

Fe-CuS/还原氧化石墨烯(RGO)的制备及其光催化性能

杨明荣¹ 沈 勇^{*,1} 胡小赛¹ 张惠芳¹ 王黎明¹ 徐丽慧¹ 邢亚均²

(¹ 上海工程技术大学服装学院, 上海 201620)

(² 上海纺织科学研究院, 上海 201620)

摘要: 以氯化铜($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、硫脲($(\text{NH}_2)_2\text{CS}$, Tu)、1,2-丙二醇(1,2-PG)、氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)及氧化石墨烯(GO)为原料,通过溶剂热法制备了具有可见光活性的 Fe-CuS/RGO 复合材料。采用 XRD、SEM、TEM、Raman、XPS、TG、UV-Vis 等手段对产品进行了表征,并以亚甲基蓝(MB)为目标降解物对其可见光催化活性进行了研究。光催化结果表明:在汞灯(150 W)下照射 140 min, CuS、CuS/RGO 和 Fe-CuS/RGO 对 MB 的脱色率分别为 41.2%、81.5%和 90.6%。Fe-CuS/RGO 对 MB 的降解效率较 CuS/RGO 和 CuS 有较大提升,可能原因是 Fe 元素有利于电荷在 CuS 与 RGO 界面间传输,降低了光生电子-空穴对的复合几率,进而提高了光催化活性。

关键词: Fe-CuS/RGO; 亚甲基蓝; 光催化

中图分类号: TB333; TQ426.6

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2017)07-1223-08

DOI: 10.11862/CJIC.2017.148

Synthesis of Fe-CuS/RGO by Solvothermal Method with High Visible Photocatalytic Activity

YANG Ming-Rong¹ SHEN Yong^{*,1} HU Xiao-Sai¹ ZHANG Hui-Fang¹

WANG Li-Ming¹ XU Li-Hui¹ XING Ya-Jun²

(¹ Fashion College, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China)

(² Shanghai Textile Science Research Institute, Shanghai 201620, China)

Abstract: The Fe element doped CuS/RGO (Fe-CuS/RGO) was fabricated via a facile one-step solvothermal method, which displayed outstanding photocatalytic activity for methylene blue(MB) degradation. The composition and structure of the prepared composites were characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Raman spectra, photoluminescence (PL) spectra, scanning electron microscopy (SEM), Transmission electron microscope (TEM) and UV-Vis optical absorption spectroscopy. The results showed that pristine CuS, CuS/RGO and Fe-CuS/RGO exhibited photocatalytic activity for the photodegradation of MB with degradation efficiency of 41.2%, 81.5% and 90.6%, respectively, in 140 min under mercury lamp irradiation, indicating that Fe-CuS/RGO could be acknowledged as a promising photocatalyst for the removal of organic contaminants. The enhanced photocatalytic activity was ascribed to that Fe element could be acted as an interfacial charge transfer channel between CuS and RGO to thus inhibit the recombination of photogenerated electron-holes pairs.

Keywords: Fe-CuS/RGO; methylene blue; photocatalyst

收稿日期: 2017-02-17。收修改稿日期: 2017-05-11。

上海市教委科研创新(重点)项目(No.12zz180)资助。

*通信联系人。E-mail: shenyong@sues.edu.cn

0 引言

石墨烯具有良好的光电性能、较大的比表面积和优异的力学性能等诸多优点,被广泛应用于光电催化、生物医药、超级电容器、燃料电池等领域中^[1-5]。尤其是近年来,由于人们对印染废水处理问题日益重视,石墨烯在光催化降解印染废水领域的独特优势引起了人们越来越多的研究兴趣^[6-7]。在光催化复合材料中,石墨烯一般用作功能相或掺杂相,其作用主要体现在三方面:首先,石墨烯作为支撑材料可以减少光催化剂的团聚现象进而提高材料的比表面积,增加材料的吸附活性位点;其次,还原氧化石墨烯表面带有的大量负电荷基团,可以通过静电作用吸附表面带有正电荷的被降解物;再者,石墨烯可以作为光电子受体,捕获光催化剂表面产生的激发电子,从而可以抑制光生电子-空穴对的复合几率,提高光催化剂复合材料的光催化活性。同时,光催化材料研究文献表明:贵金属掺杂引入半导体光催化剂能有效地将光生电子从半导体表面转移至金属表面,而光生空穴仍留在半导体上,从而起到分离光生电子-空穴的作用,提高光催化活性。但贵金属昂贵,因此非贵金属掺杂成为光催化研究热点之一。Hu 等^[8-9]利用溶剂热法制备了花状 CuS 及其 RGO 复合材料并系统研究了二者的光催化性能,光催化结果表明 CuS/RGO 在可见光下对亚甲基蓝(MB)有较高的光催化活性。杨等^[10]比较了 ZnS/CuS/RGO 和 ZnS/CuS 的光催化性能,证明 ZnS/CuS/RGO 复合材料具有更高的光催化活性,并且随着 RGO 含量的增加,复合材料对 MB 的吸附率和光催化降解率都显著增加。Yu 等^[11]研究了球形 BiVO₄/RGO 在可见光下的光催化性能,结果表明掺杂 3%(w/w)RGO 对甲基橙具有较高的光催化活性。

尽管目前石墨烯光催化材料众多,但 Fe 元素掺杂引入 CuS/RGO 用于光催化材料却未见报道。本文采用溶剂热法以氯化铜、硫脲、1,2-丙二醇、氯化铁、氧化石墨烯为主要原料制备了 Fe-CuS/RGO 复合光催化剂,利用 XRD、SEM、TEM、Raman、XPS、TG、FTIR、UV-Vis 等手段对产物的形貌、结构和光学性能进行了表征和分析,并以 MB 为目标物考察了 Fe-CuS/RGO 在可见光下的光催化活性。光催化结果表明在汞灯照射下 Fe-CuS/RGO 对 MB 有较好的光催化降解活性,克服了传统光催化剂光谱响应

窄的缺陷,提高了太阳能的利用率,在光催化降解有机污水等环境问题上显示出很好的应用前景。

1 实验部分

1.1 实验材料

氯化铜($\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、硫脲($(\text{NH}_2)_2\text{CS}$, Tu)、1,2-丙二醇(1,2-PG)、氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),均为分析纯级别,由上海国药试剂集团购买。氧化石墨烯(GO)从苏州恒球科技有限公司购买。

1.2 Fe-CuS/RGO 复合材料的合成

将 0.6 g GO 与 300 mL 1,2-PG 混合超声分散 20 min 得到 GO 均匀分散液,再将 4.25 g 氯化铜和适量氯化铁加入上述混合液机械分散 20 min,接着将上述混合液加热至 120℃,并将 7.5g 硫脲缓慢加入并保温 30 min,随后升温至 170℃,机械搅拌 5 h。反应结束后自然冷却,产物用蒸馏水洗涤数次,置于 60℃干燥箱中干燥,研磨得到 Fe-CuS/RGO 粉末。采用类似方法,制备得到 CuS/RGO 和 CuS 粉末。

1.3 样品的表征

采用 Siemens D-5000 型 X 射线衍射仪(XRD)分析产品结构,Cu $K\alpha$ 射线($\lambda=0.154$ nm)为射线源,扫描范围:5°~80°,工作电压 40 kV,工作电流 30 mA;X 射线光电子能谱(XPS)分析产品的组成元素,X 射线源为 Al $K\alpha$ 射线,功率为 300 W;扫描电子显微镜(SEM)和透射电镜(TEM)观察产品形貌和尺寸,最大加速电压分别为 30 kV 和 200 kV;TG-209F1 型热失重分析仪对产品进行热失重分析,氮气气氛,流速 25 mL·min⁻¹,以 20℃·min⁻¹从室温升至 900℃;用岛津公司的 UV-2600 型紫外-可见吸收光谱仪(UV-Vis)测试产品的光学性质及亚甲基蓝溶液的吸光度,波长范围 200~800 nm; Nicolet iS10 型红外光谱仪(FTIR)测试产品的官能团,采用 KBr 固体压片;Hitachi F-4500 荧光光谱仪分析样品在室温下的荧光性能(PL),激发波长为 375nm;用 ASAP2020 型比表面测试仪器来检测样品对 N₂ 的吸附-脱附等温线,并计算出 BET 比表面积及孔径分布;拉曼光谱(Raman spectroscopy)分析碳材料的结构,激发波长为 450 nm,光谱范围 350~3 750 nm。

1.4 光催化活性实验

分别将适量产品粉末加入 50 mL 亚甲基蓝溶液(20 mg·L⁻¹),置于暗室平衡 30 min。接着将其移入光照下,磁力搅拌 20、40、60、80、100、120、140 min。

分别取样离心测试溶液的吸光度,每次测试后取液重新放回原溶液。亚甲基蓝的降解率 D 用下式计算:

$$D = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

其中, C_0 为亚甲基蓝溶液的初始吸光度, C_t 为光照后亚甲基蓝的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 是 CuS、CuS/RGO 和 Fe-CuS/RGO 的 XRD 图。从 CuS 的 XRD 图可以看出,样品的衍射峰与六角相靛铜矿 CuS 的标准图(PDF No.79-2321)衍射峰相符合。晶胞参数为: $a=0.3795 \text{ nm}$, $c=1.645 \text{ nm}$, 与标准卡片的晶胞参数基本一致。此外,样品的 XRD 图的衍射峰尖锐且峰值高,说明其具有很好的结晶度。同时未观察到任何杂质和 CuS 其他晶相的衍射峰,证明样品是纯的六角相硫化铜^[12]。对 CuS/RGO 而言,在 $2\theta=26.2^\circ$ 出现 RGO 的特征峰。其他峰与纯的 CuS 的衍射峰基本对应,说明引入 RGO 不会改变 CuS 的晶型结构。但是, (101)、(103) 位面的峰较弱,这是由 CuS 纳米片定向生长较弱造成的^[13-14]。此外,可以看到 Fe-CuS/RGO 的 XRD 图与 CuS/RGO 的图一致,说明继续引入微量 Fe^{2+} 元素不会改变 CuS 晶型结构。然而, (101)、(103) 位面的峰继续变弱也变得更加明显,表明引入 Fe^{2+} 会影响 CuS 纳米片的定向生长排列。同时,在 Fe-CuS/RGO 的 XRD 图未明显观察到 Fe^{2+} 元素的特征峰,这是因为样品中 Fe^{2+} 元素的含量较低。

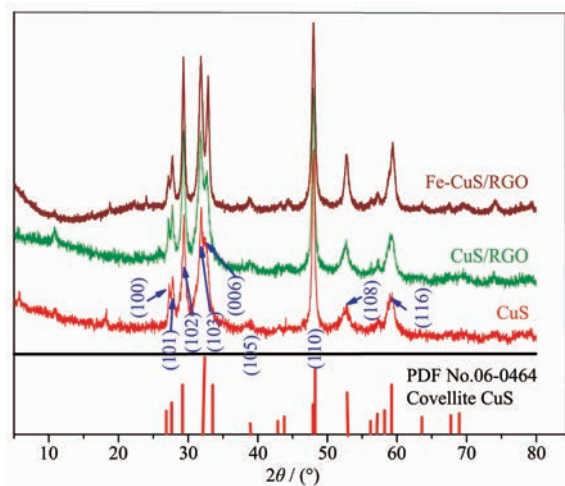


图 1 CuS、CuS/RGO 和 Fe-CuS/RGO 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the obtained CuS, CuS/RGO and Fe-CuS/RGO

2.2 XPS 分析

图 2 为 Fe-CuS/RGO 和 GO 的 XPS 图。从图 2a 中可以发现, Fe-CuS/RGO 主要由 Cu、S、C、O、Fe 组成, 其中 O 主要源自于 RGO 的表面官能团^[15-16]。在图 2b 中, GO 的 C1s 的结合能为 284.69 eV; 而 Fe-CuS/RGO 的 C1s 的结合能为 284.15 eV 与 RGO 的 C1s 对应, 同时其峰强度下降, 表明 GO 已被硫脲部分还原成 RGO。图 2c 中, Cu2p 的拟合峰位于 931.25 和 950.85 eV, 分别与 Cu2p_{3/2} 和 Cu2p_{1/2} 的特征峰对应, 无明显偏激峰, 与标准 CuS 的 Cu2p 的结合能一致。图 2d 中, S2p 结合能的 2 个拟合峰为 160.51 和 161.35 eV, 分别对应 S2p_{3/2} 和 S2p_{1/2} 的结合能。图 2e 中, GO 的 O1s 的结合能为 531.29 eV; 而 Fe-CuS/RGO 的 O1s 的结合能对应于氧化物的结合能, 表明 RGO 表面含氧官能团的存在。对 Fe2p 而言(图 2f), 结合能 711.21、717.26 eV 分别与 Fe2p_{1/2} 和 Fe2p_{3/2} 对应, 与 Fe^{2+} 的结合能吻合, 这是因为硫脲在高温下可以把 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} 。

2.3 SEM 和 TEM 分析

图 3 为 Fe-CuS/RGO 的扫描电镜图(图 3a)和透射电镜图(图 3b)。从图 3a 可以发现, 花状 Fe-CuS 均匀地沉积在 RGO 的表面, 花状 Fe-CuS 尺寸分布均

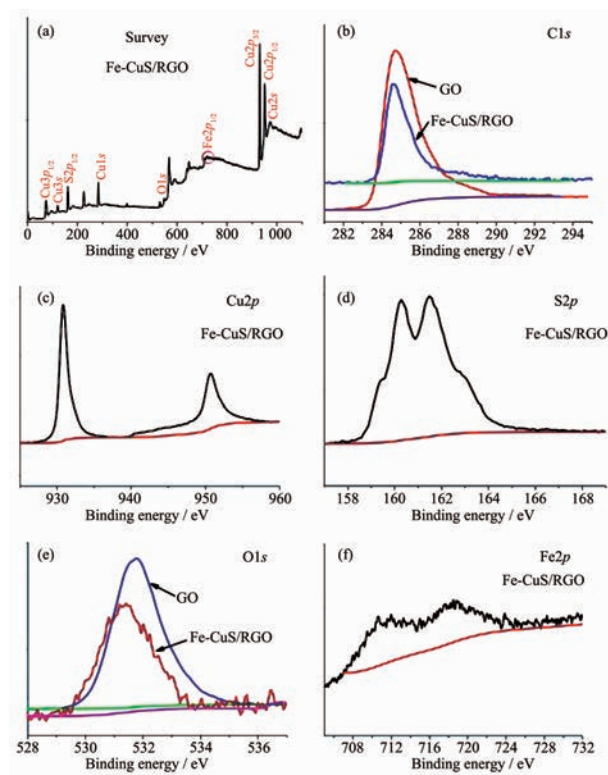


图 2 Fe-CuS/RGO 的 XPS 图

Fig.2 XPS spectrum of Fe-CuS/RGO

匀,粒径在 $2\ \mu\text{m}$ 左右。其中,花状 Fe-CuS 结构是由众多纳米片定向生长排列组成的。这些二维纳米片的中间构成了许多开放的孔状结构,极大的增加了这种微米球的比表面积。在图 3b 中可以发现,RGO

呈透明片状形貌,花状 Fe-CuS 生长在其表面。由图 4a 知,Fe-CuS/RGO 的 BET 比表面积为 $17\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,孔径主要分布在 $5\sim 10\ \text{nm}$ 。较大的比表面积和介孔结构可以提供流动通道,有利于光催化活性的提升。

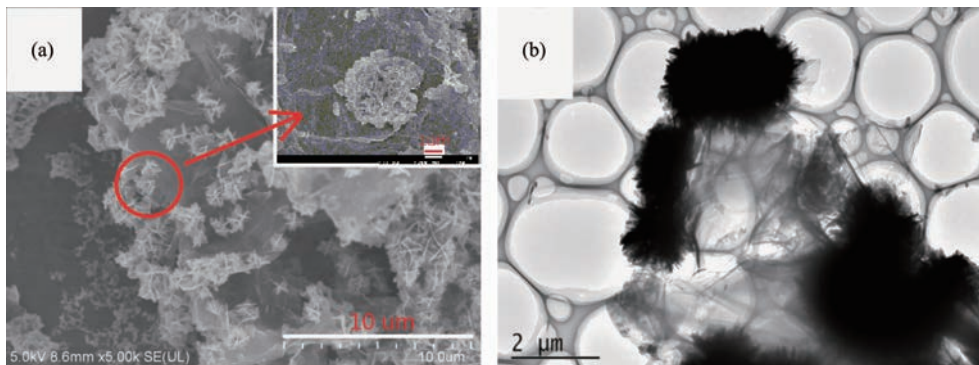


图 3 Fe-CuS/RGO 的扫描电镜图 (a)和透射电镜图 (b)

Fig.3 SEM (a) and TEM (b) images of Fe-CuS/RGO

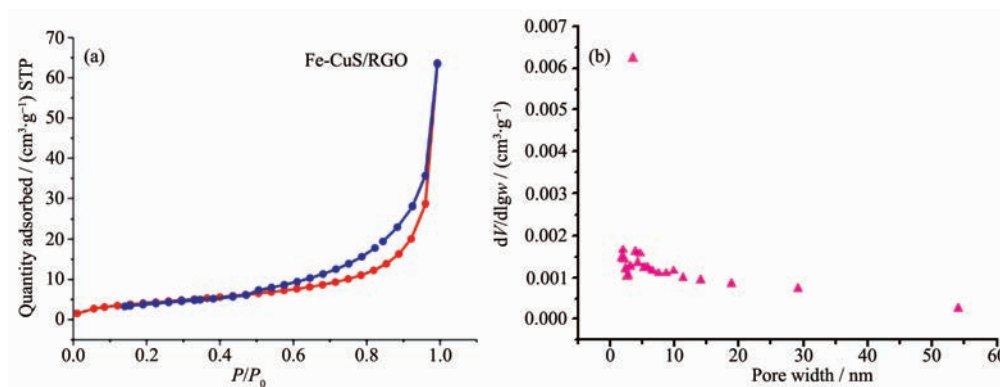


图 4 Fe-CuS/RGO 的氮吸附-脱附等温曲线图 (a)和孔径分布图 (b)

Fig.4 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of Fe-CuS/RGO

2.4 Raman 分析

图 5 为 CuS、GO、CuS/RGO 和 Fe-CuS/RGO 的 Raman 光谱。CuS 在 $468\ \text{cm}^{-1}$ 出现强的吸收峰是由其晶格振动产生的。GO 在 1350 和 $1585\ \text{cm}^{-1}$ 处存在 2 个特征峰,分别为 D 峰和 G 峰。D 峰代表位于石墨烯边缘缺陷以及无定形结构,而 G 峰代表了有序的 sp^2 键结构,对应的峰强度比(I_D/I_G)为 1.30。对 CuS/RGO 而言,样品存在 D 带($1347\ \text{cm}^{-1}$)和 G 带($1582\ \text{cm}^{-1}$),分别是由 RGO 中不规则位置或缺陷位置 sp^3 杂化碳原子的振动和 sp^2 杂化碳原子的振动引起的,D 峰与 G 峰强度比 (I_D/I_G) 为 1.36。CuS/RGO 与 GO 相比,D 峰与 G 峰发生蓝移且峰有所宽化, I_D/I_G 的比值增加至 1.39,原因可能是由于还原过程中表面含氧官能团-OH、-COOH 被去除而引起片层上 C=C 键的断裂,造成晶体表面缺陷增多导致的。这也从另一面反映出经过还原后,GO 与 RGO

表面含氧官能团的系列变化,这与 RGO 的还原程度有密切联系。此外,在 CuS/RGO 中也出现了 CuS 的晶格振动,但其强度有所下降,可能是因为 CuS

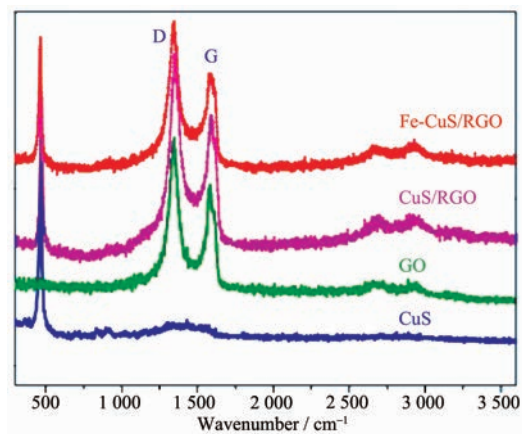


图 5 CuS、GO、CuS/RGO 和 FeS-CuS/RGO 的 Raman 光谱

Fig.5 Raman spectra of CuS, GO, CuS/RGO and FeS-CuS/RGO

含量下降所致。在 Fe-CuS/RGO 的 Raman 光谱中,D 峰位于 $1\,347\text{ cm}^{-1}$ 附近而 G 峰蓝移至 $1\,577\text{ cm}^{-1}$, 对应的 I_D/I_G 的比值增加至 1.40, 可能是因为 Fe^{2+} 掺杂会引起石墨烯表面缺陷程度的增加^[15,17]。

2.5 TG 分析

图 6 为 CuS、CuS/RGO 和 Fe-CuS/RGO 的 TG 曲线,测试条件为氮气气氛,流速 $25\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,以 $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 从室温升至 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。可以看到,CuS 在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下 TG 曲线几乎为水平直线,样品失重很小。在 $200\sim 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 区间,有一个明显的失重过程,说明 CuS 在此温度区间极不稳定,因为 CuS 在此温度区间会热分解成各种晶型的 $\text{Cu}_x\text{S}^{[18]}$ 。此外,还可发现引入 RGO 和 Fe^{2+} ,会相应降低其 CuS 复合材料的热稳定性。对 CuS/RGO 而言,其主要经历 2 个失重过程。在 $200\sim 420\text{ }^{\circ}\text{C}$,质量出现急剧损失主要是由 RGO 含氧官能团受热分解及 CuS 受热分解造成的;在 $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之后的质量损失,可能是 RGO 的碳骨架热分解及 CuS 晶型结构转变造成的。而 Fe-CuS/RGO 的热失重行为更加明显,可能是因为 Fe^{2+} 元素的引入使得 Fe-CuS 与 CuS 在 $420\sim 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 区间的热分解或相转变行为发生显著不同。

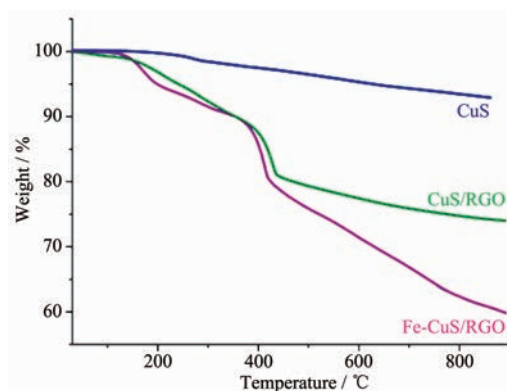


图 6 CuS、CuS/RGO 和 Fe-CuS/RGO 的热失重曲线图

Fig.6 TG curves of CuS, CuS/RGO and Fe-CuS/RGO

2.6 ζ 电位分析

图 7 为 Fe-CuS/RGO 的 ζ 电位曲线图。可以看到,Fe-CuS/RGO 表面带有负电荷,其电位主要分布在 $-10\sim -30\text{ mV}$ 之间, ζ 电位为 -17.9 mV 。Fe-CuS/RGO 呈负电位可能与 RGO 表面带有的含氧功能团有关(羧基和羟基呈负电性)。在光催化领域,催化剂对污染物的吸附性能对光催化活性起着重要作用。通过静电吸附作用,可以增强光催化剂与污染物的亲和力,进而可以促进光催化活性的提高。

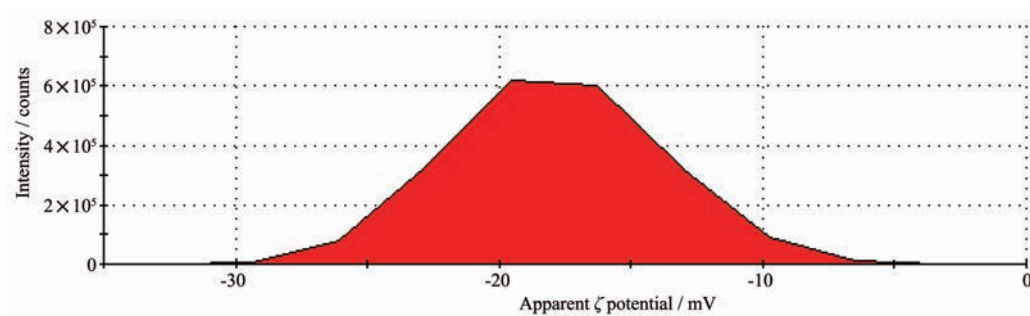


图 7 Fe-CuS/RGO 的表面 ζ 电位

Fig.7 ζ potential of Fe-CuS/RGO

2.7 UV-Vis 和 PL 分析

图 8a 是 CuS、CuS/RGO 和 Fe-CuS/RGO 样品的紫外-可见吸收光谱图。可以发现,CuS 在 $200\sim 800\text{ nm}$ 波长范围内有强且宽的吸收,并且可见光区的吸收强于紫外光区,这是因为硫化铜表面电子受激发由价带移动到导带造成的。当引入石墨烯后,CuS/RGO 在 700 nm 附近的吸收明显增强,这是由于石墨烯可以捕获 CuS 表面的光生电子,促进光生电子-空穴对的形成^[19,21]。继续引入 Fe^{2+} ,Fe-CuS/RGO 在 $400\sim 550\text{ nm}$ 吸收强度继续增强,可能是由于 Fe^{2+} 元素可以进入 CuS 晶格,晶格缺陷促进了更

多的光生电子移动。图 8b 为 CuS、CuS/RGO 和 Fe-CuS/RGO 的荧光光谱(PL)。可以发现 Fe-CuS/RGO 的荧光强度弱于 CuS/RGO 和 CuS,表明其表面受激发产生的光生电子-空穴对寿命延长,与 UV-Vis 的结果吻合。

2.8 光催化性能及机理研究

图 9 为在汞灯照射下 CuS、CuS/RGO 和 Fe-CuS/RGO 对 MB 的光催化降解效率图。从图 9a 可以看出 CuS、CuS/RGO 和 Fe-CuS/RGO 对 MB 均有脱色作用,但三者脱色效率明显不同。光照 140 min 后,CuS、CuS/RGO 和 Fe-CuS/RGO 对 MB 的脱色率分别

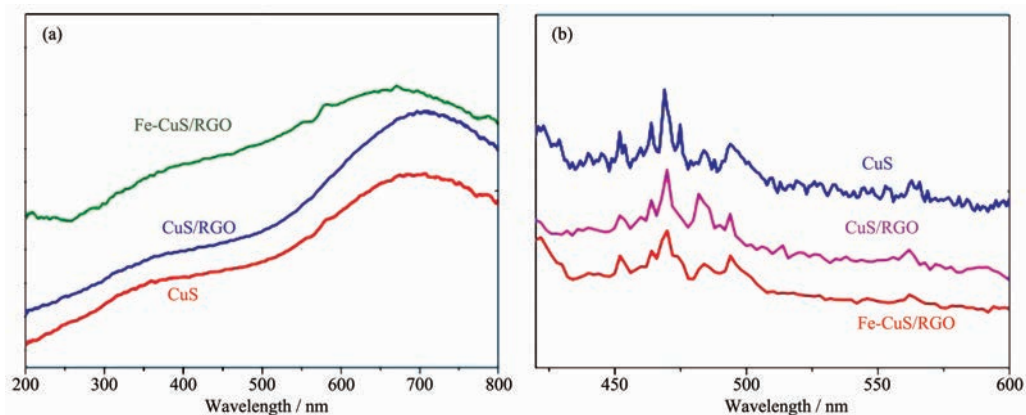


图 8 CuS、CuS/RGO 和 Fe-CuS/RGO 的紫外-可见吸收光谱 (a)和荧光光谱 (b)

Fig.8 UV-Vis absorption spectra (a) and photoluminescence spectra (b) of CuS, CuS/RGO and Fe-CuS/RGO

为 41.2%、81.5%、90.6%，说明掺杂引入 Fe^{2+} 元素可以提高 Fe-CuS/RGO 的光催化性能，此结果与 UV-Vis 和 PL 表征结果吻合。从图 9b 可以看出 3 种催化剂对 MB 的脱色速率，CuS/RGO 与 Fe-CuS/RGO 对 MB 的降解速率趋势相似，但其催化效能更高。

图 10 为 Fe-CuS/RGO 不同用量对 MB 的光催

化降解效率图。由图 10a 可以看出，催化剂用量对 MB 的降解效能有重要影响。当催化剂用量由 0.05 g 增加到 0.2 g 时，MB 在光照 200 min 后脱色率由 30.1% 上升到 92.3%。图 10b 可以发现在光照前 60 min 内，MB 降解速率较快，随后 MB 的脱色速率开始降低，这是因为催化剂发生光腐蚀造成的。

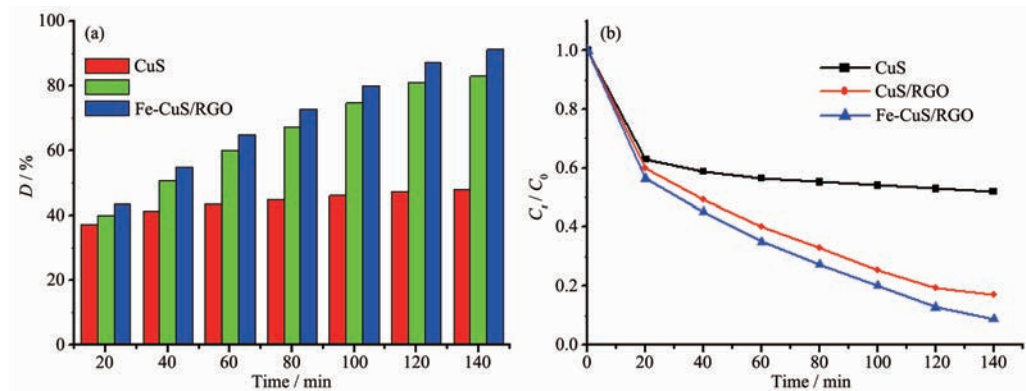


图 9 CuS、CuS/RGO 和 Fe-CuS/RGO 对 MB 的光催化降解率 (a)和 MB 浓度变化曲线 (b)

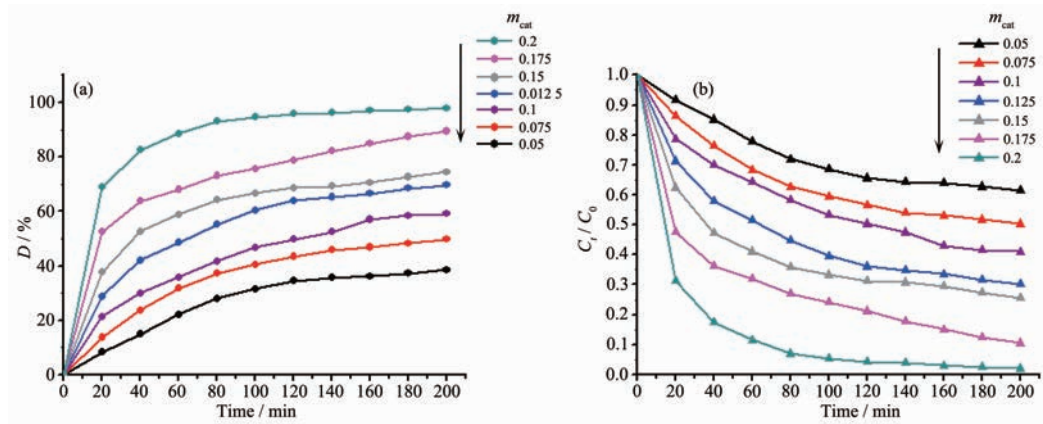
Fig.9 Degradation rate (a) and C_{MB} change (b) with time of MB photocatalytic degradation by CuS, CuS/RGO and Fe-CuS/RGO

图 10 不同用量的 Fe-CuS/RGO 时 MB 的降解率 (a)和 MB 的浓度 (b)随时间的变化

Fig.10 Degradation rate (a) and C_{MB} change (b) with time of MB photocatalytic degradation by different amounts of Fe-CuS/RGO

光催化实验表明掺杂 Fe^{2+} 元素和引入 RGO 可以提高 Fe-CuS/RGO 的光催化活性,主要是由其协同效应造成的,可能的光催化机制如图 11 所示。首先,Fe-CuS/RGO 有较大的比表面积,可以将更多的不饱和表面配位点暴露在溶液中,吸附更多的光能和污染物。同时,介孔结构可以使被降解物更有效地运送到活性部位。此外,Fe-CuS/RGO 表面带有负电位,可以通过静电作用对阳离子型被降解物有更好的亲和力。其次,RGO 具有较高的载流子迁移速率,可以作为电子的接受体和传输通道,从而减少电子-空穴对的复合几率提高量子效率。最后, Fe^{2+} 元素可以促进 CuS 价带上的电子在光照下被激发,产生更多的电子-空穴对。随着光生电子-空穴的分离,Fe-CuS/RGO 表面会生成具有超强氧化性的活性基团,这些活性基团最终会将污染物分解成水和二氧化碳等小分子物质^[22-24]。

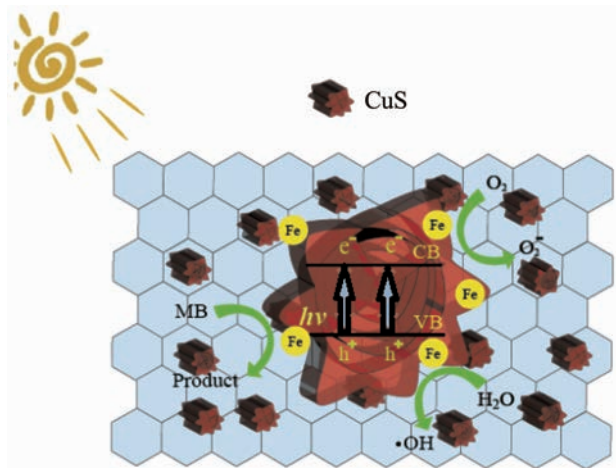


图 11 Fe-CuS/RGO 对 MB 的光催化降解机制

Fig.11 Proposed mechanism of photocatalytic degradation of MB by Fe-CuS/RGO

3 结 论

采用溶剂热法制备了具有可见光光催化活性的 Fe-CuS/RGO 光催化剂。XRD、SEM、TEM、Raman、XPS、TG、UV-Vis 等表明产品结晶度高、形貌结构完整,吸收边出现在可见光区。光催化降解亚甲基蓝实验表明,引入 Fe^{2+} 元素和 RGO 可以提高 Fe-CuS/RGO 对 MB 的光催化活性。在氙灯下光照 140 min, Fe-CuS/RGO 对 MB 的脱色率可达 90.6%。克服了传统光催化剂对太阳能利用率低的缺点,说明此种结构的 Fe-CuS/RGO 在处理有机污水环境污染问题方面有很好的应用前景。

参考文献:

- [1] HU Xiao-Sai(胡小赛), SHEN Yong(沈勇), WANG Li-Ming(王黎明), et al. *Aerosp. Mater. Technol.*(宇航材料工艺), **2015**,6:1-7
- [2] LI Guang-Bing(李光彬), HOU Zhao-Xia(侯朝霞), WANG Shao-Hong(王少洪), et al. *Ordinance Mater. Sci. Eng.*(兵器材料科学与工程), **2014**,37(3):122-126
- [3] LIU Hui(刘辉), DONG Xiao-Nan(董晓楠), SUN Chao-Chao(孙超超). *J. Shaanxi Univ. Sci. Technol.*(陕西科技大学学报), **2013**,31(1):23-28
- [4] HU Xiao-Sai(胡小赛), SHEN Yong(沈勇), WANG Li-Ming(王黎明), et al. *Chin. J. Carbon Tech.*(炭素技术), **2016**,2:11-17
- [5] Ravichandran K, Chidhambaram N, Gobalakrishnan S. *J. Phys. Chem. Solids*, **2016**,93:82-90
- [6] Zargari S, Rahimi R, Ghaffarinejad A, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2016**,466:310-321
- [7] Di J, Xia J, Jia M X, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2016**, **183**:254-262
- [8] Hu X S, Shen Y, Zhang Y T, et al. *J. Alloys Compd.*, **2017**, **695**:1178-1785
- [9] Hu X S, Shen Y, Zhang Y T, et al. *J. Phys. Chem. Solids*, **2017**,103:201-208
- [10] YANG Liu(杨柳). *Thesis for the Master of Northeast Electric Power University*(东北电力大学硕士论文). **2016**.
- [11] Yu C F, Dong S Y, Zhao J, et al. *J. Alloys Compd.*, **2016**, **277**:219-227
- [12] Hu X S, Shen Y, Xu L H, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2016**,385: 162-170
- [13] Shi J J, Zhou X Y, Liu Y, et al. *Mater. Lett.*, **2014**,126:220-223
- [14] Hu X, Shen Y, Xu L H, et al. *J. Alloys Compd.*, **2016**,674: 289-294
- [15] Almeida N, Martins P, Teixeira S, et al. *Mater. Sci.*, **2016**,51: 6974-6986
- [16] Meng N, Zhou Y, Nie W, et al. *Nanopart. Res.*, **2015**,17: 300-309
- [17] Posa V, Annaram V, Koduru J, et al. *J. Chem. Eng.*, **2016**, **33**:456-464
- [18] WU Xiao-Yu(吴小雨), LI Song-Mei(李松梅), LIU Jian-Hua(刘建华), et al. *J. Inorg. Mater.*(无机材料学报), **2014**,29(8): 845-850
- [19] LI Qian-Wen(李倩文). *Thesis for the Doctorate of University of Science and Technology of China*(中国科学技术大学博士论文). **2012**.
- [20] TAN Zhi-Gang(谭志刚), ZHU Qi-An(朱启安), GUO Xun-

- Zhi(郭讯枝), et al. *Acta Chim. Sinica*(化学学报), **2011**,**69**
(23):2812-2820
- [21]Li P, Chen Q, Lin Y Y, et al. *J. Alloys Compd.*, **2016**,**672**:
497-504
- [22]Zhu M S, Zhai C Y, Sun M G, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*,
2017,**203**:108-115
- [23]Zhai C Y, Zhu M S, Pang F Z, et al. *ACS Appl. Mater.*
Interfaces, **2016**,**8**:5972-5980
- [24]Zou C E, Yang B B, Bin D, et al. *J. Colloid Interface Sci.*,
2017,**488**:135-141