DOI:10.11918/j.issn.0367-6234.201611111

纤维状二氧化硅纳米球的水热合成与表征

丁秀萍[1,2],王亚斌[1,3],黄玉东[3]

(1.中国科学院盐湖资源综合高效利用重点实验室(中国科学院青海盐湖研究所),西宁 810008;
2.中国科学院青海盐湖研究所 盐湖化学分析测试中心,西宁 810008; 3.哈尔滨工业大学 化工与化学学院,哈尔滨 150001)

摘 要:为了得到高比表面且尺寸均一的纤维状二氧化硅纳米球,采用静止和搅拌水热反应法制备了该类纳米粒子,探讨了制备机理及影响生长的因素.以同反应条件下微波法制备所得纤维状二氧化硅纳米球为参比样品,通过扫描电镜和透射电镜(SEM 和 TEM)观察了微波反应法和水热反应法所得 3 类纤维状二氧化硅纳米球的形貌和结构特征、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)考察了纳米粒子的化学组成、X 射线衍射谱(XRD)探究了纳米粒子的体相结构信息,以及采用氮气吸附脱附手段揭示了纳米粒子的吸附脱附类型及孔径分布.结果表明:水热反应能够生成直径较大、形貌更为均匀的纳米球;搅拌水热反应效果更明显,产物尺寸更为均一;3 种反应方式合成的纳米球具有相似的化学结构和化学官能团,都属于 IV 型吸附且滞后环属于 H_3 型;3 类纳米球的比表面积(和孔体积)分别为 480.156 m^2/g(1.287 cm^3/g)、464.757 m^2/g(0.654 cm^3/g)和429.351 m^2/g(0.726 cm^3/g).形貌和结构的差别归因于反应体系的压力和反应母液均匀程度,前者促使生成均匀的微乳液,后者促进生成均匀的反胶束.

关键词:界面化学;介孔材料;二氧化硅纳米球;纤维状;乳液
中图分类号:O613.7 **文献标志码**:A **文章编号**:0367-6234(2018)02-0116-06

Hydrothermal synthesis and characterization of fibrous silicananospheres

DING Xiuping[1,2], WANG Yabin [1,3], HUANG Yudong[3]

(1.Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources(Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences), Xining 810008, China; 2.Salt Lake Chemistry Analysis and Test Center, Qinghai Institure of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China; 3.School of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: To obtain high-specific-surface-area and uniform silica nanospheres of fibrous morphologies, the hydrothermal method with and without stirring was adopted to fabricate the nanoparticles, and the fabrication mechanism as well as the influencing factors on their development were explored. Taking fibrous silica nanospheres prepared by microwave method under the same condition as references, scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscope (TEM) were applied to observe morphologies of the silica nanospheres developed by hydrothermal and microwave methods, Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) to identify chemical compositions of the three silica nanospheres, X-ray diffractometer (XRD) to reveal the crystal structures, as well as nitrogen (N_2) adsorption-desorption isotherms to characterize the type of adsorption-desorption and pore diameters, respectively. The results indicate that nanospheres synthesized by hydrothermal method possess bigger sizes and more uniform morphologies. Especially, the effectiveness of hydrothermal method with stirring was more obvious. These three kinds of the as-prepared silica nanospheres own same chemical structures and chemical functional groups, and belong to IV adsorption-desorption isotherms with H_3 loops. Specific surface area (and pore volumes) of the three nanospheres were 480.156 m^2/g(1.287 cm^3/g),464.757 m^2/g(0.654 cm^3/g) and 429.351 m^2/g(0.726 cm^3/g), respectively. The pressure of the reaction system and the degree of uniformity of the reaction mother liquor collectively endow the nanospheres with special properties like morphologies and structural differences. The former accelerates uniform micellar emulsion, and the latter prompts formation of reverse micelles.
Keywords: interface chemistry; mesoporous material; silica nanosphere; fibrous morphology; emulsion

有序介孔材料作为新型纳米结构材料诞生于上世纪 90 年代,并迅速得到物理学、化学与材料学界的重视,逐步发展成为研究热点.有序介孔二氧化硅材料成功合成于 1970 年,其比表面高、介孔结构有序、生物兼容性良好、表面性能可调控.上述特性使得介孔二氧化硅材料能够应用在催化、光学活性材料和生物材料领域.自从有序介孔二氧化硅MCM-41

收稿日期:2016-11-23
基金项目:国家自然基金面上项目(41573013);中国科学院仪器功能开发项目(Y510171158)
作者简介:丁秀萍(1982—),女,硕士,工程师;
黄玉东(1965—),男,教授,博士生导师,长江学者特聘教授
通信作者:王亚斌,ybw@yau.edu.cn; xbnlxbnlxbnl@126.com

发现以来,不同形貌、孔型以及结构的介孔二氧化硅材料相继成功制备.

2010 年,Polshettiwar 等[1]首次成功合成纤维状介孔二氧化硅球(KCC-1[2]),该类材料迅速吸引了科研工作者的关注.纤维状二氧化硅球因其中心放射褶皱结构[3],从而具有更高的比表面积和更具层次性的孔道[4].以 KCC-1 为催化剂载体,进一步研究了负载不同催化剂的复合纳米粒子的催化性能[5-9].例如,将氢化钽负载在纤维状二氧化硅上(TaH/KCC-1),产物能够更稳定且能够进行更高活性催化烯烃的氢置换反应[5].担载贵金属钯后,复合催化剂(Pd/KCC-1)能够加速芳香卤化物的 Suzuki 偶联反应并得到高产率产物[6].Singh 等[10]利用原子沉积技术,将二氧化钛(TiO_2)沉积在 KCC-1 表面,得到相对于将 TiO_2 沉积在 MCM-41 和 SBA-15 表面活性更高的复合催化剂.此外,文献[1]将不同类型和个数的氨基官能团嫁接在 KCC-1 表面,对二氧化碳(CO_2)进行吸附捕捉[11-12].结果表明:该类吸附剂较 MCM-41 和 SBA-15 有更好的吸附容量,原因在于其具有较大的表面积和孔道体积.国外 Sadeghzadeh 等[13]也开展了以 KCC-1 为载体的催化研究,国内一些课题组也进行了相关探索.例如,Dong 等[14-20]以 KCC-1 为载体,制备了多种复合催化剂,取得了系列进展.Sun 等[21-22]在 KCC-1 表面嫁接喹啉官能团和 B 官能团,成功制备锌离子和汞离子的感应探针.以 KCC-1 为模板剂,合成了具有纤维状结构的多级碳中空微球和氮化碳(C_3N_4)纳米粒子,前者用来制备高性能超级电容器电极[23],后者用来制备能够加速电荷收集和分离的催化剂[24].

尽管功能化的纤维状形貌介孔二氧化硅球在催化、CO_2 捕捉、金属离子感应探针以及蛋白质释放[2, 25]方面取得了一些进展,但还存在两个基本问题:1) KCC-1 合成机理存在多种观点,尚待完善.2)目前制备的 KCC-1 都存在尺寸不均匀现象.多数研究致力于反应条件的调控和反应机制的探讨[3-4, 26-27],极少涉及探讨 KCC-1 尺寸问题[4, 22-23, 27].文献[1]首次使用微波反应器合成 KCC-1 时.而在后续工作中,采用水热反应釜作为反应容器.水热反应釜相对于微波反应器价格便宜,实验室容易配置.然而,没有相关研究对比微波反应和水热反应制备 KCC-1 并研究形貌和孔道结构特征.更没有深入研究探讨水热反应过程中,搅拌对 KCC-1形貌和孔道结构影响(微波反应合成 KCC-1 时,反应容器水平转动,可视为无搅拌).因此,本文以合成均匀尺寸 KCC-1 为目的,探讨微波反应、静止水热反应和搅拌水热反应对 KCC-1 形貌和孔道结构的影响.

1　实　验

1.1　材料与设备

硅酸四乙酯、环己烷、戊醇、溴代十六烷基吡啶和尿素均购自国药集团化学试剂有限公司,试剂纯度均为分析纯.微波合成在多通量微波消解系统(JUPITFER-B,上海新仪微波化学科技有限公司)进行.水热合成在均相反应器(JX-8-200,烟台松岭化工设备有限公司)进行,静置反应或保持搅拌速度为 60 r/min.

1.2　方法

KCC-1 的微波合成和水热合成:将 2.5 g 硅酸四乙酯溶于 30 mL 的环己烷与 1.5 mL 的戊醇混合液,充分搅拌形成溶液 A.将 1 g 溴代十六烷基吡啶与 0.6 g尿素溶液 30 mL 去离子水,充分搅拌形成溶液 B.将 B 溶液加入 A 溶液,充分搅拌形成反应液.将上述反应液置入聚四氟乙烯密封反应器,在微波反应器(保持功率 400 W)和水热反应釜(搅拌与不搅拌,搅拌速度为 60 r/min)中进行合成,120 ℃反应 4 h.反应结束后,离心分离产物,去离子水和丙酮各洗涤 3 次,空气中干燥 24 h.将所得不同产物在 550℃煅烧 6 h 去除模板剂,得到 3 种不同反应条件下的产物,即微波反应产物(M-KCC-1,M 代表微波 microwave),静止水热反应产物(H-KCC-1,H 代表水热 hydrothermal)和搅拌水热反应产物(HS-KCC-1,S 代表搅拌 stirring).

1.3　结果表征

采用日本 HITACHI-SU8010 型场发射扫描电子显微镜(field emission scanning electron microscopy, FESEM)和日本 JEM2011 型透射电子显微镜(transmission electron microscopy,TEM)观察样品的微观形貌;采用荷兰 PANalytical X'Pert PRO X 射线衍射仪(Cu 靶,Kα 射线,$\lambda = 0.154\ 2$ nm)表征样品的晶体结构.采用美国热电公司的傅里叶变换红外光谱(nexus)收集并分析产物化学官能团信息.产物的孔径和比表面积测定则在美国康塔仪器公司的 Autosorb-iQ2-MP 下进行.

2　结果与分析

2.1　SEM 及 TEM 分析

图 1 为微波反应产物 M-KCC-1,静止水热反应产物 H-KCC-1 和搅拌水热反应产物 HS-KCC-1 的 SEM 形貌图以及粒径分布曲线.整体而言,3 种反应方式都能制备纤维状形貌介孔二氧化硅球,但是所得纳米颗粒尺寸大小差异巨大.微波反应产物

M-KCC-1尺寸极不均一(如图 1(a)所示),颗粒直径分布在 100 ~ 500 nm 之间,大部分纳米粒子(约 45%)尺寸集中在 350 ~ 400 nm.静止水热反应产物 H-KCC-1粒子尺寸相对增大(如图 1(b)所示),颗粒直径分布在 200 ~ 900 nm 之间,大部分纳米粒子(约 75%)尺寸集中在 700 ~ 900 nm 且以尺寸为 700 nm 颗粒为主.而以 60 r/min 进行搅拌水热反应时,所得产物HS-KCC-1颗粒直径分布在 500 ~ 900 nm 之间(破裂纳米颗粒不列入统计).大部分纳米粒子(约 80%)尺寸集中在 790 ~ 850 nm 之间,且以尺寸为 800 nm 颗粒为主(如图 1(c)所示).综上可知,微波反应制备的纤维状介孔二氧化硅纳米球直径较小,尺寸大小极不均匀.水热反应能够生成直径较大、形貌较为均匀的纤维状介孔二氧化硅纳米球.对水热反应进行搅拌,产物尺寸更为均一.对上述 3 种产物进行透射电镜分析,结果如图 2 所示. M-KCC-1. H-KCC-1和HS-KCC-1都具有均匀的放射状孔道,呈纤维状发散型形貌.微波条件下反应产物孔道壁较厚,孔道较大;水热反应条件下产物孔道壁较薄,孔道较小,很容易观测到两者区别.

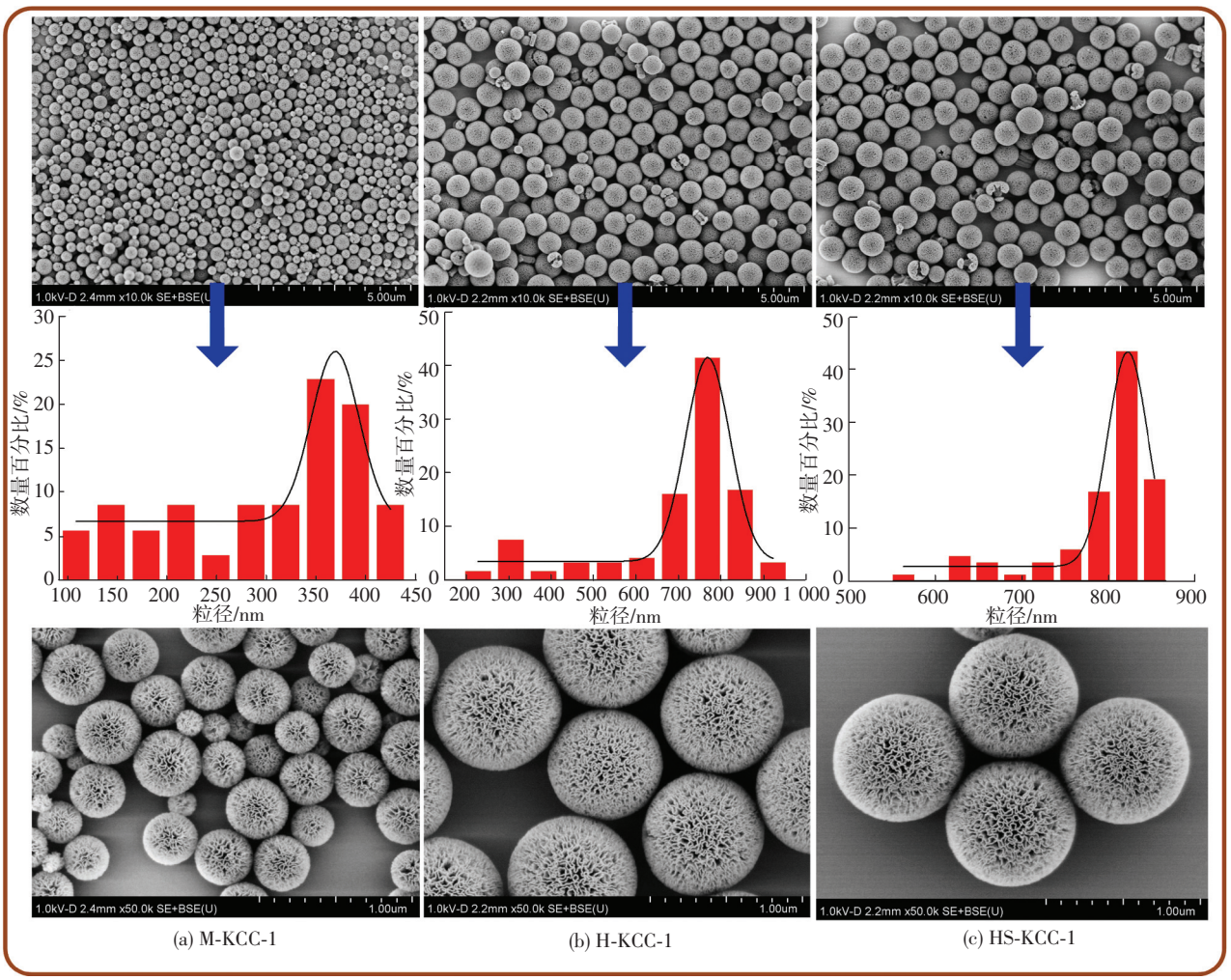
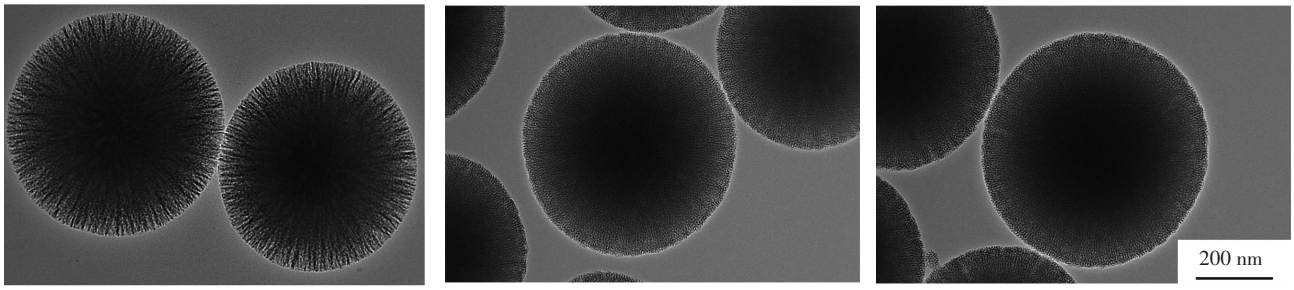


图 1 微波反应产物 M-KCC-1、静止水热反应产物H-KCC-1和搅拌水热反应产物HS-KCC-1的扫描电镜图以及粒径分布曲线

Fig.1 SEM images and diameter distribution curves of M-KCC-1 synthesized by microwave reaction, H-KCC-1 developed by hydrothermal method without stirring, and HS-KCC-1 yielded by hydrothermal method with stirring

2.2 FT-IR 及 XRD 分析

图 3 为微波反应产物 M-KCC-1、静止水热反应产物H-KCC-1和搅拌水热反应产物HS-KCC-1的红外吸收特征谱图.810 cm^{-1}吸收峰归因于 Si—O 的对称伸缩振动[21],963 cm^{-1}为 Si—OH 的振动吸收峰[17].Si—O—Si 的振动吸收峰出现在1 090 cm^{-1}, H_2O 的吸收振动峰出现在1 645 cm^{-1}[13, 17, 21]. 3 430 cm^{-1}为典型的—OH 吸收峰,可知来自于KCC-1表面Si—OH和吸附的水分子.图 4 为微波反应产物M-KCC-1、静止水热反应产物H-KCC-1和搅拌水热反应产物HS-KCC-1的 X 射线衍射特征谱图.3 类产物都在 2θ 介于 15° ~ 30°之间有特征峰,且以 22°处为中心,该特征信号归功于无定形二氧化硅[13, 17, 28].由上述结果可知,3 种反应方式合成的纤维状形貌介孔二氧化硅球具有相似的化学结构和化学官能团.



(a) M-KCC-1　　(b) H-KCC-1　　(c) HS-KCC-1

图 2　微波反应产物 M-KCC-1、静止水热反应产物H-KCC-1和搅拌水热反应产物HS-KCC-1的透射电镜图

Fig.2　TEM images of M-KCC-1 synthesized by microwave reaction, H-KCC-1 developed by hydrothermal method without stirring, and HS-KCC-1 yielded by hydrothermal method with stirring

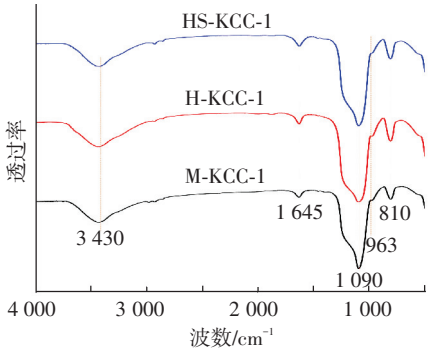


图 3　微波反应产物 M-KCC-1、静止水热反应产物H-KCC-1和搅拌水热反应产物HS-KCC-1的傅里叶变换红外光谱图

Fig.3　FT-IR spectra of M-KCC-1 synthesized by microwave reaction, H-KCC-1 developed by hydrothermal method without stirring, and HS-KCC-1 yielded by hydrothermal method with stirring

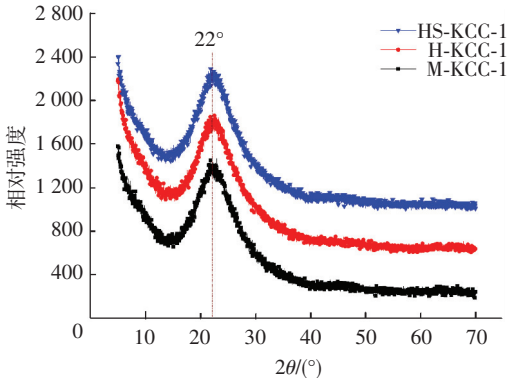
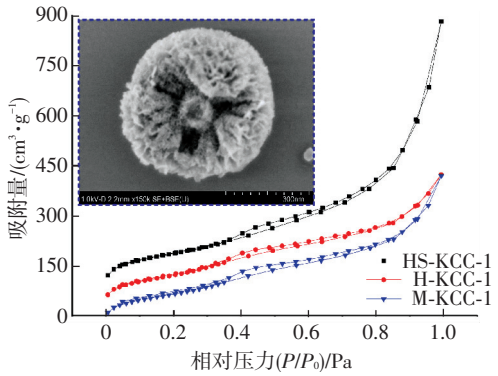


图 4　微波反应产物 M-KCC-1、静止水热反应产物H-KCC-1和搅拌水热反应产物HS-KCC-1的 X 射线粉末衍射

Fig.4　XRD spectra of M-KCC-1 synthesized by microwave reaction, H-KCC-1 developed by hydrothermal method without stirring, and HS-KCC-1 yielded by hydrothermal method with stirring

2.3　氮气吸附脱附分析

图 5 显示微波反应产物 M-KCC-1、静止水热反应产物H-KCC-1和搅拌水热反应产物HS-KCC-1的氮气吸附脱附曲线,都属于典型的 IV 型吸附脱附等温线.尽管研究 KCC-1 的课题组都确定该类介孔材料遵循 IV 型吸附脱附等温线,但是对其滞后环类型都存在各自看法.Gai 等[29]与 Yu 等[30]认为滞后环属于 H_1 型,而 Suendo 则归功于 H_1 型或 H_3 型.众所周知,H_1 型属于两端开口的管径分布均匀的圆筒状孔,而 H_3 型属于平板狭缝结构、裂缝和楔形结构等.为了从形貌上直接得出 KCC-1 滞后环的类型,对 3 种反应产物进行电镜观察,有幸于HS-KCC-1中发现破裂的半球(如图 5 中插图所示).由图 5 可以直接观察到HS-KCC-1存在片状粒子堆积的狭缝孔,滞后环属于 H_3 型,本文首次由电镜结果确定 KCC-1 滞后环类型.



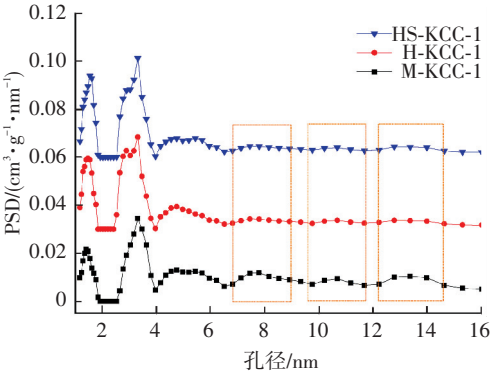
注:M-KCC-1 和HS-KCC-1相对H-KCC-1分别上移 50 cm^3/g 和下移 50 cm^3/g.

图 5　微波反应产物 M-KCC-1、静止水热反应产物H-KCC-1和搅拌水热反应产物HS-KCC-1的氮气吸附脱附等温线

Fig.5　Nitrogen adsorption-desorption isotherms of M-KCC-1 synthesized by microwave reaction, H-KCC-1 developed by hydrothermal method without stirring, and HS-KCC-1 yielded by hydrothermal method with stirring

图 6 为微波反应产物 M-KCC-1、静止水热反应产物H-KCC-1和搅拌水热反应产物HS-KCC-1的孔径分布图.由图 6 可知,M-KCC-1 的放射状孔径集中在 1.4、3.4 nm,并在 5.0、8.0、10.9、13.3 nm 处有少量分布.不难理解,M-KCC-1 粒径大小差别巨大(如图 1(a)所示),导致生成不同宽窄的纤维状通道.H-KCC-1 和 HS-KCC-1 的放射状孔径集中在 1.4、3.4 nm,并在 5.0 nm 处有少量分布.如图 1(c)所示可知HS-KCC-1粒径均匀,但是孔径分布在 3 个纳米

尺度上.说明纤维状孔道非均匀存在,进一步和KCC-1滞后环属于H_3类型相对应.3种KCC-1粒子的比表面积(和孔体积)分别为480.156 m^2/g(1.287 cm^3/g)、464.757 m^2/g(0.654 cm^3/g)和429.351 m^2/g(0.726 cm^3/g).



注:H-KCC-1和HS-KCC-1相对M-KCC-1分别上移0.03 $cm^3/(g\cdot nm)$、0.06 $cm^3/(g\cdot nm)$.

图6 微波反应产物M-KCC-1、静止水热反应产物H-KCC-1和搅拌水热反应产物HS-KCC-1的孔径分布

Fig.6 Pore diameter distributions of M-KCC-1 synthesized by microwave reaction, H-KCC-1 developed by hydrothermal method without stirring, and HS-KCC-1 yielded by hydrothermal method with stirring

2.4 机理分析

综上所述,微波法、静止水热反应法和搅拌水热反应方式都能制备纤维状形貌介孔二氧化硅球,产物化学组成相同.但是,所得纳米颗粒尺寸和孔道结构大小差异很大.对比微波反应法和水热反应法,有两种明显的反应条件差异.1)反应压力变化不同.微波反应釜压力在反应的最初1 h,随后2 h和最后1 h,分别为1.1、1.0、0.8 MPa.不论静止或搅拌与否,水热反应釜压力在120 ℃恒定.2)搅拌影响.虽然微波反应过程,密封反应釜水平转动,但是不能使得已经分层的微乳液变为一体的混合溶液.水热反应釜在容器内以60 r/min颠倒旋转,使得分层的微乳液变为一体的混合溶液.通过控制上述两个反应条件,可以得到尺寸较大且均匀的纤维状形貌二氧化硅纳米球.文献[3]研究了KCC-1的形成机理,表明该类纳米粒子在Winsor III型双连续微乳液中形成.指出表面活性剂包裹的水油界面能够形成封闭的球状结构,形成胶束乳液,进而成为纳米粒子生长的种子位点.不难推测,反应溶液恒定的外部压力能够生成均一的球状结构,从而得到尺寸大小近似一致的纤维状纳米颗粒.变化的压力影响溶液内部应力,使得胶束形成过程受力不同,从而导致纤维状二氧化硅纳米球尺寸不均匀.Febriyanti等[26]揭示KCC-1的形成机理为:该类纳米粒子由初始混合反应溶液中的反胶束引发,硅酸四乙酯水解产物渗入胶束,脱水缩合而成.由此可知,搅拌能够使混合反应溶液均匀,生成统一的反胶束,从而得到尺寸近似相同的纳米颗粒.本文采用的搅拌速度为60 r/min,后续的工作可以集中讨论不同搅拌速度对KCC-1形貌影响(水热反应釜).此外,可以得出反应体系环境压力对纳米颗粒均匀程度的影响大于外部搅拌作用.

3 结 论

1)静止和搅拌水热反应均可成功制备具有高比表面的纤维状二氧化硅纳米球,与同条件下的微波反应产物具有相似的化学组成和化学结构.

2)水热反应产物更加均匀、粒径更大、孔道壁相对较薄、孔径较窄.搅拌的水热反应产物这一特点更为明显,因为搅拌水热反应能够保持恒定的反应压力和均匀的溶液组成.恒压促进生成均一的胶束乳液,均匀溶液促使生成均匀的反胶束.

3)本实验采用的水热反应技术工艺简单,设备成本低廉(相对微波反应条件)、重复性好(已进行10次实验),可实现大规模生产具有高比表面的纤维状二氧化硅纳米球.

参考文献

[1] POLSHETTIWAR V, CHA D, ZHANG Xixiang, et al. High-surface-area silica nanospheres (KCC-1) with a fibrous morphology [J]. Angewandte Chemie(International Edition), 2010, 49 (50): 9652-9656. DOI: 10.1002/anie.201003451.

[2] DU Xin, QIAO Shizhang. Dendritic silica particles with center-radial pore channels: promising platforms for catalysis and biomedical applications[J]. Small, 2015, 11 (4): 392-413. DOI: 10.1002/smll.201401201.

[3] MOON D S, LEE J K.Tunable synthesis of hierarchical mesoporous silica nanoparticles with radial wrinkle structure [J]. Langmuir, 2012, 28 (33): 12341-12347. DOI: 10.1021/la302145j.

[4] YANG Hui, LIAO Shijun, HUANG Chao, et al. Facile one-pot approach to the synthesis of spherical mesoporous silica nanoflowers with hierarchical pore structure[J]. Applied Surface Science, 2014, 314: 7-14. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.06.128.

[5] POLSHETTIWAR V, THIVOLLE-CAZAT J, TAOUFIK M, et al. "Hydro-metathesis" of olefins: a catalytic reaction using a bifunctional single-site tantalum hydride catalyst supported on fibrous silica (KCC-1) nanospheres [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2011, 50 (12): 2747-2751. DOI: 10.1002/ange.201007254.

[6] FIHRI A, CHA D, BOUHRARA M, et al. Fibrous nano-silica (KCC-1)-supported palladium catalyst: suzuki coupling reactions under sustainable conditions [J]. Chemsuschem, 2011, 5 (1): 85-89. DOI: 10.1002/cssc.201100379.

[7] DHIMAN M, CHALKE B, POLSHETTIWAR V.Efficient synthesis of monodisperse metal (Rh, Ru, Pd) nanoparticles supported on fibrous nanosilica (KCC-1) for catalysis [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2015, 3 (12): 3224-3230. DOI: 10.

1021/acssuschemeng.5b00812.

[8] LILLY THANKAMONY A S, LION C, POURPOINT F, et al. Insights into the catalytic activity of nitridated fibrous silica (KCC-1) nanocatalysts from ^{15}N and ^{29}Si nmr spectroscopy enhanced by dynamic nuclear polarization[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2015, 54 (7): 2190-2193. DOI: 10.1002/anie.201406463.

[9] QURESHI Z S, SARAWADE P B, ALBERT M, et al. Palladium nanoparticles supported on fibrous-structured silica nanospheres (KCC-1): an efficient and selective catalyst for the transfer hydrogenation of alkenes [J]. Chemcatchem, 2015, 7 (4): 635-642. DOI: 10.1002/cctc.201402781.

[10] SINGH R, BAPAT R, QIN Lijun, et al. Atomic layer deposited (ald) TiO_2 on fibrous nano-silica (KCC-1) for photocatalysis: nanoparticle formation and size quantization effect [J]. ACS Catalysis, 2016, 6 (5): 2770 - 2784. DOI: 10.1021/acscatal.6b00418.

[11] SINGH B, POLSHETTIWAR V. Design of CO_2 sorbents using functionalized fibrous nanosilica (KCC-1): insights into the effect of the silica morphology (KCC-1 vs. MCM-41) [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4 (18): 7071 - 7071. DOI: 10.1039/c6ta01348a.

[12] PATIL U, FIHRI A, EMWAS A H, et al. Silicon oxynitrides of KCC-1, SBA-15 and MCM-41 for CO_2 capture with excellent stability and regenerability[J]. Chemical Science, 2012, 3 (7): 2224-2229. DOI: 10.1039/C2SC20356A.

[13] SADEGHZADEH S M. A heteropolyacid-based ionic liquid immobilized onto fibrous nano-silica as an efficient catalyst for the synthesis of cyclic carbonate from carbon dioxide and epoxides[J]. Green Chemistry, 2015, 17 (5): 3059 - 3066. DOI: 10.1039/C5GC00377F.

[14] DONG Zhengping, LE Xuanduong, LI Xinlin, et al. Silver nanoparticles immobilized on fibrous nano-silica as highly efficient and recyclable heterogeneous catalyst for reduction of 4-nitrophenol and 2-nitroaniline[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 158/159: 129-135. DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.04.015.

[15] LE Xuanduong, DONG Zengping, LIU Yanzheng, et al. Palladium nanoparticles immobilized on core-shell magnetic fibers as a highly efficient and recyclable heterogeneous catalyst for the reduction of 4-nitrophenol and Suzuki coupling reactions[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2 (46): 19696 - 19706. DOI: 10.1039/C4TA04919E.

[16] LE Xuanduong, DONG Zengping, ZHANG Wei, et al. Fibrous nano-silica containing immobilized Ni@Au core-shell nanoparticles: A highly active and reusable catalyst for the reduction of 4-nitrophenol and 2-nitroaniline[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2014, 395: 58-65. DOI: 10.1016/j.molcata.2014.08.002.

[17] YANG Honglei, LI Shuwen, ZHANG Xueyao, et al. Imidazolium ionic liquid-modified fibrous silica microspheres loaded with gold nanoparticles and their enhanced catalytic activity and reusability for the reduction of 4-nitrophenol[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2 (2): 12060-12067. DOI: 10.1039/C4TA01513D.

[18] DONG Zengping, LE Xuanduong, DONG Chunxun, et al. Ni@Pd core-shell nanoparticles modified fibrous silica nanospheres as highly efficient and recoverable catalyst for reduction of 4-nitrophenol and hydrodechlorination of 4-chlorophenol [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 162: 372 - 380. DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.07.009.

[19] DONG Zengping, YU Guiqing, LE Xuanduong. Gold nanoparticle modified magnetic fibrous silica microspheres as a highly efficient and recyclable catalyst for the reduction of 4-nitrophenol[J]. New Journal of Chemistry, 2015, 39 (11): 8623-8629. DOI: 10.1039/c5nj00713E.

[20] LE Xuanduong, DONG Zengping, LI Xinlin, et al. Fibrous nano-silica supported palladium nanoparticles: An efficient catalyst for the reduction of 4-nitrophenol and hydrodechlorination of 4-chlorophenol under mild conditions[J]. Catalysis Communications, 2015, 59: 21-25. DOI: 10.1016/j.catcom.2014.09.029.

[21] SUN Zebin, LI Haizhen, GUO Dan, et al. A multifunctional magnetic core-shell fibrous silica sensing probe for highly sensitive detection and removal of Zn^{2+} from aqueous solution[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2015, 3 (18): 4713 - 4722. DOI: 10.1039/c5tc00166h.

[22] SUN Zebin, GUO Dan, ZHANG Li, et al. Multifunctional fibrous silica composite with high optical sensing performance and effective removal ability toward Hg^{2+} ions[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2015, 3 (16): 3201-3210. DOI: 10.1039/C5TB00038F.

[23] GUO Daying, CHEN Xi'an, FANG Zhipeng, et al. Hydrangea-like multi-scale carbon hollow submicron spheres with hierarchical pores for high performance supercapacitor electrodes[J]. Electrochimica Acta, 2015, 176: 207 - 214. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.07.032.

[24] ZHANG Jinshui, ZHANG Mingwen, YANG Can, et al. Nanospherical carbon nitride frameworks with sharp edges accelerating charge collection and separation at a soft photocatalytic interface[J]. Advanced Materials, 2014, 26 (24): 4121-4126. DOI: 10.1002/adma.201400573.

[25] XU Chun, YU Meihua, OWEN N, et al. Core-cone structured monodispersed mesoporous silica nanoparticles with ultra-large cavity for protein delivery[J]. Small, 2015, 11 (44): 5949-5955. DOI: 10.1002/smll.201501449.

[26] FEBRIYANTI E, SUENDO V, MUKTI R, et al. Further insight into the definite morphology and formation mechanism of mesoporous silica KCC-1[J]. Langmuir, 2016, 32 (23): 5802-5811. DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b00675.

[27] BAYAL N, SINGH B, SINGH R, et al. Size and fiber density controlled synthesis of fibrous nanosilica spheres (KCC-1) [J]. Scientific Reports, 2016, 6: 24888. DOI: 10.1038/srep24888.

[28] QURESHI Z S, SARAWADE P B, HUSSAIN I, et al. Gold nanoparticles supported on fibrous silica nanospheres (KCC-1) as efficient heterogeneous catalysts for CO oxidation [J]. Chemcatchem, 2016, 8 (9): 1671 - 1678. DOI: 10.1002/cctc.201600106.

[29] GAI Shili, YANG Piaoping, MA Ping'an, et al. Uniform and size-tunable mesoporous silica with fibrous morphology for drug delivery [J]. Dalton Transactions, 2012, 41(15): 4511-4516. DOI: 10.1039/C2DT11552B.

[30] YU Kejie, ZHANG Xuebin, TONG Hongwu, et al. Synthesis of fibrous monodisperse core shell Fe_3O_4/SiO_2/KCC-1[J]. Materials Letters, 2013, 106: 151-154. DOI: 10.1016/j.matlet.2013.04.112.

(编辑　张　红)