[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201604142

www.whxb.pku.edu.cn

鳞状 BiOBr/Bi₂WO₆ 的合成及其吸附性能

刘晓灵 宋继梅* 董 纳 胡 刚 杨 捷 司 维 李文慧

(安徽大学化学化工学院, 合肥 230601)

摘要: 采用一步水热法成功制备鳞状形貌的 BiOBr/Bi₂WO₆ 复合物, 通过 X 射线衍射(XRD)仪、扫描电子显微镜(SEM)、N₂ 吸附/解吸附比表面测定仪(BET)、傅里叶变换红外(FT-IR)光谱等对复合物进行了表征。对比 Bi₂WO₆ 与 BiOBr 的 SEM 照片, 结合 KBr 的浓度实验, 提出了 BiOBr/Bi₂WO₆ 的鳞状形貌的形成机理。选取有机染料为吸附质, BiOBr/Bi₂WO₆ 为吸附剂进行了复合物吸附性能测试。结果表明, BiOBr/Bi₂WO₆ 对阳离子染料表现出优越的吸附性能, 10 min 对次甲基蓝(MB)的吸附率高达 99%, 优于常规的活性炭吸附剂。此外, BiOBr/Bi₂WO₆ 对有机染料的吸附行为符合准二级反应速率方程和 Freundlich 等温吸附模型。

关键词: 鳞状; BiOBr/Bi₂WO₆; 吸附; 形貌; 有机染料

中图分类号: O647

Synthesis and Adsorption Properties of Squamous BiOBr/Bi₂WO₆

LIU Xiao-Ling SONG Ji-Mei* DONG Na HU Gang

YANG Jie SI Wei LI Wen-Hui

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University, Hefei 230601, P. R. China)

Abstract: BiOBr/Bi₂WO₆ with squamous morphology is successfully prepared by a one-step hydrothermal method. BiOBr/Bi₂WO₆ is shown to be an ideal material for adsorption. The structure of BiOBr/Bi₂WO₆ is characterized by powder X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron (XPS) spectroscopy, and Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, and the morphology is observed with scanning electron microscopy (SEM). The specific surface of BiOBr/Bi₂WO₆ is tested by a nitrogen adsorption/desorption surface area pore size distribution analyzer. According to the experiments with different concentrations of KBr and the SEM photos of BiOBr and Bi₂WO₆, the possible morphology formation mechanism of squamous BiOBr/Bi₂WO₆ is proposed. We design a series of adsorption experiments and test the adsorption properties of the compounds with organic dyes as adsorbent and BiOBr/Bi₂WO₆ as adsorbent. The results show that BiOBr/Bi₂WO₆ exhibits a higher adsorption capacity for cationic dyes, especially the adsorption rate of MB, and BiOBr/Bi₂WO₆ shows a higher adsorption capacity compared with that of activated carbon. Adsorption behavior of BiOBr/Bi₂WO₆ is consistent with the Freundlich isotherm model and the adsorption process of MB follows a pseudo-second-order kinetic model.

Key Words: Squamous; BiOBr/Bi₂WO₆; Adsorption; Morphology; Organic dye

1 引 言

随着社会的进步和工业经济的快速发展, 环境问题日益突显。废水中的染料^{1,2}、重金属、有机

化合物³和其他有毒物质^{4,5}不仅破坏了环境, 而且对人类的生存构成了一定的危害。有机染料因其难降解、持久、高毒、致癌、突变等特性, 引起

Received: February 2, 2016; Revised: April 11, 2016; Published on Web: April 14, 2016.

*Corresponding author. Email: jmsongsss@163.com.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21171002), Natural Science Foundation of Anhui Province, China (11040606M55), and Natural Science Foundation of Education Department of Anhui Province, China (KJ2010A015).

国家自然科学基金(21171002), 安徽省自然科学基金(11040606M55), 安徽省教育厅自然科学基金(KJ2010A015)资助项目

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

了有关部门的重视,采取了一系列措施解决这一紧迫的问题。

吸附法由于高效和环境友好的特点,一直是废水处理的重要方法⁶。研究者常常利用废弃物或工业副产品如泥炭⁷、棕榈果⁸、天然沸石⁹、粉煤灰¹⁰、蒙脱石¹¹为吸附剂处理染料废水。然而,这些材料对染料的吸附率大都较低。活性炭被广泛应用于废水处理,但是价格昂贵和不可再生¹²。因此,开发新型高效的吸附剂成为目前研究者的主要课题。

近些年来,半导体材料因为在太阳能光电转换、环境净化等方面潜在的应用被人们所关注及研究。在众多的光催化剂中,BiOBr因为合适的带隙、稳定性和相对优越的光催化性能受到一定的关注,由于其光催化效率较低,不能满足实际应用的需要^{13,14}。另一方面Bi₂WO₆^{15,16}的晶体带隙较窄,可以在可见光下降解有机污染物,但是电子空穴复合率较高,影响了催化效果。通过不同半导体耦合能够改善单一金属氧化物的内在局限性(即电子空穴复合率)²³。因此,研究者对BiOBr/Bi₂WO₆¹⁷⁻¹⁹的制备和BiOBr/Bi₂WO₆的光催化性质进行了广泛的研究,但是关于其吸附性能的相关报道甚少。本文通过简单的水热合成方法制备鳞状BiOBr/Bi₂WO₆复合物,探讨了其形成机理,研究了复合物对MB的吸附性能。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

2.1.1 仪器

XRD-6000型X射线衍射仪(日本岛津SHIMADZU公司,测试条件:Cu K α 辐射, $\lambda = 0.15406$ nm,管电压 36 kV,管电流 20 mA,步进扫描,步长 0.02°,步扫时间为 2 s);X-650 型场发射扫描电镜(日本日立公司);AXIS Ultra X射线电子能谱仪(XPS)(日本岛津公司);ASAP2020M+C 比表面测试仪(美国Micromeritics公司);Nicolet 380 型傅里叶变换红外光谱仪(美国热电公司);UV-3600 型紫外-可见分光光度计(日本岛津公司);Microtrac3500 电位及粒度分析仪(美国麦奇克(Microtrac)公司);DZF-6030A 型烘箱(上海一恒科技有限公司)。

2.1.2 试剂

硝酸铋(分析纯,国药集团化学试剂公司);钨酸钠(分析纯,国药集团化学试剂公司);溴化钾

(分析纯,中国医药(集团)上海化学试剂有限公司);无水乙醇(分析纯,上海振兴化工一厂);氢氧化钠(分析纯,天津市博迪化工有限公司)。

2.2 样品制备

首先将 0.002 mol Bi(NO₃)₃ 和 0.001 mol Na₂WO₄ 分别溶解于 15 mL 浓度为 2 mol·L⁻¹ 的 KBr 溶液中。然后将含有 WO₄²⁻ 的混合溶液逐滴加入到含有 Bi³⁺ 的混合溶液中,调节溶液的 pH 值为 8,最后将溶液转移到内衬为聚四氟乙烯的反应釜中,160 °C 下恒温 8 h。自然冷却到室温,离心分离得到沉淀物,用蒸馏水和无水乙醇分别清洗三次,60 °C 下真空干燥 10 h,获得产物标记样品 a。将 0.002 mol·L⁻¹ Bi(NO₃)₃ 溶于 30 mL 浓度为 2 mol·L⁻¹ KBr 溶液中,其他步骤同上,所得产物标记样品 b。当溶剂为水时,将 0.002 mol Bi(NO₃)₃ 和 0.001 mol Na₂WO₄ 分别溶解于 15 mL 水中,其他步骤同上,所得产物标记样品 c。

3 结果与讨论

3.1 样品的物相表征

采用X射线衍射技术对所合成的样品进行了表征,所得样品的XRD衍射花样如图1所示。从图1可以看出,样品c的所有衍射峰均容易指认,与Bi₂WO₆的标准卡片(JCPDS 39-0256)吻合;样品b的衍射峰与纯BiOBr的标准卡片吻合(JCPDS 09-0393),表明样品c是Bi₂WO₆而样品b是BiOBr。仔细观察样品a的衍射峰,发现既有Bi₂WO₆又有BiOBr的衍射峰,我们推测样品a可能是Bi₂WO₆和BiOBr组成的复合物。

XPS 广泛用于确定样品表面的化学组成及元

图1 不同样品的XRD谱图

Fig.1 XRD patterns of as-prepared samples

素的化学状态。为了验证上面的推论,利用XPS对样品a进一步测试,结果如图2所示,样品a由Bi、W、Br、O四种元素组成。Br 3d的XPS谱图如图2C所示,69.0 eV处的峰对应于Br 3d,表明Br元素的价态为负一价。图2A为Bi 4f的高分辨XPS图,164.0和158.6 eV处的强峰分别对应于Bi 4f_{5/2}和Bi 4f_{7/2},说明样品中的Bi以Bi³⁺形式存在。35.0和37.2 eV处的两个峰分别对应于W 4f_{7/2}和W 4f_{5/2}(图2B所示),表明W元素是以W⁶⁺形式存在。图2D是O的高分辨谱图,经过高斯拟合处理,529.7 eV处出现的峰O (529.7 eV)对应于Bi₂WO₆和BiOBr中的晶格氧²⁰⁻²²。综合XRD和XPS测试结果,表明样品a是由BiOBr和Bi₂WO₆组成的复合物BiOBr/Bi₂WO₆。

3.2 样品的形貌表征

为了观察合成产物的形貌和尺寸,通过SEM观察并拍摄了照片。图3给出了Bi₂WO₆、BiOBr/Bi₂WO₆和BiOBr的SEM照片。Bi₂WO₆的形貌为花簇状,直径为2 μm左右(图3A)。图3C为BiOBr/Bi₂WO₆的全景扫描电镜照片,产物的形貌类似鱼鳞;由高倍率图像图3D可看出,产物的鳞状结构是由许多尺寸为几百纳米的纳米片堆积衔接而

成。BiOBr的形貌由小的薄片堆积成稍大的片状,这些片状组装成表面不平滑的膜状形貌(图3F),与BiOBr/Bi₂WO₆的鳞状形貌非常类似。

为了探究复合物BiOBr/Bi₂WO₆鳞状形貌的形成过程,在不同KBr浓度的条件下进行了一系列平行实验,结果见表1和图4。当KBr的浓度从0.5 mol·L⁻¹逐渐增加到1.5 mol·L⁻¹时,产物的形貌由类花状演变为不规则的花状形貌;当KBr浓度增大到2 mol·L⁻¹时,产物的形貌变为鳞状。显然,在产物的形成过程中,KBr不仅参与了反应也对产物的形貌起到了一定的调控作用。

根据我们的实验现象和有关文献²³,BiOBr/Bi₂WO₆的形成过程中可能涉及如下反应:

反应体系中KBr的浓度为零(即无KBr存在)时,WO₄²⁻与Bi₂O₅²⁺直接反应生成Bi₂WO₆晶核。根

图2 样品BiOBr/Bi₂WO₆的XPS谱图

Fig.2 XPS of sample BiOBr/Bi₂WO₆

图3 合成不同样品的SEM谱图

Fig.3 SEM images of the as-prepared samples

(A, B) Bi₂WO₆; (C, D) Bi₂WO₆/BiOBr; (E, F) BiOBr

据 Bi₂WO₆^[13] 的片状生长习性, 产物的形貌为不规则的纳米片自组装成的花簇状(图3A)。根据文献报道^[23], 碱性条件有利于生成 Bi₂WO₆, 酸性条件有利于生成 BiOBr。当 KBr 的浓度较低时(0.5 mol·L⁻¹), 根据反应方程式(4)、(6), Br⁻和 WO₄²⁻均与 Bi₂O₃²⁺反应, 生成了 BiOBr 和 Bi₂WO₆晶核。本文中的实验是在 pH 为 8 的条件下进行的, 有利于 Bi₂WO₆晶核生长, 因此产物以 Bi₂WO₆为主, 只有少量的 BiOBr 生成。产物形貌呈现类花状(图4A), 与钨酸铋的花簇状形貌相似。随着 KBr 的浓度增大, 溶液中生成的 Bi₂WO₆逐渐变少, BiOBr 的量逐渐增加。产物形貌由类花状演变成不规则花状如图(4C)所示。当溶液中 KBr 的浓度达到 2 mol·L⁻¹时, 此时 Br⁻的浓度远远大于 WO₄²⁻的浓度, 式(4)的反应速率远远大于(6), 即 Bi₂O₃²⁺倾向与 Br⁻反应, 生成大量的 BiOBr。BiOBr 晶体结构是由层状结构 Bi₂O₃²⁺与双 Br⁻层交叉反应形成的^[24]。随着反应的进行, WO₄²⁻会与 BiOBr 反应, 替代了部分 BiOBr 中的 Br⁻的位置(式(7)), 但没有改变原来的 BiOBr 晶体结构。所以由 BiOBr 转化生成的 Bi₂WO₆的形貌与 BiOBr 的形貌非常类似^[20,24]。从图 3F 可知, 样品是由小薄片交替堆积形成的鳞状结构。

3.3 产物的孔径分布与比表面积测定

图 5 为复合物 BiOBr/Bi₂WO₆的 N₂吸附-脱附等

温线和孔径分布曲线(插图)。根据 BET 测定结果分析, 鳞状 BiOBr/Bi₂WO₆的比表面积为 16.7 m²·g⁻¹。由图 5 可见, 相对压力 p/p_0 在 0.6–1.0 之间出现一个滞后环, 说明该吸附脱附等温线显示 IV 型的特征。插图显示, 复合物 BiOBr/Bi₂WO₆是一种介孔材料, 孔径分布在 20 到 160 nm 之间, 其中 55 nm 的孔所占比例较大。

3.4 样品的吸附性质

选择了四种不同的染料, 阳离子染料 MB、罗丹明 B(RhB)、结晶紫(CV)和阴离子染料甲基橙(MO)进行了吸附实验, 图 6 给出了相应的吸附曲线。十分钟内, 复合物 BiOBr/Bi₂WO₆对 MB、CV、RhB、MO 的吸附率分别为 99%、91%、80%、2%。显然, BiOBr/Bi₂WO₆对阳离子染料的吸附效果显著, 尤其是对 MB, 但对阴离子染料几乎没有明显吸附。为解释这一现象, 我们测定吸附剂 BiOBr/

表1 不同 KBr 浓度条件下反应参数及对应结果

Table 1 Detailed reaction parameters and corresponding results with different KBr concentrations

Sample	Solvent	$c/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	Morphology
b-0.5	KBr	0.5	flower like and irregular flower like
b-1.0	KBr	1.0	flower like and irregular flower like
b-1.5	KBr	1.5	irregular flower like
b-2.0	KBr	≥ 2.0	squamous

图4 不同KBr浓度下合成样品的SEM谱图

Fig.4 SEM images of the as-prepared samples under different concentrations of KBr

(A, B) b-0.5; (C, D) b-1.0; (E, F) b-1.5; (G, H) b-2.0

图5 BiOBr/Bi₂WO₆的N₂吸附脱附曲线和孔径分布图(插图)Fig.5 N₂ adsorption and desorption isotherms of and pore-size distribution (inset) of BiOBr/Bi₂WO₆ sample

Bi₂WO₆的表面电荷,结果显示BiOBr/Bi₂WO₆的 ζ 电位为 -48.9 mV。吸附剂表面带有较高的负电荷,根据静电吸附的原理,吸附剂与阳离子染料之间既可以通过表面吸附又可以通过静电作用相互吸引。因此,吸附剂对阳离子染料表现出较高的吸附性能。

MB(C₁₆H₁₈ClN₃S·3H₂O)、RhB(C₂₈H₃₁ClN₂O₃)和CV(C₂₅H₃₀N₃Cl·9H₂O)均为阳离子染料。MB的分子体积较小,不仅可以在复合物的表面进行吸附,而且可以进入BiOBr/Bi₂WO₆的内部孔洞发生吸附,所以吸附率最高。RhB、CV与MB相比,分子体积较大,不能完全利用吸附材料的孔结构,所以吸附率与MB相比较低。虽然MO的分子体积(C₁₄H₁₄N₃SO₃Na)也较小,但是表面带负电荷,同性相斥,几乎不被吸附。综上,吸附剂的吸附率与材料的表面积、表面电荷和孔结构息息相关。虽

图6 鳞状BiOBr/Bi₂WO₆对不同染料的吸附率和活性炭对MB的吸附率Fig.6 Adsorption rate of BiOBr/Bi₂WO₆ for different dyes and adsorption rate in the presence of activated carbon for MB

然复合物BiOBr/Bi₂WO₆的表面积不大(16.7 m²·g⁻¹),但是其表面电荷较高,具有丰富的孔结构,所以具有很好的吸附性能。复合物BiOBr/Bi₂WO₆对MB的吸附率明显高于商品的活性炭(图6)。这预示着本文合成的复合物BiOBr/Bi₂WO₆在废水处理方面具有潜在的应用前景。

为进一步研究BiOBr/Bi₂WO₆的吸附性质,分别将没有吸附MB的样品、吸附解吸附后 60 °C烘干的样品和 120 °C烘干的样品的红外谱图进行对比,如图7所示。比较曲线a、b和c发现,只有曲线b在 1080 、 1200 、 1280 、 1350 、 1600 cm⁻¹处有红外吸收峰,但峰的强度较小。据文献²⁵报道, 1280 和 1350 cm⁻¹处的红外峰是次甲基C—H键的振动峰。说明样品经 60 °C烘干处理后,脱除了物

理吸附, 但还有少量 MB 因为化学吸附的作用残存于样品中。曲线 c 与 a 几乎一致, 表示解吸附后的样品经过 120 °C 烘干处理, MB 完全解吸附。综合以上分析, BiOBr/Bi₂WO₆ 对次甲基蓝的吸附是物理吸附和化学吸附共同作用的结果。

3.5 吸附动力学和热力学

图 8 给出了不同的次甲基蓝浓度下, BiOBr/Bi₂WO₆ 的饱和吸附曲线。当染料浓度达到 20 mg·L⁻¹ 时, 吸附剂 BiOBr/Bi₂WO₆ 的吸附容量达到最大值。在吸附初始的前 10 min 内, 吸附剂对次甲基蓝的吸附量急剧增加并达到饱和。随着吸附时间的进一步延长, 吸附量基本没有变化。

为了分析吸附剂 BiOBr/Bi₂WO₆ 对次甲基蓝的吸附过程, 采用准二级动力学模型和 Freundlich 等温吸附方程对图 8 中的吸附数据进行拟合。图 9 是准二级动力学模拟曲线, 相应拟合参数见表 2。由

图 7 不同条件下 BiOBr/Bi₂WO₆ 样品 FT-IR 的吸附谱图
Fig.7 FT-IR adsorption spectra of samples BiOBr/Bi₂WO₆ under different conditions

(a) unadsorb; (b) desorption MB and heating at 60 °C;
(c) desorption MB and heating at 120 °C

图 8 次甲基蓝不同浓度下 BiOBr/Bi₂WO₆ 的吸附曲线
Fig.8 Adsorption curves of BiOBr/Bi₂WO₆ under different concentrations of MB
 q_s : saturated adsorption capacity

图 9 准二级动力学吸附模拟图
Fig.9 Simulation diagram of the pseudo-second order kinetic adsorption
 q_t : the adsorption of t time

表 2 准二级速率方程拟合参数

Table 2 Fitting parameters of pseudo second order rate equations

$c_0/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$q_s/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$K_2/(\text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	R^2
10	9.939	7.498	0.9999
15	15.288	0.067	0.9980
20	19.020	0.012	0.9990
25	19.680	0.0025	0.9892
30	20.040	0.00249	0.9981

K_2 : the pseudo-second order rate constant; R : correlation coefficient

表 3 Freundlich 吸附模型的拟合参数

Table 3 Fitting parameters of Freundlich equation

N	K_F	R
5.6862	2.59976	0.9689

N : adsorption index; K_F : adsorption constant

表 2 可知, 吸附剂的最小的吸附量为 20.04 mg·L⁻¹, R^2 值接近于 1, 表示 BiOBr/Bi₂WO₆ 对 MB 的吸附过程与准二级动力学模型吻合。证实 BiOBr/Bi₂WO₆ 对次甲基蓝的吸附过程是一个复杂的物理化学吸附²⁶, 这与红外图谱的分析结果一致。

在 Freundlich 方程中, n 值为 2–10 时, 表明吸附容易进行; n 值小于 0.5 时, 则难以吸附²⁶。表 3 给出了 Freundlich 吸附模型的拟合结果。从表 3 可以看出, n 值为 5.6862, 表示 BiOBr/Bi₂WO₆ 对次甲基蓝的吸附很容易进行, 这能够很好地解释吸附剂在短短的 10 min 内快速吸附并达到吸附饱和的现象。

4 结 论

采用一步水热法成功制备鳞状形貌的 BiOBr/

Bi₂WO₆复合物, 并通过对比BiOBr/Bi₂WO₆与BiOBr的SEM照片, 结合KBr的浓度实验, 提出了BiOBr/Bi₂WO₆的鳞状形貌的形成机理。选取有机染料为吸附质, BiOBr/Bi₂WO₆为吸附剂开展了一系列的吸附实验来研究复合物吸附性质。结果表明, BiOBr/Bi₂WO₆对阳离子染料表现出优越的吸附性能, 10 min对MB的吸附率高达99%, 优于常规的活性炭吸附剂。这表示其在废水处理领域具有潜在的应用前景。

References

- (1) Mohan, D.; Sarswat, A.; Ok, Y. S.; Pittman, C. U. *Bioresour. Technol.* **2014**, *160*, 191. doi: 10.1016/j.biortech.2014.01.120
- (2) Yusuf, M.; Elfighi, F. M.; Zaidi, S. A.; Abdullah, E. C.; Khan, M. A. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 50392. doi: 10.1039/c5ra07223a
- (3) Zhang, X. X.; Li, R. P.; Jia, M. K.; Wang, S. L.; Huang, Y. P.; Chen, C. C. *Chem. Eng. J.* **2015**, *274*, 290. doi: 10.1016/j.cej.2015.03.077
- (4) Kalme, S. D.; Parshetti, G. K.; Jadhav, S. U.; Govindwar, S. P. *Bioresour. Technol. J.* **2007**, *98*, 1405. doi: 10.1016/j.biortech.2006.05.023
- (5) Aboua, K. N.; Yobouet, Y. A.; Yao, B. K.; Gone, D. L.; Trokourey, A. *J. Environ. Manage.* **2015**, *156*, 10. doi: 10.1016/j.jenvman.2015.03.006
- (6) Nie, L. H.; Tan, Q.; Zhu, W.; Wei, Q.; Lin, Z. K. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2015**, *31* (9), 1815. [聂龙辉, 谭 桥, 朱 玮, 魏 琪, 林志奎. 物理化学学报, **2015**, *31* (9), 1815.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201507201
- (7) Vecino, X.; Devesa-Rey, R.; Cruz, J. M.; Moldes, A. B. *Water Air Soil Pollut.* **2013**, *224*, 1448. doi: 10.1007/s11270-013-1448-x
- (8) Ideriah, T. J. K.; David, O. D.; Ogbonna, D. N. *J. Environ. Chem. Ecotoxicol.* **2012**, *4* (4), 82. doi: 10.5897/JECE11.058
- (9) Yang, Y.; Murthy-Bandaru, N.; Shapter-Joseph, G.; Constantopoulos-Kristina, T.; Voelcker-Nicolas, H.; Ellis-Amanda, V. *J. Hazard. Mater.* **2013**, *260*, 330. doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.05.041
- (10) Izquierdo, M.; Querol, X. *Int. J. Coal Geol.* **2015**, *94*, 54. doi: 10.1016/j.coal.2011.10.006
- (11) Zhu, R. L.; Chen, Q. Z.; Liu, H. Y.; Ge, F.; Zhu, L. F.; Zhu, J. X.; He, H. P. *Appl. Clay Sci.* **2014**, *88–89*, 33. doi: 10.1016/j.clay.2013.12.010
- (12) Ni, Z. M.; Xia, S. J.; Wang, L. G.; Xing, F. F.; Pan, G. X. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *316*, 284. doi: 10.1016/j.jcis.2007.07.045
- (13) Xu, J.; Meng, W.; Zhang, Y.; Li, L.; Guo, C. S. *Appl. Catal. B* **2011**, *107*, 355. doi: 10.1016/j.apcatb.2011.07.036
- (14) Shang, M.; Wang, W. Z.; Zhang, L. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *167*, 803. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.01.053
- (15) Chen, M. J.; Chu, W. *Appl. Catal. B* **2015**, *168–169*, 175. doi: 10.1016/j.apcatb.2014.12.023
- (16) Qamar, M.; Khan, A. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 9542. doi: 10.1039/c3ra45948a
- (17) Li, Y. L.; Liu, Y. M.; Wang, J. S.; Uchaker, E.; Zhang, Q. F.; Sun, S. B.; Huang, Y. X.; Li, J. Y.; Cao, G. Z. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 7949. doi: 10.1039/c3ta10940b
- (18) Meng, X. C.; Zhang, Z. S. *Int. J. Photoenergy* **2015**, *630476*, 1. doi: 10.1155/2015/630476
- (19) Xia, J. X.; Di, J.; Yin, S.; Xu, H.; Zhang, J.; Xu, Y. G.; Xu, L.; Li, H. M.; Ji, M. X. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 82. doi: 10.1039/c3ra44191a
- (20) Li, H. Q.; Cui, Y. M.; Hong, W. S. *Appl. Surf. Sci.* **2013**, *264*, 581. doi: 10.1016/j.apsusc.2012.10.068
- (21) Li, X. N.; Huang, R. K.; Hu, Y. H.; Chen, Y.; Liu, W.; Yuan, R.; Li, Z. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 6245. doi: 10.1021/ic300454q
- (22) Cheng, H. F.; Huang, B. B.; Wang, P.; Wang, Z. Y.; Lou, Z. Z.; Wang, J. P.; Qin, X. Y.; Zhang, X. Y.; Dai, Y. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 7054. doi: 10.1039/c1cc11525a
- (23) Cheng, J.; Shi, S. X.; Tang, T. T.; Tian, S. Q.; Yang, W. J.; Zeng, D. W. *J. Alloy. Compd.* **2015**, *643*, 159. doi: 10.1016/j.jallcom.2015.03.119
- (24) Jiang, G. H.; Wang, R. J.; Wang, X. H.; Xi, X. G.; Hu, R. B.; Zhou, Y.; Wang, S.; Wang, T.; Chen, W. X. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 4440. doi: 10.1021/am301177k
- (25) Nafisi, S.; Saboury, A. A.; Keramat, N.; Neault, J. F.; Tajmir-Riahi, H. A. *J. Mol. Struct.* **2007**, *827*, 35. doi: 10.1016/j.molstruc.2006.05.004
- (26) Vimonsesa, V.; Lei, S.; Ji, B.; Chowd, C. W. K.; Saint, C. *Chem. Eng. J.* **2009**, *148*, 354. doi: 10.1016/j.cej.2008.09.009