

微/纳米过渡金属氧化物的液相合成及其应用

徐志勇 赵文波* 柴牧原 陈 玲 李艳红 赵榆林

(昆明理工大学化学工程学院, 昆明 650500)

摘 要 首先综述了多种不同形貌、结构及尺寸的过渡金属氧化物微/纳米颗粒的液相合成法(水热法、溶剂热法、沉淀法、溶胶-凝胶法和微乳液法),其次介绍了微/纳米过渡金属氧化物在催化、吸附及抗菌等领域的应用,最后对过渡金属氧化物微/纳米材料进一步发展需要重点关注的研究方向进行了展望。

关键词 过渡金属氧化物,微/纳米材料,液相合成

Liquid phase synthesis of micro/nano transition metal oxides and its application

Xu Zhiyong Zhao Wenbo Chai Muyuan Chen Ling Li Yanhong Zhao Yulin

(Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500)

Abstract Many of transition metal oxides micro/nano particles with different morphology, structure and size prepared by liquid-phase method (hydrothermal method, solvothermal method, precipitation method, sol-gel method and microemulsion method) were reviewed, firstly. And then the application of micro/nano transition metal oxides in catalysis, adsorption and antibacterial were introduced. The end was a prospect over the research direction for the development of transition metal oxides micro/nano materials.

Key words transition metal oxide, micro/nano material, liquid-phase synthesis

近年来,不同形貌、结构、尺寸的微/纳米材料因具有不同的物理化学性能在众多领域都具有重要的实用价值而受到广泛关注,过渡金属氧化物具有独特而丰富的物理化学性能,使得其在催化科学、能源储存、生物医学、化学传感和环境保护等领域具有诱人的应用前景^[1]。纳米级超顺磁性 Fe_3O_4 粒子因无磁滞现象而在生物医学领域(如治疗癌症、药物靶向传输等方面)得到了很好的应用,而微米级 Fe_3O_4 粒子因具有较大的比表面积在化学气相传感器的应用领域具有突出的优势;此外,纳米 NiO 用在催化剂、吸附剂、太阳能电池、气敏传感器和抗菌材料等方面具有独特的性能;纳米 ZnO 用在光催化降解有机污染物和橡胶工业等领域。微/纳米粒子的物理化学特性不仅与其化学组成相关,其结构、形貌、尺寸与其诸多性能间也有着微妙的关系。为拓宽微/纳米粒子材料的应用领域,掌握微/纳米粒子结构、形貌、尺寸等特征参数对其性能的影响是十分有必要

的。当前,不同的制备方法可以获得不同结构、形貌及尺寸的微/纳米粒子,但所得产物粒子中存在的团聚、颗粒尺寸不均一以及制备方法复杂等难题依旧是难以克服。基于此,笔者就几种几何形貌、尺寸不同的过渡金属氧化物微/纳米材料的液相制备法及其在催化、抗菌和吸附方面的应用进行了综述,并就过渡金属氧化物纳米材料的发展趋势进行了展望。

1 过渡金属氧化物微/纳米材料的介绍

过渡金属氧化物是由过渡金属原子与氧原子结合形成的一类种类、结构多样的重要无机功能材料,主要介绍了 Fe_3O_4 微/纳米材料、 CoO 微/纳米材料、 NiO 微/纳米材料、 CuO 微/纳米材料、 ZnO 微/纳米材料和 CdO 微/纳米材料。

1.1 Fe_3O_4 微/纳米材料

Fe_3O_4 微纳米材料通常是以 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为铁

基金项目:国家自然科学基金(21306071、21666011 和 21506257)

作者简介:徐志勇(1992-),男,硕士研究生,主要从事纳米复合材料的制备研究。

联系人:赵文波(1982-),男,博士,副教授,主要从事有机碳酸酯合成研究。

源,以氨水、氢氧化钠、醋酸钠等为沉淀剂,以水或乙二醇为溶剂,在表面活性剂的作用下通过水热法/溶剂热法来制备。Li等^[2]采用溶剂热法,将 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、尿素和四丁基溴化铵混合均匀后溶解在乙二醇里,回流加热至 195°C 后离心分离得到前驱体沉淀,在 N_2 氛围下煅烧前驱体获得了介孔花球状 Fe_3O_4 微球。Xuan等^[3]采用水剂热法将 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 固体溶解于水中并加入 Na_2CO_3 和维生素C溶液,于 160°C ,高压水热釜内反应3h先制备出 FeCO_3 前驱体,后在 500°C 下热分解前驱体,获得了花生状微米级的 Fe_3O_4 颗粒,研究发现 Fe^{3+} 和维生素C的浓度对粒子的形貌有很大影响。Ai等^[4]采用微波辅助溶剂热法,以乙二醇为溶剂,以 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为铁源,以聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷(PEO-PPO-PEO)三嵌段共聚物(P123)为模板剂,制备了玫瑰花状的 Fe_3O_4 微米颗粒,该微米粒子对乙醇蒸汽具有高度的敏感性,在气体传感器方面具有潜在的应用价值。Zhang等^[5]以乙二胺四乙酸(EDTA)为辅助采用水热法,向 FeCl_3 溶液中加入EDTA,完全混合均匀后加入 NaOH 溶液,获得了尺寸均一的八面体 Fe_3O_4 纳米颗粒,研究表明EDTA作为六齿配体通过缠绕在 Fe^{3+} 与4个氧原子和两个氮原子之间促进 Fe_3O_4 纳米颗粒规则八面体结构的形成。此外,Fan等^[6]还制备了球形 Fe_3O_4 微球。

1.2 CoO 微/纳米材料

CoO 可以通过溶剂热法分解如油酸钴、乙酰丙酮钴(Ⅲ)及醋酸钴等钴盐制备;水热法先合成 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 CoCO_3 、 $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 或 $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ 等前驱体,再进行后续的煅烧工艺获得产物 CoO ;此外, CoO 纳米粒子也可通过微乳液法、溶胶-凝胶法等方法制得。Zhu等^[7]通过在含十二烷醇的十八烯酸溶液或十八烯酸溶液中于 $280 \sim 320^\circ\text{C}$ 热分解油酸钴合成了不同尺寸、不同形貌的 CoO 纳米晶。该 CoO 纳米晶的形貌可以方便地通过调控油酸钴的分解速率来调控。比如提高促进油酸钴分解的十八烯酸浓度, CoO 的形貌可从四面体状转变为花球形。然而若提高抑制油酸钴分解的十二烷醇浓度,其形貌又从花球状转变为简单球体。Yang等^[8]采用溶剂热合成法,以醋酸钴为钴源,制得了八面体 CoO 纳米粒子。Sun等^[9]采用微乳液法,通过控制反应温度、时间以及水与表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)的比例($\text{H}_2\text{O}/\text{CTAB}$)等参数,获得了丝带状和球形两种形貌的纳米级 CoO 纳米粒

子。当 $\text{H}_2\text{O}/\text{CTAB}$ 很低时,产物 CoO 纳米粒子为丝带状;相反,当 $\text{H}_2\text{O}/\text{CTAB}$ 很高时,产物 CoO 纳米粒子为球形。由此可见,在制备 CoO 纳米粒子的过程中,表面活性剂的含量对所得 CoO 纳米粒子的形貌有着至关重要的影响。

1.3 NiO 微/纳米材料

NiO 是一种重要的过渡金属氧化物,它不但具有良好的化学稳定性和热稳定性,而且是一种环境友好型试剂。Fazlali等^[10]采用热分解法、溶胶-凝胶法、水热法和微乳液法分别合成了珊瑚状、落叶状、杂草状及球形等4种不同形貌的 NiO 纳米粒子。研究发现在获得相同前驱体的前提下,采用不同的制备方法对 NiO 纳米粒子的形貌影响较大。不同形貌的 NiO 纳米粒子光催化性降解甲基橙染料性能也有差异,与其他3种合成方法相比,微乳液法合成的 NiO 粒子分散性、颗粒尺寸均一性及光催化降解甲基橙染料的性能更强。Wang等^[11]在强碱性溶液中加入甘氨酸,先制备出了以 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片为单元构成的中空 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米微球,经热分解后可得中空纳米 NiO 微球。Cui等^[12]用水热法合成了莲藕状 NiO 纳米片和花球状 NiO 纳米微球。在氨水作用下,以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为模板剂,低温下制得了粒径约为 400nm 的 NiO 纳米片,通过改变溶液中氨水浓度来调节反应液的 pH ;当溶液 pH 从 8.30 增加到 10.80 时,发现 NiO 纳米粒子形貌有从片状过渡到球状的趋势;当反应液 pH 调节到 $9.30 \sim 10.80$ 时,又可获得粒径约为 $2.5\mu\text{m}$ 且具有优异磁性花球状 NiO 纳米微球。

1.4 CuO 微/纳米材料

目前, CuO 微/纳米颗粒主要可通过沉淀法、微乳液法、热分解法、溶胶-凝胶法和水热/溶剂热法等方法制备。在这些方法中,水热法是目前使用最为广泛的方法之一。朱脉勇^[13]采用水热法以 NaOH 为矿化剂、柠檬酸钠为软模板,在水热条件下成功制备了长约 200nm 、宽约为 50nm 的 CuO 纳米棒。Yang等^[14]通过溶剂热法,以 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 NaOH 为原料,通过控制 NaOH 和 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比、反应温度和溶液初始 NaOH 浓度,获得了不同形貌纳米结构的 CuO ,当 $\text{NaOH}:\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}=40$ 时,可得到形貌为纳米棒和纳米带的 CuO ,当 $\text{NaOH}:\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}=200$ 时,可得花状 CuO 。Anandan等^[15]采用超声化学法,使用醋酸铜为铜源,PVP为表面活性剂,在两种不同的操作方式下,获得了两种不同形貌的 CuO 纳

米粒子。当醋酸铜和尿素反应,先超声 2h,后在 100℃下加热处理 2h,获得了棉球状的 CuO 纳米粒子;若醋酸铜和 NaOH 溶液反应,先在 80℃下热处理 10min,再超声处理 2h,可获得长吸管状的 CuO 纳米粒子。

1.5 ZnO 微/纳米材料

ZnO 作为光催化剂具有活性高、价格低廉和环保等特点,在污水处理方面备受青睐。Zhang 等^[16]以膜反应器为合成反应器,以十六烷基三甲基溴化铵为表面活性剂,采用水热法混合 ZnSO_4 溶液和 NH_4CO_3 溶液并在 80℃下陈化 2h,制得球形 $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ 前驱体,通过煅烧前驱体可获得粒径约为 100nm 的介孔 ZnO 微球。孙建兴^[17]利用电化学沉积法首次在 60℃下,通过改变反应物浓度和电压强度等反应条件成功制备出了具有多种形貌的 ZnO 纳米结构阵列,包括纳米棒、纳米管、顶端锥状纳米棒、顶端槽状纳米棒和顶端塔状纳米棒等。Zhang 等^[18]通过均匀沉淀法制备了八面体 ZnO 纳米粒子,该 ZnO 纳米粒子用于甲醛传感器具有高响应、响应快、选择性好和稳定性好的特点,并且能从乙醛中识别出甲醛。Mo 等^[19]采用自主合成法,制备了带有细小纳米片单元的 ZnO 纳米粒子,并且能够自主转变为板栗壳形中空球 ZnO 纳米粒子和球形 ZnO 纳米粒子。此外,Wang 等^[20]还制备了蘑菇状 ZnO 纳米粒子。

1.6 CdO 微/纳米材料

CdO 纳米粒子的制备一般是由相应的镉源制备出对应的含镉前驱体 $[\text{Cd}(\text{OH})_2$ 、 CdCO_3 、 CdSO_3 等],再通过对前驱体的热分解获得纳米 CdO 粒子。Morsali 等^[21]以超声波作为反应的能量,先由乙酸镉和四甲基氢氧化铵在超声波浴中制得 CdCO_3 前驱体,在 400℃下煅烧前驱体获得粒径为 20~80nm 的 CdO 纳米粒子。实验发现反应温度及超声波浴老化时间对粒子的形貌有重要影响。Tadjarodi 团队^[22-24]在 CdO 形貌与性能的研究方面做了大量的研究工作;通过水热法合成了平均尺寸约为 29nm 的菱形 CdO,采用机械化学法先将乙酸镉二水合物和尿素按 1:3 的摩尔比混合,置于高能球磨中反应,制得 CdCO_3 前驱体,其后在 500℃下煅烧前驱体 2h 获得了平均粒径 46nm 的 CdO 纳米微球。Fu 等^[25]通过溶剂热法先制备出 CdS 前驱体,对前驱体在空气中进行退火处理,树叶状的 CdS 会转变为树叶状的 CdO 纳米粒子,经实验检测发现其在气体传感方面能增强气体的扩散速度,对气体检测物具有很快

的响应和恢复性能。此外,Raj 等^[26]还制备了六边形的 CdO 纳米粒子。

2 过渡金属氧化物的应用

2.1 催化方面

与传统大体积催化剂相比较,纳米催化剂具有极小的尺寸、比表面积大等特点,这就使得表面的活性位置较多,增大了反应接触面,因而其催化活性和选择性都相对较高。Hayat 团队^[27]通过沉淀法和溶胶-凝胶法两种方法合成了纳米结构 ZnO,并探究了该纳米粒子对水体中苯酚的光催化降解作用。研究发现,随着煅烧温度的升高,粒子的光催化降解苯酚的作用逐渐减弱,因为温度升高会导致粒子团聚以及粒子尺寸增大。采用溶胶-凝胶法及煅烧温度为 500℃时所制纳米 ZnO 粒子光催化降解苯酚的效果要明显强于其他条件。Xu 等^[28]制备了海胆状纳米 CuO,该 CuO 纳米粒子对烯烃环氧化反应具有优良的催化性能,相比于传统热分解 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 获得的 CuO 和商业 CuO,该粒子的催化能更佳。董明东^[29]采用水热法-煅烧工艺制备了多孔金属氧化物纳米材料 NiO,其对高氯酸铵的热分解过程有着良好的催化性能。

2.2 吸附方面

随着工业化的迅猛发展,重金属离子以及工业染料对水体的污染也在加剧,吸附法因具有能耗低、适用范围广、简单高效及可重复利用等特点而被广泛利用。纳米 ZnO 价格低廉,无毒,生物相容性好,且具有纳米材料所具备的表面效应,是一种有望运用于印染废水处理领域的新型吸附剂。邢静^[30]通过溶剂热法制备出了可回收的 Cr 掺杂纳米 ZnO,能够通过静电作用去除水溶液中带有负电荷的阴离子染料,吸附剂可与染料分离回收再利用。Li 等^[31]采用微波辅助水热法制备的花球状磁性 Fe_3O_4 微米材料,其对水体中的有机污染物具有吸收速率快、吸附作用强的特点。Zhu 等^[32]制备的纳米 NiO 对水体中的刚果红表现出了优异的吸收效果,可用于去除废水中的有机染料。随着科学家对纳米金属氧化物不断地开发,未来会有更多新颖廉价高效的吸附剂为我们服务。

2.3 抗菌材料方面

无机金属氧化物可作为抗菌材料是由于其本身相对无毒、化学稳定性高、抗菌活性高等特点。有研究表明 ZnO 具有抗菌作用是由于跟水和氧气作用生成了活性氧化物质,能破坏细菌细胞壁的完整性

从而具有抗菌活性。Akhtar 等^[33]考察了 ZnO 纳米粒子对 3 种类型癌细胞的抗癌性,研究结果表明 ZnO 纳米粒子对 3 种癌细胞均有杀伤作用,这项研究为 ZnO 纳米粒子抗癌治疗提供了初步的指导作用。Shukla 等^[34]研究了在相同的培养基上不同含量 CdO 纳米粒子对革兰氏阴性大肠杆菌的抗菌效果。实验发现 CdO 含量越高,其对革兰氏阴性大肠杆菌的抗菌效果越好。Ren 等^[35]通过热等离子体技术合成的纳米 CuO 同样能够有效杀死医院环境中的病原体,像金色葡萄球菌、大肠杆菌、革兰氏阴性细菌等。

3 结语与展望

由于具有独特的物理和化学性能,过渡金属氧化物微/纳米材料受到了广泛关注,已经成为材料领域研究与开发的热点。过渡金属氧化物纳米材料的制备技术在众多科研工作者的努力下不断完善,不同颗粒尺寸、形貌和结构的纳米过渡金属氧化物可以采用不同的液相法制备。但有些过渡金属氧化物纳米粒子的制备方法仍较为复杂,且存在粒径分布不均匀、易团聚等现象,致使其一些优异的性能难以开发出来,距离实现工业化生产还有一定的距离,需要不断地深入研究。笔者认为未来过渡金属氧化物微/纳米材料制备需要改进和深入研究的重点将主要集中在以下几个方面。

(1)合成具有新颖功能的过渡金属氧化物微/纳米材料,拓宽其应用领域,开发简单可控、绿色环保、经济廉价并可实现大规模工业化生产的新型制备方法。在不影响过渡金属氧化物纳米材料使用性能的基础上,对纳米粒子表面改性,防止粒子间因氢键等作用力而产生团聚,使其高的比表面积性能最大化。

(2)掌握其生长机理,形成成熟的理论,进而实现对尺寸、结构及形貌的调控,深入研究尺寸、结构及形貌与性能的联系、实现能够按照人们的意愿去设计合成不同性能的过渡金属氧化物纳米材料仍是今后值得深入研究的课题。

(3)对微/纳米过渡金属氧化物在多功能化方面应加大研究力度,将其与其他纳米材料组装成纳米复合材料,发挥两者间的协同效应,使其特异性能最大化地显现出来。简化其功能化过程,对其多功能化性能做到可调。

参考文献

[1] Gao D, Yang G, Li J, et al. Room-temperature ferromagnetism

of flowerlike CuO nanostructures[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(43):18347.

- [2] Li X, Zhang B, Ju C, et al. Morphology-controlled synthesis and electromagnetic properties of porous Fe₃O₄ nanostructures from iron alkoxide precursors[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(25):12350-12357.
- [3] Xuan S, Hao L, Jiang W, et al. A FeCO₃ precursor-based route to micro-sized peanutlike Fe₃O₄ [J]. Crystal Growth & Design, 2007, 7(2):430.
- [4] Ai Z, Deng K, Wan Q, et al. Facile microwave-assisted synthesis and magnetic and gas sensing properties of Fe₃O₄ nanoroses[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(14):6237.
- [5] Zhang D E, Zhang X J, Ni X M, et al. Fabrication and characterization of Fe₃O₄ octahedrons via an EDTA-assisted route [J]. Crystal Growth & Design, 2007, 7(10):2117.
- [6] Fan T, Pan D, Zhang H. Study on formation mechanism by monitoring the morphology and structure evolution of nearly monodispersed Fe₃O₄ submicroparticles with controlled particle sizes[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50(15):9009.
- [7] Zhang Y, Zhu J, Song X, et al. Controlling the synthesis of CoO nanocrystals with various morphologies[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(14):5322.
- [8] Yang H, Ouyang J, Tang A. Single step synthesis of high-purity CoO nanocrystals[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2007, 111(28):8006.
- [9] Sun G, Zhang X, Cao M, et al. Facile synthesis, characterization, and microwave absorbability of CoO nanobelts and sub-micrometer spheres[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(17):6948.
- [10] Fazlali F, Mahjoub Areza, Abazari R. A new route for synthesis of spherical NiO nanoparticles via emulsion nano-reactors with enhanced photocatalytic activity[J]. Solid State Sciences, 2015, 48:263.
- [11] Wang X, Yu L, Hu P, et al. Synthesis of single-crystalline hollow octahedral NiO[J]. Crystal Growth and Design, 2007, 7(12):2415.
- [12] Cui Y, Wang C, Wu S, et al. Lotus-root-like NiO nanosheets and flower-like NiO microspheres: synthesis and magnetic properties[J]. Cryst Eng Comm, 2011, 13(15):4930.
- [13] 朱脉勇. 过渡金属铁、铜氧化物纳米材料的制备及催化应用研究[D]. 扬州:扬州大学, 2011.
- [14] Yang Z, Xu J, Zhang W, et al. Controlled synthesis of CuO nanostructures by a simple solution route[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2007, 180(4):1390.
- [15] Anandan S, Lee G J, Wu J J. Sonochemical synthesis of CuO nanostructures with different morphology [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2012, 19(3):682.
- [16] Zhang C, Wang Y, Bi S, et al. Preparation of mesoporous ZnO microspheres through a membrane-dispersion microstructured reactor and a hydrothermal treatment[J]. Industrial & Engi-

- neering Chemistry Research, 2011, 50(23): 13355.
- [17] 孙建兴. 金属氧化物纳米材料的制备及光学特性研究[D]. 南昌: 南昌航空大学, 2014.
- [18] Zhang L, Zhao J, Lu H, et al. High sensitive and selective formaldehyde sensors based on nanoparticle-assembled ZnO micro-octahedrons synthesized by homogeneous precipitation method[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2011, 160(1): 364.
- [19] Mo M, Yu J C, Zhang L, et al. Self-assembly of ZnO nanorods and nanosheets into Hollow microhemispheres and microspheres[J]. Advanced Materials, 2005, 17(6): 756.
- [20] Wang H, Xie C, Zeng D, et al. Controlled organization of ZnO building blocks into complex nanostructures[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 297(2): 570.
- [21] Askarinejad A, Morsali A. Synthesis of cadmium(II) hydroxide, cadmium(II) carbonate and cadmium(II) oxide nanoparticles; investigation of intermediate products[J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 150(2): 569.
- [22] Tadjarodi A, Imani M, Kerdari H, et al. Preparation of CdO rhombus-like nanostructure and its photocatalytic degradation of azo dyes from aqueous solution[J]. Nanomaterials and Nanotechnology, 2014, 4: 16.
- [23] Tadjarodi A, Imani M, Kerdari H. Application of a facile solid-state process to synthesize the CdO spherical nanoparticles[J]. International Nano Letters, 2013, 3(1): 43.
- [24] Tadjarodi A, Imani M, Kerdari H. Application of experimental design to optimize the synthesis of CdO cauliflower-like nanostructure using mechanochemical method[J]. Journal of Nanostructures, 2012, 1(2): 127.
- [25] Fu X, Liu J, Han T, et al. A three-dimensional hierarchical CdO nanostructure: preparation and its improved gas-diffusing performance in gas sensor[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2013, 184: 260.
- [26] Raj D S, Krishnakumar T, Jayaprakash R, et al. CO sensing characteristics of hexagonal-shaped CdO nanostructures prepared by microwave irradiation[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2012, 171: 853.
- [27] Hayat K, Gondal M A, Khaled M M, et al. Nano ZnO synthesis by modified sol gel method and its application in heterogeneous photocatalytic removal of phenol from water[J]. Applied Catalysis A: General, 2011, 393(1): 122.
- [28] Xu L, Sithambaram S, Zhang Y, et al. Novel urchin-like CuO synthesized by a facile reflux method with efficient olefin epoxidation catalytic performance[J]. Chemistry of Materials, 2009, 21(7): 1253.
- [29] 董明东. 多孔过渡金属氧化物纳米材料的制备及其对高氯酸铵的催化性能研究[D]. 苏州: 江苏大学, 2015.
- [30] 邢静. 系列纳米过渡金属氧化物的制备及其吸附性能研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2016.
- [31] Li X, Si Z, Lei Y, et al. Hierarchically structured Fe₃O₄ microspheres: morphology control and their application in wastewater treatment[J]. Cryst Eng Comm, 2011, 13(2): 642.
- [32] Zhu T, Chen J S, Lou X W. Highly efficient removal of organic dyes from waste water using hierarchical NiO spheres with high surface area[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(12): 6873.
- [33] Akhtar M J, Ahamed M, Kumar S, et al. Zinc oxide nanoparticles selectively induce apoptosis in human cancer cells through reactive oxygen species[J]. International Journal of Nanomedicine, 2012, 7: 845.
- [34] Shukla M, Kumari S, Shukla S, et al. Potent antibacterial activity of nano CdO synthesized via microemulsion scheme[J]. J Mater Environ Sci, 2012, 3(4): 678.
- [35] Ren G, Hu D, Cheng E W C, et al. Characterisation of copper oxide nanoparticles for antimicrobial applications[J]. International Journal of Antimicrobial Agents, 2009, 33(6): 587.

收稿日期: 2017-11-27

修稿日期: 2018-01-16

(上接第 37 页)

- [25] Liang J Z, Ruan J Q, Li B. Effects of the surface treatment of wollastonite on the tensile and flow properties for reinforced polypropylene composites[J]. J Polym Eng, 2014, 34(7): 649-655.
- [26] Liang J Z, Li B, Ruan J Q. Crystallization properties and thermal stability of polypropylene composites filled with wollastonite[J]. Polym Test, 2015, 42: 185-191.
- [27] Han L, Han C, Dong L. Effect of crystallization on microstructure and mechanical properties of poly[(ethylene oxide)-block-(amide-12)]-toughened poly(lactic acid) blend[J]. Polym Int, 2013, 62(2): 295-304.
- [28] Xia X, Liu W, Zhou L, et al. Study on flax fiber toughened poly(lactic acid) composites[J]. J Appl Polym Sci, 2015, 132(38): 42573.
- [29] Zhang K, Nagarajan V, Misra M, et al. Supertoughened renewable PLA reactive multiphase blends system: phase morphology and performance[J]. ACS Appl Mater Inter, 2014, 6(15): 12436-12448.
- [30] Wang Y, Chen K, Xu C, et al. Supertoughened biobased poly(lactic acid)-epoxidized natural rubber thermoplastic vulcanizates: fabrication, co-continuous phase structure, interfacial in situ compatibilization, and toughening mechanism[J]. J Physic Chem, 2015, 119(36): 12138-12146.
- [31] Wu N, Zhang H. Toughening of poly(L-lactide) modified by a small amount of acrylonitrile-butadiene-styrene core-shell copolymer[J]. J Appl Polym Sci, 2015, 132: 39.

收稿日期: 2017-11-06

修稿日期: 2018-12-08