

二氧化硅空心微球的制备与应用研究进展

王玉福¹, 张文涛²

¹兰州交通大学化学化工学院, 甘肃 兰州

²西北师范大学化学化工学院, 甘肃 兰州

收稿日期: 2025年4月10日; 录用日期: 2025年5月8日; 发布日期: 2025年5月19日

摘要

二氧化硅空心微球是一种特殊类型的新型材料, 内部为不同尺寸的空腔。这种材料不仅具有低密度、高比表面积和良好的化学稳定性, 还在催化、药物传递、能源存储等领域展现出巨大的应用潜力。研究人员开发了许多路线来制备不同形态的空心二氧化硅微球。本文首先综述了二氧化硅空心微球的制备方法; 其次介绍了近年来在催化、吸附、药物传递等领域的应用研究进展; 最后, 对空心二氧化硅的未来研究和发展提出了一些展望。

关键词

二氧化硅空心微球, 制备工艺, 应用

Progress in the Preparation and Application of Hollow Microspheres of Silicon Dioxide

Yufu Wang¹, Wentao Zhang²

¹College of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou Gansu

²College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou Gansu

Received: Apr. 10th, 2025; accepted: May 8th, 2025; published: May 19th, 2025

Abstract

Silicon dioxide hollow microspheres are a special type of novel material with cavities of different sizes inside. This material not only has low density, high specific surface area and good chemical stability, but also shows great potential for applications in catalysis, drug delivery, energy storage and other fields. Researchers have developed many routes to prepare hollow silica microspheres with different morphologies. In this paper, we firstly review the preparation methods of hollow silica microspheres; Secondly, it introduces the research progress in recent years in the fields of

catalysis, adsorption, drug delivery and other applications; Finally, some outlooks on the future research and development of hollow silica are presented.

Keywords

Hollow Microsphere, Preparation Process, Appliance

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

二氧化硅空心微球作为新型功能材料, 凭借其独特的结构特征和多样化的性能优势, 在先进材料领域获得了广泛研究。该材料不仅具备显著的物理特性, 如低密度、高比表面积、高孔隙率和优异的热稳定性, 更在分子催化、污染物吸附分离、生物医药载体技术、新型储能器件等前沿领域表现出重要应用价值[1]-[4]。迄今为止, 已经开发了多种化学和物理方法来制备二氧化硅空心颗粒。常用的方法主要包括模板法、喷雾干燥法、溶胶凝胶法等[5]。但如何在保证产物形貌可控性的前提下实现工艺简化和成本优化, 仍是当前研究的关键瓶颈。本研究采用系统性文献分析方法, 重点阐述了空心微球结构的典型构筑策略, 并针对其在催化、药物输送、储能、环境治理等领域的创新应用进行了深入探讨。

2. 二氧化硅空心微球的制备

2.1. 模板法

模板法是制备空心颗粒一种常用的方法, 模板在控制空心颗粒的形貌和空腔大小方面起决定性作用。可以根据模板的类型来区分, 可以将模板法分为硬模板法、软模板法和自模板法。

2.1.1. 硬模板法

硬模板通常为固体颗粒, 如聚苯乙烯(PS)微球, 通过在其表面沉积二氧化硅水解产物后去除模板得到中空结构, 硬模板法能够制备出形貌规整且粒径可控的中空微球, 但模板的制备及除去过程较为复杂, 成本较高。例如, 文素芬等人[7]采用硬模板法与溶胶-凝胶法相结合的工艺, 以聚苯乙烯(PS)为模板, 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为表面活性剂, 正硅酸四乙酯(TEOS)为前驱体制备出了粒径为 2~5 μm 、壁厚为 117 nm 二氧化硅空心微球; 实验发现升温速率对微球完整性具有显著影响, 过快的升温过程会导致微球壁层结构破损。通过系统优化工艺参数, 确定当升温速率为 0.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、CTAB 用量 0.05 g、TEOS 添加量 0.3 mL、氨水用量 4 mL 时, 结合抽滤清洗工艺可获得形貌规整的空心微球。该条件下制备的样品呈现完整的球形结构, 具有均匀的壁厚和良好的单分散性。杨睿璐等人[8]以聚苯乙烯(PS)为模板, 正硅酸乙酯(TEOS)为前驱体, 通过碱催化使 TEOS 水解产物沉积在 PS 上形成二氧化硅壳, 再通过煅烧去除 PS 模板, 制备了直径约为 120 nm 空心二氧化硅纳米颗粒。

2.1.2. 软模板法

软模板则利用微乳液液滴、囊泡、胶束等较为柔性的分子或者聚集体作为模板, 通过溶胶-凝胶过程在模板表面形成二氧化硅壳层, 随后去除模板得到空心颗粒[6][9][10]。尽管该方法在颗粒形貌调控和单分散性保障方面仍存在挑战, 但与传统的硬模板相比, 软模板具有易于去除、不需要进行表面修饰或功能化等优点, 因此在制备壳层材料方面受到越来越多的关注。例如, Hu 等人[11]在四乙氧基硅烷(TEOS)/

环己烷溶液中, 以烷基酚聚氧乙烯醚(TX-4)稳定的氨水液滴作为构建二氧化硅空心颗粒的软模板。在油包水(W/O)反向乳液中采用一步法合成了多孔二氧化硅空心颗粒。通过改变 TX-4、TEOS 和氨浓度的参数, 可以很好地控制所得二氧化硅空心颗粒的结构和形态。

2.1.3. 自模板法

自模板法构筑空心二氧化硅微球的核心策略是通过原位构建微纳米级前驱体模板, 再将其通过煅烧或刻蚀转变成中空结构[2][12]。与硬/软模板法相比, 自模板中的模板不仅起到框架作用, 还直接参与到壳层的形成过程。其独特之处在于, 所得中空结构直接继承自初始模板的形态特征, 避免了外源模板引入与去除的复杂步骤, 从而显著简化工艺路线。Ma 等人[13]提出了一种一步制备既有中空腔又有介孔的多孔中空二氧化硅球(HMSS)的新策略。以 1,3,5-三甲苯(TMB)和环己烷为扩孔剂, 对固体介孔二氧化硅微球进行水热处理。通过这种方法, 形成了明显的空心腔, 增加了介孔的孔径和孔体积, 同时保持了良好的球形形貌、均匀的粒径和有序的介孔结构。此外, 通过调节扩孔剂的种类和水热处理时间可以调节介孔孔径和球腔尺寸。

2.2. 喷雾干燥法

喷雾干燥法是一种通过喷雾装置将溶液、乳浊液或浆料等液态物料分散成微细雾滴, 使其在热气流中迅速固化析出, 进而获得干燥产物的工艺。该技术具有工艺流程简洁、操作简便的特点, 形成的空心微球形貌均匀, 同时具备优异的工业化适应性, 易于实现规模化制备[14]。喷雾干燥法制备空心微球流程图如图 1 所示。例如, Suhendi 等人[15]采用电喷雾沉积法, 以聚苯乙烯(PS)和二氧化硅分别作为模板和主体材料。将原料与水醇混合的悬浮溶液利用喷雾干燥仪喷射产生液滴, 液滴被电喷到舱内的收集电极上。由于液滴的流体力学不稳定, 含有纳米二氧化硅颗粒的液滴在高温下快速蒸发, PS 和 SiO₂ 在电荷效应下发生自组装。然后再去除模板, 获得了中空 SiO₂ 纳米球。

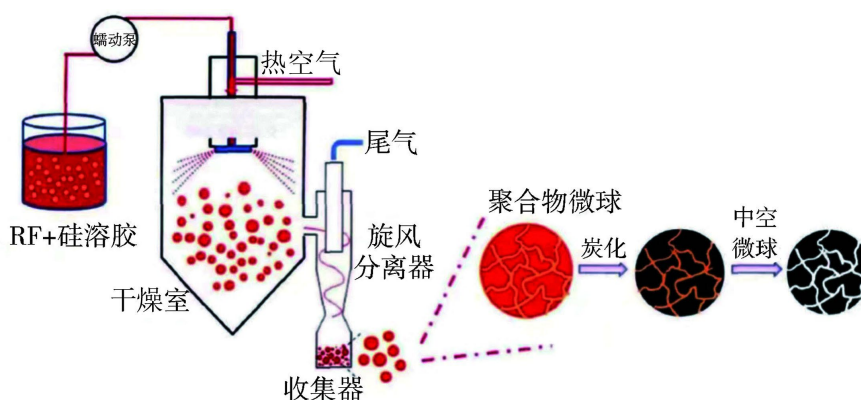


Figure 1. Schematic diagram of hollow microspheres prepared by spray drying method [14]

图 1. 喷雾干燥法制备中空微球示意图[14]

2.3. 溶胶凝胶法

溶胶凝胶法是一种通过前驱体在酸催化条件下水解和碱催化条件下缩聚反应形成凝胶颗粒, 再经过热处理得到二氧化硅空心粒子的方法。该方法操作简单, 易于控制粒子的尺寸和形貌, 但需要精确控制反应条件以避免粒子团聚[5][16]。而且在使用其他方式制备空心颗粒时, 均需要依靠溶胶-凝胶法。例如, Li 等人[17]通过溶胶凝胶法, 以甲基三甲氧基硅烷(MTMS)为前驱体, 并在酸催化水解的水和无水乙醇的混合液中加入环己烷, 借助碱催化交联反应将环己烷以微胶囊结构封装于凝胶网络内。通过干燥,

获得了粒径为 2~20 μm 的空心二氧化硅微球。不同制备方法的优缺点对比如表 1 所示：

Table 1. Comparison of advantages and disadvantages of different preparation methods
表 1. 不同制备方法优缺点对比

方法	优点	缺点
模板法	硬模板法 粒度分布窄、产品形态均匀、重复率高、技术成熟	耗时、模板的制备及除去过程较为复杂、成本较高
	软模板法 操作简单、模板易于去除	颗粒形貌较难控制、粒度分布宽、结构稳定性差
	自模板法 操作简单、自身为模板、	需要高温煅烧或溶剂刻蚀、壳层容易被破坏
喷雾干燥法	过程简短、操作简单，适合大规模生产可规模化生产	影响因素过多，需严格控制实验条件
溶胶凝胶法	操作简单，易于控制粒子的尺寸和形貌	颗粒容易团聚，壳层粗糙易破损

3. 二氧化硅空心微球的应用

3.1. 催化领域

催化剂在储存和纯化过程中通常结构不稳定，这会显著削弱其催化效能。二氧化硅中空粒子由于高比表面积和内部空腔以及可调控的孔径结构和稳定的化学性质，成为理想的催化剂载体。一方面具有渗透性的介孔外壳凭借优异的机械强度及耐热性，能为高活性催化剂构建稳定的微环境，有效抑制活性组分在高温催化反应中的烧结团聚现象。另一方面，三维贯通的介孔网络可显著提升传质效率，通过加速反应物向活性位点的传输以及产物分子的及时脱离，大幅优化催化反应动力学过程，从而整体提升催化体系的循环稳定性和反应效率。例如罗静等人[18]先加入甲醛和间苯二酚形成酚醛低聚物(RF)，然后以正硅酸乙酯(TEOS)为前驱体，在无表面活性剂条件下 TEOS 水解产物与 RF 低聚物共聚一步制得 RF@SiO₂/RF，再经高温煅烧得到空心介孔二氧化硅纳米粒子(HMSiO₂)，然后将 Ag 纳米粒子沉积在 HMSiO₂ 表面，得到了 SiO₂ @Ag 催化剂，在催化硼氢化钾还原 4-硝基酚的反应中表现出良好的催化活性。另外，Chen 等[19]通过对不同有机基团修饰的二氧化硅中空纳米球孔中的聚苯乙烯(PS)进行碘化，成功地合成了具有特殊表面性质的混合固体酸。研究表明，通过修饰后混合固体酸的表面疏水性得到了增强，使得固体酸催化剂在酯化反应中表现出了优异的催化活性和稳定性，且有效防止了实验过程中 PS-SO₃H 的溢出。

3.2. 药物递送领域

二氧化硅空心微球凭借其可调控的空腔结构、优异的物理化学特性以及良好的生物安全性，在药物递送领域展现出显著优势。独特的中空构造通过两方面实现高效药物负载：一方面，大尺寸空腔为药物分子提供了充裕的储存空间；另一方面，具有介孔结构的壳体不仅增强了载药容量，还通过孔隙调控实现可控释放。二氧化硅空心微球内外表面形成的高比表面积为药物分子吸附创造了理想平台，而可修饰的表面特性则赋予其靶向递送和智能控释能力。相较于传统载体材料，其突破性优势体现在出色的生物相容性、稳定的化学特性以及良好的控释能力，为新型药物递送系统的开发提供了理想的解决方案。例如，Chen 等人[20]采用软模板法，通过简易工艺成功制备出具有 900 nm 平均粒径和 100 nm 壳层厚度的空心介孔二氧化硅微球作为一种新型口服药物递送载体。该载体针对难溶性药物卡马西平的递送难题，创新性地采用 PEG 400 作为药物溶剂，通过溶液负载策略显著提升了药物包封效率和溶出性能。体外释放实验证实，这种中空核壳结构不仅可作为高效药物储库，其独特的介孔通道与中空腔体协同作用，使

载药量和溶出速率较传统二氧化硅载体获得突破性提升。此外, 载体内部的中空腔室可容纳大量药物溶液, 而介孔外壳则通过毛细作用实现药物的可控释放。相较于现有硅基载药体系, 该材料展现出优异的液相负载能力和生物相容性, 为改善低水溶性药物的口服生物利用度提供了创新解决方案, 在新型给药系统开发领域具有重要应用价值。Mei 等人[21]通过原子转移自由基聚合(ATRP)技术, 在中空介孔二氧化硅纳米颗粒(HMS)表面接枝了一种对 pH 敏感控释的两亲性二嵌段聚合物, 所得复合纳米材料不仅表现出优异的生物相容性, 更实现了高达 80% 的药物负载效果, 然后将这种杂化中空结构材料负载阿霉素, 体外实验表明, 在中性条件下纳米复合材料释放出不到 10 wt% 的阿霉素, 而当溶液调至酸性时释放出超过 80 wt% 的阿霉素。此外, Wang 等人[22]通过四乙氧基硅烷(TEOS)在 W/O 乳液体系中的溶胶-凝胶反应, 以一种简单有效的方式将硫酸庆大霉素(GS)和硫酸沙丁胺醇(SS)这两种水溶性药物直接封装到中空介孔二氧化硅胶囊中。结果表明制备得到的二氧化硅微胶囊为中空结构且为分散性良好的均匀球形颗粒, 药物分子被成功地包裹在二氧化硅微胶囊中, 此外, 药物在模拟体液(SBF)中的体外释放行为表明, 这种结构具有优异的持续释放特性。

3.3. 能源储存领域

二氧化硅中空颗粒凭借其较大比表面积、优异的热稳定性等特性, 在能源存储领域展现出重要应用价值, 特别是在锂离子电池与超级电容器电极材料开发中得到广泛应用。其高强度、韧性及热稳定性使其成为高分子复合材料的理想增强相, 可有效提升基体材料的综合性能。当前电动汽车和规模化储能系统对负极材料的性能需求已超越传统材料的承载极限。硅基材料因其较高的比容量而备受推崇, 但它们在循环过程中体积变化和电子导电性不足导致了严重的性能限制。为此, Zhang 等人[23]以聚苯乙烯微球为模板, 通过高温煅烧去除模板, 并与氧化石墨烯水热混合后, 制备了空心二氧化硅微球/石墨烯(H-SiO₂/rGO)复合材料。H-SiO₂/rGO 复合负极材料在 100 mA·g⁻¹ 的电流密度下表现出 835 mAh·g⁻¹ 的显著比容量。在 1000 mA·g⁻¹ 下循环 1500 次后, 其比容量为 405.71 mAh·g⁻¹。此外, 在 5000 和 8000 mA·g⁻¹ 的超高电流密度下, 它具有 313.47 和 288.37 mAh·g⁻¹ 的比容量。其多孔结构有利于电解液的渗透和离子的快速传输, 从而提高电池的能量密度和功率密度。

研究发现, 中空结构的纳米材料具有高比表面积、低密度、短电荷传输长度和高体积负载能力。因此, 空心粒子作为电极材料时, 不但可以提供更大的电极-电解质接触面积和更多的反应位点, 获得更大的容量, 而且保证了电荷和离子的扩散距离缩短, 从而具有更好的倍率性能。Sasidharan 等人[24]以聚苯乙烯-b-2-乙烯基吡啶-b-环氧乙烷(PS-PVP-PEO)三嵌段共聚物胶束为模板, 成功合成了尺寸约为 30 nm 的中空二氧化硅纳米球, 研究了空心二氧化硅纳米球在锂离子充电电池中的效率。通过实验发现, 中空纳米二氧化硅颗粒在锂充电电池中表现出高达 500 次循环的性能。空心纳米球的微小颗粒尺寸减少了充放电循环过程中的体积膨胀和收缩。此外, 代晓雪等人[25]制备了一种中空二氧化硅/碳(SiO₂@C)复合材料, 并将其作为锂离子电池负极材料。中空结构有效地缓解了二氧化硅充放电过程中的体积膨胀, 提高了复合材料在锂化过程中的结构稳定性。所制备材料在 0.1 A·g⁻¹ 电流密度下经过 50 次循环后, SiO₂@C 的放电比容量为 766.2 mAh·g⁻¹, 表现出良好的电化学性能。

3.4. 环境治理领域

二氧化硅中空粒子因其高吸附能力和化学稳定性, 在气体捕获和重金属离子吸附方面具有很高的环保应用价值。其多孔结构可以有效吸附重金属离子和有机污染物, 还可以通过表面修饰提高选择性吸附能力。例如, Kang 等人[26]利用引入胺官能团的介孔和介孔空心二氧化硅作为甲醛的吸附材料, 通过比较介孔和介孔空心二氧化硅煅烧前后对甲醛吸附特性。发现非煅烧工艺合成的介孔空心二氧化硅具有最

佳的甲醛吸附特性, 其次是通过煅烧工艺合成的介孔空心二氧化硅和介孔二氧化硅。这是由于介孔空心二氧化硅内部孔隙较大, 中空结构比介孔二氧化硅具有更好的吸附性能。未经煅烧工艺合成的介孔空心二氧化硅的比表面积也高于通过煅烧工艺合成的介孔空心二氧化硅, 因此具有更好的吸附性能。

将二氧化硅中空粒子功能化后, 可用于高效去除废水中的重金属离子和有机染料。在污水处理领域, SiO₂ 中空微球的介孔结构及空腔结构对废水中重金属离子、染料分子都有着很强的吸附能力。例如, 吕博等[27]在水溶液中, 以 2-氰乙基三乙氧基硅烷(CTES)为内核模板、3-脲丙基三甲氧基硅烷(UDPTMS)为外壳前驱体, 采用一步法结合选择性刻蚀工艺成功制备脲基功能化空心二氧化硅纳米球(UD-HSNs), 继而通过磷酸化改性获得磷酸基功能化空心二氧化硅纳米球(H₂O₃P-HSNs)。材料表征显示: 两类功能化纳米球具有 450~650 nm 的粒径分布及 70~100 nm 的壳层厚度, 其多级孔道结构为重金属吸附提供了充足活性位点。吸附动力学研究表明, 在模拟含镉废水环境(pH = 6, 初始 Cd²⁺浓度 100~180 mg/L)中, UD-HSNs 和 H₂O₃P-HSNs 均能在 120 分钟内达到吸附平衡, 最大吸附容量分别达到 152.63 mg/g 和 171.81 mg/g。特别值得注意的是, 经过 5 次吸附 - 解吸循环后, 两种材料仍能保持初始吸附效率的 65%~70%, 展现出良好的再生稳定性, 这为其在重金属污染治理领域的实际应用提供了重要技术支撑。霍宇平等人[28]以 TEOS 为硅源, 十六烷基三甲基溴化铵为表面活性剂, 采用溶胶 - 凝胶法制备了尺寸分布在 10~30 μm 的二氧化硅中空微球。并考察了二氧化硅中空微球对阳离子染料亚甲基蓝(MB)的吸附性能, 结果表明。所得中空微球对 MB 的最大吸附量为 540.54 mg/g。

二氧化硅空心微球在不同领域的应用如表 2 所示:

Table 2. Silicon dioxide hollow microspheres in different fields of application
表 2. 二氧化硅空心微球在不同领域的应用

类型	应用
催化领域	催化剂或催化剂载体等[18] [19] [29] [30]
药物递送领域	药物载体以及药物的控释与缓释等[20]-[22] [31]
能源储存领域	电极材料等[23]-[25] [32]
环境治理领域	有机污染物吸附分离、重金属粒子的吸附等[26]-[28] [33] [34]
其他领域	隔热、滤波器等[35] [36]

4. 结论

二氧化硅中空粒子因其独特的结构和优异的性能, 在材料科学领域展现出巨大的应用潜力。通过优化制备方法, 可以调控其形貌、尺寸和结构, 满足不同应用需求。其低密度、高比表面积和良好的化学稳定性, 使其在催化、药物传递、能源存储和环境治理等领域具有广泛应用前景。然而, 为了使二氧化硅中空粒子可以规模化生产, 需要一种低成本、高产量的制造工艺。目前一些工艺已经尝试过, 例如基于气泡的、喷雾干燥和喷雾热解工艺, 但这些工艺仍然需要更多的研究来增加对粒径的控制, 并确保使用廉价的化学品。之前研究的重点一直放在仅由二氧化硅制成的外壳的空心微球的合成上, 但新的研究领域集中在由两种材料制成的混合外壳上。具有杂化壳的空心微球可以提供新特性, 空心微球的应用已经在多个领域得到了应用, 特别是药物输送和催化。然而, 这些应用中的大多数仍处于实验室规模。因此, 需要进行更多的研究来确认在这些应用中使用空心微球与现有技术相比是否具有经济可行性和优势。同样, 在储能领域, 复合材料是新的研究趋势, 将高稳定性、高负载率的空心微球和高电传导性材料结合表现出了巨大的潜力。未来的研究应着重于开发绿色、低成本、简单便捷的制备方法, 推动其工业化应用; 探索新型功能化策略, 并深入研究其在实际应用中的性能表现和机制; 结合计算模拟, 优化合成

路径与性能预测, 加速新材料开发进程。通过跨学科交叉研究, 二氧化硅中空粒子有望在更多领域实现突破性应用, 推动材料科学和技术的发展。

参考文献

- [1] Sharma, J. and Polizos, G. (2020) Hollow Silica Particles: Recent Progress and Future Perspectives. *Nanomaterials*, **10**, Article 1599. <https://doi.org/10.3390/nano10081599>
- [2] 陈景华, 方应大为, 高畅, 等. 中空二氧化硅纳米球的制备与应用研究进展[J]. 包装学报, 2024, 16(1): 86-96.
- [3] Bao, Y., Shi, C., Wang, T., Li, X. and Ma, J. (2016) Recent Progress in Hollow Silica: Template Synthesis, Morphologies and Applications. *Microporous and Mesoporous Materials*, **227**, 121-136. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.02.040>
- [4] Li, Q. and Zhou, Y. (2023) Brief History, Preparation Method, and Biological Application of Mesoporous Silica Molecular Sieves: A Narrative Review. *Molecules*, **28**, Article 2013. <https://doi.org/10.3390/molecules28052013>
- [5] 马傲雪, 曾丹林, 黄刚, 等. 二氧化硅空心微球的制备及应用研究进展[J]. 化工新型材料, 2024, 52(8): 46-50.
- [6] 赵志成, 汪洋, 刘佳, 等. 二氧化硅纳米空心微球的制备及其应用研究进展[J]. 现代技术陶瓷, 2024, 45(4): 293-312.
- [7] 文素芬, 邹金住, 周学凡, 等. 微米级二氧化硅空心微球的制备及表征[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2022, 27(3): 336-344.
- [8] 杨睿璐, 石健, 李春建. 空心二氧化硅纳米颗粒的高效绿色合成[J]. 南通大学学报(自然科学版), 2021, 20(2): 69-73.
- [9] 王超, 张丽, 李明雨, 等. 中空二氧化硅微球的制备及其在吸附领域的应用研究[J]. 山东化工, 2023, 52(10): 102-103+106.
- [10] 侯杰. 空心二氧化硅制备及其复合材料的催化和药物传递应用研究[D]: [博士学位论文]. 天津: 天津大学, 2018.
- [11] Hu, W., Gu, H., Wang, J., Li, Y. and Wang, Z. (2013) One-Step Synthesis of Silica Hollow Particles in a W/O Inverse Emulsion. *Colloid and Polymer Science*, **291**, 2697-2704. <https://doi.org/10.1007/s00396-013-3003-0>
- [12] Wang, Q., Liu, Y. and Yan, H. (2007) Mechanism of a Self-Templating Synthesis of Monodispersed Hollow Silica Nanospheres with Tunable Size and Shell Thickness. *Chemical Communications*, No. 23, 2339-2341. <https://doi.org/10.1039/b701572k>
- [13] Ma, N., Zhang, Y., Yang, J. and Huang, Y. (2017) Facile Preparation of Hollow-Structured Mesoporous Silica Spheres with Large and Ordered Mesochannels. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, **14**, 915-920. <https://doi.org/10.1111/ijac.12728>
- [14] 吴蒙, 刘亚明, 孟家光. 中空二氧化硅微球的制备研究进展[J]. 有机硅材料, 2023, 37(6): 68-72.
- [15] Suhendi, A., Nandiyanto, A.B., Munir, M.M., Ogi, T. and Okuyama, K. (2013) Preparation of Agglomeration-Free Spherical Hollow Silica Particles Using an Electrospray Method with Colloidal Templating. *Materials Letters*, **106**, 432-435. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.05.056>
- [16] 顾文娟, 廖俊, 吴卫兵, 等. 中空二氧化硅微球的制备方法研究进展[J]. 有机硅材料, 2009, 23(4): 257-264.
- [17] Li, B., Gao, X., Li, X., Liu, Z. and He, N. (2017) Monolithic Organosilica Aerogel Consisting of Hollow Microspheres by a Simple Ambient Pressure Drying Process. *Materials Letters*, **199**, 21-23. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.03.138>
- [18] 罗静, 颜明飞, 李振坤, 等. 空心介孔二氧化硅纳米粒子的制备及其作为催化剂载体在水处理中的应用[J]. 化工技术与开发, 2018, 47(6): 19-21+34.
- [19] Chen, J., Chen, J., Zhang, X., Gao, J. and Yang, Q. (2016) Efficient and Stable $\text{Ps-SO}_3\text{H/SiO}_2$ Hollow Nanospheres with Tunable Surface Properties for Acid Catalyzed Reactions. *Applied Catalysis A: General*, **516**, 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.02.008>
- [20] Chen, B., Quan, G., Wang, Z., Chen, J., Wu, L., Xu, Y., et al. (2013) Hollow Mesoporous Silicas as a Drug Solution Delivery System for Insoluble Drugs. *Powder Technology*, **240**, 48-53. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.07.008>
- [21] Mei, X., Chen, D., Li, N., Xu, Q., Ge, J., Li, H., et al. (2012) Hollow Mesoporous Silica Nanoparticles Conjugated with pH-Sensitive Amphiphilic Diblock Polymer for Controlled Drug Release. *Microporous and Mesoporous Materials*, **152**, 16-24. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.12.015>
- [22] Wang, J., Wang, Z., Chen, J. and Yun, J. (2008) Direct Encapsulation of Water-Soluble Drug into Silica Microcapsules for Sustained Release Applications. *Materials Research Bulletin*, **43**, 3374-3381.

- <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2008.02.011>
- [23] Zhang, D., Shu, Q., Zhang, Y., Nui, H., Hu, X., Guan, P., *et al.* (2025) Hollow Silica Microspheres/Graphene and Silica@titanium Dioxide Core-Shell Microspheres/Graphene as Enhanced Lithium-Ion Battery Anodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, **55**, 35-51. <https://doi.org/10.1007/s10800-024-02154-4>
- [24] Sasidharan, M., Liu, D., Gunawardhana, N., Yoshio, M. and Nakashima, K. (2011) Synthesis, Characterization and Application for Lithium-Ion Rechargeable Batteries of Hollow Silica Nanospheres. *Journal of Materials Chemistry*, **21**, 13881-13888. <https://doi.org/10.1039/c1jm10864f>
- [25] 代晓雪, 史超云, 赵云浩, 等. 二氧化硅空心球/碳锂离子电池负极材料[J]. 山东化工, 2024, 53(15): 24-27+31.
- [26] Kang, M., Lee, J. and Bae, J.Y. (2023) Facile Mesoporous Hollow Silica Synthesis for Formaldehyde Adsorption. *International Journal of Molecular Sciences*, **24**, Article 4208. <https://doi.org/10.3390/ijms24044208>
- [27] 吕博, 陈连喜. 磷酸功能化空心二氧化硅的制备及其对 Cd^{2+} 的吸附[J]. 材料导报, 2022, 36(9): 42-48.
- [28] 霍宇平, 杨旭东, 李忠平, 等. 二氧化硅中空微球的制备及吸附染料研究[J]. 硅酸盐通报, 2019, 38(12): 3780-3787.
- [29] Kim, S., Kim, M., Lee, W.Y. and Hyeon, T. (2002) Fabrication of Hollow Palladium Spheres and Their Successful Application to the Recyclable Heterogeneous Catalyst for Suzuki Coupling Reactions. *Journal of the American Chemical Society*, **124**, 7642-7643. <https://doi.org/10.1021/ja026032z>
- [30] 吴兴萍. 中空结构 MFe_2O_4 ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Cu}$)/ SiO_2 复合材料的 Fenton 催化性能研究[D]: [硕士学位论文]. 扬州: 扬州大学, 2019.
- [31] 王志琰. 纳米磁性二氧化硅空心球的制备及其在载药方面的应用[D]: [硕士学位论文]. 北京: 北京化工大学, 2010.
- [32] 李洁, 张佳, 付明琴, 等. 介孔 SiO_2 负载有机基二元定型复合相变储能材料的性能研究[J]. 材料导报, 2021, 35(S2): 483-487.
- [33] 程金瑜, 刘朋威, 何铠君, 等. 纳米多孔二氧化硅微球在染料罗丹明 B 吸附中的应用[J]. 染整技术, 2021, 43(8): 36-41.
- [34] Najafi, M., Yousefi, Y. and Rafati, A.A. (2012) Synthesis, Characterization and Adsorption Studies of Several Heavy Metal Ions on Amino-Functionalized Silica Nano Hollow Sphere and Silica Gel. *Separation and Purification Technology*, **85**, 193-205. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.10.011>
- [35] Ernawati, L., Ogi, T., Balgis, R., Okuyama, K., Stucki, M., Hess, S.C., *et al.* (2016) Hollow Silica as an Optically Transparent and Thermally Insulating Polymer Additive. *Langmuir*, **32**, 338-345. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b04063>
- [36] Pálvölgyi, P.S., Nelo, M., Pitkänen, O., Peräntie, J., Liimatainen, H., Myllymäki, S., *et al.* (2020) Ultra-Low Permittivity Porous Silica-Cellulose Nanocomposite Substrates for 6G Telecommunication. *Nanotechnology*, **31**, Article 435203. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aba4cc>