

# SiO<sub>2</sub>含量对氧化铁基Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>二元复合干凝胶性能的影响\*

高 坤 罗运军 李国平 王 鲁 陈人杰 李念珂

(北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室 北京 100081)

**摘 要** 以水合氯化铁和正硅酸乙酯为前驱物,通过溶胶-凝胶法制备不同 SiO<sub>2</sub> 含量的氧化铁基 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 二元复合凝胶,利用冷冻干燥法对凝胶进行干燥得到复合干凝胶。分别采用 BET、IR 和 SEM 对复合凝胶的比表面积、孔结构、红外吸收峰和表面形貌进行分析。结果表明,复合凝胶的比表面积和孔体积随着 SiO<sub>2</sub> 含量的增加而增加,同时 SiO<sub>2</sub> 的引入改变了 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 凝胶的骨架结构,使得 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 凝胶中部分 Fe-O-Fe 键与 Si 原子形成一定数量的 Fe-O-Si 键,形成了以 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为主要基体的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合凝胶。SiO<sub>2</sub> 的引入有效提高了复合凝胶的比表面积,改善了凝胶的孔结构,为制备二元复合凝胶为骨架的高能纳米铝热剂奠定基础。

**关键词** 复合材料,复合凝胶,比表面积,溶胶-凝胶法,孔结构

**分类号** TQ174

**文章编号** 1005-3093(2011)05-0464-05

## Effect of SiO<sub>2</sub> Addition on the Properties of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Binary Composite Xerogels

GAO Kun LUO Yunjun\*\* LI Guoping WANG Lu CHEN Renjie LI Nianke

(State Key Laboratory of Prevention and Control of Explosion Disasters,  
Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

\* Supported by National Natural Science Foundation of China No.10876004 and the State Key Laboratory Foundation No.YBKT11-01.

Manuscript received June 28, 2011; in revised from September 6, 2011.

\*\* To whom correspondence should be addressed, Tel:(010)68913698, E-mail: yjluo@bit.edu.cn

**ABSTRACT** The iron oxide-based Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> binary composite xerogels were prepared by sol-gel and freeze-drying method using FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O and TEOS as precursors. The pore structure and specific surface area of the binary xerogels were investigated by means of nitrogen adsorption experiments, FT-IR spectroscopy and SEM. The results show that the specific surface area and the pore volume increase with the silica content, which is caused by Fe-O-Si bonds formed in the binary xerogels. The addition of SiO<sub>2</sub> improves the specific area and pore structure of the binary composite xerogels. These will provide a basis for their application in the nano-thermite.

**KEY WORDS** composites, composite gel, specific surface area, sol-gel, pore structure

溶胶-凝胶法具有制品粒度均匀、粒径分布窄、化学纯度高、过程简单、成本低等优点,并可在低温环境下制备化学活性大的单组分或者多组分分子级混合物,可制备传统方法不能或难以制备的纳米微粒。利用溶胶-凝胶法制备纳米 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在近几年已

有很大进展,广泛应用于催化剂<sup>[1]</sup>、磁性材料<sup>[2]</sup>等领域,但仍存在产品比表面积较低(100 m<sup>2</sup>/g 左右)<sup>[3]</sup>、粒子易团聚<sup>[4]</sup>等问题。甘礼华<sup>[5]</sup>等人以硝酸调节 pH 值来制备 SiO<sub>2</sub> 为基体的 SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合凝胶,研究了铁盐的浓度对 SiO<sub>2</sub> 凝胶的结构的影响,其中比表面积随着 Fe<sup>3+</sup> 浓度的增加先增大后减小。吴东辉<sup>[6]</sup>等人研究了硬脂酸法制备 SiO<sub>2</sub> 为基体的 SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固体酸,随着 SiO<sub>2</sub> 含量的增加,比表面积增加,但是孔径减小。SiO<sub>2</sub> 的引入对催化剂 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶型的生长有抑制作用,从而达到稳定晶型和活性分散的作

\* 国家自然科学基金 10876004 和爆炸科学与技术国家重点实验室基金 YBKT11-01 资助项目。

2011 年 6 月 28 日收到初稿;2011 年 9 月 6 日收到修改稿。

本文联系人:罗运军,教授

用<sup>[7]</sup>。综上所述, SiO<sub>2</sub> 的引入可以调节 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 凝胶的比表面积、孔体积和孔结构, 并起到稳定晶型和活性分散的作用。因此可以通过改变 SiO<sub>2</sub> 的含量来调节氧化铁与金属燃料的接触面积、防止颗粒团聚, 为制备以二元复合凝胶为骨架的高能纳米铝热剂(亚稳态分子间复合材料) 奠定基础。

本文利用环氧丙烷作为质子捕获剂, 催化水合氯化铁(FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O) 和正硅酸乙酯(TEOS) 发生水解、缩聚反应, 制备不同 SiO<sub>2</sub> 含量的氧化铁基 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 二元复合凝胶, 探讨其形成机理, 研究 SiO<sub>2</sub> 含量对复合凝胶性能的影响。

## 1 实验方法

实验试剂为: 水合氯化铁(FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O), 分析纯, 北京益利精细化学品有限公司; 正硅酸乙酯(TEOS), 分析纯, 天津化学试剂公司; 环氧丙烷(PO), 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司; 去离子水; N,N-二甲基甲酰胺(DMF), 分析纯, 北京化学试剂公司。

将 1.623 g 的 FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 溶于 5 mL DMF 形成黄色溶液, 搅拌, 加入 1.6 g PO, 开始计时, 溶液温度上升, 颜色变为深红色, 待溶液降至室温后滴加一定量的 TEOS(铁和硅原子摩尔比分别为  $r=5$ 、 $r=4$ 、 $r=3$ 、 $r=2$ 、 $r=1$ , 分别对应样品编号为 5FS、4FS、3FS、2FS 和 1FS), 搅拌均匀, 再加入剩余 1.6 g PO, 搅拌 3-5 min, 停止搅拌。待溶液形成块状凝胶后, 计时停止, 记录时间, 将湿凝胶放置在 60 °C 下的恒温干燥箱中老化 48 h。然后用去离子水对凝胶进行溶剂置换 72 h, 冷冻干燥除水 24 h, 得到红褐色粉末颗粒。

采用 ASAP2020M 型 BET 比表面积仪测定样品在 90 °C 下脱气 3 h 后的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附曲线; 溴化钾压片法, 采用 Nicolet-8700 型傅立叶红外(FT-IR) 光谱仪测量样品在 400-4000 cm<sup>-1</sup> 红外吸收; 采用 S4800 扫描电镜测试二次电子背散射电子成像, 加速电压 20 kV。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Fe<sup>3+</sup> 与 TEOS 摩尔比对凝胶时间的影响

不同  $r$  值对氧化铁基 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 凝胶时间的影响结果见表 1。由表 1 可知, 5FS 样品凝胶时间最短(15 min), 1FS 样品凝胶最长(30 min), 且 1FS 是 5FS 样品的 2 倍, 即随着 TEOS 含量的增加, 凝胶时间增加。这是因为, 一方面随着 TEOS 的增加, 体系中 Fe<sup>3+</sup> 和 PO 的浓度降低; 另一方面, 在形成二元凝胶过程中, FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 和 TEOS 水解和缩聚反应具有一定的顺序, 最初 Fe<sup>3+</sup> 在 PO 的催化作用下先发生部分水解和缩聚反应, 然后再引发 TEOS 和剩余的 Fe<sup>3+</sup> 水解和缩聚, 形成不同于各自凝胶的新的化

学键。随着凝胶时间的增加, 溶胶颗粒有足够的时间形成良好的网络结构, 凝胶颗粒大小均匀性增加。若凝胶时间过短, 反应最终导致沉淀, 不会形成块状凝胶; 若凝胶时间过长, 则不利于实验的控制。

### 2.2 氧化铁基 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合凝胶的红外分析

图 1 为 SiO<sub>2</sub> 凝胶、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 凝胶、 $r=1$  的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 物理共混和 1FS 的红外吸收谱图。其中曲线 1 为 SiO<sub>2</sub> 凝胶的红外吸收曲线, 主要特征峰有:  $v_{as}(\text{Si-O-Si})$  的 1080 cm<sup>-1</sup> 强吸收峰<sup>[8]</sup>,  $v_{as}(\text{Si-OH})$  的 951 cm<sup>-1</sup> 吸收峰, 565 cm<sup>-1</sup> 的  $v_{as}(\text{SiO}_2)$  双环振动吸收峰等。曲线 2 为 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的红外吸收曲线, 其主要特征吸收峰为 584 cm<sup>-1</sup> 由  $v(\text{Fe-O})$  引起的吸收峰。曲线 3 为  $r=1$  的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 物理共混物的红外吸收曲线, 该曲线为 SiO<sub>2</sub> 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 红外吸收曲线的简单加成。曲线 4 为 1FS 复合凝胶的红外吸收曲线, 与 SiO<sub>2</sub> 凝胶和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 凝胶曲线相比较, 复合凝胶在 665 cm<sup>-1</sup> 出现了一个由  $v(\text{Fe-O-Si})$  引起的特征峰<sup>[9]</sup>; 与 SiO<sub>2</sub> 凝胶相比, 由  $v_{as}(\text{Si-OH})$  引起的吸收峰由 951 cm<sup>-1</sup> 红移至 960 cm<sup>-1</sup> 并形成肩峰; 同时

表 1 不同 SiO<sub>2</sub> 含量的氧化铁基 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 凝胶时间

Table 1 Gelation time of iron oxide base Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> composites at different SiO<sub>2</sub> contents

Sample	$r = n(\text{Fe}^{3+})/n(\text{TEOS})$	$t_{\text{gel}}/\text{min}$
5FS	5	15
4FS	4	16
3FS	3	20
2FS	2	25
1FS	1	30

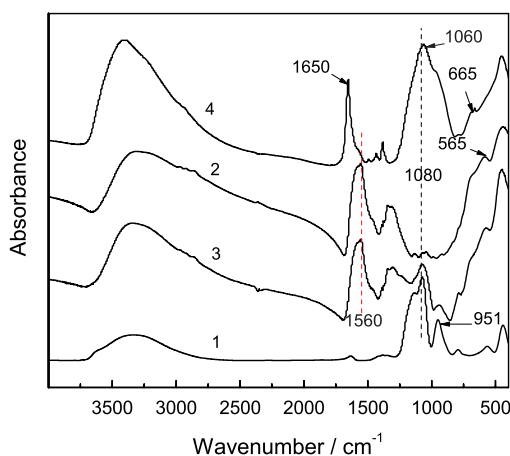


图 1 硅凝胶(曲线 1)、铁凝胶(曲线 2)、物理共混(曲线 3)和复合凝胶(曲线 4)的红外谱图

Fig.1 IR spectra of silica gel, iron oxide gel, physical mixed and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> composite

复合凝胶与物理共混和  $\text{SiO}_2$  吸收曲线相比,  $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$  引起的特征峰蓝移了  $20 \text{ cm}^{-1}$ , 并在  $960 \text{ cm}^{-1}$  处形成了肩峰。以上结果表明, 与物理共混相比, 溶胶-凝胶法制备的复合凝胶中有新键生成。

图 2 为不同  $r$  值所制备的  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  复合凝胶的红外吸收曲线。1FS、3FS 和 5FS 的  $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$  所引起的特征吸收峰分别在  $1060 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1010 \text{ cm}^{-1}$  和  $997 \text{ cm}^{-1}$ , 较纯  $\text{SiO}_2$  凝胶(图 1 曲线 2) 分别蓝移了  $20 \text{ cm}^{-1}$ 、 $70 \text{ cm}^{-1}$  和  $88 \text{ cm}^{-1}$ , 随着铁含量的增加,  $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$  蓝移越明显(在所有比例的物理共混物的红外图中, 该峰没有发生蓝移)。引起  $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$  特征峰蓝移的原因, 主要是不同  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量所合成的二元凝胶中, 硅铁的相互作用力不同, 即当  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量增大时, 体系中  $\text{Fe-O-Fe}$  键相对含量增加, 对  $\text{Si-O-Si}$  键的影响变大。

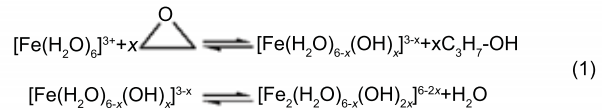
$960 \text{ cm}^{-1}$  附近的  $\text{Si-OH}$  吸收峰是判断复合凝胶均匀性的一种依据<sup>[10]</sup>, 即当体系中  $\text{Fe-O-Si}$  键增多, 相应  $\text{Si-OH}$  键减少, 那么  $960 \text{ cm}^{-1}$  附近的  $\text{Si-OH}$  吸收峰的强度相对于  $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$  的强度要降低。图 2 中, 不同  $r$  值所制备的二元凝胶中都存在  $\text{Si-OH}$  吸收峰, 且相对于  $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$  的强度随着  $\text{SiO}_2$  含量的增加而减少, 说明了  $\text{Fe-O-Si}$  键随着  $\text{SiO}_2$  含量的增加而增多。因此,  $\text{SiO}_2$  凝胶的引入, 形成了新的化学键, 改变了  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  单组份凝胶的结构。

### 2.3 氧化铁基 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 复合凝胶反应机理分析

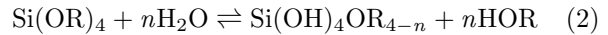
以上分析表明, 氧化铁基  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  二元复合凝胶的形成过程, 主要包括以下三部分:

(1) PO 作为凝胶促进剂, 与溶液中的三价  $\text{Fe}^{3+}$  发生开环反应捕获质子。实验中 PO 与  $\text{Fe}^{3+}$  的比例

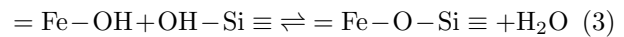
是固定不变的, PO 在第一次加入之后溶液的 pH 值减小, 能够促使在  $\text{Fe}^{3+}$  发生水解, 见反应 (1)<sup>[8]</sup>



(2) 加入 TEOS 之后, 随着  $\text{Fe}^{3+}$  的水解, 溶液的 pH 值降低至引发 TEOS 发生水解反应, 反应如 (2)



(3) 在 TEOS 水解反应的同时, 铁和硅水解的中间产物还会发生如下反应 (3), 且随着 TEOS 的增加, 该反应所占的比例越多。



### 2.4 氧化铁基 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 复合凝胶的孔结构和比表面积分析

对制备出的复合干凝胶进行  $\text{N}_2$  吸附-脱附测试(图 3), 其在低  $P/P_0$  区曲线凸向上, 在较高  $P/P_0$  区, 吸附质发生毛细管凝聚, 等温线迅速上升, 之后曲线平坦且每条曲线都带有一个滞后环。由此可以判断 5 种样品的等温吸附曲线按 BDDT 分类属于 IV 型。IV 型等温线是介孔固体最普遍出现的吸附行为。滞后环的存在说明孔结构发生毛细管凝聚, 样品的滞后环根据 de Boer 提出的分类属于 E 类, 具有这类滞后环的孔结构为细墨口瓶, 瓶颈远远小于孔的直径。

在相对压力 0.6 附近  $\text{N}_2$  吸附量的变化大小可以作为衡量介孔均匀性的依据<sup>[10]</sup>, 曲线变化的斜率越高, 介孔的均匀性越好。在图 3 的 5 条曲线中, 1FS 的

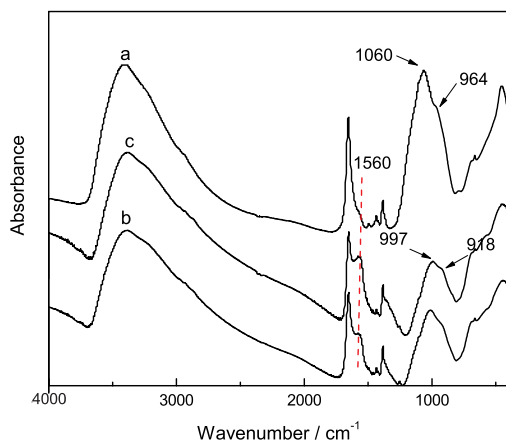


图 2 不同  $\text{SiO}_2$  含量的氧化铁基  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  复合凝胶的红外谱图

Fig.2 IR spectra of iron oxide base  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  composites at different  $\text{SiO}_2$  contents, (a) 1FS; (b) 3FS; (c) 5FS

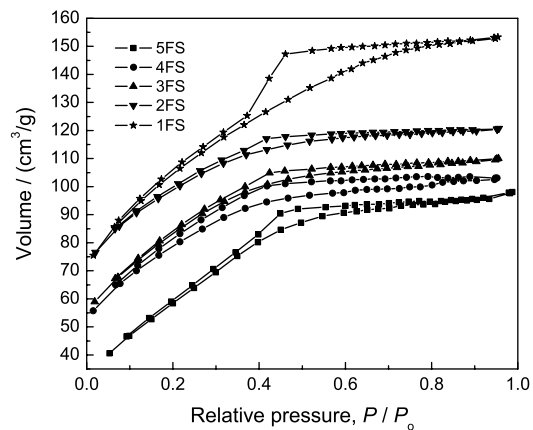


图 3 不同  $\text{SiO}_2$  含量的氧化铁基  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  复合凝胶吸附-脱附曲线

Fig.3 Adsorption-desorption curves of iron oxide base  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  composites at different  $\text{SiO}_2$  contents

曲线在  $P/P_0=0.6$  处的斜率最大, 可以推断样品 1FS 具有比较均匀的介孔。

不同 SiO<sub>2</sub> 含量的氧化铁基 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 干凝胶的孔径分布见图 4, 不同 SiO<sub>2</sub> 含量的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 凝胶的平均孔径多分布在 2-130 nm 之间, 属于介孔材料, 与 N<sub>2</sub> 吸附 - 脱附曲线类型相符合。随着 SiO<sub>2</sub> 含量的增加, 复合凝胶平均孔径呈先减小后增大的趋势。这主要是因为  $r$  值较高时, SiO<sub>2</sub> 的含量少, SiO<sub>2</sub> 主要以团簇的方式分布于 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 干凝胶网络骨架, 占据了部分 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 凝胶的孔洞, 仅有少部分的 Fe-O-Si 键形成, 所以平均直径减小; 1FS 样品的孔径分布较窄且平均孔径较大, 这是由于 SiO<sub>2</sub> 的含量增加到一定程度时, 进入到 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 干凝胶网络骨架的形成具有一定量 Si 的 Fe-O-Si 键, 相比于其它样品有更多的

Fe-O-Si 参与形成凝胶骨架。

根据图 3 的吸附等温线, 采用 BET 常数式计算出复合凝胶的比表面积等参数列于表 2。

由表 2 可知, 5FS 的比表面积最低, 为 220 m<sup>2</sup>/g。随着 SiO<sub>2</sub> 含量的增加, 比表面积提高, 1FS 的最高 (328 m<sup>2</sup>/g)。同时孔体积基本上具有相同的趋势。这可能是由于随着 SiO<sub>2</sub> 的增加, SiO<sub>2</sub> 簇与 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 凝胶骨架之间形成连接和结合<sup>[10]</sup>。在 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 凝胶中引入 SiO<sub>2</sub>, 形成新的化学键, 改善了氧化铁基 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合凝胶的比表面积和孔径的均匀性。以上述复合凝胶为基体, 复合纳米金属燃料能够制备能量可调节的纳米铝热剂。

## 2.5 复合凝胶 SEM 分析

图 5 为复合凝胶材料的 SEM 图像。图中复合凝

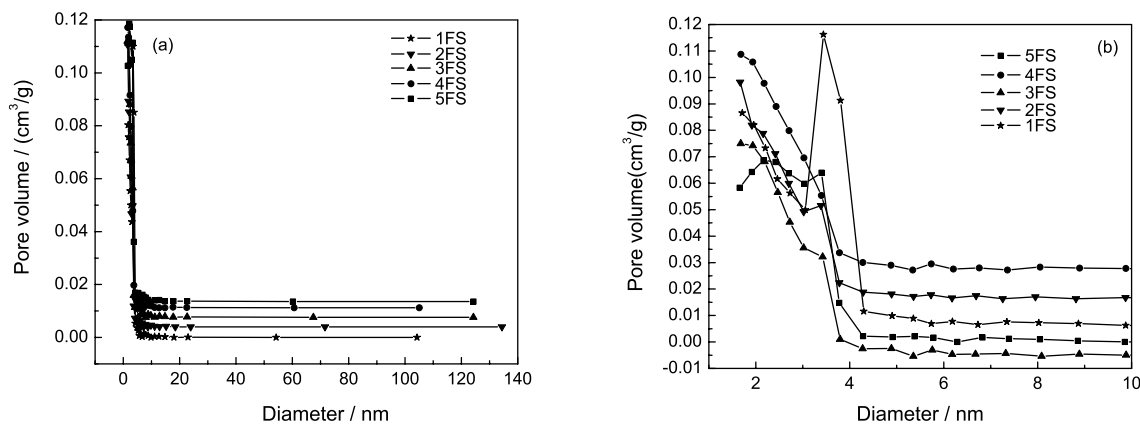


图 4 不同 SiO<sub>2</sub> 含量氧化铁基 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合凝胶孔径分布图 (b) 为图 (a) 中 0-10 nm 范围局部放大  
Fig.4 Pore size distribution of iron oxide base Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> composites at different SiO<sub>2</sub> contents, (b) is the enlarged view of part of (a)

表 2 不同 SiO<sub>2</sub> 含量氧化铁基 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合凝胶孔径结构参数

Table 2 Pore structure parameters of iron oxide base Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> composites at different SiO<sub>2</sub> contents

Sample	Surface area/(m <sup>2</sup> /g)	Pore volume/(cm <sup>3</sup> /g)	Pore size/nm
5FS	220	0.152	2.76
4FS	241	0.145	2.41
3FS	258	0.155	2.41
2FS	303	0.172	2.27
1FS	328	0.223	2.71

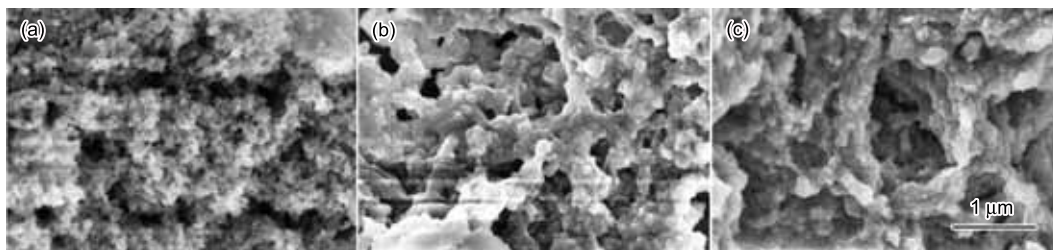


图 5 不同 SiO<sub>2</sub> 含量氧化铁基 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合凝胶 SEM 图像

Fig.5 SEM photographs of iron oxide base Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> composites at different SiO<sub>2</sub> contents (a) 1FS; (b) 3FS; (c) 5FS

胶骨架为多孔网络结构, 1FS 凝胶颗粒的直径相比于 3FS 和 5FS 要小并且均匀, 同时孔的直径分布也较其它两个样品窄, 平均孔径在 2-50 nm 之间, 孔径较均匀。3FS 和 5FS 凝胶颗粒具有较大的直径, 并且 2-50 nm 的孔数量较 1FS 明显减少。随着  $r$  值的减小,  $\text{SiO}_2$  的含量增加, 复合凝胶的孔径范围变窄, 与上述 BET 测试结果一致。

### 3 结 论

1. 以氯化铁和正硅酸乙酯分别作为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  的前驱体, 通过溶胶-凝胶工艺和冷冻干燥法, 制备了不同  $\text{SiO}_2$  含量的氧化铁基  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  复合干凝胶。与  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  物理共混物相比, 复合凝胶中有 Fe-O-Si 键生成, 且该键数量随着  $\text{SiO}_2$  含量的增加而增加。

2. 通过改变复合凝胶中  $\text{SiO}_2$  的含量可以调节复合凝胶的比表面积、孔径大小和孔洞的均匀性。1FS 复合凝胶孔径分布窄, 颗粒均匀, 其比表面积 ( $328 \text{ m}^2/\text{g}$ ) 最大, 比 5FS 样品比表面积 ( $220 \text{ m}^2/\text{g}$ ) 提高了 49%。

### 参 考 文 献

- 1 Arihiro Kanazawa, Kotaro Satoh, Masami Kamigaito, Iron oxides as heterogeneous catalysts for controlled/living radical polymerization of styrene and methyl methacrylate, *Macromolecules*, **44**(7), 1927(2011)
- 2 Benoit P. Pichon, Pierrick Louet, Olivier Felix, Marc Drillon, Sylvie Begin-Colin, Gero Decher, Magnetotunable hybrid films of stratified iron oxide nanoparticles assembled by the layer-by-layer technique, *Chemistry of Materials*, **23**(16), 3668(2011)

- 3 MA Zhenye, LI Fengsheng, Research on preparation of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  with large specific area and its catalytic performance, *Journal of Solid Rocket Technology*, **29**(4), 286(2006)  
(马振叶, 李凤生, 大比表面积  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的制备及其催化性能研究, *固体火箭技术*, **29**(4), 286(2006))
- 4 S.L.Shen, W.Wu, K.Guo, H.Meng, J.F.Chen, A novel process to synthesize magnetic hollow silica microspheres, *Colloid Surface A*, **311**(1-3), 99(2007)
- 5 GAN Lihua, LI Guangming, YUE Tianyi, Preparation of  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  aerogels by supercritical drying technique, *Acta Physico-Chimica Sinica*, **15**(7), 588(1999)  
(甘礼华, 李光明, 岳天仪, 超临界干燥法制备  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  气凝胶, *物理化学学报*, **15**(7), 588(1999))
- 6 WU Donghui, LI Dan, YANG Juan, YANG Xujie, LU Lude, WANG Xin, Preparation of solid acid  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  by stearic acid method and preliminary study on its catalytic activity, *Chemical Journal of Chinese universities*, **11**(22), 1877(2001)  
(吴东辉, 李丹, 杨娟, 杨绪杰, 陆路德, 汪信, 硬脂酸法制备  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  固体酸及其催化性能的初步探讨, *高等学校化学学报*, **11**(22), 1877(2001))
- 7 J.S.Li, Y.S.Lin, Facile synthesis of ordered mesoporous silica with high  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  loading via sol-gel process, *J Mater. Sci.*, **43**(18), 6359(2008)
- 8 A.E.Gash, T.M.Tillotson, J.H.Satcher, J.F.Poco, L.W.Hrubesh, R.L.Simpson, Use of epoxides in the sol-gel synthesis of porous iron(III) oxide monoliths from Fe(III) salts, *Chem. Mater.*, **13**(3), 999(2001)
- 9 HUANG Xianghui, CHEN Zhenhua,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  nanocomposites obtained by sol-gel synthesis, *Journal of Inorganic Materials*, **20**(3), 685(2005)  
(黄祥卉, 陈振华,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  纳米复合粉体的制备, *无机材料学报*, **20**(3), 685(2005))
- 10 HE Fei, HE Xiaodong, LI Yao, The synthesis and characterization of  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  xerogels, *Journal of Function Materials*, **38**(6), 938(2007)  
(何飞, 赫晓东, 李 焱,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  干凝胶的制备与性能研究, *功能材料*, **38**(6), 938(2007))