

离子掺杂对纳米氧化钆发光强度及弛豫性能的影响

杨 亚 欧梅桂* 胡燕燕 罗定生 李仲卿 王 涛

(贵州大学材料与冶金学院,高性能金属结构材料与制造技术国家地方联合工程实验室,贵阳 550025)

摘 要 氧化钆纳米材料因其具备独特的光学性质与磁学性质,在发光材料、生物标记、生物成像和温度传感器等领域备受关注。为了进一步满足发光材料及生物医学领域对多功能纳米材料的需求,稀土离子及金属离子掺杂的钆基纳米材料应运而生,这种新型的纳米发光材料克服了传统荧光材料发光强度不稳定、检测灵敏度低、生物毒性高的缺点;基于近年来国内外稀土离子和金属离子掺杂纳米氧化钆的研究和现状,综述了不同离子掺杂的氧化钆纳米颗粒在发光材料及医学造影剂方面的应用,在此基础上介绍了提高氧化钆纳米颗粒发光强度、弛豫性能的途径。

关键词 氧化钆,掺杂,发光,弛豫

Influence of ion doping on luminous intensity and relaxation property of nano-gadolinium oxide

Yang Ya Ou Meigui Hu Yanyan Luo Dingsheng Li Zhongqing Wang Tao

(School of Materials and Metallurgy, Guizhou University, National Local Co-Construction Engineering Laboratory for High Performance Metal Structure Material and Manufacture Technology, Guiyang 550025)

Abstract Because of its unique optical and magnetic properties, gadolinium oxide nanomaterials have attracted much attention in the fields of luminescent materials, biomarkers, bioimaging and temperature sensors. In order to further meet the demand for multifunctional nanomaterials in luminescent materials and biomedical fields, rare earth ions and metal ion doped gadolinium-based nanomaterials have emerged. This new nano luminescent material overcomes the unstable luminous intensity, low detection sensitivity and high bio-toxicity of traditional fluorescent materials. Based on the research and current status of nano-cerium oxide doped with rare earth ions and metal ions in recent years, the different ion-doped cerium oxide nanoparticles applied in luminescent materials and medical contrast agents were reviewed. On the basis of this application, the ways to improve the luminescence intensity and relaxation performance of cerium oxide nanoparticles were introduced.

Key words gadolinium oxide, doping, luminescent, relaxation

化学元素周期表中第ⅢB族中15个镧系(Ln)元素以及钪(Sc)元素和钇(Y)元素共有17种稀土元素^[1-4],因其具有独特的电子结构而表现出特殊的光学性质和磁学性质,稀土元素被广泛应用在高新技术产业与传统产业领域中,稀土在高新技术占比很小,但对其发展具有深远影响^[5-9]。稀土具有4f电子组态能级和4f5d能级及电荷转移带结构,这种特殊的结构有效扩展了稀土发光材料在吸收、发射光谱的显示宽度,同时展现出稀土材料本身丰富的

发光属性^[10-11]。发光效率提高主要是由于在低声子能量下,多声子弛豫过程被抑制^[12],而氧化钆因其具有声子能量低、易掺杂其他离子、化学及物理性质稳定、顺磁性等特点,成为发光材料和医学交叉领域的研究热点。

1 离子掺杂对 Gd₂O₃ 发光性能的影响

1.1 稀土离子掺杂对 Gd₂O₃ 发光性能的影响

栾丹^[13]利用均相沉淀法制备了 Gd₂O₃:Eu³⁺ 纳

基金项目:贵州省教育厅工程研究中心项目(黔教合KY字[2017]016);贵州省科学技术基金(黔科合基础[2018]1027);贵州省教育厅科技人才成长项目(黔教合KY字[2017]238)

作者简介:杨亚(1995-),男,本科,主要研究方向为功能材料。

联系人:欧梅桂(1977-),女,教授,硕士研究生导师,主要从事功能材料、金属结构材料方面的研究。

米颗粒,优化煅烧温度提高了颗粒的发光强度。陈思顺等^[14]分别采用溶胶-凝胶/燃烧法和共沉淀法合成了 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米粉体,并对比两种粉体的特征荧光,发现发射峰位置存在偏差,这是由于发光中心 Eu^{3+} 所处的晶格环境存在差异,导致发射峰位置有偏差。表明不同的制备方法、沉淀剂以及煅烧温度均会对纳米颗粒的发光性有较大影响。刘志刚等^[15]采用均匀共沉淀法合成了 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米粉体,该粉体的发光强度得到了提高,但当掺杂浓度超过一定范围后会引发浓度淬灭效应,发光强度降低。刘桂霞等^[16]采用溶胶-冷冻法制备了 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶体,晶体中 Gd^{3+} 到 Eu^{3+} 之间的能量传递有效提高了发光强度,且随着煅烧温度的升高,发光强度增强,荧光寿命也变长,这是因为在不同的煅烧温度下得到的晶体结构不同,从而发光性能也不同。焦程敏等^[17]利用微乳液法合成了 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ 纳米荧光粉,粉体的发光强度随晶粒的减小而减弱。这是由于缺陷的存在降低了基质对能量的吸收,使得基质传递给发光离子的能量减少,从而发光强度减弱。

除了稀土离子的单掺杂外,闫凤巧等^[18]采用溶胶-凝胶法制备了 Eu^{3+} 、 Yb^{3+} 共掺的 Gd_2O_3 纳米荧光粉。当 Eu^{3+} 、 Yb^{3+} 共掺杂时,观察到 Eu^{3+} 的发光强度随着 Yb^{3+} 掺杂浓度的增加而依次递减,而 Yb^{3+} 的发光强度呈现先增加后减弱的趋势,这是因为钇离子的能级与各稀土离子的能级相近,有利于能量传递。因此,基于掺杂离子之间均存在能量的传递过程,需对各掺杂离子的掺杂量进行优化,从而得到最佳掺杂浓度。

本课题组^[19-23]运用多元醇法合成了 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ 纳米颗粒,并研究了 Tb^{3+} 掺杂浓度及包裹层对纳米微粒发光性能的影响,结果表明 Tb^{3+} 的最优掺杂为 5% (wt, 质量分数,下同),当浓度高于 5% 时, Tb^{3+} 与 Tb^{3+} 之间发生交叉弛豫,发光强度下降。还在纳米颗粒表面包裹一层聚硅氧烷,用以提高纳米颗粒的分散性、稳定性及生物相容性,同时还对发光性能没有影响。许广西等^[24]通过水热法合成了纳米 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}$, Er^{3+} 上转换发光粉体,该粉体的发光强度随着 Er^{3+} 浓度的增加呈先增强后减弱的趋势,说明存在浓度淬灭现象。而温度升高,发光强度会有所减弱。因此,发光离子的掺杂浓度及纳米粒子的煅烧温度都至关重要。

1.2 金属离子掺杂对纳米 Gd_2O_3 发光性能的影响

李敏等^[25]采用沉淀法制备了 Li^+ 、 Na^+ 和 Eu^{3+}

共掺的 Gd_2O_3 荧光粉,并对比了其发光性能,在条件相同的情况下, Li^+ 的掺杂使发光强度提高,这是由于 Li^+ 的引入占据了 Gd^{3+} 的阵点位置引起严重的晶格畸变,降低了发光离子周围的对称性。廖世才等^[26]采用水热法合成了 Li^+ 、 Eu^{3+} 共掺杂的 Gd_2O_3 纳米荧光粉, Li^+ 的掺杂提高了纳米晶的结晶性能,并缩短了荧光衰减时间。因此,金属离子和稀土离子共掺不仅提高了发光离子的发光强度,还增加了荧光粉的荧光寿命。

刘冰洁等^[27]采用燃烧法制备了 Li^+ 、 Zn^{2+} 共掺的 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米荧光粉, Li^+ 、 Zn^{2+} 的掺杂对其晶体形貌无明显影响,但提高了晶体的结晶性能,且发光强度增强,这主要是因为掺杂离子使晶体结构由单斜相转变成对称性较低的立方相,且掺杂离子会产生一定量的氧化空位,适量的氧空位可作为敏化剂提高发光强度。

刘广生等^[28]采用柠檬酸作燃烧剂,制备得到了 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Sm}^{3+}$ 和 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Sm}^{3+}$ 的 Na^+ 纳米晶,掺入 Na^+ 后,其发光强度提高,这是因为 Na^+ 弥补了纳米颗粒表面出现的氧悬键缺陷,缩减了 Sm^{3+} 发光中心激发态上电子无辐射弛豫的连接通道;同时 Na^+ 替代了 Gd^{3+} ,为维持电荷平衡将产生一定数量的氧空位,这些氧空位会起到能量转移的敏化作用,提高了其发光强度。

余雪等^[29]采用燃烧法制备出了 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Sm}^{3+}$ 和 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Sm}^{3+}$ 的 Li^+ 纳米晶。在掺入 Li^+ 后,晶体结晶性能得到提高,发光强度也增强。这是由于 Li^+ 的加入使晶格产生畸变,降低了发光离子周围的对称性,使发光强度提高。

张松海等^[30]采用燃烧法制备了 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Sm}^{3+}$ 和 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Sm}^{3+}$ 的 Ag^+ 纳米晶粒, Ag^+ 的掺入增强了发光强度。这是因为 Ag^+ 的掺杂降低了 Sm^{3+} 在无辐射领域中的跃迁概率。

综上,金属离子的掺杂会提高晶体的结晶性能,从而降低表面缺陷的数量,使得发光强度进一步提高。另外,当金属离子进入基质后,掺杂离子占据 Gd^{3+} 阵点位置,随着掺杂量的增加,部分掺杂离子会进入晶格间隙,造成晶格畸变。所以,不管掺杂离子占据哪一种位置,都会引起晶格畸变,且随着缺陷的产生,还会产生少量氧空位以平衡体系电荷,且少量的氧空位也会成为发光敏化剂,起到增强发光的效果。

2 掺杂及形貌对纳米 Gd_2O_3 弛豫性能的影响

2.1 掺杂对纳米 Gd_2O_3 弛豫性能的影响

磁共振成像(MRI)是利用核磁共振(NMR)原理,根据所释放的能量在人体内不同部位有不同程度的衰减,再利用外加梯度磁场收集发射出的电磁波,即得到各个部位的原子核位置及种类,根据这些收集到的信息便可绘制成物体内部的结构图像^[31-32]。在临床上,常用于增强磁共振成像效果的造影剂有超顺磁氧化铁纳米粒子(IO NPs)^[33-34],可以缩短自旋弛豫(T_2)并产生暗对比或负对比效果,常用作 T_2 造影剂(CAs)来增强正常组织和胶质瘤之间的对比。由于钆离子的 4f 电子层拥有 7 个未配对电子而赋予钆基纳米粒子顺磁性的特性^[35-36],如二乙三胺五醋酸钆(Gd-DTPA)和 Gd-DOTA 可以加速自旋弛豫(T_1),从而产生明亮或正对比图像^[37]。因此,利用钆类造影剂后正常组织和病灶组织之间具有更好的对比度。但此类钆螯合物存在毒性问题,因此,为了同时实现造影剂的高灵敏度和良好的生物相容性,近年来,氧化钆纳米粒子被用作造影剂以增强成像灵敏度和对比度^[38-39]。Gholamreza 等^[40]采用多元醇法、并分别以二乙二醇、甲氧基-聚乙二醇-硅烷(550 和 2000Da)为涂层,制备出粒径分别为 5.9nm、51.3nm、194.2nm 的氧化钆纳米颗粒,并比较了 3 种对比剂的理化性能和磁性。结果表明,通过控制合成方法可以直接影响纳米粒子的纳米尺度和磁性表征,从而使其 r_2/r_1 比值成为造影剂的正负信号特性。Choi 等^[41]通过在氧化钆表面掺杂 MnO 以达到提高弛豫率的目的,结果表明,掺杂氧化锰后在保持纵向弛豫率 r_1 的情况下,能大大提高横向弛豫率 r_2 ;然而对于生物应用而言,作为造影剂的纳米粒子必须满足足够小(小于 5nm)以至于可以被肾脏完全排泄和足够大以至于到达治疗目的的双重约束,Park 等^[42]采用 3 种 Gd^{3+} 前驱体,在 O_2 流动条件下,以三丙二醇为溶剂,合成了粒径为 1nm 的顺磁性超细粉体氧化钆纳米粒子。氧化钆纳米粒子的高弛豫率归功于超细纳米颗粒的巨大表面积,因为只有处于表面的 Gd^{3+} 才会对水质子产生协同诱导作用。且通过研究 r_1 与粒径的依赖关系发现,1~2.5nm 是作为造影剂的最佳粒径。Faucher 等^[43]采用多元醇法制备出~105nm 的氧化钆纳米颗粒,证实了弛豫率与粒径大小成反比关系。

2.2 形貌对纳米 Gd_2O_3 弛豫性能的影响

纳米氧化钆的弛豫率也与纳米颗粒的形貌密切相关,当位于表面的钆离子越多时,与氢质子的结合几率就会越大弛豫率就越高,Huang 等^[44]以生物明胶颗粒为核制备出空心状的顺磁多孔 Gd_2O_3 纳米颗粒,其平均粒径小于 200nm,采用溶胶-凝胶法制备了球状 Gd_2O_3 纳米颗粒,通过弛豫测试和细胞毒性测试,空心状和球状纳米颗粒均表现出良好的生物相容性,但空心状纳米颗粒的弛豫率高于球状纳米颗粒的弛豫率,原因是空心状的纳米颗粒比表面积相对较大,能与更多的水质子相结合从而提高弛豫率。

3 结语

综上所述,稀土离子掺杂的氧化钆纳米颗粒在一定浓度范围内,其发光强度随着掺杂浓度的增加而增加,当超过最佳掺杂浓度时,便会产生浓度淬灭现象。掺杂后的氧化钆纳米颗粒的发光性能明显高于未掺杂时,且温度和离子掺杂量等对纳米颗粒的发光性能影响较大。因此,合理的温度和掺杂量能进一步提高纳米颗粒的发光性能^[45]。但目前对于稀土离子及金属离子掺杂的纳米颗粒的研究还存在一些问题,如纳米颗粒的生长机制、毒理研究、掺杂离子与基质之间的能量传递机理的研究不够深入和全面、荧光信号及灵敏度还有待提高等。因此,对这些问题进一步的研究将促进氧化钆纳米颗粒实现 MR-光学双模态成像生物探针的应用,对于发光材料及医学治疗领域都具有重要的意义。

参考文献

- [1] 詹望成,郭耘,郭杨龙,等.稀土催化材料的制备、结构及催化性能[J].中国科学:化学,2012,42(9):1289-1307.
- [2] 韩慧芳.稀土氧化物催化剂的应用[J].精细石油化工进展,2003(2):18-22.
- [3] Magnus Ericsson.稀土资源既非稀有,也不那么重要[J].国土资源情报,2016(11):8-20.
- [4] 赵成林.稀土元素在钢水中的作用机理及加入技术研究[J].鞍钢技术,2017(1):20-24.
- [5] 熊晓柏,刘铃声,李明东,等.沉淀法制备纳米稀土氧化物的研究现状[J].稀土,2013,34(2):81-86.
- [6] 贾丽萍,张大凤,蒲锡鹏.稀土氧化物纳米材料的制备方法综述[J].稀土,2008,29(1):44-49.
- [7] 苏锦.稀土材料的展望[J].世界科技研究与发展,1997(3):41-46.
- [8] 曹佳伟,周夏芝,嵇友迪,等.稀土元素冶金技术研究进展[J].广州化工,2018,46(4):17-18,21.

- [9] 石春山. 稀土功能材料[J]. 化学通报, 1989(11): 24-27.
- [10] 刘行仁. 我国稀土发光材料科学技术发展回顾与展望[J]. 世界科技研究与发展, 2003, 25(1): 79-84.
- [11] 宋洪芳. 稀土的特性与工业应用[J]. 稀土, 1987, 8(5): 74-76.
- [12] Dugandžić I, Lojpur V, Mančić L, et al. Aerosol route as a feasible bottom-up chemical approach for up-converting phosphor particles processing[J]. Advanced Powder Technology, 2013, 24(5): 852-857.
- [13] 栾丹. $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米标记粒子的制备与性能研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2008.
- [14] 陈思顺, 陈新华, 丁明洁, 等. $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉体的制备及其发光特性[J]. 硅酸盐学报, 2007, 35(2): 178-181.
- [15] 刘志刚, 孙旭东, 李晓东, 等. 均匀共沉淀法合成纳米 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 粉体及其发光特性[J]. 材料与冶金学报, 2009, 8(2): 110-113.
- [16] 刘桂霞, 王进贤, 董相廷, 等. 溶胶-冷冻法制备纳米 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 发光材料[J]. 无机材料学报, 2007, 22(5): 803-806.
- [17] 焦敏敏, 卢文庆, 王鹏飞, 等. 纳米 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ 荧光粉的微乳液法合成及其光致发光性质[J]. 功能材料, 2004, 35(Z1): 319-321.
- [18] 闫凤巧, 肖林久, 谢颖, 等. Gd_2O_3 中掺杂 Eu^{3+} 和 Yb^{3+} 荧光粉的制备及发光性能[J]. 信阳师范学院学报(自然科学版), 2015, 28(3): 385-388.
- [19] 欧梅桂, 蔡少韩, 杨春林, 等. 核壳结构纳米颗粒 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}/\text{SiO}_x$ 的制备及发光性能研究[J]. 发光学报, 2013, 27(4): 21-24.
- [20] 欧梅桂, 杨春林, Pascal Perriat. 氯化钆溶液浓度对核壳结构 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Td}^{3+}$ 尺寸的影响[J]. 材料导报, 2012, 26(8): 25-28.
- [21] 杨春林, 朱琦玮, 欧梅桂. 多元醇溶剂对纳米 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}/\text{SiO}_x$ 尺寸及发光性能的影响[J]. 化工新型材料, 2017, 45(3): 199-201.
- [22] 蔡少韩, 欧梅桂, 杨春林. 前驱液浓度对 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Td}^{3+}$ 粒度及发光性能的影响[J]. 材料导报, 2013, 27(8): 21-24.
- [23] 乔慧娜, 杨春林, 尹浩, 等. 纳米 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ 的多元醇法制备及发光特性[J]. 稀有金属, 2019, 43(1): 81-86.
- [24] 许广西, 黄婷, 连景宝, 等. $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 纳米粉体的水热合成及上转换发光研究[J]. 光电子激光, 2017, 28(11): 1233-1239.
- [25] 李敏, 王林香, 庾娟. 沉淀法制备 Li^+/Na^+ 掺杂 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉及发光特性研究[J]. 光散射学报, 2017, 29(1): 92-96.
- [26] 廖世才, 马非凡, 王广发, 等. Li^+ 对 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉发光性能的影响[J]. 浙江理工大学学报(自然科学版), 2016, 35(5): 702-707.
- [27] 刘冰洁, 顾壮, 刘小林, 张睿, 肖莉红. $\text{Li}^+, \text{Zn}^{2+}$ 共掺杂对 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米粉结构和发光性能的影响[J]. 中国稀土学报, 2007, 25(2): 162-166.
- [28] 刘广生, 丁玲红, 张伟风. Na^+ 离子掺杂 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Sm}^{3+}$ 纳米晶的发光增强[J]. 发光学报, 2010, 31(5): 706-711.
- [29] 余雪, 徐海刚, 殷江, 等. Li^+ 离子掺杂 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Sm}^{3+}$ 纳米晶的发光增强[J]. 发光学报, 2007, 28(5): 754-759.
- [30] 张松海, 贺明, 余雪, 等. 银离子掺杂 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Sm}^{3+}$ 纳米晶的发光增强研究[J]. 河南大学学报(自然科学版), 2008, 38(4): 349-352.
- [31] 侯超. 对核磁共振的成像原理及临床应用研究[J]. 影像研究与医学应用, 2017, 1(9): 25-26.
- [32] 李超. 核磁共振成像的原理和系统研究[J]. 中国民族民间医药, 2009, 18(8): 47.
- [33] 孙钰林, 刘陆, 梁积新. $^{64}\text{Cu}(\text{DTCBP})_2$ 与超顺磁氧化铁纳米粒子构成的 PET/MRI 双模态显像探针的研究[C]. 合肥: 第十二届全国放射性药物与标记化合物学术交流会, 2014.
- [34] 赵戎蓉, 鲁芳. 超顺磁氧化铁纳米粒子特性研究[J]. 中国医药生物技术, 2012, 7(3): 221-223.
- [35] 石凤, 陈宜宜, 倪嘉纘. 稀土化合物的一种新用途(上)——核磁共振成像(MRI)用造影剂[J]. 稀土, 1989, 10(1): 33-38.
- [36] 程丽坤, 钱伟桥, 丁云, 等. 一种高稳定性钆类核磁共振成像造影剂的合成[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2018, 44(2): 168-174.
- [37] 石凤, 陈宜宜, 倪嘉纘. 稀土化合物的一种新用途(下)——核磁共振成像(MRI)用造影剂[J]. 稀土, 1989, 10(2): 34-40.
- [38] 段二月, 马建功, 程鹏. 钆类造影剂的研究进展[J]. 大学化学, 2016, 31(7): 1-13.
- [39] 柳盈盈, 范田园. 磁共振钆造影剂纳米制剂的研究进展[J]. 中国新药杂志, 2013, 22(7): 787-792.
- [40] Gholamreza A, Nader R A, Soheila H, et al. Synthesis route and three different core-shell impacts on magnetic characterization of gadolinium oxide-based nanoparticles as new contrast agents for molecular magnetic resonance imaging[J]. Nanoscale Research Letters, 2012, 7(1): 549.
- [41] Choi E S, Park J Y, Baek M J, et al. Water-soluble ultra-small manganese oxide surface doped gadolinium oxide ($\text{Gd}_2\text{O}_3@\text{MnO}$) nanoparticles for MRI contrast agent[J]. European Journal of Inorganic Chemistry, 2010, 2010(28): 4555-4560.
- [42] Park J Y, Baek M J, Choi E S, et al. Paramagnetic ultrasmall gadolinium oxide nanoparticles as advanced T_1 MRI contrast agent; account for large longitudinal relaxivity, optimal particle diameter and in vivo T_1 MRI images[J]. ACS Nano, 2009, 3(11): 3663-3669.
- [43] Faucher L, Gossuin Y, Fortin M A. Impact of agglomeration on the relaxometric properties of gadolinium oxide nanoparticles as a contrast agent for MRI[J]. Nano Technology, 2011, 22(29): 295103.
- [44] Huang C C, Liu T Y, Su C H, et al. Superparamagnetic hollow and paramagnetic porous Gd_2O_3 particles[J]. Chemistry of Materials, 2008, 20(12): 3840-3848.
- [45] 王彦卿, 张朝平. 纳米金属氧化物粉体的制备方法及其应用[J]. 贵州大学学报(自然科学版), 2002, 19(4): 354-359.