

## Ni-Fe/4A 分子筛催化剂可控制备大内径碳纳米管

李国强<sup>1,2</sup> 熊 亮<sup>1,2</sup> 林浩强<sup>1</sup> 瞿美臻<sup>\*,1</sup>

(<sup>1</sup> 中国科学院成都有机化学研究所, 成都 610041)

(<sup>2</sup> 中国科学院研究生院, 北京 100039)

**摘要:** 以乙醇为碳源, Ni-Fe/4A 分子筛为催化剂, 采用化学气相沉积法制备大内径碳纳米管(LIDCNTs)。研究了 Ni/Fe 的物质的量比( $n_{\text{Ni}}:n_{\text{Fe}}$ )、碳纳米管(CNTs)的制备温度、催化剂的煅烧温度和 4A 分子筛载体对 CNTs 内径的影响。采用 TEM、SEM、XRD 和 BET 对 LIDCNTs 和还原后的催化剂进行了分析。结果显示, LIDCNTs 的内径随着 CNTs 的制备温度、催化剂的煅烧温度的升高和  $n_{\text{Ni}}:n_{\text{Fe}}$  的降低而增大, 可以使 CNTs 的内径在 10~80 nm 之间控制。

**关键词:** 碳纳米管; 大内径; CCVD; Ni-Fe

中图分类号: O613.71; TB383

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)08-1330-06

## Controlled Synthesis of Large Inner Diameter Carbon Nanotubes by Ni-Fe/Zeolite 4A Catalyst

LI Guo-Qiang<sup>1,2</sup> XIONG Liang<sup>1,2</sup> LIN Hao-Qiang<sup>1</sup> QU Mei-Zhen<sup>\*,1</sup>

(*Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041*)

(*Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039*)

**Abstract:** Large inner diameter carbon nanotubes(LIDCNTs) were controlled prepared by chemical vapor deposition method using ethanol as carbon source and Ni-Fe/zeolite 4A as catalyst. The influences of Ni/Fe molar ratio ( $n_{\text{Ni}}:n_{\text{Fe}}$ ), carbon nanotubes(CNTs) preparation temperature, catalyst calcination temperature and zeolite 4A support on the inner diameter of CNTs were studied. The LIDCNTs and catalyst after reduction were investigated by TEM, SEM, XRD and BET. The results indicated that the inner diameter of LIDCNTs increased with the increasing of CNTs preparation temperature and catalyst calcination temperature, but decreased with the  $n_{\text{Ni}}:n_{\text{Fe}}$  increasing. The inner diameter of CNTs can be controlled at 10~80 nm.

**Key words:** carbon nanotubes; large inner diameter; CCVD; Ni-Fe

在碳纳米管的研究过程中, 已经可以有效的控制其形态<sup>[1,2]</sup>、外径<sup>[3,4]</sup>及其长度<sup>[5]</sup>, 但是有关 CNTs 内径控制的研究还少见文献报道。随着对 CNTs 应用研究的深入, 人们发现 LIDCNTs 可能更有应用前景。所谓的 LIDCNTs 就是指内径大于 20 nm 的多壁 CNTs, 而普通 CNTs 的内径都很小。LIDCNTs 有很多新的用途: 如可以作为新型催化剂的载体<sup>[6,7]</sup>、理想的电池材料<sup>[8,9]</sup>、储氢材料<sup>[10]</sup>。此外, LIDCNTs 的内腔还

将有利于纳米颗粒或者纳米线的填充, 从而可以用作合成的模板材料<sup>[11]</sup>等。

对于控制 CNTs 的内径, 目前最好的方法是化学气相沉积中毒法。Qian 等<sup>[12]</sup>和 Wei 等<sup>[13]</sup>通过向 Ni/Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂中加入温和的毒物碳酸盐, 使催化剂局部中毒, 从而达到调节 CNTs 内径的目的, 但是此法制备的 CNTs 的产量随着添加毒物的增加而减少, 而且内径的调控范围较小。另外, Chang 等<sup>[14]</sup>通

收稿日期: 2009-05-11。收修改稿日期: 2009-06-17。

中国科学院知识创新工程重要方向项目(KJXC2-YW-M01); 国家科学技术部重大科学研究计划项目(2006CB 932703)资助。

\*通讯联系人。E-mail: lgq19830203@163.com

第一作者: 李国强, 男, 26 岁, 硕士研究生; 研究方向: 碳纳米管的制备。

过二氯苯引入氯元素, 利用化学气相沉积法制取了薄壁 CNT, 但是很多薄壁 CNT 的内部填充有铁纳米线, 很难获得高纯度的薄壁 CNTs。本实验中用 Ni-Fe/4A 分子筛作催化剂, 乙醇作碳源, 在 400~800 °C 的温度下, 通过改变催化剂中  $n_{\text{Ni}}:n_{\text{Fe}}$  实现了大范围尺度下(10~80 nm)对 CNTs 内径的控制, 并且研究了 CNTs 的制备温度、催化剂的煅烧温度和 4A 分子筛载体对 LIDCNTs 内径的影响, 最后对 LIDCNTs 的生长机理进行了推测。

## 1 实验部分

### 1.1 测试仪器

透射电子显微镜 TEM(JEM-100CX, JEOL); 扫描电子显微镜 SEM (INSPECT, FED); X 射线衍射仪 XRD(X Pert Pro MPD DY1219, PHILIPS); 孔隙比表面分析仪 BET(SSA-4200)。

### 1.2 催化剂的制备

采用浸渍法制备 Ni-Fe/4A 分子筛催化剂, 首先将 10.9320 g  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  和 31.4972 g  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  加入 40 mL 蒸馏水中, 再加入 1 g 被均匀球磨后的 4A 分子筛, 磁力搅拌 6 h 后, 120 °C 恒温油浴边搅拌边干燥, 然后分别在 800、600 以及 400 °C 下煅烧 5 h, 自然冷却至室温后研磨成粉末, 得到了不同煅烧温度的  $n_{\text{Ni}}:n_{\text{Fe}}$  为 4:1 的 3 种 Ni-Fe/4A 分子筛催化剂。

改变  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的量, 按上述方法制备  $n_{\text{Ni}}:n_{\text{Fe}}$  为 3:1、2:1、1:1、1:2、1:3、1:4 的 Ni-Fe/4A 分子筛催化剂。

### 1.3 碳纳米管的制备

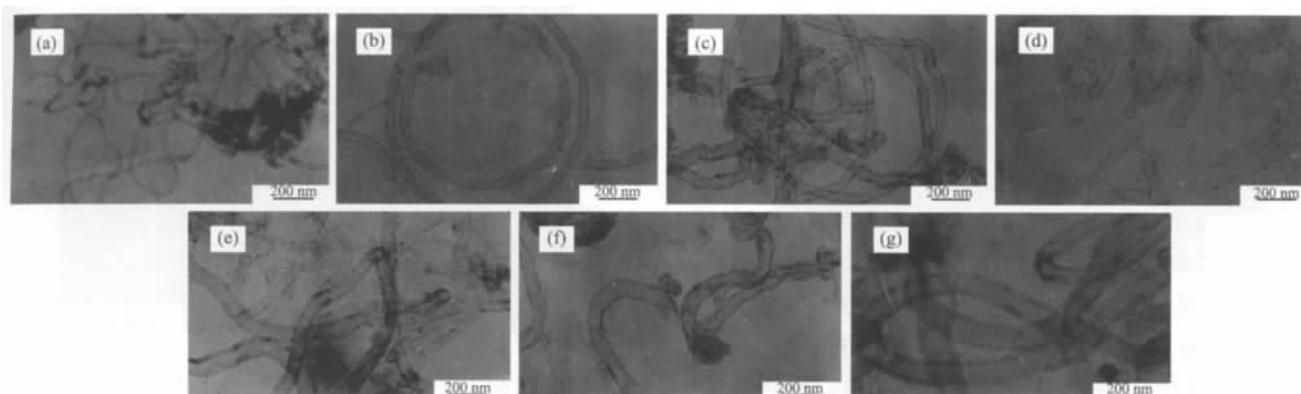
取 0.3 g 催化剂粉末均匀分布在石英舟底部,

将石英舟放置在管式炉的恒温区, 在氮气的保护下升温, 升温速率为  $10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , 氮气的流量控制在 80 sccm。当温度升高到反应温度时(400、500、600、700、800 °C), 关闭氮气, 用注射泵通入无水乙醇, 流量为  $0.27\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , 反应 60 min, 停止通无水乙醇, 在氮气的保护下降至室温。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Ni/Fe 物质的量比的改变对碳纳米管内径的影响

本实验采用 Ni-Fe/4A 分子筛为催化剂, 通过调整  $n_{\text{Ni}}:n_{\text{Fe}}$  来研究其对 CNTs 内径的影响。研究发现, 在 600 °C 下制备的 CNTs 的内径随  $n_{\text{Ni}}:n_{\text{Fe}}$  变化比较明显, 所以选择在该温度下制备 CNTs 进行研究。图 1 是 600 °C 制备的 CNTs 的 TEM 图。从图 1 可知, CNTs 的内径随着  $n_{\text{Ni}}:n_{\text{Fe}}$  的降低而增加。 $n_{\text{Ni}}:n_{\text{Fe}}=4:1$  时, CNTs 的外径为 30 nm 左右, 内径只有 10 nm;  $n_{\text{Ni}}:n_{\text{Fe}}=1:1$  时, CNTs 的外径为 65 nm 左右, 内径为 45 nm; 而  $n_{\text{Ni}}:n_{\text{Fe}}=1:4$  时, CNTs 的外径为 130 nm 左右, 内径达到 80 nm。从图 2 可见, 随着  $n_{\text{Ni}}:n_{\text{Fe}}$  的减小, 催化剂的粒径逐渐变大。表 1 为用氢气还原后的 Ni-Fe/4A 分子筛催化剂的比表面积, 随着  $n_{\text{Ni}}:n_{\text{Fe}}$  的减小, 还原后催化剂的比表面积减小, 说明催化剂的粒径增大, 这和用 SEM 观察到的结果相符合。图 3 是 600 °C 下氢气还原后的 Ni-Fe/4A 分子筛催化剂的 XRD 图,  $n_{\text{Ni}}:n_{\text{Fe}}=4:1$  时, 出现了  $\text{FeNi}_3$  和 Ni 的特征峰, 其中 Ni 的衍射峰最强;  $n_{\text{Ni}}:n_{\text{Fe}}=1:1$  时, 出现了  $\text{Fe}_{0.64}\text{Ni}_{0.36}$  和 Ni 的特征峰, 其中  $\text{Fe}_{0.64}\text{Ni}_{0.36}$  的衍射峰最强; 而当  $n_{\text{Ni}}:n_{\text{Fe}}=1:4$  时, 出现了  $\text{Fe}_{0.64}\text{Ni}_{0.36}$  和 Fe 的特征峰, 这两个物质的衍射峰都比较强。用谢乐公式



(a)  $n_{\text{Ni}}:n_{\text{Fe}}=4:1$ ; (b)  $n_{\text{Ni}}:n_{\text{Fe}}=3:1$ ; (c)  $n_{\text{Ni}}:n_{\text{Fe}}=2:1$ ; (d)  $n_{\text{Ni}}:n_{\text{Fe}}=1:1$ ; (e)  $n_{\text{Ni}}:n_{\text{Fe}}=1:2$ ; (f)  $n_{\text{Ni}}:n_{\text{Fe}}=1:3$ ; (g)  $n_{\text{Ni}}:n_{\text{Fe}}=1:4$

图 1 在 600 °C 用 Ni-Fe/4A 分子筛催化剂制备的 CNTs 的 TEM 图

Fig.1 TEM image of CNTs synthesized by Ni-Fe/zeolite 4A Catalyst at 600 °C

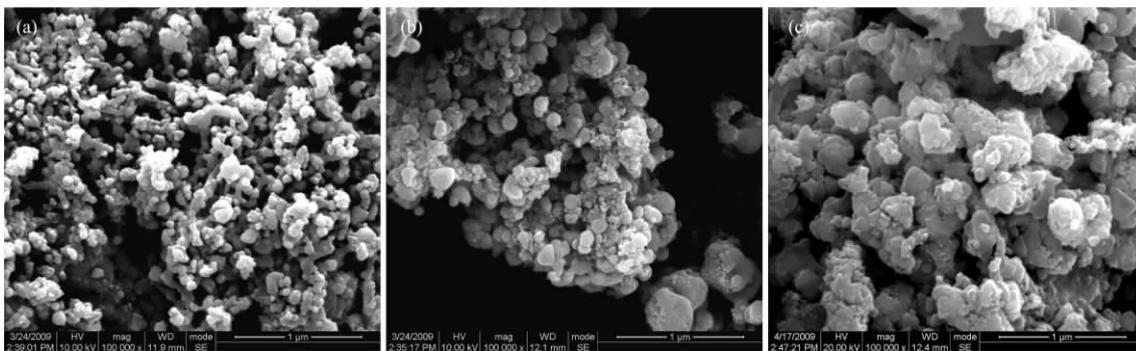
(a)  $n_{\text{Ni}}:n_{\text{Fe}}=4:1$ ; (b)  $n_{\text{Ni}}:n_{\text{Fe}}=1:1$ ; (c)  $n_{\text{Ni}}:n_{\text{Fe}}=1:4$ 

图 2 在 600 °C Ni-Fe/4A 分子筛催化剂用氢气还原后的 SEM 图

Fig.2 SEM image of Ni-Fe/zeolite 4A Catalyst reduced by hydrogen at 600 °C

表 1 在 600 °C 不同  $n_{\text{Ni}}:n_{\text{Fe}}$  的 Ni-Fe/4A 分子筛催化剂用氢气还原后的比表面积Table 1 Specific surface area of Ni-Fe/zeolite 4A catalyst with different  $n_{\text{Ni}}:n_{\text{Fe}}$  reduced at 600 °C

$n_{\text{Ni}}:n_{\text{Fe}}$	4:1	1:1	1:4
Specific surface area / ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	15.087	12.544	7.807

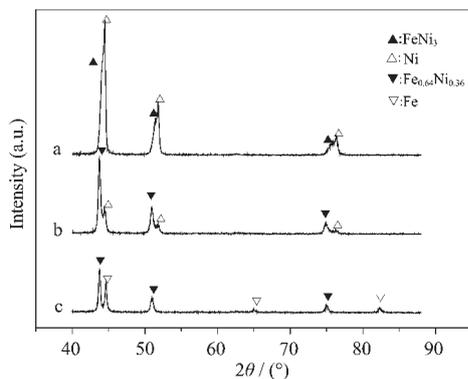
a:  $n_{\text{Ni}}:n_{\text{Fe}}=4:1$ ; b:  $n_{\text{Ni}}:n_{\text{Fe}}=1:1$ ; c:  $n_{\text{Ni}}:n_{\text{Fe}}=1:4$ 

图 3 在 600 °C Ni-Fe/4A 分子筛催化剂用氢气还原后的 XRD 图

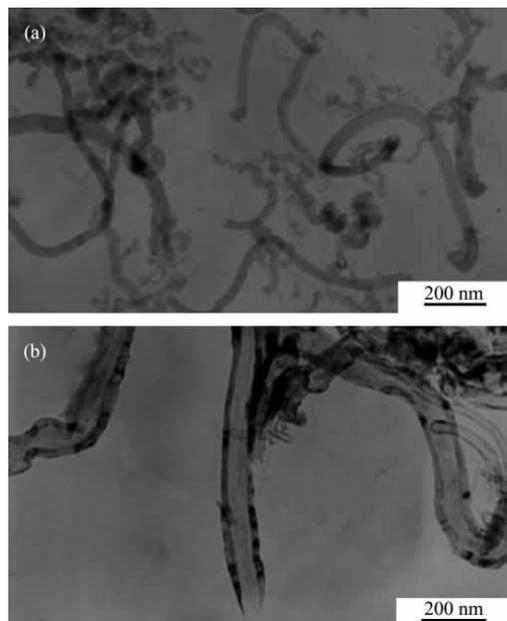
Fig.3 XRD patterns of Ni-Fe/zeolite 4A Catalyst reduced by hydrogen at 600 °C

计算了催化剂的粒径大小,符合 SEM 和 BET 分析的催化剂粒径变化规律。可见,CNTs 的内径与催化剂粒径大小存在着明显对应关系,催化剂粒径越大,CNTs 的内径越大。而催化剂的粒径可以通过控制  $n_{\text{Ni}}:n_{\text{Fe}}$  来控制,进而调控 LIDCNTs 的内径。

## 2.2 碳纳米管的制备温度对碳纳米管内径的影响

图 4 是用  $n_{\text{Ni}}:n_{\text{Fe}}=1:1$  的 Ni-Fe/4A 分子筛催化剂分别在 500 和 800 °C 制备的 CNTs 的 TEM 图。从图 4a 可以看出,在 500 °C 制备的 CNTs 的外径在 25 nm 左右,内径很小,是厚壁 CNTs。而从图 4b 可以看出,在 800 °C 制备的 CNTs 的外径在 65 nm 左右,内径在 45 nm,与图 4a 相比内径有很大的提高。

而在 800 °C 制备 CNTs 时 (图 4b), 其内径进一步提高, 可达到 70 nm 左右, 外径为 110 nm。之所以内径随着 CNTs 制备温度的升高而增大, 是由于 Ni-Fe/4A 分子筛催化剂的粒径随着 CNTs 制备温度的升高而聚集长大, 这和 Lee 等<sup>[15]</sup>报道的 SiO<sub>2</sub> 基底上的铁催化剂粒径随着 CNTs 制备温度的升高而聚集长



(a) 500 °C; (b) 800 °C

图 4 用  $n_{\text{Ni}}:n_{\text{Fe}}=1:1$  的 Ni-Fe/4A 分子筛催化剂在不同的温度下制备的 CNTs 的 TEM 图Fig.4 TEM image of CNTs synthesized by Ni-Fe/zeolite 4A catalyst ( $n_{\text{Ni}}:n_{\text{Fe}}=1:1$ ) at different temperatures

大的结果相符合。 $n_{\text{Ni}}:n_{\text{Fe}}=1:1$  的 Ni-Fe/4A 分子筛催化剂在 800 °C 用氢气还原后的粒径(如图 5)明显大于 600 °C 还原后的粒径(如图 2b), 这也符合在不同温度下还原  $n_{\text{Ni}}:n_{\text{Fe}}=1:1$  的 Ni-Fe/4A 分子筛催化剂的比表面积, 如表 2。并且对不同温度下还原后的催化剂进行了 XRD 分析, 从图 6 可知, 800 °C 用氢气还原后的催化剂出现了  $\text{Fe}_{0.64}\text{Ni}_{0.36}$  的特征峰, 600 °C 用氢气还原后的催化剂出现了  $\text{Fe}_{0.64}\text{Ni}_{0.36}$  和 Ni 的特征峰, 而 500 °C 用氢气还原后的催化剂出现了  $\text{Fe}_{0.64}\text{Ni}_{0.36}$ 、Ni 和 NiO 的特征峰, 出现 NiO 衍射峰的原因是在 500 °C, 还原温度较低, 使得氧化镍的还原不完全。用谢乐公式计算出的还原后催化剂的粒径变化规律和 SEM、比表面积分析的结果相符合。可见通过控制 CNTs 的制备温度也可以有效的控制催化剂的粒径, 进而来调控 LIDCNTs 的内径。

表 2 不同温度下还原后的  $n_{\text{Ni}}:n_{\text{Fe}}=1:1$  的 Ni-Fe/4A 分子筛催化剂的比表面积

Table 2 Specific surface area of Ni-Fe/zeolite 4A catalyst ( $n_{\text{Ni}}:n_{\text{Fe}}=1:1$ ) reduced at different temperature

Reduction temperature / °C	500	600	800
Specific surface area / ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	17.899	12.544	2.700

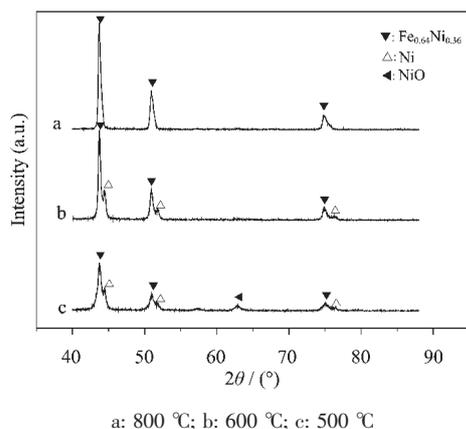


图 6  $n_{\text{Ni}}:n_{\text{Fe}}=1:1$  的 Ni-Fe/4A 分子筛催化剂在不同温度下用氢气还原后的 XRD 图

Fig.6 XRD patterns of Ni-Fe/zeolite 4A catalyst ( $n_{\text{Ni}}:n_{\text{Fe}}=1:1$ ) reduced by hydrogen at different temperature

### 2.3 催化剂的煅烧温度对碳纳米管内径的影响

采用  $n_{\text{Ni}}:n_{\text{Fe}}=1:1$  的 Ni-Fe/4A 分子筛催化剂, 在 600 °C 制备 CNTs, 研究了催化剂的煅烧温度对 CNTs 内径的影响。图 7a 和 7b 分别是在 400 和 600 °C 煅烧的催化剂制备的 CNTs 的 TEM 图, 图 7a 和 7b 的 CNTs 的外径和内径都很相近, 外径为 50 nm, 内径为 35 nm, 而图 1d 是 800 °C 煅烧的催化剂制备的 CNTs 的 TEM 图, 其外径和内径分别为 65 和 45 nm, 明显

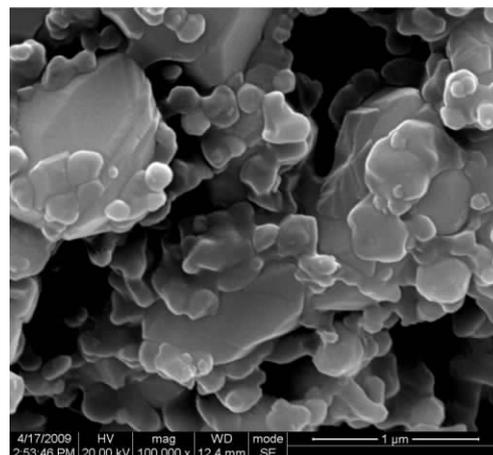
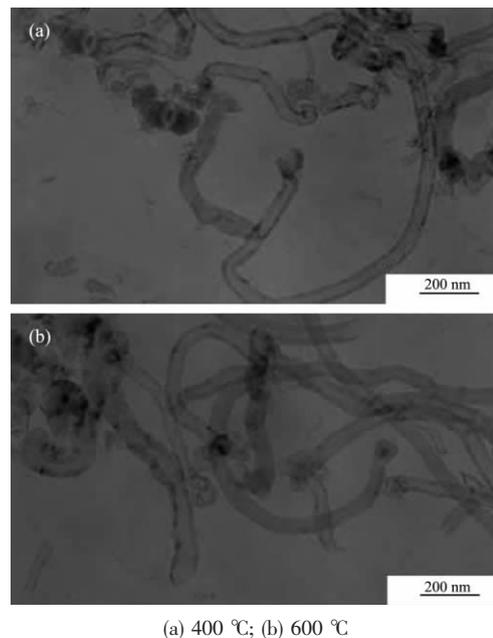


图 5 在 800 °C  $n_{\text{Ni}}:n_{\text{Fe}}=1:1$  的 Ni-Fe/4A 分子筛催化剂用氢气还原后的 SEM 图

Fig.5 SEM image of Ni-Fe/zeolite 4A catalyst ( $n_{\text{Ni}}:n_{\text{Fe}}=1:1$ ) reduced by hydrogen at 800 °C

大于 400 和 600 °C 煅烧的催化剂制备的 CNTs 的外径和内径。表 3 是在不同煅烧温度下制备的催化剂在 600 °C 制备的 LIDCNTs 的比表面积。从表 3 可知,



(a) 400 °C; (b) 600 °C

图 7 不同煅烧温度下制备的  $n_{\text{Ni}}:n_{\text{Fe}}=1:1$  的 Ni-Fe/4A 分子筛催化剂在 600 °C 制备的 CNTs 的 TEM 图

Fig.7 TEM image of CNTs synthesized at 600 °C by Ni-Fe/zeolite 4A catalyst ( $n_{\text{Ni}}:n_{\text{Fe}}=1:1$ ) calcined at different temperature

表 3  $n_{\text{Ni}}:n_{\text{Fe}}=1:1$  的 Ni-Fe/4A 分子筛催化剂的煅烧温度对 LIDCNTs 比表面积的影响  
 Table 3 Impact of calcination temperature of Ni-Fe/zeolite 4A catalyst( $n_{\text{Ni}}:n_{\text{Fe}}=1:1$ ) on the specific surface area of LIDCNTs

Calcination temperature / °C	400	600	800
Specific surface area / ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	139.635	139.391	129.865

400 和 600 °C 煅烧的催化剂制备的 CNTs 的比表面积相近,而在 800 °C 煅烧的催化剂制备的 CNTs 的比表面积明显减小,这和 TEM 观察到的 LIDCNTs 的外径和内径随着催化剂煅烧温度的升高而增大的结果相符合,本文其它地方催化剂的煅烧温度都为 800 °C。因此,可以通过控制催化剂的煅烧温度来调控 LIDCNTs 的内径。

#### 2.4 4A 分子筛载体对碳纳米管内径的影响

为了研究 4A 分子筛载体对 CNTs 内径的影响,分别制备了 Ni-Fe/4A 分子筛催化剂和不含分子筛的 Ni-Fe 双金属催化剂,它们的  $n_{\text{Ni}}:n_{\text{Fe}}$  都等于 1:1。图 8 是用 Ni-Fe 双金属催化剂在 600 °C 制备的 CNTs,外径在 100 nm 左右,内径为 60 nm。从图 8 和图 1d 可知, Ni-Fe 双金属催化剂制备的 CNTs 的外径和内径明显大于 Ni-Fe/4A 分子筛催化剂制备的 CNTs 的外径和内径,原因是无载体的催化剂比有载体的催化剂更容易聚集长大,形成大颗粒,这和 He 等<sup>[6]</sup>报道的用铝粉作载体可以阻止过渡金属粒子聚集长大和促进粒子分散的机理相似。图 9 是两种催化剂在 600 °C 制备的 CNTs 的 SEM 图。从图 9 可知,用 Ni-Fe/4A 分子筛催化剂和 Ni-Fe 双金属催化剂制备的 CNTs 的外径分别为 75 和 105 nm,和 TEM 观察到的相符合,但是无载体的催化剂比有载体的催化剂制备的 CNTs 有更多的杂质,原因是无载体的催化剂更容易聚集长大,使得催化剂的粒径过大而失去活性,这和 Honda 等<sup>[7]</sup>报道的当 Ni-Fe 双金属的粒径大于一定粒度时,不能再生成 CNTs 相符合。所以

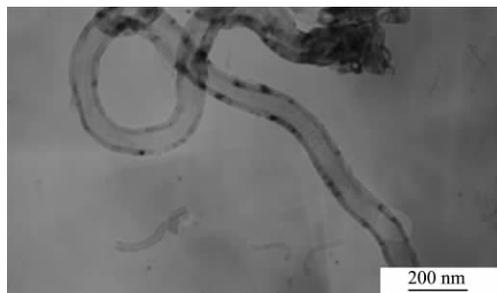
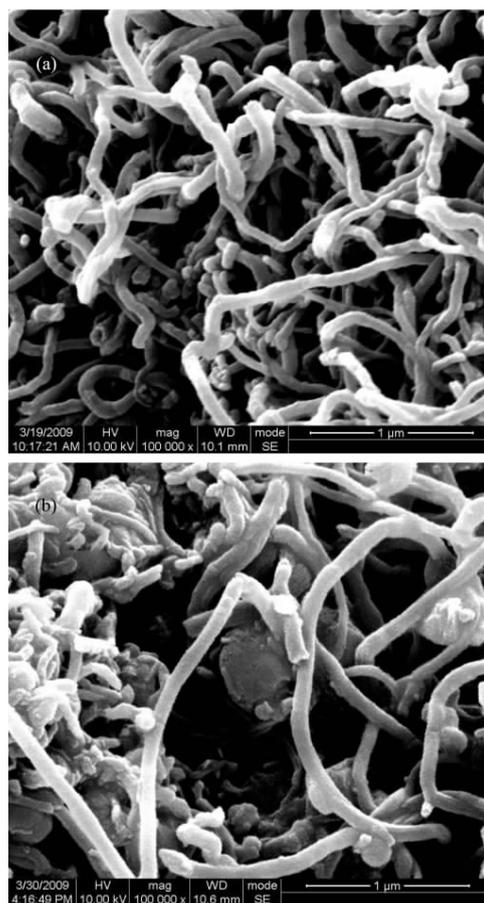


图 8 在 600 °C 用  $n_{\text{Ni}}:n_{\text{Fe}}=1:1$  的 Ni-Fe 催化剂制备的 CNTs 的 TEM 图

Fig.8 TEM image of CNTs synthesized by Ni-Fe catalyst ( $n_{\text{Ni}}:n_{\text{Fe}}=1:1$ ) at 600 °C



(a) Ni-Fe/zeolite 4A; (b) Ni-Fe

图 9 在 600 °C 用  $n_{\text{Ni}}:n_{\text{Fe}}=1:1$  的催化剂制备的 CNTs 的 SEM 图

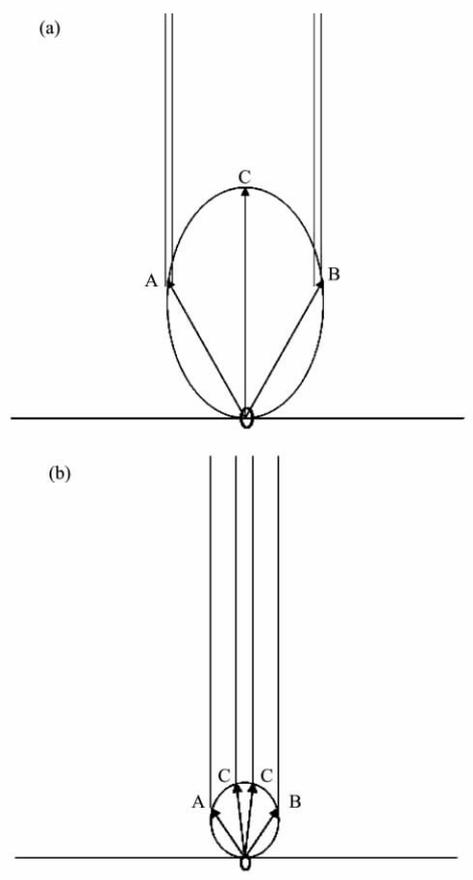
Fig.9 SEM image of CNTs synthesized at 600 °C,  $n_{\text{Ni}}:n_{\text{Fe}}=1:1$

只有在粒径适合的催化剂上才能生长 CNTs。因此,可以通过不加载体来提高 LIDCNTs 的内径和外径,但是不加载体的 Ni-Fe 双金属催化剂制备的 LIDCNTs 的纯度低,有很多杂质。

#### 2.5 大内径碳纳米管的生长机理

由以上的研究可得出, LIDCNTs 容易在大颗粒的催化剂上生长,而且随着催化剂粒径的增大,内径增大(图 1, 图 4),当催化剂的粒径较小时,只能生长管径较小的厚壁 CNTs(图 1a、图 4a),所以 LIDCNTs 的生长机理可能是由于 Ni-Fe 合金能使碳在催化剂中的扩散速度变慢,扩散距离变短。当催化剂的粒径

较大时,如图 10a,碳原子容易扩散到催化剂表面的 A 点和 B 点,而很难扩散到 C 点,所以容易形成 LIDCNTs,而且在一定范围内,随着催化剂粒径的增加,OC 与 OA、OB 的距离差越大,碳原子就越容易扩散到 A 点和 B 点,所以 LIDCNTs 的内径也随着增加。当催化剂的粒径较小时,如图 10b,碳原子从 O 点扩散到催化剂表面 A、B、C 点的距离都很短,使得碳原子在 A、B、C 点都能析出,因此会形成厚壁 CNTs 或者是碳纤维。



(a) LIDCNTs; (b) Thick-walled CNTs

图 10 CNTs 的生长原理图

Fig.10 Schematic diagrams for the growth mechanism of CNTs

### 3 结 论

本文采用无水乙醇作碳源, Ni-Fe/4A 分子筛作催化剂制备 LIDCNTs, 研究了  $n_{Ni}:n_{Fe}$ 、CNTs 的制备温度、催化剂的煅烧温度和 4A 分子筛载体对 LIDCNTs 内径的影响。实验结果表明, LIDCNTs 的内

径随着 CNTs 的制备温度、催化剂的煅烧温度的升高和  $n_{Ni}:n_{Fe}$  的降低而增大。当  $n_{Ni}:n_{Fe}$  等于 1:1 时, 无载体的 Ni-Fe 双金属催化剂制备的 LIDCNTs 的外径和内径明显大于有载体的 Ni-Fe/4A 分子筛催化剂制备的 LIDCNTs 的外径和内径, 但是无载体的 Ni-Fe 双金属催化剂制备的 LIDCNTs 纯度低, 有杂质。

### 参考文献:

- [1] Kong L B. *Solid State Commun.*, **2005**, **133**:527~529
- [2] Sui Y C, Gonzalez-Leon J A, Bermudez A, et al. *Carbon*, **2001**, **39**:1709~1715
- [3] Lee J L, Lyu S C, Cho Y R, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, **341**:45~249
- [4] Yuan Z H, Huang H, Liu L, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, **345**:39~43
- [5] Jeong S H, Lee O J, Lee K H, et al. *Chem. Mater.*, **2002**, **14** (4):1859~1862
- [6] Pan X L, Fan Z L, Chen W, et al. *Nature Mater.*, **2007**, **6**: 507~511
- [7] PENG Feng (彭 峰), JIANG Jing-Wen (姜靖雯), WANG Hong-Juan (王红娟), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2004**, **20**(2):231~235
- [8] Kumar T P, Ramesh R, Lin Y Y, et al. *Electrochem. Commun.*, **2004**, **6**:520~525
- [9] ZHANG Ying (张 颖), GAO Xue-Ping (高学平), HU Heng (胡 恒), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2004**, **20**(9):1013~1017
- [10] Dillon A C, Jones K M, Bekkedahl T A, et al. *Nature*, **1997**, **386**:377~379
- [11] Wu H Q, Wei X W, Shao M W, et al. *J. Cryst. Growth*, **2004**, **265**:184~189
- [12] Qian W Z, Liu T, Wei F, et al. *Carbon*, **2003**, **41**:2653~2689
- [13] WEI Ren-Zhong (魏任重), LI Feng-Yi (李凤仪). *J. Fun. Mater. (Gongneng Cailiao)*, **2007**, **38**:2296~2299
- [14] CHANG Jian-Guo (常建国), WANG Zhi-Cheng (王志诚), GUI Xu-Chun (桂许春), et al. *J. Mater. Sci. Eng. (Cailiao Kexue Yu Gongcheng Xuebao)*, **2008**, **26**(1):49~52
- [15] Lee C J, Park J H, Huh Y, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, **343**:33~38
- [16] He C N, Zhao N Q, Han Y J, et al. *Mater. Sci. Eng. A*, **2006**, **441**:266~270
- [17] Honda S, Baek Y G, Lee K Y, et al. *Thin Solid Films*, **2004**, **464~465**:290~294