

氧化程度对氧化石墨烯 a - b 轴结构及电学性能的影响

王培草¹ 孙红娟^{*2} 彭同江² 林舜嘉¹

(¹ 西南科技大学理学院, 绵阳 621010)

(² 西南科技大学矿物材料及应用研究所, 绵阳 621010)

摘要: 采用改进的 Hummers 法及超声分散等后续处理制备不同氧化程度的氧化石墨烯样品。用 XPS、XRD、AFM、UV-Vis 及四探针测试仪对样品官能团变化规律、结构、形貌特征以及电学性能进行表征分析。结果表明, 氧化石墨烯在超声波的作用下水相条件下可达单层分散, 单层氧化石墨烯厚度约为 1.4 nm; 成膜过程中, 在氢键力的作用下氧化石墨烯片层沿 c 轴重叠形成层状凝聚体, 结构有序度较好; 随氧化剂(KMnO_4)用量增加, 碳层平面上含氧官能团含量持续增加, 特别是羟基官能团(C-OH)含量的增加, 使 a - b 轴方向最大底面间距(d_{100} 和 d_{110})一直增大, 直至 KMnO_4 用量达 4.0 g 时, 部分 C-OH 水解, 导致 d_{100} 与 d_{110} 略有减小; 碳层平面上含氧官能团尤其是环氧官能团(C-O-C)含量的增加, 使样品带隙宽度逐渐增大, 导电性能越来越差。

关键词: 氧化石墨烯; a - b 轴; 结构演变; 电学性能

中图分类号: O613.71 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2015)02-0275-07

DOI: 10.11862/CJIC.2015.060

Influence of Oxidation Degrees on the a - b Structures and Conductivity of Graphene Oxide Samples

WANG Pei-Cao¹ SUN Hong-Juan^{*2} PENG Tong-Jiang² LIN Shun-Jia¹

(¹School of Science, Southwest University of Science and Technology, Mianyang, Sichuan 621010, China)

(²Institute of Mineral Materials & Application, Southwest University of Science and Technology, Mianyang, Sichuan 621010, China)

Abstract: The graphene oxide samples with different oxidation degree were prepared by modified Hummers method followed ultrasonic stripping and subsequent processing. The evolution of oxygen-containing functional groups, structure, surface characteristics and electrical conductivity of the samples were carried out by XPS, XRD, AFM, UV-Vis and four-point probe method. The results show that monolayer graphene oxide with the thickness of 1.4 nm can be dispersed in the condition of water phase by ultrasonic. The monolayer graphene oxide reconfigured stacked along the c axis under the action of hydrogen bond force, led the layered condensate with better ordering to form. With the dosage of KMnO_4 increasing, the oxygen-containing functional groups in the carbon basal plane keep increasing. Especially the adding of hydroxyl group (C-OH) led the maximal basal spacing along the a - b axis (d_{100} and d_{110}) to continue increasing, and the values of d_{100} and d_{110} reach the maximum with the 3.0 g of KMnO_4 . The values of d_{100} and d_{110} slightly reducing with the 4.0 g of KMnO_4 are due to the hydrolysis of partial C-OH . The increasing content of the oxygen-containing functional groups, especially the increasing content of C-O-C , led to the increasing of the energy gap and the conductivity dropping.

Key words: graphene oxide; a - b axis; the structures evolution; conductivity

收稿日期: 2014-08-08。收修改稿日期: 2014-10-31。

国家自然科学基金(No.41272051), 西南科技大学博士基金(No.11ZX7135), 西南科技大学研究生创新基金(No.14ycx069)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: sunhongjuan@swust.edu.cn; 会员登记号: S130010615S。

0 引言

氧化还原法制备石墨烯被认为是未来能够实现石墨烯大规模生产的最优途径之一,而氧化石墨烯作为氧化、还原两个阶段“承上启下”的重要中间产物,具有与石墨烯相类似的二维结构,且结构层中含氧官能团具有较强反应活性,易与其它有机或无机材料形成复合物,因而受到广泛关注^[1-5]。

迄今为止,被广泛认可的氧化石墨烯结构模型是碳层平面原子以 sp^2 杂化轨道成键,碳原子联结有羟基、环氧基,碳层平面边缘联结有羧基^[6]。但碳层平面上含氧官能团含量易受制备方法影响。Chua 等^[7]通过 Hofmann、Staudenmaier、Tour 和改进 Hummers 法制备氧化石墨,对比发现:以高锰酸钾为氧化剂制备的氧化石墨样品,其碳原子表面羰基和羧基官能团的比例高于以氯酸盐为氧化剂制备的氧化石墨样品。不同含氧官能团含量的变化会对氧化石墨结构造成一定影响,在 Chua 等的研究中并未被说明。此外,含氧官能团含量明显受制备条件调控,万臣等^[8]采用改进 Hummers 法制备氧化石墨,通过改变高锰酸钾用量控制样品氧化程度,通过 XPS 表征发现,石墨氧化后,C-OH 含量迅速升高;随着氧化程度的增加,C-OH、C-O-C、C=O 和 COOH 含量逐渐增加,其中 C-O-C 含量增加较快。Shao 等^[9]也是在 Hummers 法基础上通过改变中温氧化时间和氧化温度制备不同氧化程度氧化石墨,研究发现:随着氧化时间和氧化温度的提高,氧化石墨结构中 C-OH 部分转化为 C-O-C。但在上述研究中含氧官能团的演变对氧化石墨碳层平面的影响并未被提及。而碳层平面上含氧官能团排布的不同,会对氧化石墨烯结构和性能产生较大影响。刘波等^[10]在实验基础上,利用密度泛函理论对氧化石墨烯结构模型进行模拟计算,发现在氧化石墨烯结构中,羟基、环氧官能团分布于碳层平面相邻位置,结构更加稳定,并且羟基的接入使碳碳键长增加,而环氧官能团对禁带宽度调控更加显著。为了明确石墨氧化过程及其结构演变规律,研究人员做了大量探索,并提出了多种有关氧化石墨烯的结构模型,然而,由于氧化石墨(烯)组分受合成条件影响较大,有关碳层平面上含氧官能团的含量和排布方式的变化规律尚有许多未明确之处^[6,11-15]。有关氧化石墨(烯)结构的研究主要集中在 c 轴的变化^[16-17],直接受含氧官能团影响的碳层平面 a - b 轴结构的变化

研究却尚未见报道。

本文基于改进的 Hummers 法及超声分散制备样品,通过改变氧化剂用量控制样品氧化程度,研究了碳层平面上含氧官能团的含量及键入的阶段性和在含氧官能团键入的不同阶段样品 a - b 轴结构和带隙宽度的变化规律。

1 实验部分

1.1 实验原料

天然鳞片石墨(PG)(青岛申墅石墨制片厂,含碳量 90.0%~99.9%, -200 目);高锰酸钾(KMnO_4),浓硫酸(98.0%);5%的 H_2O_2 溶液,5%的 HCl 溶液,pH=11 的 NaOH 溶液。

1.2 样品制备

不同氧化程度氧化石墨的制备:采用文献^[8,18]中改进的 Hummers 法制备氧化石墨,在保持石墨用量(1.0 g)和其它条件不变的情况下,通过改变高锰酸钾用量(分别取 1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 和 4.0 g),制得不同氧化程度的氧化石墨样品。

不同氧化程度氧化石墨烯的制备:分别取 0.2 g 上述制备的氧化石墨样品,分散到 500 mL pH=11 的 NaOH 溶液中,在 200 W 功率下超声分散 1 h,之后在 $10\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下离心 3 min,去除杂质和较大的氧化石墨颗粒,得到氧化石墨烯胶状悬浮液。采用微孔滤膜真空抽滤氧化石墨烯悬浮液,将薄膜连同滤膜一起置于烘箱中,在 $45\text{ }^\circ\text{C}$ 下经 24 h 烘干,将薄膜从滤膜上揭下,得到氧化石墨烯薄膜样品。根据高锰酸钾用量的不同,制备的氧化石墨烯薄膜样品分别被标记为 GO-PS-1.0、GO-PS-1.5、GO-PS-2.0、GO-PS-2.5、GO-PS-3.0 和 GO-PS-4.0。

1.3 样品测试

XRD 分析测试采用荷兰帕纳科公司生产的 X'pert Pro 型 X 射线衍射仪;实验条件:Cu 靶,管电压 40 kV,管电流 40 mA;发射狭缝(DS): 0.5° ;防散射狭缝(SS): 0.04 rad ;接收狭缝(AAS):5.5 mm;扫描步长: 0.03° ;每步停留时间:10 s;扫描范围: $3^\circ\sim 60^\circ$,连续扫描。侧装法测试时在其它条件不变的情况下,每步停留时间改为 15 s;扫描范围: $40^\circ\sim 80^\circ$ 。UV-Vis 分析测试采用日本岛津公司 UV-3150 型紫外可见近红外光谱仪,以超纯水为溶剂,测试范围:200~600 nm。XPS 分析测试采用 Kratos 公司的 XSAM800 多功能表面分析电子能谱仪,Al 靶(1486.6 eV),电压 12 kV,电流 15 mA,采用 FAT 方式,分析室本底真

空 2×10^{-7} Pa, 数据采用 C1s 污染碳(284.8 eV)校正。电阻率测试用苏州同创电子有限公司 SZT-2A 四探针测试仪, 昆德 KDY-1 型四探针电阻率/方阻测试仪; 抽滤形成的氧化石墨烯薄膜为片状固体, 可直接测试, 测试结果均取平均值。AFM 分析采用日本精工 SPI3800N 型扫描探针显微镜(SPM), 工作模式动态力模式, 扫面范围: XY: 20 μm , Z: 2 μm ; 分辨能力 XY: 0.2 nm, Z: 0.01 nm。

2 结果与讨论

2.1 不同氧化程度氧化石墨烯样品的结构及形貌特征

2.1.1 样品 AFM 分析

图 1 为氧化石墨烯悬浮液 GO-PS-1.0(a)和 GO-PS-3.0(b)的 AFM 图, 所选区域为 5 $\mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$, 右上图为所选观察区域的剖面分析图。从图 1(a)可看出, 所测氧化石墨烯样品的厚度约为 1.09 nm, 明显大于单层石墨烯厚度(0.34 nm), 这是因为经氧化后氧化石墨烯片层两侧键入大量含氧官能团, 使得片层

厚度增加。由图 1(b)可知, GO-PS-3.0 氧化石墨烯样品的厚度约为 1.40 nm, 大于 GO-PS-1.0 样品厚度, 表明随氧化程度增加, 氧化石墨烯片层上含氧官能团含量增多, 导致片层厚度增大。同时, 氧化石墨烯纳米效应产生的褶皱起伏导致 AFM 测试厚度增加, 因此可以认为上述氧化石墨烯已在水相条件单层分散^[18]。

2.1.2 样品结构特征

图 2 为石墨和不同氧化程度氧化石墨烯薄膜样品沿 *c* 轴方向的 XRD 图。图 2 中石墨原料在 $2\theta = 26.6^\circ$ 左右出现明显的(002)面网的特征衍射峰, 对应的面网间距 $d_{002} = 0.334$ 38 nm, 峰型窄而尖锐, 表明原样层堆叠有序度高。经氧化、剥离及成膜后, 所得氧化石墨烯在 $2\theta = 11^\circ$ 附近出现了新的衍射峰, 而原石墨晶体的(002)特征衍射峰峰强随 KMnO_4 用量的增加而逐渐减弱, 直至消失。分析可知, 当 KMnO_4 用量较少时, 石墨片层未能插层氧化完全, 沿 *c* 轴方向仍有类石墨的晶层结构保留; 随着 KMnO_4 用量增加, 石墨片层进一步插层氧化, 当 KMnO_4 用量

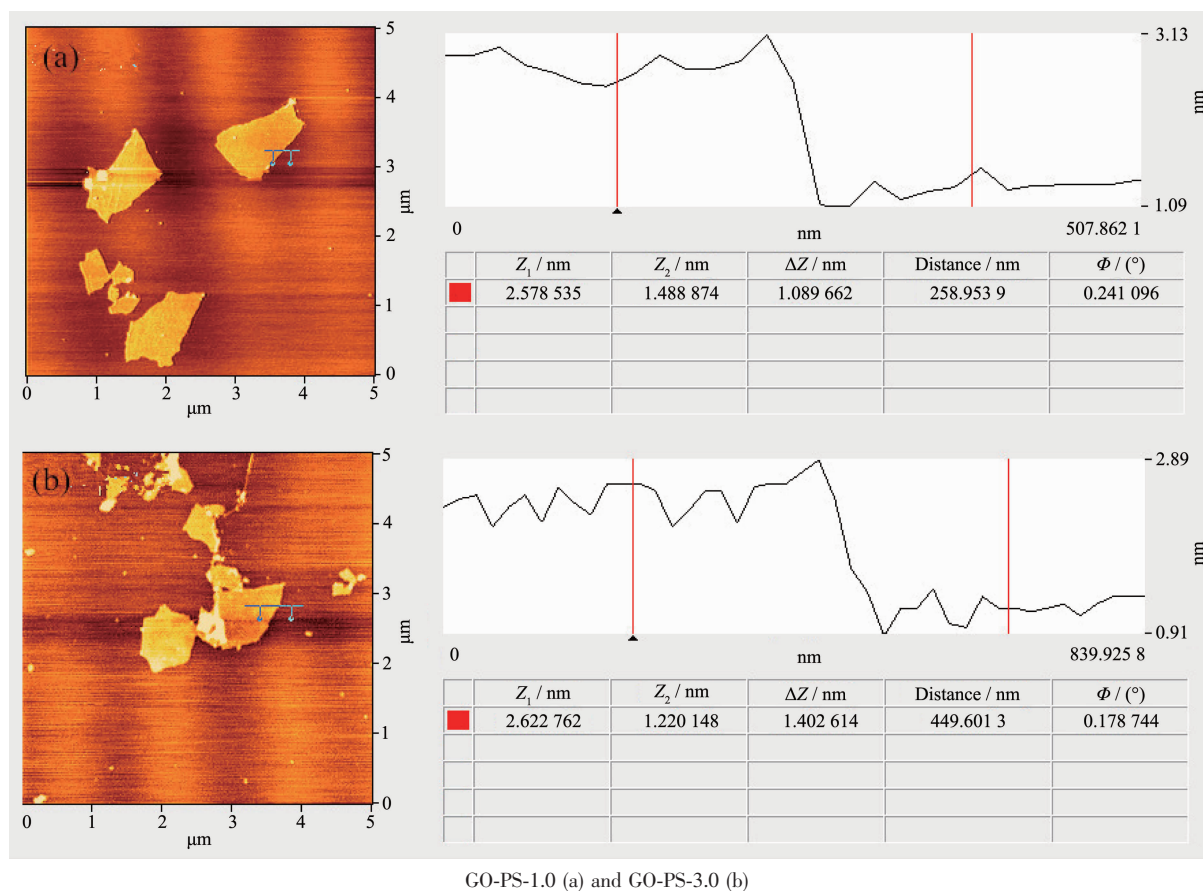


图 1 氧化石墨烯悬浮液的 AFM 图及其厚度分析

Fig.1 AFM images and thickness analysis of the graphene oxide samples

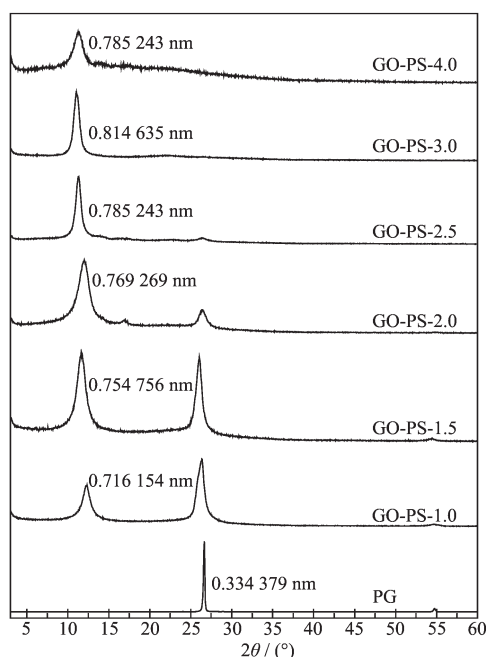


图 2 石墨与系列氧化石墨烯薄膜样品沿 c 轴方向的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns along the c axis of the pristine graphite and graphene oxide membrane samples

为 3.0 g 时,原石墨的特征衍射峰消失不见,沿 c 轴方向仅表现出氧化石墨的特征衍射峰,表明石墨样品已经被完全氧化^[8,19]。

氧化石墨烯在 $2\theta=11^\circ$ (d 值约为 0.716~0.814 nm) 附近的衍射峰随 KMnO_4 用量增加而逐渐向低角度偏移。这是由于氧化石墨烯片层上的含氧官能团含量随氧化程度的增加而增多,大量含氧官能团的键入,使样品沿 c 轴方向的层间距增大,成膜过程在氢键力作用下水分子与结构层上含氧官能团相联接,导致层间距进一步增加^[18-19]。

图 3 为石墨和不同氧化程度氧化石墨烯薄膜样品沿 $a-b$ 轴方向的 XRD 图。可以看出,氧化石墨烯薄膜样品沿 $a-b$ 轴方向的衍射峰相对原石墨样品峰型宽化且强度减弱,这主要是因为不同氧化程度的氧化石墨烯碳层平面上,含氧官能团的键入有所不同,导致产生的结构张力有所差异,碳层平面被程度不一的拉伸,样品沿 $a-b$ 轴有序度降低^[20]。

GO-PS 薄膜样品在 $2\theta=42^\circ$ 、 77° 附近的衍射峰峰值相对原石墨样品 ($d_{100}=0.212\ 59\ \text{nm}$ 、 $d_{110}=0.122\ 90\ \text{nm}$) 有所增大;并且随 KMnO_4 用量的增加, d_{100} 和 d_{110} 的变化表现出一定的阶段性。首先,随着 KMnO_4 用量的增加, d_{100} 和 d_{110} 逐渐增大,当 KMnO_4 用量为

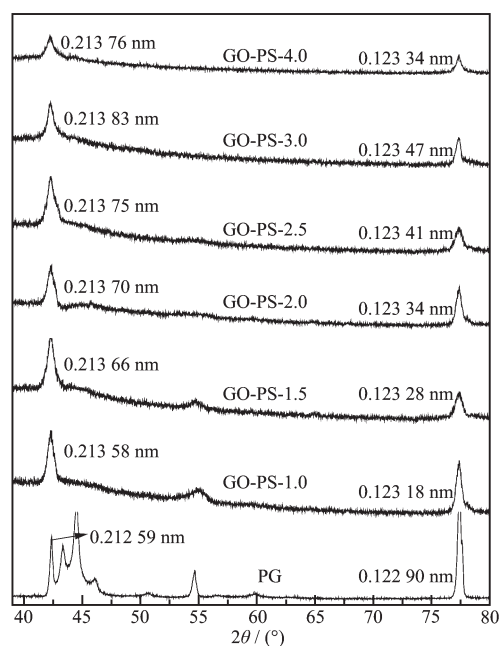


图 3 石墨与系列氧化石墨烯薄膜样品沿 $a-b$ 轴方向的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns along the $a-b$ axis of the pristine graphite and graphene oxide membranes samples

3.0 g 时, d_{100} 和 d_{110} 的值达到最大。结合前人研究可以解释这种现象^[9],石墨氧化过程中随着氧化剂用量的增多,碳层平面上含氧官能团含量逐渐增加,特别是 C-OH 含量的增加使碳层平面被逐渐拉伸,导致碳碳键长增大,从而使得样品沿 $a-b$ 轴层间距有所增大。在第二阶段,随着 KMnO_4 用量的继续增加, d_{100} 和 d_{110} 略有减小,这主要是因为当氧化剂过量时, C-OH 部分水解,使得 d_{100} 和 d_{110} 减小^[21]。

2.2 氧化程度对氧化石墨烯表面含氧官能团的影响

图 4 为石墨与系列氧化石墨烯的 $\text{C}1s$ 分峰拟合图谱。图 4 中石墨原样在结合能为 284.8 eV 位置处峰较强和 286.6 eV 位置处峰极弱的谱峰,分别对应于 sp^2 杂化的 C=C 特征峰和 C-OH 谱峰,这表明在鳞片状石墨结构中 C=C 特征峰占主导地位,同时在其结构缺陷或边缘断键处的碳原子易与氧原子结合,形成少量的含氧官能团。在 GO-PS 系列样品拟合图谱中,在结合能为 287.5 和 289.0 eV 附近出现 2 个峰,分别对应于 C-O-C 和 C=O 的结合方式,经氧化后,氧化石墨烯片层上含氧官能团种类相比原始石墨样品明显增多。

表 1 为不同氧化程度氧化石墨烯 $\text{C}1s$ 谱峰通

表 1 石墨与系列氧化石墨烯的 C1s 谱峰拟合结果(%)

Table 1 C1s cure-fitting of the pristine graphite and a series of graphite oxide samples (%)

Sample number	Content			
	C=C	C-OH	C-O-C	C=O
PG	86.737	13.263	—	—
GO-PS-1.0	68.034	27.586	2.500	1.900
GO-PS-1.5	56.469	28.829	11.854	2.850
GO-PS-2.0	55.916	29.486	13.241	1.400
GO-PS-2.5	53.692	30.115	14.030	2.162
GO-PS-3.0	52.297	31.466	14.449	1.789
GO-PS-4.0	50.589	30.601	17.103	1.708

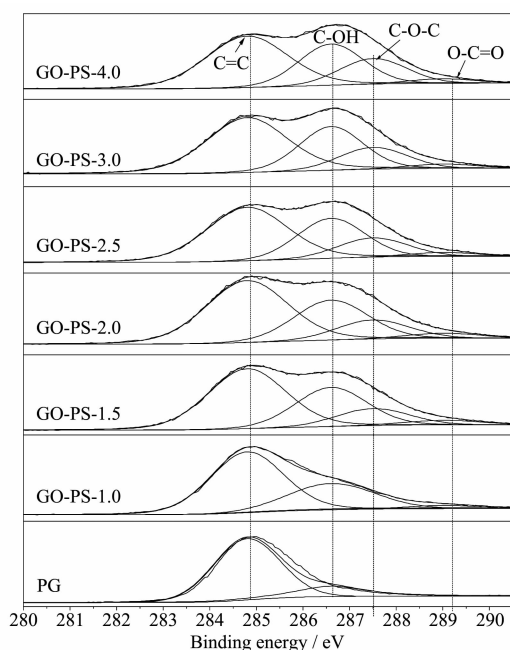


图 4 石墨与不同氧化程度氧化石墨烯的 C1s 图谱

Fig.4 High-resolution binding energy diagrams of C1s for the pristine graphite and graphene oxide samples with different degrees of oxidation

过 Gaussian 分峰拟合的定量结果。可以看出,石墨氧化过程中,碳层平面上含氧官能团含量随 KMnO_4 用量的增加而增多,并表现出明显的阶段性。当 KMnO_4 用量为 1.0 g 时,C-OH 含量迅速增加,而 C-O-C 和 C=O 含量增加相对较少,表明在此氧化阶段中,氧元素主要是通过石墨结构中的碳原子形成 C-OH 键,进而接入到石墨的碳层平面结构上。当 KMnO_4 用量达 1.5 g 时,C-O-C 含量迅速增加,而 C-OH 和 C=O 含量变化较弱,表明在此阶段主要是 C-O-C 的形成。当 KMnO_4 用量为 1.5~3.0 g 时,官能团含量变化很小,样品具有相似的表面状态^[2]。当 KMnO_4 用量增加到 4.0 g 时,在此阶段 C-OH 含量有

所减小,而 C-O-C 含量明显增加,更多 C-O-C 的形成,导致样品结构更加趋于稳定。有关碳层平面上 C-OH 含量的分析结果与 XRD 分析结果完全相符。

2.3 不同氧化程度氧化石墨烯的电学性能

图 5 为石墨与不同氧化程度氧化石墨烯薄膜样品的电阻率。由图可知,随着 KMnO_4 用量增加,样品电阻率越来越大,导电性能越来越差。结合图 6 分析可知,随着氧化程度增大,越来越多的含氧官能团和 π 电子相作用, π 键共轭结构逐渐被破坏,电子迁移率下降,导致样品导电性减弱^[23]。

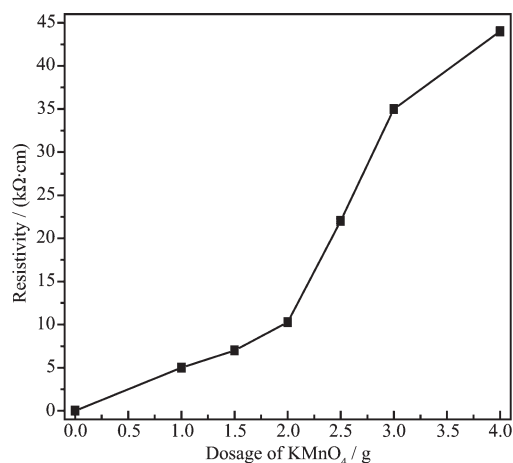


图 5 石墨与不同氧化程度氧化石墨烯薄膜样品的电阻率

Fig.5 Resistivity for the pristine and graphene oxide membranes samples with different degrees of oxidation

氧化石墨烯具与石墨烯相类似的二维结构,导电性变差,归根结底是由能带结构的改变所造成。而紫外吸收光谱通过公式 $Ah\nu=B(h\nu-E_g)^n$ 转换能反映样品的光学带隙变化情况。式中的 A 、 h 、 ν 、 E_g 、 n 分别表示吸光度、普朗克常量、光波的频率、光学带隙和跃迁类型, B 为与材料相关的常数,对于氧化

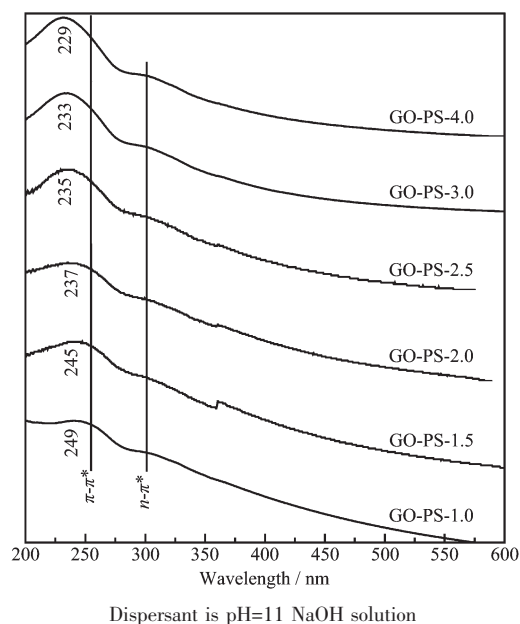


图 6 不同氧化程度氧化石墨烯分散液的 UV-Vis 图谱
Fig.6 UV-Vis spectra for the graphene oxide suspensions with different degrees of oxidation

石墨烯而言 $n=2$ ^[24]。

将 GO-PS-4.0 样品的紫外吸收光谱数据按上述公式转换,并将吸收边的线性关系延伸到与能量轴相交,如图 7 所示,可得在碱性溶液中 GO-PS-4.0 氧化石墨烯样品的光学带隙值为 4.26 eV。按上述方法可得 GO-PS-1.0、GO-PS-1.5、GO-PS-2.0、GO-PS-2.5 和 GO-PS-3.0 氧化石墨烯样品的光学带隙值分别为 3.39、3.77、3.97、4.06 和 4.14 eV,即随氧化剂用量增加样品光学带隙值逐渐增大。结合前人研究可以解释这种现象^[9],氧化石墨烯结构中含氧官能团特别是 C-O-C 的键入,使原本相交于费米能级处的导带

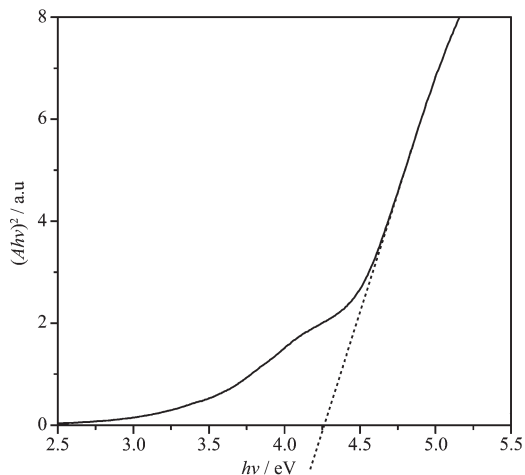


图 7 GO-PS-4.0 氧化石墨烯的 $h\nu-(Ah\nu)^2$ 图谱
Fig.7 $h\nu-(Ah\nu)^2$ spectra of GO-PS-3.0 sample

和价带分离,带隙宽度增加;随样品氧化程度增大,含氧官能团含量持续增多,带隙被进一步打开,样品导电性变差,有关样品结构层上 C-O-C 等含氧官能团含量的定量分析如表 1 所示。

3 结 论

(1) 在水相分散液中单层分散的氧化石墨烯片层厚度约为 1.4 nm;成膜过程中,在氢键力作用下,氧化石墨烯片层沿 c 轴重新堆叠,形成有序结构;当 KMnO_4 用量为 3.0 g 时,样品已基本氧化完全。随着氧化程度的增大,样品的 d_{100} 和 d_{110} 值持续增加,当 KMnO_4 用量为 3.0 g 时, d_{100} 和 d_{110} 值达最大,随着 KMnO_4 用量继续增加, d_{100} 和 d_{110} 值略有减小。

(2) 石墨氧化过程中,氧化石墨烯片层上含氧官能团含量随 KMnO_4 用量的增加而增多,并表现出一定阶段性。当 KMnO_4 用量为 1.0 g 时,C-OH 含量迅速增加,而 C-O-C 和 C=O 含量增加相对较少。当 KMnO_4 用量达 1.5 g 时,C-O-C 含量迅速增加,而 C-OH 和 C=O 含量变化较弱。当 KMnO_4 用量为 1.5~3.0 g 时,官能团含量变化很小,样品具有相似的表面状态。当 KMnO_4 用量增加到 4.0 g 时,在 C-OH 含量减少的同时 C-O-C 含量有所增加。

(3) 石墨氧化过程中,随着氧化石墨烯片层上含氧官能团特别是 C-O-C 含量的增加,样品带隙宽度越来越大,导电性越来越差。

参考文献:

- [1] Stoller M D, Park S, Zhu Y, et al. *Nano Lett.*, **2008**,**8**(10): 3498-3502
- [2] Balandin A A, Ghosh S, Bao W, et al. *Nano Lett.*, **2008**,**8**(3):902-907
- [3] Lee C, Wei X, Kysar J W, et al. *Science*, **2008**,**321**(5887): 385-388
- [4] Rafiee M A, Lu W, Thomas A V, et al. *ACS Nano*, **2010**,**4**(12):7415-7420
- [5] Shah J, Kotnala R K, Singh B, et al. *Sens. Actuators B*, **2007**,**128**:306-311
- [6] Lerf A, He H, Forster M, et al. *J. Phys. Chem.*, **1998**,**102**(23):4477-4482
- [7] Chua C K, Sofer Z, Pumera M. *Chem. Eur. J.*, **2012**,**18**(42): 13453-13459
- [8] WAN Chen(万臣), PENG Tong-Jiang(彭同江), SUN Hong-Juan(孙红娟), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学

- 报), **2012**,**28**(5):915-921
- [9] Shao G, Lu Y, Wu F, et al. *J. Mater. Sci.*, **2012**,**47**(10):4400-4409
- [10] LIU Bo(刘波). *Southwest University of Science and Technology Master Degree Thesis*(西南科技大学硕士论文). **2012**.
- [11] Hofmann U, Kong E. Z. *Anorg. Allg. Chem.*, **1939**,**234**(4):311-336
- [12] Ruess G. *Monatsh. Chem.*, **1946**,**76**:381-417
- [13] Mermoux M, Chabre Y, Rousseau A, et al. *Carbon*, **1991**,**29**(3):469-474
- [14] Scholz W, Boehm H P. Z. *Anorg. Allg. Chem.*, **1969**,**369**(3/4/5/6):327-340
- [15] Nakajima T, Mabuchi A, Haguwara R. *Carbon*, **1988**,**26**(3):357-361
- [16] FU Ling(傅玲), LIU Hong-Bo(刘洪波), ZOU Yang-Hong(邹艳红), et al. *Carbon*(炭素), **2006**(4):10-14
- [17] Nakajima T, Matsuo Y. *Carbon*, **1994**,**32**(3):469-475
- [18] YANG Yong-Hui(杨勇辉), SUN Hong-Juan(孙红娟), PENG Tong-Jiang(彭同江). *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2011**,**27**(3):736-742
- [19] HUANG Qiao(黄桥), SUN Hong-Juan(孙红娟), YANG Yong-Hui(杨勇辉), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2011**,**27**(9):1721-1726
- [20] LIN Shun-Jia(林舜嘉), SUN Hong-Juan(孙红娟), PENG Tong-Jiang(彭同江), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013**,**29**(11):2333-2338
- [21] Acik M, Mattevi C, Gong C, et al. *ACS Nano*, **2010**,**4**(10):5861-5868
- [22] HAN Zhi-Dong(韩志东), WANG Jian-Qi(王建祺). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2003**,**19**(12):1336-1370
- [23] WANG Ji-Xue(王纪学), WANG Ke-Zhi(王科志), YANG Hong-Qiang(杨洪强), et al. *Acta Chim. Sinica*(化学学报), **2011**,**69**(21):2539-2542
- [24] ZHANG Shao-Yan(张邵岩), LI Yang(李英), LIANG Hui-Xia(梁慧霞), et al. *J. Synth. Cryst.*(人工晶体学报), **2011**,**40**(1):229-232