نانورتل ها: معرفی، ساختار، ویژگی ها، سنتز و کاربردها

سید حمید احمدی[۱]، فاطمه پوربهمن[۲*]

۱- دانشیار شیمی تجزیه، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران

۲- دانشجوی دکتری شیمی تجزیه،دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی-واحد تهران جنوب،تهران

چکیده

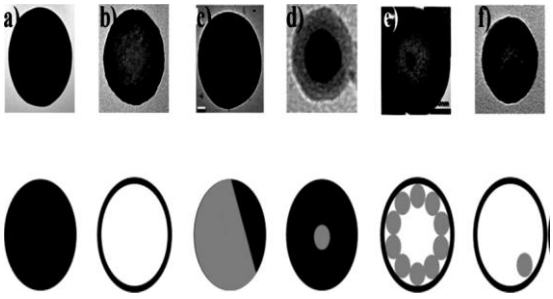
در دهه های اخیر پیشرفت های چشمگیر در علم نانو منجر به ایجاد ساختارهای پیچیده متنوعی گردیده است. این ساختار های پیچیده شکل های متنوع و در نتیجه ویژگی های متفاوتی را ارائه می نمایند. نمونه ای از این ترکیبات نانو رتل ها با خاصیت ها و کاربرد های منحصر به فرد در صنعت و پزشکی زیستی می باشند. نانو رتل ها از هسته، پوسته و فضای خالی تشکیل شده اند که فضای خالی محیط همگنی را برای کپسولی شدن هسته فراهم می نماید. در این مقاله دید جامعی از روش های ساخت، ساختمان نانو رتل ها و کاربر دهای آن ها ارائه می گردد.

واژه‌های کلیدی: *نانو رتل ها، هسته- پوسته، چند عاملی، هسته متحرک*

ایمیل نویسنده مسئول : f.pourbahman@yahoo.com

۱-مقدمه

نانوذرات از زمانهای بسیار دور مورد استفاده قرار می گرفته است. شاید اولین استفاده آنها در لعاب های چینی و سرامیک های تزئینی سلسله های ابتدایی چین بوده است. در یک جام رومی موسوم به جام لیکرگوس متعلق به سده چهارم میلادی، از نانو ذرات فلزی استفاده شده است تا رنگهای متفاوتی از جام بر حسب نحوهء تابش نور (از جلو یا عقب) پدید آید. البته این ویژگی برجسته که به علت حضور نانو ذرات طلا- نقره با قطر ۱۰۰-۵۰ نانومتر است، برای سازندگان آنها ناشناخته بوده و اولین بار در دسامبر ۱۹۵۹ مطرح شد[۱]. با ظهور میکروسکوپ های الکترونی این علم در سراسر جهان مورد استفاده قرار گرفت و ذرات ریز با قطر ۱۰۰- ۱ نانومتر با خاصیت ها و ساختار های متنوعی ایجاد گردید[۲]. ساختارهای نانو به صورت نانو ذرات جامد[۳](از عناصر با ساختارهای متحد الشکل ساخته شدند)،ذرات ژانوس[۱] (ذراتی که سطح آن ها دارای یک یا چند ناحیه متمایز است که خواص شیمیایی و فیزیکی متفاوت دارند)[۴]، ذرات توخالی[۵] (قسمت داخلی آنها تو خالی است)، ذرات هسته- پوسته [۶] (ذرات جامد کوچک که با لایه ای سبک از عناصر پوشیده شده اند)، توپ های وارونه با سطوح ناهموار[۷](هسته ها درون محفظه ای که به پوسته متصل هستند) سطح آن ها دارای یک یا چند ناحیه متمایز است که خواص شیمیایی و فیزیکی متفاوت است و نانو رتل ها[۶ و۵, ۳] (یک فضای خالی بین هسته کپسولی شده و پوسته احاطه کننده آن وجود دارد) هستند که در تصویر ۱ دیده می شوند.



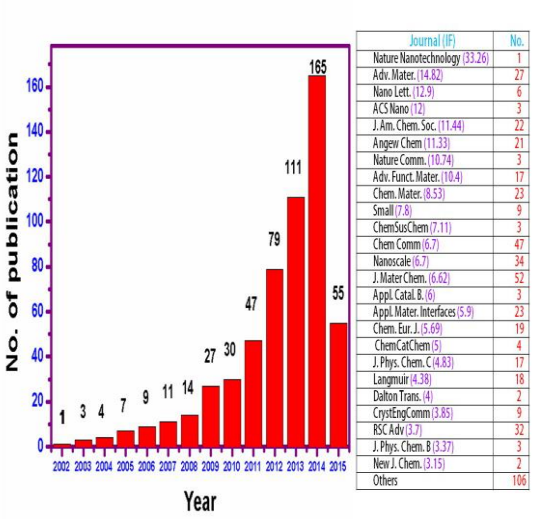
تصویر ۱. تصاویر میکروسکوپ عبوری روبشی و شماتیک ارائه شده برای انواع نانوذرات a)جامد b) توخالی c) ژانوس d)هسته-پوسته e) توپ های وارونه با سطوح ناهموار f) نانو رتل ها [۱۹]

در این مقاله مروری بر روی نانو رتل ها، ویژگی ها، روش های سنتز و کاربرد های آن صحبت می شود. از ویژگی های برجسته نانورتل ها می توان افزایش مساحت سطح و در نتیجه افزایش واکنش پذیری را نام برد[۱۰-۸]همچنین فضای خالی موجود در این ترکیبات امکان تطبیق با سایر مولکولها را فراهم می نماید[۱۵ و ۱۴ و ۸]در نانو رتل ها لایه پوسته سطوح داخلی و خارجی فعال تر را ایجاد می نماید[۱۳-۱۱] وفضای خالی موجود در این ساختارها نیز فضایی مناسب برای بسط نانوذرات هسته در بسیاری از کاربرد ها را نیز فراهم می نماید[۱۷-۱۶].برخورداری ازاین ویژگی های فوق العاده سبب شد تا نانورتل ها در زمینه های متنوعی از قبیل کاتالیز، سنسور ها، باتری های لیتیم و .....مورد استفاده و مورد توجه محققان قرار گیرند. تصویر ۲

[1] janus

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۵/۱۹ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۶/۱۰ تاریخ چاپ: ۹۵/۰۶/۲۰

روند رشد مقالات حوزه نانوفناوری را در طول دهه های اخیر نشان می دهد.



تصویر ۲:مقالات منتشر شده در طول دهه های اخیر از سال ۲۰۰۲ تا ۲۰۱۵[۱۸]

۲- ساختمان نانو رتل ها

اجزا سازنده نانو رتل ها بسیار متنوع هستند. هسته معمولا از فلزات(طلا، نقره، مس، پلاتین، پالادیم و نیکل)، شبه فلزات(سیلیسیم)، اکسیدها(سیلیسیم اکسید، آهن اکسید ، قلع اکسید و کبالت اکسید)و سولفید ها(نقره سولفید ، کادمیم سولفید ، سرب سولفید، روی سولفید و ایندیم قلع سولفید) ساخته شده است. پوسته نیز از فلز(پلاتین)، اکسید ها(سیلیسیم اکسید ، سیلیسیم منیزیم اکسید ، سیلیسیم مس اکسید ، سیلیسیم نیکل اکسید ، سلنیم اکسید ، زیرکونیم اکسید ، تیتانیوم اکسید ، قلع اکسید و آهن اکسید)، پلیمرها و کربن(گروه های کربن و کربن جفت شده با نیتروژن) تشکیل شده است. ساختار شیمیایی نانو رتل ها خواص آنها را تعیین می کند برای مثال طلا، نیکل و پالادیم منجر به تشکیل هسته کاتا لیتیکی در نانو رتل ها می گردند.

۳- روش های ساخت و سنتزنانو رتل ها

در آماده سازی نانو رتل ها می توان روش هایی را به کار برد که در آ نها از الگو ها و یا قالب های خاص استفاده می شود که خود به دو دسته قالب های سخت و محکم و نرم تقسیم بندی می گردند.

۳-۱- روشی بر پایه قالب های سخت و محکم

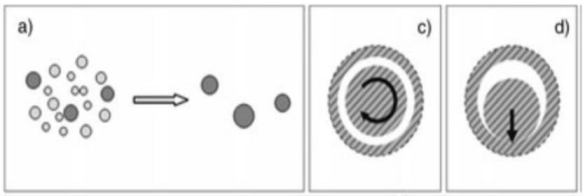
در این روش که متداولترین روش مورد استفاده در سنتز نانو رتل ها می باشد، یک هسته(فلز، اکسید و یا پلیمر)با یک یا چند لایه از پوسته تشکیل شده پوشیده می شود(این پوشش بر اساس هیدرولیز ،تراکم سیلیس و یا واکنش های هیدرو ترمال می باشد)و سپس با حذف هسته یا لایه میانی نانو رتل ها تشکیل می گردند. در این روش ابتدا نانو ذرات هماتیت با پیش ماده سیلیس(تترا اتیل اورتو سیلیکات و اکتا دسیل تری متوکسی سیلان)پوشیده می شوند و فضای خالی بین هسته و پوسته ایجاد می گردد و در طی این فرایندگروههای آمونیاک نیز با این فضا در تماس هستند. سپس در دمای ۶۵۳ درجه سانتی گراد در برابر گازهای هیدروژن و آرگون کلسینه شده و بدین ترتیب نانو رتل ها تشکیل می شوند. از مزیت های غیر قابل انکار این روش، می توان قابل تنظیم بودن اندازه اجزا را نام برد[۲۱و۲۰].

۳-۲- روشی بر پایه قالب های نرم

در این روش از سیستم میکروامولسیون استفاده می شود. میکروامولسیون ها سیستم های ایزوتروپیک، تمیز و شفاف هستند که از لحاظ ترمودینامیکی پراکندگی[۲] های پایداری از ذرات را به وجود می آورند. آن ها از روغن، آب و امولسیون ساز (نمک) و یک مولکول آمفی فیلیک به عنوان ماده فعال سطحی(سورفکتانت)[۳] تشکیل می شوند. نانو رتل ها طی سه مرحله با استفاده از روش میکرو امولسیون آماده می شوند. در یک کار تحقیقاتی نوعی، ابتدا هسته نانوذرات در محلول آبی که شامل سورفکتانت مناسبی می باشد پراکنده می شوند و تشکیل محفظه ای می دهند که هسته نانوذرات در داخل آن است. سپس با استفاده از یک سورفکتانت کمکی[۴] از نوع آمینوسیلان ها بر هم کنش الکترواستاتیک با محلول اولیه انجام می شود. و در نهایت پوسته های سیلیس نیز با استفاده از آمینوسیلان و تترا اتیل اورتو سیلان تشکیل شده و بدین ترتیب نانو رتل ها تشکیل می شوند. لایه سورفکتانت نیز با اتانول شویش و حذف می شود[۲۲].

۳-۳- عمل آوری استوالد[۵]

در این روش نانوذرات کوچک در محلول حل شده و نانوذرات بزرگ را پدید می آورند در این روش همانطور که در تصویر ۳ می بینید ابتدا نانوذرات کوچک درون یک کره جامد اجتماع یافته و سپس در طی فرایند کریستالیزاسیون ، کریستال های کوچکی از کره های جامد به سمت پوسته بیرونی حرکت کرده و یک فضای خالی ایجاد می شود . با گذشت زمان فضای خالی بزرگتر می شود ودر نهایت ساختار نانو رتل ها حاصل می شوند[۲۴و ۲۳].



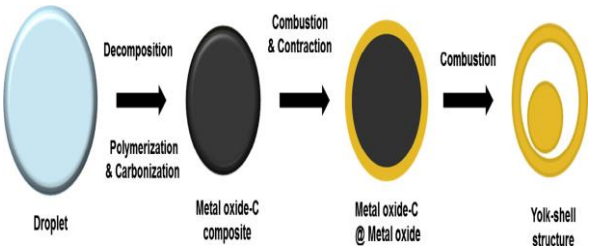
تصویر ۳) a شماتیک روش عمل آوری استوالدc) هسته در حال چرخش d) نانو رتل ها[۱۸]

۳-۴- روش افشانه ای پیرولیز[۶]

در این روش محلول تحت فرکانس بالایی از امواج فراصوت[۷] قرار می گیرد و از پیش ماده مایع عبور می کند. طی این فرایندگاز آئروسل تولید می شود و به صورت ریز قطره های میکرو مهپاشی می شوند. ریز قطره ها تحت تاثیر جریان گاز وارد

[2] dispersion
[3] surfactant
[4] Co-surfactant
[5] Ostwald Ripening
[6] Spray pyrolysis
[7] ultrasound

کوره[8] می شوند. در نهایت حلال تبخیر و تجزیه پیش ماده رخ می دهد و ترکیبات آلی فرار را از دست می دهند. بدین ترتیب طی یک فرایند گرمایی نانو رتل ها تشکیل می گردند. همان طور که در تصویر۴ دیده می شود در این روش از پیش ماده نمک فلزی استفاده می شود. سپس نانو رتل ها با تجزیه نمک سنتز می شوند. در این روش پلیمریزاسیون و کربونیزه شدن منجر به تشکیل کربن می شود که در دمای بالا لایه های کربن می سوزند و نانو رتل ها تشکیل می گردند[۲۶].



تصویر ۴ روش افشانه ای پیرولیز[۲۵]

۳-۵- روش جانشینی گالوانیک[9]

این روش راهی موثر برای سنتز نانورتل ها را با استفاده از آلیاژها یا فلزات فراهم می نماید و کنترل اندازه، شکل، اجزاسازنده و مرفولوژی ا فراهم می نماید.در این روش که مبتنی بر پتانسیل الکتروشیمیایی فلزات است نکته کلیدی اختلاف پتانسیل الکتریکی بین دو فلز آند و کاتد است.در این روش فلز با پتانسیل استاندارد کمتر به عنوان لایه A و فلز با پتانسیل استاندارد بزرگتر به عنوان پوسته B انتخاب می شوند ودر نتیجه فلز A اکسید و فلز B کاهش می یابد. واکنش انجام شده در این روش به صورت زیر است:

$$\text{Anodic reaction: A(core)} \longrightarrow A^{n+}\text{(solution)} + ne$$

$$\text{Cathodic reaction: } B^{m+} + me \longrightarrow B^{0}\text{ (shell)}$$

$$\text{Overall reaction: } mA^{0}\text{ (core)} + nB^{m+} \longrightarrow nB^{0}\text{(shell)} + mA^{n+}\text{(solution)}$$

۴- کاربرد ها

۴-۱- دارورسانی

امروزه مبارزه با سرطان یک مسئله مهم می باشد و نانوذرات نیز به عنوان حامل های دارویی و برای ذخیره و انتقال دارو مورداستفاده قرار می گیرند. رتل ها ترکیباتی با هسته های مغناطیسی و لیگاندها هستند که لیگاندها به عنوان گیرنده های سلولی بر روی سطح پوسته عمل نموده و آشکارسازی ترکیبات و ساختارهای نانو توسط تصویربرداری رزونانس مغناطیسی[10] و عامل دارکردن رنگ های فلئورسانسی انجام می شود. نانو رتل ها با پوسته سیلیسی نیز در زیست پزشکی به کار می روند. پس از کپسولی شدن آهن اکسید درون سیلیکا و ایجاد تخلخل بر روی سطح آن سطح پوسته با پلی اتیلن گلیکول (یک پلیمر سازگار زیستی) تشکیل پیوند می دهد و همراه با فولیک اسید برای هدایت تومور به کار برده می شود[۲۸ و۲۷].

۴-۲-کاتالیزگر های همگن

نانوذراتی از قبیل طلا، نیکل ، پالادیم و نقره خاصیت های کاتالیتیکی قابل توجهی را از خود نشان می دهند. نانو رتل های متفاوتی از ترکیبات طلا مورد مطالعه قرار گرفتند. خاصیت کاتالیتیکی به منظور بررسی کاهش ترکیباتی از قبیل ۲- نیترو آنیلین و ۴- نیترو فنول مورد بررسی قرار گرفت و نشان داده شد که پوسته سیلیکا در این فرایند نقش بسزایی را بر عهده دارد. وو[11] وابستگی اندازه نانوذرات طلا بر روی خاصیت کاتالیتیکی را بررسی نمود.در نانو رتل های طلا- سیلیسیم اکسید با افزایش اندازه هسته این ترکیبات در کاهش ۴- نیترو فنولات به کار می روند و ثابت های سرعت نیز به طور معکوس متناسب با اندازه نانوذرات هستند، بنابراین نانوذرات کوچکتر فعالیت کاتالیتیکی بالاتری را نشان می دهند.

۴-۳- باتری های لیتیم

در این باتری ها آند ها گرافیتی یا آلیاژی از قبیل سیلیسیم و قلع هستند که با توجه به تشکیل الکترود جامد در لایه فاز داخلی ظرفیت ذخیره ای بالایی را نشان می دهند. لایه تشکیل شده روی سطح الکترود های آلیاژ تفکیک می شوند. حجم آند توسعه می یابد و با لیتیم های استخراج شده تشکیل پیوند می دهند. در طول این فرایند شکاف هایی در سطح مشترک الکترود با الکترولیت ایجاد و لایه ای ضخیم در فاز داخلی شکل می گیرد. از معایب این روش می توان مصرف شدن الکترولیت و خشک شدن سلول را نام برد. نانورتل های سیلیسیم- کربن برای غلبه بر این مشکل استفاده می شوند. در این روش سیلیسیم کپسولی می شود. لایه فاز داخلی تشکیل شده بر روی پوسته کربن جدا می شود و فضایی را برای آلیاژ فراهم می نماید که لایه فاز داخلی تشکیل شده نیز تخریب نمی شود. قلع- کربن در باتری های لیتیم مورد استفاده می باشد و در مقایسه با نانورتل ها مشخص گردید که از نظر قطر نانورتل ها، توزیع اندازه ذرات و عملکرد الکتروشیمیایی نانو رتل ها اهمیت قابل توجهی دارند.

۴-۴- استخراج فاز جامد مغناطیسی

استخراج فاز جامد مغناطیسی روشی نسبتا جدید برای جداسازی و پیش تغلیظ ترکیبات از حجم های زیادی از محلول به کار می رود. زنگ[12] وهمکارانش میکرو کره های رتل با پوسته های دو لایه و کربن مغناطیسی را گزارش نمودند که شناسایی اثر هدف های آلی را در محیط آبی بررسی نمودند. در این سیستم آبگریزی نانورتل ها با استفاده از عامل دار شدن هسته اکسید سیلیسیم و لایه اکسید آهن با گروه های جاذب C18 مورد مطالعه قرار گرفت[۳۲].

۴-۵- جاذب های میکروویو با عملکرد بالا

لی یو برای اولین بار از رتل ها به عنوان جاذب هایی با عملکرد بالا استفاده نمود . این مواد از هسته مغناطیسی اکسید آهن ساخته شده اند و توسط پوسته هایی با دو لایه الکتریکی

[8] Furnace
[9] Galvanic replacement
[10] magnetic resonance imaging
[11] wu
[12] Zeng

احاطه شده اند. وقتی هسته به وسیله دو لایه احاطه می شود جذب افزایش می یابد و وابسته به پارامتر هایی از قبیل اندازه، فضای خالی و ضخامت دیواره می باشد. ویی[13] نانو رتل های اکسید آهن- نقره مزدوج شده با گلوکز را سنتز نمود. با توجه به حضور مونوساکارید ها نانورتل ها مورد هدف باکتری اشریشیا کُلی[14] قرار می گیرند و پوسته مغناطیسی حذف باکتری ها را از محیط امکان پذیر می سازد و با توجه به حضور نانو ذرات نقره، نانو رتل ها خاصیت های ضد میکروبی علیه باکتری اشریشیا کُلی نشان می دهند[۳].

۵- نتیجه گیری

در طول دهه های اخیر پیشرفت های چشمگیر در علم نانو تکنولوژی موجب رشد ساختار های پیچیده متعددی شده است. محققین در حال تلاش برای ساخت ترکیبات چند عاملی هستند تا به کاربردهای جدید و عملکرد های متنوعی از این ترکیبات دست یابند.تکنیک های پوشش سطح راه های جدیدی را برای سنتز نانو رتل ها فراهم می نماید. در این مقاله، روش های متنوعی برای تهیه نانو رتل ها ارائه گردید و مزایای موجود در این سیستم ها و مثال هایی از تحقیقات پژوهشگران ارائه گردید. یکی از چالش های اساسی در سنتز این ترکیبات تهیه ساختار های همگن و متحد الشکل می باشد. در سنتز این ترکیبات علاوه برمقیاس و اندازه خواص فیزیکی-شیمیایی متنوعی از قبیل ضخامت پوسته، اندازه هسته ، فضای خالی، شکل هسته ها و پوسته ها ، تعداد و ترکیب موادسازنده نیز بسیار مهم می باشند. با توجه به حضور فضای خالی و مساحت سطح بالای نانورتلها، کاربرد های بالقوه ای در باتری های لیتیم و فوتوکاتالیست از آنها متصور است. محققان در ده های اخیر نانو رتل های چند عاملی را بررسی نموده و بر روی کاربردهای آن ها در صنعت و پزشکی مطالعات گسترده تری را انجام دهند

۵. منابع

1. Y, Shirai; AJ, Osgood; Y, Zhao; KF, Kelly; JM, Tour; Directional Control in Thermally DrivenSingle-Molecule Nanocars. Nano Letters 5 (11):2330-2334,

1. R. P, Feynman; There's Plenty of Room at the Bottom. Engineering and Science 23 (5):22-36, 1960.

2. C. Toumey; Plenty of room, plenty of history. Nature Nanotechnology **4** (12): 783 – 784, 2009.

3. J. Liu, J. Cheng, R. Che, J. Xu, M. Liu, Z. Liu, J. Double-Shelled Yolk–Shell Microspheres with Fe_3O_4 Cores and SnO_2 Double Shells as High-Performance Microwave Absorbers. The Journal of Physical Chemistry C 117 (1): 489 –495, 2013.

4. S.-H. Hu; X. Gao; Nanocomposites with spatially separated functionalities for combined imaging and magnetolytic therapy. Journal of the American Chemical Society 132 (21): 7234 – 7237, 2010.

5. Y. S. Lin; S. H. Wu; C. T. Tseng; Y. Hung; C. Chang; C. Y. Mou; Synthesis of hollow silica nanospheres with a microemulsion as the template. Chemical Communication, 24 (3):3542–3544, 2009.

6. P. M. Arnal; M. Comotti; F. Sch_th; High-temperature-stable catalysts by hollow sphere encapsulation. Angewandte Chemie International Edition in English, 45 (48):8224 -8227, 2006.

7. V. Montes-García; J. Pérez-Juste; I. Pastoriza-Santos; L.M. Liz-Marzán; Metal Nanoparticles and Supramolecular Macrocycles. Chemistry - A European Journal, 20 (35):10874-10883, 2014. 8. L. Li; F. Tang; H. Liu; T. Liu; N. Hao; D. Chen; X. Teng; J. He; In vivo delivery of silica nanorattle encapsulated docetaxel for liver cancer therapy with low toxicity and high efficacy. *ACS Nano*, 4 (11):6874–6882, 2010.

9. Q. Xie; J. Li; Q. Tian; R. Shi; Template-free synthesis of zinc citrate yolk-shell microspheres and their transformation to ZnO yolk-shell nanospheres.Journal of Materials Chemistry, 22 (27):13541–13547, 2012.

10. Q. Zhang; J. Ge; J. Goebl; Y. Hu; Z. Lu; Y. Yin; Rattle-type silica colloidal particles prepared by a surface-protected etching process. Nano Research, 2 (7):583-591, 2010.

11. X. Huang; C. Guo; J. Zuo; N. Zheng; G. D. Stucky; An Assembly Route to Inorganic Catalytic Nanoreactors Containing Sub-10-nm Gold Nanoparticles with Anti-Aggregation Properties *Small*, 5 (3):361–365, 2009.

12. A. D. Pandey; R. Gu; M. Leoni; F. Schu; C. Weidenthaler; Influence of the Microstructure of Gold–Zirconia Yolk–Shell Catalysts on the CO Oxidation Activity. The Journal of Physical Chemistry C, 114 (45):19386–19394, 2010.

13. C. Galeano; R. Güttel; M. Paul; P. Arnal; A.-H. Lu; F. Schüth; Yolk-Shell Gold Nanoparticles as Model Materials for Support-Effect Studies in Heterogeneous Catalysis: Au,@ C and Au,@ ZrO2 for CO Oxidation as an Example. Chemistry–A European Journal, 17 (30):8434–8439, 2011.

14. J. Liu; S. Z. Qiao; S. Budi Hartono; G. Q. M. Lu; Monodisperse Yolk-Shell Nanoparticles with a Hierarchical Porous Structure for Delivery Vehicles and Nanoreactors. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49 (29):4981–4985, 2010.

15. C.-C. Huang; W. Huang; C.-S. Yeh; Shell-by-shell synthesis of multi-shelled mesoporous silica nanospheres for optical imaging and drug delivery. *Biomaterials*, 32 (2):556–564, 2011.

16. N. Liu; Z. Lu; J. Zhao; M. T. McDowell; H.-W. Lee; W. Zhao; Y. Cui; A pomegranate-inspired nanoscale design for large-volume-change lithium battery anodes. Nature nanotechnology., 9 (3): 187–192, 2014.

[13] wei
[14] Escherichia coli

17. X. Zhou; J. Tang; J. Yang; J. Xie; L. Ma; Silicon@carbon hollow core–shell heterostructures novel anode materials for lithium ion batteries. Electrochim. Acta, 87:663–668, 2013.
18. R. Purbia; S. Paria; Yolk/Shell Nanoparticles: Classifications, Synthesis, Properties, and Applications. *Nanoscale*, 7:19789-19873, 2015.
19. M. Priebe; K. M. Fromm, Nanorattles or Yolk–Shell Nanoparticles—What Are They, How Are They Made, and What Are They Good For? Chemistry: A European Journal, 21 (10):3854 – 3874, 2015.
20. K. Zhang; H. Chen; Y. Zheng; Y. Chen; M. Ma; X. Wang; L. Wang; D. Zeng; J. Shi; A facile in situ hydrophobic layer protected selective etching strategy for the synchronous synthesis/modification of hollow or rattle-type silica nanoconstructs. Journal of Materials Chemistry, 22 (25):12553 –12561, 2012.
21. B. Liu; J. Wang; S. Sun; X. Wang; M. Zhao; W. Zhang; H. Zhang; X. Yang; A general method for the synthesis of various rattle-type microspheres and their diverse applications. Rsc Advances., 3 (40):18506–18518, 2013.
22. H. Grçger; F. Gyger; P. Leidinger; C. Zurm_hl; C. Feldmann; Microemulsion Approach to Nanocontainers and Its Variability in Composition and Filling. Advanced Material., 21 (16):1586–1590, 2009.
23. H. C. Zeng; Ostwald Ripening: A Synthetic Approach for Hollow Nanomaterials. Current Nanoscience, 3 (2):77–181, 2007.
24. B. Liu; H. C. Zeng; Symmetric and Asymmetric Ostwald Ripening in the Fabrication of Homogeneous Core–Shell Semiconductors. *Small*, 1 (5):566–571, 2005.
25. D. S. Jung; Y. N. Ko; Y. C. Kang; S. B. Park; Yolk–shell structured Gd_2O_3:Eu^{3+} phosphor prepared by spray pyrolysis: the effect of preparation conditions on microstructure and luminescence propertyes. Physical Chemistry Chemical Physics, 17 (2) 1325-1331, 2015.
26. J. H. Bang; K. S. Suslick; Applications of Ultrasound to the Synthesis of Nanostructured Material Advanced Materials., 22 (10):1039–1059, 2010.
27. G. Song; C. Li; J. Hu; R. Zou; K. Xu; L. Han; Q. Wang; J. Yang; Z. Chen; Z. Qin; A simple transformation from silica core–shell–shell to yolk–shell nanostructures: a useful platform for effective cell imaging and drug delivery. Journal of Materials Chemistry, 22 (33):17011– 17018, 2012
28. H. Wu; G. Liu; S. Zhang; J. Shi; L. Zhang; Y. Chen; F. Chen; H. Chen; Biocompatibility, MR imaging and targeted drug delivery of a rattle-type magnetic mesoporous silica nanosphere system conjugated with PEG and cancer-cell-specific ligands. Journal of Materials Chemistry., 21 (9):3037–3045, 2011.
29. C. Chen, X. Fang, B. Wu, L. Huang, N. Zheng, A Multi-Yolk–Shell Structured Nanocatalyst Containing Sub-10 nm Pd Nanoparticles in Porous CeO2. Chem. Cat. Chem., 4 (10):1578–1586, 2012.
30. M. S. Whittingham; Lithium Batteries and Cathode Materials. Chemical Review., 104 (10):4271–4302, 2010.
31. N. Liu, H. Wu, M. T. McDowell, Y. Yao, C. Wang, Y. Cui, A Yolk-Shell Design for Stabilized and Scalable Li-Ion Battery Alloy Anodes. Nano letters 12 (6):3315–3321, 2012.
32. T. Zeng, X. Zhang, Y. Ma, S. Wang, H. Niu, Y. Cai, A functional rattle-type microsphere with a magnetic-carbon double-layered shell for enhanced extraction of organic targets. Chemical Communications, 49 (54):6039–6041, 2013