

Bi₂MoO₆ 中空微球的制备及其光催化性能

张 琴 汪晓凤 段 芳* 陈明清
(江南大学化学与材料工程学院, 无锡 214122)

摘要: 基于 Bi₂MoO₆ 与 BiOI 晶体结构上的相似性, 以 BiOI 为自牺牲模板, 通过原位转化法制备得到了 Bi₂MoO₆ 中空微球。通过对时间演化中间产物以及不同温度下产物的物相和形貌进行分析, 得出形成 Bi₂MoO₆ 中空微球的最佳反应时间为 8 h, 最佳温度为 120 °C。对所制备的 Bi₂MoO₆ 中空微球物相、形貌、比表面积以及光学性能进行了研究, 表明 Bi₂MoO₆ 中空微球表面较为疏松, 内部为中空结构, 具有较大的比表面积, 为 61 m²·g⁻¹。在可见光下, 以甲基橙为降解对象, 对所制备样品的光催化性能进行了评价。结果表明所制备的 Bi₂MoO₆ 中空微球能在 80 min 内完全降解甲基橙, 性能优于不同时间下的中间产物和片状结构 Bi₂MoO₆ 的光催化性能, 具有优越的可见光光催化性能。

关键词: 中空微球; 比表面积; Bi₂MoO₆; 可见光光催化; 甲基橙

中图分类号: O643 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2015)11-2152-07

DOI: 10.11862/CJIC.2015.289

Bi₂MoO₆ Hollow Microspheres Preparation and Photocatalytic Properties

ZHANG Qin WANG Xiao-Feng DUAN Fang* CHEN Ming-Qing
(School of Chemistry and Materials Engineering, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122)

Abstract: Based on the similarity of crystal structure between Bi₂MoO₆ and BiOI, Bi₂MoO₆ photocatalyst with hollow structure was prepared by *in-situ* transformation method using BiOI as self-sacrificing template. The phase and morphology of the intermediates obtained at different reaction temperatures and times during BiOI microspheres transforming to hollow Bi₂MoO₆ were analyzed. The results showed that the best conditions for preparing Bi₂MoO₆ hollow microspheres were 8 h and 120 °C. Besides, the structure, morphology, specific surface area and optical property of the as-prepared Bi₂MoO₆ hollow microspheres were studied. The results indicated that the surface of the obtained Bi₂MoO₆ hollow microspheres were relatively loose, and the specific surface area was 61 m²·g⁻¹. Methyl orange (MO) was selected as a pollutant model to evaluate the visible-light photocatalytic activity of the prepared materials. As a result, MO was completely degraded by Bi₂MoO₆ hollow microspheres in 80 minutes. The photocatalytic activity of Bi₂MoO₆ hollow microspheres was obviously superior to Bi₂MoO₆ sheets and the intermediates obtained at different reaction times.

Key words: hollow microsphere; specific surface area; Bi₂MoO₆; visible-light-driven photocatalytic; methyl orange

目前环境污染的严重性, 已成为一个直接威胁人类生存, 亟需解决的焦点问题。光催化技术是从 20 世纪 70 年代逐步发展起来的在能源和环境领域

有着重要应用前景的绿色技术^[1-5]。目前报道的光催化材料大多效率低, 带隙宽度较大, 只能在紫外光区域显示光化学活性。在太阳光谱中, 紫外光谱段

收稿日期: 2015-04-22。收修改稿日期: 2015-09-16。

国家自然科学基金(No.51302108)、江苏省自然科学基金(No.BK20130151)和中央高校基本科研业务费专项资金(No.JUSRP51408B)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: duanfang01@126.com

(波长 $\lambda < 400 \text{ nm}$) 只占不到 4%, 而可见光谱段(波长 $400 \sim 750 \text{ nm}$) 约占 43%。因此, 为了有效地利用太阳光资源, 研究在可见光响应下具有光催化活性的催化材料具有重要的实际意义。

钼酸铋是一种典型的铋系光催化剂, 具有可见光光催化性能^[6]。影响光催化性能的因素主要有光催化剂产生电子-空穴对的能力, 电子-空穴对在体相和表面的再结合速率, 以及光催化剂的比表面积^[7-8]。光催化剂的形貌与比表面积密切相关, 通过调控钼酸铋的形貌可以提高其光催化性能, 目前已经报道的钼酸铋的形貌主要有片状、微米球状等^[9-12]。中空结构的形貌可以有效提高光催化剂的比表面积, 而硬模板法制备空心球光催化剂是一个研究热点。Yi 等^[13]首次以胶体碳球为硬模板, 制备得到了笼子状的钼酸铋中空微球, 粒径为 $1.3 \sim 1.6 \mu\text{m}$, 带隙为 2.56 eV 。安丽等^[14]利用葡萄糖为前驱体制备的胶体碳球为模板, 通过水热沉淀法制备了 $\text{C}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 核壳结构, 之后通过在空气中 350°C 下煅烧除去碳, 获得了具有良好光催化性能的 Bi_2MoO_6 空心球, Bi_2MoO_6 的比表面积为 $11 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。另外, Tian 等^[15]不使用任何模板, 在 160°C 下通过溶剂热法制备了花状 Bi_2MoO_6 中空微球, 将此中空微球在 400°C 下煅烧 3 h 之后具有更好地光催化活性, 可以 2 h 降解 95% 的罗丹明 B。此报道认为光催化性能的提高归功于独特的分层中空微球结构、较好的渗透性以及较高的比表面积。这种花状中空微球, 在煅烧前后的比表面积分别为 40 和 $20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。研究发现这种材料的特殊形貌有利于反应物分子在其表面的快速吸、脱附, 从而保证反应物分子在其表面快速、连续不断的催化反应。

Bi_2MoO_6 是最简单的 Aurivillius 型氧化物之一, 含有钙钛矿片层结构, $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ 层与 MoO_4^{2-} 层交错排列^[10,16-19]。而 BiOI 是四方晶系的层状结构, 其特征在于由 $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ 层与两层 I 层交错排列的。它们具有非常相似的晶体结构, 所以原则上, 当 I 原子被 MoO_4^{2-} 取代时, BiOI 就转化成了 Bi_2MoO_6 。基于晶体结构上的相似性, 本文设计以碘氧化铋为自牺牲模板, 通过原位转化法来制备钼酸铋中空微球。这种方法经济简单, 可以在较低温度较短时间内实现转化, 碘氧化铋在水热反应中既作为一种模板, 又是一种反应物。得到的中空结构钼酸铋比表面积明显大于水热法直接制备的片状结构钼酸铋, 光催化性能优越。

1 实验部分

1.1 光催化剂的制备

实验所用试剂均为分析纯, 由国药集团化学试剂有限公司生产, 不需进一步分析纯化。采用溶剂热法制备 BiOI 微球^[20], 将 $1 \text{ mmol Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 1 mmol NaI 分别溶解在 20 mL 的乙二醇中, 把两者混合均匀, 倒入 50 mL 反应釜中, 在 120°C 下反应 12 h 。将产物洗涤烘干, 得到 BiOI 模板。将上述得到的 0.176 g BiOI 分散在 20 mL 超纯水中, 过量的 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 20 mL 超纯水中, 将两者充分搅拌混合均匀, 倒入 50 mL 的反应釜中, 在 120°C 下反应 8 h 。得到的产物用去离子水和无水乙醇分别洗涤 3 次, 60°C 烘干。作为对比, 直接根据传统水热法^[21]制备的片状结构记为 Bi_2MoO_6 -片状, 实验过程如下: 将 $1 \text{ mmol Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶解在稀硝酸溶液中, 将 $1 \text{ mmol Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶解在氢氧化钠溶液中, 将两者混合, 调节溶液 $\text{pH}=9$ 。在 150°C 下水热反应 12 h 。得到的产物洗涤烘干。

1.2 材料的表征

采用 X-射线衍射 (XRD) 表征催化剂的物相组成, 2θ 为 $10^\circ \sim 70^\circ$, 步长 0.02° , 扫描速度为 $4^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。用扫描电子显微镜 (SEM) 观察光催化剂的表面形貌。用紫外-可见光漫反射 (UV-Vis DRS) 检测光催化剂对可见光的响应程度。用 N_2 吸附-脱附测定催化剂的比表面积, 在 200°C 下脱气 5 h , 比表面积的计算采用 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 公式。

1.3 光催化性能测定

选择 300 W 氙灯模拟可见光, 以甲基橙为模型降解物对所制备的产物光催化性能进行评价。取 100 mL 浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的甲基橙 (MO) 溶液, 加入 0.1 g 光催化剂, 置于暗处搅拌 0.5 h 使其达到吸附平衡。将其放在可见光源 ($\lambda > 420 \text{ nm}$) 下照射, 每隔一定时间取 4 mL 的溶液, 离心过滤掉光催化剂, 取上层清液测其吸光度。

由 Lambert-Beer 定律得到, 染料溶液的浓度与其特征吸收波长的吸光强度成正比关系。C 是光降解过程中甲基橙溶液的浓度, C_0 是原始甲基橙的浓度, 甲基橙的降解率可以通过以下公式计算^[22-23]:

$$D = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

因此, 可以通过检测光催化过程中溶液的吸光度值来定量分析光催化剂对染料的吸附率及光催化

降解效率。溶液的吸光度数值用紫外-可见分光光度计来测得,甲基橙溶液的特征吸收峰是 465 nm。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 显示的是通过 X-射线衍射仪对 BiOI 微球,由 BiOI 转化成的 Bi_2MoO_6 中空微球以及一步水热法制备得到的 Bi_2MoO_6 -片状的物相表征。其中图 1(a)中所有的衍射峰都与碘氧化铋标准卡片(JCPDS 10-0445)一致,在 29.645° 和 31.657° 处的晶面分别是 (102) 和 (110),在 45.377° 和 45.666° 处的晶面分别是 (200) 和 (104),在 55.150° 处的晶面是 (212)。而图 1(b) 和 (c) 中所有的衍射峰都与正交相的钼酸铋标准卡片(JCPDS 77-1246)一致,在 10.915° 和 27.334° 处的晶面分别是 (020) 和 (140),在 23.524° 和 28.309° 处的晶面分别是 (111) 和 (131),在 32.533° 和 32.642° 处的晶面分别是 (200) 和 (002),在 36.064° 和 39.673° 处的晶面分别是 (151) 和 (240),在 46.737° 和 47.175° 处的晶面分别是 (202) 和 (062),在 55.493° 和 55.589° 的晶面分别是 (331) 和 (133),在 60.327° 处的晶面是 (351)。由图 1(a) 和 (b) 可以证明 BiOI 在 120°C , 反应 8h 的条件下,完全转化成 Bi_2MoO_6 。由图 1(b) 和 (c) 相比较,可以发现一步水热法制备得到的 Bi_2MoO_6 -片状衍射峰非常尖锐,说明其结晶度很高。

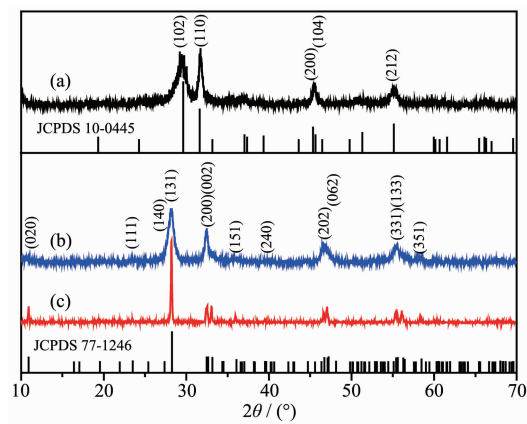


图 1 (a) BiOI 微球, (b) 中空 Bi_2MoO_6 微球和 (c) Bi_2MoO_6 -片状的 X-射线衍射图

Fig.1 XRD patterns of (a) BiOI microspheres, (b) Bi_2MoO_6 hollow microspheres and (c) Bi_2MoO_6 -sheets

2.2 SEM 分析

图 2 显示了模板 BiOI、 Bi_2MoO_6 中空微球和 Bi_2MoO_6 -片状的扫描电镜。从图 2(a,b) 中可以看出,按照文献^[20]中合成的 BiOI 微球粒径在 2~5 μm 左

右,是由许多片状碘氧化铋组装形成的实心结构。图 2(c,d) 是以 BiOI 为自牺牲模板原位转化得到的 Bi_2MoO_6 微球,可以发现微球的粒径基本没有发生变化,表面结构变得比较疏松,并且在图 2(d) 中可以观察到微球变成了中空结构。这种表面疏松的中空结构对光催化降解反应十分有利。从图 2(e,f) 中可以看出,传统水热法制备得到的钼酸铋为片层结构,且片层较厚。

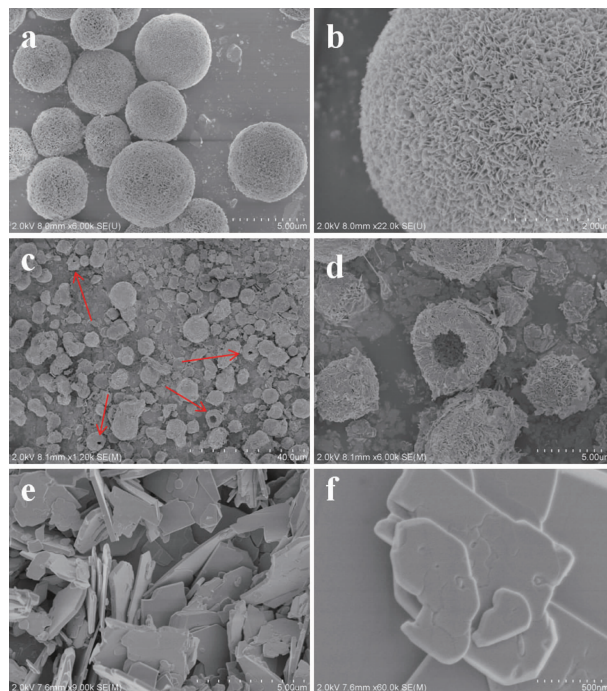


图 2 (a, b) 碘氧化铋, (c, d) 钼酸铋中空微球和 (e, f) Bi_2MoO_6 -片状的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of (a, b) BiOI, (c, d) Bi_2MoO_6 hollow microspheres and (e, f) Bi_2MoO_6 -sheets

2.3 UV-Vis DRS 分析

紫外-可见漫反射吸收曲线作为一种重要的手段,可以很好的表征半导体材料的能级结构及光吸收性能。图 3 显示的是一步法制备的片状结构的 Bi_2MoO_6 -片状和原位转化法制备的中空结构 Bi_2MoO_6 的紫外-可见漫反射光谱。从图中可以看出, Bi_2MoO_6 -片状的吸收带边在 476 nm 左右,而中空结构 Bi_2MoO_6 的吸收带边在 486 nm 左右。对于半导体材料,其带隙可以用下面的公式近似的计算: $\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2}$, 其中 α 、 ν 、 E_g 和 A 分别代表吸收系数、光频率、带隙和常数。对于纯的 Bi_2MoO_6 , 其 n 值为 1(直接带隙半导体),由此推算出 Bi_2MoO_6 -片状和中空结构 Bi_2MoO_6 样品的带隙分别为 2.60 和 2.55 eV,都与文献中报道的 Bi_2MoO_6 的带隙接近^[24],并且

中空结构 Bi_2MoO_6 样品的带隙低于 Bi_2MoO_6 -片状, 这可能是由于两种样品的形貌、大小、结构不同造成的。一般来说, 薄片组装形成的微球, 原子振动幅度会增加, 导致原子间距增大^[25], 所以中空结构

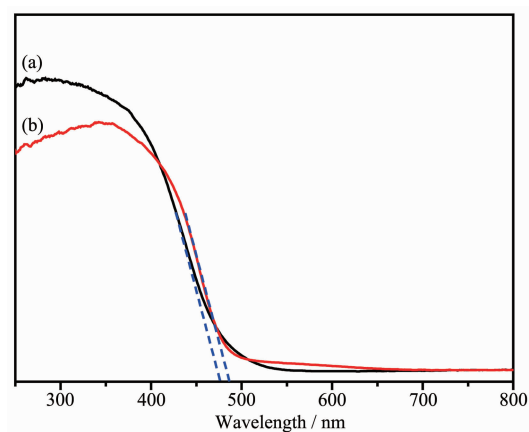


图 3 (a) Bi_2MoO_6 -片状和(b) Bi_2MoO_6 中空微球的紫外-可见光漫反射光谱图

Fig.3 UV-Vis DRS of (a) Bi_2MoO_6 -sheets and (b) Bi_2MoO_6 hollow microspheres

Bi_2MoO_6 样品带隙会变小。

2.4 反应温度的影响

通过 SEM 和 XRD 研究了由 BiOI 转化成的 Bi_2MoO_6 在不同温度下的物相和形貌(图 4)。从图 4 (d) XRD 可以看出在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 8 h, 依然有部分碘氧化铋的存在。而在 $120\sim 150\text{ }^\circ\text{C}$, 已经完全转化。从图 4(a~c)可以观察到: 反应温度比较低时, 不能驱动原位转化形成中空结构的钼酸铋, 只能在碘氧化铋表面形成片层结构的钼酸铋。而温度过高时, 会直接转化成比较厚的片状钼酸铋。从而得出最佳的转化温度是在 $120\text{ }^\circ\text{C}$, 此温度下得到纯相的钼酸铋, 为中空结构。

2.5 时间演化过程研究

为了对 BiOI 向 Bi_2MoO_6 的转化过程进行分析, 研究了不同反应时间下得到的中间体的物相和形貌演化。其发生的反应如下:



如图 5 所示, 从所得中间产物的 XRD 可以看出从 BiOI 转化成 Bi_2MoO_6 的过程非常快: 在反应开

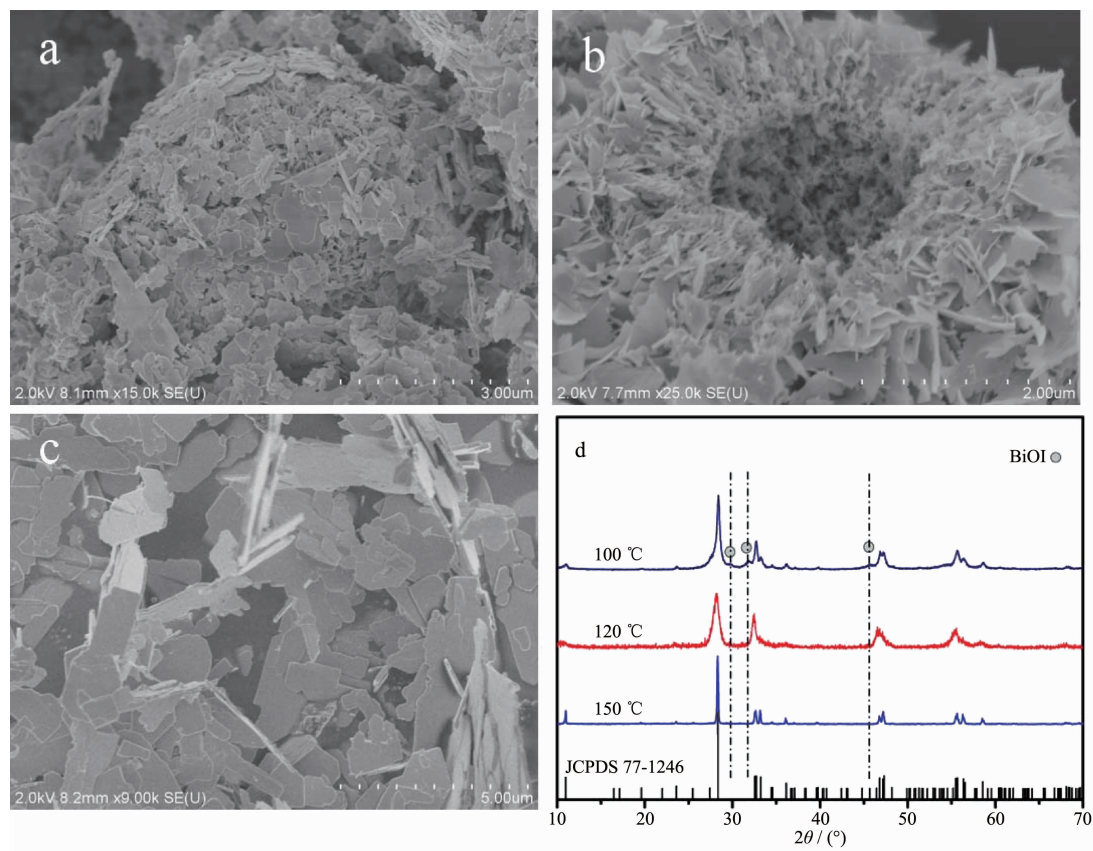


图 4 (a) $100\text{ }^\circ\text{C}$, (b) $120\text{ }^\circ\text{C}$, (c) $150\text{ }^\circ\text{C}$ 得到的中间体的 SEM 照片和(d)相应的 X-射线衍射图(反应时间 8 h)

Fig.4 SEM images of the intermediates obtained at different reaction temperature: (a) $100\text{ }^\circ\text{C}$, (b) $120\text{ }^\circ\text{C}$ and (c) $150\text{ }^\circ\text{C}$ and (d) the corresponding XRD patterns (the reaction time is 8 h)

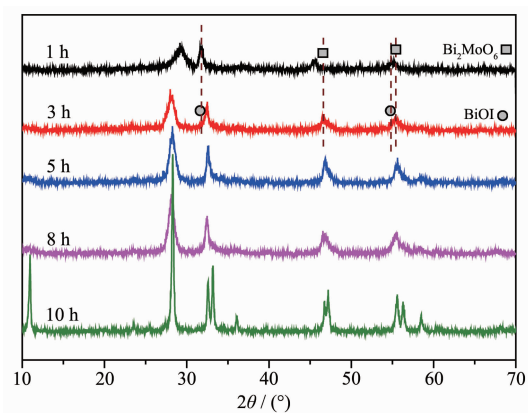


图 5 不同反应时间下得到的中间体的 X-射线衍射图(反应温度 120 °C)

Fig.5 XRD patterns of the intermediates obtained at different reaction time (the reaction temperature is 120 °C)

始的 1 h 内,已经有少量的钼酸铋产生;反应 3 h,已经大部分转化成钼酸铋,但是还有少量的碘氧化铋存在;反应进行到 5 h,已经完全转化。5~10 h 得到的样品都是纯净的钼酸铋。同时随着时间的增加,可以观察到钼酸铋的衍射峰逐渐增强,说明产物结晶度变高,颗粒尺寸逐渐变大。从图 6(a-1~e)可以直观的观察到中空结构的形成过程:反应开始 1 h,大部分微球表面没有发生变化,有少量微球壳层发生变化。反应 3~5 h,结合紧实的 BiOI 模板微球外层逐渐被耗蚀掉,微球表面变得疏松,生成较薄的 Bi_2MoO_6 片层,不过依然保持着球状结构。反应到

8 h 时,已经产生完整的中空结构,微球由很薄的片状结构组装而成。当反应时间增加到 10 h 时,微球结构已经破裂,全部变成散乱无序的片状结构,并且片层也较厚。由以上时间演化过程分析,可以得出结论:作为原位转化自牺牲模板的 BiOI 到钼酸铋中空结构的的过程是很迅速的,并且是一种由模板外层到内层逐渐转化的过程。最佳的转化时间是在 8 h,得到的钼酸铋表面疏松,内部为中空结构。

2.6 N_2 吸附-脱附分析

作为催化材料,比表面积的大小将对其催化效率产生很大的影响。不同形貌和尺寸的纳米催化剂的比表面积大小差别很大。从氮气吸脱附测试结果可以得到,模板 BiOI 微球的比表面积为 $37 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,原位转化反应 8 h 得到的中空微球 Bi_2MoO_6 比表面积为 $61 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,增加了 1 倍。而直接水热法制备的片状钼酸铋,比表面积仅为 $5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。因此,利用原位转化法制备的中空结构 Bi_2MoO_6 具有较大的比表面积,利于其光催化性能的提高。同时,在 120 °C 水热条件下,随着反应时间的增加,BiOI 向 Bi_2MoO_6 转化过程中得到的产物比表面积呈现逐渐增大又变小的趋势。这是因为 1~8 h 的反应过程中,实心的模板结构逐渐变成中空且表面疏松的结构,组成微球的片层较薄,如图 6。当时间继续延长,微球表面的薄片变厚,组装形成微球变得比较困难,因此变得散乱无序,而较厚的片层直接导致比表面积降低。

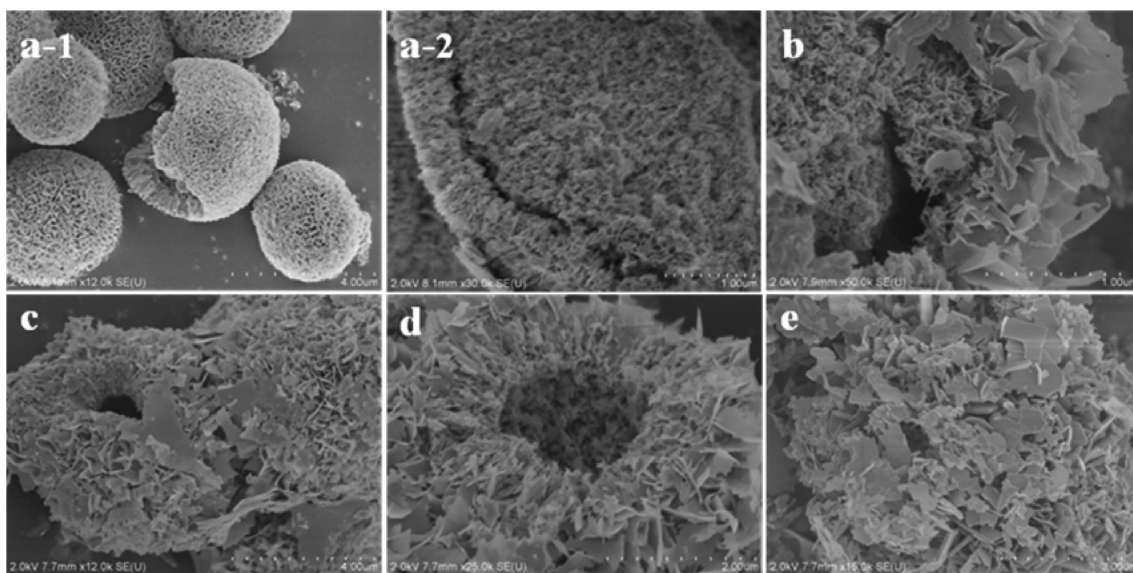


图 6 不同反应时间:(a-1, a-2) 1 h, (b) 3 h, (c) 5 h, (d) 8 h 和 (e) 10 h 得到的中间体的 SEM 照片(反应温度 120 °C)

Fig.6 SEM images of the intermediates obtained at different reaction times: (a-1, a-2) 1 h, (b) 3 h, (c) 5 h, (d) 8 h and (e) 10 h (the reaction temperature is 120 °C)

表 1 不同反应时间产物(反应温度 120 °C), BiOI 微球和 Bi₂MoO₆-片状的比表面积

Table 1 BET surface areas of the intermediates at different reaction time (the reaction temperature is 120 °C), BiOI microspheres and Bi₂MoO₆-sheets

Sample	Surface area / (m ² ·g ⁻¹)
BiOI	37
1 h intermediate	38
3 h intermediate	47
5 h intermediate	57
8 h intermediate	61
10 h intermediate	18
Bi ₂ MoO ₆ -sheets	5

2.7 光催化性能测试

图 7 显示了不同反应时间产物和 Bi₂MoO₆-片状的光降解甲基橙效果图,从图中可以看出,样品在暗处搅拌 0.5 h 过程中,Bi₂MoO₆ 中空微球对于染料的吸附就明显高于 Bi₂MoO₆-片状。而吸附对于光降解是非常有利的,可以增大光催化剂与染料的接触,协同促进染料分子的降解。

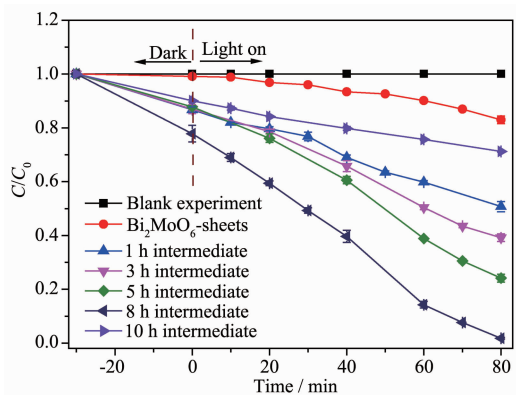


图 7 不同反应时间产物和 Bi₂MoO₆-片状的光降解甲基橙效果图

Fig.7 Degradation of MO for the samples at different reaction time and Bi₂MoO₆-sheets

在可见光下照射,不加催化剂的空白试验中,MO 溶液在可见光下降解 80 min,溶液颜色基本没有变化,MO 基本没有降解;Bi₂MoO₆-片状样品在 80 min 内仅降解了 20%的 MO;而通过原位转化制备的不同时间下的中间产物光催化效果明显提高,随着反应时间的增加,光催化性能不断提高。反应 8 h 所得的 Bi₂MoO₆ 中空微球光催化效果最好,能在 80 min 内完全降解 MO,而反应 10 h 得到的样品光催化效果又有所降低。这是因为反应 8 h 所得的

Bi₂MoO₆ 中空微球比表面积最大,可以与染料分子充分接触,协同促进光催化反应的快速进行。

3 结 论

利用碘氧化铋为自牺牲模板,原位转化得到了中空结构的钼酸铋微球。形成 Bi₂MoO₆ 中空微球的最佳反应时间为 8 h,最佳温度为 120 °C。中空微球表面较为疏松,内部为中空结构,比表面积为 61 m²·g⁻¹,比不同反应时间下的中间产物和传统片状结构的 Bi₂MoO₆ 比表面积均增大,对可见光具有较好的吸收性能。反应 8 h 得到的 Bi₂MoO₆ 中空微球能在 80 min 内完全降解甲基橙,而片状结构的 Bi₂MoO₆ 在 80 min 内仅降解了 20%。同时,通过原位转化制备的不同时间下的中间产物光催化效果与产物的比表面积有很大关系,反应 1~8 h 得到的产物比表面积逐渐增大,其光催化性能也逐渐提高。这种疏松的中空结构,增大了染料分子与催化剂的接触面积,有利于染料分子的吸附,从而协同促进光催化反应的进行。

参考文献:

- [1] Fujishima A, Honda K. *Nature*, **1972**,**238**:37-38
- [2] Carey J H, Lawrence J, Tosine H M. *B. Environ. Contam. Toxicol.*, **1976**,**16**(6):697-701
- [3] Bard A J. *J. Photochem. Photobiol.*, **1979**,**10**(1):59-75
- [4] DUAN Fang(段芳), WEI Qu-Fu(魏取福), CHEN Ming-Qin(陈明清), et al. *Prog. Chem.*(化学进展), **2014**,**26**(1):30-40
- [5] AN Wei-Jia(安伟佳), LIU Li(刘利), LI Qi-Lei(李圻樯), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**,**31**(2):329-337
- [6] WANG Min(王敏), YANG Chang-Xiu(杨长秀), ZHENG Hao-Yan(郑浩岩), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**,**31**(2):309-316
- [7] Brezesinski K, Ostermann R, Hartmann P, et al. *Chem. Mater.*, **2010**,**22**(10):3079-3085
- [8] Huang H W, Liu L Y, Zhang Y H, et al. *J. Alloys Compd.*, **2015**,**619**:807-811
- [9] Li H H, Liu C Y, Li K W, et al. *J. Mater. Sci.*, **2008**,**43**(22):7026-7034
- [10] Zhang L W, Xu T G, Zhao X, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2010**,**98**:138-146
- [11] Martínez-de la Cruz A, Obregón Alfaro S. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2010**,**320**:85-91
- [12] Tian Y L, Cheng F X, Zhang X, et al. *Powder Technol.*, **2014**,**267**:126-133

- [13] Yin W, Wang W, Sun S. *Catal. Commun.*, **2010**, **11**(7):647-650
- [14] AN Li(安丽), YA Jing(雅菁), LIU Zhi-Feng(刘志锋), et al. *J. Mater. Sci. Eng.*(材料科学与工程学报), **2012**, **30**(2):283-286
- [15] Tian G, Chen Y, Zhou W, et al. *J. Mater. Chem.*, **2011**, **21**(3):887-892
- [16] Ma D K, Zhou S M, Hu X, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2013**, **140**(1):11-15
- [17] Zhang L, Xu T, Zhao X, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2010**, **98**(3):138-146
- [18] YANG Han-Pei(杨汉培), FAN Yi-Ning(范以宁), LIN Ming(林明), et al. *Chinese J. Catal.*(催化学报), **2001**, **22**(6):515-519
- [19] Tian G, Chen Y, Zhou W, et al. *J. Mater. Chem.*, **2011**, **21**(3):887-892
- [20] Zhang X, Ai Z, Jia F, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, **112**(3):747-753
- [21] Zheng Y, Duan F, Wu J, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2009**, **303**(1):9-14
- [22] Li Y, Jiang Y, Peng S, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2010**, **182**(1):90-96
- [23] LI Yue-Xiang(李越湘), WANG Tian-Hui(王添辉), PENG Shao-Qin(彭绍琴), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2004**, **20**(12):1434-1439
- [24] Xu Y S, Zhang W D. *Dalton Trans.*, **2013**, **42**(4):1094-1101
- [25] Peng S, Li L, Zhu P, et al. *Chem.-Asian J.*, **2013**, **8**:258-268