

TiO₂ 柱撑石墨烯复合材料的制备及光催化性能

曾雄丰[✉], 王梦幻, 路彦丽, 张文丽, 陈 朗

华北理工大学材料科学与工程学院, 唐山 063210

[✉]通信作者, E-mail: zengxf@ncst.edu.cn

摘 要 通过水热反应合成了 TiO₂ 柱撑石墨烯复合材料, 研究了 TiO₂ 纳米颗粒及 TiO₂ 柱撑石墨烯复合材料的制备以及光催化降解亚甲基蓝性能, 探讨了制备过程中水热反应时间、水热反应步骤对 TiO₂ 纳米颗粒的影响, 并在紫外光下考察了上述两种材料对光催化性能的影响。结果表明, 利用两步水热法且反应时间为 10 h 时为制备复合材料的最佳条件, 在紫外光的照射下, TiO₂ 柱撑石墨烯复合材料在降解亚甲基蓝过程中显示出更高的光催化效率, 这项工作开辟了一条新的制备石墨烯-半导体复合材料的途径。

关键词 石墨烯; TiO₂; 纳米颗粒; 光催化; 复合材料

分类号 O643

Synthesis and enhanced photocatalytic activity of TiO₂ pillared graphene nanocomposites

ZENG Xiong-feng[✉], WANG Meng-huan, LU Yan-li, ZHANG Wen-li, CHEN Lang

College of Material Science and Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China

[✉]Corresponding author, E-mail: zengxf@ncst.edu.cn

ABSTRACT TiO₂ pillared graphene nanocomposites were synthesized by hydrothermal treatment in this paper, the TiO₂ nanoparticles and TiO₂ pillared graphene nanocomposites were prepared in different reaction times and reaction procedures, and the properties of catalytic degradation on methylene blue (MB) were studied. In the results, the optimum conditions for preparing composite materials are defined as the two-step hydrothermal method at the hydrothermal temperature of ~180 °C, the TiO₂ nanoparticles exhibits good crystal structure, and the nanocomposites show a higher photocatalytic efficiency in the process of MB degradation. This work can open up new ways to obtain the photoactive graphene-semiconductor nanocomposites.

KEY WORDS graphene; TiO₂; nanoparticles; photocatalysis; composites

近年来, 由于对地球上有限化石能源的过度开采和使用, 以及伴随而来的越来越严重的环境问题, 科研工作者将目光集中于有效利用太阳能来缓解这

些问题, 而光催化是太阳能利用的一大领域, 主要可以表现为利用太阳能降解水体及空气中的污染物, 光催化水产生氢源等。

收稿日期: 2017-10-12

基金项目: 河北省自然科学基金钢铁联合基金资助项目 (E2015209278); 华北理工大学研究生创新项目资助项目 (15110204B)

DOI: 10.19591/j.cnki.cn11-1974/tf.2018.02.009; <http://journals.ustb.edu.cn>

在目前已经报道的光催化材料中, 半导体材料占大多数, 而对于已确定用于光催化降解污染物方面的某一半导体光催化材料来说, 影响其光催化的主要因素为对污染物分子的吸附作用、光生载流子的分离及迁移等。石墨烯是排列成蜂窝结构的由 sp² 杂交碳原子形成的单原子片, 而多层石墨烯是由几个厚度为 1~10 nm 的石墨烯层组成, 也显示出与单层石墨烯类似的化学性质^[1]。因此多层石墨烯也具有层状结构、比表面积大、导电性和化学稳定性好等优点^[2]。通过将石墨烯与半导体复合, 可以加速半导体材料中光生电子对分离与迁移速率, 发展高效宽光谱响应光催化剂, 从而显著提高光催化剂在太阳光下的光催化效率。

自 1972 年 Fujishima 和 Honda 发现 TiO₂ 半导体在紫外光照下可以催化水制氢后, 半导体纳米 TiO₂ 已被广泛应用于商业应用^[3-5]。然而, TiO₂ 较大的禁带宽度 (3.0~3.2 eV) 及光生电子对易复合等缺点限制其在稀溶液中的光催化效果^[6], 为了克服这些缺点, TiO₂-石墨烯纳米复合材料吸引了科研工作者的极大关注^[7]。目前已经制备了很多 TiO₂-石墨烯纳米复合材料, 然而这些研究大多集中在将 TiO₂ 纳米颗粒负载到石墨烯层片^[8]或其他石墨烯材料的表面上^[9-10]。TiO₂ 柱撑石墨烯纳米复合材料却很少有报道。最近, 通过将 TiO₂ 纳米颗粒负载到层状化合物的层间区域来制备 TiO₂ 柱撑结构引起了科研工作者的关注, 并已经成功地制备了一些柱撑铌酸盐^[11]、钛铌酸盐^[12]和钽酸盐结构, 研究还表明该结构可以通过降低电子-空穴对复合几率以及增加电荷载体的寿命来提高光催化效率。而基于多层石墨烯的 TiO₂ 柱撑纳米复合材料尚未见报道。

本文探索了不同实验条件对制备 TiO₂ 纳米颗粒的影响, 在此基础上通过在细胞粉碎机中颗粒激烈的撞击作用将 TiO₂ 前驱体 (钛酸丁酯) 引入石墨烯层中间, 再通过水热合成反应, 实现钛酸丁酯的原位水解从而获得了具有锐钛矿相的 TiO₂ 柱撑石墨烯纳米复合材料, 并对该催化剂及光催化性能进行了表征。

1 实验

1.1 原料及设备

实验原料包括青岛奥科石墨公司生产的天然鳞片石墨 (300 目), 国药集团化学试剂有限公司生产的钛酸四丁酯, 天津市永大化学试剂有限公司生产的亚甲基蓝, 阿拉丁试剂有限公司生产的二乙醇胺,

无水乙醇, 过硫酸铵和 N-甲基吡咯烷酮, 以上药品均为分析纯。实验用水均为实验室自制去离子水。

实验采用具有 Ni 过滤 Cu K_α 辐射源的 Rigaku D/MAX2500PC X 射线衍射仪 (X-ray Diffraction, XRD) 对所制备纳米复合材料进行物相表征, 其中工作电压和电流分别为 40 kV 和 100 mA; 使用 DXR 03040404 型号的激光拉曼光谱仪 (Raman spectroscopy, RS) 对所制备纳米复合材料进行价键分析; 利用 JEM-2010 电子透射电子显微镜 (transmission electron microscopy, TEM) 对所制备材料的形貌进行分析; 使用美国 PE 公司的 lambda 750 紫外可见漫反射仪器对所制备材料的吸收边波长进行分析。

1.2 实验方法

采用改进的化学插层法制备石墨烯溶液^[13]。首先将 0.5 g 石墨粉末及 0.5 g 过硫酸铵加入至 12 mL 浓硫酸中, 并在搅拌过程中缓慢加入 1.5 mL 双氧水, 经室温反应、洗涤、干燥后得到膨胀石墨。之后取 0.01 g 膨胀石墨分散至 100 mL N-甲基吡咯烷酮中置于 300 W 的细胞粉碎机中进行超声剥离。最后经离心后取上清液, 即为石墨烯溶液。

采用两步水热法来制备 TiO₂ 柱撑多层石墨烯纳米复合材料。首先将 5 g 钛酸丁酯加入到上述所制备石墨烯溶液中, 超声 30 min 后用乙醇水洗去除未进入石墨烯层间的酞酸丁酯。然后在搅拌过程中加入 1 mL 二乙醇胺及 0.26 g 蒸馏水, 并置于反应釜中 180 °C 水热反应 4 h。之后将所得混合物洗涤至中性进行二次水热反应, 水热温度与时间分别为 180 °C 和 6 h。最后经过滤、洗涤、干燥等过程, 得到 TiO₂ 柱撑多层石墨烯纳米复合材料。

1.3 光催化性能测试

室温条件下 (25 °C), 取 5 mg 光催化剂置于 40 mL 质量浓度为 10 mg/L 的亚甲基蓝溶液中, 在避光的条件下搅拌 1 h, 使催化剂表面达到吸附脱附平衡。然后以 500 W 汞灯作为光源进行光催化反应, 每隔 10 min 取 3 mL 溶液, 经高速离心后用 CE3021 分光光度计测量其在 660 nm 处的吸光度变化。

2 结果和讨论

2.1 不同条件下制备 TiO₂ 纳米颗粒及 TiO₂ 柱撑石墨烯复合材料性能

2.1.1 不同水热反应时间对 TiO₂ 纳米颗粒的影响

改变水热反应时间制备 TiO₂ 纳米颗粒, 结果如图 1 所示。由图可知, 随着水热总时间由 4 h 增加

至 10 h, TiO₂ 纳米颗粒的衍射峰增强, 但是随着反应总时间继续增加至 16 h 时, 其衍射峰不再发生变化。这是因为在水热反应中, 只有在满足特定结构和能量起伏的地方形核, 当水热温度和外界压力一定而水热时间为 4 h 时, 不足以满足 TiO₂ 纳米颗粒形核及长大的条件; 当水热时间达到 10 h 时, 满足 TiO₂ 形核及长大的条件而使 TiO₂ 结晶程度增强; 然而随着水热反应时间继续增加至 16 h 时, 由于 TiO₂ 纳米颗粒已经完成了形核和长大, 故 TiO₂ 纳米颗粒的衍射峰没有发生明显变化。

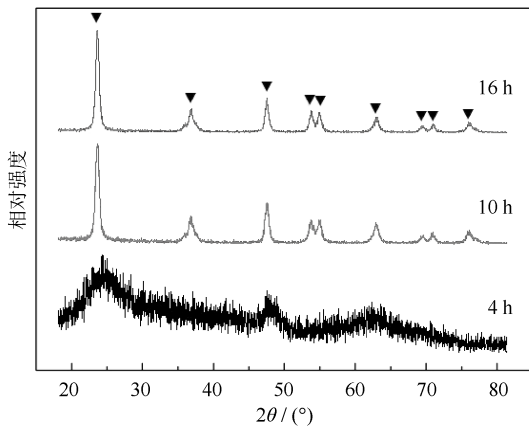


图 1 不同水热反应时间制备的 TiO₂ 纳米颗粒 X 射线衍射图谱

Fig.1 XRD patterns of TiO₂ nanoparticles prepared at different reaction time

2.1.2 不同水热反应步骤对 TiO₂ 纳米颗粒的影响

图 2 表示在反应总时间 10 h 条件下不同水热反应步骤制备的 TiO₂ 纳米颗粒 X 射线衍射图谱。从图中可以看出, 相较于一步水热法, 两步水热法得到的 TiO₂ 纳米颗粒的衍射峰比较尖锐, TiO₂ 纳米颗粒的结晶程度比较好, 这是因为水热反应中溶液 pH 值可以直接影响反应物的溶解度、饱和度等条件, 改变晶体的生成路线和晶体生长基元的形成^[14]。两步水热法中由于中性环境提供了 TiO₂ 形核所需要的外界环境, 在中性环境下 TiO₂ 更容易形核, 并且中性环境更利于 TiO₂ 纳米颗粒的生长, 所以 TiO₂ 纳米颗粒的结晶程度比较好。

2.2 复合材料的结构表征

2.2.1 X 射线衍射分析

采用两步水热法, 反应总时间为 10 h, 反应温度为 180 °C, 分别制备 TiO₂ 纳米颗粒及 TiO₂ 柱撑层状石墨烯纳米复合材料。图 3 (a) 表示石墨粉膨胀前后的 X 射线衍射图谱, 由图可知, 在 2θ = 26°, 即属于石墨的 (002) 峰强显著降低, 其原因为膨胀

引起了粒度的降低^[15]。图 3 (b) 表示 TiO₂ 柱撑层状石墨烯纳米复合材料与纯 TiO₂ 纳米颗粒的 X 射线衍射图谱, 由图可知, 二者的 X 射线衍射图谱非常相似, 其中衍射角 2θ 出现的衍射峰分别对应于锐钛矿型 TiO₂ 的 (101)、(004)、(200)、(105)、(211)、(204) 晶面 (JCPDF 21-1272); 而在复合材料中不存在归属于石墨烯的峰, 这是由于石墨烯的 (002) 衍射峰与 TiO₂ 的 (101) 晶面衍射峰的 2θ 角相近, 且被归属于 TiO₂ (101) 晶面的特征峰遮蔽。

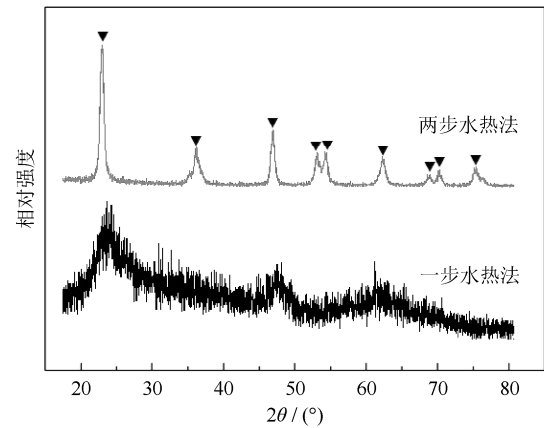


图 2 不同水热反应步骤制备的 TiO₂ 纳米颗粒 X 射线衍射图谱

Fig.2 XRD patterns of TiO₂ nanoparticles prepared at different reaction procedure

2.2.2 拉曼光谱分析

拉曼光谱是碳材料中广泛使用的表征工具, 由拉曼光谱可知关于石墨烯片结构、石墨烯层数、缺陷的存在和官能化的程度。图 4 (a) 表示石墨膨胀前后及所制备石墨烯的拉曼光谱, 由图可知, 所有样品中存在 G (~1570 cm⁻¹) 和 2D (~2712 cm⁻¹) 峰; 在未膨胀的石墨粉中发现 D 峰 (~1345 cm⁻¹), 表明起始的石墨粉中存在一小部分缺陷; 与膨胀前的石墨粉相比, 膨胀石墨的 D 峰消失, 且其 2D 峰强度增加, 表明剥离方法有缓解石墨粉中缺陷发展的优点, 从而可制得高质量的石墨烯; 而由石墨烯的拉曼光谱分析可知, 由于其 2D 峰的强度低于 G 峰, 所以制备得到的石墨烯为多层结构。同时, 石墨烯的多层结构也可由其 2D 峰分峰而得。图 4 (b) 显示了使用非线性最小二乘拟合程序 (高斯洛伦兹) 剥离得到的石墨烯 2D 峰拟合曲线放大图像。2D 峰显示三个明确的拟合峰, 第一个峰 (2647 cm⁻¹) 属于单层或双层石墨烯片, 第二峰 (2689 cm⁻¹) 和第三峰 (2722 cm⁻¹) 分别属于少层和多层石墨烯^[16], 说明所制备的石墨烯为多层石墨烯。

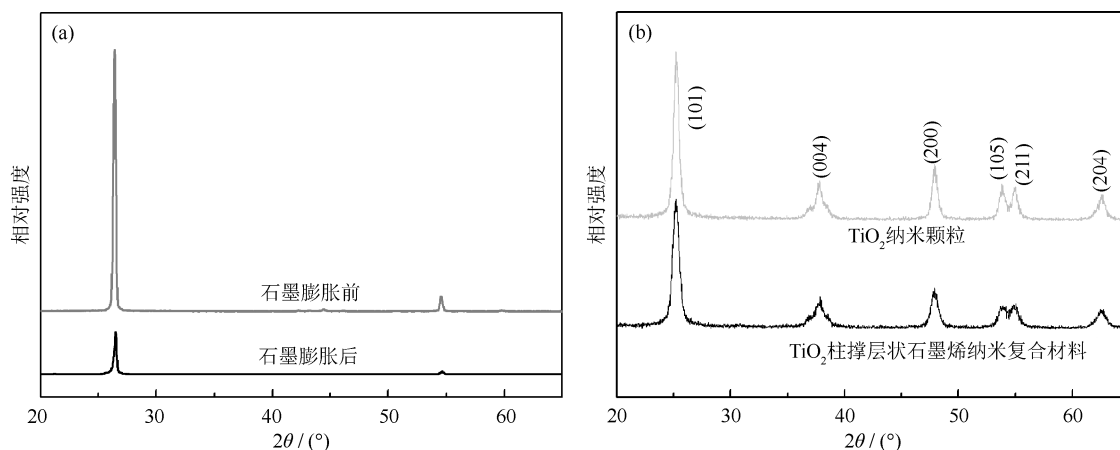


图 3 实验试样 X 射线衍射图谱: (a) 石墨膨胀前后; (b) TiO₂ 纳米颗粒及 TiO₂ 柱撑层状石墨烯纳米复合材料

Fig.3 XRD patterns of experimental samples: (a) graphite before and after expansion; (b) TiO₂ nanoparticles and TiO₂-graphene nanocomposites

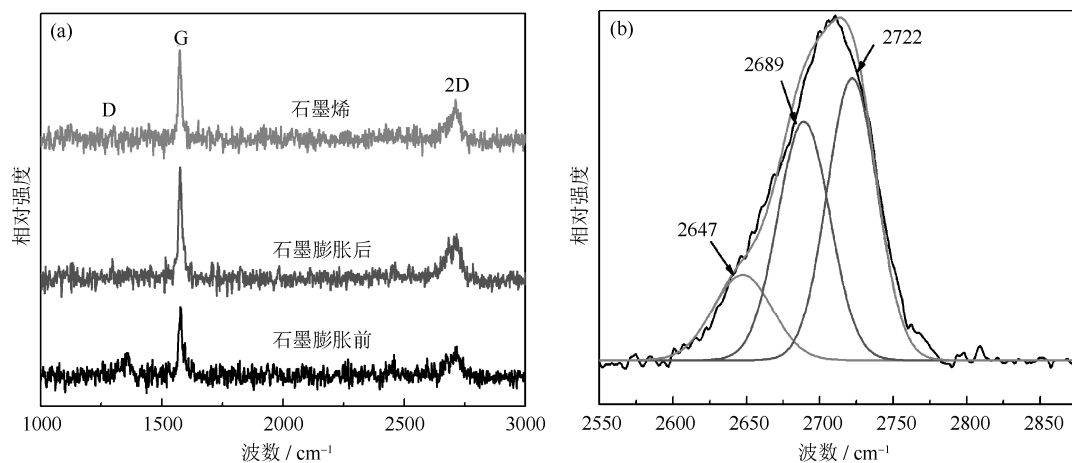


图 4 石墨膨胀前后及石墨烯的拉曼光谱 (a) 和石墨烯的 2D 峰拟合放大图 (b)

Fig.4 Raman spectra of graphite before and after expansion and graphene (a) and the enlarged fitting curve of 2D-band of exfoliation graphene product (b)

2.2.3 透射电子显微组织分析

图 5 为 TiO₂ 柱撑层状石墨烯纳米复合材料及 TiO₂ 纳米粒子的透射电子显微组织形貌, 由图可知, 与 TiO₂ 纳米颗粒相比, TiO₂ 柱撑层状石墨烯纳米复合材料中的石墨烯层间存在 TiO₂ 纳米颗粒, 且石墨烯层片由于 TiO₂ 的嵌入而发生形变, 因为在细胞粉碎机超声作用下, TiO₂ 前驱体分子被吸附在剥离的石墨烯层的外表面上来降低石墨烯层片的表面能, 并通过范德华力稳定地粘附到多层石墨烯的内层, 后经过水热反应, TiO₂ 前驱体分子发生原位水解生成 TiO₂ 纳米粒子, 而使石墨烯层发生了形变, 该柱撑结构有利于将 TiO₂ 纳米颗粒中的光生电子迅速转移来降低光生电子对的复合, 从而显著提高光催化效率。通过选择性区域电子衍射 (selected area electron diffraction, SAED) 直接获得 TiO₂ 柱撑层状

石墨烯纳米复合材料中存在锐钛矿型 TiO₂ 的清楚证据, 如图 5 (c) 所示。

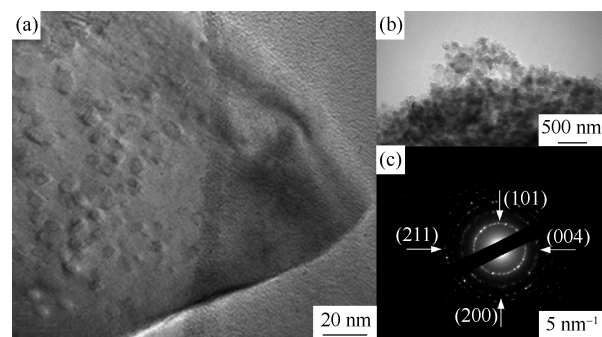


图 5 实验试样透射图: (a) TiO₂ 柱撑层状石墨烯纳米复合材料; (b) TiO₂ 纳米颗粒; (c) 选择性区域电子衍射图
Fig.5 TEM images of experimental samples: (a) TiO₂-graphene nanocomposites; (b) TiO₂ nanoparticles; (c) SADE pattern of TiO₂-graphene nanocomposites

2.2.4 紫外-可见漫反射光谱分析

图6比较了TiO₂柱撑层状石墨烯纳米复合材料和TiO₂纳米颗粒的紫外-可见漫反射光谱。可以通过Kubelka-Munk (K-M) 函数和Tauc图来估计禁带宽度, K-M函数如式(1)所示。

$$F_{K-M}(R) = (1-R)^2/2R \quad (1)$$

式中: R 是反射率。在Tauc图中, 分别以 E ($E = 1240/\lambda$, λ 为波长) 及 $[F_{K-M}(R) \cdot E]^{1/2}$ 为横纵坐标做曲线, 将曲线的直线部分外推至0, 所对应的 E 值即为禁带宽度。TiO₂柱撑层状石墨烯纳米复合材料和TiO₂纳米颗粒的吸收边界分别为411 nm和387 nm, 对应带隙分别为3.02 eV和3.2 eV。与TiO₂纳米颗粒相比, TiO₂柱撑层状石墨烯纳米复合材料吸收边界发生明显的红移现象, 且其禁带宽度略有降低, 其原因为石墨烯和TiO₂之间的强相互作用而形成Ti-O-C键^[12-13]。

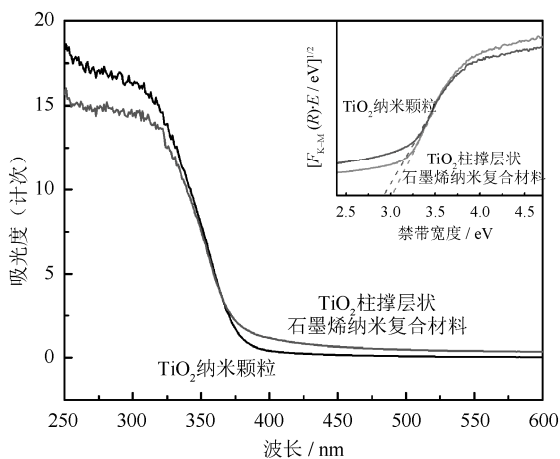


图6 TiO₂纳米颗粒及TiO₂柱撑层状石墨烯纳米复合材料的紫外-可见漫反射吸收光谱

Fig.6 UV-vis diffuse reflection spectra of TiO₂ nanoparticles and TiO₂-graphene nanocomposites

2.3 光催化性能测试

2.3.1 吸附性能测试

吸附性能是影响光催化性能的重要因素。图7表示光催化降解亚甲基蓝之前暗反应1 h后, TiO₂纳米颗粒、TiO₂柱撑层状石墨烯纳米复合材料以及空白对照组的吸附效率结果。与纯TiO₂纳米颗粒相比, TiO₂柱撑层状石墨烯纳米复合材料表现出较高的吸附能力, 其原因为石墨烯片作为TiO₂柱撑层状石墨烯纳米复合材料表面, 其大的比表面积对于亚甲基蓝具有良好的吸附能力。

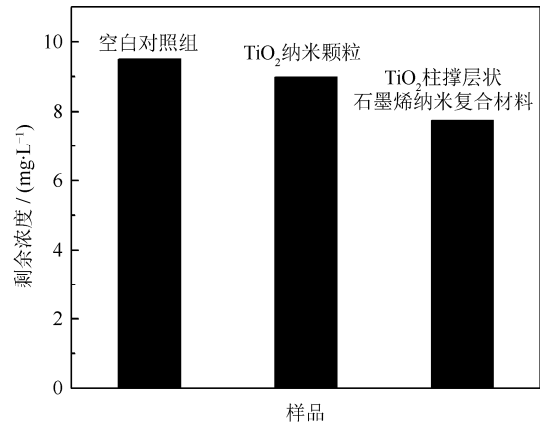


图7 催化剂对初始浓度为10 mg/L亚甲基蓝的吸附

Fig.7 Adsorbability of MB in the initial concentration of 10 mg/L by catalyst

2.3.2 光催化性能测试

光催化剂催化亚甲基蓝降解的动力学遵循Langmuir-Hinshelwood模型, 其公式如式(2)所示。
 $-\ln(C_t/C_0) = k \cdot t$ (2)
 式中: k 表示降解速率常数, C_0 和 C_t 分别表示初始浓度及经过时间 t 照射后的浓度。

图9(a)表示TiO₂纳米颗粒、TiO₂柱撑层状石墨烯纳米复合材料以及空白对照组在紫外灯照射下的光催化效率曲线。经过50 min的降解后, 在没有催化剂的情况下光催化50 min之后, 底物浓度变化不大, 说明后续光催化剂性能测试中光照下底物降解反应归因于催化剂的光催化作用, 并且底物的自降解反应或者热解反应可以忽略^[17]。同时还可以看出, 在经过50 min的照射后, 95%的亚甲基蓝分子在TiO₂柱撑层状石墨烯纳米复合材料上被降解, 远高于TiO₂纳米颗粒的65%。

图9(b)表示TiO₂纳米颗粒、TiO₂柱撑层状石墨烯纳米复合材料以及空白对照组的 $\ln(C_t/C_0)$ 和照射时间之间的关系, TiO₂柱撑层状石墨烯纳米复合材料远大于TiO₂纳米颗粒。出现上述现象的原因为, 在复合材料中, 层间TiO₂纳米粒子受光照激发而发生电子跃迁至导带, 在价带产生空穴, 而石墨烯可以迅速将电子转移至复合材料表面, 相对于纯的TiO₂纳米颗粒, 在一定程度上抑制了光生电子-空穴的复合, 而光生电子和光生空穴都有益于光催化反应降解亚甲基蓝分子; 同时由于石墨烯对亚甲基蓝的强的吸附作用, 可以显著增大光生电子与亚甲基蓝的接触与相互作用能力, 从而显著增强光催化降解亚甲基蓝的能力。

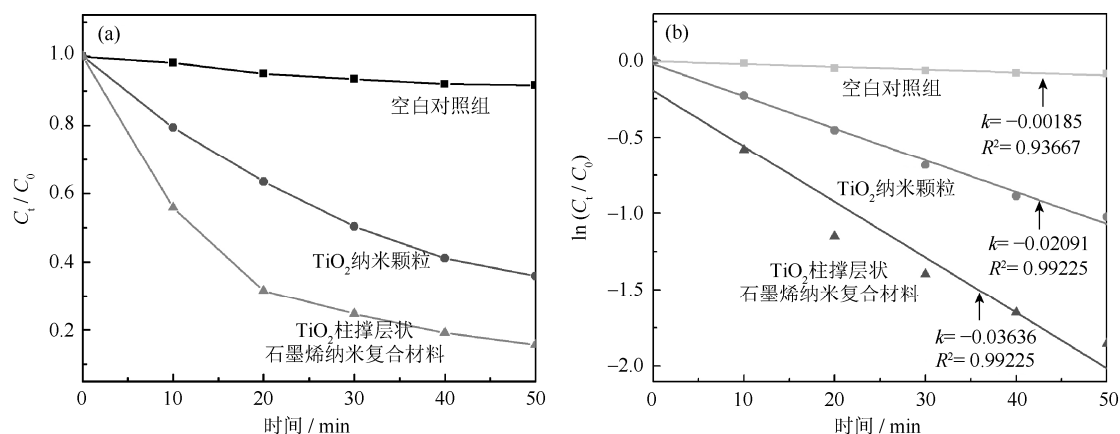


图8 不同光催化剂在紫外光下的降解效率 (a) 和亚甲基蓝的降解效率与照射时间之间的关系 (b)

Fig.8 Photocatalytic degradation of MB by UV light irradiation (a) and the relationship between MB degradation efficiency and irradiation time (b)

2.3.3 回收循环测试

对具有优异性能的TiO₂柱撑层状石墨烯纳米复合材料进行三次循环实验来评价光催化剂的性能稳定性和工业应用前景,结果如图10所示。经过三次循环实验发现其催化效率并未发生显著降低,说明了所制备的光催化材料具有良好的稳定性。

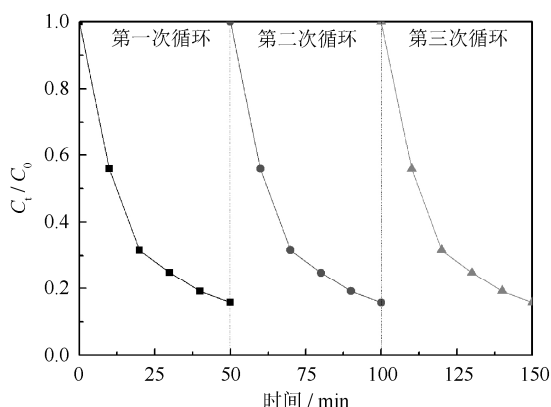


图9 TiO₂柱撑层状石墨烯纳米复合材料的稳定性实验

Fig.9 Stability of TiO₂-graphene nanocomposites

3 结论

(1) 通过使用钛酸四丁酯和石墨作为前驱体,采用水热法成功制备了TiO₂柱撑层状石墨烯纳米。

(2) 与TiO₂纳米颗粒相比,TiO₂柱撑层状石墨烯纳米复合材料增加了光吸收能力,在紫外光照射下对亚甲基蓝的降解有高的光催化活性。

(3) 利用物理化学性质相结合方法制备出一种新的TiO₂-石墨烯复合材料,提供了一种新的有效的制备光催化剂的方法。

参考文献

- [1] Song Y, Chen Y, Liu W W, et al. Microscopic mechanical properties of titanium composites containing multi-layer graphene nanofillers. *Mater Des*, 2016, 109(5): 256
- [2] Qiu B C, Xing M Y, Zhang J L. Mesoporous TiO₂ nanocrystals grown *in situ* on graphene aerogels for high photocatalysis and lithium-ion batteries. *J Am Chem Soc*, 2014, 136(16): 5852
- [3] Ngho Y S, Nawi M A. Fabrication and properties of an immobilized P25TiO₂-montmorillonite bilayer system for the synergistic photocatalytic-adsorption removal of methylene blue. *Mater Res Bull*, 2016, 76: 8
- [4] Djellabi R, Ghorab M F, Cerrato G, et al. Photoactive TiO₂-montmorillonite composite for degradation of organic dyes in water. *J Photochem Photobiol A*, 2014, 295(1): 57
- [5] Nakata K, Fujishima A. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *J Photochem Photobiol C*, 2012, 13(3): 169
- [6] Zhang Y X, Zhou Z, Chen T, et al. Graphene TiO₂ nanocomposites with high photocatalytic activity for the degradation of sodium pentachlorophenol. *J Environ Sci*, 2014, 26(10): 2114
- [7] Zhang G K, Ding X M, He F S, et al. Low-temperature synthesis and photocatalytic activity of TiO₂ pillared montmorillonite. *Langmuir*, 2008, 24(3): 1026
- [8] Zhang Y H, Tang Z R, Fu X Z, et al. TiO₂-graphene nanocomposites for gas-phase photocatalytic degradation of volatile aromatic pollutant: is TiO₂-graphene truly different from other TiO₂-carbon composite materials? *ACS Nano*, 2010, 4(12): 7303

- [9] Zhang Z Y, Xiao F, Guo Y L, et al. One-pot self-assembled three-dimensional TiO₂-graphene hydrogel with improved adsorption capacities and photocatalytic and electrochemical activities. *ACS Nano*, 2013, 5(6): 2227
- [10] Zhao F H, Dong B H, Gao R J, et al. A three-dimensional graphene-TiO₂ nanotube nanocomposite with exceptional photocatalytic activity for dye degradation. *Appl Surf Sci*, 2015, 351(1): 303
- [11] Pian X T, Lin B Z, Chen Y L, et al. Pillared nanocomposite TiO₂/Bi-doped hexaniobate with visible-light photocatalytic activity. *J Phys Chem C*, 2011, 115(14): 6531
- [12] Fan X R, Lin B Z, Liu H, et al. Remarkable promotion of photocatalytic hydrogen evolution from water on TiO₂-pillared titanoniobate. *Int J Hydrogen Energy*, 2013, 38(2): 832
- [13] Xiao P. *The Preparation of Graphene by Chemical Intercalating Method and Its Application in Supercapacitors* [Dissertation]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2014
- (肖鹏. 石墨烯的化学插层法制备及其在超级电容器中的应用[学位论文]. 兰州: 兰州理工大学, 2014)
- [14] An Q E, Wu J S, Wang J S. Chemical synthesis of Nb₂O₅ nanorods and their photocatalytic performance. *Powder Metall Technol*, 2014, 32(1): 7
- (安其尔, 吴俊书, 王金淑. 五氧化二铌纳米棒合成及其光催化性能. 粉末冶金技术, 2014, 32(1): 7)
- [15] Zu C X, Li L J, Qie L, et al. Expandable-graphite-derived graphene for next-generation battery chemistries. *J Power Source*, 2015, 284(15): 60
- [16] Zhou K Q, Shi Y Q, Jiang S H, et al. A facile liquid phase exfoliation method to prepare graphene sheets with different sizes expandable graphite. *Mater Res Bull*, 2013, 48(9): 2985
- [17] Mao S, Bao R, Yi J H, et al. Preparation and photocatalytic properties of Ag/AgCl composite powders. *Powder Metall Technol*, 2017, 35(2): 136
- (毛帅, 鲍瑞, 易健宏, 等. Ag/AgCl 复合粉末的制备及光催化性能研究. 粉末冶金技术, 2017, 35(2): 136)