

自组装膜诱导制备 3D 球状氢氧化镁

袁秋华¹, 罗雄标¹, 张培新¹, 陆正武², 任祥忠¹, 张冬云¹

(1. 深圳大学 化学与化工学院, 深圳 518060;

2. 哈尔滨工业大学 深圳研究生院, 深圳 518055)

摘要:以六水氯化镁、氨水以及巯基乙胺等为原料,通过气体扩散反应,采用自组装单分子膜诱导法制备三维(3D)球状多级结构的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。利用扫描电镜(SEM)、X射线衍射分析(XRD)、比表面(BET)等测试手段对产物的结构和形貌进行表征。结果表明,获得的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 具有微球状结构,其平均直径约为 7 μm ,由大量弯曲的纳米薄片相互交织而成,且具有 2~5 nm 单峰孔尺寸分布; SAMs 诱导获得的球状 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的形成机制是形核—长大—自组装过程。通过精确控制 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的热分解过程,可得到球状、三峰多级结构的 MgO 。

关键词:氢氧化镁; 自组装; 单分子膜诱导; 微球结构

中图分类号: O611.4; O614.22

文献标志码: A

Preparation of 3D spherical $\text{Mg}(\text{OH})_2$ by self-assembled monolayers method

YUAN Qiu-hua¹, LUO Xiong-biao¹, ZHANG Pei-xin¹, LU Zheng-wu², REN Xiang-zhong¹, ZHANG Dong-yun¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China;

2. Shenzhen Graduate School, Harbin Institute of Technology, Shenzhen 518055, China)

Abstract: $\text{Mg}(\text{OH})_2$ with 3D spherical and multi-level structure was synthesized by a self-assembled monolayers (SAMs) method, which was controlled through a gas diffusion reaction process using magnesium chloride, ammonium hydroxide and cysteamine as raw materials. The structures and morphologies of the products were investigated by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffractometry (XRD) and specific surface measurement (BET). The results show that the prepared $\text{Mg}(\text{OH})_2$ has a micro-spherical structure with an average diameter of 7 μm . The $\text{Mg}(\text{OH})_2$ spheres consist of a large amount of interconnected nanosheets and show a unimodal pore-size distribution located in the range of 2–5 nm. The formation mechanism of spherical $\text{Mg}(\text{OH})_2$ induced by SAMs is nucleation—growth—self-assembly process. Moreover, MgO with spherical and multi-level structure with three peaks can also be obtained through precisely controlling further thermal decomposition of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ microspheres.

Key words: magnesium hydroxide; self-assemble; monolayers induction; micro-spherical structure

氢氧化镁是一种重要的无机化工原料^[1-3],特定形貌的纳米氢氧化镁可作为特定功能材料,也是材料制备的重要无机原料。氢氧化镁纳米晶的优异性能引起材料化学界的广泛关注,并相继报道了相关特殊形貌产物的合成工艺方法,如水热溶剂热法制备一维棒状氢氧化镁^[4-6]、前驱体法制备一维产物^[7-8]、固相转

化法合成单分散产物^[9]和弧放电技术制备棒状产物^[10]等,实现氢氧化镁结晶过程的可控生长对于氢氧化镁的开发与应用具有重要意义。

自组装单分子膜(Self-assembled monolayers, SAMs)是一种在固-液界面通过化学吸附形成的有序超薄有机膜,具有良好的稳定性和有序性。一般认为,

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20971088, 51174138)

收稿日期: 2012-05-18; 修订日期: 2012-11-04

通信作者: 张培新, 教授, 博士; 电话: 0755-26558134; E-mail: pxzhang2000@163.com

有机基质及有机-无界面的分子识别在晶体的成核、生长以及微结构的有序组装方面有着重要作用^[11], SAMs 在界面化学与材料化学领域用作生物矿化导向膜,近年来受到了广泛的关注。人们利用 SAMs 作为生长导向模板,对无机晶体如 CaCO_3 ^[12-13]、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 CaC_2O_4 、 PbS 、 ZnS 、 $\text{FeO}(\text{OH})$ 、 TiO_2 、 SnO_2 、 ZrO_2 ^[14]、 SrMoO_4 ^[15]和 BaMoO_4 ^[16]和有机晶体如丙二酸、亮氨酸及甘氨酸进行了研究。

本文作者采用 SAMs 诱导方法制备 3D 微球状、多级结构的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 通过进一步热分解 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 得到保持原形貌的 MgO 。

1 实验

1.1 自组装单层膜(SAMs)的制备

原料为分析纯六水氯化镁($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、氨水(25%, 体积分数)和巯基乙胺($\text{SH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$)。

巯基乙胺溶解在无水乙醇溶液(500 mL)中, 常温静置稳定 24 h 后待用。将单晶硅片(面积: $20\text{ mm} \times 10\text{ mm}$; 晶向: $\langle 111 \rangle$)放入超声波清洗机中超声清洗 5 min, 随后依次用蒸馏水、无水乙醇和丙酮清洗数次, 然后在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥 5 min。采用溅射涂膜法在干燥后的硅片上镀一层厚度约为 10 nm 的 Au 层。Au 的沉积速率为 0.1 nm/s 。为了确保 Au 层能够附着在硅片上, 用厚度小于 5 nm 的 Ni 层作为 Au 层与硅片之间的附着层。将所获得的基质在巯基乙胺的无水乙醇溶液中浸泡 5 min, 然后在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥 5 min 去除残余的溶剂。

1.2 SAMs 诱导制备 $\text{Mg}(\text{OH})_2$

SAMs 诱导制备 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 通过缓慢的气体扩散反应过程进行, 首先将 50 mL 六水氯化镁溶液加入 100 mL 大口烧杯中, 然后将巯基乙胺改性的硅基板(改性面朝上)浸没在六水氯化镁溶液中。室温下, 在大口烧杯中放入一小瓶附有封口膜(带有 4 个针孔)的氨水溶液。然后, 将此 100 mL 的大口烧杯用封口膜封住, 从而形成一个密闭的独立系统。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的形核和长大在从氨水溶液中扩散出的氨气进入系统中进行。一段时间后, 将附有 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的硅基板从溶液中移出, 然后用蒸馏水漂洗。最后, 将 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 硅基板置于空气中干燥以进行进一步表征。

1.3 3D 球状 MgO 的制备

将所获得的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 样品放入马弗炉中进行煅

烧。样品先在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 1 h, 随后在 $340\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 2 h, 最后在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 2 h 后随炉冷却至室温。升温速率控制在 $1\text{ }^\circ\text{C/min}$, 采用缓慢的升温速率保证 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 多级结构不被破坏。

1.4 材料表征与测试

采用场发射扫描电子显微镜(FESEM, Hitachi S-4700)、红外光谱 (FTIR, NICOLET-380)以及 X 射线衍射分析仪(XRD, Rigaku D/max 2500PC)对样品形貌、结构等进行表征; 热重分析测试在 NETZSCH STA 449 热重分析仪上进行, 升温速率为 $5\text{ }^\circ\text{C/min}$; 比表面积和孔隙率分布测试在 Quantachrome NOVA-1200e 比表面上进行。

2 结果和讨论

2.1 形貌与结构

图 1 所示为 SAMs 诱导法制备的微球状样品的形貌。由图 1 可以看出, 所制备的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 具有微球状结构, 平均直径约为 $7\text{ }\mu\text{m}$, 且由大量弯曲的纳米薄片相互交织而成。图 2(a)所示为产物 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的 XRD 谱。由图 2(a)可知, 所有衍射峰均能指标化成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的六角晶体相(空间群: $P\bar{3}m1$; $a=3.144\text{ }\text{\AA}$ 、 $c=4.777\text{ }\text{\AA}$; JCPDS No. 07-0239), 未观察到其他峰, 说明所制备的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 具有较高纯度。图 3 所示为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的 FTIR 谱。分析表明, $3\text{ }700\text{ cm}^{-1}$ 处尖而强的峰可归因于 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 中非氢键结合羟基—OH 的伸缩振动, $3\text{ }100\sim 3\text{ }600\text{ cm}^{-1}$ 波数范围宽大的吸收带, 吸收峰位处在 $3\text{ }440\text{ cm}^{-1}$, 可归因于表面吸附/捕获水分子中氢键结合羟基—OH 的伸缩振动, $1\text{ }630$ 和 $1\text{ }380\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收带可分别归因于 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 晶体结构中 Mg—OH 和—OH 基团的弯曲振动, 565 和 445 cm^{-1} 处的吸收带可归因于 Mg—O 的形变振动。由于金属氢氧化物碱性, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 样品容易吸附空气中的二氧化碳, 所以在 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 微球表面存在碳酸根离子, 在红外谱中相应的吸收峰的波数为 $1\text{ }440\text{ cm}^{-1}$ 。

图 4 所示为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 样品的孔隙率分布图。Barrett-Joyner-Halenda 法获得的孔隙率分布结果显示, 所制备的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 微球具有 $2\sim 5\text{ nm}$ 单峰孔尺寸分布。

2.2 SAMs 诱导自组装 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 微球的形成机制

为揭示 SAMs 诱导自组装 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 微球结构的演变过程, 对不同反应时间的样品形貌进行扫描电镜观

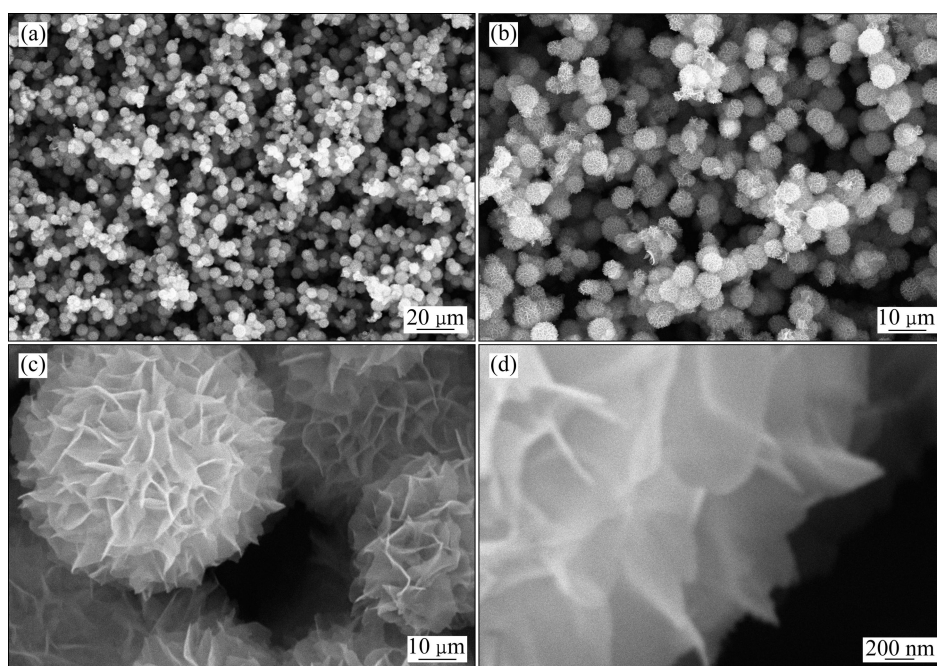
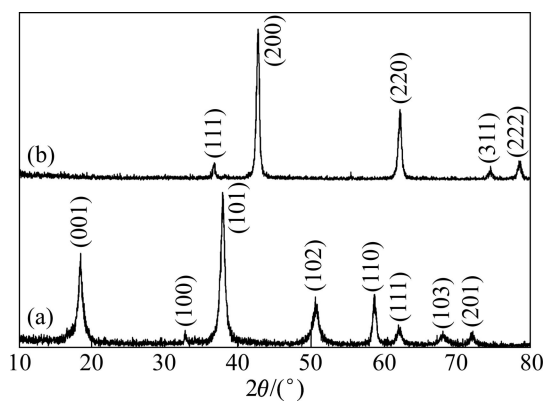
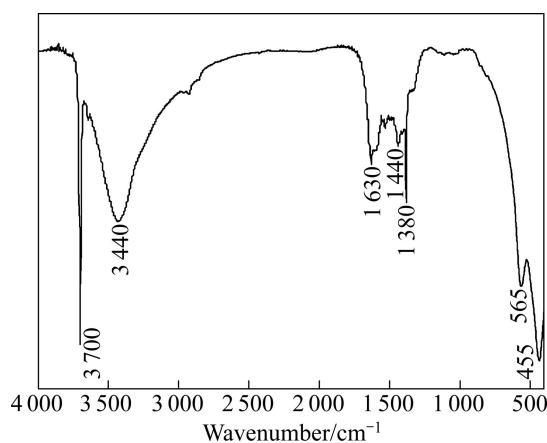
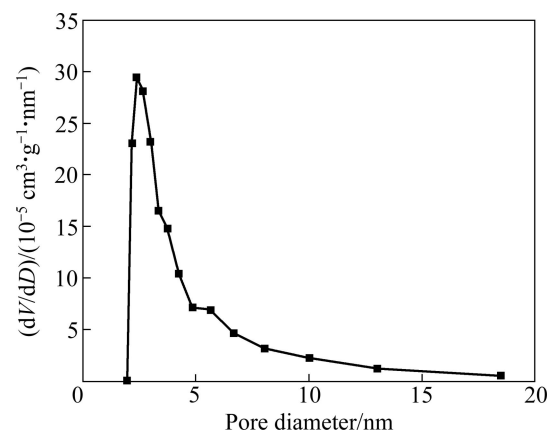


图 1 SAMs 诱导法制备样品的 FESEM 像

Fig. 1 FESEM images of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ by SAMs method: (a)–(d) Under different magnifications图 2 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 MgO 样品的 XRD 谱Fig. 2 XRD patterns of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (a) and MgO (b)图 3 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的红外光谱Fig. 3 FTIR spectrum of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 图 4 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 样品的孔隙率分布Fig. 4 Pore size distribution of $\text{Mg}(\text{OH})_2$

察, 结果如图 5 所示。初始生长阶段(反应 1 h), 在巯基乙胺改性的硅基板上垂直生长着许多高度不同的纳米薄片(见图 5(a))。随着反应的进行(3 h), 这些纳米薄片开始自组装成球状集群, 同时在硅基板上仍能观察到垂直生长的纳米小片(见图 5(b))。当反应时间达到 24 h 时, 大量纳米薄片自组装成球状结构, 但此时球状结构比较松散(见图 5(c))。当反应时间达到 48 h 时, 形成了较为完整的 3D 球状结构(见图 5(d))。

在实验结果的基础上, 本文作者提出了 SAMs 诱导自组装 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 微球的形成机制(见图 6(a))。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 微球的形成过程大致可以分为如下 3 个步骤: 形核过程、生长过程和自组装过程。第一阶段是形核过程, 在 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 形核过程中巯基乙胺对

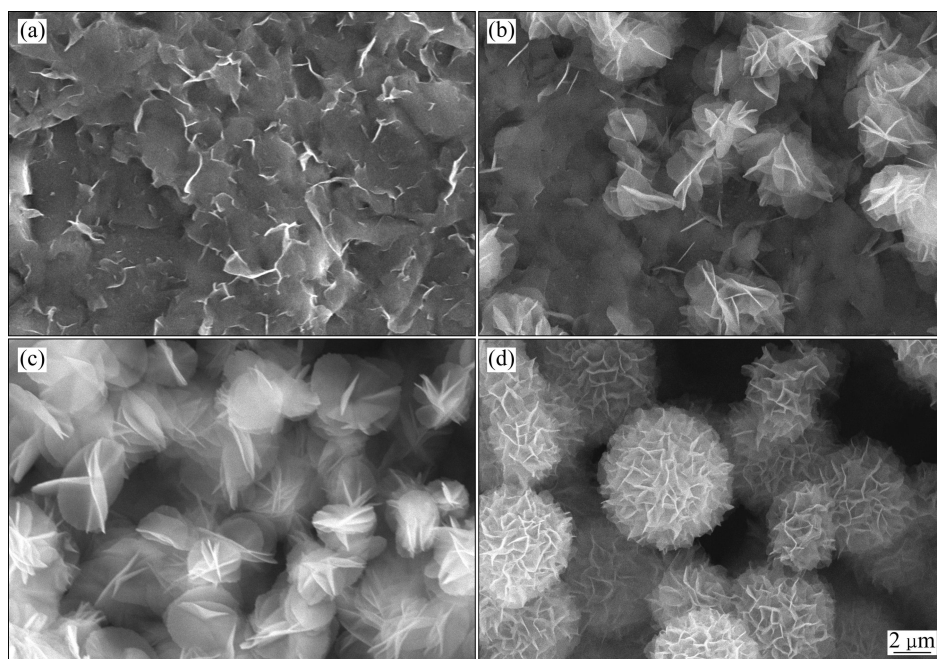


图 5 反应不同时间后获得的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 样品的 FESEM 像

Fig. 5 FESEM images of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ obtained at different reaction times: (a) 1 h; (b) 3 h; (c) 24 h; (d) 48 h

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ 核的形成和长大具有重要作用。在镀有 Au 层的硅基板上, $\text{SH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ 分子含 S 的一端与 Au 层形成牢固的 S—Au 键, 而另一端 NH_2 则朝上裸露在外面形成 SAMs 自组装膜^[17]。两个相邻 $\text{SH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ 分子的 NH_2 可能作为二齿与溶液中的 Mg^{2+} 形成相对稳定的复合物 $[\text{Mg}(\text{C}_2\text{—NH}_2)_2]^{2+}$ ^[18–19]。随着氨分子缓慢扩散进入氯化镁水溶液中并释放出 OH^- 离子, OH^- 离子则取代镁离子复合物中的 $\text{C}_2\text{—NH}_2$ 形成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 核。第二阶段是 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 纳米薄片的形成, 天然的氢氧化镁是一种层状结构, 其中, 每层镁离子通过氢键与上下两层羟基层构成三明治结构(见图 6(b))。氢氧化镁的这种结构特性, 使初始核最终形成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 纳米薄片。在 SAMs 自组装膜的导向作用下, 在开始阶段形成的纳米薄片在硅基板上垂直生长。第三阶段即通过氢键纳米薄片相互自组装, 形成 3D 球状、多级结构的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。通常认为, 表面能的降低是颗粒生长的主要驱动力, 而表面能的最小化是形貌演变的驱动力^[20–22]。所以, 纳米薄片由开始阶段松散的聚集, 最终演变成完整的紧凑状微球。

2.3 不同镁源对 3D 球状氢氧化镁的影响

不同的阴离子对氢氧化镁的形成有显著影响^[6, 23]。为了阐明阴离子对 SAMs 导向生长的氢氧化镁的影响, 分别选用 MgCl_2 、 MgSO_4 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 等作为镁源进行对比实验, 图 7 所示为

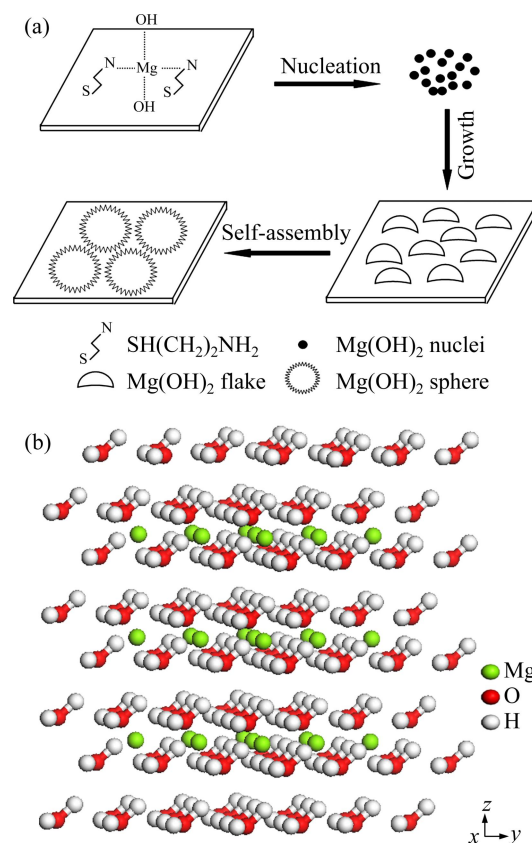


图 6 SAMs 诱导的自组装 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 微球可能的形成机制及 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的晶体结构

Fig. 6 Possible formation mechanism of self-assembled $\text{Mg}(\text{OH})_2$ spheres induced by SAMs (a) and crystal structure of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (b)

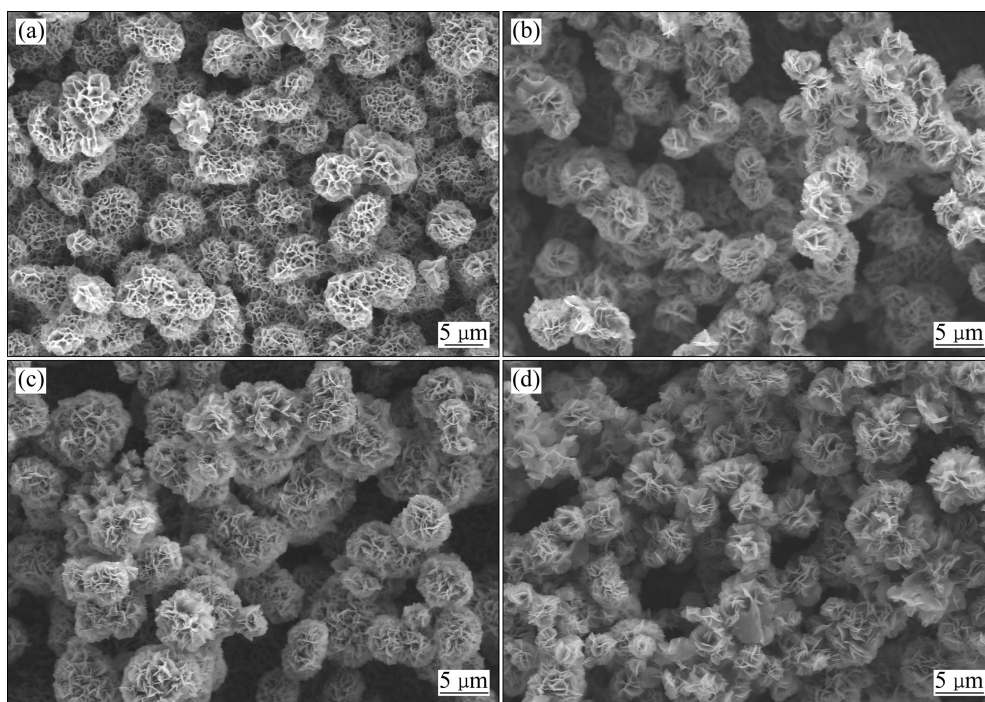


图 7 不同镁源对 3D 球状 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的影响

Fig. 7 Effects of magnesium source on 3D spherical structures of $\text{Mg}(\text{OH})_2$: (a) MgCl_2 ; (b) MgSO_4 ; (c) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$; (d) $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

采用不同镁源获得的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的 SEM 像。由图 7 可以看出, 在不同镁源溶液中导向生长的 3D 球状氢氧化镁形貌基本相同, 说明不同阴离子在该工艺中对氢氧化镁形成的影响较小。此外, 还进行了其他条件实验, 如通过调节气体扩散反应中氨气的扩散速率和原料浓度(Mg^{2+} 离子)来研究其对氢氧化镁样品形貌的影响。结果表明, 调节不同工艺参数所形成的 3D 球状氢氧化镁形貌基本相同, 工艺条件对氢氧化镁形成的影响较小, 说明 3D 球状氢氧化镁的形成主要是巯基乙胺 $\text{SH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ 分子在硅基板上形成的 SAMs 自组装膜诱导所致。

2.4 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 热性能分析

图 8 所示为氢氧化镁纳米薄片的热重(TG)和差热分析(DTA)曲线。由图 8 可以看到, 升温开始阶段到 300 °C 主要是捕获水的去除(约为 5%, 质量分数)。当温度升高到 450 °C 时, 伴随着严重的质量损失, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的分解过程基本完成。在这一过程中, 相应的 DTA 曲线上出现两个峰: 强吸热峰(峰位处于 341 °C)可归因于纯相 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 晶体的热分解; 另一个微小的吸热峰(峰位处于 399 °C)可归因于深处捕获的 $-\text{OH}$ 的热损耗和化学吸附的碳酸根离子的去除。

根据式(1)计算得到 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 分解的理论质量损

失率为 30.89%, 由图 8 的 TG 曲线则计算得到本研究的实验值为 $95.58\% - 65.12\% = 30.46\%$, 与理论结果接近。

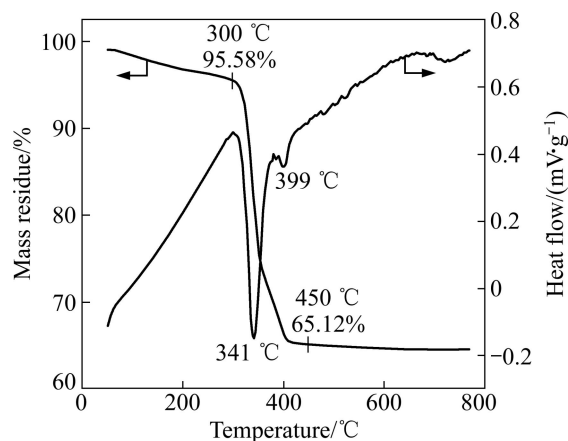
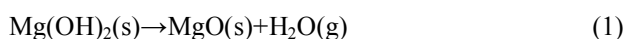


图 8 微球结构 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 样品的 TG-DTA 曲线

Fig. 8 TG-DTA curves of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ with micro-spherical structure

2.5 MgO 的结构和表征

通过热分解 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 可以得到 MgO 微球。图 9 所示为 MgO 样品的 FESEM 像。由图 9 可以发现,

MgO 微球结构保留了图 1 中 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 产物的形貌和尺寸。图 9(b)所示为 MgO 样品的 XRD 谱,所有的衍射峰能够指标化成纯立方相 MgO(空间群: $Fm\bar{3}m$; $a=4.211 \text{ \AA}$; JCPDS No. 45-0946), 尖锐的衍射峰说明所获得的 MgO 微球结构具有良好的结晶性。

六角结构的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 转成立方结构的 MgO, 通常伴随着体积的缩小, 这主要是 $\text{Mg}(\text{OH})_2(4.15 \text{ g/cm}^3)$ 和 $\text{MgO}(3.58 \text{ g/cm}^3)^{[24]}$ 不同的密度造成。因此, 这种由相转变引起的体积骤缩可能会促使样品形成新的介孔结构^[25-26]。图 10 所示为 MgO 微球结构的孔隙

率分布。由图 10 可知, 孔隙率分布呈现三峰多级结构, 孔直径分布的三峰可以分为两类: 一类孔径为 2~5 nm(与图 4 中的类似), 而该区域进一步劈裂成两个小峰(孔径为 2~3 nm 和 3~5 nm); 另一类孔径小于 2 nm。丰富的多级结构可能使 MgO 微球结构具有更大的比表面积。

3 结论

1) 用自组装单层膜 SAMs 诱导方法制备的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 呈 3D 球状和多级结构。

2) SAMs 上相邻 $\text{C}_2\text{—NH}_2$ 分子的 NH_2 —可能作为二齿与溶液中的 Mg^{2+} 形成相对稳定的复合物 $[\text{Mg}(\text{C}_2\text{—NH}_2)_2]^{2+}$, 随后, 镁离子复合物中 $\text{C}_2\text{—NH}_2$ 逐渐被溶液中释放的羟基取代, 形成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 核。

3) 球状 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的形成机制包括形核、长大和自组装 3 个过程, 通过精确控制 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的热分解过程, 可以得到球状、多级结构的 MgO 样品。

REFERENCES

- [1] ROTHON R N, HORNSBY P R. Flame retardant effects of magnesium hydroxide[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 1996, 54(2/3): 383–385.
- [2] ROGGENBUCK J, TIEMANN M. Ordered mesoporous magnesium oxide with high thermal stability synthesized by exotemplating using CMK-3 carbon[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(4): 1096–1097.
- [3] NIU H, YANG Q, TANG K, XIE Y. Large-scale synthesis of single-crystalline MgO with bone-like nanostructures[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2006, 8(6): 881–888.
- [4] CHEN D, ZHU L, LIU P, ZHANG H, XU K, CHEN M. Rod-like morphological magnesium hydroxide and magnesium oxide via a wet coprecipitation process[J]. *Journal of Porous Materials*, 2009, 16(1): 13–18.
- [5] ZHUO L, GE J, CAO L, TANG B. Solvothermal synthesis of CoO , Co_3O_4 , $\text{Ni}(\text{OH})_2$ and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nanotubes[J]. *Crystal Growth and Design*, 2009, 9(1): 1–6.
- [6] DING Y, ZHANG G, WU H, HAI B, WANG L, QIAN Y. Nanoscale magnesium hydroxide and magnesium oxide powders: Control over size, shape, and structure via hydrothermal synthesis[J]. *Chemistry of Materials*, 2001, 13(2): 435–440.
- [7] SUN X, XIANG L. Hydrothermal conversion of magnesium oxysulfate whiskers to magnesium hydroxide nanobelts[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2008, 109(2/3): 381–385.
- [8] ZHOU Z, SUN Q, HU Z, DENG Y. Nanobelt formation of magnesium hydroxide sulfate hydrate via a soft chemistry

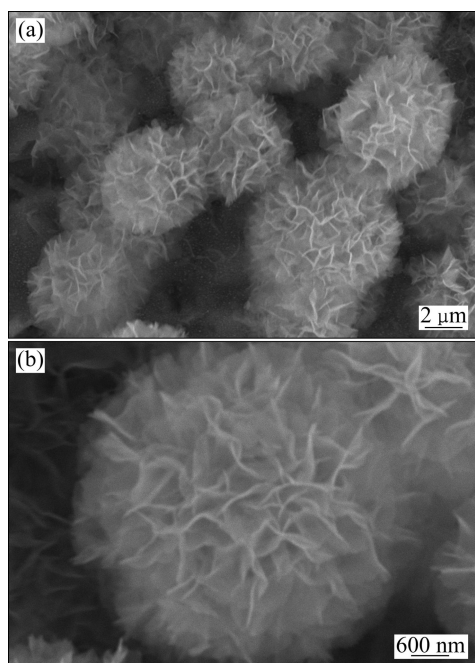


图 9 MgO 微球样品的 FESEM 像

Fig. 9 FESEM images of MgO with micro-spherical structure: (a) Lower magnification; (b) Higher magnification

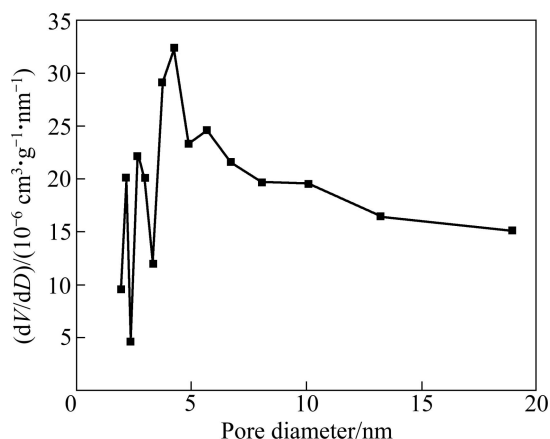


图 10 微球结构 MgO 的孔隙率分布图

Fig. 10 Pore size distribution of MgO with micro-spherical structure

- process[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(27): 13387–13392.
- [9] PANG H, NING G, GONG W, YE J, LIN Y. Direct synthesis of hexagonal $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nanoplates from natural brucite without dissolution procedure[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(22): 6317–6319.
- [10] HAO L, ZHU C, MO X, JIANG W, HU Y, ZHU Y, CHEN Z. Preparation and characterization of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nanorods by liquid-solid arc discharge technique[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2003, 6(3): 229–232.
- [11] AIZENBERG J, BLACK A J, WHITESIDES G M. Control of crystal nucleation by patterned self-assembled monolayers[J]. *Nature*, 1999, 398(6727): 495–498.
- [12] STRIPE B, UYSAL A, DUTTA P. Orientation and morphology of calcite nucleated under floating monolayers: A magnesium-ion-enhanced nucleation study[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2011, 319(1): 64–69.
- [13] LIANG X, XIANG J, ZHANG F, XING L, SONG B, CHEN S. Fabrication of hierarchical CaCO_3 mesoporous spheres: Particle-mediated self-organization induced by biphasic interfaces and SAMs[J]. *Langmuir*, 2010, 26(8): 5882–5888.
- [14] LIU X, ZHANG J, WANG L, YANG T, GUO X, WU S, WANG S. 3D hierarchically porous ZnO structures and their functionalization by Au nanoparticles for gas sensors[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(2): 349–356.
- [15] MAO C J, GENG J, WU X C, ZHU J J. Selective synthesis and luminescence properties of self-assembled SrMoO_4 superstructures via a facile sonochemical route[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(5): 1982–1988.
- [16] LUO Y S, ZHANG W D, DAI X J, YANG Y, FU S Y. Facile synthesis and luminescent properties of novel flowerlike BaMoO_4 nanostructures by a simple hydrothermal route[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(12): 4856–4861.
- [17] MATSUNAGA M, AIZENBERG M, AIZENBERG J. Controlling the stability and reversibility of micropillar assembly by surface chemistry[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(14): 5545–5553.
- [18] LI Y, SUI M, DING Y, ZHANG G, ZHUANG J, WANG C. Preparation of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nanorods[J]. *Advanced Materials*, 2000, 12(11): 818–821.
- [19] CAO H, ZHENG H, YIN J, LU Y, WU S, WU X, LI B. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ complex nanostructures with superhydrophobicity and flame retardant effects[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(41): 17362–17368.
- [20] SCZANCOSKI J C, BOMIO M D R, CAVALCANTE L S, JOYA M R, PIZANI P S, VARELA J A, LONGO E, SIU LI M, ANDRES J A. Morphology and blue photoluminescence emission of PbMoO_4 processed in conventional hydrothermal[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(14): 5812–5822.
- [21] CAVALCANTE L S, SCZANCOSKI J C, TRANQUILIN R L, VARELA J A, LONGO E, ORLANDI M O. Growth mechanism of octahedron-like BaMoO_4 microcrystals processed in microwave-hydrothermal: Experimental observations and computational modeling[J]. *Particuology*, 2009, 7(5): 353–362.
- [22] WANG Z L. Transmission electron microscopy of shape-controlled nanocrystals and their assemblies[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2000, 104(6): 1153–1175.
- [23] FAN W, SUN S, SONG X, ZHANG W, YU H, TAN X, CAO G. Controlled synthesis of single-crystalline $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nanotubes and nanorods via a solvothermal process[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2004, 177(7): 2329–2338.
- [24] JIA B, GAO L. Morphology transformation of nanoscale magnesium hydroxide: from nanosheets to nanodisks[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, 89(12): 3881–3884.
- [25] 陆晓旺, 钱君超, 陈 丰, 李霞章, 陈志刚. Ag/介孔 CeO_2 纳米复合材料的合成、表征及抗菌性能[J]. *中国有色金属学报*, 2012, 22(6): 1418–1422.
- LU Xiao-wang, QIAN Jun-chao, CHEN Feng, LI Xia-zhang, CHEN Zhi-gang. Synthesis, characterization and antibacterial property of Ag/mesoporous CeO_2 [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2012, 22(6): 1418–1422.
- [26] 柳 强, 田从学, 张 昭. 复合模板合成介孔二氧化钛分子筛及其脱模[J]. *中国有色金属学报*, 2007, 17(5): 807–812.
- LIU Qiang, TIAN Cong-xue, ZHANG Zhao. Composite template synthesis of mesoporous titania and its template removal[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2007, 17(5): 807–812.

(编辑 陈卫萍)