

## 不同形貌 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 和 $\text{NiO}$ 的可控合成及光学性质

张 平 雷 超 鲁振江 季辰辰 蔡长君 包淑娟\* 贾殿赠  
(新疆大学应用化学研究所, 乌鲁木齐 830046)

**摘要:** 采用沉淀法, 选择不同的钴盐和镍盐, 以草酸为沉淀剂, 磷酸三钠作为形貌导向剂, 分别合成了具有特殊形貌的四氧化三钴和氧化镍。并对样品进行了微观结构、形貌和光学性质的表征。结果表明: 在磷酸三钠的辅助下, 四氧化三钴的晶体生长沿一维方向发展, 氧化镍的晶体生长沿二维方向发展。紫外光谱测试表明, 磷酸三钠参与下得到的四氧化三钴和氧化镍的禁带宽均增加。

**关键词:** 四氧化三钴; 氧化镍; 磷酸三钠; 禁带宽

中图分类号: O611.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2012)07-1435-06

## Shape Controlled Synthesis and Optical Property of $\text{Co}_3\text{O}_4$ and $\text{NiO}$

ZHANG Ping LEI Chao LU Zhen-Jiang JI Chen-Chen CAI Chang-Jun BAO Shu-Juan\* JIA Dian-Zeng  
(Institute of Applied Chemistry, Xinjiang University, Urumqi 830046, China)

**Abstract:** Cobalt oxide and nickel oxide with a special morphology were synthesized by precipitation method, in those process, oxalic acid was used as the precipitating agent, trisodium phosphate as a morphology directing agent, different cobalt salts and nickel salts supported  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  to form  $\text{Co}_3\text{O}_4$  and  $\text{NiO}$ . The products were characterized by XRD, SEM and UV-Vis spectrum. The results show that in the aid of trisodium phosphate, the crystal growth of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  is along the one-dimensional direction, while nickel oxide is along dimensional direction. The band gap of cobalt oxide and nickel oxide which is obtained with the help of  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  has increased than those of obtained without  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ .

**Key words:** cobalt oxide; nickel oxide; trisodium phosphate; band

在现代材料和化学科学中, 微/纳米材料的尺寸和形貌控制引起了学术界的广泛关注, 如何合理控制材料的定向生长, 调节其组成、形貌、尺寸以及维度, 进而更好的理解晶体生长的复杂现象、揭示其潜在的基本理论和合成机理, 并最终实现按照人们的设计合成功能材料具有十分重要的意义<sup>[1]</sup>。作为 p 型半导体材料的过渡金属钴和镍的氧化物是很有前途的功能材料<sup>[2]</sup>, 广泛应用于催化剂、磁性材料、电磁材料、热敏和压敏电阻、气体、传感器敏感元件、电化学等领域<sup>[3-16]</sup>。因此, 如何通过使用不同的合成方法、控制实验参数或添加形貌导向剂等, 实现不同微

观结构、形貌特征和尺寸大小的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  和  $\text{NiO}$  的可控合成, 从而提高其相关性能吸引了不少科研工作者的兴趣。氧化钴和氧化镍系列化合物可以通过各种方法来制备, 比如溅射法<sup>[17]</sup>, 化学喷雾热解法<sup>[18]</sup>, 电沉积法<sup>[19]</sup>和湿化学法<sup>[20]</sup>。但是这些方法往往各有其局限性且大多需要多个步骤、操作复杂、条件苛刻。因此, 寻找反应条件温和、易于操作、适用范围较广的新方法尤为重要<sup>[21]</sup>。相比其他方法, 固相法和沉淀法工艺简单、产率高, 杨华明等<sup>[22]</sup>通过将碳酸氢铵与硝酸钴的固相反应进行热分解得到  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米棒, 周立群等<sup>[23]</sup>用固相反应合成了  $\text{NiO}$ , 但其对形貌

收稿日期: 2011-11-14。收修改稿日期: 2012-01-07。

国家自然科学基金(No.20963011; 21163021); 新疆维吾尔自治区自然科学基金(No.2011211A001); 教育部科学技术重点项目(No.210245); 新疆博士启动基金(No.BS090120)资助项目。

\*通讯联系人。E-mail: shjbao@xju.edu.cn

的调控均是在不同的温度下煅烧不同时间进行的,其依然克服不了固相反应对反应灵活性控制不足的缺点,因此沉淀法以合成条件易于控制,反应周期短等优点被广泛采用。

近年来,人们研究发现,通过选择不同形貌导向剂可以有效改善和控制物质的形貌,如 Hu 等<sup>[24]</sup>以苯甲醇为形貌导向剂控制合成了片层结构的纳米 NiO; Qing 等<sup>[25]</sup>用熔融盐法通过改变添加剂  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  和  $\text{TiOSO}_4$  的量合成了不同形貌的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; Yan 等<sup>[26]</sup>通过水热法将  $\text{FeCl}_3$  和  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  进行水热反应得到  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的纳米管,并通过对不同实验参数的改变探究发现做为形貌导向剂的  $\text{PO}_4^{2-}$  是形成  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米管的决定性因素。Shao 等<sup>[27]</sup>首次通过一步水热法以水合肼和  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  作为形貌导向剂,合成了多层的束状四氧化三钴颗粒,探究反应条件发现磷酸三钠是晶体重结晶的关键因素,在没有磷酸三钠的条件下呈现的形貌是在 Ostwald 熟化作用下形成的块状六面体。上述研究表明  $\text{PO}_4^{3-}$  在合成以上氧化物的过程中具有形貌调控作用。因此本文尝试采用合成工艺简单的沉淀法,借助磷酸三钠的形貌导向作用,进一步探究不同的钴盐和不同的镍盐与草酸反应时,不同的阴离子与磷酸三钠对其氧化物形貌的调控作用,同时本文还研究了不同形貌的氧化钴和氧化镍对应的紫外可见光谱变化。

## 1 实验部分

### 1.1 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 的制备

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  或  $\text{CoAc}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (6.3 mmol) 溶于 20 mL 去离子水中形成溶液 A;  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (6.3

mmol) 与  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  (62 mg) 溶于 20 mL 去离子水中形成溶液 B; 溶液 A 和溶液 B 在室温下混合搅拌 30 min, 得到粉红色的悬浊液, 静置 2 h, 然后过滤、洗涤, 将沉淀物在 80  $^\circ\text{C}$  下干燥 6 h, 在马弗炉中以 10  $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  的速度升温至 500  $^\circ\text{C}$  保温 2 h, 之后自然冷却至室温, 最终得到产物  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , 产率为 80%。

### 1.2 NiO 的制备

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  或  $\text{NiAc}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (6.3 mmol) 溶于 40 mL 去离子水中形成溶液 A,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (6.3 mmol) 与  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  (62 mg) 溶于 20 mL 去离子水中形成溶液 B; 溶液 A 和溶液 B 在室温下混合搅拌 30 min, 得到绿色的悬浊液, 静置 2 h, 然后过滤、洗涤, 将沉淀物在 80  $^\circ\text{C}$  下干燥 6 h, 在马弗炉中以 10  $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  的速度升温至 500  $^\circ\text{C}$  保温 2 h, 之后自然冷却至室温, 最终得到产物 NiO, 产率为 82%。

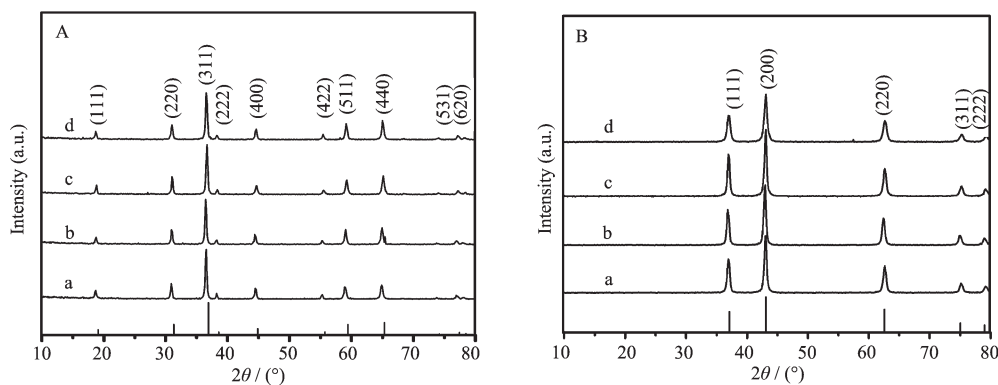
### 1.3 结构与性能的表征

采用中国丹东方圆仪器有限公司 DX-1000 型 X 射线衍射仪分析材料的组成与晶体结构。测试条件: Cu 靶  $K\alpha$  线, 管电压 40 kV; 采用德国 Leo1430VP 型扫描电子显微镜观察样品的微观形貌; 采用 U-3010 spectrophotometer 紫外可见光谱仪测试样品的紫外光谱

## 2 结果与讨论

### 2.1 产物的物相分析

图 1A 是以不同钴盐为原料在不同条件下得到样品的 XRD 图。其中 a 和 c 为硝酸钴和乙酸钴只与草酸反应得到的前驱体在 500  $^\circ\text{C}$  下煅烧得到的样品的 XRD 图; b 和 d 分别为两种钴盐在加了磷酸三钠



In pattern A, (a, b) prepared by  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; (c, d) prepared by  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

In pattern B, (a, b) prepared by  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; (c, d) prepared by  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

图 1 以不同钴盐与镍盐为原料得到产物的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the as prepared samples obtained from different cobalt and nickel source

的条件下与草酸反应得到的前驱体经煅烧后得到样品的 XRD 图。由图 A 可知:无论有无磷酸三钠的参与,不同钴盐与草酸反应得到产物的衍射峰的位置与标准卡片(PDF.No.43-1003,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ )中的衍射峰均一一对应,无任何明显杂峰,说明我们通过沉淀法制备得到了纯相的  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,且均为单相立方结构,空间群为  $Fd\bar{3}m(227)$ 。图 1B 以不同镍盐为原料在不同条件下得到样品的 XRD 图。其中 a 为氯化镍, c 为乙酸镍只与草酸反应得到产物; b 和 d 分别为两种镍盐在形貌导向剂参与下与草酸反应得到产物,煅烧后得到的氧化镍的 XRD 图。由图 B 可知:无论有无磷酸三钠的参与,氯化镍和乙酸镍分别与草酸反应均得到纯相  $\text{NiO}$ ,其衍射峰的位置与标准卡片(PDF.No. 65-2901,  $\text{NiO}$ )中的衍射峰一一对应,无任何明显杂峰。表明磷酸三钠的参与并没有改变产物的晶体结构。

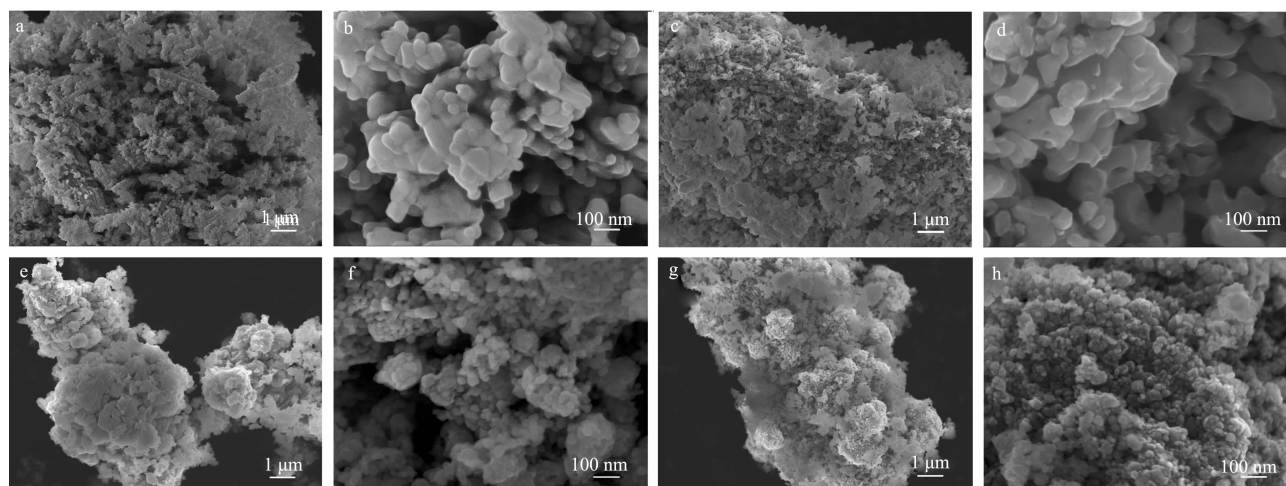


图 2 不同钴盐和镍盐只与草酸反应得到的产物在不同放大倍数下的 SEM 照片

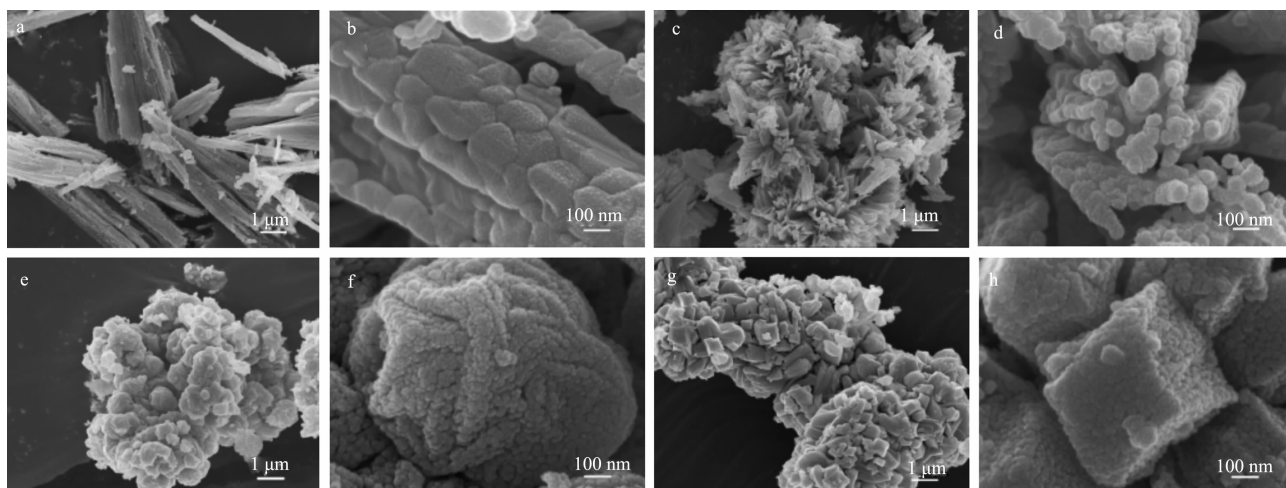
Fig.2 SEM images of samples with different amplifying times synthesized by different cobalt and nickel source reactions of oxalic acid (a, b)  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; (c, d)  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; (e, f)  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; (g, h)  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

图 3 为不同的钴盐与镍盐在  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  参与下与草酸反应得到的前驱体经  $500^\circ\text{C}$ 煅烧得到产物的扫描电镜图。图 3(a, b)是在  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  参与下,硝酸钴与草酸反应得到的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的 SEM 图,由图可知,样品呈现为小颗粒定向排布组成的束状结构,相比没加磷酸三钠得到的产物其束状结构更明显;而与乙酸钴反应,由于阴离子不同,其在磷酸三钠的作用下生成的小颗粒发生定向生长为类似海胆状的形貌,如图 3(c, d),从高倍能更明显地看到其晶体生长是小颗粒的定向排布所致;图 3(e, f)为氯化镍与草酸在磷酸三钠的调控作用下生成的氧化镍的 SEM 图,由图可知其小颗粒定向生长为均匀规则的圆形包状

## 2.2 形貌导向剂对产物的形貌影响

图 2 分别是不同钴盐和镍盐只与草酸反应得到的产物在  $500^\circ\text{C}$ 煅烧后得到的产物的电镜图,图 2 (a, b) 是草酸与硝酸钴反应得到  $\text{Co}_3\text{O}_4$  粒子的 SEM 图,结合二图可知生成的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  是由一些不规则的小颗粒堆积而成;从低倍可见一些束状结构。图 2(c, d)是以乙酸钴为钴源与草酸反应得到的样品,主要为小颗粒聚集成块状;从高倍 SEM 图比较,不同的钴盐只和草酸沉淀得到的样品形貌基本相同,呈现为小颗粒的聚集体。图 2(e, f)为氯化镍和草酸反应得到 SEM 图,虽然镍盐只与草酸反应得到的产物依然为小颗粒的无序堆积,但相对钴盐来说其堆积开始倾向于生成包状体,只是不明显。图 2(g, h)分别是以乙酸镍为镍源与草酸沉淀得到的氧化镍的 SEM 图,图中的氧化镍是由一些不规则的小颗粒无序堆积而成,从低倍也可见有包状体形成。

体,由高倍图(f)可知每个包状体也是由一些小颗粒组成;对比其他条件均不变而只有阴离子不同的乙酸镍形成的包状体出现了规则的立方状如图 4(g, h),同样由其高倍显示它们的每个立方体均由小颗粒组成。由此可知,(1)不同的钴盐与镍盐在磷酸三钠的作用下,金属盐不同,其调控晶体生长的方向各不同,钴盐是沿着一维方向堆积排布,镍盐是沿二维方向调控。(2)同种金属离子,不同阴离子,在磷酸三钠调控下,其形貌的定向生长各不相同。(3)对比图 2 和图 3 发现,形貌导向剂可能使反应生成的小颗粒的生长更有序化,同时不论磷酸三钠参与与否,草酸和两种钴盐和镍盐首先都是生成一些小颗粒,接着



(a, b)  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; (c, d)  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; (e, f)  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; (g, h)  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

图 3 磷酸三钠为形貌导向剂,草酸做沉淀剂与不同钴盐和镍盐反应产物在不同倍数下的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of samples with different amplifying times synthesized by different cobalt and nickel source reactions of oxalic acid and when  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  were selected as morphology-directing agent

是无序堆积或是在形貌导向剂的作用下定向生长。所以,我们推测小颗粒的生成很可能是草酸作用所致。

### 2.3 反应机理探讨

图 4 为不同的金属离子,在不同阴离子氛围中与草酸反应,得到的前驱体经  $500\text{ }^\circ\text{C}$  煅烧得到样品的机理图,结合 SEM 图可知:无论是否添加磷酸三钠,钴盐与镍盐和草酸反应生成的均是小颗粒,形貌导向剂不参加反应时,小颗粒生长的有序性和定向生长不明显;而添加形貌导向剂之后,其小颗粒生长的有序性增强,同时在不同阴离子作用下,其有序性生长的方向更多样化。同时王新喜等<sup>[28]</sup>认为  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的平均晶粒形状取决于(100)晶面与(111)晶面生长速率,(111)晶面生长速度快于(100)晶面,晶粒外形是

立方体;二者生长速率相当时,形成圆球形状。 $\text{Co}_3\text{O}_4$  晶体的形成机理是负离子配位多面体间联接的机制,本实验中在不同盐中加入磷酸三钠,不同盐对应的不同的阴离子吸附在某一晶面,在磷酸三钠的调控下,可能改变了某一晶面相对生长速度,使氧化物的晶体生长沿不同方向,于是形成了束状、类似海胆状、包状体、立方块状的特殊形貌。

### 2.4 产物紫外光光谱及禁带宽分析

作为 p 型半导体的四氧化三钴和氧化镍,其光学带隙在很大程度受材料尺寸,形貌和大小的影响<sup>[29]</sup>。图 5 左边部分分别为  $\text{Co}_3\text{O}_4$  和  $\text{NiO}$  的紫外-可见光谱图,右边为  $(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g)$  曲线图。由图可知:加形貌导向剂之后的材料相对没加形貌导向剂的材料有蓝移现象,这可能是由于材料形貌的改变引起的,这一现象与文献报道<sup>[27]</sup>一致。另外由 Tauc 方程  $(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g)$  可以估算出样品的能带间隙  $E_g$  值,其中  $\alpha$  为吸收系数,  $h\nu$  为光子能量,  $h$  为普朗克常数,  $n$  取 2 或 1/2。因此紫外吸收峰所对应的禁带宽度  $E_g$  可以通过外推  $(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g)$  曲线的线性部分至零得到。如图 4 右侧所示图。不同条件下得到的样品的禁带宽度  $E_g$  值各不相同,如表 1 所示。由表可知在无添加剂的条件下得到的四氧化三钴其禁带宽度为  $E_{g1}=1.18\text{ eV}$ ;  $1.21\text{ eV}$ ;  $E_{g2}=1.52\text{ eV}$ ;  $2.05\text{ eV}$ ; 该值与加了导向剂 ( $E_{g1}=1.10\text{ eV}$ ;  $1.28\text{ eV}$ ;  $E_{g2}=2.28\text{ eV}$ ;  $2.48\text{ eV}$ )相比,后者禁带宽度均增大,形成的主要原因可能是在磷酸三钠的作用下,产物均发生了定向生长,使分布更均匀,同时生成的特殊形貌,使其禁带

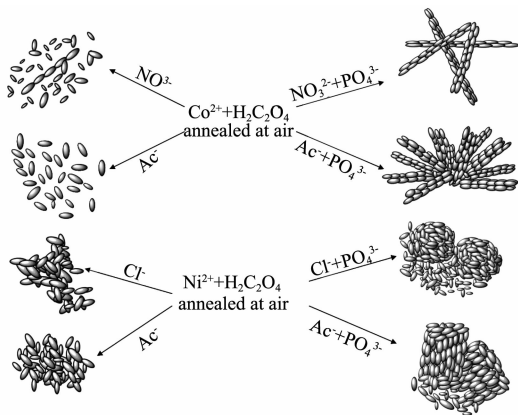
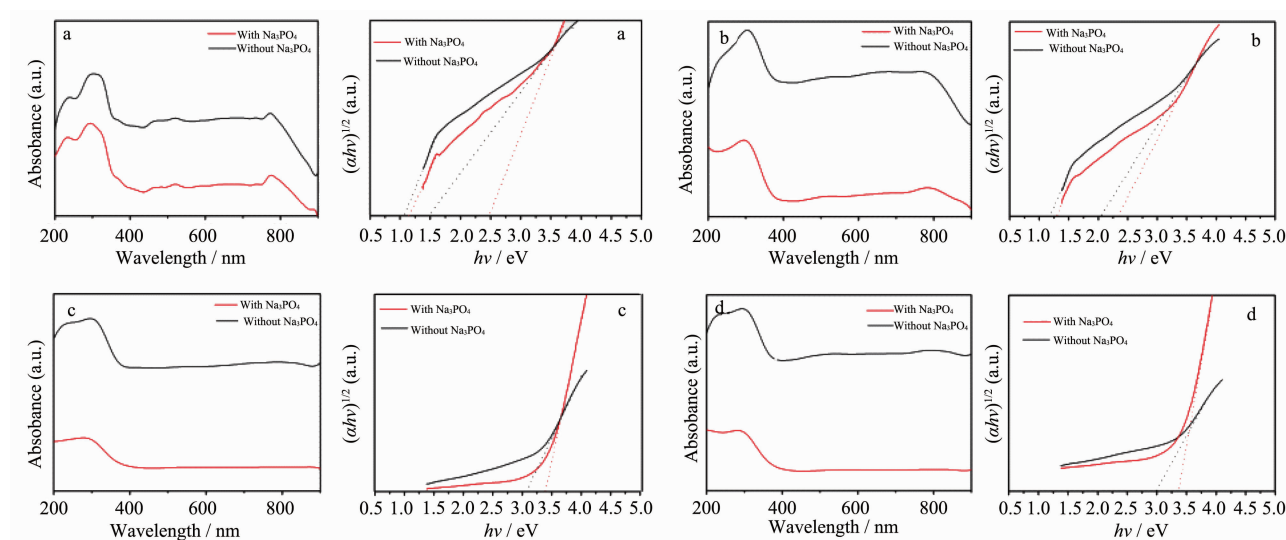


图 4 形貌形成机理图

Fig.4 Schematic illustration of the formation mechanism of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  and  $\text{NiO}$



(a)  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; (b)  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; (c)  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; (d)  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

图 5 不同条件下得到样品的紫外-可见吸收光谱及  $(\alpha h\nu)^n \sim h\nu$  曲线

Fig.5 UV-Vis absorption spectra of samples obtained by different cobalt and nickel source reaction with oxalic acid

表 1 通过  $(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g)$  方程外推得到的样品的禁带宽值

Table 1 samples of optical band gap energies obtained by  $(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g)$  equation

|                                  | $\text{Co}_3\text{O}_4$ band                         |                                                                | $\text{NiO}$ band                         |                                                                |
|----------------------------------|------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
|                                  | $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ |
| With $\text{Na}_3\text{PO}_4$    | 1.10 eV; 2.48 eV                                     | 1.28 eV; 2.28 eV                                               | 3.41 eV                                   | 3.38 eV                                                        |
| Without $\text{Na}_3\text{PO}_4$ | 1.18 eV; 1.5 eV                                      | 1.21 eV; 2.05 eV                                               | 3.11 eV                                   | 3.0 eV                                                         |

宽相对增大。上述氧化钴的禁带宽的结论与以前文献报导的四氧化三钴的禁带宽值相似但跃迁方式有差别<sup>[29-31]</sup>,主要原因是之前文献大多认为钴氧化物为直接带隙类型,因此在计算光学禁带宽度时,用的是  $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$  曲线。但是根据本实验结果,2 种四氧化三钴在吸收边附近只能通过  $(\alpha h\nu)^{1/2} \sim h\nu$  来进行完美的线性拟合,因此得到的 2 种  $\text{Co}_3\text{O}_4$  氧化物均为间接能带结构,这与文献<sup>[32]</sup>报道相似。同理对氧化镍的禁带宽通过计算得到 2 种形貌不同的氧化镍的禁带宽值,对比数据发现,加了磷酸三钠之后,2 种氧化镍的禁带宽均增大,且其值与文献<sup>[6,33]</sup>报道相似。而当  $n$  取 1/2 时,由前面的经验公式不能推得线性关系,这说明得到的两种氧化镍样品属于直接跃迁而不是间接跃迁。

### 3 结 论

通过以不同钴盐和镍盐为钴源和镍源,草酸为沉淀剂,采用沉淀法,磷酸三钠为形貌导向剂,通过修饰调控粒子的生长方向制备得到了不同形貌的氧化钴和氧化镍;利用 XRD、SEM、紫外-可见吸收谱

研究了磷酸三钠在不同金属离子、不同阴离子作用下对产物形貌的影响,进而探讨了不同形貌对氧化物光学性能的影响。SEM 结果表明(1)不同的钴盐与镍盐在磷酸三钠的作用下,金属盐不同其调控晶体生长的方向各不同,钴盐是沿着一维方向堆积排布,镍盐是沿二维方向生长。(2)同种金属离子、不同阴离子对其形貌的定向生长调控各不相同。(3)无论磷酸三钠调控形貌与否,其钴盐与镍盐与草酸反应生成的均是小颗粒,形貌导向剂不参加反应时,小颗粒的有序和定向生长不明显;而添加形貌导向剂之后,其小颗粒生长的有序性增强,同时在不同阴离子作用下,其有序性生长的方向更多样化。另外,从吸收谱发现,经过形貌导向剂调剂所得到的样品的禁带宽均相对增大,这可能与样品形貌的改变有关。

### 参考文献:

- [1] DUAN Lian-Fen(段连峰). Thesis for the Doctorate of Jilin University(吉林大学博士论文). 2011.
- [2] WANG Xiao-Fen(王晓峰), WANG Da-Zhi(王大志), LIAN Ji

- (梁吉). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2003**,**19**(20):138-141
- [3] Yeo B S, Bell A T. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**,**133**(14):5587-5593
- [4] Li C C, Yin X M, Li Q H, et al. *Chem-Eur. J.*, **2011**,**17**(5):1596-1604
- [5] Alphandery E, Carvallo C, Menguy N, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2011**,**115**(24):11920-11924
- [6] Salavati-Niasari M, Davar F, Fereshteh Z. *J. Alloys Compd.*, **2010**,**494**(1/2):410-414
- [7] Zhao B, Ke X K, Bao J H, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**,**113**(32):14440-14447
- [8] Xu M W, Bao S J, Li H L. *J. Solid State Electrochem.*, **2007**,**11**(3):372-377
- [9] WANG Xin-Lei(王兴磊), HE Kuan-Xin(何宽新), ZHANG Xiao-Gang(张校刚), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(9):1533-1537
- [10] Bao S J, Li Y, Li C M, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2008**,**8**(10):3745-3749
- [11] Bao S J, Li C M, Guo C X, et al. *J. Power Sources*, **2008**,**180**(1):676-681
- [12] LI Guo-Jun(李国军), REN Rui-Ming(任瑞铭), HUANG Xiao-Xian(黄校先), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2004**,**20**(3):287-290
- [13] YU Jian-Qun(俞建群), JIA Dian-Zen(贾殿赠), ZHENG Yu-Feng(郑毓峰). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **1999**,**15**(1):96-98
- [14] ZHANG Mi-lin(张密林), YANG Chen(杨晨). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **20**(3):283-286
- [15] TIAN Zhou-Ling(田周玲), JIAO Qing-Ze(乔庆泽). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2004**,**20**(12):1449-1452
- [16] YAN Yan(闫岩), LI Hai-Bo(李海波), LI Jin-Fa(李敬发), *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**(7):1141-1146
- [17] Schumacher L C, Holzhueter I B, Hill I R, et al. *Electrochim. Acta*, **1990**,**35**(6):975-984
- [18] Chidambaram K, Malhotra L K, Chopra K L. *Thin Solid Films*, **1982**,**87**(4):365-371
- [19] Xia X H, Tu J P, Zhang J, et al. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2008**,**92**(6):628-633
- [20] Xu C, Hong K, Liu S, et al. *J. Cryst. Growth*, **2003**,**255**(3/4):308-312
- [21] CAO Ya-Li(曹亚丽), JIA Dian-Zen(贾殿赠), LIU Lang(刘浪), et al. *Acta Chim. Sin. (Huaxue Xuebao)*, **2005**,**63**:175-179
- [22] YANG Hua-Ming(杨华明), LI Yun-long(李云龙), TANG Ai-Gong(唐爱东), et al. *Transact. Mater. Heat Treat. (Cailiao Rechuli Xuebao)*, **2005**,**26**(4):1-4
- [23] ZHOU Li-Qun(周立群), YANG Nian-Hua(杨念华), ZHOU Li-Rong(周丽荣), et al. *Chin. J. Appl. Chem. (Yingyong Huaxue)*, **2006**,**23**(6):682-683
- [24] Hu J, Zhu K, Chen L, et al. *Adv. Mater.*, **2008**,**20**(2):267-271
- [25] Li H Z, Qing W H. *Ceram. Int.*, **2011**,**37**:249-255
- [26] Jia C J, Sun L D, Yan Z G, et al. *Angew. Chem.*, **2005**,**117**:4402-4407
- [27] Shao Y, Sun J, Gao L. *J. Phys. Chem. C*, **2009**,**113**(16):6566-6572
- [28] WANG Xin-Xi(王新喜), LÜ Guan-Lie(吕光烈), ZEM Yue-Wu(曾跃武), et al. *Acta Chim. Sin. (Huaxue Xuebao)*, **2003**,**61**(11):1849-1853
- [29] Wang G, Shen X, Horvat J, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**,**113**(11):4357-4361
- [30] Gulino A, Dapporto P, Rossi P, et al. *Chem. Mater.*, **2003**,**15**(20):3748-3752
- [31] Barreca D, Massignan C, Daolio S, et al. *Chem. Mater.*, **2001**,**13**(2):588-593
- [32] CAO Hong(曹虹). *Thesis for the Master of Zhejiang University(浙江大学硕士论文)*. **2010**.
- [33] Lany S, Osorio-Guilln J, Zunger A. *Phys. Rev. B*, **2007**,**75**:241203