

溶胶-凝胶法合成纳米材料研究进展

李丽华 王 鹏 张金生 吴 限 马 诚

(辽宁石油化工大学,抚顺 113000)

摘 要 溶胶-凝胶法具有反应条件温和、结晶度好且分散度高的优点,与旋涂法、金属掺杂法等工艺配合使用可以改变纳米材料形貌,改善产品特性,克服传统方法的局限性,使纳米材料适应面更广,品质更优良。综述了溶胶-凝胶法在零维、一维、二维、三维纳米材料合成中的研究现状及发展趋势。介绍了近年来纳米材料的合成方法、阐明了作用原理并分析了溶胶-凝胶法合成纳米材料的优越性,最后对溶胶-凝胶法发展前景进行了展望。

关键词 溶胶-凝胶法,纳米材料,颗粒,薄膜

Research progress of nanomaterial synthesized via sol-gel method

Li Lihua Wang Peng Zhang Jinsheng Wu Xian Ma Cheng

(Liaoning Shihua University, Fushun 113000)

Abstract The sol-gel method has the advantages like mild reaction conditions, good crystallinity and high dispersion. When it was used with spin coating method or metal doping processes, the morphology and physicochemical properties of nanomaterials can be effectively improved, meanwhile the limitations of traditional methods can be overcome to make the nanomaterials can be further applied. The research current states and development trend of sol-gel method used in the synthesis of zero dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanomaterials were summarized. The synthesis methods of nanomaterials in recent years were introduced, expounded their interaction mechanism and superiority. The further development prospects were also discussed in the end.

Key words sol-gel method, nanomaterial, particle, thin film

纳米材料因体积效应、表面效应等特点自面世以来就受到广泛关注。纳米材料按维度通常分为零维、一维、二维、三维。合成纳米材料的传统方法有高温高压热处理法、气相沉积法(CVD)、电化学法等,合成方法一般为先合成后剥离,存在设备昂贵、耗时长且难以保证材料形貌的缺点。溶胶-凝胶法(也称化学溶液沉积法)是一种湿化学技术,将溶液中各类有机物或无机金属盐以分子级别甚至纳米级充分混合,以制取溶胶液。随后通过加酸水解或诱发缩聚反应使其转化为成分更均匀、结构更紧密的干凝胶,凝胶化反应会诱导溶液间形成有序结合的小颗粒。结合后的小颗粒以链状、网格状形成三维网络,随后的热处理和烧结过程有利于进一步缩聚,提高材料机械性能和结构稳定性并使晶粒生长成熟、致密化。热处理过程又称为自蔓延高温合成^[1]。此处的高温是由醇、酯、柠檬酸等有机物发生放热反应获得的高热量。这些有机燃料在反应初期产生的

大量可燃气体使燃烧产生的火焰温度达到或超过 1500°C ^[2]。因此在这种强放热反应下,合成纳米材料所需要的反应温度会比其他方法的反应温度低,耗时短,且对设备、反应条件要求较低。溶胶可制备成粉末、纳米线、纳米片等。凝胶可制成气凝胶、致密固体等多种纳米材料^[3]。由此可见,溶胶-凝胶法具有可控制尺寸、化学成分及可量身定制多孔结构^[4]、廉价低温等优点。凝胶化缩聚反应特有的高混合性和均匀性也适用于设计合成具有特定成分和微观结构特征的催化剂^[5]。溶胶-凝胶衍生材料在光学、电子、能源、陶瓷、锻造^[6]、传感器、医学和分离色谱技术方面均有应用^[7]。

1 溶胶-凝胶法合成零维纳米(纳米颗粒)

物理法制备纳米颗粒一般采用球磨粉碎使之尺寸减小,该方法对设备要求高且产品质量不佳。化学法通常都带有热解过程易导致颗粒聚集。而采用

基金项目:辽宁省科学研究基金(RXYJ2015001)

作者简介:李丽华(1964-),女,博士,教授,主要从事新型材料制备及应用研究工作。

溶胶-凝胶法可解决传统化学法中颗粒易团聚等问题。目前常采用控制回流工艺参数的方法使溶胶-凝胶化过程反应剧烈,方便粒子脱落,热处理可以去除有机基团,随后交联分子间键位断裂,晶核生长、成熟后凝结成颗粒。由于水与醇盐不相溶,在溶胶-凝胶法中常选用乙醇作为溶剂来增强两者的混合性。反应物阴离子通常选用氧化性强的硝酸根。

Dixit 等^[8]首次采用溶胶-凝胶法合成粒径均匀的 SiO_2 纳米颗粒。通过实验发现,在粒子成核生长过程中可通过控制反应温度、正硅酸乙酯 (TEOS) 浓度、催化剂用量掌控颗粒的尺寸形貌,提高 TEOS 浓度有利于加速合成纳米粒子并可增加成核数量,限制材料表面致密化。与传统方法相比,溶胶-凝胶法节省了大量时间且环保^[9-11]。Dutta^[12]采用溶胶-凝胶法合成 ZnO 纳米颗粒时发现,可以通过调整反应温度、反应物摩尔配比、反应时间等参数控制 ZnO 晶体成核及其尺寸。Saragi 等^[13]通过控制 pH 和回流温度合成出高磁性铁酸钴纳米颗粒。Poirot 等^[14]通过控制回流比对氧化钪的形貌进行控制,随着时间的延长,颗粒由锥形变为菱形和六角形。Bhosale 等^[15]以环氧丙烷为活性剂合成出平均粒径 24nm 的二氧化铈-三氧化二铁 ($\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 纳米颗粒。X 射线衍射 (XRD) 分析表明环氧丙烷与前驱体摩尔比对粒径影响较大。当环氧丙烷与前驱体摩尔比增大时,凝胶化时间缩短, $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒空隙体积、比表面积增大,且粒径大小可随热处理温度呈线性变化。与 $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒合成工艺相比^[16],通过调整反应参数,溶胶-凝胶法可初步控制产物形貌,且产物具有更高的热稳定性和氧化还原性。

2 溶胶-凝胶法合成一维纳米结构

2.1 溶胶-凝胶法合成纳米管

自 1991 年发现纳米碳管以来,管状结构由于其特殊的结构特点广泛应用于电子介观领域和纳米器件。纳米管是由纳米颗粒组成的阵列,通过外力或自组装阵列发生卷曲成为纳米管。在溶胶-凝胶法中反应物负载在基板上与有机基团发生交联,热处理使阵列结构破碎成片,其边缘的不饱和基团在作用力下重新连接。合成纳米材料时常将 TEOS 作为模板与湿化学法配合使用。采用新工艺合成纳米管时,用凝胶包裹核粒子并用高活性剂催化热解使其内部形成中空结构,效果较好。水热法同样适用于纳米管的合成,国内对水热法合成 TiO_2 纳米管

研究较多。

Jiang 等^[17]在制备溶胶过程中将纳米钴催化剂置于碳纳米管溶胶中,随后在高温热分解时,逐渐被分解的碳纳米管会起到模板剂作用,从而辅助纳米钴催化剂的定型。扫描电子显微镜观察发现纳米钴管孔直径恰好为碳纳米管的粒径。Ekbatani 等^[18]采用醇胶束接枝法辅助合成碳纳米管,醇在表面产生胶束吸附,使羧基转化为酰氯基团,水解产物和缩合产物缩聚成三维溶胶-凝胶网络,在过饱和状态析出纳米粒子,通过热处理烧结出管结构。Köse 等^[19]以 ZnO 为基板,三乙醇胺为有机螯合剂,通过螯合反应形成凝胶结构,辅助生产多壁碳纳米管 (MWCNT)。生产过程中添加表面活性剂可以防止纳米管聚集,通过旋涂工艺和热处理制得纳米复合材料。Marras 等^[20]采用溶胶-凝胶法合成多孔铁/钼- SiO_2 气凝胶纳米管催化剂。扫描电子显微镜观测发现管直径随温度上升而增大,且管数增多。溶胶-凝胶法适合生产多孔气凝胶材料,与传统方法相比,合成的气凝胶复合材料具有更高的孔隙度和更低的密度,且克服了设备昂贵、步骤复杂等缺点。

2.2 溶胶-凝胶法合成纳米线(棒)

纳米线是沿其纵轴生长的具有均匀直径的单晶体链型结构。物理上常用高温高压控制生成物,使其呈线型形貌,但高温高压下难以控制纳米线的尺寸,且压力过高会严重破坏纳米线的结晶度。而采用溶胶-凝胶法可解决纳米线尺寸不一、结构不稳定等问题。采用醇类极性溶剂使粒子以胶体形式聚集,配合使用超声振荡法、高速提拉法、模板法等使多余胶体朝向方向延长、生长。与传统方法相比,凝胶态前驱体在转化为纳米线(棒)时具有成分均匀、产物纳米线扭结、表面缺陷少等优点。Demes 等^[21]通过扫描电子显微镜发现,溶胶-凝胶法中一维 ZnO 纳米线的生长、延长、成熟与溶胶体系 pH、温度等有关,溶胶化过程有助于使纳米线直径保持均匀并具有较大的比表面积。溶胶-凝胶法同样适用于高性能集成线路的制备, Gomez-Martinez 等^[22]选用铜片为间隔板,配合使用线状 SiO_2 湿凝胶,在较低温度下成功合成纳米级集成线。Ebrahimi 等^[23]以多孔铝为基板,在较低温度下快速合成出锗铁氧体纳米线。对比 2 种不同旋转速度下的成像图发现,旋涂时提高转速有利于纤维呈线性且经过超声处理后纳米线连续性更好、直径更均匀。配合使用氮气吹扫法, Ghosh 等^[24]首次合成出 Si_3N_4 纳米线,扫描电子显微镜观察到凝胶前驱体中包含

互相连通的气孔。通过热处理将孔内有机物点燃并扩散至整个网络,分析表明凝胶孔中氮化合物的伴热分解是合成纳米线的关键。此方法与传统热处理法 24~30h^[25]相比,节省了大量时间。

3 溶胶-凝胶法合成二维纳米材料

3.1 溶胶-凝胶法合成二维纳米薄膜

溶胶-凝胶法作为一种湿化学技术克服了高频溅射、分子束外延等物理法制备薄膜时仪器昂贵、操作复杂的缺点,凭借成本低、操作简便的优势得到更广泛的应用。Farrag 等^[26]采用旋涂工艺在玻璃基板上合成出平均厚度 250nm 的 ZnO 薄膜。研究表明,ZnO 纳米颗粒粒径随反应温度升高和涂层变厚而增大,通过溶胶-凝胶法可得到特定的六方晶系纤锌矿结构。Channei 等^[27]采用旋涂和热处理工艺在玻璃基板上合成出掺杂铁的 CeO₂ 薄膜。研究表明,铁/铈摩尔比不同时,高浓度、高均匀性的衬底铁离子有助于阳离子向薄膜扩散从而控制膜的生长、抑制 CeO₂ 载体非理想晶型的产生。Jannat 等^[28]将 TEOS、柠檬酸、乙二醇旋涂在硅片基板上干燥,通过热处理得到碳化硅-氧化硅(SiC-SiO₂)复合纳米薄膜。研究发现,通过旋涂前驱体溶胶使晶面呈现直立金字塔型结构。该方法为生产低成本、高性能的硅太阳能电池提供了新的思路。Tang 等^[29]将硝酸铅和柠檬酸溶解于乙二醇中,并在基板上反复旋涂、煅烧,最终获得厚度约 120nm 掺杂 Mn 的 PbPdO₂ 纳米晶膜。研究发现,通过旋涂工艺可以使纳米晶膜致密无明显缺陷,呈现正交单向晶系形貌。与固相反应法或激光脉冲沉积法相比,溶胶-凝胶旋涂法工艺简单且便捷,可在分子水平上控制晶膜组成及其均匀性^[30]。

3.2 溶胶-凝胶法合成二维纳米片

近年来具有单原子层的片状石墨烯得到广泛应用,因此研究人员将研究重点转向开发具有独立结构的二维纳米结构材料,特别是厚度小于 5nm、横向尺寸达到微米级的薄片^[31]。目前常用液相剥离法合成纳米片。该方法是在液相中添加表面活性剂使结构的表面张力降低从而辅助其分散成片,或是使用回流、超声等工艺使结构变脆而易粉碎。而溶胶-凝胶法是加入高活性物质使纳米结构之间由于偶极矩和小正电荷引起的疏水排斥作用及静电作用的各向异性使结构散开而成纳米片。

Pudukudy 等^[32]以聚氧丙烯聚氧乙烯共聚物为表面活性剂辅助合成了多孔尖晶石氧化钴(Co₃O₄)

纳米片。扫描电子显微镜观察发现,通过表面活性剂辅助纳米粒子胶束化以确保纳米粒子能定向附着并堆叠成稳定的片状结构。另外,研究发现活性剂颗粒通过内部疏水、外部吸水的方式有助于形成密集的大分子胶束。在随后的热处理过程中,有机物热分解释放出气体帮助纳米片形成孔状结构,从而使纳米片具有大比表面积和高活性特性。Kim 等^[33]以柠檬酸钠为活性剂,将硝酸锌和六亚甲基四胺涂抹于模板上,通过热处理制得多层状 ZnO 纳米片、纳米碟。研究发现,柠檬酸离子可以促进纳米表面转化,且离子上的羟基位和锌的羧基位发生反应,从而抑制 ZnO 晶型无定型化的生长趋势。对比柠檬酸盐浓度发现,柠檬酸盐浓度低时纳米片呈碟状,反之则呈片状,说明活化剂柠檬酸浓度降低会弱化晶核定向生长趋势^[34]。Chen 等^[35]使用尿素为氮源、柠檬酸为碳源、钴为活化剂,利用尿素在热环境下分解并变成二维模板辅助合成石墨烯纳米片。对比实验表明,采用溶胶-凝胶法合成的纳米片不会出现纳米结构密集堆积的现象。Rui 等^[36]通过控制分子定向生长采用溶胶-凝胶法合成超薄 V₂O₅ 纳米片,利用三丙醇氧化钒酸性水解的活泼性,使呈中性的钒化合物迅速扩张并通过体系内水分子的亲核加成反应使之只能在水平方向生长,从而获得二维片状结构。

4 溶胶-凝胶法合成三维纳米材料

利用溶胶-凝胶法反应体系特有的有机-无机或有机-金属间存在较强的相互作用,可以防止纳米微粒间的团聚,且热处理温度比传统固相热处理法温度低 200~500℃。Saadati 等^[37]采用溶胶-凝胶法合成出碳氧化硅纳米陶瓷粉末。分析表明,醇盐使硅原子与碳氧原子发生交联,形成线性分子结构,这些分子链相互缠绕形成网格结构。随后通过热处理将凝胶中脱氢和交叉链接的端位有机基团聚合,直接将硅聚合物前驱体转化成陶瓷体。XRD 分析证明了升温使 Si—CH 变为 Si—O—Si 基团。通过对比发现,采用碱催化会导致凝胶更易水解并产生交联聚合物。Khirade 等^[38]使用柠檬酸,通过有机溶剂的自蔓延放热反应在几分钟之内合成出具有立方钙钛矿结构的锆酸钡纳米陶瓷。对比实验发现,掺杂铁可减少无序晶型且有利于提高陶瓷导电性能,为陶瓷在电化学中应用提供了新的思路。Karbovnyk 等^[39]合成了镁橄榄石(Mg₂SiO₄)纳米陶瓷粉末,通过对比发现采用不同的掺杂元素,如锆、铬、

钇等,纳米颗粒粒径及陶瓷形貌均会发生变化。Li-an g 等^[40]将 TEOS 作为硅源和模板剂加入蔗糖和氧化锆,合成了碳化锆-碳化硅复合纳米粉体。研究发现两者共存的体系会阻碍粒子增长,使锆-硅凝胶前驱体趋向于生成更小、分布更均匀的三维纳米粉体颗粒。

5 结语与展望

综上所述,溶胶-凝胶法作为一种前驱体合成反应法已被证明在特定形貌的纳米材料、气凝胶材料、介孔材料中广泛应用。与传统方法相比,该方法具有反应条件温和、设备简单、结晶度好且分散度高的优点,与旋涂法、金属掺杂法等工艺配合使用可改变材料形貌,改良产品特性,克服传统方法的局限性,使纳米材料适应面更广,品质更优良。溶胶-凝胶法自 1846 年发现至今已在材料合成领域取得迅猛发展,其高可控性、高结晶性和高产量的特性为大批量生产纳米材料奠定了基础,相信在未来仍有巨大的发展潜力。

参考文献

- [1] Merzhanov A G, Ozerkovskaya N I, Shkadinskii K G. Dynamics of thermal explosion in the postinduction period[J]. Combustion, Explosion, and Shock Waves, 1999, 35(6): 660-665.
- [2] Sathiwitayakul T, Newton E, Parkin I P, et al. Ferrite materials for gas sensing applications[C]//Sensors. IEEE, 2013: 1-4.
- [3] Hector A L. Materials synthesis using oxide free sol-gel systems[J]. Chemical Society Reviews, 2007, 36(11): 1745-1753.
- [4] Azam M A, Zulkapli N N, Nawi Z M, et al. Systematic review of catalyst nanoparticles synthesized by solution process: towards efficient carbon nanotube growth[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2015, 73(2): 484-500.
- [5] Şansım B B, Bozbağ S E, Yu H, et al. Mesoporous carbon aerogel supported PtCu bimetallic nanoparticles via supercritical deposition and their dealloying and electrocatalytic behaviour [J]. Catalysis Today, 2017, 310: 166-175.
- [6] Klein L C. Sol-gel optics: processing and applications[J]. IEEE Engineering in Medicine & Biology Magazine, 2007, 26(5): 14-17.
- [7] Mackenzie J D, Bescher E P. Chemical routes in the synthesis of nanomaterials using the sol-gel process[J]. Accounts of Chemical Research, 2007, 40(9): 810-817.
- [8] Dixit C K, Bhakta S, Kumar A, et al. Fast nucleation for silica nanoparticle synthesis using a sol-gel method[J]. Nanoscale, 2016, 8(47): 19662.
- [9] Carcouët, Camille C M C, Esteves A, et al. Fine-tuning of superhydrophobicity based on monolayers of well-defined raspberry nanoparticles with variable dual-roughness Si-zeand ratio[J]. Advanced Functional Materials, 2014, 24(36): 5745-5752.
- [10] Malani A, Auerbach S M, Monson P A. Monte carlo simulations of silica popolymerization and network formation[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(32): 15988-16000.
- [11] Huang Y, Pemberton J E. Synthesis of uniform, spherical sub-100 nm silica particles using a conceptual modification of the classic LaMer model[J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2010, 360(1/2/3): 175-183.
- [12] Dutta D. Optimization of process parameters and its effect on particle size and morphology of ZnO nanoparticle synthesized by sol-gel method[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2016, 77(1): 48-56.
- [13] Saragi T, Nurjannah S, Novia R, et al. Synthesis of cobalt ferrite particles by utilized sol-gel method[J]. Materials Science Forum, 2015, 827(21): 219-222.
- [14] Poirot N, Bregiroux D, Boy P, et al. Sintering of nanostructured Sc_2O_3 ceramics from sol-gel-derived nanoparticles[J]. Ceramics International, 2015, 41(3): 3879-3887.
- [15] Bhosale R R, Kumar A, Almomani F, et al. Sol-gel derived $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles: synthesis, characterization and solar thermochemical application[J]. Ceramics International, 2016, 42(6): 6728-6737.
- [16] Tok A I Y, Luo L H, Boey F Y C. Carbonate co-precipitation of Gd_2O_3 -doped CeO_2 solid solution nano-particles[J]. Materials Science & Engineering A, 2004, 383(2): 229-235.
- [17] Jiang Y, Lan C. Low temperature synthesis of multiwall carbon nanotubes from carbonaceous solid prepared by sol-gel autocombustion[J]. Materials Letters, 2015, 157(4): 269-272.
- [18] Ekbatani Amlashi N, Hadjmohammadi M R. Sol-gel coating of poly(ethylene glycol)-grafted multiwalled carbon nanotubes for stir bar sorptive extraction and its application to the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water[J]. Journal of Separation Science, 2016, 39(17): 3445-3456.
- [19] Köse H, Şeyma K, Aydın A O, et al. A facile synthesis of zinc oxide/multiwalled carbon nanotube nanocomposite lithium ion battery anodes by sol-gel method[J]. Journal of Power Sources, 2015, 295: 235-245.
- [20] Marras C, Loche D, Corrias A, et al. Bimetallic Fe/Mo- SiO_2 aerogel catalysts for catalytic carbon vapour deposition production of carbon nanotubes[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2015, 73(2): 379-388.
- [21] Demes T, Ternon C, Riassetto D, et al. Comprehensive study of hydrothermally grown ZnO nanowires[J]. Journal of Materials Science, 2016, 51(23): 10652-10661.
- [22] Gomez-Martinez A, Márquez F, Morant C. Synthesis and characterization of amorphous SiO_2 nanowires directly grown on Cu substrates[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2016, 81(2): 1-6.
- [23] Ebrahimi F, Ashrafizadeh F, Bakhshi S R, et al. Synthesis and

- structure of strontium ferrite nanowires and nanotubes of high aspect ratio[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2016, 77(3): 1-10.
- [24] Ghosh C M, Dey R, Mitra M K, et al. A novel method for synthesis of α - Si_3N_4 nanowires by sol-gel route[J]. Science & Technology of Advanced Materials, 2008, 9(1): 015002.
- [25] Wang F, Jin G Q, Guo X Y. Formation mechanism of Si_3N_4 nanowires via carbothermal reduction of carbonaceous silica xerogels[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(30): 14546.
- [26] Farrag A G, Balboul M R. Nano ZnO thin films synthesis by sol-gel spin coating method as a transparent layer for solar cell applications[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2016, 82(1): 1-11.
- [27] Channei D, Nakaruk A, Phanichphant S, et al. Effect of iron doping on the structural and optical properties of CeO_2 films[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2016, 79(1): 51-58.
- [28] Jannat A, Lee W, Akhtar M S, et al. Low cost sol-gel derived SiC-SiO_2 nanocomposite as anti reflection layer for enhanced performance of crystalline silicon solar cells[J]. Applied Surface Science, 2016, 369: 545-551.
- [29] Tang F, Mei C, Chuang P, et al. Valence state and magnetism of Mn-doped PdO_2 , nanograin film synthesized by sol-gel spin-coating method[J]. Thin Solid Films, 2017, 623: 14-18.
- [30] Wang F, Jin G Q, Guo X Y. Formation mechanism of Si_3N_4 nanowires via carbothermal reduction of carbonaceous silica xerogels[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(30): 14546.
- [31] Li J H, Shen D Z, Zhang J Y, et al. Magnetism origin of Mn-doped ZnO nanoclusters[J]. Journal of Magnetism & Magnetic Materials, 2006, 302(1): 118-121.
- [32] Pudukudy M, Yaakob Z. Sol-gel synthesis, characterisation, and photocatalytic activity of porous spinel CoO_4 , nanosheets[J]. Chemical Papers, 2014, 68(8): 1087-1096.
- [33] Kim S W, Khoa N T, Yun J W, et al. Hierarchical ZnO nanosheets/nanodisks hydrothermally grown on microrod backbones[J]. Materials Chemistry & Physics, 2016, 171: 252-259.
- [34] Das S, Dutta K, Pramanik A. Morphology control of ZnO with citrate: a time and concentration dependent mechanistic insight[J]. Crystengcomm, 2013, 15(32): 6349-6358.
- [35] Chen T, Ma Y, Guo Q, et al. A facile sol-gel route to prepare functional graphene nanosheets anchored with homogeneous cobalt sulfide nanoparticles as superb sodium-ion anodes[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(7): 3179.
- [36] Rui X, Lu Z, Yin Z, et al. Oriented molecular attachments through sol-gel chemistry for synthesis of ultrathin hydrated vanadium pentoxide nanosheets and their applications[J]. Small, 2013, 9(5): 716.
- [37] Saadati M R, Maleki A, Niroumand B, et al. A novel low cost method for the synthesis of ceramic nano silicon oxycarbide powder[J]. Ceramics International, 2016, 42(7): 8531-8536.
- [38] Khirade P P, Birajdar S D, Humbe A V, et al. Structural, electrical and dielectrical property investigations of Fe-doped Ba-ZrO_3 , nanoceramics[J]. Journal of Electronic Materials, 2016, 45(6): 3227-3235.
- [39] Karbovnyk I, Borshchysyn I, Vakhula Y, et al. Impedance characterization of Cr^{3+} , Y^{3+} and Zr^{4+} activated forsterite nanoceramics synthesized by sol-gel method[J]. Ceramics International, 2016, 42(7): 8501-8504.
- [40] Liang M, Li F, Ma X, et al. Syntheses of ZrC-SiC nanopowder via sol-gel method[J]. Ceramics International, 2016, 42(1): 1345-1351.

收稿日期: 2017-08-21

修稿日期: 2018-10-10

(上接第 18 页)

- [19] 曹宇. 钛金属有机骨架材料和多级孔金属有机骨架材料的合成及性能研究[D]. 长春: 吉林大学, 2016.
- [20] Huang H, Li J R, Wang K, et al. An in situ self-assembly template strategy for the preparation of hierarchical-pore metal-organic frameworks[J]. Nature Communications, 2015, 6: 8847.
- [21] Yoo Y, Jeong H K. Generation of covalently functionalized hierarchical IRMOF-3 by post-synthetic modification[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 181: 740-745.
- [22] Decoste J B, Rossin J A, Peterson G W. Hierarchical pore development by plasma etching of zirconium-based metal-organic frameworks[J]. Chemistry, 2016, 21(50): 18029-18032.
- [23] Klein N, Senkovska I, Gedrich K, et al. A mesoporous metal-organic framework[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2009, 48(52): 9954-9957.
- [24] Yang K, Sun Q, Xue F, et al. Adsorption of volatile organic compounds by metal-organic frameworks MIL-101: influence of molecular size and shape[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 195(1): 124-131.
- [25] 徐涛. 微介孔多级孔道金属有机骨架材料的制备、储氢与催化性质研究[D]. 合肥: 安徽大学, 2010.
- [26] Fang Q R, Yuan D Q, Sculley J, et al. Functional mesoporous metal-organic frameworks for the capture of heavy metal ions and size-selective catalysis[J]. Inorganic Chemistry, 2010, 49(24): 11637-11642.
- [27] 杨新丽, 乔丽明, 戴维林. 一步法合成微-介孔多级孔道金属-有机骨架负载磷钨酸催化剂及其催化性能[J]. 催化学报, 2015, 36(11): 1875-1885.
- [28] Fang Q R, Zhu G S, Jin Z, et al. Mesoporous metal-organic framework with rare etb topology for hydrogen storage and dye assembly[J]. Angewandte Chemie, 2007, 119(35): 6758-6762.

收稿日期: 2018-04-18

修稿日期: 2018-07-02