

## Fe-Ni 共掺杂 ZnO 的制备及其光催化降解甲基橙活性

傅天华, 高倩倩, 刘 斐, 代华均, 寇兴明

四川大学化学学院, 四川成都 610064

**摘要:** 采用溶液法制备了 Fe-Ni 共掺杂 ZnO 光催化剂, 并运用 X 射线衍射、扫描电镜和原子发射光谱等对催化剂进行了表征. 以甲基橙 (MO) 为模型污染物, 评价了样品的光催化活性, 考察了甲基橙初始浓度及其 pH 值, 以及催化剂用量等对光催化反应性能的影响. 结果表明, Fe-Ni 共掺杂降低了 ZnO 的结晶度, 并促进了晶粒的长大. 光催化降解反应表明, Fe-Ni 共掺杂显著提高了 ZnO 光催化降解甲基橙的活性, 当催化剂用量为 0.6 g/L, 经 120 min 紫外光照射时, 可使甲基橙溶液 (10 mg/L) 降解率达到 93.5%.

**关键词:** 铁; 镍; 共掺杂; 氧化锌; 光催化; 甲基橙; 降解

中图分类号: O643 文献标识码: A

## Preparation of (Fe, Ni)-Codoped ZnO and Its Photocatalytic Activity for Degradation of Methyl Orange

FU Tianhua, GAO Qianqian, LIU Fei, DAI Huajun, KOU Xingming\*

College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064, Sichuan, China

**Abstract:** The (Fe, Ni)-codoped ZnO photocatalyst was prepared by a solution method. The product was characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy. The photocatalytic activity of the catalyst was investigated by photodegradation of methyl orange. The effects of initial concentration of methyl orange, photocatalyst amount, and initial pH of methyl orange solution on the photocatalytic efficiency were discussed. The results showed that the (Fe, Ni) co-doping could decrease the crystallinity of ZnO and improve the grain growth of ZnO. The photodegradation experiments showed that (Fe, Ni) co-doping remarkably improved the photocatalytic activity of ZnO for methyl orange degradation. The degradation rate of methyl orange solution (10 mg/L) reached 93.5% over (Fe, Ni)-codoped ZnO (0.6 g/L) in 120 min under the irradiation of ultraviolet light.

**Key words:** iron; nickel; co-doping; zinc oxide; photocatalysis; methyl orange; degradation

半导体光催化技术自 20 世纪 70 年代被发现<sup>[1]</sup>以来, 以其经济、环保和适用范围广等优点引起了人们的广泛兴趣. 利用半导体光催化技术可降解空气中的气体污染物<sup>[2]</sup>和水中残留的无机或有机污染物<sup>[3]</sup>. 迄今为止, 被发现具有光催化活性的材料有 TiO<sub>2</sub>, ZnO, ZnS, CdS 和 WO<sub>3</sub> 等. 当等于或大于这些半导体禁带能量的光照射到它们表面时, 在半导体的导带和价带之间会形成电子-空穴对. 但是, 光生电子-空穴对不稳定, 一部分以放出热能的形式复合, 回到原来的状态; 一部分被吸附于半导体表面的电子受体或给体捕获. 被捕获的光生电子有较强的还原性, 可以还原吸附于半导体表面的物质; 而空穴则有很强

的氧化性, 可将吸附于半导体表面的有机分子等氧化降解. 因此, 只有被捕获的电子或空穴与受体或给体发生作用才会发生光催化反应.

目前, 光催化技术存在的主要问题是光能利用率低和光生电子-空穴对的高复合率所导致的催化效率不高<sup>[4]</sup>. 为改善半导体的光催化活性, 可改进制备方法, 改变其粒径或形貌以提高光催化活性; 通过掺杂贵金属、过渡金属或非金属元素抑制光生电子-空穴对的复合, 或者改变其能带结构从而提高光能利用率. 其中, 掺杂被认为是一种改善半导体光催化活性的有效手段.

在众多半导体光催化材料中, ZnO 以其无毒、成

收稿日期: 2009-12-18.

联系人: 寇兴明. Tel: 13980995879; E-mail: kouxm@scu.edu.cn

本低等优点而备受关注. 已有研究表明, ZnO 具有较高的光催化活性<sup>[5,6]</sup>. 为了进一步提高 ZnO 的光催化活性, 人们进行了大量研究. Hernández 等<sup>[7]</sup>采用溶胶-凝胶法制备了 ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 光催化剂, 发现掺入少量 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可使 ZnO 禁带变窄, 且其光催化降解 KCN 的活性升高. Uum 等<sup>[8]</sup>采用水解金属粉末法制备了 Fe 掺杂 ZnO 纳米棒, 发现其紫外-可见 (UV-Vis) 吸收光谱较纯 ZnO 发生红移, 说明 Fe 的掺入可改变 ZnO 带隙. Chen 等<sup>[9]</sup>利用溶胶-凝胶法制备了 p-n 异质结构的 NiO/ZnO, 并将其用于光催化还原 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> 和光催化氧化甲基橙反应, 发现 NiO/ZnO 的 p-n 异质结构对 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> 的光催化还原活性远高于 ZnO, 但其光催化氧化甲基橙的活性却不如 ZnO. 人们还对 La<sup>[10]</sup>, Ag<sup>[11-13]</sup>, Mn<sup>[14]</sup>, Al<sup>[15,16]</sup>, Cu<sup>[17]</sup>, Mg<sup>[18]</sup> 或 N<sup>[19]</sup> 等元素掺杂 ZnO 的光催化性能进行了研究, 发现适量的掺杂均可提高 ZnO 的光催化活性. 另外, 胡志刚等<sup>[20]</sup>利用密度泛函理论的第一性原理超软赝势方法, 计算了 Fe 或 Ni 掺杂及 Fe-Ni 共掺杂 ZnO 的电子结构和光学性质, 也发现 Fe 和 Ni 的掺入能使 ZnO 的吸收光谱发生红移. 基于此, 本文采用溶液法制备了 Fe 或 Ni 掺杂及 Fe-Ni 共掺杂 ZnO 光催化剂, 并以甲基橙为模型污染物评价了其光催化活性, 考察了催化剂的组成和反应条件等对反应性能的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

参考文献[21,22] 制备 Fe-Ni 共掺杂 ZnO. 在装有搅拌子的 250 ml 三口瓶中加入 5.95 g 的 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (AR, 成都市科龙化工试剂厂) 和不同量的 Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (CP, 广州化学试剂厂) 及 NH<sub>4</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O (AR, 北京化工厂), 用 20 ml 去离子水溶解, 开动搅拌机后, 依次滴入 10 ml 的 NaOH (AR, 成都市科龙化工试剂厂) 溶液 (0.1 mol/L)、10 ml 十二烷基磺酸钠 (SDS; CP, 成都市科龙化工试剂厂) 溶液 (0.1 mol/L) 和 8.5 ml 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB; AR, 成都市科龙化工试剂厂) 溶液 (0.025 mol/L). 再用去离子水将总体积稀释到 100 ml, 继续搅拌 20 min, 在 75 °C 的油浴上陈化 6 h, 然后抽滤得到固体, 再用去离子水洗涤 3 次, 于 55 °C 真空干燥 48 h, 在玛瑙研钵中研细即制得 Fe-Ni 共掺杂 ZnO (记为 Fe-Ni/ZnO) 光催化剂. 粉末呈暗黄色. 同法制备

Fe/ZnO, Ni/ZnO 和纯 ZnO 样品, 分别得到暗黄、淡绿和白色粉末. 在相同条件下制备了未添加表面活性剂的纯 ZnO\*, 并与添加表面活性剂的样品进行了对比实验.

### 1.2 催化剂的表征

催化剂的晶相结构在 DX-1000 CSC 型 X 射线衍射 (XRD) 仪 (丹东方圆仪器有限公司) 上测定. Cu 靶 K<sub>α</sub> 辐射, 工作电压 40 kV, 加速电流 25 mA, 扫描速率 0.06°/s, 扫描范围 2θ = 2°~50°. 采用日本 EJOL 公司 JSM-5900LV 型扫描电镜 (SEM) 对催化剂表面形貌进行观测. 样品中 Fe 和 Ni 的有效掺杂量在 IRIS Advantage 型 ICP 发射光谱仪上测试. 用西北化工研究所 ZXF-06 型自动吸附仪测量样品的孔径分布. 样品中残留有机物的测定在 Perkin Elmer 16PC 型红外光谱 (FT-IR) 仪上进行, KBr 压片.

### 1.3 催化剂的评价

先用 UV-Vis 1100 型分光光度计 (上海天美仪器公司) 对甲基橙溶液在 200~800 nm 进行全波段扫描, 确定其最大吸收波长在 464 nm 处; 再分别配制 4, 8, 12, 16 和 20 mg/L 的甲基橙溶液, 用 722 型光栅分光光度计 (上海分析仪器厂) 在 464 nm 处测量样品的吸光度 A, 以浓度 c 对吸光度 A 作图. 结果表明, 浓度 c (mg/L) 和吸光度 A 在 0~20 mg/L 范围内具有很好的线性关系. 拟合标准曲线方程为:  $A = 0.0718c + 0.0195$  (R=0.999 9).

光催化反应在 400 ml 烧杯中进行, 光源为 250 W 高压汞灯, 它与液面距离 14 cm. 在烧杯中加入一定量甲基橙 (成都市科龙化工试剂厂) 溶液和光催化剂, 超声分散 30 s, 在暗处搅拌 20 min 以达到吸附平衡. 打开紫外灯, 照射一定时间后, 取混合物过滤, 所得滤液在 λ = 464 nm 处测吸光度, 并根据标准曲线方程计算浓度和降解率:

$$X = (c_0 - c_t) / c_0$$

其中 c<sub>0</sub> 和 c<sub>t</sub> 分别为甲基橙的初始浓度和 t 时刻浓度.

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的表征结果

图 1 为纯 ZnO 和 Fe-Ni/ZnO 样品的 XRD 谱. 与 JCPDS 卡对比可以看出, 所制备样品主要均为六方晶系纤锌矿结构. 但纯 ZnO 的结晶度和纯度更高, Fe-Ni/ZnO 样品还出现了 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的衍射峰,

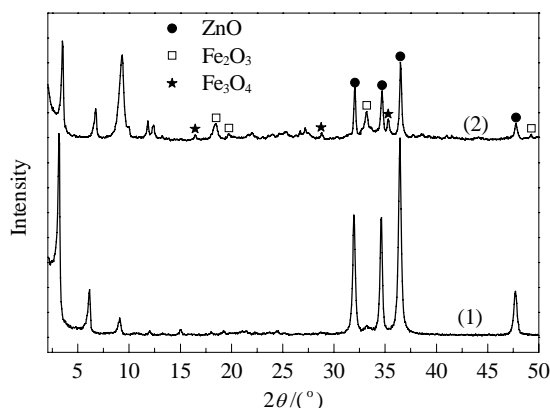


图1 ZnO 和 Fe-Ni/ZnO 的 XRD 谱

Fig. 1. XRD patterns of ZnO (1) and Fe-Ni/ZnO (2) samples.

没有发现 Ni 的衍射峰. 这说明 Fe-Ni 共掺杂降低了 ZnO 的结晶度, Fe 主要以  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  形式存在于 ZnO 中, 而 Ni 则可能由于含量少而未被检测出<sup>[9]</sup>, 或以无定形形式存在.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  衍射峰的出现可归结为所使用原料  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  中含有少量  $\text{Fe}^{2+}$  引起的. 根据 Scherrer 公式计算出纯 ZnO 和 Fe-Ni/ZnO 样品的平均晶粒尺寸分别为 25~26 nm 和 31~33 nm, 说明 Fe-Ni 共掺杂促进了 ZnO 晶粒长大. 还可以看出, 两样品在小角度还出现了衍射峰, 其中 ZnO 样品衍射峰的面间距为 1~3 nm, 而 Fe-Ni/ZnO 样品的面间距为 0.6~2.5 nm. 孔径分布测试结果发现, ZnO 的孔径主要分布在 1~4.5 nm, Fe-Ni/ZnO 的孔径主要分布在 0.4~3 nm. 这与 XRD 显示的面间距结果基本符合. 由此推测, 样品在小角度的衍射峰可能是由样品堆积产生的小孔引起的. ICP-AES 分析结果表明, Fe-Ni/ZnO 样品中 Fe:Ni:Zn 摩尔比 = 0.41:0.42:100, 说明 Fe 和 Ni 的有效掺杂量和实际投料量之间存在

一定的比例关系, 两种元素的有效掺杂率均约为 40%.

图 2 为 ZnO 和 Fe-Ni/ZnO 样品的 SEM 照片. 可以看出, ZnO 以片状结构再交错团聚形成球状; Fe-Ni/ZnO 样品也呈片状结构, 但团聚现象有所改善.

图 3 是 ZnO 和表面活性剂 (十二烷基磺酸钠和 CTAB) 的 FT-IR 谱. 可以看出, ZnO 样品中仍存在表面活性剂的特征峰 (1 151, 1 629 和 2 920  $\text{cm}^{-1}$ ), 表明 ZnO 样品中仍含有少量未洗掉的表面活性剂.

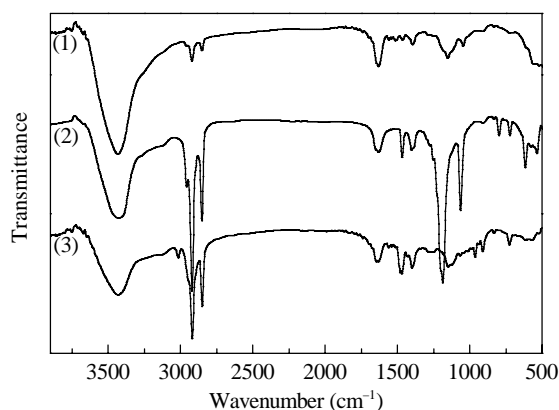


图3 ZnO 和表面活性剂的 FT-IR 谱

Fig. 3. FT-IR spectra of ZnO and the surfactants. (1) ZnO; (2) Sodium dodecyl sulfonate (SDS); (3) Cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB).

## 2.2 光催化剂的活性

### 2.2.1 光催化剂性能的比较

取 100 ml 甲基橙水溶液 (10 mg/L), 加入 20 mg 光催化剂进行光催化反应, 每隔 30 min 取样分析. 图 4 为不同条件下甲基橙的降解率. 可以看出, 不加催化剂时, 只用紫外光照 180 min 后, 甲基橙几乎不降

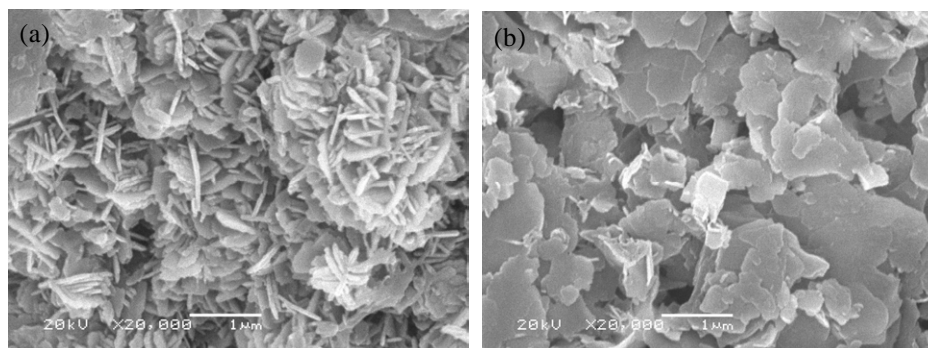


图2 ZnO 和 Fe-Ni/ZnO 样品的 SEM 照片

Fig. 2. SEM images of ZnO (a) and Fe-Ni/ZnO (b) samples.

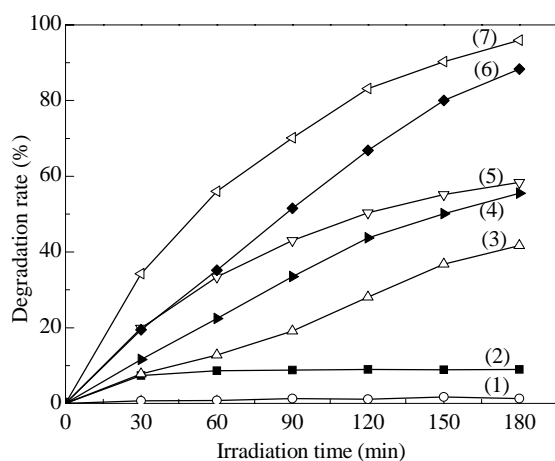


图 4 不同条件下甲基橙的降解率

**Fig. 4.** Degradation rates under different conditions. (1) Only UV irradiation; (2) Only Fe-Ni/ZnO; (3) Ni/ZnO and UV irradiation; (4) ZnO\* and UV irradiation; (5) ZnO and UV irradiation; (6) Fe/ZnO and UV irradiation; (7) Fe-Ni/ZnO and UV irradiation. Reaction conditions  $V = 100$  ml,  $c_0(\text{MO}) = 10$  mg/L,  $m$  (catalyst) = 20 mg. ZnO\*—prepared ZnO without SDS and CTAB; MO—methyl orange.

解; 而只加 Fe-Ni/ZnO 光催化剂不光照时, 经 180 min 后, 甲基橙降解率只有 9% 左右. 还可以看出, Ni 的掺入使得 ZnO 光催化降解甲基橙的活性降低. 这与文献[9]结果一致. Fe 的掺杂使 ZnO 光催化活性有所提高, 而 Fe-Ni/ZnO 光催化降解甲基橙的活性最高, 其催化活性比纯 ZnO 提高了 60% 以上; 尤其在前 90 min, 甲基橙的降解速率明显比其它样品快, 经 180 min 时甲基橙基本全部降解. Fe 掺杂能使 ZnO 吸收带红移<sup>[7,8,20]</sup>, 可以扩大其对光的吸收范围. 这可能是 Fe 掺杂导致 ZnO 光催化活性增加的原因. 由于 Ni 的掺杂促进了 ZnO 的光催化还原性能, 但抑制了光氧化过程<sup>[9]</sup>, 因此 ZnO 样品光催化活性下降. 然而, Ni 的掺入却能促进光生电子-空穴对的有效分离<sup>[9]</sup>, 十分有利于光催化反应的进行. 因此, 当 Fe-Ni 共掺杂时, 由于 Fe 和 Ni 的协同作用, 提高了 ZnO 对吸收光的有效利用率, 使得 Fe-Ni/ZnO 光催化氧化甲基橙的活性比单独 Fe 掺杂 ZnO 的样品高.

### 2.2.2 Fe 和 Ni 掺杂量的影响

为考察 Fe 和 Ni 掺杂量对光催化活性的影响, 制备了不同 Fe-Ni 掺杂量的  $\text{Fe}_x\text{-Ni}_y/\text{ZnO}$  样品. 取上述样品各 20 mg, 进行光催化降解甲基橙反应, 每隔 30 min 取样分析, 结果示于图 5. 可以看出, 反应 30 min 时, 各样品上甲基橙降解率差别不明显; 但反应 60 min 时,  $\text{Fe}_{0.01}\text{-Ni}_{0.01}/\text{ZnO}$  样品上甲基橙降解率明显升

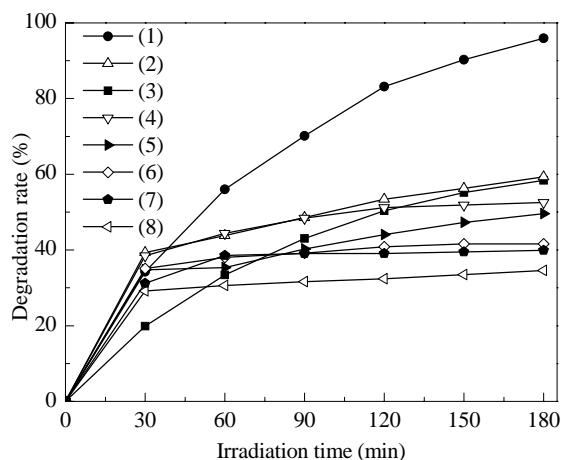


图 5 Fe 和 Ni 掺杂量对 Fe-Ni/ZnO 光催化活性的影响

**Fig. 5.** Effect of Fe and Ni loading on photocatalytic activity of Fe-Ni/ZnO. (1)  $\text{Fe}_{0.01}\text{-Ni}_{0.01}/\text{ZnO}$ ; (2) ZnO; (3)  $\text{Fe}_{0.01}\text{-Ni}_{0.02}/\text{ZnO}$ ; (4)  $\text{Fe}_{0.01}\text{-Ni}_{0.03}/\text{ZnO}$ ; (5)  $\text{Fe}_{0.02}\text{-Ni}_{0.01}/\text{ZnO}$ ; (6)  $\text{Fe}_{0.03}\text{-Ni}_{0.01}/\text{ZnO}$ ; (7)  $\text{Fe}_{0.05}\text{-Ni}_{0.01}/\text{ZnO}$ ; (8)  $\text{Fe}_{0.01}\text{-Ni}_{0.05}/\text{ZnO}$ . Reaction conditions:  $V = 100$  ml,  $c_0(\text{MO}) = 10$  mg/L,  $m(\text{Fe-Ni/ZnO}) = 20$  mg.

高, 180 min 时可达 95.9%; 而在其它组成的样品上 180 min 时甲基橙降解率均不到 60%. 适当的 Fe-Ni 共掺杂能扩大 ZnO 对光的吸收范围, 提高光生电子-空穴对的有效分离, 使 ZnO 光催化效率提高. 但当 Fe 或 Ni 掺入量过大时, 由于捕获载流子的捕获间距变小, 掺杂离子演变成成为电子和空穴的复合中心, 从而降低了 ZnO 的光催化活性<sup>[16]</sup>. 由 XRD 结果可知, Fe-Ni 共掺杂会影响 ZnO 的结晶度, 随着 Fe-Ni 共掺杂量的增加, ZnO 结晶度逐渐下降. 这可能不利于共掺杂 ZnO 的光催化活性的提高. 可见, Fe-Ni 共掺杂的适宜比例样品为  $\text{Fe}_{0.01}\text{-Ni}_{0.01}/\text{ZnO}$ . 因此, 下文均以  $\text{Fe}_{0.01}\text{-Ni}_{0.01}/\text{ZnO}$  为催化剂.

### 2.2.3 反应条件的影响

图 6 为反应条件对甲基橙降解率的影响. 由图 6 (a) 可以看出, 随着催化剂用量的增加, 甲基橙降解率逐渐升高, 至催化剂用量为 60 mg 时达到最大; 继续增加催化剂用量, 甲基橙降解率开始下降. 这是由于随着催化剂用量继续增加, 一方面催化剂表面吸附的甲基橙分子数量增加, 使得反应活性升高; 而另一方面溶液的透光率逐渐减弱, 催化剂与光的接触机会减少, 使得甲基橙降解率降低. 在开始阶段, 催化剂浓度还较低, 入射到溶液中的紫外光利用还不充分, 催化剂用量对降解率是正影响; 当催化剂用量大于 60 mg 时, 负影响开始占主导地位, 因而甲基橙降解率降低.

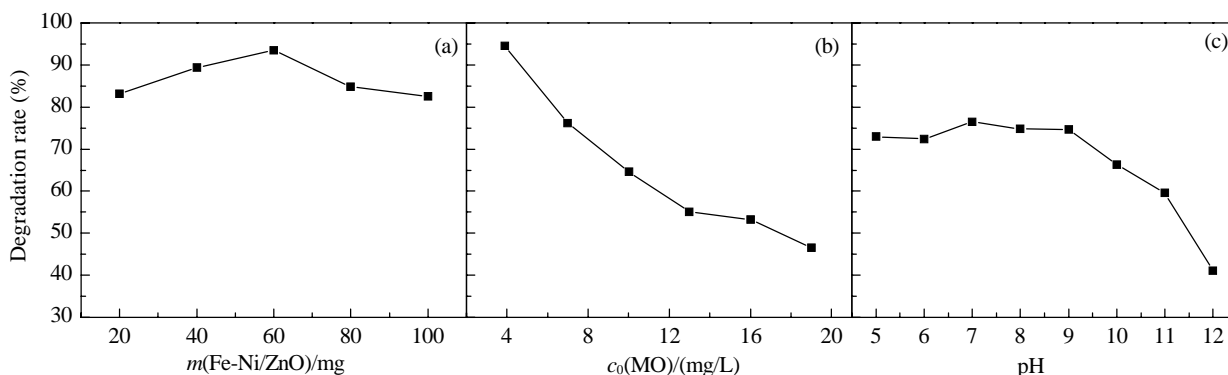


图 6 反应条件对甲基橙降解率的影响

**Fig. 6.** Effect of reaction conditions on the photodegradation rate of methyl orange. (a) Fe-Ni/ZnO amount; Reaction conditions:  $V = 100$  ml,  $c_0(\text{MO}) = 10$  mg/L,  $t = 120$  min. (b) Initial MO concentration; Reaction conditions:  $V = 100$  ml,  $m(\text{Fe-Ni/ZnO}) = 20$  mg,  $t = 90$  min. (c) Initial pH value; Reaction conditions:  $V = 50$  ml,  $c_0(\text{MO}) = 10$  mg/L,  $m(\text{Fe-Ni/ZnO}) = 20$  mg,  $t = 90$  min.

由图 6(b) 可见, 随着甲基橙初始浓度的增加, 甲基橙降解率逐渐降低. 这是由于甲基橙浓度越高, 光穿透溶液的能力越弱, 能参与光催化氧化反应的光子数量越少. 另外, 浓度越高, 更多的溶质质点被吸附在光催化剂表面导致活性部位减少<sup>[23]</sup>.

本文采用 0.01 mol/L 的 HCl 和 NaOH 调节溶液的 pH = 5~12. 由图 6(c) 可见, pH ≤ 9 时, 甲基橙降解率变化不大, 但在碱性较强的环境中甲基橙降解率显著降低. 这从光催化氧化反应机理来解释. 羟基自由基是光催化氧化反应中的主要氧化质点. 在弱酸性条件下, 羟基自由基可通过氢质子和催化剂表面的氧负离子吸附到催化剂表面相继发生一系列反应<sup>[23]</sup>; 在弱碱性条件下, 催化剂表面带负电荷, 有利于空穴向其表面迁移, 与电子供体反应产生羟基自由基, 从而减少光生电子和空穴的表面复合几率<sup>[24]</sup>. 然而, ZnO 是两性氧化物, 碱性较强 (pH > 9) 时, 其表面可能已经开始形成羟基配合物, 改变了催化剂表面的结构, 从而影响其光催化活性.

#### 2.2.4 表面活性剂的影响

由前文可知, 样品中含有少量表面活性剂原料. 因此, 本文考察了少量残留表面活性剂对光催化剂活性的影响. 取 100 ml 甲基橙溶液 (10 mg/L) 两份, 分别加入 ZnO\* 样品 20 mg, 其中一份加入少量表面活性剂, 将两份溶液分别在紫外光下进行光催化反应, 每隔 30 min 取样分析, 结果示于图 7. 可以看出, 少量表面活性剂的存在对甲基橙降解率基本没有影响.

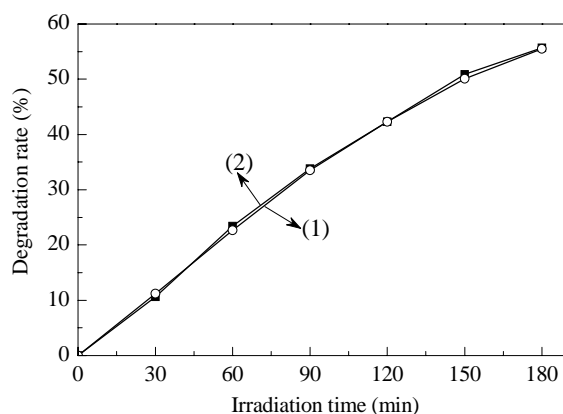


图 7 表面活性剂对光催化降解率的影响

**Fig. 7.** Effect of surfactant on the degradation rate over the ZnO\* sample. (1) Without surfactant; (2) With surfactant. Reaction Conditions:  $V = 100$  ml,  $c_0(\text{MO}) = 10$  mg/L,  $m(\text{ZnO}^*) = 20$  mg.

#### 2.2.5 Fe-Ni 共掺杂 ZnO 光催化降解甲基橙的动力学方程

根据图 4(7) 的数据 (甲基橙初始浓度 10 mg/L, 25°C, 未调 pH), 将  $\ln c_0/c_t$  对  $t$  作图得直线关系为:

$$\ln c_0/c_t = 0.0181t - 0.2706 \quad (R = 0.9892)$$

这说明 Fe-Ni/ZnO 光催化降解甲基橙符合一级反应动力学方程, 由此可求得室温下甲基橙的降解反应的表现速率常数  $k = 0.0181 \text{ min}^{-1}$ , 半衰期为 38.3 min.

### 3 结论

采用溶液法制备了六方纤锌矿结构 Fe-Ni/ZnO 光催化剂. 在 Fe<sub>0.01</sub>-Ni<sub>0.01</sub>/ZnO 中 Fe 和 Ni 的有效掺杂率均约为 40%, Fe 主要以 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的形式存在, Ni 可能以无定形形式存在. 光催化降解反应表明, 在相同

的条件下, Fe-Ni/ZnO 光催化降解甲基橙的活性较纯 ZnO 提高了 60% 以上. 可见共掺杂是一种提高 ZnO 光催化效率的有效手段, 具有较大的潜在应用价值. 我们下一步工作将着眼于寻找更合适的 ZnO 共掺杂材料, 以改善 ZnO 的光催化稳定性及其对可见光的响应.

### 参 考 文 献

- 1 Fujishima A, Honda K. *Nature*, 1972, **238**: 37
- 2 井立强, 孙晓君, 徐自力, 蔡伟民, 杜尧国. 催化学报 (Jing L Q, Sun X J, Xu Z L, Cai W M, Du Y G. *Chin J Catal*), 2002, **23**: 37
- 3 邢丽贞, 冯雷, 陈华东. 水科学与工程学报 (Xing L Zh, Feng L, Chen H D. *Water Sci Eng Technol*), 2008, **1**: 7
- 4 李和兴, 朱建. 催化学报 (Li H X, Zhu J. *Chin J Catal*), 2008, **29**: 91
- 5 Mrowetz M, Selli E. *J Photochem Photobiol A*, 2006, **180**: 15
- 6 Chen C C, Fan H J, Jan J L. *J Phys Chem C*, 2008, **112**: 11962
- 7 Hernández A, Maya L, Sánchez-Mora E, Sánchez E M. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2007, **42**: 71
- 8 Uum Y R, Han B S, Lee H M, Hong S M, Kim G M, Rhee C K. *Phys Status Solidi C*, 2007, **4**: 4408
- 9 Chen S F, Zhao W, Liu W, Zhang S J. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2009, **50**: 387
- 10 Anandan S, Vinu A, Sheeja Lovely K L P, Gokulakrishnan N, Srinivasu P, Mori T, Murugesan V, Sivamurugan V, Ariga K. *J Mol Catal A*, 2007, **266**: 149
- 11 井立强, 蔡伟民, 孙晓君, 侯海鸽, 徐自力, 杜尧国. 催化学报 (Jing L Q, Cai W M, Sun X J, Hou H G, Xu Z L, Du Y G. *Chin J Catal*), 2002, **23**: 336
- 12 Zhang Y Y, Mu J. *J Colloid Interface Sci*, 2007, **309**: 478
- 13 Chen T W, Zheng Y H, Lin J M, Chen G N. *J Am Soc Mass Spectrom*, 2008, **19**: 997
- 14 Ullah R, Dutta J. *J Hazard Mater*, 2008, **156**: 194
- 15 Hsiao K C, Liao S C, Chen Y J. *Mater Sci Eng A*, 2007, **447**: 71
- 16 苏苏, 卢士香, 徐文国. 过程工程学报 (Su S, Lu Sh X, Xu W G. *Chin J Process Eng*), 2008, **8**(1):54
- 17 Kanade K G, Kale B B, Baeg J O, Lee S M, Lee C W, Moon S J, Chang H. *Mater Chem Phys*, 2007, **102**: 98
- 18 Qiu X Q, Li L P, Zheng J, Liu J J, Sun X F, Li G S. *J Phys Chem C*, 2008, **112**: 12242
- 19 Chen S F, Zhao W, Zhang S J, Liu W. *Chem Eng J*, 2009, **148**: 263
- 20 胡志刚, 段满益, 徐明, 周勋, 陈青云, 董成军, 令狐荣锋. 物理学报 (Hu Zh G, Duan M Y, Xu M, Zhou X, Chen Q Y, Dong Ch J, Linghu R F. *Acta Phys Sin*), 2009, **58**: 1166
- 21 李大枝, 孙思修, 张卫民, 张长花, 张兰香. 无机化学学报 (Li D Zh, Sun S X, Zhang W M, Zhang Ch H, Zhang L X. *Chin J Inorg Chem*), 2005, **21**: 1772
- 22 李平. 无机化学学报 (Li P. *Chin J Inorg Chem*), 2009, **25**: 354
- 23 方世杰, 徐明霞, 黄卫友, 张玉珍. 硅酸盐学报 (Fang Sh J, Xu M X, Huang W Y, Zhang Y Zh. *J Chin Ceram Soc*), 2001, **29**: 439
- 24 甘礼华, 王小兰, 郝志显, 王玉栋. 同济大学学报 (自然科学版) (Gan L H, Wang X L, Hao Zh X, Wang Y D. *J Tongji Univ (Natur Sci)*), 2005, **33**(8): 107