

石墨烯修饰 Y 型 TiO₂ 纳米管光电极制备 及其对氨氮催化氧化性能

卢 婵 吴柯琪 付林峰 郭希山* 朱松明
(浙江大学生物系统工程与食品科学学院, 杭州 310058)

摘要: 采用三步阳极氧化法和一步循环伏安电沉积法制备了还原氧化石墨烯(rGO)修饰的 Y 型 TiO₂ 纳米管 (rGO/Y-TiO₂ NTs) 电极。通过场发射电子扫描显微镜(FESEM)、X 射线能谱(EDS)、X 射线衍射(XRD)、紫外可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)及拉曼光谱(Raman)等对电极样品进行了表征。以 rGO/Y-TiO₂ NTs 电极为光阳极, 测试了不同循环伏安沉积圈数对电极光电响应的影响, 考察了在 1.0 V 偏压下电极对氨氮的光电催化氧化性能。结果表明, 高度有序的 Y-TiO₂ NTs 为锐钛矿型, 具有大的比表面积, 表面修饰平滑透明 rGO 薄膜后可显著提高其光电催化效率, 沉积圈数为 30 时电极在 30 min 内对氨氮的光电催化氧化效率为 95.9%。

关键词: Y 型 TiO₂ 纳米管; 还原氧化石墨烯; 光电催化氧化; 氨氮

中图分类号: O614.41*1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2017)02-0262-07

DOI: 10.11862/CJIC.2017.024

Reduced Graphene Oxide Modified Y-Branched TiO₂ Nanotubes Photoelectrode: Preparation and Photoelectrocatalytic Oxidation of Ammonia

LU Chan WU Ke-Qi FU Lin-Feng GUO Xi-Shan* ZHU Song-Ming
(College of Biosystems Engineering and Food Science, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

Abstract: The rGO/Y-TiO₂ nanotubes (rGO/Y-TiO₂ NTs) electrodes with different rGO loading were fabricated by a three-step anodic oxidation, followed by a one-step cyclic voltammetric electrodeposition technique. Field emission scanning electron microscopy (FESEM), X-ray energy dispersive spectrometry (EDS), X-ray diffraction (XRD), UV-Vis diffuse reflection spectrum (UV-Vis DRS) and Raman spectrum were used to characterize the morphology, element composition and crystal form of the samples. Photocurrent responses and the performance of photoelectrocatalytic (PEC) oxidation of ammonia were investigated under 1.0 V bias potential using rGO/Y-TiO₂ NTs electrodes prepared under different cyclic voltammetric cycle numbers. The results indicated that the highly ordered Y-TiO₂ NTs possessed the crystal form of anatase phases with high surface area. The smooth and transparent rGO film was electrodeposited on the surface of Y-TiO₂ NTs. The photoelectrocatalytic efficiency of ammonia using rGO/Y-TiO₂ NTs electrode was improved by the modification of rGO film, and reached 95.9% in 30 min when the electrodeposition cycle number was 30, which was 1.3 time higher than that of the pristine Y-TiO₂ NTs electrodes.

Keywords: Y-branched TiO₂ nanotubes; reduced graphene oxide; photoelectrocatalytic oxidation; ammonia

收稿日期: 2016-06-16。收修改稿日期: 2016-10-31。

国家科技支撑计划(No.2014BAD08B09)和国家高技术研究发展计划(No.2013AA103007)资助项目。

*通信联系人。E-mail: guoxs@zju.edu.cn

近年来,环境污染问题,尤其是一些含氮化合物、有毒难降解有机物等引起的水污染问题日益突出^[1-3]。而半导体光电催化技术由于其在环境净化领域的突出性能,引起了极大的关注。TiO₂因具有无毒、价廉、高化学稳定性以及优良的光电催化性能等优点,已被广泛用作光催化剂^[4-6]。传统的TiO₂纳米管为一维纳米管,常见的制备方法主要有3种:模板合成法^[7]、水热合成法^[8]以及阳极氧化法^[9]。由于阳极氧化法操作简便,设备简单,且制备得到的纳米管管径与管长可控,因而被较多得采用,例如Chen等^[10]研究采用阳极氧化法制备二氧化钛纳米管并在其上固定辣根过氧化物酶用于检测过氧化氢。近来,有研究表明可通过改变阳极氧化法制备工艺制得一种新颖的具有多维结构的Y型TiO₂纳米管阵列。例如,Mohapatra等^[11]在超声波条件下采用两步升温阳极氧化法制备了Y型TiO₂纳米管阵列,较同等管长的TiO₂纳米管具有更好的光吸收性能。Rambabu等^[12]也发现在相近管长条件下具有多分支型的TiO₂纳米管阵列较普通排列整齐的TiO₂纳米管阵列具有更高的光电子捕获性能。杨旭等^[13]则采用三步阳极氧化法制备得到了表面形貌高度有序的Y型TiO₂纳米管阵列。但需要指出的是,对于不同形貌的TiO₂纳米管阵列来说,均面临TiO₂纳米管表面易发生光生电子-空穴对复合以及光利用率不高等问题,进而限制了其实际应用。

近年来,石墨烯及其衍生物由于具有优良的力学性能、电学性能以及大的比表面积,在传感器、储能材料、复合材料等方面展现出良好的应用前景^[14-18]。研究表明,在纳米TiO₂表面修饰石墨烯,可以使光生电子和空穴得到有效分离转移,从而降低了电子和空穴的复合几率;同时可增大纳米材料的光吸收范围和强度,最后达到提高光催化性能的目的^[19-21]。本文利用三步阳极氧化法制得Y型TiO₂纳米管阵列电极,然后采用一步循环伏安法在Y型TiO₂纳米管阵列电极表面沉积还原氧化石墨烯来提高其光电催化性能^[13,22],重点考察了不同循环圈数对电极光电流响应的影响,以及石墨烯修饰Y型TiO₂纳米管阵列(rGO/Y-TiO₂NTs)电极对水体中氨氮的光电催化氧化性能。

1 实验部分

1.1 主要材料与设备

钛片(纯度99.6%,厚度0.5 mm),天津格瑞新金

属材料公司;氧化石墨烯分散液(2 g·L⁻¹),南京先丰纳米材料科技有限公司;丙酮、无水乙醇、氢氟酸、氟化铵、乙二醇、硫酸铵、氯化钠、硫酸钠等均为分析纯,盐酸、硝酸为优级纯,国药集团化学试剂有限公司;实验用水为去离子水。

TPR3003T/TPR3005T 直流稳压电源,深圳安泰信科技有限公司;SK3200HP 型超声波清洗器,上海科导超声仪器有限公司;HH-2 型恒温水浴锅,金坛市科析仪器有限公司;CHI660C 电化学工作站,上海辰华有限公司;Cary 60 型紫外可见分光光度计,美国安捷伦仪器有限公司;SU8010 型场发射扫描电子显微镜,日本日立株式会社;X-Max^N80 型 X 射线能谱仪,英国牛津仪器公司;D/MAX 2550/PC 型 X 射线衍射仪(Cu K α , $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$,工作电压 40 kV,电流 250 mA, $2\theta=20^\circ\sim 80^\circ$),日本理学电机株式会社;UV-3600 型紫外-可见分光光度计,日本岛津公司;Labram HR Evolution 型激光拉曼光谱仪,法国 Horiba Jobin Yvon 公司。

1.2 Y 型 TiO₂ 纳米管阵列的制备

采用三步阳极氧化法制备 Y 型 TiO₂ 纳米管阵列,具体工艺过程如下:将钛片用砂纸打磨光滑,浸入 HF、HNO₃、H₂O(体积比为 1:1:10)混合溶液中化学腐蚀 18 s,然后分别用丙酮、乙醇、去离子水超声清洗 10 min,自然风干。以得到的钛片为阳极,石墨为阴极,含有 0.5%(质量分数)NH₄F 与 5%(体积分数)H₂O 的乙二醇溶液为电解液,在 20 V 直流电压下电解 30 min,电解液温度保持为 20 ℃。结束后将样品放入 1 mol·L⁻¹ HCl 水溶液中超声 1.5 h 以去除氧化生成的 TiO₂ 纳米薄膜。再将钛片洗净风干后,按照上一步实验条件对钛片电解氧化 30 min,然后迅速将电解液温度升至 30 ℃,氧化 30 min。阳极氧化后,将样品反复冲洗晾干,然后置于马弗炉中于 450 ℃退火处理 2 h,最后自然冷却至室温即得到 Y 型 TiO₂ 纳米管阵列电极。

1.3 rGO/Y-TiO₂ NTs 电极的制备

将制备好的 Y 型 TiO₂ 纳米管电极作为工作电极,铂片为对电极,Ag/AgCl 电极为参比电极,在 0.5 g·L⁻¹ 的氧化石墨烯溶液中于 -1.5~1 V 之间以 50 mV·s⁻¹ 扫速进行循环伏安扫描,将氧化石墨烯原位还原沉积在 Y 型 TiO₂ 纳米管阵列表面上。石墨烯沉积厚度用循环伏安扫描圈数来调控。反应结束后,用清水冲洗电极,即得到 rGO/Y-TiO₂ 纳米管阵列电极。

1.4 电极表征

采用场发射环境扫描电子显微镜(FESEM)观察电极样品的微观形貌和结构;采用 X 射线能谱仪(EDS)对样品进行元素组成分析并测定元素的相对含量;用 X 射线衍射仪(XRD)对样品进行物相分析;利用激光拉曼光谱仪对样品进行拉曼检测,用紫外-可见分光光度计测试样品的紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS),以及利用电化学工作站对电极的电化学性能进行表征。

1.5 光电催化实验

氨氮的光电催化氧化在自制的三电极单池石英反应器中进行,有效容积为 110 mL。纳米管阵列电极作为光阳极(电极有效面积为 $1\text{ cm}\times 2.1\text{ cm}$),铂片为对电极,Ag/AgCl 电极为参比电极,外加偏压 1.0 V,125 W 高压汞灯(主波长 365 nm)作为外置光源,距离光阳极 5 cm,用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 配制 $3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氨氮溶液(以 N 计),电解质为 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Na}_2\text{SO}_4$ 和 $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaCl}$,用 NaOH 调节溶液的 pH 为 7.5。采用

纳氏试剂分光光度法^[23]测定溶液中氨氮浓度。

2 结果与讨论

2.1 电极表征

2.1.1 FESEM 分析

图 1 为未沉积石墨烯的 Y 型 TiO_2 纳米管阵列以及沉积有石墨烯(沉积 20 圈)的 TiO_2 纳米管阵列的表面形貌图。从图 1a 中可以看到,制备的 Y 型 TiO_2 纳米管阵列排列高度有序,管内径约为 50 nm,管壁厚约 10 nm。此外,从图 1a 内插图中的 TiO_2 纳米管阵列断面图可以明显看到 Y 型分支结构,且分支管径较排布于钛基底外测的纳米管明显更小,总的纳米管管长约为 $1\text{ }\mu\text{m}$ 。图 1b 为电沉积石墨烯的 FESEM 图,可以看出 TiO_2 纳米管阵列表面出现了一层平滑透明的石墨烯薄膜层,且 TiO_2 纳米管形貌并无明显变化,同时石墨烯薄膜层未全部覆盖 TiO_2 纳米管阵列表面,这与程修文等^[24]研究结果一致。

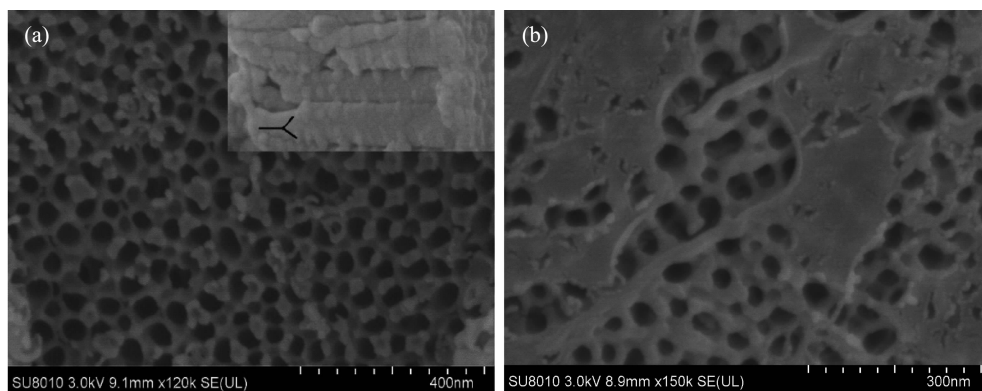


图 1 Y- TiO_2 NTs (a)和 rGO/Y- TiO_2 NTs (b)的 FESEM 图

Fig.1 FESEM images of (a) Y- TiO_2 NTs and (b) rGO/Y- TiO_2 NTs

2.1.2 EDS 分析

为了进一步确定 rGO/Y- TiO_2 纳米管阵列中 C 元素的存在及相对含量,对样品进行了 EDS 表征。图 2 给出了样品的 EDS 谱图,从图中可知在 rGO/

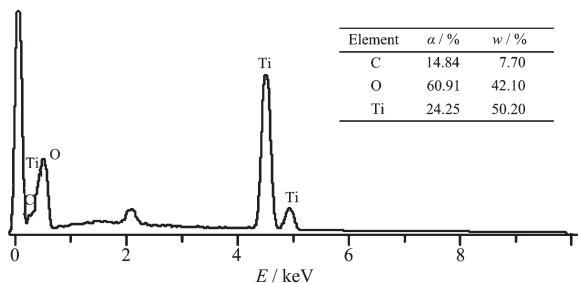


图 2 rGO/Y- TiO_2 NTs 的 EDS 图

Fig.2 EDS spectrum of rGO/Y- TiO_2 NTs

Y- TiO_2 纳米管阵列的样品中含有 C、O 和 Ti 三种元素,其含量均在插图中列出。而未沉积石墨烯的 Y- TiO_2 纳米管阵列未检测到 C 元素的存在(图未展示),从而证实了石墨烯已沉积在 Y- TiO_2 纳米管阵列上。

2.1.3 XRD 分析

图 3 给出了 Y 型 TiO_2 纳米管电极和 rGO/Y- TiO_2 纳米管电极的 XRD 图。图中 $2\theta=25.3^\circ, 37.9^\circ, 48^\circ, 53.9^\circ, 55.1^\circ$ 等的衍射峰均为锐钛矿型 TiO_2 的特征衍射峰,表明 TiO_2 晶型为锐钛矿。图中并未观察到明显的石墨烯的衍射峰,Zhang 等^[20]以及 Zhai^[25]等也报告有此种现象,这可能是由于石墨烯在纳米薄膜上的含量较低引起的。另外,也可能是石墨烯

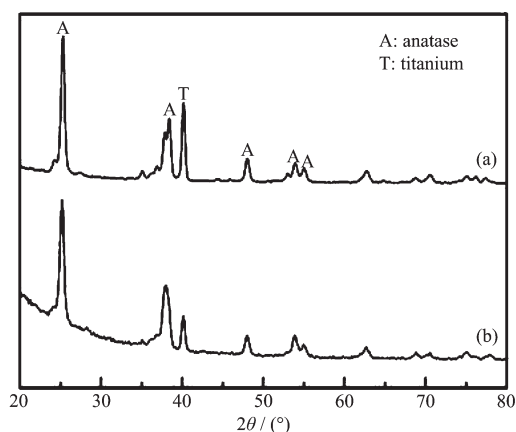


图3 Y-TiO₂NTs (a)和 rGO/Y-TiO₂NTs (b)的 XRD 图
Fig.3 XRD patterns of (a) Y-TiO₂NTs and (b) rGO/Y-TiO₂NTs

在 2θ 约为 25° 处的特征峰与 $2\theta=25.3^\circ$ 的 TiO₂ 特征衍射峰重叠的原因^[25]。

2.1.4 拉曼光谱分析

为了进一步证明石墨烯的存在,对样品进行了拉曼光谱测试。由图4可发现,在 $1\,345$ 和 $1\,598\text{ cm}^{-1}$ 处各出现1个峰,分别对应石墨烯的D带和G带,其中D带反映结晶结构的无序程度,即石墨烯中结构缺陷或边缘,G带则代表一阶的散射 E_{2g} 振动模式,表征碳的 sp^2 键结构^[22],与石墨烯层数有关。此外,在 $2\,663\text{ cm}^{-1}$ 还出现1个特征峰,可解释为石墨烯的双光子共振二阶拉曼峰,反映了石墨烯样品中碳原子的层间堆垛方式^[26],可知电化学伏安扫描圈数为30时,Y型TiO₂纳米管阵列表面沉积的石墨烯为多层。

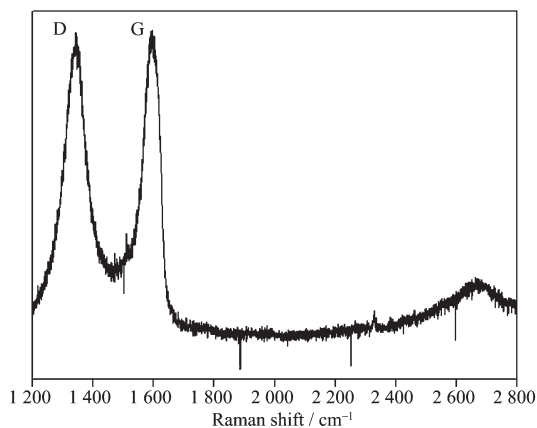


图4 rGO/Y-TiO₂ NTs 的拉曼光谱
Fig.4 Raman spectrum of rGO/Y-TiO₂ NTs

2.1.5 UV-Vis DRS 分析

为考察沉积石墨烯后 Y 型 TiO₂ 纳米管电极光

吸收性能的变化,对纯 TiO₂ 纳米管电极和 rGO/Y-TiO₂ 纳米管电极进行紫外可见漫反射光谱测试,结果如图5所示。

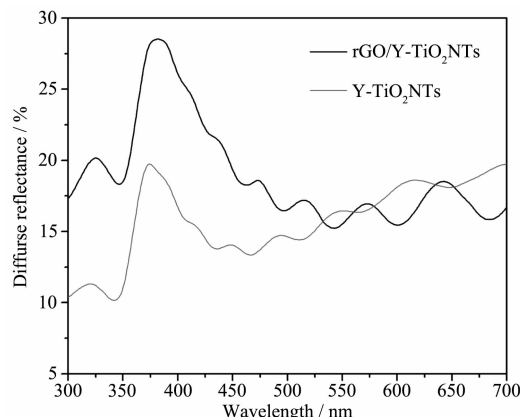


图5 Y-TiO₂NTs 和 rGO/Y-TiO₂NTs 的紫外-可见漫反射谱

Fig.5 UV-Vis DRS spectra of Y-TiO₂NTs and rGO/Y-TiO₂NTs

根据 Kubelka-Kunk 公式可估算样品的禁带宽度:

$$\alpha h\nu = c(h\nu - E_g)^n \quad (1)$$

式中 α 为吸收系数, $h\nu$ 为光子能量(E), c 为常数($c=1$),为带隙能量, $n=1/2$ 。故可计算出 TiO₂ 纳米管的禁带宽度约为 3.34 eV ,与陈淑海等^[27]报道的 3.37 eV 接近,而计算出 rGO/Y-TiO₂ 纳米管禁带宽度约为 3.25 eV ,禁带相对变窄,吸收边发生红移。从图中还可以看出,沉积 rGO 的 TiO₂ 在紫外光区的光吸收强度也有所增加,这是由于 Ti^{3+} 离子的形成以及 TiO₂ 表面晶格产生氧缺陷,从而降低其带隙的缘故^[23]。

2.1.6 电化学阻抗谱分析

图6给出了 Y 型 TiO₂ 纳米管电极和 rGO/Y-TiO₂NTs 电极在开路电压且紫外光照下的交流阻抗谱图。半圆弧直径越小,说明电荷传递阻力越小。由图可知, rGO/Y-TiO₂NTs 电极的阻抗半径小于纯 TiO₂ 纳米管电极的阻抗半径,表明 rGO/Y-TiO₂NTs 电极界面电荷转移速度更快。这是因为 TiO₂ 与 rGO 形成 Ti-O-C 化学键时, TiO₂ 的 d 轨道与 rGO 的 π 轨道杂化形成具有化学键结合的 $d-\pi$ 重合的电子轨道, TiO₂ 表面被激发产生的电子从其 d 轨道转移到 rGO 的 π 轨道,然后在 rGO 的导电二维平面上快速移动,导致光生电子和空穴的快速分离^[28],从而提高了光电催化能力。

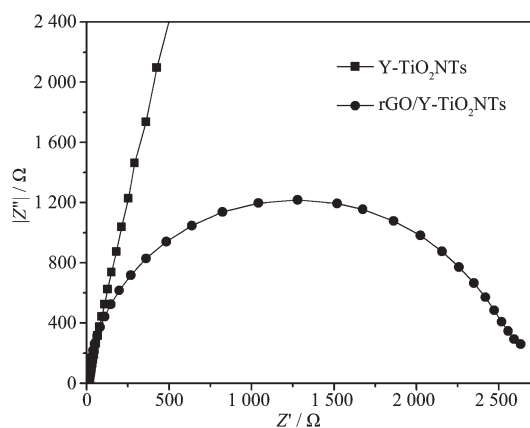


图 6 Y-TiO₂NTs 和 rGO/Y-TiO₂NTs 在紫外光照下的交流阻抗谱

Fig.6 EIS spectra of Y-TiO₂NTs and rGO/Y-TiO₂NTs under UV irradiation

2.2 不同电沉积循环圈数对 rGO/Y-TiO₂NTs 电极的光电流响应的影响

光电流的强度在一定程度上反映了体系中光生电子与表面吸附物质间的相互作用, 因此可通过光电流响应的强弱来优化石墨烯沉积圈数。在偏压为 1.0 V 时, 比较 Y 型 TiO₂ 纳米管阵列电极在氧化石墨烯溶液中沉积圈数分别为 10、20、25、30、35 以及未沉积石墨烯时的光电流密度。从图 7 可以看到循环圈数为 30 的 TiO₂NTs 电极的光响应电流密度是未沉积 TiO₂ 纳米管阵列的 1.5 倍左右, 且在实验条件下, 随着沉积圈数的增大, 光电流先随之增大。但当循环圈数增大到 35 时, 光电

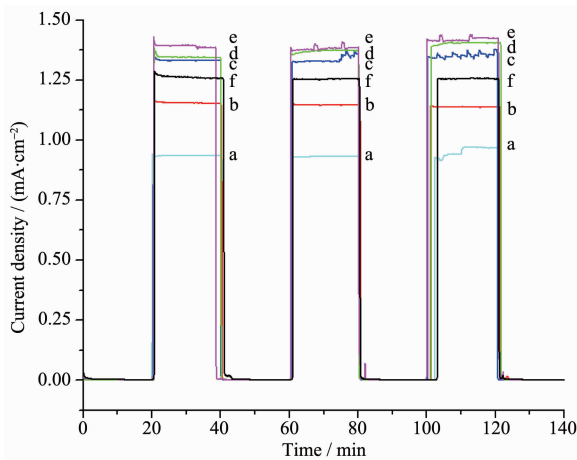


图 7 Y-TiO₂NTs (a) 和循环圈数 10 (b)、20 (c)、25 (d)、30 (e)、35 (f) 的 rGO/Y-TiO₂NTs 光电流响应图

Fig.7 Photocurrent responses of Y-TiO₂NTs (a) and rGO/Y-TiO₂NTs under cycle numbers of 10 (b), 20 (c), 25 (d), 30 (e) and 35 (f)

流反而降低, 原因可能是沉积圈数太多, 使得石墨烯薄膜层太厚, 造成光从石墨烯薄膜层到二氧化钛纳米管的透过率降低, 从而影响光的吸收并最终引起光生电流的下降^[29-30]。因此本实验的光电催化实验选择循环圈数为 30 时所制备的 rGO/Y-TiO₂NTs 电极为光阳极。

2.3 rGO/Y-TiO₂NTs 电极光电催化氧化氨氮

图 8 为氨氮在 Y-TiO₂ 纳米管阵列电极和 rGO/Y-TiO₂ 纳米管阵列电极作用下的光电催化降解效率曲线。从图中可知, 反应 30 min 后, rGO/Y-TiO₂ 纳米管阵列电极对氨氮的降解效率达 95.9%, 而 Y-TiO₂ 纳米管阵列电极对氨氮的降解效率仅为 76.5%, 前者是后者的 1.3 倍。这可能由于 rGO/Y-TiO₂ 纳米管的禁带宽度小于 Y-TiO₂ 纳米管的禁带宽度, 因此对紫外波长光的吸收强度增强的缘故。另外根据已有文献报道, rGO 的功函数约为 4.4 eV^[29], 低于 TiO₂ 的导带(4.2 eV)^[31], 图 9 为 rGO/TiO₂ 纳米复合薄膜能级示意图, 从图中可知, rGO/

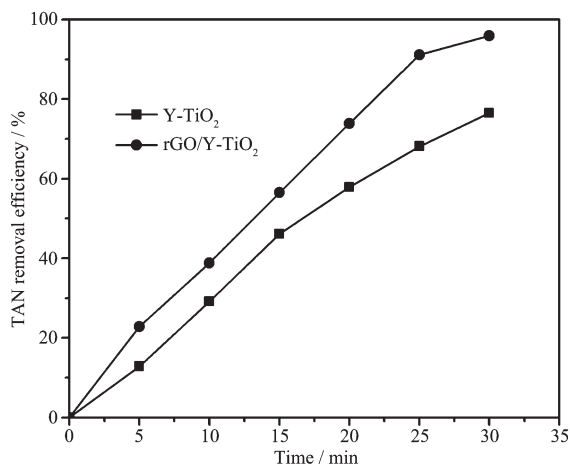


图 8 Y-TiO₂NTs 和 rGO/Y-TiO₂NTs 对氨氮的光电催化降解效率对比图

Fig.8 Comparison of ammonia degradation efficiency by using Y-TiO₂NTs and rGO/Y-TiO₂NTs electrodes

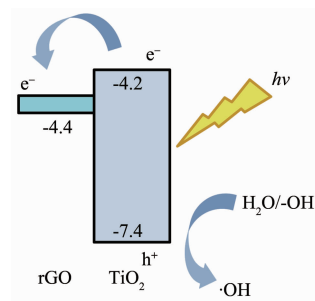


图 9 rGO/Y-TiO₂ 能级示意图

Fig.9 Schematic energy-level diagram for rGO/Y-TiO₂

TiO₂ 纳米复合薄膜能级相匹配,促进光生电子从 TiO₂ 的导带流向 rGO,从而抑制电子与 TiO₂ 价带中空穴的复合,有利于光生电子空穴的分离。与此同时,光生电子在外加电场作用下从外电路迁移到对电极,与吸附在其表面的 O₂ 反应最终生成·OH,促进氨氮的氧化^[22-32]。可见,TiO₂ 纳米管表面沉积一定量的石墨烯后提高了光生空穴和光生电子的利用率,从而使氨氮降解效率显著提高。

进一步与以往采用传统的 TiO₂ 纳米管阵列电极降解氨氮研究结果相比较,如李丹丹等^[32]在较高 pH 值(≥ 9)与 1.0 V 偏压条件下降解高初始浓度氨氮(100 mg·L⁻¹) 120 min,pH 值为 9 时,降解速率只能达到 0.11 mg·L⁻¹·min⁻¹,降解率为 13.12%,继续增大 pH 值才能达到较理想的降解效果;Wang 等^[33]在 pH 值为 7.5 到 8.5 范围内采用 1.0 V 偏压光电催化降解 2 mg·L⁻¹ 初始浓度的氨氮溶液 120 min 可使氨氮降解 99.9%,但降解速率仅为 0.02 mg·L⁻¹·min⁻¹。本文在 pH 值为 7.5 左右采用 1.0 V 偏压可使初始浓度为 3 mg·L⁻¹ 的氨氮溶液在 30 min 内达到 95.9%的降解率,降解速率为 0.1 mg·L⁻¹·min⁻¹,对于低浓度氨氮溶液具有更好的去除效果,尤其是对于处理近中性或弱碱性的低浓度氨氮养殖废水具有现实意义。

3 结 论

采用三步阳极氧化法和一步循环伏安电沉积法制备了不同沉积量的还原氧化石墨烯修饰的 Y 型 TiO₂ 纳米管阵列电极,提高了光生电子和空穴的利用率以及利用率。循环沉积圈数为 30 时所制备的 rGO/Y-TiO₂NTs 阵列电极对氨氮的降解效率达到 95.9%,是 Y 型 TiO₂ 纳米管阵列电极的 1.3 倍。结果表明,rGO/Y-TiO₂NTs 阵列电极作为光电催化阳极可对近中性或弱碱性废水中低浓度氨氮进行有效处理。

参考文献:

- [1] Nemoto J, Gokan N, Ueno H, et al. *J. Photochem. Photobiol., A*, **2007**,**185**(2):295-300
- [2] Wang N, Li X, Wang Y, et al. *Chem. Eng. J.*, **2009**,**146**(1): 30-35
- [3] da Rocha O R S, Pinheiro R B, Duarte M M M B, et al. *Desalin. Water Treat.*, **2013**,**51**(37/38/39):7269-7275
- [4] Kondalkar V V, Mali S S, Mane R M, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2014**,**53**(47):18152-18162
- [5] Xin Y, Gao M, Wang Y, et al. *Chem. Eng. J.*, **2014**,**242**:162-169
- [6] Liu Z, Zhang X, Nishimoto S, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, **112**(1):253-259
- [7] Michailowski A, AlMawlawi D, Cheng G, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2001**,**349**(1):1-5
- [8] Bavykin D V, Parmon V N, Lapkin A A, et al. *J. Mater. Chem.*, **2004**,**14**(22):3370-3377
- [9] Gong D, Grimes C A, Varghese O K, et al. *J. Mater. Res.*, **2001**,**16**(12):3331-3334
- [10] Chen D, Zhang H, Li X, et al. *J. Anal. Chem.*, **2010**,**82**(6): 2253-2261
- [11] Mohapatra S K, Misra M, Mahajan V K, et al. *Mater. Lett.*, **2008**,**62**(12):1772-1774
- [12] Rambabu Y, Jaiswal M, Roy S C. *J. Phys. D*, **2015**,**48**(29): 295302
- [13] YANG Xu(杨旭), QU Yi(曲轶), FAN Yi(范翊), et al. *Chinese J. Lumin.*(发光学报), **2012**,**33**(3):269-274
- [14] Wang Y, Li Y, Tang L, et al. *Electrochem. Commun.*, **2009**, **11**(4):889-892
- [15] LI Guo-Wong(李国龙), ZHONG Jing-Ming(钟景明), WANG Li-Hui(王立惠), et al. *Adv. New Renewable Energy*(新能源进展), **2015**,**3**(5):336-339
- [16] KUANG Da(匡达), HU Wen-Bin(胡文彬). *J. Inorg. Mater.* (无机材料学报), **2013**,**28**(3):235-246
- [17] Chen D, Zhang H, Liu Y, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2013**, **6**(5):1362-1387
- [18] Chen D, Feng H, Li J. *Chem. Rev.*, **2012**,**112**(11):6027-6053
- [19] Liu C, Teng Y, Liu R, et al. *Carbon*, **2011**,**49**(15):5312-5320
- [20] Zhang X, Tang Y, Li Y, et al. *Appl. Catal. A*, **2013**,**457**:78-84
- [21] Zhang H, Lü X, Li Y, et al. *ACS Nano*, **2010**,**4**(1):380-386
- [22] Tang Y, Luo S, Teng Y, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2012**,**241**: 323-330
- [23] SEPA (国家环保总局). *Water and Wastewater Monitoring Methods*. 4th Ed.(水和废水检测分析方法,4版). Beijing: Chinese Environmental Science Publishers, **2002**.
- [24] CHENG Xiu-Wen(程修文), LIU Hui-Ling(刘惠玲), WANG Pu(王璞), et al. *J. Harbin Inst. Technol.*(哈尔滨工业大学学报), **2014**,**46**(6):30-33
- [25] Zhai C, Zhu M, Lu Y, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**,**16**(28):14800-14807
- [26] LIU Jing-Jing(刘晶晶), SONG Cun-Yi(宋存义), TONG Zhen-Song(童震松). *Chinese J. Environ. Eng.*(环境工程学报), **2015**,**9**(10):4890-4896
- [27] CHEN Shu-Hai(陈淑海), XU Yao(徐耀), LÜ Bao-Liang(吕宝亮), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2011**,

- 27(12):2933-2938
- [28]SU Ming-Xing(苏明星), WANG Wei(王卫), NI Ya-Ru(倪亚茹), et al. *New Chem. Mater.*(化工新型材料), **2013**,**41**(10): 86-88
- [29]Tang Y B, Lee C S, Xu J, et al. *Acs Nano*, **2010**,**4**(6):3482-3488
- [30]Wang X, Zhi L, Müllen K. *Nano Lett.*, **2008**,**8**(1):323-327
- [31]Lu M D, Yang S M. *J. Colloid Interface Sci.*, **2009**,**333**(1): 128-134
- [32]LI Dan-Dan(李丹丹), LIU Zhong-Qing(刘中清), YAN Xin(颜欣), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2011**,**27**(7):1358-1362
- [33]Wang H, Zhang X, Su Y, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2014**,**311**: 851-857