

单分散 $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米颗粒的制备及其磁热效应

赵海涛* 刘瑞萍 张 强 王 俏 马瑞廷

(沈阳理工大学材料科学与工程学院, 沈阳 110159)

摘要: 以乙酰丙酮金属盐为前驱体, 三乙二醇为溶剂, 采用多元醇法制备了镍锌不同配比的 $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0, 0.3, 0.5, 0.7$ 和 1.0) 铁氧体, 并通过 X 射线衍射仪(XRD), 透射电子显微镜(TEM)和振动样品磁强计(VSM)等对样品的结构、形貌、磁性能和磁热性能进行了表征。结果表明: $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体分散性较好, 尺寸均一, 形状近似球形, 平均粒径为 4~5 nm。 $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米颗粒在室温下表现出亚铁磁性, 饱和磁化强度随着镍含量的增加先增大后减小, 当 $x=0.5$ 时达到最大值 $29.38 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在 382 kHz 交变磁场作用下, $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体温度可升温至 313 K, 表现出较好的磁热性能。

关键词: Ni-Zn 铁氧体; 多元醇法; 磁性能; 磁热效应

中图分类号: O614.81*3; O614.24*1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2016)01-0063-06

DOI: 10.11862/CJIC.2016.015

Synthesis and Magnetocaloric Effect of Monodisperse $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ Nanoparticles

ZHAO Hai-Tao* LIU Rui-Ping ZHANG Qiang WANG Qiao MA Rui-Ting

(School of Materials Science and Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China)

Abstract: $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrites ($x=0, 0.3, 0.5, 0.7$ and 1.0) nanoparticles have been achieved by the polyol process using triethylene glycol as a solvent and acetylacetonate metal salts as precursors. The structure, morphology, magnetic properties and magnetocaloric effect under alternating magnetic field of resultant particles were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and vibrating sample magnetometry (VSM). The results show that NiZn ferrites nanoparticles have uniform size and good dispersibility with approximate spherical shape. The average sizes are about 4~5 nm. The monodisperse $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles show a typical ferrimagnetic behavior at room temperature. The saturation magnetization increases and then decreases with the increase of Ni^{2+} concentration. The maximum saturation magnetization with concentration of Ni^{2+} up to $x=0.5$ is determined to be $29.38 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$. The temperature of $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrites can reach up to 313 K under a 382 kHz magnetic field which reveals its sufficient heating ability.

Keywords: NiZn ferrites; polyol process; magnetic properties; magnetocaloric effect

0 引 言

铁氧体具有良好的生物相容性、较低的毒性以及优异的磁性能, 在交变磁场中可以产热且具有温稳特性, 因此可用于肿瘤磁热疗产热材料。最早使用的磁热疗产热材料为微米级的磁铁矿(Fe_3O_4)^[1], 但

近年来研究发现, Fe_3O_4 存在进一步被氧化的危险, 稳定性较差, 若长期用于人体可能会引发并发症。相比之下, 替代型铁氧体由于具有居里温度低、可以实现自动控温等优点, 逐渐成为近年来磁热疗产热材料的研究热点^[2,3]。镍锌铁氧体是一种典型的替代型铁氧体, 具有较高的饱和磁化强度, 较大的磁

收稿日期: 2015-07-08。收修改稿日期: 2015-10-16。

国家自然科学基金(No.51303108), 辽宁省高等学校优秀人才支持计划(No.LJQ2014025), 辽宁省自然科学基金(No.2014020094)资助项目。

*通信联系人。E-mail: zht95711@163.com

导率和电阻率,涡流损耗较低,电磁性能优异^[4-6]。

铁氧体的制备方法主要有化学共沉淀法^[7]、溶剂热法^[8]、微乳液法^[9]、热分解法^[10]和多元醇法^[11]等。 Ni-Zn 铁氧体纳米粒子的性能除了与纳米颗粒的粒径、形貌和分散性有关外,还与镍锌的配比有关。这是因为铁氧体的性能与金属阳离子在间隙位置的占位密切相关,镍锌的配比不同将导致四面体间隙(A 位)和八面体间隙(B 位)之间超交换作用发生变化,从而使产物的饱和磁化强度改变,因此研究镍锌不同配比对产物性能的影响已成为近年来的热点。Kumar^[12]等制备了单分散的 $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$,并研究了不同镍锌比对纳米颗粒的粒径和磁性能的影响,研究发现,随着锌含量的增加,纳米颗粒的粒径从 1 nm 增加到 5 nm,磁性能从铁磁性转变为超顺磁性。Shinde^[13]等用共沉淀法制备了 Ni-Zn 铁氧体,并研究了产物居里温度和磁性能与镍锌配比的关系,研究表明,随着锌含量的增加,铁氧体的饱和磁化强度先增加后减小,而居里温度则逐渐降低。Gabal^[14]等以鸡蛋白和硝酸金属盐为前驱体制备了不同镍锌组成的铁氧体,颗粒的粒径在 36~51 nm,讨论了金属离子的占位对铁氧体磁性能的影响。然而,到目前为止,研究镍锌不同配比对铁氧体磁热性能影响的报道较少。本文采用多元醇法制备了单分散的 $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米颗粒,并研究了镍锌不同比对纳米颗粒的磁性能和磁热性能的影响。

1 实验部分

1.1 $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米粒子的制备

准确称取 4 mmol 的乙酰丙酮铁,然后按照化学计量比称取一定的乙酰丙酮镍和乙酰丙酮锌搅拌溶解于 50 mL 三乙二醇(TEG)中,加入 1 mmol 的柠檬酸三钠,继续搅拌溶解,通 Ar 气保护后,用数显智能控温磁力搅拌器对反应前驱体溶液进行加热,加热到 80 $^{\circ}\text{C}$ 保温 10 min,缓慢升温至 190 $^{\circ}\text{C}$ 保温 10 min,快速升温到 270 $^{\circ}\text{C}$,回流 1 h,停止加热,冷却至室温后离心洗涤,最后把洗涤后的黑色沉淀物置于 60 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥箱中干燥 24 h,得到 $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米粒子。

1.2 试样的表征

物相分析用 PW-3040 型衍射仪(荷兰 PANALYTICAL B.V 公司), $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.1542$ nm,电压 35 kV,电流 25 mA 范围(2θ) $20^{\circ}\sim 70^{\circ}$ 。用 Philips EM 420 型透射电镜观察粉体的形貌。用 WQF-410 傅立叶红

外光谱仪测定镍锌不同配比粉体的官能团的变化。采用 VSM-2000 型振动样品磁强计(长春市英普磁电技术开发公司)分析产物的磁性能。用感应加热设备的交变磁场发生器测定样品的磁热效应,其中工作频率是 382 kHz,输出电流和电压分别为 275 A 和 546 V。将 50 mg 的样品分别置于盛有 1 mL 蒸馏水的密封装置内,然后放在交变磁场的线圈中用酒精温度计测量不同时间内的水温。

2 结果与讨论

2.1 物相与形貌分析

图 1 为 $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米粒子的 XRD 图。由图可见,产物的衍射峰基本相似,特征峰的位置在 $2\theta=30.05^{\circ}, 35.52^{\circ}, 43.20^{\circ}, 53.22^{\circ}, 57.12^{\circ}$ 和 62.72° 处,对应的晶面指数分别为 (220)、(311)、(400)、(422)、(511) 和 (440)。产物的衍射峰与 PDF 卡片 08-0234(Ni, Zn) Fe_2O_4 的标准图一致,表明所制备的纳米粒子是立方系尖晶石结构的镍锌铁氧体,空间点群为 $Fd3m$ (227)。镍锌不同配比条件下制备的纳米颗粒衍射峰均较为尖锐,且没有观察到杂质峰,说明产物具有较高纯度,结晶性较好。衍射峰出现明显的宽化,表明样品的尺寸达到了纳米尺度。图 1 中右上图为镍含量对 (311) 晶面 2θ 角影响。由图可见,随着 Ni 含量的增加,样品的衍射峰向高角度移动。晶格常数计算公式为^[15]:

$$a = \frac{\lambda(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}}{2\sin\theta} \quad (1)$$

其中, a 为晶格常数, λ 为 X 射线的波长, θ 表示布拉格衍射角, (h, k, l) 为晶面指数。根据 (311) 晶面计算的晶格常数列于表 1。由表 1 可以看出,随着 Ni^{2+} 含量的增加,晶格常数逐渐减小,从 0.843 9 nm 减

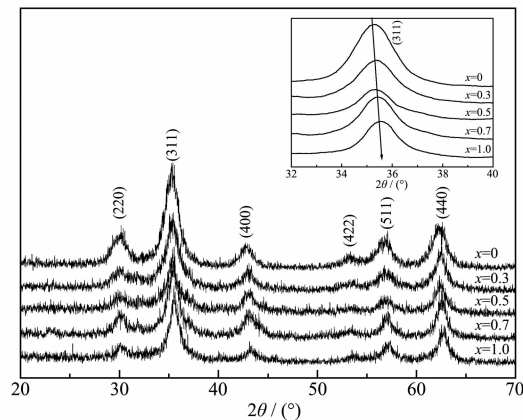
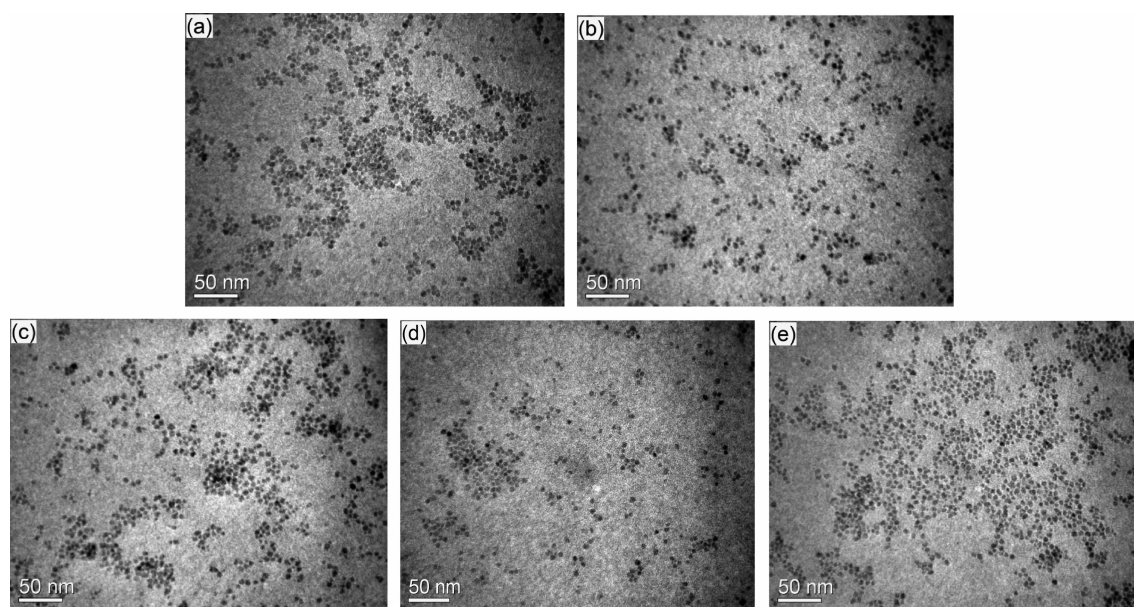


图 1 $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米粒子的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles

(a) $x=0$; (b) $x=0.3$; (c) $x=0.5$; (d) $x=0.7$; (e) $x=1.0$ 图 2 $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米粒子的透射电镜照片Fig.2 TEM images of $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles

小到了 0.838 5 nm。这是因为晶格常数 a 依赖于二价阳离子的有效半径,而 Ni^{2+} 的有效半径为 0.069 nm,小于 Zn^{2+} 的有效半径(0.074 nm)因此,随 Ni^{2+} 含量的增加晶格常数减小^[16]。

图 2 为 $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米粒子的透射电镜照片。由图 2 可见,镍锌不同配比条件下制备的铁氧体分散性都较好,尺寸均一,形状近似球形,粒径较小,均达到了纳米级。统计透射电镜照片上的颗粒,得到产物的平均粒径见表 1。由表 1 可以看出,随着镍含量的增加,产物的平均粒径逐渐减小,从 5.21 nm 减小到了 4.61 nm,这是因为镍会影响成核和生长的相对速率,可以加快成核的速率或是减小生长的速率,从而使产物的粒径减小^[12]。

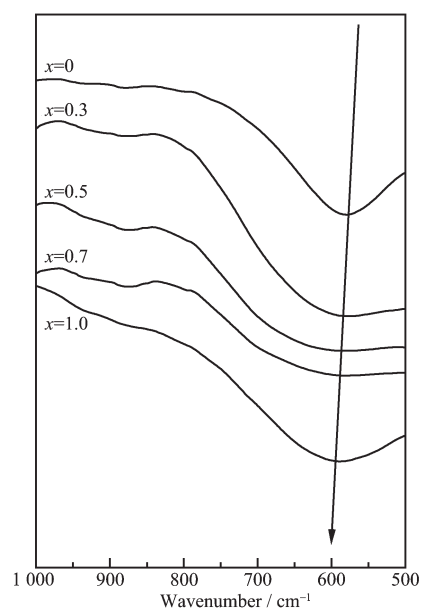
表 1 $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的特征参数Table 1 Characteristic parameters of $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles

Ni content	Formula	a / nm	D_{TEM} / nm
0	ZnFe_2O_4	0.843 9	5.21
0.3	$\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{Fe}_2\text{O}_4$	0.841 9	5.06
0.5	$\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	0.841 0	5.03
0.7	$\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$	0.840 0	4.69
1.0	NiFe_2O_4	0.838 5	4.61

2.2 FT-IR 分析

图 3 为制备的 $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米粒子的红外光谱图(1 000~500 cm^{-1})。由图可见,样品在 580 cm^{-1}

附近均存在一个特征峰,该特征峰对应铁氧体四面体间隙位置的 M-O (M 为金属离子) 键的伸缩振动峰^[17],该特征峰的存在表明铁氧体的形成。当 $x=0$ 时,特征峰出现在 576 cm^{-1} 处,随着 x 的增大,该特征峰发生了红移。当 $x=1.0$ 时,特征峰的位置移动到了 594 cm^{-1} 处,这可能是因为随着镍含量的增加, Ni^{2+} 优先占据四面体间隙,使部分 Fe^{3+} 进入四面体间隙,而 Zn、Ni 和 Fe 原子的电负性不同,导致四面体

图 3 $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米粒子的红外光谱图Fig.3 FT-IR spectrum of $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles

间隙位置的特征峰发生了移动^[18]。

2.3 磁性能分析

图 4 为制备的 $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米粒子室温(300 K)下的磁滞回线。由图 4 可以看出,镍锌不同配比条件下制备的铁氧体在室温下剩磁和矫顽力都较小,呈现亚铁磁性能,相应的磁性能参数列于表 2。图 5 为饱和磁化强度(M_s)和矫顽力(H_c)随镍含量变化曲线。由图 5 可见,随着镍含量的增加,饱和磁化强度先增加后减小,在 $x=0.5$ 时达到最大值 $29.38 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$,而矫顽力随着镍含量的增加逐渐增加。此结果与 Gabal^[18]等制备的镍锌铁氧体的饱和磁化强度变化趋势一致。

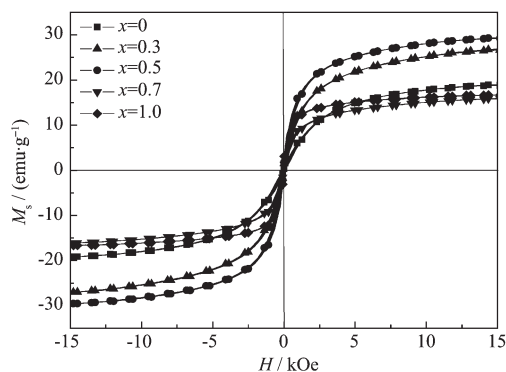


图 4 $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米粒子室温(300 K)下的磁滞回线

Fig.4 Magnetic hysteresis loop of $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles at room temperature (300 K)

ZnFe_2O_4 是典型的正尖晶石结构的铁氧体, Zn^{2+} 全部占据四面体间隙(A 位), 磁性离子 Fe^{3+} 全部占据八面体间隙(B 位), 导致 A-B 之间超交换作用较弱, B-B 之间交换作用占主导地位, 而 B 位的磁矩反向平行, 相互抵消, 净磁矩为零, 因此, 锌铁氧体通常表现为反铁磁性^[19]。随着 Ni^{2+} 的加入, Ni^{2+} 优先进入八面体间隙, 使八面体间隙中的 Fe^{3+} 部分进入 A 位, 根据 Néel 的模型^[20], 磁矩 $\mu_B(\chi)$ 可以表示为:

$$\mu_B(\chi) = M_B(\chi) - M_A(\chi) \quad (2)$$

式中, M_A 、 M_B 分别表示尖晶石铁氧体中四面体间隙

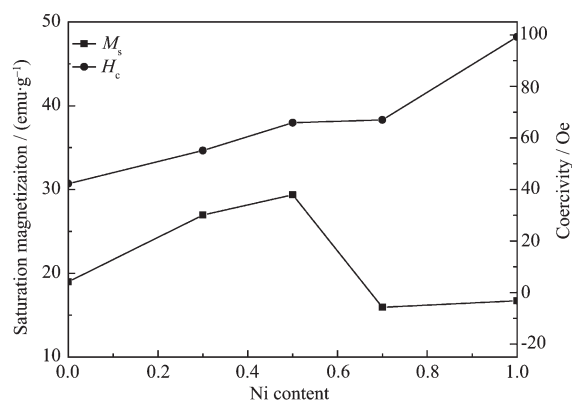


图 5 M_s 和 H_c 随镍含量变化曲线

Fig.5 Variation curves of the saturation magnetization and coercivity with Ni content

(A 位)和八面体间隙(B 位)的磁矩, $\mu_B(\chi)$ 与金属阳离子分布有关。随着 Ni^{2+} 的增加, 磁矩 $\mu_B(\chi)$ 先增加后减小, 这是因为 Ni^{2+} 含量较少时, Ni^{2+} 优先进入八面体间隙, 使净磁矩增加, 饱和磁化强度增大, 随着 Ni^{2+} 含量继续增加, 多余的 Ni^{2+} 将进入四面体间隙, 使 B 位磁矩不变, A 为磁矩增加, 导致净磁矩减小, 所以饱和磁化强度减小。

μ_B 表示铁氧体的磁矩的实验值, 可依据下列公式计算^[21]:

$$\mu_B = \frac{M \times M_s}{5585} \quad (3)$$

其中, M 为铁氧体的摩尔质量, M_s 为饱和磁化强度。 μ_B 的计算结果列于表 2。由表 2 可以看出, μ_B 和 M_s 的变化趋势一致, 可见 μ_B 和饱和磁化强度有关。

2.4 磁热性能分析

图 6 为 $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米粒子在 382 kHz 交变磁场下的时间-温度关系曲线图。由图 6 可见, 初始阶段样品的温度明显升高, 随着时间延长升温速度变慢, 最后均达到一个稳定值, 这是因为材料的产热和环境散热达到了平衡。 $x=0, 0.3, 0.5, 0.7$ 和 1.0 时, 最终温度分别能达到 297、307、313、306 和 303 K。其温度变化幅度比张小川^[22]等制备的锰锌铁

表 2 $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米颗粒的主要磁性能参数

Table 2 Main magnetic parameters of $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles

Formula	$M_s / (\text{emu} \cdot \text{g}^{-1})$	$M_r / (\text{emu} \cdot \text{g}^{-1})$	H_c / Oe	μ_B
ZnFe_2O_4	18.97	0.22	42.28	0.82
$\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{Fe}_2\text{O}_4$	26.94	0.91	55.11	1.15
$\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	29.38	1.03	65.92	1.26
$\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$	15.94	0.82	67	0.68
NiFe_2O_4	16.71	2.27	99.17	0.70

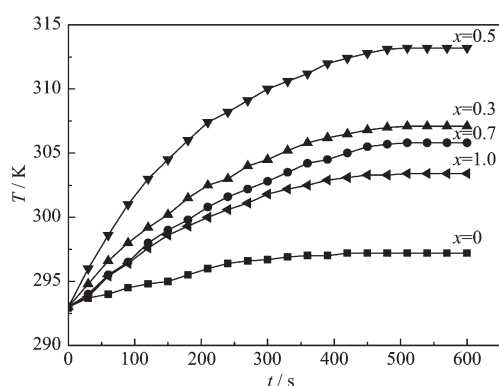


图 6 $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米粒子在交变磁场下的时间-温度关系图

Fig.6 Time-temperature curves of $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles under alternating magnetic field

氧体复合材料的温度变化幅度大。铁氧体在交变磁场作用下发生能量损耗,将部分电磁能转化为热能而使自身温度升高,其中磁损耗主要包括涡流损耗,磁滞损耗和剩余损耗^[3]。涡流损耗是由于磁性材料在交变磁场中产生感应电动势,进而产生涡电流,涡电流在磁芯内流动产生涡流损耗,涡流损耗与材料的电阻率成反比,镍锌铁氧体具有较高的电阻率,因此涡流损耗可以忽略。而在较低频率和弱磁场条件下,剩余损耗主要是磁后效应引起的,也可以忽略不计。即样品的发热主要来源于磁滞损耗,磁滞损耗是在不可逆的畴壁位移和磁化矢量移动过程产生的不可逆转的磁化过程。单位体积样品磁化一周的磁滞损耗可以粗略的表示为^[22]:

$$P_{\text{hys}} = p_{\text{hys}} f M_s H_c \quad (4)$$

其中, P_{hys} 为磁性材料在外磁场中的磁滞损耗, p_{hys} 为常数, f 为外磁场频率, M_s 为饱和磁化强度, H_c 为矫顽力。可见,磁滞损耗的大小与外加磁场的频率、饱和磁化强度和矫顽力成正比。因此,当外加磁场频率一定时,磁滞损耗的大小取决于饱和磁化强度和矫顽力乘积的大小。当 $x < 0.5$ 时,饱和磁化强度和矫顽力同时增加;当 $x > 0.5$ 时,饱和磁化强度不断下降;当 $x = 0.5$ 时,磁化强度和矫顽力乘积具有最大值,因此产物在交变磁场中升温最快,最终达到的温度也最高,600 s 时温度可以达到 313 K,表现出较好的磁热效应。

3 结 论

(1) 采用多元醇法成功制备出单分散、形状近

似球形的 $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米颗粒。随着镍含量的增加,产物的平均粒径和晶格常数均减小。

(2) 制备的 $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米颗粒在室温下表现出亚铁磁性,随着镍含量的增加,饱和磁化强度先增加后减小,在 $x = 0.5$ 时达到最大值 $29.38 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$,而矫顽力随着镍含量的增加逐渐增加。

(3) 镍锌不同配比铁氧体在 382 kHz 交变磁场作用下,试样的悬浮液温度可达到 297~313 K,表现出较好的磁热性能。

参考文献:

- [1] XING Zhen-Zhen(邢臻真), ZHU Hong(朱宏). *Mater. Rev.*(材料导报), **2010**,**24**(5):63-66
- [2] YAO Ai-Hua(姚爱华), WANG De-Ping(王德平), HUANG Wen-Hai(黄文昂), et al. *J. Inorg. Mater.*(无机材料学报), **2007**,**22**(2):201-204
- [3] ZHANG Lin(章林), WANG De-Ping(王德平), YAO Ai-Hua(姚爱华), et al. *Funct. Mater.*(功能材料), **2007**,**38**(7):1085-1088
- [4] Afkhami A, Sayari S, Moosavi R, et al. *J. Ind. Eng. Chem.*, **2015**,**21**:920-924
- [5] Lazarević Z Ž, Milutinović A N, Jovalekić Č D, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2015**,**63**:239-247
- [6] Kumbhar S S, Mahadik M A, Mohite V S, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2015**,**67**:47-54
- [7] Sun M M, Zhu A M, Zhang Q G, et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2014**,**369**:49-54
- [8] Zhang Q, Zhu M F, Zhang Q H, et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2009**,**321**:3203-3206
- [9] Kumar S, Singh V, Aggarwal S, et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2012**,**324**:3683-3689
- [10] Shi R R, Liu X H, Gao G H, et al. *J. Alloys Compd.*, **2009**,**485**:548-553
- [11] Tahar L B, M'Nasri W, Smiri L S, et al. *Mater. Lett.*, **2013**,**113**:198-201
- [12] Kumar S, Kumar P, Singh V, et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2015**,**379**:50-57
- [13] Shinde T J, Gadkari A B, Vasambekar P N. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2013**,**333**:152-155
- [14] Gabal M A, El-Shishtawy R M, Al Angari Y M. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2012**,**324**:2258-2264
- [15] Gao J M, Yan Z K, Liu J, et al. *Mater. Lett.*, **2015**,**141**:122-124
- [16] Chavan S M, Babrekar M K, More S S, et al. *J. Alloys Compd.*, **2010**,**507**:21-25

- [17]Chen F H, Zhao T N, Chen Q T, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2013**,**48**:4093-4099
- [18]Gabal M A, Kosa S, Mutairi T S Al. *J. Mol. Struct.*, **2014**, **1063**:269-273
- [19]Surinwong S, Rujiwatra A. *Particuology*, **2013**,**11**:588-593
- [20]Hassan A, Khan M A, Shahid M, et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2015**,**393**:56-61
- [21]Patange S M, Shirsath S E, Toksha B G, et al. *J. Appl. Phys.*, **2009**,**106**:0239141-7
- [22]ZHANG Xiao-Chuan(张小川), WANG De-Ping(王德平), YAO Ai-Hua(姚爱华), et al. *J. Inorg. Mater.*(无机材料学报), **2008**,**23**(4):677-682