

Preparation and Application of Multi-Scale Composite Particles

Yili Zhu, Yuxiang Wang, Ruting Yang, Shaoqing Wang, Yang Zhao, Jie Zhou, Di Wang, Yinfeng Liu*

Department of Polymer Materials, School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai
Email: liyuf@shu.edu.cn

Received: Jan. 7th, 2016; accepted: Jan. 25th, 2016; published: Jan. 29th, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Multi-scale composite particles, usually combined nano-scale particles with nano-scale particles or with micro-scale particles have been receiving widespread attention. They can be used in constructing a rough surface, preparation of catalysts, drug carrier and controlled release, as well as in special optoelectronic devices materials and other aspects because of their multilevel hierarchical micro- and nanostructures and complex morphology. Raspberry-like (“duchesnea-like” would be indeed more visual) particles and urchin-like particles are typical multi-scale composite particles. These composite particles could be prepared by 1) two types of particles formed in advance composite together based on the interactions between them; 2) one type of particles that would be synthesized *in situ* on the other particles surfaces which are formed in advance; 3) one-step *in situ* synthesis of the two different kinds of particles to form the composite particles under an optimum condition. This paper reviews common preparations and applications of duchesnea-like and urchin-like particles. The problems and its prospect on their development are also presented.

Keywords

Duchesnea-Like, Raspberry-Like, Urchin-Like, Multiple-Scale, Composite Particles

多尺度复合微粒的制备与应用

朱逸莉, 王宇翔, 杨茹婷, 王绍卿, 赵阳, 周洁, 汪頔, 刘引烽*

上海大学材料科学与工程学院高分子材料系, 上海

*通讯作者。

文章引用: 朱逸莉, 王宇翔, 杨茹婷, 王绍卿, 赵阳, 周洁, 汪頔, 刘引烽. 多尺度复合微粒的制备与应用[J]. 材料科学, 2016, 6(1): 75-87. <http://dx.doi.org/10.12677/ms.2016.61010>

Email: liuyf@shu.edu.cn

收稿日期: 2016年1月7日; 录用日期: 2016年1月25日; 发布日期: 2016年1月29日

摘要

通过纳米粒子与纳米粒子或纳米粒子与微米粒子复合构成的多尺度复合微粒具有多级分层微纳结构和复杂的形貌特征, 在粗糙表面构造、催化剂制备、药物运载与控制释放、以及特殊光电器件材料等方面具有潜在的应用, 正受到广泛的关注。蛇莓形复合粒子和海胆形复合粒子是多尺度复合微粒的典型代表。复合粒子的制备方法可以是先分别制备两种粒子再进行复合, 也可以是先制备其中一种粒子, 再在其表面通过原位合成的方法合成另一种粒子直接构造复合粒子, 还可以是在一定的条件下进行双原位合成同时制备两种粒子实现复合。本文就蛇莓形复合粒子及海胆形复合粒子的常见制备方法加以综述, 并对其目前主要应用领域作了相应介绍, 并对其发展前景进行了展望。

关键词

蛇莓形, 覆盆子形, 海胆形, 多尺度, 复合粒子

1. 引言

随着科技的进步和发展, 人们对于材料的需求不再停留于单一组成结构材料所能提供的性能, 而是希望能通过多种不同性能、不同尺度材料的复合来满足多变的环境和市场需求。在微纳米级尺度上对各种有机、无机粒子进行结构设计, 通过调控其微观结构而获得具有高性能的材料, 已成为研究热点。

多尺度复合微粒相对于单一尺寸微粒, 尺寸变化更加丰富, 表面形貌更加多样, 富有变化, 比单一微粒具有更好的形貌调控和性能调控性, 如比表面积、粗糙度、散射能力、粒间相互作用、电子转移与传导性能等, 同时可结合无机粒子的耐磨、耐热或有机粒子的柔韧性等, 因此在传感器、催化反应、自组装、纳米光电、UV 防护、超亲水或超疏水性等方面具有潜在的应用[1]-[6]。

多尺度复合粒子通常有三种制备途径, 即纳米微粒团聚法[7]、刻蚀法[8] [9]和粒子复合法[10]。纳米微粒团聚法利用纳米粒子易团聚的特点形成既有纳米结构也有微米结构的复杂形貌。但由于其复合结构不可控, 团聚的尺度或大或小, 尺度分散性很大, 结构与性能的重现性很差, 因此, 学术上没有太大价值。但因其简便易行, 很容易进行粗糙表面的构造, 因此在实际应用中仍占据重要地位。刻蚀法在粒子表面进行刻蚀, 形成精细的次级结构。常用的有模板法、等离子体刻蚀法等, 但这种方法局限性很大, 不仅受到设备的影响, 也受到规模性制备的控制。粒子复合法是将不同粒子进行复合, 形成内核粒子与外接粒子的复合结构, 在尺寸和结构方面更有可操控性, 结构更加稳定, 重现性好, 近年来获得了广泛的关注和研究。

复合粒子从形貌看可分为核壳型结构、海胆形结构(urchin-like) (图 1(a))、覆盆子形(raspberry-like) (图 1(b))或草莓形结构(图 1(d)), 后两种比拟形态似不够形象, 建议用蛇莓形(图 1(c))代替草莓形。

在各种复合结构形貌中, 蛇莓形和海胆形是主要的两种类型, 本文就这两种形貌的复合粒子从制备方法和性能应用等方面的研究进展加以总结。

2. 蛇莓形复合粒子的制备

蛇莓形复合粒子制备通常有四种途径: 一是先分别制备内核粒子与外接粒子, 随后通过化学键结合

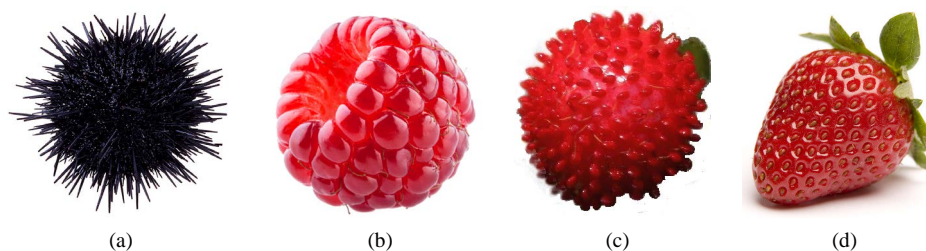


Figure 1. Analogies for composite particles: (a) Urchin; (b) Raspberry; (c) Duchesnea; (d) Strawberry

图 1. 复合粒子形貌类比图: (a) 海胆; (b) 覆盆子; (c) 蛇莓; (d) 草莓

或通过分子间作用力自组装而成[11]-[13]; 二是先制备内核粒子, 随后在内核粒子的表面原位制备外接粒子[14]-[17]; 三是先制备外接粒子, 再通过 Pickering 乳液稳定性原理原位制备内核粒子[18]-[23]; 四是同时采用原位合成方法制备内核粒子与外接粒子, 即一步法制备复合粒子[10]。

2.1. 内外粒子的自组装

内外粒子自组装法, 即通过预先制备好的内核粒子与外接粒子间的静电作用、酸碱作用、氢键、主客体络合、疏水或亲水作用、表面能最低原理等使小粒子锚接于大粒子表面, 形成蛇莓形粒子。Minami 等[11]以聚丙烯酸(PAA)改性后的大聚苯乙烯粒子(L-PSPAA)作核, 聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)改性后的小聚苯乙烯粒子(S-PSPVP)为子粒子, 通过氢键作用, 异质自组装(又称异质凝结)成蛇莓形复合粒子。通过控制向 L-PSPAA 中加入 PVP 均聚物的量以及改变 PVP 和 PAA 的分子量来控制 S-PSPVP 在 L-PSPAA 表面的覆盖率。此外, 通过异质凝结方式又成功将 PAA 改性的聚甲基丙烯酸甲酯(L-PMPAA)和 S-PSPVP 结合到一起形成蛇莓形复合粒子。结果表明, 利用氢键作用可以通过异质凝结方式制备多种聚合物复合粒子。

Lan 等[12]以葫芦脲-8(Cucurbit[8]uril, CB[8])作为大分子连接剂, 甲基紫精(methyl viologen, MV)和反式 4-羟基偶氮苯(trans-Azo)作为 CB[8]的第一和第二客体, 通过主客体作用将表面功能化的聚合物纳米粒子连接到二氧化硅粒子上, 构成蛇莓形复合粒子, 且这种复合粒子具有光敏性, 可以在光照下实现可逆组装分解。如图 2 所示, 以 trans-Azo 功能化的 SiO₂ 微球(Azo-silica core)作为蛇莓形复合粒子的母粒子, 以通过无皂乳液聚合得到的 MV 功能化的 PS 共聚物纳米粒子(MV-NP)作为子粒子, 将 MV-NP 与 CB[8]混合分散于水相中, 通过 CB[8]与 MV 的主客体作用得到外层接有 CB[8]的子粒子(MV-NP corona/CB[8]), 将分散于水相的 Azo-silica core 加入到 MV-NP corona/CB[8]的水分散相中, 室温下搅拌 5 分钟, 通过 CB[8]与 trans-Azo 间的主客体作用, 将 MV-NP 连接到 Azo-silica core 外层, 得到蛇莓形复合粒子。在 350 nm 的紫外光照下, 反式 4-羟基偶氮苯(trans-Azo)转变为顺式 4-羟基偶氮苯(cis-Azo), 破坏了 CB[8]与 trans-Azo 间的主客体作用, 使 MV-NP 粒子从 SiO₂ 核上分离, 不再具有蛇莓形结构; 但在 420 nm 紫外光照 10 分钟后, cis-Azo 又能转变为 trans-Azo, 重新形成蛇莓形结构。

除上述通过分子间作用力或主客体作用制备蛇莓形粒子外, 通过粒子表面不同基团间的化学反应制备蛇莓形复合粒子也是一种重要途径。Jiang 等[13]通过苯乙烯(St)、甲基丙烯酸环氧丙酯(GMA)和交联剂二乙烯基苯(DVB)的无皂乳液共聚制得蛇莓形粒子中的小粒子(s-GMA)。采用无皂种子乳液聚合制得大粒子(l-GMA)。如图 3 所示, 首先, 由 St 和 DVB 的共聚制得大粒子的内核(图中 A→B); 然后, 在内核粒子表面进行 GMA、St 和 DVB 的共聚形成 GMA 为基质的壳层(图中 B→C); 向大粒子中加入过量的 2,2'-(乙炔二氧)双(乙胺)使大粒子表面的环氧基团转变为氨基(图中 C→D); 随后, 向表面带有氨基基团的 l-GMA 粒子中加入过量表面带有环氧基团的 s-GMA, 通过氨基与环氧基的反应制得蛇莓形粒子。除此以外, 也

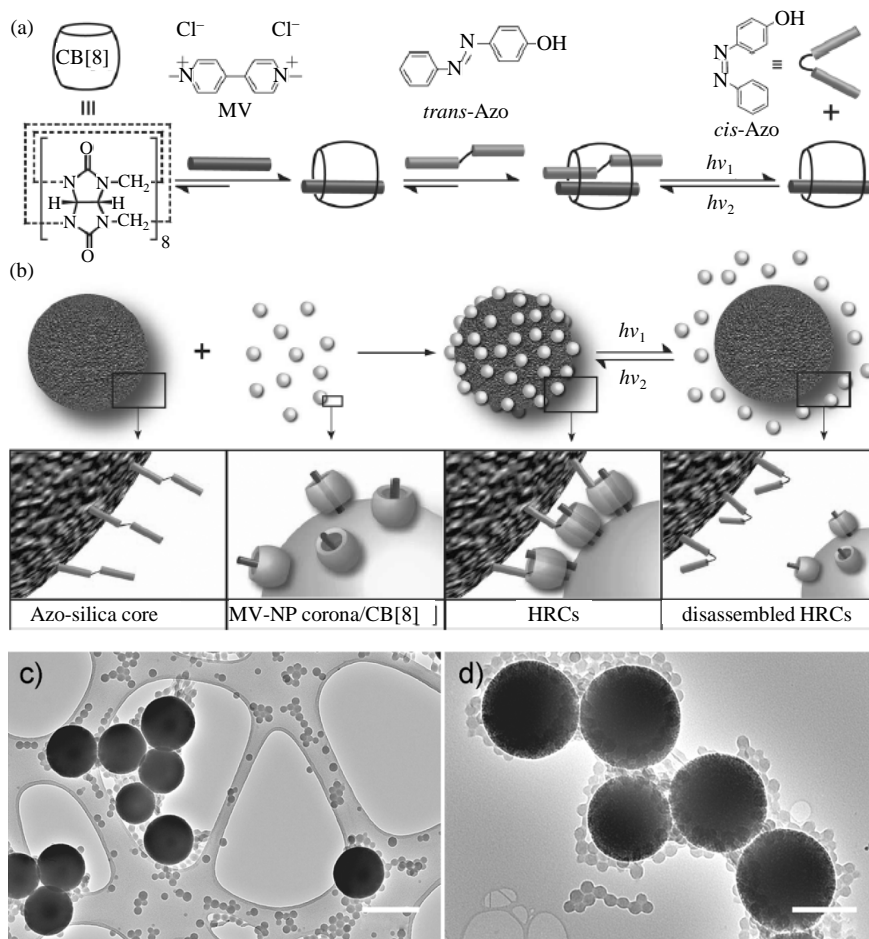


Figure 2. (a) Stepwise formation of (MV/trans-Azo)@CB[8] ternary complex and light-driven reversible disassembly of the ternary complex; (b) HRCs obtained by the formation of (MV/trans-Azo)@CB[8] ternary complexes and light-driven reversible disassembly of the HRCs; (c) TEM image of the disassembled HRCs (the scale bar is 300 nm); (d) TEM image of re-HRCs (the scale bar is 200 nm) [12]

图 2. (a) (MV/trans-Azo)@CB[8]三元复合物的形成及其光可逆过程; (b) 由(MV/trans-Azo)@CB[8]三元复合物构成的蛇莓形复合粒子(HRCs)及其光可逆过程; (c)蛇莓形粒子 UV 光照解离后的 TEM 图像(标尺为 300 nm); (d) 蛇莓形粒子形成后的 TEM 图像(标尺为 200 nm) [12]

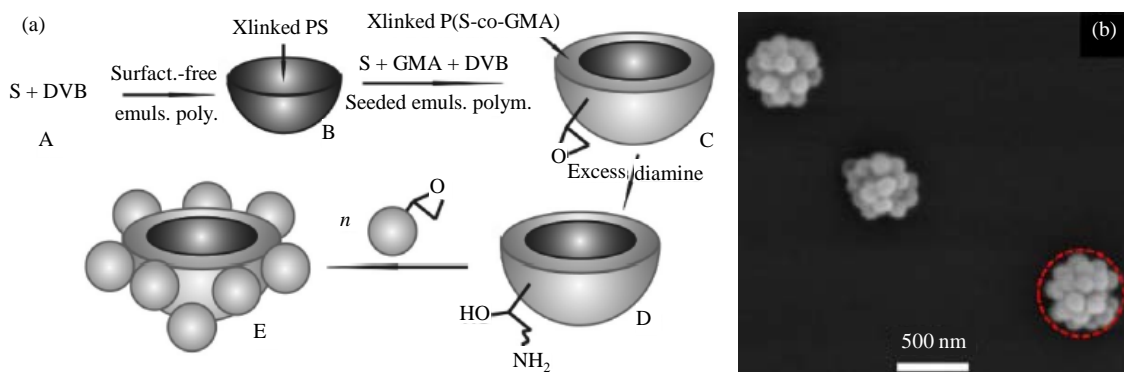


Figure 3. Schematic diagram (a) and SEM image (b) of duchesnea-like particle combined by chemical bonds [13]

图 3. (a) 通过化学键制备蛇莓形粒子的过程示意图; (b) SEM 图 [13]

可考虑通过羧基与氨基、羧基与羟基、氨基与醛基、异氰酸酯基与活泼氢等基团间的反应来构造蛇莓形粒子。

采用内外粒子自组装法制得的蛇莓形粒子具有内外粒子粒径分别可控,且产物纯净等优点,甚至部分利用主客体作用制得的蛇莓形粒子可以通过一定条件实现复合粒子与单一粒子间的可逆转变。但因静电作用、氢键作用等结合力存在不稳定因素,限制了其应用场合。

2.2. 外接粒子的原位合成

常见的外接粒子既有 SiO_2 、 TiO_2 等易通过溶胶凝胶法得到的无机粒子,也有可以通过乳液聚合方法制备的 PS、PMMA 等有机聚合物粒子。

溶胶凝胶法采用含高活性组分的化合物作先驱体,通过水解、缩合等化学反应来制备复合粒子。Du 等[14]对单分散聚苯乙烯 PS 微球以氧等离子体处理,将其与四乙氧基硅烷(TEOS)混合,用溶胶凝胶法制备了单分散双尺度蛇莓形 PS/ SiO_2 复合纳米粒子,通过调整 TEOS 浓度可以控制纳米 SiO_2 的粒径及其在 PS 上的覆盖率。Zhou 等[15]通过无皂乳液聚合制得聚苯乙烯-丙烯酸丁酯(P(St-BA))粒子,然后在其表面进行 PAA 功能化,再加入 TEOS 乙醇溶液,通过溶胶凝胶法直接在功能化的粒子表面形成 SiO_2 纳米粒子,得到蛇莓形 P(St-BA-AA)/ SiO_2 复合粒子。

Wang 等[16]用水解的甲基丙烯酸-3-(三甲氧基甲硅烷基)丙酯(MPS)作为交联剂、St 为单体,以 P(St-co-MPS)乳液为种子,调节苯乙烯和种子的比例,通过改变单体与种子的比例,采用种子分散聚合方法制造聚合物-聚合物蛇莓形复合粒子。其种子部分即具有蛇莓形貌,在内核 PS 表面吸附了很多 PS 纳米粒子。在玻璃基体上将其沉积成膜后,用 SiO_2 纳米粒子进行表面涂覆可得到亲水膜,而用十八烷基三甲氧基硅烷处理表面,则得到与水有强结合力的超疏水薄膜。若对蛇莓形复合粒子进行磺化并吸附 Ag^+ ,并进一步将 Ag^+ 还原为 Ag 后,可引入抗菌性能。

以有机聚合物或无机粒子为载体,利用微球表面极性基团,通过络合方法结合金属离子,再通过转化形成金属颗粒,形成的蛇莓形粒子在催化领域已得到了广泛的应用[17],这里不复赘述。

通过原位合成外接粒子来制备蛇莓形复合粒子,操作简单,反应条件温和,但因外接粒子在内核表面形成过程中并没有限制因素来控制其形貌尺寸,因此生成的外接粒子形貌多变,从而导致了蛇莓形粒子的形貌可控性较低。

2.3. 内核粒子的原位合成

采用原位合成的内核粒子大多是有机聚合物,它通常采用 Pickering 无皂乳液聚合方法制得。Pickering 无皂乳液聚合所用稳定剂或乳化剂是微细的固体颗粒,可以是有机聚合物粒子,也可以是无机粒子,它们能在分散相液滴表面形成一层固体保护层。使用 Pickering 乳液聚合制备复杂结构复合微球时,主要利用纳米粒子表面与内核液滴中某一组分(如引发剂、单体或辅助单体、乳化剂)间存在着静电吸引、酸碱作用或氢键、主客体络合等相互作用,将纳米粒子吸附在内核液滴表面,再经原位聚合得到内核有机聚合物微球,构成蛇莓形复合粒子。根据粒子尺寸大小,原位聚合方法可分为分散聚合、乳液聚合、细乳液聚合及微乳液聚合等方法。

Armes 小组[18]以 4-乙烯基吡啶(4-VP)为辅助单体,通过其与 SiO_2 间的酸碱作用,将 SiO_2 粒子吸附于单体液滴的表面,采用 Pickering 乳液聚合制备了各种乙烯基聚合物外接 SiO_2 的蛇莓形复合微球。戚栋明等[19]将带有碱性基团的引发剂 2,2'-偶氮(2-脒基丙烷)盐酸盐(AIBA)吸附在带酸性的 SiO_2 粒子表面(图 4),在纳米 SiO_2 粒子表面引发丙烯酸丁酯(BA)单体聚合,从而在 SiO_2 表面锚固上聚合物链段。表面锚固聚合物较少的纳米 SiO_2 粒子亲水性仍较强,捕捉单体的机会下降,始终游离于水相。而表面锚固 PBA

较多的纳米 SiO_2 粒子亲油性增强, 接触单体机会增多, 链增长机会更多。随着反应进行, SiO_2 粒子表面锚固的 PBA 量增加, 形成包含若干纳米 SiO_2 粒子的乳胶粒子, 成为聚合的主要场所。随着 PBA 锚固量的增加, SiO_2 粒子的亲水性下降, 而亲油性以及和 PBA 的相容性增加。这样, 与 PBA 相容性好的亲油性 SiO_2 粒子倾向存在于复合粒子内部(图 4 方式 2), 而与 PBA 相容性稍差的亲油性 SiO_2 粒子具有向复合粒子/水相界面扩散的倾向, 最终成为镶嵌在复合粒子表面的 SiO_2 粒子, 构成蛇莓形结构(图 4 中方式 1)。

Chen 等[20]以阳离子型单体 2-(甲基丙烯酰基)乙基三甲基氯化铵(MTC)为辅助单体, 甲基丙烯酸甲酯(MMA)为单体, APS 为引发剂, 在水相中通过纳米 SiO_2 粒子与 MTC 间的静电作用将纳米 SiO_2 粒子沉积到 PMMA 粒子的表面。整个过程中不需要对纳米 SiO_2 粒子进行表面改性, 也不需要添加表面活性剂或稳定剂。TEM 表明, 带有负电荷的 SiO_2 与带有正电荷的 MTC 间具有很强的的静电作用, 能使其形成稳定的蛇莓形复合微球结构。复合微粒的平均粒径在 180~600 nm 之间, SiO_2 质量分数介于 15%~60% 之间。 SiO_2 的粒径与含量、辅助单体 MTC 和引发剂 APS 的浓度等都是影响这种蛇莓形复合微球形成机理的因素。

Zhang 等[21]以少量阳离子型乳化剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为稳定剂, 将苯乙烯(St)、偶氮二异丁腈(AIBN)和十六烷(HD)的混合物分散于水相中, 超声后得到含有 St 和 AIBN 的细乳液液滴。由于 CTAB 是双亲的, 一部分 CTAB 能溶于连续相, 另一部分则吸附在细乳液液滴表面。将 SiO_2 粒子加入其中, 纳米 SiO_2 粒子表面也会吸附有 CTAB, 与表面吸附有 CTAB 的细乳液液滴共存于反应体系内。通过细乳液聚合得到 PS 粒子。CTAB 因具有亲水性, 大部分存在于 PS 粒子表面, 起到结合作用, 使 SiO_2 粒子通过其表面的负电荷和 CTAB 所带有的正电荷之间的静电作用吸附到 PS 粒子表面, 形成蛇莓形结构。张玉红等[22]在纳米硅溶液分散介质中, 以 St 为单体, 偶氮二异丁腈盐酸盐(AIBA)为引发剂, 通过 Pickering 乳液聚合成功制备了 PS/ SiO_2 蛇莓形复合微球。

经特殊设计的聚合物纳米微粒可以用作稳定剂粒子。He 等[23]以聚二乙烯基苯-交替-马来酸酐纳米粒子(PDMNP)作为稳定剂, 发现其对水包油型苯乙烯分散体系的稳定的确有效, 通过 Pickering 分散聚合得到了蛇莓形结构的聚苯乙烯粒子。

内核粒子原位合成法是近年来多尺度复合粒子广为研究和应用的制备方法, 具有原理明确、制备方便、粒子表面性质可调、内核粒子尺寸可变等多种优势, 可以避免使用表面活性剂类型的乳化剂, 免去后续应用中清洗不净带来的不利影响; 而便于功能化的复合手段也使粒子表面化学性质多变, 便于进行后续的多种表面改性与应用。

2.4. 内外粒子同步原位合成

内外粒子同步原位合成, 即内核粒子与外接粒子的制备没有明显的先后顺序, 同时在同一体系中反应得到蛇莓型粒子。Sun 等[10]将苯乙烯(St)、丙烯酸(AA)和甲基丙烯酸 3-(三甲氧基甲硅烷基)丙酯(MPS)通过无皂乳液聚合一步制得单分散蛇莓形聚合物胶体粒子。如图 5 所示, 在酸性条件下, MPS 分子通过水解和缩合反应形成了含有大量 Si-OH 基团的亲水性低分子量直链或环状低聚物。水溶性的引发剂 APS 分解形成自由基, 引发 St 和 AA 单体的聚合。增长的链段形成初级胶体粒子, 已水解的 MPS 单体提供的亲水基团和亲水单体 AA 包覆在这些胶体粒子表面, 使其能够稳定存在。随着聚合反应的进行, 更多 St 单体进入胶体粒子中形成聚合物链。由于 MPS 水解得到的亲水基团不能与 PS 链段相融合, 随着越来越多的 St 单体进入粒子中发生聚合反应, MPS 水解链段迁移到粒子表面。粒子表面的 MPS 水解链段在酸的催化下, 发生溶胶凝胶反应。同时, 由于 MPS 水解链段含有 C=C 键, 能与油相中 St 单体和 MPS 分子发生自由基聚合。由于 MPS 链段迁移通过相分离原理形成, 并不能在胶体粒子表面成膜, 因此以上

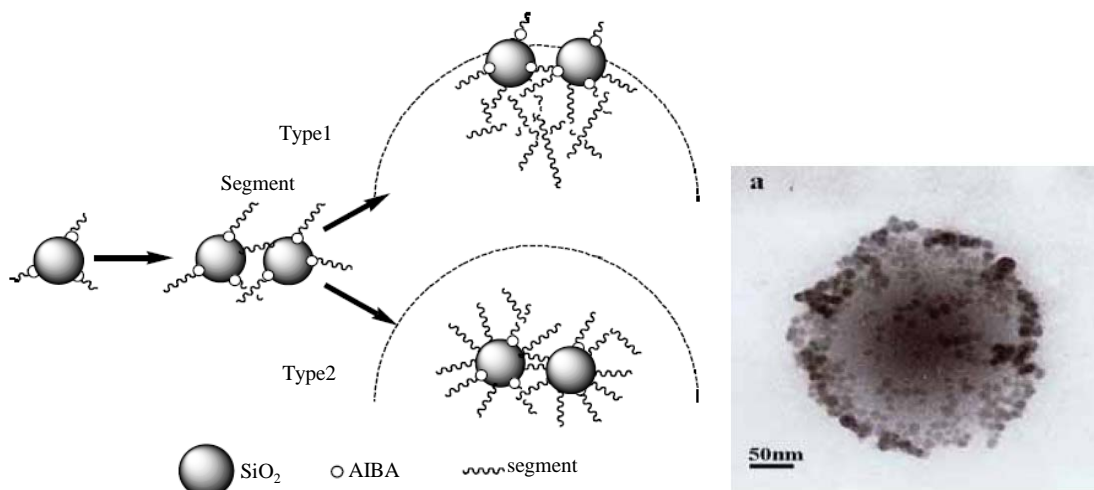


Figure 4. Formation mechanism of PBA/SiO₂ composite particles and TEM image of PBA/SiO₂ composite particles with SiO₂ content at 14.6 wt% [19]

图 4. PBA/纳米 SiO₂ 复合粒子的形成机理及 SiO₂ 含量为 14.6 wt% 下原位乳液聚合 PBA 所得复合胶乳的 TEM 图[19]

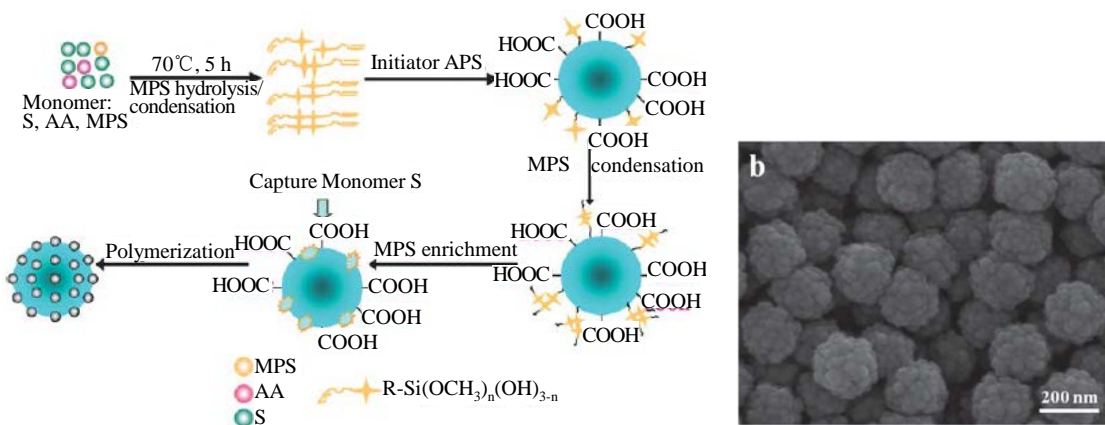


Figure 5. Formation mechanism (a) and SEM (b) image of duchesnea-like P(S-MPS-AA) colloid particles [10]

图 5. (a) 蛇莓形 P(S-MPS-AA) 胶体粒子的形成机理；(b) 典型胶粒的 SEM 图[10]

两个反应使 MPS 链段在胶体粒子表面形成第二成核点，并逐渐增大，与胶体粒子一起构成蛇莓形复合粒子。

内外粒子同步原位合成，即一步法制备蛇莓形粒子具有构思巧妙、步骤简单、操作方便等优点，但受到内外粒子合成条件难以匹配的限制，该方法在制备蛇莓形粒子领域中并不常见，但不失为今后值得开发和深入研究的一种途径。

3. 海胆形复合粒子的制备

3.1. 水热法

水热法又称热液法，是指在密封的压力容器中，以水为溶剂，在高温高压的条件下进行化学反应。水热法制备海胆形复合粒子主要是采用无定形前驱物经水热反应脱水后形成结晶完好的晶粒，使其结合在基底模板上或是自团聚成海胆形复合粒子。Li 等[24]使用过钒酸和乙二酸在水热条件下发生均匀还原反应得到海胆形 VO₂ 纳米结构。其结构形貌与反应时间有关。Li 等[25]在水相中通过调节对苯二酚、种

子以及氯化金的添加量, 可得直径在 55~200 nm 范围内可调的海胆形金纳米粒子。其形成过程以及它们的尺寸变化主要取决于金离子的反应活性。当对苯二酚浓度较低时, 只能得到球状粒子; 随着其浓度的升高, 促进了金原子在(111)晶格面的动力学沉积, 以及随后的分支的生长。此外, 制得的海胆形粒子具有良好的结构稳定性, 可以在生长液中存放 10 天以上不发生形貌变化。Qiu 等[26]对 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2(0.1\text{M})/\text{尿素}(0.5\text{M})$ 和 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(0.1\text{M})/\text{尿素}(0.5\text{M})$ 水溶液, 通过微波辅助水热法在 150°C 下反应 30 min, 得到了海胆形 CuO 纳米材料。作者发现在 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{尿素}$ 溶液中有中间体 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 形成, 随后热分解为 CuO 纳米棒, 构成海胆形 CuO 纳米材料。

3.2. 气相沉积法

气相沉积法分为物理气相沉积法(Physical Vapor Deposition, PVD)和化学气相沉积法(Chemical Vapor Deposition, CVD)。其中, 物理气相沉积法是在真空条件下, 将固体或液体材料源气化为原子、分子或部分电离成离子, 通过低压气体过程将其沉积到基底表面; 化学气相沉积法是将两种或两种以上的气态原材料导入到一个反应室内, 使它们之间发生化学反应, 形成所需物质沉积到基底表面。

Tang 等[27]以 PVD 法在铟锡氧化物(ITO)玻璃基底上沉积了海胆形 Zn/ZnO 核壳结构, 这种杂化材料由微米级的球形金属锌核以及许多放射状突起的单晶氧化锌纳米棒为壳构成。Gu 等[28]以锌微球为基底生长 ZnO 纳米棒, 在氩气氛中, 600°C 200 托下, 先将锌微球沉积到氧化铝载体基底上。然后将沉积有锌微球的基底放入管式炉中, 同时将盛有锌粉的铝制小盒放在管式炉中间, 设置管式炉温度为 600°C 。当温度达到 $450^\circ\text{C}\sim 500^\circ\text{C}$ 时, 锌粉开始熔融, 氩气作为载气使熔融的锌蒸汽与氧气接触并反应, 形成 ZnO 蒸汽, 在氩气运载下使其沉积于锌微球上, 逐渐生长为 ZnO 纳米棒, 从而形成海胆形 ZnO 微球。Lei 等[29]通过 CVD 法在直流电弧等离子区中, 以 Al 蒸汽和 N_2 气体在没有任何催化剂或模板的情况下直接反应, 制得三维 AlN 海胆形纳米结构, 此结构由许多长度几微米、宽度介于 0.5~2 微米间的微刺构成。其反应机理如图 6 所示, 随反应温度升高, N_2 和 Al 受热形成 Al 和 N 的气相, 随后被 N_2 载气运载到具有合适温度的区域, 二者反应形成 AlN 晶体。直流电弧等离子区域内的热对流和温度梯度为化学气相传输和冷凝过程提供了有利条件, 使 AlN 出现了成核现象。随后, 在基底表面以 AlN 晶体为核形成聚集体, 因 AlN 本身固有的各向异性而最终形成海胆形 AlN 纳米材料。

3.3. 热氧化法

热氧化法是在金属微球表面通过高温氧化反应生长金属氧化物晶须来构造复合粒子。Hsu 等[30]在 $300^\circ\text{C}\sim 450^\circ\text{C}$ 的空气氛围中, 通过对 Fe 微球进行简单无模板的一步热氧化法构造三维海胆形 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微结构。如图 7 所示, 海胆形 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微结构由在以 Fe 为核的球表面垂直生长结晶 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米片而成。在氧化过程中, 纳米片从核表面氧化层的裂缝中产生并生长。纳米片的长度随氧化时间的延长而增大。 300°C 下, 纳米片的顶圆直径在 10~20 nm, 在 350°C 下为 20~30 nm, 在 400°C 下为 40~60 nm, 长度最长可达几微米。

3.4. 其他方法

除上述常见方法外, Fan 等[31]在缓冲溶液体系中, 通过硒代硫酸钠生成亚硫酸钠和硒的歧化反应, 制得由直径在 100 nm 左右, 长度 4~5 μm 的硒纳米棒组成的海胆形硒纳米结构。合成过程中, 以溴化十六烷基三甲胺(CTAB)作为形貌的控制剂。其形成机理如图 8 所示, 当 CTAB 浓度达到 CMC 值时, 微球形胶束开始形成(step1)。在溶液体系中, CTAB 的亲水端, 即 CTA^+ 基团指向胶束的外表面, 而疏水端指向胶束内部。通过 CTA^+ 和 SeSO_3^{2-} 的静电作用, 使胶束外层覆盖有 SeSO_3^{2-} 基团作为 Se 源(step2)。然后,

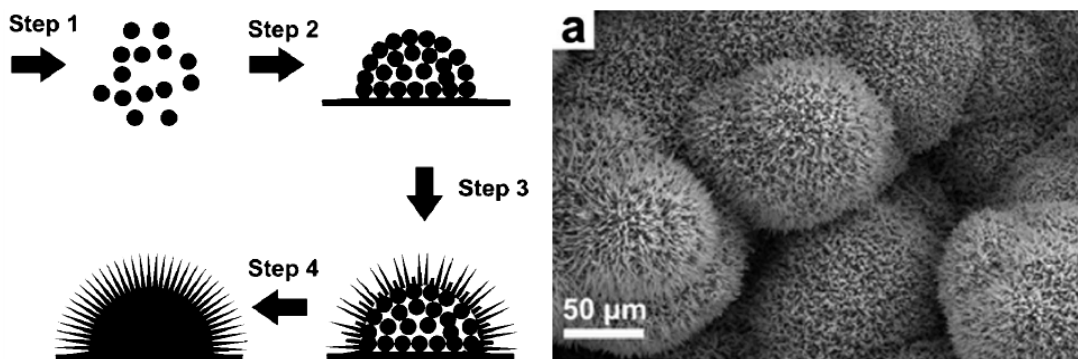


Figure 6. Schematic diagram and SEM images of urchin-like AlN composite particles [29]
图 6. 海胆形 AlN 复合粒子的制备过程示意图及典型的海胆形 AlN 纳米结构 SEM 图[29]

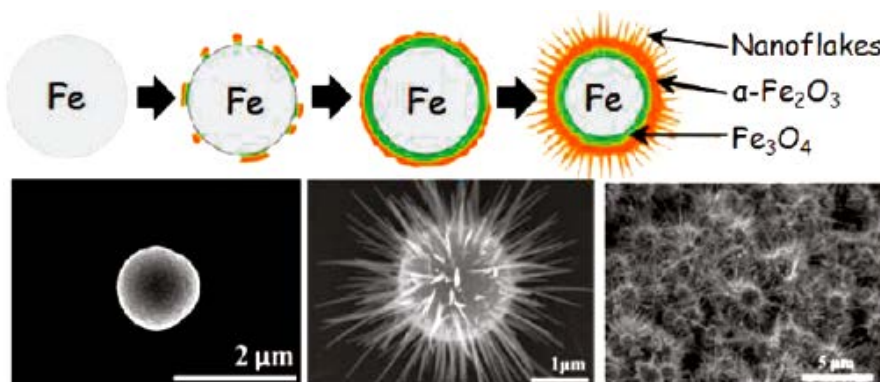


Figure 7. Schematic diagram and SEM images of urchin-like α -Fe₂O₃ microstructure [30]
图 7. 海胆形 α -Fe₂O₃ 微结构的形成示意图及 SEM 图像[30]

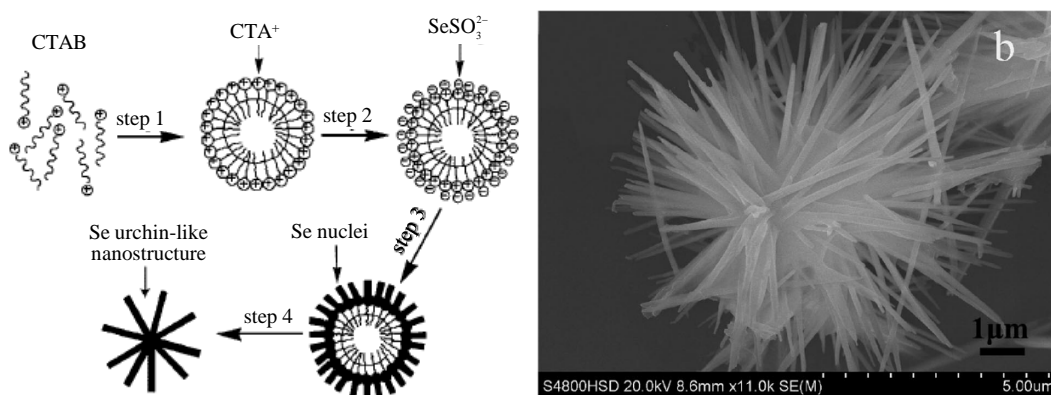


Figure 8. Formation mechanism and SEM image of urchin-like Se nanostructure [31]
图 8. 海胆形硒纳米结构形成机理和典型的海胆形 Se 纳米结构的 SEM 图[31]

被吸引到胶束表面的 SeSO_3^{2-} 基团在沉积过程中转变为 Se 核(step3)。最后，由于 Se 的特殊微观形貌，形成了由 Se 纳米棒构成的海胆形 Se 纳米结构(step4)。

Prasanna 等[32]以 β -环糊精(β -CD)为模板，通过微乳液聚合技术制得了一种长毛海胆形聚苯胺(PANI)，它的表面覆盖有许多纳米突起。催化剂氯化铁(FeCl_3)与十二烷基三甲基氯化铵(DTAC)在水相中的相互作用对于构造海胆形 PANI 结构有着直接影响。 β -环糊精和苯胺间的主客体配合物的形成对于构造海胆形 PANI 也是必不可少的，二者间合适的摩尔比对于这种特殊形貌的形成有着至关重要的作用。实

验表明, 在 FeCl_3 存在下, 所得 PANI 可以形成长毛海胆形、支化型粒子包括棒状支化和有规棒状粒子等纳米结构; 而在没有 FeCl_3 存在的情况下, 主要得到规整的球状粒子和线状聚集体。

4. 多尺度复合粒子的应用

4.1. 超疏水涂层

自然界中存在许多超疏水现象, 如荷叶表面水滴呈球形滚动、鸟类羽毛不易被水浸润等。近年来, 模仿生物界中荷叶表面的微纳米双重粗糙结构来构造超疏水表面成为了一大热点。众所周知, 超疏水表面的构造需要满足两大特点, 即低表面能和粗糙结构。而蛇莓形复合粒子可以通过调节内核与外核粒子的粒径来构造不同粗糙程度的粗糙表面。Ming 等[33]以氨基和环氧基改性的 SiO_2 粒子通过共价键结合形成蛇莓形 SiO_2 复合粒子, 将制得的蛇莓形复合粒子混合环氧基底树脂构造多尺度粗糙表面, 随后以聚二甲基硅氧烷(PDMS)对涂膜表面进行化学改性, 降低涂层的表面能, 构造超疏水表面, 其表面水接触角达 165° , $10 \mu\text{L}$ 液滴的滚动角为 $3^\circ \pm 1^\circ$ 。Deng 等[34]制备了 PS/ SiO_2 蛇莓形复合微粒, 通过调控反应条件控制复合粒子中 SiO_2 的包覆厚度, 可以制得接触角为 160° , 滚动角为 5° 的超疏水涂层, 且具有较好的耐热性和耐摩擦性。

4.2. 催化剂

聚合物负载纳米催化剂粒子形成蛇莓形结构, 可以提高纳米微粒的稳定性, 防止其团聚, 同时便于其回收利用; 通过利用聚合物的微环境, 还可以带来诸如高选择性、稀释或浓缩效应、模板效应、包络效应等高分子效应, 因此对于提高催化剂活性和催化效率具有重要意义。

Guo 等[35]通过原位模板法合成了 Au/Pt 纳米粒子组装而成的蛇莓形中空微球(RHAHS), 采用这种 RHAHS 修饰过的电极具有更高的正电势(半波电势约为 0.6 V), 对氧的还原反应具有更高的催化活性。研究表明, RHAHS 修饰过的电极能在 0.5 M 的硫酸溶液中催化 O_2 到 H_2O 的四电子还原反应。孙蓉等[36]制备了蛇莓形 PS/Ag 复合粒子, 在 NaBH_4 存在下, 对亚甲基蓝(MB)的还原反应具有较高的催化活性。Schrunner 等[37]将 Au-Pt 粒子附着于聚合物微球上, 结果表明, 这种复合粒子对乙醇的催化氧化反应表现出较高的选择性, 其转化率高达 99% 。

以金属氧化物构成的海胆形复合粒子通常具有高催化能力。Qiu 等[26]通过微波辅助水热法制备了海胆形 CuO 纳米材料, 其在烯烃的环氧化、CO 的氧化反应表现出优异的催化性能。在 24 h 的烯烃环氧化催化反应中, 苯乙烯和冰片烯的选择性分别为 45% 和 100% , 转化率均高达 100% 。反应 8 h , 其对反- β -甲基苯乙烯的环氧化反应选择性高达 100% , 转化率达到 97% 。在 CO 氧化为 CO_2 的反应中, 当温度高于 115°C 时, 制备的海胆形 CuO 纳米材料表现出优异的催化性能, 当温度高于 130°C 时, 转化率达到 100% 。以上现象主要归因于海胆形 CuO 复合材料具有较大的比表面积。黄燕[38]以水热法制备了三维海胆形 TiO_2 纳米结构材料, 其光催化性能分析结果表明, 经过 450°C 煅烧后形成的具有良好晶体结构的锐钛矿相三维海胆形 TiO_2 纳米结构在太阳光照射下对罗丹明 B 有优异的光降解特性, 降解率最高可达 84.2% 。

4.3. 介孔空心微囊

具有分层结构的复合粒子是制备微纳米空心胶囊的重要材料。通过溶剂刻蚀或是煅烧等方法将其内核物质去除, 就可获得外层组分和相关性能基本不变的中空结构微囊。在除去内核粒子的过程中, 内核粒子通常会转化成液体或者气体释放出来, 并且在外壳上形成微孔。利用普通核壳粒子制得的微囊外壳多为微孔($d < 2 \text{ nm}$)或大孔($d > 50 \text{ nm}$)结构, 难以保证被载物的有效输运和释放。但是, 利用蛇莓形复合微粒制备空心微囊就可以通过调节外层粒子的大小和覆盖密度获得孔径可控的介孔空心微囊, 从而有效

控制被载物的运输和释放。Wu 等[39]利用聚合物微球和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)作为双重模板来精确控制复合粒子表面 SiO₂ 粒子的大小,最终制得孔径可调的介孔中空微球。Su 等[40]则利用表面带有 4-VP 的聚合物模板催化溶胶凝胶反应,得到了蛇莓形的介孔空心粒子。

4.4. 场致发射

Hsu 等[30]通过热氧化法在 Fe 球表面构造了海胆形 α -Fe₂O₃ 材料,通过实验和模拟,研究了其场发射特性,结果表明,海胆形发射器具有 2.8 V/ μ m 的低起始电场,高场增强系数达 4313,超过 4 cm² 的优异场发射均匀性,以及在 24 h 实验中具有良好的发射稳定性。

5. 展望

多尺度复合微粒兼具了母粒子与子粒子相应的理化性质,同时又具有微观多级分层结构,因此具有独特的物理化学性能,在超疏水、催化、药物运载与控制释放、光电器件等方面具有广泛的应用前景。在多尺度复合粒子中,母粒子与子粒子间的结合方式可分为物理结合和化学键结合。物理结合的复合微粒通常可以通过母粒子与子粒子间分子间作用力而自组装形成,具有一定的结构稳定性,但在进行加工处理时易使蛇莓形结构受到破坏;而通过化学键结合的复合粒子结构不易被破坏,尺寸稳定,性能重现性好。但是,相对而言,化学反应有一定的限制,如何在粒子上引入化学反应基团以及在体系中如何调节反应条件,使两种粒子按照所需结构进行反应来组装复合粒子,都需要更为复杂的反应条件控制和更为繁琐的后处理过程,因此也有一定的局限性。将分子间作用力的可逆性变化或将可逆的化学反应引入粒子复合体系中,可以使复合粒子在不同条件下产生复合与解复合的变化,则促成了新一类敏感性或智能型复合粒子的研究[41]。而现有的多尺度复合粒子的制备方法也为非对称形貌的复合粒子的制备研究,如半蛇莓形、半海胆形、雪人形和多种不同类型的 Janus 粒子的制备和性能研究,提供了很好的参考思路。

但不可否认的是,无论是通过分子间作用力结合还是化学键结合的复合微粒都无法精确控制外部粒子的覆盖率,在原位合成中尚无法获得理想的外部粒子的微观形貌,在精确控制多尺度复合粒子结构方面仍存在一定的不足。

从仿荷叶表面的仿生合成方面而言,如何制备真正意义上的多尺度复合粒子,即在微米和纳米之间除了微纳双尺度之外,如何制备微-亚微-纳三尺度、微-亚微-十纳-纳四尺度,甚至具有更多尺度复合结构是复合粒子制备的重要方向。

在性能方面,如何提高复合粒子的耐磨性、耐风沙性、耐水冲击性等力学性能,如何在微纳结构被破坏后自主实现智能型修复等,也有待于开展相关研究。而拓宽此类复合微粒的应用领域,如微波吸收、多尺度复合微马达等方面,都将是值得深入研究的方面。

此外,在大规模制备复合粒子方面,为了能使之在自清洁涂料、抗冰防冰涂料、高性能材料等领域得以推广应用,寻找节能环保、安全可靠、低成本高效率的制备方法也需要付出更多的努力。

参考文献 (References)

- [1] Hu, J., Zhou, S., Sun, Y., Fang, X.S. and Wu, L.M. (2012) Fabrication, Properties and Applications of Janus Particles. *Chemical Society Reviews*, **41**, 4356-4378. <http://dx.doi.org/10.1039/c2cs35032g>
- [2] Ahmed, A., Ritchie, H., Myers, P. and Zhang, H.F. (2012) One-Pot Synthesis of Spheres-on-Sphere Silica Particles from a Single Precursor for Fast HPLC with Low Back Pressure. *Advanced Materials*, **24**, 6042-6048. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201202810>
- [3] Mansaray, H.B., Rowe, A.D.L., Phillips, N., *et al.* (2011) Modelling Fundamental Arene-Borane Contacts: Spontaneous Formation of a Dibromoborene Cation Driven by Interaction between a Borane Lewis acid and an Arene π System. *Chemical Communications*, **47**, 12295-12297. <http://dx.doi.org/10.1039/c1cc15259a>

- [4] Bourgeat-Lami, E. and Lansalot, M. (2010) Organic/Inorganic Composite Latexes: The Marriage of Emulsion Polymerization and Inorganic Chemistry. *Hybrid Latex Particles*. Springer Berlin Heidelberg, 53-123.
- [5] Zhang, L., Wu, J., Wang, Y., *et al.* (2012) Combination of Bioinspiration: A General Route to Superhydrophobic Particles. *Journal of the American Chemical Society*, **134**, 9879-9881. <http://dx.doi.org/10.1021/ja303037j>
- [6] Xu, D., Wang, M., Ge, X., Lam, M.H.-W. and Ge, X.P. (2012) Fabrication of Raspberry SiO₂/Polystyrene Particles and Superhydrophobic Particulate Film with High Adhesive Force. *Journal of Materials Chemistry*, **22**, 5784-5791. <http://dx.doi.org/10.1039/c2jm15364e>
- [7] Brassard, J.D., Sarkar, D.K. and Perron, J. (2011) Synthesis of Monodisperse Fluorinated Silica Nanoparticles and Their Superhydrophobic Thin Films. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **3**, 3583-3588. <http://dx.doi.org/10.1021/am2007917>
- [8] 张佩聪, 倪师军, 常嗣和, 等. 化学刻蚀法在 PVC/CaCO₃ 复合材料显微结构研究中的应用[J]. 成都理工大学学报: 自然科学版, 2006, 33(4): 417-420.
- [9] 孙莉峰. 基于微凝胶模板法制备核-壳型有机-无机复合微球研究[D]: [硕士学位论文]. 西安: 陕西师范大学, 2008.
- [10] Sun, Y., Yin, Y., Chen, M., Zhou, S.X. and Wu, L.M. (2013) One-Step Facile Synthesis of Monodisperse Raspberry-Like P (S-MPS-AA) Colloidal Particles. *Polymer Chemistry*, **4**, 3020-3027. <http://dx.doi.org/10.1039/c3py21155j>
- [11] Minami, H., Mizuta, Y. and Suzuki, T. (2012) Preparation of Raspberry-Like Polymer Particles by a Heterocoagulation Technique Utilizing Hydrogen Bonding Interactions between Steric Stabilizers. *Langmuir*, **29**, 554-560. <http://dx.doi.org/10.1021/la3043507>
- [12] Lan, Y., Wu, Y., Karas, A., *et al.* (2014) Photoresponsive Hybrid Raspberry-Like Colloids Based on Cucurbit[8]uril Host-Guest Interactions. *Angewandte Chemie International Edition*, **53**, 2166-2169. <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201309204>
- [13] Jiang, W., Grozea, C.M., Shi, Z., *et al.* (2014) Fluorinated Raspberry-Like Polymer Particles for Superamphiphobic Coatings. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **6**, 2629-2638. <http://dx.doi.org/10.1021/am4051074>
- [14] Du, X., Liu, X., Chen, H., *et al.* (2009) Facile Fabrication of Raspberry-Like Composite Nanoparticles and Their Application as Building Blocks for Constructing Superhydrophilic Coatings. *The Journal of Physical Chemistry C*, **113**, 9063-9070. <http://dx.doi.org/10.1021/jp9016344>
- [15] Zhou, X., Shao, H. and Liu, H. (2013) Preparation and Characterization of Film-Forming Raspberry-Like Polymer/Silica Nanocomposites via Soap-Free Emulsion Polymerization and the Sol-Gel Process. *Colloid and Polymer Science*, **291**, 1181-1190. <http://dx.doi.org/10.1007/s00396-012-2847-z>
- [16] Wang, R., Liu, H. and Wang, F. (2013) Facile Preparation of Raspberry-Like Superhydrophobic Polystyrene Particles via Seeded Dispersion Polymerization. *Langmuir*, **29**, 11440-11448. <http://dx.doi.org/10.1021/la401701z>
- [17] 刘引烽, 桑文斌, 钱永彪, 等. 聚合物在纳米微粒制备中的应用[J]. 高分子通报, 1998, (1): 18-23.
- [18] Percy, M.J., Amalvy, J.I., Randall, D.P., *et al.* (2004) Synthesis of Vinyl Polymer-Silica Colloidal Nanocomposites Prepared Using Commercial Alcoholic Silica Sols. *Langmuir*, **20**, 2184-2190. <http://dx.doi.org/10.1021/la035868s>
- [19] 戚栋明, 包永忠, 翁志学. 原位乳液聚合制备的聚丙烯酸丁酯/纳米 SiO₂ 复合粒子的形貌和形成机理[J]. 高校化学工程学报, 2007, 21(4): 660-664.
- [20] Chen, M., Zhou, S., You, B., *et al.* (2005) A Novel Preparation Method of Raspberry-Like PMMA/SiO₂ Hybrid Microspheres. *Macromolecules*, **38**, 6411-6417. <http://dx.doi.org/10.1021/ma050132i>
- [21] Zhang, Y., Chen, Z., Dong, Z., *et al.* (2013) Preparation of Raspberry-Like Adsorbed Silica Nanoparticles via Miniemulsion Polymerization Using a Glycerol-Functionalized Silica Sol. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, **62**, 397-401. <http://dx.doi.org/10.1080/00914037.2012.719135>
- [22] 张玉红, 董正凤, 王治国, 等. Pickering 乳液聚合制备草莓型 PST/SiO₂ 有机-无机复合微球[J]. 高分子材料科学与工程, 2012, 28(5): 27-29.
- [23] He, J., Chen, D., Han, K., *et al.* (2014) Poly(divinylbenzene-*alt*-maleic anhydride) Nanoparticles as a Novel Stabilizer for Pickering Polymerization of Styrene. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **52**, 2894-2898. <http://dx.doi.org/10.1002/pola.27339>
- [24] Li, G., Chao, K., Zhang, C., *et al.* (2009) Synthesis of Urchin-Like VO₂ Nanostructures Composed of Radially Aligned Nanobelts and Their Disassembly. *Inorganic Chemistry*, **48**, 1168-1172. <http://dx.doi.org/10.1021/ic801620n>
- [25] Li, J., Wu, J., Zhang, X., *et al.* (2011) Controllable Synthesis of Stable Urchin-Like Gold Nanoparticles Using Hydroquinone to Tune the Reactivity of Gold Chloride. *The Journal of Physical Chemistry C*, **115**, 3630-3637. <http://dx.doi.org/10.1021/jp1119074>

- [26] Qiu, G., Dharmarathna, S., Zhang, Y., *et al.* (2011) Facile Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis of CuO Nanomaterials and Their Catalytic and Electrochemical Properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, **116**, 468-477. <http://dx.doi.org/10.1021/jp209911k>
- [27] Tang, D.M., Liu, G., Li, F., *et al.* (2009) Synthesis and Photoelectrochemical Property of Urchin-Like Zn/ZnO Core-Shell Structures. *The Journal of Physical Chemistry C*, **113**, 11035-11040. <http://dx.doi.org/10.1021/jp8107254>
- [28] Gu, Z., Paranthaman, M.P., Xu, J., *et al.* (2009) Aligned ZnO Nanorod Arrays Grown Directly on Zinc Foils and Zinc Spheres by a Low-Temperature Oxidization Method. *ACS Nano*, **3**, 273-278. <http://dx.doi.org/10.1021/nn800759v>
- [29] Lei, W., Liu, D., Zhang, J., *et al.* (2009) Direct Synthesis, Growth Mechanism, and Optical Properties of 3D AlN Nanostructures with Urchin Shapes. *Crystal Growth and Design*, **9**, 1489-1493. <http://dx.doi.org/10.1021/cg800965p>
- [30] Hsu, L.C., Yu, H.C., Chang, T.H., *et al.* (2011) Formation of Three-Dimensional Urchin-Like α -Fe₂O₃ Structure and Its Field-Emission Application. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **3**, 3084-3090. <http://dx.doi.org/10.1021/am200602n>
- [31] Fan, S., Li, G., Zhang, X., *et al.* (2008) Facile Synthesis of Urchin-Like Selenium Nanostructures in a Buffer System at Ambient Conditions. *Crystal Growth and Design*, **9**, 95-99. <http://dx.doi.org/10.1021/cg701070w>
- [32] Prasannan, A., Truong, T.L.B., Hong, P.D., *et al.* (2010) Synthesis and Characterization of "Hairy Urchin"-Like Polyaniline by Using β -Cyclodextrin as a Template. *Langmuir*, **27**, 766-773. <http://dx.doi.org/10.1021/la103420e>
- [33] Ming, W., Wu, D., van Benthem, R., *et al.* (2005) Superhydrophobic Films from Raspberry-Like Particles. *Nano Letters*, **5**, 2298-2301. <http://dx.doi.org/10.1021/nl0517363>
- [34] Deng, X., Mammen, L., Zhao, Y., *et al.* (2011) Transparent, Thermally Stable and Mechanically Robust Superhydrophobic Surfaces Made from Porous Silica Capsules. *Advanced Materials*, **23**, 2962-2965. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201100410>
- [35] Guo, S., Dong, S. and Wang, E. (2009) Raspberry-Like Hierarchical Au/Pt Nanoparticle Assembling Hollow Spheres with Nanochannels: An Advanced Nanoelectrocatalyst for the Oxygen Reduction Reaction. *The Journal of Physical Chemistry C*, **113**, 5485-5492. <http://dx.doi.org/10.1021/jp900493c>
- [36] Yougen, H., Tao, Z., Pengli, Z., *et al.* (2012) Preparation of Monodisperse Polystyrene/Silver Composite Microspheres and Their Catalytic Properties. *Colloid and Polymer Science*, **290**, 401-409. <http://dx.doi.org/10.1007/s00396-011-2555-0>
- [37] Schrunner, M., Proch, S., Mei, Y., *et al.* (2008) Stable Bimetallic Gold-Platinum Nanoparticles Immobilized on Spherical Polyelectrolyte Brushes: Synthesis, Characterization, and Application for the Oxidation of Alcohols. *Advanced Materials*, **20**, 1928-1933. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200702421>
- [38] 黄燕. 三维海胆形二氧化钛纳米结构材料的制备, 表征及性能研究[D]: [硕士学位论文]. 长沙: 长沙理工大学, 2013.
- [39] Wu, X., Tian, Y., Cui, Y., *et al.* (2007) Raspberry-Like Silica Hollow Spheres: Hierarchical Structures by Dual Latex-Surfactant Templating Route. *The Journal of Physical Chemistry C*, **111**, 9704-9708. <http://dx.doi.org/10.1021/jp070811q>
- [40] Su, Y., Yan, R., Dan, M., *et al.* (2011) Synthesis of Hierarchical Hollow Silica Microspheres Containing Surface Nanoparticles Employing the Quasi-Hard Template of Poly(4-vinylpyridine) Microspheres. *Langmuir*, **27**, 8983-8989. <http://dx.doi.org/10.1021/la2014573>
- [41] Thompson, K.L., Williams, M. and Armes, S.P. (2015) Colloidosomes: Synthesis, Properties and Applications. *Journal of Colloid and Interface Science*, **447**, 217-228. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2014.11.058>