

综 述

模板法制备无机氧化物中空微球的研究进展

裴爱华^{1,3}, 杨桂生^{1*}, 沈征武²

(1 中国科学院化学研究所, 北京 100080; 2 上海中医药大学, 上海 201203;

3 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 总结了模板法在制备无机氧化物中空微球方面的应用, 主要从模板的种类和壳层增长机理两方面进行阐述, 并对无机氧化物中空微球的应用及发展前景作了简要介绍。

关键词: 模板法; 中空微球; 无机氧化物; 纳米粒子

前言

近年来, 随着纳米技术的迅速发展, 具有新颖拓扑结构的纳米粒子引起了人们的极大兴趣^[1,2]。其中, 核-壳结构的复合微球尤其引人注目, 主要原因在于它们的结构、尺寸及组成容易调节, 能够有效地实现对光、电、热、机械以及催化等性能的设计和剪裁^[3~5]。特别是无机氧化物(如 TiO_2 、 SiO_2 、 Fe_3O_4 等)中空微球, 因密度低、热和力学稳定性高等特性, 具有极为广阔的应用前景。它们不仅可以作为微胶囊材料广泛应用于药物、染料、化妆品、敏感性试剂如酶和蛋白质等的可控运输和释放体系^[6~8], 还可以用做轻质填料、高选择性催化剂或催化剂载体^[7], 而且在人造细胞、疾病诊断等方面也将具有极其重要的价值。目前, 关于无机氧化物中空微球的研究无论在学术界还是在工业领域都掀起了很大的热潮。

迄今为止, 已经报道的中空微球的制备方法有很多种, 包括: nozzle reactor 法^[10~13]、模板(template)层层自组装(layer by layer, LBL)法^[14~24]、模板/溶胶-凝胶(sol-gel)法^[25~42]以及微乳液/溶胶-凝胶法^[43,45]等等。在这些制备方法中, 模板/LBL 自组装法和模板/溶胶-凝胶法都是利用模板作为支架材料, 并且最终产物中空微球的形状和空腔尺寸与模板一致, 所以本文将上述两种方法统称为“模板法”。模板法由于高度灵活、有效的特点受到人们的极大重视, 并且在工艺上取得了较大的突破。本文拟将近年来在这方面的研究进展做一综述。

1 用于制备无机氧化物中空微球的模板

可用于制备无机氧化物中空微球的模板材料有很多种, 如聚合物乳胶粒^[25~32]、无机(如金、银)胶体纳米粒子^[33~38]、嵌段共聚物形成的胶束^[41,42]以及表面活性剂有序聚集体^[46,47]等等。

1.1 聚合物乳胶粒和无机胶体纳米粒子

胶体化学的发展为控制纳米材料的组成、尺寸、形状以及表面性质提供了多种途径, 特别是近十年来在合成有机-无机复合纳米微粒方面的研究进展迅速, 使得以胶体粒子(包括聚合物乳胶粒和无机胶体纳米粒子)为模板可能成为制备无机氧化物中空微球最为有效的方法。

单分散的微米或亚微米的聚苯乙烯乳胶粒常被用作模板核^[25~30]来制备无机中空微球, 一般通过分散聚合或乳液聚合^[25,27,28]的方法来制备。单分散的聚苯乙烯乳胶粒可以直接作为模板种子^[28], 使无机物

基金项目: 国家“863”基金资助项目(2003AA302540);

作者简介: 裴爱华(1978—), 硕士生, 研究方向为高分子纳米复合材料;

* 通讯联系人: e-mail: ygs@geniuscn.com

前体(如四乙氧基硅烷)在其表面水解、聚合得到无机氧化物包覆层。但由于核和壳材料之间缺少必要的相互作用力,包覆效果不理想,一方面,壳层不够规整和均匀,另一方面,无机氧化物容易独自成核而沉淀。为了使包覆反应顺利进行,就必须对聚苯乙烯胶粒的表面进行改性。早在 70 年代末期,就有报道用引发剂 AIBA(偶氮二异丁基脒盐酸盐)无皂乳液聚合苯乙烯,合成阳离子的、单分散的聚苯乙烯功能性乳胶粒^[50],张等^[57]也用 AIBA 合成了阳离子功能性聚苯乙烯微球。Imhof^[25]成功地将这种乳胶粒用于二氧化钛中空微球的制备过程中,合成了具有光滑包覆层的 TiO₂-PS 核壳复合微球。聚苯乙烯乳胶粒表面用 MPS(γ -甲基丙烯酸丙酯基三甲氧基硅烷)修饰^[26,27],也可以使其与壳层材料之间具有足够的亲和力,使包覆能够顺利进行。另外,聚苯乙烯乳胶晶的有序聚集^[30]以及由共聚单体功能化的聚苯乙烯^[58]也是很好的制备中空无机微球的模板。总结上述的种种结果可发现,无机壳层的规整度和厚度很大程度上依赖于聚苯乙烯模板的表面性质和组成。换句话说,要实现聚苯乙烯乳胶粒模板核表面无机氧化物的均匀包覆,核与壳材料之间必须具备一定的化学或者物理化学相互作用。

以聚苯乙烯乳胶粒子为模板,已经合成了多种不同组成和尺寸的无机氧化物中空微球,如 SiO₂^[26~28]、TiO₂^[25, 30, 31]、Fe₃O₄^[29]、SnO₂^[30]、ZnO^[32]等。实践证明,可作模板的乳胶粒子不仅局限于聚苯乙烯,聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸丁酯等也是很好的模板材料^[27]。

以胶体形式稳定存在或在某种技术辅助下呈单分散状态的无机纳米粒子也广泛用于核壳复合微球的制备^[33~40],如金^[33~35, 38]、银^[36, 37]胶体,单分散的二氧化硅^[39, 40]等等。同样,用硅烷偶联剂对金或银纳米粒子表面进行改性可以使无机物的包覆顺利进行。Luis 等^[33~36]利用 APS(氨基三甲氧基硅烷)的氨基与金或银纳米粒子之间的螯和作用,制备了壳层完整均匀的 Ag-SiO₂和 Au-SiO₂复合微球,克服了表面未改性体系^[51]中复合粒子产量小的缺陷。

1.2 表面活性剂与嵌段共聚物

众所周知,表面活性剂分子在溶液中不仅可以形成溶液、乳液,还可以聚集形成胶束(反胶束)、微乳液(反相微乳液)、液晶及囊泡等多种有序微结构;同样,嵌段共聚物也可以自组装形成尺寸均一的、形态信息丰富的纳米结构,如球形、棒状、囊泡、层状、大化合物胶束等,并且具有良好的可控性和方便的加工性。这些有序的微结构的大小一般均在纳米范围内,故被广泛用作模板来制备一些利用传统技术难以制备的纳米材料(如纳米结构材料、介孔结构材料)及微米、亚微米结构材料^[52]。

用非离子表面活性剂分子 C₁₆(EO)₁₀作模板^[46],控制 Ti(OⁱPr)₄的水解速度使反应缓慢进行,可以成功地制备具有介孔壳的 TiO₂中空微球。Yu 等^[45]在 PEO/PBO/PEO/TMB/TEOS/H₂O/HCl 体系中,用反乳液模板法制备了具有超大介孔(50nm)壁结构的中空 SiO₂球(1~4 μ m),这种中空 SiO₂微球可以用于生物大分子的储存、释放和转移。

另外,以表面活性剂或嵌段聚合物在选择性溶剂中自组装形成的囊泡状胶束为模板,也是一种有效地制备中空颗粒的方法。中空球可以通过两种完全不同的方式^[47]而生成,一种方法是控制化学反应发生在囊泡的双层内(morphosynthesis);另一种则使化学反应在囊泡的表面发生,生成物沉积在囊壳外表面,而形成中空球(transcriptive synthesis)。Hubert 等^[47, 48]用二十二烷基二甲基溴化铵(DDAB)和二十八烷基二甲基溴化铵(DODAB)阳离子表面活性剂囊泡为模板制备了粒径约 150nm SiO₂中空球, SiO₂壳层厚度为 5~10nm。EBE 和 EPE 是较为常用的嵌段共聚物(E、B、P 分别代表 polyoxyethylene、polyoxybutylene、polyoxypropylene),它们在一定的溶剂中能自组装成上述胶束结构^[40],用 E₄₅B₁₄E₄₅为模板,冷水(约 0℃)为溶剂,MoO₂(OH)(OOH)为前驱物,使反应在胶束的核壳界面之间缓慢发生,可以制备 MoO₃纳米中空粒子。研究发现,聚合物浓度不同,生成的胶束核尺寸就会稍有差异,所以在实验中可以通过控制嵌段共聚物的浓度来控制中空纳米粒子的尺寸大小。

综上所述,模板在制备核壳复合微球过程中主要通过两种方式来起作用。一种方式是模板为反应提供场所,使反应局限在一个有限的空间内^[47, 28];另一种方式是模板给无机物的包覆反应起种子或者导向^[25~27, 33~36]的作用,即为反应提供活性点,使包覆反应顺利进行。然而不论哪种方式,模板都只是起“支架”的作用,当核壳复合微球形成以后,还需要选用一定的溶剂将模板溶解^[7, 8, 41]或者高温煅烧^[14~22, 25~27]。

除去模板核后才可以得到中空微球。

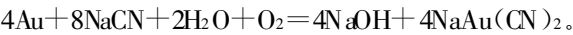
2 壳层的生长机理

按壳层增长机理不同,模板法制备核-壳结构复合微球的方法主要有两种:一种为利用无机盐(如金属醇盐)分子前体溶液的溶胶-凝胶反应使壳层增长^[25~29,33~35],即模板/溶胶-凝胶法;另外一种是目前广泛使用的德国马普胶体研究所提出的 layer by layer (LBL) 自组装辅助沉积技术^[14~22]使壳层连续增长。

2.1 模板/溶胶-凝胶法

模板/溶胶-凝胶法是制备中空无机氧化物微球较为常用的方法,各种无机壳层的均匀增长既可以利用模板核表面特殊功能基团^[27,33,36]与前体之间的化学反应得以实现;又可以通过控制无机物前体的水解和凝聚速度,利用模板核与无机物分子之间的静电吸附作用^[25,29],使无机物分子以合适的速度在模板核周围沉积,形成均匀完整的无机物包覆层。迄今为止,利用溶胶-凝胶过程已经制备了组成及大小各异的多核-壳复合微球,例如:Ag-SiO₂^[36]、Au-SiO₂^[33,34]、SiO₂-TiO₂^[39,40]、PS-SiO₂^[26,27]、PS-ZnO^[32]、PS-TiO₂^[28]等等。

2.1.1 无机杂化核-壳微球 在用金/银胶体纳米粒子作模板时,由于它们与无机物分子之间缺乏必要的亲和力,若直接使两者发生结合只能得到少量的复合纳米粒子^[51]。Luis 等^[33~37]利用 APS 的氨基与金/银之间的络合作用,首先得到 Au-APS/Ag-APS 络合物,然后在体系中引入活性二氧化硅 Na₂O(SiO₂)₃₋₅ 溶液而得到了 SiO₂ 壳层均匀致密的、厚度为 2~4nm 的 Ag-SiO₂/Au-SiO₂ 复合纳米粒子。在此过程中,金或银表面的 APS 水解生成硅羟基,在 TEOS 的溶胶凝胶(水解)过程中起着固定点(anchor points)的作用,有利于水解得到的二氧化硅在其表面的沉积。相似地,Simon 等^[38]以金胶体纳米粒子作模板,APS 为改性剂,通过带有不同功能团的三烷氧基硅烷与四乙氧基硅烷(TEOS)在金粒子表面水解后的共聚合反应制备了壳层杂化的复合纳米微球。在上述体系中,二氧化硅壳层均呈现多孔结构,故用合适的溶剂可以溶解除去模板核,得到完整的二氧化硅球状壳。Makanova 等^[7,8]通过如下反应溶解金核:



一般用模板/溶胶-凝胶法制备以二氧化钛为壳层的核-壳复合粒子很困难,主要原因在于二氧化钛的有机物前体反应活性高,其溶胶-凝胶过程很难控制,容易出现模板核粒子的聚结以及生成二氧化钛自由粒子(未作为包覆层出现)。用 TiOSO₄ 作前体在二氧化硅粒子表面包覆二氧化钛,但得到的包覆层相当不规整而且不完全^[54];同样的情况在用 TiCl₄ 作前体制备 SiO₂-TiO₂ 核壳复合微球时也曾经出现^[53];Guo^[40]用钛酸醇盐作前体,利用多步法制备了壳层较厚的 SiO₂-TiO₂ 纳米复合粒子,虽然此法得到的包覆层比较完整,但是其表面非常粗糙。

2.1.2 有机-无机核-壳复合微球 用模板/溶胶-凝胶法制备有机-无机核-壳复合微球的报道很多,大多数的模板为单分散的聚苯乙烯乳胶粒。Bannolker 等^[28]以微米(1~6μm)聚苯乙烯为模板,利用 TEOS(四乙氧基硅烷)的溶胶-凝胶种子聚合制备了由极细二氧化硅(30~40nm)包覆的聚苯乙烯微球。但是,如前所述,用未经表面改性的聚苯乙烯乳胶粒子作模板时,在生成复合微球的同时也会生成大量纯的无机物纳米粒子。

为了克服上述缺陷,Tissot 等^[26,27]提出了一种新颖的制备中空二氧化硅纳米粒子的方法,在此值得详细介绍:首先,以 MPS 为功能性共聚单体,乳液聚合含功能基团的聚苯乙烯乳胶粒子。常用的聚合体系为:10g 苯乙烯、4gMPS、100g 水、2g 表面活性剂、0.1g 引发剂过硫酸钾。同时体系 pH 值用缓冲溶液保持中性,以降低 MPS 的水解和聚合速度,维持胶体的稳定性。然后以功能性的聚苯乙烯胶体作为“种子”,使 TEOS 在乙醇/水碱性混合液中发生溶胶-凝胶反应,得到二氧化硅包覆的 PS 纳米粒子。本方法的关键在于功能化的 PS 乳胶粒子独特的杂化结构,它在溶胶-凝胶过程中起着微型反应器的作用,当其表面形成二氧化硅后,水解和共聚合反应立即停止,所以,体系中不会出现纯 SiO₂ 相而给最后的分离带来困难。

在模板/溶胶-凝胶法制备核-壳复合粒子的过程中,利用核壳不同材料之间的静电相互作用也是一种有效的方法。前面提到,用模板/溶胶-凝胶法制备以二氧化钛为包覆层的复合粒子比较困难,Imhof^[25]提出了简便的制备核-壳 TiO_2 -PS 微球的一步法:用引发剂 AIBA 无皂乳液聚合得到粒径为 378nm 的单分散阳离子功能性的聚苯乙烯乳胶粒;然后,在室温下水解 TTIP (四异丙氧基钛 $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$),实现 TiO_2 包覆反应。虽然整个过程为“异相凝聚”,但得到的二氧化钛壳层非常光滑均匀,而且壳层厚度可以控制在几个纳米范围内。该反应的主要特点在于当反应体系的 $\text{pH}=7$ 时,水解 TTIP 所得的二氧化钛带少量的负电荷,而阳离子性 PS 模板核带正电,能快速捕获生成的二氧化钛低聚物,从而保证二氧化钛壳层非常光滑均匀。Shiho^[29]用带负电的聚苯乙烯乳胶粒/ FeCl_3 /尿素/ HCl /PVP 的分散体系合成了 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 中空微球。实验中加入的尿素和 HCl 能调节体系的 pH 值,使 FeCl_3 在溶胶-凝胶过程中生成带正电的氧化铁纳米粒子。另外,还有一些研究组用相似的方法和体系成功合成了 ZnO 中空微球^[31]。

2.1.3 pH 值的调节和控制 反应介质的 pH 值是模板/溶胶-凝胶法制备无机氧化物中空微球过程中需要控制的重要参数,是决定成功与否的关键。一方面, pH 值决定无机盐前体的水解速度^[26,27],在利用无机分子前体的溶胶-凝胶反应使壳层生成的过程中,无机前体的水解速度应足够快,以保证无机氧化物纳米颗粒能在核周围形成均匀包覆层,但同时水解速度又不能太快,否则容易出现反应体系凝胶化^[26,27]或者生成第二相(纯的无机物纳米粒子)^[28]。所以应严格控制体系 pH 值,以保证壳层增长的规整均匀性;另一方面,水解生成的无机纳米粒子表面随反应体系 pH 值改变而带负电荷或正电荷^[25,29,32]。 pH 值控制的重要性充分体现于实验中,如 Tissot^[26,27]和 Imhof^[25]都严格控制其反应体系的 $\text{pH}=7$,前者的目的是控制 MPS 的水解速度,防止其凝胶化而破坏乳液聚合体系的稳定性;而后者是为了保证 TTIP 水解生成的纳米二氧化钛带有负电荷,能够与带正电的 PS 模板核快速结合,形成 PS TiO_2 核壳结构复合微球。

2.1.4 氧化物壳层厚度的控制 对于中空微球的应用来说,只有当壳层厚度达到最佳值(一般为半径的百分之十)时,才能够保证有效地实现预期的各种优异性能^[59]。在模板/溶胶-凝胶法制备无机氧化物中空微球的过程中,中空球的壳层厚度一般通过调节模板核和无机物前体的相对浓度来控制^[25,29,32]。一般随着无机物前体浓度增加,壳层厚度不断增加^[27,29];当浓度增加到一定程度时,由于水解生成的氢氧化物在水中聚合而出现分相。另外,还可以利用种子增长法,分批加入无机物前体,在形成核-壳复合微球后使壳层厚度进一步增加^[29]。

一般地,由于模板和无机物前体的相对浓度均难以精确控制,故用模板/溶胶-凝胶法制备壳层规整均匀的、且具有一定厚度的核-壳复合微球相对而言比较困难。

2.2 LBL 自组装法

德国 Max Planck 胶体与界面研究所的 Caruso 等开创性地把 LBL 自组装技术用于中空无机氧化物微球的制备,并且在此方面做了大量的研究工作^[14~21]。这一技术能够方便地调控膜壁的组成和厚度,具有其它方法所没有的优势,成为近年来广受瞩目的一项新技术。LBL 自组装法结合了胶体模板法和静电自组装技术,是一种新颖的模板法。

常用的 LBL 自组装法制备过程如下:以均一粒径的聚苯乙烯乳胶粒子(latex)作模板,首先在其表面均匀吸附一种由三层聚合物(PDADMAC/PSS/PDADMAC)组成的薄膜,最外层为光滑的带正电的 PDADMAC 表面,有利于带负电荷的二氧化硅纳米粒子的吸附。由于 PDADMAC 带正电,无机氧化物纳米粒子带负电,反复进行一正一负的包覆操作,就得到多层核-壳结构的复合微球。运用这种方法可以得到两种最终产物,通过高温(500°C)煅烧除去有机相聚苯乙烯和聚电解质后,可得到中空多孔二氧化硅微球。用有机溶剂如四氢呋喃溶解除去聚苯乙烯核以后,可得到二氧化硅-PDADMAC 杂化复合中空微球。

运用 LBL 技术,Caruso 不仅合成了各种无机氧化物中空微球,如 TiO_2 ^[21,22]、 SiO_2 ^[14~17,21]、 Fe_3O_4 ^[18,19] 中空微球,而且还对影响包覆层的均匀性及厚度等技术参数的反应条件进行了研究和优化。他们的研究^[21]表明,以各种粒径的 PS (210~640nm) 做模板都可以得到具有精确厚度的 TiO_2 包覆层;对用作包覆材料的无机物纳米颗粒来说,粒径越小,得到完整中空球需要预先包覆的层数就越多,如 100nm 的 SiO_2 只需

单层包覆操作就足够,而当 SiO_2 的粒径为30 nm时,则需要交替包覆PDADMAC/ SiO_2 两次以上才能保证除去模板后得到的中空 SiO_2 微球完整。Caruso在研究过程中^[14,15]还发现,用PDADMAC/PSS/PDADMAC代替PDADMAC做中间层时,组装的无机物包覆层更加均匀和规整,原因可能是连续吸附PDADMAC/PSS/PDADMAC后,表面更加光滑均匀所致。

除Caruso的研究组外,还有两个研究组也独立利用LBL技术制备纳米复合粒子^[23,24]。Chen^[23]实现了纳米 Al_2O_3 与PAH(polyacrylic acid)在亚微米级 Al_2O_3 模板核上的静电自组装。然而,在这些研究中,没有进行定量的实验来证明无机纳米颗粒与聚电解质多层壳逐步增长的过程。而Caruso几乎在所有实验中都用EPM、SPLS、SEM、TEM及AFM等技术实现了对多层壳逐步增长过程的表征^[14~22]。EPM可以对复合粒子的 ζ 电势进行测量,确定复合球的最外层的组成;而用SPLS可以观察多层壳的增长过程;用SEM、TEM及AFM则可以观察粒子的形貌,对多层壳的厚度进行有效评估,保证壳厚度的精确性。

LBL技术具有很多独特的优点:(1)对包覆层材料没有特殊要求,理论上可以认为任何带相反电荷的分子都能以该方式进行自组装。适用于各种无机(如 TiO_2 、 SiO_2 、 ZrO_2 、 Fe_3O_4 、 Al_2O_3)和复合中空微球的制备;(2)可对沉积过程或壳层结构进行分子级控制,壳层与模板以及壳层中层与层之间结合力(静电相互作用)较强,壳层稳定性好;(3)能够方便地调控壳层的组成和厚度,且中空球的尺寸和形状可通过选择不同的模板而改变。实验证明,LBL自组装的交替沉积膜中强烈的静电相互作用保证了交替膜的单分子层层状结构的有序生长性,为纳米微粒有序组装提供了一种新方法。总结上述优点,LBL技术适用性广、价廉,非常适于制备各种直径、壳厚以及组成可控的中空无机微球。

但这种方法也有缺陷,如中空球的壁厚要通过多次沉积来控制,每进行一次包覆操作,就需要反复离心、洗涤^[14~22]以除去多余的聚电解质或纳米颗粒等,既费时又效率低;而且这种方法是从胶体微粒表面开始向外生长,除掉核以后才能得到组成可控的中空微球,当胶体模板尺寸确定后,中空球的微腔尺寸就不能随意调控,所以LBL自组装法的应用也受到较大的限制。杨^[31]通过对聚合物胶体微粒进行化学改性,制备核/壳凝胶微粒,然后以此为模板使壳层向内生长,合成了二氧化钛中空微球,实现了中空微球壁厚和空腔尺寸同时可控这一目标。该方法具有普适性,并在合成导电聚合物及其与无机物的杂化结构中得到证实。他们还首次发现在溶胶/凝胶过程中,电场能诱导能形成具有多孔表面的二氧化钛复合胶体微粒和相应的中空结构。

迄今为止,国内外在这一方面的研究工作绝大多数是应用经典的、基于静电相互作用的层层自组装,使得这一技术不可避免地局限于聚电解质及其水体系。为了突破这些限制,徐坚等^[59]提出了基于其他相互作用,如氢键、共价键的层层自组装,在此基础上成功地制备了空心的高分子微胶囊。目前,有关氢键和共价键自组装微胶囊作为微反应器和可控药物释放体系的研究正在进行中。基于氢键、共价键的层层自组装体系为无机中空纳米粒子的制备提供了一个新的思路。

3 中空无机氧化物应用及发展前景

由于无机氧化物中空微球的低密度、较高的热和力学稳定性等特点,有望在药物、抗菌材料、化妆品的可控释放^[7,8]、催化剂及载体、轻质填料、疾病诊断、环保^[17,18]等领域发挥较大作用。众所周知,二氧化钛是一种新的光催化剂,在工业中的应用越来越受到人们的重视。为了改善二氧化钛的催化效率,曾经尝试了很多种方法,比如增大表面积。但二氧化钛热稳定性随表面积增大而降低,中空二氧化钛纳米颗粒则克服了上述缺陷,实现了高表面积和高稳定性的结合^[21,22,25],可广泛用于环保领域。除此之外,Ostafin^[7,8]在二氧化硅中空微球中包裹了荧光染料分子FITC^[7]和CB^[8],利用二氧化硅壳层的保护作用,控制荧光团的微环境,有效地防止了其外界发生不必要的化学反应。

目前,关于制备中空结构微球的研究方兴未艾,但是它的应用和商业化仍没有得以广泛实现。受到限制的主要原因在于制备技术带来的缺陷,如某些制备过程所采取的相对苛刻的反应条件^[10,12],不适用于包埋敏感性材料。而且中空结构形成以后,包埋过程本身常常就是一个难题。另外,中空微球的尺寸、形状、壳厚、规整性等等在工业上也比较难以精确控制,而对这些技术参数的精确控制又是中空无机微球

广泛应用的必要条件。由此可见,条件相对比较温和的、能够有效地对无机氧化物中空微球的各种特征参数进行控制的制备方法应该是今后该研究领域的热点和主题。

参考文献:

- [1] Oldfield G, Ung T, Mulvaney P. *Adv Mater*, 2000, 12: 1519.
- [2] Schärtl W. *Adv Mater*, 2000, 12: 1899
- [3] Ung T, Liz-Marzan L M, Mulvaney P. *Langmuir*, 1998, 14: 3740
- [4] Giersig M, Ung T, Liz-Marzan L M, et al. *Adv Mater*, 1997, 9: 570
- [5] Yao H, Takada Y, Kitamura N. *Langmuir*, 1998, 14: 595.
- [6] Huang H, Rensen E E. *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 3805.
- [7] Makarova O V, Ostafin A E, Miyoshi H, et al. *J Phys Chem B* 1999, 103: 9080.
- [8] Ostafin A E, Siegel M, Wang Q, et al. *Microporous Mesoporous Mater*, 2003, 57: 47.
- [9] Ohmori M, Matijevic E. *J Colloid Interface Sci*, 1992, 150: 594
- [10] Schacht S, Huo Q, Voigt-Martin I G, et al. *Science*, 1996, 273: 768
- [11] Lu Y, Fan H, Stump A, et al. *Nature*, 1999, 398: 223.
- [12] Iida M, Sasaki T, Watanabe M. *Chem Mater*, 1998, 10: 3780
- [13] Kang H S, Kang Y C, Park H D, et al. *Mater Lett*, 2003, 57: 1288
- [14] Caruso F. *Chem Eur J*, 2000, 6: 413.
- [15] Caruso F, Caruso R A, Möhwald H. *Chem Mater*, 1999, 11: 3309.
- [16] Caruso F, Caruso R A, Möhwald H. *Science*, 1998, 282: 1111.
- [17] Caruso F, Möhwald H. *Langmuir*, 1999, 15: 8276
- [18] Caruso F, Susa A, Giersig M, et al. *Adv Mater*, 1999, 11(11): 950.
- [19] Caruso F, Spasova M, Susa A, et al. *Chem Mater*, 2001, 13: 109.
- [20] Rogach A, Susa A, Caruso F, et al. *Adv Mater*, 2000, 12(5): 333.
- [21] Caruso R A, Susa A, Caruso F. *Chem Mater*, 2001, 13(2): 400.
- [22] Caruso F, Shi X Y, Caruso R A, et al. *Adv Mater*, 2000, 13(10): 740.
- [23] Chen T Y, Somaandaran P. *J Am Ceram Soc*, 1998, 81(1): 140
- [24] Beghleiter D E. *Angew Chem Int Ed*, 1999, 38(19): 2870.
- [25] Imhof A. *Langmuir*, 2001, 17: 3579.
- [26] Tissot I, Reymond J, Lefebvre F, et al. *Chem Mater*, 2002, 14: 1325
- [27] Tissot I, Novat C, Lefebvre F, et al. *Macromolecules*, 2001, 34: 5737.
- [28] Bamnolker H, Nitzan B, Gura S, et al. *J Mater Sci Lett*, 1997, 16: 1412
- [29] Shiho H, Kawahashi N. *J Colloid Interface Sci*, 2000, 226: 91
- [30] Zhong Z Y, Yin Y D, Gates B, et al. *Adv Mater*, 2000, 12(3): 206.
- [31] Yang Z Z, Niu Z W, Lu Y F, et al. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42: 1943
- [32] Neves M C, Trindade T, Timmons T A, et al. *Mater Res Bull*, 2001, 36: 1099
- [33] Liz-Marzan L M, Giersig M, Mulvaney P. *Chem Commun*, 1996, 6: 731.
- [34] Liz-Marzan L M, Giersig M, Mulvaney P. *Langmuir*, 1996, 12: 4329.
- [35] Giersig M, Liz-Marzan L M, Ung T, et al. *Phys Chem*, 1997, 101: 1617.
- [36] Ung T, Liz-Marzan L M, Mulvaney P. *Langmuir*, 1998, 14: 3740
- [37] Pastoriza S T, Koktysh D S, Mamedov A A, et al. *Langmuir*, 2000, 16: 2731.
- [38] Hall S R, Davis S A, Mann S. *Langmuir*, 2000, 16: 1454.
- [39] Hanprasop W A, Srinivasan S, Sault A G, et al. *Langmuir*, 1996, 12: 3173
- [40] Xing C G, Peng D. *Langmuir*, 1999, 15: 5535.
- [41] Liu T B, Xie Y, Chu B. *Langmuir*, 2000, 16: 9015
- [42] Sun Q Y, Kooyman P J, Grossmann G J, et al. *Adv Mater*, 2003, 15(13): 1097
- [43] Mishima S, Kawaura M, Matsukawa S, et al. *Chem Lett*, 2002, 31(11): 1092
- [44] Hah H J, Kim J S, Jeon B J, et al. *Chem Commun*, 2003, 14: 1712
- [45] Yu C Z, Tian B Z, Fan J, et al. *Chem Lett*, 2002, 31(1): 62
- [46] Ren T Z, Yuan Z Y, Su B L. *Chem Phys Lett*, 2003, 374: 170.

(下转 34 页)

Progress on the Research of Cu(II)-Dendrimer

MO Zun ti^{1,2}, SUN Wan hong¹, CHEN Hong¹, LIU Yan zhi¹, LI He jun²

(1 College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China;

2 School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: The preparations of Cu(II)-dendrimer and the structure of Cu(II) complexes and catalysis properties were reviewed. The Cu(II)-dendrimer complexes involves the internal amidoamine groups and the carboxylic groups or amidoamine groups at the dendrimer surface. Simultaneously, the preparations of Cu(0)-dendrimer and catalysis properties are reviewed. The research demonstrated that there is a systematic decrease in the size of the generated Cu nanoparticle with increasing dendrimer generation, and decreased greatly nanoparticle aggregation. Some views on the future development of Cu-dendrimer are submitted.

Key words: Metallo dendrimer; Dendrimer; Metal-complexes

(上接第 6 页)

- [47] Hubert D H W, Jung M, Geman A L. Adv Mater 2000, 12(1): 1291
- [48] Hubert D H W, Jung M, Frederik P M, et al. Adv Mater 2000, 12(17): 1286.
- [49] Goodwin J W, Ottewill R H, Pelton R. Colloid Polym Sci 1979 257: 61
- [50] LizMarzan L M, Hilipse A P. J Colloid Interface Sci, 1995 176: 459
- [51] 袁建军, 程时远, 封麟先. 高分子通报, 2002, 1: 6.
- [52] 袁建军, 程时远, 封麟先. 高分子通报, 2002, 2: 9.
- [53] 宋彩霞, 王德宝, 古国华, 等. 材料导报, 2002, 16(9): 56.
- [54] Castillo R, Koch B, Ruiz P, et al. J Mater Chem 1994 4: 903.
- [55] Guo X C, Dong P. Langmuir, 1999, 15: 5535
- [56] Gusev A A, Kamilov I A. Macromol Theory Simul, 2002, 11: 247.
- [57] 张金枝, 程时远, 黄世强, 等. 胶体与聚合物, 2000, 18(3): 14.
- [58] 李志伟, 周静芳, 张治军, 等. 物理化学学报, 2002, 18(6): 550
- [59] Zhang Y, Guan Y, Yang S, et al. Adv Mater, 2003, 15: 832

Advance in Preparation of Hollow Inorganic Oxide Microspheres by Templating

PEI Ai hua^{1,3}, YANG Gui sheng^{1*}, SHEN Zheng wu²

(1 Institute of Chemistry, Chinese Academy of Science, Beijing 100080, China;

2 Shanghai University of Traditional Chinese Medicine, Shanghai 201203, China;

3 Graduate School of the Chinese Academy of Science, Beijing 100039, China)

Abstract: Hollow inorganic oxide microspheres have been of great interest due to their potential applications in many industries. The recent research progress on the preparation of hollow inorganic oxide microspheres by means of templating methodology were reviewed. The growth mechanisms of the particle shell based on different templates and the potential applications of these materials were also discussed in detail.

Key words: Templating; Hollow microspheres; Inorganic oxide; Nanoparticles