

单分散钛酸锶纳米晶体的形成机理

展红全* 江向平 李小红 朱棉霞 罗志云

(景德镇陶瓷学院材料科学与工程学院, 江西省先进陶瓷材料重点实验室, 景德镇 333403)

摘要: 采用水热法, 利用乙醇和水的混合溶剂合成了单分散钛酸锶纳米晶体。X 射线衍射(XRD)结果显示该晶体为立方相, 延长反应时间其结晶性增强。扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)结果显示样品为 70 nm 左右的均匀立方块晶体。利用 SEM、TEM、高分辨透射电子显微镜(HRTEM)和电子衍射(ED)谱研究了该纳米晶体的生长过程, 结果表明: 前驱体经过扩散反应生成钛酸锶晶核, 晶核之间由于定向生长作用而团聚连接形成颗粒球, 最后颗粒球在缓慢的奥斯特瓦尔德熟化作用下转化为钛酸锶晶体。这一“扩散反应、定向生长、奥斯特瓦尔德熟化”的生长过程揭示了钛酸锶纳米晶体的生长机理。利用 Johnson-Mehl-Avrami (JMA)方程模拟证实了其初始阶段的扩散反应机理, 并得出反应活化能为 $15.79 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

关键词: 钛酸锶; JMA 方程; 定向生长

中图分类号: O611.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)05-0888-07

DOI: 10.11862/CJIC.2015.137

Formation Mechanisms of Monodisperse Strontium Titanate Nanocrystalline

ZHAN Hong-Quan* JIANG Xiang-Ping LI Xiao-Hong ZHU Mian-Xia LUO Zhi-Yun

(Department of Material Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute,
Jiangxi Key Laboratory of Advanced Ceramic Materials, Jingdezhen, Jiangxi 333403)

Abstract: In the mixed-solution of ethanol and water, the monodisperse strontium titanate (STO) nanocrystallines were synthesized by hydrothermal method. The powder X-ray diffraction (XRD) patterns results revealed that the nanocrystallines crystallized in the cubic phase, and the crystallization of the products became more significant with the reaction continuing. The particle size of about 70 nm and cubic morphology were further evidenced by the scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The growth process of the nanocrystallines was studied by SEM, TEM, high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and electron diffraction (ED) spectroscopy in detail. The results have discovered that as follow: first, the nucleus of STO was produced by the diffusion reaction between the precursors; then, the nuclei orientedly attached by each other and the nanoparticle-aggregation came into being; last, the nanoparticle-aggregations were converted into the single crystallines of STO under Ostwald ripening mechanisms. The growth process of “diffusion reaction—oriented attachment—Ostwald ripening” has discovered the formation mechanism of STO nanocrystalline. The results of kinetics modeling with Johnson-Mehl-Avrami (JMA) equation show that the diffusion reaction is dominant at the early stage and the active energy is $15.79 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Key words: strontium titanate; JMA equation; oriented attachment

收稿日期: 2014-08-23。收修改稿日期: 2014-12-16。

国家自然科学基金(No.51262009); 江西省自然科学基金(No.20122BAB203019, 20132BAB206017, 20122BAB202001); 江西省教育厅科技项目(No.GJJ13628); 江西省高校大学生创新创业计划项目(No.201310408019); 江西省高校中青年教师发展计划访问学者项目资助。

*通讯联系人。E-mail: zhq_0425@163.com; 会员登记号: S06N4737M1108。

0 引言

钛酸锶(SrTiO_3 , STO)是一种性能优良的半导体材料,广泛应用于催化和电子陶瓷材料中^[1-7]。STO 纳米晶体的结构、尺寸和形貌等因素对其材料性能具有重要的影响,通过控制晶体生长过程的因素可以调节其结构、尺寸、形貌等,进而获得性能各异的纳米材料,因此对于其生长机理的研究显得尤为重要,特别是形貌和粒径可控的单分散纳米晶体的研究更是引起了人们广泛的兴趣^[8-15]。

同为钙钛矿化合物, SrTiO_3 晶体的生长机理和 BaTiO_3 类似,比较典型的两个机理为原位转化机理和溶解沉淀机理^[16];施尔畏等人提出了聚集生长理论,他认为在水热体系中晶粒的生长是聚集生长的结果^[17];作者前期对 BaTiO_3 纳米晶体的生长机理及动力学也进行了详细的研究,提出了定向生长理论及奥斯特瓦尔德理论对其生长的重要作用^[18-19];Zhang 等提出了 STO 纳米晶体的溶解沉淀聚集生长的理论,认为在水热反应的初期主要发生溶解沉淀或原位转化过程,而在后期发生颗粒的聚集生长过程^[20];Buscaglia 等提出了定向生长在 STO 纳米晶体的生长过程中起到了关键作用,他认为在表面活性剂的作用下,较小的 STO 纳米晶体经过定向的自我组装而生成有缺陷的类单晶颗粒^[21];Moreira 研究了微波水热条件下的 STO 纳米晶体的生长过程,提出了钛和锶之间的缩聚反应以及晶体之间介观尺度转化与组装的理论^[24];韩高荣等提出了表面活性剂调节下的纳米晶体自我组装的理论^[23],这些研究都大大丰富了 STO 纳米晶体的生长理论。

以前大多文献采用表面活性剂来制备单分散的纳米晶体^[12,15],本文基于简单的水热法,仅采用乙醇和水的混合溶剂,制备了尺寸均匀、结晶度高的 STO 单分散纳米晶体。研究了水热反应温度、时间等因素对 STO 粉体的组成和微观形貌的影响,并结合动力学模型对其生长机理进一步探索,为精确控制 STO 纳米晶体提供了理论依据。

1 实验部分

所有原料均购自上海国药集团公司,分析纯级。实验方法如下:配制浓度合适的硝酸锶溶液 A;将适量的钛酸四丁酯在磁力搅拌下逐滴加入到一定量的无水乙醇中,得到均匀溶胶 B;再把适量的 A 溶液逐滴加入到溶胶 B 中,磁力搅拌均匀,使得溶

剂乙醇、钛和锶的浓度都分别达到预期值:8.5、0.088、0.105 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$;最后往混合物中逐滴加入 10 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液 1.5 mL 使得混合液 $\text{pH}>11$,然后,磁力搅拌至溶液混合均匀后将反应混合物倒入容积为 60 mL 的带聚四氟乙烯内衬的水热反应釜,填充度约为 60%,封釜,置于一定温度(100,140,180 $^{\circ}\text{C}$)烘箱中进行水热反应。加热一段时间后从烘箱中取出水热釜,急冷至室温。样品离心分离得到白色产物,并用去离子水、0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 稀醋酸和乙醇交替洗涤数次,以除去残留在颗粒表面的有机杂质,最后在 60 $^{\circ}\text{C}$ 干燥箱中干燥过夜,得到固体粉末。

样品 XRD 测试采用 RIGAKU/MAX 2200 VPC 粉末衍射仪,配备石墨单色器, $\text{Cu K}\alpha$ 射线($\lambda=0.154$ 1 nm),操作电压及电流分别为 40 kV 和 30 mA,扫描速率为 $10^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$,扫描范围为 $20^{\circ}\sim 80^{\circ}$ 。SEM 观察使用 FEI Quanta 400 热场发射扫描电镜,加速电压为 15 kV。TEM 测试使用 JEM-2010 透射电镜,加速电压为 200 kV。EDS 谱分析使用附着在 FEI Quanta 400 热场发射扫描电镜扫描仪(操作电压 15 kV)上的 Link ISIS-300X 牛津电子能谱分析系统。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 是 180 $^{\circ}\text{C}$ 下不同水热反应时间产物的 XRD 图。从图中可以看出:在反应的初期,衍射峰较弱产物结晶性较低,以后随着时间的延长,其衍射峰强度明显增加,在 12 h 之前峰强增加明显而 12 h 以后峰强基本变化不大,说明 STO 晶体在 180 $^{\circ}\text{C}$

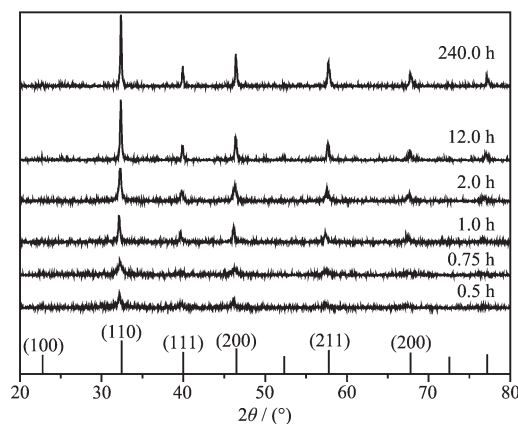


图 1 180 $^{\circ}\text{C}$ 反应不同时间所得 STO 样品的 XRD 图
Fig.1 Powder XRD patterns of the STO samples synthesized at 180 $^{\circ}\text{C}$ with different reaction time

下基本在 12 h 完成结晶。经 Jade 软件分析,产物都是纯的立方 STO 晶体,其所有衍射峰都与标准衍射卡片(JCPDS card No.35-0734)相符。

2.2 SEM 及 TEM 分析

进一步对不同时间的样品进行结构分析,图 2 是其 SEM 和 TEM 图,从图中可以看出晶体形貌随着时间进行发生明显变化。图 2a 是反应时间为 0.5 h 的样品,SEM 显示样品为粒径 40 nm 左右的不规则球形颗粒,继续对其进行 TEM 观察,发现这些颗粒球是由更小的纳米晶体团聚组成;继续延长反应时间到 2 h,发现颗粒球逐渐变大,有更多的细小纳米晶体附着在颗粒球表面,TEM 显示纳米晶体之间团聚更加致密,部分颗粒球甚至出现规则的形状;当延长反应时间到 10 d 左右,我们发现无规则形貌的颗粒球全部晶化为形貌均一的立方块状晶体,其粒径明显增大,统计分析晶体粒径集中在 70 nm 左右,显示了较好的单分散特点。TEM 显示原先的微小纳米晶体基本完全融合在一起,颗粒边缘光滑平整显示出晶体的规则形状,部分颗粒内部有少量的

空洞存在。

2.3 HRTEM 分析

对不同阶段的典型样品进行深入结构分析,结果如图 3 所示。从图中可以明显的看出:在不同的阶段,其晶体内部结构有着明显的不同,说明在不同的阶段晶体生长可能采取不同的方式。图 3a 是 0.5 h 的单个颗粒球样品的结构分析,从其 TEM 图可以明显的看出颗粒球是由许多的纳米晶体团聚组成,颗粒球表面粗糙,内部存在有部分的空洞,其 ED 显示整个颗粒球呈类单晶的结构,说明纳米晶体之间采取一致的晶体学取向^[21]。进一步对其进行 HRTEM 分析,发现处于不同位置的纳米晶体大多为 5 nm 左右大小,其 FFT 和 HRTEM 显示这些纳米晶体采取一致的晶体学取向。HRTEM 晶格条纹不是很连续,显示纳米晶体之间存在一些缺陷和少量的无定形物,这和 XRD 衍射峰较弱结果一致,说明晶体此时结晶性还不是很好。以上分析可以得出此时纳米晶体之间采取定向生长的方式形成颗粒聚集体。

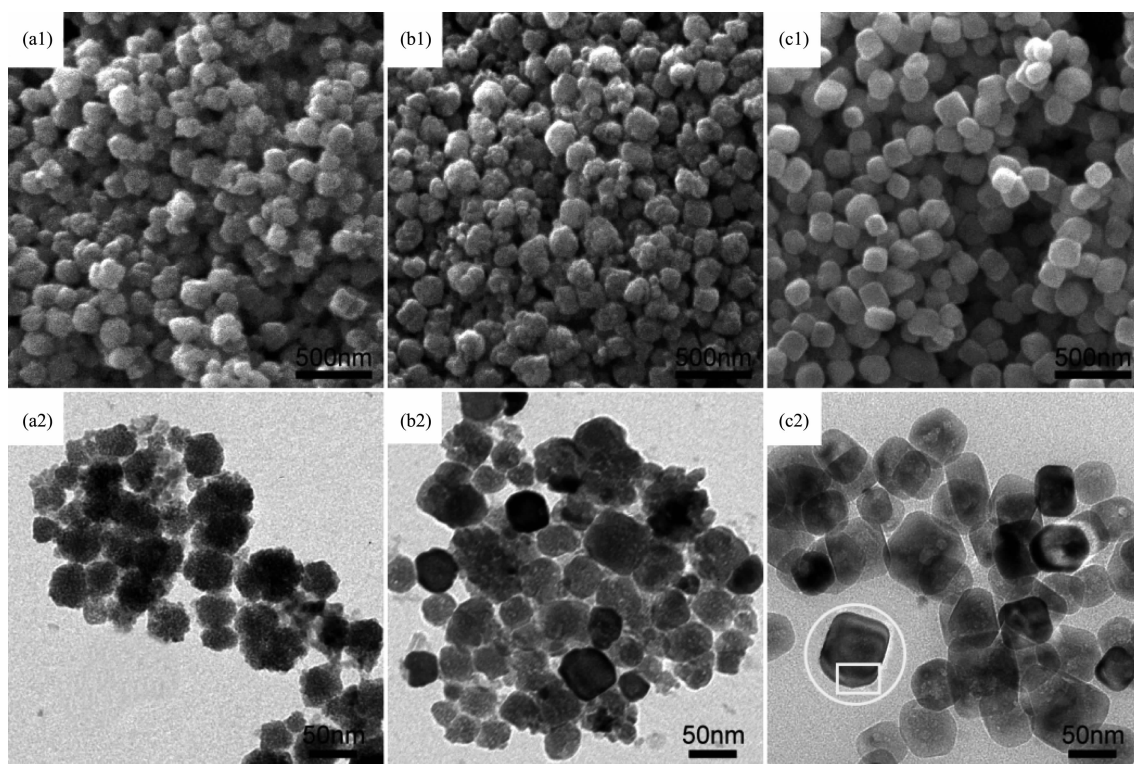


图 2 180 °C 反应不同时间所得 STO 样品的 SEM(1 系列)、TEM(2 系列), (a) 0.5 h; (b) 2.0 h; (c) 240.0 h;
图 2c2 中圆圈和方框部分在图 3c 中进一步分析

Fig.2 SEM (series1) and TEM (series2) images of the STO samples synthesized at 180 °C with different reaction times, (a) 0.5 h; (b) 2.0 h; (c) 240.0 h; Particle marked by circle and rectangle (in Fig.2c2) were further investigated by HRTEM as shown in Fig.3c

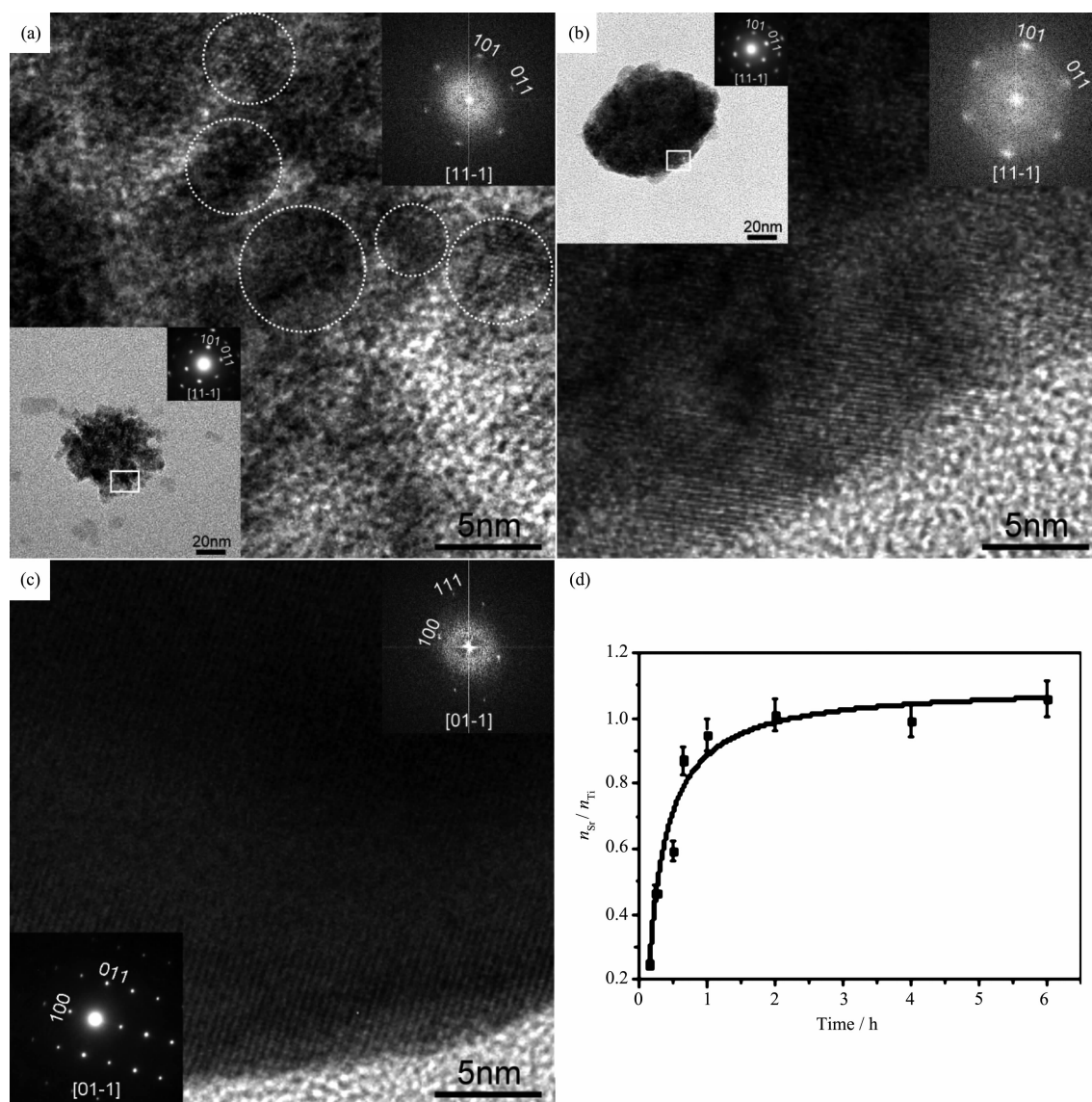


图3 180 °C反应不同时间所得典型 STO 样品的 HRTEM、TEM、ED 图,
(a) 0.5 h; (b) 2.0 h; (c) 240 h; (d) n_{Sr}/n_{Ti} 随时间的变化图

Fig.3 HRTEM images from the edge area of typical sample marked by a rectangle; STO samples synthesized at 180 °C with different reaction times, (a) 0.5 h; (b) 2.0 h; (c) 240.0 h; Upper right inserts are the corresponding FFT patterns, Left inserts are the TEM images and SAED patterns of typical sample, (d) n_{Sr}/n_{Ti} ratios vs times plots

进一步延长时间到 2 h,从图 3b 中可以看出有更多的纳米晶体聚集在一起,颗粒球逐渐变大,颗粒表面相对光滑内部相对致密,其明锐的 ED 显示纳米晶体之间继续加强定向生长的方式;HRTEM 显示晶格条纹更加连续,说明纳米晶体之间已经取向一致,开始相互连接融合在一起。

当把水热反应时间延长到 240 h,具有规则形貌的立方块晶体出现。明锐的 ED 点显示了其单晶的特点,HRTEM 晶格条纹整齐连续,显示了其较好的结晶状态。根据晶体学的生长理论^[17],STO 晶体属

具有 6 个{100}面的立方系,该面是能量最低也是最稳定的晶面,因而在生长过程中,STO 纳米晶体最终会显露出经典的立方块形貌。由图 b 到 c 的晶体生长过程显示了明显的奥斯特瓦尔德熟化特点:表面的小晶体由于具有较高的能量,因而容易溶解并附着于大颗粒,这样颗粒表面逐渐光滑平整并伴随着粒径的长大;内部小晶体定向连接生长并相互的融合在一起,可能由于外部的纳米晶体来不及进入内部填充空隙,因而使得部分颗粒内部存在有少量的空洞,这些都显示了奥斯特瓦尔德熟化理论在此

阶段起到重要作用^[22]。

在晶体生长初期产生的纳米晶体之间采取定向生长的方式团聚在一起,可能是由于微电场的作用^[23-24]。STO 晶体虽然是立方相,但是自身在成核初期结构并不稳定,因而存在有瞬时的偶极子,这样晶核相互之间由于偶极子的静电吸引作用而采取一致的晶体学取向^[24-25]。而且有文献报道^[26],纳米晶体在某个方向的极化可形成一定的微电场,该电场可以对附近晶体的取向产生一种诱导作用,从而使得距离接近的纳米颗粒之间保持一致的晶体学取向,晶体越小其诱导作用越明显。当 STO 纳米晶体刚开始成核时,这种偶极子电场作用明显会对微小晶核产生巨大影响,因而使得晶体之间采取一致的晶体学取向,这种一致的晶体学取向也使得体系的能量大大降低。

2.4 EDS 分析

对初始阶段的不同样品进行 EDS 分析,我们发现 Sr 离子的浓度在不断的变化。图 3d 是 $n_{\text{Sr}}/n_{\text{Ti}}$ 比例随时间变化的曲线,从图中可以看出在初期的 1 h 内 $n_{\text{Sr}}/n_{\text{Ti}}$ 比例由 0.25 快速的升高到接近 1,以后逐渐稳定达到 1:1 的正常比例。这一现象符合钛酸盐的生成机理^[16-17],其形成过程包含两步:(1) 在强碱作用下,前驱体钛酸四丁酯迅速分解形成钛溶胶;(2) Sr 离子和钛溶胶扩散反应生成 STO。在强碱性的溶液中,分解生成的钛溶胶容易形成网络连接状的聚合 Ti-O 铰链,其表面带有负电荷;带有正电荷的 Sr 离子很容易被吸附在这些网络结构的胶体表面或者进入其内部的空隙,从而发生反应生成 STO 纳米晶核。这些位置不同的晶核在偶极子的作用下,逐渐调整取向,进一步连接生长晶化,形成类单晶结构的颗粒球。随着溶液中 Sr 离子的不断扩散反应,有更多的 STO 生成并团聚在一起,颗粒球逐渐的长大晶化并形成初始阶段的球形纳米晶体的聚集体。由于在初始阶段存在 $n_{\text{Sr}}/n_{\text{Ti}} < 1$ 的情况,说明在这个时期样品内存在有一定的 V_{Sr} 缺陷,加上内部纳米晶体之间的连接缺陷,这些缺陷可能会对光生载流子的分离产生影响并进一步影响材料的性能^[27]。

2.5 动力学分析

为了进一步解释 STO 纳米晶体的前期形成机理,对其不同温度下的动力学晶化过程进行研究。图 4 是 STO 纳米晶体在 180、140、100 °C 3 个温度下的晶化率随时间的变化情况。其晶化率是根据

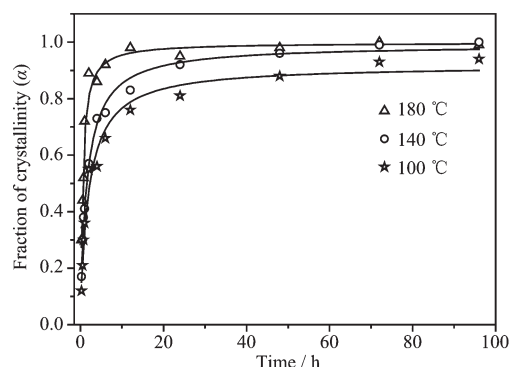


图 4 STO 纳米晶体分别在 3 个不同温度下的晶化曲线

Fig.4 Crystallization curves for STO nanocrystallines at three temperatures

STO 晶体的 XRD 峰的积分面积变化计算得出(积分面积采取 Jade 软件取得),其计算公式如下^[19,28]:

$$\alpha_t = I_t / I_{\max} \quad (1)$$

α_t 是时间为 t 时的 STO 纳米颗粒的晶化率, I_t 是时间为 t 时的 STO 纳米颗粒的积分峰面积, $I_{\max}$ 是 STO 纳米颗粒的最大峰积分面积(此时晶化基本完成),本实验采用 110 峰进行计算获取 α_t 值。从图 4 中可以看出:在反应初期颗粒快速晶化,随着反应的进行,晶化率逐渐减慢,最后逐渐稳定在 1.0 左右,这可能是反应初期 Sr 离子浓度较高因而具有较高的扩散速率,后期浓度逐渐下降因而晶化缓慢;温度越高晶化越快越彻底,这主要是由于高温能加速离子的扩散,提高晶化速率。

使用 JMA 方程^[19,28],根据图 4 的 α_t 值,对其晶化动力学进行详细分析。JMA 方程经常用来模拟晶体生长动力学,该方程形式如下:

$$\alpha_t = 1 - \exp[-k(t-t_0)^n] \quad (2)$$

其线性形式为:

$$\ln[-\ln(1-\alpha_t)] = n \ln(t-t_0) + \ln k \quad (3)$$

式中 α_t 为晶化率, k 为反应速率常数, t 为反应时间, t_0 为晶化诱导时间, n 为 Avrami 指数。 n 值可以用来区分不同的反应机理: $n \approx 0.5$ 意味着扩散过程为控制步骤,即反应物向晶核点的迁移速率起关键作用; $n \approx 1$ 意味着反应物和晶体之间的相界反应起控制作用; $n > 1$ 意味着成核是控制步骤,反应主要以晶体的溶解析晶机理来进行^[19,28]。

利用公式(3)和图 4 中的 α_t 值,按照 Sharp-Hancock^[19,28]方法处理,获得 $\ln[-\ln(1-\alpha_t)]$ 对 $\ln(t-t_0)$ 在 180、140、100 °C 3 个温度下的实验数据及拟合直线,结果如图 5 所示。对 3 个温度下的数据进行拟

表1 根据 Sharp-Hancock 法得出的动力学拟合参数

Table 1 Kinetic parameters determined by analysis of the crystallization curves using Sharp-Hancock method

$T / ^\circ\text{C}$	n	k / h^{-1}	R^2	$E_a / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
180	0.38	1.16	0.90	15.79
140	0.44	0.64	0.99	
100	0.41	0.47	0.98	

合,其拟合参数如表1所示。从图5直线和表1数据可以看出:拟合直线和实验点吻合的很好,3个 R^2 值分别为0.90、0.99、0.98基本都接近于1;随着温度的升高,其速率常数 K 值增大,符合高温能加快反应的实验规律;3个温度下的Avrami指数 n 值分别为:0.38、0.44、0.41基本都接近于0.5,表明初期反应受扩散机理控制,和前面的EDS实验结果基本一致。

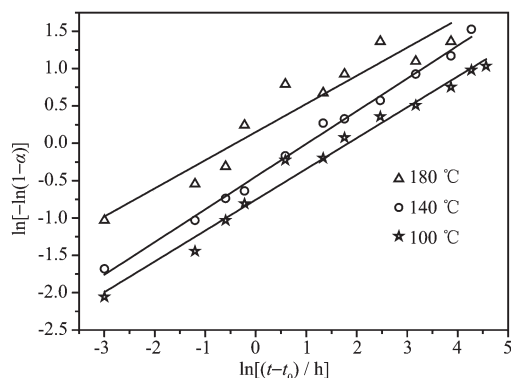


图5 STO纳米晶体在3个温度下的Sharp-hancock线

Fig.5 Sharp-Hancock plots for the crystallization of STO nanocrystallines at three temperatures

根据表1的数据,并结合Arrhenius方程,可进一步获得晶化反应的活化能。Arrhenius方程形式为:

$$\ln k = -E_a / (RT) + A_0 \quad (4)$$

式中 k 为反应速率常数, E_a 为活化能, A_0 为指前因子, R 为气体常数, T 为晶化温度。根据方程(4)和表1中的数据,可以模拟得到 $\ln k \propto 1/T$ 的Arrhenius直

线,如图6所示。根据该直线的斜率进一步获得STO纳米晶体的活化能 E_a 为 $15.79 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。以前有文献报道STO固相反应的活化能为 $270 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[29],而我们的计算值明显大大小于该值。固相反应主要靠高温下的离子扩散(其使用的反应物为二氧化钛和碳酸锶),反应在颗粒之间进行,因而活化能较高;而在水热条件下反应以离子间反应为主,该条件下一般离子扩散会大大超过固相反应,而且我们使用了活性较强的钛酸四丁酯和硝酸锶的反应前驱体,因而使得其活化能大大降低,出现以上的偏差。

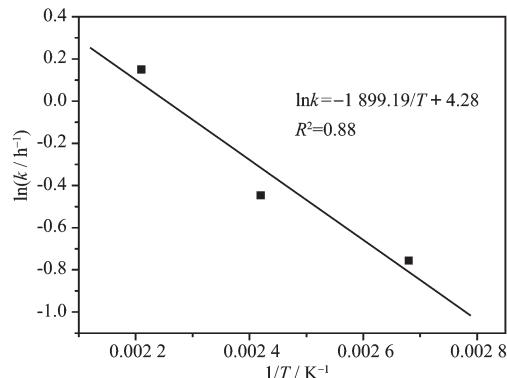
图6 STO纳米晶体晶化的Arrhenius拟合直线(k 为反应速率常数)

Fig.6 An Arrhenius plot for STO nanocrystallines crystallization

3 结论

由以上的实验结果和动力学模拟分析,可以得出STO纳米晶体的形成机理,如图7所示:在矿化

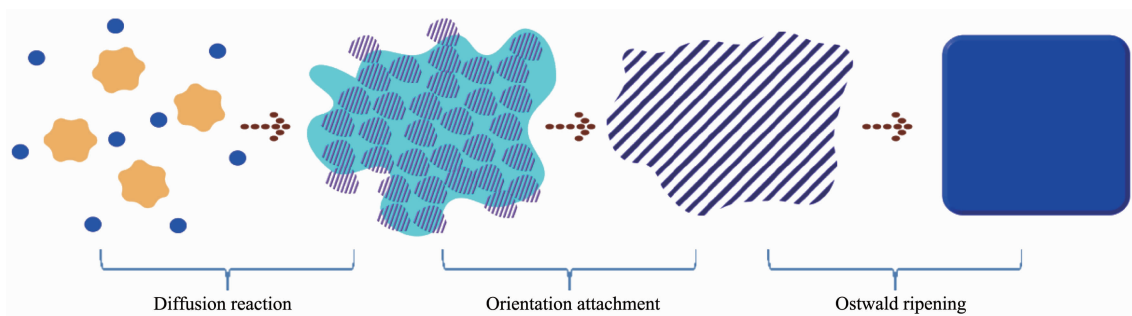


图7 STO纳米晶体形成示意图

Fig.7 Schematic illustration showing the formation process of the STO nanocrystallines

剂 NaOH 的作用下,前驱体钛酸四丁酯迅速分解形成钛溶胶,溶液中的 Sr 离子通过扩散和钛溶胶反应生成 STO 晶核;STO 晶核在偶极子的微电场作用下,发生定向生长,随着时间的延长,有更多的 STO 纳米晶体团聚在一起形成颗粒球;最后通过缓慢的奥斯特瓦尔德熟化过程,团聚在一起的颗粒球转化为具有规则形貌的立方块 STO 晶体。这种“扩散反应、定向生长、奥斯特瓦尔德熟化”的过程解释了其生长机理,也进一步完善了 STO 纳米晶体的水热生长理论。

参考文献:

- [1] Ouyang S X, Tong H, Umezawa N, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, **134**(4):1974-1977
- [2] Sun J Y, Gao T, Song X J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, **136**(18):6574-6577
- [3] Shen S, Jia Y S, Fan F T, et al. *Chin. J. Catal.*, **2013**, **34**(11):2036-2040
- [4] LIU Jian(刘剑), TAN Guo-Qiang(谈国强), MIAO Hong-Yan(苗红雁), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2009**, **25**(3):517-521
- [5] LI Hui-Quan(李慧泉), CUI Yu-Min(崔玉民), WU Xing-Cai(吴兴才), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2012**, **28**(12):2597-2604
- [6] Iwashina K, Kudo A. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, **133**(34):13272-13275
- [7] Zou F, Jiang Z, Qin X Q, et al. *Chem. Commun.*, **2012**, **48**(68):8514-8516
- [8] Wang Q, Hisatomi T, Ma S S K, et al. *Chem. Mater.*, **2014**, **26**(14):4144-4150
- [9] Kuang Q, Yang S H. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2013**, **5**(9):3683-3690
- [10] Feng L L, Zou X X, Zhao J, et al. *Chem. Commun.*, **2013**, **49**(84):9788-9790
- [11] CHEN Wan-Ping(陈万平), ZHU Qi-An(朱启安), SONG Fang-Ping(宋方平), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2006**, **22**(11):2105-2108
- [12] CUI Bin(崔斌), WANG Xun(王训), LI Ya-Dong(李亚栋). *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), **2007**, **28**(1):1-5
- [13] Xu G, Huang X J, Zhang Y F, et al. *CrystEngComm*, **2013**, **15**(36):7206-7211
- [14] Moreira M L, Longo V M, Avansi W, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2012**, **116**(46):24792-24808
- [15] Calderone V R, Testino A, Buscaglia M T, et al. *Chem. Mater.*, **2006**, **18**(6):1627-1633
- [16] Modeshia D R, Walton R I. *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, **39**(11):4303-4325
- [17] 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**.
- [18] Zhan H Q, Yang X F, Wang C M, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2012**, **12**(3):1247-1253
- [19] ZHAN Hong-Quan(展红全), JIANG Xiang-Ping(江向平), LI Xiao-Hong(李小红), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2011**, **27**(12):2927-2932
- [20] Zhang S C, Liu J X, Han Y X, et al. *Mater. Sci. Eng. B*, **2004**, **110**(1):11-17
- [21] Colfen H, Antonietti M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, **44**(35):5576-5591
- [22] FENG Yi(冯怡), MA Tian-Yi(马天翼), LIU Lei(刘蕾), et al. *Sci. China Ser. B: Chem.*(中国科学 B), **2009**, **39**(9):864-886
- [23] Liu Z, Wen X D, Wu X L, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, **131**(26):9405-9412
- [24] Yasui K, Kato K. *J. Phys. Chem. C*, **2012**, **116**(1):319-324
- [25] Souza A E, Santos G T A, Barra B C, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2012**, **12**(11):5671-5679
- [26] Nassif N, Pinna N, Gehrke N, et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2005**, **102**(36):12653-12655
- [27] Wei X, Xu G, Ren Z H, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2010**, **93**(5):1297-1305
- [28] Croker D, Loan M, Hodnett B K. *Cryst. Growth Des.*, **2009**, **9**(5):2207-2213
- [29] LUO Shi-Yong(罗世永), ZHANG Jia-Yun(张家芸), ZHOU Tu-Ping(周土平). *J. Chin. Ceram. Soc.*(硅酸盐学报), **2000**, **28**(5):458-461