

# 复合掺杂钙钛矿氧化物催化剂的制备方法\*

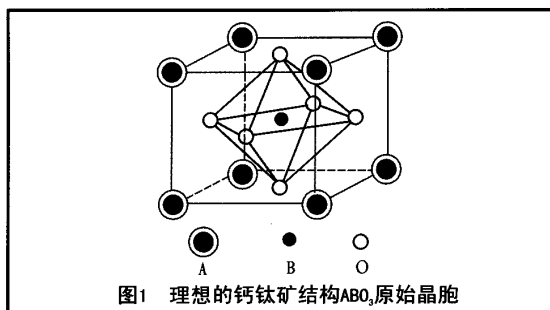
吴跃辉<sup>1,2</sup> 罗来涛<sup>1</sup> 刘伟<sup>1</sup>

(1. 南昌大学化学系 2. 南昌航空工业学院环化系)

**摘要** 综述了钙钛矿型氧化物(可用通式  $ABO_3$  来表示)的典型正交晶体结构和复合掺杂钙钛矿型复合氧化物催化剂的主要制备方法:自燃烧法、水热法、溶胶-凝胶法、固相法、共沉淀法、化学气相沉积法、滴淋-热解法、微乳液法以及湿化学法等。总结了以上各种方法的制备过程、特点以及工艺优化方面国内外所取得的研究进展,并在现有研究进展基础上,展望了复合掺杂钙钛矿催化剂的制备方法的研究前景。

**关键词** 钙钛矿型氧化物 掺杂 制备方法 催化剂

随着现代化学工业的发展,种类繁多的催化剂不断被开发、研制出来。在这些催化剂中,具有与天然  $CaTiO_3$  相同结构(可用通式  $ABO_3$  来表示)的钙钛矿型氧化物,特别是复合掺杂的钙钛矿型复合氧化物催化材料尤为引人注目<sup>[2-5]</sup>。图1<sup>[1]</sup>为具有理想的钙钛矿结构  $ABO_3$  原始晶胞。复合掺杂钙钛矿氧化物结构中 A 位或 B 位离子被其它金属离子(如过渡金属或稀土金属离子)取代或部分取代使其具有独特结构和性能<sup>[6-7]</sup>。复合掺杂钙钛矿型氧化物催化剂价格低,热稳定性和化学稳定性好,活性较高,寿命长,因而极受人们的重视。



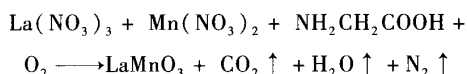
## 1 复合掺杂钙钛矿型复合氧化物催化剂的制备方法

复合掺杂钙钛矿型复合氧化物催化剂的制备方

法主要有:自燃烧法、水热法、溶胶-凝胶法、固相法、共沉淀法、化学气相沉积法、滴淋-热解法、微乳液法以及湿化学法等。由于制备机理和工艺条件的不同,不同制备方法可以得到表面性能和结构差异很大的催化剂粉末。

### 1.1 自燃烧法(combustion synthesis method)

自燃烧法<sup>[8-10]</sup>是一种高效节能、环保型的合成方法,其合成温度低,且燃烧的气体( $N_2$ 、 $CO_2$ )可作为保护气防止掺杂离子被氧化。其合成方法是:按化学计量比配制小分子有机物(如氨基乙酸)与硝酸盐混合水溶液,将先驱物加热以蒸发过量水,产生一种粘稠溶液,再进一步加热使之自燃并迅速燃烧,通过低温热处理可制得表面积大的钙钛矿型复合氧化物催化材料。该方法的优点是原料廉价易得,初始点燃温度低,燃烧反应迅速,产物纯度高,组分偏析小,具有多孔结构,比表面积大。该方法是以小分子有机物为燃料、硝酸盐为氧化剂的自燃烧法,其基本化学反应式为(以  $LaMnO_3$  为例):



在自燃烧法制备催化剂粉体的过程中,小分子有机物氨基乙酸既是燃料,又是络合剂。它的氨基可与过渡金属或稀土金属离子络合,而羧基

\* 基金项目:高等学校博士学科点专项研究基金(20040403001)。

(-COO-)亦可与过渡金属或稀土金属离子络合。这种络合作用既可以防止燃烧前驱体中可能出现的成分偏析,又可以保证产物为均质、单相的钙钛矿复合氧化物。Stefania S<sup>[11]</sup>等以自燃烧合成技术制备了多孔LaMnO<sub>3</sub>钙钛矿型复合氧化物,比表面积达到30 m<sup>2</sup>/g。图2为样品的电镜照片,可以看出具有明显的多孔结构。实验发现,所合成的多孔样品催化材料可显著降低甲烷燃烧反应所需的活化能。以此催化材料制造的实用预混纤维燃具,进行甲烷燃烧时,具有CO排放少、不污染环境、节能等优点。Magraso A<sup>[12]</sup>等使用丙烯酸胺燃烧合成法制备了具有多孔结构的钙钛矿型复合氧化物BaPr<sub>0.7</sub>Gd<sub>0.3</sub>O<sub>3</sub>,经过电镜观察和比表面积测试,发现所得样品具有球团状形态和多孔结构。

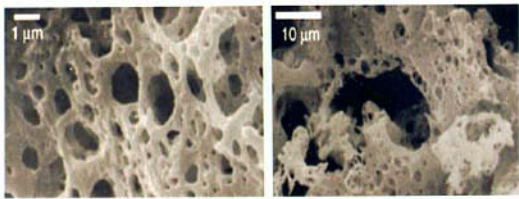


图2 多孔LaMnO<sub>3</sub>样品的电镜照片

## 1.2 溶胶-凝胶法(sol-gel method)

溶胶-凝胶法<sup>[13-15]</sup>是制备超微颗粒的一种化学方法。溶胶生成和向凝胶的转变往往与水解缩聚反应相伴随,因此通过控制pH值与反应温度等可变参量,可以实现对溶胶粒子生成率、溶胶粒子的形态、溶胶转变为凝胶的变化时间以及凝胶结构的控制,进而影响颗粒的最终性能及表征。另外,溶胶凝胶法通过前驱体的水解(或醇解)或者离子的络合,使反应物达到分子水平的分散;而且整个过程中除了有机成分外并未引入新的不易除去的金属离子。因此,溶胶凝胶法具有产品纯度高、粒度均匀细小、烧结温度低、反应过程易于控制等特点。于洪浩<sup>[16]</sup>等采用柠檬酸盐溶胶-凝胶法合成了La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3-x</sub>Ca<sub>x</sub>Co<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub>钙钛矿粉体。对前驱体进行分析,发现在空气气氛中800℃保温3h处理后的La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3-x</sub>Ca<sub>x</sub>Co<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub>粉料晶体结构为畸变的钙钛矿结构。Dan X等<sup>[17]</sup>以醋酸钡、硝酸铋、钛酸四正丁酯和乙醇胺(NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)为原料,采用溶胶

-凝胶法合成了BaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub>层状钙钛矿粉体。研究发现,pH值控制在3.5左右时,乙醇胺能有效地络合Bi<sup>3+</sup>离子,抑制Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>的水解,得到稳定的BaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub>的前驱体。对前驱体进行750℃焙烧,即可得到粒径150~180 nm的BaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub>钙钛矿粉体。Reji Thomas等<sup>[18]</sup>采用溶胶-凝胶旋转涂层技术,以预涂了Pt/Ti/Corning 7059的玻璃为基体,通过三次预退火热处理,进行550℃焙烧,制备了无缝的PbZr<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>钙钛矿薄膜。所得PbZr<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>钙钛矿薄膜具有平均粒径20 nm的微粒微观结构,薄膜厚度0.54 μm。

## 1.3 固相法(solide state reaction method)

固相法<sup>[19-20]</sup>制备粉体过程简单,但需要较高的温度。一般是按化合物组成计量比例投入相应的氧化物或硝酸盐,所得混合物加入溶剂在球磨机中研磨。将研磨液移出经干燥处理后高温煅烧即得钙钛矿结构的样品。由于制备催化材料得到单相钙钛矿结构的温度高达1000℃左右,导致中间化合物迅速生成,晶粒粗化而失去继续反应的活性,使得所制得的催化剂粉体的比表面积较小,且多混有杂相。夏长荣等<sup>[21]</sup>采用固相烧结法研制了多孔La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>,其方法是以La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SrCO<sub>3</sub>和MnCO<sub>3</sub>为原料,球磨48h后,于1100℃预烧3h。然后加入淀粉等有机添加剂,经研磨、压片成型,1000℃烧结3h,得到具有多孔钙钛矿结构的La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>。Kong L B等<sup>[22]</sup>应用一步固相烧结法制备了0.7Pb(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.3BaTiO<sub>3</sub>钙钛矿粉体。没有经过预烧,直接在1050℃焙烧1h,获得的钙钛矿粉体的粒径为6.2 μm。Shi M等<sup>[23]</sup>采用固相法工艺合成了La<sub>0.85</sub>Sr<sub>0.15</sub>Ga<sub>0.85</sub>Mg<sub>0.15</sub>O<sub>3</sub>钙钛矿型氧化物,并将钙钛矿粉体加入有机溶剂形成浆料,涂覆于复合电极表面,制得La<sub>0.85</sub>Sr<sub>0.15</sub>Ga<sub>0.85</sub>Mg<sub>0.15</sub>O<sub>3</sub>钙钛矿膜。Feng L等<sup>[24]</sup>采用改进的碱融固相反应技术,将硝酸盐溶液前驱体加入少量的酸,蒸干浓缩后加入固相KOH粉体,800℃烧结得到了钙钛矿结构的催化剂粉体。

## 1.4 水热法(hydrothermal synthesis)

水热法<sup>[25-26]</sup>制备条件较苛刻,一般是加入所需金属元素硝酸盐溶液于KOH溶液中,然后于高温高压条件下进行水热晶化,得到单相粒状钙钛矿结构

的晶体。对水热晶化样品进一步烧结热处理,即得所需形态的钙钛矿结构催化剂粉体。Sun W A 等<sup>[27]</sup>采用水热法合成了 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ 钙钛矿型氧化物,240℃水热晶化72 h 制得高质量的晶体粒径4 μm 的 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ 钙钛矿样品。并计算了过程的熵变,为2.85 J/(kg·K)。Lichtenberg F 等<sup>[28]</sup>用水热工艺合成了钙钛矿型氧化物 $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{NbO}_3$ ,通过进行水热晶化动力学研究,探索了控制晶体生长的条件。Kutty T R N 等<sup>[29]</sup>以 $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 溶胶和 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液混合后,在260℃陈化得水合化合物 $\text{BaSn}(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。对 $\text{BaSn}(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 进一步于空气气氛中260℃预处理,其中存在中间态氢氧化物 $\text{BaSnO}(\text{OH})_4$ 。得到 $\text{BaSnO}_3$ 粉体,然后对预处理的粉体在1 000℃烧结6 h,制得单相钙钛矿复合氧化物催化剂样品。

### 1.5 共沉淀法(coprecipitation process)

化学共沉淀法<sup>[30-32]</sup>一般是在按化学计量比的各个组分硝酸盐溶液中,添加沉淀剂得到共同沉淀的前驱体,再把前驱体干燥、煅烧分解制备出钙钛矿超细粉体。相对于固相法而言,其特点是烧结温度较低和烧结时间较短,所制备的钙钛矿粉末具有较高的比表面积和反应活性。Cui X 等<sup>[33]</sup>以 $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaOH}$ 为沉淀剂,使各个组分硝酸盐共同沉淀得到前驱体,使用超临界干燥法对前驱体沉淀进行干燥,然后在600℃条件下烧结热处理前驱体2 h,得到 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{BO}_3$ 钙钛矿超细粉体。催化剂样品粉体粒径15 nm、比表面积30 m<sup>2</sup>/g。研究还表明,在此烧结条件下制备的样品由于晶粒未长大而比表面积较高具有较好的催化活性。固相法制得的粉体比表面积一般不超过10 m<sup>2</sup>/g,但共沉淀法通常可以制得钙钛矿催化材料比表面积约为固相法的3~5倍。Stanly K J 等<sup>[34]</sup>利用各金属元素组分醇盐的水解反应,由 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2 - \text{CH}_3\text{COOH} - i - \text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH} - \text{Ti}(\text{O}^i\text{Bu})_4$ 多组分系统经水解得到稳定的共沉淀前驱体,烧结处理前驱体即得 $\text{PbTiO}_3$ 钙钛矿超细粉体。研究表明,该方法工艺简单,对粉体结构、粒径均可进行有效控制。

### 1.6 化学气相沉积法(chemical vapor deposition, 简称 CVD)

化学气相沉积法<sup>[35]</sup>主要是将金属元素组分配制成气体形态,在一定条件下通过化学方法沉积在载体上,形成单相钙钛矿薄膜。化学气相沉积法的特点是产品纯度高、结构稳定、反应过程易于控制等。采用该方法的难点是金属元素的气化问题。Wang H B 等<sup>[36]</sup>通过形成气溶胶克服了这一难题,然后以微波等离子体激活金属气溶胶前驱体,促进化学气相沉积反应,制得了 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 单相钙钛矿薄膜。Chung S W 等<sup>[37]</sup>采用电子共振回旋加速等离子体加强化学气相沉积反应法,制备了负载在 $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 基体上的 $\text{PbTiO}_3$ 单相钙钛矿薄膜。研究发现,在390℃即可发生化学气相沉积反应。

### 1.7 滴淋-热解法(Drip - Pyrolysis)

滴淋-热解法<sup>[38]</sup>是将按化学计量比的金属元素硝酸盐,加有机络合剂配制成络合物溶液,将金属络合物溶液滴到热的载体表面上,滴下去的液滴溅为小液珠,小液珠受热蒸干、金属络合物受热分解,得到单一结构的钙钛矿。Yang Y 等<sup>[39]</sup>采用滴淋-热解法合成了 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 钙钛矿薄膜。以2-乙基己酸和 $\text{Pb}$ 、 $\text{Zn}$ 和 $\text{Nb}$ 金属离子硝酸盐配制成络合物溶液,采用微滴形式滴到热的 $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 基体表面上,得到了稳定结构的 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 钙钛矿薄膜。

### 1.8 微乳液法(microemulsion technique)

微乳液法<sup>[40-41]</sup>是由利用两种互不相溶的液体形成的力学稳定的、各向同性的、外观半透明的分散体系,微乳液滴颗粒大小通常在0.01~0.1 μm之间,在微乳液滴分散体系中各个组分硝酸盐形成共沉淀前驱体,微乳液分散态的前驱体经过干燥、煅烧得到钙钛矿超细粉体。Lu C H 等<sup>[42]</sup>对微乳液法进行改进,采用溶胶-微乳液法(colloid-emulsion technique)成功合成了 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 钙钛矿超细粉体。溶胶-微乳液体系的均匀分散性比普通微乳液体系有了进一步改善。首先制备 $\text{TaCl}_5$ 水溶胶,与 $\text{Sr}$ 、 $\text{Bi}$ 的阳离子的油性有机溶剂调和成溶胶-微乳液,然后加氨水共沉淀剂,所得共沉淀前驱体经干燥、750℃煅烧得到 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 钙钛矿超细粉体。

由于微乳液属热力学稳定体系,在一定条件下胶束具有保持稳定小尺度的特性,即使破裂也能重

新组合,这类类似于生物细胞的一些功能如自组织性、自复制性,因此又称为智能微反应器。而且这样的稳定状态不会引起纳米颗粒不必要的“凝聚”。也正是这些特征,使微乳液法制备的超微颗粒具有颗粒分散性好,粒度均匀以及表面活性高可长期保存等诸多优点。因此,相对于共沉淀法的直接混合和快速沉淀工艺而言,微乳液法的反应物以高度的分散状态供给,有望从分子规模来控制颗粒的大小、形态、结构以及物性等,同时有效地防止了反应物的局部过饱和现象,从而使微粒的成核与长大过程能均匀进行。微乳液法有利于制备具有超细粒度和超高的比表面积的催化剂粉体。Yang X 等<sup>[43]</sup>的研究充分证明了这一特征。首先以氨水为发泡剂,与聚丙烯酰胺混合搅拌形成乳浊液;然后将  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  和  $\text{Zr}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$  溶于有机溶剂形成的溶液注入上述乳浊液,搅拌形成的溶胶微乳泡颗粒充分吸附了胶体。溶胶微乳滴颗粒体系在空气气氛中于  $600^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$  焙烧 4 h, 得到  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$  中空球形钙钛矿氧化物球体膜。经测试,  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$  中空球体外径 0.66 mm。

### 1.9 湿化学法(wet chemical route)

湿化学法<sup>[44]</sup>通常是将一定配比的各组分硝酸盐溶液混合后,搅拌使溶液均匀,在  $100^\circ\text{C}$  以上干燥,一定温度下焙烧即得钙钛矿复合氧化物催化剂。湿化学法操作简单、易行,但焙烧温度较高,所以制备得到的催化剂粉体的粒度大。Panda P K 等<sup>[45]</sup>采用湿化学法合成了系列钙钛矿  $\text{PbNb}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ , 焙烧温度为  $1150^\circ\text{C}$ 、焙烧时间 2 h。

## 2 复合掺杂钙钛矿氧化物催化剂的各种制备方法的特点

制备方法对复合掺杂钙钛矿氧化物催化剂的结构与性能均有重要影响。综上所述,各制备方法都有其特点。相比较而言,燃烧法的特点是原料廉价易得,初始点燃温度低,燃烧反应迅速,产物纯度高,具有多孔结构,比表面积大。溶胶-凝胶法具有产品纯度高、粒度均匀细小、烧结温度低、反应过程易于控制等特点。固相法制备粉体过程简单,但需要较高的温度,所得钙钛矿催化剂比表面积小、催化活

性相对较低。水热法制备条件比较苛刻,其特点是可以严格控制产品的成分、形态甚至粒度大小。共沉淀法制得的粉体其比表面积比较大,而且工艺简单,粉体的分散性良好,颗粒也分布均匀,其催化活性较高。化学气相沉积法的特点是产品纯度高、结构稳定、反应过程易于控制等,但对条件要求高,成本昂贵。滴淋-热解法制得的催化剂样品具有多孔结构,比表面积较大。微乳液法的反应物具有高度的分散状态,有望从分子规模来控制颗粒的大小、形态、结构以及物性等,同时有效地防止了反应物的局部过饱和现象,从而使微粒的成核与长大过程能均匀进行。微乳液法有利于制备具有超细粒度和超高的比表面积的催化剂粉体。但是,由于使胶粒与溶剂分离的过程需要高速离心或其他特殊的分离手段,造成了生产成本低、生产规模受限等一系列不足,从而影响了微乳液法在钙钛矿催化剂工业生产上的推广和发展。湿化学法操作简单、易行,但焙烧温度较高,所制备得到的催化剂粉体的粒度大。另外,因为产品形态结构的差异,不同的制备方法所制备的催化剂活性也有较大差距。

图 3<sup>[46]</sup>为溶胶-凝胶法、共沉淀法、湿化学法以及固相等几种制备方法所制备的催化剂在一定条件下的活性比较图。由图 3 可以看出,前三种液相制备方法制备的催化剂活性比固相法高一些,而三种液相制备方法又以溶胶-凝胶法制备的催化剂甲烷转化率最高,甲烷完全氧化活性也最高,同时一氧化碳的选择性最低。

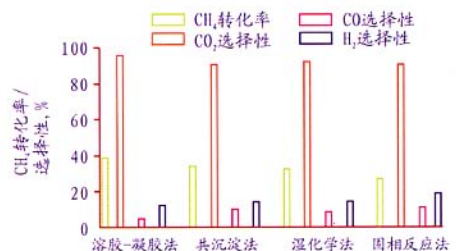


图3 制备方法对催化剂  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.0}\text{O}_3$  活性的影响

## 3 结 语

随着复合掺杂钙钛矿催化材料的发展,传统制备方法不断得到改进的同时,新型的合成方法也不

断设计出来。在这方面欧美报导较多<sup>[47~54]</sup>,如利用相反转技术<sup>[55]</sup>(phase inversion spinning technique)可制备钙钛矿空心纤维膜;Fu C Y等<sup>[56]</sup>采用静电喷射沉积法(electrostatic spray deposition method,简称ESD)在钢材或玻璃基体表面沉积 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ 钙钛矿薄膜;Yoshikawa A等<sup>[57]</sup>采用微拆法(micro-pulling-down method)合成了复合掺杂钙钛矿系列氧化物 $(\text{Lu}_{1-x}\text{Yb}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 。钙钛矿晶体结构中A位或B位的复合掺杂使其具有独特的结构和性能。正是由于钙钛矿这种可“化学剪裁”特点,促进了新的制备方法和技术不断被设计和发明出来。今后对于钙钛矿催化剂制备方法的研发工作要有利于发挥我国的资源优势,有利于合成工艺简化、成本降低和产品结构与性能的改善。

参考文献

- 1 陈春霞. [J]. 无机材料学报, 2005, 20(1): 1~6
- 2 Yoshii K, Abse H, Tsutsui S, et al. [J]. Journal of Magnetism and Materials, 2001, 226(5): 900~901
- 3 Ullmann H, Trofimenko N, Tietz F, et al. [J]. Solid State, 2000, 138(12): 79~90
- 4 Sandra w, Jamal B, Laurence M A, et al. [J]. Comptes Rendus de l'Academie des Science - Series IIC - Chemistry, 2000, 3(9): 443~450
- 5 Kenichirou U, Yasuyoshi S, Yoshio M. [J]. Thermochemica Acta, 2005, 431(6): 117~122
- 6 Isupova L A, Sutormina E F, Kulikovskaya N A, et al. [J]. Catalysis Today, 2005, 105(8): 429~435
- 7 Limei X, Xiao C, Luyan W, et al. [J]. Colloids and Surfaces A, 2005, 257(5): 457~460
- 8 Narottam P, Zhimin Z, et al. [J]. Journal of Power Sources, 2006, 158(7): 148~153
- 9 Ekambaram S. [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2005, 390(3): 7~15
- 10 Zanetti S M, Santiago E I, Bulhões L O, et al. [J]. Materials Letters, 2003, 57(6): 2812~2816
- 11 Stefania S, Andred C, Guido S. [J]. Chemical Engineering Science, 2004(59): 5091~5098
- 12 Magrasó A, Calleja A, Capdevila X G. [J]. Solid State Ionics, 2004, 166(1): 359~364
- 13 Rong W, Piyi D, Wenjian W. [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2006, 26(9): 1611~1617
- 14 Chai Y L, Ray D T, Chen G J, et al. [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 333(2): 147~153
- 15 Abdel S H, Butt D P. [J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201(9): 401~407
- 16 于洪浩, 高文元, 孙俊才. [J]. 2005, 26(8): 1~5
- 17 Dan X, Wei P. [J]. Materials Letters, 2003, 57(6): 2970~2974
- 18 Reji T, Shoichi M, Toshiyuki M, et al. [J]. Materials Letters, 2003, 57(4): 2007~2014
- 19 Armstrong R D. [J]. Corrosion Science, 1971, 11(10): 693~697
- 20 Alvani C L, Bruzzi S, Rondinella V, et al. [J]. Journal of the European Ceramic Society, 1989, 5(5): 295~302
- 21 夏长荣, 许大刚, 高建峰 等. [J]. 功能材料, 2001, 32(3): 269~271
- 22 Kong L B, Ma J, Zhang R F. [J]. Materials Letters, 2002, 53(3): 205~210
- 23 Shi M, Liu N, Xu Y D, et al. [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2005, 169(11): 179~183
- 24 Feng L, Hegen Z, Dianzhen J, et al. [J]. Materials Letters, 2002, 53(4): 282~286

- 25 Liyan W, Xiaoyan M, Wenjun Zh, et al. [J]. Materials Letters, 2006, 60(8): 2326~2330
- 26 Li J Q, Sun W A, Ao W Q, et al. [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2006, 302(7): 463~466
- 27 Sun W A, Li J. [J]. Powder Technology, 2006, (8): 77~80
- 28 Lichtenberg F, Herrnberger A, Wiedenmann K, et al. [J]. Progress in Solid State Chemistry, 2001, 29(1): 1~70
- 29 Kutty T, Vivekanadan R. [J]. Materials Research Bulletin, 1987, (11): 1457~1465
- 30 Lihong X, Qiang L, Yiling Z, et al. [J]. Materials Science and Engineering: B, 2006, 132(8): 253~257
- 31 Xiang P, Yoshiaki K, Takaaki N, et al. [J]. Materials Letters, 2005, 59(12): 3590~3594
- 32 Masahiro Y, Akane I, Kaoru I, et al. [J]. Materials Letters, 2004, 58(11): 3536~3539
- 33 Cui X, Liu Y, et al. [J]. Chemical Engineering Journal, 2000, 78(8): 205~209
- 34 Stanly K J, IPackia S, Kumar V, et al. [J]. Materials Letters, 1999, 40(8): 118~123
- 35 Erbil A, Braun W, Kwak B S, et al. [J]. Journal of Crystal Growth, 1992, 124(11): 684~689
- 36 Wang H B, Meng G Y, Peng D K. [J]. Thin Solid Films, 2000, 368(6): 275~278
- 37 Chung S, Kwangsoo N, Lee W. [J]. Thin Solid Films, 1997, 295(2): 299~304
- 38 Robert J, Bell, Graeme J, et al. [J]. Solid State Ionics, 2000, 131(6): 211~220
- 39 Yi Y, Kyekyoon K, Hyungsoo C. [J]. Thin Solid Films, 2001, 396(9): 97~102
- 40 Javier F, Escudero S, Jean F, et al. [J]. Desalination, 2006, 199(11): 127~129
- 41 冉锐, 吴晓东, 翁端. [J]. 稀土, 2004, 25(10): 46~50
- 42 Lu C, Susanta K S. [J]. Materials Letters, 2000, 42(1): 150~154
- 43 Yang X, Chaki T K. [J]. Materials Science and Engineering B, 1996, 39(6): 123~128
- 44 Emerson R, Elson L, Edson R. [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2004, 177(6): 1994~2001
- 45 Panda P K, Sahoo B. [J]. Materials Chemistry and Physics, 2005, 93(9): 231~236
- 46 揭雪飞, 林维明, 董新法. [J]. 电源技术, 2003, 27(12): 15~19
- 47 Sung H, Lee J H, Woong J. [J]. Materials Letters, 2004, 58(10): 3161~3165
- 48 Calleja A, Segarra M, Serradilla I G, et al. [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2003, 23(8): 1369~1373
- 49 Nobuyuki K, Hiroyuki I, Masato K, et al. [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 408(2): 1026~1029
- 50 Zhang G, Liu Y, Yang X, et al. [J]. Materials Chemistry and Physics, 2006, 99(9): 88~95
- 51 Cai Z, Xing X, Yu R, et al. [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 420(8): 273~277
- 52 Simões A Z, Ramirez M A, Ries A, et al. [J]. Materials Research Bulletin, 2006, 41(8): 1461~1467
- 53 Shivakumara C. [J]. Solid State Communications, 2006, 139(7): 165~169
- 54 López-Quintela M A, Tojo C, Blanco M C, et al. [J]. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2004, 9(11): 264~278
- 55 Wang H, Thomas S, Cristina T, et al. [J]. Solid State Ionics, 2006, 139(7): 46~71
- 56 Fu C Y, Chang C, Hsu G S, et al. [J]. Materials Chemistry and Physics, 2005, 91(5): 28~35
- 57 Yoshikawa A, Ogino H, Shim J B, et al. [J]. Radiation Measurements, 2004, 38(8): 467~470

作者简介

吴跃辉:男, 1967年生, 江西丰城人, 博士研究生, 讲师。E-mail: wuyuehui - c@sina.com

收稿日期: 2006-10-30

编辑: 康莉