

综述与专论

新型核壳材料的性能及其在环境相关领域的研究进展

马传博¹ 易红宏^{1,2*} 唐晓龙^{1,2} 赵顺征^{1,2} 宋灵灵¹

(1.北京科技大学能源与环境工程学院,北京 100083;
2.工业典型污染物资源化处理北京市重点实验室,北京 100083)

摘 要 随着新型环境材料领域研究的不断深入和发展,纳米核壳材料因其独特的结构及其在诸多性能上的独特优越性,受到广大环境相关领域研究者的关注。详细归纳和总结了纳米核壳材料优良的光学性能、催化性能、电化学性能、吸附性能及其作用机理,并阐述了相关性能在解决日益加剧的环境污染问题及能源危机问题等相关领域的研究和应用,同时对纳米核壳材料未来的研究重点进行了展望。进一步加强对纳米核壳材料作用机理的研究,优化材料的制备方法,以及利用合理的办法尽快使其投入到工业化运行,可使核壳材料获得更好的研究价值和利用价值。

关键词 纳米核壳,优良性能,环境领域,应用

Progress on property and application of new core-shell material in environmental related field

Ma Chuanbo¹ Yi Honghong^{1,2} Tang Xiaolong^{1,2} Zhao Shunzheng^{1,2} Song Lingling¹

(1.School of Energy and Environmental Engineering,Beijing University of Science and Technology,Beijing 100083;2.Beijing Key Laboratory of Industrial typical Pollutant Resource Treatment,Beijing 100083)

Abstract With the development of environmental materials, nanocrystalline core-shell materials are the attention center by their unique structure and unique advantages in many properties.The excellent optical properties, catalytic properties, electrochemical properties, adsorption properties and mechanism of nanocrystalline core-shell materials were summarized in detail.The research and application in solving the problem of environmental pollution and energy crisis were discussed.At the same time,some problems still need to be solved in the future research process of the materials were put forward.Further it was strengthened that the research on the mechanism of materials,optimizing the preparation methods,using reasonable method to put it into industrial operation,as soon as possible can make the core-shell material obtain better research value and utilization value.

Key words nano-core-shell,excellent property,environmental field,application

随着社会经济的不断发展,环境问题日益严重,环境净化材料作为解决环境污染问题的主要研究内容之一,受到越来越多的研究者关注。利用传统材料解决环境污染问题的方法具有实用性强、高效且应用范围广等优点,但在一定程度上存在处理污染物组分单一、资源消耗高、二次污染等问题,这使得更多的研究者将目光转移至新材料的研究,以期利

用新材料自身独特的优势来避免上述问题^[1-3]。

纳米核壳式结构材料是将一种单一的纳米材料通过化学键或者其他作用力包覆于另一种单一纳米材料之上的具有纳米尺度且稳定有序的组装结构材料^[3]。因其大多数制备方法相比于其他新型材料简单且原材料环境相对友好^[4-6]、优势较突出而被国内外学者所关注。与传统材料相比,核壳结构材料的

基金项目:国家自然科学基金(21577006)

作者简介:马传博(1995-),男,硕士研究生,主要研究方向为大气污染控制、环境功能材料。

联系人:易红宏(1976-),女,教授,博士研究生导师,主要从事环境污染控制与治理、环境功能材料等研究。

光敏性更为优异且荧光量子产率较高从而表现出更加优异的光学活性,又因其比表面积较大、结构层次感较突出、电荷转移速率快而表现出更为优异的催化、吸附以及电催化活性^[7-13]。笔者重点阐述了该材料独特的优良性能及作用机理,并对其在环境相关领域的应用加以总结与展望。

1 良好的光学性能及其应用

单一的半导体纳米材料相比纳米核壳材料,虽然光学性能比较稳定,但荧光量子产率不高。当用其他材料包覆该材料时,发现其内核荧光量子产率大大增加,稳定性也随之增大,这种良好的光学性能可以在一定程度上提高物质本身的光反应活性。同时,核壳结构使“核”与“壳”之间的界面接触最大化,通过核与壳界面的存在加强抑制了电子空穴复合,实现光诱导电荷载流子快速重组,且壳结构的存在为核表面提供了有效的钝化作用,从而进一步增强了光反应活性^[14-18]。

将光学性能较优的核壳结构材料作为光催化剂运用到环境污染的治理中将获得更加优异的污染物去除率。

Khanchandani 等^[19]制备了 $\text{TiO}_2@\text{CuS}$ 核壳材料,该材料可在可见光的驱动下利用自身的光催化效应降解染料废水中强毒性的有机污染物。同时该团队对比了 TiO_2 和 CuS 复合材料以及单一的 TiO_2 ,发现去除效果远远低于核壳结构(表 1)。

表 1 TiO_2 、 TiO_2/CuS 复合材料以及核/壳纳米结构 $\text{TiO}_2@\text{CuS}$ 的光催化亚甲基蓝染料性能

样品	光催化/%	速率常数
TiO_2	13	$1.9 \times 10^{-3} (\pm 2.8 \times 10^{-4})$
$\text{TiO}_2\text{-CuS}$	58	$1.4 \times 10^{-2} (\pm 1.1 \times 10^{-3})$
$\text{TiO}_2@\text{CuS}$	90	$3.6 \times 10^{-2} (\pm 1.2 \times 10^{-3})$

上述研究主要采用了一些光学性能较好的金属氧化物做为核壳材料的核与壳,Wang 等^[20]利用两步水热法制备了以 Bi_2MoO_6 为核, Ag_2MoO_4 为壳的新型片状核壳材料。这种材料不仅可以缩短电荷载体与活性中心之间的距离,而且可以为光催化性能提供更多的活性中心,有利于大面积异质结构的形成,促进了电荷载流子的分离。

2 良好的催化性能及其应用

传统的催化反应多在固相表面发生,因此活性

相的总表面积对反应速率有很大影响,这也说明表面结构会影响催化活性及其选择性^[21],适当地提高比表面积,可以增加催化活性^[22-24]。纳米材料就具有此种特点,但由于纳米级催化剂在反应过程中极易发生烧结,烧结的发生会极大降低催化剂的比表面积,继而影响反应发生^[25]。研究发现,核壳结构的催化剂可以很好地维持催化活性^[26]。该结构的催化剂具有比表面积大、孔径发达等优点,且独特的构造解决了纳米材料易团聚的问题。同时由于核与壳之间界限较为明显,反应比较独立,催化活性位点较多,物质之间的包覆使得协同催化作用最大化。

Guo 等^[27]利用溶胶-凝胶法制备了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 核壳材料,并采用钼负载。 SiO_2 包覆有助于 Fe_3O_4 不被氧化,将该催化剂用于氧化脱硫(ODS)时,当煅烧温度为 400°C 时,模型油中二苯并噻吩(DBT)去除率可达 100%。这也为今后酸性离子液体脱硫的方向提供了理论依据。Yin 等^[28]主要对比了 4 种不同壳材料包覆 Au 纳米粒子催化转化 CO。研究发现,4 种核壳材料对于 CO 的脱除转化率都相对较高,尤其是 $\text{Au}@\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$,在室温下 CO 的转化率就高达 100%。

核壳材料运用于环境中多组分污染物的脱除将是未来研究的重点与难点。Fang 等^[29]利用单宁酸(TA)作交联剂与耦合剂,促进金纳米粒子(AuNPs)或者银纳米粒子(AgNPs)与 TA 相互作用,形成了 $\text{Ag}@\text{TA}$ 或者 $\text{Au}@\text{TA}$ 核壳结构的材料。通常情况下,AuNPs 或 AgNPs 分散性较差且易凝结,核壳结构的出现就大大改善了这一点并提高了催化活性。该团队利用这种纳米核壳材料在硼氢化钠存在的情况下对染料废水加以治理,发现 4-硝基苯酚被迅速消除,且监测到污水中大肠杆菌的数目急剧下降(下降比为 99%)。这就从另一方面说明核壳材料在增加催化性能的同时,也大大提高了抗菌性能,这也为环境治理提供了新的思路。

3 良好的电催化性能及其应用

在环境领域,选择电催化性能较好的电极材料作为污染物处理以及能源储备的载体是最为核心的研究要点之一。一个好的电极材料应该具备良好的导电性能,以及较大的比表面积和良好的比容量,传统电极材料虽能满足上述要求但效果不是特别显著,而纳米级材料本身存在的问题导致电催化性能

不能完全提高,核壳材料因其得天独厚的结构特点,赋予了其比表面积大、不易团聚和电荷转移速率快等优点,其作用机理是利用电荷的不断快速转移有效促进电化学反应^[30-32]。

Yan 等^[33]采用银、金纳米粒子,用模板法合成了 AgAu@Pt 三角形核壳结构,Pt 元素是以树枝状形式不断镶嵌在 AgAu 纳米粒子上的。经过不断的验证发现这种结构相比于电催化性能较好的 Pt/C 复合材料,会表现出更加优越的电化学活性,这是因为这种三角形 AgAu@Pt 纳米粒子具有高度开放的框架结构,具有树枝状壳和多金属成分,从而表现出非凡的电催化性能。利用这种材料电催化甲醇,甲醇的转化率较高。在环境治理领域,一些较难处理的挥发性有机化合物(VOC)以及水中的有机污染物,同样可以采取类似方法和材料,使其更好的加以转化,从而达到净化处理的目的。

清洁的太阳能以及环境友好型电池的开发也是环境领域的热点之一。Hernández 等^[34]指出,金属氧化物由于满足多种条件,被广泛用作光电反应电池的光电阳极,而 ZnO@TiO₂ 材料由于电子空穴分离的改善和电荷载流子的低复合,从而表现出更好的光反应活性。这些特性对于光电池储备清洁太阳能效率有较为积极的影响。

He 等^[35]利用石墨烯包覆磷酸铁锂(LiFePO₄)制成 LFP@C 核壳结构材料,用单纯的磷酸铁锂与核壳结构作对比,发现纳米核壳结构制成的锂电池在高倍率下仍表现出 123.9mAh/g 的放电容量,在 800 次循环后容量仍保持在 72.8%,循环性能较单一材料大幅提高。有趣的是,磷酸铁锂可大大降低电池对环境的危害。另外,由于这种电池的循环使用率较高,符合可持续以及资源节约性发展的要求,未来将会有更广的利用空间。

4 良好的吸附性能及其应用

运用吸附法处理废气、废水以及被污染的土壤是现今污染物处理技术中比较常见也是最具有效益的方法之一。目前,吸附法研究较多的是炭基吸附剂、钙基吸附剂和一些改性金属氧化物^[36-38]。传统吸附剂具有较大的比表面积和发达的孔结构,且表面含有丰富的多元含氧官能团,可被视为优良的吸附剂。但这些传统的吸附剂大多会存在吸附容量小、所需吸附剂数量多、资源浪费、再生困难、自身对环境存在污染等诸多工业生产或实践中存在的问

题。为了解决类似问题,一些学者便致力于核壳材料的研发,因为核壳材料不仅可实现可控反应,还可以保护核表面反应不受外界干扰^[39-40]。核壳结构具有单一组成物质无法具备的多种新复合功能,且因其粒径小、比表面积大和孔径发达等优点提供了更多的吸附活性位点,同时由于表面官能团的存在,使得吸附质与相关官能团产生相互作用进而加强整体吸附效果^[41]。

Li 等^[42]采用普通水热法合成了一种类核壳材料的 Fe₃O₄-TiO₂ 磁性复合材料,将这种材料运用到燃煤烟气同时脱硫脱硝的过程,研究发现,在不同温度下,核壳材料对 SO₂ 保持 100% 的脱除效率,对 NO 的脱除效率也比单一的纳米材料脱除效率大大增加。在吸附过程中,SO₂ 与 NO_x 存在竞争吸附,这种材料的使用能有效降低两者的竞争吸附,在另一方面也印证了核壳材料具有较为优异的吸附潜能。

Zhang 等^[43]采用微流控、离子交联和水热炭化相结合的方法,制备了一种新型的 Fe₃O₄@SiO₂@炭化壳聚糖(Fe₃O₄@SiO₂@CCS)多孔磁性微球。Fe₃O₄@SiO₂@CCS 微球具有超顺磁性、良好的孔隙结构。研究发现,随着炭化时间的延长,磁铁矿含量、饱和磁化强度和比表面积增加,而含水量下降,利用这种材料吸附去除废水中的有机物,去除率会大大增加。

Yang 等^[44]采用简单水热法制备了类花状包覆磁性复合材料 Fe₃O₄@MnO₂。这种材料粒径在 300~400nm 之间,非晶态 MnO₂ 壳层呈花状。运用这种材料去除不同染料废水(刚果红、亚甲基蓝、甲基橙、结晶紫和罗丹明)虽然具有选择性,吸附效果不同,但均具有一定的吸附性能,主要得益于核壳材料的结构及这种复合材料正电荷表面与阴离子染料分子之间的相互作用。

利用吸附法去除相关污染物时,吸附剂的再生和吸附质的解吸提纯至关重要。Zhang 等^[45]采用简单的水热反应合成了碳包覆 Fe₃O₄ 纳米粒子(Fe₃O₄@C),并将其作为固相萃取(SPE)吸附剂从环境水样中提取痕量多环芳烃(PAHs)。Fe₃O₄@C 吸附剂从 1000mL 水样中提取 PAHs 仅需 50mg。

5 结语

综上所述,纳米核壳材料因其独特的构造结构及良好的光学性能、催化性能、电化学性能、吸附性

能,可将这种材料广泛应用于水污染控制、大气污染控制以及新能源开发等诸多领域,在一定程度上可以帮助研究者解决实际的环境问题。但在基础研究以及工业应用阶段,依然可以在众多方面进行进一步的深入研究和探索。

(1)制备方法的进一步优化研究:纳米核壳材料是一种新型材料,与传统材料相比,制备方法相对较难。目前,纳米核壳材料的制备方法多种多样,但缺乏统一理论和体系,因此,提出合理的制备方法,寻找有利的制备途径将是未来研究的根本路线。同时,由于纳米核壳材料大部分限于实验室研究阶段,因此筛选出更加合理的制备方法可以有效地促进纳米核壳材料更好的成型,在一定程度上能够加速纳米核壳材料的工业化应用进程。

(2)作用机理的进一步深入研究:目前的研究主要集中在纳米核壳材料的制备过程及其应用时的净化效率或利用效率,对于纳米核壳材料的作用机理还缺乏系统完整的研究体系,要想更好的使其利用自身性能发挥作用,有必要对作用机理展开系统性探究,利用作用机理不断优化新型核壳材料。

参考文献

- [1] Li Y, Zhong W Q, Ju J, et al. Experiment on simultaneous absorption of NO and SO₂ from sintering flue gas by oxidizing agents of KMnO₄/NaClO[J]. International Journal of Chemical Reactor Engineering, 2014, 12(1): 539.
- [2] Shchukin D G, Kulak A I. Magnetic photocatalysts of the core-shell type[J]. Photochemical & Photo Biological Sciences, 2002, 1(10): 742.
- [3] Reiss P, Protière M, Li L. Core/shell semiconductor nanocrystals[J]. Small, 2009, 5(2): 154.
- [4] Yu J, Wang Q, O'hare D, et al. Preparation of two dimensional layered double hydroxide nanosheets and their applications [J]. Chemical Society Reviews, 2017, 46(19): 5950.
- [5] Ramireznuñez A L, Jimenezgarcia L F, Sanz B, et al. In vitro magnetic hyperthermia using polyphenol-coated Fe₃O₄ @ γ -Fe₂O₃ nanoparticles from cinnamomun verum and vanilla planifolia; the concert of green synthesis and therapeutic possibilities[J]. Nanotechnology, 2017, DOI: 10.1088/1361-6528/aaa2c1.
- [6] Saifuddin N. Rapid biosynthesis of silver nanoparticles using culture supernatant of bacteria with microwave irradiation[J]. Journal of Chemistry, 2012, 6(1): 61.
- [7] Vinokurov V A, Stavitskaya A V, Glotov A P, et al. Nanoparticles formed onto/into halloysite clay tubules; architectural synthesis and applications[J]. Chemical Record, 2018, DOI: 10.1002/tcr.201700089.
- [8] Ahmed A, Skinley K, Herodotou S, et al. Core-shell microspheres with porous nanostructured shells for liquid chromatography[J]. Journal of Separation Science, 2017, DOI: 10.1002/jssc.201700850.
- [9] Xie Y P, Yu Z B, Liu G, et al. CdS-mesoporous ZnS core-shell particles for efficient and stable photocatalytic hydrogen evolution under visible light[J]. Energy & Environmental Science, 2014, 7(6): 1895.
- [10] Li J F, Zhang Y J, Ding S Y, et al. Core-shell nanoparticle-enhanced raman spectroscopy[J]. Chemical Reviews, 2017, 117(7): 5002.
- [11] Chaudhuri R G, Paria S. Core/shell nanoparticles: classes, properties, synthesis mechanisms, characterization and applications[J]. Chemical Reviews, 2012, 112(4): 2373.
- [12] Xu Q, Zhang Z, Song X, et al. Improving the triethylamine sensing performance based on debye length: a case study on α -Fe₂O₃ @ NiO (CuO) core-shell nanorods sensor working at near room-temperature[J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2017, 245: 375-385.
- [13] Zhang S W, Fan Q H, Gao H H, et al. Formation of Fe₃O₄ @ MnO₂ ball-in-ball hollow spheres as a high performance catalyst for enhanced catalytic performances[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 4(4): 1414.
- [14] Sun H, He J T, Wang J Y, et al. Investigating the multiple roles of polyvinylpyrrolidone for a general methodology of oxide encapsulation[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(24): 9099.
- [15] Schärtl W. Current directions in core-shell nanoparticle design [J]. Nanoscale, 2010, 2(6): 829.
- [16] Zhou L, Hong G, Li T, et al. Morphology-controlled construction of hierarchical hollow hybrid SnO₂ @ TiO₂ nanocapsules with outstanding lithium storage[J]. Scientific Reports, 2015, 5: 15252.
- [17] Li Q, Li L, Owusu K A, et al. Self-adaptive mesoporous CoS @ alveolus-like carbon yolk-shell microsphere for alkali cations storage[J]. Nano Energy, 2017, 41: 109-116.
- [18] Ma X, Diroll B T, Fedin I, et al. Size-dependent biexciton quantum yields and carrier dynamics of quasi-two-dimensional core/shell nanoplatelets[J]. ACS Nano, 2017, 11(9): 9119.
- [19] Khanchandani S, Kumar S, Ganguli A K. Comparative study of TiO₂/CuS core/shell and composite nanostructures for efficient visible light photocatalysis[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4(3): 1487.
- [20] Wang Z, Huo Y, Zhang J. Facile preparation of two-dimensional Bi₂MoO₆ @ Ag₂MoO₄ core-shell composite with enhanced visible light photocatalytic activity[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2017, 729: 100-108.

- [21] Somorjai G A, Park J Y. Molecular factors of catalytic selectivity[J]. *Angewandte Chemie*, 2008, 47(48): 9212.
- [22] Tao A R, Habas S, Yang P. Shape control of colloidal metal nanocrystals[J]. *Small*, 2010, 4(3): 310.
- [23] Zhang S W, Fan Q H, Gao H H, et al. Formation of Fe_3O_4 @ MnO_2 ball-in-ball hollow spheres as a high performance catalyst for enhanced catalytic performances[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 4(4): 1414.
- [24] Yang X L, Dai W L. Synthesis of novel core-shell structured WO_3/TiO_2 spheroids and its application in the catalytic oxidation of cyclopentene to glutaraldehyde by aqueous H_2O_2 [J]. *Journal of Catalysis*, 2005, 234(2): 438.
- [25] Bartholomew C H. Mechanisms of catalyst deactivation[J]. *Applied Catalysis A General*, 2001, 212(1/2): 17.
- [26] Zhang Q, Lee I, Joo J B, et al. Core-shell nanostructured catalysts[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2013, 46(8): 1816.
- [27] Guo T, Jiang W, Ruan Y, et al. Superparamagnetic Mo-containing core-shell microspheres for catalytic oxidative desulfurization of fuel[J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2017, 547: 243-249.
- [28] Yin H F, Ma Z, Chi M F, et al. Heterostructured catalysts prepared by dispersing $\text{Au}@\text{Fe}_2\text{O}_3$ core-shell structures on supports and their performance in CO oxidation[J]. *Catalysis Today*, 2011, 160(1): 87.
- [29] Fang Y, Tan J J, Lan T, et al. Universal one-pot, one-step synthesis of core-shell nanocomposites with self-assembled tannic acid shell and their antibacterial and catalytic activities[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, DOI: 10.1002/app.45829.
- [30] Xiong Q, Zheng C, Chi H, et al. Reconstruction of $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$ -C nanotube/nanoflake core/shell arrays as high-performance supercapacitor electrodes [J]. *Nanotechnology*, 2017, 28(5): 055405.
- [31] Knežević N Ž, Kaluđerović G N. Silicon-based nanotheranostics[J]. *Nanoscale*, 2017, 9(35): 12821.
- [32] Cui X, Chen X, Zhang W, et al. Developing a facile method to construct 3D hierarchical CoMoO_4 @C@ MnO_2 core-shell structure aligned on Ni foam with enhanced pseudocapacitive performances[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2017, 695: 2109-2116.
- [33] Yan X, Yu S, Tang Y, et al. Triangular $\text{AgAu}@\text{Pt}$ core-shell nanoframes with dendritic Pt shell and enhanced electrocatalytic performance toward methanol oxidation reaction [J]. *Nanoscale*, 2018, 10: 2231-2235.
- [34] Hernández S, Cauda V, Chiodon A, et al. Optimization of 1D $\text{ZnO}@\text{TiO}_2$ core-shell nanostructures for enhanced photoelectrochemical water splitting under solar light illumination[J]. *Acs Appl Mater Interfaces*, 2012, 6(15): 12153.
- [35] He L, Zha W, Chen D. Effects of organic phosphorus acid on the core-shell structure and electrochemical properties of LiFePO_4 uniformly wrapped with in-situ grown graphene nanosheets[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2017, 727: 948-955.
- [36] Ashcraft R W, Kovacevic J, Heynderickx G J, et al. Assessment of a gas-solid vortex reactor for SO_2/NO_x adsorption from flue gas[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(2): 861.
- [37] Zhou X, Yi H H, Tang X L, et al. Thermodynamics for the adsorption of SO_2 , NO and CO_2 from flue gas on activated carbon fiber[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 200: 399-404.
- [38] Talukdar P, Bhaduri B, Verma N. Catalytic oxidation of NO over CNF/ACF-supported CeO_2 and Cu nanoparticles at room temperature[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(31): 12537.
- [39] Li Z, Mo L, Kathiraser Y, et al. Yolk-satellite-shell structured $\text{Ni-yolk}@\text{Ni}@\text{SiO}_2$ nanocomposite: superb catalyst toward methane CO_2 reforming reaction[J]. *ACS Catalysis*, 2014, 4(5): 1526.
- [40] You L, Zhang Y, Xu S, et al. Movable magnetic porous cores enclosed within carbon microcapsules: structure-controlled synthesis and promoted carbon-based applications[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(17): 15179.
- [41] Yi H H, Hua D, Tang X L, et al. Adsorption equilibrium and kinetics for SO_2 , NO , CO_2 on zeolites FAU and LTA[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 203-204(4): 111.
- [42] Li Y T, Yi H H, Tang X L, et al. Study on the performance of simultaneous desulfurization and denitrification of Fe_3O_4 - TiO_2 composites [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 304: 89-97.
- [43] Zhang B L, Yu H Y, Wang J Q, et al. Fe_3O_4 @ SiO_2 @CCS porous magnetic microspheres as adsorbent for removal of organic dyes in aqueous phase[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 735: 1986-1996.
- [44] Yang Q X, Song H M, Li Y P, et al. Flower-like core-shell Fe_3O_4 @ MnO_2 microspheres: synthesis and selective removal of congo red dye from aqueous solution[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2017, 234: 18-23.
- [45] Zhang S, Niu H, Hu Z, et al. Preparation of carbon coated Fe_3O_4 nanoparticles and their application for solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental water samples[J]. *Analytical Chemistry*, 2010, 82(6): 2363.

收稿日期: 2018-04-20

修稿日期: 2018-06-28