

介孔氧化硅材料形貌的研究进展

党文修 韩书华 侯万国* 许军 闫欣

(山东大学胶体与界面化学教育部重点实验室 济南 250100)

摘 要 综述了介孔氧化硅材料形貌的最新研究进展, 归纳总结了球形、棒状、纤维、螺旋、中空管和放射外形等形貌的介孔氧化硅的合成方法, 着重阐述了超分子折叠机理、几何匹配机理、特性区扰动机理以及缺陷作用机理等形貌形成机理。

关键词 介孔氧化硅 形貌形成机理 模板 合成

Advances in Mesoporous Silica Morphologies

Dang Wenxiu, Han Shuhua, Hou Wanguo*, Xu Jun, Yan Xin

(Key Laboratory of Colloid and Interface Chemistry, Ministry of Education, (Shandong University) Jinan 250100)

Abstract A variety of morphologies of mesoporous silica, such as sphere, rod, fiber, helicoid, hollow tubule and other radial patterns, can be synthesized by using surfactants as templates in either alkaline or acid solution. The formation of particular morphology depends on the experimental conditions of synthesis, including surfactant, cosolvent, precursor, counterions, acidity, temperature and so on. Several morphogenesis mechanisms, such as supramolecule origami mechanism, geometric matching mechanism, singularity-fluctuation mechanism and defect effect mechanism, are proposed in recent years. The latest advances in the particular morphology of silica-based mesoporous materials are summarized in this paper.

Key words Mesoporous silica, Morphogenesis mechanisms, Synthesis, Template

超分子模板法制备介孔氧化硅材料的研究始于 1990 年^[1], 而真正引起广泛关注的是 1992 年 Kresge^[2]和 Beck^[3]分别报道的以表面活性剂为模板剂在碱性条件下合成的高度有序且孔径均一的介孔硅酸盐和硅铝酸盐的新方法。他们合成的 MCM-41S 介孔氧化硅材料具有规则有序的周期性孔道结构、高度均一的孔径、极高的比表面积^[4]、良好的热稳定性和水热稳定性^[5], 使其在催化剂及催化剂载体^[4]、吸附和分离^[6]、半导体材料和光电子器件^[7,8]、传感器及调节器阵列^[9]等领域具有很高的学术研究和工程应用价值。近年来的研究发现制备特定形貌的介孔材料对于工业应用更加重要^[10~12], 而中间相的图案结构和生成按照人们需要的方式排列是许多潜在应用最基本的要求^[13,14], 因此介孔氧化硅材料形貌的控制生长成为一项重要的基础研究工作^[15]。现在已经合成了多种具有规则外形的介孔氧化硅, 例如球形、棒形、纤维、中空管、螺旋管以及其它放射形态, 这些形貌的形成都是以表面活性剂胶束或超分子聚集体为模板, 通过自组装实现的。模板的自组装体具有丰富多彩的形貌特征^[16,17], 其结构与形态受温度、pH、反离子、助

党文修 男, 35 岁, 硕士, 现从事介孔材料的形态控制研究。*联系人 E-mail: wghou@sdu.edu.cn

清华大学新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室资助项目

2003-03-06 收稿, 2003-07-02 修回

表面活性剂的影响,通过改变合成条件可以方便地对其进行调控,易于得到规整的材料。本文对特定形态介孔氧化硅材料近年来取得的进展进行了综述。

1 特定形态介孔氧化硅材料的合成

介孔氧化硅材料可以在碱性^[2,3]或酸性^[18]条件下,以表面活性剂分子聚集体为模板合成。酸主要控制水解和硅酸盐离子聚合体末端的缩合形成二氧化硅,碱则同时加快水解和缩合速度从而形成高度缩合的紧密结构。因此,酸性合成通常具有丰富的形貌,碱性合成一般提供更好的稳定性和有序度^[19]。

1.1 球形介孔氧化硅的合成

由于球形粒子具有几何体最小的表面积,其体系能量较低。在生长速率较慢时,应优先得到球形的纳米粒子。但是粒子生长除热力学因素外,受其它外部因素的影响也非常复杂,因此使用适当的稳定剂和控制反应条件是球形粒子生长的重要条件。

Yang 等^[20]在强酸性水溶液和静止条件下,利用阳离子表面活性剂十六烷基三甲基氯化铵(CTAC)和正硅酸四乙酯(TEOS)合成出非常规则的微米尺度球形介孔氧化硅材料。Büche 等^[21]利用十八烷基三甲氧基硅烷为孔径控制剂,乙醇作为共溶剂,TEOS 为硅源,在单分散球形无孔的氧化硅表面包覆上介孔氧化硅外壳(图 1),除去表面活性剂后形成的纳米孔道随机分布在厚度约 75nm 的氧化硅薄层中。Lin 等^[22,23]则利用 C_{14} TMAB-BuOH-Silicate- H_2O 混合体系合成了空心球以及柱撑空心球(pillar-within-sphere)介孔氧化硅。

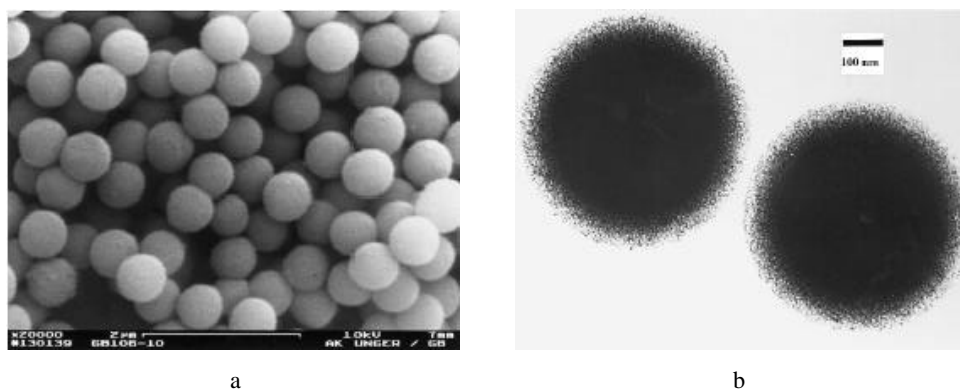


图 1 具有无孔实心核、介孔薄层壳的球形氧化硅^[21]

Fig.1 SEM (a) and TEM (b) photographs of silica spheres with solid core and mesoporous shell^[21]

(a) SEM 照片 (b) TEM 照片^[21]

1.2 棒状和纤维状介孔氧化硅的合成

Yang 等^[24,25]1997 年制备了绳状的介孔氧化硅,随后 Lin 等^[26]也合成出具有多层次结构的介孔氧化硅绳(silica rope),他们还考察了单表面活性剂的碳链长度^[27]、混合表面活性剂^[28]、反离子效应^[29]、盐效应^[30]、助表面活性剂^[31,32]等因素对介孔结构和形貌的影响,探索其合成条件。他们发现对于单一的表面活性剂(CTAB)碳链长度在 14~16 均可以形成管状结构,而混合表面活性剂平均碳链长度在 15~16 时最易形成管状结构,大于 16 或小于 15 只能得到不规则颗粒外

形。在酸式合成路径中($S^+X^-I^+$), 同种电荷的硅物种 I^+ 与表面活性剂离子 S^+ 通过反离子 X^- 的静电作用结合在一起, 因此反离子对形貌的影响同样比较显著, 作用力较强的 NO_3^- 和 Br^- 能够形成介孔氧化硅纤维, 而 SO_4^{2-} 和 Cl^- 则不能。助表面活性剂可以增加胶束聚集数从而使胶束长度增加^[33], 更有利于形成介孔氧化硅纤维。他们还发现了缓慢中和法和两步合成法等制备方法, 合成了具有多层次构造的管中管结构(Tubules-Within- Tubule, TWT)^[34,35], 并通过氨水热处理将氧化硅绳重新解离为纳米管束^[36]。

Kleitz 等^[37]在室温静止条件下, 利用 H_2O -CTACI-HCl-TBOS- CCl_4 或 C_6H_{14} 体系合成的中空纤维样品如图 2 所示。样品中空纤维的内径是可变的, 范围在 $50nm \sim 1\mu m$, 最常见的在 $400nm$ 左右, 内外径之间似乎没有直接关系。孔道围绕纤维轴向旋转, 形成螺旋状或者环状的典型多层次结构(纳米尺度的孔径、微米或亚微米尺度的内径、毫米尺度的纤维长度)。纤维的中空部分在煅烧之前就已具有, 基本排除内孔是由超分子组装的可能。

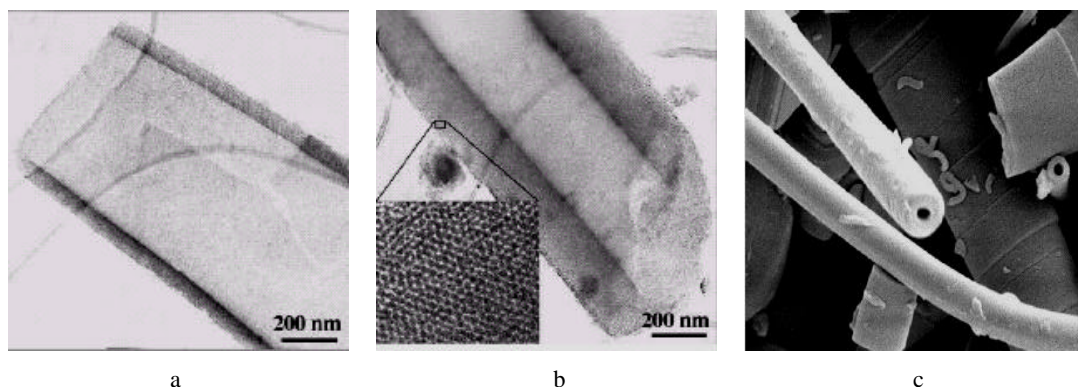


图 2 中空介孔氧化硅纤维的 TEM (a, b) 和 SEM(c) 照片^[37]

Fig.2 TEM (a, b) and SEM (c) photographs of as-synthesized hollow mesoporous silica fibers^[37]

Harada 等^[38,39]利用十二烷基胺(LAHC)在 pH 4.5 时合成了介孔氧化硅纳米管。他们发现将 TEOS 加入 LAHC 后, 随着 TEOS 的水解, 球形胶束逐渐变成棒状胶束, 棒状胶束随反应时间的增加而逐渐伸长, 但是其内径($3.25nm$)和外径($5.0nm$)均保持不变。改变 LAHC 的浓度($0.05 \sim 0.15mol/L$), 产物纳米管纤维的内径和外径仍然保持不变。

除了使用表面活性剂外, 还可以使用超分子聚集为模板剂合成了中空纤维或纳米管。

Miyaji 等^[40]使用 $TEOS-H_2O-C_2H_5OH$ -Tartaric Acid- NH_4OH 混合体系制备了中空介孔氧化硅纤维(图 3)。中空纤维的长度为 $200 \sim 300\mu m$, 孔的宽度约 $0.1 \sim 1\mu m$, 管壁厚度 $30 \sim 300nm$ 。值得注意的是中空纤维中心的孔并不是圆形的, 而是近似矩形的(偏菱形), 并且在煅烧前孔已经存在(图中箭头所指)。

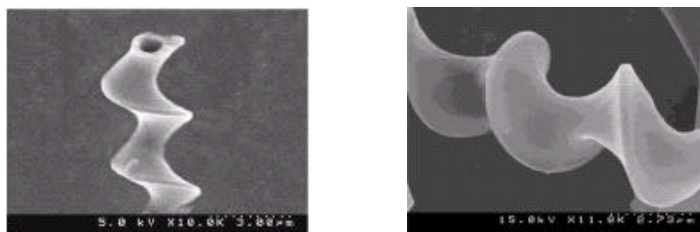
Wang 等^[41]首次使用柠檬酸(Citric Acid, CA)作为结构改性剂在室温下通过溶胶-凝胶法制备了分散的氧化硅纳米管。纳米管骨架为无定形氧化硅, 管长约 $0.5 \sim 20\mu m$, 直径 $50 \sim 500nm$ (主体为 $100 \sim 150nm$)。合成时柠檬酸铵晶体起主要的结构定向作用。产物形态对合成条件非常敏感, 静止状态下快速加入氨水和酒石酸, 只能得到微米尺度的骨状外形, 搅拌下缓慢加入 NH_4OH/CA 则可得到纳米管。

图 3 介孔氧化硅中空纤维的 SEM 照片^[40]Fig.3 SEM photograph of silica tubes^[40]

1.3 螺旋形介孔氧化硅的合成

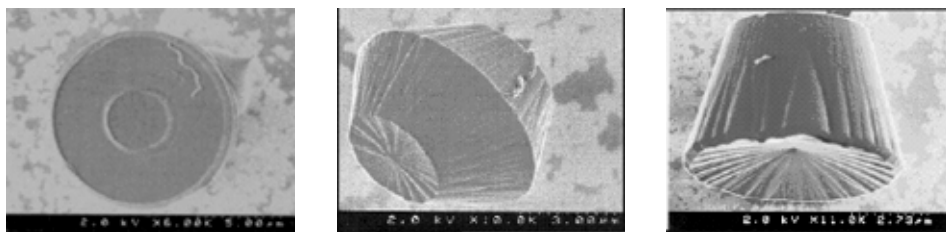
Ozin 等^[24,25]合成了一系列特殊形态的介孔氧化硅, 并对其形成机理作了很多理论探讨。

图 4 是 Yang 等^[42]利用 H_2O -CTACI-HCl-甲酰胺-TEOS 体系合成的中空介孔氧化硅螺旋管的 SEM 照片。按一定比例将除 TEOS 之外的其它反应物置于聚丙烯瓶中(pH 约 1.9), 室温搅拌 2d, 然后滴加 TEOS, 继续搅拌 5min, 混合溶液室温下静置 3d 产品即可形成。

图 4 六方介孔氧化硅中空螺旋管 SEM 照片^[42]Fig.4 SEM photographs of synthetic hexagonal mesoporous silica hollow helicoids^[42]

观察产品的 SEM 照片可以发现, 螺旋管样品是中空的, 有大约 $1\mu\text{m}$ 的外壳, 外壳是由直径约 5nm 的孔道六方密集堆积而成。孔道沿着螺旋面主轴方向盘绕。对中空螺旋管的尺寸分析发现, 螺旋管的螺旋间距、螺旋角、槽宽、内外径等参数都分布在极窄的范围内, 而且同一合成批次中, 左旋和右旋的螺旋管数量基本相同。合成中还同时生成了一定数量的末端开口的中空圆柱。

1.4 放射形介孔氧化硅的合成



a 圆盘状

b 凸起螺旋形

c 凹陷螺旋形

图 5 Ozin 小组合成的特定形态介孔氧化硅^[51,52]Fig.5 SEM photographs of radial silicas synthesized by Ozin Group^[51,52]

除以上所述形态外, Ozin 等^[24,25]还合成了多种放射形态介孔氧化硅。他们将 CTACl、HCl、TEOS 和 H₂O 按照不同的比例配制不同浓度的反应体系, 80°C 静止反应一周, 即得到多种高表面曲率外形的样品, 比如圆盘状、平面圆环、螺旋形、轮形、百吉饼形等。Lin^[43]和 Zhao^[10]也分别合成了相似外形的介孔氧化硅。

赵东元等^[44~49]分别使用阳离子表面活性剂、双子表面活性剂、嵌段共聚物、Bola 型表面活性剂作为结构定向剂, 合成了薄膜^[45]、纤维^[10,48]、多面体^[45,47]以及其它形貌^[10]的介孔氧化硅材料, 并用实验证明了介孔氧化硅纤维可以用作一种新型的激光材料^[8]。

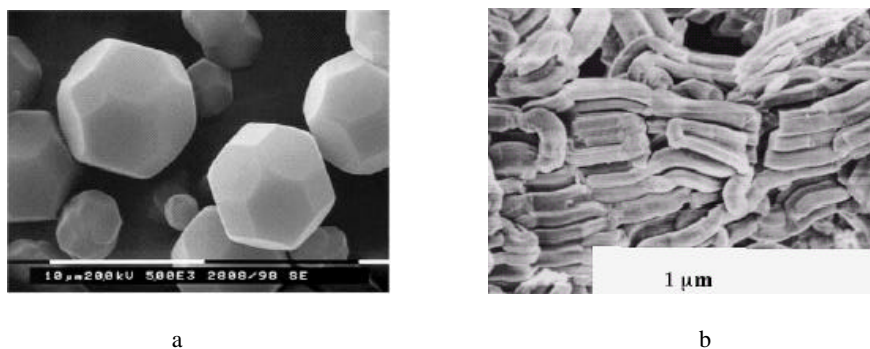


图 6 介孔氧化硅 SBA-1^[45] a 和 SBA-15^[49] b

Fig. 6 SEM photographs of as-synthesized silicas SBA-1^[45] a and SBA-15^[49] b

a 多面体形的 SBA-1

b 纤维状的 SBA-15

2 介孔氧化硅材料的形貌形成机理

由于在合成特定形态介孔氧化硅材料时的体系比较复杂, 有时又需要添加助表面活性剂和其它定向剂, 因此对于形貌形成机理也是众说纷纭, 其中有几种具有代表性的机理如下。

2.1 超分子折叠机理 (Supramolecular folding mechanism)

在中空螺旋管合成中, Yang 等^[42]提出了超分子折叠机理。他们认为中空螺旋柱起源于硅酸盐聚合诱导水/空气界面上的硅酸盐液晶膜产生不同程度的收缩(图 7a), 进而形成介孔氧化硅的中空螺旋形态。径向和纵向的收缩相应地和胶束棒/孔道交叉或平行, 两者都是硅酸酯聚合为氧化硅诱导产生的。由于生成的物种在面上和层上生长, 因而先生成的胶束棒发生的聚合更多, 收缩也比新生成的更大。倘若考虑到层面上径向和纵向收缩的不同, 由于这两种收缩是相互垂直的作用, 可以导致生长发生斜纹式弯曲(图 7b 和 7c)。

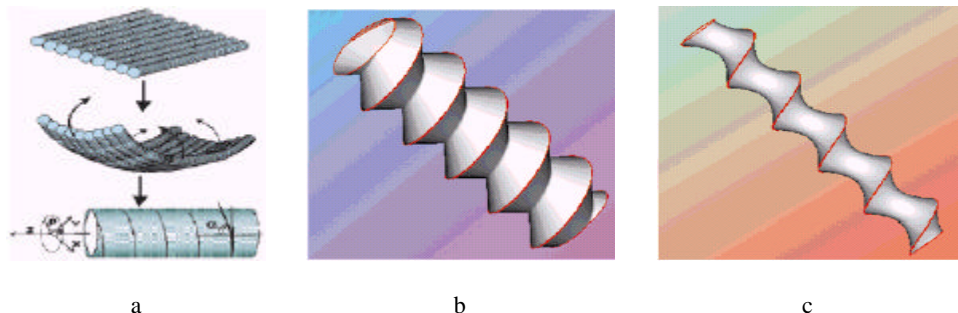


图 7 超分子折叠机理^[42]

Fig.7 (a) Supramolecular origami folding model, (b, c) The simulation of the morphogenesis of hollow helicoids of mesoporous silica^[42]

a 形貌形成示意图 b, c 折叠机理模拟计算外形

这种具有阿基米德螺旋线外形的中空螺旋管, 用纯粹几何学方法可以将其描述为倾斜的圆柱体(图 7a), 其中胶束棒相对于主轴以一个固定的角度 α 斜向排列:

$$\alpha = \arctan \frac{1 - \bar{g}_L}{1 - \bar{g}_R} \quad (1)$$

其中 \bar{g}_L 和 \bar{g}_R 的定义式如下:

$$\bar{g}_L \equiv \frac{g_L(R_{in})}{g_L(R_{out})}, \quad \bar{g}_R \equiv \frac{g_R(R_{in})}{g_R(R_{out})} \quad (2)$$

式(1)和(2)中 α 为螺旋角(胶束棒与螺旋管主轴的夹角); g_L 和 g_R 是纵向和径向的收缩因子, 可以分别从 X 射线衍射(XRD)数据和 $\text{SiOH} + \text{HOSi} \rightarrow \text{SiOSi}$ 缩合过程得到; R_{in} 和 R_{out} 分别是产物圆柱体的内径和外径。综合考虑垂直和平行两个方向收缩的差异, 对中空螺旋圆柱进行几何学分析, 可以得到收缩中空管的极坐标方程式:

$$x_i = g_{Li} r \cos j, \quad y_i = g_{Li} r \sin j, \quad z_i = \left(j + \sum_{k=1}^i \frac{d}{g_{Li} r \cos \alpha} \right) \frac{r}{\tan \alpha} \quad (3)$$

式中 $i=1, 2, 3 \cdots$ (指第 i 根胶束棒), d 是胶束棒的直径, r 指胶束棒所处位置的螺旋半径(极坐标的极径), j 是极坐标的极角(图 7a), g_{Li} 是第 i 根胶束棒的纵向收缩因子。根据此方程进行计算机模拟的一种结果如图所示(图 7b 和 7c), 很显然它和合成产物的电镜照片(图 4)非常相似, 在某种程度上证明了超分子折叠机理的正确性。

超分子折叠机理综合考虑了硅酸盐胶束棒径向和纵向缩合程度的差异, 合理解释了中空螺旋管的形貌形成, 并利用数学模型和计算机模拟来证实机理正确性, 为其它形貌形成机理提供了一种直观的验证方法。

2.2 几何匹配机理(Geometric matching mechanism)

Adachi 等^[38,39]在用伯胺合成介孔氧化硅时发现, 随反应时间延长, 介孔氧化硅纤维的长度增加, 而内外径均保持不变, 于是他们提出了几何匹配机理。该理论认为, 在加入 TEOS 之前, 表面活性剂十二烷基胺(LAHC)胶束的堆积常数^[50]($g = V/a_0 l$) $g > 1/2$, 形成层状聚集体。加入 TEOS 之后, 部分水解的 TEOS 首先与 LAHC 的层状聚集体的亲水部分作用, 使堆积常数减小到 $g = 0.33$, 胶束转变为球形, 然后 TEOS 在其表面开始缩合, g 逐渐增大, 形成棒状胶束($g = 0.45$)。由于每个 LAHC 的面积与 4 个 SiO_2 分子占用的面积基本相等, 4 个 SiO_2 分子刚好将 LAHC 的表面覆盖为平面, 所以棒状胶束的表面是稳定的, 而棒状胶束两端球形部分相对是不稳定的。不同棒状胶束的末端连接并相互团聚成为纤维束。

几何匹配机理主要针对以伯胺型表面活性剂为模板剂的介孔材料形貌形成。因为不同链长伯胺的极性头面积是相同的, 而 4 个 SiO_2 分子占用的面积刚好与之匹配, 因此几何匹配的解释是适用的。而对于其它类型的模板剂则不宜使用此机理。

2.3 特性区扰动机理(Singularity-fluctuation mechanism)

Kleitz 等^[37]在合成的介孔氧化硅中空纤维的电镜照片(图 2)中发现, 在垂直于纤维轴的方向清晰地显示出六方排列的纳米孔道图案, 而且中空纤维两侧都可以观测到, 因此可以推断六方排列的孔道是围绕纤维轴旋转的。因为纤维在煅烧前已经是中空的, 孔径变化较大(50nm~

1 μm), 可以排除中心孔由表面活性剂超分子组装的可能性。他们还发现实心纤维和空心纤维是共生的, 因此推测中心孔起源于实心纤维生长过程中的缺陷, 于是提出了特性区扰动机理。他们认为胶束缩合为纤维的六方排列的介孔结构时, 常伴随着许多不同的缺陷或扰动(defects or disturbances)产生, 如果缺陷恰好是连接在中心特性区(central singularity), 由于它控制整个系统的结构, 因此特性区微小的改变也会影响整个结构排列。在扩散控制纤维生长的情况下, 如果特性区的偶然改变出现了中心孔, 从统计学上考虑, 先驱物再到达纤维中心的机会非常少, 因此形成的孔再闭合的可能性很小。另一方面, 中心孔的形成可能与纤维中心过于快速的生长有关, 纤维两个顶端比柱体的侧面部分生长快得多, 纤维中心快速的生长使中心孔得以保留。纤维极有可能是由多层螺旋卷绕构成, 某个螺旋的直径取决于相邻的其它螺旋的直径大小。如果大多数里面的螺旋偶然加快了生长速度, 它将不再受外面其它螺旋的限制, 半径会增大一定的数值, 从而迫使其它生成的螺旋半径相应变大, 这样整个纤维的直径将变粗, 中心出现可见的孔。

特性区扰动机理其实是下述缺陷作用机理的一种特例, 它的特殊之处在于缺陷出现在中心特性区这样一个控制生长的特定位置, 这一特性区在形貌形成过程中起到关键的作用。

2.4 缺陷作用机理(Defect effect mechanism)

晶体中存在点、线或面缺陷, 这些缺陷和晶核形成、生长、外貌形成、相转移以及电荷转移等诸多因素相关。液晶中同样存在这些缺陷, 由于液晶一般具有低粘度、易形变的特征, 稳定缺陷所需的能量比固体晶体小得多。大量高曲率介孔氧化硅形态的观测结果^[24,25]表明, 六方介孔氧化硅的许多形貌与六方有机液晶的表面轮廓和结构缺陷惊人的相似。因此, Yang^[51~53]、Huo^[54]、Lin^[43]等均推测介孔氧化硅合成产物的形态可能起源于晶体缺陷。

Yang 等^[53]利用晶体生长动力学的方法说明了缺陷在介孔氧化硅形貌形成中具有极为关键的作用。他们认为反应过程分为两步, 首先是诱导阶段(比较缓慢的成核过程), 质子化的硅酸盐离子逐渐进入胶束中表面活性剂的头基部分; 其次是快速生长阶段, 晶体不断长大。在诱导期, 硅酸盐液晶晶种的形成对 pH 非常敏感, 它可以改变胶态粒子的表面电荷以及粒子间双电层斥力的大小, 因此很小的 pH 变化也可能引起不同的缺陷类型并定向生长为特定的形状。pH 较小时, 硅酸盐胶束以相似的形态附着于晶种上, 有利于纤维的生长; 随着 pH 的提高, 胶束趋向于附着在晶种的平面上, 形成螺旋外形。图 8 是存在 2π 线向错缺陷时形成螺旋外形的示意图。

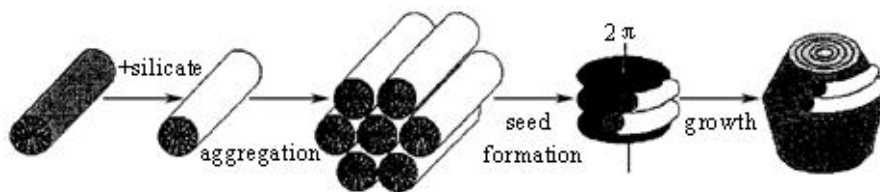


图 8 螺旋外形形成示意图^[53]

Fig.8 Schematic representation of formation of a mesoporous silica gyroid shape^[53]

最简单的外形如圆盘可能源于 $+2\pi$ 向错(disclination)沿面内(ab-plane)横向轴的旋转, 平面环则是 $+2\pi$ 螺旋位错(screw dislocation)的盘旋。缠绕的纤维可认为是 $+\pi/3$ 或 $-\pi/3$ 向错环绕纵向轴 C_6 的结果。如果生长从一对平行的 $+\pi$ 螺旋位错开始, 则会产生双中心螺旋体, 若生长开始于正交

的两个 $+\pi$ 向错, 则会进化出百吉饼状或贝壳状外形, 若垂直于主旋转轴的 $-\pi/3$ 向错和 $+2\pi$ 向错结合, 将导致绞绕圆环外形的形成。Sokolov 等^[52]使用经典的液晶弹性理论对包含向错缺陷的介孔氧化硅放射外形进行了数学模拟, 计算显示的图案与实验发现的放射形介孔氧化硅的表面有惊人的相似之处。

作为模板剂的表面活性剂自组装体是一种动态的有序体, 它一直处于形成-破坏的变化中, 因此在自组装有序体中存在一些缺陷部分。而二氧化硅介孔材料是由硅源在自组装有序体上水解聚合而形成, 如果条件适宜的话, 这些缺陷就会成为控制外形生长的关键因素, 因此缺陷作用机理是适用性较广的形貌形成机理。

笔者^[55]近期对介孔氧化硅材料的形态控制作了一些探索研究, 利用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、十六烷基三甲基氯化铵(CTAC)等作为模板剂, 通过加入无机盐和助表面活性剂等进行形貌调节, 合成了一系列特定形态的介孔氧化硅, 如六角棒状、纤维状等形态(图 9), 并利用模板机理进行了理论探讨。

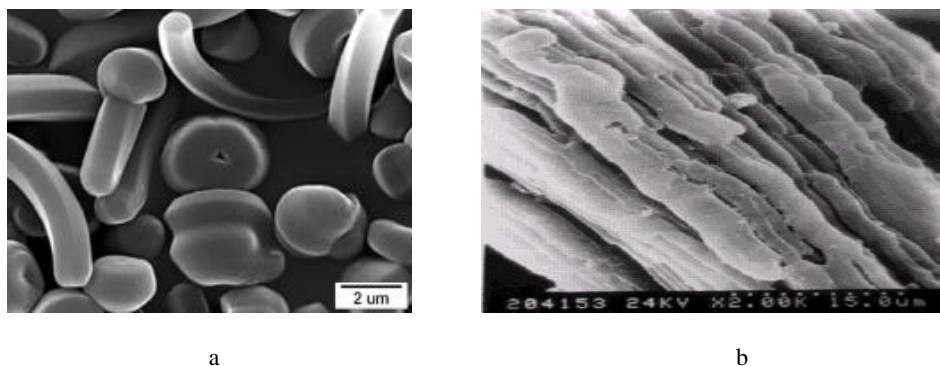


图 9 介孔二氧化硅的 SEM 照片^[55]

Fig.9 The SEM photographs of mesoporous silicas synthesized^[55,56]

a 六角棒状; b 纤维状

经过科学工作者几年的努力, 介孔氧化硅材料的合成有了长足的发展, 对形貌的控制已经有一些行之有效的方法, 机理研究也取得了一定的进展。现在科研人员对立方相三维介孔结构的研究越来越深入^[56,57], 可利用的模板剂越来越丰富^[58~60], 自组装体系的图案结构越来越迷人^[61], 并且开始出现了孔道壁结构类似晶体的有序介孔氧化硅杂合材料^[62]。然而, 介孔氧化硅材料的研究仍存在不少空白领域, 形貌形成动力学的研究才刚刚起步, 对应用极为关键的多层次结构的控制、介孔二氧化硅壁的无定形结构向晶体结构转变等问题, 还需要进一步做探索研究。利用新的表面活性剂和助表面活性剂, 寻找可利用的其它相态, 探索新的形态控制方法和完善的形貌形成机理, 仍将是孔材料研究中的一个热点领域。

参考文献

- [1] T Yanagisawa, T Shimizu, K Kuroda et al. Bull. Chem. Soc., 1990, 63(4): 988~992.
- [2] C T Kresge, M E Leonowicz, W J Roth et al. Nature, 1992, 359: 710~712.
- [3] J S Beck, J C Vartuli, W J Roth et al. J. Am. Chem. Soc., 1992, 114: 10834~10843.
- [4] J Y Ying, C P Mehnert, M S Wong. Angew. Chem. Int. Ed., 1999, 38: 56~77.
- [5] Z Zhang, Y Han, L Zhu et al. Angew. Chem. Int. Ed., 2001, 40(7): 1258~1262.
- [6] A M Liu, K Hidajat, S Kawi et al. Chem. Commun., 2000: 1145~1146.

- [7] R C Hayward, P Alberius-Henning, B F Chmelka et al. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2001, 44-45: 619-624.
- [8] F Marlow, M D McGehee, D Zhao et al. *Adv. Mater.*, 1999, 11(8): 632-636.
- [9] M Adachi, T Harada, M Harada. *Langmuir*, 1999, 15: 7097-7100.
- [10] D Zhao, J Sun, Q Li et al. *Chem. Mater.*, 2000, 12: 275-279.
- [11] H P Lin, C Y Mou, S B Liu et al. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2001, 44-45: 129-137.
- [12] Z Yuan, W Zhou. *Chem. Phys. Lett.*, 2001, 333: 427-431.
- [13] Kim Won-Jong, Yang Seung-Man. *Chem. Mater.*, 2000, 12: 3227-3235.
- [14] H O Jacobs, A R Tao, A Schwartz et al. *Science*, 2002, 296: 323-325.
- [15] G Schulz-Ekloff, J Rathousky, A Zukal. *Int. J. Inorg. Mater.*, 1999, 1: 97-102.
- [16] Th Zemb, M Dubois, B Deme et al. *Science*, 1999, 283: 816-819.
- [17] C Tschierske. *J. Mater. Chem.*, 2001, 11: 2647-2671.
- [18] Q Huo, D I Margolese, U Ciesla et al. *Nature*, 1994, 368: 317-321.
- [19] C Y Mou, H P Lin. *Pure Appl. Chem.*, 2000, 72: 137-146.
- [20] H Yang, G Vovk, N Coombs et al. *J. Mater. Chem.*, 1998, 8(3): 743-750.
- [21] G Büchel, Unger K K, Matsumoto A et al. *Adv. Mater.*, 1998, 10: 1036-1038.
- [22] H P Lin, C Y Mou, S B Liu et al. *Chem. Commun.*, 2001: 1970-1971.
- [23] H P Lin, Y R Cheng, C Y Mou. *Chem. Mater.*, 1998, 10: 3772-3776.
- [24] H Yang, N Coombs, G A Ozin. *Nature*, 1997, 386: 692-695.
- [25] G A Ozin, H Yang, I Sokolov et al. *Adv. Mater.*, 1997, 9(8): 662-667.
- [26] H P Lin, S B Liu, C Y Mou et al. *Chem. Commun.*, 1999: 583-584.
- [27] H P Lin, Y R Cheng, C R Lin. *J. Chin. Chem. Soc.*, 1999, 46(3): 495-508.
- [28] Y R Cheng, H P Lin, C Y Mou. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1999, 1: 5051-5058.
- [29] H P Lin, C P Kao, C Y Mou et al. *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104: 7885-7894.
- [30] H P Lin, C Y Mou. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2002, 55: 69-80.
- [31] H P Lin, Y R Cheng, S B Liu et al. *J. Mater. Chem.*, 1999, 9: 1197-1201.
- [32] H P Lin, C P Kao, C Y Mou. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2001, 48: 135-141.
- [33] S Candau, R Zana. *J. Colloid Interface Sci.*, 1981, 84: 206-219.
- [34] H P Lin, C Y Mou, S B Liu. *Chem. Lett.*, 1999: 1341-1342.
- [35] H P Lin, J H Hwang, C Y Mou et al. *J. Chin. Chem. Soc.*, 2000, 47(5): 1077-1082.
- [36] H P Lin, C Y Mou, S B Liu. *Adv. Mater.*, 2000, 12(2): 103-106.
- [37] F Kleitz, U Wilczok, F Schuth et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, 3: 3486-3489.
- [38] M Harada, M Adachi. *Adv. Mater.*, 2000, 12(11): 839-841.
- [39] M Adachi, T Harada, M Harada. *Langmuir*, 2000, 16: 2376-2384.
- [40] F Miyaji, S A Davis, J P H Charmant, et al. *Chem. Mater.*, 1999, 11: 3021-3024.
- [41] L Wang, S Tomura, F Ohashi et al. *J. Mater. Chem.*, 2001, 11: 1465-1468.
- [42] S M Yang, I Sokolov, N Coombs et al. *Adv. Mater.*, 1999, 11(17): 1427-1431.
- [43] H P Lin, S T Wong, C Y Mou et al. *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104: 8967-8975.
- [44] D Zhao, P Yang, D I Margolese et al. *Chem. Commun.*, 1998: 2499-2500.
- [45] Y Sakamoto, M Kaneda, O Terasaki et al. *Nature*, 2000, 408: 449-453.
- [46] D Zhao, Q Huo, J Feng et al. *Chem. Mater.*, 1999, 11: 2668-2672.
- [47] P Yang, D Zhao, D I Margolese et al. *Nature*, 1998, 396: 152-155.
- [48] D Zhao, P Yang, B F Chmelka et al. *Chem. Mater.*, 1999, 11: 1174-1178.
- [49] D Zhao, J Feng, Q Huo et al. *Science*, 1998, 279: 548-552.
- [50] Q Huo, D I Margolese, G D Stucky. *Chem. Mater.*, 1996, 8: 1147-1160.
- [51] H Yang, G A Ozin, C T Kresge. *Adv. Mater.*, 1998, 10(11): 883-887.
- [52] I Sokolov, H Yang, G A Ozin et al. *Adv. Mater.*, 1999, 11(8): 636-642.
- [53] S M Yang, H Yang, N Coombs et al. *Adv. Mater.*, 1999, 11: 52-55.
- [54] J Feng, Q Huo, P M Petroff et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, 71(5): 620-622.
- [55] S Han, W Hou, X Yan et al. *Langmuir*, 2003, 19: 4269-4271.
- [56] H M A Hunter, A E Garcia-Bennett, I J Shannon et al. *J. Mater. Chem.*, 2002, 12: 20-23.
- [57] M Kaneda, T Tsubakiyama, A Carlsson et al. *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106: 1256-1266.
- [58] S A El-Safty, J Evans. *J. Mater. Chem.*, 2002, 12: 117-123.
- [59] S H Joo, R Ryoo, M Kruk et al. *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106: 4640-4646.
- [60] T Kato. *Science*, 2002, 295: 2414-2418.
- [61] G M Whitesides, B Grzybowski. *Science*, 2002, 295: 2418-2421.
- [62] S Inagaki, S Y Guang, T Ohsuna et al. *Nature*, 2002, 416: 304-307.