

pH 值调节方式对 LAB 辅助合成纳米 Cu_2O 微球的影响与组装机理

殷广明* 张转芳 宋 坤 辛建娇 孙 立

(齐齐哈尔大学化学与化学工程学院, 齐齐哈尔 161006)

摘要: 以 $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ 为原料, 两性表面活性剂月桂酰胺丙基甜菜碱(LAB)为模板, 采用两种不同的调节 pH 值方式制备了 Cu_2O 纳米材料。表征结果表明两种调节 pH 值方式均可获得 Cu_2O 纳米微球, 并都呈立方晶相, 而且样品的红外吸收峰、固体紫外吸收峰都不同程度的发生了蓝移; 第一种 Cu_2O 纳米微球由针状纳米粒子积聚而成, 针状纳米粒子间空隙孔径主要分布在 25~50 nm 之间, 比表面积为 $22 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 禁带宽度为 2.15 eV; 第二种 Cu_2O 纳米微球由小的纳米球状体堆积而成, 球状体间孔道直径集中在 25~50 nm 和 50~125 nm 两个区域, 比表面积为 $9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 禁带宽度为 2.46 eV。两种不同的调节 pH 值方式获得的 Cu_2O 纳米微球, 其反应历程和自组装机理存在不同。

关键词: LAB 两性表面活性剂; Cu_2O 纳米微球; pH 值调节; 组装机理

中图分类号: O614.41[†]

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2016)05-0799-07

DOI: 10.11862/CJIC.2016.102

Influence of pH Adjustment Modes on LAB Assisted-Synthesis of Cu_2O Nanospheres and Self-assembly Mechanism

YIN Guang-Ming* ZHANG Zhuan-Fang SONG Kun XIN Jian-Jiao SUN Li

(Chemistry and Chemical Engineering Institute of Qiqihar University, Qiqihar, Heilongjiang 161006, China)

Abstract: By two different ways of adjusting the pH value, Cu_2O nanomaterials was prepared with $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ as raw material and the ampholytic surfactant *N*-(3-Cocoamidopropyl)-*N,N*-dimethyl-*N*-carboxymethyl ammonium betaine (LAB) as the template. The characterization results show that Cu_2O nanometer materials obtained by two kinds of adjusting pH value belong to cubic phase, and morphology is nanospheres. In the IR and UV-Vis DRS spectra, there are different degree of blue shift of the infrared and ultraviolet absorption peak of Cu_2O nanosphere separately. The first kind of Cu_2O nanosphere is composed of acicular nanoparticles, and the size of Nanometer pore between nanoparticles is mainly distributed in 25~50 nm; the specific surface area is $22 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; the band gap is 2.15 eV. The second kind of Cu_2O nanospheres assembles from smaller nano-structrue globules; the size of nanometer channel among smaller nano-structrue globules are 25~50 nm and 50~125 nm; the specific surface area is $9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; the band gap is 2.46 eV. There are different reaction mechanism and the self-assembly mechanism of Cu_2O nanospheres obtained by two different ways of adjusting pH value.

Keywords: LAB ampholytic surfactant; Cu_2O nanometer microsphere; pH value adjustment; assembly mechanism

氧化亚铜(Cu_2O)属于 p 型金属氧化物半导体材料, 禁带宽度为 1.9~2.6 eV^[1], 自 1998 年 Ikeda 等^[2]首次提出纳米 Cu_2O 在阳光下可以分解水以来, 纳

米尺寸 Cu_2O 半导体的制备、性质和潜在应用的探究一直是物理化学、材料科学、生物制药以及电子元器件等各个交叉领域的研究热点之一。

收稿日期: 2016-01-06。收修稿日期: 2016-02-16。

黑龙江省自然科学基金(No.B201312)和国家自然科学基金青年项目(No.2015011104)资助项目。

*通信联系人。E-mail: qdyingm@163.com

制备纳米 Cu_2O 有许多种方法,包括水热法、化学还原法和电解法等^[1-6]。在水热法和化学还原法中为了获得特定形貌的纳米 Cu_2O 材料,常常使用表面活性剂为软模板来控制,使用的表面活性剂有十二烷基硫酸钠(SDS)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)等等^[7-9],获得的纳米 Cu_2O 呈线状、球状和多面体状。目前使用的表面活性剂虽然很多,也仅仅局限于阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂,并未涉及使用双亲性表面活性剂,使用双亲性表面活性剂制备 Cu_2O 的例子还未见报道。

甜菜碱型两性表面活性剂是两性表面活性剂的一个重要组成部分,且性质温和,正电荷中心多数负载在季铵 N 原子上,而负电荷中心负载在酸性基团上,根据其酸性基团的类型可分为羧酸型、磺酸型和磷酸型等等。本课题组选择了含有内铵阳离子和羧基($-(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$)的月桂酰胺丙基甜菜碱(LAB)两性表面活性剂为辅助合成剂,以 $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ 为原料,采用两种不同的调节 pH 值途径,制备了具有介孔的 Cu_2O 纳米微球,通过扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、傅立叶红外光谱(FT-IR)、固体紫外漫反射光谱(UV-Vis DRS)、光电子能谱(XPS)和 N_2 吸附-脱吸附实验对不同 pH 值调节方式获得的产物进行了表征比较分析,并探讨了在 LAB 存在下两种不同的 pH 值调节方式自组装 Cu_2O 纳米微球的机理。

1 实验方法

1.1 实验试剂与测试仪器

月桂酰胺丙基甜菜碱(LAB,质量分数 35%),购自临沂市兰山区绿森化工有限公司;其他所用试剂均为分析纯,购自天津市科密欧化学试剂有限公司;实验用水为二次去离子水。

X 射线衍射仪(XRD,D8-FOCUS,Cu 靶, $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$, $V=40 \text{ kV}$, $I=40 \text{ mA}$,德国布鲁克公司);扫描电子显微镜(SEM,H-7650,加速电压 20.0 kV ,日本日立公司);透射电子显微镜(TEM,S-4300,日本日立公司);X 射线光电子能谱仪(XPS,ESCALAB 250X,美国 Thermo 公司);红外光谱(FT-IR,Nicolet 380,美国 Thermo 公司);紫外-可见漫反射吸收光谱仪(UV-Vis DRS,Lambda750,美国 P.E.公司);比表面积及孔径分析仪(NOVA-2000e,美国康塔公司)。

1.2 样品制备

方法 1: 将 0.22 mL 月桂酰胺丙基甜菜碱加入

盛有 100 mL 去离子水的烧杯中,慢速搅拌 30 min 后滴加入 3 mL 醋酸铜($0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)溶液,继续搅拌 30 min ;用 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液调节至 $\text{pH}=10.0$ 并保持不变,滴加 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 抗坏血酸溶液 3 mL ,电磁搅拌反应 40 min 。所获悬浊液经 $8000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心分离,沉淀物用无水乙醇洗涤多次后置于真空干燥箱 80°C 干燥 24 h 。所得样品标记为 A。

方法 2: 将 0.22 mL 月桂酰胺丙基甜菜碱加入盛有 100 mL 去离子水的烧杯中,用 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液调节至 $\text{pH}=10.0$ 并保持不变,滴加入 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 醋酸铜溶液 3 mL ,慢速搅拌 30 min ,再滴加 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 抗坏血酸溶液 3 mL ,电磁搅拌反应 40 min 。余下步骤同方法 1。所获样品标记为 B。

2 结果与讨论

2.1 样品的结构分析

样品 A 和 B 的 XRD 图见图 1,样品 A 和 B 的 XRD 图与国际标准卡片 JCPDS 65-3228 相一致。样品 A 衍射峰峰位的 2θ 值分别为: 36.19° 、 42.19° 、 61.27° 、 73.96° ,样品 B 衍射峰峰位的 2θ 值分别为 35.96° 、 42.11° 、 61.35° 、 73.03° ,分别对应于立方晶型 Cu_2O 的(111)、(200)、(220)和(311)晶面。样品 A 和 B 的衍射峰较为宽化,说明 Cu_2O 的晶粒尺寸较小,并且代表(111)晶面的衍射峰为主峰,表明样品表面晶粒表面主要由(111)晶面占据。采用 Scherrer 公式计算(111)晶面衍射峰位可得产物 A 的晶粒尺寸约为 9.6 nm ,产物 B 的晶粒尺寸约为 7.0 nm 。

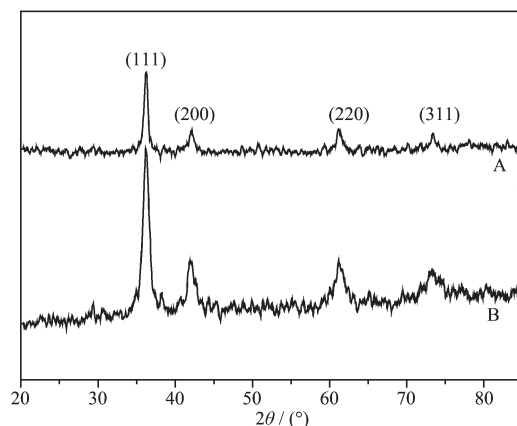


图 1 样品 A 和样品 B 的 XRD 图
Fig.1 XRD patterns for sample A and B

图 2 为样品 A 和 B 经选用 $\text{C}1s(285.0 \text{ eV})$ 作为参比,进行元素结合能校正后的 $\text{Cu}2p$ 精细结构图。经高斯拟合后发现样品 A 和 B 的 $\text{Cu}2p_{3/2}$ 的吸收峰

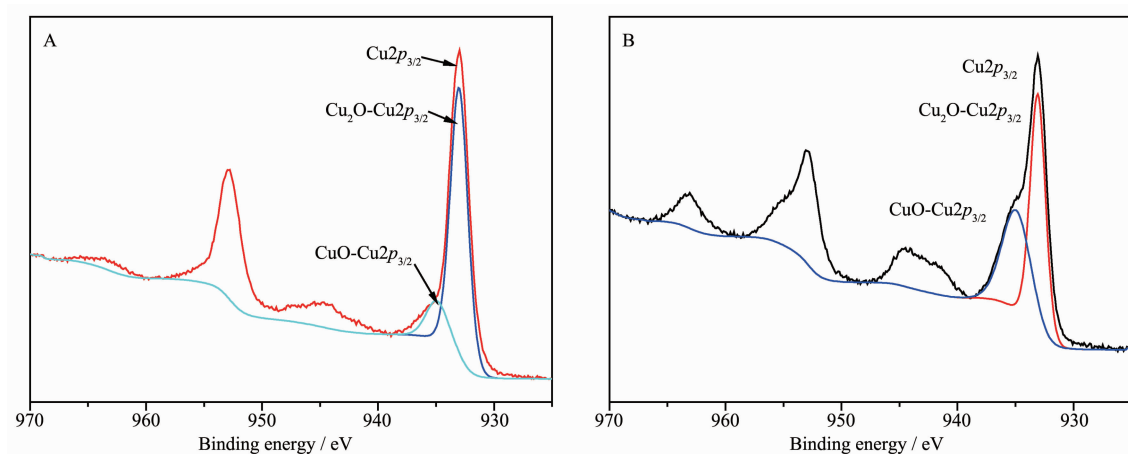
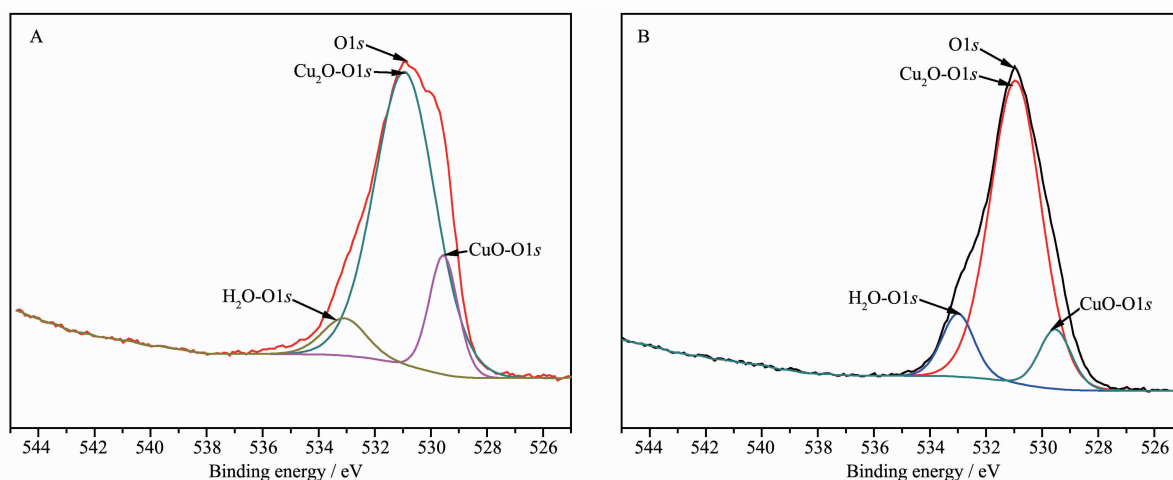
图2 样品A和B的Cu₂p X射线光电子能谱图Fig.2 XPS spectra of Cu₂p region of sample A and B

图3 样品A和B的O1s X射线光电子能谱图

Fig.3 XPS spectra of O1s region of sample A and B

均由2个峰组成,样品A的2个Cu₂p_{3/2}电子结合能吸收峰分别位于931.97和933.01 eV,样品B的2个Cu₂p_{3/2}电子结合能吸收峰分别位于931.97和933.06 eV,位于931.0 eV属于Cu₂O的Cu⁺电子结合能吸收峰,位于933.0 eV属于CuO的Cu²⁺电子结合能吸收峰^[10]。样品A和B的XRD的检测中并没有发现CuO的衍射峰,CuO来自于表面氧化^[11],从Cu₂O和CuO的电子结合能峰面积可以看出样品B中CuO的含量较高,说明样品B表面氧化程度较高。

图3为样品A和B的O1s的吸收峰,A和B的O1s的吸收峰都比较宽化,经高斯拟合后,A和B的O1s的吸收峰都由3个吸收峰组成,分属于纳米微球表面吸附水分子、Cu₂O和表面CuO中O²⁻的结合能^[12],样品A相对应的O1s结合能分别为:533.09、530.93和529.55 eV;样品B相对应的O1s结合能

分别为:533、530.94和529.53 eV。

2.2 样品的形貌分析

图4为样品A和B的SEM、TEM图像。从样品A和B的SEM图像可以看出2种pH值调节方式均可获得球形形貌的纳米Cu₂O。2种微球结构球径尺寸存在差异,样品A的纳米微球球径分布较宽,粒径尺寸处于130~210 nm之间;样品B的纳米微球球径分布较窄,粒径尺寸处于120~140 nm之间。观察SEM的放大图片,发现样品A的纳米微球较为致密,表面存在小的突起;样品B纳米微球由径向尺寸在20~30 nm范围内的小的球状纳米颗粒体构成,并且纳米颗粒体结构间存在明显的孔隙。2种产物的TEM图像进一步证明微球2种调节pH值方式对Cu₂O纳米微球的构成单元结构产生了影响,即组成Cu₂O纳米微球的纳米颗粒形貌存在差

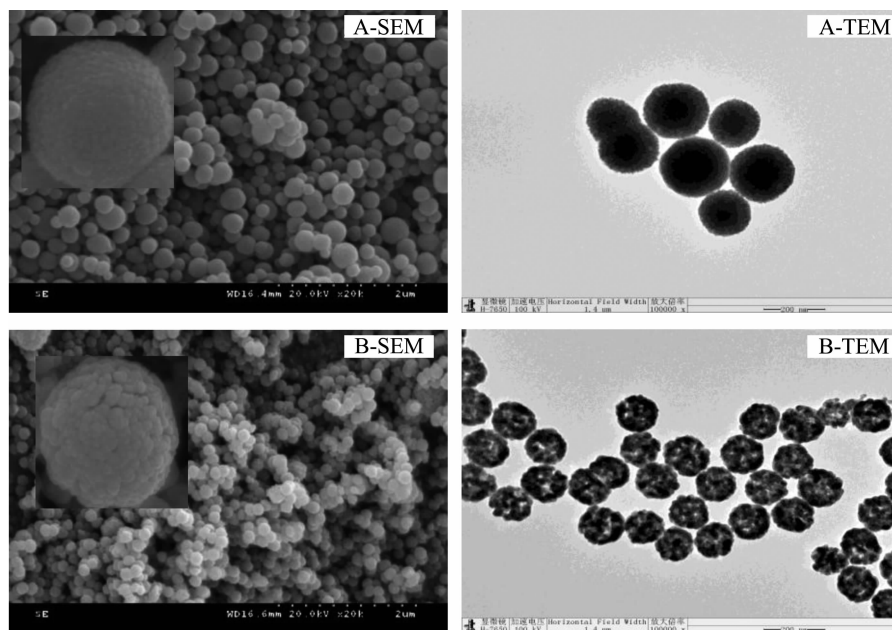


图 4 样品 A 和 B 的 SEM、TEM 图像

Fig.4 SEM and TEM images of sample A and B

异。样品 A 由针状的纳米颗粒体构成,针状的纳米颗粒体间存在细小的孔道;样品 B 微球属于中空结构,这种中空结构是由小的球状纳米颗粒堆积形成的,由于小的球状纳米颗粒径向尺寸差异,孔道大小不均匀。

2.3 N_2 吸附-脱吸附等温线及孔径分析

样品 A 和 B 的 N_2 吸附-脱吸附等温曲线见图 5。从图中可以看出,2 个样品的 N_2 吸附-脱吸附等温线属于 IUPAC 分类中的 V 型,在低压段吸附量平缓增加,在相对压力 $p/p_0=0.4\sim 1.0$ 范围内有明显的毛细凝聚现象,等温线都表现为一个突跃,样品 A 属于介孔材料的 H3 型迟滞环,样品 B 属于介孔材料的 H4 型迟滞环,2 种类型迟滞环都属于由颗粒

堆积形成的狭缝状孔道^[13]。BJH 孔径分布图(图 6)表明样品 A 中孔径分布主要在 25~50 nm 之间,而样品 B 中孔径分布集中于 2 个区域:25~50 nm 和 50~120 nm 之间,分布较宽,孔道的分布不均匀性是由于构成纳米微球的纳米颗粒尺寸分布不均匀性形成的。 N_2 吸附-脱吸附等温曲线及孔径分析进一步证明了 SEM 和 TEM 的分析。经过计算样品 A 的比表面积为 $22\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,样品 B 的比表面积为 $9\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。

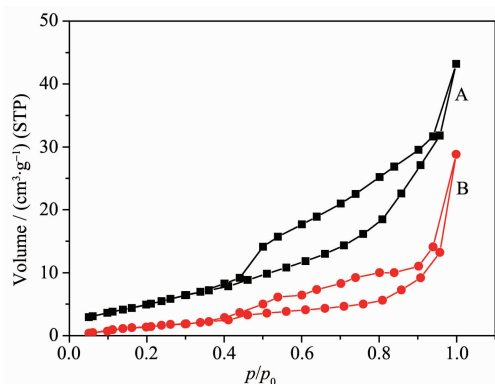
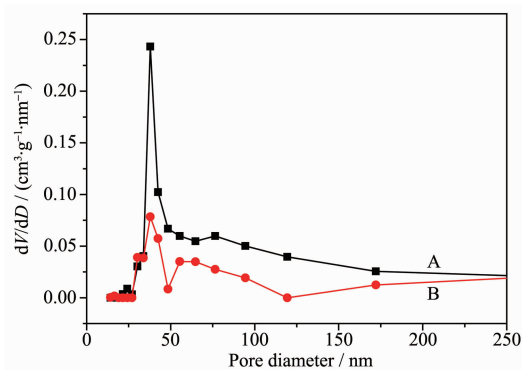
图 5 样品 A 和 B 的 N_2 -吸附与脱吸附曲线图Fig.5 N_2 adsorption-desorption isotherms of sample A and B

图 6 样品 A 和 B 孔径分布图

Fig.6 Pore size distributions of sample A and B

2.4 样品的光谱性质

纳米金属氧化物红外吸收峰峰位与氧化物的晶型结构和粒径有密切关系,峰位变化实质原因是化学键力常数的变化,也就是量子尺寸效应、表面效应产生的悬空键和晶格畸变 3 种因素共同作用

的结果,量子尺寸效应、表面效应产生的悬空键促进红外吸收峰峰位蓝移,晶格畸变通常促进红外吸收峰峰位红移^[14]。样品A和B的红外吸收光谱如图7所示。Cu₂O块体的红外吸收光谱最强的特征吸收峰位于609 cm⁻¹^[15],相较于Cu₂O块体材料,样品A和B的Cu-O伸缩振动吸收峰分别蓝移了14和12 cm⁻¹,这是由于组成样品A和B的纳米粒子尺寸小于10 nm,费米能级附近的能级间隙变宽,产生了量子尺寸效应,另外,Cu₂O纳米粒子表面原子配位不饱和,存在大量的悬空键,产生的离域电子在表面和体相间重新分配,使键强增强,化学键常数增大,也促进了红外光谱的蓝移,并且2种效应产生的蓝移作用大于晶格畸变引起的红移作用的结果。观察样品B的红外光谱图,在468 cm⁻¹也出现了代表CuO纳米材料的红外吸收峰,进一步印证了XPS的测试结果。

图8是两种方法制备的Cu₂O的UV-Vis DRS

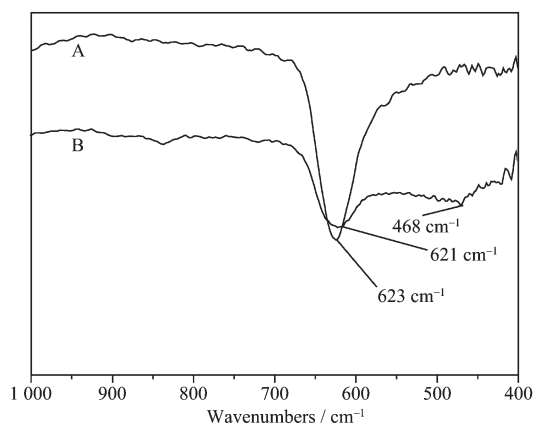


图7 样品A、B的红外光谱图

Fig.7 FT-IR spectra of sample A and B

谱,样品A和B的最大吸收波长分别为418、352 nm,相对于Cu₂O在可见光区570 nm范围内有特征吸收峰^[16],发生了明显的蓝移,吸收带蓝移现象的产生是由于量子尺寸效应使纳米Cu₂O的导带和价带能级变成分立能级,能隙变宽所致^[17]。紫外-可见漫反射光谱的吸收主要是电子从基态到激发态的跃迁导致的,和所测量的样品的能带结构有直接联系,可根据公式 $(\alpha E_p)^n = C(E_p - E_g)$ 通过画图得出样品的禁带宽度^[18]。在公式 $(\alpha E_p)^n = C(E_p - E_g)$ 中C是常数, E_g 为半导体样品的禁带宽度, E_p 为光子的能量, α 为半导体材料的吸收系数。 n 与半导体电子的跃迁方式有关,当半导体的电子跃迁是间接禁带跃迁的时候 $n=1$,当半导体的电子跃迁是直接禁带跃迁的时候 $n=2$ 。Cu₂O属于直接禁带跃迁的半导体材料,式中的 $n=2$ 。通过作 $(\alpha E_p)^2 \sim E_p$ 线性图(图9),其直线部分与 E_p 轴的交点即为该半导体材料的禁带宽度。样品A的禁带宽度为2.15 eV,样品B的禁带宽度

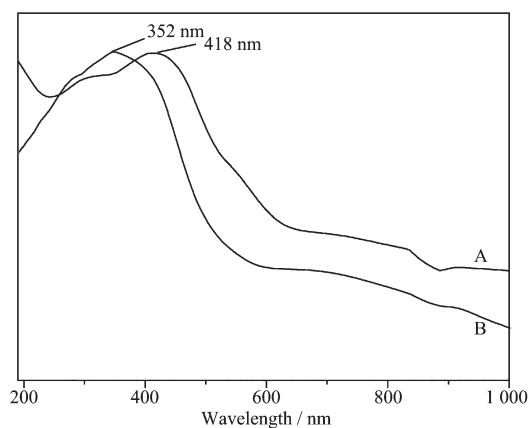


图8 样品A和样品B的紫外-可见漫反射吸收图谱

Fig.8 UV-Vis DRS spectra of sample A and B

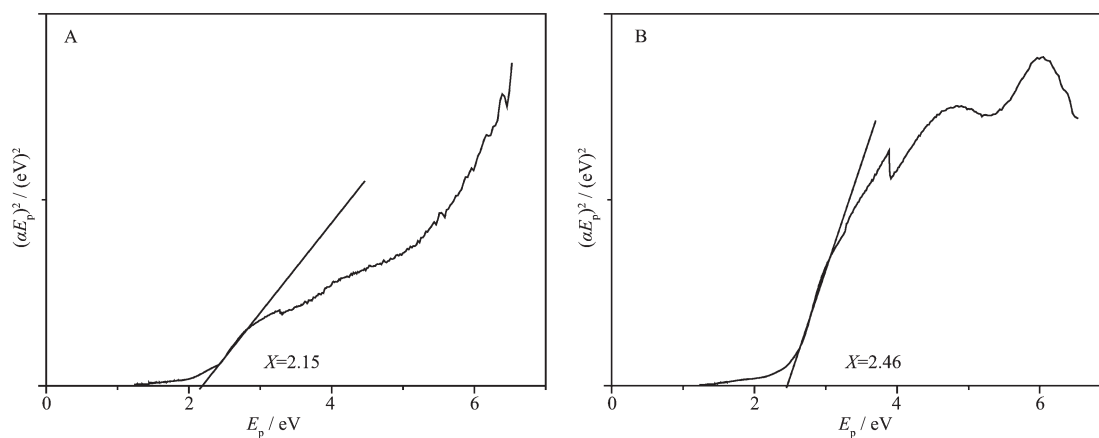


图9 样品A和B的 $(\alpha E_p)^n \sim E_p$ 关系曲线

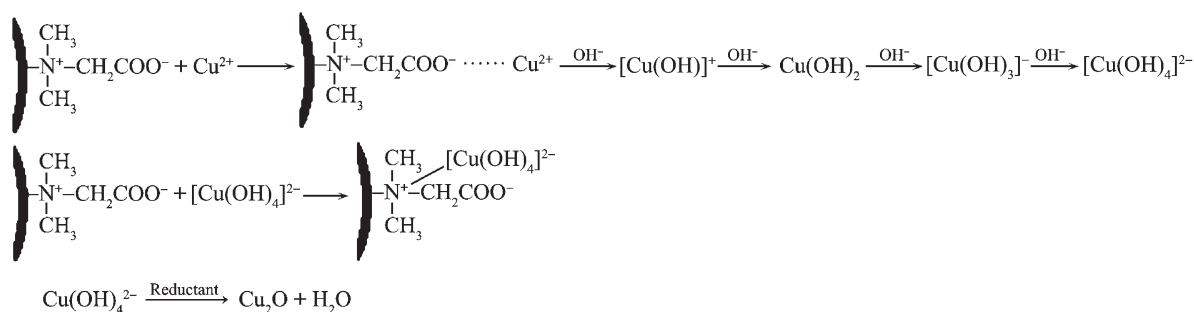
Fig.9 $(\alpha E_p)^n$ vs E_p curves of sample A and B

为 2.46 eV。

2.5 Cu₂O 纳米微球形成机理

甜菜碱型两性表面活性剂在酸性介质中, 当等电点的 pH 值更小时, 表现为溶于水的阳离子表面活性剂; 在中性或碱性介质中, 即与等电点 pH 值相同或更大时, 它均表现为能溶于水的两性表面活性剂, 而不会表现为阴离子表面活性剂。LAB 的结构简式为 C₁₂H₂₅CONH(CH₂)₃N⁺(CH₃)₂CH₂COO⁻, 其临界胶束浓度为 0.36 mmol·L⁻¹, 中性或碱性条件下, 在水溶液中形成的球状胶束表面带有正、负电荷。

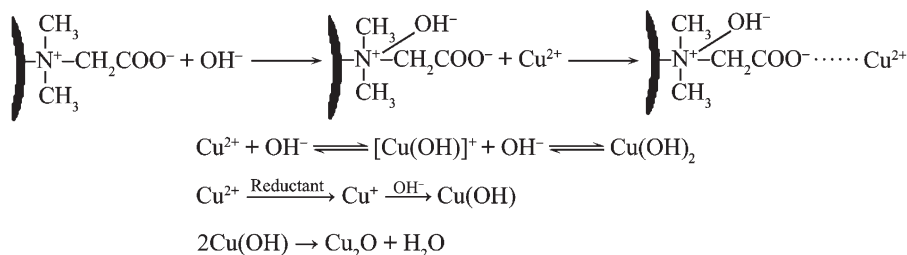
在方法 1 中加入 Cu²⁺时, -COO⁻吸附铜离子, 形成表面吸附铜离子的球状体, 随着 NaOH 溶液的逐



方法 2 中, 随着 NaOH 溶液的逐渐加入, LAB 含正电部位被 OH⁻离子中和, 加入 Cu²⁺, Cu²⁺与 OH⁻存在 Cu²⁺+OH⁻⇌[Cu(OH)]⁺+OH⁻⇌Cu(OH)₂可逆平衡, 由于[Cu(OH)]⁺和 Cu²⁺与 -COO⁻基团静电吸附力大小不同, -COO⁻基团主要与 Cu²⁺静电吸附在 LAB 剂胶束表面, 再逐滴加入抗坏血酸还原剂, Cu²⁺被逐渐还原成为 Cu⁺, Cu⁺与 OH⁻生成 Cu(OH), Cu(OH)分解生成 Cu₂O^[21], 带正电的初形核的 Cu₂O 吸附在 -COO⁻基团附近, 聚集成纳米颗粒。同时, 抗坏血酸的滴加速度和可逆反应 Cu²⁺+OH⁻⇌[Cu(OH)]⁺+OH⁻⇌Cu

渐加入至 pH=10.0 时, 铜离子全部转化成[Cu(OH)₄]²⁻离子。[Cu(OH)₄]²⁻离子与 LAB 的含正电部位依靠静电作用形成表面吸附[Cu(OH)₄]²⁻离子的球状体。逐渐加入抗坏血酸还原剂后, 初形核的 Cu₂O 带正电, 吸附在[Cu(OH)₄]²⁻表面, 为了最大的降低体系的表面能, Cu₂O 以[Cu(OH)₄]²⁻离子为模板形成原子簇, 发展成纳米晶, 纳米晶以层状方式优先沿 Cu₂O 的 (111) 晶面生长^[19-20], 逐渐形成 Cu₂O 针状的纳米粒子。而且由于存在 LAB 含正电部位的空间限域作用, 形成的粒子尺寸较小, XRD 计算结果仅为 9.6 nm。针状的 Cu₂O 纳米粒子以放射状堆积, 形成 Cu₂O 纳米微球。该化学反应历程如下:

(OH)₂ 存在, 控制着 Cu₂O 晶体的生成速度。在吸附点生成的 Cu₂O 纳米小颗粒较多, 由于小颗粒运动快, 在做布朗运动时彼此发生碰撞和相互吸引, 彼此连接在一起, 形成二次颗粒, 二次颗粒虽运动速度较慢, 仍会与其他颗粒发生碰撞, 形成更大的 Cu₂O 纳米团聚体。另外 OH⁻离子中和了 LAB 胶束含正电部位, -COO⁻基团间距离增大, 有足够的空间使 Cu₂O 纳米团聚体聚集成小的球体结构, 这些小的球体结构最后堆积成具有孔道的 Cu₂O 纳米微球结构。该化学反应历程如下:



3 结 论

在 LAB 存在下, 不同的 pH 值调节方式都能够制备出带有介孔的、径向尺寸大约在 200 nm 附近

的呈立方晶相的 Cu₂O 纳米微球, 并且样品的红外光谱中 Cu-O 伸缩振动吸收峰蓝移了十几个波数, 固体紫外吸收峰也都发生了不同程度的蓝移。添加 Cu 源后再进行 pH 值调节获得的 Cu₂O 纳米微球由

针状纳米粒子积聚而成,针状纳米粒子的形成是由于LAB球状胶束表面的 $-(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}^+$ 与 $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ 相互静电吸引、空间限域和还原剂共同作用下形成的, N_2 吸附-脱吸附等温线属于IUPAC分类V中的H3型迟滞环, Cu_2O 纳米微球孔径主要分布在25~50 nm之间,比表面积为 $22 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,禁带宽度为2.15 eV;先进行pH值调节再添加Cu源获得的 Cu_2O 纳米微球由球状纳米颗粒堆积而成,球状纳米颗粒的形成是由于LAB球状胶束表面的 $-\text{COO}^-$ 与 Cu^{2+} 相互静电吸引和还原剂共同作用下形成的, N_2 吸附-脱吸附等温线同属于IUPAC分类V,但迟滞环类型为H3型,纳米微球孔道直径集中在25~50 nm和50~125 nm两个范围,比表面积为 $9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,禁带宽度为2.46 eV。

参考文献:

- [1] YAN Li-Li(闫丽丽), WANG Yan(王艳), XIONG Liang-Bin(熊良斌), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2009**, **25**(11):1960-1964
- [2] McShane C, Choi K. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, **131**:2561-2569
- [3] WANG Yue-Jun(王跃俊), ZHOU Kang-Gen(周康根), JIANG Zhi-Gang(蒋志刚). *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2011**, **27**(12):2405-2412
- [4] Suzi Deng, Verawati Tjoa, Hai Ming Fan, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, **134**:4905-4917
- [5] LI Ru(李如), YU Ling-Min(于良民), JIA Lan-Ni(贾兰妮), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2013**, **29**(2):265-270
- [6] Huang W C, Liu L M, Yang Y C, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, **134**:1261-1267
- [7] SUN Du(孙都), YIN Peng-Gang(孙鹏刚), GUO Lin(郭林). *Acta Phys.-Chim. Sin.* (物理化学学报), **2011**, **27**(6):1543-1550
- [8] Zhang H G, Zhu Q S, Zhang Y, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2007**, **17**(15):2766-2771
- [9] Xu H, Wa W Z. *Angew. Chem Int. Ed.*, **2007**, **46**(9):1489-1492
- [10] Morales J, Espinos J P, Caballero A, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**(16):7758-7765
- [11] Deng X Y, Tirma Herranz, Christoph Weis, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, **112**(26):9668-9672
- [12] Xu R, Zeng H C. *Langmuir*, **2004**, **20**:9780-9790
- [13] XU Ru-Ren(徐如人), PANG Wen-Qin(庞文琴), YU Ji-Hong(于吉红), et al. *Chemistry-Zeolites and Porous Materials* (分子筛与多孔材料化学). Beijing: Science Press, **2004**.
- [14] ZHANG Li-De(张立德). *Science of Nano Materials* (纳米材料科学). Shenyang: Liaoning Science and Technology Press, **1994**.
- [15] O'Keeffe M. *J. Chem. Phys.*, **1963**, **39**:1789-1793
- [16] Yin M, Wu C K, Lou Y B, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, **127**:9506-9511
- [17] Gao J N, Li Q S, Zhao H B, et al. *Chem. Mater.*, **2008**, **20**:6263-6269
- [18] Tsunekawa S, Fukuda T, Kasuya A. *J. Appl. Phys.*, **2000**, **87**:1318-1321
- [19] Zhang Z L, Che H W, Wang Y L, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2012**, **51**:1264-1274
- [20] Zhang Y, Wang Z, Li D, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, **8**:2733-2739
- [21] Hai Z B, Zhu C H, Huang J L, et al. *Inorg. Chem.*, **2010**, **49**:7212-7219