

模板法合成有序大孔材料研究进展

李海青 闫卫东* 沈晓莉 李贺新 张旭 杨敏 黄英娟

(河北工业大学化工学院高分子科学与工程研究所 天津 300130)

摘 要 合成有序大孔材料的最有效的方法是模板法, 关于这方面的研究, 近年来已经成为材料科学领域的一个研究热点。为此, 本文对近年来有序大孔材料合成及应用方面的研究进展情况进行了综述。

关键词 有序大孔材料 模板法 合成

Progress in the Synthesis of Ordered Macroporous Materials by Template Approach

Li Haiqing, Yan Weidong*, Shen Xiaoli, Li Hexin, Zhang Xu,

Yang Min, Huang Yingjuan

(Institute of Polymer Science and Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130)

Abstract The most effective approach to synthesize three-dimensionally ordered macroporous(3DOM) solids is template method, to which much attention has been paid recently. In this paper, the development of the preparation and application of 3DOM solids are reviewed.

Key words Ordered macroporous materials, Template approach, Synthesis

三维有序大孔材料(Three-dimensionally Ordered Macroporous Materials, 3DOM 材料)孔的分布均一有序、孔径大(按国际纯粹和应用化学联合会 IUPAC 的说法, 孔径 $>50\text{nm}$)、比表面积大、孔隙率高, 具有特殊的光子晶体性质和尺寸依赖性效应, 因而在传感器^[1,2]、光子芯片^[3]以及光子带隙(Photonic band gap, PBG)和生物活性等材料的制备方面具有广泛的应用前景, 从而引起了国内外学者们的极大兴趣, 成为当前材料学研究的热点之一。但迄今为止, 在诸多的有序大孔材料的合成方法中应用最为普遍和最有效的是模板法。该方法简便、经济, 不仅所制得的大孔材料孔径分布窄、孔隙率高^[4], 而且途径多样, 从而可以根据模板的形状和向孔隙中填充物质的不同, 制备各种形状和质地的大孔材料。

模板法合成 3DOM 材料主要取决于以下两个因素: (1)模板的不同制备方法; (2)向模板的孔隙中填充物质的不同方式。

1 3DOM 材料的合成

1.1 胶体晶模板法(Colloidal Crystal Template)

应用胶体晶模板合成 3DOM 材料程序如图 1 所示。首先向胶体晶模板的孔隙中填充各种能

李海青 男, 25 岁, 硕士生, 现从事三维有序大孔材料及其表面功能化的研究。*联系人, E-mail: yanwd@hebut.edu.cn

国家自然科学基金资助项目(50273009)

2003-10-10 收稿, 2004-02-15 接受

固化的液体前驱物, 固化后去模板, 即可得到 3DOM 材料(微结构如图 2、3 所示)。

在该过程中, 胶体晶模板的合成至关重要, 目前应用最有代表性的是 Stober-Fink-Bohn 法合成的 SiO_2 胶体晶模板^[5]。该方法将正硅酸乙酯(TEOS)在碱性条件下水解所得到的 SiO_2 微球通过自然沉降(通常粒径 $<600\text{nm}$ ^[6])和离心分离^[7]等手段固定成为正六边形或正四边形的紧密堆积结构, 形成 SiO_2 胶体晶模板。 SiO_2 胶体晶模板通常需要经过高温烧结使模板微球间融合成颈, 这样不但增强了模板的机械强度, 而且使所制备的大孔材料的球孔之间相互连通, 既方便了物质的传输, 同时也为模板的溶液法去除提供了通道。但烧结程度不宜过高, 否则会使模板微球间的孔隙过小, 阻碍前驱物质的填充^[8]。另外, 应用种子乳液法制备的聚苯乙烯(PS)胶体晶模板^[9]和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)胶体晶模板^[10], 因其单分散的液滴具有高形变和易去除的特点, 在一般情况下, 不但无需烧结, 而且还克服了无机凝胶在干燥和陈化过程中的断裂和粉碎的弊端, 所以应用范围也比较广。此外, Jiang 等还合成了粒径分布在 $200 \sim 500\text{nm}$ 的单分散 TiO_2 胶体晶模板^[11]。对于聚合物模板的去除, 一般采用溶剂法、高温烧结法和光降解法^[12]等。如: PS 模板通常用四氢呋喃溶剂或高温灼烧(高于 450°C)去除, 而 SiO_2 模板一般用氢氟酸溶液去除。

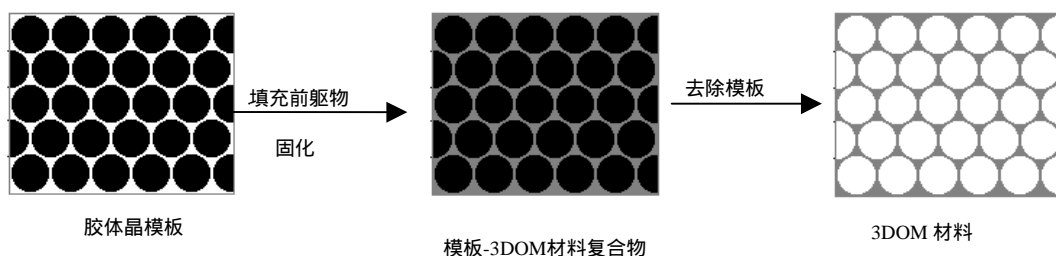


图 1 胶体晶模板法合成 3DOM 材料示意图

Fig.1 Schematic of the replication of colloidal crystal structure into 3DOM solids

对于前驱物向模板孔隙中的填充方法, 近年来研究者们进行了大量的探索, 以期能够在进一步提高模板填充率的同时制备出各种各样的性能优异的 3DOM 材料。

1.1.1 聚合法 利用真空压差作用、超声分散作用和胶体晶模板微球间形成的纳米尺寸弯液面所造成的毛细管力作用, 将单体扩散到模板的孔隙中, 而后引发单体聚合, 去模板, 可得到 3DOM 聚合物材料, 如: 间规聚苯乙烯(sPS)^[13]、聚丙烯腈(PAN)^[14]等。该方法程序简单、操作方便。但会造成不同程度的填充缺陷, 从而导致填充体系的不连续性, 造成孔材料的孔径严重收缩(有的高达 30%)和材料性能的不稳定^[15]。

除此之外, 通过向胶体晶模板中填充聚合物溶液, 而后挥发掉溶剂, 也可实现 3DOM 材料的制备。如: 将 1,1-二氯乙烯与三氯乙烯的共聚物的环己酮溶液填充到 SiO_2 模板中, 而后在 $155 \sim 160^\circ\text{C}$ 条件下蒸发掉溶剂, 从而制得 3DOM 铁电聚合物^[12]。该方法不宜应用于导电聚合物的合成上, 因为导电聚合物在通常的溶剂中流动性较差, 难于直接填充到模板中, 为此, Wang 等^[16]应用纳米化学技术合成了导电聚合物, 他们以用水润湿的 PS 为模板, 用离心/过滤方法先后将苯胺的氯化物的水溶液和 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液以相同的离心速度填充到模板的孔隙中, 然后引发苯胺的氧化聚合, THF 去除模板后, 可得到 3DOM 聚苯胺。该 3DOM 材料最突出的特点是孔径收

缩小($\sim 15\%$), 只为溶液-凝胶法的 $1/2$ 。这可能是聚苯胺不溶于水, 故在溶液中其大分子团聚成纳米粒子, 堆叠在模板微球的孔隙中, 增大了孔材料的固体体积比的缘故。另外研究还表明, 较低的离心速率, 较长的离心时间也有利于降低孔径的收缩率。3DOM 导电聚合物还可以应用电化学沉降法来制备。

1.1.2 电化学沉积法(Electrochemical Deposition) 将模板直接置于电化学电池的电极上, 施加电压后, 电解质会在电场的作用下在胶体晶模板的孔隙中逐渐沉积。沉积的方式因填充物质的不同而不同, 对 CdSe 等 - 半导体采用自上而下的沉积方式^[17], 该沉积方式不但可以实现模板孔隙的完全填充, 精确复制模板结构, 而且填充不受孔隙结构的复杂程度和孔隙深度的限制^[18]; 对金属和 PbO_2 等金属氧化物则采用在模板微球表面层层沉积的生长方式^[15,19]; 聚合物在模板孔隙中的生长, 则依据胶体晶的几何形状而定, 具有高度的方向性^[20]。而对其它填充物在模板孔隙中的生长方式目前还没有更深入的报道。

电化学沉积法在制备高介电材料和光子晶体方面仍然是一条很有应用前景的途径。迄今为止, 人们已经利用该方法合成了各种各样的金属、半导体和聚合物等 3DOM 材料。Braun 等^[21]用该方法合成了 CdSe 半导体大孔材料。因为半导体 CdSe、Si、Ge 等具有较高的折光指数和较好的机械强度, 又因为孔材料结构紧密, 且在模板去除后几乎没有收缩, 进而最大化了孔材料的折光指数比, 从而该方法为制备完全光子带隙材料提供了一条理想的途径。然而对于导电聚合物, 因为其折光指数较低, 再加上溶剂去除模板后有机溶剂的溶胀作用又使孔径的收缩率变得很大($13\% \sim 40\%$), 所以不适合用来制备 PBG 材料, 但它可控性好, 不但可以根据聚合物的沉积量来调控孔壁厚度, 而且可以通过改变合成条件来实现孔材料结构可控和光子性质可控, 同时它也是制备光活性大孔材料的理想方法^[22]。另外, Bartlett 等^[23]以 PS 为模板, 用化学沉积法制备了 3DOM 聚吡啶、聚苯胺等导电材料, 不但提高了导电聚合物的导电性, 而且还克服了在氧化还原反应过程中的离子流动性, 从而进一步提高了导电聚合物的应用价值。用电化学沉积法制得的金属大孔材料, 结构紧密有序, 在可见光范围内比较容易获得完全光子带隙, 而且尺寸在模板去除后没有收缩, 但和大多数的无机材料一样都比较容易碎裂。Wijnhoven 等^[24]用该方法合成了 3DOM 金属金材料。

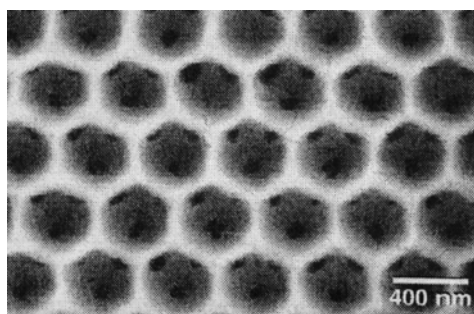


图 2 高分辨率 3DOM Silica 电镜照片^[12]

Fig.2 High magnification SEM of 3DOM Silica^[12]

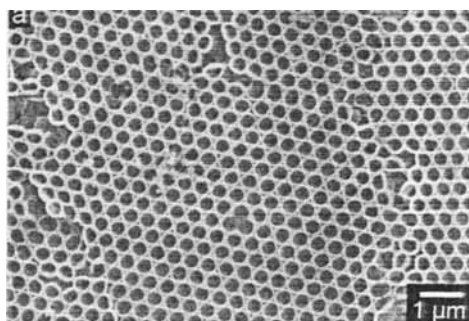


图 3 3DOM CdSe 电镜照片^[21]

Fig.3 SEM image of 3DOM CdSe^[21]

1.1.3 纳米晶粒的烧结法 应用化学方法合成纳米级的金属盐粒子溶液或直接选用金属粒子溶

液, 将胶体晶模板进入其中, 缓慢蒸发掉溶剂, 这样几近单分散的纳米晶粒在模板的微球表面自然堆积形成紧密的固体附着层, 而后在空气或氮气氛围中经过适当温度的烧结, 去模板, 就会分别得到金属氧化物(空气气氛中)和纯金属(氮气气氛中)的有序大孔材料。大孔金属氧化物还可以在氮气气氛中经过进一步烧结最终转化成纯的金属大孔材料, 转化率因烧结程度的不同而不同, 而且在转化过程中所产生的 CO 和 CO_2 气体并不会引起材料晶格结构的破坏。不仅如此, 孔的尺寸还可以通过对纳米晶粒的尺寸调节来实现, 小的晶粒产生较厚的孔壁和较小的孔径^[25]。

该方法普适性广, 填充简便, 快捷有效, 可控性好。目前主要用于制备大孔半导体材料和大孔金属及金属氧化物材料, 同时也为其它大孔硫化物材料的制备提供了一条新的途径。Gates 等^[26]用该方法合成了有序面积达几平方厘米的磁性大孔材料, 该材料展示了极好的光学性能和磁学相应性能。另外, Lei 等^[27]以 SiO_2 为模板用此方法合成了 CdSe 大孔材料。该方法不仅有效地解决了 CdSe 孔材料孔间连通困难的问题, 而且克服了电化学沉积法工作电极难于制备和产品难于纯化等一系列问题。

尽管如此, 所制备得到的金属介电材料, 尤其是金、银等大孔金属质地相当脆, 机械强度和热稳定性都很差。为此, Wang 等^[28]以 PS 为模板, 用 Au-SiO_2 的核壳纳米晶粒为填充物, 经过高温烧结, 在去模板的同时使 SiO_2 壳体间相互融结, 从而首次合成了核-壳有序大孔材料, 为大孔材料的合成又提供了一条新的途径。

1.1.4 溶液-凝胶法 通过溶液-凝胶法可以用醇盐前驱物和醇盐/金属醋酸盐混合物来制备 3DOM 金属氧化物材料。这些前驱物可以直接使用, 但通常都需要经过醇溶液进行稀释处理, 以通过对醇盐的浓度控制实现对溶液-凝胶反应速率的控制。因反应速率过快, 会引起模板孔隙阻塞, 从而妨碍孔材料均相结构的合成; 另一方面, 稀释也会引起孔壁厚度的降低和孔径的严重收缩 (5% ~ 30%), 因此通过一系列实验来确定最佳的醇盐/醇的摩尔比是必要的。另外, 前驱物在填充前需要进行预脱水, 以避免遇潮水解, 水解反应和缩合反应可以通过加入酸或碱或者利用模板微球表面的酸性基团等进行催化^[29]。

总之, 该方法前驱物易于制备, 操作简单, 但产品易碎裂, 孔径收缩率大。

1.1.5 化学气相沉积法 (Chemical Vapor Deposition, CVD) 最早应用 CVD 技术合成 3DOM 材料出现在 1998 年, 当时 Zakhidove 等^[30]将 25% 的丙烯-氮气混合气体于常压、800 °C 条件下热解 6h, 去模板后合成了石墨碳大孔材料。CVD 法有着显著的优点: 不但物质填充均匀, 而且填充率可控性好, 控制沉淀条件可以实现 0~100% 的填充。CVD 法也可以用来制备半导体材料, 如 Goluber 等^[31]以 SiO_2 为模板, 5% 的 SiH_4 -Ar 气体混合物经过热分解形成的 Si 被均匀地沉淀在 SiO_2 模板微球表面, 再经过适当的退火处理, 去模板, 即得到大孔 Si 材料。因为材料 Si 具有较高的折光指数, 从而可以用来制备 PBG 材料, 另外, 这些材料在红外区域的电子通讯应用方面也有着广泛的应用潜力^[28]。但是, CVD 技术所制得的宽带隙半导体是否能在可见光区域内形成完全光子带隙目前尚不能确定。

此外, 近年来, 在大孔金属、合金和半导体材料的制备方面还出现了化学镀层法^[25]及离子喷淋和激光喷淋^[19]等方法。尽管目前这些方法都还有很多的缺陷, 但其都从不同的角度作出了积极的思考和探索。

1.2 两步模板法(Two-Step Template)

2002 年, Jiang 等^[32]发展了利用一种胶体晶模板制备另一种胶体晶模板的方法——两步模板法。该方法包括两个步骤:用胶体晶模板合成 3DOM 有机材料,然后以此大孔材料为模板,向其孔隙中填充不同的前驱物,根据前驱物与孔壁的粘附性与否可以分别制备得到各种各样的高度单分散的胶体晶材料和中空胶体晶材料。两步模板法不仅为制备更多的胶体晶模板提供了一条有效的途径,而且还通过该方法制备了具有均相壳体的中空微球,这些微球在可控释放胶囊、药物转移、人造细胞等领域有着广泛的应用前景。

1.3 生物骨架模板法(Bioskeletons Template)

为了进一步把模板法的应用拓展到孔径在微米级的有序大孔材料的合成上, Seshadri 等^[33]以一种海胆骨架形片层碳酸钙为模板,合成了金属大孔材料。该模板具有直径约 $15\mu\text{m}$ 的有序多孔结构和 50% 的孔隙率。实验将预先制得的金属粒子覆盖在模板的孔隙壁上,再经过高温烧结,去模板,即可得到一种双表面的金属金的有序大孔材料。如图 4、5 所示。该法因为具有 50% 的可填充空间,与传统的胶体晶模板的 26% 的可填充空间相比,孔壁厚度具有更大的操作空间($\sim 5\text{cm}$),孔材料的机械强度更高,而且孔径分布高度可控,孔间连通性好,发生填充缺陷的几率较低。此外,该方法还能制备更广泛的具有独特结构和形态的无机材料。

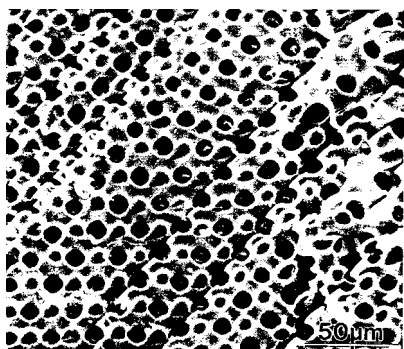


图 4 海胆骨架碳酸钙模板电镜照片^[33]

Fig.4 SEM image of echinoid Skeletal calcite template^[33]

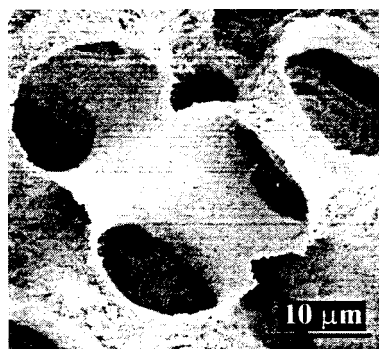


图 5 3DOM 金属电镜照片^[33]

Fig.5 SEM image of 3DOM gold with double-sided surface^[33]

总之,近几年新出现的模板较少,人们主要致力于现有模板为基础的新的填充工艺的探索 and 具有光明应用前景的新材料的开发研究。

2 3DOM 材料的应用

2.1 3DOM 材料的光学性质及应用

由于 3DOM 材料的介电常数随空间呈周期性分布,所以 3DOM 材料是一种优良的光子晶体材料,展示出良好的光子带隙效应^[34]。若一系列波长的光在任何方向上都不能透过 3DOM 材料,则称该材料为完全光子带隙(Complete PBG)材料;若在某些方向上能部分透过,则称该材料为光子禁带(Photonic stop band, PSB)材料。其中,完全光子带隙材料因为可以广泛应用于光学集成电路、单模式光散射二极管、低临界激光通讯等领域,因而成为现在研究者竞相研究的焦点。但其合成条件相当苛刻,不但要求 3DOM 材料具有亚微米级的孔径、较低的固体体积比

(20% ~ 30%)，而且还要求其具有高的透明性、高的折光指数比(>2.8)和孔的长程有序性。其中，后两个条件较难满足。虽然目前有报道说 Ge 和 GaP 具有较高的折光指数，但由于现有技术的模板填充非完全均相问题仍然是一条难以逾越的障碍。

迄今为止，多数 3DOM 材料都呈现出 PSB 效应。近年来，研究者们对此进行了一系列的研究表明，3DOM 材料所展示的光学性质可以通过 3DOM 材料的组成、孔间距、折光指数比和固体体积比等因素的改变来实现调节。如：PSB 的峰宽随孔壁厚度的增加而迅速下降，而当达到某临界点以后，孔壁厚度的影响不再明显，同时，峰宽还随着孔材料的介电常数比的降低而降低^[35]；增大 3DOM 聚甲基丙烯酸甲酯的拉伸比，带隙位置将发生蓝移^[36]。此外，通过改变其周围环境，如：溶液的 pH、浓度、外加磁场的磁场强度等因素也可改变 3DOM 材料的光学性质。例如：在 3DOM 聚合物的球孔中充以液晶，利用其向列对外加电场和温度的敏感性来用电压和温度实现 3DOM 材料的带隙位置的调控性^[37]。

基于上述性质，3DOM 材料可应用于化学传感器、光学过滤器或光子颜料等材料的制备。例如：Qian 等^[2]就将 3DOM 材料应用于生物传感器的合成，他们在 3DOM PS 膜表面物理吸附一层蛋白质，然后使其与溶液中的待分析物发生作用，这时孔材料的平均折光指数会由于待分析物质的附着而发生相应的变化，通过紫外-可见光透射，引起衍射峰位置发生相应的红移或蓝移，从而实现了对特定物质的识别。另外，Bu 等^[14]把 3DOM PAN 经过高温热解，制备得到了 3DOM 碳材料，该材料具有优越的耐热和耐腐蚀性能，且折光指数较高，所以可将其应用于在强酸、强碱及高温条件下使用的 PBG 材料的设计。

2.2 3DOM 材料在吸附方面的应用

对孔材料进行表面改性，可有效地调节孔材料的表面性质，改善孔材料的吸附性能。如：Schroden 等^[38]在 3DOM 二氧化钛和二氧化锆的表面引入了巯基基团，合成了巯基-金属氧化物大孔材料。该改性的 3DOM 材料虽然较介孔材料具有较小的比表面积，但其孔径较大，可以使溶液更容易渗入其中，故其可有效地应用于溶液中重金属离子的吸附，且吸附量较高，是一种很有应用前景的废水清洁吸附剂。实验表明：该 3DOM 材料对 Hg 离子的吸附能力为 0.33 ~ 1.41 mmol/g，对 Pb 离子的吸附能力为 0.27 ~ 1.24 mmol/g。经 HCl 处理后可再生，再生后的负载量可达到原吸附能力的 2/3。

2.3 3DOM 材料的其它应用

近年来，研究者在探索 3DOM 材料用途方面也取得了相应的进展。如：利用当 3DOM TiO_2 、 SnO_2 等半导体金属氧化物与某些气体发生反应时，在孔材料表面由于形成空间电荷区，进而引起孔材料的导电性发生变化的性质，Scott 等^[1]首次制备了对特定气体具有识别作用的气体探测器。另外，由于 3DOM 材料结构的高度有序性，若应用于电极材料，可极大地缩短离子的传输路径，提高离子的传输量，降低电极的极化程度，为此，Sakamoto 等^[39]合成了 3DOM V_2O_5 作为锂离子分相电池电极。3DOM 材料还可应用于催化剂的载体^[12]，如：3DOM α -氧化铝负载金属银催化乙烯氧化反应，比商用的银改性的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂具有更高的选择性和转化率。

3 结语

3DOM 材料的合成及应用研究目前已经取得了一系列的重要成果，但是 3DOM 材料本身结

构的缺陷以及可控性不理想等问题, 仍是制约实现其潜在应用价值的主要因素。为此, 一方面, 需要探索新的模板的合成方法。目前合成 3DOM 所用的模板较为有限(主要为 PS、SiO₂、PMMA 胶体晶模板), 新模板若能较容易地去除, 或具有特殊的功能表面都有可能对孔材料的表面和结构产生一定的积极影响。新的模板填充工艺的开发, 也为进一步减小填充缺陷和去模板后的孔径的收缩率提供了可能; 另一方面, 在孔材料表面引入功能性基团, 以赋予材料多种多样的功能特性, 从而进一步拓展 3DOM 材料的使用领域。目前, 这方面的研究还并不广泛, 因此, 孔材料表面的功能化也是 3DOM 材料在将来面向应用的发展过程中的主要研究方向之一。此外, 研究 3DOM 材料的结构与性能之间的关系, 如: 孔径、孔壁厚度对孔材料机械性能、光学性能的影响规律等, 都为研究者们提供了广阔的研究空间。

参考文献

- [1] R W J Scott, S M Yang, G Chabanis et al. *Adv. Mater.*, 2001, 13: 1468~1471.
- [2] W P Qian, Z Z Gu, A Fujishima et al. *Langmuir*, 2002, 18 (11): 4526~4529.
- [3] G A Ozin, S M Yang. *Adv. Funct. Mater.*, 2001, 11 (2): 95~104.
- [4] S H Park, Y N Xia. *Chem. Mater.*, 1998, 10 (7): 1745~1747.
- [5] W Stober, A Fink, E Bohn. *J. Colloid Interface Sci.*, 1968, 26: 62~69.
- [6] F Meseguer, A Blanco, H Miguez et al. *Colloid and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2002, 202: 281~290.
- [7] J E G J Wijnhoven, W L Vos. *Science*, 1998, 281: 802~804.
- [8] Y H Guo, Y Yang, C W Hu et al. *J. Mater. Chem.*, 2002, 12: 3046~3050.
- [9] L Y Hao, Y Zhou, W Q Jiang et al. *Chemical Journal of Chinese Universities-Chinese*, 2001, 22 (11): 1945~1947.
- [10] M A Al-Daous, A Stein. *Chemistry of Materials*, 2003, 15 (13): 2638~2645.
- [11] X C Jiang, T Herricks, Y N Xia. *Adv. Mater.*, 2003, 14: 1205~1209.
- [12] A Stein, R C Schroden. *Current Opinion in Solid & Materials Science*, 2001, 5: 553~564.
- [13] 闫卫东, 李 丹, 容建华 等. *高等学校化学学报*, 2002, 23 (2): 330~332.
- [14] H T Bu, J H Rong, Z Z Yang. *Macromol. Rapid Commun.*, 2002, 23: 460~464.
- [15] P N Bartlett, T Duinford, M A Ghanem. *J. Mater. Chem.*, 2002, 12: 3130~3135.
- [16] D Wang, F Caruso. *Adv. Mater.*, 2001, 13 (5): 350~353.
- [17] D J Norris, Y A Vlasov. *Adv. Mater.*, 2001, 13 (6): 371~376.
- [18] P V Braun, Wiltzius. *Adv. Mater.*, 2001, 13 (7): 482~485.
- [19] Q Luo, P Z J Liu, L Li et al. *Adv. Mater.*, 2001, 13 (4): 286~289.
- [20] T Cassagneau, F Caruso. *Adv. Mater.*, 2002, 14 (1): 34~38.
- [21] P V Braun, P Wiltzius. *Nature*, 1999, 402: 603~604.
- [22] P V Braun, P Wiltzius. *Current Opinion in Colloidal & Interface Science*, 2002, 7: 116~123.
- [23] P N Bartlett, P R Birkin, M A Ghanem et al. *J. Mater. Chem.*, 2001, 11: 849~853.
- [24] J E G J Wijnhoven, S J M Zevenhuizen, M A Hendriks et al. *Adv. Mater.*, 2000, 12 (12): 888~890.
- [25] K M Kulinowski, P Jiang, H Vaswani et al. *Adv. Mater.*, 2000 (11), 12: 833~837.
- [26] B Gates, Y N Xia. *Adv. Mater.*, 2001, 13 (21): 1605~1608.
- [27] A B Lei, J M Li, Y X Ke et al. *J. Mater. Chem.*, 2001, 11: 1778~1780.
- [28] D Y Wang, V Salgueirino-Maceira, L M Liz-Marzan et al. *Adv. Mater.*, 2002, 14 (12): 908~912.
- [29] M Lanata, M Cherchi, A Zappettini et al. *Optical Materials*, 2001, 17: 11~14.
- [30] A A Zakhidov, R H Baughman, A Iqbal et al. *Science*, 1998, 282: 897~901.
- [31] V G Golubev, J L Hutchison, V A Kosobukin et al. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2002, (299~302): 1062~1069.
- [32] P Jiang, J F Bertone, V L Colvin. *Science*, 2001, 291 (19): 453~457.
- [33] R Seshadri, F C Meldrum. *Adv. Mater.*, 2000, 12 (15): 1149~1151.
- [34] 杨旅云, 邱建容. *激光与光电子学进展*, 2003, 40 (8): 51~56.
- [35] J F Bertone, P Jiang, K S Hwang et al. *Phys. Rev. Lett.*, 1999, 83 (2): 300~303.
- [36] K Sunioka, H Kayashima, T Tesutsui. *Adv. Mater.*, 2002, 14 (18): 1284~1286.
- [37] M Ozaki, Y Shimoda, M Kasano et al. *Adv. Mater.*, 2002, 14 (7): 514~518.
- [38] R C Schroden, M Al-Daous, S Sokolov et al. *J. Mater. Chem.*, 2002, 12: 3261~3267.
- [39] J S Sakamoto, B Dumm. *J. Mater. Chem.*, 2002, 12: 2859~2861.