

形貌可控的氧化铁中空柱的制备

王晓倩 张 琳* 朱顺官 赵 佳
(南京理工大学化工学院, 南京 210094)

摘要: 以 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaH_2PO_4 和 Na_2SO_4 为原料, 利用水热法合成了氧化铁中空柱。采用 X 射线衍射仪、透射电子显微镜和扫描电子显微镜对所得样品进行表征, 样品为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 呈现中空柱状结构, 外径为 200~240 nm, 内径为 90~120 nm, 高度为 120~150 nm。实验表明改变反应时间可得不同形貌的氧化铁; 反应温度和 pH 值能影响中空柱的内径; 改变磷酸根和硫酸根浓度可得不同纵横比的中空柱。为评估其作为点火药的性能, 对氧化铁与铝粉的混合物进行热分析, 结果表明, 77 μm 球状氧化铁、30 nm 球状氧化铁和内径 90 nm 的中空柱状氧化铁的分解温度分别为 620 $^\circ\text{C}$ 、561 $^\circ\text{C}$ 、570 $^\circ\text{C}$, 放热量分别为 517 $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ 、1 090 $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ 、1 448 $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

关键词: 水热法; 中空结构; 氧化铁; 可控

中图分类号: O614.81+1

文献标识码: A

文章编号: 1011-4861(2012)11-2313-08

Preparation of Iron Oxide Hollow Column with Manipulative Shape

WANG Xiao-Qian ZHANG Lin* ZHU Shun-Guan ZHAO Jia

(Chemical Engineering Institute, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: Iron oxide hollow columns were prepared by hydrothermal method. $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaH_2PO_4 and Na_2SO_4 were used as materials. X-ray diffraction indicated that all of the samples were $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. The samples were characterized by hollow column morphology with outer diameters of 200~240 nm, inner diameters of 90~120 nm and heights of 120~150 nm using SEM and TEM observation. The hollow column formation mechanism was investigated, which showed that the morphology was determined by the reaction time, the the shape and size of the column by the reaction temperature and pH, length and the width of the column by the concentrations and ratio of phosphate and sulfate ions. To evaluate its performance as an igniting powder, the mixture of iron oxide and aluminum was tested by thermal analysis. It turned out that the decomposition temperature of 77 μm sphere iron oxide, 30 nm sphere iron oxide and 50 nm hollow column iron oxide was 620 $^\circ\text{C}$, 561 $^\circ\text{C}$, 570 $^\circ\text{C}$ respectively, and heat release was 517 $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$, 1090 $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$, 1 448 $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$.

Key words: hydrothermal method; hollow column; iron oxide; manipulation

0 引 言

材料的大小和形貌是决定其性能的关键因素, 近年来形貌可控的无机纳米材料备受关注^[1,2]。在众多无机纳米材料中, Fe_2O_3 由于其突出的光学性能^[3]、磁学性能^[4]和点火性能^[5]等应用前景成为研究

热点^[6-10]。目前通过水热法^[11-14]、溶胶-凝胶法^[15]、化学沉淀法^[16]、电化学法^[17,18]、模板法^[19]等制备出了许多不同形貌的 Fe_2O_3 纳米结构, 如纳米立方体^[20]、纳米管^[14,21]、纳米棒^[22-23]、纳米线^[24]、纳米盘^[25-26]等等。Liu 等^[27]以十二烷基硫酸钠和 $\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 添加少量的 NaBH_4 , 利用水热法制得纺锤状的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

收稿日期: 2012-04-16。收修改稿日期: 2012-06-15。

国家自然科学基金(No.61106078); 南京理工大学自主科研重大研究计划(No.2011ZDJH28)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: zhangl@mail.njust.edu.cn

纳米颗粒;Zhang 等^[28]以硝酸铁为原料,利用溶胶-凝胶法制得氧化铁微米管。

由于纳米氧化铁和金属粉反应时放热量大的特点,将该体系用做点火药是目前微小结构火工品和 MEMS 火工品领域的一个研究热点^[29]。为了保证点火药剂在微尺度下燃烧的稳定性和点火性能好的优势。本文采用水热法制得氧化铁中空柱,获得了调控氧化铁中空结构的规律。并初步比较了不同大小和形貌的氧化铁与纳米铝粉的热反应性能。

1 实验过程

1.1 氧化铁中空柱的制备

精确称取 0.432 5 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.001 7 g NaH_2PO_4 和 0.006 3 g Na_2SO_4 , 混合并添加 80 mL 蒸馏水,之后磁力搅拌 10 min,得到浅黄色溶液,其中 FeCl_3 , NaH_2PO_4 和 Na_2SO_4 的浓度分别是 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $1.8 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $5.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。将混合物转移到体积为 100 mL 的聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜内,密封,在 195°C 下反应 48 h。反应结束后待高压釜冷却至室温,打开反应釜,沉淀物在 $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下离心 10 min 分离,用 80 mL 蒸馏水及 80 mL 无水乙醇冲洗,最后在 80°C 下真空干燥 4 h 得到砖红色沉淀物。

1.2 样品表征

D8 Advance 型 X 射线衍射仪 (XRD, Cu 靶, $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$, 德国 Bruker 公司), JEM-1200EX 型透

射电子显微镜 (TEM, 日本 JEOL 公司), Quanta FEG 250 型场发射扫描电子显微镜 (SEM, FEI 公司)。NETZSCH STA449C 型 DSC-TG 联用 ($20 \sim 1000^\circ\text{C}$, $20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率, Ar 吹扫)。

2 结果与讨论

2.1 样品形貌结构分析

采用 1.1 中的方法获得氧化铁中空柱并进行表征,结果如图 1、2(a)。图 1 为不同放大倍数下的透射电子显微镜照片 (TEM) 和扫描电子显微镜照片 (SEM),从图中可以看出样品呈现出中空柱状结构,外径为 $200 \sim 240 \text{ nm}$, 内径为 $90 \sim 120 \text{ nm}$, 高度为 $120 \sim 150 \text{ nm}$ 。

图 2 为氧化铁中空柱的 XRD 图。从图中可以看出氧化铁 2θ 衍射角为 24.36° , 33.36° , 35.88° , 41.07° , 49.65° , 54.27° , 62.62° , 64.22° , 与标准卡片上的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 完全吻合,无 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 Fe_3O_4 的峰。

为了进一步了解氧化铁中空柱的形成机理及中空结构的变化规律,我们分别探究了反应时间、反应温度、磷酸根浓度、硫酸根浓度和 pH 对中空结构的影响。

2.2 反应时间的影响

为了探究反应时间在中空柱形成过程中的作用,在相同的实验条件下,分别研究了反应时间为 2 h, 6 h, 24 h, 48 h 下氧化铁的形貌变化。

为了确定样品的化学成分、晶体结构及形貌变化,对不同反应时间制得的氧化铁进行粉末 x 射线衍射 (XRD) 分析和扫描电子显微镜 (SEM) 分析,结果如图 2。从图 2(a) 可以看出产物均为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 反应初

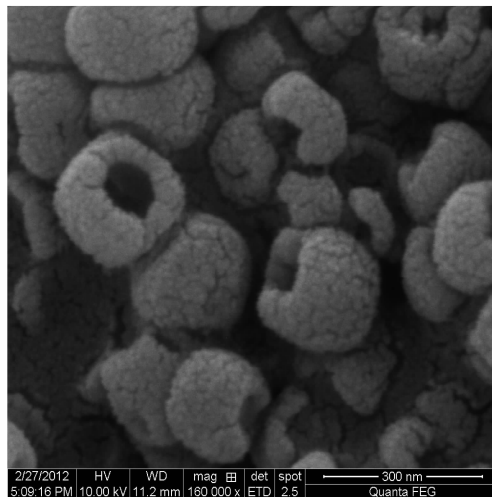
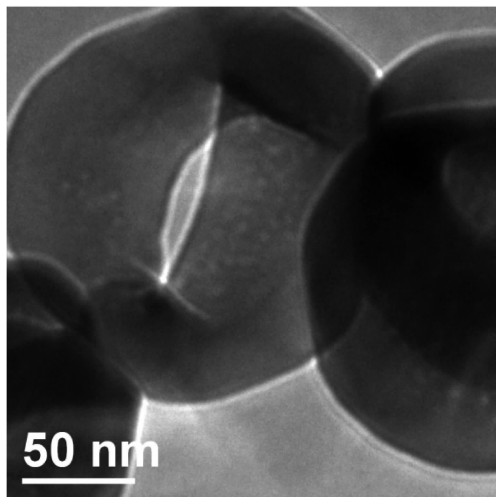


图 1 氧化铁中空柱在不同放大倍数下的透射电子显微镜照片 (TEM) 和扫描电子显微镜图 (SEM)

Fig.1 Fe_2O_3 hollow columns in SEM and TEM images at different magnifications

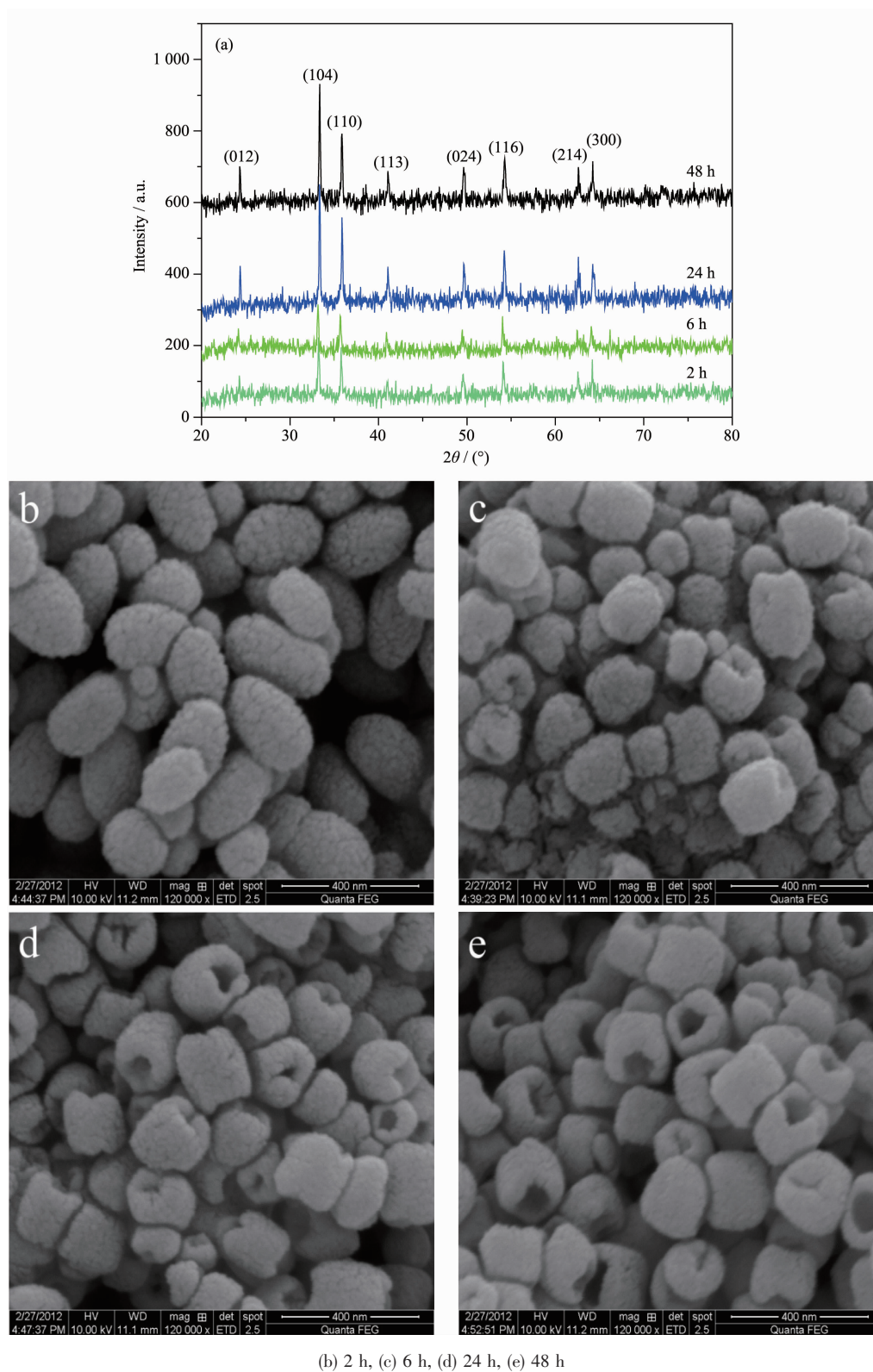


图 2 氧化铁中空柱在不同反应时间下的 XRD 图及 SEM 图

Fig.2 Fe_2O_3 hollow columns in XRD patterns and SEM images at different reaction time

期结晶并不完全,随着反应时间的增长晶体生长, Fe_2O_3 逐渐的结晶完全,峰高增加,峰形突出。图 2(b)

中产物为囊状,长 300 nm,宽 200 nm;(c)中产物为柱状,部分柱状有向中空状发展的趋势,柱长 250 nm

m, 宽 200 nm; (d) 为中空柱, 长 220 nm, 宽 220 nm, 内径为 100 nm; (e) 为继续刻蚀的中空柱, 长 150 nm, 宽 240 nm, 内径为 120 nm。从图 2(b~e) 中可以看出随着反应时间的增加 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 先形成囊状然后变成柱状, 再之后变成中空柱状结构。从形貌的变化过程分析, 刻蚀沿着中轴线方向进行。随着反应时间增加, 囊状氧化铁逐渐变短成柱状, 然后其长度继续变短, 宽度增加。中空柱的外壁随着反应时间的增加而变薄。最终所得中空柱比囊状短, 但直径增大, 表面也比其光滑, 分析认为氧化铁在沿着中轴分解刻蚀的过程中, 同时也沿着横轴再结晶。因此可以认为再结晶过程与分解刻蚀是同时发生的。

2.3 反应温度的影响

为了探究反应温度对中空柱形成的影响规律, 固定其他实验条件, 分别在 120 $^{\circ}\text{C}$ 、150 $^{\circ}\text{C}$ 、170 $^{\circ}\text{C}$ 、195 $^{\circ}\text{C}$ 下进行对比实验。

图 3(a) 为反应温度分别为 120 $^{\circ}\text{C}$ 、150 $^{\circ}\text{C}$ 、170 $^{\circ}\text{C}$ 、195 $^{\circ}\text{C}$ 下产物的 XRD 图。所得产物均为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 由图 3(a) 可知在不同的反应温度下结晶状况相当。图 3(b) 为 150 $^{\circ}\text{C}$ 下所得 Fe_2O_3 , 从图中可以看出产物形貌并不平整, 大小分布不均, 大多呈柱状。可以看出产物为囊状向中空结构过渡的开始刻蚀阶段, 说明温度低时缺乏足够的能量刻蚀成环, 对比图 2(e), 低温所得产物的比表面积小。

2.4 磷酸根的影响

为了探究磷酸根对中空柱形成的影响, 固定其

他反应条件。分别研究了磷酸根浓度为 $1.0\times 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $1.8\times 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $3.6\times 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $5.0\times 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $6.0\times 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时产物形貌和结晶变化。

图 4(f) 为不同磷酸根浓度所得产物 XRD 图。所得产物均为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。从图中可以看出相较于反应时间, 磷酸根浓度对结晶的影响并不大, 但仍旧可以得到浓度为 $1.8\times 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时结晶效果最好。图 4(a) 中为环状, 环长 100 nm, 宽 250 nm, 内径 120 nm; (b) 为中空柱, 柱长 150 nm, 宽 240 nm, 内径 120 nm; (c) 为中空柱, 柱长 300 nm, 宽 240 nm, 内径 80 nm; (d) 为纳米管, 管长 350 nm, 宽 220 nm, 内径 80 nm; (e) 为逐渐变长的纳米管, 管长 450 nm, 宽 220 nm, 内径 80 nm。从图 4(a~e) 可以看出随着磷酸根浓度的增大, 产物从环变为柱再变为管, 长度增加, 直径基本不变, 即产物纵横比增大。由 2.2 可知, 中空结构是在囊状的基础上产生, 因此囊状的大小和形貌决定中空结构的大小。在此处磷酸根浓度的变化影响中空结构的纵横比, 其原因可能是磷酸根吸附在氧化铁的表面, 影响囊状的形成, 进而影响其形貌和大小^[14]。

2.5 硫酸根的影响

为了探究硫酸根对中空结构形成的影响, 固定其他实验条件, 分别研究磷酸根浓度为 $5.5\times 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $8.0\times 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $10\times 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时产物的形貌和结晶变化。

图 5(a) 为硫酸根浓度分别为 $5.5\times 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、

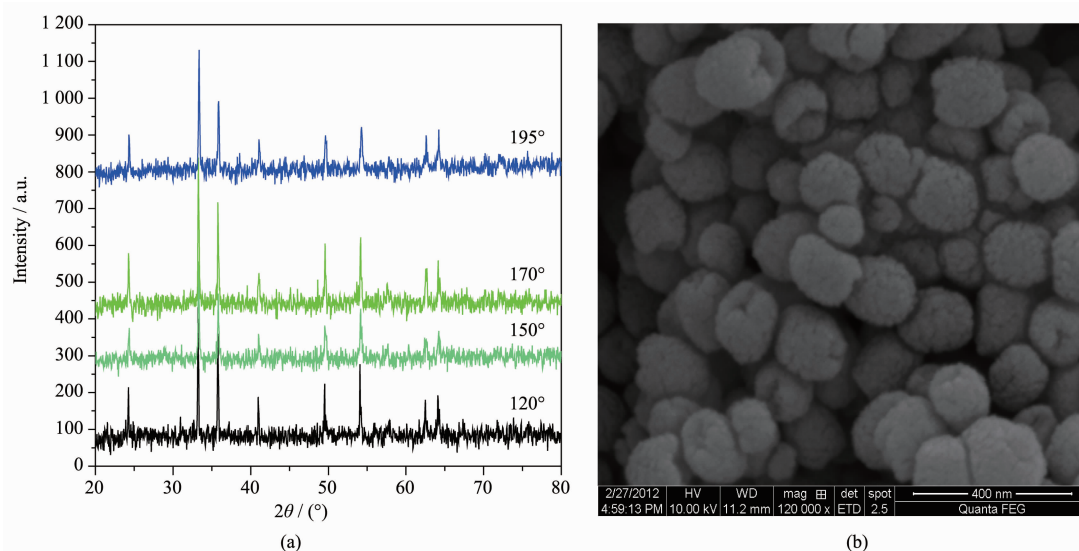
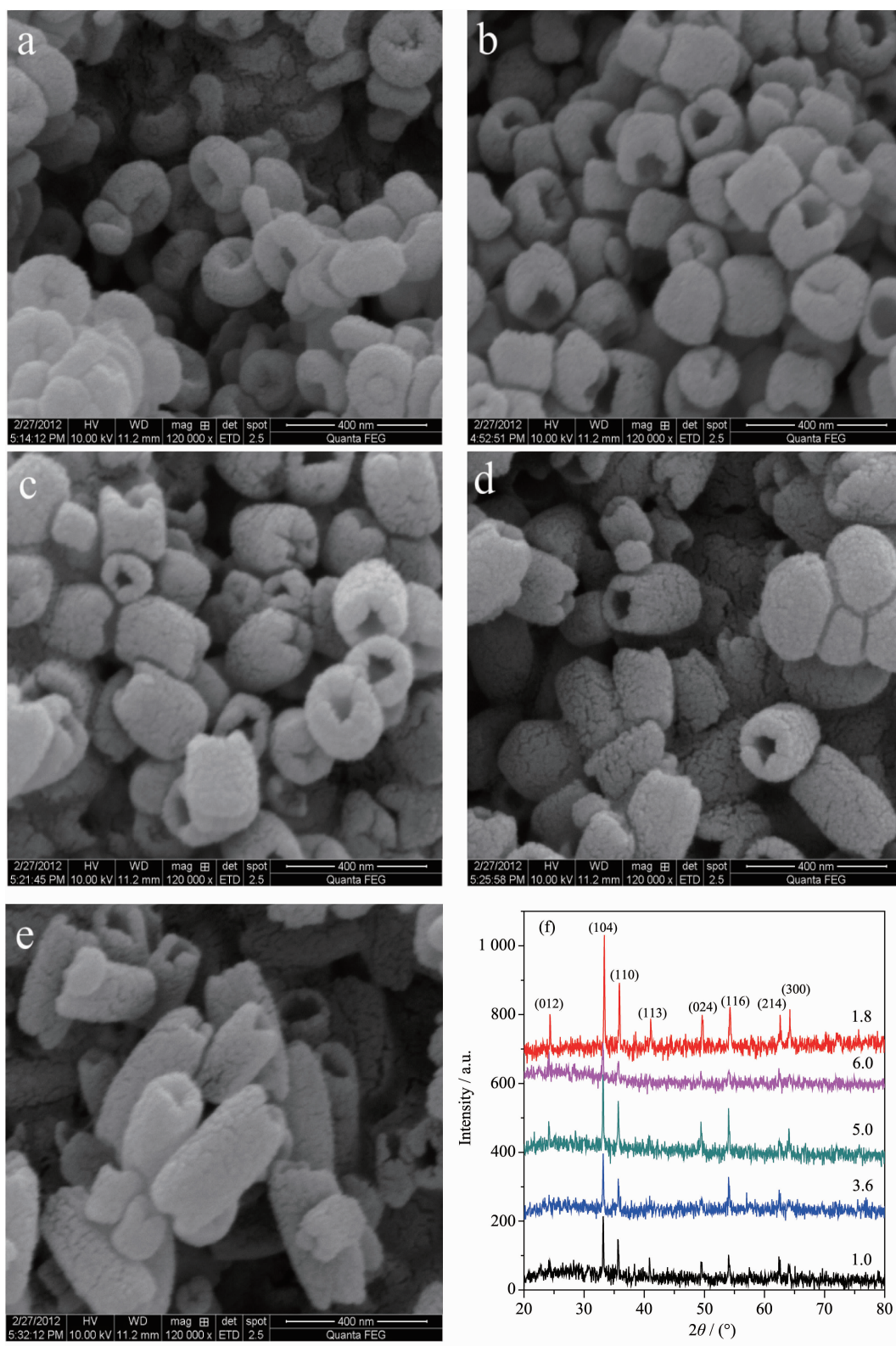


图 3 氧化铁中空柱在不同反应温度下的 XRD 图及 150 $^{\circ}\text{C}$ 下 SEM 图

Fig.3 XRD patterns of Fe_2O_3 hollow columns at different reaction temperature, the SEM image of the Fe_2O_3 hollow columns prepared at 150 $^{\circ}\text{C}$



(a) $c_{\text{NaH}_2\text{PO}_4} = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; (b) $c_{\text{NaH}_2\text{PO}_4} = 1.8 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; (c) $c_{\text{NaH}_2\text{PO}_4} = 3.6 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; (d) $c_{\text{NaH}_2\text{PO}_4} = 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
(e) $c_{\text{NaH}_2\text{PO}_4} = 6.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; (f) Fe_2O_3 hollow columns in XRD patterns at different concentrations phosphate

图 4 氧化铁中空柱在不同磷酸根浓度下的 XRD 图及 SEM 图

Fig.4 Fe_2O_3 hollow columns in XRD patterns and SEM images at different concentrations of phosphate

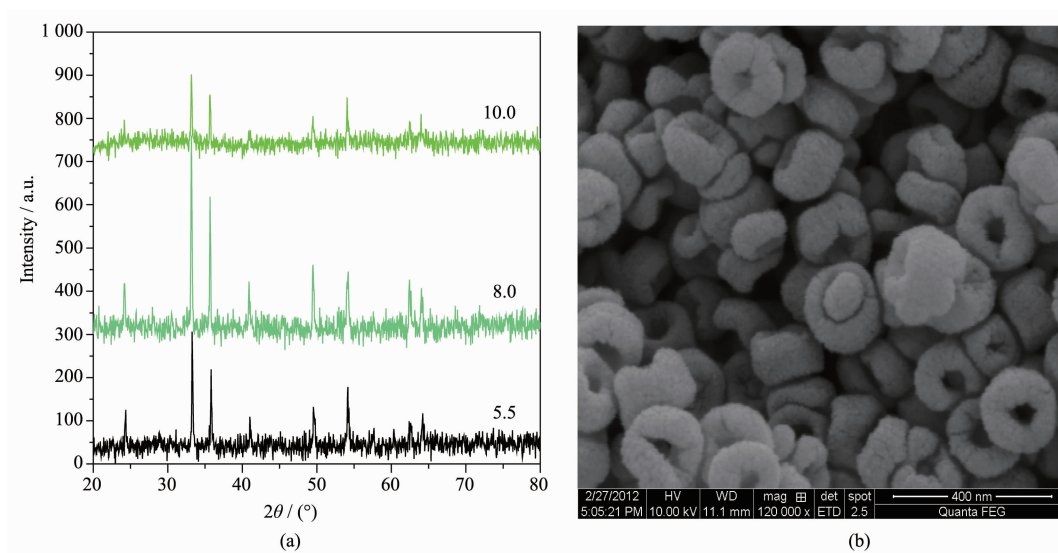


图 5 氧化铁中空柱在不同硫酸根浓度下的 XRD 图及硫酸根浓度为 $10 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 下 SEM 图

Fig.5 XRD patterns of Fe₂O₃ hollow columns at different concentrations of sulfate ions, the SEM image of the Hollow Fe₂O₃ prepared with sulfate ions ($10 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

$8.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $10 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时产物的 XRD 图。所得产物均为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。从图中可以看出浓度为 $8.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时结晶效果更好。图 5(b) 为磷酸根浓度在 $10 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 下所得 Fe₂O₃, 长 220 nm 左右, 宽 150 nm 左右, 内径 100 nm 左右, 大小均匀, 形貌规整, 说明结晶效果对其形貌影响不大。和图 2(e) 对比可以看出随着硫酸根浓度的增大, 产物纵横比减小, 但对比图 4(a~e) 可以发现硫酸根对其纵横比的影响小于磷酸根。究其原因, 磷酸根吸附在氧化铁的表面, 导致可用于刻蚀的磷酸根浓度降低。因此可以认

为在刻蚀过程中, 硫酸根的作用更重要。

由 2.4, 2.5 可得: 磷酸根被选择性吸附在氧化铁表面上, 并与硫酸根协同分解合成 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 单晶中空柱。磷酸根与硫酸根共同作用可以更好的控制形成 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 单晶。

2.6 pH 值的影响

为了探究 pH 值对中空结构形成的影响, 固定其他实验条件, 分别研究了 pH 值为 1、2、3、4 时对形貌和结晶的影响。

图 6(a) 为反应前 pH 值分别为 1、2、3、4 下产物

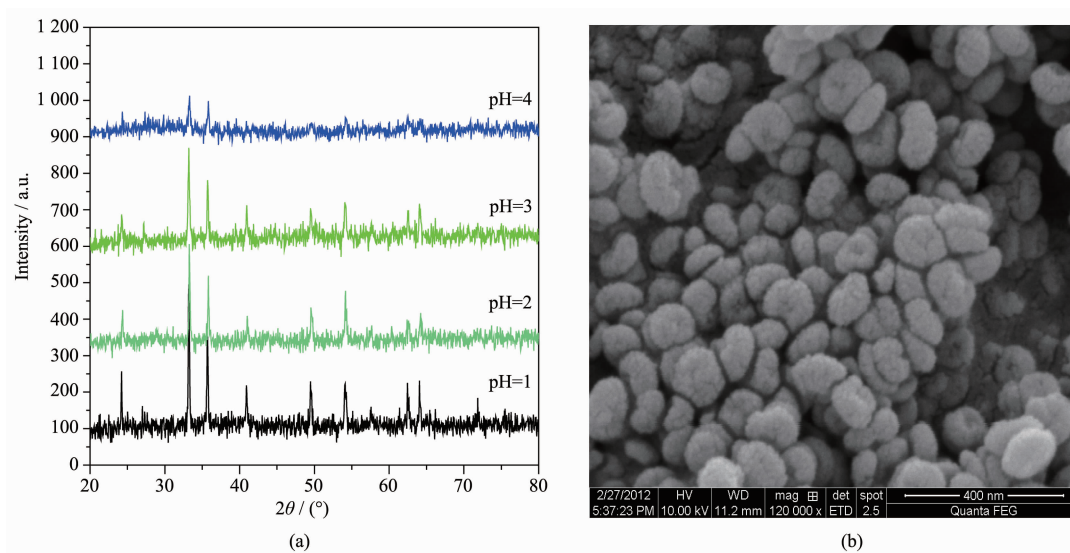


图 6 氧化铁中柱结构在不同 pH 值下的 XRD 图及 pH=4 下 SEM 图

Fig.6 XRD patterns of Fe₂O₃ hollow columns at different pH value, SEM image of the Hollow Fe₂O₃ prepared with pH=4

的 XRD 图。所得产物均为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。从图中可以看出 pH=1、2、3 时结晶效果稍好,说明溶液中质子含量影响其结晶。图 6(b)为 pH=4 时所得 Fe_2O_3 ,产物大多为球状,形貌不规整,直径大约为 100 nm。从图中可以看出由于 pH 偏大,质子数量偏少,不利于刻蚀,产物大多未成中空结构,形貌不规则。由此可得质子数量影响 Fe_2O_3 结晶和形貌。

2.7 中空氧化铁的热分析性能

为了进一步评估氧化铁中空柱与金属铝粉混合后对其能量释放的促进作用,我们分别对微米氧化铁(77 μm)与铝(50 nm),纳米球状氧化铁(30 nm)与铝(50 nm),中空柱氧化铁(内径 90 nm)与铝(50 nm)进行了热分析。

图 7 为不同形貌和大小的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 混合物在 Ar 氛围下以 $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速度加热的 DSC 曲线。由图 7 中(a)可以看到微米氧化铁与铝的反应放热曲线在 620 $^\circ\text{C}$ 和 670 $^\circ\text{C}$ 分别有两个放热峰,对应于 Al 与 Fe_2O_3 之间的铝热反应,放热量为 $517\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$,两峰之间的最低点在 660 $^\circ\text{C}$ 左右;曲线(b)对应的纳米球状氧化铁与铝在 561 $^\circ\text{C}$ 有一个放热峰,放热量为 $1\ 090\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$;曲线(c)对应的中空柱氧化铁与铝在 570 $^\circ\text{C}$ 和 747 $^\circ\text{C}$ 处分别有两个放热峰,放热量为 $1\ 448\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$,两峰之间的最低点在 650 $^\circ\text{C}$ 左右。曲线(b)和曲线(c)都为纳米级的氧化铁,相较于曲线(a)中微米级的氧化铁,与铝粉作用后反应提前,说明材料细化后一方面增大了比表面积,增加了异相材料之间的接触,使得反应的活性增强;另一方面形成更多局部加热的热点,点燃多相含能材料,使得能量的传播更加迅速、释放更加完全。

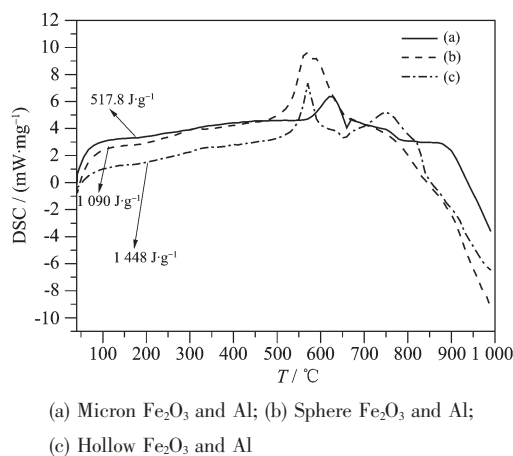


图 7 不同形貌与大小的氧化铁 DSC 分析图
Fig.7 DSC trace of Fe_2O_3 hollow columns at different size and morphology

曲线(b)中放热反应的起始温度为 514 $^\circ\text{C}$,曲线(c)中放热反应的起始温度为 557 $^\circ\text{C}$ 。曲线(b)与(c)对比可知,球状氧化铁大约 30 nm,比环状氧化铁粒径更小一些,反应提前的稍多,但是由于曲线(c)为中空结构,比较面积更大一些,使得氧化铁与铝接触更充分,作用更加完全,反而放热量更多。由此可知,粒径影响反应的发生,形貌影响反应的放热量,两者相互作用使得特殊形貌的纳米材料发挥更多优异的性能。

3 结 论

以 $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaH_2PO_4 和 Na_2SO_4 为原料,利用水热法在 195 $^\circ\text{C}$ 下合成了氧化铁中空柱,并得到了调控氧化铁中空结构的规律。采用 X 射线衍射仪、透射电子显微镜和扫描电子显微镜对所得样品进行表征,样品为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$,呈现出中空柱状结构,外径为 200~240 nm,内径为 90~120 nm,高度为 120~150 nm。通过调节各个实验因素可得到一系列不同形貌和大小的中空结构氧化铁。不同的反应时间可得囊状、柱状或中空柱状氧化铁;改变磷酸根浓度和硫酸根浓度可得氧化铁中空柱或者纳米管;而反应温度和 pH 值影响着中空柱的内径。氧化铁中空柱与铝相互作用放热峰提前,放热量增加。

参考文献:

- [1] Burda C, Chen X, Narayanan R, et al. *Chem. Rev.*, **2005**, **105**:1025-1102
- [2] Tian N, Zhou Z Y, Sun S G, et al. *Science*, **2007**, **316**:732-735
- [3] Fan H M, You G J, Li Y et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, **113**: 9928-9935
- [4] Zeng S Y, Tang K B, Li T W, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, **112**:4836-4843
- [5] Rossi C, Zhang K L, Esteve D, et al. *J. Microelectromechan. Syst.*, **2007**, **16**(4):919-931
- [6] Laurent S, Forge D, Port M, et al. *Chem. Rev.*, **2008**, **108**: 2064-2110
- [7] Lu A H, Salabas E L, Schuth F, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, **46**:1222-1244
- [8] Michalet X, Pinaud F F, Bentolila L A, et al. *Science*, **2005**, **307**:538-544
- [9] Wu W, Yin P, Zhu X, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**: 17806-17812
- [10] Chen J, Xu L, Li W, et al. *Adv. Mater.*, **2005**, **17**:582-586

- [11] Hamada S, Matijevic E. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **1982**, **78**:2147-2156
- [12] Riveros P A, Dutrizac J E. *Hydrometallurgy*, **1997**, **46**:85-104
- [13] GUO Pei-Zhi(郭培志), TAN Jin-San(谭金山), JI Qian-Qian(季倩倩), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**, **25**:647-651
- [14] Jia C J, Sun L D, Yan Z G, et al. *Angew. Chem.*, **2005**, **117**:4402-4407
- [15] Sugimoto T, Wang Y, Itoh H, et al. *Colloids Surf. A*, **1998**, **134**:265-279
- [16] Cavaliere-Jaricot S, Brioude A, Miele P, et al. *Langmuir*, **2009**, **25**:2551-2553
- [17] La Tempa T J, Feng X J, Paulose M, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, **113**:16293-16298
- [18] Wu M S, Lee R H. *J. Electrochem. Soc.*, **2009**, **156**:A737-A743
- [19] Zhang L Y, Xue D S, Xu X F, et al. *J. Phys. Condens. Mater.*, **2004**, **16**:4541-4548
- [20] Zheng Y H, Cheng Y, Wang Y S, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**:3093-3097
- [21] Jia C J, Sun L D, Yan Z G, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, **111**:13022-13027
- [22] Sun P, You L, Wang D W, et al. *Sens. Actuators, B*, **2011**, **156**:368-374
- [23] Guo P Z, Wei Z B, Wang B Y, et al. *Colloids Surf. A*, **2011**, **380**:234-240
- [24] Hiralal P, Unalan H E, Wijayantha K G U, et al. *Nanotechnology*, **2008**, **19**:455608
- [25] Bao L, Yang H Q, Wang X W, et al. *J. Cryst. Growth*, **2011**, **328**:62-69
- [26] Tadic M, Citakovic N, Panjan M, et al. *J. Alloys Compd.*, **2011**, **509**:7639-7644
- [27] Liu X H, Qiu G Z, Yan A G, et al. *J. Alloys Compd.*, **2007**, **433**:216-220
- [28] Chang C B, Zhang C R, Wang W Y, et al. *Rare Metals*, **2010**, **29**(5):501-504
- [29] Zhang K L, Rossi C, Petrantonio M, et al. *J. Microelectromech. Syst.*, **2008**, **17**(4):832-836
- [30] Shende R, Subramanian S, Hasan S, et al. *Propellants. Explos. Pyrotech.*, **2008**, **33**(2):122-130