文章编号:1671-4229(2023)03-0019-07

不同结构导向剂制备 WO_3 及其光催化降解土霉素

赵美花，温靖经，严明乐，刘艺佳，陈晓珊，蒋　芃
(广州大学 土木工程学院，广东 广州　510006)

摘　要：光催化降解难降解有机污染物是一种高效且经济的方法。文章采用一步水热法并添加不同的结构导向剂制备氧化钨(WO_3)光催化剂,以土霉素为目标污染物来评价其光催化活性,利用 X-射线衍射仪(XRD)、X-射线光电能谱(XPS)、场发射扫描电镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、比表面积分析(BET)、光致发光光谱(PL)等表征手段研究结构导向剂对其晶体生长、形貌和光催化效率的影响,并测试了其可见光降解土霉素的效率。结果表明,WO_3-NaCl 样品的三维花状微球结构增加了其比表面积,使其具有最大的吸附性能。WO_3-NaCl 具有最佳的光催化活性,可见光照射 120 min 对土霉素的降解效率达到 60%,这可以归因为吸附与降解的协同作用提高了其对土霉素的去除率。

关键词：WO_3；结构导向剂；可见光；光催化；土霉素
中图分类号：O 657.3　　**文献标志码**：A

Preparation of WO_3 with different structure guiding agents and its photocatalytic degradation of oxytetracycline

Zhao Mei-hua, *WEN Jing-jing*, *YAN Ming-le*, *LIU Yi-jia*, *CHEN Xiao-shan*, *JIANG Peng*
(School of Civil Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: The photocatalytic degradation of refractory organic pollutants is an efficient and economical method. In this paper, WO_3 photocatalyst was prepared by a one-step hydrothermal method with different structure directing agents. Oxytetracycline was used as the target pollutant to evaluate its photocatalytic activity. The effect of structure directing agents on crystal growth was studied by XRD, XPS, SEM, TEM, BET, and PL spectroscopy. The influence on photocatalytic efficiency of oxytetracycline was also studied. The results show that the three-dimensional flower like microsphere structure of WO_3 NaCl sample increases its specific surface area, making it have the largest adsorption performance. WO_3 NaCl has the best photocatalytic activity, and the degradation efficiency of oxytetracycline reaches 60% in 120 minutes under visible light irradiation, which can be attributed to the synergistic effect of adsorption and degradation to improve the removal rate of oxytetracycline.

Key words: WO_3; structure directing agent; visible light; photocatalysis; oxytetracycline

收稿日期：2022-12-30；**修回日期**：2023-03-12
基金项目：国家自然科学基金资助项目(52170128)
作者简介：赵美花(1984—),女,副教授,博士. E-mail:zmhua@gzhu.edu.cn
引文格式：赵美花，温靖经，严明乐，等. 不同结构导向剂制备 WO_3 及其光催化降解土霉素[J]. 广州大学学报(自然科学版),2023,22(3):19－25.

抗生素的发现及其大规模生产与临床使用是人类医学史上的巨大进步,抗生素保护了人类健康,促进了畜牧业的发展,但因其结构稳定无法自行在水体中降解,导致水环境中的抗生素不断积累,给生态环境和人类健康带来了严重威胁[1],并且抗生素滥用导致的食品残留超标、环境污染及细菌耐药性增强等问题,也给人类健康带来潜在风险。而在抗生素中,土霉素因能有效灭活革兰氏阳性菌和革兰氏阴性菌,被广泛应用于畜牧业和养殖业。然而,50% ~80% 的土霉素未能被完全吸收利用,以牲畜母体或代谢产物的形式通过污水排放、地表径流等路径进入地表水、地下水和土壤等环境中[2-3]。这些残留在水体中的土霉素会诱导抗性基因的产生,严重威胁水生和陆地生态系统平衡[4-6]。因此,采取快速高效手段处理土霉素污染已迫在眉睫。

传统的抗生素处理方法有过滤、生物降解或反渗透等,但由于其成本高或降解不彻底而受到限制[7]。因此,半导体光催化降解抗生素污染物逐渐引起人们的广泛关注[8]。光催化降解被认为是一种绿色的、持续的抗生素降解技术,通过氧化过程中产生的超氧自由基(·O_2^-)、羟基自由基(·OH)和光生空穴(h+)去除水中的抗生素[9]。在过去几十年,人们致力于开发各种半导体材料,包括 TiO_2、ZnO、ZnS、硫化镉等,但它们的实际应用受到了一些因素的限制,在可见光条件下,存在着光催化活性低、抗光腐蚀的短期稳定性和潜在的毒性等问题[10]。

近年来,WO_3 作为一种可见光驱动的聚合物半导体材料引起了广泛的关注,它具有许多特性,如优异的光稳定性、化学稳定性、非常小的间接带隙(约2.6 eV)和热稳定性。它还可以吸收可见光区的大部分太阳光,因此,在可见光区工作效率很高。WO_3 在很多领域具有广泛的应用,如光解水制氢[11-12]、光致变色微物[13-14]、超级电容器[15-16]和光催化[17-20]等领域。尽管纳米材料的应用许多是由尺寸和形状等相关的因素决定的,但是通过精确控制其微观结构从而合成这些材料仍然大有可为。已发现多种结构导向剂可调节晶体生长,包括无机盐、有机酸、聚合物和表面活性剂。此外,加工温度、时间、前体浓度和 pH 值等其他因素也将对纳米结构产生影响。尽管大量的实验工作致力于解释纳米材料合成中工艺参数和微观结构之间的关系,但是由于缺乏足够的和可比较的实验数据,无论理论还是目前的研究仍然局限于解释晶体生长机制和制造设计相应的纳米结构。

本文将以 WO_3 为研究对象,研究结构导向剂对晶体生长、形貌和光催化效率的影响。制备的 WO_3 纳米结构通过 XRD、XPS、SEM、TEM 和 BET 等进行全面表征,并测试其可见光降解土霉素的效率。

1 实验方法

1.1 WO_3 的制备

WO_3 可通过以钨酸钠二水合物为前驱体的水热反应来制备。称取 3.30 g $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ 和 0.5 g 的结构导向剂(对氨基苯甲酸 PABA,柠檬酸、草酸、NaCl)溶解于 40 mL 去离子水中,并搅拌 20 min 至原料完全溶解,不添加任何结构导向剂的实验组为空白对照组。随后向搅拌均匀的溶液中缓慢滴入 3M 盐酸溶液,调节体系 pH 值至 2.0,滴加的同时不断搅拌,形成有黄色沉淀的悬浮液。室温下持续搅拌 1 h 之后,将溶液转移到容量为 100 mL 的聚四氟乙烯内衬不锈钢高压反应釜中。将高压反应釜密封并在 160 ℃的烘箱中加热 24 h。在自然冷却至室温后,将固体产物进行离心并用蒸馏水和乙醇洗涤 3 次,最后在 60 ℃的烘箱中干燥。所制备的样品分别标记为 WO_3、WO_3-PABA、WO_3-柠檬酸、WO_3-草酸和 WO_3-NaCl。

1.2 WO_3 的表征

(1)X 射线衍射仪(XRD)

XRD 采用的是 PANalytical 公司的 PW3040/60 型 X 射线衍射仪,射线源(λ = 1.5406 Å)为 Cu Kα 辐射,20 ~30 mA 的操作电流,40 KV 的测试管压。扫描范围为 2θ = 20° ~80°(扫描速率:4° ~6°/ min)。

(2)X 射线光电子能谱 (XPS)

XPS 采用 ESCLAB 250 光谱仪,采用 AlKa 为发射源。XPS 中所得到的元素,结合能按照 C 的 1s 结合能 284.8 eV 进行校正。

(3)场发射扫描电子显微镜(SEM)

采用 JEOL 公司的 JSM-7001F 型场发射扫描电子显微镜。

(4)透射电子显微镜(TEM)

采用 JEOL 公司的 JEOL JEM-2100F 型透射电子显微镜。

(5)多站全自动比表面积及孔径测试系统(BET)

采用美国麦克仪器有限公司的 ASAP2460 比表面及孔径测试仪,样品的比表面积通过 BET 方法计算,吸附质为氮气,样品吸附 - 脱附等温线测试在液氮温度(77 K)下进行,样品的孔径分布通过脱附曲线计算。

(6)光致发光光谱(PL)

采用日立公司的 F-4500 型荧光分光光度计。

1.3　WO_3 光催化降解性能测试

在可见光下,通过降解土霉素(OTC,20 mg/L)水溶液评估各 WO_3 样品的光催化活性。实验采用 300 W 氙灯作为光源,420 nm 滤波片滤除小波长光以模拟可见光源。每组光催化实验中,将 50 mg 样品加入含有 100 mL OTC 溶液的反应器中,在光照之前,在黑暗条件下,将样品持续搅拌 40 min,至样品表面的 OTC 吸附和脱附达到平衡。开始光照后,每隔 20 min,使用取样管从反应器中抽取 5 mL 反应液,经高速离心除去沉淀,留取上清液。最后,OTC 的浓度使用 Hitachi U-3500 紫外 - 可见分光光度计测量上清液在 360 nm 处的吸收强度进行表征。光催化实验设置 3 个平行实验组,数据采取其平均值。最大实验误差限小于 3%。

2　结果与讨论

2.1　XRD 物相分析

图 1 提供了通过在前驱体水溶液中添加不同结构导向剂,在 pH = 2,水热反应温度 160℃的条件下保持 24 h 所得到的 WO_3 样品的 XRD 数据。图 1 可见,通过添加不同结构导向剂所制备的 WO_3 样品均具有标为(001)、(110)、(101)、(200)、(111)、(201)、(210)、(300)、(211)、(002)、(102)、(220)、(310)、(112)、(221)、(400)和(401)的平面,与标准粉末衍射卡(JCPDS) no. 35 - 1001 相一致,均为六方相 WO_3[10],但各样品晶体在不同平面方向上的生长有明显差异。与 WO_3 样品相比,NaCl 的加入使得 WO_3-NaCl 晶体在(200)面上的生长具有强劲的增强,同时,其他晶面上的生长并没有受到明显的抑制,晶体的结晶度保持完好;WO_3-PABA 样品在(001)和(200)平面方向上的生长均有明显增强,最高衍射峰在(200);WO_3-草酸样品在(001)晶面上的生长稍有增强,而在(200)晶面上的生长略有减弱,(001)与(200)上的衍射峰高度接近;WO_3-柠檬酸样品在所有样品中结晶度最低。由此可见,不同结构导向剂的添加对于 WO_3 晶体的生长有很大的影响。

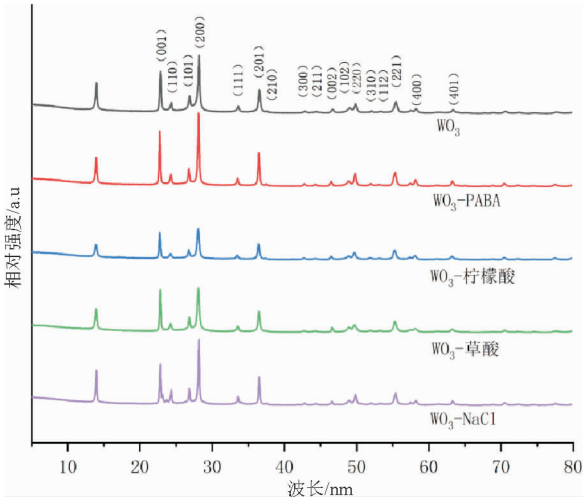


图 1　添加不同结构导向剂的 WO_3 的 XRD

Fig. 1　XRD pattern of WO_3 with different structure directing agents

2.2　XPS 分析

用 XPS 进一步证实了 WO_3 的表面组成和化学状态。图 2(a)显示 WO_3-NaCl 的低分辨率全范围 XPS 光谱,可见钨和氧元素的存在,由于 XPS 测试时样品吸附空气中的 CO_2 等物质,因此,可以观察到 C 元素的峰。O 1s 高分辨图谱如图 2(b)所示,O 1s 图中的峰可以分为 531.9 eV 和 530.3 eV 两个峰,分别归属于水分子的特征峰、WO_3 表面的羟基基团和氧钨键[21]。图 2(c)为 W 4f 高分辨图谱,W 4f 图中的峰可以分为 35.7 eV 和 37.8 eV 两个峰,分别归属于 W $4f_{7/2}$ 和 W $4f_{5/2}$,说明 W 以 W^{6+} 的形式存在于 WO_3-NaCl 样品中。

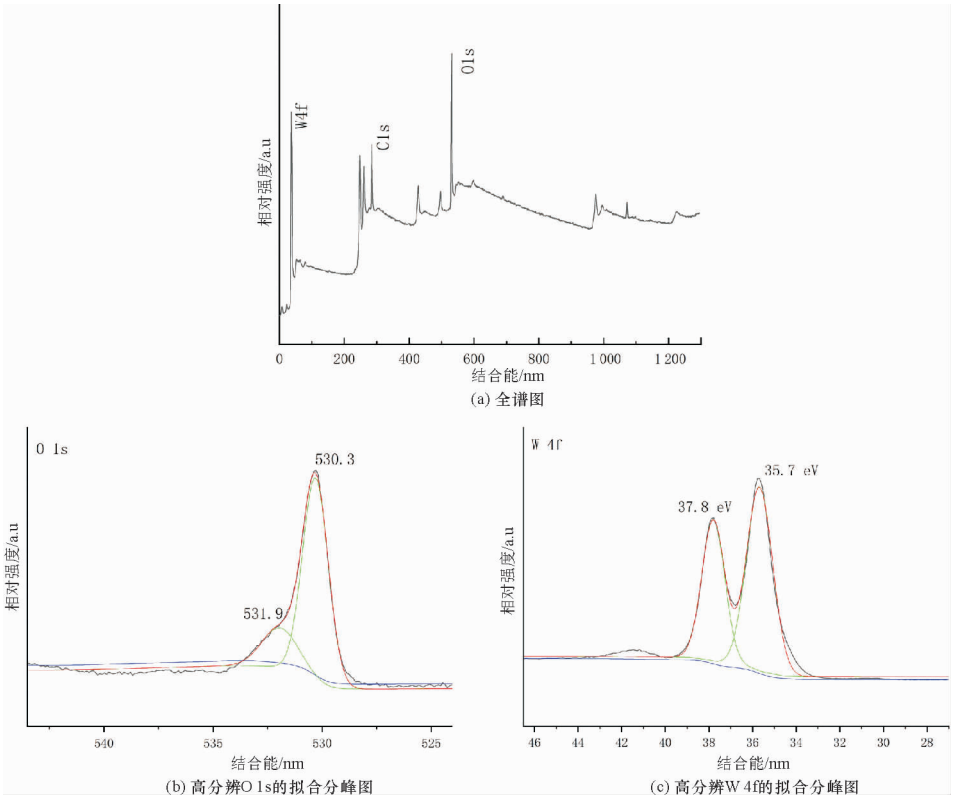
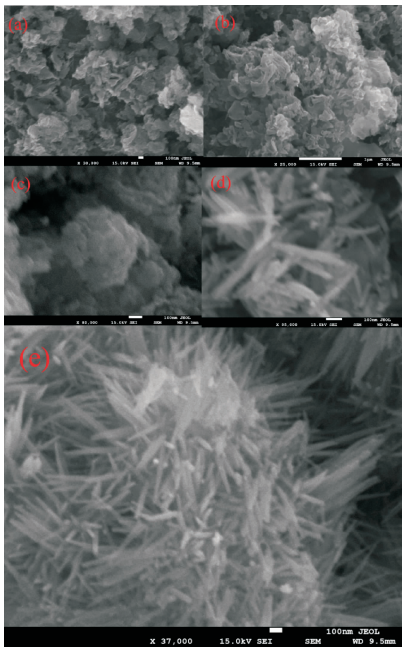


图 2 WO_3-NaCl 的 XPS 图谱

Fig. 2 XPS spectrum of WO_3-NaCl

2.3 SEM 形貌分析

用扫描电镜研究各 WO_3 样品的形貌和尺寸。样品 WO_3(a)、WO_3-PABA(b)、WO_3-柠檬酸(c)、WO_3-草酸(d)、WO_3-NaCl(e)如图 3 所示,由透射电镜技术观察到,这些样品中的颗粒形态是由较小尺寸颗粒团聚成的大团簇。如图 3(b)所示,WO_3-PABA 样品形成了表面粗糙,纹理清晰却不规则的聚集体。图 3(c)为二维纳米片堆叠而成的层状纳米结构,说明 WO_3-PABA 主要以纳米片的形式存在并相互团聚。图 3(c)可见,WO_3 – 柠檬酸是粒径在 300 ~ 500 nm 左右,表面由很多不规则的纳米颗粒构成了具有微/纳分级结构的三维类球体。图 3(d)所示,WO_3-草酸样品为大小不均匀长度为 400 nm 左右的纳米棒。图 3(e)合成的 WO_3-NaCl 样品为由大量较图 3(d)更为细小的纳米棒团聚形成的均匀的三维花状微球。微球的平均直径为 2 μm,纳米棒的长度约为 500 ~ 800 nm,直径约为 30 nm。上述结果清楚地表明,添加不同的结构导向剂会对 WO_3 样品的形貌和尺寸产生巨大的影响。



(a) WO_3; (b) WO_3-PABA; (c) WO_3-柠檬酸; (d) WO_3-草酸; (e) WO_3-NaCl

图 3 添加不同结构导向剂的 WO_3 的 SEM

Fig. 3 SEM images of WO_3 with different structure directing agents

2.4　TEM 形貌分析

用透射电镜对制备 WO_3-NaCl 样品进行形貌观察。WO_3-NaCl 样品在超声后由三维花状微球分散成形态为长约 500 nm 的纳米棒,观察到纵横比在 20 左右。图 4(b)所示,晶格间距为 0.391 nm,它们可以被索引为 h-WO_3 的(001)晶面[22],精细的晶格条纹表明所制备的 WO_3 纳米棒都是单晶。这些结果与 XRD、SEM 表征结果一致。

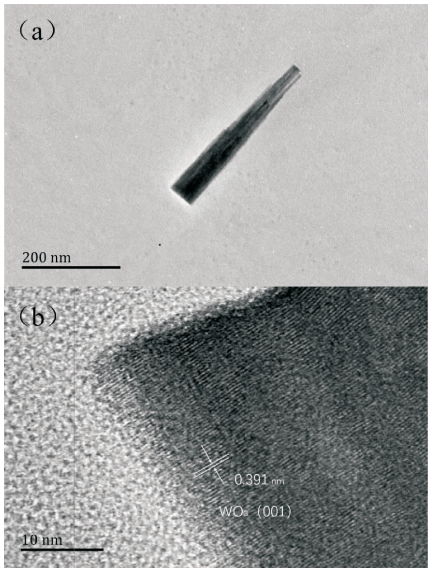


图 4　WO_3-NaCl 的 TEM

Fig. 4　TEM image of WO_3-NaCl

2.5　BET 分析

添加不同结构导向剂的 WO_3 样品的 BET 表面积(S_{BET})通过 N_2 吸附 - 解吸测量来计算。所有样品的比表面积、孔容和孔径均如表 1 所示,WO_3-PABA 和 WO_3-NaCl 样品的比表面积较高,分别为 16.912 3 和 16.723 8,相比 WO_3 的比表面积略有提高,而各样品的孔径都相接近。较大的比表面积使得 WO_3-NaCl 具有较强的吸附性,增大了催化剂表面 OTC 的浓度,有利于催化剂与 OTC 充分有效地接触。图 5 所示,所有 WO_3 样品的吸附脱吸附曲线都是典型的Ⅳ型等温线[23],并在相对压强较大的区域表现出 H3 型回滞环特点,表明所得样品是介孔材料。WO_3-PABA 和 WO_3-NaCl 样品与 WO_3 相比,滞后环面积略微变大且向相对压强较低的区域偏移,这表明 WO_3-PABA 和 WO_3-NaCl 样品形成了较多的介孔,可能导致其具有更强的吸附性能。样品的介孔分布通过 Barret-Joyner-Halender(BJH)计算,图 6 所示,各样品的孔径分布差异较大,由此可见,结构导向剂不仅改变了 WO_3 样品的表面形貌,还影响了其孔径分布和比表面积。

表 1　比表面积、孔容和孔径

Table 1　Specific surface area, pore volume and pore diameter

样品	比表面积 /($m^2 \cdot g^{-1}$)	孔容 /($10^{-2} cm^3 \cdot g^{-1}$)	孔径 /nm
WO_3	14.113 7	0.036 7	25.390
WO_3-PABA	16.912 3	0.037 9	24.652
WO_3-柠檬酸	14.769 1	0.016 5	24.439
WO_3-草酸	15.223 6	0.028 5	26.327
WO_3-NaCl	16.723 8	0.038 8	25.417

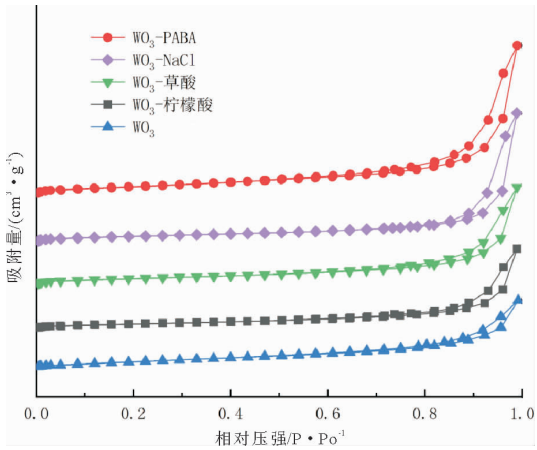


图 5　不同结构导向剂 WO_3 的 N_2 吸附脱吸附等温线

Fig. 5　N_2 adsorption and desorption isotherms of different structure directing agents WO_3

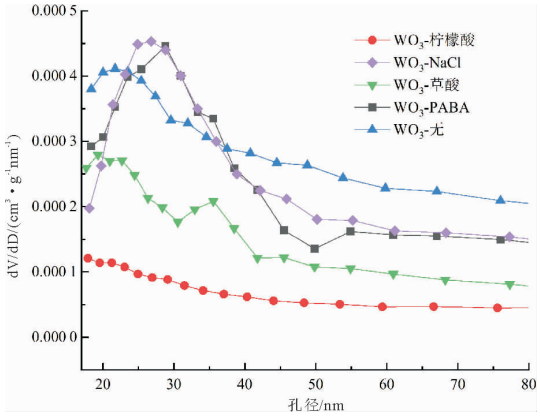


图 6　不同结构导向剂 WO_3 的孔径分布

Fig. 6　N_2 adsorption and desorption isotherms of different structure directing agents WO_3

2.6 PL 光谱分析

通过光致发光图谱考察添加不同结构导向剂所制备的 WO_3 样品光生载流子的产生、分离、迁移和复合。由图 7 可见,添加 NaCl 所制备的 WO_3 光致发光强度最低,光生载流子的复合率低,光催化活性相对较高[24]。但总的来说,各样品的 PL 光谱接近,没有太大差异,这可能是由于结构导向剂的添加主要改变的是其表面形貌和吸附性能,而并没有改变 WO_3 的晶相。

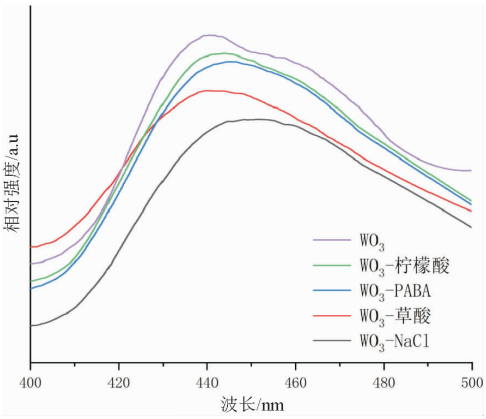


图 7 不同结构导向剂 WO_3 的 PL 光谱

Fig. 7 PL spectra of different structure directing agents WO_3

2.7 WO_3 光催化降解土霉素效果

通过模拟太阳光照射下 OTC 的降解来评价添加不同结构导向剂所制备的 WO_3 样品的光催化活性。图 8 显示了在样品 WO_3、WO_3-PABA、WO_3-柠檬酸、WO_3-草酸和 WO_3-NaCl 存在下 OTC 的降解效率。在可见光照射之前,将含有催化剂和 OTC 的混合液在黑暗中搅拌 40 min 以达到吸附和脱附平衡。相较于其他样品,WO_3-PABA、WO_3-NaCl 表现出更好的吸附性能,一般来说,比表面积较大的样品对 OTC 的吸附能力也较大,这意味着可以获得较好的传质通道,从而提高 WO_3 的降解性能。在可见光下,各样品的 C_t/C_0 值明显降低,WO_3-NaCl 的光催化活性最好,这可能是由于 WO_3-NaCl 样品的纳米棒堆积成的三维花球空间结构增大了其吸附性能,增加了催化剂与 OTC 的接触面积,从而提高了光催化效率,这可以归结为光催化剂的吸附和光催化降解的协同效应。

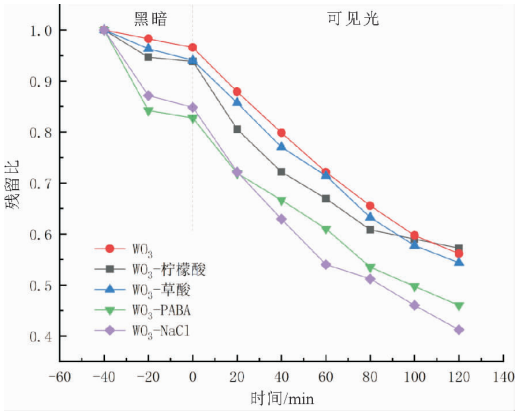


图 8 不同结构导向剂 WO_3 对 OTC 的降解效率

Fig. 8 The degradation efficiency of different structure directing agents WO_3 on OTC

3 结 论

本文以钨酸钠为前驱体通过水热法在 160 ℃下保持 24 h 制备了 WO_3 光催化剂,并研究了结构导向剂对 WO_3 形貌、结构、元素组成、光学性质和光催化降解 OTC 的影响,研究结论如下:

(1)所制备的 WO_3 样品均为六方相,但不同结构导向剂的添加对于 WO_3 晶体的生长有一定的影响,其中 WO_3-NaCl 样品在各个晶面上的生长都较为完整。

(2)SEM 表征发现合成的 WO_3-NaCl 样品形貌为由纳米棒团聚形成的均匀的三维花状微球,增加了 WO_3 的比表面积和吸附性能,并在 BET 和降解实验中得到了验证。

(3)在可见光照射下,添加 NaCl 作为结构导向剂的 WO_3 表现出更好的光催化降解性能,在 2 h 内,对 OTC 的降解效率为 60%。因为 WO_3-NaCl 样品表现出三维花状微球的形貌,所以其具有最大的比表面积,从而提高了对土霉素的吸附能力,增加了 OTC 与 WO_3 表面的接触界面,吸附与降解的协同效应有利于提高 WO_3 光催化剂对 OTC 的去除率。

参考文献:

[1] 尹翔. 六方相三氧化钨的制备及光催化性能研究[D]. 长沙:中南大学,2011.

[2] 刘晓艳,叶中伟,汪恂,等. TiO_2 和稀硫酸改性 TiO_2 复合材料降解废水土霉素的对比研究[J]. 湖北大学学报(自然科学版),2021,43(2):141-148.

[3] Czekalski N, Berthold T, Caucci S, et al. Increased levels of multiresistant bacteria and resistance genes after wastewater treatment and their dissemination into Lake Geneva, Switzerland[J]. Frontiers in Microbiology, 2012, 3: 106.

[4] Khurram M, Muhammad R, Saeed A, et al. Antibiotic residues in chicken meat: Global prevalence, threats, and decontamination strategies: A review[J]. Journal of Food Protection, 2018, 81: 619-627.

[5] Lin Z, Li M, Gehring R, et al. Development and application of amultiroute physiologically based pharmacokinetic model for oxytetracycline in dogs and humans[J]. Jounal of Phamaceutical Sciences, 2015, 104(1): 233-243.

[6] Luo J, Ning X M, Zhan L, et al. Facile construction of a fascinating Z-scheme $AgI/Zn_3V_2O_8$ photocatalyst for the photocatalytic degradation of tetracycline under visible light irradiation[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 255: 117691.

[7] Zhou C Y, Huang D L, Xu P, et al. Efficlent visble light driven dearadation of sufamethazine and tetracycline by salicylic a cid modified polymeric carbon nitride via charge transfer[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 370: 1077-1086.

[8] Deng F, Zhao L N, Luo X B, et al. Highly efficient visible-light photocatalytic performance of $Ag/AgIn_5S_8$ for degradation of tetracycline hydrochloride and treatment of real pharmaceutical industry wastewater[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 333: 423-433.

[9] Guo F, Shi W L, Wang H B, et al. Study on highly enhanced photocatalytic tetracycline degradation of type $AgI/CuBi_2O_4$ and Z-scheme $ApBr/CuBi_2O_4$, heteroiunction photocatalysts[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 349: 111-118.

[10] Wu D, Su X, Guo W. Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue over hexagonal WO_3/graphene under visible-light irradiation [J]. Kinetics and Catalysis, 2018, 58(6): 710-719.

[11] 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, 16(5): 107-112.

[12] Zhou L, Wu Y, Wang L, et al. Excellent performance of water oxidation at low bias potential achieved by transparent WO_3: $BiVO_4$: Photoanode integrated with molecular nickel porphvrin[J]. Inoreanic Chemistry Communications, 2019, 10(7): 107-114.

[13] Pan L, Shen Y, Li Z. Hydrothermal synthe sis of WO_3 films on the TiO_2 substrates and their photochromic properties[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2015, 4(1): 479-483.

[14] La M, Li N, Sha R, et al. Excellent photochromic properties of an oxygen-containing yttrium hydride coated with tunesten oxide(YHx:O/WO_3)[J]. Scripta Materialia, 2018, 14(2): 36-40.

[15] Hai Z, Karbalaei A M, Wei Z, et al. Nano-thiekness dependence of supercapacitor performance of the ALD-fabricated two-dimensional WO_3[J]. Ectrochimica Acta, 2017, 24(6): 625-633.

[16] Hai Z, Karbalaei A M, Xue C, et al. Atomically-thin WO_3/TiO_2 heterojunction for supereapacitor eleetrodes developed by atomic layer deposition[J]. Composites Communications, 2017, 5(1): 31-35.

[17] Mena E, Rey A, Rodriguez E M, et al. Reaction mechanism and kinetics of DEET visible light assisted photocatalytic ozonation with WO_3 catalyst[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 20(2): 460-472.

[18] Cao Q W, Zheng Y F, Song X C. Enhanced visible-light-driven photocataly tie degradation of RhB by $AgIO_3/WO_3$ composites[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2017, 7(2): 359-365.

[19] Wang L, Liu J, Wang Y, et al. Insight into the enhanced photocatalytic perfo onmance of AgPOmodified metastable hexagonal WO_3[J]. Colloids and Surfaccs A: Physicochemical and Enginccring Aspects, 2018, 54(1): 145-153.

[20] Yao J, Zhang M, Yin H, et al. Improved photocatalviic activity of WO_3/C_3N_4: B syconstructing an anchoring morphology with a Z-scheme band structure[J]. Solid State Science, 2019, 9(5): 105-116.

[21] Lu Y, Liu G, Zhang J, et al. Fabrication of a monoclinic/hexagonal junction in WO_3 and its enhanced photocatalytic degradation of rhodamine B[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2016, 37(3): 349-358.

[22] Li Y, Tang Z, Zhang J, et al. Fabrication of vertical orthorhombic/hexagonal tungsten oxide phase junction with high photocatalytic performance[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 207: 207-217.

[23] Liu X, Jiang J, Jia Y, et al. Insight into synergistically enhanced adsorption and visible light photocatalytic performance of Z-scheme heterojunction of $SrTiO_3$(La, Cr)-decorated WO_3 nanosheets [J]. Applied Surface Science, 2017, 412: 279-289.

[24] Wen J, Xie J, Chen X, et al. A review on g-C_3N_4-based photocatalysts[J]. Applied Surface Science, 2017, 391: 72-123.

【责任编辑:陈　钢】