

一维 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 纳米棒阵列的无模板水热合成

孙华君 刘 依 张 勇 郭姗姗 陈 文*

(武汉理工大学材料科学与工程学院材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

摘要: 以物质的量的比为 1:1 的 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为反应原料, 以 NaOH 为矿化剂, 利用水热法在 Ti 基板上成功制备出一维 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 纳米棒阵列。对该纳米棒阵列分别进行 XRD、FE-SEM、HR-TEM 和 UV-Vis 测试, 得到 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 纳米棒的直径为 100 nm, 长度为 3~4 μm , 并表现出良好的光吸收性能, 禁带宽度约为 1.9 eV, 对甲基紫溶液的光降解率达到 86%, 其活性明显高于市售 $\text{P25}(\text{TiO}_2)$ 。该纳米棒阵列的生长方式完全遵循奥斯瓦尔德熟化(Ostwald ripening)单晶生长机理。

关键词: 无模板; 水热合成; $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 纳米棒阵列; 光降解; 生长机理

中图分类号: O643.3; O641.53+2; O641.81+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2014)08-1801-06

DOI: 10.11862/CJIC.2014.207

Template-Free Growth of One-Dimensional $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ Nanorods Array by Hydrothermal Synthesis

SUN Hua-Jun LIU Yi ZHANG Yong GUO Shan-Shan CHEN Wen*

(State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing,

School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: One-Dimensional $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ nanorod arrays on Ti substrates were synthesized with $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (molar ratio 1:1) by the hydrothermal method, using NaOH as the pH value adjuster and mineralizer. The nanorod arrays were characterized with X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FESEM), high-resolution TEM (HRTEM), Ultraviolet visible absorption spectroscopy (UV-Vis). The nanorods are 100 nm in diameter and 3~4 μm in length, and show good optical absorption properties with a band gap of 1.90 eV. The photo degradation rate of methyl violet solution over the title nanorods is 86%, which is significantly higher than that over commercial $\text{P25}(\text{TiO}_2)$. The growth mechanism of the nanorod arrays completely follows the Ostwald ripening single crystal growth mechanism.

Key words: template-free; Hydrothermal Synthesis; $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ nanorods array; photo degradation; Growth mechanism

$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 作为铋铁系化合物材料中的一种一直受到广泛的关注。由于其对乙醇和丙酮蒸汽有很高的灵敏度, 可用于制造半导体气敏传感器^[1,2], 同时还可以将氨氧化为 NO , 而广泛的应用于工业氨氧化^[1,2], 另外其禁带宽度大约为 2.0 eV, 在紫外可见光条件下可以降解多种有机污染物, 是一种重要的光催化剂^[3-7]。 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 为莫来石结构, 属正交相, 空

间群为 $Pbam$ ^[8,9], 其所具备的各种性能不仅与其晶体结构有密切的关系, 而且也与其微观形貌有着不可分割的关系^[10]。

目前, 通过简单的水热法, 李波、谭国强等^[11,12]以 NaOH 溶液为矿化剂已成功合成 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 纳米片粉末。特殊形貌的 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 纳米材料如花状, 通过水热法制备出来, 该花状由小片状产物组合而成, 表

收稿日期: 2013-12-23。收修改稿日期: 2014-03-20。

国家自然科学基金(No.50802066, 51072145, 51372181), 中央高校自主创新基金(No.2013-IV-034)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: chenw@whut.edu.cn

现出良好的氨氧化性能^[13]。亚微米级和微米级棒状 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 也通过 KNO_3 辅助水热法^[14]和固相合成法^[15]分别成功获得,并表现出较好的可见光催化活性。另外,单晶的 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 纳米线^[16]和纳米管^[17]也通过溶胶凝胶法采用阳极氧化氧化铝为模板成功制备出来了。但是,到目前为止无模板在低温条件下水热合成一维 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 纳米阵列材料还鲜有报道^[18]。然而高度取向的纳米阵列结构除具有一般纳米材料的性质外,它的有序性使得它具有比无序的纳米材料更加优异的性能。我们知道半导体的光催化效率受到光吸收的量与光生电荷的转移速率的影响^[19],在有序的阵列结构中,一方面光可以沿着阵列之间的缝隙照射进去,有利于材料对光的吸收,另一方面光生电子和空穴沿着有序的路径转移,可以在更短的时间内到达材料表面^[20]。因此,通过合成定向生长一维的 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 纳米阵列材料可以有效的提高其光催化性能。

本工作通过水热法,以物质的量的比为 1:1 的 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为反应原料,以 NaOH 为矿化剂,采用钛片为基板,在不加任何模板剂的情况下制备出了一维的 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 纳米棒阵列。通过 XRD、FE-SEM 和 HR-TEM 对其结构和形貌进行表征,通过 UV-Vis 测试其光吸收性能,并测试了其光催化活性。

1 实验部分

1.1 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 纳米棒阵列的制备

$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 纳米棒阵列薄膜的制备主要包括钛基板的预处理、 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 纳米棒阵列薄膜的水热合成以及产物的后期处理。

钛基板的预处理:先将钛片剪压成 $2\text{cm} \times 2\text{cm}$ 大小,再将钛片依次用丙酮、乙醇、去离子水超声振荡清洗,将 2.64 g 的 NH_4F 和 1.76 g 尿素溶于 16 mL 水,再加入 24 mL HNO_3 和 24 mL H_2O_2 ,搅拌均匀,将 Ti 片放入其中,待 Ti 片表面黑色物质完全脱落并呈现银白色时,取出 Ti 片,用去离子水冲洗并超声清洗,最后放入装有酒精的容器中封存待用。

$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 纳米棒阵列薄膜的水热合成:称取物质的量的比为 1:1 的 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)为初始反应物,溶入 10% 的稀硝酸;在电磁搅拌溶液的同时,往其中滴加 10 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH (分析纯)溶液,直到混合液沉淀完全;过滤混合物,并用去离子水洗涤沉淀到中性;转

移沉淀到烧杯中,加入一定量 $12\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的矿化剂 NaOH (分析纯)溶液,搅拌 30 min;最后将以上混合物倒入固定有洗涤后的钛基板的聚四氟乙烯内衬中,填充至内衬体积的 80%,转入反应釜密封,并在 200 $^\circ\text{C}$ 下,水热 24 h 后自然冷却。

产物的后期处理:将生长有产物的钛片从聚四氟乙烯内衬中取出,使用去离子水和无水乙醇反复交替清洗若干次,在 70 $^\circ\text{C}$ 烘箱中烘干待测。

1.2 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 纳米棒阵列的表征

采用荷兰 PANalytical 公司生产的 X'Pert PRO MPD 型 X 射线衍射仪(XRD)进行物相分析($\text{Cu K}\alpha$ 辐射,波长 0.154 06 nm,工作电压 40 kV,管流 30 mA,扫描速率 $0.1^\circ \cdot \text{s}^{-1}$, $\Delta(2\theta) \leq 0.02^\circ$,石墨单色器)。形貌观测采用日本电子株式会社生产的 JEOL-6700F 型场发射扫描电子显微镜(加速电压为 20 kV,低真空度为 1~270 Pa)。TEM 测试采用日本 JEOL 公司的 JEM-100CXII 型投射垫子显微镜(加速电压为 80 kV)。HR-TEM 测试采用日本 JEOL 公司的 JEM2010FEF 型投射电子显微镜(加速电压为 200 kV)。用日本岛津生产的 UV-2550 分光光度计测定样品 UV-Vis 漫反射光谱以及甲基紫溶液的吸光度。

1.3 光催化活性评价

以甲基紫(MV)为目标物来考察所制备样品的光催化性能。光源为 125 W 的自镇流荧光高压汞灯。室温下将 10 mL 浓度为 $5\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的甲基紫水溶液和大小为 $2\text{cm} \times 2\text{cm}$ 的 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 材料混合后在暗处静置 1 h,使其达到吸附平衡,最后开启高压汞灯进行光降解。每隔一定时间,取上层清液,通过紫外-可见光谱仪测定溶液的吸光度 A ,采用下式计算甲基紫的降解率(D):

$$D = (1 - C_t / C_0) \times 100\% = (1 - A_t / A_0) \times 100\%$$

式中 A_0 : 光照前甲基紫溶液吸光度; A_t : t 时刻甲基紫溶液吸光度; C_0 : 甲基紫溶液的起始浓度, $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; C_t : t 时刻甲基紫溶液的浓度, $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 水热产物的 XRD 的表征

图 1 是在 200 $^\circ\text{C}$ 条件下,反应时间为 24 h,以 $12\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液为反应的矿化剂时,得到的生长在钛基板上的薄膜 XRD 图以及正交相的 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 的标准图(PDF:01-74-1098)。由图可知,得到的产物所有衍射峰均能与标准衍射峰位吻合的

非常好,表明通过水热反应在 NaOH 浓度为 $12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,能够在钛基板上获得纯的正交相 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 薄膜材料,并且正交相 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 的所有衍射峰都明显出现,峰形尖锐,说明晶体结晶性良好。

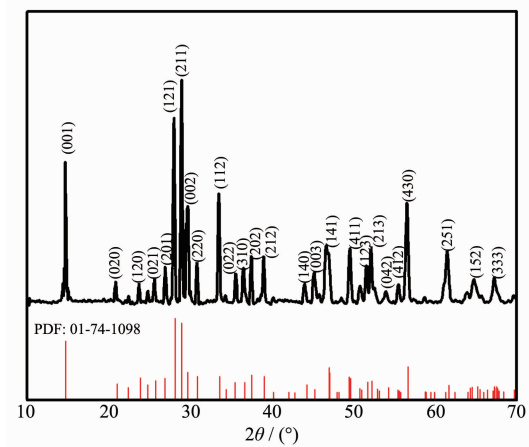


图 1 水热产物的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the as-prepared products

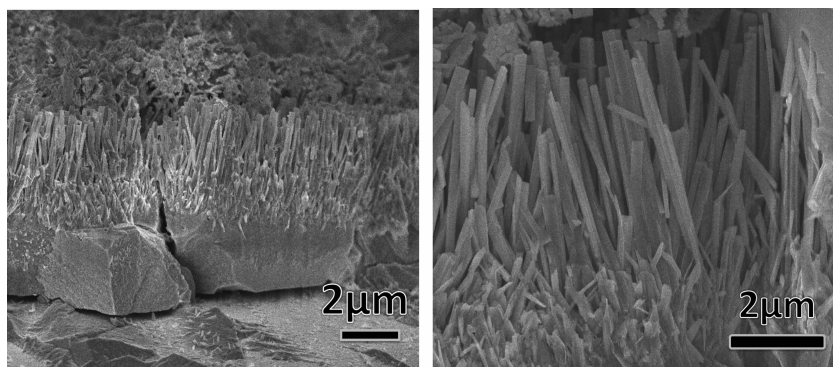


图 2 水热产物的 FE-SEM 图像

Fig.2 FE-SEM images of (a) low and (b) high magnification of the as-prepared products

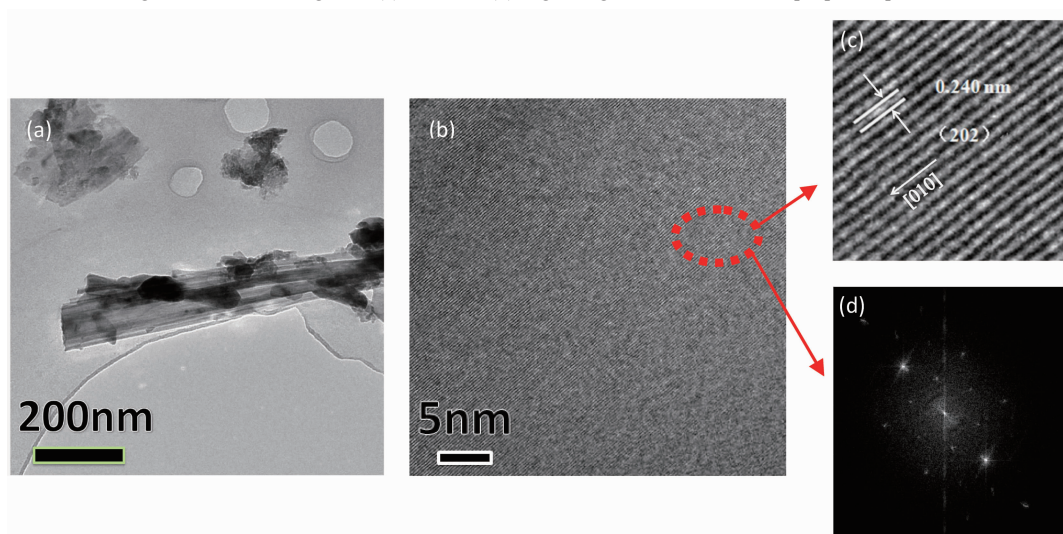


图 3 (a) 水热产物的 TEM 图像, (b)、(c) 产物的 HR-TEM 图像, (d) 产物的 SAED 图像

Fig.3 (a) TEM, (b), (c) HR-TEM, (d) SAED pattern of the as-prepared products

2.2 水热产物的 SEM 表征

图 2(a)和图 2(b)为水热产物的断面场发射扫描电镜图,其中(a)图为低倍下的图像,(b)图为高倍下的图像。由图可以看出该纳米棒阵列垂直于钛基板整齐生长,且该纳米棒阵列长度约为 $3\sim 4 \mu\text{m}$,纳米棒表面光滑,形貌比较均匀。

2.3 水热产物的 TEM 表征

图 3(a)为垂直于钛基板生长的纳米棒阵列中的一根纳米棒的透射电镜(TEM)图像,从该图像可以看出该单根纳米棒的直径约为 100 nm 。图 3(b)为该根纳米棒的高分辨透射电镜(HR-TEM)图像,可以看到清晰均匀的晶格条纹。图 3(c)为(b)图中所示区域的放大图像,从该图像上可以看到非常清晰的晶格条纹,说明 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 是单晶结构的,通过测量得到该晶面间距为 0.240 nm ,正好对应于正交结构的 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (PDF:01-74-1098)的(202)晶面,这与 XRD 分析结果相一致。另外从图中可以分析得到 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$

纳米棒优先沿[010]方向生长。图 3(d)为该区域对应的电子衍射花样图,该电子衍射花样图通过局部 FFT 变换得到,显示为衍射斑点,可以说明其为单晶电子衍射花样图,从而进一步确定该纳米棒阵列为单晶的 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 纳米棒阵列。

2.4 水热产物的 UV-Vis 光谱表征

图 4 为室温条件下,在 200~800 nm 的波长范围内测定的样品的紫外可见吸收光谱图。从图中可以得出,通过水热法制备出的 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 纳米棒阵列薄膜在紫外光和可见光区域均具有良好的光吸收效果,这表明 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 对紫外光和可见光均具有较好的光响应。根据 Tauc 方程: $\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2}$ (α 为吸收系数, ν 为光频率, A 为比例系数, E_g 为禁带宽度,直接跃迁取 $n=1$), 计算得到禁带宽度约等于 1.90 eV, 说明其在可见光催化方向具有巨大的应用潜力^[21]。

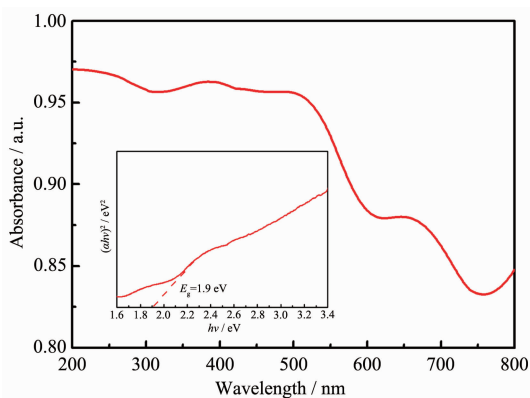


图 4 水热产物在室温下的紫外可见吸收光谱图,其中内插图为通过计算得到的禁带宽度图

Fig.4 UV-Vis absorption spectrum of the as-prepared product at room temperature, Inset is the calculated diagram of the as-prepared sample

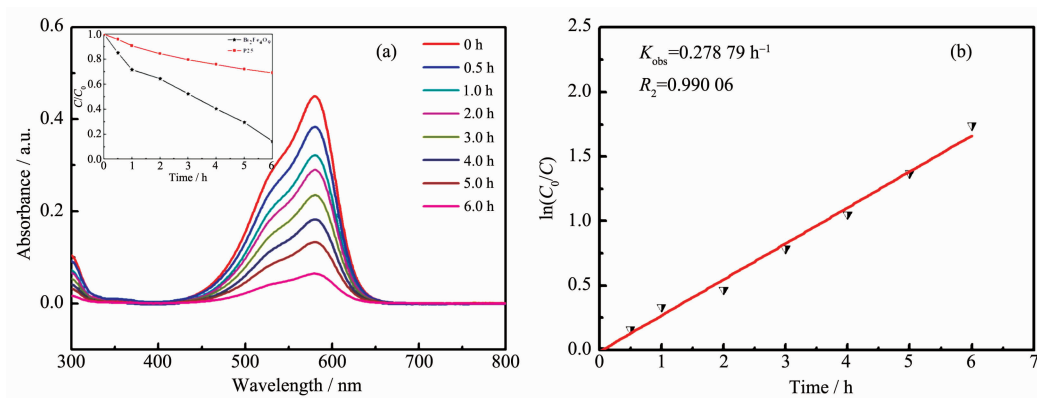


图 5 (a) 水热产物的光催化降解曲线, (b) 准一级动力学拟合曲线

Fig.5 (a) Photo-catalytic degradation curves, (b) Associate level dynamic fitting curve of the as-prepared products

2.5 水热产物的光催化性能

图 5(a)是 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 纳米棒阵列薄膜在紫外可见光条件下对甲基紫溶液的光催化降解曲线图。由图可得该纳米棒阵列薄膜对甲基紫溶液具有良好的光降解效果,在光照 6 h 之后,甲基紫溶液的降解率达到 86%,其活性明显高于商业用 P25 型 TiO_2 (31%)。与 TiO_2 相比, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 材料在紫外光和可见光区域具有更好的光吸收性能,有利于光催化过程中产生更多的光生电子-空穴对参与氧化还原反应,从而使材料具有更高的光催化效率^[22,23];另一方面,这材料的纳米棒阵列结构非常有利于光生电子空穴对的有效分离,从而进一步提高材料的光催化活性。图 5(b)是该光催化反应的准一级动力学拟合曲线,其表观速率常数 K_{obs} 为 $0.278\ 79\ \text{h}^{-1}$,判定系数 R^2 为 0.990 06,大于 0.99,说明光催化反应过程呈现出较好的一级动力学特征^[24]。

2.6 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 纳米棒阵列的生长机理初探

$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 纳米棒的生长过程可概括为如下:(1)前驱体 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Bi}(\text{OH})_3$ 的溶解,(2) $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 纳米棒成核,(3) $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 纳米棒生长,(4) $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 纳米棒阵列的形成。

由文献报道得知, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 在水溶液中的溶度积 2.8×10^{-39} 比 $\text{Bi}(\text{OH})_3$ 的溶度积 4×10^{-31} 小几个数量级^[25],这说明 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 比 $\text{Bi}(\text{OH})_3$ 更难溶解在水溶液中。氢氧化铁和氢氧化铋两种沉淀在中性水溶液中各自主要的离子团形式分别为 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 和 $(\text{Bi}_6\text{O}_6)^{6+}$, 同时还有少部分游离态离子 Fe^{3+} 和 Bi^{3+} , 但在强碱性环境下,游离态的 Bi^{3+} 浓度降低, $(\text{Bi}_6\text{O}_6)^{6+}$ 形成的大分子基团 $(\text{Bi}_n\text{O}_n)^{n+}$ 在做布朗运动时速率不如 Fe-OH 小分子基团,另一方面反应溶液体系中的 Fe-OH 基团浓度却逐渐升高^[26-27]。 $(\text{Bi}_n\text{O}_n)^{n+}$ 大分子运动的阻滞

效应和 Fe-OH 基团的布朗运动速率相对升高效应共同导致参加反应的铁离子量与铋离子量之比增加^[11], 可发生如下化学反应从而生成 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 的晶核:



由于 Ti 基片表面未经任何修饰, 因此该表面上的成核活性位点无规则分布^[28], $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 晶核优先在活性位点迅速集中结晶形成纳米晶粒子。随着水热生长时间的延长, 晶核逐渐长大。晶核在长成棒状的过程中, 前驱液中的 OH^{-} 起着重要作用。由于 OH^{-} 可以吸附在晶面上, 这些 OH^{-} 之间的强烈脱水会破坏 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 的层状结构, 而原子团的浓度又足够大, 可以均匀的成核为小的团簇^[29]。由于表面能的差异, 不同的晶面对 OH^{-} 的吸附能力不尽相同。 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 晶体的 (202) 晶面为正极面, 前驱液中大量 OH^{-} 吸附到 (202) 晶面上, 阻碍了溶液中生长基元向 (202) 晶面的输运, 抑制了 (202) 晶面的生长速率, 从而促使 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 晶体在 [010] 方向上生长速度加快, 成为沿 [010] 方向生长的棒状结构。这种先成核后生长的方式完全遵循 Ostwald ripening 单晶生长机

理^[30], 该纳米棒阵列的形态演变过程如图 6(a) 所示。图 6(b) 为正交相 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 的晶体结构模型示意图, 其中 (202) 晶面标示如图。

3 结 论

通过温和的水热法, 采用钛片作为基板, 以物质的量的比为 1:1 的 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为反应原料, $12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液为反应的矿化剂, 在 200°C 条件下首次成功制备出长度为 $3\sim 4 \mu\text{m}$ 、直径为 100 nm 左右的单晶 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 纳米棒阵列薄膜。该纳米棒阵列垂直于基板生长, 表面较光滑, 且该纳米棒阵列沿 [010] 方向生长, 其生长方式完全遵循奥斯瓦尔德熟化 (Ostwald ripening) 单晶生长机理。室温下, 该纳米棒阵列在紫外光区和可见光区均表现出良好的光吸收性能, 通过 T_{auc} 方程计算得到其禁带宽度为 1.90 eV , 对甲基紫溶液的光降解率到达 86% , 其活性明显高于市售 P25。

参考文献:

- [1] Poghosian A S, Abovian H V, Avakian P B, et al. *Sensor Actuat. B: Chem.*, **1991**, *4*(3-4):545-549
- [2] Zakharchenko N I. *Kinet. Catal.*, **2002**, *43*(1):95-98
- [3] Zhang Q, Gong W J, Wang J H, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*(51):25241-25246
- [4] Zhang M, Yang H, Xian T, et al. *J. Alloys Compd.*, **2011**, *509*(3):809-812
- [5] Liu Z, Wu B, Zhu Y. *Mater. Chem. Phys.*, **2012**, *135* (2/3): 474-478
- [6] Alvarez G, Contreras J, Conde-Gallardo A, et al. *J. Magn. Mater.*, **2013**, *348*:17-21
- [7] Qi S, Zuo R, Wang Y, et al. *J. Mater. Sci.*, **2013**, *48*(11):4143-4150
- [8] Giaquinta D M, Papaefthymiou G C, Davis W M, et al. *J. Solid State Chem.*, **1992**, *99*(1):120-133
- [9] Giaquinta D M, Papaefthymiou G C, zur Loye H C. *J. Solid State Chem.*, **1995**, *114*(1):199-205
- [10] Lin X, Yu L L, Yan L N, et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2013**, *29*(11):2415-2421
- [11] LI Bo(李波), SUN Hua-Jun(孙华君), CHEN Wen(陈文), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2009**, *25*(10): 1848-1852
- [12] YU Zhi-Wei(于志伟), MIAO Hong-Yan(苗鸿雁), TAN Guo-Qiang(谈国强). *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2008**, *24*(3):483-486

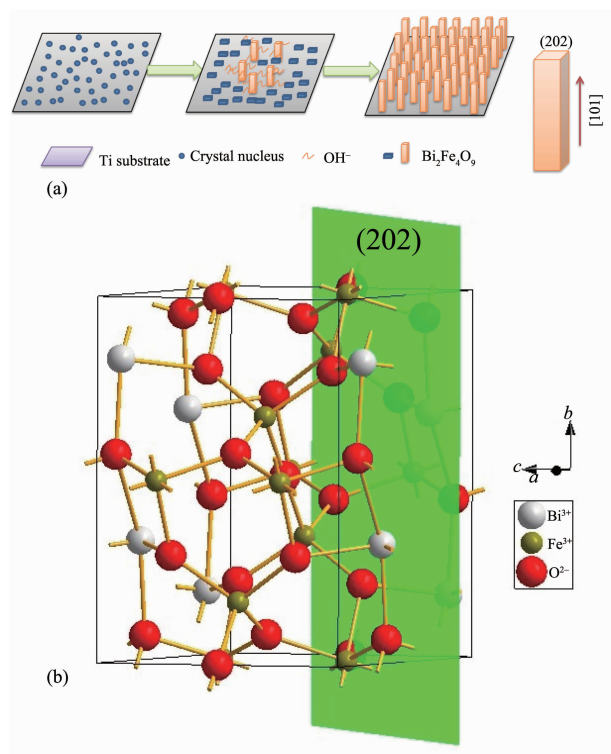


图 6 (a) $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 纳米棒阵列的水热生长示意图, (b) 晶体结构模型示意图

Fig.6 (a) Schematic illustration of the formation of $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ nanorods array during the hydrothermal process, (b) the model of crystal structure

- [13]Sun S M, Wang W Z, Zhang L, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**,**113**(29):12826-12831
- [14]Liu Y, Zuo R Z. *Particuology*, **2013**,**11**(5):581-587
- [15]Wang L, Li J, Xu J B, et al. *J. Alloys Compd.*, **2013**,**562**:64-68
- [16]Yang Z, Huang Y, Dong B, et al. *J. Solid State Chem.*, **2006**,**179**(11):3324-3329
- [17]Hajra P, Maiti R P, Chakravorty D. *Mater. Lett.*, **2012**,**81**:138-141
- [18]CHEN Wen(陈文), SUN Hua-Jun(孙华君), WANG Yi-Bo(王一擘), et al. *China Patent*, CN201010132625.5. 2010-09-15
- [19]Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. *Science*, **2001**,**293**(5528):269-271
- [20]YAN Li-Li(闫丽丽), WANG Yan(王艳), XIONG Liang-Bin(熊良斌), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2009**,**25**(11):1960-1964
- [21]Wu T, Zhou X G, Zhang H, et al. *Nano Res.*, **2010**,**3**(5):379-386
- [22]Luo Z S, Zhang H, Huang J, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2012**,**377**(1):27-33
- [23]Huang J, Zhang H, Zhou X G, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2013**,**138**(2):755-761
- [24]SONG Chun-Yan(宋春艳). *Thesis for the Master of Nanjing University of Science and Technology*(南京理工大学硕士学位论文). **2013**
- [25]SHI Er-Wei(施尔畏), CHEN Zhi-Zhan(陈之战), YUAN Ru-Lin(元如林), et al. *Hydrothermal Crystallography*(水热结晶学). Beijing: Science Press, **2004**:45-56
- [26]XIANG Si-Fen(项斯芬), YAN Xuan-Shen(严宣申), CAO Ting-Li(曹庭礼), et al. *Inorganic Chemistry Books: Vol.4*(无机化学丛书:第四卷). Beijing: Science Press, **1998**:496
- [27]Cornell R M, Schwertmann U. *Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*. New York: Wiley-VCH, **2003**:201-211
- [28]LI Yu-Xiang(李玉祥), ZHANG Mei(张梅), GUO Min(郭敏), et al. *Rare Metal Mat. Eng.*(稀有金属材料与工程), **2009**, **38**(2):1060-1063
- [29]Rao C N R, Deepak F L, Gundiah Gautam, et al. *Prog. Solid State Chem.*, **2003**,**31**(1-2):5-147
- [30]Voorhees P W. *J. Stat. Phys.*, **1985**,**38**(1-2):231-252