

含钒介孔空心球的合成

时晓波, 陈 玉, 孔 岩, 吴 丞, 王 军

(南京工业大学 化学化工学院, 材料化学工程国家重点实验室, 南京 210009)

摘 要: 以十六烷基三甲基溴化铵、十二烷基硫酸钠和 P123 三种表面活性剂为共模板剂合成了含钒介孔空心球, 研究了钒含量及反应条件对空心球形成的影响. 结果表明: 当 $n(\text{V})/n(\text{Si})$ 低于 0.05 时不能形成空心球, 而 $n(\text{V})/n(\text{Si})$ 过大时, 大部分钒在材料中以氧化物形式出现, 合适的 $n(\text{V})/n(\text{Si})$ 为 0.1. 最佳反应条件为 pH 值 5.0, 45℃ 反应 2 h. 产物结构规整, 且对苯乙烯过氧化氢选择氧化反应有着良好的催化性能.

关 键 词: 钒; 介孔材料; 空心球

中图分类号: O643

文献标识码: A

Synthesis of Vanadium-mesoporous Hollow Spheres

SHI Xiao-Bo, CHEN Yu, KONG Yan, WU Cheng, WANG Jun

(State Key Laboratory of Materials-oriented Chemical Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: Vanadium-containing mesoporous silica with hollow spherical morphology was successfully synthesized by using CTAB, SDS and P123 as co-template. The influences of vanadium content and reaction conditions on the formation of the materials were also studied. Results indicated that the hollow spheres could not be shaped as molar ratio of V to Si was lower than 0.05 while excess vanadium content led large amount of vanadium oxides existed in the materials. The adequate molar ratio of V to Si was 0.1. The optimal synthesis conditions were reacted at 45℃ for 2 h under pH value of 5. The products with regular structure and morphology exhibited high catalytic activity on the selective oxidation of styrene by hydrogen peroxide.

Key words: vanadium; mesoporous materials; hollow spheres

材料的性质与其形貌及颗粒大小密切相关, 因此各种具有特殊形貌材料的合成备受关注^[1-2]. 其中, 空心球因其特殊结构具有许多独特的性质, 如热绝缘性、低密度、光散射性等, 被广泛用作油漆、喷墨、隔热涂料以及催化、光学、电磁学等很多领域^[3-4]. 此外, 由于空心部分可以容纳大量的客体分子, 空心球可制备成具有缓释功能的高分子材料, 用于药物输运、轻质填料、形状选择吸收剂等方

面^[5-6]. 同时空心球在生物传媒、药物导弹、吸声降噪、光子晶体等一些新兴领域也有着应用前景, 成为材料科学领域的研究热点之一^[7-8].

目前, 无机空心球材料的制备有模板法、界面自组合法、原位-前驱物模板-界面法、水热-溶剂热法、 γ 射线辐照法、超声化学法和固相法等, 模板法是比较成熟的方法^[9]. 该方法通过控制前驱体在模板表面的沉淀或反应, 形成表面包覆的核/壳结构,

收稿日期: 2011-08-12; 收到修改稿日期: 2011-11-17

基金项目: 国家自然科学基金(20876077); 江苏省自然科学基金支撑计划(BE2008142); 江苏省高校自然科学基金重大项目(10KJA530015)

National Natural Science Foundation of China (20876077); Natural Science Foundation of Jiangsu Province R&D Program (BE2008142); University Natural Science Foundation of Jiangsu Province (10KJA530015)

作者简介: 时晓波(1985-), 男, 硕士研究生. 通讯作者: 孔 岩, 教授. E-mail: kongy36@njut.edu.cn

用加热或化学反应的方法去除模板得到空心球结构, 球的大小由模板颗粒的尺寸决定^[10], 可分为硬模板和软模板法。

硬模板法选取金属胶体粒子、无机化合物粒子、PS 小球等弹性胶粒作为模板, 通过均相“母液”中的异相形核生长或非均相“母液”中的定向受控沉积等方式生长壳层^[11]。曾文等^[12]采用改进的溶胶-凝胶法制备聚苯乙烯(PS)/氧化硅(Silica)复合微球, 经 500℃ 高温煅烧去除聚苯乙烯得到氧化硅空心微球, 并研究了添加油酸对复合微球形貌的影响。Yu 等^[13]利用 SiO₂ 小球为模板, TiF₄ 为前驱物, 低温一步合成了 TiO₂ 空心球, 并通过改变合成条件来改变球的大小。显然, 硬模板法在对结构的操纵方面具有更强的可设计性, 但通常需要进行表面修饰才能使核-壳连接紧密。

软模板法一般以胶束、气腔、液滴或大分子聚集体等为模板, 在表面张力与静水力的动态平衡中实现对空心球壳层和粒径的控制。余承忠等^[14]以 P123 为模板剂, 将其和 K₂SO₄ 共同溶解于 HCl 溶液中, 通过调整无机盐和有机共聚物间的比例, 合成了直径 2~4 μm、孔径 7.8 nm 左右的介孔 SiO₂ 空心球。Zhu 等^[15]以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为混合模板剂, 正硅酸乙酯(TEOS)为硅源, 通过水热合成法制备出了大小在 300~400 nm 左右具有介孔结构的空心球, 并对其合成机理进行了探讨。与硬模板法相比, 软模板法受合成条件如温度、溶剂、pH 值、离子强度等影响很大, 其结构较难控制。

在现无机空心球制备技术中, 存在着空心结构可控性较差、球形不够完整、壳层材料的厚薄不一、对材料的依赖性高等难题^[10], 制约着它们在新型功能材料方面的应用。因此, 探索反应条件温和、可控、操作步聚简单、环境友好的空心球合成新方法依然是当前研究热点。本工作以 CTAB(十六烷基三甲基溴化铵)、SDS(十二烷基硫酸钠)和 P123(聚乙烯-聚丙烯-聚乙烯三嵌段共聚物)三种表面活性剂为共模板剂合成了含钒介孔空心球, 研究了不同合成条件对其形貌的影响。

1 实验部分

1.1 实验试剂

聚乙烯醚-聚丙烯醚-聚乙烯醚三嵌段共聚物(P123, 分子量 5800)购于 Aldrich, 十六烷基三甲基

溴化铵(CTAB)和十二烷基硫酸钠(SDS)购于百灵威化学试剂公司。偏钒酸铵(NH₄VO₃)、偏硅酸钠(NaSiO₃ · 9H₂O)购于国药集团化学试剂有限公司, 氨水(NH₄OH)、硫酸购于上海化学试剂有限公司, 无水乙醇购于上海久亿化学试剂有限公司。以上所有药品均为分析纯。

1.2 含钒介孔空心球的合成

典型的合成步骤如下: 0.729 g CTAB、2.307 g SDS 以及 0.580 g P123 溶于 100 mL 去离子水中, 加入 10 mL 1 mol/L 的硫酸, 搅拌至澄清后加入 2.842 g 偏硅酸钠、含有 0.117 g 偏钒酸铵的氨水溶液 20 和 150 mL 去离子水, 使用 1 mol/L 硫酸快速调节 pH 至 5.0, 然后在 45℃ 水浴下恒温搅拌反应 2 h, 将所得到的溶胶在 100℃ 下水热老化 24 h。所得混合物离心分离, 分别用去离子水和无水乙醇洗涤 2 次, 室温干燥得到原粉。原粉在马弗炉中以 1 °C/min 的速率升温至 550℃, 焙烧 5 h, 随炉冷却。所得样品记为 10V-S。

在不同条件下合成样品以研究其对含钒介孔空心球的影响。改变 pH 值为 4.0 和 6.0, 合成样品标记为 10V-SP4 和 10V-SP6; 改变反应时间为 1、2 和 4 h, 合成样品标记为 10V-ST1、10V-ST2 和 10V-ST4; 改变钒和硅的物质的量之比为 0 和 0.05, 合成的样品标记为 0V-S 和 5V-S。

1.3 材料表征

X 射线粉末衍射(XRD)在 Bruker AXS D8 ADVANCE 上进行, 采用 CuKα 射线($\lambda=0.154178$ nm), Ni 滤波片, 管压 40 kV, 管流 40 mA, 角度测试范围 $2\theta=0.7^\circ\sim8^\circ$ 。

SEM 在 Quanta 200(FEI)电镜仪上测定, 观察样品形貌, 估算其粒径。

样品的比表面积和孔径分布测试使用 Micromeritics ASAP-2000 型测定仪。利用 BET 法计算比表面, BJH 法计算平均孔径。

材料中钒含量用 ICP(电感耦合等离子发射光谱)在 Jarrell-Ash 1100 光谱仪上测定。将样品完全溶于稀的氢氟酸和硝酸混合酸中, 取滤液稀释后测定钒含量。主要实验参数为: 冷却气流 15 L/min, 辅助气流 0.2 L/min, 雾化气流 0.8 L/min, RF 功率 1300 W, 进样 1.5 mL/min。

傅利叶变换红外图谱(FT-IR)在 Bruker VECTOR22 傅利叶红外光谱仪上测定, KBr 支撑压片, 扫描范围 4000~400 cm⁻¹。

UV-Vis 图谱使用 Perkin Elmer 公司 Lambda 950 紫外-可见光谱仪测定。

1.4 催化性能

材料对苯乙烯氧化反应的催化活性测试在配有恒温水浴、回流冷凝和磁力搅拌的三口烧瓶中进行。反应器中依次加入 0.1 g 10V-S 催化剂, 20 mL 乙腈, 2.0 mL 苯乙烯, 1.8 mL 30% 双氧水。升高温度至 60℃ 反应 12 h 后取样, 离心分离去除催化剂, 使用装有 SE-54(30m) 毛细管柱的 SP-6890 型气相色谱(山东鲁南瑞虹化工仪器有限公司)对反应产物进行分析, 分析条件为氢火焰检测器, 柱室温度: 140℃, 检测温度: 260℃, 气化温度: 260℃。产物中各组分含量采用校正面积归一法计算。

2 结果与讨论

2.1 介孔结构、空心球形貌和钒存在形态

2.1.1 介孔结构

图 1 为焙烧前 10V-S 的 XRD 图谱。孔径为 2~10 nm 的介孔材料会在 2θ 低于 2.5° 出现强的衍射峰, 为介孔材料的特征峰。图 1 中 $2\theta=0.8^\circ$ 左右的衍射峰表明所合成样品为介孔材料^[16]。

图 2 为焙烧后 10V-S 样品的 N_2 吸附-脱附等温线及孔径分布图。IV 型等温线证明材料确为介孔结构。相对压力为 0.6~0.8 时等温线的跃迁是由于氮气在孔道中毛细冷凝所致, H1 型滞后环表明 10V-S 有类似 SBA-15 的介孔结构^[17]。同时从孔径分布图中可以看出样品孔径分布较均一, 最可几孔径约为 9 nm。

图 3 为 10V-S 的红外光谱图。由图可知 2925 和 2825 cm^{-1} 处代表 C-H 键不对称和对称伸缩的振动峰基本消失, 表明焙烧后有机模板剂被去除。1090 和 810 cm^{-1} 处峰分别对应 Si-O 的不对称和对称伸缩振动, 1640 和 460 cm^{-1} 为 Si-O-H 的伸缩振动和

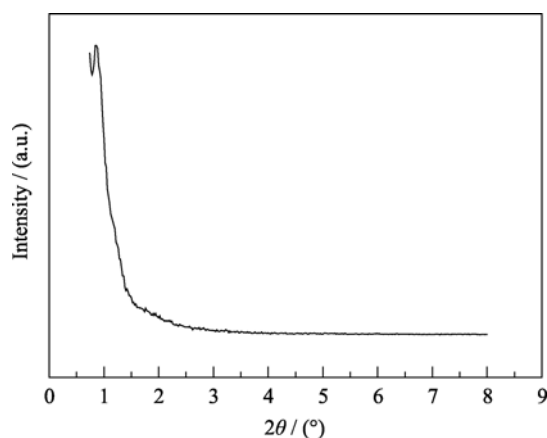


图 1 焙烧前 10V-S 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of 10V-S before calcination

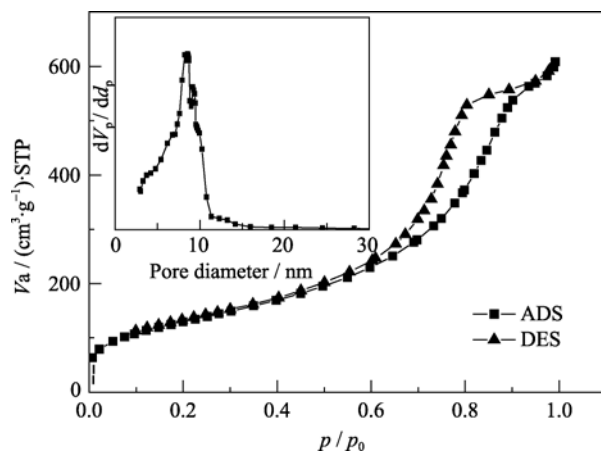


图 2 样品 10V-S 的氮气吸附-脱附等温线及孔径分布图(插图)

Fig. 2 N_2 adsorption-desorption isotherms and pore size distribution (inset) of sample 10V-S

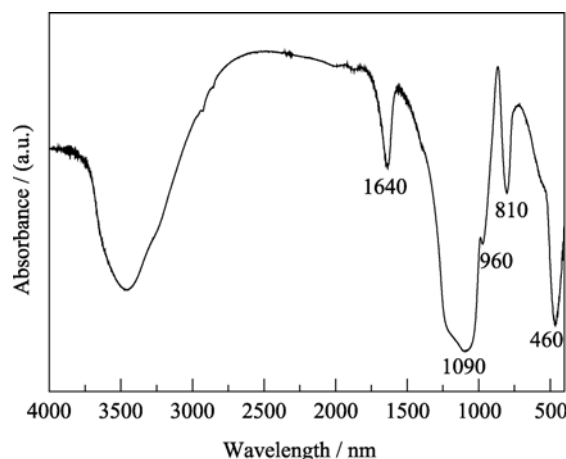


图 3 样品 10V-S 的 FT-IR 图谱

Fig. 3 FT-IR spectrum of sample 10V-S

弯曲振动。960 cm^{-1} 出现了代表 Si-O-V 的伸缩振动峰^[17], 说明有部分钒物种进入介孔氧化硅骨架。

2.1.2 空心球形貌

从图 4 中可以看出, 10V-S 为球状颗粒, 直径约为 2 μm 。图 4(a)中不规则白色块状为表面活性剂,

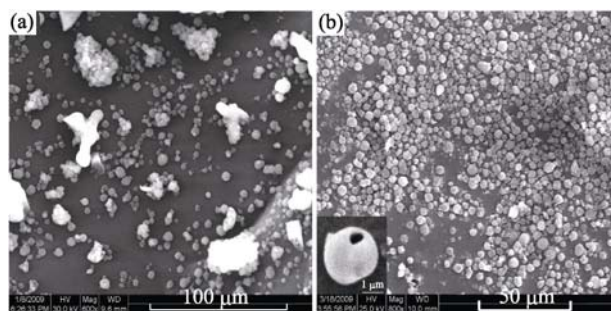


图 4 样品 10V-S 的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of sample 10V-S

(a) As-synthesized; (b) Calcined

经高温焙烧后消失也说明有机模板剂被除去. 同时由图 4(b)可知, 与焙烧前相比, 焙烧后样品球状颗粒形貌没有遭到破坏, 且无团聚现象. 图 4(b)插图已破损的球说明材料为空心球结构.

2.1.3 钒存在形态

ICP 测得 5V-S 和 10V-S 样品中钒硅物质的量之比分别为 0.046 和 0.072. 低钒含量时材料中钒含量与投料比几乎相同, 而高钒含量时相差较大, 可能是由于钒源未完全水解.

图 5 为 5V-S 和 10V-S 的 UV-Vis 图谱, 图中 280 nm 处的吸收峰归属进入介孔骨架即四配位的钒物种和配体氧原子之间 $d_{\pi}-p_{\pi}$ 跃迁; 340 nm 处吸收峰属于聚集态的 V-O-V 键, 即骨架外钒氧化物^[18]. 由图 5 可知, 两种样品中均存在骨架内钒及骨架外钒氧化物; 但 10V-S 代表钒氧化物的谱峰与代表骨架内钒物种谱峰面积比远高于 5V-S, 说明钒含量较高时会有大量钒以氧化物形式出现.

2.2 反应条件对钒介孔空心球的影响

2.2.1 pH 值的影响

图 6 是不同 pH 值条件下, 反应所得样品的 XRD 图谱. pH 值为 5.0 时合成的 10V-S 样品介孔特征峰强度最高. pH 值减小为 4.0 时, 该特征峰明显向低角度方向偏移, 且峰强度降低, 表明介孔材料晶胞参数虽然变大但介孔有序度下降. pH 值增大到 6 时, 峰宽化严重, 强度很低, 说明该材料不具备介孔结构.

不同 pH 值反应所得样品的微观形貌如图 7 所示. 与 pH 为 5.0 反应所得材料形貌(图 4(b))相比, pH 较低时样品虽然有球形颗粒存在, 但产率较低, 且材料的规整度也下降; 而 pH 值增大时, 颗粒的球形结构被严重破坏, 并伴有明显的团聚现象. 因此合成过程 pH 值的控制至关重要, 过大或过小均不利

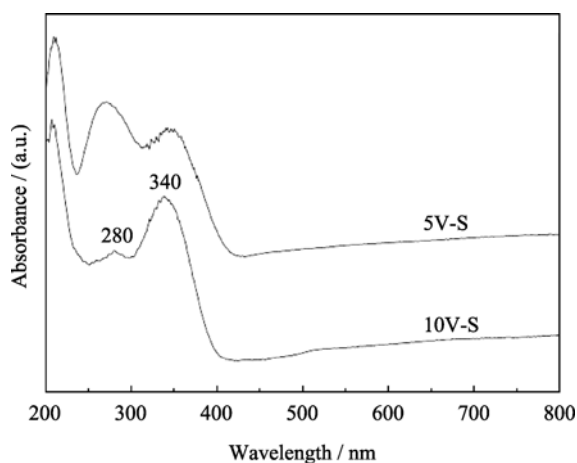


图 5 样品 5V-S 和 10V-S 的 UV-Vis 图谱

Fig. 5 UV-Vis spectra of samples 5V-S and 10V-S

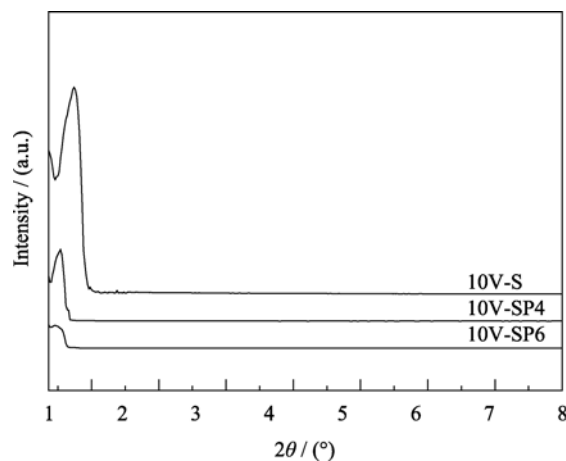


图 6 不同 pH 值样品的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of the samples with different pH value (Reaction time: 2 h, V/Si=0.10)

于介孔结构以及空心球形貌的形成. 反应中最佳 pH 值为 5.0 左右.

2.2.2 反应时间的影响

图 8 是不同反应时间合成样品的 SEM 照片. 当反应时间为 1 h 时, 虽然已有球形颗粒生成, 但是总体粒径分布不均(0.5~2 μm)(图 8(a)), 且大直径颗粒较少, 可能是反应时间不足的原因; 当反应时间增加到 2 h 后, 较为分散的球形形貌颗粒大量出现(图 4(b)); 而反应时间增加到 3 h 的样品形貌及球直径与 2 h 类似(图 8(b)), 只是密集度略微增加, 说明 2 h 反应基本完成; 进一步增加反应时间到 4 h, 颗粒的尺寸明显变小(约 1 μm), 且球形颗粒有轻微程度的团聚现象. (图 8(c)), 可能是由于溶液经过长时间搅拌所造成的; 而小颗粒由于表面张力较小, 容易发生团聚. 合适的反应时间为 2 h.

2.2.3 钒含量的影响

图 9 是不同钒含量样品的 SEM 照片. 当原料中不含有偏钒酸铵时, 样品呈絮状团聚在一起, 无任何球形颗粒出现. 当钒硅物质的量之比增加至 0.05 时, 球形颗粒开始出现, 但分布不均匀, 有团聚现

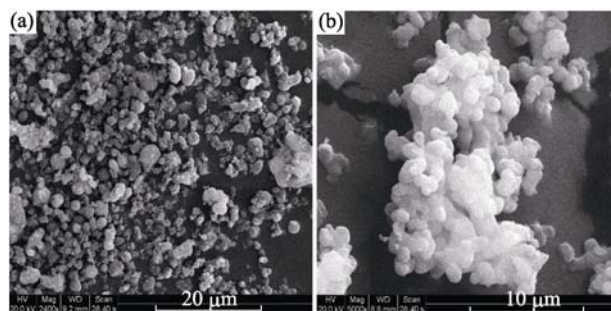


图 7 样品(a) 10V-SP4 和(b) 10V-SP6 的 SEM 照片

Fig. 7 SEM images of sample (a) 10V-SP4 and (b) 10V-SP6 (reaction time: 2 h, $n(\text{V})/n(\text{Si})=0.1$)

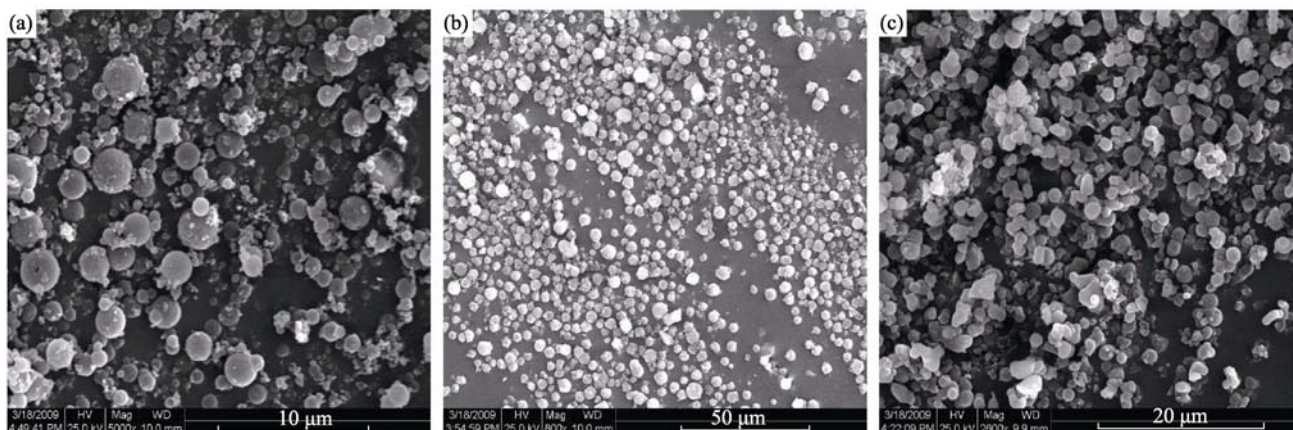


图 8 样品(a) 10V-ST1、(b) 10V-ST3 和(c) 10V-ST4 的 SEM 照片
Fig. 8 SEM images of the samples (a) 10V-ST1, (b) 10V-ST3 and (c) 10V-ST4
(pH=5.0, $n(\text{V})/n(\text{Si})=0.10$)

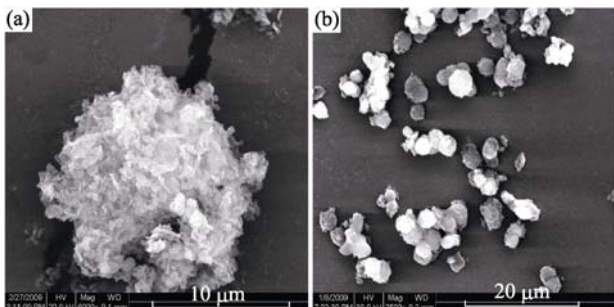


图 9 样品(a) 0V-S 和(b) 5V-S 的 SEM 照片
Fig. 9 SEM images of the samples (a) 0V-S and (b) 5V-S
(pH=5.0, reaction time:2 h)

象存在. 钒硅物质的量之比为 0.1 时, 大量空心球颗粒出现, 且粒径分布均匀, 无团聚现象(图 4(b)). 因此, 投料中钒含量的增加有利于球形结构的形成, 但考虑到钒含量过高时, 会导致大量钒氧化物出现在材料中, 合成过程钒和硅物质的量之比不应低于 0.05, 且以 0.1 为最佳.

2.2.4 模板剂的作用

样品 10V-S 是以 CTAB、SDS 和 P123 为共模板剂合成的. 为了考察模板剂在合成过程中所起的作用, 分别在相同条件下单独以及两两使用上述模板剂合成样品. 在单独使用 SDS 为模板剂时, 反应体系始终为黄色油状液体, 无固体产品出现; 单独使用 CTAB 或 P123 为模板剂时, 其形貌分别为絮状或类似棒状结构, 没有球形颗粒生成, 如图 10(a)和 10(b)所示. 使用 SDS 和 CTAB 为混合模板剂, 结果与单独使用 SDS 相同, 即无固体产品形成; 以 CTAB 和 P123 为混合模板剂时, SEM 图呈絮状团聚, 与单独使用 CTAB 类似(图 10(c)), 且水热处理后凝胶为白色而不是淡黄色, 钒可能没有被掺杂进入分

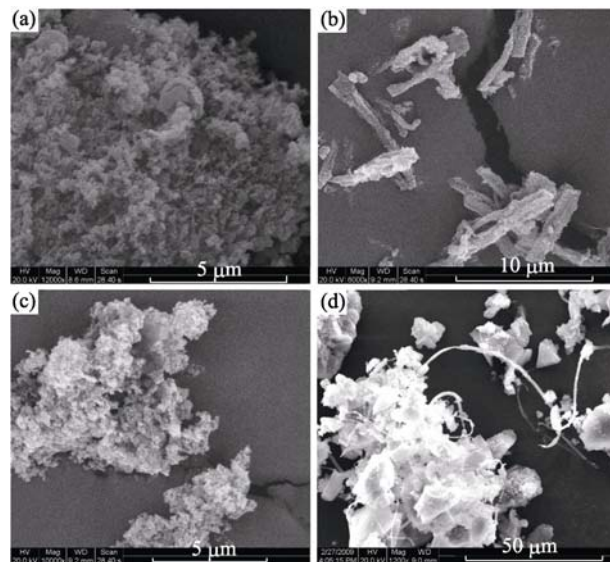


图 10 使用不同模板剂合成的样品的 SEM 照片
Fig. 10 SEM images of the samples synthesized using different templates
(a) CTAB; (b) P123; (c) CTAB+P123; (d) P123+SDS

子筛中; 使用 P123 与 SDS 为混合模板剂时(图 10(d)), 样品呈块状团聚并伴有部分线形貌生成, 仍然没有球形颗粒形成. 因此, 含钒介孔空心球的形成必然是上述三种模板剂共同作用的结果.

2.3 空心球形成机理

根据文献报道^[15,19], 结合本研究的实验现象, 可以推测含钒介孔空心球形成过程可能经历以下四个步骤, 如图 11 所示. 第一步, 考虑本实验中 SDS 浓度远高于 CTAB 和 P123, 超过其临界胶束浓度而聚集成为球形胶束; 第二步, P123 的非极性部分嵌入 SDS 聚集所形成的球的内部, 极性部分裸露在球外侧, CTAB 和 H^+ 在其中起到了稳定球形结构的作

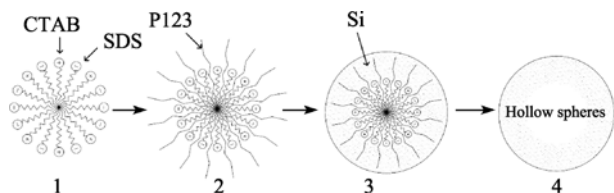


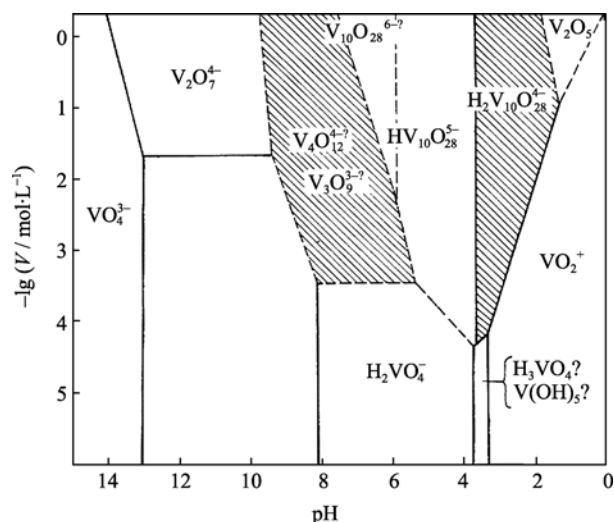
图 11 空心球形成机理图

Fig. 11 Formation mechanism of mesoporous hollow spheres

用;第三步,硅源和钒源同时水解并围绕着胶束进行自组装,得到介孔球结构;第四步,样品经过高温焙烧,脱除模板剂,形成含钒介孔空心球材料.为了使钒物种进入分子筛骨架中,硅源和钒源水解速度应匹配.硅源的水解速率和 pH 值有关.而钒物种在不同 pH 值和浓度下存在形式不同,如图 12 所示.以 HVO_4^{2-} 形式存在的钒源能够以适当的水解速度与偏硅酸钠同时水解.所以 pH 值成为合成反应的关键.

考虑合成条件对于材料形貌的影响. pH 值较高时,第二步中与 CTAB 共同起稳定结构作用的 H^+ 减少,因此,虽有部分类似球形形貌的出现,但均遭到一定程度的破坏; pH 值较低时, H^+ 浓度高,第三步中偏硅酸钠的水解速度加快,因此颗粒规整度下降并伴有团聚现象.而 V 含量对于形貌的影响,可能是因为氨水溶液条件下,碱性较弱,钒以 HVO_4^{2-} 的形式存在,该状态下的钒不仅能够以适当的水解速度与偏硅酸钠同时水解,而且可以与 H^+ 相互作用,起到稳定模板剂球形结构的作用,因此,随着溶液中钒含量的增加,球形结构逐渐出现.

单独 CTAB 或 P123, 或 CTAB 与 P123 作为混

图 12 随 pH 值和钒的总浓度变化而发生变化的各种钒酸盐和多钒酸盐^[20]Fig. 12 State of vanadium under different pH values and concentration^[20]

合模板剂,由于溶液中缺少 SDS 第一步中不能形成胶束聚集的球形结构,因此不能产生空心球.使用 CTAB 合成出材料为絮状,而单独使用 P123 为棒状,是 P123 作为模板剂合成介孔分子筛的典型形貌^[21].

单独使用 SDS 或使用 SDS 和 CTAB 作为混合模板剂时,硅源和钒源无法直接在其表面进行自组装,因此无任何凝胶生成.使用 P123 与 SDS 作为模板剂的时候,由于缺少 CTAB 作为稳定剂,因此,颗粒并不能生成球型结构,只有块状或者细长条状的形貌产生.同时,为了进一步证实该合成机理,本实验还尝试在初始的搅拌中不加入 10 mL 1 mol/L 硫酸,结果依然无法得到空心球的结构,因此, H^+ 与 CTAB 在合成的过程中同样起到稳定结构的作用.

2.4 催化性能

10V-S 样品催化苯乙烯选择氧化反应, 60℃ 反应 12 h, 苯乙烯转化率达到 44.4%, 苯甲醛选择性为 95.4%. Todorova 等^[22]报道的含钒介孔材料催化剂用于该反应, 70℃ 反应 24 h, 苯乙烯转化率仅为 5.6%, 苯甲醛选择性 84.5%; Zhang 等^[23]报道含钒介孔材料催化剂 60℃ 反应 24 h 苯乙烯转化率为 20.1%, 苯甲醛选择性 74.6%. 对比可知, 本研究合成的含钒介孔空心球不仅具有更高的催化性能, 且反应速度更快.

3 结论

1) 以 CTAB、SDS 和 P123 为共模板剂, 成功合成出直径约 2 μm , 钒/硅物质的量比为 0.1 的含钒介孔空心球. 该材料结构规整, 介孔结构在高温焙烧后并未坍塌, 形貌也未遭到破坏.

2) 空心球形貌的形成条件十分苛刻, pH 值、反应时间、V 含量等条件的变化均易造成空心球形貌的团聚或坍塌.

3) 介孔分子筛空心球的合成是三种模板剂共同作用的结果: SDS 形成球的核心, 最终被烧去导致空心球结构, P123 是形成介孔的原因, 而 CTAB 则稳定了球形结构.

4) 合成含钒介孔空心球对苯乙烯氧化反应具有良好的催化活性, 50℃ 反应 12 h 苯乙烯转化率为 44.4%, 苯甲醛选择性达到 95.4%.

参考文献:

- [1] Wang A J, Lu Y P, Sun R X. Recent progress on the fabrication of hollow microspheres. *Mater. Sci. Eng. A*, 2007, **460-461**: 1-6.

- [2] 梁志武, 郝广杰, 申小义, 等. 中空结构聚合物微粒的制备方法. 高分子通报, 2003 (5): 36–41.
- [3] Hu Y, Ge J, Sun Y, *et al.* A self-templated approach to TiO₂ microcapsules. *Nano Lett.*, 2007, **7**(6): 1832–1836.
- [4] Chen J F, Ding H M, Wang J X, *et al.* Preparation and characterization of porous hollow silica nanoparticles for drug delivery application. *Biomaterials*, 2004, **25**(4): 723–727.
- [5] Zhang Y, Chu Y, Yang Y, *et al.* Fabrication of polystyrene-CPbS core-shell and hollow PbS microspheres with sulfonated polystyrene templates. *Colloid. Polym. Sci.*, 2007, **285**(9): 1061–1066.
- [6] Zheng J, Song X, Zhang Y, *et al.* Nano-sized aluminum nitride hollow spheres formed through a self-templating solid-gas interface reaction. *J. Solid State Chem.*, 2007, **180**(1): 276–283.
- [7] Banerjee S, Premchandran R, Tata M, *et al.* Polymer precipitation using a micellar nonsolvent: the role of surfactant polymer interactions and the development of a microencapsulation technique. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1996, **35**(9): 3100–3107.
- [8] Cha J N, Bartl M H, Wong M S, *et al.* Microcavity lasing from block peptide hierarchically assembled quantum dot spherical resonators. *Nano Lett.*, 2003, **3**(7): 907–911.
- [9] 刘桂霞, 洪广言, 王进贤, 等. 无机中空球壳材料的制备方法. 化学通报, 2006(10): 749–754.
- [10] 白飞燕, 方仕江. 模板法技术制备中空聚合物微球的进展. 胶体与聚合物, 2004, **23**(4): 26–30.
- [11] 甘治平, 官建国. 硬模法制备无机空心球的研究进展. 材料导报, 2007, **21**(5): 105–108.
- [12] 曾文, 徐宏, 古宏晨. 氧化硅空心微球的制备及表面形貌的调控. 动能材料, 2008, **39**(6): 975–978.
- [13] Yu J, Liu W, Yu H. A one-pot approach to hierarchically nanoporous titania hollow microspheres with high photocatalytic activity. *Cryst. Grow. Design*, 2008, **8**(3): 930–934.
- [14] 余承忠, 范杰, 赵东元(YU Cheng-Zhong, *et al.*). 利用嵌段共聚物及无机盐合成高质量的立方相、大孔径介孔氧化硅球. 化学学报(Acta Chim. Sinica), 2002, **60**(8): 1357–1360.
- [15] Zhu Y, Shi J, Chen H, *et al.* A facile method to synthesize novel hollow mesoporous silica spheres and advanced storage property. *Micro. Meso. Mater.*, 2005, **84**(1): 218–222.
- [16] Zhao D Y, Feng J L, Huo Q S, *et al.* Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science*, 1998, **279**(5350): 548.
- [17] Parida K M, Rath D. Structural properties and catalytic oxidation of benzene to phenol over CuO-impregnated mesoporous silica. *Applied Catalysis A: General*, 2007, **321**(2): 101–108.
- [18] Uphade B, Akita T, Nakamura T, *et al.* Vapor-phase epoxidation of propene using H₂ and O₂ over Au/Ti-MCM-48. *J. Catal.*, 2002, **209**(2): 331–340.
- [19] Ma Y, Qi L, Ma J, *et al.* Large-pore mesoporous silica spheres: synthesis and application in HPLC. *Colloids Sur A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2003, **229**(1): 1–8.
- [20] 格林伍德 N N. 元素化学(下册). 北京: 高等教育出版社, 1996: 113.
- [21] Kim S S, Karkamkar A, Pinnavaia T J, *et al.* Synthesis and characterization of ordered, very large pore MSU-H silicas assembled from water-soluble silicates. *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**(32): 7663–7670.
- [22] Todorova S, Părvulescu V, Kadinov G, *et al.* Metal states in cobalt- and cobalt-vanadium-modified MCM-41 mesoporous silica catalysts and their activity in selective hydrocarbons oxidation. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2008, **113**(1/2/3): 22–30.
- [23] Zhang Q, Wang Y, Itsuki S, *et al.* Manganese-containing MCM-41 for epoxidation of styrene and stilbene. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2002, **188**(1/2): 189–200.