

# 高温多元醇法制备超顺磁 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 纳米颗粒磁共振造影剂

陈瑾

(中国工程物理研究院 化工材料研究所, 绵阳 621900)

**摘要:** 以  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{HOOC}-\text{PEG}-\text{COOH}$  为反应物, 利用高温多元醇法制备了核心粒径为 5 ~ 10 nm 的超顺磁  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒, 样品在水溶液中具有良好分散性. 通过改变修饰剂的种类和用量、反应温度及反应时间可以对纳米颗粒的尺寸、水中分散性及磁性能产生影响. 研究表明: 选用带有强极性基团的修饰剂, 增加修饰剂的用量, 提高反应温度和延长反应时间, 可以增大颗粒的尺寸, 改善颗粒的分散性, 窄化粒径分布. 实验获得的最佳生长条件为: 金属盐总量与修饰剂质量比为 1 : 10, 在 210 ~ 220 °C 之间反应 2 h. 磁性能研究表明所得样品在室温下具有超顺磁性, 其饱和磁化强度与尺寸有关.

**关键词:** 高温多元醇法; 超顺磁  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒; 磁共振造影剂

中图分类号: TB383

文献标识码: A

## High Temperature Polyol Synthesis of Superparamagnetic $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ Nanoparticles for Magnetic Resonance Imaging Contrast Agents

CHEN Jin

(Institute of Chemical Material, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

**Abstract:** The superparamagnetic  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles with core size of 5 – 10 nm were prepared by high temperature polyol process using  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{HOOC}-\text{PEG}-\text{COOH}$  as reactants. The samples had good monodispersibility in aqueous solution. Moreover, the influences of reaction conditions such as varieties of modification agents and their amounts, reaction temperature and time on the size, dispersibility and magnetic properties of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles were investigated. The results indicate that choosing the modification agent with strong polar group, increasing the amount of modification agent, elevating reaction temperature and extending reaction time are beneficial to obtain samples with larger particle size, better water-dispersibility and narrower size distribution. The optimum reaction condition is determined as follows, the weight ratio of metal source to  $\text{HOOC}-\text{PEG}-\text{COOH}$  is 1 : 10, reaction temperature is 210 – 220 °C and reaction time is 2 h. Magnetic analysis shows that all the samples manifest a well-defined superparamagnetic behavior at room temperature. The larger the particle size is, the higher saturation magnetization is.

**Key words:** high temperature polyol process; superparamagnetic  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles; magnetic resonance imaging contrast agents

铁酸钴 ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) 是一种优良的磁流体、催化剂和高密度磁存储材料<sup>[1-2]</sup>. 而纳米尺度的  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  由于其表现出的超顺磁性, 在磁共振成像、靶向给药、磁致过热疗法<sup>[3-5]</sup> 等生物医学方面具有诱人的应用前景. 应用到生物医药领域的  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒, 除了要具有超顺磁性外, 还需具备窄的尺寸分布, 良好的

生物相容性和稳定性<sup>[6-7]</sup>. 此外, 为了能够对单个细胞进行磁性标记以及增加磁共振造影剂在生物体内的循环时间, 还要求  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒必须具有较小的颗粒尺寸及较高的饱和磁化强度. 但由于小尺寸的  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒有着很高的表面能以及磁性偶极间的相互吸引力, 导致颗粒间易产生团聚现象.

如何制备出粒径小、分散性好、磁性强的超顺磁  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒已成为当今倍受关注的研究热点. 目前制备超顺磁  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒的方法主要包括: 共沉淀法<sup>[8]</sup>、微乳液法<sup>[9]</sup>、溶胶-凝胶法<sup>[10]</sup>、声化学法<sup>[11]</sup>、溶剂热法<sup>[12]</sup> 以及高温多元醇法<sup>[13-15]</sup> 等. 由于高温多元醇法制备的超顺磁  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒具有结晶性好、纯度高、尺寸均匀且在水中高度分散等优点, 已成为目前研究最广泛的方法之一. Ammar 等采用高温多元醇法合成了结晶性高的  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒, 其在室温下呈超顺磁性, 且饱和磁化强度高于其它方法所合成的  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒<sup>[13]</sup>. Caruntu 等也通过高温多元醇法制备了尺寸均匀、稳定性好的  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒<sup>[14]</sup>. 但以上所合成的  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒生物相容性较差, 通常不能直接用于生物体内.

本工作利用高温多元醇法制备了核心粒径 5 ~ 10nm 的超顺磁  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒, 并通过修饰剂来提高  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒的生物相容性. 系统研究了修饰剂的种类和用量、反应温度和反应时间等生长条件对颗粒的尺寸、水中分散性和磁性能的影响. 此外还研究了  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒的磁性能.

## 1 实验

实验在通有干燥 Ar 气的标准 Schlenk line 中进行. 实验过程如下: 首先在室温下, 将摩尔比为 2:1 的  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  以及适量两端羧基化的聚乙二醇 (HOOC-PEG-COOH) 共同溶解于一定量的二乙二醇 (DEG), 得到黄褐色的溶液, 然后加入一定量 NaOH 和二乙二醇 (DEG) 的混合溶液, 让上述溶液在室温下反应 2 ~ 3h. 再缓慢升温至 210℃, 保持温度在 210 ~ 220℃ 之间回流反应 2h 后反应结束, 得到黑色悬浮液. 将所得产物在空气中冷却至室温, 先后用乙酸乙酯/乙醇、乙醇/去离子水的混合液分别清洗 2 ~ 3 次, 去除过量的修饰剂和二乙二醇 (DEG), 最后产物分散在去离子水中, 呈黄褐色, 可以长时间放置不产生团聚. 整个反应过程中要通入 Ar 气保护, 并保持搅拌.

粉末样品的物相采用 Thermo ARL XTRA 型 X 射线多晶衍射仪 (XRD) 进行分析; 样品的微观形貌和结构用 JEOL 160CX 透射电子显微镜 (TEM) 和 JEOL 200CX 透射电子显微镜 (HRTEM) 进行分析; 用 JEOL JSM-6400 扫描电子显微镜对样品的化学成分进行 X 射线能谱分析 (EDX); 用 Avatar 360 傅立叶红外光谱仪 (FTIR) 分析样品的有机官能团; 样品的磁性由 LX-VSM-2 型振动样品磁强计在室温下测得.

## 2 结果分析和讨论

### 2.1 超顺磁 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 纳米颗粒的表征

图 1 是 HOOC-PEG-COOH 修饰的  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒的 XRD 图谱. 从图中可以看出合成的  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒具有良好的结晶性, 其所有衍射峰的位置与相对强度都与立方相的  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  标准图谱 (JCPDS 22-1086) 一致, 而且衍射图谱中没有观察到其它杂质的衍射峰, 说明合成的样品具有较高的纯度. 衍射峰的宽化是由于纳米颗粒的小尺寸引起的.

图 2(a) 是 HOOC-PEG-COOH 修饰的  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒的 TEM 照片. 由图可见, 所得样品粒径约为 5 ~ 10nm, 且分散性良好、尺寸均匀. 对多个  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒的选区电子衍射 (SAED) 花样显示在右上角的插图中, 对花样的分析标定结果表明所合成的纳米颗粒为立方相的  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . 使用 HRTEM 对纳米颗粒的结构进行进一步的表征, 如图 2(b) 所示. 从图中可以看出存在两组高分辨条纹, 一组条纹之间的间距为 0.20nm, 对应立方相  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  的 (400) 晶面, 一组条纹之间的间距为 0.25nm, 对应立方相  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  的 (311) 晶面. 进一步表明纳米颗粒为立方相的  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

为了研究 HOOC-PEG-COOH 在纳米颗粒表面的包覆情况, 利用 FTIR 光谱对  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒的表面修饰基团进行表征, 如图 3 所示. 从图中可以观察到 HOOC-PEG-COOH 的特征吸收峰<sup>[16]</sup>:  $1623\text{cm}^{-1}$  处为 C=O 键的伸缩振动特征峰,  $1450$  和  $1408\text{cm}^{-1}$  处为羧酸盐与 Fe 通过不同的基团在磁性颗粒表面形成的单齿或二齿化合物的特征吸收峰,  $2911\text{cm}^{-1}$  处为 C-H 键的不对称伸缩振动特征峰,  $1087\text{cm}^{-1}$  处为 C-O-C 键的伸缩振动特征峰. 以上

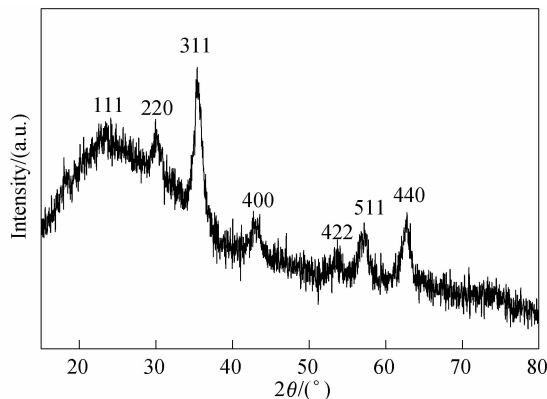


图 1 HOOC-PEG-COOH 修饰的  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of the  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles modified by HOOC-PEG-COOH

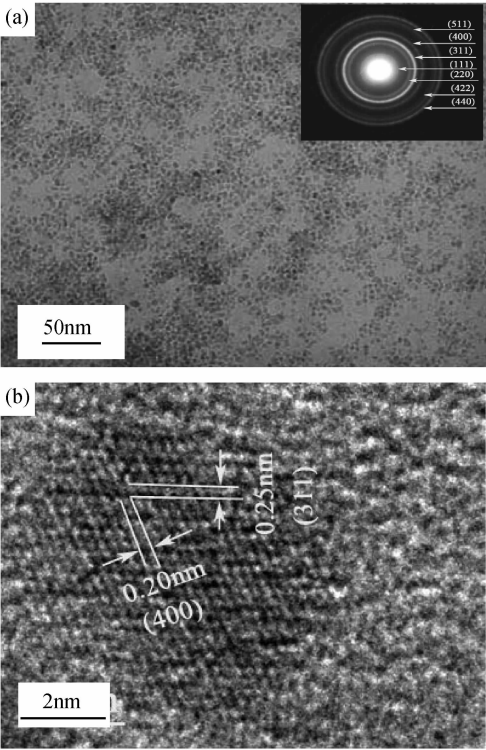


图 2 HOOC-PEG-COOH 修饰 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒的 (a) TEM 照片; (b) HRTEM 照片. (a) 插图是对多个 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒的选区电子衍射

Fig. 2 (a) TEM and (b) HRTEM images of the CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles modified by HOOC-PEG-COOH. The upper-right inset corresponds to the SAED performed on multi-nanostructure

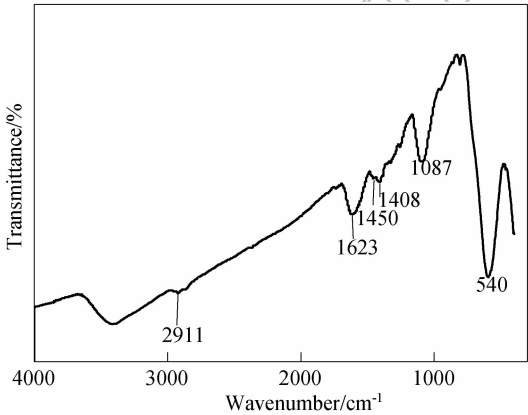


图 3 由 HOOC-PEG-COOH 修饰的 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒的 FT-IR 光谱

Fig. 3 FTIR spectrum of the CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles modified by HOOC-PEG-COOH

这些特征峰证明 HOOC-PEG-COOH 与 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒的表面存在共价连接,在颗粒表面形成了 HOOC-PEG-COOH 的包覆层.在以上的 FTIR 分析中,540cm<sup>-1</sup>处的强烈吸收峰是 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 中 Fe-O 键的特征峰.

2.2 修饰剂种类的影响

为了研究修饰剂对 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒的粒径大

小、水中分散性及磁性能的影响,实验还选用了葡聚糖 T10(Dextran T10),聚丙烯酸(PAA),聚乙烯吡咯烷酮(PVP)分别对 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒进行表面修饰.所选的表面修饰剂都具有生物相容性,且含有能与 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒表面 Fe 离子发生配位作用的极性基团.图 4 是所得样品的 TEM 照片.从图中可以观察到,在不同修饰剂条件下,所得纳米颗粒的核心粒径都在 5~10nm 之间,且较为均匀和分散.比较产品的粒径大小可以看出,当以 PAA 为修饰剂时,所得纳米颗粒尺寸最大,接近 10nm.这可能是由于 PAA 所带的酸性基团引发 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 核心二次生长所致.另外,从颗粒的分散性来看,由 PAA、PVP、HOOC-PEG-COOH 修饰的 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒的分散性明显比 Dextran T10 修饰的纳米颗粒要好.这是由于 PAA 和 HOOC-PEG-COOH 表面所带的羧基基团以及 PVP 所带的分子内酰胺基团具有较强极性,与颗粒表面的 Fe 离子有很强的配位作用,修饰剂在颗粒表面形成较完整的修饰层从而使颗粒在水溶液中保持稳定和分散.而 Dextran T10 所带的羟基基团与颗粒表面 Fe 离子配位作用较弱,修饰剂在颗粒表面形成的修饰层薄或不完整,因此其分散性较差.由此可见,修饰剂的种类能影响颗粒的尺寸,并且带有强极性基团的修饰剂可以提高颗粒在水溶液中的分散性.本实验中,以 PAA 为修饰剂时,所得纳米颗粒尺寸最大;而用 HOOC-PEG-COOH 做修饰剂时,其纳米颗粒尺寸最小,分散性也较好.

如果要將所制备的 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒用于磁共振造影,那就要求其具有超顺磁性,且饱和磁化强度较高,为此实验测试了所得样品在室温下的磁性能.图 5 是不同修饰剂修饰的 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒在室温(300K)下,最大外加磁场为 2T 时的磁滞回线.从图中可以看出四种样品都表现出超顺磁性,没有余磁和矫顽力,在包覆修饰层后仍具有较高的饱和磁化强度,在 45~60A·m<sup>2</sup>/kg 之间.其中以 PAA 为修饰剂时,所得样品的饱和磁化强度最大,这可能是由于晶粒尺寸相对较大和结晶性较好导致的.由此可见,CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒的超顺磁性 with 颗粒尺寸有关.

2.3 反应温度的影响

图 6 是金属盐总量与 HOOC-PEG-COOH 质量比为 1:10,分别在 200、210、220℃ 下反应 2h 所得 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒的 TEM 照片.从图中可看出所得样品的形貌均为纳米颗粒,且尺寸分布较窄,颗粒尺寸随着温度的升高明显增大,从 5nm 增大至 10nm 左右.这与 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒的成核、生长机制有关<sup>[17]</sup>:在 200℃ 左右时,CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的成核过程占主导,因此得到小粒径的纳米颗粒,随着温度的升高,其成

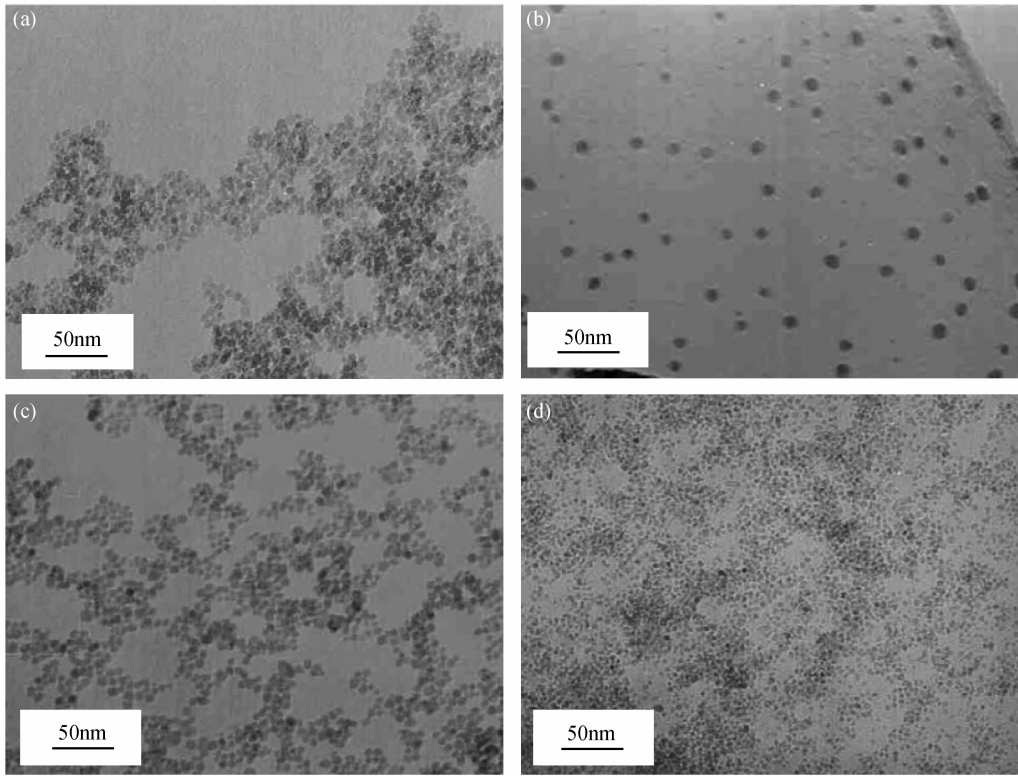


图 4 不同修饰剂条件下所得  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒的透射电镜照片  
Fig. 4 TEM images of the  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles modified by different agents  
(a) Dextran T10; (b) PAA; (c) PVP; (d)  $\text{HOOC-PEG-COOH}$

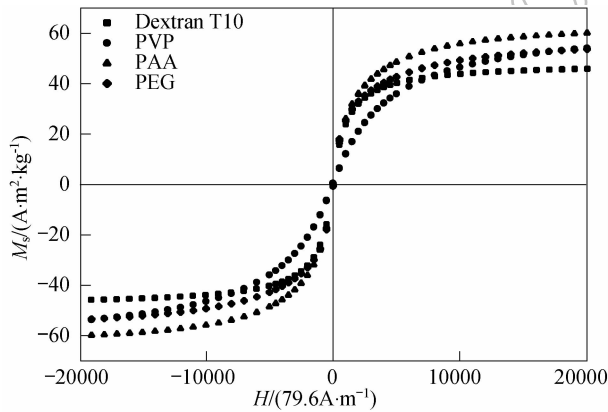


图 5 室温下 ( $T = 300\text{K}$ ) 不同修饰剂条件下所得  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒的磁滞回线  
Fig. 5 Magnetic hysteresis loop of the  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles modified by different agents at 300K

核过程与生长过程发生竞争, 粒径也随之增大. 从图中还可以看出, 温度越高纳米颗粒的分散性也越好. 然而为了避免颗粒粒径过大, 反应温度不宜过高, 但过低的反应温度又会造成颗粒的饱和磁化强度较低. 实验表明, 为了得到粒径小, 分散性好, 磁性强的  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒, 反应温度应控制在  $210 \sim 220^\circ\text{C}$  之间.

2.4 反应时间的影响

图 7 是金属盐总量与  $\text{HOOC-PEG-COOH}$  质量

比为  $1:10$ , 在  $210 \sim 220^\circ\text{C}$  之间分别反应 1、2、3h 所得  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒的 TEM 照片. 从图中可以看出随着反应时间的延长, 颗粒间的线状连接明显减少, 分散性有所提高, 粒径也有所增大. 这是因为  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒在生成后表面能极高, 马上在表面吸附溶液中的其它离子, 修饰剂分子需要克服溶剂化膜和其它离子的吸附作用才能与  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒的表面牢固结合, 这是一个动态过程. 因此, 如果反应时间较短, 会造成修饰剂在  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒表面包覆的量不足而引起团聚. 随着反应时间的加长,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒的粒径逐渐变大, 经过一段时间的老化其结晶度有所提高, 且表面致密<sup>[18]</sup>. 但反应时间过长会导致修饰层厚度增加, 使聚合物之间的相互作用不可忽略. 由此可见, 反应时间对于  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒的分散性和结晶性有较大的影响, 适当延长反应时间可以提高样品的分散性和结晶性. 实验表明反应时间为 2h 最佳.

2.5 修饰剂用量的影响

图 8 是金属盐总量与  $\text{HOOC-PEG-COOH}$  的质量比分别为  $1:5$  和  $1:10$  时, 在  $210 \sim 220^\circ\text{C}$  之间反应 2h 所得  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒的 TEM 照片. 从图中可以看出, 随着修饰剂用量的增加, 颗粒在水溶液中的分散性得到明显地提高, 颗粒的尺寸分布变窄. 因为当

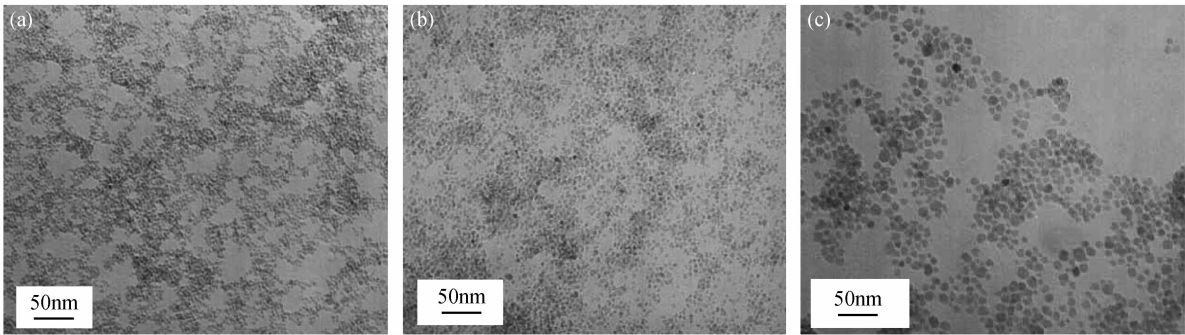


图 6 以  $\text{HOOC-PEG-COOH}$  为修饰剂,不同反应温度下所得  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒的透射电镜照片  
Fig. 6 TEM images of the  $\text{HOOC-PEG-COOH}$  modified  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles prepared at different reaction temperatures  
(a)  $200^\circ\text{C}$ ; (b)  $210^\circ\text{C}$ ; (c)  $220^\circ\text{C}$

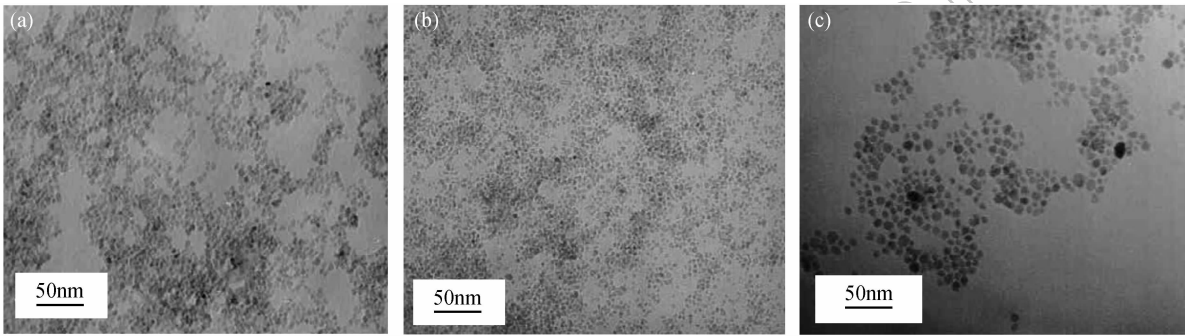


图 7 以  $\text{HOOC-PEG-COOH}$  为修饰剂,不同反应时间所得  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒的透射电镜照片  
Fig. 7 TEM images of the  $\text{HOOC-PEG-COOH}$  modified  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles reacted for different times  
(a) 1h; (b) 2h; (c) 3h

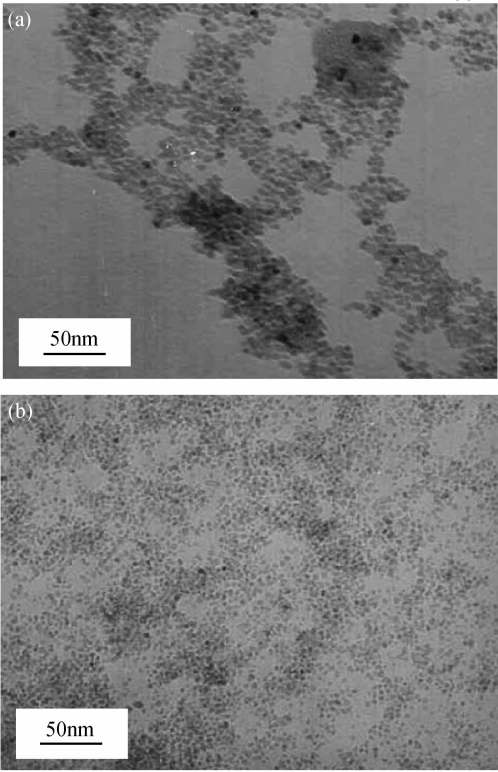


图 8 金属盐与  $\text{HOOC-PEG-COOH}$  质量比分别为 (a) 1:5 和 (b) 1:10 时所得  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒的透射电镜照片  
Fig. 8 TEM images of the  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles prepared with different weight ratios of metal source to  $\text{HOOC-PEG-COOH}$   
(a) 1:5; (b) 1:10

修饰剂较少时,在颗粒表面形成的修饰层薄或不完整,导致其在水溶液中的分散性差;当修饰剂用量较多时,在颗粒表面形成较厚的修饰层,使磁性颗粒之间的排斥力增大以至于能平衡颗粒之间的磁引力和范德华吸引力,使颗粒长时间在水溶液中保持良好分散性.由此可知,增加修饰剂的用量有助于提高颗粒在水中的分散性,并窄化颗粒的尺寸分布.不过当修饰剂用量过量时,修饰层厚度过厚,聚合物链之间的相互作用不可忽略,不仅使颗粒的粒径略有增大,还增加了后续清洗的难度.本实验中采用金属盐与修饰剂质量比为 1:10 的用量.

### 3 结论

高温多元醇法制备的  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒核心粒径为 5~10nm,具有粒径小、高分散性、超顺磁性及生物相容性的特点,其饱和磁化强度与颗粒尺寸及结晶性相关.修饰剂种类、反应温度、反应时间、修饰剂用量会影响  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒的尺寸、分散性和磁性能:带有强极性基团的修饰剂(如  $\text{HOOC-PEG-COOH}$ , PAA, PVP)可以提高颗粒在水中的分散性;升高反应温度和延长反应时间使颗粒的尺寸增大,分散性和结晶性得到提高;增加修饰剂的用量有助于提高颗粒在

水中的分散性,使颗粒的粒径分布变窄. 实验证明最佳的生长条件是:金属盐总量与修饰剂质量比 1:10,在 210 ~ 220℃ 之间反应 2h.

### 参考文献:

- [1] Raj K, Moskowitz R, Casciar R. *J. Magn. Magn. Mater.*, 1995, **149**(1/2): 174-180.
- [2] Deng Hong, Li Xiaolin, Peng Qing, *et al. Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**(18): 2782-2785.
- [3] Pradhan P, Giri J, Banerjee R, *et al. J. Magn. Magn. Mater.*, 2007, **311**(1): 208-215.
- [4] Zhao Shiyong, Qiao Ru, Zhang Xiaoli, *et al. J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**(22): 7875-7878.
- [5] Hyeon T, Chung Y, Park J, *et al. J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**(27): 6831-6833.
- [6] Meron T, Rosenberg Y, Lereah Y, *et al. J. Magn. Magn. Mater.*, 2005, **292**: 11-16.
- [7] Park J, Joo J, Kwon S G, *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, **46**(25): 4630-4660.
- [8] Ahmed S R, Kofinas P. *Macromolecules*, 2002, **35**(9): 3338-3341.
- [9] Choi E J, Ahn Y K, Kim S H, *et al. J. Magn. Magn. Mater.*, 2003, **262**(2): L198-L202.
- [10] Lee J G, Park J Y, Kim C S. *J. Mater. Sci.*, 1998, **33**(15): 3965-3968.
- [11] Shafi K V P M, Gedanken A, Prozorov R, *et al. Chem. Mater.*, 1998, **10**(11): 3445-3450.
- [12] Hu Chaoquan, Gao Zhenghong, Yang Xiaorui. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2008, **320**(1/2): L70-L73.
- [13] Ammar S, Helfen A, Jouini N, *et al. J. Mater. Chem.*, 2001, **11**(1): 186-192.
- [14] Caruntu D, Remond Y, Chou N H, *et al. Inorg. Chem.*, 2002, **41**(23): 6137-6146.
- [15] Hanh N, Quy OK, Thuy N P, *et al. Physica B*, 2003, **327**(2/3/4): 382-384.
- [16] Liu Qingxia, Xu Zhenghe, *Langmuir*, 1995, **11**(12): 4617-4622.
- [17] Li Zhen, Wei Li, Gao Mingyuan, *et al. Adv. Mater.*, 2005, **17**(8): 1001-1005.
- [18] 杨玉东, 梁 勇, 宋志霞 (YANG Yu-Dong, *et al.*), 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20**(1): 225-229.