

不同晶型 Bi_2O_3 可见光光催化降解罗丹明 B 的研究

邹 文 郝维昌* 信 心 王天民

(北京航空航天大学材料物理与化学研究中心, 北京 100191)

摘要: 采用化学沉淀法制备了 α 、 β 、 γ 3 种晶体结构的 Bi_2O_3 光催化剂。利用 XRD、TEM、氮气吸附、TG-DSC、紫外-可见漫反射光谱对样品的晶体结构、微观形貌、光学吸收特性进行了表征,并以罗丹明 B(RhB)作为模型污染物,研究了不同的粉体光催化剂在可见光($\lambda > 420 \text{ nm}$)照射下的光催化能力。结果表明:制备的 α - Bi_2O_3 为长 $3 \mu\text{m}$ 、宽 $1 \mu\text{m}$ 的板条状颗粒,带隙为 2.84 eV ; β - Bi_2O_3 为粒径约 150 nm 的不规则颗粒,带隙为 2.75 eV ; γ - Bi_2O_3 为直径 6 nm 、长度 $150 \sim 200 \text{ nm}$ 的纳米管,带隙为 2.68 eV 。在可见光照射下 Bi_2O_3 光催化降解 RhB 的活性如下: γ - $\text{Bi}_2\text{O}_3 > \beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3 > \alpha$ - Bi_2O_3 , 其中 γ - Bi_2O_3 在辐照 60 min 后对罗丹明 B 的脱色率可达 97% 以上。

关键词: Bi_2O_3 ; 可见光; 光催化; 纳米管

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)11-1971-06

Visible-Light Photocatalytic Degradation of RhB by Bi_2O_3 Polymorphs

ZOU Wen HAO Wei-Chang* XIN Xin WANG Tian-Min

(Center of Material Physics and Chemistry, Beihang University, Beijing 100191)

Abstract: The α , β , and γ - Bi_2O_3 were obtained by a chemical precipitation method. The crystal structures, morphologies and optical properties of Bi_2O_3 polymorphs were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), nitrogen adsorption method, thermal gravimetry-differential scanning calorimetry (TG-DSC) and ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS). The photocatalytic performance of Bi_2O_3 was evaluated using rhodamine B (RhB) as a model pollutant under visible light illumination ($\lambda > 420 \text{ nm}$). The result showed that the lath-shaped α - Bi_2O_3 with a band gap of 2.84 eV was $3 \mu\text{m}$ in length and $1 \mu\text{m}$ in width; the irregular β - Bi_2O_3 with a band gap of 2.75 eV had a particle size of approximately 150 nm ; the nanotube γ - Bi_2O_3 with a band gap of 2.68 eV was 6 nm in diameter and 150 nm to 200 nm in length. The photocatalytic degradation of RhB by Bi_2O_3 polymorphs under visible light illumination were as follows: γ - $\text{Bi}_2\text{O}_3 > \beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3 > \alpha$ - Bi_2O_3 . The γ - Bi_2O_3 nanotube exhibited the best photocatalytic performance which can effectively degrade 97% RhB within 60 min .

Key words: Bi_2O_3 ; visible light; photocatalytic; nanotube

自从 1972 年 Fujishima 和 Honda^[1]发现 TiO_2 光催化分解水的现象以来,半导体光催化材料的研究受到了广泛的重视^[2,3]。目前研究比较充分的是 TiO_2 ,其带隙较宽(约为 3.2 eV),只能利用紫外光($\lambda < 387 \text{ nm}$)进行光催化反应^[4-7]。而在太阳能中,紫外光

($200 \sim 400 \text{ nm}$)的能量仅占 4% ,可见光则占 43% ,因此研究开发具有可见光响应的新型光催化材料具有重要意义^[8-11]。

Bi_2O_3 作为一种重要的半导体材料,已经在电子陶瓷、光电器件、高温超导、催化剂等方面获得了应

收稿日期:2009-07-27。收修改稿日期:2009-09-02。

国家自然科学基金资助项目(No.50732004)。

*通讯联系人。E-mail:whao@buaa.edu.cn;会员登记号:E491105331M。

第一作者:邹 文,男,24 岁,硕士研究生;研究方向:新型催化材料。

用^[12]。其主要以 α 、 β 、 γ 和 δ 4 种晶型存在,带隙从 β - Bi_2O_3 的 2.58 eV 到 α - Bi_2O_3 的 2.85 eV 不等^[13~16]。Bessekhouad 等^[17]制备了 α - Bi_2O_3 并与 TiO_2 复合来研究其光催化性能的变化,发现 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合氧化物具有最好的催化效率;Wang 等^[18]制备了 β - Bi_2O_3 纳米线并与 TiO_2 、 ZnO 纳米线的光催化性能进行对比,发现 β - Bi_2O_3 具有较好的催化能力;Gurunathan^[19]则研究了过渡金属离子掺杂对 γ - Bi_2O_3 光催化产氢效率的影响,发现掺杂 Pd^{2+} 的 γ - Bi_2O_3 具有最高的产氢效率。但对于不同晶体结构对 Bi_2O_3 光催化性能的影响未进行深入研究。本文通过不同的工艺条件分别制备了 α 、 β 、 γ 3 种晶体结构的 Bi_2O_3 ,在可见光照射下以罗丹明 B(RhB)为模型污染物对其光催化性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 主要试剂

硝酸铋($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、浓硝酸、氢氧化钠、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、草酸、罗丹明 B 均为分析纯,商品 TiO_2 P-25(Degussa Corp.,比表面积 $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,平均粒径 21 nm)。

1.2 光催化剂的制备

将 2 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于 20 mL $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 稀硝酸中,加入 0.1 g CTAB,磁力搅拌 20 min。共制备 3 份上述溶液,分别记为 A、B、C。向 A 中加入 200 mL $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液,搅拌 30 min 后将体系超声分散、过滤,用去离子水和乙醇冲洗沉淀物 3 次,80 °C 干燥 8 h(记为样品 A-1),然后取 0.5 g A-1 在 500 °C 热处理 2 h,即得黄绿色样品(记为 A-2)。向 B 中加入 0.4 g 草酸,搅拌 30 min 后超声分散、过滤、冲洗沉淀物,80 °C 干燥 12 h(记为 B-1),然后取 0.5 g B-1 在 270 °C 热处理 2 h 即得黄色粉末(记为 B-2)。向 C 中加入 200 mL $0.21 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液,搅拌 30 min 后超声分散、过滤、冲洗沉淀物,80 °C 干燥 8 h(记为 C-1),最后取 0.5 g C-1 在 500 °C 热处理 2 h,即得浅黄色样品(记为 C-2)。

1.3 催化剂的表征

采用 PANalytical 公司 X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪(XRD)分析样品晶体结构和成分,工作电压 40 kV,电流 40 mA,辐射源为 Cu 靶 $K\alpha$;利用日本电子 JEM-2010 型透射电子显微镜(TEM)研究样品微观结构和晶粒形貌,工作电压 200 kV;利用康塔公司 Quadrasorb SI 比表面和孔隙度分析仪测试比表面

积,样品经常温脱气处理后在液氮温度下进行氮气吸附-脱附实验,由 BET 方程计算比表面积;用 NETZSCH 公司 DSC 409PC 差示扫描量热仪(TG-DSC)测定样品的热力学性能,测定温度范围为:100~800 °C,氩气气氛保护;利用 GBC 公司配有积分球的 Cintra-10e 型紫外-可见分光光度计测定样品的紫外-可见漫反射光谱(以 BaSO_4 为参比样品)。

1.4 光催化实验

以光催化降解罗丹明 B(RhB)作为模型反应,采用紫外-可见分光光度计测试溶液的吸收光谱来获得相对浓度,依据 RhB 脱色率的变化评价样品的光催化活性。光源为 375 W 汞灯,滤波片只允许 $\lambda > 420 \text{ nm}$ 可见光透过,光源距离反应液 25 cm。空白实验:在不添加光催化剂时将 50 mL $2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ RhB 溶液置于上述可见光下照射 90 min,测定其脱色率。吸附/脱附实验:在无光照条件下将 93.2 mg 样品加入 50 mL $2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ RhB 溶液中,搅拌 90 min 使之达到吸附/脱附平衡,离心测定清液脱色率。光催化实验:采用已达吸附-脱附平衡的样品进行实验,每隔一定时间取样 3 mL 离心测定清液脱色率。

2 结果与讨论

2.1 XRD 和 TEM 分析

图 1 为不同样品 A-2、B-2、C-2 的 XRD 图。对照标准图谱,由图中可以看出,不同工艺条件制备的光催化剂具有不同的结构:样品 A-2 的衍射峰对应单斜结构 α - Bi_2O_3 的特征衍射峰(PDF No.14-0699),B-2 对应四方结构 β - Bi_2O_3 (PDF No.27-0050),C-2 对应立方结构 γ - Bi_2O_3 (PDF No.45-1344),相应的晶格参数见表 1。图 2 为不同样品的 TEM 图像。由图中

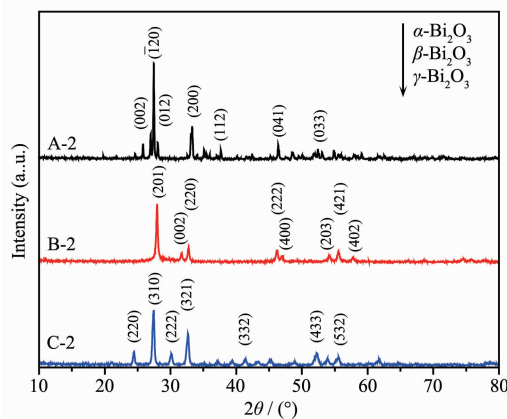


图 1 不同光催化剂的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of different photocatalysts

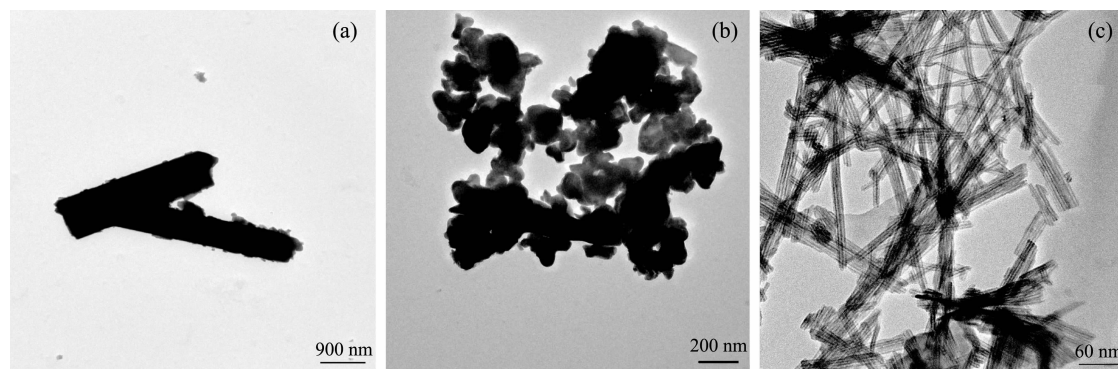
(a) $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$; (b) $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$; (c) $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$

图 2 不同光催化剂的 TEM 图像

Fig.2 TEM images of different photocatalysts

表 1 不同晶型 Bi_2O_3 的晶格参数Table 1 Cell parameters of different Bi_2O_3 polymorphs

Phase	Space group	Crystalline cell			
		a / nm	b / nm	c / nm	$\beta / (^\circ)$
$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$	$P2_1/c$	0.584 44	0.815 74	0.750 32	112.97
$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	$P\bar{4}2_1c$	0.774 1		0.563 4	
$\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$	$I23$	1.025 01			

可知,制备的 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 为长 $3 \mu\text{m}$ 、宽 $1 \mu\text{m}$ 的板条状颗粒; $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 为粒径约 150 nm 的不规则颗粒; $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 为直径 6 nm 、长度 $150\sim 200 \text{ nm}$ 的纳米管。表 2 为不同样品的 BET 比表面积。由此可知,样品比表面积由大到小依次为: $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3 > \beta\text{-Bi}_2\text{O}_3 > \alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$,与 TEM 图像相对应。

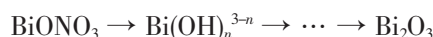
表 2 不同光催化剂的 BET 比表面积

Table 2 BET surface area of different photocatalysts

Sample	$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$	$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$
BET Surface / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	1.082	3.124	35.736

Bi_2O_3 具有 4 种不同的晶体结构,在电学、光学等方面表现出不同的物理性质^[14,20]。其中 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 为低温相, $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 为高温相, $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 为高温亚稳相。文献表明,制备工艺对 Bi_2O_3 的晶体结构有

重要的影响,反应物配比和热处理工艺的不同很容易伴随相变的发生^[17-19,21]。由于 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 易水解生成 BiONO_3 ,在碱性条件下 BiONO_3 可转化成溶解度更低的 $\text{Bi}(\text{OH})_3$,适当控制 OH^- 浓度, $\text{Bi}(\text{OH})_3$ 可以发生脱水缩聚反应生成 Bi_2O_3 ,即有以下过程^[22]:



因此碱液浓度可以影响 Bi_2O_3 的形核与结晶过程。由于高的碱液浓度更倾向于在溶液中形成 Bi-O-Bi 桥联结构^[22,23],因此在晶核量相同时(Bi^{3+} 数量相同)其更有利于晶核的生长,故 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 颗粒粒径较大而 $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 则较小。而 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 的生成方式与上述两者不同,是由 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 在酸性条件下先转变为 $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 再分解就得到无规则形貌的 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 。

2.2 TG-DSC 分析

图 3 为不同样品前驱体 A-1、B-1、C-1 的 TG-DSC 测试结果。由图 3(a)可知,前驱体 A-1 在 $100\sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$ 仅有 1.5% 的失重,这可能归因于残余少量分散剂的燃烧反应;在 $600\sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$ 时 TG 曲线基本无失重信号,此时对应样品的结晶化过程,DSC 曲线表明在 $728\sim 750 \text{ }^\circ\text{C}$ 有一个强吸热峰,这应该归因于 $\alpha \rightarrow \delta$ 转变^[13]。由图 3(b)可知,前驱体 B-1 在 $125\sim$

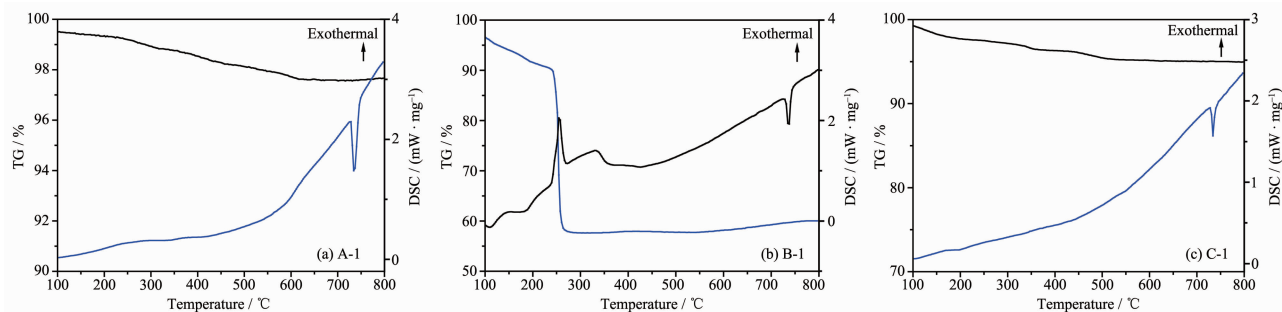


图 3 不同光催化剂前驱体的 TG-DSC 曲线

Fig.3 TG-DSC curves of different photocatalyst precursors

165 °C 有 1.6% 的失重,对应的 DSC 曲线上出现一个小的放热峰,这是由于其中残余的少量草酸的分解;在 240~270 °C 时失重达到 32.05%,同时 DSC 曲线上出现一个强放热峰,通过计算得知, $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 分解为 Bi_2O_3 时理论失重为 31.67%,与测量值基本相同,因此其对应 $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 的分解;TG 曲线在 290~800 °C 基本无失重信号,相应的 DSC 曲线在 290~350 °C、728~750 °C 分别出现一个放热峰和一个吸热峰,这应该分别对应 $\beta \rightarrow \alpha$ 转变和 $\alpha \rightarrow \delta$ 转变^[13,21]。由图 3(c)可知,前驱体 C-1 在 100~500 °C 有 4.5% 的失重,这可能归因于残余少量分散剂的燃烧反应;在 500~800 °C 时 TG 曲线基本无失重信号,DSC 曲线在 728~750 °C 出现的吸热峰应该对应于 $\gamma \rightarrow \delta$ 转变。

2.3 漫反射光谱

图 4 为不同催化剂样品的紫外-可见漫反射光

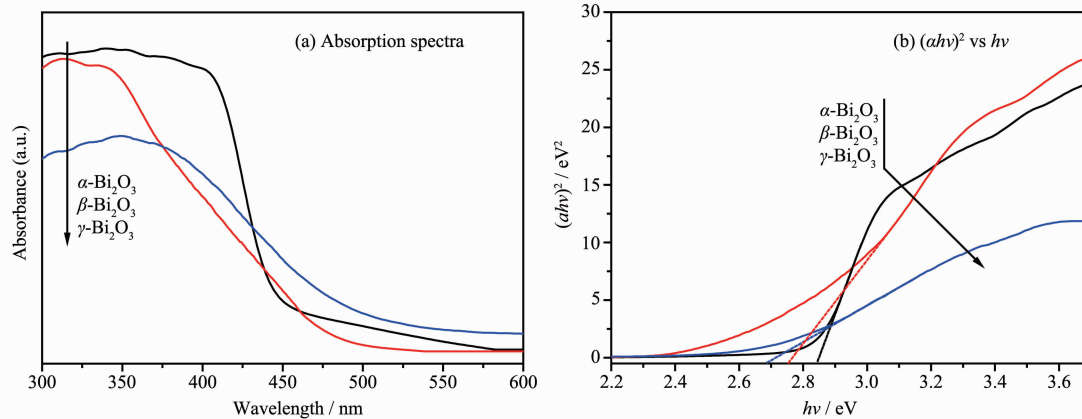


图 4 不同光催化剂的 UV-Vis 漫反射谱

Fig.4 UV-Vis diffuse reflectance spectrums of different samples

2.4 光催化活性

空白实验(Blank)和吸附/脱附实验(Adsorption/Desorption)中 RhB 的脱色率见表 3。由表 3 可知 RhB 在可见光照射下具有较高的稳定性(脱色率仅为 0.7%)。在无光条件下添加光催化剂后,样品会对 RhB 产生一定的吸附作用,其吸附能力由大到小依次是: $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3 > \beta\text{-Bi}_2\text{O}_3 > \alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 。该结果与 TEM 图像及 BET 比表面积相对应,由于 $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 为纳米管结构,具有较大的比表面积,因此吸附能力最强;反

表 3 对比实验中 RhB 的脱色率

Table 3 Decolorization rate of contrast experiments

Contrast experiment	Blank	Adsorption / desorption		
		$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$	$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$
Decolorization rate	0.7%	2.5%	4.3%	6.8%

谱(UV-Vis DRS)。由图 4(a)可知, $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 的吸收边分别位于 450、480、510 nm,因此样品对可见光($\lambda > 420$ nm)均具有良好的吸收能力。图 4(a)中 Bi_2O_3 的吸收边比较平滑,说明其对可见光的吸收来源于本征跃迁而非杂质能级的跃迁。对于半导体而言,可以通过式(1)确定样品的带隙:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{\frac{n}{2}} \quad (1)$$

式中 α 、 ν 、 A 、 E_g 分别对应吸收系数、入射光频率、常数和带隙值。由图中吸收系数的平方值对能量作图(如图 4(b)所示),在曲线陡峭处基本为一一直线,说明 Bi_2O_3 为直接带隙半导体,其带隙值可由带边附近曲线的切线与横轴的交点给出。由此可以得到不同晶体结构光催化剂的带隙值分别是: $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 为 2.84 eV, $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 为 2.75 eV, $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 为 2.68 eV。

之,制备的 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 颗粒粒径最大,比表面积最小,故吸附能力最弱。

图 5 为不同晶体结构的 Bi_2O_3 在可见光下的光催化降解效率/时间曲线,同时以 P-25 作为参比样品。图 5(a)表明:经可见光照射 90 min 后,各样品均表现出一定的光催化活性,随着时间的推移,降解速率逐渐减小。其中 $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 的光催化活性最好,90 min 内 RhB 的脱色率可达 97.8%;其次是 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$,其脱色率分别为 61.3%、51.3%;最弱的是 P-25,90 min 后脱色率仅为 22.6%。样品的可见光光催化活性对比如下: $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3 > \beta\text{-Bi}_2\text{O}_3 > \alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3 > \text{P-25}$ 。由于半导体材料在溶液中进行的光催化均属于多相光催化,反应物分子在其表面的吸附满足 Langmuir-Hinshelwood 吸附条件,且在光催化反应

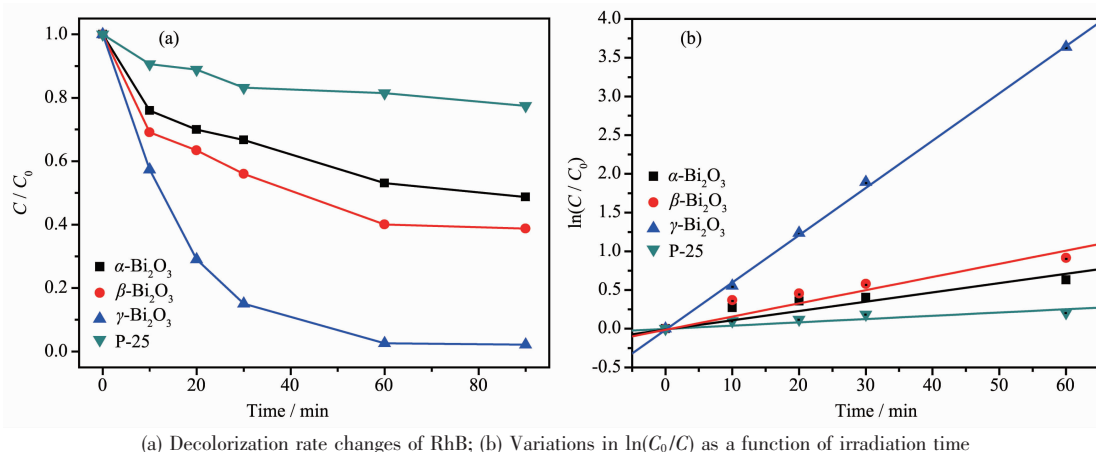


图 5 光催化降解 RhB

Fig.5 Photodegradation of RhB

过程中, 反应物浓度很低且在催化剂表面吸附较弱, 因此该过程呈现一级反应动力学特征^[24,25], 即满足式(2):

$$\ln(C_0/C) = k_1 t \quad (2)$$

其中 C_0 、 C 、 k_1 、 t 分别代表反应物起始浓度、经过时间 t 照射后反应物的浓度、一级反应速率常数、照射时间, 式中的 k_1 可用来衡量样品催化活性的大小。以 $\ln(C_0/C)$ 对 t 作图并进行线性拟合, 其结果如图 5(b) 所示。由图中可知, α 、 β 、 γ - Bi_2O_3 及 P-25 可见光光催化的一级反应速率常数 k_1 分别为: 0.010 6、0.015 3、0.060 6、0.003 4 min^{-1} , 显然 γ - Bi_2O_3 具有最好的可见光光催化活性。

其原因主要有两点: 一是由于 γ - Bi_2O_3 具有纳米管状结构, 有相对较大的比表面积, 因此在光催化反应中, 反应物分子容易在催化剂表面吸附, 可以充分与光生载流子发生反应。粒径越小, 载流子从催化剂体内扩散到表面的时间就越短, 电子与空穴复合的几率越小, 量子产率越高; 另一方面, 由于表面效应使粒子表面存在大量的氧空位, 反应活性位置明显增加, 因此其催化活性较高。二是由于 γ - Bi_2O_3 具有相对较窄的带隙。由 UV-Vis DRS 结果可知, γ - Bi_2O_3 在紫外到 510 nm 以内的可见光区有较强的吸收, 光谱响应范围宽, 因此在实验中对可见光有更高的利用率, 导致了其催化活性的提高。比表面积较小且带隙较宽的 β - Bi_2O_3 和 α - Bi_2O_3 催化剂其吸附能力较弱、光源利用率低, 因此它们的光催化活性比 γ - Bi_2O_3 有较大的降低。

3 结 论

(1) 采用化学沉淀法制备了 α 、 β 、 γ 3 种晶体结

构的 Bi_2O_3 光催化剂。TEM 结果表明制备的 γ - Bi_2O_3 为纳米管状。

(2) 不同晶体结构的 Bi_2O_3 在可见光区均有较强的吸收, α 、 β 、 γ 相 Bi_2O_3 的带隙值分别为 2.84、2.75、2.68 eV, 其可见光光催化活性对比如下: γ - $\text{Bi}_2\text{O}_3 > \beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3 > \alpha$ - Bi_2O_3 , 且均优于 P-25。

(3) γ - Bi_2O_3 较高的催化活性主要来源于其特殊的形貌和相对较窄的带隙。

参考文献:

- [1] Fujishima A, Honda K. *Nature*, **1972**, **238**:37~38
- [2] ZOU Zhi-Gang(邹志刚), ZHAO Jin-Cai(赵进才), FU Xian-Zhi(付贤智), et al. *Funct. Mater. Inform.(Gongneng Cailiao Xinx)*, **2005**, **2**(6):15~20
- [3] YAN Jun-Ping(闫俊萍), ZHANG Zhong-Tai(张中太), TANG Zi-Long(唐子龙), et al. *J. Inorg. Mater.(Wuji Cailiao Xuebao)*, **2003**, **18**(5):980~988
- [4] GAO Lian(高 廉), ZHENG Shan(郑 珊), ZHANG Qing-Hong(张青红). *Nano-TiO₂ Photocatalyst and Applications(纳米氧化钛光催化材料及应用)*. Beijing: Chemical Industry Press, **2002**.39~53
- [5] Ohno T, Tokieda K, Higashida S, et al. *Appl. Catal. A: General*, **2003**, **244**:383~391
- [6] WANG Zhen-Xing(王振兴), DING Shi-Wen(丁士文), ZHANG Mei-Hong(张美红). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**, **21**(3):437~440
- [7] Tang J, Wu Y Y, McFarland E W, et al. *Chem. Commun.*, **2004**, **14**:1670~1671
- [8] CHEN Song-Zhe(陈崧哲), ZHANG Peng-Yi(张彭义), ZHU Wan-Peng(祝万鹏), et al. *Prog. Chem.(Huaxue Jinzhan)*, **2004**, **16**(4):613~619

- [9] HUANG Wen-Ya(黄文娅), YU Ying(余 颖). *Prog. Chem. (Huaxue Jinzhan)*, **2005**,**17**(2):242~247
- [10] REN Ling(任 凌), YANG Fa-Da(杨发达), ZHANG Yuan-Ming(张渊明), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(4):541~546
- [11] YU Ai-Min(于爱敏), WU Guang-Jun(武光军), YAN Jing-Jing(严晶晶), et al. *Chinese J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **2009**,**30**(2):137~141
- [12] LI Wei(李 卫), ZHOU Ke-Chao(周科朝), YANG Hua(杨 华). *J. Mater. Sci. Eng. (Cailiao Kexue Yu Gongcheng Xuebao)*, **2004**,**22**(1):154~156
- [13] Sammes N M, Tompsett G A, Nafe H, et al. *J. Euro. Ceram. Soc.*, **1999**,**19**:1801~1826
- [14] Leontie L, Caraman M, Delibas M, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2001**,**36**:1629~1637
- [15] Drache M, Roussel P, Wignacourt J P. *Chem. Rev.*, **2007**, **107**:80~96
- [16] Zhang L S, Wang W Z, Yang J, et al. *Appl. Catal. A: General*, **2006**,**308**:105~110
- [17] Bessekhoud Y, Robert D, Weber J V. *Catal. Today*, **2005**, **101**:315~321
- [18] Wang C H, Shao C L, Wang L J, et al. *J. Colloid Interf. Sci.*, **2009**,**333**:242~248
- [19] Gurunathan K. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2004**,**29**:933~940
- [20] Medernach J W, Snyder R L. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1978**,**61**: 494~497
- [21] Monnereau O, Tortet L, Llewellyn P, et al. *Solid State Ionics*, **2003**,**157**:163~169
- [22] Li W. *Mater. Chem. Phys.*, **2006**,**99**:174~180
- [23] Agli G D, Colantuono A, Mascolo G. *Solid State Ionics*, **1999**,**123**:87~94
- [24] Xu J J, Ao Y H, Fu D G, et al. *Appl. Sur. Sci.*, **2008**,**255**: 2365~2369
- [25] FAN Shan-Hu(范山湖), SUN Zhen-Fan(孙振范), WU Quan-Zhou(邬泉周), et al. *Acta. Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2003**,**19**(1):25~29