



(10) 授权公告号 CN 116889867 B

(45) 授权公告日 2024. 04. 05

(21) 申请号 202310734416.5

(22) 申请日 2023.06.20

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 116889867 A

(43) 申请公布日 2023.10.17

(73) 专利权人 盐城工学院

地址 224000 江苏省盐城市盐南高新区新
河街道办事处新怡社区新园路20号1
幢401室

专利权人 盐城工学院技术转移中心有限公
司

(72) 发明人 王飞鸿 赵琦 陈璐 张麓岩

乔棕 远野 丁成 陈天明

(74) 专利代理机构 北京冠和权律师事务所

11399

专利代理师 吴金水

(51) Int. Cl.

B01J 21/18 (2006.01)

B01J 27/22 (2006.01)

C02F 1/30 (2023.01)

C02F 101/36 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 102553560 A, 2012.07.11

(54) 发明名称

一种MXene衍生多孔TiO₂/RG0纳米片复合光
催化剂的方法及其应用

(57) 摘要

本发明公开了一种MXene衍生多孔TiO₂/RG0
纳米片复合光催化剂的方法及其应用,属于复合
光催化剂制备技术领域。本发明中以MXene为钛
源,与氧化石墨烯GO进行复合,将TiO₂和GO为自
模板,利用其独特的热转化特性,并在空气气氛
下在马弗炉中高温煅烧,TiO₂和石墨烯之间形成
强连接键C-Ti,得到具有多孔多级的TiO₂/RG0纳
米片复合光催化剂。本发明制备方法具有工艺简
单、生产成本低、光催化活性高等优点。发明另外

CN 104556221 A, 2015.04.29

US 2020122130 A1, 2020.04.23

CN 111790417 A, 2020.10.20

KR 20140103205 A, 2014.08.26

CN 111646500 A, 2020.09.11

CN 115364780 A, 2022.11.22

刘乃亮;连欣巧;姚秉华;魏婷婷;靳盼盼

.TiO₂/RG0纳米复合光催化剂的制备及性能研
究.化工新型材料.2019, (012), 第56-62页.

Difa Xu等.Noble metal-free RG0/TiO₂
composite nanofiber with enhanced
photocatalytic H₂-production
performance.Applied Surface Science.2018,
第621页左栏2.2以及第622页右栏第1段.

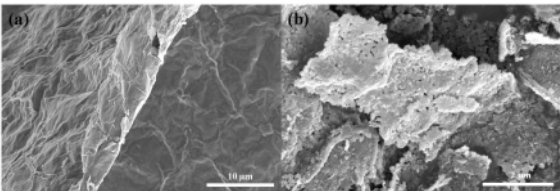
Yuanhao Ning等.Anisotropic
electromagnetic absorption of the aligned
Ti₃C₂T_x MXene/RG0 nanocomposite
foam.Composites Science and
Technology.2022,第2页左栏2.2.

Radek Zouzelka等.Immobilized rGO/TiO₂
Photocatalyst for Decontamination of
Water.catalysts.2019,第8页第1-2段. (续)

审查员 王臻

权利要求书1页 说明书6页 附图4页

一个目的提供了上述MXene基衍生TiO₂复合光催
化剂在处理废水中的氯酚类污染物2,4,6-TCP上
的应用,有效降低了废水中2,4,6-TCP的含量,有
利于环境保护和可持续发展。



[接上页]

(56) 对比文件

刘乃亮;连欣巧;姚秉华;魏婷婷;靳盼盼

.TiO₂/RG0纳米复合光催化剂的制备及性能研究.化工新型材料.2019, (12), 第 261-265页.

1. 一种MXene衍生多孔TiO₂/RG0纳米片复合光催化剂在处理氯酚类污染废水中的应用, 其特征在于, 氯酚类污染物为2,4,6-三氯苯酚, 废水的pH为中性或碱性;

所述MXene衍生多孔TiO₂/RG0纳米片复合光催化剂以MXene为钛源, 与氧化石墨烯G0进行复合, 将TiO₂和G0为自模板, 利用其独特的热转化特性, 并在空气气氛下在马弗炉中高温煅烧, TiO₂和石墨烯之间形成强连接键C-Ti, 得到具有多孔多级的TiO₂/RG0纳米片复合光催化剂;

所述复合光催化剂的方法包括以下步骤:

S1. TiO₂前驱体MXene的制备;

S2. 制备多孔TiO₂/RG0纳米片复合光催化剂;

其中, S1中TiO₂前驱体MXene的制备具体包括以下步骤:

S11. 将氟化锂加入盐酸溶液中, 超声20min, 随后加入Ti₃AlC₂, 在水浴锅中蚀刻30h, 得到反应物A;

S12. 用去离子水将S11中反应物A离心洗涤至中性, 将洗涤后的产物分散于去离子水中, 调节pH值, 置于振荡器上振荡20min;

S13. 将S12中振荡后溶液低速离心30min, 收集深绿色上清液, 将深绿色上清液再次高速离心20min, 得到含有大片MXene的沉淀物;

S14. 将S13中低速离心后得到的沉淀加入去离子水中并调节pH值, 置于振荡器上振荡20min, 重复S13操作步骤一次, 得到含有大片MXene的沉淀物, 与S13步骤中的大片MXene的沉淀物混合, 即得TiO₂前驱体MXene;

S2中多孔TiO₂/RG0纳米片复合光催化剂具体包括以下步骤:

S21. 称取MXene和G0分散于去离子水中, 磁力搅拌20min后, 混合超声60min, 得到MXene和G0混合溶液;

S22. 将步骤S21得到的缓和溶液置于冰箱冻干, 并在-50℃下冷冻干燥去除结晶水, 得到MXene和G0的混合絮状体;

S23. 将步骤S22中的MXene和G0混合絮状体研磨转入瓷舟中置于马弗炉中, 在空气气氛下500℃煅烧5h, 得到多孔TiO₂/RG0纳米片复合光催化剂。

2. 根据权利要求1所述的应用, 其特征在于, 步骤S11中, 盐酸的浓度为8-10mol/L, 每40mL对应3-3.5g氟化锂, 氟化锂和Ti₃AlC₂的质量比为1:(0.6-0.9), 水浴温度为45-55℃。

3. 根据权利要求1所述的应用, 其特征在于, 步骤S12和步骤S14中, 调节pH值至5.5-6.5。

4. 根据权利要求1所述的应用, 其特征在于, 步骤S13中, 低速离心速率为1200-1800转/min; 高速离心转速为5000-7000转/min。

5. 根据权利要求1所述的应用, 其特征在于, 步骤S22中MXene和G0的质量比为1:2。

一种MXene衍生多孔TiO₂/RG0纳米片复合光催化剂的方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及复合光催化剂制备技术领域,具体涉及一种MXene衍生多孔TiO₂/RG0纳米片复合光催化剂的方法及其应用。

背景技术

[0002] 水污染是一个日益受到关注的巨大环境问题,影响着公众的可持续生存环境。2,4,6-三氯苯酚(2,4,6-TCP)作为典型氯酚类化合物(Chlorophenols Compounds,CPs),具有高毒性、致癌性和生物积累的特点,对生态环境和人类健康构成了严重威胁。CPs的难降解性与其分子结构有关。氯原子P轨道电子与苯环的 π 键共轭,氯原子强吸电子性能使得苯环上电子云密度降低,不易从苯环上获取电子将其氧化。目前,许多技术已经被广泛开发用于去除2,4,6-TCP,包括物理处理法、生物处理法和高级氧化等。其中物理法中最常见的为吸附法,是指利用吸附材料对环境中的三氯苯酚进行吸附处理,可实现三氯苯酚在不同载体上的转移,但并不能彻底消除三氯苯酚;而微生物由于对pH、含氧量、温度等生存环境要求严格,在处理有毒废水的过程中容易受到毒害,因此其应用范围受到限制,且氯酚类难降解有机污染物毒性高,稳定性高,对苯环裂解酶存在抑制作用,因此生物处理法对难降解有机污染物的处理能力也有限。此外,2,4,6-TCP具有稳定的C-Cl键,C原子和羟基之间独特的位置关系使其结构稳定,不易被生物降解。

[0003] 因此,利用光催化剂,在光照条件下,通过光催化反应将有害的2,4,6-TCP氧化降解,不仅从根源上去除了2,4,6-TCP,解决水污染问题,还具有反应条件温和、反应设备简单、操作易于控制等优点,从而具有较好的应用前景。

[0004] MXenes(过渡金属碳化物、氮化物或碳氮化物),由于其独特的二维分层结构、良好的金属导电性、高载流子迁移率和丰富的衍生物,在电化学器件和光催化剂的性能中起着至关重要的作用。Naguib等人通过氢氟酸(HF)选择性蚀刻MAX相中的A族元素,导致合成MXene中表面官能团Tx基团被替换,为表面末端基团提供亲水性的同时也显著改变了Ti₃C₂T_x的电子性质,提高了光催化活性。然而,与传统的HF蚀刻方法相比,LiF/HCl蚀刻更加温和,所得纳米片的尺寸大、表面缺陷少。同时,单一组分MXene衍生TiO₂光催化剂仍面临着结构团聚、光生电子-空穴对复合速率高等缺点,因此,人们常常通过与其他活性组分复合的方法以提高TiO₂基材料的光催化活性。在材料合成过程中引入第二组分可以生成具有增强的结构性质(例如表面积、孔隙率和晶体结构)的定性不同的新材料。因此,构建MXene衍生TiO₂复合材料是受人们认可和有应用前景的一种改性方法。

[0005] 对于单纯的TiO₂来说,多以纳米颗粒的形式存在,易团聚,导致其活性位点不足,光催化效能欠佳,因此通过选用与合适的第二活性组分复合来设计构建两相结合后的结构性质,调控其性能,抑制光生电子-空穴复合率高等问题,以达到提升光催化性能的最终目的。石墨烯作为助催化剂掺杂TiO₂是由于其具有高表面积以及化学稳定性和较强的电子传输能力。因此,TiO₂@还原氧化石墨烯(rGO)纳米复合材料光催化剂因其在改善光催化效果

方面的有效性而引起许多研究者的注意。近年,Al_i等人通过不同掺杂比例(1%、3%和5% TiO₂@rGO)制备纳米复合材料催化剂用于降解工业废水中的有机污染物和紫外光降解2,4,6-TCP。在180分钟的紫外线照射期间,在轻微的中性介质(pH=6)中对2,4,6-TCP的光降解效率达到90%。然而研究发现,石墨烯颗粒掺杂了一层致密的氧化钛纳米复合材料,且随着掺杂比例的增加,比表面积、孔体积和孔半径逐渐减小,这不利于更多活性位点的产生和对污染物亲和力的增强。目前,关于TiO₂与还原氧化石墨烯复合物的研究主要集中在TiO₂纳米颗粒与还原氧化石墨烯的简单物理混合,而由于TiO₂纳米颗粒容易在还原氧化石墨烯上团聚,阻碍了两者间的直接作用,大大减弱了还原氧化石墨烯与TiO₂纳米颗粒之间的协同作用。因此,如何通过多组分复合来调控具有一定的结构特性和优异光催化活性的MXene基衍生TiO₂与rGO复合材料是研究的技术热点。

发明内容

[0006] 基于背景技术存在的问题,本发明提供一种用于光催化降解水中2,4,6-TCP的具有纳米多孔结构的TiO₂/rGO复合材料的制备方法,即通过蚀刻Ti₃AlC₂MAX相获得MXene后添加GO并混合后在空气气氛下煅烧的方法使MXene/GO发生物相转变,生成具有纳米多孔结构的TiO₂/rGO并促进光生电子-空穴对分离与迁移,从而提高光催化降解2,4,6-TCP的性能,该制备方法具有工艺简单、生产成本低、光催化活性高等优点;且本发明另外一个目的提供了上述MXene基衍生TiO₂复合光催化剂在处理废水中的氯酚类污染物2,4,6-TCP上的应用,有效降低了废水中2,4,6-TCP的含量,有利于环境保护和可持续发展。

[0007] 本发明通过以下技术方案实施:

[0008] 一种MXene衍生多孔TiO₂/rGO纳米片复合光催化剂的方法,以MXene为钛源,与氧化石墨烯GO进行复合,将TiO₂和GO为自模板,利用其独特的热转化特性,并在空气气氛下在马弗炉中高温煅烧,TiO₂和石墨烯之间形成强连接键C-Ti,得到具有多孔多级的TiO₂/rGO纳米片复合光催化剂。

[0009] 进一步地,MXene衍生多孔TiO₂/rGO纳米片复合光催化剂的方法,包括以下步骤:

[0010] S1.TiO₂前驱体MXene的制备;

[0011] S2.制备多孔TiO₂/rGO纳米片复合光催化剂。

[0012] 进一步地,S1中TiO₂前驱体MXene的制备具体包括以下步骤:

[0013] S11.将氟化锂加入盐酸溶液中,超声20min,随后加入Ti₃AlC₂,在水浴锅中蚀刻30h,得到反应物A;

[0014] S12.用去离子水将S11中反应物A离心洗涤至中性,将洗涤后的产物分散于去离子水中,调节pH值,置于振荡器上振荡20min;

[0015] S13.将S12中振荡后溶液低速离心30min,收集深绿色上清液,将深绿色上清液再次高速离心20min,得到含有大片MXene的沉淀物;

[0016] S14.将S13中低速离心后得到的沉淀加入去离子水中并调节pH值,置于振荡器上振荡20min,重复S13操作步骤一次,得到含有大片MXene的沉淀物,与S13步骤中的大片MXene的沉淀物混合,即得TiO₂前驱体MXene。

[0017] 进一步地,步骤S11中,盐酸的浓度为8-10mol/L,每40mL对应3-3.5g氟化锂,氟化锂和Ti₃AlC₂的质量比为1:(0.6-0.9),水浴温度为45-55℃。

- [0018] 进一步地,步骤S12和步骤S14中,调节pH值至5.5-6.5。
- [0019] 进一步地,步骤S13中,低速离心速率为1200-1800转/min;高速离心转速为5000-7000转/min。
- [0020] 进一步地,S2中多孔TiO₂/RG0纳米片复合光催化剂具体包括以下步骤:
- [0021] S21.称取MXene和G0分散于去离子水中,磁力搅拌20min后,混合超声60min,得到MXene和G0混合溶液;
- [0022] S22.将步骤S21得到的缓和溶液置于冰箱冻干,并在-50℃下冷冻干燥去除结晶水,得到MXene和G0的混合絮状体;
- [0023] S23.将步骤S22中的MXene和G0混合絮状体研磨转入瓷舟中置于马弗炉中,在空气气氛下500℃煅烧5h,得到多孔TiO₂/RG0纳米片复合光催化剂。
- [0024] 进一步地,步骤S22中MXene和G0的质量比为1:2。
- [0025] 本发明还提供了一种多孔TiO₂/RG0纳米片复合光催化剂,由前述方法制备获得。
- [0026] 本发明还提供了前述多孔TiO₂/RG0纳米片复合光催化剂在处理氯酚类污染废水中的应用,其中,氯酚类污染物为2,4,6-三氯苯酚,废水的pH为中性或碱性。
- [0027] 本发明的有益效果:
- [0028] (1)本发明混合液中MXene与G0形成了紧密的界面接触;通过一步热解氧化还原的到TiO₂/RG0多孔纳米片,两相紧密结合,促进光生电子-空穴的分离,提高了光催化剂的本身活性。
- [0029] (2)与单一组分的TiO₂样品的光催化降解2,4,6-TCP反应性能相比,本发明制备的MXene衍生多孔TiO₂/RG0纳米片复合光催化剂光催化降解2,4,6-TCP性能有所增强,特别是两相复合比例为1:2的TiO₂/RG0多孔纳米片复合光催化剂在90min光照时间内光催化降解2,4,6-TCP去除率达到98%以上,满足实际工业废水净化要求,且降解速率是纯TiO₂的2.7倍;另外,发现本发明提供的复合光催化剂特别适合于处理中性或碱性废水的2,4,6-TCP,去除效率大大增强,具有较好应用前景。

附图说明

- [0030] 附图用来提供对本发明的进一步解释,并且构成说明书的一部分,与本发明的实施例一起用于解释本发明,并不构成对本发明的限制。在附图中:
- [0031] 图1为本发明MXene衍生多孔TiO₂/RG0纳米片复合光催化剂的SEM图;
- [0032] 图2为本发明MXene衍生多孔TiO₂/RG0纳米片复合光催化剂的TEM图;
- [0033] 图3为本发明MXene衍生多孔TiO₂/RG0纳米片复合光催化剂的XRD图;
- [0034] 图4为本发明MXene衍生多孔TiO₂/RG0纳米片复合光催化剂的XPS图;
- [0035] 图5为本发明MXene衍生多孔TiO₂/RG0纳米片复合光催化剂的光催化降解2,4,6-TCP图;
- [0036] 图6为不同pH条件下利用本发明MXene衍生多孔TiO₂/RG0纳米片复合光催化剂降解2,4,6-TCP图;
- [0037] 图7为本发明MXene衍生多孔TiO₂/RG0纳米片复合光催化剂和商用纯TiO₂(P25)在光催化过程中产生的自由基光谱图;
- [0038] 图8为本发明MXene衍生多孔TiO₂/RG0纳米片复合光催化剂的莫特-肖特基曲线。

具体实施方式

[0039] 下面结合具体实施例对本发明的技术方案做进一步的详述,但本发明的保护范围并不仅限于以下实施例。

[0040] 实施例1

[0041] MXene衍生多孔TiO₂/RG0纳米片复合光催化剂的制备:

[0042] S1.TiO₂前驱体MXene的制备:

[0043] S11.将3.2g氟化锂加入40mL浓度为9mol/L盐酸溶液中,超声20min,随后加入2gTi₃AlC₂,在水浴锅50℃中蚀刻30h,得到反应物A;

[0044] S12.用去离子水将S11中反应物A离心洗涤至中性,将洗涤后的产物分散于去离子水中,调节pH值至6.0,置于振荡器上振荡20min;

[0045] S13.将S12中振荡后溶液1500转/min离心30min,收集深绿色上清液,将深绿色上清液再次6000转/min离心20min,得到含有大片MXene的沉淀物;

[0046] S14.将S13中低速离心后得到的沉淀加入去离子水中并调节pH值至6.0,置于振荡器上振荡20min,重复S13操作步骤一次,得到含有大片MXene的沉淀物,与S13步骤中的大片MXene的沉淀物混合,即得TiO₂前驱体MXene;

[0047] S2.制备多孔TiO₂/RG0纳米片复合光催化剂:

[0048] S21.称取20mg MXene和40mg GO分散于去离子水中,磁力搅拌20min后,混合超声60min,得到MXene和GO混合溶液;

[0049] S22.将步骤S21得到的缓和溶液置于冰箱冻干,并在-50℃下冷冻干燥去除结晶水,得到MXene和GO的混合絮状体;

[0050] S23.将步骤S22中的MXene和GO混合絮状体研磨转入瓷舟中置于马弗炉中,在空气气氛下500℃煅烧5h,得到多孔TiO₂/RG0纳米片复合光催化剂。

[0051] 实施例2

[0052] MXene衍生多孔TiO₂/RG0纳米片复合光催化剂的制备:

[0053] S1.TiO₂前驱体MXene的制备:

[0054] 具体步骤同实施例1;

[0055] S2.制备多孔TiO₂/RG0纳米片复合光催化剂:

[0056] S21.称取30mg MXene和30mg GO分散于去离子水中,磁力搅拌20min后,混合超声60min,得到MXene和GO混合溶液;

[0057] S22.将步骤S21得到的缓和溶液置于冰箱冻干,并在-50℃下冷冻干燥去除结晶水,得到MXene和GO的混合絮状体;

[0058] S23.将步骤S22中的MXene和GO混合絮状体研磨转入瓷舟中置于马弗炉中,在空气气氛下500℃煅烧5h,得到多孔TiO₂/RG0纳米片复合光催化剂。

[0059] 实施例3

[0060] MXene衍生多孔TiO₂/RG0纳米片复合光催化剂的制备:

[0061] S1.TiO₂前驱体MXene的制备:

[0062] 具体步骤同实施例1;

[0063] S2.制备多孔TiO₂/RG0纳米片复合光催化剂:

[0064] S21.称取40mg MXene和20mg GO分散于去离子水中,磁力搅拌20min后,混合超声

60min,得到MXene和GO混合溶液;

[0065] S22.将步骤S21得到的缓和溶液置于冰箱冻干,并在-50℃下冷冻干燥去除结晶水,得到MXene和GO的混合絮状体;

[0066] S23.将步骤S22中的MXene和GO混合絮状体研磨转入瓷舟中置于马弗炉中,在空气气氛下500℃煅烧5h,得到多孔TiO₂/RG0纳米片复合光催化剂。

[0067] 对比例1

[0068] 市售商用纯TiO₂ (P25)。

[0069] 试验例1

[0070] 性能表征:

[0071] 采用SEM和TEM观测实施例1中制备得到的MXene衍生多孔TiO₂/RG0纳米片复合光催化剂的形貌,并对其进行XRD和XPS测试,结果如图1-4所示。

[0072] 性能表征结果:

[0073] 1. SEM图如图1(a-b)所示,从1a图可以看出纳米片表面出现微褶皱结构,表明MXene与GO结合良好。从SEM图1b和TEM图2可以看出TiO₂/RG0为多孔纳米片结构。

[0074] 2. XRD谱图如图3所示,从图上表明样品结晶良好,具有锐钛矿和金红石两种晶相,典型的混晶效应,能够提高催化剂的活性。

[0075] 3. XPS全谱如图4(a)所示,从图中可以看出,TiO₂/RG0样品中,含有C、Ti、O、F等元素。图4(b)为C1s的高分辨XPS谱,284.8eV的结合能是石墨碳的典型峰位,表明sp²杂化碳处于石墨烯状态。286.1eV和288.8eV为中心的峰属于C-O和C=O含氧碳能带。图4(c)为Ti 2p高分辨XPS谱,除了TiO₂在458.3eV(Ti 2p_{3/2})和464.2eV(Ti 2p_{1/2})处的两个特征峰外,发现了以458.8和465.2eV为中心的另外两个弱峰(与Ti 2p_{3/2}和2p_{1/2}有关),这可能是由TiO₂/RG0复合材料中TiO₂和石墨烯之间的Ti-C键引起的。

[0076] 试验例2

[0077] 将实施例1-3和对比例1中的光催化剂用于降解废水中2,4,6-TCP,每10min取废水检测其2,4,6-TCP含量,计算光催化剂的降解效率,具体结果如图5所示。

[0078] 从图5中可以看出,对比例1中市售商用纯TiO₂ (P25)可以降解废水中的2,4,6-TCP,但降解速率慢,降解90min后,降解率为92%左右;实施例3中两相复合比例为2:1的TiO₂/RG0多孔纳米片复合光催化剂(即图中2/1TiO₂/RG0),用于降解废水中的2,4,6-TCP,明显提升了降解速率,且降解90min后,降解率也有显著提升;实施例2中两相复合比例为1:1的TiO₂/RG0多孔纳米片复合光催化剂(即图中1/1TiO₂/RG0),相较于实施例3,降解速率和降解率有进一步地提升;实施例1中两相复合比例为1:2的TiO₂/RG0多孔纳米片复合光催化剂(即图中1/2TiO₂/RG0),在四组中降解速率和降解率最好,降解率达到98%。

[0079] 试验例3

[0080] 将实施例1中制备的MXene衍生多孔TiO₂/RG0纳米片复合光催化剂用于降解不同pH条件下废水中2,4,6-TCP,结果如图6所示。

[0081] 从图6结果可以看出,在不同PH值下,MXene衍生多孔TiO₂/RG0纳米片复合光催化剂对2,4,6-TCP降解效率随着PH值得升高而提升,在中性和碱性条件下,降解效率最高,90min内达到98%。

[0082] 试验例4

[0083] 采用电子自旋共振 (ESR) 实验,测量实施例1中制备的MXene衍生多孔TiO₂/RG0纳米片复合光催化剂在催化过程中的自由基种类,结果如图7所示。

[0084] 从图7(a)结果可以看出,•O₂⁻自由基在0min内没有ESR信号,说明此时没有产生超氧自由基。光照后,出现明显的ESR信号,产生6个峰,归因于光生电子还原O₂。同样,图7(b)为•OH自由基谱图,0min内无ESR信号,紫外光照射后出现强度比为1:2:2:1的特征峰,表明•OH的形成。图7(c)在0、5、10min可以观察到TEMPO-h⁺信号峰值,光照条件下信号峰值强度弱于黑暗条件下,说明h⁺参与了光催化反应。

[0085] 试验例5

[0086] M-S测试

[0087] 莫特-肖特基曲线如图8所示,可以看出TiO₂/RG0复合光催化剂样品莫特-肖特基曲线的切线斜率为正,表明TiO₂/RG0复合光催化剂样品为n型半导体;斜率值较大,表明光生电子迁移效率低;另外,从图中可以得出TiO₂/RG0复合光催化剂样品的平带电势为-0.564V,与原始TiO₂(-0.52V)相比,TiO₂/RG0复合光催化剂平带电位更负,表明具有更强的还原能力。

[0088] 最后应说明的是:以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式,并不用以限制本发明创造,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明创造的保护范围之内。因此,本发明专利的保护范围应以所附权利要求为准。

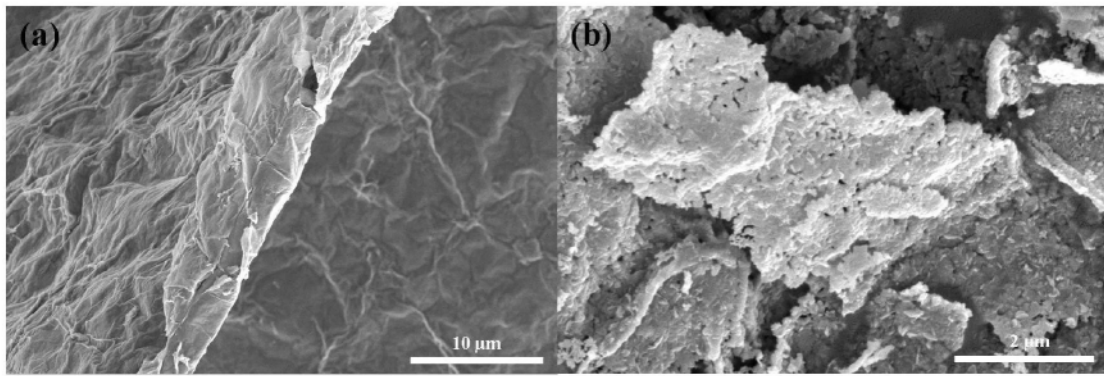


图1

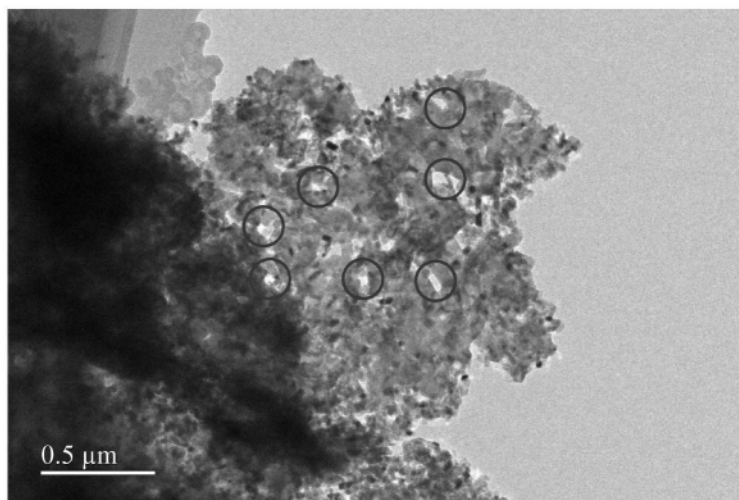


图2

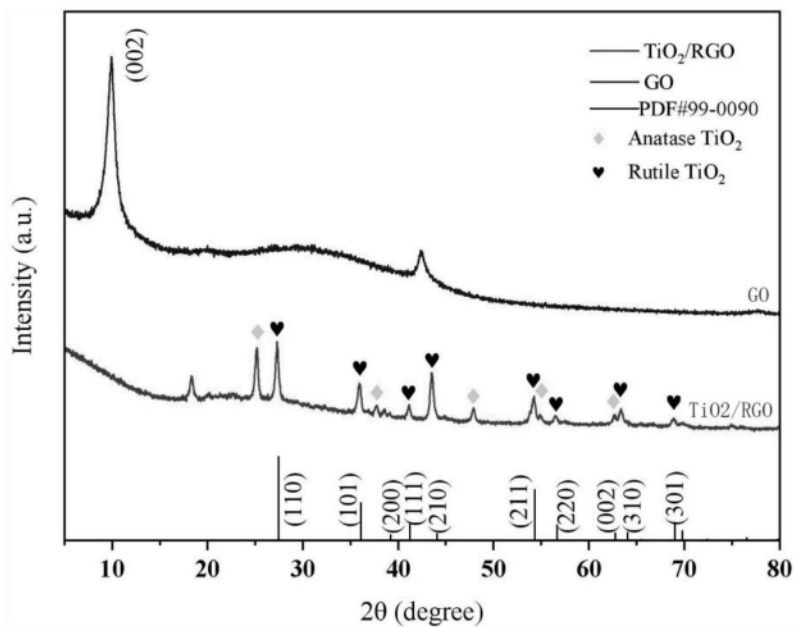


图3

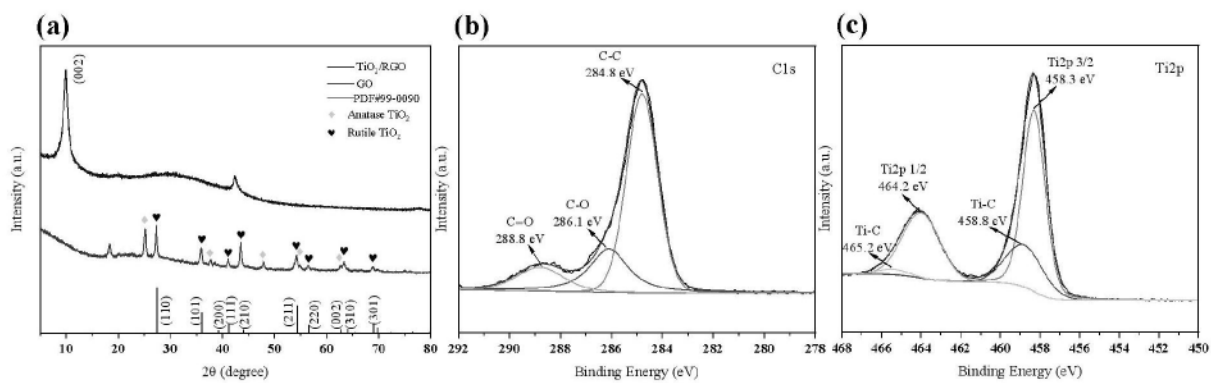


图4

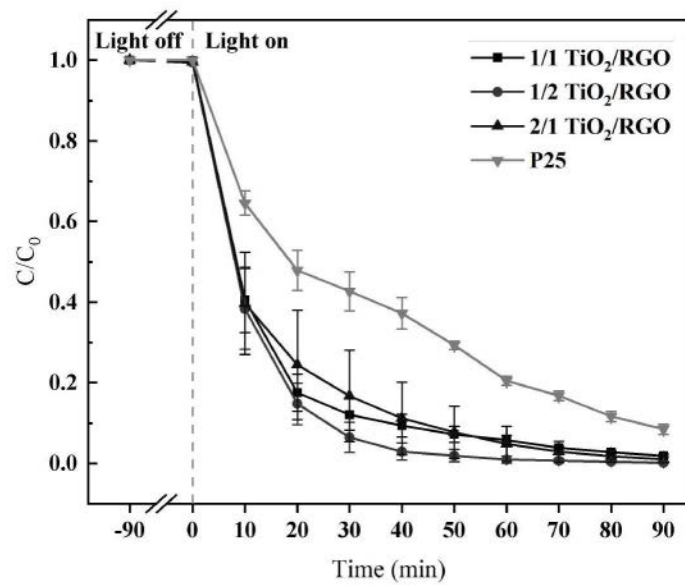


图5

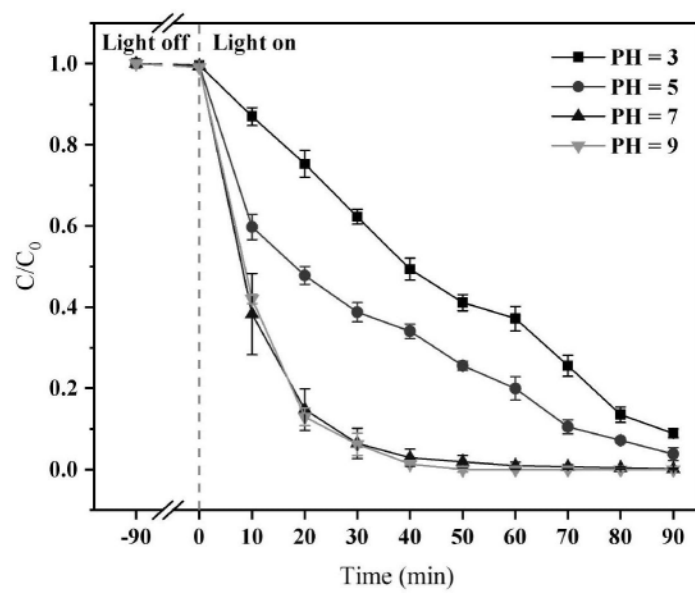


图6

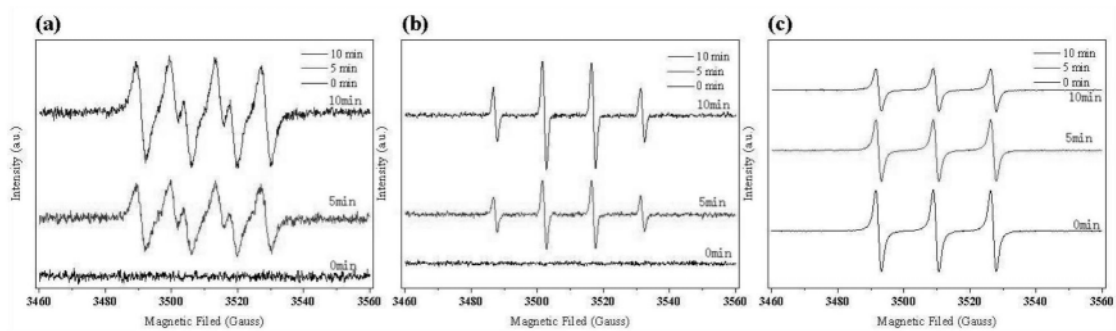


图7

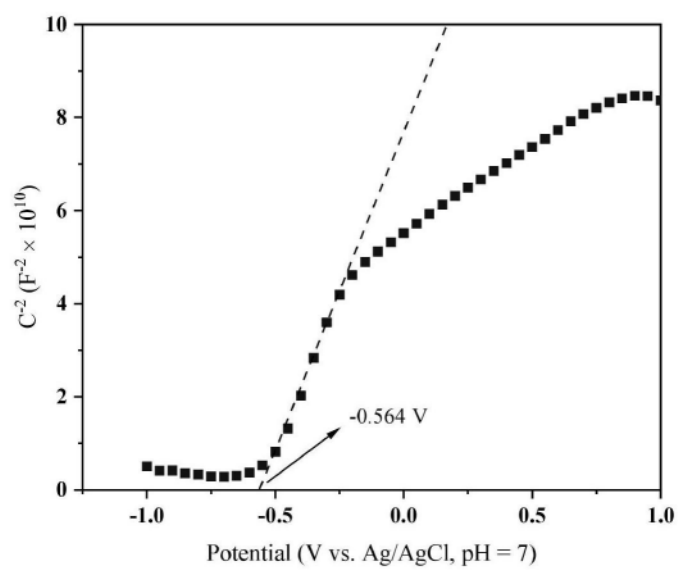


图8