太阳光活性的铁酸铝-二氧化钛纳米复合光催化剂*

袁志好** 王玉红 孙永昌 王 晶 别利剑 段月琴

(天津理工大学材料科学与工程学院纳米材料与技术研究中心, 天津 300191)

摘要 以共沉淀法制备的铁酸铝和溶胶-凝胶法制备的二氧化钛粉体作为前驱体,合成了铁酸铝-二氧化钛纳米复合材料,通过曙红染料和甲基橙的光催化降解来评价该纳米复合材料的光催化活性,并与单一二氧化钛的光催化性能进行了比较.实验结果表明:无论是紫外光还是太阳光的激发下,铁酸铝-二氧化钛纳米复合材料的光催化活性均优于同样条件下所制备的单一二氧化钛纳米材料,理想的铁酸铝掺杂浓度分别是 1.0%(紫外光)和 9.0%(太阳光). 由于在二氧化钛基体中掺入铁酸铝纳米粒子,既可以促进光生载流子的电荷分离,又可以使二氧化钛的光响应波长向可见光区域拓展,提高了太阳能利用率,从而使其在太阳光下具有更优越的光催化活性.

关键词 纳米复合材料 光催化 二氧化钛 铁酸铝

1 引言

以二氧化钛为代表的半导体光催化氧化技术,因具有节能、高效、(光)化学稳定性高、价格低廉、环境友好、可循环利用等优点,在降解环境有机污染物(如芳香烃类、氯化芳族化合物、表面活化剂和杀虫剂等)方面具有重要的潜在应用价值,在过去数十年里已被广泛的研究[1~4].然而半导体光催化氧化技术走向应用还受到若干因素的限制[4~7],其中一个最主要的问题在于二氧化钛是一个宽带隙半导体材料(锐钛矿为 3.2 eV, 金红石为 3.0 eV),需要 400 nm以下波长的紫外光激发[8~10],因而仅能利用占整个太阳光谱不到 5%的紫外光,太阳能利用率低.如何拓展二氧化钛的光谱响应范围,使其能直接利用可见光

激发,仍是当前半导体光催化领域一个饶有兴趣、极富挑战性的研究课题⁹¹

近几十年来,人们已经尝试了多种方法来拓宽二氧化钛的光谱响应范围,比如有机染料敏化[11-14]、过渡金属离子掺杂[5.9.15]等,然而迄今这些努力大多不太成功^[6,13,15-17]. 近年来也有一些研究人员尝试利用较小带隙的硫化物或硒化物半导体材料(如CdS, CdSe, FeS₂, RuS₂等)与二氧化钛之间的耦合来拓展光响应波长范围,这种耦合的半导体体系可以在可见光下表现光催化活性,从而极大地提高了太阳能利用效率^[18-20]. 遗憾的是,这些硫化物和硒化物都容易发生光化学腐蚀.

最近几年来,几种具有较小带隙的铁酸盐半导

²⁰⁰⁴⁻¹²⁻¹³ 收稿, 2005-05-23 收修改稿

^{*} 国家自然科学基金资助项目(批准号: 20171027)

^{**}E-mail: zhyuan@tsinghua.edu.cn, zhyuan@tjut.edu.cn

体材料(如ZnFe₂O₄, MgFe₂O₄等)在光电转换和光化学制备氢气等方面逐渐引起了人们的重视^{[21-241}, 这些铁酸盐半导体材料对可见光敏感、具有良好的(光)化学稳定性,若将其与二氧化钛进行纳米复合,有可能显著提高二氧化钛的光催化和光电转换性能,因而具有重要的研究价值.在先前的出版物中我们曾报道,通过铁酸锌和二氧化钛的之间的纳米复合可以显著提高二氧化钛光催化降解苯酚的活性^[251],在最近的工作中我们发现,在降解有机染料方面,一种铁酸铝/二氧化钛纳米复合材料的光催化活性比单一的二氧化钛纳米材料以及铁酸锌/二氧化钛纳米复合材料都优越,可能是另外一种高效的半导体光催化剂.更为有意义的是,这种纳米复合光催化剂在自然太阳光下的光催化效率要比紫外光下好,显示出诱人的应用前景.

2 实验

二氧化钛纳米粉体是通过溶胶-凝胶法制备的: 钛酸丁酯Ti(OBu)4、无水乙醇、硝酸和蒸馏水按 : C₂H₅OH: H₂O: H⁺ =1:15:4:0.3 摩尔比混合, 在剧烈搅拌下形成半透明的溶胶, 经5~10 h老化后转 变为凝胶. 凝胶依次经过干燥、预热处理和球磨获得 二氧化钛纳米粉体,详细的制备过程见文献[26]. 铁 酸铝纳米颗粒的制备与铁酸锌纳米材料的制备方法 类似[25,27]: 即通过铝(III)和Fe(III)可溶性盐的混和溶 液(按照摩尔比Al: Fe = 1:1 的比率混合)在pH = 10的和 100℃条件下共沉淀制得的. 共沉淀后的产物经 蒸馏水洗涤、过滤、干燥和球磨处理后, 再与前述方 法所制备的二氧化钛纳米粉体球磨混合, 最后在 200 ℃~800℃热处理 2 h得到不同的铁酸铝/二氧化钛纳 米复合材料. 在本工作中, 铁酸铝在复合体系中的含 量是基于铁酸铝在二氧化钛基体中均匀掺杂所计算 出来的名义浓度.

应用 D/MAX-2000PC 型 X-射线衍射仪(Cu Kα) 对所制备的样品进行物相分析,并根据各物相最强衍射峰的半高宽,利用 Scherrer 公式计算纳米颗粒的平均粒径. 样品的比表面积是基于 77 K 下氮气吸附的 BET 方法在 CHEMBET-3000 装置上进行测定的,测量铁酸铝纳米粉体的漫反射光谱所使用的仪器是

Carry-5E 型紫外-可见光分光光度计.

样品的光催化活性是通过光催化降解曙红染料 (曙红Y水溶液、C20H6Br4Na2O5)和甲基橙来评价的, 激发光源选用的是紫外灯(500 W高压汞灯, λ_{max} = 365 nm)或自然太阳光,通过向反应器中鼓空气的方 法来提供光催化反应所需的氧气, 空气流量为 80 cm³/min. 在太阳光激发的情况下, 考虑到实验过程 中太阳光的强度是在不断地变化, 为了便于实验结 果的比较, 我们设计了一个可以同时平行测定多个 样品的多头反应器, 以确保用于比较的样品在完全 相同的光照条件下进行光催化反应, 典型的光催化 反应条件为: 5×10⁻⁴ mol/L的曙红染料或甲基橙溶液 500 cm3, 0.5 g/L光催化剂, 1200 r/min搅拌速度和中性 的pH值. 在光催化反应中, 每间隔 10 min用吸量管取 样约 5 cm³, 经离心分离后, 在紫外-可见光分光光度 计 (SP-2102UV型)上测量其浓度. 为了消除光催化 剂吸附作用的影响,含有光催化剂的染料溶液首先 要在黑暗中放置 20 min后才进行光催化实验.

3 结果和讨论

图 1 和表 1 分别给出了铁酸铝/二氧化钛复合材料的XRD谱图及复合体系中二氧化钛的晶胞参数. XRD结果显示复合材料中仅存在铁酸铝的正交相和二氧化钛的锐钛矿相这两种物相,表明在铁酸铝和二氧化钛之间没有发生明显的固相反应.在 450℃处理的铁酸铝/二氧化钛复合材料中,二氧化钛颗粒的平均粒径约 10~15 nm,且其粒径随着铁酸铝浓度的增加轻微减小;而在同样温度下处理的单一二氧化钛样品,其平均粒径约为 18 nm,表明铁酸铝的掺杂可以在一定程度上阻止二氧化钛的晶粒长大.从表 1可以看出,复合物体系中二氧化钛的晶粒长大.从表 1可以看出,复合物体系中二氧化钛(101)晶面的面间距(d₁₀₁)随着铁酸铝浓度的增加而逐渐增大,直至1.5% AlFeO₃掺杂为止,表明AlFeO₃掺杂物可以部分进入二氧化钛晶格,估计AlFeO₃进入二氧化钛晶格的饱和浓度约为 1.5%.

表 2 列出了部分所制备的样品的比表面积测量结果. 由表 2 可以看出,复合材料的比表面积与铁酸铝的掺杂浓度有一个比较复杂的关系. 与单一二氧化钛样品相比,少量铁酸铝的掺杂可以一定程度上

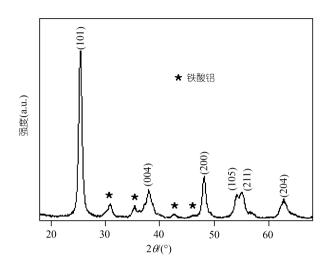


图 1 9.0%铁酸铝掺杂的二氧化钛纳米粉体经 450℃热处理 1 h 后的 XRD 图

表 1 AlFeO₃/TiO₂ 纳米复合材料中二氧化钛的晶胞参数

样品(重量百分比)	晶胞参数(d ₁₀₁)/nm
纯TiO ₂	0.3504
0.5% AlFeO ₃	0.3510
1% AlFeO ₃	0.3515
1.5% AlFeO ₃	0.3516
2% AlFeO ₃	0.3516
9% AlFeO ₃	0.3517

表 2 AIFeO₃/TiO₂ 纳米复合粉体、纯二氧化钛和纯铁酸铝纳米粉体的比表面积

样品(重量百分比)	比表面积/m²·g-1
纯TiO ₂	58
纯AlFeO ₃	31
1% AlFeO ₃	65
3% AlFeO ₃	62
7% AlFeO ₃	57.5
9% AlFeO ₃	54
11% AlFeO ₃	47

增加样品的比表面积,因为根照XRD的测量结果,铁酸铝的掺杂可以一定程度上降低二氧化钛纳米颗粒的尺寸,从而使比表面积增大;然而较高浓度的铁酸铝掺杂却导致样品的比表面积显著减小,这是由于作为掺杂剂的铁酸铝,其比表面积(~31 m²/g)比二氧化钛要小,当铁酸铝的掺杂量增加到一定值时,具有较小比表面积的铁酸铝的掺入所引起的样品比表面积的减小将会占主导地位,从而使复合样品的比表面积降低.

图 2 为铁酸铝纳米粉体的漫反射光谱. 由图可见, 铁酸铝纳米粉体的光吸收在 500~700 nm 范围内随着 波长的减小而逐渐增强, 在 500 nm 波长以下出现强 吸收, 其吸收系数(α)可用下面的 Kubelka-Munk 公式 进行计算:

$$\alpha = S (1 - R)^2 / 2R,$$
 (1)

其中R和S分别是漫反射率和散射因子. 对于一个间接带隙半导体颗粒而言, 其吸收系数和带隙能之间 遵循下列关系[28]:

$$(\alpha h \upsilon)^{1/2} = A (h \upsilon - E_{\mathfrak{g}}), \tag{2}$$

其中hv 和 E_g 分别是光子能量和半导体材料的表观光学带隙能,A是半导体的特征常数. 从公式(2)可以看出, $(\alpha hv)^{1/2}$ 与 hv 之间符合线性关系,将这个线性关系外推到 $(\alpha hv)^{1/2}$ = 0,可以测得 E_g 的值大约为 2.1 eV (参见图 3),即铁酸铝纳米颗粒的基本吸收边位于可见光区,表明铁酸铝与其它一些铁酸盐(如 $ZnFe_2O_4$, $MgFe_2O_4$)类似,都对可见光敏感^[21,22].

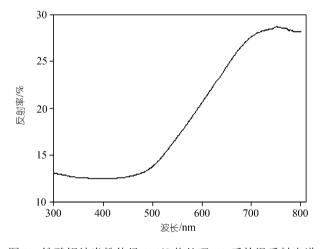


图 2 铁酸铝纳米粉体经 450℃热处理 1 h 后的漫反射光谱

图 4 和图 5 中分别示出了曙红染料在紫外光和太阳光激发下的光催化降解情况. 由图可见, 曙红染料在紫外光和太阳光的直接照射下几乎不降解, 纯铁酸铝纳米颗粒对曙红的降解作用也很差, 而纯二氧化钛和铁酸铝/二氧化钛光催化剂对曙红染料的降解则相当有效. 根据 516 nm处曙红染料吸光度的大小可以估算曙红染料的降解率: 在 0.5 h的紫外光激发下, TiO₂ 和AlFeO₃/TiO₂对曙红染料的降解率分别为 36% 和 78%; 而在 0.5 h的自然太阳光激发下, TiO₂

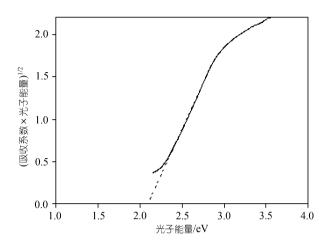


图 3 从图 2 推出的(ahv)^{1/2}与hv之间的关系 (ahv)^{1/2} 和 hv 在基本吸收边附近符合线性关系

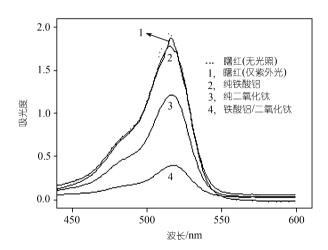


图 4 紫外光激发 0.5 h 后曙红溶液的吸收光谱

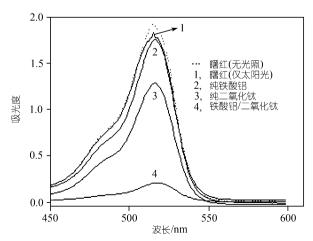


图 5 太阳光激发 0.5 h 后曙红溶液的吸收光谱

和AlFeO₃/TiO₂对曙红染料的降解率分别为 33%和 90%.

进一步比较图 4 和图 5 可以看出,(i) 不论是在紫外光还是在太阳光激发下, AlFeO₃/TiO₂纳米复合物的光催化性能均明显优于单一的TiO₂纳米光催化剂, 表明在TiO₂基体中掺杂AlFeO₃可以提高TiO₂的光催化活性;(ii) 与单一二氧化钛纳米光催化剂正好相反, AlFeO₃/TiO₂纳米复合材料在太阳光下降解曙红染料的活性明显比紫外光下优越,表明AlFeO₃/TiO₂纳米复合材料是一个太阳光下高活性的光催化剂.

图 6 给出了曙红的光催化降解作用与光照时间的关系. 由图可见, 在不同的太阳光照射时间下, AlFeO₃/TiO₂纳米复合材料对曙红染料的降解活性均优于单一的二氧化钛纳米光催化剂, 例如, 在 40 min的太阳光照射下, 利用AlFeO₃/TiO₂纳米复合材料作为光催化剂时, 有超过 97%的曙红染料被降解, 而在单一的二氧化钛纳米光催化剂的情况下, 仅有大约40%的曙红染料被降解, 光催化效率增加了一倍多.

图 7 显示了热处理温度对AIFeO₃/TiO₂ 纳米复合材料光催化活性的影响.由图可见,该纳米复合材料对曙红染料的光催化降解活性在 200℃~450℃范围内随着热处理温度的升高迅速增加,这是由于热处理温度的升高会使更多的二氧化钛由无定形态晶化成锐钛矿相的缘故,因为仅有锐钛矿相的二氧化钛才

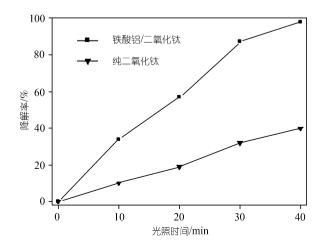


图 6 曙红染料的降解率与辐照时间的关系(太阳光激发下)

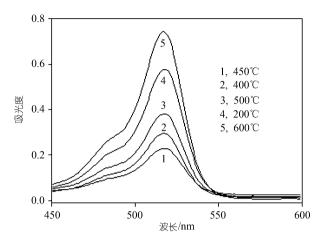


图 7 热处理温度对AlFeO₃/TiO₂ 纳米复合材料降解曙红的活性的影响(太阳光下辐照 0.5 h)

表现出光催化活性. 当然, 热处理温度的升高也会引起二氧化钛的颗粒长大、比表面积降低, 实验结果表明, 经 450℃左右温度处理的二氧化钛基本上都晶化成锐钛矿相, 很显然, 进一步提高热处理温度将会导致二氧化钛的光催化活性降低, 正如图 7 中曲线 3 和 5 所显示的那样.

由图 8 和图 9 可见, 无论是紫外光还是太阳光激发下, AIFeO₃/TiO₂光催化降解曙红的活性均与铁酸铝的掺杂浓度密切相关, 且它们的最大光催化活性对应于不同的掺杂浓度, 在紫外光下铁酸铝的理想掺杂浓度约为 1.0%, 而在自然太阳光照射下理想的掺杂浓度大约在 9.0%左右, 这种理想掺杂浓度在紫外光和太阳光下所呈现的显著差别, 暗示它们可能有着不同的光催化反应机制.

图 10 比较了纯二氧化钛和纯铁酸铝纳米材料以及AIFeO₃/TiO₂纳米复合材料光催化降解甲基橙的活性. 从图中可以看出, 纯铁酸铝对甲基橙的降解几乎不显示活性, 纯二氧化钛的光催化活性较高, 而AIFeO₃/TiO₂ 纳米复合材料对甲基橙的降解最为有效, 这 3 种样品在甲基橙降解时所给出的光催化活性顺序与曙红染料的实验结果一致.

由此可见,无论是在紫外光还是太阳光激发下, 无论是曙红染料还是甲基橙的降解,AlFeO₃/TiO₂纳 米复合材料的光催化活性均优于单一的二氧化钛纳 米材料.在紫外光激发的情况下,AlFeO₃/TiO₂ 纳米 复合材料的光催化活性的提高可能与这几方面因素

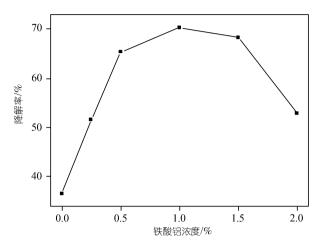


图 8 AlFeO₃/TiO₂ 纳米复合材料降解曙红的活性与铁酸铝掺杂浓度之间的关系(紫外光下辐照 0.5 h)

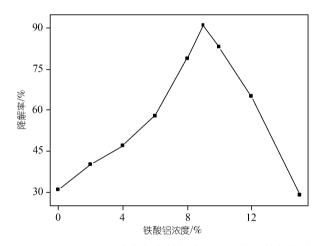


图 9 AlFeO₃/TiO₂ 纳米复合材料降解曙红的活性与铁酸铝掺杂浓度之间的关系(太阳光下辐照 0.5 h).

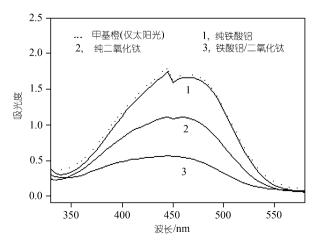


图 10 太阳光激发 2 h 后甲基橙溶液的吸收光谱

有关.(i)掺杂效应:进入二氧化钛晶格中的铁酸铝的Fe(III)成分可以作为俘获陷阱,俘获经紫外光激发二氧化钛所产生的空穴,从而促进了光生电荷载流子的分离,提高了二氧化钛的光催化活性^[5].(ii)氧空位:一方面,在二氧化钛基体中掺杂铁酸铝可以形成氧空位;另一方面,共沉淀法制备的铁酸盐纳米颗粒本身也存在许多氧空位^[29,30],这些氧空位是良好的电子清除剂^[30],可以俘获光生电子并促进电子向分子氧转移,因而有利于光催化活性的提高;(iii)XRD和比表面积测量表明,少量的铁酸铝掺杂可以减小二氧化钛的颗粒尺寸,增加其比表面积,因而可以改善二氧化钛的光催化活性.

一般说来,氧空位和掺杂会引起二氧化钛的晶格畸变,这种晶格畸变的增大有利于二氧化钛光催化活性的提高,依据XRD结果,进入二氧化钛晶格的铁酸铝的最大浓度约为 1%~1.5%,此时二氧化钛的晶格达到最大畸变;根据比表面积测量结果,在1.0%铁酸铝掺杂时比表面积最大,进一步增大铁酸铝的掺杂量将会导致比表面积减小,光催化活性降低;此外,在高浓度的铁酸铝掺杂时,铁酸铝与二氧化钛对紫外光的吸收存在明显的竞争,这种光吸收的竞争不利于二氧化钛光催化活性的改善[31].这几方面因素的综合结果,使得在紫外光下最高光催化活性出现在一个大约 1.0% AlFeO₃的掺杂水平.

基于掺杂来增强二氧化钛的光催化活性一般要求一个比较低的掺杂浓度,一般原子百分比在 0.1%~ 0.5%之间^[5,30],高于这个掺杂水平通常对二氧化钛的光催化活性有害无益.然而在太阳光激发的情况下,最大光催化活性出现在一个如此高的掺杂水平(9.0% AIFeO₃),很显然,上述的掺杂效应不应该对其光催化活性的提高负责.从比表面积来看,高浓度的铁酸铝掺杂会较大幅度降低样品的比表面积,这明显不利于有机染料的降解.那么,在太阳光情况下,究竟是什么原因使得二氧化钛在如此高的掺杂水平下仍表现出较高的光催化活性?

从图 3 和图 4 可以看出,铁酸铝纳米颗粒的光吸收带边位于可见光区域,能够被可见光激发,因而可以象一些硫化物或硒化物一样对二氧化钛进行可见光敏化^[18-20].进一步地,在AlFeO₃/TiO₂纳米复合体

系中, AIFeO₃和TiO₂纳米颗粒之间可能存在如图 11 所示的能带协同和耦合作用 [32]: 其中二氧化钛可以被太阳光的紫外部分激发,产生的空穴可以向铁酸铝迁移;而铁酸铝纳米颗粒则可以利用太阳光谱的可见光激发,其光生电子可以转移至二氧化钛基体中.它们之间的能带协同和耦合作用,促进了光生载流子的电荷分离,提高了太阳能利用效率,从而增强了二氧化钛的光催化活性 [25]. 需要指出的是,虽然在太阳光激发下允许一个比较高的铁酸铝掺杂水平,但高浓度的铁酸铝掺杂必然也会增加光生电子和空穴的复合机会,降低样品的比表面积,并增大了铁酸铝与二氧化钛之间对紫外光吸收的竞争,因而也会降低二氧化钛的光催化活性. 这些因素竞争的结果,导致在太阳光下最大的光催化活性出现在大约 9.0% AIFeO₃的掺杂水平.

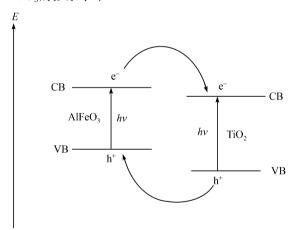


图 11 铁酸铝和二氧化钛之间可能存在的能带协同和耦合 作用示意图

4 结论

综合以上实验结果可以得出:通过铁酸铝和二氧化钛之间的纳米复合可以使二氧化钛在紫外光和太阳光激发下降解有机染料的效率提高1~2倍,且该纳米复合体系在太阳光下的光催化活性比紫外光下更优越,由于这种在自然太阳光激发下具有高活性的纳米复合光催化剂可以有效利用太阳光谱的主要部分——可见光,因而在污水处理、空气净化以及杀菌、除臭等领域具有重要的潜在应用价值.

致谢 作者感谢范守善教授和张立德教授的合作和

帮助.

参 考 文 献

- Olis D F, Pelizzetti E, Serpone N. Photocatalyzed destruction of water contaminants. Environ Soc Technol, 1991, 25(9): 1522~ 1529[DOI]
- 2 Serpone N. Brief introductory remarks on heterogeneous photocatalysis. Solar Energy Mater Solar Cells, 1995, 38: 369~379 [DOI]
- 3 Hodes G, Howell I D, Peter L. Nanocrystalline photoelectrochemical cells—a new concept in photovoltaic cells. J Electrochem Soc, 1992, 139(11): 3136~3140
- 4 Sodergren S, Hagfeldt A, Olsson J, et al. Theoretical models for the action spectrum and the current-voltage characteristics of microporous semiconductor films in photoelectrochemical cells. J Phys Chem, 1994, 98(21): 5552~5556[DOI]
- 5 Choi W, Termin A, Hoffmann M R. The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂: correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics. J Phys Chem, 1994, 98(51): 13669~13679[DOI]
- 6 Mills A, Davies R H, Worsley D. Water-purification by semiconductor photocatalysis. Chem Soc Rev, 1993, 22(6): 417~425[DOI]
- 7 Gerisher H, Heller A. The role of oxygen in photooxidation of organic molecules on semiconductor particles. J Phys Chem, 1991, 95(13): 5261~5267[DOI]
- 8 Asahi A, Morikawa T, Ohwaki T, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. Science, 2001, 293(5528): 269~271
- 9 Fuerte A, Hernández-Alonso M D, Maira A J, et al. Visible light-activated nanosized doped-TiO₂ photocatalysts. Chem Commun, 2001, (24): 2718~2719
- 10 Lettmann C, Hildenbrand K, Kisch H, et al. Visible light photodegradation of 4-chlorophenol with a coke-containing titanium dioxide photocatalyst. Appl Catal B: Environ, 2001, 32: 215~227[DOI]
- Bolton J R. The photochemical conversion and storage of solar energy: an historical perspective. Solar Energy Mater Solar Cells, 1995, 38: 543~554[DOI]
- 12 Ross H, Bending J, Hecht S. Sensitized photocatalytical oxidation of terbutylazine. Solar Energy Mater Solar Cells, 1994, 33: 475~481[DOI]
- 13 Vinodgopal K, Wynkop D E, Kamat P V. Environmental photochemistry on semiconductor surfaces: Photosensitized degradation of a textile azo dye, acid orange 7, on TiO₂ particles using visible light. Environ Sci Technol, 1996, 30(5): 1660~1666[DOI]
- 14 O'Regan B, Grätzel M. A low-cost, high-efficiency solar-cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films. Nature, 1991, 353 (6346): $737 \sim 740 [DOI]$
- Martin S T, Morrison C L, Hoffmann M R. Photochemical mechanism of size-quantized vanadium-doped TiO₂ particles. J Phys Chem, 1994, 98(51): 13695~13704[DOI]
- 16 Qu Q, Zhao J C, Shou T. TiO₂-assisted photodegradation of dyes: A study of two competitive primary processes in the degradation

- of RB in an aqueous TiO₂ colloidal solution. J Mol Catal A: Chem, 1998, 129: 257~268[DOI]
- 17 Herrmann J M, Disdier J, Pichat P. Effect of chromium doping on the electrical and catalytic properties of powder titania under UV and visible illumination. Chem Phys Lett, 1984, 108(6): 618~622[DOI]
- 18 Vogel R, Hoye P, Weller H. Sensitization of highly porous, polycrystalline TiO₂ electrodes by quantum sized CdS. Chem Phys Lett, 1990, 174(3-4): 241~246[DOI]
- 19 Liu D, Kamat P V. Photoelectrochemical behavior of thin CdSe and coupled TiO₂/CdSe semiconductor films. J Phys Chem, 1993, 97(41): 10769~10773[DOI]
- 20 Ennaoui A, Fiechter S, Tributsch H, et al. Photoelectrochemical energy-conversion obtained with ultrathin organo-metallicchemical-vapor-deposition layer of FeS₂ (pyrite) on TiO₂. J Electrochem Soc, 1992, 139(9): 2514~2518
- 21 Yuan Z H, You W, Jia J H, et al. Optical absorption red shift of capped ZnFe₂O₄ nanoparticles. Chinese Phys Lett, 1998, 15(7): 535~536
- 22 De Harrt L G J, Blasse G. Photoelectrochemical properties of ferrites with the spinel structure. J Electrochem Soc, 1985, 132(12): 2933~2938
- 23 Liu J J, Lu G X, He H L, et al. Studies on photocatalytic activity of zinc ferrite catalysis synthesized by shock waves. Mater Res Bull, 1996, 31(9): 1049~1056[DOI]
- 24 李新勇, 李树本, 吕功煊. 纳米尺寸铁酸锌半导体催化剂的表征 及催化性能研究. 分子催化, 1996, 31(3): 187~193
- 25 Yuan Z H, Zhang L D. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of $ZnFe_2O_4/TiO_2$ nanocomposite. J Mater Chem, 2001, 11: 1265~1268[DOI]
- Yuan Z H, Zhang L D. Influence of ZnO + Fe₂O₃ additives on the anatase-to-rutile transformation of nanometer TiO₂ powders. Nanostru Mater, 1998, 10(7): 1127~1133[DOI]
- 27 Sato T, Haneda K, Seki M, et al. Morphology and magnetic-properties of ultrafine $ZnFe_2O_4$ particles. Appl Phys A, 1990, 50(1): $13\sim16[DOI]$
- 28 Al-Ani S K J, Al-Hassany I H O, Al-Dahan Z T. The optical-properties and ac conductivity of magnesium phosphateglasses. J Mater Sci, 1995, 30(14): 3720~3729[DOI]
- 29 张春雷,李 爽,彭艳兵,等. 氧缺位铁酸盐MFe₂0₄-的性质研究. 高等学校化学学报,1998,19(10): 1537~1541
- 30 Moser J, Grätzel M, Gallay R. Inhibition of electron-hole recombination in substitutionally doped colloidal semiconductor crystal-lites. Helv Chim Acta, 1987, 70(6): 1596~1604[DOI]
- 31 Butler E C, Davis A P. Photocatalytic oxidation in aqueous titanium-dioxide suspensions—the influence of dissolved transition-metals. J Photochem Photobiol A: Chem, 1993, 70(3): 273~ 283[DOI]
- 32 Schafani A, Mozzanaga M N, Pichat P. Effect of silver deposits on the photocatalytic activity of titanium-dioxide samples for the dehydrogenation or oxidation of 2-propanol. J Photochem Photobio A: Chem, 1991, 59(2): 181~189[DOI]