

doi:10.11835/j.issn.1000-582X.2016.06.016

## 超声-离心工艺制备氧化石墨烯纳米片

张 星<sup>1</sup>, 罗志佳<sup>2</sup>, 张松亭<sup>1</sup>, 卢占国<sup>1</sup>, 杜宝坛<sup>1</sup>, 陈 凯<sup>1</sup>, 马素俊<sup>1</sup>,  
张金秋<sup>1</sup>, 王 婧<sup>2</sup>, 王 浩<sup>2</sup>, 耿宏章<sup>2</sup>

(1. 中国石化胜利油田分公司 石油工程技术研究院, 山东 东营 257000; 2. 天津工业大学 材料科学与工程学院, 天津 300387)

**摘 要:**以天然石墨粉为原料, 采用改进的 Hummers 法制备氧化石墨烯, 将得到的氧化石墨烯水分散液在超声中进行超声破碎, 可以得到不同尺寸的氧化石墨烯片, 再采用离心工艺进行离心分离, 最后得到尺寸分布较窄的氧化石墨烯纳米片。对大量的氧化石墨烯扫描电子显微镜照片进行统计分析发现, 通过调整超声功率、超声时间、离心转速和离心时间可以有效地调控得到的氧化石墨烯纳米片的片径尺寸。最后, 采用优化后的工艺参数, 超声-离心工艺制备出了平均片径尺寸约为 100 nm 的氧化石墨烯纳米片, 其中尺寸小于 100 nm 氧化石墨烯纳米片的含量超过了 60%。

**关键词:**氧化石墨烯; 纳米片; 超声; 离心

**中图分类号:** TB34, O163.71 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-582X(2016)06-127-08

## Synthesis of graphene oxide nanosheets with ultrasonication-centrifugation process

ZHANG Xing<sup>1</sup>, LUO Zhijia<sup>2</sup>, ZHANG Songting<sup>1</sup>, LU Zhanguo<sup>1</sup>, DU Baotan<sup>1</sup>, CHEN Kai<sup>1</sup>,  
MA Sujun<sup>1</sup>, ZHANG Jinqiu<sup>1</sup>, WANG Jing<sup>2</sup>, WANG Jie<sup>2</sup>, GENG Hongzhang<sup>2</sup>

(1. Research Institute of Petroleum Engineering, SINOPEC Shengli Oilfield Company, Dongying 257000, Shangdong, P.R.China; 2. School of Material Science and Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, P.R.China)

**Abstract:** Graphene oxide (GO) was prepared by modified Hummers method utilizing natural graphite powders. The obtained GO was dispersed in water and broken into small pieces with different sizes by ultrasonication. Then, the GO dispersion was separated by centrifugation. At last, more uniform graphene oxide nanosheets were obtained. Through statistical analysis of the size of GO, based on vast of field emission scanning electron microscope (FE-SEM) images, it is can be found that the size of GO could be effectively controlled by adjusting ultrasonication power, ultrasonication time, centrifugation speed and centrifugation time. With the optimized parameters of ultrasonication-centrifugation (UC) process, GO nanosheets with an average size of about 100 nm were synthesized, and the content of GO nanosheets smaller than 100 nm was more than 60%.

**Keywords:** graphene oxide; nanosheet; ultrasonication; centrifugation

**收稿日期:** 2016-08-02

**基金项目:** 中国石油化工股份有限公司重点科技攻关项目(P14105), 天津市应用基础与前沿技术研究计划重点项目(15JCZDJC37900), 天津市科技计划项目(15YFXQGX00070)。

Supported by The Key Scientific and Technological Project of Sinopec Group(P14105), the Natural Science Foundation of Tianjin, China (15JCZDJC37900), and the Science and Technology Plans of Tianjin, China (15YFXQGX00070).

**作者简介:** 张星(1978-), 男, 博士后, 高级工程师, 主要从事低渗透油藏储层保护研究, (E-mail) zhangxing.slyt@sinopec.com. 耿宏章(联系人), 男, 博士后, 教授, 主要从事纳米材料的研究, (Tel) 022-83895812; (E-mail) genghz@tjpu.edu.cn.

石墨烯,是具有单原子层厚度的二维碳纳米材料。由于其具有独特的电学、力学、热学及光学特性,因而受到了越来越多人的关注<sup>[1]</sup>。而氧化石墨烯(graphene oxide, GO)是在采用氧化还原法制备石墨烯的过程中将石墨进行氧化后,再超声剥离得到的一种带有大量含氧官能团的层状化合物<sup>[2-4]</sup>。GO 的典型化学结构是无序的、高度氧化的 SP<sup>3</sup> 碳原子区域包围着有序的、纳米尺度的 SP<sup>2</sup> 杂化碳原子区域<sup>[5-6]</sup>。在众多 GO 化学结构模型中, Lerf Klinowski(LK)模型是被大家广泛接受的,该模型认为在 GO 片层内部存在有大量的疏水的 SP<sup>2</sup> 杂化碳原子区域、环氧基和酚羟基,而在片层的边缘分布着大量的亲水的羧基和羟基<sup>[7]</sup>。这种独特的化学结构赋予了 GO 优异的双亲特性。但是这种双亲性对 GO 的片径尺寸具有很强的依赖性,因为当片径变小时,GO 的周长/面积比值会变大,从而导致 GO 的亲水性变好,使其在水和其他极性有机溶剂中具有很好的分散稳定性<sup>[8]</sup>。同时,由于这些含氧官能团的存在,让 GO 具有很好的生物相容性,并使得 GO 更容易进行表面化学改性修饰<sup>[9-11]</sup>。鉴于 GO 在生物纳米技术和纳米生物医学等领域具有广泛的应用前景,将 GO 的尺寸降到 100 nm 以下对其在细胞内的应用至关重要<sup>[12]</sup>。

目前,制备尺寸小于 100 nm 的 GO 纳米片的方法主要有两种:一种是采用原始尺寸就很小的原料,如纳米石墨粉或者石墨纤维<sup>[8,13-15]</sup>;另一种是采用后处理的方法,如离心分离,多次氧化等,来获取尺寸很小的 GO 纳米片<sup>[12,16]</sup>。但是这些方法依然存在各种不足:成本高昂、工艺复杂、生产周期长、产量低等,都不适宜大批量的产业化生产,因此需要探索一种工艺简单、生产率高的 GO 纳米片的制备工艺。

最近几年,超声化学法在制备包括石墨烯,碳纳米管等多种纳米材料上都具有广泛的应用<sup>[17-19]</sup>。超声的机理是基于超声波诱导空化现象,这其中包括微气核空化泡的形成、生长并不断积聚能量,最后急剧崩溃闭合的过程<sup>[20-21]</sup>。这期间会在局部产生极高的温度和压力(约 5000 K、20 MPa),这可以为化学反应提供常规方法无法比拟的反应条件,并可以大大提高反应效率<sup>[22]</sup>。并且在超声下,伴随着空化作用的同时,也会产生很强的振动效应,而声波降解就是利用空化效应和振动效应得以实现的。

据此,实验采用了一种超声-离心工艺:首先采用改进的 Hummers 法<sup>[2,4]</sup>制备 GO 水分散液,然后利用超声对大片的 GO 进行破碎处理,以降低 GO 的片径尺寸,从而大大提高了 GO 纳米片的含量,最后再通过离心的方法,将 GO 纳米片从中提取出来。这种 GO 纳米片的制备工艺成本低廉、操作简单、生产周期短,并且因为此工艺可以对 GO 进行反复处理,所以能够使 GO 纳米片的产量大大提高。笔者利用扫描电子显微镜(SEM)对超声-离心工艺处理前后 GO 片径尺寸的变化进行观察,并进一步对不同尺寸 GO 的数量进行统计研究。首先,对超声-离心工艺中的各个工艺参数(离心转速、离心时间、超声功率、超声时间)进行了优化,然后采用优化后的工艺参数,对原始 GO 进行处理,得到了片径小于 100nm 且含量 $\geq 60\%$ 的 GO 纳米片水分散液。

## 1 实验部分

### 1.1 氧化石墨烯的制备

以天然石墨粉( $\sim 5 \mu\text{m}$ ,上海一帆石墨有限公司)为原料,采用改进的 Hummers 法进行 GO 的制备。首先以质量比  $m(\text{石墨粉}):m(\text{硝酸钠}):m(\text{高锰酸钾})=1:0.7:4$  的比例称取药品,然后加入适量的浓硫酸(98%),冰水浴搅拌 1 h。然后升温至 35 °C 继续搅拌 6 h,加入 100 mL 蒸馏水,再升温至 95 °C,继续搅拌 1 h。最后降至室温后,加入一定量双氧水( $\text{H}_2\text{O}_2$ , 30%)搅拌,然后离心去除上清液。最后用足量的稀盐酸和蒸馏水反复洗涤至中性,然后进行超声剥离,离心去除未氧化的石墨和未剥离的氧化石墨,得到原始 GO 的水分散液。

### 1.2 氧化石墨烯纳米片的制备

#### 1.2.1 超声-离心(ultrasonication-centrifugation, UC)工艺参数优化

超声-离心(UC)工艺简单来说就是将原始 GO 水分散液置于高功率的探头超声中,利用超声产生集中的高能量空化作用和振动作用,对其进行破碎,然后再利用高速离心对超声后的 GO 进行分离,从而得到尺寸小并且分布范围较窄的 GO 纳米片。这其中涉及到以下 4 个参数:离心转速、离心时间、超声功率和超声时间。为了提高 GO 纳米片的制备效率,首先对这 4 个参数进行了优化,如表 1。参数优化的顺序依次为超声功率、超声时间、离心转速及离心时间,并且对某一参数优化时,保持其他参数一致,如对离心转速优化时,采用相同的超声功率、超声时间及离心时间。实验所采用的原始 GO 浓度均为 1 mg/mL。最终优化参数选定为:超声功率为 240 W,超声时间为 60 min,离心转速为 8 000 r/min,离心时间为 60 min。

表 1 超声-离心(UC)工艺参数

Table 1 The selected parameters of the UC technique

参数	超声功率/W	超声时间/min	离心转速/(r·min <sup>-1</sup> )	离心时间/min
1	150	20	7 000	20
2	180	40	8 000	40
3	210	60	9 000	60
4	240	90	—	90

### 1.2.2 采用优化参数制备 GO 纳米片

取 20 mL 质量浓度为 1 mg/mL 的 GO 水分散液,采用优化后的超声参数(240 W,60 min)对其进行超声破碎。然后,将超声破碎的 GO 水分散液进行高速离心(8 000 r/min,60 min),小心吸取上层上清液,即得到 UC 处理后的 GO 纳米片。

### 1.2.3 测试表征

采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM,HITACHI S-4800)表征石墨粉原料粒径、所制备的各种规格 GO 的片径大小。将原始 GO 水分散液和经过不同 UC 工艺参数处理后的 GO 水分散液进行稀释,然后将其滴涂在预先清洗干净的铝箔上,自然晾干。采用透射电子显微镜(TEM,TECNAI-20)表征 GO 的微观结构。采用原子力显微镜(AFM,CSPM5500)用于表征所制备得到的 GO 以及 GO 纳米片的片层厚度。采用 X 射线衍射(XRD,RigakuD/Max-2500/Pc)在  $2\theta=5^{\circ}\sim 40^{\circ}$  范围内对石墨、GO 以及 GO 纳米片进行测试。

## 2 结果与讨论

采用 FE-SEM 为主要的表征手段,来分析表征石墨粉的粒径大小以及通过改进 Hummers 法制得的原始 GO 和各种参数下超声、离心处理得到 GO 的片径大小,其中片径分布统计是通过将样品中不同片径尺寸 GO 的数量进行统计分析。

图 1 中给出了石墨粉原料和原始 GO 的 FE-SEM 的图像和对应的尺寸分布,从图 1(a)中可以看出,实验所采用的石墨粉粒径为  $\sim 5\ \mu\text{m}$ ,而在图 1(b)中可以看出,经过改进 Hummers 法的强氧化后,原始 GO 的片径尺寸明显降低,分布在几百个纳米到几个微米范围内。从图 1(c)的 TEM 图和图 1(d)的 AFM 图中可以看出 GO 所特有的层状结构和褶皱形貌,并且其片层厚度为单层<sup>[3-4]</sup>。

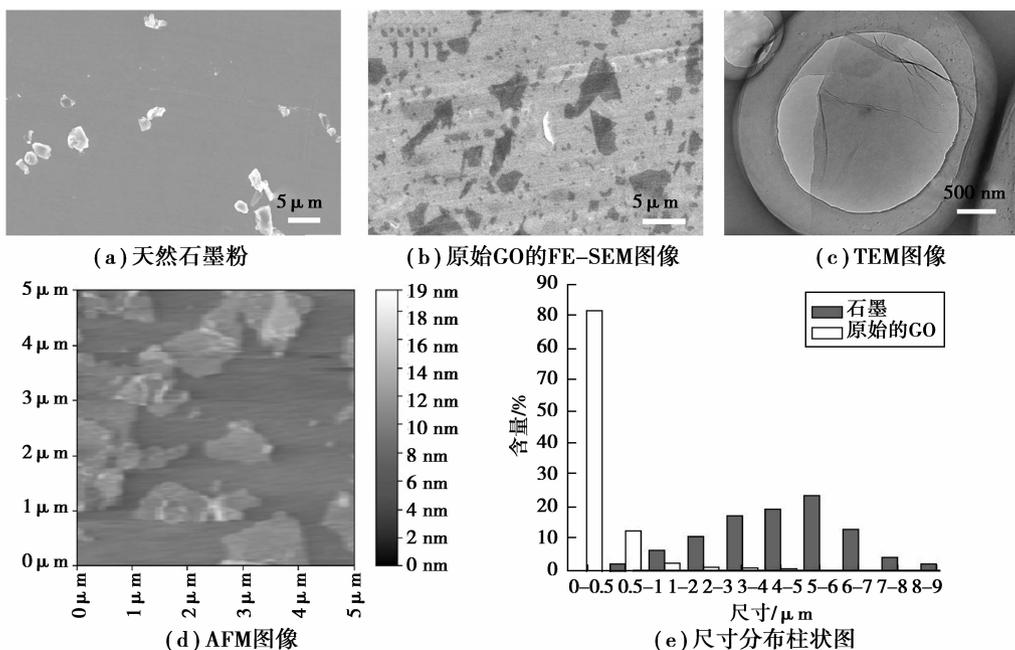


图 1 天然石墨粉和原始 GO 的 FE-SEM 图像,TEM 图像和 AFM 图像,以及尺寸分布柱状图  
Fig.1 FE-SEM image of (a)graphite powders and pristine GO, (b)TEM and (c)AFM of pristine GO, and (d)corresponding histograms for the size distribution

## 2.1 超声功率及时间的优化

为了提高 GO 纳米片的制备效率,首先对 UC 制备工艺中的超声功率及时间进行了优化。

图 2 中给出了原始 GO 经过不同超声功率,相同时间(60 min)的超声破碎处理后的 SEM 图像,以及处理后 GO 片径尺寸的统计分布图。从 SEM 图像可以看出,GO 的尺寸随着超声功率的增大而逐渐变小,并且越来越均一。处理后,尺寸小于 100 nm 的 GO 所占的比例从 23% 分别提高到了 33%、48%、47%、48%。这说明经过超声处理可以明显降低 GO 片径尺寸,并且随着超声功率的提高,片径尺寸是不断降低的。但当功率从 210 W 提升至 240 W 时,GO 纳米片的含量已没有明显增加。因此,通过以上对比,将优化后的超声功率选为 240 W。

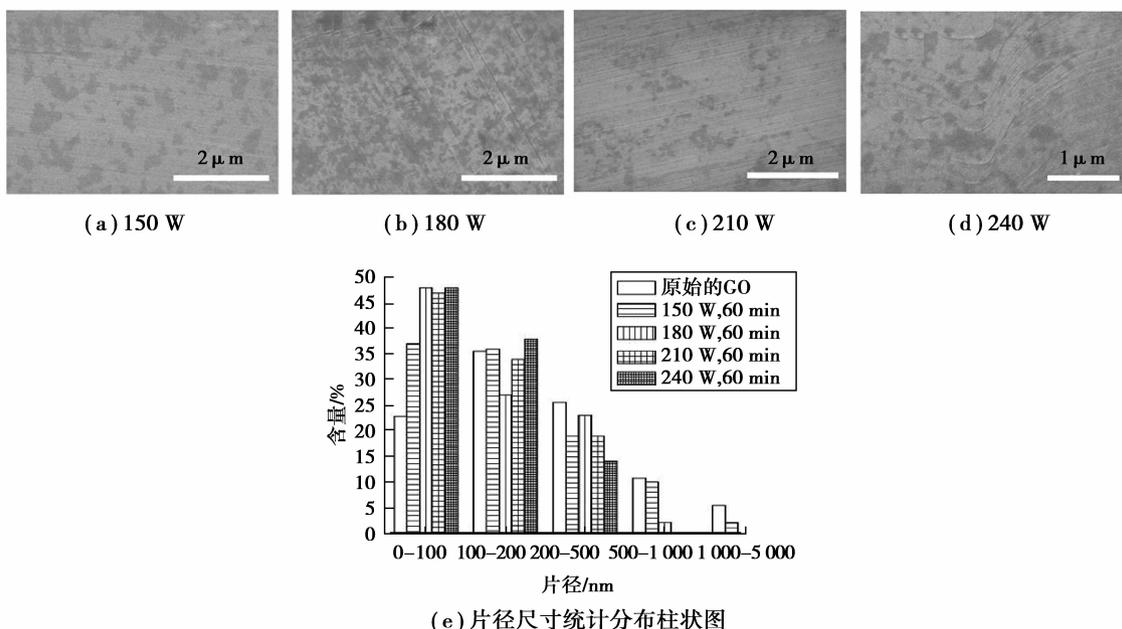
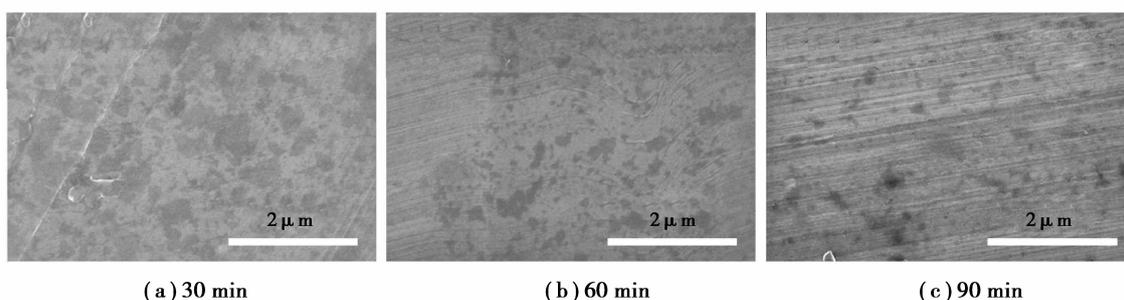
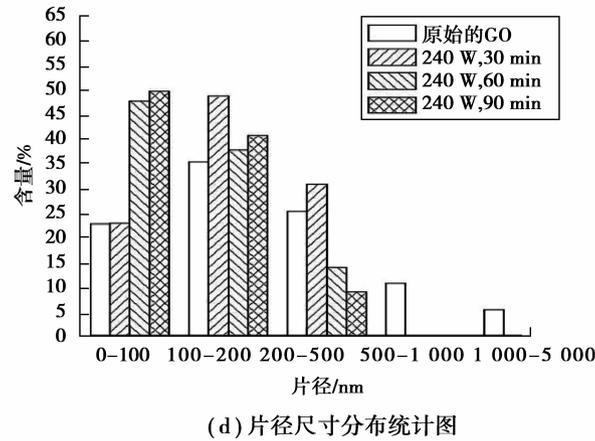


图 2 功率探头超声 SEM 图像和片径分布图

Fig.2 SEM image of GO for different sonication power of (a)150 W, (b)180 W, (c)210 W, and (d)240 W, and (e)corresponding histograms for the size distribution

图 3 是在超声功率为 240 W 时,分别经过 30、60、90 min 的超声破碎后的 SEM 图像,及对原始 GO 和经过超声处理后 GO 片径尺寸统计的柱状分布图。从 SEM 图中可以看出,随着超声时间的延长,GO 的片径尺寸不断减小,并且片径分布越来越集中,当时间延长至 60 min 时,超声后 GO 的 SEM 图像中已经观察不到大于 500 nm 的 GO 了,并且小于 100 nm 的 GO 含量达到了 47%。通过以上超声功率和时间的参数的对比中发现,当在功率为 240 W 时间为 60 min 时就可以有效的降低 GO 片径尺寸,使片径小于 100 nm 的 GO 含量大大提高。





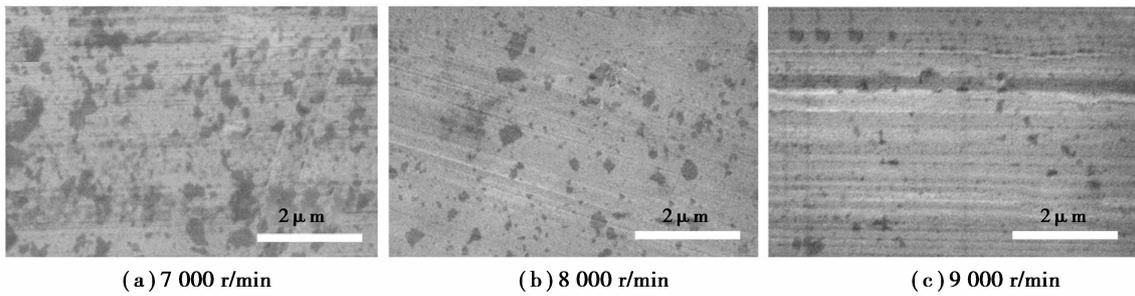
(d) 片径尺寸分布统计图

图 3 超声功率破碎后的 SEM 图像和片径分布图

Fig.3 SEM image of GO for different sonication time of (a)30 min, (b)60 min, and(c)90 min, and(d)corresponding histograms for the size distribution

### 2.2 离心转速和时间的优化

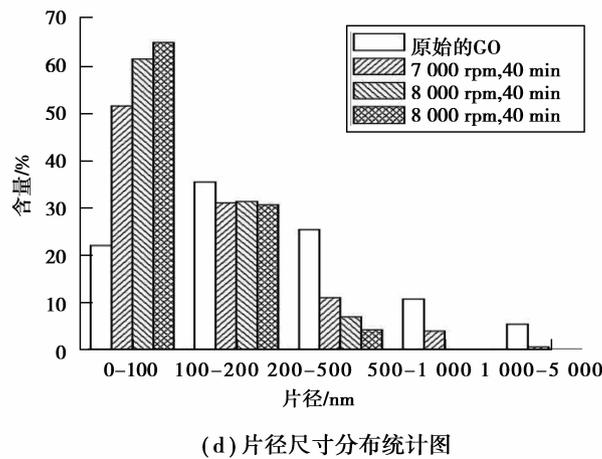
采用高速离心,对经过高功率超声破碎的 GO 进行分离,从而提取出 GO 纳米片。图 4 中给出了超声处理后的样品,再分别经过 7 000、8 000、9 000 r/min 离心 40 min 处理后 GO 的 SEM 图像。从图中可以明显观察到,经过高速离心,可以将尺寸较小的 GO 进行有效的分离提取,并且随着离心转速的提高,所提取出来的 GO 纳米片含量越多,当在离心转速为 8 000 r/min 时离心处理 40 min 后的样品中小于 100 nm 的 GO 纳米片含量超过了 62%。而当转速提升至 9 000 r/min 时,GO 纳米片的含量升高的并不明显,因此可以选取 8 000 r/min 为优化后的离心转速。



(a) 7 000 r/min

(b) 8 000 r/min

(c) 9 000 r/min



(d) 片径尺寸分布统计图

图 4 离心转速分离后的 SEM 图像和片径分布图

Fig.4 SEM image of GO for different centrifugation speed of (a)7 000 r/min, (b)8 000r/min, (c)9 000 r/min, and(d)corresponding histograms for the size distribution

离心时间也是提高离心分离效率的一个重要参数。图 5 是将超声处理后的 GO 样品,在离心转速为 8 000 r/min 时,分别离心 30、40、60 和 90 min 后的 SEM 图像以及对各个样品片径尺寸的统计分布柱状图(图(e))。从 SEM 图中,可以看出,随着离心时间的不断提高,所提取出来的 GO 片径不断减小,并且分布不断变窄。当离心转速延长至 40 min 时,尺寸大于 500 nm 的 GO 含量显著下降,并且小于 100 nm 的 GO 纳米片含量从 30% 快速提升至 60% 以上。而当离心时间延长至 60 和 90 min 时,GO 纳米片的含量并没有明显提升。因此,在一定转速下,延长离心时间可以明显提高所提取出的 GO 纳米片的含量,但是当达到一定时间后,所提取的 GO 纳米片的含量并不会再明显增长,这是因为当 GO 尺寸不断减小时,由于其周长/面积会不断变大,从而导致 GO 的亲水性变好,在水中的分散更加稳定,而更不易被提取出来<sup>[7-8]</sup>。

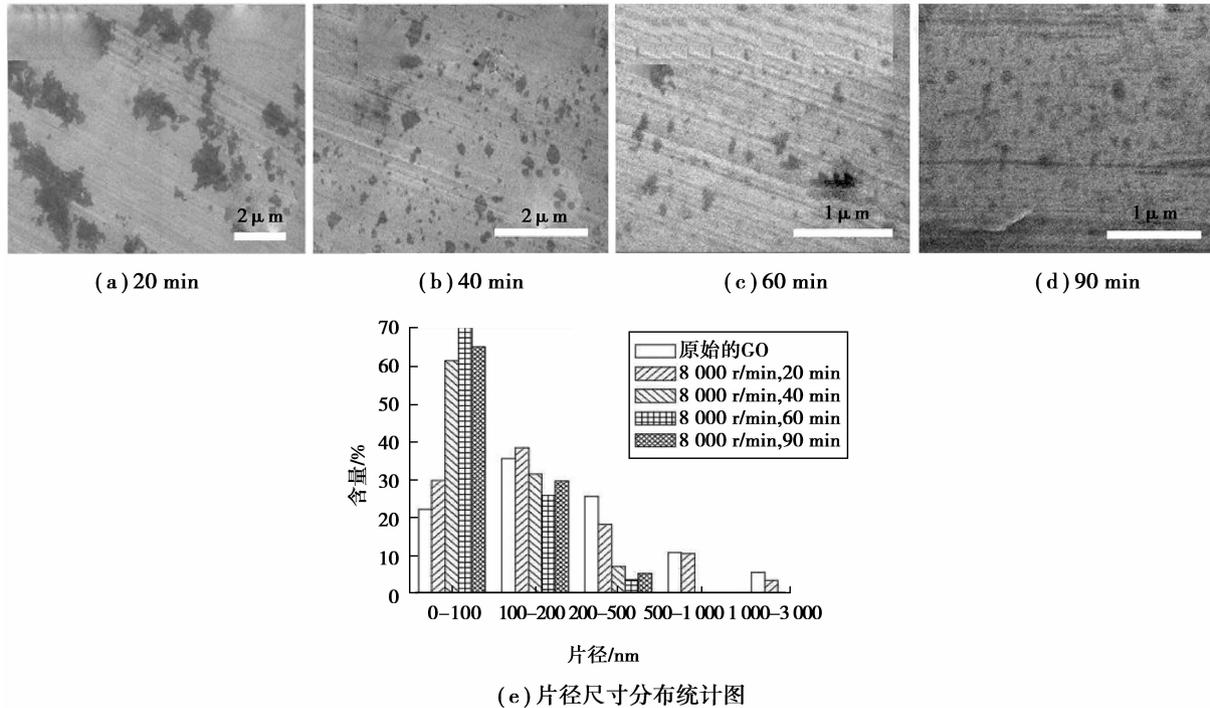


图 5 离心转速后 GO 样品的 SEM 图像和片径分布图

Fig.5 SEM image of GO for different centrifugation time of (a) 20 min, (b) 40 min, (c) 60 min, and (d) 90 min, and (e) corresponding histograms for the size distribution

### 2.3 采用优化后的 UC 工艺制备 GO 纳米片

通过对以上数据的对比,最终选取以下参数(表 2)作为优化后的 UC 工艺参数。

表 2 UC 工艺优化后参数表

Table 2 The optimized parameters of the UC technique

参数名称	超声功率/W	超声时间/min	离心转速/(r · min <sup>-1</sup> )	离心时间/min
优化后参数	240	60	8 000	40

采用优化后的 UC 工艺参数对原始 GO 进行处理,最终得到了相比于原始 GO 尺寸更小分布更均一的 GO 纳米片,如图 6(a)中所示。从图 6(a)中的 SEM 图可以观察到经过 UC 工艺处理后,全部 GO 的片径尺寸均减小至 300 nm 以下,并且从图 6(b)中可以看出,经过处理后得到的 GO 纳米片仍为单层结构。而图 6(c)中的统计分布柱状图中可以看出 UC 处理后的 GO 纳米片,有 95% 左右片径小于 200 nm,并且平均片径尺寸减小至约为 100 nm。其中,小于 100 nm 的 GO 纳米片的含量超过了 60%。

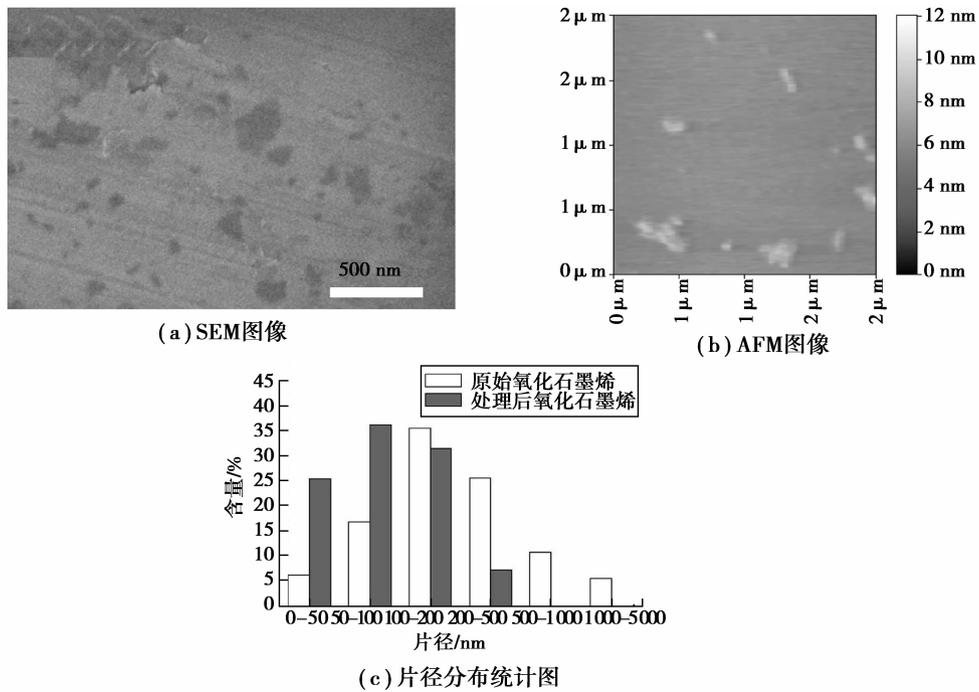


图 6 原始 GO 处理得到的 GO 纳米片的 SEM 和 AFM 图像,以及片径分布图  
 Fig.6 (a) SEM and (b) AFM images of GO nano sheets treated from pristine GO, and (c) corresponding histograms for the size distribution

图 7 中给出了天然石墨粉、原始 GO 以及得到的 GO 纳米片的 XRD 图。从图中可以看出,在  $26^\circ$  和  $12^\circ$  附近的衍射峰分别为石墨和 GO 对应的特征衍射峰,并且石墨经过氧化得到 GO 后,衍射峰从  $26^\circ$  变为了  $12^\circ$  左右,说明了 GO 中片层间具有更大的层间距,并且 GO 的宽化的衍射峰也说明了 GO 中的片层堆叠并不规整的,这种堆叠只是在干燥过程中随机堆叠导致的。而经过 UC 工艺处理后得到的 GO 纳米片的 XRD 衍射峰变得更加宽化,强度更小,这是由于经过超声处理后,GO 的片层结构被严重破坏了,从而使得 GO 纳米片没有较为规整的晶型结构。

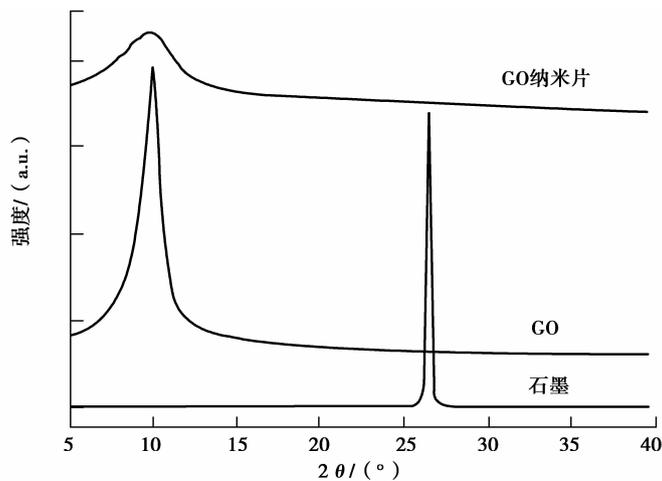


图 7 天然石墨粉、原始 GO 以及处理得到的 GO 纳米片的 XRD 图  
 Fig.7 XRD of graphite powders, pristine GO, and GO nano sheets

### 3 结 论

提出了一种超声-离心(UC)工艺,即利用超声产生的空化作用和振动效应,有效地将大尺寸的 GO 进行破碎,再结合高速离心的分离作用,可以制备得到尺寸分布较窄的 GO 纳米片。同时,对 UC 工艺中的超声功率、超声时间、离心转速和离心时间等参数进行了探索和优化,并采用优化后的工艺参数,制备得到了平均

片径约为 100 nm 的 GO 纳米片,其中片径小于 100 nm 的含量超过了 60%。鉴于 GO 在生物纳米技术和纳米生物医学等领域具有很广泛的应用前景,该工作可以有效地提高 GO 纳米片的生产效率、降低生产成本,因此,可以进一步促进其在生物纳米技术和纳米生物医学等领域更加广泛的应用研究。

#### 参考文献:

- [ 1 ] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene[J]. *Nature Materials*,2007,6(3):183-191.
- [ 2 ] Hummers W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide[J]. *Journal of the American Chemical Society*,1958,80(6): 1339-1339.
- [ 3 ] Li D, Muller M B, Gilje S, et al. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets[J]. *Nature Nanotechnology*, 2008,3(2):101-105.
- [ 4 ] Marcano D C, Kosynkin D V, Berlin J M, et al. Improved synthesis of graphene oxide[J]. *ACS Nano*,2010,4(8): 4806-4814.
- [ 5 ] Erickson K, Erni R, Lee Z, et al. Determination of the local chemical structure of graphene oxide and reduced graphene oxide[J]. *Advanced Materials*,2010,22(40):4467-4472.
- [ 6 ] Kim J, Cote L J, Huang J. Two dimensional soft material: new faces of graphene oxide[J]. *Accounts of Chemical Research*,2012,45(8):1356-1364.
- [ 7 ] Lerf A, He H, Forster M, et al. Structure of graphite oxide revisited[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*,1998, 102(23):4477-4482.
- [ 8 ] Luo J, Cote L J, Tung V C, et al. Graphene oxide nanocolloids[J]. *Journal of the American Chemical Society*,2010, 132(50):17667-17669.
- [ 9 ] Sun X, Liu Z, Welsher K, et al. Nano-graphene oxide for cellular imaging and drug delivery[J]. *Nano Research*,2007, 1(3):203-212.
- [10] Zhang L, Xia J, Zhao Q, et al. Functional graphene oxide as a nanocarrier for controlled loading and targeted delivery of mixed anticancer drugs[J]. *Small*,2010,6(4):537-544.
- [11] Nurunnabi M, Khatun Z, Reeck G R, et al. Near infra-red photoluminescent graphene nanoparticles greatly expand their use in noninvasive biomedical imaging[J]. *Chemical Communications*,2013,49(44):5079-5081.
- [12] Zhang H, Peng C, Yang J, et al. Uniform ultrasmall graphene oxide nanosheets with low cytotoxicity and high cellular uptake[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*,2013,5(5):1761-1767.
- [13] Chou S S, De M, Luo J, et al. Nanoscale graphene oxide (nGO) as artificial receptors: implications for biomolecular interactions and sensing[J]. *Journal of the American Chemical Society*,2012,134(40):16725-16733.
- [14] Peng J, Gao W, Gupta B K, et al. Graphene quantum dots derived from carbon fibers[J]. *Nano Letters*,2012,12(2): 844-849.
- [15] Liu F, Jang M H, Ha H D, et al. Facile synthetic method for pristine graphene quantum dots and graphene oxide quantum dots: origin of blue and green luminescence[J]. *Advanced Materials*,2013,25(27):3657-3662.
- [16] Sun X, Luo D, Liu J, et al. Monodisperse chemically modified graphene obtained by density gradient ultracentrifugal rate separation[J]. *ACS Nano*,2010,4(6):3381-3389.
- [17] Stankovich S, Dikin D A, Piner R D, et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide[J]. *Carbon*,2007,45(7):1558-1565.
- [18] Vichchulada P, Cauble M A, Abdi E A, et al. Sonication power for length control of single-walled carbon nanotubes in aqueous suspensions used for 2-dimensional network formation[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*,2010,114(29): 12490-12495.
- [19] Wu C K, Wang G J, Dai J F. Controlled functionalization of graphene oxide through surface modification with acetone[J]. *Journal of Materials Science*,2013,48(9):3436-3442.
- [20] Deng C, Hu H, Ge X, et al. One-pot sonochemical fabrication of hierarchical hollow CuO submicrospheres[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*,2011,18(5):932-937.
- [21] Pinjari D V, Pandit A B. Room temperature synthesis of crystalline CeO<sub>2</sub> nanopowder: Advantage of sonochemical method over conventional method[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*,2011,18(5):1118-1123.
- [22] Safarifard V, Morsali A. Sonochemical syntheses of a nano-sized copper( II ) supramolecule as a precursor for the synthesis of copper( II ) oxide nanoparticles[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*,2012,19(4):823-829.