

# 利用软模板法合成中空纳米结构的研究进展

王轶男 韩晓军\*

(哈尔滨工业大学化工与化学学院,城市水资源与水环境国家重点实验室 哈尔滨 150000)

**摘要** 中空纳米材料具有高负载、低密度、和比表面积大等特点,有着广泛应用。软模板合成中空纳米结构具有简单易行和结构可控等优点。目前,采用最多的软模板主要有微乳液、胶束/囊泡模板和气泡软模板,通过静电吸附、氢键和界面反应等方法使纳米粒子沉积在模板表面便可得到中空结构。本文总结并展望了利用软模板法合成中空纳米结构的研究进展。

**关键词** 中空结构;微乳液模板;胶束/囊泡模板;气泡模板

中图分类号:O647.1

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2017)08-0868-09

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2017.08.170090

自1998年Caruso等<sup>[1]</sup>采用模板法成功制备了中空硅-聚合物纳米球以来,中空纳米结构开始引起了广泛关注。到目前为止,这些中空纳米结构的壳层材料已经从硅和聚合物发展到具有特殊功能的材料,如金属、金属氧化物、金属硫化物及其复合材料等<sup>[2-3]</sup>。对于组成和尺寸相同的材料,中空纳米结构的表面积比块体结构的表面积大,其密度却相对低,因此无论作为载体还是催化剂,中空微纳米结构均有广阔的应用前景。制备中空结构的模板材料包括硅胶颗粒<sup>[2]</sup>、聚合物纳米球<sup>[1]</sup>、各种无机有机的纳米结构和很多非传统的材料,如气泡、液滴,它们的形状也已经从简单的球形发展到椭圆形<sup>[3-5]</sup>、立方体<sup>[6-8]</sup>、棒<sup>[9-10]</sup>、线<sup>[11-12]</sup>、环<sup>[13-14]</sup>等。

采用模板法制备中空纳米结构主要有3种方法:1)自模板法;2)硬模板法;3)软模板法。自模板法<sup>[15-16]</sup>是指先合成微纳米“模板”,再转变为中空结构的方法,这里的“模板”不仅起支撑作用,还直接参与到中空纳米结构壳层的形成过程中。硬模板法比较简单<sup>[17-19]</sup>,先制备模板材料,再在模板的内壁或外壁沉积壳层材料,去除模板后即得到中空结构。软模板法<sup>[19-20]</sup>是制备中空纳米材料最常见的手段,它可通过控制软模板的形貌得到不同结构的中空纳米材料,而且模板容易去除<sup>[21]</sup>。

用于制备中空纳米结构的软模板主要有微乳液模板、胶束/囊泡的软模板和气泡软模板,本文将重点介绍这3种软模板用于制备中空纳米结构的研究进展。

## 1 微乳液模板

微乳液<sup>[22]</sup>是两种不互溶液体形成的非均相体系,尺寸为10~100 μm。微乳液可分为水包油型(O/W)微乳液和油包水型(W/O)微乳液。O/W微乳液是水相作为分散介质、油相作为分散相的乳液;而油包水型微乳液是油相作为分散介质,水作为分散相的乳液。

### 1.1 O/W 微乳液模板

O/W微乳液作为模板制备无机中空纳米结构主要采用静电吸引和氢键方式将无机材料吸附到微乳液的表面,去除模板后得到中空结构。Zoldesi和Imhof<sup>[23]</sup>利用O/W微乳液为模板合成了单分散二氧化硅球(图1)。首先制备不含表面活性剂的O/W乳液,尺寸为0.6~2 μm。在乳液液滴上TEOS(正硅酸乙酯)水解形成二氧化硅,通过加入溶剂或蒸发除去内部液体。反应时间的长短对中空结构有影响:当反应24 h后,颗粒壁较厚时,其在干燥后可以保持球形形态(图1A和1B);当反应48 h后,颗粒壁较

2017-03-28 收稿,2017-04-28 修回,2017-05-27 接受

国家自然科学基金(21528501)、城市水资源与水环境国家重点实验室(哈尔滨工业大学)自主课题(2017DX05)资助

通讯联系人:韩晓军,教授;Tel/Fax:0451-86413708;E-mail:hanxiaojun@hit.edu.cn;研究方向:人造细胞、生物纳米材料、药物控释、生物传感器

薄(微胶囊),干燥后形成半球形(图 1C 和 1D);当反应 72 h 后,颗粒壁厚越来越薄(微气球),干燥后形成折叠壳层的颗粒(图 1E 和 1F)。采用相同的方法也可以制得其它无机纳米材料的中空结构,例如二氧化钛中空纳米结构<sup>[24]</sup>。

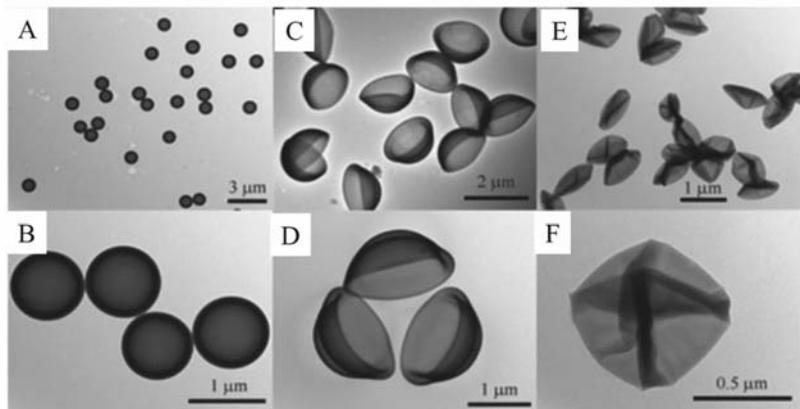


图 1 二氧化硅中空结构的透射电子显微镜照片<sup>[23]</sup>

Fig. 1 Transmission electron micrographs showing different hollow particles<sup>[23]</sup>

Lou 课题组<sup>[25]</sup>采用甘油-水乳液系统以及水热法合成了  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  空心球,尽管甘油与水热力学上是互溶的,但是含某些极性溶质时也会形成微乳液<sup>[26]</sup>,另外水热条件也会促进甘油的聚集从而形成微乳液滴,由于金属离子与甘油具有较强的配位能力,在微乳液表面吸附的  $\text{Fe}^{2+}$  水解后得到  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子, $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子经过结晶过程后形成了片层状并组装成空心球,直径约  $1 \mu\text{m}$ ,壳层厚度  $50 \sim 100 \text{ nm}$ 。采用相似的方法可得到  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ <sup>[27]</sup>、 $\text{CuO}$ <sup>[28]</sup> 和  $\text{BiOCOOH}$  空心球<sup>[29]</sup>。

## 1.2 W/O 微乳液模板

W/O 微乳液也称为反相乳液,作为模板用于合成中空金属氧化物和中空金属硫化物纳米结构是通过在油-水界面上发生沉淀反应形成的。Yu 等<sup>[30]</sup>通过典型的反相乳液模板法合成  $\text{CuS}$  中空结构, $\text{Cu}^{2+}$  盐溶液作为微乳液的水相,与油相中  $\text{S}^{2-}$  在油水界面处反应,形成  $\text{CuS}$  晶核,随着反应的进行,最后形成

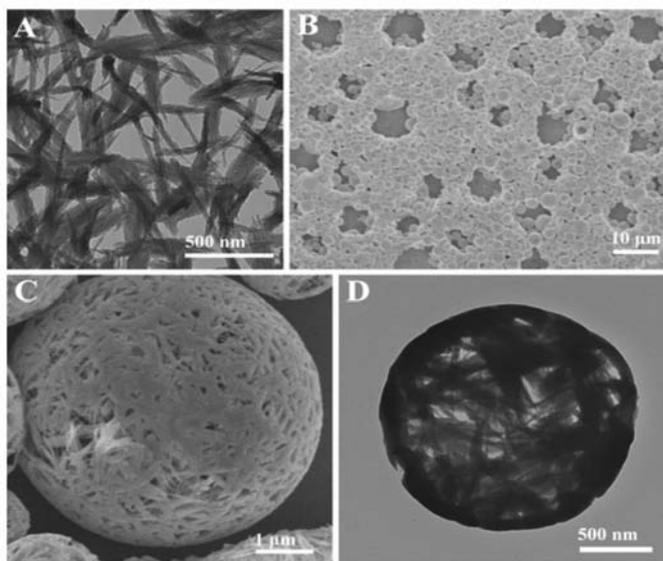


图 2  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  纳米纤维的 TEM 照片(A); $\text{Cu}(\text{OH})_2$  纳米纤维球 SEM 照片(B,C); $\text{Cu}(\text{OH})_2$  纳米纤维球 TEM 照片(D)<sup>[31]</sup>

Fig. 2 TEM image of the  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  NF at the early stage of the reaction(A), SEM(B,C) and TEM(D) images of the resulting microspheres<sup>[31]</sup>

壳层结构,所得到的 CuS 纳米空心球直径约 200 nm,壁厚约 30 nm。Bourret 和 Lennox<sup>[31]</sup> 在  $H_2O/CH_2Cl_2$  界面通过自组装制备了氢氧化铜  $Cu(OH)_2$  纳米纤维。首先,油相中的  $Cu^{2+}$  离子与烷基胺形成配合物,再加入水产生 W/O 微乳液,铜-胺络合物会在  $H_2O/CH_2Cl_2$  界面快速沉淀析出氢氧化铜  $Cu(OH)_2$  纳米纤维,最终  $Cu(OH)_2$  纳米纤维吸附到水滴表面自组装成空心结构。这些结构的电子显微镜照片如图 2 所示:图 2A 是  $Cu(OH)_2$  纳米纤维的 TEM 照片,图 2B 和 2C 是最终产物  $Cu(OH)_2$  纳米纤维球的 SEM 照片,图 2D 是最终产物  $Cu(OH)_2$  纳米纤维球 TEM 照片。

W/O 微乳液还可用于制备小于 100 nm 的中空结构。Feldmann 小组<sup>[32]</sup> 在 W/O 微乳液中合成外径为 30 nm、壁厚 5~6 nm 的  $AlO(OH)$  中空球,这种空心球是通过  $Al(sec-OC_4H_9)_3$  在油水界面水解得到,该课题组以相同的方法得到了  $La[OH]_3$ <sup>[33]</sup>、 $TiO_2$ <sup>[34]</sup> 和直径 37 nm 壳层厚度为 10 nm 的  $Ag_2S$  空心球<sup>[35]</sup>。

## 2 胶束/囊泡软模板法

胶束/囊泡可通过两亲分子在单相溶剂中的自组装形成<sup>[36]</sup>,两亲分子是具有亲水性和亲油性的分子,当两亲分子的浓度超过临界胶束浓度(CMC)时,就会形成胶束结构。无机盐离子或金属离子也可通过静电吸引和氢键吸附到胶束/囊泡的表面,因此胶束/囊泡也是制备中空纳米结构的有效模板<sup>[37]</sup>。这里主要介绍阳/阴离子胶束/囊泡模板、两亲性聚合物胶束、混合胶束/囊泡模板、Bolaform 囊泡模板。

### 2.1 阳/阴离子胶束/囊泡模板

German 课题组<sup>[38]</sup> 使用阳离子双十八烷基二甲基溴化铵(DODAB)囊泡作为模板制备了囊泡-聚合物杂合体。随后,他们使用相同的囊泡作为模板合成了二氧化硅空心球<sup>[39]</sup>,带负电荷的 TEOS 水解后通过静电吸附沉积到带正电的囊泡表面从而得到二氧化硅中空结构。Hotz 和 Meier<sup>[40]</sup> 在双十八烷基二甲基氯化铵(DODAC)囊泡悬浮液中合成聚(甲基丙烯酸烷基酯)中空结构,疏水性甲基丙烯酸酯单体首先与 DODAC 共组装,沉积于囊泡双分子层间,而后甲基丙烯酸酯单体交联以形成聚合物结构,得到的聚合物囊泡直径为 150  $\mu m$ ,壁厚为 2~4  $\mu m$ 。

Zheng 等<sup>[41]</sup> 通过使用阴离子十二烷基硫酸钠(SDS)囊泡作为模板合成中空 CdSe 球。先超声制备 SDS 囊泡,镉离子通过静电相互作用吸附在囊泡表面,而后在表面与  $SeSO_3^{2-}$  反应,去除模板后,获得尺寸为 100~200 nm 的 CdSe 中空纳米颗粒。使用不同组成的模板,通过金属离子的静电吸附作用,可得到不同金属化合物的中空结构。Xie 课题组<sup>[42]</sup> 通过使用由十二烷基苯磺酸钠(SDBS)和对苯二甲酸组成的胶束为模板制备了  $SnO_2$  中空球,苯二甲酸起吸附  $Sn^{2+}$  的作用, $Sn^{2+}$  在模板表面被氧化后,即得到  $SnO_2$  中空球。

### 2.2 两亲性聚合物模板

两亲性聚合物形成的胶束也作为模板合成中空纳米结构,通过调节聚合物的尺寸和组成,得到不同形貌的中空纳米结构<sup>[43-44]</sup>。常见的两亲性聚合物模板有 AB 二嵌段和 ABC/ABA 三嵌段聚合物。Khanal 等<sup>[45]</sup> 使用聚(苯乙烯-*b*-2-乙炔基吡啶-*b*-环氧乙烷)(PS-PVP-PEO)胶束模板得到了均匀的二氧化硅中空球,聚(苯乙烯-*b*-2-乙炔基吡啶-*b*-环氧乙烷)(PS-PVP-PEO)胶束由疏水 PS 核、亲水 PVP 壳层和亲水 PEO 冠组成(图 3A)。由于 PVP 可作为 TEOS 水解的酸催化剂,所以二氧化硅前驱体在 PVP 链段上水解,去除模板后得到二氧化硅中空颗粒,直径为 30 nm,内径 11 nm,壁厚 10 nm(图 3B)。Lin 等<sup>[46]</sup> 通过使用星形 PS-*b*-PAA-*b*-PS 三嵌段共聚物作为模板合成中空金球,胶束的内核和外层是由疏水的 PS 组成,中间层是由亲水的 PAA 组成,Au 纳米粒子的前驱体吸附在亲水的 PAA 表面,被还原后,Au 纳米颗粒沉积在亲水层的内外表面,去除模板后,得到由金纳米颗粒组成的中空球。此外,Geng 等<sup>[47]</sup> 以 P123 胶束为模板合成了  $PbWO_4$  中空轴。

### 2.3 混合表面活性剂模板

混合表面活性剂形成的胶束/囊泡也被用于合成中空纳米颗粒的模板,一般是由两种带相反电荷的表面活性剂组成。Hentze 等<sup>[48]</sup> 用对甲苯磺酸十六烷基三甲基铵(CTAT)和十二烷基苯磺酸钠(SDBS)混合表面活性剂组成的囊泡作为模板,制备了二氧化硅中空球,CTAT 和 SDBS 是两种带相反电荷的表

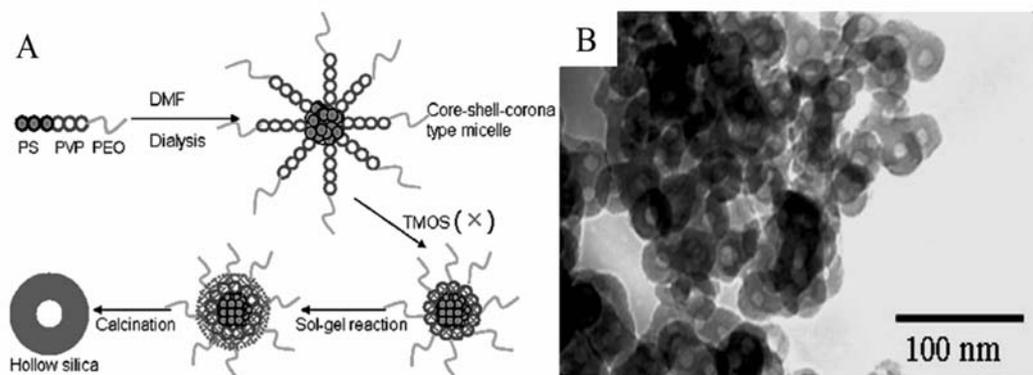


图 3 中空二氧化硅纳米球的流程图(A);中空二氧化硅纳米球的 TEM 照片(B)<sup>[45]</sup>

Fig. 3 Schematic diagram of preparation of hollow silica nanospheres from PS-PVP-PEO micelles as templates(A); TEM images of hollow silica nanosphere(B)<sup>[45]</sup>

面活性剂,这两种表面活性剂的亲水基团可相互吸引得到双层囊泡结构,这种双层囊泡结构比单层囊泡结构弹性更好,二氧化硅中空球通过前驱体在囊泡表面水解、去除模板后得到。此外,混合表面活性剂模板还可以用来合成贵金属纳米管,如 Pt、Pd 和 Ag 等纳米管<sup>[49]</sup>。

## 2.4 Bola 型表面活性剂模板

Bola 型表面活性剂<sup>[50]</sup>由中间疏水基(间隔基)连接两个亲水端基(头基)组成,它们可以通过调节间隔基(疏水部分)和头基(亲水部分)的不同组成形成各种聚集体。由 Bola 型表面活性剂形成的胶束/囊泡作为模板可制得多孔的中空结构。Polarz 课题组<sup>[51]</sup>使用 Bolaform 表面活性剂作为模板制造多金属氧酸盐(POM)中空结构,这种表面活性剂由带负电荷的  $[PW_{11}O_{39}]^{3-}$  和带正电荷的  $NR^{4+}$  基团作为头基、烷基链作为间隔基组成,通过表面活性剂的自组装作用形成具有 POM 基团的囊泡,直径为 15 nm。

## 3 气泡软模板法

在液相中的气泡也可作为合成中空纳米结构的一种软模板。制备过程一般包括产生气泡乳液(即制备模板)和颗粒在气泡(模板)表面上的沉积/吸附,通过颗粒的进一步生长/聚集形成壳层结构<sup>[52]</sup>。现有 3 种方法产生气泡乳液:气体吹入反应系统、超声诱导和化学反应。

### 3.1 气体吹入反应系统产生气泡模板

将气体吹入反应体系是形成气泡模板的最直接方式。Han 等<sup>[53]</sup>通过将  $CO_2$  气体吹入含有  $CaCl_2$  的反应体系中合成  $CaCO_3$  中空球, $CO_2$  气泡不仅作为  $CaCO_3$  中空球的模板,还是参与沉淀反应的反应物, $CO_2$  水解形成  $CO_3^{2-}$  离子和  $H^+$ ,引发随后的  $Ca^{2+}$  沉淀。 $CaCO_3$  附着在气泡表面,形成壳层结构。Peng 等<sup>[54]</sup>使用  $N_2$  作为模板合成了 ZnSe,首先用肼还原  $SeO_3^{2-}$  形成  $Se^{2-}$  离子, $Se^{2-}$  离子与  $ZnO_2^{2-}$  或  $Zn^{2+}$  反

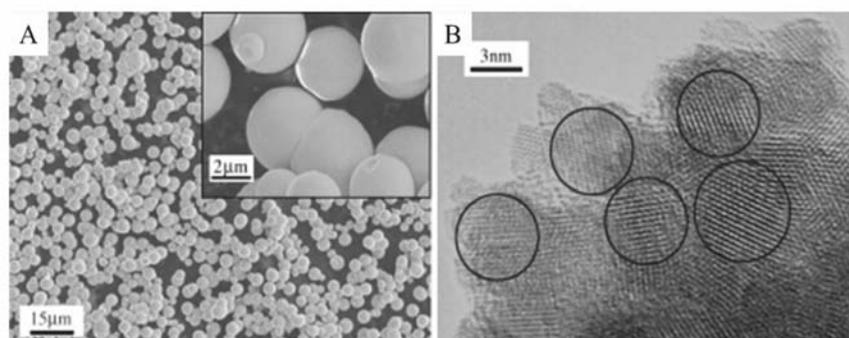


图 4 ZnSe 微球 SEM 图(A);ZnSe 微球 HR-TEM 照片(B)<sup>[54]</sup>

Fig. 4 SEM images of ZnSe microspheres(A) and high resolution TEM image(B)<sup>[54]</sup>

应得到 ZnSe, 然后生长成纳米晶体, 聚集在  $N_2$  气泡的表面上形成单分散的 ZnSe 微球, 微球的直径约  $3 \mu\text{m}$ , 如图 4 所示。

### 3.2 超声诱导产生气泡模板

超声诱导是产生气泡的另一种方式。Rana 等<sup>[55]</sup> 通过向液相施加超声波在气液界面制备介孔二氧化硅囊泡, 首先 TEOS 和 CTAB 在声化学条件下自组装成气泡, 并且在超声条件下, 液体-空气界面温度的升高有助于 TEOS 的水解。所制得的囊泡直径为  $50 \sim 500 \text{ nm}$ , 壳层厚度为  $25 \sim 35 \text{ nm}$ , 如图 5 所示。通过声化学方法, Shchukin 等<sup>[56]</sup> 在空气泡上自组装了聚电解质微胶囊, PAH 首先被吸收在气泡的表面上, 然后吸附带相反电荷的 PSS, 重复此过程即可得到聚电解质微胶囊。此外, 声化学生成的气泡模板还可用于合成金属氧化物的中空纳米结构, 例如  $\text{CuO}$ <sup>[57]</sup> 和  $\text{CeO}_2$ <sup>[58]</sup>。

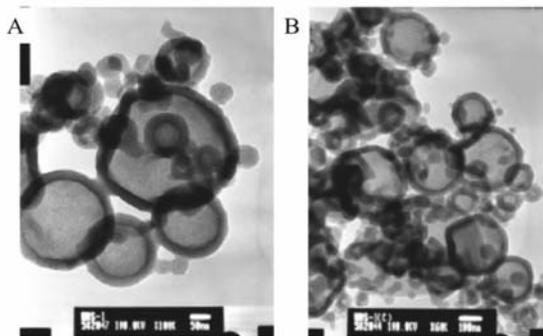


图 5 二氧化硅囊泡(A)及煅烧后二氧化硅囊泡(B)的 TEM 照片<sup>[55]</sup>

Fig. 5 Low-resolution TEM images of the as-synthesized(A) and calcined silica vesicles(B)<sup>[55]</sup>

### 3.3 化学反应产生气泡模板

气泡也可以通过化学反应产生。Xie 课题组<sup>[59]</sup> 使用气泡模板水热合成双壳层水铁矿  $\text{Fe}_{10}\text{O}_{14}(\text{OH})_2$  中空球, 硝普钠 ( $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , SNP) 水解并释放出 NO 气体充当中空内部的模板, 水铁矿沉积在 NO 气体表面, 随着反应时间的延长, 高温下  $\text{HCOOH}$  的分解释放出 CO 气体作为第二壳层的模板。水铁矿  $\text{Fe}_{10}\text{O}_{14}(\text{OH})_2$  中空球外径为  $300 \text{ nm}$ , 内径为  $190 \text{ nm}$ 。两个壳层之间的距离为  $110 \text{ nm}$ 。此外, Yan 和 Xue<sup>[60]</sup> 利用反应过程中产生的  $\text{CO}_2$  气泡为模板合成 ZnO 中空结构。Guo 等<sup>[61]</sup> 采用类似的方法制备了钴中空链, 在还原钴络合物时释放的  $\text{NH}_3$ 、 $\text{N}_2$  和  $\text{H}_2$  作为模板, 有趣的是中空球会自发地自组装成链状结构(图 6A)。该链由  $480 \sim 850 \text{ nm}$  钴空心球组成, 总长度约  $10 \mu\text{m}$ (图 6B 和 6C)。Mozafari 等<sup>[62]</sup> 采用

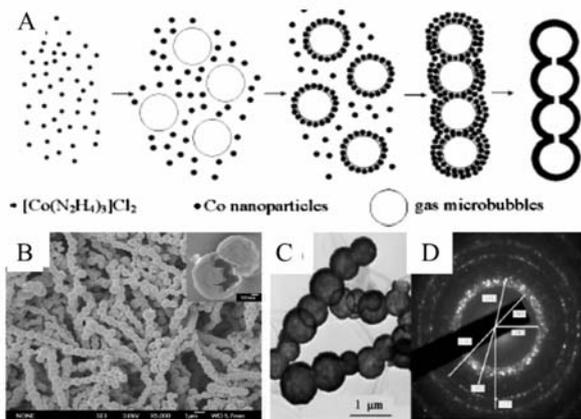


图 6 中空钴链结构制备流程图(A); 中空钴链结构的 SEM 照片(插图: 破碎的中空钴球的 SEM 照片)(B)。中空钴链的 TEM 照片(C) 和中空钴链结构电子衍射图案(D)<sup>[61]</sup>

Fig. 6 Illustration of the formation of the cobalt hollow sphere chainlike structure(A) and SEM image of the as-synthesized cobalt mesospheres chain network(Inset; SEM image of two broken hollow spheres)(B), TEM image of a cobalt hollow mesosphere chain(C) and the corresponding nanobeam electron diffraction(NBED) pattern(D)<sup>[61]</sup>

[ $\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_2$ ]<sup>2-</sup> 离子的分解时释放  $\text{SO}_2$  作为模板合成了  $\text{PbS}$ 。Yang 和 Sasaki<sup>[63]</sup> 使用  $\text{H}_2\text{O}_2$  释放的  $\text{O}_2$  气泡作为模板合成了中空  $\text{CoOOH}$  分级中空棒状结构。Liu 等<sup>[64]</sup> 以尿素释放的  $\text{CO}_2$  和  $\text{NH}_3$  为模板制备了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  中空球,通过增加  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的量可以将  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  中空球的粒径从 250 nm 调整到 450 nm。Zuo 等<sup>[65]</sup> 也以  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  的还原中释放的  $\text{NH}_3$  气泡作为模板来合成  $\text{MoS}_2$  纳米笼, $\text{MoS}_2$  纳米笼直径为 100 nm。利用反应过程中产生的气泡还可以用于合成其它中空结构,如  $\text{CuS}$ <sup>[66]</sup>、 $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Yb}$ <sup>[67]</sup> 和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ <sup>[68]</sup>、 $\text{MnO}_2$ <sup>[69]</sup>、 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ <sup>[70]</sup> 和  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  中空球<sup>[71]</sup> 等。

## 4 结论与展望

采用微乳液液滴模板、胶束/囊泡模板、气泡模板制备中空纳米结构具有形貌可控和模板易去除等优点,但还存在一定的缺陷。微乳液液滴尺寸较大且不均一、还易变形,所以制得的中空纳米材料分散度较差;胶束/囊泡的形貌易受溶剂极性、温度、pH 值和离子强度等因素的影响,但根据这个特性通过合理的设计能够得到具有特殊结构的中空纳米结构;气泡模板尺寸均一,但纳米粒子的尺寸、表面电荷和粒子的亲疏水性会破坏气泡模板的完整性。因此,与其它两种软模板法相比,采用胶束/囊泡模板法制备中空纳米结构操作简便,产物形貌更可控,更容易得到所需要的中空纳米结构。受自然界中细胞膜的多种形态的启发,可将细胞膜组分磷脂分子自组装成各种形貌并作为模板,可构建特殊形貌的中空纳米结构。随着具有特殊功能中空纳米结构的成功合成及其机理的深入研究,胶束/囊泡模板法在中空纳米材料制备领域具有更加广阔的应用前景。

## 参 考 文 献

- [1] Caruso F, Caruso R A, Möhwald H. Nanoengineering of Inorganic and Hybrid Hollow Spheres by Colloidal Templating[J]. *Science*, 1998, **282**(5391):1111-1114.
- [2] Wang Y, Ma S, Su Y, et al. Palladium Nanotubes Formed by Lipid Tubule Templating and Their Application in Ethanol Electrocatalysis[J]. *Chem Eur J*, 2015, **21**(16):6084-6089.
- [3] Wang Y, Ma S, Li Q, et al. Hollow Platinum Nanospheres and Nanotubes Templated by Shear Flow-Induced Lipid Vesicles and Tubules and Their Applications on Hydrogen Evolution[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2016, **4**(7):3773-3779.
- [4] Chun J, Lee K Y, Kang C, et al. Embossed Hollow Hemisphere-Based Piezoelectric Nanogenerator and Highly Responsive Pressure Sensor[J]. *Adv Funct Mater*, 2014, **24**(14):2038-2043.
- [5] Zhao W, Lang M, Li Y, 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**(7):2778-2783.
- [6] Singh R K, Kim T H, Mahapatra C, et al. Preparation of Self-Activated Fluorescence Mesoporous Silica Hollow Nanoellipsoids for Theranostics[J]. *Langmuir*, 2015, **31**(41):11344-11352.
- [7] Zhang H, Zhou Y, Li Y, et al. Synthesis Of Hollow Ellipsoidal Silica Nanostructures Using a Wet-Chemical Etching Approach[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2012, **375**(1):106-111.
- [8] Feng Y, Yu X Y, Paik U. Nickel Cobalt Phosphides Quasi-Hollow Nanocubes as an Efficient Electrocatalyst for Hydrogen Evolution in Alkaline Solution[J]. *Chem Commun*, 2016, **52**(5):1633-1636.
- [9] Guan X, Nai J, Zhang Y, et al. CoO Hollow Cube/Reduced Graphene Oxide Composites with Enhanced Lithium Storage Capability[J]. *Chem Mater*, 2014, **26**(5):5958-5964.
- [10] Zhou L, Zhao D, Lou X W. Double-Shelled  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  Hollow Microcubes as High-Capacity Anodes for Lithium-Ion Batteries[J]. *Adv Mater*, 2012, **24**(8):745-748.
- [11] Yu H, Zhang Q, Joo J B, et al. Porous Tubular Carbon Nanorods with Excellent Electrochemical Properties[J]. *J Mater Chem A*, 2013, **1**(9):12198-12205.
- [12] Lv J, Kako T, Li Z, et al. Synthesis and Photocatalytic Activities of  $\text{NaNbO}_3$  Rods Modified by  $\text{In}_2\text{O}_3$  Nanoparticles[J]. *J Phys Chem C*, 2010, **114**(10):6157-6162.
- [13] Ren Y, Chiam S Y, Chim W K. Diameter Dependence of the Void Formation in the Oxidation of Nickel Nanowires[J]. *Nanotechnology*, 2011, **22**(23):235606-235612.
- [14] Yang J, Cho M, Lee Y. Synthesis of Hierarchical  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  Hollow Nanorod via Chemical Bath Deposition and Its Glucose Sensing Performance[J]. *Sens Actuators B Chem*, 2016, **222**(23):674-681.
- [15] Sun Y, Xia Y. Triangular Nanoplates of Silver: Synthesis, Characterization, and Use as Sacrificial Templates for Generating Triangular Nanorings of Gold[J]. *Adv Mater*, 2003, **15**(69):695-699.

- [16] Zhang H, Zhai C, Wu J, *et al.* Cobalt Ferrite Nanorings: Ostwald Ripening Dictated Synthesis and Magnetic Properties[J]. *Chem Commun*, 2008, **111**(41):5648-5650.
- [17] Qi J, Lai X, Wang J, *et al.* Multi-Shelled Hollow Micro/Nanostructures[J]. *Chem Soc Rev*, 2015, **44**(11):6749-6773.
- [18] Jiang K, Ma S, Wang Y, *et al.* Salt-Induced Square Prism Pd Microtubes and Their Ethanol Electrocatalysis Properties[J]. *Appl Surf Sci*, 2017, **403**(6):677-681.
- [19] Su Y, Ma S, Zhao X, *et al.* Template-Free Synthesis of Inorganic Hollow Spheres at Water/"Water-Brother" Interfaces as Fenton-like Reagents for Water Treatment[J]. *J Environ Sci*, 2017, **55**:331-338.
- [20] Zhang Q, Wang W, Goebel J, *et al.* Self-Templated Synthesis of Hollow Nanostructures[J]. *Nano Today*, 2009, **4**(6):494-507.
- [21] Mason T G, Wilking J N, Meleson K, *et al.* Nanoemulsions: Formation, Structure, and Physical Properties[J]. *J Phys Condens Matter*, 2006, **18**(15):635-638.
- [22] Su Y, Zong W, Zhao X, *et al.* Inorganic Microcapsules Mineralized at the Interface of Water Droplets in Ethanol Solution and Their Application as Drug Carriers[J]. *RSC Adv*, 2015, **5**(10):82247-82251
- [23] Zoldesi C I, Imhof A. Synthesis of Monodisperse Colloidal Spheres, Capsules, and Microballoons by Emulsion Templating [J]. *Adv Mater*, 2005, **17**(23):924-928.
- [24] Peng B, Chen M, Zhou S, *et al.* Fabrication of Hollow Silica Spheres Using Droplet Templates Derived from a Miniemulsion Technique[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2008, **321**(11):67-73.
- [25] Wang B, Chen J S, Wu H B, *et al.* Quasiemulsion-Templated Formation of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Hollow Spheres with Enhanced Lithium Storage Properties[J]. *J Am Chem Soc*, 2011, **133**(25):17146-17148.
- [26] Wennerström H, Söderman O, Olsson U, *et al.* Macroemulsions versus Microemulsions[J]. *Colloid Surf A*, 1997, **123**(51):13-26.
- [27] Tian G, Chen Y, Zhou W, *et al.* Facile Solvothermal Synthesis of Hierarchical Flower-like Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> Hollow Spheres as High Performance Visible-Light Driven Photocatalysts[J]. *J Mater Chem*, 2011, **21**(21):887-892.
- [28] Cao A, Monnell J D, Matranga C, *et al.* Hierarchical Nanostructured Copper Oxide and Its Application in Arsenic Removal [J]. *J Phys Chem C*, 2007, **111**(10):18624-18628.
- [29] Roney A B, Space B, Castner E W, *et al.* A Molecular Dynamics Study of Aggregation Phenomena in Aqueous *n*-Propanol [J]. *J Phys Chem B*, 2004, **108**(14):7389-7401.
- [30] Yu X L, Cao C B, Zhu H S, *et al.* Nanometer-Sized Copper Sulfide Hollow Spheres with Strong Optical-Limiting Properties [J]. *Adv Funct Mater*, 2007, **17**(31):1397-1401.
- [31] Bourret G R, Lennox R B. 1D Cu(OH)<sub>2</sub> Nanomaterial Synthesis Templated in Water Microdroplets[J]. *J Am Chem Soc*, 2010, **132**(45):6657-6659.
- [32] Buchold D H M, Feldmann C. Nanoscale  $\gamma$ -AlO(OH) Hollow Spheres: Synthesis and Container-Type Functionality[J]. *Nano Lett*, 2007, **7**(11):3489-3492
- [33] Leidinger P, Popescu R, Gerthsen D, *et al.* Nanoscale La(OH)<sub>3</sub> Hollow Spheres and Fine-Tuning of Its Outer Diameter and Cavity Size[J]. *Small*, 2010, **6**(5):1886-1891.
- [34] Collins A M, Spickermann C, Mann S. Synthesis of Titania Hollow Microspheres Using Non-Aqueous Emulsions[J]. *J Mater Chem*, 2003, **13**(5):1112-1114.
- [35] Leidinger P, Popescu R, Gerthsen D, *et al.* Nanoscale Ag<sub>2</sub>S Hollow Spheres and Ag<sub>2</sub>S Nanodiscs Assembled to Three-Dimensional Nanoparticle Superlattices[J]. *Chem Mater*, 2013, **25**(5):4173-4180.
- [36] Wei C, Wang L, Dang L, *et al.* Bottom-Up-then-Up-Down Route for Multi-level Construction of Hierarchical Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Superstructures with Magnetism Alteration[J]. *Sci Rep-UK*, 2015, **5**(2):10599-10602.
- [37] Liu J, Kim A Y, Wang L Q, *et al.* Self-assembly in the Synthesis of Ceramic Materials and Composites[J]. *Adv Colloid Interface*, 1996, **69**(21):131-180.
- [38] Jung M, Hubert D, Bomans P, *et al.* A Topology Map for Novel Vesicle Polymer Hybrid Architectures[J]. *Adv Mater*, 2000, **12**(89):210-213.
- [39] Zurmühl C, Popescu R, Gerthsen D, *et al.* Microemulsion-based Synthesis of Nanoscale TiO<sub>2</sub> Hollow Spheres[J]. *Solid State Sci*, 2011, **13**(5):1505-1509.
- [40] Hotz J, Meier W. Vesicle-Templated Polymer Hollow Spheres[J]. *Langmuir*, 1998, **14**(76):1031-1036.
- [41] Zheng X, Xie Y, Zhu L, *et al.* Formation of Vesicle-Templated CdSe Hollow Spheres in an Ultrasound-Induced Anionic Surfactant Solution[J]. *Ultrason Sonochem*, 2002, **9**(31):311-316.
- [42] Zhao Q, Gao Y, Bai X, *et al.* Facile Synthesis of SnO<sub>2</sub> Hollow Nanospheres and Applications in Gas Sensors and Electrocatalysts[J]. *Eur J Inorg Chem*, 2006, **2006**(56):1643-1648.
- [43] Hubert D H, Jung M, Frederik P, *et al.* Vesicle-Directed Growth of Silica[J]. *Adv Mater*, 2000, **12**(42):1286-1290.

- [44] Li W, Xu P, Zhou H, *et al.* Advanced Functional Nanomaterials with Microemulsion Phase [J]. *Sci China Technol Sci*, 2012, **55**(61):387-416.
- [45] Khanal A, Inoue Y, Yada M, *et al.* Synthesis of Silica Hollow Nanoparticles Templated by Polymeric Micelle with Core-Shell-Corona Structure [J]. *J Am Chem Soc*, 2007, **129**(29):1534-1535.
- [46] Pang X, Zhao L, Han W, *et al.* A General and Robust Strategy for the Synthesis of Nearly Monodisperse Colloidal Nanocrystals [J]. *Nat Nano*, 2013, **8**(10):426-431.
- [47] Geng J, Zhu J J, Lu D J, *et al.* Hollow  $\text{PbWO}_4$  Nanospindles *via* a Facile Sonochemical Route [J]. *Inorg Chem*, 2006, **45**(61):8403-8407.
- [48] Hentze H P, Raghavan S R, McKelvey C A, *et al.* Silica Hollow Spheres by Templating of Catanionic Vesicles [J]. *Langmuir*, 2003, **19**(51):1069-1074.
- [49] Kijima T, Yoshimura T, Uota M, *et al.* Noble-Metal Nanotubes (Pt, Pd, Ag) from Lyotropic Mixed-Surfactant Liquid-Crystal Templates [J]. *Angew Chem*, 2004, **116**(16):230-234.
- [50] Fuhrhop J H, Wang T. Bolaamphiphiles [J]. *Chem Rev*, 2004, **104**(31):2901-2938.
- [51] Landsmann S, Luka M, Polarz S. Bolaform Surfactants with Polyoxometalate Head Groups and Their Assembly into Ultra-Small Monolayer Membrane Vesicles [J]. *Nat Commun*, 2012, **3**(19):1299-1305.
- [52] Fan X, Zhang Z, Li G, *et al.* Attachment of Solid Particles to Air Bubbles in Surfactant-Free Aqueous Solutions [J]. *Chem Eng Sci*, 2004, **59**(44):2639-2645.
- [53] Han Y S, Hadiko G, Fuji M, *et al.* A Novel Approach to Synthesize Hollow Calcium Carbonate Particles [J]. *Chem Lett*, 2004, **34**(71):152-153.
- [54] Peng Q, Dong Y, Li Y. ZnSe Semiconductor Hollow Microspheres [J]. *Angew Chem In Ed*, 2003, **42**(13):3027-3030.
- [55] Rana R K, Mastai Y, Gedanken A. Acoustic Cavitation Leading to the Morphosynthesis of Mesoporous Silica Vesicles [J]. *Adv Mater*, 2002, **14**(78):1414-1418.
- [56] Shchukin D G, Köhler K, Möhwald H, *et al.* Gas-Filled Polyelectrolyte Capsules [J]. *Angew Chem In Ed*, 2005, **44**(13):3310-3314.
- [57] Deng C, Hu H, Ge X, *et al.* One-Pot Sonochemical Fabrication of Hierarchical Hollow CuO Submicrospheres [J]. *Ultrason Sonochem*, 2011, **18**(81):932-937.
- [58] Zhang L, Sun Y, Jiu H, *et al.* Bubble Template Synthesis of Hollow  $\text{CeO}_2$  Microspheres Through a Solvothermal Approach [J]. *IET Micro Nano Lett*, 2011, **6**(19):22-25.
- [59] Gao J, Liang G, Cheung J S, *et al.* Multifunctional Yolk-Shell Nanoparticles: A Potential MRI Contrast and Anticancer Agent [J]. *J Am Chem Soc*, 2008, **130**(32):11828-11833.
- [60] Yan C, Xue D. Polyhedral Construction of Hollow ZnO Microspheres by  $\text{CO}_2$  Bubble Templates [J]. *J Alloy Compd*, 2007, **431**(65):241-245.
- [61] Guo L, Liang F, Wen X, *et al.* Uniform Magnetic Chains of Hollow Cobalt Mesospheres from One-Pot Synthesis and Their Assembly in Solution [J]. *Adv Funct Mater*, 2007, **17**(2):425-430.
- [62] Mozafari M, Mozarzadeh F, Seifalian A M, *et al.* Self-assembly of PbS Hollow Sphere Quantum Dots *via* Gas-Bubble Technique for Early Cancer Diagnosis [J]. *J Lumin*, 2013, **133**(12):188-193.
- [63] Yang J, Sasaki T. Synthesis of CoOOH Hierarchically Hollow Spheres by Nanorod Self-Assembly Through Bubble Templating [J]. *Chem Mater*, 2008, **20**(11):2049-2056.
- [64] Liu Y, Li C, Zhang H, *et al.* One-Pot Hydrothermal Synthesis of Highly Monodisperse Water-Dispersible Hollow Magnetic Microspheres and Construction of Photonic Crystals [J]. *Chem Eng J*, 2015, **259**(54):779-786.
- [65] Zuo X, Chang K, Zhao J, *et al.* Bubble-Template-Assisted Synthesis of Hollow Fullerene-like  $\text{MoS}_2$  Nanocages as a Lithium Ion Battery Anode Material [J]. *J Mater Chem A*, 2016, **4**(9):51-58.
- [66] Chen X, Wang Z, Wang X, *et al.* Synthesis of Novel Copper Sulfide Hollow Spheres Generated from Copper(II)-Thiourea Complex [J]. *J Cryst Growth*, 2004, **263**(31):570-574.
- [67] Lv R, Yang G, Dai Y, *et al.* Self-produced Bubble-Template Synthesis of  $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Yb}/\text{Er}@ \text{Au}$  Hollow Spheres with Markedly Enhanced Luminescence and Release Properties [J]. *Cryst Eng Comm*, 2014, **16**(19):9612-9621.
- [68] Chen X Y, Zhang Z J, Li X X, *et al.* Hollow Magnetite Spheres: Synthesis, Characterization, and Magnetic Properties [J]. *Chem Phys Lett*, 2006, **422**(15):294-298.
- [69] Fei J B, Cui Y, Yan X H, *et al.* Controlled Preparation of  $\text{MnO}_2$  Hierarchical Hollow Nanostructures and Their Application in Water Treatment [J]. *Adv Mater*, 2008, **20**(7):452-456.
- [70] Dong Y, Chui Y, Yang X, *et al.* A Facile Synthesis of Hollow Mesoporous  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  Nanospheres and Graphene Composites as High-Performance Anode Materials for Lithium-Ion Batteries [J]. *Chem Electro Chem*, 2015, **2**(2):1010-1018.
- [71] Zhang W, Hou X, Lin Z, *et al.* Hollow Microspheres and Nanoparticles  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  as Superior Anode Materials for Lithium

Ion Batteries[J]. *J Mater Sci-Mater Electron*, 2015, **26**(25):9535-9545.

## Progress on Synthesis of Hollow Nanostructure by Soft-templates

WANG Yi'nan, HAN Xiaojun \*

(*Harbin Institute of Technology, School of Chemistry and Chemical Engineering, State Key  
Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin 150000, China*)

**Abstract** Hollow nanostructures possess the properties of high loading, low density and large specific surface area, therefore they find a lot of applications in many fields. The synthesis of hollow nanostructure by soft template method has the advantages of simplicity and structure controllability. At present, the most commonly used templates include microemulsion templates, micelle/vesicle templates and bubble templates. The hollow nanostructure is obtained by nanoparticle assembly on these soft templates *via* electrostatic adsorption, hydrogen bonding and interfacial reaction. The progresses on synthesis of hollow nanostructures by soft template are summarized and perspected.

**Keywords** hollow nanostructure; microemulsion template; micelle/vesicle template; bubble soft template

Received 2017-03-28; Revised 2017-04-28; Accepted 2017-05-27

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No. 21528501), the State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment of Harbin Institute of Technology(No. 2017DX05)

Corresponding author: HAN Xiaojun, professor; Tel/Fax: 0451-86413708; E-mail: hanxiaojun@hit.edu.cn; Research interests: artificial cells, nano biomaterials, controlled drug release, biosensors