

离子热处理合成氮缺陷石墨相氮化碳及其光解水制氢性能

崔言娟* 杨传锋 祝玉鑫 宋艳华 滕 伟 唐 盛

(江苏科技大学环境与化学工程学院, 镇江 212008)

摘要: 以尿素和二氰二胺为原料热聚合得到石墨相氮化碳, 分别采用直接二次煅烧和熔盐离子热后热处理在不同温度下对产物进行后热处理, 得到氮缺陷氮化碳 CN 和 CNS。利用 X 射线衍射(XRD)、紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)、透射电镜(TEM)等手段对所制备样品进行表征和分析, 探讨了不同热处理温度和加热方法对催化剂微观聚合结构的影响; 同时以光解水制氢为测试方法, 考察了催化剂的可见光催化性能。结果表明, 熔盐离子热更有利于氮化碳的层间聚合, 得到高结晶度材料; 在面内七嗪聚合单元中引入氮缺陷, 产生末端氰基, 优化电荷密度分布, 增强电荷流动性; 克服粒子尺寸效应, 扩展催化剂的光吸收范围; 当后热处理温度为 500 °C 时, 制备的 CNS-500 表现出优异的光解水制氢活性, 是同温度下直接热处理得到的催化剂的 3.84 倍。

关键词: 氮化碳; 离子热合成; 光催化; 制氢

中图分类号: O649

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2020)02-0261-08

DOI: 10.11862/CJIC.2020.019

Ionothermal Synthesis of N-Deficient Graphitic Carbon Nitride with Enhanced Photocatalytic Hydrogen Evolution Activity

CUI Yan-Juan* YANG Chuan-Feng ZHU Yu-Xin SONG Yan-Hua TENG Wei TANG Sheng

(School of Environmental and Chemical Engineering, Jiangsu University of Science
and Technology, Zhenjiang, Jiangsu 212008, China)

Abstract: Graphitic carbon nitride ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) was synthesized by thermal polymerization method using urea and dicyandiamide as raw materials. Then, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ was treated at different temperatures by two post-heat treatment methods: direct secondary calcination and molten salt ionothermal post-heat treatment, respectively. As a result, different nitrogen-defected carbon nitride materials CN and CNS were obtained. The prepared samples were characterized and analyzed via X-ray diffraction (XRD), ultraviolet-visible diffuse reflectance spectrum (UV-Vis DRS), transmission electron microscopy (TEM), and so on. The effect of different heat treatment temperatures and heating methods on the microstructure of catalysts were discussed. The photocatalytic properties of catalysts were tested by H_2 production from water splitting under visible light irradiation. The results showed that ionothermal post-heat treatment method was more conducive to interlayer polymerization of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ than direct calcination, and high crystallinity materials were obtained. Nitrogen defects were introduced into the in-plane heptazine polymerization accompanying the production of terminal cyano groups. The strong electron absorption of cyano could optimize the charge density distribution and enhanced the charge fluidity. In addition, molten salt heat treatment increased porosity and expanded the light absorption range of CNS samples. CNS-500 prepared under 500 °C ionothermal post-heat treatment exhibited excellent photocatalytic hydrogen evolution activity, which was 3.84 times as high as that of the catalyst prepared by direct post-heat treatment at the same temperature.

Keywords: $g\text{-C}_3\text{N}_4$; ionothermal synthesis; photocatalysis; hydrogen production

收稿日期: 2019-07-26。收修改稿日期: 2019-11-07。

国家自然科学基金(No.21503096)和江苏省自然科学基金(No.BK20190981)资助项目。

*通信联系人。E-mail: yjcui@just.edu.cn

0 引言

光催化技术可以在温和的条件下实现太阳能转化,因此利用光催化技术分解水制取氢气是发展清洁能源的一条有效途径^[1]。非金属聚合物半导体石墨相氮化碳($g\text{-C}_3\text{N}_4$)因其制备原料丰富、稳定无污染等优点在光催化领域极具广阔的发展应用空间^[2-4]。然而,无定型聚合物结构固有的较低电子传输特性限制了其在光催化性领域的实际应用。

截至目前,大量的研究工作针对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的结构优化改性以提高其光催化性能,包括金属/非金属掺杂^[5-6]、半导体复合^[7]、形貌控制^[8]等,其中,简单后热处理可进一步丰富 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的多孔性,显著增大其比表面积,同时引入表面氮缺陷位,可在一定程度上提高其光催化性能^[9]。尽管如此,对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 进行后热处理,进一步降低了材料的聚合度,增加了结构无序性,限制了光生载流子有效传输提高的幅度^[10-11]。

早在2008年,Thoms等^[12]以 LiCl/KCl 混合熔盐为介质,离子热聚合二氰二胺制备得到结晶相 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 。近年来,Dontsova等^[13]以含 ZnCl_2 混合熔盐为介质,热聚合三聚氰胺得到高比表面积的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$,具有优异的 CO_2/N_2 吸附特性。所以熔盐离子热聚合可制备得到高度聚合的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 材料^[14]。然而直接聚合富氮单体分子所得产物为聚三嗪结构(PTI),光催化活性不理想^[15]。比起 PTI 结构,七嗪结构的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 具有更宽的可见光吸收和更高的热稳定性,有利于光催化反应的进行^[16]。因此,结合以上2种途径,以 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 为原料进行熔盐后热处理有望降低结构缺陷,有利于光催化性能的提高。

本研究以二氰二胺为原料热聚合法制备 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 材料,并在空气中对其进行不同温度下的二次后热处理。以 LiCl/KCl 混合熔盐为介质二次热处理得到高聚合度的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 材料。同时对比常规直接后热处理过程,对产物的结构进行了详细表征和分析。通过光催化分解水制氢来评价催化剂的活性。研究结果表明,熔盐离子热后热处理得到的光催化材料表现出更高的可见光催化制氢活性和稳定性。

1 实验部分

1.1 样品的制备

分别取4 g 尿素、4 g 二氰二胺溶于20 mL 超纯水中,80 °C油浴搅拌使原料充分混合,充分干燥后在马弗炉中550 °C高温煅烧4 h。所得产物记为

CN0。将所得固体粉末在马弗炉中450、500、550 °C下直接二次煅烧4 h,样品记为 CN-450、CN-500、CN-550。以下没有特殊说明,CN 指 CN-500。

将1.2 g CN0 粉末与6.6 g KCl 及5.4 g LiCl 在研钵中充分研磨混合。分别在马弗炉中450、500、550 °C下煅烧4 h;冷却至室温,超纯水洗涤3~5次,透析袋透析96 h,去除无机盐离子,过滤收集,最后在60 °C下真空干燥。样品分别标记为 CNS-450、CNS-500 和 CNS-550。

1.2 物性表征

采用 XRD (D/max 2500PC,日本理学株式会社)分析材料成分,测试电压及电流分别为40 kV 和30 mA,Cu $K\alpha$ 射线(波长为0.154 nm)辐射,扫描范围为5°~50°;通过 TEM(JEM-2100,日本理学株式会社)观察样品形貌和晶相,工作电压为200 kV;采用 BET(Brunauer-Emmett-Teller)比表面积分析仪(JW-BK122W,精微高博)进行 N_2 吸附-脱附测试,分析样品的比表面积及孔径分布;采用 UV-Vis(UV-2550,日本 Shimadzu 公司)表征样品的光吸收性质, BaSO_4 为标准物质,扫描范围200~800 nm;通过 ESCALAB 250 (美国 Thermo Fisher Scientific 公司)测定材料 X 射线光电子能谱(XPS);采用 QuantaMaster™40(美国 PTI 公司)考察催化剂的荧光发光性能;利用电化学工作站(CHI660E,上海辰华仪器有限公司)表征催化剂的光电化学性质。

1.3 光催化制氢性能测试

50 mg 催化剂分散于100 mL 含有10%(V/V)三乙醇胺的水溶液中,将100 μL 氯铂酸水溶液($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,0.04 $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)加入到上述溶液中并搅拌30 min。系统抽真空,使用300 W 氙灯光源(400 nm cut 滤光片)进行光照,3%(w/w)的 Pt 原位光沉积在催化剂表面。每隔20 min 通过气相色谱(TCD 检测器, N_2 为载气)在线自动取样分析 H_2 的产生量。在连续长时间光照测试过程中,催化剂用量25 mg。

2 结果与讨论

2.1 物相结构分析

图1为直接煅烧和熔盐离子热后热处理制备的 CN 和 CNS 的 XRD 图。由图中可以看出,CN 具有典型的石墨相氮化碳 XRD 衍射峰,分别位于27.4°和13.3°,对应石墨层间堆积的长程有序(002)和面内重复单元堆积(100)衍射峰^[17]。经熔盐离子热在不同温度下处理后得 CNS 的 XRD 衍射峰发生明

显变化。CNS 在 13.3° 处衍射峰强度降低至几乎消失。当热处理温度提高至 500°C , 在 8.1° 处出现新的衍射峰, 表明面内聚合杂环间距增大, 这可能与面内共轭骨架的充分缩合有关。同时, CN 在 27.4° 处的((002)面, $d=0.324\text{ nm}$)衍射峰逐步向高角度偏移, 对应 CNS-450 27.8° ($d=0.320\text{ nm}$)、CNS-500 27.9° ($d=$

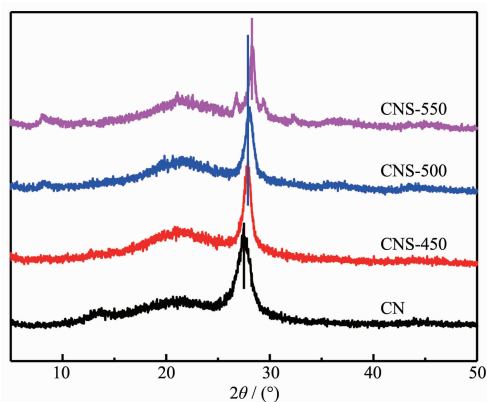


图1 CN 及 CNS 样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of CN and CNS samples

0.318 nm)、CNS-550 28.3° ($d=0.315\text{ nm}$), 层间距的缩小说明二维层间堆积致密性增加, 源于高温液相介质有利于层状 CN 堆积重组。另外, 从(002)面衍射峰逐渐缩小的半峰宽可以看出, 经过熔盐热处理后, CNS 的石墨相聚合度逐步提高。长程有序度的提高对促进聚合物结构中载流子的传输具有重要意义。然而 CNS-550 在主峰附近新产生其他弱衍射峰, 可能来源于高温下结构变形形成新的衍生聚合晶相。

图2为所得催化剂样品的 SEM 和 TEM 图。相对于 CN 样品, CNS 具有更小的颗粒尺寸, 这可能是由于熔盐离子间作用的结果, 与前期报道相一致^[18]。从 TEM 图中可以看出, CNS 样品为薄片状结构。高分辨透射电镜(HRTEM)图中可以看到清晰的晶格条纹, 对应晶面间距 0.32 nm , 与 XRD 测试结果一致, 证明了 CNS 具有高的结晶聚合度^[19]。因此, 经过熔盐离子热处理后的 CNS 样品颗粒尺寸降低, 预示具有更大的比表面积, 增加的表面活性位有利于多相催化反应的进行。

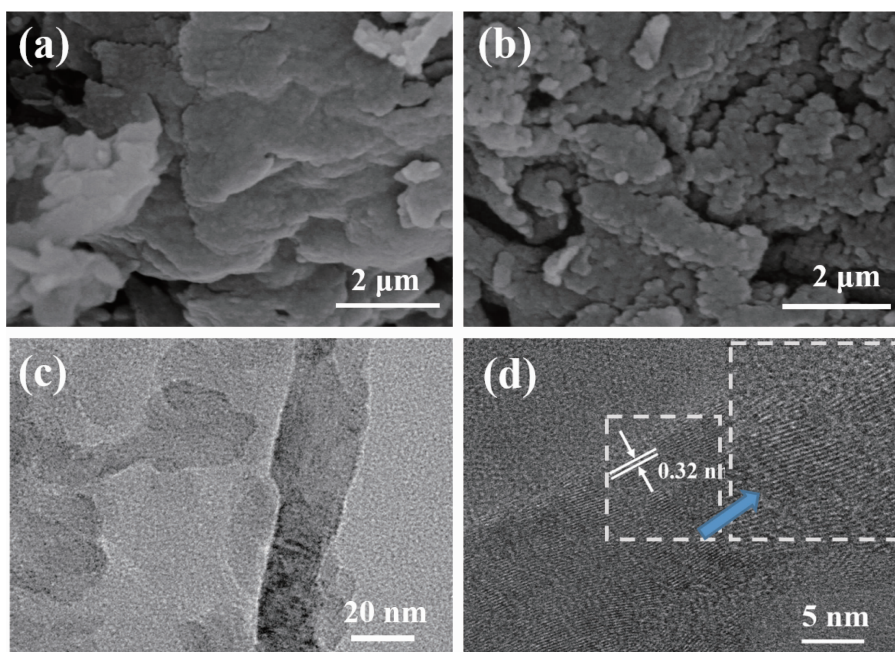


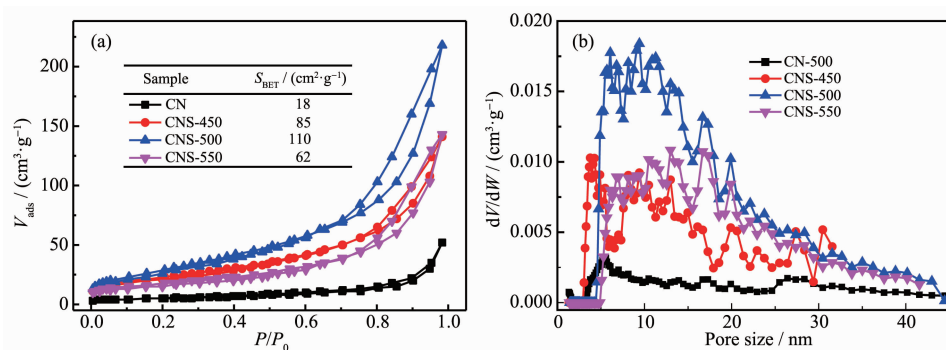
图2 (a, b) CN 和 CNS-500 的 SEM 图; (c, d) CNS-500 的 TEM 及 HRTEM 图

Fig.2 (a, b) SEM images of CN and CNS-500; (c, d) TEM and HRTEM images of CNS-500

2.2 孔结构分析

图3a为CN及CNS样品的 N_2 吸附-脱附曲线, 为典型的IV型等温线。随着离子热处理温度的提高, 在 $P/P_0=0.6\sim0.9$ 区间出现明显的H3型滞回线, 对应介孔分布。经过二次热处理, CN 的比表面积为 $18\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。相对 CN, CNS 具有显著增

大的比表面积, 其中 CNS-500 具有最大值, 提高至 $110\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。图3b为催化剂相应的孔分布曲线。从图中可以看出, 相对于 CN, CNS 样品在 $5\sim30\text{ nm}$ 范围内的孔体积显著增大, 其中 CNS-500 增大最为显著。多孔性的增加对促进光催化反应具有重要作用^[20]。

图3 CN 及 CNS 样品的 N_2 吸附-脱附图 (a) 及相应的孔分布曲线 (b)Fig.3 N_2 adsorption-desorption isotherms (a) and the corresponding pore-size distribution (b) of CNS samples

2.3 微观键合结构分析

图 4 为 CN 和 CNS 样品的 FT-IR 图谱。相比于 CN, CNS 样品在 $3\ 000\sim 3\ 400\text{ cm}^{-1}$ 范围内的峰宽降低, 主要集中在 $3\ 400\text{ cm}^{-1}$ 附近, 对应于表面吸附水引起的 O-H 吸收峰, 而在 $3\ 000\sim 3\ 300\text{ cm}^{-1}$ 范围内的氨基吸收峰强度降低, 说明离子热处理有利于消除表面氨基^[21]。另外, CNS 在 $2\ 200\text{ cm}^{-1}$ 附近出现新的吸收峰, 对应于未完全聚合末端氰基, 说明熔盐离子的参与使得部分面内聚合单元被“剪断”, 这与 XRD 表征中 (100) 面特征峰向低角度偏移是一致的^[22]。除此之外, 在 $500\sim 4\ 000\text{ cm}^{-1}$ 范围, CNS 样品显示出与 CN 类似的红外光谱, 说明离子热处理不改变催化剂的基本共轭键合结构。

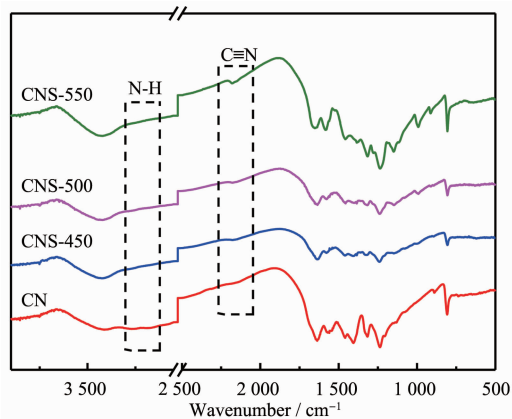


图4 CN 及 CNS 样品的 FT-IR 图谱

Fig.4 FT-IR spectra of CN and CNS samples

采用 XPS 技术表征催化剂表面元素状态。图 5a 为 CNS-500 的元素总图谱, 该图显示除了 C、N、O 外, 还含有少量 K 元素, 结合图 5b 中归属于 K^{+} 的 292.8 和 295.5 eV 的双峰, 说明少量 K^{+} 在熔盐离子热过程中被引入框架结构^[23]。由于 K^{+} 的电荷补偿效应, 引起催化剂末端聚合不完全, 表面产生氰基, 这

与 FT-IR 表征结果相一致。

图 5(c, d) 分别对 CN 和 CNS-500 的 $C1s$ 和 $N1s$ 的高分辨拟合图谱。 $C1s$ 谱主要拟合为 3 个峰, 分别位于 284.6 、 286.5 和 288.0 eV 。其中, 284.6 eV 归属于石墨碳(C1), 而 286.5 和 288.0 eV 则分别属于少量 C-O(C2) 的存在和 C-N 杂环中的 sp^2 杂化碳(N-C=N)(C3), 而 C3 构成聚合物氮化碳的主要骨架。对比发现, CNS-500 中 C3 在 C 元素中的含量为 82% , 低于 CN 中 C3 在 C 元素中的含量 98% 。说明熔盐热处理后引起 $sp^2\text{ C}$ 含量降低。 $N1s$ 谱同样可拟合为 3 个峰, 分别位于 398.5 、 399.5 和 400.9 eV 。其中, 最强峰 398.5 eV 属于聚三嗪结构中的 sp^2 杂化 N (N1)。 399.5 eV 峰属于桥连 N(N-(C)3)(N2)。 400.9 eV 峰说明催化剂表面存在末端氨基基团(C-N-H) (N3)^[24]。对比发现, $N1s$ 在 N 元素中的含量由 CN 样品中的 72% 降低至 CNS-500 样品中的 68% , 证明了 $sp^2\text{ N}$ 的降低。同时, CNS-500 样品中 N2 和 N3 峰位均向低位移动, 说明具有增强的电荷密度。因此, 离子热处理后的样品, 增加了 CN 共轭 $sp^2\text{ N}$ 缺陷, 降低了表面氨基, 产生更强吸电子基团-C $\equiv$ N, 增强表面电荷, 有利于光催化还原反应的进行。图 5(e) 为 CNS-500 的结构示意图。

2.4 光学性质分析

图 6 为经过不同温度后热处理后所得 CN 和 CNS 样品的紫外-可见吸收光谱。随着热处理温度的提高, CN 的光吸收带边稍微蓝移, 这归因于热处理后引起的粒子尺寸减小^[25]。相反的, CNS 的光吸收带边却发生显著红移, 说明除了量子尺寸效应, 离子热处理后催化剂本身的高聚合度对光吸收改善起到主要作用。同时, 对比相同后热处理温度的样品, CNS 样品的光吸收带边发生显著红移, CN 和 CNS-500 的吸收带边分别位于 445 和 470 nm , 根据

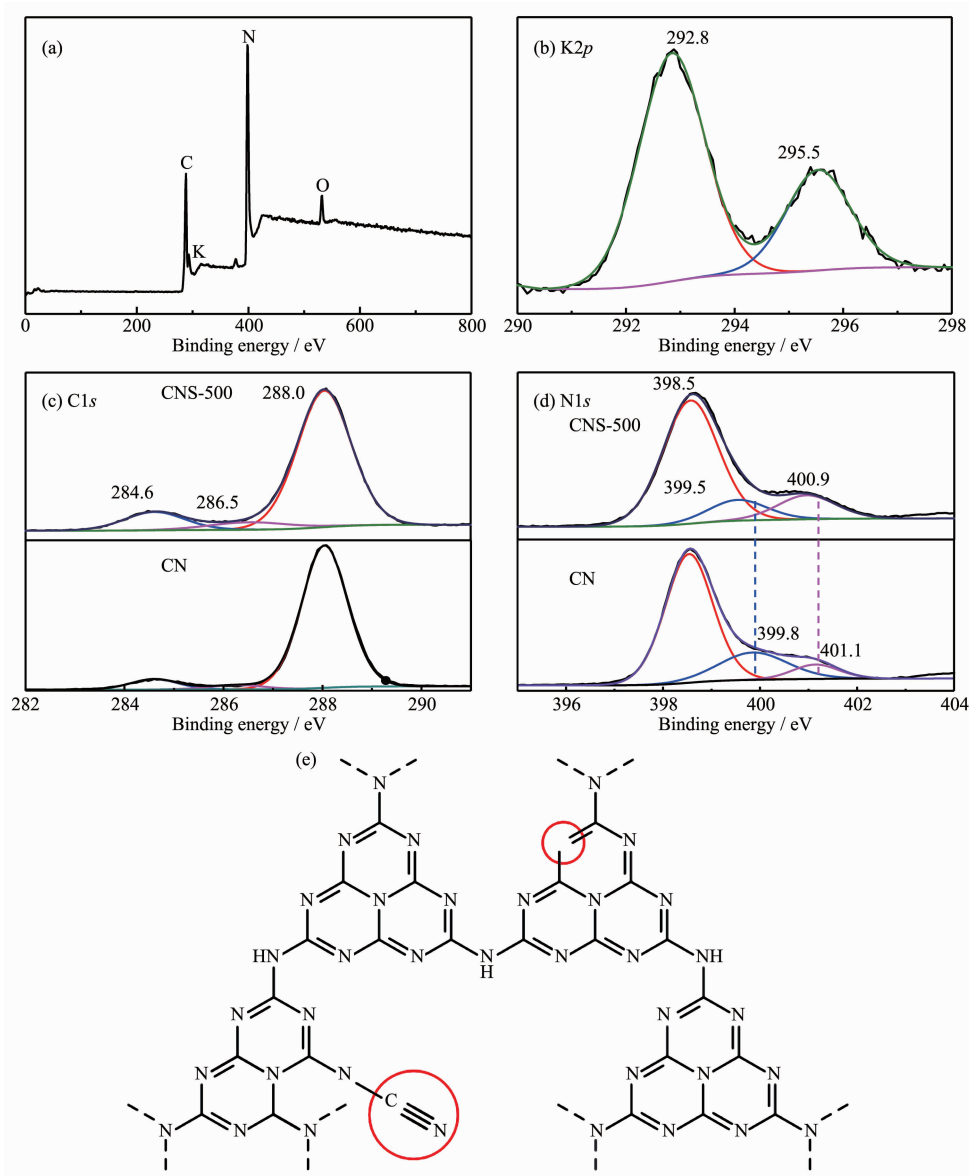


图 5 CNS-500 的 XPS 总谱 (a) 和 K2p 谱 (b); (c, d) CN 和 CNS-500 的 C1s 和 N1s 谱; (e) CNS-500 的结构示意图

Fig.5 Survey (a) and K2p (b) XPS spectra of CNS-500; (c, d) C1s and N1s spectra of CN and CNS-500;

(e) Structural diagram of CNS-500

公式 $E_g = 1240/\lambda$ (λ 为吸收带边波长), 对应带隙宽度 (E_g) 分别为 2.78 和 2.64 eV。同时, CNS 样品在紫外-可见光区的光吸收强度显著增强。光吸收性能的增强和吸收带边的红移意味着催化剂更容易被可见光激发, 更易产生光生载流子。

图 7 为 CN 和 CNS 的稳态荧光发射谱。在 400 nm 激发光下, CN 在 450 nm 附近具有明显的宽光致发光光谱 (PL) 发射峰, 来源于激发电子-空穴复合^[26]。在熔盐热处理后, CNS-500 的 PL 峰强度显著降低, 在 470 nm 附近显示弱 PL 发射峰, 说明 CNS 样品中激发态电子-空穴对的复合率大幅度降低^[27]。

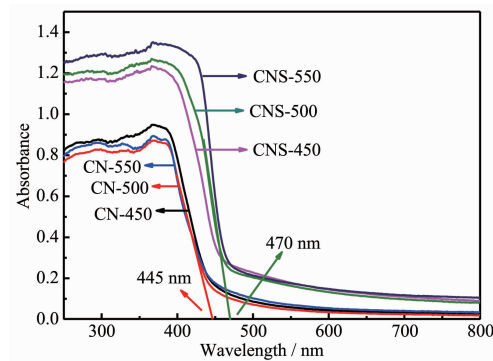


图 6 CN 和 CNS 的 UV-Vis DRS

Fig.6 UV-Vis DRS of CN and CNS

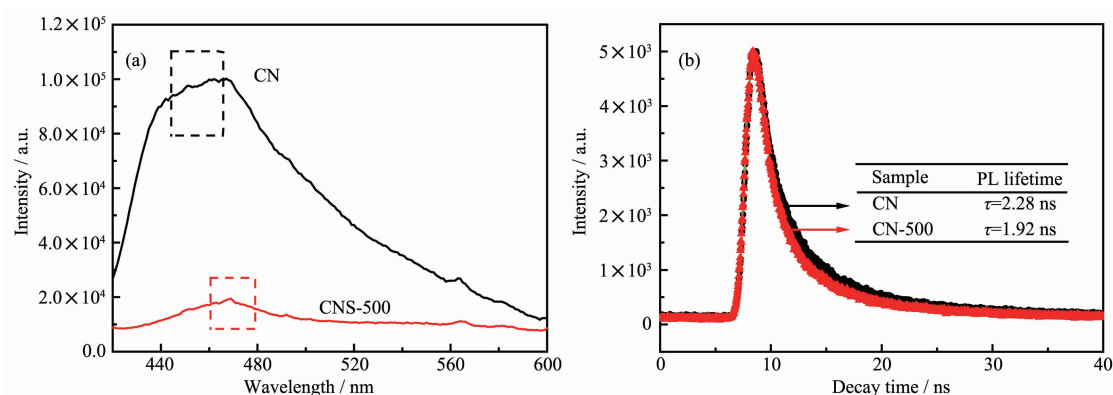


图 7 CN 和 CNS 的稳态 PL 谱(a)和瞬态 PL 谱(b)
Fig.7 Steady-state PL (a) and transient PL spectra of CN and CNS samples

大量“自由态”光生电子的存在有助于光催化还原分解水制氢的催化活性提高。

进一步采用瞬态 PL 方法拟合计算催化剂的 PL 寿命 (图 7b)。经二阶导数拟合计算^[28], CN 与 CNS-500 的平均 PL 寿命分别为 2.28 和 1.92 ns。可以看出, 经过熔盐二次热处理后, 催化剂的 PL 寿命显著延长, 其中熔盐离子热处理后得到的产物 PL 寿命进一步缩短, 证明了加速的光生载流子流动性^[29]。

2.5 光电化学测试分析

图 8 为 CN 和 CNS-500 的电化学表征测试结果。图中可以看出, 相比于 CN-500, 经过熔盐离子热处理的 CNS-500 具有更高的光电流响应。而且, 经过多次“开-关”光照反应, CNS-500 具有更加稳定的光电流产生, 无衰减趋势。同时, 交流阻抗谱也同样显示, CNS-500 具有更小的阻抗曲线半径, 表示更低的阻抗值。电化学表征结果表明, 熔盐离子热处理后的样品具有更加优化的光电响应^[30]。

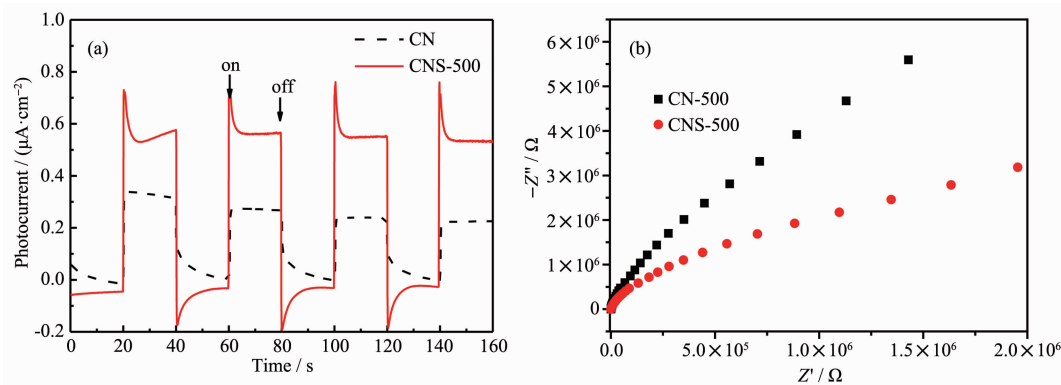


图 8 CN-500 和 CNS-500 样品的(a)瞬时光电流和(b)阻抗图谱
Fig.8 Transient photocurrent response (a) and impedance spectroscopy (b) of CN and CNS-500

2.6 光催化性能分析

图 9a 为所得样品的产氢活性图。所有催化剂均随着光照时间的延长产氢量持续增加, 说明了催化剂对光具有延续响应性。由图中可以看出, 经过后热处理后的 CNS 催化剂的产氢活性与同温度直接热处理样品相比, 均有显著提高, 其中 CNS-500 的制氢活性最高, 产氢速率达 $192 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$ ($3840 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$), 是 CN 的 3.84 倍。

为进一步验证催化剂的活性稳定性, 对 CNS-500 催化剂进行连续产氢测试(图 9b)。CNS-500 催

化剂在连续的 20 h 内能够连续稳定的产生氢气, 且基本保持线性增长趋势。说了熔盐离子热后热处理得到的催化剂具有较好的光催化产氢稳定性。

同时, 对反应后的 CNS-500 样品进行了 FT-IR 和 HRTEM 测试, 结果如图 10 所示。经过 2 h 的催化反应后, 其基本 C-N 共轭骨架基本不发生变化, 依然保持缺陷位的存在 ($-\text{C} \equiv \text{N}$ 基团)。从 HRTEM 图片中依然清晰可见 (002) 面层间堆积晶格条纹, 说明其高聚合度稳定保持。因此, 经过催化制氢反应后, CNS-500 保持较高的结构稳定性。

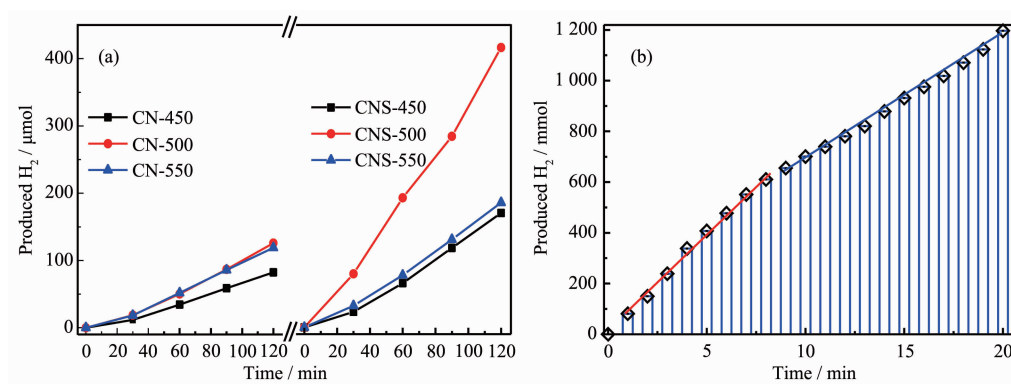


图9 (a) CN 和 CNS 样品的产氢活性; (b) CNS-500 的连续产氢活性

Fig.9 (a) H₂ evolution of CN and CNS samples under visible light irradiation; (b) Stability test of H₂ evolution for CNS-500

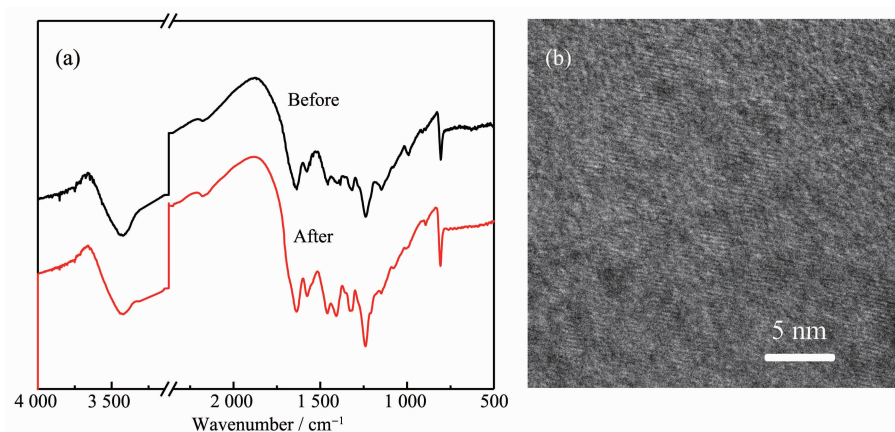


图10 (a) CNS-500 催化反应前后的 FTIR 谱图和(b) CNS-500 制氢反应后的 HRTEM 图

Fig.10 (a) FT-IR spectra of CNS-500 before and after catalytic reaction and (b) HRTEM image of CNS-500 after catalytic reaction

3 结论

后热处理能够调控氮化碳催化剂的聚合结构,同时引入结构缺陷,改变产物的聚合度。与传统直接热处理方法相比,熔盐离子热后热处理可显著提高氮化碳的聚合结晶度,缩小层间距,长程有序度得到优化改善。同时,熔盐离子热可大幅扩展催化剂的可见光吸收,增大产物孔隙率和比表面积。适宜的热处理温度有利于改善催化剂的微观聚合结构,共轭杂环中引入强吸电子基团,有利于电荷重新分布。经过 500 °C 熔盐后处理,所得催化剂在可见光下的制氢活性大幅度增强。

参考文献:

- [1] Wang F F, Li Q, Xu D S. *Adv. Energy Mater.*, **2017**,**7**(23): 1700529
- [2] Zhao A W, Sun Y J, Dong F. *Nanoscale*, **2015**,**7**(1):15-37
- [3] Wen J Q, Xie J, Chen X B, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2017**,**391**: 72-123
- [4] CUI Yan-Juan(崔言娟), WANG Yu-Xiong(王愉雄), WANG Hao(王浩), et al. *Progress in Chemistry*(化学进展), **2016**,**28** (4):428-437
- [5] Jiang L B, Yuan X Z, Liang J, et al. *Appl. Catal. B*, **2017**, **217**:388-406
- [6] Su Q, Yao X Q, Cheng W G, et al. *Green Chem.*, **2017**,**9**(13): 2957-2965
- [7] Song Y H, Gu J M, Xia K X, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2019**, **467**:56-64
- [8] Wu M, Zhang J, He B B, et al. *Appl. Catal. B*, **2019**,**241**:159-166
- [9] Cui Y J, Wang H, Yang C F, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2018**, **441**:621-630
- [10] Yang C F, Teng W, Song Y H, et al. *Chin. J. Catal.*, **2018**, **39**(10):1615-1624
- [11] Teng Z Y, Lv H Y, Wang C Y, et al. *Carbon*, **2017**,**113**:63-75
- [12] Bojdys M J, Müller J O, Antonietti M, et al. *Chem. Eur. J.*, **2008**,**14**(24):8177-8182

- [13]Fettkenhauer C, Weber J, Antonietti M, et al. *RSC Adv.*, **2014**,**4**(77):40803-40811
- [14]Chen Z P, Savateev A, Pronkin S, et al. *Adv. Mater.*, **2017**,**29**(32):1700555
- [15]Tian L, Li J Y, Liang F, et al. *Appl. Catal. B*, **2018**,**225**:307-313
- [16]Lin L H, Ou H H, Zhang Y F, et al. *ACS Catal.*, **2016**,**6**(6):3921-3931
- [17]Wang C, Fan H Q, Ren X H, et al. *ChemSusChem*, **2018**,**11**(4):700-708
- [18]Ou H H, Lin L H, Zheng Y, et al. *Adv. Mater.*, **2017**,**29**(22):1700008(13 Pages)
- [19]Zhang G G, Li G S, Lan Z A, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**,**56**(43):13630-13634
- [20]Zhou Y, Lv W H, Zhu B L, et al. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2019**,**7**(6):5801-5807
- [21]Wirnhier E, Dblinger M, Gunzelmann D. *Chem. Eur. J.*, **2011**,**17**(11):3213-3221
- [22]Yu H J, Shi R, Zhao Y X, et al. *Adv. Mater.*, **2017**,**29**(16):1605148(54 Pages)
- [23]Mo Z, Xu H, Chen Z G, et al. *Appl. Catal. B*, **2019**,**241**:452-460
- [24]Oh J H, Yoo R J, Kim S Y, et al. *Chem. Eur. J.*, **2015**,**21**(16):6241-6246
- [25]Zheng D D, Huang C J, Wang X C. *Nanoscale*, **2015**,**7**(2):465-470
- [26]Shi Y H, Huang J H, Zeng G M, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2018**,**531**:433-443
- [27]Song Y H, Xia K X, Gong Y M, et al. *Dalton Trans.*, **2018**,**47**(41):14706-14712
- [28]Ran J R, Ma T Y, Gao G P, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2015**,**8**(12):3708-3717
- [29]Liu J Y, Fang W J, Wei Z D, et al. *Appl. Catal. B*, **2018**,**238**:465-470
- [30]Meng S G, Ye X J, Ning X F, et al. *Appl. Catal. B*, **2016**,**182**:356-368