

复合光催化剂 AgI/AgCl/h-BN 的制备及光催化性能

张素云 汪家喜 王 迁 柏 吉 毕源泉 陆润清 吕晓萌*

(江苏大学化学化工学院, 镇江 212000)

摘要: 以少层六方氮化硼纳米层状材料为载体, 通过水溶性盐晶体模板法和离子交换法制备了 *h*-BN 稳定 AgI/AgCl 的三元复合体系。通过 XRD、FT-IR、SEM、TEM 等手段对样品的结构和形貌进行检测分析, 利用 UV-Vis DRS 测试了样品的吸光性能。可见光光催化降解罗丹明 B 实验表明, 光照 24 min, AgI/AgCl/*h*-BN 复合光催化材料对罗丹明 B 的降解率高达 93%, 远高于实验合成的大块 AgCl、AgCl 立方块、AgI/AgCl 纳米腰果及文献报道的数值。并且三元材料循环利用 4 次后, 对罗丹明 B 的降解率几乎保持不变。结合光电化学测试、活性物种捕获和电子自旋共振等实验结果, 探讨了复合材料光催化活性和稳定性提高的机理。

关键词: 碘化银; 氯化银; 氮化硼; 复合光催化剂; 稳定性

中图分类号: O631.8⁺; O614.122

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2017)07-1181-06

DOI: 10.11862/CJIC.2017.146

Preparation and Photocatalytic Performance of AgI/AgCl/*h*-BN Composites

ZHANG Su-Yun WANG Jia-Xi WANG Qian BAI Ji

BI Yuan-Quan LU Run-Qing LÜ Xiao-Meng*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang, Jiangsu 212013, China)

Abstract: The visible light active ternary composite AgI/AgCl/*h*-BN was synthesized via water-soluble KCl crystal temple and ion-exchange process using *h*-BN nanosheets as the catalyst support. The structure and morphology of as-prepared samples were characterized by XRD, FT-IR, SEM and TEM. The absorption properties of the samples were analyzed by UV-Vis DRS. The result of photocatalytic degradation rate of RhB can reach 93% after 24 min illumination under visible light, indicating that the higher photocatalytic activity and stability of AgI/AgCl/*h*-BN than bulk AgCl, AgCl cubes, AgI/AgCl nanocashews and that reported in the literature. And the degradation rate of RhB kept almost unchanged after 4 cycles, which indicated AgI/AgCl/*h*-BN photocatalyst excellent stability. Furthermore, the proposed mechanisms for the enhanced photocatalytic and stability were investigated by photoelectron chemical measurements, radical trapping experiments and ESR analysis.

Keywords: AgI; AgCl; *h*-BN; composite photocatalyst; stability

0 引 言

近年来,随着全球工业化的快速发展,随之而来的是资源短缺、环境污染等全球性问题,尤其是水资源及其污染问题与人们的生活息息相关^[1]。工业废水以及生活污水,对水环境和土壤造成了相当大的破坏

和污染,严重危害着人类的健康发展和生态系统的稳定性,而传统的水处理方法存在效率低、能耗高以及二次污染等问题,光催化技术开辟了水污染治理的新途径^[2]。1972 年日本科学家 Honda 和 Fujishima 发现在光电催化下 TiO₂ 能够分解水制氢,创立了太阳能利用的新方法——光催化技术^[3]。目前,光催化领域的研究

收稿日期:2016-12-21。收修改稿日期:2017-04-24。

国家自然科学基金(No.21676129)和江苏省研究生创新基金(No.SJLX16_0433)资助项目。

*通信联系人。E-mail: laiyangmeng@163.com

核心内容是寻找具有高量子效率、高可见光利用率和稳定性的廉价光催化剂^[4]。TiO₂作为一种传统的光催化材料,由于其无毒、低成本、高化学稳定性等优点,得到了广泛的应用。然而,TiO₂光催化剂禁带宽度较大,只能在占有少量太阳能的紫外光下进行激发,同时其光生电子空穴对容易复合,光生载流子的利用率较低,限制了其在光催化领域的发展^[5-8]。因此,开发具有可见光响应、高催化活性的新型半导体光催化剂成为光催化领域的研究重点。

银基半导体光催化材料的禁带宽度较低,具有较强的可见光响应和光催化活性,在可见光催化中具有重要前景,得到了人们的广泛关注和深入研究,如 AgX(X=Cl, Br, I)^[9-11]、Ag₂S^[12]、Ag@AgX(X=Cl, Br, I)^[13-15]、Ag₃PO₄^[16-17]、Ag₂CO₃^[18]、Ag₂CrO₄^[19]、Ag₃AsO₄^[20]、Ag₂MO₄(M=Cr, Mo, W)^[21]等,均产生了可观的光催化效果。然而,银基半导体材料光生电子空穴对复合率较高,导致光生载流子的利用率不高,并且具有极强的光腐蚀性,导致稳定性较差。因此,本研究力图通过对其形貌调控,以及与其它物质进行复合来提高银基光催化材料的光催化性能以及稳定性,探索制备出能够有效分离光生电子空穴对,在可见光区具有高催化活性、较好的循环稳定性、经济实用等优良特性的银基复合光催化材料。

六方氮化硼是一种具有类石墨烯结构层状材料,与碳材料相比具有更好的热稳定性和化学稳定性^[22]。虽然其带隙较宽(4~6 eV),但仍可以通过减少纳米片的层数,或者对氮化硼纳米材料进行掺杂改性,从而解决其宽带隙的问题^[23]。本文在前期研究的基础上,选取比表面积较大,少层的类石墨烯 *h*-BN 纳米片作为催化剂载体,通过与银基光催化剂的复合,能够有效吸附有机污染物并促进复合材料光生电子空穴对的分离,从而有利于有机污染物在可见光下的光催化降解,拓展了 *h*-BN 与银基复合光催化材料在光催化领域的实际应用和发展。

1 实验部分

1.1 光催化剂的制备

1.1.1 *h*-BN 纳米片的制备

称取 0.214 5 g 硼酸、5 g 尿素混合于 60 mL 的去离子水中,超声 30 min,使其充分溶解、混合,在 65 °C 恒温磁力搅拌至溶液蒸干,得到白色粉末状前驱体。将上述前驱体放在氧化铝坩埚中,置于管式炉内,通氮气 0.5 h,排除管式炉内的空气,然后进行程序升温,900 °C 下保温 5 h(升温速率 5 °C·min⁻¹),待管式炉冷却

后,取出样品研磨,得到白色的 *h*-BN 粉末^[24]。

1.1.2 AgCl 纳米立方块的制备

AgCl 纳米立方块制备:称取 0.17 g AgNO₃ 和 1.2 g PVP 溶于 20 mL 的乙醇溶液中,超声使其完全溶解,制得 AgNO₃/PVP 乙醇溶液。将一定量的饱和 NaCl 溶液注射到 100 mL 的乙醇溶液中,立刻产生白色的悬浮颗粒。随后,将 AgNO₃/PVP 乙醇溶液缓慢倒入 NaCl 乙醇悬浮液中,持续搅拌 24 h。离心、乙醇洗涤多次,60 °C 干燥 12 h,得到样品。

大块 AgCl 颗粒的制备:1.7 g AgNO₃ 溶于 100 mL 去离子水中,磁力搅拌 0.5 h,然后将 4 mL NaCl(0.585 g)溶液逐滴加入到 AgNO₃ 溶液中,搅拌 2 h,离心、洗涤,60 °C 干燥 12 h。

1.1.3 AgI/AgCl/*h*-BN 以及 AgI/AgCl 光催化剂的制备

AgI/AgCl/*h*-BN 光催化剂制备:称取 5 mg 的 *h*-BN,加入 20 mL 去离子水,超声 20 min,加入 0.09 g 的 AgCl 立方块,磁力搅拌 30 min,得均匀分散的溶液,然后取 5 mL KI 溶液(4 mg·mL⁻¹)逐步滴加到上述溶液中,磁力搅拌 4 h,用去离子水和乙醇清洗,60 °C 干燥 12 h。

AgI/AgCl 光催化剂的制备:除了不加入 *h*-BN,其他步骤与 AgI/AgCl/*h*-BN 制备相同。

1.2 光催化剂的表征

样品紫外可见分光光谱用 UV-2450,UV-visible spectrophotometer 紫外可见光谱仪(日本岛津公司)测试,测试条件:恒温测试((20±2) °C),扫描范围:200~800 nm。结构和物相在布鲁克公司(德国)D/max-γAX 射线衍射仪上测试,测试条件:Cu Kα(λ=0.154 18 nm)辐射。管压:40 kV;管流:200 mA;扫描速度:7°·min⁻¹;扫描范围:10°~80°。样品形貌采用日本 JEM-2010HR 透射电镜(TEM)测试(工作电压 200 kV)和日本 JEM-6330F 场发射扫描电镜(SEM)测试。

1.3 光催化剂的性能研究

以罗丹明 B 溶液作为目标污染物,300 W 的钨灯作为光源,在光催化装置中考察样品的光催化降解性能。称取 0.06 g 样品降解 60 mL 的罗丹明 B 溶液(10 mg·L⁻¹),置于暗处持续搅拌 30 min,使催化剂和被降解物达到吸附-脱附平衡。将其放置在 500 W 的钨灯(λ>420 nm)光源下进行光催化反应。间隔 4 min 取一次降解液,离心取清液,在罗丹明 B 最大吸收波长 554 nm 处测定上清液的吸光度^[25]。罗丹明 B 溶液的脱色率根据 Lambert-Beer 定律计算。光催化剂稳定性实验是收集使用后的催化剂,用去离子水和乙醇洗涤,干燥,再次进行循环降解实验。

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射分析

通过 X 射线衍射分析(XRD)进行样品的物相结构研究。从图 1(b)中可以观察到在 2θ 为 27.8° 、 32.2° 、

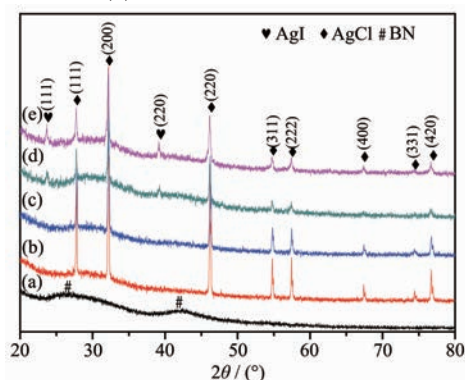


图 1 (a) *h*-BN, (b) 大块 AgCl, (c) AgCl 立方块, (d) AgI/AgCl 纳米腰果, (e) AgI/AgCl/*h*-BN 复合物的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of (a) *h*-BN, (b) bulk AgCl, (c) AgCl cubes, (d) AgI/AgCl, (e) AgI/AgCl/*h*-BN composites

46.2° 、 54.8° 、 57.5° 、 67.4° 、 74.5° 和 76.7° 处的衍射峰分别对应于立方 AgCl 晶体相的(111)、(200)、(220)、(311)、(222)、(400)、(331)和(420)晶面^[26]。在 2θ 为 23.7° 和 39.2° 处的衍射峰分别对应六方 γ -AgI 晶体相晶面^[27]。*h*-BN 在衍射角 2θ 为 26.7° 和 42.3° 两处的特征峰(图 1(a))分别对应于其(002)和(100)晶面,与六方 *h*-BN 标准卡片相一致^[28]。谱图中没有发现其它特征衍射峰,说明成功合成出样品。但在 AgI/AgCl/*h*-BN 复合光催化剂材料中并没有观察到 *h*-BN 的衍射峰,其原因可能是 *h*-BN 的含量较少及其衍射峰的相对强度较低。

2.2 透射电镜(TEM)、扫描电镜(SEM)和能谱(EDS)分析

图 2(a)和 2(b)分别是 BN 的透射电镜图和扫描电镜图,可以看出 *h*-BN 结构形貌与石墨烯纳米片类似,表面光滑,由少数褶皱层状纳米片堆积而成。图 2(c)为 大块 AgCl 的扫描电镜图,从图中可以看出 AgCl 为平均尺寸约 $1\ \mu\text{m}$ 的不规则的颗粒。图 2(d)为 AgCl 立方块的扫描电镜图,从图中可以看出其颗粒是由粒径约为 $0.6\sim 0.8\ \mu\text{m}$ 的立方块构成的。图 2(e)为 AgI/AgCl 复

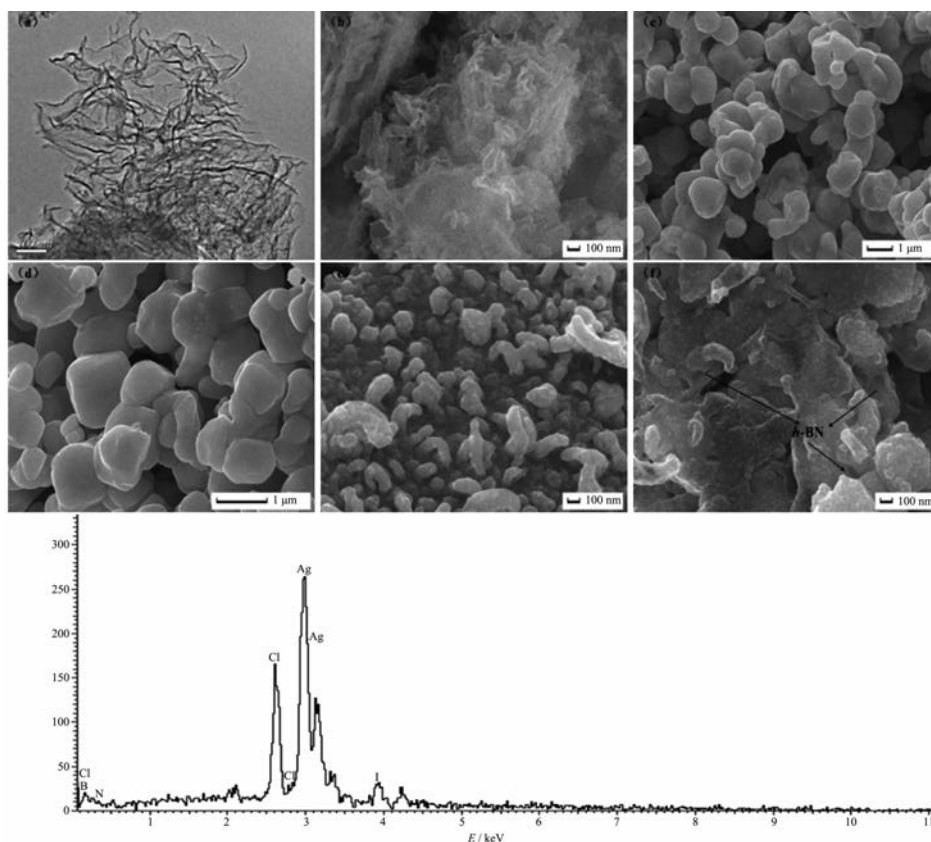


图 2 (a) *h*-BN 的透射电镜谱图; 扫描电镜谱图: (b) *h*-BN, (c) 大块 AgCl, (d) AgCl 立方块, (e) AgI/AgCl 纳米腰果, (f) AgI/AgCl/*h*-BN; (g) AgI/AgCl/*h*-BN 的 EDS 谱图

Fig.2 TEM image of (a) *h*-BN; SEM images of (b) *h*-BN, (c) bulk AgCl, (d) AgCl cubes, (e) AgI/AgCl nanocashews, (f) AgI/AgCl/*h*-BN; EDS image of (g) AgI/AgCl/*h*-BN

合物的扫描电镜图,从图中可以看出其形貌为纳米腰果结构,粒径约为 $0.6 \mu\text{m}$ 。图 2(f)为 AgI/AgCl/h-BN 复合光催化剂的扫描电镜图,从图中可以看出由于纳米 BN 的加入限制了 AgI 在 AgCl 颗粒上的生长,AgI/AgCl 纳米腰果被 h-BN 纳米片包裹,导致形貌改变。图 2(g)为 AgI/AgCl/h-BN 复合光催化剂的 EDS 能谱图,结果显示复合材料中只含有 B、N、Ag、Cl、I 元素,进一步证明成功制备了 AgI/AgCl/h-BN 复合材料。

2.3 UV-Vis DRS 分析

图 3(a)为样品的紫外可见漫反射谱图。从图中可以看出大块 AgCl 和 AgCl 立方块对可见光均有不同程度的吸收,当 AgCl 立方块与 AgI 复合后,AgI/AgCl

纳米腰果对可见光区域产生了相对强烈的吸收。加入 h-BN 后,复合光催化剂在可见光区域的吸收强度逐渐增强,并且在可见光区域发生了红移现象,这表明 AgI/AgCl/h-BN 的光生电子空穴对的复合率大大降低,从而提高了光催化剂的催化降解活性^[23]。同时,样品的禁带宽度计算公式如下:

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g)$$

式中 α 、 $h\nu$ 、 A 和 E_g 分别为光学吸收系数、光子能量、比例常数和带隙^[29]。样品禁带宽度通过 $(\alpha h\nu)^2 - (h\nu)$ 曲线计算(图 3(b))。大块 AgCl 的禁带宽度为 3.03 eV,AgCl 立方块、AgI/AgCl 纳米腰果和 AgI/AgCl/h-BN 复合材料的禁带宽度分别为 2.96、2.74 和 2.68 eV。

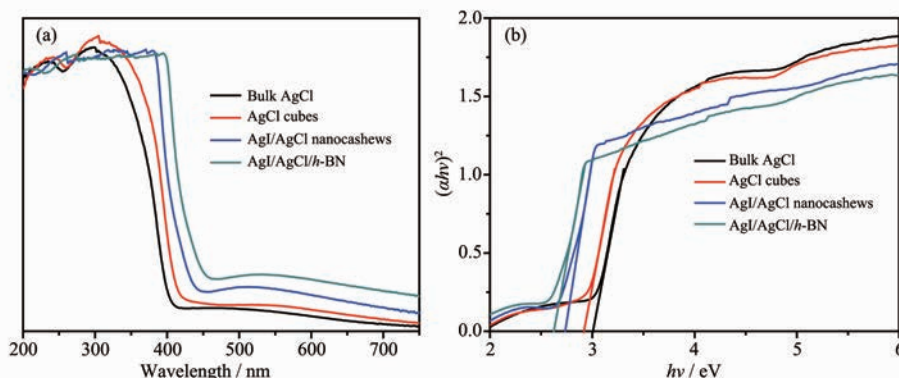


图 3 (a) 光催化剂的紫外可见漫反射谱图, (b) 禁带宽度的 $(\alpha h\nu)^2 - (h\nu)$ 曲线图

Fig.3 (a) UV-Vis diffuse reflectance of composites; (b) $(\alpha h\nu)^2 - (h\nu)$ curvespectra of band gap

2.4 光催化活性分析

图 4(a)为不同样品对罗丹明 B 的降解效率图。从图中可以看出大块 AgCl 对罗丹明 B 的降解率只有 42.2%,AgCl 立方块对罗丹明 B 的降解率为 55.6%,AgI/AgCl 纳米腰果对罗丹明 B 的降解率为 71.3%。而 h-BN 与 AgI 以及 AgCl 立方块复合形成的三元 AgI/AgCl/h-BN 材料对罗丹明 B 的降解率为 93.5%,得到

了极大的提高,展现出最高的光催化降解活性,其降解率约为大块 AgCl 催化降解率的 2 倍。

图 4(b)是计算得到的罗丹明 B 光催化降解的动力学图,从图中看出反应符合一级反应特征,有很好的线性关系。AgI/AgCl/h-BN 复合材料对罗丹明 B 降解速率常数为 0.119 min^{-1} ,分别是大块 AgCl、AgCl 立方块和 AgI/AgCl 纳米腰果的降解速率常数的 5.27

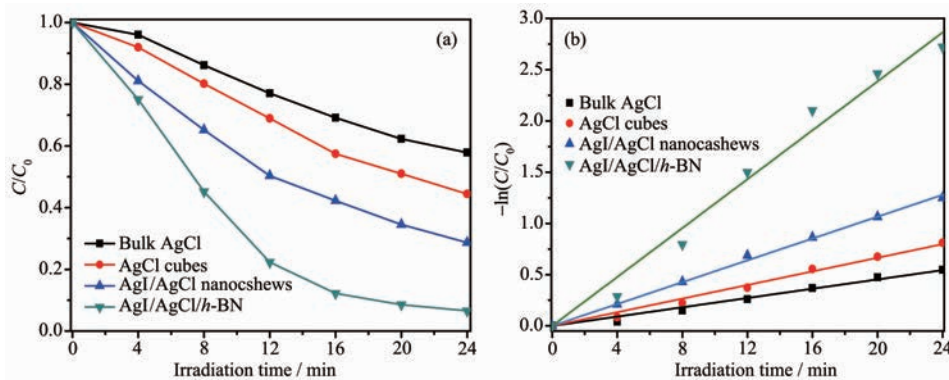


图 4 可见光下光催化剂对(a) 罗丹明 B 的降解图, (b) 一级动力学速率常数图

Fig.4 Absorption spectra (a) and the first order kinetics rate constant (b) of photodegradation of RhB by different photocatalysts under visible-light irradiation

倍、3.6 倍和 2.24 倍。说明 AgI/AgCl/h-BN 复合光催化剂能有效降低光生电子空穴对复合率,提高光生电荷利用率,从而对降解罗丹明 B 的光催化活性提升十分显著。

2.5 光催化剂的稳定分析

除了具有较高的光催化活性外,催化剂的稳定性在实际应用中也是重要的考量因素。图 5(a)为 AgI/AgCl/h-BN 复合光催化剂经过离心收集,去离子水洗

涤干燥后对罗丹明 B 的循环降解图。从图中可以看出,AgI/AgCl/h-BN 复合光催化剂循环降解罗丹明 B 4 次后其降解率仍然达到 90%以上。图 5(b)为 AgI/AgCl/h-BN 复合光催化剂降解前后的 XRD 图。从图中可以看出,降解后样品的 XRD 图并没有明显的变化,并且使用后的复合材料在 38.1° 处没有观察到 Ag^0 的衍射特征峰,说明 AgI/AgCl/h-BN 复合光催化剂能够有效的提高其在有机染料光降解中的稳定性。

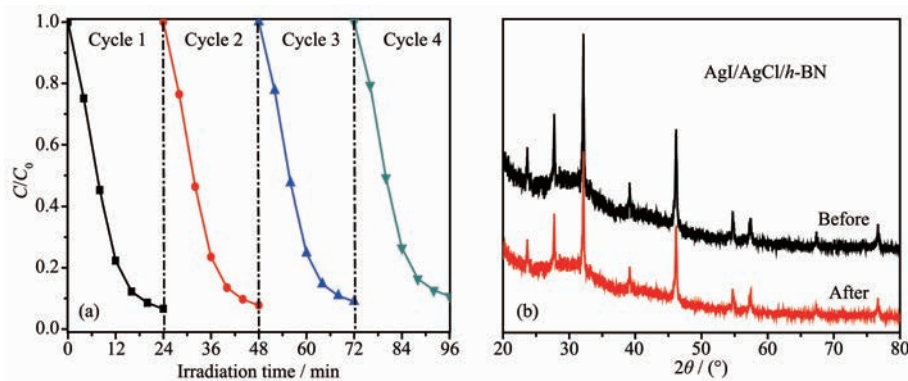


图 5 AgI/AgCl/h-BN 复合光催化剂的循环利用图 (a)和循环降解前后的 XRD 图 (b)

Fig.5 Cycling runs for the degradation of RhB by AgI/AgCl/h-BN composite photocatalyst under visible light irradiation (a) and the XRD patterns before and fourth of cycle experiments (b)

2.6 光催化反应的机理分析

为探讨光催化降解的主要活性物种,在光催化反应过程中加入了不同的捕获剂,草酸(AO)、叔丁醇(*t*-BuOH)和对苯醌(BQ),它们分别捕获光催化过程中产生的空穴(h^+)、羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)。图 6(a)为不同捕获剂下 AgI/AgCl/h-BN 复合光催化剂对罗丹明 B 降解活性的影响图。从图中可以看出,当加入一定量的草酸铵后,催化剂对罗丹明 B 的光降解性能受到了抑制,其降解率只有 12.2%,表明在光催化

反应过程中,光生空穴是降解污染物的重要活性物种。当加入一定量的对苯醌后,罗丹明 B 的光降解活性也受到了一定的抑制,其降解率为 46.6%,表明超氧自由基也是降解污染物的重要活性物种。以上的实验结果表明,在罗丹明 B 的光催化降解过程中光生空穴和超氧自由基为主要活性物种。

图 6(b)为 AgI/AgCl/h-BN 复合材料对罗丹明 B 降解光催化活性增强的机理图。AgI 和 AgCl 光催化半导体的禁带宽度窄,在可见光激发下能产生光生电子空

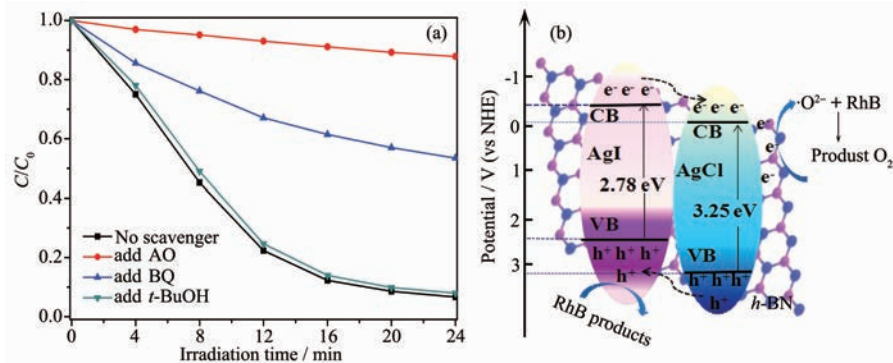


图 6 (a) 不同捕获剂对 AgI/AgCl/h-BN 光催化剂降解罗丹明 B 的光催化活性的影响; (b) 可见光下 AgI/AgCl/h-BN 光催化降解罗丹明 B 的机理图

Fig.6 (a) Degradation rate of RhB with different scavenger by AgI/AgCl/h-BN composite photocatalyst; (b) Reaction mechanism of the degradation of RhB by AgI/AgCl/h-BN composite photocatalyst under visible light irradiation

穴对。而 AgI 的导带电势(-0.41 V vs NHE)低于 AgCl 的导带电势(-0.06 V vs NHE),因此 AgI 导带上产生的光生电子能转移到 AgCl 导带上。此外,层状 BN 的复合,使材料的分散性有了极大的提高,产生的光生电子能有效与催化剂表面的 O₂ 还原成超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)。同时,AgCl 的价带电势(3.19 V vs NHE)高于 AgI 的价带电势(2.37 V vs NHE),AgCl 价带上产生的光生空穴能转移到 AgI 价带区域,直接对罗丹明 B 进行降解。但由于 AgI 价带电势低于标准氧化还原电势 $\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ (2.72 V vs NHE)^[30],表明光生空穴不能够与 H₂O 分子氧化成羟基自由基($\cdot\text{OH}$)^[23]。因此超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)和光生空穴(h⁺)是氧化罗丹明 B 的重要活性物种。说明,AgI/AgCl/h-BN 复合材料能够有效的分离光生电子空穴对,对罗丹明 B 的光降解展现良好的光催化活性和稳定性。

3 结 论

以水溶性盐晶体模板法和离子交换法制备出 AgI/AgCl/h-BN 三元复合材料光催化材料,相较于大块 AgCl,AgCl 立方块和 AgI/AgCl 纳米腰果,展现出了最优的光催化活性,并且降解率高达 93.5%。循环重复利用 4 次后,样品的光催化降解率仍高达 90%以上。通过活性物种捕获实验,探讨了其光催化降解有机物的机理,结果表明超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)和空穴(h⁺)是降解罗丹明 B 的重要活性物种。本文拓展了 h-BN 在稳定光催化剂的应用,同时为发展和实现新型可见光光催化材料提供了实验数据和理论分析。

参考文献:

- [1] Koniczynski J, Komosinski B. *Arch. Environ. Prot.*, **2007**,**31**(1):3-13
- [2] Wang J X, Shen J Y, Fan D L, et al. *Mater. Lett.*, **2015**,**147**:8-11
- [3] Akira F, Kenichi H. *Nature*, **1972**,**238**(5358):37-40
- [4] ZHENG Yun(郑云), WANG Bo(王飞), WANG Xin-Chen(王心晨). *Photogr. Sci. Photochem.*(影像科学与光化学), **2015**,**33**(5):417-425
- [5] LI Cao-Long(李曹龙), WANG Fei(王飞), TANG Yuan-Yuan(唐媛媛), et al. *Chinese J. Inorg Chem.*(无机化学学报), **2016**,**32**(8):1375-1382
- [6] Khan S, Al-Shahry M, Ingler W B. *Science*, **2002**,**97**(5990):2243-2245
- [7] Konstantinou I K, Albanis T A. *Appl. Catal. B*, **2004**,**49**(1):1-14
- [8] Ma X C, Dai Y, Yu L, et al. *Light-Sci. Appl.*, **2016**,**5**:e16017
- [9] Zhang H B, Lu Y G, Liu H, et al. *Nanoscale*, **2015**,**7**(27):11591-11601
- [10] Wang H, Liu Y, Hu P F, et al. *ChemCatChem.*, **2013**,**5**(6):1426-1430
- [11] WANG Ming-Fang(王明芳), WANG Ping(王萍), XU SHun-Qiu(徐顺秋), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**,**31**(10):1981-1986
- [12] CHEN Xi(陈熙), LI Li(李莉), ZHANG Wen-Zhi(张文治), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**,**31**(10):1971-1980
- [13] ZHOU Xin(周欣), FENG Tao(冯涛), GAO Shu-Tao(高书涛), et al. *Chinese J. Inorg Chem.*(无机化学学报), **2016**,**32**(5):769-776
- [14] Wang P, Huang B B, Zhang Q Q, et al. *Chem. Eur. J.*, **2010**,**16**(33):10042-10047
- [15] Wang P, Huang B B, Qin X Y, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**,**47**(41):7931-7933
- [16] WANG Yun-Fang(王韵芳), FAN Cai-Mei(樊彩梅). *Chinese J. Inorg Chem.*(无机化学学报), **2012**,**28**(2):347-351
- [17] YUAN Hua(袁华), LIU Li-Fen(柳丽芬). *Chinese J. Inorg Chem.*(无机化学学报), **2016**,**32**(2):216-222
- [18] LIU Ren-Yue(刘仁月), WU Hui(吴榛), BAI Yu(白羽), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**,**33**(3):519-527
- [19] Xu D F, Cao S W, Zhang J F, et al. *Beilstein J. Nanotechnol.*, **2014**,**5**(1):658-666
- [20] Tang J T, Liu Y H, Li H Z, et al. *Chem. Commun.*, **2013**,**49**(48):5498-5500
- [21] Xu D F, Cheng B, Zhang J F, et al. *J. Mater. Chem.*, **2015**,**3**(40):20153-20166
- [22] YU Mei-Yan(于美燕), CUI De-Liang(崔得良), YIN Yan-Sheng(尹衍升), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2005**,**21**(5):653-657
- [23] Nag A, Raidongia K, Hembram K P S S, et al. *ACS Nano*, **2010**,**4**(3):1539-1544
- [24] Zhang Y H, Tang Z R, Fu X Z, et al. *ACS Nano*, **2011**,**5**(9):7426-7435
- [25] WU Zi-Wei(吴子伟), LÜ Xiao-Meng(吕晓萌), SHEN Jia-Yu(沈佳宇), et al. *Chinese J. Inorg Chem.*(无机化学学报), **2014**,**30**(3):492-498
- [26] Bu Y Y, Chen Z Y, Feng C, et al. *RSC Adv.*, **2014**,**4**(72):38124-38132
- [27] Cao J, Xu B Y, Luo B D, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2011**,**257**(16):7083-7089
- [28] Huang C J, Ye W, Liu Q W, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**,**6**(16):14469-14476
- [29] Li S, Lin Y H, Zhang B P, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2010**,**114**(7):2903-2908
- [30] Li G T, Wong K H, Zhang X W, et al. *Chemosphere*, **2009**,**76**(9):1185-1191