

无机矿化剂辅助水热合成高长径比的 α -Fe₂O₃ 多孔纳米线

申能美^{1,2,4} 燕 来^{3,4} 贾小静^{3,4} 杨 勇^{*,1,3,4} 李永旺^{1,3,4}

(¹ 中国科学院山西煤炭化学研究所煤转化国家重点实验室, 太原 030001)

(² 中国科学院研究生院, 北京 100049)

(³ 中科合成油技术有限公司, 太原 030001)

(⁴ 煤炭间接液化国家工程实验室, 太原 030001)

摘要: 本文以 K₂SO₄ 为矿化剂, 在 100 °C 低温水热条件下, 制备出大量形貌均一、高分散的直径约 40 nm、长度为 2~3 μm 的 α -FeOOH 纳米线。该纳米线在 300 °C 煅烧 2 h 后, 得到一维形貌保持良好且表面具有多孔结构、长径比可达 20 的 α -Fe₂O₃ 纳米线。通过 XRD、FTIR、TG-DSC、HRTEM、SAED 以及 N₂ 物理吸附技术对产物的形貌和结构进行了表征。研究发现, 无机盐对一维纳米线形貌的控制至关重要, 还详细讨论了 K₂SO₄ 在 α -FeOOH 纳米线的成核和生长过程中所起的作用。

关键词: 纳米线; 氧化铁; 水热合成; 无机矿化剂

中图分类号: O614.81⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)05-0846-07

Inorganic Mineralizer-Assisted Hydrothermal Synthesis of Porous α -Fe₂O₃ Nanowires with High Aspect Ratio

SHEN Neng-Mei^{1,2,4} YAN Lai^{3,4} JIA Xiao-Jing^{3,4} YANG Yong^{*,1,3,4} LI Yong-Wang^{1,3,4}

(¹State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Science, Taiyuan 030001)

(²Graduate School of the Chinese Academy of Science, Beijing 100049)

(³SynfuelsChina, Taiyuan 030001)

(⁴National Engineering Laboratory for Indirect Coal Liquefaction, Taiyuan 030001)

Abstract: In this work, a large amount of uniform and high-dispersed α -FeOOH nanowires with diameters of 40 nm and lengths up to 2~3 μm were synthesized via a low-temperature hydrothermal route using K₂SO₄ as mineralizer. After sintered at 300 °C for 2 h, porous hematite (α -Fe₂O₃) nanowires with aspect ratios up to about 20 were obtained and the one-dimension morphologies still kept well. The morphologies and structure of the samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), transmission and high-resolution transmission electron microscopy (TEM & HRTEM), thermogravimetry-differential scanning calorimetry (TG-DSC) and N₂ physisorption measurements. The inorganic mineralizer (K₂SO₄) plays a key role in controlling the nucleation and growth of the nanowires and the function of K₂SO₄ were also discussed.

Key words: nanowire; iron oxide; hydrothermal synthesis; inorganic mineralizer

开发纳米材料在组成、形状和尺寸上可控的新型合成方法是纳米技术研究的一个重要领域。纳米

尺寸材料的本征性质主要取决于它的组成、结构、尺寸和形貌等因素^[1], 因而具有特殊形貌的无机纳米材

收稿日期: 2009-11-09。收修改稿日期: 2010-01-29。

国家杰出青年科学基金(No.20625620), 国家 863“10~100 万吨合成油技术”(No.2006AA05A106)资助。

*通讯联系人。E-mail: yyong@sxicc.ac.cn

第一作者: 申能美, 女, 24 岁, 硕士研究生; 研究方向: 纳米材料的控制合成与表征。

料一直都是材料科学家们研究的热点。与零维材料相比,一维纳米材料因具有各向异性的生长特点,在电子、光学、磁性材料领域有更高的潜在应用价值^[2-4]。

作为最稳定的铁系氧化物, α -Fe₂O₃ 是一种重要的无机材料,在催化剂^[5]、传感器^[6]以及锂电池^[7-8]等领域都有着广泛的应用。其中,以纳米棒、纳米线和纳米管为代表的—维纳米材料,由于其在维度上的限制,较块体材料有着明显不同的电子传导性质,因而有望在光催化和光电极材料方面得到更进一步的应用。另外,多孔纳米材料具有特殊的中空结构,在离子吸附、催化剂载体和控制药物释放等方面有着重要的用途^[9-12],对其合成手段的研究也是科学家们关注的焦点。关于 α -Fe₂O₃ 纳米线的制备方法 已有很多报道,主要包括微波水热法^[13]、溶胶-凝胶法^[14]、化学气相沉积法^[15]、硬模板法^[16-17]、有机模板法^[18-19]等。但这些方法存在着工艺复杂、产物形貌控制难、均匀性差和成本高等不足之处。另一方面,具有较高长径比的一维纳米材料的定向选择性生长优势更加突出,有利于纳米材料的器件化。因此,控制氧化铁纳米线的纯度,提高其长径比具有十分重要的研究意义。

无机盐作为一种绿色、廉价、无污染的形貌控制剂,已经证实它对产物的形貌具有很重要的影响^[20-24]。Tang 等^[20]以 NaNO₃ 为矿化剂制备了超长单晶 Cd(OH)₂ 纳米线,Guo 等^[21]利用 NaCl 和 NaAc 分别制备出形貌均一的 α -Fe₂O₃ 纳米球和纳米菱形结构,Song 等^[22]通过在水热体系中添加 NaNO₃ 合成了 LaF₃ 纳米盘。但关于氧化铁—维纳米材料制备过程中引入无机矿化剂的报道仍然很少。

本工作以 K₂SO₄ 为矿化剂,Fe(NO₃)₃ 为起始原料,采用碱性溶液中水热合成的方法,成功制备出直径约 40 nm,长度为 2~3 μ m 的正交相 α -FeOOH 纳米线,后经 300 $^{\circ}$ C 焙烧 2 h,得到形貌基本保持不变的表面多孔 α -Fe₂O₃ 纳米线,所得产物纯度高,均匀性好,产率高达 90%。在此过程中,无机盐对 α -FeOOH 纳米线的择优生长起到了关键的促进作用,而且它价格低廉、分离简单、不会引入多余的杂质,为合成金属氧化物—维纳米材料开辟了一条新的途径。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

Fe(NO₃)₃·9H₂O(九水合硝酸铁,国药集团化学试

剂有限公司),KOH(氢氧化钾,天津市福晨化学试剂厂),KCl(氯化钾,天津市北辰方正试剂厂),K₂SO₄(硫酸钾,天津市福晨化学试剂厂),KH₂PO₄(磷酸二氢钾,天津市北辰方正试剂厂),(NH₄)₂SO₄(硫酸铵,天津市福晨化学试剂厂),CH₃CH₂OH(无水乙醇,天津市东丽区天大化学试剂厂),以上均为分析纯试剂,且未经进一步提纯,实验用水为去离子水。

产物用 Bruker AXS-D8 型 X 射线衍射仪(XRD),Cu K α 射线,40 kV,40 mA,石墨单色器, λ =0.15406 nm,扫描步长 0.02 $^{\circ}$,扫描范围 10 $^{\circ}$ ~90 $^{\circ}$; VERTEX 70 型傅里叶红外光谱仪(FTIR);JEOL-100cx 型透射电子显微镜(TEM)及 JEM-2100 型高分辨透射电子显微镜(HRTEM),工作电压分别为 80 kV 和 200 kV 进行了结构和形貌表征,并采用了该高分辨透射电镜配套的 EDS 能谱仪做能谱分析,同时利用热分析仪(TGA/DSC1)和 Micromeritics ASAP2000 物理吸附仪分别考察了样品的热稳定性和织构性质。

1.2 样品合成

将 8.73 g Fe(NO₃)₃·9H₂O 和 6.66 g KOH 分别溶于 20 mL 去离子水中配成溶液。在静置的状态下将 2 种溶液迅速混合,形成黑褐色悬浊液,磁力搅拌 10 min 后,再将 25 mL 溶有 3.83 g K₂SO₄ 的溶液加入其中,继续搅拌至均匀混合。然后将混合液转入 100 mL 聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,密封后,100 $^{\circ}$ C 水热处理 24 h。反应后取出反应釜,自然冷却至室温,离心分离水热产物得黄色沉淀,依次用去离子水和乙醇各洗涤 3 次,产物在 60 $^{\circ}$ C 恒温箱里干燥 24 h 得 α -FeOOH 纳米线。将该样品放入马弗炉中 300 $^{\circ}$ C 处理 2 h,即可得表面多孔 α -Fe₂O₃ 纳米结构。

2 结果与讨论

2.1 线状 α -FeOOH 的结构及形貌表征

图 1a 是以 K₂SO₄ 为矿化剂,水热合成样品的 XRD 图。可以看出,水热合成样品的 XRD 图与晶格常数为 a =0.4169 nm, b =0.9953 nm, c =0.3024 nm 的正交相 α -FeOOH 标准图谱(PDF No.81-0462)相一致,说明产物确为 α -FeOOH,且在谱图中未发现其它峰,表明铁的氢氧化物经碱溶液水热处理后全部转变为 α -FeOOH。此外,我们发现 XRD 图中(130)与(111)衍射峰强度比为 3,该比值远大于一般水热法制备纳米棒的比值 0.8^[25],表明纳米线具有定向生长

优势^[26]。

以 K_2SO_4 为矿化剂, 水热合成 $\alpha\text{-FeOOH}$ 纳米线的红外光谱图示于图 1b。位于 3 425、3 140 和 650 cm^{-1} 的谱峰归属于 O-H 键的振动峰, 798、893 和 1 633 cm^{-1} 的谱峰归属于 $\alpha\text{-FeOOH}$ 中 $\sim\text{Fe-O}$ 键的弯曲振动峰, 这与 XRD 分析结果相符, 进一步说明了体系中加入的无机盐在洗涤后已完全除去。至于 2 370

cm^{-1} 的谱峰, 是由于空气中 CO_2 的振动所引起的。

图 2 显示了以 K_2SO_4 为矿化剂, 制备得到的 $\alpha\text{-FeOOH}$ 纳米线的 EDS、TEM、HRTEM 及 SAED 图。图 2a 为 $\alpha\text{-FeOOH}$ 纳米线的 EDS 图, 从能谱图可以清楚地看到, 纳米线是由 O 和 Fe 2 种元素组成 (H 属于轻元素, 谱图中不出现轻元素的峰, C 元素来源于碳支持膜), 这进一步辅证了图 1 中 XRD 的结

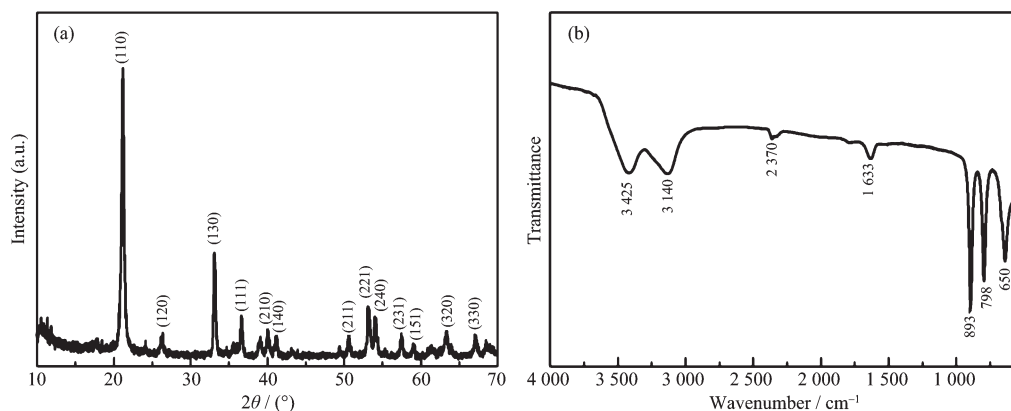


图 1 $\alpha\text{-FeOOH}$ 纳米线的 XRD 图(a)和红外光谱图(b)

Fig.1 XRD pattern (a) and FTIR spectrum (b) of as-prepared $\alpha\text{-FeOOH}$ nanowires

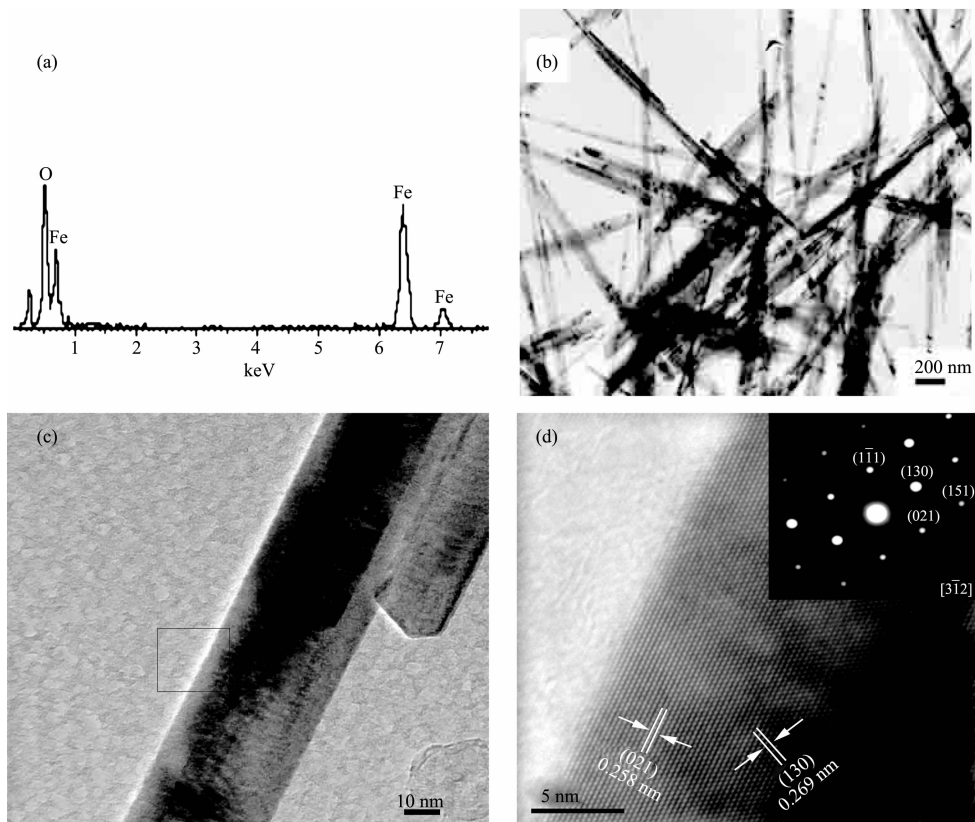


图 2 $\alpha\text{-FeOOH}$ 纳米线的 EDS 图(a)和 TEM 图(b 和 c), 单根纳米线(c)中选区部分的 HRTEM 图(d), (d)中插图对应于单根纳米线(c)的 SAED

Fig.2 EDS pattern (a) and TEM images (b and c) of $\alpha\text{-FeOOH}$ nanowires, HRTEM image (d) corresponding to the section marked by the block in single-nanowire (c), inset in (d) is the SAED pattern of the single-nanowire in (c)

论。图 2b~c 是以 K₂SO₄ 为矿化剂制备的 α -FeOOH 纳米线的 TEM 照片, 照片显示了产物是直径约 40 nm、长度为 2~3 μ m 且分散均一的纳米线。图 2d 是单根纳米线 (图 2c) 选区部分的 HRTEM 二维晶格像, 照片中面间距 $d=0.258$ nm 的晶面与正交晶相 α -FeOOH 的 (021) 面相一致; 另一方向晶面间距 $d=0.269$ nm, 为正交晶相 α -FeOOH 的 (130) 晶面。选区电子衍射花样 (SAED) 是由排列整齐的斑点组成 (图 2d 中的插图), 表明该纳米线具有单晶结构, 通过计算衍射斑点图, 得到晶带轴方向为 $[3\bar{1}2]$ 。 α -FeOOH 纳米线的 XRD (图 1a) 在 (130) 具有强的衍射峰强度, 这与 SAED 标出的衍射点相对应, 可以确定纳米线沿 $[130]$ 方向择优生长。

2.2 表面多孔 α -Fe₂O₃ 纳米线的制备

图 3 显示了以 K₂SO₄ 为矿化剂制备的 α -FeOOH 纳米线, 经 300 $^{\circ}$ C 热处理 2 h 后产物的 TEM 照片、XRD 图及 α -FeOOH 纳米线的 TG-DSC 图。图 3a 显示了热处理后产物的 TEM 照片, 可以看出产物基本保持了原有的 α -FeOOH 纳米线一维结构, 且煅烧后纳米线表面出现了许多孔洞结构。此外, 煅烧后样品的直径基本不变约 40 nm, 但长度有所减小, 这是由于多孔纳米结构的机械稳定性降低和 TEM 制样前超声形成的^[27]。XRD (图 3b) 显示所有的衍射峰与标准图谱 (PDF No.33-0664) 相对应, 且未发

现其他杂质峰, 说明热处理后得到的产物为纯的六方相 α -Fe₂O₃。图 3c 是 α -FeOOH 纳米线的 TG-DSC 图, 由热失重曲线可以看出, 在加热过程中, 纳米线经历了 2 个失重过程, 低于 100 $^{\circ}$ C 的失重主要为 α -FeOOH 纳米线表面吸附的乙醇和水的脱附。240~350 $^{\circ}$ C 范围内呈现快速失重状态, 对应于 DSC 曲线上吸热峰温度变化范围, 此温度区间失重约为 10.13wt% 的失重, 这基本与由 α -FeOOH 脱水转化为 α -Fe₂O₃ 引起的失重相符合, 应该是由结构水脱除产生的。在 350 $^{\circ}$ C 后继续升温, 样品重量不再发生明显变化。以上分析结果表明, α -FeOOH 在 240~350 $^{\circ}$ C 温度范围内发生分子内脱水, 转化为表面多孔的六方相 α -Fe₂O₃。

以 K₂SO₄ 为矿化剂, 样品煅烧前后的比表面积、孔容、平均孔径及平均晶粒参数列于表 1 中。由表可见, 煅烧后样品的孔容基本不变, 平均孔径减小导致比表面积增大。由煅烧后样品的 TEM 照片 (图 3a) 可以看出样品表面纳米孔的孔径在 10~20 nm 之间, 这与物理吸附得到的平均孔径 11.7 nm 基本吻合。利用 Scherrer 公式: $D=(0.9\lambda)/(\beta\cos\theta)$, 计算样品的平均粒径尺寸可知, 煅烧前为 19 nm, 煅烧后增大到 22.5 nm, 说明高温处理过程使组成颗粒的晶粒有所增大。

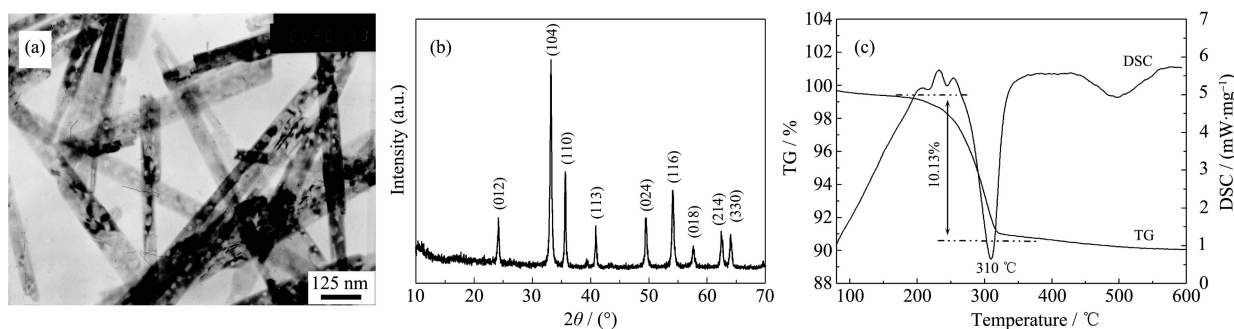


图 3 α -FeOOH 纳米线 300 $^{\circ}$ C 焙烧 2 h 后得到产物的 TEM 照片(a)、XRD 图(b)和 α -FeOOH 纳米线的 TG-DSC 图(c)

Fig.3 TEM image (a) and XRD pattern (b) of product obtained by the thermal decomposition of the as-synthesized α -FeOOH nanowires at 300 $^{\circ}$ C for 2 h, and TG-DSC curve (c) of α -FeOOH nanowires

表 1 样品的织构性质

Table 1 Textural properties of samples

Samples	BET surface area / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore volume / ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Average pore diameter / nm	Mean crystallite size / nm
1	2	22	23	0.08
0.08	13.3	11.7	19	23

Sample 1: before calcinations, Sample 2: after calcination at 300 $^{\circ}$ C for 2 h.

2.3 α -FeOOH 纳米线的形成机理

图 4 显示了在相同体系中加入不同量 K₂SO₄

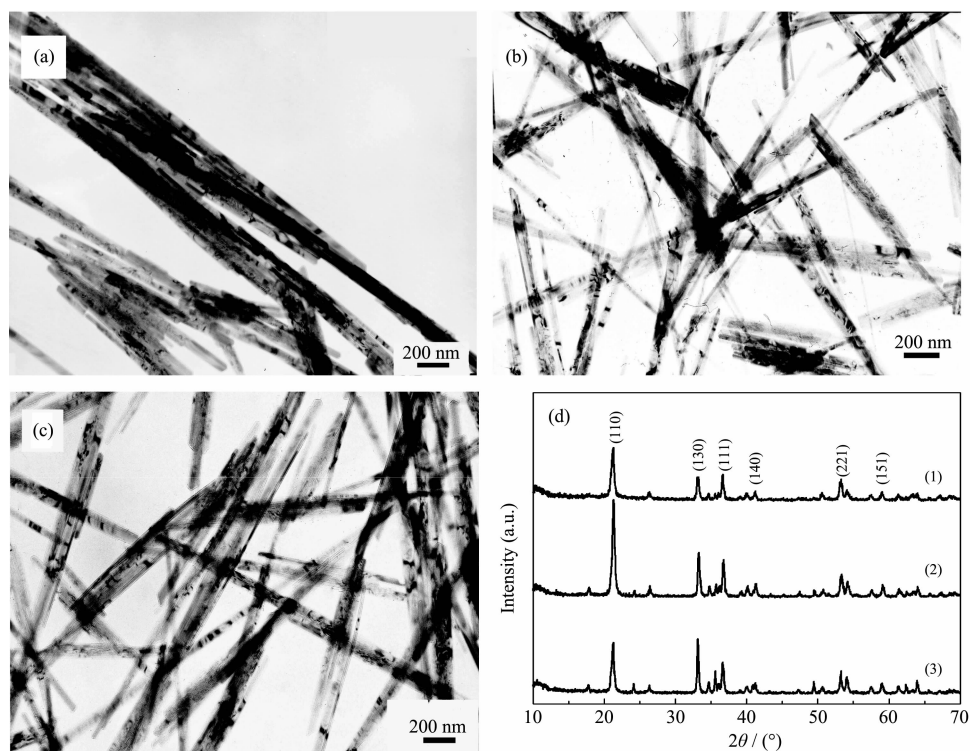
时, 产物的 TEM 照片和 XRD 图。如图 4a 所示, 体系中不含 K₂SO₄ 时, 产物形貌为直径约 80 nm 的棒

状结构;当 K_2SO_4 的量为 0.47 g 时(图 4b),纳米线的直径明显减小,约为 40 nm,长度基本不变,长径比增大。除纳米线外,还夹杂有少量短的束状结构,可能是 $\alpha\text{-FeOOH}$ 之间氢键的相互作用形成的。随着 K_2SO_4 的量进一步增加到 1.90 g(图 4c),纳米线直径增加,但分布不均匀、束状结构也减少。当 K_2SO_4 量达到 3.83 g 时(图 2b),得到的产物是分散性好,直径约为 40 nm 的纳米线,不规整的束状结构也消失。因此,通过调节辅助剂的浓度,可以控制纳米线的尺寸及分散性,这也是调控产物形貌的有效方法。图 4d 是不同 K_2SO_4 含量下制备样品的 XRD 图,可以看出产物均为正交相 $\alpha\text{-FeOOH}$ (PDF No.81-0462),表明 K_2SO_4 含量对产物物相无影响。随着 K_2SO_4 量的增大, $\alpha\text{-FeOOH}$ 纳米线的(130)衍射峰强度明显增强,说明 K_2SO_4 含量越高,纳米线沿[130]晶向的取向择优生长越明显。

为了考察 K_2SO_4 在 $\alpha\text{-FeOOH}$ 纳米线形成中所起的作用,同等条件下,我们另外加入了 3 种不同无机盐: KH_2PO_4 、 KCl 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 作对比,加入的量分别为 2.94、1.64 和 2.86 g,均与 3.83 g K_2SO_4 具有相同的物质的量。图 5a~c 分别为不同无机盐存

在下制备样品的 TEM 照片。从图 5 可以发现,在 3 种不同无机盐存在下,并没有形成良好的 $\alpha\text{-FeOOH}$ 纳米线结构。如图 5a 所示的是纳米颗粒组成的絮状结构;图 5b 是由细小的纳米棒聚集成的束状物;图 5c 形成的是些无规则的二维结构。当在 K_2SO_4 存在下,得到的产物才是长度大且均一的纳米线(图 2b),表明 K_2SO_4 在纳米线的形成中起着关键作用。

纳米晶体的形貌和结构不仅受晶体内部结构的影响,外部环境如温度、pH 值及溶液组成等也有很大的影响^[28-29]。 K_2SO_4 在 $\alpha\text{-FeOOH}$ 纳米线形成中的作用可能有以下两个方面:(1) 由于无机盐的加入,改变了溶液的 pH 值及离子强度;在强碱性溶液中, KH_2PO_4 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的引入会导致体系的 pH 值减小, KCl 和 K_2SO_4 的引入则基本保持不变;在离子强度贡献方面,相比之下, K_2SO_4 的作用较大。pH 值及离子强度共同决定溶液的化学势,因而体系中加入 K_2SO_4 的化学势最大,高的化学势更有利于一维纳米线的生长^[30]。(2) 在液相合成中,无机盐作为添加剂可以吸附在不同的晶面,导致晶面的相对稳定性发生改变^[31]。在添加 K_2SO_4 的反应溶液中,水热法



TEM images of different K_2SO_4 contents: (a) 0 g; (b) 0.47 g; (c) 1.90 g; XRD patterns of different K_2SO_4 contents (d): (1) 0 g; (2) 0.47 g; (3) 1.90 g

图 4 不同 K_2SO_4 含量下制备样品的 TEM 图和 XRD 图

Fig.4 TEM images and XRD patterns of samples synthesized with different K_2SO_4 contents

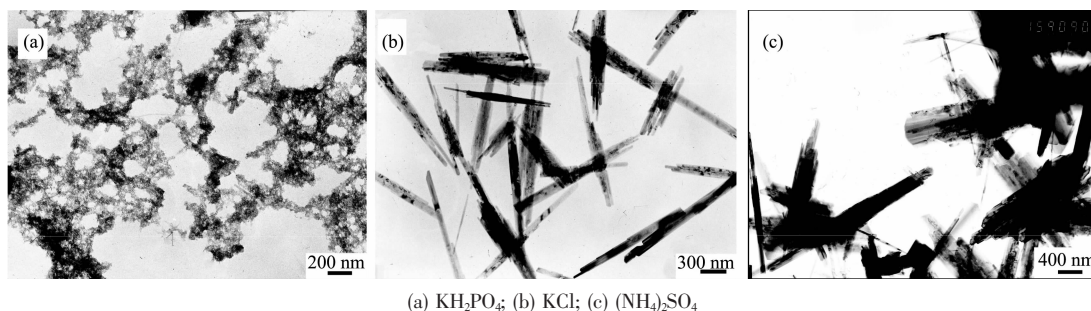
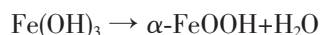
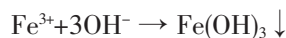


图5 不同无机盐为矿化剂制备样品的 TEM 图

Fig.5 TEM images of samples synthesized with different inorganic salts as mineralizers

制备纳米 α -FeOOH 的化学方程式如下:



反应初期, Fe^{3+} 在强碱作用下生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀, 随着水热体系反应温度及压力增大, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 进一步脱水生成 α -FeOOH。当 α -FeOOH 晶核形成后, SO_4^{2-} 通过形成 $(\text{Fe}-\text{O}-\text{SO}_3)^{[32]}$, 选择性的吸附在 α -FeOOH 的除(130)以外的其它晶面上, 导致晶面的相对稳定性发生改变, 控制纳米晶沿[130]晶向择优取向生长, 这与 Ou 等^[33]在碱性溶液中水热合成的 α -FeOOH 纳米线延[001]晶向生长不同。同时, 因 SO_4^{2-} 在晶体表面的吸附, 纳米晶表面带有相同电荷而相互排斥, 进一步提高了产物的分散性。由于晶体生长和水热反应的复杂性, 无机盐对纳米结构形貌控制的作用机理尚待进一步研究。

3 结 论

以 K_2SO_4 为矿化剂, 在低温水热条件下成功合成了大量长径比高、形貌均一的 α -FeOOH 纳米线, 再经 300 °C 高温焙烧即可得表面具有多孔结构的 α -Fe₂O₃ 纳米线, 其一维结构仍保持良好。实验结果表明: 硫酸钾作为矿化剂对氧化铁一维纳米结构的形成以及长径比的提高起着至关重要的作用, 其作用机理还有待更深入的实验论证和理论阐述。总之, 本方法操作简便、用料简单易得, 所得产物形貌均一、纯度高、产率大、没有不易除去的副产物, 是一条环境友好的绿色途径, 有望应用于其它金属氧化物一维纳米材料的制备和大规模工业生产。

致谢: 本论文得到中科合成油技术有限公司在设备和资金上的支持, 特此鸣谢。

参考文献:

[1] Sun Y G, Xia Y N. *Science*, **2002**, **298**:2176-2179

[2] Huynh W, Peng X G, Alivisatos A P. *Adv. Mater.*, **1999**, **11**: 923-927
 [3] Xia Y, Yang P, Yan H, et al. *Adv. Mater.*, **2003**, **15**:353-389
 [4] Duan X F, Huang Y, Lieber C M. *Nature*, **2001**, **409**:66-69
 [5] Brown A, Hargreaves B. *Rijniersce. Catal. Lett.*, **1998**, **53**:7-13
 [6] Sun H T, Cantalini C, Faccio M, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1996**, **79**:927-937
 [7] Zeng S, Tang K, Li T, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, **111**: 10217-10225
 [8] Chen J, Xu L, Li W, et al. *Adv. Mater.*, **2005**, **17**:582-586
 [9] Zhong Z Y, Ho J, Teo J, et al. *Chem. Mater.*, **2007**, **19**:4776-4782
 [10] Zhong Z Y, Teo J, Ho J, et al. *Top Catal.*, **2008**, **49**:216-226
 [11] Chen J F, Ding H M, Shao L, et al. *Biomaterials*, **2004**, **25**: 723-727
 [12] Li Z Z, Xu S A, Chen J F, et al. *J. Controlled Release*, **2006**, **111**:81-88
 [13] Zhang X J, Li Q L. *Mater. Lett.*, **2008**, **62**:988-990
 [14] LIU Jian-Hua(刘建华), YU Mei(于美), LI Song-Mei(李松梅). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**, **21**(3):428-432
 [15] Chueh Y L, Lai M W, Wang Z L, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2006**, **16**:2243-2251
 [16] Shi K Y, Chi Y J, Fu H G, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**:2546-2551
 [17] Suber L, Imperatori P, Hofmeister H, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**:7103-7109
 [18] Pu Z F, Cao M H, Hu C W, et al. *Nanotechnology*, **2006**, **17**: 799-804
 [19] Xu H, Wang X B, Zhang L Z. *Powder Technol.*, **2008**, **185**: 176-180
 [20] Tang B, Zhuo L H, Ge J N, et al. *Inorg. Chem.*, **2005**, **44**: 2568-2569
 [21] Wu X L, Guo Y G, Wan L J, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, **112**:16824-16829
 [22] Qin R F, Song H W, Pan G H, et al. *Cryst. Growth Des.*,

- 2009,9**:1750-1756
- [23]Wang Y G, Xu G, Han G R, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2007,90**:3673-3675
- [24]Wu Q, Zhang F, Hu Z, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008,112**: 17076-17080
- [25]Tang B, Wang G L, Zhuo L H, et al. *Inorg. Chem.*, **2006,45**: 5196-5200
- [26]Wang J, Chen Q W, Hou B Y, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004,6**:1165-1168
- [27]Zhang X Y, Dai J Y, Wang N, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2004,393**:17-21
- [28]Li C X, Yang J, Quan Z W, et al. *Chem. Mater.*, **2007,19**: 4933-4942
- [29]Yang J, Li C X, Quan Z W, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2008, 8**:698-699
- [30]Wang X, Li Y D. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002,41**:4790-4793
- [31]Matthew J, Siegfired, Choi K S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006, 128**:10356-10357
- [32]Sun Z Z, Feng X M, Hou W H. *Nanotechnology*, **2007,18**: 455607-455616
- [33]Ou P, Xu G, Ren Z H, et al. *Mater. Lett.*, **2008,62**:914-917