

中空球状 Fe_3O_4 颗粒的合成及对刚果红溶液吸附-脱附能力的研究

赵明月 金松哲 吴 化 段连峰*

(长春工业大学材料学院, 先进结构材料教育部重点实验室, 长春 130012)

摘要: 通过简单的水热过程合成具有优良磁学性能的中空 Fe_3O_4 单晶颗粒。空心球状颗粒外部直径约 500 nm, 内径约 200 nm, 是由粒径为 50 nm 的颗粒团聚而成。随着反应时间的增加, 相邻的 Fe_3O_4 纳米晶沿着(311)晶面取向团聚, 经过奥斯瓦尔德熟化过程最终形成中空球状颗粒。实验合成的 Fe_3O_4 粒子表现出特殊的磁学性能, 具有相对较低的饱和磁化强度和较高的矫顽力。通过对刚果红溶液的吸附-脱附实验证明, 中空结构 Fe_3O_4 颗粒对刚果红溶液有更高的吸附和脱附能力, 在废水处理过程中, 采用 Fe_3O_4 作为吸附剂, 可以更高效地去除溶解的有机污染物, 同时可以回收再利用, 提高废水净化率, 也进一步扩展了磁性材料的应用领域。

关键词: 磁性材料; 化学合成; 晶体生长; 微观结构; 吸附-脱附

中图分类号: O614.8

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)10-2186-07

Synthesis of Hollow Fe_3O_4 Submicrospheres and Their Adsorption-Desorption Capability for Congo Red

ZHAO Ming-Yue JIN Song-Zhe WU Hua DUAN Lian-Feng*

(Key Laboratory of Advanced Structural Materials, Ministry of Education, and Department of Materials Science and Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China)

Abstract: Hollow Fe_3O_4 single crystal particles with excellent magnetic properties can be synthesized by simple solvothermal process. Hollow spherical particles is reunited by particle size of 50 nm, the outsidier diameter of which is about 500 nm and the inside diameter is about 200 nm. With the increasing of reaction time, the near Fe_3O_4 nanometer crystals directed reunited following the crystal face (311). Finally it formed the Hollow spherical particles after Oswald ripening process. The Fe_3O_4 particles composited by experiment show special magnetic properties which have relatively low saturation magnetization and high coercivity. According to the Congo red solution adsorption-desorption experiments, hollow Fe_3O_4 particles have higher adsorption and desorption. Using Fe_3O_4 as Adsorbent in Wastewater treatment process can remove the dissolved organic pollutants more efficiently. At the same time, it can also recollect, improve the waste water purification rate and expand the applications of magnetic materials.

Key words: magnetic materials; chemical synthesis; crystal growth; microstructure; adsorption-desorption

0 引 言

微/纳米晶体材料的合成在材料科学领域已经成为一个重要课题, 因为晶体的性质不仅取决于他

们的成分, 而且与结构、相组成、形状、大小、粒度分布都密切相关^[1-5]。磁性微/纳米材料 Fe_3O_4 因为具有低毒性, 良好的生物相容性, 和可调的磁学性质, 在许多领域都有广泛应用, 诸如磁记录介质、生物医

收稿日期: 2012-04-05。收修改稿日期: 2012-05-18。

吉林省自然科学基金(No.201215118)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: duanlf@mail.ccut.edu.cn

学等方面,所以对此类材料长期以来的研究一直是业界关注的焦点^[6-7]。近年来,铁磁材料在有机染色剂和重金属离子的吸附^[8-9]等污水处理方面的应用也逐渐显现。

在过去的几十年里,通过多种方法可以制备分散性的 Fe₃O₄ 磁性粒子,如化学共沉淀法、微波等离子体合成法、溶胶-凝胶技术、超声辐射法、水热法、激光热解技术、溶液燃烧技术等^[10-14]。然而,对于 Fe₃O₄ 磁性粒子自组装形成不同结构的研究还相对有限。溶剂热法是目前制备 Fe₃O₄ 单晶纳米颗粒的最有效方法。已报道的 Fe₃O₄ 单晶纳米颗粒的形状主要有球形、正八面体、多面体、一维线形和二维薄片形^[15-19]。通过纳米粒子自组制备单个分散的中空结构的 Fe₃O₄ 粒子是一个复杂过程^[20,21]。由于内部中空结构优于其他固体结构的特性^[22],所以带有纳米孔的空心结构将广泛应用于催化和生物技术领域。

本研究中,通过一个简单的溶剂热过程,控制不同的反应时间,分析中空的 Fe₃O₄ 亚微晶粒的形态发展,可以解释 Fe₃O₄ 空心球形成的按照一定晶粒取向生长的再团聚机制,并对其进行深入探讨。此外,我们还研究了 Fe₃O₄ 对于刚果红溶液的吸附能力和磁学性能与其形貌之间的关系,可知内部空心结构有助于提高吸附能力。

1 实验部分

1.1 合成 Fe₃O₄ 纳米颗粒

实验采用水热法合成 Fe₃O₄ 中空纳米颗粒,试剂均采用分析纯。将 0.2 g 的 FeSO₄·7H₂O 溶解于 20 mL 的乙二醇(EG)中并快速搅拌 30 min。然后,加入 1 g 的 NaOH 和 1 mL N₂H₄·H₂O 同时快速搅拌 30 min 之后,密封在聚四氟乙烯做内衬的不锈钢反应釜中(30 mL 容量)。在 200 °C 恒温条件下反应时间分别为 12 h、24 h 和 48 h,合成样品 S1、S2、S3,然后冷却至室温。将灰色产物用乙醇反复清洗几次,在 60 °C 真空烘箱中干燥 4 h。

1.2 表征

通过 X 射线衍射 (XRD)(日本理学公司的 X 射线衍射仪(D/max-2500PC Rigaku, Japan)上进行。选用铜靶(Cu K α , $\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$)为辐射源。射线管加速电压和发射电流分别为 40 kV 和 200 mA。扫描速度为 4°·min⁻¹,X 射线波长 $\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$ 。2 θ 扫描角步长为 0.02°。)确定相组成。采用 JEOL JSM-

6700F 型场发射扫描电子显微镜(FESEM)进行形貌表征。JEOL 2100F 型透射电子显微镜(TEM)、高分辨率透射电镜 (HRTEM) 观察选区电子衍射花样(SAED)。采用 WCT-2C 型热分析仪(光学仪器有限公司,北京,中国)对样品进行差热分析(DTA)和热重分析(TG)。以空气和氧化铝作为惰性参考的情况下,把样品以 15 °C·min⁻¹ 的速度从室温(约 25 °C)加热到 1 000 °C。使用超导量子干涉仪(SQUID)、Lakeshore-7307 型振动磁强计进行磁测量。Agilent Cary 50 UV-Vis 分光光度计,用于刚果红溶液浓度的测定。

1.3 吸附实验

刚果红(CR, 化学式=C₃₂H₂₂N₆Na₂O₆S₂, 分子量: 696.68, $\lambda_{\text{max}}=497\ \text{nm}$) 是联苯胺基阴离子偶氮染料,即两个偶氮基的染料。实验用 CR 溶液,在去离子水中加入 CR,配制不同浓度的 CR 溶液,用紫外可见分光光度计 (CR 在波长 497 nm 时有一个最大吸光度),在 $\lambda_{\text{max}}=497\ \text{nm}$ 的条件下测量试样在不同预定浓度的吸光度,校正 CR 曲线。通过如下质量守恒方程计算刚果红 CR 的吸附总量:

$$q_e=(C_0-C_e)\times V/W \quad (1)$$

其中 q_e 为净重 1 g 吸附剂的平均吸附量(mg·g⁻¹); C_0 为 CR 溶液的初始浓度(mg·L⁻¹); C_e 是 CR 溶液最后的平衡浓度(mg·L⁻¹); V 是体积(L); W 是纳米粒子的净重(g)。

准备不同初始浓度(30, 50, 100 mg·L⁻¹)的 CR 标准溶液。然后,在室温条件下,将 50 mg 的 Fe₃O₄ 颗粒加入到 50 mL 上述不同浓度的溶液中。经过不同的搅拌时间之后,由于 Fe₃O₄ 纳米粒子的铁磁性使固体和液体分离,通过紫外可见吸附光谱来测定剩余 CR 溶液的浓度。

2 结果与讨论

2.1 Fe₃O₄ 空心球的表征

图 1a 是通过溶剂热法加热 48 h 合成 Fe₃O₄ 的样品的 FESEM 图片,所合成样品为球状颗粒平均直径约 500 nm,大球颗粒是由直径在 50 nm 的小球团聚而成。从 TEM 照片(图 1b)可以看出,所合成的 Fe₃O₄ 粒子是由内径约 100~200 nm 的空心球构成。图 1c 是其 SEAD 图谱,由图可知中空的 Fe₃O₄ 粒子为单晶体结构,电子衍射斑点对应($\bar{1}3\bar{1}$), (220), (3 $\bar{1}$ 1) 晶面。从图 1d 的 HRTEM 图中测量所得的晶面间距均为 0.25 nm,对应(311)晶面,说明组成中空球状颗粒的纳米粒子是通过定向团聚的方式组合而成。图

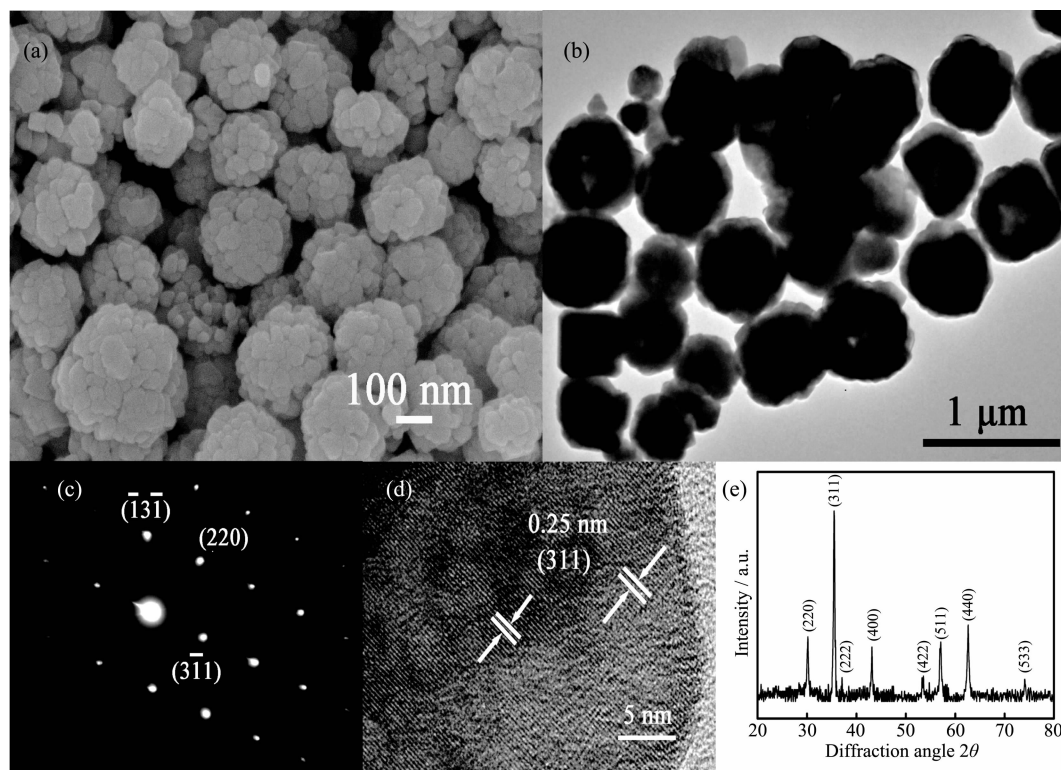


图 1 加热时间为 48 h 后所样品:(a) FESEM 图, (b) TEM 图, (c) SAED 图, (d) HRTEM 图 and (e) XRD 图

Fig.1 (a) FESEM image, (b) TEM image, (c) SAED pattern, (d) HRTEM image and (e) XRD patterns of the as-obtained products after solvothermal treatment for 48 h

1e 为合成的样品的 XRD 图。由图可知,同样证明样品为具有面立方结构特征的 Fe_3O_4 , 复合标准卡片 JCPDS 19-0629。

2.2 空心球的形成机制

为了研究 Fe_3O_4 空心球的形成机理, 通过场发射和透射电镜分析不同加热时间所合成样品的形貌变化。图 2a~c 是分别加热 12 h, 24 h 和 48 h 的 Fe_3O_4 的 FESEM 图片, 由图可知, 随着反应时间从 12 h, 24 h 增加到 48 h, 组成球状颗粒的小纳米粒子的直径由 100 nm, 70 nm 降低到 50 nm。当反应时间延长至 48 h 时, 此时 Fe_3O_4 是由大量直径约为 50 nm 的纳米颗粒团聚而成。团聚体内部结构也发生了进一步变化。尤其是在图 2c 中, 团聚体中形成开放的孔, 证明了球体的中空结构。图 3d~f 是不同反应时间样品 TEM 照片。图 3d 的反应时间较短, Fe_3O_4 样品内部为实心结构 (完全黑暗), 而在图 3e 中, 球状颗粒的尺寸有所减小, 内部空心部分开始出现。随着加热时间的进一步延长, 与图 3d 和 e 相比, 图 3f 中显示球体内部中空部分直径进一步增大, 同时空心球表面出现了空洞特征。由氮吸附等温曲线分析, Fe_3O_4 颗粒的比表面积(BET)从 $19 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $79 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (S3) (见表 1)。

Fe_3O_4 空心球结构合成主要分为 3 个部分: 在第一阶段(12 h), Fe_3O_4 纳米晶粒团聚为球形颗粒。在这个阶段, 取向团聚是主要形成机制(如图 2a 和 d)。第二阶段, 反应时间增加至 24 h, Ostwald 熟化过程将逐步取代晶体聚合的生长方式。实心球尺寸减小, 并溶解在溶液中(如图 2b 和 e), 此时小纳米粒子的平均粒径约为 70 nm。与溶液中快速成核和聚集生长相比, 在乙二醇中由于其较多的表面羟基和较大的粘度, 使纳米粒子聚合的动力减小, 从而使纳米晶体必须通过充分旋转找到低能量的配置界面, 完成取向团聚^[29]。因此, 单个的 Fe_3O_4 颗粒表现出单晶的结构特征。当反应时间增加到 48 h, 形成中空形貌特征, 图 2c 和 f 是第三阶段的典型特征, Fe_3O_4 粒子由许多小晶粒组成。组成 Fe_3O_4 粒子的小晶粒直径约为 30~50 nm。二次聚合被认为是在第三阶段的主要形成机制。一般来说, 系统表面能的降低为磁性纳米粒子自组装提供主要驱动力。 $-\text{NH}_2$ 与 Fe_3O_4 晶粒的 (311) 面结合, 为降低 (311) 晶面的表面能, 相邻纳米晶体沿该晶面持续按照一定的晶体方向取向团聚, 随着相邻粒子的旋转, 使之共享相同的晶体取向,

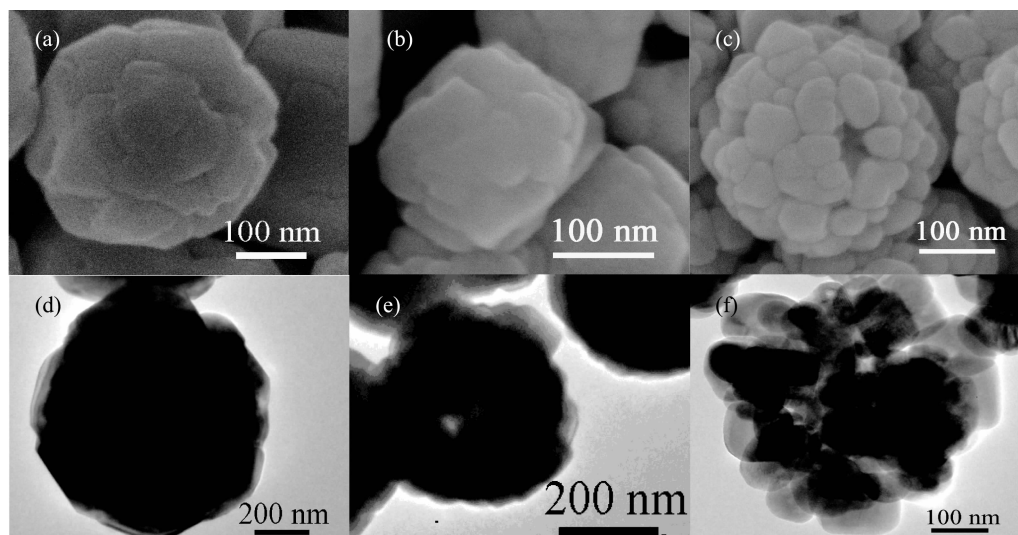


图 2 分别加热 12 h, 24 h 和 48 h 所得样品: (a)~(c) 较高倍数 FESEM 图和 (d)~(f) TEM 图

Fig.2 (a)~(c) higher magnification FESEM and (d)~(f) TEM images of the Fe_3O_4 obtained at reaction times of 12 h, 24 h, and 48 h, respectively

随后合并。这些纳米颗粒外表面在自组装过程后, 由于再结晶作用形成开放孔隙, 最终形成空心球的形貌特征。

2.3 Fe_3O_4 空心球的磁学性质

为了研究 Fe_3O_4 的形貌对其磁学性质的影响, 将不同反应条件的样品通过超导量子干涉仪 (SQUID) 测定其磁学参数, 图 3 是其在 $\pm 3 \text{ T}$ 之间的测试结果。从表 1 可以看出, 反应 12 h、24 h 和 48 h 的饱和磁化强度 (M_s) 和剩磁 (M_r) 分别为 $84 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$, $80 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$, $77 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $6.2 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$, $7.1 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$, $10.5 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ 。 Fe_3O_4 空心球的饱和磁化强度 (M_s) 和剩磁值 (M_r) 比实心球和块状颗粒^[24,25]有所降低, 而空心球的矫顽力 (H_c) 为 113.5 Oe , 比 Fe_3O_4 的球状粒子 (82.4 Oe) 高得多。所以实心结构和空心结构的磁学性质是完全相反的, 内部中空的 Fe_3O_4 球体具有较低的磁饱和值 (M_s) 和剩磁值 (M_r), 但矫顽力 (H_c) 相对较高。因此, Fe_3O_4 的形貌决定其磁学性质。这样的磁学性质使它们容易受到外部磁场的操纵, 在废水处理中有重要的应用。

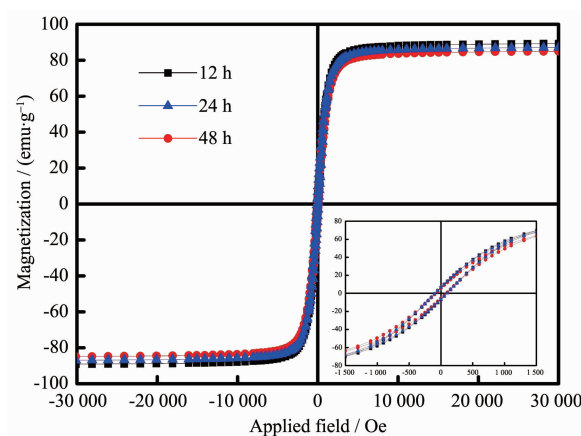


图 3 在 300 K 温度下测得不同形貌样品的磁滞回线

Fig.3 Hysteresis loops of the magnetites with special morphologies tested at 300 K

2.4 Fe_3O_4 空心球的吸附性能

近年来, 使用铁氧体作为吸附剂去除水中染料或净化废水是一个新的发展方向^[26,27]。刚果红 (CR) 可以代谢为强致癌物联苯胺, 接触这种染料可以引起许多过敏性反应^[28]。而处理废水中污染的有机染色

表 1 合成不同形貌样品比表面积, 磁学参数和对 CR 溶液的吸附能力

Table 1 BET surface area, Magnetic parameters and Removal capacity of different kinds of adsorbent samples

Samples	BET surface area / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	M_s / ($\text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$)	M_r / ($\text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$)	H_c / Oe	Removal capacity for CR / ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
S1	19	84	6.2	82.4	34
S2	21	80	7.1	88.9	44
S3	79	77	10.5	113.5	66

剂相对比较困难,因为这种染料一般是以水溶性钠盐的形式存在。由于其稳定的化学结构,不与光、水和许多化学物质发生分解反应,因此,染料一旦被释放到水体环境中,就极难被清除^[29]。通过本实验制备的中空的 Fe_3O_4 粒子,由于其新颖的多孔结构,高比表面积,有利于吸附和各种催化反应的进行,将有助于解决污水处理的难题。同时,粒子在外加磁场作用下具有较强的铁磁性,可通过一个简单的磁分离过程重复使用。

在此,研究合成出的 Fe_3O_4 纳米粒子对于刚果红溶液的吸附效果,进行了一系列吸附-脱附-再吸附的实验,以探讨其在水处理中的应用。图 4a 是对 CR 的吸附能力曲线,由图可知样品 S1 到 S3 其对 CR 的吸附值分别为 34、44、66 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。我们发现随着比表面积的增加, Fe_3O_4 对 CR 的吸附能力也随之增加。当比表面积达到 $79\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (S3)时, Fe_3O_4 对 CR 的吸附能力达到最大值 66 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。此外,从开始接

触到大约 5 min 内,CR 的吸附速度最快,大大加快了污水处理的速度和效率。60 min 后, Fe_3O_4 对 CR 的吸附能力几乎达到饱和。为了了解染料初始浓度和接触时间对吸附 CR 的影响,我们选择 3 个不同浓度(30、50 和 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)的 CR 溶液,研究污染物浓度对 S3 样品吸附能力的影响。如图 4b 所示,随着 CR 初始浓度从 30 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 100 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$,吸附 CR 的量从 29 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 提高到 66 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。开始的 2~5 min 吸附迅速,随着搅拌时间增加到 20~30 min,吸附效果取决于染料初始浓度,延长搅拌时间仍保持微弱增长,完整的吸附过程大约在 40 min 之内完成。

目前常用的吸附剂种类有活性炭、天然的有机和无机吸附剂以及合成吸附剂。通过与不同吸附剂对 CR 溶液最大吸附量的比较(表 2)得知,麦麸、米糠、粘土和高岭土的吸附量大约为 10~40 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$,经过 CTAB 表面改性的脱乙酰壳多糖可以达到 350

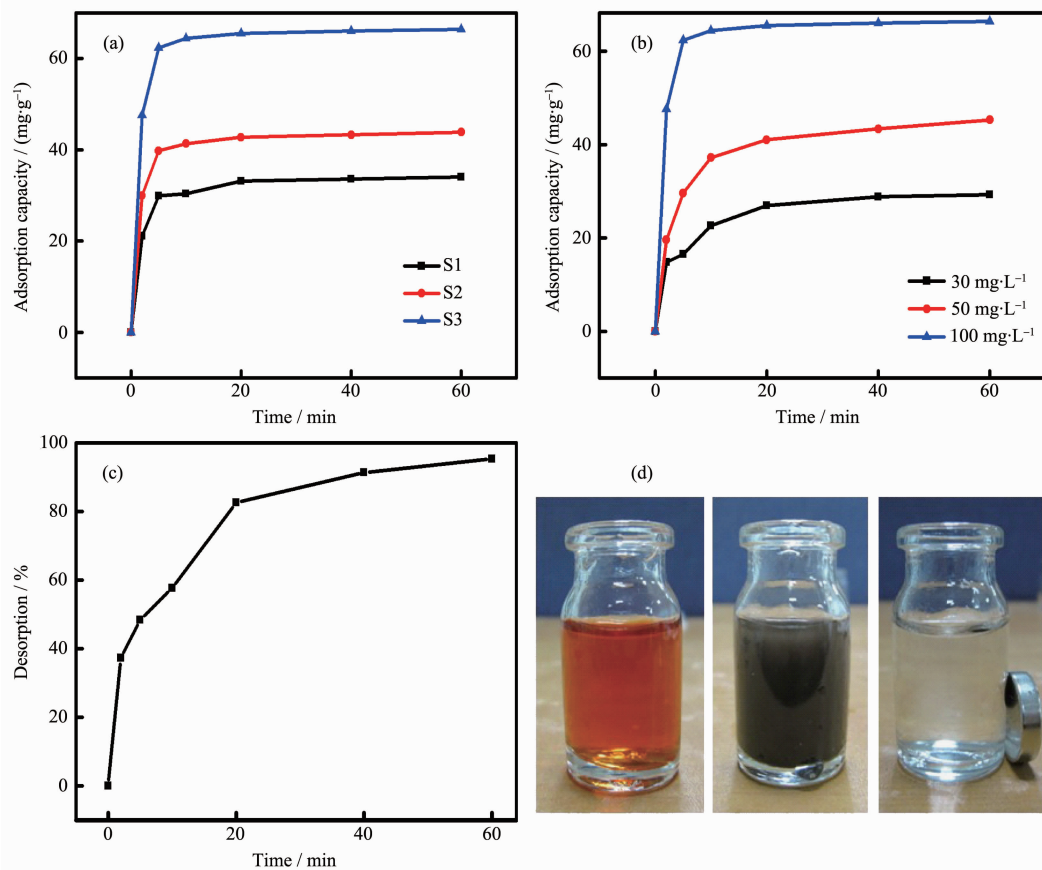


图 4 (a) S1, S2 和 S3 样品对于 CR 溶液的吸附曲线; (b) S3 样品不同浓度 CR 溶液的吸附曲线; (c) S3 样品的脱附曲线; (d) S3 样品对 CR 溶液吸附过程示意图

Fig.4 (a) Adsorption capacity of S1, S2 and S3; (b) Adsorption capacity of S3 for Effect of initial dye concentration on CR removal from S3; (c) Desorption ratio of loaded magnetite particles with time; (d) in turn is CR solution, mixing with the magnetic absorbents and separation of the adsorbent from solution with a magnet

表 2 不同吸附剂对 CR 溶液的吸附能力
Table 2 Adsorption capacities of CR dye on various adsorbents

Type of adsorbent	$q_{\max} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	Reference
Wheat bran	22.73	[30]
Rice bran	14.63	[30]
Jute stick powder	35.70	[31]
Kaolin	5.60	[32]
Marine alga	71.46	[33]
CTAB modified chitosan beads	352	[34]
Fe_3O_4	66	Present study

$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。作为吸附剂 Fe_3O_4 合成方法简单,成本低廉,对 CR 具有相对较高的吸附量,并且颗粒特殊的磁分离性质可以简单的从溶液中分离出来。同时经过脱附的 Fe_3O_4 颗粒可以重复利用。脱附效率在 Fe_3O_4 水处理的实际应用中起到关键作用。一个简单高效的解吸方法可以降低成本,使得吸附剂和 CR 可以回收再利用。脱附过程是将 50 mg 吸附 CR 溶液样

品 S3 与 30 mL 丙酮溶液混合,搅拌不同时间。图 4c 是脱附效率与时间的关系曲线,通过公式(2)计算可知脱附率为 95.34%。因此,CR 可以在丙酮溶液中被吸附 Fe_3O_4 粒子中脱附出来。图 4d 是吸附和磁分离的照片。将磁铁紧贴反应容器放置一段时间,可以观察到, Fe_3O_4 被快速吸引,残留溶液几乎为无色液体。更重要的是,通过外部磁场可以实现简单、快速地分离已经吸附有机污染物的磁性吸附剂。

$$\text{Desorption ratio}(\%) = \frac{\text{Amount of desorbed CR}}{\text{Amount of adsorbed CR}} \times 100 \quad (2)$$

将已经脱附的 S3 样品进行微观结构表征。由图 5a 和 b 脱附后样品的 FESEM 图片可知,经过脱附后样品的形貌特征依然为中空球状形貌,同时大球颗粒是由直径在 50 nm 的小球团聚而成,与进行吸附前的颗粒形貌没有任何变化。图 5c 为脱附后样品的 XRD 图。由图可知,同样证明样品为具有面心立方结构特征的 Fe_3O_4 , 复合标准卡片 PDF No. 19-0629, 进一步说明吸附后样品的成分没有变化。

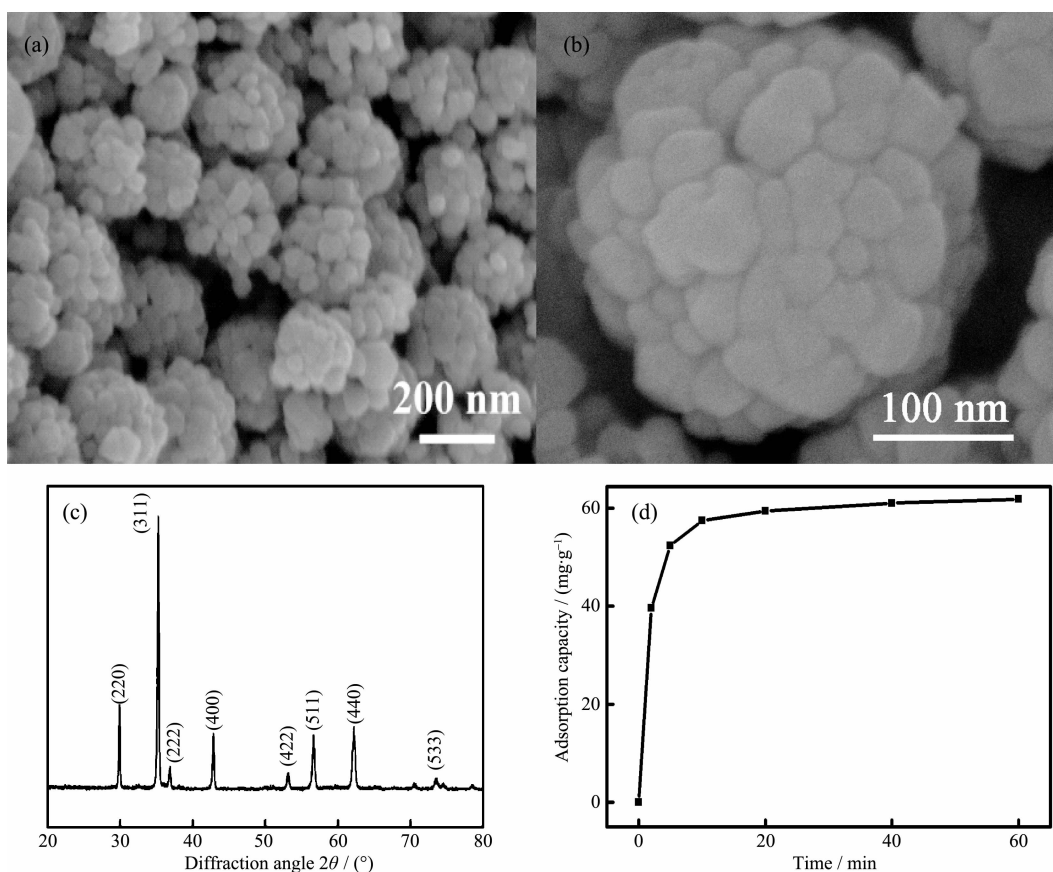


图 5 脱附后 S3 样品:(a) 低倍 FESEM 图, (b) 高倍 FESEM 图, (c) XRD 图, (d) 脱附后 S3 样品对于 CR 溶液的再吸附曲线

Fig.5 (a) FESEM image, (b) higher magnification FESEM image, (c) XRD pattern of the as-obtained products after desorption from S3, (d) Readsorption capacity of S3

将脱附后的 S3 样品在 50 mL 浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CR 溶液中经过不同的搅拌时间,以考察其再吸附能力。由图 5d 可知,样品的对 CR 的吸附值为 $61 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,吸附过程与首次吸附实验相同,然而,最大吸附值约为首次吸附值的 91%。因此,具有中空形貌特征的 Fe_3O_4 具有较高吸附效果,同时具有较好的再吸附效率。

3 结 论

通过简单的溶剂热法合成出具有中空球状形貌特征的单晶 Fe_3O_4 颗粒。球状颗粒是由直径在 50 nm 的小球团聚而成,外部直径约 500 nm,空心球内径约 200 nm。内部空心特征的形成主要是取向团聚和 Ostwald 熟化过程共同作用的结果。通过一系列磁学和吸附-脱附性能实验证明, Fe_3O_4 颗粒具有相对较低的饱和磁化强度和较高的矫顽力,同时对于刚果红溶液具有较高的吸附-脱附-再吸附能力,是具有较高吸附效果和回收再吸附效率的优良的新型吸附材料,进一步扩展了磁性材料的应用领域。

参考文献:

- [1] Cui Y, Lieber C M. *Science*, **2001**,**291**:851-853
- [2] Puentes V F, Zanchet D, Erdonmez C K, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**,**124**:12874-12880
- [3] Wang X, Zhuang J, Peng Q, et al. *Nature*, **2005**,**437**:121-124
- [4] Duan L F, Jia S S, Zhao L J. *Mater. Res. Bull.*, **2010**,**45**:373-376
- [5] Kim Y S, Kim Y H. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2003**,**267**:105-110
- [6] Beydoun D, Amal R, Low G K C, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2000**,**104**:4387-4396
- [7] Harris L A, Goff J D, Carmichael A Y, et al. *Chem. Mater.*, **2003**,**15**:1367-1377
- [8] WU Rong-Cheng(武荣成), QU Jiu-Hui(曲久辉). *Acta Scientiae Circumstantiae (Huanjing Kexue Xuebao)*, **2004**,**24**(3): 435-439
- [9] ZHENG Qun-Xiong(郑群雄), LIU Huang(刘煌), XU Xiao-Qiang(徐小强), et al. *Chem. J. Chinese Universities(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2012**,**33**(1):107-113
- [10] LU Ping(路苹), ZHANG Ji-Lin(张吉林), SUN De-Hui(孙德慧), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**(7):1177-1182
- [11] Prakash A, McCormick A V, Zachariah M R. *Chem. Mater.*, **2004**,**16**:1466-1471
- [12] Kumar R V, Koltypin Y, Xu X N, et al. *J. Appl. Phys.*, **2001**,**89**:6324-6328
- [13] Verdaguer S V, Miguel O B, Morales M P. *Scr. Mater.*, **2002**,**47**:589-593
- [14] Toniolo J, Takimi A S, Andrade M J, et al. *J. Mater. Sci.*, **2007**,**42**:4785-4791
- [15] YI Xi-Bin(伊希斌), SHEN Xiao-Dong(沈晓冬), CUI Sheng(崔升), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**(11):2097-2100
- [16] CHEN Jie(陈洁), HUANG Ke-Long(黄可龙), LIU Su-Qin(刘素琴). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(4):134-139
- [17] Hu C Q, Gao Z H, Yang X R. *Chem. Phys. Lett.*, **2006**,**429**: 513-517
- [18] Chueh Y L, Lai M W, Liang J Q, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2006**,**16**:2243-2251
- [19] Zhang L, He R, Gu H C. *Mater. Res. Bull.*, **2006**,**41**:260-267
- [20] Chen X Y, Zhang Z J, Li X X. *Chem. Phys. Lett.*, **2006**,**422**: 294-298
- [21] Jia B P, Gao L. *J. Phys. Chem. C*, **2008**,**112**:666-671
- [22] Yu D B, Sun X Q, Zou J W, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**:21667-21672
- [23] Zhang Q, Liu S J, Yu S H. *J. Mater. Chem.*, **2009**,**19**:191-207
- [24] CHEN Ru-Fen(陈汝芬), ZHANG Yun(张云), ZHAO Jian-Rong(赵建荣), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**(7):1207-1212
- [25] FAN Shu-Hong(范淑红), GUO Xin-Chun(郭新春), LIU Yue-Jun(刘跃军), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(2):330-333
- [26] Hou X Y, Feng J, Liu X H, et al. *J. Colloid. Interf. Sci.*, **2011**,**353**:524-529
- [27] Zhang S X, Niu H Y, Cai Y Q, et al. *Chem. Eng. J.*, **2010**, **158**:599-607
- [28] Chatterjee S, Lee M W, Woo S H. *Bioresour. Technol.*, **2009**,**100**:3862-3868
- [29] Mall I D, Srivastava V C, Agarwal N K, et al. *Chemosphere*, **2005**,**61**:492-501
- [30] Wang X S, Chen J P. *Sep. Sci. Technol.*, **2009**,**44**:1452-1466
- [31] Raymundo A S, Zanarotto R, Belisário M, et al. *Braz. Arch. Biol. Technol.*, **2010**,**53**:931-938
- [32] Panda G C, Das S K, Guha A K. *J. Hazard. Mater.*, **2009**, **164**:374-379
- [33] Wang L, Wang A. *J. Hazard. Mater.*, **2007**,**147**:979-985
- [34] Wang L, Wang A Q. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **2007**, **82**:711-720