

文章编号: 1000-324X(2008)01-0087-06

单双室电解法合成纳米 CeO_2 粉体及其表征

王 涛, 孙都成

(新疆大学 化学化工学院, 乌鲁木齐 830046)

摘 要: 采用直流电解合成法, 分别以 CeCl_3 , $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, CeCl_3 -KI 溶液为电解液单室制备了纳米 CeO_2 粉体. 经高温焙烧后, TEM 和 XRD 测试表明: 粒子基本呈球形, 所得产物均为立方晶系 CeO_2 , 粒径分别为 20~50nm, 30~50nm, 20~100nm. 同时, 使用阴离子交换膜的双室电解法电解 CeCl_3 溶液, 发现得到的 CeO_2 粒径 (7~20nm) 比单室电解得到的小, 分析了造成粒径不同的原因. 本工作还对各溶液体系电解形成 CeO_2 的机理进行了分析.

关 键 词: 电合成; CeO_2 ; 单双室; 机理; 纳米

中图分类号: TB383 **文献标识码:** A

Preparation and Characterization of Nanometer Ceria Powder by Electrochemical Synthesis Method in a Single and Double Chamber Cells

WANG Tao, SUN Du-Cheng

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xin Jiang University, Urumqi 830046, China)

Abstract: CeCl_3 , $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ and CeCl_3 -KI solutions were respectively electrolyzed at a constant current density in a single chamber cell or a double chamber cell, consequently, CeO_2 powders were produced. After they were calcined at high temperature, the size and structure of ceria were analyzed by means of TEM and XRD. The reasons of size difference of CeO_2 powders prepared in the single chamber cell or the double chamber cell were analyzed. The CeO_2 synthesis mechanisms of electrolyzing all the cerium (III)-salt solution systems were also discussed in details. The results show that the nanometer scale powders are cubic crystal group in structure and spherical in shape, and the sizes of samples prepared in the single chamber cell are 20–50nm, 30–50nm and 20–100nm, respectively. The size (7–20nm) of CeO_2 powders prepared by electrolyzing CeCl_3 solution in the double chamber cell with an anion-exchange membrane is smaller than that prepared in the single chamber cell.

Key words: electrochemical synthesis; CeO_2 ; single and double chamber cell; mechanism study; nanometer

1 引言

电化学合成法与其他合成方法相比有其显著的特征和优点: 其反应过程就是在电解液中两电极或多电极上电子转移的同时发生氧化还原反应, 可分为阴极、阳极合成两种类型^[1], 恒流、恒压及脉冲三种电解模式^[2]. 此法具有工艺低能耗, 产品高纯度, 可通过电化学参数调节合成速度等优点^[3], 受到人们的关注.

阴极电解生碱法是电化学合成氧化物和氢氧化物的基本方法^[1], 最早由 Switzer 提出^[3], 并合成了 CeO_2 薄膜及粉体^[4]. 阴极电解技术曾用于电镀金属涂层^[2], 后来发现选择适当电解液通过电解水产生的 OH^- 离子与电解液中的阳离子产生沉淀, 进一步处理可以得到氧化物, 并相继制备了 Cr_2O_3 ^[5], ZnO ^[6], TiO_2 ^[7], $\text{La}(\text{OH})_3$ ^[8] 等物质. Zhitomirsky^[9] 及 Gal-Or^[10] 在电解合成方面做了大量工作, 合成了 Al_2O_3 , ZrO_2 , La_2O_3 , PbO_2 等一系列氧化物. 本实

收稿日期: 2007-01-28, 收到修改稿日期: 2007-04-16

作者简介: 王 涛 (1979-), 男, 硕士研究生. 通讯联系人: 孙都成. E-mail: suducheng@yahoo.com.cn

实验室利用阴离子交换膜将电解槽分为两室,电解铈盐溶液制备了 CeO_2 粉体^[11]. 本工作采用直流电解合成法,分别以 CeCl_3 , $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, CeCl_3 -KI 溶液为电解液,使用单室电解制备了纳米 CeO_2 粉体. 同时,使用阴离子交换膜的双室电解法电解 CeCl_3 溶液制备了 CeO_2 ,并与单室法电解得到的 CeO_2 进行了比较,探讨了单、双室电解法制备出不同粒径样品的原因. 根据阴阳极的反应及溶液 pH 值的变化分析了各电解液体系电解制备 CeO_2 的机理.

2 实验部分

2.1 仪器及试剂

GS12-B 型电子恒速搅拌器(上海安亭电子仪器厂),电解槽(自制),阴离子膜(3362-BW 上海化工厂),LE438 型 pH 酸度计(梅特多-托利仪器),铂电极和钨钛电极,高温炉, WYK-3010 型直流稳压稳流电源(扬州金通电子有限公司), WS70-1 型红外线快速干燥箱(上海浦东荣丰科学仪器厂).

三氯化铈,硝酸铈(北方工业青岛公司),碘化钾,无水乙醇,氯化钠,硝酸银均为分析纯,蒸馏水.

2.2 实验步骤

分别配制 1mol/L 的氯化铈溶液、1mol/L 的硝酸铈溶液、1mol/L 的碘化钾溶液. 取氯化铈溶液 150mL 加入单室电解槽内,通入直流电,电解完成后沉淀经洗涤干燥得到样品 I. 分别取硝酸铈溶液,氯化铈与碘化钾混合溶液各 100mL,同上操作,电解得到样品 II, III. 两室电解槽内制备 CeO_2 的步骤见文献[11],电解完成后沉淀经洗涤干燥得到样品 IV. 以上电解过程均按以下条件进行:阳极为铂电极,阴极为钨钛电极,电动搅拌,在室温下直流电解,控制阴极电流密度为 $100\text{A}/\text{m}^2$. 当反应进行到一定时间后终止,产物经过滤后(样品 III 需用乙醇除去电解产生的 I_2 单质),经蒸馏水反复洗涤,用 AgNO_3 溶液检查电解液为氯化铈的滤液,直到溶液无 Cl^- 为止,后用无水乙醇洗涤三次. 样品在红外线干燥箱内干燥 2h,得到 $\text{CeO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (前驱体), 650°C 焙烧 2h 后得到 CeO_2 粉体. 样品 I, II, III, IV 焙烧后得到的 CeO_2 粉体分别命名为 A, B, C, D.

2.3 样品表征

采用日本 M18XHF22-SRA 型 X 射线衍射仪分析粉体结构,选用 Cu 靶 $\text{K}\alpha$,工作电流为 100mA,电压为 18kV, H-600 型透射电镜观察粉体颗粒形貌、大小及分布. TG-DTA 热分析采用 NETZSCH

STA449C 型热分析仪,升温速度为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,最高温度为 800°C ,实验气氛为空气.

3 结果和讨论

3.1 XRD 表征

图 1 为各样品于 650°C 焙烧 2h 后得到的 CeO_2 粉体 A, B, C, D 及样品 I 的前驱体 ($\text{CeO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) 于 90°C 干燥后得到的样品 E 的 XRD 谱图. 样品未经焙烧于 90°C 烘干后,衍射峰强度较小(图 E),已出现 CeO_2 的衍射峰,说明有少量的纳米微晶出现. 样品 E 经 650°C 焙烧 2h 得到样品 A,如图 1A 所示,其衍射峰强度明显加强,晶面 (111)、(200)、(220) 等出现,晶形完整. 样品 A 衍射峰的 2θ 值分别为 28.6° , 33.2° , 47.6° , 56.4° , 59.2° 和 69.4° ,分别对应 (111), (200), (220), (311), (222), (400) 晶面,属立方萤石型 CeO_2 晶体结构(PDF 卡 34-0394). 由样品 B, C, D 的 XRD 谱图(图 1B, C, D) 可知其各晶面对应的衍射峰强度较样品 A 小,但宽度较 A 大. 焙烧后的样品均属立方萤石型 CeO_2 晶体结构,其 d 值与 PDF(34-0394) 所列 d 值吻合. 由 XRD 衍射峰估算样品 A 至 D 晶粒的大小 (d_{XRD}),取各晶面的半峰宽 (σ) 值,利用谢乐公式^[12]:

$$d_{\text{XRD}} = \frac{0.9\lambda}{\sigma \cos \theta}$$

(λ : 入射波长 (0.15406nm), θ : 衍射角, σ : 半峰宽) 分别求得晶粒大小: 样品 A 为 21.9nm, 样品 B 为 8.3nm, 样品 C 为 7.5nm, 样品 D 为 10.2nm.

3.2 TG/DTA 热分析

图 2(a) 为样品 I 的 TG/DTA 曲线. 由 TG 曲线可知,在 100°C 前有失重,表明样品干燥不充分,有物理吸附水及乙醇存在. 样品在 400°C 前失重非

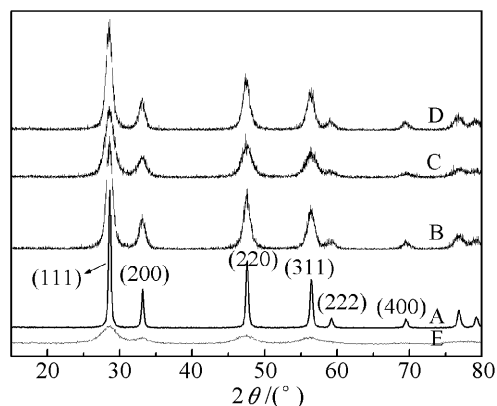


图 1 样品 A, B, C, D, E 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD spectra of sample A, B, C, D, E

常明显, 表明其失去了大部分结构水及残留的乙醇. 温度达到 650°C 时样品基本恒重, 所以选择 650°C 为最大热处理温度. 样品在 800°C 时失重率为 12%, 比理论失重率 17.3% 小, 这是因为产物中已有部分 CeO_2 微晶存在, 这可由 XRD 衍射峰显示 (图 1E). 如 DTA 曲线所示, 250°C 附近有一放热峰, 这可能是由前驱体的氧化与 CeO_2 的形成所放出的热量大于所吸收的热量所致. 另一放热峰出现在 330°C 附近, 可能是由 CeO_2 的结晶化所致. 样品 IV 的 TG/DTA 分析如图 2(b) 所示, 对比两图可知, TG 曲线相差不大, 但使用离子膜两室电解法制备出样品的晶化温度 (600°C) 要比单室电解法制备出样品的晶化温度低 (650°C). 由图 3(d) 可知, 使用离子膜两室电解得到的产品粒径较小, 由于颗粒小, 微粒的表面能高, 比表面原子数多, 活性大, 因此烧结和晶化温度低. 也可能由于 Ce^{3+} 离子的掺杂^[13], 引起粒子粒径减小, 从而降低了样品晶化温度. 从失重率来看, 双室法的失重率为

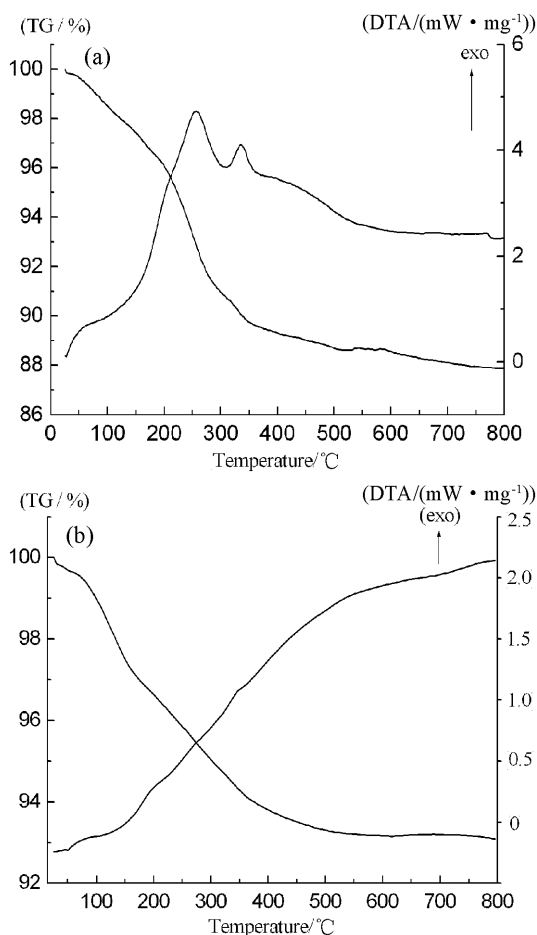


图 2 样品 I (a) 和 IV (b) 的 TG/DTA 曲线

Fig. 2 TG/DTA curves of sample I (a) and sample IV (b)

6.9%, 对比可知单室电解法的失重率较大, 可能是因为在单室电解溶液中存在大量的氧化性气体 - 氯气, 它较充分地氧化 Ce^{3+} 离子到 Ce^{4+} 离子, 生成氢氧化物或水合氧化物. 而双室电解法, Ce^{3+} 离子的氧化是由电解产生的双氧水或游离氧^[14]来完成, 可能这个过程氧化不彻底, 产物中 Ce^{3+} 离子的量相对单室电解法多, 因此产生的 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 多. 而 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 的失重量较 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 小, 失水后使得二氧化铈中半倍氧化物 (Ce_2O_3) 的含量较多, 致使总失重量减小. 关于二氧化铈中半倍氧化物的存在已有报道^[13], 并阐述 C- 型 Ce_2O_3 共存于萤石型 CeO_2 中, 建议以 CeO_{2-x} 的形式代替萤石型 CeO_2 .

3.3 粒径与形貌分析

样品 A, B, C, D 的 TEM 图像, 分别对应为图 3 中的 (a), (b), (c), (d). 由图 3(a) 可知, 单室电解 CeCl_3 溶液制备的样品, 粒子分布较均匀团聚不明显, 粒径为 $20\sim 50\text{nm}$. 图 3(b) 为单室电解 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液法制备的样品图像, 粒子分布不均匀, 团聚程度较小, 粒径为 $0\sim 50\text{nm}$. 图 3(c) 为电解 CeCl_3 与 KI 溶液所得样品的 TEM 图像, 粒子呈现不规则形貌, 团聚较严重, 粒径分布也不均匀, 较大粒子的粒径约为 100nm , 较小的约为 20nm . 图 3(d) 为使用离子膜两室电解 CeCl_3 溶液制得样品的 TEM 图像, 由图可知粒子粒径较小, 局部有团聚现象, 粒径约为 $7\sim 20\text{nm}$. 由 TEM 测试得到的样品 A, D 的粒径大小与由 XRD 数据计算的粒径吻合较好, 这是由于样品的团聚程度比较小, 颗粒的球球形貌较好. TEM 显示样品 B, C 的粒径与由 XRD 计算出的差距较大, 这是由于 Scherrer 公式计算粒径为晶粒度是结晶域的晶粒尺寸, 而 TEM 测定值为颗粒度. 由于电镜中观察到的颗粒并不是单个颗粒的大小, 可能是由若干个颗粒聚合而成的次级晶粒^[15], 即一次晶粒的团聚体, 所以造成计算值与实测值相差较大.

3.4 形成机理分析

Switzer^[1] 提出, 在电解合成金属氧化物中阴极电解产生碱是非常重要的步骤. Li^[14] 等基于电解生碱法合成 CeO_2 的机理进行了较为深入的研究, 并提出: 在电解液中还原氧的同时电解产生双氧水, Ce^{3+} 离子被双氧水氧化为 Ce^{4+} 离子, 由于在阴极表面电解产生 OH^- 离子使溶液的 pH 值升高, 致使 Ce^{4+} 离子转化为 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 沉淀.

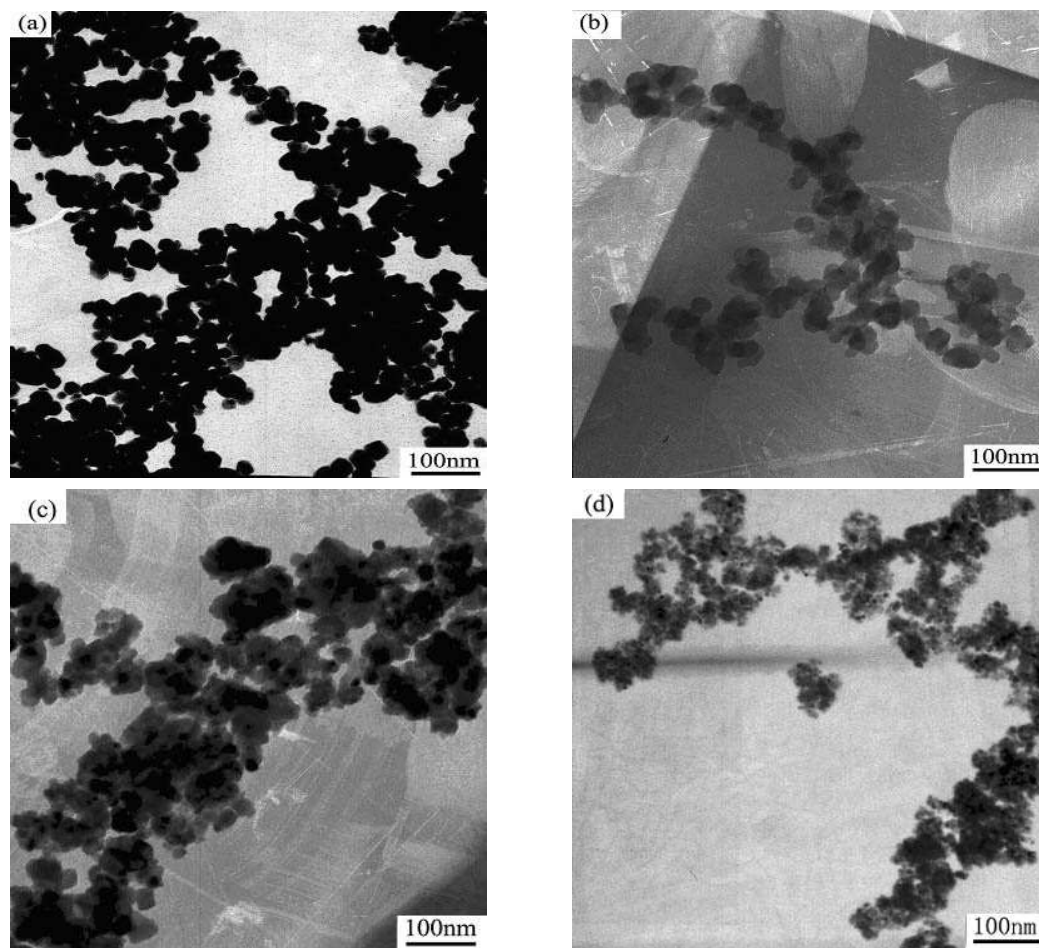
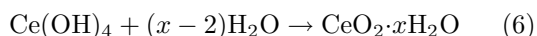
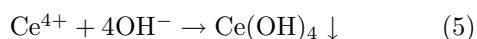
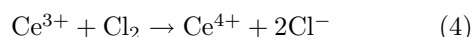
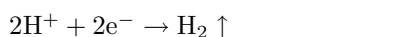
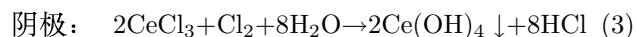
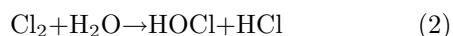
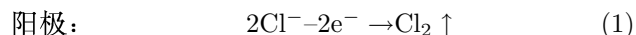


图 3 样品 A(a), B(b), C(c), D(d) 的透射电镜照片

Fig. 3 TEM photos of samples of A(a), B(b), C(c), D(d)

由于 pH 值的变化在一定程度上反映了电解反应进行的程度. 因此, 监测 pH 值随时间的变化能够帮助我们了解反应机理. 图 4 为电解过程中部分电解体系的 pH 值随时间的变化曲线. 对于使用阴离子膜双室电解 CeCl_3 溶液制备 CeO_2 的机理, 及在电解过程中纳米粒子形成的原因见文献 [11,16].

单室电解 CeCl_3 溶液, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 与 KI 溶液及 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液体系, CeO_2 的形成机理各不相同. 在单室电解 CeCl_3 溶液体系中, 阳极电解产生的氯气把 Ce^{3+} 离子氧化到 Ce^{4+} 离子, 同时与阴极电解产生 OH^- 离子反应生成 $\text{CeO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. 可能的反应为:



单室电解 CeCl_3 溶液的 pH 值随时间的变化如图 4(A) 所示, 可见在电解进行 1h 内溶液的 pH 值迅速下降, 这是由于发生了反应 (1) 和 (2), 反应进行到 2~4h 内溶液变为紫红色, pH 值发生变化, 这可能是由于 Ce^{3+} 被 Cl_2 氧化水解生成了 H^+ , pH 值下降, 氧化完成后溶液的 pH 值回升. 其间发生了反应 (3)、(4)、(5). 之后溶液的 pH 值缓慢上

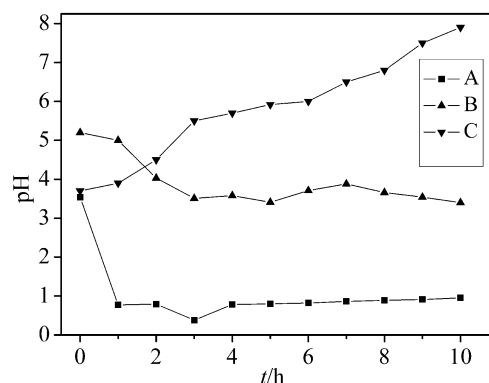


图 4 电解过程中的 pH 值随时间的关系曲线

Fig. 4 Relationship between pH values and time in the process of electrolyzing

升, 颜色也随之变为淡黄色, 说明有 CeO₂ 生成, 发生了反应 (6).

电解 Ce(NO₃)₃ 溶液, NO₃⁻ 离子与溶液中的 H⁺ 离子或 H₂O 反应被还原为 NO₂⁻ 或 NH₄⁺[1], Ce³⁺ 离子被电解产生的 H₂O₂^[14] 氧化为 Ce⁴⁺ 离子, 同时与阴极电解产生的 OH⁻ 离子反应生成 CeO₂. 可能发生的反应:

阳极: $\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$,

$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$ 或者

$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$ (7)

$\text{NO}_3^- + 7\text{H}_2\text{O} + 8\text{e}^- \rightarrow \text{NH}_4^+ + 10\text{OH}^-$ (8)

阴极: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^-$ (9)

$2\text{Ce}^{3+} + 6\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CeO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ (10)

此体系中溶液的 pH 值随时间的变化如图 4(C) 所示, 由图可知, 在电解反应的起初 3h 内溶液的 pH 值上升很快, 可能主要发生反应 (7)、(8)、(9). 之后溶液的 pH 值上升速度减慢, 可能主要发生反应 (10), 消耗了电解产生的 OH⁻ 离子, 产生 CeO₂ 沉淀.

在电解 CeCl₃ 与 KI 溶液中, I⁻ 离子被氧化为 I₂, Ce³⁺ 离子被电解产生的 H₂O₂^[14] 氧化为 Ce⁴⁺ 离子, Ce⁴⁺ 离子与阴极电解产生的 OH⁻ 反应生成 CeO₂·xH₂O. 由于在溶液中 I⁻ 优于 Cl⁻ 放电, 所以阳极电解产生 I₂ 单质, 阴极反应与电解 Ce(NO₃)₃ 体系发生的反应类似. 可能发生的反应如下:

阳极: $\text{I}^- + 2\text{e}^- \rightarrow \text{I}_2$ (11)

$\text{I}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{I}^- + \text{IO}^- + \text{H}_2\text{O}$ (12)

阴极: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^-$ (13)

$2\text{Ce}^{3+} + 6\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CeO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ (14)

此混合溶液的 pH 值随时间的变化如图 4(B) 所示, 由图可知, 在反应开始的 2.5h 内溶液的 pH 值下降较快, 可能是发生了反应 (11)、(12), 消耗了溶液中的 OH⁻ 离子. 随着电解的进行, 溶液的 pH 值相对稳定, 可能是主要发生了反应 (13)、(14), 电解产生 H₂O₂ 与 OH⁻ 离子, Ce³⁺ 离子被氧化水解产生 CeO₂, 溶液的 pH 值趋于稳定.

不同的电解液体系, 电极表面发生的电解反应或消耗溶液中的 H⁺ 或电解产生 OH⁻, 会造成电解液的 pH 值升高. 这些反应同金属离子还原为金属单质的反应形成了有力的竞争. 仅从热力学角度考虑, 标准电极电位越正越容易发生还原反应. 而以上发生的还原反应的标准电极电位都较 Ce³⁺ 被还原为 Ce 单质的标准电极电位大, 所以铈离子与电解产生 OH⁻ 生成氢氧化物或水合氧化物沉淀.

从以上机理分析可以得出: 使用不同铈盐溶液

体系单双室电解都可以制备出 CeO₂ 粉体. 而反应机理不完全相同, 使用离子膜法电解 CeCl₃ 溶液, 阳极室电解产生的 Cl₂ 不会与阴极室电解产生的 OH⁻ 反应, 因此对阴极室溶液的 pH 值上升没有影响, 较快的得到沉淀. 单室电解则不同, 电解产生的 Cl₂ 溶解到溶液中与阴极电解产生的 OH⁻ 反应, 使溶液的 pH 值下降并一直保持在酸性环境, 这有利于 Ce³⁺ 到 Ce⁴⁺ 的氧化^[17], 由于大量 Cl₂ 的存在会减少溶液中的 O₂ 含量, 氯气取代 O₂ 或 H₂O₂ 来氧化 Ce³⁺ 到 Ce⁴⁺, 提高了氧化速度与程度. 但由于较低的 pH 值, 使反应生成 CeO₂ 的速度较使用离子膜电解法慢, 反应时间增加. 根据 Ostwald^[18] 生长机理, 在成核后的纳米粒子的生长过程中, 小纳米粒子溶解, 大粒子进一步长大, 这样纳米粒子的平均尺寸随反应时间的增加而变大, 这也可以解释使用离子膜制备的 CeO₂ 粒径较不使用离子膜的小. 李小忠^[19] 等研究也表明: 较慢的 OH⁻ 给出速度和较低的 Ce⁴⁺ 浓度使得生成沉淀溶胶的晶核生长速度高于成核速度, 粒子尺寸较大. 而当 OH⁻ 给出速度较大时, 成核速度明显高于晶核生长速度, 使得粒子尺寸较小. Tsunekawa^[13] 等研究表明 Ce³⁺ 存在于 CeO₂ 中, 相当于低价态离子的掺杂, 会引起晶格常数的增大, 粒子粒径的减小, 这也是双室电解法制备的样品中 Ce³⁺ 氧化不完全造成粒子粒径较小的原因之一.

4 结论

以 CeCl₃ 溶液为电解液, 经单、双室电解法制备出纳米 CeO₂ 粉体, 通过 XRD、TEM、TG-DTA 的分析表明: 双室法制备的样品烧结温度较低, 粒径最小 (7~20nm). 经分析, 造成粒径不同的因素有电解时间、电解过程中溶液 pH 值的变化及 Ce³⁺ 离子的掺杂等. 同时, 用单室电解法以 Ce(NO₃)₃ 溶液, CeCl₃-KI 溶液为电解液制备的 CeO₂ 粉体粒径分别为 30~50nm, 20~100nm. 结合电解液的 pH 值随时间的变化, 分析了各溶液电解制备 CeO₂ 的形成机理.

参考文献

- [1] Therese G H A, Kamath P V. *Chem. Mater.*, 2000, **12** (5): 1195-1204.
- [2] Paunovic M, Schlesinger M. *Fundamentals of Electrochemical Deposition*. John Wiley & Sons, Inc: New York, 1998. 1.
- [3] Cogle R T, Switzer J A. *Electrochemical synthesis of ce-*

- ramic films and powders. U.S. Pat., 4882014. 1989–11.
- [4] Zhou Y, Switzer J A. *J. Alloy Compd.*, 1996, **237** (1–2): 1–5.
- [5] Chaim R, Almaleh R S, Gal-Or L. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1994, **77** (12): 3202–3208.
- [6] Peulon S, Lincot D. *Adv. Mater.*, 1996, **8** (2): 166–170.
- [7] Zhitomirsky I. *Nanostructured Materials*, 1997, **8** (4): 521–528.
- [8] Therese G H A, Kamath P V. *Chem. Mater.*, 1999, **11** (12): 3561–3564.
- [9] Zhitomirsky I, Gal-Or L. *J. Mater. Sci.*, 1998, **33** (3): 699–705.
- [10] Gal-Or L, Sibermar I, Chaim R. *J. Electrochem Soc.*, 1991, **138** (12): 1939–1942.
- [11] 景介辉, 孙都城, 马利亚马木提 (JING Jie-Hui, *et al*). 中国稀土学报 (Chin. Rare Earth), 2005, **23**(增刊): 58–61.
- [12] 王中林主编, 曹茂盛, 李金刚译. 纳米材料表征. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [13] Tsunekawa S, Sivamohan R, Ito S, *et al*. *Nanostructured Materials*, 1999, **11** (1): 141–147.
- [14] Li F-B, Newman R C, Thompson G E. *Electrochim. Acta.*, 1997, **42** (16): 2455–2464.
- [15] 吕德义, 卞飞荣, 许可 (Lü De-Yi, *et al*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2007, **22** (1): 59–64.
- [16] 景介辉, 孙都城, 徐秀梅 (JING Jie-Hui, *et al*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2006, **21** (1): 53–57.
- [17] 梅 燕, 韩业斌, 聂祚仁 (MEI Yan, *et al*). 中国稀土学报 (Chin. Rare Earth), 2006, **24** (1): 43–47.
- [18] 李永军, 刘春艳. 有序纳米结构薄膜材料, 第一版. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [19] 李小忠, 王连军, 赵 铭 (LI Xiao-Zhong, *et al*). 无机化学学报 (Chinese J. Inorg. Chem), 2006, **22** (1): 79–82.