

# Preparation and Catalytic Degradation of Methyl Orange on Aluminium Ion Doped Neodymium Zirconate Nanocrystals\*

Yunshan Bai<sup>1,2</sup>, Jianchun Bao<sup>1</sup>, Lude Lu<sup>1#</sup>

<sup>1</sup>Key Laboratory for Soft Chemistry and Functional Materials of Ministry of Education, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing

<sup>2</sup>Institute of Applied Chemistry, Yancheng Institute of Technology, Yancheng  
Email: ysbai\_njust@163.com, baojianchun@njnu.edu.cn, #lulude@mail.njust.edu.cn

Received: Jan. 23<sup>rd</sup>, 2013; revised: Mar. 2<sup>nd</sup>, 2013; accepted: Mar. 5<sup>th</sup>, 2013

Copyright © 2013 Yunshan Bai et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

**Abstract:** Cubic pyrochlore type aluminium ion doped neodymium zirconate nanocrystals were prepared by salt-assistant gly combustion method (SGCM) with zirconium nitrate, aluminum nitrate and neodymium nitrate as raw materials, glycine as the incendiary agent and inorganic salt as solvent and dispersant. The products were characterized by XRD, TEM, HRTEM, High-resolution electron microscopy, FT-IR and Raman spectrum. The results showed that neodymium ions were partially substituted by aluminium ions, while maintaining the original pyrochlore structure. The obtained nano particles had a perfect crystal structure and good dispersion. Single phase  $Nd_{2-x}Al_xZr_2O_7$  nanocrystals already fully formed with the heat treatment temperature in 700°C. The obtained nanocrystals were consisted of spheroidal particles with the average grain size of 10 - 30 nm. According to the Scherrer formula, the calculated mean grain size is 14.5 nm. The crystal plane distance from the (222) plane in the photo of transmission electron microscopy is 0.305 nm, which is consistent with the theoretical calculated value. The catalytic activity of the composite product is determined by the reaction speed of photocatalytic degradation of methyl orange. It is detected that compared to  $Nd_2Zr_2O_7$ , the doping of  $Al^{3+}$  can obviously improve its catalytic performance. When  $n_{Al}:n_{Nd} = 1:19$ , it has the strongest catalytic activity.

**Keywords:** Salt-Assistant Gly Combustion Method;  $Nd_{2-x}Al_xZr_2O_7$ ; Pyrochlore; Methyl Orange; Photocatalytic

## 铝掺杂锆酸钕纳米晶的制备以及对甲基橙的催化降解\*

柏云杉<sup>1,2</sup>, 包建春<sup>1</sup>, 陆路德<sup>1#</sup>

<sup>1</sup>南京理工大学软化学与功能材料教育部重点实验室, 南京

<sup>2</sup>盐城工学院应用化学研究所, 盐城

Email: ysbai\_njust@163.com, baojianchun@njnu.edu.cn, #lulude@mail.njust.edu.cn

收稿日期: 2013年1月23日; 修回日期: 2013年3月2日; 录用日期: 2013年3月5日

**摘要:**以硝酸锆、硝酸铝和硝酸钕作为原材料, 甘氨酸水溶液和无机盐作为溶剂和分散剂, 通过盐助甘氨酸溶液燃烧法(salt-assistant gly combustion method, SGCM)制备了具有立方晶系的烧绿石型铝掺杂锆酸钕纳米晶。产物经 X-射线粉末衍射、透射电镜、高分辨电子显微镜、傅里叶变换红外光谱以及拉曼光谱表征。结果表明: 钕离子被铝离子部分替代而保持原有烧绿石结构, 制得的纳米粒子具有较完美的晶体结构, 分散性较好, 热处理温度在 700°C 时单一相的  $Nd_{2-x}Al_xZr_2O_7$  纳米晶已完全形成; 所制得的纳米晶由平均粒径为 10~30 nm 的球状粒子组成, 根据 Scherrer 公式计算出的平均粒径为 14.5 nm; 从透射电镜照片的(222)面的晶面距为 0.305 nm, 与理论计算值一致。以光催化降解甲基橙为探针, 考察复合产物的催化活性。检测到相对于  $Nd_2Zr_2O_7$  而言,  $Al^{3+}$  的掺杂可以明显的提高它的催化性能, 当  $n_{Al}:n_{Nd} = 1:19$  时其催化活性最强。

\*资助信息: 国家自然科学基金资助项目(批准号 50972059)。

#通讯作者。

**关键词:** 盐助溶液燃烧法;  $\text{Nd}_{2-x}\text{Al}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ ; 烧绿石; 甲基橙; 光催化

## 1. 引言

无机纳米材料分为两个层次<sup>[1]</sup>, 即纳米超微粒子与纳米固体材料, 纳米超微粒子指的是粒子尺寸为 1~100 nm 的微粒; 纳米固体材料是指由纳米超微粒子经压制、烧结或溅射而成的凝聚态固体材料。研究表明, 当微粒尺寸小于 100 nm 时, 由于量子尺寸效应, 小尺寸效应, 表面及界面效应、宏观量子隧道效应, 材料的性能发生了很大变化: 熔点升高, 活性增大, 声、光、电、磁、热、力学等物理性能出现异常<sup>[2-4]</sup>, 目前此类纳米材料已成为材料科学领域研究的热点。纳米颗粒是一种极好的催化剂。由于纳米粒子尺寸小, 表面的体积分数较大、表面的化学键态和电子态与颗粒内部不同、表面原子配位不全, 导致表面的活性位置增加, 使它具备了作为催化剂的基本条件。而且纳米粒子作为催化剂有着许多优点。首先由于其粒径小, 具有高比表面、高比表面能的特点, 所以催化效率极高。其次, 纳米粒子生成的电子、空穴在到达表面之前, 大部分不会重新结合, 一次电子, 空穴能够达到表面的数量多, 则化学反应活性高。纳米材料表面形态研究指出, 随着粒径的减小, 表面光滑程度变差, 形成凹凸不平的原子台阶, 增了化学反应的接触面。近年来国际上对纳米微粒催化剂十分重视, 称之为第四代催化剂。利用纳米微粒高的比表面积和活性这种特性, 可以显著提高催化效率。

金属复合氧化物的物理化学性质除与金属元素种类有关外, 还与其粒子形貌、粒径尺寸及其分布、组分的能量状态、晶体结构、缺陷性质及其密度等有关, 而这些影响因素又与它们的制备方法紧密相关。因此, 通过材料的复合及制备方法的选择, 人们可以开发出综合性能远远高于相应的单一材料并能满足某些特定功能与用途的金属复合氧化物材料。烧绿石 (pyrochlore) 结构是形成最多的也是最重要的一类金属复合氧化物。烧绿石型化合物是一种复杂配位型的化合物, 通常烧绿石型氧化物可用通式  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  (A 和 B 分别为三价和四价金属离子) 来表示。一般来说, 按照离子半径和电中性原则替代 A, B 能和 O 形成各种化合物, 而保持原有烧绿石结构。通过改变 A 或 B

来得到所希望的材料, 借助这种同晶取代的特点, 制备相组成可控及具有良好分散性的纳米烧绿石型复合氧化物粉体对拓展烧绿石型复合氧化物应用领域具有重要意义。自 1972 年神奈川大学 Fujishima 和东京大学 Honda 发现  $\text{TiO}_2$  的光催化作用<sup>[5]</sup>以来, 作为光催化剂的半导体氧化物的制备及其光催化性能的研究已取得了很大进展。烧绿石型氧化物作为半导体光催化剂进行光降解有机物的研究已经日益受到重视。

稀土锆氧化物 ( $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , Ln = 稀土元素) 属于四价金属氧化物家族, 近些年来备受关注<sup>[6]</sup>。由于  $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  具有低热导电性、高热扩张系数及作为好的光催化材料, 主要研究集中在它的合成与性能方面<sup>[7]</sup>。 $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  的制备主要是通过固相反应<sup>[8]</sup>, 即金属氧化物作为反应物在高温下长时间煅烧。为缩短反应时间, 降低反应温度得到完美粒子, 前驱体法是合成纳米复合氧化物的典型策略<sup>[9]</sup>。本文通过盐助甘氨酸溶液燃烧法 (Salt-Assistant Gly Combustion Method, 简称为 SGCM)<sup>[10,11]</sup>, 合成了烧绿石型铝掺杂锆酸钪纳米晶, 甘氨酸水溶液作为溶剂和分散剂, 反应温度大幅降低, 并对其进行了一系列表征。

## 2. 实验部分

### 2.1. 仪器和试剂

采用德国 Bruker 公司的 Advance D8 型 X 射线粉末衍射仪 (XRD) 对产物进行物相分析和晶粒度估算, 使用 Cu 靶  $K_\alpha$  ( $\lambda = 0.1542 \text{ nm}$ ), 扫描范围  $20^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ ; 使用日本电子株式会社 (JEOL) JEM-2100 型透射电子显微镜 (TEM) 对样品的形貌及尺寸进行观察; 红外光谱采用 Vector-22 型傅立叶红外光谱仪检测, KBr 压片; 拉曼光谱实验在 Renishaw 公司的 Renishaw inVia Raman Microscope 型拉曼光谱仪上进行, 激光波长  $514.5 \text{ nm}$ , 光谱范围  $50 \sim 9000 \text{ cm}^{-1}$ , 粉末样品直接放在样品台上检测; 光催化甲基橙降解以日本岛津 UV-2550 测定紫外光谱得到。 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、甘氨酸和 KCl 均为分析纯试剂。

### 2.2. 实验方法

采用盐助甘氨酸溶液燃烧法 (SGCM), 以硝酸锆、

硝酸铝、稀土硝酸盐为原料, 通过控制燃料的量, 惰性盐的量, 以及惰性盐的种类, 在 700℃下成功制备了超细的分散好的铝掺杂锆酸钕纳米材料。反应温度比传统高温固相反应降低了 800℃左右。通过 XRD 和透射电镜等手段对所合成的产物进行了表征。

根据  $Nd_{2-x}Al_xZr_2O_7$  各元素的化学计量比, 首先将适当比例的甘氨酸溶于适量的去离子水中, 将适量的  $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  ( $Nd_2O_3$  溶于硝酸所得),  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ,  $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$  和无机盐(KCl), 依次加入甘氨酸的水溶液里, 放在温度设定为 60℃的电热板上溶解成透明溶液, 反应 2 小时, 之后加热至 110℃左右, 蒸发, 在此过程中粘稠液体膨胀、紧接着释放出气体, 迅速发生自蔓延溶液燃烧反应, 生成疏松的粉体, 燃烧所得粉体在不同的温度下煅烧, 所得的粉末用去离子水和无水乙醇洗涤, 过滤, 最后在 60℃干燥即得最终产物。其相应的反应流程列于图 1。

以光催化降解甲基橙为探针, 考察金属复合氧化物产物的催化活性。将 1 g 催化剂粉体加入 1 L 的 20 mg/L 的甲基橙溶液中, 超声振荡 2 分钟后转入光反应器中。开启旋转开关, 以 40 mL/min 速度鼓入空气。打开高压汞灯以后每隔一段时间取样, 离心分离取上层清液, 于 465 nm 处用日本岛津 UV-2550 测定紫外光谱的吸光度。根据公式:

$$d = (A_0 - A_i) / A_0 \quad (1)$$

计算降解量。其中  $A_i$  为降解过程每个时间间隔抽样的甲基橙的吸光度,  $A_0$  为初始甲基橙的吸光度。

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. $Nd_{2-x}Al_xZr_2O_7$ 纳米晶的 XRD 分析

通过煅烧先驱体粉末得到  $Nd_{2-x}Al_xZr_2O_7$  纳米晶。图 2 展示了  $Nd_{2-x}Al_xZr_2O_7$  从无定形态到晶态的转变过程。当样品加热到 500℃时出现了烧绿石型结构图 2(a), 但结晶度太低, 当温度提高到 700℃, 获得了完整的纳米晶体图 2(c), 没有观察到不纯相, XRD 衍射花样表明其为立方晶系, 空间群为  $Fd\bar{3}m$ 。表明铝掺杂锆酸钕纳米晶与  $Nd_2Zr_2O_7$  (JCPDS:17-0458) 相同的晶型可以通过盐助溶液燃烧法能在较低的温度下合成。图 2(c)展示了在 700℃煅烧 5 小时  $Nd_{1.9}Al_{0.1}Zr_2O_7$  的 XRD 谱图, 图中有 4 个强衍射峰位于  $2\theta = 29.35^\circ$

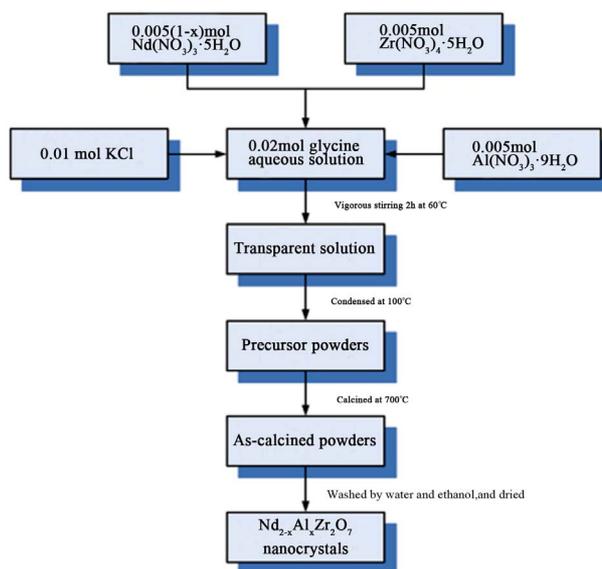


Figure 1. Preparation procedure of  $Nd_{2-x}Al_xZr_2O_7$  nanocrystals by a SGCM

图 1. 盐助溶液燃烧法制备  $Nd_{2-x}Al_xZr_2O_7$  纳米晶的流程图

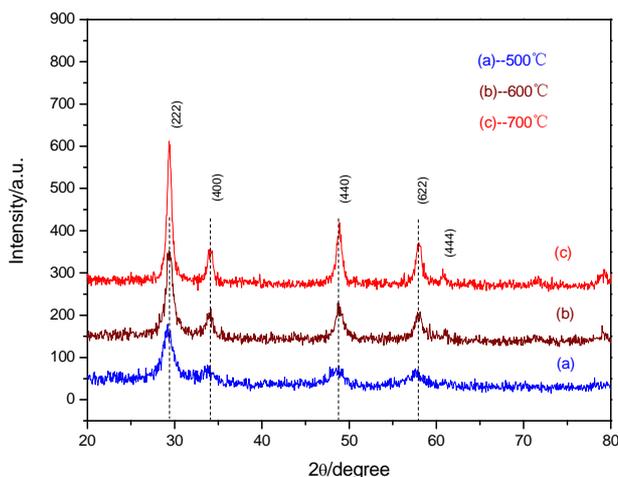


Figure 2. XRD patterns of  $Nd_{2-x}Al_xZr_2O_7$  with different t value at  $x = 0.1$

图 2. 在不同温度下煅烧所得  $Nd_{2-x}Al_xZr_2O_7$  的 XRD 谱图

(FWHM = 0.561),  $34.07^\circ$ 、 $48.89^\circ$ 和  $57.99^\circ$ 。

根据布拉格(Bragg)方程<sup>[12]</sup>:

$$\lambda = 2d\sin\theta \quad (2)$$

计算得到相应的晶面距分别为 0.304, 0.263, 0.186 和 0.160 nm。根据谢乐(Scherrer)公式<sup>[13]</sup>:

$$L = 0.9\lambda / (\beta \cdot \cos\theta) \quad (3)$$

式中 L 是根据谢乐公式得到的晶粒平均直径,  $\lambda$  为 X-射线衍射波长等于 0.1542 nm,  $\beta$  是半高宽(以弧度表示),  $\theta$  为衍射角。计算出制备的  $Nd_{1.9}Al_{0.1}Zr_2O_7$  纳米

晶体的平均粒径为 14.5 nm。

### 3.2. 产物的 FT-IR 及 Raman 分析

稀土锆酸盐主要有两种结构类型：烧绿石型和萤石型。除了从 XRD 上区分这两种结构外，红外也是主要的工具。 $370\text{ cm}^{-1}$  和  $500\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰是烧绿石结构的特征吸收，相应于  $\text{LnO}_8$  和  $\text{ZrO}_6$  的振动模式。在  $420\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰是烧绿石型结构的特征吸收，相应于  $\text{LnO}_8$  和  $\text{ZrO}_6$  的振动模式<sup>[14]</sup>。图 3 给出了盐助甘氨酸溶液燃烧法(SGCM)所制备的  $\text{Nd}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{Zr}_2\text{O}_7$  纳米晶的红外光谱。  $1400\text{ cm}^{-1}\sim 1600\text{ cm}^{-1}$  处的振动峰对应于  $\text{ZrO}_2$  的红外吸收<sup>[15]</sup>。对于纳米材料红外吸收光谱通常有“蓝移”和“红移”现象，由于材料的量子尺寸效应和表面效应两个相互消长的因素引起的，如果前一种因素引起的作用超过后一种因素，就会发生“蓝移”，反之则发生“红移”<sup>[16]</sup>，因此，要判断每一种稀土锆酸盐的结构要结合多方面的因素。

$\text{Nd}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{Zr}_2\text{O}_7$  纳米晶的红外光谱(图 3)展示了烧绿石型结构的特征吸收大约在  $520$  和  $416\text{ cm}^{-1}$ <sup>[17]</sup>，相应于  $\text{Al}^{3+}$  掺杂后晶格畸变的  $\text{ZrO}_6$  和  $\text{NdO}_8$  多面体的振动模式。可见掺杂并未引起烧绿石结构的破坏，只引起了烧绿石精细结构的变化。

拉曼光谱对金属氧化物的晶体结构以及键的性质(键长、键角、键级等)非常敏感，晶体结构微小变化都将引起拉曼光谱的变化。从图 3 可见，在  $310\text{ cm}^{-1}$  和  $395\text{ cm}^{-1}$  左右的拉曼峰分别归因于 Nd-O 键和 Zr-O 键的伸缩模式。在  $517\text{ cm}^{-1}$  左右的拉曼峰相应于  $\text{ZrO}_6$  八面体的伸缩模式。

### 3.3. 产物的 TEM 及 HRTEM 分析

为观察产物的形貌和晶面间距等微观结构，对经过  $700^\circ\text{C}$  热处理后所得的  $\text{Nd}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{Zr}_2\text{O}_7$  纳米晶做 TEM, HRTEM 分析。

图 4(a)展示了所获得的  $\text{Nd}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{Zr}_2\text{O}_7$  纳米晶的电镜照片。可以看出为规则的块状结构，基本没有团聚，机理分析见 3.4。得到了分散性较好的  $\text{Nd}_{2-x}\text{Al}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$  粒子， $\text{Nd}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{Zr}_2\text{O}_7$  的粒径大小为 10 到 30 nm。

代表性的  $\text{Nd}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{Zr}_2\text{O}_7$  纳米晶的高分辨图展示于图 4(b)。从图 4(b)上可以非常清晰的看到  $\text{Nd}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{Zr}_2\text{O}_7$  纳米晶的规则连续的晶格线，说明样品

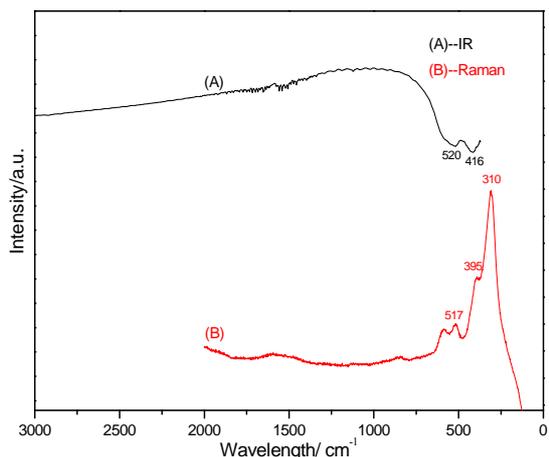


Figure 3. IR and Raman spectra of  $\text{Nd}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{Zr}_2\text{O}_7$  prepared at  $700^\circ\text{C}/5\text{h}$   
图 3. 在  $700^\circ\text{C}$  温度下燃烧 5 h 所得  $\text{Nd}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{Zr}_2\text{O}_7$  的红外和拉曼光谱图

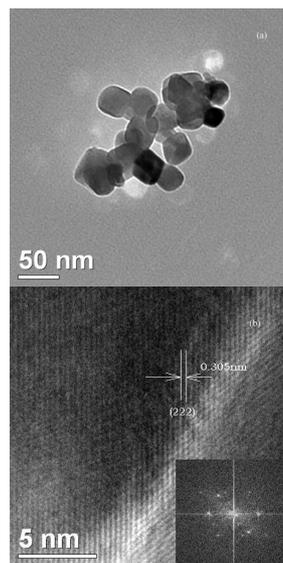


Figure 4. TEM, HRTEM images and corresponding FFT patterns of  $\text{Nd}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{Zr}_2\text{O}_7$   
图 4.  $\text{Nd}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{Zr}_2\text{O}_7$  的 TEM、HRTEM 照片及快速傅立叶转化图

的结晶完整，并可以看出明显的晶界。其晶面距为  $0.305\text{ nm}$ ，相应于立方晶系的  $\text{Nd}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{Zr}_2\text{O}_7$  的(222)面，这一结果和与布拉格方程(2)计算所得的  $d_{222} = 0.304\text{ nm}$  晶面间距的计算结果一致。 $\text{Nd}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{Zr}_2\text{O}_7$  的 FFT 型呈现出对称性的衍射点，表明所得到的  $\text{Nd}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{Zr}_2\text{O}_7$  晶体为孪晶。

### 3.4. 盐助溶液燃烧合成中单分散锆酸钪基纳米粒子形成的可能机理

图 5 是盐助溶液燃烧合成中单分散锆酸钪基纳米

粒子形成的可能过程。众所周知的是在溶液的蒸发过程中，溶液浓度超过饱和浓度后，开始成核和结晶析出，并且特别容易在晶种上析出，如一些杂质。因为溶剂的蒸发发生在溶液的表面，此处盐的浓度最大。在盐助溶液燃烧合成中盐的析出和它的析出位置与阻止粒子之间的烧结团聚和形成单分散的粒子密切相关。由于自蔓延溶液燃烧反应会快速释放出大量的热量，使反应体系产生瞬间高温，盐会迅速在新形成的纳米晶的表面原位析出形成薄盐层，使过程自由焓减小( $\Delta G < 0$ )，当快速冷却后，锆酸钕纳米晶就被镶嵌在盐基质中，因为凝固的盐基质不能流动，阻止了新生成纳米粒子的团聚，提高了纳米粒子的稳定性，经洗涤、干燥后就得到锆酸钕单分散粒子<sup>[18,19]</sup>。

### 3.5. 产物的光催化性质

复合氧化物中的非化学计量比是普遍存在的，其中氧缺乏的非化学计量比最为常见。非化学计量比造成了其结构中的大量缺陷的形成，这些缺陷作为活性点，在光催化反应中起着重要的作用<sup>[20,21]</sup>。

图 6 给出了以盐助甘氨酸溶液燃烧法(SGCM)合成的  $Nd_{2-x}Al_xZr_2O_7$  为催化剂降解甲基橙 2 小时后的降解量，相应的数据列于表 1。测试结果表明：1) 用 SGCM 合成的  $Nd_2Zr_2O_7$  的催化活性与用文献[9]方法 SAM 合成的  $Nd_2Zr_2O_7$  的催化活性基本相当；2) 与未掺杂  $Al^{3+}$  的  $Nd_2Zr_2O_7$  相比，掺杂后产物  $Nd_{2-x}Al_xZr_2O_7$  的光催化活性得到了较为明显的提高，而且掺杂量不同催化活性提高程度不同。相对于  $Nd_2Zr_2O_7$  而言， $Al^{3+}$  的掺杂可以明显的提高它的催化性能。我们发现当  $n_{Al}:n_{Nd} = 1:19$  时其催化活性最强。这可能由于  $Al^{3+}$  的少量掺杂所引起的晶格缺陷较多，无序性强，催化活性强的缘故。

### 4. 结论

通过盐助甘氨酸燃烧法(SGCM)在相当低的温度下成功合成了单相的烧绿石型铝掺杂锆酸钕纳米晶。该过程是简单易控，可应用于其它氧化物的合成。制得的纳米粒子具有较完美的晶体结构，分散性较好，纳米铝掺杂锆酸钕的粒径约为 14.5 nm。检测到  $d_{222}$  的晶面距为 0.305 nm。 $Nd_{2-x}Al_xZr_2O_7$  在光催化材料领

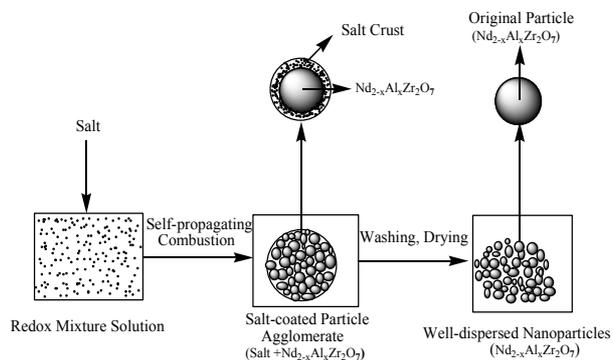


Figure 5. Schematic diagram of the possible formation processes of well-dispersed  $Nd_{2-x}Al_xZr_2O_7$  nanoparticles in the salt-assisted solution combustion synthesis  
图 5. 盐助溶液燃烧合成中单分散锆酸钕基纳米粒子形成的可能过程示意图

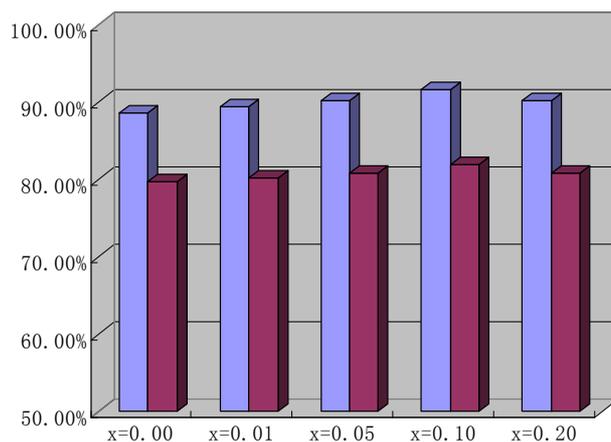


Figure 6. Photodecomposition of methyl orange within 2 h catalyzed by  $Nd_{2-x}Al_xZr_2O_7$ , in which the blue pillar represents the gross photodegraded amounts, and the russet pillar represents the net photodegraded amounts  
图 6. 由  $Nd_{2-x}Al_xZr_2O_7$  纳米晶催化甲基橙 2 h 内的降解量，蓝色柱子代表辐射后的光降解量，红褐色的柱子代表纯的降解量

Table 1. The decomposition amounts of methyl orange catalyzed by  $Nd_{2-x}Al_xZr_2O_7$  before or after irradiation  
表 1.  $Nd_{2-x}Al_xZr_2O_7$  系列纳米晶降解甲基橙的光降解量

	x = 0.00	x = 0.01	x = 0.05	x = 0.10	x = 0.20
The amount of degradation before light radiation [%]	9.04	9.2	9.3	9.6	9.4
The amount of degradation after light radiation [%]	88.7	89.4	90.2	91.6	90.3
Pure amount of degradation [%]	79.7	80.2	80.9	82.0	80.9

域中将会有广阔的应用前景。

### 参考文献 (References)

[1] 张志昆, 崔作林. 纳米技术与纳米材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 2000: 9.

- [2] 张立德. 纳米材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 39-50.
- [3] 张立德. 超微粉体制备与应用技术[M]. 北京: 中国石化工业出版社, 2001: 25-28.
- [4] 张玉龙, 李长德. 纳米技术与纳米塑料[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2000: 33-81.
- [5] A. Fujishima, K. Honda. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 1972, 238(S8): 37-38.
- [6] M. Uno, A. Kosuga, M. Okui, et al. Photoelectrochemical study of lanthanide zirconium oxides,  $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (Ln = La, Ce, Nd and Sm). *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 420: 291-297.
- [7] Y. Tong, J. Zhu, L. Lu, et al. Preparation and characterization of  $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (Ln = La and Nd) nanocrystals and their photocatalytic properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 465: 280-284.
- [8] E. J. Harvey, K. R. Whittle, G. R. Lumpkin, et al. Solid solubilities of  $(\text{La Nd})_2(\text{Zr Ti})_2\text{O}_7$  phases deduced by neutron diffraction. *Journal of Solid State Chemistry*, 2005, 178(3): 800-810.
- [9] Y. Tong, L. Lu, X. Yang, et al. Characterization and their photocatalytic properties of  $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (Ln = La, Nd, Sm, Dy, Er) nanocrystals by stearic acid method. *Solid State Sciences*, 2008, 10(10): 1379-1383.
- [10] Y. Matsumura, M. Yoshinaka, K. Hirota, et al. Formation and sintering of  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  by the hydrazine method. *Solid State Communications*, 1997, 104(6): 341-345.
- [11] Y. Bai, L. Lu and J. Bao. Synthesis and characterization of lanthanum zirconate nanocrystals doped with iron ions by a salt-assistant combustion method. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2011, 21(3): 590-594.
- [12] L. Chen, L. Li and G. Li. Synthesis of CuO nanorods and their catalytic activity in the thermal decomposition of ammonium perchlorate. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 464(1-2): 532-536.
- [13] J. Zhu, G. Zeng, F. Nie, et al. Decorating graphene oxide with CuO nanoparticles in a water-isopropanol system. *Nanoscale*, 2010, 2(6): 988-994.
- [14] N. A. Dhas, K. C. Patil. Combustion synthesis and properties of fine-particle rare-earth-metal zirconates,  $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ . *Journal of Materials Chemistry*, 1993, 3(12): 1289-1294.
- [15] K. K. Rao, T. Banu, M. Vithal, et al. Preparation and characterization of bulk and nano particles  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  and  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  by sol-gel method. *Materials Letters*, 2002, 54(2-3): 205-210.
- [16] 汪国忠, 张立德, 牟季美. 纳米氧化镍微粉的制备及光吸收谱[J]. *物理化学学报*, 1997, 13(5): 445-448.
- [17] Y. Tong, Y. Wang, Z. Yu, et al. Preparation and characterization of pyrochlore  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  nanocrystals by stearic acid method. *Materials Letters*, 2008, 62(6-7): 889-891.
- [18] Y. Tong, Y. Wang. Salt-assistant combustion synthesis of nanocrystalline  $\text{Nd}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Sn}_x)_2\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) solid solutions. *Materials Characterization*, 2009, 60(11): 1382-1386.
- [19] 汪信, 郝青丽, 张莉莉. 软化学方法导论[M]. 北京: 科学出版社, 2007: 136-292.
- [20] S. Yang, C. Wang, L. Chen, et al. Facile dicyandiamide mediated fabrication of well-defined CuO hollow microspheres and their catalytic application. *Materials Chemistry and Physics*, 2010, 120(2-3): 296-301.
- [21] L. Li, X. Sun, X. Qiu, et al. Nature of catalytic activities of CoO nanocrystals in thermal decomposition of ammonium perchlorate. *Inorganic Chemistry*, 2008, 47(19): 8839-8846.