

粒径可控的纳米铁酸铋的制备及其光催化性能

县涛^{1,2}, 杨华^{1,2,*}, 戴剑锋^{1,2}, 魏智强^{1,2}, 马金元², 冯旺军²

¹兰州理工大学甘肃省有色金属新材料省部共建国家重点实验室, 甘肃兰州 730050

²兰州理工大学理学院, 甘肃兰州 730050

摘要: 采用改进的聚丙烯酰胺凝胶法制备了 BiFeO₃ 纳米颗粒, 利用热重-差热、红外光谱及 X 射线衍射等手段研究了干凝胶的热分解及 BiFeO₃ 的成相过程. 结果表明, 在 600 °C 煅烧可制备出高纯的 BiFeO₃ 纳米颗粒. 同时发现, 随着双丙烯酰胺含量的增加, 所得样品晶粒尺寸逐渐减小, 从而制备出平均粒径约 52~110 nm 的系列 BiFeO₃ 颗粒, 颗粒尺寸分布均匀, 形貌规整, 近似呈球形. 以甲基橙为目标降解物, 研究了 BiFeO₃ 纳米颗粒的光催化性能. 结果表明, 在紫外光和可见光辐照下该纳米颗粒均表现出良好的光催化活性, 且随着颗粒尺寸减小, 催化活性增加. 适宜的甲基橙初始浓度为 10 mg/L, 催化剂用量约为 2.5 g/L.

关键词: 铁酸铋; 纳米颗粒; 聚丙烯酰胺凝胶法; 晶粒尺寸调控; 光催化; 甲基橙

中图分类号: O643/X7 **文献标识码:** A

收稿日期: 2010-12-07. 接受日期: 2011-01-14.

*通讯联系人. Tel: (0931)2973783; Fax: (0931)2976040; E-mail: hyang@lut.cn

基金来源: 国家自然科学基金(50962009); 教育部科学技术研究重点项目(209130); 甘肃省自然科学基金(1010RJZA041); 兰州理工大学优秀青年基金(Q200902).

Preparation and Photocatalytic Performance of Nano-bismuth Ferrite with Tunable Size

XIAN Tao^{1,2}, YANG Hua^{1,2,*}, DAI Jianfeng^{1,2}, WEI Zhiqiang^{1,2}, MA Jinyuan², FENG Wangjun²

¹State Key Laboratory of Gansu Advanced Non-ferrous Metal Materials, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, Gansu, China

²School of Science, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, Gansu, China

Abstract: A modified polyacrylamide gel method was used to fabricate BiFeO₃ nanoparticles. Thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry, Fourier transform infrared spectroscopy, and X-ray diffraction were used to investigate the thermal decomposition process of xerogel and the formation of BiFeO₃ phase. It is demonstrated that high phase purity BiFeO₃ nanoparticles can be prepared at a calcination temperature of 600 °C. Bisacrylamide, which acts as a crosslinking agent, plays an important role in tailoring the grain size of the resulting BiFeO₃ nanoparticles. With increasing bisacrylamide content, the grain size decreases gradually. As a result, a series of BiFeO₃ samples with average grain size of 52–110 nm were prepared. Scanning electron microscopy reveals that the prepared BiFeO₃ nanoparticles are regularly spherical in shape with uniform particle size distribution. The photocatalytic activity of BiFeO₃ nanoparticles was investigated by the degradation of methyl orange (MO). The experimental results reveal that they exhibit a pronounced photocatalytic activity for the MO decomposition under ultraviolet and visible-light irradiation. With decrease in particle size, the reactive activity increases. The optimum conditions for the photocatalytic decolorization were determined to be initial MO concentration of ~10 mg/L and catalyst amount of ~2.5 g/L.

Key words: bismuth ferrite; nanoparticle; polyacrylamide gel method; grain-size tailoring; photocatalysis; methyl orange

Received 7 December 2010. Accepted 14 January 2011.

*Corresponding author. Tel: (0931)2973783; Fax: (0931)2976040; E-mail: hyang@lut.cn

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (50962009), Key Project of Chinese Ministry of Education (209130), Natural Science Foundation of Gansu Province (1010RJZA041), and Outstanding Youth Fund of Lanzhou University of Technology (Q200902).

随着能源紧缺和环境污染问题日益加剧, 光催化技术在分解水制氢以及有机污染物降解等领域有着广阔的应用前景, 是解决能源和环境问题的一种理想绿色技术^[1,2]. TiO_2 作为应用广泛的光催化剂, 具有催化效率高、稳定、无二次污染等优点, 但其带隙较宽 ($\sim 3.2 \text{ eV}$), 只对占太阳光能量约为 5% 的紫外光有响应, 太阳能利用率较低. 基于此, 人们对 TiO_2 进行了大量改性研究, 以提高其可见光催化活性^[3-6], 同时不断开发新的半导体光催化剂^[7-10]. 最近, 铁酸铋 (BiFeO_3) 的光催化性能引起了人们的关注^[11-16]. 它是一种常见的多铁性材料, 一直是凝聚态物理和材料科学领域的研究热点, 它具有较窄的带隙 ($\sim 2.0 \text{ eV}$), 适于吸收可见光, 因此 BiFeO_3 也是一种潜在的可见光催化材料.

材料的物理性质与其形貌、维度、尺寸及缺陷等紧密相关, 尤其是纳米尺度的光催化剂能够表现出增强的光催化活性^[2]. 制备纳米材料的方法很多, 其中聚丙烯酰胺凝胶法工艺简单、操作方便、可重复性好、易于生产, 且制得的颗粒纯度高、形貌规整、呈类球形, 是制备各种氧化物纳米颗粒的重要方法^[17-19]. 另外, 热处理法一直是调控晶粒尺寸的重要手段, 但随着退火温度的升高, 晶粒通常难以同时均匀长大, 而且因受材料合成温度的限制, 无法通过降低退火温度的方法来获得尺寸更小的纳米颗粒. 因此, 本文采用改进的聚丙烯酰胺凝胶法, 通过调节加入的交联剂双丙烯酰胺用量, 制备粒径可控的 BiFeO_3 纳米颗粒, 并考察了 BiFeO_3 纳米颗粒在紫外光和可见光辐照下光催化降解甲基橙的反应性能.

1 实验部分

1.1 BiFeO_3 的制备

根据 BiFeO_3 化学式的配比, 称取一定量的 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶解到稀硝酸溶液中. 待溶液澄清后, 依次加入一定量的络合剂 EDTA (络合剂与金属阳离子的摩尔比为 1.5:1)、葡萄糖 (约 20 g/100 ml)、丙烯酰胺和双丙烯酰胺. 丙烯酰胺和双丙烯酰胺的总摩尔用量为金属阳离子的 9 倍, 实验中通过改变二者的相对含量来控制 BiFeO_3 粉体的颗粒尺寸. 以上各步均在磁力搅拌下进行, 以使添加物充分溶解. 待溶液混合均匀、澄清后, 用氨水调节 $\text{pH} \approx 3$. 最后将所得的混合溶液加热至 80

$^\circ\text{C}$, 使之发生热聚合反应, 数分钟后, 溶液缓慢转变为凝胶. 将获得的凝胶置入恒温干燥箱中, 于 120°C 干燥 24 h, 形成干凝胶, 再研碎成细粉, 置入管式炉中于不同温度煅烧 3 h.

1.2 BiFeO_3 的表征

采用德国 Netzsch 公司 STA 449C 同步热分析仪对干凝胶进行差示扫描量热 (DSC) 分析和热重 (TG) 分析, 在空气中以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 从室温升至 800°C . 用德国 Bruker 公司 IFS 66v/S 型傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 仪对样品进行红外光谱分析, 采用 KBr 压片, 测试波数范围 $400\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$. 利用德国 Bruker 公司 D8 advanced 型 X 射线衍射 (XRD) 仪分析产物的物相, 射线源为 $\text{Cu K}\alpha$ 靶射线, 扫描范围 $2\theta = 10^\circ\sim 90^\circ$. 利用日本 JEOL JSM-6701F 型冷场至发射扫描电子显微镜 (SEM) 观察样品的显微形貌, 扫描加速电压 5 kV. 采用配置积分球的紫外-可见分光光度计对样品进行紫外-可见光漫反射光谱 (UV-Vis) 分析, 测试波长范围 $300\sim 800 \text{ nm}$.

1.3 BiFeO_3 纳米颗粒的评价

以甲基橙 (MO) 为目标降解物, 分别在紫外光和可见光下考察 BiFeO_3 纳米颗粒的光催化性能. 将 MO 溶于蒸馏水中, 配制成一定浓度的 MO 溶液. 将 BiFeO_3 纳米颗粒加入到 MO 溶液中, 于暗室中超声处理 15 min, 以使颗粒均匀分散, 然后采用 20 W 的低压汞灯 ($\lambda = 365 \text{ nm}$) 或 20 W 的三基色荧光灯 (波长 $\lambda > 450 \text{ nm}$) 照射, 进行 MO 的降解反应. 在光照过程中, 保持磁力搅拌以防止 BiFeO_3 颗粒团聚. 反应后的 MO 溶液用高密滤纸过滤, 去除催化剂颗粒, 然后用分光光度计测试 MO 浓度 (测试波长 $\lambda = 460 \text{ nm}$), 从而获得其降解率. MO 降解率定义为 $(c_0 - c_t)/c_0 \times 100\%$, 其中, c_0 和 c_t 分别为光照前后 MO 的浓度.

2 结果与讨论

2.1 TG-DSC 结果

图 1 是制备过程中丙烯酰胺和双丙烯酰胺的比例为 25/5 时所得 BiFeO_3 干凝胶的 TG-DSC 曲线. 可以看出, 从室温到 185°C 的范围内, 样品失重约 5%, 主要为干凝胶中吸附的水分子蒸发所致. 随着温度的升高, DSC 曲线上出现了多个热分解放热峰, 同时相应地在 TG 曲线上出现失重台阶. 205°C 附近

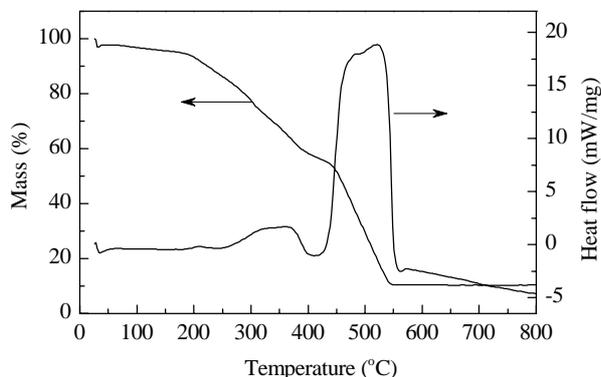


图 1 BiFeO_3 干凝胶的 TG-DSC 曲线

Fig. 1. TG-DSC curves of BiFeO_3 xerogel prepared by adding acrylamide and bisacrylamide in a ratio of 25/5.

出现的放热峰主要为 NO_3^- 、未络合 EDTA 的 COO^- 基团以及 C-N , C-H , C=O 等各种小分子基团的分解. 310~370°C 出现的宽放热峰主要为 EDTA 络合物及残余 C=O 基团的分解. 这两个热分解过程失重约 40%. 最大的放热峰出现在 480~520°C, 主要为聚丙烯酰胺等有机大分子的骨架及其它有机残留物的分解, 该过程失重约 42%. 当温度高于 550°C 时, TG 曲线无明显失重, DSC 曲线上也无放热峰出现, 表明有机物已分解释放完毕.

2.2 FT-IR 结果

图 2 是上述干凝胶于不同温度煅烧所得样品的 FT-IR 谱. 由图可见, 在 300°C 煅烧时, C-N ($\sim 1028 \text{ cm}^{-1}$) 和 C-H ($\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$) 等众多小分子基团吸收峰消失, C=O 振动吸收峰 ($\sim 1722 \text{ cm}^{-1}$) 也急剧减弱, 并于 350°C 以上完全消失, 表明绝大多数侧链基团以及小分子有机物在 300°C 以下分解. 1637 cm^{-1} 附近的吸收峰对应于 H_2O 分子的 H-O-H 弯曲振动, 在所有煅烧产物中均出现强的水分子吸收峰, 这些水分子主要来源于样品对空气水分子的吸附以及制样过程. 位于 1393 和 918 cm^{-1} 附近的吸收峰分别为 NO_3^- 的反对称伸缩振动和弯曲振动, 其强度在 300°C 煅烧温度下急剧减弱, 表明绝大部分 NO_3^- 分解. 仅有少许 NO_3^- 表现得比较稳定, 需要更高的分解温度, 文献[19,20]也有类似的报道. 在 1560 和 1437 cm^{-1} 处的吸收峰归属为 EDTA 中 COO^- 基团的伸缩振动^[21], 随着煅烧温度的升高, 其强度逐渐减弱, 并于 350°C 完全消失. 为了使金属阳离子络合完全, 实验中加入了过量的络合剂 EDTA (与金属离子的摩尔比为 1.5:1), 其中未络合的 COO^- 基团可

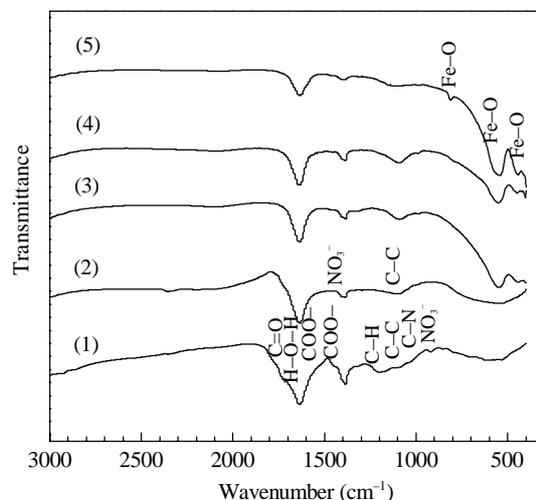


图 2 干凝胶在不同温度煅烧所得样品的 FT-IR 谱

Fig. 2. FT-IR spectra of the xerogel calcined at different temperatures. (1) Xerogel; (2) 300°C; (3) 350°C; (4) 450°C; (5) 600°C.

能在相对较低的温度下先分解, 而络合的 COO^- 基团随后在相对较高的温度下开始分解. 随着络合物的分解, 金属阳离子 Bi 和 Fe 释放出来, BiFeO_3 相开始形成. 还可以看出, 当煅烧温度为 350°C 时, 在 560 和 440 cm^{-1} 处出现了两个新的吸收峰, 分别对应于 FeO_6 八面体中的 Fe-O 伸缩振动和弯曲振动^[22,23], 表明开始形成 BiFeO_3 相. 当温度升至 600°C 时, 这两个 Fe-O 吸收峰显著增强, 同时在 810 cm^{-1} 处出现了另一个 Fe-O 振动吸收峰^[24], 表明样品形成了高度晶化的 BiFeO_3 相. 1091 cm^{-1} 附近的吸收峰对应于聚丙烯酰胺骨架的 C-C 伸缩振动^[25], 当煅烧温度高于 450°C 时急剧减弱, 在 600°C 时已变得很弱. 样品中残余的微量有机物可通过进一步提高煅烧温度加以消除. 以上结果进一步揭示了干凝胶的热分解过程, 与 TG-DSC 结果基本一致.

2.3 XRD 结果

图 3(a) 是上述干凝胶在不同温度煅烧所得样品的 XRD 谱. 可以看出, 在 300°C 以下煅烧时样品处于非晶态, 尚未出现 BiFeO_3 相, 400°C 时, 开始出现弱的 BiFeO_3 衍射峰. 随着煅烧温度的进一步提高, BiFeO_3 的衍射峰逐渐增强, 至 600°C 时, 所得样品的 XRD 谱与 BiFeO_3 的标准衍射谱 (PDF 74-2016) 吻合, 无其它杂相峰出现, 证明煅烧的产物形成了高纯的钙钛矿型 BiFeO_3 相. 综合以上结果可知, 600°C 煅烧可以制备出结晶良好的 BiFeO_3 纳米颗粒.

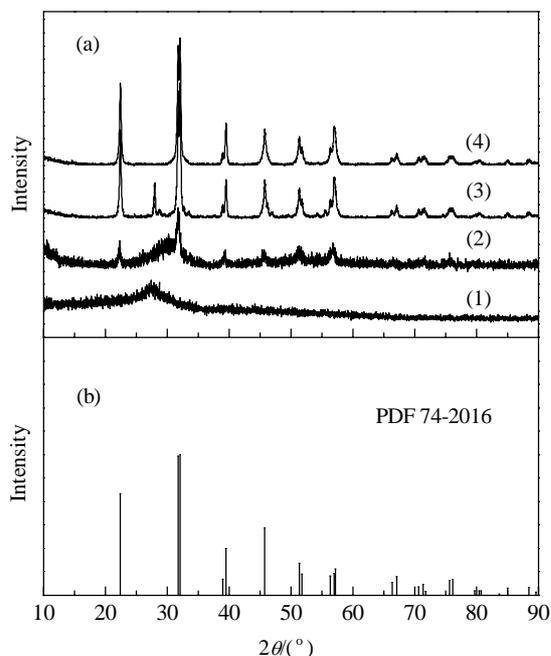


图3 干凝胶经不同温度煅烧所得样品和 BiFeO_3 的标准 XRD 谱

Fig. 3. XRD patterns of the xerogel calcined at different temperatures (a) and standard diffraction pattern of BiFeO_3 (b). (1) 300 °C; (2) 400 °C; (3) 500 °C; (4) 600 °C.

本文通过改变丙烯酰胺与双丙烯酰胺的相对含量制备了不同颗粒尺寸的 BiFeO_3 纳米粉体。图4是丙烯酰胺与双丙烯酰胺不同摩尔比 (25/0, 25/1, 25/3, 25/5) 制得的 BiFeO_3 样品的 XRD 谱, 其中, 丙烯酰胺与双丙烯酰胺总含量不变, 均为金属阳离子的 9 倍, 且均在 600 °C 煅烧 3 h。由图可见, 所有样品均

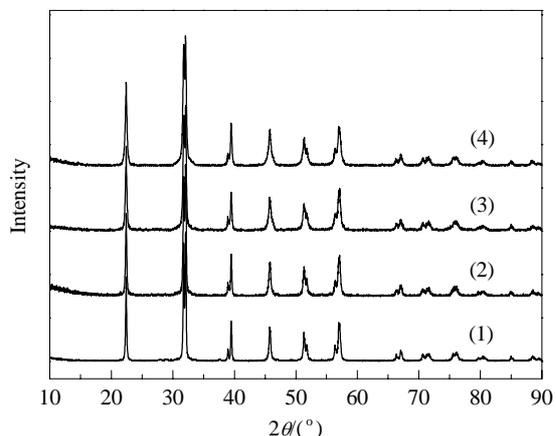


图4 丙烯酰胺与双丙烯酰胺不同比例时制得 BiFeO_3 样品的 XRD 谱

Fig. 4. XRD patterns of the BiFeO_3 samples prepared with different ratios of acrylamide/bisacrylamide. (1) 25/0; (2) 25/1; (3) 25/3; (4) 25/5.

形成了高纯的 BiFeO_3 相, 无其它杂相出现。样品的平均晶粒尺寸 (d) 通过德拜谢乐公式 $d = k\lambda/\beta\cos\theta$ ^[26] 近似求得。式中, k 为晶粒的形状因子, 取 0.9; λ 为 $\text{Cu K}\alpha$ 射线波长 (0.15418 nm); θ 为衍射角; β 通过 $\beta^2 = \beta_m^2 - \beta_s^2$ 求出, 其中 β_m 和 β_s 分别为实验样品和标准 Si 样品衍射峰的半高宽。利用 BiFeO_3 的 (100) 衍射峰的半高宽, 估算出样品的平均晶粒尺寸。结果表明, 丙烯酰胺与双丙烯酰胺比例为 25/0, 25/1, 25/3 和 25/5 时所得样品的平均晶粒尺寸分别为 110, 95, 70 和 52 nm。双丙烯酰胺作为交联剂可以调节胶体的特性, 尤其是胶体孔隙的尺寸, 随着双丙烯酰胺含量的增加, 胶体孔隙尺寸逐渐减小^[27], 这是调控煅烧产物平均晶粒尺寸的物理基础。实验发现, 双丙烯酰胺含量不宜过多, 否则会导致干凝胶变硬, 煅烧产物出现杂相, 而且晶粒也会变得不均匀。

2.4 SEM 结果

图 5(a) 和 (b) 分别是丙烯酰胺与双丙烯酰胺比例为 25/0 和 25/5 时所得样品的 SEM 照片。可以看出, 颗粒尺寸分布均匀, 形状较为规整, 基本呈球形, 上述两个样品的平均颗粒尺寸分别为 110 和 55 nm 左右, 与 XRD 结果基本一致。与传统的丙烯酰胺聚合凝胶法相比, 本文在前驱体溶液中添加了适量的葡萄糖, 在凝胶体干燥过程中, 葡萄糖因其碳化温度

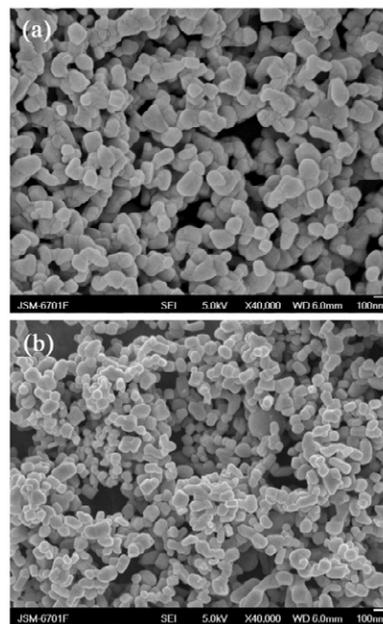


图5 丙烯酰胺与双丙烯酰胺的比例分别为 25/0 和 25/5 时制得 BiFeO_3 样品的 SEM 照片

Fig. 5. SEM images of the BiFeO_3 samples prepared at acrylamide/bisacrylamide ratio of 25/0 (a) and 25/5 (b).

较低 (~105 °C) 而率先发生碳化, 形成碳质骨架, 从而有效抑制了凝胶体的塌缩, 为获得高质量 BiFeO₃ 纳米粉体提供了有力保证。

2.5 UV-Vis 结果

根据 Kubelka-Munk (K-M) 理论^[28], 将实验测得的 UV-Vis 谱转化为相应的吸收光谱, 结果如图 6(a) 所示。可以看出, BiFeO₃ 纳米颗粒的截止吸收波长约为 560 nm, 表明该氧化物半导体能够有效吸收 390~560 nm 范围的可见光。图 6(b) 是根据 Tauc 法则^[29]获得的 $(\alpha h\nu)^{1/2} \sim h\nu$ 关系曲线, 其中, α 为 K-M 吸收系数, $h\nu$ 为入射光子的能量。将 Tauc 曲线的线性部分外延至与横坐标轴相交, 如图所示, 其交点的横坐标可近似为 BiFeO₃ 纳米颗粒的光学带隙 E_g 的大小。结果表明, 样品 25/0, 25/1, 25/3 和 25/5 的带隙分别为 2.06, 2.09, 2.10 和 2.12 eV。

2.6 BiFeO₃ 光催化性能

图 7(a) 是 BiFeO₃ 颗粒尺寸对 MO 降解率的影响, 其中, MO 的初始浓度为 10 mg/L, BiFeO₃ 用量为 2.5 g/L, 紫外光照射时间为 6 h, 可见光照射时间为 14 h。由图可见, BiFeO₃ 纳米颗粒在紫外光和可见光辐照下均表现出了良好的光催化活性, 且随着颗粒尺寸的减小其催化活性增加。当颗粒尺寸减小到 52 nm 时, 在紫外光和可见光下 MO 降解率分别约为 71% 和 39%。随着颗粒尺寸的减小, 产生的光生电子-空穴对在体内复合的几率减小, 电子-空穴对更有效迁移到催化剂表面; 而且颗粒尺寸越小, 比表面积越大, 从而为光催化反应提供更多可利用的表面活性位置。

以 52 nm 的 BiFeO₃ 样品为例, 考察了催化剂用

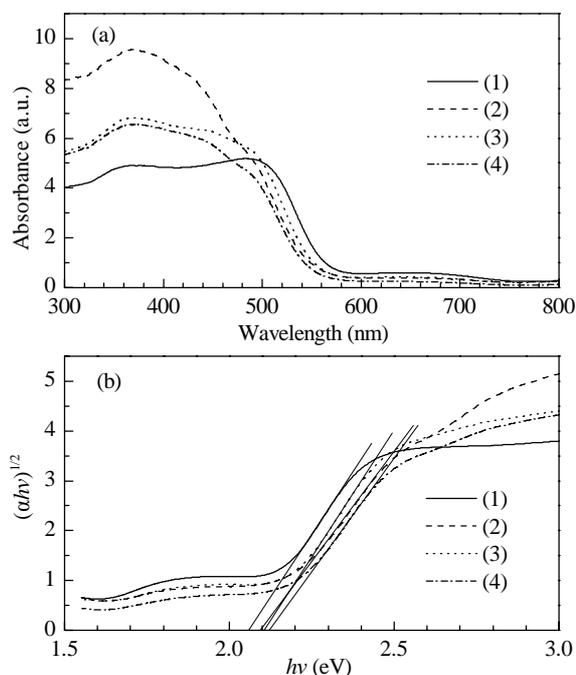


图 6 系列 BiFeO₃ 样品的 UV-Vis 谱和 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 与 $h\nu$ 的关系曲线

Fig. 6. UV-Vis absorption spectra of the BiFeO₃ samples transformed from their corresponding diffuse reflectance spectra according to the K-M theory (a) and the Tauc plots of $(\alpha h\nu)^{1/2}$ versus $h\nu$ (b). (1) 25/0; (2) 25/1; (3) 25/3; (4) 25/5.

量对 MO 降解率的影响, 结果见图 7(b), 其中, MO 的初始浓度为 10 mg/L, 紫外光照射时间为 6 h, 可见光照射时间为 14 h。由图可见, 当催化剂用量较低时, 吸收光子的几率小, 产生的光生电子-空穴对少, 催化活性中心的数量相应也少, 因此光催化降解效果较差。随着催化剂用量的增加, 光子的利用率增加, 反应中产生的催化活性中心数量增多, MO 降解率增加。当催化剂用量增加到一定值时, 光催化效

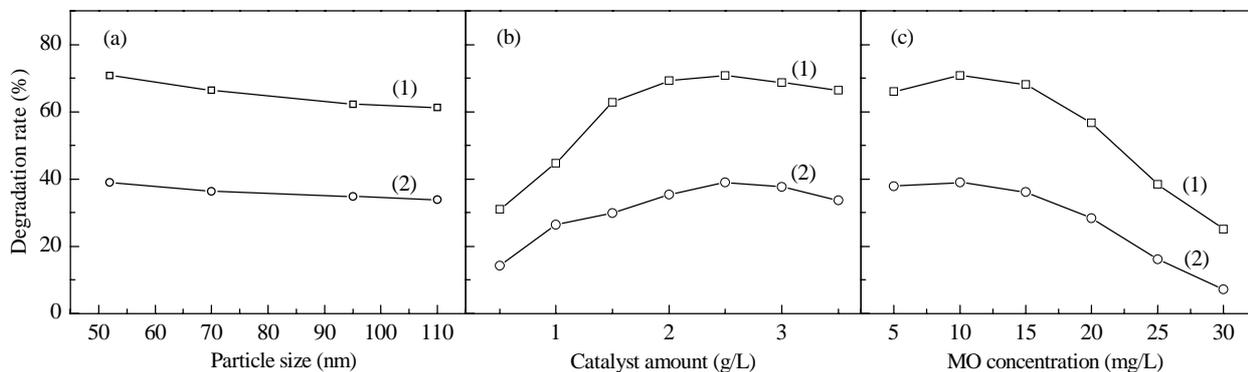


图 7 BiFeO₃ 颗粒尺寸、催化剂用量和初始甲基橙浓度对甲基橙降解率的影响

Fig. 7. Influence of the BiFeO₃ particle size (a), catalyst amount (b), and initial methyl orange (MO) concentration (c) on degradation rate of MO. (1) Under ultraviolet irradiation for 6 h; (2) Under visible-light irradiation for 14 h.

果达最佳, 此时再增加催化剂用量, 催化剂颗粒对入射光的散射作用开始变得突出, 光子的利用率反而下降, 使得 MO 降解率呈现下降趋势. 在本文中, BiFeO₃ 光催化剂适宜用量为 2.5 g/L 左右.

以 52 nm 的 BiFeO₃ 样品为例, 考察了 MO 初始浓度对其降解率的影响, 结果见图 7(c), 其中, BiFeO₃ 用量为 2.5 g/L, 紫外光照射时间为 6 h, 可见光照射时间为 14 h. 可以看出, 随着 MO 初始浓度的升高, 其降解率开始稍有增加, 然后逐渐下降. 在有机物浓度较低时, 光催化反应速率与有机物浓度近似成正比关系^[30], 因此在相同时间内有机物的降解率随其浓度的增加而增大. 但当有机物浓度过高时, 溶液的透光率下降, 造成参与光催化反应的有效光子数减少, 同时催化剂表面会因吸附过量的有机物分子而使其活性部位减少, 因此, 当有机物超过一定浓度时, 其降解率开始下降. 本文中 MO 适宜的初始浓度约为 10 mg/L.

3 结论

通过加入不同含量的交联剂双丙烯酰胺, 采用聚丙烯酰胺凝胶法制备了平均粒径为 52~110 nm 的 BiFeO₃ 纳米颗粒, 颗粒尺寸分布均匀, 颗粒形貌规整, 近似呈球状. 光催化实验表明, BiFeO₃ 纳米颗粒在紫外光和可见光辐照下对甲基橙都有良好的光催化降解作用. 同时发现, 颗粒尺寸、催化剂用量以及甲基橙初始浓度对甲基橙的降解率具有较大影响. 该结果为推动 BiFeO₃ 的光催化应用具有重要意义.

参 考 文 献

- Mills A, Davies R H, Worsley D. *Chem Soc Rev*, 1993, **22**: 417
- Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, Bahemann D W. *Chem Rev*, 1995, **95**: 69
- 于爱敏, 武光军, 严晶晶, 郑春明, 章福祥, 杨雅莉, 关乃佳. 催化学报 (Yu A M, Wu G J, Yan J J, Zheng Ch M, Zhang F X, Yang Y L, Guan N J. *Chin J Catal*), 2009, **30**: 137
- 和东亮, 孟祥举, 陶艳春, 张琳, 肖丰收. 催化学报 (He D L, Meng X J, Tao Y Ch, Zhang L, Xiao F Sh. *Chin J Catal*), 2009, **30**: 83
- 魏凤玉, 桑蕾. 催化学报 (Wei F Y, Sang L. *Chin J Catal*), 2009, **30**: 335
- 蔡金华, 黄锦汪, 叶元坚, 余汉城, 计亮年. 催化学报 (Cai J H, Huang J W, Ye Y J, Yu H Ch, Ji L N. *Chin J Catal*), 2009, **30**: 440
- Zhang M, Yang H, Xian T, Wei Z Q, Jiang J L, Feng Y C, Liu X Q. *J Alloys Compd*, 2010, **509**: 809
- 杨亚辉, 陈启元, 李洁. 催化学报 (Yang Y H, Chen Q Y, Li J. *Chin J Catal*), 2009, **30**: 147
- 王其召, 刘恢, 袁坚, 上官文峰. 催化学报 (Wang Q Zh, Liu H, Yuan J, Shangguan W F. *Chin J Catal*), 2009, **30**: 565
- 索静, 柳丽芬, 杨凤林. 催化学报 (Suo J, Liu L F, Yang F L. *Chin J Catal*), 2009, **30**: 323
- 李顺, 林元华, 张波萍, 南策文. 无机化学学报 (Li Sh, Lin Y H, Zhang B P, Nan C W. *Chin J Inorg Chem*), 2010, **26**: 495
- Luo W, Li Y S, Yuan J, Zhu L H, Liu Z D, Tang H Q, Liu S S. *Talanta*, 2010, **81**: 901
- Huo Y N, Jin Y, Zhang Y. *J Mol Catal A*, 2010, **331**: 15
- 钟起权, 庞靖云, 王金颖, 黄妙良, 林建明, 吴季怀. 功能材料 (Zhong Q Q, Pang J Y, Wang J Y, Huang M L, Lin J M, Wu J H. *J Funct Mater*), 2009, **40**: 33
- Liu Z K, Qi Y J, Lu C J. *J Mater Sci: Mater Electron*, 2010, **21**: 380
- Gao F, Chen X Y, Yin K B, Dong S, Ren Z F, Yuan F, Yu T, Zou Zh G, Liu J M. *Adv Mater*, 2007, **19**: 2889
- Yang H, Cao Z E, Shen X, Jiang J L, Wei Zh Q, Dai J F, Feng W J. *Mater Lett*, 2009, **63**: 655
- 县涛, 杨华, 沈希, 冯有才, 张海民, 冯旺军. 无机材料学报 (Xian T, Yang H, Shen X, Feng Y C, Zhang H M, Feng W J. *J Inorg Mater*), 2010, **25**: 251
- 王仕发, 杨华, 县涛, 姜金龙, 魏智强, 冯有才, 李瑞山, 冯旺军. 硅酸盐学报 (Wang Sh F, Yang H, Xian T, Jiang J L, Wei Zh Q, Feng Y C, Li R Sh, Feng W J. *J Chin Ceram Soc*), 2010, **38**: 2303
- Ghosh S, Dasgupta S, Sen A, Maiti H S. *Mater Res Bull*, 2005, **40**: 2073
- Busch D H, Bailar J J C. *J Am Chem Soc*, 1953, **75**: 4574
- Rao G V S, Rao C N R, Ferraro J R. *Appl Spectrosc*, 1970, **24**: 436
- Kaczmarek W, Graja A. *Solid State Commun*, 1975, **17**: 851
- Voll D, Beran A, Schneider H. *Phys Chem Minerals*, 2006, **33**: 623
- Rapp T L, Kowalchuk W K, Davis K L, Todd E A, Liu K L, Morris M D. *Anal Chem*, 1992, **64**: 2434
- Klug M P, Alexander L E. *X-Ray Diffraction Procedure for Polycrystalline and Amorphous Materials*. New York: Wiley, 1974. 634
- Rüchel R, Steere R L, Erbe E F. *J Chromatogr A*, 1978, **166**: 563
- Kubelka P, Munk F. *Z Tech Phys*, 1931, **12**: 593
- Tauc J, Grigorovici R, Vancu A. *Phys Stat Sol*, 1966, **15**: 627
- Konstantinou I K, Albanis T A. *Appl Catal B*, 2004, **49**: 1