

二硫化钼夹层化合物的研究进展

邵 鑫^{1, 2} 田 军^{1*} 邢玉梅¹ 薛群基¹ 马春林²

(¹中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑国家重点实验室 甘肃兰州 730000)

(²聊城师范学院化学化工学院 山东聊城 252000)

摘 要 二硫化钼夹层化合物是一类极具诱人前景的新功能材料, 其以优异的物理性能引起人们极大的兴趣。随着现代分析测试手段的不断进步, 有关二硫化钼夹层化合物的基础研究和应用研究也得到了发展。该文对二硫化钼夹层化合物的制备、结构、性能及应用前景等方面的研究状况作了综合介绍与评述, 并指出了二硫化钼夹层化合物的研究发展方向。

关键词 二硫化钼 夹层化合物 纳米复合材料 结构与性能 应用

Development of Molybdenum Disulfide Intercalation Compounds

SHAO Xin^{1,2}, TIAN Jun¹, XING Yumei¹, XUE Qunji¹, MA Chunlin²

(¹ State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, the Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

(² Department of Chemistry, Liaocheng Normal University, Liaocheng 25200)

Abstract Molybdenum disulfide intercalation compounds (MoS₂-IC), which attract much attention for its outstanding physical properties, are a kind of new functional nano-materials with wide prospects for application. With the advancement of modern analytical methods, the basic study and applied study closely related to MoS₂-IC are also developed. In order to promote the research and development of MoS₂-IC, the preparations, structures, properties and applications of MoS₂-IC are reviewed in this article. In addition, the principle and the research direction of the development of molybdenum disulfide intercalation compounds were presented.

Key words Molybdenum disulfide, Intercalation compound, Nano-composites, Structure and property, Application

自 1841 年 Schaufautl (德) 首次发现石墨夹层化合物 (简称 GIC), 夹层化合物化学已经历了 150 多年的历史。但只是在最近数年, 由于新技术发展的要求, 化学家、物理学家和材料学家们借助于大量的现代分析测试手段, 对夹层化合物的夹层过程及机理, 夹层化合物的结构及物理性能进行了很多卓有成效的研究^[1]。到目前为止, 国际上已发表了大量的研究论文, 主体物质涉及石墨、粘土、金属氧化物、金属卤氧化物、金属硫属化物等, 夹层化合物化学已成为固体研究和材料科学的一个特殊领域。

二硫化钼夹层化合物 (简称 MoS₂-IC) 是用人工合成方法, 使异类原子或无机、有机离子或分子插入 MoS₂ 层间而形成的一种新功能材料。由于客体物质的插入使其物理性能发生了巨大的改变, 激发出许多优异的物理性能 (如光、电、磁、催化、润滑等功能), 是一类极具诱人

邵鑫 男, 30 岁, 博士生, 现从事新型有机无机复合材料摩擦学性能的研究。*联系人 E-mail: tianjun_1999@yahoo.com
2000-12-18 收稿, 2001-02-26 修回

前景的新功能材料。 $\text{MoS}_2\text{-IC}$ 之所以能引起人们特殊兴趣的另一个原因是许多有机大分子可以插入到 MoS_2 层间, 这在纳米复合材料的制备上存在着较大的潜能。近年来, 国外关于 $\text{MoS}_2\text{-IC}$ 的合成、性能等方面的基础研究和理论研究在不断深入, 并且逐渐引起国内外研究者的重视。而国内对二硫化钼夹层化合物很少开展研究, 是一个尚待开拓的研究领域。本文拟对 $\text{MoS}_2\text{-IC}$ 的合成、结构、性能及应用前景等方面的研究进展作一综述。

1 MoS_2 的物理化学特性

MoS_2 是一种抗磁性的、具有半导体性质的层状化合物, 其作为催化剂、电极材料以及润滑剂的应用已引起了国内外研究者的广泛关注。 MoS_2 晶体结构中存在一种夹心式板层 (两层 S 原子中间夹一层 Mo 原子, 形成“三明治”夹心结构), 这种板层在晶体中上下堆积, 使一个板层的 S 原子层与另一个板层的 S 原子层相邻, 其间仅靠弱范德华力结合。层状结构中的 Mo 原子周围排布 6 个 S 原子, 它们之间以强共价键结合。 MoS_2 晶体结构中 Mo 原子可以采用两种配位形式: 三棱柱配位和八面体配位。一般情况下 Mo 原子采取三棱柱配位环境, 形成 2H 型或 3R 型结构, 2H- MoS_2 结构如图 1(a) 所示。新合成的 1T- MoS_2 和单分子层 MoS_2 中 Mo 原子采用八面体配位如图 1(b) 所示, 并表现出金属或准金属性^[2]。 MoS_2 晶体的这种夹心层状结构导致了强各向异性, 所以 MoS_2 被认为是二维结构^[3]。当其层间插入它种物质, 则形成 MoS_2 夹层化合物。

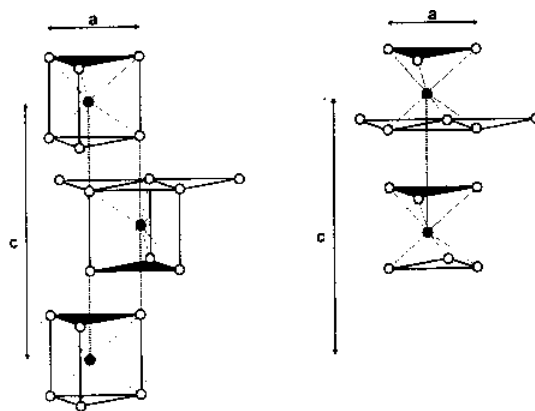


图 1 MoS_2 晶体结构示意图

(a) 2H 结构 (b) 1T 结构

2 $\text{MoS}_2\text{-IC}$ 的形成

2.1 客体物质 (又称插层剂)

最早应用于 $\text{MoS}_2\text{-IC}$ 的客体物质是碱金属, 60 年代中期 Rüdorff^[4] 第一个得到了 MoS_2 碱金属夹层化合物的 X 射线数据。随后不久人们又得到了从 Li 到 Cs 整个碱金属系列的 MoS_2 夹层化合物以及 Ca, Sr, Yb, Ba, Eu 的 MoS_2 夹层化合物。起初许多研究者^[5,6] 认为, 因为 MoS_2 很难被还原, 只有象碱金属一些强还原剂才有可能插入到 MoS_2 层间形成夹层化合物。后来 Divigalpitiya 等^[7, 8] 首先利用 MoS_2 单分子层重堆的方法制得含有机分子的 MoS_2 夹层化合物, 这才使得几乎所有有机分子可以插入到 MoS_2 层间形成夹层化合物。表 1 列出了形成 MoS_2 夹层化

合物的一些典型的客体物质。

表 1 形成 MoS₂ 夹层化合物的一些客体物质

客体种类	客 体 实 例
原子离子	Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , Eu ³⁺ , Yb ³⁺ , Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺
分子离子	[Cp ₂ M] ⁺ (M=Co, Fe), R ₄ N ⁺ , NH ₄ ⁺ , phen ⁺
中性分子	TCE, PEO, PEI, PVP, PPG, Nylon-6, PPY, PANI, phCH=CH ₂ , HNR ₂

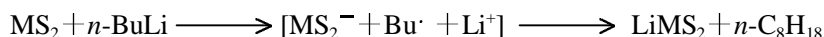
*TCE: 四氯乙烯; PEO: 聚氧化乙烯; PEI: 聚乙烯酰亚胺; PVP: 聚乙烯基吡咯烷酮; PPG: 聚乙二醇; PPY: 聚吡咯; PANI: 聚苯胺; Cp=η⁵-C₅H₅; phen: 1,10-菲咯啉

2.2 MoS₂-IC 的制备方法

按客体物质插入 MoS₂ 层间的方法, MoS₂-IC 的制备方法主要有: (1)液氨溶液法; (2)正丁基锂直接插入法; (3)剥层重堆方法; (4)原位插入聚合方法。

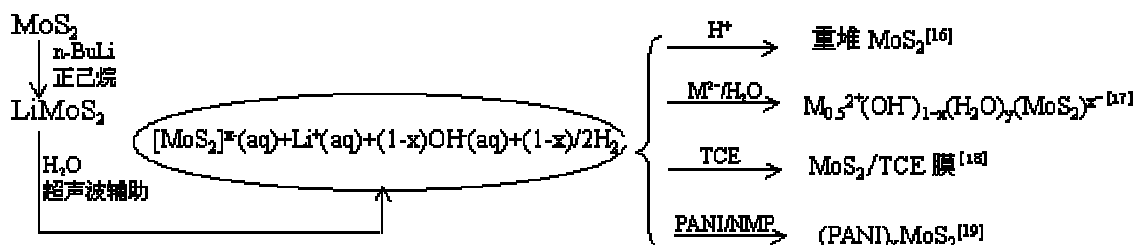
2.2.1 液氨溶液法 该方法是使 MoS₂ 和碱金属或碱土金属的液氨溶液在低温下 (−70℃) 反应生成夹层化合物的方法^[9]。这种方法明显的缺点是得到的产物通常包夹氨分子, 虽然通过真空高温加热的方法可以除去氨, 但反应过程中氨分子所占据的空间某种程度上妨碍了碱金属的插入。

2.2.2 正丁基锂直接插入法 较早制备层状 MS₂ (M: 过渡金属) 夹层化合物的方法主要是液氨溶液法、高温金属气相反应^[10]以及在 H₂S 的存在下过渡金属氧化物或卤化物与碱金属盐反应^[11]。但这些合成方法都存在着这样那样的缺点, 如高温气相反应可致使物质分解或仅有部分碱金属插入到 MS₂, 另外, 在高温下碱金属也会腐蚀石英反应容器。为了克服这些缺点, Dines^[12]和 Murphy^[13]等几乎同时报道了用 Schlenk 技术合成 MS₂ 夹层化合物的方法。研究表明, 正丁基锂的正己烷溶液是 Li 插入 MS₂ 的一种温和且有效的试剂, 在适当条件下可以得到结晶性好、不含杂质的产物 LiMS₂。其反应方程式可表示为:



这种方法合成 TiS₂-IC 相对较容易, 但合成 MoS₂-IC 需要较长时间 (至少 24h) 才能得到 LiMoS₂, 这不仅浪费了时间, 而且使得产物的结晶性有所下降。最近, Benavente 等^[14]利用微波辐射在室温和大气压下合成 Li 的 MoS₂ 夹层化合物, 试验表明夹层反应速度比常用的热方法快两个数量级。

2.2.3 剥层重堆方法 1986 年, Joensen 等^[15]首先报道了使 MoS₂ 剥层形成单分子层的方法。剥层以后形成的 MoS₂ 单分子层能够包夹加入的客体物质, 然后离心分离使单分子层发生重堆形成 MoS₂-IC^[7]。利用这种方法, 可以使无机的 MoS₂ 主体与各种客体物质在分子尺度上结合在一起, 形成所谓的纳米复合材料。其制备程序示意如下:



2.2.4 原位插入聚合法 剥层重堆方法的前提是有机物或大分子量的聚合物必须可溶, 对于难溶解的聚合物应用此方法受到限制。1995 年, Wang 等^[20]及首次用原位聚合反应得到含有聚吡咯的夹层化合物 $(\text{ppy})_x\text{MoS}_2$, 其作法是将单分子层 MoS_2 悬浊液与吡咯的水溶液混合、搅拌, 逐滴加入 FeCl_3 水溶液, 即得到产物 $(\text{ppy})_x\text{MoS}_2$ 。

在以上这些合成方法当中, 剥层重堆方法已经成为制备聚合物/ MoS_2 纳米复合材料的一种主要方法, 并且有较多文献发表^[21,22]。除了以上这些还有其他的合成方法, 如硫化、还原法^[23], 这是合成 $\text{A}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{MoS}_2$ ($\text{A}=\text{Na}, \text{K}$) 的另一种方法。

3 MoS_2 -IC 的结构与性能特征

3.1 结构研究

MoS_2 -IC 的结构研究, 除了用元素分析、红外、重量分析等手段对其组成进行初步确定外, 目前人们应用大量的现代分析测试技术, 如 X 射线衍射 (XRD)、透射电子显微镜 (TEM)、原子力显微镜 (AFM)、中子衍射、固态核磁共振、拉曼光谱、磁性测试、电性能测试等, 对其结构进行了大量的研究。但是直到目前对该类化合物的结构还没有一个确切的了解^[24]。尤其结构与性能的关系更是夹层化合物化学领域的一个研究重点。

MoS_2 是一种典型的层状结构物质, 当客体物质插入其层间形成夹层化合物以后, 其结构上一个最明显的特征是层间距发生变化, 并且随着客体物质分子的大小而不同 (表 2)。此时 MoS_2 层状结构仍然基本保持, 只是各层发生解离, Mo 原子的配位结构发生变化。Py 等^[25]对 Li_xMoS_2 所做的 XRD 分析结果表明, Mo 原子在 Li 夹层化合物中采取八面体配位 (1T 结构) 而不是主体 $2\text{H}-\text{MoS}_2$ 中的三棱柱配位。后来, Chrissafis 等^[26]用 TEM 技术研究了 Li 的插入对主体 MoS_2 结构的影响, 研究指出形成夹层化合物以后, 发生了 $2\text{H} \rightarrow 1\text{T}$ 的结构变化, 且伴随着一个 $2a_0 \times 2a_0$ 的超晶结构。这种超晶结构不稳定, 加热以后会消失。另外, Frindt 等^[27]分别用 XRD、扩展 X 射线吸收精细结构 (EXAFS) 以及拉曼散射对单分子层 MoS_2 的结构作了仔细研究。

长期以来, 制备过程对二硫化钼夹层化合物结构的影响一直被人们忽视, 因此也提出了互相矛盾的结构形式。最近, Wypych^[23,28]利用扫描隧道显微镜技术研究了 $\text{K}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{MoS}_2$ 的结构, 结果表明, 在 $\text{K}_z\text{MoS}_2 \rightarrow \text{K}_x(\text{H}_2\text{O})\text{MoS}_2 \rightarrow 1\text{T}-\text{MoS}_2$ 的过程中超晶结构演变可表示为: K_zMoS_2 是 $2a \times 2a$ 型, $\text{K}_x(\text{H}_2\text{O})\text{MoS}_2$ 是 $a \times a\sqrt{3}$ 型, 而对于最后的氧化相 $1\text{T}-\text{MoS}_2$ 在氧化起始阶段是变形的 $a \times a\sqrt{3}$ 型或 $a \times 2a$ 型, 全氧化后为 $a\sqrt{3} \times a\sqrt{3}$ 型的超晶结构。

表 2 MoS_2 夹层化合物的一些基本性质

夹层化合物	聚合物分子量	层间距/nm	层间距变化/nm	室温电导率 / $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	O_2 中热稳定性 温度/ $^\circ\text{C}$
$(\text{PEO})_{0.92}\text{MoS}_2$	100000	1.63	1.01	0.1	225
$(\text{PEO})_{1.0}\text{MoS}_2$	5000000	1.45	0.83	0.02	220
$(\text{PPG})_{0.5}\text{MoS}_2$	1000	1.54	0.92	0.2	200
$(\text{PVP})_{0.76}\text{MoS}_2$	10000	2.11	1.49	0.003	240
$(\text{MCEI})_{0.26}\text{MoS}_2$	63000	2.04	1.42	0.0004	210
$(\text{PEI})_{0.83}\text{MoS}_2$	55000	1.02	0.4	0.005	248
$(\text{Nylon})_{3.6}\text{MoS}_2$	10000	1.75	1.13	$<10^{-6}$	277
$[(\text{-CH}_2\text{-})_n]_{3.0}\text{MoS}_2$	超高分子量	1.03	0.41	$<10^{-6}$	274

同其它夹层化合物一样, $\text{MoS}_2\text{-IC}$ 中客体分子的取向是结构研究中的一个基本问题。通过 XRD 分析 MoS_2 层间距的变化 (Δc) 与客体分子的大小是一种较有效的推测手段, 但这种推测是不充分的。特别是对于未取代的二茂金属客体分子来说, 由于其具有一几乎球形的范德华大小, 更是很难仅从层间距的变化推测其取向。Lemmon 等^[29]用 XRD 对 PEO/MoS_2 复合体系研究发现, 形成夹层化合物后 MoS_2 仍保持规则的层状结构, 但层间距从原来的 0.62nm 增加到 1.45nm ($\Delta c = 0.83\text{nm}$), 表明 PEO 是以双分子链的形式插入 MoS_2 层间 (见图 2)。关于 PEO 插入 MoS_2 层间的构型有两种解释, 一是认为 PEO 以双分子层形态插入层间, 另一是认为 PEO 以螺旋形分子链形态插入层间。究竟哪一种解释正确, 不能直接从 XRD 研究结果作出判断, 还需要其它的证据。

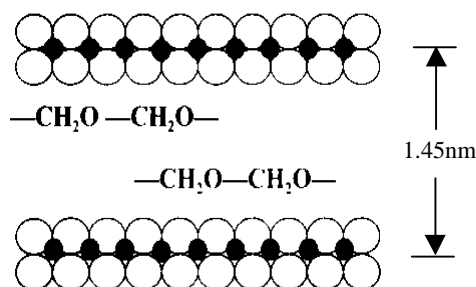


图 2 PEO 分子在 MoS_2 层间的排列方式

最近, Golub 等^[30]研究 1,10-菲咯啉(phen)与 MoS_2 形成的夹层化合物, 结果发现形成了两种类型的夹层化合物: $(\text{phen})_{0.31-0.35}\text{MoS}_2$ 和 $(\text{phen})_{0.1}\text{MoS}_2$ 。XRD 结果表明 $(\text{phen})_{0.31-0.35}\text{MoS}_2$ 中 Δc 为 0.93nm, 而菲咯啉范德华大小为 1.13nm, 由此可以推断菲咯啉分子在层间垂直于 MoS_2 平面且与层平面约成 $51\sim 56^\circ$ 夹角 (图 3a)。而 $(\text{phen})_{0.1}\text{MoS}_2$ 化合物中客体分子的取向是平行于层平面 (图 3b)。由此可以看出通过控制合成条件可以得到不同组成和结构排列的夹层化合物。

目前, 对于 $\text{MoS}_2\text{-IC}$ 结构的研究, 人们在使用 XRD 的同时, 还使用了其它的测试方法, 如固态核磁共振^[31], 穆斯堡尔谱^[17]等都是探测该类化合物结构十分有用的手段。有关 MoS_2 夹层化合物的结构是一个十分复杂的问题, 它与多种因素有关, 必须同时采用多种测试方法, 综合分析。

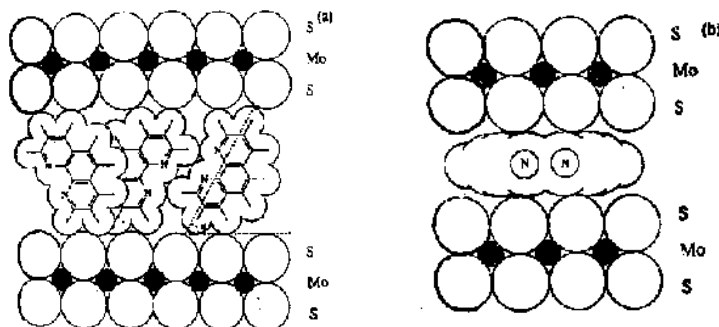


图 3 菲咯啉在 MoS_2 层间的两种定向

(a) 垂直定向 (b) 平行定向

3.2 性能与应用

由于二硫化钼夹层化合物中客体物质受限于主体层间而在一定程度上呈有序排列,并表现出各向异性,这对于研究高分子结构特征和结构-性能关系提供了一条较好的途径。另外,夹层化合物与传统的复合材料有所不同,后者只是通过两者的简单加合,而前者则通过主体物质与客体物质在分子水平上的相互作用展示出它们性能上的协同,不仅使机械性能、热稳定性和化学稳定性更好,而且有时表现出优异的物理、化学性能和加工性能,为纳米复合材料的制备提供了一条新途径。

3.2.1 各向异性 由于 MoS_2 -IC 中主体物质 MoS_2 的层状结构基本保持,只是各层解离开,与夹层平行的方向插入客体物质,其性能与垂直于夹层的方向有明显的不同,这类材料常显示出性质的强各向异性。研究表明^[32],典型的绝缘高聚物聚苯乙烯(PS)与 MoS_2 形成夹层化合物以后,该材料在平行于 MoS_2 层状平面方向的电导率接近 MoS_2 (0.1S/cm),与 MoS_2 的半导体特性相一致,而垂直方向电导率与绝缘体接近,两个方向电导率相差 10^8 倍。

3.2.2 电、磁学性质 通过夹层反应, MoS_2 的电、磁学性质有较大的改变,有时甚至可从半导体转变为超导体。例如高分子- MoS_2 夹层化合物 $(\text{PEO})_{0.92}\text{MoS}_2$ 和 $(\text{PPG})_{0.5}\text{MoS}_2$ 的室温电导率分别为 0.10S/cm 和 0.20S/cm (见表 2),是迄今少有的几个高电导率高分子夹层化合物。 $(\text{PEO})_{0.92}\text{MoS}_2$ 的电导率及温度电动势测定结果表明它为 P 型金属导体,但与普通金属不同,它在低于 14K 时发生由金属向绝缘体的剧变,电导率下降高达 6 个数量级,可能是由于电荷密度波效应所致^[21]。最近, Sanchez 等^[33]报道 MoS_2 /二烷基胺夹层化合物的研究结果,该化合物是目前 MoS_2 夹层化合物中室温导电率最高的。另外,由于 MoS_2 -IC 具有夹层过程的可逆性,使得 Li^+ 可以来回插入/脱插交替进行,这类化合物可以作为高能密度电池的电极材料,在电池材料上具有潜在的应用性,已引起了人们的注意。

3.2.3 催化性能 二硫化钼可用作氢催化剂,其中最重要的是氢化脱硫作用(HDS),如含硫重油再生中的氢化作用。另外,还可以在甲烷化反应中用作催化剂。Morrison 等^[34]利用剥层重堆方法将铝离子以单分子层形式插入到 MoS_2 层间,形成夹层化合物并用于催化甲烷化作用。研究指出,催化活性最高的样品不是用经典方法得到的氧化铝承载 MoS_2 ,而是通过“夹层”的方法在 MoS_2 层间夹入 AlO_2^- 单层得到的夹层化合物。近来, Dungey 等^[35]用 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 或 Cp_2Co^+ 与 MoS_2 形成的夹层化合物在 HDS 中的催化效应进行了研究。

3.2.4 润滑性能 MoS_2 具有六方晶系层状结构,故其润滑性能良好而被广泛用作固体润滑剂。但直到目前有关 MoS_2 摩擦学的某些机理还不太清楚,随着 MoS_2 -IC 研究的不断深入估计这些问题会得到较好的解决。在分子水平上理解固体润滑剂的基本性能(如晶体结构和它们与基体的化学键合)以及这些性能与摩擦学性能的关系,对新型润滑剂的发展是必要的。 MoS_2 -IC 为制造单分子层有序润滑膜提供了又一方法。另外, MoS_2 形成夹层化合物以后引起晶体结构发生变化,同时 MoS_2 层间距增大,对其摩擦学性能会产生一定影响。这样可能会解释诸如气氛、稀土化合物对 MoS_2 摩擦学性能的影响机理,制备 MoS_2 型的纳米润滑材料并投入实际应用。最近, Krasnov 等^[36]对杂环化合物插入 MoS_2 的热摩擦性能进行了研究,结果表明当温度接近插层剂熔点时, MoS_2 夹层化合物 $(\text{phen})_{0.1}\text{MoS}_2$, $(\text{phen})_{0.3}\text{MoS}_2$, $(\text{bipy})_{0.2}\text{MoS}_2$ 的摩擦系数降低(其中 phen 为 1,10-菲咯啉; bipy 为 2,2'-联吡啶)。尤其是 $(\text{phen})_{0.3}\text{MoS}_2$ 在 $100\sim 200^\circ\text{C}$ 时有较低的摩擦(摩擦系数: 0.02)。另外,文中还讨论了夹层化合物中客体分子取向对摩擦学性能的影响。

4 结语

目前,人们不仅在理论上对二硫化钼夹层化合物的结构进行了详细研究,而且正将很多功能性的客体引入 MoS_2 层状空间结构中,以期得到一些具有优良电、催化、润滑性能的材料。可以看出,几乎有无穷多种无机、有机客体可以插入 MoS_2 层间形成二硫化钼夹层化合物,所以可得到很大范围内具有各种性能的纳米复合材料。 MoS_2 夹层化合物作为新近发展起来的一类具有优异物理性能的纳米功能材料日益受到广泛的重视,在许多领域具有广阔的应用前景。

早期研究中,大多数是以尝试的方式加入各种客体物质来制备具有特殊性质的纳米复合材料。夹层化合物发展到现在应该开展更加系统的研究工作,研究 MoS_2 夹层化合物的空间结构与功能性的关系,最终实现对材料性能的分子裁剪设计,并真正应用于分子器件。另外,从材料的复合化及功能性出发,选择新型的客体物质;探索新型的合成方法;开发新型功能材料等。

参考文献

- [1] O'Hare D. Inorganic intercalation compounds. In: Inorganic Materials, Bruce D W, O'Hare D (ed), Chichester: John Wiley & Sons, 1992: 165~235.
- [2] Wypych F, Schöllhorn R. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1992,19: 1386~1388.
- [3] Wilson J A, Yoffe A D. Adv. Phys., 1969,18(73): 193~335.
- [4] Rüdorff W. Chimia., 1965,19(9): 489~499.
- [5] Murphy D W, Christian P A. Science, 1979,205(4407): 651~656.
- [6] Whittingham M S. J. Electrochem. Soc., 1976,123(3): 315~320.
- [7] Divigalpitiya W M R, Frindt R F, Morrison S R. Science, 1989,246:369~371.
- [8] Divigalpitiya W M R, Morrison S R, Frindt R F. Thin Solid Films, 1990,186:177~192.
- [9] Woollam J A. Mater. Sci. Eng., 1977,31: 289~295.
- [10] Suter R M, Shafer M W, Horn P M et al. Phys. Rev. B, 1982, 26(3): 1495~1498.
- [11] Van Laar B, Ijdo D J W. J. Solid State Chem., 1971,3(4): 590~595.
- [12] Dines M B. Mat. Res. Bull., 1975,10: 287~292.
- [13] Murphy D W, Disalvo F J, Hull G W et al. Inorg. Chem., 1976,15(1): 17~21.
- [14] Benavente E, Gonzalez G. Mat. Res. Bull., 1997,32(6): 709~717.
- [15] Joensen P, Frindt R F, Morrison S R. Mat. Res. Bull., 1986,21: 457~461.
- [16] Miremadi B K, Cowan T, Morrison S R. J. Appl. Phys., 1991,69(6): 6373~6379.
- [17] Danot M, Mansot J L, Golub A S et al. Mat. Res. Bull., 1994,29(8): 833~841.
- [18] Zhou X, Yang D, Frindt R F. J. Phys. Chem. Solids, 1996,57(6~8): 1137~1140.
- [19] Kanatzidis M G, Bissessur R, DeGroot D C et al. Chem. Mater., 1993,5: 595~596.
- [20] Wang L, Schindler J, Thomas J A et al. Chem. Mater., 1995,7: 1753~1755.
- [21] Bissessur R, Kanatzidis M G, Schindler J L et al. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1993,20: 1582~1585.
- [22] Tagaya H, Hashimoto T, Karasu M et al. Chem. Lett., 1991,12:2113~2116.
- [23] Wypych F, Weber Th , Prins R. Surf. Sci., 1997,380: L474~L478.
- [24] Qin X R, Yang D, Frindt R F. Phys. Rev. B, 1991, 44(7): 3490~3493.
- [25] Py M A , Haering R R. Can. J. Phys., 1983,61(1): 76~84.
- [26] Chrissafis K, Zamani M, Kambas K et al. Mater. Sci. Eng. B, 1989,3: 145~151.
- [27] Joensen P, Crozier E D, Alberding N et al. J. Phys. C: Solid State Phys, 1987,20:4043~4053.
- [28] Wypych F, Werber Th, Prins R. Chem. Mater., 1998,10: 723~727 .
- [29] Lemmon J P, Lerner M M. Chem. Mater., 1994,6: 207~210.
- [30] Golub A S, Shumilova I B, Novikov Yu N et al. Solid State Ionics, 1996,91: 307~314.
- [31] Alexiev V, Meyerzu Altenshildesche H, Prins R et al. Chem. Mater., 1999,11: 1742~1746.
- [32] Divigalpitiya W M R, Frindt R F, Morrison S R. J. Mater. Res., 1991,6(5): 1103~1107.
- [33] Sanchez V, Benavente E, Ana M A S. Chem. Mater., 1999,11: 2296~2298.
- [34] Miremadi B K, Morrison S R. J. Catal., 1988,112: 418~426.
- [35] Dungey K E, Curtis M D, Penner-Hahn J E. J. Catal., 1998,175:129~134.
- [36]