

镧掺杂对 PLZT 组分薄膜铁电性能影响的研究

张 瑶

(山西省机电设计研究院,太原 030009)

摘 要 采用化学溶液分解法分别制备了锆钛酸铅镧(PLZT)($x/65/35, \text{Pb}_{1-x}\text{La}_x(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})\text{O}_3$)单组分薄膜和 PLZT 梯度薄膜,研究了镧掺杂对 PLZT 组分薄膜铁电性能的影响。结果表明:PLZT 单组分和梯度薄膜具有良好的钙钛矿结构,PLZT-123 梯度薄膜比 PLZT(2/65/35)单组分薄膜在(111)面具有更好的结晶性能。薄膜结构致密无裂缝,与基片表面紧密结合,界面清晰,且表面平整,薄膜厚度均匀,约为 400nm。薄膜的最佳掺镧浓度为 2%,PLZT(2/65/35)和 PLZT-123 薄膜表现出了良好的铁电性能,它们的剩余极化强度为 $36.65\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 和 $40.47\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。实验表明掺镧浓度对薄膜性能有着重要的影响,当掺镧浓度较低时,PLZT 单组分和梯度薄膜具有良好的铁电性能,而且平均掺镧浓度相同的梯度薄膜比单组分薄膜具有更加优异的铁电性能。

关键词 组分薄膜,锆钛酸铅镧,镧掺杂,铁电性能

中图分类号 TB4:43

文献标识码 A

文章编号:1006-3536(2020)07-0145-05

DOI:10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2020.07.033

Research on the effect of La doping on ferroelectric property of PLZT compositional thin film

Zhang Yao

(Shanxi Design and Research Institute of Mechanical and Electrical Engineering, Taiyuan 030009)

Abstract A series of PLZT($x/65/35$) uniform composition thin films and PLZT compositional gradient thin films were obtained by chemical solution decomposition (CSD) method. The influences of La doping on the ferroelectric property of PLZT compositional thin films were investigated. The PLZT uniform composition thin films and gradient thin films displayed the pure perovskite phase, the PLZT-123 gradient thin films displayed better crystallization properties in (111) orientation than the PLZT (2/65/35) uniform composition thin films. The film had densely uniform grains, and its structure was crack-free and compact. The interface was very sharp, and the films had a uniform thickness of 400nm approximately. When the La content was 2%, the PLZT (2/65/35) and PLZT-123 will have the excellent ferroelectric property, the P_r values of two kinds of thin films were 36.65 and $40.47\mu\text{C}/\text{cm}^2$. It was clear that the La content played an important role for the ferroelectric property of PLZT thin films. When the La content was low, the PLZT thin films will have the excellent ferroelectric property, and the gradient thin films had the better ferroelectric property than uniform composition thin films.

Key words compositional thin film, PLZT, lanthanum doping, ferroelectric property

锆钛酸铅(PZT)铁电薄膜材料由于具有优异的介电、压电和热释电等性能,被广泛应用于电容器、压电传感系统和红外探测器等^[1-2]。自从 1984 年日本学者新野正之^[3]提出梯度功能材料后,研究者们就开始对梯度功能材料进行深入研究。大量研究者^[4-9]还通过掺杂改性来改善 PZT 铁电薄膜的性能,掺杂的离子会取代 PZT 晶体结构中 A 位或 B 位的离子,使 PZT 的微观结构发生变化来改变其性能。镧离子(La^{3+})半径较小进入 PZT 晶体中,PZT 的晶胞结构内会产生空位,使薄膜的结构变得松弛,

电畴的翻转更加容易,进而使 PZT 薄膜的性能得到改善^[10]。

锆钛酸铅镧(PLZT)铁电薄膜与原来的 PZT 薄膜相比,存在着不同的相态,表现出不同的性能^[11]。 PbZrO_3 (65)和 PbTiO_3 (35)处 PLZT 薄膜表现出良好的性能,因此研究者们对 PbZrO_3 (65)和 PbTiO_3 (35)处的 PLZT 铁电薄膜进行研究^[12-13],但是对 PLZT 梯度薄膜的结构和性能几乎没有任何研究分析。因此,本研究通过采用化学溶液分解法^[14-16]并结合组合化学法^[17-18]的实验手段,制备了 PLZT 单

基金项目:国家自然科学基金(50821140308 和 50972135)

作者简介:张瑶(1988-),女,硕士,工程师,主要从事化工材料的研究及分析测试。

组分薄膜和 PLZT 组成梯度铁电薄膜,并对两类薄膜的微观结构和铁电性能进行了分析和对比,同时还考察了上梯度薄膜和下梯度薄膜的铁电性能差异,并分析了原因。

1 实验部分

1.1 样品的制备

利用醋酸铅 $[\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ 、硝酸锆 $[\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、钛酸正四丁酯 $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4]$ 、硝酸镧 $[\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 为原料,乙二醇甲醚 $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)$ 和去离子水为溶剂,冰醋酸 (CH_3COOH) 、乙酰丙酮 $(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3)$ 制备得到了锆钛酸铅镧(PLZT)前驱体溶液^[19]。实验选用 $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Ti}/\text{Pt}(111)$ 作为 PLZT 薄膜制备的基片,Pt 与 PLZT 的晶格系数和热膨胀系数具有良好的匹配,在退火过程中可降低 PLZT 薄膜的成核能,且 $\text{Pt}(111)$ 晶面可诱导 PLZT 薄膜形成(111)的择优取向,进而提高薄膜的结晶性能和铁电性能。

1.2 实验方法

采用化学溶液分解法,制备了掺镧浓度为 0~12% 的 $\text{PLZT}(x/65/35)$,即 $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})\text{O}_3$,摩尔比,下同)单组分薄膜和 Zr/Ti 为 65/35 的镧梯度薄膜,具体实验步骤以单组分 $\text{PLZT}(2/65/35)$ 薄膜和梯度 PLZT-123 薄膜为例进行说明,首先吸取一定量的 $\text{PLZT}(2/65/35)$ 前驱溶液,将其滴到经过热处理的 $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 基片上进行甩膜,然后将样品进行热处理 60s,重复涂膜和热处理到相应厚度后,最后将样品放于快速升温炉中退火 10min,得到 $\text{PLZT}(2/65/35)$ 薄膜。

制备 PLZT-123 梯度薄膜的步骤基本与单组分薄膜的一致,只是在基片上沉积前驱溶液的顺序为:最底层为 $\text{PLZT}(1/65/35)$ 溶液,中间层为 $\text{PLZT}(2/65/35)$ 溶液,最上层为 $\text{PLZT}(3/65/35)$ 溶液。

1.3 测试与表征

通过 X 射线衍射分析仪(XRD,AXS D8-Focus 型,Bruker 公司)测试了 PLZT 薄膜的晶体结构, CuK_α 射线,Ni 滤波,电压 40kV,电流 40mA,扫描步长 0.035° ,扫描速度 0.35s/step ;通过钨灯丝扫描电镜(SEM,VEGA3-SB 型,TESCAN 公司),在薄膜的测试面喷涂,分析了薄膜断面的表面形貌,并对薄膜的厚度进行了测量;通过铁电测试系统(Precision LC 型,Radiant Technologies 公司),对薄膜样品的电滞回线进行了测试;利用磁控溅射仪(JGP5600CV 型,中科院沈阳科技仪器中心公司)制

备了 PLZT 薄膜上的 Pt 点电极,通过在多个点电极上进行铁电测试,取平均值作为铁电测试的实验结果。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 $\text{PLZT}(0/65/35)$ 薄膜、 $\text{PLZT}(2/65/35)$ 薄膜和 PLZT-123 梯度薄膜的 XRD 谱图。由图可见,掺入镧后薄膜仍为钙钛矿结构,且薄膜的结晶度较好,具有(100)、(110)、(111)和(200)面的特征峰,但随着掺镧浓度的不同,薄膜的择优取向面发生了变化。 $\text{PLZT}-123$ 梯度薄膜(111)面的峰强度比 $\text{PLZT}(0/65/35)$ 和 $\text{PLZT}(2/65/35)$ 薄膜要强,而且 $\text{PLZT}-123$ 薄膜的半峰宽较小,具有良好的结晶性能。这说明掺镧 2% 的 $\text{PLZT}(2/65/35)$ 薄膜的结晶度良好,而且掺镧平均组分相同时,梯度 $\text{PLZT}-123$ 薄膜比单组分 $\text{PLZT}(2/65/35)$ 薄膜的结晶性能更为优异,这主要是由于掺镧浓度和梯度结构对薄膜结晶性能的影响。

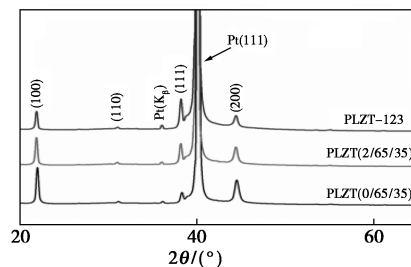


图 1 $\text{PLZT}(0/65/35)$ 薄膜、 $\text{PLZT}(2/65/35)$ 薄膜和 $\text{PLZT}-123$ 梯度薄膜的 XRD 谱图

2.2 SEM 分析

图 2 为 $\text{PLZT}-123$ 梯度薄膜的断面 SEM 图。由图可见, $\text{PLZT}-123$ 梯度薄膜的表面平整,具有均匀的晶粒,薄膜没有任何的裂痕,而且结构非常致密。还可以看出 PLZT 、 Pt/Ti 和 SiO_2/Si 之间的界面非常清晰,这说明薄膜和基片中的物质没有进行相互扩散,薄膜具有良好的结晶质量和微观形貌。通过测量可得到薄膜具有均匀的厚度,约为 400nm。

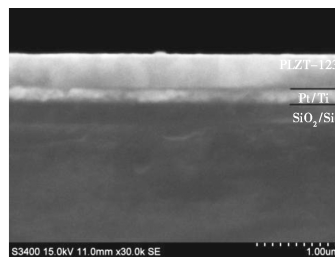


图 2 PLZT 梯度薄膜的断面 SEM 图

2.3 铁电性能分析

通过采用铁电测试系统对不同掺镧浓度的 PLZT 单组分薄膜的铁电性能进行了测试,表 1 为不同掺镧浓度的 PLZT 单组分薄膜的铁电性能参数。由表 1 可见,当掺镧浓度为 1%~3%时,PLZT 薄膜的剩余极化强度出现了增大的趋势,当掺镧浓度为 2%时,PLZT(2/65/35)的剩余极化强度达到了最大值。但掺镧浓度从 4%到 12%时,PLZT 薄膜的剩余极化强度开始逐渐减小,最后降到最小值 $15.04\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。这主要是由于镧的不同掺杂浓度导致的,当 La^{3+} 进入 PZT 中,取代 PZT 中 Pb^{2+} 的位置形成 PLZT, La^{3+} 和 Pb^{2+} 的离子半径分别为 0.106nm 和 0.120nm ,由于镧的离子半径比铅小,当镧离子掺杂进入 PZT 中,会使薄膜的结构变得松弛,这样薄膜内的电畴会变得容易翻转,增强了自发极化强度,因此掺镧后薄膜的剩余极化强度增大。但是,当掺镧浓度过大时,大量 La^{3+} 的掺杂会使薄膜失去电中性的结构,产生较多的电子,而且大量 La^{3+} 的掺杂还会使薄膜出现较多的空穴,这样会改变薄膜的晶体结构,使薄膜的漏电流增大,性能变差。

表 1 PLZT 单组分薄膜的铁电性能参数

样品名称	剩余极化强度(P_r)/ ($\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$)	矫顽场(E_c)/ ($\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$)
PLZT(0/65/35)	25.32	76.22
PLZT(1/65/35)	28.38	66.27
PLZT(2/65/35)	36.65	114.26
PLZT(3/65/35)	35.58	136.22
PLZT(4/65/35)	24.11	102.03
PLZT(5/65/35)	24.00	62.56
PLZT(6/65/35)	23.63	58.19
PLZT(7/65/35)	23.06	208.97
PLZT(8/65/35)	23.10	144.69
PLZT(9/65/35)	19.47	89.50
PLZT(10/65/35)	19.28	139.21
PLZT(11/65/35)	16.19	126.49
PLZT(12/65/35)	15.04	189.70

不同掺镧浓度下 PLZT 单组分薄膜的剩余极化强度和矫顽场的关系曲线见图 3。由图可见,随着掺镧浓度的增加,PLZT 薄膜的剩余极化强度出现先增加减低的趋势,而薄膜的矫顽场值没有呈现出明显的规律变化。当掺镧浓度为 2%时,PLZT

(2/65/35)单组分薄膜具有相对较大的剩余极化强度和较小的矫顽场,这主要是由于不同掺镧浓度下 PLZT 薄膜具有不同的相结构。当 Zr/Ti 为 65/35 时,薄膜的掺镧浓度较低时,随镧浓度的增加,薄膜的结构由菱方铁电相逐渐转化为反铁电相,此时薄膜的剩余极化强度逐渐减小。

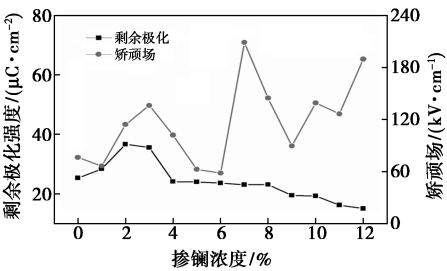


图 3 PLZT 单组分薄膜的剩余极化强度和矫顽场的关系曲线图

本实验还研究了不同掺镧浓度的镧梯度薄膜的铁电性能。表 2 为平均掺镧浓度为 2%、4%、6%和 8% 的 PLZT-123、PLZT-246、PLZT-468 和 PLZT-6810 梯度薄膜的铁电参数。由表 2 可见,平均掺镧浓度从 2%增至 8%时,梯度薄膜的剩余极化强度和矫顽场都出现逐渐减小的趋势,掺镧浓度平均为 2%的 PLZT-123 梯度薄膜具有较大的剩余极化强度和矫顽场值,表现出优异的铁电性能,而掺镧浓度平均为 8%的 PLZT-6810 梯度薄膜表现出较差的铁电性能。对比发现,PLZT 单组分薄膜和梯度薄膜具有一致的铁电性能,都是在掺镧浓度较低时表现出优异的铁电性,具有较大的剩余极化强度。这说明随着掺镧浓度的增加,PLZT 薄膜的剩余极化强度出现先增大后减小的趋势,在掺镧浓度较低时表现出优异的铁电性能,因此最佳掺镧浓度为 2%。

表 2 PLZT 梯度薄膜的铁电性能参数

样品名称	剩余极化强度/($\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$)	矫顽场/($\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$)
PLZT-123	40.47	223.98
PLZT-246	32.27	154.45
PLZT-468	21.68	92.55
PLZT-6810	17.33	97.97

图 4 为掺镧浓度平均为 2%、4%、6%和 8% 的单组分 PLZT 薄膜和梯度 PLZT 薄膜的电滞回线对比图。由图可见,平均掺镧浓度为 2%的 PLZT (2/65/35)和 PLZT-123 薄膜的剩余极化强度分别为 $36.65\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $40.47\mu\text{C}/\text{cm}^2$,矫顽场分别为 $114.26\text{kV}/\text{cm}$ 、 $223.98\text{kV}/\text{cm}$; PLZT (4/65/35) 和

PLZT-246 薄膜的剩余极化强度分别为 $24.11\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $32.27\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，矫顽场为 $102.03\text{kV}/\text{cm}$ 、 $154.45\text{kV}/\text{cm}$ ；PLZT(6/65/35)和 PLZT-468 薄膜的剩余极化强度为 $23.63\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $21.68\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，矫顽场为 $58.19\text{kV}/\text{cm}$ 、 $92.55\text{kV}/\text{cm}$ ；PLZT(8/65/35)和 PLZT-6810 薄膜的剩余极化强度为 $23.10\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $17.33\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，矫顽场为 $144.69\text{kV}/\text{cm}$ 、 $97.97\text{kV}/\text{cm}$ 。因此，当掺镧浓度为 2% 时，PLZT(2/65/35)单组分薄膜和 PLZT-123 梯度薄膜与其他单组分薄膜和梯度薄膜相比，具有较大的剩余极化强度，展现出了更好的铁电性能。

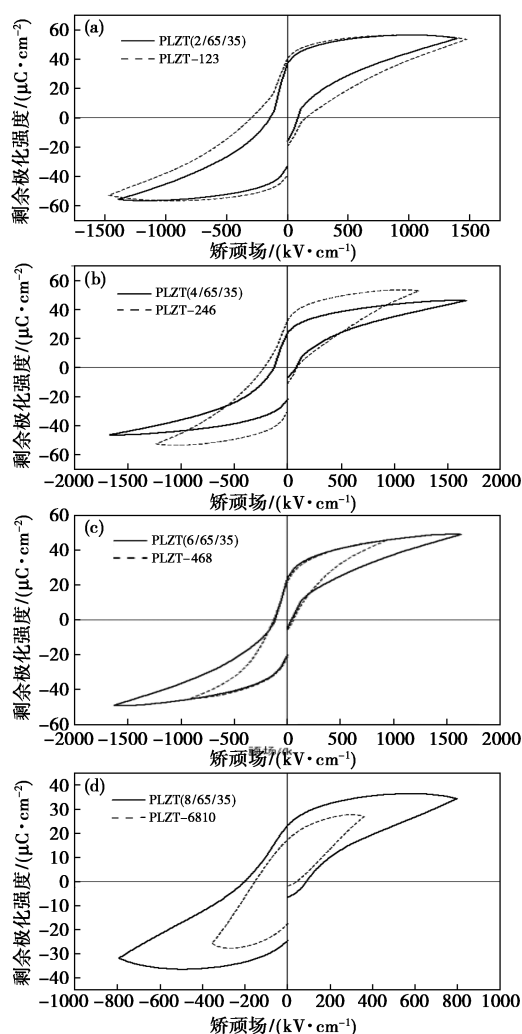


图 4 PLZT 单组分薄膜和梯度薄膜的电滞回线图
[(a)PLZT(2/65/35)和 PLZT-123 薄膜；(b)PLZT(4/65/35)和 PLZT-246 薄膜；(c)PLZT(6/65/35)和 PLZT-468 薄膜；(d)PLZT(8/65/35)和 PLZT-6810 薄膜]

整体来看，当平均掺镧浓度为 2% 和 4% 时，PLZT-123 梯度薄膜比 PLZT(2/65/35)单组分薄膜展现出了优异的铁电性能，PLZT-246 梯度薄膜比 PLZT(4/65/35)单组分薄膜展现出了优异的铁电

性能；当平均掺镧浓度为 6% 时，梯度薄膜和单组分薄膜的铁电参数非常相近；当平均掺镧浓度为 8% 时，单组分薄膜比梯度薄膜表现出了良好的铁电性能。这是由于掺镧浓度为 2% 和 4% 时，薄膜处于菱方铁电相区，在此相区内薄膜具有较大的剩余极化强度，表现出良好的铁电性能，而且梯度薄膜的各组分会产生薄膜层间的界面相互扩散，使薄膜的结构呈梯度变化，减小了薄膜内部的应力，提高了铁电性能；掺镧浓度为 6% 的 PLZT 薄膜结构中存在菱方铁电相和反铁电相两种结构，反铁电相结构的薄膜具有较小的剩余极化强度，它的存在会使 PLZT 薄膜的铁电性能受到制约，最终导致单组分和梯度薄膜具有相近的铁电性；掺镧浓度为 8% 的梯度薄膜比单组分薄膜存在更多的反铁电相结构，因此 PLZT-6810 梯度薄膜表现出较差的铁电性。

3 结论

采用化学溶液分解法制备了 PLZT 前驱溶液，利用前驱溶液制备了掺镧浓度为 0~12% 的 PLZT ($x/65/35$)单组分薄膜和 PLZT 梯度薄膜并进行了分析。XRD 结果表明，PLZT 单组分薄膜和梯度薄膜仍具有钙钛矿结构，而且 PLZT-123 梯度薄膜比 PLZT(2/65/35)单组分薄膜在 (111) 面表现出了更好的结晶性能。SEM 结果表明，薄膜表面平整，结构致密，薄膜与基片紧密接触，且界面非常清晰，薄膜的均匀厚度为 400nm。铁电测试结果表明，薄膜的最佳掺镧浓度为 2%，PLZT(2/65/35)和 PLZT-123 梯度薄膜均展现出了最好的铁电性能，而且掺镧浓度较低时，平均掺镧浓度相同的 PLZT 梯度薄膜比单组分薄膜具有更好的铁电性能，但镧浓度过高时，单组分薄膜比梯度薄膜具有更好的铁电性能。

参考文献

- [1] Ren T L, Zhao H J, Liu L T. Piezoelectric and ferroelectric films of microelectronic applications[J]. Materials Science and Engineering, 2003, 99(1-3): 159-163.
- [2] 曹海霞. 梯度铁电薄膜的热力学性质研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2005.
- [3] 新野正之. 倾斜機能材料[J]. 粉体および粉末冶金, 1990, 37(2): 71-79.
- [4] Khodorov A, Pereira M, Gomes M J M. Structure and dielectric properties of sol-gel 9/65/35 PLZT thin films[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2005, 25: 2285-2288.
- [5] Rauls M B, Dong W, Huber J E, et al. The effect of temperature on the large field electromechanical response of relaxor ferroelectric 8/65/35 PLZT[J]. Acta Materialia, 2011, 59:

2713-2722.

- [6] Ma B H, Tong S, Narayanan M, et al. Fabrication and dielectric property of ferroelectric PLZT films grown on metal foils [J]. Materials Research Bulletin, 2011, 46: 1124-1129.
- [7] Prabua M, Shameem Banua I B, Gobalakrishnan S, et al. Electrical and ferroelectric properties of undoped and La-doped PZT (52/48) electroceramics synthesized by sol-gel method [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 551: 200-207.
- [8] Parka H H, Parka H H, Hill R H. Stacking effect on the ferroelectric properties of PZT/PLZT multilayer thin films formed by photochemical metal-organic deposition [J]. Applied Surface Science, 2004, 237: 427-432.
- [9] Parka H H, Parka H H, Hill R H. Electrical properties of PLZT thin films formed by photochemical metal-organic deposition with various Zr/Ti ratios [J]. J Electroceram, 2006, 17: 135-139.
- [10] Heartling G H, Land C E. Hot-pressed (Pb, La) (Zr, Ti) O₃ ferroelectric ceramics for electro-optic applications [J]. J Am Ceram Soc, 1971, 54(1): 1-11.
- [11] Cheng B L, Gabbqy M, Gimenez M. Mechanical loss and elastic modulus associated with phase transitions in PLZT ceramics [J]. De Physique, 1996, 6: 687-690.
- [12] Tyunina M, Levoska J, Sternberg A, et al. Relaxor behavior of pulsed laser deposited ferroelectric (Pb_{1-x}La_x) (Zr_{0.65}Ti_{0.35}) O₃ films [J]. Journal of Applied Physics, 1998, 84(12): 6800-6810.
- [13] Thomas R, Mochizuki S, Mihara T, et al. PZT (65/35) and PLZT (8/65/35) thin films by sol-gel process: a comparative study on the structural, microstructural and electrical properties [J]. Thin Solid Films, 2003, 443: 14-22.
- [14] Schwartz R W, Schneller T, Waser R. Chemical solution deposition of electronic oxide films [J]. Comptes Rendus Chimie, 2004, 7(5): 433-461.
- [15] Suzuki H, Koizumi T, Kondo Y, et al. Low-temperature processing of Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃ thin film from stable precursor sol [J]. Journal of the European Ceramic Society, 1999, 19(6-7): 1397-1401.
- [16] Bhaskar A, Chang T H, Chang H Y, et al. Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃ thin films with different thicknesses obtained at low temperature by microwave irradiation [J]. Applied Surface Science, 2009, 255(6): 3795-3800.
- [17] Xiang X D, Sun X, Briceno G. Combinatorial approach to materials discovery [J]. Science, 1995, 268: 1738.
- [18] He G, Iijima T, Funakubo H. Combinatorial preparation process of Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃ thin films by chemical solution deposition method [J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2009, 117: 698-702.
- [19] Peng C, Zhao D S, He G, et al. Convenient preparation of Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ thin films by a combinatorial synthesis process [J]. Functional Materials Letters, 2011, 4(4): 1-5.

收稿日期: 2019-12-17

修回日期: 2020-02-11

(上接第 144 页)

- [7] Fu C, Zhao G, Zhang H, et al. Evaluation and characterization of reduced graphene oxide nanosheets as anode materials for lithium-ion batteries [J]. International Journal of Electrochemical Science, 2013, 8(5): 6269-6280.
- [8] 王璐. 镧掺杂石墨烯用作锂硫电池夹层材料的研究 [J]. 化工技术与开发, 2016, 45(5): 10-14.
- [9] Xie Y, Meng Z, Cai T, et al. Effect of boron-doping on the graphene aerogel used as cathode for the lithium-sulfur battery [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(45): 25202-25210.
- [10] 张惠宁. 氧化石墨烯基复合材料的制备及其对水中重金属离子与染料的吸附性能研究 [D]. 武汉: 武汉大学, 2016.
- [11] 李园园. 丝瓜络活性炭的制备及其除铬性能研究 [D]. 厦门: 集美大学, 2012.
- [12] 石夏颖. 油料作物生物炭的制备、表征及其对 Cr(VI) 和 Cu(II) 的吸附性能研究 [D]. 兰州: 兰州交通大学, 2014.
- [13] Sahoo M, Sreena K P, Vinayan B P, et al. Green synthesis of boron doped graphene and its application as high performance anode material in Li ion battery [J]. Materials Research Bulletin, 2015, 61: 383-390.
- [14] 刘伟, 杨琦, 李博, 等. 磁性石墨烯吸附水中 Cr(VI) 研究 [J]. 环境科学, 2015(2): 537-544.
- [15] 李蕾. 静电纺丝壳聚糖纳米纤维膜的制备及对六价铬离子吸附的研究 [D]. 北京: 中国科学院研究生院(过程工程研究所), 2016.
- [16] Behnajady M A, Bimeghdar S. Synthesis of mesoporous NiO nanoparticles and their application in the adsorption of Cr(VI) [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 239: 105-113.
- [17] 王姝凡. 平菇改性生物吸附剂对六价铬的吸附性能研究 [D]. 长沙: 湖南大学, 2016.
- [18] Foo K Y, Hameed B H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 156(1): 2-10.
- [19] Ma T, Chang P R, Zheng P, et al. Fabrication of ultra-light graphene-based gels and their adsorption of methylene blue [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 240(6): 595-600.
- [20] Chen S, Yue Q, Gao B, et al. Removal of Cr(VI) from aqueous solution using modified corn stalks: characteristic, equilibrium, kinetic and thermodynamic study [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 168(2): 909-917.

收稿日期: 2019-02-26

修回日期: 2020-05-03