

进展评述

气体膨胀液体技术制备纳米微粒研究进展

郭艳珍 张西沙 张俊林 秦瑞红 陈亚静 李宏平*

(郑州大学化学系 郑州 450001)

摘 要 近年来,利用气体膨胀液体的相行为已经开发了许多气体膨胀液体微粒制备方法,并已在制备无机、有机材料、有机金属固体、医药、电子等方面的微细颗粒方面得到广泛应用。本文介绍了气体膨胀液体制备纳米颗粒的研究和应用进展。

关键词 气体膨胀液体 纳米微粒 微粒制备

Progress of Nanoparticle Formation in Gas Expanded Liquids

Guo Yanzhen, Zhang Xisha, Zhang Junlin, Qin Ruihong, Chen Yajing, Li Hongping*

(Department of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001)

Abstract A variety of methods for the preparation of nanoparticles from organic, inorganic, or organometallic solids have been developed based upon the phase behavior of gas expanded liquids. Gas expanded liquids can be used to produce nanoparticles related to inorganic materials, organic materials, medicines and microelectronic materials. The new particle formation methods related with gas expanded liquids based technique and their applications are reviewed and discussed in this paper.

Keywords Gas expanded liquids, Nanoparticle, Particle formation

气体膨胀液体(Gas Expanded Liquids, GXLs)是一类新的、用途广泛的环境友好溶剂,它通常是由有机溶剂和高压气体组成的混合物^[1,2]。GXLs是在超临界流体(SCFs)基础上发展起来的,常用的GXLs,通常其体积膨胀率可达5~10倍^[3]。在CO₂膨胀液体中,通过改变CO₂的组成,可使膨胀液体从常规有机溶剂连续过渡到超临界CO₂(scCO₂),CO₂-GXLs的性质可通过改变操作压力得以调节;通常大量CO₂的存在有利于传质及气体的溶解度,而极性有机溶剂的存在则可提高固体及液体溶质的溶解度。在压力0~8 MPa范围内,气体CO₂可以溶解于许多醇、酮、醚及其酯类有机溶剂中^[4],相对于SCFs而言,GXLs可在非常温和的压力条件下有效地调节体系的极性、介电常数、溶解度等物理化学性质。在过程分离、微细颗粒沉积、促进聚合物处理以及作为催化反应的介质等方面,GXLs作为最理想溶剂已逐步得到认可。GXLs用作溶剂介质有如下4个优势:(1)较高的扩散系数和较低的粘度,减少了传质的限制;(2)溶剂性质很容易由压力来调节;(3)下游产品处理和溶剂去除更为简便;(4)提供了取代传统有机溶剂的环境友好的介质。GXLs纳米制备技术具有丰富的研究内容,是一个充满活力的研究领域,是涉及绿色化学、化学热力学、模拟计算和多种表征技术等相互交叉渗透的综合利用技术。

纳米材料研究是目前材料科学研究的一个热点,纳米技术也是21世纪最具有前途的科研领域。由于纳米微粒所表现出的性质强烈地依赖于微粒的尺寸及形状、微粒之间的距离和起保护作用的配体的性质^[5],这就为我们期望利用GXLs的溶剂化特性来实现控制纳米微粒的尺寸及形状、微粒之间的距离及介电环境,从而最终实现纳米微粒的性质可控开辟了广阔的空间。GXLs技术制备纳米微粒是近几年才发展

起来的一项新技术,是制备微细材料技术的一种有效手段。本文简要介绍了GXLs作为反应介质及过程处理溶剂的优势、GXLs超细材料制备技术及原理、GXLs技术在相关领域的应用及存在问题。

1 GXLs 作为反应介质及过程处理溶剂的优势

1.1 反应优势

由于许多化合物在SCFs,特别是scCO₂中的溶解度较小,很大程度上限制了SCFs的应用。通过加入共溶剂,虽可改善化合物在scCO₂中的溶解度,但其影响有限,而且1%~5%的共溶剂的加入很大程度上提高了混合体系的临界压力,不可避免地增加了工业过程的成本;相比之下,GXLs具有超强的溶解能力,它可在较低的压力区间允许溶解高达10%~50%的有机溶剂,这也使其作为化学反应介质独具优势^[2,6~8]。与室温有机溶剂相比,压缩CO₂的存在使GXLs具有较高的气体混溶性,传输速率较之在常规有机溶剂或scCO₂中可提高1到2个数量级。

1.2 过程优势

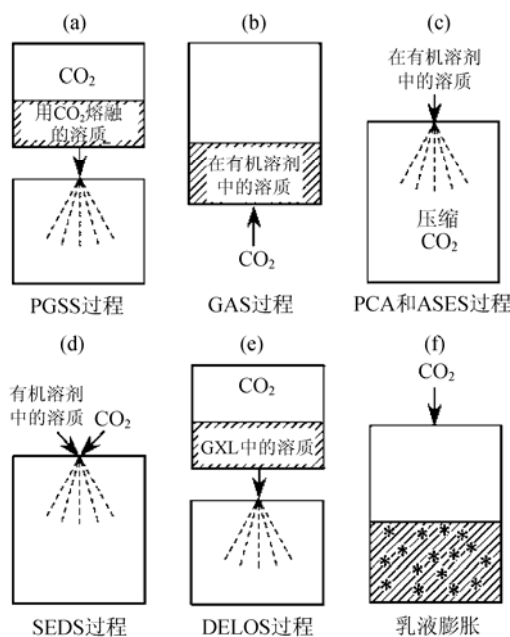
首先,较之在常规液体溶剂中可提高试剂气体的溶解度,GXLs的操作压力一般为几个MPa,与scCO₂下通常几十个MPa的压力相比,显然更加温和。其次,GXLs过程可使有机化合物(如简单有机溶剂、离子液体^[9]、油脂^[10]以及聚合物^[11~17])的熔点降低,熔点的降低是由于溶融的有机化合物中溶解了部分气体。此外,任何化学过程不可避免地牵涉到产物与反应物等的分离或产物的提纯,其中分离或纯化通常占到化学过程总成本的60%~80%,而GXLs因具有常规液体无可比拟的流动性和超强的溶解力,从而使分离过程易于实现,且分离成本大为降低。

2 GXLs 中超细材料制备技术、原理及应用

对纳米材料制备技术的研究可进一步深化人们对材料本质、结构和特性的认识,也为新一代纳米材料的设计与开发提供技术支持。利用GXLs的相行为已经开发了许多微粒制备方法,可以从无机、有机、有机金属固体中制备微细材料(图1)^[18~20],其中有机微粒广泛应用于颜料^[21]、食品^[22]、炸药^[23]、药物化学^[19,24,25]等领域。

GXLs-纳米微粒制备原理是,GXLs技术通常利用气体将溶液或纯溶质进行膨胀,制备方法包括从溶液中沉淀微粒或先将溶质溶解然后通过凝固或冷冻的方式析出,微粒一旦形成,可借助GXLs中的气体达到干燥或粒径窄化的目的。为防止纳米微粒团聚,通常制备的微粒外面包覆有一配体保护层,由配体稳定的纳米颗粒在溶剂中的分散性是与溶剂的溶剂化强度密切相关的:在溶剂化较强的溶剂中,纳米颗粒配体端与分散溶剂的相互作用较强,因而可以克服纳米颗粒间的范德华引力而使纳米颗粒稳定地分散于溶剂中,当加入一定压力的气体如CO₂后,由于CO₂弱的溶剂化,使得整个混合溶剂的溶剂化能力减弱,导致混合溶剂与纳米颗粒配体端的相互作用减弱,当混合溶剂的溶剂强度低于一定的阈值时,已经分散的纳米颗粒将会逐渐从GXLs中沉淀析出,而粒径最大的颗粒由于较强的范德华引力会首先自弱化的混合溶剂中沉淀析出。

目前,GXLs纳米微粒制备方法主要有气体饱和溶液微粒法(Particles from Gas-Saturated Solution, PGSS)、气体抗溶剂法(Gas Antisolvent, GAS)、压缩抗溶剂沉积法(Precipitation with Compressed Antisolvent, PCA)、气溶胶溶剂萃取体系技术(Aerosol Solvent Extraction System, ASES)、超临界流体强化溶液分散沉淀过程(Solution-Enhanced Dispersion by Supercritical Fluids, SEDS)、膨胀液体有机溶液减压技术(Depressurization of an Expanded Liquid Organic Solution, DELOS)、反相乳液微粒沉淀技术(Precipitation of Particles from Reverse Emulsions)等,相应微粒制备过程图例参见图1。

图1. 微粒制备过程图例^[26]Fig.1 Several processes for the preparation of particles^[26]

2.1 PGSS 过程

PGSS的原理是利用气体膨胀使得固体溶质溶解于GXLs中, 然后使溶有溶质的膨胀液体通过一个小的喷嘴, 由于膨胀流体经过喷嘴时产生的喷溅及排气行为, 致使该膨胀流体迅速降压和冷却, 因此可获得微细的粉末颗粒(图1a), 该方法只有在操作温度接近目标化合物的熔点时才可行。Sencar-Bozic等^[27]发现, 与未经处理的材料相比, 作为一种钙离子通道模块的镍铁双蒽烯 (其熔点范围172~174°C), 在185°C下经PGSS过程所获得的微粒不仅粒径更小, 而且在水中的溶解速度也更快, 不足之处是该过程所需温度太高, 甚至还发现镍铁双蒽烯在微粉化过程中会产生部分降解, 因此这种方法对于许多药品来说是不太实用的。为使PGSS过程可在低温下可行, 研究人员对由分子量为4000的聚乙二醇和镍铁双蒽烯组成的混合物的微粉化过程(操作温度50°C)进行了评估, 发现经这种方法获得的共沉淀微细粉末, 未观察到镍铁双蒽烯的降解行为。利用类似原理, Shine 等^[28]介绍了一个制备聚己酸内酯胶囊型疫苗微粒的实例。

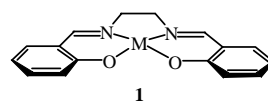
2.2 GAS 过程

GAS方法^[29]中CO₂作为抗溶剂使用, 利用CO₂诱导溶液发生膨胀以触发沉淀, 膨胀液体中溶质的溶解度随气体压力增大而逐渐降低, 直至溶质沉淀析出。随后, 将容器内的物质转出即可使固体与膨胀液体发生分离(图1b)。GAS技术的基础是许多物质可溶解于有机溶剂, 而不溶于高压流体, 同时, 高压流体在许多有机溶剂中溶解度很大, 从而使这些有机溶剂发生体积膨胀, 使其内聚能明显降低, 溶剂的溶解能力降低, 导致溶质结晶析出。膨胀后的液体与常压下的液体相比, 具有更高的扩散系数和更低的粘度, GAS法制备的结晶中溶剂的含量比传统法要少得多, 大大提高了结晶的纯度, 而高压流体起到抗溶剂作用。在抗溶剂过程中, 析出产物的粒度和晶型可由体系的压力、温度以及高压气体的溶解速度等来控制。

2.3 PCA 及 ASES 过程

随着GAS过程的不断发展,出现了许多对GAS过程进行改进的抗溶剂技术,如压缩抗溶剂沉积法(PCA)及气溶胶溶剂萃取体系技术(ASES)^[3]等,其中ASES是在PCA基础上改进的,同时PCA(图1c)及ASES与GAS过程恰恰相反,是将溶液喷射到高压的CO₂中,高压CO₂迅速溶于溶液滴,使之发生膨胀,降低了溶剂的溶解能力,极短时间内形成极高的过饱和度,使溶质快速析出,形成细微而均匀的颗粒。经比较发现,PCA过程获得的微粒粒径较之GAS方法更加细微。随后,可利用新鲜的CO₂将微粒表面的有机溶剂洗掉^[18]。PCA方法还可用于制备含有CO₂或其它压缩气体的特殊晶体^[30,31]。而在PCA基础上改进的ASES方法中,溶剂不仅发生膨胀,而且可完全溶于scCO₂中,通过选择CO₂气流方向与有机溶液的喷溅方向相同或逆向,可将有机溶剂从反应器中萃取并除去^[32]。

虽然大多数PCA或ASES过程更青睐有机化合物微粒的制备,但也有少数例外。例如作为活性催化剂,无定形的磷酸钒固体可用于将丁烷氧化成马来酸酐, Hutchings等^[33]通过磷酸和三氯氧钒的反应,将获得的磷酸钒溶于异丙醇,接着利用PCA过程将磷酸钒从上述溶液中沉淀出来。Johnson等^[34]首先制备出包含salen配体的金属配合物(1),然后利用PCA技术从该配合物的二氯乙烷溶液中制备出长度达700 nm的棒状微粒,该微粒作为多相催化剂或者在气体捕获方面具有潜在的应用价值。



2.4 SEDS 过程

SEDS过程^[35]是将scCO₂和含溶质的有机溶液经一个同轴喷嘴同时充入反应器(图1d),高速通过喷嘴的SCFs使溶液破碎成细小的液滴,同时将溶剂从该溶液中萃取出来,使析出的溶质颗粒得以快速干燥。SEDS过程中溶质和有机溶剂的接触时间非常短暂,特别适用于难溶于SCFs而且对有机物比较敏感物料的微细颗粒的制备。SEDS可制备出较PCA或ASES过程尺寸更小的微粒。Subramaniam研究组改进的SEDS技术使用一种超声喷嘴和scCO₂作为驱动介质来形成药物溶液的微型液滴,scCO₂还可选择性地从液滴中萃取溶剂,进而将药物沉淀出来。利用SEDS方法已经获得了氢化可的松(hydrocortisone)、布洛芬(ibuprofen)、胰岛素(insulin)及紫杉醇(paclitaxel)等药品的纳米级粉末^[36~38]。

2.5 DELOS 技术

在DELOS技术中,首先将溶质溶解于一种有机溶剂,接着充入气体使溶液膨胀。因溶质的浓度足够低,所以即使溶液发生体积膨胀也不会引起沉淀析出。但接下来的体系压力骤降会导致已溶解的CO₂迅速自溶液中逸出,气体的迅速释放引起的温度剧烈降低足以诱导析出微细粉末状的溶质(图1e)。若在DELOS过程中使用1,1,1,2-四氟乙烷代替CO₂,会有同样的效果,但过程的操作压力将会更低,从而使DELOS更具优势^[39]。

2.6 反相乳液微粒沉淀技术

利用GXLs 还可以将溶解于反相乳液水相内的化合物以固体微粒形式沉积出来(图1f),这项技术已经用于蛋白质^[40]及酶的提取^[41]。例如,膨胀前的乳液由癸烷连续相(含表面活性剂)、水相(水/表面活性剂的摩尔比, w/o = 20)及胰岛素蛋白(trypsin protein)组成,在20 °C时,将水相含有胰蛋白酶的反相乳液充入CO₂(操作压力5 MPa)进行膨胀,即可自反相乳液中沉积出平均粒径达10 nm的胰蛋白酶微粒^[40]。利用相关技术,也可将无机微粒沉淀析出^[42,43]。比如, Zhang等^[42]将两种异辛烷-AOT-水的反相乳液混合,其中一种乳液其水核内含有ZnSO₄,另一种则含有Na₂S,将上述两种乳液进行混合即可生成ZnS,最后通过CO₂使乳液膨胀而收集得到ZnS微粒。

2.7 微粒过程处理(Particle Processing)

表面均匀、排列紧密的单层纳米微粒薄膜具有许多潜在的应用价值,而常规薄膜制备方法是通过溶剂蒸发而从微粒的悬浮液中获得理想的单层薄膜。该方法的弊端是,由于在去除溶剂时,存在着较高的界面张力及毛细作用力,会导致非常不均匀的微粒分布:一部分表面可能会富集目标微粒,而另一部分则可能缺乏目标产物。Roberts等^[44,45]向世人展示了GXLs制备纳米薄膜的魅力:室温下利用CO₂使溶剂膨胀,然后升温至40℃,同时伴随新鲜的CO₂进行多次清洗,最后即可成功地沉淀出分布均匀的单层膜,而且该方法中溶剂去除非常完全。Roberts等^[46,47]还通过逐渐增加CO₂的压力来实施对纳米微粒进行分级沉淀窄化的研究,他们已自GXLs中成功制备了由烷基硫醇配体保护的金或银的纳米微粒。

Subramaniam等^[36,48]借助PCA过程对微粒进行了表面镀层。在PCA技术中,scCO₂一方面驱使核心基底具有流动性,另一方面还可将溶剂从喷射到基底材料上的镀层溶液中除去,最终将涂层沉积在基底表面上。例如,粒径1~2 mm的粒状玻璃及粒状食用糖外表面通常涂敷一层薄薄的RG503H聚合物,该聚合物外壳既可做成微细颗粒型的,也可做成一个连续的微粒薄膜。与常规的空气悬浮液Wurster涂胶过程相比,基于CO₂的涂敷过程,进一步拓展了底物/溶剂组合范围,使得在水溶性的底物表面涂敷溶质外壳成为可能。

3 GXLs 超细材料制备技术的优势、存在问题及研究趋势

由于GXLs的溶剂强度的可设计性及独特的传输特性,使得GXLs抗溶剂诱导沉淀在纳微米颗粒制造方面具有非常重要的实用价值,在纳米材料的合成、组装及处理方面也蕴含着极大的潜能。近几年来,韩布兴等报道了利用GXLs从AOT反相胶束中沉淀纳米微粒的系列工作^[43,49,50],Roberts等、Subramaniam等也已开展了涉及纳米金属颗粒^[46,47]、纳米金属薄膜^[44]、纳米半导体微晶^[51]以及对微粒进行表面镀层^[36,48]的系列研究。

3.1 环境及生产成本优势

传统的基于有机溶剂的纳米制备技术,其中大量挥发性有机溶剂作为抗溶剂使用,会造成较大的环境污染;而使用scCO₂的颗粒制备过程,相应的颗粒应用范围较窄,且操作压力和温度也较高,尤其是,该方法还需使用较为昂贵的、在环境中难于降解的含氟化合物,因而对环境不友好。与传统方法相比,GXLs绿色环保;与SCFs制备方法相比,GXLs过程易于实现,操作条件更加温和,制备成本大为降低。

3.2 技术优势

以核壳半导体纳米微晶为例,利用CO₂-正己烷GXLs,制备由三辛基氧膦(Trioctylphosphine oxide, TOPO)保护的核壳CdSe/ZnS半导体纳米量子微晶^[51],一次即可完成4个压力区间的不同尺寸的量子点分离,分级沉淀出的粒径分布分别为4.9、3.6、2.3和2.0 nm。与反相胶束制备法获得的CdSe/ZnS微晶平均粒径4.5 nm及传统合成方法获得的CdSe/CdS微晶平均粒径5.2 nm相比,GXLs方法的优势在于该过程非常便捷、迅速,操作条件温和,可在1h内完成,而传统的液相抗溶剂沉淀法若获得同样的目标产物则通常需要几个小时;另外,GXLs过程不仅所获得的量子点的粒径分布非常窄,而且可实现由多分散纳米粒径到不同粒径分布的单分散颗粒的分级分离。

3.3 存在问题

尽管GXLs应用于各种纳米材料制备已有不少报道^[44,46,47,51],但显然研究人员更侧重于其技术和工艺方面的研究,虽然GXLs可将纳米金颗粒的多分散度由26%降至11%,但相应的粒径标准偏差仍在10%以上;传统的良溶剂/不良溶剂组合用于纳米颗粒的尺寸窄化已可以获得尺寸分布的相对标准偏差在5%以内,而GXLs目前尚不能做到;此外,对于GXLs纳米材料制备而言,在GXLs的诸多溶剂性质如组

成、密度、粘度、扩散系数、折射率及介电常数等中,哪些溶剂参数对于控制纳米微粒的尺寸或形貌修饰最为重要?为什么纳米材料的粒径分布及其重复性与 GXLs 的压力区间及对应过程的时间控制有关?可能的原因有待进一步探讨。

3.4 研究趋势

若想实现 GXLs-纳米材料可控制备的过程优化,有赖于针对目标过程机理的分子水平的研究,有赖于对于过程介质 GXLs 的稳态及动态溶剂化的表征。在 GXLs 溶剂化研究方面,代表性的工作如李宏平和 Maroncelli 等利用多种先进的实验手段结合 MD 模拟,进行了系列 GXLs 溶剂化特征的研究^[52~55],获得了 GXLs 体系的局域组成、粘度、扩散系数、介电常数等重要溶剂参数及介电弛豫时间随温度及 GXLs 表观组成的定量变化关系;还获得了 GXLs 三元体系的优先溶剂化、局域环境及溶剂化动力学、溶质-溶剂间的相互作用能等信息;发现 GXLs 在聚集区的不均匀性会对其局域传输及溶剂性质产生影响,可望利用上述研究结果对 GXLs 进行设计,使之增强或抑制目标产物的溶解度,预期可为 GXLs 纳米制备过程的优化设计提供定量依据。

4 结语

尽管人们对 GXLs 的了解已有一段时间,但只是在最近几年科研人员才意识到其潜在而广泛的应用价值。随着人们对 GXLs 性质的了解,在传统方法基础上结合 GXLs 特点的制备技术在材料处理及微粒制备等方面的应用日益得到关注,其工作涉及无机、有机、聚合物、生物学、药物以及光电纳米器件等的制备和性能研究,所采用的技术也拓展到膨胀液体的物理和化学方法的综合。由于 GXLs 既有一般有机溶剂的高溶解性能,又有类似于气体的高扩散、低表面张力及粘度等特点,同时 GXLs 的许多性质如密度、表面张力、粘度、扩散系数及溶解性很容易通过压力及温度的微小改变而进行调节,所以在材料制备中具备其它技术不具有的优点,因此,可以制备一些其它技术难以制备的特殊材料。一些需要降低粘度的工业化过程已经开始了,利用粘度降低特性的未来商业化应用可能会发生在聚合物处理及微粒制备方面,可以预期,各种 GXLs 过程将继续在新领域及一些未知领域得到应用。

参考文献

- [1] J P Hallett, C L Kitchens, R Hernandez et al. *Acc. Chem. Res.*, 2006, 39: 531~538.
- [2] C A Eckert, C L Liotta, D Bush et al. *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108: 18108~18118.
- [3] J C de la Fuente Badilla, C J Peters, J de Swaan Arons. *J. Supercrit. Fluids*, 2000, 17: 13~23.
- [4] C J Chang. *J. Chem. Eng. Jpn.*, 1992, 25: 164~169.
- [5] M C Daniel, D Astruc. *Chem. Rev.*, 2004, 104: 293~346.
- [6] X F Xie, C L Liotta, C A Eckert. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2004, 43: 2605~2609.
- [7] M Wei, G T Musie, D H Busch et al. *Green Chem.*, 2004, 6: 387~392.
- [8] G Musie, M Wei, B Subramaniam et al. *Coord. Chem. Rev.*, 2001, 219-221: 789~820.
- [9] S G Kazarian, N Sakellarios, C M Gordon. *Chem. Commun.*, 2002, 1314~1315.
- [10] H Hammam, B Sivik. *J. Supercrit. Fluids*, 1993, 6: 223~227.
- [11] E Cleve, E Bach, E Schollmeyer. *Angew. Makromol. Chem.*, 1998, 256: 39~48.
- [12] Y Kishimoto, R Ishii. *Polymer*, 2000, 41: 3483~3485.
- [13] E Kukova, M Petermann, E Weidner. *Chem.-Ing.-Tech.*, 2004, 76: 280~284.
- [14] X Liao, J Wang, G Li et al. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 2004, 42: 280~285.
- [15] S L Shenoy, T Fujiwara, K J Wynne. *Macromol. Symp.*, 2003, 201: 171.
- [16] Y T Shieh, K H Liu. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 2004, 42: 2479~2489.
- [17] Y T Shieh, H S Yang. *J. Supercrit. Fluids*, 2005, 33: 183~192.
- [18] J Jung, M Perrut. *J. Supercrit. Fluids*, 2001, 20: 179~219.
- [19] J Fages, H Lochard, J -J Letourneau et al. *Powder Technol.*, 2004, 141: 219~226.
- [20] S D Yeo, E Kiran. *J. Supercrit. Fluids*, 2005, 34: 287~308.
- [21] F Graser, G Wickenhaeuser. BASF: USP 4,451,654, 1982 (CAN 101:92903).
- [22] K Kokot, Z Knez, D Bauman. *Acta Aliment.*, 1999, 28: 197~208.
- [23] S M Pourmortazavi, S S Hajimirsadeghi. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, 44: 6523~6533.

- [24] A Bertucco. In: P G Jessop, W Leitner, Eds. Chemical Synthesis Using Supercritical Fluids. Weinheim, Germany: Wiley-VCH; 1999.
- [25] S Palakodaty, P York. Pharm. Res., 1999, 16: 976~976.
- [26] P G Jessop, B Subramaniam. Chem. Rev., 2007, 107: 2666~2694.
- [27] P Sencar-Bozic, S Srcic, Z Knez et al. Int. J. Pharm., 1997, 148: 123~130.
- [28] A Shine, J Gelb. WO Patent 98/15348, 1998.
- [29] V J Krukonis, P M Gallagher, M P Coffey. USP 5,360,478, 1994 (application 1991, CAN 122:34594).
- [30] C N Field, P A Hamley, J M Webster et al. J. Am. Chem. Soc., 2000, 122: 2480~2488.
- [31] A O'Neil, C Wilson, J M Webster et al. Angew. Chem., Int. Ed. 2002, 41: 3796~3799.
- [32] J Bleich, B W Müller, W Wassmus. Int. J. Pharm., 1993, 97: 111~117.
- [33] G J Hutchings, J K Bartley, J M Webster et al. J. Catal., 2001, 197: 232~235.
- [34] C A Johnson, S Sharma, B Subramaniam et al. J. Am. Chem. Soc., 2005, 127: 9698~9699.
- [35] M Hanna, P York. WO Patent 95/01221 A1, 1994 (AN 2005: 769844).
- [36] B Subramaniam, S Saim, R A Rajewski et al. In: P T Anastas, L G Heine, T C Williamson, Eds. Green Engineering. Washington, D C: Oxford University Press; 2000.
- [37] W K Snively, B Subramaniam, R A Rajewski et al. J. Pharm. Sci., 2002, 91: 2026~2039.
- [38] F Niu, K F Roby, R A Rajewski et al. In: S Svenson, Ed. Polymeric Drug Delivery Volume II - Polymeric Matrices and Drug Particle Engineering. Washington, DC: Oxford University Press; 2006.
- [39] M Gimeno, N Ventosa, S Sala et al. Cryst. Growth Des., 2006, 6: 23~25.
- [40] J Chen, J L Zhang, D X Liu et al. Colloids Surf., B, 2004, 33: 33~37.
- [41] H F Zhang, J Lu, B X Han. J. Supercrit. Fluids, 2001, 20: 65~71.
- [42] J L Zhang, B X Han, J C Liu et al. Chem. Commun., 2001, 2724~2725.
- [43] J Zhang, B Han, J Liu et al. Chemistry-A Eur. J., 2002, 8: 3879~3882.
- [44] M C McLeod, C L Kitchens, C B Roberts. Langmuir, 2005, 21: 2414~2418.
- [45] J Liu, M Anand, C B Roberts. Langmuir, 2006, 22: 3964~3971.
- [46] M Anand, M C McLeod, P W Bell. J. Phys. Chem. B, 2005, 109: 22852~22859.
- [47] M C McLeod, M Anand, C L Kitchens. Nano Lett., 2005, 5: 461~465.
- [48] B Subramaniam, S Saim, R Rajewski et al. USP 5,833,891, 1998 (CAN 129:347344).
- [49] D Liu, J Zhang, B Han et al. Colloids Surf., A 2003, 227: 45~48.
- [50] J Zhang, B Han, J Liu et al. J. Supercrit. Fluids, 2004, 30: 89~95.
- [51] M Anand, L A Odom, C B Roberts. Langmuir, 2007, 23: 7338~7343.
- [52] H Li, M Maroncelli. J. Phys. Chem. B, 2006, 110: 21189~21197.
- [53] H Li, S Arzhantsev, M Maroncelli. J. Phys. Chem. B, 2007, 111: 3208~3221.
- [54] C Swalina, S Arzhantsev, H Li et al. J. Phys. Chem. B, 2008, 112: 14959~14970.
- [55] H Li, L Ding, Q Xu et al. World Sci-Tech R&D 2007, 29: 19~31.



李宏平

1968 年 3 月生于河南

2002 年 8 月获中国科学院化学研究所博士学位

现为郑州大学化学系教授

从事气体膨胀液体及超临界流体中纳米材料的应用基础与前沿技术研究

Email: lihongping@zzu.edu.cn