

# 氧化硅空心球的可控合成及其 VOCs 吸附研究

王红宁<sup>1</sup>, 李泽平<sup>1</sup>, 黄维秋<sup>2</sup>, 沈飞<sup>1</sup>, 胥超<sup>1</sup>, 钟璟<sup>1</sup>, 陈若愚<sup>1\*</sup>

(1.常州大学石油化工学院, 江苏常州 213164;

2.常州大学江苏油气储运技术重点实验室, 江苏常州 213016)

**摘要:**以聚丙烯酸为模板、正硅酸乙酯为硅源、氨水为催化剂,合成氧化硅空心球。通过调整聚丙烯酸、正硅酸乙酯和乙醇的质量合成了均匀且孔径和壁厚可调的样品。透射电子显微镜分析结果表明,样品均匀,具有可调节内径(25~100 nm)和壁厚(7~40 nm)。通过 N<sub>2</sub> 吸/脱附对除去模板后的样品进行表征,结果表明,制备的氧化硅空心球的吸附性能和稳定性均高于商用活性炭和硅胶,获得的氧化硅材料可用于挥发性有机化合物去除。

**关键词:**聚丙烯酸;氧化硅空心球;挥发性有机物;吸附

中图分类号:O61

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)01-0099-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.01.021

## Controllable synthesis of hollow silica spheres and their adsorption to VOCs

WANG Hong-ning<sup>1</sup>, LI Ze-ping<sup>1</sup>, HUANG Wei-qiu<sup>2</sup>, SHEN Fei<sup>1</sup>, XU Chao<sup>1</sup>,

ZHONG Jing<sup>1</sup>, CHEN Ruo-yu<sup>1\*</sup>

(1.School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2.Jiangsu Key Laboratory of Oil and Gas Storage and Transport Technology, Changzhou University, Changzhou 213016, China)

**Abstract:** Hollow silica spheres (HSSs) are synthesized with tetraethyl orthosilicate as silicon source, polyacrylic acid as template and ammonia solution as catalyst. A series of uniform HSSs samples with adjustable pore diameters and wall thickness are obtained through adjusting amounts of polyacrylic acid, tetraethyl orthosilicate and ethanol. The samples are determined by transmission electron microscopy, showing that the samples are uniform, with controllable pore inner diameter of 25–100 nm and wall thickness of 7–40 nm. Samples are characterized by N<sub>2</sub> adsorption/desorption after removing template and it is found that the adsorption performance and stability of the synthesized HSSs are higher than that of commercial activated carbon and silica gel, and they can be used for removal of volatile organic compounds.

**Key words:** polyacrylic acid; hollow silica spheres; volatile organic compounds; adsorption

工业过程中挥发性有机化合物(VOCs)的排放不仅会导致严重的空气污染,而且会造成巨大的经济损失<sup>[1-2]</sup>。中华人民共和国环境保护部规定每升汽油不得超过 25 mg 有机化合物(不包括甲烷)的排放限值<sup>[3]</sup>。因此,从各个环节回收和减少 VOCs 对于能源、经济和环境具有重要意义<sup>[4]</sup>。回收和减少 VOCs 的主要方法有膜分离<sup>[5-6]</sup>、冷凝<sup>[7]</sup>和吸附<sup>[8-9]</sup>。其中,吸附法因运行成本低、能耗低、系统灵活成为一种广泛使用的高效化学方法<sup>[10-11]</sup>。由于活性炭(AC)经济成本低而被广泛用于吸附技术<sup>[12]</sup>。但活性炭通常具有低导热性、孔隙易堵塞和缺乏再生能力的缺点<sup>[13]</sup>。

近年来,合成不同孔径、壁厚以及形貌的中空氧化硅无机材料被广泛关注,由于其巨大的内部孔隙和可调控性,在催化剂载体、化学传感器和药物缓释

等领域具有潜在的应用价值<sup>[14-16]</sup>。在各种硅基材料中,介孔氧化硅空心球因具有中空结构、比表面积大、传热系数低、稳定性高和生物相容性好等优势<sup>[17-23]</sup>,在过去几十年引起研究者极大的兴趣。孔径和壁厚可调的氧化硅空心球大多通过有机模板和相应的牺牲核技术制备<sup>[24-25]</sup>。为形成空心结构,一般需要高温煅烧或溶剂萃取的方法。当使用这些方法时,往往需要调节 pH 或使用超声辅助技术<sup>[26-28]</sup>。

SBA-15、MCM-41 和 KIT-6 等介孔材料对各种 VOCs 有良好的吸附能力并利于扩散<sup>[29]</sup>。尽管介孔氧化硅空心球在过去几十年引起了相当大的兴趣,但其对 VOCs 的吸附报道较少。因此,在室温条件下,笔者利用聚丙烯酸(PAA)调控合成了不同孔径氧化硅空心球(HSSs)。考察了 PAA、正硅酸四乙酯(TEOS)浓度对样品孔径、壁厚的影响,并对其

收稿日期:2018-04-25;修回日期:2018-11-12

基金项目:国家自然科学基金项目(21101017,21571024,21276029,51574044);江苏省产业前瞻与共性关键技术-竞争项目(BE2018065);江苏省油气储运重点实验室开放课题(cy1201)

作者简介:王红宁(1980-),女,博士,副教授,研究方向为无机材料,hnwang@cczu.edu.cn;陈若愚(1966-),男,博士,教授,研究方向为无机材料,通讯联系人,cxdery@163.com。

VOCs 吸附性能进行了研究。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

PAA, 枣庄合丰化工有限公司生产; TEOS、氨水、氢氧化钠、氯化钠、正己烷、乙醇 (EtOH) 和邻苯二甲酸氢钾 ( $C_8H_5KO_4$ ), 上海化学试剂有限公司生产; 活性炭 (AC), 中国福建省邵武市鑫森碳业有限公司生产; 硅胶 (SG), 青岛贸易有限公司生产; 所有试剂均为分析纯。93# 汽油, 中国石油化工股份有限公司生产。

JEM-2100 型透射电子显微镜 (TEM); Tristar II 型氮气吸附仪。

### 1.2 实验过程

#### 1.2.1 不同孔径、壁厚 HSSs 制备

HSSs 的合成参见文献[30]。在室温条件下, 将一定量的 PAA 溶于 1.5 mL 氨水中并与一定量 EtOH 混合, 磁力搅拌下将 TEOS 分 5 次每隔 10 min 加入, 持续搅拌 10 h 后, 获得单分散 HSSs, 固体产物用 Pa 表示。Pa 样品用蒸馏水洗涤数次, 干燥后称为 Pw。利用马弗炉在空气中煅烧的样品表示为 Px ( $x$  为煅烧温度)。通过改变 TEOS 的量来控制壁厚 (其他条件不变); 改变 PAA 在 EtOH 中的质量浓度 (保持 PPA 的量不变) 调节内径, 得到不同尺寸的 HSSs。

#### 1.2.2 静态吸附实验

在干燥器中用 VOCs 或蒸馏水作为模型分子测定 VOCs 或水蒸气吸附-解吸性能。将干燥器置于恒温水容器中并装有分析天平。首先将粉末样品放于干燥器挡板上的宽口称量瓶中, 在 25℃ 下与 VOCs 或水蒸气保持足够接触时间。样品吸附饱和后, 在真空环境中将样品加热至 80℃ 直至样品质量不再变化, 进行解吸。根据样品在吸附和解吸过程前后的质量变化计算吸附剂的吸附容量和解吸率:

$$X = [(m_2 - m_1)/m_1] \times 100\% \quad (1)$$

$$Y = [(m_3 - m_4)/(m_2 - m_1)] \times 100\% \quad (2)$$

式中:  $X$ 、 $Y$  分别为吸附剂的吸附容量和解吸率;  $m_1$ 、 $m_2$  分别为吸附剂吸附前后的质量;  $m_3$ 、 $m_4$  分别为脱附前后的质量。

#### 1.2.3 动态吸附实验

(1) 预处理: 在 100℃ 真空条件下预处理 2 h 以除去物理吸附的水分子和吸附在孔中的有机杂质; (2) 调整鼓泡装置以保持正己烷和空气混合气体流量为 0.4 ~ 1.2 L/min, 正己烷的质量浓度为 0.4 ~ 0.7 g/L, 将混合气体通入吸附柱进行动态吸附实

验。动态吸附容量  $q$  的计算式为:

$$q = [F_A \int (1 - C_A/C_0) dt] / W \quad (3)$$

其中:  $C_A$  和  $C_0$  分别为出口和进口处的正己烷质量浓度;  $t$ 、 $F_A$  分别为平衡吸附时间和吸附气体质量流速;  $W$  为吸附质质量。

#### 1.2.4 表面硅羟基密度测定

根据 Boehm 滴定法测定表面羟基密度<sup>[31]</sup>。将 0.50 g 样品分散在 100 mL EtOH 和 NaCl 混合物中, 然后密封并充分摇动 24 h。将悬浮液的 pH 用 0.01 mol/L HCl 或 0.018 mol/L NaOH 调节至 4.0, 然后用相同质量分数的 NaOH 将 pH 从 4.0 滴定至 9.0。表面羟基密度的计算式为:

$$D = (CVN_A \times 10^{-3}) / W \quad (4)$$

其中:  $D$  ( $\times 10^{20}/g$ ) 为样品表面羟基密度;  $C$  为  $C_8H_5KO_4$  标定的 NaOH 浓度, mol/L;  $V$  为消耗的标准液体积;  $N_A$  为阿伏加德罗常数;  $W$  为样品质量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 HSSs 结构

30 mL EtOH 合成体系下, 不同 PAA、TEOS 加入量的 TEM 图如图 1 所示。

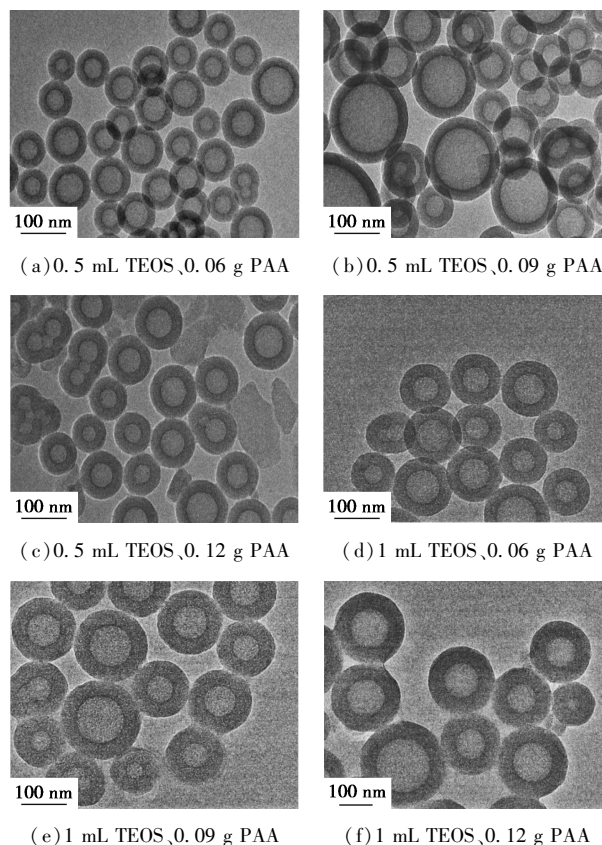


图 1 不同 PAA 质量和 TEOS 用量的 TEM 图

通过调整 TEOS 用量可以获得不同壁厚的

HSSs。由图 1(a)可以看出,当 TEOS 用量为 0.5 mL 时,壁厚约为 16 nm。由图 1(d)可以看出,当 TEOS 用量为 1 mL 时,壁厚增加到 30 nm。从图 1 还可以看出,在保持 PAA 质量不变的条件下,TEOS 用量增多使得 HSSs 壁厚增加,因此通过改变 TEOS 用量可以很好地调控 HSSs 壁厚。与此同时,TEOS 用量的增加,会使 HSSs 变得粗糙,内径缩小,如图 1(d)~图 1(f)所示。因而,TEOS 的适宜用量为 0.5 mL。从图 1(a)~图 1(c)可以看出,随着 PAA 质量的增加,样品直径也增加,但不均匀。这是由于 PAA 质量越高,PAA 链本身在形成内核过程中剧烈收缩<sup>[30]</sup>,导致孔径不均一。所以需要改变 EtOH 的用量,进一步优化 TEOS 用量和 PAA 的质量。

在 1.5 mL 氨水、0.5 mL TEOS 和 50 mL EtOH 条件下,不同质量 PAA(0.02~0.09 g)合成的 HSSs 的 TEM 图如图 2 所示。从图 2 可以看出,随着

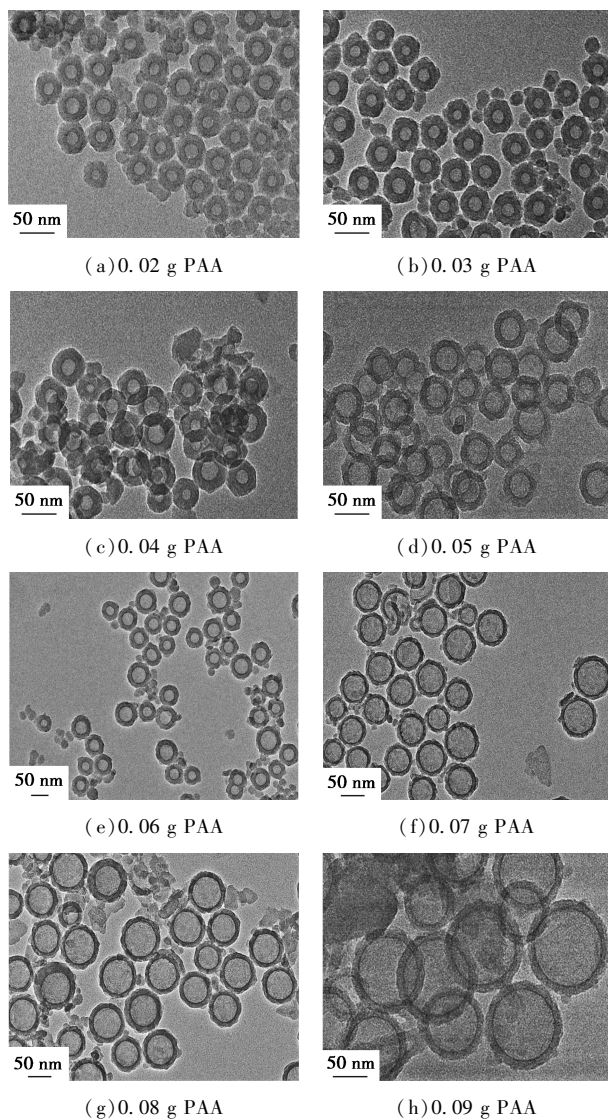
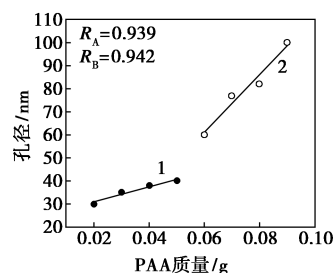


图 2 不同质量 PAA 合成的 HSSs 的 TEM 图

EtOH 量增加到 50 mL,TEOS 浓度降低,样品壁厚从约 16 nm[图 1(e)和图 2(h)]降低为约 7 nm。样品的内径[图 1(e)为 31 nm、图 2(h)为 88 nm]与图 1 样品[图 1(a)为 50 nm、图 1(b)为 55~105 nm]相比更均匀,样品壁厚减小,证明 PAA 的高浓度的确会导致孔结构收缩。从图 2 同时可以看出,PAA 的质量对样品形貌有着显著影响。PAA 在体系中质量较小(0.02~0.04 g)时,HSSs 壁不光滑。当 PAA 质量为 0.05 g 时,HSSs 直径约为 40 nm,粒径均匀[如图 2(d)所示]。当 PAA 的质量为 0.06 g 时,HSSs 的直径增加为 60 nm[如图 2(e)所示]。当进一步增加 PAA 质量时,所得 HSSs 的直径约为 82 nm[如图 2(g)所示]。此时 HSSs 壁与 PAA 质量较少时得到的样品相比更光滑,这表明随着 PAA 质量的增加,由于氨溶液使 PAA 链收缩更强烈,导致催化作用的氨基集团被屏蔽,降低了 TEOS 的水解速率<sup>[30]</sup>。从图 2(h)可以看出,随着 PAA 质量的进一步增加,样品的直径大幅增加,但 HSSs 变得不均匀。

PAA 的质量与样品孔径之间的关系如图 3 所示。从图 3 可以看出,在 1.5 mL 氨水、50 mL EtOH、0.5 mL TEOS 合成体系中,随着 PAA 质量的增加,HSSs 直径增大。当 PAA 质量为 0.02~0.05 g 时,上升趋势缓慢;在 PAA 质量为 0.05~0.09 g 时上升很快,而且样品内径与 PAA 质量呈正相关。



1—A:0.02~0.05 g PAA;2—B:0.05~0.09 g PAA

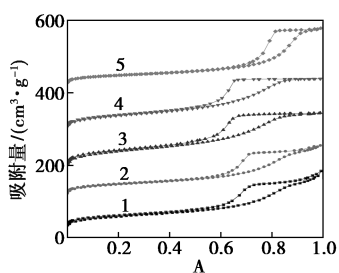
图 3 PAA 量与孔径关系图

实验结果表明,在 1.5 mL 氨水、50 mL EtOH、0.5 mL TEOS 的合成体系下,PAA 质量为 0.05 g 时合成的 HSSs 均匀且孔径均一。故选择在该条件下的样品进行 N<sub>2</sub> 吸-脱附表征及 VOCs 吸附实验。

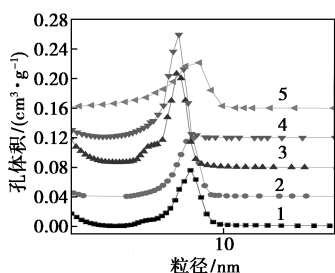
在不同条件下处理的 HSSs 的 N<sub>2</sub> 吸脱附等温线和孔径分布图如图 4 所示。

从图 4(a)中可以看出,样品的 N<sub>2</sub> 吸附等温线为典型的 IV 型,属于具有窄孔径分布的介孔材料<sup>[32]</sup>。在高压区的回滞环表明有均匀介孔存在。Pw 样品的回滞环形状与 Pa 相同,意味着洗涤和煅

烧不会改变 HSSs 的孔形状。



(a) 样品氮气吸-脱附等温曲线图



(b) 样品孔径分布图

1—Pa; 2—Pw; 3—P350; 4—P450; 5—P550

图 4 合成样品的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线及孔径分布图

注:在图 4(a)中,Pw、P350、P450 和 P550 样品分别向上平移 100、200、300 cm<sup>3</sup>/g 和 400 cm<sup>3</sup>/g;在图 4(b)中,Pw、P350、P450 和 P550 分别对应地向上平移 0.04、0.08、0.12 cm<sup>3</sup>/g 和 0.16 cm<sup>3</sup>/g。

不同空心球样品的孔结构参数如表 1 所示。

表 1 不同空心球样品的孔结构参数

样品	比表面积/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	孔容/ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	t-plot 微孔表面积/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	t-plot 微孔孔容/ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )
Pa	194	0.30	77	0.038
Pw	158	0.25	54	0.026
P350	299	0.33	135	0.067
P450	206	0.26	63	0.029
P550	117	0.26	32	0.015

从表 1 中可以看出,洗涤可以增加比表面积、孔容和孔径。这些样品中,P350 比表面积和孔容最大(分别为 299 m<sup>2</sup>/g 和 0.33 cm<sup>3</sup>/g),Pw 比表面积、孔容最小,为 158 m<sup>2</sup>/g 和 0.55 cm<sup>3</sup>/g。说明煅烧也可以增大样品的孔容与比表面积。

## 2.2 HSSs 静态吸附性能

样品对正己烷和油气的静态吸附容量和解吸效率如表 2 所示。

由表 2 可以看出,Pw 正己烷和 VOCs 吸附容量相对较低(0.310、0.309 g/g)。虽然 PAA 可以通过洗涤除去,但 HSSs 壳上的表面羟基密度经过洗

表 2 正己烷和油气的静态吸附容量和解吸效率

正己烷静态吸附容量/(g·g <sup>-1</sup> )					
次数	第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 4 次	第 5 次
Pa	0.416	0.417	0.419	0.427	0.431
Pw	0.307	0.311	0.313	0.310	0.313
P350	0.600	0.602	0.618	0.616	0.623
P450	0.586	0.589	0.600	0.601	0.617
P550	0.535	0.542	0.545	0.546	0.537
SG	0.450	0.428	0.438	0.429	0.418
AC	0.619	0.457	0.451	0.433	0.430
油气静态吸附容量/(g·g <sup>-1</sup> )					
次数	第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 4 次	第 5 次
Pa	0.364	0.371	0.360	0.363	0.360
Pw	0.307	0.308	0.310	0.313	0.306
P350	0.455	0.451	0.461	0.466	0.469
P450	0.454	0.463	0.460	0.457	0.461
P550	0.411	0.414	0.413	0.421	0.407
SG	0.434	0.421	0.432	0.426	0.441
AC	0.669	0.360	0.365	0.367	0.367
正己烷静态解吸效率/%					
次数	第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 4 次	第 5 次
Pa	100.0	98.4	100.1	100.1	100.86
Pw	99.8	99.7	100.5	100.2	99.82
P350	99.8	98.9	98.4	99.8	98.36
P450	99.7	100.7	100.4	100.7	99.43
P550	98.4	99.4	99.9	98.5	99.89
SG	99.7	100.7	100.4	100.7	99.43
AC	72.4	99.4	99.9	98.5	99.89
油气静态解吸效率/%					
次数	第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 4 次	第 5 次
Pa	100.2	98.7	99.3	99.7	99.5
Pw	101.4	99.2	99.9	99.4	99.6
P350	101.0	100.1	99.8	99.3	98.9
P450	100.4	100.9	99.4	98.6	99.1
P550	100.3	99.4	99.8	99.9	99.6
SG	94.4	99.7	99.1	99.5	99.5
AC	56.5	92.7	94.8	95.3	97.3

涤基本保持不变。与 Pw 相比,煅烧后获得的样品可以具有更高的正己烷和 VOCs 吸附容量,如 P350(分别为 0.611 g/g 和 0.460 g/g)。随着煅烧温度的升高,P450 和 P550 的正己烷、VOCs 以及水蒸气吸附容量均呈现下降趋势,这是因为通过高温煅烧会导致壳表面硅羟基部分脱落,从而提高其疏水亲油性能。此外,煅烧温度的提高会降低样品比表面

积和孔容,影响其吸附性能。P350 的正己烷吸附容量明显高于商用 AC 和 SG。

吸附剂的解吸能力对其重复利用非常重要。从表 2 中还可以看出,HSSs 和 SG 几乎完全解吸。而 AC 的首次解吸并不完全,这会严重影响其重复性。从静态 VOCs 吸附结果可以看出,P350 样品 VOCs 吸附-解吸效果较好,性能稳定。

### 2.3 HSSs 动态吸附解吸性能

在实际应用中,吸附质中的水蒸气通常质量分数很高。水蒸气可以与 VOCs 竞争吸附,导致目标吸附物的吸附容量减小同时吸附动力学变慢,所以有必要研究吸附剂对水蒸气的吸附性能。不同样品水蒸气静态吸附容量及其与表面硅羟基密度线性关系分别如表 3 和图 5 所示。由表 3 及图 5 可以看出,P350 的水蒸气吸附容量(0.482 g/g)低于 Pw(0.604 g/g),其对应的表面硅羟基密度也从  $2.43 \times 10^{20}/g$  减少到  $1.90 \times 10^{20}/g$ 。随着煅烧温度的提高,水蒸气吸附能力降低,P350 的水蒸气吸收能力最低(0.340 g/g),说明煅烧会使得表面硅羟基脱落。从图 5 可以看出,不同材料的水蒸气吸附容量与表面羟基密度成正相关。

表 3 不用样品水蒸气静态吸附容量表

样品	Pa	Pw	P350	P450	P550	SG	AC
水蒸气静态吸附容量/(g·g <sup>-1</sup> )	0.356	0.601	0.482	0.431	0.340	0.445	0.604

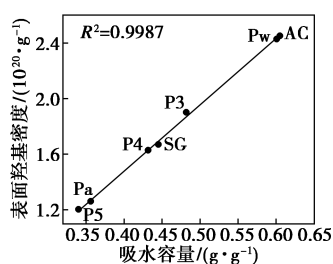
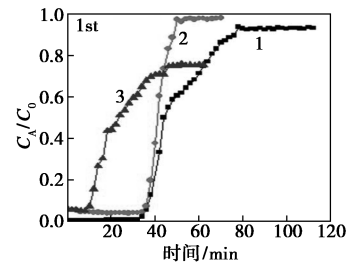


图 5 表面羟基密度与吸水容量关系

P350 样品具有较高且稳定的 VOCs 吸附性能,因此通过与 AC 和 SG 的对比来研究其动态吸附性能。通常样品的穿透时间越长,其动态吸附容量越大<sup>[33]</sup>。P350、AC 和 SG 的穿透曲线如图 6 所示,动态吸附结果如表 4 所示。

由表 4 可以看出,P350、AC 和 SG 的第 1 次穿透时间分别为 38、38 min 和 12 min。此外,P350 对正己烷穿透吸附后的曲线增加更快(图 6),这意味着其颗粒间传质阻力较小。相反,SG 对正己烷穿透

吸附后的曲线增加最缓,表明其传质阻力相对较大<sup>[34]</sup>。第 1 次动态吸附容量表明,P350(0.637 g/g) > AC(0.471 g/g) > SG(0.326 g/g)。



1—P350;2—AC;3—SG

图 6 P350、SG 和 AC 的第 1 次正己烷动态吸附效果图

表 4 P350、AC 和 SG 正己烷动态吸附结果

样品	穿透时间/ min	平衡吸附 时间/min	平衡吸附容量/ (g·g <sup>-1</sup> )	解吸 效率/%
P350-1st	38	78	0.637	99.3
AC-1st	38	50	0.471	78.6
AC-2nd	24	38	0.371	97.3
AC-3rd	22	36	0.368	97.6
SG-1st	12	46	0.326	94.7

从表 4 还可以看出,P350 和 SG 吸附性能稳定,P350 和 SG 的首次解吸效率分别为 99.3% 和 94.7%。在第 1 个循环中,AC 的解吸效率仅为 78.6%,并且在第 2 个循环中穿透时间和动态平衡吸附容量显著降低,这与其静态吸附结果类似,其稳定后的穿透时间和动态平衡吸附容量分别为 36 min 和 0.368 g/g。从动态吸附结果可以看出,P350 比 AC 和 SG 具有更好的动态吸附性能。

### 3 结论

(1) 通过调节聚合电解质 PAA 或 TEOS 用量获得均一且尺寸、孔容和壁厚可控的 HSSs。

(2) 利用静态吸附实验考察了煅烧对样品吸附性能的影响,结果表明,P350 具有高的正己烷(0.611 g/g)和油气(0.460 g/g)吸附容量,优于 SG 与 AC。

(3) 动态吸附实验结果表明,P350 的动态吸附容量(0.637 g/g)及稳定性都优于 SG 与 AC,表明制备的吸附剂有 VOCs 吸附潜能。

### 参考文献

- [1] Ramalingam S G, Hamon L, et al. Global statistical predictor model for characteristic adsorption energy of organic vapors-solid interac-

- tion: Use in dynamic process simulation[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2012, 377: 375–378.
- [2] Liu B, Zhang W, *et al.* Facile method for synthesis of hollow porous magnetic microspheres with controllable structure[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2012, 375: 70–77.
- [3] Al-Deen F N, Ma C, *et al.* On the efficacy of malaria DNA vaccination with magnetic gene vectors[J]. *J Controlled Release*, 2013, 168(1): 10–17.
- [4] Long C, Yu W, *et al.* Adsorption of *n*-hexane vapor by macroporous and hypercrosslinked polymeric resins: Equilibrium and breakthrough analysis[J]. *Chem Eng J*, 2013, 221: 105–110.
- [5] Sui G, Li J, *et al.* Separation of VOC vapor from air by a surface-soaked liquid membrane module using triethylene glycol[J]. *Sep Purif Technol*, 2009, 68(2): 283–287.
- [6] Bernardo P, Drioli E, *et al.* Membrane gas separation: A review/state of the art[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2009, 48(10): 4638–4663.
- [7] Chiarotto I, Feroci M, *et al.* Study on the reactivity of aldehydes in electrolyzed ionic liquids: Benzoin condensation-volatile organic compounds (VOCs) vs. room temperature ionic liquids (RTILs) [J]. *Adv Synth Catal*, 2010, 352(18): 3287–3292.
- [8] Dou B, Hu Q, *et al.* Adsorption performance of VOCs in ordered mesoporous silicas with different pore structures and surface chemistry [J]. *J Hazard Mater*, 2011, 186(2–3): 1615–1624.
- [9] Ramos M E, Bonelli P R, *et al.* Adsorption of volatile organic compounds onto activated carbon cloths derived from a novel regenerated cellulosic precursor[J]. *J Hazard Mater*, 2010, 177(1–3): 175–182.
- [10] Serrano D P, Calleja G, *et al.* Adsorption and hydrophobic properties of mesostructured MCM-41 and SBA-15 materials for volatile organic compound removal[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2004, 43(22): 7010–7018.
- [11] Guillemot M, Mijoin J, *et al.* Adsorption of tetrachloroethylene on cationic X and Y zeolites: Influence of cation nature and of water vapor[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2007, 46(13): 4614–4620.
- [12] Lee J W, Shim W G, *et al.* Adsorption equilibrium and kinetics for capillary condensation of trichloroethylene on MCM-41 and MCM-48[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2004, 73(3): 109–119.
- [13] Makowski W, Kustrowski P. Probing pore structure of microporous and mesoporous molecular sieves by quasi-equilibrated temperature programmed desorption and adsorption of *n*-nonane[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2007, 102(1–3): 283–289.
- [14] Caruso F. Hollow capsule processing through colloidal templating and self-assembly[J]. *Chem Eur J*, 2000, 6(3): 413–419.
- [15] Haag R. Supramolecular drug-delivery systems based on polymeric core-shell architectures[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43(3): 278–282.
- [16] Lou X W, Wang Y, *et al.* Template-free synthesis of SnO<sub>2</sub> hollow nanostructures with high lithium storage capacity[J]. *Adv Mater*, 2006, 18(17): 2325–2329.
- [17] Lou X W, Archer L A, *et al.* Hollow micro-/nanostructures: Synthesis and applications [J]. *Adv Mater*, 2008, 20(21): 3987–4019.
- [18] Wang Y, Angelatos A S, *et al.* Template synthesis of nanostructured materials via layer-by-layer assembly [J]. *Chem Mater*, 2008, 20(3): 848–858.
- [19] Liu J, Liu F, *et al.* Recent developments in the chemical synthesis of inorganic porous capsules[J]. *J Mater Chem*, 2009, 19(34): 6073–6084.
- [20] Zhang Q, Wang W, *et al.* Self-templated synthesis of hollow nanostructures[J]. *Nano Today*, 2009, 4(6): 494–507.
- [21] Tang J, Liu J, *et al.* Evolution from hollow nanospheres to highly ordered FDU-12 induced by inorganic salts under weak acidic conditions[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2010, 127(1–2): 119–125.
- [22] Zhu J, Tang J, *et al.* Ultrasmall, well-dispersed, hollow siliceous spheres with enhanced endocytosis properties [J]. *Small*, 2010, 6(2): 276–282.
- [23] Hu J, Chen M, *et al.* Fabrication and application of inorganic hollow spheres[J]. *Chem Soc Rev*, 2011, 40(11): 5472–5491.
- [24] Lynch D E, Nawaz Y, *et al.* Preparation of sub-micrometer silica shells using poly(1-methylpyrrol-2-ylsuaraine) [J]. *Langmuir*, 2005, 21(14): 6572–6575.
- [25] van Bommel K J C, Jung J H, *et al.* Poly(L-lysine) aggregates as templates for the formation of hollow silica spheres[J]. *Adv Mater*, 2001, 13(19): 1472–1476.
- [26] Hubert D H W, Jung M, *et al.* Vesicle-directed growth of silica[J]. *Adv Mater*, 2000, 12(17): 1286–1290.
- [27] Lootens D, Vautrin C, *et al.* Faceted hollow silica vesicles made by templating catanionic surfactant vesicles[J]. *J Mater Chem*, 2003, 13(9): 2072–2074.
- [28] Hentze H P, Raghavan S R, *et al.* Silica hollow spheres by templating of catanionic vesicles [J]. *Langmuir*, 2003, 19(4): 1069–1074.
- [29] Vinh-Thang H, Huang Q L, *et al.* Adsorption of C-7 hydrocarbons on biporous SBA-15 mesoporous silica[J]. *Langmuir*, 2005, 21(11): 5094–5101.
- [30] Wan Y, Yu S H. Polyelectrolyte controlled large-scale synthesis of hollow silica spheres with tunable sizes and wall thicknesses[J]. *J Phys Chem C*, 2008, 112(10): 3641–3647.
- [31] Sears G W. Determination of specific surface area of colloidal silica by titration with sodium hydroxide[J]. *Anal Chem*, 1956, 28(12): 1981–1983.
- [32] Zhu H Y, Zhao X S, *et al.* Improved comparison plot Method for pore structure characterization of MCM-41 [J]. *Langmuir*, 1996, 12(26): 6513–6517.
- [33] Hu Q, Li J J, *et al.* Dynamic adsorption of volatile organic compounds on organofunctionalized SBA-15 materials [J]. *Chem Eng J*, 2009, 149(1–3): 281–288.
- [34] Kosuge K, Kubo S, *et al.* Effect of pore structure in mesoporous silicas on VOC dynamic adsorption/desorption performance[J]. *Langmuir*, 2007, 23(6): 3095–3102.
- [35] Zhu H Y, Zhao X S, *et al.* Improved comparison plot method for pore structure characterization of MCM-41 [J]. 1996, 12(26): 6513–6517. ■