

粒径可控纳米 CeO₂ 的微乳液法合成

朱文庆^{1,2} 许 磊² 马 瑾² 任建梅² 陈亚芍^{1,*}

(¹应用表面与胶体化学教育部重点实验室,陕西师范大学化学与材料科学学院,西安 710062;

² 西安工程大学环境与化学工程学院,西安 710048)

摘要: 以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)/正丁醇/正辛烷/硝酸铈(Ce(NO₃)₃)水溶液(氨水)所形成的反相微乳液体系合成CeO₂前驱体,利用热重(TG)和X射线衍射(XRD)分析方法确定了得到纳米 CeO₂的适宜焙烧温度为550℃,CeO₂前驱体经550℃焙烧后得到纳米 CeO₂.采用XRD、透射电镜(TEM)、紫外-可见(UV-Vis)分光光度计等表征手段,分别对纳米 CeO₂的晶形、形貌、粒径及紫外吸收性质进行了表征,该纳米 CeO₂粒子具有立方晶型结构,分散性较好、粒径范围为5~18 nm.考察了微乳液中正辛烷与正丁醇的质量比、Ce(NO₃)₃的浓度对纳米 CeO₂粒径的影响,结果表明:利用微乳液法,通过改变微乳液中正辛烷与正丁醇质量比、Ce(NO₃)₃的浓度能够对纳米 CeO₂粒径进行有效控制;纳米 CeO₂的粒径均随着正辛烷与正丁醇质量比和 Ce(NO₃)₃浓度的增大而减小.同时,对不同条件下制得的纳米 CeO₂的紫外吸收性质进行了考察.

关键词: 微乳液法; 纳米 CeO₂; 粒径可控; 合成; 紫外吸收性质

中图分类号: O648

Size Controlled Synthesis of CeO₂ Nanoparticles by a Microemulsion Method

ZHU Wen-Qing^{1,2} XU Lei² MA Jin² REN Jian-Mei² CHEN Ya-Shao^{1,*}

(¹Key Laboratory of Applied Surface and Colloid Chemistry, Ministry of Education, School of Chemistry and Materials Science,

Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, P. R. China; ²College of Environmental and Chemical Engineering,

Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, P. R. China)

Abstract: Precursors of CeO₂ were synthesized in a reverse microemulsion composed of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), 1-butanol, 1-octane, Ce(NO₃)₃ brine, and ammonia water. The optimum calcination temperature (550 ℃) was derived from thermogravimetry (TG) analysis and X-ray powder diffraction (XRD). The CeO₂ nanoparticles were then prepared by calcining the precursors at 550 ℃. The structures, morphologies, size, and UV absorption properties of the CeO₂ nanoparticles were characterized by XRD, transmission electron microscopy (TEM), and UV-Vis spectroscopy. Cubic crystalline CeO₂ nanoparticles of 5~18 nm in size and with good monodispersity were obtained using this method. The influences of the mass ratio of 1-octane to 1-butanol and the concentration of Ce(NO₃)₃ on the size of the CeO₂ nanoparticles were studied. Results showed that CeO₂ nanoparticle size was dependent on the mass ratio of 1-octane to 1-butanol and the concentration of Ce(NO₃)₃. The size of the CeO₂ nanoparticles also decreased as the mass ratio of 1-octane to 1-butanol as well as the concentration of Ce(NO₃)₃ increased. In addition, we studied the UV absorption properties of the CeO₂ nanoparticles by UV-Vis spectroscopy.

Key Words: Microemulsion; CeO₂ nanoparticle; Controlled size; Synthesis; UV absorption property

Received: October 23, 2009; Revised: January 5, 2010; Published on Web: February 2, 2010.

*Corresponding author. Email: yschen@snnu.edu.cn; Tel: +86-29-85303725.

The project was supported by the Science and Technology Research Project of Xi'an City (CXY09026), and the Special Research Project of Shaanxi Provincial Department of Education, China (07JK268).

西安市科技创新支撑计划(CXY09026)和陕西省教育厅专项科研计划(07JK268)资助项目

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

纳米 CeO_2 和铈基纳米材料因具有多方面功能特性, 被广泛应用于固体氧化物燃料电池^[1-3]、高温氧敏半导体^[4-5]、催化剂^[6-8]、发光材料^[9]、紫外吸收剂^[10]等领域。人们注意到纳米 CeO_2 的结构和性能往往取决于其粒径和形貌, 但由于纳米颗粒粒径小, 比表面积大使得纳米粒子在高能状态下很不稳定, 从而使粒径和形貌难以控制, 因此纳米 CeO_2 的粒径和形貌的可控合成已成为研究热点^[11-13]。在众多纳米 CeO_2 的合成方法中, 微乳液法具有纳米粒子粒径可控、实验装置简单、反应条件温和、操作方便、分散性较好、界面性和稳定性好等优点^[14]。

微乳液是由表面活性剂、助表面活性剂、油相和水相组成的各向同性的热力学稳定体系, 其中油包水型微乳液被称为反相微乳液^[15]。在反相微乳液中, 微小的“水核”被表面活性剂和助表面活性剂组成的单分子层界面包围, 这种“水核”不仅提供了良好的微环境, 可以避免粒子本身因表面界面效应而引发的团聚现象, 而且由“水核”所形成的微反应器, 能够限制粒子的粒径, 通过调节微乳液体系的参数, 能够可控地制得具有不同粒径的单分散纳米粒子^[16-17]。

目前, 微乳液法应用于粒径可控纳米 CeO_2 的合成, 引起了人们的兴趣。如 Hadi 等^[18]采用微乳液法, 在 HTAB/正丁醇/正辛烷/硝酸铈水溶液(氢氧化钠)所形成的反相微乳液体系中, 研究了焙烧温度对纳米 CeO_2 粒径的影响, 并合成了粒径范围约 5–49 nm 的纳米 CeO_2 ; He 等^[19]采用微乳液法, 在 CTAB/正己醇/环己烷/硝酸铈水溶液(草酸二甲酯)所形成的反相微乳液体系中, 研究了焙烧温度、助表面活性剂等因素对纳米 CeO_2 粒径的影响, 并合成了粒径范围约 58–90 nm 的纳米 CeO_2 。因此, 选取适宜的微乳液体系以及寻找合适的反应条件, 对于控制纳米 CeO_2 粒径的大小是很有意义的。本文采用微乳液法合成了纳米 CeO_2 , 利用 XRD、TEM、UV-Vis 光谱等表征手段, 分别对产物的晶形、形貌、粒径及紫外吸收性质进行了测试与分析, 并考察了反相微乳液体系中正辛烷与正丁醇的质量比、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 的浓度等因素对产物粒径的影响。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为分析纯(天津市科密欧化学试剂开发中心); 正辛烷、正丁醇、氨水、无水乙醇均为分析纯(西安化学试剂厂); 硝酸铈为

分析纯(山东鱼台清达精细化工厂)。

TGA/SDTA851e 热重同步分析仪(瑞士, 梅特勒公司); D/Max-3c 全自动 X 射线衍射仪(日本, Rigaku 公司); H-600 透射电镜(日本, Hitachi 公司); U-3310 紫外-可见分光光度计(日本, Hitachi 公司)。

1.2 纳米 CeO_2 的制备

1.2.1 反相微乳液的制备

硝酸铈反相微乳液(A)的制备。在 25 °C 时, 先按一定质量比的正丁醇与 CTAB 混合均匀, 再加入一定浓度和体积的硝酸铈水溶液, 最后加入正辛烷, 振荡, 即可得到澄清透明的硝酸铈反相微乳液(A)。

氨水反相微乳液(B)的制备。在 25 °C 时, 称取与上述质量比相同的正丁醇与 CTAB 混合均匀, 将再加入与硝酸铈水溶液相同体积、一定浓度的氨水溶液, 最后加入正辛烷, 振荡, 即可得到澄清透明的氨水反相微乳液(B)。

1.2.2 纳米 CeO_2 的制备

将 A 和 B 两种反相微乳液混合搅拌熟化、静置使沉淀晶体充分生长, 放置 24 h 后, 离心分离, 用无水乙醇和蒸馏水交替洗涤 5 次, 并在 75 °C 真空干燥箱内干燥 5 h, 得 CeO_2 前驱体, 将 CeO_2 前驱体在 550 °C 下焙烧 2 h, 最后得到纳米 CeO_2 。

2 结果与讨论

2.1 CeO_2 前驱体焙烧温度的确定

图 1 为正辛烷与正丁醇的质量比为 16:1, 硝酸铈浓度为 1.0 mol·L⁻¹ 时, 所合成的 CeO_2 前驱体的 TG 谱图。从图 1 可以看出, 从 25 到 550 °C 失重为 7.9%, 这可能对应于氢氧化物中羟基的脱除即氧化物的形成。从图 1 中还可以看出, 400 °C 以后没有明显的失重, 表明氢氧化铈分解成 CeO_2 的过程基本

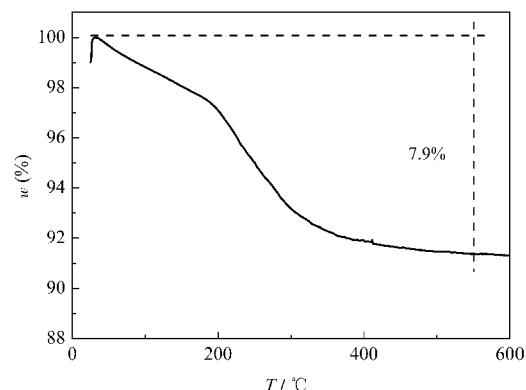


图 1 CeO_2 前驱体的 TG 曲线
Fig.1 TG curve of the precursor of CeO_2

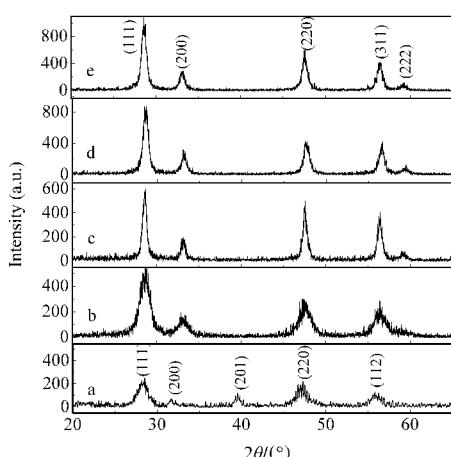


图 2 前驱体(a)及不同焙烧温度下 CeO₂ 纳米颗粒(b–e)的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of the precursor (a) and CeO₂ nanoparticles at different calcination temperatures (b–e)

T/℃: (b) 400, (c) 500, (d) 550, (e) 600

完成。

图 2 为正辛烷与正丁醇的质量比均为 16:1, 硝酸铈浓度为 1.0 mol·L⁻¹ 时, CeO₂ 的前驱体及不同焙烧温度下所得 CeO₂ 的 XRD 谱图。从图 2 可以看出, CeO₂ 前驱体的 XRD 谱图中的衍射峰(200)、(201)、(112)与 Ce(OH)₃ 标准卡片 JCPDS(19-0284)相一致, 而衍射峰(111)、(220)与 CeO₂ 标准卡片 JCPDS(65-2975)相一致, 表明前驱体中有部分 Ce(OH)₃ 已分解为 CeO₂, 这与 TG 分析中前驱体的失重量小于 Ce(OH)₃ 理论失重量(14.1%)相一致。为了进一步确定前驱体的焙烧温度, 对不同焙烧温度下的纳米 CeO₂ 进行了 XRD 分析。当焙烧温度为 400 ℃时, 所得纳米 CeO₂ 的 XRD 谱图与其标准卡片 JCPDS(65-2975)相一致, 表明此焙烧温度下前驱体已分解成为

CeO₂, 这与前驱体的 TG 分析的结果相一致, 但 X 射线衍射峰强度较弱, 纳米 CeO₂ 结晶不完全。比较焙烧温度分别为 400、500、550、600 ℃时的纳米 CeO₂ 的 XRD 谱图可以看出, 随着焙烧温度的升高, 衍射峰(111)、(220)、(311)的峰强度增强, 衍射峰趋于尖锐, 表明纳米 CeO₂ 的结晶程度随焙烧温度的升高而趋于完善, 而粒径趋于增大。这主要是因为焙烧是影响粒径大小的关键环节之一, 在高温处理过程中, 初级粒子的表面原子活性将进一步增强, 有可能使晶粒长大。所以在既保证 CeO₂ 前驱体充分分解, 又能够获得结晶良好的纳米 CeO₂ 的情况下, 本实验适宜的焙烧温度为 550 ℃。

2.2 正辛烷与正丁醇质量比对 CeO₂ 粒径的影响

图 3 为硝酸铈浓度为 1.0 mol·L⁻¹ 时, 不同质量比的正辛烷与正丁醇下制得前驱体在 550 ℃下焙烧所得纳米 CeO₂ 的 XRD 图谱。将 XRD 谱图与 CeO₂ 的标准卡片 JCPDS(65-2975)对照可知, 纳米 CeO₂ 是纯立方晶相。由图 3B 可以看出, 随着正辛烷/正丁醇质量比的增大, 衍射峰(111)逐渐宽化。应用 Scherrer 公式^[20]: $D=k\lambda_{kal}/\beta\cos\theta$, 可以计算 CeO₂ 粒子的粒径, 其中, D 是计算所得的粒径; k 是颗粒形状因子, 取值为 0.9; λ_{kal} 为入射 X 射线波长, 取值 0.15406 nm; β (radian unit) 为从入射线 k_{α} 中分离出来的 k_{al} 单色线引起的半高宽; θ 是与之相对应的衍射角。当正辛烷与正丁醇的质量比依次为 8:1、12:1、16:1、20:1 时, 计算所得纳米 CeO₂ 的粒径分别为 12.7、12.2、11.0、9.6 nm, 表明纳米 CeO₂ 的粒径随着正辛烷与正丁醇质量比的增大而减小。这主要是由于在 Ce(NO₃)₃ 浓度确定的情况下, 纳米 CeO₂ 的粒径主要取决于反相微乳液水核的大小, 而反相微乳液水核的大小主

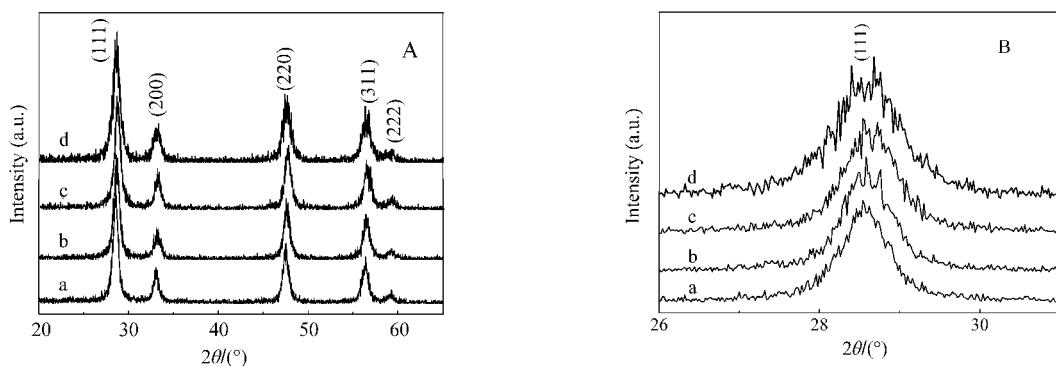


图 3 正辛烷与正丁醇不同质量比下制得 CeO₂ 纳米颗粒的 XRD 图谱(A)及衍射晶面(111)的相应放大图(B)

Fig.3 XRD patterns of the CeO₂ nanoparticles synthesized with different mass ratios of 1-octane to

1-butanol (A) and the enlarged (111) surface (B)

$m(1\text{-octane}):m(1\text{-butanol})$: (a) 8:1, (b) 12:1, (c) 16:1, (d) 20:1; $c(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3)=1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

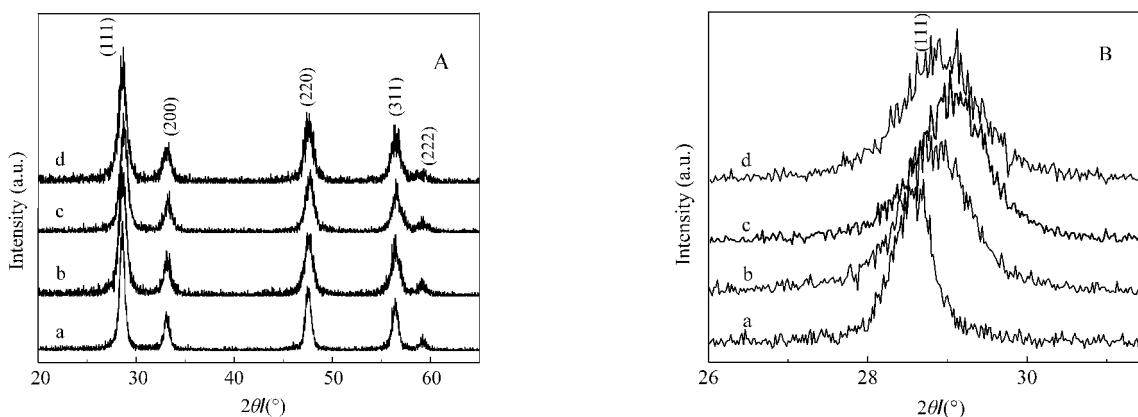


图 4 不同反应物浓度下制得 CeO_2 纳米颗粒的 XRD 图谱(A)及衍射晶面(111)的相应放大图(B)

Fig.4 XRD patterns of the CeO_2 nanoparticles synthesized with different reactant concentrations (A) and the enlarged (111) surface (B)

$c(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3)/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$: (a) 0.5, (b) 1.0, (c) 1.5, (d) 2.0; $m(1\text{-octane}):m(1\text{-butanol})=20:1$

要取决于 H_2O 与 CTAB 摩尔比的大小, 随着正辛烷与正丁醇的质量比增加(依次为 8:1、12:1、16:1、20:1), 对应的水与 CTAB 摩尔比减小(依次为 47、43、38、24), 单位 CTAB 所占有的水量减小, 导致水核变小, 因此制得的纳米 CeO_2 的粒径减小.

2.3 反应物浓度对 CeO_2 粒径的影响

图 4 为正辛烷与正丁醇的质量比为 20:1 时, 不同反应物浓度下制得前驱体在 550 °C 下焙烧所得纳米 CeO_2 的 XRD 图谱. 将 XRD 谱图与 CeO_2 标准卡片 JCPDS(65-2975)对照可知, 纳米 CeO_2 是纯立方晶相. 由图 4B 可以看出, 随着 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 浓度的增大, 衍射峰(111)逐渐宽化, 用 Scherrer 公式计算出的纳米 CeO_2 粒子的粒径为: 当 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 浓度依次为 0.5、1.0、1.5、2.0 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 纳米 CeO_2 的粒径分别为 15.7、9.6、9.3、8.7 nm, 即粒径随着 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 浓度的增大而减小. 图 5 为正辛烷与正丁醇的质量比为 20:1 时, 不同反应物浓度下制得前驱体在 550 °C 下焙烧所得纳米 CeO_2 的 TEM 图片及粒径分布图. 从图 5 可以看出, 所得纳米 CeO_2 粒子均为球形, 其粒径主要分布在 5–18 nm, 而且随着 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 浓度的增加, 其形貌没有变化, 但平均粒径减小(分别为 13.3、10.7、8.9、8.4 nm). 这与通过 XRD 计算所得的粒径大小基本一致, 而且其粒径的变化趋势(随反应物浓度的增加, 制得纳米 CeO_2 粒子的粒径减小)也相一致. 这主要是由于在保持正辛烷与正丁醇质量比、CTAB 等一定的条件下, 水核的大小不变, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 的浓度越大, 水核中所容纳 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 的量增加, 体系的过饱和度也随之增加. 根据 Von Weimarn 经验公式^[21], 沉淀的分散度 R (表示生成沉

淀颗粒的大小)与溶液的相对过饱和度关系为 $R=k(Q-S)/S$, 其中, Q 为加入硝酸铈瞬间沉淀物质的浓度; S 为开始沉淀时沉淀物质的溶解度, 表示对沉淀作用的阻力; $Q-S$ 为沉淀开始瞬间的过饱和度, 它是引起沉淀作用的动力; $(Q-S)/S$ 为沉淀开始瞬间的相对过饱和度; k 为一定温度下的比例常数. 因此, 在一定的相对过饱和度范围内, 溶液的相对过饱和度越大, 分散度也越大, 形成的晶核数目就越多, 得到的沉淀粒径也越小.

2.4 不同条件下 CeO_2 的紫外吸收性质分析

将样品分散在无水乙醇中, 样品的紫外-可见吸收光谱如图 6 和图 7 所示. 图 6 为硝酸铈浓度为 1.0 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 不同质量比的正辛烷与正丁醇下制得前驱体在 550 °C 下焙烧所得纳米 CeO_2 的紫外-可见光谱. 从图 6 可以看出, 纳米 CeO_2 在可见光区(400–780 nm)无特征吸收, 透过性好, 而在 280–400 nm 的紫外光区, 均有良好的紫外吸收性质, 而且随着正辛烷与正丁醇质量比的增大, 波长为 300 nm 左右处的最大吸收峰不断蓝移(见表 1 中的 λ_{\max}). 这主要是

表 1 正辛烷与正丁醇不同质量比下制得 CeO_2 纳米颗粒的特性参数

Table 1 Characteristic parameters of the CeO_2 nanoparticles synthesized with different mass ratios of 1-octane to 1-butanol

$m(1\text{-octane}):m(1\text{-butanol})$	D_{XRD}/nm	λ_{\max}/nm
8:1	12.7	297
12:1	12.2	295
16:1	11.0	293
20:1	9.6	292

D_{XRD} : the size of CeO_2 calculated by the XRD patterns; λ_{\max} : the maximum absorption wavelength

由于 CeO₂有一个 3.1 eV 的能带间隔,在此能带区电荷转移在紫外区有很强的吸收,吸收边界 $\lambda=hc/E_g=1240/3.1=400$ nm(式中, λ 为吸收波长; h 为 Plank 常数; c 为光速; E_g 为能带间隔). 当纳米 CeO₂的粒径减小,其带间能量增大,最大吸收峰蓝移^[22]. 因此,随着正辛烷与正丁醇质量比的增大,纳米

CeO₂的粒径趋于减小. 这与 XRD 粒径分析的结果相一致.

图 7 为正辛烷与正丁醇的质量比为 20:1 时,不同反应物浓度下制得前驱体在 550 °C下焙烧所得纳米 CeO₂的紫外-可见光谱. 从图 7 可以看出,纳米 CeO₂在可见光区(400–780 nm)无特征吸收,透过性

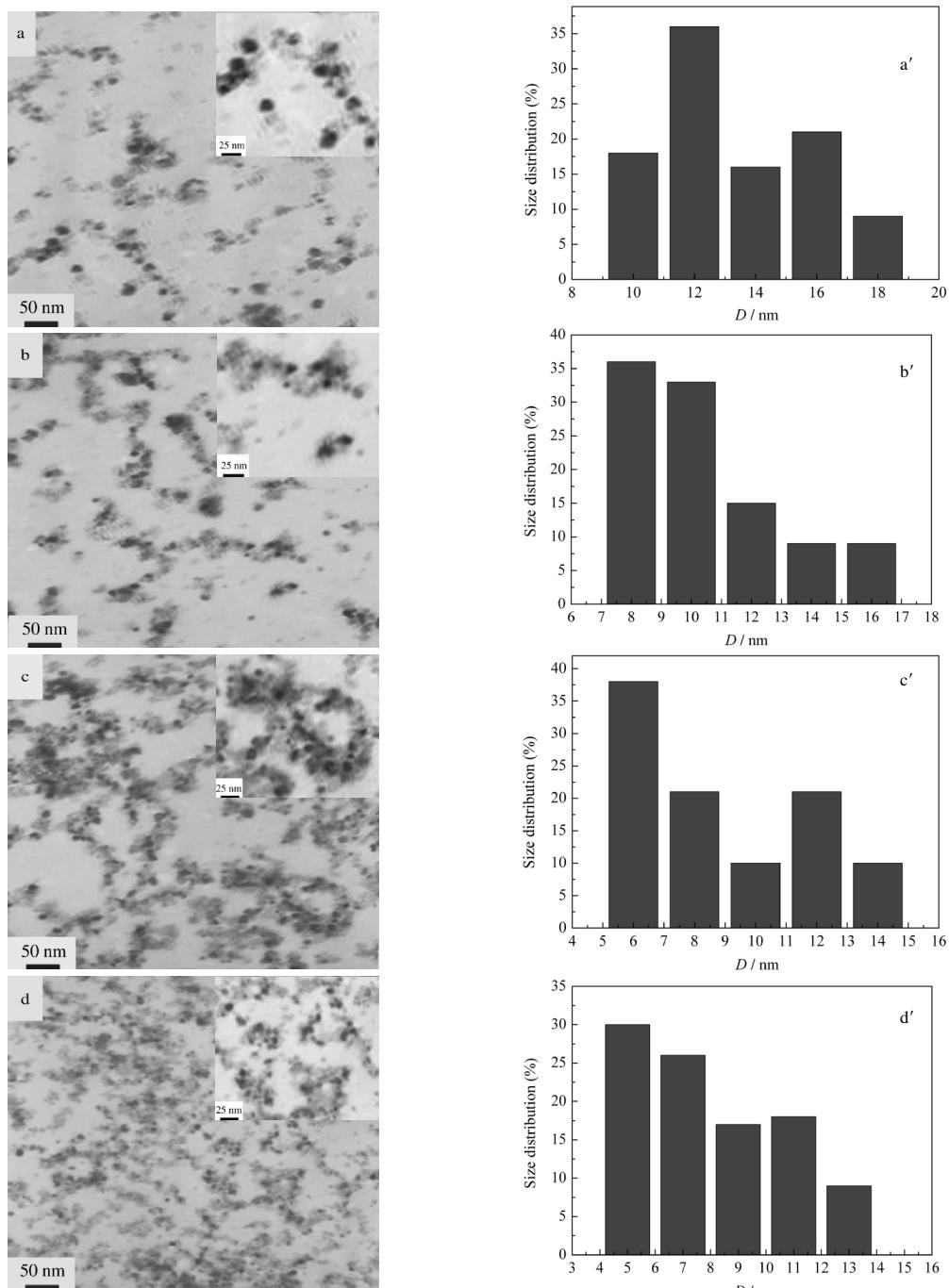


图 5 不同反应物浓度下制得 CeO₂纳米颗粒的 TEM 图片(a-d)及粒径分布图(a'-d')

Fig.5 TEM images of the CeO₂ nanoparticles synthesized with different reactant concentrations (a-d) and particle size distribution pictures obtained by direct measurements in the TEM image (a'-d')

$c(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3)/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$: (a, a') 0.5, (b, b') 1.0, (c, c') 1.5, (d, d') 2.0; $m(\text{1-octane}):m(\text{1-butanol})=20:1$

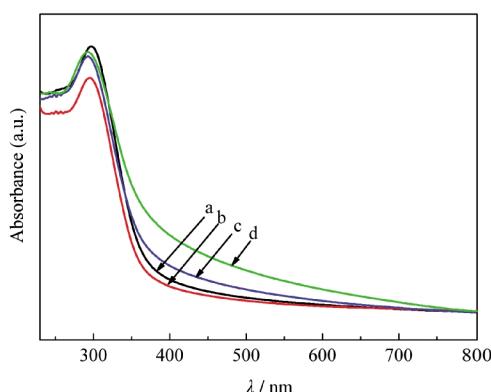


图 6 正辛烷与正丁醇不同质量比下制得 CeO_2 纳米颗粒的 UV-Vis 吸收光谱

Fig.6 UV-Vis absorption spectra of the CeO_2 nanoparticles synthesized with different mass ratios of 1-octane to 1-butanol

$m(1\text{-octane}):m(1\text{-butanol})$: (a) 8:1, (b) 12:1, (c) 16:1, (d) 20:1; $c(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3)=1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

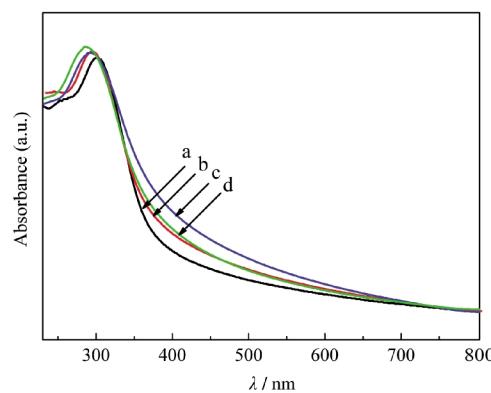


图 7 不同反应物浓度下制得 CeO_2 纳米颗粒的 UV-Vis 图谱

Fig.7 UV-Vis adsorption spectra of the CeO_2 nanoparticles synthesized with different reactant concentrations

$c(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3)/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$: (a) 0.5, (b) 1.0, (c) 1.5, (d) 2.0; $m(1\text{-octane}):m(1\text{-butanol})=20:1$

(好,而在 280–400 nm 的紫外光区,均有良好的紫外吸收性质,而且随着 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 浓度的增大,波长为 300 nm 左右处的最大吸收峰不断蓝移(见表 2 中的

表 2 不同反应物浓度下制得 CeO_2 纳米颗粒的特性参数

Table 2 Characteristic parameters of the CeO_2 nanoparticles synthesized with different reactant concentrations

$c(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3)/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	D_{XRD}/nm	D_{TEM}/nm	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$
0.5	15.7	13.3	301
1.0	9.6	10.7	292
1.5	9.3	8.9	291
2.0	8.7	8.4	285

D_{TEM} : the size of CeO_2 calculated by TEM images

λ_{max}).表明纳米 CeO_2 的粒径随 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 浓度的增大而不断减小,这与 XRD 和 TEM 粒径分析的结果相一致.

3 结 论

在 CTAB/正丁醇/正辛烷/ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液(氨水)所形成的反相微乳液体系中合成了 CeO_2 的前驱体,该前驱体在适宜焙烧温度(550°C)下得到纳米 CeO_2 .进一步考察得出:利用微乳液法合成的纳米 CeO_2 ,分散性较好,粒径范围为 5–18 nm,并且可以通过调节微乳液中正辛烷与正丁醇的质量比、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 的浓度对其粒径进行有效控制;纳米 CeO_2 的粒径随着正辛烷与正丁醇质量比的增大而减小,随着 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 浓度的增大而减小.同时,对所制得的纳米 CeO_2 的紫外吸收性质进行了测试与分析,结果表明最大吸收峰随纳米 CeO_2 粒径减小而蓝移.

References

- Fu, Y. P.; Chen, S. H.; Tsai, F. Y.; Hu, S. H. *Ceram. Int.*, 2009, 35: 609
- Yan, M.; Mori, T.; Zou, J.; Ye, F.; Ou, D. R.; Drennan, J. *Acta Mater.*, 2009, 57: 722
- Sun, X. F.; Wang, S. R.; Wang, Z. R.; Qian, J. Q.; Wen, T. L.; Huang, F. Q. *J. Power Sources*, 2009, 187: 85
- Fu, Y. P. *Ceram. Int.*, 2009, 35: 653
- Adamopoulos, O.; Björkman, E.; Zhang, Y.; Muhammed, M.; Bog, T.; Mussmann, L.; Lox, E. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2009, 29: 677
- Zhang, D. S.; Yan, T. T.; Pan, C. S.; Shi, L. Y.; Zhang, J. P. *Mater. Chem. Phys.*, 2009, 113: 527
- Zhu, H. O.; Kim, J. R.; Ihm, S. K. *Appl. Catal. B: Environmental*, 2009, 86: 87
- Xiao, X. Y.; Lu, J. Q.; Su, X. W.; Guo, M.; Luo, M. F. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, 2009, 25(3): 561 [肖小燕, 鲁继青, 苏孝文, 郭明, 罗孟飞. 物理化学学报, 2009, 25(3): 561]
- Li, G. C.; Chao, K.; Peng, H. R.; Chen, K. Z.; Zhang, Z. K. *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112: 16452
- Li, L.; Chen, Y. S. *J. Mater. Sci. Eng. A*, 2005, 406: 180
- Bumajdad, A.; Eastoe, J.; Mathew, A. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2009, 147–148: 56
- Phokaa, S.; Laokula, P.; Swatsitang, E.; Promarak, V.; Seraphin, S.; Maensirl, S. *Mater. Chem. Phys.*, 2009, 115: 423
- Zuo, X. F.; Shen, M.; Ma, G. L. *J. Chin. Rare Earth Soc.*, 2006, 24(2): 247 [左晓菲, 沈明, 马桂林. 中国稀土学报, 2006, 24(2): 247]
- Ye, X. G.; Zhang, X. G.; Mi, H. Y.; Yang, S. D. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, 2008, 24(6): 1105 [叶向果, 张校刚, 米红宇, 杨苏东. 物理化学学报, 2008, 24(6): 1105]

- 15 Hoar, T. P.; Schulman, J. H. *Nature*, **1943**, *152*: 102
- 16 Guo, W. J.; Su, L.; Zhang, P. Y.; Wu, Z. S.; Zhang, Z. J. *Acta Phys. - Chim. Sin.*, **2007**, *23*(3): 367 [郭文静, 孙磊, 张平余, 吴志申, 张治军. 物理化学学报, **2007**, *23*(3): 367]
- 17 Zeng, W.; Zhou, H. H.; Ying, X. F.; Zeng, Q. L.; Hu, W. Y.; Kuang, Y. F. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2007**, *23*(5): 769 [曾伟, 周海晖, 英晓芳, 曾庆良, 胡伟亚, 旷亚非. 物理化学学报, **2007**, *23*(5): 769]
- 18 Hadi, A.; Yaacob, I. I. *Mater. Lett.*, **2007**, *61*: 93
- 19 He, Y. J.; Yang, B. L.; Cheng, G. X. *Mater. Lett.*, **2003**, *57*: 1880
- 20 Zhang, L. D.; Mo, J. M. *Nanomaterial and nanostructure*. Beijing: Science Press, 2001: 147–148 [张立德, 卞季美. 纳米材料和纳米结构. 北京: 科学出版社, 2001: 147–148]
- 21 Geng, S. H.; Zhu, W. Q.; Chang, P. M.; Chen, Y. S. *Acta Phys. - Chim. Sin.*, **2008**, *24*(9): 1609 [耿寿花, 朱文庆, 常鹏梅, 陈亚芍. 物理化学学报, **2008**, *24*(9): 1609]
- 22 Zhu, Z. W.; Long, Z. Q.; Cui, D. L.; Zhang, S. L.; Zhang, G. C. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, **2005**, *15*(3): 435 [朱兆武, 龙志奇, 崔大立, 张顺利, 张国成. 中国有色金属学报, **2005**, *15*(3): 435]