

表面活性剂控制合成不同形貌的纳米硫化铋

张 琪 朱启安* 孙旭峰 龚 敏 张 超

(湘潭大学化学学院环境友好化学与应用省部共建教育部重点实验室,湘潭 411105)

摘要: 采用硝酸铋和硫脲为反应物,通过添加不同的表面活性剂如 Triton X-100+OP-10、TX-10、Triton X-100,用回流法合成了硫化铋纳米花。所得产物用 XRD、EDS、TEM、SAED、SEM 以及 UV-Vis 进行了表征。结果表明,经 85~110 °C 回流反应 3 h,可以得到结晶良好、具有各种形貌的正交晶相的硫化铋纳米花。经计算,其晶胞参数为 $a=0.439\ 34\ \text{nm}$, $b=0.965\ 64\ \text{nm}$, $c=1.118\ 5\ \text{nm}$ 。UV-Vis 分析表明,硫化铋纳米花对光的吸收峰产生了蓝移,带隙能量由体相的 1.3 eV 增加到 1.69~1.90 eV,显示出较强的量子限域效应。表面活性剂对硫化铋的形貌有重要的影响。

关键词: 硫化铋; 表面活性剂; 纳米材料

中图分类号: O614.53²; O613.51

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)04-0547-06

Controlled Synthesis of Bi₂S₃ Nanomaterials with Different Morphologies by Surfactants

ZHANG Qi ZHU Qi-An* SUN Xu-Feng GONG Mi ZHANG Chao

(Key Laboratory of Environmentally Friendly Chemistry and Applications of Ministry of Education,
College of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan, Hunan 411105)

Abstract: Bismuth sulfide (Bi₂S₃) flower-like nanomaterials were synthesized via different surfactants such as Triton X-100+OP-10, TX-10, Triton X-100 by refluxing with bismuth nitrate and thiourea as reactants. The products were characterized by XRD, EDS, TEM, SAED, SEM and UV-Vis techniques. The results show that the well-crystallized bismuth sulfide nanoflowers with different morphologies can be obtained at 85~110 °C for 3 h under refluxing, and the as prepared Bi₂S₃ crystal belongs to the orthorhombic phase with calculated lattice constants $a=0.439\ 34\ \text{nm}$, $b=0.965\ 64\ \text{nm}$, $c=1.118\ 5\ \text{nm}$. UV-Vis analysis exhibits a blue-shift from the band gap of 1.30 eV of bulk Bi₂S₃ to higher energy of 1.69~1.90 eV, which indicates strong quantum confinement effects of these flower-like nanomaterials. The surfactants play a key role in determining the morphology of bismuth sulfide nanostructures.

Key words: Bi₂S₃; surfactant; nanomaterial

纳米 Bi₂S₃ 作为一种重要的无机半导体材料,受到很大的关注。随着 Bi₂S₃ 的纳米化,不仅能引起吸收波长与荧光发射发生蓝移,还能产生非线性光学响应,并增强纳米粒子的氧化还原能力,具有更优异的光电催化活性,在发光材料、非线性光学材料、光催化材料等方面有着广泛的应用前景^[1,2]。Bi₂S₃ 的能带间隙为 1.2~1.7 eV,可以与光电二极管和光电电池相匹配^[3~7]。与一般形貌如球形的纳米硫化铋相

比,花状的纳米硫化铋具有较多的棱、角,相对于处在平面上的原子,在棱、角处的原子具有更高的活性和选择性,所以在催化、传感等领域可能具有更好的应用前景^[9]。以纳米结构为单元,将其自组装为各种分级有序结构是近年来刚刚兴起的研究热点。目前有关 Bi₂S₃ 一维纳米结构、二维纳米结构和三维超级结构的研究已有报道。例如,用阳极氧化(AAO)模板法制备 Bi₂S₃ 纳米花^[8],微波辅助法制备 Bi₂S₃ 纳米

收稿日期:2007-11-26。收修改稿日期:2008-01-23。

国家自然科学基金资助项目(No.20673092),湖南省教育厅科学研究资助项目(No.06C829)。

*通讯联系人。E-mail: zqa7887550@126.com

第一作者:张 琪,女,28 岁,硕士研究生;研究方向:纳米材料的制备和应用。

花^[9-11],表面活性剂辅助法制备 Bi_2S_3 纳米棒^[12]、纳米丝^[6],离子液介质中制备 Bi_2S_3 纳米棒^[7],水热法制备 Bi_2S_3 纳米棒^[4]以及溶剂热法制备 Bi_2S_3 纳米棒^[13]等。

近来,人们认识到纳米材料的形貌和尺寸对其性能有着重要的影响,因此,不同形貌和尺寸的纳米材料的可控制备是非常重要的^[14],而模板诱导自组装是得到理想结构的一种十分有效的方法^[15]。在自然界中,表面活性剂的线性自组装体、嵌段共聚物以及生物大分子都为制备低维纳米结构提供了天然的结构模板。目前,常用来制备 Bi_2S_3 的表面活性剂有 PVP、PEG^[3]、 $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOK}$ 、十六烷基三甲基溴化铵 CTAB^[11]以及 EDTA^[4]等。相对于制备纳米 Bi_2S_3 的其它的方法,如微波辅助法、溶剂热法、水热法等,回流法具有实验装置简单、反应参数容易控制、安全可靠等特点^[7]。因此,本工作以 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ 为反应物,首次通过添加 Triton X-100、TX-10、OP-10 等不同的非离子表面活性剂,采用直接回流法合成了 Bi_2S_3 多晶纳米花,并比较了使用不同非离子表面活性剂对制得的 Bi_2S_3 纳米花形貌的影响。结果表明,表面活性剂可控制 Bi_2S_3 晶体的生长过程、减少团聚,得到结晶良好的各种形貌的硫化铋纳米花。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:硝酸铋 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$,分析纯,广东汕头市西陇化工厂;硫脲 $[(\text{NH}_2)_2\text{CS}]$,分析纯,广东台山化工厂;壬基酚聚氧乙烯醚(OP-10),化学纯,天津市光复精细化工研究所;十二烷基酚聚氧乙烯醚(TX-

10),化学纯,上海威呈化工有限公司;对(1,1,3,3-四甲基丁基)-苯基聚氧乙烯醚(Triton X-100),化学纯,广东汕头市西陇化工厂;无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)和丙酮(CH_3COCH_3)均为国产分析纯试剂。

仪器:日本理学 D/max-rA 型 X 射线衍射仪(XRD),靶电压 50 kV,靶电流 100 mA, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射, $\lambda=0.154\,06\text{ nm}$,石墨单色器,阶宽 0.01° ,扫描范围 $10^\circ\sim 70^\circ$,扫描速度 $4^\circ\cdot\text{min}^{-1}$,并用连续扫描方式收集数据;日本电子 JSM-6360LV 型扫描电子显微镜(SEM),加速电压 25 kV;美国伊达克斯 GENESIS 60S 型能谱分析仪(EDS);荷兰飞利浦 Tecnai G2 20 ST 型透射电子显微镜(TEM),加速电压 200 kV;美国珀金埃尔默公司 PerkinElmer Lambda-25 型紫外-可见分光光度计;巩义市予华仪器责任有限公司 DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器。

1.2 样品的制备

将 0.48 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 0.63 g 硫脲加入到装有 20 mL 蒸馏水的 100 mL 圆底烧瓶中,常温下剧烈磁力搅拌直至得到橙色溶液。然后,在 $85\sim 110\text{ }^\circ\text{C}$ 下回流反应 3 h,同时不断搅拌。回流约 20 min 后开始生成黑色沉淀,随着反应的进行黑色沉淀越来越多。反应结束以后,自然冷却至室温,将沉淀离心分离,先用丙酮、再用蒸馏水和无水乙醇多次交替洗涤。最后,于 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 12 h 得到样品。

保持其它条件不变,分别加入不同种类和不同用量的表面活性剂制备出样品(为防止粘度太大不利于搅动,体系中加入少量的乙醇)。实验分组及反应条件如表 1 所示。

表 1 实验分组及反应条件
Table 1 Groups of experiment and reaction conditions

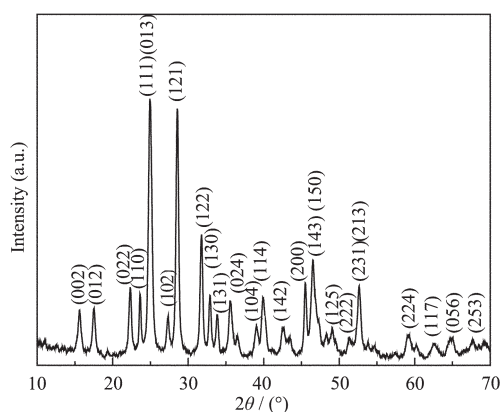
	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} / \text{g}$	Thiourea / g	OP-10 / mL	TX-10 / mL	Triton-100 / mL	Distilled water / mL	Ethanol / mL
A	0.48	0.63	5.00		5.00	10.00	5.00
B	0.48	0.63		10.00		10.00	5.00
C	0.48	0.63			10.00	10.00	5.00

2 结果与讨论

2.1 样品的 XRD 分析

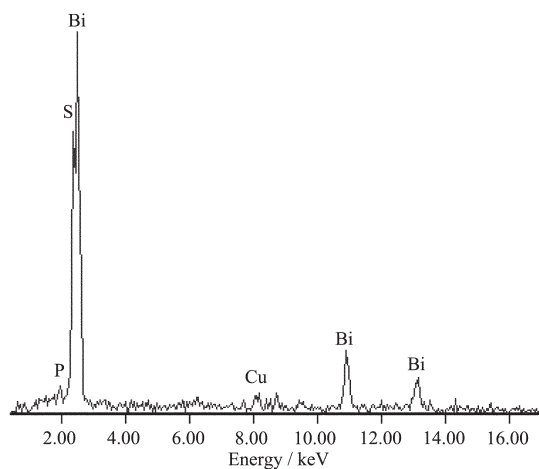
图 1 是以水为溶剂,在不添加表面活性剂的条件下制得的 Bi_2S_3 纳米花的 XRD 图(在其它条件下制备的 Bi_2S_3 的 XRD 图与此图基本一致)。对其进行晶面指标化,所有的衍射峰都可以归结到正交相的 Bi_2S_3 (PDF:84-0279),没有杂质峰,表明产品的纯度较

高。经计算,其晶胞参数 $a=0.439\,34\text{ nm}$ 、 $b=0.965\,64\text{ nm}$ 、 $c=1.118\,5\text{ nm}$,属 $Pmcn(62)$ 空间群。从图 1 还可以看出,衍射峰峰形尖锐,各衍射峰强度较高,表明样品结晶较好,晶体生长完整;与标准卡片相比,(111)/(013)和(121)晶面衍射峰的相对强度发生了变化,(111)/(013)面衍射峰增强,说明 Bi_2S_3 沿(111)/(013)晶面择优生长。用 Scherrer 公式由(122)面衍射峰的半峰宽算得晶粒的平均粒径约为 28.3 nm。

图1 Bi_2S_3 的 XRD 图Fig.1 XRD pattern of as-prepared Bi_2S_3

2.2 样品的 EDS 分析

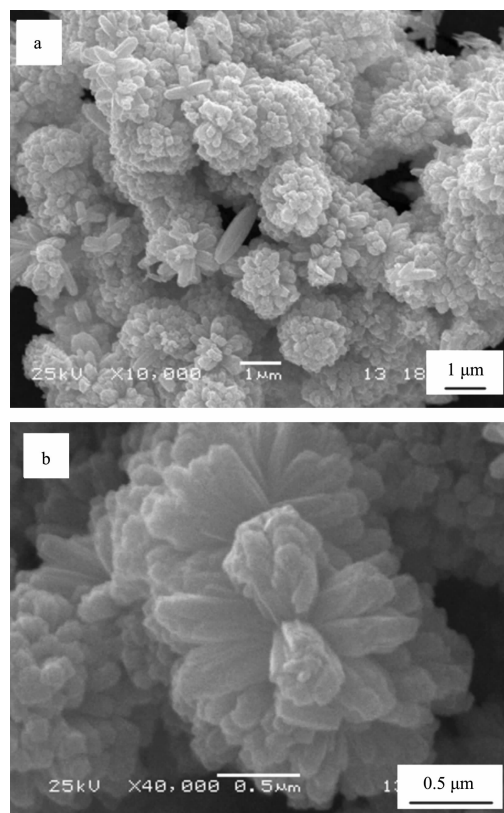
图2为样品的选区能谱图。由图2可以看出样品中含有 Bi、S、Cu、P 等元素,其中铋元素与硫元素的原子个数比为 41.97:58.03,约为 2:3,与理论值基本一致,也与 XRD 分析结果相符。图谱中出现的 Cu、P 元素是由样品台造成的。

图2 Bi_2S_3 的 EDS 图Fig.2 EDS spectrum of as-prepared Bi_2S_3

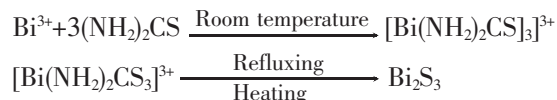
2.3 样品的 SEM 表征

图3是以水为溶剂,在不添加表面活性剂的条件下得到的 Bi_2S_3 纳米花不同放大倍数的 SEM 图。由图3可见, Bi_2S_3 纳米花大小较均匀,花的直径约 1.6~1.7 μm ,有团聚现象,其外观象一大簇菜花团(图3a);从高倍率图(图3b)进一步仔细观察,每朵花是由数十个纳米花瓣沿同一中心点向外发散组成的。每个花瓣长约 450~500 nm、直径约 220 nm,端部能清晰看到表面的凸起。

晶体的生长行为主要是由晶体的内部结构决定

图3 未添加表面活性剂制备的 Bi_2S_3 纳米花的 SEM 图Fig.3 SEM images of the as-prepared Bi_2S_3 nanoflowers without surfactants

的,在不受外界干扰的条件下符合该晶体的生长规律。 Bi_2S_3 是一种具有高度各向异性的半导体材料,属于正交晶系,可沿着层状结构方向平行生长^[3],易形成花、棒结构^[8]。据有关文献报道,以硫脲为硫源, Bi_2S_3 的形成过程^[4,9,16]包括两步:首先, Bi^{3+} 与 $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ 在室温下作用形成 $\text{Bi}-(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ 配合物,在反应过程中也能观察到溶液的颜色发生了明显的变化,单独的 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ 溶液均为无色,当它们在本实验条件下混合后变成明显的橙黄色溶液。然后, $\text{Bi}-(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ 配合物在回流、加热的作用下,形成黑色的沉淀,XRD 分析也表明该黑色沉淀为 Bi_2S_3 。整个过程可以表示为:

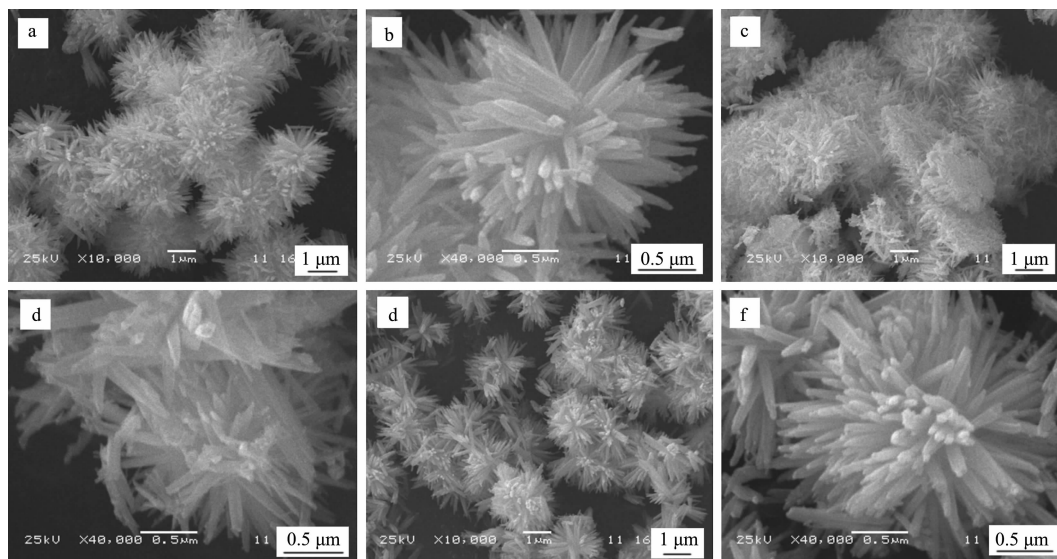


据报道^[3], Bi_2S_3 是一种高度各向异性的半导体材料,具有平行于生长方向的层状结构。它由无数带状的聚合体(Bi_4S_6)通过 Bi 原子和 S 原子间的分子间作用力连接在一起。其具有的高度各向异性及层状结构的特点,导致其易沿 c 轴方向成核生长而形成一维纳米花瓣^[3]。在本实验中,加热、回流 20 min

后就能看到溶液中有黑色物质出现,说明许多 Bi_2S_3 晶核开始形成。然后,许多新生的 Bi_2S_3 团簇聚集在一起形成小的团聚体,这种小团聚体可能通过固相-溶液-固相生长机理(即 SSS 机理)^[3,17]或导向排列生长机理^[3,18,19]在其表面能量有利的位置优先生长,并沿 c 轴方向各向异性生长为各种形貌的一维纳米花瓣,最终导致纳米花的形成^[3,4,8,20]。不过,纳米花确切的形成机理仍不清楚,有待进一步研究。

图 4 为添加不同的非离子型表面活性剂制备的 Bi_2S_3 纳米花的 SEM 图。由图 4 可以看出,样品的形貌各不相同,但整体外观都是纳米花,生长致密均匀,表面光滑,结晶度良好。A 组产物的形貌如图 4a

和 4b 所示。仔细观察,纳米花的整体形貌象肿胀的短叶沿阶草,直径约 $1.9\sim 2.5\ \mu\text{m}$,它是由许多纳米棒沿同一中心点发散组合而成的,单个纳米棒花瓣长约 $800\sim 900\ \text{nm}$,中部截面为圆形,直径约 $130\sim 170\ \text{nm}$,端部较尖约 $70\sim 90\ \text{nm}$ 。B 组产物的形貌如图 4c 和 4d 所示。从图 4c 和 4d 可以看出, Bi_2S_3 纳米花的整体形貌象网球花,花的形貌没有 A 组排列有序,直径约 $1.6\sim 2.0\ \mu\text{m}$,单个花瓣长约 $700\sim 900\ \text{nm}$,直径约 $90\sim 120\ \text{nm}$,端部较尖约 $70\sim 80\ \text{nm}$ 。C 组产物的形貌如图 4e 和 4f 所示,纳米花的整体形貌象雏菊花,直径约 $2.5\sim 3.0\ \mu\text{m}$,单个花瓣长约 $1\ 000\sim 1\ 200\ \text{nm}$,直径约 $100\ \text{nm}$,端部较尖约 $60\sim 80\ \text{nm}$ 。

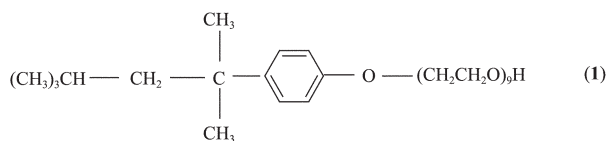


(a), (b) Triton X-100 and OP-10 as surfactants; (c), (d) TX-10 as surfactant; (e), (f) Triton X-100 as surfactants

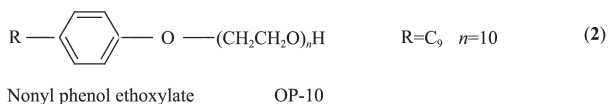
图 4 添加不同表面活性剂制备的 Bi_2S_3 纳米花的 SEM 图

Fig.4 SEM images of the Bi_2S_3 nanoflowers prepared using different surfactants

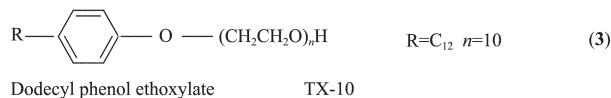
综合图 3、图 4 发现,在非离子表面活性剂的存在下,硫化铋纳米花花的形貌特征更加突出,花瓣更加细长,长径比更大。这是由于表面活性剂的存在,改变了硫化铋晶体固有的生长习性,导致其形貌发生改变^[9]。这里选择的是 3 种聚氧乙烯型非离子表面活性剂,结构式如下所示:



4-(1, 1, 3, 3-Tetramethylbutyl)phenyl-polyethylene glycol Triton X-100



Nonyl phenol ethoxylate OP-10



Dodecyl phenol ethoxylate TX-10

对比化学式不难发现,它们的聚氧乙烯链长度差不多,而且所含的烷基单元数目介于 8~12 之间,空间长度近似^[21],所以作为表面活性剂对 Bi_2S_3 纳米结构的形貌影响类似(如图 4 所示),加入这几种表面活性剂均形成了花瓣长径比更大的纳米花,但这几种表面活性剂的结构又有差别,因而形成花的形貌也有差别。从热力学的观点看^[22],纳米花比纳米颗粒比表面积更大,因而形成纳米花表面能会增加,从能量上看是不利的。Zhao 等^[22]认为,这种不稳定花状形貌的形成是速率控制生长过程,生长过程受动力学因素的控制。使用表面活性剂能控制 Bi_2S_3 的形貌

可能正是由于表面活性剂与不同晶面的作用力不同,在晶体生长阶段,改变了不同晶面方向的生长速度^[23,24],使其横向的生长被抑制。因此,添加表面活性剂形成花的花瓣更加细长^[3,25]。文献^[26]认为溶剂的物理化学性质对反应物的溶解度、反应物在介质中的扩散速度都有显著的影响,从而会对产物的形貌有所影响。另外,表面活性剂很容易吸附在晶体的表面,其分子上的长碳链可以起到防止产品团聚的作用。

2.4 样品的 TEM 表征

图 5 是 A 组产物的 TEM 照片和相应的 SAED 图。从 TEM 照片中可以看出 Bi_2S_3 纳米花是由纳米棒自组装形成的,棒的长度约为 $1.9\ \mu\text{m}$,直径约 $150\sim 200\ \text{nm}$,两端较细,形状象梭形,这与图 4a 和 4b 花瓣的 SEM 形貌相对应。同心环状电子衍射图表明 Bi_2S_3 纳米花是由多晶颗粒组成。

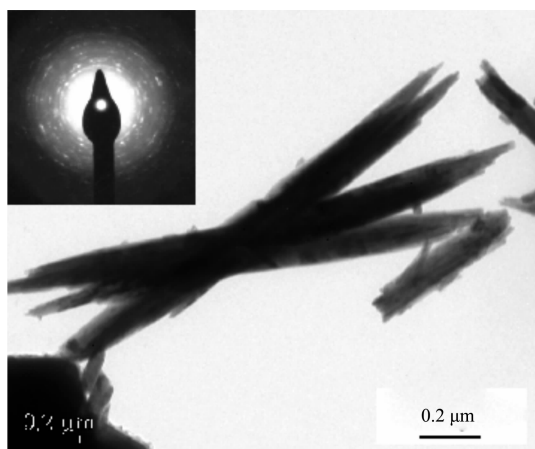
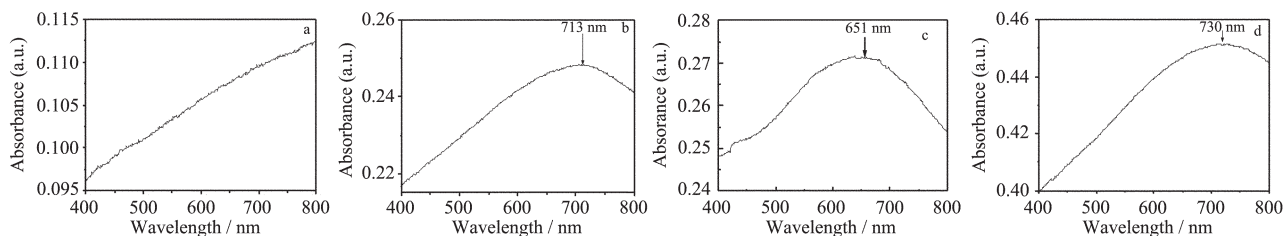


图 5 添加 Triton-100 和 OP-10 所制样品的 TEM 照片和相应的 SAED 图(插图)

Fig.5 TEM image with the corresponding SAED pattern (inset) of the as-prepared Bi_2S_3 with Triton-100 and OP-10

2.6 样品的 UV-Vis 分析

图 6 为其他条件相同时,添加不同的表面活性

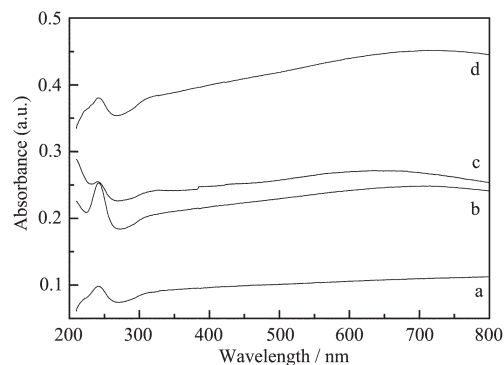


(a) without surfactants; (b) Triton X-100 and OP-10 as surfactants; (c) TX-10 as surfactant; (d) Triton X-100 as surfactant

图 7 Bi_2S_3 纳米花的 UV-Vis 局部放大图

Fig.7 Partial amplification of UV-Vis spectra of Bi_2S_3 nanoflowers

剂制备的硫化铋纳米花的紫外-可见吸收光谱。其中 a 为不添加表面活性剂,仅以水为溶剂制备的硫化铋纳米花的谱图;b 为 A 组产物的谱图;c 为 B 组产物的谱图;d 为 C 组产物的谱图。由图 6 可看出,a, b, c, d 分别在 241 nm 、 245 nm 、 242 nm 、 245 nm 附近有一吸收峰,相比体相硫化铋的吸收峰 232 nm 发生了明显的红移,这可能是由于量子尺寸效应造成的^[7]。比较这些曲线知,按 a, b, c, d 的顺序样品对光的吸收强度增大,这是由于生成的纳米花的花瓣更加细长、长径比更大、从而比表面更大的缘故。图 7 为图 6 在可见光区的局部放大图。由图 7 可见,不添加表面活性剂即仅以水为溶剂制得的样品在 $610\sim 750\text{ nm}$ 之间没有出现明显的吸收峰,这可能是由于纳米花的尺寸分布不均导致了吸收带变宽,吸收峰的位置不太明显的原因^[7]。曲线 b、c 和 d 在可见光区 $610\sim 750\text{ nm}$ 有较宽的吸收峰,其对应的最大吸收峰的波长分别为 713 nm (1.74 eV)、 651 nm (1.90 eV) 和 730 nm (1.69 eV)。这一结果比体相 Bi_2S_3 吸收峰 [956 nm (1.3 eV)] 的能量更高^[6,19],这是由于量子限域效应使



(a) without surfactant; (b) Triton X-100 and OP-10 as surfactants; (c) TX-10 as surfactant; (d) Triton X-100 as surfactant

图 6 添加不同表面活性剂制备的 Bi_2S_3 纳米花的 UV-Vis 图

Fig.6 UV-Vis spectra of Bi_2S_3 nanoflowers with different surfactants

吸收峰产生了蓝移的原因^[20,21]。因此添加表面活性剂制得的 Bi₂S₃ 纳米花的光学性质发生了改变,这与文献^[5]报道的结论一致。

3 结 论

本文采用回流法,以硝酸铋和硫脲为反应物,通过添加非离子表面活性剂 Triton X-100+OP-10、TX-10、Triton X-100 制备出了不同形貌的硫化铋纳米花,并用 XRD,SEM,TEM,EDS,SAED 以及 UV-Vis 等手段对其形貌、结构及光学性质进行了表征。结果表明,所制备的产物为正交晶系的多晶 Bi₂S₃ 纳米花。表面活性剂对控制纳米花的形貌有重要的作用,Bi₂S₃ 形貌和尺寸的改变导致了光学性质的变化。

参考文献:

- [1] GONG Min(龚 敏), TAN Yi -Wen(谭仪文), SUN Xu-Feng(孙旭峰), et al. *Natural Sci. J. Xiangtan Univ. (Xiangtan Daxue Ziran Kexue Xuebao)*, **2007**,**29**(1):70~74
- [2] YUAN Ai-Hua(袁爱华), WANG Ping(汪 萍), PAN Li(潘 励), et al. *Chin. J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**(3):559~562
- [3] An C H, Wang S T, Liu Y Q. *Mater. Lett.*, **2007**,**61**(11~12): 2284~2287
- [4] Lu J, Han Q F, Yang X J, et al. *Mater. Lett.*, **2007**,**61**(16): 3425~3428
- [5] Han Q F, Chen J, Yang X J, et al. *J. Phys. Chem. C.*, **2007**, **111**(38):14072~14077
- [6] Yu X L, Cao C B, Zhu H S. *Solid State Commun.*, **2005**,**134** (4):239~243
- [7] ZHAO Rong-Xiang(赵荣祥), XU Zhu-De(徐铸德), LI He(李 赫), et al. *Chin. J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(5):839~843
- [8] Zhao W B, Zhu J J, Xu J Z, et al. *Inorg. Chem. commun.*, **2004**,**7**(7):847~850
- [9] Lu J, Han Q F, Yang X J, et al. *Mater. Lett.*, **2007**,**61**(14~15): 2883~2886
- [10] Liao X H, Wang H, Zhu J J, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2001**, **36**:2339~2346
- [11] Jiang Y, Zhu Y J, Xu Z L. *Mater. Lett.*, **2006**,**60**(17~18): 2294~2298
- [12] Ma X Y, Liu L, Mo W L, et al. *J. Cryst. Growth*, **2007**,**306** (1):159~165
- [13] LIU Huan(刘 欢), DI Jin(翟 锦), JIANG Lei(江 雷). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**(4): 585~597
- [14] GUAN Xiao- Yan(管小艳), DENG Jian-Cheng(邓建成), ZHOU Yan(周 艳), et al. *J. Xiangtan Univ. Natural Sci. (Xiangtan Daxue Ziran Kexue Xuebao)*, **2006**,**28**(2):66~69
- [15] Shi H Q, Zhou X D, Xun F, et al. *Mater. Lett.*, **2006**,**60**(15): 1793~1795
- [16] XIA Jiu-Bao(夏军保), XU Zhu-De(徐铸德), CHEN Wei-Xiang(陈卫祥), et al. *Acta Chim. Sinica(Huaxue Xuebao)*, **2004**,**62**(20):2109~2112
- [17] Gates B, Yin Y, Xia Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**,**122**:12582 ~12583
- [18] Chen X Y, Zhang Z J, Qiu Z G, et al. *Solid State Comm.*, **2006**,**140**:267~269
- [19] ZHUANG Jia(庄 稼), CHI Yan-Hua(迟燕华), WANG Dong(王 栋). *J. Inorg. Mater. (Wuji Cailiao Xuebao)*, **2007**,**22**(1): 40~44
- [20] Luo Y S, Li S Q, Ren Q F, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2007**,**7** (1):87~92
- [21] Jiang J, Yu S H, Yao W T, et al. *Chem. Mater.*, **2005**,**17** (24):6094~6100
- [22] Zhao X F, Yu J g, Cheng B. *Mater. Chem. Phys.*, **2007**,**101**: 379~382
- [23] Yu J G, Guo H T, Davis S A, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2006**,**16**,2035~2041
- [24] Yu J G, Zhao X F, Liu S W, et al. *Appl. Phys. A*, **2007**,**87**, 113~120
- [25] REN Chong-Gui(任崇桂), XU Jian(徐 建), JIA Yan-Jin(贾晏金), et al. *Acta Chim. Sinica(Huaxue Xuebao)*, **2007**, **65**(5):459~464
- [26] Zhao P, Wang J, Cheng G, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**(45):22400~22406