

洋葱状介孔碳/硅复合材料的合成及其性能研究

余响林¹ 刘佳俊¹ 王 哲¹ 雍定利² 黎俊波²

(1.武汉工程大学化工与制药学院,武汉 430074;2.武汉工程大学化学与环境工程学院,武汉 430074)

摘 要 使用非离子表面活性剂 P123 作为模板剂,低相对分子质量酚醛树脂为碳源,正硅酸四乙酯为硅源,绿色无毒的表面活性剂 Span80 为扩孔剂,通过调整酚醛树脂及扩孔剂的用量,利用水热法制备出一系列功能性洋葱状介孔碳/硅复合材料。利用透射电子显微镜、扫描电子显微镜和氮气吸附-脱附等分析方法对洋葱状介孔碳/硅复合材料的颗粒形貌、粒径、比表面积、孔径分布进行表征,并研究了复合材料的吸附性能。结果表明,当扩孔剂 Span80 用量为 0.4g,低相对分子质量酚醛树脂用量为 1g、2g、3g 时,合成的复合材料呈球形颗粒状,具有明显的层状结构,洋葱状形貌最佳,孔径在 3~5nm 之间,分布均一。洋葱状介孔碳/硅复合材料的氮气吸附-脱附等温线属于 IV 型等温线,滞后环为 H2 型滞后环,孔结构呈墨水瓶状。在最佳吸附条件下,洋葱状介孔碳/硅复合材料对罗丹明 B 和甲基橙染料去除率均高达 99% 以上。

关键词 水热法,碳/硅复合,介孔材料,洋葱状,染料吸附

Research on synthesis and application of onion-like mesoporous carbon/silica composite material

Yu Xianglin¹ Liu Jiajun¹ Wang Zhe¹ Yong Dingli² Li Junbo²

(1.School of Chemical Engineering & Pharmacy,Wuhan Institute of Technology,
Wuhan 430074;2.School of Chemical and Environmental Engineering,Wuhan Institute of
Technology,Wuhan 430074)

Abstract Nonionic surfactant P123 was used as the template agent,low molecular weight phenol-formaldehyde resin as the carbon source,tetraethyl orthosilicate as the silicon source,and green and nontoxic surfactant Span80 as reaming agent.A series of onion-like mesoporous carbon/silica materials were prepared by hydrothermal method and by adjusting the dosage of phenolic resin and reaming agent.The particle morphology,particle size,specific surface area and pore size distribution of the composites were characterized by transmission electron microscopy,scanning electron microscopy and nitrogen adsorption-desorption analysis,and the adsorption properties of the composites were studied.It was found that when the Span80 was 0.4g and the PF was 1g,2g,3g,the synthesized materials had an obvious lamellar structure and the onion shape was best.Spherical granules were spherical particles with pore size of 3~5nm and uniform distribution.Nitrogen adsorption desorption isotherm appeared as type IV isotherm,hysteresis loop was H2 hysteresis loop,and pore structure appeared hexagonal prism type.Under optimum adsorption conditions,the material removed Rhodamine B and methyl orange dyes was up to 99%.

Key words hydrothermal method,carbon/silica composite,mesoporous material,onion-like,dye adsorption

染料是环境污染的一个重要来源,排放到水中会变得更加稳定,由于其复杂的化学结构而难以被生物降解^[1]。目前 10%~15% 的商用染料直接通过废水进入环境^[2]。染料对微生物、水生生物和人类有害,并对地球生态系统造成严重破坏。目前,染料废水的处理方法分为化学处理法、生物处理法和

物理处理法^[3-9]。化学处理法成本较高,而且还有可能因为过度使用化学品产生二次污染。生物处理法是染料废水最常用、最经济的处理方法,但生物处理法占地面积大,操作灵活性较小,因此应用受到限制。物理处理法中的吸附法已被证明是去除废水中染料的有效方法。

基金项目:国家自然科学基金(51203127);湖北省教育厅优秀中青年项目(20121509);武汉市科技局青年科技晨光计划项目(201050231049);绿色化工过程省部共建教育部重点实验室开放基金项目(GCP201003);武汉工程大学科学研究基金(10092012)

作者简介:余响林(1980-),女,博士,教授,从事功能高分子材料研究工作。

物理吸附法常用的吸附材料有微孔材料、介孔材料和大孔材料^[10]。微孔材料以使用最广泛的活性炭为代表。活性炭是一种环境友好型吸附剂,具有吸附性和催化性能较强,耐酸碱、耐热、不溶于水和有机溶剂以及易再生等优点。但是,活性炭存在灰分含量高、孔容小、微孔分布过宽、比表面积小和吸附选择性差等缺点。大孔材料以大孔吸附树脂^[11-12]为主,具有适用范围宽、实用性好、吸附效率高、脱附再生容易、性能稳定、使用寿命长等优点。但是,在处理废水时大孔材料往往需要与生化 and 氧化等处理手段相结合,才能取得令人满意的效果。介孔材料^[13-14]具有可调的比表面积和孔体积,高的热稳定性,因而广泛应用于废水处理。洋葱状介孔碳/硅复合材料属于介孔材料的一种,其特点是具有高度有序的多层层状结构和高度弯曲的孔结构,因此具有更大的比表面积和机械稳定性。

Pinnavaia 课题组^[15-16]首次以表面活性剂 P123 为模板剂, $H_2N(CH_2)_nNH_2$ ($n=12\sim 22$) 为结构导向剂,正硅酸四乙酯为无机物种,通过水热反应得到层间距在 $2\sim 2.7\text{nm}$ 范围的洋葱状介孔 SiO_2 。研究发现通过改变模板剂的类型可以调节层间距,以 Gemini 型表面活性剂 $C_nH_{2n+1}NH(CH_2)_2NH_2$ 为模板剂时,通过氢键组装可得到层间距在 $2.7\sim 4.0\text{nm}$ 之间的洋葱状介孔材料。Zhang 等^[17]、Zhao 等^[18]分别以三嵌段共聚物 P123 为模板,甲阶酚醛树脂^[19](苯酚/甲醛)为前驱体,通过溶剂蒸发诱导自组装合成了介孔碳材料。本研究利用水热法^[20]通过调节酚醛树脂及扩孔剂的用量制备出一系列功能性洋葱状介孔碳/硅复合材料,对复合材料的微观形貌及结构参数进行研究,同时以甲基橙(MO)作为阴离子染料废水样品,罗丹明 B(RhB)作为阳离子染料废水样品,考察了复合材料对有机染料的吸附效率。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

表面活性剂 P123、酚醛树脂、正硅酸四乙酯、Span80、浓盐酸。

透射电子显微镜(TEM, JEM-1011 型),日本 JEOL 公司;扫描电子显微镜(SEM, Hitachi X-650 型),日本日立公司; N_2 吸附-脱附测试仪(3H-2000PS1 型),贝士德仪器科技(北京)有限公司。

1.2 洋葱状介孔碳/硅复合材料的合成

将表面活性剂 P123 溶于装有去离子水的三口

烧瓶中,完全溶解后加入浓盐酸快速搅拌,然后加入 Span80,继续搅拌形成均一的乳状液,然后逐滴加入正硅酸四乙酯和酚醛树脂,于 38°C 持续搅拌 12h。停止搅拌,将温度升至 85°C 静置 24h。将反应液离心、洗涤后放入水热反应釜中,加入适量去离子水,置于烘箱中 100°C 水热晶化 6h。将合成的产物离心分离后置于真空干燥箱,于 60°C 干燥 12h,之后在氮气保护的升温箱式炉中焙烧,得到黑色粉末,即洋葱状介孔碳/硅复合材料。

实验过程中根据 Span80 及酚醛树脂用量的不同,制备了一系列洋葱状介孔碳/硅复合材料样品(见表 1)。

表 1 Span80 及酚醛树脂用量不同时制备的洋葱状介孔碳/硅复合材料样品

样品	酚醛树脂用量/g	Span80 用量/g
MS-CS-103	1	0.3
MS-CS-104	1	0.4
MS-CS-105	1	0.5
MS-CS-106	1	0.6
MS-CS-203	2	0.3
MS-CS-204	2	0.4
MS-CS-205	2	0.5
MS-CS-206	2	0.6
MS-CS-303	3	0.3
MS-CS-304	3	0.4
MS-CS-305	3	0.5
MS-CS-306	3	0.6

1.3 测试与表征

采用透射电子显微镜观察洋葱状介孔碳/硅复合材料样品的形貌及粒径,加速电压为 100kV ;采用扫描电子显微镜分析复合材料样品的微观形貌、粉末颗粒的形态及粒径,加速电压为 5.0kV ;使用 N_2 吸附-脱附测试仪测定复合材料样品的比表面积、孔体积以及孔径分布。

1.4 吸附实验

配制质量浓度为 2mg/L 、 4mg/L 、 6mg/L 、 8mg/L 、 10mg/L 的染料溶液作为标准溶液,以染料的最大吸收波长为工作波长,用去离子水作为参比溶液,放入比色皿中测其吸光度。以染料的质量浓度为横坐标,对应的吸光度为纵坐标,对所做的图进行拟合,得到标准曲线。

等量取 50mL RhB 和 MO 溶液分别装入 100mL 烧瓶,通过调节染料溶液 pH、RhB 和 MO 初始质量浓度、洋葱状介孔碳/硅材料投加量分别进

行吸附实验。将所有反应液离心分离取上清液,然后用紫外-可见分光光度计测定吸光度,将吸光度带入标准曲线得到吸附后溶液的质量浓度,通过公式(1)计算出吸附量,并拟合曲线得到平衡吸附量。

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m_s} \quad (1)$$

式中, q_e 为平衡吸附量, mg/g; C_0 为吸附前溶液的质量浓度, mg/L; C_e 为吸附后溶液的质量浓度, mg/L; V 为溶液体积, L; m_s 为复合材料投加量, g。

2 结果与讨论

2.1 TEM 分析

洋葱状介孔碳/硅复合材料样品的 TEM 图见图 1。由图可以看出,所有样品都具有层状囊泡结构和介孔结构。从图 1(a)、图 1(e)、图 1(i)可以看出复合材料样品具有层状结构,但是囊泡结构不明显,复合材料整体呈无序状态。从图 1(c)、图 1(g)、图 1(k)可以看出复合材料样品的结构开始变松散,说明随着 Span80 用量的增加,复合材料的分散度增大。从图 1(d)、图 1(h)、图 1(l)可以看出复合材

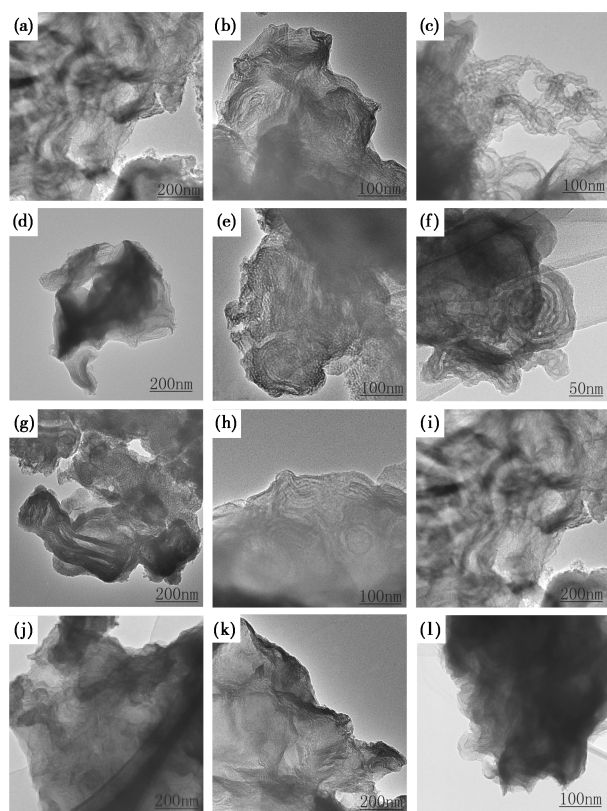


图 1 洋葱状介孔碳/硅复合材料样品 TEM 图

[(a)MS-CS-103;(b)MS-CS-104;(c)MS-CS-105;
(d)MS-CS-106;(e)MS-CS-203;(f)MS-CS-204;
(g)MS-CS-205;(h)MS-CS-206;(i)MS-CS-303;
(j)MS-CS-304;(k)MS-CS-305;(l)MS-CS-306]

料样品呈泡沫状,进一步表明随着 Span80 用量的增加,材料结构变得更加松散,层状结构逐渐消失。从图 1(b)、图 1(f)、图 1(j)可以看出明显分层的囊泡状结构,说明 Span80 用量为 0.4g 时,复合材料样品的洋葱状形貌最佳;酚醛树脂用量为 1g、2g、3g 时均能制备出洋葱状介孔碳/硅复合材料,合成的复合材料样品具有明显的层状结构,且层与层之间结合较为紧密,孔径在 3~5nm 之间。上述分析表明,Span80 用量对洋葱状介孔碳/硅复合材料的形貌、孔径有明显的控制作用。

2.2 SEM 分析

洋葱状介孔碳/硅复合材料样品的 SEM 图见图 2。从图可以看出所有样品外观均呈球状颗粒。从图 2(b)、图 2(f)、图 2(j)可看出,Span80 用量为 0.4g 时,经过 900℃ 碳化处理的复合材料样品呈明显的球状颗粒,但是颗粒粒度并不均一,粒径分布在 1~4μm 之间。从图 2(a)、图 2(e)、图 2(i)可以看出,复合材料样品因分散度低出现粘连现象,球状颗粒不明显。由图 2(c)、图 2(d)、图 2(g)、图 2(h)、图 2(k)、图 2(l)可知:Span80 用量大于 0.4g 时,随着

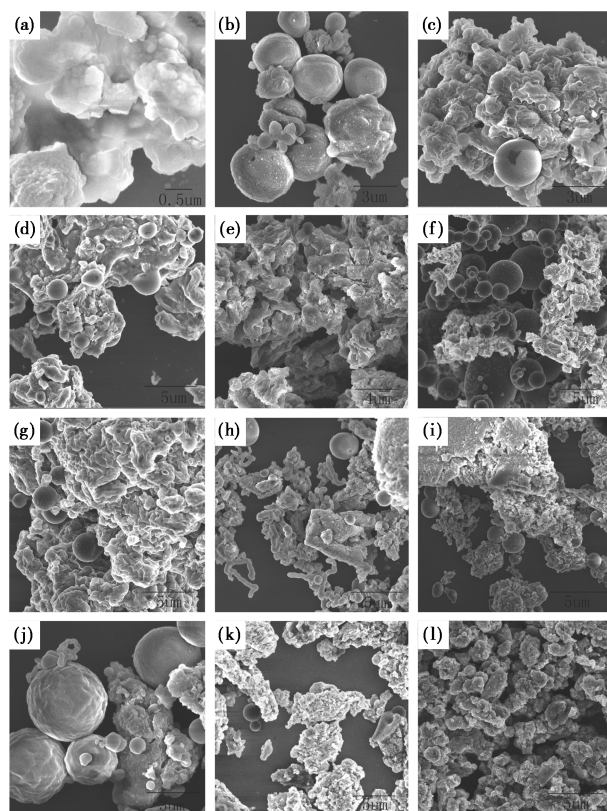


图 2 洋葱状介孔碳/硅复合材料样品的 SEM 图

[(a)MS-CS-103;(b)MS-CS-104;(c)MS-CS-105;
(d)MS-CS-106;(e)MS-CS-203;(f)MS-CS-204;
(g)MS-CS-205;(h)MS-CS-206;(i)MS-CS-303;
(j)MS-CS-304;(k)MS-CS-305;(l)MS-CS-306]

Span80 用量的增加,球状颗粒又开始发生粘连,出现大片块状形貌,复合材料形貌不规则,与 TEM 分析结果吻合。

2.3 N₂ 吸附-脱附曲线测定及孔径分布研究

图 3 为洋葱状介孔碳/硅复合材料样品的氮气吸附-脱附等温线图及其孔径分布图(见插图)。由图可知,所有样品的氮气吸附-脱附等温线均呈现介孔材料的Ⅳ型等温线,滞后环为 H2 型滞后环,其孔道为狭窄的孔口,常被认为是墨水瓶孔,说明所合成的材料均为介孔材料,与 TEM 分析结果一致。从图还可以看出,洋葱状介孔碳/硅复合材料样品 MS-CS-104, MS-CS-105, MS-CS-106, MS-CS-204, MS-CS-205, MS-CS-206, MS-CS-304, MS-CS-305, MS-CS-306 的脱附曲线较为陡峭,吸附曲线上升缓慢,表明这些样品具有六方柱状的孔道结构。

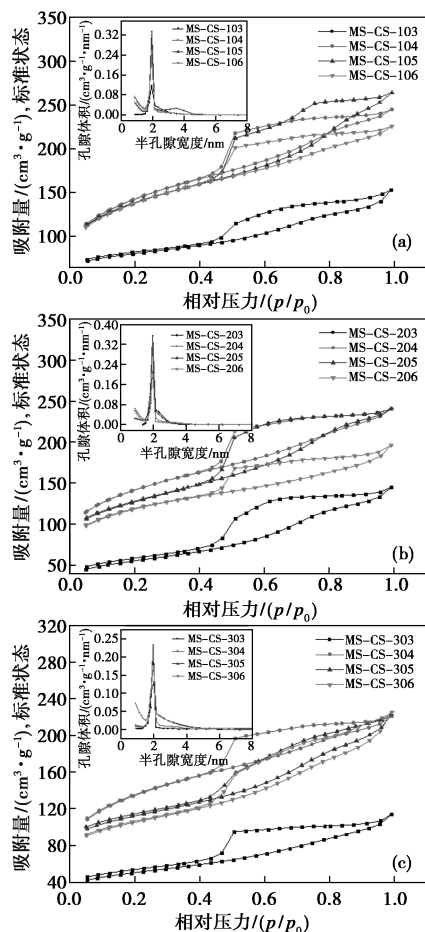


图 3 洋葱状介孔碳/硅复合材料样品的 N₂ 吸附-脱附等温线图及其孔径分布图(见插图)

[(a)复合材料样品 MS-CS-103, MS-CS-104, MS-CS-105, MS-CS-106; (b)复合材料样品 MS-CS-203, MS-CS-204, MS-CS-205, MS-CS-206; (c)复合材料样品 MS-CS-303, MS-CS-304, MS-CS-305, MS-CS-306]

从图 3(a)可知,洋葱状介孔碳/硅复合材料样

品 MS-CS-103, MS-CS-104, MS-CS-105, MS-CS-106 的孔径分布为 3.07~3.67nm。从图 3(b)可知,洋葱状介孔碳/硅复合材料样品 MS-CS-203, MS-CS-204, MS-CS-205, MS-CS-206 的孔径分布为 3.11~4.85nm。从图 3(c)可知,洋葱状介孔碳/硅复合材料样品 MS-CS-303, MS-CS-304, MS-CS-305, MS-CS-306 的孔径分布为 3.02~4.19nm。

根据 Barrett-Emmett-Teller (BET) 法求得复合材料样品的比表面积;根据 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 法求得复合材料样品的孔容及孔径分布。洋葱状介孔碳/硅复合材料样品的结构参数见表 2。由表 2 可以看出:复合材料样品 MS-CS-104、MS-CS-106、MS-CS-204、MS-CS-206、MS-CS-304 的孔径较为均一,约为 3.10nm;当低相对分子质量酚醛树脂的用量相同时,随着 Span80 用量的增加,复合材料样品的比表面积先增大后缩小;当扩孔剂 Span80 用量为 0.4g 时,所合成的复合材料样品比表面积最大。当 Span80 用量相同时,复合材料样品的比表面积随着碳含量的增加略微缩小,可能是由于碳含量的增加,导致碳碳键和碳硅键增多,从而使复合材料样品比表面积略微缩小。综合分析可知,Span80 用量为 0.4g,低相对分子质量酚醛树脂用量为 1g、2g、3g 时,合成的复合材料样品 MS-CS-104, MS-CS-204, MS-CS-304 具有均一的孔径和最大的比表面积,这些样品能够提供较大的吸附中心,使吸附效率达到最大。

表 2 洋葱状介孔碳/硅复合材料样品的结构参数

样品	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	孔体积/(cm ³ ·g ⁻¹)	孔径/nm
MS-CS-103	258.12	0.24	3.67
MS-CS-104	479.32	0.38	3.17
MS-CS-105	461.50	0.41	3.54
MS-CS-106	456.03	0.35	3.07
MS-CS-203	185.54	0.22	4.85
MS-CS-204	467.55	0.37	3.19
MS-CS-205	425.26	0.37	3.50
MS-CS-206	390.56	0.30	3.11
MS-CS-303	168.88	0.18	4.19
MS-CS-304	454.44	0.34	3.02
MS-CS-305	365.87	0.35	3.78
MS-CS-306	344.96	0.35	4.05

2.4 吸附性能研究

2.4.1 标准曲线的绘制

以吸光度为纵坐标,以阳离子染料 MO 和 RhB 标准溶液的质量浓度为横坐标分别绘制标准曲线

(见图 4)。从图 4(a)可知,MO 的标准曲线方程为 $y=0.0615x-0.0005$, 相关系数 $R^2=0.9999$ 。从图 4(b)可知,RhB 的标准曲线方程为 $y=0.1964x-0.0094$, 相关系数 $R^2=0.9998$ 。

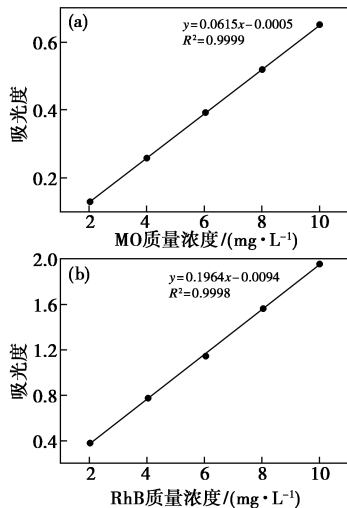


图 4 MO(a)和 RhB(b)的标准曲线图

2.4.2 pH 对吸附效果的影响

在 RhB 和 MO 初始质量浓度均为 40mg/L, 洋葱状介孔碳/硅复合材料投加量为 0.08g 条件下, 考察 pH 对洋葱状介孔碳/硅复合材料样品吸附 MO 和 RhB 的影响(见图 5)。从图 5(a)可以看出: pH=2 时, 洋葱状介孔碳/硅复合材料样品 MS-CS-104, MS-CS-204, MS-CS-304 对 MO 的去除率达到最大, 分别为 97.3%、99.8%、99.6%; 随着 pH 的增大, 复合材料样品对 MO 的去除率逐渐下降。从图 5(b)可以看出: pH=4 时, 复合材料样品 MS-CS-104, MS-CS-204, MS-CS-304 对 RhB 的去除率达到

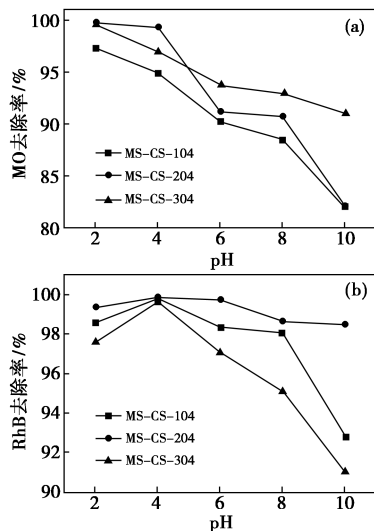


图 5 pH 对洋葱状介孔碳/硅复合材料样品吸附 MO(a)和 RhB(b)的影响

最大, 分别为 99.8%、99.9%、99.7%; 随着 pH 的增加, 复合材料样品对 RhB 的去除率逐渐下降。由此确定进行洋葱状介孔碳/硅复合材料吸附 MO 和 RhB 实验时, 溶液 pH 最佳值分别为 2 和 4。

2.4.3 染料初始质量浓度对吸附效果的影响

在 MO、RhB 溶液 pH 分别等于 2 和 4, 洋葱状介孔碳/硅复合材料投加量为 0.08g 条件下, 考察 RhB 和 MO 初始质量浓度对洋葱状介孔碳/硅复合材料吸附 MO 和 RhB 的影响(见图 6)。从图可以看出: MO 和 RhB 初始质量浓度均为 40mg/L 时, 复合材料样品 MS-CS-104, MS-CS-204, MS-CS-304 对 MO 和 RhB 的去除率都达到最大值, 说明复合材料对 MO 和 RhB 的吸附已基本达到饱和; 之后随着染料初始质量浓度的增加, 复合材料样品对 MO 和 RhB 的去除率下降。

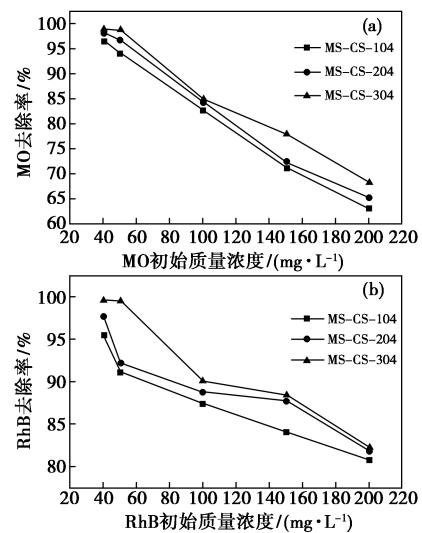


图 6 染料初始质量浓度对洋葱状介孔碳/硅复合材料样品吸附 MO(a)和 RhB(b)的影响

2.4.4 洋葱状介孔碳/硅复合材料投加量对吸附效果的影响

在 MO 和 RhB 初始质量浓度均为 40mg/L, pH 分别等于 2 和 4 的条件下, 考察洋葱状介孔碳/硅复合材料投加量对 MO 和 RhB 吸附效果的影响(见图 7)。从图 7(a)可以看出: 当投加量从 0.02g 增加到 0.06g 时, 洋葱状介孔碳/硅复合材料样品 MS-CS-104, MS-CS-204, MS-CS-304 对 MO 的去除率急剧上升; 之后随着投加量的增加, MO 去除率基本不再提高。投加量小于 0.06g 时, 随着投加量的增加, 复合材料吸附表面积增大, 吸附活性位点增多, 因此复合材料对 MO 的吸附量也增大; 当投加量大于 0.06g 时, 复合材料样品对 MO 的吸附已基

本达到平衡,所以 MO 的去除率不再增加。从图 7 (b)可以看出:当投加量从 0.02g 增加到 0.04g 时,复合材料样品 MS-CS-104,MS-CS-204,MS-CS-304 对 RhB 的去除率急剧提高;之后随着投加量的增加,RhB 去除率基本不再增加。投加量小于 0.04g 时,随着投加量的增加,复合材料吸附活性位点增多,对 RhB 的吸附量也增大;投加量大于 0.04g 时,由于溶液中染料分子总质量一定,因此当达到吸附平衡时,RhB 的去除率不再增加。

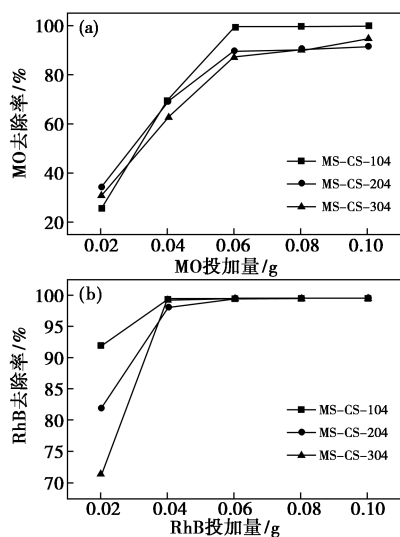


图 7 洋葱状介孔碳/硅复合材料投加量对 MO(a)和 RhB(b)吸附效果的影响

3 结论

(1) TEM、SEM 和氮气吸附-脱附分析证明,当 Span80 用量为 0.4g,低相对分子质量酚醛树脂用量为 1g、2g、3g 时,合成的复合材料具有明显的层状结构,洋葱状形貌最佳,复合材料呈球状颗粒,孔径分布均一,在 3~5nm 之间,孔结构呈墨水瓶型。

(2)在 RhB 和 MO 初始质量浓度均为 40mg/L,溶液 pH 分别等于 4 和 2,洋葱状介孔碳/硅复合材料投加量分别为 0.04g、0.06g 条件下,复合材料样品 MS-CS-104、MS-CS-204、MS-CS-304 对 RhB 和 MO 的去除率均超过 99%,吸附效果明显。

参考文献

[1] Forgacs E, Cserhati T, Oros G. Removal of synthetic dyes from wastewaters; a review[J]. *Environment International*, 2004, 30(7): 953-971.

[2] Gupta V K. Application of low-cost adsorbents for dye removal-a review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2009, 90(8): 2313-2342.

[3] 刘友勋.染料的环境污染及其处理方法[J].*中南论坛*, 2006, 1

(2): 98-100; 107.

[4] 蒋志国,王连军,于文敦.染料工业废水的治理方法[J].*污染防治技术*, 2000, 13(2): 107-109.

[5] Tan I A W, Ahmad A L, Hameed B H. Adsorption of basic dye using activated carbon prepared from oil palm shell: batch and fixed bed studies[J]. *Desalination*, 2008, 225(1/2/3): 13-28.

[6] 徐文东,文湘华.微生物在含染料废水处理中的应用[J].*环境污染治理技术与设备*, 2000, 1(2): 9-16.

[7] Engin A B, Özdemir Ö, Turan M, et al. Color removal from textile dyebath effluents in a zeolite fixed bed reactor: determination of optimum process conditions using Taguchi method[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 159(2): 348-353.

[8] Avlonitis S A, Poullos I, Sotiriou D, et al. Simulated cotton dye effluents treatment and reuse by nanofiltration[J]. *Desalination*, 2008, 221(1/2/3): 259-267.

[9] Sun J, Hu Y, Bi Z, et al. Simultaneous decolorization of azo dye and bioelectricity generation using a microfiltration membrane air-cathode single-chamber microbial fuel cell[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(13): 3185-3192.

[10] Rouquerol J, Avnir D, Fairbridge C W, et al. Recommendations for the characterization of porous solids[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 1994, 66(8): 1739-1758.

[11] 陶大钧,张玮.大孔树脂吸附处理酚类胺类及其再生[J].*化工环保*, 1990, 10(5): 267-271.

[12] 何炳林,黄文强.离子交换与吸附树脂[M].上海:上海科技教育出版社,1995: 319-323.

[13] Vallet-Regi M, Rámila A, R P del Real, et al. A new property of MCM-41: drug delivery system[J]. *Chemistry of Materials*, 2001, 2: 308-311.

[14] Margolese D, Melero J A, Christiansen S C, et al. Direct syntheses of ordered SBA-15 mesoporous silica containing sulfonic acid groups[J]. *Chemistry of Materials*, 2000, 12: 2448-2459.

[15] Karkamkar A J, Kim S S, Mahanti S D, et al. Lamellar mesostructured silicas with chemically significant hierarchical morphologies[J]. *Advanced Functional Materials*, 2004, 14(5): 507-512.

[16] Tanev P T, Pinnavaia T J. Biomimetic templating of porous lamellar silicas by vesicular surfactant assemblies[J]. *Science*, 1996, 271(5253): 1267-1269.

[17] Zhang F, Meng Y, Gu D, et al. A facile aqueous route to synthesize highly ordered mesoporous polymers and carbon frameworks with Ia(3)over-bard bicontinuous cubic structure[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(39): 13508-13509.

[18] Zhao D Y, Huo Q S, Feng J L, et al. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1998, 120(24): 6024-6036.

[19] 陈精明,敖文亮,吴晓卫,等.甲阶酚醛树脂的合成研究进展[J].*热固性树脂*, 2004, 19(6): 31-34.

[20] Yu Xianglin, Zhang Biyu, Rao Cong, et al. Effect of surfactants on the formation of onion-like mesoporous materials and their adsorption properties[J]. *Journal of Porous Materials*, 2016, 23(4): 1075-1083.

收稿日期: 2018-04-20

修稿日期: 2019-06-07