

TiO₂/SiO₂/NiFe₂O₄ 磁性纳米材料的制备、表征及光催化性能

刘 红, 孙 旋, 刘 潘, 陈进军, 南 昊

(武汉科技大学耐火材料与高温陶瓷国家重点实验室培育基地, 湖北 武汉 430081)

摘 要: 采用均匀沉淀法在表面包覆了 SiO₂ 的磁基体 NiFe₂O₄ 上负载 TiO₂, 从而制备出一种新型磁性纳米光催化材料 TiO₂/SiO₂/NiFe₂O₄, 并通过改变 pH 值、水浴时间、水浴温度、煅烧温度及 Ti/Ni 摩尔比 $n(\text{Ti}):n(\text{Ni})$ 等得到材料的最佳制备条件。用 XRD、TEM 分析了复合材料的形态结构及包覆情况, 结果显示 TiO₂ 均匀地包覆在 SiO₂/NiFe₂O₄ 表面, 复合材料粒径范围为 50~70 nm; UV-vis 吸收曲线表明, 复合材料对光的吸收带出现红移。VSM 测试表明复合材料具有良好的磁性, 易于通过磁场进行回收。以甲基橙的水溶液为模拟污染物, 评价了复合材料的光催化性能, 该材料对甲基橙的脱色率达 98.6%。

关键词: TiO₂/SiO₂/NiFe₂O₄; 光催化; 复合材料; 磁性

中图分类号: O 643 文献标识码: A 文章编号: 1000-6613(2007)07-0980-05

Preparation, characterization and photo catalytic properties of magnetic-nanometer TiO₂/SiO₂/NiFe₂O₄

LIU Hong, SUN Xuan, LIU Pan, CHEN Jinjun, NAN Hao

(Cultivation Base for State key Laboratory of Refractories and Ceramics, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, Hubei, China)

Abstract: A novel magnetic-nanometer titanium dioxide/silicon dioxide/ferrite nickel (TiO₂/SiO₂/NiFe₂O₄) composite photocatalyst where NiFe₂O₄ was coated by SiO₂ as magnetic matrix, was prepared by means of the homogenous precipitation coating technique. Its optimal preparation conditions were obtained through adjustment of pH value, time of water-heat, temperature of water-heat, temperature of calcination, ratio of Ti/Ni, etc. The morphological structure of the photocatalyst particles was characterized with XRD and TEM analysis. The nanometer-TiO₂ dispersed uniformly and enwrapped the SiO₂/NiFe₂O₄ core to form composite particle with a size of 50~70 nm. The photocatalyst showed properties of absorptive wavelength red-shift by UV-vis analysis. The VSM analysis showed that the photocatalyst had good magnetic properties. The photo-catalytic reactivity of samples were evaluated by using methyl orange aqueous solution as simulated contaminants. The results showed that the photo-catalytic decolorization ratio was up to 98.6%.

Key words: TiO₂/SiO₂/NiFe₂O₄; photocatalysis; composite material; magnetic

纳米 TiO₂ 具有无毒、抗化学和光腐蚀、光催化活性高、对水污染中有机物的降解无选择性且使之彻底矿化、无二次污染等优点, 是当前具有广阔应用前景的光催化氧化剂^[1-4]。用于光降解的纳米 TiO₂ 通常有悬浮式和固定式两种形式^[5], 悬浮式 TiO₂ 粉末虽然有较大的比表面积, 光催化效率高, 但存在易凝聚、难回收等缺点, 限制了其推广应用。将磁性物质与 TiO₂ 相结合研制成磁性悬浮负载型

光催化剂, 既具备悬浮式光催化剂的高效性, 又可利用磁分离技术回收进行再生利用, 因而将具有极其重要的实用价值。

本文报道采用均匀沉淀法在表面包覆一层 SiO₂

收稿日期 2006-12-28; 修改稿日期 2007-04-13。

基金项目 湖北省耐火材料与高温陶瓷重点实验室——省部共建国家重点实验室培育基地开放基金资助项目 (G0607)。

第一作者简介 刘红 (1964—), 女, 教授。电话 027-86534729; E-mail sunx945@126.com。

的磁基体 NiFe_2O_4 上负载 TiO_2 , 制备了 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 磁性纳米材料, 制备过程为动态连续进行。该材料可以通过磁性回收再生利用, 同时制备过程中微量的 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 通过热运动渗入 TiO_2 外壳, 在半导体晶格中引入缺陷位置或改变其结晶度, 成为光生电子或光生空穴的捕获阱而延长其寿命, 增强半导体的光催化活性, 并且使半导体的吸收波长范围扩展至可见光区域。由于热处理会使磁基体 NiFe_2O_4 和 TiO_2 包覆层之间发生交互作用, 致使光催化材料活性降低, 为了克服上述问题, 本实验在磁基体 NiFe_2O_4 和 TiO_2 包覆层之间增加一个 SiO_2 隔离层, 该隔离层能够在一定程度上阻止 TiO_2 与 NiFe_2O_4 的不利结合。

1 实验部分

1.1 仪器

日本 RIGAKU (D/max-III A) X 射线衍射仪; 美国 Cary 100 Scan Spectrophotometers 型紫外可见光谱仪; 美国 Autosorb-1-MP 型物理吸附仪; 日本 JEM-2010FEF 型透射电子显微镜。

1.2 试剂

硫酸铁 $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3]$ 、硫酸镍 ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、氢氧化钾 (KOH)、正硅酸乙脂 (TEOS)、氨水 (25%~28%)、十二烷基硫酸钠 (SDS)、硫酸钛 $[\text{Ti}(\text{SO}_4)_2]$ 、尿素 $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$ 、无水乙醇皆为分析纯试剂。

1.3 样品的制备

1.3.1 磁基体 NiFe_2O_4 的制备

称取 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 32 g, KOH 35.9 g, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 21 g, 溶于 100 mL 去离子水中, 搅拌并升温使之持续沸腾 1 h, 静置冷却并多次水洗、抽滤, 加入 CH_3COOH 8 mL, 用 KOH 溶液调 $\text{pH}=10$ 并使总体积达到 160 mL, 移入高压反应釜于 180°C 反应 4 h, 多次水洗、抽滤, 于 90°C 真空干燥 3 h, 研磨即得磁基体 NiFe_2O_4 。

1.3.2 $\text{SiO}_2/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 复合材料的制备

称取 NiFe_2O_4 0.938 g 加入 100 mL 锥形瓶中, 缓慢滴加 0.1 mol/L 的十二烷基硫酸钠 (SDS) 30 mL, 50°C 水浴振荡, 并加入 5 mL 正硅酸乙酯 (TEOS), 滴加 6 mL 浓氨水, 反应 3 h。产物经磁力沉降分离, 乙醇洗涤多次、抽滤, 于 90°C 真空干燥 3 h, 400°C 煅烧 2 h, 冷却研磨即得 $\text{SiO}_2/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 复合样品。

1.3.3 均匀沉淀法制备 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 复合材料

称取 0.428 g $\text{SiO}_2/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 置于装有 100 mL

0.05 mol/L SDS 的 250 mL 锥形瓶中, 搅拌至完全混合均匀, 超声分散 30 min, 加入 0.661 g 尿素, 搅拌均匀, 用稀硫酸调节 pH 值, 加入一定量的 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$, 控制反应温度, 在恒温水浴中振荡反应一定时间后, 合成产物经分离、洗涤后干燥, 将干燥后的样品放入马弗炉中于一定温度下煅烧一定时间, 冷却研磨即得 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 复合材料。

1.4 光催化活性的测定

光催化活性实验, 通过 300 W 的高压汞灯照射光催化剂与甲基橙溶液所形成的悬浮液以降解甲基橙。反应容器为 500 mL 烧杯, 光催化剂的加入量为 0.5 g/L, 溶液距紫外光源 6 cm, 光源波长范围为 320~400 nm, 反应过程中水溶液经 85-2 型恒温磁力搅拌器不断搅拌。光催化反应器示意图见图 1。

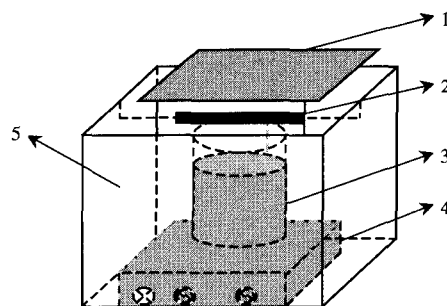


图 1 光催化反应器

1—反光镜; 2—灯管; 3—反应容器; 4—磁力搅拌器; 5—防护外壳

反应一定时间后, 取上清液 10 mL 以 2 500 r/min 转速离心, 取上清液 5 mL 摇匀, 用 UV-754 型紫外可见分光光度计测定甲基橙 490 nm 处的吸光度 A (初始吸光度用 A_0 表示), 以脱色率 (D) 来衡量降解效果。 D 值的计算方法如式 (1)

$$D = (A_0 - A) / A_0 \times 100\% \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 复合材料制备条件分析

均匀沉淀法制备 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 纳米复合材料, 是利用 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 作为均匀沉淀剂。当水温升至 $80\sim 100^\circ\text{C}$ 时, 尿素发生分解, 在溶液中缓慢地、均匀地释放出 OH^- , 与 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 发生反应, 缓慢地生成 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 并包覆在 $\text{SiO}_2/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 粒子表面。温度过低不利于尿素水解, 而温度过高则会导致 NiFe_2O_4 的水解, 使磁性下降, 不利于材料的回收。通过光催化实验, 选取水浴温度为 80°C 。

反应过程中 pH 值过高会使 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 水解过快,

导致 TiO_2 包覆不均匀, 光催化效率降低; 同时, pH 值过高使得 NiFe_2O_4 没有溶解, 影响了 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 渗透进入 TiO_2 晶格内, 从而影响光催化活性的提高, 影响半导体吸收波长扩展至可见光区域^[6]。pH 值过低则会抑制 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 的水解, 使 TiO_2 的产率降低; 此外, pH 值过低还会使 NiFe_2O_4 溶解而使磁性减弱, 不利于回收。通过光催化实验, 确定反应液的 pH 值为 4。

无定形 TiO_2 向锐钛矿型 TiO_2 转变的起始温度在 150°C 左右, 金红石矿相的转变起始温度在 500°C 左右^[7]。由于金红石型 TiO_2 的光催化活性比锐钛矿型低, 而且煅烧温度过高会使复合材料晶粒显著增大导致比表面积下降, 通过光催化实验, 选取煅烧温度为 350°C 。

改变 Ti 与 Ni 的摩尔比制备 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 复合材料, 并进行光催化活性实验, 紫外光照 30 min, 测定溶液吸光度并计算复合材料对甲基橙的脱色率, 结果见图 2。

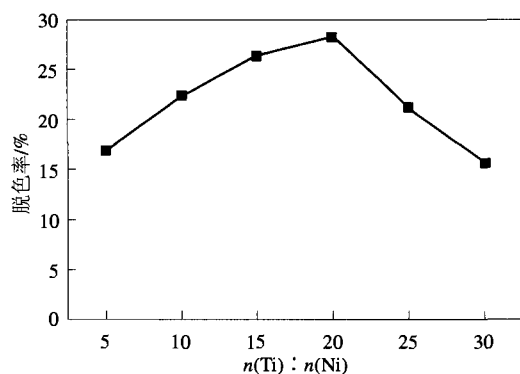


图 2 Ti/Ni 摩尔比对甲基橙降解效果的影响

由图 2 可知, 随着 TiO_2 比例的增大, 甲基橙脱色率开始增加, 而当 $n(\text{Ti}) : n(\text{Ni})$ 的比值超过 20 后, 甲基橙脱色率开始下降。这一方面可能因 NiFe_2O_4 比例降低, 相对渗入的 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 过少。 Fe^{3+} 过少导致 TiO_2 表面的缺陷位置偏少, 不足以阻止电子-空穴对的复合; Ni^{2+} 过少使其带来的额外电子减少, 因此不易在掺杂部位束缚空穴而使电子-空穴对有效分离^[8]。另一方面可能因表面包覆的 TiO_2 过多, 产生过量的电子-空穴对复合, 形成的复合带影响了氢氧自由基的形成, 降低了对光的利用率, 导致甲基橙脱色率下降。故材料制备过程中选取最佳包覆比 $n(\text{Ti}) : n(\text{Ni}) = 20 : 1$ 。

2.2 XRD 分析

由图 3 可以看出, 谱线 a 在 $30^\circ \sim 40^\circ$ 范围内出现了较为明显的尖晶石型 NiFe_2O_4 衍射峰 (在谱线

上标为 M); 谱线 b 除了可以看到 NiFe_2O_4 衍射峰外, 同时在 $20^\circ \sim 30^\circ$ 范围内出现了非晶 SiO_2 特征峰包; 谱线 d 中在 $20^\circ \sim 30^\circ$ 范围内出现的钛矿型 TiO_2 衍射峰 (在谱线上标为 A) 较之谱线 c 尖锐, 谱线 e 中可以看到在 $20^\circ \sim 30^\circ$ 范围内出现了比较明显的锐钛矿型 TiO_2 衍射峰, 衍射峰较之谱线 c、d 尖锐, 同时 NiFe_2O_4 衍射峰有所减弱。

结果表明, $n(\text{Ti}) : n(\text{Ni})$ 的值会影响锐钛矿型 TiO_2 衍射峰的强度, 其比例存在一个最佳值; $\text{SiO}_2/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 表面负载的 TiO_2 是以锐钛矿型存在的, NiFe_2O_4 的特征峰部分被掩盖。

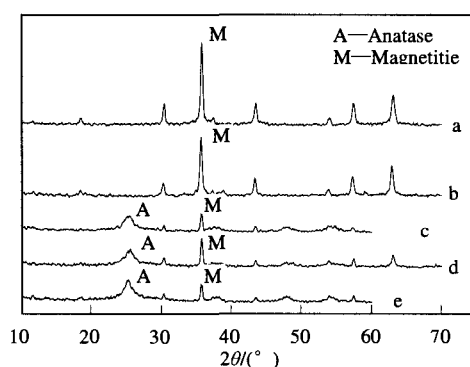


图 3 不同样品的 XRD 图谱

a— NiFe_2O_4 ; b— $\text{SiO}_2/\text{NiFe}_2\text{O}_4$; c— $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{NiFe}_2\text{O}_4$, $n(\text{Ti}) : n(\text{Ni}) = 25$;
d— $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{NiFe}_2\text{O}_4$, $n(\text{Ti}) : n(\text{Ni}) = 15$; e— $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{NiFe}_2\text{O}_4$,
 $n(\text{Ti}) : n(\text{Ni}) = 20$

2.4 UV-vis 分析

从图 4 可以发现, 锐钛矿 TiO_2 对光的吸收范围为 $200 \sim 400 \text{ nm}$, 主要集中在紫外区域, 对超过 400 nm 的可见光几乎没有吸收。 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 的吸收光谱范围相比锐钛矿 TiO_2 扩大了, 该复合材料不仅在 $200 \sim 400 \text{ nm}$ 范围内有强的吸收峰, 在 $400 \sim 800 \text{ nm}$ 可见光范围内也有较强的吸收, 从而

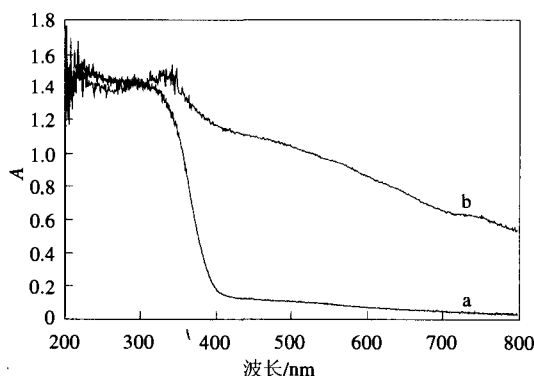


图 4 锐钛矿和的 UV-Vis 漫反射谱图

a— TiO_2 ; b— $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{NiFe}_2\text{O}_4$

使该材料在太阳光照射下就可以被激发,发生光催化反应。

依据图 4 可以作出样品的吸收系数与光电子能量的关系曲线,吸收系数 α 利用图 4 中的吸光度 A 通过式 (2) 计算得到

$$\alpha = \frac{2.303\rho l}{cM} A \approx 2.303 \times 10^5 A \quad (2)$$

式中, ρ 为样品密度, M 为相对分子质量, c 为物质的量浓度, l 为光路长度。

α - $h\nu$ 关系曲线中直线部分的延长线与横轴交点的坐标值可以作为能带材料禁带宽度估测值^[10-12]。通过作图估测出 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 复合材料的禁带宽度为 2.3 eV, 小于普通锐钛矿型 TiO_2 的禁带宽度 3.2 eV。这是由于磁基体 NiFe_2O_4 的引入, 使微量 Fe^{3+} 离子渗入到 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 复合体系中, 引起 TiO_2 价带位置向上移动, 而导带位置不变, 从而使 TiO_2 的禁带宽度变窄。

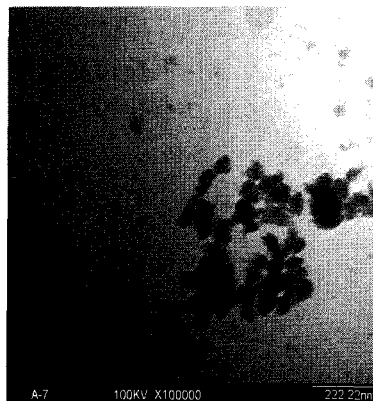
2.5 TEM 分析

图 5(a)显示 NiFe_2O_4 颗粒粒径范围为 20~30 nm; 图 5 (b)显示 NiFe_2O_4 表面包覆 SiO_2 后粒径增大至 30~40 nm; 图 5 (c)显示 $\text{SiO}_2/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 表面包覆一层 TiO_2 后, 颗粒粒径增大至 50~70 nm, 较之 $\text{SiO}_2/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 的粒径有所增大。这是由于在 $\text{SiO}_2/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 表面包覆一层 TiO_2 后形成双层包覆结构所致, 与 XRD 检测结论一致。图 5 中 3 种材料都有一定程度的团聚, 这可能是由于磁基体 NiFe_2O_4 之间相互吸引所致。

通过多点 BET 法利用相对压力为 0.05~0.3 所对应的氮吸附数据可以计算出 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 的比表面积为 12.14 m^2/g , 可见该复合材料具有较小的粒径和较大的比表面积, 这对于光催化活性的提高十分有利。



(a) NiFe_2O_4



(b) $\text{SiO}_2/\text{NiFe}_2\text{O}_4$



(c) $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{NiFe}_2\text{O}_4$

图 5 几种样品的 TEM 照片

2.6 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 的磁性

采用震动样品磁强计 (VSM) 测量 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 复合材料的磁滞回线, 如图 6 所示。其比饱和磁化强度为 4.74 emu/g , 矫顽力较低, 磁化曲线无磁滞, 说明该复合材料不仅具有良好的磁学性能而且有超顺磁性, 在磁场中易磁化, 除去外磁场后无净磁力残留, 有利于重复使用。

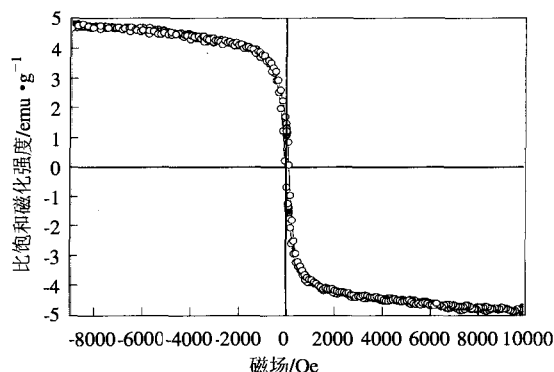


图 6 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 的磁滞回线

2.7 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 的光催化活性

光催化活性测试的样品采用最佳条件下制备的

$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 复合材料, 同时选取分析纯 TiO_2 粉体作为比较对象。在催化剂投加量相同的条件下, 得到两者对甲基橙的脱色率随时间变化的曲线如图 7 所示。

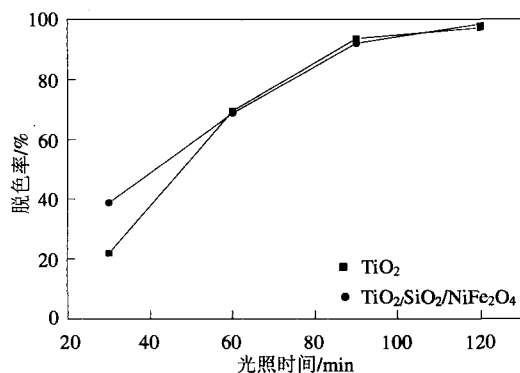


图 7 脱色率随光照时间变化曲线

最佳条件下制备的 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 复合材料在光照 120 min 后对甲基橙的脱色率达到 98.6%, 分析纯 TiO_2 在光照 120 min 后对甲基橙的脱色率为 97.3%。相同质量的催化剂中 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 所含有效光催化活性组成 Ti_2O_3 低于分析纯 TiO_2 , 但其对甲基橙的脱色率却比分析纯 TiO_2 高。复合材料光催化活性提高的原因分析如下。在本试验中磁基体 NiFe_2O_4 的制备和 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 复合材料的合成为动态连续进行, 在该复合体系存在着少量的 Fe^{3+} 和 Ni^{2+} 。 Fe^{3+} 的离子半径为 69.0 pm, 是具有全充满或半充满的电子构型的过渡金属离子, 会使得捕获的电子容易释放出来, 形成浅势捕获。在 TiO_2 晶体中, Ti^{4+} 的 O^{2-} 离子配位数为 6, 六配位时的 Ti^{4+} 的半径为 74.5 pm, 与 Fe^{3+} 的离子半径相近, 因而 Fe^{3+} 较容易取代晶格位置上的 Ti^{4+} 或者进入晶格间隙, 成为电子的有效受体捕获 TiO_2 导带中的电子, 减少了光生电子-空穴的复合, 这样能够延长电子-空穴对的寿命, 使光催化活性提高。 Ni^{2+} 的离子半径为 83 pm, 属于 3d 过渡金属离子, 它的电负性和半径与 Ti^{4+} 相近, 因此也易于取代 TiO_2 晶体中的 Ti^{4+} 或者进入晶格间隙。由于 Ni^{2+} 的价态低于基质晶体中 Ti^{4+} 的价态, 它的掺杂会给晶体带来额外的电子, 导致在掺杂部位束缚空穴, 从而使电子和空穴得到有效的分离, 使光催化活性提高^[8]。此外, 由于 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 复合材料为双层包覆结构, 中间的 SiO_2 包覆层可以在一定程度上减少 TiO_2 与 NiFe_2O_4 在热处理过程中发生的交互作用, 抑制电子与空穴复合, 使复合材料具有较高的光催化活性。 SiO_2 包覆层的加入, 还可使材料的比表面积增大, 亦能增强材料的光催化活性。

3 结 论

(1) 采用均匀沉淀法, 以磁性材料 NiFe_2O_4 为核心, 制备了 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 磁性纳米复合材料。经过试验得到材料制备的最佳条件: 反应液 $\text{pH}=4$, $n(\text{Ti}):n(\text{Ni})=20:1$, 水浴温度 $80\text{ }^\circ\text{C}$, 反应时间 4 h, 煅烧温度 $350\text{ }^\circ\text{C}$, 煅烧时间 2 h。

(2) 用 XRD、TEM、BET 分析了复合材料的形态结构及包覆情况, 结果显示 TiO_2 均匀地包覆在 $\text{SiO}_2/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 表面, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 复合材料粒径范围为 50~70 nm, 比表面积为 $12.14\text{ m}^2/\text{g}$ 。UV-vis 吸收曲线表明, 复合材料对光的吸收带出现红移, 有利于其在日光下进行光催化反应, 同时估测出其禁带宽度为 2.3 eV。VSM 测试表明该复合材料具有良好的磁性, 易于通过磁场进行分离回收。

(3) 实验中磁基体 NiFe_2O_4 的制备和 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 复合材料的合成为动态连续进行, 在该复合体系存在着少量的 Fe^{3+} 和 Ni^{2+} , 使材料的光催化活性提高, 紫外光照 120 min 后对甲基橙的脱色率达到 98.6%。

参 考 文 献

- [1] Legrini O, Oliveros E, Braun A M. Photochemical processes for water treatment[J]. *Chem. Rev.*, 1993, 93: 671.
- [2] Nestor J B, Marco F S. Sonophotocatalytic degradation of congo red and methyl orange in the presence of TiO_2 as a catalyst [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2007, 14: 589-590.
- [3] Fujishima A, Rao T N, Tryk D A. Titanium dioxide photocatalysis[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology C*, 2000, 1: 1.
- [4] 李晓平, 徐宝琨, 刘国范. 纳米 TiO_2 光催化降解水中有机污染物的研究与发展[J]. *功能材料*, 1999, 30: 242.
- [5] Zan L, Wang S L, Fa W J, et al. Solid-phase photocatalytic degradation of polystyrene with modified nano- TiO_2 catalyst[J]. *Polymer*, 2006, 47: 8155-8160.
- [6] 唐玉朝, 钱振型, 钱中良, 等. TiO_2 薄膜光催化剂的制备及其活性[J]. *环境科学学报*, 2002, 22(3): 395-396.
- [7] 李国华, 王大伟, 徐铸德. 纳米二氧化钛粉体晶相控制实验研究[J]. *无机材料学报*, 2002, 17(3): 422-428.
- [8] 陈建华, 王晓林, 张培新, 等. 纳米二氧化钛粉末离子掺杂研究[J]. *广西大学学报(自然科学版)*, 2005, 30(1): 44-50.
- [10] Yu J G, Luo J L, Norton P R. Electrochemical investigation of the effects of hydrogen on the stability of the passive film on iron [J]. *Electrochimica Acta*, 2002, 47: 1530.
- [11] Rahman M M, Krishna K M, Soga T, et al. Optical properties and X-ray photoelectron spectroscopic study of pure and Pb-doped TiO_2 thin films [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1999, 60: 201.
- [12] Kormann C, Bahnemann D W, Hoffman M R. Band strengths of fundamentals and overtones of the CF and CH chromophores in CHD_2F [J]. *Chemical Physics Letters*, 1988, 149: 431.