

纳米氢氧化镁的合成及其形貌控制

徐林林¹ 张 华^{*,1} 杜喜玲² 祝 建² 钟新华^{*,1}

(¹华东理工大学结构可控先进功能材料及其制备教育部重点实验室, 化学系, 上海 200237)

(²同济大学生命科学与技术学院, 上海 200092)

摘要: 用乙醇和水的混合溶剂热法合成氢氧化镁纳米材料, 并用透射电镜(TEM)和 X 射线衍射(XRD)表征其形貌和结构, 同时考察了镁源、温度、反应时间、反应物浓度和溶剂热体系对氢氧化镁纳米材料形貌的影响, 探索其生长机理。镁源通过改变氢氧化镁纳米粒子的结晶习性从而影响形貌, 温度和反应时间受热力学和动力学的控制使氢氧化镁纳米材料的生长从六个等价面的取向生长向各向同性生长转变, 从而导致形貌由六边形片状结构向圆形变化, 反应物浓度和溶剂热体系影响成核快慢, 从而影响氢氧化镁纳米材料的晶型。

关键词: 纳米材料; 氢氧化镁; 溶剂热法; 形貌控制

中图分类号: O614.22 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2009)10-1729-07

Synthesis and Morphology Control of Nano-Scaled Magnesium Hydroxide

XU Lin-Lin¹ ZHANG Hua^{*,1} DU Xi-Ling² ZHU Jian² ZHONG Xin-Hua^{*,1}

(*Laboratory for Advanced Materials Research, Department of Chemistry, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237*)

(*School of Life Science and Technology, Tongji University, Shanghai 200092*)

Abstract: The solvothermal synthesis and morphology control of nano-scaled magnesium hydroxide are reported. The impacts of a variety of factors, such as magnesium source, temperature, reaction time, concentration and solvent thermal system on the morphologies and crystal structure of Mg(OH)₂ are studied in detail. The mechanism of crystal growth is also explored. TEM and XRD results indicate that magnesium source with different anions could affect the morphology because of the polarity. Temperature, reaction time, concentration and solution system could result in the hexagon- and round- shaped nanosheets due to the kinetic and thermodynamic control, respectively, thus tuning the size of nanosheets.

Key words: nanomaterials; magnesium hydroxide; solvothermal; morphology control

近年来, 由于人类的环境保护意识增强, 更多的环境相关法律限制了含卤阻燃剂的应用^[1]。而无机阻燃剂以其无毒、无卤、价廉、无污染的安全环保特征而备受关注, 主要包括氢氧化铝和氢氧化镁, 两者兼具阻燃、抑烟、填充三种功能。其中氢氧化镁的热

稳定性更高(分解温度为 340 °C 左右, 比氢氧化铝高 100 °C), 可用于很多工程塑料; 吸热量比氢氧化铝高约 17%, 有助于提高阻燃效率; 抑烟能力优于氢氧化铝; 硬度低于氢氧化铝, 对模具的损耗小, 有利于延长设备的寿命并降低成本。因此氢氧化镁被认为

收稿日期: 2009-06-18。收修改稿日期: 2009-08-20。

国家自然科学基金(No.20501005, 20771037, 20871047), 新世界优秀人才项目(No.NCET-06-0417), 曙光计划项目(No.06SG33), 浦江人才项目(No.07pj14032), 高等学校博士学科点专项科研基金(No.20070251014)资助。

*通讯联系人。E-mail: zhanghjy@ecust.edu.cn, zhongxh@ecust.edu.cn; 会员登记号: S060014700P。

第一作者: 徐林林, 女, 24岁, 硕士研究生; 研究方向: 纳米材料的合成与表征。

是最有发展前途的环境友好型无机阻燃剂，成为近几年研究的热点^[2]。普通的氢氧化镁作为阻燃剂使用时，要达到理想的阻燃效果，在高分子材料中的添加量一般在 40%~70% 之间，这将使材料的机械性能，特别是抗冲击强度和延展性显著劣化。解决这一问题的最好办法之一就是减小氢氧化镁的尺寸。但是，普通微米级氢氧化镁阻燃剂由于颗粒较大，与高分子材料的兼容性较差，导致分散性不好，严重降低了聚合物体系的力学性能和阻燃性能。而纳米氢氧化镁因尺寸更小而具有很多独特的效应，如小尺寸效应、表面效应等，将它用于聚合物中能大大提高材料的阻燃性能，力学性能和其他性能。因此，氢氧化镁的纳米化是拓展其应用的重要方向^[3-5]。

纳米氢氧化镁的合成近年来已成为热点，对其形貌的控制研究报道较多。Utamapanya 等^[6]采用溶胶-凝胶技术，在严格的干燥条件下使用金属有机配合物得到 $Mg(OH)_2$ 的纳米粒子；丁轶等^[7,8]以镁粉和稀氨水为原料，通过水热法合成出 $Mg(OH)_2$ 纳米管，并讨论了不同镁源对反应产物形貌的影响；Booster 等^[9]在硫酸锌电解液中电解氟化镁，从而得到纳米尺度的 $Mg(OH)_2$ ；Xiang 等^[10]将 $MgCl_2$ 与 $NaOH$ 反应，再通过水热法得到纳米粒子；李亚栋等^[11]以镁粉和蒸馏水为原料，通过延长反应时间和降低反应物的浓度，在乙二胺溶剂中合成出晶化完全的 $Mg(OH)_2$ 纳米棒，Yu 等^[12]利用体相材料氧化镁在水热条件下合成出片状 $Mg(OH)_2$ 纳米材料；陈志航等^[13]以氯化镁和氢氧化钠为原料，采用双注-水热法制备出了具有良好分散性，粒径为 100~200 nm 的 $Mg(OH)_2$ 纳米片。为改善 $Mg(OH)_2$ 纳米材料的晶型和粒径分布，使其更易于与有机材料复合，传统的方法^[14,15]是用单一水溶剂热处理，这种方法虽可以得到晶型很好的 $Mg(OH)_2$ 纳米材料，但形貌太单一。而利用混和溶剂热法可以合成形貌多样的 $Mg(OH)_2$ 纳米材料，通过改变反应条件可以很好的控制其形貌。

本工作在乙醇和水的混和溶剂中合成 $Mg(OH)_2$ 纳米材料，得到了片状和花形等结构。并根据 $Mg(OH)_2$ 的结晶习性，探讨了温度、反应物浓度、反应时间和镁源对 $Mg(OH)_2$ 纳米材料的形貌和尺寸的影响。

1 实验部分

1.1 试 剂

选用 $Mg(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ (四水合乙酸镁，上海统亚

化工科技发展有限公司), $MgSO_4$ (硫酸镁，上海胜得化工有限公司), Mg (镁粉，国药集团化学试剂有限公司), $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (六水合硝酸镁，国药集团化学试剂有限公司), $(CH_3)_4NOH \cdot 5H_2O$ (五水合四甲基氢氧化胺，上海晶纯试剂有限公司), CH_3CH_2OH (无水乙醇，国药集团化学试剂有限公司)，所有试剂均为分析纯。

1.2 实验方法

使用混合溶剂热法合成 $Mg(OH)_2$ 纳米材料。首先将 0.2143 g(1 mmol)乙酸镁溶于 5 mL 乙醇中，配成 0.2 mol·L⁻¹ 的乙酸镁溶液，0.9064 g(5 mmol)的四甲基氢氧化胺溶于 5 mL 去离子水中，配成 1 mol·L⁻¹ 的水溶液，再将四甲基氢氧化胺水溶液倒入乙酸镁溶液中，立即产生白色沉淀，室温下搅拌 10 min，将混合溶液置入 20 mL 聚四氟乙烯反应釜中，150 °C 下反应 12 h，反应结束后自然冷却至室温，取出产物加乙醇洗涤离心多次，最后将产物分散于乙醇中，以作其它测试。其它条件下合成的氢氧化镁纳米材料的操作步骤类似，由于镁粉不溶于乙醇，故直接将镁粉置入聚四氟乙烯反应釜中，加 5 mL 乙醇，再将四甲基氢氧化胺水溶液倒入反应釜中。

1.3 产物分析和表征

将产物的乙醇分散溶液多次滴在玻璃片上，干燥后在 X 射线衍射仪上测定晶体结构(型号:D8 Advance, 德国 Bruker 公司)，该仪器配备的是固体二维探测器和新型的 NaI 晶体闪烁计数器，辐射源为 Cu $K\alpha$ ($\lambda=0.154\ 178\ nm$)，加速电压及电流为 40 kV 和 40 mA，样品测量范围为 10°~70°。将样品的乙醇溶液超声分散后滴在碳支持膜上，自然干燥后放入透射电子显微镜 JEM-1400(日本电子)中观察所得样品的形貌(TEM)，加速电压为 100 kV。

2 结果与讨论

由混合溶剂热法合成的 $Mg(OH)_2$ 纳米材料具有不同的形貌特征。即使实验条件发生微妙的变化，也会得到不同结构和尺寸的 $Mg(OH)_2$ 纳米材料。表 1 列出了合成 $Mg(OH)_2$ 纳米材料使用不同镁前驱体、镁前驱体与四甲基氢氧化胺混合前的摩尔浓度比、乙醇和水的体积比、反应温度、反应时间和溶剂体系等详细的实验参数。以下讨论不同实验参数对 $Mg(OH)_2$ 纳米材料的结构和形貌的影响。

2.1 镁前驱体的影响

在混合溶剂热法合成的 $Mg(OH)_2$ 纳米材料中，

表 1 合成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 纳米材料中使用的实验参数Table 1 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nanocrystallites obtained in different experimental conditions

Sample	Mg source	Reactant concentration ratio	Solvent volume ratio	Temperatuue / °C	Reaction time / h
1	$\text{Mg}(\text{OAc})_2$	1:1	$\text{EtOH-H}_2\text{O}(1:1)$	150	12
2	$\text{Mg}(\text{OAc})_2$	1:2	$\text{EtOH-H}_2\text{O}(1:1)$	150	12
3	$\text{Mg}(\text{OAc})_2$	1:5	$\text{EtOH-H}_2\text{O}(1:1)$	150	12
4	$\text{Mg}(\text{OAc})_2$	1:10	$\text{EtOH-H}_2\text{O}(1:1)$	150	12
5	$\text{Mg}(\text{OAc})_2$	1:5	$\text{EtOH-H}_2\text{O}(3:1)$	150	36
6	$\text{Mg}(\text{OAc})_2$	1:5	$\text{EtOH-H}_2\text{O}(3:1)$	150	72
7	$\text{Mg}(\text{OAc})_2$	1:5	$\text{EtOH-H}_2\text{O}(3:1)$	150	12
8	$\text{Mg}(\text{OAc})_2$	1:5	$\text{EtOH-H}_2\text{O}(3:1)$	100	12
9	$\text{Mg}(\text{OAc})_2$	1:5	$\text{EtOH-H}_2\text{O}(3:1)$	180	12
10	MgSO_4	1:2	$\text{EtOH-H}_2\text{O}(1:1)$	150	12
11	Mg	1:2	$\text{EtOH-H}_2\text{O}(1:1)$	150	12
12	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	1:2	$\text{EtOH-H}_2\text{O}(1:1)$	150	12
13	$\text{Mg}(\text{OAc})_2$	1:5	$\text{EtOH-EtOH }(1:1)$	150	12
14	$\text{Mg}(\text{OAc})_2$	1:5	$\text{H}_2\text{O-H}_2\text{O}(1:1)$	150	12

镁前驱体的选择对其形貌影响很大,但晶体结构相同,如图 1 所示,是 4 种镁前驱体在相同条件下合成

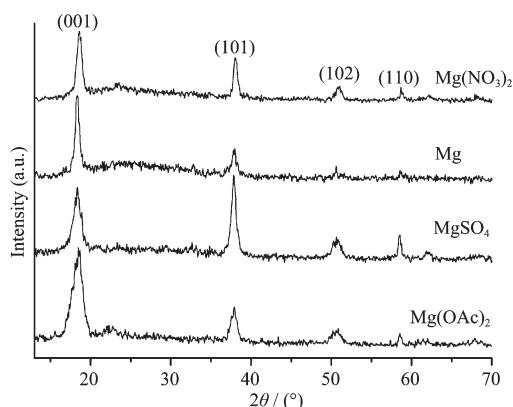
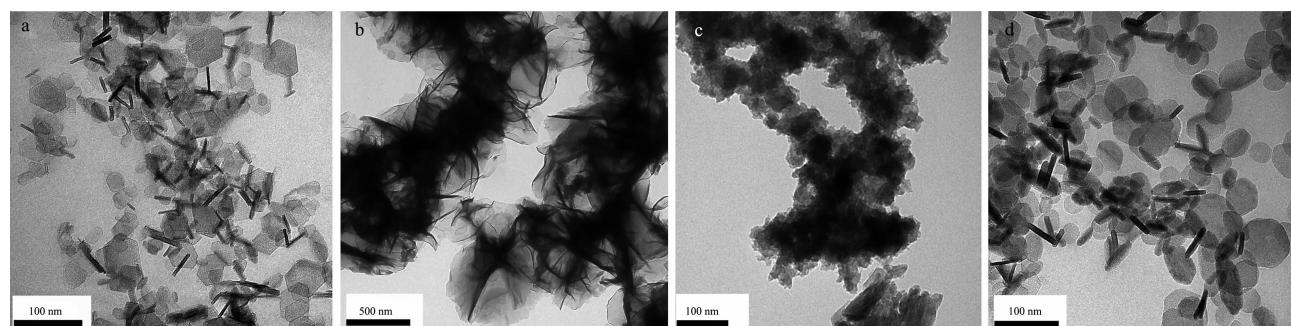


图 1 不同镁前驱体合成的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 纳米材料的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ prepared from different magnesium precursors

的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 纳米材料 X 射线衍射(XRD)图,图中的衍射峰均与标准衍射卡片 PDF 84-2164 相匹配,为六方相结构,其中典型峰(001),(101),(102)有显著的宽化现象,说明各产物的粒径较小。XRD 图中没有其它杂峰的出现,说明产物纯度高。

图 2 是在反应物浓度比为 1:2,溶剂体积比为 1:1,反应温度为 150 °C,反应时间为 12 h 时,使用不同的镁前驱体所得样品的形貌,由图可以看出,镁前驱体的不同,得到的形貌是不同的,如图 2b 是用 MgSO_4 合成所得到的产物,是花形结构。由 TEM 图可以看出花形结构尺寸和粒径是均一的,不难发现,有些花瓣是自组装成花形结构的,但并不是随机堆砌在一起的,而是同时从衬度较大的中心处向外生长的。图 2c 是用镁粉合成的,得到的是聚集的颗粒状的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 纳米材料,从图中可以看出这些 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 纳米材料都是由小颗粒堆积而成的。造成



(a) $\text{Mg}(\text{OAc})_2$, sample 2; (b) MgSO_4 , sample 10; (c) Mg, sample 11; (d) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, sample 12

图 2 不同镁前驱体合成的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 纳米材料的电镜图

Fig.2 TEM images of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ prepared from different magnesium precursors

堆积的原因可能是,一、纳米颗粒本身容易团聚,二、氢氧化镁极性很强,其晶体在(101)方位有表观内应变,晶体表面带有电荷,从而使得晶粒间趋于二次团聚^[16]。图 2a 和 2d 相比,所得到的 $Mg(OH)_2$ 纳米材料在形貌上很相似,所不同的是,用 $Mg(OAc)_2$ 作前驱体时,片状结构为六边形,而用 $Mg(NO_3)_2$ 时,片状结构为圆形。

$Mg(OH)_2$ 晶体属六方晶系,每个晶胞有 1 个 $Mg(OH)_2$,每个 Mg^{2+} 和 OH^- 可形成 $Mg(OH)_6^{4-}$ 负离子配位八面体结构单元,其中 Mg^{2+} 居于八面体中心,6 个 OH^- 位于八面体顶角。根据负离子配位多面体模型,在溶液中应存在与晶体结构基元一致的生长基元 $Mg(OH)_6^{4-}$,生长基元通过不同的方式连接形成生长基元团聚体,促进晶体生长^[17],从而形成不同形貌的晶体,其形貌因晶体生长环境,如温度、反应物浓度和反应时间等的不同而不同。 $Mg(OH)_2$ 是极性晶体,有极轴,且极两端界面结构不同,正极面为 Mg^{2+} ,负极面为 OH^- ,在溶剂中加入不同的离子可以调节晶界面与溶剂的相互作用来控制晶体不同晶面的相对生长速率,进而控制晶体的生长习性^[18]。

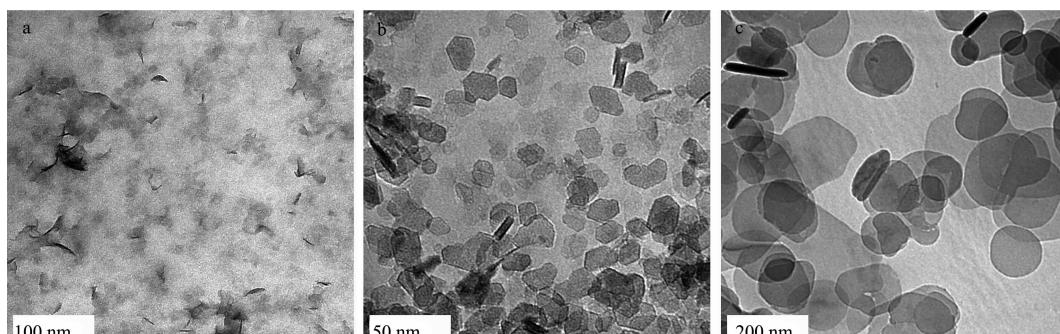
本工作使用不同的镁前驱体得到不同形貌的 $Mg(OH)_2$ 纳米材料,就是因为不同的阴离子使不同晶面的生长速率不一样。溶剂中阴离子对形貌的影响,可以认为是在晶体生长过程中,阴离子与 $Mg(OH)_2$ 表面电荷通过静电力相互作用,粒子在晶体表面的吸附等同时起着作用。因此, OAc^- , SO_4^{2-} , NO_3^- 这些阴离子可以看作是表面修正剂,所以对晶体的成核及生长有影响,从而改变晶体生长习性而

得到不同形貌的 $Mg(OH)_2$ 纳米粒子。这些阴离子除了对形貌有影响外,对 $Mg(OH)_2$ 纳米粒子的尺寸也有影响^[19]。图 2a 和 2d 中两边衬度大中间小的类似棒状或管状结构的是由纳米片竖立叠加引起的,因此可以得出片状结构的厚度。由图可知,用 $Mg(OAc)_2$ 合成的 $Mg(OH)_2$ 纳米材料,其片状长 10~90 nm,厚度约 5 nm,而用 $Mg(NO_3)_2$ 合成的 $Mg(OH)_2$ 纳米材料,其片状长 30~90 nm,厚度约 8 nm。

2.2 温度的影响

图 3 是在以 $Mg(OAc)_2$ 为前驱体,反应物浓度比为 1:1,溶剂比为 3:1 时,反应时间为 12 h,改变温度合成的 $Mg(OH)_2$ 纳米材料的电镜图。从图 3b 可知当反应温度为 150 °C 时生成的是 $Mg(OH)_2$ 纳米薄片结构,因此可以认为在此温度下 $Mg(OH)_2$ 纳米粒子在与(001)垂直的 6 个等价晶面的生长速度是一样的,形成近六边形结构。当温度较高时,由图 3c 可以看出,此温度下 $Mg(OH)_2$ 纳米薄片的边界清晰,形貌几乎全是片状结构,尺寸也变大,而低于此温度时(图 3a),晶体成型不明显,几乎看不到片状结构。值得注意的是,在温度改变的时候, $Mg(OH)_2$ 纳米薄片的厚度似乎对温度不敏感。

温度对形貌的影响,主要是热力学控制。温度较低(150 °C)时, $Mg(OH)_2$ 纳米材料在 6 个等价的(110)面上具有相同的生长速率,最后形成六边形片。当温度较高(180 °C)时,6 个方向的取向生长优势减弱,由各向异性生长变为各向同性生长,导致形貌从六边形变成圆形。如图 3b 和图 3c 所示。而更低的温度,如 100 °C 不利于晶体生长。



(a) 100 °C, sample 8; (b) 150 °C, sample 7; (c) 180 °C, sample 9

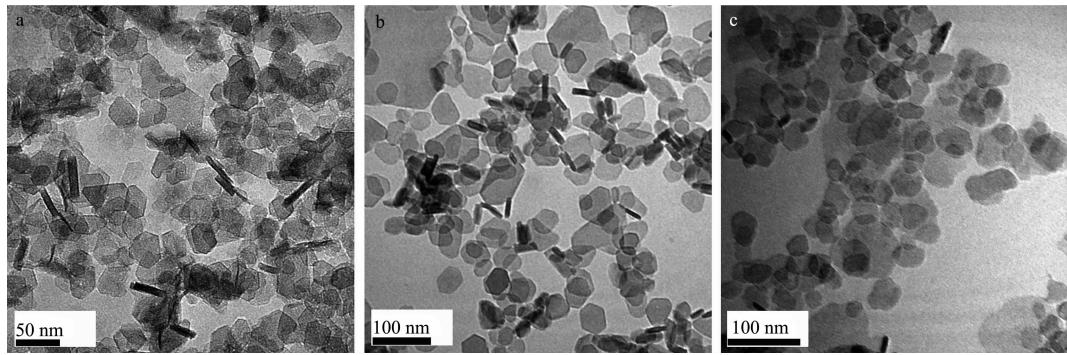
图 3 不同温度合成的 $Mg(OH)_2$ 纳米材料的电镜图

Fig.3 TEM images of $Mg(OH)_2$ synthesized at different temperatures

2.3 反应时间的影响

图 4 是以 $Mg(OAc)_2$ 为前驱体,反应物浓度比为 1:1,溶剂比为 3:1,反应温度为 150 °C 时,在不同反

应时间下所得的 $Mg(OH)_2$ 纳米材料的电镜图。图 4 a 的反应时间为 12 h,比较 3 张电镜图,当延长反应时间, $Mg(OH)_2$ 纳米薄片从原来的六边形向圆形变



(a) sample 7, 12 h; (b) sample 5, 36 h; (c) sample 4, 72 h

图 4 不同反应时间合成的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 纳米材料的电镜图Fig.4 TEM images of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ synthesized at different time

化,当反应时间是 72 h 时,几乎全是圆形片状结构,如图 4c 所示。

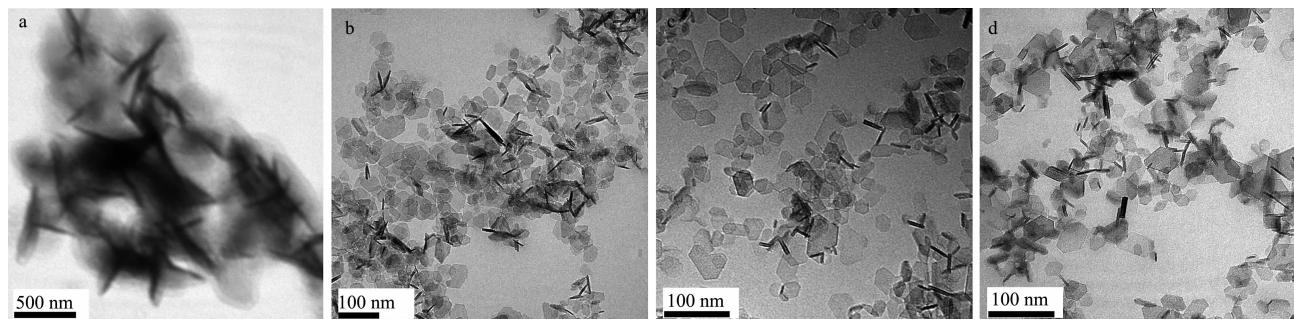
反应时间对形貌的影响可以从动力学和热力学在不同时间时的主导作用不同来解释,当反应时间短时,反应物浓度大,动力学占主导作用, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 纳米材料在 6 个等价的(110)面上具有相同的生长速率,反应所得到的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 纳米粒子是六边形的片状结构(如图 4a);但当延长反应时间时,随着反应物的消耗,热力学渐渐占了主导作用,所得到的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 纳米粒子为圆形片状结构(如图 4c);而从图 4b 可以看出此时是六边形和圆形共存。

2.4 反应物浓度的影响

图 5 是以 $\text{Mg}(\text{OAc})_2$ 为前驱体,溶剂比为 1:1,反应温度为 150 ℃,反应时间为 12 h 时,在不同浓度下合成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 纳米材料的电镜图,从图中可以看

出随着 $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ 的浓度增大, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 纳米材料的形貌变化很明显,图 5a 是 $\text{Mg}(\text{OAc})_2$ 和 $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ 的摩尔浓度比为 1:1 时(图 5a),从 TEM 图的衬度可以看出,所得样品晶化不好,当浓度为 1:2 时(图 5b),片状结构较明显,且分散性很好,继续增加 $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ 的浓度,片状结构边界变得清晰,六边形结构更明显(图 5c,5d)。

这一现象的出现是与 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 纳米粒子的成核速度有关的,当成核速度过快时,就会导致 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 纳米粒子的晶型不好^[16]。在我们的实验中,我们固定 $\text{Mg}(\text{OAc})_2$ 的浓度,而增大 $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ 的浓度,相对而言,在混合溶液中, Mg^{2+} 的浓度就会减少,从而使得成核速度减慢,所成的晶型就很好,图 5 的各 TEM 图也证明了这一点。



(a) 1:1, sample 1; (b) 1:2, sample 2; (c) 1:5, sample 3; (d) 1:10, sample 4

图 5 不同反应物浓度比合成的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 纳米材料的电镜图Fig.5 TEM images of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nanomaterials synthesized at different concentrations ratios

2.5 混合溶剂热体系的影响

图 6 是不同体系中合成的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 纳米材料的 X 射线衍射图,图中的衍射峰均与标准衍射卡片(PDF 75-1527)的六方结构的氢氧化镁相符。从 XRD 图上可以看出来,在纯水体系中所得 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 纳米

材料的峰窄,这说明在纯水体系中所得 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 纳米材料尺寸大,而在乙醇-水体系和纯乙醇体系中所得的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 纳米材料的 XRD 峰有明显的宽化现象,即所得尺寸小。

图 7 是以 $\text{Mg}(\text{OAc})_2$ 为前驱体,反应温度为

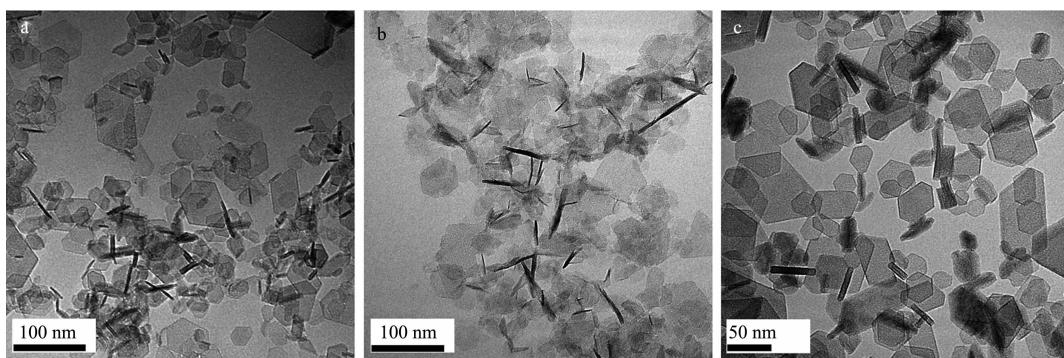
(a) ethanol-H₂O, sample 3; (b) pure ethanol, sample 13; (c) pure H₂O, sample 14

图7 不同溶液体系所得样品的电镜图

Fig.7 TEM images of samples at different solution system

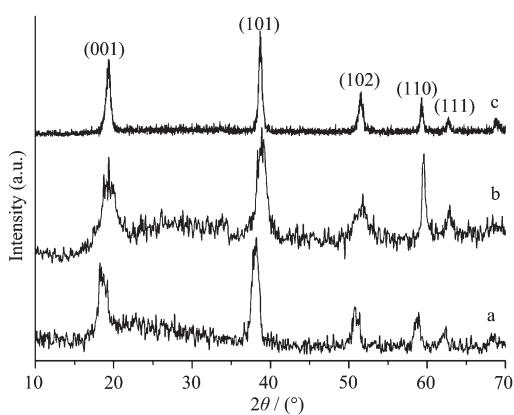
(a) ethanol-H₂O, sample 3; (b) pure ethanol, sample 14;
(c) pure H₂O, sample 15

图6 不同溶液体系所得样品的XRD图

Fig.6 XRD patterns of Mg(OH)₂ in different solution systems

150 ℃, 反应时间为12 h时, 溶剂体积比为1:1下合成的Mg(OH)₂纳米材料的电镜图, 由图可以知道, 反应体系对形貌的影响很大。由图可知, 所得Mg(OH)₂纳米材料均为六边形结构, 相比于乙醇-水体系和纯乙醇体系, 在纯水体系中所得六边形的厚度稍增大, 边界清晰。如前面讨论的, OH⁻对Mg(OH)₂的结晶习性及生长有影响。纯乙醇电离出CH₃CH₃O⁻和H⁺离子, 而水可以电离出OH⁻, 因此, 纯水中OH⁻的浓度最大, 所得Mg(OH)₂纳米材料结晶最好, 图7各图也证明了这一点。

3 结 论

用混合溶剂热法合成Mg(OH)₂纳米材料时, 改变不同的反应条件可以得到不同形貌的Mg(OH)₂纳米材料, 如温度、反应物浓度、反应时间、镁源和溶剂热体系。其中镁源对Mg(OH)₂纳米粒子结晶习性的

影响最为明显, 这主要是因为Mg(OH)₂的八面体结构决定的, 不同的镁源, 所含阴离子不同, 极性面的相互作用力不同, 从而导致形貌不一样; 升高温度和延长反应时间同样可使Mg(OH)₂纳米材料的生长从6个等价面的取向生长向各向同性生长转变, 从而导致六边形片状结构向圆形变化; 反应物浓度的不同, 导致Mg(OH)₂纳米材料成核速度不一样, 进一步使得Mg(OH)₂的形貌发生变化; 反应物的浓度比与溶液体系均可影响Mg(OH)₂纳米材料的最终形貌。因此, 可以通过改变这些参数而得到所需的Mg(OH)₂纳米材料。

参考文献:

- [1] Li X, Ma G B, Liu Y Y. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2009**, *48*(2): 763~768
- [2] LI Jun(李俊), TANG Guo-Yi(唐国翌). *Industrial Minerals and Processing(Huagong Kuangwu Yu Jiagong)*, **2008**, *8*:31~34
- [3] PANG Wei-Feng(庞卫峰), LU Qiang(陆强), WANG Jing(汪瑾), et al. *Chemical World(Huaxue Shijie)*, **2005**(6): 376~379
- [4] WU Jin-Kun(吴金坤). *Chemical Industry and Engineering Progress*, **1999**, *18*(2):50~53
- [5] Lu J P, Qiu L Z, Qiu B Q. *Nanotechnology*, **2004**, *15*:1576~1581
- [6] Utamapanya S, Klabunde K J, Schlup J R. *Chem. Mater.*, **1991**, *3*:175~181
- [7] Ding Y, Zhang G T, Wu H. *Chem. Mater.*, **2001**, *13*:435~440
- [8] Yan L, Zhuang J, Sun X M, et al. *Materials Chemistry and Physics*, **2002**, *76*:119~122
- [9] Booster J L, Sandwijk A V, Reuter M A. *Miner. Eng.*, **2003**, *16*:273~281
- [10] Sun X T, Xiang L. *Mater. Chem. Phys.*, **2008**, *109*:381~385

- [11]Li Y D, Sui M, Ding Y. *Adv. Mater.*, **2000**,**12**:818~821
- [12]Yu J C, Xu A W, Zhang L Z. *J. Phys. Chem. B*, **2004**,**108**:64~70
- [13]CHEN Zhi-Hang(陈志航), XIANG Lan(向 兰), ZHANG Ying-Cai(张英才), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**(6):1062~1066
- [14]XU Tao(许 涛), YOU Jun(尤 军). *Inorganic Chemicals Industry(Wujian Gongye)*, **2004**,**36**(2):19~20
- [15]YAN Xiu-Chuan(闫修川), MA Pei-Hua(马培华), LI Fa-Qiang(李法强), et al. *Sea-Lake Salt and Chem. Ind. (Haihulan Yu Huangong)*, **2005**,**34**(6):24~26
- [16]HU Zhang-Wen (胡章文), YANG Bao-Jun(杨保俊), SHAN Cheng-Xiang(单承湘). *Light Metals (Qing Jinshu)*. **2004**,**7**:39~42
- [17]XIANG Lan(向 兰), JIN Yong-Cheng(金永成), JIN Yong (金 涌). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*. **2003**,**19**(8):837~842
- [18]LIU Zhao-Ping(刘兆平), YANG Yong-Hui(杨永会), FAN Wei-Liu(樊唯馏), et al. *Chemical World (Huaxue Shijie)*. **2002**,**11**:612~614
- [19]Giorgi R, Bozzi C, Dei L, et al. *Langmuir* **2005**,**21**:8495~8501