

不同形貌 Fe_3O_4 纳米粒子的氧化沉淀法制备与表征

于文广 张同来* 乔小晶 张建国 杨利

(爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京理工大学, 北京 100081)

摘要: 用一种方法成功合成出了球体、四方体、八面体、不规则多面体、三角形和不规则颗粒等六种具有不同形貌的 Fe_3O_4 纳米粒子, 通过扫描电子显微镜(SEM)表征了粒子形貌。试样经过 X-射线衍射(XRD)表征具有尖晶石结构, 且结晶良好。经震动样品磁强计(VSM) 测定, 各种形貌的 Fe_3O_4 纳米粒子都具有良好的磁性, 其中八面体形貌的 Fe_3O_4 纳米粒子的饱和磁化强度达到 $86.56 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$, 剩磁为 $10.64 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$, 矫顽力为 138 Oe 。讨论了不同形貌的 Fe_3O_4 纳米粒子的形成机制, 得出了晶核的生长环境对纳米粒子的形貌有重要影响的结论。

关键词: 晶体生长; 磁性材料; Fe_3O_4 ; 纳米粒子; 形貌; 机制

中图分类号: O614.22; O614.81¹ **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2006)07-1263-06

Preparation and Characterization of Magnetite Nanoparticles with Various Morphologies by One Method

YU Wen-Guang ZHANG Tong-Lai* QIAO Xiao-Jing ZHANG Jian-Guo YANG Li

(State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

Abstract: Magnetite nanoparticles with various morphologies as sphere, cube, regular octahedron, irregular polyhedron, triangle and irregular grains have been successfully synthesized by using only one preparation method with $\text{FeSO}_4\cdot7\text{H}_2\text{O}$ and NaOH as starting materials. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and vibrating sample magnetometer (VSM) techniques were used to characterize the as-synthesized magnetite nanoparticles for their structure, shape and magnetic properties, respectively. The results show that all the as-synthesized magnetite nanoparticles, are well crystallized and can be indexed into spinel structure. The saturation magnetization of octahedral magnetite nanoparticles is $86.56 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$; the remanence magnetization and coercive forces of octahedral magnetite nanoparticles are $10.64 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$, 138 Oe , respectively. The possible mechanism for the formation of magnetite nanoparticles with various morphologies is suggested.

Key words: crystal growth; magnetic materials; magnetite; nanoparticles; morphology; mechanism

纳米材料的性能不仅取决于其化学成分, 还与其粒子的结构和形貌密切相关^[1], 绝大多数纳米材料的结构和形貌直接决定其应用性能^[2], 因此纳米材料的结构和形貌控制研究, 成为当前材料科学的研究的前沿和热点之一^[1-8]。作为一种广泛应用于颜料、记录材料、油墨、磁流体、生物材料、高分子复合材料的重要材料, 纳米 Fe_3O_4 的研究一直受到广泛

的关注^[9-15]。其制备方法有沉淀法^[9]、微乳液法^[10]、电化学法^[11]、热分解方法^[12]、水热法^[13]等, 但这些方法获得的 Fe_3O_4 纳米粒子大多为球形或椭球形。Wu 等^[13]使用磁场辅助水热法, 成功合成了链状 Fe_3O_4 纳米粒子, Chen 等^[16]用聚乙二醇为表面活性剂, 使用氧化沉淀法成功合成了 Fe_3O_4 纳米棒。本工作采用氧化沉淀法, 通过严格控制反应的工艺条件, 在不借助

收稿日期: 2006-03-15。收修改稿日期: 2006-05-22。

国家自然科学基金资助项目(No.NSFC20471008)。

*通讯联系人。E-mail: address: ztlbit@bit.edu.cn

第一作者: 于文广, 男, 博士生, 副教授; 研究方向: 纳米磁性材料。

表面活性剂的情况下,合成了具有不同形貌的 Fe_3O_4 纳米粒子,其中包括八面体、球体、四方体、不规则多面体、三角形和不规则颗粒等。尤其八面体 Fe_3O_4 纳米粒子,其形状规则,表面光滑,结晶良好,具有强磁性。据我们所知,目前尚未见到有关八面体形貌的 Fe_3O_4 纳米粒子的报道。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

试剂: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (A.R.), NaNO_3 (A.R.), NaOH (A.R.), H_2O_2 (A.R.), NaNO_2 (A.R.)。

仪器: 粉末 X 射线衍射仪-XRD (Rigaku D/max-2500, $\text{Cu K}\alpha, \lambda=0.154\text{ }178\text{ nm}$, 靶电压 40 kV, 靶电流 150 mA, 扫描速率 $10^\circ \cdot \text{min}^{-1}$); 扫描电子显微镜-SEM(XL3C S-FEG)(加速电压 10 kV, 电子束斑大小 3.0, 真空度 $5 \times 10^{-9}\text{ Pa}$); 震动样品磁强计-VSM(VSM-155, 室温)。

1.2 实验步骤

典型实验步骤如下: 将 100 mL $2\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液置于 250 mL 三颈瓶中, 水浴加热至预定温度 95 °C, 在氮气保护下, 将 100 mL 一定浓度的 FeSO_4 溶液, 以 $6\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度, 匀速滴入到 NaOH 溶液中, 边滴加边搅拌, 滴加完毕后, 充分搅拌 5 min, 得到乳白色的 Fe(OH)_2 悬浊液, 然后将化学计量的 NaNO_3 溶液, 以 $1\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度, 匀速滴入于上述悬浊液中, 滴加完 NaNO_3 溶液后, 使体系保持反应一定时间 3 h, 得到黑色悬浊液, 强磁铁分离后, 所得黑色沉淀, 先后用水、乙醇各洗涤 5 次, 80 °C 下真空干燥 48 h, 得到试样。

2 产物的物相和形貌

2.1 物相分析

图 1 是所制备典型试样的 XRD 图。XRD 图的特征峰与 Fe_3O_4 标准卡(JCPDS: 19-0629)的衍射峰完全一致, 证明所得的产物具有尖晶石结构。尽管在 2θ 为 0° ~ 90° 之间, Fe_3O_4 的所有衍射峰与 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的衍射峰相似^[17], 但是在 2θ 为 0° ~ 90° 之间, 试样的 XRD 中没有出现 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 221、210 和 213 特征峰, 而且试样的 XRD 衍射所给出的 d 值与 Rigaku D/max-2500 衍射仪数据库中的标准 Fe_3O_4 的 d 值十分接近, 因此, 可以断定所得产物为 Fe_3O_4 而不是 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。

与 Fe_3O_4 的标准峰相比, 试样的 XRD 衍射峰明

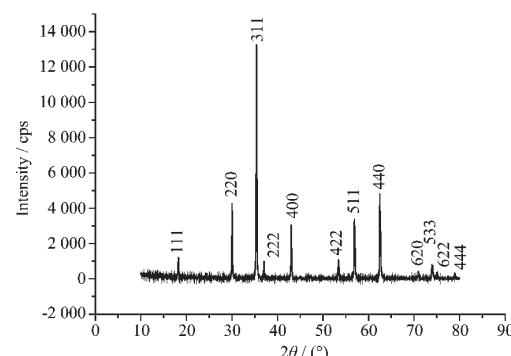


图 1 典型 Fe_3O_4 纳米粒子试样的 XRD 图

Fig.1 X-ray diffraction pattern of a typical magnetite sample

显宽化, 这是试样的晶粒变小导致的结果。用 Scherrer 公式: $D=K\lambda/\beta\cos\theta$ (式中: $K=0.89, \lambda=0.154\text{ }178\text{ nm}, \beta$ 为半高宽, θ 为衍射角), 选取 5 个最强衍射峰进行计算, 分别得出粒子的大小, 取平均值, 得到试样粒子的平均大小为 40 nm 左右。

2.2 反应物浓度对形貌影响

为了研究反应物浓度对 Fe_3O_4 纳米粒子形貌的影响, 固定反应体系的初始 pH 值, 使用相同的氧化剂、反应介质, 改变反应物的初始浓度, 制备不同反应物浓度下的试样, 对试样进行 SEM 表征, 得到的形貌见图 2。

从图 2 可以看出, $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度下, 制备得到的 Fe_3O_4 纳米粒子呈球形或椭球形(图 2a), 粒径分布在 50 到 200 nm 之间(图 2b), 平均粒径在 80 nm 左右。粒子表面有塌陷、裂纹和小的突起点(图 2b), 表明球形或椭球形的纳米粒子是二次粒子, 是由 Fe_3O_4 初级粒子经历二次成核和二次生长得到的。

当反应物浓度为 $0.2\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, Fe_3O_4 纳米粒子主要呈现四方体形貌, 其中有少量的球体和八面体(图 2c)。 Fe_3O_4 属于软磁性铁氧体, 反尖晶石结构, 其结晶惯态是四方体。从图 2d 可以看出, 四方体的棱上有叠加痕迹, 意味着四方体形状的纳米粒子并非是初级粒子, 也是由 Fe_3O_4 初级粒子经历二次成核和二次生长得到的。

当反应物浓度增加到 $0.6\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, Fe_3O_4 纳米粒子主要呈现八面体形貌(图 2f), 八面体 Fe_3O_4 纳米粒子表面光滑, 形态规则, 表明其结晶良好。从图 2e 可以看到, 八面体 Fe_3O_4 纳米粒子间, 夹杂着四方体 Fe_3O_4 纳米粒子, 表明反应物浓度对粒子形貌的影响是渐进的过程, 并没有一个截然分开的浓度界限。

图 3 是初始浓度为 $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.2\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和

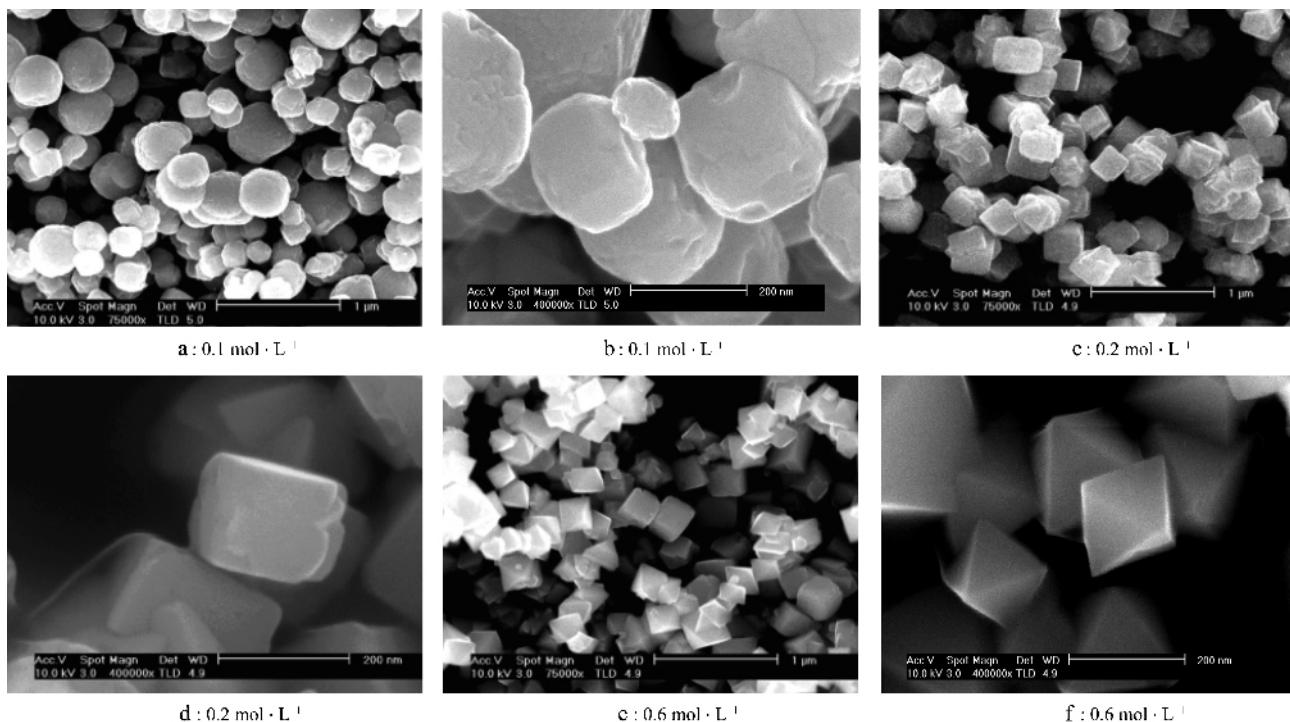
图 2 浓度对 Fe_3O_4 纳米粒子形貌的影响

Fig.2 Effect of concentration on morphologies of magnetite nanoparticles

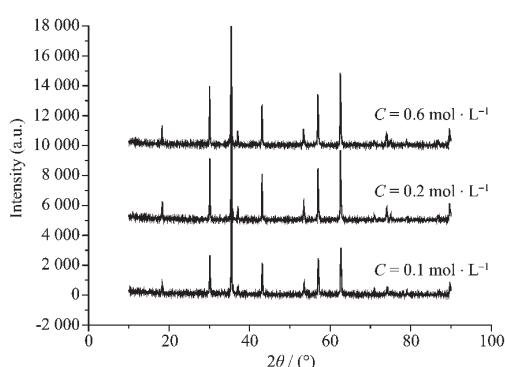


图 3 不同浓度下所制备试样的 XRD 图

Fig.3 X-ray diffraction patterns of the magnetite samples synthesized at 0.1, 0.2 and 0.6 mol·L⁻¹

0.6 mol·L⁻¹ 所制备的试样的 XRD 图。XRD 研究表明, 虽然 3 个试样的粒子形貌不同, 但晶体结构完全一致, 都是反尖晶石结构的 Fe_3O_4 。进一步表明上述不同形貌的 Fe_3O_4 纳米粒子, 都是由具有相同晶体结构的 Fe_3O_4 晶粒构成, 上述具有不同形貌的 Fe_3O_4 纳米粒子都是二次粒子。

2.3 反应体系的 pH 对形貌的影响

为了研究反应体系的初始 pH 值对 Fe_3O_4 纳米粒子形貌的影响, 固定反应物浓度和氧化剂, 使用相

同的反应介质, 仅改变反应体系的初始 pH 值, 制备不同 pH 值下的 Fe_3O_4 纳米粒子试样, 对试样进行 SEM 表征, 得到的形貌见图 4。

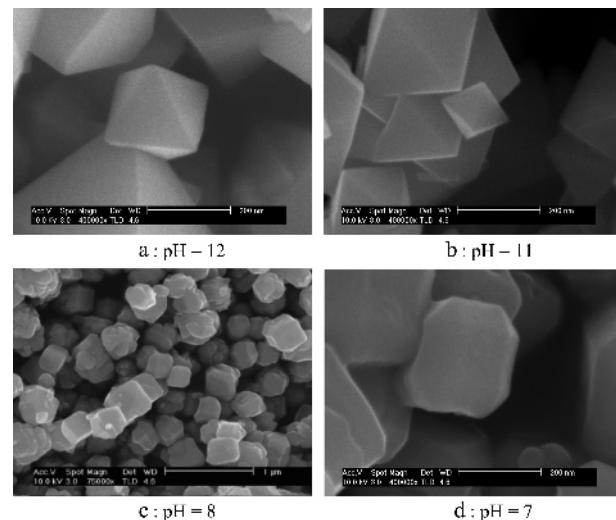
图 4 反应体系的初始 pH 值对 Fe_3O_4 纳米粒子形貌的影响

Fig.4 Effect of initial pH on morphologies of magnetite nanoparticles

图 4a、4b 分别是反应体系的初始 pH 值为 12 和 11 左右, 制备得到的 Fe_3O_4 纳米粒子的形貌图;

图 4c、4d 分别是反应体系的初始 pH 值为 8 和 7 左右, 制备得到的 Fe_3O_4 纳米粒子的形貌图。

由图 4 可见, 在此实验条件下, 高 pH 值有利于合成八面体 Fe_3O_4 纳米粒子, 低 pH 值则有利于合成多面体 Fe_3O_4 纳米粒子。八面体 Fe_3O_4 纳米粒子(图 4a、4b)表面光滑、形状规则, 棱角分明。多面体 Fe_3O_4 纳米粒子, 虽然表面光滑(图 4d), 但形状多样, 且不

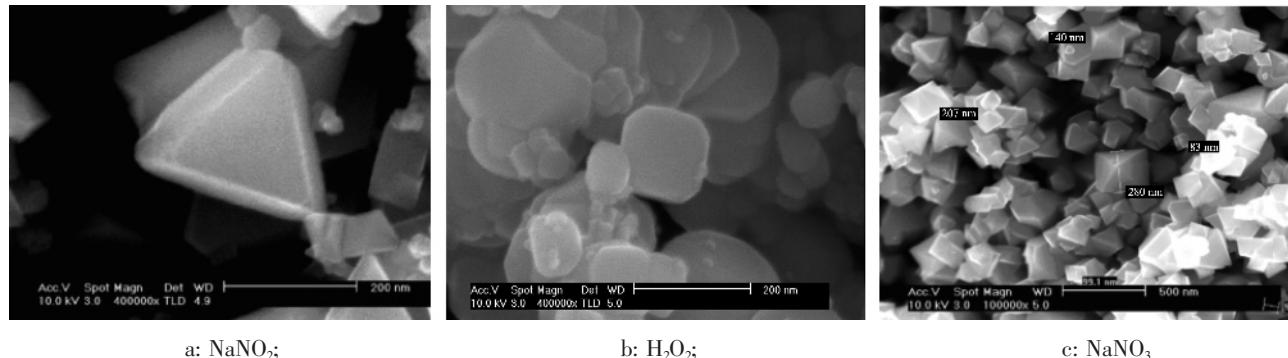


图 5 氧化剂对 Fe_3O_4 纳米粒子形貌的影响

Fig.5 Effect of oxidizer on morphologies of magnetite nanoparticles

从图 5 可以看出, 氧化剂对 Fe_3O_4 纳米粒子的形貌影响较大。使用 NaNO_2 为氧化剂, 制备得到的 Fe_3O_4 纳米粒子形貌有层状三角体、不规则多面体和球形颗粒(图 5a), 层状三角体、不规则多面体表面光滑, 球形颗粒表面粗糙; 使用 H_2O_2 制备得到的 Fe_3O_4 纳米粒子(图 5b)形貌主要是球形, 其余是球形颗粒团聚、堆积成的形状各异的堆积体。图 5c 是以 NaNO_3 为氧化剂制备得到的 Fe_3O_4 纳米粒子的形貌

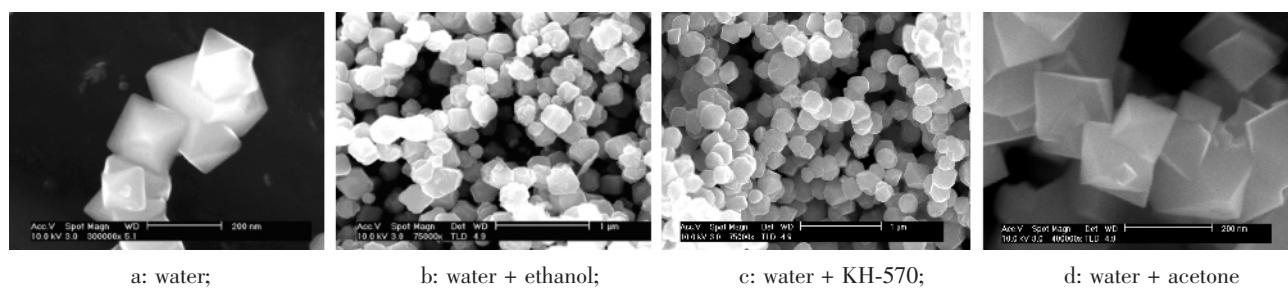


图 6 反应介质对 Fe_3O_4 纳米粒子形貌的影响

Fig.6 Effect of reaction medium on morphologies of magnetite nanoparticles

以高纯水为反应介质, 制备的 Fe_3O_4 纳米粒子(图 6a)呈现八面体形貌, 而且粒子表面光滑, 形状规则。而用“水+乙醇”为反应介质, 制备的 Fe_3O_4 纳米粒子(图 6b)大部分呈球形或椭球形; 以“水+KH-570”为介质, 制备得到的 Fe_3O_4 纳米粒子(图 6c)主要为球形颗粒及其团聚体。而以“水+丙酮”为介质, 制备得到的 Fe_3O_4 纳米粒子为八面体形貌(图 6d)。

规则(图 4c), 有明显的二次成核、二次生长的痕迹。

2.4 氧化剂对形貌的影响

为了研究氧化剂对 Fe_3O_4 纳米粒子形貌的影响, 固定反应体系的初始 pH 值, 反应物浓度, 使用相同的反应介质, 分别使用 NaNO_3 、 NaNO_2 和 H_2O_2 作为氧化剂, 制备试样, 对试样进行 SEM 表征, 得到的形貌见图 5。

图, 从图上可以看到, Fe_3O_4 纳米粒子呈八面体形貌, 绝大多数为 80 nm 左右, 最大的 280 nm。

2.5 反应介质

为了研究反应介质对 Fe_3O_4 纳米粒子形貌的影响, 固定反应体系的初始 pH 值, 反应物浓度, 使用相同的氧化剂, 分别使用高纯水、“水+乙醇”、“水+KH-570”(偶联剂)和“水+丙酮”四种反应介质, 制备试样, 对试样进行 SEM 表征, 得到的形貌见图 6。

3 讨论

3.1 粒子大小

通过 Scherrer 公式求得的典型试样的 Fe_3O_4 纳米粒子的平均大小为 40 nm 左右, 而 SEM 观察的 Fe_3O_4 纳米粒子平均大小约为 80 nm。导致这种差别的主要原因是由 Scherrer 公式求得的是 Fe_3O_4 纳米

粒子中的晶粒的大小,而且晶粒越接近球形,Scherer 公式求得的结果越准确^[13],而由 SEM 观察的是 Fe_3O_4 纳米粒子的大小。由 SEM 观察得到的 Fe_3O_4 纳米粒子的大小明显大于 XRD 计算的结果,也佐证了上文中有关 Fe_3O_4 纳米粒子是由数个 Fe_3O_4 纳米晶粒组成的初步判断。这与上文观察到的不同形貌的 Fe_3O_4 纳米粒子是 Fe_3O_4 初级晶粒的二次成核和二次生长的结果是一致的。

3.2 生长机制

由于纳米粒子的形貌对其性质有非常大的影响,因此研究不同形貌的纳米粒子的形成机制至关重要,这是系统地制备所需要的纳米材料的前提之一^[18]。但目前,对不同形貌的纳米粒子的形成机制的研究,尚未取得令人满意的结果^[18]。

根据化学热力学原理,所有纳米晶粒都会朝着具有最低能量的形状方向生长,然而,研究发现,纳米粒子的形成过程是高度的动力学驱动过程。文献^[18]认为粒子“成核”对形成各向异性的纳米粒子形貌起决定性的作用。他们认为初始晶核比纳米晶粒小得多,在此阶段,初始晶核的化学势与晶核的大小密切相关,并且对晶核的结构非常敏感。因此认为在低反应浓度和足够长的反应时间下,所有纳米晶核都会朝着具有最低化学势的形貌方向生长,最终将会导致球形纳米粒子,即量子点的形成;在高反应浓度下,纳米晶核则趋向于形成纳米棒或者其它长形的粒子,这样的粒子具有亚稳定性;而中间浓度环境,则有助于纳米晶核的三维同性生长或者生成纺锤形的纳米粒子^[18]。但是仅从“成核”角度,很难解释本文中的 Fe_3O_4 纳米粒子的各种形貌,尤其八面体形貌。 Fe_3O_4 纳米粒子的形成遵循粒子成核—粒子生长机制^[19],因此, Fe_3O_4 纳米粒子的形貌不仅会受到其成核的影响,还会受到其成长的影响。文中实验证明,除了成核以外,粒子的生长,尤其粒子的二次生长,对粒子形貌的影响也不容忽视,也就是说,晶粒的生长环境对不同形貌的纳米粒子的形成同样会起到至关重要的作用。这与文献^[20]的观点相近,即纳

米粒子的形貌不仅取决于粒子的生长动力学,还取决于粒子的热动力学,尤其粒子的表面自由能^[20]。

Fe_3O_4 纳米粒子的表面自由能有如下的规律: $\gamma\{111\} < \gamma\{100\} < \gamma\{111\}$ ^[21],表面自由能高的晶面生长速度快,最终会消失。依据表面自由能最小化原理, Fe_3O_4 纳米粒子的平衡形貌可以是立方八面体,当 $\{100\}$ 与 $\{111\}$ 的生长速度相等时,则形成去尖四面体或多面体。生长环境的变化会导致 3 种晶面的表面自由能大小的改变,于是,3 种晶面的生长速度的大小顺序随之发生改变,从而形成不同形貌的粒子。

Fe_3O_4 具有亚铁磁性,属立方反尖晶石结构,结构中氧原子形成紧密堆积,铁原子分布于四面体和八面体空隙内^[22],晶体结构决定其成核的惯态是四方体。形成初始的 Fe_3O_4 四方体晶核以后,当其生长环境,有利于 Fe_3O_4 四方体晶核的 6 个晶面的面心同性、快速生长时,6 个晶面最终会消失,从而形成球形或准球形 Fe_3O_4 纳米粒子;当其生长环境,有利于 Fe_3O_4 四方体晶核的 6 个晶面和 12 个棱匀速生长时,则形成更大的四方体 Fe_3O_4 纳米粒子,而当 Fe_3O_4 四方体晶核的 8 个棱的生长速度慢于其 6 个晶面时,则形成不规则多面体;当其生长环境,有利于沿着 Fe_3O_4 四方体晶核的 3 个晶轴同性、快速生长时,则形成八面体形貌的 Fe_3O_4 纳米粒子。实验条件的改变,为 Fe_3O_4 晶核创造了不同的生长环境,改变了粒子的生长动力学,因而得到了不同形貌的 Fe_3O_4 纳米粒子。

3.3 形貌与磁性

为研究 Fe_3O_4 纳米粒子形貌与其磁性的关系,测定了不同形貌的 Fe_3O_4 纳米粒子的饱和磁化强度(δ_s)、剩磁化强度(δ_r)和矫顽力(H_c),结果列于表 1 中。

从表 1 可以看出,八面体、多面体、四方体形貌的 Fe_3O_4 纳米粒子的饱和磁化强度都比球形的 Fe_3O_4 纳米粒子的饱和磁化强度高,其中四方体和多面体的最高。八面体 Fe_3O_4 纳米粒子的剩磁化强度和矫顽力,都明显高于其他形貌的 Fe_3O_4 纳米粒子,

表 1 典型 Fe_3O_4 纳米粒子试样的磁性

Table 1 Morphology and magnetic properties of magnetite nanoparticles

Morphology	Spherical Fe_3O_4	Cubic Fe_3O_4	Polyhedral Fe_3O_4	Octahedral Fe_3O_4
$\delta_s / (\text{emu} \cdot \text{g}^{-1})$	80.27	89.01	89.16	86.56
$\delta_r / (\text{emu} \cdot \text{g}^{-1})$	2.61	5.90	4.99	10.64
H_c / Oe	33	62	67	138

显示出优异的磁性能。

4 结 论

利用氧化沉淀法,通过准确控制反应条件,可以合成球体、四方体、八面体等几种不同形貌的 Fe_3O_4 纳米粒子。不同形貌的 Fe_3O_4 纳米粒子,磁性不同。

以 NaNO_3 为氧化剂,水为反应介质,在反应物浓度为 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,可以合成球形或准球形 Fe_3O_4 纳米粒子;在反应物浓度为 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,可以合成四方体 Fe_3O_4 纳米粒子;在反应物浓度为 $0.6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,可以合成八面体 Fe_3O_4 纳米粒子。

以 NaNO_2 为氧化剂,水为反应介质,产物形貌不规则,出现层状三角形;以 H_2O_2 为氧化剂时,形成不规则球体 Fe_3O_4 纳米粒子。反应介质中,加入 KH-570 或乙醇,一般合成球形或准球形 Fe_3O_4 纳米粒子。

高 pH 值条件,有利于合成八面体 Fe_3O_4 纳米粒子;低 pH 值条件,则易合成多面体 Fe_3O_4 纳米粒子。

参考文献:

- [1] ZHU Jun-Wu(朱俊武), ZHANG Wei-Guang(张维光), WANG Heng-Zhi(王恒志), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2004**, *20*(7):863~867
- [2] MA Jie(马洁), LI Chun-Zhong(李春忠), CHENG Xue-Hua(陈雪花), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2005**, *21*(10):1465~1470
- [3] SHEN Guo-Zhu(沈国柱), XU Zheng(徐政), ZHU Ying-Jie(朱英杰). *Wuji Huaxue Xuebao(Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2005**, *21*(6):893~896
- [4] AI Shi-Yun(艾仕云), JIN Li-Tong(金利通), ZHOU Jie(周杰), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2005**, *21*(2):270~272
- [5] LIU Yong(刘勇), XU Yao(徐耀), LI Jun-Ping(李军平), et al. *Huaxue Xuebao(Acta Chim. Sinica)*, **2005**, *63*(21):2017~2020
- [6] YIN Yi-Dong(尹贻东), HONG Guang-Yan(洪广言). *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chinese Universities)*, **2005**, *26*(10):1795~1797
- [7] Fang X S, Ye C H, Peng X S, et al. *J. Mater. Chem.*, **2003**, *13*:3040~3043
- [8] Fang X S, Ye C H, Zhang L D, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2005**, *15*:63~68
- [9] Konishi Y, Nomura T, Mizoe K. *Hydrometallurgy*, **2004**, *74*:57~65
- [10] Liu Z L, Wang X, Yao K L, et al. *J. Mater. Sci.*, **2004**, *39*:2633~2637
- [11] Franger S, Berthet P, Berthon J. *J. Solid State Electr.*, **2004**, *8*:218~223
- [12] Gun'ko Y K, Pillai S C, Mcinerney D. *J. Mater. Sci.-Mater. El.*, **2001**, *12*:299~302
- [13] Wu M Z, Xiong Y, Jia Y S, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, *401*:374~379
- [14] Wan S R, Huang J S, Yan H S, et al. *J. Mater. Chem.*, **2006**, *16*:298~303
- [15] Yao K L, Tao J, Liu Z L, et al. *J. Mater. Sci. Technol.*, **2004**, *20*(4):417~420
- [16] Chen S Y, Feng J, Guo X F, et al. *Mater. Lett.*, **2005**, *59*:985~988
- [17] Khollam Y B, Dhage S R, Potdar H S, et al. *Mater. Lett.*, **2002**, *56*:571~577
- [18] Burda C, Chen X B, Narayanan R, et al. *Chem. Rev.*, **2005**, *105*:1025~1102
- [19] Khollam Y B, Deshpande A S, Patil A J, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2001**, *71*(3):304~308
- [20] Fang X S, Zhang L D. *J. Mater. Sci. Technol.*, **2006**, *22*(1):1~18
- [21] Zhang L, He R, Gu H C. *Mater. Res. Bull.*, **2006**, *41*:260~267
- [22] Thapa D, Palkar V R, Kurup M B, et al. *Mater. Lett.*, **2004**, *58*:2692~2694