

胶晶模板法制备三维有序大孔材料

邬泉周 李玉光*

(中山大学化学与化学工程学院 广州 510275)

摘 要 胶晶模板法是制备三维有序大孔(3DOM)材料较理想的方法,采用这种方法,已成功制备出大批 3DOM 材料,如氧化物、硫属化合物、非金属或金属单质、合金、有机硅杂化物和聚合物等。制备过程一般包括组装胶晶模板、往模板间隙内填充前驱物和去掉模板及前驱物转化等 3 个步骤。每一步都对产物的三维有序大孔结构有很大的影响。这种材料兼具固体材料本身和有序结构两种特性,在用作光子晶体、载体、电极材料、气敏元件和分离材料等方面具有潜在应用性。本文结合笔者近年来对这一新型材料的研究工作和国内外文献,对该材料制备以及潜在应用作简要的综述。

关键词 胶晶 三维有序大孔 材料

Development of Colloidal Crystal Templating Method to Fabricate Three-dimensional Ordered Materials

Wu Quanzhou, Li Yuguang*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen (Zhongshan) University, Guangzhou 510275)

Abstract Colloidal crystal templating method is a promising method to fabricate three-dimensional ordered macroporous (3DOM) materials. The method usually involves three steps, namely, assembly of template from uniform monodispersed beads, deposition of desired precursor inside the template and finally removal of the template. Each step has significant effect on the structure formation of the 3DOM materials. By this method, a number of such 3DOM materials have been prepared including simple oxides, ternary oxides, chalcogenides, non-metallic and metallic elements, alloys, hybrid organosilicates, and polymers. Such 3DOM materials hold the merits of both functional character of solid materials and ordered macroporous structure. They have potential applications in the fields such as photonic crystals, catalysts, supports, sensors, and battery materials et al. In this paper, the strategies for fabrication of 3DOM materials by colloidal crystal templating method and applications of 3DOM materials are briefly reviewed.

Key words Colloidal crystal, Three-dimensional ordered macropore, Material

大孔材料(尺寸为 50 ~ 几百纳米),已经在催化剂载体、色谱载体和分离材料等方面得到广泛应用,但传统制备工艺制得的大孔材料孔径分布宽,且不规则,其应用受到了一定的限制。上世纪 90 年代末,Vevel 等^[1]用胶晶模板法成功地制备了三维有序大孔(3DOM)材料,使大孔材料的研究进入了一个新阶段。这种 3DOM 材料,不仅具有一般大孔材料的大孔径,且孔径分布窄,孔道排列整齐有序,孔壁由纳米粒子组成,是一类新型大孔催化剂、吸附剂、色谱材料和

邬泉周 男,24 岁,博士生,现从事三维有序大孔材料研究。*联系人

广东省科技厅“十五”重点专项资助项目(A3040302)

2003-09-20 收稿,2004-01-19 接受

微生物载体，而且因为高度有序的空间点阵排列结构，是一种优化了的光子晶体。因此，引起学术界的广泛重视，发展十分迅速。本文结合笔者近年来对这一新型材料的研究工作和国内外文献，对该材料制备以及潜在应用作简要的综述，希望对感兴趣的读者有所裨益。

1 三维有序大孔(3DOM)材料的合成

目前所用方法一般有以下三个步骤：(1)制备规则排列的模板；(2)往模板间隙内填充所需的前驱物；(3)去掉模板，即可复制出 3DOM 材料。迄今为止，用此法已经制备了一大批 3DOM 材料，如单组分及多组分氧化物、金属和非金属单质、金属合金、硫属化合物、聚合物和有机硅杂化物等，表 1 列出了至今代表性的 3DOM 材料及其制备方法。扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)及 X 射线粉末衍射仪(XRD)等测试表明，这种模板法所得到的大孔材料，周期排列的球形孔洞阵列贯穿整个块体，并且大孔之间由小孔相连，形成了三维有序孔洞阵列结构的大孔材料。模板法复制产物精确度高，孔尺寸和周期性可通过改变微球尺寸来调节。

表 1 通过不同制备过程得到的 3DOM 材料的分类
Tab.1 Classification of 3DOM materials obtained by different preparation process

填充方法	3DOM 材料	模板	前驱物	转化过程	参考文献
滴 加 浸 泡 法	SiO ₂	PS	Si(OH) ₄	聚合	1
	SiO ₂ 、 TiO ₂ 、 ZrO ₂ 、 Al ₂ O ₃ 、 BaTiO ₃ 、 PbTiO ₃ 等	PS	醇盐	水解、溶胶-凝胶	2~4
	SiO ₂ 、 TiO ₂ 、 TiO ₂ / SiO ₂	PS	溶胶	溶胶-凝胶	5~6
	Eu ₂ O ₃ 、 Nd ₂ O ₃ 、 Sm ₂ O ₃	PS	Ln(EDTA)	热解	7
	Al ₂ O ₃	PS	AlCit	热解	8
	NiO、 Co ₃ O ₄ 、 MgO、 CaCO ₃ 、 Cr ₂ O ₃ 、 Ni 等	PS	草酸盐	化学转换、热解	9
	Ni _x Co _{1-x} 、 Mn ₃ Co ₇	PMMA	草酸盐	化学转换、热解	10
	分子筛、 Au	PS	纳米粒子	-	11,12
	C	SiO ₂	蔗糖、酚醛树脂	浓 H ₂ SO ₄ 分解、热解	13,14
	PS	SiO ₂	苯乙烯	聚合	15
	聚苯胺	PS	苯胺	聚合	16
	SiC	SiO ₂	聚碳硅烷、聚甲 基硅烷	热解	17
	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH	PMMA	无机盐	-	18
	Ni、 Pt、 Cu、 Ag、 Au	SiO ₂	金属无机盐	化学镀	19
	Ge	SiO ₂	Ge(OCH ₃) ₄	水解、H ₂ 还原	20
气相沉积法	Si	SiO ₂	Si ₂ H ₆	热解	21
	金刚石	SiO ₃	CH ₄ /H ₂	热解	14
	Ge	SiO ₄	Ge ₂ H ₆	热解	22
电沉积法	聚吡咯、聚苯胺、 聚并噻吩	PS		电聚合	23
	Au、 Pt、 Pd、 Co 、 PbO ₂ 、 CdS、 CdSe	PS	无机盐	电解沉积	24~26
	Ge、 CdTe、 GaAs、 CdSe 等	SiO ₂	无机盐、氧化物	电解沉积	27,28
共沉积法	SiO ₂ 、 TiO ₂ 、 铁磁体	PS	纳米粒子	-	29~30

PS：聚苯乙烯；PMMA：聚甲基丙烯酸甲酯

图 1 是笔者用聚苯乙烯(PS)胶晶为模板制备的 3DOM Cr₂O₃ 和 SiO₂ 材料的 SEM 照片。大量

实验表明,制备过程的每一步骤,如模板类型、前驱物种类、填充方法乃至转化过程条件,都会对最后得到的 3DOM 产物孔结构产生很大影响。

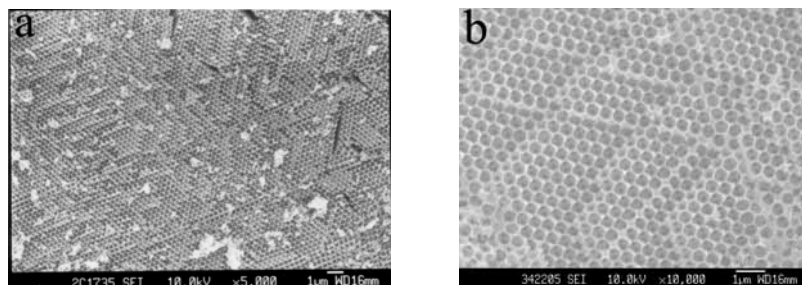


图 1 3DOM 材料的 SEM 图

Fig.1 SEM images of 3DOM materials

a Cr_2O_3 ; b SiO_2

1.1 胶晶模板

从表 1 可见,目前应用最多的模板有 PS 胶晶、PMMA 胶晶和 SiO_2 胶晶。胶晶的周期性点阵结构对最后 3DOM 材料的孔结构规整性有决定性影响,因此,胶晶组装是得到 3DOM 材料的关键步骤之一。胶晶可由单分散微球组装而成,关于单分散微球制备已有综述报道^[31]。Stöber-Fink-Bohn 法^[32]被广泛应用于制备 SiO_2 单分散微球,此法操作简便,通过控制反应物浓度,可制备出粒径 50nm ~ 2µm 范围的均一非晶态 SiO_2 微球。聚合物单分散微球采用乳液聚合法制备,通过控制不同的反应条件,如单体浓度、引发剂用量、溶液离子强度、反应温度和反应时间,可制备出粒径 20nm ~ 1µm 范围的均一单分散微球^[33]。粒径大于 1µm 的单分散微球可用两步法合成^[31],El-asser 等首先以乳液聚合法制备亚微米 PS 微球,再以同种单体或其它单体在可溶于水的质子惰性溶剂中溶胀,最后使新包覆在单分散微球上的单体聚合,所得微球粒径可达几百微米。

胶晶组装方法很多,如自然沉降法、离心法、胶体取向生长法和垂直沉积法等,已有多篇评述^[31,34]。其中,自然沉降法、离心法和垂直沉积法,不需特殊设备,操作简便有效,是广泛用于组装胶晶的方法。胶晶自组装形成的点阵结构,包括点缺陷、晶界、位错等现象,均可用光学显微镜和扫描电子显微镜清晰地观察到。图 2 是笔者用垂直沉积法得到的微球粒径约为 600nm 的 PS 薄膜 SEM 照片。

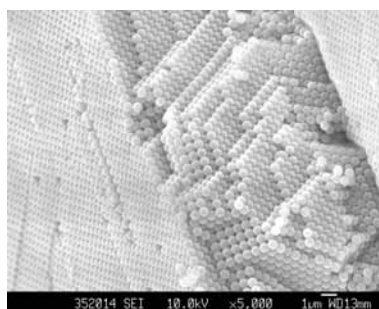


图 2 垂直沉积法制备的 PS 胶晶 SEM 图

Fig.2 SEM image of PS colloidal crystal prepared by vertical deposition

自然沉降法是获得点阵结构胶晶的一种理想方法,其基本原理是溶液中高分散微球通过自身重力及色散力作用,在自由能趋向最小的驱动下于基质表面成核和缓慢生长,自组装成具有规则排列点阵结构的胶晶。这种方法得到的胶晶缺陷少,但所需时间长,一般需要几星期乃至几个月。离心法是借助离心力作用,可以大大加速胶晶组装时间,根据微球大小选定合适的转速,只需几至二十几个小时就可以制得胶晶,但所得胶晶的缺陷比自然沉降法要多,可能是动力学和热力学所允许占据位置不容易达到平衡所致。因此,离心法比较适合于制备除光子晶体外的其它大孔材料,如催化剂载体、过滤及分离材料等。这两种方法适用于制备较大尺度的胶晶,自然沉降法还适用于制备薄膜。垂直沉积法是将载体的受沉积面垂直浸泡在单分散微球的胶乳中,随着胶乳溶剂缓慢蒸发,借助毛细作用力,使微球紧密有序地沉积到载体上,组装成胶晶。这是一种较为理想的薄膜胶晶组装方法,不仅可以有效地控制薄膜的厚度,而且能制备出由不同大小微球组装成的多层薄膜^[35,36]。

以上三种方法得到的胶晶一般都为多晶,以面心立方(fcc)结构或立方密堆积(ccp)结构为主,很少出现六方(hcp)密堆积结构。Míguez 等^[37]用自然沉降法制备 SiO_2 胶晶时发现,在很大的粒径范围内,fcc 结构是唯一的存在形态。Bolhuis 等^[38]用计算机模拟计算证明,fcc 结构要比 hcp 结构稳定。尽管如此,胶晶的表面状态或整个晶体堆积层中还存在各种缺陷,如点缺陷、晶界、位错和裂缝等。

此外,还有利用磁场作用组装法和超声组装法,后者能使胶球置于热、动力学所允许占据的位置,可达到高度有序的点阵结构^[31]。

最后只有去除模板才能得到大孔结构。可以根据不同的模板及产物选择不同的去除方法。焙烧法是去除有机模板常用的一种方法。控制合适的升温速度及焙烧温度对形成有序大孔结构及最后产物的晶型是非常重要的。模板的过快燃烧及过快的升温速度都将产生过多的气泡而不利于有序大孔结构的形成^[9]。模板还可用溶剂溶解去除,如 PS 微球可用甲苯、四氢呋喃和 CCl_4 等溶解; SiO_2 一般用 HF 去除,但它有剧毒,且 F^- 能与多种金属离子配位,大大限制了它的应用范围。Kuai 等^[39]在用 SiO_2 为模板制备 3DOM TiO_2 膜时,用 20% NaOH 溶液去除 SiO_2 模板,达到了良好的效果。用这两种方法所得的大孔材料孔径都有不同程度的收缩,溶解法的收缩程度一般比焙烧法小,但用溶剂溶解时,伴随着模板的溶胀,不利于有序大孔结构的形成^[3]。

1.2 前驱物选择

往模板间隙内填充的前驱物流体可以是液态物质,也可以是气态物质。实际上大多是液态物质,即前驱物本身或溶解于某种溶剂或混合溶剂所形成的溶液,甚至是纳米粒子溶胶或分散体。从前驱物到 3DOM 材料,前驱物在胶晶间隙中发生一系列转化过程,因此,前驱物选择必须考虑它的物理化学性质。前驱物和溶剂组成的溶液必须满足以下三个条件:(1)必须能润湿模板表面,但又不能溶解模板,避免破坏周期有序的胶晶结构;(2)前驱物在溶剂中需要有相当大的溶解度,以便在模板间隙内沉积足够量的前驱物,形成机械强度良好的三维大孔骨架;(3)在用焙烧法去掉模板时,前驱物或其经化学转变后的产物的熔点必须高于模板氧化分解温度,否则难于形成有序的大孔结构。目前所用前驱物溶液主要有金属醇盐、醇盐的醇溶液、氧化物溶胶、纳米粒子溶胶及柠檬酸盐醇溶液等。

醇盐是制备氧化物 3DOM 材料最常用的原料,用它已制备了一批大孔材料,如 Ti、Si 和 Zr/Y

等单组分或多组分氧化物和有机硅杂化物大孔材料^[2~4]。但它也存在一些局限性,如不易得到、价格高和易受空气湿度影响等^[2]。现在越来越多采用无机盐、乙酸盐和纳米粒子为原料来制备大孔材料。

无机盐和乙酸盐价格低,且容易得到。但很多可溶性盐熔点低和自身分解时的物理化学特性使得直接用它们为前驱物对形成有序的大孔骨架不利。Stein 等^[9]在用乙酸镍制备大孔 NiO 时发现,由于乙酸镍熔点过低,焙烧过程中前驱物与模板发生分离,得不到有序的大孔骨架结构,而将乙酸镍转变为高熔点的草酸镍后,则能得到 3DOM 结构。笔者在用硝酸铝为前驱物制备 3DOM Al₂O₃ 时,发现有大团聚粒子产生,这是因为硝酸铝很容易水解形成多核铝溶胶,在胶晶氧化分解过程发生脱水、脱羟基,易于进一步团聚;但是加入柠檬酸后,形成热稳定性较好的柠檬酸铝配合物,可有效地避免团聚粒子的产生,很好地保留了大孔骨架结构^[8]。因此,使用廉价无机盐为原料时,根据其自身物理化学特性,决定是否选用一种合适的配体很有必要。

直接用纳米粒子为原料,可制备出 3DOM 材料,而且所制 3DOM 材料的填充程度高,大孔收缩率比较小。Zhu 等^[11]直接用纳米沸石分子筛为原料,合成了具有微孔/大孔双孔道的 3DOM 材料。但纳米粒子的粒径必需足够小,以便容易填充到模板间隙内,否则会堵塞通道,只能填充表面几层。

1.3 填充方法

1.3.1 滴加、浸泡法 将前驱物溶液滴加到胶晶表面,或将胶晶直接浸泡到前驱物溶液内,前驱物通过毛细作用力渗透到胶晶间隙内,是最简便也是应用最广的前驱物填充方法。按照前驱物转变为产物所经历的不同过程,又可将其分为溶胶-凝胶法^[2~4]、盐沉积和化学转化法^[9,10]、纳米粒子烧结法^[11,12]、聚合法^[15,16]及化学镀法^[19]等。滴加、浸泡法已成功地制备了多种 3DOM 材料(见表 1)。但要使前驱物溶液能渗透到胶晶间隙内,除了溶液能湿润模板表面外,还必需控制适当的粘度,粘度太大,不易于渗透进模板间隙内。此外,前驱物溶液往往含有大量溶剂,甚至本身含有较大的有机基团,致使无机成分在模板间隙不能致密填充,大孔孔径出现较大程度的收缩。以醇盐为前驱物,孔径收缩一般为 20%~40%,用乙二胺四乙酸或柠檬酸为配体,孔径收缩为 42%~60%^[3,7,8]。尽管孔径有很大的收缩,孔结构仍能保持较高的三维有序性。图 1 展示的 SEM 照片分别为孔径收缩率为 50%和 22%的 3DOM Cr₂O₃ 和 SiO₂ 材料,由图 1 可见,大孔 Cr₂O₃ 材料在收缩率高达 50%的情况下,在约 380μm² 面积内仍能保持高度有序的三维结构特征。

1.3.2 化学气相沉积(CVD)法 应用化学气相沉积法,已成功地制备了其它方法难于制备的 3DOM 金刚石和硅等。Zakhidov 等^[14]首次用 CVD 法,以 2~5nm 的金刚石粒子为晶种,用 H₂ 和 CH₄ 在 SiO₂ 胶晶间隙内沉积金刚石,最后用 HF 去除 SiO₂ 模板,得到 3DOM 金刚石。Blanco 等^[21]以二硅烷为前驱物,用 CVD 法将 Si 沉积到 SiO₂ 胶晶间隙内,然后在 600 °C 下焙烧,生成多晶硅。最后去掉模板,得到 3DOM 硅。据报道用这种方法,沉积量可控可调,甚至可高达 100%。

1.3.3 电化学沉积法 电化学沉积法,是将沉积有模板的导电载体作为电解池阴极,金属离子或半导体物质通过电极还原沉积到模板间隙内。此法已被用于制备半导体、金属、金属氧化物和导电聚合物 3DOM 材料(见表 1)。电化学沉积法能确保模板间隙被物质完全充填。Braun 等^[25]用电化学沉积制备 CdSe 半导体大孔材料时,发现 CdSe 沉积从载体表面开始往外逐渐沉积,模板间隙完全被沉积物填充。这一特性使大孔材料在模板去除后,孔径收缩很小。Bartlett 等^[24]用此

法制备 3DOM PbO_2 ，所得材料孔径与所用模板微球直径相同。与别的方法相比，电化学沉积法的最大特点是，通过控制通入电量，可有效地控制所得 3DOM 大孔材料膜的厚度。

1.3.4 共沉积法 共沉积法是将模板微球与纳米粒子一起自然沉降，当微球自组装形成三维有序结构时，纳米粒子也在间隙内堆积，并随着溶剂的挥发，沉积量逐渐加大，直至模板间隙完全充满。由于直接用纳米粒子为原料，不需经过化学转化过程就能得到产物，而且填充量大，因此，得到的大孔材料孔径收缩率小。Pine 等^[29]制备的 TiO_2 和 SiO_2 孔径收缩仅为 6%，但沉积后得到了三个不同的层，上层为 PS 与纳米粒子的混合层，中间为纯 PS 层，最下层为纯纳米粒子层。因此，纳米粒子粒径与微球直径选择在一定的比值内，控制微球与纳米粒子的沉积速度至关重要。Xia 等^[30]在制备 3DOM 铁磁体时，认为所用 PS 微球直径必须大于纳米粒子粒径 10 倍。

2 应用与展望

胶晶模板法为制备 3DOM 材料提供了一个经济、简便而有效的方法。到现在为止，人们已制备了各种各样的 3DOM 材料，与此同时对它们的性能进行了探索。由于其兼有固体材料本身和周期有序结构两种特性，因此它在作为光子晶体、载体、催化剂、分离材料和电极材料等方面有着广泛的应用前景。

3DOM 材料是用作光子晶体最具潜力的一种材料。当大孔孔径与某一光波波长相匹配时，光波在其中传播发生布拉格衍射，导致这一波长范围内的光被禁止通过，即产生能带间隙。这种特性使 3DOM 材料在光控和控制原子分子自发辐射等技术上有重要应用前景。但要产生完整能带间隙，对大孔结构和固体材料都具有较高的要求，即：大孔须兼具亚微米尺寸和周期点阵结构，而且固体成分要有低体积分数、低吸光率和高介电常数(或折光系数)^[40]。早期人们用光刻法制备 3DOM 材料，但它只局限在表面几层，深层大孔结构很难制得，而且此法操作复杂，价格高。用胶晶模板法制备光学 3DOM 材料，操作简便，价格低，容易得到周期性可调、介电常数高和光子禁带光谱范围宽的 3DOM 材料，为光子晶体的实际应用提供了可能。Zakhidow 等用模板法合成出导电 3DOM 碳，具有强烈的乳光，光子能带在红外区。Stein、Velez 和 Colvin 等制备了高度有序的金属 3DOM 材料，具有实用的光学性质。Pine 等合成的 3DOM 材料均出现禁带^[41]。但目前所制备的 3DOM 材料都存在光子能带不完整的现象，其中部分原因是孔壁不致密，且存在诸如裂缝、点缺陷和无序孔道等多种缺陷。因此，优选制备条件，严格控制每一制备过程，尽可能地增大孔壁致密性和减少缺陷将是光子晶体制备中的极具挑战性的课题。

作为催化剂、载体、分离材料和电极材料，主要得益于它的宽敞孔道和孔径分布均一性，对孔结构规整性不像光学器件要求那么高。较宽的孔道可以大大减小物质的传递阻力，有利于如蛋白质等生物大分子传输。同时，由于大的空腔作为载体可以让生物酶等具有高催化活性的生物大分子固定在孔壁内。而且大孔孔壁一般都由纳米粒子构成，表面进一步修饰，有可能产生独特的催化特性。Scott 等^[42]对 3DOM SnO_2 的气敏性研究表明，孔壁由纳米粒子构成的 3DOM SnO_2 材料，具有接近理想气敏元件的特性。Stein 等^[37]用负载了金属银的 3DOM $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对乙烯环氧化反应的研究表明，所得环氧乙烷的产率明显高于以商业上的普通大孔 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体所得的产率。Dunn 等^[43]的研究表明，用 3DOM V_2O_5 为锂电池电极材料，有利于物质传质，从而降低了电极极化。

模板法制备 3DOM 材料的研究才只有六七年的时间,对于它们的性能和潜在应用研究还比较少,其中原因是制备孔壁致密性好、强度高、三维周期性优良的大尺度 3DOM 材料还比较困难。其在光学方面的应用,评估材料中缺陷对其光学性能的影响以及产生完整能带间隙所允许的最少缺陷数,是两个亟待解决的重要课题。作为催化及吸附材料,大孔材料孔壁功能化将是今后的研究方向之一,如在孔壁表面负载纳米粒子、进行有机官能团功能化修饰,使其具有特殊性能。目前,制备方法、合成过程工艺还在不断地开发、优化,新型 3DOM 材料还在不断涌现。3DOM 材料对未来光学及催化分离等领域相关技术的发展将产生巨大影响。

参考文献

- [1] O D Velez, T A Jede, R F Lobo et al. *Nature*, 1997, 389: 447~448.
- [2] B T Holland, C F Blanford, A Stein. *Science*, 1998, 281: 538~540.
- [3] B T Holland, C F Blanford, T Do et al. *Chem. Mater.*, 1999, 11: 795~805.
- [4] Z Le, J Li, Y Zhang et al. *J. Mater. Chem.*, 2000, 10: 2629~2631.
- [5] 沈 勇, 邬泉周, 李玉光. *催化学报*, 2002, 23: 179~181.
- [6] 沈 勇, 邬泉周, 李玉光. *无机材料学报*, 2003, 18(2): 400~406.
- [7] Y Zhang, Z Lei, J Li et al. *New J. Chem.*, 2001, 25: 1118~1120.
- [8] 邬泉周, 沈 勇, 李玉光. *物理化学学报*, 2003, 19(8): 737~741.
- [9] H Yan, C F Blanford, B T Holland et al. *Chem. Mater.*, 2000, 12: 1134~1141.
- [10] H Yan, C F Blanford, W H Smyrl et al. *Chem. Comm.*, 2000, 1477~1478.
- [11] G Zhu, S Qiu, F Gao et al. *J. Mater. Chem.* 2001, 11: 1687~1693.
- [12] O D Velez, P M Tessier, A M Lenhoff et al. *Nature*, 1999, 401: 548.
- [13] Lei Z, Zhang Y, Wang H et al. *J. Mater. Chem.*, 2001, 11: 1975~1977.
- [14] A A Zakhidov, R H Baughman, Z Iqbal et al. *Science*, 1998, 282: 897~901.
- [15] 容建华, 杨振忠, 齐 凯 等. *科学通报*, 2000, 45(15): 1627~1630.
- [16] D Wang, F Caruso. *Adv. Mater.*, 2001, 13: 350~353.
- [17] I K Sung, S B Yoon, J S Yu et al. *Chem. Comm.*, 2002, 1480~1481.
- [18] J Brian, A Stein. *Chem. Mater.*, 2002, 14: 3326~3331.
- [19] P Jiang, J Cizeron, J F Bertone et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121: 7957~7958.
- [20] H Míguez, F Meseguer, C López et al. *Langmuir*, 2000, 16: 4405~4408.
- [21] A Blanco, E Chomski, S Grabtchak et al. *Nature*, 2000, 405: 437~440.
- [22] H Miguea, E Chomski, F García-Santamaría et al. *Adv. Mater.*, 2001, 13(21): 1634~1637.
- [23] P N Bartlett, P R Birkin, M A Ghanem et al. *J. Mater. Chem.*, 2001, 11: 849~853.
- [24] P N Bartlett, T Dunford, M Ghanem. *J. Mater. Chem.*, 2002, 12: 3130~3135.
- [25] P V Braun, P Wiltzius. *Nature*, 1999, 402: 603~604.
- [26] P N Bartlett, J J Baumberg, P R Birkin et al. *Chem. Mater.*, 2002, 14: 2199~2208.
- [27] K Vugt, F I DrieA, R W Tjerkstra et al. *Chem. Comm.*, 2002, 18: 2054~2055.
- [28] Y C Lee, T J Kuo, C J Hsu et al. *Langmuir*, 2002, 18: 9942~9946.
- [29] G Subramanian, V N Manoharan, J D Thorne et al. *Adv. Mater.*, 1999, 11(15): 1261~1265.
- [30] B Gates, Y Xia. *Adv. Mater.*, 2001, 13: 1605~1608.
- [31] 陈祖耀, 郝凌云, 江万权 等. *微纳电子技术*, 2002, 2: 22~28.
- [32] W Stöber, A Fink, E Bohn. *J. Colloid Interface Sci.*, 1968, 26: 62~69.
- [33] J W Goodwin, J Hearn, C C Ho et al. *Colloid & Polymer Sci.*, 1974, 252: 464~471.
- [34] A Stein. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001, 44~45: 227~239.
- [35] P Jiang, F Bertone, K S Hwang et al. *Chem. Mater.*, 1999, 11: 2132~2140.
- [36] P Jiang, G N Ostojic, R Naral et al. *Adv. Mater.*, 2001, 13(6): 389~393.
- [37] H Míguez, F Meseguer, C López et al. *Langmuir*, 1997, 13: 6009~6011.
- [38] P G Bolhuis, D Frenkel, S Mau et al. *Nature*, 1997, 388: 235~237.
- [39] S Kuai, S Badilescu, G Bader et al. *Adv. Mater.*, 2003, 15: 73~75.
- [40] A Stein, R C Schrodin. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2001, 5: 553~564.
- [41] 陈祖耀, 郝凌云, 江万权 等. *微纳电子技术*, 2002, 3: 21~25.
- [42] W J Scott R, S M Yang, G Chabanis et al. *Adv. Mater.*, 2001, 13: 1468~1472.
- [43] J S Sakamoto, B Dunn. *J. Mater. Chem.*, 2002, 12: 2859~2861.