جلد ۲ شماره‌ی ۴ زمستان ۱۳۹۲

علم و مهندسی سرامیک

سنتز پودرهای مزومتخلخل منظم فریت مس جایگزین شده با روی به روش نانو ریخته‌گری

نجمه نجم الدین، حمیدرضا رضایی، علی بیت اللهی

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

najmoddin@iust.ac.ir

چکیده: *در این پژوهش فریت‌های مزومتخلخل منظم $Cu_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ به ازا مقادیر x ۰، ۰/۲۵، ۰/۵، ۰/۷۵ به روش نانوریخته‌گری سنتز شدند. طیف XRD زاویه بالا (WXRD) نشان می‌دهد که تمام نمونه‌ها دارای ساختار مکعبی و تک فاز هستند. استفاده از سیلیکای عامل دار شده با گروه وینیل به عنوان قالب سخت نقش موثری در انتقال پیش‌ماده‌ها به داخل حفرات بازی می‌کند. مشخصات فیزیکی نمونه‌ها با استفاده از آنالیزهای جذب ـ واجذب نیتروژن، طیف XRD زاویه پایین (LXRD)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج حاصل از آنالیز BET نشان می‌دهد که سطح ویژه نمونه‌ها بالای $۱۰۰m^2g^{-1}$ است و توزیع اندازه حفرات در محدوده ۶-۱۰nm قرار دارد. تصاویر TEM نمونه‌ها به ازا x برابر ۰ و ۰/۵، حفظ ساختار مزومتخلخل منظم پس از حذف سیلیکا را تأیید می‌کنند.*

کلید واژه: *مواد مزومتخلخل، فریت‌های مس- روی، نانوریخته‌گری.*

۱- مقدمه

امروزه نانوذرات مغناطیسی در حوزه‌های پزشکی و بیولوژیکی مانند جدایش سلولی [۱]، دارورسانی هدفمند [۲]، تصویربرداری رزونانس مغناطیسی و درمان سلول‌های سرطانی به روش هایپرترمیا [۳] مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در این بین، فریت‌های مزومتخلخل مغناطیسی علاوه بر دارا بودن خواص مغناطیسی به دلیل سطح ویژه داخلی بالای حفرات، کاندیدای مناسبی برای انتقال جرم محسوب می‌شوند [۸-۴]. در بین آن ها، فریت‌های بر پایه مس هنگامی که به طور جزئی با عنصر روی جایگزین شوند، بسیار مورد توجه محققان قرار گرفته‌اند؛زیرا عنصر روی برخلاف عنصر مس تمایل به قرارگیری در مکان تتراهدرال در شبکه بلوری را دارد و خواص مغناطیسی فریت مس را به شدت تحت تأثیر قرار می‌دهد [۱۰-۹].

در دهه گذشته، دو روش کلی برای سنتز مواد مزومتخلخل اکسیدی توسعه یافته است: روش قالب نرم [۱۱] و روش قالب سخت [۱۳-۱۲]. روش قالب نرم بر پایه خود چینشی عوامل فعال‌کننده سطحی[1] است. از جمله مشکلات روش قالب نرم در سنتز اکسید فلزات انتقالی مزومتخلخل می‌توان به درجه تراکم پایین، انتقال فازی، دشواری کنترل استوکیومتری همراه با تخریب ساختار حین حرارت دهی اشاره نمود [۱۵-۱۴]؛بنابراین روش دوم که به روش نانوریخته‌گری نیز معروف است، در این زمینه بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این روش یک سیال (مایع و یا حتی گازی) حاوی پیش ماده‌ها به داخل کانال‌های حفرات

[1] Surfactants

یک قالب سخت (سیلیکا و یا کربن) نفوذ داده می‌شود تا پیش ماده‌هادر فضای محدود نانوساختار قالب سخت به محصول نهایی تبدیل شوند. در طی این فرایند، محصول نهایی مورفولوژی و ساختار قالب سخت را کپی‌برداری می‌کند و در نهایت قالب سخت از سیستم حذف می‌شود [۱۸-۱۶]. با این حال، سنتز ترکیبات اکسیدی چندعنصری به این روش نیز به دلیل مسائل مرتبط با کنترل رشد فازی، ترکیب و ساختار با دشواری‌هایی روبرو است. در پژوهش حاضر تلاش شده است که با استفاده از یک روش نوین نانوریخته‌گری پودرهای مزومتخلخل فریت مس جایگزین شده با روی به کمک سیلیکای عامل دار شده با گروه‌های وینیل به عنوان قالب سخت سنتز گردد.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد اولیه مصرفی و روش سنتز

نیترات مس سه آبه با خلوص ۹۸٪ ($Cu(NO_3)_2.3H_2O$)، نیترات آهن نه آبه با خلوص ۹۸٪ ($Fe(NO_3)_3.9H_2O$)، نیترات روی شش آبه با خلوص ۹۸٪ ($Zn(NO_3)_2.6H_2O$)، هیدروکسید سدیم ($NaOH$)، اتانول (C_2H_5OH) و هگزان از شرکت Sigma-Aldrich خریداری گردید. تمام ترکیبات به همان صورت دریافتی مورد استفاده قرار گرفت و عملیات خالص‌سازی بعدی صورت نگرفته است.

به منظور سنتز مزومتخلخل سیلیکا عامل دار شده با گروه وینیل به عنوان قالب سخت از روش پیشنهادی توسط Wangetal. [۱۹] استفاده گردید. در ادامه نمک‌های نیترات با نسبت استوکیومتری معین با یکدیگر مخلوط شده و سپس در داخل یک حلال غیر قطبی مثل هگزان در درجه حرارت ۶۰°C ذوب شدند. در واقع در این درجه حرارت نیترات آهن و نیترات روی ذوب‌شده و نیترات مس در مذاب حاصل حل می‌شود و یک مخلوط همگن تولید می‌شود. سپس ۱ گرم از قالب سیلیکای عامل دار شده با وینیل به این مخلوط اضافه‌شده و کل سیستم برای مدت ۱۵ h در دمای ۶۵°C روی همزن مغناطیسی تحت ریفلاکس قرار می‌گیرد. عملیات کلسیناسیون نهایی در ۶۰۰°C برای مدت ۶ h انجام گرفت. برای حذف قالب سیلیکا از محلول آبی ۲ مولار NaOH در دمای اتاق استفاده گردید. محصول نهایی با عملیات سانتریفیوژ بازیابی گردید و چندین مرتبه با آب شستشو داده شد و در نهایت در ۸۰°C خشک گردید.

۲-۲- روش‌های شناسایی مواد

طرح پراش XRD زاویه بالا (WXRD)[1] از پودرها توسط پراش‌سنج پودری (PANalytical, Almelo, Netherlands) (CuKα radiation, λ = 1.5418 Å) که در ولتاژ ۴۵ kV و جریان ۴۰ mA تنظیم شده بود، تهیه شد. اندازه‌گیری‌های مربوط به XRD زاویه پایین (LXRD)[2] نیز در همین دستگاه در شرایط مشابه صورت گرفت.

میکروسکوپ الکترونی عبوری JEOL, JEM 2100F مجهز به تفنگ نشر میدانی[3] که در ولتاژ شتاب‌دهنده ۲۰۰kV عمل

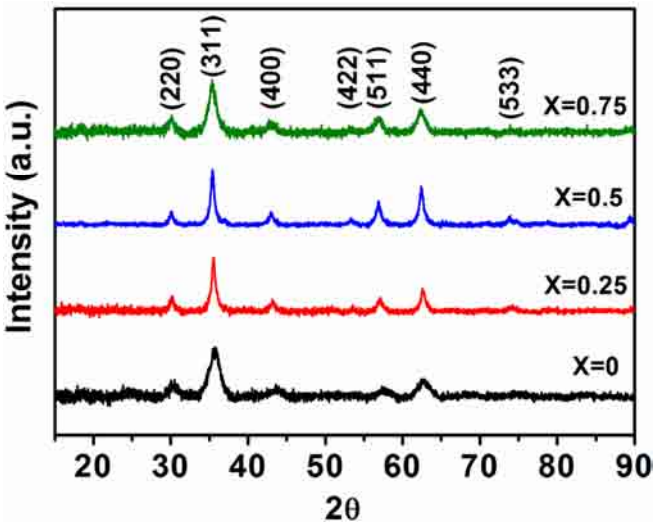
[1] Wide angle X-ray diffraction
[2] Low angle X-ray diffraction
[3] Field emission gun

می‌کند، برای تصویربرداری از نمونه‌ها در بزرگنمایی معمولی استفاده گردید. در مرحله آماده سازی، پودرهای سنتز شده در اتانول پخش شدند و پس از انجام عمل التراسونیک برای مدت ۵ دقیقه، یک قطره از آن روی گرید مسی که توسط فیلم کربنی با ضخامت ۵nm پوشش داده شده بود قرار داده شد.

به منظور بررسی خواص فیزیکی نمونه‌ها از آنالیز جذب ـ واجذب نیتروژن استفاده گردید. جذب N_2 در نقطه جوش نیتروژن مایع در دمای ۷۷ k با استفاده از یک تحلیل گر جذبی ASAP2020 صورت گرفت. قبل از انجام آزمایش، نمونه‌ها در دمای ۱۵۰°C به مدت ۱۰ h تحت خلأ قرار گرفتند. مساحت سطحی ویژه با استفاده از روش BET[1] چند نقطه‌ای مابین فشارهای نسبی (P/P_0) ۰/۰۵ و ۰/۲۱تخمین زده شده است. حجم کلی حفرات نیز در P/P_0= 0.98 و توزیع اندازه حفرات به طور کیفی با استفاده از روش BJH[2] محاسبه گردید.

۳- نتایج و بحث

طیف WXRD (شکل ۱) تأییدکننده تشکیل یک ساختار اسپینل مکعبی در نمونه‌ها است و اثری از فاز دوم در هیچ‌کدام از آن‌ها مشاهده نمی‌شود.



شکل ۱- طیف WXRD پودرهای $Cu_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ مزومتخلخل.

مقدار اندازه بلورک‌ها که با استفاده از فرمول شرر برای نمونه‌ها محاسبه گردید، در محدوده δ =۶/۵-۸/۳ nm قرار دارند. بنابراین این احتمال وجود دارد که پهن‌شدگی پیک‌های XRD در تمام نمونه‌ها به دلیل اندازه کوچک بلورک‌ها باشد. شایان‌ذکر است که با کنترل اندازه حفرات مزومتخلخل سیلیکا می‌توان اندازه ذرات محصول نهایی را به دلخواه تنظیم نمود. ثابت شبکه a، چگالی پرتو ایکس d_x و اندازه بلورک‌ها δ، برای پودرهای $Cu_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ مزومتخلخل‌های در جدول ۱ نمایش داده شده است.

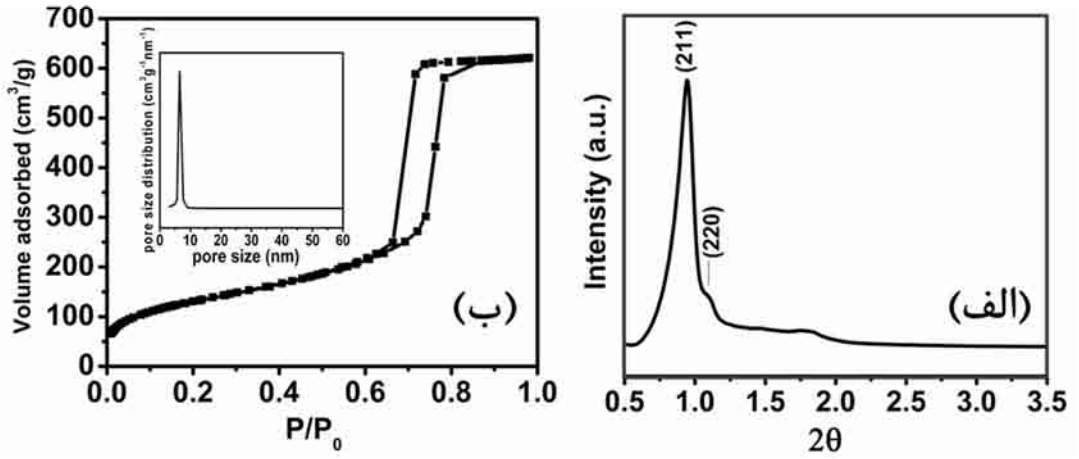
[1] Brunauer-Emmett-Teller
[2] Barret-Joyner-Halenda

جدول ۱- اندازه بلورک δ، پارامتر شبکه a، چگالی پرتو ایکس ρ و خواص فیزیکی پودرهای $Cu_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ مزومتخلخل.

پارامترها	x= ۰	x= ۰/۲۵	x= ۰/۵	x= ۰/۷۵
δ (nm)	۶/۶	۸/۲	۸/۳	۶/۹
a (Å)	۸/۳۴	۸/۳۹	۸/۴۰	۸/۴۲
ρ (g cm^{-3})	۵/۴۸	۵/۴۰	۵/۴۰	۵/۳۸
مساحت سطح ویژه (m^2 g^{-1})	۱۳۶	۱۲۷	۱۵۳	۱۷۱
حجم کلی حفرات (cm^3 g^{-1})	۰/۳۴	۰/۲۱	۰/۲۵	۰/۳۳
اندازه حفرات (nm)	۱۰	۶/۳	۵/۸	۶/۷

روش‌های LXRD، طیف جذب- واجذب نیتروژن و آنالیز TEM جهت بررسی خصوصیات فیزیکی پودرهای سیلیکای مزومتخلخل مورد بهره‌برداری قرار گرفت.

طیف LXRD مربوط به سیلیکای مزومتخلخل عامل دار شده با گروه‌های وینیل بیانگر تشکیل ساختار مزومتخلخل منظم با تقارن مکعبی Ia3d است (شکل ۲ الف). دو پیک اول در طیف حاصل مربوط به پراش‌های (۲۱۱) و (۲۲۰) است. به دنبال این دو پیک، یک منطقه پهن مشاهده می‌شود که ناشی از انطباق پراش‌های (۳۲۱)، (۴۰۰)، (۴۲۰) و (۳۳۲) بوده و نشان‌دهنده یک ساختار مزومتخلخل مکعبی سه بعدی با درجه نظم بالا است. مقدار ثابت شبکه برابر ۲۲/۹ نانومتر محاسبه گردید که در توافق با نتایج به دست آمده توسط سایر محققین [۱۹] است.

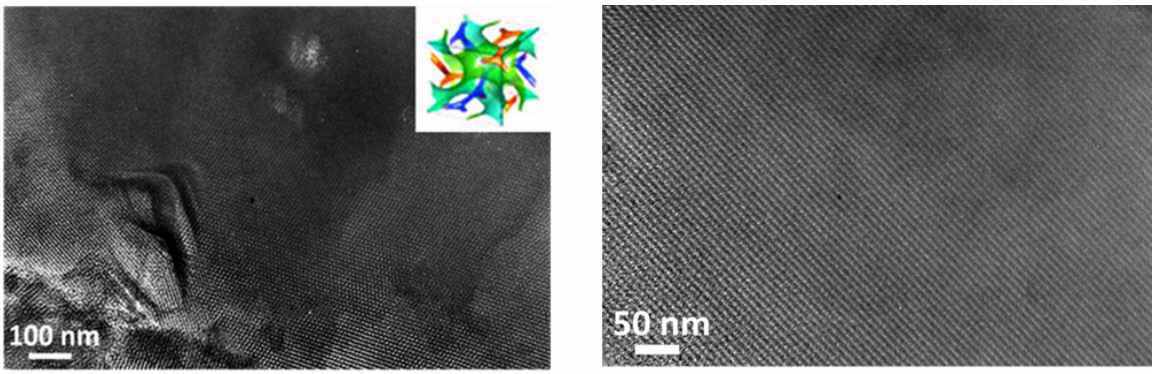


شکل ۲- (الف) طرح LXRD، (ب) ایزوترم جذب- واجذب نیتروژن در ۷۷K مربوط به سیلیکای مزومتخلخل عامل دار شده با وینیل. نمودار داخل: توزیع اندازه حفرات که از روی شاخه واجذب ایزوترم به روش BJHتعیین شده است.

آنالیز جذب- واجذب نیتروژن، ایزوترم جذب نوع IV را نمایش می‌دهند (شکل ۲ ب) حضور یک تراکم مویینگی تند یا مرحله تبخیر در فشارهای نسبی بالا و حلقه هیسترزیس H۱ بیانگر آن است که سیلیکای مزومتخلخل دارای ساختار حفرات یکنواخت با کانال‌های بزرگ است. منحنی BJH نیز توزیع اندازه تخلخل باریک و یکنواختی را در حدود ۶/۵ نانومتر به صورت یک منحنی گوسی شکل نشان می‌دهد. مساحت سطح ویژه و حجم حفرات مزومتخلخل سیلیکای عامل دار شده با گروه‌های وینیل

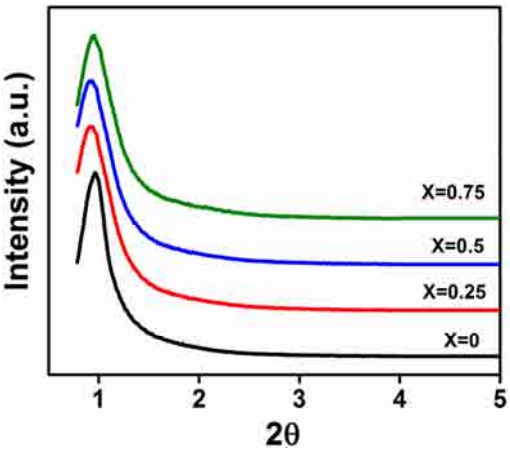
به ترتیب برابر $۴۸۱m^2g^{-1}$ و $۰/۹۷cm^3g^{-1}$ محاسبه گردید.

تصاویر TEM مربوط به مزومتخلخل سیلیکا عامل دار شده با وینیل در شکل ۳ نشان داده شده است. سیلیکای مزومتخلخل یک ساختار منظم بلند دامنه با میانگین اندازه حفرات ۶/۵nm را نشان می‌دهد. استفاده از گروه‌های وینیل نقش موثری در سنتز قالب سیلیکا و محصول نهایی ایفا می‌کنند. در حین سنتز سیلیکای مزومتخلخل، TEVS ترجیحاً جذب بخش PPO[1] آب گریز میسل‌ها می‌شود و باعث کاهش انحنای فصل مشترک میسل‌ها می‌گردد و تشکیل فاز مکعبی Ia3d را نسبت به فاز تتراگونال ۲D ترغیب می‌کند؛ بنابراین، به عمل بخش آب گریز عوامل فعال کننده سطحی کمک می‌کند [۱۹]. همچنین، در مرحله نفوذدهی یون‌های فلزی به داخل حفرات قالب سیلیکا، وجود پیوند π در این گروه که غنی از بار منفی الکترونی است، نقش بسزایی در انتقال یون‌های با بار مخالف ایفا می‌کند و باعث به تله افتادن نیترات‌های آهن، مس و روی در داخل کانال‌های حفرات می‌گردد [۱۴و۲۲].



شکل ۳- تصاویر TEM مربوط به مزومتخلخل سیلیکای عامل دار شده با وینیل در دو بزرگنمایی مختلف.
تصویر داخل: نماینده ساختار Ia3d به صورت دو شبکه درهم تنیده شده از کانال‌های سیلندری شکل.

در مجموع، نظم ساختاری بالا، مساحت سطح ویژه و حجم حفرات بالا، توزیع باریک اندازه حفرات و عامل دار کردن سطح، این قالب را به یک کاندیدای مناسب جهت سنتز اکسیدهای فلزات انتقالی مزومتخلخل تبدیل کرده است.

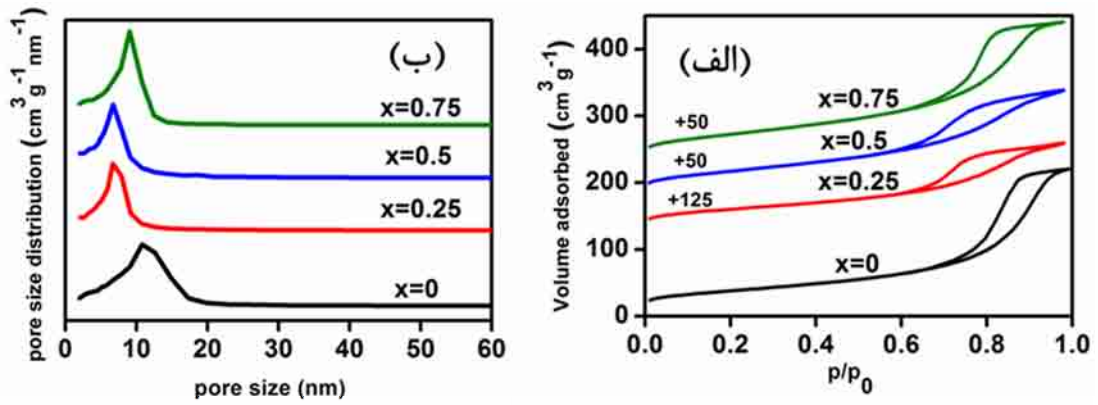


شکل ۴- طیف LXRD پودرهای $Cu_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ مزومتخلخل

[1] Poly propylene oxide

طیف LXRD برای فریت‌های مس- روی در شکل ۴ نشان داده شده است. یک پیک در نزدیکی زاویه $2\theta=0/961^\circ$ دیده می‌شود که مربوط به پراش (۲۱۱) است و بیانگر آن است که مزوساختار منظم پس از حذف قالب سیلیکا تاحدودی حفظ شده است. شدت این پیک نسبت به مزومتخلخل سیلیکا به عنوان قالب سخت کاهش یافته است که به عنوان معیاری از میزان کیفیت مزوساختار در نظر گرفته می‌شود. پهن‌شدگی پیک های پراش می‌تواند نشانه‌ای از تغییرات در قطر حفرات و یا فواصل بین صفحات است.

طیف جذب- واجذب N۲ برای فریت‌های مزومتخلخل مس- روی در K ۷۷ انجام گردید و ایزوترم‌های مربوط به هر نمونه در شکل ۵ نمایش داده شده است.



شکل ۵- (الف) ایزوترم جذب- واجذب نیتروژن در ۷۷K، (ب) توزیع اندازه حفرات برای پودرهای $Cu_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ مزومتخلخل که از روی شاخه واجذب ایزوترم به روش BJH تعیین شده است.

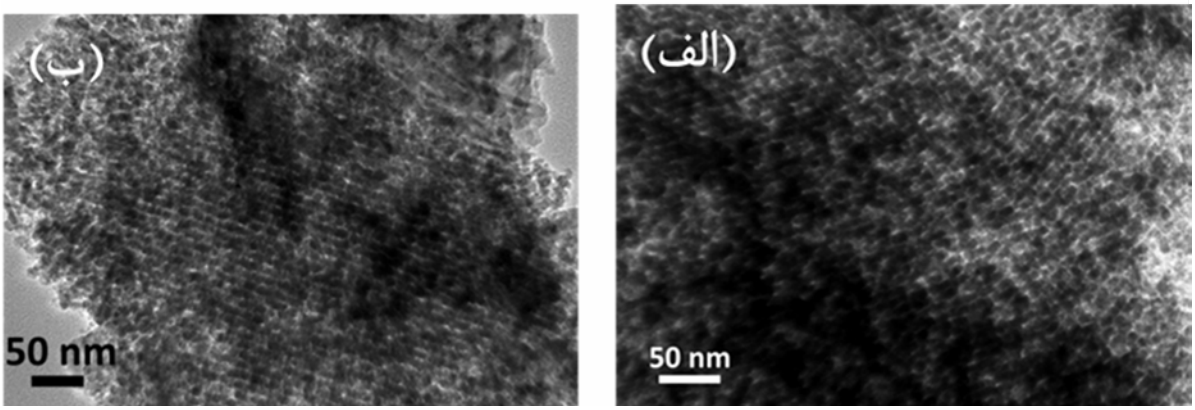
ایزوترم نوع IV با حلقه هیسترزیس H۱ در تمام نمونه‌ها مشاهده گردید که نشان‌دهنده وجود ساختار مزومتخلخل در تمام نمونه‌ها است. از طرفی مقایسه این ایزوترم‌ها با ایزوترم مزومتخلخل سیلیکا که در شکل ۲ نمایش داده شده است، بیانگر آن است که کیفیت مزوساختارهای فریت مس- روی تاحدودی نسبت به ماتریس سیلیکا افت پیدا کرده است. حلقه هیسترزیس در شکل ۳-۵ الف در فشارهای نسبی ۱-۰/۶۷قرار گرفته است که ویژگی اکسیدهای فلزی مزومتخلخل سنتز شده به روش نانوریخته‌گری است[۴ و ۱۴].

مساحت سطح ویژه که از روش BET محاسبه گردیده است (جدول ۱) برای تمام فریت ها بالاتر از $100 m^2g^{-1}$ است که برای مزومتخلخل‌های فریتی چندعنصری رقم نسبتاً بالایی است[۱۴ و ۲۳].خواص فیزیکی فریت های مزومتخلخل Cu-Zn در جدول ۱ خلاصه شده است. توزیع اندازه حفرات نیز که از روی شاخه واجذب ایزوترم به روش BJH تعیین شده است، در شکل ۵ ب نمایش داده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود، در اندازه حفرات فریت‌های Cu-Zn مزومتخلخل یک پراکندگی مشاهده می‌شود. در توضیح علت این امر باید به این نکته اشاره کرد که هنگامی که سیلیکای مزومتخلخل با تقارن مکعبی Ia3d به عنوان قالب سخت استفاده می‌شود، فرایند کپی‌برداری ساختار در روش نانو ریخته‌گری، به سادگی استفاده از سیلیکای مزومتخلخل با حفرات هگزاگونالی ۲D نیست [۲۴]؛زیرا این نوع قالب سخت از دو سری مزوکانال‌های مارپیچی به هم پیوسته ۳D تشکیل شده است. به همین دلیل در این سیستم‌ها امکان رخداد سه حالت وجود دارد: (۱) تشکیل نابه‌جایی[1]، (۲)

[1] Dislocation

اشغال تنها یک سری از مزوکانال‌های مارپیچی توسط پیش‌ماده‌ها و در نتیجه کپی‌برداری تنها یک سری از مزوکانال‌های مارپیچی، (۳) پر شدن هر دو سری از مزوکانال‌های مارپیچی توسط پیش‌ماده‌ها که منجر به کپی‌برداری دقیق ساختار سیلیکای مزومتخلخل توسط محصول نهایی می‌گردد [۲۴]. در حین فرایند سنتز این امکان وجود دارد که هر سه حالت فوق، همزمان در بخش‌های مختلف نمونه رخ دهد که نتایج به دست آمده توسط آنالیز جذب ـ واجذب $N_۲$ را تحت تأثیر قرار می‌دهد. شایان‌ذکر است که تفاوت در مقادیر عددی مساحت سطح ویژه و حجم حفرات فریت‌های Cu-Zn مزومتخلخل نیز محتملاً ناشی از همین امر باشد[۲۴].

شکل ۶ نشان‌دهنده تصاویر TEM فریت‌های مزومتخلخل Cu-Zn را به ازا x برابر ۰ و ۰/۵، پس از حذف قالب سیلیکا است. همان طور که مشاهده می‌شود، نمونه‌ها به شکل یک شبکه مزوساختار به هم پیوسته می‌باشند که بیانگر موفقیت‌آمیز بودن فرایند نانوریخته‌گری است.



شکل ۶- تصاویر TEM نمونه‌های فریتی مزومتخلخل (الف) $CuFe_2O_3$، **(ب)** $Cu_{0/5}Zn_{0/5}Fe_2O_3$.

۴- نتیجه‌گیری

یک سری از پودرهای مزومتخلخل فریت مس جایگزین شده با روی توسط ذوب پیش ماده‌ها در یک حلال غیرقطبی به کمک سیلیکای مزومتخلخل عامل دار شده با وینیل به عنوان قالب سخت سنتز گردیدند. تمام نمونه‌ها به صورت تک فاز بوده و اندازه بلورک‌ها که از روی نتایج WXRD محاسبه گردیده است در محدوده زیر ۱۰nm است. ساختار مزومتخلخل در تمام نمونه‌ها پس از حذف قالب سخت حفظ شده است که با استفاده از آنالیزهای BET و TEM تأیید می‌گردد.

مراجع

[1] D. Wang, J. He, N. Rosenzweig, Z. Rosenzweig, Superparamagnetic Fe_2O_3 Beads-CdSe/ ZnS Quantum Dots Core-Shell Nanocomposite Particles for Cell Separation.*Nano Lett.* 4 (2004) 409-413.

[2] Z. Li, J. C. Barnes, A. Bosoy, J. F. Stoddart, J. I. Zink, Mesoporous Silica Nanoparticles in Biomedical Applications. *chem. Sov. Rev.* 41(7) (2012) 2590-2605.

[3] Q. A. Pankhurst, N. K. T. Thanh, S. K. Jones, J. Dobson, Progress in Applications of Magnetic Nanoparticles in Biomedicine. J. Phys. D: Appl. Phys. 42 (2009) 224001.

[4] Q. Li, L. Zeng, J. Wang, D. Tang, B. Liu, G. Chen, M. Wei, Magnetic Mesoporous Organic−Inorganic $NiCo_2O_4$ Hybrid Nanomaterials for Electrochemical Immunosensors. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 3 (2011) 1366-1373.

[5] M. Cabo, E. Pellicer, E. Rossinyol, O. Castell, S. Suiñach, M. D. Baró, Mesoporous $NiCo_2O_4$ Spinel: Influence of Calcination Temperature over Phase Purity and Thermal Stability. *Cryst.Growth Des.* 9 (11) (2009) 4814-4821.

[6] X. Yan, J. Chen, Q. Xue, P. Miele, Synthesis and Magnetic Properties of $CoFe_2O_4$ Nanoparticles Confined within Mesoporous Silica. *MicroporMesopor Mat.* 135 (2010) 137-142.

[7] S. M. El-Sheikh, F. A. Harraz, M. M. Hessien, Magnetic Behavior of Cobalt Ferrite Nanowires Prepared by Template-assisted Technique.*Mater. Chem. Phys.* 123 (2010) 254-259.

[8] M. Gu, B. Yue, R. Bao, H. He, Template Synthesis of Magnetic One-dimensional Nanostructured Spinel MFe_2O_4.*Mater. Res. Bull.* 44 (2009) 1422-1427.

[9] P. P. Hankare, M. R. Kadam, R. P. Patil, K. M. Garadkar, R. Sasikala, A. K. Tripathi, Effect of Zinc Substitution on Structural and Magnetic Properties of Copper Ferrite. *J. Alloys Compd.* 501(2010) 37-41.

[10] M. Ajmal, A. Maqsood, Structural, Electrical and Magnetic Properties of $Cu_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ferrites ($0\leq x \leq 1$).*J. Alloys Compd.* 460(2008) 54-59.

[11] C. Reitz, C. Suchomski, J. Haetge, T. Leichtweiss, Z. Jagličić, I. Djerdj, T. Brezesinski, Soft-templating Synthesis of Mesoporous Magnetic $CuFe_2O_4$ thin films with Ordered 3D Honeycomb Structure and Partially Inverted Nanocrystalline Spinel Domains. *Chem. Commun.* 48 (2012) 4471-4473.

[12] Y. Shi, B. Guo, S. A. Corr, Q. Shi, Y. Hu, K. R. Heier, L. Chen, R. Seshadri, G. D. Stucky, Ordered Mesoporous Metallic MoO_2 Materials with Highly Reversible Lithium Storage Capacity. *Nano Lett.* 9(12) (2009) 4215-4220.

[13] E. L. Salabaş, A. Rumplecker, F. Kleitz, F. Radu, F. Schüth, Exchange Anisotropy in Nanocasted Co_3O_4 Nanowires. *Nano Lett.* 6 (12) (2006) 2977-2981.

[14] Y. Wang, J. Ren, Y. Wang, F. Zhang, X. Liu, Y. Guo, G. Lu, Nanocasted Synthesis of Mesoporous $LaCoO_3$Perovskite with Extremely High Surface Area and Excellent Activity in Methane Combustion. *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 15293-15298.

[15] M. Zheng, J. Cao, S. Liao, J. Liu, H. Chen, Y. Zhao, W. Dai, G. Ji, J. Cao, J. Tao, Preparation of Mesoporous Co_3O_4 Nanoparticles via Solid−Liquid Route and Effects of Calcination Temperature and Textural Parameters on Their Electrochemical Capacitive Behaviors. *J. Phys. Chem. C* 113(9) (2009) 3887-3894.

[16] X. Lai, X. Li, W. Geng, J. Tu, J. Li, S. Angew. Qiu, Ordered Mesoporous Copper Oxide with Crystalline Walls.*Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 738-741.

[17] F. Jiao, J. Jumas, M. Womes, A. V. Chadwick, A. Harrison, P. G. Bruce, Synthesis of Ordered Mesoporous Fe_3O_4 and γ-Fe_2O_3 with Crystalline Walls Using Post-Template Reduction/Oxidation. *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 12905-12909.

[18] F. Jiao, A. Harrison, J. Jumas, A. V. Chadwick, W. Kockelmann, P. G. Bruce, Ordered Mesoporous Fe_2O_3 with Crystalline Walls. *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 5468-5474.

[19] Y. Q. Wang, C. M. Yang, B. Zibrowius, B. Spliethoff, M. Lindén, F. Schüth, Directing the Formation of Vinyl-Functionalized Silica to the Hexagonal SBA-15 or Large-Pore Ia3d Structure. *Chem. Mater.* 15 (2003) 5029-5035.

[20] Y. Wang, C. Yang, W. Schmidt, B. Spliethoff, E. Bill, and F. Schüth, Weakly Ferromagnetic Ordered Mesoporous Co_3O_4 Synthesized by Nanocasting from Vinyl-Functionalized Cubic Ia3d Mesoporous Silica, *Adv. Mater.*17 [1] (2005) 53-6.

[21] Y. Sun, G. Ji, M. Zheng, X. Chang, S. Li, Y. Zhang, Synthesis and Magnetic Properties of Crystalline Mesoporous $CoFe_2O_4$ with Large Specific Surface Area, J. Mater. Chem. 20 (2010) 945–952.

[22] A. Lu, D. Zhao, Y. Wan, Nanocasting: A versatile strategy for creating nanostructured porous materials, RSC publishing (2010).