

## $\lambda$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$ 粉体的制备及其光存储性能的研究

刘 刚<sup>1</sup>, 黄婉霞<sup>1</sup>, 易 勇<sup>2</sup>

(1. 四川大学 材料科学与工程学院, 成都 610064; 2. 西南科技大学 极端条件物质特性实验室, 绵阳 621010)

**摘 要:** 采用氢气还原纳米  $\text{TiO}_2$  粉体制备了  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  粉体, 采用 FTIR、XRD、SEM、UV-Vis 等对原料及产物进行了表征。结果表明: 加大通氢流量有利于还原反应的进行; 以氧化硅包覆的纳米  $\text{TiO}_2$  粉体(金红石型)为原料,  $1150^\circ\text{C}$  下氢气还原 1 h 可合成单一物相组成的  $\lambda$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  粉体。对比自制未包覆处理的纳米  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  粉体的氧化硅包覆处理有利于  $\lambda$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  的形成;  $\lambda$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  与  $\beta$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  有较高的光学对比度, 室温下, 经适当的纳秒脉冲激光(532 nm, 20 ns)处理,  $\lambda$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  会向  $\beta$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  发生转变, 表现出较好的光存储性能。

**关 键 词:**  $\lambda$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$ ; 粉体; 还原; 纳米  $\text{TiO}_2$ ; 光存储

中图分类号: TB383 文献标识码: A

## Preparation and Optical Storage Properties of $\lambda$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$ Powder

LIU Gang<sup>1</sup>, HUANG Wan-Xia<sup>1</sup>, YI Yong<sup>2</sup>

(1. Materials Science and Engineering College, Sichuan University, Chengdu 610064, China; 2. Laboratory of Matter Characteristic Research at Extreme Conditions, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

**Abstract:** The  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  powder was prepared by reducing  $\text{TiO}_2$  nanoparticle in  $\text{H}_2$  atmosphere. The samples were investigated by powder X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscope (SEM) and UV-Vis diffusion reflectance spectra (UV-Vis). The results show that, single phase  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  can be obtained by increasing the  $\text{H}_2$  flow. When  $\text{H}_2$  flow increases from 0.3 mL/min to 0.8 mL/min, the single phase  $\lambda$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  can be synthesized using  $\text{SiO}_2$ -coated  $\text{TiO}_2$  (rutile, nanoparticle) as raw material at  $1150^\circ\text{C}$  for 1 h. While using nano- $\text{TiO}_2$  powders without  $\text{SiO}_2$ -coated as raw material, the reduction product is multiphases composed of  $\lambda$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  and  $\beta$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$ . There is a high reflectivity contrast between  $\lambda$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  and  $\beta$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$ . When the multiphases sample is irradiated with 532 nm 20 ns-pulsed laser light at room temperature,  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  will transit from  $\alpha$  phase to  $\beta$  phase, which shows a good optical storage performance.

**Key words:**  $\lambda$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$ ; powder; reduction; nano- $\text{TiO}_2$ ; optical storage

$\text{Ti}_3\text{O}_5$  是一种相对较稳定的钛的低价氧化物, 其开始氧化温度为  $(431 \pm 5)^\circ\text{C}$ <sup>[1]</sup>, 常常与其他钛的低价氧化物一起俗称钛黑, 可用作工业颜料。由于  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  具有较好的导电性和耐酸碱腐蚀性, 还可用作电极材料以替代贵金属<sup>[2-3]</sup>。另外,  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  是理想的蒸发材料, 作为氧化蒸发镀制  $\text{TiO}_2$  膜的原始材料时, 其固相成分稳定不变<sup>[1]</sup>。  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  是一种非化学计量化

合物, 其中的 O/Ti 原子比在 1.66~1.70 之间变化, 内部含有大量的氧空位, 有较高的准自由电子浓度, 电阻可随气氛的改变而变化, 它还是一种潜在的氧敏材料<sup>[4]</sup>。

$\text{Ti}_3\text{O}_5$  具有多种晶型, 分别命名为  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ 、 $\lambda$  相等<sup>[5-8]</sup>, 其中  $\lambda$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  是近两年才发现的  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  相。2010 年 3 月日本科学家 Shin-ichi Ohkoshi 研究小组

收稿日期: 2012-05-11; 收到修改稿日期: 2012-07-17

基金项目: 极端条件物质特性实验室基金(11zxjk01)

Open Foundation of Laboratory for Extreme Conditions Matter Properties (11zxjk01)

作者简介: 刘 刚(1988—), 男, 硕士研究生. E-mail: liugangscu@163.com

通讯作者: 黄婉霞, 教授. E-mail: huangwanxiascu@yahoo.com.cn

在室温下发现了  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  的一种新的相结构  $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ <sup>[8]</sup>。在室温下,当用波长为 532 nm 的激光照射  $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$  时,会发生  $\lambda$  到  $\beta$  的转变,当用波长为 410 nm 的激光照射  $\beta$  相时,该相变会逆转,且在室温下这两种结构都是稳定的<sup>[8]</sup>。由于这两种相结构之间具有不同的导电率、反射率、磁导率等,满足数据存储开关功能要求,并且通过控制该材料颗粒、晶粒尺寸以及激光照射参数可以实现光盘的高密度存储。另外,目前可读写的蓝光光盘和 DVD 光盘材料主要是锗铋碲合金的稀有金属物质<sup>[9]</sup>,如采用  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  作为存储介质可大大降低成本,并且安全环保。因此该材料在光存储领域具有很好的应用前景,有潜力成为下一代光存储材料。

在前人研究基础之上,本工作对反应热力学进行分析,优化实验工艺,对氢还原制备  $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$  粉体的实验工艺进行了研究。对比不同反应物进行氢还原所得的产物,研究了  $\text{TiO}_2$  无机包覆处理与否对还原产物物相组成的影响,并对  $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$  的光存储性能进行了初步研究。

## 1 实验

### 1.1 实验原料及方法

实验先以攀钢提供的氧化硅包覆处理的纳米  $\text{TiO}_2$  粉体(金红石型)为原料。将装有适量粉体原料的钼制小舟放入钼管炉内,先从进气口通入高纯氢气 5 min 左右以去除管内空气,确定空气排净后,在出气口对尾气进行点燃处理。开启电源在氢气气氛下进行升温,至反应温度后保温一定时间,然后关闭电炉,待炉温冷却至室温后再停止通氢。

另外,以钛酸四丁酯( $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ )为前驱体,无水乙醇为溶剂,用盐酸调节体系 pH 值,通过钛醇盐的低温水解、干燥、热处理(500℃左右)制备出纳米  $\text{TiO}_2$  粉体,以此未包覆处理的纳米粉体为原料进行氢还原,与前者进行比较。

以波长为 532 nm 的纳秒脉冲激光器作为光源,对以自制未包覆处理的纳米  $\text{TiO}_2$  为原料进行氢还原所获得的还原产物进行激光处理,对处理前后物相组成进行对比。

### 1.2 测试表征

采用 Bruke 公司的 TENSOR27 型傅里叶变换红外光谱仪定性分析表面包覆处理与否的纳米  $\text{TiO}_2$  表面官能团。

用 DX-2000X 射线衍射仪对各还原产物的物相进行分析,实验参数为管电压 40 kV,电流 30 mA,

$\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda=0.154056$  nm。

用 SPECORD 200 型紫外-可见分光光度计检测不同相结构  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  的漫反射光谱。

用 S-4800 型扫描电镜观察不同原料及各还原产物的形貌、粒径等。

## 2 结果和讨论

### 2.1 氢还原工艺对粉体晶相的影响

根据氢气还原  $\text{TiO}_2$  制备  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  的化学方程式,结合相关的热力学数据<sup>[10]</sup>,可以计算出不同温度下,反应吉布斯函数随体系气氛变化的曲线图,如图 1 所示。从图 1 可以看出,增大氢气压力或降低水蒸气的压力,都可以降低反应温度。

将氧化硅包覆的纳米  $\text{TiO}_2$  粉体(金红石)在纯氢气气氛下进行还原,为了降低反应温度,实验过程加大了通氢流量(0.8 L/min)。图 2 为在 1050℃、1100℃、

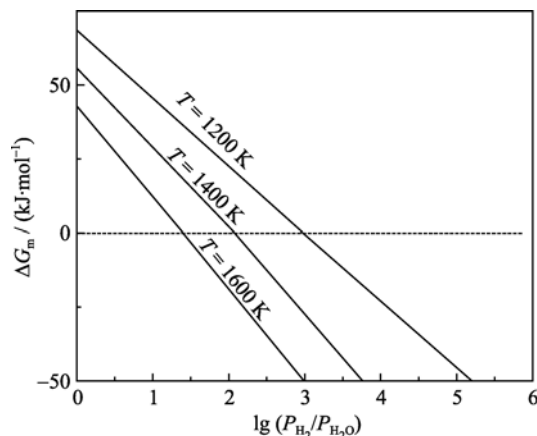


图 1 不同温度下反应吉布斯函数与压力商的关系

Fig. 1 Relationship of Gibbs free energy and pressure quotient at different temperature

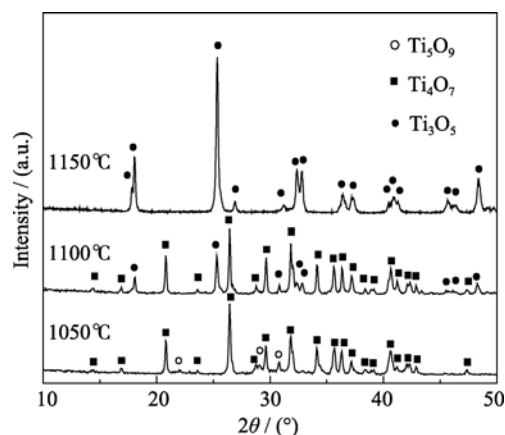


图 2 不同温度下  $\text{H}_2$  还原氧化硅包覆  $\text{TiO}_2$  粉体(金红石)的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of the  $\text{SiO}_2$ -coated  $\text{TiO}_2$  powder (rutile) after reduction in  $\text{H}_2$  atmosphere at different temperatures for 1 h

1150℃经 1 h 还原的粉体 XRD 图谱, 从图中可以看到, 在 1050℃还原条件下, 粉体主要成分为  $\text{Ti}_4\text{O}_7$ , 同时含有少量的  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ ; 1100℃下还原开始出现部分  $\lambda$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  晶相; 继续提高温度到 1150℃时, 粉体主要晶相为  $\lambda$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$ , 基本上未见到钛的其他低价氧化物的峰。

图 3 为 1150℃下, 通氢流量为 0.8 L/min 时, 经不同保温时间还原的粉体产物的 XRD 图谱。可以看到, 保温 30 min 所得粉体为  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  和  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  的混晶, 延长保温时间,  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  的衍射峰开始增强, 说明其含量有所提升, 直到 60 min 后, 粉体主晶相为  $\lambda$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$ , 基本上没有  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  的峰。

表 1 给出了不同还原工艺下的反应产物。当采用 0.3 L/min 的通氢流量, 于 1150℃下保温 1h, 无论是以锐钛(A)或金红石(R)型的纳米  $\text{TiO}_2$  粉体作为原料, 所得产物均为  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  和  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  的混合物。而提高通氢流量至 0.8 L/min 时, 产物均为  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  的单一氧化物。由此可见, 加大通氢流量有利于  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  的合成。同时较前人的研究工作<sup>[4,8]</sup>, 本实验在  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  的制备过程中, 通过加大氢气流量, 降低了还原温度。

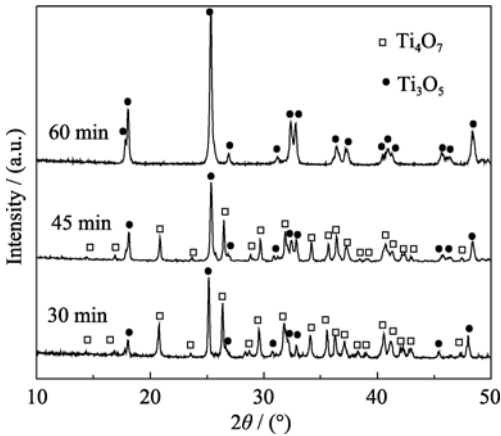


图 3 不同保温时间下  $\text{H}_2$  还原氧化硅包覆  $\text{TiO}_2$  粉体(金红石)的 XRD 图谱  
Fig. 3 XRD patterns of the  $\text{SiO}_2$ -coated  $\text{TiO}_2$  powder(rutile) after reduction in  $\text{H}_2$  atmosphere at 1150℃ for different time

表 1 原料及氢气流量对还原产物组成的影响  
Table 1 Effect of raw material and  $\text{H}_2$  flow on the composition of reduction product

Number	$\text{TiO}_2$	$T/^\circ\text{C}$	$t/\text{h}$	$\text{H}_2/(\text{L}\cdot\text{min}^{-1})$	Composition
1	A	1150	1	0.3	$\text{Ti}_4\text{O}_7, \text{Ti}_3\text{O}_5$
2	R	1150	1	0.3	$\text{Ti}_4\text{O}_7, \text{Ti}_3\text{O}_5$
3	A	1150	1	0.8	$\text{Ti}_3\text{O}_5$
4	R	1150	1	0.8	$\text{Ti}_3\text{O}_5$

## 2.2 不同反应物的氢还原对比

### 2.2.1 氧化硅包覆与否的纳米 $\text{TiO}_2$ 粉体的表征

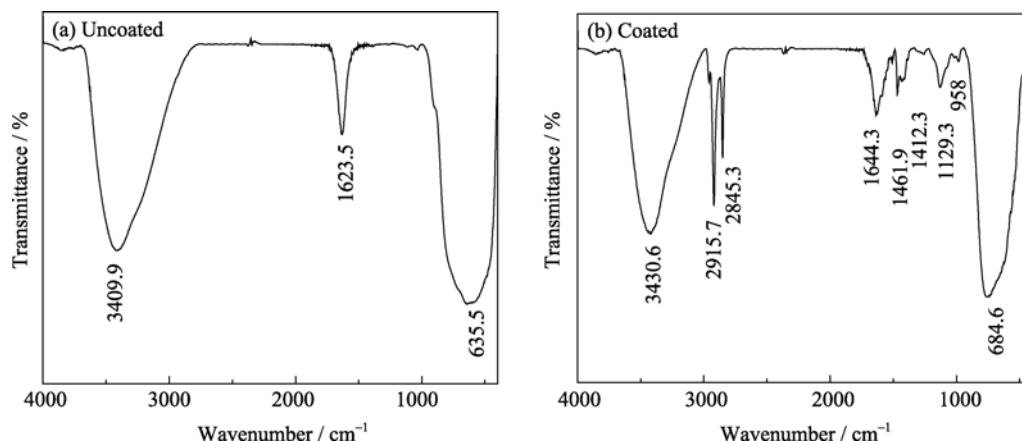
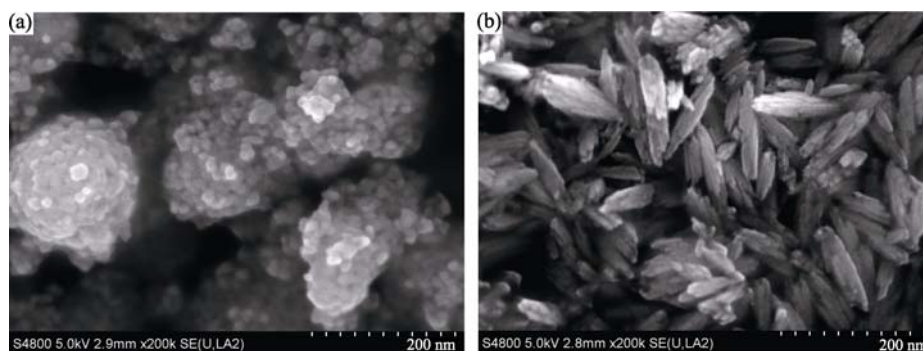
图 4 是氧化硅包覆与否的纳米  $\text{TiO}_2$  粉体的 FT-IR 图谱。从图 4(a)中可以看出, 未包覆氧化硅的纳米  $\text{TiO}_2$  在  $635.5\text{ cm}^{-1}$  出现了  $\text{TiO}_2$  的  $\text{Ti-O-Ti}$  键特征振动带, 在  $1623.5$  和  $3409.9\text{ cm}^{-1}$  区域出现了宽而强的吸收峰, 这是由表面结合水形成的羟基- $\text{OH}$  的伸缩振动谱所引起的。而从图 4(b)的谱图可以看出, 氧化硅包覆的纳米  $\text{TiO}_2$  粉体, 除了- $\text{OH}$  的振动吸收峰以及  $\text{TiO}_2$  的特征吸收峰外, 样品在  $1129.3\text{ cm}^{-1}$  出现了  $\text{Si-O-Si}$  的反对称伸缩振动峰, 据文献报道<sup>[11]</sup>,  $958\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰应该是  $\text{Ti-O-Si}$  键的振动吸收。此外, 在  $2900\text{ cm}^{-1}$  附近有- $\text{CH}_3$ 、- $\text{CH}_2$  的非对称伸缩振动峰, 而  $1400\text{ cm}^{-1}$  附近出现了  $\text{COO-}$  的振动吸收峰。由此可以看出, 在纳米  $\text{TiO}_2$  上包覆有氧化硅的膜。另外, 粉体表面经硬脂酸有机改性处理。

图 5 是自制未包覆的纳米  $\text{TiO}_2$  粉体与氧化硅包覆处理的纳米  $\text{TiO}_2$  粉体的 SEM 照片。从图 5(a)中可以看到自制未包覆处理的粉体主要由 20 nm 大小的球形颗粒组成, 由于纳米  $\text{TiO}_2$  粒子很小, 具有很高的比表面积和表面能, 粉体团聚现象较为严重。对于氧化硅包覆的纳米  $\text{TiO}_2$  粉体样品(图 5(b)), 主要由  $20\text{ nm}\times 80\text{ nm}$  的棒状纳米粉体组成, 与前者相比, 未出现明显的团聚现象。

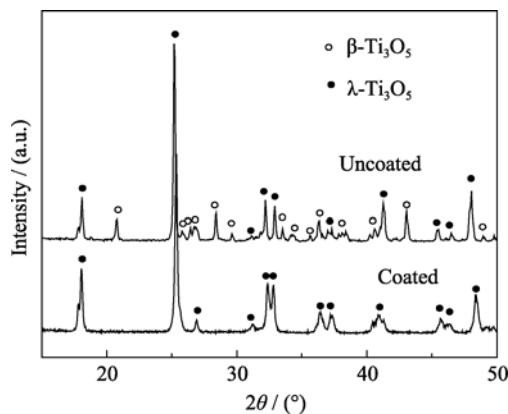
### 2.2.2 反应物对还原产物晶相的影响

分别以氧化硅包覆处理的纳米  $\text{TiO}_2$  粉体及自制未包覆的纳米  $\text{TiO}_2$  粉体为原料, 在 1150℃下进行氢还原, 图 6 是保温 1 h 后所得的粉体产物的 XRD 图谱(氢气流量为 0.8 L/min)。可以看到, 以自制未包覆的纳米  $\text{TiO}_2$  粉体为原料时, 所得产物为  $\lambda$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  和  $\beta$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  的混合物; 以氧化硅包覆处理的纳米  $\text{TiO}_2$  粉体为原料时, 所得产物为物相单一的  $\lambda$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$ 。文献[12]研究发现, 室温下,  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  的相结构的形成与自身颗粒尺寸之间存在一定的关系, 当颗粒度较大时, 倾向于生成  $\beta$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$ , 当颗粒小到一定程度时, 考虑到表面能的影响, 将会获得  $\lambda$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  的相结构。

图 7 是以包覆氧化硅与否的纳米  $\text{TiO}_2$  粉体为原料进行氢还原制备得到的粉体产物的 SEM 照片。从图 7 可以看到, 氢还原后, 粉体都出现了明显的连接、聚集和长大, 这主要是因为热处理温度较高, 导致颗粒产生烧结现象。在以包覆氧化硅的纳米  $\text{TiO}_2$  为原料时, 所得还原产物的粒度相对较小, 同时还含有大量弥散分布的小颗粒, 大小在 50~100 nm 左

图 4 不同纳米 TiO<sub>2</sub> 粉体的红外光谱图Fig. 4 IR spectra of different nano-TiO<sub>2</sub>图 5 不同纳米 TiO<sub>2</sub> 粉体的 SEM 照片Fig. 5 SEM images of different nano-TiO<sub>2</sub>

(a) Uncoated; (b) Coated

图 6 不同 TiO<sub>2</sub> 的氢还原产物的 XRD 图谱Fig. 6 XRD patterns of the different nano-TiO<sub>2</sub> after reduction in H<sub>2</sub> atmosphere at 1150°C for 1 h

右。结合物相分析可知, 氧化硅包覆对粉体起到了保护作用, 使 TiO<sub>2</sub> 不易团聚, 抑制了 TiO<sub>2</sub> 颗粒的长大, 使还原产物保留了较小的颗粒度, 其中的纳米小颗粒可能是高温下再结晶生长出来的 λ-Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>。

### 2.3 Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> 的光存储特性初探

图 8 为不同相结构的 Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> 在紫外及可见光波段的反射率曲线。表 2 给出了两者在不同波长下反射率大小的比较, 其中相对反射率大小  $C$  值可由下式算出<sup>[13]</sup>:

$$C = \frac{2(R_1 - R_2)}{R_1 + R_2} \times 100\%$$

一般说来, 光存储材料要获得大于 45 dB 的信噪比, 对比度应在 25% 以上<sup>[13]</sup>。

从表 2 可以看到, 不同晶型 Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> 在紫外及可见光波段的反射率有明显差异, 将其用作光存储材料时, 具有较高的信噪比, 有较好的光存储性能。

以波长为 532 nm 的纳秒脉冲激光器作为光源, 对未包硅处理纳米 TiO<sub>2</sub> 为原料进行氢还原获得的 Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> 粉体进行激光处理实验, 观察其处理前后物相变化, 如图 9 所示。可以看到, 处理前后样品均为 λ-Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> 和 β-Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> 的混合物, 根据峰强的相对大小, 发现经适当的激光处理后, 不同相的含量发生了变化, 即发生了 λ-Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> 向 β-Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> 的转变。另外,

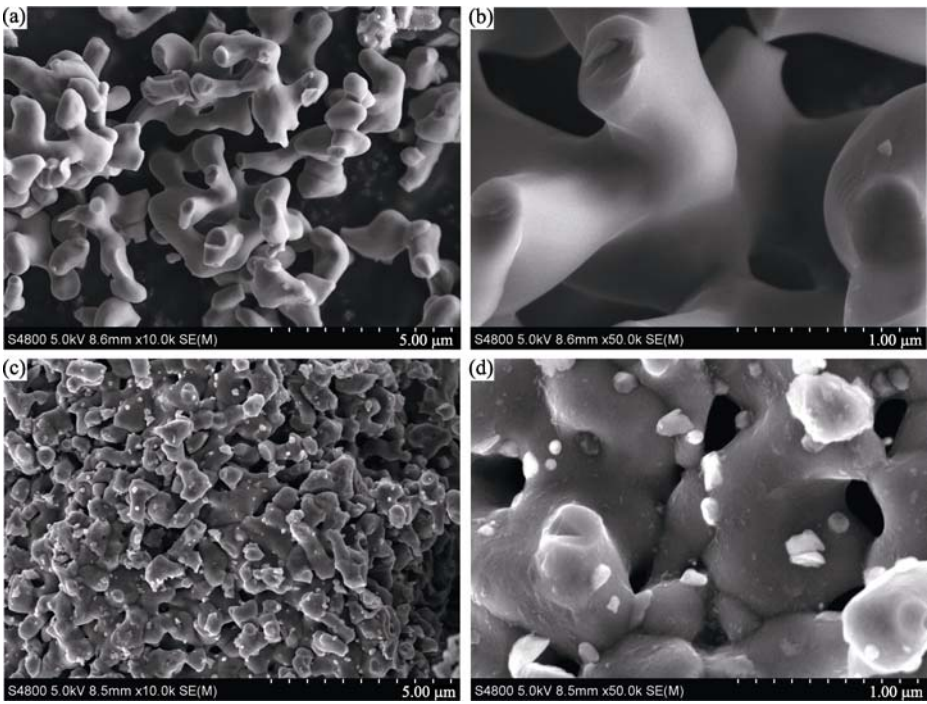


图 7 不同  $\text{TiO}_2$  为原料氢还原制备的  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  的 SEM 照片  
Fig. 7 SEM images of different  $\text{TiO}_2$  powder after reduction in  $\text{H}_2$  atmosphere at  $1150^\circ\text{C}$  for 1 h  
(a, b) Uncoated; (c, d) Coated

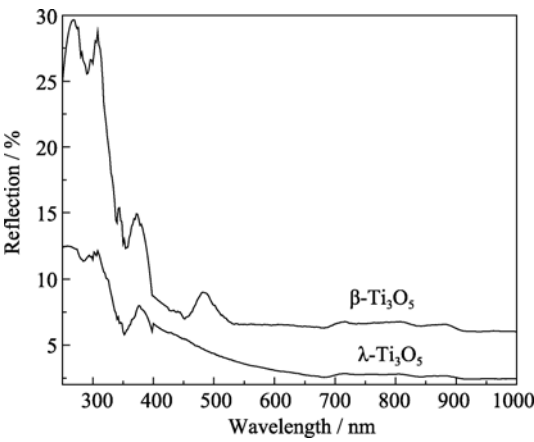


图 8 不同相结构的  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  的反射率曲线  
Fig. 8 Wavelength dependence of reflection difference between the  $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$  and  $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$

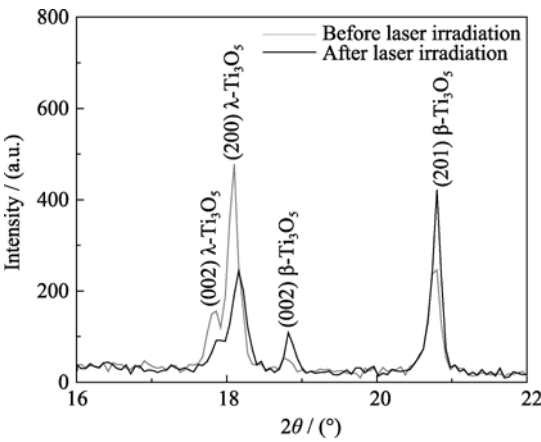


图 9 激光处理前后  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  粉体的 XRD 图谱  
Fig. 9 XRD patterns of the  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  powder before and after 532 nm laser light irradiation at room temperature

表 2  $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$  与  $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$  的反射率及其比较

Table 2 Reflectivity contrast between  $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5(R_1)$  and  $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5(R_2)$

Wavelength/nm	$R_1/\%$	$R_2/\%$	$C/\%$
310	27.8	11.9	79.9
350	12.7	6.0	71.1
480	9.0	4.7	62.1
750	6.6	2.8	82.1

对包硅处理纳米  $\text{TiO}_2$  为原料进行氢还原获得的  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  粉体进行激光处理, 实验过程发现, 样品由黑色转变为棕色, 而文献[8]发现,  $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$  和  $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$  分别呈黑色和棕色, 所以上述过程也发生了  $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$  向  $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$  的转变。

### 3 结论

1) 通过热力学分析, 优化了还原工艺, 以表面

包覆氧化硅处理的金红石型纳米  $\text{TiO}_2$  粉体为原料, 在氢气气氛下进行还原, 于  $1150^\circ\text{C}$  下保温 1 h, 可以制得单一物相组成的  $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$  粉体。

2) 以表面未包覆氧化硅处理的金红石型纳米  $\text{TiO}_2$  粉体为原料, 进行氢还原, 于  $1150^\circ\text{C}$  下保温 1 h, 由于颗粒的易团聚和长大等原因, 制得的粉体是  $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$  和  $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$  的混合物。

3)  $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$  与  $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$  有较高的光学对比度。室温下, 经适当的纳秒脉冲激光处理,  $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$  会向  $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$  发生转变。

## 参考文献:

- [1] 赵书文, 王淑荣, 张凤兰, 等.  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  反应蒸发镀制  $\text{TiO}_2$  光学膜的材料. 激光与红外, 1985(12): 23–28.
- [2] Park S Y, Mho S Y, Chi E O, *et al.* Characteristics of Pt thin films on the conducting ceramics  $\text{TiO}$  and Ebonex ( $\text{Ti}_4\text{O}_7$ ) as electrode materials. *Thin Solid Films*, 1995, **258**(1/2): 5–9.
- [3] Przyluski J, Kolbrecka K. Voltametric behaviour of  $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$  ceramic electrodes close to the hydrogen evolution reaction. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1993, **23**(10): 1063–1068.
- [4] Zheng Liaoying, Li Guorong, Xu Tingxian, *et al.* Preparation and oxygen-sensing properties of  $\alpha\text{-Ti}_3\text{O}_5$  thin film. *Journal of Inorganic Materials*, 2002, **17**(6): 1253–1257.
- [5] Masashige Onoda. Phase transitions of  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ . *Journal of Solid State Chem*, 1998, **136**(1): 67–73.
- [6] Åsbrink S, Magnéli A. Crystal structure studies on trititanium pentoxide,  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ . *Acta Cryst.*, 1959, **12**(8): 575–581.
- [7] HONG S H, SBRINKS A. The structure of  $\gamma\text{-Ti}_3\text{O}_5$  at 297 K. *Acta Cryst.*, 1982, **38**(10): 2570–2576.
- [8] Ohkoshi Shin-ichi, Tsunobuchi Yoshihide, Matsuda Tomoyuki, *et al.* Synthesis of a metal oxide with a roomtemperature photoreversible phase transition. *Nature Chemistry*, 2010, **2**(7): 539–545.
- [9] Fang Ming, Li Qinghui, Gu Donghong, *et al.* Research and development of inorganic materials used as blue-laser optical recording media. *Progress In Physics*, 2003, **23**(4): 423–430.
- [10] 梁英教, 车荫昌. 无机物热力学数据手册. 沈阳: 东北大学出版社, 1994.
- [11] Zhang Qinghong, Gao Lian, Sun Jian. Retarding effect of silica on the growth and anatase-to-rutile transformation of  $\text{TiO}_2$  nanocrystals. *Journal of Inorganic Materials*, 2002, **17**(3): 415–421.
- [12] Makiura R, Takabayashi Y, Fitch AN, *et al.* Nanoscale effects on the stability of the  $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$  polymorph. *Chem. Asian J.*, 2011, **6**(7): 1886–1890.
- [13] 干福熹. 数字光盘和光存储材料. 上海: 上海科学技术出版社, 1992.