具有双孔径分布的介孔C-Al₂O₃-TiO₂纳米复合材料的合成及其红外发射率

李国显 王 涛 何建平* 周建华 薛海荣 马一鸥 胡园园

(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, $M_w=12600$)为模板剂, 异丙醇铝和钛酸四丁酯为金属源, 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具有双孔径分布的C-Al₂O₃-TiO₂纳米复合材料. 用X射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、扫描电子显微镜(SEM)及N₂吸附-脱附对该复合材料进行结构表征. 结果显示, 当铝钛原子的摩尔比为1:10时, 对应的纳米复合材料具有较好的有序介孔结构, 其双孔径分别为3.9和6.5 nm, 比表面积可达259 m²·g⁻¹, 孔容0.37 cm³·g⁻¹. 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. 通过调节复合材料中铝钛摩尔比和涂层厚度, 红外发射率在0.450–0.617之间可调.

关键词: 介孔; 有序; C-Al₂O₃-TiO₂纳米复合材料; 双孔径; 红外发射率

中图分类号: O648; TB33

Synthesis and Infrared Emissivity of Ordered Mesoporous C-Al₂O₃-TiO₂ Nanocomposites with a Dual Pore System

LI Guo-Xian WANG Tao HE Jian-Ping* ZHOU Jian-Hua XUE Hai-Rong
MA Yi-Ou HU Yuan-Yuan

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

Abstract: C-Al₂O₃-TiO₂ nanocomposites with a dual pore system were synthesized via the sol-gel tri-constituent co-assembly process using an amphiphilic triblock copolymer F127 (PEO₁₀₆PPO₇₀PEO₁₀₆, $M_w=12600$) as a template, aluminum isopropoxide and tetrabutyl titanate as metallic sources and resol as an organic precursor. X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM), and nitrogen adsorption/desorption were used to characterize the structures of these nanocomposites. The results show that the nanocomposite with a Al/Ti molar ratio of 1:10 has ordered mesoporous structures with a dual system of 3.9 and 6.5 nm, a high specific surface area of 259 m²·g⁻¹ and a pore volume of 0.37 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-TiO₂ nanocomposites as a filling. As the Al/Ti molar ratio and coat thickness changed the infrared emissivities changed from 0.450 to 0.617.

Key Words: Mesoporous; Ordered; C-Al₂O₃-TiO₂ nanocomposites; Dual-porosity; Infrared emissivity

Received: July 13, 2010; Revised: October 9, 2010; Published on Web: December 13, 2010.

*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*

有序介孔碳是近年来迅速兴起的一类新型功能材料,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,且易于形成多功能的碳基复合材料,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^[1-6]。

有序介孔碳基纳米复合材料已有应用于雷达隐身的报道^[7]。有序介孔碳基复合材料具有的多孔结构显著地增大了材料的表面积,微波进入时能够增加多次反射的机会,降低材料的反射率,提高材料的微波吸收能力,同时质轻的碳材料还有利于减轻隐身涂层的质量^[8-9]。另外,介孔材料的多孔结构可以有效降低材料的复介电常数,从而使材料与自由空间更好地匹配,使电磁波更多地进入材料内部而耗散掉^[10-11]。随着探测技术的发展,多波段隐身成为军事研究的重点,其中最主要的就是兼容雷达隐身和红外隐身。介孔材料的多孔结构降低微波反射率的同时,增大了材料的红外发射率^[12]。使用半导体金属氧化物抑制目标体的红外发射率是目前常用的红外隐身的技术路线,如王自荣等^[13]将掺锡氧化钨粉末经研磨后烧结,与不同粘合剂粘合制成涂料,研究其发射率。随SnO₂掺杂含量的增加,其发射率先减小,后增加,当其摩尔分数为5%左右时,涂层的发射率最低。如果能够将半导体金属氧化物嵌入到有序纳米孔道中,实现碳基与金属氧化物在介孔尺度上的有序复合,则可以降低介孔材料的红外发射率,实现兼容隐身的目标。通过硬模板法或软模板法能够实现介孔碳与其他组分的复合。如Liu等^[8]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。Zhao等^[14-15]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%。

为了拓宽介孔材料在军事隐身领域的应用,使其具有多功能隐身特性吸引了我们的关注。我们前期报道了采用三组分共组装直接制备有序介孔C-Al₂O₃复合材料的方法,碳作为“粘结剂”起到稳定有序介孔结构的作用,当氧化铝含量占50%(w)时,其红外发射率为0.496^[16]。半导体材料是具有很好发展前景的一类红外低发射率材料^[17-19],且在雷达波段具有较高的吸收率^[20-21]。因此,将介孔碳材料和半导

体材料结合有可能获得具有多功能隐身性能的新型材料。TiO₂的价带由氧的2p带构成,导带主要是钛的3d带,禁带宽度宽(约为3 eV),对可见光几乎不吸收,对近红外的反射比大,发射率低^[22]。为了引入功能优异的半导体材料二氧化钛,并进一步研究这种碳-金属氧化物合成方法的适用性,尝试将模板剂、碳源和金属源混合共组装来制备介孔碳-金属氧化物纳米复合材料。本文选用低分子量的酚醛树脂、钛酸四丁酯、异丙醇铝为前驱体,三嵌段共聚物F127为结构导向剂合成介孔C-Al₂O₃-TiO₂复合材料。采用XRD、TEM、SEM和氮气吸脱/脱附表征了材料的结构特征,通过测试该复合材料在8-14 μm波段的红外发射率,探讨了金属氧化物相对含量的变化对红外发射率的影响。

1 实验部分

1.1 试剂

F127($M_w=12600$, PEO₁₀₆PPO₇₀PEO₁₀₆, 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; 钛酸四丁酯Ti(OC₄H₉)₄(国药集团化学试剂公司)和异丙醇铝Al(OC₃H₇)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C-Al₂O₃-TiO₂纳米复合材料的制备

通过酚醛树脂前驱体、钛酸四丁酯、异丙醇铝前驱体和三嵌段共聚物F127多组分共组装制备介孔C-Al₂O₃-TiO₂纳米复合材料。典型的制备过程是将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; 将2 mL浓盐酸加入到6 mL无水乙醇中, 再缓慢加入3.40 g钛酸四丁酯(0.01 mol)和0.204 g异丙醇铝(0.001 mol)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[23]中的方法制备)于溶液A中, 搅拌30 min; 然后将溶液B缓慢加于溶液A中, 搅拌2 h使其混合均匀。将混合物转移到平底蒸发皿中, 在室温(25 °C)下溶剂蒸发24 h, 放入干燥箱中70 °C真空热聚合24 h, 形成薄膜。将其刮下放入瓷舟, 置于管式炉中, 在氮气氛围下, 350 °C煅烧5 h, 然后在500 °C煅烧2 h得到介孔C-Al₂O₃-TiO₂纳米复合材料, 焙烧过程中升温速率为1 °C·min⁻¹。通过调节异丙醇铝/钛酸四丁酯的原料摩尔比可以得到不同组成的纳米复合

材料(表1), 介孔 $\text{C-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 纳米复合材料标记为 MCAT_x , x 代表样品中铝原子和钛原子的理论摩尔比, 如 MCAT_{10} 代表样品中铝原子和钛原子的理论摩尔比为 10:1. 作为对比, $\text{C-Al}_2\text{O}_3$ 和 C-TiO_2 纳米复合材料也按同样的方法制备, 钛酸四丁酯和异丙醇铝的添加量均为 10 mmol, 分别标记为 MCA 和 MCT. 有序介孔碳按同样的方法制备, 记为 OMC.

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. 采用德国 ElektroPhysik MiniTest 600 测厚仪测试了涂层的厚度.

1.4 材料的结构表征和性能测试

采用德国 Bruker D8 ADVANCE X 射线衍射仪测定样品的 X 射线衍射峰. 阴极用 Cu 靶 K_α 线 ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$), 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, 其加速电压为 200 kV. 采用 Quanta 400FEG 型扫描电子显微镜观察材料的表面状态并测试材料的能谱以分析材料的微区构成. 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 $\text{C-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 纳米复合材料的结构性能

利用低分子量的可溶性酚醛树脂、钛酸四丁酯、异丙醇铝和 F127 多组分的共组装得到 F127-高分子-氧化铝-氧化钛纳米复合材料. 复合材料中, 酚醛树脂与三嵌段共聚物 PEO-PPO-PEO 热稳定性差异较大^[22], 而氧化铝和氧化钛属于无机氧化物, 具有很

表1 介孔 $\text{C-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 纳米复合材料的制备条件

Table 1 Synthesis condition of mesoporous $\text{C-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ nanocomposites

Sample	$n_{\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4}$ mmol	$n_{\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3}$ mmol	m_{Resol} g	m_{F127} g	V_{HCl} mL	m_{ethanol} g
MCAT0.1	10	1	2.5	2	2	18
MCAT0.5	6.6	3.3	2.5	2	2	18
MCAT1	5	5	2.5	2	2	18
MCAT2	3.3	6.6	2.5	2	2	18
MCAT10	1	10	2.5	2	2	18

x in MCAT_x is molar ratio of Al and Ti in sample.

图1 介孔 $\text{C-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 纳米复合材料的小角 XRD 图
Fig.1 Small-angle XRD patterns of mesoporous $\text{C-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ nanocomposites

高的热稳定性, 惰性气氛下高温煅烧去除模板剂可获得开放的孔道结构.

$\text{C-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 复合材料的小角 XRD 图见图1. 由图可知, 复合材料 MCAT_2 和 MCAT_1 在小角度范围未见明显的介孔有序结构特征峰, 表明材料的长程有序程度不高. 材料 MCAT_{10} 和 $\text{MCAT}_{0.1}$ 则呈现介孔有序结构的特征峰, 表明该材料具有较好的有序度. 而在该多组分体系中, 异丙醇铝和钛酸四丁酯的水解速度不能同步, 与表面活性剂的分子作用力也有所不同, 两者添加量相差不大时, 即使通过溶剂挥发诱导自组装也不能使复合材料变得介观有序. 当其中某种组分占主要时, 水解速率不同所带来的差异并不明显, 所以材料仍会显示介观有序的特性. 图2为复合材料的大角 XRD 图, 由图可知, 铝含量占主要的材料 MCAT_{10} 中, 主要由无定形态的碳和氧化铝组成; 随着钛原子比例的增加, 复合材料呈现一定的锐钛矿晶型, 从 $\text{MCAT}_{0.1}$ 图上可以看到锐钛矿的 (101)、(004)、(200)、(105) 和 (204) 晶面衍射峰.

图2 介孔 $\text{C-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 纳米复合材料的大角 XRD 图
Fig.2 Wide-angle XRD patterns of mesoporous $\text{C-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ nanocomposites

图3 介孔C-Al₂O₃-TiO₂纳米复合材料的TEM图像

Fig.3 TEM images of mesoporous C-Al₂O₃-TiO₂ nanocomposites

(a, b) MCAT10; (c, d) MCAT1; (e, f) MCAT0.2; (g, h) MCAT0.1

经N₂气氛保护下500 °C热处理的复合材料的TEM照片如图3所示. 可以从照片上明显地看出MCAT10(图3(a, b))、MCAT0.1(图3(g, h))含有平行排列的一维孔道(介孔材料的[001]方向). 当加入 $1 < n(\text{Al}):n(\text{Ti}) < 10$ 时, 由于体系复杂, Al前驱体和Ti前驱体的水解速度不同, 破坏了碳的网络结构, 最后煅烧得到的复合材料呈现蠕虫状孔道, 与小角XRD的结果一致, 从后面的N₂吸脱附等温线也可以发现其存在结构缺陷. 而当Al前驱体或Ti前驱体相对含量很低时, 制备的介孔C-Al₂O₃-TiO₂纳米复合材料MCAT10和MCAT0.1具有一定的有序结构.

图4为复合材料MCAT10、MCAT0.1的SEM图

像. 由图可以看出, 材料呈不规则的块状. 与MCAT10相比, MCAT0.1的表面较为光滑. 图5为复合材料MCAT10、MCAT0.1的能量散射光电子能谱(EDS)谱图及元素的质量百分比和原子百分比, 可以看出, Al和Ti的实际原子比与理论值大体接近, 但存在一定偏差, 原因是能谱所显示的为材料表面的原子比, 而由于异丙醇铝与钛酸四丁酯的水解不同步造成材料表面原子的原子组成与整体不一致.

图6和图7分别是介孔C-Al₂O₃-TiO₂纳米复合材料的N₂吸附-脱附等温线以及由脱附曲线所得到的孔径分布图. 可以看出, 所制备样品的N₂吸附-脱附等温线除MCAT1以外呈现Langmuir IV型吸附

图4 样品(a) MCAT10和(b) MCAT0.1的SEM照片

Fig.4 SEM images of (a) MCAT10 and (b) MCAT0.1

图5 样品(a) MCAT10和(b) MCAT0.1的能量散射光电子能谱图及C, O, Al, Si, Ti元素的质量分数(w)与原子分数(A)

Fig.5 Energy dispersive X-ray spectrum (EDS) of (a) MCAT10 and (b) MCAT0.1 and mass fraction (w) and atomic fraction (A) of elements C, O, Al, Si, and Ti

曲线和 H_1 型滞后环, 在相对分压为0.6–0.8附近的 N_2 吸附-脱附量有个突跃点, 表明其属于典型的介孔材料. 非常有趣的是, 从材料的孔径分布曲线(图5)可以看出, 制备得到的介孔 $C-Al_2O_3-TiO_2$ 纳米复合

材料有2个比较集中的孔径分布. MCAT1 N_2 吸脱附等温线的滞后环呈现 H_3 型特征, 表明材料孔道不均匀, 存在介孔结构的坍塌或堵塞^[24], 与TEM测试的

图6 介孔 $C-Al_2O_3-TiO_2$ 纳米复合材料的 N_2 吸附-脱附等温曲线Fig.6 N_2 adsorption/desorption isotherms of mesoporous $C-Al_2O_3-TiO_2$ nanocomposites

The isotherms for the MCAT0.1, MCAT0.5, MCAT1 and MCAT2 are offset vertically by 50, 150, 200, and 100 $cm^3 \cdot g^{-1}$, respectively.

图7 介孔 $C-Al_2O_3-TiO_2$ 纳米复合材料的孔径分布Fig.7 Pore size distribution of mesoporous $C-Al_2O_3-TiO_2$ nanocomposites

The isotherms for the MCAT0.1, MCAT0.5, MCAT1 and MCAT2 are offset vertically by 0.4, 0.3, 0.2, and 0.1 $cm^3 \cdot g^{-1} \cdot nm^{-1}$, respectively.

结果一致。

表2总结了介孔C-Al₂O₃-TiO₂纳米复合材料由氮气脱附曲线计算所得的孔道结构参数,包括比表面积、孔容、双孔径分布和介孔面积。其中MCAT2的BET比表面积最大达到333 m²·g⁻¹,其总的孔容为0.63 cm³·g⁻¹,介孔的比率由介孔孔容占总孔容的分数计算得出,达到91.3%,其孔径主要分布在3.8和7.7 nm。比较这组样品可以看出,当复合材料中氧化钛占绝对多或氧化铝占绝对多时,样品的孔径分布较集中,且从TEM图可以看到孔道较好;当复合材料氧化钛和氧化铝含量差不多时,此时两个孔径分布相离比较远,可能由于体系复杂,异丙醇铝的水解和钛酸四丁酯的水解分别进行且速度不一样,具体机理有待探讨。

2.2 介孔C-Al₂O₃-TiO₂纳米复合材料的红外发射率

本文将具有较低发射率的氧化铝、氧化钛引入介孔碳中。采用在制备介孔碳的过程中加入金属醇盐的方法,制备了介孔C-Al₂O₃-TiO₂纳米复合材料,从而利用介孔碳中含有红外发射率较低的金属氧化物来降低介孔材料的红外发射率。

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^[25],将介孔C-Al₂O₃-TiO₂纳米复合材料与EPDM混匀,以该介孔复合材料为填料,与粘结剂混合制备涂层,研究了干膜厚度为30和40 μm的涂层在8–14 μm波段的平均红外发射率。结果如图8所示。材料的红外发射率随着涂层厚度的增加略有增加。与介孔碳OMC相比,添加金属氧化物的MCA和MCT的红外发射率降低,干膜厚度为30 μm时,红外发射率从0.625分别降低到0.602和0.511。氧化铝和氧化钛纳米粒子在介孔碳中的分散,可以增大涂层对红外光的散射,从而有利于降低复合材料的红外发射率。介孔

图8 EPDM/MCAT涂层的红外发射率

Fig.8 The average infrared emissivity of the coatings using EPDM/MCAT

EPDM: ethylene-propylene-diene monomer

C-Al₂O₃-TiO₂纳米复合材料的红外发射率相对于单一的碳-金属氧化物纳米复合材料进一步降低,铝和钛原子比例越接近,材料的红外发射率越低,并且低于单一金属氧化物存在时的发射率。当铝钛原子摩尔比为1:1时,涂层的红外发射率最低。由其TEM图像可以发现,样品MCAT1的孔道结构并不好,甚至存在孔道的坍塌和堵塞,但其在干膜厚度为30 μm时,红外发射率最低为0.450。究其原因,主要是由于材料的红外发射率是材料表面特性的函数^[26],在MCAT1材料的表面,铝和钛相对含量接近,二者相对均匀的存在,这能充分发挥各自的优势,从而有效地降低了材料的红外发射率;另外由于氧化物纳米粒子与碳之间以及氧化物与氧化物之间存在的相互作用,改变了界面的状态,相当于形成了新的物质层,因此界面层具有与本体不同的红外发射率。同时,纳米粒子具有大的比表面,界面层的比例大,因此整个复合物的红外发射率发生了改变^[18],铝钛的摩尔比接近于1时,氧化铝和氧化钛的充分混合形成更多的界面层,从而使材料的红外发射率有所降低。C-Al₂O₃-TiO₂纳米复合材料与EPDM制备的大部分涂层红外发射率在0.450–0.617之间,预示该纳米复合材料具备了较好的红外隐身能力。

3 结论

结合金属氧化物材料的优异性能和聚合物树脂的骨架稳定性,提出在合成介孔双金属氧化物的体系中添加可溶性的酚醛树脂,通过溶胶-凝胶共组装形成了C-Al₂O₃-TiO₂的有序介孔网络结构,调整铝源和钛源的摩尔比,可以得到不同组成的具有双孔

表2 介孔C-Al₂O₃-TiO₂纳米复合材料孔结构参数
Table 2 Pore structure parameters of mesoporous C-Al₂O₃-TiO₂ nanocomposites

Sample	D/nm		S_{BET} (m ² ·g ⁻¹)	S_{meso} (m ² ·g ⁻¹)	R_{meso} (%)	$V/(cm^3 \cdot g^{-1})$
MCAT0.1	3.9	6.5	259	246	95.0	0.37
MCAT0.5	4.0	9.3	314	301	95.9	0.54
MCAT1	3.9	7.5	236	209	88.6	0.52
MCAT2	3.8	7.7	333	304	91.3	0.63
MCAT10	3.7	5.5	292	248	84.9	0.45

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

径分布的介孔 C-Al₂O₃-TiO₂ 纳米复合材料. 其中 MCAT0.1 的结构有序度最好, 其比表面积为 259 m²·g⁻¹, 孔容为 0.37 cm³·g⁻¹, 介孔比例高达 95.0%, 孔径集中分布在 3.9 和 6.5 nm. 复合材料中的有机碳能够有效稳定介孔骨架, 使得材料在高温焙烧后依然能保持较好的有序介孔结构, 而金属氧化物的存在使得复合材料的整体红外发射率较低. 将该材料与 EPDM 复合制备的涂层红外发射率集中在 0.450–0.617 之间, 预示着其具有较好的红外隐身能力. 该方法为简便合成具有功能性应用的碳-多元金属氧化物纳米复合材料提供了新思路.

References

- 1 Vinu, A.; Miyahara, M.; Sivamurugan, V.; Mori, T.; Ariga, K. *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*: 5122
- 2 Feng, X.; Fryxell, G. E.; Wang, L. Q.; Kim, A. Y.; Liu, J.; Kemner, K. M. *Science*, **1997**, *276*: 923
- 3 Roussel, T.; Pellenq, R. J. M.; Bienfait, M.; Vix-Guterl, C.; Gadiou, R.; Beguin, F.; Johnson, M. *Langmuir*, **2006**, *22*: 4614
- 4 Lu, A. H.; Schmidt, W.; Matoussevitch, N.; Bonnemann, H.; Spliethoff, B.; Tesche, B.; Bill, E.; Kiefer, W.; Schuth, F. *Angew. Chem. Int. Edit.*, **2004**, *43*: 4303
- 5 Liu, R. L.; Ren, Y. J.; Shi, Y. F.; Zhang, F.; Zhang, L. J.; Tu, B.; Zhao, D. Y. *Chem. Mater.*, **2008**, *20*: 1140
- 6 Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. *Nature*, **1992**, *359*: 710
- 7 Wang, J. C.; Xiang, C. S.; Liu, Q.; Pan, Y. B.; Guo, J. K. *Adv. Funct. Mater.*, **2008**, *18*: 2995
- 8 Liu, Q. L.; Zhang, D.; Fan, T. X. *Appl. Phys. Lett.*, **2008**, *93*: 013110
- 9 Zhou, J. H.; He, J. P.; Li, G. X.; Wang, T.; Sun, D.; Ding, X. C.; Zhao, J. Q.; Wu, S. C. *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114*: 7611
- 10 Fang, Z. G.; Li, C. S.; Sun, J. Y.; Zhang, H. T.; Zhang, J. S. *Carbon*, **2007**, *45*: 2873
- 11 Yang, J.; Shen, Z. M.; Hao, Z. B. *Carbon*, **2004**, *42*: 1882
- 12 Yu, H. J.; Xu, G. Y.; Shen, X. M.; Yan, X. X.; Chen, C. W. *Appl. Surf. Sci.*, **2009**, *255*: 6077
- 13 Wang, Z. R.; Yu, D. B.; Yu, D. H.; Zhu, X. Y.; Ye, X. Y. *Infrared Technology*, **1999**, *21*(1): 49 [王自荣, 余大斌, 於定华, 朱晓颖, 叶熙源. 红外技术, **1999**, *21*(1): 41]
- 14 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
- 15 Liu, R. L.; Ren, Y. J.; Shi, Y. F.; Zhang, F.; Zhang, L. J.; Tu, B.; Zhao, D. Y. *Chem. Mater.*, **2008**, *20*: 1140
- 16 Wang, T.; Zhou, J. H.; Wang, D. J.; Sun, D.; Di, Z. Y.; He, J. P. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2009**, *25*: 2155 [王涛, 周建华, 王道军, 孙盾, 狄志勇, 何建平. 物理化学学报, **2009**, *25*: 2155]
- 17 Sun, Y. Q.; Zhou, Y. M. *Journal of Inorganic Materials*, **2007**, *23*(2): 227 [孙艳青, 周钰明. 无机材料学报, **2007**, *23*(2): 227]
- 18 Zhu, D. M.; Li, K.; Luo, F.; Zhou, W. C. *Applied Surface Science*, **2009**, *255*: 6145
- 19 Song, X. H.; Yu, D. H. *Infrared Technology*, **2003**, *25*(6): 49 [宋兴华, 於定华. 红外技术, **2003**, *25*(6): 49]
- 20 Phanga, S. W.; Tadokorob, M.; Watanabeb, J.; Kuramot, N. *Synthetic. Met.*, **2008**, *158*: 251
- 21 Phanga, S. W.; Tadokorob, M.; Watanabeb, J.; Kuramot, N. *Polym. Adv. Technol.*, **2009**, *6*: 550
- 22 Li, J. M.; Cai, X.; Mao J. F. *Materials for Mechanical Engineering*, **2004**, *28*: 34 [李景明, 蔡殉, 茅及放. 机械工程材料, **2004**, *28*: 34]
- 23 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. Edit.*, **2005**, *44*: 7053
- 24 Rojas, F.; Kornhauser, I.; Felipe, C.; Esparza, J. M.; Cordero, S.; Dominguez, A.; Riccardo, J. L. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**, *4*: 2346
- 25 Yu, H. J.; Xu, G. Y.; Shao, C. M.; Chen, C. W.; Hu, C. *Infrared Technology*, **2008**, *30*(3): 154 [余慧娟, 徐国跃, 邵春明, 程传伟, 胡晨. 红外技术, **2008**, *30*(3): 154]
- 26 Dai, G. P. *Journal of Sichuan Ordnance*, **1996**, *17*: 2 [戴光平. 四川兵工学报, **1996**, *17*: 2]