

水热法制备铜铁矿型氧化物材料*

周 曙 方晓东** 邓赞红 李 达

(中国科学院安徽光学精密机械研究所安徽光子器件与材料省级实验室 合肥 230031)

摘 要 铜铁矿型氧化物材料在催化剂、发光材料、太阳能电池、臭氧传感器和 *p* 型透明导电氧化物等领域有广阔的应用前景,已成为研究的热点。本文阐述了水热法制备铜铁矿材料的基本原理和特点,介绍了水热法制备纳米铜铁矿材料的最新研究进展。

关键词 水热法 铜铁矿型氧化物 纳米晶

中图分类号: O614.1 文献标识码: A 文章编号: 1005-281X(2010)02/3-0352-06

Preparation of Delafossite-Type Oxides by Hydrothermal Method

Zhou Shu Fang Xiaodong** Deng Zanhong Li Da

(Anhui Provincial Key Laboratory of Photonic Devices and Materials, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

Abstract Delafossite-type oxides have been attracted extensively attention due to its promising applications such as catalysts, luminescent materials, batteries, ozone sensor and transparent *p*-type conducting oxides. This review presents the fundamental principles and features about hydrothermal preparation of delafossite-type oxides, introducing the progress of preparation of nanomaterials with delafossite-type oxides by hydrothermal method.

Key words hydrothermal method, delafossite-type oxides, nanocrystals

Contents

- 1 Introduction
- 2 Summarize of hydrothermal physical chemistry
 - 2.1 Metal oxide hydration and aqueous cation speciation
 - 2.2 Metal oxide acid-base character
- 3 Preparation of delafossite-type oxides by hydrothermal method
- 4 Preparation of delafossite-type oxides nanomaterials by hydrothermal method

1 引言

铜铁矿结构氧化物 ABO_2 材料在 1873 年首次被 Friedel 报道, Pabst 首次合成了同样结构的

$CuFeO_2$, 其结构是由二维密堆积的一价铜离子和 $Fe^{3+}O_6$ 八面体沿 *c* 轴交替堆垛而成。其中, 每个氧离子与 4 个阳离子结合 (一个 Cu^+ 和 3 个 Fe^{3+}), 依赖于各堆积层的次序铜铁矿型材料可形成菱方“3R”和六方“2H”两种晶型, 分别属于 $R\bar{3}m$ (no. 166) 和 $P6_3/mmc$ (no. 194) 空间群, 如图 1 所示。为“3R”晶型^[1], A 位上是正一价的 Cu、Ag 等离子, B 位上一般是正三价离子, 如 Al、Ga、In、Sc、Y 等。在 *c* 轴方向上是由密排六方的 A 原子层与 BO_6 共棱八面体层交替堆垛的层状结构。其中, 每个 A 位离子与两个氧离子共价配位形成 A—O—A 的哑铃状线性结构, 每个氧离子与周围 4 个阳离子 (一个 A 位离子和 3 个 B 位离子) 构成四面体结构, 形成 sp^3 杂化轨道, 降低氧离子 2p 电子的程度。每个 B 位离子与周围 6 个氧离子形成共棱八面体配位。这种

收稿: 2009 年 3 月, 收修改稿: 2009 年 4 月

* 国家自然科学基金项目 (No. 50672097) 资助

** Corresponding author, email: xdfang@aiofm.ac.cn

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

结构很好地保持了 A 位为一价阳离子 (Ag^+ 、 Cu^+ 、 Pd^+ 和 Pt^+), B 位为三价阳离子。近年来, 由于铜铁矿型材料在催化剂、发光材料、热电材料、太阳电池、臭氧传感器和 p 型透明导电氧化物^[2-16] 等领域存在着潜在的应用而引起了人们广泛的研究。铜铁矿型氧化物特殊的阳离子结合决定了它的应用领域, A 位为 Ag^+ 和 Cu^+ (d^{10} 离子) 有利于提高它的透过率, 而 A 位为 Pd^+ 和 Pt^+ (d^9 离子) 有利于提高电导率。由于光吸收是 $d-d$ 电子跃迁造成的, 故三价的 B 位阳离子具有空的或满的 d 电子轨道时有利于提高铜铁矿材料的透明性能, 而在 d 电子轨道有部分电子填充时在太阳能电池和催化剂领域存在着应用。A 位为铜基的铜铁矿型材料一般可以通过高温固相反应来制备, 而由于贵金属氧化物有比较低的自由能, 因此贵金属氧化物 PdO 、 PtO_2 、 Ag_2O 在空气中的分解温度分别为 800°C 、 650°C 、 300°C , 而较低的分解温度导致了在固相反应中其氧化物在反应之前就会分解, 所以 A 位为贵金属的铜铁矿型氧化物不可能由高温固相法来制备, 这一难题在制备贵金属复合氧化物中也同时存在。要克服这一困难, 可以在低温或密闭的系统中合成, 与传统的高温固相反应相比较, 密闭系统是在低温下制备铜铁矿型氧化物, 并且可以制备出 4 种 A 位离子的铜铁矿型氧化物。因此很多铜铁矿型氧化物的合成依赖于这些在密闭系统下的制备方法。Shannon Rogers 和

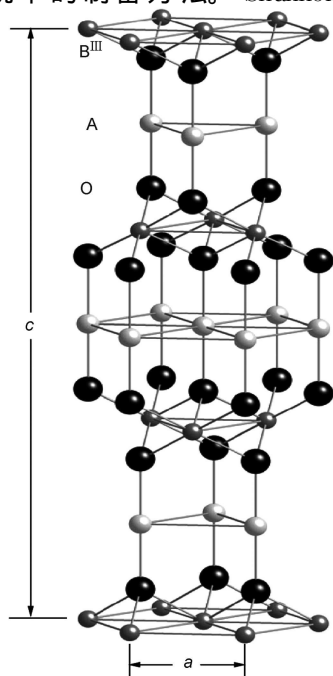


图 1 铜铁矿结构 ABO_2 的特征^[1]

Fig 1 The crystal structure of delafossite-type oxides^[1]

Prewitt 研究了这些制备方法制备铜铁矿型氧化物材料的局限性^[17]。例如通过离子交换合成 A 位为银基的铜铁矿型氧化物时会生成极稳定的氯化银而无法得到铜铁矿型氧化物; 氧化熔融反应虽然能得到铜铁矿型氧化物, 但存在杂相。对于 A 位为铜离子和银离子的铜铁矿型氧化物的合成, 碱性条件下的水热合成是非常有效的方法, 而且可以得到单相的铜铁矿材料。本文综述了水热合成铜铁矿材料, 系统地描述了水热条件下金属氧化物的溶解行为以及含水阳离子的形成对合成铜铁矿型氧化物的影响, 介绍了水热制备纳米铜铁矿型氧化物的新进展。

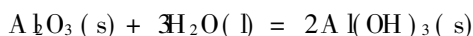
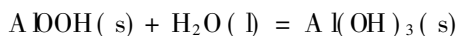
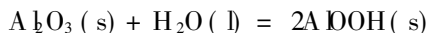
2 水热物理化学

水热法是在密闭的压力容器中, 以水为溶剂, 反应物在低温高压的条件下进行化学反应的方法。水既是压力传递的中介又是溶剂, 在水的沸点以上临界温度以下, 密闭容器中的压强随温度的升高而增大, 因此, 所选的反应温度和室温下的溶液填充度决定了发生化学反应时容器中的压强。水作为溶剂时, 其介电常数和黏度对化学反应很重要, 而这些参数随着温度的升高、压强的增大而减小^[18], 但温度的影响起主要作用。水的介电常数和黏度随温度的改变对水热合成中物相的形成、反应物的溶解度、固体颗粒的输运等有重要的影响。同时, 水热法是湿化学法制备纳米材料的方法, 是在低温高压环境下使无机或有机化合物与水化合, 通过对反应条件和物理过程的控制, 得到改进的无机物, 再过滤, 洗涤, 干燥, 从而得到高纯、超细的各类纳米材料。与其他合成纳米材料的方法相比, 水热法的独特的优点是将反应物置于特殊的环境下 (密闭、低温、高压等), 可能发生一些在通常情况下不可能发生的反应, 故可以用来制备其他方法难以制备的物相以及物质的低温同质异构结构; 同时, 可以通过控制反应条件 (如选择不同的前驱体、加入表面活性剂、控制反应温度、调整溶液的 pH 值等) 得到各种尺寸^[19, 20]、不同形貌的纳米材料。水热法制备的纳米材料具有晶粒发育完整、粒径很小且分布均匀、团聚程度较低、易得到合适化学计量比和大小的晶粒, 省去了高温煅烧和球磨, 避免了杂质的引入和结构缺陷等特点。在材料的各种制备方法中, 水热法被认为是环境污染少、成本较低、易于商业化的一种具有较强竞争力的方法。下面对水热制备铜铁矿型氧化物中所用的前驱反应物在溶液中的行为, 如金属氧化物随温度升高的水合、水解、含水阳离子的形成以及水热化学

中的一些概念做简要的概括。

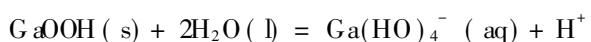
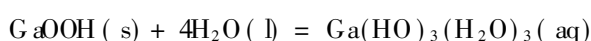
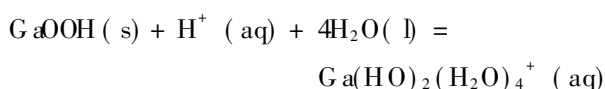
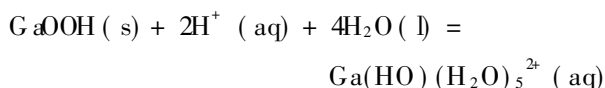
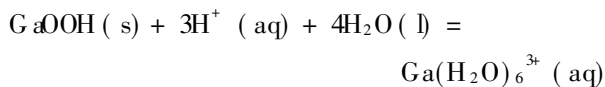
2.1 金属氧化物的水合作用和含水阳离子的形成

水作为溶剂通常与可溶解的反应物络合, 随着温度的升高, 这些络合物通过化学输运促使微晶的生长。固体金属氧化物及其相应的阳离子在水溶液中也是以络合的形式存在的。因此, 理解不同水溶液条件下的金属氧化物的行为显得尤为重要, 包括水热条件下它们的行为。尽管在室温下金属氧化物是不溶于水的, 但水合作用还是会发生。典型的例子是铝的氧化物, 其水合作用如下所示。



通常情况下, 温度的升高或压强的降低在热力学上会使得固体氧化物含水量减少, 但是在水溶液中, 温度升高时, 水的存在可以维持含水相的稳定性。相反, 金属氧化物在低温水溶液中可以稳定存在, 不会转化成在热力学上更稳定的氢氧化氧化物或氢氧化物, 而金属氧化物表面的含水层会阻止不稳定相的成核。例如在室温低压的水蒸气中氧化铝的表面会覆盖一层 AlOOH 和 Al(OH)₃, 这些表面层使氧化物钝化从而影响其溶解性能。因此, 系统研究在水热溶液中氧化物的哪种相对它的溶解起决定性的作用, 不同固体相之间的转换, 氧化物的表面层, 溶解速率以及这些性能随压强、温度、时间的变化显得尤为重要。大多数情况下, 研究对金属氧化物的溶解起决定作用的相需要很明确的条件, 目前仅对金属氧化物中比较有代表性的氧化铝和氧化镓与水的体系中哪种相起决定性的作用做了很好的描述, 而其他的金属氧化物目前还很难弄清楚。

在水溶液中, 金属氧化物不仅可以形成含水的相还会形成其他类型的样品。以镓的氧化物为例, R-GaOOH 逐级发生水解反应形成氢氧化物群, 如下所示^[21]。



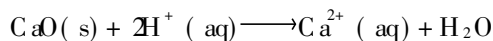
在逐级水解阶段, 络合离子所带的电荷逐渐减少, 其

最终的离子的化学性质完全改变。因此, 随着 pH 值的增加, Ga(H₂O)₆³⁺ 通过一系列的络合最终在强碱性溶液中形成 Ga(HO)₄⁻, 事实上低的络合数通常会呈现出阴离子氢氧化络合。特别是在碱性溶液中, 大多数三价阳离子都是以八面体配置的氢氧化络合离子存在于溶液中。此外, 在溶液中阳离子的浓度比较高时, 也会发生多核水解。

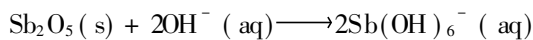
2.2 金属氧化物的酸碱性特征

根据金属氧化物在不同 pH 值的水溶液体系中的化学行为, 很容易按照它们的酸碱性特征将它们分类。通常情况下, 根据阳离子的负电性能将金属氧化物分为酸性氧化物、碱性氧化物和两性氧化物。碱性氧化物如第一族第二族元素的氧化物是以离子结合为主, 并且溶于酸, 酸性氧化物具有更多共价键结合的特征并且通常溶于碱, 对于过渡族金属, 随着其阳离子所带电荷的增加呈现出酸性特征。既有溶于酸的趋势又有溶于碱的趋势的氧化物称为两性氧化物, 如下所示^[22, 23]。

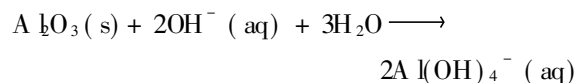
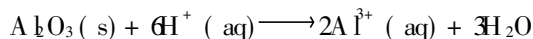
酸性氧化物



碱性氧化物



两性氧化物



将金属氧化物分为酸性氧化物、碱性氧化物和两性氧化物很好地体现出了氧化物在不同的 pH 值的水溶液中的行为。这 3 种氧化物之间没有很明确的界限, 因为金属氧化物在一定程度上同时具有酸性和碱性特征, 但大多是金属氧化物占主导地位的酸性或碱性特征掩盖了其他方面的特征。例如, 某些金属氧化物的碱性特征占主导地位, 在非酸性水溶液中形成不溶的金属氢氧化物, 然而, 在强碱性溶液中, 这些不溶的氢氧化物逐渐溶解, 这表明这些金属氧化物也存在着酸性氧化物的特征, 即在强碱性溶液中表现出两性氧化物的特征。目前已有很多方法来区分两性氧化物。对于在碱性溶液中水热合成, Lewis 和 Anthony 将两性氧化物定义为可溶于碱性水溶液并且在 200—400nm 的紫外-可见光区有强吸收的金属氧化物, 否则就称之为碱性氧化物^[24]。这种吸收是溶液中的络合物 [(M^{x+}), (OH)_z]^{xy-z} (aq) 中的氧的 π-π* 电子之间的跃迁。在水热法制备铜铁矿材料时, 可以借鉴

Lewis和 Anthony关于两性氧化物的特征与溶解性能之间的关系,事实也是如此。当反应物为两性氧化物时,可以得到铜铁矿材料;而反应物为碱性氧化物时,反应无法进行,溶液中形成稳定的金属氢氧化物。Lewis和 Anthony研究了 26种不同元素在水热条件下的各种性能,其中有 6种三价的元素将在水热制备铜铁矿材料中使用,有 7种可用于合成铜铁矿的三价元素还没有研究,而铜铁矿型氧化物中 A 位的银离子和一价的铜离子也没有研究,对于 Lewis和 Anthony没有研究的,但在合成铜铁矿材料时用到的金属氧化物溶解性能,可以结合已有的在常温和温度升高的情况下的金属氧化物在碱性溶液中的溶解数据、物种形成相图和 EH-PH 相图。

3 水热法制备的铜铁矿氧化物材料的发展

水热合成铜铁矿材料通常是以氧化物如 A_2O ($A = Cu$ 和 Ag) 和 B_2O_3 ($B=A, Sc, Mn, Fe, Ga, In$ 和 Tl), 氢氧化物如 $B(OH)_3$ ($B=A, Sc, Cr$ 和 Rh), 氢氧化氧化物如 $BOOH$ ($B=A, Fe, Co$ 和 Ni)为前驱反应物,通过控制水热反应的条件和选

择合适的矿化剂来得到铜铁矿型氧化物材料。早在 1964年 Croft Tombs和 England^[25]在温度为 400°C、压强为 2 700atm的条件下制备出了铜铁矿型的 $AgFeO_2$ 小单晶,他们是通过密闭系统(如水热条件)来阻止 Ag_2O 分解的。随后, Shannon等^[17]系统地研究了在密闭系统中(例如离子交换反应,水热反应)制备铜铁矿型氧化物,这些技术通常是在低温或熔融条件下,亦或是两者相结合的条件下合成铜铁矿型氧化物。研究发现, A 位为 Pd和 Pt的铜铁矿型氧化物可以通过离子交换反应($PdCoO_2, PdCrO_2, PdRhO_2$ 和 $PtCoO_2$)、酸性条件下的水热反应($PtCoO_2$)、氧分压下的高温反应($PdCoO_2$ 和 $PtCoO_2$)来制备,其一价的贵金属离子通常是由单质金属和二价的金属盐的反应(如 Pd和 $PdCl_2$)来产生; A 位为铜离子和银离子的铜铁矿型氧化物通常在碱性水热条件下制备。以上的这些反应通常是在水的临界温度以上, Poeppelmeier等^[26, 27]系统地研究了低温条件下合成铁矿材料,其中大多数铜铁矿型氧化物材料都可以通过低温水热制备,其结果如表 1、表 2 所示。

表 1 合成 A 位为铜基的铜铁矿氧化物的反应条件和产物^[26]

Table 1 Reaction conditions and products for the attempted synthesis of certain copper delafossite type oxides^[26]

reactant	NaOH (M)	temperature(°C)	time (h)	product
$Cu_2O + CuO + Al + Al_2O_3$	0.9	210	60	$CuAlD_2$ (3R)
$Cu_2O + 2Sc(OH)_3$	2.5	210	60	$CuScO_2$ (2H, 3R)
$Cu_2O + Ti_2O_3$	1.0	210	60	$CuTiD_2$
$Cu_2O + V_2O_3$	1.0	210	60	CuV_2O_5
$Cu_2O + 2Cr(OH)_3$	2.5	210	60	$CuCrO_2$ (3R)
$Cu_2O + 2FeOOH$	1.5	210	60	$CuFeO_2$ (2H, 3R)
$Cu_2O + Mn_2O_3$	1.5	210	60	$CuMnO_2$ (C2/m)
$Cu_2O + 2CoOH$	2.0	210	60	$CuCoO_2$ (3R), Co_3O_4
$Cu_2O + 2NiOOH$	2.0	210	60	CuO, NiO
$Cu_2O + Ga_2O_3$	0.5	210	60	$CuGaO_2$ (3R)
$Cu_2O + Y_2O_3$	2.5	210	60	$Cu_2O, Y(OH)_3$
$Cu_2O + 2Rh(OH)_3$	2.5	210	60	$CuRhO_2$ (3R)
$Cu_2O + In_2O_3$	2.5	210	60	$Cu_2O, In(OH)_3$
$Cu_2O + La_2O_3$	2.5	210	60	$Cu_2O, La(OH)_3$
$Cu_2O + Eu_2O_3$	2.5	210	60	$Cu_2O, Eu(OH)_3$
$Cu_2O + Tl_2O_3$	2.5	210	60	Cu_2O, Tl_2O_3

4 纳米铜铁矿型氧化物的水热法制备

纳米材料由于其特殊的性质近年来引起了极大的关注,但到目前为止,对纳米铜铁矿型氧化物材料的制备及性能的研究还非常有限,而且主要集中在 $CuAlO_2$ 的纳米膜^[28, 29]。近几年的研究发现,纳米

$CuAlD_2$ 具有比常态材料更加优良的光电、热电、气敏等性能,因此进行纳米铜铁矿基材料的制备成为研究热点之一。然而,由于纳米铜铁矿基材料的合成较为困难,目前关于其纳米材料的报道较少,仅涉及纳米 $CuAlO_2$ 材料的制备和性能研究。高善明等^[30]在 2006年以 $NaAlD_2$ 和 $CuCl$ 为前驱反应物在

表 2 合成 A 位为银基的铜铁矿氧化物的反应条件和产物^[26]

Table 2 Reaction conditions and products for the attempted synthesis of certain silver delafossite-type oxides^[26]

reactant	NaOH (M)	temperature (°C)	time (h)	product
Ag ₂ O + Al ₂ O ₃	0.9	210	60	AgAlD ₂ (3R)
Ag ₂ O + 2Sc(OH) ₃	2.5	210	60	AgScO ₂ (2H, 3R)
Ag ₂ O + Ti ₂ O ₃	1.0	210	60	AgTiO ₂
Ag ₂ O + V ₂ O ₃	1.0	210	60	AgV ₂ O ₅
Ag ₂ O + 2Cr(OH) ₃	2.5	210	60	AgCrO ₄ ²⁻
Ag ₂ O + 2FeOOH	1.5	180	60	AgFeO ₂ (2H, 3R)
Ag ₂ O + Mn ₂ O ₃	1.5	210	60	AgMn ₂ O ₇ · yH ₂ O
Ag ₂ O + 2CoOOH	2.0	210	60	AgCoO ₂ (3R), Co ₃ O ₄
Ag ₂ O + 2Ni(OH) ₂	2.0	210	60	AgNiO ₂ (2H, 3R)
Ag ₂ O + Ga ₂ O ₃	0.2	180	48	AgGaO ₂ (3R)
Ag ₂ O + Y ₂ O ₃	2.5	210	60	Ag ₂ O, Y(OH) ₃
Ag ₂ O + 2Rh(OH) ₃	2.5	210	60	AgRhO ₂ (3R)
Ag ₂ O + In ₂ O ₃	1.0	180	48	AgInO ₂ (3R)
Ag ₂ O + La ₂ O ₃	2.5	210	60	Ag ₂ O, La(OH) ₃
Ag ₂ O + Eu ₂ O ₃	2.5	210	60	Ag ₂ O, Eu(OH) ₃
Ag ₂ O + Tl ₂ O ₃	2.5	210	60	AgTlD ₂ (3R), Tl ₂ O ₃ , Ag

400°C的条件下采用水热法合成了 CuAlD₂ 的纳米颗粒,其纳米颗粒的平均大小为 14—16nm,并认为采用以这种纳米颗粒为原料制得的薄膜可以提高电导率。Gao 等^[31]采用水热分解法在 400°C制备出了 CuAlO₂ 的纳米晶。可以看出这些制备纳米铜铁矿型氧化物的方法其反应温度都在水的临界温度以上,而贵金属氧化物的分解温度较低,故以上的这些方法不利于 A 位为贵金属的纳米铜铁矿氧化物的制备,而低温制备纳米铜铁矿材料的报道极少。Ahmad 等^[32]在低温下采用真菌辅助合成了 CuAlD₂ 的纳米颗粒,其纳米颗粒的平均大小在 4—6nm。

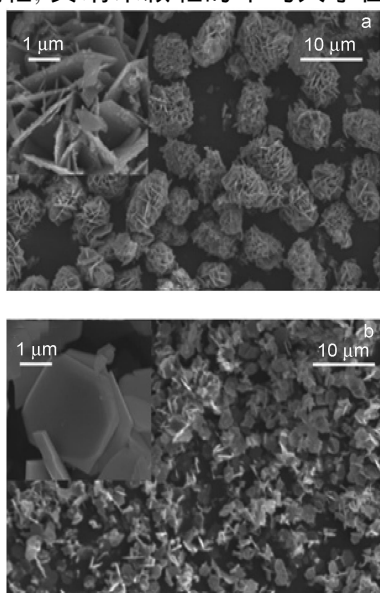


图 2 不同形貌的 CuGaO₂ 纳米晶^[33]

Fig 2 SEM photographs of CuGaO₂^[33]

Srinivasan 等^[33]采用乙二醇为还原剂,以硝酸盐为反应前驱体在低温水热条件下可控合成了铜铁矿结构的 CuGaO₂ 纳米晶,其形貌如图 2 所示。本课题组经过探索通过低温水热法制备出片状铜铁矿结构 CuCrO₂ 纳米晶如图 3 所示,从图中可以看出 CuCrO₂ 纳米晶的分布范围为 15—90nm^[34]。

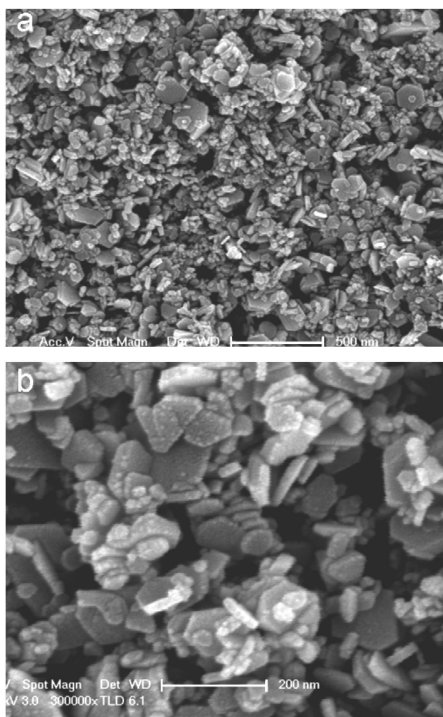


图 3 CuCrO₂ 片状纳米晶^[34]

Fig 3 SEM images of the CuCrO₂ lamellar nanocrystals with different magnification^[34]

5 结束语

目前,对铜铁矿基 ABO_2 的研究主要集中在材料合成与制备、掺杂与导电机理等方面。虽然这一系列研究已经取得了一些可喜的进展,但仍有许多问题有待解决:(1)在 p -TCO 方面,虽然其导电性能通过掺杂、退火等措施可使该类材料的性能如电学和光学性能等得以显著提高。例如, $Cu_{0.95}Mg_{0.05}O_2$ 薄膜的电导率比未掺杂的 $CuCO_2$ 薄膜提高了近 220 倍,达到 $220 S \cdot cm^{-1}$ 。但作为 p -TCO 材料,仍远低于已广泛应用的 n -TCO 材料。(2)在磁性离子掺杂研究方面,理论计算表明磁性离子掺杂的铜铁矿基材料有望成为室温稀磁半导体,但目前还没有关于铜铁矿基 ABO_2 室温铁磁性的报道。(3)在热电性能研究方面,铜铁矿基 ABO_2 普遍具有很高的 Seebeck 系数值和良好的热稳定性,与传统热电材料相比,铜铁矿基 ABO_2 的层状结构使其具有声子阻挡/电子传输的天然超晶格结构,是一类很有前途的热电材料,但其偏低的电导率导致热电优值 ZT 尚不能达到应用要求。有理论预测,通过共掺杂和结构优化,有望在该材料体系中找到 $ZT > 3$ 的材料。(4)在室温臭氧敏感性能研究方面,铜铁矿基 ABO_2 对臭氧浓度具有室温响应的特性,且这种响应具有良好的选择性和可逆性,但响应灵敏度还有待进一步提高。因此,必须对铜铁矿结构的氧化物的制备工艺及性能做进一步的研究。水热法作为制备铜铁矿材料的有效方法,其工艺简单、环境污染少、成本较低、易于商业化,是一种具有较强竞争力的方法;同时,水热法还可以制备出纳米铜铁矿型氧化物材料,这对铜铁矿型氧化物材料的研究有重要的意义。

参 考 文 献

- [1] Nie X L, Wei S H, Zhang S B. *Phys. Rev. Lett.*, 2002, 88: art no 066405
- [2] Carcia P F, Shannon R D, Bierstedt P E, Flippin R B. *J. Electrochem. Soc.*, 1980, 127: 1974—1978
- [3] Christopher J, Swamy C S. *J. Mater. Sci.*, 1992, 27: 1353—1356
- [4] Domen K, Ikeda S, Takata T, Tanaka A, Hara M, Kondo J N. *Appl. Energy*, 2000, 67: 159—179
- [5] Bessekhouad Y, Tnari M, Doumerc J P. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2003, 28: 43—48
- [6] Doumerc J P, Parent C, Chao Z J, Le Flem G, Ammar A. *J. Less-Common Met.*, 1989, 148: 333—337
- [7] Jacob A, Parent C, Boutinaud P, Le Flem G, Doumerc J P, Ammar A, Elazhari M, Elkaimani M. *Solid State Commun.*, 1997, 103: 529—532
- [8] Kusunoto K, Koduka H, Seo W S. *J. Mater. Chem.*, 2001, 11: 251—252
- [9] Banerjee A N, Maity R, Ghosh P K, et al. *Thin Solid Films*, 2005, 474: 261—266
- [10] Park K, Ko K Y, Seo W S. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2005, 25: 2219—2222
- [11] Nagaura T. *Prog. Batteries Solar Cells*, 1982, 4: 105—107
- [12] Bandara J, Yasamane J P. *Semicond. Sci. Technol.*, 2007, 22: 20—24
- [13] Zheng X G, Tanguchi K, Takahashi A. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 85: 1728—1729
- [14] Benko F A, Kofyberg F. *J. Phys. Chem. Solids*, 1984, 45: 57—59
- [15] Kawazoe H, Yasukawa M, Hyodo H, Kurita M, Yanagi H, Hosono H. *Nature*, 1997, 389: 939—942
- [16] Yanagi H, Hase T, Ibuki S, Ueda K, Hosono H. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, 78: 1583—1585
- [17] Shannon R D, Rogers D B, Prévôt C T. *Inorg. Chem.*, 1971, 10: 713—718
- [18] 施尔畏 (Shi E W), 夏长泰 (Xia C T), 王步国 (Wang B G), 仲维卓 (Zhong W Z). *无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials)*, 1996, 11(2): 193—206
- [19] Byrappa K, Adschiri T. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 2007, 53: 117—166
- [20] 赵涛 (Zhao T), 孙蓉 (Sun R), 冷静 (Leng J), 杜如虚 (Du R X), 张治军 (Zhang Z J). *化学进展 (Progress in Chemistry)*, 2007, 19(11): 1460—1466
- [21] Diakonov I I, Pokrovski G S, Benezeth P, Schott J, Dandurand J L, Escalier J. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1997, 61: 1333—1343
- [22] Klybo O V. *Catalysis by Noble Metals: Rules for Catalyst Selection*, Physical Chemistry, a Series of Monographs Vol 17. New York: Academic Press, 1970
- [23] Cotton F A, Wilkinson G, Bochmann M, Murillo C. *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th ed. New York: John Wiley, 1998
- [24] Lewis J I, Anthony C. *Educ. Chem.*, 1986, 23: 116—118
- [25] Croft W J, Tombs N C, England R E. *Acta Crystallogr.*, 1964, 17: 313
- [26] Sheets W C, Mugnier E, Bamabe A, Marks T J, Poepplmeier K R. *Chem. Mater.*, 2006, 18(1): 7—20
- [27] Sheets W C, Stampler E S, Bertoni M J, Poepplmeier K R. *Inorg. Chem.*, 2008, 47: 2696—2705
- [28] Gong H, Wang Y, Luo Y. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 76: 3959—3961
- [29] Banerjee A N, Chattopadhyay K K. *J. Appl. Phys.*, 2005, 97: art no 084308
- [30] 高善明 (Gao S M), 张江 (Zhang J), 王群 (Wang Q), 戴瑛 (Dai Y), 黄柏标 (Huang B B). *功能材料 (Functional Materials)*, 2006, 1(37): 117—119
- [31] Gao S M, Zhao Y, Gou P P, Chen N, Xie Y. *Nanotechnology*, 2003, 14: 538—541
- [32] Ahmad A, Jagadale T, Dhas V, Khan S, Patil S, Ogale S. *Adv. Mater.*, 2007, 19: 3295—3299
- [33] Srinivasan R, Chavillon B, Doussier-Brochard C, Laurent Cario L, Paris M, Jobic S. *J. Mater. Chem.*, 2008, 18: 5647—5653
- [34] Zhou S, Fang X D, Deng Z H, Li D, Dong W W, Tao R H, Meng G, Wang T, Zhu X B. *Journal of Crystal Growth*, 2008, 310: 5375—5379