

中空球材料的研究进展

汪丽梅^a, 窦立岩^b, 陈大俊^{a*}

(a 东华大学材料科学与工程学院, 纤维材料改性国家重点实验室, 上海 200051;

b 中国石化上海石油化工股份有限公司, 上海 200540)

摘要:从中空球壳材料的选择、制备技术及表征手段三方面, 对中空球结构材料的应用、研究现状和最新进展作了比较全面的综述。

关键词:中空球; 喷雾干燥; 模板合成; 声化学; 离子液体

随着科学技术的发展, 人们越来越重视纳米结构和纳米尺寸上的特殊形貌的材料, 中空球结构材料就是其中之一。此外, 还有纳米晶、纳米线、纳米管、纳米棒、纳米带等特殊形貌的材料。现在, 中空球纳米粒子(Hollow spheres)已代表一个材料群体, 它是指一类尺寸在纳米至微米之间的具有特殊结构的材料。由于这类材料的中空部分可以容纳大量的客体分子或大尺寸的客体, 从而产生一些奇特的效应。近十年来, 中空球材料一直是人们研究的热点之一。由于这类材料具有密度低, 比表面积大, 稳定性好和具有表面渗透能力的特点, 因此在化学、生物和材料科学等领域均有重要的应用^[1~3], 如控制释放胶囊(药物、颜料、化妆品、油墨), 人造细胞, 电学元件, 填料, 催化、分离材料, 涂料以及声学隔音材料等。本文从中空球壳材料的选择、制备技术及表征手段三方面对中空球研究现状进行综述。

1 中空球壳材料的选择及应用

中空球材料的前身是由壳-核复合材料演化而来的。已有大量的研究表明, 可以通过调节壳的成分、核的成分和尺寸, 制备技术等实现其对光学、电学、热学、力学、光电学、磁学及催化性质的大范围“剪裁”。各种各样的材料被用于制造中空球, 包括磁性材料、半导体材料、金属、无机矿物、聚合物和复合材料等^[4~7]。中空球的特殊结构与各种材料自身的性质相结合, 将赋予材料新的性能。

1.1 以聚合物为壳的中空球

人们对以聚合物为壳的中空球研究较早, 上个世纪 80 年代, Kowalski^[8~11]等就在一系列专利中, 报道了采用碱溶胀乳液法制备中空结构聚合物乳胶粒。聚合物纳米微胶囊在纳米反应器、染色分散、控制药物释放、催化、光敏元件保护等领域都有广泛应用。Hong 等^[12]研究了通过甲苯二异腈酸酯(TDI)和不同的多羟基化合物如甘油, 乙二醇及丙二醇的界面缩聚反应制备含卵清蛋白(OVA)的聚氨酯微胶囊。微胶囊的粒径分布是控制材料释放的重要因素。Straight 等^[13]报道了以大孔材料为模板制造聚吡咯和氨基塑料中空纳米球的方法。其中增溶剂不可缺少, 它引起聚合物从外部向空的内部生长成空心球。

医学超音波是非常贵重的医疗诊断工具, 与 X 射线相比它是一种及其安全的方法并且具有非侵入性、可计时、便于携带的优点。但是它区别正常组织与病变组织的能力有限, 因此导致了超音波对比剂的发展。Narayan 等^[14]制备了可生物降解聚合物中空微胶囊聚(丙交酯-乙交酯嵌段共聚物)(PLGA)。采用碳酸铵这类挥发性固体做核, 随后核升华离开而形成中空微球。PLGA 中空微胶囊可以用作医学超音波诊断对比剂。

Niu 等^[15]报道了利用核-凝胶壳粒子作模板制备聚苯胺(PANI)-硅复合中空球。聚苯乙烯核经磺酸和

作者简介:汪丽梅(1976—), 女, 吉林永吉人, 东华大学材料科学与工程学院在读博士, 研究方向为有机/无机复合微球。

* 通讯联系人。

矾类磺化作用以后形成凝胶壳, ANI 单体被优先吸附在其表面然后聚合。聚苯乙烯核被溶解掉衍生出 PANI 中空球。这个带有磺酸基团的中空球具有很高的传导性。Donath 等^[16]利用生物模板制备了三维超薄聚合物壳。戊二醛处理人类的血红球吸附聚电解质, 随后借助脱蛋白质剂将其溶解, 获得的中空膜仍然保持原细胞的尺寸和形状。膜的厚度可以从几个纳米被调节到几十个纳米。这类聚合物壳具有可渗透性, 小分子和离子可以渗透但是大分子不能渗透。

1.2 以碳为壳的中空球

碳纳米胶囊具有可将纳米尺寸的材料封装在其核内的特性, 同时具有大的比表面积、孔容、化学惰性和良好的稳定性。因此, 中空的碳纳米球在现代科学和技术的许多领域都有着广泛的应用, 其中包括药物释放, 蛋白质和酶的保护, 防止磁粒子的氧化及放射学方面的应用等^[17]。

Jyongsik 等^[18]以聚甲基丙烯酸甲酯纳米粒子(PMMA)为核, 聚二乙烯基苯(PDVB)为壳制备了平均尺寸在 15nm 的超细中空碳纳米球。Buchel 等^[19]报道了利用 sol-gel 方法得到聚甲氧基硅烷(TEOS)和十八烷基三甲氧基硅烷(C₁₈TMS)的聚合物, 然后去除掉其中的有机基团, 最后得到亚微米尺寸的固体核/中孔壳(SCMS)硅球。在此基础上, Yoon 等^[20]以 SCMS 硅球为模板制备了中空核/中孔壳(HCMS)碳胶囊。

1.3 以无机材料为壳的中空球

无机材料做壳材研究非常广泛。例如, 玻璃、陶瓷^[21, 22]。尤其对二氧化硅壳材研究较多^[23~27], 并且利用烷氧基金属化合物与烷氧基硅类似的性质, 人们制备出二氧化钛、二氧化锆、二氧化铪等一系列金属氧化物中空球。壳的厚度可以通过无机物先驱的溶胶-凝胶过程进行调节。这些材料可应用于制陶业、量子电子学、光催化作用和电磁材料等。

Jiang 等^[28]以聚合物为模板, 制备了单分散的无机、聚合物及金属壳核胶体粒子(如表 1 所示)。大孔 PS 膜浸入金属醇盐的酒精溶剂中, 一旦溶剂去除, 醇盐粘着在聚合物的内表面在空气中吸湿水解就会形成中空球壳。

1.4 以半导体材料为壳的中空球

最近几年, CdSe、CdS、NiS、ZnS、PbS、PbSe 等 II-VI 和 IV-VI 半导体纳米中空球材料研究日益增多。半导体纳米中空球材料是一类重要的非线性光学材料。CdS 作为光电导体材料, 太阳能电池的窗材, 被用于充满魅力的电子学材料。Huang 等^[29]原位二硫化碳为模板界面反应合成 CdS 亚微米尺寸中空球。(如图 1 所示)。其中二硫化碳扮演着双重角色, 它既是负二价硫离子的给予者又起到模板剂的作用。最后二硫化碳经蒸发形成 CdS 中空球。Shao 等^[30]通过自组装模板路线合成 CdS 中空球。CdS 中空球吸附硝酸银, 原位硫化并转变成 Ag₂S/CdS 复合中空球。Ag₂S 和 CdS 的光学发光同时被获得。

表 1 模板方法合成胶体的尺寸和尺寸分布

Table 1 Size and size distribution of colloids syntkesied by the templating process

Material	PS template/nm	PMMA template/nm
TiO ₂	325.0(5.2%)	267.8(4.8%), solid
ZrO ₂	327.1(5.1%)	271.3(5.3%), solid
Al ₂ O ₃	327.3(4.7%)	273.7(5.5%), solid
Polypyrrole	322.0(4.8%)	N/A
PPV	310.5(5.6%)	N/A
CdS	323.7(6.3%)	269.6(6.1%), solid
AgCl	325.2(5.7%)	270.9(5.2%), solid
Au	319.7(5.3%)	N/A
Ni	306.6(5.9%)	N/A

(注 N/A 表示不可应用)

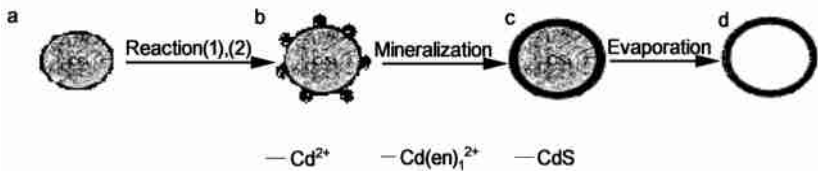


图 1 CdS 亚微米尺寸中空球的制备示意图

Figure 1 Schematic illustration of the in-situ source-template-interface reaction route

1.5 以金属为壳的中空球

最近, Au、Ag、Cu、Fe、Au/Pt、Au/Pd、Cu/Pt 金属及合金中空球的制备非常引人注目。因为它们在光子、电子和催化领域具有独特的应用, 尤其是金属纳米复合材料包括 Au/Pt、Au/Pd、Cu/Pt 等具有比单金属更

强的催化特性。Pol 等^[31]利用超声波的方法使金纳米粒子沉积在硅球的表面,形成了 Au-Si 纳米复合。Lu 等^[32]用(3-氨丙基)三甲氧基硅(APTMS)将硅纳米球功能化,通过 NH₂ 吸附具有负电荷的金胶体纳米粒子,然后加入 H₂PtCl₆ 酸和抗坏血酸得到有 Au/Pt 覆盖的硅纳米粒子,最终用 HF 酸处理得到 Au/Pt 合金中空球。(如图 2 所示)

2 中空球材料的制备技术

中空球的制备技术是人们研究的热点,通常有三种方法:喷雾干燥法(or nozzle-reaction)^[33]、乳液法^[34]、模板合成法。

喷雾干燥法(Spray drying)是工业上常用的制粉方法。把溶液喷成细雾并与热的气流接触,热量通过液雾的表面传到液雾中把水分蒸发,即可得到粉状固体。Iida 等^[35]报道了喷雾干燥法制备 TiO₂ 中空微球。首先,K_xTi_{2-x/3}Li_{x/3}O₄ ($x\sim0.8$)与 H₂SO₄ 水溶液发生离子交换形成 H_{4x/3}Ti_{2-x/3}O₄·H₂O,再用含 2-氨基-2-甲基-1-丙醇(AMP)的水溶液对之做分层处理得到悬浮的 TiO₂ 纳米片,喷雾干燥得 TiO₂ 凝胶,650℃煅烧 1h 即得 TiO₂ 中空微球。

乳液法制备聚合物壳中空球研究较多。乳液是由两种(或两种以上)不相溶(或不完全相溶)的液体所形成的分散体系。通常有油包水(W/O)和水包油(O/W)两种类型。Jang 等^[36]采用微乳液聚合法制备了聚苯乙烯中空纳米胶囊。将表面活性剂 CTAB 与甲醇、水混合成胶束溶液,加入异辛烷、苯乙烯单体、二乙烯基苯单体,单体在胶束中聚合,再用过量甲醇去除表面活性剂室温干燥即得 PS 纳米胶囊。

随着对纳米粒子的深入研究,其合成技术也从单纯地控制微粒自发成核与生长,发展到利用特定结构的基质为模板进行合成。模板法是应用较广也是较重要的制备中空球的方法。它可以通过合成成分和尺寸适宜的模板作为主体,在其上生长作为客体的纳米壳,随后由煅烧或化学分解的方法去除核模板,可以获得所期望尺寸的中空球纳米材料。胶束^[37]、沸石^[38]、矾土膜^[39]、蛋白石^[40]、层状固体^[41]及胶体粒子^[42]、聚电解质的集合^[43]等均可作为核模板,形成中空球结构。例如,Donath 等^[44]利用胶体模板成功的制备出 SiO₂ 中空球。

LBL(layer-by-layer)自组装技术是较新的制备中空球材料的方法,该技术基于静电吸附作用或氢键作用驱动原理。这一方法最初由 Decher 等^[45]用于制备膜材料,后被延伸为制备中空球材料。LBL 技术的优点在于可以控制壳的厚度和成份。在胶体粒子表面制备多层单一物质或两种物质交替沉淀的壳。Zhang 等^[46]以粒径为 640 nm 的 SiO₂ 球为模板,制备了 PVP (vinylpyrrolidone) 和 MPR (*m*-methylphenol-formaldehyde resin)交替沉积的复合中空球(中空球的形态如图 3 所示)。它是一种简单而多用途的技术。

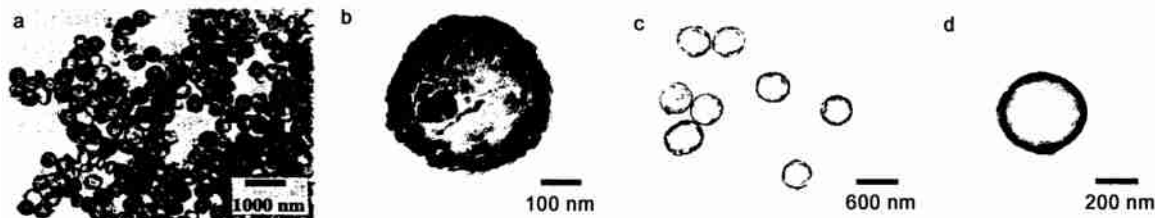


图 3 中空胶囊透射电镜图
a,b:PVP/MPR 两层中空胶囊 c,d:(PVP/MPR)₁₁/PVP/PAA/PAH 五层中空胶囊

Figure 3 TEM images of five-bilayer hollow PVP/MPR capsules(a,b)and(PVP/MPR)₁₁/PVP/PAA/PAH capsules(c,d)

近年来,中空球材料的制备技术又有了新进展。声化学合成法被证明是制备具有独特性能的新材料的有效手段。Zhu 等^[47]经原位模板路线声化学合成 CdSe 中空球(如图 4 所示)。首先配置 Cd(OH)₂ 胶体粒子溶液,然后经超声辐射在 Cd(OH)₂ 粒子表面逐渐出现缺下或陷阱同时 CdSe 粒子逐渐成长,最后形成

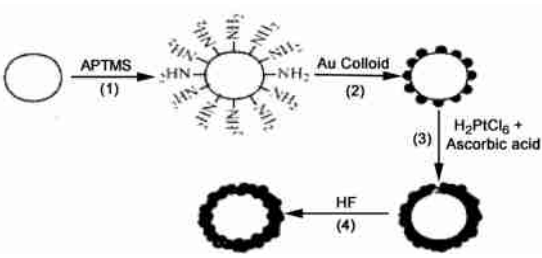
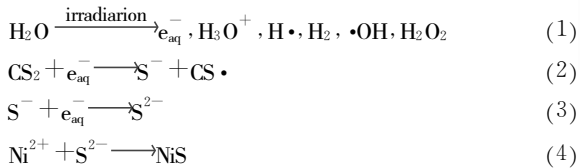


图 2 Au/Pt 纳米中空球的制备示意图
Figure 2 Preparation sequence of hollow Au/Pt nanostructures

CdSe 中空球。空化现象是超声波能产生化学效应的关键。在液体介质中,微泡的形成和破裂伴随能量的释放,空化现象所产生的瞬间内爆具有强烈的振动波,这种短暂的高能环境(据计算在毫微秒的时间间隔内可达 2000~3000℃和几百个大气压)可以用来打开化学键,促进反应的进行。此方法简单而且容易控制。

采用高能 γ -射线辐射,反应物会释放出具有很强还原能力的 e_{aq}^- 。Hu 等^[48]首次使用⁶⁰Co- γ 辐照发合成亚微米尺寸 NiS 中空球。首先在室温下用 γ -射线辐射甲醇-水-甲基丙烯酸甲酯(MMA)混合液,获得透明的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)凝胶,然后将 PMMA 剪成小片放入 MeOH-CS₂-NiSO₄·H₂O 混合液中,待达到平衡后在用适当强度的 γ -射线辐射使 PMMA 降解成 MMA 油滴,CS₂ 易粘着在 MMA 油滴表面,同时发生(2)~(4)反应,最后在 125℃加热 3h。MMA 核蒸发,形成 NiS 中空球。



离子液体是一种环境友好溶剂,可以代替有机溶剂用于有机化学反应、分离和电化学。如烷基化、聚合、异构化、烯烃加氢化已经在氯铝酸室温离子液体体系中很好的实现,显示了离子液体在清洁催化反应中广泛的研究和应用前景^[49~52]。最近应用到生物高分子和分子自组装领域。离子液具有不挥发性、热稳定性和可混合性(与水或共有机溶剂)。Nakashima 等^[53]在离子液中一步合成二氧化钛中空微球,同时用金纳米粒子进行修饰和羧基着色。它提供了一个新颖的功能修饰中空球的样板。

3 中空球的表征

3.1 透射电镜(TEM)

TEM 是观察粒子形态和内部结构的最常用的表征技术,可以比较清晰地观察到粒子的形态和内部结构。同时,TEM 也是一种用以表征纳米粒子尺寸大小及分布的有效方法,其优点是具有较好的直观性,但是存在的唯一缺点在于:测量结果缺乏统计性。在进行 TEM 测试时,可将胶乳样品滴加到铜网上直接观察,也可将分离出的粒子包埋到环氧树脂或有机玻璃中进行超薄切片观察。样品在观察过程中,在真空状态下受到高能电子束的轰击,粒子的形态和粒径会有一定程度的改变。Jiang 等^[28]以聚合物为模板制备了二氧化钛中空球材料。如图 5 所示,存在中空球结构,且中空球的尺寸较均一,它具有单分散性。这种特殊的结构必将有迷人的催化特性。

3.2 扫描电镜(SEM)^[54]

用扫描电镜只能观察固体样品,而不能直接观察粒子的形态,如果与广角 X 光散射(WAXS)、小角 X 光散射(SAXS)或者小角中子散射(SANX)等测试手段相结合,则可以确定复合粒子的内部结构,为复合粒子的结构表征开辟新的途径。

3.3 原子力显微镜(AFM)^[48]

用原子力显微镜研究粒子的结构具有许多优点,它能得到粒子的三维图像,保持亚纳米级的分辨率,可以直接给出深度信息,也可定量确定粒子表面的粗糙程度,并能获得许多热力学数据。原子力显微镜与扫描隧道显微镜(STM)都属于扫描探针显微镜技术的分支技术,但 STM 的局限性是不能表征绝缘材料,而 AFM 除了可以表征导体材料外,也可以对绝缘材料进行表征,从而大大拓宽其用途。另外,与 TEM

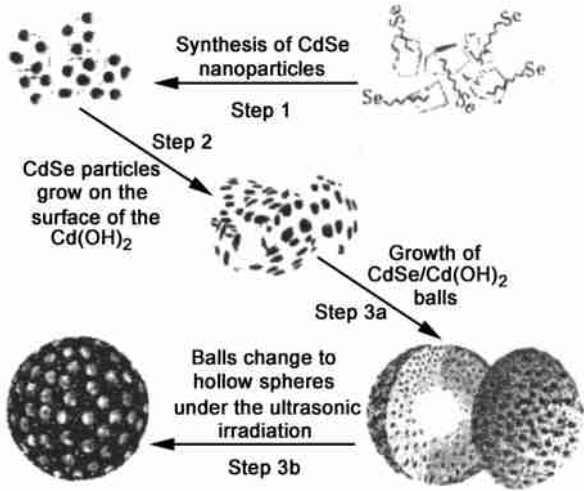


图 4 CdSe 中空球制备过程示意图
Figure 4 Proposed mechanism for the synthesis of hollow CdSe spheres

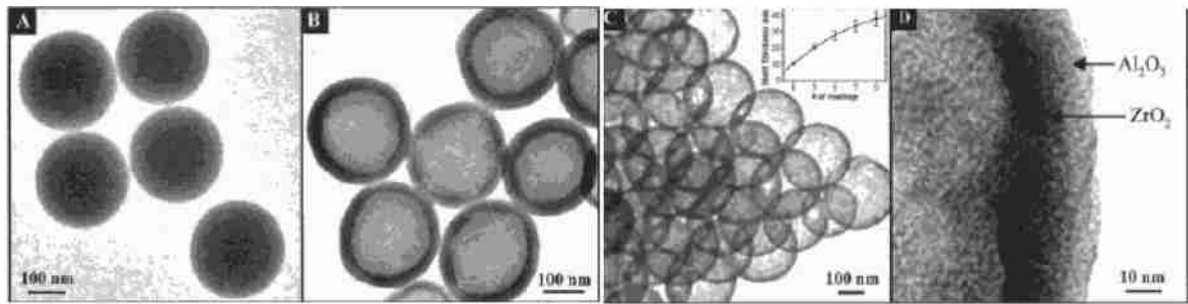


图 5 单分散粒子和胶状晶体透射电镜图
(A) 固体二氧化钛胶体(直径 $262\pm5\text{nm}$) ; (B) 中空二氧化钛胶体(壳层厚度 $31.4\pm2.3\text{nm}$) 从聚苯乙烯模板图层七次 ;
(C) 中空二氧化钛胶体(壳层厚度 $15.4\pm1.0\text{nm}$) 同(B) 图层两次 (D) 中空结构氧化铝-氧化锆胶体

Figure 5 TEM images of monodisperse particles and colloidal crystals.

和 SEM 不同, AFM 可以在气体或液体中进行原位测量, 这也是其在表面化学中的一个重要应用, 如此则避免了粒子因干燥而产生的变形, 但进行原位测量时必须采用一些特殊的技术。

3.4 X 射线光电子能谱(XPS)

目前, 关于粒子表面成分的分析技术主要包括 X 射线光电子能谱(XPS)、表面增强的拉曼光谱(SEPS)和飞秒次级粒子质谱等。其中, XPS 是应用最为广泛的一种表征手段, 主要用于粒子表面元素组成、价态及含量的分析。XPS 所得到的是粒子的表面信息, 信息深度与俄歇谱大致相当, 但是, 如果用离子束溅射剥蚀粒子表面, 用 XPS 进行分析, 两者交替进行, 就可以得到元素及其化学状态的深度分布, 即所谓的深度剖面分析。由 XPS 可以确定粒子表面的物质组成, 但是其定量分析的准确程度尚有待提高。Lu 等^[32]利用二氧化硅胶体模板制备了 Au/Pt 合金中空球。如图 6 所示, a 中出现了 Pt4f 特征结合能谱峰, 表示有铂元素存在; b 中出现了 Au4f 特征结合能峰表示有金元素存在。证实了样品确实含有金、铂组分。

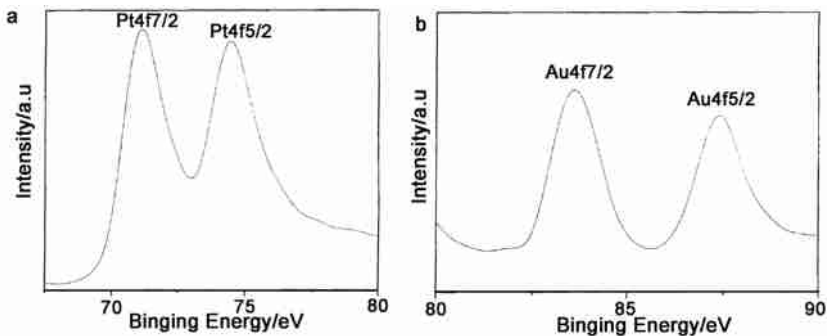


图 6 Au/Pt 合金纳米中空球材料 X 射线光电子能谱图
(a Pt4f 能谱图; b Au4f 能谱图)

Figure 6 XPS spectra for hollow Au/Pt nanostructures: (a) Pt4f orbital; (b) Au4f orbital

3.5 X 射线衍射(XRD)

X 射线衍射可以定型地鉴别材料是否结晶, 及其和已知材料是否相同, 它是一种非常有效地测试方法。X 射线衍射基本原理是当一束单色 X 射线入射到晶体时, 由于晶体是由原子有规则排列成的晶胞所组成, 而这些有规则排列的原子间距离与入射 X 射线波长具有相同的数量级, 故由不同原子散射的 X 射线互相干涉叠加, 可在某些特殊方向上, 产生强的 X 射线衍射。Zhang 等^[55]以嵌段共聚物与表面活性剂的混合物为结构导向剂, 合成了银中空球。在水溶剂中聚甲基丙烯酸与聚氧乙烯的嵌段共聚物与十二烷基磺酸钠形成复合胶束, 银离子在其上沉积再经还原剂还原成银原子, 最后经硝酸处理形成银中空球。图 7 为银中空球的 X 射线衍射图。图中所出现的特征衍射峰与银纳米晶的特征衍射峰非常吻合, 表明此样品中含有银纳米晶。

3.6 红外光谱分析(IR) ^[46]

红外光谱是分析有机化合物及高分子化合物结构与组成的重要工具,常用于研究分子振动能级的跃迁。由于分子中同一基团的振动在不同环境或不同结构中,其吸收峰的位置常有所移动,因此,通过研究 IR 中特定基团吸收峰的位移,以及某些吸收峰的出现或消失情况,同时结合 XRD、XPS 等其它分析手段,即可有效判断高分子或有机物壳层成分,为确认中空球壳层的组成提供一定的依据。

总之,如果想准确地确定中空球粒子的结构形态,常常需要将几种方法相互结合,才能得到比较满意的结果。

4 结语

中空球材料涵盖了化学、生物和材料科学等许多领域,具有重要的应用潜力。根据选择的壳材料的不同,它们将在不同的领域发挥特殊的作用。中空球的制备技术在不断更新,每一种技术都有自身的优势和独到之处,将不同的技术有效耦合来强化化学反应是未来发展的趋势。针对具体体系的特点来设计这些技术间的优化组合,有可能达到更理想的效果。另外,适用于纳米材料的其他制备技术如激光技术、微波技术等在中空球材料的制造方面也具有一定的潜能。

参考文献:

- [1] Wicox D L, Berg M, Bernat T, et al. Hollow and Solid Spheres and Microspheres; Science and Technology Associated with Their Fabrication and Application, Materials Research Society Symposium Proceedings. PA1995, MRS, Pittsburgh, Vol. 372.
- [2] Huang H, Remsen E E. J Am Chem Soc, 1999, 121, 3805.
- [3] Mandal T K, Fleming M S, Walt D R. Chem Mater, 2000, 12, 3481.
- [4] Wilcox D L, Berg M, Bernat T, et al. Mater Res Soc Symp Proc, 1995, 372.
- [5] Bergbreiter D E. Angew Chem Int Ed, 1999, 38, 2870.
- [6] Caruso F. Chem Eur J, 2000, 6, 413.
- [7] Caruso F. Adv Mater, 2001, 13, 11.
- [8] Kowalski A, Vogel M, Robert M, et al. USP 4, 427, 836, 1984—01—24.
- [9] Kowalski A, Vogel M, Robert M, et al. USP 4, 469, 825, 1984—09—04.
- [10] Robert M, Kowalski A. USP 4, 594, 363, 1986—06—10.
- [11] Kowalski A. USP 4, 880, 842, 1989—11—14.
- [12] Hong K, Park S. Polym Test, 2000, 19, 975.
- [13] Straight S D, Bosworth J K, et al. Polym Mater Sci & Eng, 2003, 88, 339.
- [14] Narayan P. Polym Eng Sci, 1999, 39, 2242.
- [15] Niu Z, Yang Z, Hu Z, et al. Adv Func Mater, 2003, 13, 949.
- [16] Donath E, Moya S, et al. Chem -A Eur J, 2002, 8, 5481.
- [17] (a) Patrick J W. Porosity in Carbons; Characterization and Applications; Edward Arnold; London, 1995; (b) Kinoshita K. Carbon; Electrochemical and Physicochemical Properties; Wiley; New York, 1998; (c) Marsh H. Introduction to Carbon Science; Butterworth; London, 1989; (d) Kasuya A, Takahashi H, Saito Y, Mitsugashira T. Mater Sci Eng, 1996, 217, 50.
- [18] Jyongsik J, Hyunkyoo H. Chem Mater, 2003, 15, 2109.
- [19] Buchel G, Unger K K, Matsumoto A, Tsutsumi K. Adv Mater, 1998, 10, 1036.
- [20] Yoon S B, Sohn K, Kim J Y, et al. Adv Mater, 2002, 14, 19.
- [21] Cochran Joe K. Curr opin Solid State Mater Sci, 1998, 3, 474.
- [22] Chah S, Fendler J H, Yi J. J Colloid and Interface Sci, 2002, 250, 142.
- [23] Hentze H P, Raghavan S R, McKelvey C A, et al. Langmuir, 2003, 19, 1069.
- [24] Laboratoire de M M. Chem Mater, 2002, 14, 4371.

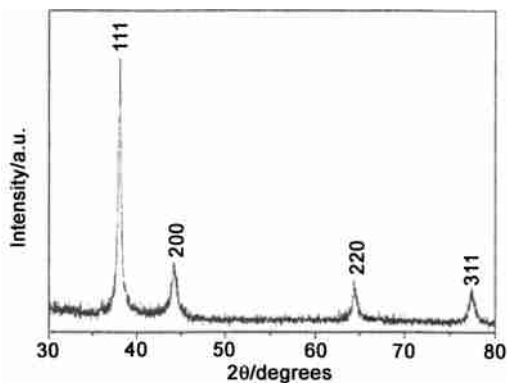


图 7 银中空球的 X 射线衍射图

Figure 7 XRD pattern of hollow silver spheres

[25] Naik S P, Chiang A S, Thompson R W, et al. *Chem Mater*, 2003, 15, 787.

[26] Jeroen J, Cornelissen L M, et al. *Chem Commun*, 2003, 1010.

[27] Sun Q, Kooyman P J, Grossmann J G, et al. *Adv Mater*, 2003, 15, 1097.

[28] Jiang P, Jane F B, Vicki L C. *Science*, 2001, 453.

[29] Huang J, Xie Y, li B, Liu Y, et al. *Adv Mater*, 2000, 808.

[30] Shao M W, Wang D B, Hu B, et al. *J Crystal Growth*, 2003, 249, 549.

[31] Pol V G, Gedanken A, Calderon—Moreno J *Chem Mater*, 2003, 15, 1111.

[32] Lu L, Sun G, Xi S, et al. *Langmuir*, 2003, 19, 3074.

[33] Bruinsina P J, Kim A Y, Liu J, Baskaran S. *Chem Mater*, 1997, 9, 2507.

[34] Schacht S, Huo Q, Voigt-Matin I G, Stucky G D, Schuth F. *Science*, 1996, 273, 768.

[35] Iida M, Sasaki T, Waranabe M. *Chem Mater*, 1998, 10, 3780.

[36] Jang J, Lee K. *Chem Commun*, 2002, 1098.

[37] Flower C E, Khushalani D, Mann S. *Chem Commun*, 2001, 2028.

[38] Kyotani T, Nagai T, Inoue S, Tomita A. *Chem Mater*, 1997, 9, 609.

[39] Kyotani T, Tsai L, Tomita A. *Chem Mater*, 1995, 7, 1427.

[40] Zakhidov A A, Baughman R H, Iqbal Z, Cui C X, Khayrullin I. *Science*, 1998, 282, 897.

[41] Muthusamy E, Walsh D, Mann Stephen. *Adv Mater*, 2002, 970.

[42] Caruso F, Caruso R A, Mohwald H. *Science*, 1998, 282, 1111.

[43] Van B, Jung J H, Shinkai S. *Adv Mater*, 2001, 13, 1472.

[44] Donath E, Sukhornkov G B, et al. *Angew Chem Int Ed*, 1998, 37, 2202.

[45] Decher G, Hong J D, Schmitt J *Thin Solid Films*, 1992, 210, 831.

[46] Zhang Y, Guan Y, Yang S G, Xu J. *Adv Mater*, 2003, 15(10), 832.

[47] Zhun J J, Xu S, Wang H, Zhu J M. *Adv Mater*, 2003, 15(2), 156.

[48] Hu Y, Chen J F, Chen W M, Lin X H. *Adv Mater*, 2003, 15(9), 726.

[49] Karodia N, Guise S, Newlands C, et al. *Chem Commun*, 1998, 21, 2341.

[50] Dyson P J, Ellis D J, Parker D G, et al. *Chem Commun*, 1999, 1, 25.

[51] Cavinato G, Tonido L. *J Mol Catal*, 1993, 78, 131.

[52] Adams C J, Earle M J, Roberts G, et al. *Chem Commun*, 1998, 19, 2097.

[53] Nakashima T, Kimizuka N. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(21), 6386.

[54] Muthusamy E, Walsh D, et al. *Adv Mater*, 2002, 14, 969.

[55] Zhang D B, Qi L M, Ma J M, et al. *Adv Mater*, 2002, 14(20), 1499.

The Research Development of Materials with Hollow Sphere Structure

WANG Li-mei^a, DOU Li-yan^b, CHEN Da-jun^{a*}

(*a College of Material Science and Technology, Donghua University, Shanghai, 200051, China;*
b Sinopec Shanghai Petrochemical Company Limited, Shanghai, 200540, China)

Abstract:In this paper, the present status and recent advances of study on the materials with hollow sphere structure, including shell materials, preparation technology and characterization, were introduced.

Key words:Hollow sphere; Spray drying; Template synthesis; Sonochemistry; Ionic liquid