

微结构与表面修饰对二氧化硅多孔薄膜疏水性能的影响

许莉丽 李晓光 倪星元 沈 军*

(同济大学,上海市特殊人工微结构材料与技术重点实验室,上海 200092)

摘要: 通过引入聚乙二醇(PEG)改性传统二氧化硅(SiO_2)溶胶,得到了粒径分布较宽且粒径可控的溶胶。比较了六甲基二硅氮烷(HMDS)溶胶内修饰和薄膜表面修饰以及溶胶粒径对 SiO_2 薄膜疏水性能的影响。采用动态光散射粒度仪定量测试了二氧化硅溶胶老化过程中粒度的变化,用原子力显微镜、接触角测试仪、红外光谱仪、紫外-可见-近红外分光光度计分别对薄膜的表面形貌、表观静态接触角、薄膜成分及透光率等进行了测量。结果表明:PEG 的添加可有效增大溶胶粒度从而增大薄膜的粗糙度,提高薄膜的疏水性。表面修饰效果受修饰方式和 SiO_2 粒径影响,粒径较小时有利于溶胶内修饰,粒径较大时有利于对薄膜修饰。经过表面修饰剂(HMDS)的气氛处理得到了接触角为 152° 的超疏水薄膜,而且相比溶胶内修饰可以减小薄膜透光率的损失。

关键词: 二氧化硅薄膜; 表面微结构; 表面修饰; 疏水性能

中图分类号: O647.5

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2013)03-0449-06

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.089

Micro-Structure and Surface Modification of Porous Silica Coating and Their Effects on Hydrophobicity

XU Li-Li LI Xiao-Guang NI Xing-Yuan SHEN Jun*

(Shanghai Key Laboratory of Special Microstructure and Technology, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: In this work, the micro-structure and surface modification of sol-gel silica film were studied, for obtaining hydrophobic coatings with high transparency. Polyethylene glycol (PEG) was added into silica sol to adjust the particle size. Two kinds of surface modification (sol treatment and film treatment respectively) by hexamethyldisilazane (HMDS) were employed and compared. The particle size evolvement was measured by dynamic scattering particle size analyzer. The surface morphology, water contact angle, chemical compositions, and transmittance were characterized by atomic force microscope (AFM), contact angle instrument, transmittance, FTIR and UV-Vis-IR spectrophotometers. Results showed that addition of PEG increased the silica particle size and accordingly the film surface roughness, which gave rise to a significantly improved hydrophobicity. The surface modification was impacted by the particle size. Small particle size is good for sol treatment, while large particle size is good for film treatment. PEG-film after HMDS atmosphere treatment could present superhydrophobicity with water contact angle of 152° , and high transmittance was maintained at the same time.

Key words: silica film; surface structure; modification; hydrophobicity

人们对疏水材料的认识源于自然界,以荷叶为代表的一些植物表面具有超疏水性能,与水的接触角大于 150° ,同时具有很小的滚动角,液滴极易滚

落。这种表面具有防水、防污染和防氧化等多种功能,使人们产生了极大的兴趣,并对疏水机理以及利用仿生手段制备超疏水材料进行了广泛的研

收稿日期:2012-09-14。收修改稿日期:2012-11-13。

国家自然科学基金(No.11074189),上海市科委纳米专项(No.11nm0501600)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: shenjun67@tongji.edu.cn

究^[1-8]。德国生物学家 Barthlott 和 Neinhuis 通过对近 300 种植物叶面的研究^[9-10],发现荷叶的超疏水能力源于其粗糙表面上微米结构的乳突及蜡状物质的共同作用。鉴于此,制备疏水材料要从设计合适的表面形貌和降低表面能两个方面入手^[11-13]。具体说来有两种途径:一种是在粗糙表面进行表面修饰以降低表面能;一种是在低表面能物质上构造粗糙结构^[14]。随着疏水材料研究的深入,透明疏水涂层材料得到了越来越多的关注,其应用范围扩展到太阳能电池、大屏幕液晶显示器件、高功率激光器等领域^[15-18]。由溶胶-凝胶法制备的多孔二氧化硅薄膜经表面修饰后具有良好的疏水效果,同时由于其折射率较低,是不可多得的透明涂层材料^[19-23]。然而透明度和疏水性都要受溶胶粒径的制约,粒径大时能够获得较粗糙的薄膜表面,有利于提高疏水性,但同时增加了光的散射,降低了透过率。传统的二氧化硅多孔减反膜粒径较小,表面亲水,易受空气中水蒸气的影响,使用寿命较短,向该表面引入低表面能物质可以提高膜层的疏水性能,比如加入甲基硅油、含氟有机物等^[24-28],但受制于表面形貌,疏水效果往往不尽理想。本文通过引入 PEG,制备了大粒径的二氧化硅溶胶,镀膜后获得了表面较粗糙但依然具有优异减反射性能的二氧化硅薄膜。此外,采用了溶胶内修饰和薄膜表面修饰两种方法来降低薄膜的表面能,并研究了修饰效果与溶胶粒度的关系。所制得的薄膜表面相对于传统二氧化硅减反膜具有更大的接触角和更小的滑移角,同时其优异的疏水性可以防止对大气中水蒸气的吸附,使薄膜能够长期保持孔结构,从而保障其光学性能的稳定。

1 实验部分

1.1 二氧化硅溶胶的准备

以正硅酸四乙酯 (TEOS, SiO₂ 含量>28.4%)、无水乙醇(C₂H₅OH>99.7%)、氨水(NH₃ 含量为 25.0%~28.0%)为原料,按物质的量比 $n_{\text{TEOS}}:n_{\text{H}_2\text{O}}:n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}:n_{\text{NH}_3}=1:1.64:38:0.9$ 混合,于室温下充分搅拌,然后将此混合溶液在恒温(~25 °C)条件下密封保存使其老化形成二氧化硅溶胶。将上述溶胶分为 A、B 两部分做对比实验,A 溶胶在老化 1 d 后加入平均分子量为 200 的聚乙二醇(PEG200,与 TEOS 的物质的量比为 0.04),B 溶胶不作处理。在溶胶老化末期(成膜良好时)分别对 A、B 溶胶进行 80 °C 回流去氨处理,回流

后密封待用。

1.2 二氧化硅薄膜的准备

以载玻片、K9 玻璃和单晶硅片为基底,在清洁干燥(相对湿度小于 60%)、恒温(20~25 °C)环境中采用提拉法制备 SiO₂ 薄膜。表面修饰处理采用溶胶内修饰和薄膜表面修饰两种方法。溶胶内修饰是在已回流后的溶胶中直接加入修饰剂,具体如下:将 A、B 溶胶各平均分为 5 等份,分别加入不同量的六甲基二硅胺烷(HMDS), $n_{\text{HMDS}}/n_{\text{TEOS}}$ 分别为 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0,常温下搅拌 1 d 后镀膜。薄膜表面修饰是用回流后的溶胶 A、B 分别镀膜,然后将薄膜置于 HMDS 气氛中,在 50 °C 的条件下修饰 48 h。最后采用马弗炉对所有薄膜样品进行热处理,由室温经过 1 h 加热至 200 °C,保温 2 h 后自然冷却,加热后样品方用于各项测试及表征。

1.3 测试与表征

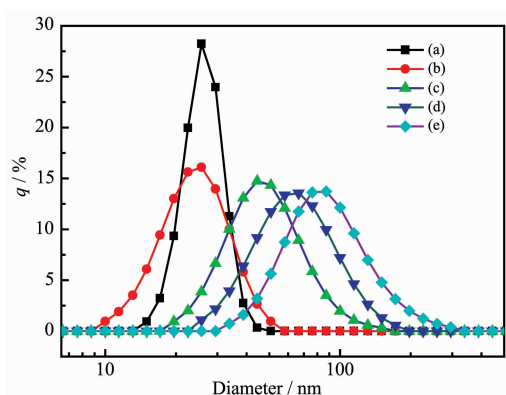
利用傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR BIO-RAD FTS-40)测量了镀膜样品(基底为单晶硅片)的红外透射光谱;利用综合热分析仪 (TG-DSC NETZSCH STA449C)对二氧化硅凝胶粉末(将 SiO₂ 溶胶 80 °C 恒温干燥 3 h 得到凝胶粉末)进行了热分析;利用 JASCO V-570 型 UV-VIS-NIR 分光光度计测量了镀膜样品(基底为载玻片及 K9 玻璃)的可见光透射光谱,入射角为 0°;利用 Film Wizard 32 膜系设计软件,拟合 K9 玻璃镀膜样品的透射光谱得到薄膜的折射率;利用实验室自搭建的接触角测量仪测量了薄膜表面与水的接触角(水体积~4 μL);利用原子力显微镜(AFM XE-100)观察了薄膜的表面形貌;用动态光散射粒度仪(HORIBA LB 550)测试了溶胶中的粒径分布。

2 结果与讨论

2.1 PEG 改性后的薄膜表面形貌与成分分析

2.1.1 老化时间对溶胶粒径的影响

图 1 为溶胶粒径随溶胶老化时间变化的关系图。(a)为未添加 PEG 的溶胶老化 6 d 后的粒径分布曲线,(b)、(c)、(d)、(e) 分别为添加 PEG200 后溶胶老化 1、2、3、4 d 的粒径分布曲线。结果表明,和未加 PEG 的溶胶(a)相比,加入 PEG 后溶胶颗粒生长速度较快且粒径分布范围变宽。溶胶老化 4 d 后平均粒径即可达到 88.8 nm,继续老化,粒径会进一步增大直至凝胶。因此,在溶胶老化 4 d 后需回流除去溶胶内的氨,以抑制粒径进一步增长。



(a) Conventional SiO_2 sol ageing for 6 days; PEG- SiO_2 sol ageing for 1 day (b), 2 days (c), 3 days (d), 4 day (e)

图1 溶胶粒径与老化时间关系图

Fig.1 Relationship between ageing time and particle size in the SiO_2 sol

2.1.2 薄膜表面形貌分析

图2为薄膜表面原子力显微(AFM)图像,对应的溶胶平均粒径分别为20 nm(a)和80 nm(b),与图1中未添加PEG老化6 d和加入PEG老化4 d的溶胶样品相对应。从图2(a)中可以看出,溶胶中未添加PEG的薄膜颗粒较小且均匀,表面比较平整,均方根粗糙度 R_q 为6.5 nm,膜层表面与水滴的接触角为 55° ;而溶胶中加入PEG的薄膜颗粒较大,如图2(b)所示,其表面均方根粗糙度 R_q 达到15.6 nm,膜层表面接触角增至 108° 。这表明可以利用PEG来改性溶胶,达到不经疏水剂修饰即可疏水的效果。在这里PEG对 SiO_2 溶胶网络结构的形成有着引导和修饰的作用。由于PEG具有很强的吸湿性,会将溶胶中的水分集中到自身附近,这使得TEOS在水解缩聚过程中的Si-O-Si键围绕PEG进行扩展,而且,链状的PEG分子还可通过链两端的-

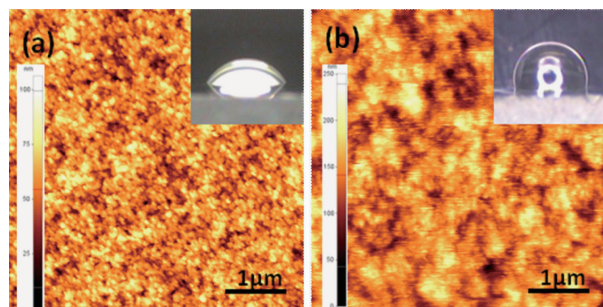


图2 溶胶平均粒径为20 nm (a), 80 nm (b)时薄膜样品的原子力显微镜照片

Fig.2 AFM images of the silica films derived from different sols with particle sizes of 20 nm (a) and 80 nm (b), respectively

OH与 SiO_2 颗粒表面的-OH发生氢键作用,从而使颗粒间的聚集情况发生改变^[29],这些因素导致溶胶中的颗粒可以长大到80 nm甚至是更大的尺寸。除此之外,PEG的水合作用会抑制TEOS的水解,导致镀膜后薄膜表面残留很多未水解的基团(- OCH_2CH_3),这些基团本身具备疏水性,这是薄膜不经表面修饰也疏水的重要原因。

2.1.3 薄膜成分分析

图3为 SiO_2 薄膜的FTIR光谱图(A)及 SiO_2 凝胶粉末的TG-DSC曲线图(B)。图3(A)中(a)为溶胶中不引入任何添加剂的 SiO_2 薄膜;(b)为溶胶中引入PEG的 SiO_2 薄膜;(c)为溶胶中引入PEG后再加入HMDS的 SiO_2 薄膜。在 3400 cm^{-1} 附近的吸收峰为-OH基团的对称伸缩振动峰; 2960 cm^{-1} 、 2900 cm^{-1} 附近的吸收峰分别是- CH_3 、- OC_2H_5 的反对称伸缩和对称伸缩振动峰; 1070 cm^{-1} 、 796 cm^{-1} 和 470 cm^{-1} 附近的吸收峰分别是Si-O-Si键的反对称伸缩、对

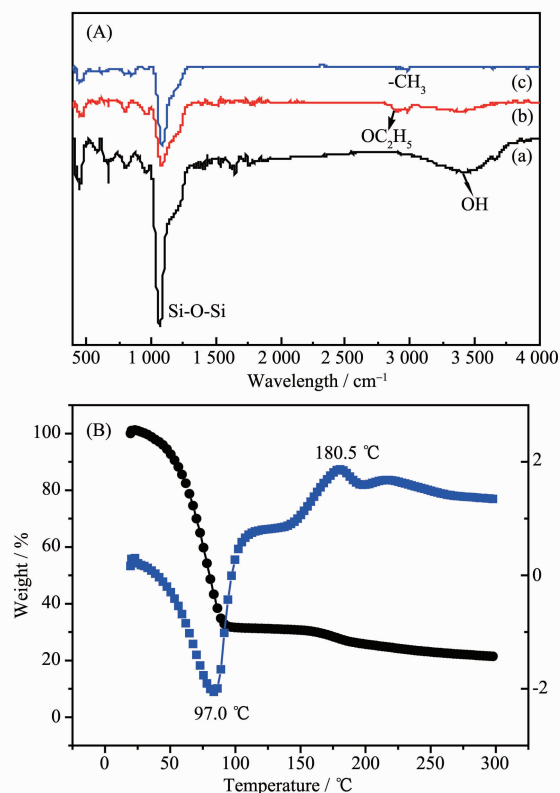


图3 (A) 未经处理(a)、溶胶中掺PEG(b)、溶胶中掺PEG和HMDS (c)的薄膜红外光谱图;(B)掺PEG的 SiO_2 凝胶的热失重-差热曲线

Fig.3 (A) FTIR spectra of silica films derived from different sols with no treatment(a), PEG treatment (b), PEG and HMDS treatment(c); (B) TG-DSC curve of PEG- SiO_2 gel

称伸缩和弯曲振动峰。(a)在 $3\,400\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰较强,表明薄膜中含有大量羟基;相对(a)而言,(b)在 $3\,400\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收明显减弱,同时在 $2\,960\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\,900\text{ cm}^{-1}$ 附近出现了 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{OC}_2\text{H}_5$ 的伸缩振动吸收峰,这两个吸收峰对应 TEOS 中未水解的乙氧基;(c)在经过 HMDS 修饰后 $-\text{OH}$ 基团峰基本消失,而 $-\text{CH}_3$ 基团峰明显突出。上述薄膜的成分与表面润湿性一一对应,即(a)亲水,(b)、(c)疏水,(c)的疏水效果最好。

此外,为确定 PEG 在加热后是否还会残留在薄膜中,我们对掺 PEG 的 SiO_2 凝胶样品进行了热失重-差热(TG-DSC)分析。由图 3(B)可以看出,在温度低于 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 时,TG 曲线上表现出明显的失重,在 $97.0\text{ }^\circ\text{C}$ 时 DSC 曲线上出现尖锐的吸热峰,此处应为乙醇和水的失重吸热峰,其中乙醇是未挥发的溶剂,而水主要来自测试前凝胶粉末在大气中吸附的水(粉末的多孔结构和 PEG 的存在都对吸湿性有重要贡献);温度达到 $180.5\text{ }^\circ\text{C}$ 附近,一个小放热峰伴随轻微的重量起伏出现,此时应为 PEG200 的失重放热峰。由此可以说明,PEG 经过 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理后已经从膜层中除去。

2.2 两种表面修饰方式对 SiO_2 薄膜光学性能和疏水性能的影响

2.2.1 溶胶内加入 HMDS 对 SiO_2 薄膜疏水性能和光学性能的影响

表 1 为溶胶内加入 HMDS 修饰液后对薄膜样品(基底为载玻片)中心波长(550 nm)透过率以及水接触角的测量结果。 T_1 、 CA_1 分别为 A 溶胶(含 PEG)加入不同量的 HMDS 后薄膜样品的中心波长透过率和水接触角, T_2 、 CA_2 分别为 B 溶胶加入不同量 HMDS 后薄膜样品的中心波长透过率和水接触角。 T_1 和 T_2 都随着 HMDS 加入量的增加而迅速降低,

表 1 溶胶内加入 HMDS 对薄膜样品透光率及接触角的影响

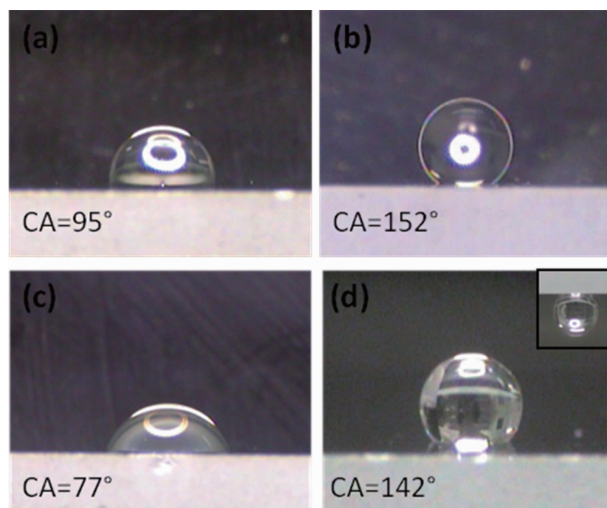
Table 1 Effects of HMDS on the transmittance and the water contact angle of the coated glass

$n_{\text{HMDS}}/n_{\text{TEOS}}$	$T_1 / \%$	$\text{CA}_1 / (^\circ)$	$T_2 / \%$	$\text{CA}_2 / (^\circ)$
0	98.44	108	99.09	55
0.2	98.28	130	98.70	100
0.4	97.76	133	98.34	135
0.6	97.44	142	97.91	149
0.8	97.06	143	97.48	152
1.0	96.81	140	97.36	150

而 CA_1 和 CA_2 都随之增大到一定角度后就不再变化。此外,当 HMDS 的量大于一定值后(0.4 TEOS), CA_2 的值要大于 CA_1 ,由此可以说明,相对于掺 PEG 的 SiO_2 溶胶,向传统的 SiO_2 溶胶中加入 HMDS 修饰效果更好,这反应了溶胶内修饰在颗粒较小时进行得更充分。尽管接触角(CA_1) 相对较小,然而疏水性能是由静态接触角(CA)及滑移角(α)共同决定的,未经 PEG 改性的 SiO_2 溶胶虽然在加入 HMDS 后使相应的薄膜样品表现出很高的静态接触角,但水在薄膜表面的粘附能力依然很强,以至于将基片翻转 180° 后水珠依然吸附在上面,这主要是因为薄膜表面大量的小颗粒和较小的粗糙度使其与水珠有较大的接触面积,从而产生了较强的范德华力^[2]。经过 PEG 改性后,薄膜表面对水珠的粘附能力明显下降,当接触角为 140° 时,样品台倾转 40° 左右水滴便开始滑落,这归因于薄膜表面增大的颗粒度与粗糙度使水珠与薄膜紧密接触的面积减小,因而产生的范德华力减小。

2.2.2 HMDS 气氛处理对 SiO_2 薄膜疏水性能和光学性能的影响

图 4 为 SiO_2 薄膜经 HMDS 气氛处理前后表面水滴图片。如图所示,处理前溶胶中有无 PEG 的薄膜表面水接触角分别为 99° 和 77° ,而 HMDS 气氛处理后水接触角分别增大到 152° 和 142° 。PEG 改性的 SiO_2 薄膜不仅具有更大的静态接触角,而且水珠较易滑动。相比之下,无 PEG 改性的 SiO_2 薄膜不



(a and b) and traditional silica films (c and d), before (a, c) and after (b, d) HMDS atmosphere treatment; Inset corresponds to sample d that is upside-down

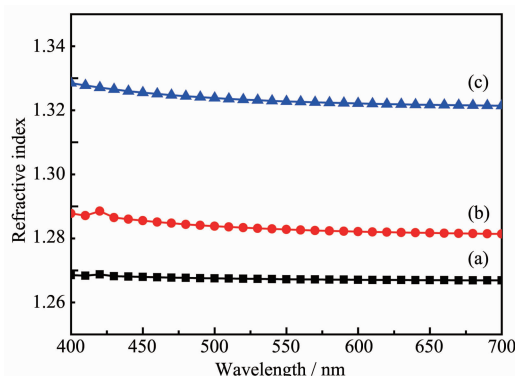
图 4 HMDS 气氛处理前后 SiO_2 薄膜表面水滴图片

Fig.4 Hydrophobic performances of PEG-silica films

仅静态接触角较小,而且基片翻转后水滴仍不脱落(图4(d)中右上方小图),原因如上文所述。这里接触角的差异意味着 HMDS 气氛修饰在 SiO_2 颗粒较大时进行得更充分,结合 HMDS 溶胶内修饰的实验结果可以得出: SiO_2 颗粒的大小对表面修饰效果有很大的影响,大颗粒更有利于气氛修饰,而小颗粒有利于溶胶内修饰。

由上面的讨论可知,PEG 的添加有利于薄膜疏水性的提高,在此基础上,我们研究了 HMDS 修饰对 PEG- SiO_2 体系光学性能的影响,以期在获得超疏水性能的同时兼顾薄膜的增透性能。

图5为 HMDS 修饰(包括溶胶内修饰和气氛修饰)前后 PEG- SiO_2 薄膜的折射率谱图。作为玻璃基底的单层减反膜,其理想折射率应为 1.23 左右。由图中曲线(a)所示,不经修饰的 PEG- SiO_2 薄膜折射率略高于理想折射率,为 1.268(550 nm 波长附近),镀膜后的载玻片中心波长透过率约为 98.5%(载玻片自身对光有~1%的吸收)。经 HMDS 气氛修饰后,薄膜折射率升高了不到 0.02(曲线 b),相应的载玻片中心波长透过率约为 98.2%,与上述未经修饰的样品相比下降了 0.31%。而经 HMDS 溶胶内修饰的薄膜折射率增大至 1.323(曲线 c),相应的载玻片中心波长透过率下降至 97.5%。由此可以说明, HMDS 气氛修饰对 SiO_2 薄膜增透能力的影响较小,相对溶胶内修饰,气氛修饰不仅能获得更好的疏水性,同时还能减少透光率的损失。



(a) Without treatment, (b) HMDS atmosphere treatment, (c) HMDS sol-treatment ($n_{\text{HMDS}}/n_{\text{TEOS}}=0.6$)

图5 HMDS 修饰对 PEG- SiO_2 薄膜折射率的影响

Fig.5 Effects of HMDS on the refractive indices of PEG- SiO_2 films

3 结 论

(1) 将 PEG 引入 SiO_2 溶胶中可以增大溶胶粒

度并拓宽粒径分布,从而增大 SiO_2 薄膜表面粗糙度,在几乎不破坏薄膜增透性能的前提下明显提高了其疏水性能。

(2) SiO_2 颗粒的大小对 HMDS 修饰效果有很大影响,颗粒较大有利于气氛修饰,颗粒较小则有利于溶胶内修饰。

(3) 对 PEG 改性的 SiO_2 薄膜进行 HMDS 气氛处理会实现超疏水效果,水接触角可达到 152° ,且滑移角相对于无 PEG 改性的薄膜也明显减小。此外, HMDS 气氛修饰较之溶胶内修饰能有效减少透光率的损失,更适合于用作 PEG- SiO_2 减反膜的疏水处理。

参考文献:

- [1] Feng X J, Jiang L. *Adv. Mater.*, **2006**,**18**:3603-3078
- [2] Lai Y K, Gao X F, Zhuang H F, et al. *Adv. Mater.*, **2009**,**21**: 3799-3803
- [3] Yao X, Song Y L, Jiang L. *Adv. Mater.*, **2011**,**23**:719-734
- [4] GUO Zhi-Gang(郭志光), ZHOU Feng(周峰), LIU Wei-Ming (刘维民). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**28**(8):761-766
- [5] XU Gui-Long(徐桂龙), DENG Li-Li(邓丽丽), PI Pi-Hui(皮丕辉), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**(10):1810-1814
- [6] QU Ai-Lan(曲爱兰), WEN Xiu-Fang(文秀芳), PI Pi-Hui(皮丕辉), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(10):1711-1716
- [7] Barthlott W, Neinhuis C. *Planta.*, **1997**,**202**(1):1-8
- [8] Zheng Y S, He Y, Qng Y Q, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2012**, **258**(24):9859-9863
- [9] Neinhuis C, Barthlott W. *Annals of Botany.*, **1997**,**79**(6):667-677
- [10] Feng L, Li S H, Li Y S, et al. *Adv. Mater.*, **2002**,**14**:1857-1860
- [11] YANG Hao-Wei(杨昊炜). *Thesis for the Doctorate of Fudan University*(复旦大学博士论文). **2011**.
- [12] Li X G, Shen J. *Chem. Commun.*, **2011**,**10**:1039-1041
- [13] Hong J K, Wan K B, Lee H, et al. *Adv. Mater.*, **2007**,**19**: 4364-4369
- [14] SHI Yan-Long(石彦龙), FENG Xiao-Juan(冯晓娟), YANG Wu(杨武), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**(12):2209-2214
- [15] Li X G, Sheng J. *Adv. Thin Solid Films*, **2011**,**519**:6236-6240
- [16] Deng X, Mammen L, Zhao Y F, et al. *Adv. Mater.*, **2011**,**23**:

- 2962-2965
- [17]LI Hai-Yuan(李海元), TANG Yong-Xing(唐永兴). *Chin. J. Lasers*(*Zhongguo Jiguang*), **2006**,**33**(01):116-119
- [18]Li X G, Shen J. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2011**,**59**:539-545
- [19]Li X Y, Du X, He J H. *Langmuir.*, **2010**,**26** (16):13528-13534
- [20]Mahadik S A, Kavale M S, Mukherjee S K, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2010**,**257**:333-339
- [21]Wang G J, Yang J Y, Shi Q. *J. Coat. Technol. Res.*, **2011**,**8** (1):53-60
- [22]LI Xiao-Guang(李晓光), SHEN Jun(沈军). *High Power Laser Particle Beams*(*Qiangjiguang Yu Lizishu*), **2010**,**22** (10):2237-2243
- [23]Li X G, Gross M, Green K, et al. *Optics Lett.*, **2012**,**37**(12):2364-2366
- [24]MA Jian-Hua(马建华), WU Guang-Ming(吴广明), CHENG Yin-Bing(程银兵), et al. *Acta Phy.-Chim. Sin.*(*Wuli Huaxue Xuebao*), **2001**,**17**(12):1112-1116
- [25]ZHAO Song-Nan(赵松楠), LÜ Hai-Bing(吕海兵), YAN Liang-Hong(晏良宏), et al. *High Power Laser Particle Beams*(*Qiangjiguang Yu Lizishu*), **2010**,**22**(05):1065-1068
- [26]YAN Liang-Hong(晏良宏), ZHAO Song-Nan(赵松楠), LÜ Hai-Bing(吕海兵), et al. *Laser Technol. (Jiguang Jishu)*, **2010**,**34**(04):463-481
- [27]WANG Juan(王娟), ZHANG Chang-Rui(张长瑞), FENG Jian(冯坚), et al. *Acta Phy.-Chim. Sin.*(*Wuli Huaxue Xuebao*), **2004**,**20**(12):1399-1403
- [28]CAO Cong-Rui(曹聪蕊), LAN Fang(蓝芳), CHEN Ning(陈宁), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(*Wuji Huaxue Xuebao*), **2008**,**24**(7):1104-1107
- [29]Li X G, Gross M, Ored B. et al. *J. Phys. Chem. C*, **2012**, **116**:18367-18371