

紫外辐照法合成单分散钨酸纳米颗粒

莫若飞^{1,2} 靳国强¹ 郭向云^{*,1}

(¹ 中国科学院山西煤炭化学研究所,煤转化国家重点实验室,太原 030001)

(² 中国科学院研究生院,北京 100039)

摘要: 通过紫外光照射柠檬酸钨氧配合物水溶液,制备了平均粒径约为 20 nm 的单分散钨酸纳米颗粒。红外光谱研究表明,柠檬酸钨氧配合物在紫外光照射下发生分解,形成柠檬酸和钨酸,而柠檬酸在钨酸的催化作用下发生光降解。XRD 结果表明,单分散钨酸纳米颗粒是由 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 组成的。此外,还考察了光照时间以及柠檬酸与钨酸钠的物质的量之比($n_{\text{cit}}/n_{\text{st}}$)对产物结构和形貌的影响。随着光照时间延长,产物中 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的含量降低而 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 含量升高,产物粒径增大且分布加宽;随着 $n_{\text{cit}}/n_{\text{st}}$ 增加,产物中 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 含量增高,而 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 含量降低,且产物粒径变小而粒径分布变窄。

关键词: 钨酸; 单分散; 纳米颗粒; 紫外辐照法

中图分类号: O611.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)01-0111-06

Synthesis of Monodisperse Tungstic Acid Nanoparticles by UV Irradiation Method

MO Ruo-Fei^{1,2} JIN Guo-Qiang¹ GUO Xiang-Yun^{*,1}

(¹ State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001)

(² Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

Abstract: Monodispersed tungstic acid nanoparticles with an average diameter of 20 nm were prepared by a ultra-violet light irradiation of oxotungsten-citrate complex aqueous solution. The results of IR spectroscopy show that oxotungsten-citrate complex firstly decomposes into citric acid and tungstic acid under UV-irradiation and then citric acid undergoes photo-degradation under the catalysis of tungstic acid. XRD results indicate that the obtained product consists of $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. The irradiation time and molar ratio of citric acid to sodium tungstate ($n_{\text{cit}}/n_{\text{st}}$) have important effect on the product composition. Prolonging the irradiation time, the content of $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in the product decreases while that of $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ increases, and the particle size of the product increases and the size distribution widens. Increasing $n_{\text{cit}}/n_{\text{st}}$, the content of $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in the product increases while that of $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ declines, furthermore, the particle size of the product decreases and the size distribution becomes narrower.

Key words: tungstic acid; monodisperse; nanoparticles; UV-irradiation method

钨酸是重要的基本化工原料,既可以用来生产多种化学工业品,又可以用来制造显示器、主动和被动传感器^[1]。 $\text{H}_2\text{WO}_4(\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ 可用于制造白炽灯泡里的钨丝、重金属合金和碳化钨(WC)^[2,3]。同时,它也是得到广泛研究的六方相和立方相 WO_3 的母相^[4]。 $\text{WO}_3 \cdot 1.8\text{H}_2\text{O}$ 胶体可用于制造可逆显示器的电致变

色层^[5]。传统上,常采用酸化钨酸钠水溶液的方法制备钨酸^[6]。所得的钨酸,经过焙烧后可转变成三氧化钨^[7,8]。然而,用此法制备的钨酸中常吸附着大量的 Na^+ 离子,焙烧后得到的 WO_3 中常混有钨酸钠。因此,人们开发了离子交换法制备不含 Na^+ 离子的钨酸,以生成纯净的 WO_3 ^[9]。值得注意的是,钨酸还可

收稿日期:2007-08-19。收修改稿日期:2007-10-29。

国家自然科学基金资助项目(No.20471067)。

*通讯联系人。E-mail:xyguo@sxicc.ac.cn; Tel:0351-4065282

第一作者:莫若飞,男,29岁,博士研究生;研究方向:三氧化钨纳米材料。

用于制备氢燃料电池的质子交换膜,该膜适于在较高的温度下使用。氢燃料电池的使用温度提高,Pt 电极对 CO 的抗毒性也随之提高^[10]。

众所周知,纳米材料的物理性质和化学性质高度依赖于它的尺寸、形貌、缺陷和单分散性^[11]。近年来,研究者已经制备出了金属^[12]、金属氧化物^[13]和硫化物^[14]、以及非金属氧化物^[15]的单分散颗粒。对电致变色装置而言,采用单分散颗粒能使多项技术目标得以实现,如:响应时间等特性的尖锐分布、性质的精确控制和颗粒在电极上的规则排列等。为此,Shiba 等^[16]用水热法制备了单分散的方片状 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,其平均边长为 $0.72 \mu\text{m}$ 。紫外辐照法是一种较新颖的纳米材料制备方法,被用来制备 Ag ^[17-19]、 Au ^[20,21]和 TiO_2 ^[22]纳米粒子,而将其用于制备单分散的钨酸颗粒则未见报道。本工作采用紫外辐照法分解钨酸-柠檬酸配合物前驱体,制备出单分散钨酸纳米颗粒,用扫描电镜观察了它们的尺寸和形貌,同时用激光动态光散射法测定了它们的尺寸分布。

1 实验部分

1.1 单分散钨酸颗粒的制备

实验所采用的试剂为 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (A.R.,天津大茂化学试剂厂)、柠檬酸(A.R.,北京化工厂)、强酸型大孔离子交换树脂(D001SD 型,山东鲁抗制药公司)。使用的仪器有 85-2 型恒温磁力搅拌器(常州国华电器有限公司)、225 型高压汞灯(北京汇亿鑫技术开发有限公司),功率为 1 kW。

制备方法如下:将 4.84 g 柠檬酸和 50 mL 蒸馏水配成水溶液,盛于 200 mL 烧杯中。将 3.5 g $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 20 mL 蒸馏水配成水溶液,再将此溶液通过氢型强酸型离子交换树脂柱,生成浅黄色溶胶。用前面所述的盛有柠檬酸溶液的烧杯接收滴下的溶胶,并不断搅拌。待离子交换接近完成时,用 30 mL 蒸馏水冲洗交换树脂柱,流出液也滴入上述烧杯中。将此烧杯置于自制的光化学反应箱中,烧杯与汞灯之间的距离固定为 20 cm。在室温下,用高压汞灯(1 kW, 254 nm)分别照射 1 h、2 h、3 h 和 4 h,同时强烈搅拌。然后,离心分离得到产物,在室温下晾干。同样地,将反应时间固定为 2 h,把柠檬酸的加入量分别改为 2.42 g 和 1.21 g,得到两个样品。

1.2 表征

不同光照时间下,从溶液中提取的样品的红外光谱在 Digil B/FTS 3000MX 型傅立叶变换红外光

谱仪上采集,KBr 压片,分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描次数为 30 次。样品的提取方法如下:用滴管取少量溶液,滴在表面皿上,在室温下于避光处将水分挥发尽,析出物即为所需的样品。各反应条件下的产物结构用 D8 Advance 型粉末衍射仪(德国 Bruker 公司)鉴定, $\text{Cu K}\alpha$ 射线($\lambda=0.15418 \text{ nm}$),无滤波,固体探测器,电压 40.0 kV,电流 50.0 mA,扫描速度 $8.00^\circ \cdot \text{min}^{-1}$,扫描范围 $2\theta:10.00^\circ \sim 40.00^\circ$ 。形貌和尺寸用 JSM-6700F 型场发射扫描电子显微镜(JEOL 公司)表征,加速电压为 10 kV。激光动态光散射实验在的 N4Plus 光子相关光谱仪(美国 Coulter 公司)上进行,采用氩-氦激光光源。用蒸馏水作分散介质将样品超声分散后在 298.0 K, 90° 进行测定。

2 结果与讨论

2.1 紫外光照时间的影响

我们以前的研究表明^[23],反应前驱体的红外光谱与柠檬酸的标准红外谱图相比较会发生明显变化。分别加入柠檬酸 1.21 g、2.42 g 和 4.84 g 制备的前驱体的红外光谱中,柠檬酸的 α -羟基在 3474 cm^{-1} 处的强吸收峰消失;柠檬酸的羧基在 1750 cm^{-1} 和 1705 cm^{-1} 处的吸收峰分别向低波数方向移动到 1630 cm^{-1} 和 1397 cm^{-1} 处。

柠檬酸与钨酸形成配合物,该配合物溶于水形成无色透明的溶液。在紫外光照射下,溶液变为蓝色浑浊,这表明柠檬酸钨氧配合物在紫外辐照下反应生成了不溶于水的产物。为了研究柠檬酸钨氧配合物在紫外光照下的变化过程,从溶液中提取柠檬酸加入量为 4.84 g($n_{\text{cit}}/n_{\text{a}}=2$)时不同反应时间的样品,采用红外光谱对其进行表征,结果如图 1 所示。从图中

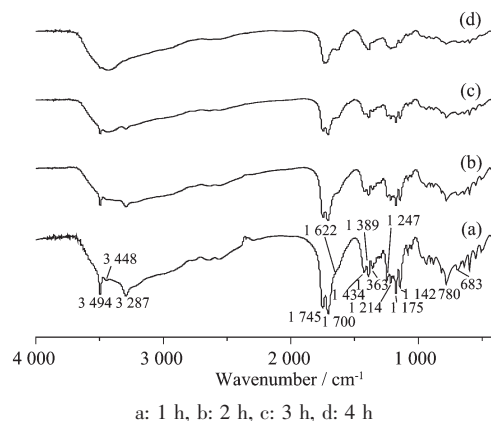


图 1 不同光照时间下溶液提取物的红外光谱
Fig.1 IR spectra of the extractions obtained from solutions illuminated by UV-light for different times

可以看出,经紫外光照后,样品的红外光谱发生了明显的变化。光照之前,柠檬酸的羟基与钨配位,其红外吸收峰没有出现,而经紫外光照 1 h 后该峰在 3494 cm^{-1} 处出现。另外,在 1745 和 1700 cm^{-1} 处出现游离的柠檬酸羰基吸收峰。这表明,经紫外光照后,柠檬酸钨氧配合物前驱体发生分解生成柠檬酸。值得注意的是,随着光照时间延长,游离柠檬酸的特征峰强度逐渐减小,如位于 3494 cm^{-1} 处的羟基的吸收峰和 1745 和 1700 cm^{-1} 处的羰基吸收峰,这表明柠檬酸在紫外光照下发生降解,随着光照时间增长其降解量递增。

用 X 射线衍射技术对不同光照时间下离心分离出的产物结构进行鉴定,结果如图 2 所示,图中标记为 $\bullet$ 的衍射峰都属于柠檬酸,而标记为“ ∇ ”和“ $\square$ ”的衍射峰分别归属于 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。图 2a 是光照 1 h 所得产物的 XRD 图,从图中可知它的组成为柠檬酸、 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,这表明柠檬酸钨氧配合物在紫外光照射下发生水解,生成钨酸和柠檬酸。光照 2 h 后(图 2b),图中柠檬酸的衍射峰完全消失,产物中只有 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的衍射峰,这表明游离的柠檬酸发生了降解。Quici 等^[24,25]的研究表明,柠檬酸在紫外光照射下是相对稳定的,但是在光催化剂(如: TiO_2)存在的情况下能发生光降解反应。由此我们推测,在本实验中柠檬酸钨氧配合物水解形成的钨酸纳米颗粒具有光催化活性,它能在紫外光照射下催化柠檬酸(水解反应的产物)发生降解,这一光催化反应的机理可能类似于柠檬酸在 TiO_2 光催化剂上的降解机理^[24]。在紫外光照下,柠檬酸钨氧配合物前驱体水解生成钨酸和柠檬酸,柠檬酸在钨酸的催化作用下降解。这两个过程是相互促进的:柠檬酸的降解能加速钨酸的生成;钨酸的生成被加速后,能加速柠檬酸的降解。继续延长光照时间,如 3 h 和 4 h,所得产物依然是 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的混合物,XRD 结果如图 2c 和 2d,但

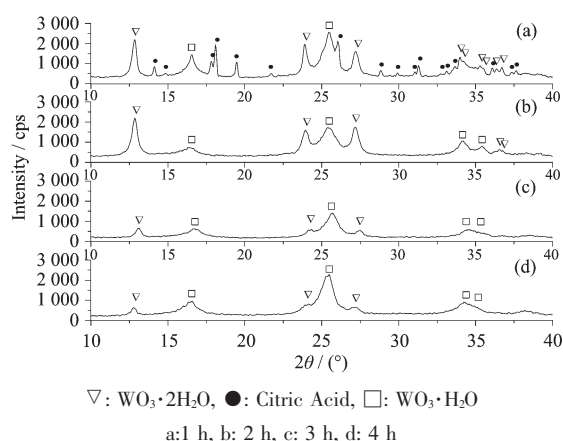
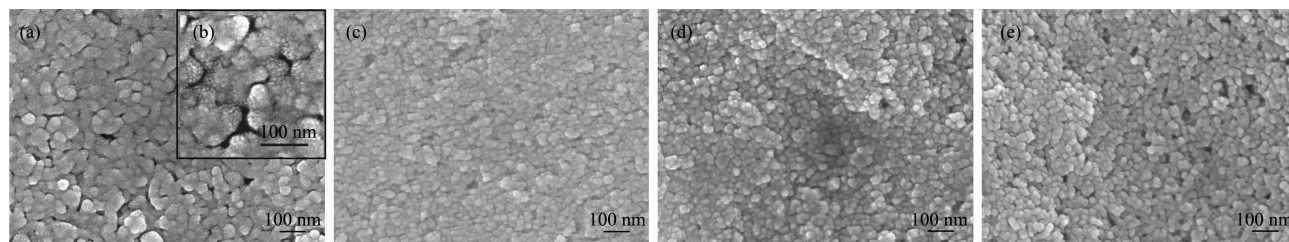


图 2 不同光照时间下产物的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of the products obtained by different illumination times

$\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的衍射峰的相对强度逐渐减小而 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的相对强度依次增大。这表明 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 能在紫外光照射下发生脱水反应而转化为 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,随着光照时间的延长,其转化量逐渐增大。

为了进一步考察光照时间对产物形貌的影响,用扫描电镜观察不同光照时间下产物的形貌和尺寸,结果如图 3 所示。图 3a 是光照 1 h 所得产物的 SEM 图,图 3b 是其局部放大图,图中粒径为 7 nm 的球形小颗粒团聚形成粒径为 40~90 nm 的无规则形状的大颗粒。由于颗粒的粒径为 7 nm,具有巨大的表面自由能,这些小颗粒易通过团聚使表面自由能减小,从而形成大颗粒。图 3c 是光照 2 h 所得产物的 SEM 图,图中颗粒大小均匀,平均粒径为 20 nm。与光照 1 h 的产物相比较,光照 2 h 的产物中没有出现由小颗粒团聚形成的大颗粒。之所以这样,是因为光照 2 h 后颗粒的平均直径增大到 20 nm,表面自由能降低很多,从而抑制了为减小表面自由能而产生的团聚。图 3d 和 e 分别是光照 3 h 和 4 h 所得产物的 SEM 图,图中颗粒的平均粒径分别为 29 nm 和 30 nm,分布在 20~40 nm 之间。与光照 2 h 的结果相



a: 1 h, b: 1 h, magnified parts, c: 2 h, d: 3 h, e: 4 h

图 3 不同光照时间下产物的 SEM 图

Fig.3 SEM images of the products obtained by different illumination times

比,平均粒径增加较大且分布加宽,这可能是由于体系进入“晶粒聚集-相互作用-部分晶粒长大”的阶段^[26]。在此阶段中为降低体系的总表面自由能,会发生小尺寸晶粒的重结晶反应,物料从小晶粒向大晶粒转移,使得体系的晶粒平均粒径逐渐增大。

用激光动态光散射法测定的不同光照时间下产物粒径分布如图 4 所示。光照 1 h 的产物粒径主要集中在 49 nm 处;光照 2 h 的产物粒径主要集中在 32 nm 处;光照 3 h 的产物粒径分布范围较宽,分布

在 32 nm、49 nm 和 75 nm 处;光照 4 h 的产物主要分布在 49 nm 和 72 nm 处。因为动态光散射法测定的粒径中包含了颗粒的水化半径,所以测量结果比扫描电镜测定的值稍大。光照 1 h 的产物粒径比光照 2 h 的大,与 SEM 观察到的结果一致,这是因为光照 1 h 的产物是由很小的纳米颗粒团聚而成的大颗粒。从光照 2 h 到 4 h,产物的粒径增大,粒径分布也加宽,其中以光照 2 h 的产物单分散性最好。这是因为随着反应时间增长,产物颗粒不断聚集长大。

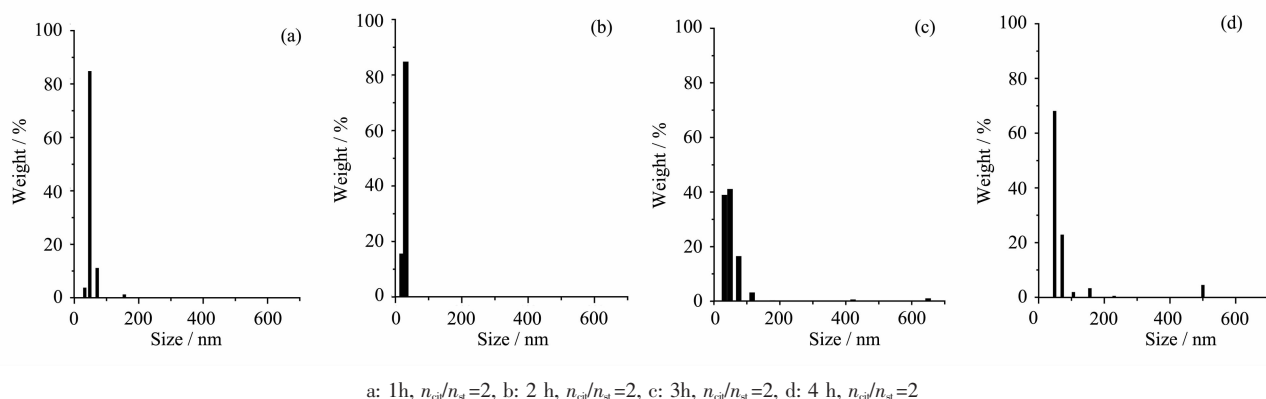


图 4 不同反应条件下产物的粒径分布图

Fig.4 Size distributions of the products obtained at different reaction conditions

一般认为^[27],晶体生长包括成核和生长两个过程,而单分散颗粒形成的关键是控制晶体的成核速率,使其在短时间内迅速成核。在本实验中,柠檬酸钨氧配合物在紫外光照射下生成钨酸单体,当钨酸单体的浓度增长超过临界浓度(C_{crit} ,成核所需的最小浓度)时,其缩聚形成大量晶核,钨酸单体因此被大量消耗。在短时间内,钨酸单体的消耗速率迅速达到并超过其生成速率,使其浓度在达到最大值后转而降低至 C_{crit} 。此时新的晶核停止生成,体系进入晶核生长阶段。在晶核生长阶段,生成的晶核在 $C_s \sim C_{crit}$ (C_s 为溶质与大块固体平衡时溶质的浓度)之间的浓度下长大成为晶粒。由于成核期非常短暂,在先生成的晶核几乎没有长大的情况下晶核的形成阶段就结束了,这导致先生成的晶核的尺寸与后生成的晶核近似相等。因此,这些晶核在晶核生长期以近似相等的生长速率长大,致使其粒径近似相等,呈单分散状态。

2.3 柠檬酸加入量的影响

为了研究柠檬酸与钨酸钠的物质的量之比(n_{cit}/n_{st})对产物结构的影响,固定光照时间为 2 h,将柠檬酸的加入量由 4.84 g 分别改为 2.42 g 和 1.21 g,即

将 n_{cit}/n_{st} 由 2 分别改为 1 和 0.5,用 XRD 对产物结构进行表征,结果如图 5 所示。结果显示,不同用量柠檬酸所得产物的组成均为 $WO_3 \cdot 2H_2O$ 和 $WO_3 \cdot H_2O$ 。与图 5b 相比较,图 5a 中 $WO_3 \cdot 2H_2O$ 的衍射峰消失 2 个,剩下 1 个。这表明 $n_{cit}/n_{st}=0.5$ 的产物中 $WO_3 \cdot 2H_2O$ 的含量比 $n_{cit}/n_{st}=1$ 的产物中要低。图 5b 与 5c 相比较,图 5b 中 $WO_3 \cdot 2H_2O$ 的衍射峰的相对

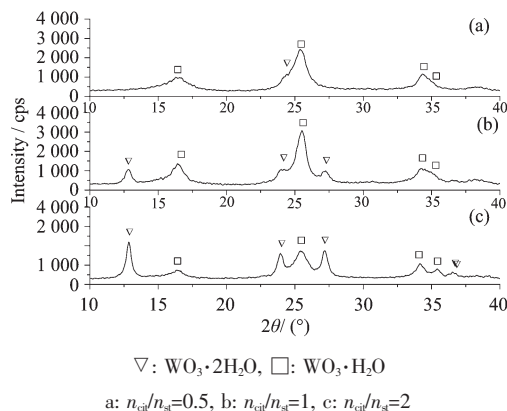


图 5 不同柠檬酸与钨酸钠的物质的量之比下产物的 XRD 图

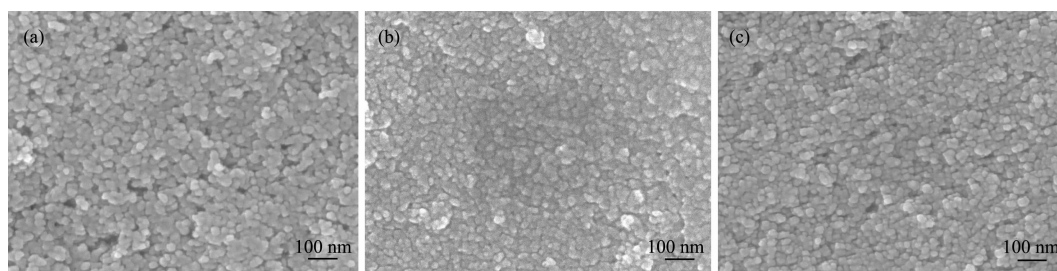
Fig.5 XRD patterns of the products obtained at different ratios of citric acid to sodium tungstate

强度低很多,这表明 $n_{\text{cit}}/n_{\text{st}}=1$ 的产物中 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的含量比 $n_{\text{cit}}/n_{\text{st}}=2$ 的产物中要低很多。总之,随着 $n_{\text{cit}}/n_{\text{st}}$ 增加,产物中 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的含量逐渐增加,而 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的含量逐渐降低。 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 脱水生成 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 需要紫外光能,而柠檬酸在 $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的催化作用下光降解也同样需要紫外光能,两者之间存在竞争。 $n_{\text{cit}}/n_{\text{st}}$ 增大,即柠檬酸的加入量增大,其降解消耗的光能增多,那么用于 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 脱水反应的光能就减少,这造成 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的转化量随之变小。 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的转化量变小,导致未转化的 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 量增大,生成的 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 量减小,从而产物中 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的含量增加,而 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的含量降低。

为了考察 $n_{\text{cit}}/n_{\text{st}}$ 对产物形貌的影响,用扫描电镜对 $n_{\text{cit}}/n_{\text{st}}$ 分别为 0.5、1 和 2 时产物的形貌和尺寸,结果如图 6 所示。图 6a 是加入 $n_{\text{cit}}/n_{\text{st}}=0.5$ 时产物的

SEM 图,图中颗粒的平均粒径为 27 nm,分布在 23~33 nm 之间。图 6b 是 $n_{\text{cit}}/n_{\text{st}}=1$ 时产物的 SEM 图,图中颗粒的平均粒径为 25 nm,分布在 20~26 nm 之间。图 6c 是 $n_{\text{cit}}/n_{\text{st}}=2$ 时产物的 SEM 图,其颗粒大小均匀,平均粒径为 20 nm。图 6a 和 b、c 相比可知,随着 $n_{\text{cit}}/n_{\text{st}}$ 增加,即柠檬酸的加入量增加,产物颗粒的粒径减小而粒径分布变窄。这是因为柠檬酸加入量越多,晶核的生长速度越低,晶核生长阶段持续时间越长,而“晶粒聚集-相互作用-部分晶粒长大”的阶段进行的时间就越短,因此晶粒的平均粒径就越小,粒径分布就越窄。

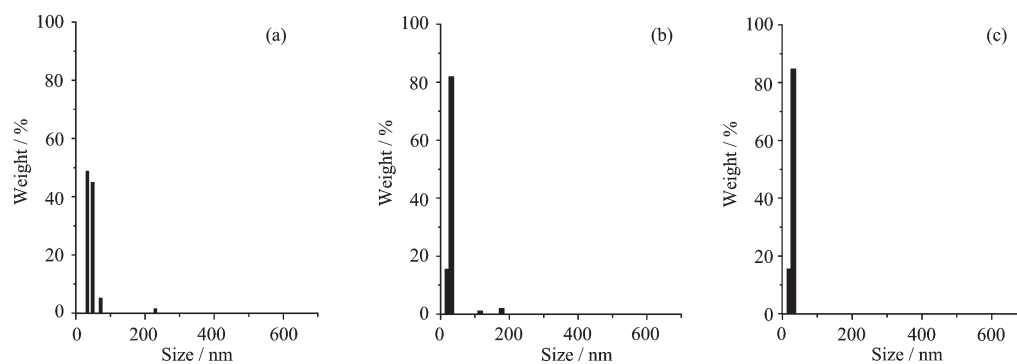
不同 $n_{\text{cit}}/n_{\text{st}}$ 下产物的粒径分布结果如图 7 所示。从图 7 中可以看出,随着 $n_{\text{cit}}/n_{\text{st}}$ 增加,产物的粒径减小,粒径分布变窄。总之,制备单分散钨酸纳米颗粒的最佳条件为 $n_{\text{cit}}/n_{\text{st}}=2$,光照 2 h。



a: $n_{\text{cit}}/n_{\text{st}}=0.5$, b: $n_{\text{cit}}/n_{\text{st}}=1$, c: $n_{\text{cit}}/n_{\text{st}}=2$

图 6 不同柠檬酸与钨酸钠的物质的量之比下产物的 SEM 图

Fig.6 SEM images of the products obtained at different ratios of citric acid to sodium tungstate



a: 2 h, $n_{\text{cit}}/n_{\text{st}}=0.5$, b: 2 h, $n_{\text{cit}}/n_{\text{st}}=1$, c: 2 h, $n_{\text{cit}}/n_{\text{st}}=2$

图 7 不同反应条件下产物的粒径分布图

Fig.7 Size distribution of the products obtained at different reaction conditions

3 结 论

用紫外辐照法合成了平均粒径为 20 nm 的单分散钨酸纳米颗粒。通过红外光谱对反应过程跟踪监测发现,柠檬酸钨氧配合物在紫外光照射下发生

水解,游离出柠檬酸和钨酸,柠檬酸在生成的钨酸的催化下发生光降解。XRD 结果表明,所得产物由 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 组成。光照时间和柠檬酸与钨酸钠的物质的量之比($n_{\text{cit}}/n_{\text{st}}$)对产物有明显影响。随着光照时间延长,产物中 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的含量降低

而 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的含量升高,产物颗粒的粒径增大且分布加宽;随着 $n_{\text{cit}}/n_{\text{st}}$ 增加,产物中 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的含量增高,而 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的含量降低,且产物颗粒的粒径变小而粒径分布变窄。制备单分散钨酸纳米颗粒的最佳条件为 $n_{\text{cit}}/n_{\text{st}}=2$,光照 2 h。

参考文献:

- [1] Balázsi C, Pfeifer J. *Solid State Ionics*, **1999**,**124**:73~81
- [2] Lassner E, Schubert W D. *Tungsten-Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds*. Berlin / Heidelberg: Springer, **1999**.
- [3] Schubert W D. *Int. J. Refrac. Metals Hard Mater.*, **1992**,**11**: 151~157
- [4] Gerand B, Nowogrocki G, Figlarz M, et al. *J. Solid State Chem.*, **1979**,**29**:429~434
- [5] Livage J, Guzman G. *Solid State Ionics*, **1996**,**84**:205~211
- [6] Freedman M L. *J. Am. Soc. Chem.*, **1959**,**81**:3834~3839
- [7] Nogueira H I S, Cavaleiro A M V, Rocha J, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2004**,**39**:683~693
- [8] Balázsi C, Jahnke M F, Pfeifer J, et al. *Solid State Ionics*, **2001**,141~142:411~416
- [9] Lu Z X, Kanan S M, Tripp C P. *J. Mater. Chem.*, **2002**,**12**: 983~989
- [10] Li Y M, Hibino M, Kudo T, et al. *Solid State Ionics*, **2000**, **134**:271~279
- [11] Hou Y L, Kondoh H, Ohta T, et al. *Chem. Mater.*, **2004**,**16**: 5149~5152
- [12] Kwon K Y, Lee K Y, Han S W, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2006**,**432**:209~212
- [13] Hyeon T, Lee S S, Park J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**,**123**: 12798~12801
- [14] Li Y C, Li X H, Yang C H, et al. *J. Mater. Chem.*, **2003**,**13**: 2641~2648
- [15] Abarkan I, Doussineau T, Smaïhi M. *Polyhedron*, **2006**,**25**: 1763~1770
- [16] Shiba F, Yokoyama M, Mita Y, et al. *Mater. Lett.*, **2007**,**61**: 1778~1780
- [17] Silva A M B, Araujo C B, Santos-Silva S, et al. *J. Phys. Chem. Solids*, **2007**,**68**:729~733
- [18] Lu Y, Mei Y, Schrinner M, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, **111**:7676~7681
- [19] Lu H W, Liu S H, Wang X L, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2003**, **81**:104~107
- [20] Abyaneh M K, Paramanik D, Varma S, et al. *J. Phys. D-Appl. Phys.*, **2007**,**40**:3771~3779
- [21] Zhou Y, Wang C Y, Chen Z Y, et al. *Chem. Mater.*, **1999**, **11**:2310~2312
- [22] Gao B F, Ma Y, Yao J N, et al. *J. Solid State Chem.*, **2006**, **179**:41~48
- [23] MO Ruo-Fei(莫若飞), JIN Guo-Qiang(靳国强), GUO Xiang-Yun(郭向云). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**:1615~1620
- [24] Quici N, Morgada M E, Litter M I, et al. *Appl. Catal. B: Environmental*, **2007**,**71**:117~124
- [25] Mazzarino I, Piccinini P. *Chem. Eng. Sci.*, **1999**,**54**:3107~3111
- [26] SHI Er-Wei(施尔畏), CHEN Zhi-Zhan(陈之战), YUAN Ru-Lin(元如林), et al. *Hydrothermal Crystallography(水热结晶学)*. Beijing: Science Press, **2004**.223
- [27] LaMer V K, Dinegar R H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1950**,**72**:4847~4854