

多孔纳米片状石墨相氮化碳的制备及其可见光催化

侯建华^{1,2,3} 蔡瑞² 沈明^{*2} 蒋坤²

(¹扬州大学环境科学与工程学院,扬州 225127)

(²扬州大学化学化工学院,扬州 225002)

(³江苏省有机固体废弃物资源化协同创新中心,南京 210095)

摘要:以三聚氰胺和硫脲为前驱体,通过简易的氧气刻蚀制备了多孔纳米片状氮化碳。相比于三聚氰胺制备的薄片状氮化碳(MCNS),以硫脲制备的多孔纳米片状的 g-C₃N₄(TCNS)片层更薄,其单片厚度约为 30 nm,且 TCNS 的层状结构明显,能带隙约为 3.03 eV,高于石墨相氮化碳(2.77 eV),更宽的禁带赋予载流子更强的氧化还原能力。较大的比表面积(114 m²·g⁻¹)可以提供更多的活性位点,同时纳米片状结构可以促进电子与空穴的有效分离和转移,且能有效地降低光生载流子的复合率,因而 TCNS 具有更高的光催化活性。

关键词:氮化碳;氧刻蚀;多孔材料;纳米片;可见光催化

中图分类号:O613.71;O613.61 文献标识码:A 文章编号:1001-4861(2018)03-0467-08

DOI:10.11862/CJIC.2018.064

Preparation and Visible Light Photocatalysis of Porous Nanosheet Graphitic Carbon Nitride

HOU Jian-Hua^{1,2,3} CAI Rui² SHEN Ming^{*2} JIANG Kun²

(¹College of Environmental Science and Engineering, Yangzhou University, Yangzhou, Jiangsu 225127, China)

(²College of Chemistry and Chemical Engineering, Yangzhou University, Yangzhou, Jiangsu 225002, China)

(³Jiangsu Collaborative Innovation Center for Solid Organic Waste Resource Utilization, Nanjing 210095, China)

Abstract: Porous carbon nitride nanosheet was prepared by the simple oxygen etching using melamine and thiourea as precursors respectively. The porous g-C₃N₄ (TCNS) nanosheet prepared by thiourea is thinner than the porous carbon nitride (MCNS) nanosheet prepared by melamine, and the monolayer thickness is about 30 nm. Meanwhile, TCNS demonstrates an obvious layered structure and a band gap of 3.03 eV, which is higher than that of graphitic carbon nitride (2.77 eV). An enlarged band gap can give carrier stronger ability of oxidation reduction for photocatalysis. The larger specific surface area (114 m²·g⁻¹) can provide more active sites, and the nanosheet structure can effectively promote the separation and transfer of electrons and holes, which makes TCNS have higher photocatalytic activity.

Keywords: carbon nitride; oxygen etching; porous material; nanosheet; visible light photocatalysis

收稿日期:2017-09-27。收修改稿日期:2017-11-26。

国家自然科学基金(No.51602281,21273194,21673201)和江苏省自然科学基金(No.BK20160473)资助项目。

*通信联系人。E-mail:shenming@yzu.edu.cn;会员登记号:S06N7798M1006。

0 引言

随着人类社会的快速发展,工业化进程的不断加快,许多工业废水直接或间接排入自然环境,引起的环境污染严重威胁到人类的生存环境。因此,环境污染的治理已成为当今科技界重大的研究课题之一。自 1972 年 Fujishima 和 Honda 发现了二氧化钛电极上水的光催化分解作用之后^[1],Carey 等在 1976 年利用二氧化钛光催化降解多氯联苯脱氯^[2],开启了环境光催化的先河。如今,半导体光催化已被广泛用于环境和能源领域。近年来,氮化碳由于其独特的性质受到了人们的广泛关注^[3-4],作为新一代非金属聚合物催化剂^[5],石墨相氮化碳(g-C₃N₄)表现出许多非凡的特性,比如稳定性好、光学电学性质良好等,在光催化方面显示出了巨大的潜力^[6-7],已经广泛应用于污染物的治理^[8-9]、分解水制备氢气^[10-11]等。然而,g-C₃N₄的光催化性能仍然受到许多限制^[12-13],例如,光生电子空穴对的高复合率、低比表面积以及有限的活性中心等。

为了克服这些问题,人们开发了许多方法以改善 g-C₃N₄ 的光催化性能,其中包括各种 g-C₃N₄ 纳米结构的制备^[14]、与金属或非金属掺杂^[16-18],以及构建 g-C₃N₄ 为基础的、有异质结构的纳米复合材料^[19-20]。Li 等通过弱氧化性条件下 g-C₃N₄ 的氧蚀刻,使其变为多孔 g-C₃N₄ 纳米薄片^[5],这种多孔薄片的结构提供了较大的比表面积和更多的催化活性位点,也可以提高电子传递能力,纳米薄片的多孔结构还有利于光生载流子的快速扩散。Deng 等通过在氮气条件下煅烧 2-氨基乙磷酸和三聚氰胺的混合物,制备了磷掺杂的多孔 g-C₃N₄ 纳米薄片^[21]。Jun 等以三聚氰胺和三聚氰酸为原料,二甲基亚砷为溶剂,通过分子间协同自组装和 550 °C 热处理,制备出花瓣状的 g-C₃N₄ 空心球,使其光催化降解罗丹明 B 的反应速率大幅提高^[22]。Ke 等在 g-C₃N₄ 中掺杂硫元素,借以调整 g-C₃N₄ 的电子结构,提高了光生电子的运输能力,进而提高了其光催化降解铈酰离子的速率^[9]。在借鉴制备氮化碳的常用方法如水热法和模板法等优点的基础上,本文分别以三聚氰胺和硫脲为前驱体,通过简单的煅烧方法先获得石墨相氮化碳,再研磨后通过简单的氧气刻蚀直接制备出多孔纳米片状石墨相氮化碳,有效地避免了模板法、酸/碱剥离法等复杂的合成过程。继而考察了多孔纳米片状石墨相氮化碳对罗丹明 B 水溶液的可见光催

化降解效果。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:三聚氰胺(CP)、硫脲(CP)、罗丹明 B(CP)等试剂均购自国药集团化学试剂有限公司,所用试剂均未进一步提纯。实验过程中使用的水为去离子水。

设备:OTF-1200X 高温高压管式炉(合肥科晶材料技术有限公司);S-4800 场发射扫描电子显微镜(日本 HITACHI 公司),加速电压 30 kV;Tecnai G2 F30 S-TWIN 场发射透射电子显微镜(美国 FEI 公司),加速电压 300 kV;Tecnai 12 透射电子显微镜(荷兰 Philips 公司),加速电压 120 kV;D8 Advance X 射线衍射仪(德国 Bruker 公司),测试中采用了 Cu 阳极靶($\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$),石墨单色器,所选衍射角(2θ)范围为 5°~50°、扫描间隔为 $2\theta=0.1^\circ$,工作电压为 40 kV,工作电流为 200 mA;UV-2450 紫外可见分光光度计(日本 SHIMADZU 公司);XPA 光化学反应仪(南京胥江机电厂);Cary 5000 紫外-可见-近红外吸收光谱仪(美国 Varian 公司);ASAP2460 全自动比表面与孔隙度分析仪(美国麦克莫瑞提克仪器有限公司);ESCALAB250Xi X 射线光电子能谱仪(美国 ThermoFisher Scientific 公司)。

1.2 样品制备

1.2.1 由三聚氰胺制备多孔 g-C₃N₄ 纳米片(MCNS)

将 150 g 三聚氰胺装入瓷舟中,加盖。将瓷舟置于管式炉中,先以 10 °C·min⁻¹ 的速度升温至 500 °C,保温 2 h,再升温至 520 °C,保温 2 h。加热处理后得到的淡黄色产物为三聚氰胺制备的石墨相氮化碳(g-C₃N₄,MCN)^[5]。取 10 g MCN 粉末研磨后均匀地铺在瓷舟中,以 5 °C·min⁻¹ 的速度升温至 520 °C,保温 10 h。所得白色粉末命名为三聚氰胺制备的多孔 g-C₃N₄ 纳米片(MCNS)。

1.2.2 由硫脲制备多孔 g-C₃N₄ 纳米片(TCNS)

将装有 150 g 硫脲的瓷舟置于管式炉中,以 10 °C·min⁻¹ 的速度升温至 550 °C,保温 3 h。所得产物为硫脲制备的石墨相氮化碳(TCN)。取 10 g TCN 粉末研磨后均匀地铺在瓷舟中,以 5 °C·min⁻¹ 的速度升温至 520 °C,保温 10 h。所得白色粉末为硫脲制备的多孔 g-C₃N₄ 纳米片(TCNS)。

1.3 可见光催化性能研究

对所得 MCN、MCNS、TCN 和 TCNS 进行可见光催化性能的测试。以有机染料罗丹明 B 为降解对

象,其初始浓度为 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

典型步骤如下:称取 20 mg 固体样品放入石英反应瓶中,用移液管量取 50.0 mL 上述罗丹明 B 溶液加入石英瓶,超声分散均匀后置于光反应仪内,避光搅拌 120 min 使体系达到吸附-脱附平衡。然后边搅拌边用 500 W 氙灯进行照射(该反应在循环水条件下保持 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温),每隔 20 min 取约 4.0 mL 溶液,离心分离液体与所加催化剂,用 UV-2450 紫外可见分光光度计(日本 SHIMADZU 公司)测定上清液的吸光率并进行相应的浓度转换。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构表征

图 1 为 4 种 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (MCN、MCNS、TCN、TCNS)样品的 X 射线衍射图。由图 1a 曲线可见,MCN 在 2θ 为 27.5° 处有一较强衍射峰,对应于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的(002)晶面,在 13.1° 处的较弱衍射峰则对应于(100)晶面^[9]。其中, 27.5° 处的衍射峰与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的层间堆积结构有关; 13.1° 处的衍射峰与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 单层结构中由氮原子连接三嗪的连接方式有关^[9]。经氧气刻蚀得到的 MCNS 在 27.5° 的衍射峰明显弱于 MCN(比较图 1a 与 b),且向大角度产生微小偏移(27.8°),说明氧刻蚀后的层间堆积程度有所降低,有利于获得 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的纳米薄片状结构;图 1c 给出了由硫脲作为前驱体获得的氮化碳(TCN)样品, 27.5° 处同样呈现一较强衍射峰(图 1c),对应于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的(002)晶面, $2\theta=13.1^\circ$ 处的较弱衍射峰则对应于(100)晶面。经氧气刻蚀得到的 TCNS 在 27.5° 的衍射峰也因结构纳

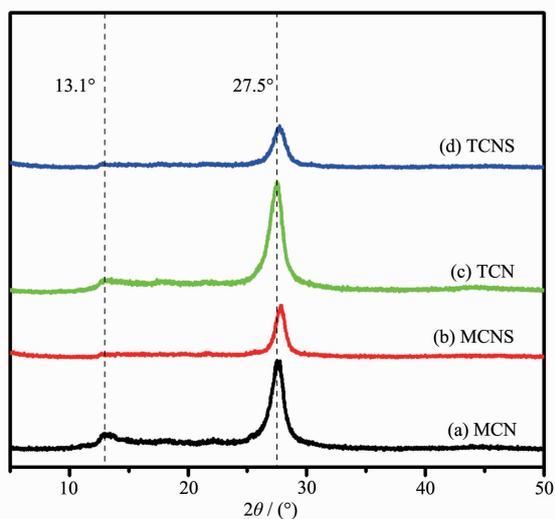


图 1 四种 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 样品的 XRD 图
Fig.1 XRD patterns of four $\text{g-C}_3\text{N}_4$ samples

米薄片化而明显弱于 TCN(对比图 1c 与 d),其最大衍射峰位置移至 27.8° 则说明在层状结构被薄化的同时层内的结构也可能受到相应的影响。比较图 1b 和 d 可见,氧气刻蚀的结果均达到了样品的薄化效果,但 TCNS 在 27.8° 处的衍射峰强度较之 MCNS 降低得更多,可能说明制备纳米薄片氮化碳时,硫脲优于三聚氰胺;而 MCNS 和 TCNS 在 13.1° 的衍射峰近乎消失,表明其层状结构的完整性遭到了破坏抑或实现了层状结构的纳米薄片化,同时由于氧气在其表面发生的刻蚀作用使其片层内产生了许多微孔隙^[9],这些微孔隙有利于吸附有机污染物,从而提高其光催化降解能力。

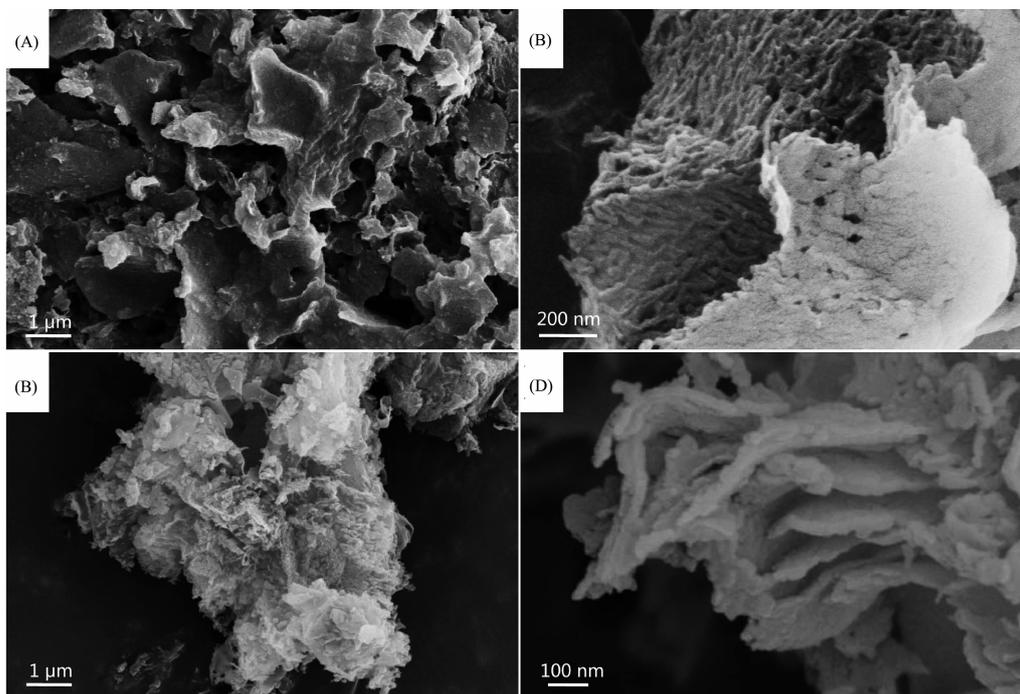
2.2 四种 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 样品的形貌观察

图 2A 为 MCN 的扫描电子显微镜照片,从照片可知,未经氧刻蚀的样品呈现出块状结构、表面较为平滑。而图 2B 中 MCNS 的表面较为粗糙,且出现了部分卷曲结构。图 D 中的 TCNS 为明显的层状结构,且厚度较 TCN 大为降低(对比图 2C 与 D),其单层厚度约为 30 nm 。结果表明氧刻蚀法能够有效地增加氮化碳的孔洞与比表面积,较大的比表面积则可以提供更多的活性位点,从而加快光催化降解污染物的速率^[1-3]。

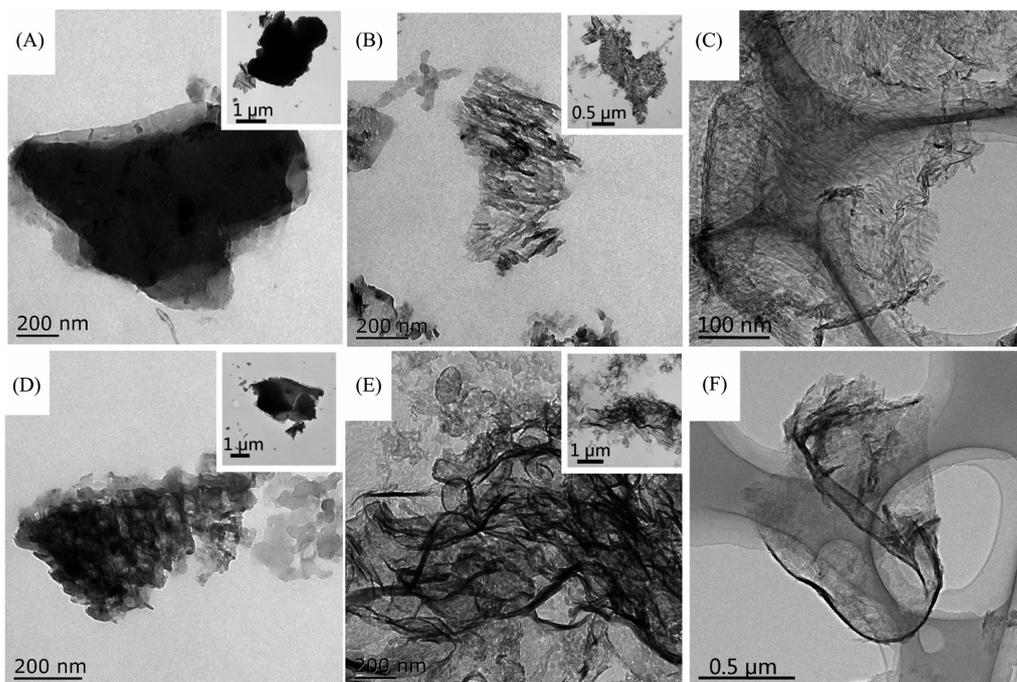
图 3A 为 MCN 的透射电子显微镜照片,显示其呈现为较厚的块状物,而经过氧刻蚀后的 MCNS(图 3B、C)则明显较薄,照片中可清楚看出材料的片层中存在大量的孔洞(图 3C),说明将 MCN 在较高温度下经氧气刻蚀后得到的 MCNS,不仅有效减小了其厚度,而且方便获得了具有多孔的纳米薄片结构。图 3D 中的 TCN 厚度比 MCN 略小,而表面存在少量的孔洞。图 3(E、F)表明经过氧刻蚀后的 TCNS 也明显变成了多孔的纳米薄片状结构,这与图 2 所示的 SEM 观察结果一致。上述结果表明,由三聚氰胺和硫脲作为前驱体获得的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (MCN 和 TCN)经较高温度下的氧气刻蚀后均可获得多孔的纳米薄片状结构(MCNS 和 TCNS),其中 TCNS 的薄化效果更好。而这种多孔的纳米薄片层结构可以有效促进光生电子和空穴的有效分离和转移,因此能提高其光催化的效率^[2]。

2.3 N_2 吸附-脱附测试

图 4 为 4 种 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 样品的 N_2 吸附-脱附测试结果。图中 Micro 即 Micropore(微孔)、Meso 即 Mesopore(介孔)、Macro 即 Macropore(大孔)。从图 4A 可知,MCNS、TCNS 在高的相对压力($P/P_0>0.8$)下具



(A) MCN; (B) MCNS; (C) TCN; (D) TCNS

图 2 四种 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 样品的扫描电子显微镜照片Fig.2 SEM photos of four $g\text{-C}_3\text{N}_4$ samples

(A) MCN; (B,C) MCNS; (D) TCN; (E,F) TCNS

图 3 四种 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的透射电子显微镜照片Fig.3 TEM photos of four $g\text{-C}_3\text{N}_4$ samples

有高吸附容量,表明其存在丰富的介孔和大孔隙^[5]。图 4B 中 MCN、TCN 在 1 nm 处无孔隙分布峰,说明 MCN、TCN 中几乎不存在微孔。而 MCNS、TCNS 在

1 nm 处却有明显的吸收峰,表明经过氧气刻蚀后得到的 MCNS、TCNS 存在一些微孔,而且在 3~50 nm 范围内 MCNS、TCNS 的吸附量均较大,也均远高于

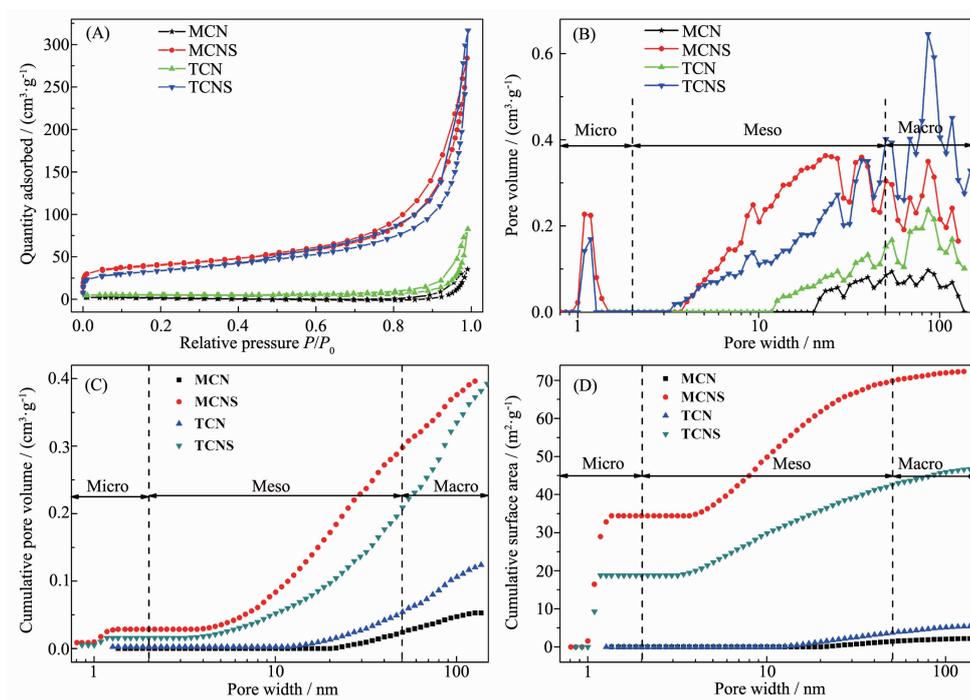


图 4 四种 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 样品的氮气吸附-脱附曲线 (A)、孔径分布曲线 (B)、累积孔体积 (C) 和累积表面积 (D)
 Fig.4 N_2 adsorption-desorption isotherms (A), pore size distribution curve (B), cumulative pore volume (C) and cumulative surface area (D) of four $g\text{-C}_3\text{N}_4$ samples

MCN、TCN, 这一结果说明高温煅烧使得 MCNS、TCNS 产生了大量的介孔。图 4C、D 则是通过使用密度泛函理论(DFT)模型得到的累积孔隙体积和累积表面积。图 4C、D 表明 MCNS、TCNS 的累积孔体积和表面积均分别远大于 MCN、TCN, 其中, MCNS 的介孔体积所占比例最大(见图 4C), 为孔隙总体积的 68.0%; TCNS 介孔的体积所占比例亦很大, 为孔隙总体积的 49.2%。图 4D 显示, MCNS 介孔的表面积所占比例很大, 占总表面积的 48.4%; TCNS 介孔的表面积所占比例则为最大, 占总表面积的 51.1%。众所周知, 介孔可以吸附和传输有机污染物, 这有利

于光催化效果的提高。根据 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方法得出, MCN、MCNS、TCN、TCNS 的比表面积分别为 4、133、15 和 114 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 结果显示经氧气刻蚀后得到的具有纳米薄片结构的氮化碳的比表面积较高, 其中 MCNS 还略高于 TCNS。而对于光催化剂而言, 高的比表面积和多孔结构均可以提供更多的活性位点并增强传质效应, 从而有利于提高光催化性能^[12]。

2.4 紫外-可见漫反射光谱测试

图 5A 为 4 种 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 样品的紫外可见漫反射光谱。由图 5A 可知, 与 MCN 相比, MCNS 和 TCNS 的

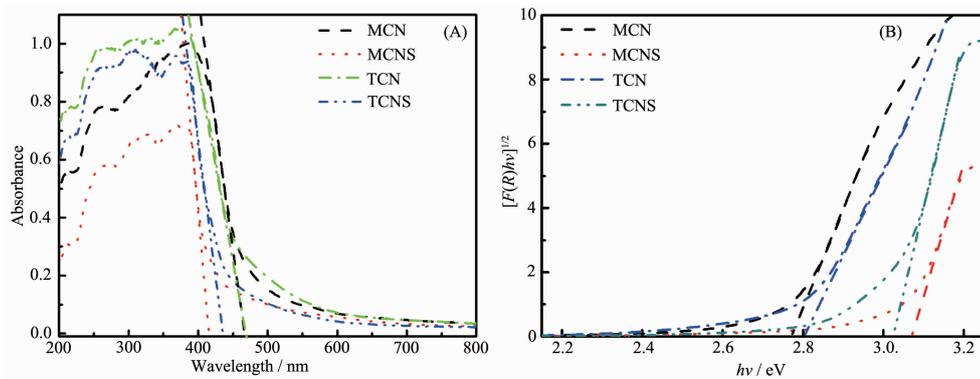


图 5 四种 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 样品的紫外可见漫反射光谱(A)及其对应的带隙值谱图(B)

Fig.5 UV-Vis diffuse reflectance spectra (A) and corresponding pattern of band gap value (B) of four $g\text{-C}_3\text{N}_4$ samples

固有吸收限发生了轻微的蓝移,但其仍然可以吸收可见光。吸收限的蓝移可能是由于量子限域效应所致,即 MCNS 和 TCNS 的厚度小于 MCN,这将导致这 2 种物质的能带的裂分^[5]。这种大能带隙存在的另一个原因可能是:面内孔的存在可能减弱 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的共轭体系^[5]。图 5B 为根据 Kubelka-Munk 转换函数 $[F(R)h\nu]^2$ 对激发光的能量 ($h\nu$) 所作的曲线即对应的带隙值谱图。图中显示 MCN、MCNS、TCN、TCNS 的能带隙分别约为 2.77、3.07、2.80、3.03 eV。由此可见,通过较高温度下氧气的刻蚀作用,所得多孔纳米薄片氮化碳的带隙有了略微的增加,原因可能是量子限制效应或者片上的孔洞减少了纳米片相互联系^[5]。另外更宽的禁带赋予载流子更强的氧化还原能力,亦有利于氮化碳催化剂可见光催化效率的提高^[8]。

2.5 X 射线光电子能谱测试

图 6A 是 4 种 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 样品的 XPS 图谱全谱,图中显示 4 种样品中都含碳、氧、氮 3 种元素。图 6B 是样品的 $\text{C}1s$ 的高分辨 XPS 图谱。由图 6B 可知,MCN 和 MCNS 的 $\text{C}1s$ 高分辨谱中有一个位于 288.0

eV 的主峰,该峰对应于 N-C=N 结构中的 C 元素^[9]。值得注意的是,TCN 和 TCNS 的峰对应的结合能比 288.0 eV 略高,这可能是由于在硫脲制备 TCN 的过程中,硫脲先发生聚合,硫原子被包裹在其中,其后温度继续升高,大部分硫原子被氧化为二氧化硫气体,TCN 的晶格中出现缺陷。图 6C 是样品的高分辨 XPS 图谱。图 6C 中,MCN 和 TCN 都在 398.4、399.0 和 400.6 eV 处出现 3 个峰,分别代表 C-N=C 结构、 $\text{N-(C}_6\text{N}_7)$ 和 N-C_3 结构中的 N^[9]。MCNS 和 TCNS 的 $\text{N-(C}_6\text{N}_7)$ 结构对应的峰在 389.9 eV,与 TCN 和 MCN 相比,该峰对应的结合能降低了,这可能是由于 MCNS 和 TCNS 在形成多孔纳米薄片结构的同时,其内部也形成了缺陷。图 6D 是 4 种 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 样品 $\text{O}1s$ 的高分辨 XPS 图谱。MCN 和 TCN 的 $\text{O}1s$ 高分辨谱中都有一个位于 531.9 eV 的主峰,该峰与样品表面吸附的水分子和表面氢氧根有关^[12]。然而在 TCN 和 TCNS 的样品中均未检测到 S 元素的存在,因此硫元素的掺杂因素几乎可以排除,取而代之的是硫元素与氧气作用形成二氧化硫的过程导致样品中的层状结构和多孔结构更为显著,这

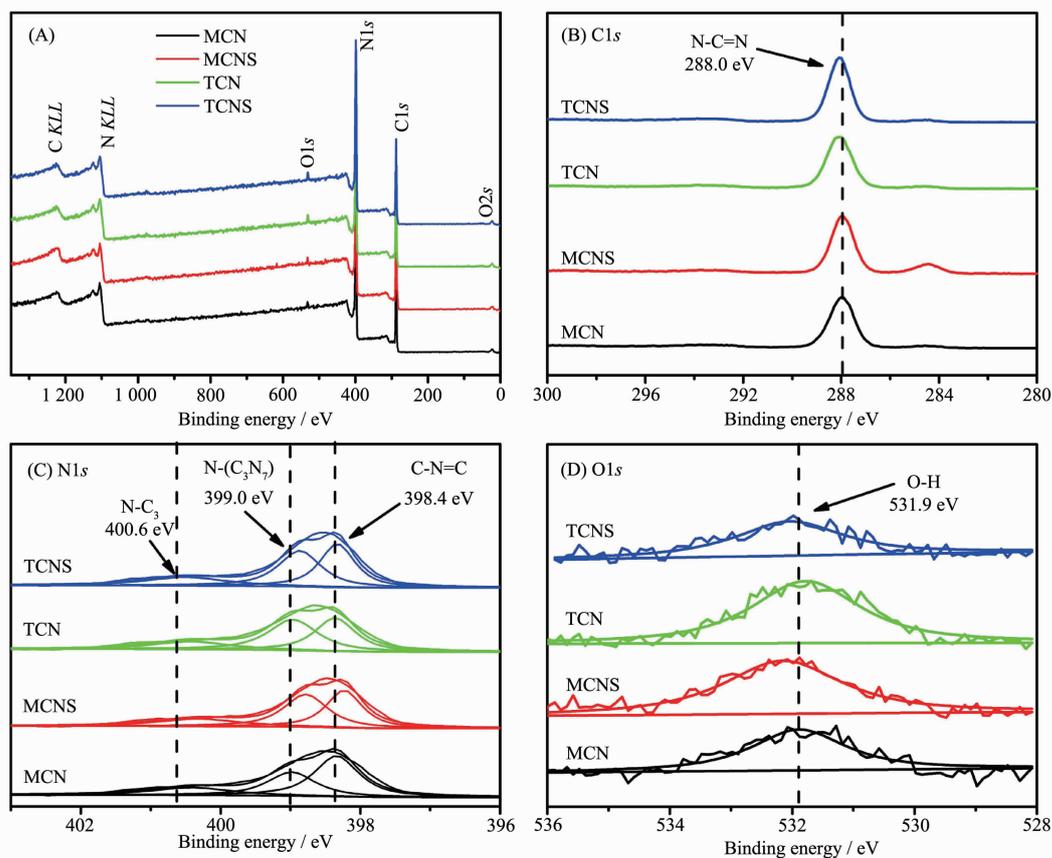


图 6 四种 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 样品的 XPS 图谱: (A) 全谱, (B) $\text{C}1s$, (C) $\text{N}1s$ 和 (D) $\text{O}1s$ 的高分辨图谱

Fig.6 XPS spectra of four $g\text{-C}_3\text{N}_4$ samples (A) for full survey, high resolution spectrum of (B) $\text{C}1s$, (C) $\text{N}1s$ and (D) $\text{O}1s$

与 BET 测试的结果相吻合(比较 MCN 和 TCN)^[4-5]。

2.6 可见光催化性能研究

以 MCN、MCNS、TCN、TCNS 分别作为光催化剂,研究了罗丹明 B 溶液在模拟可见光照射下的催化降解情况。通过对其紫外-可见吸收光谱进行处理,得到了 4 种 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 样品对罗丹明 B 的可见光催化降解曲线(图 7A)。图 7A 中 C/C_0 表示光催化过程中罗丹明 B 的剩余浓度与光催化之前的浓度之比。光照 2 h 后,纯罗丹明 B 溶液只降解了 7%,而加入 MCN 的体系罗丹明 B 溶液降解了 16%。TCN 催化的降解效果稍高于 MCN;而用 TCNS 作为催化剂时 2 h 内罗丹明 B 溶液即降解了 93%,超过了 MCNS (降解了 80%)。图 7B 为光催化降解罗丹明 B 的动力学方程拟合曲线,从图中可以清楚地看出,TCNS 的

光催化性能远高于其他几种物质,计算得到反应速率常数约为 MCN 的 18 倍。这说明对 MCN 进行刻蚀(制成 MCNS),以及用硫脲代替三聚氰胺,可以提高石墨相氮化碳的光催化性能,而且性能最优的是 TCNS。TCNS 优异的光催化性能可主要归结于以下因素:首先,TCNS 拥有较大的比表面积,该结构可以提供更多的活性位点^[13-16];第二,纳米薄片的片状结构有利于提高电子传递能力^[2-4,8];第三,TCNS 内部可能存在缺陷,这将有利于电子-空穴对的分离^[4,6,17-20]。图 7C 是以 TCNS 为光催化剂光降解罗丹明 B 过程的光谱曲线图,同时 TCNS 材料在光催化前也显示出良好性能,在暗吸附 2 h 时罗丹明 B 的浓度下降了 19%。由图 7D 可知,TCNS 五次光催化的循环稳定性良好。

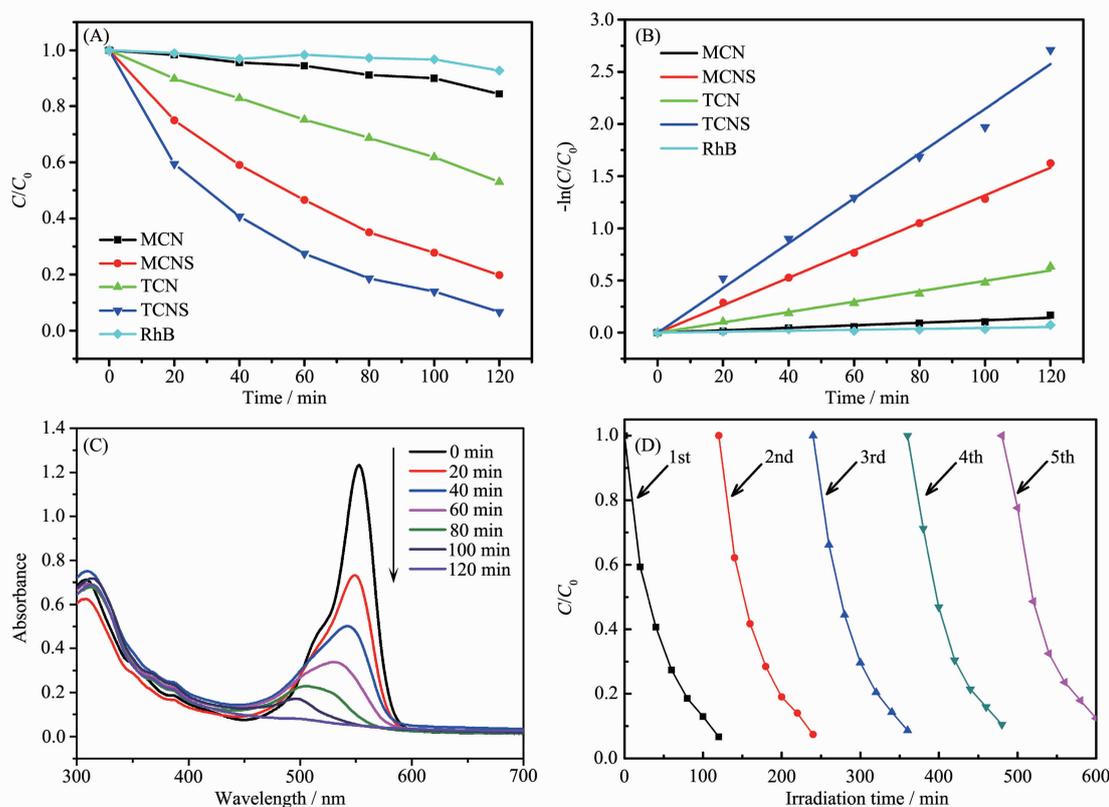


图7 罗丹明 B 的可见光催化降解曲线 (A), 罗丹明 B 的可见光催化动力学曲线 (B), TCNS 材料降解罗丹明 B 的光谱曲线图 (C) 以及循环稳定性 (D)

Fig.7 Visible light catalytic degradation curves (A), visible light catalytic kinetic curves (B) of rhodamine B, spectral curve (C) and stability evaluation (D) of rhodamine B degradation catalyzed by TCNS

3 结论

本文分别以三聚氰胺和硫脲为前驱体,通过氧气刻蚀的方法,制备了多孔纳米薄片氮化碳。与未经氧气刻蚀的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 相比,多孔 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片(MCNS

和 TCNS)的能带隙增大,更宽的禁带赋予载流子更强的氧化还原能力。刻蚀后的样品表面变得粗糙多孔,且拥有纳米薄片状结构,刻蚀后的样品比表面积(MCNS: $133 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, TCNS: $114 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 均较刻蚀前提高了近 10 倍以上,并且拥有较宽的介孔分布。这种

新颖的多孔纳米片状结构促进电子和空穴的有效分离和转移,且能有效地降低光生载流子的复合率。从模拟可见光催化降解罗丹明 B 的实验结果可见,2 种多孔纳米薄片状石墨相氮化碳的光催化性能均较氧气刻蚀前明显提高,其中 TCNS 性能最优(可见光照射 2 h 后,罗丹明 B 即可降解 93%)。本研究所采用的较高温度下氧气刻蚀法将有望为新型高效光催化剂的研制提供新的策略。

参考文献:

- [1] Fujishima A, Honda K. *Nature*, **1972**,**238**(5358):37-38
- [2] Carey J H, Lawrence J, Tosine H M. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **1976**,**16**(6):697-701
- [3] WAN Jun(万军), MA Zhi-Bin(马志斌), CAO Hong(曹宏), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2006**,**22**(10): 1838-1842
- [4] MA Zhi-Bin(马志斌), WANG Jian-Hua(汪建华), WAN Jun(万军), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2004**, **20**(3):349-352
- [5] Li Y F, Jin R X, Xing Y, et al. *Adv. Energy Mater.*, **2016**,**6** (24):1601273-1601277
- [6] Teng Z Y, Lyu H Y, Wang C Y, et al. *Carbon*, **2017**,**113**:63-75
- [7] Lu X L, Xu K, Chen P Z, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2014**,**2** (44):18924-18928
- [8] Luo L, Zhang A F, Janik M J, et al. *Mater. Lett.*, **2017**,**188**: 130-133
- [9] Ke L, Li P F, Wu X, et al. *Appl. Catal., B*, **2017**,**205**:319-326
- [10] Liang Q H, Li Z, Huang Z H, et al. *Adv. Mater.*, **2015**,**27** (31):4634-4639
- [11] Yan H J, Chen Y, Xu S M. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2012**, **37**(1):125-133
- [12] Dong F, Li Y H, Wang Z Y, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2015**, **358**:393-403
- [13] Liu S Z, Ke J, Sun H Q, et al. *Appl. Catal., B*, **2017**,**204**: 358-364
- [14] Liang Q H, Li Z, Huang Z H, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2015**,**25**(44):6885-6892
- [15] Zhao W, Wang Y, Wang A J, et al. *RSC Adv.*, **2017**,**7**(13): 7658-7670
- [16] Fan Q J, Liu J J, Yu Y C, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2017**,**391**: 360-368
- [17] Liu C Y, Zhang Y H, Dong F, et al. *Appl. Catal., B*, **2017**, **203**:465-474
- [18] Hu S Z, Ma L, You J G, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2014**,**311**: 164-171
- [19] Liu H H, Chen D L, Wang Z Q, et al. *Appl. Catal., B*, **2017**, **203**:300-313
- [20] Yang Z W, Xu X Q, Liang X X, et al. *Appl. Catal., B*, **2017**, **205**:42-54
- [21] Deng Y C, Tang L, Zeng G M, et al. *Appl. Catal., B*, **2017**, **203**:343-354
- [22] Jun Y, Lee E, Wang X C, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2013**, **23**(29):3661-3667