NiO/In_2O_3 p-n 结型光催化剂的制备及其降解盐酸强力霉素研究

孙钰琨[1]，白 波[1]，王洪伦[2]，索有瑞[2]
(1. 长安大学 环境科学与工程学院，陕西 西安 710054;
2. 中国科学院 西北高原生物研究所，青海 西宁 810001)

摘要: 采用水热合成法制备出了具有 p-n 异质结结构的立方形氧化铟表面负载片状氧化镍复合光催化剂。SEM，XRD 和 UV-VIS，FT-IR 等方法对催化剂的晶相组成、微观结构、化学键组成以及吸光性能等进行了表征。结果表明，NiO/In_2O_3 复合光催化剂的形成符合牺牲模板机理。片状氧化镍的负载使复合光催化剂的吸收带边发生了明显的红移，并在可见光区产生响应。光催化降解盐酸强力霉素实验表明，与单一的 In_2O_3 相比，氧化镍颗粒的负载使二氧化铟的光催化效果在紫外-可见光区有了明显地提高，且在中性以及碱性条件下的光催化效果最佳，降解效率达到93%，其主要原因应归功于氧化镍晶粒与二氧化铟晶粒紧密接触形成 p-n 异质结，有助于催化剂表面光生电子和空穴的快速分离。

关键词: p-n 异质结; 氧化铟; 氧化镍; 光催化剂; 盐酸强力霉素
中图分类号: O 643 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-9954(2016)06-0026-06
DOI: 10.3969/j.issn.1005-9954.2016.06.007

Preparation of p-n heterojunction-like NiO/In_2O_3 photocatalysts and their degradation performance of doxycycline hyclate

SUN Yu-kun[1], BAI Bo[1], WANG Hong-lun[2], SUO You-rui[2]
(1. College of Environmental Science and Engineering, Chang´an University, Xi´an 710054, Shaanxi Province, China;
2. Northwest Plateau Institute of Biology, Chinese Academy of Sciences, Xining 810001, Qinghai, China)

Abstract: NiO nanosheets were successfully loaded on the surface of cubic In_2O_3 through the hydrothermal method to form NiO/In_2O_3 composite photocatalysts with p-n heterojunction structure. The phase composition, particle morphology, microstructures, chemical bonds and light response of the p-n junction-like NiO/In_2O_3 photocatalysts were characterized by scanning electron microscope (SEM), X-ray powder diffraction (XRD), ultraviolet-visible spectrophotometry (UV-VIS) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), respectively. The results showed that the formation of NiO/In_2O_3 composite photocatalysts conformed to the sacrificial template mechanism. The optical response of the photocatalysts showed a clear red-shift and moved to the visible-light area due to the loading of NiO nanosheets. The photo-catalytic activity of NiO/In_2O_3 photocatalysts was then tested by the degradation of doxycycline under ultraviolet-visible light irradiation. The decomposition efficiency of doxycycline was significantly enhanced due to the doping of NiO particles onto the surface of In_2O_3 matrix and the best degradation efficiency of doxycycline of 93% should be achieved under the conditions of neutral and alkaline aqueous solutions. The aggrandizement of degradation efficiency reason should be attributed to the unique p-n junction structure between NiO grain and In_2O_3 matrix, which was helpful to the separation of photo-generated electrons and holes on the surface of photocatalysts.

Key words: p-n junction; In_2O_3; NiO; photocatalyst; doxycycline hyclate

收稿日期: 2015-09-18
基金项目: 陕西省自然科学基金资助项目(2015JM2071)；陕西省矿产资源勘查与综合利用重点实验室开放课题基金资助(2015-001)；国家自然科学基金资助项目(21176031)；中央高校基本科研业务费专项资金项目(310829162014)
作者简介: 孙钰琨(1993—)，男，硕士研究生，主要从事新型功能材料方面的研究工作; 白波(1972—)，男，博士生导师，通信联系人，主要从事纳米复合物的制备及应用，E-mail: baibochina@163.com。

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

p-n 异质结型复合光催化剂展现出了较好的发展前景。其主要原因在于 p-n 异质结型复合光催化剂在结构上不但能够通过协同作用拓展宽带隙半导体的响应波长，提高光谱利用范围，而且能够通过内建电场抑制光生载流子的快速复合，提高光生空穴和电子的利用效率[1]，已报道的典型 p-n 异质结型光催化剂包括 ZnO/TiO_2，SnO_2/ZnO，SnO_2/TiO_2，WO_3/TiO_2，NiO/TiO_2，$CuBi_2O_4/TiO_2$，ZnO/In_2O_3 等。氧化铟（In_2O_3）为 n 型半导体氧化物，直接带隙为 5.15eV，作为宽禁带半导体材料，对可见光具有吸收响应[2]，已被广泛应用于光催化处理污水及光催化分解水产氢[3]。氧化镍为 p 型半导体材料，研究证实其光催化性能较好[4]，也已经被应用于水分解制氢，有机物降解，且其光催化性能可以通过掺杂技术进一步提高。然而，将 p 型半导体 NiO 与 n 型半导体 In_2O_3 复合制得 p-n 结型 NiO/In_2O_3 复合光催化剂还鲜有报道。

盐酸强力霉素已被广泛应用在人类和动物的疾病治疗以及农业生产活动中。由于新陈代谢的不完全，部分盐酸强力霉素抗生素会在环境中残留。除此之外，盐酸强力霉素抗生素生产的过程中会也排放出大量的抗生素废水。研究表明，残留在水体中的抗生素会通过食物链不断积累、富集、最终进入动物或人体内。过量的抗生素摄入表现出较强的药物毒性，如可诱导病原菌产生耐药性，降低抗生素的药效，导致生态系统紊乱，还具有致癌、致畸、致突变的风险[5]。据此，开发高效处理环境水体中抗生素废水技术是抗生素行业发展的急需。

基于上述考虑，本文采用水热法使 $In(OH)_3$ 与饱和 Ni^{2+} 离子的溶液反应，经高温热转化得到具有 p-n 异质结结构的立方形 NiO/In_2O_3 复合光催化剂，SEM，XRD 和 UV-VIS、FT-IR 等方法对催化剂的晶相组成、微观结构、化学键组成以及吸光性能等进行了表征。以抗生素盐酸强力霉素作为降解对象，评估了 NiO/In_2O_3 在光照条件下的催化活性。研究结果一方面拓展了 p-n 异质结型复合光催化剂的研究范围，另一方面也为抗生素废水处理寻找新的方向。

1　实验

1.1　试剂与仪器

主要试剂：氯化镍（天津市天理化学试剂有限公司），尿素（天津市科密欧化学试剂开发中心），氯化铟（国药集团化学试剂有限公司），十二烷基苯磺酸钠（天津市科密欧化学试剂开发中心）。主要仪器：多功能磁力搅拌器，杭州仪表电机厂；TE124S 电子天平，赛多利斯科学仪器（北京）有限公司；101-1AB 恒温干燥箱，天津泰斯特仪器有限公司等，TDL-60B-W 台式高速离心机，湖南星科仪器有限公司。

1.2　样品的制备

氢氧化铟 $In(OH)_3$ 的制备主要按照文献报道的方法称取少量氯化铟固体颗粒，溶解于 100 mL 蒸馏水中搅拌至完全溶解，再量取适量的十二烷基苯磺酸钠加入到氯化铟溶液中并搅拌，将混合溶液放入聚四氟乙烯反应釜中在 200 ℃ 水热法条件下加热 24 h。24 h 后取出后用离心机分离，得到白色沉淀氢氧化铟。

氢氧化镍 $Ni(OH)_2$ 的制备称取少量氯化镍固体颗粒，溶于 160 mL 的去离子水中至固体沉淀消失，再量取适量的尿素粉末倒入氯化镍溶液中，放入聚四氟乙烯反应釜在 200 ℃ 条件下加热 24 h，之后离心分离得到了绿色的氢氧化镍固体粉末。

$Ni(OH)_2/In(OH)_3$ 复合物的制备，将制备好的 $In(OH)_3$ 白色粉末加入到饱和的 $NiCl_2$ 溶液中 200 ℃ 水热加热 5 h，离心得到了浅绿色的 $Ni(OH)_2/In(OH)_3$ 混合物。

NiO/In_2O_3 复合物的制备，将制备好的 $Ni(OH)_2/In(OH)_3$ 复合物放在坩埚中加热到 600 ℃ 维持 1 h。得到了黄绿色固体即为 NiO/In_2O_3 复合物。

1.3　分析与表征

X 射线衍射（XRD，德国 Bruker 公司的 S-4800 型 X 射线衍射仪，Cu Kα 40 kV，20 mA）Cu Kα 辐射扫描范围 $2\theta = 10°—80°$，$\lambda = 0.154\ 18$ nm；扫描电子显微镜（SEM，日本日立公司的 S-4800 型）观察粒径及分布并观察样品形态；红外光谱分析（FT-IR，珀金埃尔默公司的 Spectrum Two，扫描范围 420—4 000 cm^{-1}）；紫外-可见漫反射（UV-Vis，日本日立公司的 U-3010 型分光光度计）；紫外分光光度计（上海光谱仪器有限公司的 752N 型）。

1.4　样品的光催化活性

在室温和光照条件下，通过降解水中的强力霉素来评估样品的光催化能力。将 100 mg 的样品置于盛有 100 mL 的强烈霉素溶液（25 mg/L）的烧杯中，磁力搅拌 30 min 使悬浮液达到吸附平衡。之后，将悬浮液置于 500 W 的 Hg 灯下照射，光源距离烧杯大约 20 cm。每隔 30 min 将取少量悬浮液以 4 000 r/min 离心 5 min 取上层清液测吸光度。光催化的降解率是通过以下公式求得：

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

$$\eta = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \tag{1}$$

式中: η 为光催化的降解率; A_0 和 A_t 为盐酸强力霉素初始和 t 时刻的吸光度。

2　结果与讨论

2.1　SEM 分析

NiO/In_2O_3 的水热形成过程如图 1 所示。将由 $InCl_3$ 与尿素水热合成的 $In(OH)_3$ 固体粉末预先放入饱和的 $NiCl_2$ 溶液中，随后的反应是以 $In(OH)_3$ 为模板，通过利用 $In(OH)_3$ 模板中 OH^-，并与溶液中的 Ni^{2+} 形成难容的 $Ni(OH)_2$，完成部分铟离子的替换。在这个过程中，由于镍离子的迅速扩散导致最初形成的 $Ni(OH)_2$ 发生奥斯瓦尔德熟化[6]。即当 $Ni(OH)_2$ 长到一定大小时，由于 Ni^{2+} 的原子交换不会减少总界面能，奥斯瓦尔德熟化停止，由此 $Ni(OH)_2$ 生长在 $In(OH)_3$ 表面，组成 $Ni(OH)_2/In(OH)_3$ 复合物，随着反应时间的增长氢氧化铟表面生长的氢氧化镍增多，之后进行煅烧得到最终产物 NiO/In_2O_3 复合物半导体材料。这个过程总体也符合阳离子交换-牺牲模板法。

图 2 是 $Ni(OH)_2$，$In(OH)_3$，$Ni(OH)_2/In(OH)_3$ 以及 NiO/In_2O_3 的 SEM 图。

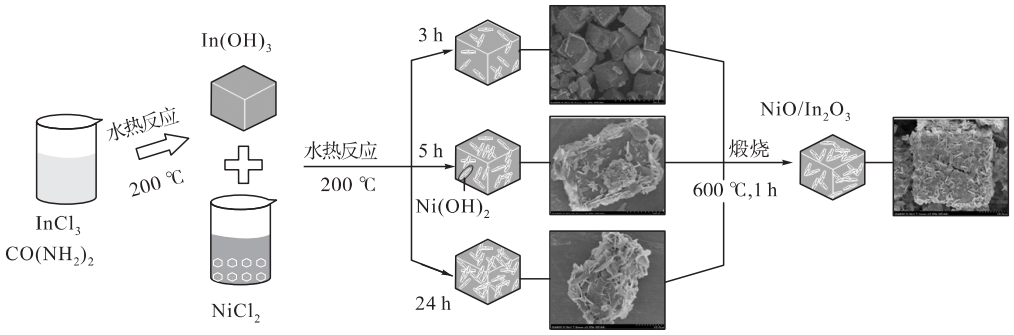
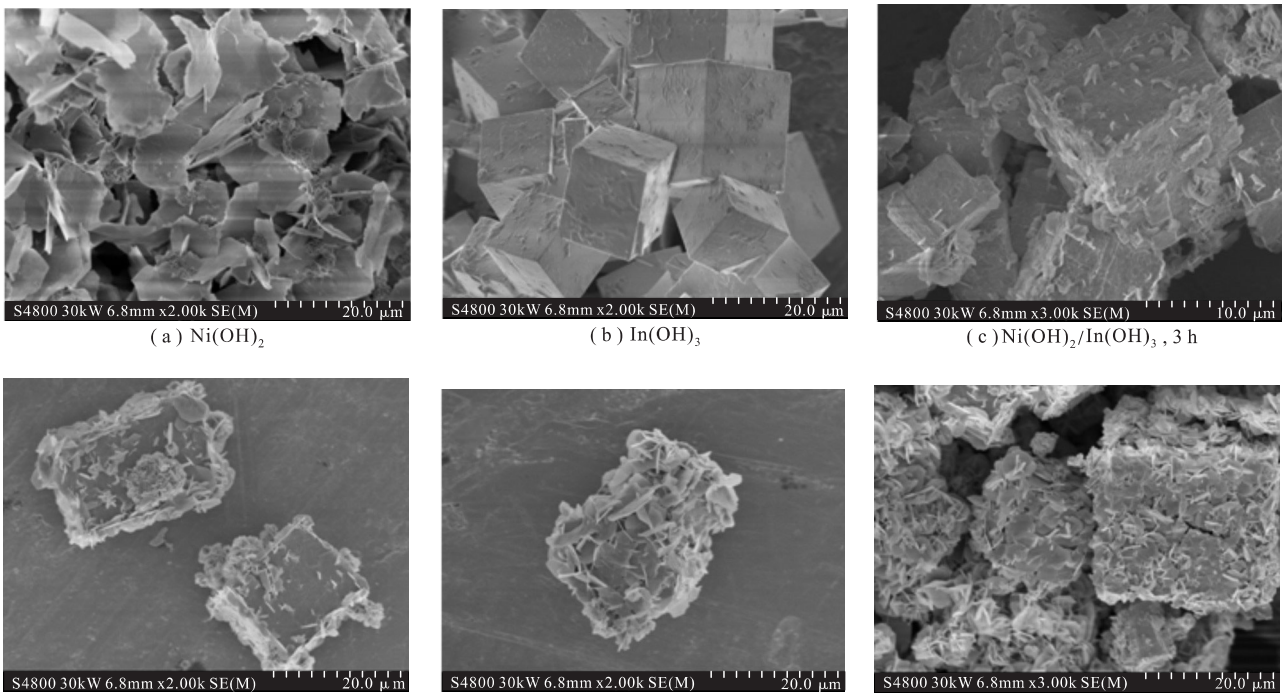


图 1　NiO/In_2O_3 的形成机理

Fig. 1　Formation mechanisms of NiO/In_2O_3



(a) $Ni(OH)_2$　(b) $In(OH)_3$　(c) $Ni(OH)_2/In(OH)_3$, 3 h

(d) $Ni(OH)_2/In(OH)_3$, 5 h　(e) $Ni(OH)_2/In(OH)_3$, 24 h　(f) NiO/In_2O_3

图 2　SEM 图

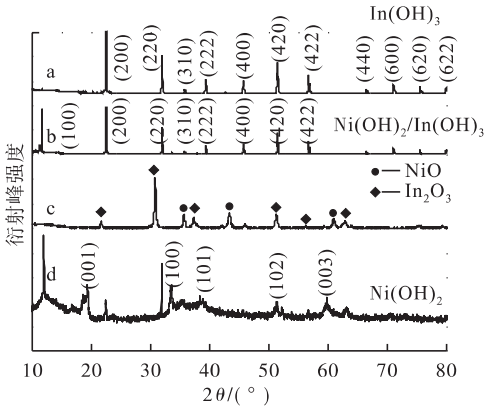
Fig. 2　SEM images

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

由图 2(a) 可以看出，纳米 $Ni(OH)_2$ 为片状，其中还掺杂着一些小的纳米微球；图 2(b) 是纳米 $In(OH)_3$ 的 SEM 图，可以看出得到的 $In(OH)_3$ 为大小均匀(12—18 μm)、表面平整的立方块状颗粒；图 2(c)，(d)，(e) 分别为 $In(OH)_3$ 在 $NiCl_2$ 中 200 ℃水热反应 3，5，24 h 得到的纳米 $Ni(OH)_2/In(OH)_3$ 复合物的 SEM 图。可以看出反应 3 h 得到的样品表面覆盖的 $Ni(OH)_2$ 非常的少；相比反应 3 h 的样品，5 h 得到的纳米 $Ni(OH)_2/In(OH)_3$ 复合物上 $Ni(OH)_2$ 的负载量显著提高，而且在样品台上并未发现散落的片状 $Ni(OH)_2$ 颗粒，由此可以判断 $Ni(OH)_2/In(OH)_3$ 形成了牢固的复合物结构；当反应时间升至 24 h 后可以看出相比图 2(c) 和 2(d)，$Ni(OH)_2$ 大量覆盖在 $In(OH)_3$ 表面，几乎将 $In(OH)_3$ 完全包裹起来；图 2(f) 是纳米 NiO/In_2O_3 复合物的 SEM 图，可以看出经过 600 ℃的煅烧，复合氧化物 Ni 元素覆盖的更加饱满，有利于 p-n 结的形成。

2.2　XRD 分析

图 3 是制得的 $Ni(OH)_2$，$In(OH)_3$，$Ni(OH)_2/In(OH)_3$ 和 NiO/In_2O_3 样品的 XRD 谱图。



a-$In(OH)_3$；b-$Ni(OH)_2/In(OH)_3$；c-NiO/In_2O_3；d-$Ni(OH)_2$

图 3　XRD 图

Fig. 3　XRD patterns

图 3 曲线 a 中 $In(OH)_3$ 样品的特征衍射峰与标准 X 射线衍射卡片(JCPDS NO. 16-0161)中的衍射峰相一致，属于立方晶相，并且可以看出其衍射峰中没有杂峰，表明制得的物质的纯度较高。由曲线 d 可以看出，$Ni(OH)_2$ 样品的衍射峰位置与图谱衍射峰(JCPDS NO. 14-0117，衍射角分别为 19.25°，33.06°，38.53°，52.10°，60.24°)基本一致，均属六方晶相。从曲线 b $Ni(OH)_2/In(OH)_3$ 复合物样品的 XRD 图谱里可以明显看出，其衍射峰既包含了纳米氢氧化镍的特征峰也包含了氢氧化铟的特征衍射峰，由此可以推断出，制得的复合物是由 $Ni(OH)_2$ 和 $In(OH)_3$ 两部分组成的。曲线 c 是最终产物 NiO/In_2O_3 样品的 XRD 衍射图谱，可以看出其特征衍射峰中既存在 NiO 衍射峰(JCPDS NO. 44-1159，2θ 衍射角分别为 37.25°，43.28°，62.85°，75.40°，79.35°)，也存在 In_2O_3 衍射峰(JCPDS NO. 06-0416，2θ 衍射角分别为 21.50°，30.58°，37.68°，45.69°，52.71°，57.20°，63.68°，75.02°)，由此说明所制得的最终产物中包含纳米氧化镍也包含纳米氧化铟。

2.3　紫外-可见光漫反射分析

图 4 为不同样品的紫外-可见漫反射光谱。图 4 中曲线 a 为样品 In_2O_3(氧化铟)的紫外-可见吸收光谱，从图中可以看出，氧化铟在可见光区($\lambda > 380$ nm)基本没有吸收，符合其本征吸收的特性。图 4 中曲线 c，d，e 分别是样品 NiO/In_2O_3 5 h，NiO/In_2O_3 24 h，NiO/In_2O_3 3 h 的紫外-可见吸收光谱，与图 4 中曲线 a 相比较可以看到，氧化镍负载的复合光催化剂的光响应范围发生了明显的红移，吸收带边界由 In_2O_3 的 465 nm 增加到约为 500 nm，在可见光区范围内也有一定的吸收。因而 NiO/In_2O_3 复合光催化剂在可见光区的响应，且随着氧化镍含量的增加，5 h 样品的可见光区的吸收强度最优。

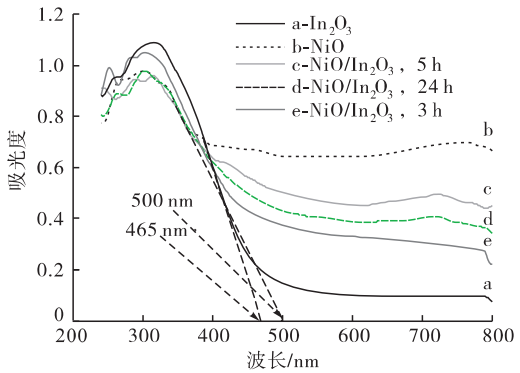


图 4　紫外-可见漫反射光谱图

Fig. 4　UV-vis diffuse reflectance spectra

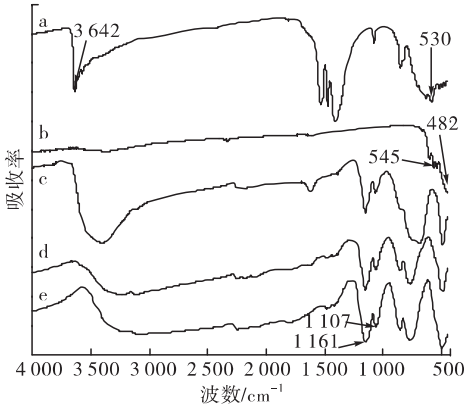
在可见光区的吸收强度增强可能是由于两方面原因引起的：一方面杂质能级的形成。一部分 Ni^{2+} 在煅烧过程中扩散到 In_2O_3 晶相中产生杂质能级，且当掺杂能级处于禁带之中时，波长较长的光子也能被吸收，从而增强了对可见光的吸收；另一方面氧空位的大量形成，Ni^{2+} 进入 In_2O_3 晶格取代 In^{3+} 的位置产生晶格缺陷。

2.4　FT-IR 分析

图 5 为各样品在 500—4 000 cm^{-1} 波数的红外

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

谱图。



a-Ni(OH)$_2$; b-NiO/In$_2$O$_3$; c-Ni(OH)$_2$/In(OH)$_3$,24 h; d-Ni(OH)$_2$/In(OH)$_3$,3 h; e-In(OH)$_3$

图 5　FT-IR 图谱

Fig. 5　FT-IR spectrum

图 5 曲线 a 为 Ni(OH)$_2$,可以观察到在 3 642—3 424,1 637,530 cm^{-1} 出现明显的振动吸收峰,在 3642—3424 cm^{-1} 处 O—H 的羟基组吸收峰,位于 1 637 cm^{-1} 附近有宽的吸收峰,这可归属于吸附水的弯曲振动模式,在 530 cm^{-1} 处的吸收峰 Ni-OH 面内弯曲振动峰[7-9]。曲线 e 是 In(OH)$_3$ 的红外图谱在 3 425 cm^{-1} 处的峰为氢氧化铟中羟基的羟基伸缩振动产生的,在 827 cm^{-1} 处的峰是因为羟基的弯曲振动产生,位于 1 161,1 107,505 cm^{-1} 是 In-OH 键的吸收峰。曲线 c,d 分别为 In(OH)$_3$ 在 NiCl 中反应 26 h 和反应 3 h 得到的 Ni(OH)$_2$/In(OH)$_3$ 复合物的红外图谱,可以看出从 530—505 cm^{-1} 以及 1 161,1107 cm^{-1} 分别出现了 Ni—OH 和 In—OH 的吸收峰。结合 XRD 和 SEM 照片可见,Ni(OH)$_2$ 已经附着在 In(OH)$_3$ 上形成复合物。曲线 b 为纳米 NiO/In$_2$O$_3$ 复合物的红外图谱,可以发现在 482,545,488 cm^{-1} 出现 3 个特征峰,分属于 Ni—O 伸缩振动和 In—O—In 以及通过桥接作用形成的 Ni—O—In 键的吸收峰,由此得出制得的样品是 NiO/In$_2$O$_3$ 复合半导体材料

2.5　不同样品的催化活性

图 6 为 NiO、In$_2$O$_3$ 以及不同反应时间下制得的 NiO/In$_2$O$_3$ 复合物对盐酸强力霉素的光催化降解图。由图 6 对比可见,单一氧化镍对强力霉素的降解率只有 50%,单一的氧化铟的降解率也只有 67%。而 NiO/In$_2$O$_3$ 复合物对盐酸强力霉素的降解能力大幅提升且随着反应时间的延长,24 h 的降解率达到 98%,因此 NiO/In$_2$O$_3$ 复合物比单一 NiO 和 In$_2$O$_3$ 光催化性能高。鉴于氧化铟和氧化镍的半导体性质,在二者的界面处将会形成 p-n 异质结,异质结复合半导体的形成将使两者费米能级差异将造成能带的弯曲。当紫外光照到催化剂表面时,在半导体的价带上的电子将激发至导带,分别在价带、导带上产生空穴和电子。光生空穴和电子将通过 p-n 结发生转移,根据 p 型 NiO[10] 与 n 型 In$_2$O$_3$[11] 的能级位置知,受异质结势垒电场的作用,光生空穴将通过 p-n 结从氧化镍的价带迁移到氧化铟的价带,该复合半导体的光生电子在电势能的作用下将从氧化镍的导带迁移至氧化铟的导带,使 n 型半导体一侧有过剩的电子,将扩散到场区的光生载流子进行定向分离。另外氧化铟半导体禁带一般为 3.55—3.75 eV 与氧化镍的禁带(3.6—4.0 eV)相比较窄,复合后拓宽了对可见光波长的响应范围,从而提高光催化活性[12]。

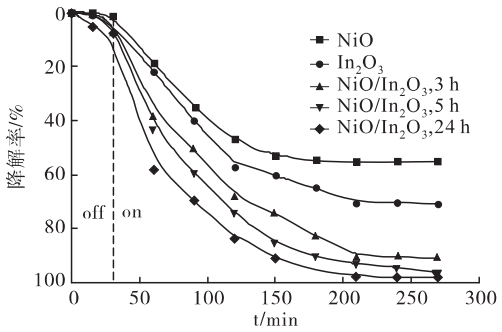


图 6　不同样品光照射下降解盐酸强力霉素的降解率曲线图

Fig. 6　Photocatalytic degradation of doxycycline hyclate by different photocatalysts under light irradiation

2.6　不同 pH 下 NiO/In$_2$O$_3$ 的催化活性

图 7 为 NiO/In$_2$O$_3$ 光催化剂在不同 pH 条件下对盐酸强力霉素的降解。

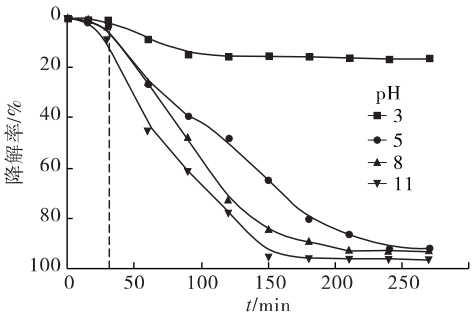


图 7　不同 pH 下样品降解盐酸强力霉素的降解率曲线图

Fig. 7　Photocatalytic degradation of doxycycline hyclate by different pH

由图 7 可以看出样品在酸性条件下的降解效果很差,大约在 90 min 时降解率只有 15%。而在弱酸性以及中性条件下的降解效率大幅提升,降解效率

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

最终达到了 90%。与中性条件下相比，强碱性条件下的降解速率有所提升，在 150 min 时已经达到了 93%，但是最终降解效果与中性条件下的相差不多。

由光催化反应原理可知，反应物质必须先被光催化剂材料吸附到其表面才能够进行光催化氧化还原反应。Chang 等[13]已经研究了盐酸强力霉素在不同的 pH 条件下存在形式，当 pH 低于 3.3 时主要以 TCH_3^+ 的形式存在，pH = 3.3—7.7 之间主要以 TCH_2^0 的形式存在，pH = 7.7—9.7 之间主要以 TCH_2^- 的形式存在，pH 大于 9.7 以后主要以 TCH_2^- 的形式存在，而所用材料 In_2O_3 有 2 个等电点分别在 pH = 3.1 以及 pH = 9.8 处[14]。所以在强酸性（pH < 3）条件下盐酸强力霉素带正电荷而 NiO/In_2O_3 复合光催化剂也带正电所以不利于光催化反应的进行；而中性条件下盐酸强力霉素呈现出两性性质，可以吸附在光催化剂表面有利于光催化反应的进行；在碱性（pH > 9.8）条件下，盐酸强力霉素带负电，而 NiO/In_2O_3 复合光催化剂带正电，大量的盐酸强力霉素吸附在催化剂表面，大幅提升了光催化效率。综合上述因素，在中性稍偏碱性以及碱性条件下更有利于 NiO/In_2O_3 复合光催化剂降解盐酸强力霉素，这与实验结果相一致。

3　结论

（1）以氯化铟与氯化镍为原料，通过水热反应，成功合成了 NiO/In_2O_3 复合光催化剂。制得的 NiO/In_2O_3 复合催化剂为 NiO 包覆在 In_2O_3 上的立方形结构尺寸大约在 14—22 μm，其形态、分散性好、粒径分布均匀。

（2）NiO/In_2O_3 复合光催化剂具有较好的紫外光响应能力。通过降解盐酸强力霉素的实验结果表明，制得的样品与单一 In_2O_3 相比降解效果显著提升，在中性和碱性条件下降解能力较好。其主要原因应归功于氧化镍晶粒与氧化铟晶粒紧密接触形成 p-n 异质结，这为 p-n 型复合光催化剂在选择复合材料方面提供了新的思路。

（3）研究结果一方面拓展了 p-n 异质结型复合光催化剂的研究范围，另一方面也为抗生素废水处理寻找新的方向。

参考文献：

[1] AVIVI S, MASTAI Y, GEDANKEN A. Sonohydrolysis of In^{3+} ions: formation of need like particles of indium hydroxide [J]. Chemistry of Materials, 2000, 12(5): 1229-1233.

[2] LEI Zebin, MA Guangjian, LIU Mingying, et al. Studies on $In(OH)_yS_z$ solid solutions: syntheses characterizations electronic structure and visible-light-driven photocatalytic activities [J]. Journal of Catalysis, 2006, 237(12): 322-329.

[3] CHEN Shifu, YU Xiaoling, ZHANG Huaye. Studies on preparation, characterization and activity evaluation of heterostructure $In_2O_3/In(OH)_3$ photocatalyst [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 180(1): 735-740.

[4] 娄向东，鲜栋，楚文飞，等. 制备方法对氧化镍光催化性能的影响 [J]. 河南师范大学学报，2007，35(2): 108-111.

[5] 李晓平，徐保琨，刘国范，等. 纳米 TiO_2 光催化降解水中有机污染物的研究与发展 [J]. 功能材料，1999，30(3): 242-248.

[6] ROBINSON R D, SADTLER B, DEMCHENKO D O, et al. Spontaneous superlattice formation in nanorods through partial cation exchange [J]. Science, 2007, 317(5836): 355-358.

[7] LIU Bianhua, YU Shuhong, CHEN Shifu, et al. Hexamethylenetetramine directed synthesis and properties of a new family of α-nickel hydroxide organic-inorganic hybrid materials with high chemic stability [J]. The Journal of Physical, Chemistry Part B, 2006, 110: 4039-4046.

[8] CHEN Deliang, GAO Lian. A new and facile route to ultrafine nanowires, superthin flakes and uniform nanodisks of nickel hydroxide [J]. Chemical Physics Letters, 2005, 405(1/2/3): 159-164.

[9] SUN Jutang, CHEN Jinguo, WANG Chiwei, et al. Synthesis and morphological control of nickel hydroxide for lithium-nickel composite oxide cathode materials by an eddy circulating precipitation method [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2006, 45(6): 2146-2149.

[10] ZAINULLINA V M, KOROTIN M A, ZAIKOV Y P, et al. The electronic structure and properties of Ni-xLixO-y ($0 \leqslant x \leqslant 0.25$, $0 \leqslant y \leqslant 0.125$) [J]. Solid State Sciences, 2004, 6(10): 1139-1148.

[11] TAKAO Hayashi, KATSYHIKO Yoshimaru. Composite conductive powder and conductive film formed from the powder: US, 5772924 [P]. 1998.

[12] KIM H G., BORSE P H, CHOL W, et al. Photocatalytic nanodiodes for visible-light photocatalysis [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2005, 44(29): 4585-4589.

[13] LONG Mingce, CAI Weimin, CAI Jun, et al. Efficient photocatalytic degradation of phenol over Co_3O_4/ $BiVO_4$ composite under visible light irradiation [J]. Cheminform, 2007, 38(4): 20211-20216.

[14] CHANG Po-hsiang, LI Zhaohui, JEAN Jiin-Shuh, et al. Adsorption of tetracycline on 2:1 layered non-swelling clay mineralillite [J]. Applied Clay Science, 2012, 67/68(19): 158-163.

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net