

TiO₂/蒙脱石纳米复合物中 TiO₂ 的结构相变

孙红娟^{*,1,2} 刘 颖¹ 彭同江² 胡傲厚²

(¹ 四川大学材料科学与工程学院, 成都 610065)

(² 西南科技大学固体废物处理与资源化省部共建教育部重点实验室, 绵阳 621010)

摘要: 以钛酸丁酯和季铵盐改性有机蒙脱石为原料, 采用原位水解法和原位脱羟法制备了 TiO₂/蒙脱石纳米复合物。采用 X 射线衍射(XRD)、拉曼光谱(Raman)表征了不同焙烧温度下 TiO₂/蒙脱石纳米复合物中 TiO₂ 的结构相变, 并与不同焙烧温度下纯 TiO₂ 的结构相变进行对比。结果发现 TiO₂/蒙脱石纳米复合物中 TiO₂ 从锐钛矿相开始转变为金红石的最低温度要比纯 TiO₂ 从锐钛矿开始相转变为金红石的最低温度高 200 °C, 且在焙烧温度 1 200 °C 时还存在锐钛矿相, 而纯 TiO₂ 在焙烧温度 800 °C 时就全部转换为金红石相。TiO₂/蒙脱石纳米复合物中 TiO₂ 和纯 TiO₂ 的平均晶粒度都随焙烧温度升高而增大, 但 TiO₂/蒙脱石纳米复合物中 TiO₂ 的平均晶粒度要小于相同温度下焙烧纯 TiO₂ 的平均晶粒度。表明蒙脱石结构层的硅氧结构抑制了 TiO₂ 晶型由锐钛矿相向金红石相的转变, 进而使相变温度升高, 同时阻碍了晶体的生长。

关键词: 蒙脱石; TiO₂; 锐钛矿; 金红石; 结构相变

中图分类号: O644

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)03-0403-06

Phase Transition of TiO₂ in TiO₂/Montmorillonite Nanocomposites

SUN Hong-Juan^{*,1,2} LIU Ying¹ PENG Tong-Jiang² HU Ao-Hou²

(¹College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

(²Key Laboratory of Solid Waste Treatment and Resource Recycle, Ministry of Education, Southwest University of Science and Technology, Mianyang, Sichuan 621010, China)

Abstract: The TiO₂/montmorillonite composites were prepared by *in-situ* hydrolyzing reaction and *in-situ* dehydrating reaction of tetrabutyl titanate - hexadecyl trimethyl ammonium bromide intercalated montmorillonite. The structural phase transition of TiO₂ in TiO₂/montmorillonite composites calcined at different temperatures was characterized by using X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform Raman spectroscopy (Raman), and the results were compared with that of the product obtained from tetrabutyl titanate hydrolysis. The results show that the phase-transition temperature from anatase to rutile phase of TiO₂ in TiO₂ / montmorillonite nanocomposites is 200 °C higher than pure TiO₂. The anatase phase still exists in TiO₂ / montmorillonite nanocomposites at the calcination temperature of 1 200 °C, but pure TiO₂ is all converted to rutile at the calcination temperature of 800 °C. The average crystal size of TiO₂ in TiO₂/ montmorillonite nanocomposites and pure TiO₂ both increase with the calcination temperature. The average grain size of TiO₂ in TiO₂/montmorillonite nanocomposites is less than that of pure TiO₂ at the same calcination temperature. The results also show that the silicon-oxygen structure in layered montmorillonite structure can effectively depress the phase transformation from anatase to rutile, thus enhancing the transition temperature and inhibiting the growth of anatase crystals.

Key words: montmorillonite; TiO₂; anatase; rutile; structural phase transition

收稿日期: 2010-09-25。收修改稿日期: 2010-11-09。

国家自然科学基金(No.40502008; No.41072033)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: sunhongjuan@swust.edu.cn; 会员登记号: S130010615S。

0 引言

TiO₂ 作为一种高效、无毒、稳定且催化活性高、氧化能力强的光催化剂,可以有效地降解污水和废气中的有机污染物,是一种最具潜力的光催化剂,有着广泛的应用前景。锐钛矿型 TiO₂ 作为抗菌材料及光催化材料,在现有技术中仅仅应用于塑料等一些在 500 °C 以下的低温条件下加工制成的高聚物等制品中,在对抗菌性能要求高且需求量大的陶瓷餐具、卫生洁具以及高温涂料等产品的制备中一直无法应用。其原因主要是由于锐钛矿型 TiO₂ 在 600~800 °C 的温度范围内会转化成金红石型,从而失去抗菌和光催化性能。陶瓷产品在制备过程中,需要经过高温焙烧,其温度通常要在 1 000 °C 以上,因而限制了锐钛矿型 TiO₂ 的应用范围,尤其是在抗菌陶瓷制品上的应用。热稳定性是在陶瓷用品上纳米级 TiO₂ 应用的最大障碍,因此,在保持 TiO₂ 的量子尺寸效应的基础上,提高 TiO₂ 的晶型转变温度,是扩大纳米 TiO₂ 抗菌剂应用领域、满足高温条件下制备抗菌制品的关键。

国内外很多学者通过掺杂来改变 TiO₂ 的晶型转变温度。Shi 等^[1],Liu 等^[2],朱振峰等^[3]通过 Ce⁴⁺ 掺杂对 TiO₂ 晶型转变的影响研究,发现 Ce⁴⁺ 的掺杂阻碍了 TiO₂ 粒子由锐钛矿型向金红石型的转变,锐钛矿晶体的尺度显著降低。金丽娜等^[4]发现掺 Zn²⁺,Kim 等^[5]发现掺 Al³⁺,Zr⁴⁺,Si⁴⁺ 同样抑制锐钛矿相向金红石相的转变,而且还抑制二氧化钛晶粒的长大。Nair 等^[6]发现掺杂 Cu²⁺ 和 Ni²⁺ 可以促进锐钛矿相向金红石相的转变,并且抑制晶粒长大。郭俊怀等^[7],Zhu 等^[8]研究发现,在 TiO₂ 晶型转变过程中加入一些化合物,如:SnO₂、VO₃ 等能促进金红石型物相的生成,降低晶型转变温度。

本工作以有机蒙脱石层间域作为纳米反应器,通过溶剂化作用,将反应前驱物钛酸丁酯引入蒙脱石层间。在一定的实验条件下,使钛酸丁酯进行水解、脱羟、焙烧处理,制备 TiO₂/蒙脱石层间化合物;采用 X 射线衍射、拉曼光谱等表征不同焙烧温度下 TiO₂/蒙脱石纳米复合物中 TiO₂ 的结构相变,并与不同焙烧温度下纯 TiO₂ 的结构相变进行对比。

1 实验部分

1.1 原料及试剂

蒙脱石样品采于新疆吉木萨尔县帐篷沟膨润土

矿床,为钠蒙脱石,含少量石英,经沉降法提纯,选取粒度小于 5 μm 的部分,80 °C 烘干。采用 X-射线衍射和 X-射线荧光光谱分析法对提纯品进行了矿物成分和常量化学元素的测定,计算的晶体化学式为:(Na_{0.257}K_{0.016}Ca_{0.027}){(Al_{1.406}Mg_{0.298}Fe³⁺_{0.194}Ti⁴⁺_{0.064}Ca_{0.034}Mn²⁺_{0.004})[(Si_{3.944}Al_{0.056})O₁₀(OH)₂]}·nH₂O^[9],CEC 为 106 mmol·100 g⁻¹。

实验中所用试剂:钛酸丁酯,无水乙醇,均为化学纯,市售。

1.2 制备

TiO₂/蒙脱石纳米复合物制备:以十六烷基三甲基溴化铵为有机改性剂用微波法对蒙脱石样品进行有机改性得到有机蒙脱石样品;称取 12 g 有机蒙脱石,加入无水乙醇,配成质量浓度为 7% 的蒙脱石悬浮液;把钛酸丁酯加入到无水乙醇中配成浓度为 1 mol·L⁻¹ 钛酸酯乙醇溶液;将钛酸丁酯乙醇溶液加入到有机蒙脱石悬浮液中,钛酸丁酯与有机蒙脱石之比为 15 mmol·g⁻¹,搅拌反应 3 h;向上述混合液中逐滴加入物质的量为钛酸丁酯 50 倍的蒸馏水,搅拌 3 h,取下静置水解陈化 24 h,然后过滤,在 80 °C 下干燥;在 100~1 200 °C 温度下将样品范围内焙烧,以 100 °C 为单位分段,每次分别焙烧 2 h,冷却取出,研磨。样品标记为:M-T-100、M-T-200、……M-T-1200。

纯纳米 TiO₂ 制备:取一定量的钛酸丁酯,加入无水乙醇配成 c_{Ti}⁴⁺=0.64 mol·L⁻¹,搅拌 10 min,向上述溶液中加入体积为钛酸丁酯 1.14 倍的水,磁力搅拌 6 h,用分液漏斗向上述混合液中逐滴加入物质的量为钛酸丁酯 100 倍的蒸馏水,磁力搅拌 3 h,取下静置水解老化 24 h,然后洗涤数次于 80 °C 下干燥;在 100~1 200 °C 温度下将样品范围内焙烧,以 100 °C 为单位分段,每次分别焙烧 2 h,冷却取出,研磨。样品标记为:T-100、T-200、……T-1200。

1.3 表征

XRD 分析在西南科技大学分析测试中心用荷兰帕纳科公司的 Xpert MPD Pro 型 X 射线衍射仪。测试条件:Cu 靶(λ=0.154 06 nm),管压 40 kV,管流 40 mA,XCelerator 超能探测器;扫描方式:连续扫描;狭缝系统 DS 1/2°,SS 0.04 rad,AAS 5.5 mm。

Raman 是在英国 Renishaw 公司的 InVia 型光谱仪上进行的。Ar⁺激发源,激光波长为 514.5 nm,扫描范围:200~800 cm⁻¹;波数精度:±1 cm⁻¹;扫描重复性:±0.2 cm⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 原料及中间产物的 XRD 分析

图1是蒙脱石原样(M)、十六烷基三甲基溴化铵插层蒙脱石形成的有机蒙脱石样品(M-1631)、钛酸丁酯与有机蒙脱石复合物样品反应再进行水解后样品(M-T)的XRD图。

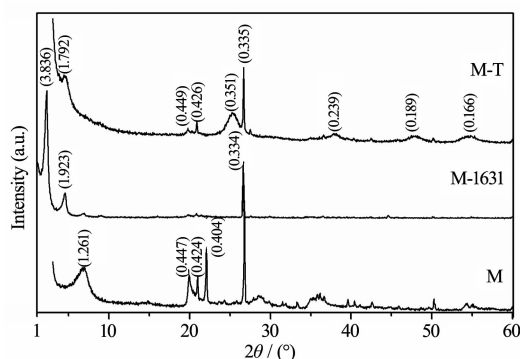


图1 蒙脱石、有机蒙脱石、钛酸丁酯在有机蒙脱石层间水解后样品的XRD图

Fig.1 XRD patterns of montmorillonite, organic montmorillonite, tetrabutyl titanate hydrolyzing in the interlayer of organic montmorillonite

由图1可以看出,钛酸丁酯在有机蒙脱石层间水解后,在XRD图上出现了 d 值为0.3512 nm、0.2388 nm、0.1892 nm、0.1663 nm等衍射峰,这些正是锐钛矿的(101)、(004)、(200)、(211)面的特征衍射峰,但衍射峰都很弥散且峰强都很弱,说明钛酸丁酯在有机蒙脱石层间水解后,已初步形成锐钛矿相TiO₂,因为未烘干和焙烧,所形成的锐钛矿相应结晶度较差。从XRD图分析,氧化钛/蒙脱石复合样品仍是层状结构,原有有机蒙脱石的 d_{001} 值由原来的3.8361 nm减小为1.7919 nm,这是因为氧化钛纳米粒子占据了有机蒙脱石层间十六烷基三甲基溴化铵阳离子的位置。

2.2 TiO₂晶形转变的XRD分析

直接用钛酸丁酯水解后获得纳米TiO₂在不同温度(100~1200℃)焙烧产物的XRD分析图如图2,氧化钛/蒙脱石复合样品在不同温度焙烧产物的XRD图如图3。

分别用谢勒公式 $D = \kappa\lambda / (\beta \cos\theta)$ 计算了两类样品中锐钛矿相及金红石相的平均晶粒大小,其中 D 为晶粒尺寸; κ 为Scherrer常数,取值0.89; β 为积分半高宽度; θ 为衍射角; λ 为X射线波长,值为

0.1541 nm;选取低角度强度最高的相对独立的峰,消除仪器宽化0.04°;锐钛矿采用(101)面网,金红石采用(110)面网,近似地估算平均晶粒大小,计算结果如表1、表2所示。

由图2可知,直接用钛酸丁酯水解后样品在未焙烧处理前XRD图上呈现是较宽大强度很弱的锐钛矿相的衍射峰。当焙烧温度在400℃之前,所有样

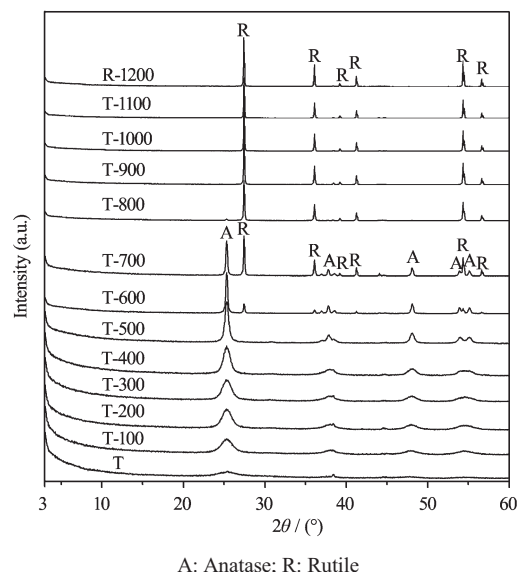
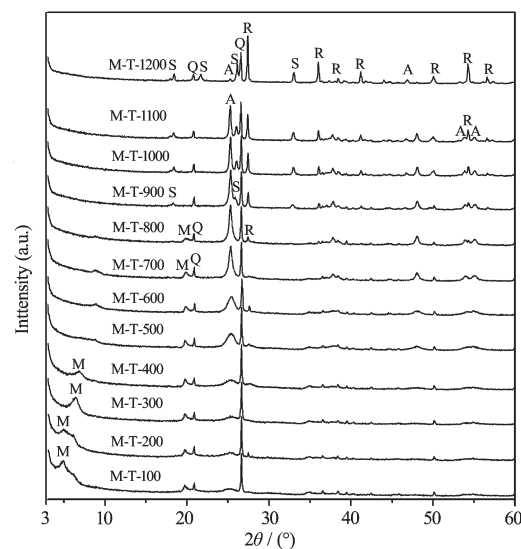


图2 不同温度下焙烧纯纳米TiO₂的XRD图

Fig.2 XRD patterns of pure nano TiO₂ by calcination at different temperatures



M: Montmorillonite; S: Mullite; Q: Quartz; A: Anatase; R: Rutile

图3 不同温度下焙烧TiO₂/蒙脱石复合样品的XRD图

Fig.3 XRD patterns of TiO₂/montmorillonite composite calcined at different temperatures

表 1 不同温度下焙烧纯纳米 TiO₂ 的平均晶径及各物相含量
Table 1 Crystal size and content of pure nano TiO₂ calcined at different temperatures

Sample	Anatase				Rutile			
	FWHM / (°)	2θ / (°)	Crystal size / nm	Content / %	FWHM / (°)	2θ / (°)	Crystal size / nm	Content / %
T-1200				0	0.089	27.479	166.9	100
T-1100				0	0.094	27.498	151.5	100
T-1000				0	0.099	27.497	138.6	100
T-900				0	0.112	27.495	113.6	100
T-800	0.175	25.354	60.3	2	0.125	27.494	96.2	98
T-700	0.218	25.356	45.7	43	0.141	27.493	81.0	57
T-600	0.253	25.296	38.2	79	0.171	27.495	62.4	21
T-500	0.390	25.389	23.3	100				0
T-400	0.834	25.302	10.3	100				0
T-300	0.959	25.382	8.9	100				0
T-200	0.721	25.070	12.0	100				0
T-100	0.929	25.023	9.2	100				0
T	1.117	25.399	7.6	100				0

表 2 不同温度下焙烧 TiO₂/蒙脱石复合样品平均晶径及各物相含量
Table 2 Crystal size and content of TiO₂/montmorillonite composite by calcination at different temperatures

Sample	Anatase				Rutile			
	FWHM / (°)	2θ / (°)	Crystal size / nm	Content / %	FWHM / (°)	2θ / (°)	Crystal size / nm	Content / %
M-T-1200	0.160	25.307	67.9	2	0.089	27.479	166.9	98
M-T-1100	0.257	25.303	37.5	43	0.094	27.498	151.5	57
M-T-1000	0.273	25.334	34.9	60	0.099	27.497	138.6	40
M-T-900	0.284	25.540	33.4	66	0.112	27.495	113.6	34
M-T-800	0.481	25.334	18.5	85	0.125	27.494	96.2	15
M-T-700	0.536	25.353	16.4	100	0.141	27.493	81.0	0
M-T-600	0.769	25.360	11.2	100	0.171	27.495	62.4	0
M-T-500	0.918	25.441	9.3	100				0
M-T-400	1.115	25.271	7.6	100				0
M-T-300	1.191	25.273	7.1	100				0
M-T-200	1.225	25.570	6.9	100				0
M-T-100	1.242	25.392	6.8	100				0

品的 XRD 图上锐钛矿相(101)面衍射峰很强,其余面网的衍射峰都较弱,随焙烧温度升高各衍射峰强度增强,且峰形更尖锐,表明锐钛矿晶粒长大(表 1)。当焙烧温度达到 500 ℃时,XRD 图上在 2θ 在 53.987°和 55.146°位置出现了锐钛矿相的 (105)与 (211)面 2 个衍射峰,在 500 ℃之前,这 2 个峰是 1 个宽峰,没有分开的,从而表明锐钛矿相结晶程度在焙烧温度达到 500 ℃时更为完善。当焙烧温度升高到 600 ℃时,样品的 XRD 图上出在 2θ 为 27.495°和 36.081°出现了金红石相的(110)和(101)面特征衍射峰。但仍存有锐钛矿的特征衍射峰,表明此时部分锐

钛矿相变为金红石相。随着温度的升高,金红石相的系列衍射峰逐渐增强且更加尖锐,晶粒迅速长大(表 1),而锐钛矿的衍射峰越来越弱,当温度升高至 800 ℃时,绝大部分都转换为金红石相,含有极少量的锐钛相。当温度升高到 900 ℃时,只有金红石的衍射峰,锐钛矿的衍射峰消失,表明锐钛矿已经全部转化为金红石。

从表 1 样品的平均径可以看出,随着焙烧温度的升高,无论是锐钛矿相还是金红石相,TiO₂ 粒子的衍射峰的半高宽逐渐变小,晶粒逐渐长大,表明 TiO₂ 晶粒的结晶度也越来越高。

图3中可以看出,TiO₂/蒙脱石复合样品及其焙烧温度低于400℃时的样品,XRD图中TiO₂的特征衍射峰非常弱,表明焙烧温度为低于400℃时,无锐钛矿形成;但此时可见TiO₂/蒙脱石(001)和(020)面的特征衍射峰,是由于TiO₂/蒙脱石干燥后凝聚成定向性层状集合体,沿c轴构成一种具有一定程度有序的叠置构造。当焙烧温度升高到500℃时,样品中出现了锐钛矿的特征衍射峰($d_{101}=0.3510$ nm),但衍射峰强度较弱,说明此时无定形TiO₂开始晶化生成锐钛矿。TiO₂/蒙脱石(001)面的特征衍射峰消失,但(020)面衍射峰仍存在,说明蒙脱石保持了某些稳定的结构单元,结构被破坏的程度有限,这种结构的稳定性使得TiO₂/蒙脱石复合材料兼备了TiO₂和蒙脱石两者的一些性质。随着焙烧温度的升高,锐钛矿的衍射峰强度逐渐增强,峰形越来越尖锐,表明样品中锐钛矿的晶粒生长增大。当焙烧温度升高到800℃时,有极少量的金红石相生成($d_{110}=0.3251$ nm),说明此时锐钛矿发生晶型转变,开始转化为金红石。在此温度下蒙脱石的(020)面衍射峰也消失了,说明蒙脱石的结构层已经被破坏。当焙烧温度升高到900℃时,样品中的蒙脱石已开始转换为莫来石相。当温度升高到1200℃时,还存在少量的锐钛矿相未转换成金红石相。

利用XRD图中衍射线的积分强度来分析混合物中各成分的相对含量^[10]及根据氧化钛中锐钛矿和金红石相对含量的计算公式^[11],来计算在不同焙烧温度下两组样品中锐钛矿和金红石相的相对含量(表1)。

$$x = \frac{1}{1 + 0.8 \frac{I_A}{I_R}} \quad (1)$$

式中 x : 锐钛矿和金红石的混合物中金红石所占的分数; I_A : 锐钛矿 2θ 约在 25.3° 的 X-射线衍射峰的强度; I_R : 金红石 2θ 约在 27.4° 的 X-射线衍射峰的强度。

从表1、表2样品的平均径可以看出,随着焙烧温度的升高,无论是锐钛矿相还是金红石相的粒粒都呈增大趋势。

与纯纳米TiO₂随着温度升高的结构相变相比较,钛酸丁酯在蒙脱石层间发生水解形成TiO₂,并在加热过程中产生相变的情形不同。由于蒙脱石层间域提供一个受限、呈负电场的空间,对钛酸丁酯的水解和相变过程产生了影响。由图2和3可以看出,

TiO₂/蒙脱石复合样品的X射线衍射图中锐钛矿的衍射峰较单一TiO₂样品的衍射峰宽化,表明在蒙脱石层间域结晶生成的锐钛矿颗粒粒径更小(表1、表2也可以看出),这与提供锐钛矿生长场所的蒙脱石的层间域是一个受限的二维纳米空间有关。同时TiO₂/蒙脱石复合样品中锐钛矿转化为金红石的相变温度较高,即两侧的蒙脱石结构层存在延迟TiO₂相变,表明在蒙脱石层间域中锐钛矿较独立存在的锐钛矿更稳定。这可能与蒙脱石结构层的负电性及锐钛矿与结构层形成Ti-O-Si的化学键有关,这阻碍了锐钛矿纳米晶的相转变过程,使得在层间域中锐钛矿晶粒的转变速率比单一锐钛矿慢得多。

2.2.2 TiO₂晶形转变的Raman光谱分析

对纯TiO₂及TiO₂/蒙脱石复合样品分别进行Raman光谱分析,结果如图4、图5。

由图4,纯TiO₂在焙烧温度低于600℃条件下所有样品出现了397 cm⁻¹(B_{1g})、514 cm⁻¹(B_{2g})、638 cm⁻¹(E_g)等锐钛矿相拉曼位移峰,且随焙烧温度升高,3个峰的强度都逐渐增强,说明随温度升高锐钛矿结晶程度越高,晶粒也越大。当焙烧温度达700℃时,同时出现了金红石相和锐钛矿相拉曼位移峰,说明在此温度锐钛矿相开始向金红石相转换。当焙烧温度达800℃及以上时所有样品出现金红石相的446 cm⁻¹(E_g)、608 cm⁻¹(A_{1g})拉曼位移峰,且随焙烧温度升高,峰强度增强,说明随温度升高金红石结晶效果越好,晶粒也变大。以上结果与XRD分析的结果相

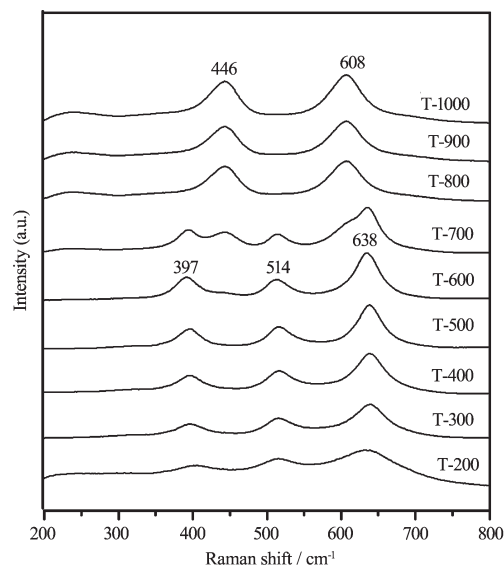


图4 不同温度下焙烧纯纳米TiO₂的Raman图谱
Fig.4 Raman spectra of pure TiO₂ calcined at different temperatures

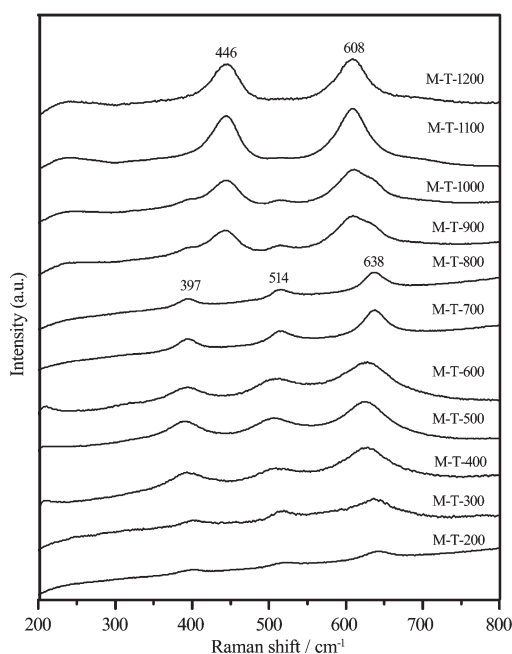


图 5 不同温度下焙烧 TiO_2 /蒙脱石复合样品的 Raman 图谱

Fig.5 Raman spectra of TiO_2 /montmorillonite composite calcined at different temperatures

一致。

图 5, 不同温度下焙烧 TiO_2 /蒙脱石复合样品在焙烧温度低 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 所有样品出现了锐钛相的 $397\text{ cm}^{-1}(B_{1g})$ 、 $514\text{ cm}^{-1}(B_{2g})$ 、 $638\text{ cm}^{-1}(E_g)$ 等拉曼位移峰。当焙烧温度达 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 同时出现了金红石相和锐钛矿相拉曼位移峰, 直到 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 时还有锐钛矿相的 $514\text{ cm}^{-1}(B_{2g})$ 拉曼位移峰。当样品经过 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧处理后, 其拉曼图中归属于锐钛矿拉曼峰全部消失, 在 $446\text{ cm}^{-1}(E_g)$ 、 $608\text{ cm}^{-1}(A_{1g})$ 处仅有金红石的拉曼峰, 表明样品中的锐钛矿绝大部分转变为金红石。

3 结 论

(1) 采用溶剂化原理成功将氧化钛前驱体钛酸丁酯引入有机插层蒙脱石的层间域中, 采用层间原位反应法将蒙脱石层间域作为 TiO_2 形成的反应空间, 再通过煅烧制备 TiO_2 /蒙脱石层间化合物是可行, 为金属氧化物/蒙脱石层间化合物的制备提供了良好的方法。

(2) 钛酸丁酯在蒙脱石层间域中水解、结晶长大和相变的变化规律与纯纳米 TiO_2 有明显不同, 蒙脱石结构层的硅氧结构抑制了 TiO_2 晶型由锐钛矿向金红石的转变, 使相变温度升高, 同时阻碍了晶体的生长。

(3) 在蒙脱石层间结晶生成的 TiO_2 粒径较小, 其表面效应较显著, 锐钛矿纳米晶比相同尺寸的金红石纳米晶更有稳定性, 同时由于矿物的吸热能力较强, 又加上在焙烧过程中基于蒙脱石晶层的负电性, 从而阻碍了 TiO_2 纳米晶的传质过程, 使得氧化钛晶粒的生长速率较纯氧化钛慢得多。

参考文献:

- [1] Shi Z M, Yu W G, Bayar X. *Scripta Mater.*, **2004**, *50*(6):885-889
- [2] Liu Z L, Guo B, Hong L, et al. *J. Phys. Chem. Solids*, **2005**, *66*(1):161-167
- [3] ZHU Zhen-Feng(朱振峰), ZHANG Jian-Quan(张健权), LI Jun-Qi(李军奇), et al. *J. Funct. Mater. (Gongneng Cailiao)*, **2010**, *41*(2):214-217
- [4] JIN Li-Na(金丽娜), SHI Zhi-Ming(史志铭), YAN Long(闫龙). *J. Synthetic Crystals (Rengong Jingti Xuebao)*, **2007**, *36*(3):631-630
- [5] Kim J, Song K C, Foncillas S, et al. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2001**, *21*(16):2863-2872
- [6] Nair J, Nair P, Mizukami F, et al. *Mater. Res. Bull.*, **1999**, *34*(8):1275-1290
- [7] GUO Jun-Huai(郭俊怀), SHEN Xing-Can(沈星灿), ZHENG Wen-Jun(郑文君), et al. *Chinese J. Appl. Chem. (Yingyong Huaxue)*, **2003**, *20*(7):647-650
- [8] Zhe Z F, He X M, Zhao Y, et al. *Rare Metal Mater. Eng.*, **2010**, *39*(5):771-774
- [9] SUN Hong-Juan(孙红娟), PENG Tong-Jiang(彭同江), LIU Ying(刘颖). *J. Synthetic Crystals (Rengong Jingti Xuebao)*, **2008**, *37*(2):350-355
- [10] Faculty of Mineral and Petrology, Department of Geology, Nanjing University(南京大学地质学系矿物岩石学教研室). *Powder Crystal X-Ray Phase Analysis (粉晶 X 射线物相分析)*. Beijing: The Geological Publishing House, **1980**.
- [11] Spurr R A, Myers H. *Anal. Chem.*, **1957**, *29*:760-762