

金红石型纳米 TiO_2 的制备

王 晖 吕德义* 郇昌永 周春晖 葛忠华

(浙江工业大学化工学院 杭州 310032)

摘 要 纳米金红石型二氧化钛由于其优异的物理、化学性质和广泛的应用前景引起了人们广泛关注。本文综述了近几年来国内外对制备纳米金红石型 TiO_2 的方法的研究进展。

关键词 纳米 金红石型 二氧化钛 制备方法

The Preparation of Nanometer Rutile TiO_2

Wang Hui, Lu Deyi*, Huan Changyong, Zhou Chunhui, Ge Zhonghua

(College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032)

Abstract Nanometer rutile TiO_2 has attracted wide attention of people to its preparation owing to its excellent physical performance, chemical properties and wide application prospects. In this paper, progress in the preparation methods of nanometer rutile TiO_2 is reviewed.

Key words Nanometer, Rutile, Titania, Preparation method

普通材料纳米化后, 由于具有大的比表面积和量子尺寸效应等特殊性质, 成为新材料中的一个研究热点。 TiO_2 是一种经典的半导体材料, 纳米化后的 TiO_2 具有良好的耐候性、耐腐蚀性, 较高的化学稳定性、热稳定性, 在功能陶瓷、半导体、传感材料、光电转换材料、催化材料、非线性光学材料中有广泛的应用。

鉴于纳米 TiO_2 特有的物理化学性质和在诸多领域的应用前景, 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。综观国内外近年来对其制备方法的研究, 气相法制备纳米 TiO_2 的研究较早, 也较成熟。1987 年 Casey 等^[1]用激光诱导气相法成功开发出钛醇盐气相水解制备纳米 TiO_2 的工艺, 1988 年 Siegel 等^[2]用气相冷凝法制备出纯的金红石型的纳米 TiO_2 。目前工业化生产大多采用的是气相法。虽然气相法生产金红石型纳米 Ti_2O 早在 20 世纪 80 年代就实现了工业化生产, 但是由于其需要在 1000°C 以上的高温反应, 对技术和设备的要求都很高, 以致于直到现在还只有发达国家几个经济和科技实力雄厚的大公司才有能力生产, 致使其价格居高不下。

对于液相法, 虽然 Karch 等^[3]在 1987 年就用钛醇盐水解的方法合成了纳米 TiO_2 , 但制备过程中对于晶型的调控问题, 至今还没有找到特别好的解决方法。如何在低温下制备单一金红石晶型的纳米 TiO_2 , 是当前纳米 TiO_2 制备(特别是液相法制备)领域的研究热点之一。综合近年来的文献报道, 其焦点主要集中于: (1)在低温下, 直接制得金红石型 TiO_2 , (2)降低由锐钛矿向金

王 晖 男, 27 岁, 硕士生, 现从事纳米无机材料研究。*联系人 E-mail:wangh@mail.hz.zj.cn

2003-01-09 收稿, 2003-12-20 接受

红石转化的相变温度以避免焙烧或尽可能降低焙烧温度,从而消除因高温焙烧而产生的纳米粒子的团聚现象。

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)三种晶型。板钛矿结构的 TiO_2 属于正交晶系,锐钛矿和金红石结构的 TiO_2 属于立方晶系^[4]。 TiO_2 锐钛矿(A)型和金红石(R)型的 TiO_2 的晶胞结构和晶胞参数如图 1 所示。两者的配位体虽然都是 Ti-O_6 八面体,但其配位体的排列方式不同^[5],R 型的 Ti-O_6 八面体之间的 Ti-Ti 间距较 A 型中的短,因而晶格能 R 型比 A 型高^[6]。一般 A 转化为 R 的起始转化温度在 $800\sim 1200^\circ\text{C}$,纳米级的 TiO_2 转化温度要低一点($600\sim 1000^\circ\text{C}$)。

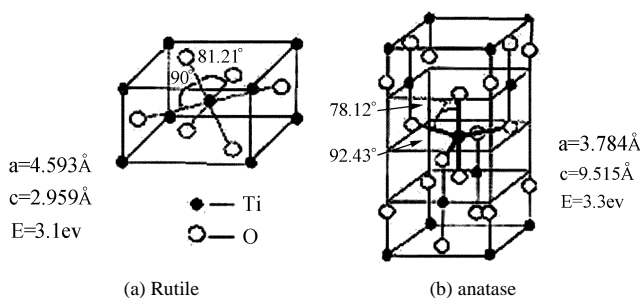


图 1 金红石型和锐钛矿型 TiO_2 的晶胞结构^[1]

Fig.1 Crystal structure of rutile TiO_2 and anatase TiO_2

2 金红石 TiO_2 的特性

通过不同方法合成的 TiO_2 先驱体经过热处理时一般先转化为 A 型,再进一步焙烧才能使 A 型晶粒向 R 型转变。R 型是热力学稳定相,A 型是亚稳相^[7],从 $A \rightarrow R$ 的相变是亚稳相到稳定相的不可逆相变,起始相变温度因制备条件和粒度大小而异,不存在特定的相变温度,通常在 $800\sim 1200^\circ\text{C}$ 之间。A 型和 R 型 TiO_2 由于其结构不同,导致两者在物理和化学性质上存在着明显的差异。A 型 TiO_2 在可见光短波部分的反射率比 R 型高,并且对紫外线的吸收能力比 R 型低^[4],光催化活性比 R 型的高。但 R 型比 A 型更稳定而致密,有较高的硬度、密度、介电常数及折射率,其遮盖力和着色力也较 A 型 TiO_2 高,因而 R 型在颜料、涂料、油墨、精细陶瓷等领域有更广泛的用途。本文介绍近年来国内外在 R 型 TiO_2 制备方面的研究。

3 金红石型纳米 TiO_2 的制备

近年来文献相继报道了很多制备 R 型纳米 TiO_2 的方法,如:气相法^[2,8~10]、溶胶-凝胶法^[11~13]、胶溶法^[14~17]、水热晶化法^[18~20]、掺杂法^[21~25]等。

3.1 气相法

气相法是将原料在汽化室中高温($100\sim 130^\circ\text{C}$)汽化后,通入反应器,在反应器中进行高温(1000°C 以上)水解^[4]或者气相氧化反应^[9,26~28]等来制备 R 型 TiO_2 。由气相法制备的 TiO_2 具有晶粒度小,均匀度好的特点。

在气相法制备过程中,随着反应温度的提高,晶型转变速率增加,金红石含量升高。但也

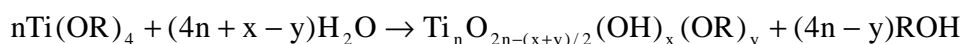
并不是反应温度越高越好, 研究发现金红石含量在反应温度为 1200℃1300℃时达到最大值^[27]。究其原因, 姜海波^[8]和 Tang^[29]认为这是因为 TiO₂ 粒子中晶体缺陷浓度强烈地影响 A 型向 R 型转变的速率, 高温下晶体缺陷大大减小, 使转变速率变慢。在气相法反应过程中引入适当的晶型调节剂可以进一步促进金红石相的生成。AlCl₃ 就是促进金红石相生成的晶型调节剂^[8,9]。由于 Al³⁺的半径(0.061nm)与 Ti⁴⁺的半径(0.053nm)相近, 配位数均为 6, 并且都能与氧形成八面体, 因此 Al³⁺能占据 Ti⁴⁺在 TiO₂ 晶格中的位置, 形成取代型固溶体, 并产生氧空位, 促进 A 型向 R 型转化。而且 R 型含量随着晶型调节剂含量的增加而增加。反应中当掺入 Al 的量大于 0.02 时, R 型的含量可达到 98%。此外, 通过优化反应物在反应器中的停留时间^[9,27], 能够得到金红石含量高, 粒度分布窄的纳米 TiO₂。

尽管在高温下瞬间完成反应的气相过程对技术设备要求条件高, 设备昂贵, 且在实验条件下原材料对设备的腐蚀严重, 组装代价高, 但气相法仍就是目前工业化制备纳米金红石型的 TiO₂ 的主要方法, 其原因除了气相法有如下特点: (1)粉末的组成元素均以气体状态进入反应室, 通过控制载气流量和切换开关可以容易地控制粉末的组成; (2)粒度分布窄, 产品分散性好; (3)重复性好, 工艺参数易控。更重要的原因是传统的液相法还没有研究出低温制备单一 R 型纳米 TiO₂ 的好方法。

3.2 液相法

相对于气相法, 液相法生产纳米 TiO₂ 的优点是原料来源广泛、成本较低、设备简单、便于大规模生产。但就目前而言, 要制备出单一 R 型的纳米 TiO₂, 液相法是先制备出 A 型 TiO₂, 再经过高温焙烧转化成 R 型。由于纳米级 TiO₂ 粒子细小, 比表面积大, 表面能极高, 煅烧过程极易引起粒子间的团聚, 特别是硬团聚, 使产品的粒度分布不均匀, 分散性变差, 影响其使用效果和应用范围。显然, 高温焙烧不适于纳米粉末的制备。如何降低晶型转化温度或者直接一步制得 R 型的纳米 TiO₂ 成为液相法的研究重点。从目前的研究现状来看, 液相法制备 R 型纳米 TiO₂ 的方法主要是对传统的溶胶-凝胶法、胶溶法、水热晶化法、掺杂法等进行改进。在液相法中影响产物晶型的因素较多, 如溶胶-凝胶法中除了酸催化剂影响晶型之外, 凝胶过程的温度也能影响产品的晶型, 而胶溶法中的胶溶剂浓度和种类更是影响产品晶型的关键因素。正因为这样, 液相法有比气相法更大的研究空间, 也为制备 R 型的纳米 TiO₂ 提供了更多的调控手段。

3.2.1 溶胶-凝胶法 溶胶-凝胶法是制备纳米粉末常用的方法之一。溶胶-凝胶法制纳米 TiO₂ 一般以钛醇盐为原料, 通过水解、聚合、干燥等过程得到纳米 TiO₂ 的前驱体, 再经过不同温度热处理得到纳米 TiO₂ 的初晶^[22]。反应为^[30]:



溶胶-凝胶制备纳米 R 型 TiO₂ 的关键在于催化剂的选择。Song 等^[13]的研究表明, 酸催化剂有助于金红石相的生成, 而碱催化剂则阻碍金红石相的生成。Danilo 等^[31]比较了不同的酸催化剂, 通过选择不同种类的酸来调节 pH(盐酸 pH=3, 醋酸 pH=5, 草酸 pH=5), 发现溶胶-凝胶法中 pH 只是影响水解程度, 而对晶型的影响主要是由催化剂本身的性质决定的, HCl 有利于生成金红石相, 醋酸有利于在高温下保持锐钛矿相, 草酸会阻碍锐钛矿相向金红石相转变。Doueuff 等^[32]认为醋酸和草酸与钛醇盐之间形成了螯合物, 从而降低了水解活性, 而这些基团要加热到

300℃才能除去,这也就影响了金红石相的形成。

从目前的研究来看,用溶胶-凝胶法制备纳米 TiO_2 时,温度、钛醇盐的浓度对产物的粒径影响较大,但关于温度和反应物浓度对晶型影响的报道较少。张艳峰等^[33]发现溶胶在 60℃下胶凝 5d 后得到的产品具有 R 型结构,高于 60℃则会有 A 型生成。

溶胶-凝胶法是一种目前广泛用于制备纳米粉末的方法。这种方法制备出的金红石型纳米 TiO_2 粒子具有分布均匀、分散好的特点。但由于采用的原料是昂贵的钛醇盐,制备过程中又要加入大量的有机溶剂,这样不仅可能导致最终产品的纯度不高,还大大地增加了原材料的成本,极大地增加了环境保护的费用。

3.2.2 胶溶法 钛盐或者钛醇盐的水解和缩合反应很快,容易产生团聚。为了消除水解过程中产生的团聚现象,人们很自然会想到重新溶解再处理,即将水解后的沉淀加入适当的胶溶剂中,分散成胶体粒子,然后用凝胶、晶化或者萃取的方法得到纳米粒子,这就是胶溶法。胶溶的过程不仅把沉淀分散为胶体粒子,使它们获得了电学的稳定性,还为低温下晶型转变过程中产生所需的金红石的晶核创造了成核条件^[14,16,17,34]。

胶溶法中所选用的胶溶剂一般是酸性溶液,胶溶剂的选择对晶型有很大的影响。Wang 等^[35]认为并不是所有的无机酸作胶溶剂时,金红石率都随着酸的浓度的增加而增加。Bacsá 等^[23]用 HNO_3 作胶溶剂,在低温(200~250℃)下,得到了 R 型和 A 型的混晶纳米 TiO_2 ,未得到 100% 的 R 型的 TiO_2 。Zhang 等^[16]用 HCl 作胶溶剂,在不同的 $[\text{H}^+]$ 下分别得到了纯 A 型、A 型和 R 型混合晶型以及纯金红石型的纳米 TiO_2 ,当胶体中 $[\text{H}^+]/[\text{Ti}] > 1.5$ 时有利于金红石晶核的形成,当胶体中 $[\text{H}^+]/[\text{Ti}] < 1.5$ 时,则有利于锐钛矿晶核的生成。

溶胶过程的温度会影响产品的晶型,Yang 等^[36]在低于 70℃下溶胶得到了纯的 R 型的纳米 TiO_2 ,而高于 70℃的溶胶温度更易于形成 A 型的纳米 TiO_2 。

笔者的研究结果同样表明 $[\text{H}^+]$ 对晶型有影响。用 HNO_3 作胶溶剂, $[\text{H}^+]$ 在 1~5mol/L 的范围内变化,当 $[\text{H}^+] = 2\text{mol/L}$ 时,金红石的比率最高。而用 HCl 作胶溶剂时, $[\text{H}^+]$ 从 1mol/L 增加到 5mol/L,生成的是 A 型的 TiO_2 。

胶溶法克服了溶胶-凝胶法中原料昂贵和大量使用有机溶剂导致成本增加的缺点。通过胶溶剂用量的调节,能在低温下得到纯度较高的 R 型纳米 TiO_2 。粒子的分散性也不逊于溶胶-凝胶法制备的粒子。但该方法有多个洗涤步骤,在洗涤过程中不但容易造成损耗,更重要的是在工业生产中胶体粒子的过滤是一繁杂费时的工艺。同溶胶-凝胶法一样,胶溶法制备得到的纳米 R 型 TiO_2 的结晶度不是很好。

3.2.3 水热法 通过溶胶-凝胶法或胶溶法制得的 R 型纳米 TiO_2 粉末往往需要在一定的温度下焙烧以进一步提高结晶度。而水热法则使水解和结晶一步完成,产物具有较好的结晶度,克服了高温焙烧制备 R 型 TiO_2 所产生的团聚现象。水热法是指在特别的密闭反应容器(衬有聚四氟乙烯或防腐涂层的高压釜)里,采用水溶液作反应介质,通过对反应容器加热,创造一个高温(120~300℃)、高压(1500~4000kPa)的反应环境,使常温常压下难溶的钛的氢氧化物沉淀在这一环境下转化、结晶。

水热法的原料可以是有机钛醇盐^[35]、无机钛盐^[20]以及 Ti 和 30% 的 H_2O_2 溶液^[18],通过不同

的方法制得前驱液后再将其放入高压釜中进行水热晶化。前驱液的 $[H^+]$ 对晶型有很大的影响,郑燕青^[37]以不同的钛源为原料制得前驱液经过水热反应,结果表明, $[H^+]$ 越大,产品的金红石率越高。

水热法的反应条件(反应时间、反应温度、搅拌情况等)对晶型的影响很大。金红石率增加随着反应时间的延长而增加^[37],Wang 等^[35]的实验表明:在同样的酸浓度下反应 1d,制得的是 A 型;反应 7d 后,制得的是纯的 R 型。水热温度升高也有利于促进 R 型生成,Wang^[38]在 160℃的水热条件下得到了纯 R 型,而 100℃下只能得到纯 A 型。最近的研究还发现水热过程中的搅拌对晶型也由影响,通过 Aruna^[39]的对比实验可以看出,在反应过程中不搅拌,所得的产品是 A 和 R 的混合晶型;搅拌所得的产品为纯的 R 型。至于水热压力,从目前的研究来看,还没有其对晶型影响的报道。

水热法利用高压釜中各向同性的高压环境和微弱的温度梯度,创造了晶体生长的最佳环境,能制得晶型完整性好的纳米 R 型的 TiO_2 ,且粒径分布均匀。相对于溶胶-凝胶法或胶溶法,水热法的产品过滤相对容易,且产品晶型较好。虽然需在高温和高压的反应条件下进行,对设备的材质、安全要求较为严格,且要求对高压釜进行防腐处理,但以现在的高压反应容器的制备水平和防腐技术,这一要求不难达到。所以,水热法是一较有工业化前景的制备纳米 R 型 TiO_2 的方法。

3.2.4 晶型导向剂法 晶型导向剂法就是在水解沉淀或胶溶的过程中,加入一定浓度的具有晶型导向作用金属盐。这也是目前研究中比较普遍采用的低温制备纳米 R 型 TiO_2 的方法之一^[15,20~24]。晶型导向剂一般是和上面介绍的各种方法联合使用的。

导向剂中起导向作用的是金属阳离子生成的氧化物。阳离子选择的标准是:(1)该阳离子的氧化物要早于 TiO_2 沉淀的生成,以便作为晶型导向的晶种;(2)晶胞参数要与 R 型 TiO_2 的晶胞参数尽可能接近^[22]。根据这两个原则,目前研究较多的是下面几种阳离子。

3.2.4.1 掺杂 Sn^{4+} SnO_2 常温下具有金红石型结构,而且 SnO_2 的晶胞参数($a=4.737$, $c=3.186$)和 R 型的 TiO_2 的($a=4.593$, $c=2.959$)很接近。所以 SnO_2 是理想的,也是目前研究的最多的金红石晶型导向剂^[21,23]。

锡源可以在水解过程中加入^[23],也可在胶溶的过程中加入^[21]。杨少凤等^[21]以 $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 和 $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ 为锡源,在 $Ti(SO_4)_2$ 用氨水的水解过程中,掺入 Sn^{4+} ,然后再用 HNO_3 作胶溶剂胶溶,合成了具有不同 R 型含量的 TiO_2 样品,发现随着 SnO_2 含量增大,R 型的 TiO_2 含量也增加,当 SnO_2 含量大于 10%时得到完全金红石相。

3.2.4.2 掺杂 Zn^{2+} 用 $Zn(NO_3)_2$ 和 $Ti(Obu)_4$ 作为 ZnO 的锡源和 TiO_2 的钛源,分别溶于醇溶剂,在冰水浴中混合搅拌,直至形成溶胶,静置形成凝胶后真空干燥得到初始纳米粉体。初始纳米粉体在较低的温度焙烧后得到 R 型纳米 TiO_2 。张立德等^[15]认为 Zn^{2+} 之所以能作为金红石的晶型导向剂其主要原因在于:一方面在胶凝过程中产生的含结晶水的硝酸锌的熔点较低,在低温下就能溶化,因而渗入的锌可能起到气相法中类似在氧化铝体系中所观察到的液相烧结添加剂的作用,液相烧结有利于降低锐钛矿相到金红石相的转变温度;另一方面硝酸锌进一步分解成的 ZnO 是以小团簇形式存在,这些小团簇尺寸很小,并弥散在 TiO_2 的晶粒之间,它们可能成为金

红石相优先成核的中心,使得金红石相更容易成核。

林元华等^[24]利用 ZnO 包覆的方法,在较低温度焙烧下得到了 R 型的纳米 TiO_2 。 TiO_2 经过 ZnO 的包覆后,一方面避免了粒子的团聚,另一方面在过程中生成的 ZnTiO_3 可以充当晶型转化剂,促进 R 型 TiO_2 的生成。 ZnTiO_3 与金红石型 TiO_2 的晶体结构如图 2 所示。从图中的晶体结构可以看出,钛酸锌与 R 型 TiO_2 有相似的密堆积结构,前者为立方密堆积,后者为畸变的立方密堆积。在这两种结构中, Ti-O 八面体均以棱相交堆积,且两者的 Ti-O 键长也相近。因此,体系中生成的 ZnTiO_3 相,相当于引进了 R 型 TiO_2 晶种。在此基础上,金红石相的生成比较容易,即 ZnTiO_3 相的存在,能促进 R 型 TiO_2 的生成。

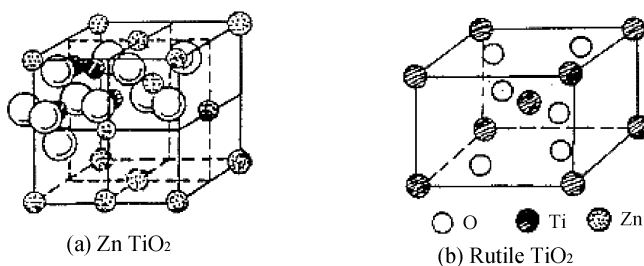


图 2 ZnTiO_3 与金红石型 TiO_2 的晶体结构^[24]

Fig.2 Crystal structure of ZnTiO_3 and rutile TiO_2 ^[24]

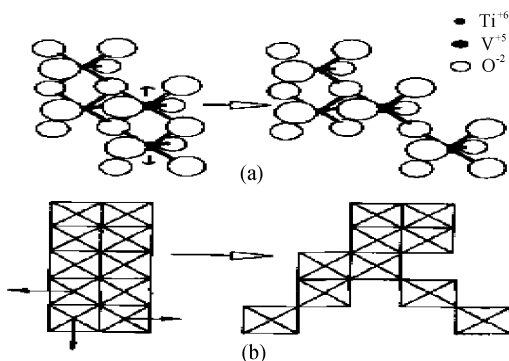


图 3 V^{5+} 掺杂造成 TiO_2 纳米粉体的结构相变示意图^[25] (a) 和锐钛矿结构的八面体畸变与晶粒尺寸减小示意图 (b)

Fig.3 (a) Possible transformation from the anatase

(b) the idealized octahedron of anatase distorts and that produces decreasing of crystal sizes

3.2.4.3 掺杂 V^{5+} 潘海波等^[25]以 TiCl_3 溶液(浓度 15%)为钛源,以偏钒酸铵(NH_4VO_3)为掺杂剂,浓盐酸为稳定剂。添加强氧化剂 H_2O_2 和表面包覆剂十二烷基苯磺酸(DBS),在 60°C 下不断搅拌直到形成凝胶。经 80°C 下干燥后,在 400°C 下焙烧。不掺杂的样品为纯 A 型,随着 NH_4VO_3 掺杂量的增加,逐渐出现金红石相,当掺杂量达到 18% 时,样品为纯 R 型,且尺寸最小;而掺杂量继续增加到 23% 后,粉体中仍存在金红石相,但已有相当多的固溶体($\text{V}_3\text{Ti}_6\text{O}_{17}$)生成。他们认为 NH_4VO_3 作为金红石结构的导向剂其可能的原因是由于 V^{5+} 的离子半径(0.059nm)与 Ti^{4+} (0.068nm)相差较大,以及两者的价态的不同。当 V^{5+} 占据 Ti^{4+} 的位置时,必将产生微应力,使原有八面体结构得以进行结构上的调整,而形成更为稳定的金红石相八面体结构。随着 V^{5+} 的掺杂量的增大,锐钛矿相八面体结构遭到破坏,向更为稳定的金红石相转化,使其应力得以

释放, 并伴随八面体的变形(位移或旋转), 形成之字型金红石晶粒串。 NH_4VO_3 的掺入不但影响了 TiO_2 的晶型, 还会影响 TiO_2 晶粒的大小。当少量掺杂离子进入锐钛矿结构中并占据阳离子空位时, 晶粒尺寸增加。随着掺杂量的增加, 使晶格畸变变大, 则原来一个大晶粒, 畸变成数个金红石相小晶粒, 使晶粒尺寸减小。

晶型导向剂法虽然能一步制得纳米金红石型 TiO_2 , 但也由于晶型导向剂的加入而带进了杂质, 使产品纯度降低。

4 结束语

R 型 TiO_2 由于其优良的物理和化学性质, 以及在功能陶瓷、半导体材料、传感材料和精细化工(颜料、涂料、油墨、高级油漆等)诸多领域的广泛用途, 吸引着国内外研究者继续探索更好且易于工业化的制备方法。就目前的研究现状来看, 气相法可制得晶型结构好、纯度高、粒径分布均匀的 R 型纳米 TiO_2 , 且重复性好, 但气相法一般需要高温反应, 这也就决定了它对设备的要求较高, 投资较大, 操作条件较苛刻; 而液相法的影响因素很多, 例如钛源的选择(钛醇盐或钛的无机盐)、溶剂的选择及影响、电解质的选择、酸的选择、酸度, 温度等, 从而给制备单一 R 型 TiO_2 的研究带来了许多困难。但也正因为如此, 也给研究者寻找制备 R 型 TiO_2 的最佳方法提供了更多的机会。从目前的研究现状来看, 液相法要想取代气相法必须在如何提高产品的纯度和控制粒径均匀分布方面进一步加强研究。而在液相法的诸多方法中, 可根据不同的需要选择不同的制备方法: 如果要制备纯度高的、结晶度好的 R 型纳米 TiO_2 , 水热法是最有发展前途的制备方法; 如果要制备特殊用途的 R 型纳米 TiO_2 , 可以考虑用晶型导向剂法, 用这个方法在掺杂所要物质的同时, 也提高了产品的结晶度和金红石率。

参考文献

- [1] J D Casey, J S Haggerty. J. Mater. Sci., 1987, 22: 4307.
- [2] R W Siegel, S Ramasamy, H Hahn et al. J. Mater. Res., 1988, 3(6): 1367~1372.
- [3] J Karch, R Birringer, H Gleiter. Nature, 1987, 330: 556~558.
- [4] 肖 奇, 邱冠周, 胡岳华. 材料导报, 2000, 14(8): 35~37
- [5] 郑燕青, 施尔畏, 李汶军 等. 中国科学(E 辑), 2001, 31(3): 204~212.
- [6] 陈代荣, 孟祥建, 李 博 等. 无机材料学报, 1997, 12(1): 110~114.
- [7] V Chhabra, V Pillai, B K Mishra et al. Langmuir, 1995, 11: 3307~3311.
- [8] 姜海波, 李春忠, 朱孟庆 等. 华东理工大学学报, 2001, 27(2): 147~151.
- [9] 施利毅, 李春忠, 古宏晨 等. 化学通报(网络版), 1999, (13): c99708.
- [10] 颜秀如, 李晓红, 霍明光 等. 物理化学学报, 2001, 17(1): 23~28.
- [11] K Terabe, K Kato, H Miyazaki et al. J. Mat. Sci., 1994, 29: 1617~1622.
- [12] 张敬畅, 曹维良, 于定新 等. 无机材料学报, 1999, 14(1): 29~33.
- [13] K C Song, S E Pratsinis. J. Am. Ceram. Soc., 2001, 84(1): 92~98.
- [14] K-N P Kumar, K Keizer, A J Burggraaf. Nature, 1992, 358(2): 48~51.
- [15] 袁志好, 张立德. 高等学校化学学报, 1999, 20(7): 1007~1011.
- [16] R Zhang, L Gao. Mater. Res. Bull., 2001, 36: 1957~1965.
- [17] J Yang, Mei S, J M F Ferreira. J. Am. Ceram. Soc., 2001, 84(8): 1696~1702.
- [18] Y Qian, Q Chen, Z Chen et al. J. Mater. Chem., 1993, 3(2): 203~205.
- [19] 汪国忠, 汪春昌, 张立德 等. 材料研究学报, 1997, 11(5): 527~530.
- [20] 李 燕. 安徽建筑工业学院学报(自然科学版), 1997, 5(3): 54~56.
- [21] 杨少凤, 赵 纯, 宋利珠 等. 高等学校化学学报, 2001, 22(6): 980~983.
- [22] K-N P Kumar, K Keizer, A J Burggraaf. J. Mat. Sci. Lett., 1994, 13: 59~61.

- [23] R R Bacsá, M Gratzel. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, 79(8): 2185~2188.
- [24] 林元华, 张中太, 黄淑兰 等. *无机材料学报*, 1999, 14(6): 853~860.
- [25] 潘海波, 林德娟, 刘隆兴 等. *材料研究学报*, 2001, 15(5): 535~539.
- [26] 施利毅, 李春忠, 古宏晨 等. *金属学报*, 2000, 36(3): 295~299.
- [27] 施利毅, 李春忠, 陈爱平 等. *功能材料*, 2000, 31(6): 625~627.
- [28] 朱宏杰, 王 新, 李春忠 等. *华东理工大学学报*, 1994, 20(5): 591~594.
- [29] Z L Tang, J Y Zhang, Z Cheng et al. *Mater. Chem. and Phy.*, 2002, 77: 314~317.
- [30] B E Yoldas. *J. Mat. Sci.*, 1986, 21: 1087~1092.
- [31] D Bersani, G Antonioli, P P Lottici et al. *J. Non-Cry. Sol.*, 1998, 232~234: 175~181.
- [32] S Doeuff, M Henry, C Sanchez et al. *J. Non-Cry. Sol.*, 1987, 89: 206~216.
- [33] 张艳峰, 魏 雨, 贾振斌. *无机材料学报*, 2001, 16(6): 1217~1219.
- [34] K-N P Kumar, J Kumar, K Keizer. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1994, 77(30): 1396~1400.
- [35] C C Wang, J Y Ying. *J. Chem. Mater.*, 1999, 11: 3113~3120.
- [36] S F Yang, Y H Liu, Y P Guo et al. *J. Mater. Chem. and Phy.*, 2002, 77: 501~506.
- [37] Y V Kolen'ko, A A Burukhin, B R Churagulov et al. *Mater. Lett.*, 2002: 3949.
- [38] C Wang, Z X Deng, G H Zhang et al. *Powder Technology*, 2002, 125: 39~44.
- [39] S T Aruna, S Tirosh, A Zaban. *J. Mater. Chem.*, 2000, 10: 2388~2391.