

线球状银颗粒的液相合成及其机理研究

严国伟 黄建花*

(浙江理工大学理学院化学系, 杭州 310018)

摘要: 本文在三嵌段共聚物 Pluronic F127/十二烷基硫酸钠(SDS)混合表面活性剂体系中制备了直径为 3~4 μm 的线球状 Ag 颗粒。实验发现随着体系中 SDS 浓度的增加, 组成 Ag 微球的亚单元从椭球状经由棒状变成了纳米线。动态光散射数据表明随着 SDS 的加入, F127 胶束被 F127/SDS 混合胶束所取代, 且混合胶束尺寸随着 SDS 浓度的变化而变化。实验表明 SDS 的烷基链段与 F127 的憎水 PPO 链段的相互吸引作用, 以及 SDS 亲水基团之间的静电排斥作用将影响产物的最终结构。

关键词: 银; 表面活性剂; 十二烷基硫酸钠; 三嵌段共聚物

中图分类号: O614.122

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)03-0427-07

Fluffy Silver Microspheres: Synthesis by Chemical Solution Route and Formation Mechanism

YAN Guo-Wei HUANG Jian-Hua*

(Department of Chemistry, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018)

Abstract: Loosely aggregated silver microspheres have been synthesized by the redox reaction between silver nitrate (AgNO_3) and ascorbic acid ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) in the presence of sodium dodecyl sulfate (SDS) and the triblock copolymer Pluronic F127 ($\text{EO}_{97}\text{PO}_{68}\text{EO}_{97}$). The subunits of silver microspheres change from ellipsoids, through rods, and ultimately to threads with an increase in the concentration of SDS. Dynamic light scattering investigation shows that the addition of SDS induces the break down of F127 micelles and results in the formation of F127/SDS mixed micelles. The attractive hydrophobic interaction between the alkyl group of SDS and PPO block of F127 may play an important role in the fabrication of silver microspheres by subunits with different morphologies.

Key words: silver; surfactant; sodium dodecyl sulfate; triblock copolymer

合成具有特殊形貌的纳米或微米无机材料一直是材料科学和化学领域的一个热点^[1,2]。金属 Ag 作为一种重要的无机材料, 由于其具有独特的光、电和催化性质, 已越来越受到人们的关注^[3]。目前用于合成特殊形貌 Ag 单质的方法很多, 除了模板法^[4]、光化学法^[5]、辐射法^[6]、晶种法^[7]之外, 最常见的还有表面活性剂诱导下的化学液相法^[8,9](有时还结合超声^[10]、微波^[11]等辅助手段)。在上述合成方法中,

表面活性剂诱导下的液相合成法具有反应条件温和、形状调控能力强等特点, 因而在金属纳米/微米粒子的合成上表现出独特的优越性。近年来人们运用该方法合成了各种形貌的 Ag 粒子, 如线状^[12]、棒状^[13]、条状^[14]、三角片^[15]、立方体^[8]、树枝状^[16]等。

另一方面, 随着胶体与界面科学的完善和发展, 人们对表面活性剂在溶液中的胶束化行为有了更深入的了解^[17], 这也为利用化学液相法合成具有

收稿日期: 2007-11-04。收修改稿日期: 2008-01-04。

国家自然科学基金(No.20771092)、浙江省自然科学基金(No.Y406295)资助项目。

* 通讯联系人。E-mail: jhhuang@zstu.edu.cn

第一作者: 严国伟, 男, 25 岁, 硕士研究生; 研究方向: 特殊形貌无机材料的调控合成。

特殊形貌和结构的无机材料提供了更为广阔的空间。表面活性剂通过与不同晶面之间的选择性吸附影响晶体的成核和生长,从而达到对产物的最终形貌进行调控的目的^[18-20]。研究表明,混合表面活性剂体系(如 PEO-*b*-PMAA-SDS^[21,22]、P123-SDS^[23]、P123-CTAB^[24]、PEG-MAA-SDS^[25]等)能对无机粒子的形貌起到很好的调控作用。目前,用于合成特殊形貌 Ag 单质的调控剂主要集中在单一组分上,如聚乙烯吡咯烷酮(PVP)^[11]、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)^[13]等。利用混合表面活性剂体系对 Ag 粒子形貌进行调控的研究仍较少^[22,25]。因此,探索更多的性能优异的混合表面活性剂体系将是一项很有意义的研究课题。聚氧乙烯-聚氧丙烯-聚氧乙烯三嵌段共聚物(上面提到的 P123 也属于此类物质)是一类商品化的、环境友好型的非离子表面活性剂,并且人们对其与离子型表面活性剂相互作用的研究也较多^[26,27],这为利用聚氧乙烯-聚氧丙烯-聚氧乙烯/离子型表面活性剂混合体系制备无机纳米/微米粒子奠定了理论基础。本工作采用聚氧乙烯-聚氧丙烯-聚氧乙烯/十二烷基硫酸钠(F127/SDS)二元表面活性剂体系来实现对线球状 Ag 粒子的调控合成,并对表面活性剂在此体系中所起的作用进行了探讨。

1 实验部分

1.1 试剂

三嵌段共聚物 Pluronic F127($\text{EO}_{97}\text{PO}_{68}\text{EO}_{97}$, $M_w = 12\,600\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, BASF)、十二烷基硫酸钠(SDS, 99%, ACROS)、抗坏血酸(Ascorbic acid, $\geq 99.7\%$, 广东石岐化工厂)、硝酸银(AgNO_3 , $\geq 99.8\%$, 上海试剂一厂)等使用前未经进一步纯化。所有溶液均用二次蒸馏水配制。

1.2 合成

取 0.100 g F127、0.015 g SDS 和 0.176 g AA 置于含有 45 mL 蒸馏水的 100 mL 锥形瓶中,搅拌下使其完全溶解后,逐滴加入 5 mL $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 AgNO_3 溶液,使得 F127 和 SDS 的最终浓度分别为 $2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, AA 和 AgNO_3 的浓度均为 $20\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。之后迅速转移至 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 的恒温水浴锅中,静置 2 h 后离心分离,所得灰黑色固体经蒸馏水 and 无水乙醇清洗后,置于 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥箱中,以待进一步的表征。

1.3 表征

物相组成通过美国 Thermo 公司 ARL X'TRA

型 X 射线衍射仪测得, $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0.154\,18\text{ nm}$), 电压 45 kV, 电流 40 mA, 扫描速度 $0.02\text{ }^\circ\text{s}^{-1}$, 扫描范围 2θ 为 $20\text{ }^\circ\text{--}60\text{ }^\circ$; 用固体探测器测 X-射线强度。采用 JEOL JSM-5610 型扫描电子显微镜(SEM)对产物的形貌和尺寸进行表征,加速电压为 20 kV; 产物的表面结构用 Hitachi S4800 场发射扫描电子显微镜(FESEM)进行进一步的观察,加速电压为 15 kV; 采用美国 FEI 公司 Tecnai G220 型透射电子显微镜(TEM)对线球状亚单元的结晶取向作了表征,加速电压为 200 kV, 测试前样品在无水乙醇中超声分散 10 min, 取悬浮液滴在附有碳膜的铜网上干燥后进行观察; 动态光散射数据由 Zetasizer Nano Series 型动态光散射仪(DLS)测定,测量温度为 $30\text{ }^\circ\text{C}$; 紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)在 Varian Cary 50 型分光光度计上进行测定,以 10% 的聚乙烯醇(PVA)溶液为溶剂,超声分散后进行测试,所得吸收光谱都用参比法扣除了溶剂的吸收。

2 结果与讨论

图 1 为在 $\text{F127}(2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1})$ 和 $\text{SDS}(1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1})$ 溶液中合成产物的 XRD 图。各个峰的位置和强度与面心立方 Ag(PDF 04-0783)的衍射数据对应,且没有其他杂峰出现,表明所得产物为纯相。从图 2(a)的扫描电镜照片(SEM)中可以看到所合成的 Ag 为单分散的直径为 $3\text{--}4\text{ }\mu\text{m}$ 的球形颗粒。从图 2(b)的放大照片中我们可以进一步观察到这些 Ag 球是由直径为 60 nm 左右的短棒堆积而成。由于堆积得不是很致密,所以形成了这种松散的线球状结构。图 2(c)是单根棒状亚单元的透射电镜照片,右上角的选区电子衍射花样(SAED)表明此短棒为单晶。图 2(d)给出了

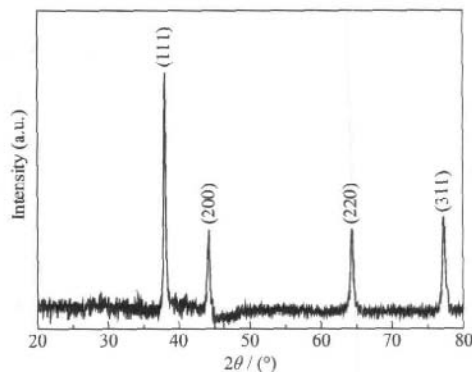
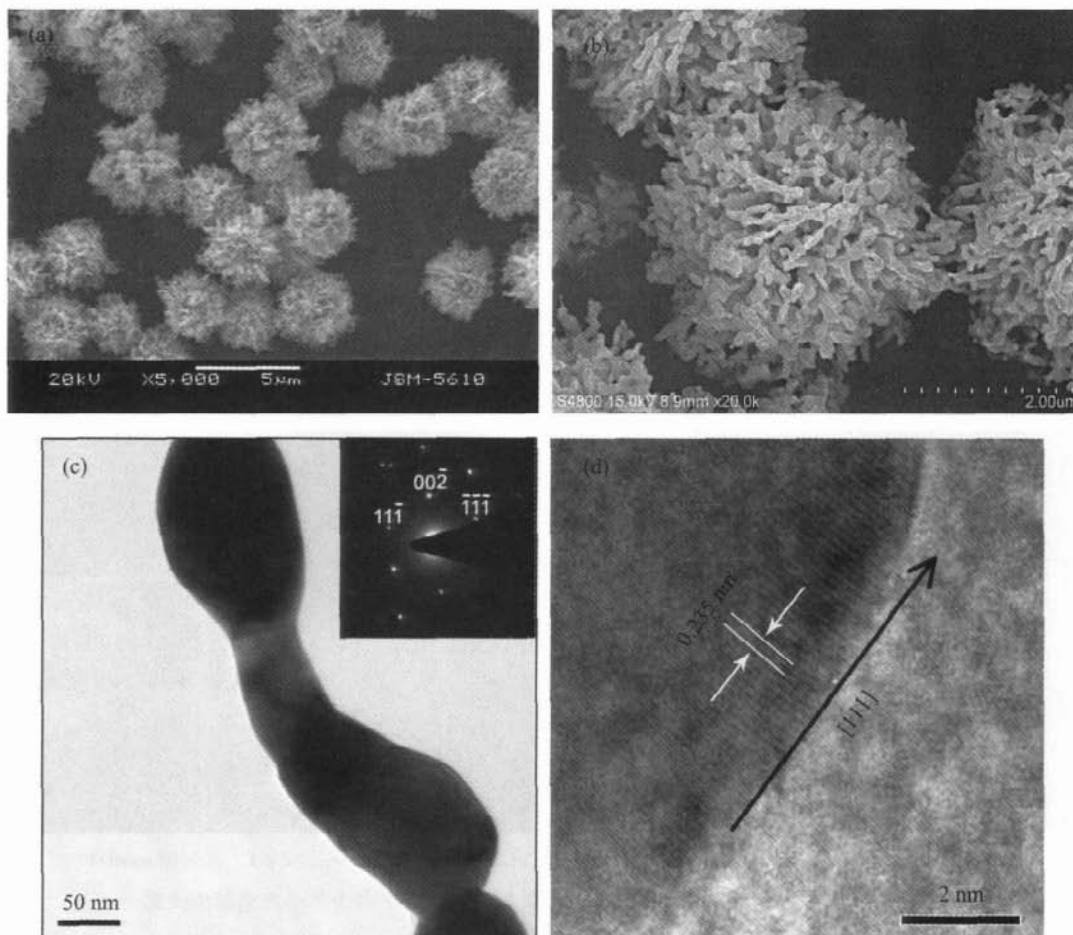


图 1 在 $2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ F127 和 $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ SDS 溶液中所得产物的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of the product prepared in $2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ F127 and $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ SDS mixed system



(a) Full view of Ag microparticles; (b) High-magnification SEM image of the product; (c) A typical TEM image of rod-like subunit of the microparticle, insert shows the corresponding SAED pattern; (d) HRTEM image of the rod-like subunit

图2 在 $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ F127 和 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ SDS 溶液中所得产物的扫描电镜和透射电镜照片

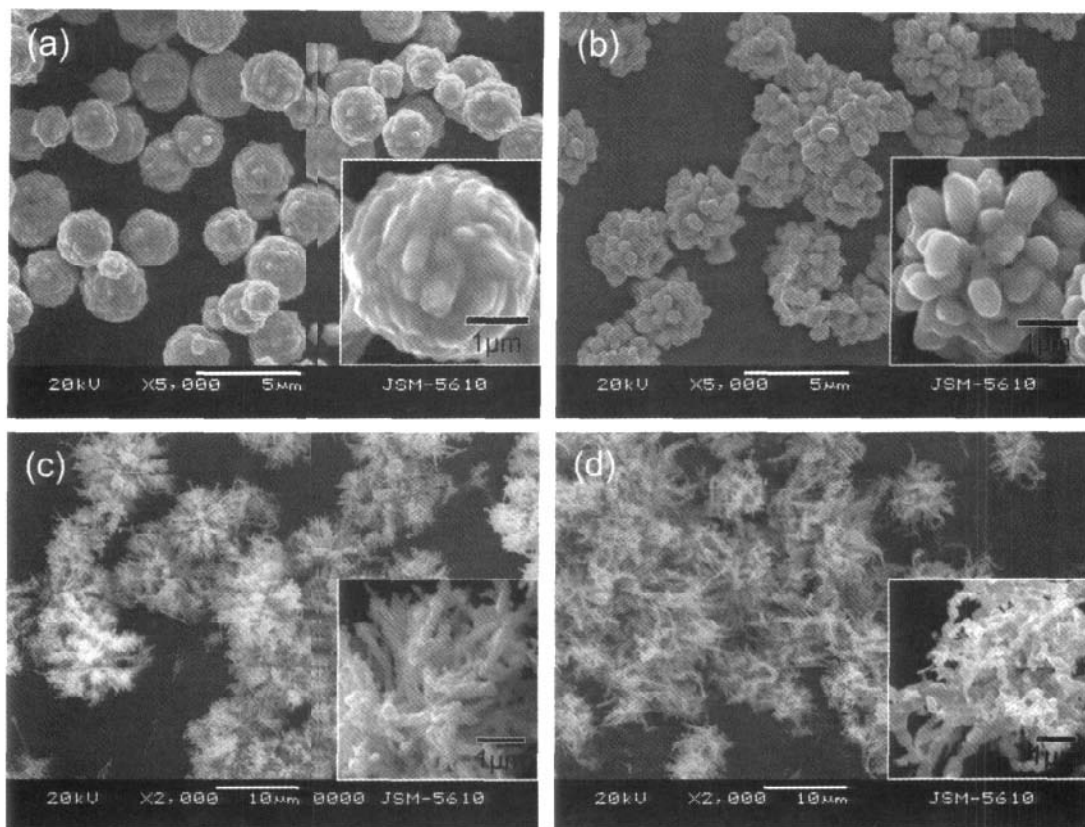
Fig.2 SEM and TEM images of the product obtained in $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ F127 and $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ SDS mixed system

棒状亚单元的高分辨透射电镜照片(HRTEM),其面间距为 0.235 nm 与面心立方 $\text{Ag}(111)$ 理论面间距相符,表明线球状 Ag 粒子是由棒状亚单元沿着 $[111]$ 方向取向搭接而成。

在不同 F127 和 SDS 浓度下所得产物的形貌,如图 3 所示。当无表面活性剂存在时,所得 Ag 粒子为直径在 $2 \sim 4 \text{ } \mu\text{m}$ 的表面粗糙的致密的球形颗粒(图 3(a)),与文献报道的结果一致^[3]。从图 3(b)可以看到,当溶液中加入 $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ F127 后,所得产物的尺寸有所增大($3 \sim 4 \text{ } \mu\text{m}$),这些球是由尺寸为 500 nm 左右的椭球颗粒聚集而成。这里 F127 对所形成的 Ag 颗粒有明显的修饰作用,我们认为主要是由于 F127 中的亲水性 PEO 嵌段与 Ag^+ 之间的弱吸附作用引起的,与文献中报道的 PEO 嵌段与 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pd^{2+} 等的吸附作用类似^[28-30]。当溶液中同时加入 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ SDS 后,所得产物转变成了直径为 $3 \sim 4 \text{ } \mu\text{m}$ 的松散

的线球状颗粒(图 2)。值得一提的是,与图 3(b)相比,虽然所形成的微球的总体尺寸并未发生明显变化,但是组成这些球的亚单元却是截然不同的(分别为棒状和椭球状)。增大 SDS 的浓度,使体系中含有 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ SDS 时,产物的尺寸明显增大,达到了 $10 \sim 12 \text{ } \mu\text{m}$,且此产物与前者相比显得更疏松,组成此产物的亚单元也转变成直径为 250 nm 左右的线状结构,如图 3(c)所示。当进一步增大 SDS 的浓度到 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,产物的疏松化程度更高,然而尺寸却有所减小,这可能是由于产物过于疏松,导致部分碎裂所致,值得一提的是,线状亚单元的直径增大到了 400 nm 左右,如图 3(d)所示。

研究表明 SDS 与 F127 存在相互作用,并形成不同形态的聚集体^[26,27]。我们采用动态光散射(DLS)考察了该体系中表面活性剂自身的胶束化行为,如图 4 所示。在 $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ F127 的纯溶液中所测得的



(a) Without surfactants; (b) $C_{F127}=2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; (c) $C_{F127}=2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $C_{SDS}=5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; (d) $C_{F127}=2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $C_{SDS}=10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

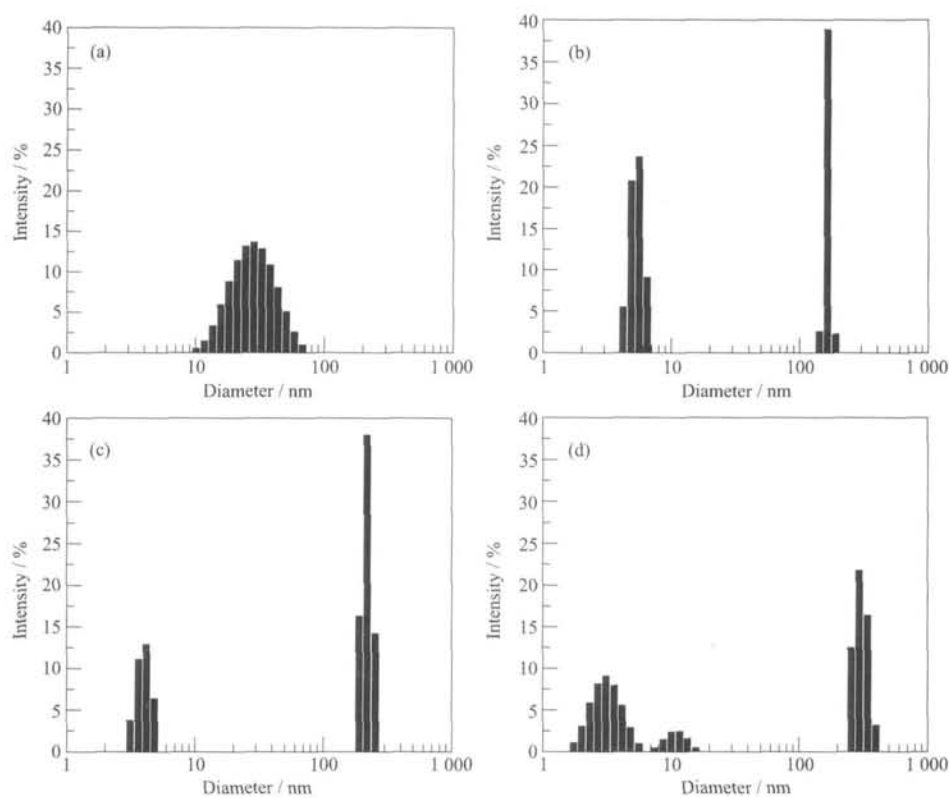
图 3 在不同表面活性剂浓度下所合成的 Ag 微粒, 右下角为单个或局部放大图

Fig.3 SEM images of Ag microparticles prepared at different surfactant concentrations, insert shows the high-magnification images of the products

DLS 数据显示只存在胶束化的 28 nm 左右的峰 (图 4(a)), 这与文献报导的 F127 在 25 °C 时所观察到的 27 nm 的胶束化峰相一致^[31]。然而当体系中加入 SDS 后, F127 的胶束化峰消失 (图 4(b, c, d)), 表明 SDS 的加入使得 F127 胶束分解, 进而 SDS 在 F127 单链上吸附形成 SDS-F127 混合胶束, 类似于 Li 等^[27]的报导。图 4(b)给出了 2 g·L⁻¹ F127 和 1 mmol·L⁻¹ SDS 溶液中所测得的 DLS 数据, 可以明显地看到, 除了 165 nm 左右的 SDS-F127 混合胶束的强峰外, 还存在 5 nm 左右的中等强度的峰。当 SDS 的浓度增加到 5 mmol·L⁻¹ 时, SDS-F127 混合胶束的峰也相应的增大到了 220 nm 左右, 且原先的 5 nm 左右的峰也减小至 3.5 nm 附近, 如图 4(c)所示。进一步增大 SDS 的浓度到 10 mmol·L⁻¹ 时, SDS-F127 混合胶束的峰进一步增大至 300 nm 左右, 而 3.5 nm 左右的峰也进一步分裂为 3 nm 和 11 nm 左右的小峰, 如图 4(d)所示。表明此时混合体系中存在 SDS 单体、F127 单链、SDS-F127 混合胶束以及 SDS-F127 小聚集体。由于每条高分子链上都吸附有能与 Ag⁺

离子产生强吸附能力的 SDS 胶束, 使得 Ag⁺离子沿着高分子链的定向吸附成为可能, 这也为图 2 和图 3(c, d)中所示产物的亚单元为什么是线性结构提供了一定的依据。上述 DLS 数据表明线球状产物的生成与 SDS-F127 混合胶束的存在有着紧密联系。

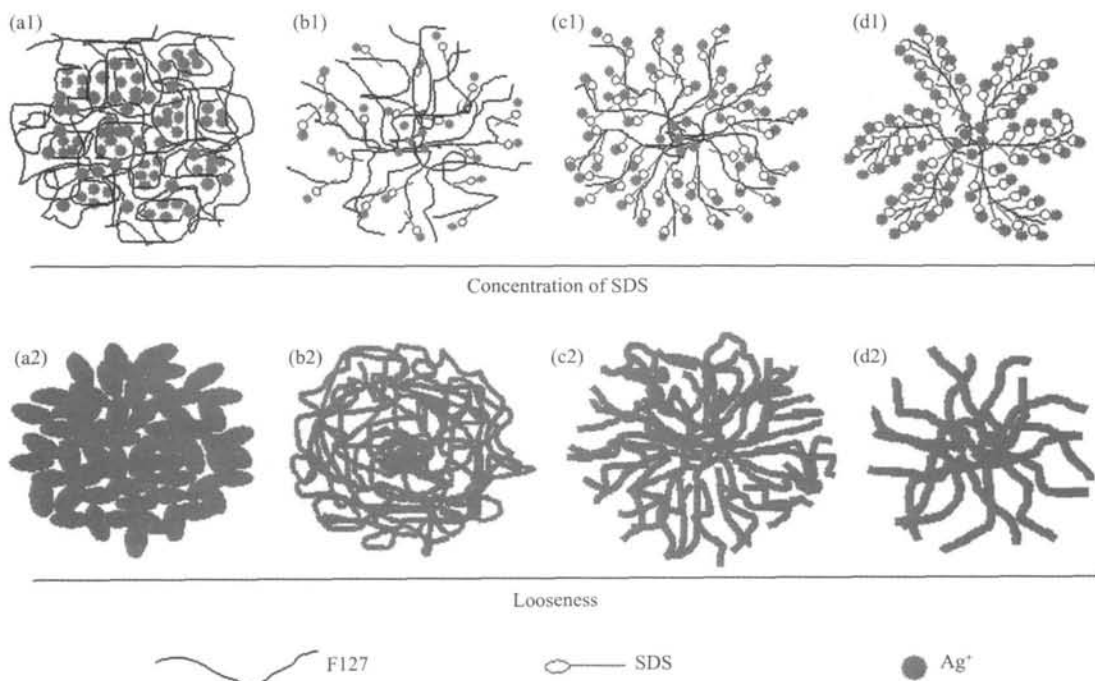
结合以上分析, 产物的疏松化过程及亚单元由椭球 → 棒 → 线的转变过程大致可以用图 5 加以说明。当溶液中只存在 F127 (2 g·L⁻¹) 时, Ag⁺只能吸附在 F127 的亲水性 PEO 嵌段中 (图 5(a1)), 所以经抗坏血酸还原之后便生成了相应的椭球聚集体 (图 5(a2), 图 3(b))。而同时加入 SDS (1 mmol·L⁻¹) 后, 由 DLS 数据可知, 通过 SDS 烷基链和 F127 的疏水性 PPO 嵌段的相互作用, 形成了 SDS-F127 混合胶束 (图 5(b1))。由于 SDS 头基能与 Ag⁺产生很强的静电吸引作用, 此时 F127 链就会起到模板作用, 使 Ag 粒子沿着 F127 链取向生长 (由 HRTEM 可知沿 [111] 取向)。但是由于 SDS 的含量较少, 链的束缚能力较弱, 所以最终产物的亚单元为短棒状 (图 5(b2), 图 2)。当体系中含有 5 mmol·L⁻¹ SDS 时, 每条高分子链上吸



(a) $C_{F127}=2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; (b) $C_{F127}=2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $C_{\text{SDS}}=1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; (c) $C_{F127}=2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $C_{\text{SDS}}=5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; (d) $C_{F127}=2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $C_{\text{SDS}}=10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

图 4 在 30 °C 时所测得的 F127/SDS 二元体系的动态光散射(DLS)数据

Fig.4 Dynamic light scattering data for F127/SDS aqueous solution at 30 °C



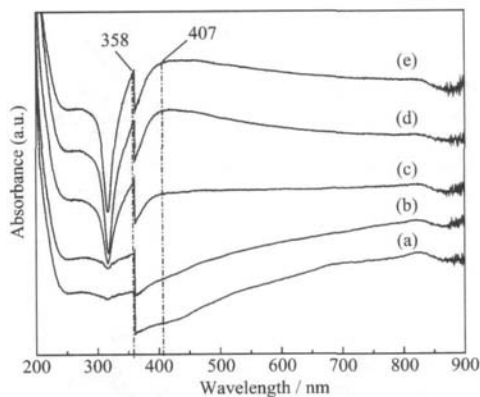
Ag^+ ions bind to different surfactant micelles: (a1) $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ F127; (b1) $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ F127, $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ SDS; (c1) $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ F127, $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ SDS; (d1) $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ F127, $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ SDS; (a2~d2) are the corresponding final products

图 5 F127/SDS 混合表面活性剂诱导下的 Ag 粒子的形貌转变过程

Fig.5 Shape-evolution of Ag microparticles induced by F127/SDS mixed surfactants

附的 SDS 增多了(图 5(c1), 相应地, 链的束缚能力就会增强, 使得最终生成产物的亚单元转变成线状(图 5(c2), 图 3(c))。另一方面, 由于 SDS 自身的静电排斥作用, 高分子链会有所伸展, 使得最终产物的尺寸和疏松度都有明显增大。当 SDS 的含量进一步增大到 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 高分子链的舒展程度将会更高(图 5(d1)), 相应的生成产物的疏松度也就会越大。但是由于产物疏松度的大幅度提高, 使得产物结构的牢固度有所下降, 从而使我们最终观察到的 Ag 粒子的尺寸反而有所减小(图 5(d2), 图 3(d))。然而, 这些起模板作用的 SDS-F127 混合胶束的尺寸与电镜观察到的亚单元的尺寸存在一定的差异, 这可能是由有机模板与无机产物之间的适应性所致^[21,28]。

图 6 给出了上述产物的紫外-可见吸收光谱图。由图可知, 5 种产物在 358 nm 处都有吸收峰, 此峰与本体 Ag 的等离子共振吸收峰位置相近^[32]。而当产物的形态为棒或线的聚集体时(图 2, 图 3(c, d)), 在 407 nm 处又出现了一个宽峰, 此峰是由 Ag 超结构的横向等离子共振引起的, 这里 407 nm 处的吸收峰比较平坦可能由线性亚单元与微球之间的尺寸差异, 以及与它们相关的偶极子和多极子共振光谱的连续性所致^[33]。上述现象表明, Ag 微结构的光学性质与其尺寸和形貌有很大的关系。



Corresponding to (a) Fig.3a; (b) Fig.3b; (c) Fig.2; (d) Fig.3c; (e) Fig.3d, respectively

图 6 上述产物的紫外-可见吸收光谱图

Fig.6 UV-Vis absorption spectra of the above-mentioned products

3 结 论

本文在 F127/SDS 混合表面活性剂体系中制备了直径为 $3 \sim 4 \mu\text{m}$ 的线球状 Ag 颗粒。研究表明随着体系中 SDS 浓度的增加, 组成 Ag 微球的亚单元

从椭球状, 经由棒状, 变成了线状。动态光散射数据表明随着 SDS 的加入, F127 胶束被 SDS-F127 混合胶束取代, 且混合胶束尺寸随着 SDS 浓度的变化而变化。实验表明 SDS 的烷基链段与 F127 的疏水 PPO 链段的相互吸引作用, 以及 SDS 亲水基团之间的静电排斥作用将影响产物的最终结构。

参考文献:

- [1] Mann S. *Angew. Chem Int. Ed.*, 2000,39(19):3392~3406
- [2] Dujardin E, Mann S. *Adv. Mater.*, 2002,14(11):1~14
- [3] Yang J H, Qi L M, Zhang D B, et al. *Cryst. Growth Des.*, 2004,4(6):1371~1375
- [4] Huang M H, Choudrey A, Yang P D. *Chem Commun.*, 2000, (12):1063~1064
- [5] Jin R C, Cao Y W, Mirkin C A, et al. *Science*, 2001,294 (5548):1901~1903
- [6] Wang S H, Xin H W. *J. Phys. Chem B*, 2000,104(24):5681~5685
- [7] Liu S W, Yue J, Gedanken A. *Adv. Mater.*, 2001,13(9):656~658
- [8] Sun Y, Xia Y. *Science*, 2002,298(5601):2176~2179
- [9] YU Ying-Tao(于迎涛), ZHANG Qin-Hui(张钦辉), XU Bai-Qing(徐柏庆). *Prog. Chem (Huaxue Jinzhan)*, 2004,16(4): 520~527
- [10] Zhu J J, Liu S W, Gedanken A, et al. *Langmuir*, 2000,16 (16):6396~6399
- [11] Tsuji M, Hashimoto M, Nishizawa Y, et al. *Chem Eur. J.*, 2005,11(2):440~452
- [12] Gou L F, Chipara M, Zaleski J M. *Chem Mater.*, 2007,19 (7):1755~1760
- [13] Jana N R, Gearheart L, Murphy C J. *Chem Commun.*, 2001, (7):617~618
- [14] Wiley B J, Chen Y, Xia Y N, et al. *Nano. Lett.*, 2007,7(4): 1032~1036
- [15] WU Qing-Song(吴青松), ZHAO Yan(赵岩), ZHANG Cai-Bei(张彩碚). *Chem J. Chinese U. (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, 2005,26(3):407~411
- [16] Zhu J J, Liao X H, Chen H Y. *Mater. Res. Bull.*, 2001,36 (9):1687~1692
- [17] Paria S, Khilar K C. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2004,110 (3):75~95
- [18] Cölfen H, Mann S. *Angew. Chem Int. Ed.*, 2003,42 (21): 2350~2365
- [19] Yu J G, Zhao X F, Cheng B, et al. *J. Solid State Chem*, 2005,178(3):861~867
- [20] Wei H, Shen Q, Wang D J, et al. *J. Cryst. Growth*, 2004,

- 260(3~4):545~550
- [21]Qi L M, Li J, Ma J M. *Adv. Mater.*, 2002,14(4):300~303
- [22]Zhang D B, Qi L M, Ma J M. *Adv. Mater.*, 2002,14(20): 1499~1502
- [23]GUO Jing(郭 静), CAO Jie-Ming(曹洁明), ZHENG Ming-Bong(郑明波), et al. *Chinese J. Inorg. Chem(Wuji Huaxue Xuebao)*, 2007,23(4):725~728
- [24]Wang L Y, Chen X, Zhan J, et al. *J. Phys. Chem B*, 2005, 109(8):3189~3194
- [25]GUO Jing(郭 静), DENG Shao-Gao(邓少高), CAO Jie-Ming(曹洁明), et al. *Chinese J. Inorg. Chem(Wuji Huaxue Xuebao)*, 2007,23(4):693~697
- [26]Silva R C, Olofsson G, Schillén K, et al. *J. Phys. Chem B*, 2002,106(6):1239~1246
- [27]Li Y, Holzwarth J F, Wyn-Jones E, et al. *Langmuir*, 2000,16 (26):10515~10520
- [28]Ma Y R, Qi L M, Ma J M, et al. *Langmuir*, 2003,19(9):4040 ~4042
- [29]Ma Y R, Qi L M, Ma J M, et al. *Langmuir*, 2003,19(21): 9079~9085
- [30]Ding Y H, Liu X X, Guo R. *J. Cryst. Growth*, 2007,307(1): 145~154
- [31]Desai P R, Jain N J, Sharma P K, et al. *Colloids Surf. A: Physicochem Eng. Aspects*, 2001,178(1~3):57~69
- [32]Sun Y G, Gates B, Xia Y N, et al. *Nano Lett.*, 2002,2(2): 165~168
- [33]Chen H J, Jia J B, Dong S J. *Nanotechnology*, 2007,18(24): 245601(1~8)