

$\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Tm}^{3+}/\text{SiO}_2/\text{Ag}$ 纳米复合材料的合成及上转换发光性质

葛 文* 杨培志 申兰先 邓书康

(云南师范大学能源与环境科学学院, 可再生能源材料先进技术与制备教育部重点实验室, 昆明 650500)

摘要: 通过多步骤的化学法合成了 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Tm}^{3+}/\text{SiO}_2/\text{Ag}$ 纳米复合材料。利用 XRD, TEM, EDS, XPS, CLSM 等方法对样品进行表征。实验结果表明, 具有低声子能、稳定的化学性质的 Gd_2O_3 作为上转换发光的基质, 当掺杂的敏化剂 Nd^{3+} 离子浓度为 1.0%(n/n), 激活剂离子 Tm^{3+} 浓度为 0.5%(n/n) 时, 上转换发光强度达到最大值。此外, 表面吸附的 Ag 纳米颗粒, 由于表面等离子共振耦合作用, 使得上转换发光蓝光波段的强度增强 1.70 倍。

关键词: 复合纳米材料; 上转换; 等离子激元

中图分类号: O611.6

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2018)04-0697-06

DOI: 10.11862/CJIC.2018.094

Preparation and Upconversion Luminescent Performance of $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Tm}^{3+}/\text{SiO}_2/\text{Ag}$ Nanocomposite

GE Wen* YANG Pei-Zhi SHEN Lan-Xian DENG Shu-Kang

(Department of Energy and Environmental Science, Key Laboratory of Advanced Technique & Preparation for Renewable Energy Materials, Ministry of Education, Yunnan Normal University, Kunming 650500, China)

Abstract: The $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Tm}^{3+}/\text{SiO}_2/\text{Ag}$ nanocomposite was synthesized by multi-step chemical methods. XRD, TEM, EDS, XPS and CLSM were used to characterize the prepared samples. The results indicate that the upconversion intensity reach to maximum when the doping concentration of Nd^{3+} and Tm^{3+} ions reach to 1.0% and 0.5% (n/n) in Gd_2O_3 matrix with low phonon energy and good chemistry stability, respectively. Moreover, the blue region intensity is enhanced 1.70 times obviously due to the surface plasmon resonance effect by absorbed Ag nanoparticles.

Keywords: nanocomposite; upconversion; plasmon

0 引 言

上转换发光, 是将长波长的光有效的转换为短波长的光的现象, 也称为反斯托克斯现象^[1-2]。其中, 上转换发光纳米颗粒, 由于其尖锐的发射峰, 较长的荧光寿命, 较高的光化学稳定性和毒性低等特点, 在激光器、三维立体现象、光伏技术和生物荧光成像上具有潜在应用, 并受到人们广泛的关注^[2-4]。

上转换纳米材料, 是由基质、敏化剂和激活剂离子构成^[1,5]。常用的敏化剂 Yb^{3+} 离子在 980 nm 波段有强吸收, 且该波段与水分子的吸收波段相重叠, 会引起生物体的过热反应, 从而会导致严重的细胞死亡和组织的损害^[6]。大量研究表明选用更具有生物相容性的 808 nm 激光作为激发光可以避免该现象的产生, 此外, 选用在 800 nm 波段有强吸收的 Nd^{3+} 离子为敏化剂, 可以与 Yb^{3+} 之间进行高效率

收稿日期: 2017-12-08 收修改稿日期: 2018-01-02。

国家自然科学基金(No.21701140)和云南师范大学博士启动基金(No.2016zb001)项目资助。

*通信联系人。E-mail: gewen1024@126.com

的能量传递,从而完成上转换发光过程^[7-8]。

在提高上转换发光强度方面,目前主要的途径有:(1)选用低声子能、化学稳定性好、低晶体场对称性、在可见光波段无吸收的上转换发光基质^[9];(2)钝化处理避免上转换纳米颗粒表面包覆的键链或吸附的杂质等的多声子的弛豫过程,从而减弱上转换发光淬灭效应^[10];(3)表面等离激元耦合作用,贵金属纳米颗粒不仅具有增强上转换发光作用,还具有光热效应、催化、传感、医药和光学成像等作用^[11-14]。

本文通过多步骤的化学法合成了 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Tm}^{3+}/\text{SiO}_2/\text{Ag}$ 纳米复合材料。用具有低声子能、稳定化学性质的 Gd_2O_3 作为上转换发光的基质,并掺入 Nd^{3+} 离子作为敏化剂,与 Yb^{3+} 共同完成上转换发光过程。实验结果表明,当敏化剂 Nd^{3+} 离子浓度为 1.0%,激活剂离子 Tm^{3+} 浓度为 0.5% 时,上转换发光强度达到最大值。用 25 nm 厚的 SiO_2 层隔开银纳米颗粒和 Gd_2O_3 层,可以降低非辐射能量跃迁的几率,避免上转换发光强度降低。此外,利用 Ag 纳米颗粒的表面等离激元共振耦合作用,增强上转换发光的蓝光波段,并增强 1.70 倍。

1 实验部分

1.1 试剂

六水合硝酸钆($\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.99%), 六水合硝酸镱($\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.99%), 五水合硝酸铥($\text{Tm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 99.99%), 水合硝酸钕($\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 99.99%), 尿素(99%), 原四硅酸乙酯(TEOS, >99%), 乙醇(99.7%), 氨水(25%~28%), 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APTES, $\geq 80\%$), 硝酸银($\geq 99.8\%$), 乙二醇($\geq 99.0\%$), 乙醇胺($\geq 99.5\%$)。本实验中使用的均为分析纯的试剂,购于国药。

1.2 表征方法

透射电子显微镜(TEM, JEOL JEM-2011, 120 kV)用于表征样品的大小和形貌。样品的相组成和结晶性用 X 射线粉末衍射仪(XRD, Philips X'pert, $\text{Cu K}\alpha$ 射线, $\lambda=0.154$ nm, $U=40$ kV, $I=150$ mA, $2\theta=10^\circ\sim 70^\circ$)测试。X 射线能谱(EDX, JEOL JEM-2011)对样品元素进行定性分析。利用 XPS(ThermoVG Scientific)技术对材料表面形态进行分析。测量样品的紫外-可见-近红外波段(UV-Vis-NIR)的吸收光谱(Shimadzu SolidSpec-3700)。上转换发光光谱使用配有 808 nm 激光器(~300 mW)的激光共聚焦显微镜(Zeiss CLSM 710)记录。

1.3 样品制备

1.3.1 $\text{Gd}_2\text{O}_3:20\%\text{Yb}^{3+}, 1\%\text{Nd}^{3+}, x\%\text{Tm}^{3+}$ 的制备

将一定物质的量比的 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3, \text{Yb}(\text{NO}_3)_3, \text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3$ 溶液和 2.7 g 的尿素溶于 100 mL 的水溶液中,搅拌直到形成均一的溶液。溶液在 90 °C 条件下加热搅拌反应 4 h。反应结束后,用水和乙醇各洗涤 3 次,然后在 60 °C 条件下干燥 12 h。最终产物在 700 °C 条件下煅烧 2 h。

1.3.2 $\text{Gd}_2\text{O}_3:20\%\text{Yb}^{3+}, 1\%\text{Nd}^{3+}, x\%\text{Tm}^{3+}/\text{SiO}_2$ 的制备

将 0.20 g 制备好的 $\text{Gd}_2\text{O}_3:20\%\text{Yb}^{3+}, 1\%\text{Nd}^{3+}, x\%\text{Tm}^{3+}$ 均匀分散于 20 mL 的水和 80 mL 的乙醇的混合溶液中,并超声 20 min。搅拌均匀之后加入 4 mL 氨水,然后快速加入 120 μL TEOS 溶液。搅拌反应 8 h 之后,产物转移到 50 mL 离心管中,在 6 000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 转速下离心 15 min,用水洗涤直到 $\text{pH}=7$ 。

1.3.3 $\text{Gd}_2\text{O}_3:20\%\text{Yb}^{3+}, 1\%\text{Nd}^{3+}, x\%\text{Tm}^{3+}/\text{SiO}_2/\text{Ag}$ 的制备

首先,将制备好的 $\text{Gd}_2\text{O}_3:20\%\text{Yb}^{3+}, 1\%\text{Nd}^{3+}, x\%\text{Tm}^{3+}/\text{SiO}_2$ 纳米颗粒加入到 APTES 的乙醇溶液中(5 mL APTES/100 mL 乙醇),常温下搅拌 24 h。离心、洗涤之后,将纳米颗粒溶于 100 mL 银溶胶溶液中,并搅拌 12 h。反应结束后,用水和乙醇各洗涤 3 次,然后在 60 °C 条件下干燥 12 h。

2 结果与讨论

$\text{Gd}_2\text{O}_3:20\%\text{Yb}^{3+}, 1\%\text{Nd}^{3+}, x\%\text{Tm}^{3+}/\text{SiO}_2/\text{Ag}$ 纳米复合材料的合成流程如图 1 所示,合成步骤分为以下 3 个方面:(1)通过均相共沉淀法及高温煅烧,合成 $\text{Gd}_2\text{O}_3:20\%\text{Yb}^{3+}, 1\%\text{Nd}^{3+}, x\%\text{Tm}^{3+}$ 纳米颗粒^[15];(2)用 Stöber 方法,对 Gd_2O_3 进行二氧化硅层包覆^[16];(3)用 APTES 硅烷偶联剂对二氧化硅层表面进行氨基修饰,再对其表面包覆 Ag 纳米颗粒。

从图 2(a)的 TEM 可知,粒径为~330 nm 的 $\text{Gd}_2\text{O}_3:20\%\text{Yb}^{3+}, 1\%\text{Nd}^{3+}, 0.5\%\text{Tm}^{3+}$ 纳米颗粒具有较好的单分散性。包覆~25 nm 的 SiO_2 介电层后, $\text{Gd}_2\text{O}_3:20\%\text{Yb}^{3+}, 1\%\text{Nd}^{3+}, 0.5\%\text{Tm}^{3+}/\text{SiO}_2$ 纳米颗粒的形貌更均一(图 2(b))。通过硅烷偶联剂 APTES 的氨基($-\text{NH}_2$)修饰, $\text{Gd}_2\text{O}_3:20\%\text{Yb}^{3+}, 1\%\text{Nd}^{3+}, 0.5\%\text{Tm}^{3+}/\text{SiO}_2$ 纳米颗粒表面被~20 nm 银纳米颗粒直接吸附,从而形成 $\text{Gd}_2\text{O}_3:20\%\text{Yb}^{3+}, 1\%\text{Nd}^{3+}, 0.5\%\text{Tm}^{3+}/\text{SiO}_2/\text{Ag}$ 纳米复合材料(图 2(c))。

在图 3(a)中, XRD 和 EDS 图谱对该材料进行了进一步的表征。XRD 图的衍射峰表明纳米颗粒良好

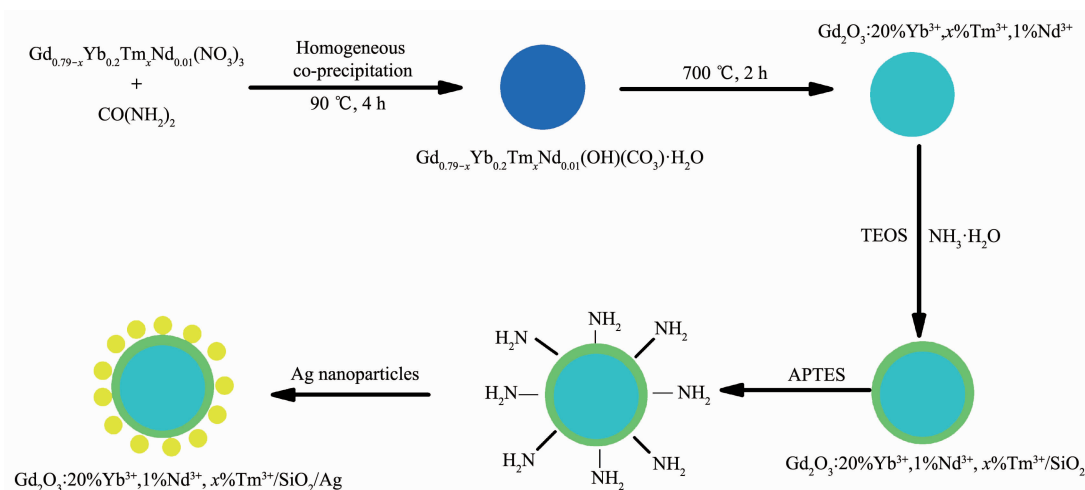
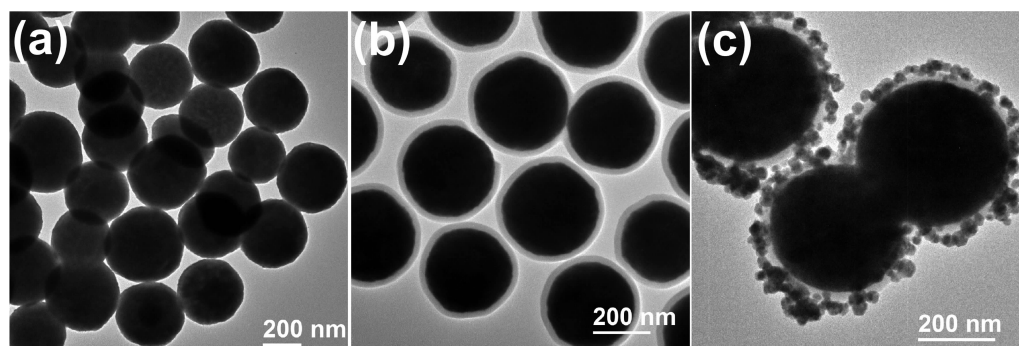
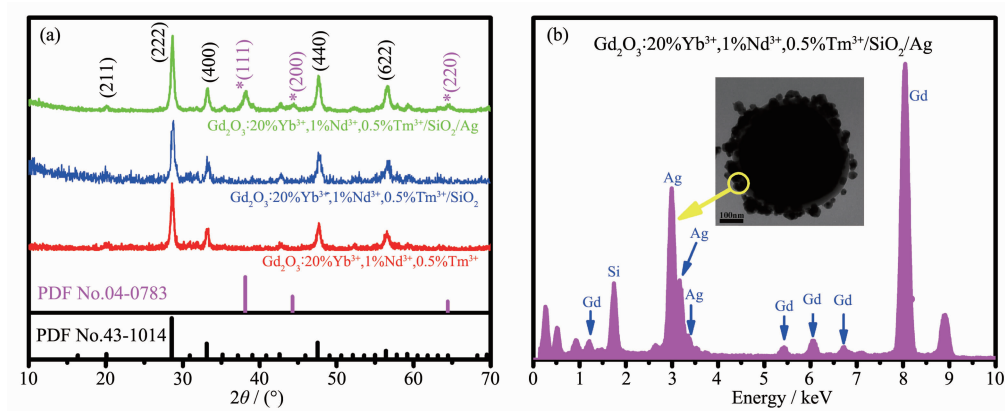
图1 合成 $\text{Gd}_2\text{O}_3:20\%\text{Yb}^{3+}, 1\%\text{Nd}^{3+}, x\%\text{Tm}^{3+}/\text{SiO}_2/\text{Ag}$ 纳米复合材料的制备流程图Fig.1 Schematic illustration of preparing process of $\text{Gd}_2\text{O}_3:20\%\text{Yb}^{3+}, 1\%\text{Nd}^{3+}, x\%\text{Tm}^{3+}/\text{SiO}_2/\text{Ag}$ nanocomposite(a) $\text{Gd}_2\text{O}_3:20\%\text{Yb}^{3+}, 1\%\text{Nd}^{3+}, 0.5\%\text{Tm}^{3+}$, (b) $\text{Gd}_2\text{O}_3:20\%\text{Yb}^{3+}, 1\%\text{Nd}^{3+}, 0.5\%\text{Tm}^{3+}/\text{SiO}_2$ and (c) $\text{Gd}_2\text{O}_3:20\%\text{Yb}^{3+}, 1\%\text{Nd}^{3+}, 0.5\%\text{Tm}^{3+}/\text{SiO}_2/\text{Ag}$

图2 纳米颗粒的 TEM 图

Fig.2 TEM images of nanoparticles

图3 (a)样品的 XRD 图; (b)在 $\text{Gd}_2\text{O}_3:20\%\text{Yb}^{3+}, 1\%\text{Nd}^{3+}, 0.5\%\text{Tm}^{3+}$ 核处的 EDS 图谱Fig.3 (a) XRD patterns of samples and (b) EDS spectrum in a selected area of $\text{Gd}_2\text{O}_3:20\%\text{Yb}^{3+}, 1\%\text{Nd}^{3+}, 0.5\%\text{Tm}^{3+}$ core

的结晶性，且立方相的 Gd_2O_3 的衍射峰与 PDF No. 43-1014($Ia\bar{3}$)相吻合^[17]。由于 SiO_2 层具有无定型性质，因此图中没有 SiO_2 的特征峰出现。此外，~20 nm Ag 纳米颗粒具有 fcc 结构，与 PDF No.04-0784 ($Fm\bar{3}m$)相吻合^[18]。但是，由于 Ag 纳米颗粒含量较

低，XRD 图中 Ag 的衍射峰强度较弱，为此，在 $\text{Gd}_2\text{O}_3:20\%\text{Yb}^{3+}, 1\%\text{Nd}^{3+}, 0.5\%\text{Tm}^{3+}/\text{SiO}_2/\text{Ag}$ 的 Gd_2O_3 核处做了 EDS(图 3(b))图谱，从而进一步证明 Ag 纳米颗粒的存在。

采用 XPS 对 $\text{Gd}_2\text{O}_3:20\%\text{Yb}^{3+}, 1\%\text{Nd}^{3+}, 0.5\%\text{Tm}^{3+}/$

SiO_2 和 $\text{Gd}_2\text{O}_3:20\%\text{Yb}^{3+}, 1\%\text{Nd}^{3+}, 0.5\%\text{Tm}^{3+}/\text{SiO}_2/\text{Ag}$ 表面化学元素进行分析。对于 $\text{Gd}_2\text{O}_3:20\%\text{Yb}^{3+}, 1\%\text{Nd}^{3+}, 0.5\%\text{Tm}^{3+}/\text{SiO}_2$, 图 4(a) 中 1 220 和 1 187 eV 的尖峰对应着 Gd3d 的特征峰, 图中 532, 284, 154 和 104 eV 分别对应着 O1s, C1s, Si2s 和 Si2p 的特征峰^[19]。而 $\text{Gd}_2\text{O}_3:20\%\text{Yb}^{3+}, 1\%\text{Nd}^{3+}, 0.5\%\text{Tm}^{3+}/\text{SiO}_2/\text{Ag}$ 中除了上述特征峰之外, 还存在着 Ag3p 和 Ag3d 的特征峰。图 4(b) 中给出了 Ag3d 的高分辨 XPS 图谱, 374 和 368 eV 分别对应着 $\text{Ag}3d_{3/2}$ 和 $\text{Ag}3d_{5/2}$ ^[20]。

大量文献表明, 在上转换发光中, Nd^{3+} 离子在 808 nm 处有强吸收, 可以作为敏化剂离子。此外, Yb^{3+} 离子的掺杂, 在敏化剂 Nd^{3+} 离子与激活剂离子 Tm^{3+} 之间的能量传递中起到重要的作用。在 Gd_2O_3 基质中, 对于激活剂离子 Tm^{3+} 的掺杂浓度进行了优化, 如图 5(a) 所示, 当激活剂的掺杂浓度为 0.5% 时, 上转换发光强度达到最大值, 随着掺杂浓度的提

高, 发光强度淬灭。图 5(b) 也进一步证实了 Nd^{3+} 最佳的掺杂浓度为 1%。

为了研究 Ag 纳米颗粒在 $\text{Gd}_2\text{O}_3:20\%\text{Yb}^{3+}, 1\%\text{Nd}^{3+}, 0.5\%\text{Tm}^{3+}$ 上转换发光中的作用, 在制备过程中, 我们用 25 nm 厚的 SiO_2 层隔开银纳米颗粒和 Gd_2O_3 层。由图 6(a) 可以观察到, 相对于 $\text{Gd}_2\text{O}_3:20\%\text{Yb}^{3+}, 1\%\text{Nd}^{3+}, 0.5\%\text{Tm}^{3+}$ 样品, 包覆 Ag 纳米颗粒之后 $\text{Gd}_2\text{O}_3:20\%\text{Yb}^{3+}, 1\%\text{Nd}^{3+}, 0.5\%\text{Tm}^{3+}/\text{SiO}_2/\text{Ag}$ 在蓝光波段的发光强度增强约 1.70 倍, 发射峰为 459 和 484 nm, 对应于 $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ 和 $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ 能级跃迁。此外, 红光波段也稍微增强, 发射峰为 654 nm, 对应于 $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ 能级跃迁。该上转换发光光谱是由配有 808 nm 激光器 (~300 mW) 的激光共聚焦显微镜 (Zeiss 710) 测量并记录的, 并获得了样品颗粒的发光图片 (图 6(b, c))。由图 6(b, c) 可以直观地观察到, $\text{Gd}_2\text{O}_3:20\%\text{Yb}^{3+}, 1\%\text{Nd}^{3+}, 0.5\%\text{Tm}^{3+}/\text{SiO}_2/\text{Ag}$ 纳米复合颗粒所发

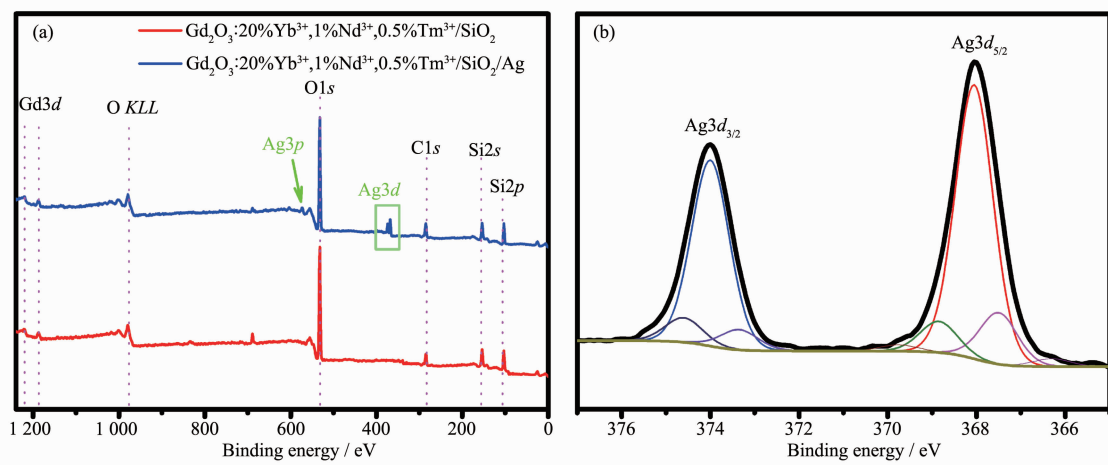


图 4 (a) 样品的 XPS 图和 (b) $\text{Ag}3d$ 的高分辨率 XPS 图谱

Fig.4 (a) XPS spectra of samples and (b) high-resolution XPS spectrum of $\text{Ag}3d$

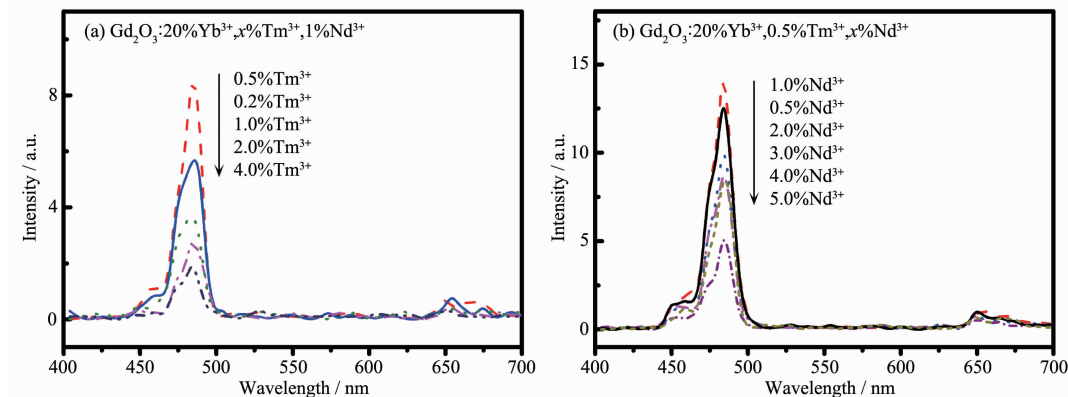


图 5 (a) $\text{Gd}_2\text{O}_3:20\%\text{Yb}^{3+}, 1\%\text{Nd}^{3+}, x\%\text{Tm}^{3+}$ 和 (b) $\text{Gd}_2\text{O}_3:20\%\text{Yb}^{3+}, x\%\text{Nd}^{3+}, 0.5\%\text{Tm}^{3+}$ 样品在 808 nm 激光激发下的上转换发光光谱

Fig.5 Upconversion emission spectra of (a) $\text{Gd}_2\text{O}_3:20\%\text{Yb}^{3+}, 1\%\text{Nd}^{3+}, x\%\text{Tm}^{3+}$ and (b) $\text{Gd}_2\text{O}_3:20\%\text{Yb}^{3+}, x\%\text{Nd}^{3+}, 0.5\%\text{Tm}^{3+}$ samples under 808 nm laser excitation

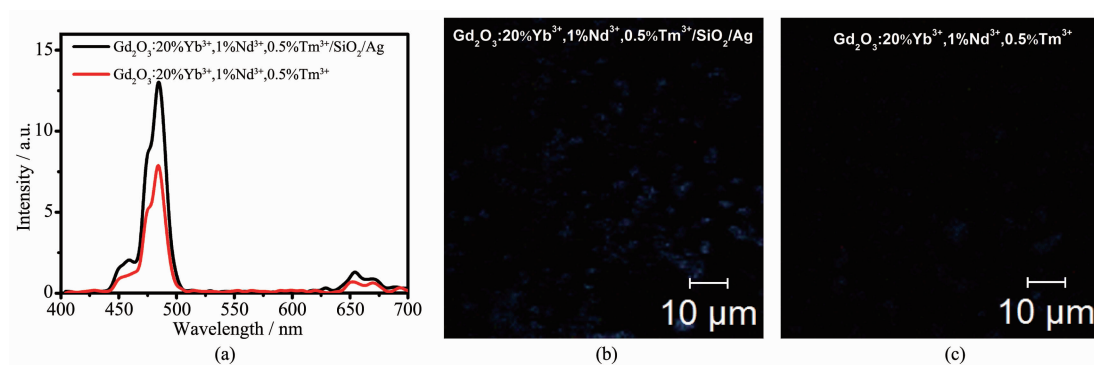


图6 (a)样品在808 nm激光激发下的上转换发光光谱; (b, c)样品相应的CLSM图

Fig.6 (a) Upconversion luminescent images of samples under 808 nm laser excitation;
(b, c) Corresponding CLSM imagings of samples

的蓝光强度明显强于 $\text{Gd}_2\text{O}_3:20\%\text{Yb}^{3+}, 1\%\text{Nd}^{3+}, 0.5\%\text{Tm}^{3+}$ 。该现象归结于表面等离子共振耦合作用。此外, 25 nm 厚的 SiO_2 层有效的减弱了银纳米颗粒与 Gd_2O_3 核之间的非辐射能量的跃迁, 从而降低了该材料的上转换发光淬灭现象。如图7的UV-Vis图谱所示, Ag 纳米颗粒的共振峰与激活剂 Tm^{3+} 的蓝光发射波段有更好的重叠。此外, 相对于 Ag 的表面等离子共振峰, $\text{Gd}_2\text{O}_3:20\%\text{Yb}^{3+}, 1\%\text{Nd}^{3+}, 0.5\%\text{Tm}^{3+}/\text{SiO}_2/\text{Ag}$ 的峰位红移并变宽, 这主要是因为 APTES 基团的高折射率($n=1.42$)^[21]和邻近的 Ag 纳米颗粒的等离激元耦合作用^[22-23]。

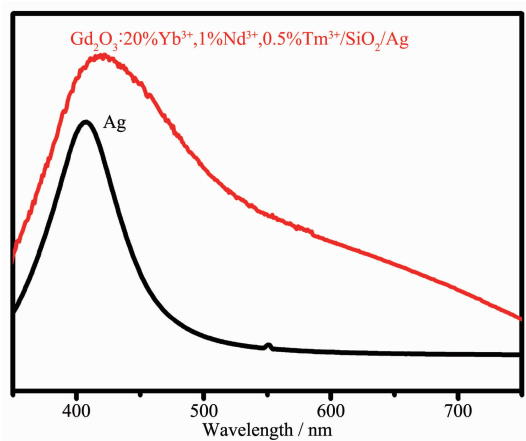


图7 $\text{Gd}_2\text{O}_3:20\%\text{Yb}^{3+}, 1\%\text{Nd}^{3+}, 0.5\%\text{Tm}^{3+}/\text{SiO}_2/\text{Ag}$ 和 Ag 样品的紫外-可见吸收光谱图

Fig.7 UV-Vis absorption spectra of $\text{Gd}_2\text{O}_3:20\%\text{Yb}^{3+}, 1\%\text{Nd}^{3+}, 0.5\%\text{Tm}^{3+}/\text{SiO}_2/\text{Ag}$ and Ag

3 结论

通过多步骤的化学法成功合成了 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Tm}^{3+}/\text{SiO}_2/\text{Ag}$ 纳米复合材料。利用 XRD, TEM, EDS, XPS, CLSM 等方法对样品进行表征。实验结果

表明, 在 Gd_2O_3 基质中, 当掺杂的敏化剂 Nd^{3+} 离子浓度为 1.0%, 激活剂离子 Tm^{3+} 浓度为 0.5% 时, 上转换发光强度达到最大值; 表面吸附的 Ag 纳米颗粒, 由于表面等离子共振耦合作用, 使得上转换发光蓝光波段的强度明显增强, 增强 1.70 倍。

参考文献:

- [1] Auzel F. *Chem. Rev.*, **2004**, *104*(1):139-173
- [2] Han S Y, Deng R R, Xie X J, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*(44):11702-11715
- [3] LI Yao-Wu(李耀武), HUANG Chen-Xi(黄辰曦), TAO Wei(陶伟), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**, *33*(3):361-376
- [4] Gu Z J, Yan L, Tian G, et al. *Adv. Mater.*, **2013**, *25*(28):3758-3779
- [5] Haase M, Schfer H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*(26):5808-5829
- [6] Xie X J, Gao N Y, Deng R R, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*(34):12608-12611
- [7] Wang Y F, Liu G Y, Sun L D, et al. *ACS Nano*, **2013**, *7*(8):7200-7206
- [8] Li X M, Wang R, Zhang F, et al. *Sci. Rep.*, **2013**, *3*(12):3536 (7 Pages)
- [9] Zhou J, Liu Q, Feng W, et al. *Chem. Rev.*, **2015**, *115*(1):395-465
- [10] Chen G Y, Qiu H L, Prasad P N, et al. *Chem. Rev.*, **2014**, *114*(110):5161-5214
- [11] Jain P K, Huang X H, El-Sayed I H, et al. *Acc. Chem. Res.*, **2008**, *41*(12):1578-1586
- [12] Hutter E, Fendler J. *Adv. Mater.*, **2004**, *16*(19):1685-1706
- [13] ZHAO Bing(赵兵), QI Ning(祁宁), ZHANG Ke-Qin(张克勤). *Prog. Chem.*(化学进展), **2016**, *28*(11):1615-1625

- [14] Song J B, Huang P, Duan H W, et al. *Acc. Chem. Res.*, **2015**, **48**(9):2506-2515
- [15] Tian G, Gu Z J, Liu X X, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2011**, **115**(48):23790-23796
- [16] Zhang F, Braun G B, Shi Y F, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, **132**(9):2850-2851
- [17] Tseng T K, Choi J, Davidson M, et al. *J. Mater. Chem.*, **2010**, **20**(29):6111-6115
- [18] Sun J, Liu H P, Wu D, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2013**, **137**(3):1021-1024
- [19] Liu G X, Hong G Y, Sun D X. *J. Colloid Interface Sci.*, **2004**, **278**(1):133-138
- [20] Deng Z W, Chen M, Wu L M. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, **111**(31):11692-11698
- [21] Wang Q B, Liu Y, Ke Y G, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, **47**(2):316-319
- [22] Dong B A, Xu S, Sun J A, et al. *J. Mater. Chem.*, **2011**, **21**(17):6193-6200
- [23] Xu W, Xu S, Zhu Y H, et al. *Nanoscale*, **2012**, **4**(22):6971-6973