

乙酸异戊酯共沸干燥法制备低团聚掺锑氧化锡纳米微粉

杨芬¹, 张学俊², 甘复兴^{1,3}

(1. 武汉大学 资源与环境科学学院, 湖北 武汉 430072; 2. 贵州工业大学 贵州省发酵工程与生物制药重点实验室, 贵州 贵阳 550003; 3. 中国科学院 金属腐蚀与防护国家重点实验室, 辽宁 沈阳 110015)

摘要: 以 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 SbCl_3 乙醇溶液为原料, 用阴离子树脂交换除氯水解法制备得到无氯离子的前驱体掺锑氢氧化锡胶体沉淀。首次对以含氧官能团为主的系列憎水有机溶剂进行了共沸干燥脱水研究, 并对所得粉体团聚程度进行比较。实验发现掺锑氧化锡共沸脱水干燥效果与有机溶剂分子结构之间有密切关系, 提出了选择共沸有机溶剂的 3 个原则, 在一系列有机溶剂中选择了最符合的乙酸异戊酯进行干燥实验, 与常用的正丁醇共沸溶剂进行了消除粉体团聚效果的比较。运用 IR、BET、TEM、XRD 等方法对掺锑氢氧化锡粉体的结构、比表面积、形貌、物相进行表征。结果表明, 乙酸异戊酯溶剂是理想的共沸干燥有机溶剂, 其干燥所得掺锑氢氧化锡疏松粉体的比表面积为 $284.44 \text{ m}^2/\text{g}$, 比用正丁醇处理的增大了 22%。将乙酸异戊酯干燥所得的掺锑氢氧化锡微粉经热处理后得到了低团聚的掺锑氧化锡纳米微粉。

关键词: 掺锑氧化锡; 纳米粒子; 乙酸异戊酯; 团聚

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1008-5548(2007)01-0006-06

Preparation of Antimony-doped Tin Oxide Nano-powder with Low Agglomeration by Novel Azeotropic Drying of Iso-amyl Acetate

YANG Fen¹, ZHANG Xue-jun², GAN Fu-xing^{1,3}

(1. School of Resource & Environmental Science, Wuhan University, Wuhan 430072; 2. Guizhou Province Key Laboratory of the Fermentation Engineering & Biological Pharmacy, Guizhou University of Technology, Guiyang 550003; 3. State Key Laboratory of Metal Corrosion and Protection, Chinese Academy of Science, Shenyang 110015, China)

Abstract: Sb-doped tin hydroxide colloid precipitates were synthesized with a method of anion exchange resin hydrolysis by removing chlorine, using $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and SbCl_3 ethanol solution as raw materials. A series of solvents with groups containing oxygen in azeotropic distillation experiments were investigated and compared in eliminating agglomeration for the first time. It was found that the results of drying of Sb-doped tin hydroxide was closely associated with the structures of solvents and presenting three basic principles. The iso-amyl acetate was selected from a number of organic solvents following the three principles and compared with most used n-butanol solvent to treat the precipitate for preparing nonagglomerated precursor powder. The IR, BET, TEM, XRD were carried out on the dried powders of Sb-doped tin hydroxide. The results demonstrated that iso-amyl acetate is a very excellent azeotropic solvent which greatly improved the fluffy of the ob-

tained dried powder. The BET surface area of the dried powders, obtained with iso-amyl acetate, was $284.44 \text{ m}^2/\text{g}$, which increased 22% as large as that of ground dried powder treated with n-butanol. After sintering Sb-doped tin hydroxide powder dried with iso-amyl acetate, the low agglomeration antimony doped tin oxide nano-powder were obtained.

Key words: antimony doped tin oxide; nano-particle; iso-amyl acetate; agglomeration

纳米掺锑二氧化锡晶体在电学、光学和化学等方面都具有独特的性质, 被广泛地用作各种光电器件的材料和电致发光器件、太阳能电池、液晶显示等的透光性薄膜, 以及反射红外光的隔热材料^[1]。溶液化学法是实现均匀掺杂、制备纳米微粒的优良方法。该方法操作简便, 但也存在不少问题, 如 Cl^- 离子的引入使得沉淀的洗涤极其困难, 而 Cl^- 离子的存在对粉体的导电性能会产生不良的影响, 导致粉体团聚严重^[2], 因此 Cl^- 的去除对制备掺锑氧化锡纳米晶体很重要。在除去溶剂干燥回收其前驱体掺锑氢氧化锡微粉时, 直接蒸发溶剂干燥得到的是深色的硬胶块, 团聚严重。因此这一方法所制备的纳米粉末的团聚问题是制备高质量纳米粉末需要解决的问题之一。很多研究人员早就注意到了微粒干燥方法的重要性, 和微粒表面吸附水的危害性^[3], 为此做了大量的研究工作, 提出了诸如超临界水干燥法^[4,5]、真空冷冻干燥法^[6,7]、微波干燥法^[8]和共沸干燥法^[9,10]等许多方法来减少和避免干燥时吸附水引起的结块。前面 3 种方法由于需要专门的设备, 应用不太多, 而后者设备简单、操作简便, 用得较普遍。现行的正丁醇共沸干燥法在一定程度上能缓解干燥物的结块, 但仍需研磨才能得到分散的粉末。

我们曾对水解的方法做过讨论^[11,12], 本文中主要对以含氧官能团为主的系列憎水有机溶剂进行了共沸干燥脱水研究并对所得粉体团聚程度进行比较。实验结果表明, 经乙酸异戊酯有机溶剂共沸处理得到的掺锑氢氧化锡干粉, 比用正丁醇处理的分散性显著提高, 而且无需研磨。实验中还发现微粉的比表面积和疏松度与共沸溶剂的沸点、分子的极性和具有的官能团有着密切的关系。

收稿日期: 2006-05-23。

基金项目: 国家自然科学基金(编号: 50271049)资助项目。

第一作者简介: 杨芬(1972-), 女, 博士研究生, 讲师。电话: 027-68775799, E-mail: yangfen6688@163.com。

1 实验

1.1 掺锑氧化锡粉末的制备过程

采用非水相控制 pH 离子交换除氯的沉淀-缩聚法^[11,12]首先制备得到无氯离子的掺锑氢氧化锡胶体沉淀,并在每次更换树脂间隔之间,测定氯离子浓度和胶体粘度,再将胶体溶液静置 2 h 观察胶体沉淀,准时用卡规测量析出的清液高度。将制备好的胶体溶液静置存放 48 h 以上,移走上层的清液后,将底层沉淀摇匀,分成 9 等份(每份 50 mL)分别置于 100 mL 三角瓶中,其中一份不加任何溶剂以作参照样品,其余的 8 份分别加入一定体积的不同的有机溶剂(正丁醇、乙酸正丁酯、1,4-丁二醇、乙二醇独甲醚、正丁醚、四氯乙烯、正戊醇和异戊醇),摇床上摇 2~4 h 混合均匀,然后再于玻璃蒸馏装置中共沸蒸馏蒸发溶剂,除去胶体沉淀表面的水分得到掺锑氢氧化锡干微粉。将所得干微粉再放置于 100~110 °C 烘箱中干燥 4~8 h,残余浅黄色的微粉即为不同有机溶剂共沸干燥所得掺锑氢氧化锡纳米微粉。将经过乙酸异戊酯处理过的干燥掺锑氢氧化锡超细微粉以薄层的形式铺在刚玉板上,薄层厚度为 1 mm 左右,在马弗炉中进行热处理,温度分别为 550、650、750、850 °C,时间为 2.5 h,自然冷却至室温,灼烧后得到掺锑氧化锡蓝色粉末。

2.2 分析测试

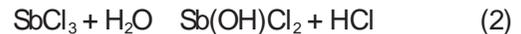
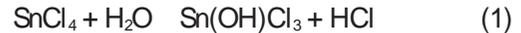
粘度的测定采用乌氏毛细管粘度计,直径为 0.7~0.8 mm。用美国尼高力公司的 5700STIR 红外光谱仪对掺锑氢氧化锡纳米粉体进行红外光谱测定,得到基团结构变化信息;正丁醇和乙酸异戊酯干燥得到的掺锑氢氧化锡纳米粉体比表面积的测定在美国贝克曼-库尔特公司的 SA3100 比表面孔径分布仪上进行;用德国 Bruker 公司生产的 D8 Advance X-ray diffractometer(XRD)对掺锑氢氧化锡和灼烧后的掺锑氧化锡纳米粉体进行物相分析;用日本 JEOL 公司的 JEM-2010(HT)型 TEM 表征掺锑氢氧化锡和灼烧后的掺锑氧化锡纳米粉体的形貌及粒径大小。晶粒大小的平均值采用 Scherrer 公式根据衍射峰半峰宽进行计算。

2 结果与讨论

2.1 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 SbCl_3 的水解过程^[11-13]

$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 SbCl_3 的水解反应分级进行,发

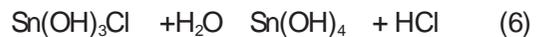
生一级水解反应时溶液是透明的,说明产物为分子状态或溶胶状态,反应式如下:



$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 SbCl_3 的二级水解产物则为白色的胶体沉淀,反应式如下:



SnCl_4 和 SbCl_3 的三、四级水解是可逆的,反应式如下:



采用了快速阴离子交换树脂后,由于树脂对 Cl^- 的亲合力比对 OH^- 亲和力强,在除氯离子同时可为水解反应提供必需的 OH^- ,这时在溶液中树脂的交换反应成为了主导反应,



反应后的阴离子交换树脂可以再生,反复使用。反应溶液中微量的含水量控制了金属卤化物的水解速度,产生的低浓度 HCl 使阴离子交换树脂能够正常工作,并提高了树脂反复使用的次数和寿命。

2.2 水解制备过程中胶体的分散性

在水解过程中,水解产物形成稳定的胶体或者发生聚集沉降,与反应溶液中阴离子浓度的改变有直接的关系。在溶液中 Cl^- 、 OH^- 是仅有的游离态阴离子,它们分别是锡和锑水解前后的组成物质,容易被水解产物吸附。在乙醇溶液中水分子是溶质,其具有的偶极性使得它趋向于汇集在产物表面定向排列。溶液中 Cl^- 和 OH^- 含量的变化不断地改变 Cl^- 和 OH^- 与 H_2O 在胶体表面的吸附脱附平衡,从而改变胶体在溶液中的状态。从反应初期的高氯离子浓度到除尽氯离子, SnCl_4 和 SbCl_3 的水解产物经历了 3 个阶段,如图 1 所示,即:胶体悬浮分散(AB) 胶体沉降聚集(CD) 胶体再悬浮分散(FG)。

图 2 为水解过程中胶体溶液粘度变化与氯离子浓度关系图。可以看出:从第一阶段到第三阶段,反应溶液的粘度经历了升高又下降的过程。粘度升高表示分子量和分子体积增大,随后的降低表明了聚合物分子体积收缩减少。

2.3 不同有机溶剂对粉体分散性的影响

目前共沸脱水法最常用的有机溶剂是正丁醇。但是,水在正丁醇中的溶解度为 20.1%(质量分数),不能彻底脱去胶体表面的水化水。我们以正丁醇为

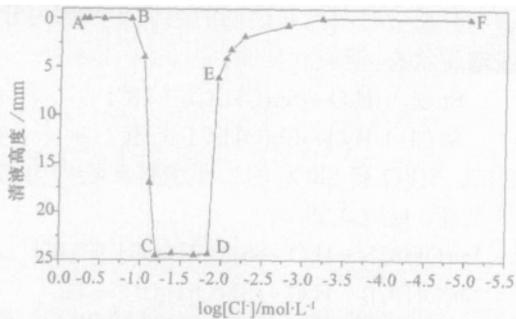


图1 交换后静置 2 h 测得的析出清液的高度和氯离子浓度关系
Fig.1 The relation of height of top clear solution and concentration of Cl⁻ after exchanging and

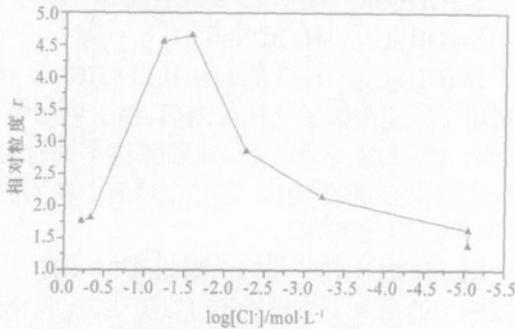
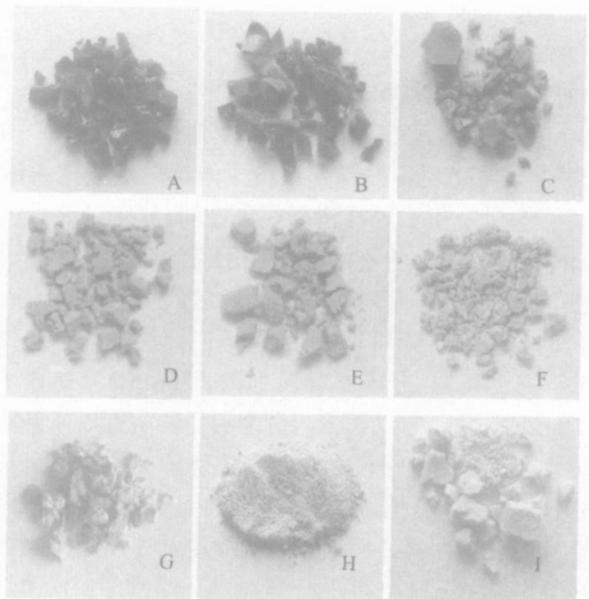


图2 水解过程中溶液相对于纯乙醇的粘度变化
Fig.2 The solution relative viscosity varies with [Cl⁻] in hydrolysis

参照 选择了一些与正丁醇分子结构相似, 具有更高的沸点的有机溶剂作为脱水剂进行研究, 见表 1 中所列。

图 3 为不同有机溶剂共沸干燥所得掺锡氢氧化锡干粉的照片。从图中干粉的色度、结块和硬度情况知, 共沸干燥脱水处理效果为: 乙醇 < 1,4-丁二醇 < 乙二醇独甲醚 < 四氯乙烯 < 正丁醇 < 乙酸正丁酯 < 正戊醇 < 异戊醇 < 正丁基醚 < 正丁基醚聚团严重, 蒸发溶剂时必须研磨。

从图 3 可以看出, 当不加共沸溶剂直接蒸发溶剂时, 低沸点的乙醇首先被蒸发掉, 水分仍留在沉淀微粒的表面, 这时胶体微粒相互靠近, 表面吸附的水



A. 未加溶剂; B. 1,4-丁二醇; C. 乙二醇独甲醚; D. 正丁醇; E. 正戊醇; F. 异戊醇; G. 四氯乙烯; H. 正丁基醚; I. 乙酸正丁酯
图3 不同有机溶剂共沸干燥所得掺锡氢氧化锡粉末的对照照片
Fig.3 Images of antimony doped tin hydroxide dried by different organic solvents

分便在微粒间形成水膜, 该水膜具有类似毛细水的性质, 随着水分的蒸发, 水膜的表面收缩, 最终形成了色泽较深的棕色硬块(见图 3(A)), 而 1,4-丁二醇和乙二醇独甲醚作为共沸溶剂, 干燥产物的性质与没有共沸溶剂的直接干燥产物相似(见图 3(B)和(C)), 说明这两种有机溶剂具有类似于水分子的作用。使用四氯乙烯和正丁基醚为共沸干燥溶剂时, 胶体沉淀不能很好地分散在这两种溶剂中, 呈分层状态, 且必须一边干燥一边研磨, 如果不研磨则得到干的硬块(见图 3(G)和(H))。使用正戊醇、异戊醇和乙酸正丁酯为共沸溶剂时, 干燥产物的性质有所不同, 这些差异被认为是由于分子结构上的差异引起的。与正戊醇相比较, 异戊醇虽然具有相同的分子量和甚至较低的沸点, 但是它却是更为有效的共沸溶剂, 得到的干燥物更加疏松。此外, 用乙酸正丁酯处理得到的干燥产物要比用异戊醇处理得到的疏松, 这是由于乙酸正丁酯分子上的两条烷基链能够在微粒表面延伸覆盖更大的表面积, 更有效地阻止了微粒间直接的接触。因此共沸溶剂除去胶体表面吸附水不仅仅是由于其较高的沸点, 而且是由于其通过与表面羟基形成氢键而取代了表面水分子。这样的取代提高了共沸溶剂除去表面水分子的能力, 提高了干燥产物的分散性和疏松度。因此从表 1

表 1 部分有机溶剂的结构和物理性质

Tab.1 Structures and physical properties of organic solvents

名称	结构	沸点/°C	密度/g·mL ⁻¹
1,4-丁二醇	<chem>OCC(O)CCO</chem>	235	1.016
乙二醇独甲醚	<chem>COC(O)CO</chem>	124	0.964
正丁醇	<chem>CCCCO</chem>	117	0.810
乙酸丁酯	<chem>CCCC(=O)OC</chem>	126	0.88
正丁醚	<chem>CCCCOC</chem>	142	0.76
四氯乙烯	<chem>C1=CC=C(Cl)C(Cl)=C1</chem>	122	1.62
正戊醇	<chem>CCCCCO</chem>	138	0.81
异戊醇	<chem>CC(C)CCO</chem>	132	0.82

和图3可以看出,作为一种有效的共沸干燥溶剂,其必须具有如下性质^[14]:

(1)共沸溶剂的分子中须含有含氧基团,能与缩聚物微粒表面羟基形成氢键,便可以取代胶体微粒表面水分子形成溶剂化膜。

(2)溶剂分子中的含氧基团应该处于分子链的中部,使形成的氢键具有较高的空间位阻效应,这样烷烃链可以伸展开覆盖微粒更大的表面积,从而提高干燥产物的分散性。

(3)溶剂的沸点温度应较高,约为140℃左右。这样可以提高共沸蒸馏除水的效率,缩短蒸馏时间,并维持较低的共沸溶剂在微粒表面的残留量。

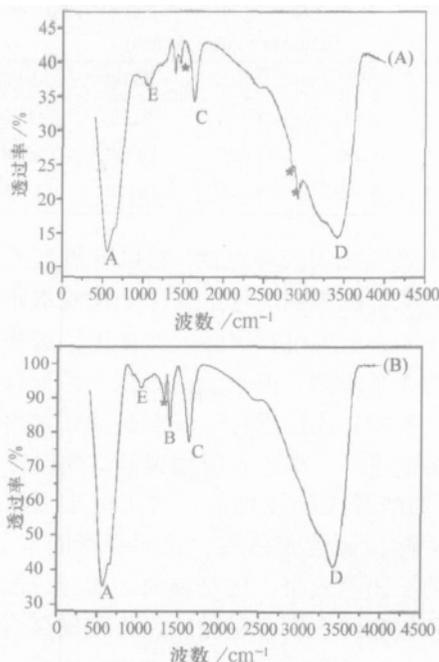
我们根据上述原则首次选用了乙酸异戊酯作为共沸干燥有机溶剂。乙酸异戊酯是常用香蕉水溶剂中的主要成分,沸点为143℃,结构满足上述条件,并且经济易得,故选它作为共沸干燥溶剂,并和常用的正丁醇共沸溶剂所得粉末进行了性能的比较。

2.4 乙酸异戊酯和正丁醇干燥产物的测定和表征

2.4.1 红外光谱

图4为正丁醇和乙酸异戊酯两种有机溶剂干燥所得掺锡氢氧化锡干粉的IR谱。

图中在3420 cm⁻¹吸收带D表明掺锡氢氧化锡有大量的表面羟基—OH存在,而在565 cm⁻¹处的



A: Sn(Sb)—O, B: 氨水, C: 水, D: —OH, E: C—O, * 有机物,

(A)正丁醇; (B)乙酸异戊酯

图4 有机溶剂共沸干燥所得掺锡氢氧化锡干粉的红外光谱图

Fig.4 IR spectra of antimony doped tin hydroxide dried powder

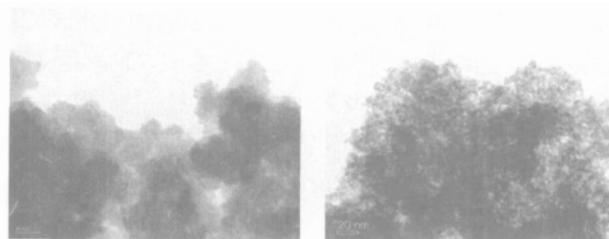
吸收带A是Sn(Sb)OH伸缩振动吸收。水解过程中加入的催化剂NH₃的吸收带B出现在1400 cm⁻¹处。在2792, 2840, 2930和1440 cm⁻¹(以*表示)以及1040 cm⁻¹(标记为E)都表明有有机物,也就是共沸溶剂存在,其中的1040 cm⁻¹的吸收带是基团CO的吸收,图中在1635 cm⁻¹处的水吸收峰(在图中标记为C)可确认为吸附水中O—H键的变形振动吸收带,但是其吸收峰的高度并不能说明共沸溶剂的除水能力,因为较高的吸收峰很可能是颗粒表面吸附了空气中的水分所致,干粉的分散性越高就越容易吸附空气中的水分。对于正丁醇,其较高的吸收峰C可能是由于水在正丁醇中较高的混溶性引起的。从图中看出,用正丁醇处理后的粉末,其红外光谱图中残留有机物的峰较用乙酸异戊酯处理的粉末的红外光谱图中有机物谱峰多(用*表示),因此乙酸异戊酯作共沸干燥溶剂所得粉末上有机物残留量较正丁醇处理的少。

2.4.2 比表面积的测定

采用乙酸异戊酯作共沸干燥溶剂时所得掺锡氢氧化锡粉末的BET比表面积为284.44 m²/g,而正丁醇处理所得掺锡氢氧化锡干粉的比表面积为234.75 m²/g,干粉的比表面积增大了22%。在测定前,经正丁醇处理得到的干燥产物需经过研磨处理,因为正丁醇共沸蒸馏得到的干燥产物,即使不停地搅拌也有大量的较疏松的结块,而以乙酸异戊酯代替正丁醇处理得到的是不须研磨且蓬松干粉。

2.4.3 TEM分析

图5分别为正丁醇和乙酸异戊酯作为共沸干燥溶剂所得掺锡氢氧化锡干粉的TEM照片。从图中可看出,用正丁醇处理得到的粉体团聚比乙酸异戊酯处理得到的粉体要严重得多,而后者形貌清晰可辨,粒度均匀,团聚较少,比表面积测试也证明了这一点。



(A)正丁醇

(B)乙酸异戊酯

图5 正丁醇和乙酸异戊酯共沸干燥所得掺锡氢氧化锡干粉的TEM照片

Fig.5 TEM images of dried powder prepared by azeotropic dehydration with n-butanol and iso-amyl acetate

粉体纳米技术

图 6 为用乙酸异戊酯作有机共沸溶剂处理得到的掺锡氢氧化锡干粉, 在马弗炉中不同温度煅烧 2.5 h 后降温至室温得到的蓝色的掺锡二氧化锡纳米晶微粉的 TEM 照片。从图中可看出, 粉体团聚很少、分散性好、粒度均匀。随着灼烧温度的升高, 晶体也随之长大, 晶型变得更加完善。

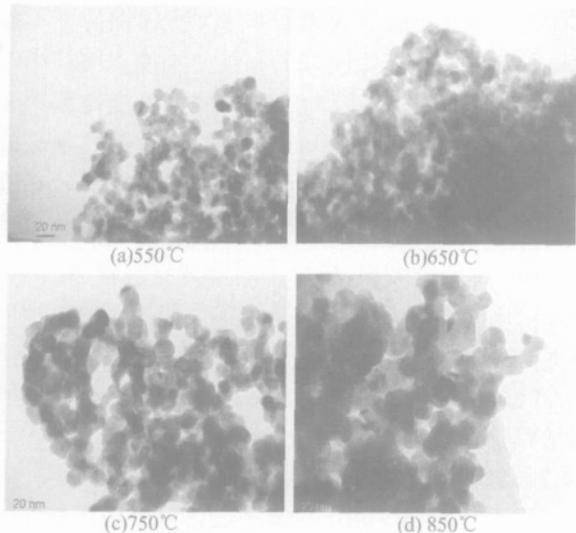


图 6 经不同温度煅烧 2.5 h 的掺锡氧化锡 TEM 照片

Fig.6 TEM images of Sb-doped tin oxide powder calcined at different temperature for 2.5 h

2.4.4 XRD 分析

图 7 为正丁醇和乙酸异戊酯干燥的未灼烧的掺锡氢氧化锡干粉的 XRD 谱。从图中可看出, 用正丁醇和乙酸异戊酯干燥的未灼烧掺锡氢氧化锡干粉的衍射谱线上没有衍射峰的存在, 这时粉体还没有晶化分解。图 8 为用乙酸异戊酯共沸干燥所得掺锡氢氧化锡干粉和 550、650、750、850 灼烧所得掺锡氧化锡纳米晶体的 XRD 谱。550 灼烧后可以看到谱线上出现的峰逐渐增多, 衍射峰的位置与四方金红石型的 SnO_2 晶体结构的标准图片的峰数据一致(卡号 88-2348), 表明掺锡并没有改变氧化锡的晶体结构和晶体参数^[15]。在相同保温时间下, 可以看到随着温度的升高, 衍射峰的强度增大, 峰宽逐渐变窄, 更为尖锐, 说明晶化特征逐渐明显, 晶体结构日趋完善。表 2 中的平均晶粒度是用 Scherrer 公式 ($D=k/\cos$) 根据图 8 数据计算得到的。

3 结论

(1) 采用离子交换除氯水解法制备得到无氯离

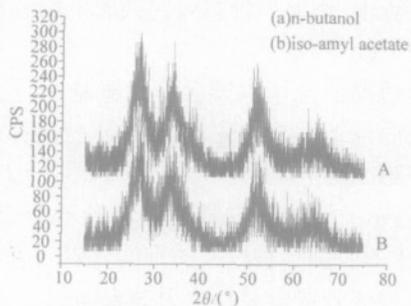


图 7 正丁醇和乙酸异戊酯干燥所得掺锡氢氧化锡干粉的 XRD 谱

Fig.7 XRD patterns of hydroxide powder suffered n-butanol and iso-amyl acetate respectively

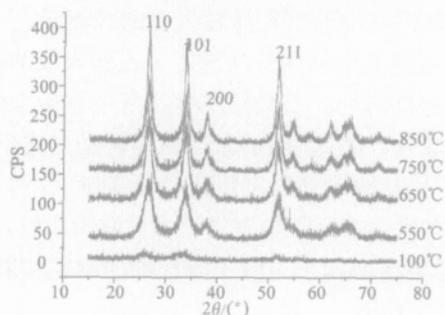


图 8 乙酸异戊酯共沸干燥所得不同灼烧温度掺锡氧化锡晶体 XRD 谱

Fig.8 XRD patterns of of Sb-doped stannic oxide powders at different temperature

表 2 根据 Scherrer 公式计算得到的晶粒度

Tab.2 The crystallite size calculated using the Scherrer equation (nm)

衍射峰	550	650	750	850
(110)	6.511	6.987	9.267	11.594
(101)	7.665	8.687	10.879	12.846
(211)	8.966	8.453	14.383	15.887

子的掺锡氢氧化锡胶体沉淀, 对以含氧官能团为主的系列憎水有机溶剂进行了共沸干燥脱水研究并对所得粉体团聚程度进行比较, 并提出了选择共沸有机溶剂的 3 个原则。根据该原则在一系列有机溶剂中选择了乙酸异戊酯进行干燥实验并和常用的正丁醇共沸溶剂进行了消除粉体团聚效果的比较。

(2) 乙酸异戊酯较目前较常用的正丁醇可以更有效地脱除前驱体胶体沉淀表面吸附的水分子, 具有很好的抗团聚效果。这是因为乙酸异戊酯分子中的羧基和较高的空间位阻结构, 不仅使聚合物微粒以分散状态共沸干燥避免了毛细水的生成, 且与微粒的作用力又小于正丁醇, 同时 143 的沸点温度提供了足够的能量使微粒表面键合水能彻底除去, 故所得掺锡氢氧化锡粉体的比表面积比用正丁醇处

理的高。

(3)该制备方法提出了一种获得低团聚纳米粉体的途径,所使用的阴离子交换树脂可以反复再生使用,乙酸异戊酯共沸干燥溶剂价格便宜易得,整个制备过程具有原料便宜易得、设备简单、操作简便等优点。

致谢:2005届本科的杨凤莉同学参与了其中的一部分实验工作。

参考文献(References):

- [1] WU Xiang-wei, CHEN Zhen-hua, HUANG Pei-yun. Influence of dehydrating process on properties of ATO nano-powders[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2004, 14 (6): 1123-1127.
- [2] ZHANG Jian-rong, GAO Lian. Synthesis and characterization of antimony-doped tin oxide (ATO) nanoparticles [J]. Inorganic Chemistry Communications, 2004, 7:91-93.
- [3] Boujday S, WUNCH F, Portes P, et al. Photocatalytic and electronic properties of TiO₂ powder elaborated by sol-gel route and supercritical drying[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2004, 83(4):421-33.
- [4] Park Ch, Bell A T, Tilley T T D. Oxidative dehydrogenation of propane over vanadia-magnesia catalysts prepared by thermolysis of OV(OtBu)₃ in the presence of nanocrystalline MgO[J]. Journal of Catalysis, 2002, 206 (1): 49-59.
- [5] Vidal K, Lezama L, Arriortua M I, et al. Magnetic characterization of Nd_{0.8}Sr_{0.2}(Mn_{1-x}Co_x)O₃ perovskites[J]. J Magnetism and Magnetic Materials, 2005, 290-291 (4):914-916.
- [6] Shlyakhtin O A, Oh Y J, Tretyakov Y D. Preparation of dense La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ ceramics from freeze-dried precursors[J]. Journal of Europe Ceramic Society, 2000, 20 (12): 2047-2054.
- [7] Hwang K T, Auh K H, Kim C S, et al. Influence of SiC particle size and drying method on mechanical properties and microstructure of Si₃N₄/SiC nanocomposite [J]. Materials Letters, 1997, 32 (4): 251-257.
- [8] HU Z S, DONG J X, CHEN G X. Replacing solvent drying technique for nanometer particle preparation[J]. J Colloid and Interface Sci, 1998, 208(2):367-72.
- [9] Frazee J W, Harris T M. Processing of alumina low-density xerogels by ambient pressure drying[J]. J Non-cry Sol, 2001, 285 (1-3): 84-89.
- [10] LUAN W L, GAO L, GUO J K. Study on drying stage of nanoscale powder preparation [J]. Nanostructured Mater, 1998, 10 (7): 1119-1125.
- [11] ZHANG Xue-jun, LIANG Hong-bo, GAN Fu-xing. Novel anion exchange method for exact antimony doping control of Stannic oxide nanocrystal powder[J]. Journal of the American ceramic Society, 2006, 89(3):792-798.
- [12] ZHANG Xue-jun, GAN Fu-xing. Preparation method of antimony-doped stannic oxide nanocrystal: Chinese Patent, CN1594099A[P]. 2004.
- [13] ZHANG Xue-jun, YANG Fen, GAN Fu-xing. A preparation method of high dispersivity antimony-doped tin oxide nanopowders. Chinese Patent, CN1736877[P]. 2006.
- [14] ZHANG Xue-jun. The preparation and electrochemical properties of Sb-doped stannic oxide nanocrystal: [D]. Wuhan: Wuhan University, 2005.
- [15] ZHANG Jian-rong, GAO Lian. Antimony-doped tin oxide nanocrystallites prepared by a combustion process [J]. Materials Letters, 2004, 58: 2730-2734.