

文章编号: 1004 - 0609(2005)04 - 0643 - 07

溶胶-凝胶法制备钙钛矿型纳米钛酸锶^①

张文魁, 童希立, 黄 辉, 甘永平, 黄 娜
(浙江工业大学 化学工程与材料学院, 杭州 310014)

摘 要: 以硝酸锶和钛酸丁酯为原料, 采用溶胶-凝胶法制备了钙钛矿型纳米 SrTiO₃。采用红外光谱、差热分析、X 射线衍射、扫描电镜及紫外吸收等测试手段, 研究了影响溶胶-凝胶过程的诸因素, 对制备的 SrTiO₃ 粉体的结构和性质进行了表征。结果表明: 乙醇、冰醋酸、水、丙三醇、温度及 pH 值均对溶胶-凝胶过程有明显影响, 其中反应温度对胶体形成时间长短和胶体质量影响最明显。钙钛矿型 SrTiO₃ 晶体于 650 °C 时生成, 随着热处理温度的升高, 粉体的物相组成将发生变化, 粉体的尺寸也有所增加, 相应的紫外吸收峰也出现红移现象。

关键词: 钙钛矿型催化剂; 钛酸锶; 溶胶-凝胶; 晶体结构

中图分类号: TB 321

文献标识码: A

Preparation of perovskite-type nano-SrTiO₃ by sol-gel process

ZHANG Wen-kui, TONG Xi-li, HUANG Hui, GAN Yong-ping, HUANG Na
(College of Chemical Engineering and Material Science,
Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: By using Sr(NO₃)₂ and Ti(OBu)₄ as raw materials, nano-sized SrTiO₃ powder was prepared by the sol-gel process. By means of IR, TG-DTA, XRD, SEM and UV analysis, the different factors affecting the sol-gel process were investigated, and the crystal structure and characteristics of the as-prepared SrTiO₃ powder were analyzed. The experimental results show that the factors including alcohol, acetic acid, water, propyl alcohol, temperature and pH value have obvious influence in sol-gel process, especially, in which the reaction temperature is the most important factor for the gelation time and quality of the gel. Perovskite SrTiO₃ is formed at heat treatment temperature of 650 °C. With the increase of heat treatment temperature, the phase abundance of SrTiO₃ is improved and the SrTiO₃ crystal grows as well. A red shift phenomenon is observed in UV spectrum for the corresponding powder.

Key words: perovskite catalyst; strontium titanate; sol-gel; crystal structure

钛酸锶(SrTiO₃)具有典型的钙钛矿型结构, 是一种用途广泛的电子功能陶瓷材料, 具有介电常数高、介电损耗低、热稳定性好等特点, 广泛应用于电子、机械和陶瓷工业^[1]。同时, 作为一种功能材料, 钛酸锶具有禁带宽度高(3.2 eV)、光催化活性优良等特点, 在光催化分解水制氢^[2]、光催化降解有机污染物^[3]和光化学电池^[4]等光催化领域也得到了广泛的应用。为了提高 SrTiO₃ 的光催化活性, 将 SrTiO₃ 进行纳米化是一种有效的途径, 近年来

国内外已经研究了许多制备纳米 SrTiO₃ 的新方法^[5-11]。本文作者采用溶胶-凝胶技术, 以硝酸锶和钛酸丁酯为原料, 在低温下合成了高纯、超细单一钙钛矿型 SrTiO₃ 粉末作为光化学电池用光催化剂, 并对其影响因素和基本特性进行了初步研究。

1 实验

将硝酸锶溶解在水和冰醋酸的混合液中, 形成

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50201016, 50402020)

收稿日期: 2004-09-08; 修订日期: 2004-12-14

作者简介: 张文魁(1969-), 男, 博士, 教授。

通讯作者: 张文魁, 教授; 电话: 0571-88320394; 传真: 0571-88320394; E-mail: echem@zjut.edu.cn

均匀透明的溶液 A。将钛酸丁酯均匀分散在无水乙醇中形成溶液 B。再把溶液 B 滴到溶液 A 中, 并不断搅拌, 滴完后加入丙三醇继续搅拌 0.5 h, 然后静置成胶, 在 60 °C 水浴锅中干燥, 最后在马弗炉中煅烧获得 SrTiO₃ 粉体。实验中采用的原料均为分析纯试剂。

样品的 X 射线衍射实验采用 Thermo ARL SCINTAG X'TRA 粉末衍射仪, Cu K_α 辐射, 连续扫描方式采样, 扫描速度为 2.4(°)/min, 2θ 角度扫描范围为 15°~70°。扫描电镜实验在 Hitachi S-4700 II 型扫描电子显微镜上进行。

干凝胶的红外吸收光谱采用 Nicolet 公司的 NEXUS 670 红外光谱仪测定, KBr 压片。干凝胶的差热分析实验采用美国 PE 公司的 Pyris diamond TG/DTA 测试仪, N₂ 气氛, 升温速度为 10 °C/min, 气体流速为 100 mL/min, 环境温度为 25 °C。

SrTiO₃ 粉末的紫外吸收测试采用 VARIN CARY-50 紫外吸收光谱仪, 将纳米 SrTiO₃ 粉末溶解在无水乙醇中, 用超声波分散 5 min, 然后进行紫外吸收特性测试。

2 结果与讨论

2.1 影响溶胶-凝胶法制备 SrTiO₃ 的因素

在溶胶-凝胶过程中, 金属醇盐的水解和缩聚是最重要的反应, 两者同时发生, 金属醇盐的水解和缩聚反应是均相溶液转变为溶胶的根本原因^[12]。YAN 等^[13]认为水解和缩聚过程主要受相应的溶剂浓度、冰醋酸及水等因素影响。实际上, 溶液的 pH 值、反应温度等因素也会对金属醇盐的水解和缩聚反应产生明显影响。因此, 本实验在参考前人结果的基础上^[13], 通过改变单一影响因素的大小来评价该参数对溶胶-凝胶法制备 SrTiO₃ 的影响。

2.1.1 乙醇

无水乙醇是一种很好的分散剂, 表面张力小, 有利于后期三维网状胶体的干燥。取 Sr(NO₃)₂ 和 Ti(OBu)₄ 各 0.01 mol, CH₃COOH 20 mL, H₂O 20 mL, 温度 20 °C, 甘油 6 mL, 通过改变无水乙醇的量研究其对成胶时间的影响, 结果列于表 1。

无水乙醇的主要作用是分散 Ti(OBu)₄ (见表 1), 当无水乙醇量不足时, Ti(OBu)₄ 将与空气中的水分反应, 使溶液变浑; 而当无水乙醇与冰醋酸的比例超过 1:2 后, 进一步增加乙醇的量对成胶时间的影响不大。

表 1 乙醇量与成胶时间的关系

Table 1 Relationship between gelation time and amount of C₂H₅OH

V(C ₂ H ₅ OH)/mL	Gelation time/min	Solution state
0		Turbid
5		Turbid
10	11	Transparent
20	10	Transparent
30	15	Transparent
40	14	Transparent
50	15	Transparent

2.1.2 冰醋酸

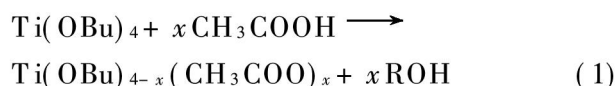
冰醋酸是溶胶-凝胶法制备 SrTiO₃ 的主要溶剂, 作为螯合剂来控制金属醇盐的水解和缩聚反应的速率。取 Sr(NO₃)₂ 和 Ti(OBu)₄ 各 0.01 mol, CH₃CH₂OH 40 mL, H₂O 20 mL, 甘油 6 mL, 温度为 40 °C, 通过改变冰醋酸的量研究其对成胶时间的影响, 结果列于表 2。

表 2 冰醋酸加入量与成胶时间的关系

Table 2 Relationship between gelation time and amount of CH₃COOH

V(CH ₃ COOH)/mL	Gelation time/h	Solution state
0		Turbid
5		Turbid
10	1	Half transparent
20	3	Half transparent
30	4	Transparent
40	5	Transparent
50	11	Turbid
80		Turbid

由表 2 可见, 随着冰醋酸浓度的增加, 成胶时间不断延长, 这是由于醋酸根的负离子具有强亲核性, 而 Ti(OBu)₄ 具有强亲电性, 因此醋酸与 Ti(OBu)₄ 发生如下反应:



醋酸根逐步取代 Ti(OBu)₄ 中的一 OBu 形成二配位基团, 反应进程取决于溶液中的醋酸含量。所形成的 Ti(OBu)_{4-x}(CH₃COO)_x 比 Ti(OBu)₄ 难以水解缩聚, 因此凝胶时间延长。当冰醋酸量过少时, 过量的 Ti(OBu)₄ 将同 H₂O 反应生成 TiO₂·H₂O 沉淀, 使溶液变浑浊; 而冰醋酸的量过多时,

最终将生成 $Ti(CH_3COO)_4$ 沉淀, 也使得溶液变浑浊。

2.1.3 水

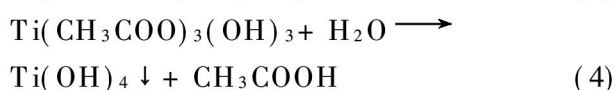
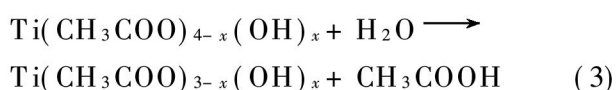
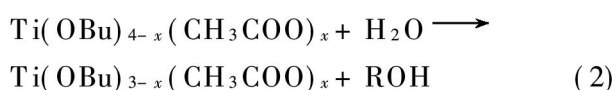
在溶胶-凝胶过程中, 水可以溶解原料盐, 并使溶胶和凝胶得以形成。同样取 $Sr(NO_3)_2$ 和 $Ti(OBu)_4$ 各 0.01 mol, CH_3COOH 20 mL, CH_3CH_2OH 40 mL, 甘油 6 mL, 温度为 40 °C, 通过改变水的加入量来研究其对成胶时间的影响, 结果列于表 3。

表 3 水加入量与成胶时间的关系

Table 3 Relationship between gelation time and amount of H_2O

$V(H_2O)/mL$	Gelation time/h	Solution state
10		
20	0.50	Transparent
30	0.25	Transparent
40	1.50	Transparent
50	2.00	Transparent
60	5.00	Transparent
70		Turbid

由表 3 可见, 成胶时间先随水量增加而减小, 然后随水量增加而延长, 最后溶液变浑浊。 $-OH$ 基团易于取代 $-OBu$ 基团, 有利于分子间聚合, 加快成胶步骤。当水量少时, 发生 $-OH$ 基团取代 $-OBu$ 基团的反应, 如式(2)所示。当水量继续加大时, 将发生 $-OH$ 基团取代 $-CH_3COO$ 基团的反应, 使分子间聚合速度减慢, 导致成胶时间延长。当水量过多时, 将生成 $Ti(OH)_4$ 沉淀, 使溶液变浑浊, 反应式如下:



2.1.4 丙三醇

丙三醇是一种醇盐粒子的有机添加剂, 具有强粘性、吸附性和低的挥发性。取 $Sr(NO_3)_2$ 和 $Ti(OBu)_4$ 各 0.01 mol, CH_3COOH 20 mL, CH_3CH_2OH 40 mL, H_2O 20 mL, 温度为 20 °C, 通过改变丙三醇的加入量研究其对成胶时间的影响, 结果列于表 4。

从表 4 可以看出, 当不加入丙三醇时, 溶液稳

表 4 丙三醇加入量与成胶时间的关系

Table 4 Relationship between gelation time and amount of propyl alcohol

$V(\text{Propyl alcohol})/mL$	Gelation time/h	Solution state
0		
5	4	Transparent
10	3	Transparent
15	5	Transparent
20	7	Transparent

定不成胶, 这是由于凝胶的形成是通过溶胶中单体间的聚合完成的, 而聚合只有在单体间相互接触时才能发生^[14]。不存在丙三醇时, 单间接触少且不稳定, 聚合现象不易发生, 分子间的聚合-分离是可逆的, 反应没有超过溶胶-凝胶的转变点^[15]。加入丙三醇后, 将吸附溶胶中的单体, 使单体易接触且不易分开, 反应将超过溶胶-凝胶的转变点, 最终形成凝胶。从表 4 中还看出, 成胶时间随着丙三醇量的增加先减少随后上升, 可能是由于开始时少量的丙三醇可吸附水和胶粒, 并抑制冰醋酸的挥发, 促进水解缩聚反应; 但随着丙三醇量的加大, 它将与醇盐之间发生醇解反应, 生成金属醇盐并产生分子缔合, 比原来的金属醇盐更难水解, 从而使成胶时间延长。

2.1.5 温度

取 $Sr(NO_3)_2$ 和 $Ti(OBu)_4$ 各 0.01 mol, CH_3COOH 20 mL, CH_3CH_2OH 40 mL, H_2O 20 mL, 丙三醇 6 mL, 研究温度对成胶时间的影响, 结果列于表 5。

表 5 温度对成胶时间的影响

Table 5 Effect of temperature on gelation time

Temperature/ °C	Gelation time/min
10	600
20	210
40	60
60	35
70	12
80	5

由表 5 可见, 随着温度的升高, 成胶时间迅速缩短, 表明温度对成胶时间的影响比其他因素更明显。温度升高, 将增强粒子的热运动和相互之间的接触, 促进水解和缩聚反应。同时, 溶胶-凝胶过程是吸热过程, 温度升高, 可促进反应进行, 因此提高温度可大幅度减少成胶时间。但温度过高, 将发

生多种形式的水解-聚合反应,同时使胶体开裂,影响胶体的质量。因此,溶胶-凝胶过程中,不宜采用太高的温度,一般取 40 °C 以下较合适。

2.1.6 pH 值

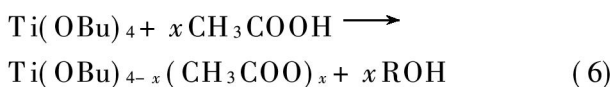
取 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ 各 0.01 mol, CH_3COOH 20 mL, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 40 mL, H_2O 20 mL, 丙三醇 6 mL, 温度为 20 °C, 通过加减 HNO_3 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 来研究 pH 值对溶胶-凝胶过程的影响,结果列于表 6。

表 6 pH 值对成胶时间的影响

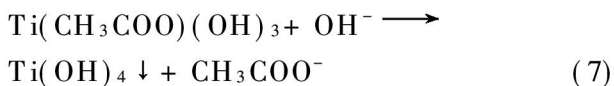
Table 6 Effect of pH on gelation time

pH	Gelation time/h	Solution state
1		Transparent
2	16	Transparent
3	8	Transparent
4	6	Transparent
5	3	Light blue
6		Turbid

由表 6 可见,当 $\text{pH} \leq 1$ 或 $\text{pH} \geq 6$ 时,不能形成胶体。当 $2 < \text{pH} < 6$ 时,成胶时间随 pH 值升高而缩短,表明 H^+ 浓度过高将限制 CH_3COO^- 产生,使以下反应难以发生:



因此 pH 过小时,不能形成胶体。而 pH 值增大时,此反应加快,使成胶时间缩短。但是当 pH 值超过一定范围时,将发生如下反应:



从而使溶液变浑浊,因此 pH 值对溶胶-凝胶过程的影响非常重要。

2.1.7 影响溶胶-凝胶法制备 SrTiO_3 的各因素评价

通过以上各因素的分析 and 比较,乙醇、冰醋酸、水、丙三醇、温度及 pH 值均对溶胶-凝胶过程有明显影响,其中反应温度对胶体形成时间和胶体质量影响最明显,提高溶胶-凝胶过程的反应温度,可大幅度降低成胶时间。因此,要获得优质的前驱体,在确定乙醇、冰醋酸、水、丙三醇及 pH 值等因素的前提下,需要严格控制反应温度。

2.2 凝胶的红外吸收光谱分析

图 1 所示为前驱体和 700 °C 热处理 2 h 后制备

的 SrTiO_3 粉末的红外吸收光谱。可见,前驱体在 2920 cm^{-1} 附近出现的吸收峰对应 CH_3 和 CH_2 基团的伸缩振动吸收峰, 3400 cm^{-1} 左右是 OH^- 伸缩振动峰。700 °C 热处理 2 h 后, 2920 cm^{-1} 附近出现的吸收峰则几乎消失, 3400 cm^{-1} 左右的吸收峰也明显减弱且向高频偏移,表明热处理后有机物基本分解,氢键作用明显减弱。 CH_3COOH 的两个吸收峰对应图中的 1719.91 cm^{-1} 和 1268.31 cm^{-1} 位置, 550.09 cm^{-1} 左右位置的峰是 $\text{Ti}-\text{O}$, $\text{Sr}-\text{O}$ 键振动峰。在 1650 cm^{-1} 和 1200 cm^{-1} 之间则是 COO^- 根与 Sr 或 Ti 结合振动峰。前驱体在 1400 cm^{-1} 和 800 cm^{-1} 之间的大量峰存在,说明凝胶中含有大量的烷基团、醋酸以及醋酸根,这些基团在 700 °C 热处理 2 h 后基本分解完毕。

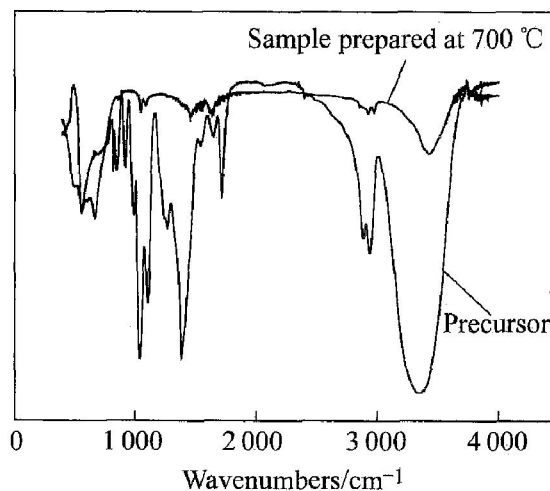


图 1 前驱体和 700 °C 热处理 2 h 后制备的 SrTiO_3 的红外吸收光谱

Fig. 1 IR spectra of precursor and SrTiO_3 powder prepared at 700 °C for 2 h

2.3 干凝胶的差热分析

图 2 所示为干凝胶的 TG—DTA—DTG 曲线。图中 w_s 为样品的质量分数,整个过程可以分为 5 个阶段: 1) $50 \sim 150 \text{ °C}$, 样品质量损失率为 2.38%, 这是干凝胶的脱水过程; 2) $150 \sim 400 \text{ °C}$, 样品质量损失率为 20.12%, 主要是有机物的热分解,如冰醋酸,正丁醇,丙三醇等,因此在 DTG 上有许多杂峰; 3) $400 \sim 560 \text{ °C}$, 样品质量损失率为 1.32%, 残留有机物的进一步分解,质量损失少; 4) $560 \sim 680 \text{ °C}$, 样品质量损失率为 11.49%, 对应 DTA 曲线上 650 °C 处的吸热峰是 SrCO_3 和 TiO_2 反应生成 SrTiO_3 晶体和放出 CO_2 气体的吸热峰; 5) $680 \sim 800 \text{ °C}$, 样品质量损失率仅为 0.51%, 表明样品已基本稳定。

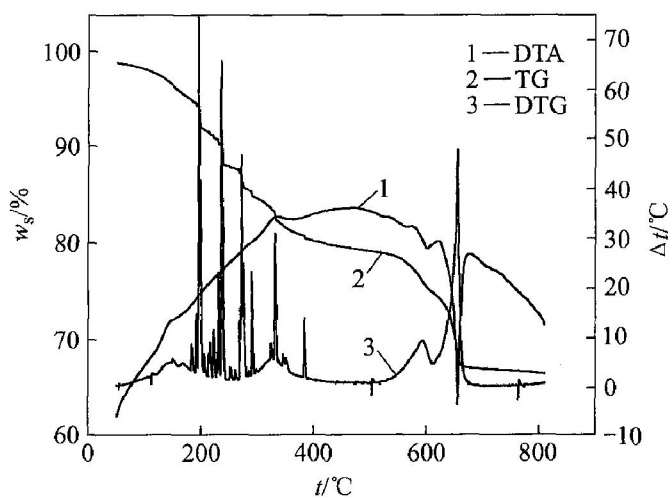


图 2 干凝胶的 TG—DTA—DTG 曲线

Fig. 2 TG—DTA—DGT cuves of drying gel

2.4 SrTiO₃ 粉末的 X 射线衍射和原子力显微镜分析

图 3 所示为不同温度处理后的钛酸锶凝胶的 X 射线衍射谱。可见, 前驱体的热处理温度低于 400 °C 时, 得到的样品为非晶态, 同时 X 射线衍射谱中有 Sr(NO₃)₂ 衍射峰存在, 表明 Sr(NO₃)₂ 尚未完全分解。热处理温度为 600 °C 时, 出现部分的 SrTiO₃ 衍射峰, 表明此温度下钙钛矿型结构 SrTiO₃ 开始生成, 同时 Sr(NO₃)₂ 的衍射峰完全消失, 说明 Sr(NO₃)₂ 已经分解完。但同时样品中 SrCO₃ 对应的衍射峰达到最强, 说明 SrCO₃ 不仅已经形成而且是产物中的主要成分。热处理温度超过 700 °C 后, SrCO₃ 的衍射峰逐渐减弱, 在 1000 °C 时基本完全消失, 表明 SrCO₃ 已完全分解。SrTiO₃ 的衍射峰强度随着温度升高不断增强, 衍射峰的半峰宽变窄, 表明 SrTiO₃ 的结晶性提高。SrTiO₃ 的晶粒大小根据 Scherrer 公式计算^[15]:

$$D = 0.89 \lambda B \cos \theta \quad (9)$$

式中 λ 为 X 射线的波长; θ 为半衍射角; B 为衍射线的本征加宽度。

根据式(9), 可以计算出经过 800 °C 热处理 1 h 后得到 SrTiO₃ 粉末, 垂直于 (110)、(200)、(211) 晶面的晶粒平均厚度分别为 19.7、14.7、14.9 nm, 制得的晶体为纳米级。

图 4 所示为热处理温度对 SrTiO₃ 晶格常数的影响。随着热处理温度的升高, SrTiO₃ 的晶格参数有增大的倾向, 表明热处理温度的升高促进晶体生长。图 5 所示为 700 °C 热处理 2 h 后制备的 SrTiO₃ 粉末的原子力显微镜照片。可见, 热处理后的 SrTiO₃ 粉末有团聚现象(图 5(a)), 经过超声波分

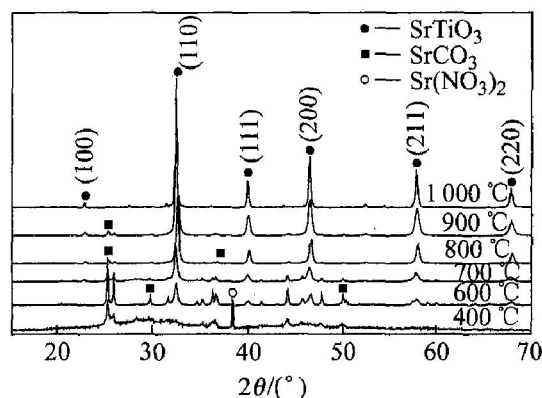
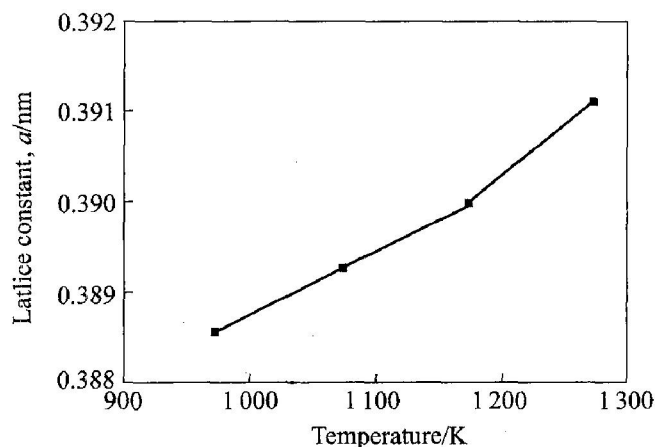


图 3 凝胶热处理时间为 1 h 时不同温度处理后钛酸锶凝胶的 X 射线衍射谱

Fig. 3 XRD patterns of strontium titanate prepared at different temperatures for 1 h

图 4 热处理温度对 SrTiO₃ 晶格常数的影响Fig. 4 Effect of heat treatment temperature on lattice constant of SrTiO₃

散后, 团聚的 SrTiO₃ 粉末被分散成单一的颗粒, 平均粒径约为 180 nm(图 5(b))。

2.5 SrTiO₃ 粉末的紫外分析

图 6 所示为不同温度下制备的 SrTiO₃ 粉末的紫外吸收光谱。结果表明, 本实验制备的 SrTiO₃ 粉末在紫外区 200~220 nm 区域存在明显的吸收峰。对 600 °C 热处理的样品, 其吸收峰位置约为 203.6 nm, 当热处理温度为 700~900 °C 时, 吸收峰的位置向长波方向偏移, 分别约为 204.5、204.8 和 205.1 nm, 且吸收峰的强度也随着热处理温度的升高而增加, 表明 SrTiO₃ 粉末的紫外光最大吸收位置发生红移。根据纳米材料的量子尺寸效应可知, 随着粒子尺寸减少, 吸收峰将会发生蓝移, 而粒子尺寸增加, 则吸收峰发生红移。本实验结果表明, 随着温度升高, 晶体生长造成晶粒变大, 因此, 吸收

峰发生红移, 与紫外吸收的结果一致。

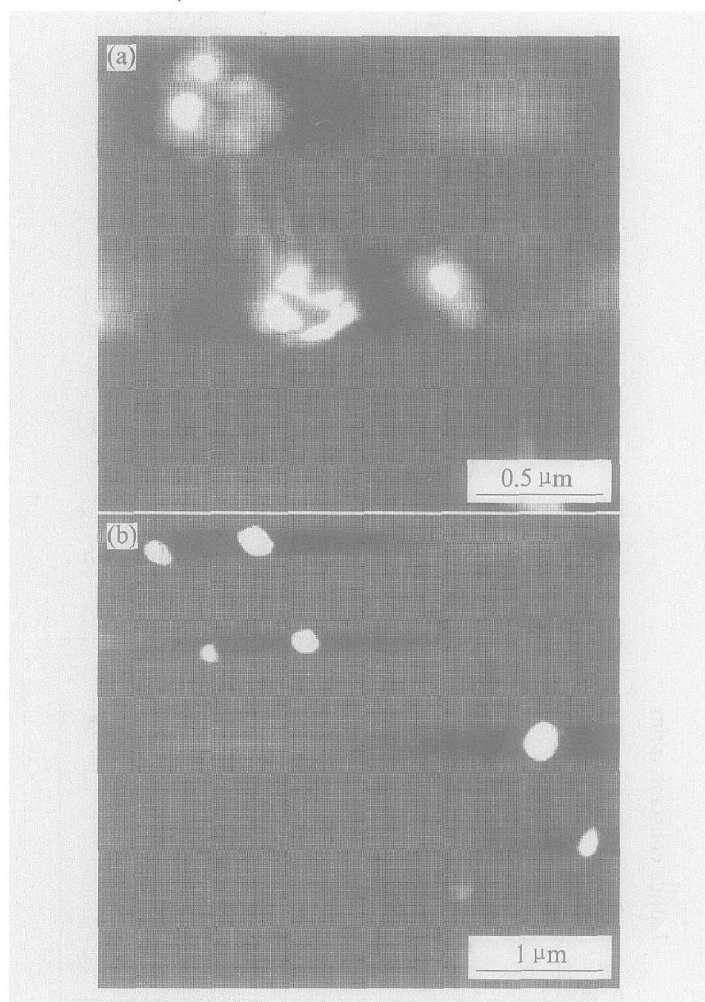


图 5 700 °C 热处理 2 h 后制备的 SrTiO₃ 粉末的原子力显微镜像

Fig. 5 AFM images of SrTiO₃ powder prepared at 700 °C for 1 h
(a) —Aggregation; (b) —After dispersion

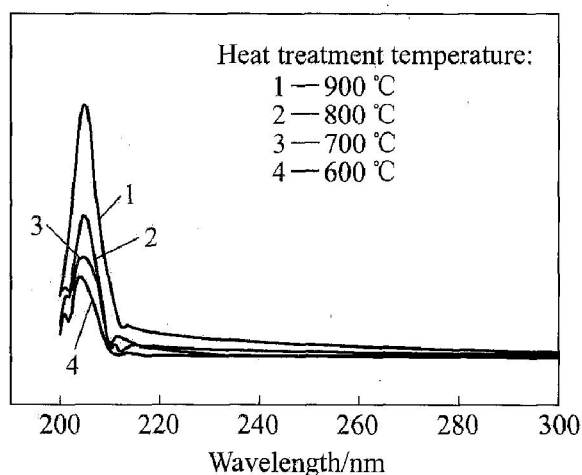


图 6 不同温度热处理后 SrTiO₃ 粉末的紫外吸收光谱

Fig. 6 UV spectra of SrTiO₃ powder heat-treated at different temperatures for 1 h

3 结论

1) 纳米 SrTiO₃ 粉体可以通过溶胶-凝胶法制得, 乙醇、冰醋酸、水、丙三醇、温度及 pH 值均对溶胶-凝胶过程有明显影响, 其中反应温度对胶体形成时间和胶体质量影响最明显, 提高溶胶-凝胶过程的反应温度, 可大幅度降低成胶时间。因此, 要获得优质的前驱体, 在乙醇、冰醋酸、水、丙三醇及 pH 值等因素确定的前提下, 需要严格控制反应温度。

2) 溶胶-凝胶法制备的 SrTiO₃ 粉体粒径分布均匀, 随着热处理温度的升高, SrTiO₃ 粉体的晶型更加完整, 颗粒度和晶格常数增大, 相应的紫外光最大吸收位置发生红移。

REFERENCES

- [1] Sabolsky E M, Jame A R, Kowom S, et al. Piezoelectric properties of <001> textured Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃[J]. Appl Phys Lett, 2001, 78(17): 2551 - 2553.
- [2] Avudaithai M, Kutty T R N. Ultrafine powders of SrTiO₃ from the hydrothermal preparation and their catalytic in the photolysis of water[J]. Materials Research Bulletin, 1987, 22(5): 641 - 650.
- [3] Kato H, Kudo A. Visible-light-response and photocatalytic activities of TiO₂ and SrTiO₃ photocatalysts codoped with antimony and chromium[J]. J Phys Chem B, 2002, 106: 5029 - 5034.
- [4] Akuto K, Sakurai Y A. Photochargeable metal hydride/air battery[J]. J Electrochem Soc, 2001, 148(2): A121 - A125.
- [5] ZHANG Shi-cheng, LIU Jia-xiang, HAN Yue-xin, et al. Formation mechanism of SrTiO₃ nanoparticles under hydrothermal conditions[J]. Material Science and Engineering B, 2004, 110: 11 - 17.
- [6] LIU Hai-xing, SUN Xiao-qin, ZHAO Qing-lin, et al. The syntheses and microstructures of tabular SrTiO₃ crystal[J]. Solid-state Electronics, 2003, 47: 2295 - 2298.
- [7] WANG Jir-shu, YIN Shu, Komatsu M, et al. Preparation and characterization of nitrogen doped SrTiO₃ photocatalyst[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A, 2004, 165: 149 - 156.
- [8] Wang X W, Zhang Z Y, Zhou S X. Preparation of nanocrystalline SrTiO₃ powder in sol-gel process[J].

- Material Science and Engineering B, 2001, 86: 29 - 33.
- [9] Selvaraj U, Alamanda V, Sridhar K, et al. Sol-gel processing of oriented SrTiO₃ thin films[J]. Materials Letters, 1995, 23: 123 - 137.
- [10] Poth J, Haberkorn R, Beck H P. Combustion-synthesis of SrTiO₃[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2000, 20: 707 - 713.
- [11] GAO Yan-feng, Yoshitake M, Tetsu Y, et al. Preparation of SrTiO₃ thin films by the liquid phase deposition[J]. Materials Science and Engineering B, 2003, 99: 290 - 293.
- [12] 周祖康, 顾惕人, 马季铭. 胶体化学基础[M]. 北京: 北京大学出版社, 1987. 321.
- ZHOU Zu-kang, GU Ti-ren, MA Ji-ming. Basis of Collochemistry [M]. Beijing: Beijing University Press, 1987. 321.
- [13] YAN Xi-ru, WANG Jun-zhen, WANG Jia-ping, et al. The preparation of perovskite type strontium titanate by sol-gel process[J]. Transactions of Tianjin University, 1995, 1(2): 139 - 144.
- [14] YAN Hong-wei, YUAN Qi-hua, OUYANG Shi-xi, et al. Preparation of pure PbTiO₃ powder by sol-gel technique[J]. Functional Materials, 1994, 25(4): 338.
- [15] 张志焜, 崔作林. 纳米技术和纳米材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 2000. 134.
- ZHANG Zhi-kun, CUI Zuolin. Nanotechnology and Nanomaterials[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2000. 134.

(编辑 陈爱华)