

水热法合成 ReMn_2O_5 ($\text{Re}=\text{Gd}, \text{Sm}, \text{Yb}$) 纳米粉体

彭建洪¹ 朱刚强² 王 娟¹ 刘晓洁¹ 张晓曼¹ 许云华^{*1}

(¹ 西安建筑科技大学, 陕西省纳米材料与技术重点实验室, 西安 710055)

(² 陕西师范大学物理学与信息技术学院, 西安 710062)

摘要: 本文采用水热法, 以 KMnO_4 和 $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ 为锰源, 在 250 °C 反应 24 h 合成了高各向异性的 GdMn_2O_5 、 SmMn_2O_5 和 YbMn_2O_5 纳米粉体。利用 X 射线粉末衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、选区电子衍射(SAED)、和高分辨透射电镜(HRTEM)对产物的结构和形貌进行了表征。结果表明, 所制备的 ReMn_2O_5 ($\text{Re}=\text{Gd}, \text{Sm}, \text{Yb}$) 均为正交相结构。反应溶液中碱性矿化剂浓度对产物的形貌和尺寸有重要的影响。通过实验结果分析了纳米结构的形成机理。

关键词: 纳米粉体; 多铁性; 水热合成; 形貌

中图分类号: O614.33; O614.34

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)06-1067-06

Synthesis of ReMn_2O_5 ($\text{Re}=\text{Gd}, \text{Sm}, \text{Yb}$) Nanopowders by Hydrothermal Method

PENG Jian-Hong¹ ZHU Gang-Qiang² WANG Juan¹ LIU Xiao-Jie¹ ZHANG Xiao-Man¹ XU Yun-Hua^{*1}

(¹Xi'an University of Architecture & Technology, Shaanxi Provincial Key Laboratory for

Nano-structured Materials and Technology, Xi'an 710055)

(²School of Physics and Information Technology, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062)

Abstract: Single-phase ReMn_2O_5 ($\text{Re}=\text{Gd}, \text{Sm}$ and Yb) nanostructures have been successfully synthesized via a simple hydrothermal process at 250 °C for 24 h using KMnO_4 and $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ as manganese sources. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and selective area electron diffraction patterns (SAED) were used to characterize the as-synthesized samples. The results reveal that the as-synthesized ReMn_2O_5 ($\text{Re}=\text{Gd}, \text{Sm}$ and Yb) are of orthorhombic structure. The effect of NaOH concentration on the structures and size of the final products has been studied, and a possible formation mechanism of ReMn_2O_5 ($\text{Re}=\text{Gd}, \text{Sm}$ and Yb) was proposed based on the experiment results.

Key words: nanopowder; multiferroic; hydrothermal synthesis; morphology

随着人类对生态环保、材料性能以及尺寸越来越高的要求, 开发研制原子尺度的新材料和设计整合不同材料的特性成为新材料研究的焦点。科学家们提出了可以制造兼备铁电性和铁磁性的功能纳米材料, 这种特殊的功能材料在信息存储、微波领域、高压输电线路的电流测量、宽波段磁探测以及

多功能电子设备如传感器、制动器、感应器、转换器等方面都颇具发展潜力, 受到学术和工程领域的广泛关注^[1-3]。

多重铁性原指具有两者或两者以上铁电、铁磁或铁弹性能, 但现在也把反铁电、反铁磁及螺旋铁磁性归入其中。目前研究较多的是具有铁电、(反)铁

收稿日期: 2008-12-22。收修改稿日期: 2009-03-13。

陕西省重点实验室项目计划(No.08JZ38)资助。

*通讯联系人。E-mail: xuyunhua@vip.163.com; Tel: 029-82202531

第一作者: 彭建洪, 男, 30 岁, 博士研究生; 研究方向: 纳米功能材料。

磁耦合性能的单相或复合材料,这类材料在外加电场可以诱发铁磁性,也可以诱发铁电性,存在乘积关系的磁电效应^[4-6]。 ReMn_2O_5 ($\text{Re}=\text{稀土}, \text{Bi}$) 是一类具有复杂分子结构和内部相互机理的多重铁性材料。Alonso 等利用 X-射线衍射分析发现 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 离子占据晶体中的不同位置,分别为氧八面体中心和四棱锥底中心^[7]。这类材料的铁电相变温度在 25~39 K 左右,反铁磁相变温度在 39~45 K 左右。早在 1964 年 Quezel 等就提到过这类晶体,最近发现其在低温下存在多重铁性。Chapon 等利用中子衍射技术探测了 TbMn_2O_5 的磁相变相图,发现在磁相变点,介电常数异常,晶体中存在自旋-晶格耦合^[8,9]。通常,制备这类单相多价态锰氧化物时需要一个高温、高压条件。为了简化制备条件研究者们又发展了溶胶-凝胶和自蔓延燃烧法等合成方法来制备 ReMn_2O_5 ($\text{Re}=\text{稀土}$) 粉体^[10,11]。而这些方法需要一个较高后期处理温度,而且容易造成粉体的团聚。水热法作为一种重要的化学方法常用来合成各种形貌和尺寸的纳米粉体。它能够通过控制反应条件来调控颗粒的粒度、形貌、相组成等,是一种很有前途的粉体制备方法^[14]。因此,Chen 等利用水热法制备了大量微米尺寸 ReMn_2O_5 ($\text{Re}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Bi}$) 的粉体^[12]。然而,还没有报道过利用水热法通过调节溶液中碱的浓度来制备高长径比的 ReMn_2O_5 ($\text{Re}=\text{稀土}$) 纳米粉体。

本文,采用水热法在 250 °C 反应 24 h 制备了高长径比的 GdMn_2O_5 、 SmMn_2O_5 和 YbMn_2O_5 纳米棒。利用 X 射线衍射、透射电镜、选区电子衍射和高分辨透射电镜等分析手段表征了 ReMn_2O_5 ($\text{Re}=\text{Gd}, \text{Sm}, \text{Yb}$) 纳米结构。研究了反应溶液中碱性矿化剂对产物尺寸和晶相结构的影响,并且分析了产物的形成机理。

1 实验部分

1.1 试剂

硝酸(西安化学试剂厂); KMnO_4 (分析纯,国药集团化学试剂有限公司); $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ (分析纯,国药集团化学试剂有限公司); NaOH (分析纯,国药集团化学试剂有限公司); Re_2O_3 ($\text{Re}=\text{Gd}, \text{Sm}, \text{Yb}$, 国药集团化学试剂有限公司,纯度为 99.99%);去离子水为实验室自制。

1.2 实验过程

称取一定量的 Re_2O_3 ($\text{Re}=\text{Gd}, \text{Sm}, \text{Yb}$) 溶于 2

$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸溶液中形成 $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Re}(\text{NO}_3)_3$ ($\text{Re}=\text{Gd}, \text{Sm}, \text{Yb}$) 标准溶液。量取 12.5 mL $\text{Re}(\text{NO}_3)_3$ ($\text{Re}=\text{Gd}, \text{Sm}, \text{Yb}$) 倒入 50 mL 烧杯中,然后向溶液中加入计量的高锰酸钾和醋酸锰,搅拌 20 min 后加入一定量的 NaOH ,继续搅拌 5 min;在所制备的前驱物加入去离子水至 25 mL 后将所得的前驱物装入 40 mL 的反应釜中。最后将反应釜放入恒温箱中在 250 °C 反应 24 h,反应结束后将粉体用去离子水清洗至中性后在 80 °C 烘干。

1.3 样品的表征

采用日本理学 D/max2550/PC 型 X 射线衍射仪对 ReMn_2O_5 ($\text{Re}=\text{Gd}, \text{Sm}, \text{Yb}$) 粉体进行物相定性和结构分析,测试条件为:铜靶辐射源($\lambda=0.154\ 06\text{ nm}$),石墨单色器,管电压 40 kV,管电流 50 mA,扫描速度 $10^\circ\cdot\text{min}^{-1}$,狭缝宽 10 mm,步长 0.02° ,测量范围为 $10^\circ\sim 70^\circ$;用荷兰 Quanta 200 型环境扫描电镜 (SEM) 和日本 JEM-3010 型透射电镜 (TEM) 观察粉体的颗粒尺寸和形貌。

2 结果与讨论

2.1 粉体结构和形貌的分析

图 1 是以高锰酸钾和醋酸锰为锰源,在 250 °C 条件下反应 24 h 所制备产物的 XRD 图。图 1a 和 b 分别是 NaOH 浓度为 $5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时所制备 GdMn_2O_5 和 SmMn_2O_5 粉体的 XRD 图。图 1c 是 NaOH 浓度为 $0.3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时所制备 YbMn_2O_5 粉体的 XRD 图。图 1a 中所有的衍射峰与正交相 GdMn_2O_5 (PDF No.52-0301) 的衍射峰相对应,经计算其晶格常数为 $a=0.7365\text{ nm}$ 、 $b=0.8534\text{ nm}$ 和 $c=0.5694\text{ nm}$;图 1b 中所有的衍射峰与正交相 SmMn_2O_5 (PDF No.52-1096)

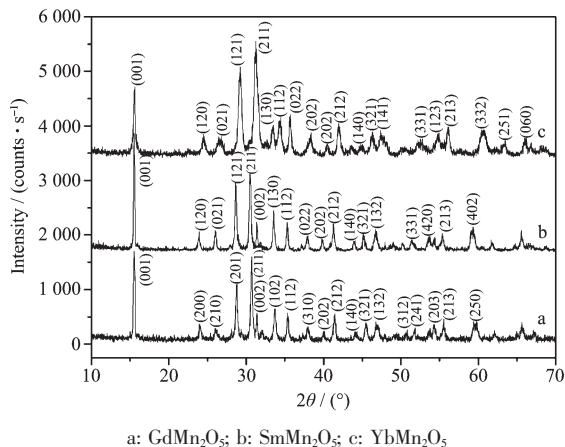


图 1 样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the final products

的衍射峰相对应,经计算其晶格常数分别 $a=0.7436$ nm、 $b=0.8568$ nm 和 $c=0.5692$ nm;图 1c 中 XRD 图中所有的衍射峰与正交相 YbMn_2O_5 (PDF No.88-0087) 的衍射峰相对应,经计算其晶格常数为 $a=0.7208$ nm、 $b=0.8448$ nm 和 $c=0.5765$ nm。所有 XRD 图中均没有杂相的衍射峰,这说明在碱浓度为 5 和 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下可以分别制备出纯净的 ReMn_2O_5 ($\text{Re}=\text{Gd}, \text{Sm}$) 和 YbMn_2O_5 粉体。

利用 TEM 观察水热产物的形貌。图 2 是 NaOH 浓度为 5.0 和 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时分别所制备 RMn_2O_5 ($\text{R}=\text{Gd}, \text{Sm}$) 和 YbMn_2O_5 产物的 TEM 图。从图 2a 中可以看出,所制备的 GdMn_2O_5 粉体是由一些棒状的产物组成,这些纳米棒的直径为 50~150 nm,长为 200~400 nm。图 2b 是单片 GdMn_2O_5 纳米棒顶端的 HRTEM 图,从图中可以清晰看到晶格的排列,并测出了两个相邻晶格间的间距为 0.57 nm,对应着 GdMn_2O_5 正交相(001)晶面的间距。我们从同一根纳

米棒的不同地方得到同样的结果,这表明该样品中的 GdMn_2O_5 纳米棒为单晶并且沿(001)晶面生长。图 2c 是 SmMn_2O_5 粉体的 TEM 图,从图中可以看出产物是由直径为 80~200 nm、长约 1 000 nm 的纳米棒组成。图 2d 是图 2c 中所对应纳米棒的 HRTEM 图,从图中测出了两个相邻晶格间的间距为 0.57 nm,对应着正交相 SmMn_2O_5 (001)晶面的间距,这表明该样品中的 SmMn_2O_5 纳米线为单晶并且沿(001)晶面生长。图 2e 是反应温度为 250 $^{\circ}\text{C}$,NaOH 浓度为 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 所制备 YbMn_2O_5 粉体的 TEM 图片,从图中可以观察到大量均匀的纳米棒,其直径约为 40 nm,长约为 500 nm。单根纳米棒顶端的 HRTEM 图,如图 2f。从图中可以观测到整齐晶格的排列,并测出了 2 个相邻晶格间的间距为 0.58 nm,对应着 YbMn_2O_5 正交相(001)晶面的间距。图 2f 中的插图是纳米线所对应 SAED 衍射图谱,并可以计算出纳米棒是沿着(001)晶面生长。

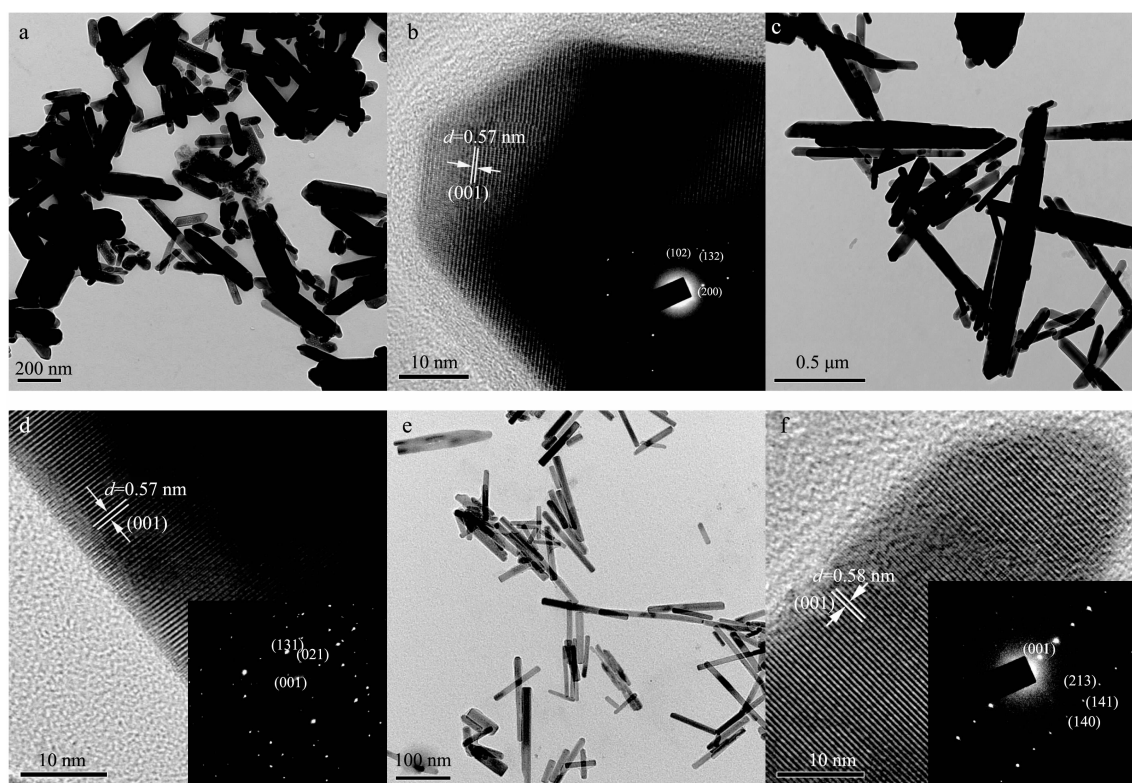


图 2 (a) GdMn_2O_5 纳米棒的 TEM 图片; (b) 单根 GdMn_2O_5 纳米棒的 HRTEM 图片(内插图为 SAED 图谱); (c) SmMn_2O_5 纳米棒的 TEM 图片; (d) 单根 SmMn_2O_5 纳米棒的 HRTEM 图片(内插图为 SAED 图谱); (e) YbMn_2O_5 纳米棒的 TEM 图片; (f) YbMn_2O_5 纳米棒的 HRTEM 图片(内插图为 SAED 图谱)

Fig.2 (a) TEM image of the as-synthesized GdMn_2O_5 nanorods; (b) HRTEM image of the GdMn_2O_5 nanorod (inset SEAD pattern of the nanorod); (c) TEM image of the as-synthesized SmMn_2O_5 nanorods; (d) HRTEM image of the SmMn_2O_5 nanorod (inset SEAD pattern of the nanorod); (e) TEM image of the as-synthesized YbMn_2O_5 nanorods; (f) HRTEM image of the YbMn_2O_5 nanorod (inset SEAD pattern of the nanorod)

2.2 碱浓度对产物结构和形貌的影响

通常反应溶液中的矿化剂浓度会影响产物的结构和尺寸,常通过控制碱浓度来控制产物的尺寸和形貌^[15,16],本文中为了研究碱浓度对 ReMn_2O_5 ($\text{Re}=\text{Gd}, \text{Sm}$) 和 YbMn_2O_5 物相和尺寸的影响,研究了 0.3、1.0、2.0 和 5.0 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 浓度对 ReMn_2O_5 ($\text{Re}=\text{Gd}, \text{Sm}$) 以及 0.1、0.5、2.0 和 5.0 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 浓度对 YbMn_2O_5 产物的影响。图 3A 和 3B 分别是不同碱浓度下所制备 GdMn_2O_5 和 SmMn_2O_5 粉体的 XRD 图谱。从图中可以看出,所制备的均为纯净的 GdMn_2O_5 和 SmMn_2O_5 粉体,并无其他杂相;并且随着碱浓度的增加,衍射峰的强度在增强,而且(001)

晶面的衍射峰增大的更加明显,这说明随着碱浓度的增加产物的结晶度增强且颗粒在(001)晶面的生长更快。图 3C 是不同碱浓度下所制备 YbMn_2O_5 粉体的 XRD 图。从图 3C(a,b)中可以观测到当碱浓度较低时所制备的均是纯净的正交相六方相 YbMn_2O_5 粉体;当碱浓度高于 2 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,所制备的粉体中有 Na_xMnO_2 和六方相 YbMnO_3 杂相的出现,且随着碱浓度的增加,杂相 Na_xMnO_2 和 YbMnO_3 的衍射峰不断加强,说明产物的杂相的比例增大,如图 3C(c,d)。

图 4 是反应温度为 250 $^{\circ}\text{C}$,碱浓度为 0.3 和 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时分别所制备 ReMn_2O_5 ($\text{Re}=\text{Gd}, \text{Sm}$) 和

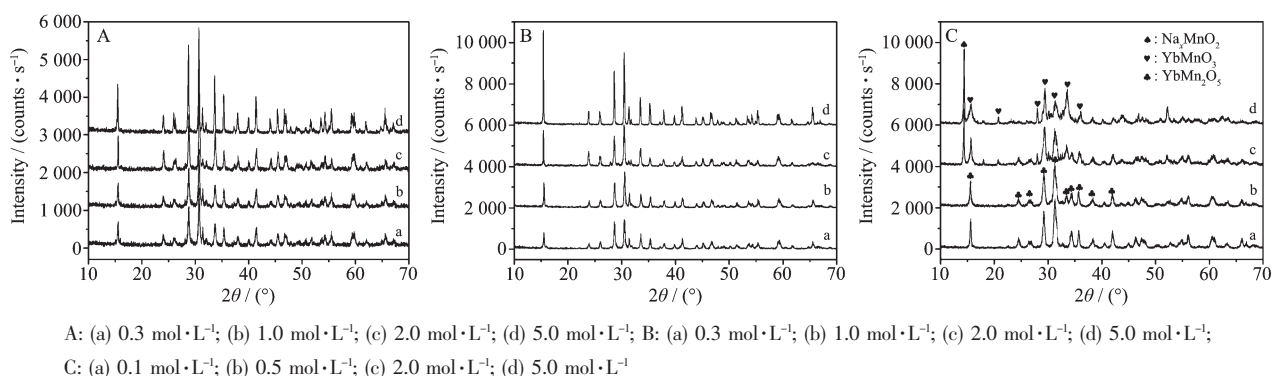


图 3 (A) 不同碱浓度下所制备 GdMn_2O_5 粉体的 XRD 图; (B) 不同碱浓度下所制备 SmMn_2O_5 粉体的 XRD 图; (C) 不同碱浓度下所制备 YbMn_2O_5 粉体的 XRD 图

Fig.3 (A) XRD patterns of GdMn_2O_5 powders synthesized with different NaOH concentration, (B) XRD patterns of SmMn_2O_5 powders synthesized with different NaOH concentration, (C) XRD patterns of YbMn_2O_5 powders synthesized with different NaOH concentration

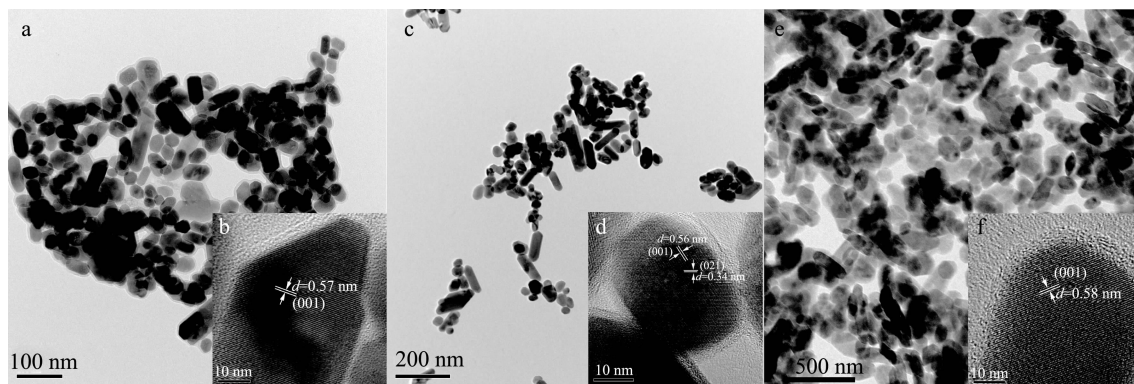
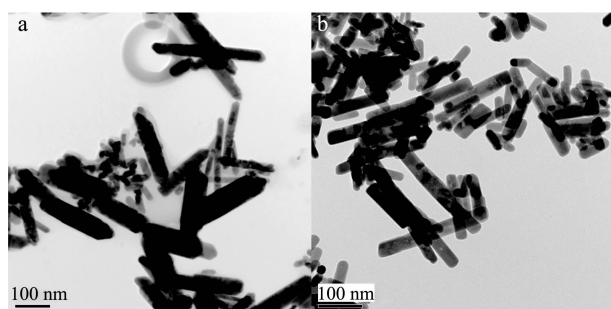


图 4 (a) NaOH 浓度为 0.3 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时所制备 GdMn_2O_5 纳米颗粒的 TEM 图片; (b) 单个 GdMn_2O_5 纳米颗粒的 HRTEM 图片; (c) NaOH 浓度为 0.3 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时所制备 SmMn_2O_5 纳米颗粒的 TEM 图片; (d) 单根 SmMn_2O_5 纳米颗粒的 HRTEM 图片; (e) NaOH 浓度为 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时所制备 YbMn_2O_5 纳米颗粒的 TEM 图片; (f) 单个 YbMn_2O_5 纳米颗粒的 HRTEM 图片

Fig.4 (a) TEM image of the as-synthesized GdMn_2O_5 nanoparticles with the NaOH concentration of 0.3 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; (b) HRTEM image of a single GdMn_2O_5 nanoparticle; (c) TEM image of the as-synthesized SmMn_2O_5 nanoparticles with the NaOH concentration of 0.3 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; (d) HRTEM image of the SmMn_2O_5 nanoparticle; (e) TEM image of the as-synthesized YbMn_2O_5 nanoparticles with the NaOH concentration of 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; (f) HRTEM image of the YbMn_2O_5 nanoparticle

YbMn_2O_5 产物的 TEM 图片。图 4a, 4c, 4e 分别对应低倍数 GdMn_2O_5 、 SmMn_2O_5 和 YbMn_2O_5 的 TEM 图片。从图 4a, 4c, 4e 中均可看出产物是由大量尺寸均匀的纳米晶粒和短棒状的纳米晶构成, 棒状的纳米晶的长度均不超过 200 nm; 图 4b, 4d 和 4f 分别对应着单个 GdMn_2O_5 、 SmMn_2O_5 和 YbMn_2O_5 纳米颗粒的 HRTEM 图片。从图可以看出 GdMn_2O_5 、 SmMn_2O_5 和 YbMn_2O_5 纳米颗粒的生长方向跟其纳米棒的方向一致, 都是沿着 (001) 晶面生长; 当反应溶剂中



(a) GdMn_2O_5 ; (b) SmMn_2O_5

图 5 NaOH 浓度为 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时所制备纳米粉体的 TEM 图片

Fig.5 TEM images of the as-synthesized nanopowders with the NaOH concentration of $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

NaOH 的浓度为 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时所制备 GdMn_2O_5 和 SmMn_2O_5 产物的形貌如图 5 所示。图 5a 为 NaOH 的浓度为 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 所制备 GdMn_2O_5 粉体的 TEM 照片, 从图中可以看出产物是由尺寸不均的纳米棒组成, 大尺寸纳米棒的直径达 100 nm, 长为 250 nm。图 5b 是 NaOH 的浓度为 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 所制备 SmMn_2O_5 粉体的 TEM 照, 从图中可以看出产物是由尺寸均一的纳米棒组成, 其直径为 20~50 nm, 长为 100~300 nm。从图 4 和图 5 的结果可以看出, 随着碱浓度的增加, 产物的直径和长度都随着增加。

2.3 ReMn_2O_5 ($\text{Re}=\text{Gd}, \text{Sm}, \text{Yb}$) 纳米结构的形成机理

虽然在水热体系中的反应过程是非常复杂的, 但从前面的 XRD 和 SEM 的测试结果还是可以推断出产物的形成机理。产物中锰的价态是通过 KMnO_4 和 $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ 物质的量之比来调控的。不同比例的 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{7+}$ 可以制备不同晶体结构的产物。为了制备纯净的 ReMn_2O_5 ($\text{Re}=\text{Gd}, \text{Sm}, \text{Yb}$) 产物, 本研究中 KMnO_4 和 $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ 物质的量之比控制为 7:3。因此, 可以推断出在此反应体系中形成 ReMn_2O_5 ($\text{Re}=\text{Gd}, \text{Sm}, \text{Yb}$) 的化学反应方程式为:

而在水热反应过程中, 产物的尺寸和形貌强



烈的依赖于晶体成核速率和晶体生长速率二者间的竞争。当生长速率大于成核速率, 产物的尺寸较小; 成核速率大于生长速率, 产物的尺寸大。是否能够生长出高各向异性的纳米结构还依赖于晶体本身的结构特点和溶液中的化学势能。 ReMn_2O_5 ($\text{Re}=\text{稀土}$) 是一类具有正交相结构物质, 本身具有高的各向异性, 因此, 当具有合适的外界合成条件下容易制备出高各向异性的纳米结构。从图 4 和图 5 中可知, NaOH 的浓度对产物的尺寸决定性影响。当反应体系中的碱浓度较低时, 不定形的前驱物在溶液中很难溶解, 因此产物以原位结晶机制为主, 不定形的前驱物在处理过程中脱水形成低各向异性的纳米颗粒。而当反应体系的碱浓度较高时, 不定形的前驱物在高温高压下容易溶解, 反应溶液中形成过饱和溶液并析出微小晶核, 最终小晶核吸收溶液中的离子由自组装生长而形成高长径比的纳米棒。

3 结 论

采用水热法, 以 KMnO_4 和 $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ 为锰源, 在 250°C 反应 24 h 合成了高各向异性的 GdMn_2O_5 、 SmMn_2O_5 和 YbMn_2O_5 纳米棒。利用 XRD、SEM、TEM、SAED 和 HRTEM 对产物的结构和形貌进行了表征。结果表明, 所制备的 ReMn_2O_5 ($\text{Re}=\text{Gd}, \text{Sm}, \text{Yb}$) 均为正交相结构, 反应溶液中碱性矿化剂浓度对产物的形貌和尺寸有重要的影响。通过实验结果分析这些高各向异性的纳米结构是由“溶解-结晶”机理形成的。这些具有高各向异性的粉体能够用来制备具有取向性的陶瓷材料, 并且该反应过程可以用来合成其他的锰酸稀土材料。

参考文献:

- [1] Pan Z W, Dai Z R, Wang Z L. *Science*, **2001**, **291**:1947~1949
- [2] Hu C G, Liu H, Dong W T, et al. *Adv. Mater.*, **2007**, **19**:470~474

- [3] Xia Y N, Yang P D, Sun Y G, et al. *Adv. Mater.*, **2003**,**15**: 353~389
- [4] Hill N A. *J. Phys. Chem. B*, **2000**,**104**:6694~6709
- [5] Wang J, Neaton J B, Zheng H, et al. *Science*, **2003**,**299**:1719~1722
- [6] Dela C R, Lorenz B, Sun Y Y, et al. *Phys. Re. B*, **2007**,**76**: 174106~174112
- [7] Alonso J A, Casais M T, Martinez-Lope M J, et al. *J. Solid State Chem.*, **1997**,**129**(1):105~112
- [8] Hur N, Park S, Sharmal P A, et al. *Nature*, **2004**,**429**:392~395
- [9] Chapon L C, Blake G R, Gutmann M J, et al. *Phys. Rev. Lett.*, **2004**,**93**:177402~177404
- [10] Yu C C, Huang S Y, Yeh C J, et al. *J. Appl. Phys.*, **2008**, **103**:07E311~07E313
- [11] Li N, Xu X, Luo D, et al. *J. Power Sources*, **2004**,**126**:229~235
- [12] Chen Y, Yuan H M, Tian G, et al. *J. Solid State Chem.*, **2007**,**180**:1340~1346
- [13] Park T J, Papaefthymiou G C, Viescas A J, et al. *Nano Lett.*, **2007**,**7**(3):766~772
- [14] WANG Dong-Xin(王东新), ZHONG Jing-Ming(钟景明), SUN Ben-Shuang(孙本双), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(6):892~896
- [15] Chai P, Liu X J, Wang Z L, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2007**,**7**(12):2568~2575
- [16] Chen C, Cheng J R, Yu S W, et al. *J. Cryst. Growth*, **2006**, **291**(1):135~139