

离子液辅助水热法合成树枝状硫化镉及光催化性能

Synthesis and Photocatalytic Performance of Dendritic CdS Nanostructures by an Ionic Liquid-assisted Hydrothermal Route

赵荣祥¹, 李秀萍², 徐铸德³

(1 辽宁石油化工大学 石油化工学院,辽宁 抚顺 113001;

2 辽宁石油化工大学 化学与材料科学学院,辽宁 抚顺 113001;

3 浙江大学 化学系 物理化学研究所,杭州 310027)

ZHAO Rong-xiang¹, LI Xiu-ping², XU Zhu-de³

(1 College of Petrochemical Engineering, Liaoning University of Petroleum & Chemical Technology, Fushun 113001, Liaoning, China;
2 College of Chemistry & Material Science Engineering, Liaoning University of Petroleum & Chemical Technology, Fushun 113001, Liaoning, China;
3 Institute of Physical Chemistry, Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

摘要:采用氯化镉和硫脲为原料,在乙二胺氟硼酸盐离子液水溶液中水热法合成了树枝状硫化镉,所得产物经X射线衍射、扫描电镜、荧光光谱技术进行表征,并对枝状硫化镉光催化降解甲基橙的能力进行测试。结果表明,离子液和反应时间在枝状结构的形成中起重要作用,探讨了其形成机理。光催化性能的测试结果表明,枝状硫化镉在紫外光的照射下对甲基橙具有较高的光催化降解率,经过280min,甲基橙的降解率可以达到85%。

关键词:离子液;硫化镉;乙二胺;光催化

doi: 10.3969/j.issn.1001-4381.2014.02.002

中图分类号: O644 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2014)02-0007-06

Abstract: Dendritic cadmium sulfide were synthesized in aqueous solution of Ethylenediamine fluoborate-based ionic liquid($[H_2NCH_2CH_2NH_3]BF_4$) with cadmium chloride and thiourea as raw materials. The obtained products were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, fluorescence spectroscopy. Optical properties of dendrites CdS and photocatalytic degradation of methyl orange were tested. The results show that the ionic liquid and reaction time play an important role in the formation of dendritic structures of cadmium sulfide. A possible growth mechanism on the formation of dendritic CdS was proposed. The experiment results of photocatalysis indicate that the as-prepared CdS nanostructures have high photocatalytic degradation rate for methyl orange under UV, and the photocatalytic degradation rate of methyl orange is up to 85% after 280 min degradation.

Key words: ionic liquid; cadmium sulfide; ethylenediamine; photocatalytic

众所周知,纳米材料的性能不仅取决于尺寸还与形貌有关。特殊形貌的纳米材料往往表现出优越的理化性能。近几十年来,人们合成了众多的梳子状^[1],树枝状^[2],花状^[3],海胆状^[4]等纳米结构,但总体而言,对于纳米晶组装的机理探索和如何采用简单有效的手段来控制纳米材料的形貌仍是一个具有挑战性的

难题。

硫化镉是重要的宽带隙半导体,其在太阳能电池、光催化、传感器、激光和红外探测器、其他光学器件等领域应用广泛^[5-9],其制备方法主要有溶剂热法、热蒸发法、溶胶凝胶法、水热法等。其中水热法具有产品纯度高,产物尺寸可通过反应条件来控制和可规模

化生产等优点而被广泛采用。近年来制备树枝状硫化镉成为学者研究的热点之一,这源于纳米材料物化性能的形貌效应。例如,WANG Q. Q. 等^[10]以聚乙二醇作为修饰剂合成了树枝状 CdS,XUE M. 等^[11]采用不加任何表面活性剂的水热法合成了新的多枝状 CdS,LI K. F. 等^[12]采用功能性咪唑盐合成了枝状和微球状的 CdS,WANG D. J. 等^[13]合成了三维枝状 CdS 纳米结构并发现枝状硫化镉具有优于其他形貌的降解甲基橙光催化降解性能,赵荣祥等^[14]采用生物分子辅助的方法合成了枝状 CdS 并对其发光性能进行了研究。

离子液具有很多优点,如低挥发性、低熔点、宽液程、较强的静电场、较宽的电化学窗口、良好的导电与导热性、良好的透光性与高折光率、高热容、高稳定性、选择性溶解力与可设计性,受到了广泛的关注^[15~21],近年来人们开始将离子液与无机物结合,来制备特殊性能材料^[22~28],尽管该方法在一定程度上克服了目前常用的高温裂解法制备纳米晶的缺陷。但是,由于该方法多采用咪唑型离子液,对于其他如乙二胺型离子液应用于纳米材料的合成却较少报道,显然这会制约离子液合成纳米材料的探索和推广。

本工作合成了乙二胺氟硼酸盐型的离子液并尝试将其运用到 CdS 纳米材料的合成中,以乙二胺氟硼酸盐型离子液和水作为二元混合溶剂合成树枝状的 CdS,考察了树枝状 CdS 的相组成和形貌,讨论了树枝状 CdS 的形成原理,并对以甲基橙为降解对象的光催化性能进行了研究。

1 实验

1.1 试剂

乙二胺 ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, 分析纯); 氟硼酸 (HBF_4 , 分析纯); 硫脲 ($(\text{NH}_2)_2\text{CS}$, 分析纯); 氯化镉 ($\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$); 无水乙醇 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 分析纯); 去离子水。

1.2 乙二胺氟硼酸盐离子液的合成

在装有 40mL 的去离子水的三口烧瓶中缓慢滴加 60mL 乙二胺,边滴加边搅拌,30min 后滴加 50mL 的 HFB_4 ,继续搅拌 180min,用旋转蒸发仪去掉其中的水分,即可得到乙二胺氟硼酸盐离子液 ($[\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3]\text{BF}_4$)。

1.3 CdS 纳米材料的合成

取 30mL 的离子液和 10mL 的去离子水加入到烧杯中搅拌 30min,然后加入 0.3g 的硫脲和 0.3g 的氯化镉,继续搅拌 30min,随后,将混合液放入 50mL 的

水热釜中,在 180°C 的温度下加热 12h。反应结束后,离心分离得到产物,用水和无水乙醇洗去产物中杂质,60°C 下干燥 6h。

1.4 样品的表征

采用 X 射线衍射仪 (D8 Advance Bruker 全自动衍射仪, 功率为 $40\text{kV} \times 40\text{mA}$, 选用 $\text{CuK}\alpha$ 辐射, $\lambda = 0.15406\text{nm}$, 采用连续扫描方式收集衍射数据, 阶宽 0.02° , 步扫时间为 0.5s) 分析产物的物相组成及结构; 采用扫描电子显微镜 (SEM, AMRAY 1840, 加速电压 15kV); 采用室温荧光光谱 (F-2500 FL) 考察产物的光学性质; 采用 721 型分光光度计考察光催化性能。

1.5 光催化实验

光催化反应在自制的光化学反应仪中进行, 在反应器中加入一定浓度的甲基橙溶液 100mL, 加入 35mg 所制得 CdS 产品, 在黑暗条件下磁力搅拌 30min 使其充分吸附, 然后将其在紫外灯下照射 280min, 每隔 40min 取一次样, 每次取上层清液 4mL, 离心后使用分光光度计测其吸光度, 在 465nm 处来测定甲基橙的吸光度。

甲基橙的降解率用脱色率 (D) 来表示:

$$D = (C_0 - C)/C_0 \times 100\% = (A_0 - A)/A_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中: C_0, C, A_0, A 分别表示光照前试样浓度, 光照时间为 t 时试样浓度, 光照前试样吸光度, 光照时间为 t 时的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 显示的是 CdS 样品的 XRD 图谱,所有的衍射峰均与标准图谱 (JCPDS Card No. 41-4019) 一致,其晶格常数 $a = 0.4119\text{nm}$, $c = 0.6723\text{nm}$, 未发现其他的杂质峰,表明所合成的样品具有较高的纯度。

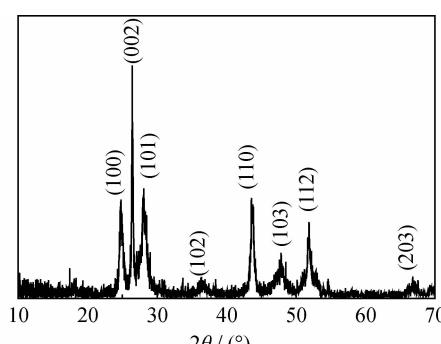


图 1 CdS 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of CdS

2.2 形貌分析

图 2 为硫化镉的形貌照片,从图 2(a)可以看出产

物为松树枝状,每个枝权为棒状结构,棒的顶端较尖,但长短和粗细有较大的差别,从图 2(b)局部放大照片

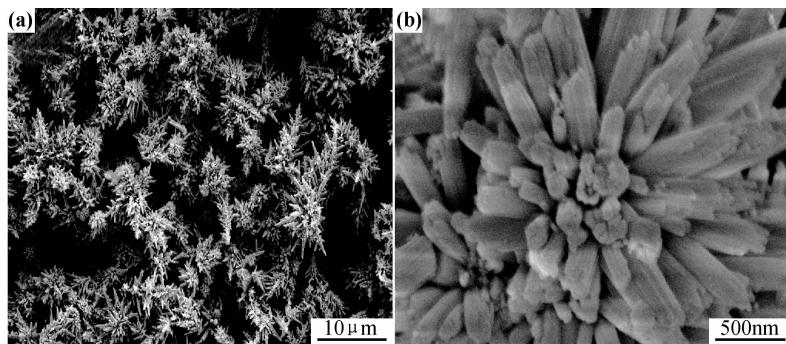


图 2 CdS 的 SEM 形貌

(a)枝状 CdS 的 SEM 形貌;(b)枝状 CdS 的局部放大照片

Fig. 2 SEM morphology of CdS

(a)SEM morphology of CdS nanocrystals with dendrites structure;(b)high-magnification SEM of CdS nanocrystals with dendrites structure

可以看出 CdS 的枝权结构呈放射状分布。

为了弄清楚树枝状 CdS 的形成过程,对不同时间产物形貌特征进行了考察,结果见图 3。从图 3(a)可以看出水热反应 2h 得到的是粒状结构,颗粒分散的较好,未发现团聚现象。当反应到 8h 时,CdS 颗粒发生

了较大的变化,颗粒的表面生长出一些呈辐射状分布的突起,其表面较为粗糙。当反应时间为 12h 时,CdS 晶粒的表面上的突起已经变成了树枝状的结构,枝状结构的表面很光滑,部分枝状结构的表面又生长出了一些枝权,呈现为一端较尖的犬齿状。

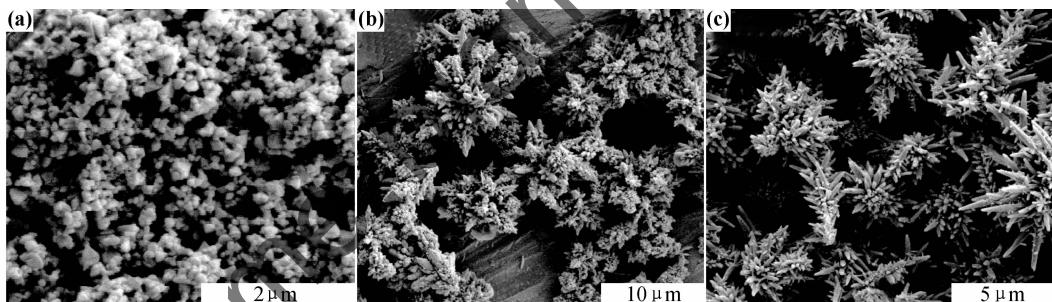


图 3 CdS 在不同时间的形貌变化

(a)2h;(b)8h;(c)12h

Fig. 3 Morphology of CdS at different reaction time

(a)2h;(b)8h;(c)12h

图 4 是 CdS 不同反应时间的 XRD 衍射图谱,从图 4 可以看出,反应 2h 时,产物中存在杂质峰,随着时间的延长,杂质峰消失,峰高增加,表明其结晶度变得更好。

对于树枝状硫化镉的形成机理,目前还没有形成清晰的认识,赵荣祥等^[14]曾经在含有氨基酸的水溶液中合成了树枝状的硫化镉,但从形貌上来看,两者存在差异。这表明,离子液在反应体系中有自己特殊的作用。

为了弄清离子液在反应体系中的作用,以水溶液和乙二胺水溶液替代离子液水溶液进行对比实验,其他实验条件不变,产物形貌见图 5。由图 5 可以看出,分别得到叶状和棒状的 CdS。显然,离子液对于树枝

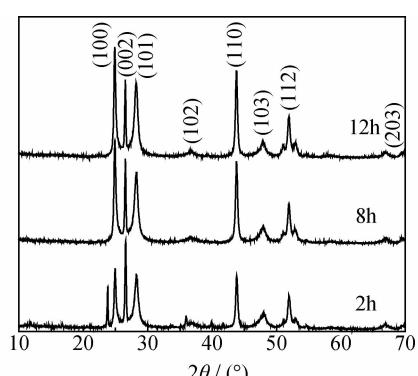


图 4 CdS 不同反应时间 XRD 衍射图

Fig. 4 XRD patterns of CdS at different reaction times

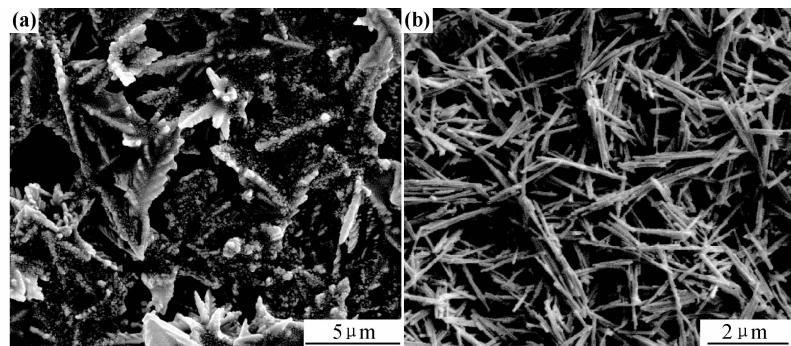


图 5 在不同介质中合成的 CdS SEM 形貌

(a) 水溶液; (b) 乙二胺水溶液

Fig. 5 SEM morphology of CdS nanostructure prepared in different media

(a) aqueous solution; (b) ethylenediamine solution

状 CdS 的形成起了关键作用, 在关于离子液合成纳米材料的众多报道中离子液经常作为晶体生长的模板^[29~32], 本实验中的离子液是由乙二胺阳离子和氟硼酸根阴离子组成的, 离子液可以和 CdS 晶核上的有机硫化物形成氢键, 而其阳离子也可以和 CdS 晶核通过静电吸引产生作用, 且体系中离子液浓度越大, 上述作用越显著, 也更有利形成由一维或二维组装成三维结构^[28]。此外, 较多数量的离子液会使反应体系黏度增大, 同样有利于三维结构的形成, 众所周知, 离子液和水的混合体系的黏度可以用如下的指数形式表达^[33]

$$\eta = \eta_{il} \exp[-X_c/A] \quad (2)$$

式中: η_{il} 为离子液体的黏度; X_c 为水的摩尔分数; A 是混合物的恒定常数。式(2)表明当水的摩尔分数下降时, 离子液和水的混合物的黏度会成倍的增加, 从而阻碍了单体的扩散, 从晶体的成核理论来看, 相对较低的扩散通量使得纳米晶在各个方向都能平衡生长, 易于形成三维结构^[33]。

2.3 枝状 CdS 的荧光性质分析

图 6 显示的是不同反应时间树枝状 CdS 的荧光光谱, 图 6 中有两个发射峰, 其中位于 395 nm 处的发射峰属于带隙发射, 是由于电子-空穴对的复合引起的; 位于 704 nm 的发射峰是属于表面态发射, 是由于表面结构缺陷引起的, 比如硫缺失^[34]。从图 6 可以看出, 反应时间为 12 h 的枝状 CdS 具有更高的表面态发射强度, 表明枝状 CdS 晶体表面具有较大的结构缺陷, 吴晓等^[35]认为光致发光过程中产生的硫空位和缺陷能够成为光生电子的捕获中心, 从而有效地抑制了光生电子和空穴的复合, 有利于提高光催化活性。

2.4 枝状 CdS 的光催化活性

以较难降解的甲基橙为研究对象, 考察了其光催化性能, 结果见图 7。由图 7 可见, 未加催化剂时,

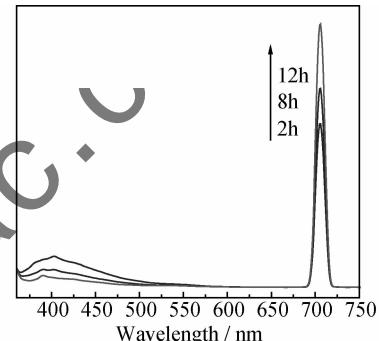


图 6 枝状 CdS 的荧光光谱

Fig. 6 Photoluminescence spectra of CdS nanocrystals with dendrites structure

280 min 甲基橙的分解率仅为 24%, 在水溶液中合成的叶状 CdS 降解率可达到 60%, 当用棒状和枝状 CdS 作为光催化剂时, 甲基橙的降解率分别为 75% 和 85%, 显然, 树枝状结构具有更好的光催化活性。这可能是由于 CdS 树枝状结构的“特效表面”使光催化反应的活性比表面积增加。再者, 硫化镉的三维开放空间, 极大地促进了甲基橙分子和羟基自由基的扩散和迁移速率, 从而使甲基橙的降解效果得以提高^[36]。

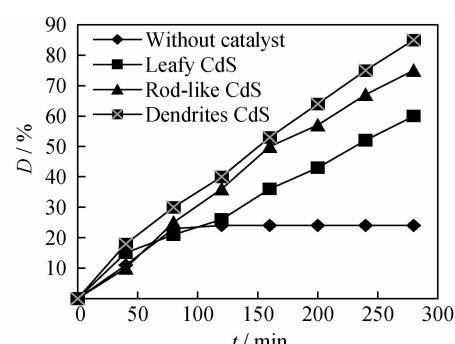


图 7 CdS 纳米晶对甲基橙的降解趋势图

Fig. 7 Curve of degradation of MO by CdS nanocrystals

3 结论

(1)采用氯化镉和硫脲为原料,在乙二胺氟硼酸盐型离子液水溶液中水热法合成了枝状 CdS。

(2)离子液的使用和反应时间对于枝状结构的形成起重要的作用,改换溶液均不能得到树枝状 CdS,这可能是由于离子液可作为晶体生长的导引剂和其具有较高的黏度而影响到晶体的生长规律造成的。

(3)光催化实验表明,相比于其他形貌,枝状 CdS 具有更高的光催化降解甲基橙能力。

参考文献

- [1] SUN T J, QIU J S, LIANG C H. Controllable fabrication and photocatalytic activity of ZnO nanobelt arrays[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(3):715–721.
- [2] FANG J X, YOU H J, KONG P, et al. Dendritic silver nanostructure growth and evolution in replacement reaction[J]. Crystal Growth and Design, 2007, 7(5): 864–867.
- [3] DAI Q Q, XIAO N R, NING J J, et al. Synthesis and mechanism of particle-and flower-shaped ZnSe nanocrystals: green chemical approaches toward green nanoproducts[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(20):7567–7571.
- [4] ZHOU Y X, ZHANG Q, GONG J Y, et al. surfactant-assisted hydrothermal synthesis and magnetic properties of urchin-like MnWO₄ microspheres [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(35): 13383–13389.
- [5] JIE J S, ZHANG W J, JIANG Y, et al. Photoconductive characteristics of single-crystal CdS nanoribbons [J]. Nano Letters, 2006, 6(9): 1887–1892.
- [6] ACHARYA S, PATLA I, KOST J, et al. Switchable assembly of ultra narrow CdS nanowires and nanorods[J]. Journal of the American Chemical Society, 2006, 128(29):9294–9295.
- [7] PENG Z A, PENG X. Formation of high-quality CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals using CdO as precursor[J]. Journal of the American Chemical Society, 2001, 123(1): 183–184.
- [8] LIN G F, ZHENG J W, XU R. Template-free synthesis of uniform CdS hollow nanospheres and their photocatalytic activities [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(19):7363–7370.
- [9] SHI X L, CAO M S, YUAN J, et al. Nonlinear resonant and high dielectric loss behavior of CdS/alpha-Fe₂O₃ heterostructure nanocomposites[J]. Applied Physics Letters, 2008, 93 (18): 183118–183121.
- [10] WANG Q Q, GANG X, HAN G R. Synthesis and characterization of large-scale hierarchical dendrites of single-crystal CdS[J]. Crystal Growth and Design, 2006, 6(8):1776–1780.
- [11] XUE M, ZHANG X H, WANG X, et al. Growth of novel multi-trunk CdS dendrites by hydrothermal method without surfactant[J]. Materials Letters, 2010, 64(12):1357–1360.
- [12] LI K F, WANG Q J, CHENG X Y, et al. Hydrothermal synthesis of transition-metal sulfide dendrites or microspheres with functional imidazolium salt [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 504(2): L31–L35.
- [13] WANG D J, LI D S, GUO L, et al. Template-free hydrothermal synthesis of novel three-dimensional dendritic cds nanoarchitectures [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(15): 5984–5990.
- [14] 赵荣祥, 李秀萍, 徐铸德. 生物分子辅助水热法合成树枝状硫化镉[J]. 无机化学学报, 2008, 24(9):1434–1437.
- [15] ZHAO Rong-xiang, LI Xiu-ping, XU Zhu-de. Biomolecule-assisted hydrothermal synthesis of hierarchical CdS dendrites[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2008, 24(9):1434–1437.
- [16] ITOH H, NAKA K, CHUJO Y. Synthesis of gold nanoparticles modified with ionic liquid based on the imidazolium cation [J]. Journal of the American Chemical Society, 2004, 126 (10): 3026–3027.
- [17] DUPONT J, FONSECA G S, UMPIERRE P A, et al. Transition-metal nanoparticles in imidazolium ionic liquids: recyclable catalysts for biphasic hydrogenation reactions[J]. Journal of the American Chemical Society, 2002, 124 (16): 4228–4229.
- [18] DAI S, JU H Y, GAO H J, et al. Preparation of silica aerogel using ionic liquids as solvents[J]. Chemical Communications, 2009, (3): 243–244.
- [19] JACOB D S, JOSEPH A, MALLENAHALLI S P, et al. Rapid synthesis in ionic liquids of room-temperature-conducting solid microsilica spheres[J]. Angewandte Chemie, 2005, 117 (40): 6718–6721.
- [20] KNANG D B, BREZESINSKI T, SMARSLY B. Hierarchical porous silica materials with a trimodal pore system using surfactant templates[J]. Journal of the American Chemical Society, 2004, 126(34):10534–10535.
- [21] MA Z, YU J H, DAI S. Preparation of inorganic materials using ionic liquids[J]. Advanced Materials, 2010, 22(2): 261–285.
- [22] ZHENG W J, LIU X D, YAN Z Y, et al. Ionic liquid-assisted synthesis of large-scale TiO₂ nanoparticles with controllable phase by hydrolysis of TiCl₄[J]. ACS Nano, 2009, 3(1):115–122.
- [23] ZHAI Y, GAO Y, LIU F, et al. Synthesis of nanostructured TiO₂ particles in room temperature ionic liquid and its photocatalytic performance[J]. Materials Letters, 2007, 61(28): 5056–5058.
- [24] YU N, GONG L, SONG H Y, et al. Ionic liquid of [Bmim]⁺Cl⁻ for the preparation of hierarchical nanostructured rutile titania [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2007, 180(2):799–803.
- [25] FARAG H K, ENDRES F. Studies on the synthesis of nano-alumina in air and water stable ionic liquids[J]. Journal of Materials Chemistry, 2008, 18(4):442–449.
- [26] MUMALO-DJOKIC D, STERN W B, TAUBERT A. Zinc oxide/carbohydrate hybrid materials via mineralization of starch and cellulose in the strongly hydrated ionic liquid tetrabutylammonium hydroxide[J]. Crystal Growth and Design, 2008, 8(1): 330–335.
- [27] 同智英, 武丽艳, 孙桂香, 等. 离子液体-水混合溶剂中制备纳

- 米晶 TiO_2 的结构特性及其光催化活性[J]. 物理化学学报, 2007, 23(7): 1032—1036.
- YAN Zhi-ying, WU Li-yan, SUN Gui-xiang, et al. Structural characterization of nanocrystalline TiO_2 from ionic liquid water solvent mixture and its photocatalytic activity[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2007, 23(7): 1032—1036.
- [27] DONG W S, LI M Y, LIU C L, et al. Novel ionic liquid assisted synthesis of SnO_2 microspheres[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2008, 319 (1): 115—122.
- [28] BANFIELD J F, WELCH S A, ZHANG H Z, et al. Aggregation-based crystal growth and microstructure development in natural iron oxyhydroxide biominerization products[J]. Science, 2000, 289 (5480): 751—754.
- [29] LIU Y, LI J, JIA M, et al. Preparation and properties of nanostructure anatase TiO_2 monoliths using 1-butyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborate room-temperature ionic liquids as template solvents[J]. Crystal Growth and Design, 2005, 5 (4): 1643—1649.
- [30] ZHOU Y, SCHATTKA J H, ANTONIETTI M. Room-temperature ionic liquids as template to monolithic mesoporous silica with wormlike pores via a sol-gel nanocasting technique[J]. Nano Letters, 2004, 4 (3): 477—481.
- [31] 王莉, 赵斌, 袁忠勇, 等. 离子液体中氧化铜纳米结构的合成[J]. 中国科学 B 辑 化学, 2006, 36(5): 386—392.
- WANG Li, ZHAO Bin, YUAN Zhong-yong, et al. Synthesis of copper oxide nanostructures in ionic liquids[J]. Science in China Series B: Chemistry, 2006, 36(5): 386—392.
- [32] 陈青, 孙嫌, 段小川, 等. 单斜 BiVO_4 的离子液体辅助水热合成及表征[J]. 高等学校化学学报, 2011, 32(3): 667—672.
- CHEN Qing, SUN Yan, DUAN Xiao-chuan, et al. Synthesis and characterization of monoclinic BiVO_4 via ionic liquid-assisted hydrothermal synthesis[J]. Journal of University Chemistry, 2011, 32(3): 667—672.
- *****
(上接第 6 页)
- [18] WEI J Q, WANG T, LI F S. Effect of shape of Fe_3Al particles on their microwave permeability and absorption properties[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2011, 323(21): 2608—2612.
- [19] GONG Y X, ZHEN L, JIANG J T, et al. Synthesis and microwave electromagnetic properties of CoFe alloy nanoflakes prepared with hydrogen-thermal reduction method[J]. Journal of Applied Physics, 2009, 106(6): 0643021—0643025.
- [20] WEI J Q, ZHANG Z Q, WANG B C, et al. Microwave reflection characteristics of surface-modified $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ fine particle composites[J]. Journal of Applied Physics, 2010, 108 (12): 1239081—1239085.
- and characterization of m- BiVO_4 via ionic liquid-assisted hydrothermal synthesis[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2011, 32(3): 667—672.
- [33] 冯怡, 马天翼, 刘蕾, 等. 无机纳米晶的形貌调控及生长机理研究[J]. 中国科学 B 辑 化学, 2009, 39(9): 864—886.
- FENG Yi, MA Tian-ji, LIU Lei, et al. Insights into shape control and growth mechanism of inorganic nanocrystals[J]. Science in China Series B: Chemistry, 2009, 39(9): 864—886.
- [34] XIONG S L, ZHANG X G, QIAN Y T. CdS with various novel hierarchical nanostructures by nanobelts/nanowires self-assembly: controllable preparation and their optical properties[J]. Crystal Growth and Design, 2009, 9 (12): 5259—5265.
- [35] 吴晓, 汪浩. ZnS 微纳米球的水热合成及光催化性能研究[J]. 无机化学学报, 2010, 26(3): 453—458.
- WU Xiao, WANG Hao. Hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of ZnS microspheres[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2010, 26(3): 453—458.
- [36] 潘超. 新颖 Co_3O_4 分级结构的制备及其光催化性能研究[J]. 化学学报, 2011, 69(8): 870—874.
- PAN Chao. Fabrication and photocatalyst performance of a novel Co_3O_4 hierarchical structures[J]. Acta Chimica Sinica, 2011, 69(8): 870—874.
-
- 基金项目:**国家自然科学基金项目(20171039)
收稿日期:2012-03-16; **修订日期:**2013-04-15
作者简介:赵荣祥(1971—),男,副教授,主要从事纳米材料的制备与应用研究,联系地址:辽宁省抚顺市望花区丹东路西段一号辽宁石油化工大学石油化工学院(113001),E-mail:zylhzrx@126.com
-
- 基金项目:**长江学者和创新团队发展计划项目(IRT1146);国家自然科学基金(51307079)
收稿日期:2012-12-07; **修订日期:**2013-10-15
作者简介:冯永宝(1978—),男,硕士生导师,现从事微波吸收材料的研究工作,联系地址:江苏省南京市鼓楼新模范马路 5 号南京工业大学材料学院丁家桥校区(210009),E-mail:fyb_njut@163.com
通讯作者:唐传明(1988—),男,硕士研究生,主要从事金属磁性材料等方面的研究,联系地址:江苏省南京市鼓楼新模范马路 5 号南京工业大学材料学院丁家桥校区(210009),E-mail:tcmfgx@163.com