

Cu(II)助剂与石墨烯协同增强 AgBr 可见光光催化性能

王明芳 王 苹* 徐顺秋 李小争

(武汉理工大学化学化工与生命科学学院化学系, 武汉 430070)

摘要: 采用简单、低温的溶液浸渍法制备了 Cu(II)助剂和石墨烯共修饰的高效 AgBr 可见光光催化剂。降解甲基橙的实验结果表明:经 Cu(II)助剂与石墨烯协同修饰后的 AgBr 表现出很好的降解性能,其中 Cu(II)(0.5 mol·L⁻¹)/AgBr-rGO(0.5wt%)具有最高性能(rGO 代表还原石墨烯),速率常数是 0.027 31 min⁻¹,是 AgBr(0.008 07 min⁻¹)的 3.38 倍、AgBr-rGO(0.5%)(0.015 98 min⁻¹)的 1.7 倍、Cu(II)(0.5 mol·L⁻¹)/AgBr(0.015 19 min⁻¹)的 1.8 倍。Cu(II)助剂与石墨烯复合协同作用增强光催化性能的原因是:Cu(II)易于捕获光生电子,石墨烯比表面积大,可为 Cu(II)提供更多的还原位点,加快了 AgBr 上的光生电子-空穴对的有效分离。本研究可以为制备高性能 AgBr 光催化剂提供新的思路。

关键词: AgBr; Cu(II)助剂; 石墨烯; 协同作用; 可见光光催化性能

中图分类号: O643.36

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)10-1981-06

DOI: 10.11862/CJIC.2015.235

Cooperation Effect of Cu(II) Cocatalyst and Graphene for Enhanced AgBr Visible-light Photocatalytic Performance

WANG Ming-Fang WANG Ping* XU Shun-Qiu LI Xiao-Zheng

(Department of Chemistry, School of Chemistry, Chemical Engineering and Life Science,
Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: In this study, a simple low-temperature solution-impregnation method was developed for the fabrication of highly efficient AgBr photocatalyst with cooperation effect of Cu(II) cocatalyst and graphene. Photocatalytic experimental results for the depolarization of methyl orange (MO) aqueous solution indicated that the AgBr with cooperation effect of Cu(II) cocatalyst and graphene displayed very good photocatalytic activity. Especially, Cu(II) (0.5 mol·L⁻¹)/AgBr-rGO(0.5wt%) (rGO, reduced graphene oxide) showed the highest photocatalytic activity with a rate constant 0.027 31 min⁻¹, while this value is higher than that of the pure AgBr (0.008 07 min⁻¹), AgBr-rGO (0.5%) (0.015 98 min⁻¹) and Cu(II) (0.5 mol·L⁻¹)/AgBr (0.015 19 min⁻¹) by a factor of 3.38, 1.7 and 1.8, respectively. The reason for enhanced photocatalytic performance is that Cu(II) can quickly catch the photogenerated electrons from AgBr and graphene has large specific surface which may provide a lot reduction active sites for Cu(II), resulting in a rapid separation of photogenerated electrons and holes. This work may provide the new insights for the preparation of high performance AgBr photocatalyst.

Key words: AgBr; Cu(II) cocatalyst; graphene; cooperation effect; visible-light photocatalytic activity

收稿日期: 2015-03-02。收修稿日期: 2015-07-04。

国家级大学生创新创业训练计划项目(No.20141049714006)和国家自然科学基金(No.21477094)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: wangping0904@whut.edu.cn

光催化技术因高效降解有机污染物、清洁无污染的优点,已广泛应用于环境治理领域^[1]。在半导体光催化材料中,传统的 TiO_2 由于化学性质稳定、无二次污染而受到关注^[2]。但是,它的带隙较宽,只能利用约占太阳光能量 5% 的紫外光,无法利用太阳光中可见光^[3-4]。因此,寻找能利用可见光的光催化剂成为研究的重点^[5-7]。最近,很多研究证明银类化合物是一类新型高效的可见光光催化材料,在光催化降解水中有机污染物的过程中,往往表现出比传统 TiO_2 更高的光催化活性^[8-10]。为了进一步提高银类光催化剂的性能,发展各种改性方法是非常重要的研究课题。

一方面,离子助剂修饰光催化剂是提高光催化性能的有效方法之一^[11-13]。作者所在课题组之前的工作采用低温离子注入法以 Cu(II) 和 Fe(III) 修饰银类化合物以提高其催化性能^[12-13]。降解甲基橙的实验表明,经 Fe(III) 修饰的 AgBr 最高性能是 AgBr 的 2.35 倍^[12],经 Cu(II) 修饰的 AgCl 最高性能是 AgCl 的 2.1 倍^[13]。其基本原理是:当银类化合物表面经过过渡金属离子改性后,催化剂表面的光生电子易于被催化剂表面的过渡金属离子捕获,再与空气中的氧气反应,使银类化合物上的光生电子-空穴对得到有效分离,因而 Cu(II) /银类化合物复合可见光光催化剂具有更高的光催化活性。另一方面,很多研究证明石墨烯复合是提高光催化性能的一种有效方法^[14-16]。我们之前的工作采用 Ag 离子与石墨烯复合再经 FeCl_3 氧化,制备得到的 Ag/AgCl-rGO 性能是 Ag/AgCl 的 2.0~2.4 倍^[14]。另有研究发现用油水微乳液法制备的 Ag/AgBr-GO (GO 指氧化石墨烯)对甲基橙的降解百分率最高达 94%,远大于 Ag/AgBr 的 62%^[16]。石墨烯复合能提高光催化剂降解性能的主要原因是:石墨烯的比表面积大,可提供更多的活性位点,有很高的电子迁移率,能有效的转移光生电子并促进与空穴的分离。由上可知,离子助剂修饰和石墨烯复合都是提高光催化性能的有效方法,但目前还没有过渡金属离子和石墨烯协同作用来提高银类光催化剂可见光光催化性能的报道。

本研究为进一步提高 AgBr 的可见光光催化性能,利用简单、低温的溶液法制备了 Cu(II) 助剂和石墨烯复合协同作用的高效 Cu(II)/AgBr-rGO 复合可见光光催化剂。采用了 XRD、XPS、FESEM、紫外光谱和拉曼光谱等测试手段对合成的复合催化剂进行表征,并测试了在可见光下降解甲基橙的光催化

性能。最后,分析了 Cu(II) 助剂和石墨烯复合协同作用下的光催化机理。

1 实验部分

1.1 主要试剂

$\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 NaBr 、 AgNO_3 和抗坏血酸均为分析纯,购于上海化学试剂公司。所用水均为去离子水。氧化石墨烯(GO)溶液为本课题组制备,方法见文献^[17]。

1.2 样品制备

1.2.1 AgBr

取 1 mL $0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ AgNO_3 溶液滴加到 1 mL $0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaBr 溶液中,反应生成 AgBr 固体后,用去离子水洗涤 3 次,自然晾干后即得到 0.1 g 淡黄色 AgBr 粉末。

1.2.2 AgBr-rGO

将一定量石墨烯溶液滴加到 1 mL $0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ AgNO_3 溶液中,磁力搅拌 45 min,使石墨烯充分吸附 Ag^+ ,形成 $\text{Ag}^+\text{-GO}$ 。再把 1 mL $0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaBr 溶液滴加到上述溶液,静置得到沉淀即为原位生成的 AgBr-GO 固体。用去离子水洗涤 3 次,自然晾干后得到 AgBr-GO 样品。再加入 0.1 g 抗坏血酸,继续搅拌 30 min,将产物用去离子水洗涤 3~4 次,室温晾干后,得到以抗坏血酸作为还原剂还原后的 AgBr-rGO 复合光催化剂 0.1 g。样品编号为 AgBr-rGO ($X\text{wt}\%$),其中 X 为石墨烯的质量百分比。

1.2.3 Cu(II)/AgBr-rGO

取 0.05 g 制备好的 AgBr-rGO ($0.5\text{wt}\%$)复合光催化剂,加入到不同浓度的 $\text{Cu(NO}_3)_2$ 溶液中,磁力搅拌 45 min,静置,用去离子水洗涤 3 次,室温晾干,得到产物。样品编号为 $\text{Cu(II)(Y)/AgBr-rGO}$, Y 为 $\text{Cu(NO}_3)_2$ 溶液的浓度。为了与 Cu(II) 直接修饰 AgBr 的样品进行对比,用相同方法将 0.05 g AgBr 固体加入到 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Cu(NO}_3)_2$ 溶液中,所制备的样品编号为 $\text{Cu(II)}(0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})/\text{AgBr}$ 。

1.3 光催化性能测试

光催化性能测试参考文献^[18]的方法进行。具体步骤如下:在室温下,称取 0.05 g 光催化剂置于干燥清洁的培养皿中(其直径为 5 cm),加入 10 mL 浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 甲基橙溶液。在黑暗中放置约 1 h,使之达到吸附平衡。然后放置在可见光源为装有滤光片(滤去波长小于 400 nm 的紫外光)的氙灯下照射,平均光强为 $40 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。每照射 3 min 后,取上

清液在波长 553 nm 用可见分光光度计(722N 型, 上海精密科学仪器有限公司)测定吸光度。由于甲基橙水溶液在较低浓度下的光催化降解反应属于准一级反应, 反应物浓度(c)和反应时间(t)之间满足对数关系 $\ln(c_0/c_t) = kt$ (其中 c_0 和 c_t 分别是初始浓度和反应到 t 时刻的浓度, k 为速率常数), 因此, 可用降解甲基橙的速率常数 k 来评价光催化性能。

1.4 样品表征

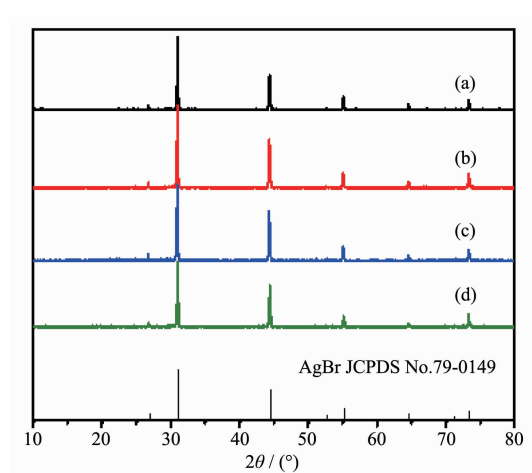
采用日本 Rigaku 公司生产的 D/Max-RB 型 X 射线粉末衍射仪测定样品的晶相。利用 USA-FEI 公司的 Quanta x50 型场发射扫描电镜观察样品的形貌。利用日本 Shimadzu 公司生产的型号为 UV-2450 的紫外-可见分光光度计测定紫外-可见漫反射光谱, 测试标样为 BaSO_4 。采用英国 Renishaw 公司的 INVIA 拉曼光谱仪测定样品的拉曼光谱。采用英国 Kratos Ltd 公司生产的型号为 VG Multilab 2000 的 XPS 仪器测定 X 射线光电子能谱。

2 结果与讨论

2.1 样品的结构和形貌分析

图 1a 是 AgBr 的 XRD 图, 所有衍射峰都符合标准 AgBr 图谱(PDF 文件卡号 79-0149), 可以确定合成的产物为 AgBr。图 1b 和图 1c 分别是石墨烯复合和 Cu(II)修饰后 AgBr 的图谱, 与图 1a 具有相同的衍射峰, 说明低温下石墨烯复合和 Cu(II)助剂修饰都不影响 AgBr 的晶型。图 1d 是石墨烯和 Cu(II)协同作用后的 AgBr 图谱, 由图谱可以看出 AgBr 的晶型没有发生变化。以上结果表明, 石墨烯复合、Cu(II)助剂修饰及两者协同修饰后的 AgBr, 具有与纯 AgBr 相同的 XRD 特征峰, 说明石墨烯复合、Cu(II)修饰以及两者协同修饰过程都不影响 AgBr 的晶型和晶化程度。

图 2 是不同样品的场发射扫描电镜图。从图 2a



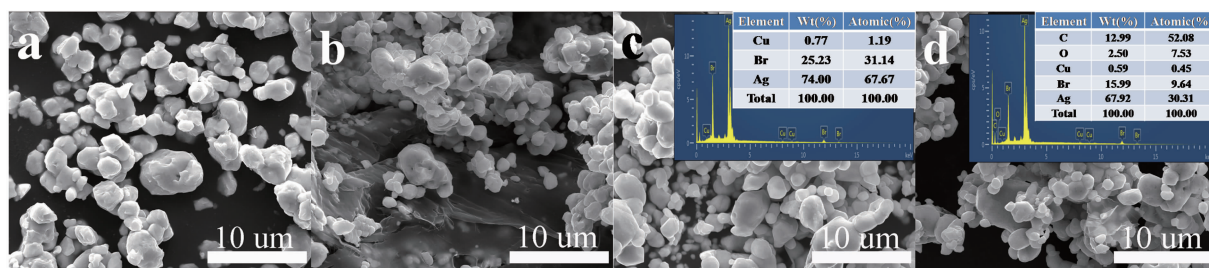
(a) AgBr, (b) AgBr-rGO (0.5wt%), (c) Cu(II) ($0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)/AgBr, (d) Cu(II) ($0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)/AgBr-rGO (0.5wt%)

图 1 不同样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of different samples

可以看出 AgBr 是颗粒状的, 颗粒大小范围在 $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ 。从图 2b 可以发现, AgBr 与石墨烯复合后颗粒大小变化不大, 石墨烯薄纱状表面附着了大量的 AgBr 颗粒, 表明 AgBr 与石墨烯成功复合。图 2c 是经 Cu(II)修饰后的 AgBr 颗粒, 大小与 AgBr 相差不多, 而且由插图中的 EDS 图也可以看出颗粒表面有微量的 Cu 元素存在。图 2d 是石墨烯和 Cu(II)共修饰后的 AgBr, 可以看到其颗粒大小与 AgBr 相近, AgBr 颗粒分布在石墨烯表面, 由插图中的 EDS 图同样也可以看出 AgBr-rGO 表面有微量的 Cu 元素存在。所以, 扫描电镜图片为本研究成功制备了 Cu(II)助剂和石墨烯共修饰的 Cu(II)/AgBr-rGO 光催化剂提供了有力的证据。

图 3 为不同样品的 UV-Vis 谱图。从图 3a 中可以看出, AgBr 样品呈淡黄色, 吸收边在 480 nm 左右。根据 AgBr 样品的紫外漫反射的曲线, 可以计算出 AgBr 的禁带为 2.54 eV, 与文献报道的 2.5 eV 非

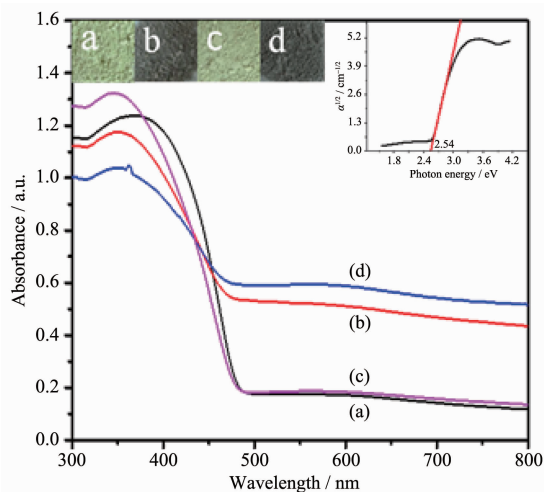


(a) AgBr, (b) AgBr-rGO (0.5wt%), (c) Cu(II) ($0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)/AgBr, (d) Cu(II) ($0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)/AgBr-rGO (0.5wt%)

图 2 不同样品的场发射扫描电镜图

Fig.2 FESEM images of different samples

常接近^[19]。图 3b 是经石墨烯复合后的灰黑色 AgBr-rGO 样品, 吸收边蓝移, 这可能是量子限域引起的^[20]。图 3c 是样品 Cu(II)/AgBr, 颜色和纯 AgBr 样品接近, 两者的吸收边完全一样, 说明用 Cu(II) 修饰 AgBr 后并不影响 AgBr 对光谱的吸收。图 3d 是石墨烯和 Cu(II) 协同作用后的 AgBr, 颜色也是灰黑色, 其吸收边和 AgBr-rGO 基本一样。从图 3b、d 中可以看出, 样品在 480~630 nm 之间有少量吸收。因此, 由谱图可以看出, 石墨烯复合后的 AgBr 在可见光区的吸收均有所增强, Cu(II) ($0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)/AgBr-rGO (0.5wt%) 吸收最强。



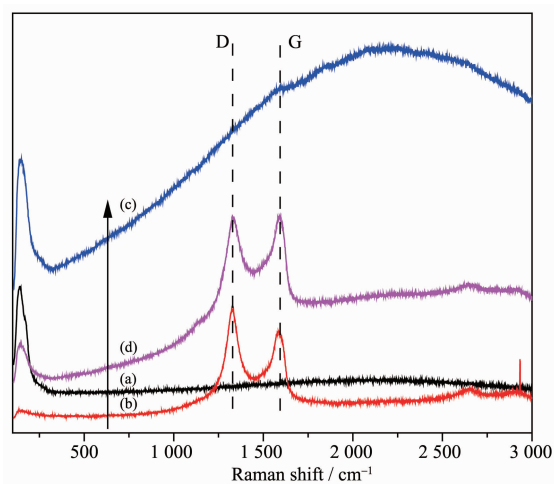
(a) AgBr, (b) AgBr-rGO (0.5wt%), (c) Cu(II) ($0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)/AgBr, (d) Cu(II) ($0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)/AgBr-rGO (0.5wt%)

图 3 不同样品的紫外漫反射光谱

Fig.3 UV-Vis diffuse reflectance spectra of different samples

图 4 的拉曼光谱可以提供石墨烯的结构信息。由文献^[21]可知, 石墨烯的拉曼光谱有 D 峰与 G 峰两个特征峰。图 4a 和图 4c AgBr 的拉曼曲线上没有 D 峰与 G 峰的存在。而从图 4b 及图 4d 可以分别看出 AgBr-rGO 和 Cu(II)/AgBr-rGO 复合材料在 1327 cm^{-1} 和 1587 cm^{-1} 处有明显的 D 峰和 G 峰。因此, 拉曼光谱中 D 峰与 G 峰的存在为石墨烯与 AgBr 成功复合提供了明确的证据, 与之前扫描电镜结果相符。

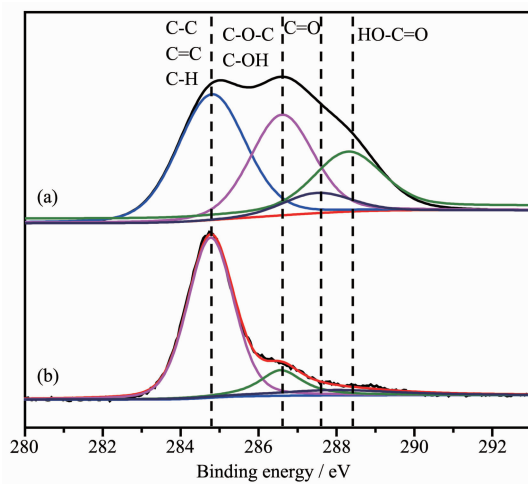
图 5 是氧化石墨烯(GO)和 Cu(II)($0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)/AgBr-rGO 的 XPS 图谱。从图 5a 中可以看出氧化石墨烯含氧官能团的主要分布。在波数 284.8 cm^{-1} 处的是 C-C、C=C 和 C-H, 而 C-OH 和 C-O-C 对应应在 286.6 cm^{-1} 波数处, C=O 和 HO-C=O 分别分布在波数 287.6 和 288.4 cm^{-1} 处^[18]。图 5b 是用抗坏血酸还



(a) AgBr, (b) AgBr-rGO (0.5wt%), (c) Cu(II) ($0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)/AgBr, (d) Cu(II) ($0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)/AgBr-rGO (0.5wt%)

图 4 不同样品的拉曼光谱

Fig.4 Raman spectra of different samples



(a) GO, (b) Cu(II) ($0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)/AgBr-rGO (0.5wt%)

图 5 不同样品的 X 射线光电子能谱

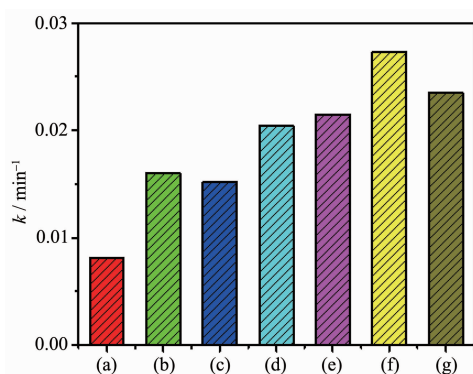
Fig.5 XPS spectra of different samples

原后的 Cu(II)/AgBr-rGO 复合光催化剂, 与氧化石墨烯对比可明显发现, 含氧官能团 C-OH、C-O-C、C=O 和 HO-C=O 强度很明显的下降, 说明含氧基团明显减少, 氧化石墨烯被还原为还原石墨烯(rGO)。由此可以证明, 实验所制备 Cu(II)/AgBr-rGO 复合光催化剂中的石墨烯是还原石墨烯。

2.2 光催化性能及光催化机理分析

图 6 是样品在可见光下对甲基橙的降解速率常数柱形图。图 6a 表示纯 AgBr 的速率常数, 数值为 0.00807 min^{-1} 。从图 6b 和图 6c 柱形可以得出, 经过石墨烯复合或 Cu(II) 修饰过的 AgBr 的光催化性能与纯 AgBr(图 6a) 相比, 都有了明显的提高。由

图 6d、e、f、g 可明显发现:在石墨烯含量相同的情况下(0.5wt%),Cu(II)浓度从 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,光催化性能逐渐提升,其中,Cu(II)($0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)/AgBr-rGO (图 6f) 的速率常数达到最高值 0.02731 min^{-1} ,是图 6b 速率常数 (0.01598 min^{-1}) 的 1.7 倍左右,是 Cu(II)($0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)/AgBr(图 6c)速率常数 (0.01519 min^{-1})的 1.8 倍左右。当 Cu(II)浓度增加到 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,性能比 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时略有下降,但仍然比石墨烯和 Cu(II)单独修饰的样品性能要高。综上可知,石墨烯和 Cu(II)协同作用的 AgBr 光催化性能分别比纯 AgBr、经石墨烯复合、经 Cu(II)助剂修饰的光催化性能都高。



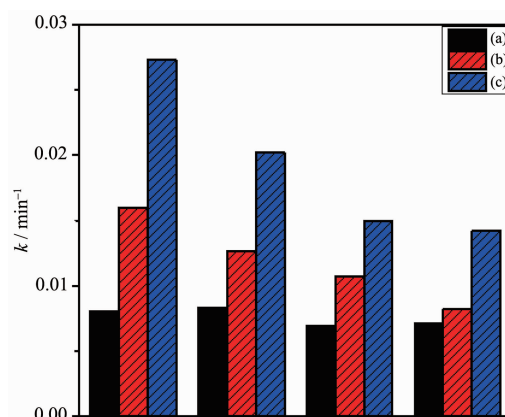
(a) AgBr, (b) AgBr-rGO, (c) Cu(II) ($0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)/AgBr, (d) Cu(II) ($0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)/AgBr-rGO, (e) Cu(II) ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)/AgBr-rGO, (f) Cu(II) ($0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)/AgBr-rGO, (g) Cu(II) ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)/AgBr-rGO

图 6 不同光催化剂降解甲基橙的速率常数(样品石墨烯含量皆为 0.5wt%)

Fig.6 Rate constant (k) of the MO decomposition by various photocatalysts

为了验证光催化剂的性能稳定性,测定了 AgBr、AgBr-rGO(0.5wt%)和 Cu(II)($0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)/AgBr-rGO(0.5wt%)样品的 4 次循环性能图(图 7)。由图可以发现:样品 Cu(II)($0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)/AgBr-rGO(0.5wt%)的光催化性能远远高于 AgBr-rGO (0.5wt%),而样品 AgBr-rGO(0.5wt%)的光催化性能始终高于 AgBr。随着循环次数的增加,样品的性能略有下降,性能降低可能的原因是多次循环、多次洗涤和离心造成光催化剂的量(原始的光催化剂质量只有 0.05 g)有部分损失。但总体来说,石墨烯与 Cu(II)协同修饰的样品性能都要高于石墨烯复合 AgBr 和纯 AgBr。因此,Cu(II)($0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)/AgBr-rGO(0.5wt%)的性能是比较稳定的。

图 8 是 Cu(II)助剂与石墨烯协同增强 AgBr 可见光光催化性能的机理图。由电子排布可知,Cu(II)



(a) AgBr, (b) AgBr-rGO (0.5wt%), (c) Cu(II) ($0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)/AgBr-rGO (0.5wt%)

图 7 不同样品的循环性能图

Fig.7 Cycling runs of different samples

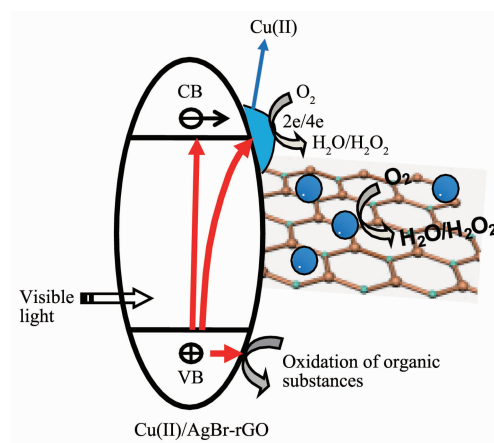


图 8 Cu(II)/AgBr-rGO 光催化机理示意图

Fig.8 Schematic diagram showing the possible photocatalytic mechanism Cu(II)/AgBr-rGO

的外层电子结构为 $3d^9 4s^0$,在捕获一个电子后,形成比较稳定的 $3d^{10} 4s^0$ 的 Cu(I)。在可见光的照射下,AgBr 价带上的电子发生跃迁,被激发到导带,并留下空穴,而生成的电子-空穴对则转移到 AgBr 的表面,极易被光催化剂表面的 Cu(II)捕获,形成的 Cu(I)再与空气中的氧气反应,又被氧化成 Cu(II)附着在 AgBr 表面^[13]。当 AgBr 复合石墨烯后,由于石墨烯具有很高的电子迁移率,能有效地转移电子,防止电子-空穴的再次复合;另外,石墨烯具有很大的比表面积,可为 Cu(II)提供更多的活性位点。因此,在 Cu(II)和石墨烯两者共修饰 AgBr 后,光生电子转移的速度得到明显地加快,Cu(II)捕获电子的效率提高,可以大幅度的提高光生电子-空穴对的分离,极大的提高了 Cu(II)/AgBr-rGO 可见光光催化活性。

3 结 论

本研究采用低温的溶液法成功制备了 Cu(II)助剂和石墨烯共修饰的高效 AgBr 光催化剂。以扫描电镜加元素分析以及拉曼光谱证明了成功制备 Cu(II)/AgBr-rGO 复合光催化剂,以 X 射线光电子能谱证明了复合光催化剂中的石墨烯为还原石墨烯。经石墨烯和 Cu(II)协同共修饰的 AgBr 光催化剂表现出很高的可见光光催化性能,其中 Cu(II)(0.5 mol·L⁻¹)/AgBr-rGO(0.5wt%)具有最高性能,远高于 AgBr、AgBr-rGO(0.5%)和 Cu(II)(0.5 mol·L⁻¹)/AgBr,而且该光催化剂经多次循环实验证明性能比较稳定。Cu(II)助剂与石墨烯复合协同作用增强光催化性能的原因是:Cu(II)易于捕获光生电子,而石墨烯比表面积大,可提供更多的还原位点,两者协同作用使银类化合物上的光生电子-空穴对得到有效分离,有效地提高可见光光催化性能。

参考文献:

- [1] Wang G M, Wang H Y, Ling Y C, et al. *Nano Lett.*, **2011**,**11** (7):3026-3033
- [2] Ohko Y, Ando I, Niwa C, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2001**,**35**(11):2365-2368
- [3] WEN Yan-Yuan(温艳媛), DING Chan-Ming(丁昆明). *Chin. J. Catal.*(催化学报), **2011**,**32**(1):36-45
- [4] YU Yang-Yang(于洋洋), YU Mei-Yan(于美燕), ZHANG Yue(张玥), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013**,**29**(08):1657-1662
- [5] Bi Y P, Ye J H. *Chem. Commun.*, **2009**,**43**:6551-6553
- [6] Wang X J, Chang L L, Wang J R, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2013**,**270**:685-689
- [7] Wei H M, Gong H B, Chen L, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2012**,**116**(19):10510-10515
- [8] Wang P, Huang B B, Zhang X Y, et al. *Chem. Eur. J.*, **2009**,**15**(8):1821-1824
- [9] Wang X F, Li S F, Yu H G, et al. *Chem. Eur. J.*, **2011**,**17** (28):7777-7780
- [10] Yu H G, Liu L, Wang X F, et al. *Dalton Trans.*, **2012**,**41** (34):10405-10411
- [11] Zhu M S, Chen P L, Liu M H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**,**5** (6):4529-4536
- [12] Yu H G, Xu L L, Wang P, et al. *Appl. Catal., B: Environ.*, **2014**,**144**:75-82
- [13] Wang P, Xia Y, Wu P P, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2014**,**118** (17):8891-8898
- [14] Luo G Q, Jiang X J, Li M J, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2013**,**5**(6):2161-2168
- [15] Bhunia S K, Jana N R. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**,**6** (22):20085-20092
- [16] Zhu M S, Chen P L, Liu M H. *Langmuir*, **2012**,**28**(7):3385-3390
- [17] Wang P, Wang J, Wang X F, et al. *Appl. Catal., B: Environ.*, **2013**,**132-133**:452-459
- [18] Wang P, Ming T S, Wang G H, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2014**,**381**:114-119
- [19] Lin H L, Cao J, Luo B D, et al. *Catal. Commun.*, **2012**,**21**: 91-95
- [20] ZHOU Tian(周田), CHEN Bing-Di(陈炳地), YAO Ai-Hua(姚爱华), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013**,**29**(02):231-236
- [21] YANG Yong-Hui(杨勇辉), SUN Hong-Juan(孙红娟), PENG Tong-Jiang(彭同江). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2010**,**26**(11):2083-2090