

Ti-DBS-LDHs as a Photocatalyst under Simulated Solar Radiation for Removal of Malachite Green

Chunxia Chen^{1,2*}, Qi Qiao¹, Tao Guo¹, Zhan'ao Lv¹, Bin Li¹

¹College of Science, Northeast Forestry University, Harbin

²Post-Doctoral Mobile Research Station of Forestry Engineering, Northeast Forestry University, Harbin

Email: *ccx1759@163.com

Received: Dec. 28th, 2011; revised: Jan. 14th, 2012; accepted: Jan. 27th, 2012

Abstract: Ti-DBS-LDHs were fleetly prepared by the technology of the microwave-crystallization and low saturated state of coprecipitation. The purposed samples were characterized by XRD and SEM. The results show that the synthesized Ti-DBS-LDHs with the slice layer have the structure of LDHs, indicating their preparations are successful under microwave irradiation. Ti-DBS-LDHs was then applied to the decolorization of malachite green (MG). The effects of Ti/Mg molar ratio, MG concentration, catalyst dosage, dye type and circle life on the decolorization were investigated. It is shown the percentage of decolorization can reach 100% under the optimum conditions. In addition, Ti-DBS-LDHs was reusable, the average decolorization percentage of 89.37% could be obtained, the decolorization performance was stable after 3 times usage without significant loss of its decolorization activity. Therefore, Ti-DBS-LDHs is a novel and efficient photocatalyst for the decolorization of MG.

Keywords: Layered Double Hydroxides (LDHs); Dodecyl Benzene Sulfonate (DBS); Malachite Green (MG); Microwave Irradiation; Photocatalyst

Ti-DBS-LDHs 光催化除去印染污水中的孔雀石绿

陈春霞^{1,2*}, 乔 洪¹, 郭 涛¹, 吕占傲¹, 李 斌¹

¹东北林业大学理学院, 哈尔滨

²东北林业大学林业工程博士后流动站, 哈尔滨

Email: *ccx1759@163.com

收稿日期: 2011 年 12 月 28 日; 修回日期: 2012 年 1 月 14 日; 录用日期: 2012 年 1 月 27 日

摘 要: 本文采用低饱和态共沉淀法, 辅助微波手段, 快速制备了具有膜片结构的十二烷基苯磺酸钠(DBS)改性的含钛层状双氢氧化物(Ti-DBS-LDHs), 并将其用于孔雀石绿(MG)的废水处理中, 光催化条件下, 考察了 MG 的初始浓度、Ti-DBS-LDHs 催化剂投加量、催化剂重复利用等一系列影响因素, 探索了最佳工艺。在 MG 的浓度 50 mg·L⁻¹、催化剂的用量是 200 mg·L⁻¹、150 W 的灯照射 1 个小时的条件下, MG 可达到完全脱色。并且 Ti-DBS-LDHs 可重复利用, 重复使用 3 次, 其平均脱色率为 89.37%。

关键词: LDHs; 微波晶化; DBS; 孔雀石绿; 光催化

1. 引言

孔雀石绿、亚甲基蓝和甲基紫是常见的染色剂, 广泛用于羊毛、麻织品、真丝、造纸、食品、皮革等

领域, 对人体之危害如呕吐、心脏、皮肤等, 直接排放会造成环境污染。其中, 孔雀石绿(Malachite green, 简称为 MG)是一种带有金属光泽的绿色结晶体, 属三苯甲烷类染料^[1]。由于“孔雀石绿”中的化学功能团三苯甲烷具有高毒、高残留及“三致”(致畸、致癌、

*通讯作者。

致突变)作用, MG 进入人体后,可引起肝、肾、心脏、脾、皮肤、眼睛、肺等多器官质变,是难降解的有机物,残留在水体中会产生较大的污染,已被许多国家列为不得检出的禁用物质^[2,3],因此 MG 的废水处理是特别值得关注的课题。吸附是常用的处理废水的方法之一,常用的吸附剂有活性炭^[4,5]、泥炭块^[6,7]、甲壳素^[8]、硅土^[9]等,它们对不同染料废水的脱色都能取得一定的效果。但是吸附仅仅是把有害物质从一个物体转移到另一个物体,并没有从根本上除去污染物。光催化方法以其无二次污染,相对于常用的物理方法和生物方法,光催化降解技术以其广谱适用性和对有毒有机物的敏感性,为有机染料废水处理提供了一条新的、有工业化实际应用价值的途径^[10-17]。近几年利用光催化降解有机污染物引起了广泛关注,光催化能有效地降解烃类、卤化物、染料、农药、酚类等有机物,最终矿化为 CO₂、H₂O 和有机物中所带的无机离子^[18]。采用无机纳米材料处理染料废水的研究受到了极大的关注。

层状双氢氧化物(LDHs)由于这类化合物具有层状微孔结构,其层板上的 Mg²⁺、Al³⁺离子可被光催化活性体阳离子同晶(如钛、钡、锌等)取代,其层间距可通过插入不同尺寸大小的阴离子基团来加以调控,从而可以制备出具有特殊光催化性能的材料^[19-21]。目前,一些开拓性的文献^[22-27]以层状双氢氧化物(LDHs)或其氧化物(LDO)作为光催化剂降解废水中的污染物,得到一些令人鼓舞的结果,然而这些 LDHs 的制备过程复杂,光催化活性有待进一步提高。LDHs 是一种具有层状结构的无机材料,而处理的染料剂是有机化合物,无机有机很难相容,为了增加催化剂与处理对象的相容性,采用表面活性剂改性 LDHs,即可增加 LDHs 的层间距,增加催化剂的吸附容量,也可以增加与印染剂的接触面积,从而提高催化剂对有机物的处理效果。又因钛是很好的光催化活性体,为了提高 LDHs 的疏水性能增加 LDHs 对印染剂的光催化性能,在活性中心钛的光催化作用下,其染料分子上发色官能团被破坏,从而达到快速脱色。因此本文采用低饱和态共沉淀法,辅助微波手段快速制备了表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(DBS)修饰的 LDHs,并根据 LDHs 的可设计性,部分同晶取代了镁离子添加了钛,制备 DBS 修饰的含钛 LDHs 即 Ti-DBS-LDHs,并将其对 MG 进行光催化降解,通过 MG 初始浓度、Ti/Mg 摩尔比、

催化剂投加量以及 Ti-DBS-LDHs 循环寿命等系列影响因素,探索最佳工艺,以利于实际工业应用。

2. 实验部分

2.1. Ti-DBS-LDHs 的制备

按一定比例量取 1 mol·L⁻¹的 Mg(NO₃)₂、Ti(SO₄)₂、Al(NO₃)₃ 溶液组成混盐溶液(其中 Ti/Mg 的摩尔比从 1/7~1/1; (Ti + Mg)/Al 摩尔比为 4),另取 1.0 mol·L⁻¹ NaOH 和饱和十二烷基苯磺酸钠(DBS)的混合碱溶液。以 80℃ 的温度,剧烈搅拌下两种溶液按一定的流速同时慢慢滴入恒温水浴的圆底三口烧瓶中,控制反应溶液的 pH 为 8,1 h 滴加完成,继续反应 1 h,在 70℃ 下微波晶化 10 min,然后离心洗涤至中性,烘箱中干燥,制得不同 Ti/Mg 摩尔比的 Ti-DBS-LDHs。样品的晶体结构采用日本理学生产的 D/MAX 2200VPC 型 X 射线衍射仪测试;样品的形貌用 FEI-sirion 型扫描电子显微镜进行测试。

2.2. MG 光催化处理

分别称取一定质量(10~50 mg)的 Ti-DBS-LDHs 于 100 mL 烧杯中,再加入一定浓度(10~72 mg·L⁻¹)的 MG 溶液,于多头磁力搅拌仪上,70℃ 的温度,一定的搅拌速度下,光源是中国生产的 LZG 型(220~240 V)舞台灯,采用 CASON 佳信仪器 LX-1010B 的数字式照度计测量光强,光照 1 h 后,离心分离,然后取其上清液在紫外-可见分光光度计中测定吸光度,根据 Lambert-Beer 定律可知,在一定范围内,染料的浓度与其在最大吸收波长的吸光度值呈正比的关系,即可得到标准曲线,然后计算得相应条件下 MG 溶液浓度,从而可得 MG 的脱色率。孔雀石绿脱色率(Decoloration rate/%)的计算公式如下式,其中 C₀ 为 MG 的初始浓度, C 为 MG 光照后的浓度, MG 的最大吸收波长为 617 nm。

$$D\% = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\%$$

3. 结果与讨论

3.1. Ti-DBS-LDHs 的表征

图 1 是 Ti-DBS-LDHs(Ti/Mg 摩尔比为 1/5)的 XRD

图谱,从 XRD 图中可以看出,在 $2\theta = 11.4^\circ$ 、 22.9° 、 34.8° 、 60.8° 附近处出现 LDHs 的(003)、(006)、(009)、(110)面的特征峰,位置与标准 LDHs 基本一致,XRD 图都没有表现出 $Mg(OH)_2$ 和 $Al(OH)_3$ 等的衍射杂质峰,这说明通过低饱和态共沉淀方法能够成功制备出晶形好,结构较规整的 Ti-DBS-LDHs。

从图 2Ti-DBS-LDHs 的 SEM 照片可以看出,有膜片的出现,这可能是因为 DBS 插层反应时其离子较大导致 LDHs 发生膨胀,层间距随着 DBS 离子逐渐进入逐渐增大,当层间距增大到层间的相互作用力完全消失,LDHs 就以单片层的形式呈现出来,然后以单片层为构筑单元在存在氢氧根的 DBS 饱和溶液中自组装成薄膜 Ti-DBS-LDHs。

3.2. Ti-DBS-LDHs 对不同印染剂脱色性能的考察

在相同的水处理条件下:催化剂的用量是 $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,用 150 W 的 LZG 型(220 V)舞台灯光照一个小时,考察了 Ti-DBS-LDHs(Ti/Mg 摩尔比为 1/5)对染料的初始浓度为 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的孔雀石绿、亚甲基蓝和甲基紫的脱色性能的影响,其结果见表 1。从表中可以看出 Ti-DBS-LDHs 对孔雀石绿的脱色效果最好,几乎完全脱色,甲基紫的脱色效果最差,达到 71.00%,因此在下面的实验中以孔雀石绿探讨其它的实验参数。

3.3. Ti 含量对 MG 的光催化性能的影响

在其它条件相同的条件下,即 MG 的浓度 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、催化剂的用量是 $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、150 W 的灯照射 1 个小时后测量脱色率,考察了 Ti 含量对 MG 的光催化性能的影响。从表 2 可知,当 Ti/Mg 摩尔比为 0,即纯 LDHs 时,光照 1 小时对 MG 的降解率只有 80.73%。当 Ti/Mg 摩尔比为 1/7 时,脱色率达到 96.88%,随着钛含量的增加,MG 的脱色率先增加后减小。当 Ti/Mg 摩尔比增加为 1/5 时,催化剂的活性最佳,脱色率为 99.42%。这可能是因为随着 Ti 含量的增加,Ti 具有很强的接受电子能力,降低了空穴-电子对的复合,提高光催化效率。但 Ti 的固载量过大的话,这时活性成分过多,出现活性成分的部分重叠,降低了有效的活性点,因此造成了光催化性能的相应减弱。因此,以下的光催化反应所用的 Ti-DBS-LDHs 催化剂均用 4 号样品。

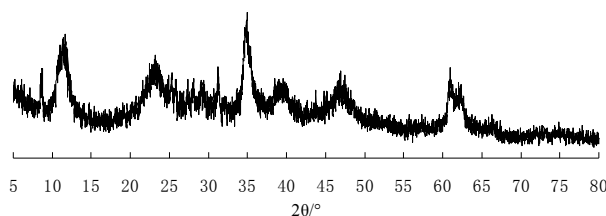


Figure 1. XRD patterns of Ti-DBS-LDHs
图 1. Ti-DBS-LDHs 的 XRD 图谱

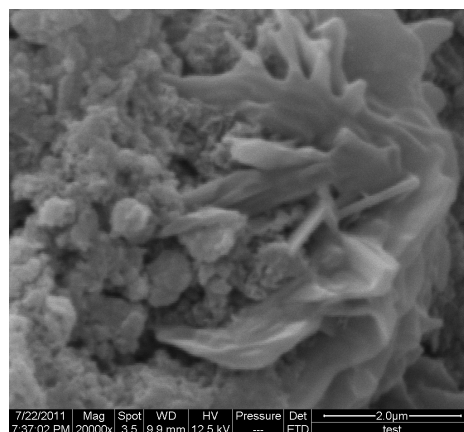


Figure 2. SEM images of Ti-DBS-LDHs
图 2. Ti-DBS-LDHs 的 SEM 照片

Table 1. Comparison of catalytic properties of Ti-DBS-LDHs for three dyes

表 1. Ti-DBS-LDHs 对不同印染剂脱色性能的考察

Dye type	Malachite green	Methylene blue	Methyl violet
Decoloration rate/%	99.17	73.40	71.00

Table 2. Influence of Ti/Mg mole ratio on Ti-DBS-LDHs photocatalytic performance for MG

表 2. Ti/Mg 摩尔比对 MG 的光催化性能的影响

No.	Ti/Mg mole ratio	Decoloration rate/%
1	0	80.73
2	1/7	96.88
3	1/6	98.92
4	1/5	99.42
5	1/4	98.37
6	1/3	99.20
7	1/2	99.11
8	1/1	94.02

3.4. 催化剂用量对 MG 脱色率的影响

在反应器中分别加入 100、200、300、400 和 500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的催化剂,研究催化剂用量对 MG 脱色率的影响,其结果如图 3 所示。由图 3 可知,催化剂浓度

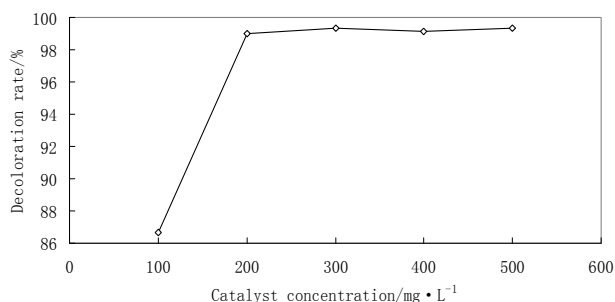


Figure 3. Effect of catalyst loading on the MG photodecolorization
图 3. 催化剂的用量对 MG 脱色的影响

较低时, 随着催化剂量增加, D 值增大的较快, 催化剂的投加量为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 此时的 D 值为 98.98%。随着催化剂投加量的增加对 MG 的降解率也增加, 这是因为催化剂量越多, 其捕捉到的光子越多, 就能形成更多的光致空穴 - 电子对, 加快反应速率; 但是当催化剂用量增加到一定程度时, 降解率趋于平缓, 当催化剂的投加量为 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 此时的 D 值达到最大 99.33%, 虽比 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时有所增加, 但增加比较缓慢, D 值仅增加了 0.45%, 故从性能上说, 催化剂的最佳投加量为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

3.5. MG 的初始浓度的影响

目标污染物 MG 的初始浓度对光催化降解率来说是一个重要的影响因素, 考察了相同浓度的 Ti-DBS-LDHs 对 $10 \sim 72 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 不同浓度的 MG 溶液的脱色性能, 其结果如图 4 所示。由图可见, 随着初始浓度的增加, MG 的脱色率先增加, 当 MG 的浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 脱色率达到最大, 而后下降缓慢。这可能是因为吸附容量和吸附速率是吸附性能的两个表现, 在其它条件相同, 脱色剂质量保持不变, 初始浓度增加, 吸附速率可能增加了, 在相同的时间内吸附的物质增多, 使得催化剂表面参与染料平衡的活性

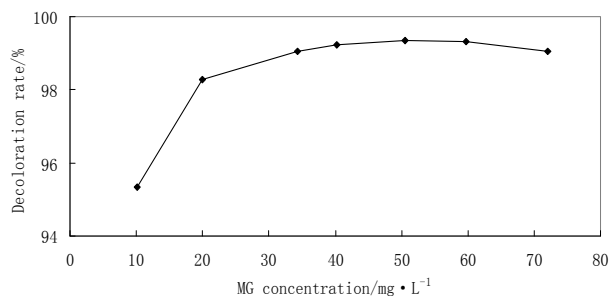


Figure 4. Effect of initial concentration of MG on decolorization
图 4. MG 浓度对脱色率的影响

基点增加, 在 MG 的浓度 $10 \sim 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的浓度下, Ti-DBS-LDHs 的吸附容量增加, 故此时吸附率增大, 而 MG 的浓度从 $50 \sim 72 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 吸附剂 Ti-DBS-LDHs 和吸附质 MG 的比率达到临界值, 使得 Ti-DBS-LDHs 的脱色率减少。而且染料浓度过大引起色度增大, 导致光源产生的紫外光的穿透溶液的能力减弱, 减少了对紫外光的有效利用, 因此, 可导致光催化降解率降低。

3.6. Ti-DBS-LDHs 的使用寿命

催化剂的循环使用寿命是催化剂的重要性质之一。在相同的条件下, 即 MG 的浓度 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、催化剂的用量是 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、150 W 的灯照射 1 个小时后测量脱色率, 考察了 Ti-DBS-LDHs 对 MG 的使用寿命, 在每次脱色结束后, 将反应液离心分离, 回收使用过的脱色剂, 充分干燥后, 再重复使用。由于每次回收的脱色剂都会有损失, 故每次重复使用前, 都要对脱色剂进行准确称量, 以确保每次测定反应液中固液质量浓度比均为一样的, 以排除回收损失对活性测定的影响。在同样条件下如此反复实验, 考察 Ti-DBS-LDHs 使用寿命, 其结果见表 3。可以看出重复使用 3 次, 第一次使用时, MG 几乎完全脱色, 第二次使用 92.22%, 第三次 75.89%, 其平均脱色率为 89.37%, 表现出 Ti-DBS-LDHs 优异的脱色稳定性。

影响 LDHs 稳定性的因素很多, 而本文中最主要的原因是 LDHs 具有结构记忆效应, 即 LDHs 受热分解, 但在一定的环境下发生可使之恢复到层状结构的状态, 也就是可以经一定物理化学变化逆向恢复原有结构的能力, 但须注意的是, 记忆效应与热分解的温度有关, 当温度过高时, 一般超过 500°C , 分解产物无法恢复至 LDHs 的层状结构。同时, 此种恢复不是百分之百的恢复, 且在恢复过程中, 可能改变其层间的阴离子种类, 这与所处的环境有关。本文中的反应温度较温和 (70°C), 即使 LDHs 在反应的过程发生变形, 但经过染料剂的水溶液, 也会进行结构的重建, 使得保持原有的特殊层状结构, 结构决定性质, 因此,

Table 3. Cycle lifetime of Ti-DBS-LDHs in decolorization of MG
表 3. Ti-DBS-LDHs 的使用寿命

Cycle index	1	2	3
Decoloration rate/%	99.69	92.22	75.89

催化剂能够循环使用且保持较高的脱色率。

4. 结论

采用低饱和态共沉淀方法, 辅助微波手段, 在反应溶液 pH = 8, 反应温度 80°C, 微波晶化时间为 10 min 的条件下, 以剥离再组装技术快速制备了具有层状结构的膜材料 Ti-DBS-LDHs。考察了 Ti-DBS-LDHs 对孔雀石绿、亚甲基蓝和甲基紫的脱色性能, 其结果表明在相同条件下, Ti-DBS-LDHs 对 MG 的光催化性能最好。并考察了 MG 初始浓度、Ti/Mg 摩尔比、催化剂投加量等条件下的 Ti-DBS-LDHs 光催化性能, 且探讨了 Ti-DBS-LDHs 循环寿命, 优化了 Ti-DBS-LDHs 对 MG 的光催化性能。以 $n_{\text{Ti}^{4+}} : n_{\text{Mg}^{2+}} = 1:5$, 在 150 W 的光照强度下, 光照 1 个小时, 催化剂的用量是 200 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 对 MG 的浓度 50 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液几乎完全脱色, 并具有良好的循环寿命。因此对于污水中的 MG 染料, Ti-DBS-LDHs 是一种环境友好型的高效光催化剂, 具有很大的潜在研究价值。

5. 致谢

感谢中国博士后科学基金(20100480955), 中央高校基本科研业务费专项资金项目(DL11CB06)以及黑龙江省自然科学基金项目(B201014)对本文的资助。

参考文献 (References)

- [1] Y. G. Liu, Y. Ohko, R. Q. Zhang, et al. Degradation of malachite green on Pd/WO₃ photocatalysts under simulated solar light. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 184(103): 386-391.
- [2] S. Srivastava, R. Sinha and D. Roy. Toxicological effects of malachite green. *Aquatic Toxicology*, 2004, 66(3): 319-329.
- [3] B. H. Hameed, T. W. Lee. Degradation of malachite green in aqueous solution by Fenton process. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 164(2-3): 468-472.
- [4] K. V. K. Rao. Inhibition of DNA synthesis in primary rat hepatocyte cultures by malachite green: A new liver tumors promoter. *Toxicology Letters*, 1995, 81(2-3): 107-113.
- [5] L.G. Rushing, E. B. Hansen. Confirmation of malachite green, crystal violet and their leuco analogs in catfish and trout tissue by high-performance liquid chromatography utilizing electrochemistry with ultraviolet-visible diode array detection and fluorescence detection. *Journal of Chromatography*, 1997, 700: 223-231.
- [6] Y. S. Ho, G. McKay. Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chemical Engineering Journal*, 1998, 70(2): 115-124.
- [7] K. R. Ramakrishna, T. Viraraghavan. Dye removal using low cost adsorbents. *Water Science Technology*, 1997, 36(2): 189-196.
- [8] G. McKay, H. S. Blair and J. R. Gardner. Rate studies for the adsorption of dyestuffs on chitin. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1983, 95(1): 108-119.
- [9] G. McKay. Analytical solution using a pore diffusion model for a pseudo irreversible isotherm for the adsorption of basic dye on silica. *AIChE Journal*, 1984, 30: 692-697.
- [10] M. Farooq, I. A. Raja and A. Pervez. Photocatalytic degradation of TCE in water using TiO₂ catalyst. *Solar Energy*, 2009, 83(9): 1527-1533.
- [11] A. A. Ismail. Single-step synthesis of a highly active photocatalyst for oxidation of trichloroethylene. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 85(1): 33-39.
- [12] M. M. Joshi, N. K. Labhsetwar, P. A. Mangrulkar, et al. Visible light induced photoreduction of methyl orange by N-doped mesoporous titania. *Applied Catalysis A: General*, 2009, 357(1): 26-33.
- [13] Y. M. Ju, S. G. Yang, Y. C. Ding, et al. Visible light induced photoreduction of methyl orange by N-doped mesoporous titania. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2008, 112(37): 11172-11177.
- [14] S. K. Mohapatra, N. Kondamudi, S. Banerjee, et al. Functionalization of self-organized TiO₂ nanotubes with Pd nanoparticles for photocatalytic decomposition of dyes under solar light illumination. *Langmuir*, 2008, 24(19): 11276-11281.
- [15] S. K. Pardeshi, A. B. Patil. A simple route for photocatalytic degradation of phenol in aqueous zinc oxide suspension using solar energy. *Solar Energy*, 2008, 82(8): 700-705.
- [16] H. Tian, J. F. Ma, K. Li, et al. Photocatalytic degradation of methyl orange with W-doped TiO₂ synthesized by a hydrothermal method. *Materials Chemistry and Physics*, 2008, 112(1): 47-51.
- [17] A. Watcharenwong, W. Chanmanee, N. R. de Tacconi, et al. Anodic growth of nanoporous WO₃ films: Morphology, photoelectrochemical response and photocatalytic activity for methylene blue and hexavalent chrome conversion. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2008, 612(1): 112-120.
- [18] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Y. Choi, et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical Reviews*, 1995, 95(1): 69-96.
- [19] F. Cavani, F. Trifiro and A. Vaccari. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catalysis Today*, 1991, 11(2): 173-301.
- [20] C. X. Chen, C. H. Xu, L. R. Feng, et al. Effect of rare earth doping on the catalytic activity of copper-containing hydrotalcites in phenol hydroxylation. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2005, 347(14): 1848-1854.
- [21] A. Vaccari. Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays. *Catalysis Today*, 1998, 41(1-3): 53-71.
- [22] Y. F. Zhao, M. Wei, J. Lu, et al. Biotemplated hierarchical nanostructure of layered double hydroxides with improved photocatalysis performance. *ACS Nano*, 2009, 3(12): 4009-4016.
- [23] Y. Zhi, Y. Li, Q. Zhang, et al. ZnO nanoparticles immobilized on flaky layered double hydroxides as photocatalysts with enhanced adsorptivity for removal of acid red G. *Langmuir*, 2010, 26(19): 15546-15553.
- [24] S. Huang, H. Peng, W. W. Tjiu, et al. Assembling exfoliated layered double hydroxide (LDH) nanosheet/carbon nanotube (CNT) hybrids via electrostatic force and fabricating nylon nanocomposites. *Journal of Physical Chemistry B*, 2010, 114(50): 16766-16772.
- [25] J. S. Valente, F. Tzompantzi and J. Prince. Highly efficient photocatalytic elimination of phenol and chlorinated phenols by CeO₂/MgAl layered double hydroxides. *Applied Catalysis B*, 2011, 102(1-2): 276-285.
- [26] S. C. Gomes, Y. Bouizi, V. Fornés, et al. Layered double hydroxides as highly efficient photocatalysts for visible light oxygen generation from water. *Journal of American Chemical Society*, 2009, 131(38): 13833-13839.
- [27] Y. F. Zhao, S. He, M. Wei, et al. Hierarchical films of layered double hydroxides by using a sol-gel process and their high adaptability in water treatment. *Chemical Community*, 2010, 46: 3031-3033.