有序介孔 C-Al₂O₃ 纳米复合材料的合成及其红外发射率

王 涛 周建华 王道军 孙 盾 狄志勇 何建平*

(南京航空航天大学材料科学与技术学院, 南京 210016)

摘要: 以嵌段共聚物 F127(PEO₁₀₆PPO₇₀PEO₁₀₆, MW=12600)为模板剂, 异丙醇铝为铝源, 低分子量的酚醛树脂为碳源, 通过溶胶-凝胶三元共组装法合成了 C-Al₂O₃ 纳米复合材料. 用 X 射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)及 N₂ 吸附脱附法对该复合材料进行结构与性能表征, 结果显示复合材料 MC5A5 具有较好的有序介孔结构, 其比表面积可达 175 m²·g⁻¹, 孔容 0.22 cm³·g⁻¹. 又以三元乙丙橡胶(EPDM)为粘结剂, 与介孔纳米复合材料混合制备涂层. 随着复合材料中 Al₂O₃ 质量分数从 30% 增加到 70%, 该涂层的红外发射率从 0.575 降至 0.456, 表明 Al₂O₃ 能有效降低复合材料的红外发射率, 预示该复合材料在军事装备隐身需求领域将具有较好的应用前景.

关键词: 有序介孔结构; C-Al₂O₃ 纳米复合材料; 三元乙丙橡胶; 红外发射率

中图分类号: O648; TB33

Syntheses and Infrared Emissivities of Ordered Mesoporous C-Al₂O₃ Nanocomposites

WANG Tao ZHOU Jian-Hua WANG Dao-Jun SUN Dun DI Zhi-Yong HE Jian-Ping*

(College of Material Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, P. R. China)

Abstract: C-Al₂O₃ nanocomposites were synthesized *via* the sol-gel tri-constituent co-assembly process using an amphiphilic triblock copolymer F127 (PEO₁₀₆PPO₇₀PEO₁₀₆, MW=12600) as a template, aluminum *iso*-propoxide as an inorganic source, and resol as an organic precursor. X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), and nitrogen adsorption/desorption were used to characterize the structures and properties. The results showed that the nanocomposite MC5A5 has ordered mesoporous structures with a high specific surface area of 175 m²·g⁻¹ and a pore volume of 0.22 cm³·g⁻¹. Low infrared emissivity coatings were obtained using the ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) as an adhesive and the ordered mesoporous C-Al₂O₃ nanocomposites as a filling. As the mass percentage of Al₂O₃ was increased from 30% to 70%, the infrared emissivity decreased from 0.575 to 0.456. Al₂O₃ can effectively reduce the infrared emissivities of nanocomposites. Ordered mesoporous C-Al₂O₃ nanocomposites are thus promising for application in martial equipment.

Key Words: Ordered mesoporous structure; C-Al₂O₃ nanocomposite; Ethylene-propylene-diene monomer; Infrared emissivity

有序介孔碳是近年来兴起的一类新型纳米结构材料, 具有规则的孔道结构, 孔径分布窄, 孔径尺寸可以在大范围内连续调节, 且具有较大的比表面积和孔容, 较好的热与化学稳定性, 在催化、吸附、分离

及光、电、磁等许多领域有着潜在的应用前景^[1-5]. 这种材料一经诞生就引起了国际物理学、化学及材料学界的高度关注, 并得到迅猛发展, 成为跨学科的研究热点之一. 通过硬模板法或软模板法能获得高度

Received: May 6, 2009; Revised: June 22, 2009; Published on Web: August 20, 2009.

*Corresponding author. Email: jianph@nuaa.edu.cn; Tel: +86-25-52112626.

The project was supported by the Aeronautical Science Foundation of China (2007ZF52061) and National Natural Science Foundation of China (50871053).

航空科学基金(2007ZF52061)和国家自然科学基金(50871053)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

有序的介孔碳^[6-9]. 这样获得的介孔碳由于组成单一, 难以满足实际应用的需求, 于是介孔碳基复合材料应运而生. 介孔碳与其他组分特别是金属氧化物复合后, 各组分之间的相互作用, 衍生出了一系列可控变化的功能特性. 如 Liu 等^[10]利用 SBA-15 为硬模板制备了有序介孔碳与氧化硅的复合材料, 实验发现该复合材料的微波吸收能力随着介孔碳含量的增加而显著增强. 已有的研究大都是在硬模板的后期进行材料复合, 这样所得复合材料的孔道经常被填满, 因而不能表现介孔材料的大比表面积和有序孔道的特性, 有可能影响其功能特性的发挥. 也有在软模板法合成介孔碳的过程中加入少量金属镍盐, 得到了大比表面积且孔道均一的有序碳-氧化镍复合材料^[11]或有序碳-镍复合材料^[12], 其金属或金属氧化物的添加量受到较多的限制, 含量过高将破坏碳的介孔结构的有序性. Zhao 等^[13,14]以有机-无机三元共组装法合成了有序介孔碳-氧化物纳米复合材料, 通过调节碳前驱体和氧化物前驱体的比例控制复合材料中碳和氧化物的相对含量, 氧化物含量可以从 0 变化到 100%. 显然, 碳与其他氧化物组合为有序介孔的复合材料是制备介孔有序金属氧化物的方法, 尤其在金属氧化物前驱体水解过快时, 碳还可作为“粘结剂”起到稳定金属氧化物有序介孔结构的作用^[14].

有序介孔碳基纳米复合材料已有应用于雷达隐身的研究报道^[10]. 而作为武器装备的隐身材料, 其红外隐身特性同样值得关注, 目前有关这类复合材料的红外隐身性能的研究鲜有报道. 本文尝试利用碳的介孔骨架固定或分散金属氧化物, 制备有序介孔碳(OMC)与纳米 Al_2O_3 的复合材料. 采用 XRD、TEM、氮气吸脱/脱附表征材料的结构特征, 通过测试该复合材料在 8–14 μm 波段的红外发射率, 探讨氧化铝含量对红外发射率的影响.

1 实验部分

1.1 试剂

F127(分子量 $\text{MW}=12600$, $\text{PEO}_{106}\text{PPO}_{70}\text{PEO}_{106}$ 美国 Sigma-Aldrich 公司); 苯酚、甲醛及二甲苯(上海久亿化学试剂有限公司), 无水乙醇(南京化学试剂有限公司), 盐酸(上海化学试剂公司), 均为分析纯; 异丙醇铝 $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ (国药集团化学试剂公司)为化学纯; 三元乙丙橡胶为江苏省江阴福为贸易有限公司提供; 去离子水为自制.

1.2 有序介孔 $\text{C-Al}_2\text{O}_3$ 纳米复合材料的制备

通过酚醛树脂、异丙醇铝和三嵌段共聚物 F127 的三元共组装制备有序介孔 $\text{C-Al}_2\text{O}_3$ 纳米复合材料, 典型的制备过程为: 将 2.0 g 模板剂 F127 溶于 12.0 mL 无水乙醇中, 搅拌形成透明的溶液 A; 同时 1.5 mL 浓盐酸加入到 6 mL 无水乙醇中, 再缓慢加入 2.04 g 异丙醇铝得到溶液 B. 缓慢滴加 2.5 g 酚醛树脂的乙醇溶液(resol, 质量分数为 20%, 按文献[9]中的方法制备)于溶液 A 中, 搅拌 30 min; 最后将溶液 B 缓慢加入溶液 A 中, 搅拌 2 h, 使溶液混合均匀. 将混合物转移到平底蒸发皿中, 在室温(25 $^{\circ}\text{C}$)下溶剂蒸发 24 h, 然后放入干燥箱中 70 $^{\circ}\text{C}$ 真空热聚合 24 h, 形成柔软的淡黄色薄膜. 将其刮下放入瓷舟, 置于管式炉中, 在氮气氛围下, 350 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧 5 h, 然后在 700 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧 2 h 得到 $\text{C-Al}_2\text{O}_3$ 纳米复合材料, 焙烧过程中升温速率为 1 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. 通过调节酚醛树脂与异丙醇铝的原料比可以得到不同组成的纳米复合材料(表 1), 介孔 $\text{C-Al}_2\text{O}_3$ 纳米复合材料标记为 MCyAz, y 和 z 分别对应 700 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧的样品中碳和氧化铝的理论质量分数, 比如 MC3A7 表示碳占 30%, 氧化铝占 70%. 有序介孔碳按文献[9]中的方法制备.

1.3 涂层的制备

首先进行铝基板预处理: 砂纸打磨→水洗→化学除油→化学出光→水洗→烘干; 然后选用三元乙丙橡胶为粘合剂溶于二甲苯中, 加入适量的粉末样品, 混合球磨, 制得涂料; 最后使用涂覆棒将涂料涂于铝基板上, 自然烘干.

1.4 材料的结构表征和性能测试

采用德国 Bruker D8 ADVANCE X 射线衍射仪测定合成产品的 X 射线衍射峰. 阴极用 Cu 靶 K_{α} 线 ($\lambda=0.15406$ nm), Ni 滤光片, X 射线的管电压为 40 kV, 管电流为 40 mA. 采用 Micrometric 2010 物理吸附仪进行材料的物理吸附性能表征. TEM 图使用荷兰 FEI Tecnai G² 透射电子显微镜获得, 其加速电压

表 1 介孔 $\text{C-Al}_2\text{O}_3$ 纳米复合材料的制备条件
Table 1 Synthesis condition of mesoporous $\text{C-Al}_2\text{O}_3$ nanocomposites

Sample ^a	$m(\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3)/\text{g}$	$m(\text{resol})/\text{g}$	$m(\text{F127})/\text{g}$
MC7A3	2.04	5.0	2.0
MC5A5	2.04	2.5	2.0
MC3A7	2.04	1.0	1.5

^a y and z in MCyAz correspond to theory mass fraction of C and Al_2O_3 in mesoporous $\text{C-Al}_2\text{O}_3$ nanocomposites calcined at 700 $^{\circ}\text{C}$.

为 200 kV. 采用德国耐驰(NETZSCH)公司 TG-209-F1 热重分析仪监控材料在氮气气氛下 25–950 °C 范围内的热降解行为, 升温速率为 5 °C·min⁻¹. 在模拟空气气氛下在 25–950 °C 范围内监控材料的含碳部分氧化过程. 采用中国科学院上海物理技术研究所研制的 IR-2 型双波段发射率测量仪测量样品在室温下, 8–14 μm 波段的平均发射率.

2 结果与讨论

2.1 介孔 C-Al₂O₃ 纳米复合材料的结构性能

以低分子量的酚醛树脂和异丙醇铝分别为碳和氧化铝的前驱体, 三嵌段表面共聚物 F127 为模板剂, 通过溶剂挥发共组合法(EISA)合成了有序介孔 C-Al₂O₃ 纳米复合材料. 未经焙烧的样品是淡黄透明的薄膜材料, 无宏观相分离. 该薄膜材料在 350 °C 氮气氛围中焙烧后变为棕褐色, 700 °C 进一步高温焙烧, 材料最终变为黑色. 采用 XRD、BET、TEM 等方法对其介孔结构进行表征. 以碳和氧化铝的理论质量比为 1:1 的样品为例, 70 °C 热聚合得到淡黄透明的薄膜材料命名为 MC5A5/F127, 将其在氮气氛围下 700 °C 焙烧后得到的样品命名为 MC5A5. 图 1a 为氮气气氛下未焙烧的 C-Al₂O₃ 纳米复合材料 MC5A5/F127 的 TG 曲线, 显示材料在氮气下(25–900 °C)的失重过程. 从图中可以看出, 样品 MC5A5/F127 在 200–350 °C 之间有一个明显的失重(60%(w, 质量分数)), 主要是由表面活性剂 F127 的燃烧所致^[9,13]. 在

图 1 未焙烧的 MC5A5/F127 在氮气气氛下(a)和 700 °C 氮气中焙烧后的 MC5A5 在空气气氛下(b)的 TG 曲线
Fig.1 TG curves recorded in N₂ atmosphere of the as-prepared MC5A5/F127 (a) and recorded in air atmosphere of MC5A5 calcined at 700 °C in N₂ atmosphere (b)

Yellow and transparent membranes with a C/Al₂O₃ theoretical mass ratio of 1:1 after homogeneous multicomponent mixture were heated at 70 °C. MC5A5/F127: the as-prepared products

350–900 °C 之间可以观察到有轻微的热失重(10%), 这对应高分子骨架的进一步聚合交联, 骨架中的氢元素和氧元素以小分子的形式脱除. 图 1b 为利用热重分析获得的氮气气氛 700 °C 焙烧后的 C-Al₂O₃ 纳米复合材料 MC5A5 在模拟空气气氛下的 TG 曲线, 根据曲线可以发现材料主要失重发生在 400–500 °C 之间, 这个失重是复合材料中有机部分 C-H-O 的氧化分解所致, 剩下的恒重部分是无机部分 Al₂O₃. 通过这个测试可以计算有机部分 C-H-O 和无机部分 Al₂O₃ 的质量分数分别为 54% 和 46%.

图 2 为三元共组合法所制备的有序介孔 C-Al₂O₃ 纳米复合材料 MC5A5 的小角度 XRD 图谱. MC5A5 在 0.7° 附近有比较强的衍射峰, 揭示了其高度有序的介孔结构. 图 3 为不同氧化铝含量的介孔 C-Al₂O₃ 纳米复合材料 TEM 照片, MC7A3(图 3(a, d)) 和 MC3A7(图 3(c, f, i)) 的有序结构有一定程度的破坏, 并且局部有介孔骨架的坍塌, 其中图 3(g) 和 3(h) 分别为 MC7A3 和 MC5A5 的高分辨 TEM 图. 可能是由于前期异丙醇铝的浓度不一样, 对铝源的水解速度产生了一定的影响, 破坏了氧化铝和碳的网络结构. 尤其是 MC3A7 的结构复杂, 从图 3(f) 中看出 MC3A7 的部分孔道为蠕虫状, 而后的 N₂ 吸附脱附等温线也可以发现其存在结构缺陷. 随着焙烧温度升高, 模板剂被分解, 氧化物开始晶化且晶体逐渐长大, 引起介孔结构的坍塌^[15]. 在合成介孔 C-Al₂O₃ 纳米复合材料体系中, 模板剂被分解掉后, 介孔结构中碳的含量较少不能很好地阻止氧化铝晶体的长大, 最终导致介孔骨架的坍塌. 图 3(b, e, h) 对应于样品 MC5A5, 显示为有序的六方孔洞排列和一维孔道排列, 说明其为典型的二维六方结构的介孔材料.

图 4 为不同氧化铝含量的介孔 C-Al₂O₃ 纳米复

图 2 介孔 C-Al₂O₃ 纳米复合材料 MC5A5 的小角 XRD 图
Fig.2 Small-angle XRD pattern of MC5A5

图3 介孔 $\text{C-Al}_2\text{O}_3$ 纳米复合材料在氮气气氛下 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧样品的 TEM 图

Fig.3 TEM images of mesoporous $\text{C-Al}_2\text{O}_3$ nanocomposites calcined at $700\text{ }^\circ\text{C}$ in N_2 atmosphere

(a, d, g) MC7A3, (b, e, h) MC5A5, (c, f, i) MC3A7

合材料的 N_2 吸附/脱附等温线和孔径分布曲线, 相应的比表面、孔容和孔径参数见表 2. MC5A5 和 MC7A3 具有 IV 型氮气吸附曲线和 H_1 型滞后环^[6], 说明这两个样品具有非常狭窄的孔径分布. 尤其是 MC5A5 的 IV 型氮气吸附曲线和 H_1 型滞后环更标准, 表明其具有更好的有序介孔结构, 与 TEM 测试的结论一致. 当氧化铝含量增加到 70% 时, 所得到的复合材料滞后环变为 H_2 型, 表明该材料具有笼状孔道的特征, 可能是由于作为“粘结剂”的酚醛树脂含量少, 在焙烧过程中不能很好的稳定复合材料的介孔结构, 从 TEM 图也能看出材料局部组成的不均一性.

2.2 介孔 $\text{C-Al}_2\text{O}_3$ 纳米复合材料的红外发射率

与传统的碳材料相比, 有序介孔碳具有规则的孔道结构、较窄的孔径分布、较大的比表面积和孔容, 且易于形成多功能的介孔碳基复合材料^[14]. 这种多孔结构显著地增大了复合材料的表面积, 增加了微波多次反射的机会, 从而提高了材料的微波吸收能力, 还有利于减轻隐身涂层的重量^[17]. 介孔碳基复合材料应用于雷达隐身领域将具有良好的前景. 随着科技的进步, 多波段隐身已成为军事研究的重点, 其中最突出的就是兼容雷达隐身和红外隐身. 多孔结构增加了电磁波多次反射的机会, 降低了材料的反射率, 增大了材料的红外发射率^[18]. 为了获得具有较

图 4 不同氧化铝含量的介孔 C-Al₂O₃ 纳米复合材料在 N₂ 气氛下 700 °C 焙烧样品的 N₂ 吸附/脱附等温线(a)和孔径分布图(b)

Fig.4 N₂ adsorption/desorption isotherms (a) and the corresponding pore size distribution (b) for mesoporous C-Al₂O₃ nanocomposites with different Al₂O₃ contents calcined at 700 °C in N₂ atmosphere

The isotherms (a) for the MC7A3 and MC3A7 are offset vertically by 50 and 100 cm³·g⁻¹, respectively.

低红外发射率的介孔材料, 本文将具有较低发射率的氧化铝引入介孔碳中. 采用在制备介孔碳的过程中加入金属铝醇盐的方法, 制备了介孔 C-Al₂O₃ 纳米复合材料, 从而利用介孔碳中含有红外发射率较低的材料, 来降低介孔材料的红外发射率. 以该介孔复合材料为填料, 与粘结剂混合制备涂层, 研究了涂层在 8–14 μm 波段的红外发射率.

红外隐身涂料中粘结剂的红外透过率越大, 其红外发射率越小. 故选择红外透过率高的三元乙丙橡胶(EPDM)作防红外涂料成膜物质^[19]. 研究发现在常温下涂料的红外辐射性能主要取决于 35–40 μm 厚的表面层. 当涂层厚度小于此值时, 发射率与基体的性质和粗糙度有关; 当涂层厚度大于 160–170 μm 时, 涂层厚度一般对其辐射性能不再有影响^[20]. 将不同氧化铝含量的样品与三元乙丙橡胶混匀, 选择干膜厚度约 37 μm 的涂层, 测试了在 8–14 μm 波段的红外发射率(ϵ), 结果列于表 3. EPDM/MCA 的红外发射率均低于 EPDM/OMC. 由于材料的红外发射率是材料表面特性的函数, 有机 EPDM 层与纳米粒子之间通过较强的相互协同作用形成了特殊的

有机-无机界面层, 该界面层同时稳定了纳米颗粒和 EPDM 自身, 涂层中 EPDM 的含量越高, 纳米颗粒分散得就越好, 当 EPDM 含量较低时, 颗粒容易团聚减少了涂层中的这种特殊的界面, 因此 EPDM 相对含量越高其发射率就越低. 但 EPDM 相对含量提高意味着复合材料含量的降低, 导致涂层接近透明, 这样大大增加了基板对雷达波的反射, 严重影响了涂层对红外与雷达隐身的兼容性. 700 °C 氮气气氛下焙烧获得的 MC3A7 与 EPDM 的质量比为 0.3、0.4、0.5 和 0.6 时, 其对应的红外发射率分别为 0.419、0.456、0.529 和 0.593, 从实现涂层红外隐身和雷达隐身兼容的方向来看, 涂层中复合材料的含量应该越高越好, 而其对应的红外发射率又应该尽可能低. 本文选用 700 °C 氮气气氛下焙烧获得的 MCyAz 与 EPDM 的质量比为 0.4 研究氧化铝含量对红外发射率的影响. 氧化铝相对含量的增加, 可以增大涂层对红外光的散射, 从而降低涂层的红外吸收和红外发射率^[21]. 同时氧化铝降低了材料的极性, 提高了材料的表面性能, 有利于降低复合材料的红

表 2 介孔 C-Al₂O₃ 纳米复合材料在氮气气氛下 700 °C 焙烧样品的孔结构参数

Table 2 Pore structure parameters of mesoporous C-Al ₂ O ₃ nanocomposites calcined at 700 °C in N ₂ atmosphere				
Sample	D/nm	S _{BET} /(m ² ·g ⁻¹)	S _{meso} /(m ² ·g ⁻¹)	V/(cm ³ ·g ⁻¹)
MC3A7	16.1	199	178	0.80
MC5A5	5.1	175	170	0.22
MC7A3	4.5	264	187	0.30

D: pore diameter, S_{BET}: BET surface area, S_{meso}: mesoporous area, V: total pore volume

表 3 样品的红外发射率(ϵ)

Table 3 Infrared emissivity (ϵ) of samples

Sample	m _{MCyAz} :m _{EPDM}	ϵ
EPDM/MC3A7	0.3	0.419
	0.4	0.456
	0.5	0.529
	0.6	0.593
EPDM/MC5A5	0.4	0.496
EPDM/MC7A3	0.4	0.575
EPDM/OMC	0.4	0.647

The infrared emissivity (ϵ) was measured by the IR-2 infrared emissometer in the 8–14 μm waveband.
OMC: ordered mesoporous carbon

外发射率, 其中 EPDM/MC3A7 的红外发射率可低至 0.456.

3 结 论

综合微波吸收性能优异的碳材料和较低红外发射率的金属氧化物在隐身方面的优点, 拓宽介孔材料在军事隐身领域的应用, 本文提出在合成介孔碳的过程中添加金属醇盐, 通过溶胶-凝胶共组装形成了 $\text{C-Al}_2\text{O}_3$ 的有序介孔网络结构, 其中 MC5A5 的结构有序度最好, 其比表面积为 $175 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔容为 $0.22 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 介孔比例高达 97%. 复合材料中的有机碳部分能够有效地稳定介孔骨架, 使得材料在高温焙烧后依然能保持较好的有序介孔结构. 而 Al_2O_3 的存在可以有效地降低复合材料的红外发射率, 其中以 MC5A5 和三元乙丙橡胶(EPDM)制成涂层, 其 8–14 μm 波段的红外发射率为 0.496. 该方法为简便合成在军事装备隐身需求领域具有应用价值的复合材料提供了新思路.

References

- 1 Lu, A. H.; Schmidt, W.; Matoussevitch, N.; Bonnemann, H.; Spliethoff, B.; Tesche, B.; Bill, E.; Kiefer, W.; Schuth, F. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*: 4303
- 2 Vinu, A.; Miyahara, M.; Sivamurugan, V.; Mori, T.; Ariga, K. *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*: 5122
- 3 Roussel, T.; Pellenq, R. J. M.; Bienfait, M.; Vix-Guterl, C.; Gadiou, R.; Beguin, F.; Johnson, M. *Langmuir*, **2006**, *22*: 4614
- 4 Feng, X.; Fryxell, G. E.; Wang, L. Q.; Kim, A. Y.; Liu, J.; Kemner, K. M. *Science*, **1997**, *276*: 923
- 5 Vinu, A.; Hossian, K. Z.; Srinivasu, P. *J. Mater. Chem.*, **2007**, *17*: 1819
- 6 Ryoo, R.; Joo, S. H.; Jun, S. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*: 7743
- 7 Lu, A. H.; Schmidt, W. *Adv. Mater.*, **2003**, *15*: 1602
- 8 Tanaka, S.; Nishiyama, N.; Egashira, Y.; Ueyama, K. *Chem. Commun.*, **2005**: 2125
- 9 Meng, Y.; Gu, D.; Zhang, F. Q.; Shi, Y. F.; Yang, H. F.; Li, Z.; Yu, C. Z.; Tu, B.; Zhao, D. Y. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*: 7053
- 10 Wang, J. C.; Xiang, C. S.; Liu, Q.; Pan, Y. B.; Guo, J. K. *Adv. Funct. Mater.*, **2008**, *18*: 2995
- 11 Wang, T.; He, J. P.; Zhang, C. X.; Zhou, J. H.; Guo, Y. X.; Chen, X.; Di, Z. Y.; Sun, D.; Wang, D. J. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2008**, *24*: 2314 [王 涛, 何建平, 张传香, 周建华, 郭云霞, 陈 秀, 狄志勇, 孙 盾, 王道军. 物理化学学报, **2008**, *24*: 2314]
- 12 Zhou, J. H.; He, J. P.; Wang, T.; Sun, D.; Zhao, G. W.; Chen, X.; Wang, D. J.; Di, Z. Y. *J. Mater. Chem.*, **2008**, *18*: 5776
- 13 Liu, R. L.; Shi, Y. F.; Wan, Y.; Meng, Y.; Zhang, F. Q.; Gu, D.; Chen, Z. X.; Tu, B.; Zhao, D. Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*: 11652
- 14 Liu, R. L.; Ren, Y. J.; Shi, Y. F.; Zhang, F.; Zhang, L. J.; Tu, B.; Zhao, D. Y. *Chem. Mater.*, **2008**, *20*: 1140
- 15 Smarsly, B.; Grosso, D.; Brezesinski, T.; Pinna, N.; Boissiere, C.; Antonietti, M.; Sanchez, C. *Chem. Mater.*, **2004**, *16*: 2948
- 16 Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. *Nature*, **1992**, *359*: 710
- 17 Liu, Q. L.; Zhang, D.; Fan, T. X. *Appl. Phys. Lett.*, **2008**, *93*: 013110
- 18 Yu, H. J.; Xu, G. Y.; Shen, X. M.; Yan, X. X.; Chen, C. W. *Applied Surface Science*, **2009**, *255*: 6077
- 19 Yu, H. J.; Xu, G. Y.; Shao, C. M.; Chen, C. W.; Hu, C. *Infrared Technology*, **2008**, *30*: 154 [余慧娟, 徐国跃, 邵春明, 程传伟, 胡 晨. 红外技术, **2008**, *30*: 154]
- 20 Li, J. T.; Jiang, W. L.; Zhao, Y. F. *Aerospace Materials & Technology*, **2000**, *5*: 15 [酆江涛, 姜卫陵, 赵云峰. 宇航材料工艺, **2000**, *5*: 15]
- 21 Zhu, D. M.; Li, K.; Luo, F.; Zhou, W. C. *Applied Surface Science*, **2009**, *255*: 6145