

Bi₅O₇I/聚苯胺复合光催化剂的制备及光催化活性

王璐 李曦* 唐子聪 周楠 俞峥松
董永志 李小争 魏登贵 董玉林 李全华 刘鹏
(武汉理工大学化学化工与生命科学学院化学系, 武汉 430070)

摘要:首先采用化学氧化聚合法合成聚苯胺(PANI),再采用溶剂热法制备了Bi₅O₇I/PANI复合材料,并采用X射线衍射、傅里叶变换红外光谱、场发射扫描电镜、紫外-可见漫反射光谱和荧光光谱等对所制备材料进行了表征,考察了复合材料在可见光光照条件下解罗丹明B(RhB)的催化性能。结果表明当负载PANI后,Bi₅O₇I/PANI的复合材料都表现出优异的光催化性能。当PANI负载量在5%(w/w)时,催化效率最佳。在60 min内,其降解RhB的速率常数为Bi₅O₇I的3.9倍。捕获实验表明超氧自由基和空穴是该过程的主要活性物种。Bi₅O₇I/PANI具有优异光催化性能的原因主要在于,负载的PANI扩展了可见光吸收范围并增强了可见光吸收强度,而且PANI和Bi₅O₇I匹配的能级结构抑制了光生电子-空穴的复合效率。

关键词:光催化; Bi₅O₇I; PANI; 复合材料; 紫外可见光谱

中图分类号: O643.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2019)02-0271-06

DOI: 10.11862/CJIC.2019.047

Preparation and Photocatalytic Performance of Bi₅O₇I/PANI Composites

WANG Lu LI Xi* TANG Zi-Cong ZHOU Nan YU Zheng-Song DONG Yong-Zhi
LI Xiao-Zheng WEI Deng-Gui DONG Yu-Lin LI Quan-Hua LIU Peng
(Department of Chemistry, School of Chemistry, Chemical Engineering and Life Science,
Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: Polyaniline (PANI) was prepared by chemical oxidative polymerization and Bi₅O₇I/PANI composites were prepared by the hydrothermal method. The prepared samples were characterized by X-ray diffraction, Fourier-transform infrared spectroscopy, field emission scanning electron microscopy, UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy and photoluminescence spectroscopy. The photocatalytic performance of Bi₅O₇I/PANI composites were evaluated by the degradation of RhB under the visible light irradiation. The experiment results showed that all the composites exhibited the higher degradation efficiency than Bi₅O₇I. When the loading of PANI was 5%(w/w), the catalytic efficiency was the best. The reaction rate constant was about 3.9 times higher than that of Bi₅O₇I within 60 min. The results of trapping experiments indicated that superoxide radical and holes are the main active species in the photodegradation process. The loading of PANI could expand the visible light range and enhance the light absorption. Moreover, the suitable energy structure could inhibit the recombination efficiency of photo-generated electron-hole.

Keywords: photocatalysis; Bi₅O₇I; PANI; composites; ultraviolet-visible spectra

收稿日期: 2018-10-05。收修改稿日期: 2018-12-03。

国家自然科学基金(No.51273155)项目资助。

*通信联系人。E-mail: chemlixi@whut.edu.cn

随着工业的发展,水污染日益严重,因此治理水污染是21世纪面临的重大难题之一^[1]。光催化是以太阳能为能源、以光催化剂为载体的一种新型治污技术,在清洁能源的利用与转化、有机污染物的降解等方面具有巨大的应用潜力^[2-5]。

$\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 是具有层状结构的卤氧化铋光催化材料,可以在层与层之间形成内电场,加快电荷转移,提高光生电子-空穴的分离效率^[6]。而且,其电子跃迁主要是间接跃迁,受激电子需要穿过K层而被激发,由此也降低了光生电子-空穴对的复合概率^[7]。除此之外, $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 价格低廉,制备方法简单,因此, $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 作为新一代的光催化材料在光催化固氮以及降解有机污染物等方面均有应用^[8-9]。但 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 禁带宽度约为2.8 eV^[9],基本在紫外光下被激发,限制了其对太阳光的利用。大量研究表明,降低禁带宽度、提高光催化性能的有效方法通常是与导电聚合物或窄带隙半导体等复合构建异质结构^[10-12]。

聚苯胺(PANI)是一种导电聚合物材料,其在可见光范围内具有较高的吸收系数,是一种优良的电子给体,而且具有环境稳定性以及容易合成等优点^[13]。最近,有文献报道PANI与半导体复合可提高光催化性能^[14-16]。Carević等^[15]采用氧化聚合法制备的 ZrO_2/PANI 复合材料对三氯苯酚和罗丹明B(RhB)表现出良好的光降解性能。Chen等^[16]采用原位生长法合成的 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{PANI}$ 复合材料在进行光催化产氢实验中也表现出优异的光催化活性。

基于以上分析,本文首先采用化学氧化聚合法合成了PANI,然后采用水热法制备了 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{PANI}-x$ 复合材料。并以RhB为降解对象,研究了PANI对 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{PANI}$ 复合材料可见光催化性能的影响,探讨了 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{PANI}$ 的光催化作用机理。

1 实验部分

1.1 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 及 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{PANI}-x$ 复合材料的合成

PANI和 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 参考文献^[17-18]合成。

$\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{PANI}-x$ 复合材料的合成方法如下:在100 mL 0.6 mol·L⁻¹ NaOH溶液中加入0.02 mol $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$,搅拌均匀。随后,加入8 mL碘化钾溶液(1 mol·L⁻¹)并搅拌30 min。再加入一定量的PANI,继续搅拌30 min。将上述混合物转移到200 mL反应釜中,180 ℃下反应24 h,待冷却至室温后,过滤,用去离子水洗涤3次,60 ℃干燥后得到固体粉末,命名为 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{PANI}-x$,其中, $x=1,3,5,10$ 分别代表PANI相对于五水合硝酸铋的质量百分含量为1%、3%、5%和10%。

相对于五水合硝酸铋的质量百分含量为1%、3%、5%和10%。

1.2 材料表征

采用日本理学RU-200B转靶X射线衍射仪(XRD)来分析样品的物相组成,以Cu靶 $K\alpha$ 射($\lambda=0.15418\text{ nm}$)作为X射线源,工作电压为40 kV,工作电流为40 mA,扫描范围10°~80°。红外光谱采用美国Thermo Fisher Scientific的Nicolet iS5傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)来进行测试,扫描波数范围为400~2 000 cm⁻¹。利用美国FEI的Quanta 400 FEG场发射扫描电镜(SEM)来分析样品的形貌,工作电压为20 kV。利用美国Agilent Cary 60紫外-可见分光光度计来获得样品的紫外-可见漫反射谱(DRS),以 BaSO_4 作为参比,测试波长范围为200~800 nm。采用美国PerkinElmer LS-55荧光分光光度计来测试样品的光致发光光谱(PL),激发波长 λ_{ex} 为311 nm,扫描范围为610~650 nm。

1.3 光催化性能测试

以300 W氘灯模拟可见光光源,利用滤光片滤掉波长 $\lambda<420\text{ nm}$ 的光。50 mg $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{PANI}-x$ 加入到50 mL的RhB溶液(10 mg·L⁻¹),在暗室环境下搅拌1 h,达到吸附-脱附平衡。然后在光照射下继续搅拌,一定时间间隔内(15 min)取一定量的悬浮液进行离心,然后取上层清液,测试其吸收光谱,记录554 nm处的吸收值。

1.4 光电化学测试

光电流测试:将5 mg $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{PANI}-x$ 超声分散在1 mL乙醇中形成 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{PANI}-x$ 悬浮液。将80 μL 悬浮液滴加在干净的ITO玻璃上,待乙醇完全挥发后成为 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{PANI}@/\text{ITO}$ 电极。以 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{PANI}@/\text{ITO}$ 电极为工作电极,饱和甘汞电极为参比电极,Pt片为对电极,0.1 mol·L⁻¹ Na_2SO_4 溶液为电解液,通过多次开/关可见光照射获得样品的瞬态光电流,10 s为1个周期。

Mott-Schottky测试:将5 μL $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{PANI}-x$ 悬浮液滴加到干净的玻碳电极上,完全干燥后用作工作电极,饱和甘汞电极为参比电极,Pt柱为对电极,0.1 mol·L⁻¹ Na_2SO_4 溶液为电解液,频率为2.5 kHz,整个实验保证在暗处进行。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

图1(a)的XRD图表明PANI在15°~30°之间有

1个明显的宽峰,与文献^[19]报道一致。Bi₅O₇I的XRD图与标准图(PDF No.40-0548)一致^[8,18],未出现多余的衍射峰,说明样品纯度高且结晶性好。在28.08°、31.09°、33.03°、45.98°、47.69°、53.45°和55.97°处分别对应Bi₅O₇I的(312)、(004)、(204)、(604)、(224)、(316)和(912)晶面。在负载PANI后,Bi₅O₇I/PANI-5复合材料的衍射峰位置并没有变化,说明负载的PANI未改变Bi₅O₇I的晶体结构。另外,复合材料的XRD图中并未观察到PANI的衍射峰,可能是PANI的负载量太少。

图1(b)为PANI、Bi₅O₇I和Bi₅O₇I/PANI-5的FTIR图谱。PANI具有苯-醌交替的结构模型,在1561和1483 cm⁻¹处的吸收峰来源于C=C伸缩振动模式,分别对应PANI结构中的苯式和醌式。1295 cm⁻¹处吸收峰归属于C-N伸缩振动,1106 cm⁻¹处的吸收峰归属于C=N伸缩振动,在807 cm⁻¹处的吸收峰归属于苯环中的C-C伸缩振动^[20]。在Bi₅O₇I的FTIR图谱中可以观察到400~700 cm⁻¹处的Bi-O振动峰^[21]。当Bi₅O₇I负载上PANI后,Bi₅O₇I/PANI-5的FTIR图谱不仅有400~700 cm⁻¹处的Bi-O振动峰,还在1561、1483、1295、1106和807 cm⁻¹处有PANI特征吸收峰,且吸收峰有微弱的红移,说明PANI与

Bi₅O₇I相互作用且成功复合。

图2是Bi₅O₇I、Bi₅O₇I/PANI-5和PANI的SEM图。从图中可以看出,Bi₅O₇I是光滑的棒状结构,PANI则是树枝状结构。负载少量PANI后,Bi₅O₇I/PANI-5虽然保持了Bi₅O₇I的棒状结构,但显得较为短粗,而且表面也比较粗糙,说明负载的PANI对复合材料形貌有一定影响。

图3(a)是PANI、Bi₅O₇I和Bi₅O₇I/PANI-x的DRS图谱。PANI在整个紫外到可见光区域都有很强的光吸收强度,而Bi₅O₇I只在紫外区域有较强的光吸收,在可见光区域几乎没有光吸收。与Bi₅O₇I相比,Bi₅O₇I/PANI-x在紫外区域的吸收强度并没有明显改变,但在可见光范围内有不同程度的增强,且光吸收范围有红移的趋势,说明PANI的引入有效增强了Bi₅O₇I/PANI-x复合材料的光吸收强度,同时减小了禁带宽度E_g,这与文献报道类似^[22-23]。半导体材料的禁带宽度E_g可由[F(R)hv]^{1/2}对hv的关系求得,其中,F(R)=(1-R)²/(2R),R为样品的漫反射率,h为普朗克常数,ν为光子频率,n与电子跃迁类型有关,间接跃迁为1,直接跃迁为4^[24]。Bi₅O₇I为间接跃迁^[25],n=1。以[F(R)hv]^{1/2}对hv作图,得到图3(b),由截距可知Bi₅O₇I的E_g约为2.81 eV。复合材料Bi₅O₇I/PANI-

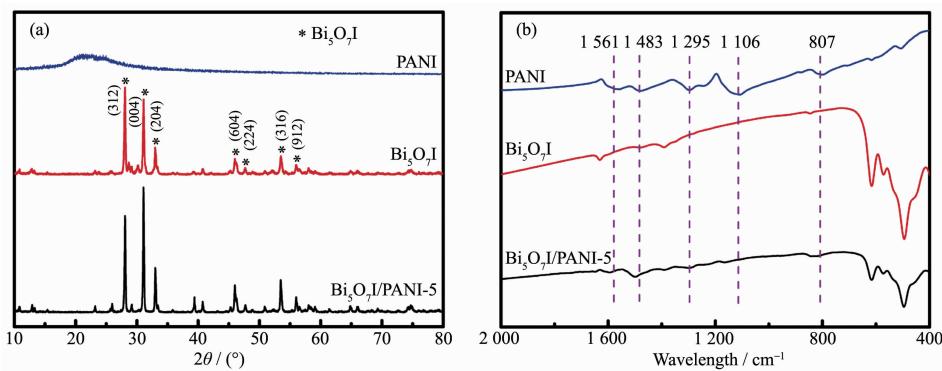


图1 PANI、Bi₅O₇I和Bi₅O₇I/PANI-5的XRD图(a)和FTIR图谱(b)
Fig.1 XRD patterns (a) and FTIR spectra (b) of PANI, Bi₅O₇I and Bi₅O₇I/PANI-5

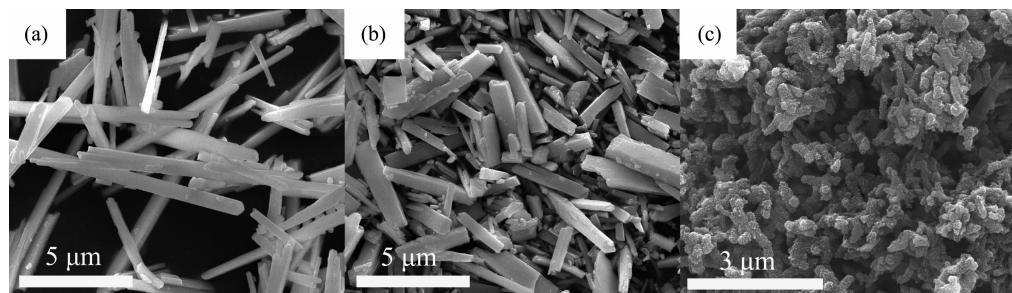


图2 Bi₅O₇I (a)、Bi₅O₇I/PANI-5 (b)和PANI (c)的SEM图
Fig.2 SEM images of Bi₅O₇I (a), Bi₅O₇I/PANI-5 (b) and PANI (c)

5 的 E_g 根据公式 $E_g=1240/\lambda_g$ 计算^[26], 其中, λ_g 为光吸收带边值。由图 3(a)可知, $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{PANI}-5$ 材料的 λ_g 约为 471 nm, 因此 E_g 约为 2.64 eV, 低于 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 的 E_g , 表明 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{PANI}$ 具有较强的可见光响应。

图 4 是 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 和 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{PANI}-5$ 的光电流曲线和光致发光图谱。从图 4(b)的 PL 图谱看出, 负载 PANI

后, 荧光强度明显变弱, 说明 PANI 的存在能有效抑制电子-空穴对的复合。而且, 光电流响应实验也印证了此结论。图 4(a)表明 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{PANI}-5$ 的光电流和暗电流差值约是 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 的 1.28 倍, 较高的光电流密度意味着光生电子-空穴对更高效的分离以及载流子更快的传输, 进而有利于提高光催化活性^[27-28]。

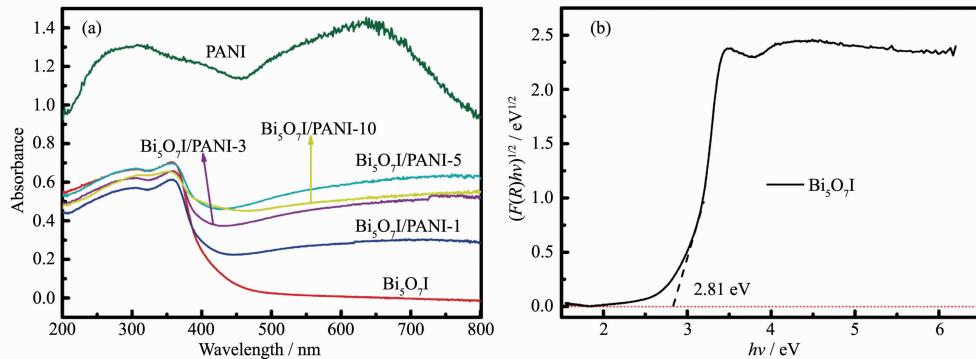


图 3 PANI, $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 和 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{PANI}-x$ 的 DRS 图谱(a)和 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 的 $(F(R)hv)^{1/2}-h\nu$ 曲线 (b)
Fig.3 DRS patterns of PANI, $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ and $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{PANI}-x$ (a) and $(F(R)hv)^{1/2}-h\nu$ curve of $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ (b)

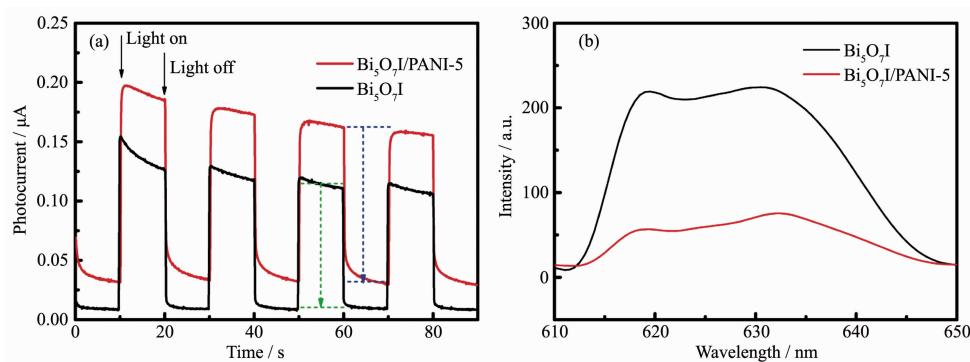


图 4 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 和 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{PANI}-5$ 的光电流曲线 (a) 和光致发光(PL)图谱($\lambda_{ex}=311$ nm) (b)
Fig.4 Photocurrent curves (a) and PL spectra ($\lambda_{ex}=311$ nm) (b) of $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ and $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{PANI}-5$

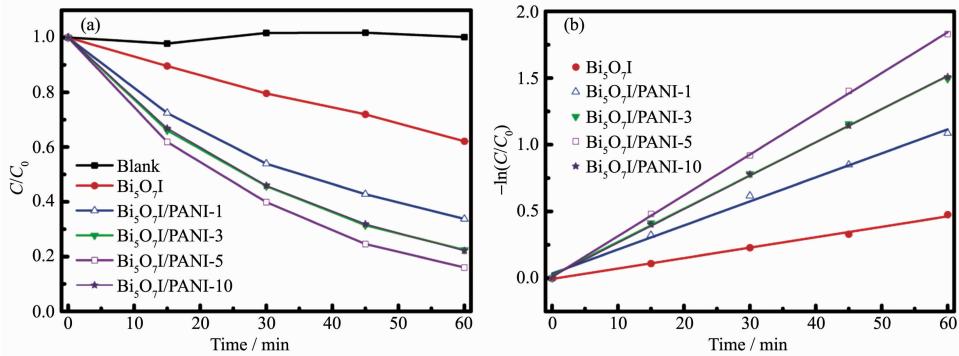
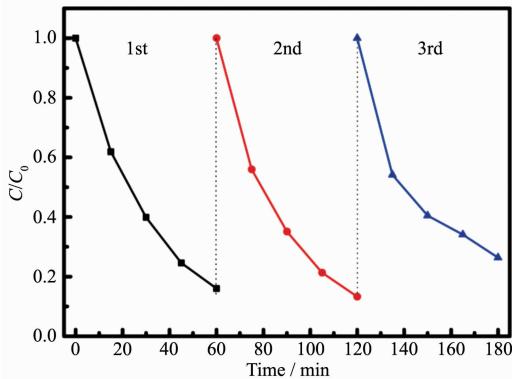
2.2 复合材料的催化性能评价

图 5(a)为在可见光照射下 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{PANI}-x$ 光催化降解 RhB 的性能曲线, C 为光照后的 RhB 浓度, C_0 为暗反应后 RhB 的初始浓度。在不加任何催化剂的条件下, 光照后 RhB 的浓度几乎不变, 说明 RhB 对光稳定^[29]。在 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 作用下, 光照 60 min 后 RhB 的降解率为 38%。与纯 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 相比, $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{PANI}-x(x=1, 3, 5$ 和 10) 的催化性能明显提高。光照 60 min 后, $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{PANI}-x(x=1, 3, 5$ 和 10) 对 RhB 的降解率分别达到 66%、78%、84% 和 78%。在 PANI 含量为 5% 时, 复合材料表现出最优的催化性能, 降解率约为纯 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 的 2.2 倍。

以 $-\ln(C/C_0)$ 对反应时间 t 作图, 所有曲线均呈现出直线关系, 说明 RhB 光降解过程遵循一级反应

动力学(图 5(b))^[30]。根据直线斜率, 可计算出表观速率常数(k)。 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 的 k 为 0.0078 min^{-1} , 而 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{PANI}-x(x=1, 3, 5$ 和 10) 的 k 值分别为 $0.0180, 0.0249, 0.0305$ 和 0.0250 min^{-1} , 表明负载 PANI 后, $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{PANI}-x$ 的光催化活性均有所提高。其中, $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{PANI}-5$ 的速率常数最大, 为 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 的 3.9 倍。

为了探讨样品的稳定性, 选择具有最佳催化活性的 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{PANI}-5$ 进行 RhB 降解的循环实验, 测试结果如图 6 所示。在可见光照射下, 第 1 次和第 2 次实验的降解率相近, 第 3 次实验时光催化剂活性有少许降低, 表明 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{PANI}-5$ 具有较好的稳定性。第 3 次性能略有下降可能与中间产物的吸附有关, RhB 降解过程中产生的中间产物会有少许吸附在催化剂表面, 从而阻碍了催化剂与目标染料的

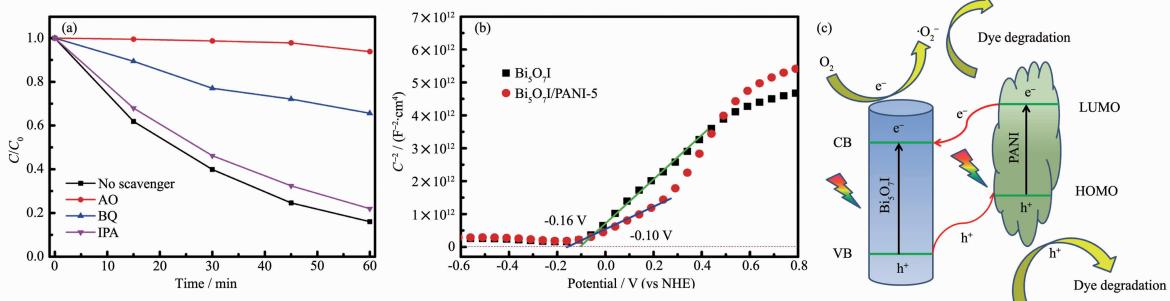
图5 Bi₅O₇I和Bi₅O₇I/PANI-*x*的光催化降解RhB曲线(a)和- $\ln(C/C_0)$ 对时间*t*作图的曲线(b)Fig.5 Photocatalytic degradation curves of RhB (a) and $-\ln(C/C_0)$ -*t* curves (b) of Bi₅O₇I and Bi₅O₇I/PANI-*x*图6 Bi₅O₇I/PANI-5的光催化降解RhB循环稳定性
Fig.6 Cyclic stability of Bi₅O₇I/PANI-5 for photocatalytic degradation of RhB

接触^[31]。

2.3 光催化机理研究

为了阐明光催化反应机理,探讨了1 mmol·L⁻¹草酸铵(AO)、1 mmol·L⁻¹苯醌(BQ)和20 mmol·L⁻¹异丙醇(IPA)等活性物种捕获剂对Bi₅O₇I/PANI-5光催化性能的影响。如图7(a)所示,IPA的加入对Bi₅O₇I/PANI-5光催化活性影响不大,而AO和BQ则有明显影响,说明在Bi₅O₇I/PANI-5光催化过程中,h⁺和·

O₂⁻是其主要作用的活性物种^[32-33]。为了获得材料的导带电势(E_{CB}),分别对Bi₅O₇I和Bi₅O₇I/PANI-5两种材料进行了Mott-Schottky测量(图7(b))。图7(b)显示2条曲线上直线部分的斜率都为正,表示Bi₅O₇I和Bi₅O₇I/PANI-5均具有n型半导体性质。同时,根据直线外推到电势轴的截距可得到Bi₅O₇I和Bi₅O₇I/PANI-5的平带电势(E_{fb})分别为-0.10和-0.16 V。E_{CB}通常要比E_{fb}负0.1 V^[34],即Bi₅O₇I和Bi₅O₇I/PANI-5的E_{CB}分别为-0.20和-0.26 eV。少量PANI的负载导致复合材料的E_{CB}要更负0.06 eV,这应与PANI和Bi₅O₇I之间的相互作用有关^[35]。根据图3得到Bi₅O₇I的E_g(2.81 eV)可得其价带电势(E_{VB})为2.61 eV。同时由文献可知,PANI的最低未占据分子轨道(LUMO)和最高占据分子轨道(HOMO)的电势分别为-2.1和1.3 eV^[35]。则根据Bi₅O₇I的E_{CB}和E_{VB}以及PANI的LUMO和HOMO电势,我们提出图7(c)所示的Bi₅O₇I/PANI-5光催化反应机理。当可见光照射时,Bi₅O₇I和PANI都可被可见光激发产生光生电子(e⁻)。对于Bi₅O₇I,e⁻从价带(VB)跃迁到导带(CB)上,在VB上产生了空穴(h⁺);同时,PANI产生的光生电子(e⁻)可从HOMO跃迁到LUMO。由于PANI的LUMO

图7 Bi₅O₇I/PANI-5的捕获实验曲线图(a)、Bi₅O₇I和Bi₅O₇I/PANI-5的Mott-Schottky曲线图(b)和光催化机理示意图(c)
Fig.7 Trapping experiment curves of Bi₅O₇I/PANI-5 (a), Mott-Schottky plots of Bi₅O₇I and Bi₅O₇I/PANI-5 (b) and scheme of photocatalytic reaction mechanism (c)

电势比 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 的 E_{CB} 更负，则在 PANI 的 LUMO 上的 e^- 就会转移到 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 的 CB 上；同样，由于 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 的 E_{VB} 比 PANI 的 HOMO 的电势更正， $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 的 VB 上的 h^+ 则会转移到 PANI 的 HOMO 上。由此， e^- 和 h^+ 能够有效分离，可以提高量子效率。在 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 的 CB 上聚集的 e^- 与氧气反应产生 $\cdot\text{O}_2^-$ ， $\cdot\text{O}_2^-$ 再与 RhB 反应降解染料；另一方面，PANI 的 π 电子共轭结构有利于 HOMO 上的 h^+ 转移到催化剂表面降解 RhB。因此， h^+ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 是降解 RhB 过程中的主要活性物种。

3 结 论

采用化学氧化聚合法和溶剂热法合成 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{PANI}$ 复合材料，并研究了其对 RhB 降解的可见光催化性能， $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{PANI}$ 的光催化性能均优于纯 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 。在负载 5% 的 PANI 后，性能最佳，其降解速率常数为 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 的 3.9 倍。这种优异的催化性能归功于：(1) PANI 在可见光区具有强吸收，提高了 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{PANI}$ 在可见光的光吸收能力；(2) PANI 与 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 具有匹配的能级结构能够抑制光生电子-空穴的复合；(3) PANI 的 π 电子共轭结构能够加快电荷的转移。

参考文献：

- [1] Roebeling P C, Cunha M C, Arroja L, et al. *Water Sci. Technol.*, **2015**, *72*(5):730-733
- [2] ZHANG Su-Yun(张素云), WANG Jia-Xi(汪家喜), WANG Qian(王迁), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**, *33*(7):1181-1186
- [3] Zhang F, Zhang C L, Peng H Y, et al. *Part. Part. Syst. Char.*, **2016**, *33*(5):248-253
- [4] Xu X L, Chen S J, Wu Z, et al. *Nano Energy*, **2018**, *50*:581-588
- [5] Xu X L, Xiao L B, Jia Y M, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2018**, *11*(8):2198-2207
- [6] Zhao Z H, Wang M, Yang T Z, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2016**, *424*:8-16
- [7] YANG Bing-Ye(杨冰叶), LI Hang(李航), SHANG Ning-Zhao(商宁昭), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**, *33*(3):396-404
- [8] Bai Y, Ye L Q, Chen T, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, *8*(41):27661-27668
- [9] Sun S M, Wang W Z, Zhang L, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2009**, *43*(6):2005-2010
- [10] Yan C X, Zhang Z L, Wang W J, et al. *J. Mater. Sci.-Mater. Electron.*, **2018**, *29*(21):18343-18351
- [11] Zhang F, Zhang C L, Wang W N, et al. *ChemSusChem*, **2016**, *9*(12):1449-1454
- [12] Wan Z, Zhang G K, Wu X Y, et al. *Appl. Catal. B*, **2017**, *207*:17-26
- [13] Akti F. *Appl. Surf. Sci.*, **2018**, *455*:931-939
- [14] Li J, Peng T X, Zhang Y C, et al. *Sep. Purif. Technol.*, **2018**, *201*:120-129
- [15] Carević M V, Abazović N D, Mitrić M N, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2018**, *205*:130-137
- [16] Chen D, Zhang F, Wang W D, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2017**, *43*(4):2121-2129
- [17] CHEN Cheng(陈诚), LI Xi(李曦), LIU Xin(刘信), et al. *Experimental Technology and Management*(实验技术与管理), **2014**, *31*(4):61-63
- [18] Cui M, Yu J X, Lin H J, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2016**, *387*:912-920
- [19] Sharma S, Singh S, Khare N. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2016**, *41*(46):21088-21098
- [20] Zhang D Z, Wang D Y, Zong X Q, et al. *Sens. Actuators B*, **2018**, *262*:531-541
- [21] Lee W W, Lu C S, Chuang C W, et al. *RSC Adv.*, **2015**, *5*:23450-23463
- [22] Chang C J, Chu K W. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2016**, *41*(46):21764-21773
- [23] Jiang W J, Luo W J, Zong R L, et al. *Small*, **2016**, *12*(32):4370-4378
- [24] Karmakar S, Panda B, Sahoo B, et al. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **2018**, *88*:198-206
- [25] Yang J, Xu L J, Liu C L, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2014**, *319*:265-271
- [26] Wang Q, Guan S Y, Li B. *Catal. Sci. Technol.*, **2017**, *7*(18):4064-4078
- [27] Chen J M, Shen Z R, Lv S M, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2018**, *6*(40):19631-19642
- [28] Yang L P, Wang M M, Slattum P M, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, *10*(23):19764-19772
- [29] Hao J G, Zhang S F, Ren F, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2017**, *508*:419-425
- [30] Kshirsagar A S, Gautam A, Khanna P K. *J. Photochem. Photobiol. A*, **2017**, *349*:73-90
- [31] Anjum M, Oves M, Kumar R, et al. *Int. Biodegrad. Biodegrad.*, **2017**, *119*:66-77
- [32] Zhao Y L, Lin C P, Bi H J, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2017**, *392*:701-707
- [33] Jiang D L, Wang T Y, Xu Q, et al. *Appl. Catal. B*, **2017**, *201*:617-628
- [34] Hao X Q, Wang Y C, Zhou J, et al. *Appl. Catal. B*, **2018**, *221*:302-311
- [35] Liu L, Ding L, Liu Y G, et al. *Appl. Catal. B*, **2017**, *201*:92-104