

# 景德镇陶瓷学院科技艺术学院

## 本科生毕业论文（设计）

### CNT/ $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> 催化剂的制备及光解水析氧活性研究

CNT/ $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> catalyst preparation and activity of oxygen evolution  
photolysis of water

学 号： 201030451309

姓 名： 骆晓冰

所 在 系： 工程系

专 业： 无机非金属材料科学与工程

指导教师： 赵学国老师

完成日期： 2014. 5. 25

## 摘要

以偏钒酸铵( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ )和硝酸银( $\text{AgNO}_3$ )为原料,采用水热法制备单斜结构  $\beta\text{-AgVO}_3$  纳米棒和  $\text{CNT}\beta\text{-AgVO}_3$  异质结催化剂。在可见光模拟系统中,以碘酸钾( $\text{KIO}_3$ )为牺牲剂,并通过光解水时氧气的平均生成速率来评价其光催化析氧活性。通过 XRD、TEM、UV-Vis 等方法对合成的催化剂进行表征。试验结果表明,  $\text{CNT}\beta\text{-AgVO}_3$  较之纯  $\beta\text{-AgVO}_3$  的光解水析氧活性明显增强,当 CNT 的掺入量 1.5wt% 时,氧气的平均生成速率达到  $250(\mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1})$ 。

关键词: 水热法       $\beta\text{-AgVO}_3$       CNT

## ABSTRACT

With partial ammonium vanadate ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) and silver nitrate ( $\text{AgNO}_3$ ) as raw material, USES the hydrothermal preparation of monoclinic structure beta  $\text{AgVO}_3$  nanorods and CNT  $\beta$ -  $\text{AgVO}_3$ . In the visible simulation system, with potassium iodate ( $\text{KIO}_3$ ) as sacrificial agent, and through the photolysis water oxygen generation rate to evaluate the photocatalytic activity. Through XRD, HEM, DRS, UV - Vis method such as the synthesis catalyst were characterized. Test results show that the CNT  $\beta$ -  $\text{AgVO}_3$  than pure  $\text{AgVO}_3$  catalytic activity obviously increased when the quantity of the introduction of the CNT is 1.5 wt %, the photocatalytic activity of the strongest, the generation of oxygen rate reached 250 ( $\mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ )

**Keywords:** Hydrothermal method     $\beta$ - $\text{AgVO}_3$     CNT;

## 目 录

1	前 言 .....	1
2	文献综述 .....	2
2.1	半导体光催化的作用机理 .....	2
2.2	光催化活性的影响因素 .....	4
2.2.1	粒径与比表面积 .....	4
2.3	半导体光催化剂的改性方法 .....	4
2.3.1	非金属掺杂 .....	4
2.3.2	过渡金属离子掺杂 .....	5
2.3.3	贵金属沉积 .....	6
2.3.4	半导体复合 .....	7
2.3.5	其他改性方法 .....	7
2.4	新型可见光催化剂的研究进展 .....	8
2.4.1	尖晶石型可见光光催化剂 .....	8
2.4.2	白钨矿型可见光光催化剂 .....	8
2.4.3	钙钛矿型可见光光催化剂 .....	9
2.4.4	其它多元复合金属氧化物 .....	9
2.5	本论文的研究内容及其意义 .....	9
3	试验内容 .....	11
3.1	试验药品及主要仪器 .....	11
3.2	样品的制备 .....	11
3.2.1	AgVO <sub>3</sub> 纳米棒的制备 .....	11
3.2.2	酸化碳纳米管制取 .....	12
3.2.3	CNT/ $\beta$ -AgVO <sub>3</sub> 的制备 .....	12
3.3	光催化试验 .....	12
4	结果与讨论 .....	13
4.1	XRD 分析 .....	13
4.2	TEM 分析 .....	13
4.3	UV-VIS 分析 .....	15
4.4	光催化性能表征 .....	15
5	结 论 .....	17
6	经济分析 .....	18
6.1	单位样品的原材料成本核算 .....	18
6.2	消耗计算 .....	18

6.3 利润计算 .....	18
7 致 谢 .....	19
8 参 考 文 献 .....	20

## 1 前言

环境污染和能源危机问题是当今世界的两大主题。近年来,随着经济的发展,日益严重的环境问题已经越来越影响和危害到人类的生产和生活,特别是水资源污染已严重威胁到人类的健康。因此,有效地治理环境污染问题,众多的研究者进行了大量的研究。目前,污水的处理方法主要有化学方法、物理方法和生物方法这三大传统方法。然而,这些方法都存在着一些缺点,比如,化学法能耗高,不能彻底降解污染物;物理法只是将污染物从一相转移到另一相,存在着污染物的后续处理问题;生物法则受到温度、污水 pH 值和曝气量等因素的影响,并且对部分污染物无效。而且上述许多方法存在耗能大、设备复杂、费用高、易带来二次污染等缺点。因此,发展一种新型高效实用的环保处理技术成成为人们研究的热点。

1972 年 Fujishima 和 Honda 在 Nature 杂志上发表了一篇关  $\text{TiO}_2$  电极上光催化分解水的论文<sup>[1]</sup>,标志着多相半导体光催化研究时代的开始。光催化技术可利用太阳光在室温下发生反应,其反应条件温和,实际应用起来比较经济,因此对这门技术的深入研究和产业化就显得尤为重要。探明半导体发生的光催化反应机理,以及开发新型、高效的半导体光催化材料,具有深远的意义。

半导体光催化剂大多是 n 型半导体材料(当前以为  $\text{TiO}_2$  使用最广泛)都具有区别于金属或绝缘物质的特别的能带结构,即在价带(Valence Band,VB)和导带(Conduction Band,CB)之间存在一个禁带(Forbidden Band,Band Gap)。由于半导体的光吸收阈值与带隙具有式  $K=1240/E_g(\text{eV})$  的关系,因此常用的宽带隙半导体的吸收波长阈值大都在紫外区域。当光子能量高于半导体吸收阈值的光照射半导体时,半导体的价带电子发生带间跃迁,即从价带跃迁到导带,从而产生光生电子( $\text{e}^-$ )和空穴( $\text{h}^+$ )。此时吸附在纳米颗粒表面的溶解氧俘获电子形成超氧负离子,而空穴将吸附在催化剂表面的  $\text{OH}^-$  和水氧化成氢氧自由基。而超氧负离子和氢氧自由基具有很强的氧化性,能将绝大多数的有机物氧化至最终产物  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ,甚至对一些无机物也能彻底分解。

偏钒酸银作为新型的可见光响应的光催化剂,本文采用水热法制备  $\beta\text{-AgVO}_3$  纳米棒和  $\text{CNT}/\beta\text{-AgVO}_3$ ,对所制备的样品进行了各种表征,并研究了其光解水析氧活性。

## 2 文献综述

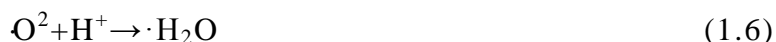
### 2.1 半导体光催化的作用机理

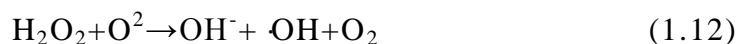
所谓光催化法就是在水溶液中加入一定量的半导体光催化剂,在太阳照射下,半导体被激发出电子一空穴对,进而发生一系列的氧化还原反应.光催化即意味着光化学与催化剂二者的有机结合,因此光和催化剂是引和促进光催化氧化还原反应的必要条件。半导体的光催化特性是由它的特殊能带结构所决定的<sup>[2]</sup>。半导体能带是不连续的,通常情况下是由一个充满电子的低能价带(valence band, VB)和一个空的高能导带(conduction band, CB)构成,价带和导带之间存在一个区域为禁带,区域大小通常称为禁带宽度(Eg)。良好的半导体光催化剂必须具有合适的导带和价带电位,因为价带和导带电位决定了半导体氧化和还原能力。

半导体光催化包括下列三个基本过程:(1)半导体吸收能量等于或大于禁带宽 Eg 的光子,激发产生高活性的电子一空穴对;(2)激发的电子和空穴在电场的作用下发生分离,迁移到半导体颗粒的表面的不同位置;(3)如能带边缘位置符合某种要求时,光生电子和空穴就会与水或有机物发生氧化还原反应,从而产生光催化作用。

根据价带和导带电位的不同,可把半导体分为以下三类:氧化型、还原型和氧化还原型<sup>[3]</sup>。一是氧化型,其价带边低于 O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 的氧化还原电位,因而能使水光化氧化放出氧,如 WO<sub>3</sub>,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 MoS<sub>2</sub>:等;二是还原型,其导带边高于 H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub> 的氧化还原电位,因而能使水还原放出氢,如 CdTe,CdSe 和 Si 等;三是氧化还原型,其价带边低于 O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 的氧化还原电位而且导带边高于 H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub> 的氧化还原电位,如 TiO<sub>2</sub>,SrTiO<sub>3</sub> 和 CdS 等,它们具有受光照射能同时放氧和氢的特性。

半导体光催化氧化还原反应的基本反应方式如下





下面以  $\text{TiO}_2$  为例介绍半导体光催化的作用机理：

$\text{TiO}_2$  是一种宽禁带半导体, 其禁带宽度为  $3.2\text{eV}$ 。只有当入射光的能量大于禁带宽度  $E$  时, 价带上的电子( $\text{e}$ )才能被激发跃迁至导带, 在价带上产生相应的空穴( $\text{h}^+$ )。半导体的光吸收阈值和禁带宽度  $E_g$  之间有着密切的关系, 其关系式为：

$$\lambda(\text{nm}) = 1240/E_g(\text{eV}) \quad (1.14)$$

由(1.14)式可知只有波长小于或等于  $387.5\text{nm}$  的紫外光才能使  $\text{TiO}_2$  产生电子-空穴对。激发态的导带电子和价带空穴极易复合, 使光能以热能和其他形式散发, 如图(1.1)

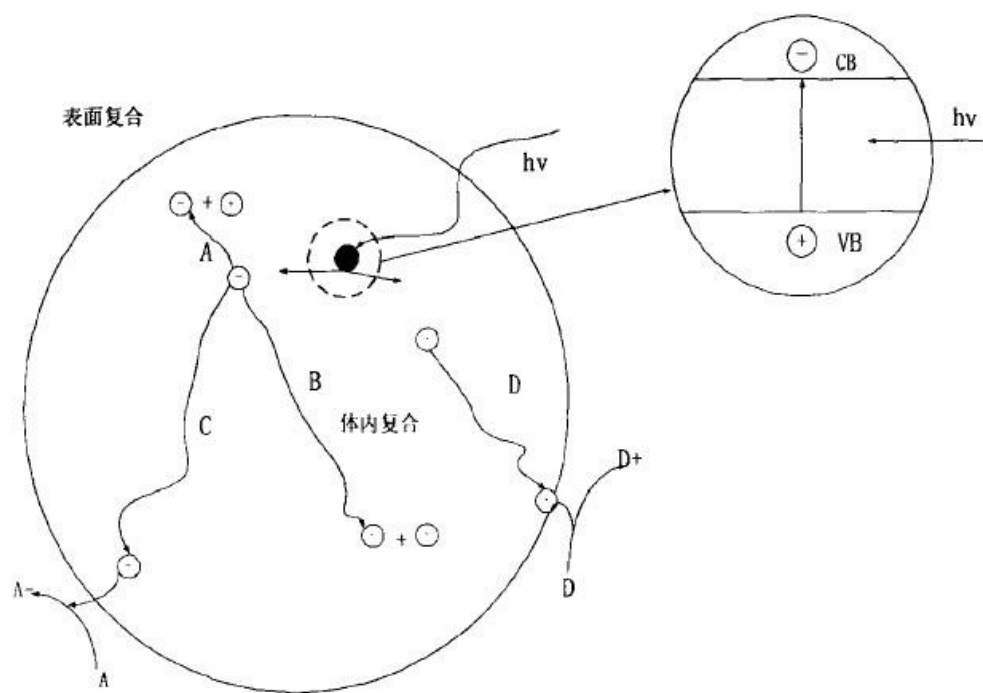


图 1.1 半导体光催化反应机理示意图

Fig.1.1 Schematic diagram for the mechanism of semiconductor-based photocatalytic

由于反应过程中产生的羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )、超氧离子自由基( $\cdot\text{O}_2^-$ )以及  $\cdot\text{OOH}$  自由基, 这些都是氧化性很强的活泼自由基, 所以最终能够将各种有机物氧化为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  等无机小分子。



## 2.2 光催化活性的影响因素

### 2.2.1 粒径与比表面积

对于催化剂而言，电子-空穴对的复合速率与其粒径的尺寸是密切相关的。光生电子和空穴由催化剂内部扩散到表面从而发生氧化还原反应所需的时间与催化剂粒径大小的关系可以由扩散方程  $\tau=r_0^2/\pi^2D$  表达出来，式中， $r_0$ 代表了催化剂的粒子半径， $D$ 为在催化剂中电子、空穴的扩散系数， $\tau$ 为扩散所需要的平均时间从上式中不难看出，催化剂的粒子尺寸越小，电子和空穴由催化剂内部到达表面所需要的时间就越短，电子-空穴对在催化剂内部的复合几率就越小，能够到达催化剂表面的电子和空穴就越多，光催化活性也就越高。另外，光催化剂的粒径越小相同质量的催化剂分散在溶液中的粒子数目也就越多，对光的吸附率也就越高，光的吸收也越不容易饱和；而且催化剂粒径小则表面积大，这就增加了催化剂对污染物的吸附能力，最终能使光催化活性得到提高。

### 2.2.2 晶型

晶型对光催化剂的催化活性有着很大的影响。以  $\text{TiO}_2$  为例， $\text{TiO}_2$  有板钛矿、金红石和锐钛矿三种不同的晶型。其中板钛矿结构不稳定，难以合成，且光催化活性要远低于其它两种晶型，故  $\text{TiO}_2$  用作光催化的主要是金红石和锐钛矿这两种晶型。而锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  的质量密度为  $3.894 \text{ g cm}^{-3}$  要小于金红石型的  $4.250 \text{ g cm}^{-3}$ ，而它的能带间隙为  $3.2\text{eV}$  比金红石型的  $3.0 \text{ eV}$  的要大，这就使锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  中光激发产生的电子-空穴对有更正或更负的电位，从而具有更强的氧化还原能力。另外，最近研究发现，具有金红石与锐钛矿混合相（非机械混合）的  $\text{TiO}_2$ ，由于在混合相中薄的金红石的结晶层会生长在锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  晶体的表面，而不同的晶体结构，能使锐钛矿型晶体中的光生电子和空穴的有效地分离，从而起到了阻止光生电子和空穴复合的作用（混晶效应），因而具有更高的光催化活性。

### 2.2.3 表面羟基

由于存在于催化剂表面的羟基是其光催化反应的活性点，能够与光生空穴反应，并生成氧化能力很强的羟基自由基，能够降解吸附在活性点上面的污染物。因此，可以把催化剂表面羟基数目的多少当做体现光催化活性的指标之一。

## 2.3 半导体光催化剂的改性方法

### 2.3.1 非金属掺杂

近年来,研究表明,通过在半导体中掺杂非金属离子,如  $N^{[4]}$ 、 $S^{[5]}$ 、 $C^{[6,7]}$ 和  $F$  等来改变半导体中价带的位置,减小禁带宽度,使半导体在可见光区的光催化大幅度提高

最先报道现经  $N$  掺杂的  $TiO_2$  其吸收谱带会红移至可见光区,并研究认为要使  $TiO_2$  具有可见光催化活性,非金属掺杂需满足下三个要求:(1)掺杂能使  $TiO_2$  在带隙中形成一个对可见光有吸收的能级;(2)导带的能级位置应当降低,包括相应的杂质能级都应当高于  $TiO_2$  导带的最小能级,或者要高于  $H_2/H_2O$  电位,以保证其具有光还原活性;(3)在带隙中形成的能级应当与  $TiO_2$  的能级有充分的重叠,以确保光生电子-空穴对在其寿命内能传递到半导体催化剂表面的活性位置。虽然这次  $N$  掺杂的  $TiO_2$  光吸收强度还比较低,但它为半导体光催化剂的改性研究开启了一个新的领域。**Bangkedphol<sup>[9]</sup>**等用溶胶凝胶法成功制备了  $N$  掺杂的纳米  $TiO_2$ ,并以三丁基锡(TBT)为目标降解物研究了其在可见光和太阳光下的光催化活性,研究发现,掺杂了  $N$  的  $TiO_2$  在太阳光和可见光下均表现出了最佳的光催化活性。

与  $N$  离子相比,  $S$  离子的半径要更大,这就意味着需要更高的能量来替换  $TiO_2$  晶格中的原子.因此,如何将  $S$  以替代的方式掺杂进  $TiO_2$  中,以及掺杂  $S$  的半导体光催化剂在可见光区的响应能力就成为了人们研究  $TiO_2$  掺杂  $S$  的关键问题。**Ho** 等以  $HCl$  和  $TiS_2$  为前躯体,用一步水热法成功制备了  $S-TiO_2$  光催化剂,并以 4-氯苯酚为目标降解物,对光催化活性进行研究,发现其光催化活性要高于传统的高温水热法制备的  $S-TiO_2$ 。**Yang** 等以硫脲为硫源,用低温溶剂热法制备了可见光响应的掺杂  $S$  的纳米  $TiO_2$ 。结果发现  $TiO_2$  的吸收边拓展到了  $500nm$ ,并且在可见光下降解亚甲基蓝表现出了较高的光催化活性。

### 2.3.2 过渡金属离子掺杂

向半导体引进金属离子,从而大幅提升光催化剂的活性。但是贵金属沉积量也不宜过多,因为沉积量太多时可能会使金属成为电子-空穴的复合中心,从而降低光催化活性。目前,在半导体上沉积贵金属的方法主要可以分为两大类,即物理方法和化学方法。物理方法多采用溅射或真空沉积的方法,而化学方法则主要是用化学还原、光还原和向半导体引进金属离子,在某些情况下能够使其光催化性能大幅提高。从化学角度来看,通过向半导体中掺杂金属离子,可以改变其结晶度或在晶格中引入缺陷位置,从而使电子-空穴对的分离效率得到改善。但是金属离子掺杂的影响并不一定是正面的,它也可能导致半导体光催化活性降低。其对光催化活性的影响取决于它在半导体光催化剂中的作用,如果是作为电子-空穴

对的复合中心，就会对光催化反应不利；如果是成为了界面电荷迁移的介质，则有利于光催化活性的提高。而且在半导体中掺杂金属离子，还能提高其表面羟基位，还可能会使半导体的吸收波长向可见光的方向扩展，使其对太阳光的利用率提高。而为了使金属离子的掺杂有效，应当满足以下两个条件：（1）掺杂的金属离子能够捕获到电子和空穴，让它们在局部分离；（2）能够释放被捕获的电子和空穴，且使其迁移到半导体的表面。Choi<sup>[10]</sup>等研究了多种金属离子的掺杂对纳米  $\text{TiO}_2$  的光催化效果的影响，发现  $\text{Ru}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Os}^{3+}$ 、 $\text{Re}^{5+}$ 、 $\text{Mo}^{5+}$ 、 $\text{V}^{4+}$ 和  $\text{Rh}^{3+}$ 在掺杂量合适时会提高光催化活性，其中掺杂了  $\text{Fe}^{3+}$ 的纳米  $\text{TiO}_2$  光催化活性提高的最多；而具有闭壳层电子构型的离子如  $\text{Ta}^{5+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Sn}^{4+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ga}^{3+}$ 、 $\text{Zr}^{4+}$ 、 $\text{Nb}^{5+}$ 和  $\text{Sb}^{5+}$ 等的掺杂则对光催化活性的影响非常小；至于  $\text{Co}^{3+}$ 和  $\text{Al}^{3+}$ ，它们的掺杂反而有会使光催化活性降低。朱启安<sup>[11]</sup>等用溶胶-凝胶法合成了纳米  $\text{TiO}_2$ ，并通过浸渍法向光催化剂中掺杂了  $\text{Li}^+$ 结果发现，掺杂  $\text{Li}^+$ 的摩尔分数为 5%时，催化剂的光催化活性最高，在紫外光和太阳光降解孔雀石绿的活性比纯的  $\text{TiO}_2$  分别提高了 6-8 倍和 9-10 倍。李俊华等用溶胶-凝胶法制备了  $\text{TiO}_2$  薄膜光催化剂，并通过降解空气中甲苯研究了掺杂  $\text{Pt}^{4+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 和  $\text{Ag}^+$ 等金属离子对光催化活性的影响。研究认为，掺杂  $\text{Pt}^{4+}$ 和  $\text{Fe}^{3+}$ 后，样品对光的吸收能力提高，可以吸收波长范围更宽的光，从而提高了  $\text{TiO}_2$  薄膜的光催化活性，而  $\text{Mn}^{2+}$ 的掺杂对  $\text{TiO}_2$  薄膜的光催化活性没有起到明显的作用， $\text{Ag}^+$ 的掺杂则会引起催化剂失活。

### 2.3.3 贵金属沉积

在半导体表面沉积贵金属被认为是一种有效可行的改性方法，贵金属沉积<sup>[1]</sup>是通过改变半导体中的电子分布来影响其表面性质，进而提高其光催化活性。半导体表面贵金属沉积的作用如下：第一，有助于光生电子向外部转移，进而使光生电子与空穴的复合得到抑制；第二，使还原反应的超电压，如质子还原和溶解氧还原等的超电压电还原的方法。在一般的情况下，化学方法要优于物理方法，因为化学方法能够更方便、更有效地控制粒子的粒径、形态和分布，对改善粒子的表面特性很有利。Fu<sup>[12]</sup>等人研究发现，将  $\text{Pt}$  沉积到  $\text{TiO}_2$  的表面后，其光催化反应速率能得到大幅的提高，大大提升了对苯的转化率及矿化率，使气相光催化过程中总能量的利用率和量子效率都得到改善；并且发现在  $\text{Pt}$  的沉积过程中， $\text{TiO}_2$  的光催化活性受沉积量的多少和沉积方法控制的影响较大。这表明，沉积贵金属对半导体光催化剂光催化活性的影响，不但与它们的含量有很大的关系，而且还与制备的方法密切相关。焦玉珠<sup>[13]</sup>等用溶胶-凝胶法制备了锐钛矿型的纳米  $\text{TiO}_2$  光催化剂，并用化学还原法在  $\text{TiO}_2$  薄膜表面沉积了

贵金属 Pt, 并以苯酚溶液为研究对象研究了其对光催化活性的影响。研究表明, 沉积贵金属 Pt 后, 因为贵金属表面等离子共振诱导电荷分离, 能产生更多的电子-空穴对, 从而使光催化活性大大提高。当在  $\text{TiO}_2$  表面沉积 Pt 的百分含量在 15% 左右时, 所得样品的光催化活性要明显高于纯的  $\text{TiO}_2$ , 经 13h 的可见光照射后苯酚降解率可达 90% 以上。

#### 2.3.4 半导体复合

将两种或是两种以上的半导体以特定方式复合后, 会使其光物理和化学的性质都发生很大的改变, 复合两种不同的半导体需要把不同半导体的价带、导带能级位置、禁带宽度和晶型匹配等因素考虑进去。半导体的其本质上是一种半导体材料对另一种半导体材料的修饰。由于大部分半导体光催化剂本身的禁带宽度大、导带的位置低, 如果将其与另一种能带间隙较窄而导带位置较高的半导体复合, 则光生电子会迅速地注入到较低能级的导带, 从而有助于光生电子-空穴的转移, 使其存在的时间得到延长, 光催化活性提高。而且, 若选用可以被可见光激发的能带间隙窄的半导体来进行复合, 可以增加半导体材料的光谱响应范围, 提高太阳能的利用率。半导体复合的复合方式主要有偶联结构、核-壳结构和固溶体结构等。目前, 所研究过的半导体复合光催化剂主要有  $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 、 $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ 、 $\text{ZnO-TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 、 $\text{CdS-TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  和  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$  等。

Kang<sup>[14]</sup>等制备了  $\text{CdS-TiO}_2$  复合半导体光催化剂, 发现该半导体光催化剂在波长大于 400nm 的光照射下仍然具有很好的光催化效果。在此波长范围内,  $\text{TiO}_2$  本身虽然未被激发, 但它能够从 CdS 导带处得到电子而发生光催化反应。而光激发所产生的空穴仍然留在 CdS 价带, 电子从 CdS 向  $\text{TiO}_2$  的迁移则有助于电荷的分离, 从而提高光催化活性, 并使  $\text{TiO}_2$  的光吸收波长拓宽。Kranthi<sup>[15]</sup>等用共沉淀-焙烧法制备了  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$  复合催化剂, 发现当 V/Al 复合比为 1, 在 800℃ 下煅烧 6h 时所制备的样品具有最高的可见光催化降解能力, 且显著高于单一半导体光催化活性, 在光照 20 min 后对  $\text{Cr}^{4+}$  和亚甲基蓝的降解率分别为 79% 和 31%。柳清菊<sup>[16]</sup>等用溶胶-凝胶法和浸渍提拉法制备  $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$  复合薄膜, 研究发现, 当  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的摩尔含量为 0.5% 时复合薄膜具有最好的光催化活性, 且复合薄膜的光催化活性均要高于纯  $\text{TiO}_2$  薄膜, 而  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的含量对复合薄膜的亲水性能也有着重大的影响, 当  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的摩尔含量为 0.05%~0.1% 时可制备出接触角为 0° 的超亲水性的  $\text{TiO}_2$  复合薄膜。

#### 2.3.5 其他改性方法

除了金属掺杂、半导体复合这些修饰手段外,有机染料的表面敏化也是使其具有吸收可见光能力的重要方法。表面敏化是指光催化剂表面物理或化学吸附一些有机物,经一定波长的光激发后产生光生电子,然后注入到半导体光催化剂的导带上,从而在  $\text{TiO}_2$  中产生载流子的过程。敏化作用可以提高光激发过程中的效率,通过激发光敏剂把电子注入到半导体的价带上,从而扩展了光催化剂激发波长的响应范围,使之有利于降解有色化合物。

CHO 研究在可见光照射下,用 4,4'-乙二酸-2,2'-二吡啶钌敏化  $\text{TiO}_2$  来降解  $\text{CCl}_4$ ,结果表明: $\text{CCl}_4$  的去除率随氧含量的增加而降低,这是由于导带电子竞争的结果。Bae 研究钌复合敏化剂和贵金属改性  $\text{TiO}_2$  可见光催化剂在降解三氯乙醛和  $\text{CCl}_4$  时发现: $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{RuL}_3$  复合光催化剂能大大提高降解率。敏化剂在一定波长的光照时可激发 1 个电子跃迁到分子的三线激发态或单线激发态中。如果半导体的导带能级较激发态敏化剂的氧化电势更负时,激发态敏化剂的电荷将会注入到半导体的导带上,随后导带电子转移还原吸附在其表面的受体上,这个受体可作为氧化-还原电子使敏化剂再生,如果没有氧化-还原电子,敏化半导体体系中的电荷转移后,敏化分子将被氧化分解。

## 2.4 新型可见光催化剂的研究进展

### 2.4.1 尖晶石型可见光光催化剂

尖晶石型化合物包含了原硅酸盐和钨酸盐等含氧酸盐以及尖晶石复合氧化物等,其结构通式为  $\text{AB}_2\text{O}_4$ ,一般情况下,A 离子为正二价,B 离子为正三价或者 A 离子为正四价,B 离子为正二价,即要满足  $\text{AB}_2\text{O}_4$  式中 A、B 离子的总的价数为 8。随着对新型的可见光光催化剂研究的深入,近年尖晶石型化合物的光催化作用引起了人们的注意。Tang 等使用改进了的柠檬酸法制备了铋酸盐光催化剂  $\text{CaBi}_2\text{O}_4$ ,并以亚甲基蓝和乙醛为目标降解物评价了其光催化活性。研究表明,其在可见光下对两种有机污染物都有较高的光催化降解率,且反应后结构稳定不变。采用固相法制备了尖晶石型  $\text{BaCr}_2\text{O}_4$  光催化剂,并研究其在紫外光和可见光下光解水的过程。他们发现,当照射的波长为大于 540nm 的可见光时,只能产生  $\text{H}_2$ ,而当光源的波长为大于 420nm 的可见光时,既能产生  $\text{H}_2$  又能产生  $\text{O}_2$ 。

### 2.4.2 白钨矿型可见光光催化剂

白钨矿型化合物结构通式为  $\text{ABO}_4$ ,是最近才发展起来的一类新型可见光响应的光催化剂。为了寻找在可见光下具有光催化活性的半导体,提

高对太阳能的利用率，人们合成了一系列具有白钨矿结构的  $ABO_4$  型氧化物，如 Lin 以  $In_2O_3$  和  $V_2O_5$  为原料，通过固相反应法，先合成了  $InVO_4$ 。再将  $NiO$  负载于  $InVO_4$  之上制备了  $NiO/InVO_4$  光催化剂。在光解水的实验中发现，该催化剂在可见光下具有较高的光解水的能力。柳伟<sup>[16]</sup>等以  $NH_4VO_3$  和  $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  为原料，用低温离子熔盐法成功制备出了纺锤形  $BiVO_4$  微米管，并测试了其光催化性能。研究表明，这些单斜相的  $BiVO_4$  在可见光下都具有一定的光催化活性，其中纺锤形微米管对罗丹明 B 有最佳的降解效果。在可见光的照射下经 4.5h 罗丹明 B 的降解率可达 93%。

#### 2.4.3 钙钛矿型可见光光催化剂

钙钛矿型化合物结构通式是  $ABO_3$ ，其钙钛矿的理想结构是立方对称的晶体结构。目前，有许多研究者都在正致力于开发它们的光催化性能，并取得了一定的研究成果。用湿化学法制备了  $SrTiO_3$ ，并以对苯酚为目标降解物检验了其光催化性能，结果表明无论是单独的  $SrTiO_3$  还是加入了  $H_2O_2$  共同对苯酚降解都具有显著的效果。姚常浩<sup>[17]</sup>等用柠檬酸溶胶-水热法合成了  $LaFeO_3$  纳米粒子，并研究了硅烷偶联剂 KH331 对  $LaFeO_3$  的粒子尺寸和光催化活性的影响。结果表明，KH331 能显著地减小  $LaFeO_3$  的粒子尺寸，而且加入适量的 KH331 能使  $LaFeO_3$  在可见光下降解罗丹明 B 的活性得到较大提高。

#### 2.4.4 其它多元复合金属氧化物

除了上述几种多元金属氧化物外，还有其它一些多元复合金属氧化物，如烧绿石型、层状金属氧化物等，在可见光下也具有良好的光催化活性。其中 Zhang 等以  $Na_2WO_4$  和  $Bi(NO_3)_3$  为原料，用水热法制备了  $Bi_2WO_6$  纳米片，虽然由于纳米尺寸效应，其能带间隙要比高温固相反应制备的略大，但由于其比表面积较大，因而具有更高的可见光催化活性。马晨霞<sup>[18]</sup>等以  $Nb_2O_5$ 、 $In(NO_3)_3$  和  $Sm(NO_3)_3$  为原料，通过溶胶-凝胶法成功制备了烧绿石型的光催化剂  $Sm_2InNbO_7$ 。并以亚甲基蓝为降解对象进行了光催化测试。实验发现，所制备的样品在可见光下有较好的光催化活性，在最佳的制备条件下，催化剂的投入量为  $2.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  时，经过 14 h 可见光照射后亚甲基蓝的降解率可达 97.5%。

### 2.5 本论文的研究内容及其意义

目前用于制备偏钒酸银的方法还很有限，因此采用新的方法，制备出具有在可见光下高效率地具有光解水的特性具有很重要的实际意义。

本论文采用水热法制备单斜结构  $\beta\text{-AgVO}_3$  纳米棒和  $\text{CNT}/\beta\text{-AgVO}_3$ 。通

过 XRD、TEM、UV-Vis 等方法对合成催化剂进行表征,并研究了其催化活性。

### 3 试验内容

#### 3.1 试验药品及主要仪器

表 3.1.1 化学原料与试剂

Table.3.1.1. Chemical materials and reagent

名称	分子式	纯度	生产厂家
偏钒酸铵	$\text{NH}_4\text{VO}_3$	分析纯	天津科密欧化学试剂有限公司
硝酸银	$\text{AgNO}_3$	分析纯	广东汕头市西陇化工厂
碘酸钾	$\text{KIO}_3$	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
碳纳米管	CNT	分析纯	秦皇岛太极环纳米制品有限公司

表 3.1.2 主要仪器

Table.3.1.2. The main instrument

仪器名称	型号	生产厂家
超声波清洗机	PS-D40A	香港洁康超声波有限公司
电子天平	AB204-N	上海梅特勒-托利多仪器有限公司
恒温干燥箱	202-2A	天津市泰斯特仪器有限公司

#### 3.2 样品的制备

##### 3.2.1 $\text{AgVO}_3$ 纳米棒的制备

纯  $\beta\text{-AgVO}_3$  纳米棒光催化剂制备采用水热法制备, 具体过程如下; 称取 1.8g 硝酸银( $\text{AgNO}_3$ )溶于 20ml 去离子水中, 得澄清透明溶液 A, 称取 1.2g 偏钒酸铵( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) 在  $80^\circ\text{C}$  下溶于 50ml 去离子水中, 使其完全溶解, 得溶液 B。将溶液 A 缓慢地滴加到溶液 B 中, 并且不停的搅拌, 使溶液充分混合,



可以发现浅黄色沉淀生成。滴完后,静置 0.5h,随后将沉淀过滤,然后用去离子水超声洗涤 3 次以上,烘干,即得反应物前驱体。将所得反应物前驱体置于反应釜中,加入适量的水做溶剂,置于 200℃ 恒温干燥箱中 12h,即得样品  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> 粉体。

### 3.2.2 酸化碳纳米管制取

实验室中买来的碳纳米管 (CNT) 中含有一些过渡金属,所以需要对 CNT 酸化,除去过渡金属,步骤如下;取一定量的没酸化的 CNT 于烧杯中,用浓 HNO<sub>3</sub> 和浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 加热回流,可以发现溶液呈一团乌黑状,然后过滤,用去离子水清洗多次,将所得的固体烘干,便可直接使用。

### 3.2.3 CNT/ $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> 的制备

CNT/ $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> 光催化剂采用水热法合成,具体过程如下;称取 0.1g 酸洗后所得的 CNT,置于量筒中,加去离子水至 10ml,那么 1ml 即为 1wt%,和上述所得反应物前驱体混合,加去离子水混合置于反应釜中,放入 200℃ 恒温干燥箱中 12h,即得样品 CNT/ $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> 粉体。

## 3.3 光催化试验

称取 0.5g 样品和 0.4g 碘酸钾(KIO<sub>3</sub>)试剂,混合于 350ml 容量瓶中,加去离子水注满,超声震荡 10min,放入可见光模拟仪器中.以 250W 氙灯为光源,将溶液置于其正下方,用气球来收集光解水时所生成的氧气。打开光源,每隔 1h,测量气球中氧气的体积,测量 4 次。

## 4 结果与讨论

### 4.1 XRD 分析

由图 1 中可以看出,将水热反应前驱体(b)XRD 图与标准单斜  $\beta$ - $\text{AgVO}_3$ (a)XRD 图比较可知,出现杂相峰,查表可知其为  $\text{Ag}_{1.92}\text{V}_4\text{O}_{11}$ ,由于溶液的 pH 不同, $\text{VO}_3^-$ 在溶液中的存在形式不同,当  $\text{PH}=6-7$  时,主要以  $\text{VO}_3^-$ 形式存在,而随着 PH 的增加,多钒酸根的中钒与氧比例依次增加,由此可推测,杂相与 PH 值有关。将水热反应后产物(c)XRD 图与标准单斜  $\beta$ - $\text{AgVO}_3$ (a)XRD 图对比可知,未发现杂相峰,且衍射峰强度较高,峰形尖锐说明  $\beta$ - $\text{AgVO}_3$  的纯度较高,结晶较好。 $2\theta=30^\circ$  时,较之标准单斜  $\beta$ - $\text{AgVO}_3$ (a)XRD 图,衍射峰强度明显增高,说明晶体在 (501) 晶面择优生长。

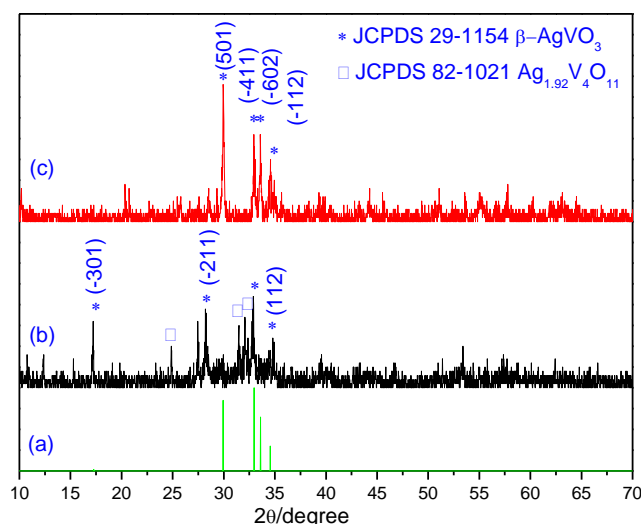


图 1 水热反应前驱体(b)、水热反应产物  $\beta$ - $\text{AgVO}_3$ (c)和标准的  $\beta$ - $\text{AgVO}_3$ (a)XRD 图  
Fig.1 XRD patterns of precursor (b), the obtained  $\beta$ - $\text{AgVO}_3$  (c) and the standard  $\beta$ - $\text{AgVO}_3$  (a)

### 4.2 TEM 分析

图 2 a), b)是复合催化前驱体及水热后产物。c).d)是图 b)中 A 区及 B 区的透射电镜显微照片。

由图 2 a 图可知水热反应前前驱体形貌呈条状且 CNT 分布不均匀,由图 2b 可知水热反应后样品形貌呈条状,测量可知其宽为  $0.1-0.2\mu\text{m}$ ,长为  $2-3\mu\text{m}$ 。由图 c 可测量的 d 值对应分别为  $0.299\text{nm}$  和  $0.297\text{nm}$ ,其对应的晶

面分别为(211),(501)。

根据晶面夹角公式： $\cos\theta = d_1 d_2 / \sin^2\beta [h_1 h_2 / a_2 + k_1 k_2 \sin^2\beta / b_2 + l_1 l_2 / c_2 - (l_1 h_2 + l_2 h_1) \cos\beta / ac]$ 可算出上述两晶面夹角为  $60^\circ$  与测量值一致，说明  $\beta\text{-AgVO}_3$  纳米棒沿 (501) 晶面生长。图 d 看出，碳纳米管以颗粒形式附在  $\beta\text{-AgVO}_3$  的表面，并与  $\beta\text{-AgVO}_3$  形成了异质结，起到了转移电子作用。

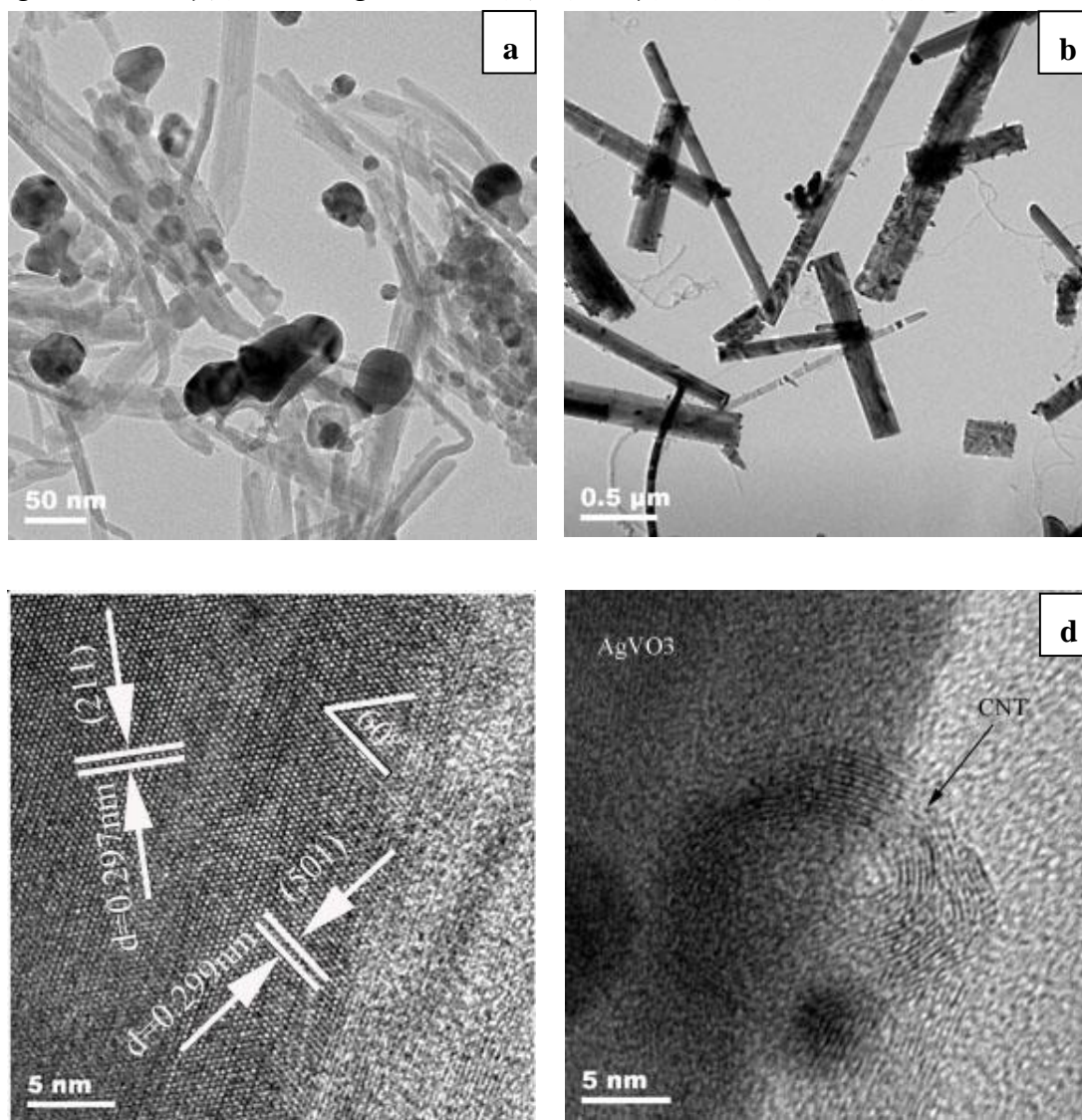


图 2 a), b)分别为复合催化剂前驱体及水热反应后催化剂粉体 TEM 显微照片  
c), d)分别为图 2b 中方形 A 区和 B 区 HRTEM 照片

Fig. 2 a) TEM image of the precursor of the composite catalyst, b) TEM image of the as-prepared composite catalyst, c) the HRTEM image (the local enlarged image from the boxed region A in Fig. 2(b), and d) the HRTEM image (the local enlarged image from the boxed region B in Fig. 2(b))

### 4.3 UV-VIS 分析

$\beta$ - $\text{AgVO}_3$  和  $\text{CNT}/\beta$ - $\text{AgVO}_3$  催化剂室温紫外可见光漫反射吸收光谱如图 3 所示。由图 3a 可知  $\text{CNT}/\beta$ - $\text{AgVO}_3$  和  $\beta$ - $\text{AgVO}_3$  在波长 300nm-550nm 处有强而宽的吸收峰, 因此, 其对可见光的吸收能力较强。在 550nm-800nm 处可见光吸收较弱, 但是,  $\beta$ - $\text{AgVO}_3$  较之  $\text{CNT}/\beta$ - $\text{AgVO}_3$  可以明显发现, 在 550nm-800nm 处对可见光吸收由 50% 升到了 75%, 说明  $\text{CNT}/\beta$ - $\text{AgVO}_3$  光催化材料对可见光的吸收较之本体明显增强。对于结晶半导体, 其禁带宽度可以利用吸收光谱公式:  $(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^n$ , 其中,  $\alpha$  为半导体的吸收系数;  $h\nu$  为光的频率:  $A$  为常系数, 通常取 1;  $n$  为整数, 它的值与半导体吸光跃迁特性有关, 通常直接能隙半导体材料的  $n$  值取 1/2, 间接型能隙半导体材料的取 2。 $\beta$ - $\text{AgVO}_3$  材料为直接能隙半导体材料, 颗粒的  $n$  值取 1/2;  $E_g$  为禁带宽度。由上述公式可估算出  $\beta$ - $\text{AgVO}_3$  系列光催化剂的禁带宽度, 以  $(\alpha h\nu)^2$  为纵坐标,  $h\nu$  为横坐标作图, 如图 3b 所示。估算出  $\beta$ - $\text{AgVO}_3$  和  $\text{CNT}/\beta$ - $\text{AgVO}_3$  的禁带宽度为 2.2eV 和 2.1eV, 说明 CNT 的引入有利于减小  $\beta$ - $\text{AgVO}_3$  的禁带宽度。

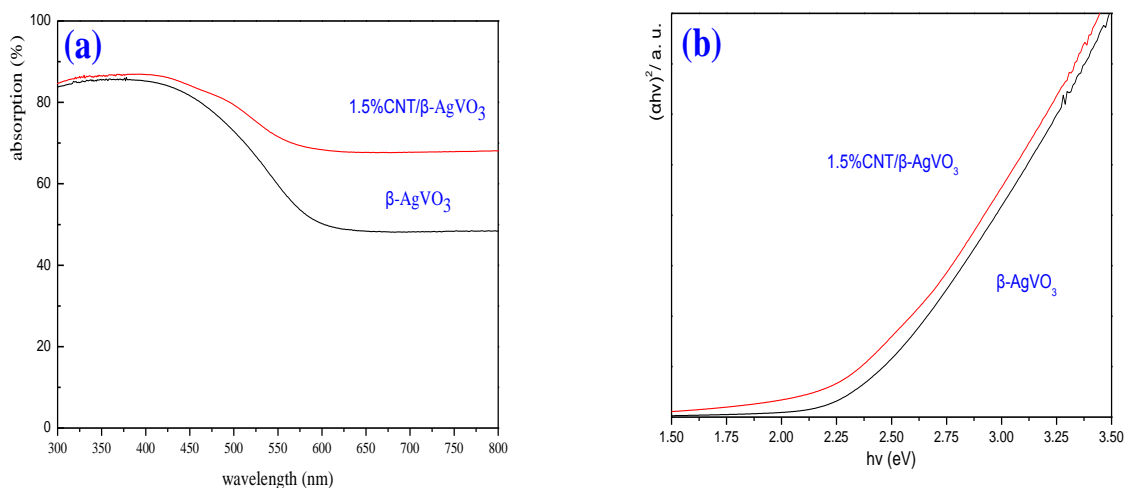


图 3 a) b) 分别为  $\beta$ - $\text{AgVO}_3$  和  $\text{CNT}/\beta$ - $\text{AgVO}_3$  (1.5wt%) UV-Vis 谱图和禁带宽度  
Fig.3 a) b)  $\beta$ - $\text{AgVO}_3$  and  $\text{CNT}/\beta$ - $\text{AgVO}_3$  (1.5 wt %) UV - Vis spectra and forbidden band width

### 4.4 光催化性能表征

由试验测量可以得知释放氧气的体积, 根据气态方程  $PV=nRT$ ,  $p$  是指理想气体的压强,  $V$  为理想气体的体积,  $n$  表示气体物质的量, 而  $T$  则表示理想气体的热力学温度; 还有一个常量:  $R$  为理想气体常数, 可以计算出生成氧气摩尔量, 如; 加入纯  $\beta$ - $\text{AgVO}_3$  时, 4h 后, 测量得出生成氧气的体积为

8ml,  $P=1.01 \times 10^5 \text{Pa}$ ,  $T=293\text{K}$ , 常数  $R=8.314 \text{Jmol}^{-1}\text{g}^{-1}$ , 计算可得知生成的氧气是  $280 \mu\text{mol}$ , 以其为纵坐标, 时间  $t$  为横坐标, 作图 4。从图中可知, 引入了 CNT1.5wt% 时光解水生成氧气的平均速率可达  $250 \mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$ , 而引入 CNT0.5wt% , 1wt% 生成氧气的平均速率分别为  $140 \mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$ ,  $210 \mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$ , 纯的  $\beta\text{-AgVO}_3$  光解水生成氧气的平均速率则只有  $70 \mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$ , 而当引入量超过 1.5wt% 时, 对氧气的生成速率没有大的影响。由此可以说明: CNT 的附载有利于增强纯  $\beta\text{-AgVO}_3$  光解水析氧活性, 当附载量为 1.5wt% 时, 可大幅度提高  $\beta\text{-AgVO}_3$  光解水析氧能力。

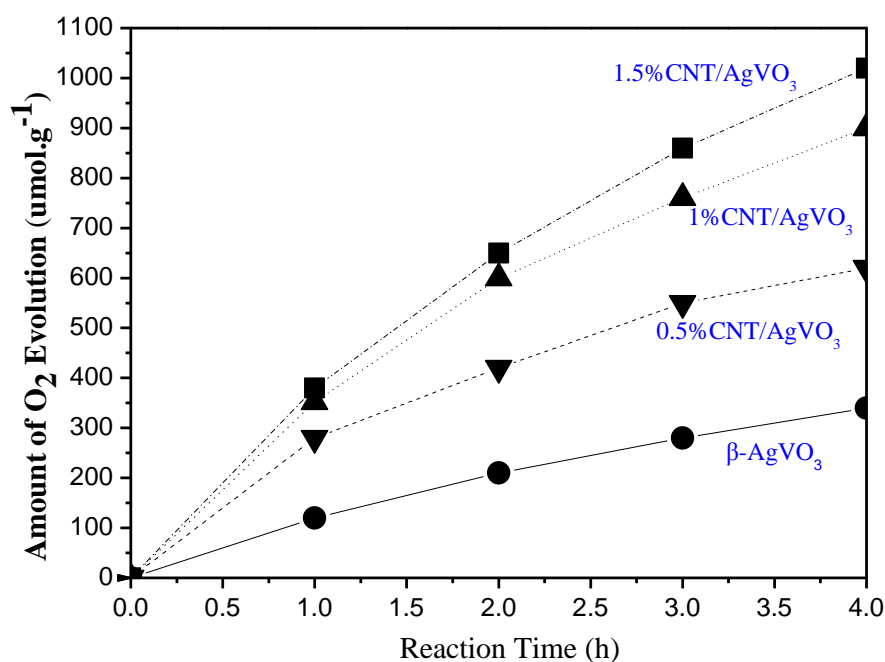


图 6 x% CNT/AgVO<sub>3</sub> (x=0, 0.5, 1, 1.5,) 催化剂光解水析氧性能与光照时间关系图

Fig. 6 Dependence of O<sub>2</sub> evolution performance on irradiation time over x% CNT/AgVO<sub>3</sub> (x=0, 0.5, 1, 1.5,)

## 5 结 论

以偏钒酸铵和硝酸银为原料，采用水热法制备出单斜结构  $\beta\text{-AgVO}_3$  纳米棒，并在  $\beta\text{-AgVO}_3$  粉体颗粒表面附着 CNT，制成 CNT/ $\beta\text{-AgVO}_3$  异质结光催化剂，借助 XRD，TEM，UV-vis 等手段对样品进行了表征，讨论了 CNT 附载量对  $\beta\text{-AgVO}_3$  光催化析氧活性的影响。结果表明：

（1）所制备的  $\beta\text{-AgVO}_3$  粉体禁带宽度为 2.2eV；

（2）少量 CNT 可与  $\beta\text{-AgVO}_3$  纳米棒形成异质结光催化剂，在可见光模拟系统中 CNT 能显著提高  $\beta\text{-AgVO}_3$  光催化析氧活性；

（3）当 CNT 附载量为 1.5(wt)% 时， $\beta\text{-AgVO}_3$  光解水析氧速率可达到  $250\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$  左右。

## 6 经济分析

### 6.1 单位样品的原材料成本核算

#### 6.1.1 样品单价表

6.1.1 samples unit price table

名称	规格	单价
偏钒酸铵	100g/瓶	0.58/g
硝酸银	100g/瓶	3.10/g
碘酸钾	100g/瓶	0.45/g

由上图可计算原材料成本总值  $0.58+3.10+0.45=4.44$  元/g。

### 6.2 消耗计算

折合能耗,其水电折旧,及碳纳米管消耗,总值约为 560 元。

### 6.3 利润计算

由市场价可知偏钒酸银价格为 18 元/g,  $560/13.5$  约为 42g 左右,即一次性制备 42g 则无亏损,以每克 13.5 元为纯利润,制的越多则收益越高。

## 7 致 谢

时光飞逝，转眼间四年的大学生活即将结束，在这期间感慨良深，在这年里，我的学习和生活充实而有意义，给我的人生历程增添了一份浓厚色彩。期间有缘结识了许多师长、学长和朋友，对我的学习和生活提供了点滴滴的帮助，在此一并表示感谢。

本论文能顺利完成，离不开我的导师赵学国博士的悉心指导。实验方案的设计、实验中遇到问题的解决以及论文的写作与修改的过程中，赵老师都给予了我无数的帮助，倾注了大量的心血，在此我要由衷地感谢赵老师。赵老师渊博的学识、严谨的治学态度、崇高的敬业精神、求实创新的科研精神、卓越的学术见解和踏实的工作作风都是我学习的榜样。从尊敬的恩师身上，我不仅学到了扎实、宽广的知识，也学到了做人的道理。老师对我的谆谆教诲，我将永记于心，这将是我今后在工作和学习道路上不断千金的宝贵财富。

感谢无非老师给与的帮助！

最后，向审阅我论文的全体老师们致以衷心的感谢！

2014 5 20



## 8 参 考 文 献

- [1]Fujishima, AKira. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[j].Nature,1972,238:37-38
- [2]irie h ,maruyama y ,hashmoto k. Ag<sup>+</sup> and pb<sup>2+</sup>-doped SrTO<sub>3</sub> photocataiysis.a correlation between band structure and photocatalytic activty.j.phys chem.c,2007,111:1847-1852
- [3]陈俊水.纳米二氧化钦光催化及其在污水处理与分析检测中的应用研究[D].华东师范大学,2004
- [4]Jenny B, Pichat P. Determination of the actual photocatalytic rate of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>decomposition over suspended TiO<sub>2</sub>[J]. Langmuir, 1991, 7: 947-954.
- [5]Wu D Y, Long M C, Cai W M, et al. Low temperature hydrothermal synthesis of N-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst with high visible-light activity[J]. J Alloy Compd, 2010, 502: 289-294.
- [6]Li H Y, Wang D J, Fan H M, et al. Synthesis of highly efficient C-doped TiO<sub>2</sub>photocatalyst and its photo-generated charge-transfer properties[J]. J Colloid Interf Sci, 2011, 354: 175-180.
- [7]Sun Y P, Thornton J M, Morris N A, et al. Photoelectrochemical evaluation of undoped and C-doped CdIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin film electrodes[J]. Int J Hydrogen Energ, 2011, 36(4): 2785-2793
- [8]Wu G S, Chen A C. Direct growth of F-doped TiO<sub>2</sub> particulate thin films with high photocatalytic activity for environmental applications[J]. J Photoch Photobio A, 2008, 195: 47-53.
- [9]Bangkedphol S, Keenan H E, Davidson C M, et al. Enhancement of tributyltin degradation under natural light by N-doped TiO<sub>2</sub>photocatalyst[J]. J Hazard Mater, 2010, 184: 533-537.
- [10]Choi W, Termin A, Hoffmann M R. The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO<sub>2</sub>: correlation between photoreactivity and charge-carrier

- recombination dynamics[J]. J Phys Chem, 1994, 98: 13669-13679.
- [11]朱启安,王树峰,陈万平,等. Li<sup>+</sup>掺杂纳米 TiO<sub>2</sub> 的制备及其光催化性能研究[J]. 感光科学与光化学, 2007, 25(5): 340-349.
- [12]Fu X L, Tang W M Ji L et al. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite photocatalyst: preparation, characterization, and the role of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[J]. Chem Eng J, 2012, 180: 170-177.
- [13] 焦玉珠,杨晓,邓子峰,等. 沉积贵金属 Pt 的 Pt/TiO<sub>2</sub> 膜利用可见光催化降解苯酚[J]. 环境科学, 2011, 30(5): 970-975.
- [14]Kang M G, Han H E, Kim K J .Enhanced photodecomposition of 4-chlorophenol in aqueous solution by deposition of CdS on TiO<sub>2</sub>[J]. J Photochem Photobiol A, 1999, 125: 119-125.
- [15]kurati K K, Vital A, Dellemann J P, et al. Flame-made WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> nanoparticles: Relation between surface acidity, structure and photocatalytic activity[J]. Appl Catal B-Environ, 2008, 79: 53-62.
- [16]柳清菊,吴兴惠,刘强,等. TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合光催化超亲水性薄膜的研究[J]. 功能材料, 2003, 34(2): 224-228.
- [17]姚常浩,屈宜春,井立强. 小粒子尺寸纳米 LaFeO<sub>3</sub> 的制备、表征及催化性能[J]. 黑龙江大学学报, 2011, 2(4): 53-56.
- [18]马晨霞,叶红齐,唐新德,等. 溶胶-凝胶法制备废水处理用光催化剂 Sm<sub>2</sub>InNbO<sub>7</sub>[J]. 化工环保, 2010, 30(4): 360-363.
- [19] 胥利先,马重芳,桑丽霞,等. 高效可见光光催化分解水制氢催化剂 InVO<sub>4</sub>/CNTs[J]. 催化学报, 2007, 28(12): 1083-1086.

