

文章编号:1674-2869(2011)04-0001-06

介孔空心微球研究进展

余响林,李 兵,黎汪周,叶春洁,王 俊,李楠楠,吕 中,陈 嵘

(武汉工程大学化工与制药学院,湖北省新型反应器与绿色化学工艺重点实验室,
绿色化工过程教育部重点实验室,湖北 武汉 430074)

摘 要:介孔空心微球兼具介孔材料高的吸附容量和大孔材料优良的物质传播速度,在催化、医药、电磁、填料等众多领域有广泛的应用.综述了介孔空心微球的制备方法,应用领域,并对其今后的发展趋势做了展望.

关键词:介孔;空心微球;制备方法;应用领域;气溶胶

中图分类号:TB34

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2011.04.001

0 引 言

1992 年,美国 Mobil 公司的 Kresge 等^[1]首次以烷基季铵盐型阳离子表面活性剂为模板成功地合成了 M41S 型介孔分子筛.介孔材料因其具有良好的渗透性、吸附性、筛分分子能力和光学等性能,引起了从事多相催化、吸附分离以及环境保护等学科领域研究人员的高度重视^[2-3].这种新型纳米结构材料的应用对形貌有特殊的要求,所以合成具有特殊形貌的有序介孔材料近年来已成为国际上一个跨学科的热门研究课题^[4].从最初的硅基介孔材料到其它的非硅基介孔材料,各种形貌和结构的介孔材料已经被制备出来^[5-6].但是对于介孔空心球的关注较少,主要是由于其合成方法的限制.实际上,有序介孔空心球具有非常重要的一种形貌,它是指一类尺寸在纳米至数毫米^[7]、内部中空、球壳上有介孔的材料.与同尺寸的球形材料相比,介孔空心微球具有较大比表面积、低密度、规则有序的孔道结构,且大孔径可固定或装填大的活性化合物,规则、可调节的纳米级孔道、可担载纳米级微粒,兼具了介孔材料高的吸附容量和大孔材料优良的物质传播速度等显著优点,在药物装载与释放、低密度材料、吸附分离、催化等领域显示出特殊的应用价值^[3,6,8-17].如介孔空心 SiO₂ 微球可用作药物的载体、隐形材料和磁性物剂的保护剂;TiO₂ 的介孔空心微球形态光催化能力大大提高;此外,复合材料的介孔空心微球在电

磁领域和填料方面应用广泛.

制备介孔空心微球的方法很多,主要分为模板法和非模板法.随着合成技术的发展和完善,越来越多的物质可用作模板,同时气溶胶辅助自组装和逐层组装法也被引入到介孔空心微球的制备方法中.

1 介孔空心微球的制备方法

1.1 硬模板法

硬模板法通常以聚合物颗粒(如离子交换树脂和高分子乳胶颗粒)和无机粒子(如二氧化硅颗粒和金属颗粒)等材料作为模板,通过表面反应或表面沉积形成核壳结构胶体粒子,采用溶解或煅烧等方法除去模板核粒子和介孔模板后,得到介孔中空结构微球,是一种牺牲核的模板方法.Yoon 等^[18]首次以介孔二氧化硅实心球为模板通过纳米浇铸法制备了介孔碳空心微球,但是介孔是无序的,后来 Yoon 等^[19]在此基础上进行了改进,以聚苯乙烯胶体粒子为模板,通过表面活性剂和正硅酸乙酯在模板表面的自组装过程,即双模板法,得到了具有规则介孔结构的二氧化硅球.Singh 等^[20]用八胺作模板剂,在酸性条件下用 TEOS(正硅酸乙酯)水解合成了具有介孔结构的 SiO₂ 空心球并用 XRD 和氮气吸附表征了介孔结构.Tan 等^[21]也采用双重模板方法,制备了具有有序介孔的二氧化硅空心微球,并可以通过控制 PS(聚苯乙烯)乳胶粒子的大小来控制空腔的大小和壳层的厚度,通过控制表面活性剂与乳胶粒子的比例

收稿日期:2011-01-14

基金项目:2010 年武汉市青年科技晨光计划项目(201050231049);中国海洋石油总公司资助项目(SH-GS-10-ZC-014);绿色化工过程教育部重点实验室开放基金项目(GCP201003);武汉工程大学科学研究基金(No.10092012)

作者简介:余响林(1980-),女,湖北武汉人,讲师,博士.研究方向:功能性介孔材料.

来控制孔的结构。Chen 等^[22]将双模板法扩展到了无机物模板,利用 40 nm 左右无机碳酸钙微球为模板,CTAB(十六烷基三甲基溴化铵)为介孔模板在室温下合成了小尺寸的介孔二氧化硅空心球。Wolosiuk 等^[23]利用 200~500 nm 的二氧化硅球和表面活性剂双模板制备了介孔 ZnS 中空球。Yin 等^[24]利用 PS 球为模板制备了内表面被银纳米粒子功能化的介孔 TiO_2 空心球。Xia 等^[25]以介孔碳中空球为模板,一步通过纳米浇铸的方法合成了结晶性的无机氧化物介孔中空球,包括 TiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 MgO 、 MgTiO_3 、 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ 等无机物,该方法被认为是合成介孔无机物空心球的一种普适性方法。廖世军等^[26]以十二胺为主模板剂、聚乙二醇为辅助模板剂合成了具有介孔孔壁,比表面积高达 $951\text{ m}^2/\text{g}$ 的空心氧化硅微球,并发现合成温度和溶剂对微球结构及形貌影响显著。

硬模板法可以制备多种组分的介孔空心球,而且球的大小和孔的结构是可以调控的,但是由于通常涉及空腔模板的除去,因此对于球结构和孔的形状保持是不利的。

1.2 软模板法

软模板法通常以乳液液滴或囊泡为模板,利用界面反应和表面活性剂在界面的组装来得到介孔空心微球。Shi 等^[27]通过 PVP(聚乙烯基吡咯烷酮)和 CTAB 的共模板作用,制备了具有连贯孔通道的介孔二氧化硅空心球,在制备过程中,PVP 聚集形成的乳液液滴作为空腔的模板,CTAB 作为介孔的模板。Wang 等^[28]在 Span 80(山梨糖醇酐油酸酯)形成的 W/O 型乳液中用溶胶-凝胶法制备了稳定性好的介孔二氧化硅空心球。姜等^[29]以乳液液滴为模板,将 O/W/O 乳液与溶胶-凝胶过程结合起来,添加剂为聚乙二醇,合成了具有介孔结构的 Si/Al 复合氧化物中空微球。壳壁在焙烧后产生大量均一的介孔,从而有效地提高了材料的热稳定性。Li^[30]也利用反相的 O/W/O 乳液合成了具有复合组分钛-二氧化硅的介孔空心微球。Zhang 等^[31]在该技术的基础上,制备了中空结构稳定的介孔空心二氧化硅微球,该微球壁上孔结构相互关联,在封装、控释、配送方面有潜在应用价值。张晨^[32]采用双重乳液作为模板,首先制备出稳定的 O/W/O 双重乳液,然后加入硅源 TEOS,通过其在水相中的水解,制得 SiO_2 大孔介孔空心微球,并通过调节双重乳液模板,达到了调节二氧化硅介孔空心微球形貌的目的。

利用软模板法合成介孔空心球的优点是除去模板的过程比较简单,无需加入其他化学试剂,缺

点是产物中往往包含有一定比例的实心球,且球的粒径大小不均一。

1.3 气溶胶辅助自组装法

气溶胶辅助的自组装法最初是由 Lu 等^[33]发明的作为一种制备有序介孔实心球的方法,该方法可以用来制备各种组分的介孔微球,程序如图 1 所示。这种制备方法经改进后通常是用水、乙醇或其他溶剂将溶质溶解成溶液,再通过喷雾装置将溶液雾化成液滴,雾化液经过喷嘴形成液滴进入反应器中,液滴表面的溶剂迅速蒸发,溶质发生热分解或燃烧等化学反应,沉淀下来形成一个空心球壳,从而得到了介孔空心结构^[34],要得到所需晶体型的空心球还要将其进一步煅烧处理。其中溶液浓度是影响成球的关键因素,太稀,根本不能形成固体形态;太浓,容易形成实心球。同时,雾化液滴的大小及浓度也影响空心球的粒径和空心率,煅烧温度对空心球的表现密度有明显影响^[35]。

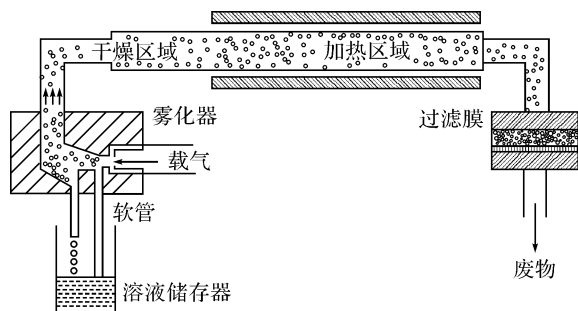


图 1 气溶胶辅助自组装法制备介孔空心微球图解^[32]

Fig. 1 Scheme of the aerosol-assisted method developed by Lu

Ward 等^[36]对 Lu 的方法进行了改进,结合聚合物在溶胶凝胶时的相分离作用,合成了具有介孔结构的二氧化硅空心球,并且可以通过聚合物的量来调节空腔的尺寸。杨振忠课题组^[37]利用相同的原理,制备了具有介孔结构的复合二氧化硅/酚醛空心微球,并衍生出不同成分的介孔空心微球。程文喜等^[38]也用该方法合成了介孔空心微球,以 CTAB 作为致孔剂,TEOS 作为硅源,系统研究了不同 CTAB 含量下产物的结构,并发现 $n(\text{CTAB})/n(\text{TEOS})=0.2$ 时,产物颗粒具有较好的空心结构,颗粒外壳上的介孔有序度高。李国华等^[39]采用喷雾干燥微球化处理-气固反应法制备了介孔空心球状 WC(碳化钨)微球,并发现介孔空心微球的形成不仅与还原碳化温度和时间有关而且与升温方式和升温速率有关。

气溶胶辅助自组装法制备的介孔空心球粒度和化学成分均匀,能批量生产,但设备、操作费用高。

1.4 逐层组合法

逐层组合法(LBL 组合法)是近年来制备核壳

粒子和空心粒子的研究热点. 它是以高分子乳胶粒为模板,利用静电吸引作用把聚电解质与带一定电荷的壳层材料或其前驱物一层层交替包覆于胶体模板表面形成包裹层,再除去模板而得到介孔空心球微粒,其过程如图 2^[40]所示.

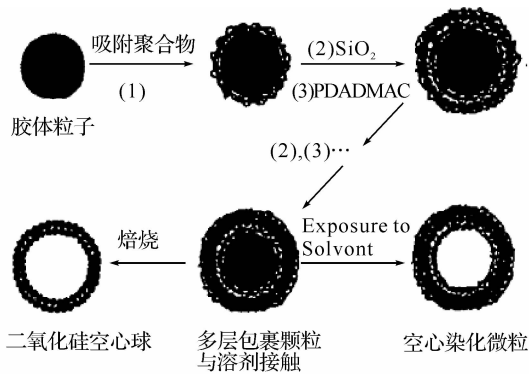


图 2 L-B-L 组装法制备空心微球的一般步骤^[39]

Fig. 2 Lay-by-lay assembly procedures for preparing hollow spheres

吉林大学的 Zhu 等^[41]用阳离子表面活性剂 (CTAB)取代聚电解质,以带负电荷的 PST 乳胶粒为模板,制备出 SiO₂ 的空心球,球壳表面因表面活性剂的作用留有二维有序的多孔结构,孔径在 1~2 nm 之间,空心球粒径约 150~200 nm,比表面积高达 690~1 830 m²/g. 中科院的武晓峰等^[42]利用吸附在聚苯乙烯胶体颗粒表面的离子型表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵,诱导原位生成的介孔纳米 SiO₂ 颗粒在胶体颗粒表面进行自组装,然后在 550 °C 下焙烧除去模板,得到了介孔中空 SiO₂ 微球,这种中空微球的球壁存在两种类型的孔结构,为不同尺寸分子提供了通道,避免了堵塞.

利用 LBL 组装法技术克服了沉积和表面反应法中壳层厚度不均的缺点,但要得到壳层较厚的核壳粒子,需要用逐层组装法进行多次沉积、提纯等单调、繁琐的操作,比较费时;另外,需要大量的起架桥作用的聚电解质.

2 介孔空心微球的应用

2.1 医药领域应用

采用药物控释系统可以获得准确的治疗定位、集中的治疗效果、较小的副作用和较长时间的药物持续作用,因而受到医学和材料学家的广泛重视. 介孔空心微球具有很大的比表面积和比孔容,可以在材料的孔道里固定包埋各种药物,并对药物起到控释作用,提高药效的持久性;还可利用生物导向作用,有效、准确地击中靶细胞和病变部位,充分发挥药物的疗效,因而广泛应用于药物的

可控运输. 施剑林等^[43]合成了具有多层电解质涂层的介孔二氧化硅空心微球,并研究其应用于药物装载与释放的性能,研究表明,该微球有很高的储存容量,并且其储存与释放是受 pH 调控的,其过程如图 3 所示. 许红涛等^[44]在软模板法合成介孔二氧化硅的过程中,利用伪莫尔转动和溶剂抽提,制备了具有空腔结构的介孔二氧化硅纳米微球,该微球在负压蒸发溶剂的情况下可以得到较高的药物负载量和较好的释缓性能. Zhao 等^[45]以铁矿为模板用硬模板法制备了椭球介孔空心二氧化硅颗粒,这种颗粒在身体的重要部位具有较高的储药能力(每克 726 毫克布洛芬),因此它在给药方面有广阔的应用前景. Guo 等^[46]制备了一种介孔空心碳球,该材料具有良好的生物相容性和血液相容性,是优秀的胆红素吸附剂,可应用于血液净化.

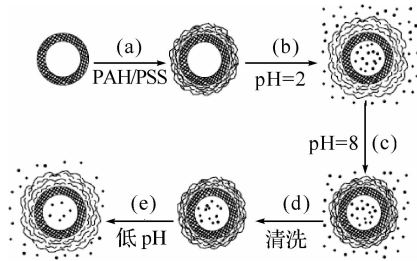


图 3 介孔空心微球装载释放药物示意图^[42]

Fig. 3 Scheme of polyelectrolyte multilayers (PEM, consisting of PSS and PAH layers) coating on hollow mesoporous silica (HMS) spheres [step (a)] and pH-controlled storage [steps (b), (c), (d)] and release of drug molecules [step (e)]

随着作为药物载体介孔空心微球的制备工艺的日益成熟,现在已可以实现精确的药物控制释放,其应用前景十分广阔,市场也会不断扩大.

2.2 隐形技术开发

隐形技术是近年来国防部的高科技领域,与之相关的吸波材料的研究、发展和应用日益受到各国的重视^[47]. 与铜铁氧体、金属微粉、陶瓷材料密度大、吸收波段窄相比,采用软化学合成技术制备的非晶态二氧化硅空心球具有轻质、高强度、耐高温、低介电常数、低导热系数、低吸收、低反射的高透波等特性,且非晶态二氧化硅载体为球形载形,球与球之间为点接触具有滚轴效应,可以像色素一样均匀的分散在树脂基或水基树脂基体中^[1],是制备纳米吸波材料的理想载体,可以广泛应用于纳米吸波材料的制备. 美国已将这种以介孔空心球为载体的纳米吸波材料应用于隐形飞机、爱国者导弹和超地平巡航导弹以及坦克对抗红外辐射的应用^[47].

2.3 催化领域的应用

介孔空心球因其空心结构具有较大的比表面积,大孔径等显著优点,在催化材料方面有广泛应用而成为催化领域研究的焦点之一^[48].

锐钛矿型纳米级的 TiO_2 因具有光催化活性而倍受关注,其光催化能力与其比表面积大小有关,将二氧化钛制成介孔空心球能使其具有更高的催化活性^[49].此外,张云霞等^[50]用溶胶-凝胶法制备氧化钛介孔空心微球,研究发现该结构提高了二氧化钛的光催化能力.

2.4 电、磁学领域的应用

随着人们对电动汽车所需高比能源、比功率动力电源系统的深入研究与开发,多孔碳材料以其独特的化学稳定性,良好的导电能力以及高比面积等特点备受关注,其中具有石墨化微晶结构且骨架含氮的大孔径介孔碳微球在高功率双电层电容器中有广泛应用^[51].在磁学方面,夏燎原^[52]以苯乙烯/ Fe_3O_4 复合微球为核,在稀的氨水-乙醇溶液中,通过 sol-gel 过程使 TEOS 和 C_{18}TMS (十八烷基三甲氧基硅烷) 水解缩合包覆在核表面,经过高温煅烧除去苯乙烯和 C_{18}TMS 的烷烃长链而制成了中空磁性介孔微球,并发现可以通过改变 $\text{PS}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的比值来调节产物的磁响应强度.解林艳等^[53]制备了介孔 $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 中空磁性复合微球,该材料饱和磁化强度可达 $13.6 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$,同时具有较低的矫顽力,有利于颗粒的再分散.

2.5 填料方面

介孔空心微球型材料与其实心材料相比,具有较小的密度,可作为一种新型的轻质填料使用.将其应用于建筑、装潢材料、涂料工业等领域时,具有质量轻,用料少等特点,因而在这些领域具有很大的潜在应用价值.李英等^[54]通过硅酸钠/硝酸铝溶胶交替沉积等方法制备出强化的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合空心微球,将这种中空微球作为摩擦剂填加于牙膏中,不仅节约成本,而且可以减轻牙膏对牙齿的磨损.

3 结论与展望

在介孔空心微球各种制备方法中,其中以乳胶颗粒为模板的方法中,由于颗粒的大小、组成和结构可以调控,发展了多种组成、大小、表面带不同电荷的模板,因此以乳胶颗粒为模板的硬模板法结合表面活性剂组装的软模板具有更好的应用前景.在该方法研究过程中,人们在制备新颖的结构和探索材料的性能方面做出了很大的努力.比

如,在制备方法的普适性、材料形态的可控性(不同大小,不同形状的孔结构)、材料类型及尺寸的控制(亚微米级、纳米级空心球)及对介孔空心结构材料性能的研究特别是在药物释放等方面取得了进展.

介孔空心微球作为一种特殊形态的材料,在医药,催化,吸附,电化学方面具有重要应用,制备技术如对壳层的厚度、孔结构的调控方面还有很大的发展空间,且低成本、高质量和大批量可控地制备介孔空心微球必将有广阔的发展前景.因此非常有必要研究探索如何在条件温和、可控、操作步骤简单、环境友好等条件下,简便、大量可控的制备介孔空心微球.

参考文献:

- [1] 张敬杰,宋广智,刘新厚.非晶态二氧化硅空心球吸波材料[C].第二届全国隐形功能材料学术研讨会会议论文集:152-157.
- [2] IUPAC. Manual of Symbols and Terminology [J]. Pure Appl chem, 1978, 31: 578-31.
- [3] 冯雪风,金卫根,刘芬,等.介孔中空二氧化硅及硅基微球制备研究进展[J].无机盐工业, 2008, 40(12): 12-14.
- [4] Yang P D, Zhao D Y, David I, et al. Generalized syntheses of large-pore mesoporous metal oxides with semicrystalline frameworks [J]. Nature, 1998, 396(12): 152-155.
- [5] Pacheco, Zhao E, Garca A, et al. Mesoporous zirconia from anionic and neutral surfactants [J]. Microporous Mesoporous Mater, 1999, 32(1-2): 175-188.
- [6] 刘大鹏,司文捷,苗赫濯.介孔材料的发展及合成机理[J].稀有金属材料与工程, 2005, 34(1): 706-709.
- [7] 吉钰纯,江学良,张玉婷,等. SiO_2 空心球的制备与表征[J]. 武汉工程大学学报, 2010, 32(3): 82-84.
- [8] Huang H Y, Remsen E E, Kowalewski T, et al. Nanocages derived from shell cross-linked micelle templates [J]. J Am Chem Soc, 1999, 121: 3805-3806.
- [9] Fowler C E, Khushalani D, Mann S. Interfacial synthesis of hollow microspheres of mesostructured silica[J]. Chem Commun, 2001: 2028-2029.
- [10] Herranz T, Rojas S, Perez-Alonso F J, et al. Carbon oxide hydrogenation over silica-supported iron-based catalysts influence of the preparation route [J]. Appl Catal A, 2006, 308: 19-30.
- [11] Andersen O, Waag U, Schneider L, et al. Novel metallic hollow sphere structures [J]. Adv Eng Mater, 2000, 2(4): 192-195.

- [12] Vinu A, Streb C, Murugesan V, et al. Adsorption of cytochrome C on new mesoporous carbon molecular sieves[J]. *J Phys Chem B*, 2003, 107(33): 8297 - 8299.
- [13] Ravindra R, Zhao S, Gies H, et al. Protein encapsulation in mesoporous silicate; the effects of confinement on protein stability, hydration, and volumetric properties[J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(39): 12224 - 12225.
- [14] Mathlowitz E, Jacob J S, Jong Y S, et al. Biologically erodable microspheres as potential oral drug delivery systems[J]. *Nature*, 1997, 386(6623): 410 - 414.
- [15] Guo X H, Deng Y H, Tu B, et al. Facile synthesis of hierarchically mesoporous silica particles with controllable cavity in their surfaces[J]. *Langmuir*, 2010, 26(2): 702 - 708.
- [16] Cai W Q, Yu J G, Cheng B, et al. Controlled preparation of boehmite hollow core/shell and hollow microspheres via sodium tartrate-mediated phase transformation and their enhanced adsorptive performance in water treatment[J]. *J Phys Chem C*, 2009, 113(33): 14739 - 14746.
- [17] Cai W Q, Yu J G, Anand C, et al. Facile synthesis of ordered mesoporous alumina and alumina-supported metal oxides with tailored adsorption and framework properties [J]. *Chem Mater*, 2011, 23(5): 1147 - 1157.
- [18] Yoon S B, Sohn K, Kim J Y, et al. Fabrication of carbon capsules with hollow macroporous core/mesoporous shell structures[J]. *Adv Mater*, 2002, 14(1): 19 - 21.
- [19] Yoon S B, Kim J Y, Kim J H, et al. Template synthesis of nanostructured silica with hollow core and mesoporous shell structures [J]. *Curr Appl Phys*, 2006, 6(6): 1059 - 1063.
- [20] Singh P S, Kosuge K. The synthesis of mesoporous silica spheres by octylamine templating [J]. *Chem Lett*, 1998, 27(1): 101 - 102.
- [21] Tan B, Rankin S E. Dual latex/surfactant templating of hollow spherical silica particles with ordered mesoporous shells[J]. *Langmuir*, 2005, 21(18): 8180 - 8187.
- [22] Le Y, Chen J F, Wang J X, et al. A novel pathway for synthesis of silica hollow spheres with mesostructured walls[J]. *Mater Lett*, 2004, 58(15): 2105 - 2108.
- [23] Wolosiuk A, Armagan O, Braun P V. Double direct templating of periodically nanostructured ZnS hollow microspheres[J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(47): 16356 - 16357.
- [24] Yin Y, Lu Y, Gates B, et al. Synthesis and characterization of mesoscopic hollow spheres of ceramic materials with functionalized interior surfaces[J]. *Chem Mater*, 2001, 13(4): 1146 - 1148.
- [25] Xia Y, Mokaya R. Hollow spheres of crystalline porous metal oxides: A generalized synthesis route via nanocasting with mesoporous carbon hollow shells [J]. *J Mater Chem*, 2005, 15(30): 3126 - 3131.
- [26] 廖世军, 杨旭, 梁华根, 等. 合成条件对 SiO₂ 介孔空心微球形貌及结构的影响[J]. *华南理工大学学报*, 2010, 38(2): 6 - 11.
- [27] Zhu Y F, Shi J L, Chen H R, et al. A facile method to synthesize novel hollow mesoporous silica spheres and advanced storage property [J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2005, 84(1/2/3): 218 - 222.
- [28] Li W J, Sha X X, Dong W J, et al. Synthesis of stable hollow silica microspheres with mesoporous shell in nonionic W/O emulsion[J]. *Chem Commun*, 2002(20): 2434 - 2435.
- [29] 姜艳秋, 刘艳华, 赵旭, 等. 壳壁上具有介孔的 Si/Al 复合氧化物中空微球的制备[J]. *高等学校化学学报*, 2005, 26(6): 1018 - 1020.
- [30] Li W J, Coppens M O. Synthesis and characterization of stable hollow Ti-Silica microspheres with a mesoporous shell [J]. *Chem Mater*, 2005, 17(9): 2241 - 2246.
- [31] Zhang A F, Zhang Y C, Xing N, et al. Hollow silica spheres with a novel mesoporous shell perforated vertically by hexagonally arrayed cylindrical nanochannels[J]. *Chem Mater*, 2009, 21(18): 4122 - 4126.
- [32] 张晨. 双重乳液法制备大孔介孔二氧化硅空心微球及其载药缓释行为研究[D]. 北京: 北京化工大学化工学院, 2010.
- [33] Lu Y F, Fan H Y, Stump A, et al. Aerosol-assisted self-assembly of mesostructured spherical nanoparticles[J]. *Nature*, 1999, 398(6724): 223 - 226.
- [34] Luo P, Nieh T G. Synthesis of ultrafine hydroxyapatite particles by a spray dry method[J]. *Mater Sci Eng C*, 1995, 3(2): 75 - 78.
- [35] 任平, 官建国, 甘治平, 等. 空心微球的制备和研究进展[J]. *材料导报*, 2004, 4(8): 200 - 203.
- [36] Rathod S B, Ward T L. Hierarchical porous and composite particle architectures based on self assembly and phase separation in droplets [J]. *J*

- Mater Chem, 2007, 17(22): 2329 - 2335.
- [37] Yu X L, Ding S J, Meng Z K, et al. Aerosol assisted synthesis of silica/phenolic resin composite mesoporous hollow spheres[J]. Colloid Polym Sci, 2008, 286(12): 1361 - 1368.
- [38] 程文喜, 苗蔚, 邹文俊, 等. CTAB 含量对介孔空心微球结构的影响[J]. 河南化工, 2008, 25(10): 15 - 20.
- [39] 李国华, 竺金涛, 田伟, 等. 介孔空心球状 WC 微球结构与晶相形成机理[J]. 无机化学学报, 2007, 23(10): 2044 - 2048.
- [40] 宋彩霞, 王德宝, 古国华, 等. 无机空心球材料的乳胶粒模板法制备及应用[J]. 材料导报, 2003, 17(7): 32 - 34.
- [41] Zhu G, Qiu S, Terasak O, et al. Polystyrene bead-assisted self-assembly of microstructured silica hollow spheres in highly alkaline media[J]. J Am Chem Soc, 2001, 123(31): 7723 - 7724.
- [42] 武晓峰, 陈运法, 田亚峻, 等. “笼状”多孔中空 SiO_2 微球的制备及表征[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 38(A02): 217 - 219.
- [43] Zhu Y F, Shi J L. A mesoporous core-shell structure for pH-controlled storage and release of water-soluble drug [J]. Microporous Mesoporous Mater, 2007, 103(1/2/3): 243 - 249.
- [44] 许红涛, 王新收, 陶磊明, 等. 一种新型介孔空腔二氧化硅纳米微球的制备与缓释行为[J]. 中国科学: 化学, 2010, 40(4): 309 - 315.
- [45] Zhao W R, Lang M D, Li Y S, et al. Fabrication of uniform hollow mesoporous silica spheres and ellipsoids of tunable size through a facile hard-templating route[J]. J Mater Chem, 2009, 19(18): 2778 - 2783.
- [46] Guo L M, Zhang L X, Zhang J M, et al. Hollow mesoporous carbon spheres-an excellent bilirubin adsorbent [J]. Chem Commun, 2009 (40): 6071 - 6073.
- [47] 刑丽英. 隐形材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 77 - 79.
- [48] 王朔. 介孔催化分离材料研究进展[J]. 石化技术, 2007, 14(3): 66 - 69.
- [49] 程斌, 于运花, 黄玉强. 填料手册[M]. 北京: 中国石化出版社, 2002.
- [50] 张云霞, 李广海, 张立德. 二氧化钛介孔球[J]. 过程工程学报, 2004(4): 444 - 448.
- [51] 陈德宏. 介孔材料结构和孔道的可控合成及其在电化学和生物分离中的应用[D]. 厦门: 复旦大学化学系, 2006.
- [52] 夏燎原. 新型功能化介孔材料的制备和表征[D]. 广州: 中山大学化学与化学工程学院, 2010.
- [53] 解林艳, 李群艳, 王志宏, 等. 介孔 $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 中空磁性复合微球的制备与表征[J]. 无机化学学报, 2010, 26(10): 1756 - 1760.
- [54] 李英. SiO_2 、 Si/Al 复合空心球的合成及在牙膏中的应用研究[D]. 天津: 天津大学材料科学与工程学院, 2009.

Research progress on mesoporous hollow microspheres

YU Xiang-lin, LI Bing, LI Wang-zhou, YE Chun-jie,
WANG Jun, LI Nan-nan, LU Zhong, CHEN Rong

(Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education and Hubei Key Laboratory of Novel Reactor and Green Chemical Technology, School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The ordered mesoporous hollow microspheres possess wide applications in catalysis, medicine, electromagnetic, filler and other fields due to the combination of the high adsorption capacity in mesoporous materials and excellent mass transformation rate in macroporous materials. In this paper, the preparation method of the mesoporous hollow microspheres and application fields were reviewed in details. The development tendency of the mesoporous materials was prospected.

Key words: mesopore; hollow microspheres; preparation method; application fields; aerosol

本文编辑: 张瑞