

低温液相合成晶态纳米二氧化钛的晶化机制^{*}

闫文静, 张景文, 侯 洵

(西安交通大学信息光子技术省重点实验室, 西安 710049)

摘要 纳米二氧化钛由于其独特的物理化学性能和在诸多领域中具有广阔的应用前景而引起人们广泛关注。低温液相合成晶态纳米二氧化钛由于避免了高温煅烧过程, 可望赋予其更优越的特性。详细介绍了晶态纳米二氧化钛低温液相合成的晶化机制。

关键词 二氧化钛 金红石 锐钛矿 板钛矿 晶化

Crystallization Mechanism of Nanocrystalline Titania Synthesis in Liquid Media

YAN Wenjing, ZHANG Jingwen, HOU Xun

(Shaanxi Key Laboratory of Photonics Technology for Information, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049)

Abstract Nanosized TiO_2 has attracted wide attention to its preparation owing to its excellent physical performance, chemical properties and wide application prospects in many fields. The liquid synthesis of nanocrystalline titania at low temperature, due to avoiding the sintering process, brings superior physical and chemical properties. In this paper, the crystallization mechanism of synthesizing nanocrystal titania in liquid media at low temperature is reviewed in detail.

Key words titania, rutile, anatase, brookite, crystallization

0 前言

随着纳米粒子的表面效应、体积效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应等特性的发现, 纳米 TiO_2 的一些新奇性能也被揭示出来。纳米 TiO_2 由于具有上述的特性使其产生了良好的耐候性和耐腐蚀性, 较高的化学稳定性和热稳定性等^[1] 奇特的物理化学性能。纳米 TiO_2 材料在功能陶瓷、半导体、传感材料、光电转换、催化和非线性光学等^[2] 诸多领域具有广阔的应用前景。因此对其制备和应用的研究已经引起物理化学和材料科学等领域研究者的广泛关注。

目前, 制备纳米 TiO_2 的方法有很多, 可归纳为气相法和液相法两大类。气相法制备纳米 TiO_2 的研究较早, 也较成熟, 所制备的粉体纯度高、单分散性好, 是目前工业化生产广泛采用的方法。但其制备粉体粒径相对较大, 而且设备复杂、能耗大、成本高的缺点又严重制约了气相法的应用和发展。同时由于其需要在 1000°C 左右高温煅烧, 通常会导致粉体的团聚、粗化, 从而带来比表面积的下降^[3]。虽然很多研究工作表明, 碱金属和过渡族元素能降低锐钛矿向金红石转化的温度^[4], 但降低的幅度是有限度的, 同时, 杂质元素的引入必定导致纳米 TiO_2 粉体物理化学性能的改变或恶化。因此, 探讨不引入添加剂低温合成晶态纳米 TiO_2 粉体的可能性是重要的科学技术问题^[5]。

液相法具有合成温度低、设备简单、易操作、成本低等优点, 是目前实验室和工业上最具应用前景的制备纳米 TiO_2 粉体的方法, 已成为纳米 TiO_2 制备领域的研究热点之一。近几年对低温液相合成晶态纳米 TiO_2 粉体已有相当多的报道, 如 Hee-

Dong Nam 等^[6~8] 利用液相沉淀法在液相中直接制得了单一金红石相的纳米 TiO_2 粉体; Renhe Chu 等^[9] 通过水解 TiOCl_2 溶液合成了不同形貌的纳米金红石 TiO_2 粉体; 赵敬哲等^[10~12] 用胶溶处理 Ti 的前驱体沉淀, 制备了锐钛矿和金红石相的纳米 TiO_2 粉体; E. L. Beltran 等^[13,14] 利用溶胶-凝胶法在织物衬底上制备了锐钛矿纳米 TiO_2 无机光催化涂层。杨少风等^[15] 在 200°C 下水热晶化新鲜的无定型 TiO_2 沉淀, 首次制得了单一板钛矿相的纳米 TiO_2 粉体。本文在综述纳米 TiO_2 低温液相合成方法最新进展的基础上^[16], 详细介绍了低温液相中制备纳米 TiO_2 的晶化机制。

1 TiO_2 的基本结构

TiO_2 具有金红石型(Rutile)、锐钛矿型(Anatase)和板钛矿型(Brookite) 3 种晶型。板钛矿结构的 TiO_2 属于斜方晶系, 锐钛矿和金红石结构的 TiO_2 属于立方晶系。3 种晶体结构的配位体均由 TiO_6 八面体构成, 但其配位体棱、角的排列方式不同, 其晶体结构如图 1 所示。

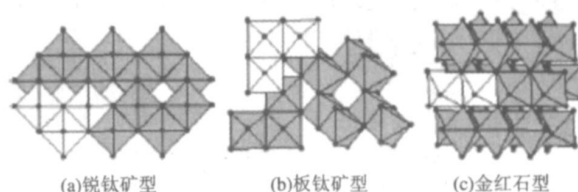


图 1 TiO_2 的 3 种晶体结构

Fig. 1 Three crystal structure of the TiO_2

^{*} 陕西省科技攻关计划支持项目(2005K04-G6)

闫文静, 女, 1982 年生, 硕士研究生, 从事宽禁带化合物半导体性能研究. E-mail: ywjvan1013@163.com

金红石相 TiO_2 是热力学稳定相,而锐钛矿和板钛矿是热力学亚稳相。然而,对于纳米晶 TiO_2 ,由于动力学因素,锐钛矿和板钛矿相比金红石相的存在更普遍^[17]。锐钛矿型纳米晶 TiO_2 的这种相反的相稳定特性与金红石和锐钛矿相不同的表面能有关^[18]。以前的理论和实验研究表明,锐钛矿转变成金红石相的临界尺寸为 $13\sim 16\text{ nm}$ ^[19]。锐钛矿向金红石相转变的温度在 $400\sim 1000^\circ\text{C}$ ^[20]。然而,纳米晶锐钛矿相比粗晶具有更低的转变温度^[21]。近年来,人们利用各种制备方法,在低温液相中合成了不同晶型的纳米 TiO_2 粉体,同时探讨了液相中晶型控制机理及反应条件对产物晶型的影响^[22]。

2 影响因素及生长机理

液相条件下制备晶态纳米 TiO_2 粉体,包括晶核的形成过程和生长过程。从微观动力学角度分析,晶体的成核过程主要包括生长基元的形成和生长基元之间的相互连接形成晶核。生长基元是由阳离子和氢氧根离子形成络合物,其配位数与形成的晶体中的阳离子的配位数相同。根据配位场理论,钛在元素周期表中位于 IVB 族,其正四价离子的半径很小,所以四价钛离子在水溶液中很难以简单的离子形式存在,而是与水形成六配位络合物单体——水合络离子 $[\text{Ti}(\text{OH}_x)(\text{OH}_2)_{6-x}]^{4-x}$,即生长基元的形式存在。然后,这些六配位的结构单元经过浓缩、缩合,通过共棱、共角形式连接形成 TiO_6 八面体结构,最后得到不同晶型的最终产物。研究表明,在同一液相体系中,可以同时存在几种类型的生长基元。每一种生长基元都具有一定的几何构型。这些生长基元通过溶解的离子、分子或离子团簇之间的反应来获得。 TiO_6 八面体为液相合成金红石、锐钛矿或者板钛矿的生长基元。在反应体系中存在金红石和锐钛矿或板钛矿的生长基元的竞争,能量和几何构型相对稳定的生长基元出现的几率将占优势。而能量和几何构型相对稳定的条件则依赖于制备工艺参数,因而可以通过工艺参数的控制来获得所需的生长基元,并通过氧桥合作用形成原始晶核,晶核生长形成不同晶型的纳米 TiO_2 粉体。实验研究表明,反应温度、溶液的 pH 值及反应物浓度等参数对控制生长基元的形成及最终产物的晶型起着决定性的影响。

2.1 反应温度的影响

Shu Yin 等^[12]研究了反应温度对产物晶型的影响。其用 0.5 mol/L 的 HCl 对无定型前驱体沉淀进行胶溶处理,当沉淀温度低于 70°C 时产物为纯金红石结构,温度升高,产物中金红石含量减少,在 $140\sim 170^\circ\text{C}$ 时产物为纯锐钛矿相,当沉淀温度高于 170°C 时产物中又出现金红石相。分析认为,在一定 pH 值而不同的反应温度下,水的离子积常数不同,从而使反应溶液中 OH^- 的浓度有很大差别。在当 $[\text{Ti}(\text{OH}_x)(\text{OH}_2)_{6-x}]^{4-x}$ 发生脱水、聚合反应形核长大过程中,由于溶液中提供的 OH^- 的数量不同,提供 OH^- 较多的反应体系将倾向于生长基元的共棱排列形成锐钛矿相;而 OH^- 较少的反应体系则倾向于 TiO_6 八面体的共角排列从而形成金红石相。因此,在低温下产物为金红石结构,而在较高的反应温度下产物为锐钛矿结构。但是当温度足够高(如 $>170^\circ\text{C}$)时,部分热力学亚稳态的锐钛矿相可以转化为稳定的金红石相,从而导致金红石相含量的增加,其形成机理示意图如图 2 所示。Zheng Yangqing 等^[20]分析认为,反应温度影响反应速度,高温下的反应等于缩短了形核、生长和晶化的时

间。Sun Jae Kim 等^[21]利用液相沉淀法制备晶态 TiO_2 ,得到了低温下($<65^\circ\text{C}$)有利于形成金红石结构、高温下有利于形成锐钛矿相的规律。而 Soon Dong Park 等^[23]对均匀沉淀法制备纳米 TiO_2 粉体过程中反应条件的影响进行了系统的研究。结果也得到与 Shu Yin 等类似的温度与晶型的对应关系,即在较低($<70^\circ\text{C}$)或较高温度下($>120^\circ\text{C}$)反应,产物为金红石结构,在 100°C 附近反应产物为锐钛矿结构。

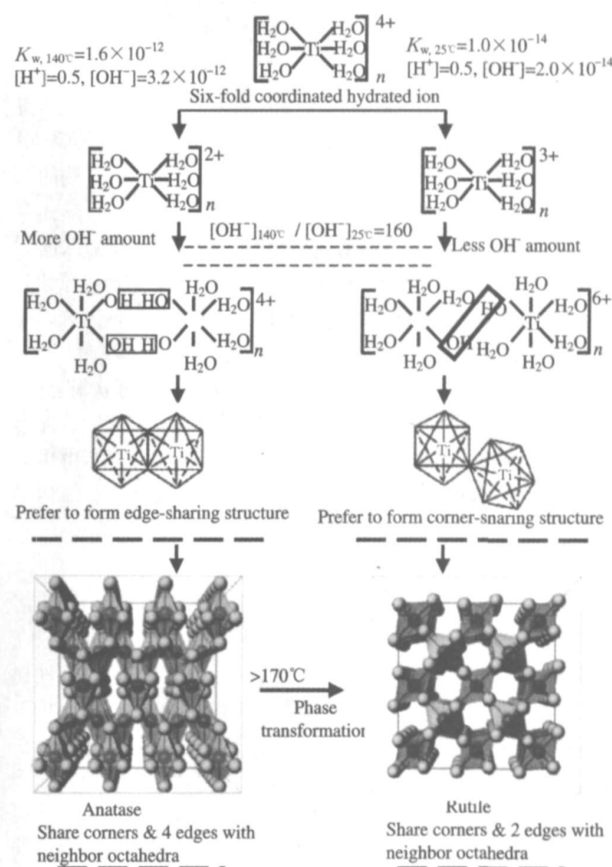


图 2 TiO_2 纳米晶的低温合成机制

Fig. 2 Formation mechanism of titania nanocrystals synthesis at low temperature

分析认为低温下 TiOCl_2 的水解速度较慢,有利于形成金红石结构。其通过向反应体系中加入乙醇,减少了 TiOCl_2 分子与其周围 H_2O 接触的几率,从而降低了 TiOCl_2 的水解速度,使所得产物为纯金红石结构,证明了晶化速度对晶型的影响的观点;反应温度升高($>70^\circ\text{C}$),反应速度较快,倾向于形成锐钛矿相;当温度足够高($>120^\circ\text{C}$)或者采用密闭设备时,由于水蒸气和乙醇蒸气使反应体系中形成较大的内部气压,从而使锐钛矿相转化为金红石相,此观点解释了较高温度下($>120^\circ\text{C}$)产物中出现金红石相的现象。赵敬哲等^[10]对胶溶过程中温度的影响进行了研究,结果表明,低于 80°C 的胶溶处理不能得到金红石结构粉体,而胶溶中 HNO_3 浓度及胶溶时间对晶型无影响,只对最终粉体的粒度有影响。这与 Brian L. Bischoff 等^[24,25]的结果有矛盾之处。笔者分析认为,液相结晶过程,反应体系受热力学控制^[24](而不是动力学),金红石结构是热力学稳定相,而锐钛矿和板钛矿是亚稳相,因此在较高温度下胶溶处理,因沉淀溶解的速度较快^[47],提供定向生长的活性基团数量多,倾向于形成

锐钛矿或者板钛矿结构;而低温下胶溶,沉淀溶解速度较慢,使得晶化速度也较慢,有利于形成热力学上稳定的金红石相。而赵敬哲的研究结果则表明,在胶溶时间较短(1h)的情况下,只有80℃胶溶化的产物为金红石结构,说明低温(<80℃)下需要较长的胶溶时间才能获得晶化完全的金红石结构TiO₂粉体。

2.2 反应物浓度的影响

Zheng Yangqing 等^[20]利用水热反应,以TiCl₄为前驱体制备了纳米晶TiO₂粉体。研究表明,提高TiCl₄的浓度有利于金红石相TiO₂的形成。当[TiCl₄]=0.5~0.8mol/L时,其产物为金红石和锐钛矿的混合晶型;当[TiCl₄]<0.5mol/L时,所得产物为纯金红石结构。分析认为,室温下,较低浓度的TiCl₄溶液中含有大量单分散的[Ti(OH)₂(OH₂)₄]²⁺单体或共棱的二聚体;随着TiCl₄浓度的提高,四价钛以[TiO(OH)₅]²⁺形式存在。升高反应温度,溶液达到饱和状态,溶液中的TiO₆八面体处于不稳定状态并倾向于通过氧桥合或羟桥化作用形成原始晶核。在形成原始晶核过程中,[Ti(OH)₂(OH₂)₄]²⁺单体可以通过共顶点或共“赤道”方式形成不同的聚合体;而[TiO(OH)₅]²⁺单体则只能通过共“赤道”方式形成线性链状聚合体。线性链状聚合只能形成金红石结构晶核,而偏斜的链则只能形成锐钛矿相原始晶核。因此在高浓度的TiCl₄溶液中,由于只有金红石类型的原始晶核,故所得的产物为纯金红石结构的TiO₂粉体。

2.3 反应溶液pH的影响

Dongbai Zhang 等^[26]研究了四丁基氧钛水解过程中反应溶液的pH值对其产物晶型的影响。结果表明,水解首先形成强酸下稳定的[Ti(OH)(OH₂)₅]³⁺,随着水解反应的进行,酸性提高,进一步使质子反应发生,通过桥氧作用形成[TiO(OH)(OH₂)₄]⁺,此单体进一步缩合形成[Ti(OH)₃(OH₂)₃]⁺。在较低的pH值下,不发生脱氧作用,而氧桥合作用使得单体沿阳离子的共“赤道”面线性生长,形成金红石相;在较高的pH值下,溶液发生脱氧作用,聚合反应沿共顶方向进行,导致形成偏斜链的锐钛矿结构。S.T.Arana 等^[27,28]也得到了类似的实验结果。这些研究表明,反应溶液的pH值影响反应中间产物的聚合方式,从而决定了最终产物的晶型。

从以上对反应温度、溶液的pH值及反应物浓度的分析可以看出,不同的反应条件决定了[Ti(OH_x)(OH₂)_{6-x}]^{4-x}以不同的存在形式,不同的浓缩形式缩合形成不同晶型的最终产物。因此,可以通过反应参数的调解来实现对产物晶型的控制。

2.4 掺杂对晶型的影响

许多物质对TiO₂的相变温度有影响。目前对通过掺杂来降低煅烧过程中锐钛矿向金红石相转变温度的研究已有相当多报道^[29~32]。如NH₄⁺、Zn²⁺及低价阴离子(如Cl⁻、F⁻)能促进金红石相的生成^[33],掺入SnO₂、V₂O₅、MoO₃、WO₃的纳米锐钛矿能使其相转变温度明显降低。R.Rodriguez-Talavera 等^[34]通过对掺杂Zn²⁺、Na⁺、Co²⁺、La³⁺、Al³⁺、Ca²⁺、K⁺、Ba²⁺等离子的硝酸盐TiO₂凝胶进行煅烧,研究了不同阳离子对相转变的影响,结果表明,锐钛矿向金红石转变的温度与掺杂离子的半径及其电荷有对应关系。S.Vargas 等^[35]对元素周期表中各主族元素对锐钛矿向金红石转变温度进行了系统的研究,得到了很有价值的规律,即对于碱金属、碱土金属及第Ⅲ族元素的离子半

径与锐钛矿向金红石转变温度呈线性对应关系;而第4周期元素对相转变温度的影响较小。然而,到现在为止,对于低温液相合成晶态TiO₂过程中掺杂物对其晶型的影响及影响机理的报道均较少。表1示出了阴、阳离子及有机溶剂对液相合成中晶型的影响。

表 1 掺杂离子及有机溶剂对产物晶型的影响

Table 1 The effect of doped ion and organic solvent on Crystal structure of titania

	种类	影响	文献
阳离子	Ta ⁵⁺	促进 Rutile 形成	36
	Sn ²⁺ 、Sn ⁴⁺	促进 Rutile 形成	37~39
	La ³⁺	促进 Rutile 形成	4
	K ⁺ 、Ca ²⁺ 、Ni ²⁺ 、Co ²⁺ 、Mn ²⁺	促进 Anatase 形成	40
阴离子	SO ₄ ²⁻	促进 Anatase 形成	41,42
	Cl ⁻	促进 Brookite、Rutile 形成	26,43,44
	NO ₃ ⁻	促进 Rutile 形成	26,43
	PO ₄ ³⁻	促进 Anatase 形成	26,42
	F ⁻	促进 Anatase 形成	42
	CH ₃ COO ⁻	促进 Anatase 形成	26,45
有机溶剂	Toluene p-sulfonic	促进 Rutile 相形成	
	Glycerin erythritol、D-	促进 Anatase 形成	46
	Mannitol		47
	propanol		48,49
	Ethanol	获得 Anatase 相	48,49
	n-butyl alcohol、n-octyl	促进 Anatase 形成	48,49
	alcohol	获得 Rutile 相	48,49
	Isopropanol	获得 Anatase 相	48,49
	Ethylene glycol	促进 Anatase 形成	

由表1可见,不同离子或反应体系对产物晶型的影响不同,目前尚无对此的准确解释。杨少凤等^[39]以SnO₂为掺杂剂,利用胶溶法,经沉淀和胶溶过程,在液相中一步合成了金红石型TiO₂粉体。结果表明,掺入SnO₂能明显促进TiO₂由锐钛矿向金红石相的转变,这可能是由于SnO₂与金红石相TiO₂有相似的晶格常数,SnO₂充当了金红石相的晶核。Shu Yin 等^[11]探讨了LTDRP法合成晶态TiO₂粉体中SO₄²⁻的影响。结果表现为,SO₄²⁻促进了锐钛矿相的生成,其加入对金红石相有抑制作用。分析认为晶化过程中,SO₄²⁻具有较高的电荷,会在TiO₂表面形成强的化学键桥,提高了金红石相形成及晶化的活化能,因此不利于金红石相的生成。Shaofeng Yang 等^[25]的研究证明了此观点。Agnes Pottier 等^[44]研究了在强酸体系中热分解TiCl₄时Cl⁻对产物晶型的影响。研究表明,分解TiCl₄过程中高浓度Cl⁻对板钛矿的形成是必要的,同时也避免了陈化过程中板钛矿向金红石相的转化。板钛矿的形成路径如图3所示。

对于有机溶剂对晶型的影响目前尚无一致的看法。Soon Dong Park 等^[23]报道了在以TiOCl₂为前驱体利用均匀沉淀法制备晶态TiO₂粉体过程中,乙醇的加入并不参与化学反应,不能为水解反应提供OH⁻。而Cheng Wang 等^[48,49]在混合有机溶剂中合成了锐钛矿及金红石相的晶态纳米TiO₂粉体。结果

表明,不同的有机溶剂对产物的晶型有较大的影响,认为反应过程中有机物的酯化作用产生 $\text{Ti}(\text{OR})_x\text{Cl}_{4-x}$ 和水,不同的有机物酯化程度不同,进而产生的水量不同,使得 $\text{Ti}(\text{OR})_x\text{Cl}_{4-x}$ 水解的程度不同,从而产生不同晶型的 TiO_2 粉体。刘威等^[46]通过加入对甲苯磺酸来控制水解反应的速度,制得了金红石含量线性可控的纳米 TiO_2 粒子。而相同条件下,未加入对甲苯磺酸时所得产物为锐钛矿结构。研究表明,同时进行酯化反应和水解反应,能成功控制水解反应速度,避免了直接水解时因沉淀剂局部浓度过高引起的成分不均匀现象,从而获得了粒径分布均匀、纯度高的 TiO_2 纳米粒子。

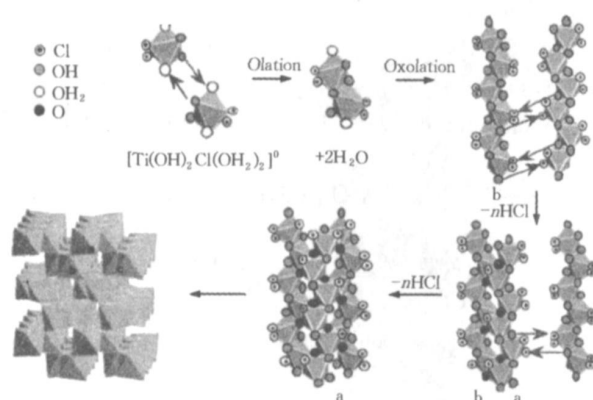


图3 板钛矿相形成的路径

Fig. 3 Possible reaction pathway for brookite formation from the $[\text{Ti}(\text{OH})_2\text{Cl}_2(\text{OH}_2)_2]^0$ complex

3 晶体生长的热力学和动力学分析

在标准大气压(100 kPa)和常温下,金红石相 TiO_2 是热力学稳定相,而锐钛矿和板钛矿是热力学亚稳相^[50]。然而,锐钛矿相 TiO_2 是常规制备方法如溶胶-凝胶法、气溶胶法的主要产物。Gribb 等^[19]利用溶胶-凝胶法制备纳米晶态 TiO_2 的研究表明,产物通常以锐钛矿或者板钛矿的形式存在。在纳米锐钛矿相粗化过程,只有当其晶粒大于某一尺度(大约 14 nm)时,锐钛矿相金红石的转化才能发生。这些实验数据似乎表明在纳米尺度,锐钛矿相比金红石相更稳定。

H Zhang 等^[50]利用热力学方法,从计算粒子的自由能出发研究了这种反常的相稳定行为。结果表明,当粒子的尺寸减小足够小时,金红石相的自由能将高于锐钛矿相,即此时金红石相为亚稳相而锐钛矿相为稳定相。当考虑粒子的表面应力时,临界尺寸为 14 nm;当忽略粒子表面应力的影响时,临界尺寸为 8 nm。H·Zhang 等^[51]研究发现, TiO_2 的锐钛矿、板钛矿和金红石相转变同其起始粒子尺寸密切相关。当粒子尺寸小于 11 nm 时,锐钛矿为最稳定相;在 11~35 nm 之间,板钛矿相为稳定相;在 35 nm 以上金红石相为稳定相。相转变受粒子表面形核或界面形核控制。Y·Li 等^[52]研究认为,板钛矿向锐钛矿转变的自由能低于板钛矿向金红石相转变的自由能,因此,只有板钛矿粒子尺寸大于某一值时,才能转化为金红石结构。

Soon Dong Park 等^[23]利用均匀沉淀法在低温下合成了粒度为 3~10 nm 的金红石相 TiO_2 纳米超微粉体,得到了与 H Zhang 等不一致的实验结果。其认为反应过程中对超微粒子或团簇施加毛细压力及较慢的反应速度促进了金红石相的形成。

Gerko Oskam 等^[53]以异丙醇钛为前驱体合成了晶态纳米 TiO_2 粉体。其用动力学方法研究了胶体粒子在加压升温过程中的生长行为及相转变特性。结果表明,所制备的纳米 TiO_2 粉体起始粒径为 1.55 nm 左右的锐钛矿结构。当对其进行加热处理时,粒子尺寸按照 Slyozov-Wagner 规律生长。在 200℃ 加热处理 60 h 后开始出现金红石相;当加热处理时间超过 140 h,已经有 75% 的锐钛矿转变为金红石相,此时的 X 射线衍射峰锐化,表明金红石相粒子尺寸大于锐钛矿相。此研究证明了 H Zhang 等的观点,即当超微粒子尺寸小于 14 nm 时,锐钛矿较金红石相更稳定。

低温下合成 TiO_2 纳米粒子相转变的基本规律与其粒子尺寸存在密切关系,在某一临界尺寸以下,锐钛矿相较金红石更为稳定,板钛矿则是二者转变的中间相。而制备方法和反应条件也会强烈影响其相转变规律。因此,对其研究仍需投入大量的精力,不断地探索新方法。

4 结语

纳米 TiO_2 材料在功能陶瓷、半导体、传感材料、光电转换、催化和非线性光学等诸多领域具有广阔的应用前景。液相中合成晶态纳米 TiO_2 粉体具有反应温度低、设备简单、易操作、成本低等优点,是目前实验室和工业上最具应用前景的制备纳米 TiO_2 粉体的方法,已成为纳米 TiO_2 制备领域的研究热点之一。而液相法的影响因素很多,例如,钛源(钛醇盐或钛的无机盐)、溶剂的选择及影响,电解质、酸的选择,酸度、温度等,从而给制备可控晶型 TiO_2 的研究带来了许多困难。但也正因为如此,也给研究者寻找控制晶型的最佳方法提供了更多的机会。目前研究重点是如何提高产品的纯度、控制粒径均匀分布、研究晶型可控合成的规律及机理、发展连续生产的方法和提高效率等方面。其中,对晶型控制机理的研究将对低温液相合成中晶型的控制、发展更优的制备方法提供理论指导。我们相信如果相关的研究能在产物提纯、晶型控制和降低成本等方面有所突破,液相合成晶态纳米 TiO_2 的方法必被工业化生产所接受,由此带来巨大的经济效益。

参考文献

- Zhang H, Banfield J F J Phys Chem C, 2007, in press
- Ma T, Akiyama M, Abe E, et al. Nanoletter, 2005, 5(12): 2543
- Florence Bosc, Andre' Ayral, Pierre-Antoine Albouy, et al. Chem Mater, 2003, 15: 2463
- Sibu C P, Rajesh Kumar S, Mukundan P et al. Chem Mater, 2002, 14: 2876
- Zhang Rubing, Gao Lian. Mater Res Bull, 2001, 36: 1957
- Hee-Dong Nam, Byung-Ha lee, Sun Jae Kim, et al. Jpn J Appl Phys, 1998, 37(8): 4603
- Kim S J, Lee E G, Park S D, et al. J Sol gel Sci Techn, 2001, 22: 63
- Sun Jae Kim, Jong-Kuk Lee, Eun Gu Lee, et al. J Mater Res, 2003, 18(3): 729
- Chu Renhe, Yan Jichang, Lian Suoyuan, et al. Solid State Communication, 2004, 130: 789

- 10 赵敬哲, 王子忱, 刘艳华. 高等学校化学学报, 1999, 20(3): 467
- 11 Yin Shu, Li Ruixing, He Qinglun, et al. Mater Chem Phys, 2002, 75: 76
- 12 Yin Shu, Hitoshi Hasegawa, Daisaku Maeda, et al. J Photochem Photobiol A: Chem, 2004, 163: 1
- 13 Walid A Daoud, John H Xin. J Sol-gel Sci Technol, 2004, 29: 25
- 14 Beltran E L, Prene P, Boscher C, et al. Chem Mater, 2006, 18: 6152
- 15 杨少凤, 罗薇, 朱燕超, 等. 高等学校化学学报, 2003, 24(11): 1933
- 16 闫文静, 张景文, 侯洵. 材料导报, 2007, 待发表
- 17 Zhang H, Banfield J F. Chem Mater, 2005, 17: 3421
- 18 Guidi V, Carotta M C, Ferroni M, et al. J Phys Chem B, 2003, 107: 120
- 19 Gribb A A, Banfield J F. Am Mineral, 1997, 82(7-8): 717
- 20 Zheng Yanqing, Shi Erwei, Chen Zhizhan, et al. J Mater Chem, 2001, 11: 1547
- 21 Yu Jiaguo, Yu Jimmy C, Cheng Bei, et al. J Solid State Chem, 2003, 174: 372
- 22 Ribeiro C, Vila C, Stroppa D B, et al. J Phys Chem C, 2007, 111: 5871
- 23 Soon Dong Park, Young Hyun Cho, Whung Whoe Kim, et al. J Solid State Chem, 1999, 146: 230
- 24 Brian L Bischoff, Marc A Anderson. Chem Mater, 1995, 7(10): 1772
- 25 Yang Shaofeng, Liu Yanhua, Guo Yupeng, et al. Mater Chem Phys, 2002, 77: 501
- 26 Zhang Dongbai, Qi Limin, Ma Jiming, et al. J Mater Chem, 2002, 12: 3677
- 27 Aruna S T, Tirosh S, Zaban A. J Mater Chem, 2000, 10: 2388
- 28 Sun Jing, Gao Lian. J Am Ceram Soc, 2002, 85(9): 2382
- 29 Yu Jiaguo, Yu Jimmy C, Cheng Bei, et al. J Solid State Chem, 2003, 174: 372
- 30 Chao H E, Yun Y U, Xingfang H U, et al. J Eur Ceram Soc, 2003, 23: 1457
- 31 Zhang Yuhong, Zhang Huaxing, Xu Yongxi, et al. J Mater Chem, 2003, 13: 2261
- 32 Andrew Burns, et al. Mater Sci Eng B, 2004, 111: 150
- 33 陈代荣, 孟祥建, 李博. 无机材料学报, 1997, 12(1): 110
- 34 Rodriguez Talavera R, Vargas S, Arroyo Murillo R, et al. J Mater Res, 1997, 12(2): 439
- 35 Vargas S, Arroyo R, Haro E, et al. J Mater Res, 1999, 14(10): 3932
- 36 Wu Jinming, Satoshi Hayakawa, Kanji Tsuru, et al. Crystal Growth Design, 2002, 2(2): 147
- 37 Zhao Jingzhe, Wang Zichen, Wang Liwei, et al. J Mater Sci Lett, 1998, 17: 1867
- 38 Gopal M, Moberly Chan W J, De Jonghe L C. J Mater Sci, 1997, 32: 6001
- 39 杨少凤, 赵纯, 宋利珠, 等. 高等学校化学学报, 2001, 22(6): 980
- 40 Robson Fernandes de Farias. J Coll Interf Sci, 2001, 239: 584
- 41 Bokhim X, Morales A, Ortiz E, et al. J Mater Sci, 2004, 29: 31
- 42 郑燕青, 施尔畏, 陈之战, 等. 人工晶体学报, 2000, 29(5): 120
- 43 Sascha M Klein, Joon Huan Choi. J Mater Res, 2003, 18(6): 1457
- 44 Agnes Pottier, Corinne Chaneac, Elisabeth Tronc, et al. J Mater Chem, 2001, 11: 1116
- 45 Wu M M, Long J B, Huang A H, et al. Langmuir, 1999, 15: 8822
- 46 刘威, 陈爱平, 林嘉平, 等. 化学学报, 2004, 12: 1148
- 47 Naofumi Uekawa, Miki Suzhuki, Takahiro Ohmiya, et al. J Mater Res, 2003, 18(4): 797
- 48 Wang Cheng, Deng Zhaoxiang, Zhang Guohui, et al. Powder Technol, 2002, 125: 39
- 49 Wang Cheng, Deng Zhaoxiang, Li Yadong. Inorg Chem, 2001, 40(20): 5210
- 50 Zhang Hengzhong, Jillian F Banfield. J Mater Chem, 1998, 8(9): 2073
- 51 Zhang Henghong, Banfield J F, et al. J Phys Chem B, 2000, 104: 3481
- 52 Li Y, White T J, Lim S H. J Solid State Chem, 2004, 177: 1372
- 53 Gerko Oskam, Abhinav Nellore, Lee Penn R, et al. Phys Chem B, 2003, 107(8): 1734

(责任编辑 石咏)