

分子印迹 TiO₂ 纳米管阵列的制备与选择性光电催化降解邻苯二甲酸二乙酯

戴高鹏^{*,1,2} 周京慧¹ 龙家豪¹ 李 尊¹ 刘 力¹

(¹ 湖北文理学院化学工程学院, 襄阳 441053)

(² 低维光电材料与器件湖北省重点实验室, 襄阳 441053)

摘要: 以邻苯二甲酸二乙酯(DEP)为模板分子,在 TiO₂ 纳米管阵列(TNA)上沉积了能识别 DEP 分子的 TiO₂ 纳米颗粒,制备了 DEP 分子印迹型 TNA(DM-TNA)。X 射线衍射(XRD)测试表明,DM-TNA 的晶体结构是锐钛矿。扫描电镜(SEM)测试显示颗粒大小约为 20 nm 的 TiO₂ 纳米颗粒均匀地涂覆在 TNA 的管壁上。光电催化降解 DEP 和 2,4-二氯苯酚(DCP)的结果表明,DM-TNA 降解 DEP 的活性高于非分子印迹 TNA(NM-TNA),而 DM-TNA 降解 DCP 的活性低于 NM-TNA。DM-TNA 降解 DEP 的速率常数是 NM-TNA 的 2.76 倍。

关键词: 光催化; 光降解; 选择性; 分子印迹; TiO₂ 纳米管阵列; 邻苯二甲酸二乙酯

中图分类号: O643.32 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2020)05-0850-07

DOI: 10.11862/CJIC.2020.104

Preparation and Selective Photoelectrocatalytic Degradation of Diethyl Phthalate of Molecularly Imprinted TiO₂ Nanotube Arrays

DAI Gao-Peng^{*,1,2} ZHOU Jing-Hui¹ LONG Jia-Hao¹ LI Zun¹ LIU Li¹

(¹Department of Chemical Engineering, Hubei University of Arts and Sciences, Xiangyang, Hubei 441053, China)

(²Hubei Key Laboratory of Low Dimensional Optoelectronic Materials and Devices, Xiangyang, Hubei 441053, China)

Abstract: Using diethyl phthalate (DEP) as template, molecularly imprinted TiO₂ nanoparticles were deposited on wall of TNA and DEP-molecularly-imprinted TNA (DM-TNA) was fabricated. X-ray diffraction (XRD) analysis demonstrated that crystal structure of DM-TNA was anatase. Scanning electron microscopy (SEM) measurements showed that TiO₂ nanoparticles with a size about 20 nm were uniformly coated on the wall of TNA. The results of photoelectrocatalytic degradation of the mixed solution of DEP and 2,4-dichlorophenol (DCP) showed that the degradation activity of DEP on the DM-TNA was higher than that on non molecularly imprinted TNA (NM-TNA), while the degradation activity of DCP on the DM-TNA was lower than that on NM-TNA. The rate constant of DM-TNA for the degradation of DEP was 2.76 times that of NM-TNA.

Keywords: photocatalysis; photodegradation; selectivity; molecular imprinting; TiO₂ nanotube array; diethyl phthalate

0 引 言

邻苯二甲酸酯(phthalate esters, PAEs)是一种广泛使用的塑化剂,用于改善塑料产品的柔韧性、延展

性和弹性^[1-2]。由于 PAEs 与塑料之间是通过物理结合,它在应用过程中很容易被释放到环境中^[3-4]。PAEs 已被证明是内分泌干扰化合物,能在生物体内累积,长期接触会对生物机体产生致畸、致癌、致突

收稿日期: 2019-11-19。收修改稿日期: 2020-03-20。

国家自然科学基金(No.51572076)资助项目。

*通信联系人。E-mail: dgp2000@126.com

变等危害^[5-7]。邻苯二甲酸二乙酯(DEP)是最常见的邻苯二甲酸酯之一,经常在水体和土壤中被发现^[8-9]。中国国家环境监测中心,美国环境保护署和欧盟已将 DEP、邻苯二甲酸二甲酯等邻苯二甲酸酯列为优先污染物^[10-12]。因此,迫切需要对水体和土壤中包含 DEP 在内的 PAEs 进行有效的环保处理。

二氧化钛具有成本低、化学性质稳定、活性高等优点,因而利用它光催化降解污染物在环保应用上备受关注^[13-15]。TiO₂ 纳米管阵列 (TiO₂ nanotube arrays, TNA) 的比表面积大,制备方法简单,高度有序的结构有利于电荷传输,有利于光生电子空穴分离,光催化性能稳定,且易于回收,因而被广泛研究,是最有前途的光催化材料之一^[16-18]。然而,有机物在 TiO₂ 上的光催化降解是没有选择性的。在水体和土壤中,低浓度的有毒 PAEs 与高浓度的其他有益有机物共存,光催化反应过程中,有益有机物因浓度高而在光催化剂表面吸附更多,因而更易降解,而有毒的低浓度污染物却得不到有效去除。因此,需要开发一种对 PAEs 降解具有高选择性的光催化剂。

以污染物本身为模板通过分子印迹技术(MIT)合成的吸附剂能对目标污染物分子进行定向识别和吸附,可以选择性收集和去除目标污染物^[19]。将分子印迹技术与光催化技术结合,会有效提高光催化剂选择性吸附目标污染物的能力,并将污染物全矿化完全降解^[20-22]。如 Escobar 等^[20]发现分子印迹 TiO₂ 光催化剂对目标污染物双氯芬酸具有较强的选择性吸附和光催化降解活性。Fang 等^[21]以亚甲基蓝为模板分子合成了分子印迹纳米 α -Fe₂O₃,在同时光催化降解亚甲基蓝和对硝基苯酚中,对亚甲基蓝具有很强的选择性降解作用。

本研究以 DEP 为模板分子,在 TiO₂ 纳米管阵列中沉积了 DEP 分子印迹纳米 TiO₂ 颗粒,研究了该 DEP 分子印迹 TiO₂ 纳米管阵列(DM-TNA)对 DEP 的选择性光电催化降解性能。

1 实验部分

1.1 材料制备

所有试剂都是分析纯,均购自麦克林公司。所有用水都是蒸馏水。

首先通过阳极氧化法制备了 TNA。以 Ti 片(2 cm×2 cm)为阳极,以 0.5 mol·L⁻¹ Na₂SO₄、0.5 mol·L⁻¹ H₃PO₄、0.2 mol·L⁻¹ C₆H₅Na₃O₇(柠檬酸钠)和 0.5%(w/w) NaF(pH=4)为电解液,纯 Pt 片为阴极,在 20 V 直流

电压下阳极氧化 4 h^[23]。氧化完后,用蒸馏水将钛片冲洗干净,在 80 °C 下干燥 1 h。随后,在空气氛中,500 °C 下煅烧 2 h。

以 DEP 为模板的分子印迹 TNA 的具体制备方法如下:在 A 烧杯中,将 10 mL 钛酸四丁酯、2 mL 乙酸和 2 mL DEP 溶于 13 mL 无水乙醇中。在 B 烧杯中加入 30 mL 蒸馏水。先将 TNA 浸入 A 烧杯 20 min,再取出用少量乙醇清洗 TNA 表面,然后浸入 B 烧杯 20 min,随后取出用乙醇将 TNA 表面冲洗干净,再浸入 A 烧杯,这样反复沉积几个循环后,将上述 TNA 在蒸馏水中浸泡 24 h,使钛酸丁酯完全水解生成带有 DEP 模板的无定型 TiO₂,此步的制备的样品记为 DEP-TNA。再将 DEP-TNA 通过蒸汽热法将覆盖的无定型 TiO₂ 膜晶化^[15],即在装有 10 mL 水的 100 mL 的聚四氟乙烯水热釜中,将该 TiO₂ 纳米管阵列膜置于一支架上,使 TNA 距离液面约 2.5 cm。密封水热釜并加热至 180 °C,在该温度下保温 2 h,待水热釜自然冷却至室温后,取出样品,将样品在 60 °C 下干燥 6 h。然后将该 TNA 在 254 nm 的紫外光下光照 1 h,将 DEP 分解以去除模板,即得到 DEP 分子印迹 TNA,标记为 DM-TNA。为了比较,制备了非分子印迹 TiO₂ 纳米管阵列,制备中除了不加入 DEP,其他条件与制备 MIP-TNA 相同,制备的 TNA 标记为 NM-TNA。

1.2 材料表征

用德国 D8 ADVANCE X 射线衍射仪(XRD),以 Cu K α 为辐射源($\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$),电压为 40 kV,电流为 40 mA,在 0.05°·s⁻¹($2\theta=20^\circ\sim60^\circ$)的扫描速率下测试了样品的结构。用日本 Hitachi-S4800 扫描电镜(SEM)在 5 kV 下观察了样品的形貌。在岛津 IRTTracer-100 FTIR 光谱仪上,使用含有 1%(w/w)样品的 KBr 测试了傅立叶变换红外(FT-IR)光谱。

1.3 光电催化降解

通过对 DEP 和 2,4-二氯苯酚(DCP)在 Na₂SO₄ 溶液(0.05 mol·L⁻¹)中的降解,检测了 DM-TNA 的选择性光电催化活性。光电催化(PEC)降解 DEP 是在带标准三电极体系的电化学分析仪(CHI660C,上海辰华仪器有限公司)上进行的。其中,以 DM-TNA 为光阳极,铂片为对电极,Ag/AgCl 电极为参比电极。光阳极的几何面积为 2 cm×2 cm,在光阳极上施加 0.5 V 偏压。使用浓度都为 10 mg·L⁻¹ 的 DEP 和 DCP 混合 Na₂SO₄ 溶液(25 mL)作为初始溶液,以波长为 365 nm 的 CEL-350 型汞灯(中教金源)为光源。在

PEC 降解之前,先达到吸附-脱附平衡。然后开始光照。每隔 1 h 取适量样液分析 DEP 的浓度。通过装有反相 AQ-C18 柱(4.6 mm×250 mm, 5 μ m)的高效液相色谱 (LC-2010, Shimadzu) 分析 DEP 和 DCP 的浓度,流动相为乙腈和水的体积比为 50:50 的混合物,柱温为 40 $^{\circ}$ C,流速为 1 mL $\cdot$ min $^{-1}$,进样量为 10 μ L。DEP 的紫外检测波长为 224 nm,DCP 的紫外检测波长为 285 nm。

通过降解单一 DEP 溶液来研究 DEP 的降解机理。用气质联用仪(GC/MS, Agilent7890A-5975C)检测了 DEP 光电催化反应中的中间产物。通过固相萃取萃取了中间产物,萃取盘用 10 mL 二氯甲烷和乙酸乙酯的混合物 (1:1, V/V), 10 mL 甲醇和 10 mL 超纯水洗涤。将光电催化降解不同时间后的 DEP 样品在真空下以 5 mL $\cdot$ min $^{-1}$ 的流速通过萃取盘的吸附层。用 4×5 mL(4 次,每次 5 mL)的二氯甲烷/乙酸乙酯(1:1, V/V)收集吸附层中的化合物。再用氮吹仪吹干,然后将馏分注入 GC/MS。选用 HP-5 色谱柱 (30 m×0.25 mm×0.14 μ m)。色谱-质谱条件:高纯氦气恒流,流速 1.5 mL $\cdot$ min $^{-1}$,柱温范围设定为 60 $^{\circ}$ C(2 min)、60~280 $^{\circ}$ C(4 $^{\circ}$ C $\cdot$ min $^{-1}$)和 280 $^{\circ}$ C(3 min)。进样口温度为 250 $^{\circ}$ C,质谱检测器接口温度为 280 $^{\circ}$ C。EI 离子源,70 eV,离子源温度 280 $^{\circ}$ C。

2 结果与讨论

2.1 相结构与形貌

通过 XRD 来表征不同样品的相结构。图 1 是不同 TiO₂ 纳米管阵列的 XRD 图。从图中可看出经过煅烧后的 TNA 的衍射峰对应于 TiO₂ 锐钛矿相(PDF No.21-1272)和 Ti 金属相(PDF No.44-1294)。Ti 金属

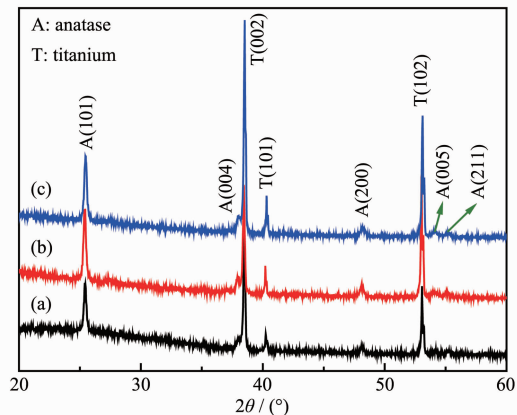


图 1 (a) TNA、(b) DM-TNA 和(c) NM-TNA 的 XRD 图
Fig.1 XRD patterns of (a) TNA, (b) DM-TNA and (c) NM-TNA

来源于钛箔基体,而阳极氧化得到的 TiO₂ 纳米管阵列经煅烧后晶化为锐钛矿。在 TiO₂ 纳米管阵列上再沉积 TiO₂ 制备的 DM-TNA 和 NM-TNA 同样只显示有锐钛矿相和 Ti 金属相,说明沉积的 TiO₂ 都晶化成了锐钛矿。加入 DEP 为模板制得的 DM-TNA 与没有模板的 NM-TNA 的晶相结构相同,说明 DEP 对样品的结构没有影响。

通过 SEM 观察了不同 TNA 的形貌。图 2a 显示未修饰的 TiO₂ 纳米管阵列排列规整,孔径约为 100 nm,管壁厚约为 15 nm,孔内没有其他颗粒。从其截面图(图 2b)可看出,孔壁光滑,且整个孔内没有其他颗粒物质。在沉积了 TiO₂ 的 NM-TNA 的 SEM 图(图 2c)中,可以看到很多 TiO₂ 纳米颗粒均匀沉积在 TiO₂ 纳米管阵列的表面和孔里,从截面图(图 2d)可以看

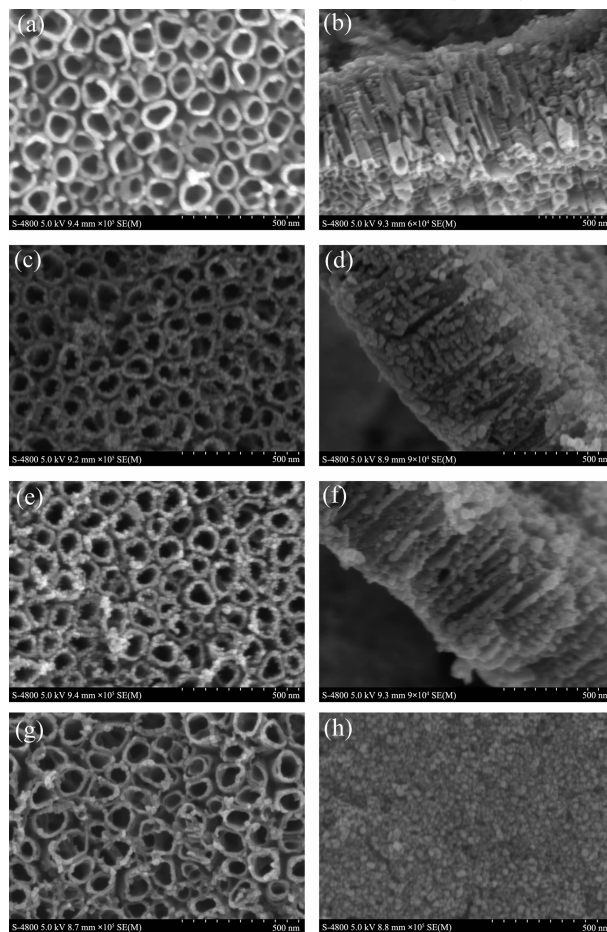


图 2 循环沉积(a, b) 0、(c~f) 3、(g) 1 和(h) 10 次的 TNA (a, b)、NM-TNA (c, d)和 DM-TNA (e, f, g, h)的 (a, c, e, g, h)表面和(b, d, f)截面 SEM 图

Fig.2 SEM images (a, c, e, g, h) and cross-sectional SEM images (b, d, f) of TNA (a, b), NM-TNA (c, d) and DM-TNA (e, f, g, h) after (a, b) 0, (c~f) 3, (g) 1 and (h) 10 deposition cycles

到孔壁上附有很多 TiO_2 颗粒,说明 TiO_2 沉积到了纳米管内部。在图 2e 和 2f 中可以看到,DM-TNA 的形貌与 NM-TNA 相似,DEP 对 DM-TNA 的形貌没有影响。从图中还可以看到随着沉积循环次数的增加,纳米管阵列中沉积的 TiO_2 纳米颗粒增加,当沉积 10 个循环后,TNA 表面完全被 TiO_2 纳米颗粒覆盖。

2.2 红外光谱分析

图 3 比较了 NM-TNA、未去除 DEP 模板的 TNA (DEP-TNA)和 DM-TNA 的 FT-IR 光谱。从图中可看出,3 400 cm^{-1} 处的峰为锐钛矿表面及吸附水的羟基伸缩振动峰,1 628 cm^{-1} 的峰为其弯曲振动峰。加入 DEP 模板制备的 DEP-TNA 的 FT-IR 光谱中,1 400~1 600 cm^{-1} 区域的 2 个峰对应苯环骨架的振动吸收峰,2 960 cm^{-1} 处的峰值可归因于甲基的伸缩振动。1 723 cm^{-1} 处的峰是羰基的伸缩振动峰。1 074 和 1 282 cm^{-1} 的强峰属于酯基的红外特征峰。这些结果表明 DEP 在沉积的 TiO_2 中形成了模板。DM-

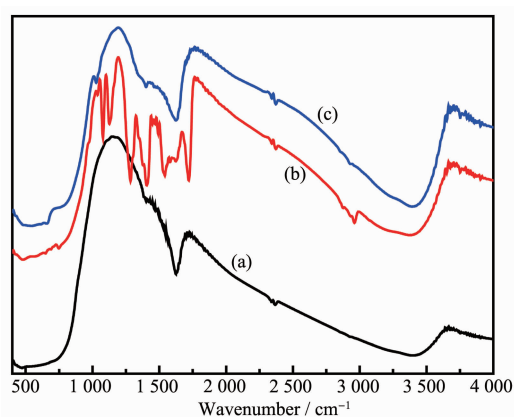


图 3 (a) NM-TNA、(b) DEP-TNA、(c) DM-TNA 的 FTIR 谱图

Fig.3 FTIR spectra of (a) NM-TNA, (b) DEP-TNA and (c) DM-TNA

TNA 的 FT-IR 光谱特征与 NM-TNA 相似,说明蒸汽热处理和紫外光照能将 DEP 模板去除。

2.3 选择性光电催化活性

在紫外光照下通过降解单一 DEP,比较了光电催化降解、光催化降解和电化学氧化降解 DEP 的差异(图 4)。图中显示 3 次沉积循环的 DM-TNA 的光电催化的降解速率明显比其他 2 个降解过程快。5 h 后,光电催化降解了 96% 的 DEP,而同样的光照条件下光催化只降解了 72% 的 DEP。DEP 在电化学过程中没有降解,说明在 0.5 V 的偏压下 DEP 没有发生电化学氧化。偏压促进了光生载流子的分离,从而提高了光催化活性^[18,24]。

通过降解 DEP 和 DCP 的混合溶液来检测 DM-TNA 的选择性光电催化活性。图 5 比较了不同样品

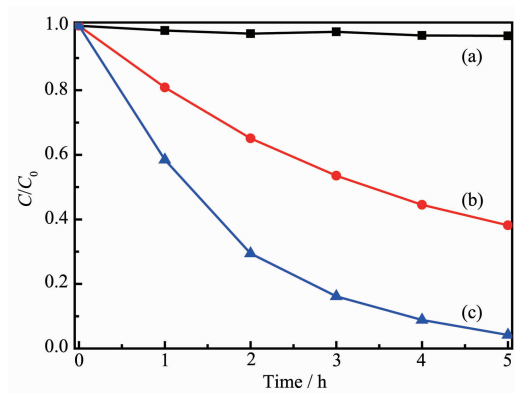


图 4 三次沉积循环的 DM-TNA 的(a) 电化学氧化、(b) 光催化和(c) 光电催化降解 DEP 的活性比较

Fig.4 (a) Electrochemical oxidation, (b) photocatalytic and (c) photoelectrocatalytic activity of DM-TNA after three deposition cycles for the degradation of DEP

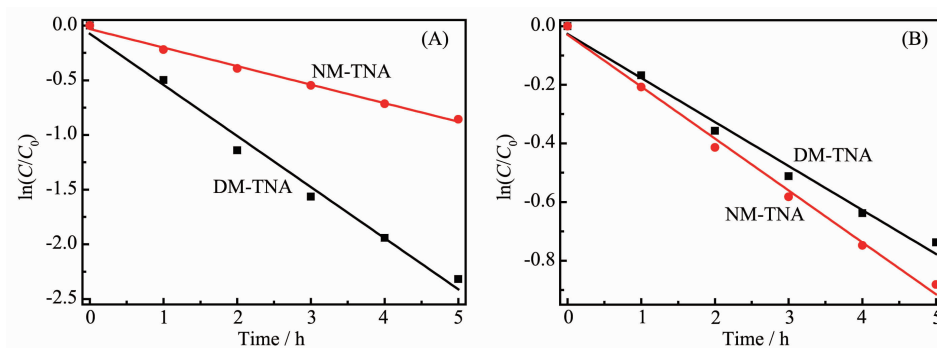


图 5 (A) DEP 在 DM-TNA 和 NM-TNA 上的光电催化降解动力学;(B) DCP 在 DM-TNA 和 NM-TNA 上的光电催化降解动力学

Fig.5 (A) Photoelectrocatalytic degradation kinetics of DEP on DM-TNA and NM-TNA; (B) Photoelectrocatalytic degradation kinetics of DCP on DM-TNA and NM-TNA

的选择性光电催化活性。在 0.5 V 的偏压下,经过 5 h 的降解,DM-TNA 能降解 91.2% 的 DEP,而 NM-TNA 只能降解 57.6% 的 DEP。2 种电极降解 DEP 的相关速率常数分别为 0.467 和 0.169 h^{-1} ,DM-TNA 约是 NM-TNA 的 2.76 倍,DM-TNA 降解 DEP 的光电催化活性显著高于 NM-TNA。相应的,DCP 在 DM-TNA 和 NM-TNA 降解 5 h 的去除率分别为 52.2% 和 58.6%,相关降解速率常数分别为 0.150 和 0.177 h^{-1} ,DM-TNA 略小于 NM-TNA,它们的活性没有明显差别。上面的结果表明,以 DEP 为模板制备的 DM-TNA 对 DCP 的降解没有选择性,但对 DEP 的降解具有较高的选择性。

为进一步验证 DM-TNA 的选择性活性,比较了单组分溶液的氧化光电流(图 6)。从图 6 中可看出,DEP 在 3 次沉积循环的 DM-TNA 上的氧化光电流远高于 NM-TNA,而 DCP 在 DM-TNA 上的氧化光电流略低于 NM-TNA,实验结果进一步说明以 DEP 为模板制备的 DM-TNA 对 DEP 的氧化具有更好的选择性。

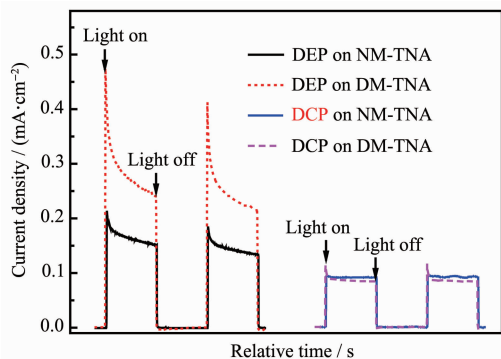


图 6 DEP 和 DCP 在不同 TiO_2 纳米管阵列上的氧化光电流

Fig.6 Oxidation photocurrent of DEP and DCP on different TNAs

为探究 DM-TNA 的选择光电催化降解 DEP 的因素,将 DM-TNA 和 NM-TNA 钛基体上的纳米管阵列刮下来,将所得到的粉末作了静态吸附 DEP 的实验,发现 3 次循环沉积后的 DM-TNA 刮下的粉末对 DEP 的吸附量为 $4.76 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,而 NM-TNA 粉末的吸附量只有 $2.49 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,DM-TNA 约为 NM-TNA 的 1.91 倍,与 NM-TNA 比较,说明 DM-TNA 对 DEP 具有更高选择性识别能力,并对 DEP 进行选择性吸附。进一步分析了沉积分子印迹 TiO_2 不同循环对 DEP 降解的影响(图 7)可知,随着沉积次数的逐渐增加,降解 DEP 的速率逐渐增大,这是因为随着循环

沉积,DEP 分子印迹 TiO_2 纳米颗粒沉积量增加,对 DEP 的选择性吸附增强,从而降解速率增大。仔细观察发现,沉积次数刚开始增加的时候,降解速率增加更快,在循环沉积 6 次后,降解速率增加变缓。当沉积循环 10 次时,降解 DEP 的速率没有明显增大,这可能是因为通畅的 TiO_2 纳米管有利于光的吸收,有利于电荷传输和光生载流子分离,也有利于物质的传输,因而降解 DEP 也较快。而沉积 10 次后,纳米管都被 TiO_2 颗粒覆盖填满,虽然吸附 DEP 增多,但不利于光的吸收和光生载流子分离,也不利于物质传输,从而使得降解 DEP 速率不再增加。

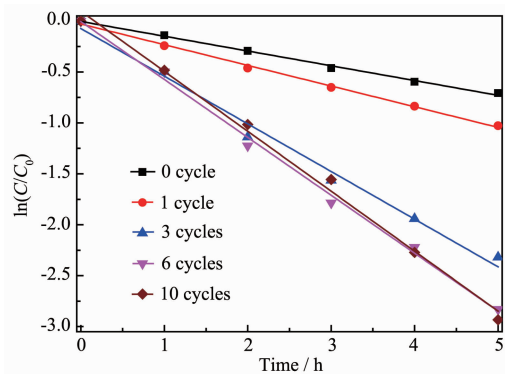


图 7 DEP 在不同次数沉积循环制备的 DM-TNA 上的光电催化降解动力学

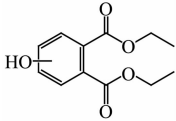
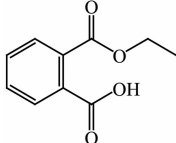
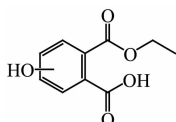
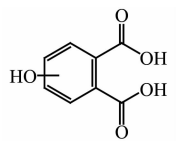
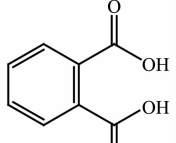
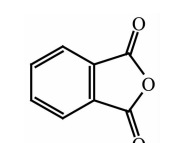
Fig.7 Photoelectrocatalytic degradation kinetics of DEP on DM-TNA prepared by different deposition cycles

2.4 DEP 光电催化降解机理

通过 GC-MS 检测光电催化降解单一 DEP 的中间产物(表 1),研究了 DEP 的降解机理。发现检测紫外光照 5 min 后的中间产物中,除了 DEP 外,还有 4-羟基邻苯二甲酸二乙酯和 2-(乙氧羰基)苯甲酸中间体。随着光电催化反应时间的延长,这 2 种中间体逐渐被降解了,分解为多种中间产物,并最终都氧化分解为 CO_2 和 H_2O 。根据这些结果,我们提出了如下机理(图 8): TiO_2 在光催化反应中生成 $\cdot\text{OH}$ 。一方面, $\cdot\text{OH}$ 进攻 DEP 的芳环生成羟基化邻苯二甲酸二乙酯,然后分解为羟基化邻苯二甲酸,与以前的文献报道的结果一致^[25-26]。另一方面, $\cdot\text{OH}$ 进攻 DEP 的脂肪族链,生成 2-(乙氧羰基)苯甲酸,再逐渐生成邻苯二甲酸和邻苯二甲酸酐。这些结果以前也有报道^[25-27]。然后,这 2 种途径形成的中间体都发生芳环开环,生成一些短链羧酸^[25-27]。最后,这些羧酸氧化分解为 CO_2 和 H_2O 。

表 1 光电催化降解 DEP 的中间产物

Table 1 Detected intermediates in the photoelectrocatalytic degradation of DEP

No	Retention time / min	Mass-to-charge ratio (m/z)	Compound
I	14.56	237.07	
II	13.22	193.05	
III	15.46	209.06	
IV	12.79	181.01	
V	10.83	165.02	
VI	11.66	147.01	

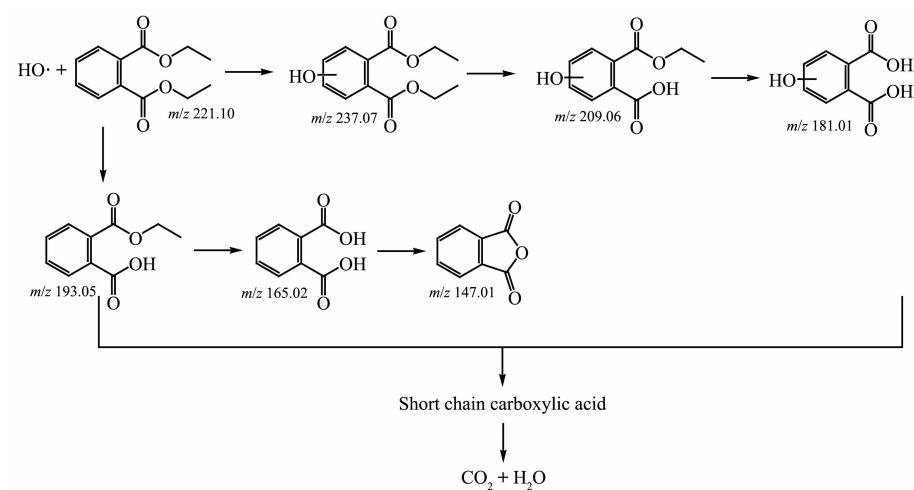


图 8 紫外光下 DEP 在 DM-TNA 光电极上的光电催化降解机理

Fig.8 Photoelectrocatalytic degradation mechanism of DEP on the DM-TNA photoelectrode under UV light

3 结 论

采用阳极氧化法制备了 TiO_2 纳米管阵列,再以邻苯二甲酸二乙酯(DEP)为模板,酞酸丁酯为原料,在 TiO_2 纳米管阵列上均匀沉积了能识别 DEP 分子的 TiO_2 纳米颗粒,制备了分子印迹型 TiO_2 纳米管阵列(DM-TNA),所制备的 DM-TNA 对 DEP 的光电催化降解具有较高的选择性,其降解速度是非分子印迹型 TiO_2 纳米管阵列的 2.76 倍。

参考文献:

- [1] Qi Z H, Yang L, Xia Y, et al. *Environ. Sci.: Water Res. Technol.*, **2019**,**5**:920-930
- [2] XU Wan-Zhong(徐婉珍), ZHANG Xiao-Ming(张泉明), HUANG Wei-Hong(黄卫红), et al. *Chin. Anal. Chem.*(分析化学), **2017**,**45**:521-528
- [3] Janjua N R, Mortensen G K, Andersson A M, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2007**,**41**:5564-5570
- [4] Kamrin M A. *J. Toxicol. Environ. Health B*, **2009**,**12**:157-174
- [5] Tang W J, Zhang L S, Fang Y, et al. *J. Appl. Microbiol.*, **2016**,**121**:177-186
- [6] Huang J Y, Li X F, Ma M J, et al. *Chem. Eng. J.*, **2017**,**314**:182-191
- [7] Kim J H, Lee S, Shin M Y, et al. *Sci. Total Environ.*, **2018**,**618**:690-696
- [8] Zhang X K, Sarmah A K, Bolan N S, et al. *Chemosphere*, **2016**,**142**:28-34
- [9] Hashizume K, Nanya J, Toda C, et al. *Biol. Pharm. Bul.*, **2002**,**25**:209-214
- [10] US EPA. *National Primary Drinking Water Regulations, Federal Register*. Washington, DC: US GPO, **1991**.
- [11] European Union. *European Union Council Regulation (EEC), No.793, 93 of 23, on the Evaluation and Control of the Risks of Existing Substances*. Brussels: Official Journal of European Communities, **1993**.
- [12] Wang J L, Chen L J, Shi H C, et al. *Chemosphere*, **2000**,**41**:1245-1248
- [13] CAO Tie-Ping(曹铁平), LI Yue-Jun(李跃军), MEI Ze-Min(梅泽民), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**,**33**:2225-2232
- [15] Dai G P, Liu S Q, Liang Y, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2013**,**368**:38-42
- [16] LIU You-Song(刘有松), ZHANG Bing(张斌), ZHU Lei(朱蕾), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2011**,**27**:1555-1563
- [17] Shang F M, Chen S Y, Liang J, et al. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2019**,**19**:2070-2077
- [18] Dai G P, Liu S Q, Liang Y, et al. *App. Surf. Sci.*, **2013**,**264**:157-161
- [19] An F Q, Gao B J, Feng X Q. *J. Hazard. Mater.*, **2008**,**157**:286-292
- [20] de Escobar C C, Ruiz Y P M, dos Santos J H Z, et al. *Colloid. Surf. A*, **2018**,**538**:729-738
- [21] Fang J M, Xu J D, Chen J H, et al. *Colloid. Surf. A*, **2016**,**508**:124-134
- [22] Lai C, Wang M M, Zeng G M, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2016**,**390**:368-376
- [23] Yu J G, Dai G P, Cheng B. *J. Phys. Chem. C*, **2010**,**114**:19378-19385
- [24] Dai G P, Yu J G, Liu G. *J. Phys. Chem. C*, **2011**,**115**:7339-7346
- [25] Jung Y J, Oh B S, Kim K S, et al. *J. Water Health*, **2010**,**8**:290-298
- [26] Salazar-Beltrán D, Hinojosa-Reyes L, Maya-Alejandro F, et al. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2019**,**18**:863-870
- [27] Muneer M, Theurich J, Bahnemann D. *J. Photochem. Photobiol. A*, **2001**,**143**(2/3):213-219