

可见光响应型球形 Zn/BiOBr 的制备 及其光催化性能研究

徐聪聪^{1,2} 刘成伦^{1,2*} 徐龙君²

(1.重庆大学化学化工学院,重庆 401331;2.煤矿灾害动力学与控制国家重点实验室,重庆 400044)

摘 要 采用溶剂热法制备 Zn²⁺ 掺杂的溴氧化铋(BiOBr)(Zn/BiOBr)光催化剂,通过 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、比表面积孔径分析仪对其结构形貌进行分析表征,并考察了其对于罗丹明 B(RhB)的光催化活性。结果表明,Zn²⁺ 掺杂量不同的 Zn/BiOBr 均为四方晶型,掺入 Zn²⁺ 后 Zn/BiOBr 样品的禁带宽度缩小、比表面积增大,光催化活性均明显提高,且 10% Zn/BiOBr 光催化活性最高;用蓝色 LED 光照射 120min,其对 RhB 溶液的光降解率达到 96%,比纯 BiOBr 的降解效率提高 16%。循环使用 3 次后,Zn/BiOBr 降解率仍达到 85%,光催化过程中 h⁺ 和 •O₂⁻ 是主要的活性物质。

关键词 Zn/BiOBr,可见光催化活性,LED,光降解

Synthesis and the photocatalysis of visible-light-sensitive spherical Zn/BiOBr

Xu Congcong^{1,2} Liu Chenglun^{1,2} Xu Longjun²

(1.College of Chemistry and Chemical Engineering,Chongqing University,Chongqing 401331;
2.State Key Laboratory of Coal Mine Disaster Dynamics and Control,Chongqing 400044)

Abstract Zn²⁺ doped BiOBr (Zn/BiOBr) photocatalysts were prepared by solvothermal method,the structural and the photocatalytic performances of products were characterized by SEM, XRD, DRS, BET and the photodegradation of rhodamine B (RhB). Experimental results showed that Zn/BiOBr were tetragonal phase, Zn/BiOBr samples had lower band gaps and higher specific surface area, which contributed to the higher photocatalytic performance. What is more, 10% Zn/BiOBr samples revealed the most efficient for degradating RhB and the degradation rate were 96% within 120min under blue LED, which increased by 16% than that of pure BiOBr. After cycling for three times, the degradation rate of RhB maintained 85%. The results also suggested that h⁺ and •O₂⁻ were the main reactive species in the photocatalytic process for Rh B degradation.

Key words Zn/BiOBr, visible photocatalytic activity, LED, photodegradation

在污染物降解领域,光能尤其是可见光催化技术因无二次污染受到日益关注,提高催化剂的光量子产率和催化性能一直是国内外学者关心的热点^[1-3]。BiOX(X=F、Cl、Br、I)作为一种新型的窄禁带半导体,因独特的电子结构、层状结构和良好的光催化性能而受到关注^[4-6]。其中,溴氧化铋(BiOBr)具有合适的禁带宽度(约为 2.7eV),对可见光吸收良好^[7]。LED 光源具有使用寿命长、节能、发射波长可调等特点,近年来得到广泛应用。Natarajan 等^[8]用不同波长 LED 光源研究了 BiOX 对罗丹明

B(RhB)的降解效果,结果表明在 LED 光源的激发下,BiOX 对 RhB 具有很好的降解效果,其中 BiOBr 在蓝光下光照 240min 降解率达到了 90%。由于单一 BiOBr 的光生电子空穴对容易复合,因此使 BiOBr 光催化剂的应用受到限制^[9-11]。目前,BiOBr 改性常用的手段有半导体耦合、离子掺杂、表面改性等^[12-14]。其中,离子掺杂可以改变催化剂的表面性质和粒子大小,是一种前景广阔的改性方法。Liu 等^[15]采用溶剂热法合成 Al 掺杂 BiOBr 微球,结果表明 Al³⁺ 的掺杂能够提高 BiOBr 的光催化活性。

基金项目:重庆市自然科学进展重点项目(CSTC2015jcyjBX0015);重庆市国土局项目(CQGT-KJ-2014)

作者简介:徐聪聪(1991-),男,硕士,研究方向为光催化材料。

联系人:刘成伦(1963-),女,博士,教授,从事无机催化材料研究工作。

Malengreaux 等^[16]的研究结果表明, Zn 掺杂的 TiO_2 可以使晶粒尺寸减少, 比表面积增大, 对硝基苯酚的光催化降解效果明显提高。

本研究采用溶剂热法制备了一种在 LED 冷光源下具有高活性的可见光催化剂 Zn/BiOBr, 利用各种表征手段对催化剂的微观结构和组成进行表征; 采用蓝色 LED 为光源, 以光降解 RhB 为探针反应, 考察 Zn 掺杂量对 BiOBr 光催化降解 RhB 的性能影响, 并通过测试降解效率得出最优的 Zn^{2+} 掺杂量; 研究了影响催化剂活性和稳定性的主要因素及光催化反应机理, 为 BiOBr 基复合光催化剂在 LED 光源下降解污染物提供理论参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硝酸铋 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、硝酸锌、溴化钠 (NaBr)、乙二醇甲醚、乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)、间苯二甲酸 (IPA), 均为分析纯, 购自成都市科龙化工试剂厂; 实验用水为去离子水; 叔丁基对苯醌 (BQ, $\cdot\text{O}_2^-$ 捕获剂)、乙二胺四乙酸二钠 (EDTA-2Na, h^+ 捕获剂) 和异丙醇 (IPA, $\cdot\text{OH}$ 捕获剂), 均为重庆川东化工有限公司生产。

X 射线衍射仪 (XRD, XRD-6000 型), 日本 Shimadzu 公司; 扫描电子显微镜 (SEM, JSM-7800F 型), 日本理学公司; 紫外-可见分光光度计 (UV-Vis, TU-1901 型), 北京普析通用仪器有限公司; 比表面积孔径分析仪 (BET, ASAP-2020 型), 美国 Micromeritics; 电热恒温鼓风干燥箱 (GHG-9070A 型), 上海齐欧科学仪器有限公司; 能谱分析仪 (EDS, QUANTA250 型), 美国 FEI 公司。

1.2 Zn/BiOBr 光催化剂的制备

采用溶剂热法合成 Zn/BiOBr^[17], 控制 $n(\text{Zn}):n(\text{Bi})=0\sim 15\%$ [$n(\text{Zn}):n(\text{BiOBr})$ 具体取值为 0, 3%, 7%, 10%, 15%], 取 2mmol $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和相应计量的硝酸锌, 以乙二醇甲醚为溶剂溶解, 然后将 2mmol NaBr 加入上述溶液中, 混合均匀后直接装入水热釜, 于 160℃ 烘箱中加热 12h, 沉淀后经洗涤、干燥即得到 Zn/BiOBr 光催化剂样品。

1.3 Zn/BiOBr 光催化性能测试

通过光催化降解 RhB 水溶液检测 Zn/BiOBr 的光催化性能。取 50mg Zn/BiOBr、100mL RhB 水溶液 (质量浓度 20mg/L) 一同置于暗处 1h 达到吸附平衡后, 在 12W 蓝色 LED (波长 465nm) 光源照射下进行光降解测试, 光降解过程中取样间隔时

间为 20min。测试反应液的吸光度 (波长 554nm), 得到 RhB 溶液的剩余浓度并计算其降解率, 以表征 Zn/BiOBr 的催化效率。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 BiOBr 及 Zn^{2+} 掺杂量不同的 Zn/BiOBr 样品的 XRD 谱图。从图可以看出, BiOBr (001)、(011)、(012)、(110) 等晶面出现的衍射峰与 JCPDS 卡片 No. 73-2061 一致, 表明产物为四方晶系的 BiOBr。Zn/BiOBr 样品的衍射峰强度增大而且更加尖锐, 说明 Zn/BiOBr 样品具有更高的结晶度, 且掺杂后的样品没有出现杂峰, 说明加入 Zn^{2+} 后能增强 BiOBr 的结晶度但不会改变晶体结构。

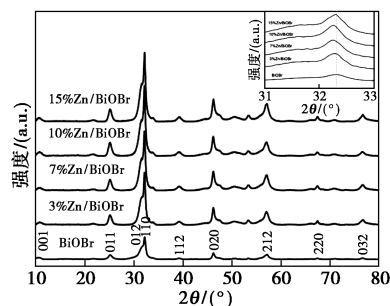


图 1 BiOBr 及 Zn^{2+} 掺杂量不同的 Zn/BiOBr 样品的 XRD 谱图

从内插图[放大的 (110) 峰位图]可以看出: 随着 Zn^{2+} 掺杂量从 0 增加到 7% (摩尔分数, 下同) 时, (110) 晶面衍射主峰逐渐左移; 而当 Zn^{2+} 掺杂量继续增加时, 衍射峰的位置则变成向右移动。衍射主峰向大角度方向移动, 说明晶胞尺寸变小, 反之则变大。这可能是因为 Zn^{2+} 半径 (0.074nm) 小于 Bi^{3+} 半径 (0.103nm), 掺杂量低时 Zn^{2+} 是以间隙式掺杂进入到 BiOBr 晶体中, 引起晶格膨胀, 导致晶粒尺寸变大, 从而使衍射峰向小角度方向偏移; 而在掺杂量较高时, 间隙式掺杂达到了饱和状态, Zn^{2+} 嵌入到 BiOBr 晶格中取代 Bi^{3+} , 最终导致衍射峰的位置向大角度方向偏移。这种掺杂方式的变化趋势与文献报道的 Na 掺杂 $\text{KLaF}_4:\text{Yb}/\text{Er}$ 纳米晶结果类似^[18]。

2.2 SEM 分析

BiOBr、10% Zn/BiOBr 样品的 SEM 图及 10% Zn/BiOBr 样品的 EDS 谱图见图 2。其中图 2(a) 和图 2(c) 分别为 BiOBr 和 10% Zn/BiOBr 样品的 SEM 图; 图 2(b) 和图 2(d) 分别为两者的局部放大图。从图可以看出掺杂前后样品的形貌都为球形, 掺杂前 BiOBr 表面由泡沫状细小的颗粒组成[见图

2(a)、图 2(b)],这些颗粒物可能是在高温和有机溶剂乙二醇甲醚的共同作用下由片状的 BiOBr 转变而成。掺杂 Zn^{2+} 后,BiOBr 表面由无数片状结构构成,片状结构交互簇拥形成了孔结构[见图 2(c)、图 2(d)]。这是由于 Zn^{2+} 掺入到 BiOBr 晶体后,剩余的硝酸锌起到软模板剂的作用,可以抑制片状 BiOBr 的破碎,从而保持其原有形貌^[19]。此外,用能谱分析仪对 10% Zn/BiOBr 样品的元素组成进行分析,结果显示 Zn/BiOBr 中含有 Bi、O、Br 和 Zn 元素[见图 2(e)],但是从元素定量分析结果看,Zn 与 Bi 的原子比仅为 1.5%,表明只掺杂了少部分 Zn 元素。

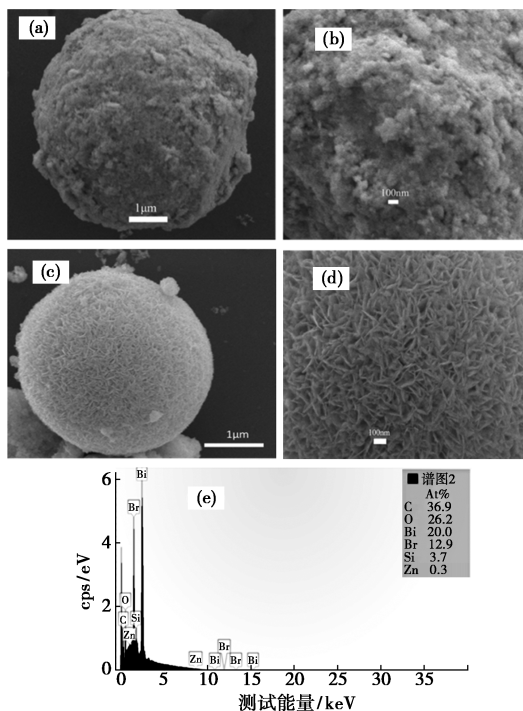


图2 BiOBr、10% Zn/BiOBr 样品的 SEM 图及 10% Zn/BiOBr 样品的 EDS 谱图

[(a) BiOBr; (b) BiOBr($\times 50000$); (c) 10% Zn/BiOBr; (d) 10% Zn/BiOBr($\times 50000$); (e) 10% Zn/BiOBr 的 EDS 谱图]

2.3 Zn/BiOBr 光催化剂的吸光性能分析

图 3 为 Zn/BiOBr 样品的 UV-Vis 漫反射谱图及禁带宽度图。由图 3(a)可以看出,掺杂 Zn^{2+} 后 Zn/BiOBr 样品的吸收边发生红移,且对可见光的吸收能力增强。半导体的禁带宽度可由公式(1)计算求得:

$$ah\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2} \quad (1)$$

式中, a 为吸光系数; h 为普朗克常量, $\text{eV}\cdot\text{s}$; ν 为光子频率, s^{-1} ; E_g 为半导体带隙能量, eV ; A 为常数; n 由半导体带间的跃迁类型所决定,对于直接带隙 $n=1$,间接带隙 $n=4$ 。BiOBr 为间接跃迁型半导体,所以 n 取 4。

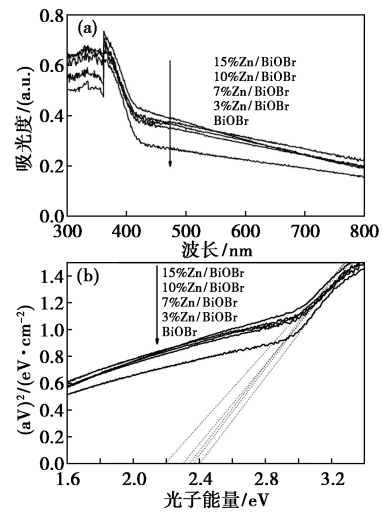


图3 Zn/BiOBr 样品的 UV-Vis 漫反射谱图(a) 及禁带宽度图(b)

利用 $(ah\nu)^2$ 对 $h\nu$ 作图,即可确定 Zn/BiOBr 的禁带宽度。由图 3(b)可知, Zn^{2+} 掺杂量为 0~15% Zn/BiOBr 样品禁带宽度分别为 2.40eV、2.36eV、2.34eV、2.30eV 和 2.22eV,Zn/BiOBr 的禁带宽度比理论值(2.70eV)小,这一减小趋势是由于溶剂热法制备的 Zn/BiOBr 的结构改善了半导体材料的光学性能。

2.4 BET 分析

N_2 吸附-脱附曲线可以表征样品的比表面积和孔径结构分布。图 4(a)为 BiOBr 和 10% Zn/BiOBr 样品的 N_2 吸附-脱附等温线图。由国际纯粹与应用化学联合会分类标准可知,BiOBr 的吸附-脱附等温线属于 IV 型,是典型的介孔材料的特征吸附;等温线在相对压力(p/p_0)为 0.5~1.0 范围内存在迟

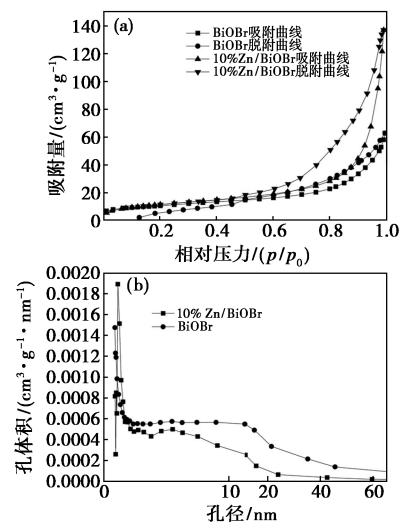


图4 BiOBr 和 10% Zn/BiOBr 样品的 N_2 吸附-脱附等温线图(a)及孔径分布图(b)

滞环形状, 归属于 H3 型。BiOBr 和 10% Zn/BiOBr 样品的比表面积分别为 $37.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $43.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 。掺杂 Zn^{2+} 后, Zn/BiOBr 的比表面积增大, 归因于 BiOBr 表面形貌由颗粒状变为交错的片状。图 4 (b) 为 BiOBr 和 10% Zn/BiOBr 样品的孔径分布图。由图可以看出, BiOBr 和 10% Zn/BiOBr 的介孔孔径分别集中在 10.4 nm 和 13.6 nm , 这些空隙可以作为催化反应的活性反应位点。由于 10% Zn/BiOBr 具有较大的比表面积, 因此理论上能提高对污染物的物理吸附, 有助于提高光催化活性。

2.5 Zn/BiOBr 的光催化活性研究

在模拟太阳光下测试 10% Zn/BiOBr 样品降解 RhB 的催化活性, 结果表明光照 10min 后 RhB 溶液完全降解, 降解效果明显优于文献报道的结果, 这说明合成的 Zn/BiOBr 在模拟太阳光下具有强的催化效果, 而 LED 光源具有节能、适用范围广等特征, 因此本研究以 LED 光为光源进行污染物降解。

图 5 为在蓝色 LED 光下 Zn/BiOBr 对 RhB 的降解率以及 10% Zn/BiOBr 样品的循环降解效率。从图 5(a) 可以看出: 不加催化剂时, RhB 在蓝光下很稳定, 基本不降解; 当加入催化剂后, RhB 发生了降解, 其中 Zn^{2+} 掺杂的 BiOBr 降解率大于未掺杂的 BiOBr, 且掺杂量为 10% 时效果最佳; 光催化降解 120min 时, 10% Zn/BiOBr 的降解率为 96%, 而 BiOBr 的降解率仅为 80%, 这表明掺杂 Zn^{2+} 能够提高 BiOBr 的光催化活性。图 5(b) 为 10% Zn/BiOBr 样品的循环降解效率。从图可以看出: 经过一次

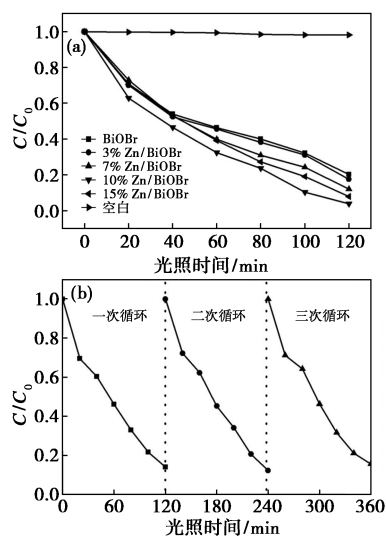


图 5 在蓝色 LED 光下 Zn/BiOBr 对 RhB 的降解率(a)

及 10% Zn/BiOBr 样品的循环降解效率(b)

(注: C 为降解过程中 RhB 溶液的质量浓度, mol/L ; C_0 为 RhB 溶液的初始质量浓度, mol/L 。)

循环回收使用后, 催化剂对 RhB 的催化降解活性由原来的 96% 降到 86%, 但是继续重复使用 2 次后催化效果没有明显降低, 重复使用 3 次后催化效果仍然达到 85%。

Zn/BiOBr 对可见光的吸收效果以及比表面积明显优于 BiOBr, 同时掺入的 Zn^{2+} 进入到 BiOBr 晶格中, 所形成的光生载流子捕获陷阱有助于自由载流子的有效分离, 从而提高了光催化活性; 而当 Zn^{2+} 掺杂量过大时, 由于捕获陷阱之间的距离缩小, 电子空穴越过势垒而重新复合的机率增大, 光催化活性反而下降, 因此 Zn^{2+} 掺杂存在一个最佳的掺杂量^[20]。

2.6 活性物种对 Zn/BiOBr 光催化降解的影响

为考察活性物种在 RhB 降解过程中的作用, 在 10% Zn/BiOBr 样品中分别添加浓度均为 1 mmol/L 的活性物种: BQ ($\cdot\text{O}_2^-$ 捕获剂)、IPA ($\cdot\text{OH}$ 捕获剂) 和 EDTA-2Na (h^+ 捕获剂), 实验结果如图 6 所示。由图可以看出, 添加活性物种后, 10% Zn/BiOBr 样品的降解率从 96% 下降到 35% (添加 $\cdot\text{O}_2^-$ 捕获剂)、88% (添加 $\cdot\text{OH}$ 捕获剂) 和 25% (添加 h^+ 捕获剂)。该结果表明在 RhB 光催化降解过程中起主要作用的活性物种是 h^+ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 。从光电学角度分析, BiOBr 光生空穴的氧化能力来源于 $\text{Bi}^{5+}/\text{Bi}^{3+}$, 但是 $\text{Bi}^{5+}/\text{Bi}^{3+}$ 的氧化还原电势值 (1.59 eV) 小于 $\cdot\text{OH}/\text{OH}^-$ 的氧化还原电势值 (2.27 eV), 因此空穴不能将 OH^- 氧化为 $\cdot\text{OH}$ 。

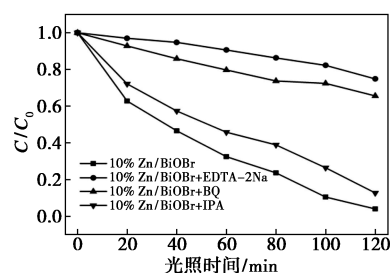


图 6 添加不同活性物种的 10% Zn/BiOBr 样品的光催化降解率

2.7 光催化机理研究

基于上述实验结果, 对 Zn^{2+} 掺杂 BiOBr 的催化机理进行了研究。结果表明: 掺入 Zn^{2+} 后, BiOBr 的表面形貌发生了改变, 同时由于 Zn^{2+} 和 Bi^{3+} 电荷数的不同, 当 Bi^{3+} 被 Zn^{2+} 取代后会产生氧空位, 这些氧空位会在导带边形成局域能级。在蓝光作用下, 电子从价带 (VB) 跃迁到导带 (CB) 的过程中会被氧空位捕获, 从而促进了光生电子-空穴对的分离, 提高了光催化效率。一方面, 转移到催化剂表面的 e^- 和 O_2 反应生成的 $\cdot\text{O}_2^-$ 与 RhB 反应, 将其氧化

并矿化为 CO_2 和 H_2O ; 另一方面, 位于催化剂价带上的 h^+ 可以直接与 RhB 反应矿化为 CO_2 和 H_2O 。但是, 当过量的 Zn^{2+} 掺杂到 BiOBr 晶格中时, 这些掺杂离子会成为光生载流子的复合中心, 从而降低了光催化效率。

3 结论

(1) 利用溶剂热法制备了球形 Zn/BiOBr 光催化剂, 考察了 Zn^{2+} 掺杂量对产物催化性能的影响。

(2) Zn/BiOBr 样品为四方晶型; 硝酸锌可以改变 BiOBr 的表面形貌从而增大 Zn/BiOBr 样品的比表面积; Zn^{2+} 的掺杂量与 Zn/BiOBr 的禁带宽度呈反相关关系。

(3) 10% Zn/BiOBr 的光催化活性最高, 用蓝色 LED 光照射 120 min, 50 mg 的 10% Zn/BiOBr 样品催化 100 mL RhB 溶液 (质量浓度 20 mg/L) 光降解率达到 96%, 明显高于相同条件下纯 BiOBr 的催化效率 (降解率为 80%), 同时循环 3 次后 10% Zn/BiOBr 效率可达 85%。这表明掺入 Zn^{2+} 能增强 BiOBr 对可见光的吸收, 促进光生载流子的分离, 从而提高光催化剂的活性。

(4) 自由基捕获实验证明光催化反应的主要活性自由基为 h^+ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 。

参考文献

- [1] Luo B, Liu G, Wang L. Recent advances in 2D materials for photocatalysis[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(13): 6904-6920.
- [2] Liu Y, Xu J, Wang L, et al. Three-dimensional BiOI/BiOX (X = Cl or Br) nanohybrids for enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. *Nanomaterials*, 2017, 7(3): 64-82.
- [3] Guo S, Deng Z, Li M, et al. Phosphorus-doped carbon nitride tubes with a layered micro-nanostructure for enhanced visible-light photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(5): 1830-1834.
- [4] Huo Y, Zhang J, Miao M, et al. Solvothermal synthesis of flower-like BiOBr microspheres with highly visible-light photocatalytic performances[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 111-112: 334-341.
- [5] Cheng H, Huang B, Dai Y. Engineering BiOX (X = Cl, Br, I) nanostructures for highly efficient photocatalytic applications[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(4): 2009-2026.
- [6] Jiang J, Zhao K, Xiao X, et al. Synthesis and facet-dependent photoreactivity of BiOCl single-crystalline nanosheets[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(10): 4473-4476.
- [7] Xu J, Li L, Guo C, et al. Removal of benzotriazole from solu-

tion by BiOBr photocatalysis under simulated solar irradiation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 221(4): 230-237.

- [8] Natarajan K, Bajaj H C, Tayade R J. Photocatalytic efficiency of bismuth oxyhalide (Br, Cl and I) nanoplates for RhB dye degradation under LED irradiation[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2016, 34(25): 146-156.
- [9] 陈振, 杨阳. 复合材料 $\text{BiOBr}_x\text{Cl}_{1-x}$ 的制备及可见光催化降解罗丹明 B[J]. *材料导报*, 2016, 30(S2): 492-494; 530.
- [10] Geng Y, Li N, Ma J, et al. Preparation, characterization and photocatalytic properties of BiOBr/ZnO composites[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2017(3): 416-421.
- [11] Jiang G, Wang X, Wei Z, et al. Photocatalytic properties of hierarchical structures based on Fe-doped BiOBr hollow microspheres[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(7): 2406-2410.
- [12] 周薇, 胡晓龙, 赵小蓉, 等. 石墨烯-溴氧化铋复合物的制备及可见光光催化性能研究[J]. *分子催化*, 2014, 28(4): 367-375.
- [13] Jiang G, Wang R, Wang X, et al. Novel highly active visible-light-induced photocatalysts based on BiOBr with Ti doping and Ag decorating[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(9): 4440-4444.
- [14] Kanagaraj T, Thiripuranthagan S. Photocatalytic activities of novel SrTiO_3 -BiOBr heterojunction catalysts towards the degradation of reactive dyes[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2017, 207: 218-232.
- [15] Liu Z S, Wu B T, Zhao Y L, et al. Solvothermal synthesis and photocatalytic activity of Al-doped BiOBr microspheres[J]. *Ceramics International*, 2014, 40(4): 5597-5603.
- [16] Malengreux C M, Pirard S L, Bartlett J R, et al. Kinetic study of 4-nitrophenol photocatalytic degradation over a Zn^{2+} doped TiO_2 catalyst prepared through an environmentally friendly aqueous sol-gel process[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 245: 180-190.
- [17] Li Y, Wang Z, Huang B, et al. Synthesis of BiOBr-PVP hybrids with enhanced adsorption-photocatalytic properties[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 347: 258-264.
- [18] 周海芳, 王谢春, 郑巧, 等. Na^+ 掺杂 $\text{KLaF}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 纳米晶上转换发光性能的研究[J]. *人工晶体学报*, 2016, 45(4): 886-891.
- [19] Yuan M, Tian F, Li G, et al. $\text{Fe}(\text{III})$ -modified BiOBr hierarchical structures for improved photocatalytic benzyl alcohol oxidation and organic pollutants degradation[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(20): 5935-5943.
- [20] Belder C, Bedia J, Alvarez-Montero M A, et al. Solar photocatalytic purification of water with Ce-doped TiO_2 /clay heterostructures[J]. *Catalysis Today*, 2016, 266: 36-45.

收稿日期: 2017-12-28

修稿日期: 2019-01-18