

## 碱液回流老化 $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ 制备纳米晶 $\text{ZrO}_2$ 的影响因素

尹双凤 李莉 王恒秀 徐柏庆\*

(清华大学化学系 一碳化学与化工国家重点实验室 北京 100084)

**摘要** 通过考察回流老化所用的碱液( $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{NaOH}$  和  $\text{KOH}$ ) 介质和容器材质(玻璃和 Teflon) 对  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  凝胶及其焙烧产物  $\text{ZrO}_2$  的组织/ 结构和热稳定性的影响, 研究了杂质元素掺杂和凝胶溶解 - 再沉淀等因素在形成高表面积纳米晶  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  /  $\text{ZrO}_2$  过程中的作用. 在 Teflon 容器中, 以  $\text{NH}_4\text{OH}$  为介质 ( $\text{pH} = 11.5$ ) 的回流老化对  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  /  $\text{ZrO}_2$  的性质无明显影响. 而使用玻璃容器则可显著提高  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  /  $\text{ZrO}_2$  的表面积、孔容和抗烧结性质, 并在 800 获得小晶粒 (5 ~ 7 nm) 四方晶相  $\text{ZrO}_2$  纳米晶材料; 在 DTA 曲线上  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  转变成  $\text{ZrO}_2$  晶体的温度由回流老化前的 463 提高到 810 ~ 840 . 在以  $\text{KOH}$  和  $\text{NaOH}$  为介质 ( $\text{pH} = 13$ ) 的实验中, 使用玻璃容器得到与以  $\text{NH}_4\text{OH}$  为介质时相类似的结果; 但在 Teflon 容器中只形成低表面积和较大尺寸 (约 20 nm) 以单斜相为主的混合晶相  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ , 其在 800 焙烧后形成大晶粒 (35 nm) 单斜相  $\text{ZrO}_2$ . 样品的元素分析结果清楚地揭示出使用玻璃容器时有  $\text{SiO}_2$  从器壁溶解掺杂进入  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  凝胶. 样品的表面积和孔容与杂质  $\text{Si}^{4+}$  含量之间有顺变关系, 表明  $\text{Si}^{4+}$  掺杂是形成高表面积和大孔容  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  /  $\text{ZrO}_2$ 、提高  $\text{ZrO}_2$  晶化温度以及稳定小晶粒四方晶相  $\text{ZrO}_2$  的最主要因素. 在不发生  $\text{Si}^{4+}$  掺杂前提下,  $\text{K}^+$  和  $\text{Na}^+$  的存在可促进  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  形成结晶, 但对高温下  $\text{ZrO}_2$  组织的稳定性影响不大. 此外,  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  凝胶的溶解 - 再沉淀和骨架网络有序化也是回流老化影响  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  /  $\text{ZrO}_2$  组织的重要因素.

**关键词**  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  水凝胶, 二氧化锆纳米晶, 纳米氧化物的制备, 硅掺杂, 高表面积

## Effects of $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ Reflux-Digestion on the Preparation of $\text{ZrO}_2$ Nanocrystals

YIN, Shuang-Feng LI, Li WANG, Heng-Xiu XU, Bo-Qing\*

(State Key Laboratory of C<sub>1</sub> Chemistry & Technology, Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084)

**Abstract** The container materials (glass and Teflon) employed for reflux-digesting  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  gel in basic ( $\text{NH}_4\text{OH}$ :  $\text{pH} = 11.5$ ,  $\text{NaOH}$  and  $\text{KOH}$ :  $\text{pH} = 13$ ) solutions were shown to dramatically affect the texture, crystal phase and thermal stability of the  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  and its calcined (600 ~ 800 )  $\text{ZrO}_2$  products. Digestion in the glass container (Gpreparation) led to prominent enhancement of the surface area, porosity and thermal stability of  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  /  $\text{ZrO}_2$  samples. And, the crystallization temperature on the sample DTA (differential thermal analysis) curves was shifted from ca. 460 of the undigested  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  to 800 ~ 840 of the digested ones. These effects were independent of the nature of the employed bases ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{NaOH}$  and  $\text{KOH}$ ), and small tetragonal crystallites (5 ~ 7 nm) were always obtained after the calcination at 800 . In comparison, little effects were observed for the samples digested in the Teflon container (Tpreparation). Elemental analysis revealed that incorporation into  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  gel of  $\text{SiO}_2$  impurity from the glass container happened during the digestion. The surface area and pore volume of the  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  and  $\text{ZrO}_2$  samples increased linearly with the amount of  $\text{Si}^{4+}$ -ions in the solids. The incorporated  $\text{Si}^{4+}$ -ions prevented the crystallization of  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  up to temperature higher than 600 , but they induced a stabilization of very small (5 ~ 7 nm) tetragonal crystallites after the calcination at 800 . This role of the  $\text{Si}^{4+}$ -impurity was further confirmed with authentic  $\text{SiO}_2$ -containing  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  gels prepared by coprecipitation of  $\text{ZrOCl}_2$  and  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  in the Teflon container (ZS-preparation). When there was no incorporation of  $\text{Si}^{4+}$ -ions (i. e. in the Tpreparation), the

incorporation of alkali ions from NaOH or KOH solution could result in formation of low surface area ( $65 \sim 70 \text{ m}^2/\text{g}$ )  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  crystallites (*ca.* 20 nm) with mixed monoclinic and tetragonal phases. But, the incorporated alkali ions showed little effect on the texture and crystal size of the calcined ( $600 \sim 800$ )  $\text{ZrO}_2$ . In addition, dehydration and dissolution-precipitation of  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  gel during the digestion also affected the texture and crystal size of  $\text{ZrO}_2$  but the effect was much less important than the incorporation of  $\text{Si}^{4+}$ -ions.

**Keywords**  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  hydrogel, zirconia nanocrystals, preparation of oxide nanoparticles, silicon doping, high surface area

二氧化锆( $\text{ZrO}_2$ )是颇具特色的多功能材料,是唯一同时具有酸性、碱性、氧化性和还原性的金属氧化物<sup>[1,2]</sup>. 研制粒度均匀,团聚弱的纳米  $\text{ZrO}_2$  是获取高性能氧化锆材料的前提<sup>[3~5]</sup>. 常规方法制备的  $\text{ZrO}_2$  在高温下易发生相变和烧结,如  $500 \sim 600$  焙烧的常规  $\text{ZrO}_2$  的表面积只有  $30 \sim 70 \text{ m}^2/\text{g}$ . 掺杂  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  等离子或改变制备方法可在一定程度改变  $\text{ZrO}_2$  的晶粒尺寸和晶相组成,提高其表面积和热稳定性<sup>[6~19]</sup>. Inoue 等<sup>[6]</sup>通过醇盐热水解获得了表面积为  $90 \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$  的  $\text{ZrO}_2$  ( $500$  焙烧). Ozawa 等<sup>[7]</sup>在  $550$

焙烧浸渍有硝酸锆的活性炭得到了表面积为  $150 \text{ m}^2/\text{g}$  的  $\text{ZrO}_2$  粉体. 使用有机模板剂虽然可以制得高表面积介孔  $\text{ZrO}_2$ ,但它在  $600$  焙烧时发生严重崩塌<sup>[8,9]</sup>. Chuah 等<sup>[10~12]</sup>在玻璃容器中用碱液回流老化  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  水凝胶,再在  $800$  焙烧制得了高表面积 ( $170 \text{ m}^2/\text{g}$ )  $\text{ZrO}_2$  纳米晶. 我们在前期工作中<sup>[20]</sup>,改变  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  水凝胶的老化条件(如温度,碱液 pH 等),然后在  $800$  焙烧制得了一系列表面积不同 ( $8 \sim 175 \text{ m}^2/\text{g}$ ) 的  $\text{ZrO}_2$  样品,并且发现  $\text{Si}^{4+}$  掺杂进入  $\text{ZrO}_2$  是造成其表面积增加的重要因素. 但前期工作对杂质  $\text{Si}^{4+}$  的来源是猜测的,也未能探讨碱液中  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  离子的作用. 此外,在有  $\text{Si}^{4+}$  掺杂时,回流老化的作用效果也不清楚.

本文通过对比研究在玻璃和 Teflon 容器中使用不同碱液( $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{NaOH}$  和  $\text{KOH}$ )回流老化所得到的  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  及其焙烧产物  $\text{ZrO}_2$  的织构/结构和热稳定性,明确了杂质元素的来源. 我们还通过共沉淀法在  $\text{ZrO}_2$  中掺杂引入  $\text{Si}^{4+}$ ,研究了杂质  $\text{Si}^{4+}$  在稳定高表面积纳米晶  $\text{ZrO}_2$  中的作用. 在调控  $\text{Si}^{4+}$  掺杂程度的基础上,对影响  $\text{ZrO}_2$  纳米晶形成的其它因素进行了讨论.

## 1 实验部分

### 1.1 样品的制备

$\text{ZrO}(\text{OH})_2$  水凝胶的制备见前文<sup>[20]</sup>. 取等量(约 4 g)经过充分洗净的水凝胶分别在玻璃(型号:BJ32,组成为  $\text{SiO}_2$ : 80.5%,  $\text{B}_2\text{O}_3$ : 12.5%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 2%,  $\text{Na}_2\text{O}$ : 4.5% 和  $\text{K}_2\text{O}$ : 0.5%,北京玻璃仪器厂)和 Teflon 容器中分散到去离子水中,再用  $\text{NH}_4\text{OH}$  调节悬浮液的  $\text{pH}=11.5$  或用  $\text{NaOH}$  或  $\text{KOH}$  调节  $\text{pH}=13$ . 在连续搅拌下于  $96$  进行回流老化. 回流老化后的样品用去离子水洗涤至滤液的比电导小于  $10^{-5}$

$\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,在  $100$  于流动空气中干燥 10 h 制得  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  干凝胶,最后以  $5$  /min 升温至  $600$  或  $800$  焙烧 10 h 制得  $\text{ZrO}_2$ . 使用玻璃容器的样品记为 G-B-T;而使用 Teflon 容器的样品记为 T-B-T. G 和 T 分别表示玻璃(Glass)和 Teflon 容器, B 表示碱液介质的性质, T 为回流老化时间(h). 如, GNaOH-24 表示在玻璃容器中用  $\text{NaOH}$  溶液回流老化凝胶 24 h. 没有回流老化的样品记为 CP.

以一定比例的硅酸乙酯 [ $\text{Si}(\text{OEt})_4$ ] 和  $\text{ZrOCl}_2$  溶液通过共沉淀制备  $\text{Si}^{4+}$  掺杂的水凝胶,然后在装有  $\text{NH}_4\text{OH}$  溶液( $\text{pH}=11.5$ )的 Teflon 容器中于  $96$  回流老化 24 h,经洗涤,干燥后在  $600$  焙烧制得掺杂  $\text{Si}^{4+}$  的  $\text{ZrO}_2$ . 这类样品记为 ZS-WD-24,其中 Z, S 分别为 zirconia 和 silica 的缩写, W 为硅元素的百分含量, D 表示经历过回流老化的样品. 如记号中无 D,表示该样品没有经历回流老化.

### 1.2 样品的物性表征

样品的表面积和孔结构、物相和晶粒尺寸的测定方法已在本文叙述<sup>[20]</sup>. DTA 分析使用 SETAKAM 型热分析仪于流动空气中进行,升温速率为  $10$  /min. 使用 Universal V2.5 H 型热重分析仪,在流动空气中升温 ( $10$  /min) 测定  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  干凝胶的水含量. 样品中  $\text{K}^+$  和  $\text{Na}^+$  用 WFX-1B 型原子吸收,  $\text{Si}^{4+}$  含量用 WFX800-D2A 分光光度计测定.

## 2 实验结果

### 2.1 表面积和孔结构

表 1 和表 2 分别给出了 G 系列  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  和  $\text{ZrO}_2$  的表面积和孔体积. 经碱液回流老化  $12 \sim 72$  h 后,  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  的表面积增加了  $100 \sim 160 \text{ m}^2/\text{g}$ , 孔体积增加了  $3 \sim 6$  倍,且平均孔径也明显增大.  $600$  焙烧的 G 系列  $\text{ZrO}_2$  的表面积和孔体积分别是相同条件下 CP 样品的  $8 \sim 12$  倍和  $3 \sim 6$  倍(表 2).  $800$  焙烧的 G 系列  $\text{ZrO}_2$  与相应 CP 样品的差别更加显著. 此外,当回流老化时间不少于 24 h 时,碱液性质和回流时间对样品的织构数据影响不大. 这些结果与 Chuah 等的报道<sup>[10~12]</sup>大体相当.

根据圆柱体模型推导出计算  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  胶粒直径的公式为:  $2 dr = 2[r^2 + r^2/(6V_p)]^{0.5} - 2r$ . 由于  $\rho = 6 \text{ g/cm}^3$ <sup>[12]</sup>, 故  $2 dr = 2r[1 + 1/(6V_p)]^{0.5} - 2r$ , 而不是 Chuah 等<sup>[12]</sup>得到的  $2 dr = 2[r^2 + r^2/(6V_p)]^{0.5} - 2r$ , 其中  $r$  和  $V_p$  分别表示胶粒柱的

半径和孔体积;  $2dr$  表示胶粒的直径. 表 1 的最后一列给出 胶在回流老化时发生了溶解-再沉淀反应. 了有关计算结果. 回流老化使得  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  胶粒变小, 表明凝

表 1 回流老化条件对  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  的表面积、孔结构、晶相组成和晶粒尺寸的影响

Table 1 Effect of reflux digestion on the surface area, pore volume, phase composition and crystal size of  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore volume/ ( $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$ )	Average pore diameter/nm	Crystal phase <sup>a</sup>	Crystal size <sup>b</sup> / nm	Particle diameter $2dr/\text{nm}$
CP	289	0.1422	2.84	A	—	2.69
G $\text{NH}_4\text{OH}$ -12	389	0.5268	4.78	A	—	1.41
G $\text{NH}_4\text{OH}$ -24	427	0.7429	6.15	A	—	1.31
G $\text{NH}_4\text{OH}$ -48	436	0.7534	6.23	A	—	1.31
G $\text{NH}_4\text{OH}$ -72	453	0.7555	6.31	A	—	1.32
G $\text{NaOH}$ -12	365	0.4915	4.48	A	—	1.41
G $\text{NaOH}$ -24	398	0.6301	5.53	A	—	1.38
G $\text{NaOH}$ -48	406	0.6411	5.52	A	—	1.35
G $\text{NaOH}$ -72	413	0.6539	5.46	A	—	1.21
G $\text{KOH}$ -12	349	0.5013	4.86	A	—	1.50
G $\text{KOH}$ -24	379	0.6801	6.17	A	—	1.43
G $\text{KOH}$ -48	387	0.6927	6.23	A	—	1.42
G $\text{KOH}$ -72	396	0.6930	6.19	A	—	1.41
T $\text{H}_2\text{O}$ -24	298	0.3953	4.70	A	—	1.81
T $\text{NH}_4\text{OH}$ -24	404	0.4406	3.72	A	—	1.29
T $\text{NaOH}$ -24	64	0.2041	11.61	M79/ T21	M16.9	8.08
T $\text{KOH}$ -24	70	0.2371	13.53	M83/ T17	M21.9	8.23
ZS-0.5	327	0.1613	2.95	A	—	2.51
ZS-2.8	332	0.1821	3.16	A	—	2.42
ZS-5.0	341	0.2130	3.58	A	—	2.39
ZS-15.3	376	0.2560	3.67	A	—	2.09
ZS-0.5D-24	427	0.4157	4.87	A	—	1.80
ZS-2.8D-24	430	0.4369	5.27	A	—	1.79
ZS-5.0D-24	432	0.4731	5.47	A	—	1.84
ZS-15.3D-24	427	0.4721	5.78	A	—	1.89

<sup>a</sup>A, M, T represent amorphous, monoclinic and tetragonal phases respectively, the numbers after M or T represent the percentage of monoclinic or tetragonal phase in the solid. <sup>b</sup>The numbers after M and T represent the crystallite size of monoclinic or tetragonal crystallites. <sup>c</sup>The particle diameter is calculated assuming a long cylinder model with uniform pore size:  $2dr = 2r[1 + 1/(6V_p)]^{0.5} - 2r$ , where  $r$  and  $V_p$  represent pore radius and pore volume, respectively.

表 2 回流老化条件对  $\text{ZrO}_2$  的表面积、孔体积、晶相组成和晶粒尺寸的影响

Table 2 Effect of reflux digestion on the surface area, pore volume, phase composition and crystal size of  $\text{ZrO}_2$

Sample	Zirconia calcined at 600				Zirconia calcined at 800			
	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore volume/ ( $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$ )	Crystal phase <sup>a</sup>	Crystal size <sup>b</sup> / nm	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore volume/ ( $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$ )	Crystal phase <sup>a</sup>	Crystal size <sup>b</sup> / nm
CP	27	0.0891	M	M16.4	8	0.0431	M	M45.5
G $\text{NH}_4\text{OH}$ -12	225	0.3211	A	—	114	0.2179	T	T6.7
G $\text{NH}_4\text{OH}$ -24	305	0.5287	A	—	174	0.3507	T	T5.2
G $\text{NH}_4\text{OH}$ -48	317	0.5313	A	—	179	0.3617	T	T5.4
G $\text{NH}_4\text{OH}$ -72	335	0.5493	A	—	186	0.3669	T	T5.3
G $\text{NaOH}$ -12	193	0.3045	A	—	—	—	—	—
G $\text{NaOH}$ -24	275	0.4289	A	—	109	0.2125	T	T6.4
G $\text{NaOH}$ -48	287	0.4311	A	—	125	0.2156	T	T6.2
G $\text{NaOH}$ -72	297	0.4425	A	—	134	0.2189	T	T6.3

续表

Sample	Zirconia calcined at 600				Zirconia calcined at 800			
	$S_{\text{BET}}/$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Pore volume/ ( $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$ )	Crystal phase <sup>a</sup>	Crystal size <sup>b</sup> / nm	$S_{\text{BET}}/$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Pore volume/ ( $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$ )	Crystal phase <sup>a</sup>	Crystal size <sup>b</sup> / nm
G KOH-12	207	0.3171	A	—	—	—	—	—
G KOH-24	295	0.5123	A	—	145	0.3087	T	T6.0
G KOH-48	297	0.5253	A	—	150	0.3145	T	T6.4
G KOH-72	309	0.5264	A	—	153	0.3129	T	T6.2
T H <sub>2</sub> O-24	47	0.0979	M90/ T10	M16.2	15	0.0643	M	M36.3
T NH <sub>4</sub> OH-24	61	0.1915	M82/ T18	M11.6	21	0.0741	M	M34.3
T NaOH-24	47	0.2023	M84/ T16	M19.6	23	0.0813	M	M33.5
T KOH-24	32	0.1916	M87/ T13	M27.6	19	0.0789	M	M36.1
ZS-0.5	73	0.1127	T	T12.3	42	0.0609	M58/ T42	M16.4/ T13.7
ZS-2.8	117	0.1215	A	—	—	—	—	—
ZS-5.0	152	0.1334	A	—	104	0.0985	T	T7.8
ZS-15.3	236	0.1725	A	—	187	0.1321	A	—
ZS-0.5D-24	84	0.1234	T	T10.7	56	0.0654	M44/ T56	M14.3/ T11.9
ZS-2.8D-24	149	0.2021	A	—	94	0.0895	T	T6.7
ZS-5.0D-24	265	0.2587	A	—	154	0.1814	T	T5.6
ZS-15.3D-24	315	0.3445	A	—	225	0.2471	A	—

See Table 1 for the meanings of superscripts *a* and *b*.

表1和表2还列出了使用 Teflon 容器的样品的结构/ 结构数据. T H<sub>2</sub>O-24 凝胶的表面积只有 298 m<sup>2</sup>/g, 与 CP 凝胶基本相同(表1). 在 600 和 800 焙烧 T H<sub>2</sub>O-24 得到表面积分别为 47 m<sup>2</sup>/g 和 15 m<sup>2</sup>/g 的 ZrO<sub>2</sub> 样品, 是相应 CP 样品的 2 倍(表2). T NH<sub>4</sub>OH-24 凝胶的表面积达 404 m<sup>2</sup>/g, 接近于 G NH<sub>4</sub>OH-24 样品; 但在 600 和 800 焙烧得到的 T-ZrO<sub>2</sub> 样品的表面积分别为 61 m<sup>2</sup>/g 和 21 m<sup>2</sup>/g, 只是相应 G-ZrO<sub>2</sub> 样品的 1/5 ~ 1/8. 在 Teflon 容器中以 NaOH 和 KOH 碱液回流后的 ZrO(OH)<sub>2</sub> 的表面积分别只有 64 m<sup>2</sup>/g 和 70 m<sup>2</sup>/g, 且后续的焙烧过程对其结构/ 结构的影响相对较小; 这些结果与 G 系列样品显著不同.

对于共沉淀法制备的 Si<sup>4+</sup> 掺杂 ZS 样品(表1和表2), 回流老化同样可以减小 ZrO(OH)<sub>2</sub> 胶粒的尺寸, 提高 ZrO(OH)<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> 的表面积、孔体积和平均孔径.

## 2.2 晶相结构与晶粒尺寸

图1给出了 600 和 800 焙烧的 CP 和 GB-24 系列 ZrO<sub>2</sub> 样品的 XRD 谱图, 有关的晶相组成和晶粒尺寸数据见表2. 600 和 800 焙烧的 CP 样品为单斜相 ZrO<sub>2</sub>, 晶粒尺寸分别为 16.4 nm 和 45.5 nm. GB-24 样品在 600 焙烧后为无定形 ZrO<sub>2</sub>(图1A), 800 焙烧后生成尺寸为 5~7 nm 的四方相 ZrO<sub>2</sub> 纳米晶(图1B). 因此, 回流老化延缓了 ZrO<sub>2</sub> 的结晶, 在高温下稳定了亚稳态小晶粒四方相 ZrO<sub>2</sub>(避免了晶粒的烧结长大).

当容器材质为 Teflon 时, 以去离子水或 NH<sub>4</sub>OH 碱液回流老化后的 ZrO(OH)<sub>2</sub> 凝胶(T NH<sub>4</sub>OH-24 和 T H<sub>2</sub>O-24) 仍为无定形; 但以 NaOH 和 KOH 碱液回流老化同一凝胶却同时形成了单斜和四方相 ZrO(OH)<sub>2</sub> 纳米晶, 其中单斜相晶粒的尺寸分别为 16.9 nm 和 21.9 nm(表1).

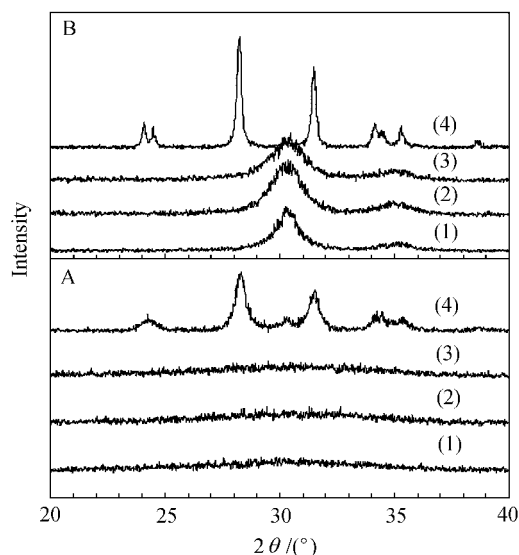


图1 使用玻璃容器回流老化制备的 G-ZrO<sub>2</sub> 样品的 XRD 谱图

Figure 1 XRD patterns of ZrO<sub>2</sub> calcined at 600 (A) and 800 (B)

(1) GNaOH-24; (2) GKOH-24; (3) GNH<sub>4</sub>OH-24; (4) CP

ZS-系列样品的数据(表1和表2)表明, 掺杂有 Si<sup>4+</sup> 的 ZrO(OH)<sub>2</sub> 凝胶在回流老化前后均为无定形. Si<sup>4+</sup> 掺杂量为 0.5% 的 ZrO(OH)<sub>2</sub> 在 600 焙烧生成尺寸为 12.3 nm 的四方相 ZrO<sub>2</sub> 晶粒; 在 800 焙烧得到单斜(58%)和四方相(42%)相混的 ZrO<sub>2</sub> 纳米晶, 其中四方和单斜相晶粒的尺寸分别为 13.7 nm 和 16.4 nm. 使用 Teflon 容器, 在 96 将掺杂有 Si<sup>4+</sup> 的 ZrO(OH)<sub>2</sub> 凝胶用 NH<sub>4</sub>OH 碱液回流老化 24 h, 在 600 焙烧得到尺寸为 10.7 nm 的四方相 ZrO<sub>2</sub> 晶粒; 800 焙烧得到

单斜(44%)和四方晶相(56%)相混合的  $\text{ZrO}_2$  纳米晶,其中四方和单斜相晶粒的尺寸分别为 11.9 nm 和 14.3 nm. 这些数据表明有  $\text{Si}^{4+}$  掺杂时,回流老化亦对稳定四方相  $\text{ZrO}_2$  有一定作用. 当  $\text{Si}^{4+}$  掺杂超过 2.8% 时,回流老化对  $\text{ZrO}_2$  晶相组成的影响不甚明显.

四方相和立方相  $\text{ZrO}_2$  在 XRD 谱图上难以区分,但在 Raman 谱图上它们的特征峰位差别较大<sup>[23]</sup>:四方相  $\text{ZrO}_2$  在 148, 260~270, 315~330, 460~475, 608 和 640  $\text{cm}^{-1}$  处出现吸收;而立方相  $\text{ZrO}_2$  的 Raman 吸收出现在 490  $\text{cm}^{-1}$ . 此外,无定形  $\text{ZrO}_2$  的信号出现在 550~600  $\text{cm}^{-1}$ ;单斜相  $\text{ZrO}_2$  的信号出现在 98~102, 180~189, 220, 225, 300, 335, 380, 475, 535, 555, 615 和 635  $\text{cm}^{-1}$ . 由图 2 可见,600 焙烧的 G $\text{ZrO}_2$  样品在 550~600  $\text{cm}^{-1}$  出现宽峰,为无定形  $\text{ZrO}_2$ . 但 800 焙烧的 G $\text{ZrO}_2$  在 260~270, 315~330, 460~475 和 640  $\text{cm}^{-1}$  出现特征峰,为四方晶相  $\text{ZrO}_2$ . 未经回流老化的 CP 样品在 600 焙烧生成单斜相  $\text{ZrO}_2$ . 这些结果与 XRD 数据(图 1 和表 2)相一致.

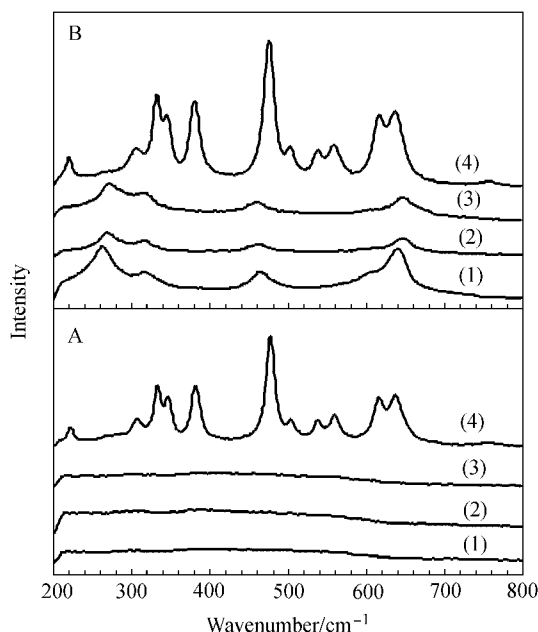


图 2 使用玻璃容器回流老化制备的 G $\text{ZrO}_2$  样品的 FT-Raman 谱图

Figure 2 FT-Raman spectra of G $\text{ZrO}_2$  calcined at 600 (A) and 800 (B)

(1) GNaOH-24; (2) GKOH-24; (3) GNH<sub>4</sub>OH-24; (4) CP

Clearfield<sup>[21]</sup>用去离子水回流老化无定形  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  凝胶曾得到立方相和单斜相共存的晶体,他在延长回流时间时得到纯单斜相  $\text{ZrO}_2$ ;而用 20% 的 KOH 或 NaOH 碱液回流老化同一凝胶仅 1 h 却得到立方相  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ . Denkwicz 等<sup>[22]</sup>使用 pH = 11~14 的 KOH 溶液回流硝酸锆也曾得到四方相

$\text{ZrO}_2$ . 这些早期的研究结果与本文的数据有所不同.

DTA 分析结果(图 3)表明,CP 干凝胶在加热到 463 附近出现“辉光放热”现象,这种热效应与无定形  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  在焙烧中形成结晶型  $\text{ZrO}_2$  有关<sup>[24~29]</sup>. G 系列  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  凝胶的放热峰出现在 800 附近,而且峰强度变低. 使用 Teflon 容器的 T-NH<sub>4</sub>OH-24 凝胶在 493 附近出现放热峰,但以水为介质回流老化的 T-H<sub>2</sub>O-24 凝胶的放热峰温(463)与 CP 凝胶的相同. 这些结果说明在碱液中回流老化可以延缓形成  $\text{ZrO}_2$  结晶,而且这种“延缓作用”以使用玻璃容器效果最为显著.

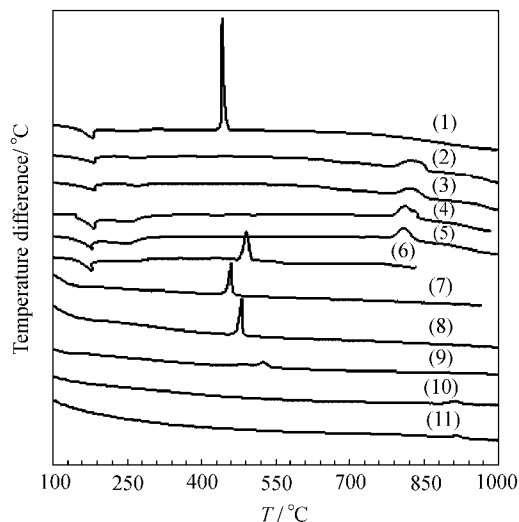


图 3 在不同条件下经历回流老化的  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  的 DTA 曲线

Figure 3 DTA plots of  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  samples

(1) CP; (2) GNH<sub>4</sub>OH-24; (3) GNaOH-24; (4) GKOH-24; (5) GNH<sub>4</sub>OH-72; (6) T-NH<sub>4</sub>OH-24; (7) T-H<sub>2</sub>O-24; (8) ZS-0.5; (9) ZS-0.5D-24; (10) ZS-15.3; (11) ZS-15.3D-24

以共沉淀法制备的  $\text{Si}^{4+}$  含量为 0.5% 和 15.3% 的 ZS-0.5 和 ZS-15.3 凝胶的 DTA 放热峰分别为 483 和 922, 表明  $\text{Si}^{4+}$  掺杂导致  $\text{ZrO}_2$  的结晶温度向高温移动. 在 NH<sub>4</sub>OH 溶液中回流老化的 ZS-0.5D-24 样品 DTA 峰温移至 530, 且峰强度明显降低; ZS-15.3 样品的 DTA 峰温基本不受回流老化影响, 但峰强度有所下降. 可见, 在碱液介质中回流老化也可以明显提高低  $\text{Si}^{4+}$  含量 ZS-0.5 凝胶转变成  $\text{ZrO}_2$  结晶的温度.

由热重分析结果(表 3)可知, CP 凝胶的化学式可以  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  表示.  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  凝胶中的水含量随回流老化时间延长而减少. 用 NaOH 和 KOH 碱液回流老化的干凝胶中水的含量比使用 NH<sub>4</sub>OH 碱液的要少, 但与容器的材质无关, 说明在回流老化过程中  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  发生了净的脱水反应, 而且 NaOH 和 KOH 碱液明显有利于这种脱水反应. 回流老化也导致了共沉淀 ZS 干凝胶的含水量由 1.0 减少至 0.6~0.8 mol H<sub>2</sub>O/mol  $\text{ZrO}_2$ .

表3 容器材质、回流时间和碱液介质对  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  水含量的影响 (mol  $\text{H}_2\text{O}$ /mol  $\text{ZrO}_2$ )<sup>a</sup>

Table 3 Effect of container material, base property and time of reflux digestion on the water content of  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  (mol  $\text{H}_2\text{O}$ /mol  $\text{ZrO}_2$ )

Digestion media	GB-0	GB-24	GB-72	TB-24
$\text{H}_2\text{O}$	—	—	—	0.89
$\text{NH}_4\text{OH}$	1.05	0.87	0.80	0.84
$\text{NaOH}$	1.05	0.67	0.60	0.65
$\text{KOH}$	1.05	0.69	0.63	0.63

<sup>a</sup>G, T, B represent Glass, Teflon containers and base property, respectively. The number after B represents the digestion time (h).

### 2.3 杂质元素分析

$\text{ZrO}_2$  或其制品中可能会含有 Na, K, Hf, Si, Zr, Fe 等杂质元素<sup>[30]</sup>. Chuah 等<sup>[8]</sup>发现  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  中的  $\text{Na}^+$  含量随在 KOH 或 NaOH 碱液中的回流老化时间而增加,由此认为  $\text{Na}^+$  是稳定四方晶相  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  和  $\text{ZrO}_2$  粒子的重要因素. 表4列出了在 600 °C 焙烧后的各种  $\text{ZrO}_2$  样品中杂质  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{K}^+$  和  $\text{Na}^+$  的含量. 未经回流老化的 CP 样品中  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{K}^+$  和  $\text{Na}^+$  含量很低(均小于 0.05 %). 24 h 的回流老化导致 G 系列样品的  $\text{Si}^{4+}$  含量 (> 2.8 %) 增加两个数量级. G-KOH-24 和 G-NaOH-24 样品中,  $\text{K}^+$  和  $\text{Na}^+$  含量 (> 1.8 %) 也比 CP 样品增加了两个数量级. 在回流老化时间不低于 24 h 时,进一步延长回流时间对杂质离子的含量影响不明显. 值得强调的是,所有 T 系列样品的  $\text{Si}^{4+}$  含量基本相同(均低于 0.1 %);而  $\text{K}^+$  和  $\text{Na}^+$  的含量与相同条件下 G 系列样品的基本一致,这清楚地表明在 Teflon 容器中回流老化不能发生  $\text{Si}^{4+}$  掺杂. 因

表4 600 °C 焙烧得到的  $\text{ZrO}_2$  中杂质元素(Si, K 和 Na)的含量

Table 4 Amount of impurity in  $\text{ZrO}_2$  after the calcination at 600 °C

Sample	$\text{Si}^{4+}$ (wt %)	$\text{Na}^+$ (wt %)	$\text{K}^+$ (wt %)
CP	0.05	0.02	0.02
G-NH <sub>4</sub> OH-12	3.32	0.13	0.07
G-NH <sub>4</sub> OH-24	5.06	0.15	0.06
G-NH <sub>4</sub> OH-48	5.26	0.17	0.03
G-NH <sub>4</sub> OH-72	5.37	0.13	0.05
G-NaOH-12	2.87	2.12	0.07
G-NaOH-24	4.28	2.10	0.04
G-NaOH-48	4.67	2.35	0.05
G-NaOH-72	4.87	2.46	0.08
G-KOH-12	2.97	0.13	1.87
G-KOH-24	4.89	0.12	2.03
G-KOH-48	5.13	0.15	2.31
G-KOH-72	5.24	0.13	2.45
T- $\text{H}_2\text{O}$ -24	0.05	0.02	0.02
T-NH <sub>4</sub> OH-24	0.06	0.04	0.02
T-NaOH-24	0.06	2.25	0.02
T-KOH-24	0.07	0.08	2.14

此,  $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$  来自回流介质,而杂质  $\text{Si}^{4+}$  主要来自玻璃容器(在热碱的作用下,玻璃会发生溶解<sup>[30,31]</sup>).

## 3 讨论

由于四方相  $\text{ZrO}_2$  广泛应用于功能陶瓷,并在一些催化剂体系表现出独特性质,探究稳定四方相  $\text{ZrO}_2$  的制备化学已成为许多研究的焦点<sup>[27,32~42]</sup>. Garvie 等<sup>[32~35]</sup>认为在晶粒尺寸小于 30 nm(临界尺寸)时,四方相  $\text{ZrO}_2$  的表面能比单斜相的低,故在常温附近可以获得小晶粒四方相  $\text{ZrO}_2$ ;当  $\text{ZrO}_2$  晶粒在热处理过程中烧结长大到超过 30 nm 时,就形成以单斜相为主的样品. Murase 等<sup>[36]</sup>认为在热处理过程中水蒸气也会促进四方  $\text{ZrO}_2$  向单斜晶相转变. Srinivasan 等<sup>[37]</sup>的高温原位 XRD 研究发现在 800 °C 焙烧形成的四方  $\text{ZrO}_2$  晶粒表面的阴离子空位在冷却过程中吸附氧气导致了向单斜相转变. 显然,有关稳定四方晶相  $\text{ZrO}_2$  的物理化学原理尚未澄清. 然而,在有阳离子(如  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ )掺杂的情况下,可以很容易制得四方或立方相  $\text{ZrO}_2$ <sup>[13~16]</sup>. 我们在前文<sup>[20]</sup>将回流老化制备的高表面积小晶粒四方相  $\text{ZrO}_2$  归结于  $\text{Si}^{4+}$  掺杂的作用. 本文为进一步认清回流老化和杂质离子掺杂影响  $\text{ZrO}_2$  及其前体  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  的织构/结构提供了更加深入系统的实验数据.

### 3.1 $\text{Si}^{4+}$ 掺杂的影响

G 和 T 系列样品中杂质  $\text{Si}^{4+}$  含量的显著差别(表4)说明,  $\text{Si}^{4+}$  掺杂进入  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  主要是由于碱液对玻璃容器内壁的腐蚀性溶解造成的. 图4和图5分别绘出了  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  及其 600 °C 焙烧产物  $\text{ZrO}_2$  的表面积和孔体积与  $\text{Si}^{4+}$  含量的关系. 显然,无论是  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  还是  $\text{ZrO}_2$  的表面积和孔体积均与  $\text{Si}^{4+}$  含量成近乎线性递增关系. 这种关系清楚地说明

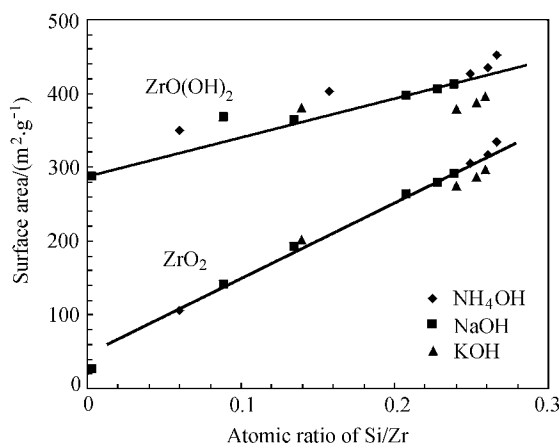


图4  $\text{Si}^{4+}$  掺杂对 G- $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  及其在 600 °C 焙烧得到的 G- $\text{ZrO}_2$  表面积的影响

Figure 4 Effect of doped  $\text{Si}^{4+}$  on the surface area of G- $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  and G- $\text{ZrO}_2$  calcined at 600 °C

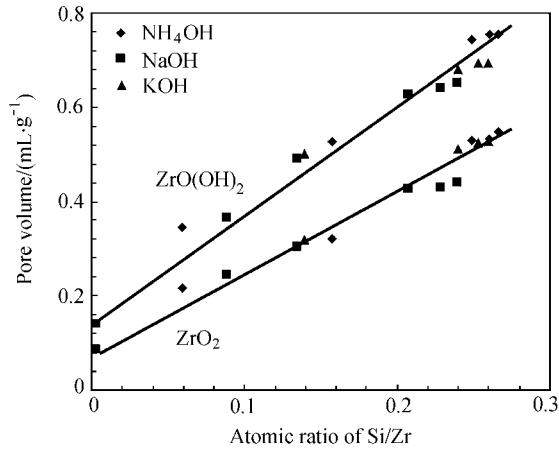


图5  $\text{Si}^{4+}$  掺杂对  $\text{G-ZrO}(\text{OH})_2$  及其在 600 °C 焙烧得到的  $\text{G-ZrO}_2$  孔体积的影响

Figure 5 Effect of doped  $\text{Si}^{4+}$  on the pore volume of  $\text{G-ZrO}(\text{OH})_2$  and  $\text{G-ZrO}_2$  calcined at 600 °C

$\text{SiO}_2$  由玻璃器壁掺杂进入  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  骨架,是稳定  $\text{ZrO}(\text{OH})_2/\text{ZrO}_2$  结构的最主要原因。 $\text{Si}^{4+}$  含量越高, $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  的结晶温度和四方相  $\text{ZrO}_2$  纳米晶的比例也越高, $\text{ZrO}_2$  的晶粒尺寸却越小(图1~3,表1,表2),表明  $\text{Si}^{4+}$  掺杂一方面延缓了无定形前体的结晶,同时也稳定和抑制了四方相  $\text{ZrO}_2$  晶粒在热处理过程中烧结长大。 $\text{Si}^{4+}$  掺杂可能通过减少 Schottky 缺陷延缓样品的结晶和随后的烧结长大<sup>[16]</sup>。

共沉淀法制备的  $\text{Si}^{4+}$  掺杂 ZS 系列  $\text{ZrO}_2$  的表面积和孔体积(600 °C 焙烧)随  $\text{Si}^{4+}$  含量变化的趋势(图6和图7)与图4和图5的相类似。ZS 系列  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  的结晶温度也随  $\text{Si}^{4+}$  含量增加,焙烧后  $\text{ZrO}_2$  的晶粒尺寸也随  $\text{Si}^{4+}$  含量增加而减少,并以四方相为主。Garbassi 等<sup>[43]</sup>制备的  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  微球的表面积随  $\text{SiO}_2$  含量增加而增大,在 900 °C 焙烧后仍可维持四方晶相。Flego 等<sup>[44]</sup>制得的介孔  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  的表面积也随  $\text{SiO}_2$  含量

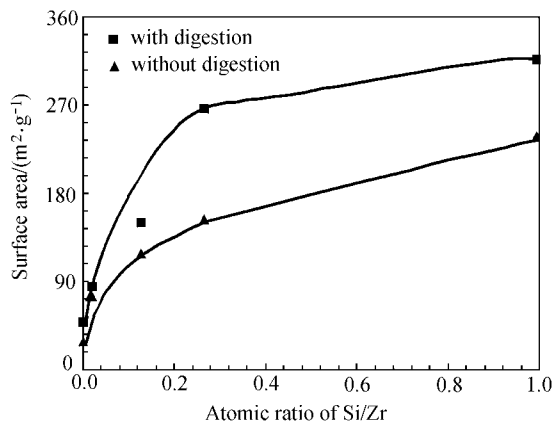


图6 共沉淀  $\text{Si}^{4+}$  掺杂制备的 600 °C 焙烧 ZS- $\text{ZrO}_2$  的表面积

Figure 6 Effect of coprecipitated  $\text{Si}^{4+}$  ions on the surface area of ZS- $\text{ZrO}_2$  calcined at 600 °C

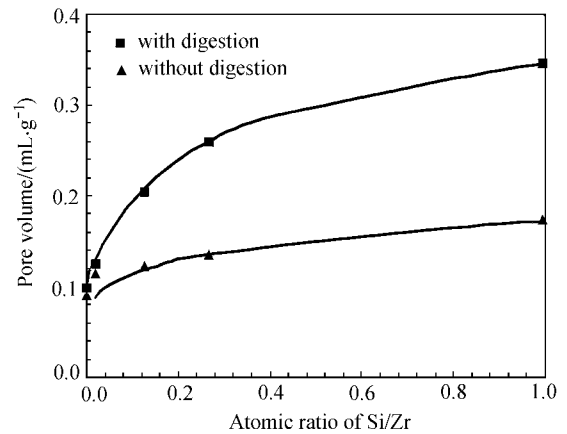


图7 共沉淀  $\text{Si}^{4+}$  掺杂制备的 600 °C 焙烧 ZS- $\text{ZrO}_2$  的孔体积

Figure 7 Effect of coprecipitated  $\text{Si}^{4+}$  ions on the pore volume of ZS- $\text{ZrO}_2$  calcined at 600 °C

增加。Miller 等<sup>[43]</sup>也曾发现少量  $\text{Si}^{4+}$  的引入可以稳定四方相  $\text{ZrO}_2$ 。这些结果进一步支持了  $\text{Si}^{4+}$  掺杂是形成结构稳定、高表面积、小晶粒四方相  $\text{ZrO}_2$  最主要的原因。

### 3.2 $\text{Na}^+$ 和 $\text{K}^+$ 掺杂的影响

Benedetti 等<sup>[46]</sup>认为,  $\text{Na}^+$  可以稳定立方和四方相  $\text{ZrO}_2$ , 如含 3%  $\text{Na}^+$  的  $\text{ZrO}_2$  为立方相。Chuah 等<sup>[12]</sup>认为进入到  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  中的  $\text{Na}^+$  有双重作用:在低温焙烧中稳定四方相  $\text{ZrO}_2$ ,但在高温(>800 °C)焙烧中充当烧结助剂(促进四方相  $\text{ZrO}_2$  向单斜相转变)。T-NaOH-24 和 T-KOH-24 凝胶为混合的单斜和四方相  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ , 它们的表面积不超过  $70 \text{ m}^2/\text{g}$ , 而且在 600 °C 或 800 °C 焙烧后与 CP 样品的表面积相差不大。而 T-H<sub>2</sub>O-24 和 T-NH<sub>4</sub>OH-24 凝胶为无定形, 其表面积是 T-NaOH-24 和 T-KOH-24 凝胶的 4~6 倍。T-NaOH-24 (T-KOH-24) 样品中杂质  $\text{Na}^+$  ( $\text{K}^+$ ) 含量比 T-H<sub>2</sub>O-24 和 T-NH<sub>4</sub>OH-24 的高两个数量级, 表明  $\text{Na}^+$  ( $\text{K}^+$ ) 进入  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  凝胶促进了  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  形成结晶, 但对稳定  $\text{ZrO}_2$  的组织贡献不大。

G-NaOH-24 (G-KOH-24) 和 T-NaOH-24 (T-KOH-24) 样品中的  $\text{Na}^+$  ( $\text{K}^+$ ) 含量相当, 但前者杂质  $\text{Si}^{4+}$  的含量是后者的 100 倍(表4)。G-NaOH-24 (G-KOH-24) 凝胶为无定形, 而 T-NaOH-24 (T-KOH-24) 凝胶为混合的单斜和四方相纳米晶(表1,表2), 说明  $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$  促进  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  形成结晶的作用因  $\text{Si}^{4+}$  掺杂而被显著削弱。这从另一个侧面说明  $\text{Si}^{4+}$  掺杂的确是稳定四方相  $\text{ZrO}_2$  纳米晶的最主要因素。

值得注意的是,  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  胶体中  $\text{Si}^{4+}$  的掺杂量要受到玻璃材质性质和样品数量的影响。不难想到, 使用高质量耐碱腐蚀的玻璃容器, 会减少  $\text{Si}^{4+}$  的流出, 从而对  $\text{ZrO}_2$  的性质造成影响。这可能就是造成本工作的结果与 Clearfield<sup>[21]</sup>, Denkwicz 等<sup>[22]</sup>和 Chuah 等<sup>[12]</sup>的有所不同的原因。

### 3.3 回流老化的影响

Adair 等<sup>[45]</sup>认为  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  形式的凝胶在低于 85 °C 可以稳定存在。当回流老化温度为 96 °C 时,  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  粒子通过羟基脱水形成一定有序程度网状结构的概率增多<sup>[46]</sup>, 结果

提高了  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  的织构稳定性,减少了加热焙烧过程孔的收缩和坍塌程度. 本工作中的回流老化使  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  发生了净的脱水反应,相当于每摩尔  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  有 0.2 ~ 0.4 mol 的水脱除(表 3). 排除了  $\text{Si}^{4+}$  掺杂的  $\text{T-H}_2\text{O}$  凝胶,每摩尔  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  在回流老化后失去 0.1 mol 的水,它在 600 和 800

焙烧所生成的  $\text{ZrO}_2$  的表面积是相应 CP 样品的 2 倍. 对于有意实现  $\text{Si}^{4+}$  掺杂的 ZS 系列样品,回流老化也提高了  $\text{ZrO}(\text{OH})_2/\text{ZrO}_2$  的热稳定性、表面积和孔体积(表 1, 表 2, 图 3, 图 6 和图 7). 可见,凝胶粒子间的脱水和织构的有序化对  $\text{ZrO}(\text{OH})_2/\text{ZrO}_2$  的物性也有一定影响,但其效果远小于  $\text{Si}^{4+}$  掺杂的作用.

总之,碱液腐蚀玻璃容器造成杂质  $\text{Si}^{4+}$  掺杂进入  $\text{ZrO}(\text{OH})_2/\text{ZrO}_2$  骨架是导致  $\text{ZrO}(\text{OH})_2/\text{ZrO}_2$  的表面积和孔容积显著增加的主要原因,同样也是稳定小尺寸四方相  $\text{ZrO}_2$  纳米晶的主要原因. 在不发生  $\text{Si}^{4+}$  掺杂情况下,  $\text{K}^+$  和  $\text{Na}^+$  对  $\text{ZrO}(\text{OH})_2/\text{ZrO}_2$  织构的稳定作用效果不大. 回流老化还通过影响  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  胶粒脱水,溶解-再沉淀过程稳定小尺寸胶粒,减缓  $\text{ZrO}_2$  的烧结长大.

## References

- 1 Tanabe, K. *Mater. Chem. Phys.* **1985**, *13*, 347.
- 2 Yamaguchi, T. *Catal. Today* **1994**, *20*, 199.
- 3 Tani, E.; Yoshimura, M.; Somiya, S. *J. Am. Ceram. Soc.* **1983**, *66*, 11.
- 4 Wei, J.-M.; Xu, B.-Q.; Li, J.-L.; Cheng, Z.-X.; Zhu, Q.-M. *Appl. Catal.*, A **2000**, *196*, L167.
- 5 Wei, J.-M.; Xu, B.-Q.; Li, J.-L.; Cheng, Z.-X.; Zhu, Q.-M. *Chem. J. Chin. Univ.* **2002**, *23*, 92 (in Chinese). (魏俊梅, 徐柏庆, 李晋鲁, 程振兴, 朱起明, 高等学校化学学报, **2002**, *23*, 92.)
- 6 (a) Inoue, M.; Kominami, H.; Inui, T. *Appl. Catal.*, A **1993**, *97*, L25.  
(b) Inoue, M.; Kominami, H.; Inui, T. *Appl. Catal.*, A **1995**, *121*, L1.
- 7 Ozawa, M.; Kimura, H. *J. Mater. Sci. Lett.* **1990**, *9*, 446.
- 8 Zhao, J.-P.; Wang, S.-G.; Gong, Y.-J.; Wu, D.; Sun, Y.-H. *Chem. J. Chin. Univ.* **2000**, *21*, 1797 (in Chinese). (赵军平, 王树国, 巩雁军, 吴东, 孙予罕, 高等学校化学学报, **2000**, *21*, 1797.)
- 9 Gesla, U.; Schacht, S.; Stucky, G. D.; Unger, K. K.; Schüth, F. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 541.
- 10 Chuah, G. K.; Jaenicke, S.; Cheong, S. A.; Chan, K. S. *Appl. Catal.*, A **1996**, *145*, 267.
- 11 Chuah, G. K.; Jaenicke, S. *Appl. Catal.*, A **1997**, *163*, 261.
- 12 Chuah, G. K.; Jaenicke, S.; Pong, B. K. *J. Catal.* **1998**, *175*, 80.
- 13 Nishizawa, H.; Tani, T.; Matsuoka, K. *J. Mater. Sci.* **1984**, *19*, 2921.
- 14 George, A. M.; Vaidya, M. A.; Phadnis, A. B.; Mishra, N. *C. J. Mater. Sci.* **1991**, *26*, 4194.
- 15 (a) Porter, D. L.; Heuer, A. H. *J. Am. Ceram. Soc.* **1979**, *62*, 298.  
(b) Porter, D. L.; Heuer, A. H. *J. Am. Ceram. Soc.* **1977**, *60*, 183.
- 16 Van, H. J.; Mcevoy, A. J.; Thampi, K. R. *J. Mater. Sci.* **1994**, *29*, 3691.
- 17 Mercera, P. D. L.; Van, O. J. G.; Doesburg, E. B. M.; Burggraaf, A. J.; Ross, J. R. H. *Appl. Catal.* **1991**, *71*, 363.
- 18 Xu, B.-Q.; Yin, S.-F.; Wei, J.-M.; Zhang, X.; Zhu, Q.-M. *CN 1 267 568A*, **2000** [*Chem. Abstr.* **2000**, *134*, 224730].
- 19 Xu, B.-Q.; Wei, J.-M.; Yin, S.-F.; Zhang, X.; Zhu, Q.-M. *CN 1 260 324A*, **2000** [*Chem. Abstr.* **2000**, *134*, 155272].
- 20 Yin, S.-F.; Xu, B.-Q. *Chin. J. Catal.* **2002**, *23* (3), 214 (in Chinese). (尹双凤, 徐柏庆, 催化学报, **2002**, *23* (3), 214.)
- 21 Clearfield, A. *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 146.
- 22 Denkwicz, R. P.; Tenhuisen, K. S.; Adair, J. H. *J. Mater. Res.* **1990**, *5*, 2698.
- 23 Keramidas, V. G.; White, W. B. *J. Am. Ceram. Soc.* **1974**, *57*, 22.
- 24 Gimblet, G.; Rahman, A. A.; Sing, K. S. W. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1980**, *30*, 51.
- 25 Yuranova, L. T.; Komissarova, L. N.; Pluyshchev, V. E. *Russ. J. Inorg. Chem. (English Trans.)*, **1962**, *7*, 546.
- 26 Mercera, P. D. L.; Van, O. J. G.; Doesburg, E. B. M.; Burggraaf, A. J.; Ross, J. R. H. *Appl. Catal.* **1990**, *57*, 127.
- 27 Livage, J.; Doi, K.; Mazieres, C. *J. Am. Ceram. Soc.* **1968**, *51*, 349.
- 28 Srinivasan, R.; Harris, M. B.; Simpson, S. F.; Davis, B. H. *J. Mater. Res.* **1988**, *3*, 787.
- 29 Torralvo, M. J.; Alario, A. A.; Soria, J. J. *Catal.* **1984**, *86*, 473.
- 30 Vail, J. G. *Soluble Silicates*, Vol. 2 (Am. Chem. Soc. Monograph 116), Reinhold Publ. Cor., New York, **1952**, p. 71.
- 31 Wang, C.-Y. *Conventional Glasses*, Wuhan Industrial Publishing Company, Wuhan, **1996**, p. 189 (in Chinese). (王承遇, 日用玻璃, 武汉工业出版社, 武汉, **1996**, p. 189.)
- 32 Garvie, R. C. *J. Phys. Chem.* **1965**, *69*, 1238.
- 33 Garvie, R. C.; Goss, M. F. *J. Mater. Sci.* **1986**, *21*, 1253.
- 34 Garvie, R. C. *J. Mater. Sci.* **1985**, *20*, 3479.
- 35 Garvie, R. C. *J. Phys. Chem.* **1978**, *82*, 218.
- 36 Murase, Y.; Kato, E. *J. Am. Ceram. Soc.* **1983**, *66*, 196.
- 37 Srinivasan, R.; Davis, B. H. *J. Am. Ceram. Soc.* **1992**, *75*, 1217.
- 38 Mitsuhashi, T.; Ichihara, M.; Tatsuke, U. *J. Am. Ceram. Soc.* **1974**, *57*, 97.



- 39 Osendi, M. I.; Moya, J. S.; Serna, C. J.; Soria, J. J. *Am. Ceram. Soc.* **1985**, 68, 135.
- 40 Tani, E.; Yoshimura, M.; Somiya, S. *J. Am. Ceram. Soc.* **1983**, 66, 11.
- 41 Chen, I. W.; Chiao, Y. H. *Acta Metall.* **1983**, 31, 1627.
- 42 Heuer, A. H.; Ruhle, M. *Acta Metall.* **1985**, 33, 2101.
- 43 Garbassi, F.; Balducci, L.; Ungarelli, R. *J. Non-Cryst. Solids* **1998**, 223, 190.
- 44 Flego, C.; Carluccio, L.; Rizzo, C.; Perego, C. *Catal. Commun.* **2001**, 2, 43.
- 45 Miller, J. B.; Rankins, E.; Ko, E. I. *J. Catal.* **1994**, 148, 673.
- 46 Benedetti, A.; Fagherazzi, J.; Pinna, F. *J. Am. Ceram. Soc.* **1989**, 72, 467.
- 47 Adair, J. H.; Denkwicz, R. P. *Ceram. Trans.* **1990**, 12, 25.
- 48 Powers, D. A.; Gray, H. B. *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 2721.

(A0209092 CHENG, B.)