

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

Au 改性纳米 TiO₂ 材料对 NPE-10 光催化降解的活性

冯春波 杜志平* 赵永红 台秀梅 李秋小

(中国日用化学工业研究院, 太原 030001)

摘要 以钛酸四丁酯和氯金酸为原料, 通过溶胶-凝胶法制备了 Au 掺杂的纳米 TiO₂ 光催化剂粉体, 并用 XRD、BET、XPS 和固体紫外可见吸收光谱等技术对其晶相结构、比表面积、表面组成及紫外可见光响应范围进行了表征, 对其光催化降解非离子表面活性剂壬基酚聚氧乙烯醚(NPE-10)的活性进行了考察. 结果表明, 掺杂的 Au 在纳米 TiO₂ 粉体材料中可能以两种形态存在, 即以 Au³⁺离子形式替代 Ti⁴⁺进入 TiO₂ 晶格和以 Au 原子态形式暴露于粉体表面. 前者使 TiO₂ 在 480~650 nm 出现了更强的光吸收; 后者中处于表面原子态的 Au 又会成为光生电子的受体, 有效地避免了光生电子空穴对的复合. 通过对掺杂量及处理温度的优化, 在 $n_{Au^0}/n_{Ti^{4+}}=0.005$, 500 °C 煅烧的条件下可以制得具有较高的光催化活性的 Au/TiO₂ 粉体. 对 NPE-10 的光催化氧化试验显示, 日光照射 4 h 后降解效率可以达到 91.8%; 而未改性的纳米 TiO₂, 在同样条件下, NPE-10 的光催化降解效率仅能达到 50.2%, 商品 Degussa P-25 也只能达到 66%.

关键词: Au/TiO₂, 溶胶-凝胶法, 可见光响应, 光催化降解, 壬基酚聚氧乙烯醚(NPE-10)

中图分类号: O643

Photocatalytic Activity of Au Modified Nano-TiO₂ for NPE-10 Degradation

FENG, Chun-Bo DU, Zhi-Ping* Zhao, Yong-Hong TAI, Xiu-Mei LI, Qiu-Xiao

(China Research Institute of Daily Chemical Industry, Taiyuan 030001)

Abstract The Au modified nanosized titanium oxide (TiO₂) powders were prepared by sol-gel route at ambient temperature using Ti(OC₂H₅)₄ and HAuCl₄ as raw materials. The as-prepared samples were analyzed by XRD, BET, XPS and UV-Visible absorption spectra technique. Photodegradation for non-ionic surfactant nonylphenyl poly(oxyethylene) ethers (NPE-10) was carried out in air-equilibrated Au/TiO₂ suspensions. The results suggested that the conformation of Au in the TiO₂ composite was largely dependent on the concentration of HAuCl₄ during the preparation and the Au/TiO₂ heat-treated temperature. The doped Au may take the place of Ti⁴⁺ in the lattices of TiO₂ as Au³⁺ or exist at the surface of TiO₂ particles as atoms. The former may contribute to light adsorption range from 480 to 650 nm, the later may become the acceptor of photoinduced e⁻ leading to a decrease of e⁻/h⁺ recombination. The preparation parameters were optimized by means of NPE-10 degradation. The optimized catalyst was obtained at Au/Ti molar ratio of 0.005 and calcined at 500 °C. The degradation rate of NPE-10 could be up to 91.8% after irradiated 4 h in sunlight compared to 66% for the rate of TiO₂-P-25 and 50.2% for the rate of undoped TiO₂.

Keywords: Au/TiO₂, Sol-gel method, Visible light response, Photocatalytic degradation, NPE-10

近年来, 半导体光催化技术在环境保护中的应用引起了人们的广泛关注, 该技术因能耗低、氧化能力**力强**、反应条件温和以及无二次污染等优点而具有广阔的应用前景^[1-3]. 在众多半导体光催化剂中, TiO₂

Received: January 19, 2006; Revised: March 17, 2006. *Correspondent, E-mail: cridci_fcb@163.com ; Tel: 0351-4084691.

山西省国际合作项目(051012)资助

是比较理想的材料之一,但其对太阳能的利用率和量子效率低是步入环境工业应用前需要解决的难题.为此,人们对TiO₂进行了大量的改性研究^[2-9].其中,用贵金属掺杂修饰被认为是比较有效的方法之一.贵金属和半导体具有不同的费米能级,会在金属-半导体界面上形成 Schottky 能垒,成为光催化中阻止电子-空穴复合的电子陷阱^[7].现有文献报道的贵金属掺杂多为 Pt^[8-9]和 Ag^[10-11],对掺 Au 的报道多为表面沉积方面的研究^[12].

本文采用溶胶-凝胶法将不同用量 Au 离子引入纳米 TiO₂ 晶相中,并在不同煅烧温度下处理后得到样品.对不易生物降解并且降解中间体具有雌激素效应^[13]的非离子表面活性剂壬基酚聚氧乙烯醚(NPE-10)的光催化降解性能进行了考察,初步解释了造成不同条件下制备的粉末样品光催化性能差异的原因.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备和表征

在 25 mL 无水乙醇中加入 4.5 mL 冰醋酸,一定量氯金酸(HAuCl₄·4H₂O)(AR,上海新高化学试剂有限公司)溶于微量去离子水中,并加入以上混合溶液中形成溶液 A; 20 mL 钛酸四丁酯 (CP,天津市化学试剂一厂)溶于 25 mL 无水乙醇中形成溶液 B.磁力搅拌,避光条件下将溶液 A 逐滴加入溶液 B 中,高氯酸调节 pH 至 2±0.3,固定反应温度为 25 °C,搅拌约 30 min; 停止搅拌后,避光陈化,真空 60 °C 下干燥 10 h,研磨后在 400、500、600、700 °C 下煅烧 5 h 后使用. Au 的用量按 $n_{\text{Au}^{3+}}/n_{\text{Tl}^{4+}}$ 分别为 0、0.002、0.005、0.008 和 0.012 添加,所得样品分别记为 y-x-S(x=400、500、600、700 °C; y=0、0.002、0.005、0.008、0.012; S=sample).

采用 Rigaku D/MAX-RB 型 X 射线衍射仪(Cu K_α 辐射, λ=0.1540 nm, 加速电压 40 kV, 加速电流 50 mA, 扫描速率为 4(°)·min⁻¹)表征样品的晶相结构.用 Micrometecs ASAP 2010 型自动物理吸附仪在液氮温度下测定材料的 N₂ 吸附-脱附等温线以确定比表面积.在 Shimadzu UV-240 PC 紫外可见扫描分光光度计上表征复合材料的紫外可见吸收光谱.表面组成用英国 KRATOS 公司 XSAM 800 型 X 射线光电子能谱测试(真空度 2×10⁻⁷ Pa, Mg K_α, 1253.6 eV, 电压 12 kV, 电流 16 mA).

1.2 NPE-10 光催化降解反应

光催化降解反应在自制的 200 mL 无色透明 Pyrex 玻璃反应器中,磁力搅拌下进行,光照面积约 38.5 cm².将 1.0 g·L⁻¹ 纳米 Au/TiO₂ 粉体加入到盛有 100 mL 浓度为 50 mg·L⁻¹ 的非离子表面活性剂 NPE-10 (纯度 ≥ 99%, 北京翰林大信化学试剂有限公司)溶液的上述反应器中.为使催化剂表面达到吸附平衡,在无光照下先搅拌 30 min,然后置于室外太阳光照射进行反应,同时用 JD-3 型数字式照度计(上海嘉定仪表厂)测定太阳光强度.每隔 1 h 取样 5 mL,放入高速离心机中离心分离 (转速 12000 r·min⁻¹) 20 min.取上层清液,用 UV-1600 型分光光度计(北京瑞利公司)测定 NPE-10 溶液吸光度,检测波长为 224 nm^[14].降解率(P)按(1)式计算,其中 λ₀ 为 NPE-10 溶液初始吸光度值; λ_t 为光降解 t 小时后溶液的吸光度值.

$$P = \frac{\lambda_0 - \lambda_t}{\lambda_0} \times 100\% \quad (1)$$

以上光催化反应实验是在 2005 年 4~5 月份晴天进行的,测试时间段为 9:00~15:00.实验时的平均照度约为 8200 Lx,照度最大值出现在上午 10:20 左右,所有对比样品在同一时间进行测试,保证了实验的可比性.

2 结果与讨论

2.1 光催化活性评价

图 1 为 500 °C 热处理条件下添加不同量 Au 所得光催化剂对 NPE-10 的光催化降解率曲线.可以看出,各样品光催化 NPE-10 降解效率随 $n_{\text{Au}^{3+}}/n_{\text{Tl}^{4+}}$ 比

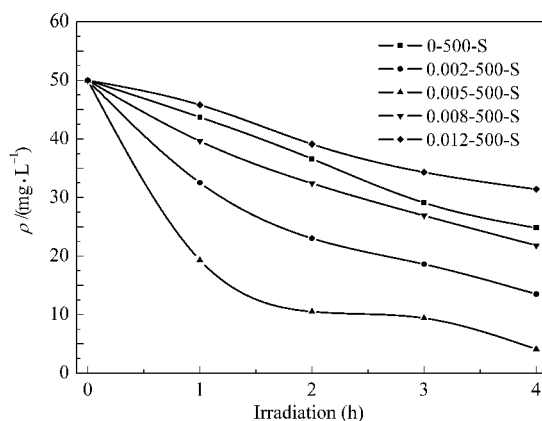


图 1 不同 Au 用量 Au/TiO₂ 粉体的悬浮液中 NPE-10 的光催化降解

Fig.1 Photocatalytic degradation of NPE-10 with different nanometer Au/TiO₂ powders

T=500 °C; $n_{\text{Au}^{3+}}/n_{\text{Tl}^{4+}}=0, 0.002, 0.005, 0.008, 0.012$

值由 0 增加到 0.012, 呈先升高后降低的变化趋势, 4 h 后降解效率分别为 50.2%、73.0%、91.8%、56.4% 和 37.2%。与未掺金样品 0-500-S 比较, 0.005-500-S 降解效率提高了 41.6%, 而 0.012-500-S 下降了 13.0%, 说明适量 Au 掺入可使光催化剂的活性大大提高, 但过量的 Au 用量(0.012-500-S)反而使活性降低。

煅烧温度对光催化剂的活性有显著的影响。从图 2 可以看出, 在 $n_{\text{Au}^{3+}}/n_{\text{Ti}^{4+}}=0.005$ 的情况下, 各样品光催化 NPE-10 降解效率随处理温度由 400 °C 增加至 700 °C, 亦呈先升高后降低的变化趋势, 降解效率分别达到了 83.6%、91.8%、76.0% 和 61.0%。在 500 °C 下处理后样品的光催化性能最佳。与 Degussa P-25 光催化降解 NPE-10 的性能对比, 发现小于 600 °C 煅烧处理所得产品均具有优于或接近 P-25 产品的优良性能。观察降解曲线, 吸附平衡后悬浮液暴露于日光直接照射下, 初始 1 h 的反应速率既呈现明显的差别, 随着降解的进行, 溶液中 NPE-10 浓度降低, 反应速率下降, 与 Langmuir 吸附理论和质量作用定律相吻合。有关反应降解动力学尚需要更系统和深入的研究。

2.2 XRD 与 BET 测试结果

500 °C 煅烧温度下不同 $n_{\text{Au}^{3+}}/n_{\text{Ti}^{4+}}$ 比值纳米 Au/TiO₂ 样品 XRD 谱图示于图 3。可以看出, 所有样品晶型均为锐态矿型 TiO₂ 晶相 ($2\theta=25.3^\circ$ 、 37.8° 和 48.0°), 峰形相似, 谱图与 Au 的标准 XRD 谱对照可知, $n_{\text{Au}^{3+}}/n_{\text{Ti}^{4+}}=0.012$ 时(图 3(e))出现了 Au 物相的特征峰, 分别为 $2\theta=44.3^\circ$ 、 64.4° 和 77.4° , 与立方 Au 的 (200)、(220) 和 (311) 晶面对应; 而图 3(b)、(c) 和 (d) 的 XRD 衍射峰未见 Au 物相的特征峰, 原因可能是

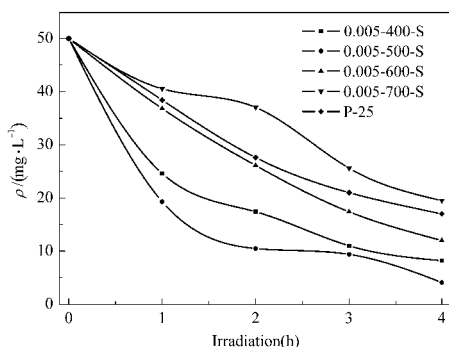


图 2 不同煅烧温度得 Au/TiO₂ 粉体的悬浮液中 NPE-10 的光催化降解

Fig.2 Photocatalytic degradation of NPE-10 with different heat-treated nanometer Au/TiO₂ powders

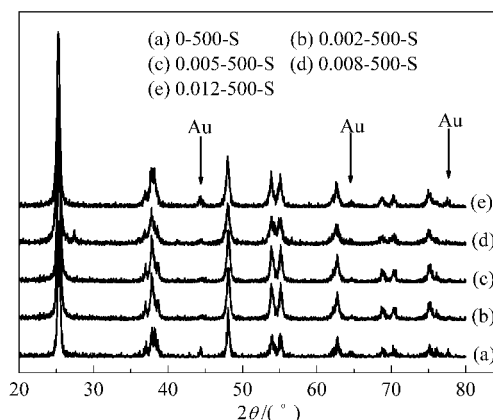


图 3 不同 Au 用量 Au/TiO₂ 样品的 XRD 谱

Fig.3 XRD patterns of Au/TiO₂ samples with different Au contents

Au 掺杂量较少而且 Ti⁴⁺(离子半径为 0.075 nm)与 Au³⁺离子半径(0.085 nm)较为接近, 使得 Au 以离子的形式替代 Ti⁴⁺进入到 TiO₂ 晶格中^[5], 纯 TiO₂ 和 Au/TiO₂ 样品的各衍射峰位没有明显的变化。以 [101] 峰 ($2\theta=25.3^\circ$) 用 Scherrer 公式可计算晶体粒度 d :

$$d = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2)$$

式中 λ 为所用 X 射线的波长, β 为 XRD 衍射峰的半高宽, 校正方程为

$$\beta = (B^2 - b^2)^{1/2} \quad (3)$$

得出纯 TiO₂ 样品的晶粒度(50 nm)比 Au/TiO₂ 样品晶粒度(42 nm)约大 8 nm。可能的解释是由于在同样的制备条件下, Au 离子进入到凝胶粉的三维网络空间的链状结构中取代 Ti 离子, 使得原来网状结构的延续性得到了破坏, 从而造成了在晶化过程中具有较小的晶粒度。Rothenberger 等人^[6]认为, 光生电子迁移到晶粒表面所需的时间与晶粒半径的平方成正比。据此, 对于晶粒尺寸小几个纳米的 TiO₂ 来说, 光生电子迁移到晶格表面的时间将大大缩短, 这意味着会有更多的光生电子迁移到表面参与氧化-还原反应。

图 4 为固定 $n_{\text{Au}^{3+}}/n_{\text{Ti}^{4+}}=0.005$ 时, 不同煅烧温度制得的纳米 Au/TiO₂ 粉体的 XRD 图谱。可以看出, 随着煅烧温度的升高, 峰形宽化减弱, 尖锐化趋势增强。以公式(2)和(3)计算样品的晶粒度呈逐渐增大的趋势(见表 1)。可能因为煅烧温度高于 500 °C 后样品团聚现象严重, 引起粒径增大较快, BET 测定表明, 比表面积也有逐渐减小的趋势, 最终会引起降解实验中催化剂与污染物的接触面积减小及对光的吸收效率大大降低, 成为光催化性能下降的主要原因之

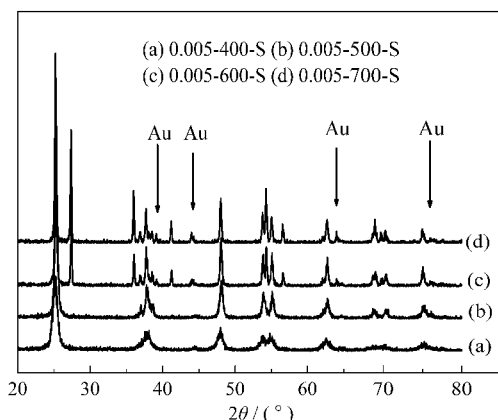


图4 不同处理温度所得 Au/TiO₂ 样品的 XRD 谱
Fig.4 XRD patterns of Au/TiO₂ samples with different heat-treated temperatures

表1 样品的比表面积

Table 1 Specific surface areas of the samples

Sample	0.005-400-S	0.005-500-S	0.005-600-S	0.005-700-S
$S/(m^2 \cdot g^{-1})$	47.2	44.9	16.4	0.7
d/nm	34	42	68	109

一. 600 °C左右煅烧样品即发生了锐钛矿型向金红石型晶相的转变(图4(c)), 温度继续升高转变加剧, 并出现了四处特征明显的 Au 物相的衍射峰, 而图4(a)和(b)的 XRD 衍射峰未见 Au 物相的特征峰; 可能是由于在避光条件下, Ti(OC₄H₉)₄ 通过水解和缩合形成 Ti-O-Ti 的网络式凝胶, 金盐以 [AuCl₄]⁻ 配位体的形式溶解在凝胶结构中. 由于 $E(Au^{3+}/Au^0)=1.42$ V 的标准电极电势较高, Au³⁺ 具有很强的极化性能和化学反应活性, 所以在高温 (≥ 600 °C) 煅烧过程中, Au³⁺ 更容易从水解形成的 Ti-OH 的 -OH 基团上获得电子而被还原成 Au⁰. 使 Au⁰ 以纳米团簇形式存在, 故而 XRD 谱图出现其衍射峰^[17].

2.3 固体紫外可见吸收光谱

为确定纳米 Au/TiO₂ 粉体的光吸收特性, 在 300~700 nm 波长范围内测定了其 UV-Vis 吸收光谱. 图5是 $n_{Au^{3+}}/n_{Ti^{4+}}=0.005$ 时不同温度煅烧样品与纯 TiO₂ 样品的 UV-Vis 吸收光谱. 由图可见, 掺 Au 样品在可见光区(480~650 nm)具有显著吸收, 吸收峰较宽. 可能是由于 Au³⁺ 离子对 TiO₂ 的掺杂或者表面 Au 微晶的等离子体共振吸收所引起^[18-19]. 随着煅烧温度由 400 °C 增加到 600 °C, UV-Vis 吸收强度逐渐减弱(图5曲线(1)到(3)). 这是由于煅烧温度升高, 粒子团聚现象加剧, 降低了 TiO₂ 对光的利用率, 部分 TiO₂ 就得不到光的有效激发, 这与 XRD 和 BET 所得结果一致. 也可能就是高煅烧温度处理所得样品其光催化 NPE-10 降解活性有所下降的原因之一. 而对

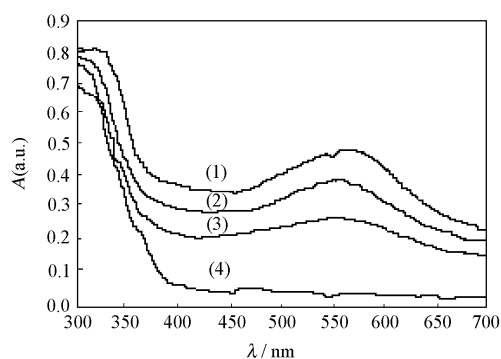


图5 不同处理温度所得 Au/TiO₂ 粉体的 UV-Vis 吸收光谱
Fig.5 The UV-Vis absorption spectra of Au/TiO₂ powders with different heat-treated temperatures

(1) 0.005-400-S (2) 0.005-500-S (3) 0.005-600-S (4) 0-500-S

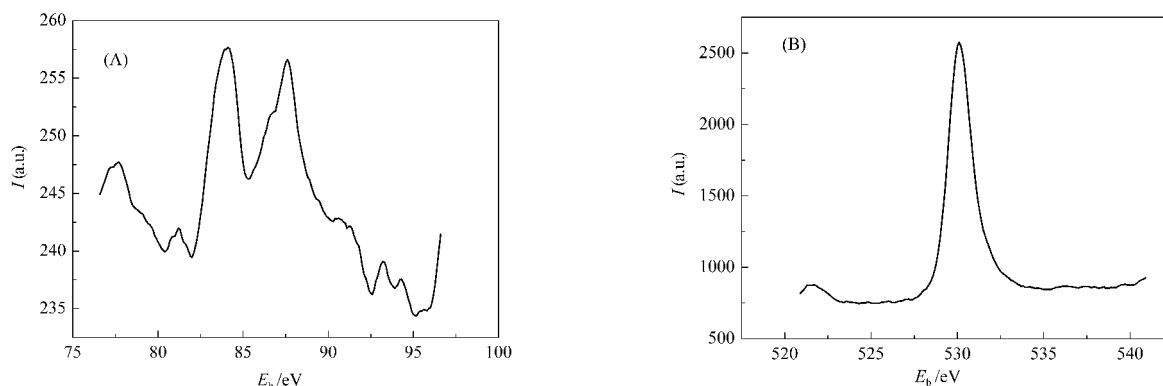
于图5曲线(4)(纯 TiO₂ 粒子)来说, 对应带隙宽度约为 3.2 eV, 所以谱图上仅出现小于 387.5 nm 的吸收峰.

2.4 XPS 测试结果

用 XPS 对 0.005-500-S 复合材料粉体中典型元素的化学结合状态进行了分析. 图6是其中 Au4f(图6(A))和 O1s(图6(B))的 XPS 谱. Au4f_{7/2} 结合能为 84.0 eV 和 87.9 eV, 与文献[20]报道的 Au(0)和 Au(III)的结合能相符合, 说明 TiO₂ 晶格中确有 Au³⁺ 存在, 也证明了粒子表面存在有微量的 Au⁰. 井立强等人^[21]用在 TiO₂ 表面沉积 Au 的方法制备了 Au/TiO₂ 复合催化剂, 研究表明, 在 TiO₂ 表面形成了 Au⁰ 微晶有利于电子的富集, 既有效地减少电子与空穴的表面复合, 又可以在空间上将氧化过程和还原过程分隔开来. 依此结论, 溶胶-凝胶法一方面可以引入 Au 部分地替代 Ti 离子进入 TiO₂ 晶格, 另一方面也可部分地在表面以 Au⁰ 微晶存在, 成为电子空穴对复合的陷阱.

图6(B)中 O1s 的峰有轻微的不对称, 为晶格氧(530.0 eV). Au³⁺ 替代 Ti⁴⁺ 后, 提高了 TiO₂ 晶格内部及表面氧空位, 由于氧空位带正电荷, 所以多的氧空位含量相应地减少了自由电子的含量; 同时, 表面氧空位含量的增加有利于氧在表面的吸附, 提高了电子与表面吸附物质的氧化反应, 即增加了界面电子的迁移速率, 从而使 TiO₂ 表面产生更多的 ·OH 和 ·O₂⁻, 大大提高了 TiO₂ 的光催化活性. 故这种复合型 Au/TiO₂ 催化剂既有利于抑制表面复合过程, 在空间上还有利于实现氧化过程和还原过程的分离, 并且内部 Au 离子的存在, 也使其更加容易被可见光激发.

一般来说, TiO₂ 作为 n 型半导体, 它的 Fermi 能级比 Au 的 Fermi 能级高^[22](Au 的功函数为 5.0 eV^[23], 而

图6 0.005-500-S 的 Au_{4f}(A)和 O_{1s}(B)的 XPS 谱Fig.6 XPS spectra of Au_{4f}(A) and O_{1s}(B) for sample of 0.005-500-S

TiO₂ 的功函数为 3.87 eV^[24], 当掺杂 Au 与 TiO₂ 接触时, 半导体的能带将会向上弯曲. 光生电子会从半导体向 Au 迁移, 一直到二者的 Fermi 能级相等为止^[7]. 另外, 转移到金属粒子表面的光生电子又会被水中溶解的氧化物所捕获, 发生作用生成 HO₂[·] 和 O₂^{·-} 等活性氧类, 再经过一系列反应, 生成具有强氧化性的活性羟基 HO₂[·]. HO₂[·] 活性很高, 通常被认为是光催化反应体系中主要的氧化剂^[2], 这一过程极大地增加了 TiO₂ 的光催化活性.

3 结论

通过对溶胶-凝胶法制备纳米 Au/TiO₂ 光催化剂的研究发现, 不同 Au 掺杂量和煅烧温度是影响其在水溶液中光催化降解非离子表面活性剂 NPE-10 的主要因素. 在 Au³⁺ 的掺杂量和煅烧温度分别为 $n_{\text{Au}^{3+}}/n_{\text{Ti}^{4+}}=0.005$ 和 500℃ 时, 所制备的纳米 Au/TiO₂ 光催化剂可以获得最佳光催化性能. XRD、BET、XPS 和 UV-Vis 吸收光谱表征结果表明, 此时 TiO₂ 为锐钛矿型结构, 比表面积与 Degussa P-25 TiO₂ 相近, Au 元素分别以原子态和三价离子态存在于 TiO₂ 构型中, 且在可见光区产生了较强的吸收.

References

- Fujishima, A.; Honda, K. *Nature*, **1972**, *238*: 37
- Carp, O.; Huisman, C. L.; Reller, A. *Progress In Solid Chemistry*, **2004**, *32*: 33
- Robert, D.; Malato, S. *The Science of the Total Environment*, **2002**, *291*: 85
- Choi, W. Y.; Termin, A.; Hoffmann, M. R. *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*: 13669
- Linsebigler, A. L.; Lu, G. Q.; Yates, J. T. *Chem. Rev.*, **1995**, *95*: 735
- Lee, J.; Choi, W. Y. *Environ. Sci. Technol.*, **2004**, *38*: 4026
- Wu, Y. *Catalytic chemistry*. Beijing: Science Press, 2000.1324
- 吴越. *催化化学*. 北京: 科学出版社, 2000, 1324
- Li, J. J.; Li, D. X.; Li, Q. L. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2001**, *17*: 278 [李建军, 李东旭, 李庆霖. *物理化学学报(Wuli Huaxue Xuebao)*, **2001**, *17*: 278]
- Bamwenda, G. R.; Tsubota, S.; Haruta, M. *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, **1995**, *89*: 177
- Liu, Y.; Liu, C. Y.; Rong, Q. H.; Zhang, Z. *Applied Surface Science*, **2003**, *220*: 7
- Naoi, K.; Ohko, Y.; Tatsuma, T. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*: 3664
- Zanella, R.; Giorgio, S.; Henry, C. R.; Louis, C. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*: 7634
- Swisher, R. D.; *Surfactant biodegradation*. S2 Ed, New York: Marcel Dekker Inc., 1987
- Hidaka, H.; Ihara, K.; Fujita, Y.; Yamada, S. *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, **1988**, *42*: 375
- Li, F. B.; Li, X. Z. *Applied Catalysis A: General*, **2002**, *228*: 15
- Rothenberger, G.; Moser, J.; Gratzel, M.; Serpone, N.; Sharma, D. K. *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*: 8054
- Chen, Y. X.; Liu, W. M.; Zhang, P. Y.; Shao, S. J. *Chem. J. Chin. Univ.*, **2002**, *8*: 1574 [陈云霞, 刘维民, 张平余, 邵士俊. *高等学校化学学报(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2002**, *8*: 1574]
- Li, X. Z.; Li, F. B. *Environ. Sci. Technol.*, **2001**, *35*: 2381
- Deki, S.; Ko, H. Y. Y.; Fujita, T.; Akamatsu, K.; Mizuhata, M.; Kajinami, A. *Eur. Phys. J. D*, **2001**, *16*: 325
- Pifani, M.; Giannimi, C.; Tapfer, L. *Chem. Mater.*, **2001**, *13*: 1533
- Jing, L. Q.; Li, X. Q.; Wang, B. Q.; Xin, B. F.; Fu, H. G.; Wang, D. J.; Cai, W. M. *Chin. J. Catal.*, **2005**, *26*(3): 189 [井立强, 李晓倩, 王百齐, 辛柏福, 付宏刚, 王德军, 蔡伟民. *催化学报(Cuihua Xuebao)*, **2005**, *26*(3): 189]
- Wood, A.; Giersig, M.; Mulvaney, P. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105*: 8810
- Mao, L. Q.; Feng, C. X.; Jin, Z. S.; Zhang, Z. J.; Dang, H. X. *Photographic Science And Photochemistry*, **2005**, *23*(1): 61 [毛立群, 冯彩霞, 金振声, 张治军, 党鸿辛. *感光科学与光化学(Guangxue Kexue Yu Guang Huaxue)*, **2005**, *23*(1): 61]
- E, L.; Xu, M. X. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, **2004**, *32*(12): 1539 [鄂磊, 徐明霞. *硅酸盐学报(Guisuanyan Xuebao)*, **2004**, *32*(12): 1539]