



CaFe₂O₄/WO₃ 异质结光催化剂的制备及对亚甲基蓝的降解

刘 强^{1,2,3,4}, 田 俐^{1,2,3,4}, 陈善民^{1,2,3,4}, 吴杰灵^{1,2,3,4}, 易益涛^{1,2,3,4}

- (1. 湖南科技大学 材料科学与工程学院, 湘潭 411201;
2. 湖南科技大学 高温耐磨材料及制备技术湖南省国防科技重点实验室, 湘潭 411201;
3. 湖南科技大学 精细聚合物可控制备及功能应用湖南省重点实验室, 湘潭 411201;
4. 湖南科技大学 新能源储存与转换先进材料湖南省重点实验室, 湘潭 411201)

摘 要: 通过水热合成和热处理相结合的方法制备 p-n 型 CaFe₂O₄/WO₃ 异质结复合材料。采用 XRD、SEM、TEM、EDS、BET 及 UV-Vis-DRS 对材料结构和性能进行表征和测试, 并研究了水溶性染料亚甲基蓝(Methylene blue)的光催化降解。结果表明: 相对于单相 WO₃, p-n 型 CaFe₂O₄/WO₃ 复合材料的响应范围明显地扩展到更高波长的可见光区, 能高效地实现光催化降解有机染料亚甲基蓝。CaFe₂O₄/WO₃ 质量比为 5% 的 CaFe₂O₄/WO₃ 复合材料比表面积为 19.7 m²/g, 孔径分布在 20~150 nm 之间; 在模拟可见光降解 50 mg/L 的亚甲基蓝实验中, 其在 6 h 内的降解率达到了 90%, 重复 3 次的光催化降解率仍有 86%, 降解反应速率常数 k_a 为 0.180 h⁻¹, 显示出优异的光催化降解能力和循环稳定性。降解机理研究表明, WO₃ 和 CaFe₂O₄ 之间的价带和导带关系满足能级匹配条件, 可形成 p-n 型 CaFe₂O₄/WO₃ 异质结, 从而提高复合材料的光催化活性。

关键词: 可见光响应; CaFe₂O₄/WO₃; p-n 型异质结; 复合半导体; 光催化

文章编号: 1004-0609(2021)-12-3601-13

中图分类号: TP046.4

文献标志码: A

引文格式: 刘 强, 田 俐, 陈善民, 等. CaFe₂O₄/WO₃ 异质结光催化剂的制备及对亚甲基蓝的降解[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(12): 3601-3613. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-40187

LIU Qiang, TIAN Li, CHEN Shan-min, et al. Synthesis of CaFe₂O₄/WO₃ heterojunction photocatalyst and degradation on methylene blue[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(12): 3601-3613. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-40187

三氧化钨(WO₃)是一类重要的 n 型半导体, 具有较大的禁带宽度范围($E_g=2.4\sim3.2$ eV), 对可见光具有一定的响应性, 因此, WO₃ 在光催化领域有着很好的应用潜力^[1-5]。但单相 WO₃ 仅对 460 nm 以下波长的太阳光有响应, 无法充分利用太阳光的能量; 同时, WO₃ 受激易产生具有强氧化还原能力的光生-电子空穴对, 并且光生电子-空穴容易复合, 导致光电转换效率也较低^[6-10]。目前, 国内外研究表明, 通过掺杂、负载、形貌控制等方法可以

有效地改善这些缺点。如利用金属复合催化剂可以使价带与导带之间形成适中能带的局域态, 通过捕获电子流来限制电子-空穴复合。WO₃ 与 g-C₃N₄ 复合形成的 Z 型异质结可以实现光生电子和空穴的分离, 提高载流子迁移率; 也可以通过制备不同核壳状、蠕虫状孔结构的 WO₃ 复合物提高材料的分散性, 增加更多的反应位点, 从而提高 WO₃ 的光催化性能^[11-12]。

铁酸钙(CaFe₂O₄)是一种典型的 p 型半导体, 带

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51202066); 教育部新世纪优秀人才支持计划资助项目(NCET-13-0784); 湖南科技大学大学生科研创新计划(SRIP)资助项目(YZ2064)

收稿日期: 2021-04-29; **修订日期:** 2021-08-30

通信作者: 田 俐, 教授, 博士; 电话: 17373259186; E-mail: 849050031@qq.com

隙窄,能隙宽度仅为 1.89 eV,无毒,成本低,被证明是一种合适的可见光催化剂,可以应用于有机染料废水处理、光解水制氢以及气体传感器等方面^[13-18]。但是,由于本身存在能隙窄的问题, CaFe_2O_4 在应用时光生空穴转移到表面的效率低,光发电荷载流子的重组率高,电荷载流子迁移率小,因而其光量子产率不高。此外,目前制备 CaFe_2O_4 的方法一般为固相法,较高的热处理温度导致其失活,光催化性能大大下降^[19-26]。同时,高温固相法能耗大、环境不友好,所制备的产物易发生团聚现象,形貌不均匀、颗粒粒径大、比表面积低,因而也会影响其光催化性能。如何开发出绿色制备方法制取单相分散的 CaFe_2O_4 也是目前遇到的一大难题。

异质结是两种晶体结构相似、原子间距和热膨胀系数相近的半导体相接触所形成的界面区域。在光照条件下, p 型半导体导带产生光生电子转移到 n 型半导体的导带上,由于 n 型半导体的价带和 p 型半导体的导带间存在电势差,导致 n 型半导体价带的光生空穴向 p 型半导体迁移。同时, n 型半导体和 p 型半导体之间的界面会形成 p-n 结从而形成内建电场。内建电场的作用也促进了载流子的迁移,光致电子-空穴对将被异质结中形成的 p-n 结有效隔离,并降低半导体跃迁所需要的能量^[27-31]。因此,异质结常具有两种半导体都不能达到的优良的光电特性。李小燕等^[32]报道,将三元化合物 BiFeO_3 和金属氧化物 CuO 复合形成 p-n 型 $\text{BiFeO}_3/\text{CuO}$ 异质结后,有效地抑制了光生电子与空穴的复合,增强了界面电荷传输效率,使其光催化效率得到了提高。与纯相 BiFeO_3 和 CuO 相比,在可见光照射下催化反应 100 min 时, p-n 型 $\text{BiFeO}_3/\text{CuO}$ 异质结对 U(VI) 的去除率达 96% 以上;循环使用 4 次后, U(VI) 的去除率仍在 80% 左右,其稳定性也较好。

基于此,本研究尝试采用温度相对较低的水热合成-热处理相结合的方法制备粒度较小的 WO_3 半导体和 CaFe_2O_4 半导体,通过简便的方法复合形成 p-n 型 $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{WO}_3$ 异质结复合材料;选择典型的水溶性染料亚甲基蓝(Methylene blue)作为研究对象,进行亚甲基蓝废水降解研究,考察不同降解条件下 $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{WO}_3$ 复合材料对亚甲基蓝的降解效果,探讨其降解机制。

1 实验

1.1 实验试剂

钨酸钠($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),分析纯,天津市化学试剂四厂;浓盐酸、硝酸钙、硝酸铁、氢氧化钠、草酸铵,分析纯,西陇化工股份有限公司;浓盐酸,分析纯,汕头市西陇化工厂有限公司;无水乙醇,分析纯,湖南汇虹试剂有限公司;正丁醇,分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;草酸,分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;亚甲基蓝,分析纯,天津市福晨化学试剂厂。

1.2 CaFe_2O_4 的制备

称取 2.48 g 草酸铵配成 100 mL 溶液待用(0.2 mol/L)。将 0.47 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2.0 mmol)溶于 10 mL 已配制好的 0.2 mol/L 草酸铵溶液。搅拌 5 min,得到乳白色的悬浮液 A;同时,将 0.94 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (4.0 mmol)溶于 20 mL 体积比为 1:1 的去离子水/正丁醇混合溶剂中,加入 0.20 g 草酸铵,搅拌 15 min,用 NaOH 溶液(4.0 mol/L)调节 pH=5,得到红褐色溶液 B;将溶液 A 中的悬浮液缓慢地加入到溶液 B 中,搅拌 30 min,将混合溶液倒入反应釜中,置于 140 °C 烘箱中反应 12 h。反应所得产品用去离子水和无水乙醇交替洗涤 3 次,然后放置于 60 °C 烘箱中干燥。将烘干的前驱体产品装入 20 mL 坩埚,用马弗炉进行热处理,温度设定为 900 °C,保温 0.5 h 得到样品。

1.3 WO_3 的制备

称取 3.00 g 钨酸钠溶于 20 mL 去离子水中,搅拌 5 min;加入 0.20 g 草酸,用 3.0 mol/L 的盐酸调节 pH 到 1.5,搅拌 30 min 后加入 5 mL 的正丁醇,继续用磁力搅拌 15 min。所得溶液倒入 50 mL 反应釜,放入 100 °C 的烘箱反应 24 h。取出反应釜,冷却。将水热反应所得的固体产品过滤,用无水乙醇和水交替洗涤三次后在 60 °C 烘箱干燥 12 h。

1.4 $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{WO}_3$ 样品的制备

先分别称取 0.10 g WO_3 置于 3 个坩埚中,再加入不同质量的 CaFe_2O_4 ($\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{WO}_3$ 质量比分别

为 5%、10%、25%), 混匀, 加入 10 mL 无水乙醇, 超声 30 min。所得混合物放入 70 °C 烘箱中干燥 12 h。将干燥好的样品置于马弗炉中热处理 2 h, 温度设定为 200 °C, 升温速率为 5 °C/min。所得样品依次标号为 C-W-5、C-W-10、C-W-25。

1.5 样品表征

采用 X 射线粉末衍射仪(XRD, D8 Advance 型, 德国布鲁克 AXS 有限公司)测定 $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{WO}_3$ 复合半导体的晶型结构; 采用 ASAP2020 型比表面及孔隙度分析仪(美国麦克仪器有限公司)测定材料比表面积及孔隙结构; 采用扫描电子显微镜(SEM, JSM-6380LV 型, 日本电子株式会社)和透射电子显微镜(TEM, JEM-2010HR, 日本电子株式会社)测定 $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{WO}_3$ 复合材料的形貌和微结构; 采用 X 射线能谱分析仪(EDS, Inca-X-stream 型, 日本电子株式会社)测定 $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{WO}_3$ 复合材料的成分; 采用紫外-可见漫反射分析仪(UV-Vis DRS, SolidSpec-3700/3700DUV 型, 日本岛津仪器有限公司)测定材料的禁带宽度。

1.6 光催化实验

称取 20 mg 的 $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{WO}_3$ 复合材料置于 20 mL 50 mg/L 的亚甲基蓝溶液中, 先超声 30 min, 再在暗室中搅拌 30 min, 使样品达到吸附-脱附平衡, 采用 500 W 氙灯(北京中教金源科技公司, 光源采用水冷散热, 光源照射到溶液的光功率密度约为 100 mW/cm²)模拟可见光光源, 每 60 min 用 1.0 mL 移液枪吸取 1.0 mL 液体置于离心机中离心, 转速为 1000 r/min, 使催化剂与溶液分离, 然后取出上清液, 并加入 2.0 mL 蒸馏水稀释, 使用上海美谱达仪器有限公司的紫外-可见分光光度计测试上述溶液的吸光度, 亚甲基蓝的最大吸收峰位为 664 nm, 根据朗伯-比尔公式推出吸光度与溶液浓度成正比, 通过吸光度来判断染料的降解情况。

1.7 光电化学性质测定

为了测试材料的电荷转移电阻和光生载流子分离能力, 选用中教金源科技公司的氙灯光源和上海辰华仪器有限公司的电化学工作站(CHI660E 型), 用三电极体系测试样品的光电流响应与阻抗。

工作电极的制备过程如下: 称取一定量的光催化剂置于 1.0 mL 异丙醇(样品分散剂)中, 加入 2~3 滴 nafion 溶液(成膜剂), 将分散均匀的样品滴在面积为 2.0 cm×2.0 cm 的 ITO 导电玻璃上, 在红外灯下干燥后得到工作电极。用银/氯化银电极为参比电极、铂片电极为对电极(面积为 1.0 cm×1.0 cm)和工作电极的三电极体系进行光电性能测试, 测试过程所用电解质为 0.5 mol/L 的 Na_2SO_4 溶液, 整个测试过程中使用 300 W 的氙灯光源, 光电流测试电压设置为 0.5 V, 时长为 400 s; 交流阻抗的电压设置为 0.6 V, 频率为 0.1~10 kHz。

2 结果与讨论

2.1 $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{WO}_3$ 复合材料的结构与形貌

2.1.1 晶体结构

图 1 所示分别为单组分 WO_3 、 CaFe_2O_4 和 C-W-5、C-W-10、C-W-25 复合材料的 XRD 谱。由图 1 可知, 所制备的 WO_3 样品主要的衍射峰位在 2θ 为 18.2°、22.9°、28.2°、36.5°的位置, 这与正交型 WO_3 (PDF# 87-1203)的(111)、(002)、(040)、(222)晶面的衍射峰相匹配; 所制备的 CaFe_2O_4 样品的主要衍射峰分布在 2θ 为 33.5°、35.6°、49.7°、61.1°等位置, 分别对应于正交型 CaFe_2O_4 (PDF#32-0168)的(320)、(201)、(401)、(170)晶面的衍射峰。图谱中未出现其他杂质衍射峰, 说明所制备的 WO_3 和 CaFe_2O_4 均为纯相。

将所制备的纯相 WO_3 和纯相 CaFe_2O_4 按不同质

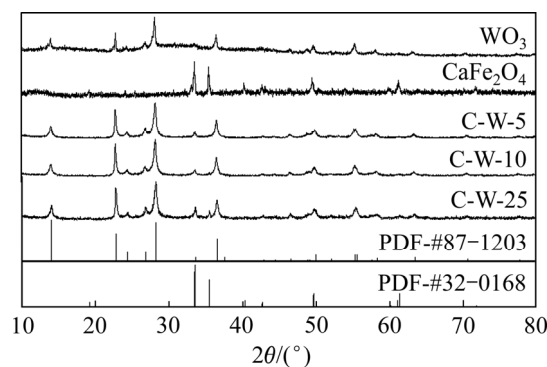


图 1 WO_3 、 CaFe_2O_4 和 C-W-5、C-W-10、C-W-25 复合材料的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of WO_3 , CaFe_2O_4 and C-W-5, C-W-10, C-W-25 composites

量比复合后,图谱中出现了两种物相的衍射峰,并且发现 WO_3 和 CaFe_2O_4 的衍射峰峰形尖锐,表明它们均具有高度结晶性。随着 $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{WO}_3$ 复合材料中 CaFe_2O_4 质量比的增加, CaFe_2O_4 的主要衍射峰也逐渐明显。可以利用谢乐公式估算晶粒粒径:

$$D = K\gamma / (B \cos \theta) \quad (1)$$

式中: K 为 Scherrer 常数; D 为晶粒垂直于晶面方向的平均厚度; B 为实测样品衍射峰半高宽度; θ 为衍射角; γ 为 X 射线波长,为 0.154 nm。

根据 WO_3 、 CaFe_2O_4 、C-W-5、C-W-10 和 C-W-25

各样品的最高衍射峰位,计算出样品的晶粒粒度分别为 34 nm、24 nm、40 nm、47 nm 和 48 nm。不难看出, $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{WO}_3$ 复合材料的粒径比单一组分的粒径大,并且随着 $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{WO}_3$ 质量比的增加,复合材料的晶粒粒度也随着增大。

2.1.2 材料形貌

图 2 所示为 WO_3 、 CaFe_2O_4 和 C-W-5、C-W-10、C-W-25 复合材料的 SEM 像。图 3 所示为 WO_3 、 CaFe_2O_4 和 C-W-5、C-W-10、C-W-25 复合材料的 TEM 像。由图 2 和 3 可以看到,所制备的 WO_3 和 CaFe_2O_4 均为纳米颗粒,直径约为 20 nm; WO_3 和

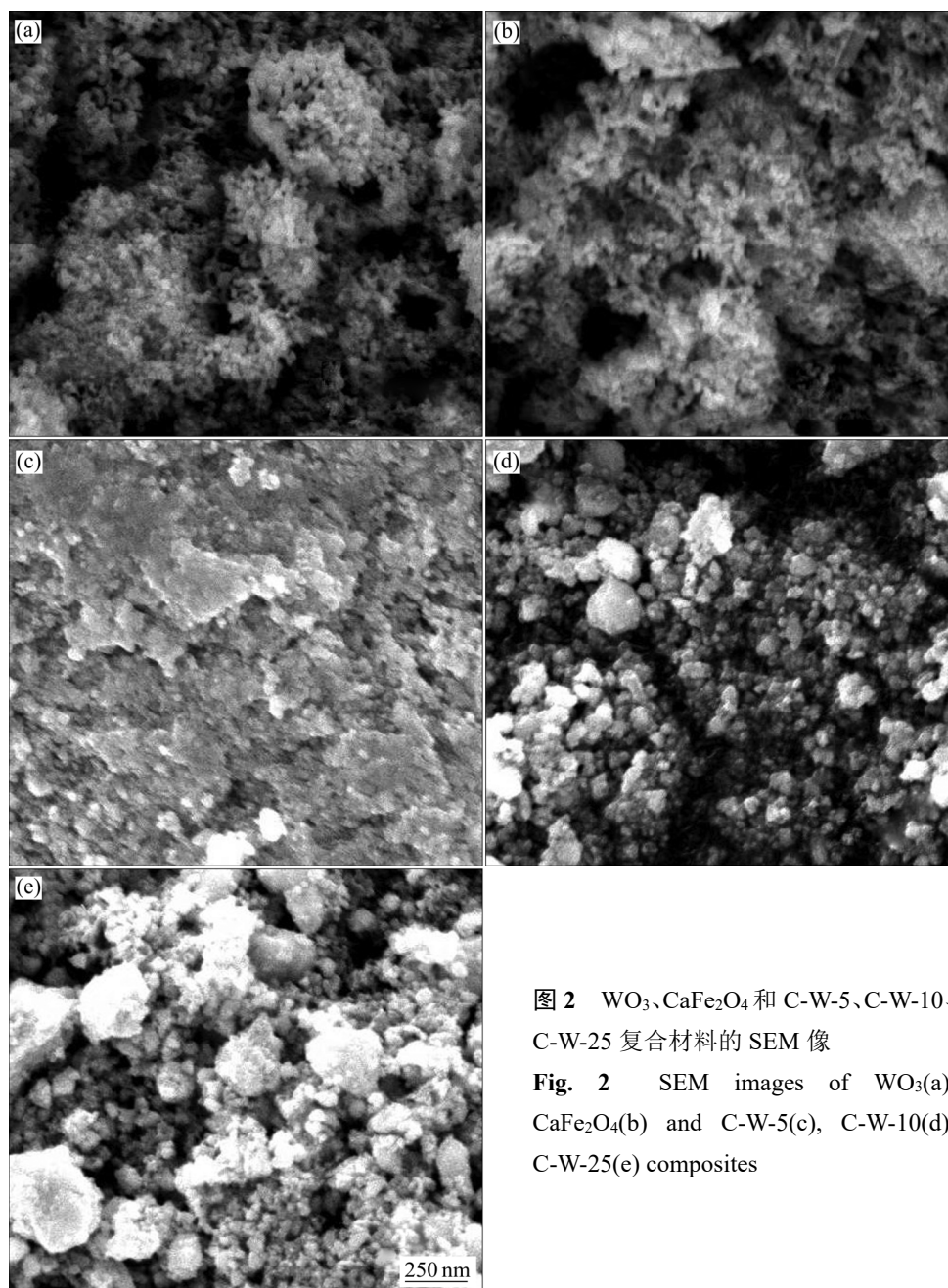


图 2 WO_3 、 CaFe_2O_4 和 C-W-5、C-W-10、C-W-25 复合材料的 SEM 像

Fig. 2 SEM images of WO_3 (a), CaFe_2O_4 (b) and C-W-5(c), C-W-10(d), C-W-25(e) composites

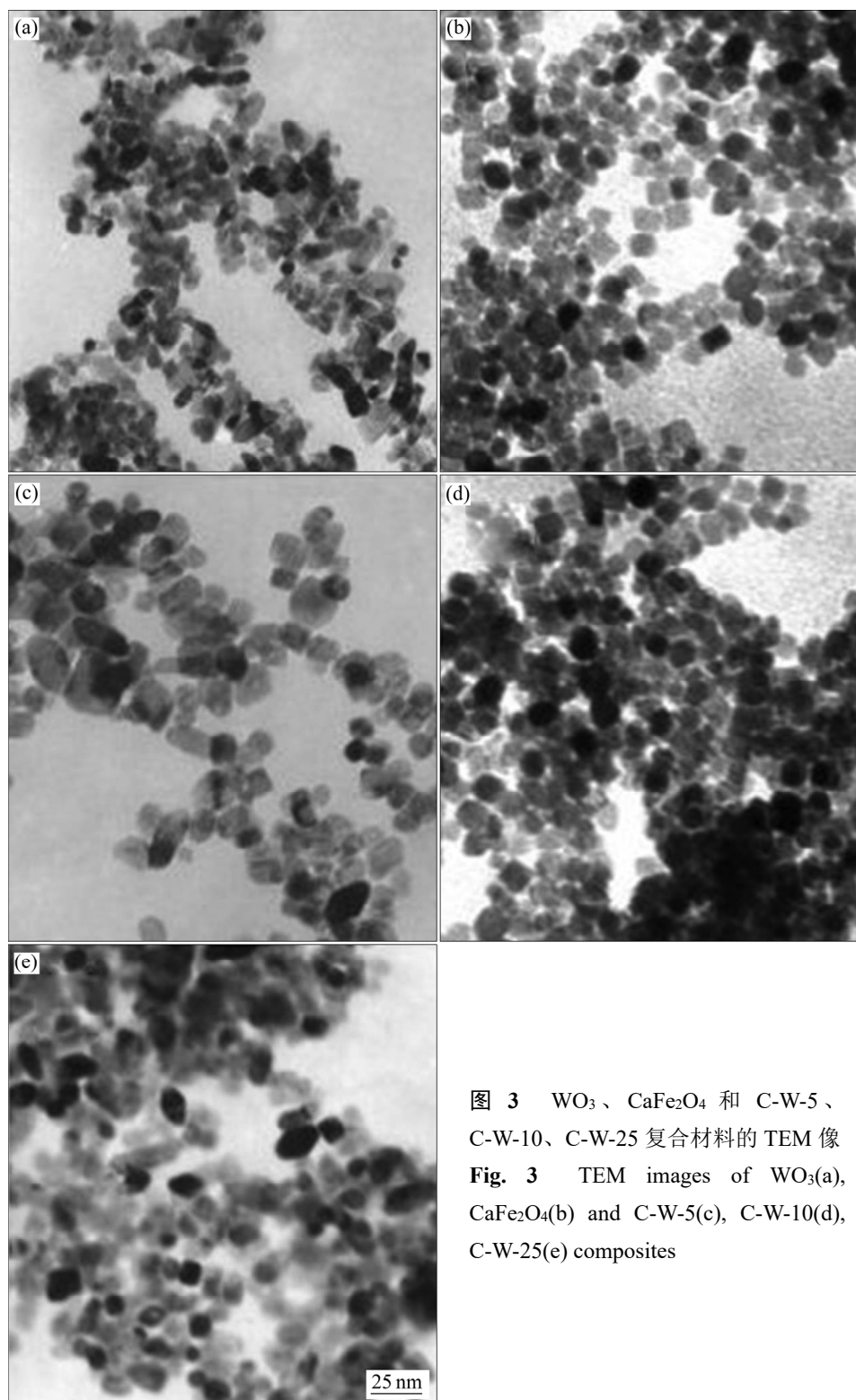


图 3 WO_3 、 CaFe_2O_4 和 C-W-5、C-W-10、C-W-25 复合材料的 TEM 像
Fig. 3 TEM images of WO_3 (a), CaFe_2O_4 (b) and C-W-5(c), C-W-10(d), C-W-25(e) composites

CaFe_2O_4 两者复合后, 颗粒尺寸变大, 并且从 SEM 像中可以看到有一些团聚现象出现, C-W-25 复合材料尤甚, 即随着 $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{WO}_3$ 复合材料中 $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{WO}_3$ 质量比的增加, WO_3 的表面沉积了越来越多的纳米 CaFe_2O_4 , 粒径越来越大。这与 XRD

分析的结果是一致的。

2.1.3 能谱分析

图 4 所示分别为 C-W-5、C-W-10 和 C-W-25 样品的能谱分析区域的形貌(左)和 EDS 谱图(右)。由图 4 可以看出, 三种复合材料都含有 Ca、W、O、

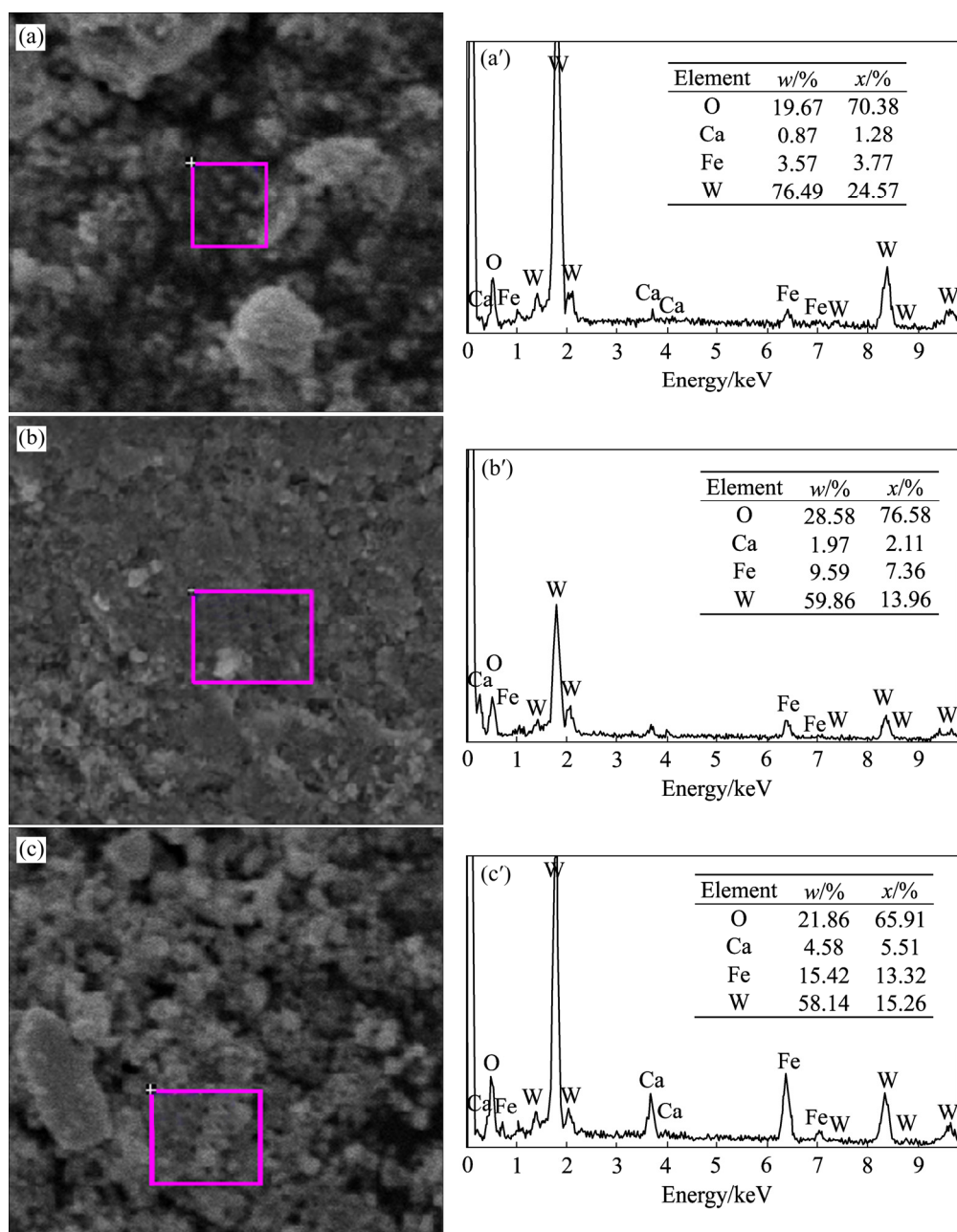


图4 C-W-5、C-W-10和C-W-25复合材料的形貌和能谱图

Fig. 4 Morphologies and EDS spectra of C-W-5((a), (a')), C-W-10((b), (b')) and C-W-25((c), (c')) composites

Fe 四种元素, 说明 CaFe_2O_4 和 WO_3 成功复合在一起。由图 1 可知, 二者复合后仍保持了原有的物相不变。随着 $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{WO}_3$ 复合材料中 $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{WO}_3$ 质量比的增加, Ca 和 Fe 的含量越来越高, C-W-25 样品中 Fe 的质量分数达到了 15.42%, Ca 的质量分数达到了 4.58%。三种复合材料的 Ca、W、O 和 Fe 四种元素的质量分数和摩尔分数见图 4(a) 的插图。

2.1.4 比表面积及孔径分析

图 5 和 6 所示分别为 WO_3 、 CaFe_2O_4 (CFO)样品

和 C-W-5、C-W-10、C-W-25 复合材料的 N_2 吸附-脱附和 BJH 孔径分布曲线。根据国际纯粹和应用化学联合会(IUPAC)提出的物理吸附等温线。由图 5 可知, CaFe_2O_4 的等温吸附线为 II 型等温线, 反映出 CaFe_2O_4 为非孔性材料。其他上述样品的吸附等温线出现滞后环, 均为 IV 类吸附等温线, 为介孔材料或大孔材料^[33]。根据最新 IUPAC 的分类, C-W-5、C-W-10、C-W-25 复合材料和 WO_3 样品的回滞环属于 H4 型, 为狭窄的缝隙孔。 CaFe_2O_4 、 WO_3 、C-W-5、

C-W-10 和 C-W-25 复合材料的比表面积分别为 113.2、18.1、19.7、14.9 和 18.7 m^2/g 。其中, CaFe_2O_4 的颗粒粒径小, 比表面积很大; 在复合材料中, C-W-5 具有最高的比表面积, 高的比表面积有利于材料光催化反应的进行。由 C-W-5 复合材料等温线的解吸分支 BJH 方法估计样品的孔径分布情况, 如图 5 所示, 图中样品的孔径分布主要集中在 20~150 nm 之间, 表明 C-W-5 复合材料大部分为介孔或大孔结构。

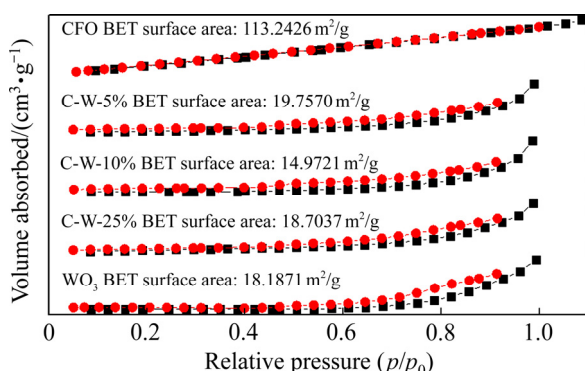


图 5 WO_3 、 CaFe_2O_4 (CFO)样品和 C-W-5、C-W-10、C-W-25 复合材料的 N_2 吸附-脱附曲线

Fig. 5 N_2 adsorption-desorption curves of WO_3 , CaFe_2O_4 (CFO) and C-W-5, C-W-10, C-W-25 composites

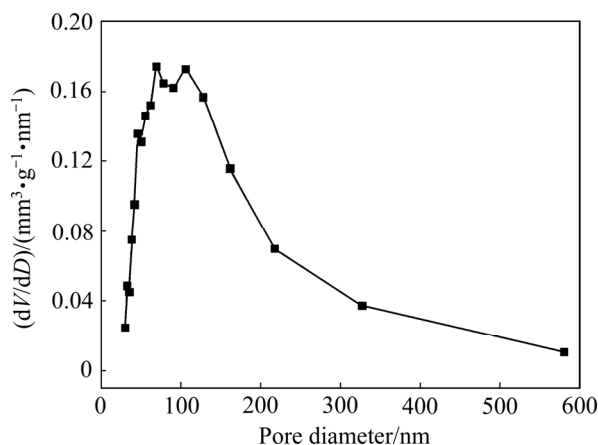


图 6 C-W-5 复合材料的 BJH 孔径分布曲线

Fig. 6 BJH pore size distribution of C-W-5 composite

2.1.5 紫外-可见漫反射分析

图 7 所示为 WO_3 、 CaFe_2O_4 、C-W-5、C-W-10 和 C-W-25 复合材料的紫外-可见漫反射图谱。由图 7 可知, 相对于纯相 WO_3 而言, 不同质量配比的 $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{WO}_3$ 复合材料的紫外吸收能力均大大增强, 并且复合样品的光吸收范围都扩展到了波长更

高的可见光区域($>460 \text{ nm}$)。在大于 460 nm 的可见光区域, WO_3 对光的吸收很少, CaFe_2O_4 以及 $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{WO}_3$ 复合材料都有较强的吸收, $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{WO}_3$ 复合材料可作为一类可见光响应的复合催化剂。

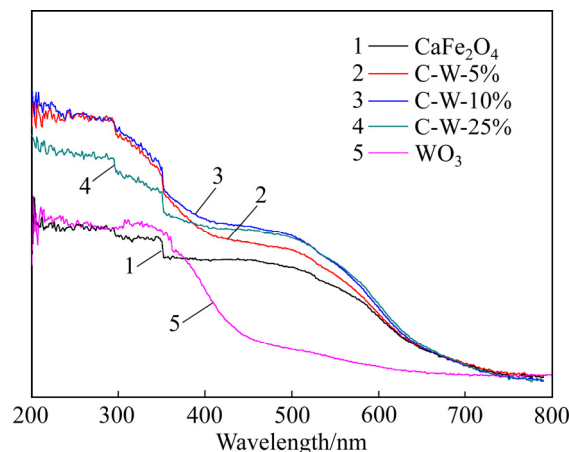


图 7 WO_3 、 CaFe_2O_4 and C-W-5、C-W-10、C-W-25 复合材料的紫外-可见漫反射图谱

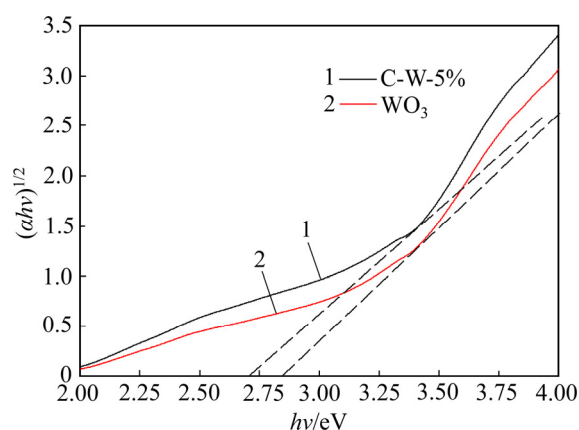
Fig. 7 UV-Vis-NIR reflective spectra of WO_3 , CaFe_2O_4 and C-W-5, C-W-10, C-W-25 composites

通过光学吸收系数满足方程公式, 可求算复合材料的禁带宽度^[34]:

$$\alpha = [A/(h\nu)](h\nu - E_g)^{1/2} \quad (2)$$

式中: A 是间接半导体禁带宽度的比例常数; h 为普朗克常数; ν 是入射光频率; E_g 是半导体的禁带宽度。

E_g 可以通过绘制 $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$ 的曲线, 然后把线性部分延长到 $\alpha = 0$ 得出, 其结果如图 8 所示。在图中做切线, 切线与横坐标的交点数值就是禁带宽度。从图 8 可知, 实验室制备的 WO_3 的能隙宽度为 2.85 eV, C-W-5 复合材料的半导体禁带宽度为 2.71 eV。利用公式 $E_g = 1240/\lambda_g$ (eV) 即可计算出 C-W-5 与 WO_3 两者的最大吸收峰位。 WO_3 的最大吸收峰位为 435 nm, 而 C-W-5 复合半导体材料的最大吸收峰位为 457 nm。很显然, 相对于纯相 WO_3 , C-W-5 复合光催化剂的最大光吸收峰位发生了红移。由以上紫外-可见光吸收光谱可以很明显地看到, 复合材料的吸收阈值($>600 \text{ nm}$)远远大于 WO_3 单相的吸收阈值($>460 \text{ nm}$), 这意味着异质结的形成扩大了材料的可见光吸收范围。

图8 WO₃和C-W-5的禁带宽度图Fig. 8 Band gaps of WO₃ and C-W-5 composite

2.2 CaFe₂O₄/WO₃对亚甲基蓝的光催化效果

2.2.1 不同材料对降解效果的影响

采用氙灯模拟可见光光源,在200~800 nm范围内测定了CaFe₂O₄、WO₃、C-W-5、C-W-10和C-W-25复合材料对亚甲基蓝的降解效果,如图9所示。C-W-5复合材料对亚甲基蓝的降解活性最高,展现出比单一组分CaFe₂O₄或WO₃更好的光催化性能;在360 min内使50 mg/L亚甲基蓝的浓度降低了90%。从图9中还可以看到,相对于单一相CaFe₂O₄,复合材料的光催化活性均大大增强。CaFe₂O₄能隙窄,光激发时电荷载流子易复合,光生空穴转移到表面的几率小,所以其光催化活性很差。当CaFe₂O₄与WO₃复合形成p-n异质结后,内建电场促进了载流子的迁移,可以有效隔离光生电子空穴对的复合,同时降低了半导体电子跃迁所需要的能量,从而可提高材料的光催化活性。

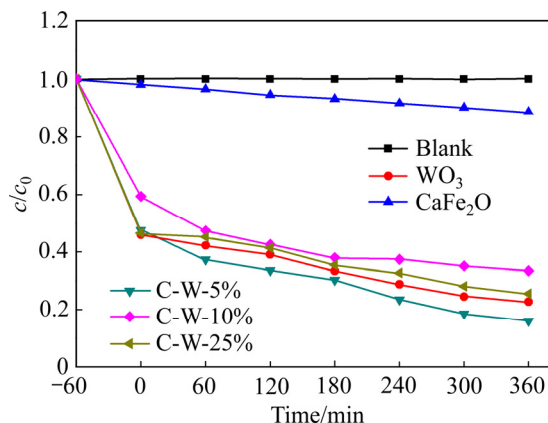


图9 不同材料对亚甲基蓝溶液的降解效果

Fig. 9 Degradation capacities of different materials on methylene blue

2.2.2 CaFe₂O₄/WO₃复合材料降解动力学

通常有机染料的降解符合一级反应的动力学。因此,表观速率常数(k_a)可以根据以下公式计算得到:

$$k_a t = \ln(c_0/c) \quad (3)$$

式中: c_0 和 c 分别代表染料的初始浓度与瞬时浓度; t 为降解时间。

根据图9中的实验结果,通过式(3)计算由样品的 $\ln(c_0/c)$ 对时间 t 作图拟合得到 k_a ,如图10所示。由图10可知,CaFe₂O₄、WO₃、C-W-5、C-W-10和C-W-25复合光催化剂降解亚甲基蓝溶液的反应速率常数 k_a 分别为0.0169、0.126、0.180、0.0878和0.107 h⁻¹。其中C-W-5复合光催化剂降解亚甲基蓝溶液的反应速率常数 k_a 值最大,这意味着CaFe₂O₄质量比为5%的CaFe₂O₄/WO₃复合光催化剂对亚甲基蓝的降解效果最好,远远大于单一相的CaFe₂O₄。

从图10中还可以看出,C-W-10和C-W-25复合材料降解亚甲基蓝溶液的反应速率常数 k_a 值比WO₃小,这意味着异质结复合时两者的质量比会大大影响复合材料的光催化性能。随着CaFe₂O₄/WO₃复合光催化剂中CaFe₂O₄质量比的增加,可能影响材料的氧化还原势,进而影响材料与环境中的离子或分子结合的程度以及产生的活性自由基数量,最终导致对亚甲基蓝染料的光催化降解性能的下降。

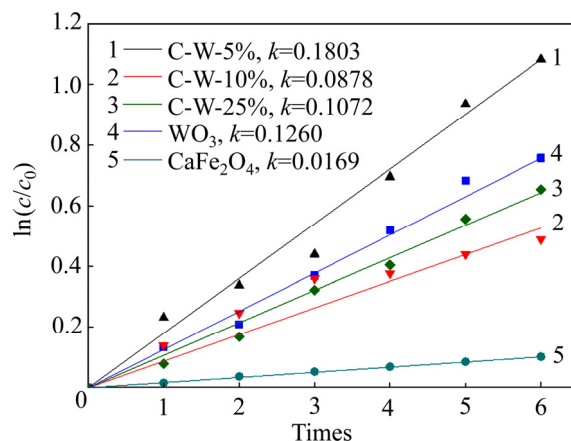


图10 复合光催化剂降解亚甲基蓝溶液的动力学曲线

Fig. 10 Degradation dynamics curves of composites on methylene blue

2.2.3 循环次数对降解效果的影响

图 11 所示为 C-W-5 复合光催化剂在一定反应时间内降解亚甲基蓝的紫外-可见吸收光谱图。在图 11 中可以看到, 亚甲基蓝溶液的主要吸收峰出现在 664 nm 处。没有光照之前, 因为存在很强的物理吸附, 亚甲基蓝溶液吸收峰强度有很大程度地降低。当用 500 W 氙灯模拟可见光光照时, 亚甲基蓝溶液的吸收峰强度有比较明显的变弱过程, 这归因于 C-W-5 复合光催化剂较为明显的降解效应。

为了测试 C-W-5 复合光催化剂的循环使用活性和光催化稳定性, 将催化剂连续降解亚甲基蓝溶液 3 次。图 12 所示为循环次数对 C-W-5 复合光催化剂降解亚甲基蓝溶液的影响。从图 12 中可以看到, C-W-5 复合材料降解亚甲基蓝溶液 3 次之后,

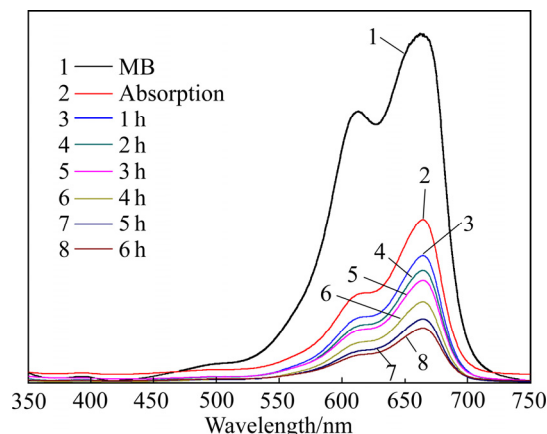


图 11 时间对 C-W-5 复合光催化剂降解亚甲基蓝溶液的影响

Fig. 11 Effect of time on methylene blue degradation by C-W-5 composite

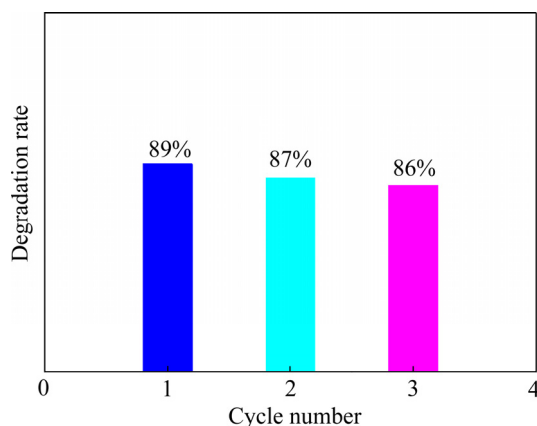


图 12 循环次数对 C-W-5 复合光催化剂降解亚甲基蓝溶液的影响

Fig. 12 Effect of cycle times on degradation of methylene blue by C-W-5 composite

光催化降解率仍然保持有 86%, 说明所制备的 C-W-5 复合材料具有良好的循环性能和回收利用性。

2.3 光电化学性质分析

采用光电流响应分析评判材料的光生载流子分离能力。当利用光能去激发材料时, 价带电子被激发而跃迁至导带, 同时, 在强电场的作用下, 导电电子会定向移动而形成电流, 即光生电流。图 13 所示为 WO_3 、 CaFe_2O_4 、C-W-5、C-W-10 和 C-W-25 复合材料的光电流响应图。当处于无光照射条件时, 样品的光电流特别小, 说明黑暗条件下, 没有出现光生载流子的分离情况。当在可见光照射下, 五个样品的光电流明显增大, 其中 C-W-5 复合材料的光电流强度提升最为突出, 大约为 WO_3 的 1.5 倍, 为 CaFe_2O_4 、C-W-10 和 C-W-25 复合材料的 3 倍。一般情况下, 当光辐射能量被半导体材料吸收而产生光电流时, 较高的光电流响应表明该材料有更好的电荷分离性能, 即有更好的光催化性能^[22]。C-W-5 复合材料的光电流强度最大, 说明在光照下光生电子-空穴分离效率高, 产生的自由光电子和空穴多, 电子和空穴寿命长, 能更大程度地与环境中的离子或分子结合, 生成具有氧化性或还原性的活性自由基, 将有机物大分子降解为 CO_2 , 因而其光催化降解亚甲基蓝染料的性能最好。

图 14 所示为 WO_3 、 CaFe_2O_4 、C-W-5、C-W-10 和 C-W-25 复合材料五个样品的电化学阻抗图。一

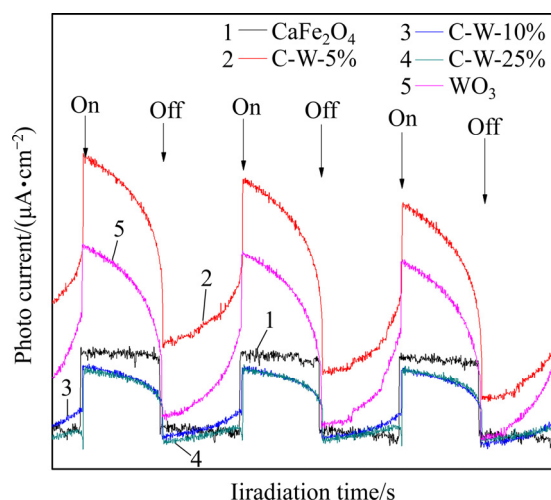


图 13 WO_3 、 CaFe_2O_4 和 C-W-5、C-W-10、C-W-25 复合材料的光电流响应图

Fig. 13 Photocurrent responses of WO_3 , CaFe_2O_4 and C-W-5, C-W-10, C-W-25 composites

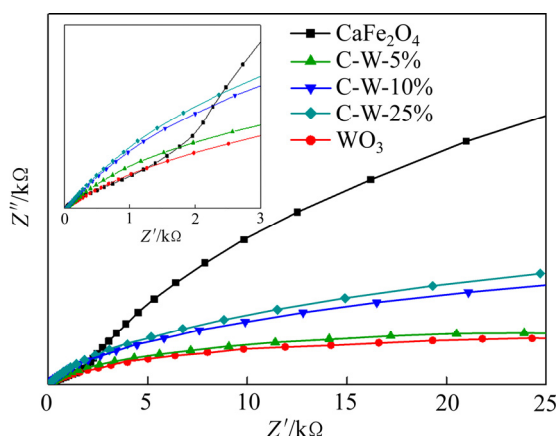


图 14 WO_3 、 CaFe_2O_4 和 C-W-5、C-W-10、C-W-25 复合材料的电化学阻抗图

Fig. 14 Electrochemical impedance of WO_3 , CaFe_2O_4 and C-W-5, C-W-10, C-W-25 composites

一般来说,可以根据高频低电阻区的半圆半径大小判断材料的电荷转移电阻的大小。半圆半径越小,电荷转移的阻抗越小,电荷分离度也越高,材料的催化活性也会越好^[23]。从图 14 中可以看到, WO_3 和 C-W-5、C-W-10 和 C-W-25 复合材料在高频低电阻区的半圆半径均小于 CaFe_2O_4 , 这意味着这几种光催化剂光生载流子分离率更高,其光催化性能也更强,这与光催化实验结果是一致的。

2.4 光降解机理

两种半导体异质结区域光生电子和空穴能否有效分离取决于两种半导体各自价带和导带的位置,半导体导带位置 E_{CB} 可以通过式(4)计算:

$$E_{\text{CB}} = X - E_{\text{c}} - 0.5E_{\text{g}} \quad (4)$$

式中: X 是半导体内各原子绝对电负性的几何平均值; E_{c} 是相对于标准氢电极的自由电子能, $E_{\text{c}} = 4.5 \text{ eV}$; E_{g} 是半导体的禁带宽度,由图 8 可知,本实验室制备的 WO_3 的能隙宽度为 2.85 eV 。 CaFe_2O_4 的能隙宽度为 1.9 eV 。根据式(4)计算, WO_3 和 CaFe_2O_4 的导带边缘 $E_{\text{CB}}(\text{NHE})$ 分别约为 0.80 eV 和 0.04 eV (在中性条件下)。由 $E_{\text{CB}}(\text{NHE})$ 和 E_{g} 值,可以计算 WO_3 和 CaFe_2O_4 的价带 E_{VB} 为 3.65 eV 和 1.94 eV 。与 WO_3 相比, CaFe_2O_4 的导带边缘 E_{CB} 明显更高些,因此, WO_3 和 CaFe_2O_4 形成的复合材料能够满足能级匹配的条件,存在着能带的协同和耦合合作

用。 $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{WO}_3$ 系统的能级见图 15。

当 p 型半导体 CaFe_2O_4 和 n 型半导体 WO_3 复合后,一方面,在可见光的激发下, CaFe_2O_4 导带产生的光生电子转移到 WO_3 的导带上,同时由于 WO_3 的价带和 CaFe_2O_4 的导带间存在电势差,导致 WO_3 价带的光生空穴向 CaFe_2O_4 迁移;另一方面, WO_3 和 CaFe_2O_4 之间的界面会形成 p-n 结并内建电场,内置电场的作用也促进了载流子的迁移,光生电子-空穴对将被 $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{WO}_3$ 复合材料中形成的 p-n 结有效隔离;同时也降低了半导体跃迁所需要的能量,从而提高光催化活性,这也是复合半导体谱带红移的原因^[24]。将 CaFe_2O_4 和 WO_3 复合成 p-n 异质结后,使光催化剂在大于 460 nm 的可见光区域有效降解有机染料亚甲基蓝成为可能。

在可见光照射期间, $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{WO}_3$ 异质结复合半导体可以产生光致电子空穴对。由于 WO_3 的能级低于 CaFe_2O_4 的导带,光生电子将转移到 WO_3 表面,这个过程是动态有利的,然后电子将与 O_2 反应生成 $\cdot\text{O}_2^-$ 超氧自由基, $\cdot\text{O}_2^-$ 可以将亚甲基蓝降解为 CO_2 和 H_2O 。光生空穴还可与 OH^- 反应生成羟基自由基 $\cdot\text{OH}$,有效降解亚甲基蓝有机化合物。 $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{WO}_3$ 异质结复合半导体的光催化机理如图 15 所示。

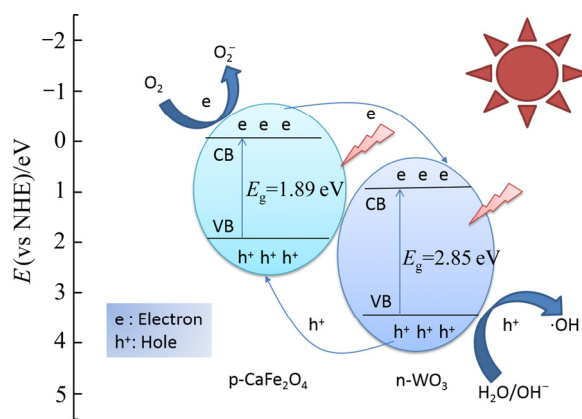


图 15 p-n 型 $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{WO}_3$ 异质结复合半导体材料的光催化机理

Fig. 15 Photocatalytic mechanism of p- CaFe_2O_4 /n- WO_3 heterojunction compound-conductor

3 结论

1) 将所制备的 p 型半导体 CaFe_2O_4 和 n 型半导体 WO_3 进行复合得到了 p-n 型 $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{WO}_3$ 异质

结复合材料。控制 $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{WO}_3$ 质量比对复合材料的组成、微结构、孔径、比表面积有着至关重要的作用。当 $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{WO}_3$ 质量比为 5% 时, 所得复合材料为介孔或大孔结构, 孔径主要分布在 20~150 nm 之间, 比表面积为 $19.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

2) 相对于单组分纯相 WO_3 , p-n 型 $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{WO}_3$ 异质结复合材料的吸收峰发生了红移, 可实现更高波长可见光区响应 ($>460 \text{ nm}$) 的光催化。当 $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{WO}_3$ 质量比为 5% 时, 所得复合材料的禁带宽度为 2.71 eV, 对亚甲基蓝的最大吸收波长为 457 nm; 在 360 min 内可使 50 mg/L 的亚甲基蓝的浓度降低 90%, 并具有良好的循环稳定性。

3) 降解动力学结果表明, 降解过程符合一级反应动力学, 当 $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{WO}_3$ 质量比为 5% 时, 其反应速率常数 $k_a=0.18 \text{ h}^{-1}$; 所制备的 WO_3 的禁带宽度 E_g 为 2.85 eV; CaFe_2O_4 和 WO_3 导带边缘 E_{CB} (vs NHE) 分别为 0.04 eV 和 0.80 eV (在中性条件下)。 WO_3 和 CaFe_2O_4 之间满足能级匹配条件, 可以形成 p-n 型 $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{WO}_3$ 异质结, 存在着能带的协同和耦合作用, 可以有效促使材料的载流子迁移和光生电子-空穴对的分离, 从而提高材料的光催化活性。

REFERENCES

- [1] ZHANG J, FU X, HAO H, et al. Facile synthesis 3D flower-like $\text{Ag}@\text{WO}_3$ nanostructures and applications in solar-light photocatalysis[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 757: 134–141.
- [2] CHEN J, XIAO X, WANG Y, et al. Ag nanoparticles decorated $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 2D/2D heterostructure with enhanced photocatalytic activity for organic pollutants degradation[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 467/468: 1000–1010.
- [3] WANG T, QUAN W, JIAN G, et al. Synthesis of redox-mediator-free direct Z-scheme AgI/WO_3 nanocomposite photocatalysts for the degradation of tetracycline with enhanced photocatalytic activity[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 300: 280–290.
- [4] 樊启哲, 余长林, 李家德, 等. 研磨-煅烧法制备 WO_3/ZnS 异质结光催化剂及其光催化性能[J]. *中国有色金属学报*, 2016, 26(1): 118–125.
FAN Qi-zhe, YU Chang-lin, LI Jia-de, et al. WO_3/ZnS heterostructured photocatalysts prepared by grinding-calcination method and their photocatalytic performance[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2016, 26(1): 118–125.
- [5] HAN J, LI Y, YANG L, et al. Mesoporous TiO_2 with WO_3 functioning as dopant and light-sensitizer: A highly efficient photocatalyst for degradation of organic compound[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 358: 44–52.
- [6] MOHAMED H H. Rationally designed $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{GO}/\text{WO}_3$ Z-Scheme photocatalyst for enhanced solar light photocatalytic water remediation[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2019, 378: 74–84.
- [7] SU P, YU J. Enhanced NO_2 gas-sensing properties of Au-Ag bimetal decorated MWCNTs/ WO_3 composite sensor under UV-LED irradiation[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2020, 303: 111718.
- [8] 王颖捷, 沈 昱, 刘淑红, 等. $\text{WO}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 纳米材料的构建及降解抗生素性能[J]. *大连交通大学学报*, 2019, 40(5): 87–91.
WANG Ying-jie, SHEN Yu, LIU Shu-hong, et al. Construction of $\text{WO}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ nanomaterials and their photocatalytic performance for antibiotic[J]. *Journal of Dalian Jiaotong University*, 2019, 40(5): 87–91.
- [9] JUNG G, JEONG Y, HONG Y, et al. SO_2 gas sensing characteristics of FET- and resistor-type gas sensors having WO_3 as sensing material[J]. *Solid-State Electronics*, 2020, 165: 107747.
- [10] XU S, FU D, SONG K, et al. One-dimensional $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ heterojunction photoanodes for efficient photoelectrochemical water splitting[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 349: 368–375.
- [11] 刘 帅, 刘进博, 李旭贺, 等. $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 异质结催化剂的制备及其氧化脱硫性能[J]. *燃料化学学报*, 2019, 47(7): 582–862.
LIU Shuai, LIU Jin-bo, LI Xu-he, et al. Preparation of $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ heterojunction catalyst and its oxidative desulfurization performance[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2019, 47(7): 582–862.
- [12] WU P, LIU Z, CHEN D, et al. Flake-like NiO/WO_3 p-n heterojunction photocathode for photo electrochemical water splitting[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 440: 1101–1106.
- [13] ŠUTKA A, KODU M, PÄRNA R, et al. Orthorhombic CaFe_2O_4 : A promising p-type gas sensor[J]. *Sensor and Actuator B*, 2016, 224: 260–265.

- [14] WOLDU T, RANEESH B, HAZRA B K, et al. A comparative study on structural, dielectric and multiferroic properties of $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ core-shell and mixed composites[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 691: 644–652.
- [15] DÍEZ-GARCÍA M I, GÓMEZ R. Investigating water splitting with CaFe_2O_4 photocathodes by electrochemical impedance spectroscopy[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(33): 21387–21397.
- [16] SEKIZAWA K, NONAKA T, ARAI T, et al. Structural improvement of CaFe_2O_4 by metal doping toward enhanced cathodic photocurrent[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(14): 10969–10973.
- [17] VADIVEL S, DHABIB I, YANGJEH A, et al. Facile synthesis of novel $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanocomposites for degradation of methylene blue under visible-light irradiation[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, 480: 126–136.
- [18] CAO J, KAKO T, LI P, et al. Fabrication of p-type CaFe_2O_4 nanofilms for photoelectrochemical hydrogen generation[J]. *Electrochemistry Communications*, 2011, 13(3): 275–278.
- [19] LIU X, JIANG J, JIA Y, et al. P-type CaFe_2O_4 semiconductor nanorods controllably synthesized by molten salt method[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2016, 25(3): 381–386.
- [20] DAS R, KARNA S, LAI Y C, et al. Self-adjusted traveling solvent floating zone growth of single crystal CaFe_2O_4 [J]. *Crystal Growth & Design*, 2016, 16(1): 499–503.
- [21] 王美琪, 杨帆, 黄腾腾, 等. CaFe_2O_4 光催化材料的制备及改性研究[J]. *化工新型材料*, 2019, 7(7): 237–240.
- WANG Mei-qi, YAN Fan, HUANG Teng-teng, et al. New preparation and modification of CaFe_2O_4 photocatalytic material[J]. *New Chemical Materials*, 2019, 7(7): 237–240.
- [22] IDA S, YAMADA K, MATSUNAGA T, et al. Preparation of p-type CaFe_2O_4 photocathodes for producing hydrogen from water[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(49): 17343–17345.
- [23] BILAS R, SRIRAM K, MAHESWARI P U, et al. Highly biocompatible chitosan with super paramagnetic calcium ferrite (CaFe_2O_4) nanoparticle for the release of ampicillin[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, 97: 513–525.
- [24] 黄月. p-n 型复合光催化剂降解甲基橙[J]. *染料与染色*, 2019, 56(1): 58–62.
- HUANG Yue. Degradation of methyl orange by p-n photocatalyst[J]. *Dyestuffs and Coloration*, 2019, 56(1): 58–62.
- [25] SIRIWARDANE R, RILEY J, TIAN H, et al. Chemical looping coal gasification with calcium ferrite and barium ferrite via solid-solid reactions [J]. *Applied Energy*, 2016, 165: 952–966.
- [26] 王子衿, 刘芳洋, 贾明, 等. 新型 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 光阳极的制备及其光电催化降解有机物性能[J]. *中国有色金属学报*, 2021, 31(5): 1320–1329.
- WANG Zi-jin, LIU Fang-yang, JIA Ming, et al. Preparation and photoelectrochemical property of novel $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ photoanode[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2021, 31(5): 1320–1329.
- [27] VADIVEL S, MARUTHAMANI D, HABIBI Y A, et al. Facile synthesis of novel $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanocomposites for degradation of methylene blue under visible-light irradiation[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, 480: 126–136.
- [28] WANG J, XU X, CAO F, et al. In situ fabrication of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CaFe}_2\text{O}_4$ p-n heterojunction with enhanced VOCs photodegradation activity[J]. *Advanced Powder Technology*, 2019, 30(3): 590–595.
- [29] 陈玉芳, 王雪飞, 白浩洋, 等. 钙钛矿/石墨相氮化碳复合光催化剂的研究进展[J]. *中国有色金属学报*, 2021, 31(7): 1856–1868.
- CHEN Yu-fang, WANG Xue-fei, BAI Hao-yang, et al. Progress in photocatalytic properties of perovskite/graphite phase carbon nitride composites[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2021, 31(7): 1856–1868.
- [30] WAN R, JIA C, ZHANG W. Preparation and photoelectric properties of p- $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{n-WO}_3$ composites[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 544: 1–5.
- [31] IDA S, YAMADA K, MATSUKA M, et al. Photoelectrochemical hydrogen production from water using p-type and n-type oxide semiconductor electrodes[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 82: 397–401.
- [32] 李小燕, 陈超, 刘义保, 等. $\text{CuO}/\text{BiFeO}_3$ 异质结光催化还原溶液中 U(VI) 的性能[J]. *中国有色金属学报*, 2020, 30(6): 1389–1398.
- LI Xiao-yan, CHEN Chao, LIU Yi-bao, et al. Photocatalytic reduction of U(VI) in aqueous solution by $\text{CuO}/\text{BiFeO}_3$ heterojunction under visible light irradiation[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2020, 30(6): 1389–1398.
- [33] CHEN L, YAN J, TONG Z, et al. Nanofiber-like mesoporous

alumina supported palladium nanoparticles as a highly active catalyst for base-free oxidation of benzyl alcohol[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2018, 266: 126–131.

M, et al. Preparation and characterization of electron beam evaporated WO_3 thin films[J]. Optical Materials, 2007, 29(6): 679–687.

[34] SIVAKUMAR R, GOPALAKRISHNAN R, JAYACHANDRAN

Synthesis of $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{WO}_3$ heterojunction photocatalyst and degradation on methylene blue

LIU Qiang^{1, 2, 3, 4}, TIAN Li^{1, 2, 3, 4}, CHEN Shan-min^{1, 2, 3, 4}, WU Jie-ling^{1, 2, 3, 4}, YI Yi-tao^{1, 2, 3, 4}

(1. School of Materials Science and Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China;

2. Hunan Provincial Key Defense Laboratory of High Temperature Wear-resisting Materials and Preparation Technology, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China;

3. Hunan Provincial Key Laboratory of Controllable Preparation and Functional Application of Fine Polymers, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China;

4. Hunan Provincial Key Laboratory of Advanced Materials for New Energy Storage and Conversion, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China)

Abstract: The p- $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{n-WO}_3$ heterojunction semiconductor composites were prepared by hydrothermal method and heat treatment. The p- $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{n-WO}_3$ composites were characterized by XRD, TEM, SEM, EDS, BET and UV-vis-DRS. The results show that p- $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{n-WO}_3$ composite has red shift of a strong absorption peak to visible region (>460 nm), showing visible-light responded photocatalysis on methylene blue. The specific surface area of $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{WO}_3$ composite with 5% in mass ratio is $19.7 \text{ m}^2/\text{g}$ and the BJH pore size distribution focuses on 20–150 nm. During the experiment for simulating visible photodegradation of 50 mg/L methylene blue solution, the photocatalytic degradation rate of $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{WO}_3$ composite with 5% in mass ratio reaches 90% in 6 h and is still above 86% after three cycles, and the degradation reaction rate constant k_a is 0.180 h^{-1} , showing excellent photocatalytic activity and cycle stability. The degradation mechanism studies show that the valence band and guide band relationships between WO_3 and CaFe_2O_4 satisfies the energy level matching conditions and can form p- $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{n-WO}_3$ heterojunction, thus improving the photocatalytic activity of the composite.

Key words: visible light response; $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{WO}_3$; p-n type heterojunction; compound-semiconductor; photocatalyst

Foundation item: Project(51202066) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (NCET-13-0784) supported by the Program for New Century Excellent Talents of Ministry of Education of the People's Republic of China; Project(YZ2064) supported by the Student Research and Innovation Program of Hunan University of Science and Technology, China

Received date: 2021-04-29; **Accepted date:** 2021-08-30

Corresponding author: TIAN Li; Tel: +86-17373259186; E-mail: 849050031@qq.com

(编辑 何学锋)