

含 Sn 水滑石可见光催化降解对氯苯酚的研究

邵蒙蒙, 蒋军辉, 夏盛杰, 倪哲明, 刘凤仙

(浙江工业大学 化学工程学院, 杭州 310014)

摘要: 利用水滑石的优良结构特性, 将具有光催化活性的 Sn 引入水滑石中得到光催化性能较高的含 Sn 水滑石材料, 通过 X 射线粉末衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、紫外可见漫反射图谱 (UV-Vis DRS)和比表面积测量(BET)技术对样品的晶相、分子结构、光学性能和比表面积进行分析表征。以可见光催化降解对氯苯酚(4-CP)为模型, 研究所合成样品的光催化活性。结果表明: 在可见光照射下, 水滑石骨架结构中含 Sn 的锌锡水滑石表现出更高的光催化活性, 对 4-CP 的降解率达到 92.4%(去除量 34.6 mg/g)。并利用气相色谱(GC)和密度泛函理论(DFT)对 4-CP 的降解中间产物和反应路径进行了推测, 发现光催化过程中的主要中间产物为对苯二酚和 4-氯邻苯二酚。

关键词: 含 Sn 水滑石; 光催化; 对氯苯酚; 降解

中图分类号: O614 文献标识码: A

Visible-light Photocatalytic Degradation Effect of Sn-Contained Layered Double Hydroxides on 4-Chlorophenol

SHAO Meng-Meng, JIANG Jun-Hui, XIA Sheng-Jie, NI Zhe-Ming, LIU Feng-Xian

(College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: With excellent structural characteristics of layered double hydroxides (LDHs), the high photocatalytic properties of Sn-contained LDHs were synthesized by introducing Sn with photocatalytic activity into the brucite type layers. The obtained LDHs solids were characterized by powder X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectrometer (FTIR), ultraviolet visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS) and Brunauer Emmett Teller (BET) surface area analysis, confirming the crystalline phase, molecular structure, photoresponsive properties and specific surface area. Their photocatalytic activities were evaluated by degradation of 4-chlorophenol (4-CP) under visible light. The results showed that ZnSn-LDHs with skeleton structure containing Sn displayed the best decomposition efficiency of 4-CP (about 92.4% removal efficiency, 34.6 mg/g removal amount) under visible light irradiation. In addition, based on the results from gas chromatography (GC) and periodic density functional theory (DFT) analysis, the photocatalytic degradation mechanism and reaction pathway of 4-CP were investigated in detail. The data presented in this study implied that the main decomposition intermediates of 4-CP were hydroquinone and 4-chloropyrocatechol.

Key words: Sn-contained layered double hydroxides; photocatalysis; 4-chlorophenol; degradation

对氯苯酚(4-Chlorophenol, 简写 4-CP)是一种重要的化工原料, 每年约有 1.2 万吨的 4-CP 用于染

收稿日期: 2015-05-14; 收到修改稿日期: 2015-07-30

基金项目: 浙江省自然科学基金(LQ15B030002)

Natural Science Foundation of Zhejiang Province (LQ15B030002)

作者简介: 邵蒙蒙(1991-), 女, 硕士研究生. E-mail: shaommzjut@163.com

通讯作者: 倪哲明, 教授. E-mail: jchx@zjut.edu.cn

料、医药和农药等领域。但是含 4-CP 的废水毒性大且难以降解,对环境容易造成污染^[1-2]。光催化技术具有效率高、污染少和价格低廉等优势,在废水处理方面越来越受到人们的关注^[3]。目前,光催化剂在紫外光下降解 4-CP 可达到 60 mg/g 的处理量,而在可见光下的降解处理量仅为 20 mg/g 左右,但紫外光仅占太阳光的 5%,这在一定程度上限制了光催化材料的实际应用^[4-5]。因此,提高催化剂的可见光响应具有重要的研究意义。 SnO_2 作为一种宽带隙的 n 型半导体,具有稳定性好、比表面积大和感光性高等优点,在光催化领域受到广泛研究^[6]。然而 SnO_2 的带隙较宽,使得光响应区域主要集中在紫外光区,并且紫外光下激发的光生电子-空穴复合率高,影响了其在多相光催化中的应用^[7-8]。 ZnO 的良好光电性能使其在光催化剂、传感器和太阳能电池等方面有巨大的发展前景^[9]。复合 SnO_2 和 ZnO 可以有效地分离光生电子-空穴,降低载流子的复合率,使复合材料的光催化活性比单一的氧化物高,但其对可见光的利用率仍较低^[10-11]。因此,需寻找一种具有特殊结构的材料,将有光催化活性的 SnO_2 、 ZnO 和 TiO_2 等引入材料中,提高可见光催化性能。

水滑石(Layered Double Hydroxides, 简称 LDHs) 是一类具有层状结构的双金属氢氧化物,其化学组成通式为 $[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2]^{x+}(\text{A}^{n-})_{x/n}\cdot m\text{H}_2\text{O}$ ^[12], M^{2+} 和 M^{3+} 为层板上的二价和三价金属阳离子, A^{n-} 是层间阴离子。近年来,对 LDHs 类材料光催化性能的研究逐渐增多,可以归因于以下三个方面:(1)LDHs 层板上的金属有一定的可替代性^[13],可以将 Zn、Ti、Sn 等具有光催化活性的元素引入水滑石骨架中;(2)金属在 LDHs 层板上的分散性好,使得半导体相之间形成了原子水平上的密切接触^[14];(3)LDHs 的层板羟基丰富,有助于捕获空穴生成高活性的 $\cdot\text{OH}$,提高光催化性能^[15]。本课题组成功将 Zn 和 Ti 合入水滑石骨架中,并用于阳离子染料的可见光降解,取得了良好的降解效果^[16-17]。

本工作利用 LDHs 优良的结构特性,将 Sn 引入水滑石骨架结构中以期得到高可见光催化活性的材料。在可见光条件下,以 4-CP 为降解对象,研究所合成样品的光催化活性,并利用实验结果和理论计算探究 4-CP 降解中间产物和相关的反应路径。

1 实验方法

1.1 催化剂样品的制备

实验中所用的试剂均为分析纯,由杭州萧山化

学试剂公司生产,不做进一步的纯化。

LDHs 样品的制备^[18]:量取 22.31 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 8.76 g $\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (锌锡物质的量比为 3:1)溶于 100 mL 的去离子水中制成溶液 A;另取 8.01 g NaOH 和 1.32 g Na_2CO_3 溶于 100 mL 的去离子水中得到溶液 B。在磁力搅拌下,将溶液 A 和 B 同时滴加到含 50 mL 去离子水的四口圆底烧瓶中,控制恒定的滴加速度并保持 pH 在 9~10 之间,滴加完毕后继续搅拌 30 min。得到的浆液在 65 °C 晶化 24 h 后,抽滤、洗涤至中性,在 85 °C 下干燥 18 h,研磨至粉末,记为 ZnSn-LDHs。将 $\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 换成 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$,采用同样的方法制备样品,记为 ZnAl-LDHs。

SnO_2 复合 ZnAl-LDHs 的合成^[19]:取 2 g ZnAl-LDHs 在 500 °C 煅烧 4 h 后,转移到含有 1 g $\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的圆底烧瓶中(含有 50 mL 去离子水和 50 mL 无水乙醇)。在磁力搅拌下,将上述悬浮液在 60 °C 下冷凝回流 24 h,所得产物用 2 mol/L 氢氧化钠溶液浸渍形成 SnO_2 晶型。最后将产物抽滤、洗涤至中性后,在 65 °C 下干燥 18 h,制得 SnO_2 复合的 ZnAl-LDHs,记作 $\text{SnO}_2/\text{ZnAl-LDHs}$ 。

1.2 样品的表征

采用 XD-6 型 X 射线粉末衍射仪(管压为 36 kV,管流为 20 mA,Co 靶 $\text{K}\alpha$ 线, λ 为 0.15405 nm,扫描范围(2θ)为 5°~70°)分析样品的晶体结构。采用 Bruker Vector 22 型傅里叶变换红外光谱仪分析样品的结构。由 Micromeritics ASAP2020 型吸附仪测定样品的 N_2 吸附-脱附等温线,并由 BET 法计算样品的比表面积。用岛津-2550 型紫外可见分光光度仪测定固体样品的漫反射图谱(UV-Vis DRS)和实验中 4-CP 溶液的吸光度。在 HP6890 型气相色谱仪(GC)上检测光照一定时间后 4-CP 溶液中的中间产物。

1.3 样品的光催化性能测试

以氙灯模拟可见光,4-CP 在可见光下的降解为模型,研究所制备样品的光催化活性。在 25 °C 下,取 50 mL 15 mg/L 的 4-CP 溶液倒入石英反应管,加入 20 mg 的催化剂样品。在黑暗条件下先搅拌 30 min 达到催化剂对 4-CP 的吸附-脱附平衡,然后溶液在氙灯的持续照射和磁力搅拌下进行光催化实验。每隔一定光照时间,取 3 mL 溶液过滤,测定滤液在 225 nm 处的吸光度。根据 C/C_0 计算 4-CP 的降解率, C 为光照一定时间后 4-CP 的质量浓度(mg/L), C_0 是吸附-脱附平衡后 4-CP 的质量浓度(mg/L)。在同样条件下进行空白试验,即不加任何催化剂。

ZnSn-LDHs 的循环利用:光催化实验后,对

4-CP 溶液(含有 ZnSn-LDHs)进行离心, 洗涤至完全去除表面的吸附物, 所得样品再在 65 °C 下干燥 12 h, 重新分散到 4-CP 溶液中进行光催化实验。ZnSn-LDHs 循环利用 4 次, 计算每次的降解率。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 ZnAl-LDHs(a)、SnO₂/ZnAl-LDHs(b)和 ZnSn-LDHs(c)的 XRD 图谱。图 1 中各个样品均出现了层状结构特有的(003)、(006)和(009)晶面的衍射峰, 同时还有较明显的 (110)、(113)等水滑石的典型晶面, 表明成功合成了水滑石材料。

从图 1 的谱线 b 中可以看出, 样品 SnO₂/ZnAl-LDHs 不仅保留了水滑石的(003)、(006)和(009)晶面, 同时在 2θ 为 33.8 °和 58.1 °处出现的特征峰对应于金红石相 SnO₂(JCPDS 41-1445)的(101)和(002)晶面的特征峰, 表明合成的材料是 SnO₂ 复合的 ZnAl-LDHs。

从图 1 的谱线 c 可以看出, ZnSn-LDHs 的晶型并不是最优, 可能是由于传统 MgAl-LDHs 层板上的 Mg 和 Al 同时被 Zn 和 Sn 取代, 并且 Sn 的价态为四价, 一定程度上影响了材料的晶型。但是 ZnSn-LDHs 仍然保留了水滑石的典型结构, 说明 Zn、Sn 已成功合入了水滑石层板。

2.2 FTIR 分析

图 2 为样品的 FTIR 谱图, 在 3400~3500 cm⁻¹ 观察到宽大的吸收峰, 归属于层板羟基和层间水分子的伸缩振动; 在 1630 cm⁻¹ 附近出现结晶水的弯曲振动峰; 在 1370~1390 cm⁻¹ 之间的峰归属于 CO₃²⁻ 的伸缩振动; 低波数区 400~1000 cm⁻¹ 出现的吸收

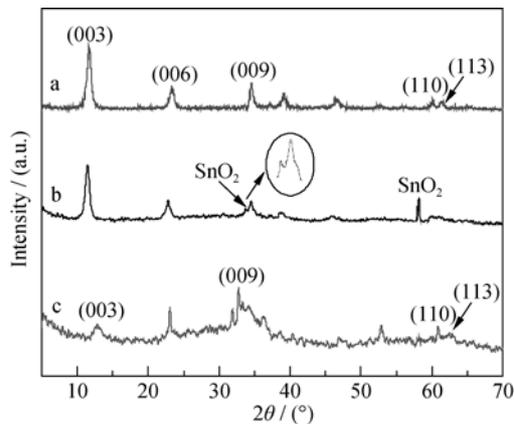


图 1 样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of samples

(a) ZnAl-LDHs; (b) SnO₂/ZnAl-LDHs; (c) ZnSn-LDHs

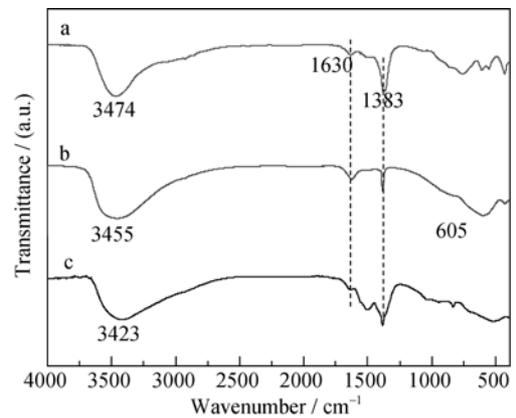


图 2 样品的 FTIR 图谱

Fig. 2 FTIR spectra of samples

(a) ZnAl-LDHs; (b) SnO₂/ZnAl-LDHs; (c) ZnSn-LDHs

峰对应 M–O(M 为 Zn、Al、Sn)的晶格振动, 以及 M–O–M 和 O–M–O 的弯曲振动, 证实合成的材料具有典型的水滑石结构。此外, 图 2 谱线 b 中 605 cm⁻¹ 归属于 Sn–O–Sn 的振动峰, 进一步说明 SnO₂ 成功复合了 ZnAl-LDHs。

2.3 UV-Vis DRS 分析

图 3 为样品的紫外可见漫反射图谱。根据 Kubelka-Munk 公式^[20], 材料的禁带宽度可由下式计算:

$$\alpha h\nu = K(h\nu - E_g)^{n/2}$$

其中 α 、 h 、 ν 、 K 、 E_g 分别代表吸收因子、普朗克常量、光频率、比例参数以及禁带宽度。本文取 $n=1$ ^[21], 并以 $(\alpha h\nu)^2$ 对 $h\nu$ 作图, 外推切线与横坐标 $h\nu$ 的交点即为禁带宽度。由此得到 ZnAl-LDHs、SnO₂/ZnAl-LDH 和 ZnSn-LDHs 的禁带宽度分别为 3.05、2.94 和 2.90 eV。所得材料的禁带宽度均比 SnO₂(3.5 eV) 小, 其中 ZnSn-LDHs 的禁带宽度最小, 有利于吸收

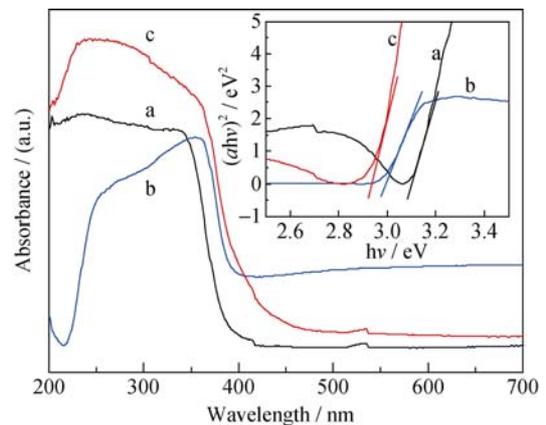


图 3 样品的紫外可见漫反射图谱

Fig. 3 UV-Vis diffuse reflectance spectra of samples

(a) ZnAl-LDHs; (b) SnO₂/ZnAl-LDHs; (c) ZnSn-LDHs

Inset: plots of $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$

可见光。 SnO_2 复合的 ZnAl-LDH 的禁带宽度比 ZnAl-LDH s 小, 是由于 SnO_2 和 ZnAl-LDH s 形成了异质结构, 在一定程度上降低了材料的禁带宽度^[22]。

2.4 BET 分析

图 4 是样品的 N_2 吸附-脱附等温线图。根据 IUPAC, 样品的吸附-脱附等温线均属于第 III 类型, 具有滞后现象, 滞后曲线与 H3 型一致。通过 BET 方程计算得 ZnAl-LDH s、 $\text{SnO}_2/\text{ZnAl-LDH}$ 和 ZnSn-LDH s 的比表面积分别为 32.58、59.84 和

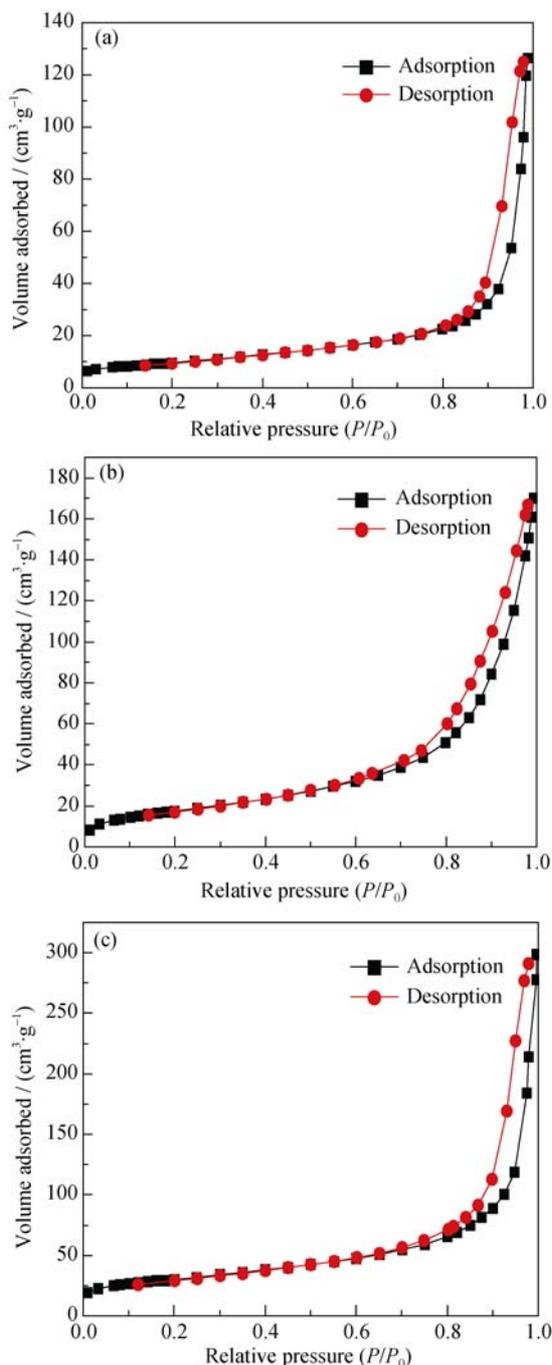


图 4 样品的 N_2 吸附-脱附等温线图

Fig. 4 N_2 adsorption isotherms of samples a- ZnAl-LDH s; b- $\text{SnO}_2/\text{ZnAl-LDH}$ s; c- ZnSn-LDH s

115.76 m^2/g 。所得材料中 ZnSn-LDH s 的比表面积最大, 有利于吸附 4-CP, 进而促进光催化进行。

2.5 光催化性能

图 5 为不同样品在可见光下催化降解 4-CP 的结果。可见光照射 10 h 后, ZnAl-LDH s、 $\text{SnO}_2/\text{ZnAl-LDH}$ s、 ZnSn-LDH s 和 SnO_2 对 4-CP 的降解率(含 35% 自身光解)分别为 62.9%、78.1%、92.4% 和 41.2%、 TiO_2 对 4-CP 的降解率为 44.6%。所得含 Sn 水滑石材料的光催化性能优于 ZnAl-LDH s 和 SnO_2 , 并且水滑石骨架中含 Sn 的 ZnSn-LDH s 的光催化活性最高, 这与材料设计的期望一致。经 SnO_2 复合的 ZnAl-LDH s 的光催化性能得到了较大的提升, 原因在于 SnO_2 和 ZnAl-LDH s 形成了异质结构, 促进光生电子-空穴的分离, 提高光催化效果^[23]。 ZnSn-LDH s 的晶型虽然不是最好, 但其光催化活性高于 $\text{SnO}_2/\text{ZnAl-LDH}$ s, 归因于三个方面: 首先, 在水滑石骨架引入了高光敏性的 Zn 和 Sn, 并且 $\text{ZnO}_6/\text{SnO}_6$ 八面体在水滑石层板上高度分散, 促进了光生载流子的分离^[24]; 其次, 禁带宽度对材料的光催化性能有着重要的影响, ZnSn-LDH s 的禁带宽度较窄, 使其对可见光的利用率高, 可见光催化活性强; 再者, ZnSn-LDH s 的比表面积大, 有利于吸附 4-CP, 从而促进光催化进行。

为了进一步证实 ZnSn-LDH s 的光催化活性, 采用紫外-可见分光光度计对光照一定时间后的 4-CP 溶液进行检测, 结果如图 6 所示。从图 6 中可以看出: 随着光照时间的增加, 4-CP 的最大吸收特征峰 $\lambda=225 \text{ nm}$ 的吸收度逐渐减弱。同时, 由于红移效应和增色效应的影响, 278 nm 处的特征峰偏移至 288 nm 附近, 主要形成对苯二酚和 4-氯邻苯二酚中间产物^[25-26]。当光照时间达到 10 h 后, 各处特征峰均消失, 表明 4-CP 基本被降解完全, 浓度趋近于零。

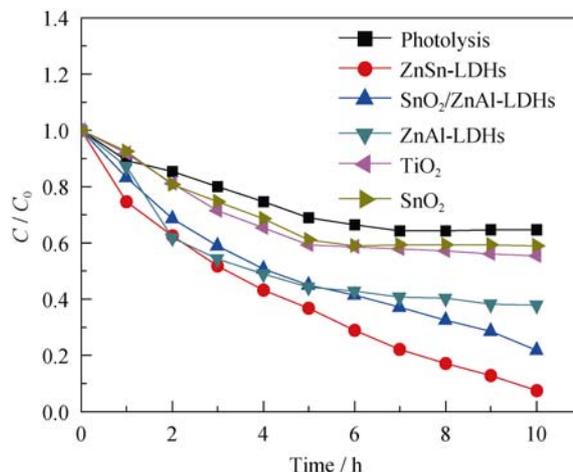


图 5 不同样品对 4-CP 的光催化降解性能

Fig. 5 Photocatalytic degradation of 4-CP over different samples

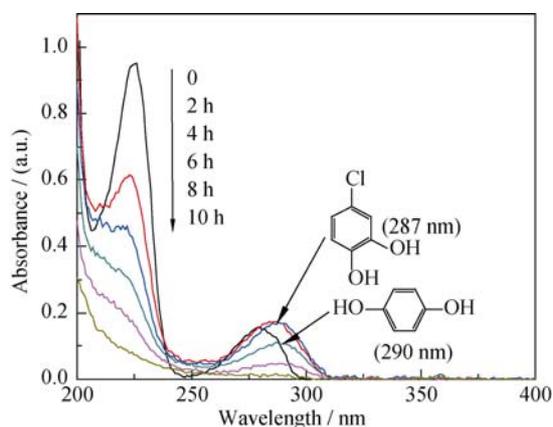


图 6 ZnSn-LDHs 作用下 4-CP 紫外可见吸收图谱的变化
Fig. 6 Absorption changes of 4-CP during the photodegradation process on ZnSn-LDHs

2.6 样品的循环利用

图 7 是 ZnSn-LDHs 循环利用 4 次后的光催化效果图。ZnSn-LDHs 在循环利用 4 次后, 光催化效果仅降低 13.7%, 表明 ZnSn-LDHs 的光催化稳定性较好, 对 4-CP 的降解具有良好的可循环利用性。

2.7 降解机理的分析

4-CP 降解的可能机理如下: 首先, 催化剂吸收能量等于或大于禁带宽度的光子, 受激发的电子从价带跃迁到导带, 产生电子-空穴对(e^-/h^+); 其次, 生成的电子-空穴对与 H_2O 、 O_2 以及 OH^- 作用生成化学活性极高的 $\cdot OH$ 和 $\cdot O_2^-$, $\cdot OH$ 和 $\cdot O_2^-$ 能与吸附在催化剂表面的 4-CP 发生氧化还原反应, 使 4-CP 不断被降解。

以 ZnSn-LDHs 为催化剂, 光照 5 h 后 4-CP 溶液的 GC 图谱如图 8 所示。将保留时间(Retention Time, 简称 RT)与标准物质进行比较, 得到 4-CP 降解过程中的中间产物分别为: 对苯二酚($RT=2.71$ min), 2-

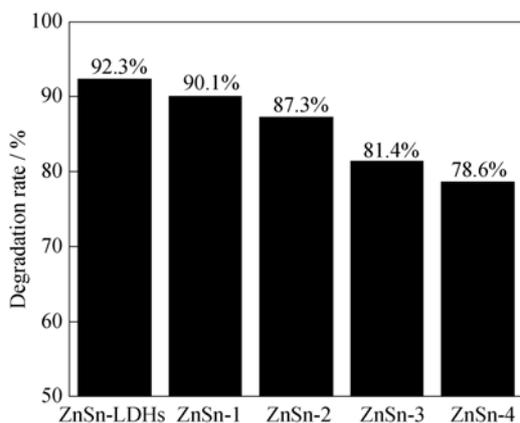


图 7 ZnSn-LDHs 循环利用 4 次光催化降解效果
Fig. 7 Degradation effect of ZnSn-LDHs for reusing 4 times

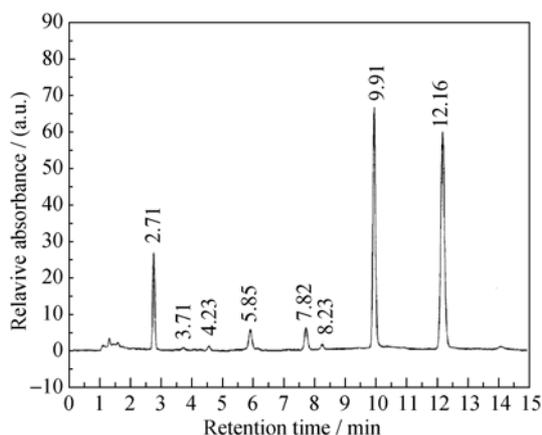


图 8 光照 5 h 后 4-CP 溶液的 GC 色谱图
Fig. 8 GC curves for degradation process of 4-CP after 5 h reaction

羟基对苯醌($RT=3.71$ min), 对苯醌($RT=4.23$ min), 2-羟基-5-氯对苯醌($RT=5.85$ min), 苯酚($RT=7.82$ min), 4-氯间苯二酚($RT=8.23$ min)和 4-氯邻苯二酚($RT=9.91$ min)。其中在 $RT=12.16$ min 处的强吸收属于 4-CP。主要的芳香族中间产物为对苯二酚和 4-氯邻苯二酚, 这和 4-CP 的紫外可见吸收曲线结果相一致。

为了进一步研究 4-CP 的反应机理和降解路径, 运用 Materials Studio 5.5 软件, 基于密度泛函理论(DFT)的 Dmol³ 程序包, 对 4-CP 中每个原子的能量结构进行了计算, 计算结果列于表 1。根据前线轨道理论, 具有较高的 $2FED^2_{HOMO}$ 值更容易失去电子, 较高的 $FED^2_{HOMO} + FED^2_{LUMO}$ 值更容易受到 $\cdot OH$ 攻击^[27]。如表 1 所示, C_5 、 O_8 和 Cl_{11} 位具有最高的 $2FED^2_{HOMO}$ 值, 使得这些位置更容易失去电子。同时, C_1 和 C_3 位具有最高的 $FED^2_{HOMO} + FED^2_{LUMO}$ 值, 意味着这些位置更容易受到 $\cdot OH$ 攻击, 发生单羟基化生成 4-氯邻苯二酚。基于 FEDs 的理论计算, 对 4-CP 可能的加羟基位置的预测与 GC 结果很好地吻合。结合密度泛函理论和气相色谱分析, 4-CP 降解的机理如图 9 所示, 4-CP 与 $\cdot OH$ 发生反应, 先生成 4-氯邻苯二酚、4-氯间苯二酚和对苯二酚, 而后再经 2-羟基-5-氯对苯醌、2-羟基对苯醌和对苯醌开环生成小分子化合物。少部分的 4-CP 在光生电子的还原作用下脱氯生成苯酚, 再开环生成小分子化合物。

3 结论

利用 LDHs 的特殊结构, 将具有光催化活性的 Sn 引入水滑石骨架结构中得到 ZnSn-LDHs。

表 1 密度泛函理论计算 4-CP 的前沿轨道密度

Table 1 Frontier electron densities on atoms of 4-CP calculated by DFT analysis

Atom (number)	$2FED_{\text{HOMO}}^2$	$FED_{\text{HOMO}}^2 + FED_{\text{LUMO}}^2$
C ₁	0.1657	0.4831
C ₂	0.2940	0.1484
C ₃	0.1697	0.4895
C ₄	0.0841	0.4287
C ₅	0.3718	0.1878
C ₆	0.1132	0.4630
H ₇	0.0001	0.0004
O ₈	0.4557	0.2279
H ₉	0.0001	0.0004
H ₁₀	0.0003	0.0011
Cl ₁₁	0.3401	0.1219
H ₁₂	0.0001	0.0004
H ₁₃	0.0005	0.0011

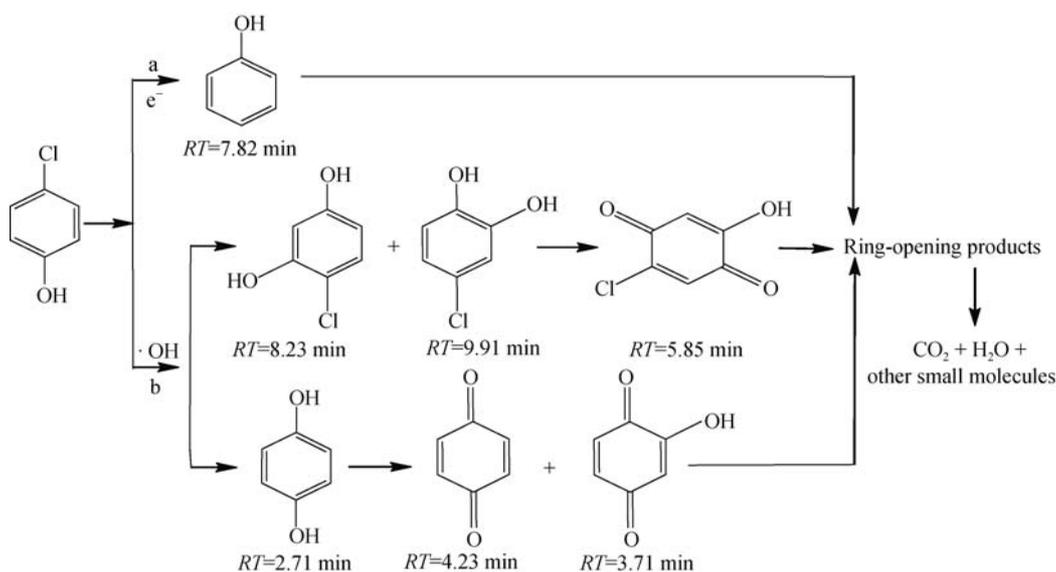
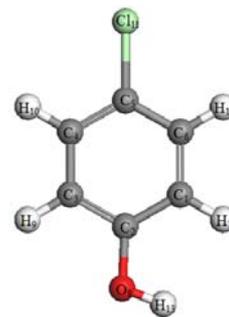


图 9 4-CP 可能的降解路径

Fig. 9 Possible pathways for photocatalytic degradation of 4-CP over ZnSn-LDHs

ZnSn-LDHs 具有高比表面积, 较窄的禁带宽度, 较低的光生载流子复合率, 对可见光的利用率高, 光催化活性最好, 并且经四次循环利用, ZnSn-LDHs 对 4-CP 的降解率仍保持在 78% 左右。通过分析理论计算和实验的结果, 对 ZnSn-LDHs 光催化降解 4-CP 的机理进行初步探索, 认为 4-CP 主要在 ZnSn-LDHs 光照所产生的高活性 $\cdot\text{OH}$ 作用下经 4-氯邻苯二酚、对苯二酚等中间产物, 最终降解完全。可见, 水滑石骨架含 Sn 的材料在光催化领域有一定的潜在应用价值。

参考文献:

- [1] HUANG Q, CAO M H, AI Z H, *et al.* Reactive oxygen species dependent degradation pathway of 4-chlorophenol with Fe@Fe₂O₃ core-shell nanowires. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, **162**: 319–326.
- [2] ZHANG L Z, ZENG H H, ZENG Y M, *et al.* Heterogeneous Fenton-like degradation of 4-chlorophenol using a novel Fe^{III}-containing polyoxometalate as the catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2014, **392**: 202–207.
- [3] LIN Y M, LI D Z, HU J H, *et al.* Highly efficient photocatalytic degradation of organic pollutants by PANI-modified TiO₂ composite. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, **116**(9): 5764–5772.
- [4] NGUYEN A T, JUANG R S. Photocatalytic degradation of p-chlorophenol by hybrid H₂O₂ and TiO₂ in aqueous suspensions under UV irradiation. *Journal of Environmental Management*,

- 2015, **147**: 271–277.
- [5] KIM H, YOO H Y, HONG S, *et al.* Effects of inorganic oxidants on kinetics and mechanisms of WO_3 -mediated photocatalytic degradation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, **162**: 515–523.
- [6] SRINIVASAN N R, BANDYOPADHYAYA R. Highly accessible SnO_2 nanoparticle embedded SBA-15 mesoporous silica as a superior photocatalyst. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, **149(1)**: 166–171.
- [7] ZHANG P, WANG L J, ZHANG X, *et al.* SnO_2 -core carbon-shell composite nanotubes with enhanced photocurrent and photocatalytic performance. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, **166**: 193–201.
- [8] LI Z D, ZHOU Y, MAO W T, *et al.* Nanowire-based hierarchical tin oxide/zinc stannate hollow microspheres: enhanced solar energy utilization efficiency for dyesensitized solar cells and photocatalytic degradation of dyes. *Journal of Power Sources*, 2015, **274**: 575–581.
- [9] XIE J, WANG H, DUAN M, *et al.* Synthesis and photocatalysis properties of ZnO structures with different morphologies via hydrothermal method. *Applied Surface Science*, 2011, **257(15)**: 6358–6363.
- [10] HAMROUNIA A, LACHHEB H, HOUAS A. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of ZnO-SnO_2 nanocomposites. *Materials Science and Engineering B*, 2013, **178(20)**: 1371–1379.
- [11] WANG C, WANG X M, XU B Q, *et al.* Enhanced photocatalytic performance of nanosized coupled ZnO/SnO_2 photocatalysts for methyl orange degradation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2004, **168(1/2)**: 47–52.
- [12] 段 雪, 张法智. 插层组装与功能材料. 北京: 化学工业出版社, 2007: 7–8.
- [13] NI Z M, XUE J L. Synthesis of CuMgAl layered double hydroxides for efficient photocatalysis of Rhodamine B. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2013, **34(3)**: 503–508.
- [14] TIAN L, ZHAO Y F, HE S, *et al.* Immobilized Cu-Cr layered double hydroxide films with visible-light responsive photocatalysis for organic pollutants. *Chemical Engineering Journal*, 2012, **184**: 261–267.
- [15] SEFTEL M, MERTENS M, COOL P. The influence of the Ti^{4+} location on the formation of self-assembled nanocomposite systems based on TiO_2 and Mg/Al-LDHs with photocatalytic properties. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, **134**: 274–285.
- [16] QIAN P P, XUE J L, PAN G X, *et al.* Photocatalytic degradation properties of methylene blue over ZnAl layered double hydroxides. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2012, **28(7)**: 1348–1352.
- [17] XIA S J, LIU F X, NI Z M, *et al.* Layered double hydroxides as efficient photocatalysts for visible-light degradation of Rhodamine B. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, **405**: 195–200.
- [18] SABER O, TAGAYA H. Preparation and intercalation reactions of Zn-Sn LDH and Zn-Al-Sn LDH . *Journal of Porous Materials*, 2003, **10(2)**: 83–91.
- [19] HADNADJEV-KOSTIC M, VULIC T, MARINKOVIC-NEDUCIN R. Solar light induced rhodamine B degradation assisted by $\text{TiO}_2\text{-Zn-Al LDH}$ based photocatalysts. *Advanced Powder Technology*, 2014, **25(5)**: 1624–1633.
- [20] APOPEI P, CATRINESCU C, TEDODSIU C, *et al.* Mixed-phase TiO_2 photocatalysts: crystalline phase isolation and reconstruction, characterization and photocatalytic activity in the oxidation of 4-chlorophenol from aqueous effluents. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, **160**: 374–382.
- [21] XIA S J, LIU F X, NI Z M, *et al.* Ti-based layered double hydroxides: Efficient photocatalysts for azo dyes degradation under visible light. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, **144**: 570–579.
- [22] WANG C, XU B Q, WANG X M, *et al.* Preparation and photocatalytic activity of $\text{ZnO/TiO}_2\text{/SnO}_2$ mixture. *Journal of Solid State Chemistry*, 2005, **178(11)**: 3500–3506.
- [23] YANG J, LI D, WANG X, *et al.* Rapid synthesis of nanocrystalline $\text{TiO}_2\text{/SnO}_2$ binary oxides and their photoinduced decomposition of methyl orange. *Journal of Solid State Chemistry*, 2002, **165(1)**: 193–198.
- [24] SEFTEL E M, POPOVICI E, MERTENS M, *et al.* Sn^{IV} -containing layered double hydroxides as precursors for nano-sized ZnO/SnO_2 photocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, **84**: 699–705.
- [25] MOONSIRIA M, RANGSUNVIGIT P, CHAVADEJ S, *et al.* Effects of Pt and Ag on the photocatalytic degradation of 4-chlorophenol and its by-products. *Chemical Engineering Journal*, 2004, **97**: 241–248.
- [26] ELGHNIJI K, HENTATI O, MLAIK N, *et al.* Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol under P-modified $\text{TiO}_2\text{/UV}$ system: Kinetics, intermediates, phytotoxicity and acute toxicity. *Journal of Environmental Sciences*, 2012, **24(3)**: 479–487.
- [27] AN T C, YANG H, LI G Y, *et al.* Kinetics and mechanism of advanced oxidation processes (AOPs) in degradation of ciprofloxacin in water. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, **94**: 288–294.