

自组装 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 亚微米球的制备及其光催化性质

陈友存^{*,1,2} 张 凯^{1,2} 赵英国^{1,2}

(¹ 安庆师范学院化学化工学院, 安庆 246011)

(² 光、电、磁功能配合物和纳米配合物安徽省重点实验室, 安庆 246011)

摘要: 在乙二醇体系中, 通过简单的二步方法成功合成了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 亚微米球。第一步, 以 $\text{Fe}(\text{NO})_3$ 和 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ 为主要反应物 160 °C 溶剂热反应 8h 制备出前驱体; 第二步, 煅烧前驱体成功合成了斜方相的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 产物。利用 X 射线粉末衍射(XRD), 扫描电子显微镜(SEM), 透射电子显微镜(TEM), 红外吸收光谱(FIR), 能谱分析(EDS)和热重分析(TGA)等手段对产物进行了表征。在 300 W 紫外灯(主波长为 365 nm)照射下降解一定浓度的甲基橙溶液, 研究不同光催化剂对甲基橙溶液降解效果。由于制备产物的形貌和粒径影响其比表面积和对反应物的吸附能力以及带隙能, 使得制备产物具有良好的光催化性能。结果表明, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 亚微米球在紫外光照射条件下对甲基橙溶液有光降解作用。

关键词: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; 光催化; 甲基橙

中图分类号: O614.81*1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)11-2003-07

Self-assembled $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Submicrospheres and Their Photocatalytic Activity

CHEN You-Cun^{*,1,2} ZHANG Kai^{1,2} ZHAO Ying-Guo^{1,2}

(¹School of Chemistry and Chemical Engineering, Anqing Normal College, Anqing, Anhui 246011)

(²Key Laboratory of Functional Coordination Compounds, Anqing, Anhui 246011)

Abstract: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ microspheres were synthesized by a two-step method in ethylene glycol (EG) system. First, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ precursor were synthesized by a simple solvent-thermal method at 160 °C for 8 h using $\text{Fe}(\text{NO})_3$ and $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ as reactants. Second, the precursor was calcined to obtain the product of crystalline $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. The as-synthesized samples were characterized by X ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), infrared spectrum (FTIR), energy-dispersive spectrometry (EDS) and thermal analysis (TGA). The photocatalytic activity of the products was examined by measuring the photodegradation of methyl orange solution with ultraviolet radiation. The result showed the as-synthesized products had an excellent photocatalytic activity due to the shape, high surface area of the products.

Key words: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; photocatalysis; methyl orange

合成纳米材料本质上包括对材料形貌和尺寸上的精确控制。利用简单方法合成制备所需要的理想大小、形貌的高纯度的纳米材料一直是基础科研、技术工作者关注的焦点^[1]。特别是近几年, 由于过渡金属氧化物和氢氧化物在药物载体^[2]、光电材

料^[3]、场发射^[4]、湿度传感器^[5]等领域上的大量潜在应用, 它们受到了越来越多的关注。

近年来的研究发现, 一些具有较窄带隙的纳米材料(如 ZnO ^[6,7]、 Fe_2O_3 ^[8]、 MnO_2 ^[9,10]等)可利用可见光进行光催化处理废水。其中, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 作为典型的 n 型

收稿日期: 2009-07-20。收修改稿日期: 2009-09-09。

国家自然科学基金(No.20371002, 20771006)、安徽省教育厅自然科学基金(No.2006kj042A)资助。

*通讯联系人。E-mail: chenyc@aqtc.edu.cn

第一作者: 陈友存, 男, 62 岁, 教授; 研究方向: 功能纳米材料。

半导体材料($E_g=2.1$ eV)是外界条件下最稳定的铁氧化物^[1]。其带隙宽度较窄,在可见光区域具有很强的光吸收能力。 α - Fe_2O_3 的形貌和粒径影响其比表面积、对反应物的吸附能力以及带隙能,从而会影响其光催化活性^[12,13]。在控制修饰形貌和尺寸方面,科学工作者们作了大量工作。迄今为止,0D(颗粒、立方块),1D(纳米棒、纳米管、纳米线和纳米带),2D(纳米片、膜),3D(枝晶状、球形)等形貌的 α - Fe_2O_3 已经通过不同方法和手段被制备出来^[14-20]。由参考文献可知,拥有海胆或花球形状的纳米材料由于其大的表面积能被广泛用于催化反应中。本文利用溶剂热合成法合成了斜方相的 α - Fe_2O_3 海胆状形貌微米球。对有关 α - Fe_2O_3 的晶形控制机理,以及晶形对 α - Fe_2O_3 光催化活性的影响规律进行了初步探索。并对合成产物降解甲基橙溶液的催化条件(催化剂用量、光照强度和不同光催化剂对比等)进行了研究。

1 实验部分

1.1 Fe_2O_3 产物的制备

实验所用试剂均由上海化学试剂公司生产,为分析纯,使用前没有采取进一步处理。分别称取 0.400 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 和 0.150 g $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ 放在同一烧杯中,用 35 mL $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2(\text{EG})$ 溶解。在磁力搅拌 10 min 后,溶液变成棕色。将溶液转移到容积为 40 mL 聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,密封,160 $^\circ\text{C}$ 恒温 8 h 后,自然冷却到室温。真空抽滤分离反应后的产物,依次用蒸馏水和无水乙醇洗涤数次,60 $^\circ\text{C}$ 真空干燥 3 h,得铁氧化物前驱物。再将铁氧化物前驱物在 800 $^\circ\text{C}$ 马弗炉中煅烧 30 min,得到最终产物。

1.2 α - Fe_2O_3 产物的表征

用日本理光 D/max-rA 型 X 射线衍射仪($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.15408$ nm) 分析产物的物象;用 JSM-6700F 扫描电子显微镜观察前驱体和产物的形貌;分别用日本日立 H-800 透射电子显微镜(加速电压 200 keV)和高分辨透射电子显微镜(JEOL-2011)对产物进行了表征。

1.3 光催化降解甲基橙溶液研究

分别将 50 mL(10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)的甲基橙溶液和合成产物 α - Fe_2O_3 亚微米球、 α - Fe_2O_3 纳米颗粒、 α - Fe_2O_3 前驱物配制成溶液放置在 100 mL 烧杯中。先避光磁力搅拌 10 min,以建立吸附-脱附平衡及暗态反应平衡。磁力搅拌使催化剂在甲基橙溶液中呈悬浮状态,采用 300 W 石英紫外灯(GGZ 300,上海阳明

灯具厂, $\lambda_{\text{max}}=365$ nm)作光源照射反应体系,光源距离液面为 12 cm(除光强度实验外),每隔 20 min 时间,沉降,取其上层清液用 ϕ 45 μm 滤膜过滤后在紫外-可见分光光度计 (UV-2300, Techcomp, $\lambda_{\text{max}}=465$ nm)上测其吸光度 A ,根据吸光度计算甲基橙的降解率 $D\%$ 。

2 结果与讨论

2.1 铁氧化物前驱物和 α - Fe_2O_3 的 XRD 分析

图 1a 为铁氧化物前驱物 XRD 图。然而,铁氧化物前驱物相并不是铁氢氧化物。通过以下对红外吸收光谱的讨论,我们认为该物质为铁醇盐。图 1b 为合成产物 α - Fe_2O_3 的 XRD 谱图。图谱中每个衍射峰均能指标化为斜方结构的 α - Fe_2O_3 单相[空间群为 $R3hc(\text{No.167})$],并没有其他杂质峰出现。经计算产物的晶格常数 $a=0.5035$ nm, $c=1.3748$ nm,同 PDF No.33-0664 卡片报道值基本一致。谱图中尖锐、强烈的衍射峰说明产物良好的晶化程度。

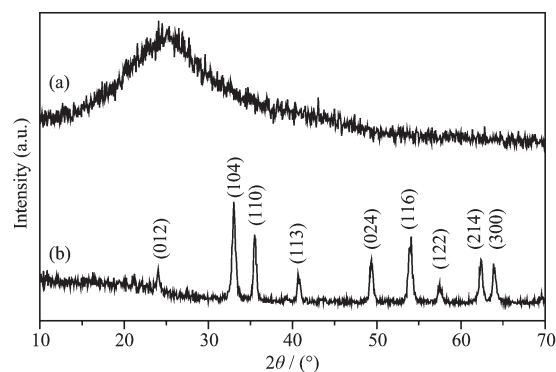


图 1 合成 α - Fe_2O_3 前驱物(a)和 α - Fe_2O_3 (b)的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of (a) the precursor and (b) α - Fe_2O_3

2.2 FTIR 和 TGA 分析

图 2 为合成产物 α - Fe_2O_3 的前驱物的红外吸收光谱图。从图中明显可以发现,花状铁氧化物前驱物由 Fe, C, O, H 和 N 元素所构成。强吸收频带位于 2500~3000 cm^{-1} 范围,表明 C-H 伸缩振动在此范围。除了 $\delta_{(\text{O-H})}$ 在 1620 cm^{-1} 和 $\nu_{(\text{O-H})}$ 在 3480 cm^{-1} 的振动,所有的吸收峰均属于 Fe-O, C-C, C-O 和 CH_2 ^[21,22]。另一方面, α - Fe_2O_3 的前驱物热重分析(图 3)显示样品在 295 $^\circ\text{C}$ 开始失重。这说明样品在 295 $^\circ\text{C}$ 左右开始热分解,热重曲线到 800 $^\circ\text{C}$ 附近拉平。为了研究铁氧化物前驱物在 295~800 $^\circ\text{C}$ 温度范围内的最佳分解温度,我们将样品分成若干份从 295 $^\circ\text{C}$ 开始煅烧每隔半小时取样,进行 XRD 分析,同时升温 100 $^\circ\text{C}$ 继续煅烧半小时直至 800 $^\circ\text{C}$ 。测试结果发现,铁氧

化物前驱物未出现晶体衍射峰,直到煅烧温度达到 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时,才出现与 PDF No.33-0664 卡片报道值基本一致,尖锐、强烈的衍射峰。为了获得高晶化程度的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 并确保前驱物分解完全,我们将煅烧温度设为 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 。

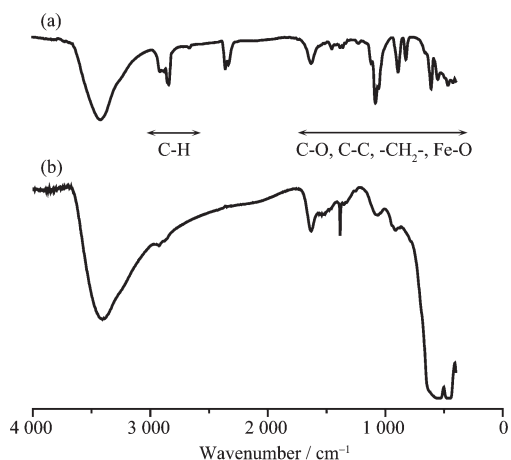


图 2 合成 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 前驱物(a)和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (b)的红外光吸收谱图

Fig.2 FTIR spectrum of (a) the precursor and (b) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

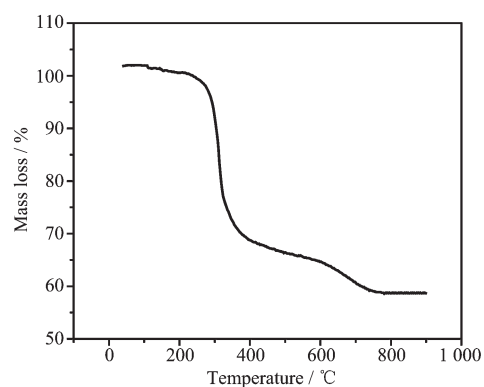


图 3 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 前驱物的热重分析曲线

Fig.3 Thermal analysis curve of the precursor

2.3 FE-SEM 和 TEM 分析

图 4 和图 5 分别是合成产物铁氧化物前驱物和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 FE-SEM 图片。从图 4 可以看出,铁氧化物前驱物由大量的直径在 $1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ 的花球所组成。从高倍 FE-SEM 图片(4d)中可以发现,亚微米花球是由厚度大约在 20 nm 左右的纳米片自组装成三维多孔花球状结构的。铁氧化物前驱物和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的型貌基本相似。从图 5 可以看出海胆状微米球,

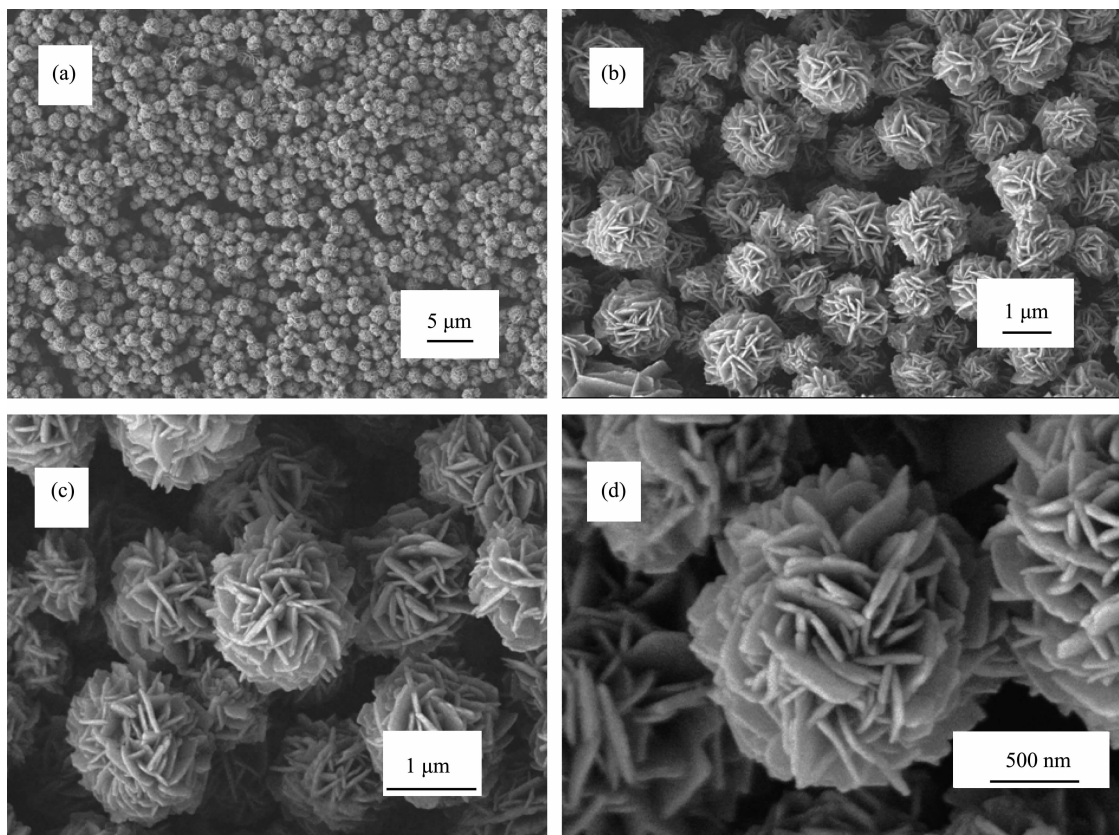
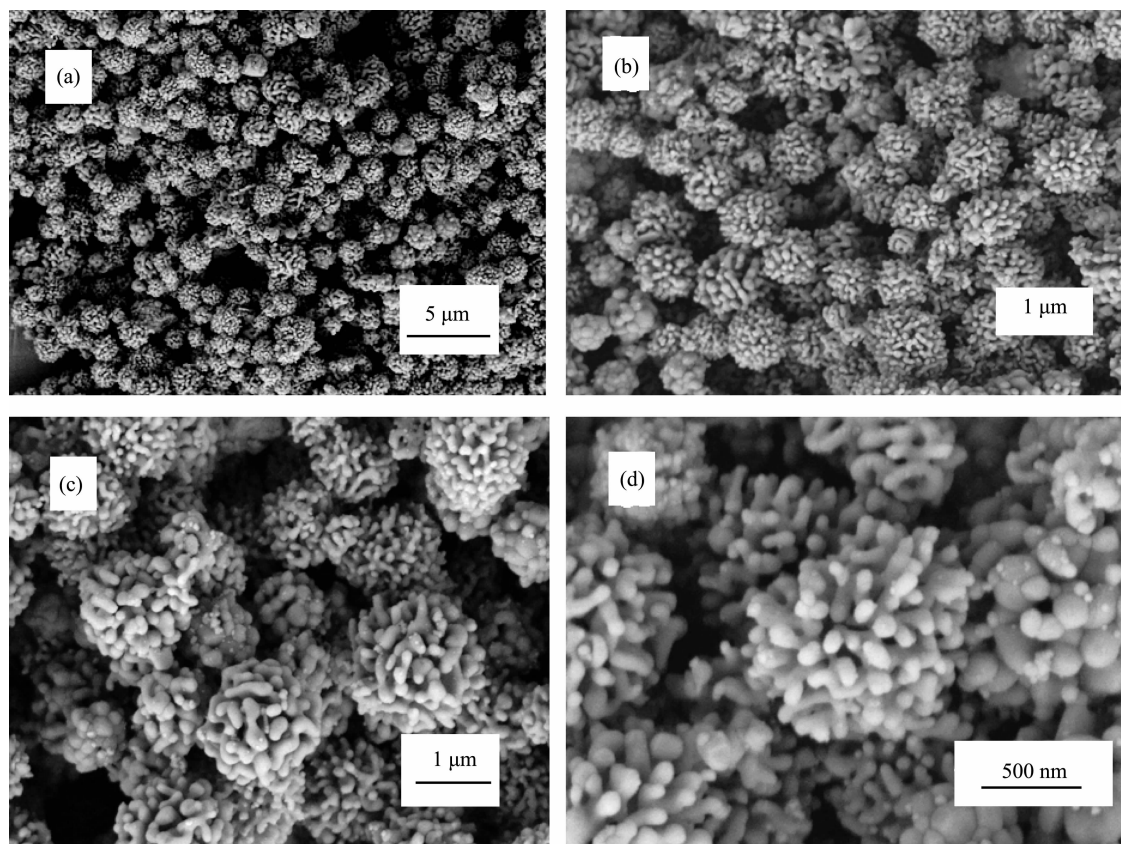


图 4 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 前驱物的高倍和低倍 FE-SEM 照片

Fig.4 Low-magnification and high-magnification FE-SEM images of the iron oxide precursor flower microspheres

图 5 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的高倍和低倍 FE-SEM 照片Fig.5 Low-magnification and high-magnification FE-SEM images of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ urchin-like microsphere

有着较大的比表面积, 微米球由 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 单晶颗粒所组成。

图 6 是合成产物 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 HRTEM 照片, 从图

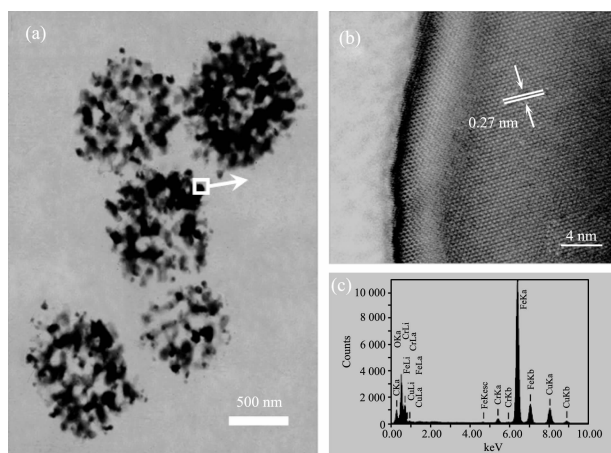
中可以进一步证明亚微米球是由 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 单晶颗粒组成。条纹间距大约为 0.27 nm, 与斜方结构 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的(104)晶面对应。

由图可以清楚地发现, 铁氧化物前驱是由纳米颗粒自组装成纳米片, 再由于分子间作用力, 由纳米片插成的花球状结构。煅烧后, 铁氧化物前驱和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的基本形貌没有发生改变。但是, 花球表面有烧结现象, 铁氧化物前驱的纳米片变成了珊瑚状, 球体粒径也有所变小。

对合成产物进一步用 EDS 手段进行表征。图 5c 的 EDS 能谱图证明了图 5a 所选区域的纳米颗粒是由 Fe、O 两种元素所构成。其中, C 和 Cu 元素来自透射电镜中所使用的 Cu 网和 C 膜。EDS 分析进一步证明了 XRD 中合成产物是由斜方结构的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 所构成的分析结果。

2.4 反应机理分析

从实验结果可以得出, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微米球的生成机理大致可以分为两步。第一步是形成花状的前驱物微球; 第二步是通过煅烧得到产物 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微米球。前一步对生成物的形貌有决定性的作用。不同的有

图 6 合成产物 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的(a) TEM 照片;(b) 图 6a 所示部分的 HRTEM 照片Fig.6 TEM images of the $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ product (a) Representative TEM image of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ urchin-like microspheres, (b) HRTEM image of the boxed regions of part (a), (c) EDS images of the boxed regions of part (a)

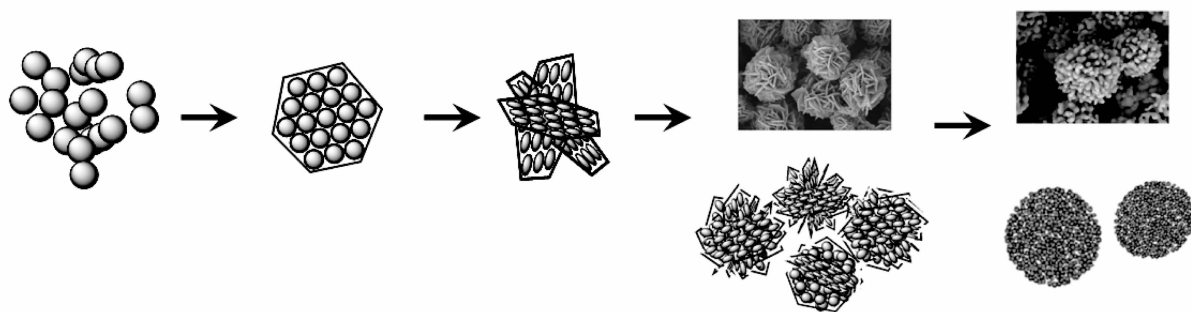
图 7 合成产物 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的机理分析图

Fig.7 Schematic illustration of the probable mechanism of the products

机溶剂,因为它们的极性和粘度不同,对生成物的形貌有着重要的影响。据文献报道,在 1-丁醇和 2-丁醇体系中已经成功合成了八面体 Mn_2O_3 ^[23]。乙二醇是一种重要的有机溶剂,有较高的沸点(197 °C),并且有较大的粘度,广泛用于金属氧化物粒子的合成^[24-26]。在前驱体的形成过程中,随着反应时间的延长,成核颗粒在乙二醇的环境中缓慢而均匀的移动。越来越多的聚集在一起形成薄片。薄片又通过自组装作用交叉形成了花状前驱物微球。此外,在液相反应过程中, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ 也有着重要的作用,由于它的静电稳定性,它能阻止前驱体的严重团聚^[27],并且缓慢得释放出 OH^- 。最终形成分散性较好的前驱体微球。此前驱体通过煅烧得到最终产物 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。

2.5 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微米球对甲基橙溶液的光催化作用

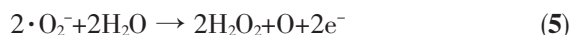
光催化作用是通过固体半导体光激发电子提高化学反应速率的。当半导体受波长 λ 小于或等于其禁带激发波长 λ_g 的光照射时,半导体价带上的电子被激发跃迁至导带,在价带上留下空穴,形成电子-空穴对。



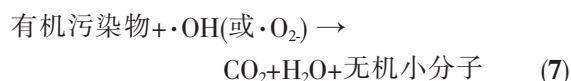
活泼的电子和空穴可以分别从半导体的导带(CB)和价带(VB)迁移至半导体吸附物界面,并且可跃过界面,使被吸附的物质氧化和还原。同时也存在电子与空穴的复合,但是当周围介质中存在合适的俘获剂或表面缺陷时,电子与空穴的复合受到抑制,就会在表面发生氧化还原反应,其中价带空穴是良好的氧化剂。而导带电子则是良好的还原剂。大多数光催化反应都直接或间接地利用了空穴的氧化能力。在光催化半导体中,空穴具有更大的反应活性,是携带光量子能的主要部分;在水和空气体系中,可以与表面吸附的 H_2O 和 OH^- 离子反应形成具有强氧化性的羟基。



表面羟基 $\cdot\text{OH}$ 是光催化反应的主要强氧化剂,对催化氧化起决定性的作用。电子与表面吸附的分子氧反应,分子氧不仅参与还原反应,还是表面羟基的另一个来源。有:



一方面,电子通过与分子氧反应形成超氧基,有机物被空穴或羟基氧化后再与分子氧反应形成有机过氧基,相对不活泼的超氧基与有机过氧基合并生成不稳定的有机四氧基,最终分解为 CO_2 , H_2O 和无机小分子。即:



另一方面,表面电子具有很强的还原能力,可以还原除去水体系中的重金属离子。氧的存在对半导体催化反应至关重要,没有氧存在时,半导体的光催化活性则完全被抑制^[28]。通常,氧气起着光生电子的清除剂和引入剂的作用。半导体光催化反应的能力由其能带位置及被吸附物质的还原电势所决定,同时也与晶体结构、晶格缺陷、晶粒尺寸分布、晶面状态以及制备方法等诸多因素有关,其光谱响应与禁带宽度有关。

疏松多孔、大的比表面积是决定物质光催化活性的两个重要因素^[29]。我们从光催化剂用量、光照强度、不同光催化剂对甲基橙溶液的光降解作用,研究合成产物 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 亚微米球的光催化性质。其中甲基橙是具有典型代表性的污染物质,通过对甲基橙溶液的光降解对比实验,说明了合成产物 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 亚微米球在水体污染物降解、光催化有机物领域有着潜在的广泛用途。

2.5.1 光催化剂用量的影响

光催化反应中,催化剂用量多少对降解有机物的效率有显著影响。固定甲基橙浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (未调 pH 值),改变 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 投加量(分别为 $0.05 \text{ g}/50 \text{ mL}$ 、 $0.10 \text{ g}/50 \text{ mL}$ 、 $0.15 \text{ g}/50 \text{ mL}$ 、 $0.18 \text{ g}/50 \text{ mL}$ 和 $0.20 \text{ g}/50 \text{ mL}$),比较 100 min 后对甲基橙降解率的影响,结果见图 8。由图 8 可以看出, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 投加量低于 $0.15 \text{ g}/50 \text{ mL}$ 时,随着催化剂投加量的增加,甲基橙的降解率增大,当光催化剂量超过 $0.15 \text{ g}/50 \text{ mL}$ 以后,继续增加光催化剂,光降解率呈减小趋势。这种现象表明:催化剂用量较少时,光源产生的光子不能被完全转化为化学能,使得光子能量没有得到充分利用;适当增加催化剂用量,能产生更多的活性物种,加快光催化降解的反应速率;催化剂用量过多时,过多的粒子会产生光散射,使有效光强度减弱,从而影响光的吸收。所以 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 投加量过少或过多都会降低反应速率。因此,选取催化剂的用量为 $0.15 \text{ g}/50 \text{ mL}$ 为最佳投加量。

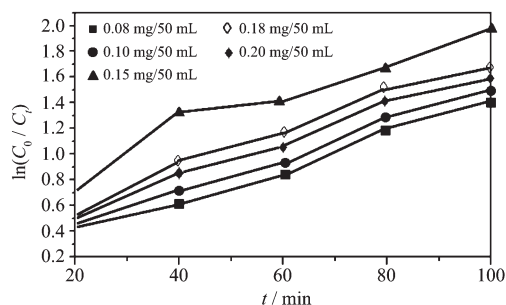


图 8 光催化剂用量对降解甲基橙溶液的影响

Fig.8 Effect of initial catalyst concentration of catalyst on degradation of MO

2.5.2 光照强度对催化效果的影响

光催化降解反应的效率与光照强度有关,实验中光照强度主要通过改变光照距离来实现,在其他条件不变的条件下进行光催化反应,依次调节光距分别为 12、13、14、15、16 cm 进行光照强度对比实验,实验结果见图 9。由数据及图可知,不同的光距对甲基橙的降解率不同,当光距为 14 cm 时,溶液的降解率最大。当光距减小时,甲基橙溶液的降解率增加,但不是一直增加,再继续降低高度,降解率反而缓慢降低,主要因为实验中采用的是玻璃杯,玻璃可以吸收紫外光,距离太近,玻璃就更容易吸收,照射到甲基橙悬浮体系的光强就会减弱,导致降解率降低。随着距离增加,光的散射作用,到达光催化剂的光量子数减少,使 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 对甲基橙溶液的降解效

果减弱;光距过大时,使很多光子无法到达光催化剂表面,从而削弱了光催化效果。只有在适当的光距才能使照射到光催化剂表面的光子数最多,可以激发半导体产生更多的电子-空穴对。

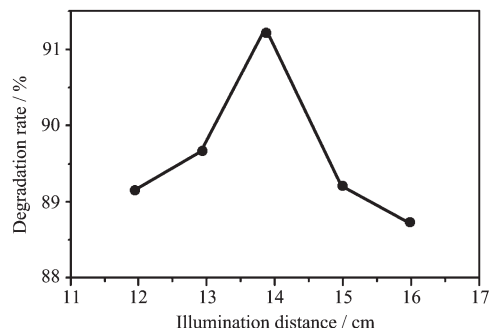
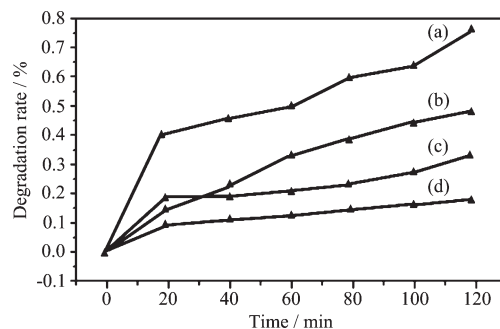


图 9 光照强度对甲基橙光催化降解效率的影响

Fig.9 Effect of the UV light intensity on degradation of MO

2.5.3 不同光催化剂对催化效果的影响

分别将 $100 \text{ mL}(10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1})$ 的甲基橙溶液和合成产物 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 亚微米球、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒、商用 Fe_2O_3 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 前驱物配制成溶液放置在 100 mL 烧杯中。在紫外可见光照射下,持续搅拌。间隔一段单位时间,从烧杯中取样。用紫外可见分光光度计(波长为 465 nm)分析以上所配制的甲基橙溶液浓度。由图 10a 可以发现甲基橙溶液浓度随时间增加快速降低;图 10b 是文献方法合成所得的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒^[30]对甲基橙溶液的光降解作用;图 10c 和 10d 对甲基橙溶液有一定的光降解作用。通过实验对比,合成产物 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 亚微米球由于其疏松多孔、大比表面积的特点具有良好的光催化性质。



(a) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ microspheres assembled by nanoslices, (b) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles, (c) Fe_2O_3 in bulk, (d) the precursor

图 10 不同光催化剂条件下甲基橙溶液分解率与时间曲线

Fig.10 Degradation rate of methyl orange over different photocatalysts

3 结 论

利用溶剂热法,在不使用任何模版和表面活性剂的情况下,成功合成了平均直径在 $1\sim 2\ \mu\text{m}$ 的斜方相 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 亚微米球。该亚微米球在紫外可见光照射条件下对甲基橙溶液具有光降解作用。所得 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 产物作为磁、光学双功能材料,在生物传感、光催化领域有着重要的潜在应用价值。

参考文献:

- [1] Jun Z, Su J L, Jing L, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**,**110**(29): 14249~14252
- [2] Willner I, Katz E. *Angew. Chem.*, **2003**,**115**:4724~4737
- [3] Cesar I, Kay A, Gonzalez-Martinez J A, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**,**128**:4582~4583
- [4] Claire M, Meriem F, Smain B, et al. *Langmuir*, **2007**,**23**:10940~10949
- [5] Nam J M, Thaxton C S, Mirkin C A. *Science*, **2003**,**301**:1884~1886
- [6] Giuseppe M, Vincenzo A, López-Muñoz M J, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2001**,**105**:1033~1040
- [7] DING Shi-Wen(丁士文), ZHANG Shao-Yan(张绍岩), LIU Shu-Juan(刘淑娟), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2002**,**18**(10):1015~1019
- [8] Dhananjeyan M R, Mielczarski E, Thampi K R, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2001**,**105**:12046~12055
- [9] Yu J L, Savage P E. *Indus. Eng. Chem. Res.*, **1999**,**38**:3793~3801
- [10] YANG Ze-Heng(杨则恒), ZHOU Chen-Xu(周晨旭), SONG Xin-Min(宋新民), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(10):1695~1700
- [11] Xian L H, Jimmy C Y, Jing M G. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, **111**(30):11180~11185
- [12] Mel E G, Sole R D, Vasapoll G. *J. Catal.*, **2003**,**217**(2):334~342
- [13] Wang X, Yu J C. *Langmuir*, **2005**,**21**(6):2552~2559
- [14] Niederberger M, Krumeich F, Hegetschweiler K, et al. *Chem. Mater.*, **2002**,**14**:78~82
- [15] Woo K, Lee H J, Ahn J P. *Adv. Mater.*, **2003**,**15**:1761~1764
- [16] Jia C J, Sun L D, Yan Z G, et al. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2005**,**44**:4328~4333
- [17] ZHONG Nai-Liang(钟乃良), WANG Le-Gang(王乐刚), XU Yan-Ling(徐艳玲), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(5):833~837
- [18] Lü Bao-Liang(吕宝亮), XU Yao(徐耀), WU Dong(吴东), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, **24**(10):1690~1694
- [19] GUO Pei-Zhi(郭培志), TAN Jin-Shan(谭金山), JI Qian-Qian(季倩倩), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(4):647~651
- [20] LIU Jian-Hua(刘建华), YU Mei(于美), LI Song-Mei(李松梅), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**,**21**(3):429~432
- [21] Larcher D, Sudant G, Patrice R, et al. *Chem. Mater.*, **2003**, **15**:3543~3551
- [22] Prevot V, Forano C, Besse J P. *Chem. Mater.*, **2005**,**17**:6695~6701
- [23] Wei N L, Li C Z, Shanthakumar S, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**,**111**:14694~14697
- [24] Deng H, Li X L, Peng Q, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, **44**:2782~2785
- [25] Peng Q, Dong Y J, Li Y D. *Angew. Chem.*, **2003**,**115**:3135~3138
- [26] ZHU Chan-Gao(朱传高), WANG Feng-Wu(王凤武), XU Mai(徐迈), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**7**:1171~1181
- [27] Zhang Y, Li Y D. *J. Phys. Chem. B*, **2004**,**108**:17805~17811
- [28] GAO You-Liang(高友良), CHEN Qi-Yuan(陈启元), YIN Zhou-Lan(尹周澜), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**,**21**(10):1510~1514
- [29] Zhang D Y, Yang D, Zhang H J. *Chem. Mater.*, **2006**,**18**: 3477~3485
- [30] Cao S W, Zhu Y J, Ma M Y. *J. Phys. Chem. C*, **2008**,**112**: 1851~1856