

钛酸盐纳米管的水热合成及晶型研究

王竹梅 李月明* 杨小静 张玉平 廖润华

(景德镇陶瓷学院, 景德镇 333001)

摘要: 以锐钛矿相为主的氧化钛粉体为原料, 在强碱性条件下采用水热合成法制备出外径约 10 nm 的钛酸盐纳米管。用 TEM、SEM、XRD 和 EDS 等对不同工艺条件下获得的产物进行了表征, 对其热稳定性进行了测试。研究表明, 纳米管是在 NaOH 水热处理过程中形成的, 而不是在清洗和浸泡过程中形成的。通过控制浸泡液的 pH 值, 可以获得组分为 $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ 或 $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ 与 TiO_2 混合物纳米管。纳米管具有较好的热稳定性, 在 400 °C 热处理后, 其晶型与热处理前无明显变化, 500 °C 热处理后, 仍保持纳米管状结构。随着热处理温度的提高, 锐钛矿相逐渐向金红石相转变, 同时金红石型 TiO_2 和 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 反应生成新的晶相 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, 至 800 °C 时主要以 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 晶体存在, 同时有少量金红石型 TiO_2 。

关键词: 钛酸盐纳米管; 水热法; 热稳定性

中图分类号: O611.4; O614.41*1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)02-0225-06

Hydrothermal Synthesis and Crystal Structure of Titanate Nanotubular

WANG Zhu-Mei LI Yue-Ming* YANG Xiao-Jing ZHANG Yu-Ping LIAO Run-Hua

(Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen, Jiangxi 333001)

Abstract: Nanotubular titanates with an external diameter around 10 nm were prepared by hydrothermal processing using commercial anatase-type TiO_2 powder as raw material in the NaOH(aq) solution. The products obtained at different conditions were characterized by means of TEM, SEM, XRD, EDS and the thermal stability of the products was tested. The results show that nanotubular titanate formed during hydrothermal treatment rather than in washing or immersing processes. $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ or mixtures of $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ and TiO_2 nanotubes can be obtained by control the pH values of immersing solutions. The nanotubular titanates are stable with original symmetry crystal structure till 400 °C and keeps nanotubular under 500 °C. At higher heat-treatment temperatures, the anatase structure will change into rutile structure and a new $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ crystal obtained by the reaction of rutile-type TiO_2 with $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. At 800 °C, the main crystal $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ and small quantity of rutile TiO_2 is found in the sample.

Key words: nanotubular titanate; hydrothermal method; thermal stability

氧化钛作为一种重要的功能材料, 有着优良的物理化学性质, 引起了广泛关注。包括氧化钛纳米管在内的各种纳米材料已经被成功地制备出来^[1]。由于纳米管具有大的比表面积, 因而具有较高的吸附能力, 可望提高其光催化性能, 特别是若能在管

中填充更小的其它材料形成复合纳米材料, 将会大大改善 TiO_2 光电、磁电、催化等性能。

TiO_2 纳米管的制备方法主要有模板合成法、阳极氧化法和水热合成法三种^[2]。水热法是利用特制的密闭反应容器, 采用水溶液作为反应介质, 通过

收稿日期: 2006-08-02。收修改稿日期: 2006-11-06。

国家自然科学基金资助项目(No.50562002)。

*通讯联系人。E-mail: lym6329@163.com

第一作者: 王竹梅, 女, 34 岁, 讲师; 研究方向: 新型光催化材料的研究与开发。

对反应容器加热,创造一个高温、高压反应环境,使得通常难溶或不溶的物质溶解并且重结晶^[3]。水热合成法的优点在于可直接生成氧化物,无需煅烧,避免硬团聚的形成。

目前, TiO_2 纳米管的形成机理和化学组成存在明显分歧。Kasuga 等^[4]采用水热法处理 TiO_2 纳米粉体和 NaOH 水溶液,将反应所得产物进行水洗和盐酸洗涤最终形成 TiO_2 纳米管,他们认为在 TiO_2 纳米管的形成过程中洗涤这一步是至关重要的。Sun 等^[5]亦认为纳米管是在水洗过程中形成的。但 Du^[6]、Yao^[7]、Wang^[8]和王芹等^[9]则认为纳米管是在水热过程中形成。而关于纳米管的组成,更是众说纷纭, Sun 等^[5]的研究表明纳米管不是 TiO_2 而是钛酸盐 $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7(x \approx 0.75)$;王芹等^[9]认为清洗液的 pH 值对生成的纳米管的成分和结构有影响,在碱性清洗液中,纳米管的主要成分为 Na_2TiO_3 和 H_2TiO_3 ,在酸性条件下,纳米管主要为 H_2TiO_3 ;Du 等^[6]与 Chen 等^[10]的研究均表明纳米管是由具有层状结构的钛酸化合物($\text{H}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$)组成;Yang 等^[11]则认为纳米管的组成是 $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$,用盐酸处理后转化为 $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ 。还有的报道则认为,水热反应后,不同的处理条件导致残余 Na^+ 有多有少,从而存在几种晶型,如 TiO_2 ^[8]、 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ^[10]、 $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ ^[6]等。本工作以锐钛矿型 TiO_2 粉体为原料,采用水热法制备钛酸盐纳米管,对其结构、晶型及形成机理进行研究。

1 实验部分

采用国药集团化学试剂有限公司提供的球形锐钛矿相为主的氧化钛粉体为原料,将 2 g TiO_2 粉末与 20 mL, 10 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液混合均匀,并

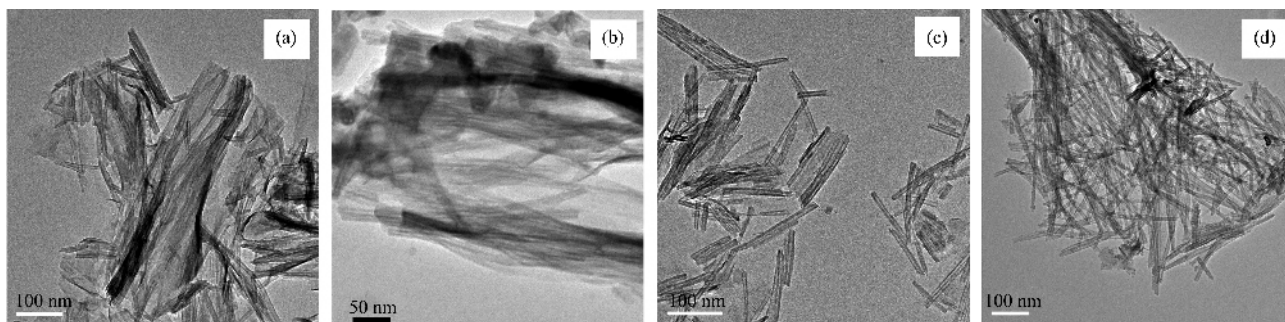
将混合物置于以聚四氟乙烯为内衬的高压釜(有效容积为 150 mL)中,密闭,在 120 °C 下水热处理 12 h 或 24 h。处理完毕后,冷却至室温,将得到的白色沉淀物进行不同的处理:(1) 过滤后放置于烘箱内,在 80 °C 下烘干;(2) 过滤后用去离子水清洗 6 遍(每次 300 mL),再分别放在 pH=3 的 HNO_3 溶液和 pH=9 的 NaOH 溶液中浸泡 6 h,然后在 80 °C 下烘干。为了研究纳米管的热稳定性,将 pH=3 的 HNO_3 溶液浸泡后烘干的样品置于马弗炉内,以 5 °C·min⁻¹ 的速度升温至 400、500、600、700 和 800 °C 保温 2 h。

采用德国 Bruker 公司 D8-Advance X-ray 衍射仪检测样品的晶型,辐射源为 Cu 靶, $\lambda=0.15418$ nm;采用日本 JEOL 公司 JEM-2010 型透射电子显微镜(TEM)和 JSM-6700F 型扫描电子显微镜(SEM)观察样品的形貌;采用 OXFORD 公司 INCA X-sight 型能谱仪(EDS)测定样品元素及其比例。

2 结果与讨论

2.1 纳米管的形成过程及机理

图 1 为 120 °C 水热反应制得的样品的 TEM 图。其中(a)、(b)、(c)均为处理 12 h 后的样品,图 1(a)为没有清洗的样品,图 1(b)为清洗后用 pH=3 的 HNO_3 溶液浸泡 6 h 后的样品,图 1(c)为清洗后用 pH=9 的 NaOH 溶液浸泡 6 h 后的样品,图 1(d)为处理 24 h,清洗后用 pH=3 的 HNO_3 溶液浸泡 6 h 后的样品。由图可见,在没有用任何水溶液清洗的样品中,纳米管已经存在。可见纳米管是在水热处理过程中形成的,而不是在清洗和浸泡过程中形成的,且其形貌浸泡前后没有明显变化,浸泡液 pH 值对其形貌也没有影响。



(a) 12 h hydrothermal treatment without washing or immersing; (b) 12 h hydrothermal treatment, immersing in HNO_3 solution at pH value of 3 for 6 h; (c) 12 h hydrothermal treatment, immersing in NaOH solution at pH value of 9 for 6 h; (d) 24 h hydrothermal treatment, immersing in HNO_3 solution at pH value of 3 for 6 h

图 1 120 °C 水热处理后样品的 TEM 图

Fig.1 TEM images of specimen prepared by hydrothermal method at 120 °C

为了考察水热处理时间的影响,改变水热处理时间,在 120 °C 下分别保温 12 h 和 24 h。图 1(b)和图 1(d)分别是在 120 °C 下,保温 12 h、24 h 后,经 pH=3 的 HNO₃ 溶液浸泡 6 h 后的 TEM 图。由图可见,当水热处理时间为 12 h,纳米管已经形成,但长度较短,为 200~300 nm,随着水热处理时间延长至 24 h,纳米管管径(约为 10 nm)基本不变,而长度却明显增加,为 300~600 nm(图 1(d)),管形较均匀,生长较良好,表明延长水热处理时间有利于纳米管的形成。

图 2 和图 3 分别为原料和 120 °C 水热反应 24 h 制得的样品的 X 射线衍射图。图 2 表明,氧化钛原料以锐钛矿晶相存在。经过水热处理后,其衍射峰强度大幅降低(图 3),表明晶体的结晶度大大降低。图 3 还可以看出,纳米管的 X 射线衍射图随浸泡介质发生了明显的变化:当浸泡溶液为 pH=9 的 NaOH 溶液时,在 $2\theta \approx 10^\circ$ 处,出现了一个不尖锐的特征峰簇,根据 X 射线标准图,此特征峰应为 Na₂Ti₃O₇($2\theta=10.5^\circ$)或 Na_xH_{2-x}Ti₃O₇[H₂Ti₃O₇($2\theta=11.2^\circ$)]晶体的衍射峰;当浸泡溶液为 pH=3 的 HNO₃ 溶液时,在 $2\theta \approx 10^\circ$ 处也出现了衍射峰,但衍射峰强度明显减弱。此外,采用 HNO₃ 溶液浸泡后的试样中还存在着一定量的锐钛矿衍射峰。可见,不同 pH 值的浸泡溶液对最终样品的晶型结构有重要影响。依据纳米管的形成过程和晶型结构,可以提出如下的纳米管形成机理。在水热处理过程中,由于强碱性溶液 NaOH 在高温高压下的作用,TiO₂ 纳米晶粒的表面开始和 NaOH 作用生成具有层状结构的钛酸盐 Na₂Ti₃O₇,根据 Andersson 等^[12]的研究,层状结构的 Na₂Ti₃O₇ 能导致片状 Na₂Ti₃O₇ 的生成。随着水热处理的进行,片状物自发地逐渐卷曲成短的纳米管,

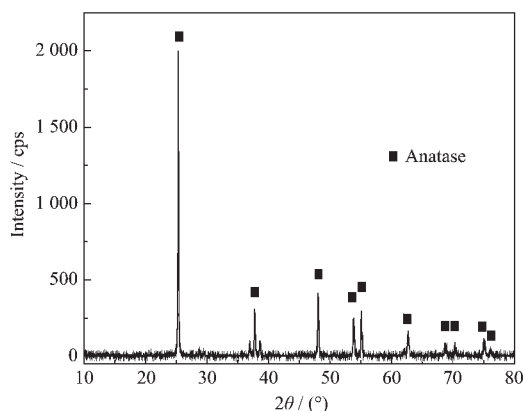


图2 原料样品的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of the raw material

这种自发的卷曲应该是出于降低能量的要求而进行的。此纳米管形成了新的晶体结构,而更多的 Na₂Ti₃O₇ 处于无定形态,所以从 XRD 衍射图来看,结晶度很低。当水热处理继续进行时,无定形态的 Na₂Ti₃O₇ 在纳米管上成长,从而导致纳米管的长度增长。

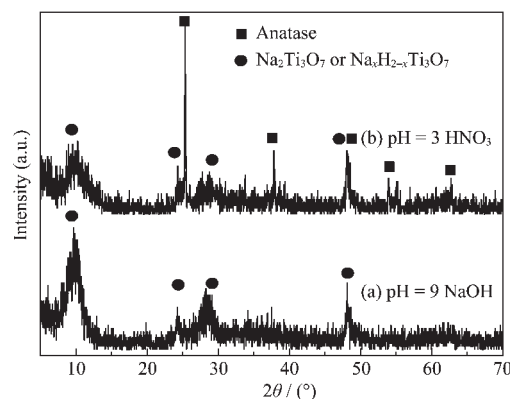


图3 120 °C 水热处理 24 h 后样品的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of the specimens prepared by hydrothermal method at 120 °C for 24 h

2.2 热处理温度对纳米管晶型和形貌的影响

为了研究纳米管的热稳定性,将 120 °C 水热处理 24 h, pH=3 的 HNO₃ 溶液浸泡 6 h 后的纳米管,在不同温度下进行热处理。将热处理后的粉体进行晶体结构、形貌和组成分析,如图 4、图 5 和图 6 所示。

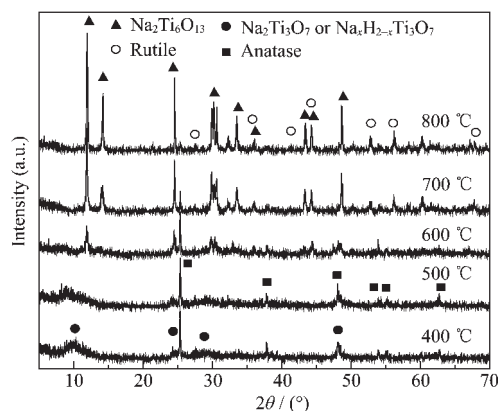


图4 120 °C 水热处理 24 h 所得样品在不同温度热处理后 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of the specimens prepared by hydrothermal method at 120 °C for 24 h calcined at different temperatures for 2 h

从图 4 可以看出,5 个样品的结晶度均没有原料样品的结晶度高,但随着热处理温度的增加,结晶度越来越高。当热处理温度为 400 °C 时,其晶型

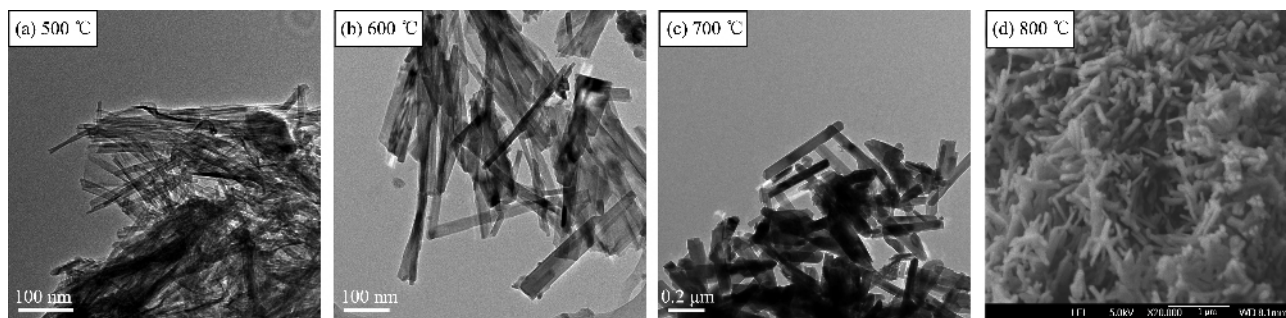


图 5 120 °C水热处理 24 h 所得样品在不同温度处理后 TEM(a,b 和 c)和 SEM(d)图

Fig.5 TEM images (a, b and c) and SEM image (d) of specimen prepared by hydrothermal method at 120 °C for 24 h calcined at different temperatures for 2 h

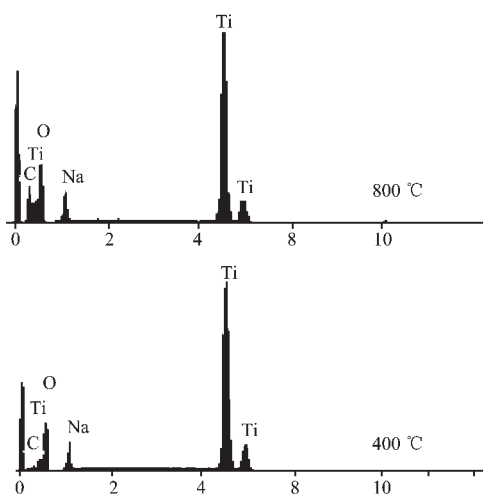


图 6 400 °C和 800 °C热处理 2 h 后样品的 EDS 图

Fig.6 EDS spectra of the specimens prepared by hydrothermal method at 120 °C for 24 h calcined at 400 °C and 800 °C for 2 h

与热处理前无明显变化,主要为锐钛矿型 TiO_2 和 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 或 $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$,而且衍射峰较弱,结晶度很低。随着温度的提高,在 500 °C 热处理后锐钛矿相特征峰变得较明显, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 或 $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ 特征峰变得较弱。到 600 °C 时,锐钛矿相特征峰又稍有减弱,同时在 2θ 角约 12° 处出现了新的晶相 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 晶体的特征衍射峰。在 700 °C 时, $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 晶体的系列特征峰变得尖锐,说明 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 晶体结晶更趋完

整,同时锐钛矿相特征峰完全消失,而出现了金红石相特征峰的痕迹。800 °C 时, $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 晶体的衍射峰变得十分尖锐,金红石相特征峰的也变得更明显,说明此时主要以 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 晶体存在,同时有少量的金红石相,没有锐钛矿相。这一结果与 Yoshida 等^[13]的研究结果完全一致。

从图 5 可以看出,不同温度煅烧后,纳米管的形貌明显不同。500 °C 煅烧后,与煅烧前(图 1d)对比可看出,纳米管仍保持原有的管形,但随着晶型的转变(图 4),管径略有加粗(约 20 nm)、管长稍微变短(300~500 nm)。600 °C 煅烧后,随着新的晶相 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 出现,纳米管管径继续加粗(约 30 nm),管长继续变短(200~300 nm),且管状形貌特征减弱,向棒状过渡。700 °C 煅烧后,随着 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 晶体结晶更趋完整,管状形貌特征消失,呈实心棒状,且直径比 600 °C 煅烧后加粗(约 70 nm),长度变短(150~250 nm)。800 °C 煅烧后, $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 晶体结晶完整,晶体继续变粗(约 100 nm)变短(约 150 nm),此时转变为短柱状纳米粉体。

为了确定纳米管的化学组成,对各温度热处理后的样品进行了 EDS 分析。图 6 为 400 °C、800 °C 热处理后样品的 EDS 图,各温度下的 EDS 成分分析见表 1。从表中数据可见,不同热处理温度热处理后的样品成分含量大致相同,由于 EDS 成分分析为

表 1 120 °C水热处理 24 h 所得样品在不同温度热处理 2 h 后 EDS 成分分析

Table 1 Element analysis of the specimens prepared by hydrothermal method at 120 °C for 24 h calcined at different temperatures for 2 h

Element	Atomic / %				
	400 °C	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C
O	70.05	69.81	71.09	70.59	68.63
Na	7.22	7.66	7.86	7.85	7.02
Ti	22.73	22.53	21.05	21.56	24.35

半定量分析, 可认为各样品的成分是一致的, 即热处理对样品的成分不产生影响。从表中还可知道 O 的含量最高, 其次是 Ti, 含量最少的是 Na, 再次证实了在纳米管晶体中 Na^+ 的存在。以上化学组成分析结合图 3 两个样品的谱图, 可以看出, 在水洗和 HNO_3 浸泡的处理中, 钛酸盐 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 中的 Na^+ 能被 H^+ 取代, 这与 Kasuga^[14] 的研究一致。

2.3 热处理过程晶型转变的热力学分析

当温度、压力改变时, 化学反应的 $\Delta_r G_m$ 、 $\Delta_r H_m$ 、 $\Delta_r S_m$ 均随之改变, 但 $\Delta_r H_m$ 、 $\Delta_r S_m$ 随温度变化不明显, 而热处理反应体系的压力均为 101.325 kPa, 因此, 可将 Holzinger 等^[15] 的研究结果与其它相关的热力学数据(见表 2) 带入相关热力学计算公式($\Delta_r G_{m,T}^\ominus = \Delta_r H_{m,T}^\ominus - T\Delta_r S_{m,T}^\ominus$) 对不同温度下的 $\Delta_r G_{m,T}^\ominus$ 数据进行近似计算, 再根据计算出的 $\Delta_r G_{m,T}^\ominus$ 数据可计算不同温度下反应式 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 + 3\text{TiO}_2 = \text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 的 $\Delta_r G_{m,T}^\ominus$ 值, 结果见表 3。

从图 4 中的图谱可见, 随着处理温度的提高,

表 3 100 kPa, 不同温度下相关化合物的 $\Delta_r G_{m,T}^\ominus$ 和相关反应的 $\Delta_r G_{m,T}^\ominus$

Table 3 $\Delta_r G_{m,T}^\ominus$ of relative compounds and $\Delta_r G_{m,T}^\ominus$ (kJ·mol⁻¹) of relative reaction at different temperatures at 100 kPa

	400 °C	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C
$\Delta_r G_{m,T}^\ominus$ of rutile-type TiO_2	945.9	-950.9	-955.9	-961.0	-966.0
$\Delta_r G_{m,T}^\ominus$ of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	-3 612.5	-3 635.3	-3 658.1	-3 680.9	-3 703.7
$\Delta_r G_{m,T}^\ominus$ of $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	-6 550.3	-6 590.7	-6 631.2	-6 671.6	-6 712.1
$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7(\text{s}) + 3\text{TiO}_2(\text{rutile})(\text{s}) = \text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}(\text{s})$ $\Delta_r G_{m,T}^\ominus$	-100.0	-102.7k	-105.3	-107.9	-110.5

3 结 论

(1) 用水热合成法可以制备出钛酸盐纳米管, 其外径约 10 nm, 长度达 300~600 nm。这种纳米管是在水热处理过程中形成的, 而不是在清洗和浸泡过程中形成的。

(2) 浸泡溶液的 pH 值对生成的纳米管的成分和结构有重要影响。由于纳米管上的 Na^+ 可被其它离子交换, 通过控制浸泡液的 pH 值, 可以获得组分为 $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ 或 $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ 与 TiO_2 混合物纳米管。

(3) 纳米管具有较好的热稳定性, 在 400 °C 热处理后, 其晶型与热处理前无明显变化, 500 °C 热处理后, 仍保持管状结构。随着热处理温度的提高, 纳米

表 2 在 298.15 K 和 100 kPa 时相关化合物的热力学函数

Table 2 Thermodynamics function of relative compounds at 298.15 K and 100 kPa

Compound	$\Delta_r H_{m,T}^\ominus$ / (kJ·mol ⁻¹)	$S_m^\ominus$ / (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
Rutile-type TiO_2	-912.1	50.2
$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	-3 459.2 ± 3.8	227.8 ± 3.7
$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	-6 277.9 ± 6.5	404.6 ± 6.3

一方面结晶度越来越高, 说明许多无定形的化合物(如 Na_2TiO_3 、 H_2TiO_3 、 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) 失水、缩合形成晶体或在原有的晶体上长大; 另一方面, 晶型也在发生转变, 随着温度的升高, 锐钛矿相向金红石相转变, 金红石相二氧化钛和 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 反应生成新的晶相 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 。由表 3 中数据可见, 在不同温度下, 反应均是 $\Delta_r G_{m,T}^\ominus < 0$ 的反应, 反应能自发进行, 而且随着温度的升高, $\Delta_r G_{m,T}^\ominus$ 值越来越小, 说明反应进行的趋势越来越大, 反应后体系越来越趋于稳定, 同时锐钛矿相向金红石相转变也能使体系更稳定。

管逐渐变粗变短, 管状结构逐渐向棒状结构转变; 锐钛矿相逐渐向金红石相转变, 同时金红石型二氧化钛和 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 反应生成新的晶相 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 。700 °C 前, 纳米管完全转变为纳米棒。至 800 °C, 已转变为短柱状纳米棒, 此时主要以 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 晶体存在, 同时有少量金红石型 TiO_2 。经热力学计算, 这样的转变能使体系更加稳定。

参考文献:

- [1] Chen Y F, Lee C Y, Yeng M Y, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2003**, **81**(1):39~44
- [2] FU Min(付 敏), YUAN Xian-Xia(原鲜霞), MA Zi-Feng(马紫峰). *Huagong Jinzhan*(Chemical Industry and Engineering

- Progress*), **2005**,**24**(1):42~46
- [3] SHI Er-Wei(施尔畏), WANG Bu-Guo(王步国), ZHONG Wei-Zhuo(仲维卓), et al. *Wuji Cailiao Xuebao*(Chinese J. Inorg. Mater.), **1996**,**11**(2):193~206
- [4] Kasuga T, Hiramatsu M, Hoson A, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2001**,**79**(22):3702~3704
- [5] Sun X M, Li Y D. *Chem. Eur. J.*, **2003**,**9**(10):2229~2238
- [6] Du G H, Chen Q, Peng L M, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2001**,**79**(22):3702~3704
- [7] Yao B D, Chan Y F, Zhang X Y, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, **82**(2):281~283
- [8] Wang W Z, Varghese O K, Paulose M, et al. *J. Mater. Res.*, **2004**,**19**(5):9~12
- [9] WANG Qin(王 芹), TAO Jie(陶 杰), WENG Lu-Qian(翁 履谦), et al. *Cailiao Kaifa Yu Yingyong*(Development & Application of Materials), **2004**,**19**(5):9~12
- [10] CHEN Qing(陈 清), DU Gao-Hui(杜高辉), PENG Lian-Mao(彭练矛). *Dianzi Xianwei Xuebao*(J. Chin. Electr. Microsc. Soc.), **2002**,**21**(3):265~268
- [11] Yang J J, In Z S, Wang X D, et al. *Dalton Trans.*, **2003**:3893~3901
- [12] Andersson S, Wadsley A D. *Acta Cryst.*, **1962**,**15**(3):194~201
- [13] Yoshida R, Suzuki Y, Yoshikawa S, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2005**,**91**:409~416
- [14] Kasuga T. *Thin Solid Films*, **2006**,**496**(1):141~145
- [15] Holzinger M, Benisek A, Schnelle W, et al. *Chem. Thermodynamics*, **2003**,**35**(9):1469~1487