fenton catalytic membrane for *in situ* degradation of antibiotic florfenicol [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(17): 9972-9982.
- [49] 马宇, 胡军成, 刘玉琴, 等. Bi-MOF 衍生的中空 BiOBr 纳米棒用于高效光催化降解环丙沙星 [J]. *徐州工程学院学报(自然科学版)*, 2024, 39(2): 50-56.
- [50] LI X, HUANG X, XI S, et al. Single cobalt atoms anchored on porous N-doped graphene with dual reaction sites for efficient Fenton-like catalysis [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(39): 12469-12475.
- [51] JI J, YAN Q, YIN P, et al. Defects on CoS_{2-x} : Tuning redox reactions for sustainable degradation of organic pollutants [J]. *Angewandte Chemie (International Ed)*, 2021, 60(6): 2903-2908.

- [52] GAO Y, WU T, YANG C, et al. Activity trends and mechanisms in peroxymonosulfate-assisted catalytic production of singlet oxygen over atomic metal-N-C catalysts [J]. *Angewandte Chemie (International Ed)*, 2021, 60(41): 22513-22521.
- [53] YAN Q, LIAN C, HUANG K, et al. Constructing an acidic microenvironment by MoS₂ in heterogeneous Fenton reaction for pollutant control [J]. *Angewandte Chemie (International Ed)*, 2021, 60(31): 17155-17163.
- [54] YANG M, WU K, SUN S, et al. Unprecedented relay catalysis of curved Fe₁-N₄ single-atom site for remarkably efficient ¹O₂ generation [J]. *ACS Catalysis*, 2023, 13(1): 681-691.
- [55] MENG Y, LIU Y Q, WANG C, et al. Nanoconfinement steers nonradical pathway transition in single atom Fenton-like catalysis for improving oxidant utilization [J]. *Nature Communications*, 2024, 15(1): 5314.
- [56] MA Y, WANG H, LV X, et al. Three-dimensional ordered mesoporous Co₃O₄/peroxymonosulfate triggered nanoconfined heterogeneous catalysis for rapid removal of ranitidine in aqueous solution [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 443: 136495.
- [57] WANG G, AN W, ZHANG Y, et al. Mesoporous carbon framework supported Cu-Fe oxides as efficient peroxymonosulfate catalyst for sustained water remediation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 430: 133060.
- [58] 黎小芳, 沈群, 李覃, 等. 光催化材料石墨相氮化碳研究进展 [J]. *中南民族大学学报(自然科学版)*, 2021, 40(5): 441-452.
- [59] SUN Q M, XU J J, TAO F F, et al. Boosted inner surface charge transfer in perovskite Nanodots@Mesoporous titania frameworks for efficient and selective photocatalytic CO₂ reduction to methane [J]. *Angewandte Chemie (International Ed)*, 2022, 61(20): e202200872.
- [60] 吕昭锦, 赵俊虎, 程菲, 等. Cu 基催化剂电化学还原 CO₂ 合成乙醇的研究进展 [J]. *中南民族大学学报(自然科学版)*, 2024, 43(2): 145-155.
- [61] GENG Q, FAN L, CHEN H, et al. Revolutionizing CO₂ electrolysis: Fluent gas transportation within hydrophobic porous Cu₂O [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(15): 10599-10607.
- [62] GUO Y, WEN M, SONG S, et al. Enhanced catalytic elimination of typical VOCs over ZnCoOx catalyst derived from *in situ* pyrolysis of ZnCo bimetallic zeolitic imidazolate frameworks [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 308: 121212.
- [63] GAO W, TANG X, YI H, et al. Mesoporous molecular sieve-based materials for catalytic oxidation of VOC: A review [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2023, 125: 112-134.
- [64] WU S, WANG P, FANG N, et al. In-situ encapsulated CeO₂ and doped Al in meso-ZSM-5 for efficient catalytic combustion of o-dichlorobenzene [J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2024, 358: 124412.
- [65] FAN J, NIU X, TENG W, et al. Highly dispersed Fe-Ce mixed oxide catalysts confined in mesochannels toward low-temperature oxidation of formaldehyde [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(33): 17174-17184.
- [66] ZHOU S, WANG L, GAO S, et al. Research progress on preparation of metal oxide catalysts with porous structure and their catalytic purification of diesel engine exhausts gases [J]. *ACS Catalysis*, 2024, 14(8): 6062-6127.
- [67] YANG W W, GONG J, WANG X, et al. A review on the impact of SO₂ on the oxidation of NO, hydrocarbons, and CO in diesel emission control catalysis [J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(20): 12446-12468.
- [68] JIANG B, LI C, DAG Ö, et al. Mesoporous metallic rhodium nanoparticles [J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 15581.
- [69] LYU S, WANG L, LI Z, et al. Stabilization of ε-iron carbide as high-temperature catalyst under realistic Fischer-Tropsch synthesis conditions [J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 6219.
- [70] LI X, CHEN Y, NISA M U, et al. Combating poison with poison—Irreducible Co₂SiO₄ as a promoter to modify Co-based catalysts in Fischer-Tropsch synthesis [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 267: 118377.

(责编&校对 刘钊)